



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟΥ
ΒΟΥΤΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ (PBT))**

**ΒΑΣΙΛΙΚΗ ΕΞΑΡΧΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2026

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ABSTRACT

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1	Πολυμερή από ανανεώσιμες πηγές.....	1
1.2	Παραγωγή πλαστικών βιολογικής προέλευσης.....	2
1.3	Επιλογές στο τέλος του κύκλου ζωής ανανεώσιμων πολυμερών.....	5
1.4	Πολυμερή με βάση την βιομάζα.....	6
1.5	Κύριες Προκλήσεις για την Υιοθέτηση των Βιοπλαστικών — Τα «5E».....	7
1.6	Πρώτες ύλες βιολογικής προέλευσης.....	10
1.7	Αξιολόγηση του κύκλου ζωής και σενάρια θεραπείας των βιοπλαστικών.....	11

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΠΟΛΥΜΕΡΗ

2.1	Πολυμερισμός.....	13
2.2	Δομή πολυμερών.....	15
2.3	Ιδιότητες.....	17
2.4	Θερμικές Ιδιότητες Πολυμερών	20

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο : ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

3.1	Ιστορικά στοιχεία.....	24
3.2	Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες.....	26
3.3	Ακόρεστοι πολυεστέρες.....	28
3.3.1	Παραγωγή.....	28
3.3.2	Φυσικοχημικές Ιδιότητες.....	29

3.3.3	Κατηγορίες Ακόρεστων Πολυεστέρων.....	29
3.4	Ενισχυμένοι Ακόρεστοι Πολυεστέρες.....	32
3.5	Τερεφθαλικοί Πολυεστέρες και η εξέλιξή τους	32
3.6	Σύνθεση Τερεφθαλικών Πολυεστέρων.....	34
3.7	Εφαρμογές Τερεφθαλικών Πολυεστέρων.....	38
3.8	Ανακύκλωση Τερεφθαλικών Πολυεστέρων.....	39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΑΠΟ ΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟ ΟΞΥ

4.1	Τερεφθαλικό οξύ (Terephthalic acid).....	41
4.2	1,4-Βουτανοδιόλη (1,4-Butanediol, BDO).....	42
4.3	Πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) PPT.....	44
4.4	Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET).....	47
4.5	Πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) – PBT.....	50

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

5.1	Εισαγωγή.....	52
5.2	Γενική διαδικασία κρυστάλλωσης στα πολυμερή.....	54
5.3	Μελέτη κρυστάλλωσης.....	55
5.4	Ισόθερμη κρυστάλλωση	56
5.5	Μη ισόθερμη κρυστάλλωση.....	59
5.6	Ψυχρή κρυστάλλωση.....	62
5.7	Κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση από την άμορφη φάση (Ψυχρή κρυστάλλωση).....	66

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 :ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

6.1	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού(¹ H-NMR ¹³ C-NMR).....	66
6.3	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 :ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΡΒΤ ΑΠΟ ΤΟ ΤΗΓΜΑ

7.1	Η μελέτη του ΡΒΤ με περίθλαση ακτίνων Χ.....	71
7.2	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	73
7.3	Μελέτη της Ισόθερμης κρυστάλλωσης του ΡΒΤ από τήγμα με συμβατικό DSC.....	75
7.4	Κινητική της Ισόθερμης κρυστάλλωσης του ΡΒΤ.....	76
7.5	Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του ΡΒΤ κατά την ψύξη από το τήγμα με DSC.....	79
7.6	Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του ΡΡV από το τήγμα.....	81
7.7	Ανάλυση Avrami για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του ΡΒΤ από το τήγμα.....	89
7.8	Ανάλυση Ozawa για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του ΡΒΤ από το τήγμα.....	93
7.9	Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του ΡΒΤ από το τήγμα με εφαρμογή της μεθόδου ισομετατροπής Friedman.....	99
7.10	Ανάλυση Ozawa για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του ΡΒΤ από το τήγμα.....	103
7.11	Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του ΡΒΤ από το τήγμα με εφαρμογή της μεθόδου ισομετατροπής Friedman.....	106

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 :ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....

110

Βιβλιογραφία.....	112
-------------------	-----

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

ΒΑΣΙΛΙΚΗ ΕΞΑΡΧΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥ(ΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟΥ
ΒΟΥΤΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ (PBT)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στον
Τομέα Βιομηχανικής Χημείας και Χημείας Τροφίμων του τμήματος Χημείας του
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία προφορικής εξέτασης: 22/05/2026

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επίκουρη καθηγήτρια κ. ΖΩΗ ΤΕΡΖΟΠΟΥΛΟΥ – Επιβλέπουσα καθηγήτρια

Καθηγητής Δρ. κ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

Καθηγητής Δρ. κ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΑΧΙΛΙΑΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, ΜΑΪΟΣ 2026

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας και αποτελεί το επιστέγασμα μιας έντονης και δημιουργικής περιόδου. Η ολοκλήρωσή της δεν θα ήταν εφικτή χωρίς την υποστήριξη και την καθοδήγηση ανθρώπων που στάθηκαν δίπλα μου, τόσο σε ακαδημαϊκό όσο και σε προσωπικό επίπεδο.

Θα ήθελα να εκφράσω την βαθύτατη ευγνωμοσύνη μου στον **Καθηγητή κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου**. Η βοήθειά του υπήρξε καθοριστική από την πρώτη στιγμή της πορείας μου στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Παρά τη μετακίνησή του στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, η επιστημονική του συγκρότηση και η εμπιστοσύνη που μου έδειξε αποτέλεσαν τη βάση για τη διεξαγωγή αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά την επίκουρο καθηγήτρια **κ. Ζωή Τερζοπούλου**, η οποία με ανέλαβε στη συνέχεια, για την άψογη συνεργασία, την καθοδήγηση και την υποστήριξη που μου παρείχε ώστε να ολοκληρώσω επιτυχώς την έρευνά μου στον Τομέα Βιομηχανικής Χημείας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον **κ. Δημήτριο Αχιλιά** και τον **κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου, Καθηγητές του Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ.** για την συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή της διατριβής μου

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην υποψήφια διδάκτορα, **Ειρήνη Χατζή**. Η καθημερινή της βοήθεια στο εργαστήριο, οι πολύτιμες συμβουλές της και η προθυμία της να μοιραστεί τις γνώσεις της ήταν για μένα πηγή ασφάλειας και έμπνευσης.

Θέλω να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου τους δικούς μου ανθρώπους και ιδιαίτερα τα παιδιά μου που στάθηκαν δίπλα μου, στηρίζοντας τις επιλογές μου και δείχνοντας αμέριστη υπομονή και κατανόηση στις δύσκολες στιγμές. Είναι το μεγαλύτερο κίνητρό μου και η ελπίδα μου ότι η δική μου προσπάθεια θα αποτελέσει γι' αυτά ένα παράδειγμα επιμονής και αγάπης για τη μάθηση. Χωρίς αυτούς η ολοκλήρωση των σπουδών μου δεν θα ήταν εφικτή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη διεξοδική μελέτη της κρυστάλλωσης του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα) (PBT), ενός ημικρυσταλλικού θερμοπλαστικού πολυεστέρα με ευρύτατες τεχνικές εφαρμογές λόγω της εξαιρετικής θερμικής και μηχανικής του σταθερότητας. Στο πλαίσιο της παγκόσμιας στροφής προς τη βιώσιμη ανάπτυξη, η μελέτη περιλαμβάνει επίσης την εξέταση των βιολογικής προέλευσης (bio-based) πολυμερών και των προκλήσεων που σχετίζονται με την αντικατάσταση των ορυκτών πόρων από ανανεώσιμες πηγές βιομάζας.

Ο PBT ανήκει στην οικογένεια των τερεφθαλικών πολυεστέρων και συντίθεται μέσω πολυσυμπύκνωσης του τερεφθαλικού οξέος (PTA) ή του διμεθυλεστέρα του (DMT) με 1,4-βουτανοδιόλη (BDO). Το υλικό χαρακτηρίζεται από υψηλή ταχύτητα κρυστάλλωσης, γεγονός που του προσδίδει πλεονεκτήματα στη βιομηχανική επεξεργασία, όπως ο μειωμένος χρόνος στερεοποίησης στα καλούπια.

Για τον χαρακτηρισμό του PBT χρησιμοποιήθηκαν προηγμένες πειραματικές τεχνικές:

- **Περίθλαση Ακτινών X (XRD):** Εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής και του βαθμού κρυσταλλικότητας. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC): Αποτέλεσε το κύριο εργαλείο για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς, επιτρέποντας την καταγραφή των φαινομένων τήξης και κρυστάλλωσης.

Η έρευνα εστίασε τόσο στην ισόθερμη όσο και στη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα:

- **Ισόθερμη Κρυστάλλωση:** Αναλύθηκε με εφαρμογή του προτύπου του Avrami και της θεωρίας των Lauritzen-Hoffman. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η τιμή της σταθεράς Avrami γεγονός που υποδηλώνει μείωση της ταχύτητας κρυστάλλωσης. Το ίδιο παρατηρήθηκε και άμεσα από τα πειραματικά αποτελέσματα και συγκεκριμένα από την αύξηση της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης, δηλαδή του χρόνου για να επιτευχθεί 50% σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας, με αύξηση της θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα Lauritzen-Hoffman (L-H) δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή κλίσης στο αντίστοιχο εύρος θερμοκρασιών όπου μελετήθηκε η κρυστάλλωση, συνεπώς δεν υπάρχει κατά τα φαινόμενα αλλαγή καθεστώτος κρυστάλλωσης.

- **Μη Ισόθερμη Κρυστάλλωση:** Μελετήθηκε σε εύρος ρυθμών ψύξης από 1.57 έως 20 °C/min. Διαπιστώθηκε ότι με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, οι κορυφές κρυστάλλωσης μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λόγω του περιορισμένου χρόνου για μοριακή αναδιάταξη και σχηματισμό πυρήνων. Ωστόσο, χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης σημαίνει αυξημένη υπέρψυξη ($\Delta T = T_m^0 - T_c$), που με τη σειρά της οδηγεί σε μεγαλύτερη ταχύτητα κρυστάλλωσης. Δηλαδή η ταχύτητα κρυστάλλωσης αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού ψύξης.

- **Ενέργεια Ενεργοποίησης:** Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Friedman για τον υπολογισμό της αποτελεσματικής ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT κατά την ψύξη. Η Ενέργεια Ενεργοποίησης βρέθηκε να μειώνεται (κατά απόλυτη τιμή) με αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας και με μείωση της θερμοκρασίας. Αυτό δείχνει ότι η κρυστάλλωση γίνεται πιο εύκολη λόγω αυξημένης υπέρψυξης και ύπαρξης πυρήνων.

Συμπεράσματα και Προοπτικές: Η μελέτη επιβεβαιώνει ότι η θερμική ιστορία και ο ρυθμός ψύξης καθορίζουν τη μορφολογία του PBT, επηρεάζοντας άμεσα τις τελικές ιδιότητες του προϊόντος, όπως η σκληρότητα και η διαφάνεια. Η κατανόηση αυτών των μηχανισμών είναι κρίσιμη για τη βελτιστοποίηση των βιομηχανικών διεργασιών.

Λέξεις-κλειδιά: PBT, κρυστάλλωση, DSC, XRD, κινητική Avrami, βιοπλαστικά, θερμική ανάλυση.

ABSTRACT

This thesis focuses on the thorough study of the crystallization of poly(butylene terephthalate) (PBT), a semi-crystalline thermoplastic polyester with wide-ranging technical applications due to its excellent thermal and mechanical stability. In the context of the global shift toward sustainable development, the study also includes an examination of bio-based polymers and the challenges associated with replacing fossil resources with renewable biomass sources.

PBT belongs to the family of terephthalic polyesters and is synthesized through the polycondensation of purified terephthalic acid (PTA) or its dimethyl ester (DMT) with 1,4-butanediol (BDO). The material is characterized by a high crystallization rate, which provides advantages in industrial processing, such as reduced solidification time in molds.

Advanced experimental techniques were used for the characterization of PBT:

- **X-Ray Diffraction (XRD):** Applied to determine the crystalline structure and the degree of crystallinity.
- **Differential Scanning Calorimetry (DSC):** This served as the primary tool for studying thermal behavior, allowing for the recording of melting and crystallization phenomena.

The research focused on both isothermal and non-isothermal crystallization from the melt:

- **Isothermal Crystallization:** Analyzed using the Avrami model and the Lauritzen-Hoffman theory. The results showed that an increase in temperature leads to a decrease in the Avrami constant value, indicating a reduction in the crystallization rate. This was also directly observed from the experimental results, specifically by the increase in the crystallization half-life ($t_{1/2}$)—the time required to reach 50% relative crystallinity—as temperature increased. In the Lauritzen–Hoffman (L-H) plot, no change in slope was observed within the studied temperature range; therefore, there appears to be no change in the crystallization regime.
- **Non-Isothermal Crystallization:** Studied over a range of cooling rates from 1.57 to 20 °C/min. It was found that as the cooling rate increases, the crystallization peaks shift to lower temperatures due to the limited time available for molecular rearrangement and nucleation. However, a lower crystallization temperature implies increased supercooling ($\Delta T = T_m^\circ - T_c$) which in turn leads to a higher crystallization rate. Thus, the crystallization rate increases as the cooling rate increases.

- **Activation Energy:** "The Friedman method was used to calculate the effective activation energy of the non-isothermal crystallization of PBT during cooling. The activation energy was found to decrease (in absolute value) with an increase in the degree of crystallinity and a decrease in temperature. This indicates that crystallization becomes easier due to increased supercooling and the presence of nuclei
- **Conclusions and Perspectives:** The study confirms that thermal history and cooling rate determine the morphology of PBT, directly affecting the final properties of the product, such as hardness and transparency. Understanding these mechanisms is critical for optimizing industrial processes.

Keywords: PBT, crystallization, DSC, XRD, Avrami kinetics, bioplastics, thermal analysis.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Ιδιότητες και εφαρμογές διαφόρων πολυμερών

Πίνακας 2 Θερμικές Ιδιότητες με Βάση τη Μοριακή Δομή (14)

Πίνακας 3: Θερμικές Ιδιότητες Επιλεγμένων Πολυμερών (Λεπτομερής Πίνακας)

Πίνακας 4. Συγκριτικές ιδιότητες των PET, PBT, PEN και Bio-PET.

Πίνακας 5. Εφαρμογές χαρακτηριστικών πολυεστέρων

Πίνακας 6. Κύρια Χαρακτηριστικά Κρυστάλλωσης των κυριότερων πολυμερών

Πίνακας 7 Χαρακτηριστικά του πολυ(τερεφθαλικός προπυλενοεστέρας) PPT

Πίνακας 8 Σύγκριση χαρακτηριστικών με άλλους πολυεστέρες

Πίνακας 9: Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα.

Πίνακας 10: Αποτελέσματα της μεθόδου Lauritzen – Hoffman για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα για $U^* = 4200\text{cal/mol}$, $T_\infty = T_g - 51.6\text{K}$, $T_g = 32^\circ\text{C}$

Πίνακας 11: Αποτελέσματα της μεθόδου Lauritzen – Hoffman για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα για $U^* = 4200\text{cal/mol}$, $T_\infty = T_g - 51.6\text{K}$, $T_g = 22^\circ\text{C}$

Πίνακας 12: Αποτελέσματα της μεθόδου Lauritzen – Hoffman για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα για $U^* = 1500\text{cal/mol}$, $T_\infty = T_g - 30\text{K}$, $T_g = 22^\circ\text{C}$

Πίνακας 13: Αποτελέσματα της μεθόδου Lauritzen – Hoffman για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα για $U^* = 1500\text{cal/mol}$, $T_\infty = T_g - 30\text{K}$, $T_g = 32^\circ\text{C}$

Πίνακας 14: Αποτελέσματα της μεθόδου Lauritzen – Hoffman για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα για $U^* = 1500\text{cal/mol}$, $T_\infty = T_g - 30\text{K}$, $T_g = 42^\circ\text{C}$

Πίνακας 15: Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα.

Πίνακας 16: Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα.

Πίνακας 17: Αποτελέσματα της μεθόδου Friedman για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για διάφορους ρυθμούς ψύξης.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Κύριες οδοί προς τα πλαστικά βιολογικής προέλευσης

Εικόνα 2. Η κυκλική οικονομία των πλαστικών.

Εικόνα 3: Ανακύκλωση βιοπλαστικών

Εικόνα 4 : Χημική δομή

Εικόνα 5 : Συσχέτιση της δομής του πολυμερούς με τις ιδιότητές του και τα πεδία εφαρμογών του πολυμερούς

Εικόνα 6: Συντακτικός τύπος πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστερά) (PET)

Εικόνα 7: Σχηματικό Διάγραμμα Παραγωγής PET πολυ(τερεφθαλικόςαιθυλεστεράς)

Εικόνα 8: Συντακτικός τύπος τερεφθαλικού οξέος

Εικόνα 9: Συντακτικός τύπος πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστερά)

Εικόνα 10 : Διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης Shimadzu DSC 60

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Η μεταβολή του ρυθμού κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σχήμα 2:: Παράδειγμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης

Σχήμα 3: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X(XRD) του PBT

Σχήμα 4: Διάγραμμα XRD του PBT με την άμορφη και κρυσταλλική μορφή

Σχήμα 5: Θερμόγραμμα Διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το PBT

Σχήμα 6: Εξώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες

Σχήμα 7: Εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας του PBT με τον χρόνο $X(t)$ για ισόθερμη κρυστάλλωση στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες

Σχήμα 8: Εξέλιξη της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) σε συνάρτηση με τον αυξανόμενο βαθμό υπέρψυξης $\Delta T = T_m^0 - T_c$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα.

Σχήμα 9: Εξέλιξη του αντιστρόφου της ($1/t_{1/2}$) σε συνάρτηση με τον αυξανόμενο βαθμό υπέρψυξης $\Delta T = T_m^0 - T_c$

Σχήμα 10: Διάγραμμα Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα
Σχήμα 11: Διαγράμματα κινητικών σταθερών K_A και Z_t για την ισόθερμη κρυστάλλωση σε συνάρτηση με τον χρόνο

Σχήμα 12: Διάγραμμα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 4200 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 32^\circ\text{C}$.

Σχήμα 13: Διαγράμματα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 4200 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 32^\circ\text{C}$. (α) για θερμοκρασίες 196°C - 201°C και (β) $203,5^\circ\text{C}$ - $208,5^\circ\text{C}$.

Σχήμα 14: Διάγραμμα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 4200 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 22^\circ\text{C}$.

Σχήμα 15: Διαγράμματα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 4200 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 22^\circ\text{C}$. (α) για θερμοκρασίες 196°C - 201°C και (β) $203,5^\circ\text{C}$ - $208,5^\circ\text{C}$.

Σχήμα 16: Διάγραμμα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 1500 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 22^\circ\text{C}$

Σχήμα 17: Διαγράμματα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 1500 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 22^\circ\text{C}$. (α) για θερμοκρασίες 196°C - 201°C και (β) $203,5^\circ\text{C}$ - $208,5^\circ\text{C}$.

Σχήμα 18: Διάγραμμα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 1500 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 32^\circ\text{C}$.

Σχήμα 19: Διαγράμματα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 1500 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 32^\circ\text{C}$. (α) για θερμοκρασίες 196°C - 201°C και (β) $203,5^\circ\text{C}$ - $208,5^\circ\text{C}$.

Σχήμα 20: Διάγραμμα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 1500 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 42^\circ\text{C}$.

Σχήμα 21: Διαγράμματα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 1500 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 42^\circ\text{C}$. (α) για θερμοκρασίες 196°C - 201°C και (β) $203,5^\circ\text{C}$ - $208,5^\circ\text{C}$.

Σχήμα 22: Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης

Σχήμα 23: Μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας για την κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς ψύξης.

Σχήμα 24: Θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για την ψύξη του PBT από το τήγμα

Σχήμα 25: Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, $X(T)$, για την ψύξη του PBT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς.

Σχήμα 26: Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, $X(t)$, για την ψύξη του PBT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς.

Σχήμα 27: Μεταβολή της θερμοκρασίας για σχετική κρυσταλλικότητα $X=50\%$ σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα

Σχήμα 28: Μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης, $t_{1/2}$, σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα.

Σχήμα 29: Μεταβολή του αντίστροφου του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης $1/t_{1/2}$ του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα) (PBT) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για σχετική κρυσταλλικότητα 50%

Σχήμα 30: Μεταβολή του αντιστρόφου του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης ($1/t_{1/2}$) του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα) (PBT) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για σχετική κρυσταλλικότητα 50%

Σχήμα 31: Μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα) (PBT) σε συνάρτηση με τον βαθμό υπερψύξης

Σχήμα 32: Συσχέτιση μεταξύ του βαθμού υπέρψυξης ($^{\circ}\text{C}$) και της αντίστροφης τιμής του χρόνου ημιζωής κρυστάλλωσης (min^{-1}) για τον πολυ(τερεφθαλικό βουτυλενεστέρα) (PBT)

Σχήμα 33: Διαγράμματα Avrami για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT στο τήγμα

Σχήμα 34: Διαγράμματα κινητικών σταθερών K_A και Z_i της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία

Σχήμα 35: Διαγράμματα Ozawa για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT στο τήγμα

Σχήμα 36: Μεταβολή της συνάρτησης ψύξης (σταθεράς) Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα.

Σχήμα 37: Διαγράμματα Friedman για όλους τους ρυθμούς ψύξης

Σχήμα 38: Εξάρτηση της αποτελεσματικής ενέργειας κρυσταλλικότητας με τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας

Σχήμα 39: Εξάρτηση της αποτελεσματικής ενέργειας κρυσταλλικότητας με την μέση θερμοκρασία

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΒΙΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Πολυμερή από ανανεώσιμες πηγές

Τα μέσα του 20^{ου} τα πλαστικά άρχισαν να παράγονται με ταχείς ρυθμούς. Το 1950 είχαν παραχθεί μόλις λίγα εκατομμύρια τόνοι, το 2022 όμως η παγκόσμια παραγωγή αυξήθηκε κατακόρυφα και έφτασε στα 400 εκατομμύρια τόνοι (1). Η ανάπτυξη αυτή στηρίχθηκε στον ορυκτό πλούτο, κυρίως στο πετρέλαιο και στο φυσικό αέριο. Το 7% της παγκόσμιας παραγωγής του πετρελαίου διοχετεύεται στη βιομηχανία των πλαστικών.

Η προσπάθεια αποσύνδεσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας από τα ορυκτά καύσιμα επηρεάζει και τον τομέα των πολυμερών. Αυτό γίνεται διότι τα ορυκτά καύσιμα είναι πεπερασμένα, ενώ οι τιμές τους συνεχώς αλλάζουν. Υπάρχει όμως μία διαφορά ανάμεσα στις πηγές ενέργειας και στα πλαστικά! Στην περίπτωση της ενέργειας, υπάρχουν πολλά είδη ανανεώσιμων πηγών, ενώ στα πλαστικά η μοναδική ανανεώσιμη πηγή είναι η βιομάζα.

Από τεχνικής άποψης, τα απλά πλαστικά δεν παρουσιάζουν προβλήματα στις εφαρμογές τους· οι μηχανικές, χημικές και φυσικές ιδιότητές τους. Επομένως, η βασική πρόκληση δεν είναι η βελτίωση των ιδιοτήτων τους, αλλά η αντικατάσταση της πρώτης ύλης με υλικά βιολογικής προέλευσης, χωρίς να αλλάζει η ποιότητα και η λειτουργικότητα. Η ιδέα αυτή, έχει οδηγήσει εδώ και τρεις δεκαετίες στην αναζήτηση βιολογικής ύλης.

Το αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας είναι η εμφάνιση υλικών που περιγράφονται συνολικά ως «βιοπλαστικά». Ο όρος περιλαμβάνει κάθε πλαστικό που είναι **βιο-βασισόμενο** δηλαδή παράγεται εν μέρει ή εξ ολοκλήρου από πρώτες ύλες βιολογικής προέλευσης και ανάλογα με την χημική δομή τους μπορεί να βιοδιασπώνται. Στην αγορά συναντώνται διάφορες κατηγορίες:

- Συμβατικά πλαστικά από βιολογικές πρώτες ύλες, όπως το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), που μπορούν να παραχθούν χρησιμοποιώντας βιοαιθανόλη ή άλλες πηγές που έχουν προκύψει από βιολογικές διαδικασίες αντί για πετροχημικές.

- Εν μέρει βιολογικής προέλευσης πλαστικά, όπως πολυσακχαρίτες και πολυαμίδια, όπου τμήμα της μοριακής δομής προέρχεται από βιομάζα ενώ το υπόλοιπο εξακολουθεί να βασίζεται σε πετροχημικά μονομερή.
- «Νέας γενιάς» βιοπλαστικά τα οποία είναι πλήρως βιολογικής προέλευσης, όπως το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA).

Σήμερα, η επιστήμη έχει προχωρήσει τόσο πολύ που μπορούμε να κατασκευάσουμε σχεδόν τα πάντα (το **90% των πλαστικών**) από φυτικές πηγές αντί για πετρέλαιο. Αυτό σημαίνει ότι, από τεχνικής πλευράς, η λύση για τη ρύπανση από τα πλαστικά υπάρχει ήδη. Η χρήση όμως των «πράσινων» υλικών είναι αρκετά πιο ακριβή από το πετρέλαιο. Επίσης, δεν υπάρχει παραγωγή των βιοπροερχόμενων μονομερών σε μεγάλη κλίμακα εκτός από μερικά(Lactide) αρκετά εργοστάσια παραγωγής. Αυτά αποτελούν εμπόδιο για την ανάπτυξη παραγωγής βιολογικών πλαστικών.

1.2 Παραγωγή πλαστικών βιολογικής προέλευσης

Τα φυσικά πολυμερή αποτελούν οργανικές μακρομοριακές ενώσεις μεγάλης αφθονίας στη βιόσφαιρα και διαδραματίζουν μεγάλο ρόλο τόσο σε βιολογικές διεργασίες όσο και σε τεχνολογικές εφαρμογές. Η κυτταρίνη, η χιτίνη και η λιγνίνη παράγονται σε μεγάλη ποσότητα στην φύση. Η χιτίνη και η λιγνίνη δεν παρουσιάζουν εμπορικό ενδιαφέρον, ωστόσο γίνεται έρευνα για τις δυνατότητές τους ως πληρωτικά σε ελαστομερή και θερμοπλαστικά, καθώς και ως πρόδρομες χημικές ενώσεις για την ανάπτυξη νέων πολυμερών(2). Αντιθέτως, η κυτταρίνη και το άμυλο έχουν δοκιμαστεί στην πράξη, λειτουργούν με επιτυχία και χρησιμοποιούνται ήδη παραγωγή πλαστικών βιολογικής προέλευσης.

Η παραγωγή πλαστικών βιολογικής προέλευσης είναι δυνατόν να επιτευχθεί μέσω τριών οδών:

1. Τροποποίηση φυσικών πολυμερών

Περιλαμβάνει τη χημική ή φυσικοχημική τροποποίηση φυσικών πολυμερών, κατά την οποία διατηρείται η κύρια μοριακή δομή. Η μέθοδος αυτή είναι σήμερα η πλέον διαδεδομένη και εφαρμόζεται κυρίως για την παραγωγή υλικών με βάση το άμυλο και την κυτταρίνη. Τα προϊόντα που προκύπτουν χαρακτηρίζονται από υψηλή βιολογική

περιεκτικότητα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές, τόσο πλαστικές όσο και μη πλαστικές.

2. Παραγωγή μονομερών βιολογικής προέλευσης και πολυμερισμός.

Περιλαμβάνει την μετατροπή βιομάζας μέσω δύο σταδίων: (α) παραγωγή μονομερών βιολογικής προέλευσης μέσω βιοχημικών ή/και χημικών μετασχηματισμών και (β) πολυμερισμός αυτών των μονομερών σε τελικά προϊόντα. Εάν τα μονομερή είναι χημικά ισοδύναμα με τα αντίστοιχα πετροχημικά (drop-in μονομερή), τα παραγόμενα πλαστικά είναι πλήρως συμβατά με συστήματα μεταποίησης και ανακύκλωσης, όπως το βιολογικής προέλευσης πολυαιθυλένιο που παράγεται από βιοαιθανόλη. Αντιθέτως, η σύνθεση μονομερών με νέες χημικές μεθόδους οδηγεί σε πολυμερή με διαφοροποιημένες ιδιότητες, συχνά βελτιωμένες, αλλά απαιτεί την ανάπτυξη νέων υποδομών ανακύκλωσης.

3. Άμεση βιολογική παραγωγή πολυμερών

Στοχεύει στην άμεση σύνθεση πολυμερών από μικροοργανισμούς ή φυτά, χωρίς μεσολάβηση χημικής τροποποίησης. Μέσω τεχνικών γενετικής μηχανικής, γονίδια υπεύθυνα για την παραγωγή πολυμερών, όπως οι πολύ(υδρόξυαλκανοϊκοί εστέρες) (PHA), τα οποία μπορούν να ενσωματωθούν σε φυτικούς οργανισμούς, κάνουν δυνατή τη βιοσύνθεση πλαστικών μέσω φωτοσυνθετικών διεργασιών.

Συνολικά, οι τρεις μέθοδοι διαφέρουν ως προς την τεχνολογική ωριμότητα, το κόστος, την περιβαλλοντική επίπτωση και την κλίμακα εφαρμογής. Έτσι, η τροποποίηση φυσικών πολυμερών και η παραγωγή drop-in μονομερών αποτελούν τις κυρίαρχες τεχνολογικές προσεγγίσεις, ενώ η άμεση βιολογική παραγωγή πολυμερών παραμένει ερευνητικός στόχος με σημαντικές προοπτικές για το μέλλον.

ΠΟΡΕΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟ-ΒΑΣΙΖΟΜΕΝΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

I. ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Φυσικά πολυμερή (π.χ άμυλο, κυτταρίνη) → χημική τροποποίηση → βιο-βασιζόμενα πλαστικά (π.χ. οξική κυτταρίνη)

II. ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΔΥΟ ΣΤΑΔΙΑ

Βιομάζα (λιγνοκυτταρίνη, άμυλο, σακχαρόζη) χημική/βιοχημική κατάλυση → «νέα» μονομερή (π.χ. λακτίδιο, FDCA) → βιο-βασιζόμενα πλαστικά (PLA, PBS, PEF, PHA)

Βιομάζα → «drop in» μονομερή (π.χ. αιθυλένιο, φθαλικό οξύ) → drop in βιο-PE, βιο-PET.

III. ΑΜΕΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΕ ΦΥΤΑ

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ φωτοσύνθεση → βιο-βασιζόμενα πολυμερή (π.χ. κυτταρίνη)

Εικόνα 1 Κύριες οδοί προς τα πλαστικά βιολογικής προέλευσης

Οι πολυεστέρες αποτελούν μία από τις πλέον δομικά και λειτουργικά ευέλικτες κατηγορίες συνθετικών πολυμερών, με εφαρμογές που βρίσκουν τόσο στις συσκευασίες και στα υφάσματα όσο και στα ιατροτεχνολογικά προϊόντα. Η χημική τους δομή προκύπτει από την πολυμερισμό συμπύκνωσης δικαρβοξυλικών οξέων με διόλες ή από τον αυτοπολυμερισμό υδροξυοξέων. Αυτά τα μονομερή απαντώνται σε σημαντική αφθονία στη φύση και μπορούν να παραχθούν μέσω διεργασιών ζύμωσης, οι οποίες έχουν αποτελέσει αντικείμενο τεχνολογικής μελέτης.

Η ευκολία χρήσης των πολυεστέρων ως προς τις μηχανικές και φυσικές τους ιδιότητες οφείλεται τόσο στη χημική φύση των μονομερών όσο και στις συνθήκες πολυμερισμού. Έτσι, είναι δυνατή η σύνθεση υλικών που καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα από άκαμπτα και υψηλής αντοχής θερμοπλαστικά έως εύκαμπτα και ελαστομερικά υλικά. Ένα ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό πολλών πολυεστέρων είναι η ευκολία υδρόλυσης των εστερικών δεσμών, η οποία ευνοεί τη βιοαποικοδόμηση υπό κατάλληλες συνθήκες. Η ιδιότητα αυτή

αποτελεί πλεονέκτημα διότι το πλαστικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί εύκολα και βλάπτει ελάχιστα το περιβάλλον.

Οι πρόσφατες εξελίξεις στη βιοτεχνολογία και την ετερογενή χημική κατάλυση έχουν κάνει εφικτή την παραγωγή πλήρως ή μερικώς βιο-βασισμένων πολυεστέρων, επιτρέποντας τη σταδιακή υποκατάσταση των πετροχημικών. Μεταξύ αυτών, το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) έχει κυρίαρχη θέση διότι είναι βιολογικής προέλευσης πολυεστέρας, με ευρεία εμπορική σημασία και έχει εφαρμογές όπως σε υλικά συσκευασίας, προϊόντα μιας χρήσης και στις βιοϊατρικές συσκευές και νήματα.

1.3 Επιλογές στο τέλος του κύκλου ζωής ανανεώσιμων πολυμερών.

Η βιωσιμότητα των πλαστικών υλικών δεν εξαρτάται αποκλειστικά από την ανανεώσιμη προέλευση των πρώτων υλών ή από τις περιβαλλοντικά φιλικές συνθήκες σύνθεσής τους. Η διαχείριση του τέλους κύκλου ζωής αποτελεί κρίσιμη παράμετρο, καθώς υπάρχει μεγάλη ανησυχία για την ρύπανση από πλαστικά και τη συσσώρευσή τους στο περιβάλλον. Στο πλαίσιο αυτό, η κυκλικότητα των πολυμερών βιολογικής βάσης είναι απαραίτητη για την αποφυγή περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Η ανακύκλωση αναγνωρίζεται διεθνώς ως η πλέον βιώσιμη στρατηγική για την επίτευξη κυκλικότητας, ωστόσο για ορισμένα βιοπολυμερή –όπως το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) και το πολυ(ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας) (PBS)(3)– η βιομηχανική κομποστοποίηση ή η ελεγχόμενη βιοαποικοδόμηση αποτελούν επιλογές. Επίσης, πρόσφατη μελέτη (2021) έδειξε τη συμβατότητα μειγμάτων πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET) και πολυ(2,5-φουρανιδикаβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PEF). Η θερμοδομετρική ανάλυση και η περίθλαση ακτίνων X έδειξαν ότι μίγματα με περιεκτικότητα άνω του 85% σε PET ή PEF είναι αναμίξιμα(4). Επιπλέον, η ανάμειξη στους 280 °C για 7,5 λεπτά οδήγησε στον σχηματισμό συμπολυμερών με τροποποιημένα θερμομηχανικά χαρακτηριστικά.

Στην περίπτωση των αλειφατικών πολυεστέρων μακράς αλυσίδας, η παρουσία υδρολύμενων εστερικών δεσμών τους καθιστά ευαίσθητους στην βιοαποικοδόμηση, σε αντίθεση με υλικά όπως το πολυαιθυλένιο (PE) (5), τα οποία δεν διασπώνται. Η ιδιότητα αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία για την ανάπτυξη στρατηγικών διαχείρισης στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Παράλληλα, η αξιοποίηση της διαφορετικής χημικής σύστασης της λιγνίνης ως πηγής αρωματικών μονομερών (π.χ. βανιλίνη, βανιλικό οξύ, φερούλικό οξύ), σε

συνδυασμό με τις διαθέσιμες τεχνολογίες πολυμερισμού, ανοίγει νέους δρόμους για την ανάπτυξη καινοτόμων υλικών, αν και απαιτείται περαιτέρω μελέτη.

Η μετάβαση σε πλαστικά από ανανεώσιμες πηγές παραμένει πολύπλοκη και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, καθώς η ανάπτυξή τους πρέπει να υπερβεί επιστημονικά, τεχνολογικά και οικονομικά εμπόδια πριν χρησιμοποιηθεί εμπορικά. Παρά τις επιτυχημένες εφαρμογές υλικών όπως το PLA και το νάιλον 11, άλλα υποσχόμενα πολυμερή –όπως το PEF, το bio-PET και οι αλειφατικοί πολυεστέρες μακράς αλυσίδας– εξακολουθούν να αντιμετωπίζουν εμπόδια παρά τις θετικές ιδιότητές τους και τις προοπτικές βιωσιμότητας που παρουσιάζουν.

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην τοξικολογική αξιολόγηση. Αν και τα περισσότερα πολυμερή βιολογικής προέλευσης θεωρούνται περιβαλλοντικά φιλικά, οι τοξικές επιδράσεις τους στους ζωντανούς οργανισμούς δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς, και η επίδρασή τους σε διάφορες οικολογικές ομάδες παραμένει σε μεγάλο βαθμό άγνωστη. Η επιτυχής χρησιμοποίηση των πλαστικών αυτών, πέραν των τεχνικών και οικονομικών παραμέτρων, προϋποθέτει την χρήση ολοκληρωμένων τοξικολογικών μελετών στον κύκλο ανάπτυξης προϊόντος.

Παρά τα προβλήματα, οι νέοι νόμοι και η χρηματοδότηση για πιο βιώσιμες λύσεις αλλάζουν τη βιομηχανία. Ήδη φαίνεται ότι γίνεται στροφή προς πιο φιλικά προς το περιβάλλον πλαστικά.

1.4 Πολυμερή με βάση την βιομάζα

Το πρόθεμα «βιο» στον όρο βιοπλαστικά μπορεί να έχει πολλές σημασίες, οι οποίες σχετίζονται είτε με την προέλευση των μονομερών, είτε με τις ιδιότητες του τελικού πολυμερούς. Συγκεκριμένα, μπορεί να υποδηλώνει ότι:

1. Τα μονομερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές (π.χ. βιομάζα) και στη συνέχεια πολυμερίζονται μέσω χημικών διεργασιών.
2. Τα πολυμερή που προέκυψαν από βιομάζα.
3. Το πολυμερές ή το τελικό πλαστικό προϊόν που παρουσιάζει βιοαποικοδομησιμότητα
4. Το υλικό που παράγεται μέσω βιολογικών διεργασιών, π.χ. μικροβιακής σύνθεσης.
5. Υπάρχει συνδυασμός των παραπάνω χαρακτηριστικών.

Στη σύγχρονη βιβλιογραφία δεν χρησιμοποιείται συχνά ο όρος «βιοπλαστικά» για αποικοδομήσιμα πολυμερή που προέρχονται αποκλειστικά από ορυκτές πρώτες ύλες, καθώς η χρήση της έννοιας μπορεί να δημιουργήσει λανθασμένες εντυπώσεις σχετικά με τη βιωσιμότητά τους. Αντί αυτού, προτείνεται η χρήση άλλων ορολογιών. Για παράδειγμα:

- Το πολυαιθυλένιο βιολογικής προέλευσης (bioPE) προέρχεται από παράγωγα βιομάζας αλλά δεν παρουσιάζει φυσική βιοαποικοδομησιμότητα.
- Το πολυ(ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας) (PBS) παράγεται συνήθως από πετροχημικές πηγές, αλλά είναι βιοαποικοδομήσιμο λόγω της ευκολίας υδρόλυσης των εστερικών του δεσμών.
- Οι Πολυ(αλκανοϊκοί υδροξυεστέρες) (PHA) είναι τόσο βιοαποικοδομήσιμα όσο και βιολογικής προέλευσης, όταν η παραγωγή τους βασίζεται σε μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε υποστρώματα βιομάζας.

Τα βιολογικής προέλευσης πλαστικά δεν είναι απαραίτητα πιο φιλικά προς το περιβάλλον από τα συμβατικά. Παρότι μπορούν να μειώσουν το αποτύπωμα άνθρακα, άλλες περιβαλλοντικές επιπτώσεις μπορεί να αναιρέσουν τα οφέλη. Γι' αυτό απαιτούνται μελέτες κύκλου ζωής (LCA) για σωστή αξιολόγηση. (6).

1.5 Κύριες Προκλήσεις για την Υιοθέτηση των Βιοπλαστικών — Τα «5E»

Η ευρεία χρήση των βιοπλαστικών αντιμετωπίζει πέντε βασικές προκλήσεις, γνωστές ως 5E:

1. Economy (Οικονομικά)

Η παραγωγή των περισσότερων βιοπλαστικών παραμένει σημαντικά ακριβότερη σε σχέση με τα συμβατικά πολυμερή ορυκτής προέλευσης. Η διαφορά στο κόστος οφείλεται κυρίως στη μικρή κλίμακα παραγωγής, την περιορισμένη παραγωγική δυνατότητα και τις μεταβολές στην τιμή του πετρελαίου.

2. Efficiency (Αποδοτικότητα)

Οι διεργασίες παραγωγής βιοπλαστικών συχνά απαιτούν μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με τις αντίστοιχες διεργασίες πετροχημικής προέλευσης. Επιπλέον, η

χρήση λιπασμάτων, η κατανάλωση νερού και οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου επιβαρύνουν το περιβάλλον, όπως την καλλιέργεια και την επεξεργασία της βιομάζας, όπως.

3. End of Life (Τέλος Κύκλου Ζωής)

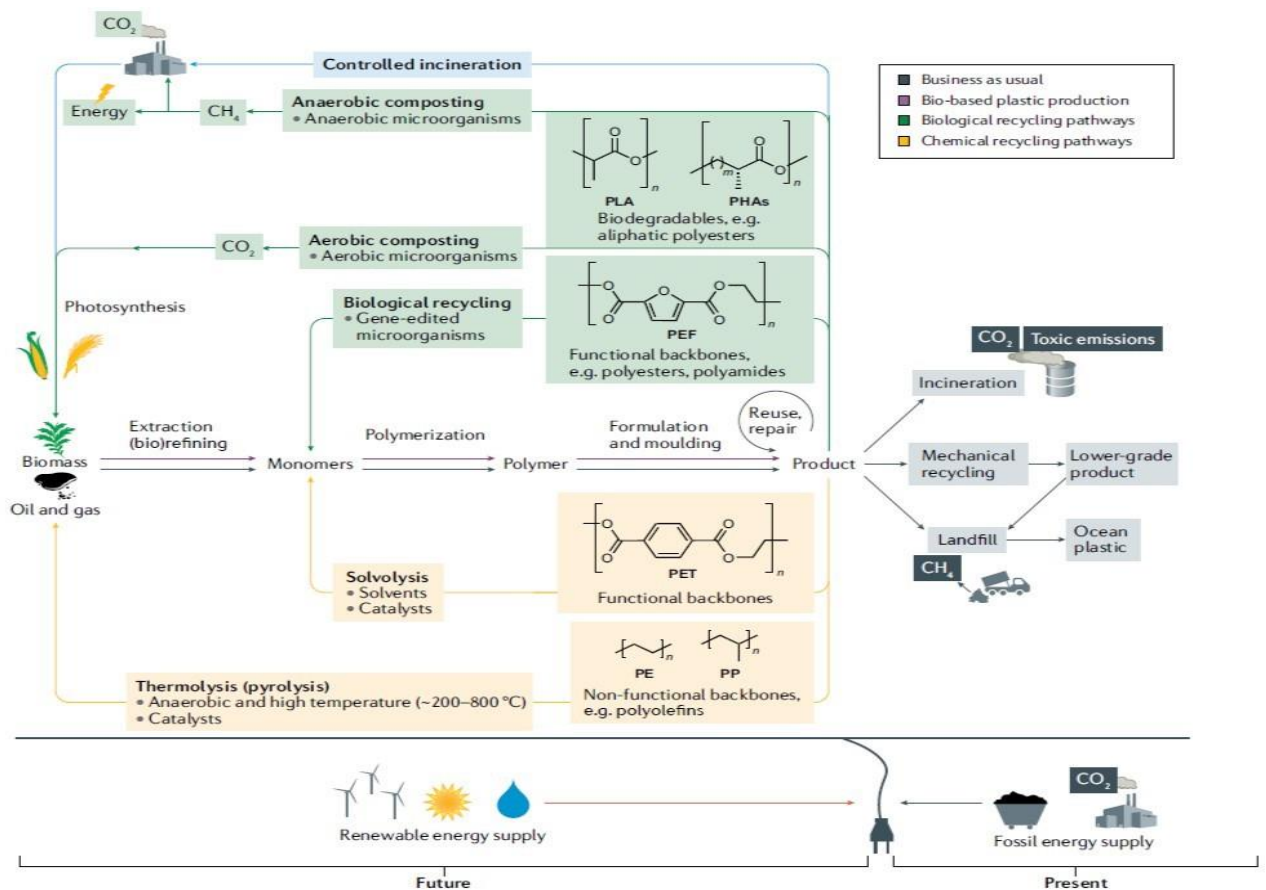
Σήμερα, τα συστήματα ανακύκλωσης για τα περισσότερα βιοπλαστικά είναι ελάχιστα, εμποδίζοντας την πλήρη κυκλικότητα. Οι καταναλωτές συχνά αγνοούν τους τρόπους διάθεσης, ενώ πολλά κομποστοποιήσιμα βιοπλαστικά απορρίπτονται από βιομηχανικές εγκαταστάσεις κομποστοποίησης λόγω έλλειψης κατάλληλων υποδομών και κανονισμών.

4. Ethics (Ηθική)

Η χρήση πρώτων υλών βιομάζας πρώτης γενιάς, που περιλαμβάνει συχνά βρώσιμες καλλιέργειες (π.χ. καλαμπόκι, ζαχαροκάλαμο), Δημιουργεί ηθικά και κοινωνικά ζητήματα, επειδή μπορεί να ανταγωνίζεται την παραγωγή τροφίμων και να πιέζει τους γεωργικούς πόρους. Γι' αυτό προτείνεται η χρήση βιομάζας δεύτερης γενιάς, όπως υπολείμματα και οργανικά απόβλητα.

5. Education (Εκπαίδευση)

Η παραπληροφόρηση, οι ασαφείς ετικέτες και οι αντιφατικές μελέτες προκαλούν σύγχυση για τα πραγματικά οφέλη των βιοπλαστικών. Η καθιέρωση διεθνών προτύπων, σαφής σήμανση και σωστή ενημέρωση είναι απαραίτητα για σωστή κατανόηση και αποδοχή.



Εικόνα 2. Η κυκλική οικονομία των πλαστικών (7).

Η παραγωγή και διαχείριση των πολυμερών υλικών μπορεί να περιγραφεί μέσω τριών προσεγγίσεων κύκλου ζωής, οι οποίες διαφέρουν ως προς την προέλευση των πρώτων υλών, το είδος της ενέργειας που χρησιμοποιείται και τη στρατηγική στο τέλος του κύκλου ζωής. Στο παραδοσιακό γραμμικό μοντέλο (γκρίζα διαδρομή), οι πρώτες ύλες προέρχονται από ορυκτούς υδρογονάνθρακες, οι οποίοι μετατρέπονται, μέσω διεργασιών πυρόλυσης και διύλισης, σε μονομερή και στη συνέχεια σε πολυμερή, με χρήση κυρίως μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Στο τέλος του κύκλου ζωής, περίπου το 80% των πλαστικών αποβλήτων οδηγείται σε υγειονομική ταφή ή απορρίπτεται, το 10% υφίσταται αποτέφρωση με εκπομπές CO₂, ενώ μόλις το 10% ανακυκλώνεται μηχανικά, συχνά με υποβάθμιση των ιδιοτήτων (down cycling) και τελική κατάληξη σε ταφή. Αντιθέτως, το μοντέλο κυκλικής οικονομίας (πράσινη διαδρομή) βασίζεται σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα και τα έλαια πυρόλυσης βιολογικής προέλευσης, ενώ όλα τα στάδια παραγωγής και ανακύκλωσης τροφοδοτούνται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (Εικόνα 2). Τα πολυμερή προϊόντα σχεδιάζονται εξ αρχής με καθορισμένο κύκλο τέλους ζωής, ώστε να επιτυγχάνεται

μέγιστη επαναχρησιμοποίηση των υλικών. Η αποτέφρωση βιοπλαστικών, η αερόβια κομποστοποίηση και η αναερόβια χώνευση (με παραγωγή CH₄) θεωρούνται διεργασίες με ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα, καθώς οι εκπομπές CO₂ επαναδεσμεύονται μέσω της φωτοσύνθεσης σε νέα βιομάζα. Οι προηγμένες τεχνολογίες ανακύκλωσης (μπλε διαδρομή) επιτρέπουν την αξιοποίηση των αποβλήτων ανάλογα με τη χημική φύση του πολυμερους: πολυμερή με λειτουργικές ομάδες, όπως οι πολυεστέρες και οι πολυαμίδια, μπορούν να υποστούν χημικό ή βιοκαταλυτικό αποπολυμερισμό για την παραγωγή μονομερών, τα οποία επαναπολυμερίζονται σε προϊόντα υψηλής ποιότητας, ενώ πολυμερή με μη λειτουργική ομάδα, όπως οι πολυολεφίνες (PE, PP, PS), ανακυκλώνονται αποτελεσματικότερα μέσω θερμολυτικής πυρόλυσης σε υδρογονάνθρακες υγρής ή αέριας φάσης, οι οποίοι επαναχρησιμοποιούνται στην παραγωγή μονομερών και πολυμερών.

1.6 Πρώτες ύλες βιολογικής προέλευσης

Παρόμοια με τη λειτουργία ενός παραδοσιακού διωλιστηρίου πετρελαίου, τα βιοδιωλιστήρια μετατρέπουν ανανεώσιμες πρώτες ύλες βιολογικής προέλευσης σε χρήσιμες χημικές ενώσεις(8). Η βιομάζα αποτελεί γρήγορο ανανεώσιμο πόρο και διακρίνεται σε πρώτης και δεύτερης γενιάς πρώτες ύλες. Οι πρώτης γενιάς πρώτες ύλες περιλαμβάνουν εύκολα ζυμώσιμα σάκχαρα από βρώσιμες πηγές πολυσακχαριτών, όπως το καλαμπόκι και το ζαχαροκάλαμο, καθώς και βρώσιμα φυτικά έλαια. Ωστόσο, η πλήρης αντικατάσταση των ορυκτών πόρων για την παραγωγή πολυμερών μέσω βιομάζας θεωρείται αδύνατη, γεγονός που υπογραμμίζει την ανάγκη ταυτόχρονης μείωσης της κατανάλωσης και βελτίωσης της ανακύκλωσης. Η έρευνα για τα μελλοντικά βιοδιωλιστήρια επικεντρώνεται στην ανάπτυξη διαδικασιών μετατροπής λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, όπως το άχυρο σιταριού και το ζαχαροκάλαμο, σε μονομερή και χημικές πρώτες ύλες. Επιπλέον, πολυσακχαρίτες μπορούν να ληφθούν από φύκη, κυρίως καφέ και κόκκινα, όπου οι αλγινικοί πολυσακχαρίτες στα καφέ φύκη αντιστοιχούν έως και στο 40% του ξηρού βάρους τους. Τα φυτικά έλαια παρέχουν επίσης μονομερή για τη σύνθεση πολυμερών. Παρά το γεγονός ότι το αργό πετρέλαιο αποτελεί παραδοσιακή πρώτη ύλη για ανθεκτικά πολυμερή και χρησιμοποιείται και για την παραγωγή ορισμένων βιοδιασπώμενων πολυμερών, η εξόρυξη και αποτέφρωσή του προκαλούν σημαντική περιβαλλοντική ρύπανση, καθιστώντας το μη βιώσιμη επιλογή. Κάθε πρώτης ύλης παρουσιάζει τεχνολογικές και περιβαλλοντικές διαφορές, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την αύξηση της απόδοσης μετατροπής των ανανεώσιμων πόρων σε χρήσιμες χημικές ουσίες στα βιοδιωλιστήρια. Σήμερα, τα μονομερή που απαιτούνται για την παραγωγή παραδοσιακών πολυμερών μπορούν να παραχθούν από βιομάζα, ενώ η βιομάζα

παρέχει επίσης τη δυνατότητα σύνθεσης νέων πολυμερών, τα οποία δεν μπορούν να παραχθούν εύκολα από ορυκτές πρώτες ύλες.

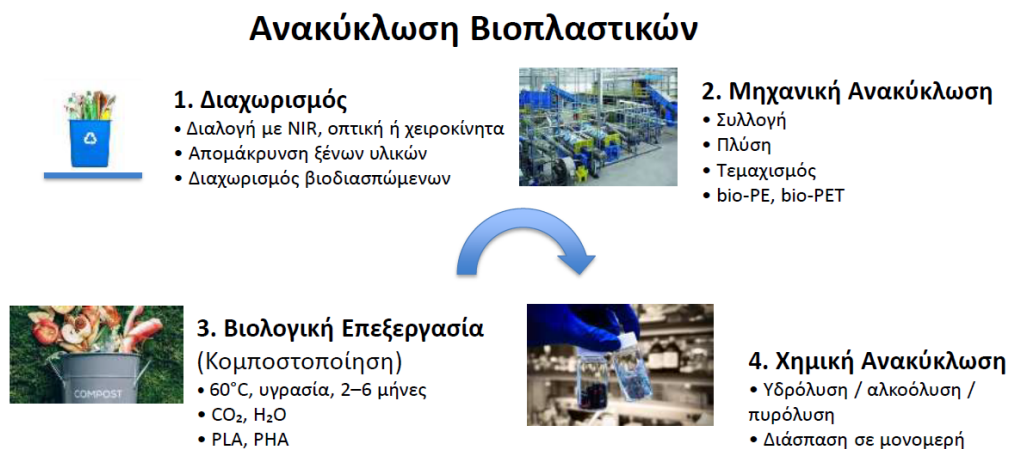
1.7 Αξιολόγηση του κύκλου ζωής και πιθανές θεραπείες των βιοπλαστικών.

Σε πολλές Αναλύσεις Κύκλου Ζωής (AKZ), τα βιοπλαστικά έχουν δείξει σημαντική δυνατότητα μείωσης της υπερθέρμανσης του πλανήτη λόγω της χρήσης ανανεώσιμων πρώτων υλών. Ωστόσο, τα περιβαλλοντικά οφέλη αυτά συχνά μειώνονται από προβλήματα που σχετίζονται με την κτηνοτροφία, όπως η αυξημένη οξίνιση και ο ευτροφισμός, οι οποίες οφείλονται στη χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων. Τα αποτελέσματα των AKZ εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την κατανάλωση ενέργειας και την αποδοτικότητα επεξεργασίας σε όλα τα στάδια της παραγωγής. Ορισμένες μελέτες δείχνουν την εξάρτηση των βιοπλαστικών, όπως το PLA, με την υψηλή κατανάλωση ενέργειας και νερού(10). Επιπλέον, τα βιοπλαστικά προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις κατά την ταφή τους, ενώ τα αποτελέσματα βελτιώνονται όταν ληφθεί υπόψη η ανακύκλωση. Η κοινωνική και οικονομική βιωσιμότητα θα πρέπει να ενσωματωθούν στις AKZ, ώστε να αξιολογείται κατά πόσον τα βιοπλαστικά συνεισφέρουν όχι μόνο σε μια κυκλική οικονομία αλλά σε μια πραγματικά βιώσιμη κυκλική οικονομία.

Η σωστή ανακύκλωση των βιοπλαστικών είναι πιο ωφέλιμη από την κομποστοποίηση, αλλά αντιμετωπίζει εμπόδια λόγω της ανάμειξης πολλών διαφορετικών υλικών και της ύπαρξης χημικών προσθέτων. Σύγχρονες τεχνολογίες και φυσικές μέθοδοι επεξεργασίας μπορούν να βοηθήσουν στον καλύτερο διαχωρισμό και στη βελτίωση της ποιότητας των πλαστικών, χωρίς να επιβαρύνουν το περιβάλλον με επιπλέον χημικά. Σε πολλές AKZ, τα βιοπλαστικά μειώνουν σημαντικά την πιθανότητα υπερθέρμανσης του πλανήτη μέσω της χρήσης ανανεώσιμων πόρων. Ωστόσο, αυτά τα οφέλη συχνά καλύπτονται από παρενέργειες της κτηνοτροφίας, όπως την οξίνιση και τον ευτροφισμό λόγω της αυξημένης χρήσης λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων. Τα αποτελέσματα της AKZ εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την χρήση ενέργειας και την απόδοση σε όλα τα στάδια παραγωγής και, ως εκ τούτου, ορισμένες AKZ έχουν συσχετίσει βιοπλαστικά, όπως το PLA, με υψηλότερη χρήση ενέργειας και νερού (10). Η υγειονομική ταφή των πλαστικών δεν είναι ιδιαίτερα εύκολη, κάτι που δεν ισχύει με την ανακύκλωσή τους. Τα κοινωνικά και τα οικονομικά αποτελέσματα θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στις AKZ, ώστε να αξιολογείται κατά πόσον τα βιοπλαστικά συμβάλλουν σε βιώσιμη κυκλική οικονομία.

Η διαρροή πλαστικού στο περιβάλλον αποτελεί κεντρικό ζήτημα ακατάλληλης διαχείρισης της EOL (end of life). Η ανακύκλωση βιοπλαστικών θεωρείται ως η πιο φιλική προς το περιβάλλον επιλογή EOL, καλύτερη ακόμη και από την απλή κομποστοποίηση. Ωστόσο, η ανακύκλωση βιοπλαστικών είναι λιγότερο διαδεδομένη από εκείνα για τα παραδοσιακά πλαστικά. Η διαλογή των μεικτών πλαστικών αποβλήτων γίνεται ακόμη πιο απαιτητική με τα νέα βιοπλαστικά, γεγονός που προκαλεί ανησυχίες για υψηλότερα ποσοστά απόρριψης.

Φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως IR, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιλεκτική ταυτοποίηση βιοπλαστικών. Για παράδειγμα, το PLA μπορεί να αναγνωριστεί με ακρίβεια 98% (11). Η ανακύκλωση πλαστικών και βιοπλαστικών είναι πιο δύσκολη λόγω της παρουσία προσθέτων σχεδόν σε κάθε πλαστικό προϊόν. Για παράδειγμα, το τυπικό δάπεδο PVC μπορεί να αποτελείται από έως και 80% πληρωτικά, πλαστικοποιητές και χρωστικές ουσίες. Αλλά και φυσικές μέθοδοι όπως ο διαξονικός προσανατολισμός μπορούν να αυξήσουν την αντοχή του πλαστικού φιλμ, τη διαύγεια και τις ιδιότητες φραγμό χωρίς την ανάγκη χημικών προσθέτων. (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Ανακύκλωση βιοπλαστικών

Οι πετροχημικές πρώτες ύλες αποτελούν πηγές για την παραγωγή των περισσότερων εμπορικών μονομερών και πολυμερών που χρησιμοποιούνται σε ανθεκτικές εφαρμογές μίας χρήσης, όπως το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και ο πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET), καθώς και για ορισμένα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή βασισμένα σε ορυκτά καύσιμα, όπως το πολύ(αδιπικό-co-τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PBAT) και η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA).

Η χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών μέσω βιοδιυλιστηρίων επιτρέπει την αναβάθμιση βιομάζας πρώτης και δεύτερης γενιάς, σε δομικά στοιχεία που προέρχονται από το πετρέλαιο, αλλά και σε νέα μονομερή. Αυτά τα μονομερή μπορούν να πολυμεριστούν σε διάφορα ανθεκτικά πολυμερή, όπως το bioPE και το bioPET, σε νέα ανθεκτικά πολυμερή όπως ο φουρανοϊκός πολυαιθυλεστέρας (PEF), καθώς και σε βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, όπως το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και το βιο-πολυβουτυλένιο (bioPBS). Επιπλέον, τα πολυυδροξυαλκανοϊκά (PHAs) συντίθενται βιολογικά από μικροοργανισμούς, αξιοποιώντας διάφορες πρώτες ύλες.

Η κατάλυση της βιομάζας απελευθερώνει δεσμευμένο CO₂, το οποίο, σε συνδυασμό με τερπένια και εποξειδία που προέρχονται από φυτικά έλαια, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση πολύ(ανθρακικών εστέρων) (PC). Η διαχωρισμένη λιγνίνη, αν και συχνά αποτεφρώνεται για ανάκτηση ενέργειας, μπορεί επίσης να μετατραπεί σε χρήσιμες φαινολικές χημικές ουσίες. Οι πολυσακχαρίτες που εξάγονται από φυτική βιομάζα μπορούν να υποστούν χημική τροποποίηση για την παραγωγή πλαστικοποιημένου αμύλου και προϊόντων βασισμένων στην κυτταρίνη.

Σημαντικές χημικές ενώσεις και μονομερή που εμπλέκονται στις διαδικασίες αυτές περιλαμβάνουν: τη δισφαινόλη Α (BPA), την αιθυλενογλυκόλη (EG), το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA), την 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF), το πολυστυρένιο (PS) και το τереφθαλικό οξύ (TA) (7).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΠΟΛΥΜΕΡΗ

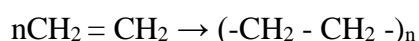
2.1 Πολυμερισμός

Ως πολυμερές ορίζεται μία ουσία που αποτελείται από μόρια μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία σχηματίζονται μέσω επανάληψης στοιχειωδών μονάδων. Τα μόρια αυτά είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες να παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητες με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή λίγων στοιχειωδών μονάδων (12).

Οι χημικές ενώσεις από τις οποίες παράγεται ένα πολυμερές μέσω επαναλαμβανόμενης αντίδρασης ονομάζονται μονομερή (monomers). Τα μονομερή περιέχουν στο μόριό τους είτε έναν διπλό δεσμό είτε δύο μονοδραστικές ομάδες (12).

Σημαντική είναι η διάκριση μεταξύ της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας και της μονομερούς μονάδας είναι ουσιώδης. Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα είναι η μικρότερη μονάδα που επαναλαμβάνεται στο μακρομόριο και απεικονίζεται μέσα σε αγκύλες. Αντίθετα, η μονομερής μονάδα ορίζεται ως η μεγαλύτερη μονάδα που προέρχεται από ένα μονομερές. Ανάλογα με τον τύπο του πολυμερισμού και τη χημική δομή, η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα δεν ταυτίζεται πάντα με το μονομερές ή τη μονομερή μονάδα · μπορεί να είναι ίση με αυτήν (όπως στα πολυμερή προσθήκης) ή μικρότερη (όπως στα πολυμερή συμπύκνωσης, όπου αποβάλλονται μικρά μόρια).(12).

Για να αποσαφηνιστούν οι έννοιες αυτές χρησιμοποιούμε σαν παράδειγμα τον πολυμερισμό του αιθυλενίου:



Το μονομερές είναι το αιθυλένιο ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), πολυμερές το πολυαιθυλένιο $[(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n]$, δομική μονάδα το $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)$ και επαναλαμβανόμενο δομικό στοιχείο το $(-\text{CH}_2 -)$ (12).

Ανάλογα με τον μηχανισμό και την κινητική της αντίδρασης, οι πολυμερισμοί διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες (12):

1. Σταδιακός πολυμερισμός (step-growth polymerization): Περιλαμβάνει τις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (polycondensation) και πολυπροσθήκης (polyaddition).
2. Αλυσιδωτός πολυμερισμός (radical polymerization): Χαρακτηρίζεται από την ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας μέσω διαδοχικών αντιδράσεων με τα μονομερή.

Επιπλέον, πολυμερή μπορούν να παρασκευασθούν μέσω χημικής τροποποίησης άλλων φυσικών (π.χ. κυτταρίνη) ή συνθετικών πολυμερών, αξιοποιώντας τις συνήθεις αντιδράσεις της Οργανικής Χημείας (12).

Οι κύριες διαφορές μεταξύ σταδιακού και αλυσιδωτού πολυμερισμού συνοψίζονται ως εξής (13):

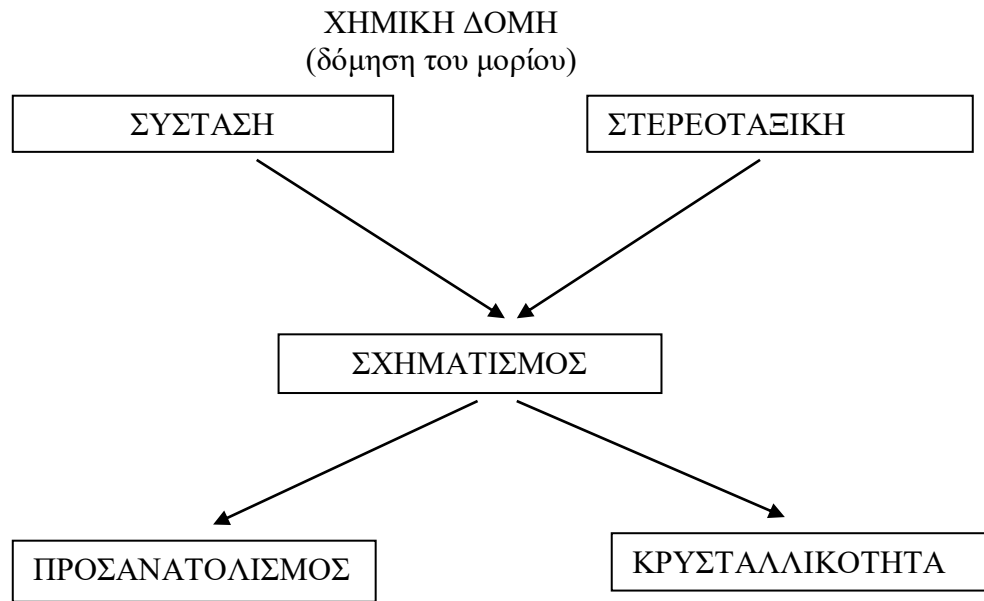
- Στον σταδιακό πολυμερισμό, η αντίδραση μπορεί να συμβεί μεταξύ οποιωνδήποτε μοριακών ειδών στο μίγμα, ανεξαρτήτως του μεγέθους τους, ενώ στον αλυσιδωτού πολυμερισμό, τα μόρια του μονομερούς αντιδρούν κυρίως με πολυμερή αυξανόμενης αλυσίδας.

- Στον σταδιακό πολυμερισμό, η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται αργά και σταθερά, ενώ στον αλυσιδωτό πολυμερισμό η μείωση μπορεί να είναι πιο γρήγορη και εστιασμένη στη σχηματιζόμενη αλυσίδα.
- Στο σταδιακό πολυμερισμό, στο μίγμα βρίσκονται παρόντα όλα τα μοριακά είδη, από το μονομερές έως και το πολυμερές, σε υπολογίσιμες συγκεντρώσεις. Αντίθετα, στον αλυσιδωτό πολυμερισμό, τα μόρια που είναι παρόντα είναι κυρίως το μονομερές, το πολυμερές και ένα ελάχιστο ποσοστό αυξανόμενων αλυσίδων ($\sim 10^{-8}$).
- Στον σταδιακό πολυμερισμό, το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται συνεχώς ανάλογα με την πρόοδο της αντίδρασης, χωρίς ανώτατο όριο, και τόσο το μοριακό βάρος όσο και η έκταση της αντίδρασης εξαρτώνται από το χρόνο, δηλαδή απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι για την παραγωγή πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους. Στον αλυσιδωτό πολυμερισμό, η πρόοδος του χρόνου επηρεάζει μόνο την έκταση της αντίδρασης, ενώ μόρια πολυμερούς υψηλού μοριακού βάρους σχηματίζονται σχεδόν αμέσως μετά την έναρξη της αντίδρασης.

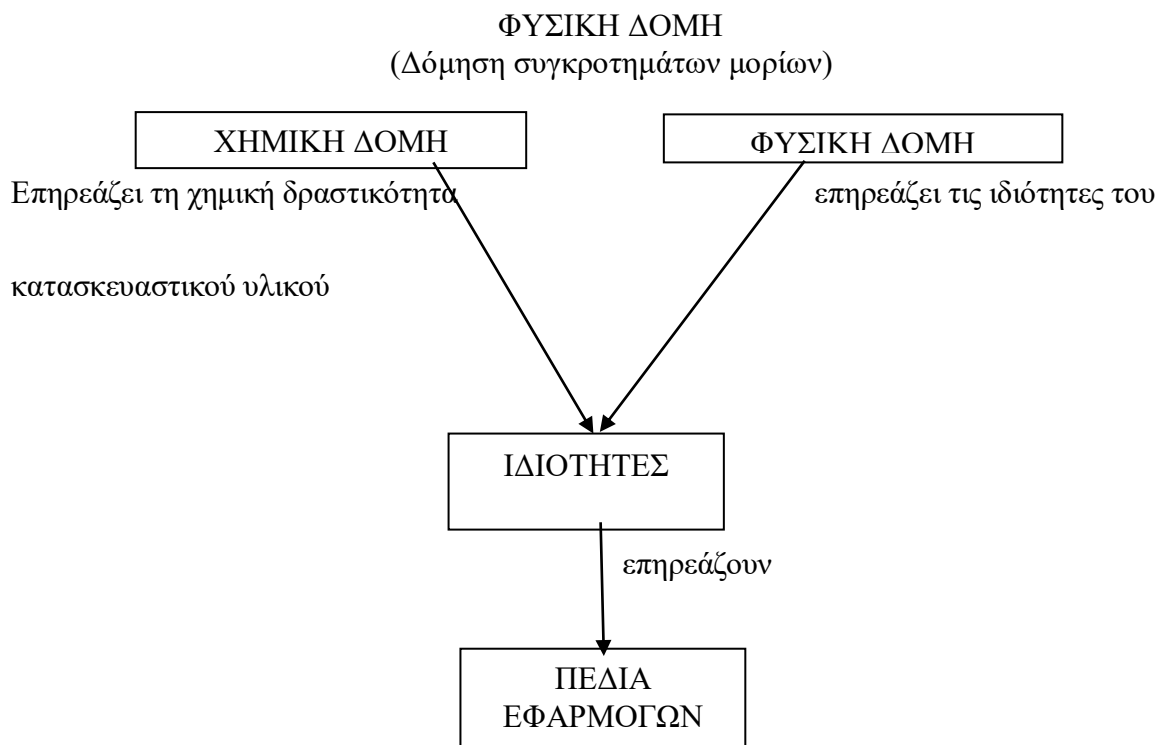
2.2 Δομή πολυμερών

Η δομή ενός πολυμερούς (μακρομοριακής ένωσης) περιγράφεται συνοπτικά μέσω πέντε παραμέτρων: σύσταση, στερεοχημεία, προσανατολισμός, κρυσταλλικότητα και σχηματισμός. Από αυτές, η σύσταση και η στερεοταξική διεύθυνση ανήκουν στη χημική δομή, ενώ ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα στην φυσική δομή. Ο σχηματισμός επηρεάζει τόσο τη χημική όσο και τη φυσική δομή. Συνεπώς, η χημική δομή περιγράφει κυρίως τη δόμηση του μεμονωμένου μορίου, ενώ η φυσική δομή αναφέρεται στη δόμηση συγκροτημάτων μορίων (12).

Η φυσική δομή είναι αποτέλεσμα του σχηματισμού, ο οποίος με τη σειρά του καθορίζεται από τη χημική δομή (Εικόνα 4). Η δομή του πολυμερούς, σε συνδυασμό με την κινητικότητα των τμημάτων της αλυσίδας και των μακρομορίων, καθορίζει τόσο τις φυσικοχημικές του ιδιότητες όσο και τα πεδία εφαρμογής του (Εικόνα 5).



Εικόνα 4 : Χημική δομή



Εικόνα 5 : Συσχέτιση της δομής του πολυμερούς με τις ιδιότητές του και τα πεδία εφαρμογών του πολυμερούς

2.3 Ιδιότητες

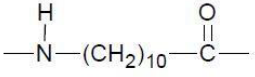
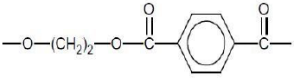
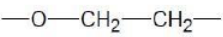
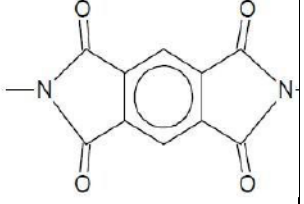
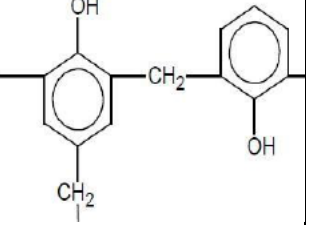
Οι ασυνήθιστες ιδιότητες των πολυμερών σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υλικά (μέταλλα, κεραμικά κ.ά.) και η δυνατότητα ικανοποίησης των σύγχρονων τεχνολογικών απαιτήσεων οδήγησαν στην ευρεία χρήση τους. Σήμερα, τα πολυμερή υλικά βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς, όπως στη συσκευασία, την οικοδομή, την ηλεκτροτεχνία, στις μεταφορές και στη κατασκευή συσκευών. Η εκτεταμένη χρήση τους οφείλεται κυρίως στις ποικίλες και αξιόλογες ιδιότητές τους και στις δυνατότητες επεξεργασίας τους, ενώ επιπλέον οι ιδιότητες αυτές μπορούν να τροποποιηθούν κατάλληλα ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής. Ιδιαίτερα σημαντικές είναι η χαμηλή πυκνότητα και η σταθερότητα απέναντι στη διάβρωση.

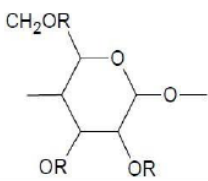
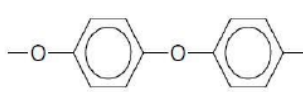
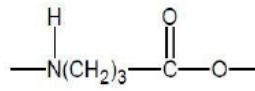
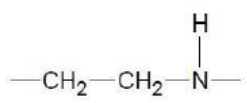
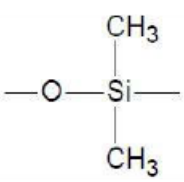
Η σύγχρονη τεχνολογία θέτει συνεχώς υψηλότερες απαιτήσεις στις ιδιότητες των πολυμερών. Παρά τις αυξημένες απαιτήσεις, αναμένεται ότι τα πολυμερή θα συνεχίσουν να ανταποκρίνονται στις προσδοκίες για την επίλυση νέων προβλημάτων και εφαρμογών.

Ορισμένες περιοχές ιδιοτήτων, όπου μελλοντικά αναμένεται η μεγάλη χρησιμοποίηση πολυμερών, περιλαμβάνουν (12):

- Ακαμψία και ελαστικότητα: Αντικατάσταση ή συμπλήρωση μετάλλων, π.χ. στον τομέα των μεταφορικών μέσων. Θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες: Χρήση πολυμερών σε θερμά τμήματα κινητήρων αυτοκινήτων.
- Διαχωριστική ικανότητα ουσιών μικρού μοριακού βάρους: Εφαρμογή σε μεμβράνες και ιοντοεναλλακτικές ρητίνες (π.χ. υδρομεταλλουργία, βιοχημεία).
- Ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα: Κατασκευή ελαφρών πλαστικών μπαταριών και ηλεκτρονικών συσκευών.
- Φαρμακολογικές ιδιότητες: Δυνατότητα ανάπτυξης καινοτόμων εφαρμογών στη βιοϊατρική, όπως αποθήκευση πληροφοριών στο μακρομόριο που προσαρμόζει τον μεταβολισμό της ύλης.

Ο Πίνακας 1 παρουσιάζει ενδεικτικά ορισμένες ιδιότητες και εφαρμογές πολυμερών διαφόρων κατηγοριών (15).

ΟΝΟΜΑ	ΕΠΑΝΑΛΑΜΒΑΝΟ ΜΕΝΟ ΔΟΜΙΚΟ ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ
Πολύ(δεκαμεθυλενοκ αρβοξαμίδιο) (nylon 11, Rislán)		πολυαμίδια	Κατασκευή ινών για προϊόντα αλιείας
Πολυ(Τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET)		πολυεστέρες	Ισχυρό και ανθεκτικό θερμοπλαστικό, με επιφάνειες χαμηλής τραχύτητας και αντοχή στην διάβρωση. Βρίσκει εφαρμογή στην ηλεκτρική μόνωση καλωδίων και στην βιομηχανία των ελαστικών
Πολυ(αιθυλενοξείδιο) (Carbowax)		πολυαιθέρες	Χρησιμοποιείται ως πυκνωτικό μέσο.
Πολυ(πυρομελιτικό-ιμιδιο)(Kaptan)		πολυιμίδια	Χρησιμοποιείται σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών.
Ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης (Bakelite)		Ενώσεις φαινολών και αμινών με φορμαλδεΐδες	Σκληρό θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές. Ανθεκτικό στηναποδόμηση

			<p>υπό φόρτιση. Εφαρμογές στη κατασκευή χυτών ή μορφοποιημένων αντικειμένων όπως τηλέφωνα, ηλεκτρική μόνωση κουμπιά.</p>
Κυτταρίνη (R=O)		Πολυσακχαρίτες	Εφαρμογή στην βιομηχανία χαρτιού, επίπλων, ταινίες πακεταρίσματος.
Πολυδιφαινυλοσουλφίδιο		Πολυσουλφώνες	Ανθεκτικό και αυτοσβυνόμενο πολυμερές και με καλές ιδιότητες ηλεκτρικής μόνωσης.
Πολουρεθάνη		Πολουρεθάνες	Αφρώδες ελαστομερές υλικό.
Πολυαιθυλενιμίνη		πολυιμίνες	Χρησιμοποιείται ως βελτιωτικό της αντοχής χαρτιού.
Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνιο)(silicone rubber)		Ανόργανα	Ελαστομερές, ανθεκτικό σε διάβρωση λόγω οξειδωσης. Βρίσκει εφαρμογή σε σωληνώσεις, βιοιατρικά εξαρτήματα.

<p>Πολυ(βινυλοχλωρίδιο) (PVC)</p>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH---} \end{array}$	<p>Ενώσεις πολυβινυλίων και πολυολεφίνω ν</p>	<p>Σε μη πλαστικοποιημένη μορφή είναι άκαμπτο, σκληρό πολυμερές. Όταν πλαστικοποιηθεί χρησιμοποιείται σε υψηλής απόδοσης μηχανικά πλαστικά.</p>
<p>Πολυ(βινυλική αλκοόλη) (Vinylon, PVOH)</p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH---} \end{array}$	<p>Ενώσεις πολυβινυλίων και πολυολεφίνω ν</p>	<p>Υδατοδιαλυτό και υδροφοβικό πολυμερές. Βρίσκει εφαρμογή ως πυκνωτικό μέσο.</p>

Πίνακας 1 Ιδιότητες και εφαρμογές διαφόρων πολυμερών

2.4 Θερμικές Ιδιότητες Πολυμερών

1. Θερμική Συμπεριφορά πολυμερών

Η θερμική τους συμπεριφορά καθορίζεται από την μοριακή δομή τους, τη διάταξη των αλυσίδων, τη μοριακή μάζα, και τη χημική σύνθεση.

Οι θερμικές ιδιότητες είναι κρίσιμες για την επεξεργασία, τη χρήση και τη μακροχρόνια σταθερότητά τους. Με την αύξηση της θερμοκρασίας τα πολυμερή παρουσιάζουν μεταβάσεις που καθορίζουν την κατάσταση και τις μηχανικές ιδιότητες τους.

Βασικές Θερμικές Μεταβάσεις στα Πολυμερή (14)

✓ Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάβασης (T_g)

Η Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης (T_g) είναι η θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές αλλάζει από υαλοειδές (σκληρό, εύθραυστο) στην ελαστομερή κατάσταση. Η κινητικότητα των αλυσίδων αυξάνεται σημαντικά και επιτρέπει τις κινήσεις των αλυσίδων.

Η θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης (T_g) έχει σημασία διότι κάτω από την T_g , το υλικό είναι σκληρό και εύθραυστο, ενώ πάνω από την T_g , το υλικό γίνεται μαλακότερο και πιο εύκαμπτο. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την T_g είναι:

- Χημική δομή: π.χ. δακτύλιοι αρωματικών αυξάνουν το T_g λόγω περιορισμένης κινητικότητας.
- Πλαστικοποιητές: μειώνουν το T_g .
- Διακλαδώσεις και δικτύωση: αυξάνουν το T_g λόγω περιορισμένης κινητικότητας.
- Υγρασία: σε υδρόφιλα πολυμερή μπορεί να μειώσει το T_g .

✓ Θερμοκρασία Τήξης (T_m)

Θερμοκρασία Τήξης (T_m) είναι η θερμοκρασία κατά την οποία οι κρυσταλλικές περιοχές σε ημικρυσταλλικά πολυμερή λιώνουν, δηλαδή η κρυσταλλική δομή διασπάται και το υλικό γίνεται υγρό ή ρευστό. Αυτό καθορίζει το εύρος θερμοκρασίας επεξεργασίας. Πολυμερή χωρίς κρυσταλλική δομή (αμόρφα) δεν έχουν T_m .

✓ Θερμική Αποικοδόμηση

Η θερμική αποικοδόμηση (thermal degradation) των πολυμερών είναι η διαδικασία κατά την οποία, υπό την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών, τα μακρομόρια των πολυμερών υφίστανται χημική διάσπαση, που οδηγεί σε απώλεια μοριακής μάζας και σταδιακή καταστροφή του υλικού.

- Αρχίζει όταν η θερμοκρασία ξεπερνά ένα κρίσιμο όριο (θερμοσταθερότητα).
- Είναι μη αναστρέψιμη διαδικασία.
- Μπορεί να συνοδεύεται από απελευθέρωση πτητικών προϊόντων (π.χ. μονομερή, αέρια).
- Επηρεάζεται από την παρουσία σταθεροποιητών και την ατμόσφαιρα (π.χ. οξυγόνο).

✓ Ειδική Θερμότητα (C_p)

Είναι η ενέργεια που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία κατά 1 βαθμό Κελσίου ανά μονάδα μάζας. Η C_p δείχνει πόση θερμότητα χρειάζεται ένα πολυμερές για να αυξηθεί η θερμοκρασία του. Καθορίζει την απόκριση του υλικού σε θερμικές διεργασίες (π.χ. θέρμανση, ψύξη) και είναι κρίσιμη παράμετρος για τον σχεδιασμό θερμικών συστημάτων και διαδικασιών επεξεργασίας (έγχυση, εξώθηση, θερμική κατεργασία).

✓ Θερμική Αγωγιμότητα (k)

Τα πολυμερή έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, περίπου $0,1 - 0,5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Αυτό τα καθιστά κατάλληλα για θερμομόνωση. Επίσης γίνεται εύκολα έλεγχος θερμικής διαχείρισης σε ηλεκτρονικά, συσκευασίες, αυτοκινητοβιομηχανία και βοηθά στην ανάπτυξη σύνθετων υλικών με βελτιωμένη θερμική αγωγιμότητα για ψύξη.

✓ Συντελεστής Θερμικής Διαστολής (CTE)

Ο Συντελεστής Θερμικής Διαστολής (Coefficient of Thermal Expansion - CTE) είναι το μέτρο της αλλαγής του μήκους (ή όγκου) ενός υλικού σε σχέση με την αλλαγή θερμοκρασίας. Τα πολυμερή παρουσιάζουν μεγάλο CTE σε σχέση με μέταλλα και κεραμικά. Λόγω της δομής τους και κινητικότητας αλυσίδων, διαστέλλονται σημαντικά με τη θέρμανση. Η μεγάλη διαστολή μπορεί να προκαλέσει προβλήματα συμβατότητας σε πολυστοιχεία (π.χ. πολυμερές με μέταλλο).

Έχει μεγάλη σημασία για τον σχεδιασμό πολυμερών σε εφαρμογές με αλλαγές θερμοκρασίας, στην επιλογή υλικών για αποφυγή θραύσης από θερμικές τάσεις και στον θερμικό σχεδιασμό σε ηλεκτρονικών, αυτοκινήτων, κατασκευών.

Συντελεστής Θερμικής Διαστολής (Coefficient of Thermal Expansion - CTE) επηρεάζεται από:

- Κρυσταλλικότητα: Μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα \rightarrow μικρότερος CTE (λιγότερη διαστολή).
- Πλαστικοποιητές: Αυξάνουν την κινητικότητα, αυξάνουν τον CTE.
- Κατεύθυνση: Σε ελαστικά ινώδη ή προσανατολισμένα πολυμερή, ο CTE είναι ανισοτροπικός (διαφέρει ανά κατεύθυνση).
- Θερμοκρασία: Ο CTE αυξάνεται μετά την υαλώδη μετάπτωση (T_g) λόγω αυξημένης κινητικότητας.

Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει τις θερμικές ιδιότητες με βάση την μοριακή δομή των πολυμερών και ο Πίνακας 3 παρουσιάζει τις θερμικές ιδιότητες χαρακτηριστικών πολυμερών

Τύπος Πολυμερούς	Χαρακτηριστικά Δομής	Επίδραση στις Θερμικές Ιδιότητες
Γραμμικά πολυμερή	Απλές αλυσίδες, χωρίς διακλαδώσεις	Χαμηλότερη Tg, μπορεί να κρυσταλλώνονται
Διακλαδισμένα	Αλυσίδες με πλευρικούς βραχίονες	Αυξημένη Tg, μειωμένη κρυσταλλικότητα
Δικτυωμένα	Συνδεδεμένες αλυσίδες σε δίκτυο	Πολύ υψηλή Tg, θερμική σταθερότητα, αδιάλυτα
Αρωματικά	Δακτύλιοι στην αλυσίδα	Υψηλό Tg λόγω ακαμψίας μακρομορίου

Πίνακας 2 Θερμικές Ιδιότητες με Βάση τη Μοριακή Δομή (14)

Πολυμερές	Tg (°C)	Tm (°C)	Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάβασης	Θερμοκρασία Τήξης	Θερμική Παραμόρφωση (HDT, °C)	Μέγιστη Συνεχής Θερμοκρασία Χρήσης (°C)	Θερμική Αγωγιμότητα (W/m·K)	Ειδική Θερμότητα (J/g·K)
PE (HDPE)	~125	~135	Χαμηλή (εύκαμπτο σε χαμηλές T)	~135	50–75	80	0.40–0.50	1.8–2.3
PP	~10	~165	–	~165	95–110	100	0.22–0.25	1.9
PVC (U-PVC)	~80	Άμορφο (δεν έχει Tm)	~80	–	65–80	60–70	0.16–0.19	0.9
PS	~100	Άμορφο	~100	–	75–100	70–90	0.17	1.3
PMMA	~105	Άμορφο	~105	–	90–100	80–90	0.19	1.5
PET	~70–80	~250–260	~70–80	250–260	80–110	120	0.29	1.0
PBT	~40–60	~220–225	~45	220–225	140–160	130	0.25–0.30	1.2

Πίνακας 3: Θερμικές Ιδιότητες Επιλεγμένων Πολυμερών (Λεπτομερής Πίνακας)

Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Θερμικές Ιδιότητες (14)

- Μοριακή Δομή και Πολικότητα: Η ύπαρξη πολικών ομάδων αυξάνει τις δυνάμεις μεταξύ αλυσίδων και άρα το Tg.
- Μοριακό Βάρος: Αύξηση μοριακού βάρους αυξάνει το Tg.
- Πλαστικοποιητές: Μειώνουν το Tg και αυξάνουν την ευκαμψία.
- Κρυσταλλικότητα: Αυξάνει το Tm και τη θερμική σταθερότητα.
- Πληρωτικά και Πρόσθετα: Μπορούν να αυξήσουν ή να μειώσουν το Tg ανάλογα με τη φύση τους.
- Περιβάλλον: Υγρασία και οξυγόνο μπορούν να προκαλέσουν πρόωρη αποικοδόμηση ή να επηρεάσουν το Tg.

Συμπεραίνουμε ότι η γνώση των θερμικών ιδιοτήτων είναι απαραίτητη για την επιλογή πολυμερούς ανάλογα με τις θερμικές απαιτήσεις. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή με υψηλό Tg και Tm χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας. Επίσης, η θερμική αποικοδόμηση καθορίζει το όριο αντοχής σε θερμοκρασία και η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και η υψηλή θερμική διαστολή καθορίζουν τη χρήση σε θερμομόνωση και σχεδιασμό υλικών με πολλά συστατικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

3.1 Ιστορικά στοιχεία

Η αφετηρία της ανάπτυξης των πολυεστέρων παραμένει αντικείμενο επιστημονικής διαμάχης. Υποστηρίζεται ότι ο Gay-Lussac (1833) παρασκεύασε τον πρώτο πολυεστέρα, ενώ αντίθετες πηγές αποδίδουν την πρώτη σύνθεση στον Berzelius (1847), ο οποίος παρασκεύασε πολυεστέρα μέσω της αντίδρασης τρυγικού οξέος και γλυκερίνης. Αργότερα, το 1856, ο Bemmeln προχώρησε στην παρασκευή άτηκτων, υαλώδων πολυεστέρων μέσω αντίδρασης γλυκερίνης με ηλεκτρικό και τρυγικό οξύ.

Σημαντική πρόοδος σημειώθηκε το 1863, όταν ο Lorenzo θερμαίνοντας αιθυλενογλυκόλη και ηλεκτρικό οξύ παρασκεύασε τον Πολυ(ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας) (13):



Το 1869, ο Kraut εισήγαγε την έννοια της δομής της πολυεστερικής αλυσίδας μέσω θερμικής επεξεργασίας του ακετυλοσαλικυλικού οξέος(15). Το 1904, οι Balaise και Marcilly απεικόνισαν τις πολυεστερικές αλυσίδες σε πολυεστέρες προερχόμενους από υδροξυπιβαλικό οξύ (13).

Στις αρχές του 20ού αιώνα καταγράφεται η πρώτη τεχνική εφαρμογή των πολυεστέρων, με την American General Electric (1912) να χρησιμοποιεί τον γλυφθαλικό πολυεστέρα (Glyptale) ως μέσο φινιρίσματος ξύλου και μετάλλων(15). Το 1927, ο R.H. Kienle πρότεινε τη χρήση λιπαρών οξέων για την παρασκευή πολυεστέρων με βελτιωμένη ικανότητα ξήρανσης, θεμελιώνοντας την έννοια των αλκυδικών ρητινών(16).

Η συστηματική μελέτη της εστεροποίησης και η παρασκευή πολυεστέρων μη απόλυτα καθορισμένης δομής πραγματοποιήθηκε από τον Carothers το 1930, στο πλαίσιο των ερευνών του για την ανάπτυξη του Nylon. Στο έργο του "Εισαγωγή στη γενική θεωρία των πολυμερών συμπυκνώσεως" περιγράφει πολυεστέρες παραγόμενους μέσω απόσταξης μονομερών με επαναροή. Ο Carothers χρησιμοποίησε αιθυλενογλυκόλη και μονομερή όπως φουμαρικό, μαλεϊκό οξύ και φθαλικό ανυδρίτη, πραγματοποιώντας τις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης αρχικά υπό ατμοσφαιρική πίεση και κατόπιν υπό κενό παρουσία αζώτου(17).

Το 1930, οι Bradley, Kropp και Johnston διαπίστωσαν ότι οι ακόρεστοι πολυεστέρες καθίστανται αδιάλυτοι και άτηκτοι κατά την ξήρανση λόγω της ύπαρξης διπλών δεσμών στην αλυσίδα. Το 1941, οι Whinfield και Dickson ανέπτυξαν το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο, το οποίο αποτέλεσε τη βάση για την παραγωγή των πρώτων πολυεστερικών ινών(18). Ο Ellis βελτίωσε τον ρυθμό σκλήρυνσης των ακόρεστων πολυεστέρων μέσω προσθήκης υπεροξειδίου και ακόρεστων μονομερών, ενώ ο Muskat αύξησε τη συμβατότητα των τελικών ρητινών με το στυρένιο μειώνοντας την τάση προς κρυσταλοποίηση(18).

Αρχικά, οι ακόρεστοι πολυεστέρες χρησιμοποιήθηκαν ως μονωτικά υλικά στην ηλεκτρική βιομηχανία. Η ρηγμάτωση (cracking) και η συστολή όγκου κατά τη χύτευση οδήγησαν στην εισαγωγή πληρωτικών για τη βελτίωση της εμφάνισης, της σκληρότητας, της ευθραυστότητας και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Το 1942, η United States Rubber Company εισήγαγε τους πολυεστέρες ενισχυμένους με ίνες γυαλιού, με πρώτη εφαρμογή την αεροναυπηγική, για προστασία των κεραίων radar.

Μετά το τέλος του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, η παραγωγή πολυεστέρων αυξήθηκε ραγδαία, με εφαρμογές σε βιομηχανικά τμήματα αυτοκινήτων και σκαφών, ηλεκτρικά εξαρτήματα, οικοδομικά υλικά, αθλητικό εξοπλισμό και καταναλωτικά προϊόντα(18).

3.2 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες

Η συγκεκριμένη κατηγορία των πολυεστέρων περιλαμβάνει πολυμερή που χαρακτηρίζονται από γραμμική δομή και κορεσμένες αλυσίδες. Παρά τη γραμμικότητά τους, η διαλυτότητά τους παρουσιάζει διακυμάνσεις και συχνά είναι περιορισμένη, καθώς η ομοιόμορφη στοίβαξη των μακρομορίων ευνοεί την ανάπτυξη ισχυρών διαμοριακών ελκτικών δυνάμεων. Ανάλογα με το μοριακό βάρος (βαθμό πολυμερισμού) και τη χημική φύση των μονομερών, τα πολυμερή αυτά εμφανίζονται είτε ως ιξώδη υγρά είτε ως στερεά. Στη στερεά κατάσταση, η μορφολογία τους καθορίζεται από τη διάταξη των αλυσίδων, με αποτέλεσμα να διακρίνονται σε άμορφα, όπου κυριαρχεί η τυχαία διάταξη, ή σε ημικρυσταλλικά, όπου συνυπάρχουν περιοχές υψηλής κρυσταλλικής τάξης(18,19).

Οι κυριότερες αντιδράσεις πολυεστεροποίησης στην παραγωγή θερμοπλαστικών πολυεστέρων είναι (18):

Συμπύκνωση δικαρβοξυλικών οξέων ή παραγώγων τους και διολών.



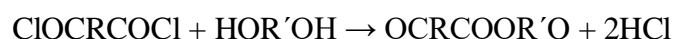
Αυτοσυμπύκνωση ω-υδροξυοξέων.



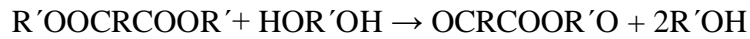
Διάνοιξη δακτυλίου των λακτονών.



Αντίδραση χλωριδίων δικαρβοξυλικών οξέων με γλυκόλες.



Μετεστεροποίηση, δηλαδή αντίδραση εστέρων με διόλες ή δικαρβοξυλικά οξέα.



ή



Η πλέον εμπορικά διαδεδομένη παραγωγή θερμοπλαστικών πολυεστέρων επιτυγχάνεται μέσω της απλής αντίδρασης διοξέων ή των αντίστοιχων διεστέρων με διόλες (18).

Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες διακρίνονται στις εξής κατηγορίες [13, 17, 18, 24, 25]:

1. Αλειφατικοί πολυεστέρες (aliphatic polyesters):

Παράγονται από αλειφατικά μονομερή, δηλαδή δικαρβοξυλικά οξέα και διόλες. Στην πλειονότητά τους εμφανίζονται ως άχρωμα κρυσταλλικά στερεά με θερμοκρασία τήξης (T_m) μεταξύ 40 °C και 90 °C, θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) μεταξύ -70 °C και -30 °C, και πυκνότητα 0,9–1,3 g/cm³. Οι μηχανικές τους ιδιότητες βελτιώνονται με την αύξηση του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας. Είναι αδιάλυτοι στο νερό, αλλά διαλύονται σε υγρές κετόνες, αμίδια και φαινόλες, ενώ παρουσιάζουν ευαισθησία στην υδρόλυση από ισχυρά οργανικά οξέα, όπως το μυρμηγκικό (φορμικό) οξύ (25). Οι κυριότερες ιδιότητές τους περιλαμβάνουν την ευκαμψία και το χαμηλό σημείο τήξης, γεγονός που καθορίζει τη χρήση τους στον τομέα των κατασκευαστικών υλικών, καθιστώντας τους κατάλληλους κυρίως ως πλαστικοποιητές ή επιχρίσματα (13, 25).

2. Μερικώς αρωματικοί πολυεστέρες (partly aromatic polyesters):

Παράγονται από αλειφατικές διόλες και αρωματικά δικαρβοξυλικά οξέα ή αρωματικούς εστέρες. Σε σύγκριση με τους αλειφατικούς πολυεστέρες, εμφανίζουν αυξημένη ακαμψία και υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάπτωσης. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι πολυ(τερεφθαλικοί αλκυλενεστέρες), με κύριους εκπροσώπους το πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (PET) και τον πολυ(τερεφθαλικό βουτυλενεστέρα) (PBT) (25).

3. Αρωματικοί πολυεστέρες (aromatic polyesters):

Σε αυτήν την κατηγορία, όλοι οι εστερικοί δεσμοί συνδέονται με αρωματικούς δακτυλίους. Οι περισσότεροι αρωματικοί πολυεστέρες παρουσιάζουν επεξεργάζονται δύσκολα. Αντίθετα, οι πολυεστέρες που παρασκευάζονται από μίγμα τερεφθαλικού και ισοφθαλικού οξέος και διφαινόλης-Α συνδυάζουν υψηλά σημεία τήξης, εύκολη επεξεργασία και ανθεκτικότητα στη γήρανση, καθιστώντας τους ιδιαίτερα χρήσιμους σε βιομηχανικές εφαρμογές (25).

3.3 Ακόρεστοι πολυεστέρες

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες (Unsaturated Polyesters, UP) αποτελούν μια σημαντική κατηγορία πολυμερών υλικών, τα οποία χαρακτηρίζονται από την παρουσία διπλών δεσμών στην κύρια αλυσίδα τους. Πρόκειται συνήθως για γραμμικούς πολυεστέρες με σχετικά μικρό μοριακό βάρος, οι οποίοι διαθέτουν τη δυνατότητα να πολυμεριστούν ή να συμπολυμερισθούν μέσω αλυσωτού πολυμερισμού, σχηματίζοντας τελικά προϊόντα με δομή πλέγματος. Η δυνατότητα αυτή είναι καθοριστική για την παραγωγή σκληρών και άκαπτων πολυεστερικών ρητινών, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές.

3.3.1 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες εμφανίζονται συνήθως ως υποκίτρινα ολιγομερή με χαμηλό βαθμό πολυμερισμού. Ανάλογα με τη χημική τους σύσταση και το μοριακό τους βάρος, μπορούν να έχουν μορφή ρευστού υγρού ή εύθραυστου στερεού.

Κύρια πλεονεκτήματα των πολυεστερικών ρητινών περιλαμβάνουν:

- Χαμηλή πυκνότητα
- Καλή αντοχή στη διάβρωση
- Ευκολία χειρισμού
- Ταχεία σκλήρυνση χωρίς εκπομπή πτητικών παραπροϊόντων
- Καλές φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες
- Πολύ χαμηλό κόστος συγκριτικά με φαινολικές και εποξειδικές ρητίνες

Τα κύρια μειονεκτήματα περιλαμβάνουν:

- Περιορισμένη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες

- Σημαντική συστολή κατά τη σκλήρυνση
- Προβλήματα υγείας λόγω μονομερών και διαλυτών
- Χαμηλή αντοχή στην τριβή και την κόπωση
- Δυσκολία επίτευξης λείας επιφάνειας
- Χαμηλός συντελεστής ελαστικότητας

3.3.2 Κατηγορίες Ακόρεστων Πολυεστέρων

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τη χημική τους σύσταση ως εξής(23):

1. Ορθοφθαλικοί Πολυεστέρες

- Χαμηλό κόστος παραγωγής
- Μεγάλη ακαμψία του σκληρυμένου προϊόντος
- Χαμηλή θερμική και χημική σταθερότητα

2. Ισοφθαλικοί Πολυεστέρες

- Καλύτερες μηχανικές, θερμικές και χημικές ιδιότητες
- Υψηλότερο ιξώδες και κόστος

3. Χλωρενδικοί Πολυεστέρες

- Περιέχουν άτομα Cl ή Br
- Μειωμένη αναφλεξιμότητα

4. Πολυεστέρες Διφαινόλης-A

- Αυξημένη σκληρότητα και ακαμψία
- Καλύτερη συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες

5. Βινυλικοί Εστέρες

- Υψηλό ιξώδες
- Μειωμένη εκπομπή στυρενίου
- Αντοχή σε εφελκυσμό και διάβρωση

Στη βιομηχανική πρακτική, ο όρος «ακόρεστος πολυεστέρας» χρησιμοποιείται για να περιγράψει το διάλυμα του προϊόντος πολυεστεροποίησης σε έναν κατάλληλο ακόρεστο οργανικό διαλύτη, όπως το στυρένιο. Ο διαλύτης αυτός εκτός από το ρόλο του στη διάλυση, λειτουργεί και ως μονομερές, αντιδρώντας με τον πολυεστέρα για τη δημιουργία σκληρού και άκαμπτου προϊόντος με διασταυρώσεις (crosslinks) στην αλυσίδα του μορίου. Το τελικό προϊόν είναι γνωστό ως **πολυεστερική ρητίνη**(27).

3.3.3 Ιδιότητες και Πλεονεκτήματα

Οι πολυεστερικές ρητίνες παρουσιάζουν σειρά θετικών χαρακτηριστικών:

- Χαμηλή πυκνότητα και ελαφριά δομή.
- Καλή αντοχή στη διάβρωση και στα χημικά περιβάλλοντα.
- Ευκολία χειρισμού και ταχεία σκλήρυνση χωρίς εκπομπή πτητικών παραπροϊόντων.
- Καλές φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, όπως χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και καλή διηλεκτρική σταθερότητα.
- Ανοιχτό χρώμα και δυνατότητα διαμόρφωσης.
- Χαμηλό κόστος παραγωγής συγκριτικά με φαινολικές ή εποξειδικές ρητίνες.

Ωστόσο, οι ακόρεστοι πολυεστέρες παρουσιάζουν και μειονεκτήματα, όπως:

- Περιορισμένη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Σημαντική συστολή κατά τη σκλήρυνση.
- Δυνητικά προβλήματα υγείας λόγω των μονομερών και διαλυτών που χρησιμοποιούνται.

Η βελτίωση αυτών των χαρακτηριστικών επιτυγχάνεται με:

- Κατάλληλη επιλογή μονομερών και διαλυτών.
- Προσαρμογή των αναλογιών τους.
- Χρήση πρόσθετων (additives) για ενίσχυση ιδιοτήτων όπως αντοχή στη διάβρωση και μειωμένη αναφλεξιμότητα (19, 22, 26, 28).

3.4 Ενισχυμένοι Ακόρεστοι Πολυεστέρες

Σήμερα, μεγάλο μέρος της παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων κατευθύνεται στον τομέα των ενισχυμένων πολυμερών, με την ενίσχυση να πραγματοποιείται κυρίως με ίνες γυαλιού (fiberglass(18)). Στη Γερμανία, για παράδειγμα, περίπου το 70% της παραγωγής αφορά ενισχυμένους πολυεστέρες.

Τα βασικά χαρακτηριστικά των ενισχυμένων πολυεστέρων είναι:

- Αυξημένος λόγος αντοχής/βάρους, με δυνατότητα εξοικονόμησης πάνω από 50% όταν αντικαθιστούν το χάλυβα και πάνω από 30% όταν αντικαθιστούν το αλουμίνιο.
- Καλή ελαστικότητα και αντοχή σε κρούση, συγκρίσιμη με τον χάλυβα και το αλουμίνιο.

- Αντοχή σε χημικούς παράγοντες, όπως νερό, άλατα, ασθενή οξέα, αλκάλια και οργανικούς διαλύτες.
- Ευκολία χύτευσης, με δυνατότητα κατασκευής σύνθετων σχημάτων και σταθερότητα στις διαστάσεις.
- Καλές φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, όπως χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και καλή οπτική λαμπρότητα.

Η αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης με ίνες γυαλιού οφείλεται σε τρεις παράγοντες(20):

1. Οι ρητίνες είναι ρευστές και διαβρέχουν πλήρως τις ίνες ακόμη και υπό χαμηλή ή μηδενική πίεση.
2. Οι ίνες γυαλιού διατηρούν τις μηχανικές τους ιδιότητες ανεπηρέαστες από το πέρασμα του χρόνου και τις καιρικές συνθήκες.
3. Οι ίνες γυαλιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε τεχνικές χύτευσης χαμηλής πίεσης, καθώς οι πολυεστερικές ρητίνες σκληραίνουν χωρίς υψηλή πίεση.

Περιορισμοί των Ενισχυμένων Πολυεστέρων

Παρά τα πλεονεκτήματα, οι ενισχυμένοι πολυεστέρες παρουσιάζουν ορισμένα προβλήματα(18):

- Μείωση της αντοχής με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς οι συνηθισμένες ρητίνες χάνουν αντοχή πάνω από 80 °C.
- Χαμηλή επιφανειακή σκληρότητα, δυσκολία στην επίτευξη εντελώς λείας φινιρισμένης επιφάνειας.
- Χαμηλή αντοχή στην κόπωση μετά από επαναλαμβανόμενες μηχανικές καταπονήσεις.
- Χαμηλός συντελεστής ελαστικότητας, που αντιμετωπίζεται μόνο με τη χρήση κατασκευών τύπου “sandwich”, όπου εξωτερικά στρώματα ρητίνης περικλείουν ελαφρύ πυρήνα.

Οι πολυεστερικές ρητίνες χρησιμοποιούνται σε πλήθος βιομηχανικών και καταναλωτικών εφαρμογών λόγω των εξαιρετικών φυσικών, χημικών και ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Οι βασικοί τομείς εφαρμογής περιλαμβάνουν(18):

1. Βιομηχανία Μέσων Μεταφοράς: Οι ρητίνες χρησιμοποιούνται για την κατασκευή βαρών και σκαφών αναψυχής, καθώς και για διάφορα εξαρτήματα αυτοκινήτων. Στην αεροπορική βιομηχανία, πέρα από την κατασκευή εξαρτημάτων και μερών αεροπλάνων, αξιοποιούνται ιδιαίτερα για τα επικαλύμματα ραντάρ (radomes), χάρη στις πολύ καλές τους διηλεκτρικές ιδιότητες.
2. Βιομηχανία Ηλεκτρικών και Ηλεκτρονικών: Λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αντίστασης, οι πολυεστερικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ως μονωτικά υλικά σε κεραίες τηλεοράσεων, καλώδια, εξαρτήματα τρανζίστορ και άλλες ηλεκτρονικές συσκευές.
3. Γενική Βιομηχανία: Οι ρητίνες εφαρμόζονται στην κατασκευή σωληνώσεων, δεξαμενών, εξαρτημάτων ανάρτησης, καλουπιών και άλλων βιομηχανικών προϊόντων, αξιοποιώντας τη χημική τους αντοχή και την ευκολία στη μορφοποίηση.
4. Κατασκευή Κτιρίων: Οι διαφανείς πολυεστερικές ρητίνες έχουν αντικαταστήσει το γυαλί σε παράθυρα ουρανοξυστών, θερμοκήπια και εργοστασιακούς χώρους. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται ως διαχωριστικά τοιχώματα, τέντες, δάπεδα και άλλες αρχιτεκτονικές εφαρμογές.
5. Στρατιωτικές και Επιστημονικές Εφαρμογές: Οι ρητίνες βρίσκουν χρήση σε εξοπλισμό στρατού και σε διάφορους επιστημονικούς τομείς, αξιοποιώντας τη χημική τους αντοχή και την ανθεκτικότητα σε περιβαλλοντικές συνθήκες.
6. Καταναλωτικά Προϊόντα: Χρησιμοποιούνται σε καθημερινά αντικείμενα, όπως έπιπλα, καρέκλες, καλάμια ψαρέματος και σκάλες πισινών.
7. Επικαλύψεις και Βιομηχανικά Προϊόντα Υψηλής Απόδοσης: Οι πολυεστερικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ως επικαλύμματα χωρίς διαλύτες και χωρίς παραγωγή παραπροϊόντων, αξιοποιώντας την αντοχή τους στη διάβρωση και την αισθητική τους εμφάνιση. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές, κόλλες και λιπαντικά.

3.5. Τερεφθαλικοί Πολυεστέρες και η εξέλιξή τους

Οι τερεφθαλικοί πολυεστέρες αποτελούν βασική υποκατηγορία θερμοπλαστικών πολυεστέρων που περιέχουν τερεφθαλική μονάδα ($-C_6H_4-$) στο βασικό πολυμερικό σκελετό. Εμφανίζουν υψηλή κρυσταλλικότητα, θερμική σταθερότητα, καλή αντοχή σε χημικούς παράγοντες και έχει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες.

Η εξέλιξη των πολυεστέρων είναι στενά συνδεδεμένη με την πρόοδο της χημείας πολυμερών και την ανάπτυξη της πετροχημικής βιομηχανίας τον 20ο αιώνα. Από τις πρώιμες

συνθέσεις στο εργαστήριο έως τα σύγχρονα βιο-βασισμένα υλικά, οι πολυεστέρες έχουν διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο σε πολλούς τομείς, από τα υφάσματα έως τα ηλεκτρονικά και τη συσκευασία τροφίμων.

1. Πρώιμη Σύνθεση (1930)

Το 1930, ο Wallace Carothers, εργαζόμενος για την εταιρεία DuPont στις Ηνωμένες Πολιτείες, πραγματοποίησε τη σύνθεση πρώιμων πολυεστέρων ως μέρος της ευρύτερης έρευνάς του πάνω στα συνθετικά πολυμερή. Αν και τα αρχικά προϊόντα παρουσίαζαν περιορισμένη σταθερότητα και δεν ήταν κατάλληλα για εμπορική εφαρμογή, τα πειράματά του αποτέλεσαν τη βάση για μελλοντικές καινοτομίες. Ο Carothers είναι επίσης γνωστός για την ανάπτυξη του νάιλον, του πρώτου συνθετικού θερμοπλαστικού ινώδους υλικού (67).

2. Πατεντάρισμα του PET (1941)

Το 1941, οι John Rex Whinfield και James Tennant Dickson, χημικοί της εταιρείας Calico Printers' Association στο Ηνωμένο Βασίλειο, ανέπτυξαν και πατεντάρισαν το πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (Polyethylene Terephthalate – PET). Η σύνθεση βασίστηκε στην αντίδραση τερεφθαλικού οξέος με αιθυλενογλυκόλη, δημιουργώντας έναν θερμοπλαστικό πολυεστέρα με καλές μηχανικές ιδιότητες και αντοχή στη θερμότητα και στις χημικές ουσίες (66).

3. Εμπορική Παραγωγή PET (1950s)

Κατά τις δεκαετίες του 1950, το PET τέθηκε σε εμπορική παραγωγή από τις DuPont (ΗΠΑ) και ICI (Ηνωμένο Βασίλειο), κυρίως για τη δημιουργία συνθετικών ινών (π.χ. Terylene, Dacron). Αργότερα, επεκτάθηκε στη χρήση του στη βιομηχανία συσκευασίας, ιδιαίτερα για μπουκάλια και φιάλες, λόγω της διαφάνειας και της μεγάλης προστασίας από την εισαγωγή αερίων και υγρασίας (69).

4. Ανάπτυξη του PEN και του PBT (1980s)

Τη δεκαετία του 1980, η αγορά των πολυεστέρων εμπλουτίστηκε με νέα υλικά. Το PEN [πολυ(ναφθαλινικός αιθυλενεστέρας)] προσέφερε καλύτερες θερμικές και οπτικές ιδιότητες σε σχέση με το PET, καθιστώντας το κατάλληλο για απαιτητικές εφαρμογές, όπως σε οθόνες και υλικά συσκευασίας υψηλής απόδοσης. Το PBT [πολυ(τερεφθαλικός

βουτυλενέρας)] καθιερώθηκε ως τεχνικός θερμοπλαστικός πολυεστέρας με άριστη σταθερότητα διαστάσεων, χαμηλή απορρόφηση υγρασίας και καλή αντοχή στη θερμότητα. Χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία ηλεκτρολογικού εξοπλισμού και στην αυτοκινητοβιομηχανία (14).

5. Βιο-βασισμένοι Πολυεστέρες (2000s)

Με την αυξανόμενη ανάγκη υλικών που είναι φιλικά στο περιβάλλον, ξεκίνησε η ανάπτυξη βιο-βασισμένων πολυεστέρων. Το Bio-PET, για παράδειγμα, χρησιμοποιεί βιολογικής προέλευσης αιθυλενογλυκόλη (παραγόμενη π.χ. από ζαχαροκάλαμο), ενώ το υπόλοιπο μόριο παραμένει όμοιο με το συμβατικό PET. Αντίστοιχα, το Bio-PBT ακολουθεί ανάλογη προσέγγιση. Αυτά τα υλικά προσφέρουν τις ίδιες τεχνικές ιδιότητες με τα παραδοσιακά πολυμερή, με μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα (68).

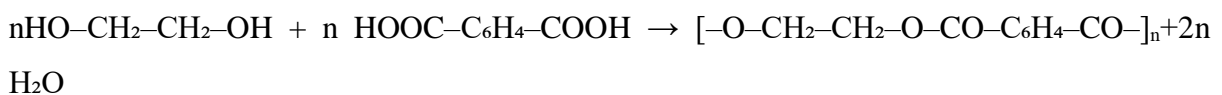
3.6 Σύνθεση Τερεφθαλικών Πολυεστέρων

Η σύνθεση των τερεφθαλικών πολυεστέρων, όπως του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET) και του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα) (PBT), βασίζεται σε αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ διόλων και δικαρβοξυλικών ενώσεων ή των εστέρων τους. Η διαδικασία είναι γνωστή ως πολυεστεροποίηση ή αντιμεταθετική εστεροποίηση, ανάλογα με τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες (14, 69).

Βασική αντίδραση (πολυεστεροποίηση):

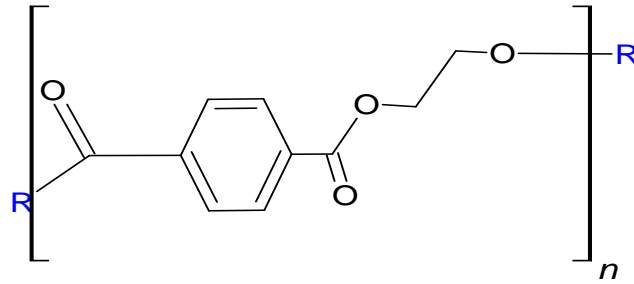
Διόλη + δικαρβοξυλικό οξύ (ή εστέρας) → Πολυεστέρας + Νερό (ή Μεθανόλη)

Παράδειγμα (PET):



Εναλλακτικά με DMT (διμεθυλεστέρας τερεφθαλικού οξέος):





Εικόνα 6: Συντακτικός τύπος πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET)

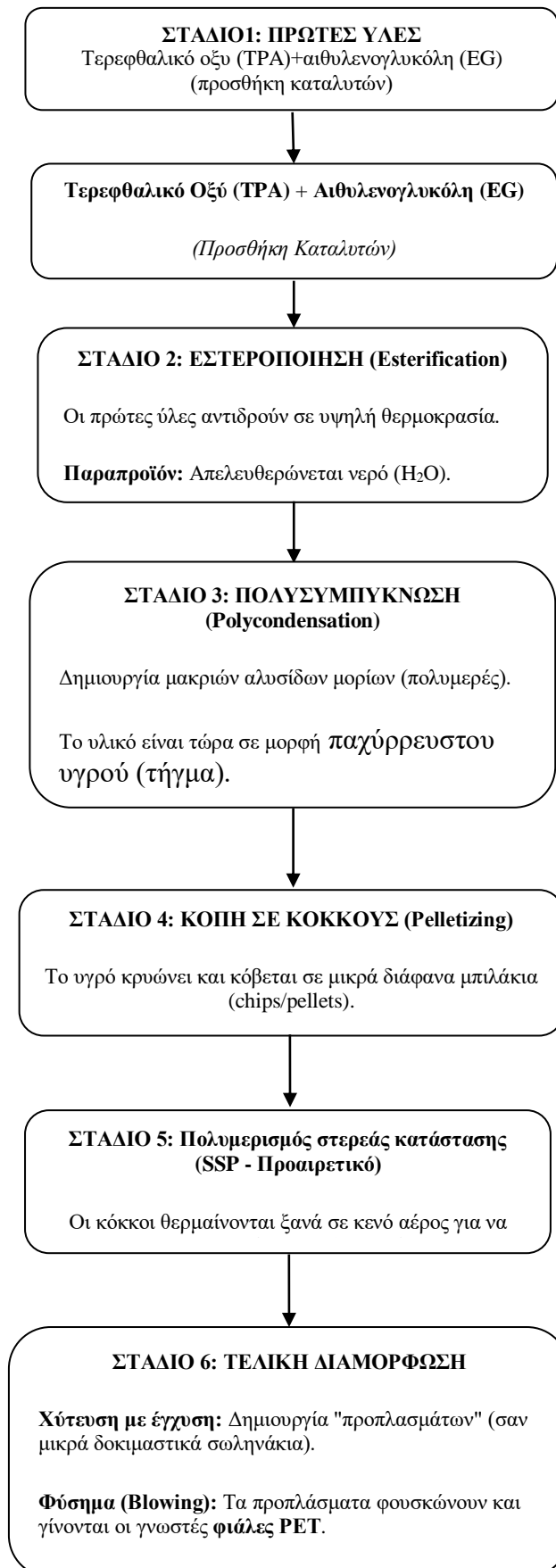
Τεχνολογία Παραγωγής (PET & PBT)

Η τεχνολογική διαδικασία παραγωγής τερεφθαλικών πολυεστέρων περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια, με στόχο την αύξηση του μοριακού βάρους και τη διαμόρφωση του πολυμερούς σε μορφή κατάλληλη για επεξεργασία (14, 67).

Βασικά Στάδια Παραγωγής:

1. Εστεροποίηση ή Μετεστεροποίηση: Αντίδραση της διόλης (π.χ. αιθυλενογλυκόλης για PET ή 1,4-βουτανοδιόλης για PBT) με το τερεφθαλικό οξύ ή με DMT.
2. Προπολυμερισμός
Αφαίρεση νερού (στην περίπτωση του οξέος) ή μεθανόλης (στην περίπτωση του DMT), οδηγώντας στον σχηματισμό oligομερών.
3. Πολυσυμπύκνωση
Γίνεται υπό υψηλή θερμοκρασία (~280 °C) και κενό, για αύξηση του μοριακού βάρους και απομάκρυνση των υποπροϊόντων. Η διαδικασία είναι απαραίτητη για την επίτευξη των τελικών ιδιοτήτων του πολυμερούς.
4. Ψύξη και Κοκκοποίηση (Pelletizing): Το πολυμερές ψύχεται και τεμαχίζεται σε μορφή σφαιριδίων (pellets) για μεταφορά και μελλοντική χρήση.

Εικόνα 7: Σχηματικό Διάγραμμα Παραγωγής PET πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας)



Η σύγχρονη βιομηχανική παραγωγή του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενοεστέρα) (PET) στηρίζεται πλέον κατά κύριο λόγο στην αντίδραση απευθείας εστεροποίησης (direct esterification) μεταξύ του καθαρού τερεφθαλικού οξέος (PTA - Purified Terephthalic Acid) και της αιθυλενογλυκόλης (EG). Παλαιότερα η διεργασία βασιζόταν στη μετεστεροποίηση του διμεθυλ-τερεφθαλικού εστέρα (DMT), η τεχνολογική εξέλιξη στην παραγωγή PTA εξαιρετικά υψηλής καθαρότητας κατέστησε την απευθείας εστεροποίηση την επικρατούσα μέθοδο (73, 14).

Η παραγωγή του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενοεστέρα) (PBT) ακολουθεί ανάλογη διεργασία, με κύρια διαφοροποίηση την αντικατάσταση της αιθυλενογλυκόλης από 1,4-βουτανδιόλη (BDO). Η διαφοροποίηση αυτή επηρεάζει τη μορφολογία και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, οδηγώντας σε μεγαλύτερη διαστασιακή σταθερότητα, βελτιωμένη θερμική αντοχή και διαφορετική θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως σε σχέση με τον PET (74).

Σύγκριση χαρακτηριστικών πολυεστέρων

Οι πολυεστέρες αποτελούν μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες θερμοπλαστικών υλικών, με εκτεταμένες εφαρμογές στη συσκευασία, τα ηλεκτρονικά, την αυτοκινητοβιομηχανία και την υφαντουργία (14, 69). Παρακάτω αναφέρονται τέσσερις χαρακτηριστικοί πολυεστέρες: ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενοεστέρα) (PET), ο πολύ(τερεφθαλικός βουτυλενοεστέρας) (PBT), ο πολυ(ναφθαλικός αιθυλενοεστέρας) (PEN) και ο βιολογικής προέλευσης πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενοεστέρας) (Bio-PET).

Ο PET είναι ο πλέον διαδεδομένος πολυεστέρας, συνδυάζοντας υψηλή ακαμψία, καλή αντοχή στον εφελκυσμό και χαμηλή απορρόφηση υγρασίας (14, 75). Ο PBT παρουσιάζει χαμηλότερη θερμοκρασία τήξεως και ταχύτερο ρυθμό κρυστάλλωσης, διευκολύνοντας την κατεργασία του, ενώ προσφέρει αυξημένη αντοχή σε κρούση και βελτιωμένη υδρολυτική σταθερότητα (76). Ο PEN, χάρη στη ναφθαλενική του δομή, εμφανίζει ανώτερες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, καθώς και μικρή διαπερατότητα στα αέρια, γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για εφαρμογές συσκευασίας (75). Τέλος, ο Bio-PET είναι χημικώς ισοδύναμος με τον συμβατικό PET, διαφοροποιούμενος μόνο ως προς την προέλευση των μονομερών, τα οποία προέρχονται από ανανεώσιμες βιολογικές πηγές· συνεπώς, οι φυσικομηχανικές και θερμικές του ιδιότητες είναι ουσιαστικά ταυτόσημες με εκείνες του PET (77).

Ιδιότητα	PET	PBT	PEN	Bio-PET
Πυκνότητα (g/cm ³)	1,38–1,40	1,28–1,40	~1,36–1,38*	1,38–1,40
Θερμοκρασία τήξεως T _m (°C)	250–260	223–225	~265*	250–260
Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T _g (°C)	67–81	~47	~120*	67–81
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	55–75	50–60	>75*	55–75
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	2,8–3,1	2,2–2,5	>3,0*	2,8–3,1
Επιμήκυνση στο όριο θραύσης (%)	50–150	5–8	~20–50*	50–150
Απορρόφηση υγρασίας (%)	~0,16	0,1–0,2	Χαμηλή*	~0,16
Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά	Υψηλή ακαμψία, διαφάνεια, ανακυκλωσιμότητα	Ταχεία κρυστάλλωση, καλή αντοχή σε κρούση	Μικρή διαπερατότητα, θερμική σταθερότητα	Μειωμένο ανθρακικό αποτύπωμα

Πίνακας 4. Συγκριτικές ιδιότητες των PET, PBT, PEN και Bio-PET.

*Οι τιμές για τον PEN είναι ενδεικτικές, βασισμένες σε βιβλιογραφικές αναφορές, λόγω περιορισμένων διαθέσιμων δεδομένων.

3.7 Εφαρμογές Τερεφθαλικών Πολυεστέρων

Οι τερεφθαλικοί πολυεστέρες βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή σε διάφορους τεχνικούς και καταναλωτικούς τομείς, λόγω του συνδυασμού μηχανικών, θερμικών και χημικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Στον παρακάτω Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι κύριες εφαρμογές επιλεγμένων πολυεστέρων:

Πολυεστέρας	Ενδεικτικές Εφαρμογές
PET	Φιάλες για αναψυκτικά και νερό, ίνες (π.χ. πολυεστερικά υφάσματα), θερμοδιαμορφούμενα είδη, ετικέτες συσκευασιών
PBT	Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εξαρτήματα (ρελέ, φις, διακόπτες), αυτοκινητοβιομηχανία (εξαρτήματα κινητήρα, συνδέσεις)
PEN	Φωτοβολταϊκά πάνελ, μαγνητοταινίες, εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων με αυξημένες απαιτήσεις φραγμού
Bio-PET	Συσκευασίες με μειωμένο αποτύπωμα άνθρακα, ιδίως σε προϊόντα μαζικής κατανάλωσης (μπουκάλια, δοχεία, συσκευές)

Πίνακας 5. Εφαρμογές χαρακτηριστικών πολυεστέρων

Τα βιο-βασισμένα πολυμερή κερδίζουν συνεχώς έδαφος, καθώς συνδυάζουν τις ιδιότητες των συμβατικών πολυεστέρων με περιβαλλοντική βιωσιμότητα (68).

3.8 Ανακύκλωση Τερεφθαλικών Πολυεστέρων

Η διαχείριση των τερεφθαλικών πολυεστέρων στο τέλος ζωής τους αποτελεί κρίσιμο πεδίο έρευνας και τεχνολογικής εφαρμογής, λόγω της μεγάλης τους κατανάλωσης, κυρίως σε είδη συσκευασίας. Διακρίνονται δύο βασικές μέθοδοι ανακύκλωσης: η μηχανική και η χημική.

Μηχανική Ανακύκλωση

Η μηχανική ανακύκλωση είναι η πιο ευρέως εφαρμοζόμενη μέθοδος, ιδιαίτερα για PET. Περιλαμβάνει:

- Τεμαχισμό των απορριμμάτων σε νιφάδες (flakes)
- Πλύση για απομάκρυνση ρύπων και ετικετών
- Επανεπεξεργασία (regranulation) με τήξη και μορφοποίηση σε νέες πρώτες ύλες

Η μέθοδος αυτή είναι οικονομική, αλλά ενδέχεται να προκαλέσει υποβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυμερούς, λόγω θερμικής ή οξειδωτικής διάσπασης (69).

Χημική Ανακύκλωση

Η χημική ανακύκλωση στοχεύει στη διάσπαση των πολυμερών στα μονομερή τους, επιτρέποντας την παραγωγή πολυεστέρων με ιδιότητες «παρθένου» υλικού, ακόμα και για χρήση σε τρόφιμα (food-grade).

- Υδρόλυση → τερεφθαλικό οξύ (TPA) + αιθυλενογλυκόλη (EG)
- Γλυκόλυση → ολιγομερή PET ή δις- υδροξυαιθυλο τερεφθαλικός εστέρας (BHET)
- Μεθανόλυση → διμεθυλεστέρας τερεφθαλικού (DMT) + EG

Η χημική ανακύκλωση είναι περισσότερο πολύπλοκη και απαιτητική σε ενέργεια, αλλά εξαιρετικά υποσχόμενη για κυκλική οικονομία (67).

Νεότερες Τάσεις και Προοπτικές

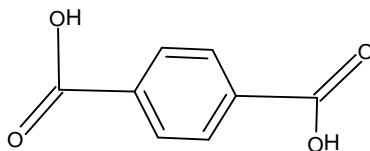
Οι ερευνητικές και τεχνολογικές έρευνες στο πεδίο των τερεφθαλικών πολυεστέρων επικεντρώνονται στη βελτίωση της βιωσιμότητας, των μηχανικών ιδιοτήτων και της πολυλειτουργικότητας των υλικών:

- Bio-based PBT/PET με χρήση βιοαιθυλενίου (από ζαχαροκάλαμο) και 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA), υποσχόμενα ως εναλλακτικά μονομερή.
- Συμπολυεστέρες για τροποποίηση ιδιοτήτων, όπως ελαστικότητα, διαφάνεια και επεξεργασιμότητα.
- Νανοσύνθετα (Nanocomposites) με προσθήκη νανοπυριτίου, γραφενίου ή νανοπηλού, για ενίσχυση της μηχανικής αντοχής, της θερμικής αγωγιμότητας και των ιδιοτήτων φραγμού αερίων (66,68).

Οι κατευθύνσεις αυτές συνδέονται άμεσα με τις απαιτήσεις της αγοράς για ελαφρύτερα, ανθεκτικότερα και φιλικά προς το περιβάλλον υλικά, τόσο σε συσκευασία όσο και σε προηγμένες τεχνικές εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Πολυμερή από τереφθαλικό οξύ

4.1 Τερεφθαλικό οξύ (Terephthalic acid)



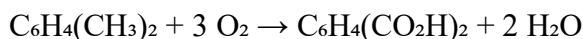
Εικόνα 8: Συντακτικός τύπος τереφθαλικού οξέος

Το τереφθαλικό οξύ [$C_6H_4(CO_2H)_2$] είναι ένα αρωματικό δικαρβοξυλικό οξύ, το οποίο αποτελεί βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή γραμμικών πολυεστέρων, όπως ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET) και ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (PBT). Η δομή του αποτελείται από έναν βενζολικό δακτύλιο με δύο καρβοξυλικές ομάδες σε παραθέσεις (θέσεις 1 και 4), γεγονός που του προσδίδει υψηλή συμμετρία και, κατά συνέπεια, δυνατότητα σχηματισμού πολυμερών με υψηλή κρυσταλλικότητα και θερμική σταθερότητα (61).

Η μοριακή του μάζα είναι 166.13 g/mol, ενώ εμφανίζει σημείο τήξης περίπου στους 300 °C, με αποικοδόμηση πριν την πραγματική τήξη (14). Η διαλυτότητά του στο νερό είναι πολύ χαμηλή, ενώ παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε πολικούς οργανικούς διαλύτες, όπως το οξικό οξύ. Οι τιμές οξύτητας ($pK_{a1} \approx 3.5$, $pK_{a2} \approx 4.8$) δείχνουν οξύ μέτριας ισχύος, τυπική για δικαρβοξυλικά αρωματικά μόρια (62). Η πυκνότητά του κυμαίνεται γύρω στο 1.5 g/cm³ και η θερμική του σταθερότητα είναι ιδιαίτερα υψηλή λόγω του αρωματικού δακτυλίου.

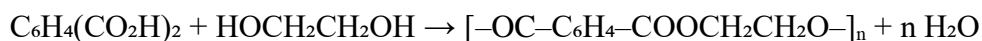
Βιομηχανική παραγωγή

Η κύρια μέθοδος παραγωγής του τереφθαλικού οξέος στη βιομηχανία είναι η καταλυτική οξείδωση του p-ξυλολίου (para-xylene) παρουσία καταλυτών κοβαλτίου και μαγγανίου, με τη βοήθεια βρωμίου ως προωθητικό και οξικού οξέος ως διαλύτη (60). Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 180–220 °C και πιέσεις 15–30 atm, σε αντιδραστήρες συνεχούς ροής, και το προϊόν απομονώνεται με κρυστάλλωση. Η χημική εξίσωση της αντίδρασης είναι:



Εφαρμογές

Η σπουδαιότερη εφαρμογή του τερεφθαλικού οξέος είναι η παραγωγή του PET, μέσω πολυσυμπύκνωσης με αιθυλενογλυκόλη:

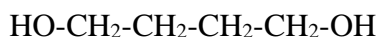


Το PET χρησιμοποιείται στην κατασκευή ινών, φιαλών και συσκευασιών τροφίμων λόγω της υψηλής μηχανικής αντοχής, της χημικής ανθεκτικότητας και της διαστασιακής σταθερότητας που προσφέρει (14).

Επιπλέον, το τερεφθαλικό οξύ ή ο διμεθυλεστέρας του (DMT) αντιδρούν με 1,4-βουτανδιόλη για την παραγωγή PBT, ενός θερμοπλαστικού πολυεστέρα με καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και χαμηλή απορρόφηση υγρασίας, κατάλληλου για εφαρμογές σε ηλεκτρονικά και αυτοκινητοβιομηχανία (59). Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν την παραγωγή DMT για εναλλακτικές διεργασίες πολυεστεροποίησης και την παρασκευή πλαστικοποιητών.

4.2 1,4-Βουτανδιόλη (1,4-Butanediol, BDO)

Η 1,4-βουτανδιόλη είναι μια σημαντική οργανική ένωση της ομάδας των αλκοολών, με ευρεία χρήση ως πρόδρομη ένωση στη σύνθεση πολυμερών, διαλυτών και φαρμακευτικών προϊόντων. Είναι μία γραμμική διόλη με δύο υδροξυλομάδες στις άκρες της ανθρακικής αλυσίδας.



Εικόνα 9: Συντακτικός τύπος 1,4-βουτανδιόλη

Η 1,4-βουτανδιόλη (BDO) είναι μια γραμμική διόλη με χημικό τύπο $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ και δομή $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Αποτελείται από αλυσίδα τεσσάρων ατόμων άνθρακα με πρωτοταγείς υδροξυλομάδες ($-\text{OH}$) στα άκρα, γεγονός που της προσδίδει υψηλή αντιδραστικότητα στις αντιδράσεις εστεροποίησης και πολυμερισμού (14).

Η μοριακή της μάζα είναι 90.12 g/mol, το σημείο τήξης της είναι 20.1 °C, ενώ βράζει στους 230 °C. Είναι πλήρως αναμίξιμη με το νερό και παρουσιάζει υψηλό ιξώδες, με χαμηλή πτητικότητα. Η θερμική της σταθερότητα είναι μέτρια, αποικοδομούμενη σε θερμοκρασίες άνω των 250 °C (62).

Βιομηχανική Παραγωγή

Η κυριότερη βιομηχανική μέθοδος παρασκευής της 1,4-βουτανδιόλης είναι η υδρογόνωση του τετραϋδροφουρανίου (THF), παρουσία καταλυτών ρουθηνίου, παλλαδίου ή νικελίου, σε υψηλή πίεση (63):



Άλλες μέθοδοι περιλαμβάνουν:

- Από φορμαλδεϋδη και ακετυλένιο: πολυμερισμός προς βουτανδιόλη και υδρογόνωση αυτής σε BDO.
- Από ηλεκτρικό οξύ (βιολογικής προέλευσης): ανανεώσιμη μέθοδος μέσω αναγωγικής υδρόλυσης βιομάζας (65).

Εφαρμογές

1. Παραγωγή πολυμερών

- PBT: Αντίδραση BDO με τερεφθαλικό οξύ για την παραγωγή ενός θερμοπλαστικού πολυεστέρα υψηλής απόδοσης, με εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία, την ηλεκτρονική και τις μηχανικές κατασκευές (59).
- THF και PTMEG [πολυ(τετραμεθυλενοαιθερο)γλυκόλη]: Το BDO μπορεί να αφυδατωθεί σε THF, το οποίο πολυμερίζεται σε PTMEG, χρησιμοποιούμενη σε ελαστομερή, ίνες spandex και πολυουρεθάνες.

2. Φαρμακευτική και Ηλεκτρονική

- Χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο στην παραγωγή αντιδραστηρίων μικροηλεκτρονικής.
- Συμμετέχει στην παρασκευή εκρηκτικών και καυσίμων προωθητικών (64).

Περιβαλλοντική και Βιολογική Σημασία

Η 1,4-βουτανδιόλη είναι βιοαποικοδομήσιμη σε αερόβιες συνθήκες και εντάσσεται στις διεθνείς προσπάθειες για την ανάπτυξη βιώσιμης και ανανεώσιμης χημείας, κυρίως μέσω παραγωγής από βιολογικές πρώτες ύλες (bio-based BDO) (65).

4.3 Πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) – PPT

Ο πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (Polypropylene Terephthalate – PPT) είναι ένας γραμμικός θερμοπλαστικός πολυεστέρας που παράγεται μέσω πολυσυμπύκνωσης μεταξύ τερεφθαλικού οξέος (PTA) ή του εστέρα του (DMT) και 1,3-προπυλενογλυκόλης (propylene glycol, PG). Ανήκει στην ίδια οικογένεια με το PET και το PBT, αλλά διαφοροποιείται ως προς τις φυσικοχημικές του ιδιότητες λόγω της παρουσίας, τριών ανθράκων διόλης στη δομή του (14, 66).

Λόγω της ασυμμετρίας της 1,3-προπυλενογλυκόλης, το PPT παρουσιάζει μικρότερη τάση για κρυστάλλωση σε σύγκριση με το PBT, γεγονός που του προσδίδει διαφορετικές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες.

Χημική Δομή

Η δομή του PPT βασίζεται στην επαναλαμβανόμενη μονάδα που σχηματίζεται από την αντίδραση της αρωματικής δικαρβοξυλικής ομάδας του τερεφθαλικού και της αλκυλοδιόλης:

$$-[O-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO]-$$

Κύρια συστατικά:

- Αρωματική δικαρβοξυλική μονάδα: τερεφθαλικό οξύ (ή εστέρας)
- Αλκυλοδιόλη: 1,3-προπυλενογλυκόλη

Η παρουσία τριών μεθυλομάδων στο τμήμα της διόλης οδηγεί σε μειωμένη συμμετρία και ευκολία κρυστάλλωσης, κάτι που επηρεάζει τη θερμική συμπεριφορά και τη δυνατότητα μορφοποίησης του PPT.

Σύνθεση

Αντιδρώντα

Η σύνθεση του PPT μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο κύριες διαδρομές:

Τερεφθαλικό οξύ (PTA) ή Διμεθυλεστέρας τερεφθαλικού οξέος (DMT) ως πηγή για το αρωματικό δικαρβοξυλικό συστατικό, σε αντίδραση με 1,3-προπυλενογλυκόλη (CH₃-CH(OH)-CH₂OH)

Μηχανισμός Αντίδρασης

Η σύνθεση ακολουθεί τα εξής στάδια:

1. Εστεροποίηση ή Μετεστεροποίηση: Ανάλογα με την αρχική επιλογή της καρβοξυλικής ένωσης (PTA ή DMT).
2. Προπολυμερισμός: Αρχική αύξηση του μοριακού βάρους, με αφαίρεση νερού ή μεθανόλης.
3. Πολυσυμπύκνωση: Πραγματοποιείται υπό υψηλή θερμοκρασία (~250 °C) και κενό ή με παρουσία καταλύτη (π.χ. αντιμόνιο ή τιτάνιο), ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό τελικό μοριακό βάρος.

Παράπλευρα Προϊόντα

- Με χρήση PTA: Απομακρύνεται νερό (H₂O)
- Με χρήση DMT: Παράγεται μεθανόλη (CH₃OH)

Τα υποπροϊόντα απομακρύνονται συνεχώς, ώστε να μετατοπίζεται η ισορροπία της αντίδρασης προς τη δημιουργία πολυμερούς (Le Chatelier).

Ιδιότητα	Τιμή / Χαρακτηρισμός
Τήξη (T _m)	220–230 °C
T _g (Θερμοκρασία υαλώδους)	~45 °C
Κρυσταλλικότητα	Μέτρια (~30–40%)
Πυκνότητα	~1.30 g/cm ³
Θερμική σταθερότητα	Καλή
Αντοχή σε χημικά	Καλή σε διαλύτες, έλαια
Διηλεκτρική συμπεριφορά	Πολύ καλή
Επεξεργασιμότητα	Εύκολη (injection, extrusion)
Ιδιότητα	Τιμή / Χαρακτηρισμός

Πίνακας 7 Χαρακτηριστικά του πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) PPT

Εφαρμογές του PPT

Ο PPT χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές όπου απαιτούνται θερμική σταθερότητα, διαστασιακή ακρίβεια και καλή μηχανική αντοχή. Η σχετικά υψηλή ακαμψία και η χημική ανθεκτικότητα τον καθιστούν κατάλληλο υποκατάστατο του PBT σε ειδικές περιπτώσεις.

Ενδεικτικές Εφαρμογές

- Ηλεκτρολογικά και ηλεκτρονικά εξαρτήματα: Συνδέσεις, διακόπτες, ρελέ, περιβλήματα κυκλωμάτων
- Αυτοκινητοβιομηχανία: Εξαρτήματα κινητήρα (όπου απαιτείται θερμική σταθερότητα και αντοχή σε φλόγα), καλύμματα, εσωτερικές συνδέσεις, μικροεξαρτήματα
- Βιομηχανικά εξαρτήματα: Για χρήση σε απαιτητικά περιβάλλοντα με θερμική, χημική και μηχανική καταπόνηση

Ενισχυμένα Συστήματα

Η ιδιότητες του PPT βελτιώνονται περαιτέρω μέσω ενίσχυσης ή συμπολυμερισμού:

- PPT + Υαλονήματα (~30%): Σημαντική αύξηση της μηχανικής ακαμψίας, καλύτερη διαστασιακή σταθερότητα, ιδανική για ακριβή τεχνικά εξαρτήματα.
- PPT/ABS Blends: βελτίωση της αντοχής σε κρούση, ισορροπία μεταξύ ακαμψίας και ελαστικότητας, ιδανικό για καλύμματα και περιβλήματα.

Ιδιότητα	PPT	PBT	PET
T _g (°C)	~45	45–50	70–80
T _m (°C)	220–230	225	255
Επεξεργασία	Εύκολη	Εύκολη	Πιο απαιτητική
Μηχανική αντοχή	Καλή	Πολύ καλή	Καλή
Διηλεκτρική σταθερότητα	Πολύ καλή	Πολύ καλή	Καλή
Κόστος	Μέτριο	Μέτριο	Χαμηλό

Πίνακας 8 Σύγκριση χαρακτηριστικών με άλλους πολυεστέρες

Περιβαλλοντικές Πτυχές του Πολυ(τερεφθαλικού προπυλενεστέρα) – PPT

Ο πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (PPT), ως θερμοπλαστικός αρωματικός πολυεστέρας, παρουσιάζει συγκεκριμένα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα και περιορισμούς, τα οποία συνδέονται άμεσα με τη χημική του φύση και τις εφαρμογές του.

Ανακυκλωσιμότητα

Ο PPT, όπως και άλλοι τερεφθαλικοί πολυεστέρες (PET, PBT), είναι θερμοπλαστικός και δυνητικά ανακυκλώσιμος. Η χημική του σταθερότητα επιτρέπει τη μηχανική ανακύκλωση, με διαδοχικά στάδια τεμαχισμού, πλύσης και επανεπεξεργασίας (70). Επιπλέον, μπορεί να υποβληθεί σε χημική ανακύκλωση (όπως γλυκόλυση ή υδρόλυση), με στόχο την ανάκτηση μονομερών, αν και τέτοιες διαδικασίες είναι σπανιότερες για τον PPT σε σχέση με το PET (69).

Χρήση σε Προϊόντα Μακράς Διάρκειας

Λόγω των μηχανικών και θερμικών του ιδιοτήτων, ο PPT εφαρμόζεται κυρίως σε τεχνικά προϊόντα μεγάλης διάρκειας ζωής, όπως εξαρτήματα ηλεκτρονικών και αυτοκινήτων. Αυτό σημαίνει πως:

- Η συχνότητα αντικατάστασης τέτοιων προϊόντων είναι χαμηλή.
- Κατά συνέπεια, ο PPT δεν συμβάλλει σημαντικά στην ταχεία αύξηση πλαστικών αποβλήτων, συγκριτικά με συσκευαστικά πολυμερή (72).

Περιορισμένη Χρήση σε Συσκευασίες Τροφίμων

Σε αντίθεση με το PET, ο PPT δεν χρησιμοποιείται εκτενώς σε επαφή με τρόφιμα ή ιατρικές εφαρμογές. Η απουσία αυτής της χρήσης:

- Μειώνει την ανάγκη για ανακύκλωση με υψηλές προδιαγραφές καθαρότητας (food-grade).
- Επιτρέπει ευκολότερη μηχανική επεξεργασία PPT που είχε καταναλωθεί, χωρίς ακριβές μεθόδους καθαρισμού ή απορρύπανσης.

4.4 Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET)

Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας), ευρύτερα γνωστός ως PET (Polyethylene Terephthalate), είναι ένας αρωματικός θερμοπλαστικός πολυεστέρας, που προκύπτει από την

πολυσυμπύκνωση του τereφθαλικού οξέος (ή διμεθυλεστέρα του) με αιθυλενογλυκόλη. Ο PET αποτελεί έναν από τους πλέον διαδεδομένους πολυεστέρες, με χρήση κυρίως στις συσκευασίες τροφίμων και τις ίνες (14).

Χημική Δομή

Η χημική δομή του PET βασίζεται στην αλληλουχία μονάδων που προέρχονται από την αιθυλενογλυκόλη και το τereφθαλικό οξύ.

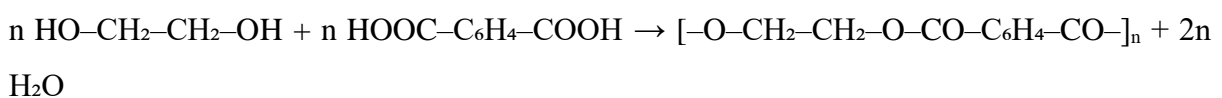
Η παρουσία του αρωματικού δακτυλίου (φαινυλίου) προσδίδει στον πολυεστέρα υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, καθώς και αντοχή στη διάτμηση (69).

Σύνθεση

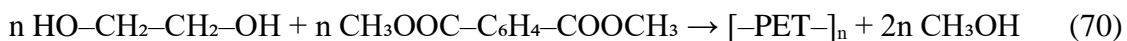
Η σύνθεση του PET πραγματοποιείται είτε με εστεροποίηση μεταξύ τereφθαλικού οξέος (PTA) και αιθυλενογλυκόλης (EG), είτε με μετεστεροποίηση μεταξύ διμεθυλεστέρα τereφθαλικού οξέος (DMT) και EG. Η διεργασία περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Εστεροποίηση / Μετεστεροποίηση
2. Προπολυμερισμός (αφαίρεση νερού ή μεθανόλης)
3. Πολυσυμπύκνωση υπό κενό και θερμοκρασία ~280 °C

Η αντίδραση με τereφθαλικό οξύ δίνεται ως εξής:



Εναλλακτικά, με DMT:



Ιδιότητες

Ο PET παρουσιάζει τις εξής χαρακτηριστικές ιδιότητες:

- Υψηλή διαφάνεια και στυλπνότητα
- Καλή θερμική αντοχή ($T_m \sim 250\text{--}260 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Καλή μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα σε εφελκυσμό

- Εξαιρετικός φραγμός σε CO₂ και O₂, γεγονός που τον καθιστά ιδανικό για συσκευασίες τροφίμων και ποτών
- Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g): ~70–80 °C (14)

Εφαρμογές

Ο PET έχει ευρύτατες εφαρμογές στη βιομηχανία:

- Φιάλες αναψυκτικών και νερού (λόγω του καλού φραγμού σε αέρια)
- Δίσκοι και δοχεία τροφίμων (θερμοδιαμορφούμενα)
- Πολυεστερικές ίνες για υφάσματα και χαλιά
- Φιλμ για συσκευασία, X-ray, μαγνητοταινίες
- Βιομηχανικές ετικέτες και αυτοκόλλητα (70)

Ανακύκλωση

Ο PET είναι πλήρως ανακυκλώσιμος, μέσω δύο κυρίων μεθόδων:

Μηχανική ανακύκλωση

Περιλαμβάνει τεμαχισμό, πλύση, τήξη και κοκκοποίηση (regranulation). Είναι κατάλληλη για μη επιστρεφόμενες φιάλες και υλικά συσκευασίας.

Χημική ανακύκλωση

Πιο σύνθετη, αλλά οδηγεί σε παραγωγή πρώτων υλών παρόμοιων με τις αρχικές:

- Υδρόλυση → τερεφθαλικό οξύ + EG
- Γλυκόλυση → ολιγομερή PET
- Μεθανολυση → DMT + EG

Η χημική ανακύκλωση επιτρέπει την παραγωγή food-grade PET, ακόμη και από μολυσμένα ρεύματα αποβλήτων (72).

Περιβαλλοντικές Πτυχές

Ο PET, ως ανακυκλώσιμο υλικό, κατέχει σημαντική θέση στην κυκλική οικονομία. Η χρήση του σε βιολογικά βασισμένες μορφές (Bio-PET), με αιθυλένιο από βιομάζα, συμβάλλει στη μείωση του ανθρακικού αποτυπώματος. Ωστόσο, λόγω του ότι

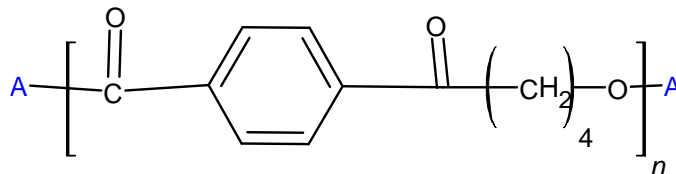
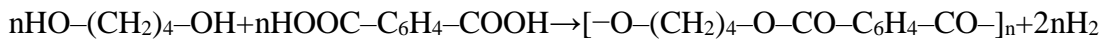
χρησιμοποιείται κυρίως σε προϊόντα μιας χρήσης, η σωστή συλλογή και διαχείριση είναι κρίσιμη για την περιβαλλοντική του βιωσιμότητα.

4.5 Πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) – PBT

Ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (Polybutylene Terephthalate – PBT) είναι ένας γραμμικός, θερμοπλαστικός πολυεστέρας που ανήκει στην οικογένεια των τερεφθαλικών πολυεστέρων, μαζί με τους PET, PEN και PPT. Παρουσιάζει εξαιρετική θερμική και μηχανική σταθερότητα, γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για απαιτητικές τεχνικές εφαρμογές. Χάρη στη χημική του δομή και στη δυνατότητα ενίσχυσης με υαλονήματα, ο PBT αποτελεί βασικό υλικό για τη βιομηχανία ηλεκτρολογικού και μηχανολογικού εξοπλισμού (14).

Σύνθεση και Χημική Δομή

Η σύνθεση του PBT πραγματοποιείται μέσω πολυσυμπύκνωσης του τερεφθαλικού οξέος (PTA) ή του διμεθυλεστέρα του (DMT) με 1,4-βουτανοδιόλη (BDO). Η γενική χημική εξίσωση της πολυσυμπύκνωσης είναι:



Εικόνα 11: Συντακτικός τύπος πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα)

Η αλυσίδα του PBT αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες με τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα, γεγονός που του προσδίδει ημικρυσταλλική μορφολογία, με ταχύτητα κρυστάλλωσης μεγαλύτερη από του PET (70).

Ιδιότητες

Ο PBT διαθέτει συνδυασμό ιδιοτήτων που τον καθιστά ιδανικό για τεχνικές χρήσεις:

- Υψηλή διαστασιακή σταθερότητα και αντοχή στη θερμότητα (έως 150 °C σε μακροχρόνια χρήση)
- Καλή χημική αντοχή σε διαλύτες, έλαια και καύσιμα
- Υψηλή ηλεκτρική αντίσταση και διηλεκτρική ισχύς, ιδανική για ηλεκτρολογικές εφαρμογές
- Αντοχή στην υδρόλυση καλύτερη από το PET, αλλά χαμηλότερη από PPT
- Μηχανική αντοχή και ακαμψία, ιδιαίτερα όταν ενισχύεται με υαλονήματα (69)

Εφαρμογές

Ο PBT χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή εξαρτημάτων με υψηλές απαιτήσεις σε ακρίβεια, αντοχή και σταθερότητα:

- Αυτοκινητοβιομηχανία: σύνδεσμοι, αισθητήρες, εξαρτήματα κινητήρα
- Ηλεκτρολογικά/Ηλεκτρονικά: ρελέ, υποδοχές, διακόπτες, μονώσεις
- Καταναλωτικά και βιομηχανικά προϊόντα: περιβλήματα εργαλείων, εξαρτήματα μηχανών

Τα κράματα PBT/ABS προσφέρουν αυξημένη αντοχή στην κρούση, ενώ τα ενισχυμένα με υαλονήματα (30–40%) χαρακτηρίζονται από αυξημένη ακαμψία και θερμική αντοχή (14).

Ανακύκλωση και Περιβαλλοντικές Πτυχές

Ο PBT είναι ανακυκλώσιμος, κυρίως μέσω μηχανικής ανακύκλωσης. Ωστόσο, η διαδικασία επηρεάζεται από την παρουσία ενισχυτικών υλικών και επιβραδυντικών φλόγας.

- Μηχανική ανακύκλωση: άλεση, πλύση, επανεπεξεργασία
- Χημική ανακύκλωση: γλυκόλυση ή υδρόλυση για ανάκτηση των μονομερών

Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσονται παραλλαγές του τύπου Bio-PBT, όπου χρησιμοποιείται βιο-παραγόμενη 1,4-βουτανοδιόλη από ανανεώσιμες πηγές. Αυτή η πρακτική μειώνει το ανθρακικό αποτύπωμα και καθιστά το υλικό πιο βιώσιμο (72).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

5.1 Εισαγωγή

Ο όρος κρυστάλλωση αναφέρεται στη διαδικασία μετατροπής μιας άμορφης δομής σε οργανωμένη στερεή κρυσταλλική μορφή. Αυτή η διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε από άμορφο στερεό μέσω θέρμανσης, γνωστή ως ψυχρή κρυστάλλωση, είτε από υγρό τήγμα κατά την ψύξη, οδηγώντας σε κρυστάλλωση από τήγμα.

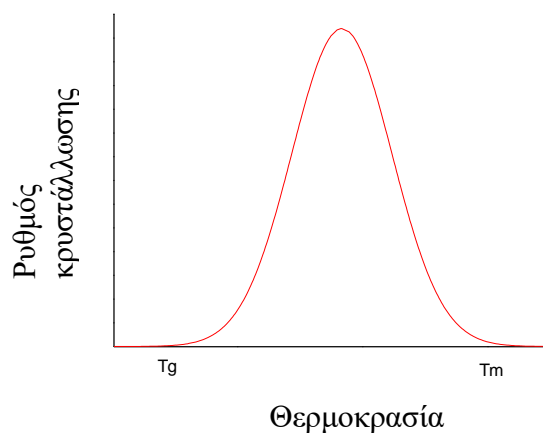
Η κρυστάλλωση χαρακτηρίζεται από τη μετάβαση από μια κατάσταση τυχαίας περιέλιξης υψηλής εντροπίας σε καταστάσεις μερικής αναδίπλωσης χαμηλότερης εντροπίας. Κατά την κρυστάλλωση σχηματίζονται λεπτές φυλλοειδείς δομές σε νανομετρική κλίμακα, οι οποίες συνυπάρχουν με άμορφες περιοχές, δημιουργώντας ένα μερικώς κρυσταλλικό υλικό(31).

Η ωθούσα δύναμη για την κρυστάλλωση είναι η υπέρψυξη (supercooling), η οποία ορίζεται ως:

$$\Delta T = T_m^\circ - T_c$$

όπου T_m° είναι η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας των πιο τέλειων κρυστάλλων απείρου πάχους και T_c η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Η υπέρψυξη δημιουργεί την απαραίτητη θερμοδυναμική ώθηση για την έναρξη και την ανάπτυξη των κρυστάλλων(32).

Η κρυστάλλωση μπορεί να συμβεί σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) και της θερμοκρασίας τήξης (T_m), με τη διαδικασία να εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από τη κινητικότητα των μακρομορίων. Η ακριβής δομή και η μορφολογία των κρυστάλλων επηρεάζουν άμεσα τις μηχανικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες των πολυμερών.



Σχήμα 1: Η μεταβολή του ρυθμού κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Ο ρυθμός κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται σχηματικά στην Σχήμα 1. Η χαρακτηριστική μορφή της καμπύλης του ρυθμού κρυστάλλωσης οφείλεται σε δύο κυρίως παράγοντες:

1. Μείωση της κινητικότητας των μακρομορίων: Σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), το ιξώδες του συστήματος αυξάνεται σημαντικά, περιορίζοντας την κινητικότητα των μακρομορίων και, κατά συνέπεια, τον ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων.
2. Μείωση της θερμοδυναμικής ώθησης για κρυστάλλωση: Σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία τήξης (T_m), η διαφορά ελεύθερης ενέργειας μεταξύ της άμορφης και της κρυσταλλικής φάσης μειώνεται, με αποτέλεσμα να περιορίζεται η θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη για σχηματισμό κρυστάλλων.

Ως αποτέλεσμα, ο ρυθμός κρυστάλλωσης παρουσιάζει μέγιστο σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, χαμηλότερα από τη θερμοκρασία τήξης αλλά υψηλότερα από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, δημιουργώντας την τυπική καμπύλη με ένα μοναδικό μέγιστο (33).

5.2 Γενική διαδικασία κρυστάλλωσης στα πολυμερή

Η κρυστάλλωση ενός πολυμερούς περιλαμβάνει δύο κύρια στάδια: πυρήνωση (nucleation) και ανάπτυξη κρυστάλλων (crystal growth) (35).

1. . Πυρήνωση (Nucleation)

Η πυρήνωση είναι η διαδικασία σχηματισμού των αρχικών κρυσταλλικών πυρήνων μέσα στο πολυμερές. Ανάλογα με τις συνθήκες, η πρωτογενής πυρήνωση μπορεί να είναι:

2. Ετερογενής (heterogeneous): Η πιο συχνή στα πολυμερή, προκύπτει λόγω προσμίξεων ή προστιθέμενων παραγόντων πυρήνωσης, που μειώνουν το κρίσιμο μέγεθος του πυρήνα και επιταχύνουν τη διαδικασία(36).
3. Ομογενής (homogeneous): Λαμβάνει χώρα απουσία ξένων σωματιδίων ή προϋπαρχόντων πυρήνων, με τυχαία διασπορά των νέων πυρήνων κατά την υπέρψυξη του τήγματος.
4. Αυτοπυρήνωση (self-nucleation): Συμβαίνει όταν κάποιοι κρύσταλλοι δεν έχουν πλήρως τηχθεί και λειτουργούν ως προκαθορισμένοι πυρήνες σε επόμενη ψύξη(34).
5. Ανάπτυξη Κρυστάλλων (Crystal Growth): Μετά τη δημιουργία των πυρήνων, τα μακρομόρια διατάσσονται ώστε να σχηματίσουν οργανωμένα μοτίβα, στα οποία τοποθετούνται επιπλέον αλυσίδες πολυμερούς. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή φυλλιδίων (lamellae), τα οποία αναπτύσσονται ακτινικά από τους πυρήνες. Αυτά σχηματίζουν σφαιρουλίτες (spherulites), οι οποίοι εξαπλώνονται εις βάρος του άμορφου υλικού μέχρι να συγκρουστούν μεταξύ τους — διαδικασία γνωστή ως πρωτογενής κρυστάλλωση.

Η δευτερογενής κρυστάλλωση είναι σημαντικά πιο αργή και περιλαμβάνει:

- Την τελειοποίηση των υπαρχόντων κρυστάλλων, μέσω πύκνωσης ή πάχυνσης των φυλλιδίων.
- Το infilling, δηλαδή το σχηματισμό νέων μικρών κρυσταλλικών δομών μέσα στις άμορφες περιοχές (34,37).

5.3 Μελέτη κρυστάλλωσης

Η μελέτη της κρυστάλλωσης και ιδιαίτερα της κινητικής της είναι κρίσιμη για τον σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών επεξεργασίας των πολυμερών, καθώς η κινητική καθορίζει τις τελικές ιδιότητες του υλικού, όπως:

Επίδραση της Κρυσταλλικότητας στις Ιδιότητες των Θερμοπλαστικών Πολυμερών

Η κρυστάλλωση στα ημικρυσταλλικά πολυμερή της οικογένειας των πολυεστέρων, όπως ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET), ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (PBT) και ο πολυ(ναφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PEN), αποτελεί τον καθοριστικό παράγοντα που συνδέει τη χημική δομή της μακρομοριακής αλυσίδας με τις τελικές μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού (93). Η μορφολογία που αναπτύσσεται κατά τη στερεοποίηση από το τήγμα καθορίζει την καταλληλότητα του πολυμερούς για συγκεκριμένες βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς οι κρυσταλλικές περιοχές δρουν ως φυσικά σημεία διασύνδεσης (physical cross-links) μέσα στην άμορφη μήτρα (96).

Μηχανική Συμπεριφορά και Διαστασιολογική Σταθερότητα

Η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας οδηγεί σε σημαντική ενίσχυση του μέτρου ελαστικότητας (Young's Modulus) και της εφελκυστικής αντοχής. Ιδιαίτερα για το PBT, η ταχεία κινητική κρυστάλλωσης επιτρέπει την επίτευξη υψηλής κρυσταλλικότητας ακόμα και σε γρήγορους κύκλους μορφοποίησης, προσδίδοντας εξαιρετική ακαμψία (94). Επιπλέον, οι κρυσταλλίτες περιορίζουν την ολίσθηση των αλυσίδων, προσφέροντας καλύτερη διαστασιολογική σταθερότητα υπό συνεχή καταπόνηση, μειώνοντας το φαινόμενο του ερπυσμού (creep) (95).

Θερμικές Ιδιότητες και Σταθερότητα

Η θερμική απόκριση εξαρτάται άμεσα από το βαθμό κρυσταλλικότητας (X_c). Ενώ η υαλώδης μετάπτωση (T_g) αφορά τις άμορφες περιοχές, η θερμοκρασία τήξης (T_m) χαρακτηρίζει την κρυσταλλική φάση. Το PBT παρουσιάζει χαμηλότερη T_m (περίπου 223°C) σε σχέση με το PET (260°C) και το PEN (265°C), αλλά η ικανότητά του να κρυσταλλώνει ταχέως το καθιστά ιδανικό για εφαρμογές μηχανικής (engineering plastics) (93).

Πολυμερές	Κύρια Χαρακτηριστικά Κρυστάλλωσης
PET	Μέτρια ταχύτητα κρυστάλλωσης, υψηλή διαφάνεια σε άμορφη κατάσταση.
PBT	Εξαιρετικά ταχεία κρυστάλλωση, υψηλή χημική αντίσταση και ακαμψία.
PEN	Υψηλή T_g , αργή κρυστάλλωση αλλά ανώτερες ιδιότητες φραγής.

Πίνακας 6. Κύρια Χαρακτηριστικά Κρυστάλλωσης των κυριότερων πολυμερών

Οπτικές Ιδιότητες και Ιδιότητες Φραγής

Η σκέδαση του φωτός από τους σφαιρουλίτες καθορίζει τη διαφάνεια. Το PBT, λόγω της υψηλής και γρήγορης κρυστάλλωσης, είναι συνήθως ημιδιαφανές ή αδιαφανές (96). Όσον αφορά τις ιδιότητες φραγής, οι κρυσταλλικές περιοχές είναι αδιαπέραστες από αέρια όπως το O_2 και το CO_2 , αναγκάζοντας τα μόρια να ακολουθήσουν μια «δαδαλώδη διαδρομή» (tortuous path), φαινόμενο που ενισχύεται όσο αυξάνεται το X_c (92).

Οι διεργασίες κρυστάλλωσης μπορούν να μελετηθούν με δύο κύριες μεθόδους:

1. Ισόθερμη κρυστάλλωση (Isothermal crystallization): Παρατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία, επιτρέποντας τον ακριβή προσδιορισμό του ρυθμού πυρήνωσης και ανάπτυξης των κρυστάλλων.
2. Μη ισόθερμη ή δυναμική κρυστάλλωση (Non-isothermal or dynamic crystallization): Παρατηρείται κατά την ψύξη ή θέρμανση του πολυμερούς, και δίνει πληροφορίες για την κινητική σε συνθήκες επεξεργασίας στις οποίες δεν διατηρείται η θερμοκρασία (38,39).

5.4 Ισόθερμη κρυστάλλωση

Για τη μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης:

1. Το δείγμα ψύχεται γρήγορα από το τήγμα στην επιλεγμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c , ώστε να αποφευχθεί η κρυστάλλωση κατά την ψύξη.

2. Το δείγμα παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για ορισμένο χρονικό διάστημα, επιτρέποντας την ανάπτυξη των κρυστάλλων.
3. Κατά τη διάρκεια της παραμονής παρατηρείται έκλυση θερμότητας (ενθαλπία κρυστάλλωσης), η οποία μπορεί να μετρηθεί μέσω Διαφορικής θερμιδομετρίας Σάρωσης [Differential Scanning Calorimetry (DSC)].
4. Το ποσό θερμότητας που εκλύεται είναι ανάλογο του βαθμού κρυσταλλικότητας του δείγματος.

Έτσι, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας $X(t)$ μπορεί να ληφθεί από ισόθερμα πειράματα σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$X(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt} \quad \text{Εξίσωση 1}$$

όπου dH_c η μετρούμενη ενθαλπία κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια ενός απειροελάχιστου χρονικού διαστήματος dt και t ο χρόνος κρυστάλλωσης. Το ολοκλήρωμα του αριθμητή αντιπροσωπεύει τη μετρούμενη ενθαλπία κρυστάλλωσης σε χρόνο t , ενώ το ολοκλήρωμα του παρονομαστή την ολική ενθαλπία κρυστάλλωσης (σε άπειρο χρόνο) για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Στην ισόθερμη κρυστάλλωση, όσο πιο χαμηλή είναι η T_c , τόσο πιο χαμηλή είναι η κρυσταλλικότητα που προκύπτει (40).

Μία από τις πιο διαδεδομένες θεωρίες που χρησιμοποιούνται για μελέτη της κινητικής της κρυστάλλωσης πολυμερών είναι η εξίσωση Avrami, που αντιπροσωπεύει την ανεμπόδιστη σφαιρική ανάπτυξη κρυστάλλων (41). Έτσι, στην ισόθερμη κρυστάλλωση, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας $X(t)$ συναρτήσει του χρόνου κρυστάλλωσης t δίνεται με τη σχέση:

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{Εξίσωση 2}$$

- k : σταθερά ταχύτητας Avrami, που συνδυάζει την πυρήνωση και την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Αυξάνει ή μειώνεται ανάλογα με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και την παρουσία παραγόντων πυρήνωσης (29).
- n : εκθέτης Avrami, που δίνει πληροφορίες για τον τύπο και τις διαστάσεις ανάπτυξης των κρυστάλλων (32):
 - $n=2$: συνήθως δισδιάστατη ανάπτυξη (λαμέλλες → αξονίτες)
 - $n=3$: τρισδιάστατη ανάπτυξη (σφαιρόλιθοι → υπερδομικά συσσωματώματα)

Η τιμή του n αντικατοπτρίζει τον συνδυασμό πυρήνωσης (ομοιογενής ή ετερογενής) και της γεωμετρίας της ανάπτυξης των κρυστάλλων. Σε ιδανικές συνθήκες, οι τιμές είναι ακέραιες (42), ενώ στην πράξη μπορεί να είναι κλασματικές λόγω συνδυασμένων μηχανισμών ή περιορισμών στη διάδοση των κρυστάλλων.

Η μορφή αυτής της εξίσωσης υποδηλώνει ότι η κρυστάλλωση είναι εκθετικά επιβραδυνόμενη, αρχίζοντας γρήγορα και μειώνοντας τον ρυθμό καθώς η διαθέσιμη άμορφη περιοχή μειώνεται λόγω της ανάπτυξης των κρυστάλλων. Με τον όρο ημιπερίοδος κρυστάλλωσης ή χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) περιγράφεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε ένα πολυμερές δείγμα να φτάσει στο ήμισυ του τελικού βαθμού κρυστάλλωσής του κατά την εξέλιξη της ισόθερμης κρυστάλλωσης. Ορίζεται μαθηματικά ως:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 3}$$

όπου k , n οι παράμετροι της εξίσωσης Avrami.

Η έννοια του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, καθώς παρέχει έναν ποσοτικό δείκτη της ταχύτητας κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας, επιτρέποντας συγκρίσεις μεταξύ διαφορετικών πολυμερών ή διαφορετικών θερμοκρασιών κρυστάλλωσης.

Το αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης, δηλαδή $1/t_{1/2}$, χρησιμοποιείται ως ποσοτικός δείκτης της ταχύτητας ή ρυθμού κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς. Στην ουσία, αντιπροσωπεύει τον ρυθμό με τον οποίο αναπτύσσονται οι σφαιρουλίτες (spherulites) στο υλικό κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση. Συγκεκριμένα, όσο μικρότερος είναι ο χρόνος $t_{1/2}$, τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του $1/t_{1/2}$ και, επομένως, τόσο ταχύτερη η διαδικασία ανάπτυξης των κρυστάλλων (43):

$$G = \frac{1}{t_{1/2}} \quad \text{Εξίσωση 4}$$

Η εξίσωση Avrami, αν και ευρέως χρησιμοποιούμενη για τη μελέτη της κινητικής της ισόθερμης κρυστάλλωσης, στηρίζεται σε μια σειρά σημαντικών παραδοχών. Συγκεκριμένα, υποθέτει ότι το δείγμα φτάνει σε πλήρη κρυστάλλωση, ότι η πυκνότητα και το σχήμα των αναπτυσσόμενων πυρήνων παραμένουν σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας, καθώς και ότι ο όγκος του δείγματος δεν μεταβάλλεται. Επιπλέον, το μοντέλο εφαρμόζεται

αποκλειστικά για την πρωτογενή κρυστάλλωση, παραλείποντας τις δευτερογενείς διεργασίες κρυστάλλωσης και την τελειοποίηση των κρυστάλλων. Ως αποτέλεσμα αυτών των περιορισμών, οι πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές του εκθέτη Avrami συχνά εμφανίζονται μη ακέραιες, αντανακλώνοντας τις αποκλίσεις από τις ιδανικές συνθήκες υπό τις οποίες έχει προταθεί η θεωρία (37,44,45).

Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας (equilibrium melting temperature, T_m°) ενός κρυστάλλου πολυμερούς ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία ένας τέλειος κρύσταλλος, σχηματισμένος από αλυσίδες άπειρου μοριακού βάρους, υπόκειται σε τήξη. Η T_m° αποτελεί καθοριστικό μέγεθος για την κατανόηση της κρυστάλλωσης, καθώς καθορίζει την ωθούσα δύναμη (driving force) για τη μετατροπή της άμορφης σε κρυσταλλική δομή. Στα περισσότερα πολυμερή, η T_m° δεν μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα μέσω πειραμάτων, δεδομένου ότι η κρυστάλλωση συμβαίνει υπό συνθήκες εκτός ισορροπίας, όπου οι κινητικές παράμετροι ευνοούν τη διαμόρφωση φυλλιδίων από αναδιπλούμενες αλυσίδες αντί για κρυστάλλους από εκτεταμένες αλυσίδες. Ως εκ τούτου, η εκτίμηση της T_m° βασίζεται συνήθως σε προσεγγιστικές μεθόδους και θεωρητικά μοντέλα.

5.5 Θεωρία δευτερογενούς πυρήνωσης Lauritzen – Hoffman

Η θεωρία Lauritzen-Hoffmann εξηγεί το τρόπο που οι άτακτες αλυσίδες ενός πολυμερούς οργανώνονται σε στερεές ημικρυσταλλικές δομές. Η θεωρία βασίζεται στη δευτερογενή πυρήνωση, μια διαδικασία που περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

Υπόστρωμα ανάπτυξης: η κρυστάλλωση ξεκινά από μια ήδη σχηματισμένη, λεία κρυσταλλική επιφάνεια, η οποία λειτουργεί ως βάση για τα επόμενα υποστρώματα.

Διαδικασία εναπόθεσης: τα τμήματα των πολυμερικών αλυσίδων προσκολλώνται διαδοχικά πάνω σε αυτή την επιφάνεια. Η αλυσίδα αναδιπλώνεται δημιουργώντας λεπτές πλάκες, που ονομάζονται λαμέλες.

Ταχύτητα ανάπτυξης: σε μια σταθερή θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c), ο κρύσταλλος επεκτείνεται προς τα έξω με σταθερό ρυθμό. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης καθορίζει τόσο την ταχύτητα ανάπτυξης των κρυστάλλων, όσο και το πάχος των λαμέλλων.

Οι τέσσερις παράμετροι που περιέχει το κινητικό μοντέλο και εξηγούν την διαδικασία πυρήνωσης είναι:

1. Ο ρυθμός της επιφανειακής πυρήνωσης (i)
 2. Ο ρυθμός πλευρικής ανάπτυξης (g) που είναι η παράλληλος προς το επίπεδο ανάπτυξης, που καλύπτει το μέτωπο ανάπτυξης μετά την επιφανειακή πυρήνωση
 3. Το πλάτος του μετώπου ανάπτυξης (L) που καλύπτει η πυρήνωση και η ανάπτυξη
 4. Τον ρυθμό ανάπτυξης, G σε κατεύθυνση κάθετη στο επίπεδο ανάπτυξης.
- Η εξίσωση που αναπτύχθηκε από τους Lauritzen και Hoffman για να περιγράψει τον ρυθμό ανάπτυξης των κρυστάλλων είναι:

$$G = G_0 \exp[-U^*R/(Tc - T_\infty)] \exp[-KgTc(\Delta T)f] \text{ Εξίσωση 5}$$

Όπου : G ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων,

G_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας που αντιπροσωπεύει τη σταθερά ρυθμού ανάπτυξης που περιλαμβάνει όλους τους όρους που δεν είναι ευαίσθητοι στη θερμοκρασία,

U^* : η ενέργεια ενεργοποίησης για τη μεταφορά των μορίων,

R : η παγκόσμια σταθερά αερίων,

T_c : η απόλυτη θερμοκρασία,

T_∞ : η θερμοκρασία αναφοράς,

K_g : η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια επιφάνειας και την αναδίπλωση των αλυσίδων και

ΔT : η υπέρψυξη (διαφορά μεταξύ του σημείου τήξης και της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης).

Σύμφωνα με τη θεωρία των Hoffman-Lauritzen, η κρυστάλλωση των πολυμερών χωρίζεται σε τρία καθεστώτα (regimes) ανάπτυξης, τα οποία εξαρτώνται από τον βαθμό υποψύξης (ΔT).

Τα τρία καθεστώτα περιγράφονται ως εξής:

1. Regime I (Καθεστώς I)

Συνθήκες: Εμφανίζεται σε χαμηλές τιμές υποψύξης (ΔT).

Μηχανισμός: Ένας μεμονωμένος πυρήνας που σχηματίζεται στην επιφάνεια του κρυστάλλου αναπτύσσεται πλευρικά και καλύπτει ολόκληρο το μέτωπο ανάπτυξης (L) πριν σχηματιστεί ο επόμενος πυρήνας.

Χαρακτηριστικό: Ο ρυθμός ανάπτυξης ελέγχεται από τον ρυθμό σχηματισμού του πρώτου πυρήνα στην επιφάνεια.

2. Regime II (Καθεστώς II)

Συνθήκες: Εμφανίζεται με την αύξηση της υποψύξης (ΔT).

Μηχανισμός: Στο μέτωπο ανάπτυξης σχηματίζονται ταυτόχρονα περισσότεροι από ένας πυρήνες.

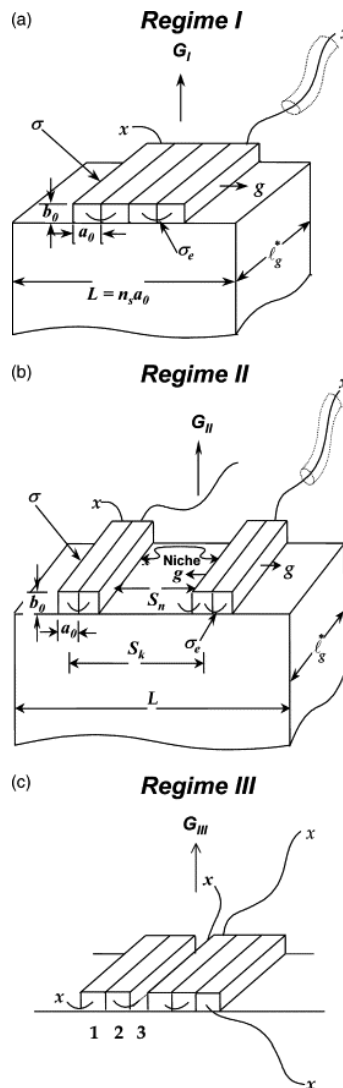
Χαρακτηριστικό: Ο ρυθμός ανάπτυξης εξαρτάται τόσο από τον ρυθμό πυρήνωσης (i) όσο και από τον ρυθμό πλευρικής κάλυψης (g). Η απόσταση μεταξύ των γειτονικών πυρήνων μειώνεται όσο αυξάνεται η υποψύξη.

3. Regime III (Καθεστώς III)

Συνθήκες: Εμφανίζεται σε πολύ υψηλές τιμές υποψύξης.

Μηχανισμός: Ο ρυθμός πυρήνωσης είναι τόσο υψηλός που η απόσταση μεταξύ των πυρήνων γίνεται ίδιας τάξης μεγέθους με το πλάτος ενός στελέχους της αλυσίδας (a_0).

Χαρακτηριστικό: Ο ρυθμός πλευρικής κάλυψης (g) παύει να είναι ο κυρίαρχος παράγοντας και ο ρυθμός ανάπτυξης επιστρέφει σε μια μορφή παρόμοια με αυτή του Regime I, αλλά με πολύ μικρότερο ενεργό μήκος υποστρώματος (L').



Εικόνα 8: Τα τρία καθεστώτα κρυστάλλωσης που προβλέπονται από τη θεωρία Lauritzen – Hoffman. Το x αντιπροσωπεύει τα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας (97)

Η γνώση των καθεστώτων ανάπτυξης επιτρέπουν να κατανοήσουμε και να προβλέψουμε τη **μορφολογία** και τις **ιδιότητες** του πλαστικού/πολυμερούς:

Πρόβλεψη ταχύτητας: η γνώση της ταχύτητας που μεγαλώνει ο κρύσταλλος είναι πολύ σημαντική για τη βιομηχανία πλαστικών, ώστε να γνωρίζουν πόσο χρόνο χρειάζεται ένα προϊόν να στερεοποιηθεί στο καλούπι.

Έλεγχος δομής: Ανάλογα με το σε ποιο regime κρυσταλλώνεται ένα υλικό, αλλάζει το πάχος των στρώσεων (lamellae) και ο τρόπος που διπλώνουν οι αλυσίδες. Αυτό καθορίζει αν το τελικό υλικό θα είναι σκληρό, εύκαμπτο ή διαφανές.

Κατανόηση εμποδίων: Μας βοηθούν να καταλάβουμε το «ενεργειακό φράγμα» (nucleation barrier), δηλαδή τη δυσκολία που αντιμετωπίζουν τα μόρια να τακτοποιηθούν σε κρύσταλλο λόγω της πολύπλοκης δομής τους.

5.6 Μη Ισόθερμη κρυστάλλωση

Κρυστάλλωση από το τήγμα:

Η κρυστάλλωση από το τήγμα (melt crystallization) είναι η θέρμανση του πολυμερούς σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας τήξης του, ώστε να επιτευχθεί πλήρης τήξη της κρυσταλλικής φάσης, και στη συνέχεια στην ελεγχόμενη ψύξη του με προκαθορισμένο ρυθμό α . Αντιθέτως, η ψυχρή κρυστάλλωση (cold crystallization) λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανση ενός πολυμερούς από την υαλώδη κατάσταση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g). Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, μπορεί επίσης να παρατηρηθεί το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης (recrystallization ή reorganization), το οποίο περιλαμβάνει τη μετατροπή μετασταθών κρυστάλλων σε θερμοδυναμικά σταθερότερες δομές.

Η βασική διαφοροποίηση μεταξύ κρυστάλλωσης από το τήγμα και ψυχρής κρυστάλλωσης έγκειται στον μηχανισμό. Η κρυστάλλωση από το τήγμα ελέγχεται από τη διαδικασία πυρήνωσης, οδηγώντας σε σχηματισμό μεγαλύτερων κρυστάλλων και σε υλικά με υψηλότερη ευθραυστότητα. Αντιθέτως, η ψυχρή κρυστάλλωση ή κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση ελέγχεται από μηχανισμούς διάχυσης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μικρότερων κρυστάλλων και υλικών με μεγαλύτερη ολκιμότητα, καθώς σε αυτές τις συνθήκες αναπτύσσεται μεγάλος αριθμός πυρήνων.

Στην περίπτωση της κρυστάλλωσης από το τήγμα, η μελέτη της διεργασίας πραγματοποιείται μέσω της καταγραφής του ρυθμού έκλυσης θερμότητας dH_c/dT σε συνάρτηση με τον χρόνο t , συνήθως μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Η ολική θερμότητα κρυστάλλωσης, η οποία υπολογίζεται από την ολοκλήρωση της επιφάνειας κάτω από την εξώθερμη κορυφή, μπορεί να μετατραπεί στον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, $X(T)$, σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση (54)

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^{T_c} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_0} \quad \text{Εξίσωση 6}$$

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

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c , μπορεί να μετατραπεί σε χρόνο κρυστάλλωσης, t , μέσω της εξίσωσης που ακολουθεί (54):

$$t = \frac{T_0 - T_c}{\alpha} \quad \text{Εξίσωση 7}$$

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

Έτσι, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας $X(t)$ από μη ισόθερμα πειράματα υπολογίζεται, όπως και στην ισόθερμη κρυστάλλωση, από την εξίσωση (2). Η κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα μελετάται μέσω μιας τροποποιημένης εκδοχής της εξίσωσης Avrami αλλά και της εξίσωσης Ozawa.

Ως προς το μοντέλο Avrami, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς μπορεί να υπολογιστεί από την Εξίσωση 7 (54):

$$X(t) = 1 - \exp(-Z_t t^n) \quad \text{Εξίσωση 8}$$

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

$$X(t) = 1 - \exp(-K_A t^n) \quad \text{Εξίσωση 9}$$

Η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο (55):

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{z_t}\right)^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 10}$$

Ένα από τα βασικά μειονεκτήματα του μοντέλου Avrami είναι ότι περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια κυρίως τα αρχικά στάδια της κρυστάλλωσης, κατά τα οποία η ανάπτυξη των κρυσταλλικών περιοχών μπορεί να θεωρηθεί ανεμπόδιστη. Στα επόμενα στάδια, η ακρίβεια του μοντέλου μειώνεται λόγω φαινομένων όπως η πρόσκρουση μεταξύ των περιοχών ανάπτυξης (growth site impingement) και η δευτερογενής κρυστάλλωση, τα οποία για λόγους απλοποίησης δεν λαμβάνονται υπόψη στην αρχική διατύπωση της εξίσωσης (43).

Για την αντιμετώπιση ορισμένων από τους περιορισμούς αυτούς, προτάθηκε το μοντέλο Ozawa, το οποίο αποτελεί επέκταση της εξίσωσης Avrami για μη ισόθερμες συνθήκες κρυστάλλωσης. Στο πλαίσιο αυτό, η μεταβλητή του χρόνου στην εξίσωση Avrami αντικαθίσταται από τον ρυθμό ψύξης α , με αποτέλεσμα ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας $X(T)$ να εκφράζεται συναρτήσει της θερμοκρασίας T σύμφωνα με την εξίσωση 10 (55):

$$X(T) = 1 - \exp\left[-\frac{K^*(T)}{\alpha^m}\right] \quad \text{Εξίσωση 11}$$

όπου:

- m είναι ο εκθέτης Ozawa, ο οποίος εξαρτάται από τη διάσταση ανάπτυξης των κρυσταλλικών μορφών και, σε θεωρητικό επίπεδο, θα πρέπει να ταυτίζεται με τον εκθέτη Avrami n (56),
- $K^*(T)$ είναι η συνάρτηση ψύξης ή κινητική σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης, που συνδέεται με τον συνολικό ρυθμό σχηματισμού των κρυστάλλων και αποτυπώνει την ταχύτητα με την οποία εξελίσσεται η διεργασία.

Το μοντέλο Ozawa επιτρέπει τη συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από μη ισόθερμες συνθήκες κρυστάλλωσης (από το τήγμα) με εκείνα που λαμβάνονται από την εφαρμογή της εξίσωσης Avrami σε ισόθερμες συνθήκες, παρέχοντας έτσι μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της κινητικής συμπεριφοράς του πολυμερούς.

Για την κινητική ανάλυση της κρυστάλλωσης συχνά εφαρμόζονται μέθοδοι ισομετατροπής (isoconversional methods), οι οποίες επιτρέπουν την αξιολόγηση της επίδρασης του κυρίαρχου δυναμικού παράγοντα που ελέγχει τη διαδικασία, δηλαδή τη

διερεύνηση της σχέσης μεταξύ θερμοκρασίας και βαθμού μετατροπής ως προς την αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης της κρυστάλλωσης (30). Η φυσική ερμηνεία της ενέργειας ενεργοποίησης στην κρυστάλλωση πολυμερών αποτελεί αντικείμενο συζήτησης, καθώς παρατηρείται ότι η τιμή της τείνει να μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Επιπλέον, ο ρυθμός κρυστάλλωσης συχνά δεν ακολουθεί τον απλό νόμο του Arrhenius, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την ανάπτυξη εναλλακτικών κινητικών προσεγγίσεων. Μεταξύ των διαφόρων ισομετατροπικών μεθόδων, ιδιαίτερα διαδεδομένη είναι η μέθοδος Friedman (Friedman differential isoconversional method), η οποία βασίζεται στη διαφορική κινητική εξίσωση:

$$\ln \left(\frac{dx}{dt} \right)_{X,i} = \text{constant} - \frac{\Delta E_x}{RT_{X,i}} \text{Εξίσωση 12}$$

όπου:

- dx/dt είναι ο στιγμιαίος ρυθμός κρυστάλλωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για έναν δεδομένο βαθμό μετατροπής X,
- ΔE_x είναι η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης για τον συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής X,
- $T_{X,i}$ είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στον βαθμό μετατροπής X για έναν συγκεκριμένο ρυθμό ψύξης α_i ,
- i είναι ο δείκτης που αναφέρεται σε κάθε μεμονωμένο πείραμα με διαφορετικό ρυθμό ψύξης,
- $\text{Const} = \ln A + \ln[f(X)]$, όπου $f(X)$ είναι η συνάρτηση που δείχνει την εξάρτηση της κινητικής εξίσωσης από τον βαθμό μετατροπής και A η προεκθετική σταθερά του νόμου Arrhenius, η οποία παραμένει σταθερή για συγκεκριμένο X(57).

Η μέθοδος Friedman παρέχει τη δυνατότητα να υπολογιστεί η εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης από τον βαθμό κρυσταλλικότητας, προσφέροντας πολύτιμες πληροφορίες για τον μηχανισμό κρυστάλλωσης. Η διαφοροποίησή της από άλλες μεθόδους έγκειται στο γεγονός ότι δεν απαιτεί καμία παραδοχή για το είδος της κινητικής εξίσωσης, αλλά βασίζεται αποκλειστικά σε πειραματικά δεδομένα ρυθμού και θερμοκρασίας.

5.7 Κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση από την άμορφη φάση (Ψυχρή κρυστάλλωση)

Στην περίπτωση της ψυχρής κρυστάλλωσης (cold-crystallization), η θερμοκρασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα η διαδικασία ορίζεται ως θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης (cold-crystallization temperature, T_c). Ο όρος «ψυχρή» υποδηλώνει ότι η μετάβαση από την άμορφη στην κρυσταλλική φάση ξεκινά από σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, μέσω θέρμανσης, σε αντίθεση με την κλασική κρυστάλλωση από το τήγμα, όπου η οργάνωση των αλυσίδων αρχίζει από την κατάσταση τήγματος (40). Η ψυχρή κρυστάλλωση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και χαμηλότερες της θερμοκρασίας τήξης (T_m).

Η ψυχρή κρυστάλλωση παρατηρείται κυρίως σε πολυμερή τα οποία, παρόλο που μπορούν να κρυσταλλωθούν, δεν πρόλαβαν να σχηματίσουν κρυστάλλους κατά την ταχεία ψύξη (quenching). Σε αυτή την περίπτωση, η αύξηση της υπέρψυξης μειώνει τη συνολική κρυσταλλικότητα του δείγματος, και εάν το τήγμα ψυχθεί απότομα σε θερμοκρασίες κάτω από την T_g , το υλικό υαλοποιείται (40).

Πολυμερή που βρίσκονται σε τελείως άμορφη κατάσταση ή παρουσιάζουν περιορισμένη αρχική κρυσταλλικότητα μπορούν να αναπτύξουν μερική κρυσταλλικότητα κατά τη θέρμανση (28). Στην πρώτη περίπτωση, η ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης (ΔH_c) είναι, σε απόλυτες τιμές, ίση με την ενθαλπία τήξης (ΔH_m), καθώς οι κρύσταλλοι που σχηματίζονται οφείλονται αποκλειστικά στη διαδικασία ψυχρής κρυστάλλωσης. Στη δεύτερη περίπτωση, ενθαλπία τήξης που ακολουθεί περιλαμβάνει τόσο την αρχική κρυσταλλικότητα όσο και την κρυσταλλικότητα που προέκυψε μέσω της ψυχρής κρυστάλλωσης (58).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : Πειραματικό μέρος και τεχνικές χαρακτηρισμού

6.1 Περίθλαση Ακτίνων X

Η περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD) αποτελεί μια από τις πλέον καθιερωμένες τεχνικές για τον χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής δομής στερεών υλικών και χρησιμοποιείται ευρέως τόσο στη βασική έρευνα όσο και στη βιομηχανία. Η μέθοδος στηρίζεται στην αλληλεπίδραση ακτίνων X με τα κρυσταλλικά επίπεδα ενός υλικού. Οι

ακτίνες X έχουν μήκη κύματος συγκρίσιμα με τις ενδοατομικές αποστάσεις (0.5–2 Å), γεγονός που τις καθιστά ιδανικές για την ανίχνευση περιοδικών δομών. Η περίθλαση εμφανίζεται όταν πληρείται η συνθήκη του νόμου του Bragg

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Εξίσωση 13}$$

λ : είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,

d : η απόσταση μεταξύ επιπέδων πλέγματος και

θ : η γωνία περίθλασης.

Οι κορυφές που καταγράφονται στο διάγραμμα περίθλασης αποτελούν «αποτύπωμα» της κρυσταλλικής δομής, καθώς η θέση τους συνδέεται με αποστάσεις πλέγματος, η έντασή τους με την κατανομή ηλεκτρονίων, ενώ το εύρος τους σχετίζεται με το μέγεθος κρυσταλλιτών και την παρουσία ατελειών (81).

Η XRD εφαρμόζεται σε μορφή σκόνης (powder diffraction) για τον προσδιορισμό φάσεων και την εκτίμηση κρυσταλλικότητας πολυκρυσταλλικών υλικών, ενώ σε μονοκρυστάλλους μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη επίλυση δομής. Με τη βοήθεια της εξίσωσης Scherrer είναι δυνατόν να εκτιμηθεί το μέσο μέγεθος κρυστάλλων, ενώ με ποσοτική ανάλυση των κορυφών σε σχέση με το άμορφο υπόβαθρο μπορεί να προσδιοριστεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας (82). Η μέθοδος Rietveld παρέχει επιπλέον δυνατότητα προσαρμογής των πειραματικών και θεωρητικών παραμέτρων, καθιστώντας τη XRD εξαιρετικά ισχυρό εργαλείο στη μελέτη υλικών.

Στον τομέα των πολυμερών, και ειδικότερα στα ημικρυσταλλικά, η XRD είναι ιδιαίτερα χρήσιμη. Πολυμερή όπως ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστερας) (PBT), ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστερας) (PET) και τα πολυαμίδια εμφανίζουν δομή που περιλαμβάνει κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Η ανάλυση της έντασης και του εύρους των κορυφών επιτρέπει τον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας, ο οποίος με τη σειρά του συνδέεται με τις μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του πολυμερούς.

Η κρυσταλλικότητα όπως καταγράφεται μέσω XRD, επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες. Ο ρυθμός ψύξης κατά την κατεργασία παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς η ταχεία ψύξη οδηγεί σε μειωμένη κρυσταλλικότητα και πιο αμβλείες κορυφές, ενώ η θερμική

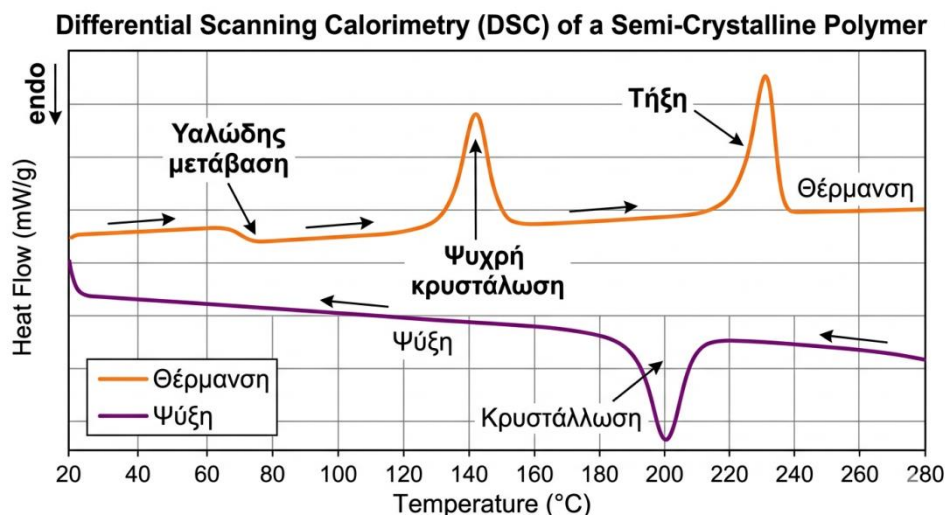
ανόπτηση (annealing) ευνοεί την ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών και την εμφάνιση εντονότερων κορυφών. Παράλληλα, τα πληρωτικά υλικά, όπως υαλονήματα ή νανοσωματίδια, λειτουργούν συχνά ως παράγοντας πυρήνωσης, μεταβάλλοντας το διάγραμμα XRD και ενισχύοντας τον βαθμό κρυστάλλωσης (83). Η υγρασία μπορεί επίσης να επηρεάσει το πρότυπο, καθώς προκαλεί υδρόλυση και αταξία στις αλυσίδες.

Η XRD παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα, όπως μη καταστροφική φύση, η δυνατότητα ταχείας ταυτοποίησης φάσεων και η ποσοτικοποίηση κρυσταλλικότητας. Ωστόσο, οι περιορισμοί της περιλαμβάνουν τη χαμηλή ευαισθησία σε άμορφες περιοχές και τη δυσκολία ανίχνευσης φάσεων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (<1%). Για τον λόγο αυτόν, συχνά συνδυάζεται με άλλες τεχνικές, όπως η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), ώστε να επιτευχθεί καλύτερη κατανόηση της κρυσταλλικότητας και της θερμικής συμπεριφοράς των πολυμερών (84).

Συνολικά, η περίθλαση ακτίνων X αποτελεί θεμελιώδες εργαλείο στον χαρακτηρισμό του PBT και γενικότερα των ημικρυσταλλικών πολυμερών. Μέσω της ανάλυσης των διαγραμμάτων XRD καθίσταται δυνατή η συσχέτιση της μικροδομής με τις ιδιότητες, γεγονός που έχει άμεση εφαρμογή τόσο σε ερευνητικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, ιδιαίτερα σε τομείς όπου απαιτείται βέλτιστος συνδυασμός μηχανικής αντοχής, ηλεκτρικής μόνωσης και διαστασιακής σταθερότητας.

6.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) αποτελεί μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές θερμικής ανάλυσης για τον χαρακτηρισμό πολυμερών και άλλων υλικών. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στη μέτρηση της διαφοράς θερμικής ροής (heat flow) μεταξύ δείγματος και αδρανούς υλικού αναφοράς, όταν και τα δύο υποβάλλονται σε ελεγχόμενη θέρμανση ή ψύξη. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή η καταγραφή θερμικών φαινομένων που συνοδεύουν φυσικές ή χημικές διεργασίες στο υλικό (78).



Σχήμα 2:: Παράδειγμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης

Η τεχνική DSC παρέχει κρίσιμες πληροφορίες για θεμελιώδεις θερμικές μεταβάσεις, όπως:

- **Υαλώδης μετάβαση (T_g):** Μετάβαση από την άκαμπτη, υαλώδη κατάσταση σε πιο εύκαμπτη, ελαστική μορφή. Η T_g σχετίζεται με την κινητικότητα των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές. Η υαλώδης μετάβαση καταγράφεται ως βηματική αύξηση στην ειδική θερμότητα του υλικού.
- **Κρυστάλλωση (T_c):** Η εξώθερμη διεργασία που καταγράφεται κατά την ψύξη ή σε παραμονή σε σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμη), κατά την οποία σχηματίζονται κρυσταλλικές περιοχές.
- **Τήξη (T_m):** Ενδόθερμη κορυφή που αποδίδεται στη μετάβαση από κρυσταλλική σε τήγμα, χαρακτηριστική για την παρουσία και τη σταθερότητα των κρυστάλλων.
- **Θερμική αποσύνθεση ή άλλες αντιδράσεις:** Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μπορεί να παρατηρηθούν ενδόθερμες ή εξώθερμες διεργασίες που σχετίζονται με χημική αποδόμηση ή αντιδράσεις.

Η μέθοδος χρησιμοποιείται τόσο σε ισόθερμα πειράματα, για την παρακολούθηση της εξέλιξης διεργασιών σε σταθερή θερμοκρασία, όσο και σε μη ισόθερμα πειράματα, όπου οι διεργασίες μελετώνται υπό συνθήκες συνεχούς θέρμανσης ή ψύξης. Τα δεδομένα που προκύπτουν από τη DSC είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας, της θερμικής σταθερότητας και της κινητικής των μεταβάσεων, ενώ συχνά συνδυάζονται με κινητικά μοντέλα (π.χ. Avrami, Ozawa, Kissinger, Friedman) για την εξαγωγή ενεργειών ενεργοποίησης και μηχανισμών κρυστάλλωσης.

Ανάλογα με τον τρόπο μέτρησης της θερμικής ροής, διακρίνονται οι εξής κύριοι τύποι DSC:

1. Heat Flux DSC (DSC ροής θερμότητας): Στον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο τύπο, το δείγμα και το πρότυπο τοποθετούνται σε έναν κοινό φούρνο και θερμαίνονται με τον ίδιο ρυθμό. Η διαφορά θερμότητας υπολογίζεται μέσω της διαφοράς θερμοκρασίας τους, η οποία καταγράφεται από θερμοστοιχεία. Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη για μελέτη της υαλώδους μετάβασης (T_g), της τήξης (T_m), της κρυστάλλωσης, καθώς και για τον προσδιορισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας (88).

2. Power Compensated DSC (DSC αντιστάθμισης ισχύος): Το δείγμα και το πρότυπο τοποθετούνται σε ξεχωριστούς μικροφούρνους, καθένας εκ των οποίων διαθέτει ανεξάρτητο θερμαντήρα και αισθητήρα θερμοκρασίας. Η συσκευή αντισταθμίζει συνεχώς την παρεχόμενη ισχύ ώστε οι δύο θάλαμοι να διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία. Η απαιτούμενη διαφορά ισχύος αντιστοιχεί στη θερμική ροή. Παρότι προσφέρει μεγαλύτερη ακρίβεια και ταχύτερη απόκριση, είναι πιο δαπανηρή και λιγότερο διαδεδομένη (89).

3. Modulated DSC (MDSC): Η MDSC αποτελεί παραλλαγή της DSC ροής θερμότητας, στην οποία, εκτός από τη γραμμική αύξηση θερμοκρασίας, εφαρμόζεται και περιοδική διακύμανση της θερμοκρασίας. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον διαχωρισμό των αναστρέψιμων (π.χ. υαλώδης μετάπτωση) από τα μη αναστρέψιμα (π.χ. κρυστάλλωση, χημικές αντιδράσεις) θερμικά φαινόμενα, παρέχοντας λεπτομερέστερη ανάλυση πολύπλοκων πολυμερικών συστημάτων (86).

4. High-Pressure DSC (HP-DSC): Στην περίπτωση αυτή, η μέτρηση πραγματοποιείται υπό υψηλή πίεση, γεγονός που επιτρέπει τη μελέτη διεργασιών οι οποίες σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης θα συνοδεύονταν από εξάτμιση, οξείδωση ή αποσύνθεση. Εφαρμόζεται συχνά σε μελέτες σταθερότητας φαρμακευτικών ουσιών και καυσίμων (87).

5. Photo-DSC: Συνδυάζει την τεχνική DSC με πηγή ακτινοβολίας UV ή ορατού φωτός, επιτρέποντας την παρακολούθηση φωτοπολυμερισμών και άλλων φωτοενεργοποιούμενων αντιδράσεων. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ιδιαίτερα στην ανάλυση ρητινών και επιχρισμάτων (86).

Συνολικά, η DSC αποτελεί απαραίτητο εργαλείο στον χαρακτηρισμό των πολυμερών, παρέχοντας τη δυνατότητα συσχέτισης της θερμικής συμπεριφοράς με τη μικροδομή, τις μηχανικές ιδιότητες και την τελική απόδοση του υλικού σε πρακτικές εφαρμογές (79). Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης Shimadzu DSC 60 τύπου ροής θερμότητας (Heat Flux DSC).



Εικόνα 12 : Διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης Shimadzu DSC 60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : Αποτελέσματα και συζήτηση – πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (Poly(butylene terephthalate), PBT)

7.1 Η μελέτη του PBT με περίθλαση ακτίνων X

Το PBT είναι ένας ημικρυσταλλικός θερμοπλαστικός πολυεστέρας, ο οποίος συνδυάζει καλές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Κεντρικό ρόλο στη συμπεριφορά του υλικού διαδραματίζει ο βαθμός κρυσταλλικότητας και η μορφολογία των κρυσταλλικών του περιοχών. Για τον λόγο αυτόν, η περίθλαση ακτίνων X (XRD) χρησιμοποιείται εκτενώς ως μέθοδος χαρακτηρισμού της μικροδομής του.

Η XRD επιτρέπει τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής του PBT, καθώς και την εκτίμηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας μέσω ανάλυσης της έντασης των κορυφών σε σχέση με το άμορφο υπόβαθρο. Τυπικά, τα διαγράμματα XRD του PBT παρουσιάζουν χαρακτηριστικές κορυφές σε γωνίες περίπου $2\theta \approx 16^\circ$, 17° , 20° και 23° , όπως αναφέρονται και σε βιβλιογραφικές πηγές, οι οποίες αποδίδονται σε κρυσταλλικά επίπεδα που προκύπτουν από την περιοδική διάταξη των αλυσίδων πολυεστέρα (85). Η ένταση και το εύρος αυτών των κορυφών σχετίζονται με το μέγεθος των κρυσταλλιτών και τον βαθμό αταξίας, σύμφωνα με την εξίσωση Scherrer (81).

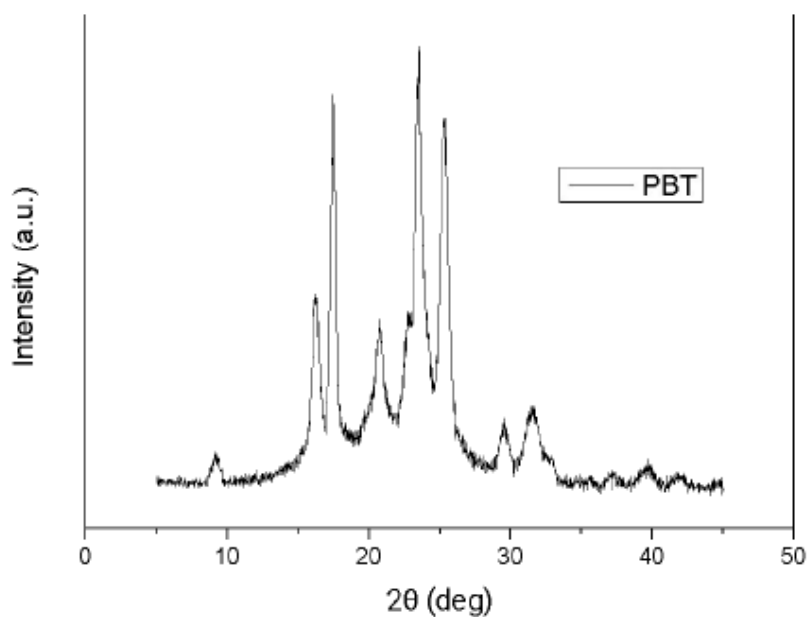
Ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (PBT) εμφανίζει μεγάλη ταχύτητα κρυστάλλωση και μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας. Ο απόλυτος βαθμός κρυσταλλικότητας προσδιορίστηκε 39,4% με την βοήθεια του τύπου:

$$X_c = (A_{\text{cryst}} / A_{\text{total}}) \cdot 100 = A_{\text{cryst}} / (A_{\text{cryst}} + A_{\text{am}}) \cdot 100 = 39.4\%$$

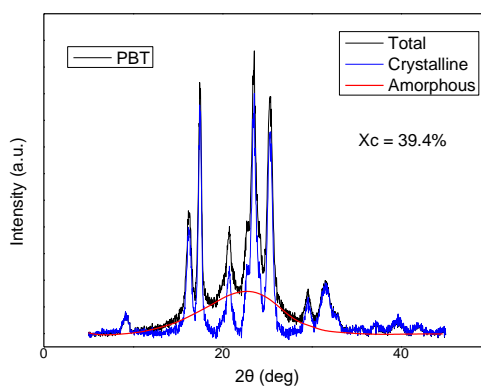
Εξίσωση 14

όπου:

- A_{total} = ολική επιφάνεια κάτω από τις κορυφές (peaks)
- A_{cryst} = επιφάνεια κάτω από τις κρυσταλλικές κορυφές (peaks)
- A_{am} = επιφάνεια κάτω από την ‘καμπάνα’ της απόκρισης της άμορφης φάσης



Σχήμα 3: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) του PBT



Σχήμα 4: Διάγραμμα XRD του PBT με την άμορφη και κρυσταλλική μορφή

Η XRD χρησιμοποιείται επίσης σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές, όπως η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), για την ακριβέστερη αποτίμηση του βαθμού κρυστάλλωσης και τη συσχέτιση της μικροδομής με ιδιότητες όπως η μηχανική αντοχή και η θερμική σταθερότητα (84). Η κατανόηση της σχέσης αυτής είναι κρίσιμη, καθώς υψηλότερη κρυσταλλικότητα συνεπάγεται μεγαλύτερη δυσκαμψία και διαστασιακή σταθερότητα, ενώ χαμηλότερη κρυσταλλικότητα οδηγεί σε βελτιωμένη ολκιμότητα αλλά μειωμένη αντοχή.

Συνεπώς, η περίθλαση ακτίνων X αποτελεί θεμελιώδες εργαλείο για την ανάλυση της δομής του PBT, παρέχοντας κρίσιμη πληροφορία για την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση εφαρμογών του σε τομείς όπως η ηλεκτρονική, η αυτοκινητοβιομηχανία και τα δομικά υλικά.

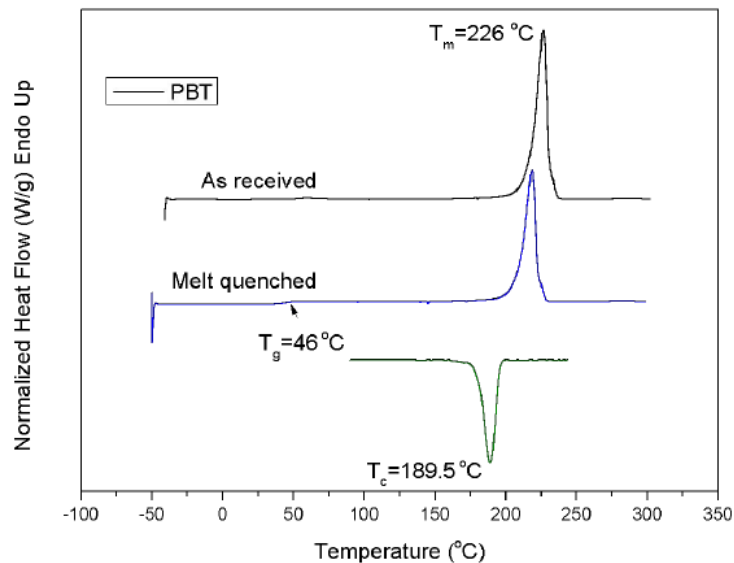
7.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Κατά τη θερμική ανάλυση με Διαφορική Σαρωτική Θερμιδομετρία (DSC), ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (PBT) παρουσιάζει χαρακτηριστική συμπεριφορά εύκολα κρυσταλλώσιμου πολυμερούς. Εξαιτίας της υψηλής του τάσης για κρυστάλλωση, το PBT δεν δύναται να ληφθεί σε πλήρως άμορφη κατάσταση, ακόμη και όταν υποβληθεί σε ταχεία ψύξη από το τήγμα. Αυτό αντανακλάται στην εμφάνιση ενδόθερμων και εξώθερμων κορυφών που σχετίζονται με την τήξη και την κρυστάλλωση, αντίστοιχα, ενώ το βήμα της υαλώδους μετάβασης παραμένει δυσδιάκριτο σε δείγματα με υψηλή κρυσταλλικότητα.

Συγκεκριμένα, στη μετρούμενη DSC καμπύλη καταγράφεται υαλώδης μετάβαση σε θερμοκρασία $T_g \approx 46 \text{ }^\circ\text{C}$, γεγονός που συμφωνεί με τις βιβλιογραφικές τιμές για το PBT και επιβεβαιώνει την ύπαρξη υπολειμματικών άμορφων περιοχών στο πολυμερές. Η τήξη του κρυσταλλικού κλάσματος εντοπίζεται στους $226 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_m), θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην ενδόθερμη κορυφή τήξης και χαρακτηρίζει το θερμοδυναμικά σταθερότερο στάδιο κρυσταλλικής δομής του υλικού. Κατά την ψύξη από το τήγμα, με ρυθμό $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, εμφανίζεται εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης στους $189.5 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_c), η οποία καταδεικνύει την ταχεία και αποτελεσματική ανάπτυξη κρυσταλλικής φάσης.

Η συνδυασμένη παρουσία χαμηλής T_g , σχετικά υψηλής T_m και έντονης κορυφής κρυστάλλωσης κατά την ψύξη, επιβεβαιώνει την μεγάλη ικανότητα κρυστάλλωσης του PBT και ερμηνεύει τη δυσκολία παρασκευής του σε καθαρά άμορφη κατάσταση. Το θερμικό αυτό προφίλ σχετίζεται άμεσα με τη μορφολογική σταθερότητα και τις βιομηχανικές εφαρμογές

του υλικού, ιδίως σε διεργασίες όπου απαιτούνται γρήγοροι κύκλοι κρυστάλλωσης, όπως στην έγχυση (injection molding).

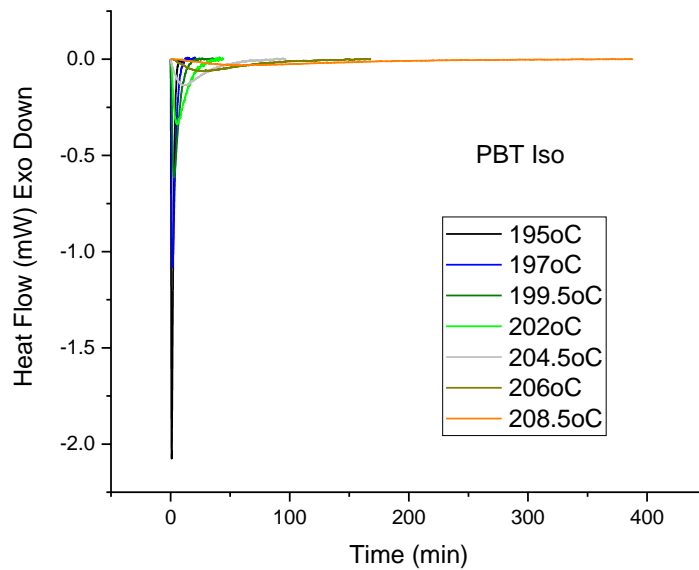


Σχήμα 5: Θερμόγραμμα Διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το PBT

7.3 Μελέτη της Ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT από τήγμα με συμβατικό DSC

Η ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα μελετήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος $195\text{ }^\circ\text{C} - 208,5\text{ }^\circ\text{C}$ χρησιμοποιώντας διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης απεικονίζονται στο Σχήμα 6. Από την ανάλυση των θερμογραμμάτων προκύπτει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T_c) συνοδεύεται από σημαντική επιμήκυνση του χρόνου κρυστάλλωσης, γεγονός αναμενόμενο δεδομένου ότι η κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης, δηλαδή η υπέρψυξη ($\Delta T = T_m - T_c$), μειώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Πριν από την καταγραφή των θερμογραμμάτων, τα δείγματα θερμάνθηκαν με ρυθμό $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ έως τους $250\text{ }^\circ\text{C}$, με σκοπό τη διαγραφή της θερμικής ιστορίας τους. Η μέγιστη θερμοκρασία θέρμανσης επιλέχθηκε με γνώμονα δύο παράγοντες: πρώτον, να υπερβαίνει το σημείο τήξης των δειγμάτων για πλήρη τήξη, και δεύτερον, να παραμένει αρκετά χαμηλή ώστε να αποφευχθεί η θερμική αποδόμηση των πολυμερικών αλυσίδων.



Σχήμα 6: Εξώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες

7.4 Κινητική της Ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT

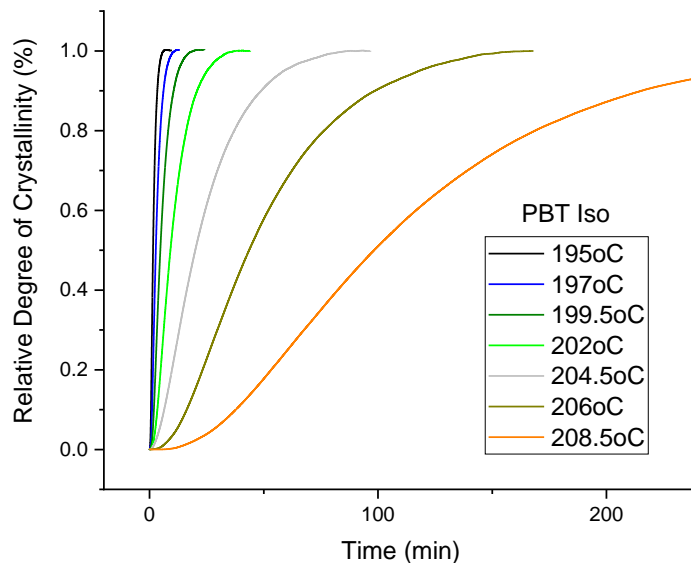
Με την ολοκλήρωση της εξώθερμης κορυφής κρυστάλλωσης που καταγράφεται κατά την ψύξη του PBT, είναι δυνατός ο προσδιορισμός του εξελισσόμενου βαθμού κρυσταλλικότητας σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Τα διαγράμματα εμφανίζουν σιγμοειδή μορφή, με τρία διακριτά στάδια:

1. Στάδιο επώασης (nucleation period): Στην αρχή παρατηρείται αργή αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας, καθώς επικρατούν οι διεργασίες πυρήνωσης.
2. Κύριο στάδιο ανάπτυξης (growth stage): Ακολουθεί ταχεία αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας, που αντιστοιχεί στην εκθετική ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών γύρω από τους πυρήνες. Αυτό το τμήμα της καμπύλης σχετίζεται με τον μηχανισμό ανάπτυξης λεπτών φύλλων και την επικράτηση συγκεκριμένων μορφολογικών δομών.
3. Στάδιο κορεσμού (saturation): Σταδιακή οριζοντίωση της καμπύλης, καθώς το διαθέσιμο άμορφο υλικό εξαντλείται και το σύστημα πλησιάζει στον μέγιστο βαθμό κρυστάλλωσης υπό τις δεδομένες συνθήκες ψύξης

Ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας, $X(t)$, υπολογίζεται από τη σχετική ολοκλήρωση των κορυφών ισόθερμης κρυστάλλωσης, σύμφωνα με την Εξίσωση 14:

$$X(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt} \quad \text{Εξίσωση 15}$$

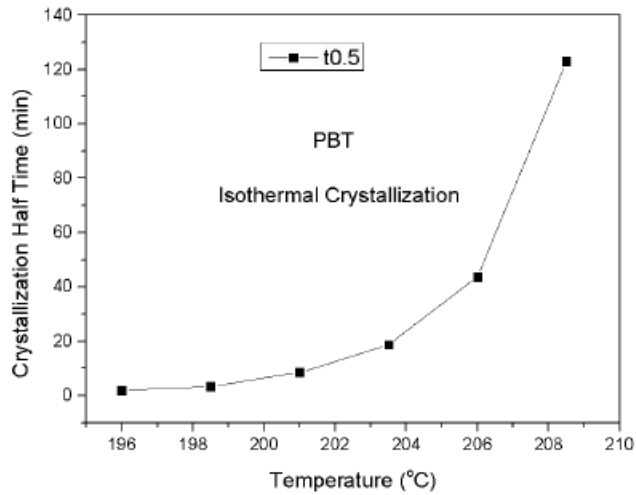


Σχήμα 7: Εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας του PBT με τον χρόνο $X(t)$ για ισόθερμη κρυστάλλωση στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες

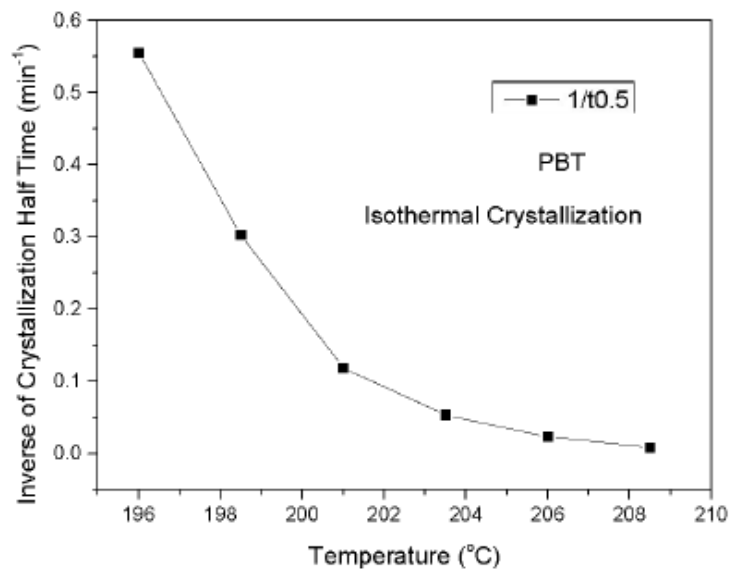
Τα διαγράμματα του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας με το χρόνο εικονίζονται στο Σχήμα 7. Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T_c) αυξάνεται ο απαιτούμενος χρόνος για ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης. Το φαινόμενο αυτό υποδηλώνει ότι το PBT κρυσταλλώνεται ταχύτερα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η κρυστάλλωση επιβραδύνεται σε υψηλές T_c . Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς χαμηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης αντιστοιχούν σε μεγαλύτερο βαθμό υπέρψυξης, ο οποίος παρέχει μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη για την κρυστάλλωση και συνεπώς υψηλότερη ταχύτητα ανάπτυξης κρυστάλλων.

Το διάγραμμα του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) παρουσιάζεται στο Σχήμα 8 και του αντιστρόφου του ($1/t_{1/2}$) σε συνάρτηση με τον βαθμό υπέρψυξης (ΔT) για την ισόθερμη κρυστάλλωση παρουσιάζεται στα Σχήματα 8 και 9 αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι ο χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της υπέρψυξης, ενώ το

αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης, το οποίο αποτελεί μέτρο της ταχύτητας κρυστάλλωσης, αυξάνεται εκθετικά. Συνεπώς, ο ρυθμός κρυστάλλωσης είναι σημαντικά υψηλότερος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που ερμηνεύεται από την αυξημένη κινητήρια δύναμη για κρυστάλλωση που παρέχει η υπέρψυξη.



Σχήμα 8: Εξέλιξη της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) σε συνάρτηση με τον αυξανόμενο βαθμό υπέρψυξης $\Delta T = T_m^o - T_c$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα.



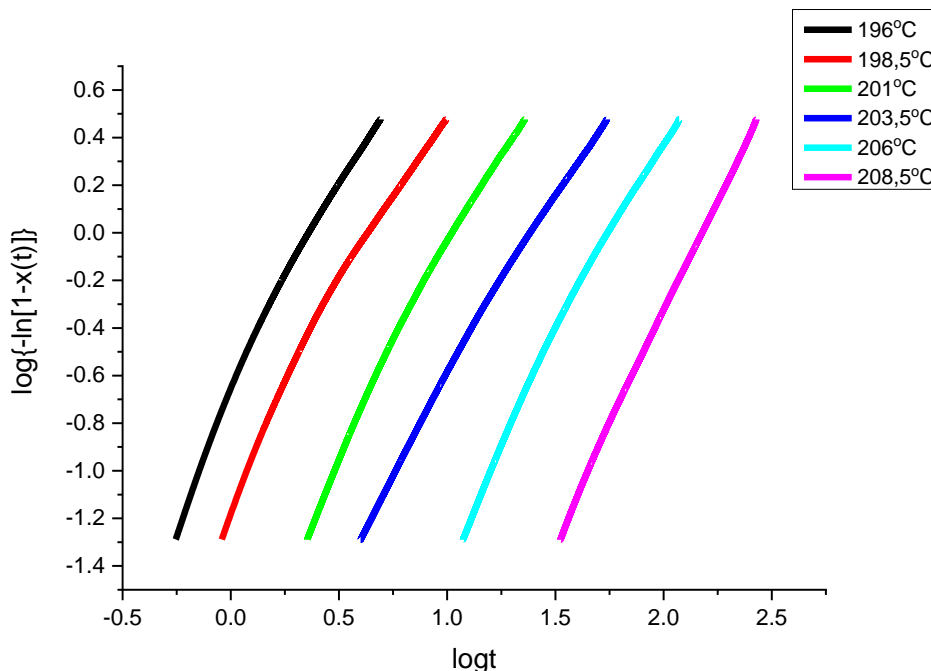
Σχήμα 9: Εξέλιξη του αντιστρόφου της ($1/t_{1/2}$) σε συνάρτηση με τον αυξανόμενο βαθμό υπέρψυξης $\Delta T = T_m^o - T_c$

7.5 Ανάλυση Avrami για την Ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα

Η εξίσωση Avrami (Εξίσωση 2) εφαρμόστηκε στα δεδομένα της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT από το τήγμα. Για τη γραμμική προσαρμογή καμπύλης της εξίσωσης Avrami χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά μόνο τα δεδομένα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας X 5-95%. Στο Σχήμα 10 φαίνονται τα διαγράμματα Avrami και στον Πίνακα 9 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT.

Οι παράμετροι Avrami n και k δεν έχουν άμεση φυσική σημασία για τη ισόθερμη κρυστάλλωση, αλλά η σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης k παρέχει ένδειξη της ταχύτητας κρυστάλλωσης. Συγκεκριμένα, η k αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, καθώς η υπέρψυξη επιταχύνει την κρυστάλλωση.

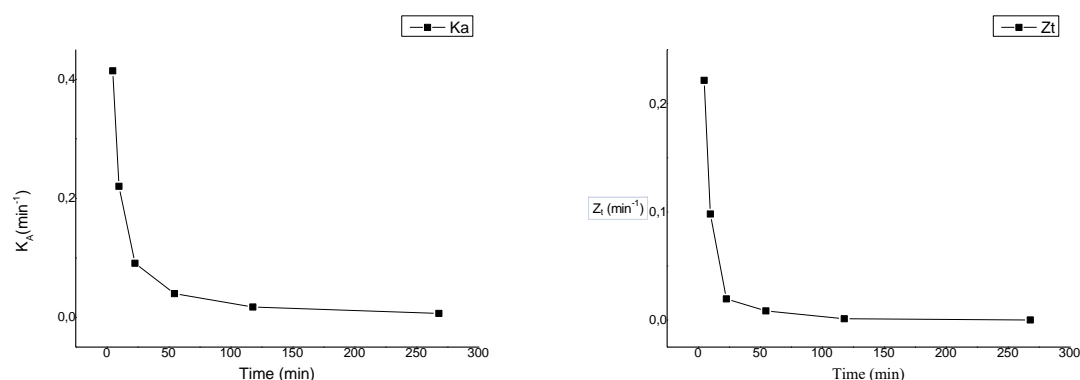
Μετά τον υπολογισμό των τιμών n και k , μπορεί να υπολογιστεί η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ (Εξίσωση 3) που αντιπροσωπεύει τον χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη του 50% του συνολικού βαθμού κρυσταλλικότητας και ο ρυθμός κρυστάλλωσης G (Εξίσωση 4)



Σχήμα 10: Διάγραμμα Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα

T_c (°C)	n	k (min ⁻¹)	K(min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	$1/t_{1/2}$ (min)
196	1,71017	0,221549	0,414259014	1,948286	0,513272
198.5	1,53529	0,098012	0,220281258	3,57557	0,279676
201	1,64082	0,019555	0,090907553	8,79814	0,11366
203.5	1,4813	0,008453	0,039861494	19,58802	0,051052
206	1,65491	0,001218	0,017337473	46,22011	0,021636
208.5	1,87441	$8,26 \cdot 10^{-5}$	0,006632662	123,9916	0,008065

Πίνακας 9: Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα.



Σχήμα 11 Διαγράμματα κινητικών σταθερών K_A και Z_i για την ισόθερμη κρυστάλλωση σε συνάρτηση με τον χρόνο

Συνοψίζοντας, η μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης του **PBT** στο εύρος θερμοκρασιών 196°C – 208,5°C καταδεικνύει μια σαφή εξάρτηση της κινητικής από τη θερμοκρασία, με τις τιμές του εκθέτη Avrami (n) να κυμαίνονται μεταξύ **1,48 και 1,87**. Οι τιμές αυτές είναι ελαφρώς χαμηλότερες από το θεωρητικό n=3 για τρισδιάστατη σφαιρουλιτική ανάπτυξη, γεγονός που, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (98.), αποδίδεται σε μηχανισμό κρυστάλλωσης που περιορίζεται από τη διάχυση ή στην ανάπτυξη κρυστάλλων σε μορφή πλακών (lamellae) με ατελή σφαιρουλιτική δομή. Παράλληλα, η δραματική αύξηση του χρόνου ημιζωής ($t_{1/2}$) από τα 1,9 έως τα 124 λεπτά καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, επιβεβαιώνει τη μείωση του ρυθμού κρυστάλλωσης λόγω της προσέγγισης στο σημείο τήξης του πολυμερούς (T_m), όπου η θερμοδυναμική ώθηση για πυρήνωση ελαχιστοποιείται. Τα αποτελέσματα κρίνονται ως αξιόπιστα και σε πλήρη συμφωνία με την αναμενόμενη τάση για θερμοπλαστικούς πολυεστέρες υψηλής ταχύτητας κρυστάλλωσης

7.6 Θεωρία δευτερογενούς πυρήνωσης Lauritzen – Hoffman για τη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα

Στη θεωρία **Lauritzen–Hoffman (L-H)** για την κρυστάλλωση των πολυμερών, η μελέτη των λόγων K_g III/ K_g II σχετίζεται με τη μετάβαση μεταξύ των διαφορετικών **καθεστώτων (regimes)** κρυστάλλωσης.

Η παράμετρος πυρήνωσης, K_g , μπορεί να υπολογιστεί από τη διπλή λογαρίθμηση της παρακάτω εξίσωσης

$$\ln G + U^*/R(T_c - T_\infty) = \ln(G_0) - K_g/T_c \cdot (\Delta T) \cdot f \quad \text{Εξίσωση 16}$$

όπου G κατά προσέγγιση το $1/t_{1/2}$

T_c : η θερμοκρασία κρυστάλλωσης

T_∞ : είναι μια υποθετική θερμοκρασία κάτω από την οποία σταματάει η κίνηση που σχετίζεται με την ιξώδη ροή

K_g : είναι η σταθερά δευτερογενούς πυρήνωσης

$\Delta T = T_{mo} - T_c$: δηλώνει τον βαθμό υπέρψυξης

T_m : θερμοκρασία τήξης

T_g : θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

f : είναι ένας διορθωτικός παράγοντας που αντιπροσωπεύει τη διακύμανση της ενθαλπίας τήξης ανά μονάδα όγκου του πλήρως κρυσταλλικού πολυμερούς με τη θερμοκρασία. Σε υψηλές θερμοκρασίες είναι κοντά στη μονάδα και δίνεται ως $f = 2T_c/(T_{mo} + T_c)$

$T_m = 258.5^\circ\text{C}$

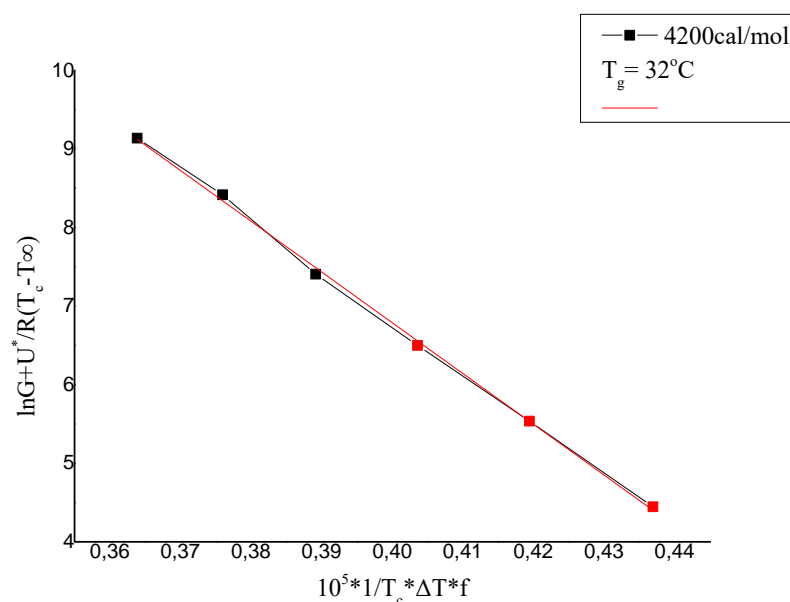
$T_g = 32^\circ\text{C}$ ή 22°C ή 42°C

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα του αριστερού μέλους της παραπάνω εξίσωσης συναρτήσει του $1/[T_c(\Delta T)f]$, η κλίση της ευθείας που λαμβάνεται από τη γραμμική τάσης ισούται με $-K_g$ και η τεταγμένη επί την αρχή με $\ln G_0$. Οι τιμές K_g και οι αναλογίες τους εξαρτώνται από την τιμή της U^* που χρησιμοποιείται κάθε φορά, καθώς η αύξηση της τιμής του U^* οδηγεί σε υψηλότερες τιμές K_g .

η παίρνει την τιμή 4 όταν η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα στα καθεστώτα κρυστάλλωσης (I) ή (III) και την τιμή 2 στο καθεστώς (II), δηλαδή η θεωρητική τιμή της αναλογίας $K_g(I)/K_g(II)$ (ή $K_g(III)/K_g(II)$) ισούται με 2.

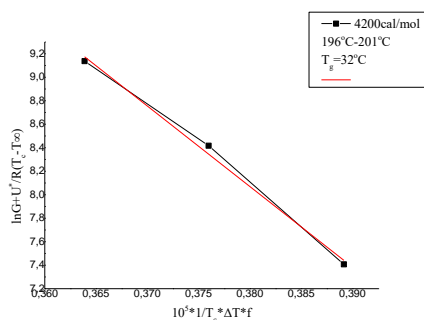
Regime III :196-201°C	Regime II: 203.5-208.5 °C	Regime I: δεν εμφανίζεται
$K_g \text{ III} = 6,9 \cdot 10^{-4}$	$K_g \text{ II} = 6,2 \cdot 10^{-4}$	$K_g \text{ III}/K_g \text{ II} = 1,1$
$R^2 = 0,98974$	$R^2 = 0,9999$	

Πίνακας 10: Αποτελέσματα της μεθόδου Lauritzen – Hoffman για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 4200 \text{ cal/mol}$, $T_\infty = T_g - 51.6 \text{ K}$, $T_g = 32^\circ \text{C}$

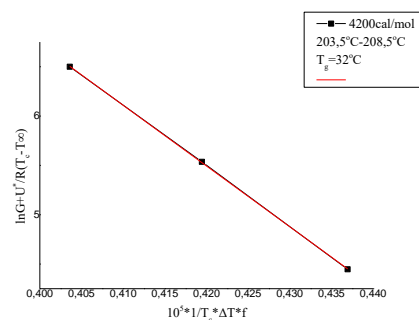


Σχήμα 12: Διάγραμμα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 4200 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 32^\circ \text{C}$.

(α)



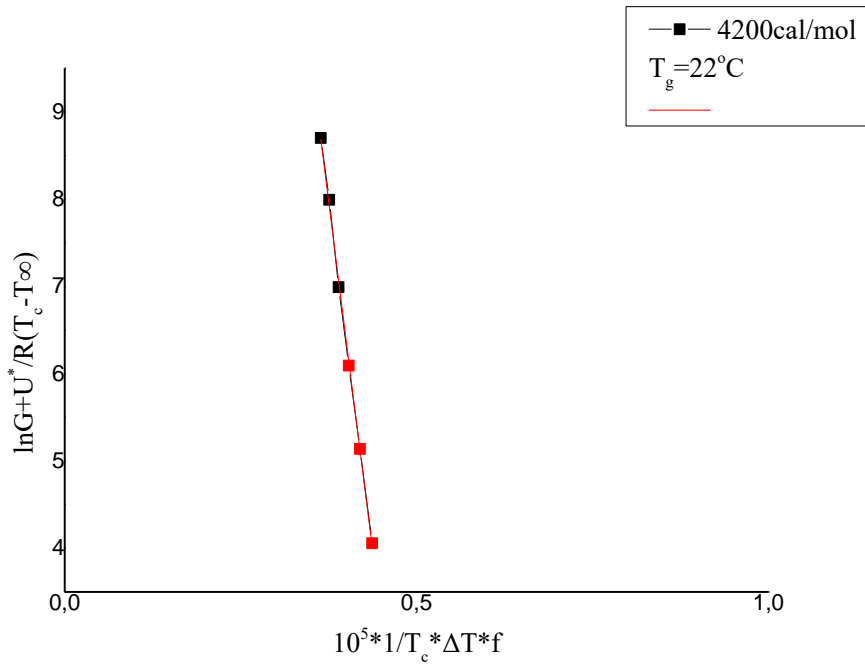
(β)



Σχήμα 13: Διαγράμματα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U=4200\text{cal/mol}$ και $T_g=32^\circ\text{C}$. (α) για θερμοκρασίες 196°C - 201°C και (β) $203,5^\circ\text{C}$ - $208,5^\circ\text{C}$.

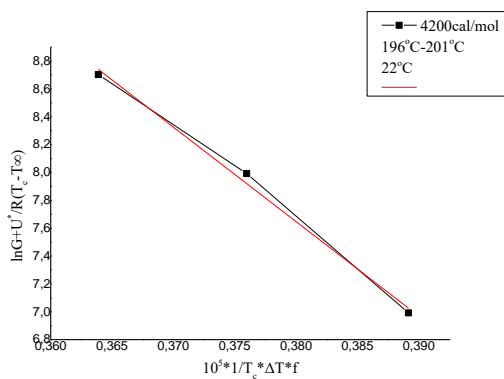
Regime III :196-201°C	Regime II: 203.5-208.5 °C	Regime I: δεν εμφανίζεται
$K_g \text{ III} = 6.8 * 10^{-4}$	$K_g \text{ II} = 6.1 * 10^{-4}$	$K_g \text{ III} / K_g \text{ II} = 1,1$
$R^2 = 0,9894$	$R^2 = 0,99989$	

Πίνακας 11: Αποτελέσματα της μεθόδου Lauritzen – Hoffman για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα για $U^* = 4200\text{cal/mol}$, $T_\infty = T_g - 51.6\text{K}$, $T_g = 22^\circ\text{C}$

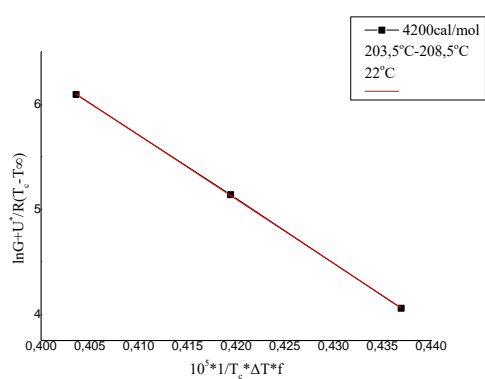


Σχήμα 14: Διάγραμμα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U=4200\text{cal/mol}$ και $T_g=22^\circ\text{C}$.

(α)



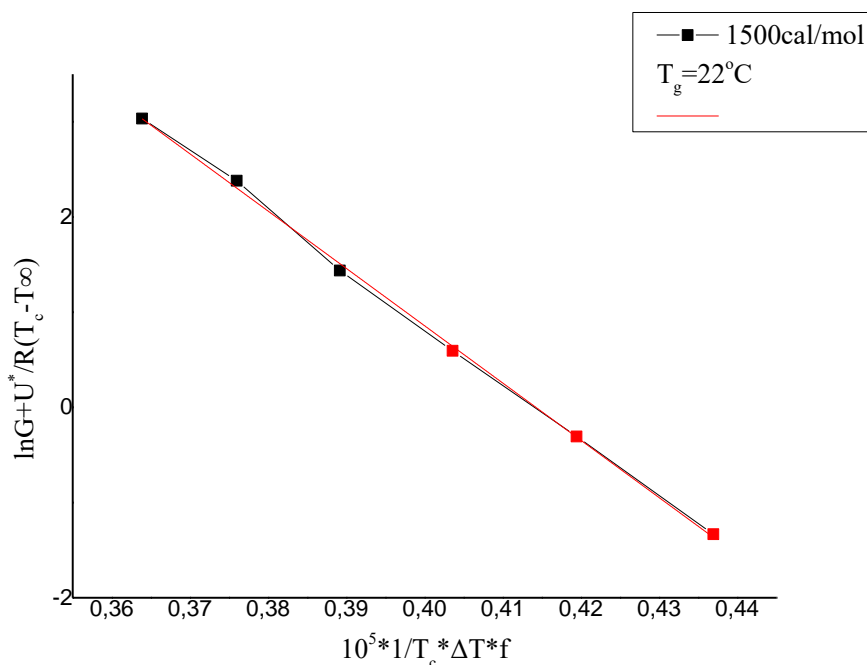
(β)



Σχήμα 15: Διαγράμματα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U=4200\text{cal/mol}$ και $T_g=22^\circ\text{C}$. (α) για θερμοκρασίες 196°C - 201°C και (β) $203,5^\circ\text{C}$ - $208,5^\circ\text{C}$.

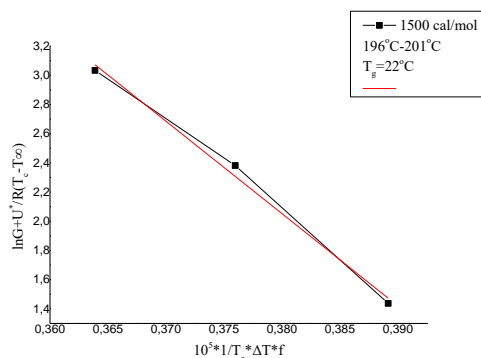
Regime III :196-201 °C	Regime II: 203.5- 208.5 °C	Regime I: δεν εμφανίζεται
$K_g \text{ III} = 6.3 \cdot 10^{-4}$	$K_g \text{ II} = 5.8 \cdot 10^{-4}$	$K_g \text{ III} / K_g \text{ II} = 1,1$
$R^2 = 0,98715$	$R^2 = 0,99981$	

Πίνακας12: Αποτελέσματα της μεθόδου Lauritzen – Hoffman για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα για $U^* = 1500\text{cal/mol}$, $T_\infty = T_g - 30\text{K}$, $T_g = 22^\circ\text{C}$

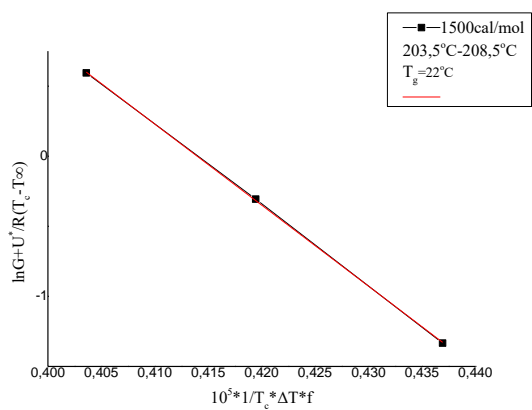


Σχήμα 16: Διάγραμμα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 1500\text{cal/mol}$ και $T_g = 22^\circ\text{C}$

(α)



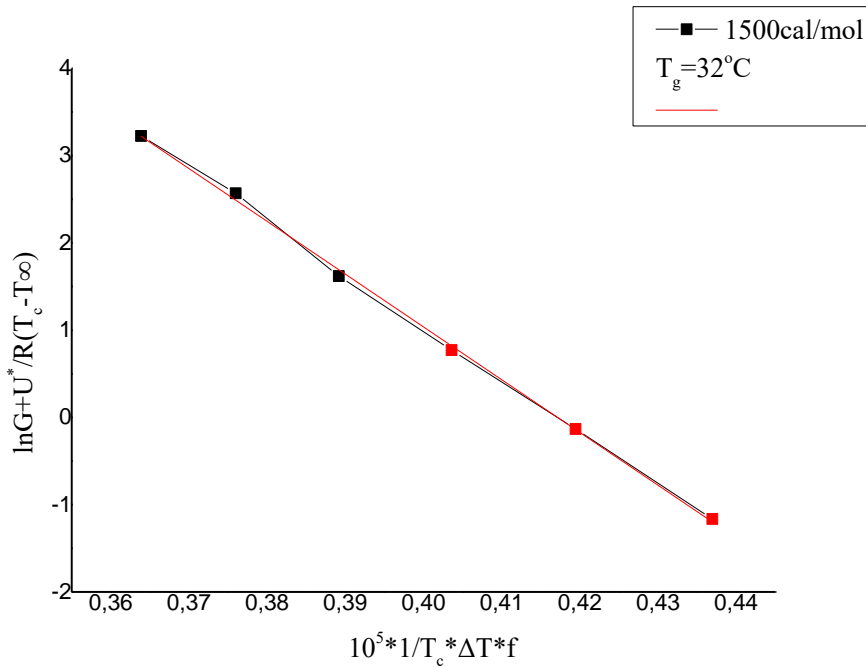
(β)



Σχήμα 17: Διαγράμματα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 1500 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 22^\circ\text{C}$. (α) για θερμοκρασίες 196°C - 201°C και (β) $203,5^\circ\text{C}$ - $208,5^\circ\text{C}$.

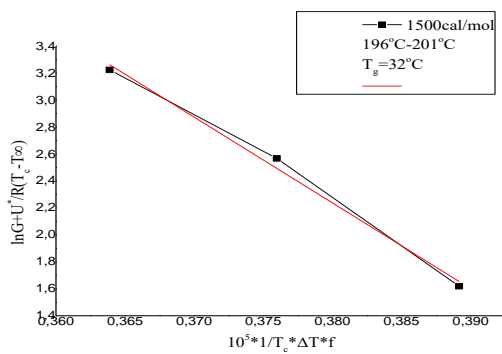
Regime III :196-201 $^\circ\text{C}$	Regime II: 203.5- 208.5 $^\circ\text{C}$	Regime I: δεν εμφανίζεται
$K_g \text{ III} = 6,4 \cdot 10^{-4}$	$K_g \text{ II} = 5,8 \cdot 10^{-4}$	$K_g \text{ III} / K_g \text{ II} = 1,1$
$R^2 = 0,98736$	$R^2 = 0,99981$	

Πίνακας 13: Αποτελέσματα της μεθόδου Lauritzen – Hoffman για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα για $U^* = 1500 \text{ cal/mol}$, $T_\infty = T_g - 30\text{K}$, $T_g = 32^\circ\text{C}$

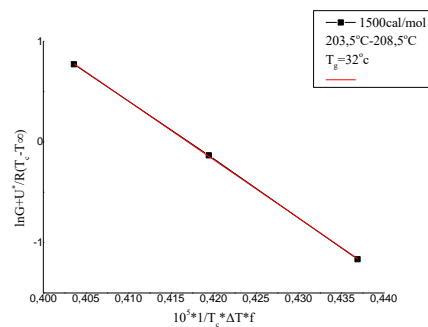


Σχήμα 18: Διάγραμμα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^*= 1500 \text{ cal/mol}$ και $T_g=32^\circ\text{C}$.

(α)



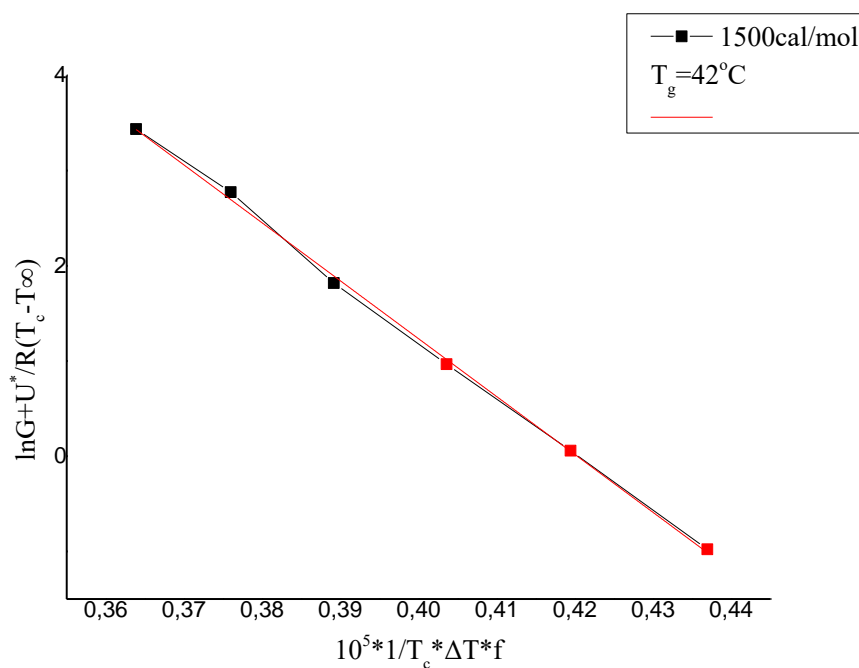
(β)



Σχήμα 19: Διαγράμματα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^*= 1500 \text{ cal/mol}$ και $T_g=32^\circ\text{C}$. (α) για θερμοκρασίες $196^\circ\text{C}-201^\circ\text{C}$ και (β) $203,5^\circ\text{C}-208,5^\circ\text{C}$.

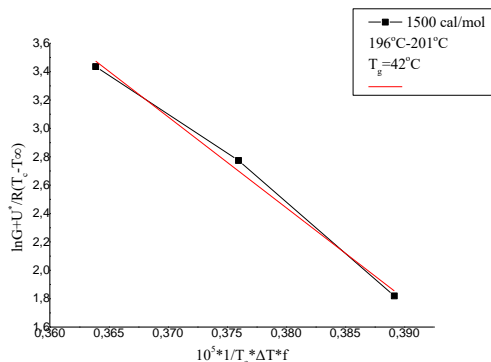
Regime III :196-201 °C	Regime II: 203.5- 208.5 °C	Regime I: δεν εμφανίζεται
$K_g \text{ III} = 6,4 \cdot 10^{-4}$	$K_g \text{ II} = 5,8 \cdot 10^{-4}$	$K_g \text{ III} / K_g \text{ II} = 1,1$
$R^2 = 0,9876$	$R^2 = 0,99982$	

Πίνακας 14: Αποτελέσματα της μεθόδου Lauritzen – Hoffman για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα για $U^* = 1500 \text{ cal/mol}$, $T_\infty = T_g - 30 \text{ K}$, $T_g = 42 \text{ °C}$

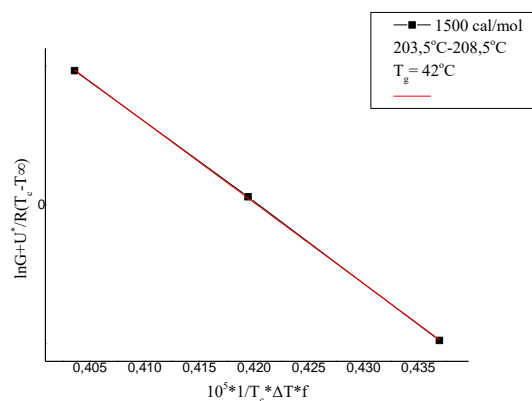


Σχήμα 20: Διάγραμμα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U^* = 1500 \text{ cal/mol}$ και $T_g = 42 \text{ °C}$.

(α)



(β)



Σχήμα 21: Διαγράμματα Lauritzen – Hoffmann για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για $U=1500 \text{ cal/mol}$ και $T_g=42^\circ\text{C}$. (α) για θερμοκρασίες 196°C - 201°C και (β) $203,5^\circ\text{C}$ - $208,5^\circ\text{C}$.

Ο λόγος K_{gIII}/K_{gII} έχει βρεθεί περίπου ίσος με τη μονάδα, αυτό υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει αλλαγή στην κλίση της πειραματικής καμπύλης στο αντίστοιχο εύρος θερμοκρασιών. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι:

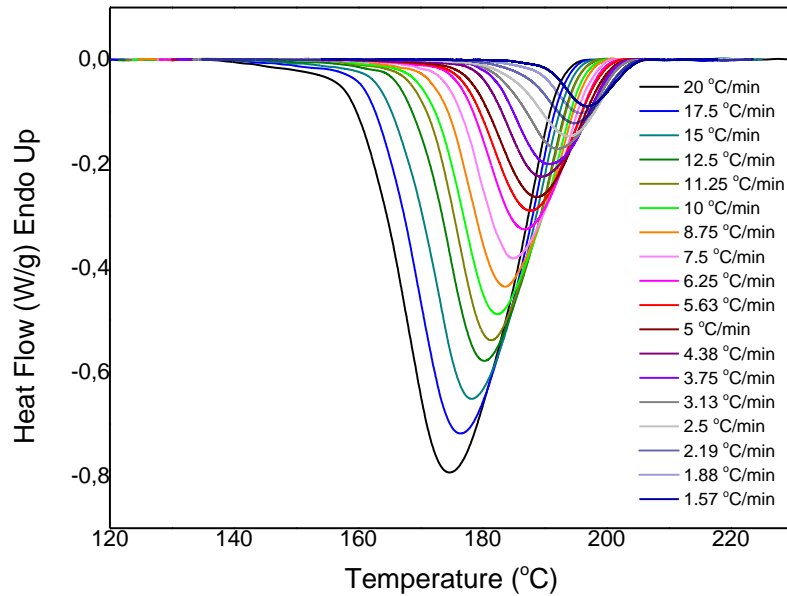
1. Το υλικό παραμένει στο ίδιο καθεστώς κρυστάλλωσης για όλο το εύρος των θερμοκρασιών που μελετήθηκαν.
2. Δεν συμβαίνει η αναμενόμενη αλλαγή στον μηχανισμό πυρήνωσης και ανάπτυξης (π.χ. από το Καθεστώς II στο III).

Η απουσία του καθεστώτος I και η σταθερότητα του μηχανισμού ανάπτυξης στο μελετώμενο εύρος θερμοκρασιών συμφωνούν με την βιβλιογραφία (99) οι οποία επισημαίνει ότι στο PBT η μετάβαση μεταξύ των καθεστώτων μπορεί να είναι λιγότερο διακριτή σε σχέση με άλλους πολυεστέρες λόγω της ταχείας κινητικότητας των αλυσίδων του.

7.7 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT κατά την ψύξη από το τήγμα με DSC

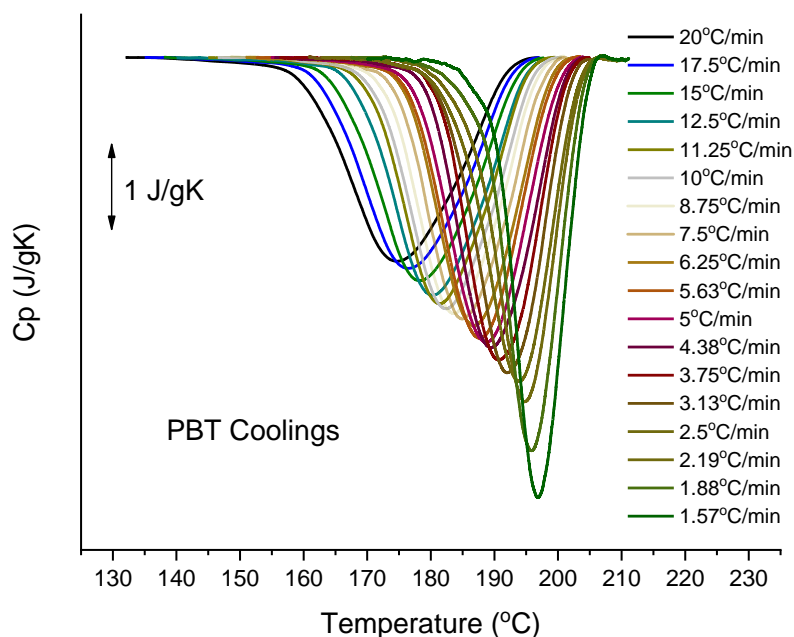
Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα μελετήθηκε με τη χρήση Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), σε ευρύ φάσμα ρυθμών ψύξης, από 1.57 έως 20°C/min . Στο Σχήμα 10 παρουσιάζονται οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης, οι οποίες μετατοπίζονται συστηματικά προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση του ρυθμού ψύξης. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στον περιορισμό του διαθέσιμου χρόνου για μοριακή

αναδιάταξη, γεγονός που οδηγεί σε καθυστέρηση της έναρξης της κρυστάλλωσης και σε μειωμένο βαθμό οργάνωσης της κρυσταλλικής δομής.



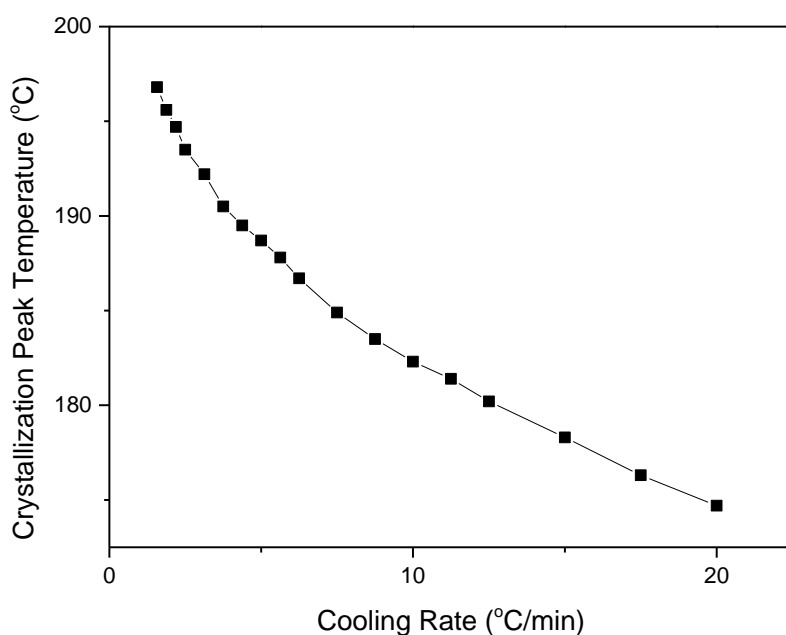
Σχήμα 22: Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης

Στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση (C_p) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία κατά την κρυστάλλωση του PBT η οποία παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη θερμοδυναμική και δομική συμπεριφορά του πολυμερούς. Κατά την έναρξη της κρυστάλλωσης, παρατηρείται σαφής μείωση του C_p , γεγονός που αποδίδεται στη μετατροπή τμημάτων της άμορφης φάσης —η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλότερη θερμοχωρητικότητα λόγω μεγαλύτερης ελευθερίας μοριακής κίνησης— σε κρυσταλλική φάση, όπου η κινητικότητα των αλυσίδων περιορίζεται σημαντικά. Η εξέλιξη αυτή καταδεικνύει την εξώθερμη φύση της διεργασίας και την προοδευτική σταθεροποίηση της δομής του υλικού.



Σχήμα 23: Μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας για την κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς ψύξης.

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης (T_c) του PBT από τον ρυθμό ψύξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 12. Για το PBT, το οποίο χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλή ταχύτητα κρυστάλλωσης σε σύγκριση με άλλους πολυεστέρες, η μεταβολή της T_c με τον ρυθμό ψύξης είναι ιδιαίτερα εμφανής. Σε χαμηλούς ρυθμούς ψύξης παρατηρείται κρυστάλλωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που οδηγεί σε πιο τακτοποιημένη κρυσταλλική μορφολογία και υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας. Αντίθετα, σε υψηλότερους ρυθμούς ψύξης, η T_c μειώνεται σημαντικά, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται μικρότεροι και λιγότερο τακτικοί κρύσταλλοι, ενώ παραμένει αυξημένο ποσοστό άμορφης φάσης.



Σχήμα 24: Θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για την ψύξη του PBT από το τήγμα

Η συστηματική μετατόπιση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T_c) σε χαμηλότερες τιμές με την αύξηση του ρυθμού ψύξης αντανακλά τον περιορισμένο χρόνο για μοριακή αναδιάταξη. Η αντίστοιχη μείωση του C_p επιβεβαιώνει τη σταδιακή δέσμευση των άμορφων τμημάτων σε κρυσταλλικές δομές, με τη μεταβολή να είναι εντονότερη στους χαμηλούς ρυθμούς ψύξης όπου επιτυγχάνεται υψηλότερη οργάνωση. Η συμπεριφορά αυτή είναι τυπική για ημικρυσταλλικά πολυμερή. Ωστόσο, για το PBT, η βιβλιογραφία αναφέρει ότι η πτώση της T_c (100) είναι λιγότερο απότομη συγκριτικά με το PET, γεγονός που αποδίδεται στην ευκαμψία των τεσσάρων μεθυλενικών ομάδων που επιτρέπουν ταχύτερη προσαρμογή στο κρυσταλλικό πλέγμα.

7.8 Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT από το τήγμα

Η σχετική κρυσταλλικότητα του PBT ως συνάρτηση της θερμοκρασίας υπολογίστηκε από τις εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης που καταγράφηκαν με την τεχνική DSC. Για τον υπολογισμό αυτό χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη εξίσωση:

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^{T_c} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_0} \quad \text{Εξίσωση 17}$$

όπου T_0 είναι η θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης, T_∞ η θερμοκρασία πέρατος της διεργασίας, και dH_c/dT η ροή θερμότητας που καταγράφηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Με τον τρόπο αυτό, η σχετική κρυσταλλικότητα ορίζεται ως το πηλίκο της εκλυόμενης θερμότητας μέχρι μια δεδομένη θερμοκρασία T προς τη συνολική εκλυόμενη θερμότητα της κρυστάλλωσης.

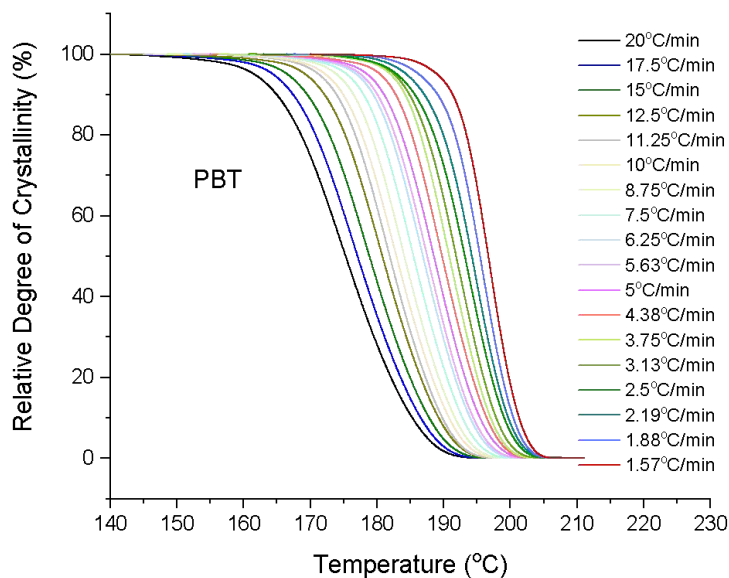
Η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης T_c , όπως προσδιορίζεται από τις εξώθερμες κορυφές των καμπυλών DSC, μπορεί να μετατραπεί σε αντίστοιχο χρόνο κρυστάλλωσης t υπό δεδομένο ρυθμό ψύξης α μέσω της σχέσης:

$$t = \frac{T_0 - T_c}{\alpha} \quad \text{Εξίσωση 18}$$

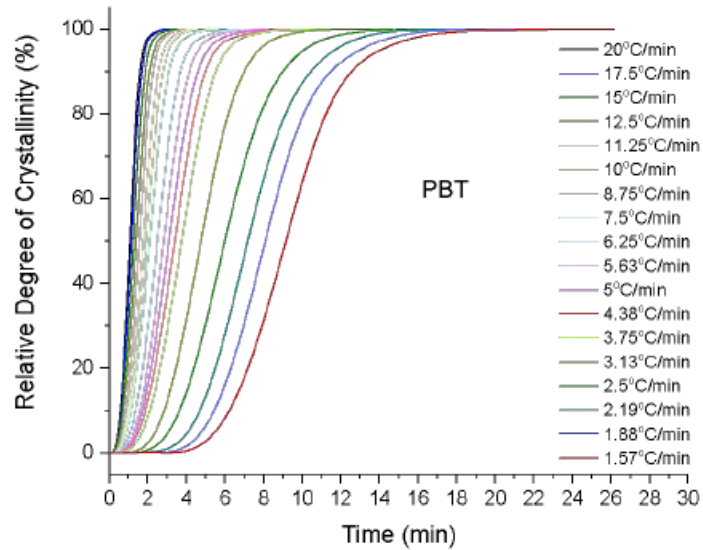
όπου T_0 η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς. Η μετατροπή αυτή επιτρέπει την αναγωγή των πειραματικών θερμοκρασιών κρυστάλλωσης σε χρονική κλίμακα, καθιστώντας δυνατή την εφαρμογή κινητικών μοντέλων μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, όπως τα μοντέλα Avrami, Ozawa. Με αυτόν τον τρόπο, η χρονική εξέλιξη της σχετικής κρυσταλλικότητας $X(t)$ μπορεί να συσχετιστεί με τον ρυθμό ψύξης και τις θερμοδυναμικές συνθήκες της διαδικασίας, παρέχοντας ποσοτικά στοιχεία για την κινητική, τη μορφολογία και τον βαθμό κρυσταλλικότητας του υλικού.

Οι καμπύλες της σχετικής κρυσταλλικότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, $X(T)=f(T)$, μπορούν να αναχθούν στις αντίστοιχες καμπύλες σε συνάρτηση με τον χρόνο, $X(t)=f(t)$, χρησιμοποιώντας την εξίσωση 17 για δεδομένο ρυθμό ψύξης α . Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται η μεταβολή της σχετικής κρυσταλλικότητας με τη θερμοκρασία ενώ στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται η μεταβολή της σχετικής κρυσταλλικότητας ως προς τον χρόνο. Η ανάλυση των καμπυλών $X(t)=f(t)$ αποκαλύπτει τρία διακριτά στάδια της κρυστάλλωσης: το

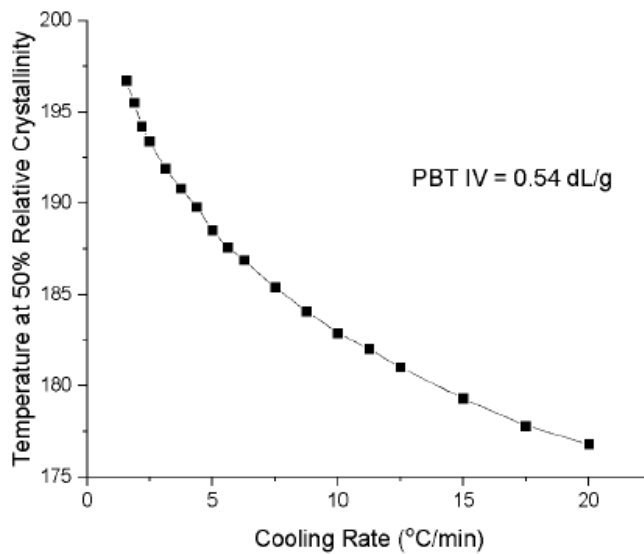
στάδιο της πυρήνωσης, το στάδιο ανάπτυξης των κρυστάλλων και το τελικό στάδιο σταθερής κρυστάλλωσης. Κατά την αρχική φάση, σε υψηλές θερμοκρασίες, η κινητικότητα των μοριακών αλυσίδων είναι σημαντική, αλλά ο σχηματισμός πυρήνων κρυστάλλων δεν ευνοείται, με αποτέλεσμα η σχετική κρυσταλλικότητα να παραμένει σε χαμηλά επίπεδα. Με την περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας, οι αλυσίδες αποκτούν δυνατότητα τακτικής οργάνωσης στο κρυσταλλικό πλέγμα, οδηγώντας σε ταχεία αύξηση της σχετικής κρυσταλλικότητας μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Τέλος, όταν η διαδικασία κρυστάλλωσης ολοκληρωθεί, η σχετική κρυσταλλικότητα σταθεροποιείται και παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη με την πάροδο του χρόνου.



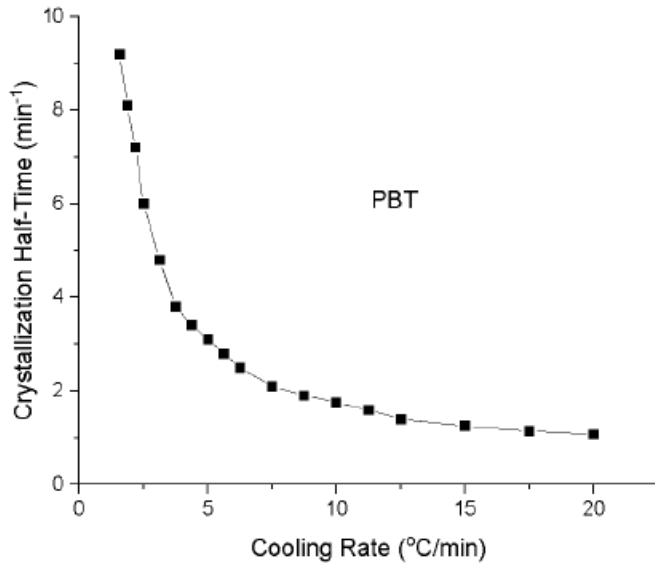
Σχήμα 25: Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, $X(T)$, για την ψύξη του PBT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς.



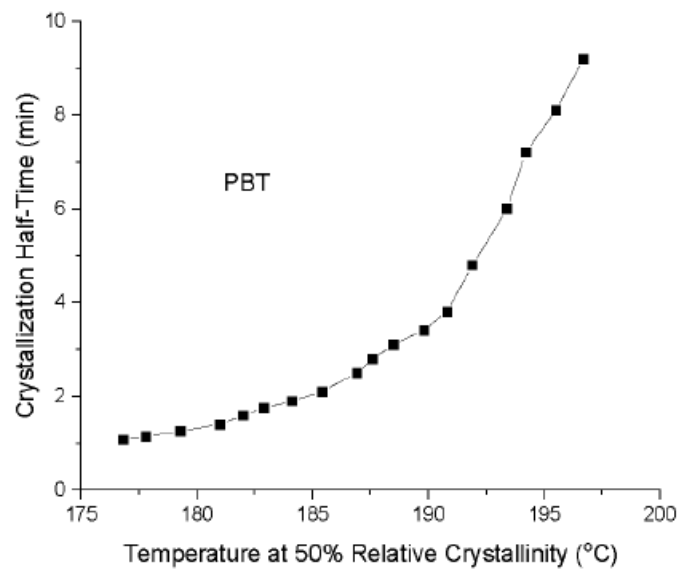
Σχήμα 26: Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, $X(t)$, για την ψύξη του PBT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς.



Σχήμα 27: Μεταβολή της θερμοκρασίας για σχετική κρυσταλλικότητα $X=50\%$ σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα



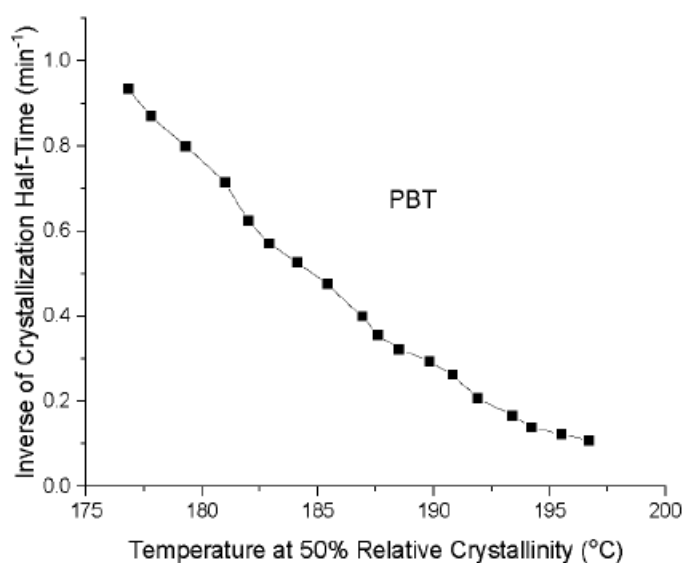
Σχήμα 28: Μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης, $t_{1/2}$, σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα.



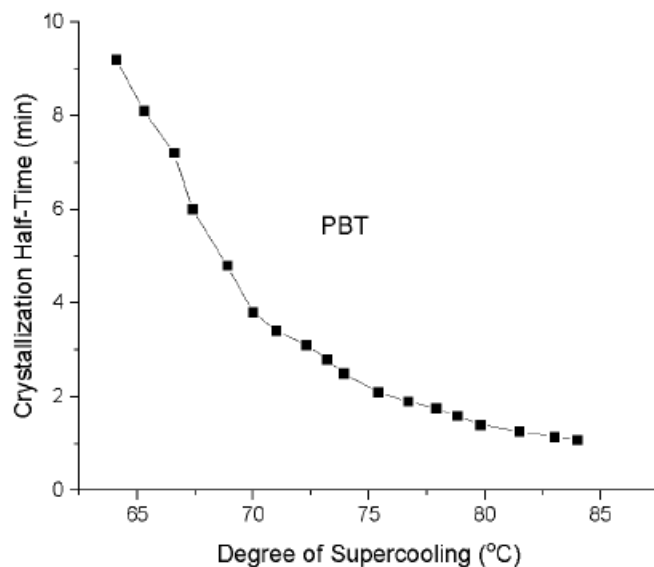
Σχήμα 29: Μεταβολή του αντίστροφου του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης $1/t_{1/2}$ του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα) (PBT) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για σχετική κρυσταλλικότητα 50%

Η ανάλυση της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT αναδεικνύει την καθοριστική επίδραση του ρυθμού ψύξης και της θερμοδυναμικής υπέρψυξης στην κινητική του φαινομένου. Όπως προκύπτει από τα Σχήματα 15 και 16, τόσο η θερμοκρασία όσο και ο χρόνος ημίσειας

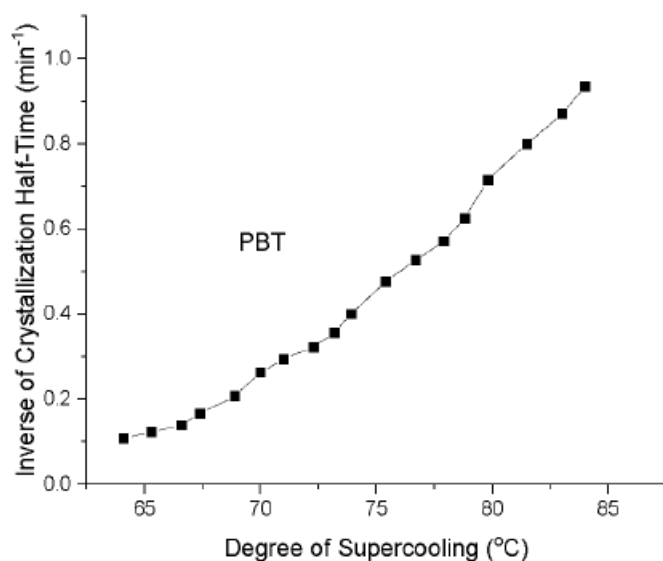
κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) μειώνονται εκθετικά με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, γεγονός που αποδίδεται στον δραστικό περιορισμό του διαθέσιμου χρόνου για τη μοριακή αναδιάταξη και την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά, όπου στους χαμηλούς ρυθμούς ψύξης η αύξηση του $t_{1/2}$ είναι εντονότερη, υπογραμμίζει την ευαισθησία της μορφολογικής οργάνωσης του πολυμερούς στις θερμικές συνθήκες. Στο Σχήμα 17, η συσχέτιση του $t_{1/2}$ με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης αποκαλύπτει ότι στην περιοχή υψηλής υπέρψυξης (175–180 °C), ο ρυθμός κρυστάλλωσης μεγιστοποιείται λόγω ισχυρής θερμοδυναμικής ώθησης, ενώ πλησιάζοντας τη θερμοκρασία τήξης (>190 °C), η διεργασία επιβραδύνεται σημαντικά με τους χρόνους να υπερβαίνουν τα 8-9 λεπτά. Τα ευρήματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με την βιβλιογραφία (99), η οποία τεκμηριώνει ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης του PBT ενισχύεται από τη θερμοδυναμική υπέρψυξη (supercooling-driven process), επιβεβαιώνοντας την υπεροχή του έναντι άλλων αρωματικών πολυεστέρων λόγω της υψηλής κινητικότητας των μεθυλενικών ομάδων της αλυσίδας του. Η συγκεκριμένη κινητική απόκριση ελέγχεται από τη θερμοδυναμική πυρήνωση (nucleation-controlled), όπως τεκμηριώνεται και στο **Journal of Polymer Science** (πηγή 90) (101), καθιστώντας το PBT ένα υλικό με εξαιρετική ικανότητα ταχείας κρυσταλλικής οργάνωσης.



Σχήμα 30: Μεταβολή του αντιστρόφου του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης ($1/t_{1/2}$) του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα) (PBT) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για σχετική κρυσταλλικότητα 50%



Σχήμα 31: Μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα) (PBT) σε συνάρτηση με τον βαθμό υπερψύξης



Σχήμα 32: Συσχέτιση μεταξύ του βαθμού υπέρψυξης ($^{\circ}\text{C}$) και της αντίστροφης τιμής του χρόνου ημιζωής κρυστάλλωσης (min^{-1}) για τον πολυ(τερεφθαλικό βουτυλενεστέρα) (PBT)

Η διερεύνηση της κινητικής κρυστάλλωσης του PBT μέσω της μεταβολής του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) και του αντιστρόφου του ($1/t_{1/2}$) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τον βαθμό υπέρψυξης (ΔT) επιβεβαιώνει την ισχυρή θερμοδυναμική εξάρτηση της διεργασίας

(Σχήματα 18-20). Διαπιστώνεται ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης μειώνεται συστηματικά με την αύξηση της θερμοκρασίας στο εύρος 175–200 °C, καθώς η μείωση της υπέρψυξης αποδυναμώνει τη θερμοδυναμική ώθηση για τον σχηματισμό και την ανάπτυξη πυρήνων. Συγκεκριμένα, σε χαμηλούς βαθμούς υπέρψυξης ($\Delta T \approx 65^\circ\text{C}$), η διαδικασία εξελίσσεται με αργούς ρυθμούς ($t_{1/2} > 8 \text{ min}$), ενώ σε υψηλότερους βαθμούς ($\Delta T > 75^\circ\text{C}$) παρατηρείται μια σχεδόν εκθετική επιτάχυνση του φαινομένου, με τον χρόνο ημίσειας κρυστάλλωσης να περιορίζεται προσεγγιστικά στο 1 λεπτό. Η μη γραμμική αυτή τάση υπογραμμίζει τη μετάβαση σε έναν μηχανισμό που ελέγχεται κυρίως από τη θερμοδυναμική πυρήνωση. Η συμπεριφορά αυτή ταυτίζεται πλήρως με την βιβλιογραφία (99, 100), οι οποίοι επισημαίνουν ότι το PBT παρουσιάζει μία από τις υψηλότερες ταχύτητες κρυστάλλωσης στην κατηγορία των αρωματικών πολυεστέρων. Η υπεροχή αυτή, ειδικά έναντι του PPT, αποδίδεται στο «φαινόμενο άρτιου-περιττού» (odd-even effect), καθώς η παρουσία τεσσάρων μεθυλενικών ομάδων στην αλυσίδα του PBT ευνοεί την ταχύτερη μοριακή διευθέτηση και την αποτελεσματικότερη κρυσταλλική οργάνωση υπό συνθήκες υψηλής υπέρψυξης.

7.9 Ανάλυση Avrami για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα

Για την περιγραφή της διεργασίας της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης, έχουν προταθεί διάφορα πρότυπα. Έτσι, έχει γίνει κατάλληλη τροποποίηση της γνωστής εξίσωσης Avrami, που όπως αναφέρθηκε παραπάνω αρχικά είχε προταθεί για την περιγραφή της ισόθερμης κρυστάλλωσης. Για τον υπολογισμό των παραμέτρων Avrami n και Z_t από τα πειραματικά δεδομένα μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT κατά την ψύξη από το τήγμα, κατασκευάστηκε το διπλής λογαριθμικής μορφής διάγραμμα της εξίσωσης Avrami:

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

Ακολούθησε γραμμική προσαρμογή των δεδομένων σε μορφή ευθείας $y=ax+by$, όπου:

- η κλίση της ευθείας αντιστοιχεί στον εκθέτη Avrami n ,
- η τεταγμένη στο σημείο τομής με τον άξονα y δίνει το $\log Z_t$, από την οποία υπολογίζεται η σταθερά Z_t ($Z_t = K_A^n$).

Στη γραμμική προσαρμογή χρησιμοποιήθηκαν μόνο δεδομένα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X=95\%$, καθώς η εξίσωση Avrami περιγράφει καλύτερα τα πρώτα και μέσου σταδίου της κρυστάλλωσης.

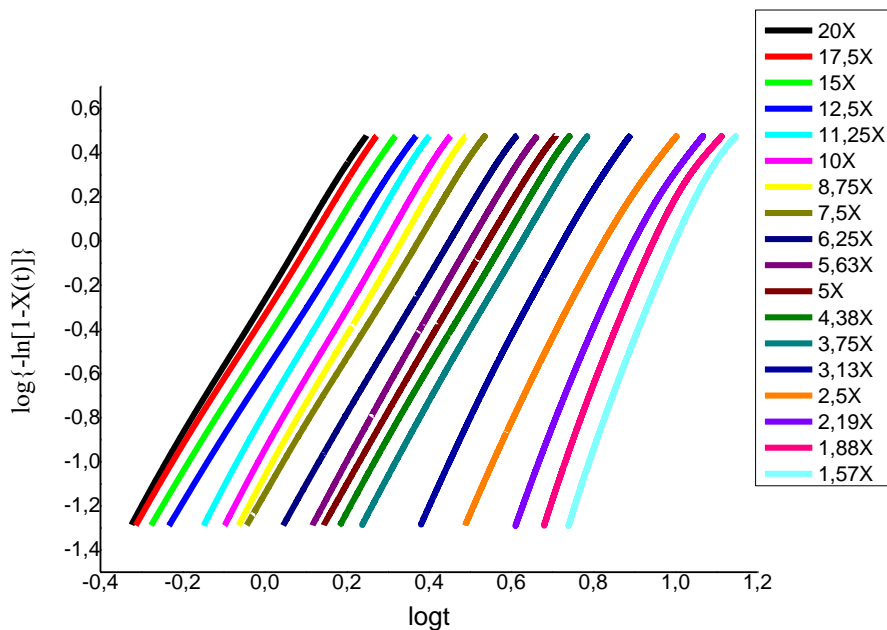
Οι παράμετροι Avrami n και Z_t δεν έχουν άμεση φυσική σημασία για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση, αλλά η σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης Z_t παρέχει ένδειξη της ταχύτητας κρυστάλλωσης. Συγκεκριμένα, η Z_t αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, καθώς η υπέρψυξη επιταχύνει την κρυστάλλωση.

Μετά τον υπολογισμό των τιμών n και Z_t , μπορεί να υπολογιστεί η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ από τον τύπο:

$$t_{1/2} = (\ln 2 / Z_t)^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 20}$$

Η παράμετρος $t_{1/2}$ αντιπροσωπεύει τον χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη του 50% του συνολικού βαθμού κρυσταλλικότητας και ο ρυθμός κρυστάλλωσης υπολογίζεται ως:

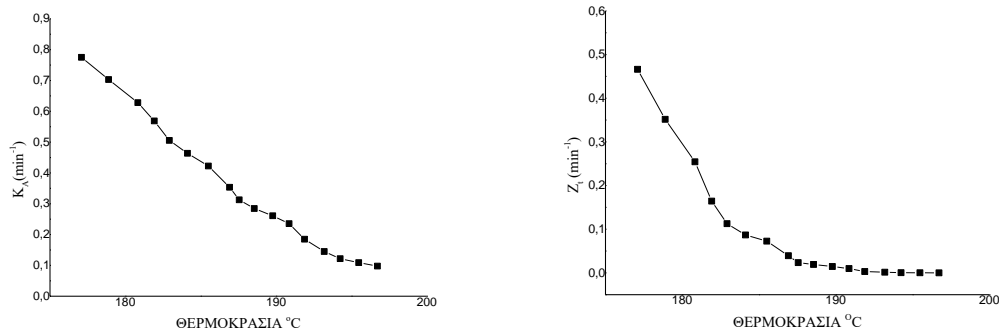
$$G = 1 / t_{1/2} \quad \text{Εξίσωση 21}$$



Σχήμα 33: Διαγράμματα Avrami για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT στο τήγμα

Πίνακας 15: Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα.

Ρυθμός ψύξης (°C/min)	n	Z _t (min ⁻¹)	K _A (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	1/ t _{1/2} (min)
20X	3,06627	0,543526	0,819686	1,082532686	0,92376
17.5X	2,99512	0,466294	0,775128	1,141515968	0,876028
15X	2,96638	0,351706	0,703092	1,256979783	0,795558
12.5X	2,94389	0,25439	0,62814	1,405640391	0,71142
11.25X	3,20149	0,164278	0,56883	1,567827475	0,637825
10X	3,20152	0,112673	0,505632	1,763791089	0,566961
8.75X	3,18008	0,08681	0,463687	1,921856668	0,52033
7.5X	3,04347	0,072634	0,422476	2,098444683	0,476543
6.25X	3,11515	0,039198	0,353525	2,514683145	0,397664
5.63X	3,23355	0,023328	0,312791	2,854431452	0,350332
5X	3,14064	0,019279	0,284419	3,128667227	0,319625
4.38X	3,14858	0,014567	0,261022	3,410113913	0,293245
3.75X	3,19969	0,009781	0,235467	3,787244614	0,264044
3.13X	3,42122	0,003102	0,18486	4,859940221	0,205764
2.5X	3,37761	0,001472	0,145042	6,185584272	0,161666
2.19X	3,80281	0,000334	0,121822	7,454471079	0,134148
1.88X	4,02802	0,000132	0,108853	8,387716456	0,119222
1.57X	4,30831	4,44E-05	0,097658	9,404768833	0,106329



Σχήμα 34: Διαγράμματα κινητικών σταθερών K_A και Z_t της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία

Η τιμή του εκθέτη n αντικατοπτρίζει τη γεωμετρία της κρυσταλλικής ανάπτυξης και το είδος της πυρήνωσης.

Οι τιμές ξεκινούν από περίπου 3,0 (στους γρήγορους ρυθμούς ψύξης) και αυξάνονται σταδιακά μέχρι το 4,3 (στον πιο αργό ρυθμό 1,57 °C/min). Για $n \approx 3$: Υποδηλώνει τρισδιάστατη σφαιρουλιτική ανάπτυξη με "στιγμιαία πυρήνωση" (instantaneous nucleation). Δηλαδή, οι κρύσταλλοι ξεκινούν ταυτόχρονα από ήδη υπάρχοντα κέντρα.

Για $n \rightarrow 4$ και άνω: Καθώς ο ρυθμός ψύξης μειώνεται, ο εκθέτης αυξάνεται προς το 4. Αυτό υποδηλώνει μετάβαση σε "σποραδική πυρήνωση" (sporadic nucleation), όπου νέοι πυρήνες σχηματίζονται συνεχώς κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Η μείωση του ρυθμού ψύξης δίνει στο σύστημα τον απαραίτητο χρόνο να ενεργοποιήσει περισσότερα κέντρα πυρήνωσης, οδηγώντας σε πιο σύνθετη μορφολογία.

Οι σταθερές Z_t και K_A (που σχετίζονται με την ταχύτητα κρυστάλλωσης) δείχνουν μια εντυπωσιακή μείωση καθώς ο ρυθμός ψύξης γίνεται πιο αργός. Η K_A πέφτει από το 0,819 (στους 20 °C/min) στο 0,097 (στους 1,57 °C/min). Αυτό συμβαίνει γιατί στους αργούς ρυθμούς ψύξης, η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (T_c). Σε υψηλές θερμοκρασίες, η θερμοδυναμική ώθηση (supercooling) για κρυστάλλωση είναι μικρότερη, οπότε η συνολική ταχύτητα της διεργασίας μειώνεται. Αντίθετα, στην απότομη ψύξη, το πολυμερές "αναγκάζεται" να κρυσταλλώσει γρήγορα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο $t_{1/2}$ είναι ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί το 50% της κρυστάλλωσης αυξάνεται εκθετικά καθώς μειώνεται ο ρυθμός ψύξης (από 1,08 min στα 9,40

min). Αυτό θεωρείται μέτρο του "ρυθμού κρυστάλλωσης". Η γραμμική μείωση του $t_{1/2}$ με τη μείωση του ρυθμού ψύξης επιβεβαιώνει ότι η διαδικασία γίνεται πιο αργή αλλά πιο "ελεγχόμενη". Στους αργούς ρυθμούς, οι αλυσίδες έχουν περισσότερο χρόνο να διευθετηθούν σε πιο τέλειες κρυσταλλικές δομές (παχύτερες λαμμές).

Οι πειραματικές τιμές του εκθέτη n και των σταθερών ταχύτητας βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με την βιβλιογραφία (100), επιβεβαιώνοντας ότι το μελετώμενο σύστημα ακολουθεί τον τυπικό μηχανισμό σφαιρουλιτικής ανάπτυξης των θερμοπλαστικών πολυεστέρων.

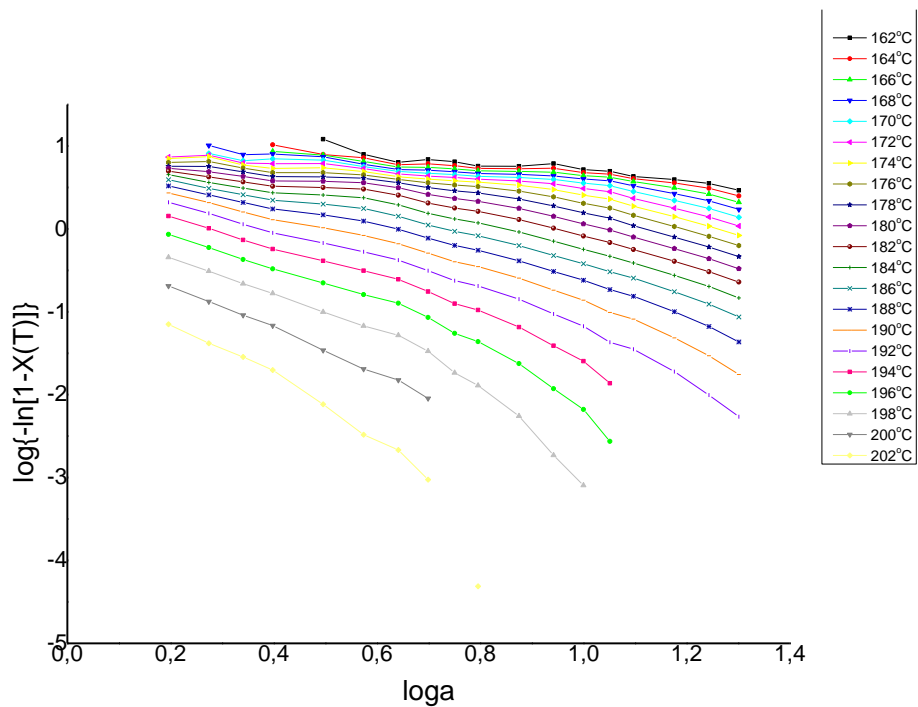
7.10 Ανάλυση Ozawa για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα

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

$$\log\{-\ln[1-X(T)]\} = \log K^*(T) - m \cdot \log a \quad \text{Εξίσωση 22}$$

Στη βάση αυτής της εξίσωσης κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα Ozawa, από τα οποία προκύπτουν

- η κλίση της ευθείας, που αντιστοιχεί στον εκθέτη Ozawa, m . Ο εκθέτης m εξαρτάται από τη διάσταση ανάπτυξης των κρυστάλλων και θεωρητικά ταυτίζεται με τον εκθέτη Avrami, n .
- η τεταγμένη στο σημείο τομής με τον άξονα y , που δίνει τη συνάρτηση ψύξης $K^*(T)$ σχετίζεται με τον συνολικό ρυθμό κρυστάλλωσης και υποδεικνύει το πόσο γρήγορα προχωρά η διαδικασία κρυστάλλωσης.



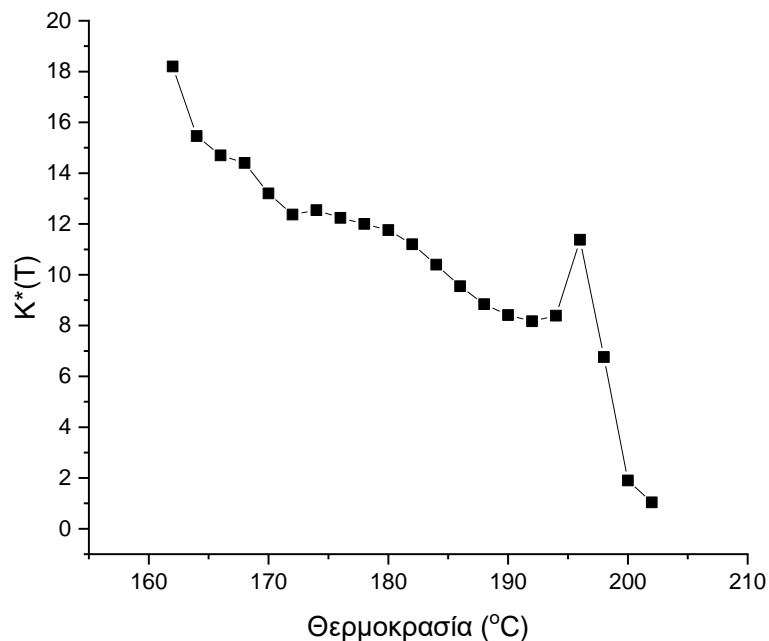
Σχήμα 35: Διαγράμματα Ozawa για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT στο τήγμα

Θερμοκρασία (°C)	Εκθέτης Ozawa m	$K^*(T)$	$\text{Log}K^*(T)$
162	0,57493	18,23014	1,26079
164	0,55017	15,4618	1,18926
166	0,57475	14,66797	1,16637
168	0,62	14,41285	1,15875
170	0,64125	13,18591	1,12011
172	0,68123	12,37343	1,09249
174	0,76591	12,5418	1,09836
176	0,84694	12,24362	1,08791
178	0,94391	12,00688	1,07943
180	1,0564	11,76603	1,07063
182	1,1726	11,19257	1,04893
184	1,29776	10,40735	1,01734
186	1,44073	9,552785	0,98013
188	1,62189	8,839547	0,94643

190	1,86708	8,413564	0,92498
192	2,19489	8,166388	0,91203
194	2,66388	8,391121	0,92382
196	3,48571	11,38073	1,05617
198	3,87755	6,755539	0,82966
200	3,74985	1,896619	0,27798
202	4,65332	1,041742	0,01776

Πίνακας 16: Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα.

Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 5–95%. Για την κρυστάλλωση από το τήγμα, η $K^*(T)$ αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας, υποδεικνύοντας ότι η κρυστάλλωση επιταχύνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω αυξημένης υπέρψυξης.



Σχήμα 36: Μεταβολή της συνάρτησης ψύξης (σταθεράς) Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα.

Η εφαρμογή του μοντέλου Ozawa για την ανάλυση της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT παρουσιάζεται στα Σχήματα 22-23, όπου φαίνονται τα πλεονεκτήματα και οι αστοχίες του μοντέλου. Παρόλο που η συνάρτηση ψύξης $K^*(T)$ ακολουθεί την αναμενόμενη τάση μείωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας, επιβεβαιώνοντας τη θερμοδυναμική εξάρτηση του ρυθμού κρυστάλλωσης. Τα διαγράμματα Ozawa εμφανίζουν έντονη καμπυλότητα, ιδιαίτερα στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών. Η απόκλιση αυτή από τη γραμμικότητα αποδίδεται στο γεγονός ότι τα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν από διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης αντιστοιχούν σε διαφορετικά στάδια της κρυσταλλικής ανάπτυξης, καθιστώντας δύσκολη την εξαγωγή μιας ενιαίας παραμέτρου Ozawa (m). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τη βιβλιογραφία [101], η οποία επισημαίνει ότι η μέθοδος Ozawa συχνά αδυνατεί να περιγράψει με ακρίβεια τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση πολυεστέρων, όπως το PBT και το PET, λόγω της πολυπλοκότητας που εισάγει η δευτερογενής κρυστάλλωση και η μεταβολή του μηχανισμού πυρήνωσης κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Παρά τους περιορισμούς αυτούς, η ανάλυση παραμένει εξαιρετικά χρήσιμη ως εργαλείο συγκριτικής αξιολόγησης, επιτρέποντας την ποιοτική εκτίμηση της κινητικής τάσης και της ταχύτητας κρυστάλλωσης του υλικού υπό μεταβαλλόμενες θερμικές συνθήκες.

7.11. Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PBT από το τήγμα με εφαρμογή της μεθόδου ισομετατροπής Friedman

Σύμφωνα με τη διαφορική μέθοδο ισομετατροπής του Friedman, η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης της κρυστάλλωσης προσδιορίζεται για κάθε βαθμό σχετικής κρυσταλλικότητας $X=5-95\%$ μέσω της σχέσης:

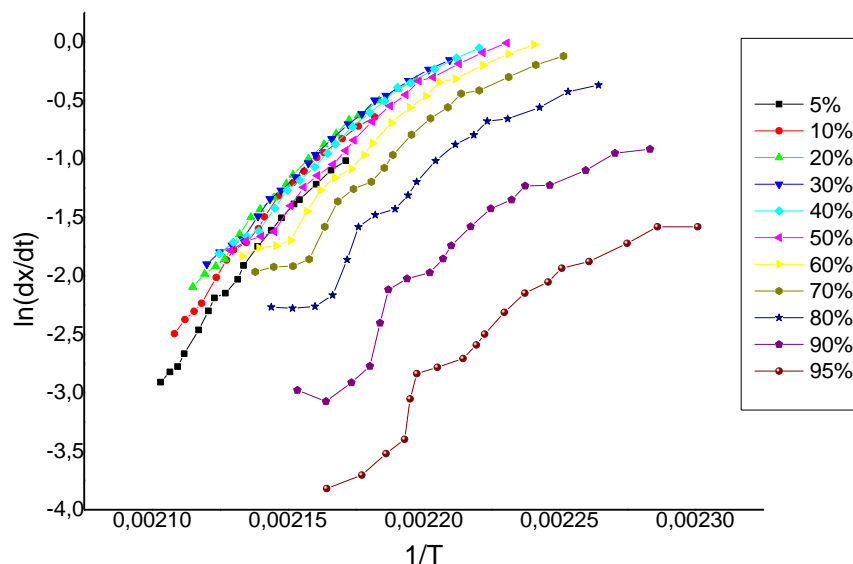
$$\ln(dX/dt)_{X,i} = \text{const} - \Delta E_x / RT_{X,i} \quad \text{Εξίσωση 23}$$

Στην παραπάνω εξίσωση, η συνάρτηση X διαφορίζεται ως προς το χρόνο προκειμένου να υπολογιστεί η στιγμιαία ταχύτητα κρυστάλλωσης dX/dt . Για έναν συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής X , οι τιμές της παραγώγου dX/dt υπολογίζονται σε διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης και συσχετίζονται με την αντίστοιχη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_x .

Η γραφική απεικόνιση του $\ln(dX/dt)_{X,i}$ ως συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας $1/T_x$ οδηγεί σε ευθεία γραμμή, της οποίας η κλίση προσδιορίζει την αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης ΔE_x σύμφωνα με τη σχέση:

$$\text{Κλίση} = -\Delta E_x / R \quad \text{Εξίσωση 24}$$

Το διάγραμμα Friedman δείχνει την μεταβολή της ενεργοποίησης κατά την πρόοδο της κρυστάλλωσης για διαφορετικούς βαθμούς μετατροπής(54).



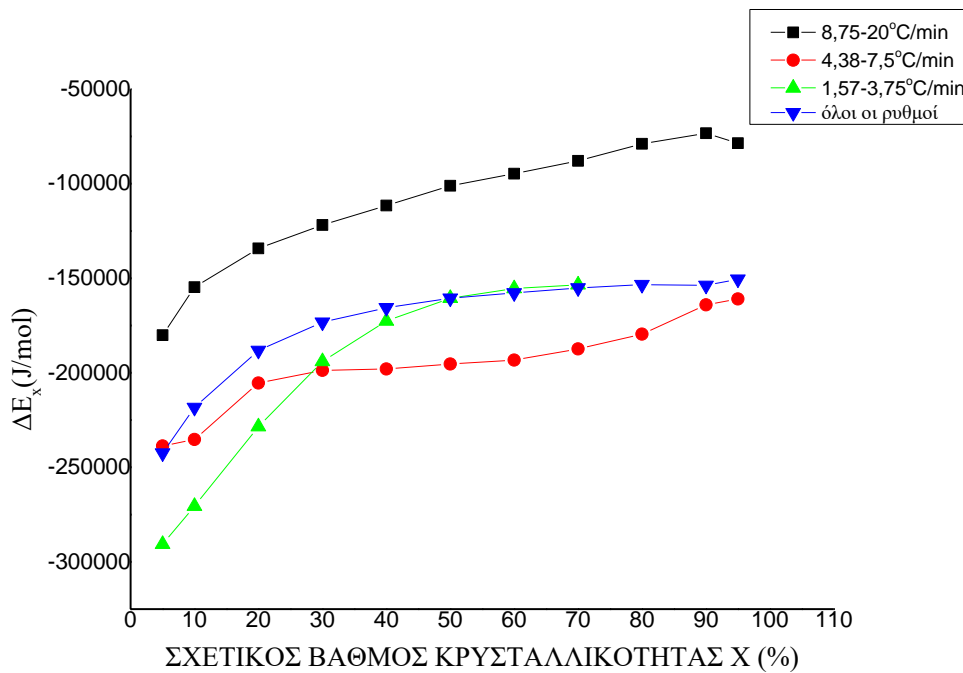
Σχήμα 37: Διαγράμματα Friedman για όλους τους ρυθμούς ψύξης

Πίνακας 17: Αποτελέσματα της μεθόδου Friedman για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBT από το τήγμα για διάφορους ρυθμούς ψύξης.

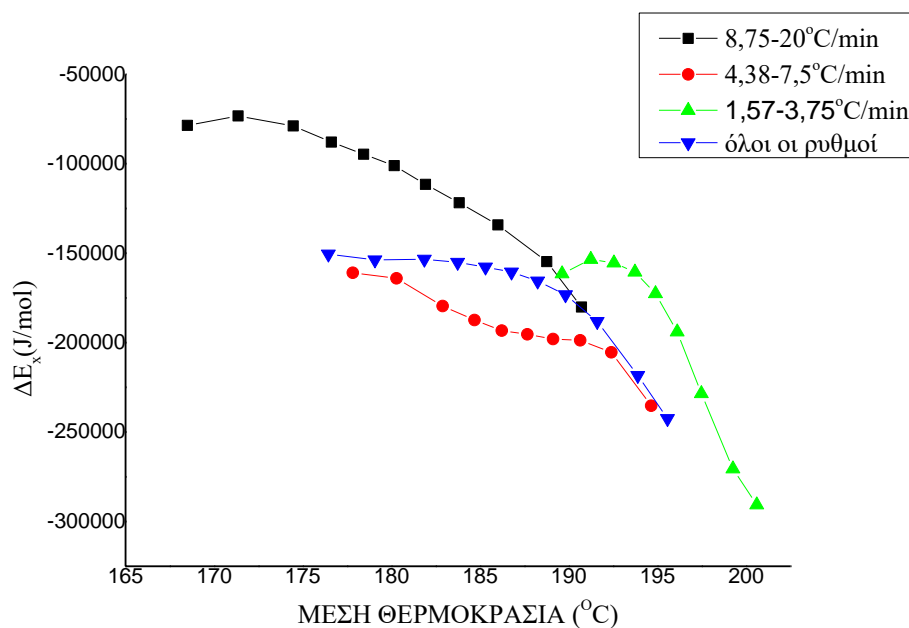
X%	Μέση θερμοκρασία (°C)	ΔE_x (kJ/mol)
5	195,6	-242.5
10	183,7	-218.4
20	191,6	-188.2
30	189,8	-173.3
40	188,2	-165.6
50	186,8	-160.6
60	185,3	-157.7
70	183,7	-155.1
80	181,9	-153.4
90	179,1	-153.8
95	176,4	-150.5

Με την αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας παρατηρείται αύξηση της αποτελεσματικής ενέργειας ενεργοποίησης της κρυστάλλωσης και ταυτόχρονη μείωση της

θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Λόγω του μεγάλου εύρους και του πλήθους των εφαρμοζόμενων ρυθμών ψύξης, καθώς και της εμφάνισης καμπυλότητας στο διάγραμμα Friedman, οι ρυθμοί ψύξης ομαδοποιήθηκαν σε τρία σετ: 1,57–3,75 °C/min, 4,38–7,5 °C/min, και 8,75–20 °C/min, προκειμένου να διενεργηθεί ανάλυση και να προσδιοριστεί η ενεργός ενέργεια ενεργοποίησης για κάθε σετ, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 25.



Σχήμα 38: Εξάρτηση της αποτελεσματικής ενέργειας κρυσταλλικότητας με τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας



Σχήμα 39: Εξάρτηση της αποτελεσματικής ενέργειας κρυσταλλικότητας με την μέση θερμοκρασία

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 25, οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για το PBT εμφανίζουν σταθερά αρνητικό πρόσημο, παρουσιάζοντας αυξητική τάση καθώς εξελίσσεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται άμεσα με τη θερμική διαδρομή της διεργασίας, καθώς η αύξηση του ρυθμού ψύξης μετατοπίζει την κρυστάλλωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αυξάνοντας την απόσταση από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας και οδηγώντας σε υψηλότερες (λιγότερο αρνητικές) τιμές ενέργειας. Η μεταβολή αυτή της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔE_x) συναρτήσει του βαθμού μετατροπής δείχνει την εξάρτηση του ενεργειακού φράγματος της πυρήνωσης από τη θερμοκρασία. Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι το αρνητικό πρόσημο υποδεικνύει πως οι υπολογισθείσες τιμές δεν περιγράφουν μια τυπική ενέργεια ενεργοποίησης δεσμών, αλλά αποτελούν έναν κινητικό συντελεστή που εκφράζει την έντονη εξάρτηση της ταχύτητας κρυστάλλωσης από την υποψύξη του συστήματος.

Η μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης ΔE_x για το PBT δείχνει την ικανότητα του υλικού για εξαιρετικά ταχεία κρυστάλλωση, η οποία υπερτερεί σημαντικά έναντι άλλων αρωματικών πολυεστέρων. Η παρατηρούμενη αύξηση της ΔE_x με τη μείωση της μέσης θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T_c) καταδεικνύει ότι ο ρυθμός της διεργασίας ενισχύεται από τον βαθμό υπέρψυξης (supercooling), εύρημα που συμφωνεί με τη βιβλιογραφία για το PBT (99).

Η συστηματική μετατόπιση της T_c προς χαμηλότερες τιμές καθώς αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης αποτελεί τυπική απόκριση της μη-ισόθερμης κρυστάλλωσης, η οποία όμως στο PBT είναι λιγότερο απότομη σε σύγκριση με το PET, λόγω της υψηλότερης κινητικότητας των τεσσάρων μεθυλενικών ομάδων της αλυσίδας του. Σε αντίθεση με το PPT, το οποίο παρουσιάζει χαμηλότερο ρυθμό οργάνωσης λόγω του "odd-even effect" (φαινόμενο άρτιου-περιττού) στον αριθμό των ανθράκων, το PBT διατηρεί υψηλή ΔE_x ακόμα και όταν η θερμοκρασία πέφτει με ταχύτητα. Η συμπεριφορά αυτή, όπως τεκμηριώνεται και στο Journal of Polymer Science (101), επιβεβαιώνει ότι η κρυστάλλωση του PBT στην περιοχή αυτή ελέγχεται από τη θερμοδυναμική πυρήνωση (nucleation-controlled), καθιστώντας το υλικό ιδανικό για βιομηχανικές εφαρμογές ταχείας μορφοποίησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα μελέτη επικεντρώθηκε στη διερεύνηση της κινητικής της κρυστάλλωσης του πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα) (PBT) υπό ισόθερμες και μη ισόθερμες συνθήκες, αναδεικνύοντας τις παρακάτω παρατηρήσεις:

1. Ισόθερμη Κρυστάλλωση: Κατά την ισόθερμη μελέτη ($195^{\circ}\text{C} - 208,5^{\circ}\text{C}$), επιβεβαιώθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T_c) επιφέρει εκθετική αύξηση του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$), λόγω της μείωσης της θερμοδυναμικής κινητήριας δύναμης (υπέρψυξη, ΔT). Δηλαδή, ότι η ταχύτητα κρυστάλλωσης μειώνεται εκθετικά με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό είναι λογικό καθώς αύξηση της θερμοκρασίας σημαίνει μείωση του βαθμού υπέρψυξης που είναι η ωθούσα δύναμη της διεργασίας της κρυστάλλωσης. Η ανάλυση με εφαρμογή της θεωρίας δευτερογενούς πυρηνογένεσης των Lauritzen-Hoffman έδειξε πως δεν συμβαίνει αλλαγή καθεστώτος κρυστάλλωσης στην περιοχή θερμοκρασιών που μελετήθηκε. Βέβαια, χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης από πειράματα με DSC και όχι ο ρυθμός ανάπτυξης των σφαιρόλιθων από πειράματα Πολωτικής Οπτικής Μικροσκοπίας. Φαίνεται λοιπόν πως ενδεχομένως η προσέγγιση αυτή να μην είναι τελικά τόσο σωστή καθώς το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης εκφράζει τη συνολική ταχύτητα κρυστάλλωσης (σχηματισμό πυρήνων και ανάπτυξη κρυστάλλων) και όχι το ρυθμό ανάπτυξης των σφαιρόλιθων που συνήθως υπολογίζεται από την αύξηση της ακτίνας των σφαιρόλιθων με το χρόνο με μετρήσεις από πειράματα Πολωτικής Οπτικής Μικροσκοπίας.

2. Μη Ισόθερμη Κρυστάλλωση: Σε συνθήκες μη ισόθερμης ψύξης ($1,57$ έως $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$), διαπιστώθηκε ότι η αύξηση του ρυθμού ψύξης μετατοπίζει τις κορυφές κρυστάλλωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, περιορίζοντας τον χρόνο για σχηματισμό πυρήνων που απαιτείται για την έναρξη του φαινομένου της κρυστάλλωσης. Η μείωση των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, συνεπάγεται ωστόσο αύξηση του βαθμού υπέρψυξης και τελικά αύξηση της ταχύτητας κρυστάλλωσης. Άρα, η αύξηση του ρυθμού ψύξης οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας κρυστάλλωσης. Η ανάλυση της κινητικής κατά Avrami αποκάλυψε ότι όσο μειώνεται ο ρυθμός ψύξης, η διεργασία της κρυστάλλωσης επιβραδύνεται (αύξηση $t_{1/2}$), επιτρέποντας το σχηματισμό πιο οργανωμένης κρυσταλλικής φάσης. Οι πειραματικές τιμές του εκθέτη n και των σταθερών ταχύτητας βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με την βιβλιογραφία (99), επιβεβαιώνοντας ότι το μελετώμενο σύστημα ακολουθεί τον τυπικό μηχανισμό σφαιρολιθικής ανάπτυξης των θερμοπλαστικών πολυεστέρων. Ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης ΔE_x της μη

ισόθερμης κρυστάλλωσης κατά την ψύξη του PBT από το τήγμα έδειξε ότι η ΔE_x μειώνεται με αύξηση του ρυθμού ψύξης και μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, σε συμφωνία με ό,τι παρατηρήθηκε και για την ταχύτητα κρυστάλλωσης. Είναι γνωστό ότι οι χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν το σχηματισμό πυρήνων. Το στάδιο του σχηματισμού πυρήνων ωστόσο συνδέεται άμεσα με την ενέργεια ενεργοποίησης της κρυστάλλωσης.

3. Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα Βάσει των ανωτέρω, η μελλοντική έρευνα προτείνεται να εστιάσει στην προσθήκη νανο-ενισχυτικών παραγόντων (π.χ. CNTs ή νανοσωματίδια αργιλίου) για την ενίσχυση της ετερογενούς πυρήνωσης του PBT. Επιπλέον, η χρήση τεχνικών XRD σε πραγματικό χρόνο (In-situ XRD) θα μπορούσε να προσφέρει μια λεπτομερή καταγραφή της εξέλιξης των κρυσταλλικών επιπέδων ($2\theta \approx 16^\circ, 17^\circ, 20^\circ, 23^\circ$) κατά τη φάση της ψύξης. Τέλος, η συσχέτιση των κινητικών παραμέτρων με τις τελικές μηχανικές ιδιότητες θα επιτρέψει τη βελτιστοποίηση των βιομηχανικών διεργασιών, όπως η μορφοποίηση με χύτευση.

Βιβλιογραφία

1. Plastics-the Facts 2022 OCTOBER 2022.
2. Miguel Salvador-Figueroa. Effect of chitosan coating on some characteristics of mango (*Mangifera indica* L.) “Ataulfo” subjected to hydrothermal process. *AFRICAN JOURNAL OF AGRICULTURAL RESEARCH*. 2011;10(73). doi:10.5897/AJAR10.784
3. Changwichan K, Silalertruksa T, Gheewala S. Eco-Efficiency Assessment of Bioplastics Production Systems and End-of-Life Options. *Sustainability*. 2018;10(4):1-15. doi:10.3390/su10040952
4. Papageorgiou DG, Tsetsou I, Ioannidis RO, et al. A New Era in Engineering Plastics: Compatibility and Perspectives of Sustainable Aliphatic Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene 2,5- furandicarboxylate) Blends. *Polymers (Basel)*. 2021;13(7):1070. doi:10.3390/polym13071070
5. Soares MJ, Dannecker PK, Vilela C, Bastos J, Meier MAR, Sousa AF. Poly(1,20-eicosanediyl 2,5- furandicarboxylate), a biodegradable polyester from renewable resources. *Eur Polym J*. 2017;90:301-311. doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.03.023
6. Walker S, Rothman R. Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: A review. *J Clean Prod*. 2020;261:121-158. doi:10.1016/j.jclepro.2020.121158
7. Rosenboom JG, Langer R, Traverso G. Bioplastics for a circular economy. *Nat Rev Mater*. 2022;7(2):117-137. doi:10.1038/s41578-021-00407-8
8. Ioannidou SM, Pateraki C, Ladakis D, et al. Sustainable production of bio-based chemicals and polymers via integrated biomass refining and bioprocessing in a circular bioeconomy context. *Bioresour Technol*. 2020;307. doi:10.1016/j.biortech.2020.123093
9. Abdul Khalil HPS, Saurabh CK, Tye YY, et al. Seaweed based sustainable films and composites for food and pharmaceutical applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017;77:353-362. doi:10.1016/j.rser.2017.04.025
10. Yates MR, Barlow CY. Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers—A critical review. *Resour Conserv Recycl*. 2013;78:54-66. doi:10.1016/j.resconrec.2013.06.010
11. UNITED NATIONS BC.
<http://www.basel.int/Implementation/Plasticwaste/Technicalguidelines/Meetings/SIWGPlastic2023/tabid/9517/De>
12. Ι.Χρ. Σιμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, “Υλικά ΙΙ”, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2002, σελ. 1-39, 81

13. Εμμ. Μ. Καμπούρης, “Τεχνολογία πολυμερών”, Τόμος ΙΙ, Αθήνα 1980, σελ. 9-49, 247-253, 418-421
14. Κουτσούκος, Γ. (2010). Πολυμερή Υλικά: Τεχνολογία και Εφαρμογές. Εκδόσεις Συμμετρία
15. Εμμ. Μ. Καμπούρης, “Τεχνολογία πολυμερών”, Τόμος Ι, Β Έκδοση, Αθήνα 1985, σελ. 29-72
16. "Ullmans Encyklopadie der Technischen Chemie", 3te Auf., 14 Band, Berlin Munchen, 1963, p. 81-83.
17. R.E. Kirk, D.F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", New York, 1974, Vol. 1, p. 530.
18. R.W. Campbell, in “Encyclopedia of Materials: Science and Technology”, pp. 7171- 7172
19. Bjorksten Research Laboratories Inc., “Polyesters and their applications”, Chapman & Hall, Limited, 1956, p. 1-72, 140, 174-194, 199-224
20. Δ. Τριάντου, “Κινητική παραγωγής και σκλήρυνσης ακόρεστων πολυεστέρων και αναφλεξιμότητά τους”, Διπλωματική εργασία, Αθήνα, Οκτώβριος 2001, σελ. 1-5, 35, 44, 46-48, 94-96, 99, 118-121
21. T. Meyer, J. Keurentjes, “Handbook of Polymer reaction engineering”, Wiley-T.L.Richardson, E. Lokensgard, “Βιομηχανικά Πλαστικά, Θεωρία και εφαρμογές”, Εκδόσεις ΙΩΝ, Πρώτη Ελληνική Έκδοση, σελ. 556-559.
22. Ε. Μανωλόπουλου, “Αντιπυρική προστασία ακόρεστων πολυεστέρων βασιζόμενων σε φθαλικό ανυδρίτη”, Διπλωματική εργασία, Αθήνα, Οκτώβριος 2004, σελ. 9-12, 14-17, 143-152.
23. Kirk-Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology”, third edition, volume 18, John Wiley & Sons, USA, 1982, p. 549-594
24. Miguel Arroyo, in “Handbook of Thermoplastics”, edited by Olagoke Olabisi, Marcel Dekker Inc., New York, 1997, p. 417-447
25. B.K. Kandola, A.R. Horrocks, P. Myler, D. Blair, “The effect of intumescent on the burning behaviour of polyester-resin-containing composites”, Composites: Part A 33 (2002), p. 805-817
26. Fred W. Billmeyer Jr., “Textbook of polymer science”, second edition, J. Wiley & Sons, New York, 1971, p. 106-110, 475-478

27. S.Y. Tawfik, J.N. Asaad, M.W. Sabaa, “Effect of polyester backbone structure on the cured products properties”, *Polymer Testing* 22 (2003), p. 747-759
28. ΧΗΜΕΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ-Γ. Καραγιαννίδη, Επ. Σιδερίδου, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Σελ.515, Θεσσαλονίκη 2006. 2006
29. Thomas, Sabu; Grohens, Yves; Jyotishkumar P. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces. Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces.* John Wiley & Sons; 2015. 971 p.
30. Xanthopoulou E, Zamboulis A, Terzopoulou Z, Bikiaris DN, Kourtidou D, Tarani E, et al. Towards novel lignin-based aromatic polyesters: In-depth study of the thermal degradation and crystallization of poly(propylene vanillate). *Thermochim Acta.* 2022 Mar 1;709:179145.
31. Payal RS, Sommer JU. Crystallization of polymers under the influence of an external force field. *Polymers.* 2021;13(13):1–15.
32. Müller AJ, Michell RM, Lorenzo AT. Isothermal crystallization kinetics of polymers. *Polym Morphol Princ Charact Process.* 2016;181–203.
33. D’Amico, D.A., Cyras, V.P., Manfredi, L.B. (2014). *Non-isothermal crystallization kinetics from the melt of nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and modified clays.* *Thermochimica Acta*, **594**, 80–88.
34. Scheirs J, Long TE. *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters.* John Wiley and Sons. 2003. 0–471 p.
35. Furushima Y, Schick C, Toda A. Crystallization, recrystallization, and melting of polymer crystals on heating and cooling examined with fast scanning calorimetry. *Polym Cryst.* 2018;1(2):1–10.
36. Andjelic S, Scogna RC. Polymer crystallization rate challenges: The art of chemistry and processing. *J Appl Polym Sci.* 2015;132(38):1–15.
37. Kelly CA, Jenkins MJ. Modeling the crystallization kinetics of polymers displaying high levels of secondary crystallization. *Polym J.* 2022;54(3):249–57.
38. Di Lorenzo ML, Silvestre C. Non-isothermal crystallization of polymers. Vol. 24, *Progress in Polymer Science (Oxford).* 1999. 917–950 p.
39. Yang K, Zhang X, Venkataraman M, Wiener J, Militky J. Characterization of Polymer Crystallization by Using Thermal Analysis. *Polym Cryst Methods Charact Appl.* 2023;13–31.

40. Ehrenstein GW, Riedel G, Trawiel P. *Thermal Analysis of Plastics*. Publishers H, editor. 2004.
41. Hegde RR, Spruiell JE, Bhat GS. Different crystallization mechanisms in polypropylene- nanoclay nanocomposite with different weight percentage of nanoclay additives. *J Mater Res*. 2012;27(10):1360–71.
42. Αχιλιάς Δ. Κεφάλαιο 7 – Μεταπτώσεις πολυμερών. 2015. 1–26 p.
43. Apiwanthanakorn N, Supaphol P, Nithitanakul M. Non-isothermal melt-crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate). *Polym Test*. 2004 Oct 1;23(7):817–26.
44. Shen QD. 3 - Preparation, Structure and Properties of Fluorine-containing Polymers. In: Dang ZM, editor. *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage* [Internet]. William Andrew Publishing; 2018 [cited 2024 May 27]. p. 59–102. (Plastics Design Library). Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128132159000038>
45. Din S, Hughes H, O'Reilly N, Fox (née Cathcart) H, O'Ceallaigh T, Ndzie E, et al. An Investigating into the Stability, Crystallization Kinetics and Heating Rate Dependent Crystallisation of Amorphous Posaconazole. *Cryst Growth Des*. 2020 Jul 6;XXXX.
46. Marand H, Xu J, Srinivas S. Determination of the equilibrium melting temperature of polymer crystals: Linear and nonlinear Hoffman-Weeks extrapolations. *Macromolecules*. 1998;31(23):8219–29.
47. Taib RM, Yin TC. Determination of the equilibrium melting temperature of polylactic acid/ethylene acrylate copolymer blends. *Mater Today Proc*. 2019;17:1112–6.
48. Huang JW, Kang CC, Chen TH. Isothermal crystallization of poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate)/silica nanocomposites. *Polym J*. 2005;37(8):550–9.
49. Papageorgiou GZ, Guigo N, Tsanaktsis V, Papageorgiou DG, Exarhopoulos S, Sbirrazzuoli N, et al. On the bio-based furanic polyesters: Synthesis and thermal behavior study of poly(octylene furanoate) using fast and temperature modulated scanning calorimetry. *Eur Polym J*. 2015;68:115–27.
50. Tsanaktsis V, Bikiaris DN, Guigo N, Exarhopoulos S, Papageorgiou DG, Sbirrazzuoli N, et al. Synthesis, properties and thermal behavior of poly(decylene-2,5-furanoate): A biobased polyester from 2,5-furan dicarboxylic acid. *RSC Adv*. 2015;5(91):74592–604.

51. Papageorgiou D, Papageorgiou G, Bikiaris D, Chrissafis K. Crystallization and melting of propylene-ethylene random copolymers. Homogeneous nucleation and β -nucleating agents. *Eur Polym J*. 2013 Jun 1;49:1577–90.
52. Hoffman JD, Weeks JJ. Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *J Res Natl Bur Stand Sect Phys Chem*. 1962 Jan;66A(1):13.
53. Guigo N, Forestier E, Sbirrazzuoli N. Thermal Properties of Biobased Polymers:Furandicarboxylic Acid (FDCA)-Based Polyesters. In: Di Lorenzo ML, Androsch R, editors. *Thermal Properties of Bio-based Polymers* [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2019 [cited 2024 May 27]. p. 189–217. Available from: https://doi.org/10.1007/12_2019_51
54. Achilias DS, Papageorgiou GZ, Karayannidis GP. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of poly(propylene terephthalate). *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2004;42(20):3775–96.
55. Ong M, Chow W. Kinetics of crystallization for polypropylene/polyethylene/halloysite nanotube nanocomposites. *J Thermoplast Compos Mater*. 2018 Oct 30;33:089270571880795.
56. Vyazovkin S. Nonisothermal crystallization of polymers: Getting more out of kinetic analysis of differential scanning calorimetry data. *Polym Cryst*. 2018 Feb 1;1.
57. D'Amico D, Cyras V, Manfredi L. Non-isothermal crystallization kinetics from the melt of nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and modified clays. *Thermochim Acta*. 2014 Oct 1;594.
58. Ehrenstein GW, Riedel G, Trawiel P. Thermal Analysis of Plastics. In: *Thermal Analysis of Plastics* [Internet]. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG; 2004 [cited 2024 May 27]. p. I–XXIX. Available from: <https://www.hanser-elibrary.com/doi/10.3139/9783446434141.fm>
59. Smith, M. B., & March, J. (2007). *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure* (6th ed.). Wiley.
60. Alonso, M., et al. (2016). Polybutylene terephthalate: Properties and applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(16), 43210.
61. Baba, T., et al. (2013). Catalytic oxidation of p-xylene to terephthalic acid. *Catalysis Today*, 218–219, 52–59.
62. Kobayashi, S., et al. (2014). Aromatic polyesters: synthesis and properties. *Polymer Journal*, 46, 769–782.

63. BASF. (2014). Butanediol and derivatives. Technical Information Bulletin.
64. Sonnenschein, M. (2014). Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends. Wiley.
65. Yim, H., et al. (2013). Metabolic engineering of *Escherichia coli* for the production of 1,4-butanediol. *Nature Chemical Biology*, 9(7), 445–452.
66. Billmeyer, F. W. (1984). Textbook of Polymer Science (3rd ed.). New York: Wiley-Interscience.
67. Kirk-Othmer (2001). Encyclopedia of Chemical Technology (Vol. 19). New York: Wiley.
68. Kühnel, R. S., Rentsch, D., & Wurm, F. R. (2012). “Renewable resources in polyester synthesis – A contribution to green materials.” *Macromolecular Rapid Communications*, 33(2), 150–161.
69. Rosen, S. L. (1993). Fundamental Principles of Polymeric Materials (2nd ed.). New York: Wiley.
70. Zweifel, H., Maier, R. D., & Schiller, M. (2009). *Plastics Additives Handbook* (6η έκδ.). Munich: Hanser Publishers.
71. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2012). Polyesters, Thermoplastic. Wiley-VCH.
72. Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2115–2126.
73. Papaspyrides, C. D., & Vouyiouka, S. N. (2009). Solid State Polymerization. Wiley.
74. Mark, H. F. (Ed.). (2007). Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Wiley.
75. Ghosh, P. (2002). Polyethylene Terephthalate (PET) Resin Technology. CRC Press.
76. Rosato, D. V., & Rosato, D. V. (2004). *Plastics Engineering: Manufacturing and Data Handbook*. Springer.
77. Vink, E. T. H., Rabago, K. R., Glassner, D. A., & Gruber, P. R. (2010). Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability*, 80(3), 403–419.

78. Höhne, G. W. H., Hemminger, W. F., & Flammersheim, H. J. (2003). *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*. Springer.
79. Kutz, M. (Ed.). (2011). *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials*. Elsevier.
80. Claridge, T. D. W. (2016). *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry* (3rd ed.). Elsevier.
81. Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). *Elements of X-ray Diffraction*. Pearson.
82. Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). *X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley.
83. Khanna, Y. P., & Kuhn, W. P. (1997). Measurement of crystallinity of polymers by DSC and XRD: A comparative study. *Polymer Engineering & Science*, 37(2), 333–341.
84. Wunderlich, B. (2003). *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer.
85. Zhang, X., et al. (2015). Crystallization behavior and morphology of PBT under different cooling conditions. *Polymer Testing*, 44, 58–65.
86. Gill, P., Moghadam, T. T., & Ranjbar, B. (2010). Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience. *Journal of Biomolecular Techniques*, 21(4), 167–193.
87. Hatakeyama, T., & Quinn, F. X. (1999). *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Chichester: John Wiley & Sons.
88. Höhne, G. W. H., Hemminger, W., & Flammersheim, H. J. (2003). *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*. Berlin: Springer.
89. Wunderlich, B. (1990). *Thermal Analysis*. San Diego: Academic Press.
90. Biswas S, Dutta B, Bhattacharya S. Correlation between nucleation, phase transition and dynamic melt-crystallization kinetics in PANi/PVDF blends. *RSC Adv.* 2015 Sep 2;5(91): 74486-98.
91. Tobin MC. The theory of phase transition kinetics with growth site impingement. II. Heterogeneous nucleation. *J Polym Sci Polym Phys Ed.* 1976; 14(12): 2253-7.
92. Brooks, N. W., Duckett, R. A., & Ward, I. M. (1995). "Crystallization and morphology of poly(ethylene naphthalate)". *Polymer*, 36(11), 2171-2176.
93. Fakirov, S. (2002). *Handbook of Thermoplastic Polyesters: PET, PBT, PEN, PTT*. Wiley-VCH.
94. Peacock, A. J. (2000). *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. Marcel Dekker, Inc.

95. Piorowska, E., & Rutledge, G. C. (2013). *Handbook of Polymer Crystallization*. John Wiley & Sons.
96. Schultz, J. M. (2001). *Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Bulk Polymers*. American Chemical Society.
97. Cheng, S. Z. D. & Lotz, B. Enthalpic and entropic origins of nucleation barriers during polymer crystallization: The Hoffman-Lauritzen theory and beyond. *Polymer (Guildf)* **46**, 8662–8681(2005).
98. **Yasuniwa, M., et al. (2005)**. "Isothermal crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate)". *Polymer*, 46(24), 10258-10267.
99. Papageorgiou, G. Z., et al. (2014). "Evaluation of polyesters from renewable resources as alternatives to the current fossil-based polymers. Phase transitions of poly(butylene 2,5-furan-dicarboxylate)." *Polymer*, 55(16), 3846-3858.
100. Papageorgiou, G. Z., & Karayannidis, G. P. (2011). "Crystallization and melting of poly(butylene terephthalate) compared to poly(ethylene terephthalate) and poly(trimethylene terephthalate)". *Thermochimica Acta*, 522(1-2), 130-139.
101. Cai, J., Han, L. Y., & Zhang, J. J. (2010). "Isoconversional kinetic analysis of nonisothermal crystallization of poly(butylene terephthalate)". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(11), 1167-1175.

