

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ
ΤΟΥ ΠΟΛΥ(2,5-ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ 1,4-ΒΟΥΤΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΝΙΚΗ ΠΟΥΛΟΠΟΥΛΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2020

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΝΙΚΗ ΠΟΥΛΟΠΟΥΛΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ
ΤΟΥ ΠΟΛΥ(2,5-ΦΟΥΡΑΝΟΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥ 1,4-ΒΟΥΤΥΛΕΝΕΣΤΕΡΑ)

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: 22/06/2020

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αναπληρωτής Καθηγητής κ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ – Επιβλέπων Καθηγητής
Καθηγητής κ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΑΧΙΛΙΑΣ
Καθηγητής κ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Ν. ΜΠΙΚΙΑΡΗΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2020

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του τμήματος Χημείας, στο χρονικό διάστημα από τον Μάρτιο του 2018 έως τον Ιούλιο του 2019.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή και επιβλέποντα αυτής της εργασίας κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου, για την ανάθεση του ενδιαφέροντος θέματος, τη διαρκή καθοδήγηση και τις γνώσεις που απέκτησα χάρη σε αυτόν στο πεδίο της συνεχώς εξελισσόμενης Επιστήμης των Πολυμερών.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Αχιλιά και τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Μπικιάρη, τόσο για τη συμμετοχή τους στην κρίση της διατριβής μου όσο και για τη συνεργασία και τη βοήθειά τους στις επιστημονικές δημοσιεύσεις στις οποίες συμμετείχα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στο μεταδιδάκτορα κ. Nejib Kasmi για τη σύνθεση των νέων φουρανοϊκών πολυεστέρων που πραγματοποίησε και μου παρέιχε, δίνοντάς μου έτσι τη δυνατότητα να παρασκευάσω τα πρωτότυπα αυτά μίγματα που αποτέλεσαν το θέμα της εργασίας μου. Η συμβολή του ήταν σημαντική και στη λήψη των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ για το χαρακτηρισμό των πολυεστέρων. Ευχαριστώ τη μεταδιδάκτορα κ. Ζωή Τερζοπούλου για τη συνεργασία, καθώς και για τις χρήσιμες παρατηρήσεις της σχετικά με τη διατριβή μου.

Ευχαριστώ όλους τους Καθηγητές και υποψήφιους διδάκτορες του ερευνητικού εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας για τη συνεργασία τους, τη βοήθεια που μου παρέιχαν σε τεχνικές δυσκολίες που προέκυψαν και τέλος για το εξίσου σημαντικό ευχάριστο κλίμα που δημιουργούν στο εργαστήριο αυτό.

Φυσικά, το μεγαλύτερο ίσως ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου και στο Βασίλη Γκάλπινο για τη συνεχή συμπαράστασή τους, την υπομονή και τη βοήθεια που μου παρέχουν όλα αυτά τα χρόνια. Χωρίς αυτούς η ολοκλήρωση των σπουδών μου δεν θα ήταν εφικτή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μερικώς αρωματικά πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους έχουν αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η παρασκευή και μελέτη της αναμιξιμότητας και της κρυστάλλωσης των συστατικών πρωτότυπων μιγμάτων ενός πολυεστέρα από ανανεώσιμους πόρους, του πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού 1,4-βουτυλενεστέρα) (PBF), με άλλους πολυεστέρες με βιομηχανικό ενδιαφέρον και εφαρμογές. Το PBF συντίθεται από 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) και 1,4-βουτανοδιόλη (1,4-BDO), μονομερή που προέρχονται από βιομάζα.

Γενικά, δοκιμάστηκαν διάφοροι συνδυασμοί του PBF. Αρχικά παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ως προς την αναμιξιμότητά τους συνδυασμοί του PBF με άλλους πολυεστέρες του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος για να διερευνηθεί η επίδραση της διαφοροποίησης της διόλης, δηλαδή του δεύτερου μονομερούς από το οποίο συντίθενται, στην αναμιξιμότητα των συστατικών. Η μελέτη της δυναμικής ομοιογένειας και αναμιξιμότητας έγινε με χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) κυρίως με βάση το κριτήριο της μίας μετάβασης υάλου. Τα μίγματα που εμφανίζουν αναμιξιμότητα ή τουλάχιστον δυναμική ομοιογένεια στην άμορφη φάση, δίνουν μία μετάβαση υάλου και η θερμοκρασία υάλου (T_g) μεταβάλλεται με τη σύσταση. Τα μερικώς αναμίξιμα συστήματα δίνουν δύο μεταβάσεις υάλου, με τις θερμοκρασίες υάλου όμως να συγκλίνουν. Αντίθετα, τα μη αναμίξιμα συστήματα δίνουν δύο μεταβάσεις υάλου με τιμές θερμοκρασιών μετάβασης υάλου σταθερές και ίδιες με εκείνες των καθαρών πολυμερών. Στα αναμίξιμα συστήματα επίσης υπάρχει γενικά και μείωση στις θερμοκρασίες τήξης όσο αυξάνεται το ποσοστό του δεύτερου συστατικού. Στη μελέτη αυτή βρέθηκε ότι τα μίγματα εμφανίζουν μία μετάβαση υάλου μόνο στην περίπτωση που υπάρχει πολύ όμοια χημική δομή, με μόνη διαφορά μία μεθυλενομάδα λιγότερη στη διόλη και επομένως και στις επαναλαμβανόμενες μονάδες των πολυεστέρων. Η μία μετάβαση υάλου θεωρείται ένδειξη αναμιξιμότητας ή τουλάχιστον δυναμικής ομοιογένειας στην άμορφη φάση. Μία μετάβαση υάλου δηλαδή παρατηρήθηκε για τα μίγματα του PBF με τον πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό 1,3-προπυλενεστέρα) (PPF) σε όλες τις αναλογίες των συστατικών. Η τιμή της T_g μεταβαλλόταν μονότονα με τη σύσταση των μιγμάτων μεταξύ των τιμών $T_g = 38$ °C για το καθαρό PBF και $T_g = 58$ °C για το καθαρό PPF. Σημειώνεται ότι υπάρχουν τέσσερις μεθυλενομάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του PBF έναντι τριών στη μονάδα του PPF. Για καλύτερη κατανόηση της εξάρτησης της αναμιξιμότητας των πολυεστέρων από τη χημική τους δομή μελετήθηκαν και τα μίγματα του πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PEF) που έχει δύο μεθυλενομάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του, με το PPF με τρεις μεθυλενομάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα και παρατηρήθηκε επίσης μία μετάβαση υάλου. Επίσης, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν οι αντίστοιχοι τереφθαλικοί πολυεστέρες και βρέθηκε ότι τα μίγματα του πολυ(τερεφθαλικού

αιθυλενεστέρα) (PET), με δύο μεθυλενομάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, με τον πολυ(τερεφθαλικό προπυλενεστέρα) (PPT), με τρεις μεθυλενομάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, δίνουν πάλι μία μετάβαση υάλου. Ομοίως, μία μετάβαση υάλου βρέθηκε ότι δίνουν και τα μίγματα του PPT με τον πολυ(τερεφθαλικό βουτυλενεστέρα) (PBT). Ενδιαφέρον εμφανίζει η περίπτωση των μιγμάτων PET/PBT, που παρά το ότι οι επαναλαμβανόμενες μονάδες τους διαφέρουν κατά δύο μεθυλενομάδες, πάλι δίνουν μία μετάβαση υάλου με την T_g να εξαρτάται από την αναλογία των συστατικών. Τα μίγματα PEF/PBF αντίθετα δεν έδειξαν καλή αναμιξιμότητα. Όμως, φαίνεται ότι η προσθήκη PBF επιταχύνει την κρυστάλλωση του PEF, κάτι που είναι ιδιαίτερα επιθυμητό. Τέλος, η ομάδα των μιγμάτων του PBF με άλλους φουρανοϊκούς πολυεστέρες έκλεισε με την παρασκευή και μελέτη των μιγμάτων με τον πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλενεστέρα) (PCHDMF). Τα μίγματα έδωσαν μία μετάβαση υάλου με την T_g να εξαρτάται από τη σύσταση. Συνεπώς το σύστημα εμφανίζει δυναμική ομοιογένεια και είναι τουλάχιστον μερικώς αναμίξιμο. Οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας ήταν παραπλήσιες με $\delta = 22,2$ για το PBF και $21,6 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ για το PCHDMF, άρα είναι λογικό τα μίγματα PCHDMF/PBF να είναι αναμίξιμα ή μερικώς αναμίξιμα. Χαρακτηριστική ήταν η διεύρυνση της μετάβασης υάλου σε ενδιάμεσες συστάσεις. Αυτό υποδηλώνει ευρεία κατανομή των χρόνων χαλάρωσης κατά τη μετάβαση υάλου.

Παρασκευάστηκε επίσης και μελετήθηκε άλλη μία ομάδα μιγμάτων, που αφορούσε μίγματα του PBF με άλλους πολυεστέρες της 1,4-βουτανοδιόλης με εμπορικό ενδιαφέρον, το PBT και τον πολυ(2,6-ναφθαλινοδικαρβοξυλικό βουτυλενεστέρα) (PBN). Τόσο το PBT όσο και το PBN κρυσταλλώνονται ταχύτερα κατά την ψύξη από το τήγμα. Η κρυστάλλωση των συστατικών οδήγησε και στις δύο περιπτώσεις σε διαχωρισμό φάσεων, τουλάχιστον μερικό. Στην περίπτωση των μιγμάτων PBF με το PBT ωστόσο, φαίνεται ότι πέρα από την κρυστάλλωση ενός μέρους του PBT, υπήρχε μία μετάβαση υάλου που μετατοπιζόταν ως προς τη θερμοκρασία με τη σύσταση. Αυτό είναι θετικό καθώς πιθανόν να υποδηλώνει μερική αναμιξιμότητα του PBF με το πολύ σημαντικό εμπορικά τερεφθαλικό ομόλογό του, κάτι που μπορεί να αφήνει περιθώρια έστω μερικής αντικατάστασης του πετροχημικού PBT από τον βιοβασισμένο πολυεστέρα PBF σε πιθανά μίγματα τους για αντικείμενα που παράγονται με έγχυση. Ας σημειωθεί ότι το μοριακό βάρος του PBT που χρησιμοποιήθηκε ήταν ιδιαίτερα υψηλό και αυτό δυσχεραίνει την καλή ανάμιξη των πολυμερών σε μοριακό επίπεδο. Σε μελλοντική φάση θα πρέπει να μελετηθεί η επίδραση του μοριακού βάρους στην αναμιξιμότητα αυτού του ενδιαφέροντος συστήματος.

Πέρα από τις παραπάνω σειρές, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν κάποιες επιπλέον σειρές μιγμάτων του PBF με πολυεστέρες με ειδικό ενδιαφέρον. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν μίγματα του PBF με το PET, που είναι ο πιο σημαντικός θερμοπλαστικός πολυεστέρας λόγω των επιθυμητών ιδιοτήτων του. Το πολύ αισιόδοξο ήταν ότι και εδώ παρατηρήθηκε μία μετάβαση υάλου σε όλο το εύρος των συστάσεων. Άρα ενδεχομένως να προκύπτει ένα ενδιαφέρον σύστημα μιγμάτων με εμπορικό ενδιαφέρον για εφαρμογές σε υλικά συσκευασίας όπως

ανθρακούχα ποτά, αφού η προσθήκη φουρανοϊκών πολυεστέρων βελτιώνει γενικά τις ιδιότητες φραγής των φιλμ, αλλά και υφάνσιμες ίνες ή άλλες εφαρμογές. Μάλιστα τα μίγματα έδωσαν μία μετάβαση υάλου, παρά το ότι οι τιμές των T_g των δύο πολυεστέρων διαφέρουν σημαντικά [$\Delta T_g = T_{g(PET)} - T_{g(PBF)} = 80 - 38 = 42 \text{ }^\circ\text{C}$]. Άρα υπάρχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις των συστατικών.

Δοκιμάστηκαν και τα μίγματα του PBF με το PPT αντίστοιχα, έναν πολυεστέρα από 1,3-προπανοδιόλη από ανανεώσιμους πόρους με καλές ιδιότητες και βιομηχανική σπουδαιότητα. Τα μίγματα δίνουν δύο διακριτές μεταβάσεις υάλου παρά το ότι $\Delta T_g = T_{g(PPT)} - T_{g(PBF)} = 47 - 38 = 9 \text{ }^\circ\text{C}$. Μόνο στη σύσταση PPT/PBF 80/20 εμφανίστηκε μία μετάβαση υάλου.

Το PBF είναι υλικό ανακυκλώσιμο πλην όμως μη βιοαποικοδομήσιμο. Παρασκευάστηκαν έτσι μίγματα του PBF με το βιοαποικοδομήσιμο και βιοπροερχόμενο πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA). Σκοπός αυτού του συνδυασμού ήταν η αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας και η πιθανή χρήση των μιγμάτων σε βιοδιασπώμενες συσκευασίες τροφίμων. Δυστυχώς τα υλικά δεν αποτελούν αναμίξιμο σύστημα. Τέλος, παρασκευάστηκαν μίγματα του PBF με τον πολυ(ανθρακικό εστέρα) (PC), που έχει πολύ υψηλή T_g , με στόχο τη μελέτη ενός συνδυασμού πολυμερών με πολύ διαφορετικές τιμές T_g . Το σύστημα, όπως αναμενόταν, δεν είναι αναμίξιμο.

Λόγω του ιδιαίτερου ενδιαφέροντος των συστημάτων αλλά και της διεργασίας την ανάμιξης με αντίδραση σε εκβολέα, έγινε μια προσπάθεια προσομοίωσης μέσα στο DSC της ανάμιξης σε βιομηχανικές συνθήκες και μελετήθηκε η ανάμιξη των μιγμάτων PEF/PBF 50/50 και PBT/PBF 50/50 με σύγχρονη αντίδραση σε φάση τήγματος. Παρατηρήθηκε αύξηση της αναμιξιμότητας λόγω σχηματισμού συμπολυμερούς με αύξηση του χρόνου αλλά και της θερμοκρασίας ανάμιξης.

Λέξεις κλειδιά: βιοβασιζόμενα πολυμερή, πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους, FDCA, πολυμερικά μίγματα, δραστική ανάμιξη, πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,4-βουτυλενεστέρας), πολυεστέρες.

ABSTRACT

In recent years, partially aromatic polymers from renewable resources have gained interest. The subject of this work was the preparation and study of the miscibility and crystallization of the components of novel blends of the polyester from renewable resources poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) (PBF), with other polyesters of industrial interest and favorable properties. PBF is synthesized from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) and 1,4-butanediol (1,4-BDO), two monomers that are derived from biomass.

Initially, blends of PBF with other polyesters of FDCA were prepared and their miscibility was studied, in order to investigate the effect of diol differentiation, i.e. change in the second monomer from which they are synthesized, on the miscibility of the components. The study of dynamic homogeneity and miscibility was performed mainly using differential scanning calorimetry (DSC) and based on the criterion of a single glass transition. Blends that show miscibility, or at least dynamic homogeneity in the amorphous phase, exhibit a single composition-dependent glass transition temperature (T_g).

Partially miscible systems exhibit two glass transitions, but the glass temperatures converge. In contrast, immiscible systems show two glass transitions and the glass transition temperature values remain the same as those of pure polymers. In miscible systems there is also a decrease in melting temperatures as the amount of the second component increases.

In this study it was found that the blends show a single glass transition only if the components have very similar chemical structure, with the only difference being the increase by one in the number of methylene groups in the diol and the repeating units of the polyesters. Thus, a single glass transition was observed for PBF blends with poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) (PPF) over the whole composition range. The T_g varied monotonously with blend composition between the values $T_g = 38\text{ }^\circ\text{C}$ for pure PBF and $T_g = 58\text{ }^\circ\text{C}$ for pure PPF. It is noted that there are four methylene groups in the PBF repeating unit compared to three in the PPF unit. To better understand the dependence of the miscibility on the chemical structure of the polyesters, blends of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF), which has two methylene groups in its repeating unit, with PPF with three methylene groups in its repeating unit, were studied. A single glass transition was observed. Also, blends of the corresponding petrochemical terephthalate polyesters were prepared and studied. It was found that the blends of poly(ethylene terephthalate) (PET), with two methylene groups in the repeating unit, with poly(propylene terephthalate) (PPT) with three methylene groups, show a single glass transition. Similarly, a single glass transition was observed for PPT blends with poly(butylene terephthalate) (PBT). PET/PBT blends, again, gave a

single composition-dependent T_g , despite the fact that their repeating units differ by two methylene units. PEF/PBF blends, on the other hand, did not show good miscibility. However, the addition of PBF seems to promote the crystallization of PEF, which is highly desirable.

Finally, the last FDCA polyester blended with PBF was poly(1,4-cyclohexanedimethylene 2,5-furandicarboxylate) (PCHDMF). Those blends showed a single T_g . So, this system shows dynamic homogeneity and is at least partially miscible. The solubility parameter values were $\delta = 22.2$ for PBF and $21.6 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ for PCHDMF, so it was expected for PCHDMF and PBF to be miscible. Characteristic was the widening of the glass transition for intermediate blend compositions, which suggests a wide distribution of relaxation times during glass transition.

Another group of blends was prepared by combining PBF with other polyesters of 1,4-butanediol that have commercial interest, namely PBT and poly(butylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) (PBN). Both PBT and PBN crystallize rapidly during cooling from the melt. The crystallization of the components in both cases led to phase separation, at least partial. Despite the crystallization of a portion of PBT, PBT/PBF blends showed a single composition-dependent glass transition. This may indicate partial mixing of PBF with its very important commercial terephthalate counterpart. Partial miscibility might allow for replacement of the petrochemical PBT by the biobased PBF in the case of items produced by injection molding. It should be noted that the molecular weight of the PBT sample was very high, which does not favor the polymers' miscibility. The effect of molecular weight on the miscibility of the PBT/PBF system might be studied in a future work.

Additional PBF blend series with polyesters of special interest were also studied. Specifically, PET/PBF blends were studied. PET is the most important thermoplastic polyester due to its favorable properties. It is important to note that a single glass transition was observed over the whole composition range. PET/PBF blends may be a system of commercial interest with applications in packaging materials for beverages, as the addition of FDCA polyesters generally improves the gas barrier properties. Potential applications might include woven fibers and others. In fact, the blends showed a single glass transition, even though the T_g values of the two polyesters differ significantly [$\Delta T_g = T_{g(\text{PET})} - T_{g(\text{PBF})} = 80 - 38 = 42 \text{ }^\circ\text{C}$]. This proves that there are important interactions between the ingredients. PBF blends with PPT, a polyester of 1,3-propanediol from renewable resources with favorable properties and of industrial importance, were also tested. The blends showed two distinct glass transitions despite the small value of $\Delta T_g = T_{g(\text{PPT})} - T_{g(\text{PBF})} = 47 - 38 = 9 \text{ }^\circ\text{C}$. Only in the case of the PPT/PBF 80/20 blend a single glass transition was observed.

PBF is a recyclable but non-biodegradable material. PBF blends with the biobased and biodegradable poly(lactic acid) (PLA) were prepared to improve PBF's biodegradability and increase the potential of using its mixtures in eco-friendly food packaging. Unfortunately, the materials were not miscible. Again,

the very high molecular weight of PLA might have limited the miscibility. Finally, PBF was blended with polycarbonate (PC), a high T_g polymer, to study a combination of polymers with very different T_g values. The system was not miscible, as expected.

The systems PEF/PBF and PBT/PBF are important. The industrial process of melt-mixing using extruders, which involves transesterification reactions (reactive blending), is of special interest. Thus, the conditions of the industrial process of reactive blending were simulated in the DSC cell using the prepared blend samples and heating them to elevated temperatures for different durations of time. The melt-mixing of PEF/PBF 50/50 and PBT/PBF 50/50 samples was studied. Improved miscibility was observed due to formation of copolymers with increasing time and mixing temperature.

Keywords: biobased polymers, polymers from renewable resources, FDCA, polymer blends, reactive blending, poly(1,4-butylene 2,5-furandicarboxylate), polyesters

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	7
1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	14
1.1 Βασικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες πολυμερών	14
1.1.1 Βαθμός πολυμερισμού	14
1.1.2 Κατανομή μοριακών βαρών	14
1.1.3 Βαθμός κρυσταλλικότητας	16
1.1.4 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g	18
1.1.5 Θερμοκρασία τήξης, T_m	20
1.2 Ομοπολυμερή και συμπολυμερή.....	21
1.3 Θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή.....	23
2 ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ	25
2.1 Δομή και κατηγορίες πολυεστέρων.....	25
2.2 Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες.....	26
2.2.1 Ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες.....	27
2.2.2 Κορεσμένες πολυεστερικές ρητίνες.....	29
2.3 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες	29
2.3.1 Αλειφατικοί πολυεστέρες.....	30
2.3.2 Αλειφαρωματικοί ή μερικώς αρωματικοί πολυεστέρες	34
2.3.3 Αρωματικοί πολυεστέρες	36
2.4 Μέθοδοι παρασκευής θερμοπλαστικών πολυεστέρων	37
2.4.1 Κυριότερες αντιδράσεις σύνθεσης θερμοπλαστικών πολυεστέρων ..	37
2.4.2 Παρασκευή πολυεστέρων με την μέθοδο πολυσυμπύκνωσης τήγματος	39
2.5 Τερεφθαλικοί πολυεστέρες	39
2.5.1 Δομή και ιδιότητες τερεφθαλικών πολυεστέρων	40
2.5.2 Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET).....	40
2.5.3 Πολυ(τερεφθαλικός 1,3-προπυλενεστέρας) (PPT)	43

2.5.4	Πολυ(τερεφθαλικός 1,4-βουτυλενεστέρας) (PBT)	44
2.5.5	Πολυ(τερεφθαλικός 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλενεστέρας) (PCHDMT)	45
2.6	Πολυ(ανθρακικός εστέρας) της δισφαινόλης-A (PC).....	46
3	ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ	47
3.1	Εισαγωγή και ορισμοί	47
3.2	Ταξινόμηση πολυμερών με βάση την βιοαποικοδομησιμότητα και τις πρώτες ύλες για την παραγωγή τους.....	49
3.2.1	PET από βιομάζα (Bio-PET)	51
3.3	Μονομερή από ανανεώσιμους πόρους για την σύνθεση πολυεστέρων	52
3.3.1	5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη	54
3.3.2	2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA)	56
4	ΦΟΥΡΑΝΟΪΚΟΙ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ	58
4.1	Δομή και ιδιότητες φουρανοϊκών πολυεστέρων	58
4.2	Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF)	60
4.2.1	Το πρότυπο των τριών φάσεων στο PEF.....	62
4.2.2	Δομικά χαρακτηριστικά του PEF	64
4.2.3	Κρυσταλλική δομή του PEF	65
4.2.4	Σύγκριση ιδιοτήτων PEF και PET.....	66
4.3	Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,3-προπυλενεστέρας) (PPF)	67
4.4	Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,4-βουτυλενεστέρας) (PBF)	69
4.5	Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλεν εστέρας) (PCHDMF).....	72
5	ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ	73
5.1	Εισαγωγή	73
5.2	Κατηγορίες πολυμερικών μιγμάτων	74
5.2.1	Συμβατοποίηση μιγμάτων.....	78
5.3	Θερμοδυναμική της ανάμιξης.....	79
5.4	Αναμιξιμότητα πολυμερών και παράμετρος διαλυτότητας.....	81
5.5	Μετάβαση υάλου σε πολυμερικά μίγματα	82
5.6	Τήξη σε πολυμερικά μίγματα	83
5.7	Δυναμική ομοιογένεια και αναμιξιμότητα	84

5.8	Ανάμιξη με αντίδραση	85
6	ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	86
6.1	Γενικά για την κρυστάλλωση πολυμερών	86
6.2	Ισόθερμη κρυστάλλωση	90
6.3	Μη ισόθερμη κρυστάλλωση	92
6.4	Ψυχρή κρυστάλλωση	93
6.5	Ανόπτηση	94
7	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	95
7.1	Σύνθεση των φουρανοϊκών πολυεστέρων	95
7.2	Παρασκευή των πολυμερικών μιγμάτων	97
7.3	Πειραματική διαδικασία δραστικής ανάμιξης.....	98
7.4	Ιξωδομετρία	99
7.5	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)	99
7.6	Περίθλαση ακτινών-Χ ευρείας γωνίας (WAXD)	101
7.7	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	102
7.8	Οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLOM)	103
8	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	104
8.1	Χαρακτηρισμός των φουρανοϊκών πολυεστέρων	104
8.2	Μελέτη των θερμικών μεταβάσεων και της κρυστάλλωσης του PBF.....	107
8.2.1	Ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα	107
8.2.2	Μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF κατά την ψύξη από το τήγμα .	110
8.2.3	Μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PBF.....	111
8.2.4	Μελέτη της μορφολογίας του PBF με οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός	114
8.3	Μελέτη της κρυστάλλωσης του PCHDMF	116
8.3.1	Ισόθερμη κρυστάλλωση του PCHDMF	116
8.3.2	Μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PCHDMF κατά την ψύξη από το τήγμα	118
8.4	Μίγματα του PBF.....	119
8.4.1	Μίγματα του PBF με φουρανοϊκούς πολυεστέρες	119
8.4.2	Μίγματα του PBF με άλλους πολυεστέρες της 1,4-βουτανοδιόλης ...	141

8.4.3	Μίγματα του PBF με πολυεστέρες ειδικού ενδιαφέροντος	148
8.4.4	Σύγκριση μιγμάτων του PBF	161
8.4.5	Μελέτη της μορφολογίας των μιγμάτων με οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLOM).....	162
8.5	Δραστική ανάμιξη	164
8.5.1	Δραστική ανάμιξη για το μίγμα PEF/PBF 50/50.....	164
8.5.2	Δραστική ανάμιξη για το μίγμα PBT/PBF 50/50.....	170
9	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	173
10	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	176

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

1.1 Βασικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες πολυμερών

1.1.1 Βαθμός πολυμερισμού

Με τον όρο βαθμός πολυμερισμού (degree of polymerization, DP) εννοείται ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων n σε μια μακρομοριακή αλυσίδα.

Το μοριακό βάρος πολυμερούς, MW_p , δίνεται από το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού του, DP, επί το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας, MW_{mer} ¹:

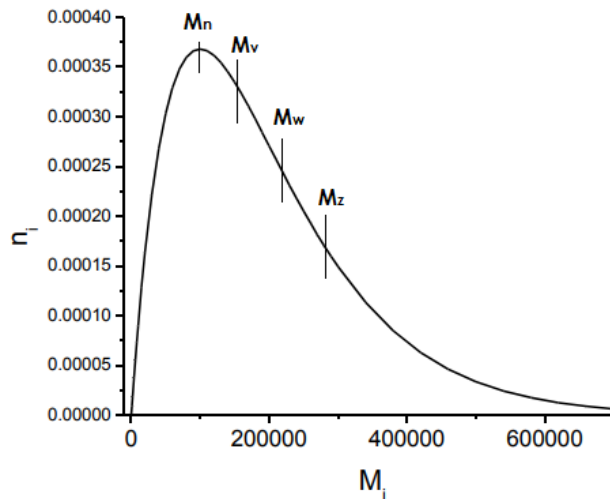
$$MW = DP \times MW_{mer} \quad (1.1)$$

1.1.2 Κατανομή μοριακών βαρών

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

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

Στην Εικόνα 1-1 παριστάνεται η κατανομή μοριακών βαρών πολυμερούς, δηλαδή το μοριακό κλάσμα n_i ($n_i = N_i / \sum N_i$) συναρτήσει του μοριακού βάρους M_i .



Εικόνα 1-1. Τυπική κατανομή μοριακών βαρών πολυμερούς, με σημειωμένες χαρακτηριστικές τιμές ¹.

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

Μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό:
$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (1.2)$$

Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος:
$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1.3)$$

Z- Μέσο μοριακό βάρος:
$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (1.4)$$

Ιξωδομετρικό μέσο μοριακό βάρος:
$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (1.5)$$

(με $0 < a < 1$)

Και στις 4 παραπάνω σχέσεις, με N_i συμβολίζονται ο αριθμός των μορίων με βαθμό πολυμερισμού i , μοριακό βάρος M_i (g/mol), μάζα $W_i = N_i M_i$ (g) και $Z_i = N_i M_i^2$. Οι 3 πρώτοι τύποι μοριακών βαρών προκύπτουν από καθαρά στατιστική αναπαράσταση της κατανομής μοριακών βαρών. Το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος χρησιμοποιείται γιατί είναι ένας πολύ εύκολος πειραματικός προσδιορισμός του μοριακού βάρους πολυμερών που βασίζεται στην ιξωδομετρία, μέσω της οποίας προσδιορίζεται το ιξώδες $[\eta]$.

Η διασπορά ή δείκτης πολυδιασποράς (PI ή D) ενός δείγματος είναι το πηλίκο του M_w προς M_n και είναι μία ένδειξη του πόσο στενή είναι η κατανομή των μοριακών βαρών. Παίρνει τιμές από 1 – 10, και εκφράζεται από τη σχέση ¹:

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (1.6)$$

1.1.3 Βαθμός κρυσταλλικότητας

Με τον όρο κρυσταλλικότητα των πολυμερών εννοούμε τη στίβαξη των μοριακών αλυσίδων έτσι ώστε να σχηματίζεται μια περιοδική διάταξη ατόμων στις τρεις διευθύνσεις του χώρου. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι το κλάσμα της μάζας του κρυσταλλικού πολυμερούς προς τη συνολική μάζα του δείγματος και στα πολυμερή συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 10% και 80% ². Η κρυσταλλικότητα ενός πολυμερούς επηρεάζεται τόσο από τη χημική δομή, όσο και από τη θερμική ιστορία του δείγματος (συνθήκες επεξεργασίας, θερμική μετεπεξεργασία) ³.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την τάση του κάθε πολυμερούς να κρυσταλλώνεται είναι:

- Δομική κανονικότητα: για να δράσουν αποτελεσματικά οι δευτερεύοντες διαμοριακοί δεσμοί, είναι προϋπόθεση να υπάρχει ευθυγράμμιση και προσέγγιση των πολυμερικών αλυσίδων ώστε να πακτωθούν προς τη δημιουργία κρυστάλλου. Αυτό καθορίζεται από την αρχιτεκτονική των αλυσίδων, δηλαδή αν υπάρχει συμμετρία των αλυσίδων ή αν υπάρχουν πλευρικές ομάδες. Τα γραμμικά και συμμετρικά πολυμερή κρυσταλλώνονται πιο εύκολα από τα διακλαδωμένα και ασύμμετρα. Η τάση που παρουσιάζουν τα ισοτακτικά και συνδυοτακτικά πολυμερή ευνοούν επίσης την εμφάνιση κρυσταλλικότητας.
- Ευκαμψία αλυσίδας: οι εύκαμπτες αλυσίδες κρυσταλλώνονται πιο εύκολα, οδηγώντας σε μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας.
- Διαμοριακές δυνάμεις: οι δυνάμεις αυτές περιλαμβάνουν τους δεσμούς υδρογόνου και τις δυνάμεις van der Waals (διπόλου-διπόλου, διπόλου-

επαγόμενου διπόλου και δυνάμεις διασποράς ή London). Μεταξύ των αλυσίδων πολυεστέρων, για παράδειγμα, αναπτύσσονται δυνάμεις διπόλου-διπόλου μεταξύ των ατόμων οξυγόνου των ομάδων C=O και των ατόμων υδρογόνου των ομάδων O-H. Η παρουσία ισχυρών διαμοριακών δυνάμεων συνεισφέρει στην εμφάνιση κρυσταλλικότητας.

- **Βαθμός πολυμερισμού:** Με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού (άρα και του μοριακού βάρους) μειώνεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς.
- **Θερμοκρασία:** Η αύξηση της θερμοκρασίας μετά τη μορφοποίηση του πολυμερούς ευνοεί την κρυστάλλωση.
- **Μηχανική καταπόνηση:** Η εφαρμογή μηχανικής καταπόνησης, εφελκυσμού για παράδειγμα, προκαλεί την παράλληλη διεύθυνση των αλυσίδων και επομένως διευκολύνει την κρυστάλλωση, όπως στην περίπτωση των ινών nylon. Όλες οι συνθετικές υφάνσιμες ίνες παράγονται από πολυμερή που κρυσταλλώνονται εύκολα, αφού όλη η ίνα αποτελεί έναν επιμήκη κρύσταλλο⁴.

Τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ευρεία διακύμανση όσον αφορά τον βαθμό κρυσταλλικότητας και επίσης ευρείες κατανομές θερμοκρασιών τήξης. Οι τιμές αυτών των μεγεθών εξαρτώνται από τον τρόπο κρυστάλλωσης. Δηλαδή η κρυσταλλικότητα, η θερμική συμπεριφορά και αντίστοιχα οι μηχανικές και άλλες ιδιότητες εξαρτώνται από τον τρόπο στερεοποίησης και την αντίστοιχη μορφολογία.

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

- **Κρυσταλλικά**, όταν έχουν μεγάλο βαθμό τάξης στην διεύθυνση των μορίων, σχηματίζοντας κρυσταλλική δομή. Ως κρυσταλλικό δηλαδή θεωρείται το πολυμερές του οποίου οι μακρομοριακές αλυσίδες βρίσκονται σε διάταξη περιοδικά επαναλαμβανόμενη στον χώρο. Τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι πιο άκαμπτα από τα άμορφα ή ημικρυσταλλικά πολυμερή. Η αντοχή των πολυμερών αυξάνεται όσο αυξάνει και ο βαθμός κρυσταλλικότητας, επομένως τα κρυσταλλικά πολυμερή έχουν μεγάλη αντοχή. Ακόμα, τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι αδιαφανή. Πολύ λίγα πολυμερή είναι 100% κρυσταλλικά.
- **Άμορφα**, όταν αυτή η τάξη απουσιάζει, και δεν διαμορφώνονται κρύσταλλοι. Άμορφα είναι τα πολυμερή που δεν μπορούν να κρυσταλλωθούν ποτέ λόγω της δομής τους, αλλά και πολυμερή που μπορούν να κρυσταλλωθούν, αλλά δεν υπήρχε αρκετός χρόνος στην κατάλληλη θερμοκρασία, επειδή ψύχθηκαν απότομα. Τα άμορφα πολυμερή γενικά παρουσιάζουν διαφάνεια, ιδιότητα σημαντική για πολλές εφαρμογές, όπως σε συσκευασίες τροφίμων και φακούς επαφής.

- **Ημικρυσταλλικά**, όταν τα μακρομόρια διαθέτουν άμορφες περιοχές, καθώς και κρυσταλλικά τμήματα. Οι ιδιότητες των ημικρυσταλλικών πολυμερών είναι ανάλογες του βαθμού κρυσταλλικότητας. Η κρυσταλλική κατάσταση κάνει τα πολυμερή ισχυρά και άκαμπτα, αλλά εύθραυστα. Έτσι, ένα πλήρως κρυσταλλικό πολυμερές (π.χ. γραμμικό πολυαιθυλένιο) δεν μπορεί να συμπεριφερθεί ως πλαστικό, ενώ ένα ημικρυσταλλικό με τις άμορφες περιοχές μέσα στην μάζα του να απορροφούν τις τάσεις είναι ανθεκτικό, αφού μπορεί να κάμπτεται χωρίς να σπάει. Τα περισσότερα πολυμερή είναι ημικρυσταλλικά ⁴.

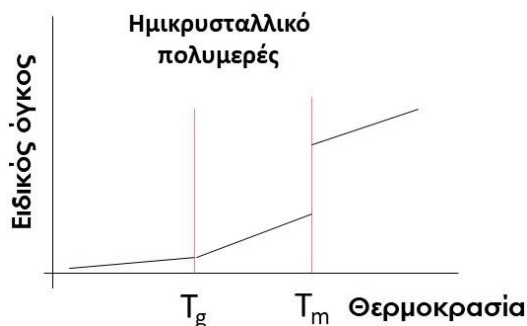
1.1.4 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g

Τα πολυμερή, κάτω από τη θερμοκρασία τήξης τους, παρουσιάζουν δύο φυσικές καταστάσεις: στην πλέον χαμηλή θερμοκρασία οι μακρομοριακές αλυσίδες μένουν ακίνητες (υαλώδης κατάσταση, glassy state) και μετά από μία ορισμένη θερμοκρασία, τμήματα των αλυσίδων αρχίζουν να κινούνται ενώ η συνολική αλυσίδα δεν μετακινείται (ιξωδοελαστική ή ελαστομερής κατάσταση, rubbery state). Η θερμοκρασία κατά την οποία ένα άμορφο πολυμερές περνά από την υαλώδη στην ελαστομερή κατάσταση κατά την θέρμανση (ή αντίστροφα, κατά την ψύξη) ονομάζεται **θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (glass transition temperature, T_g)** και το φαινόμενο υαλώδους μετάβαση ⁴. Η υαλώδης μετάβαση αφορά το άμορφο τμήμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Κάτω από την T_g τα πολυμερή είναι ψαθυρά (εύθραυστα) και έχουν μηχανική συμπεριφορά που μοιάζει με αυτή του γυαλιού, ενώ πάνω από την T_g είναι πιο ελαστικά.

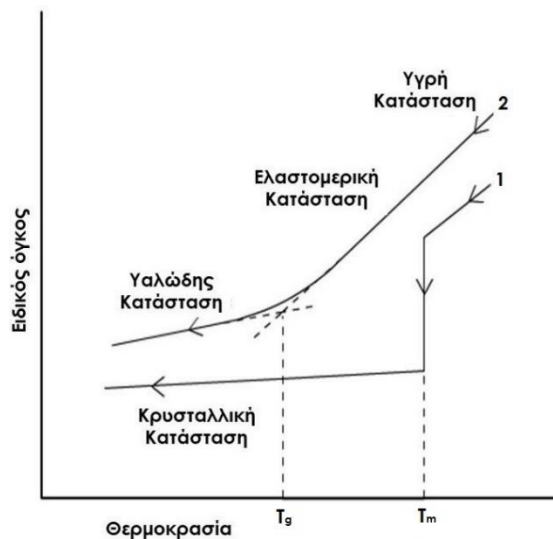
Ουσιαστικά, η υαλώδης μετάβαση συμβαίνει σε μια περιοχή θερμοκρασιών, ο μέσος όρος των οποίων καλείται T_g ⁴. Σε μια στενή σχετικά περιοχή θερμοκρασιών κοντά στην T_g , μερικές ιδιότητες των πολυμερών, όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, το μέτρο ελαστικότητας κλπ., υφίστανται μια απότομη αλλαγή. Η θεωρία της υαλώδους μετάβασης εκφράζεται συνήθως μέσω του ελεύθερου όγκου, δηλαδή του κενού χώρου μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων ⁵.

Η υαλώδης κατάσταση (άμορφη κατάσταση) χαρακτηρίζεται από μικρό ελεύθερο όγκο που επιτρέπει μόνο τοπικές κινήσεις των τμημάτων της αλυσίδας. Παρατηρούνται μόνο δονήσεις τάσης, κάμψης ή στρέψης των δεσμών των μακρομορίων ⁴. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, οι κινήσεις αυξάνονται και το υλικό φτάνει στην ελαστική κατάσταση. Η μοριακή κίνηση εντείνεται και ο ελεύθερος όγκος αυξάνεται, οπότε ξεκινά η μεταφορική κίνηση των τμημάτων και τελικά ολόκληρης της αλυσίδας. Η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας (ΔC_p) κατά την

υαλώδη μετάβαση παρατηρείται ως ένα «βήμα» στο θερμογράμμα DSC και συμβαίνει λόγω της μετάβασης από τοπική δονητική κίνηση σε μεταφορική κίνηση μεγαλύτερης κλίμακας ⁶. Επειδή η υαλώδης κατάσταση είναι κατάσταση μη ισορροπίας (θερμοδυναμικά μετασταθής), η T_g εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης. Για παράδειγμα, η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης του δείγματος οδηγεί σε υψηλότερη φαινόμενη T_g απ' ό,τι αν το δείγμα θερμαινόταν πιο αργά. Αντίθετα, όταν το δείγμα ψύχεται πολύ γρήγορα, η φαινόμενη T_g είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή από αργή ψύξη ⁷.



Εικόνα 1-2. Μεταβολή ειδικού όγκου σε ημικρυσταλλικό πολυμερές συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Εικόνα 1-3. Ψύξη πολυμερικού τμήματος. Η διαδρομή (1) περιγράφει την κρυστάλλωση ενώ η διαδρομή (2) περιγράφει τη μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση. Στην θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης T_g παρατηρείται αλλαγή στην κλίση της καμπύλης ειδικού όγκου - θερμοκρασίας ⁸.

Η τιμή της T_g εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το μοριακό βάρος. Η εξάρτηση της T_g από το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό ενός πολυμερούς \bar{M}_n , δίνεται από την **εξίσωση Flory - Fox**:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{\bar{M}_n} \quad (1.7)$$

Όπου T_g^∞ η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για πολυμερές απείρου μοριακού βάρους και K μια σταθερά. Απ' ότι φαίνεται από την εξίσωση αυτή, το μέσο μοριακό βάρος επηρεάζει τις τιμές του T_g για μικρές τιμές του. Σε μεγάλες τιμές (π.χ. πάνω από 20000) η T_g πρακτικά παραμένει σταθερή και ίση με την τιμή για απείρου μοριακού βάρους πολυμερές. Η σχέση ισχύει για γραμμικά πολυμερή ⁵.

Η τιμή της T_g εξαρτάται γενικά από την ευκαμψία των μακρομοριακών αλυσίδων και την παρουσία διαμοριακών δυνάμεων. Η αύξηση της ευκαμψίας προκαλεί μείωση της T_g , ενώ η αύξηση της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων προκαλεί αύξησή της. Ευκαμπτες είναι οι αλυσίδες που δημιουργούνται από δεσμούς που μπορούν να περιστραφούν εύκολα, ενώ η ακαμψία αυξάνεται παρουσία δακτυλίων και πλευρικών δύσκαμπτων υποκαταστατών. Όσο πιο ισχυρές είναι οι διαμοριακές δυνάμεις, τόσο πιο δύσκολα μπορούν να κινηθούν τμήματα των αλυσίδων, άρα η T_g αυξάνεται ⁴.

Το ίδιο πολυμερές έχει συνήθως υψηλότερη T_g όταν είναι ημικρυσταλλικό σε σχέση με το όταν είναι άμορφο ⁶, λόγω των περιορισμών στην κίνηση που επιβάλλουν οι κρυσταλλίτες ⁷.

1.1.5 Θερμοκρασία τήξης, T_m

Τα κρυσταλλικά πολυμερή κατά τη θέρμανση μεταβαίνουν από τη στερεή κατάσταση σχεδόν κατευθείαν στην ιξώδη κατάσταση τήγματος, χωρίς πρακτικά να μεσολαβεί η ελαστομερής κατάσταση. Ως **θερμοκρασία τήξης (melting temperature, T_m)** ορίζεται η θερμοκρασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα πλήρης τήξη των κρυσταλλιτών ενός πολυμερούς. Η τήξη των κρυστάλλων θεωρείται μια πρώτης τάξεως θερμοδυναμική μετάβαση και πραγματοποιείται σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, εφόσον όλοι οι κρυσταλλίτες του πολυμερούς δεν έχουν το ίδιο μέγεθος. Ακολουθείται από απορρόφηση θερμότητας ΔH_m , δηλαδή είναι ενδόθερμη διεργασία. Η θερμοκρασία τήξης ορίζεται σαν τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο μέγιστο της κορυφής τήξης που καταγράφεται μέσω DSC ^{3,4}. Η θερμοκρασία τήξης αφορά το κρυσταλλικό τμήμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς και είναι ανάλογη του βαθμού κρυσταλλικότητάς του, όπως και η ΔH_m .

Το μέγιστο σημείο τήξης ενός πολυμερούς ουσιαστικά είναι η θερμοκρασία τήξης στο σημείο θερμοδυναμικής ισορροπίας (equilibrium melting temperature) T_m^0 . Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας αντιστοιχεί σε τέλειους κρυστάλλους απείρου πάχους και είναι σημαντική για τους θεωρητικούς υπολογισμούς σχετικά με την κρυστάλλωση. Η πιο απλή μέθοδος για τον προσδιορισμό της T_m^0 είναι αυτή που προτάθηκε από τους Hoffman – Weeks. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, μετράται η θερμοκρασία τήξης T_m δειγμάτων του πολυμερούς, τα οποία έχουν κρυσταλλωθεί ισόθερμα σε διάφορες θερμοκρασίες T_c κι έχουν διαφορετικούς βαθμούς κρυσταλλικότητας. Κατασκευάζεται το διάγραμμα της T_m συναρτήσει της T_c , και αν τα πειραματικά δεδομένα ενωθούν με ευθεία και γίνει παρεκβολή αυτής στο σημείο όπου $T_m = T_c$, η θερμοκρασία που προκύπτει είναι η T_m^0 . Η σχετική θεωρητική εξίσωση είναι:

$$T_m = \frac{T_c}{2\beta} + T_m^0 \left[1 - \frac{1}{2\beta} \right] \quad (1.8)$$

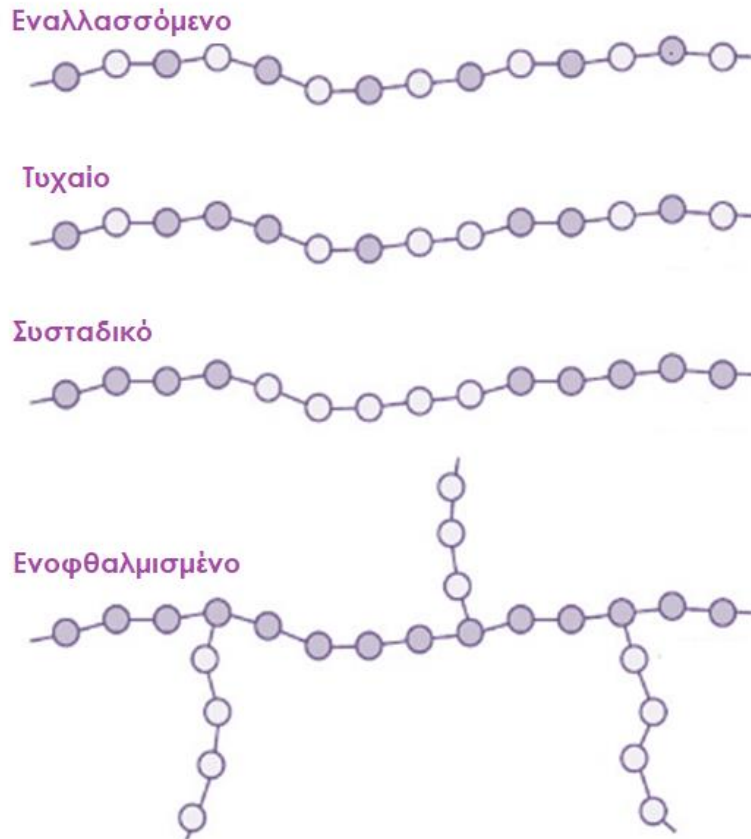
όπου $\beta = L_c/L_c^*$ είναι ο λόγος του πάχους της λαμέλλας του ώριμου κρυστάλλου L_c στο χρόνο της τήξης προς το πάχος L_c^* του (αρχικού) πυρήνα. Έτσι, το β είναι μεγαλύτερο ή ίσο του ένα ⁵.

Αν μετρηθεί η ενθαλπία τήξης ΔH_m για δείγματα πολυμερούς διαφορετικού βαθμού κρυσταλλικότητας, που έχουν κρυσταλλωθεί ισόθερμα σε διάφορες θερμοκρασίες T_c και κατασκευαστεί το διάγραμμα της ενθαλπίας τήξης συναρτήσει της T_c , από γραμμική παρεκβολή σε $T_c = T_m^0$ υπολογίζεται η ενθαλπία τήξης του 100% κρυσταλλικού πολυμερούς, ΔH_m^0 , η οποία χρησιμοποιείται στον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας ³.

1.2 Ομοπολυμερή και συμπολυμερή

Τα πολυμερή, στην περίπτωση που περιέχουν μόνο ένα είδος επαναλαμβανόμενης μονάδας, καλούνται **ομοπολυμερή** (homopolymers). Εάν υπάρχουν περισσότερες από μία διαφορετικές επαναλαμβανόμενες μονάδες, τα μακρομόρια καλούνται **συμπολυμερή** (copolymers). Τα συμπολυμερή με την σειρά τους διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο που κατανέμονται οι επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες. Τυχαία ή στατιστικά (random) είναι τα συμπολυμερή των οποίων οι δομικές μονάδες κατανέμονται τυχαία κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας. Εναλλασσόμενα (alternating) καλούνται εκείνα που οι δομικές μονάδες εναλλάσσονται διαρκώς. Συσταδικά, ή αδρομερή (block) είναι τα συμπολυμερή που το κάθε είδος των δομικών μονάδων τους σχηματίζει συστάδες, δηλαδή μακρές ακολουθίες της ίδιας επαναλαμβανόμενης μονάδας κατά μήκος

της μακρομοριακής αλυσίδας. Τέλος υπάρχουν και τα εμβολιασμένα ή ενοφθαλισμένα (graft) συμπολυμερή, τα οποία αποτελούνται από μία κύρια αλυσίδα με ένα τύπο δομικής μονάδας, πάνω στην οποία παρουσιάζονται διακλαδώσεις από ακολουθίες του άλλου τύπου δομικής μονάδας.



Εικόνα 1-4. Τύποι συμπολυμερών.

Τα συμπολυμερή παρουσιάζουν ιδιότητες που μεταβάλλονται βαθμιαία με τη σύστασή τους. Στα συσταδικά συμπολυμερή, των οποίων τα μακρομόρια αποτελούνται από λίγα μεγάλα τμήματα ομοπολυμερών, οι τιμές των ιδιοτήτων μπορεί να βρίσκονται πολύ κοντά στην ευθεία που συνδέει τις τιμές των δύο ομοπολυμερών. Όταν το μήκος των συστάδων συνεχώς μικραίνει, φυσικό είναι οι ιδιότητες να πλησιάζουν αυτές των τυχαίων συμπολυμερών⁴. Στους πολυεστέρες, η T_g των συμπολυμερών μειώνεται μονότονα μεταξύ των τιμών των δύο ομοπολυμερών, ενώ η T_m παρουσιάζει μια αισθητή μείωση με αύξηση του ενός συμμονομερούς μέσα στο άλλο, και τελικά παρατηρείται ευτηκτικό σημείο σε κάποια μοριακή αναλογία^{4, 9}.

1.3 Θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Θερμοπλαστικά ονομάζονται τα πολυμερή τα οποία μαλακώνουν και τήκονται κατά τη θέρμανση, οπότε μπορούν να μορφοποιηθούν, σε αντίθεση με τα θερμοσκληρυνόμενα, τα οποία δεν τήκονται όσο και αν θερμανθούν (ή αν τηχθούν η δομή τους καταστρέφεται). Τα θερμοπλαστικά, με θέρμανση (πέραν της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης στην περίπτωση που είναι άμορφα, ή πέραν της θερμοκρασίας τήξης στην περίπτωση που είναι κρυσταλλικά) μαλακώνουν, τήκονται, και με επίδραση πίεσης στην κατάσταση τήγματος όπου βρίσκονται λαμβάνουν το επιθυμητό σχήμα. Ύστερα ψύχονται και σκληραίνουν.

Τα μακρομόρια των θερμοπλαστικών μπορεί να είναι είτε γραμμικά είτε διακλαδισμένα και συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις van der Waals (π.χ πολυαιθυλένιο) ή με ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις διπόλου - διπόλου (π.χ. πολυεστέρες) και δεσμούς υδρογόνου (π.χ. nylon). Οι αλυσίδες είναι αναδιπλωμένες και περιπλεγμένες μεταξύ τους, όμως κατά τη θέρμανση ξεδιπλώνονται, διαχωρίζονται και απομακρύνονται η μια από την άλλη, με αποτέλεσμα αυτό να τους επιτρέπει να κινηθούν πιο ελεύθερα. Ανάλογα με το ρυθμό της ψύξης οι πολυμερικές αλυσίδες παίρνουν σε κάποιο βαθμό και πάλι τις προηγούμενες διαμορφώσεις τους και το υλικό γίνεται δύσκαμπτο και σκληρό, οπότε διατηρεί στη συνέχεια το σχήμα που έχει αποκτήσει από τη μήτρα. Η προηγούμενη διεργασία (θέρμανση – μορφοποίηση – ψύξη), μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές στα θερμοπλαστικά. Κάθε φορά που το πλαστικό επαναθερμαίνεται, τα μακρομόριά του προσπαθούν να επανακτήσουν το σχήμα και μέγεθος που είχαν στην κατάσταση τήγματος την προηγούμενη φορά, εκτός και εάν το πλαστικό έχει υπερθερμανθεί και τα μακρομόρια έχουν αλλοιωθεί. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως πλαστική μνήμη. Κάποια παραδείγματα θερμοπλαστικών πολυμερών είναι το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), το πολυστυρένιο (PS) και ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET).

Θερμοσκληρυνόμενα ονομάζονται τα πολυμερή που μετατρέπονται με την παροχή συνήθως θερμικής ενέργειας, πίεσης κι ενός ορισμένου καταλύτη σε ένα σκληρότερο υλικό. Η θερμική ενέργεια μπορεί να δοθεί στο σύστημα συνήθως σε θερμοκρασίες πάνω από 200 °C, αλλά και ως χημική ενέργεια μέσω μιας αντίδρασης ή ακτινοβολία. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι συνήθως στην αρχική τους μορφή υγρά, σκόνες ή εύπλαστα στερεά και μετά τη σκλήρυνση μετατρέπονται σε μια αδιάλυτη συμπαγή μάζα με σημαντική σκληρότητα.

Κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης δημιουργούνται μεταξύ των αρχικών γραμμικών ή διακλαδωμένων μακρομορίων σταυροδεσμοί, οπότε το νέο

πολυμερές δεν μπορεί να μαλακώσει ξανά με θέρμανση, ούτε να διαλυθεί στους διαλύτες που προηγουμένως διαλυόταν. Είναι μία άτηκτη και αδιάλυτη μάζα που δεν επαναμορφοποιείται. Στα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή υπάγονται και τα θερμοσκληρυνόμενα ελαστομερή. Αυτά ως ελαστομερή μετά τη δικτύωση εξακολουθούν να έχουν κάποια ελαστικότητα, αλλά καθίστανται πλήρως αδιάλυτα στους διαλύτες.

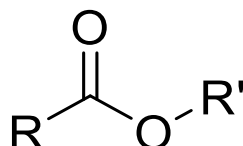
Η διεργασία της σκλήρυνσης περιλαμβάνει τη δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ των αρχικά γραμμικών μακρομορίων, που οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δικτύου. Με τη διεργασία της διασταύρωσης παράγεται ένα υλικό απείρου μοριακού βάρους, το οποίο είναι πλέον αδιάλυτο και άτηκτο. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και ενώ το μοριακό βάρος αυξάνεται, η θερμοκρασία τήξης γίνεται μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, οπότε το υλικό μετατρέπεται σε στερεό. Η ανεξέλεγκτη αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει στην διάσπασή του, αφού ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές δεν μπορεί να τηχθεί.

Γενικά, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι πιο ανθεκτικά από τα θερμοπλαστικά, λόγω της τρισδιάστατης δομής τους. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι μόνο τα θερμοπλαστικά πολυμερή μπορεί να θεωρηθούν ως πλαστικά, αφού τα θερμοσκληρυνόμενα δεν μπορούν να επαναμορφοποιηθούν. Τα πλαστικά του εμπορίου είναι πολύπλοκα μίγματα πολυμερών αλλά και άλλων πρόσθετων υλικών (πλαστικοποιητές, σταθεροποιητές κτλ.), που βοηθούν στη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων και στη μείωση του κόστους των πολυμερών ¹⁰.

2 ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

2.1 Δομή και κατηγορίες πολυεστέρων

Οι πολυεστέρες είναι μια κατηγορία πολυμερών στην κύρια αλυσίδα των οποίων επαναλαμβάνεται η χαρακτηριστική εστερική ομάδα ¹¹.



Εικόνα 2-1. Συντακτικός τύπος εστέρα.

Είναι πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού (step-growth polymerization), καθώς παράγονται κυρίως μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης (polycondensation) ⁴.

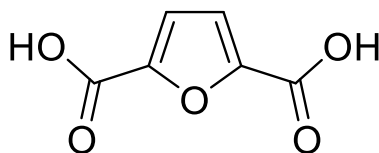
Ανάλογα με την προέλευσή τους, οι πολυεστέρες μπορεί να είναι συνθετικοί (οι περισσότεροι πολυεστέρες) είτε φυσικοί, όπως η cutin, η οποία είναι ένας κηρώδης πολυεστέρας ω-υδροξυοξέων που καλύπτει την επιδερμίδα και άλλα τμήματα των φυτών. Οι φυσικοί πολυεστέρες και κάποιοι συνθετικοί είναι βιοαποικοδομήσιμοι, αλλά οι περισσότεροι συνθετικοί δεν είναι ¹¹.

Ανάλογα με τη δομή τους στο χώρο, διακρίνονται σε γραμμικούς (linear), διακλαδισμένους (branched) και διασταυρωμένους (crosslinked) πολυεστέρες, όταν υπάρχουν σταυροδεσμοί μεταξύ των αλυσίδων, ή δικτυωμένους (network), όταν υπάρχουν πολλοί σταυροδεσμοί και δημιουργείται μια τρισδιάστατη πολυμερική δομή.

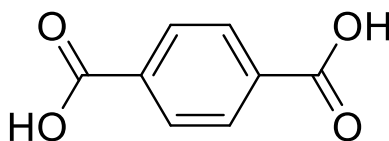
Όταν στην κύρια αλυσίδα τους περιέχουν απλούς δεσμούς χαρακτηρίζονται ως κορεσμένοι, ενώ όταν περιέχουν και διπλούς ή τριπλούς, ως ακόρεστοι.

Τέλος, με κριτήριο την **αρωματικότητα**, διακρίνονται σε αλειφατικούς, αλειφαρωματικούς (ή μερικώς αρωματικούς) και αρωματικούς πολυεστέρες. Ο κύριος πολυεστέρας που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή των μιγμάτων της παρούσας εργασίας, ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός πολυεστέρας) (PBF), ανήκει στους αλειφαρωματικούς πολυεστέρες. Έχει δηλαδή ως βάση το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) (ένα αρωματικό οξύ) και μία αλειφατική διόλη.

Το FDCA θεωρείται το βασισμένο σε ανανεώσιμους πόρους (biobased) ισοδύναμο του πετροχημικού (fossil-based) τερεφθαλικού οξέος ¹².



Εικόνα 2-2. 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA)



Εικόνα 2-3. Τερεφθαλικό οξύ

Ανάλογα με τη χημική τους δομή, μπορεί να είναι **θερμοπλαστικοί, θερμοσκληρυνόμενοι (δικτυωμένοι)** ή **πολυ(ανθρακικοί εστέρες)**. Οι πιο κοινοί πολυεστέρες είναι θερμοπλαστικοί, αλλά υπάρχουν και θερμοσκληρυνόμενες πολυεστερικές ρητίνες. Οι **θερμοπλαστικοί πολυεστέρες** είναι γραμμικά πολυμερή που διακρίνονται σε αλειφατικούς, αλειφαρωματικούς και αρωματικούς, ανάλογα με την παρουσία ή μη αρωματικών μορίων στην κύρια αλυσίδα τους από τα μονομερή από τα οποία προέρχονται. Οι **δικτυωμένοι πολυεστέρες** κυκλοφορούν στο εμπόριο με το γενικό όνομα πολυεστερικές ή αλκυδικές ρητίνες και διακρίνονται σε κορεσμένες και ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες. Οι **πολυ(ανθρακικοί εστέρες)** είναι εστέρες του ανθρακικού οξέος και μπορεί να εμφανίζονται είτε ως θερμοπλαστικοί είτε ως δικτυωμένοι ⁴.

2.2 Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες

Οι θερμοσκληρυνόμενοι ή δικτυωμένοι πολυεστέρες εμπορικά ονομάζονται πολυεστερικές ή αλκυδικές ρητίνες και διακρίνονται σε:

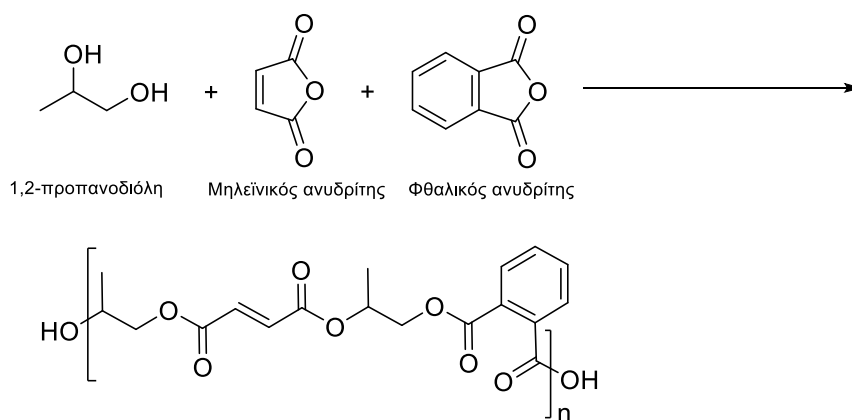
- Κορεσμένες πολυεστερικές ρητίνες, που παρασκευάζονται από μονομερή που έχουν περισσότερες από δύο δραστικές ομάδες (πολυδραστικά μονομερή), οπότε η δημιουργία σταυροδεσμών συμβαίνει κατά τη διάρκεια της πολυεστεροποίησης.

- Ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες, που παρασκευάζονται από διδραστικά μονομερή από τα οποία το ένα περιέχει διπλό δεσμό. Οι σταυροδεσμοί δημιουργούνται με ανόρθωση των διπλών δεσμών μετά το σχηματισμό του πολυεστέρα.

Οι κυριότερες εφαρμογές των πολυεστερικών ρητινών είναι ως ελαιοχρώματα, βερνίκια, λάκες κ.ά. Οι πολυεστερικές ρητίνες είναι θερμοσκληρυνόμενες και, όπως και άλλες ρητίνες, σκληρύνονται εξώθερμα ⁴.

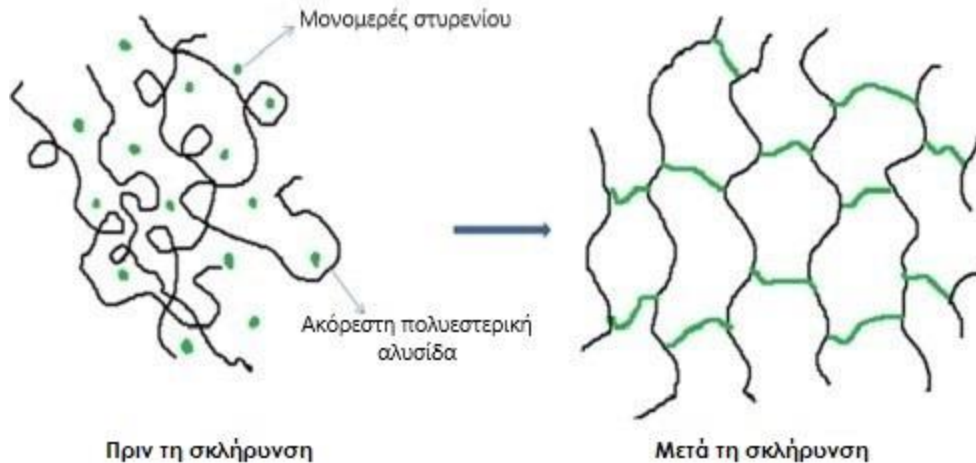
2.2.1 Ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες

Για να προκύψει ακόρεστος πολυεστέρας χρησιμοποιείται κυρίως ο μηλεϊνικός ανυδρίτης, πάντοτε σε συνδυασμό με ένα κορεσμένο οξύ, γιατί μόνος του δίνει προϊόντα με μεγάλο ποσοστό σταυροδεσμών, τα οποία είναι εύθραυστα. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι ο ακόρεστος πολυεστέρας που παράγεται από την αντίδραση φθαλικού ανυδρίτη, μηλεϊνικού ανυδρίτη και 1,2-προπανοδιόλης:



Εικόνα 2-4. Σύνθεση μιας ακόρεστης πολυεστερικής ρητίνης.

Η παραπάνω γραμμική δομή μπορεί να μετατραπεί σε δικτυωμένη με ανόρθωση του διπλού δεσμού, αφού γίνει συμπολυμερισμός με στυρένιο, οπότε προκύπτουν οι στυρενιούχες αλκυδικές ρητίνες.



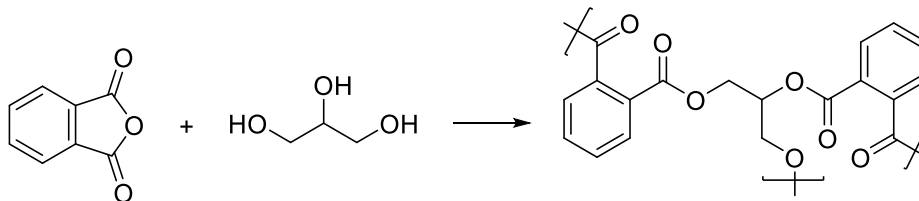
Εικόνα 2-5. Διαδικασία σκλήρυνσης (δικτύωσης) ακόρεστης πολυεστερικής ρητίνης μέσω συμπολυμερισμού με στυρένιο.

Η αρχικά υγρή ρητίνη στερεοποιείται με τη δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ των αλυσίδων, που τελικά οδηγούν στη δημιουργία ενός τρισδιάστατου δικτύου. Αυτό γίνεται με τη δημιουργία ελευθέρων ριζών στους ακόρεστους δεσμούς, οι οποίες διαδίδονται μέσω αλυσιδωτής αντίδρασης σε άλλους ακόρεστους δεσμούς σε γειτονικά μόρια, συνδέοντάς τους με αυτό τον τρόπο. Οι αρχικές ελεύθερες ρίζες σχηματίζονται με την προσθήκη μιας ένωσης που αποσυντίθεται εύκολα σε ελεύθερες ρίζες και ονομάζεται εκκινητής. Ως εκκινητές χρησιμοποιούνται συνήθως οργανικά υπεροξειδία όπως το βενζοϋλο-υπεροξειδίο.

Οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες χρησιμοποιούνται για την παρασκευή πολυεστερικών στόκων σε συνδυασμό με τον κατάλληλο διαλύτη και πληρωτικά υλικά όπως CaCO_3 για τη δημιουργία πάστας ^{4,10}. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η σύνθεση ακόρεστων πολυεστερικών ρητινών από μονομερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές, όπως το FDCA ¹³.

2.2.2 Κορεσμένες πολυεστερικές ρητίνες

Ως μονομερή χρησιμοποιούνται συνήθως το τριμελλιτικό οξύ, ο φθαλικός ανυδρίτης, η γλυκερίνη, η πενταερυθρίτολη και η σορβιτόλη. Ο πολυεστέρας που παρασκευάζεται από φθαλικό ανυδρίτη και γλυκερίνη ονομάζεται γλυφθάλη.



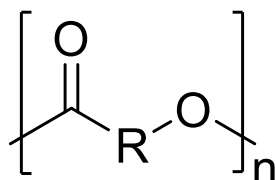
Εικόνα 2-6. Σύνθεση της γλυφθάλης.

Ο πολυμερισμός γενικά προχωρά μέχρις ότου σχηματιστεί ένα ιξώδες υγρό. Η συνέχιση του πολυμερισμού (σκλήρυνση), που οδηγεί σε ένα πλήρως διασταυρωμένο προϊόν, γίνεται αργότερα π.χ. κατά τη μορφοποίησή του στο καλούπι ή λίγο πριν τη χρησιμοποίησή του π.χ. ως κόλλα. Οι ρητίνες της κατηγορίας αυτής τροποποιημένες με φυσικά ή συνθετικά λάδια (εισαγωγή μεγάλης λιπαρής ομάδας στην δομή του πολυεστέρα) αποτελούν το σπουδαιότερο τύπο επιχρισμάτων ^{4,10}.

2.3 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες

Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες είναι συνήθως γραμμικοί ή διακλαδισμένοι, και μπορεί να είναι είτε αλειφατικοί είτε μερικώς αρωματικοί. Πολύ συχνά είναι και βιοαποικοδομήσιμοι και γενικά η βιοαποικοδομησιμότητά τους αυξάνεται με μείωση της κρυσταλλικότητάς τους.

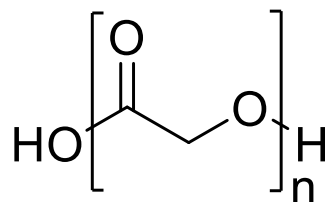
2.3.1 Αλειφατικοί πολυεστέρες



Εικόνα 2-7. Γενική δομή αλειφατικών πολυεστέρων.

Μερικά παραδείγματα αλειφατικών πολυεστέρων είναι το πολυγλυκολικό οξύ, το πολυ(γαλακτικό οξύ), οι πολυ(υδροξυαλκανοϊκοί εστέρες) και η πολυκαπρολακτόνη. Είναι συνήθως κηρώδη κρυσταλλικά σώματα, εμφανίζουν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (-70 έως -30 °C) και χαμηλή θερμοκρασία τήξης (30 έως 120 °C), μικρή υδρολυτική και θερμική σταθερότητα, μεγάλη διαλυτότητα και ευαισθησία στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες⁹. Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων τους δεν παρουσιάζουν μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Ορισμένα μόνο μέλη, όπως η πολυ(ε-καπρολακτόνη) και οι πολυ(αδипικοί αλκυλενεστέρες) χρησιμοποιούνται ως μονομερή για την παρασκευή ελαστομερών πολυουρεθανών και σαν πλαστικοποιητές του PVC^{9,14}. Γενικά, οι πολυεστέρες αυτοί βρίσκουν εφαρμογές ως υλικά συσκευασίας με τη μορφή φιαλών και φιλμ, στην παρασκευή ινών, καθώς και ως φορείς ενθυσιακωσής φαρμάκων και σε απορροφήσιμα από τον οργανισμό ράμματα⁹. Συντίθενται κυρίως με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου λακτονών ή αυτοσυμπύκνωση υδροξυοξέων¹⁵.

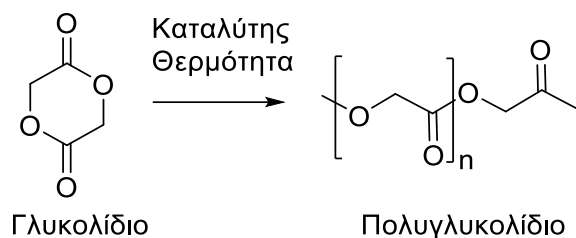
2.3.1.1 Πολυγλυκολικό οξύ



Εικόνα 2-8. Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PGA.

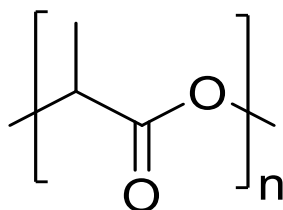
Το πολυγλυκολικό οξύ ή πολυγλυκολίδιο (polyglycolic acid, PGA) είναι ένα βιοαποικοδομήσιμο, θερμοπλαστικό πολυμερές και ο απλούστερος γραμμικός,

αλειφατικός πολυεστέρας. Συντίθεται με πολυσυμπύκνωση του γλυκολικού οξέος ή με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του γλυκολιδίου και έχει T_g περίπου 35 - 40 °C και T_m περίπου 225 - 230 °C. Έχει αρκετά υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, 45 - 55%, και γι' αυτό είναι αδιάλυτο στο νερό ^{15, 16}.



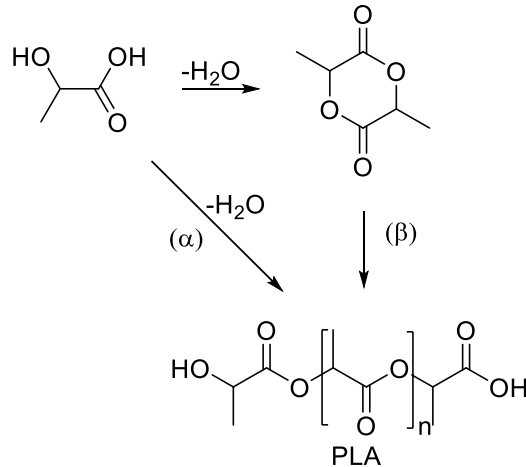
Εικόνα 2-9. Σύνθεση του PGA με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου. Το γλυκολίδιο είναι ο κυκλικός διεστέρας του γλυκολικού οξέος.

2.3.1.2 Πολυ(γαλακτικό οξύ)



Εικόνα 2-10. Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PLA.

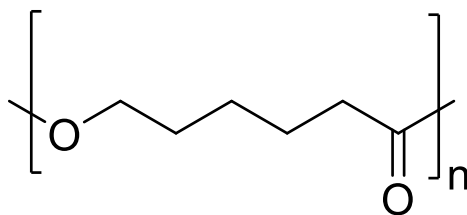
Το πολυ(γαλακτικό οξύ) ή πολυλακτίδιο (polylactic acid, PLA) είναι ένας βιοαποικοδομήσιμος θερμοπλαστικός αλειφατικός πολυεστέρας. Προέρχεται από ανανεώσιμους πόρους, όπως το άμυλο αραβοσίτου και ζαχαροκάλαμου, από ζύμωση της δεξτρόζης ¹⁵. Παράγεται κυρίως από πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου, αλλά και από πολυσυμπύκνωση του γαλακτικού οξέος.



Εικόνα 2-11. Σύνθεση του PLA (α) με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου και (β) με πολυσυμπύκνωση του γαλακτικού οξέος.

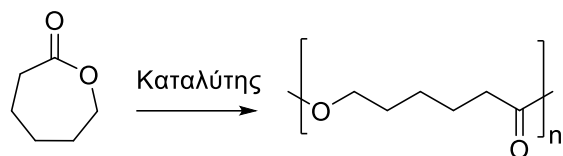
Το PLA κυμαίνεται από άμορφο υαλώδες έως ημικρυσταλλικό και υψηλά κρυσταλλικό πολυμερές με T_g 60 - 65 °C και T_m 130 - 180 °C. Μπορεί να βρεθεί σε τέσσερις ισομερείς μορφές: πολυ(L-γαλακτικό) οξύ (PLLA), πολυ(D-γαλακτικό) οξύ (PDLA), πολυ(D,L-γαλακτικό) οξύ (PDLLA) (ρακεμικό μίγμα των δύο προηγούμενων) και *meso*-πολυ(γαλακτικό) οξύ. Οι φυσικές ιδιότητες του PLA εξαρτώνται από τη δομή, την κρυσταλλικότητα, τη μορφολογία, το μέγεθος και την ύπαρξη σταυροδεσμών, όπως για όλα τα πολυμερικά υλικά ¹⁷.

2.3.1.3 Πολυ(ε-καπρολακτόνη)



Εικόνα 2-12. Επαναλαμβανόμενη μονάδα της PCL.

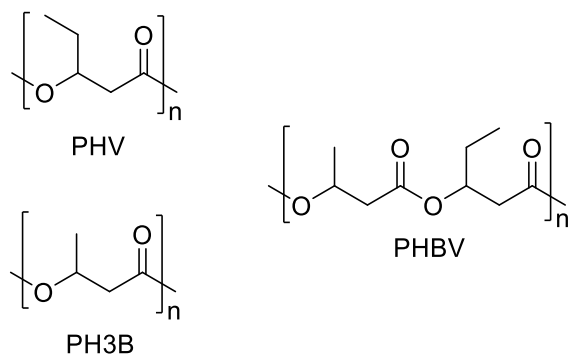
Η πολυ(ε-καπρολακτόνη) (polycaprolactone, PCL) είναι ένας βιοαποικοδομήσιμος πολυεστέρας με χαμηλή T_m , γύρω στους 60 °C, και T_g γύρω στους -60 °C. Μπορεί να αναμιχθεί με άμυλο για να μειωθεί το κόστος και να αυξηθεί η βιοαποικοδομησιμότητά του ή μπορεί να προστεθεί ως πλαστικοποιητής στο πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). Συντίθεται με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου της ε-καπρολακτόνης ¹⁵.



Εικόνα 2-13. Σύνθεση της PCL με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου της ε-καπρολακτόνης (κυκλικός εστέρας).

2.3.1.4 Πολυ(υδροξυαλκανοϊκοί εστέρες)

Κάποιοι πολυ(υδροξυαλκανοϊκοί εστέρες) (polyhydroxyalkanoates, PHAs) είναι ο πολυ(3-υδροξυβουτυρικός εστέρας) [poly(3-hydroxybutyrate), **P3HB**], ο πολυ(3-υδροξυβαλερικός εστέρας) [poly(3-hydroxyvalerate), **PHV**] και ο πολυ(3-υδροξυβουτυρικός-co-3-υδροξυβαλερικός εστέρας) [poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), **PHBV**] ¹⁵.

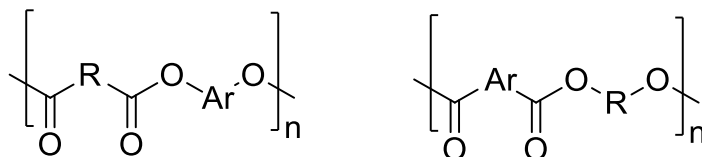


Εικόνα 2-14. Επαναλαμβανόμενες μονάδες κάποιων PHAs.

Οι PHAs είναι γραμμικοί πολυεστέρες που παράγονται στην φύση από βακτηριακή ζύμωση σακχάρων ή λιπιδίων, για την αποθήκευση άνθρακα και ενέργειας. Για τη βιομηχανική παραγωγή τους, οι πολυεστέρες εκχυλίζονται και καθαρίζονται από βακτήρια, βελτιστοποιώντας τις συνθήκες ζύμωσης. Είναι βιοαποικοδομήσιμοι και χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοπλαστικών. Μπορούν να είναι είτε θερμοπλαστικά είτε ελαστομερή υλικά, με T_m από 40 έως 180 °C. Είναι σταθεροί στη UV ακτινοβολία, σε αντίθεση με άλλα βιοπλαστικά όπως το PLA, και παρουσιάζουν χαμηλή διαπερατότητα στο νερό. Η κρυσταλλικότητά τους μπορεί να φτάσει και το 70% ^{15, 18}.

2.3.2 Αλειφαρωματικοί ή μερικώς αρωματικοί πολυεστέρες

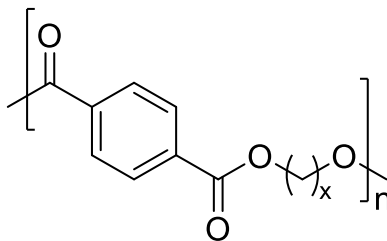
Οι αλειφαρωματικοί πολυεστέρες κατά βάση δεν είναι βιοαποικοδομήσιμοι. Η βιοαποικοδομησιμότητα γενικά αυξάνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό αλειφατικών τμημάτων¹⁵. Παρουσιάζουν σημαντική σκληρότητα και κρυσταλλικότητα, όμως τα χαρακτηριστικά τους εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή τους, τη διαμόρφωση, τη συμμετρία και την αναλογία κυκλικών και άκυκλων τμημάτων στην επαναλαμβανόμενη τους μονάδα. Όταν κυριαρχούν τα κυκλικά τμήματα, τα οποία μπορεί να είναι αρωματικά, αλεικυκλικά ή ετεροκυκλικά, οι πολυεστέρες (αν είναι κρυσταλλικοί) έχουν θερμοκρασίες τήξης υψηλότερες από εκείνες των άκυκλων πολυεστέρων. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασής τους είναι επίσης υψηλότερες, είτε οι πολυεστέρες είναι κρυσταλλικοί είτε άμορφοι. Τα παραπάνω είναι αποτέλεσμα των περιορισμών στην κινητικότητα της αλυσίδας λόγω της παρουσίας δακτυλίων. Εξαιτίας των μηχανικών και θερμικών τους ιδιοτήτων βρίσκουν κυρίως εφαρμογή ως υφάνσιμες ίνες, υλικά συσκευασίας και μηχανολογικά εξαρτήματα⁹.



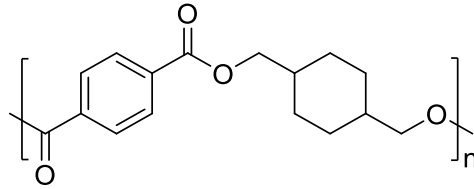
Εικόνα 2-15. Γενικές δομές αλειφαρωματικών πολυεστέρων.

Κυριότερα μέλη στην τάξη των αλειφαρωματικών πολυεστέρων είναι:

- οι **τερεφθαλικοί πολυεστέρες** όπως ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (**PET**), ο πολυ(τερεφθαλικός 1,3-προπυλενεστέρας) (**PPT**), ο πολυ(τερεφθαλικός 1,4-βουτυλενεστέρας) (**PBT**) και ο πολυ(τερεφθαλικός 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλενεστέρας) (**PCHDMT**).

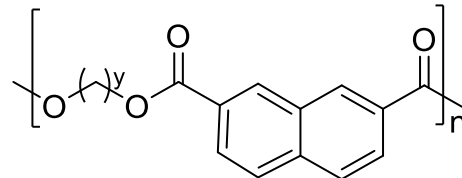


Εικόνα 2-16. Γενικός τύπος πολυ(τερεφθαλικού αλκυλενεστέρα).



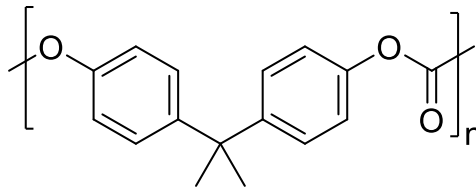
Εικόνα 2-17. Ο πολυ(τερεφθαλικός 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλενεστέρας).

- οι **ναφθαλινικοί πολυεστέρες** όπως ο πολυ(2,6-ναφθαλινικός αιθυλενεστέρας) (**PEN**) και ο πολυ(2,6-ναφθαλινικός 1,4-βουτυλενεστέρας) (**PBN**). Γενικά, οι ναφθαλινικοί πολυεστέρες παρουσιάζουν υψηλότερη θερμική αντοχή και χαμηλότερη διαπερατότητα σε αέρια απ' ό τι οι αντίστοιχοι τερεφθαλικοί ¹⁹.



Εικόνα 2-18. Γενικός τύπος πολυ(2,6-ναφθαλινικού αλκυλενεστέρα).

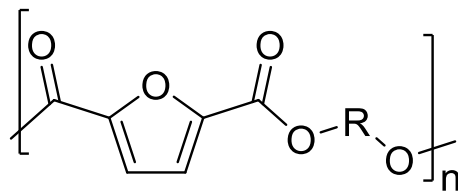
- ο **πολυ(ανθρακικός εστέρας)** της δισφαινόλης-A (**PC**)



Εικόνα 2-19. Ο πολυ(ανθρακικός εστέρας) της δισφαινόλης-A

και τέλος

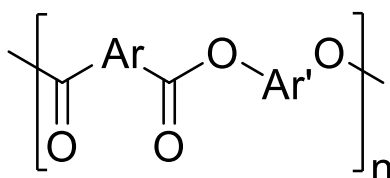
- οι 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοί ή φουρανοϊκοί πολυεστέρες, όπως ο πολυ(φουρανοϊκός αιθυλενεστέρας) (**PEF**), ο πολυ(φουρανοϊκός 1,3-προπυλενεστέρας) (**PPF**), ο πολυ(φουρανοϊκός 1,4-βουτυλενεστέρας) (**PBF**) και ο πολυ(φουρανοϊκός 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλενεστέρας) (**PCHDFM**).



Εικόνα 2-20. Γενικός τύπος γραμμικού φουρανοϊκού πολυεστέρα.

2.3.3 Αρωματικοί πολυεστέρες

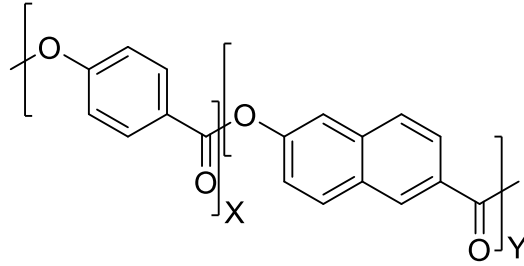
Οι αρωματικοί πολυεστέρες δεν είναι βιοαποικοδομήσιμοι. Είναι γενικά διαφανή υλικά, που το χρώμα τους κυμαίνεται από ανοιχτό ως βαθύ κίτρινο. Εξαιτίας της παρουσίας άκαμπτων αρωματικών τμημάτων στη μακρομοριακή τους αλυσίδα παρουσιάζουν πολύ υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (150 - 300 °C) και θερμοκρασία τήξης (συχνά πάνω από 300 °C) ⁹.



Εικόνα 2-21. Γενική δομή αρωματικών πολυεστέρων.

Επίσης, εμφανίζουν μεγάλη θερμική αντοχή και μικρό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, εξαιρετικές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες οι οποίες διατηρούνται σταθερές σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, μεγάλη αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία, τα χημικά αντιδραστήρια και τη φλόγα και τέλος μικρή διαπερατότητα από αέρια. Λόγω των ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται κυρίως στην κατασκευή διαφόρων εξαρτημάτων (π.χ. στην αυτοκινητοβιομηχανία), σε ηλεκτρικές επαφές, μετασχηματιστές και καλύμματα διακοπών και ασφαλειών και ως υποκατάστατα του γυαλιού σε φωτιστικά σώματα εξωτερικού χώρου ⁹.

Ένα παράδειγμα πλήρως αρωματικού πολυεστέρα είναι το Vectran, μια μορφή ίνας που προέρχεται από υδροκρυσταλλικό πολυμερές κι έχει παρόμοια αντοχή σε εφελκυσμό με το Κevlar. Παράγεται από την πολυσυμπύκνωση του 4-υδροξυβενζοϊκού οξέος και του 6-υδροξυναφθαλένο-2-καρβοξυλικού οξέος ²⁰.



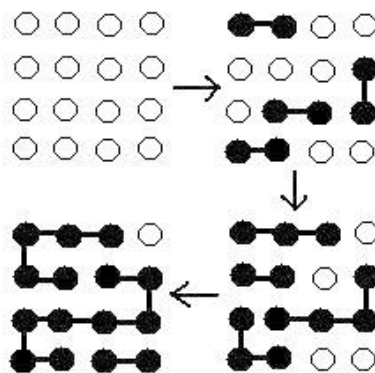
Εικόνα 2-22. Μοριακή δομή του Vectran.

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί παραδείγματα αρωματικών πολυεστέρων βασισμένων στο FDCA ¹².

2.4 Μέθοδοι παρασκευής θερμοπλαστικών πολυεστέρων

2.4.1 Κυριότερες αντιδράσεις σύνθεσης θερμοπλαστικών πολυεστέρων

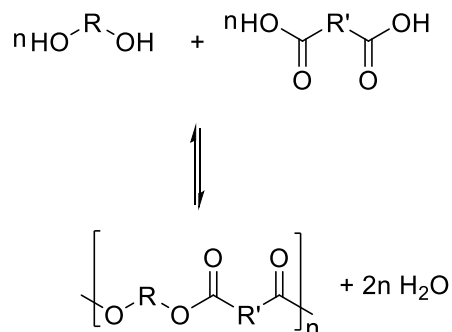
Οι κυριότερες αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των πολυεστέρων είναι αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού, όπως η πολυσυμπύκνωση, κατά την οποία ο σχηματισμός των μακρομορίων γίνεται με σύνδεση διδραστικών ή πολυδραστικών μορίων μέσω απόσπασης μιας ένωσης μικρού μοριακού βάρους (π.χ. νερού ή αλκοόλης), η οποία προέρχεται από τις δραστικές ομάδες που συμμετέχουν στην αντίδραση. Η περίπτωση των διδραστικών μορίων δίνει γραμμικά πολυμερή, ενώ η περίπτωση των πολυδραστικών διασταυρωμένα ή διακλαδωμένα ⁴.



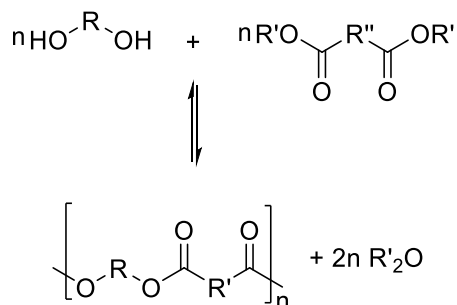
Εικόνα 2-23. Σχηματική αναπαράσταση του σταδιακού πολυμερισμού ²¹.

Η **πολυεστεροποίηση (πολυσυμπύκνωση)** είναι η αντίδραση μιας διόλης με ένα δικαρβοξυλικό οξύ (**απευθείας εστεροποίηση**) ή με ένα παράγωγο οξέος,

συνήθως διμεθυλεστέρα (**μετεστεροποίηση**). Οι μέθοδοι αυτές απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες και γι' αυτό πραγματοποιούνται με την τεχνική του πολυμερισμού τήγματος. Οι αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης είναι γενικά αργές και αμφίδρομες, γι' αυτό πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες, με όξινους ή βασικούς καταλύτες και σύγχρονη απομάκρυνση των παραπροϊόντων που παράγονται (κυρίως νερό και διόλες) ⁴. Με πολυσυμπύκνωση συντίθενται κατά βάση οι αλειφαρωματικοί και αρωματικοί πολυεστέρες.



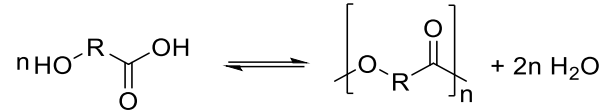
Εικόνα 2-24. Αντίδραση απευθείας εστεροποίησης.



Εικόνα 2-25. Αντίδραση μετεστεροποίησης.

Ο **πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου** λακτονών χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή γραμμικών αλειφατικών εστέρων και μπορεί, ανάλογα με τις συνθήκες, να ακολουθεί μηχανισμό αλυσιδωτού πολυμερισμού, ενώ κατά κανόνα οι αντιδράσεις παρασκευής πολυεστέρων είναι αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού ^{4, 9}.

Η **αυτοσυμπύκνωση** υδροξυοξέων ή παραγώγων τους. Η μέθοδος αυτή δεν χρησιμοποιείται συχνά και μπορεί να δώσει εκτός από πολυεστέρες και λακτόνες (κυκλικούς εστέρες). Πολυμερή όπως η πολυ(ε-καπρολακτόνη) παράγονται με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου, που ακολουθείται από συμπύκνωση υδροξυοξέος ⁴.



Εικόνα 2-26. Αντίδραση αυτοσυμπύκνωσης.

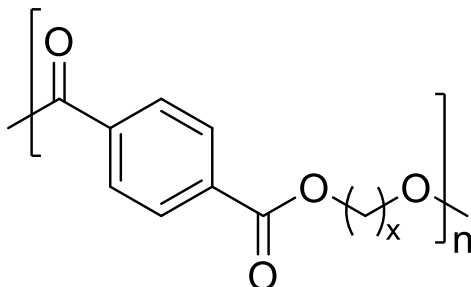
2.4.2 Παρασκευή πολυεστέρων με την μέθοδο πολυσυμπύκνωσης τήγματος

Οι πολυεστέρες και γενικά τα πολυμερή συμπύκνωσης παράγονται βιομηχανικά με μεγάλη απόδοση κυρίως με την τεχνική της πολυσυμπύκνωσης τήγματος ⁹. Στην πολυσυμπύκνωση τήγματος, το μονομερές ή τα μονομερή, μεγάλης καθαρότητας, θερμαίνονται μέσα στον αντιδραστήρα πολυμερισμού μέχρι τη θερμοκρασία τήξης τους ή και σε υψηλότερη θερμοκρασία, αρχικά με αυξημένη πίεση η οποία ελαττώνεται προς το τέλος, για αρκετές ώρες μέχρι και μερικές μέρες. Η θερμοκρασία πολυμερισμού θα πρέπει να είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης του παραγόμενου πολυμερούς, έτσι ώστε τα δραστικά άκρα των παραγόμενων μακρομορίων να μπορούν να συνεχίζουν την αντίδραση και όχι να αδρανοποιούνται στη στερεά μάζα του πολυμερούς. Το πολυμερές παράγεται ποσοτικά σε πολύ καθαρή κατάσταση και είναι έτοιμο για μορφοποίηση (κατασκευή ινών, σωλήνων, ράβδων, κ.α.) ⁹. Η πολυσυμπύκνωση τήγματος συνήθως δεν προχωρά σε υψηλούς βαθμούς πολυμερισμού, γιατί η υψηλή θερμοκρασία για μεγάλο χρονικό διάστημα οδηγεί σε αντιδράσεις διάσπασης και παραγωγής ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Γι' αυτό το λόγο η πολυσυμπύκνωση τήγματος σταματά μέχρι κάποιο βαθμό πολυμερισμού και στη συνέχεια το προϊόν υποβάλλεται σε πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης (solid state polycondensation, SSP). Στην περίπτωση αυτή, ο πολυμερισμός γίνεται με θέρμανση σε θερμοκρασία αρκετά κάτω από τη θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς (και πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασής του), με τη βοήθεια αδρανούς αερίου (αζώτου), ώστε να περιορίζεται η θερμική διάσπαση, σε μειωμένη πίεση (υπό κενό), για την ταχύτερη απομάκρυνση των παραπροϊόντων. Υπό αυτές τις συνθήκες παρατηρείται αύξηση της κινητικότητας των ακραίων ομάδων των πολυμερικών αλυσίδων, οι οποίες αντιδρούν μεταξύ τους. Λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μετεστεροποίησης και εστεροποίησης, οπότε αποβάλλονται αντίστοιχα διόλη και νερό ως παραπροϊόντα. Ο SSP έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μοριακού βάρους, την αύξηση της κρυσταλλικότητας και την απομάκρυνση της υγρασίας, άρα και τη διευκόλυνση των διαδικασιών παραγωγής εμπορικών προϊόντων ¹⁰.

2.5 Τερεφθαλικοί πολυεστέρες

2.5.1 Δομή και ιδιότητες τερεφθαλικών πολυεστέρων

Οι πολυ(τερεφθαλικοί αλκυλενεστέρες) [poly(alkylene terephthalates), PATs] είναι θερμοπλαστικοί, αλειφαρωματικοί, μη βιοαποικοδομήσιμοι, αλλά ανακυκλώσιμοι πολυεστέρες, που παρουσιάζουν μεγάλη σκληρότητα και είναι λευκά κρυσταλλικά σώματα. Με αύξηση του αριθμού μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, οι θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάβασής τους ελαττώνονται. Οι τερεφθαλικοί, όπως και οι φουρανοϊκοί πολυεστέρες παρουσιάζουν το φαινόμενο περιπτού – άρτιου αριθμού μεθυλενομάδων (odd-even effect), όπου οι θερμοκρασίες τήξης των πολυεστέρων με περιπτό αριθμό μεθυλενομάδων είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με εκείνες των γειτονικών τους με άρτιο αριθμό μεθυλενομάδων ^{4, 22}.

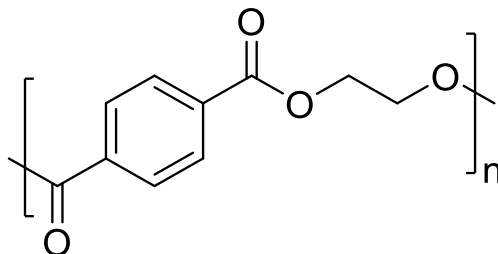


Εικόνα 2-27. Γενική δομή της επαναλαμβανόμενης μονάδας των τερεφθαλικών πολυεστέρων.

Τα μέλη με $x = 3,4,6$ κρυσταλλώνονται ταχύτατα από τα τήγματά τους ενώ για εκείνα με $x = 2,5,7$ η κρυστάλλωση είναι βραδύτερη. Διαλύονται σε ορισμένους οργανικούς διαλύτες μετά από θέρμανση και παρουσιάζουν πολύ καλή θερμική και υδρολυτική σταθερότητα ⁹.

2.5.2 Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET)

Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) [poly(ethylene terephthalate), PET] είναι ο πιο κοινός θερμοπλαστικός αλειφαρωματικός πολυεστέρας. Χρησιμοποιείται κατά κόρον σε ίνες για ρούχα και δοχεία για υγρά και τρόφιμα. Ανάλογα με την επεξεργασία και το θερμικό του ιστορικό, το PET μπορεί να υπάρχει τόσο ως άμορφο (διαφανές) όσο και ως ημικρυσταλλικό πολυμερές. Το ημικρυσταλλικό υλικό μπορεί να φαίνεται διαφανές (μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 500 nm) ή αδιαφανές και λευκό (μέγεθος σωματιδίων έως μερικά μm), ανάλογα με την κρυσταλλική του δομή και το μέγεθος των σωματιδίων ²³.



Εικόνα 2-28. Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PET.

Έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης 75 - 79 °C και θερμοκρασία τήξης 265 °C. Ο εμπορικός πολυεστέρας τήκεται περίπου στους 250 °C, αλλά το περισσότερο κρυσταλλικό PET μπορεί να τήκεται μέχρι και στους 270 °C ¹⁰. Η πυκνότητα του PET είναι 1,335 g/cm³ για την άμορφη φάση και 1,515 g/cm³ για την κρυσταλλική φάση. Κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα και για τη μοναδιαία κυψελίδα του ισχύει $a = 4,56 \text{ \AA}$, $b = 5,94 \text{ \AA}$, $c = 10,75 \text{ \AA}$, $\alpha = 98,5^\circ$, $\beta = 118^\circ$ και $\gamma = 112^\circ$ ⁶.

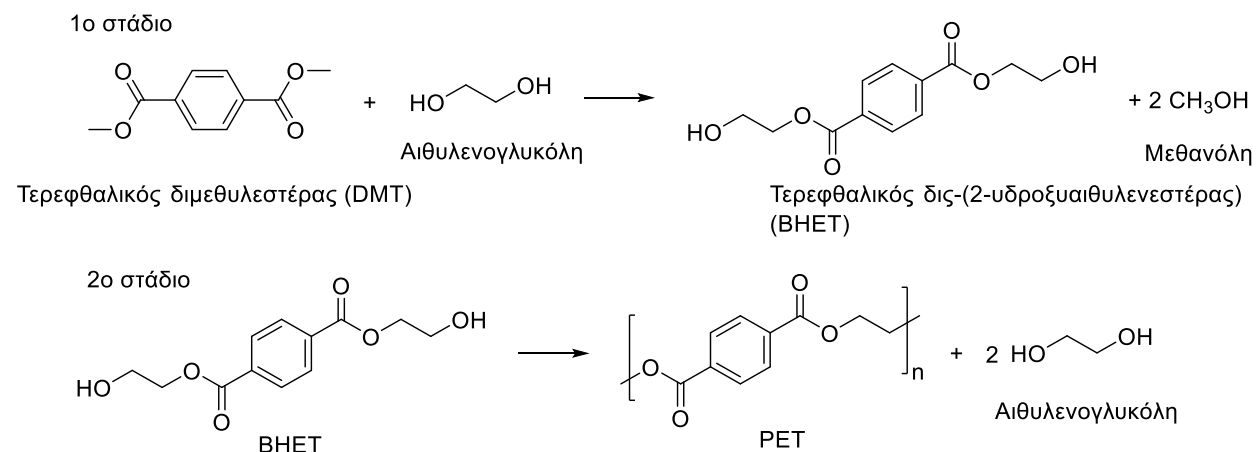
Οι χρήσεις του PET εξαρτώνται άμεσα από το μοριακό του βάρος. Έτσι, το PET μικρότερου μοριακού βάρους χρησιμοποιείται για την παρασκευή μεμβρανών σε συσκευασίες τροφίμων και συνθετικών ινών, ενώ εκείνο με μεγαλύτερο μοριακό βάρος χρησιμοποιείται στην παρασκευή φιαλών. Για την αύξηση του μοριακού του βάρους, το PET υπόκειται σε πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης ^{4,10}. Το κρυσταλλικό PET έχει καλή αντοχή και διαύγεια, αντέχει στην προσβολή από ασθενή οξέα, βάσεις και πολλούς διαλύτες. Η επιτυχία του ως υλικό συσκευασίας ανθρακούχων αναψυκτικών οφείλεται στην αντοχή και στη διαύγεια του, αλλά πρωτίστως στην ικανότητά του να συγκρατεί το διοξείδιο του άνθρακα εντός της φιάλης για αρκετό χρονικό διάστημα. Οι φιάλες PET είναι ελαφριές, ανθεκτικές στην κρούση, ανακυκλώσιμες και παρουσιάζουν καλές ιδιότητες φραγής. Φιάλες αναψυκτικών 2L από PET γεμάτες, ζυγίζουν 24% λιγότερο συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες γυάλινες ^{4,10}.

Το PET παράγεται από το τερεφθαλικό οξύ ή το διμεθυλεστέρα του και την αιθυλενογλυκόλη με μια συνεχή διεργασία εστεροποίησης ή μετεστεροποίησης και πολυσυμπύκνωσης τήγματος. Γενικά, ο διμεθυλεστέρας προτιμάται αντί του οξέος

στη σύνθεση των πολυ(τερεφθαλικών αλκυλενεστέρων) γιατί έχει χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης και μεγαλύτερη διαλυτότητα στην διόλη. Επιπλέον, ο εστέρας μπορεί εύκολα να καθαριστεί με ανακρυστάλλωση ή απόσταξη, ενώ το οξύ καθαρίζεται δύσκολα ?.

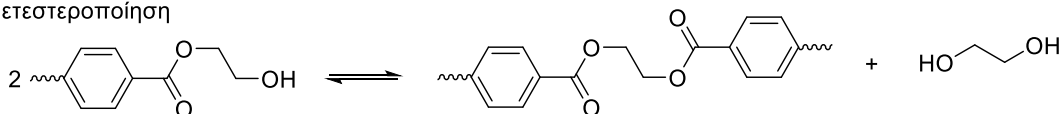
2.5.2.1 Σύνθεση PET

Στο πρώτο στάδιο της μετεστεροποίησης, ο τερεφθαλικός διμεθυλεστέρας (DMT) αντιδρά με την αιθυλενογλυκόλη και παράγεται ο τερεφθαλικός δις-(2-υδροξυαιθυλενεστέρας) [bis-(2-hydroxyethyl)terephthalate, BHET], που ουσιαστικά αποτελεί το μονομερές για την παραγωγή του PET, και μεθανόλη, η οποία αφαιρείται με απόσταξη για να κινηθεί η αντίδραση προς τα εμπρός. Η περίσσεια αιθυλενογλυκόλης αποσπάζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία υπό κενό. Στο δεύτερο στάδιο, συμβαίνει μια αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μεταξύ των μορίων του BHET και παράγεται τελικά PET και αιθυλενογλυκόλη. Η πολυσυμπύκνωση πραγματοποιείται γύρω στους 290 °C, πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς, με συνεχή απόσταξη υπό κενό της παραγόμενης αιθυλενογλυκόλης και παρουσία Sb_2O_3 ως καταλύτη ⁴. Σε ένα τρίτο στάδιο, μπορεί να πραγματοποιηθεί πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης, κατά την οποία λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μετεστεροποίησης και εστεροποίησης.

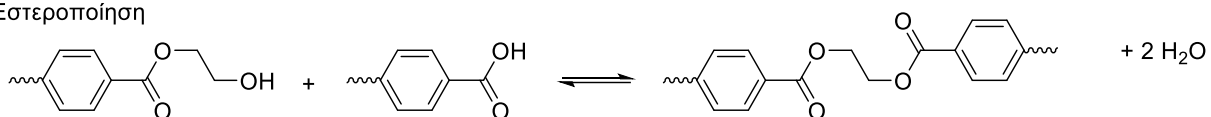


Εικόνα 2-29. Σύνθεση του PET.

Μετεστεροποίηση



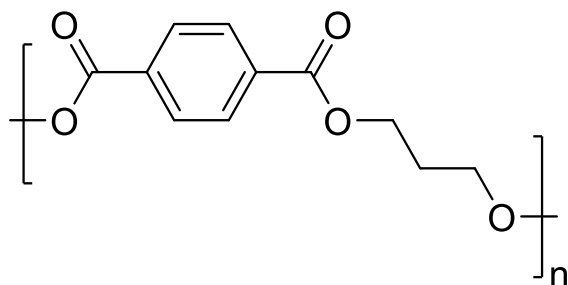
Εστεροποίηση



Εικόνα 2-30. Αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης στερεάς κατάστασης του PET.

2.5.3 Πολυ(τερεφθαλικός 1,3-προπυλενεστέρας) (PPT)

Ο πολυ(τερεφθαλικός 1,3-προπυλενεστέρας) [poly(1,3-propylene terephthalate), PPT] είναι αλειφαρωματικός θερμοπλαστικός πολυεστέρας, που παράγεται από την πολυσυμπύκνωση τερεφθαλικού οξέος με 1,3-προπανοδιόλη. Έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $45 - 47\text{ }^\circ\text{C}$ και θερμοκρασία τήξης $225 - 231\text{ }^\circ\text{C}$. Επειδή το PPT εμφανίζει αυξημένη ελαστικότητα σε σχέση με το PET και το PBT, είναι κατάλληλο για την βιομηχανική παραγωγή ινών (υφάνσιμες ίνες, χαλιά). Οι ίνες PPT έχουν πολύ μεγαλύτερη αντοχή και αντιδρούν καλύτερα σε τάση σε σχέση με εκείνες των PET και PBT ^{4,10}.

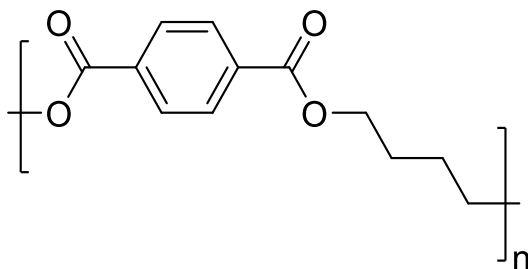


Εικόνα 2-31. Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PPT.

Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στο ότι οι αλυσίδες PPT είναι πολύ πιο γωνιακά δομημένες λόγω του περιπτώτου αριθμού μεθυλενομάδων της 1,3-προπανοδιόλης (σε αντίθεση με τον άρτιο αριθμό της αιθυλενογλυκόλης και 1,4-βουτανοδιόλης στα PET και PBT αντίστοιχα). Αυτός ο περιπτώτος αριθμός μεθυλενομάδων ευθύνεται και για τη χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης, το χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας και την υψηλότερη τάση βιοαποικοδομησιμότητας που εμφανίζουν τα πολυμερή της 1,3-προπανοδιόλης ^{9, 19}. Οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού PPT είναι $a = 4,64\text{ \AA}$, $\beta = 6,27\text{ \AA}$, $c = 18,64\text{ \AA}$, $\alpha = 98^\circ$, $\beta = 90^\circ$ και $\gamma = 111^\circ$ ²⁴.

2.5.4 Πολυ(τερεφθαλικός 1,4-βουτυλενεστέρας) (PBT)

Ο πολυ(τερεφθαλικός 1,4-βουτυλενεστέρας) [poly(1,4-butylene terephthalate), PBT] είναι ένας θερμοπλαστικός αλειφαρωματικός ημικρυσταλλικός πολυεστέρας που παράγεται από την αντίδραση της 1,4-βουτανοδιόλης και του τερεφθαλικού οξέος. Έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης 22 - 43 °C και τήξης 224 °C, χαμηλότερες από εκείνες του PET, καθώς ο μεγαλύτερος αριθμός μεθυλενομάδων του PBT καθιστούν τις αλυσίδες του πιο εύκαμπτες. Επιπλέον, κρυσταλλώνεται ευκολότερα από το PET και σε μεγαλύτερο βαθμό λόγω των εύκαμπτων βουτυλενομάδων, οπότε η ανώτερη θερμοκρασία χρησιμοποίησής του δεν καθορίζεται από την T_g όπως στα άμορφα πολυμερή, αλλά από την T_m ^{4,10}.



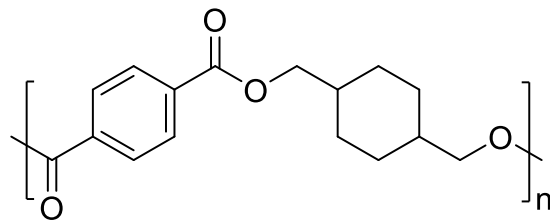
Εικόνα 2-32. Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PBT.

Έχει πυκνότητα άμορφης φάσης 1,282 g/cm³ και δύο κρυσταλλικές μορφές, α και β, με πυκνότητες 1,408 g/cm³ και 1,338 g/cm³ αντίστοιχα. Κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα⁹. Είναι θερμικά σταθερό μέχρι τους 384 °C περίπου¹² κι έχει την ικανότητα να σχηματίζει ίνες. Στις περιπτώσεις εκείνες όπου η βιομηχανία ενδιαφέρεται για καλύτερη συμπεριφορά κατά τη μορφοποίηση με έγχυση, επιλέγεται το PBT αντί του PET. Παρουσιάζει καλή αντοχή στους περισσότερους διαλύτες. Σε θερμοκρασία δωματίου δεν επηρεάζεται από το νερό, τα ασθενή οξέα, τις ασθενείς βάσεις, τους κοινούς οργανικούς διαλύτες, τα γράσα, τα ορυκτέλαια και τα καθαριστικά υγρά. Ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες διατηρεί την αντοχή σε πολλά χημικά συμπεριλαμβανομένων και των υγρών αυτοκινήτου¹⁰.

2.5.5 Πολυ(τερεφθαλικός 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλενεστέρας) (PCHDMT)

Ο πολυ(τερεφθαλικός 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλενεστέρας), [poly(1,4-cyclohexane dimethylene terephthalate), PCHDMT] είναι ένας θερμοπλαστικός πολυεστέρας που προέρχεται από την πολυσυμπύκνωση του τερεφθαλικού οξέος με την κυκλοεξανοδιμεθανόλη (CHDM). Το PCHDMT είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στην υδρόλυση κι έχει εξαιρετικά υψηλή θερμική αντοχή, που συνδέεται με την υψηλή θερμοκρασία τήξης του, η οποία είναι κατά 30 °C υψηλότερη από αυτή του PET ^{4,10}. Το PCHDMT έχει $T_m = 293$ °C και $T_g = 80$ °C, υψηλότερες από τις αντίστοιχες του PCHDMF. Έχει θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης $T_{cc} = 118$ °C, κάπως χαμηλότερη από εκείνη του PCHDMF. Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας του, T_m^0 , βρέθηκε ίση με 321 °C, και η ενθαλπία τήξης για καθαρό κρυσταλλικό PCHDMT έχει βρεθεί ίση με $\Delta H_m = 108$ J/g ή 29,59 kJ/mol ²⁵.

Χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών εξαρτημάτων και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Λόγω της διαφάνειας, της σκληρότητας και της αντοχής του στα χημικά και στην ακτινοβολία γ, συμπολυεστέρες και μίγματα του χρησιμοποιούνται στην ιατρική π.χ. στην κατασκευή καθετήρων, βακτηριακών φίλτρων κλπ. ⁹.

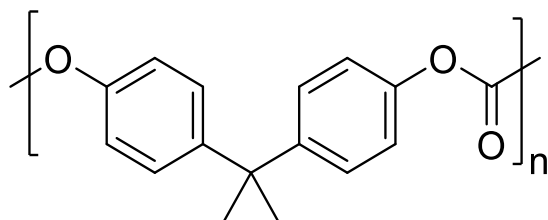


Εικόνα 2-33. Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PCHDMT.

2.6 Πολυ(ανθρακικός εστέρας) της δισφαινόλης-A (PC)

Οι πολυ(ανθρακικοί εστέρες) [(polycarbonate)s, PCs] είναι θερμοπλαστικοί αλειφαρωματικοί πολυεστέρες. Ο σημαντικότερος πολυ(ανθρακικός εστέρας) παρασκευάζεται μέσω αντίδρασης της δισφαινόλης-A (BPA) με το φωσγένιο και είναι ο πολυ(ανθρακικός εστέρας) της δισφαινόλης-A ^{4, 26}.

Η ανθρακική ομάδα κάνει τους πολυ(ανθρακικούς εστέρες) ένα από τα πιο ανθεκτικά πλαστικά, ενώ η ομάδα της δισφαινόλης συνεισφέρει στην υψηλή $T_g = 150\text{ }^\circ\text{C}$ (και $T_m = 267\text{ }^\circ\text{C}$). Ο πολυ(ανθρακικός εστέρας) της δισφαινόλης-A είναι ένα θερμοπλαστικό υλικό με άριστο συνδυασμό ιδιοτήτων, όπως σκληρότητα, διαφάνεια, θερμική αντοχή, καθώς και εξαιρετικές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες και σταθερότητα διαστάσεων. Βρίσκει πολλές εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία και τη βιομηχανία κατασκευής οικιακών συσκευών και είναι άριστο υποκατάστατο της υάλου, με το πλεονέκτημα ότι αντέχει στην κρούση. Χρησιμοποιείται επίσης στην ιατρική, π.χ. στην κατασκευή δοχείων που πρέπει να αντέχουν στις συνθήκες αποστείρωσης με ατμό, αιθυλενοξειδίο και ακτινοβολία γ ^{10, 26}.



Εικόνα 2-34. Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PC.

3 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ

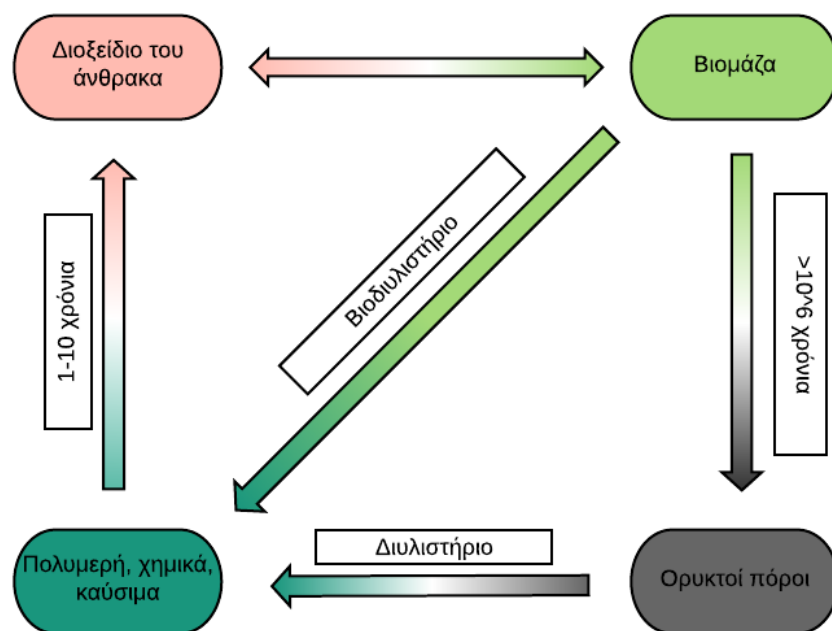
3.1 Εισαγωγή και ορισμοί

Τα **πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους** ή **βιοβασιζόμενα/βιοπροερχόμενα πολυμερή** (bio-based polymers) σύμφωνα με την IUPAC είναι πολυμερή που προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους βιομάζας είτε εξ' ολοκλήρου, είτε συντίθενται από μονομερή που προέρχονται από βιομάζα ²⁷. Τα βιοβασιζόμενα πολυμερή μπορεί να είναι φυσικά, δηλαδή να συντίθενται από ζώα, φυτά, φύκη ή μικροοργανισμούς ή να είναι συνθετικά ²⁸. Ως βιομάζα σύμφωνα με την IUPAC ορίζεται κάθε υλικό που παράγεται από την ανάπτυξη μικροοργανισμών, φυτών ή ζώων. Ένας πόρος ορίζεται ως ανανεώσιμος εάν αναπληρώνεται με φυσικές διαδικασίες με συγκρίσιμους ή ταχύτερους ρυθμούς απ' ό,τι καταναλώνεται ¹⁵. Οι ορυκτοί φυσικοί πόροι (πετρέλαιο και φυσικό αέριο) προφανώς δεν ανήκουν σε αυτή την κατηγορία, καθώς έχουν προκύψει από αποθέσεις νεκρών οργανισμών με την πάροδο εκατομμυρίων ετών ¹⁵.

Τα **βιοβασιζόμενα πολυμερή** μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: Η πρώτη περιλαμβάνει υποκατάστατα των βασισμένων στους ορυκτούς πόρους (fossil-based) πολυμερών, που συντέθηκαν χρησιμοποιώντας εν μέρει ή εξ' ολοκλήρου μονομερή που προέρχονται από βιομάζα, π.χ. βιο-πολυαιθυλένιο (bio-PE), βιο-πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενοεστέρας) (bio-PET). Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει νέα πολυμερή που προέρχονται εξ' ολοκλήρου από βιομάζα, με ευνοϊκές ιδιότητες, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικές λύσεις για τα πλαστικά που έχουν ως βάση τους ορυκτούς πόρους ²⁹. Τα πρώτα βιοπλαστικά που εισήχθησαν στην αγορά ήταν οι πολυ(υδροξυαλκανοϊκοί εστέρες) (PHAs) που παρήχθησαν από την ICI (GB) τη δεκαετία του '80 ⁹.

Ένα βιοβασιζόμενο πολυμερές δεν είναι εξ' ορισμού βιοαποικοδομήσιμο ή φιλικότερο προς το περιβάλλον από ένα βασισμένο σε πετροχημικά πολυμερές, καθώς αυτό εξαρτάται από τον κύκλο ζωής του ²⁷. Αειφόρα βιοβασιζόμενα πολυμερή είναι αυτά που καλλιεργούνται χωρίς τη χρήση γενετικά τροποποιημένων οργανισμών (GMO) ή επικίνδυνων φυτοφαρμάκων, είναι πιστοποιημένα ως βιώσιμα για το έδαφος και τα οικοσυστήματα, και κομποστοποιήσιμα. Η βιωσιμότητα εξαρτάται επίσης από τη μείωση των επιπτώσεων στην επαγγελματική και τη δημόσια υγεία καθώς και στο περιβάλλον καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους ²⁸. Ο όρος **βιοπλαστικό** συνήθως αναφέρεται σε ένα πολυμερές που παράγεται από ανανεώσιμους πόρους ή/και σε ένα που είναι βιοαποικοδομήσιμο ή κομποστοποιήσιμο στο τέλος της ζωής του, ακόμα κι αν προέρχεται από πετροχημικά ^{15, 24}.

Τα βιοβασισζόμενα πολυμερή μπορούν να προέρχονται εν μέρει ή εξ' ολοκλήρου από φυτικά και ζωικά λίπη και έλαια (πηγή λιπαρών οξέων, τριγλυκεριδίων, γλυκερόλης), από φυτά (πηγή κυτταρίνης, ημικυτταρίνης, λιγνίνης, αμύλου), από πολυσακχαρίτες και παράγωγά τους, όπως οι πολυόλες, από λιγνίνη (πηγή φαινολικών αρωματικών μονομερών) και από πρωτεΐνες (ζελατίνη, κολλαγόνο, καζεΐνη) ²⁸. Τα περισσότερα από τα βιοβασισζόμενα πολυμερή που κυκλοφορούν στην αγορά έχουν ως βάση το άμυλο, κυρίως καλαμποκιού ή πατάτας ⁹. Για παράδειγμα, το πιο εμπορικά διαθέσιμο βιοβασισζόμενο πολυμερές, το πολυγαλακτικό οξύ (PLA), παράγεται από γαλακτικό οξύ μέσω ζύμωσης της γλυκόζης, που προέρχεται από άμυλο καλαμποκιού ¹⁵.



Εικόνα 3-1. Σχηματική απεικόνιση του βιοδιυλιστηρίου σε σχέση με το διυλιστήριο.

Μέσω του **βιοδιυλιστηρίου** (biorefinery), η βιομάζα μπορεί να διαχωριστεί σε ενδιάμεσες κατηγορίες (σάκχαρα, πρωτεΐνες, τριγλυκερίδια), οι οποίες στη συνέχεια με κατάλληλες διεργασίες (μηχανικές, χημικές, βιοχημικές, θερμοχημικές) θα μετατραπούν στα απαραίτητα προϊόντα, μονομερή ή ενέργεια (βιοκαύσιμα) ³⁰. Από τα 150 δισεκατομμύρια τόνων βιομάζας που χρησιμοποιείται, το 75% είναι υδατανθρακες όπως κυτταρίνη, άμυλο και σακχαρόζη. Το 20% είναι λιγνίνη και μόνο ένα 5% είναι άλλα συστατικά, όπως έλαια και πρωτεΐνες ³¹. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα από τα φυτά έχει μεγάλο ενδιαφέρον, γιατί είναι η πιο άφθονη οργανική ουσία στον πλανήτη ³². Μέσω του βιοδιυλιστηρίου μπορεί να διαχωριστεί σε ένα κλάσμα υδατανθράκων από κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, που

είναι πηγή πεντοζών, εξοζών και ενέργειας, και ένα κλάσμα λιγνίνης, που είναι πηγή φαινολικών αρωματικών μονομερών και ενέργειας ³³.

Ως **βιοαποικοδομήσιμα** ή βιοδιασπώμενα χαρακτηρίζονται εκείνα τα πολυμερή που αποικοδομούνται παρουσία ενζύμων (κυρίως μικροοργανισμών όπως βακτήρια και μύκητες) προς νερό, διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, βιομάζα και ανόργανα άλατα. Τόσο φυσικά όσο και συνθετικά πολυμερή μπορούν να βιοαποικοδομούνται ³⁴. Για παράδειγμα, οι αλειφατικοί πολυεστέρες βιοαποικοδομούνται από μια ομάδα εστερασών, τις λιπάσες, οι οποίες υδρολύουν τον εστερικό δεσμό ⁹. Η τάση ενός πολυμερούς για βιοαποικοδομησιμότητα γενικά αυξάνεται με αύξηση της υδροφιλίας και μείωση του μοριακού βάρους και της κρυσταλλικότητάς του ³⁴. Η ύπαρξη αλειφατικών τμημάτων επίσης διευκολύνει την υδρόλυση υπό συνθήκες βιοαποικοδόμησης ¹⁵. Η βιοαποικοδόμηση είναι μια διαδικασία που πραγματοποιείται εντός της βιόσφαιρας χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση, κατά την οποία οργανικές χημικές ουσίες μετατρέπονται σε απλούστερες ενώσεις, ανοργανοποιούνται και αναδιανέμονται μέσω κύκλων, όπως αυτοί του άνθρακα, του αζώτου και του θείου ⁹. Η κομποστοποίηση είναι διαδικασία που καθοδηγείται από τον άνθρωπο, στην οποία η βιοαποικοδόμηση συμβαίνει υπό ορισμένες συνθήκες. Τα συμβατικά πολυμερή παρασκευάζονται κατά βάση από μη ανανεώσιμα υποπροϊόντα πετρελαίου και φυσικού αερίου (πετροχημικά), και είναι μη βιοδιασπώμενα. Ένα μικρό ποσοστό από αυτά τα προϊόντα ανακυκλώνονται και το υπόλοιπο καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής ή αποτέφρωσης ⁹. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή μπορούν να λιώσουν και να επαναμορφοποιηθούν, και γι' αυτό ανακυκλώνονται εύκολα. Ωστόσο, οι ιδιότητές τους υποβαθμίζονται με κάθε επαναχρησιμοποίηση. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι πολύ πιο δύσκολο να ανακυκλωθούν ³⁵.

3.2 Ταξινόμηση πολυμερών με βάση την βιοαποικοδομησιμότητα και τις πρώτες ύλες για την παραγωγή τους

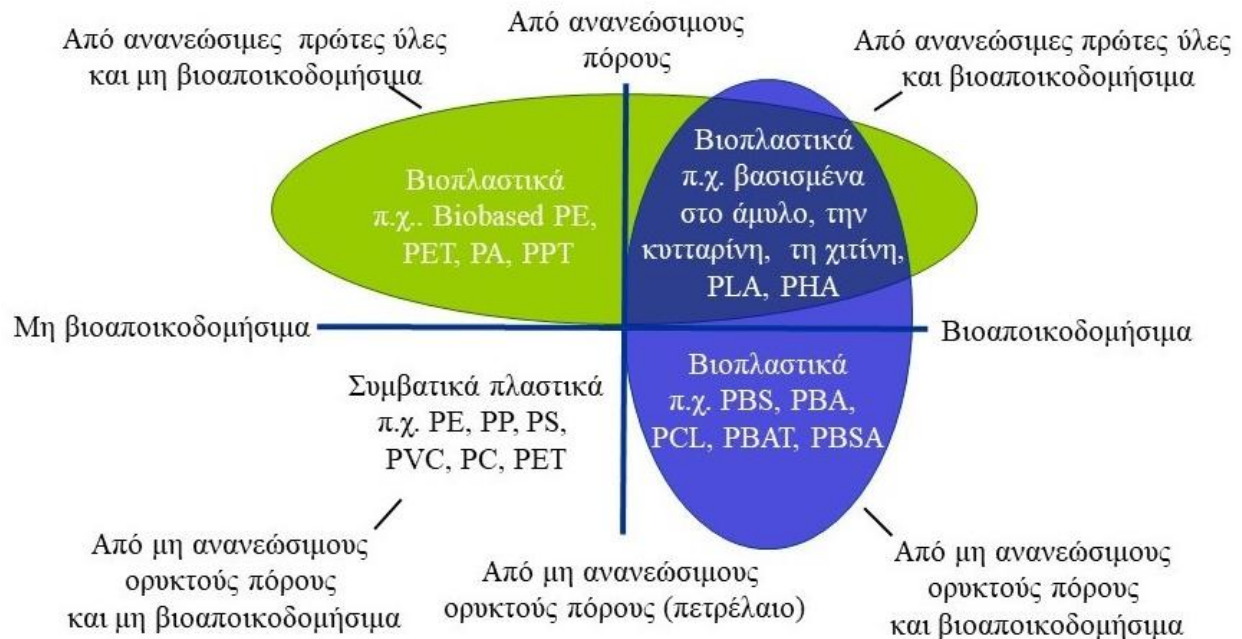
Τα πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους μπορεί να είναι βιοαποικοδομήσιμα ή όχι, λόγω του ότι η βιοαποικοδομησιμότητα δεν εξαρτάται από την προέλευση των υλικών αλλά από τη χημική τους δομή. Τα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες σε σχέση με το αν είναι βιοαποικοδομήσιμα ή όχι και ανάλογα με την πηγή της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τους. Αυτές οι τέσσερις κατηγορίες είναι:

- 1) από ανανεώσιμους πόρους και βιοαποικοδομήσιμα
- 2) από ανανεώσιμους πόρους αλλά όχι βιοαποικοδομήσιμα

3) πετροχημικά και βιοαποικοδομήσιμα,

4) συμβατικά πετροχημικά, που δεν προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους και δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα.

Ο όρος βιοπλαστικά χρησιμοποιείται για τις κατηγορίες 1,2 και 3 ¹⁵.



Εικόνα 3-2. Ταξινόμηση των πλαστικών με κριτήριο την βιοαποικοδομησιμότητα και τις πρώτες ύλες για την παραγωγή τους.

Δεν είναι κάθε βιοβασισζόμενο πολυμερές βιοαποικοδομήσιμο (π.χ. βιοπολυαιθυλένιο) και επίσης δεν είναι κάθε βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές βασισμένο σε ανανεώσιμους πόρους, π.χ. η πολυ(ε-καπρολακτόνη) και το πολυ(γλυκολικό οξύ), τα οποία είναι πετροχημικής προέλευσης αλλά είναι βιοαποικοδομήσιμα. Παρ' όλα αυτά, κάποια πολυμερή εμπίπτουν και στις δύο κατηγορίες, όπως οι πολυυδροξυαλκανοϊκοί εστέρες, οι οποίοι προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους και είναι βιοαποικοδομήσιμοι ¹⁵.

Τα βιοπλαστικά της κατηγορίας 1 μπορούν να παραχθούν από βιολογικά συστήματα (μικροοργανισμοί, φυτά και ζώα) ή να συντεθούν χημικά από βιολογικές πρώτες ύλες (π.χ. καλαμπόκι, ζάχαρη, άμυλο κ.λπ.). Τα βιοαποικοδομήσιμα βιοβασισζόμενα πολυμερή περιλαμβάνουν: (1) συνθετικά πολυμερή από ανανεώσιμες πηγές όπως το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), (2) βιοπολυμερή από μικροοργανισμούς, όπως οι PHAs (3) φυσικά απαντώμενα βιοπολυμερή, όπως το άμυλο ή οι πρωτεΐνες - φυσικά πολυμερή είναι εξ' ορισμού εκείνα που βιοσυντίθενται μέσω διαφόρων οδών στην βιόσφαιρα. Τα πιο ευρύτερα

χρησιμοποιούμενα βιοαποικοδομήσιμα βιοβασισζόμενα πολυμερή είναι το άμυλο και οι PHAs ¹⁵.

Τα βιοπλαστικά της κατηγορίας 2 μπορούν να παραχθούν από ανανεώσιμους πόρους βιομάζας και είναι μη βιοαποικοδομήσιμα. Η κατηγορία περιλαμβάνει: (1) συνθετικά πολυμερή από ανανεώσιμους πόρους, όπως το βιοπολυαιθυλένιο (βιο-PE) και τον βιοπολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (βιο-PET), (2) φυσικά απαντώμενα βιοπολυμερή όπως το φυσικό καουτσούκ ή το κεχριμπάρι ¹⁵.

Τα βιοπλαστικά της κατηγορίας 3 παράγονται από ορυκτά καύσιμα, όπως οι συνθετικοί αλειφατικοί πολυεστέρες από αργό πετρέλαιο ή φυσικό αέριο, και είναι πιστοποιημένα βιοαποικοδομήσιμα και κομποστοποιήσιμα πολυμερή. Η πολυ(ε-καπρολακτόνη) (PCL), το πολυ(γλυκολικό οξύ) (PGA) και ορισμένοι αλειφαρωματικοί συμπολυεστέρες είναι τουλάχιστον εν μέρει βασισμένοι σε πετροχημικά, αλλά μπορούν να αποικοδομηθούν από μικροοργανισμούς ¹⁵.

Τα πολυμερή της κατηγορίας 4 είναι τα συμβατικά πετροχημικά πλαστικά (PET, πολυολεφίνες), τα οποία είναι μη βιοαποικοδομήσιμα.

3.2.1 PET από βιομάζα (Bio-PET)

Το PET είναι ο γνωστός πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας), που παράγεται από τερεφθαλικό οξύ και αιθυλενογλυκόλη, και είναι ο πιο κοινός θερμοπλαστικός πολυεστέρας από πετροχημικά ²³. Το τερεφθαλικό οξύ μπορεί να προέλθει από μια συνθετική οδό βασισμένη στο λεμονένιο, το οποίο είναι υποκατάστατο του *p*-ξυλενίου ¹², από την οξείδωση του οποίου παραλαμβάνεται το τερεφθαλικό οξύ ³⁶. Η αιθυλενογλυκόλη μπορεί να προέλθει από πολυόλες όπως η σορβιτόλη ³⁷.

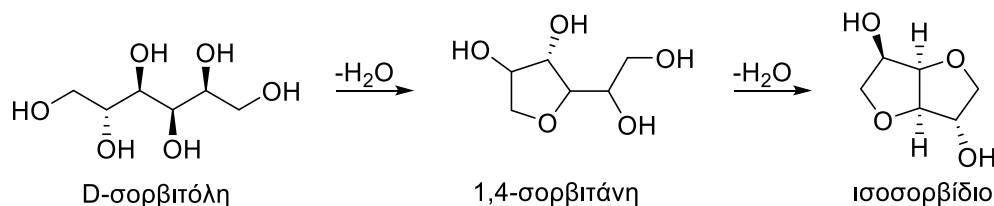
Στο πλαίσιο του προγράμματος ανάπτυξης φιαλών Novinrak® γίνεται η παραγωγή μπουκαλιών από βιο-PET προερχόμενο από βιολογικά γεωργικά παραπροϊόντα ή γεωργικά υπολείμματα. Το βιο-PET μειώνει την εξάρτηση από ορυκτούς πόρους στην παραγωγική διαδικασία και παραμένει ένα πλήρως ανακυκλώσιμο πολυμερές. Επιπλέον, δεδομένου ότι το τελικό υλικό εξακολουθεί να είναι PET, παρέχει την ίδια απόδοση σε σχέση με την ελαστικότητα, την αντοχή, τη μορφοποίηση, το βάρος και τη δυνατότητα ανακύκλωσης. Οι «φυτικές φιάλες» (PlantBottle) της Coca-Cola έχουν έως και 30% περιεχόμενο από ανανεώσιμους πόρους ^{12, 9}.

3.3 Μονομερή από ανανεώσιμους πόρους για την σύνθεση πολυεστέρων

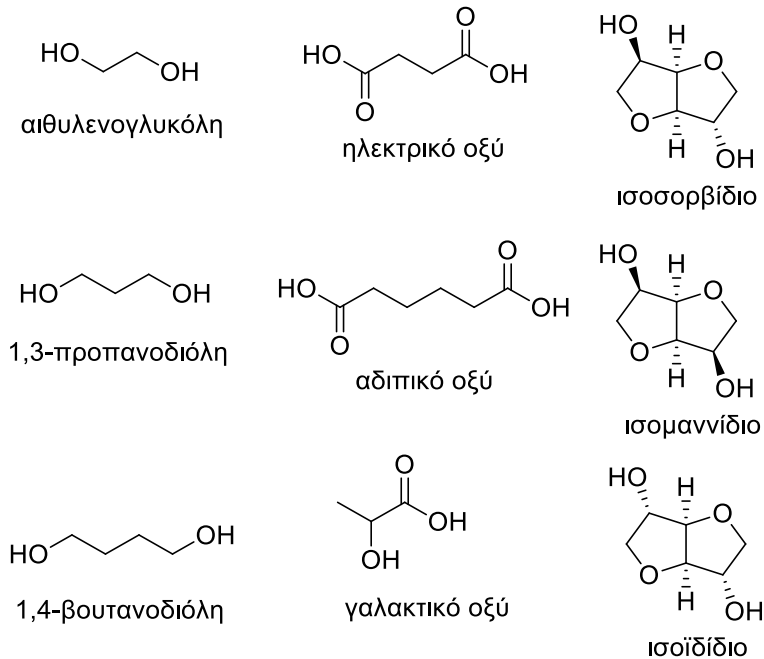
Τα μονομερή που προέρχονται από βιομάζα μπορούν να ταξινομηθούν σε:

- μονομερή πλούσια σε οξυγόνο, όπως καρβοξυλικά οξέα, πολυόλες, διανυδροαλδιτόλες και φουράνια
- μονομερή πλούσια σε υδρογονάνθρακες, όπως τα φυτικά έλαια, λιπαρά οξέα, τερπένια, τερπενοειδή και ρητινικά οξέα
- υδρογονανθρακικά μονομερή, όπως βιο-αιθένιο, βιο-ισοπρένιο και
- μη υδρογονανθρακικά μονομερή, όπως διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα ³⁸.

Μερικά αλειφατικά (κυκλικά και άκυκλα) μονομερή από ανανεώσιμες πηγές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολυεστέρων είναι διόλες, όπως η αιθυλενογλυκόλη, 1,3-προπανοδιόλη, 1,4-βουτανοδιόλη, καρβοξυλικά οξέα όπως το γαλακτικό και το ηλεκτρικό οξύ και πιο άκαμπτες κυκλικές δομές όπως οι 1,4:3,6-διανυδροεξιτόλες ¹². Οι 1,4:3,6-διανυδροεξιτόλες (DAHs) είναι ετεροκυκλικές ενώσεις που λαμβάνονται από τη διπλή αφυδάτωση των εξιτολών όπως η μαννιτόλη και η σορβιτόλη και αποτελούνται από δύο συμπυκνωμένους φουρανικούς δακτυλίους (είναι δικυκλικοί διυδροξυαιθέρες). Αυτές οι τρεις στερεοϊσομερείς ενώσεις είναι το ισοσορβίδιο (isosorbide), το ισοϊδίδιο (isoidide) και το ισομαννίδιο (isomannide). Η ενσωμάτωσή τους αυξάνει την ακαμψία της πολυμερικής αλυσίδας ^{38,39}. Οι βασισμένοι σε αυτά τα μονομερή πολυεστέρες έδειξαν να έχουν ενισχυμένες θερμομηχανικές αντοχές ή και βιοαποικοδομησιμότητα ¹².

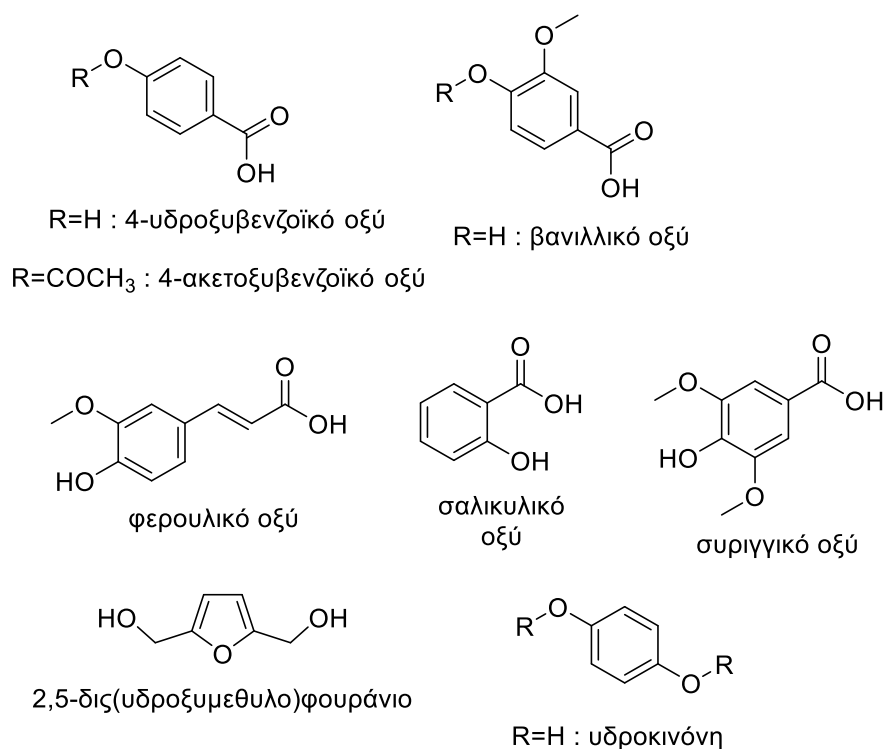


Εικόνα 3-3. Σύνθεση του ισοσορβιδίου.



Εικόνα 3-4. Αλειφατικά μονομερή από ανανεώσιμες πηγές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολυεστέρων.

Μερικά αρωματικά μονομερή από ανανεώσιμες πηγές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολυεστέρων είναι αρωματικά υδροξυοξέα από λιγνίνη, όπως το βανιλλικό, συριγγικό, σαλικυλικό, φερουλικό και 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ, καθώς και μονομερή βασισμένα σε σάκχαρα, όπως το 2,5-δισ(υδροξυμεθυλοφουράνιο) και το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ. Υπάρχει μεγάλη ανάγκη για (αλειφ)αρωματικά βιοπολυμερή, καθώς εμφανίζουν γενικά ανώτερες ιδιότητες, αλλά είναι εξ' ορισμού μη βιοαποικοδομήσιμα ¹².



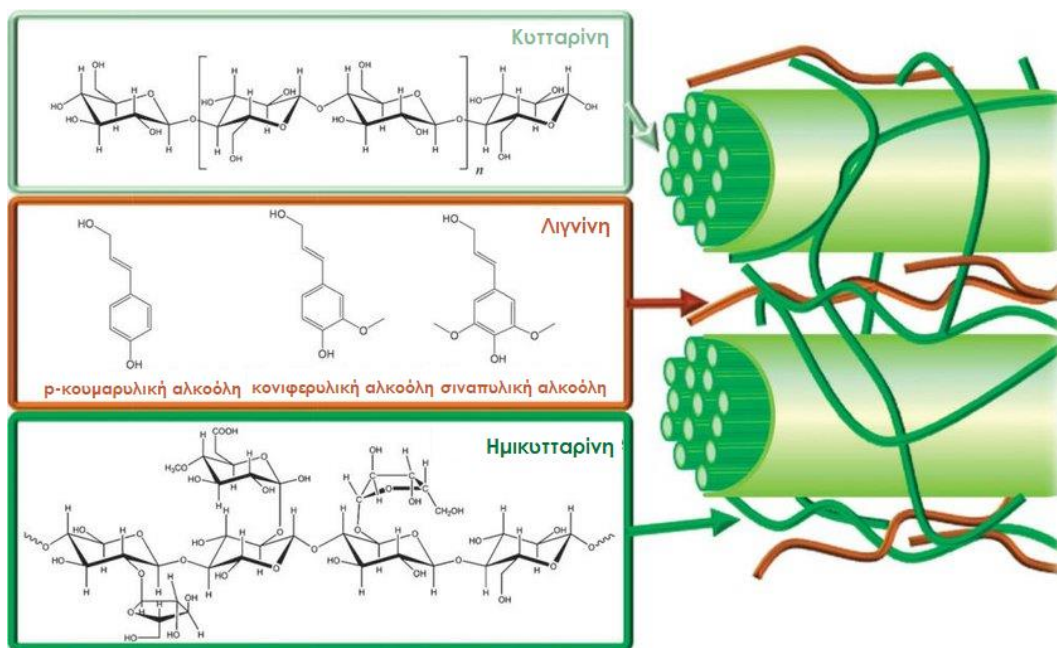
Εικόνα 3-5. Αρωματικά μονομερή από ανανεώσιμους πόρους για την παραγωγή πολυεστέρων.

3.3.1 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη

Η φουρφουράλη (φουραν-2-καρβοξυαλδεΐδη) και η 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF) είναι τα δύο σημαντικότερα φουρανικά παράγωγα από βιομάζα. Ιδιαίτερα η 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, αποτελεί ένα αρκετά ελκυστικό μόριο λόγω του ότι έχει έξι άνθρακες και δύο υποκατεστημένες ομάδες ενωμένες με τη δομή ενός αρωματικού δακτυλίου. Η HMF παραλαμβάνεται μέσω της καταλύομενης από οξύ αφυδάτωσης εξοζών (κυρίως φρουκτόζης) ³⁸, ενώ η φουρφουράλη από αφυδάτωση πεντοζών (ξυλόζη, αραβινόζη) ⁹.

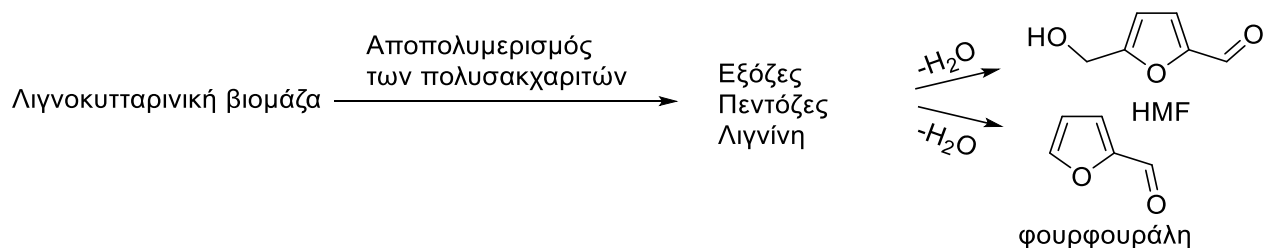
Οι εξόζες αυτές μπορούν να παραληφθούν από το μείζον κλάσμα της ανανεώσιμης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, η οποία είναι η πιο άφθονη διαθέσιμη πρώτη ύλη στον πλανήτη. Το τυπικό ποσοστό της σύνθεσης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας είναι: 35-50% κυτταρίνη, 20-35% ημικυτταρίνη και 5-30% λιγνίνη σε ξηρό βάρος ⁹. Και τα τρία αυτά δομικά στοιχεία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας έχουν διαφορετικούς ρυθμούς αποπολυμερισμού κι απελευθερώνουν ένα σύνθετο μίγμα σακχάρων κι ενώσεων αποικοδόμησης, με την κατανομή αυτών να εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο σύστημα κατεργασίας.

Η λιγνίνη είναι ένα φυσικό πολυμερές που παίζει το ρόλο της μήτρας, περιβάλλοντας την ημικυτταρίνη και την κυτταρίνη (υδατανθρακικά πολυμερή) στα κυτταρικά τοιχώματα όλων των ανώτερων φυτών. Είναι ένα φαινολικό πολυμερές, με σταυροδεσμούς μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων, που αποτελεί μια ενδιαφέρουσα πηγή μακρομοριακών υλικών καθώς και φαινολικών (αρωματικών) μονομερών ³⁸.



Εικόνα 3-6. Δομή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας.

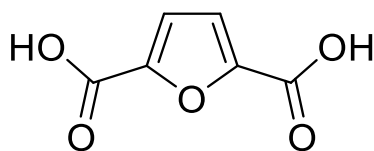
Ο αποπολυμερισμός της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας πραγματοποιείται με θερμοχημική προκατεργασία με οξέα (για τη διάσπαση της ημικυτταρίνης) ακολουθούμενης από ενζυμική υδρόλυση (για τη διάσπαση της κυτταρίνης). Η διαδικασία αυτή δίνει πεντόζες και εξόζες σε καλές αποδόσεις και το υπόλειμμα της αποτελείται κυρίως από λιγνίνη ⁴⁰.



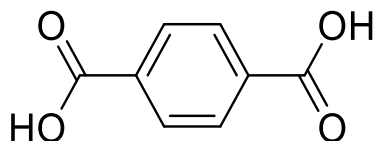
Εικόνα 3-7. Φουρανοϊκά παράγωγα από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα.

3.3.2 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA)

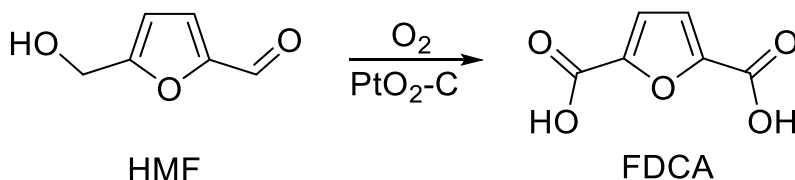
Το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) είναι το συμμετρικό διοξύ που προκύπτει από την καταλυτική οξείδωση τόσο της υδροξυλομάδας όσο και της αλδεϋδομάδας της HMF προς καρβοξυλικές ομάδες ^{9,41}. Σε αντίθεση με την HMF, το διοξύ είναι μια πολύ σταθερή ένωση και είναι κρυσταλλικό στερεό σε θερμοκρασία δωματίου με θερμοκρασία τήξης > 300 °C ^{41, 42}. Αυτό το συμμετρικό αρωματικό δικαρβοξυλικό οξύ είναι ίσως το πιο σημαντικό παράγωγο της HMF και έχει θεωρηθεί πιθανός αντικαταστάτης του πετροχημικού τereφθαλικού οξέος από ανανεώσιμες πηγές ¹². Από FDCA και κυρίως από το διμεθυλεστέρα του (DMFD) συντίθενται οι φουρανοϊκοί πολυεστέρες.



Εικόνα 3-8. Τereφθαλικό οξύ.

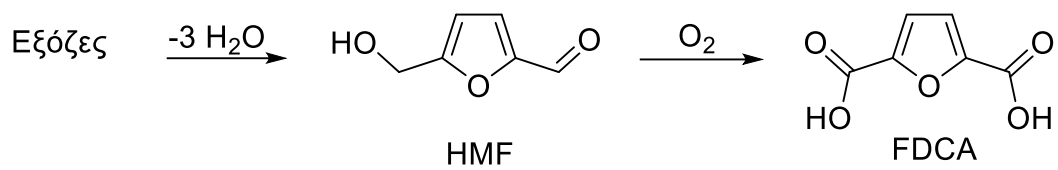


Εικόνα 3-9. 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA).



Εικόνα 3-10. Οξείδωση της HMF προς FDCA με τη χρήση οξυγόνου ή αέρα με καταλύτη PtO₂ προσροφημένο σε ενεργό άνθρακα.

Η άμεση χρήση σακχάρων με 6 άτομα άνθρακα, όπως η γλυκόζη, με παραγωγή HMF και κατόπιν οξείδωση προτείνεται για την παραγωγή FDCA σε μεγάλη κλίμακα ³⁸.

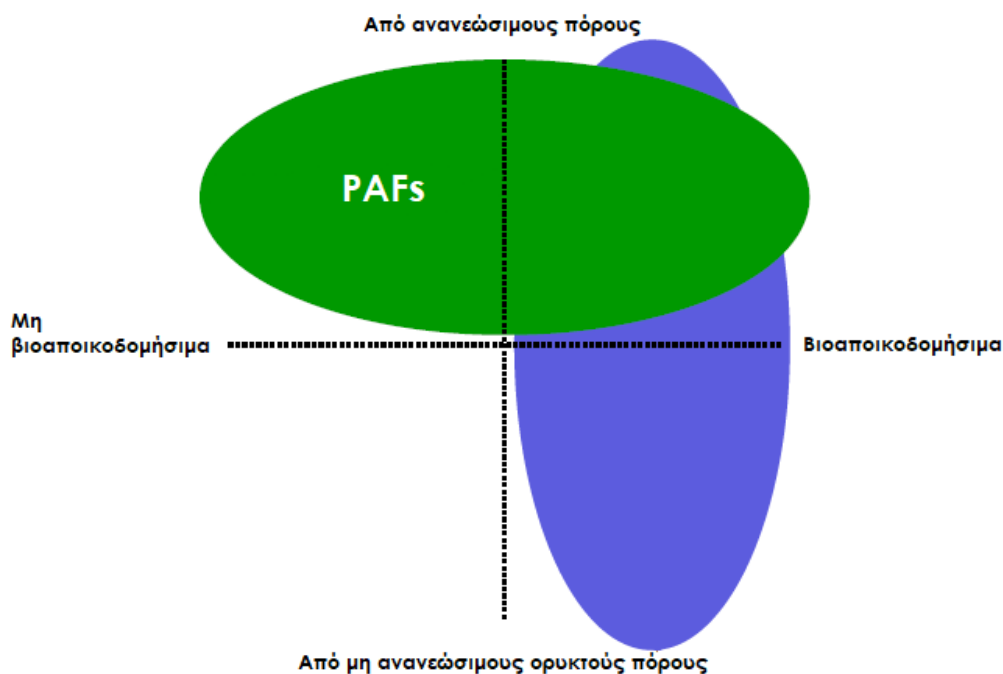


Εικόνα 3-11. Γενική πορεία παραγωγής HMF και FDCA από εξόζεις.

4 ΦΟΥΡΑΝΟΪΚΟΙ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

4.1 Δομή και ιδιότητες φουρανοϊκών πολυεστέρων

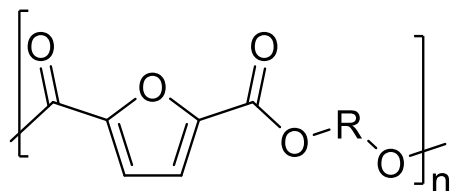
Οι φουρανοϊκοί ή πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικοί αλκυλενεστέρες) [poly(alkylene 2,5-furandicarboxylate)s ή poly(alkylene furanoates), PAFs] είναι θερμοπλαστικοί, αλειφαρωματικοί, γενικά μη βιοαποικοδομήσιμοι, αλλά ανακυκλώσιμοι πολυεστέρες από ανανεώσιμους πόρους. Γενικά, τα πολυμερή μπορούν να τροποποιηθούν με συμπολυμερισμό, ανάμιξη ή ενσωμάτωση πληρωτικών υλικών (fillers) ⁴³. Ο συμπολυμερισμός ή η ανάμιξη με ένα βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές μπορεί να αυξήσει σημαντικά τη βιοαποικοδομησιμότητα των φουρανοϊκών πολυεστέρων ¹². Οι φουρανοϊκοί πολυεστέρες παρουσιάζουν υψηλές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, μέτριες θερμοκρασίες τήξης και αργή κρυστάλλωση. Επιπλέον, παρουσιάζουν πολλαπλές τήξεις, κυρίως λόγω της ανακρυστάλλωσης και της τελικής τήξης ¹².



Εικόνα 4-1. Οι πολυ(φουρανοϊκοί αλκυλενεστέρες) (PAFs) είναι πολυμερή βασισμένα σε ανανεώσιμους πόρους αλλά μη βιοαποικοδομήσιμα.

Οι PAFs περιέχουν στον σκελετό τους φουρανικά (από το FDCA) και αλειφατικά τμήματα (από το αλειφατικό μονομερές όπως η δίολη). Τα αλειφατικά μονομερή μπορεί να περιλαμβάνουν είτε γραμμικές ανθρακικές αλυσίδες (από 2

έως 8 άτομα άνθρακα, π.χ. αιθυλενογλυκόλη, 1,3-προπανοδιόλη κτλ.), είτε πιο άκαμπτες κυκλικές δομές όπως οι 1,4:3,6-διανυδροεξιτόλες ¹².



Εικόνα 4-2. Δομή αλειφαρωματικών γραμμικών πολυεστέρων με βάση το FDCA.

Η θερμική σταθερότητα των φουρανοϊκών πολυεστέρων είναι ελαφρώς μικρότερη από εκείνη των τερεφθαλικών ομολόγων τους, λόγω της αποκαρβοξυλίωσης του FDCA. Η θερμική σταθερότητά τους μειώνεται με την αύξηση του αριθμού μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα ²².

Με αύξηση του μήκους της αλειφατικής αλυσίδας, δηλαδή με αύξηση του αριθμού των μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, η ευκαμψία των πολυεστέρων αυξάνεται, οι θερμοκρασίες τήξης (T_m) και υαλώδους μετάβασης (T_g) μειώνονται και το χρώμα τους γίνεται πιο σκούρο καθώς χρειάζονται πιο έντονες συνθήκες αντίδρασης για την σύνθεσή τους, γεγονός που οδηγεί στην υποβάθμισή τους ^{12, 6}. Επιπλέον, η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας μειώνεται, ενώ η ενθαλπία και η εντροπία τήξης αυξάνονται ²².

Οι σφαιρόλιθοι είναι ημικρυσταλλικές υπερδομές που παρατηρούνται συνήθως σε πολυμερή. Οι φουρανοϊκοί πολυεστέρες γενικά δίνουν σφαιρολίθους μικρότερου μεγέθους και παρουσιάζουν υψηλότερη πυκνότητα πυρήνωσης από τα τερεφθαλικά και ναφθαλινικά ομόλογά τους ²².

Η μεγαλύτερη ακαμψία του φουρανοϊκού δακτυλίου των φουρανοϊκών σε σχέση με τον φαινυλικό στα τερεφθαλικά, περιορίζει τις κινήσεις της πολυμερικής αλυσίδας και προκαλεί αύξηση της T_g . Επηρεάζει επίσης τη συμπεριφορά κρυστάλλωσης (πιο αργή κρυστάλλωση και πιο μικρός βαθμός κρυσταλλικότητας). Λόγω της ακαμψίας αυτής, τα φουρανοϊκά παρουσιάζουν χαμηλότερη διαπερατότητα σε αέρια απ' ό,τι τα τερεφθαλικά ⁶.

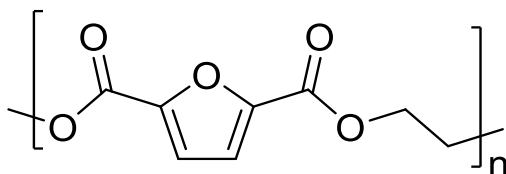
Τόσο οι φουρανοϊκοί όσο και οι τερεφθαλικοί πολυεστέρες παρουσιάζουν το φαινόμενο περιπτού – άρτιου αριθμού μεθυλενομάδων (odd-even effect), όπου οι θερμοκρασίες τήξης (T_m) των πολυεστέρων με περιπτό αριθμό μεθυλενομάδων είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με εκείνες των γειτονικών τους με άρτιο αριθμό μεθυλενομάδων ^{4, 22}.

Οι πολυεστέρες με περιπτό αριθμό μεθυλενομάδων παρουσιάζουν χαμηλότερες T_m και χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας σε σχέση με αυτούς με άρτιο αριθμό, γιατί λόγω του περιπτού αριθμού είναι πιο δύσκολο να οργανωθούν

οι αλυσίδες τους προς μια οργανωμένη περιοδική δομή, οδηγώντας σε ημικρυσταλλικά πολυμερή. Καθώς το μήκος της αλειφατικής αλυσίδας αυξάνεται, η κρυστάλλωση γίνεται πιο δύσκολη, άρα έχουν μειωμένες θερμικές ιδιότητες, και κατ' επέκταση αυξάνεται η διαπερατότητα στο οξυγόνο, άρα έχουν μειωμένες ιδιότητες φραγμού. Οι πολυεστέρες με άρτιο αριθμό μεθυλενομάδων παρουσιάζουν υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας, καθώς η κρυστάλλωση διευκολύνεται λόγω της συμμετρίας της αλειφατικής αλυσίδας ⁶.

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

Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) [poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate), PEF] είναι ένας γραμμικός αλειφαρωματικός ημικρυσταλλικός (χαμηλής κρυσταλλικότητας) πολυεστέρας. Είναι το φουρανοϊκό ομόλογο του PET (και του PEN) και παράγεται από FDCA (ή τον διμεθυλεστέρα του) και αιθυλενογλυκόλη μέσω πολυσυμπύκνωσης τήγματος ¹². Η αιθυλενογλυκόλη μπορεί να προκύψει από υδρογονόλυση της σορβιτόλης και της ξυλιτόλης, μεταξύ άλλων οδών ³⁷. Είναι ένας 100% ανακυκλώσιμος, βασισμένος σε ανανεώσιμους πόρους πολυεστέρας, με προοπτικές να αντικαταστήσει το PET. Η βιομηχανική παραγωγή του PEF είναι ένα παράδειγμα εφαρμογής της πράσινης χημείας, λαμβάνοντας υπόψη το χαμηλό αποτύπωμα άνθρακα και τη μειωμένη κατανάλωση μη ανανεώσιμης ενέργειας ²⁹. Έχει αναφερθεί η υδρόλυση λεπτών υμενίων PEF μέσω ενζύμου (cutinase) του μύκητα *Humicola insolens*, η οποία ολοκληρώθηκε σε 72 ώρες υπό ελεγχόμενες *in vitro* συνθήκες ⁴⁴.

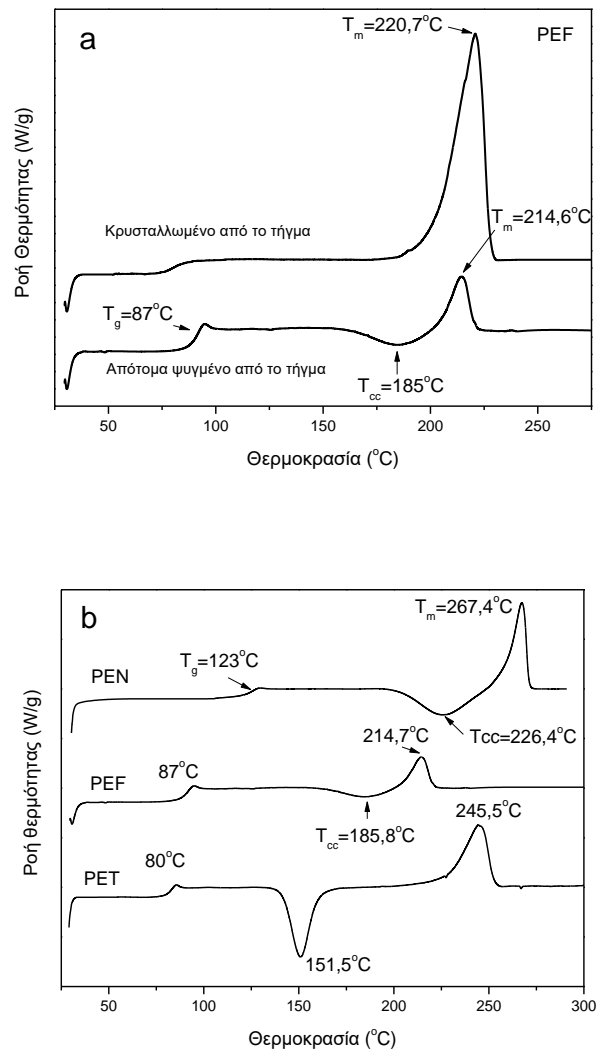


Εικόνα 4-3. Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PEF.

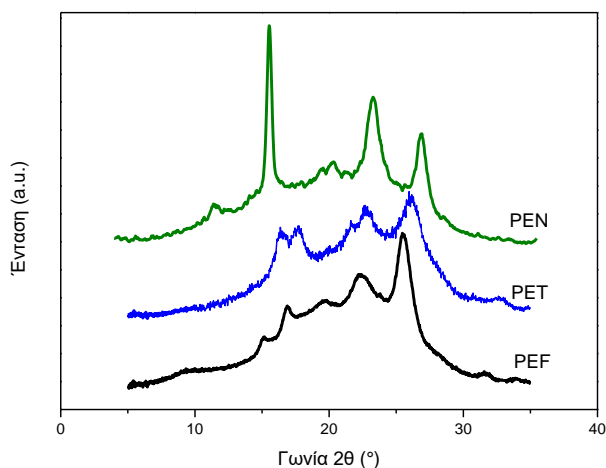
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του PEF (87 - 88 °C) είναι ελαφρώς υψηλότερη από εκείνη του PET (80 °C) ⁴⁵ και η θερμοκρασία τήξης του (210 - 215 °C) είναι χαμηλότερη κατά 30 °C από εκείνη του PET ¹². Η υψηλότερη T_g του σε σχέση με το PET επιτρέπει την κατασκευή δοχείων από PEF που να περιέχουν και θερμό περιεχόμενο, όπως φαγητό. Η χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης του επίσης μειώνει το κόστος επεξεργασίας. Το PEF έχει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγμού από το PET, κι επίσης απαιτεί λιγότερα πρόσθετα για την παραγωγή του ¹², έχει όμως λίγο χαμηλότερη θερμική σταθερότητα συγκριτικά με το PET, λόγω της

αστάθειας των φουρανικών τμημάτων. Είναι θερμικά σταθερό μέχρι τους 300 °C περίπου ¹².

Το PEF κρυσταλλώνεται πιο αργά από το PEN, το οποίο με την σειρά του κρυσταλλώνεται πιο αργά από το PET, κάτω από ισόθερμες και μη ισόθερμες συνθήκες ⁴⁶. Δεδομένου ότι το PEF κρυσταλλώνεται πολύ αργά από το τήγμα, η ψυχρή κρυστάλλωση έχει ιδιαίτερη σημασία. Παρουσιάζει ανακρυστάλλωση και κρυσταλλική τελειοποίηση κατά τη θέρμανση. Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας για το PEF που έχει υπολογιστεί μέσω γραμμικής παρεκβολής Hoffman – Weeks είναι $T_m^\circ = 265\text{ }^\circ\text{C}$ ($290\text{ }^\circ\text{C}$ για το PET). Η θερμοότητα τήξης του 100% κρυσταλλικού PEF είναι $\Delta H_m^\circ = 137\text{ J/g}$ (140 J/g για το PET) ⁴⁶.



Εικόνα 4-4. Θερμογράμματα DSC για (a) PEF όπως παραλήφθηκε και απότομα ψυγμένο από το τήγμα και (b) απότομα ψυγμένα PET, PEF και PEN ⁴⁶. Οι ενδόθερμες κορυφές είναι προς τα πάνω.

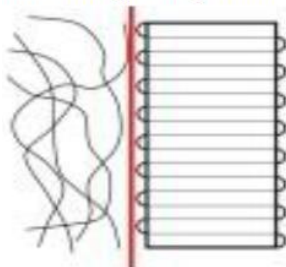


Εικόνα 4-5. Διαγράμματα WAXD για τα PEF, PET, PEN ⁴⁶.

4.2.1 Το πρότυπο των τριών φάσεων στο PEF

Πρότυπο των δύο φάσεων: (άμορφη και κρυσταλλική), οι οποίες δεν συνδέονται μεταξύ τους.

Decoupled crystalline
and amorphous phases

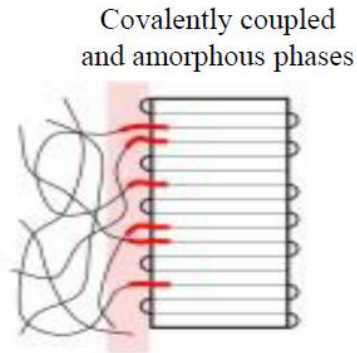


Εικόνα 4-6. Μοντέλο των δύο φάσεων πολυμερούς.

Πρότυπο των τριών φάσεων: Ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ετερογενές υλικό, όπου το άμορφο υλικό παρουσιάζει διαφορετική κινητικότητα ανάλογα με τις διαστάσεις και την τοποθεσία των περιοχών που βρίσκονται σε αταξία (άμορφες) σε σχέση με τις κρυσταλλικές. Έτσι θεωρούμε τρεις φάσεις:

1. Κρυσταλλική φάση (X_c)
2. Άκαμπτη άμορφη φάση (Rigid Amorphous Phase, RAP, X_{ar})

3. Κινητή άμορφη φάση (Mobile Amorphous Phase, MAP, X_{am})



Εικόνα 4-7. Μοντέλο τριών φάσεων πολυμερούς.

Η MAP αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της άμορφης φάσης. Η RAP ουσιαστικά αποτελείται από άμορφες αλυσίδες παγιδευμένες στην κρυσταλλική φάση ⁴⁷. Η RAP ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες, τις ιδιότητες φραγμού σε αέρια και την σταθερότητα των διαστάσεων του πολυμερούς. Η φάση αυτή δεν χαλαρώνει κατά τη μετάβαση υάλου κι έτσι δεν συνεισφέρει στην αύξηση της C_p στην T_g , καθώς οι μοριακές κινήσεις της είναι περιορισμένες λόγω της ισχυρής προσκόλλησής της στις κρυσταλλικές λαμέλλες. Το μοντέλο των τριών φάσεων ισχύει για το PEF. Το X_{am} , δηλαδή το ποσοστό της κινητής άμορφης φάσης, μπορεί να υπολογιστεί μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) από το «βήμα» του ΔC_p που παρουσιάζεται στην T_g , με βάση τον τύπο:

$$X_{am} = \frac{\Delta C_{p(sc)}}{\Delta C_{p(mq)}} \quad (3.1)$$

όπου sc (semi-crystalline) το ημικρυσταλλικό δείγμα του πολυμερούς και mq (melt-quenched) το άμορφο δείγμα, το οποίο έχει προκύψει από απότομη ψύξη από το τήγμα. Για το PEF, το X_{am} βρέθηκε ίσο με 0,28. Γνωρίζοντας το βαθμό κρυσταλλικότητας X_c του δείγματος, και με βάση τη σχέση $X_c + X_{am} + X_{ar} = 1$, μπορούμε να υπολογίσουμε το X_{ar} . Σε ένα δείγμα PEF με βαθμό κρυσταλλικότητας περίπου 40% ($X_c = 0,37$), περίπου το 1/3 των τμημάτων βρίσκονται στην άκαμπτη άμορφη φάση, δηλαδή $X_{ar} = 0,35$ ^{48,49}.

4.2.2 Δομικά χαρακτηριστικά του PEF

Η αντικατάσταση του φαινυλικού δακτυλίου του τερεφθαλικού οξέος (TA) από το φουρανικό δακτύλιο του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος (FDCA) αναμένεται να μειώσει την αρωματικότητα (λόγω της παρουσίας του ατόμου οξυγόνου) και τον προσανατολισμό κατά μήκος του άξονα της πολυμερικής αλυσίδας, μειώνοντας κατά αυτό τον τρόπο την ομοιοπολική ισχύ κατά μήκος της αλυσίδας. Ωστόσο, θα αυξήσει την πολωσιμότητα του πολυμερούς λόγω της παρουσίας ενός ατόμου οξυγόνου με δύο μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων, αυξάνοντας έτσι τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών αλυσίδων, με αναπόφευκτη επίδραση στις ιδιότητες των παραγόμενων υλικών ¹².

Στο TA, η γωνία μεταξύ των δύο καρβοξυλομάδων είναι 180,8°. Εξαιτίας αυτού, τα πολυμερή που βασίζονται στο TA όπως το PET είναι ιδιαίτερα γραμμικά. Αντίθετα, στο FDCA η γωνία μεταξύ των δύο καρβοξυλομάδων είναι περίπου 130°. Επιπλέον, η διατομική απόσταση μεταξύ των ατόμων άνθρακα των καρβοξυλομάδων είναι σημαντικά μικρότερη στο FDCA σε σχέση με το TA: 4,83 και 5,73 Å αντίστοιχα. Στα φουρανοϊκά, η περιστροφή του φουρανικού δακτυλίου είναι σημαντικά περιορισμένη σε σχέση με τον ενεργό μηχανισμό περιστροφής του φαινυλικού δακτυλίου στα τερεφθαλικά ^{12, 29, 50}. Η διαφορά αυτή στις γωνίες δεσμού και ο περιορισμός της περιστροφής του φουρανικού δακτυλίου προκαλούν την περιορισμένη κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας του PEF σε σχέση με το PET, που με τη σειρά της ευθύνεται για τη μειωμένη διαπερατότητα που παρουσιάζει το PEF συγκριτικά με το PET ^{12, 50}.

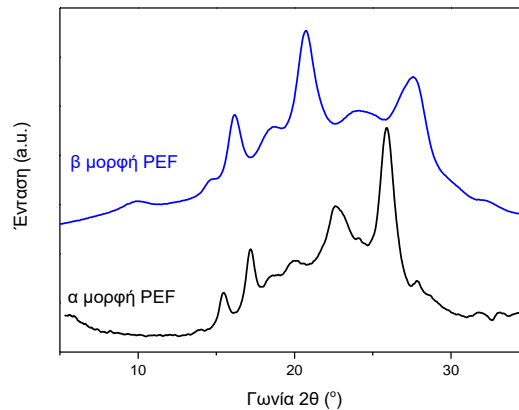
Η γεωμετρία του φουρανικού δακτυλίου και η παρουσία των δύο μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων του οξυγόνου δημιουργούν περισσότερες απώσεις από αυτές στον φαινυλικό δακτύλιο, και γι' αυτό τον λόγο ο ελεύθερος όγκος του PEF είναι μεγαλύτερος από εκείνον του PET. Επιπλέον, η περιορισμένη κινητικότητα των αλυσίδων του PEF οδηγεί σε υψηλότερη T_g σε σχέση με το PET ⁶.

Η εσωτερική διπολική ροπή του FDCA επηρεάζει τόσο την κινητική κρυστάλλωσης όσο και την κρυσταλλική δομή, καθώς δημιουργεί απώσεις ⁶. Όλες αυτές οι διαφορές έχουν σημαντικές επιπτώσεις στις ιδιότητες των πολυμερών όπως ο ρυθμός κρυστάλλωσης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Η κρυστάλλωση είναι πολύ πιο αργή, καθώς το «πακετάρισμα» των αλυσίδων είναι πιο δύσκολο, στην περίπτωση των φουρανοϊκών σε σύγκριση με τα τερεφθαλικά, λόγω της μη γραμμικότητας και του μόνιμου διπόλου στο FDCA ⁵⁰. Τέλος, έχει αναφερθεί μεγαλύτερη τιμή πυκνότητας ($\rho = 1,4299 \text{ g/cm}^3$) για το άμορφο PEF σε σύγκριση με αυτή των $1,3346 \text{ g/cm}^3$ για το PET ²⁴.

4.2.3 Κρυσταλλική δομή του PEF

Το PEF εμφανίζεται με τρεις κρυσταλλικές μορφές, α, α' και β. Το α-PEF έχει τρικλινή μοναδιαία κυψελίδα με $a = 5,729 \text{ \AA}$, $b = 7,89 \text{ \AA}$, $c = 9,62 \text{ \AA}$, $\alpha = 98,1^\circ$, $\beta = 65,1^\circ$ και $\gamma = 101,3^\circ$. Το α'-PEF έχει μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα με $a = 5,912 \text{ \AA}$, $b = 6,91 \text{ \AA}$, $c = 19,73 \text{ \AA}$ και $\gamma = 104,41^\circ$. Τέλος, το β-PEF έχει μονοκλινή μοναδιαία κυψελίδα με $a = 5,953 \text{ \AA}$, $b = 6,60 \text{ \AA}$, $c = 10,52 \text{ \AA}$ και $\beta = 107,0^\circ$ ²⁹.

Το PEF κρυσταλλώνεται στην α-μορφή σε θερμοκρασίες κρυστάλλωσης T_c πάνω από $160 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ κρυσταλλώνεται στην ελαττωματική α'-μορφή σε T_c κάτω από $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Η α'-μορφή συνήθως ανακρυσταλλώνεται και δίνει την α-μορφή ⁶. Επίσης, η α-μορφή παρατηρείται κυρίως σε δείγμα του καθαρού PEF που έχει παραχθεί από τήγμα και η β- όταν το PEF κρυσταλλώνεται από διάλυμα ²⁴.



Εικόνα 4-8. Διαγράμματα WAXD για τις δύο κρυσταλλικές μορφές του PEF.

4.2.4 Σύγκριση ιδιοτήτων PEF και PET

Το PEF έχει υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας (E-modulus) από το PET, άρα είναι πιο άκαμπτο. Επιπλέον, έχει ενισχυμένες ιδιότητες φραγμού ¹². Το άμορφο PEF παρουσιάζει 11 φορές μικρότερη διαπερατότητα στο οξυγόνο, 19 φορές μικρότερη στο διοξείδιο του άνθρακα, 5 φορές μικρότερη διάχυση του νερού και 2,8 φορές μικρότερη διαπερατότητα στο νερό (στους 35 °C) σε σύγκριση με το άμορφο PET ²⁴.

Πίνακας 1. Σύγκριση ιδιοτήτων PET, PEF.

P(barrer) = 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm/(cm² s cmHg)

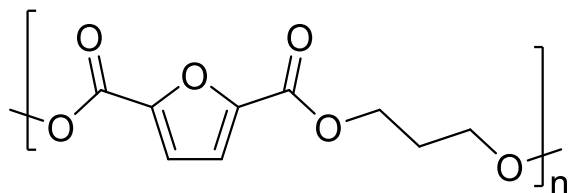
Ιδιότητα	PET	PEF
Πυκνότητα άμορφου πολυμερούς	1,335 g/cm ³	1,428 g/cm ³
Πυκνότητα κρυσταλλικού πολυμερούς	1,453 g/cm ³	1,565 g/cm ³
Διαπερατότητα O ₂	0,114 barrer	0,0107 barrer
Διαπερατότητα CO ₂	0,46 barrer	0,026 barrer
T _g	~79 °C	~88 °C
T _m	250 – 270	210 – 230
Μέτρο Young	2,1 – 2,2 GPa	3,1 – 3,3 GPa
Αντοχή διαρροής	50 – 60 MPa	90 – 100 MPa
Χρόνος κρυστάλλωσης σε ηρεμία	2 – 3 min	20 – 30 min

Μια φιάλη από PEF σε σχέση με μια από PET εμφανίζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- 6 φορές μείωση στην διαπερατότητα του O₂,
- 2 φορές μείωση στην διαπερατότητα του H₂O,
- 2-4 φορές μείωση στην διαπερατότητα του CO₂,
- 1,6 μεγαλύτερο εφελκυσμό ¹², ⁹.

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

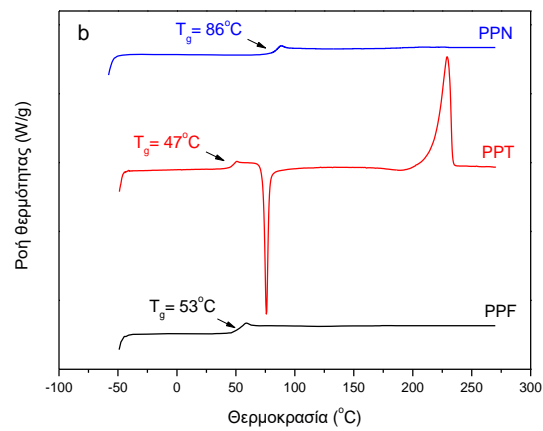
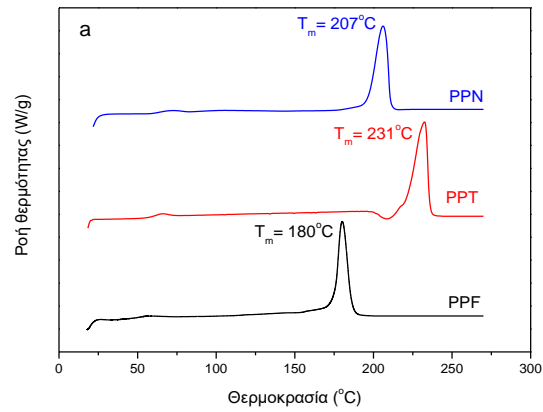
Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,3-προπυλενεστέρας) [poly(1,3-propylene 2,5-furandicarboxylate), PPF] είναι ένας γραμμικός αλειφαρωματικός ημικρυσταλλικός πολυεστέρας που συντίθεται από FDCA και 1,3-προπανοδιόλη, (1,3-PDO) και είναι το φουρανοϊκό ομόλογο του PPT (και του PPN). Η 1,3-PDO μπορεί να προκύψει από ζύμωση σακχάρων όπως η γλυκόζη και η σακχαρόζη, από πολυόλες όπως η γλυκερόλη και η σορβιτόλη, και από γαλακτικό οξύ ⁵¹.



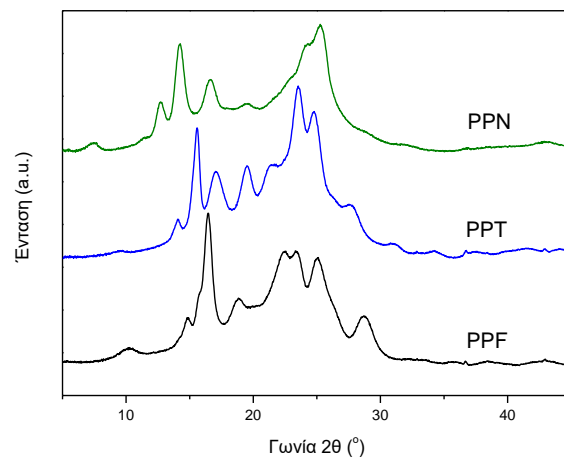
Εικόνα 4-9. Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PPF.

Έχει $T_g = 53\text{ }^\circ\text{C}$ και $T_m = 180\text{ }^\circ\text{C}$, τιμές που είναι ενδιάμεσες από εκείνες για το PEF και το PBF. Έχει χαμηλότερη T_g από το πιο άκαμπτο PPN, αλλά υψηλότερη από το PPT. Τόσο το PPN όσο και το PPT έχουν υψηλότερη T_m από το PPF (207 και 231 $^\circ\text{C}$, αντίστοιχα) ²². Οι ρυθμοί κρυστάλλωσης του PPF είναι βραδύτεροι από αυτούς των PPT, PEF και PBF, αλλά συγκρίσιμοι με αυτούς του PPN. Μέσω PLOM βρέθηκε πως το PPF σχηματίζει μικρότερους σφαιρόλιθους από τα PPT, PPN ¹⁹. Η θερμική σταθερότητα του PPF είναι ελαφρώς χαμηλότερη από του PPT, ενώ το PPN είναι σημαντικά πιο σταθερό κατά την θέρμανση ¹⁹.

Το PPF παρουσιάζει μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, καθώς και ιδιότητες φραγμού αερίων ανώτερες από εκείνες του PPT, όπως αντίστοιχα και το PEF σε σχέση με το PET ⁵². Δείγμα PPF υψηλού μοριακού βάρους που έχει υποστεί παλαίωση σε ορισμένη θερμοκρασία, έδειξε ότι είναι εξαιρετικός φραγμός του οξυγόνου και του νερού ²². Ο περιπτώς αριθμός μεθυλενομάδων της διόλης είναι υπεύθυνος για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης, το χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας και τους υψηλότερους ρυθμούς βιοαποικοδόμησης των πολυμερών που παρασκευάζονται από 1,3-προπανοδιόλη, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα από αιθυλενογλυκόλη ή 1,4-βουτανοδιόλη ¹⁹. Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας του PPF μέσω παρεκβολής Hoffman – Weeks βρέθηκε ίση με $T_m^0 = 199\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ η ενθαλπία τήξης καθαρού κρυσταλλικού PPF βρέθηκε ίση με $\Delta H_m^0 = 141,75\text{ J/g}$ ή $27,8\text{ kJ/mol}$ ²².



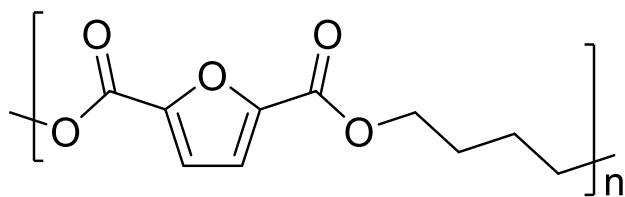
Εικόνα 4-10. Θερμογράμματα DSC για τα PPF, PPT, PPN για (a) ημικρυσταλλικά και (b) απότομα ψυγμένα δείγματα ¹⁹. Οι ενδόθερμες κορυφές είναι προς τα πάνω.



Εικόνα 4-11. Διαγράμματα WAXD για τα PPF, PPT, PPN ¹⁹.

4.4 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,4-βουτυλενεστέρας) (PBF)

Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,4-βουτυλενεστέρας) [poly(1,4-butylene 2,5-furandicarboxylate), PBF] είναι ένας γραμμικός αλειφαρωματικός ημικρυσταλλικός πολυεστέρας και είναι το φουρανοϊκό ομόλογο του PBT (και του PBN). Συντίθεται από FDCA και 1,4-βουτανодиόλη (1,4-BDO). Η 1,4-BDO μπορεί να παραχθεί από υδρογόνωση του φουρανίου ¹² ή από ηλεκτρικό οξύ, το οποίο προέρχεται από ζύμωση της γλυκόζης ^{37, 53}. Και τα δύο αυτά μονομερή λοιπόν σχηματίζονται από σάκχαρα, που προέρχονται από βιομάζα. Το PBF, ως αλειφαρωματικός πολυεστέρας, έχει καλύτερες θερμικές ιδιότητες, μηχανικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγμού αερίων σε σύγκριση με τους βιοαποικοδομήσιμους (αλειφατικούς) πολυεστέρες, αλλά δεν είναι βιοαποικοδομήσιμο, είναι όμως ανακυκλώσιμο. Παρ' όλα αυτά, έχει αναφερθεί η ενζυμική υδρόλυση λεπτών υμενίων PBF από ένζυμο (cutinase) του μύκητα *Humicola insolens*. Σε 72 ώρες επώασης στους 65 °C, είχε επιτευχθεί απώλεια βάρους περίπου 20% ⁴⁴.



Εικόνα 4-12. Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PBF.

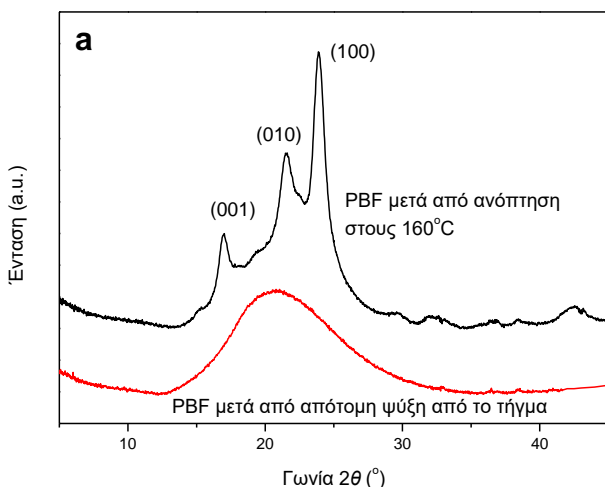
Παρουσιάζει παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες και κρυσταλλική δομή με το PBT, και αντίστοιχη ικανότητα σχηματισμού ινών ¹². Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του PBF βρέθηκε να είναι 32 °C και η θερμοκρασία τήξης του περίπου 169 °C ⁵⁴, κατώτερες γενικά από του PEF και άλλων αρωματικών πολυμερών. Παρουσιάζει υψηλότερη T_g από το PBT ($T_g = 22$ °C), αλλά χαμηλότερη από το PBN ($T_g = 71$ °C) ²². Η ενθαλπία τήξης του καθαρού κρυσταλλικού PBF είναι ίση με $\Delta H_m^\circ = 129$ J/g ή 27,35 kJ/mol, η οποία είναι χαμηλότερη από αυτή του PBT, $\Delta H_m^\circ = 142$ J/g ή 29,82 kJ/mol. Επιπλέον, η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας έχει βρεθεί ίση με $T_m^\circ = 184,5$ °C, χρησιμοποιώντας τη γραμμική παρεκβολή Hoffman – Weeks, χαμηλότερη σε σχέση με εκείνη του PBT, $T_m^\circ = 228$ °C ^{22, 55}. Το σχήμα ενός μορίου είναι ζωτικής σημασίας για το «πακετάρισμα» ενός κρυστάλλου και για την ενθαλπία τήξης. Ο φουρανικός δακτύλιος είναι λιγότερο συμμετρικός από το φαινυλικό, και αυτός είναι πιθανώς ο λόγος για τη χαμηλότερη ενθαλπία τήξης και θερμοκρασία τήξης του PBF σε σύγκριση με εκείνες του PBT ⁵⁴. Από τη θεωρία δευτερογενούς πυρήνωσης των Lauritzen – Hoffman υπολογίζεται η σταθερά πυρήνωσης K_g . Η μεγαλύτερη K_g του PBF σε σχέση με του PBT εξηγεί τη μειωμένη ευελιξία αλυσίδας του PBF ⁵⁴.

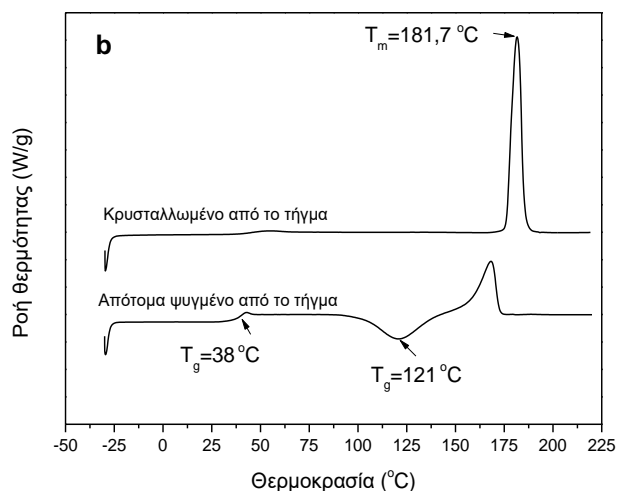
Το PBF παρουσιάζει αργή κρυστάλλωση και κρυσταλλώνει πιο αργά από το PBT και το PBN, αλλά πιο γρήγορα από το PEF. Το PBF, σε αντίθεση με τα PBT και PBN, μπορεί εύκολα να ληφθεί στην υαλώδη άμορφη φάση με απότομη ψύξη (quenching) σε υγρό άζωτο, αλλά παρουσιάζει μια γρήγορη ψυχρή κρυστάλλωση μετά από θέρμανση στην υαλώδη κατάσταση ⁵⁴. Το PBF παρουσιάζει μικρότερη κρυσταλλικότητα από τα PBT, PBN κι επίσης παρουσιάζει έντονη διαδικασία ανακρυστάλλωσης ⁶ και συμπεριφορά πολλαπλών τήξεων ¹².

Δύο κρυσταλλικές μορφές, α- και β-, έχουν αναφερθεί για το PBF, οι οποίες τήκονται περίπου στους 170 και 130 °C, αντίστοιχα ¹². Η α-κρυσταλλική μορφή χαρακτηρίζεται από τρικλινή μοναδιαία κυψελίδα με $a = 4,78 \text{ \AA}$, $b = 6,03 \text{ \AA}$, $c = 12,3 \text{ \AA}$ και $\alpha = 110,1^\circ$, $\beta = 121,1^\circ$, $\gamma = 100,6^\circ$. Η β-μορφή είναι λιγότερο σταθερή από την α-, σε αναλογία με την κρυσταλλική δομή του PBT. Υπάρχει μεγάλη ομοιότητα μεταξύ της κρυσταλλικής δομής του PBF και των α- και β- μορφών του PBT. Η πυκνότητα του κρυσταλλικού PBF είναι $1,38 \text{ g/cm}^3$ ⁵⁴.

Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) του PBF έδειξε ότι είναι θερμικά σταθερό μέχρι τους 304 – 373 °C, σε παρόμοια τάξη μεγέθους με το PBT, που είναι θερμικά σταθερό μέχρι τους 384 °C περίπου ¹², αλλά λιγότερο θερμικά σταθερό από τα PEF, PPF λόγω του μεγαλύτερου αριθμού μεθυλενομάδων ⁶. Το PBF εμφανίζει γενικά χαμηλότερο μέτρο ελαστικότητας Young από το PEF, άρα είναι πιο εύκαμπτο (2070 MPa έναντι 1100 MPa για το PEF και PBF, αντίστοιχα) ¹².

Το PBF, όπως και το PEF, εμφανίζει πολύ μικρή διαπερατότητα σε αέρια, ακόμα και στο διοξείδιο του άνθρακα, λόγω της ακαμψίας του ²². Τέλος, το PBF είναι πιο υδρόφιλο και επομένως περισσότερο επιρρεπές σε προσβολή από μικροοργανισμούς σε σχέση με το PBT ⁵⁶.



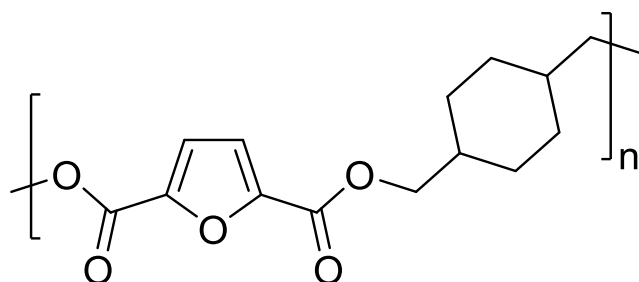


Εικόνα 4-13. (α) Διαγράμματα WAXD και (b) θερμογράμματα DSC για δείγματα PBF απότομα ψυγμένα από το τήγμα (melt quenched) και κρυσταλλωμένα από το τήγμα (melt crystallized) ⁵⁴. Οι ενδόθερμες κορυφές είναι προς τα πάνω.

Το PBF, όπως και το PEF, περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο των τριών φάσεων, όπως αυτό περιεγράφηκε παραπάνω. Μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (dielectric spectroscopy, DS) παρατηρήθηκε πως το πιο εύκαμπτο αλειφατικό τμήμα του PBF (4 -CH₂-) χαλαρώνει με διαφορετικούς ρυθμούς απ' ότι το πιο άκαμπτο αρωματικό τμήμα (φουρανικός δακτύλιος). Το ποσοστό της κινητής άμορφης φάσης του PBF μέσω DSC βρέθηκε ίσο με $X_{am} = 0,59$ για ένα δείγμα με βαθμό κρυσταλλικότητας $X_c = 0,28$ (περίπου 30%), οπότε το ποσοστό της ακίνητης άμορφης φάσης προέκυψε ίσο με $X_{ar} = 0,13$. Καθώς το PBF έχει μεγαλύτερο ευκίνητο αλειφατικό τμήμα (4 -CH₂-) σε σχέση με το PEF (2 -CH₂-), δηλαδή μεγαλύτερο X_{am} , παρουσιάζει μικρότερο X_{ar} σε σχέση με το PEF, γεγονός που μπορεί να σχετίζεται με τη μικρότερη κρυσταλλικότητα που παρουσιάζει γενικά το PBF σε σχέση με το PEF ⁴⁹.

4.5 Πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλεν εστέρας) (PCHDMF)

Ο πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλενεστέρας) [poly(1,4-cyclohexane dimethylene 2,5-furandicarboxylate), PCHDMF] είναι ένας θερμοπλαστικός αλειφαρωματικός πολυεστέρας που μπορεί να παρασκευαστεί από ανανεώσιμους πόρους για πιθανή χρήση ως υποκατάστατο του τереφθαλικού (PCHDMT) και ναφθαλενικού (PCHDMN) αναλόγου του. Συντίθεται από 1,4-κυκλοεξανοδιμεθανόλη (1,4-CHDM) και FDCA. Η 1,4-CHDM μπορεί να συντεθεί από φορμαλδεΰδη, κροτοναλδεΰδη και ακρυλικό αιθυλενεστέρα, μονομερή τα οποία προέρχονται από βιομάζα ⁵⁷.



Εικόνα 4-14. Επαναλαμβανόμενη μονάδα του PCHDMF.

Έχει θερμοκρασία τήξης $T_m = 264,5 \text{ }^\circ\text{C}$ και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_g = 77 \text{ }^\circ\text{C}$. Οι μελέτες ισόθερμης και δυναμικής κρυστάλλωσης έδειξαν ότι κρυσταλλώνεται με ταχύτερους ρυθμούς από το φουρανοϊκό και τереφθαλικό ανάλογό του. Σε αντίθεση με την πλειονότητα των φουρανοϊκών πολυεστέρων, το PCHDMF παρουσιάζει γρήγορους ρυθμούς κρυστάλλωσης ²⁵.

Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας του, T_m^0 , υπολογίστηκε στους $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Η ενθαλπία τήξης για καθαρό κρυσταλλικό υλικό βρέθηκε $\Delta H_m^0 = 137 \text{ J/g}$ για το PCHDMF, συγκριτικά με $\Delta H_m^0 = 108 \text{ J/g}$ για το PCHDMT και $\Delta H_m^0 = 119 \text{ J/g}$ για το PCHDMN. Η ανάλυση Lauritzen – Hoffman για τους ρυθμούς ανάπτυξης σφαιρολίθων, έδειξε μεγαλύτερες τιμές K_g για το PCHDMF, λόγω της λιγότερο ευέλικτης δομής του. Το PCHDMN είναι πιο ευέλικτο από το PCHDMF, ενώ το PCHDMT είναι το πιο ευέλικτο από τα τρία ²⁵.

Οι πιθανές εφαρμογές του PCHDMF περιλαμβάνουν πολυμερικές ίνες και υλικά συσκευασίας. Επιπλέον, τα συμπολυμερή με βάση το PEF που έχουν συντεθεί χρησιμοποιώντας 1,4-κυκλοεξανοδιμεθανόλη, έχει αναφερθεί ότι παρουσιάζουν ευνοϊκές ιδιότητες φραγμού αερίων ²⁵.

5 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

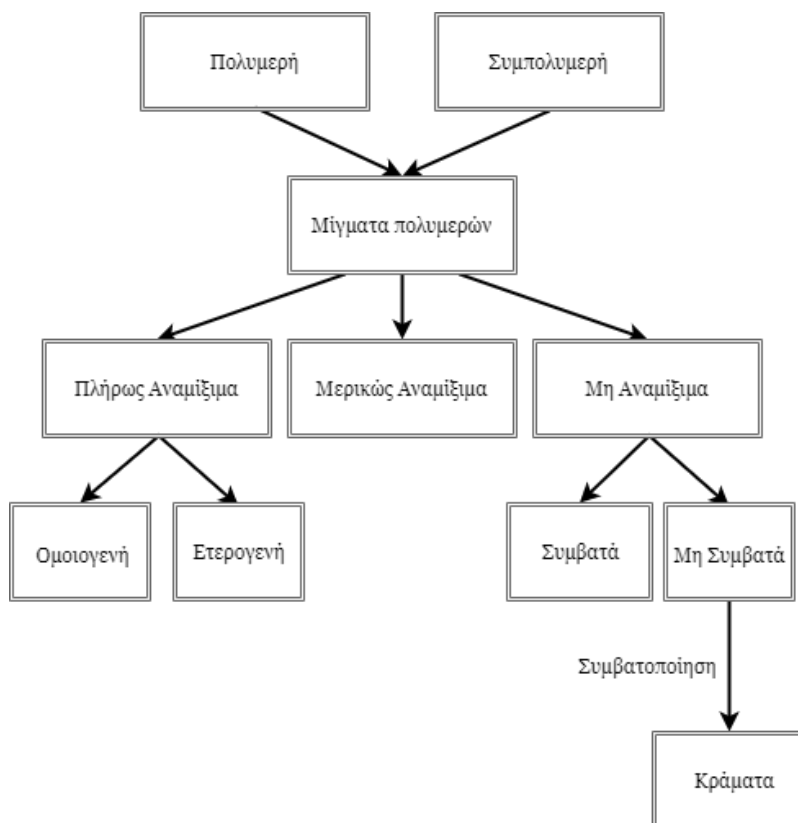
5.1 Εισαγωγή

Έχουν αναφερθεί τρεις μέθοδοι για την παραγωγή πολυμερικών υλικών με «κατά παραγγελία» (tailor-made) ιδιότητες: η σύνθεση νέων πολυμερών, η τροποποίηση της δομής των υπάρχοντων και η ανάμιξή τους²⁹. Οι αυξανόμενες απαιτήσεις της αγοράς για νέα προϊόντα με διαφορετικές ιδιότητες, δημιουργούν συνεχώς νέα δεδομένα στις βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών. Κάποιες φορές απαιτείται ένα υλικό να έχει κάποιες από τις ιδιότητες ενός πολυμερούς και κάποιες από τις ιδιότητες ενός άλλου. Οι ανάγκες αυτές συνήθως είναι δύσκολο να αντιμετωπιστούν με την παραγωγή νέων συνθετικών πολυμερών, αφού το κόστος παραγωγής και έρευνας για την ανάπτυξή τους είναι υψηλό και κρίνεται οικονομικά ασύμφορο. Μια διέξοδος στο πρόβλημα αυτό φαίνεται να είναι η ανάπτυξη μιγμάτων ή κραμάτων διαφορετικών πολυμερών (polymer blends and alloys)^{10, 58}. Μερικά από τα πλεονεκτήματα πολυμερικών μιγμάτων είναι η εύκολη και ταχεία παρασκευή τους, το μικρό κόστος για την παραγωγική μονάδα σε σχέση με το κόστος σύνθεσης νέων υλικών και η δυνατότητα συνδυασμού των ιδιοτήτων των αρχικών πολυμερών για τη δημιουργία υλικών «κατά παραγγελία»⁵⁸.

Ως **πολυμερικά μίγματα (blends)** χαρακτηρίζονται τα υλικά που παράγονται από την ανάμιξη δύο ή περισσότερων πολυμερών. Μεταξύ των πολυμερών που απαρτίζουν το μίγμα δεν υπάρχουν ομοιοπολικοί δεσμοί, αλλά μόνο διαμοριακές δυνάμεις⁵⁸. Σκοπός των πολυμερικών μιγμάτων είναι να αξιοποιηθούν στο έπακρο οι αρχικές ιδιότητες των επιμέρους συστατικών και να παραχθούν προϊόντα με συνδυασμένες ιδιότητες, οι οποίες πολλές φορές είναι εντελώς διαφορετικές από τις αρχικές. Οι ιδιότητες των παραγόμενων μιγμάτων εξαρτώνται από το συνδυασμό των επιμέρους πολυμερών και τη μεταξύ τους κατά βάρος αναλογία, αν και πολλές φορές προκύπτουν μίγματα με βελτιωμένες σε σχέση με τα αναμιγνυόμενα πολυμερή ιδιότητες λόγω του φαινομένου συνέργειας, ενώ άλλες φορές η ανάμιξη των πολυμερών δεν οδηγεί στα προσδοκώμενα υλικά. Οι τελικές μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερικού μίγματος εξαρτώνται επίσης από τη μορφολογία των φάσεων στις οποίες διακρίνονται τα συστατικά του καθώς και από τη διεπιφανειακή προσκόλληση μεταξύ αυτών^{10, 58}.

5.2 Κατηγορίες πολυμερικών μιγμάτων

Τα πολυμερικά μίγματα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν κυρίως με βάση το αν υπάρχει αναμιξιμότητα ή όχι μεταξύ των συστατικών τους και με βάση το αν τα μίγματα που προκύπτουν έχουν ευνοϊκές μηχανικές ιδιότητες ή όχι.



Εικόνα 5-1. Είδη πολυμερικών μιγμάτων ¹⁰.

(Πλήρως) Αναμιξιμα (miscible) χαρακτηρίζονται τα πολυμερικά μίγματα στα οποία σχηματίζεται μία μόνο φάση μετά την ανάμιξη των πολυμερών και διακρίνονται σε ομοιογενή και ετερογενή. Ομοιογενή είναι τα μίγματα που προέρχονται από την ανάμιξη ίδιων πολυμερών αλλά με διαφορετικά χαρακτηριστικά π.χ. μοριακά βάρη. Ετερογενή είναι τα μίγματα που προέρχονται από την ανάμιξη δύο διαφορετικών πολυμερών. Η ομοιογένεια των επιμέρους συστατικών παρατηρείται τουλάχιστον σε κλίμακα νανομέτρων ¹⁰.

Το αν ένα μίγμα θα είναι αναμιξιμο ή όχι εξαρτάται από τη χημική δομή, την κατανομή μοριακών βαρών, τη μοριακή διαμόρφωση, καθώς και από την ανάπτυξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων ομάδων των

πολυμερών (π.χ. δεσμοί υδρογόνου). Τα αναμίξιμα μίγματα παρουσιάζουν μία θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), το εύρος της οποίας απεικονίζει την έκταση των φαινομένων μικροχαλάρωσης (microrelaxations) που λαμβάνουν χώρα σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή. Όσο μεγαλύτερο είναι το εύρος αυτό, τόσο μεγαλύτερη τάση έχουν τα πολυμερή να διαχωριστούν και να σχηματίσουν μη αναμίξιμα μίγματα ¹⁰.

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ενός αναμίξιμου μίγματος από τα μέρη βάρους και τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης των αρχικών πολυμερών δίνεται από την **εξίσωση Fox**, που αναπτύχθηκε για άμορφα μίγματα και τυχαία συμπολυμερή ⁵⁹:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (5.1)$$

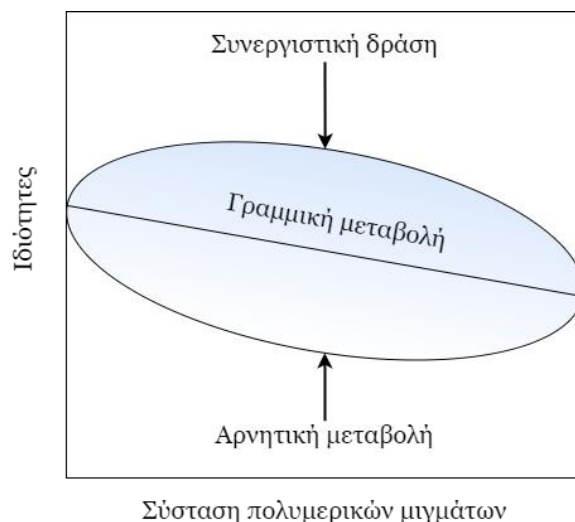
όπου T_g η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του μίγματος, w_1 , w_2 τα κλάσματα βάρους των αρχικών πολυμερών και T_{g1} , T_{g2} οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασής τους, αντίστοιχα.

Η **εξίσωση Gordon - Taylor** λαμβάνει υπ' όψη τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δραστικών ομάδων των πολυμερών, οι οποίες δεν μπορούν να προβλεφθούν από την εξίσωση Fox ⁶⁰:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad (5.2)$$

όπου $k = B(T_{g1}/T_{g2})$ είναι μια σταθερά που αποτελεί ένα ημιποσοτικό μέτρο της έντασης της ισχύος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δραστικών ομάδων. Τιμές k κοντά στην μονάδα ή υψηλότερες είναι ένδειξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων.

Εάν σε ένα διάγραμμα $T_g - \%$ σύστασης κατά βάρος ($w_f\%$) η T_g του μίγματος βρίσκεται χαμηλότερα από την ευθεία που ενώνει τις T_g των δύο αρχικών πολυμερών, έχουμε αρνητική απόκλιση από τη γραμμική μεταβολή και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερών χαρακτηρίζονται ως ασθενείς. Εάν βρίσκεται υψηλότερα έχουμε θετική απόκλιση και οι αλληλεπιδράσεις χαρακτηρίζονται ως ισχυρές. Συνήθως, τα δύο πολυμερή δεσμεύονται λιγότερο έντονα το ένα με το άλλο απ' ό,τι όταν είναι μόνα τους, οπότε οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης των μιγμάτων είναι συνήθως λίγο χαμηλότερες από τις αναμενόμενες. Οι μηχανικές ιδιότητες μεταβάλλονται γενικά με ανάλογο τρόπο με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ¹⁰.



Εικόνα 5-2. Τρεις τύποι συμπεριφοράς της εξάρτησης των ιδιοτήτων των αναμίξιμων μιγμάτων από τη σύσταση.

Μερικώς αναμίξιμα (partly miscible) ονομάζονται τα μίγματα που εμφανίζουν περιορισμένη αναμιξιμότητα στη διεπιφάνεια των δύο συστατικών. Παρατηρείται ένα στρώμα μεταξύ των φάσεων με χαρακτηριστικά που διαφέρουν από εκείνα της κύριας μάζας του μίγματος ⁵⁸.

Τα πολυμερή σχηματίζουν διαφορετικές φάσεις, αλλά η κάθε φάση περιέχει μικρό ποσοστό του άλλου πολυμερούς. Το ποσοστό του πολυμερούς που θα διαλυθεί σε κάθε φάση εξαρτάται από την έκταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φάσεων. Αν η διεπιφανειακή πρόσφυση είναι καλή, το πολυμερές που βρίσκεται σε διασπορά μέσα στην πολυμερική μήτρα σχηματίζει σφαιρίδια συνήθως μικρότερα από 1 μm και τα μίγματα παρουσιάζουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες ¹⁰. Όσο η διεπιφανειακή τάση πλησιάζει το μηδέν, τόσο αυξάνεται η αναμιξιμότητα των δύο πολυμερών. Μεγάλες διεπιφανειακές τάσεις οδηγούν σε διαχωρισμό φάσεων και σε αυξημένο μέγεθος σωματιδίων, που με τη σειρά του οδηγεί σε μειωμένες μηχανικές ιδιότητες ⁵⁸. Τα μερικώς αναμίξιμα μίγματα εμφανίζουν ομοιογενείς δομές μόνο σε ένα συγκεκριμένο (περιορισμένο) εύρος συστάσεων, έξω από το οποίο συμβαίνει διαχωρισμός φάσεων ⁵⁸.

Κάθε φάση παρουσιάζει τη δική της θερμοκρασία μετάβασης υάλου, η οποία είναι ελαφρώς υψηλότερη ή χαμηλότερη από εκείνη του καθαρού πολυμερούς. Με βάση το μέγεθος της απόκλισης μπορεί να υπολογιστεί το ποσό από το κάθε πολυμερές που εισέρχεται στη φάση του άλλου πολυμερούς. Ο προσδιορισμός της T_g γίνεται με βάση την εμπειρική εξίσωση ¹⁰:

$$T_g = w_1 T_{g_1} + w_2 T_{g_2} \quad (5.3)$$

όπου T_g η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του μίγματος, w_1 το κλάσμα βάρους (w/w) του πολυμερούς 1 με T_{g1} και w_2 το κλάσμα βάρους του πολυμερούς 2 με T_{g2} .

Μη αναμίξιμα (immiscible) χαρακτηρίζονται τα μίγματα στα οποία επέρχεται πλήρης διαχωρισμός των πολυμερών και το καθένα δημιουργεί τη δική του φάση. Το πολυμερές το οποίο βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία σχηματίζει τη μήτρα, ενώ αυτό που είναι σε μικρότερη συγκέντρωση βρίσκεται σε διασπορά. Το μέγεθος των σωματιδίων που βρίσκονται σε διασπορά εξαρτάται από τη χημική συνάφεια των δύο πολυμερών, αλλά και τη διεπιφανειακή τάση.

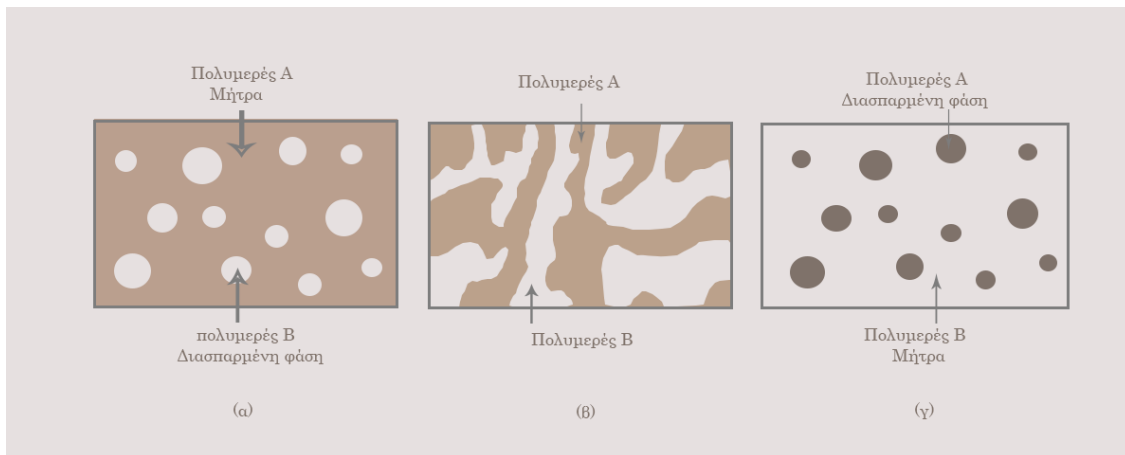
Κάθε φάση διατηρεί αμετάβλητη την αρχική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των επιμέρους συστατικών ή τη θερμοκρασία τήξης, αν αυτά είναι ημικρυσταλλικά, γιατί κατά το διαχωρισμό των φάσεων το κάθε πολυμερές σχηματίζει το δικό του κρυσταλλικό πλέγμα, ανεξάρτητα από το άλλο πολυμερές. Εάν καταγράφονται δύο T_g s, τότε το μίγμα θεωρείται σίγουρα μη αναμίξιμο, ενώ αν καταγράφεται μόνο μία T_g τότε το μίγμα ίσως είναι αναμίξιμο ¹⁰.

Η δυνατότητα ανάμιξης των πολυμερών καθορίζεται κυρίως από τη χημική τους δομή, τη σύσταση, το μοριακό βάρος του κάθε συστατικού και κάποιες φορές, από τις συνθήκες παραγωγής των μιγμάτων. Τα μη αναμίξιμα πολυμερή διακρίνονται σε **συμβατά** (compatible) και **μη συμβατά** (incompatible) με βάση τη μορφολογία τους, αλλά κυρίως με βάση τις μηχανικές τους ιδιότητες ¹⁰.

Στα **συμβατά** πολυμερή διακρίνονται δύο χωριστές φάσεις, ωστόσο έχουν καλή διεπιφανειακή πρόσφυση και πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων. Ένα παράδειγμα τέτοιου μίγματος δίνει ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET) με την πολυ(βινυλική αλκοόλη) (PVAI), που αν αναμιχθούν σε κατάλληλη αναλογία κρυσταλλώνονται σε ξεχωριστά στρώματα, σχηματίζοντας λεπτά φυλλίδια. Το μίγμα αυτό μπορεί να βρει εφαρμογές στα πλαστικά μπουκάλια ανθρακούχων ποτών, όπου απαιτούνται υψηλές ιδιότητες φραγμού στη διαπερατότητα του CO_2 . Το PET καθιστά τη φιάλη ισχυρή, ενώ τα στρώματα PVAI την κάνουν σχεδόν αδιαπέραστη από το CO_2 με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διάρκεια ζωής των ανθρακούχων αναψυκτικών ¹⁰.

Τα περισσότερα από τα μη αναμίξιμα πολυμερή χαρακτηρίζονται ως **μη συμβατά** μεταξύ τους, αφού είναι ιδιαίτερα ψαθυρά και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή κάποιου προϊόντος, δεν έχουν δηλαδή καλές μηχανικές ιδιότητες. Η διεπιφανειακή πρόσφυση δεν επαρκεί για να διασφαλιστεί η μεταφορά τάσεων από τη μία φάση στην άλλη και έτσι, όταν αναπτυχθεί ρωγμή, θα ακολουθεί τη γραμμή ελάχιστης αντίστασης κατά μήκος της διεπιφάνειας ⁵⁸.

Σημαντική επίδραση στη μορφολογία έχει η σύσταση του μίγματος. Το πολυμερές που βρίσκεται σε περίσσεια (A) δημιουργεί τη μήτρα κι εκείνο που βρίσκεται σε πολύ μικρή αναλογία (B) διασπείρεται στη μήτρα με τη μορφή σφαιριδίων. Εάν αυξηθεί η ποσότητα του πολυμερούς B, οι σφαίρες θα γίνουν όλο και μεγαλύτερες ώσπου να ενωθούν μεταξύ τους σε μία συνεχή φάση, οπότε θα έχουμε μεγάλες και ακανόνιστες φάσεις των δύο πολυμερών. Όταν κυριαρχήσει το πολυμερές B σε ποσότητα, τότε αυτό θα σχηματίσει τη μήτρα και το πολυμερές A θα βρεθεί σε διασπορά με τη μορφή σφαιριδίων ¹⁰.



Εικόνα 5-3. Μορφολογία μη αναμιξιμων και μη συμβατών μιγμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητα των δύο πολυμερών ¹⁰.

5.2.1 Συμβατοποίηση μιγμάτων

Ένας από τους τρόπους να γίνουν τα μη αναμίξιμα μίγματα ισχυρότερα και κατά συνέπεια χρήσιμα είναι η προσθήκη συμβατοποιητή (compatibilizer), δηλαδή μιας ένωσης που παίζει ρόλο παρόμοιο με του γαλακτωματοποιητή στα υδατικά διαλύματα και βοηθά να συνδεθούν οι δύο φάσεις πιο ισχυρά μεταξύ τους, αυξάνοντας τη διεπιφανειακή πρόσφυση και μειώνοντας το μέγεθος της διασπειρόμενης φάσης στην πολυμερική μήτρα. Ως συμβατοποιητές χρησιμοποιούνται συχνά συσταδικά συμπολυμερή, όπου η κάθε συστάδα είναι παρόμοιας χημικής σύστασης με ένα από τα δύο πολυμερή που αποτελούν το μη αναμίξιμο μίγμα, ή και εμβολιασμένα συμπολυμερή. Στην περίπτωση του μη συμβατού μίγματος PET/PP μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συμβατοποιητής το εμβολιασμένο συμπολυμερές του PP με μηλεϊνικό ανυδρίτη (PP-g-MA), που μειώνει το μέγεθος των διασπειρόμενων φάσεων ¹⁰. Μια άλλη μέθοδος συμβατοποίησης, για αύξηση της δυναμικής ομοιογένειας και ίσως και της θερμοδυναμικής

αναμιξιμότητας, είναι η αντίδραση με ανάμιξη ή δραστική ανάμιξη (reactive blending), που αναλύεται σε επόμενο υποκεφάλαιο.

5.3 Θερμοδυναμική της ανάμιξης

Ο κύριος παράγοντας που καθορίζει αν δύο πολυμερή θα είναι αναμίξιμα ή όχι, είναι η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης Gibbs, ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (5.4)$$

Όπου ΔH_m η ενθαλπία ανάμιξης, ΔS_m η εντροπία ανάμιξης και T η απόλυτη θερμοκρασία. Για να είναι αυθόρμητη η ανάμιξη, η ΔG_m πρέπει να είναι αρνητική, αφού για να αναμιχθούν δύο πολυμερή, θα πρέπει το μίγμα τους να έχει λιγότερη ενέργεια από τα αρχικά πολυμερή χωριστά ⁶¹.

Η εντροπία ανάμιξης για μικρού μοριακού βάρους ενώσεις είναι αρκετά υψηλή και διασφαλίζει την ανάμιξη, αλλά στην περίπτωση των μακρομορίων είναι πολύ μικρή (αλλά πάντα θετική), με αποτέλεσμα η ενθαλπία να καθορίζει τελικά το αν θα λάβει χώρα ή όχι ανάμιξη. Η ανάμιξη στηρίζεται τότε στην ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δυο συστατικών (διαμοριακών δυνάμεων), οι οποίες οδηγούν σε μείωση της ενθαλπίας ανάμιξης, η οποία θα πρέπει να είναι αρνητική ^{10, 58}. Αυθόρμητη ανάμιξη δηλαδή είναι μόνο η εξώθερμη ($\Delta H_m < 0$), ενώ αν $\Delta H_m > 0$ (ενδόθερμη), ανάμιξη μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Δεδομένου ότι η ανάμιξη είναι κατά βάση ενδόθερμη διεργασία, τα περισσότερα πολυμερή είναι μη αναμίξιμα και τα πλήρως αναμίξιμα πολυμερικά μίγματα είναι η εξαίρεση παρά ο κανόνας ^{10, 62}.

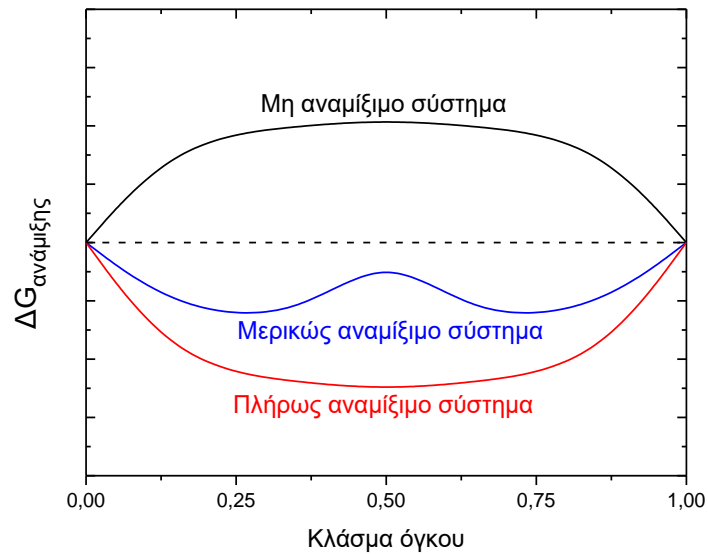
Η αρνητική τιμή της ΔG_m αποτελεί ικανή αλλά όχι αναγκαία συνθήκη για τη διασφάλιση της ανάμιξης, αφού γενικά η σταθερότητα ενός μίγματος σε μια ορισμένη περιοχή σύστασης εξασφαλίζεται από τη θετική τιμή της δεύτερης παραγώγου της ΔG_m ως προς τη σύσταση ^{61, 58}, θα πρέπει δηλαδή:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{P,T} > 0 \quad (5.5)$$

Η θεωρία πλέγματος για την ενθαλπία της ανάμιξης στα διαλύματα πολυμερών αναπτύχθηκε από τους Flory και Huggins, και μπορεί να εφαρμοστεί και στα μίγματα πολυμερών, παρέχοντας μια πρόχειρη εκτίμηση της αναμιξιμότητάς τους. Η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης σύμφωνα με τη θεωρία **Flory – Huggins** είναι:

$$\Delta G_m = -RT \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right) \quad (5.6)$$

όπου ϕ_1, ϕ_2 τα κλάσματα όγκου των δύο πολυμερών, r_1, r_2 οι βαθμοί πολυμερισμού τους, χ_{12} η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory – Huggins, R η σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης χ είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της σύστασης του μίγματος και είναι καθαρός αριθμός. Σε έναν καλό διαλύτη, το χ είναι μικρό ή αρνητικό. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το πολυμερές διογκώνεται και διαλύεται στο διαλύτη^{10, 58}.



Εικόνα 5-4. Διάγραμμα της ελεύθερης ενέργειας ανάμιξης (ΔG_m) συναρτήσει της σύστασης (ϕ)⁶³.

Ο εντροπικός όρος της παραπάνω εξίσωσης είναι:

$$\Delta S_m = -R \left(\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 \right) \quad (5.7)$$

Και ο ενθαλπικός:

$$\Delta H_m = RT \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (5.8)$$

Σε ένα άμορφο πολυμερές οι αλυσίδες είναι τυχαία περιπλεγμένες η μία με την άλλη, οπότε η εντροπία είναι αρκετά υψηλή κι επειδή τα πολυμερή έχουν υψηλά μοριακά βάρη, τότε $r_1, r_2 \gg 1$. Τα άμορφα πολυμερή βρίσκονται δηλαδή ήδη σε πλήρη αταξία από μόνα τους, γεγονός που δεν ευνοεί την ανάμιξή τους, αφού για να επιτευχθεί ανάμιξη θα πρέπει τα μακρομόρια στο μίγμα να έχουν μεγαλύτερη αταξία απ' ότι στα καθαρά πολυμερή, σύμφωνα με το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής. Άρα, χωρίς ιδιαίτερη μεταβολή της εντροπίας, ο ενθαλπικός

όρος καθορίζει τη δυνατότητα ανάμιξης δύο πολυμερών ¹⁰. Για να είναι λοιπόν δύο πολυμερή αναμίξιμα, θα πρέπει $\Delta H_m < 0$ ή $\chi_{12} < 0$. Όμως, εάν υπάρχουν μόνο δυνάμεις διασποράς (μη πολικές αλληλεπιδράσεις, πολύ ασθενείς ελκτικές δυνάμεις), ο παράγοντας χ_{12} είναι θετικός, οπότε τα ζεύγη πολυμερών, απουσία πολικών αλληλεπιδράσεων, είναι μη αναμίξιμα, εκτός κι αν οι παράμετροι διαλυτότητάς τους είναι παρόμοιες. Ένας τρόπος να προκληθεί ανάμιξη είναι η εισαγωγή κατάλληλων δραστικών ομάδων ικανών να επιφέρουν πολικές αλληλεπιδράσεις, δηλαδή δυνάμεις διπόλου-διπόλου, ιόντος-διπόλου, ιόντος-ιόντος και κυρίως δεσμούς υδρογόνου, οι οποίες οδηγούν σε $\Delta H_m < 0$ ¹⁰.

5.4 Αναμιξιμότητα πολυμερών και παράμετρος διαλυτότητας

Πολυμερή της ίδιας ομόλογης σειράς τα οποία διαφέρουν ακόμα και κατά μία μεθυλενομάδα μπορεί να είναι μη αναμίξιμα, ειδικά απουσία πολικών δυνάμεων και αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών του μίγματος. Γενικά, μικρές διαφορές στις χημικές δομές των συστατικών του μίγματος, συμπεριλαμβανομένων των ισομερών καταστάσεων, μπορεί να οδηγήσουν από ομοιογενή μίγματα σε μίγματα που παρουσιάζουν διαχωρισμό φάσεων ²⁹. Δύο πολυμερή αναμένεται να είναι αναμίξιμα εάν οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητάς τους είναι πολύ κοντά.

Η συνεκτική ενέργεια, E_{coh} , είναι ένα μέτρο των διαμοριακών ελκτικών δυνάμεων ⁵⁸. Μπορεί να χωριστεί σε τρία μέρη, που αντιστοιχούν στους τρεις τύπους δυνάμεων αλληλεπίδρασης:

$$E_{coh} = E_d + E_p + E_h \quad (5.9)$$

όπου E_d είναι η συμβολή των δυνάμεων διασποράς, E_p η συμβολή των πολικών δυνάμεων (διπόλου – διπόλου) και E_h η συμβολή των δεσμών υδρογόνου.

Η συνεκτική ενέργεια ανά μονάδα όγκου συνδέεται με την παράμετρο διαλυτότητας δ μέσω της σχέσης ⁵⁸:

$$\delta^2 = \frac{E_{coh}}{V_m} \quad (5.10)$$

όπου V_m ο μοριακός όγκος. Οπότε για την παράμετρο διαλυτότητας ισχύει:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (5.11)$$

Υπολογίζονται οι τιμές μοριακού όγκου και στη συνέχεια οι παράμετροι διαλυτότητας, χρησιμοποιώντας τις συνεισφορές της ομάδας συστατικών (μέθοδος Hoftyzer-van Krevelen) ^{1,43}.

5.5 Μετάβαση υάλου σε πολυμερικά μίγματα

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη μελέτη της αναμιξιμότητας στα μίγματα των πολυμερών, και η εύρεση της τιμής (ή των τιμών) της T_g δίνει πληροφορίες για την κατάσταση του μίγματος.

Τα αναμίξιμα μίγματα, και γενικότερα τα μονοφασικά συστήματα, εμφανίζουν μία T_g , η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη σύσταση. Τα μη αναμίξιμα μίγματα παρουσιάζουν διαχωρισμό σε φάσεις, με την T_g κάθε φάσης να είναι σχεδόν αμετάβλητη σε σχέση με αυτή του αντίστοιχου καθαρού πολυμερούς. Τα μερικώς αναμίξιμα μίγματα παρουσιάζουν δύο T_g , οι οποίες παρουσιάζουν σύγκλιση σε σχέση με αυτές των αντίστοιχων καθαρών πολυμερών, καθώς αυξάνεται το ποσοστό του δεύτερου συστατικού στο μίγμα ⁶³.

Στα καθαρά συστατικά, η T_g παρουσιάζει εύρος μέχρι και 6 °C. Εάν ένα μίγμα παρουσιάζει μία και διευρυμένη T_g , θεωρείται αναμίξιμο εάν το εύρος της T_g είναι μέχρι 10 °C, ενώ τιμές μεγαλύτερες από 32 °C δηλώνουν ότι το μίγμα πλησιάζει τον διαχωρισμό. Σε ορισμένες περιπτώσεις διφασικών συστημάτων, η κρυστάλλωση του ενός συστατικού έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας T_g , ενώ η μικροσκοπία δείχνει σαφώς δύο φάσεις. Επίσης, όταν οι T_g των δύο συστατικών δεν διαφέρουν σημαντικά, η DSC δεν επιτυγχάνει ακριβή διαχωρισμό, παρ' όλο που το σύστημα είναι διφασικό ⁶³.

Αντίστοιχη συμπεριφορά με τα μίγματα εμφανίζεται και στα συμπολυμερή. Ένα συστατικό συμπολυμερές που αποτελείται από μία ομοιογενή φάση παρουσιάζει μία θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που εξαρτάται από τη σύσταση. Αντίθετα, ένα που αποτελείται από δύο ετερογενείς φάσεις παρουσιάζει δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, σχετικές με αυτές των δύο ομοπολυμερών. Ένα τυχαίο συμπολυμερές παρουσιάζει μία θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ⁶⁴.

5.6 Τήξη σε πολυμερικά μίγματα

Όταν δύο πολυμερή είναι αναμίξιμα, έχει παρατηρηθεί μείωση της θερμοκρασίας τήξης του κρυσταλλικού συστατικού στο μίγμα, η οποία οφείλεται στη μεταβολή της εντροπίας ανάμιξης και στην ενεργειακή αλληλεπίδραση μεταξύ των πολυμερικών συστατικών. Η σχέση που συνδέει τη θερμοκρασία τήξης, σε συνθήκες ισορροπίας, με την παράμετρο αλληλεπίδρασης εκφράζεται από την εξίσωση των **Nishi – Wang** ⁶⁵:

$$\frac{1}{T_{m(blend)}^o} - \frac{1}{T_{m(pure)}^o} = \frac{-R}{\Delta H^o} \frac{V_2}{V_1} \left[\frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \phi_1 + \chi_{12} \phi_1^2 \right] \quad (5.12)$$

όπου $T_{m(pure)}^o$ και $T_{m(blend)}^o$ οι θερμοκρασίες τήξης ισορροπίας των κρυστάλλων του καθαρού συστατικού και του ίδιου συστατικού στο μίγμα αντίστοιχα, V_i ο γραμμομοριακός όγκος της δομικής μονάδας του πολυμερούς i , ΔH^o η ενθαλπία τήξης του τέλει κρυστάλλου του κρυσταλλικού πολυμερούς, m_1 και m_2 οι βαθμοί πολυμερισμού των πολυμερών 1 και 2, ϕ_1 το κλάσμα όγκου του άμορφου συστατικού, ϕ_2 το κλάσμα όγκου του κρυσταλλικού συστατικού και χ_{12} η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των πολυμερών 1 (άμορφο) και 2 (κρυσταλλικό).

Για πολυμερή με υψηλά μοριακά βάρη, οι όροι m_1 και m_2 είναι μεγάλοι, και οι σχετικοί όροι της εξίσωσης μπορούν να παραληφθούν. Έτσι η εξίσωση γίνεται ⁶⁵:

$$\frac{1}{T_{m(blend)}^o} - \frac{1}{T_{m(pure)}^o} = \frac{-R}{\Delta H^o} \frac{V_2}{V_1} (\chi_{12} \phi_1^2) \quad (5.13)$$

Είναι φανερό ότι όταν οι τιμές της θερμοκρασίας τήξης της κρυσταλλικής φάσης στο μίγμα είναι μικρότερες από αυτές της θερμοκρασίας τήξης του καθαρού κρυσταλλικού υλικού ($T_{m(blend)}^o < T_{m(pure)}^o$), οδηγούμαστε σε αρνητική παράμετρο αλληλεπίδρασης χ το οποίο δηλώνει αναμιξιμότητα για το σύστημα .

Η εφαρμογή της εξίσωσης αυτής γίνεται με την παραδοχή της ανεξαρτησίας του χ από τη σύσταση του μίγματος, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του χ σε αυτά, αλλά παρουσιάζει απόκλιση για τα μίγματα που παρουσιάζουν εξάρτηση της T_m από το κλάσμα βάρους του κρυσταλλικού συστατικού στο μίγμα ⁶³.

5.7 Δυναμική ομοιογένεια και αναμιξιμότητα

Η τιμή της T_g από μόνη της δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο ανάμιξης σε μίγματα πολυμερών, καθώς ακόμη και θερμοδυναμικά αναμίξιμα μίγματα εμφανίζουν δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (γνωστό ως δυναμική ετερογένεια), λόγω της συνδεσιμότητας των αλυσίδων τους. Παρ' όλα αυτά, όταν τα συστατικά του μίγματος ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά, όπου οι μεταβολές της πολωσιμότητας από το ένα μέλος στο άλλο είναι μικρές, οι μετατοπίσεις των επιμέρους T_g σε σχέση με εκείνα των καθαρών πολυμερών μπορούν να ληφθούν ως ενδείξεις μερικής ανάμιξης. Όταν σε ένα μίγμα όπου τα καθαρά πολυμερή έχουν σαφώς διαφορετικά T_g s λαμβάνεται μέσω DSC μία τιμή υαλώδους μετάβασης, το σύστημα είναι δυναμικά ομοιογενές, πράγμα που σημαίνει ότι τα δύο τμήματα χαλαρώνουν με πανομοιότυπους ρυθμούς. Σε αυτή την περίπτωση, το εύρος της T_g μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο του βαθμού αναμιξιμότητας εντός της κλίμακας μήκους που σχετίζεται με το DSC (λίγα nm). Η δυναμική ομοιογένεια ή ετερογένεια ενός μίγματος μπορεί να πιστοποιηθεί μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία (dielectric spectroscopy, DS) είναι μια τεχνική ευαίσθητη στην παρουσία διαφορετικών ρυθμών χαλάρωσης άμορφων φάσεων σε συστήματα πολλαπλών συστατικών ²⁹.

Τα αναμίξιμα μίγματα συνήθως έχουν μικρό εύρος ΔT_g ($T_{g_{end}} - T_{g_{onset}}$), χαμηλότερο από 10 °C. Αντιθέτως, στα μερικώς αναμίξιμα μίγματα, το εύρος μπορεί να είναι πολύ μεγάλο. Ορισμένα μίγματα παρέχουν ένα πρόσθετο αυστηρό κριτήριο αναμιξιμότητας που βασίζεται στην ικανότητα ή ανικανότητά τους να κρυσταλλωθούν μέσω ψυχρής κρυστάλλωσης σε μετέπειτα θέρμανση. Στην περίπτωση των θερμοδυναμικά αναμιξιμων μιγμάτων, οι ανόμοιες πολυμερικές αλυσίδες αναμιγνύονται στενά (ανακατεύονται μεταξύ τους) και επομένως δεν είναι δυνατόν να υποστούν κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση. Υπό αυτές τις συνθήκες, μία τιμή T_g και περιορισμένη τάση κρυστάλλωσης μπορούν να θεωρηθούν απόδειξη τόσο για δυναμική ομοιογένεια όσο και για θερμοδυναμική αναμιξιμότητα ⁵².

5.8 Ανάμιξη με αντίδραση

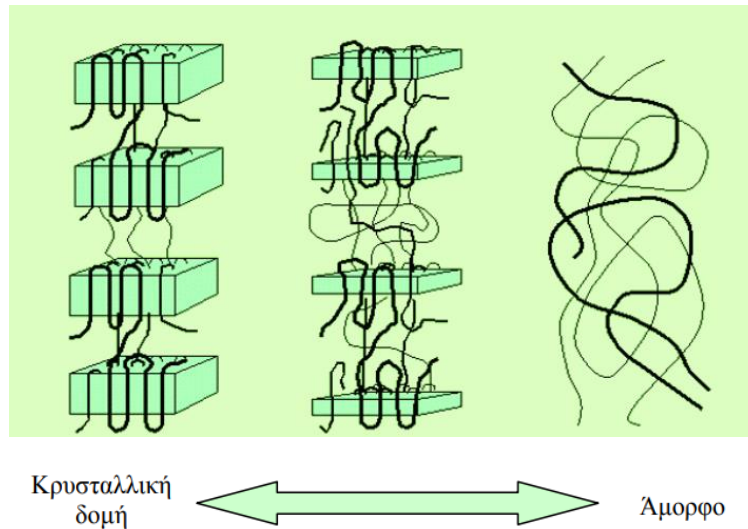
Στους πολυεστέρες είναι δυνατή η υδρολυτική και θερμική διάσπαση των αλυσίδων σε υψηλές θερμοκρασίες, με τελικό αποτέλεσμα τη μείωση του μοριακού βάρους. Για να βελτιωθεί η ομοιογένεια και η αναμιξιμότητα των μιγμάτων πολυεστέρων, μπορεί να εφαρμοστεί η μέθοδος της ανάμιξης με αντίδραση ή δραστικής ανάμιξης (reactive blending).

Η μέθοδος περιλαμβάνει ανάμιξη τήγματος σε εκβολέα (extruder) σε υψηλές θερμοκρασίες πάνω από τις θερμοκρασίες τήξης και των δύο συστατικών του μίγματος για σχετικά παρατεταμένο χρονικό διάστημα, έτσι ώστε να λάβουν χώρα αντιδράσεις μετεστεροποίησης. Αυτό σημαίνει ότι συμβαίνουν σχάσεις των εστερικών δεσμών, οπότε και διασπάσεις των μακρομοριακών αλυσίδων των ομοπολυμερών και μείωση του μοριακού βάρους, αλλά και τυχαίες συνενώσεις των μακρομοριακών αλυσίδων που υπάρχουν εξαρχής ή που προκύπτουν από τις διασπάσεις. Ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει η σχάση ή επανασυγκόλληση των αλυσίδων εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Οι αντιδράσεις αυτές προοδευτικά οδηγούν σε συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers). Στην περίπτωση μεγαλύτερων χρόνων ανάμιξης τήγματος, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες πολύ πάνω από τις θερμοκρασίες τήξης των συστατικών του μίγματος, μπορούν να ληφθούν τυχαία συμπολυμερή (random copolymers). Η διεργασία αυτή της ανάμιξης των πολυεστέρων με ταυτόχρονες αντιδράσεις διάσπασης και επανασυγκόλλησης των αλυσίδων είναι γνωστή ως δραστική ανάμιξη. Κατ' αυτό τον τρόπο συμβαίνει ομοιογενοποίηση του μίγματος. Ο σχηματισμός συμπολυμερών αυξάνει την ομοιογένεια των μη αναμιξιμων μιγμάτων και οδηγεί τελικά σε συμβατοποίηση. Τα συμβατά μίγματα έχουν μηχανικές ιδιότητες που επιτρέπουν τη χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές όπου τα καθαρά πολυμερή δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν^{24,43,52}.

6 ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

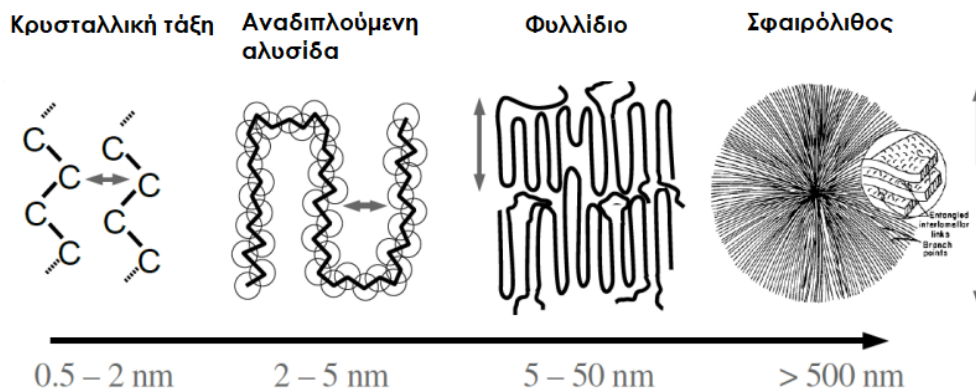
6.1 Γενικά για την κρυστάλλωση πολυμερών

Αρκετά πολυμερικά υλικά είναι άμορφα και αρκετά είναι ημικρυσταλλικά. Η δομή ενός άμορφου κι ενός ημικρυσταλλικού υλικού φαίνεται στην Εικόνα 6-1.



Εικόνα 6-1. Δομή πολυμερούς σε σχέση με την κρυσταλλικότητά του ⁵.

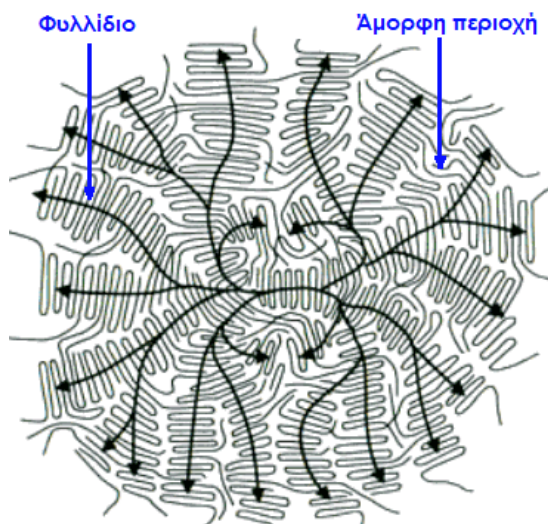
Σ' ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές τα μακρομόρια έχουν σε μικροσκοπική κλίμακα την μορφή αναδιπλούμενης αλυσίδας (περίπου 1 nm) και σε μεγαλύτερη κλίμακα την μορφή φυλλιδίου (λαμέλλας) (5 - 50 nm) και σφαιρολίθου (>500 nm).



Εικόνα 6-2. Κλίμακα μεγέθους ⁵.

Η μορφολογία που ακολουθείται, όταν ένα πολυμερές κρυσταλλώνεται από τήγμα του, είναι εκείνη της σφαιρολιθικής ανάπτυξης ⁵. Η ανάπτυξη κρυστάλλου περιορίζεται αρχικά στην ανάπτυξη φυλλιδίων (κρυσταλλικές λαμέλλες) μακριά από το κέντρο πυρήνωσης, στον τρισδιάστατο χώρο. Τελικά προκύπτει μια υπερδομή αποτελούμενη από στιβαγμένα φυλλίδια με άμορφες περιοχές ανάμεσά τους. Αυτή η ημικρυσταλλική σφαιρική μονάδα ονομάζεται σφαιρόλιθος (spherulite) ⁶⁶. Οι σφαιρόλιθοι αναπτύσσονται ακτινικά μέχρις ότου το μέτωπό τους συναντήσει το μέτωπο γειτονικών σφαιρολίθων. Γενικά, οι σφαιρόλιθοι είναι διαφορετικού μεγέθους και βαθμού κρυσταλλικής τελειότητας και τείνουν να καταλάβουν όλο τον όγκο του κρυσταλλικού υλικού ⁵. Το μέγεθος των σφαιρολίθων κυμαίνεται από κάποια μm έως 1 cm ⁶⁷.

Η κρυστάλλωση από το τήγμα συνήθως αποδίδει τρισδιάστατες υπερδομές όπως οι σφαιρόλιθοι, αλλά είναι πιθανές και δισδιάστατες δομές όπως οι εδρίτες (hedrites) και οι αξονίτες (axialites). Η πυρήνωση και η κινητική της κρυστάλλωσης ελέγχουν την υφή των σφαιρολίθων, η οποία με τη σειρά της μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς ⁶⁶.



Εικόνα 6-3. Σχηματική αναπαράσταση ενός σφαιρολίθου ⁶⁷.

Ο πειραματικός προσδιορισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας μπορεί να γίνει με:

- Περίθλαση ακτινών-Χ
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο
- Μέτρηση ειδικού όγκου
- Φασματοσκοπία NMR
- Μέτρηση ενθαλπίας τήξης (μέσω DSC) ⁵.

Η κρυστάλλωση ενός πολυμερούς είναι μια διαδικασία μετάπτωσης φάσης από την ισότροπη κατάσταση τήγματος (κατάσταση αταξίας, τυχαία περιπλεγμένες αλυσίδες) προς την ανισότροπη ημικρυσταλλική κατάσταση (κατάσταση τάξης, κρυσταλλικά φυλλίδια) ⁶⁶. Όταν ένα πολυμερές κρυσταλλώνεται, δημιουργεί δύο φάσεις, την κρυσταλλική και την άμορφη ³. Τα πολυμερή σχηματίζουν μετασταθή λεπτά φυλλίδια, ανάμεσα από τα οποία παρεμβάλλονται άμορφες περιοχές και είναι σχεδόν πάντα ημικρυσταλλικά ⁶⁶.

Για να προκληθεί κρυστάλλωση, είναι πάντα απαραίτητο να εφαρμοστεί υπέρψυξη ΔT , η οποία ορίζεται ως:

$$\Delta T = T_m^0 - T_c \quad (6.1)$$

όπου T_m^0 η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας και T_c η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Ο ρυθμός κρυστάλλωσης είναι ανάλογος της υπέρψυξης, όπως και το πάχος του κρυσταλλικού φυλλιδίου ⁶⁶.

Η κρυστάλλωση ξεκινά με μια διαδικασία **πυρήνωσης** (nucleation) και συνεχίζεται με την **ανάπτυξη κρυστάλλων** (crystal growth) ⁶⁸. Για την ανάπτυξη κρυστάλλων πρέπει πάντα να είναι παρόντες πυρήνες κρυστάλλωσης, οι οποίοι είτε σχηματίζονται από μόνοι τους ή δημιουργούνται από τη σκόπιμη προσθήκη παραγόντων πυρήνωσης ³. Η πυρήνωση και η ανάπτυξη κρυστάλλων λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα κι εξαρτώνται από το βαθμό υπέρψυξης. Μέσω DSC υπολογίζεται ο μέσος συνολικός ρυθμός κρυστάλλωσης, που εξαρτάται τόσο από το ρυθμό πυρήνωσης όσο και από το ρυθμό ανάπτυξης κρυστάλλων ³. Η προσθήκη παραγόντων πυρήνωσης βοηθά την κρυστάλλωση να ξεκινά σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή σε χαμηλότερη υπέρψυξη, ακόμα και με τον ίδιο ρυθμό ψύξης ³.

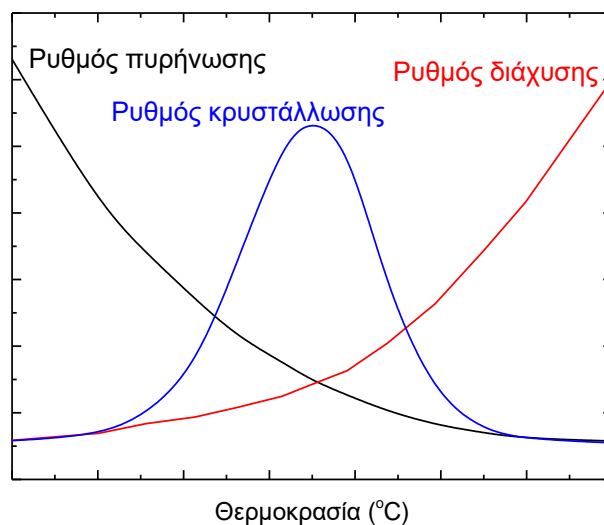
Κρυστάλλωση συμβαίνει μόνο σε θερμοκρασίες κάτω από την T_m και πάνω από την T_g , καθώς σε θερμοκρασίες πάνω από την T_m καταστρέφεται η μοριακή διάταξη και σε θερμοκρασίες κάτω από την T_g η κίνηση των μοριακών αλυσίδων παγώνει. Ωστόσο, δευτερογενής κρυστάλλωση μπορεί να συμβεί ακόμη και κάτω από την T_g , σε χρονική κλίμακα μηνών ή και ετών ⁶⁹.

Η διαδικασία κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς εξαρτάται τόσο από θερμοδυναμικούς όσο και από κινητικούς παράγοντες, με τους δεύτερους συνήθως να κυριαρχούν. Ο κρύσταλλος που αναπτύσσεται σε δεδομένη θερμοκρασία είναι ο κρύσταλλος με τον υψηλότερο ρυθμό ανάπτυξης, όχι απαραίτητα εκείνος με την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι μετασταθή, επειδή η κρυστάλλωσή τους δεν ολοκληρώνεται (δεν φτάνει ποτέ το 100%) ³. Είναι δηλαδή κινητικά σταθερές δομές, αλλά δεν βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, και γι' αυτό μπορούν να αναδιοργανωθούν και να

τροποποιήσουν τη δομή τους με την πάροδο του χρόνου, υπό την επίδραση παραγόντων όπως η θερμοκρασία. Αυτό δίνει μεγάλη σημασία στο ιστορικό της παρασκευής ενός κρυστάλλου ⁶⁶, ⁶⁸.

Η ψυχρή κρυστάλλωση και η ανακρυστάλλωση κατά τη θέρμανση μπορούν να μετατρέψουν τη μετασταθή δομή σε μια πιο σταθερή, και οδηγούν σε αύξηση της παρατηρούμενης μέσω DSC ενθαλπίας τήξης. Η ψυχρή κρυστάλλωση είναι μετατροπή άμορφου μέρους σε κρυσταλλικό, ενώ η ανακρυστάλλωση είναι μετατροπή μιας κρυσταλλικής φάσης σε μία άλλη, χαμηλότερης ενέργειας και μεγαλύτερης κρυσταλλικής τελειότητας ³.

Με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η υπέρψυξη είναι πιο εκτεταμένη. Αυτό βελτιώνει τις θερμοδυναμικές συνθήκες κρυστάλλωσης, αλλά βλάπτει τις κινητικές (μοριακή κινητικότητα). Γι' αυτό, ο ρυθμός κρυστάλλωσης παρουσιάζει ένα μέγιστο, σε θερμοκρασία μεταξύ T_m και T_g . Η θερμοκρασία αυτή είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους, όμως ο μέγιστος ρυθμός κρυστάλλωσης μειώνεται με αύξηση του μοριακού βάρους ⁴. Με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η κορυφή κρυστάλλωσης εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία ³, ⁷⁰.



Εικόνα 6-4. Ρυθμός κρυστάλλωσης μαζί με το ρυθμό πυρήνωσης και διάχυσης συναρτηίσει της θερμοκρασίας ⁵.

Η διαδικασία αυτοπυρήνωσης (self-nucleation, SN) οδηγεί σε βελτιωμένους ρυθμούς κρυστάλλωσης, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα κρυστάλλωση ακόμη και σε πολύ μικρές υπερψύξεις. Γι' αυτό τον λόγο, έχει ιδιαίτερη σημασία για τα πολυμερή που κρυσταλλώνονται αργά. Η θερμοκρασία αυτοπυρήνωσης, T_s , διαφέρει από πολυμερές σε πολυμερές. Κατά την αυτοπυρήνωση, δημιουργούνται

σε ένα πολυμερικό υλικό αυτοπυρήνες (self-nuclei), με εφαρμογή ενός κατάλληλου θερμικού πρωτοκόλλου ^{25, 71}.

Σε ένα μίγμα ενός άμορφου με ένα κρυσταλλικό πολυμερές, συνήθως ο ρυθμός κρυστάλλωσης του κρυσταλλικού πολυμερούς μειώνεται από την παρουσία του άμορφου. Αυτό συμβαίνει λόγω της αύξησης της T_g της άμορφης φάσης. Μπορεί να συμβεί και το αντίθετο, δηλαδή η κρυστάλλωση να γίνει πιο γρήγορη λόγω της μείωσης της T_g ⁵⁸.

Η κρυστάλλωση των πολυμερών καθορίζει τον τελικό βαθμό κρυσταλλικότητας και τη μορφολογία των υλικών μετά την επεξεργασία, που με τη σειρά τους καθορίζουν τις μηχανικές ιδιότητες, τη διαστατική και θερμική σταθερότητα, τη διαπερατότητα σε αέρια και άλλες σημαντικές ιδιότητες ⁵⁴.

6.2 Ισόθερμη κρυστάλλωση

Στην ισόθερμη κρυστάλλωση, το δείγμα ψύχεται πολύ γρήγορα από το τήγμα (για να αποφευχθεί η κρυστάλλωση κατά την ψύξη) μέχρι μια ορισμένη θερμοκρασία T_c , και διατηρείται εκεί για ορισμένο χρονικό διάστημα ³. Η ισόθερμη κρυστάλλωση ενός τήγματος πολυμερούς συνήθως συνοδεύεται από έκλυση σημαντικού ποσού θερμότητας, το οποίο καταγράφεται με DSC. Σε ένα πολυμερές, η κρυστάλλωση διακόπτεται πολύ πριν η κρυσταλλικότητα φτάσει το 100%. Έτσι, αν θεωρηθεί ότι η μεταβολή του βαθμού κρυσταλλικότητας είναι ανάλογη με τη μεταβολή του ποσού θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την κρυστάλλωση (ενθαλπία κρυστάλλωσης), ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας $X(t)$ μπορεί να ληφθεί από ισόθερμα πειράματα σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH_c / dt) dt}{\int_0^\infty (dH_c / dt) dt} \quad (6.2)$$

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 ³.

Οι δύο πιο σημαντικές θεωρίες για την κινητική της κρυστάλλωσης πολυμερών είναι η εξίσωση Avrami και η θεωρία δευτερογενούς πυρήνωσης Lauritzen – Hoffman. Για την ανάλυση της ισόθερμης κρυστάλλωσης σύμφωνα με το μοντέλο Avrami, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας $X(t)$, σχετίζεται με το χρόνο κρυστάλλωσης t με τη σχέση:

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (6.3)$$

όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας Avrami (που περιέχει την συνολική συνεισφορά πυρήνωσης και ανάπτυξης κρυστάλλου) ⁵⁸ και n ο εκθέτης Avrami. Ο όρος $\exp(-kt^n)$ αντιπροσωπεύει την ταχύτητα κρυστάλλωσης. Οι παράμετροι k και n εξαρτώνται από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για μια δεδομένη κρυσταλλική μορφολογία και τύπο πυρήνωσης. Το n ιδανικά είναι ακέραιος αριθμός και αντιπροσωπεύει τις διαστάσεις των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων ⁵. Στην περίπτωση των πολυμερών, το n παίρνει συνήθως τις τιμές 2 και 3 επειδή αντιπροσωπεύουν αξονίτες (δισδιάστατα συσσωματώματα από λαμέλλες) και σφαιρολίθους (υπερδομικά τρισδιάστατα συσσωματώματα), αντίστοιχα ⁶⁶.

Η ημιπερίοδος ισόθερμης κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ (isothermal crystallization half-time) είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε το δείγμα να επιτύχει το μισό του εφικτού βαθμού κρυσταλλικότητας σε μια δεδομένη θερμοκρασία και μπορεί να μετρηθεί από την εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας με το χρόνο κρυστάλλωσης.

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \quad (6.4)$$

όπου k, n όροι της εξίσωσης Avrami.

Είναι σαφές ότι ο $t_{1/2}$ αυξάνεται με την αύξηση της T_c για χαμηλότερο βαθμό υπέρψυξης. Το αντίστροφο της ημιπεριόδου, $1/t_{1/2}$, δίνει το ρυθμό κρυστάλλωσης (ρυθμό ανάπτυξης των σφαιρολίθων). Άρα ο ρυθμός αυτός μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, όπως και η κινητική σταθερά της εξίσωσης Avrami, k ⁵.

Ο t_{max} είναι ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη του μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης. Το σημείο όπου έχουμε t_{max} είναι το σημείο στο οποίο ο ρυθμός μεταβολής της ροής θερμότητας με το χρόνο είναι ίσος με μηδέν ⁷⁰.

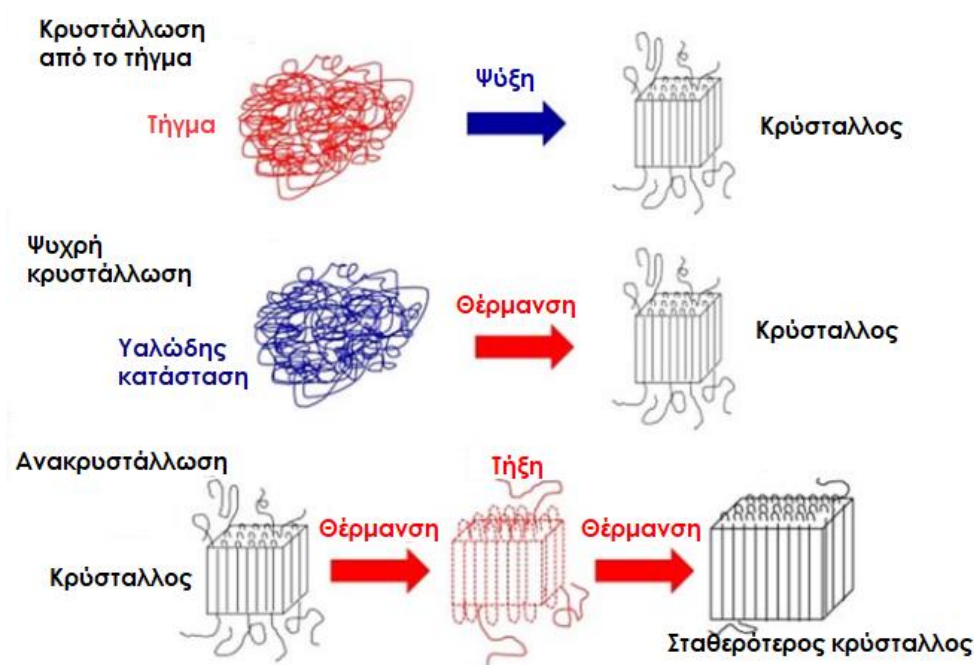
Η θεωρία δευτερογενούς πυρήνωσης των Lauritzen – Hoffman, δίνει το ρυθμό ανάπτυξης σφαιρολίθων συναρτήσει της υπέρψυξης ^{5, 66}.

6.3 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση

Η κρυστάλλωση από το τήγμα (melt-crystallization) λαμβάνει χώρα κατά την ψύξη από το τήγμα. Η ψυχρή κρυστάλλωση (cold-crystallization) παρατηρείται σε θερμοκρασίες πάνω από την T_g κατά τη διάρκεια της θέρμανσης από την υαλώδη κατάσταση. Ο σχετικά χαμηλός ρυθμός θέρμανσης που χρησιμοποιείται συνήθως στο DSC προκαλεί τη μετατροπή των μετασταθών κρυστάλλων σε πιο σταθερές δομές κατά τη θέρμανση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ανακρυστάλλωση (recrystallization/reorganization) ⁶⁸.

Η κρυστάλλωση από το τήγμα ελέγχεται από την πυρήνωση και δίνει πιο μεγάλους κρυστάλλους και πιο εύθραυστο υλικό. Έχει εφαρμογές στη χύτευση με έγχυση (injection molding) και στη χύτευση με εμφύσηση (blow molding).

Η ψυχρή κρυστάλλωση, δηλαδή η κρυστάλλωση από ύαλο, ελέγχεται από τη διάχυση και δίνει πιο εύπλαστα υλικά με μικρότερους κρυστάλλους, καθώς υπό αυτές τις συνθήκες αναπτύσσονται πολλοί πυρήνες. Έχει εφαρμογές στην πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης (SSP) και στην κρυστάλλωση pellet ⁶.



Εικόνα 6-5. Σχηματική αναπαράσταση των τριών τύπων μη ισόθερμης κρυστάλλωσης πολυμερών ⁶⁸.

Κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από τήγμα, το πολυμερές θερμαίνεται μέχρι τη θερμοκρασία τήξης του και στη συνέχεια ψύχεται με συγκεκριμένους

ρυθμούς ψύξης a . Καταγράφεται και πάλι ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας dH_c/dT συναρτήσει του χρόνου t . Όλη η θεωρητική αντιμετώπιση της κινητικής, είναι ίδια με αυτή της ισόθερμης κρυστάλλωσης, με τον παρακάτω μετασχηματισμό της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης T_c σε χρόνο κρυστάλλωσης t ⁵:

$$t = \frac{T_0 - T_c}{a} \quad (6.5)$$

όπου a ο σταθερός ρυθμός ψύξης, T_0 η θερμοκρασία κρυστάλλωσης σε $t = 0$ και T_c η θερμοκρασία κρυστάλλωσης σε χρόνο t . Έτσι, ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας $X(t)$ από μη ισόθερμα πειράματα υπολογίζεται, όπως και στην ισόθερμη κρυστάλλωση, από την εξίσωση (6.2).

Η αύξηση του ρυθμού ψύξης μειώνει σημαντικά το χρόνο κρυστάλλωσης⁷⁰. Για την περιγραφή της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης με ψύξη χρησιμοποιείται μια τροποποιημένη εκδοχή της εξίσωσης Avrami.

6.4 Ψυχρή κρυστάλλωση

Ψυχρή κρυστάλλωση αποκαλείται η κρυστάλλωση που πραγματοποιείται κατά τη θέρμανση. Όπως και η συνήθης κρυστάλλωση, είναι εξώθερμη διεργασία και μπορεί να πραγματοποιείται υπό ισόθερμες ή μη ισόθερμες συνθήκες. Η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα ονομάζεται **θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης (cold-crystallization temperature, T_{cc})**. Εμφανίζεται μια κορυφή με ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης ΔH_{cc} . Ονομάζεται «ψυχρή» καθώς η οργάνωση των άμορφων περιοχών σε κρυσταλλική φάση ξεκινά από χαμηλή θερμοκρασία (με θέρμανση) και όχι από την κατάσταση τήγματος (με ψύξη) όπως στη συνήθη κρυστάλλωση³.

Η ψυχρή κρυστάλλωση, όπως και η συνήθης κρυστάλλωση, πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες πάνω από την T_g (και κάτω από την T_m), ώστε οι αλυσίδες να έχουν αποκτήσει κάποια κινητικότητα. Ψυχρή κρυστάλλωση συμβαίνει γενικά σε δείγματα πολυμερών που έχουν τη δυνατότητα να κρυσταλλωθούν λόγω της δομής τους, αλλά δεν είχαν το χρόνο να κρυσταλλωθούν λόγω απότομης ψύξης (quenching). Όσο πιο μεγάλη και απότομη η υπέρψυξη που εφαρμόζεται, τόσο λιγότερη είναι η κρυσταλλικότητα του δείγματος. Αν το τήγμα ψυχθεί απότομα σε θερμοκρασία μικρότερη της T_g , τότε υαλοποιείται (τα μακρομόρια «παγώνουν» και διατηρούν στη θερμοκρασία περιβάλλοντος τις διαμορφώσεις που είχαν στη θερμοκρασία του τήγματος), ενώ ελαφριά υπέρψυξη με αργούς ρυθμούς ψύξης οδηγεί σε μεγάλη κρυσταλλικότητα

³. Ένα τελείως άμορφο ή με πολύ χαμηλή κρυσταλλικότητα πολυμερές λόγω απότομης ψύξης, μπορεί να κρυσταλλωθεί σε κάποιο βαθμό κατά τη θέρμανση. Η κινητικότητα που επανακτούν τα μόρια τους επιτρέπει να κάνουν αυτό που δεν πρόλαβαν κατά την απότομη ψύξη τους, δηλαδή να κρυσταλλωθούν ⁴. Οι κρύσταλλοι που προκύπτουν λιώνουν με περαιτέρω θέρμανση (πάνω από την T_m τους). Όσο πιο απότομα ψυγμένο είναι ένα πολυμερές, τόσο πιο άτακτα δομημένες θα είναι οι αλυσίδες του, οπότε τόσο πιο υψηλή θα είναι η T_{cc} του (τόσο πιο πολλή θέρμανση θα χρειαστούν οι αλυσίδες του ώστε να αποκτήσουν την απαραίτητη ενέργεια και να τακτοποιηθούν σε κρυσταλλική μορφή).

Εάν το πολυμερές είναι αρχικά τελείως άμορφο, η ΔH_{cc} θα είναι ίση (κατ' απόλυτη τιμή) με την ΔH_m , αφού όσοι κρύσταλλοι έχουν δημιουργηθεί θα οφείλονται μόνο στην ψυχρή κρυστάλλωση. Εάν το πολυμερές έχει εξ αρχής κάποιο ποσοστό κρυσταλλικότητας, η ψυχρή κρυστάλλωση θα αυξήσει το ποσοστό αυτό. Έτσι, η τήξη που θα ακολουθήσει με περαιτέρω θέρμανση θα αντιπροσωπεύει τόσο την αρχική κρυσταλλικότητα όσο και αυτή της ψυχρής κρυστάλλωσης. Για να υπολογιστεί λοιπόν ο αρχικός (πριν τη θέρμανση και κατ' επέκταση την ψυχρή κρυστάλλωση) βαθμός κρυσταλλικότητας, γίνεται αφαίρεση της ΔH_{cc} από την ΔH_m και κατόπιν διαίρεση προς ΔH_m^0 ³. Με την ψυχρή κρυστάλλωση, αυξάνεται η κρυσταλλικότητα και βελτιώνονται οι ιδιότητες εφελκυσμού ⁷².

6.5 Ανόπτηση

Ανόπτηση (annealing) ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία κρατάμε ένα πολυμερές σε σταθερή θερμοκρασία, μεταξύ των T_g και T_m , για κάποιο χρονικό διάστημα. Με αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η ανόπτηση, η κορυφή ανόπτησης εμφανίζεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία και αυξάνεται σε μέγεθος, γιατί παράγεται μεγαλύτερος αριθμός κρυσταλλινών ίδιου μεγέθους ³.

Κατά τη διάρκεια της ανόπτησης, η δομή και η μορφολογία του πολυμερούς αλλάζουν. Η θερμοκρασία T_g αυξάνεται, πράγμα που είναι σημαντικό για την καλύτερη αποθήκευση υγρών ευαίσθητων στα αέρια, όπως η μπύρα ή ο χυμός πορτοκάλι. Η ανόπτηση αυξάνει ακόμα το βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς. Μετά την ανόπτηση, η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης εξαφανίζεται και εμφανίζεται μια ενδόθερμη κορυφή ανόπτησης (μεταξύ T_g και T_m) ⁷².

7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7.1 Σύνθεση των φουρανοϊκών πολυεστέρων

Οι πολυεστέρες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μιγμάτων της παρούσας εργασίας παραχωρήθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Καθηγητή κ. Δ. Μπικιάρη, που προχώρησε στη σύνθεσή τους στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών και Χρωμάτων του ΑΠΘ. Οι υψηλού μοριακού βάρους πολυεστέρες συντέθηκαν με εφαρμογή της μεθόδου **πολυσυμπύκνωσης τήγματος τριών σταδίων**:

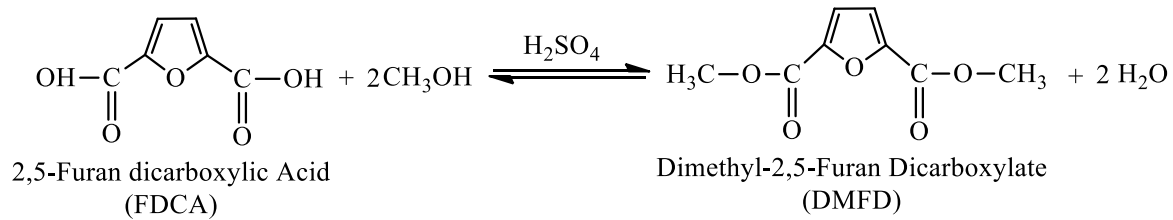
Στο **στάδιο I (εστεροποίηση)** το **FDCA** αντιδρά με μεθανόλη παρουσία θειικού οξέος (H_2SO_4) οπότε σχηματίζεται ο διμεθυλεστέρας του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος [dimethyl-2,5-furan dicarboxylate, (**DMFD**)].

Στο **στάδιο II, (μετεστεροποίηση)** ο διμεθυλεστέρας **DMFD** αντιδρά με την κατάλληλη διόλη (1,2-αιθυλενογλυκόλη, 1,3-προπυλενογλυκόλη, 1,4-βουτανοδιόλη κλπ.) και σχηματίζεται ο αντίστοιχος κάθε φορά δις(2-υδροξυαλκυλεστέρας) του 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού οξέος [bis(2-hydroxyalkyl)-2,5-furan dicarboxylate] (**BHFD**). Χρησιμοποιείται ο διμεθυλεστέρας του φουρανικού οξέος και όχι το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA), γιατί με τη μετεστεροποίηση του FDCA παίρνουμε μονομερές με υψηλότερη καθαρότητα (με λιγότερα κατάλοιπα σακχάρων της βιομάζας) και λιγότερο ευαίσθητο στη θερμική αποικοδόμηση (άρα μεγαλύτερη σταθερότητα). Έτσι, παίρνουμε πολυεστέρες με λιγότερο χρωματισμό και υψηλότερα μοριακά βάρη. Ο χρωματισμός των φουρανοϊκών πολυεστέρων οφείλεται στην αποκαρβοξυλίωση του FDCA, η οποία ξεκινά σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 200 °C.

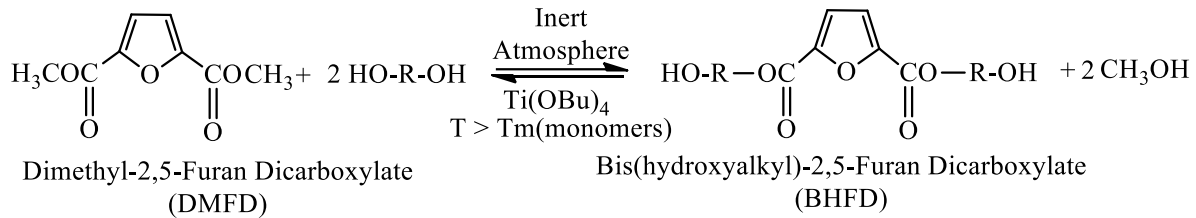
Στο **στάδιο III (πολυσυμπύκνωση)** από τον δις(υδροξυαλκυλεστέρα) **BHFD** με απομάκρυνση μορίων διόλης υπό κενό σχηματίστηκε ο αντίστοιχος πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αλκυλεστέρας) [poly(alkylene 2,5-furan dicarboxylate), (**PAF**)].

Στο **στάδιο IV (πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης)**, ο PAF που έχει παραχθεί θερμαίνεται σε θερμοκρασία μικρότερη της T_m του υπό κενό για ορισμένο χρονικό διάστημα, με σκοπό την αύξηση του μοριακού του βάρους.

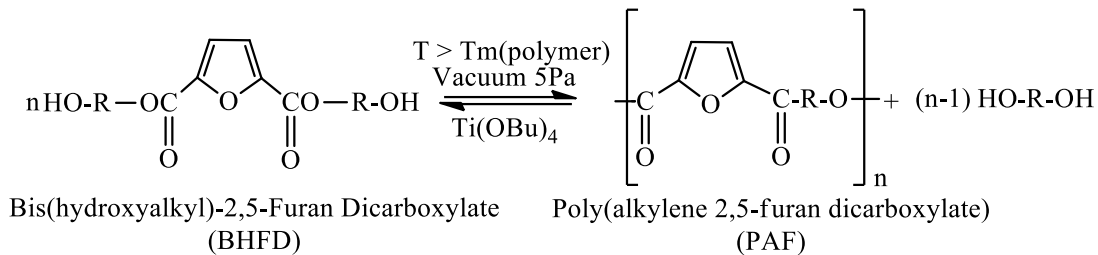
Stage I: Esterification with methanol



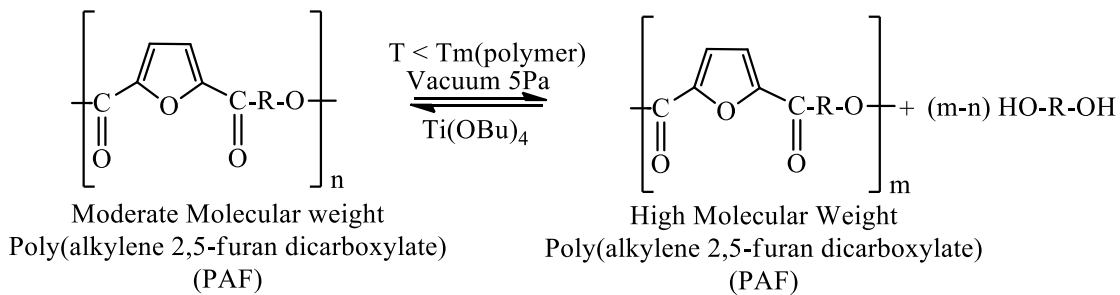
Stage II: Transesterification



Stage III: Polycondensation



Stage IV: Solid State Polycondensation



Εικόνα 7-1. Γενική πορεία σύνθεσης των πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικών αλκυλενεστέρων).

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) με μέσο μοριακό βάρος $M_w = 20000$ Da και δείκτη πολυδιασποράς περίπου 1,3 και ο πολυ(ανθρακικός εστέρας της δισφαινόλης-A) (PC) με μέσο M_w περίπου 45000 Da, αγοράστηκαν από τη Sigma-Aldrich Chemical Co. Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας.

7.2 Παρασκευή των πολυμερικών μιγμάτων

Παρασκευάστηκε μια σειρά μιγμάτων του PBF με άλλους πολυεστέρες. Τα μίγματα παρασκευάστηκαν με συνδιάλυση των κατάλληλων ποσοτήτων των πολυμερών σε κοινό διαλύτη, ο οποίος ήταν μίγμα τριφθοροξικού οξέος (CF_3COOH) και χλωροφορμίου (CHCl_3) σε αναλογία 1/4 v/v, καταβύθιση με προσθήκη πενταπλάσιας ποσότητας μη διαλύτη, ψυχρής μεθανόλης (MeOH) και τελικά διήθηση για παραλαβή του ιζήματος, το οποίο ήταν το στερεό μίγμα των πολυμερών. Τα στερεά αφέθηκαν για ξήρανση επί 10 ημέρες σε απαγωγό και τέλος έγινε ξήρανσή τους σε πυριαντήριο στους $80\text{ }^\circ\text{C}$ για 6 h πριν το χαρακτηρισμό τους. Κάθε φορά χρησιμοποιήθηκαν 2 g μίγματος πολυεστέρων (συνολική μάζα των δύο πολυεστέρων), 5 mL CF_3COOH και 20 mL CHCl_3 για την παρασκευή κάθε μίγματος. Ακόμα, δείγματα μάζας 2 g από κάθε καθαρό πολυεστέρα διαλύθηκαν στο ίδιο σύστημα διαλυτών κι έγινε καταβύθιση με μεθανόλη.

Παρασκευάστηκαν διάφορες σειρές μιγμάτων μίγματα διαφόρων συστάσεων, όπως φαίνεται στον Πίνακας 2. Η ανάμιξη σε διάλυμα επελέγη για την παρασκευή των μιγμάτων προκειμένου να αποφευχθούν τυχόν αντιδράσεις μετεστεροποίησης ή διάσπασης που λαμβάνουν χώρα σε αυξημένες θερμοκρασίες κατά την ανάμιξη τήγματος. Οι αντιδράσεις μετεστεροποίησης αποτέλεσαν αντικείμενο επιπλέον μελέτης.

Πίνακας 2. Σύσταση και % w/w αναλογίες μιγμάτων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο.

PEF/PBF	PPF/PBF	PEF/PPF	PET/PBF	PPT/PBF	PC/PBF	PCHDMF/PBF
5/95	5/95	30/70	20/80	10/90	20/80	25/75
30/70	10/90	50/50	25/75	20/80	25/75	50/50
40/60	20/80	70/30	50/50	25/75	30/70	75/25
50/50	30/70		70/30	50/50	50/50	90/10
70/30	50/50		75/25	70/30	70/30	
	70/30		80/20	75/25	75/25	
			90/10	80/20		
PLA/PBF	PBT/PBF	PBN/PBF	PET/PPT	PPT/PBT	PET/PBT	
25/75	30/70	25/75	25/75	25/75	25/75	
50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	
75/25	70/30	75/25	75/25	75/25	75/25	

7.3 Πειραματική διαδικασία δραστικής ανάμιξης

Για τους πολυεστέρες, η δραστική ανάμιξη είναι μια βιομηχανική διεργασία που συνεπάγεται τήξη του μίγματος σε έναν εξωθητή (extruder)/εσωτερικό αναμίκτη, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τις θερμοκρασίες τήξης όλων των συστατικών του μίγματος. Για να προσομοιωθεί η δραστική ανάμιξη, τα μίγματα παρασκευάστηκαν αρχικά από διάλυμα, όπως περιεγράφηκε παραπάνω και στη συνέχεια αναμίχθηκαν σε μορφή τήγματος εντός των καψιδίων DSC. Ειδικότερα, για τα πειράματα δραστικής ανάμιξης, τα μίγματα σαρώθηκαν με ρυθμό 20 °C/min έως μια προκαθορισμένη θερμοκρασία (πολύ πάνω από τις θερμοκρασίες τήξης και των δύο συστατικών), όπου διατηρήθηκαν για συγκεκριμένο χρόνο σε κάθε δοκιμή, πριν ψυχθούν απότομα στους -30 °C. Τα απότομα ψυγμένα δείγματα ακολούθως θερμάνθηκαν με ρυθμό 20 °C/min, ξεκινώντας από μια θερμοκρασία τουλάχιστον 30 °C κάτω από τη χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των πολυμερών.

Δραστική ανάμιξη για τα μίγματα PEF/PBF 50/50 και PBT/PBF 50/50

Σε μια προσπάθεια προσομοίωσης της βιομηχανικής διεργασίας ανάμιξης στον εκβολέα, δείγμα του μίγματος PEF/PBF 50/50 τοποθετήθηκε στο καψίδιο DSC και θερμάνθηκε μέσα στο όργανο με 20 °C/min ως τους 230 °C, ώστε να γίνει τήξη του δείγματος. Η τήξη έγινε στους 230 °C μιας και οι φουρανοϊκοί πολυεστέρες είναι επιρρεπείς στη θερμική διάσπαση σε υψηλές θερμοκρασίες. Το καψίδιο με το δείγμα εξήχθη από το όργανο και ψύχθηκε απότομα πάνω σε παγωμένη πλάκα στους -50 °C. Αφού η θερμοκρασία του οργάνου μειώθηκε στους 5 °C, το δείγμα εισήχθη εκ νέου στο όργανο και καταγράφηκε η συμπεριφορά του κατά τη θέρμανση με ρυθμό 20 °C/min από τους -10 (ώστε να γίνει καταγραφή της μετάβασης υάλου) ως τους 230 °C. Το δείγμα αφέθηκε για ανάμιξη με αντίδραση για 1 min στην θερμοκρασία αυτή και ακολούθως εξήχθη από το όργανο και ψύχθηκε ξανά πάνω στην παγωμένη μεταλλική πλάκα. Ο κύκλος αυτός θέρμανσης – ψύξης επανελήφθη αρκετές φορές με στόχο να καταγραφεί η θερμική συμπεριφορά του δείγματος μετά από αντίδραση στους 230 °C για διαφορετικούς χρόνους. Στην περίπτωση του δείγματος του μίγματος PBT/PBF 50/50 ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, με μόνη διαφορά το ότι έγινε θέρμανση έως τους 250 αντί για τους 230 °C.

7.4 Ιξωδομετρία

Ο χαρακτηρισμός του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς πραγματοποιείται συνήθως με τη μέτρηση του εσωτερικού του ιξώδους (intrinsic viscosity, I.V.), το οποίο εξαρτάται άμεσα από το ιξωδομετρικό μέσο μοριακό βάρος M_v , με βάση την εξίσωση Mark – Houwink – Sakurada:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (7.1)$$

Όπου $[\eta]$ το εσωτερικό ιξώδες και K , a σταθερές για το σύστημα πολυμερούς – διαλύτη – θερμοκρασίας (συνήθως στους 25 °C) ⁴.

Χαρακτηριστικό γνώρισμα των διαλυμάτων πολυμερών είναι το υψηλό εσωτερικό ιξώδες, που παρουσιάζουν ακόμη και όταν περιέχουν μικρή ποσότητα πολυμερούς (αραιά διαλύματα), γι' αυτό και η ιξωδομετρία αποτελεί την οικονομικότερη και ταχύτερη μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού βάρους των πολυμερών. Μπορεί να εφαρμοστεί σε πολυμερή τα οποία διαλύονται πλήρως χωρίς να έχουν τη δυνατότητα χημικής αντίδρασης ή αντίδρασης πολυμερισμού με τον εκάστοτε διαλύτη, και που σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25 °C μέχρι 150 °C.

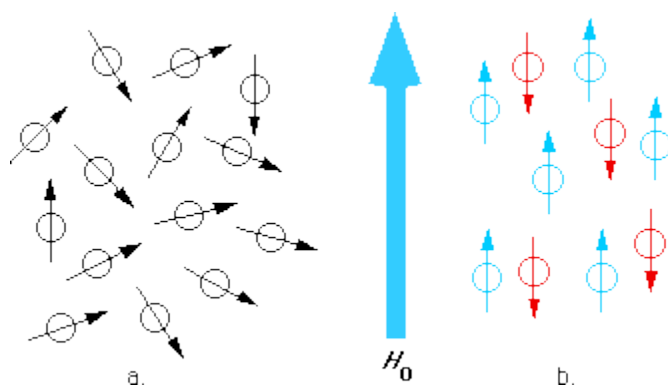
Οι μετρήσεις εσωτερικού ιξώδους (IV) $[\eta]$ πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα ιξωδόμετρο Ubbelohde (Schott Gerate GMBH, Hofheim, Germany) στους 30° C σε μίγμα φαινόλης/1,1,2,2-τετραχλωροαιθανίου (60/40 w/w).

7.5 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός ((Nuclear Magnetic Resonance, NMR) είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει όταν πυρήνες ορισμένων ατόμων τοποθετούνται εντός ενός ισχυρού ομοιογενούς στατικού μαγνητικού πεδίου και διεγείρονται από ένα δεύτερο ασθενές ταλαντευόμενο μαγνητικό πεδίο, που συνήθως αναφέρεται ως παλμός ραδιοσυχνότητας. Οι πυρήνες αντιδρούν εκπέμποντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με συχνότητα χαρακτηριστική του μαγνητικού πεδίου του πυρήνα. Αυτή η διαδικασία συμβαίνει σχεδόν σε συντονισμό, όταν η συχνότητα ταλάντωσης ισούται με την εγγενή συχνότητα των πυρήνων, η οποία εξαρτάται από την ισχύ του στατικού μαγνητικού πεδίου, το χημικό περιβάλλον και τις μαγνητικές ιδιότητες του σχετικού ισωτόπου. Σε πρακτικές εφαρμογές με στατικά μαγνητικά πεδία έως περίπου 20 tesla, η συχνότητα είναι παρόμοια με εκείνες των ραδιοκυμάτων VHF και UHF (60-1000 MHz). Το φαινόμενο αυτό εμφανίζουν οι

πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων (^1H) ή/και νετρονίων (^{13}C), καθώς αυτοί οι πυρήνες έχουν μη μηδενικό πυρηνικό spin, άρα και μη μηδενική μαγνητική ροπή και στροφορμή.

Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου τα spin των πυρήνων προσανατολίζονται κατά τυχαίο τρόπο. Όταν όμως τοποθετηθούν ανάμεσα στους πόλους ισχυρού μαγνήτη, το spin του πυρήνα μπορεί να διαταχθεί είτε παράλληλα (χαμηλότερη ενέργεια) είτε αντιπαράλληλα (υψηλότερη ενέργεια) προς το εξωτερικό πεδίο H_0 .



Εικόνα 7-2. Προσανατολισμός πυρηνικών spin με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου ⁷³.

Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με έναν ηλεκτρομαγνητικό παλμό (συνήθως συχνότητας ραδιοκυμάτων), λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας αλλάζει φορά προς την κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (αναστροφή spin). Σε αυτή την κατάσταση οι πυρήνες αναφέρεται ότι έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, εξ' ου και ο όρος πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός ⁷⁴.

Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των πολυεστέρων καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο Bruker που λειτουργεί σε συχνότητα 500 MHz. Δευτεριωμένο τριφθοροοξικό οξύ (d-TFA) χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης για την παρασκευή διαλύματος 5% w/v. Ο αριθμός των σαρώσεων ήταν 16 και το πλάτος σάρωσης 6 kHz.

7.6 Περίθλαση ακτινών-Χ ευρείας γωνίας (WAXD)

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

Το υλικό τοποθετείται στο δειγματοφορέα του οργάνου με συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς την πηγή των ακτινών-Χ. Όταν λεπτή δέσμη ακτινών-Χ προσπίπτει στον κρύσταλλο, ένα μέρος της τον διαπερνά, ενώ η υπόλοιπη σκεδάζεται ή περιθλάται σε διάφορες κατευθύνσεις υπό συνθήκες. Η δέσμη που σκεδάζεται ή περιθλάται μπορεί να ανιχνευτεί σε φιλμ ακτινών-Χ ή από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή στερεάς κατάστασης, σε γωνία 2θ ($2\theta > 1^\circ$) σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη ακτινών-Χ. Η ένταση των κορυφών του διαγράμματος που προκύπτει είναι ανάλογη προς την ένταση των ακτινών ⁵⁸. Οι τιμές κρυσταλλικότητας μπορούν να υπολογιστούν από τα διαγράμματα WAXD από τις σχετικές περιοχές κάτω από τις κρυσταλλικές κορυφές, A_c και το άμορφο υπόβαθρο, A_{am} , χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση ⁵⁸:

$$X_c = \left(1 + \frac{A_m}{A_c}\right)^{-1} \quad (7.2)$$

Η λυχνία Coolidge είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη πηγή ακτινών-Χ, οι οποίες παράγονται, όταν στην αντικαθόδο προσπέσουν ηλεκτρόνια που προέρχονται από το πυρακτωμένο νήμα της καθόδου με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο, υψηλής διαφοράς δυναμικού (20000-100000 Volt) μεταξύ της καθόδου και της αντικαθόδου ^{9, 75}.

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτινών-Χ σε σκόνη των δειγμάτων εκτελέστηκαν με τη χρήση Rigaku Mini Flex 600 (Rigaku Co., Tokyo, Japan) με γεωμετρία Bragg-Brentano (θ - 2θ), χρησιμοποιώντας ακτινοβολία CuK α ($\lambda = 0,154$ nm), με γωνία 2θ από 5° έως 60° . Η σχισμή ήταν $1,25^\circ$, η ακρίβεια ήταν $\pm 0,05^\circ$ και η ταχύτητα σάρωσης ήταν 1 min^{-1} .

7.7 Διαφορική Θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η θερμική ανάλυση αποτελείται από ένα σύνολο διαφορετικών τεχνικών, σε κάθε μία από τις οποίες παρακολουθείται μία ιδιότητα του προς μελέτη δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο, ενώ η θερμοκρασία του μεταβάλλεται προγραμματισμένα (με μία ορισμένη ταχύτητα) κάτω από ορισμένη ατμόσφαιρα.

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) στηρίζεται στην καταγραφή της διαφοράς ροής θερμότητας (dH/dT) που απαιτείται για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του μετρούμενου δείγματος ίση με τη θερμοκρασία του αδρανούς υλικού αναφοράς (άδειο καψίδιο αλουμινίου), συναρτήσει της θερμοκρασίας (ή του χρόνου). Τόσο το δείγμα όσο και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται ή ψύχονται γραμμικά συναρτήσει του χρόνου.

Παρατηρώντας τη διαφορά στη ροή θερμότητας μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς, το θερμιδόμετρο DSC μετρά την ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάρκεια ενδόθερμων ή εξώθερμων αντίστοιχα θερμικών μεταβολών που υφίσταται το δείγμα ⁷⁶. Κατά σύμβαση, οι ενδόθερμες κορυφές απεικονίζονται προς τα πάνω.

Η λανθάνουσα θερμότητα μιας μετάπτωσης φάσης πρώτης τάξης (π.χ. τήξη, κρυστάλλωση) προσδιορίζεται με ολοκλήρωση τη καμπύλης που αντιστοιχεί στη μετάπτωση, προκύπτει δηλαδή από το εμβαδόν της καμπύλης με επιλογή κατάλληλου baseline.

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

Η θερμική συμπεριφορά των μιγμάτων μελετήθηκε χρησιμοποιώντας ένα Perkin Elmer Diamond DSC (PerkinElmer Corporation, Waltham MA, USA), αναβαθμισμένο σε DSC 8500, σε συνδυασμό με ένα σύστημα ψύξης Intracooler IIP. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα περίπου 5 mg. Τα μίγματα αρχικά θερμάνθηκαν με ρυθμό 20 °C/min μέχρι 30 °C πάνω από την υψηλότερη θερμοκρασία τήξης και έπειτα ψύχθηκαν απότομα στους -30 °C, πριν επαναθερμανθούν με ρυθμό 20 °C/min, για να παρατηρηθεί η υαλώδης μετάβαση, η ψυχρή κρυστάλλωση και η τήξη του άμορφων δειγμάτων.

Για την εκτίμηση της υαλώδους μετάβασης, χαράχθηκαν προσεκτικά οι εφαπτόμενες στην καμπύλη ροής θερμότητας, σε θερμοκρασίες πάνω και κάτω

από την υαλώδη μετάβαση. Η τιμή T_g ελήφθη σαν το σημείο τομής της διχοτόμου της γωνίας μεταξύ των εφαπτομένων με την καμπύλη ροής θερμότητας. Η τομή αυτών των εφαπτομένων με εκείνη του τμήματος που αντιστοιχεί στην μετάβαση χρησιμοποιήθηκε ως $T_{g_{onset}}$ και $T_{g_{end}}$.

7.8 Οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLOM)

Στην οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (Polarized Light Optical Microscopy, PLOM) δέσμη πολωμένου φωτός (φως του οποίου το ηλεκτρικό πεδίο ταλαντώνεται μόνο σε ένα επίπεδο) προσπίπτει στο δείγμα. Η κατάσταση πόλωσης του φωτός που πέρνα μέσα από το δείγμα ή ανακλάται από αυτό, ανιχνεύεται τοποθετώντας το δείγμα μεταξύ διασταυρωμένων πολωτών (πολωτικών φίλτρων) ενός πολωτικού οπτικού μικροσκοπίου ⁵⁸.

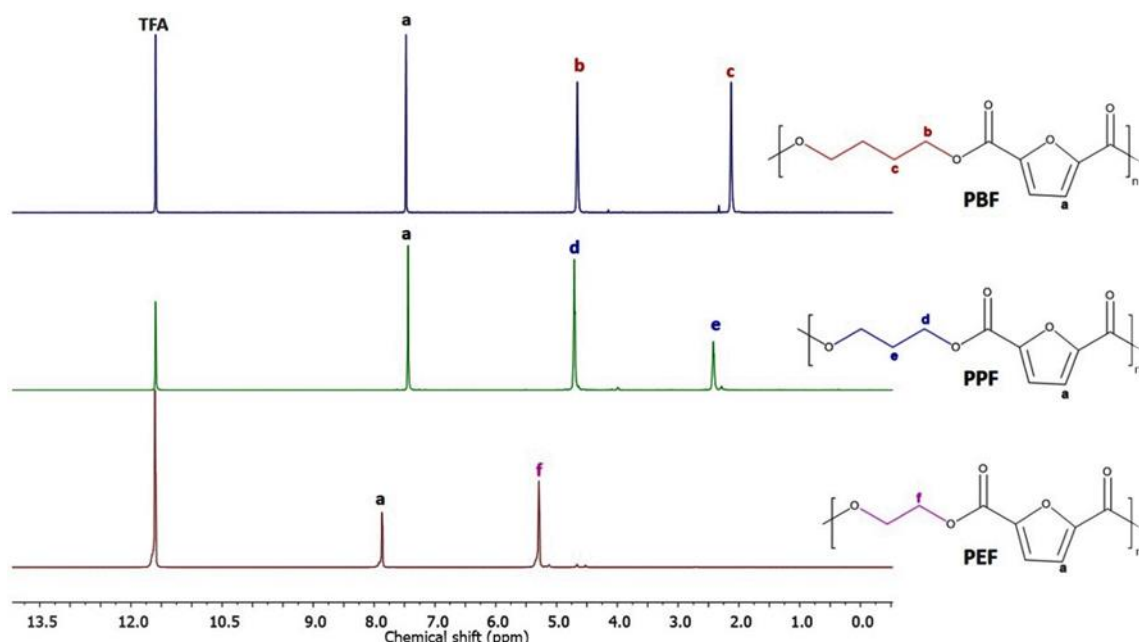
Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται συνηθέστερα σε δείγματα που παρουσιάζουν διπλοδιαθλαστικότητα (birefringence), όπου το πολωμένο φως αλληλεπιδρά έντονα με το δείγμα και δημιουργεί έτσι αντίθεση με το φόντο. Διπλοδιαθλαστικότητα είναι η οπτική ιδιότητα ενός υλικού που έχει δείκτη διάθλασης που εξαρτάται από την κατεύθυνση πόλωσης και διάδοσης του φωτός. Όταν μια ακτίνα φωτός προσπίπτει σε ένα διπλοδιαθλαστικό υλικό, χωρίζεται με πόλωση σε δύο ακτίνες που παίρνουν ελαφρώς διαφορετικές διαδρομές ⁷⁷. Η ευθυγράμμιση των πολυμερικών μορίων στα φυλλίδια των σφαιρολίθων οδηγεί στην εμφάνιση διπλοδιαθλαστικότητας, που παράγει μια ποικιλία χρωματικών μοτίβων, συμπεριλαμβανομένου του Σταυρού της Μάλτας, όταν οι σφαιρολίθοι παρατηρούνται μεταξύ των διασταυρωμένων πολωτών σε ένα οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο. Για τη μελέτη της μορφολογίας των σφαιρολίθων των κρυσταλλικών περιοχών των πολυμερών από ισόθερμη κρυστάλλωση σε ορισμένη θερμοκρασία, χρησιμοποιείται η PLOM ^{2, 78}.

Η PLOM χρησιμοποιήθηκε για να παρατηρηθεί άμεσα η εμφάνιση των μιγμάτων στην κατάσταση τήγματος. Για τις μετρήσεις PLOM χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο πολωμένου φωτός (Nikon, Optiphot-2, Melville, N.Y., USA), εξοπλισμένο με ένα στάδιο θέρμανσης Linkam THMS600, μονάδα ελέγχου Linkam TP 91 (Linkam Scientific Instruments Ltd, Surrey, UK) και μια κάμερα JenopticProgRes C10Plus (Optical Systems GmbH, Jena, Germany).

8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

8.1 Χαρακτηρισμός των φουρανοϊκών πολυεστέρων

Έγινε σύνθεση των πολυ(φουρανοϊκών αλκυλενεστέρων) (PAFs) με τη μέθοδο της πολυσυμπύκνωσης τήγματος, όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος. Μετά τη σύνθεση των δειγμάτων των PAFs έγινε ταυτοποίηση της δομής τους με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$). Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των πολυεστέρων PEF, PPF και PBF φαίνονται στην Εικόνα 8-1.



Εικόνα 8-1. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των πολυεστέρων PEF, PPF και PBF.

Οι τιμές εσωτερικού ιξώδους για τους καθαρούς φουρανοϊκούς και τереφθαλικούς πολυεστέρες που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και για ορισμένα μίγματα τους, φαίνονται στον

Πίνακας 3. Οι υψηλές τιμές εσωτερικού ιξώδους των πολυεστέρων είναι απόδειξη του υψηλού μοριακού βάρους τους και της επιτυχούς σύνθεσης.

Πίνακας 3. Τιμές εσωτερικού ιξώδους $[\eta]$ των φουρανοϊκών και τερεφθαλικών πολυεστέρων, καθώς και ορισμένων μιγμάτων τους.

Δείγμα πολυμερούς	$[\eta]$ (dL/g)
PEF	0,62
PPF	0,50
PBF	0,68
PET	0,76
PPT	0,80
PBT	1,06
PBN	0,67
PCHDMF	0,46
PEF/PBF 50/50	0,64
PEF/PPF 50/50	0,55
PPF/PBF 50/50	0,57
PET/PPT 50/50	0,77
PPT/PBT 50/50	0,89
PET/PBT 50/50	0,87
PET/PBF 50/50	0,60
PPT/PBF 50/50	0,59
PLA/PBF 50/50	0,68
PBN/PBF 50/50	0,63
PC/PBF 50/50	0,69

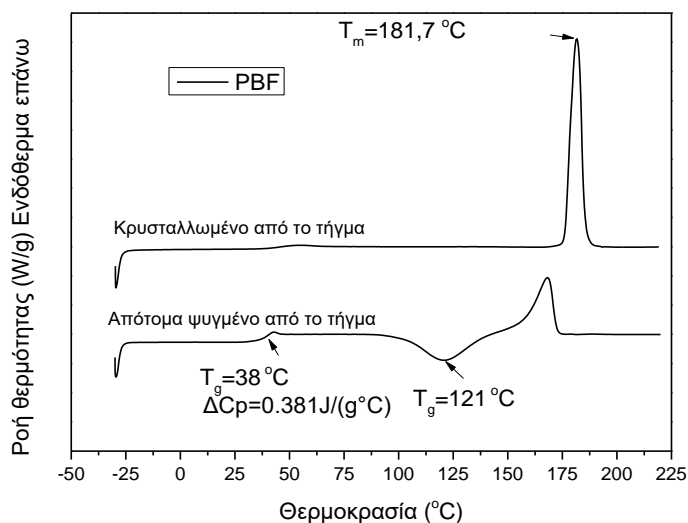
Οι τιμές παραμέτρων διαλυτότητας για τα πολυμερή αυτής της εργασίας συνοψίζονται στον **Σφάλμα! Λανθασμένη αναφορά σελιδοδείκτη στον εαυτό του..** Αναμιξιμότητα αναμένεται μόνο για πολυμερή των οποίων οι παράμετροι διαλυτότητας είναι πολύ κοντά.

Πίνακας 4. Μοριακοί όγκοι (V) και τιμές παραμέτρων διαλυτότητας (δ) για τους πολυεστέρες που χρησιμοποιήθηκαν στα μίγματα.

Πολυμερές	V (cm³/mol)	δ (MJ/m³)^{1/2}
PEF	125,7	22,5
PPF	142,1	22,4
PBF	158,4	22,2
PCHDMF	211,7	21,6
PET	144,2	22,0
PPT	160,2	21,5
PBT	196,9	21,0
PBN	223,5	20,2
PLA	60,7	19,9
PC	212,0	20,9

8.2 Μελέτη των θερμικών μεταβάσεων και της κρυστάλλωσης του PBF

Τα θερμογράμματα DSC για το κρυσταλλωμένο από το τήγμα και για το απότομα ψυγμένο από το τήγμα PBF, φαίνονται στην Εικόνα 8-2.



Εικόνα 8-2. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση ημικρυσταλλικού και άμορφου δείγματος του PBF.

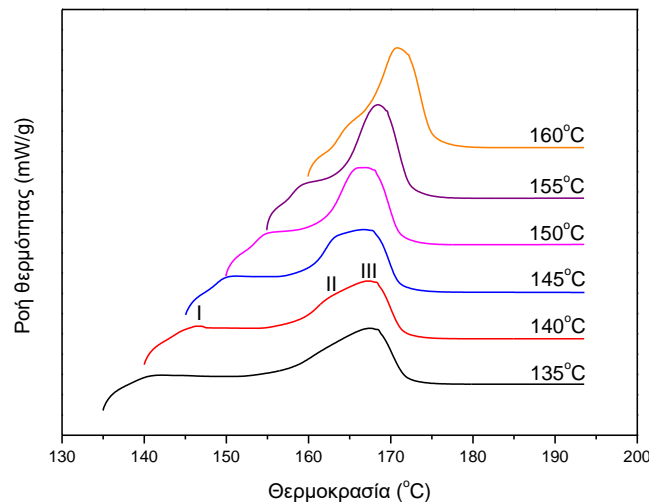
8.2.1 Ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα

Η συμπεριφορά τήξης του PBF μελετήθηκε μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα σε διάφορες θερμοκρασίες από 135 έως 162,5 °C στην κυψελίδα DSC. Γενικά, έχει παρατηρηθεί συμπεριφορά πολλαπλής τήξης μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση για πολυάριθμα πολυμερή, συμπεριλαμβανομένων των πολυεστέρων. Μια τέτοια συμπεριφορά αποδίδεται στην τήξη κρυστάλλων διαφορετικής σταθερότητας (μηχανισμός διπλής μορφολογίας) και στη διαδικασία τήξης, ανακρυστάλλωσης και τελικής τήξης (μηχανισμός αναδιοργάνωσης), ή στην ύπαρξη διαφορετικών τύπων κρυστάλλων ⁴³.

Η Εικόνα 8-3 απεικονίζει τα θερμογράμματα DSC για δείγματα που έχουν κρυσταλλωθεί από το τήγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες μετά από αυτοπυρήνωση στους 174 °C. Ο ρυθμός θέρμανσης για αυτές τις σαρώσεις ήταν πάντα 20 °C/min. Μετά από προσεκτική εξέταση του σχήματος μπορούμε να συμπεράνουμε ότι υπάρχουν τρεις περιοχές θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T_c) αναφορικά με τον αριθμό των κορυφών τήξης που εμφανίζονται. Έτσι, για τα δείγματα που κρυσταλλώθηκαν κάτω από τους 140 °C (υπό μεγάλη υπέρψυξη),

εμφανίστηκαν δύο κορυφές τήξης. Για τα δείγματα που κρυσταλλώθηκαν σε T_{cs} στην κλίμακα $140\text{ }^{\circ}\text{C} < T_{cs} < 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρήθηκαν τρεις κορυφές τήξης. Για τα δείγματα που κρυσταλλώθηκαν σε $T_{cs} > 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρήθηκαν δύο κορυφές, που σταδιακά ενώθηκαν.

Ένα δείγμα που κρυσταλλώνεται σε χαμηλή θερμοκρασία χαρακτηρίζεται από χαμηλή σταθερότητα κρυστάλλου λόγω της ταχείας κρυστάλλωσης, η οποία έχει ως αποτέλεσμα ελαττώματα στον κρύσταλλο και λεπτότερα φυλλίδια, δηλαδή μικρό πάχος κρυστάλλου και μεγάλη επιφανειακή ενέργεια. Έτσι, αναμένεται μερική τήξη και εκτεταμένη ανακρυστάλλωση, δεδομένου ότι ο δρόμος για την τελική τήξη είναι μακρύς, οπότε υπάρχει αρκετός χρόνος για να ανακρυσταλλωθεί το δείγμα πριν από την τελική τήξη. Από την άλλη, οι κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν σε υψηλή T_c είναι πιο τέλειοι και παχύτεροι, δείχνοντας υψηλή θερμική σταθερότητα. Ένα μικρό μέρος των κρυστάλλων είναι διαθέσιμο για τήξη και ανακρυστάλλωση πριν από την τελική τήξη.

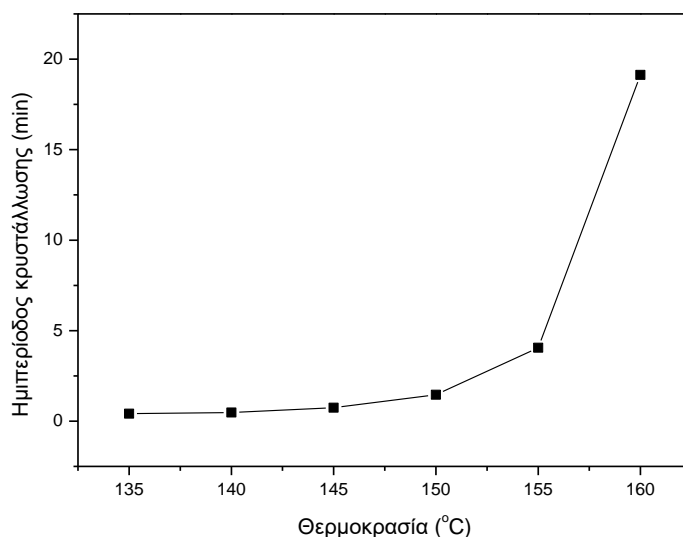


Εικόνα 8-3. Θερμογράμματα DSC για δείγματα PBF που έχουν κρυσταλλωθεί από το τήγμα σε διάφορες θερμοκρασίες.

Η κορυφή τήξης (III) σχετίζεται με την τήξη του ανακρυσταλλωμένου υλικού και όχι των αρχικών κρυστάλλων. Η κορυφή τήξης (I) αποδίδεται στην τήξη δευτερογενών κρυστάλλων. Έτσι, οι αρχικοί κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια του ισόθερμου σταδίου, τήκονται στην κορυφή τήξης (II), οι τιμές θερμοκρασίας της οποίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη μέθοδο Hoffman – Weeks για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας του PBF.

Η ημιπερίοδος ισόθερμης κρυστάλλωσης είναι ο χρόνος που απαιτείται από το δείγμα για την επίτευξη του 50% του δυνατού βαθμού κρυσταλλικότητας σε

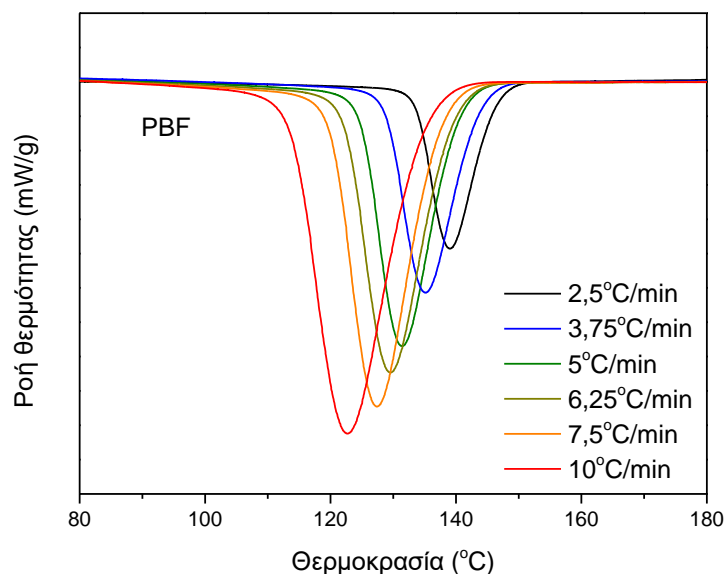
δεδομένη θερμοκρασία, και μπορεί να μετρηθεί από την εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας με το χρόνο κρυστάλλωσης. Είναι γνωστό ότι η κινητήρια δύναμη για την κρυστάλλωση ενός πολυμερούς σε θερμοκρασίες πολύ κάτω από τη θερμοκρασία τήξης είναι η υπέρψυξη, δηλαδή η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης και κρυστάλλωσης ($\Delta T = T_m^0 - T_c$). Γενικά, καθώς μειώνεται η υπέρψυξη, ο ρυθμός κρυστάλλωσης επιβραδύνεται και η εξώθερμη κορυφή γίνεται ευρύτερη. Οι ρυθμοί κρυστάλλωσης μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, οπότε αυξάνεται ο χρόνος για την ολοκλήρωση της κορυφής κρυστάλλωσης στα αντίστοιχα θερμογράμματα DSC. Η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης σε ένα πείραμα ισόθερμης κρυστάλλωσης είναι ο χρόνος για την επίτευξη του 50% του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας. Επομένως, όσο μεγαλύτερη είναι η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης, τόσο πιο αργή είναι η κρυστάλλωση. Η μεταβολή της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης με τη θερμοκρασία παρουσιάζεται στην Εικόνα 8-4. Οι ρυθμοί κρυστάλλωσης μειώνονται εκθετικά με τη θερμοκρασία, όπως μπορεί να φανεί και από το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης.



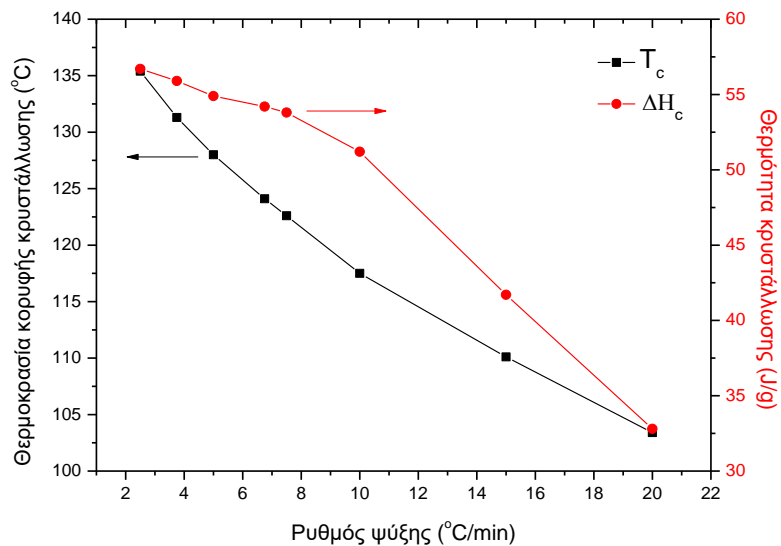
Εικόνα 8-4. Ημιπερίοδος ισόθερμης κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

8.2.2 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF κατά την ψύξη από το τήγμα

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση κατά την ψύξη από το τήγμα είναι μια διαδικασία με πρακτικές εφαρμογές στην επεξεργασία πολυμερών. Έτσι, μελετήθηκε η κρυστάλλωση κατά την ψύξη από το τήγμα με διάφορους ρυθμούς ψύξης. Τα αντίστοιχα θερμογράμματα DSC (Εικόνα 8-5) κατά την ψύξη με ρυθμούς που κυμαίνονται από 2,5 έως 20 °C/min για το PBF καταγράφηκαν και με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης μετατοπίστηκε προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για ρυθμούς ψύξης ταχύτερους από 10 °C/min, η θερμότητα της κορυφής κρυστάλλωσης μειώθηκε σημαντικά (Εικόνα 8-6). Με την αύξηση του ρυθμού ψύξης, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης μειώνεται, οπότε η υπέρψυξη αυξάνεται και έτσι αυξάνεται ο ρυθμός κρυστάλλωσης. Οι αργοί ρυθμοί ψύξης επέτρεψαν το σχηματισμό μεγαλύτερης ποσότητας κρυστάλλων, όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό από τις αντίστοιχες ενθαλπίες, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με την κρυσταλλικότητα. Χαμηλότερες τιμές ενθαλπίας είναι αναμενόμενες με αυξανόμενο ρυθμό ψύξης, καθώς το υλικό έχει λιγότερο διαθέσιμο χρόνο για την ανάπτυξη κρυστάλλων.



Εικόνα 8-5. Θερμογράμματα DSC κατά την ψύξη του PBF από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς ψύξης.



Εικόνα 8-6. Μεταβολή της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης και της θερμότητας κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για το PBF.

8.2.3 Μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση του PBF

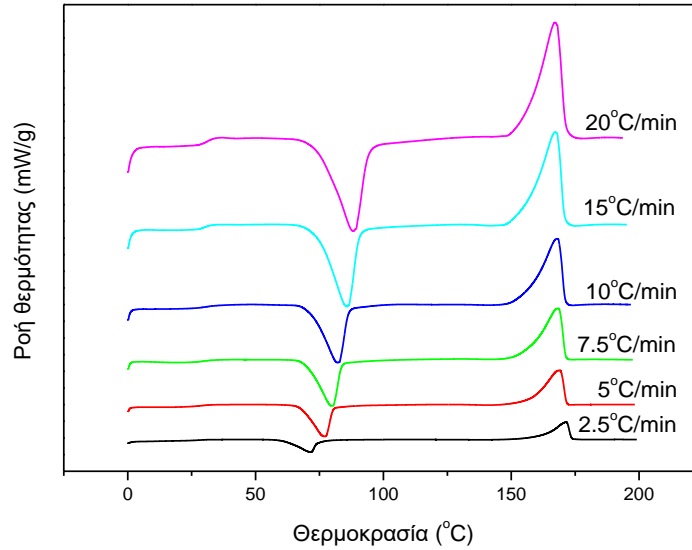
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μη ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση με διάφορους ρυθμούς για απότομα ψυγμένα από το τήγμα (melt-quenched) δείγματα PBF. Η κρυστάλλωση του PBF μπορεί να αποφευχθεί με ταχεία ψύξη στην κυψελίδα DSC και τα δείγματα μπορούν να ληφθούν στην υαλώδη άμορφη κατάσταση. Οι κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης εμφανίζονται στις επόμενες σαρώσεις θέρμανσης, ακόμη και για ρυθμούς θέρμανσης τόσο γρήγορους όσο 20 °C/min ή ακόμα πιο γρήγορους. Αυτό υποδεικνύει ταχεία ψυχρή κρυστάλλωση του PBF, σε αντίθεση με την κρυστάλλωση από κατάσταση τήγματος κατά την ψύξη. Όπως μπορεί να φανεί στις σαρώσεις θέρμανσης της Εικόνας 8-7, η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε υψηλότερη περιοχή θερμοκρασιών με αυξανόμενο ρυθμό θέρμανσης. Η μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g), της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης (T_{cc}) και της θερμοκρασίας τήξης (T_m) με τον ρυθμό θέρμανσης φαίνονται στον Πίνακα 5. Είναι προφανές ότι τόσο οι τιμές της T_{cc} όσο και της T_g αυξάνονται με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Οι μακρομοριακές αλυσίδες του PBF αποκτούν επαρκή κινητικότητα για το «πακετάρισμα» και την κρυστάλλωση, μόνο όταν η θερμοκρασία γίνει σημαντικά υψηλότερη από την T_g .

Είναι ενδιαφέρον ότι οι θερμοκρασίες τήξης T_m των δειγμάτων που θερμάνθηκαν με βραδύτερους ρυθμούς ήταν υψηλότερες. Αυτό οφείλεται στην

αυξημένη κρυσταλλική σταθερότητα, η οποία τελικά επιτυγχάνεται μέσω των διαδικασιών τελειοποίησης των κρυστάλλων που λαμβάνουν χώρα μετά το σχηματισμό κρυστάλλων και πριν από την τελική τήξη. Η τελειότητα ενός κρυστάλλου ευνοείται από αργούς ρυθμούς θέρμανσης, καθώς προσφέρεται αρκετός χρόνος κρυστάλλωσης. Στην περίπτωση ταχύτερων ρυθμών, π.χ. 20 °C, η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης εμφανίστηκε λίγο πριν την τήξη, οπότε το διάστημα θερμοκρασίας μεταξύ της κρυστάλλωσης και της τήξης ήταν πολύ μικρό. Επιπλέον, λόγω του γρήγορου ρυθμού θέρμανσης, ο διαθέσιμος χρόνος για την αναδιοργάνωση των κρυστάλλων πριν από την τελική τήξη ήταν πολύ μικρός.

Μετά τη μετατροπή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης σε χρόνο κρυστάλλωσης με χρήση του ρυθμού θέρμανσης, από το διάγραμμα του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσεως του χρόνου, υπολογίστηκαν οι ημιπεριόδοι ψυχρής κρυστάλλωσης. Το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης θεωρείται γενικά ότι αποτελεί μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης. Ο Πίνακας 6 δείχνει τη μεταβολή του αντιστρόφου της ημιπεριόδου ψυχρής κρυστάλλωσης με το ρυθμό θέρμανσης. Προφανώς, η ψυχρή κρυστάλλωση είναι ταχύτερη για γρήγορους ρυθμούς θέρμανσης. Στον Πίνακας 6 φαίνεται επίσης η μεταβολή της θερμότητας κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της σάρωσης θέρμανσης συναρτήσεως του ρυθμού θέρμανσης. Μια μικρή μείωση μπορεί να παρατηρηθεί με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι διαπιστώθηκε πως σε υψηλούς ρυθμούς ψύξης, η κρυστάλλωση του PBF από το τήγμα μπορεί να αποφευχθεί. Παρ' όλα αυτά, είναι προφανές ότι κατά την ψύξη σχηματίζονται πυρήνες, οι οποίοι ενεργοποιούνται και προκαλούν πυρήνωση ψυχρής κρυστάλλωσης με επακόλουθη θέρμανση.



Εικόνα 8-7. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση απότομα ψυγμένου PBF με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Πίνακας 5. Μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g), της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης (T_{cc}) και της θερμοκρασίας τήξης (T_m) με το ρυθμό θέρμανσης.

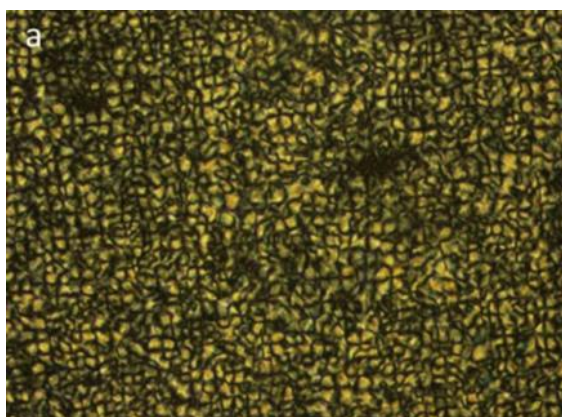
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{cc} (°C)
2,5	27,3	171,6	71,6
5	28	169,4	77
7,5	29	168,4	80,5
10	29,8	167,8	82,9
15	30,3	167,5	85,7
20	30,6	167,1	88,3

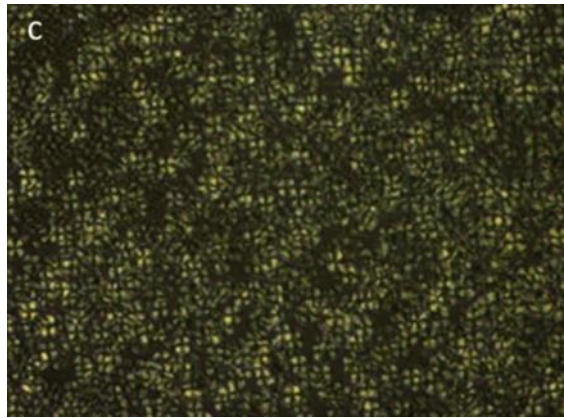
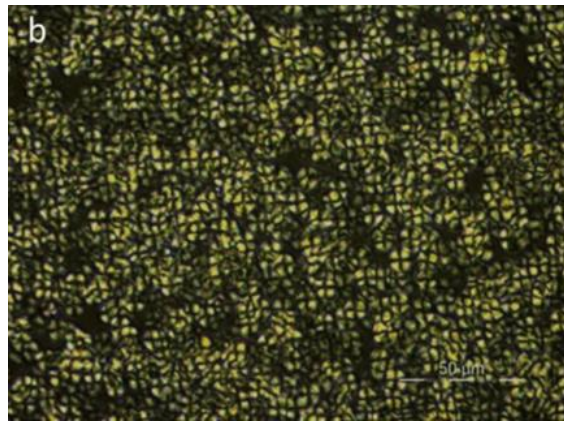
Πίνακας 6. Μεταβολή του αντιστρόφου της ημιπεριόδου ψυχρής κρυστάλλωσης ($1/t_{1/2}$) και της θερμότητας της κορυφής ψυχρής κρυστάλλωσης (ΔH_{cc}) συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης.

Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	$1/t_{1/2}$ (min ⁻¹)	ΔH_{cc} (J/g)
2,5	0,17575	46,6
5	0,25316	46,2
7,5	0,33636	45,3
10	0,42444	45,1
15	0,60606	44,6
20	0,89686	44,1

8.2.4 Μελέτη της μορφολογίας του PBF με οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός

Κατά τη μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης υπό μεγάλη υπέρψυξη (σε $T_c < 140$ °C) μέσω PLOM, παρατηρήθηκε σχηματισμός σφαιρολίθων που παρουσιάζουν το χαρακτηριστικό Σταυρό της Μάλτας. Κατά την κρυστάλλωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οι σφαιρόλιθοι που σχηματίστηκαν εμφάνισαν δακτυλίους. Η απόσταση μεταξύ των δακτυλίων αυξανόταν με αύξηση της θερμοκρασίας. Σε υψηλές θερμοκρασίες, ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους των σφαιρολίθων ήταν χαμηλότερος. Ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, η πυκνότητα των πυρήνων ήταν υψηλή.



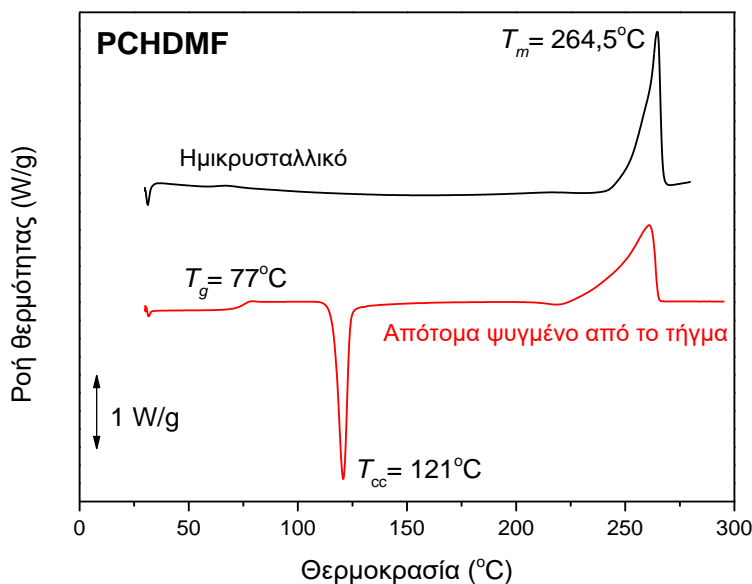


Εικόνα 8-8. Φωτογραφίες PLOM για το PBF. Απεικονίζονται σφαιρόλιθοι που σχηματίστηκαν από ισόθερμη κρυστάλλωση του PBF σε θερμοκρασία α) $T_c = 135$ °C για $t = 5$ min, b) $T_c = 140$ °C για $t = 5$ min και c) $T_c = 145$ °C για $t = 5$ min.

8.3 Μελέτη της κρυστάλλωσης του PCHDMF

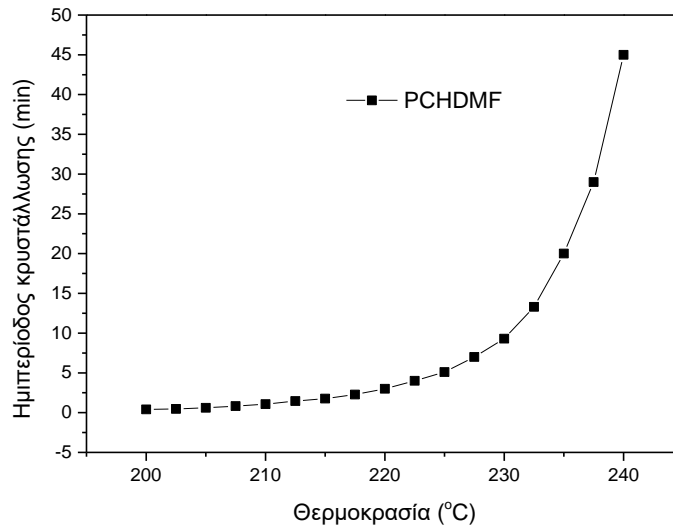
8.3.1 Ισόθερμη κρυστάλλωση του PCHDMF

Τα θερμογράμματα DSC που καταγράφηκαν με 20 °C/min για τα ημικρυσταλλικά και απότομα ψυγμένα από το τήγμα δείγματα PCHDMF (Εικόνα 8-9) δείχνουν θερμοκρασία κορυφής τήξης $T_m = 264,5$ °C και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $T_g = 77$ °C. Για το απότομα ψυγμένο από το τήγμα δείγμα εμφανίζεται μια οξεία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης σε $T_{cc} = 121$ °C. Είναι αρκετά δύσκολο να γίνει λήψη του συγκεκριμένου πολυμερούς σε άμορφη κατάσταση, καθώς η ταχύτητα κρυστάλλωσής του είναι πολύ μεγάλη.



Εικόνα 8-9. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση ημικρυσταλλικού και άμορφου δείγματος PCHDMF.

Πειράματα ισόθερμης κρυστάλλωσης σε διάφορες θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία τήξης πραγματοποιήθηκαν μετά από αυτοπυρήνωση του δείγματος.

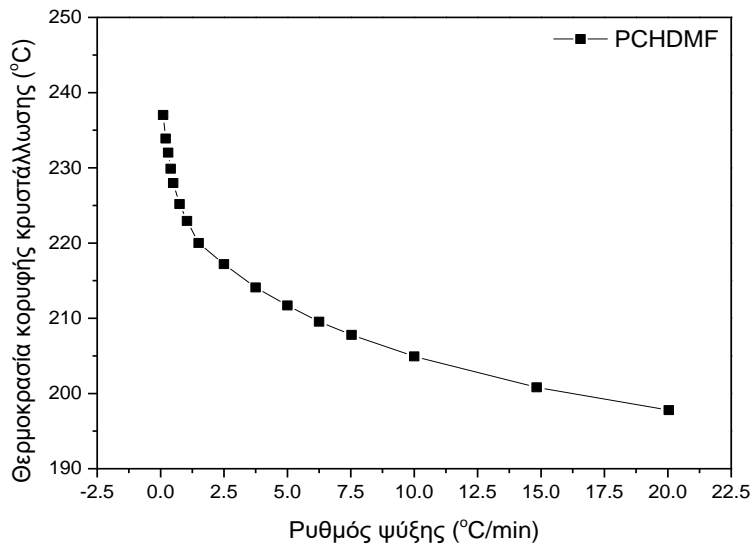


Εικόνα 8-10. Μεταβολή της ημπεριόδου ισόθερμης κρυστάλλωσης με τη θερμοκρασία για το PCHDMF.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 8-10, οι ημπεριόδοι κρυστάλλωσης αυξάνονται σχεδόν εκθετικά με τη θερμοκρασία, γεγονός που δείχνει ότι οι ρυθμοί κρυστάλλωσης μειώνονται επίσης με εκθετικό τρόπο. Σε θερμοκρασίες κάτω των 210 °C, η κρυστάλλωση προχωρά με πολύ γρήγορους ρυθμούς και το πολυμερές κρυσταλλώνεται σχεδόν ακαριαία.

8.3.2 Μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PCHDMF κατά την ψύξη από το τήγμα

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PCHDMF κατά την ψύξη από το τήγμα, μελετήθηκε σε ένα μεγάλο εύρος ρυθμών ψύξης, από 0,1 έως 20 °C/min. Διαπιστώθηκε ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός ψύξης, τόσο πιο ευρεία είναι η κορυφή κρυστάλλωσης. Η μεταβολή της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης με αυξανόμενο ρυθμό ψύξης φαίνεται στην Εικόνα 8-11. Είναι προφανές ότι η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης μειώνεται σημαντικά με αύξηση του ρυθμού ψύξης.



Εικόνα 8-11. Εξάρτηση της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης από το ρυθμό ψύξης για το PCHDMF.

8.4 Μίγματα του PBF

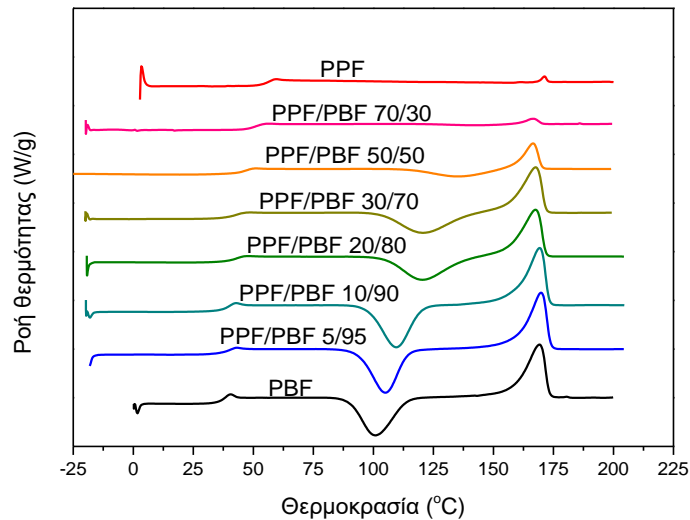
8.4.1 Μίγματα του PBF με φουρανοϊκούς πολυεστέρες

Αρχικά, παρασκευάστηκε μία σειρά μιγμάτων του PBF με άλλους πολυεστέρες του FDCA, για να διερευνηθεί η επίδραση της διαφοροποίησης της διόλης, δηλαδή του δεύτερου μονομερούς από το οποίο συντίθενται, στην αναμιξιμότητα των συστατικών.

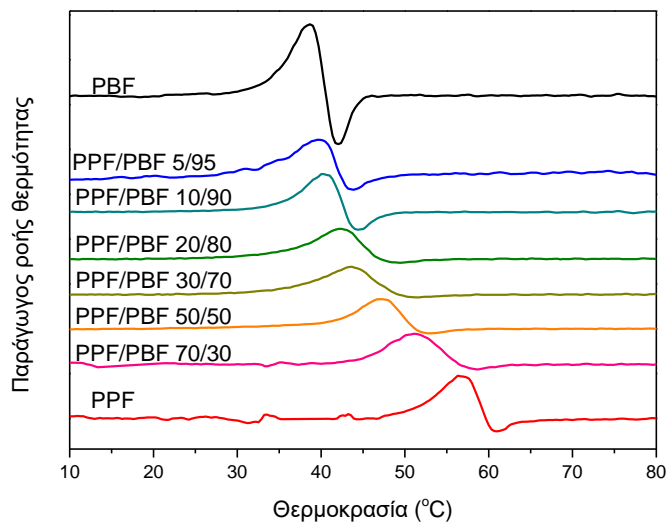
8.4.1.1 Μίγματα PPF/PBF

Η πρώτη σειρά μιγμάτων που παρασκευάστηκε ήταν εκείνη του PBF, με τέσσερις μεθυλενομάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, με τον πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό προπυλενεστέρα) (PPF), με τρεις μεθυλενομάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα. Τα μίγματα παρασκευάστηκαν τόσο για να μελετηθεί η επίδραση της διαφοροποίησης της διόλης όσο και η πιθανή επίδραση του PBF στο ρυθμό κρυστάλλωσής του PPF, αφού οι μελέτες κρυστάλλωσης έχουν δείξει ότι το PBF κρυσταλλώνεται ταχύτερα από το PEF, το οποίο με τη σειρά του κρυσταλλώνεται ταχύτερα από το PPF.

Παρασκευάστηκαν τα μίγματα PPF/PBF με αναλογίες 70/30, 50/50, 30/70, 20/80, 10/90 και 5/95 % κατά βάρος. Τα θερμογράμματα DSC (Εικόνα 8-12) των άμορφων αυτών μιγμάτων κατά τη θέρμανση μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα έδωσαν μία θερμοκρασία μετάβασης υάλου, η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη σύσταση. Το μίγμα PPF/PBF 50/50, για παράδειγμα, έδειξε μία θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης στους 46,4 °C. Επίσης, είναι εμφανής μία διεύρυνση στην περιοχή θερμοκρασιών της μετάβασης υάλου, κυρίως για τις ενδιάμεσες συστάσεις. Ακόμη, όπως φαίνεται από την παράγωγο ροής θερμότητας (Εικόνα 8-13) και από την Εικόνα 8-14, η θερμοκρασία μετάβασης υάλου μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με τη σύσταση ή εμφανίζεται ακόμη και μία θετική απόκλιση, δηλαδή τιμές μεγαλύτερες από εκείνες που αντιστοιχούν στη γραμμική μεταβολή. Το γεγονός αυτό δείχνει δυναμική ομοιογένεια και πιθανότατα καλή αναμιξιμότητα των υλικών στην άμορφη φάση. Η καλή αναμιξιμότητα είναι αναμενόμενη για υλικά με παρόμοια χημική δομή, αφού οι επαναλαμβανόμενες μονάδες των δύο πολυεστέρων διαφέρουν μόνο κατά μία μεθυλενομάδα στο τμήμα που προέρχεται από την διόλη (τέσσερις μεθυλενομάδες στην μονάδα του PBF, τρεις στην μονάδα του PPF). Επίσης, η όμοια χημική δομή αντανακλάται και στις παρόμοιες τιμές της παραμέτρου διαλυτότητας $\delta = 22,4 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ για το PPF και $\delta = 22,2 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ για το PBF. Συνεπώς, είναι αναμενόμενη η αναμιξιμότητα των δύο πολυεστέρων.



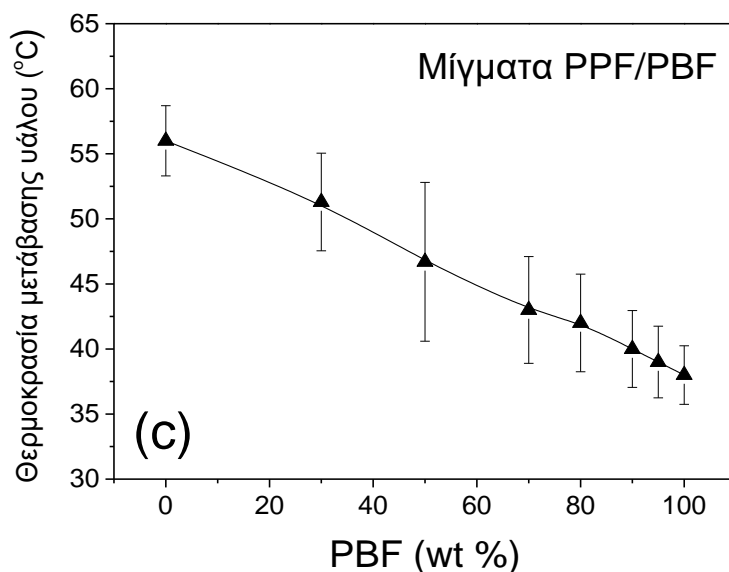
Εικόνα 8-12. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20 °C/min για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα PBF/PPF.



Εικόνα 8-13. Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20 °C/min για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα PPF/PBF. Οι κορυφές δείχνουν τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου.

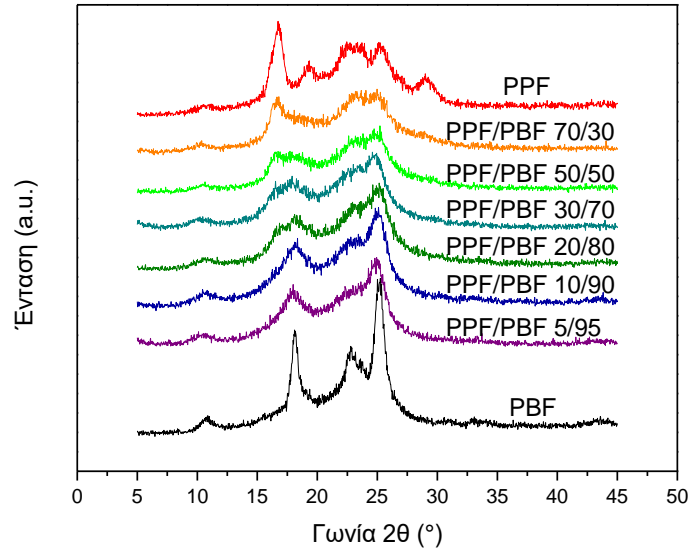
Τέλος, τα μίγματα φαίνεται ότι κρυσταλλώνονται κατά τη θέρμανση. Παρατηρείται μία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, που ουσιαστικά πρόκειται για κρυστάλλωση του PBF, η οποία μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες με

αύξηση του ποσοστού σε PEF, άρα η κρυστάλλωση γίνεται πιο δύσκολη. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συνεχής μείωση της θερμοκρασίας τήξης του PBF, γεγονός που δείχνει αναμιξιμότητα και στην κατάσταση τήγματος. Τόσο το PBF όσο και το PPF τήκονται περίπου στην ίδια θερμοκρασία (170 – 180 °C). Ωστόσο, είναι σαφές από την μείωση της ενθαλπίας τήξης του PBF με αύξηση της περιεκτικότητας σε PPF, ότι το συστατικό που κρυσταλλώνεται είναι πάντα το PBF, ενώ δεν αποκλείεται να συμβαίνει σε μικρό βαθμό κρυστάλλωση του PPF.



Εικόνα 8-14. Εξάρτηση της T_g από την περιεκτικότητα κατά βάρος (% wt) σε PBF στα μίγματα PPF/PBF. Φαίνεται η διεύρυνση της T_g για ενδιάμεσες συστάσεις.

Στην Εικόνα 8-15 φαίνονται τα διαγράμματα ακτινών-Χ για τα μίγματα PPF/PBF. Και στην περίπτωση αυτή και ανάλογα με τη σύσταση των μιγμάτων εμφανίζονται κορυφές ανακλάσεων για τους κρυστάλλους και των δύο συστατικών, κυρίως όμως του PBF.



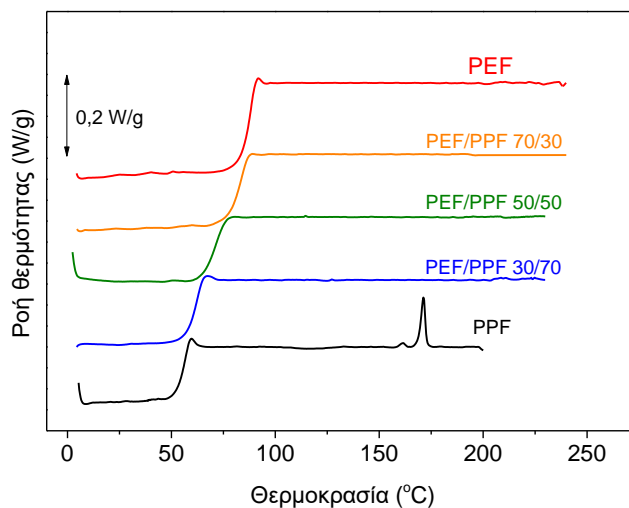
Εικόνα 8-15. Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PPF/PBF όπως παρασκευάστηκαν από το διάλυμα.

8.4.1.2 Μίγματα PEF/PPF

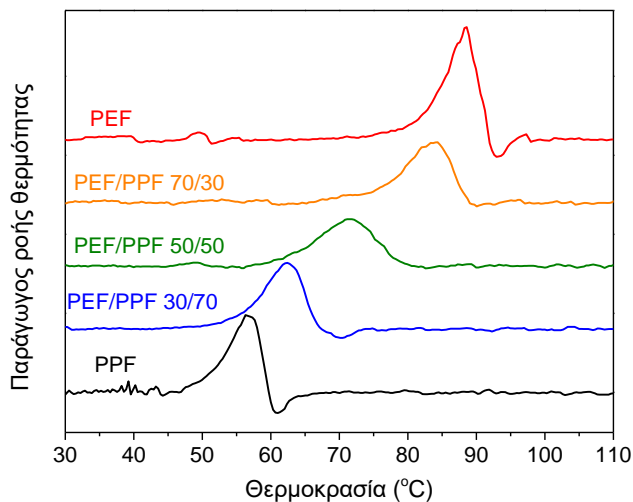
Για την καλύτερη κατανόηση της εξάρτησης της αναμιξιμότητας των πολυεστέρων από τη χημική τους δομή μελετήθηκαν και τα μίγματα του πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PEF), που έχει δύο μεθυλενομάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του, με το PPF με τρεις μεθυλενομάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα.

Παρασκευάστηκαν τα μίγματα PEF/PPF με αναλογίες 30/70, 50/50 και 70/30 % κατά βάρος. Και τα δύο πολυμερή χαρακτηρίζονται από αργούς ρυθμούς κρυστάλλωσης, κάτι που ισχύει ειδικά για δείγματα υψηλού μοριακού βάρους, όπως αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μιγμάτων. Στην Εικόνα 8-19 φαίνονται τα διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PEF/PPF. Είναι χαρακτηριστική η μείωση της έντασης των κορυφών, δηλαδή η μείωση της κρυσταλλικότητας στα μίγματα. Στα θερμογράμματα DSC (Εικόνα 8-16) κατά τη θέρμανση των άμορφων δειγμάτων, καταγράφηκε μία μόνο θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g και διεύρυνση της θερμοκρασιακής περιοχής της μετάβασης για ενδιάμεσες συστάσεις μιγμάτων (Εικόνα 8-18), ενώ δεν υπήρξε ένδειξη για ψυχρή κρυστάλλωση ή τήξη. Το μίγμα PEF/PPF 50/50, για παράδειγμα, έδειξε μία θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης στους 70,5 °C. Με βάση την T_g και τη συμπεριφορά κρυστάλλωσής τους, τα μίγματα PEF/PPF παρουσιάζουν

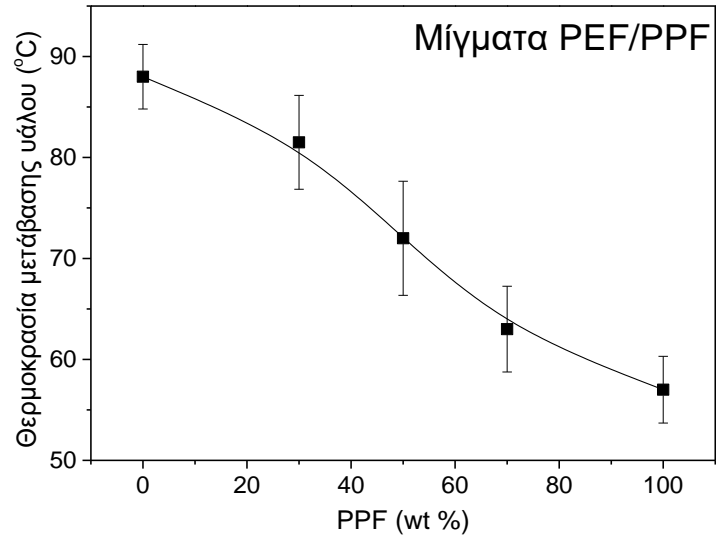
αναμιξιμότητα. Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση των μιγμάτων PPF/PBF, αναμιξιμότητα είναι αναμενόμενη για υλικά με παρόμοια χημική δομή, των οποίων οι επαναλαμβανόμενες μονάδες διαφέρουν μόνο κατά μία μεθυλενομάδα.



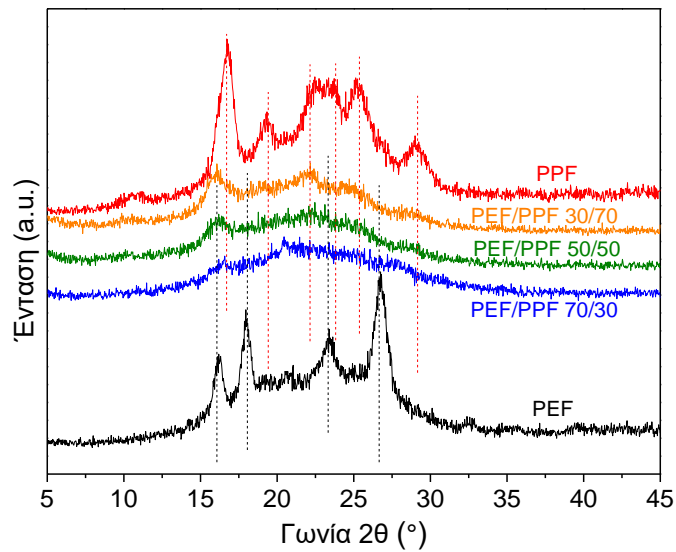
Εικόνα 8-16. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα απότομα ψυγμένα δείγματα PEF/PPF. Ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 20 °C/min.



Εικόνα 8-17. Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα απότομα ψυγμένα δείγματα PEF/PPF.



Εικόνα 8-18. Εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από το περιεχόμενο σε PPF (%wt) στα μίγματα PEF/PPF.



Εικόνα 8-19. Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PEF/PPF.

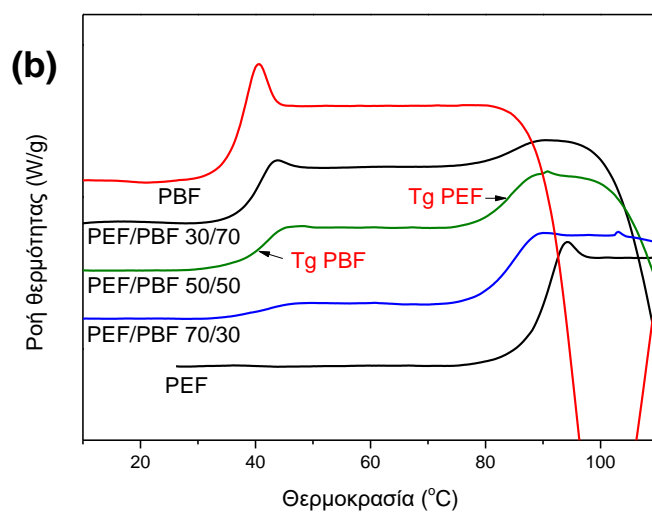
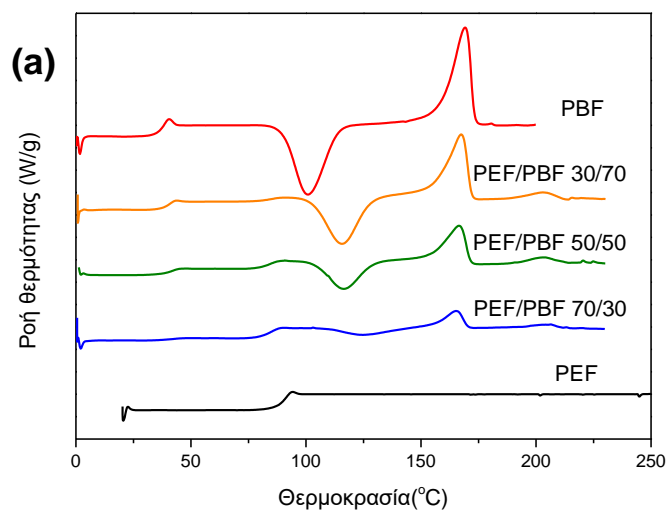
8.4.1.3 Μίγματα PEF/PBF

Παρασκευάστηκαν μίγματα του PBF με το PEF, ώστε να μελετηθεί η επίδραση της αλλαγής της διόλης στην αναμιξιμότητα αλλά και η πιθανή επίδραση του PBF στο ρυθμό κρυστάλλωσής του PEF, αφού οι μελέτες κρυστάλλωσης έχουν δείξει ότι το PBF κρυσταλλώνεται ταχύτερα από το PEF.

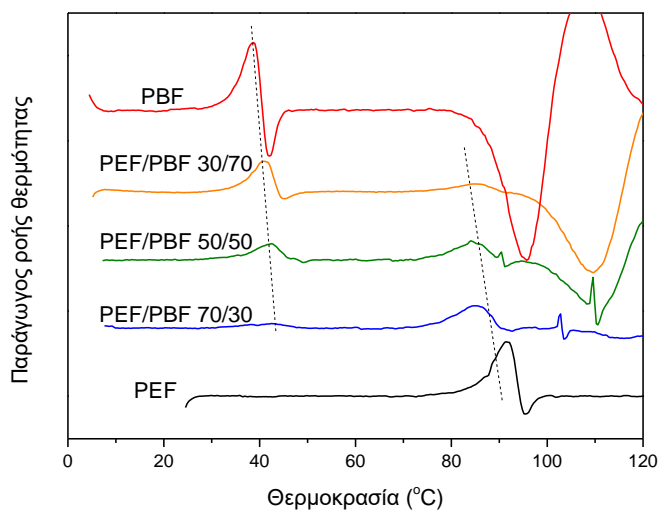
Παρασκευάστηκαν τα μίγματα PEF/PBF με αναλογίες 5/95, 30/70, 40/60, 50/50 και 70/30 % κατά βάρος. Στην Εικόνα 8-20 φαίνονται τα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση άμορφων δειγμάτων από τα μίγματα PEF/PBF μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα. Παρατηρούνται δύο μεταβάσεις υάλου για κάθε σύσταση, όπως μπορεί να γίνει καλύτερα αντιληπτό από τη διπλή κορυφή στην καμπύλη της παραγωγού ροής θερμότητας (Εικόνα 8-21).

Τα δύο συστατικά κρυσταλλώνονται κατά τη θέρμανση (κυρίως το PBF κι ένα μικρό ποσοστό του PEF) και δίνουν μια κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες (πάνω από τις T_g), η οποία διευρύνεται με αύξηση του περιεχομένου σε PEF. Η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης εμφανίζεται σε όλο και μεγαλύτερη θερμοκρασία, δηλαδή η κρυστάλλωση καθίσταται πιο δυσχερής όσο αυξάνεται το ποσοστό του PEF στα μίγματα. Επιπλέον, τα μίγματα δίνουν δύο διακριτές κορυφές τήξης, μια σε χαμηλότερη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο PBF, γύρω στους 160 °C και μια άλλη σε υψηλότερη θερμοκρασία γύρω στους 200 °C που αντιστοιχεί στο PEF. Η κορυφή που αντιστοιχεί στην τήξη του PBF είναι η κύρια, ανεξάρτητα από τη σύσταση του μίγματος. Αυτό το γεγονός αποδεικνύει ότι η ταχύτητα κρυστάλλωσης του PEF αυξάνεται με την ανάμιξή του με το PBF, αφού όπως φαίνεται στο αντίστοιχο θερμογράμμα της Εικόνα 8-20 το καθαρό PEF δεν κρυσταλλώνεται. Αυτό είναι σημαντικό γιατί πιθανή αύξηση της κρυσταλλικότητας του PEF βελτιώνει τις μηχανικές του ιδιότητες, τη σταθερότητα διαστάσεων των αντίστοιχων αντικειμένων και επιπλέον μειώνει τη διαπερατότητα σε αέρια στα υμένα (film) PEF.

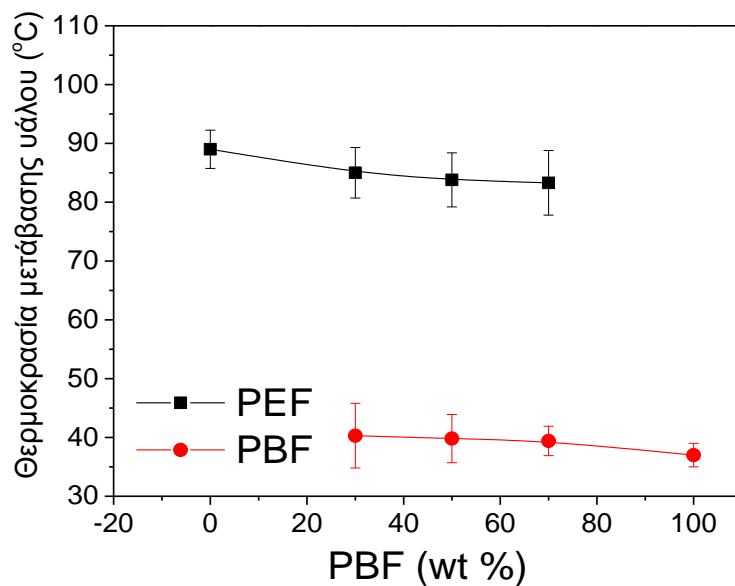
Με αύξηση του ποσοστού του δεύτερου πολυμερούς στο μίγμα παρατηρείται μία χαρακτηριστική μείωση της θερμοκρασίας τήξης του κάθε συστατικού. Η συμπεριφορά αυτή είναι ένδειξη αναμιξιμότητας στην κατάσταση τήγματος. Επιπλέον, καθώς αυξάνεται το ποσοστό του δεύτερου συστατικού, παρατηρείται μία βαθμιαία μετατόπιση της κάθε μίας θερμοκρασίας μετάβασης υάλου προς ενδιάμεσες τιμές, δηλαδή σύγκλιση, κάτι που είναι ένδειξη μερικής αναμιξιμότητας των συστατικών του μίγματος στην άμορφη φάση. Επίσης, φαίνεται ότι ταυτόχρονα συμβαίνει και μία διεύρυνση της μετάβασης υάλου. Η μετατόπιση και η διεύρυνση φαίνεται να είναι πιο σημαντικές στην περίπτωση της υψηλής θερμοκρασίας μετάβασης υάλου, δηλαδή αυτής που αντιστοιχεί στο PEF.



Εικόνα 8-20. (a) Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20 °C/min για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα PEF/PBF και (b) λεπτομέρειες στην περιοχή των T_g .



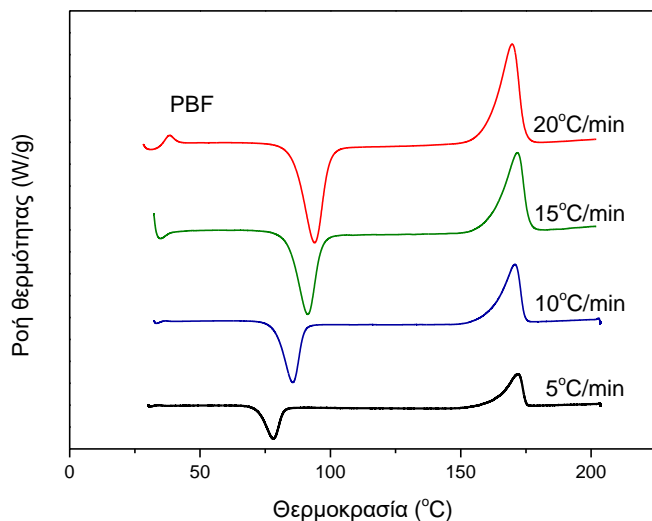
Εικόνα 8-21. Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20 °C/min για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα PEF/PBF. Οι κορυφές δείχνουν τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου.



Εικόνα 8-22. Εξάρτηση των τιμών T_g από την % περιεκτικότητα κατά βάρος (% wt) των μιγμάτων σε PBF στα μίγματα PEF/PBF.

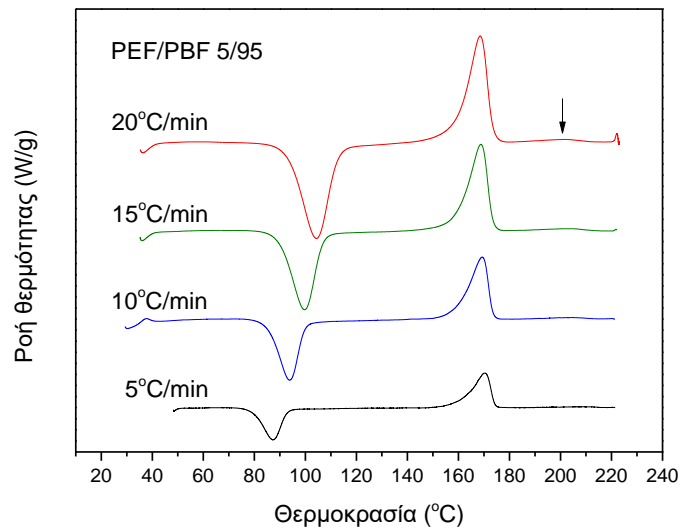
Στα θερμογράμματα φάνηκε η σημαντική τάση κρυστάλλωσης του PEF στα μίγματα με PBF. Το PEF γενικά δεν κρυσταλλώνεται όταν είναι καθαρό, παρά μόνο κατά τη θέρμανσή του με αργούς ρυθμούς και αυτό είναι ένα από τα αρνητικά του χαρακτηριστικά. Γενικά, θεωρείται ότι το PEF έχει 10 φορές πιο αργή κρυστάλλωση από τον πιο σημαντικό εμπορικά πολυεστέρα, το PET. Άρα, στα μίγματα όπου

κρυσταλλώνεται πρώτο το PBF, οι κρύσταλλοι PBF λειτουργούν ως πυρήνες κρυστάλλωσης για το PEF. Το γεγονός ότι η παρουσία του PBF διευκολύνει την κρυστάλλωση του PEF από την υαλώδη κατάσταση είναι πολύ ενθαρρυντικό, καθώς η κρυστάλλωση του PEF είναι επιθυμητή για την βελτίωση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων, όπως και των ιδιοτήτων φραγής έναντι αερίων, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

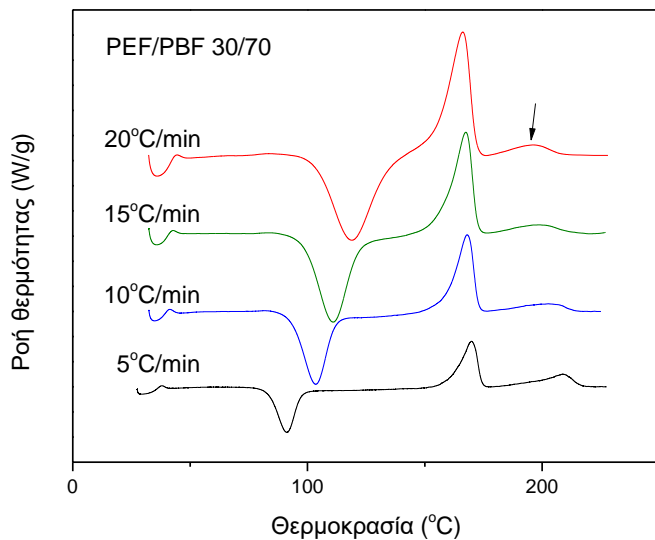


Εικόνα 8-23. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα για το δείγμα PBF.

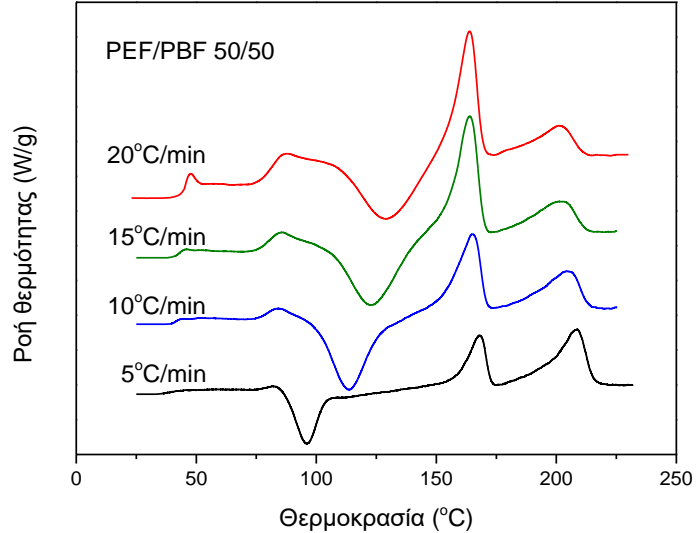
Για καλύτερη μελέτη του φαινομένου της κρυστάλλωσης, έγινε σειρά πειραμάτων θέρμανσης με διαφορετικούς ρυθμούς σε δείγματα των μιγμάτων μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα. Όπως φαίνεται στα θερμογράμματα DSC, κατά τη θέρμανση των άμορφων αρχικά δειγμάτων (Εικόνα 8-23 – Εικόνα 8-26) έγινε κρυστάλλωση από την υαλώδη κατάσταση κυρίως του PBF, αλλά και του PEF σε ένα βαθμό. Δεν διακρίνονται διαφορετικές κορυφές κρυστάλλωσης, ωστόσο διακρίνονται οι διαφορετικές κορυφές τήξης των δύο πολυμερών. Επίσης, όπως αναμενόταν, η κορυφή τήξης του PEF γίνεται πιο έντονη όταν είναι μεγάλο το ποσοστό PEF στα μίγματα. Επίσης φαίνεται εντονότερη όσο πιο αργός είναι ο ρυθμός θέρμανσης. Στην περίπτωση του μίγματος 50/50 (Εικόνα 8-26), η ενθαλπία της κορυφής τήξης του PEF είναι μεγαλύτερη από εκείνη του PBF όταν ο ρυθμός θέρμανσης είναι αργός (5 °C/min), καθώς το PEF συνεχίζει να κρυσταλλώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, την ώρα που το PBF αρχίζει να τήκεται ήδη κάτω από τους 170 °C. Τέλος, όσο πιο αργός είναι ο ρυθμός θέρμανσης, τόσο πιο χαμηλή είναι η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης.



Εικόνα 8-24. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα για το δείγμα PEF/PBF 5/95.



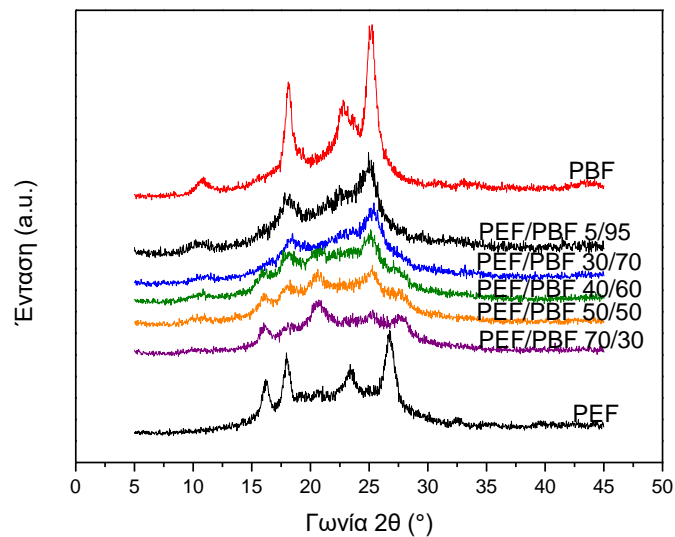
Εικόνα 8-25. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα για το δείγμα PEF/PBF 30/70.



Εικόνα 8-26. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα για το δείγμα PEF/PBF 50/50.

Στην Εικόνα 8-27 φαίνονται τα διαγράμματα ακτινών-Χ για τα μίγματα PEF/PBF. Στα διαγράμματα των μιγμάτων εμφανίζονται κορυφές και για τα δύο συστατικά, που σημαίνει πως και τα δύο πολυμερή κρυσταλλώθηκαν. Μάλιστα για το PEF εμφανίζεται η β- κρυσταλλική του μορφή στα μίγματα, επειδή κρυσταλλώθηκε από διάλυμα.

Όσον αφορά την κρυσταλλικότητα, είναι φανερό ότι τα μίγματα, παρ' ότι έχουν κρυσταλλωθεί από διάλυμα, εμφανίζουν κρυσταλλικότητα η οποία μειώνεται με αύξηση της ποσότητας του δεύτερου συστατικού, καθώς είναι φανερή η μείωση της έντασης των κρυσταλλικών κορυφών. Αν και τα δύο συστατικά κρυσταλλώνονται, ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται με αύξηση της ποσότητας του δεύτερου συστατικού, λόγω της ασυμβατότητας στα κρυσταλλικά πλέγματα. Έτσι, στις ενδιάμεσες συστάσεις εμφανίζονται οι χαμηλότερες τιμές κρυσταλλικότητας.



Εικόνα 8-27. Διαγράμματα ακτινών-Χ (WAXD) για τα μίγματα PEF/PBF όπως παρασκευάστηκαν από διάλυμα, σε σύγκριση με τα καθαρά πολυμερή.

8.4.1.4 Αντίστοιχα τερεφθαλικά μίγματα PET/PPT, PPT/PBT και PET/PBT

Προηγουμένως, εξετάστηκε η επίδραση του μήκους της αλειφατικής διόλης στην αναμιξιμότητα και τη δυναμική ομοιογένεια των ζευγών των φουρανοϊκών πολυεστέρων. Για να εκτιμηθεί η επίδραση της γεωμετρίας και της κινητικότητας του αρωματικού άκαμπτου τμήματος στην αναμιξιμότητα για τις ίδιες διόλες, μελετήθηκε μια σειρά μιγμάτων, αποτελούμενη από τους αντίστοιχους τερεφθαλικούς πολυεστέρες (PET, PPT, PBT). Παρασκευάστηκαν τα μίγματα PET/PPT με αναλογίες 25/75, 50/50 και 75/25 % κατά βάρος, τα μίγματα PPT/PBT με αναλογίες 25/75, 50/50 και 75/25 % κατά βάρος και τα μίγματα PET/PBT με αναλογίες 25/75, 50/50 και 75/25 % κατά βάρος.

Αυτό που παρατηρήθηκε είναι η ύπαρξη μίας T_g και στις τρεις σειρές μιγμάτων (PET/PPT, PPT/PBT και PET/PBT). Επίσης, φάνηκε πως οι T_g μεταβάλλονται σχεδόν γραμμικά με τη σύσταση των μιγμάτων. Μόνο για τα μίγματα που δεν μπορούν να ληφθούν άμορφα, γιατί ακόμα και κατά την απότομη ψύξη από το τήγμα κρυσταλλώνονται, οι τιμές T_g προκύπτουν μεγαλύτερες και αποκλίνουν από την ευθεία, όπως αναμένεται για ημικρυσταλλικά δείγματα. Σε κάθε περίπτωση παρατηρούνται στα μίγματα οι κορυφές τήξης των διαφορετικών πολυμερών με εξαίρεση τα μίγματα PPT/PBT, που όμως οι θερμοκρασίες τήξης είναι παραπλήσιες. Αυτό σημαίνει ότι τα δύο συστατικά κρυσταλλώνονται χωριστά, συνεπώς τελικά

διαχωρίζονται. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα τερεφθαλικά μίγματα παρουσίασαν ψυχρή κρυστάλλωση και μείωση της θερμοκρασίας τήξης.

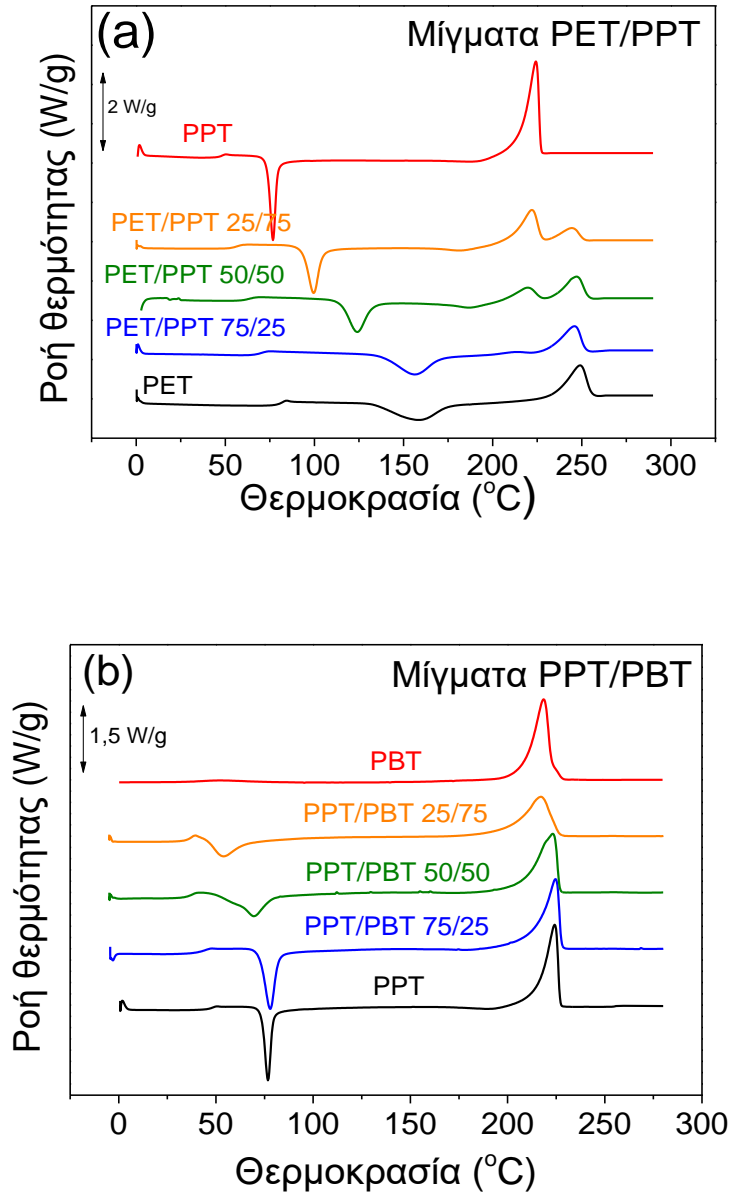
Για τα μίγματα PET/PPT εμφανίστηκε μια μόνο εξαρτώμενη από τη σύσταση θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Το PPT κρυσταλλώνεται πιο γρήγορα από την άμορφη κατάσταση σε σύγκριση με το PET, με αποτέλεσμα μια οξεία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης. Και τα δύο συστατικά του μίγματος κρυσταλλώνονται κατά τη θέρμανση των ουσιαστικά άμορφων υλικών.

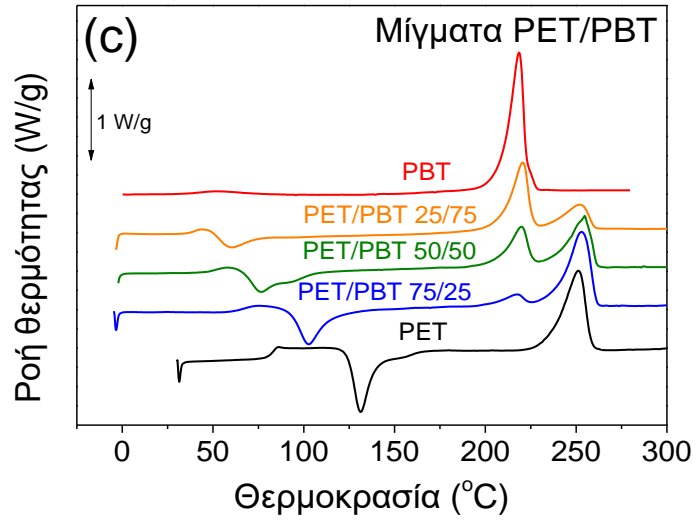
Το PBT είναι ένα πολυμερές που κρυσταλλώνεται πολύ γρήγορα και δεν μπορεί να ληφθεί στην άμορφη κατάσταση. Τόσο τα μίγματα PPT/PBT όσο και τα μίγματα PET/PBT με υψηλό ποσοστό PPT ή PET αντίστοιχα, έδειξαν μία θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Σε κάθε περίπτωση, εμφανίστηκε μια μόνο εξαρτώμενη από τη σύσταση T_g , αν και παρατηρήθηκε σημαντική κρυστάλλωση κατά την απότομη ψύξη για τα μίγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε PBT.

Οι τιμές T_g μειώνονται γραμμικά στην περίπτωση των μιγμάτων PET/PPT. Στα μίγματα PPT/PBT και PET/PBT παρατηρήθηκαν αποκλίσεις από τη γραμμικότητα για μεγάλα ποσοστά PBT, αλλά αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα ήταν στην πραγματικότητα ημικρυσταλλικά, και επομένως τα μετρούμενα T_g ήταν υψηλότερα από το αναμενόμενο για άμορφα δείγματα. Τέλος, στα μίγματα PET/PPT και PPT/PBT παρατηρείται ταπείνωση της θερμοκρασίας τήξης, ενώ στην περίπτωση των μιγμάτων PET/PBT δεν παρατηρείται.

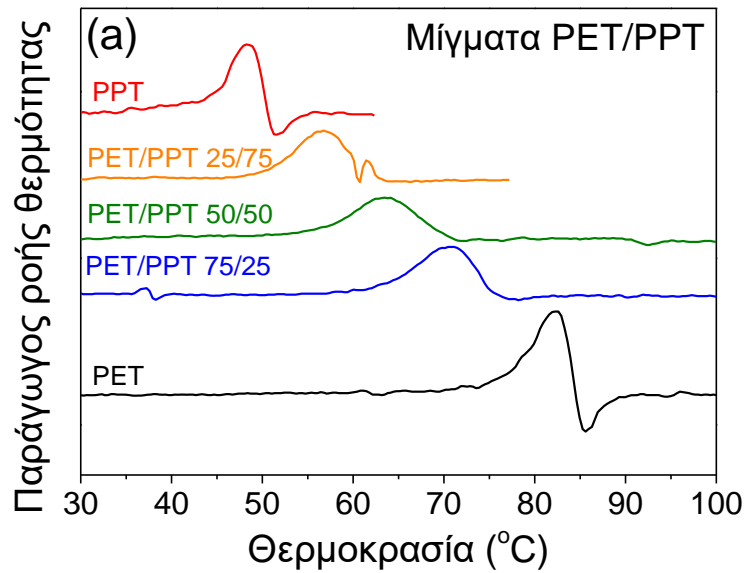
Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες των PET και PPT διαφέρουν κατά μία μεθυλενομάδα. Το ίδιο ισχύει και για τα PPT και PBT. Η αντίστοιχη διαφορά μεταξύ PET και PBT είναι δύο μεθυλενομάδες. Έτσι, αναμενόταν ότι τα μίγματα PET/PPT και PPT/PBT θα έδειχναν αυξημένη αναμιξιμότητα λόγω των ομοιοτήτων στην δομή των συστατικών τους. Αυτό όμως δεν ισχύει για τα μίγματα PET/PBT, παρά την μία θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που εμφανίζουν, αφού η μία μετάβαση υάλου στην πραγματικότητα μαρτυρά την δυναμική ομοιογένεια και όχι την αναμιξιμότητα. Οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητάς τους είναι μεν σχετικά κοντινές αλλά όχι πολύ, δηλαδή $\delta = 22,0 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ για το PET, $\delta = 21,5 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ για το PPT και $\delta = 21,0 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ για το PBT. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι τιμές της παραμέτρου διαλυτότητας έχουν υπολογιστεί με προσεγγιστική μέθοδο και δεν μπορούν να υπολογιστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια. Αυτό μπορεί να συμβαίνει στην περίπτωση των μιγμάτων PET/PBT και γενικά των τερεφθαλικών πολυεστέρων. Αντίθετα, στα αντίστοιχα φουρανοϊκά μίγματα PEF/PBF όπου $\delta = 22,5 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ για το PEF και $\delta = 22,2 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ για το PBF, παρατηρούνται δύο μεταβάσεις υάλου, καθώς η μοριακή δυναμική αυτών των πολυμερών είναι αρκετά διαφορετική. Η ύπαρξη του φουρανικού δακτυλίου αντί του φαινυλικού, προκαλεί περιορισμούς στην κινητικότητα, λόγω της έλλειψης συμμετρίας και της δυσκολίας

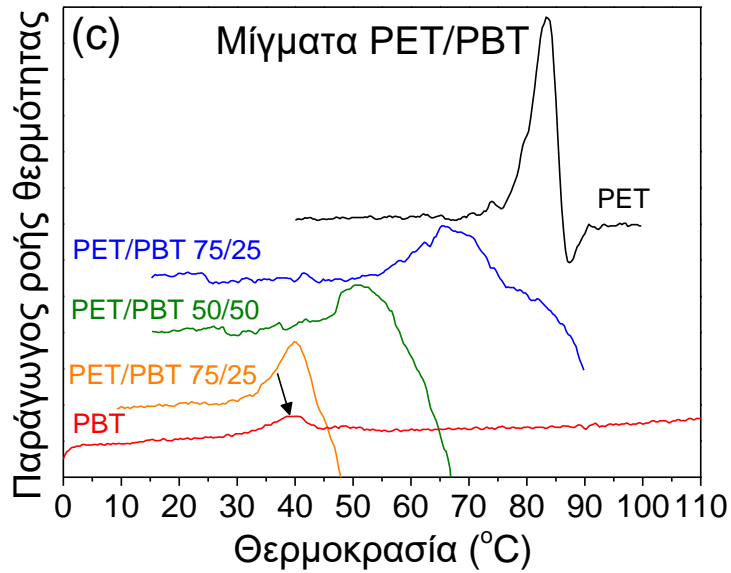
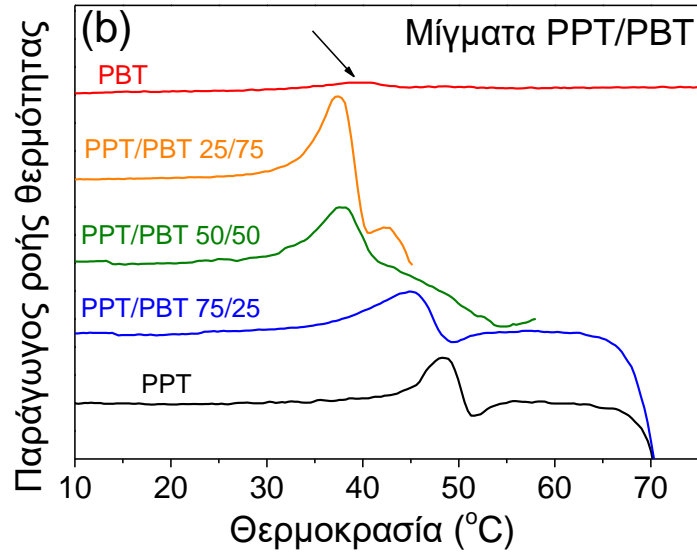
περιστροφής του φουρανικού δακτυλίου. Οι περιορισμοί αυτοί, σε συνδυασμό με τις διαφορές στις επαναλαμβανόμενες μονάδες των φουρανοϊκών πολυεστέρων (προσθήκη ακόμα και μιας μεθυλενομάδας), συνεπάγονται μεγάλη μεταβολή της κινητικότητας και άρα διαφορές στη δυναμική των υαλωδών πολυμερών.



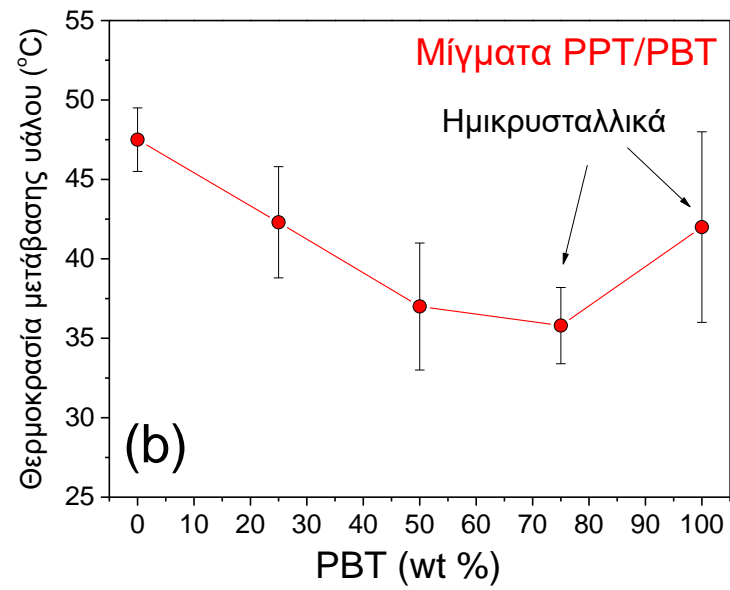
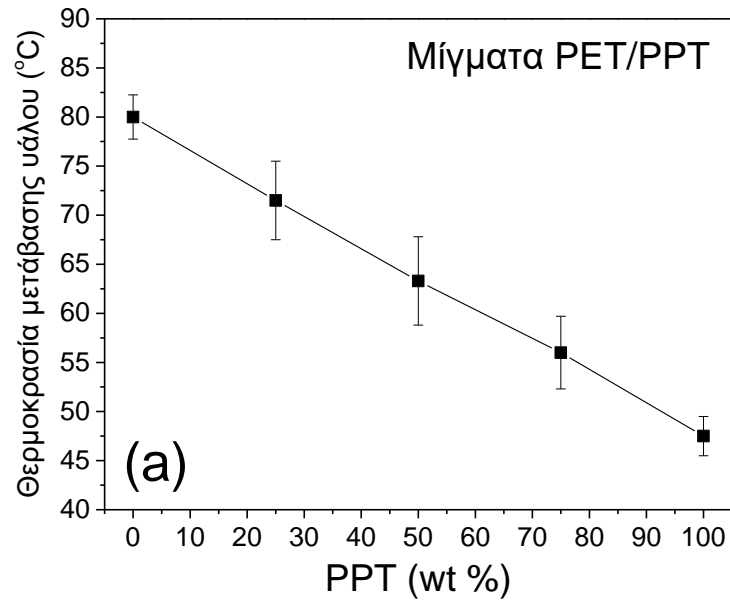


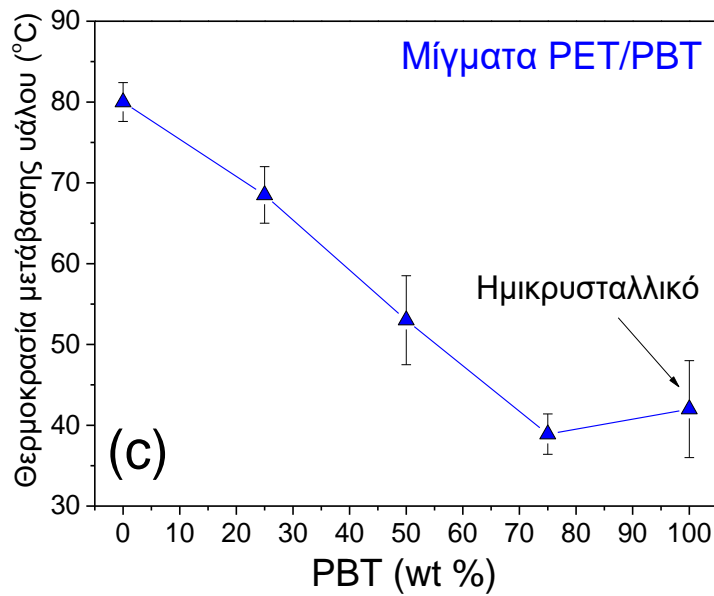
Εικόνα 8-28. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα απότομα ψυγμένα δείγματα (a) PET/PPT (b) PPT/PBT και (c) PET/PBT.





Εικόνα 8-29. Παράγωγοι ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για απότομα ψυγμένα δείγματα (a) PET/PPT, (b) PPT/PBT και (c) PET/PBT.





Εικόνα 8-30. Εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από (a) το % wτ περιεχόμενο σε PPT στα μίγματα PET/PPT (b) το % wτ περιεχόμενο σε PBT στα μίγματα PPT/PBT και (c) το % wτ περιεχόμενο σε PBT στα μίγματα PET/PBT.

8.4.1.5 Μίγματα PCHDMF/PBF

Η ομάδα των μιγμάτων του PBF με άλλους φουρανοϊκούς πολυεστέρες έκλεισε με τα μίγματα του PBF με τον πολυ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλενεστέρα) (PCHDMF), ο οποίος παρουσιάζει πολύ ταχύτερη κρυστάλλωση από τους υπόλοιπους φουρανοϊκούς πολυεστέρες και είναι δύσκολο να γίνει λήψη του σε άμορφη κατάσταση. Το PCHDMF παρουσιάζει υψηλή θερμική και μηχανική αντοχή κι έχει ιδιότητες κατάλληλες για την παραγωγή ινών, όπως και το τερεφθαλικό ανάλογό του, PCHDMT. Παρασκευάστηκαν τα μίγματα PCHDMF/PBF με αναλογίες 25/75, 50/50, 75/25 και 90/10 % κατά βάρος.

Στα διαγράμματα ακτινών-Χ των μιγμάτων (Εικόνα 8-34) φαίνονται οι κορυφές ανάκλασης των κρυστάλλων και των δύο πολυμερών. Ωστόσο, η κρυσταλλικότητα είναι γενικά μειωμένη στα μίγματα. Κρυσταλλώνεται μόνο το PCHDMF, ενώ το PBF δεν κρυσταλλώνεται παρά μόνο αν είναι σε μεγάλα ποσοστά (πάνω από 50% w/w), όπως αποδεικνύεται από το γεγονός ότι δεν εμφανίζεται κορυφή τήξης, δηλαδή η κρυστάλλωσή του μάλλον παρεμποδίστηκε. Για το PCHDMF συμβαίνει μείωση της θερμοκρασίας τήξης με αύξηση του ποσοστού του PBF. Επίσης, η θερμότητα τήξης που αντιστοιχεί στην κορυφή τήξης του PCHDMF,

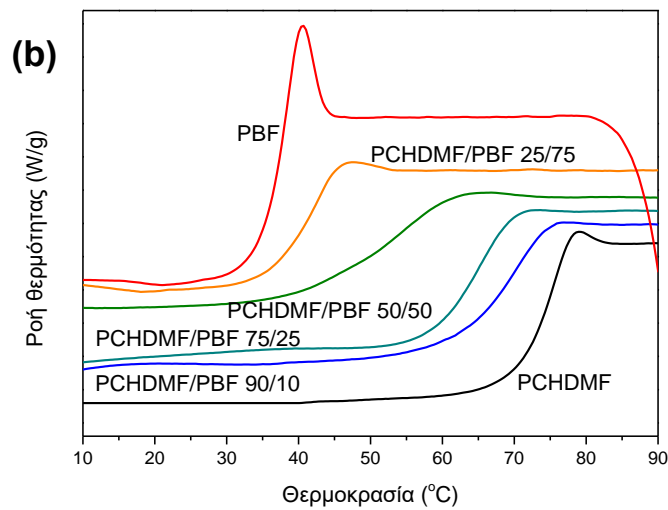
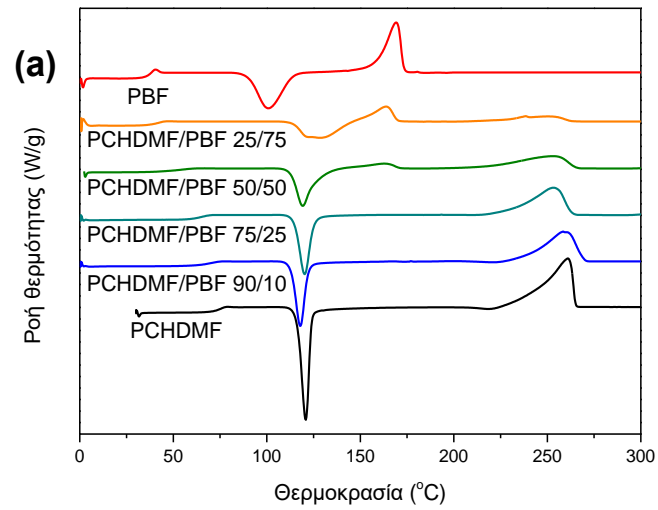
κανονικοποιημένη μέσω της μάζας του, ήταν ελαφρώς μειωμένη στα μίγματα, μαζί με μια μείωση της θερμοκρασίας τήξης.

Στα θερμογράμματα DSC των μιγμάτων μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα (Εικόνα 8-31), εμφανίζεται μόνο μία (εξαρτώμενη από τη σύσταση) μετάβαση υάλου και επίσης μία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης σε κάθε σύσταση μιγμάτων. Έχουν προταθεί διάφορες εξισώσεις για την πρόβλεψη της μεταβολής της T_g με τη σύσταση των αναμιγμένων μιγμάτων. Η εξίσωση του Fox είναι:

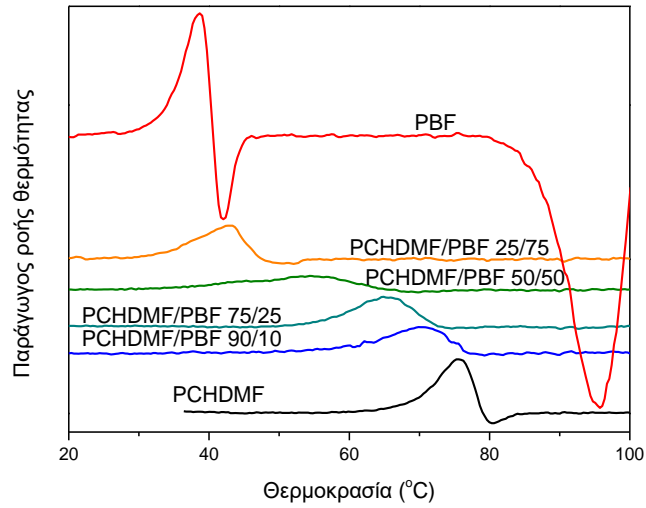
$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (8.1)$$

όπου w_1 και w_2 τα κλάσματα μάζας των συστατικών και T_{g1} και T_{g2} οι θερμοκρασίες μετάβασης υάλου των δύο πολυμερών. Η εξίσωση του Fox φαίνεται να περιγράφει αρκετά καλά τη μεταβολή των τιμών T_g με τη σύσταση, καθώς οι θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές ελάχιστα αποκλίνουν από τις πειραματικές τιμές (Εικόνα 8-33). Φαίνεται πως το εύρος της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης αυξήθηκε.

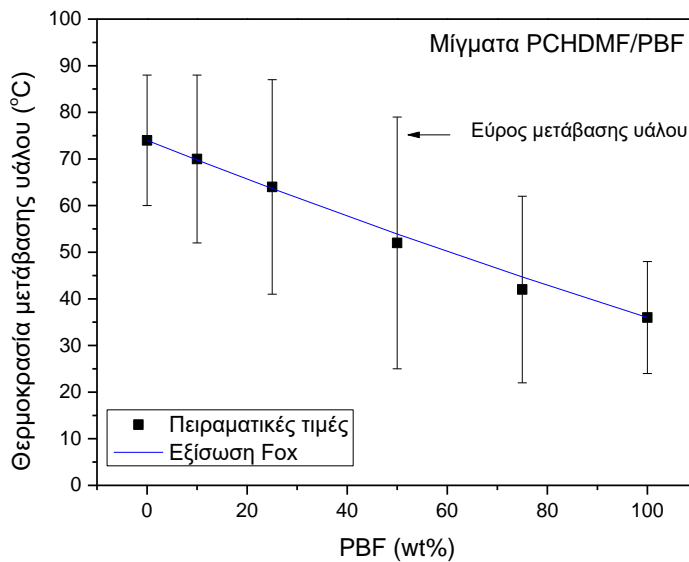
Λαμβάνοντας υπόψη ότι $\delta = 22,2$ για το PBF και $21,6 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ για το PCHDMF, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι τα μίγματα PCHDMF/PBF μπορεί να είναι αναμίγμα ή τουλάχιστον μερικώς αναμίγμα. Σε προηγούμενη μελέτη, τα μίγματα PET/PBF βρέθηκαν επίσης ότι δείχνουν υαλώδη μετάβαση εξαρτώμενη από τη σύσταση, καθώς $\delta = 22,2$ για το PBF και $\delta = 22 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ για το PET. Παρ' όλα αυτά, τα μίγματα PPT/PBF, με $\delta = 22,2$ για το PBF και $\delta = 21,5 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ για το PPT, έδειξαν δύο υαλώδεις μεταβάσεις.



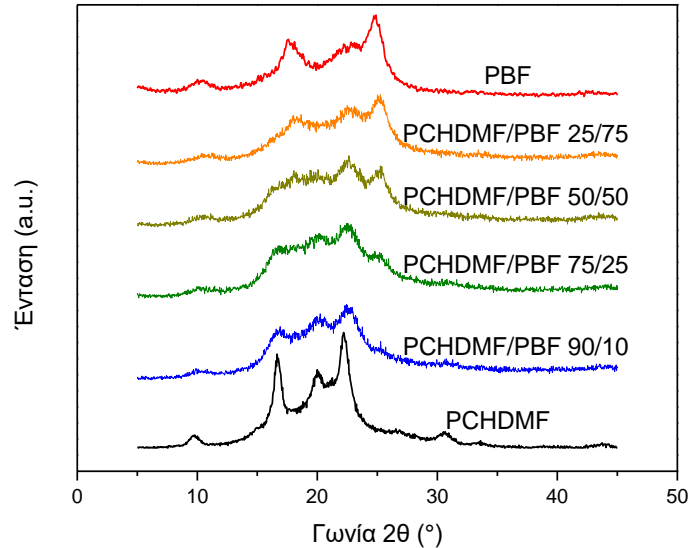
Εικόνα 8-31. (a) Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση με 20 °C/min για τα μίγματα PCHDMF/PBF μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα και (b) λεπτομέρειες από την περιοχή της T_g .



Εικόνα 8-32. Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα μίγματα PCHDMF/PBF. Οι κορυφές δείχνουν τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου.



Εικόνα 8-33. Μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης συναρτήσει του περιεχομένου % κατά βάρος (%wt) σε PBF για τα μίγματα PCHDMF/PBF.



Εικόνα 8-34. Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PCHDMF/PBF.

8.4.2 Μίγματα του PBF με άλλους πολυεστέρες της 1,4-βουτανοδιόλης

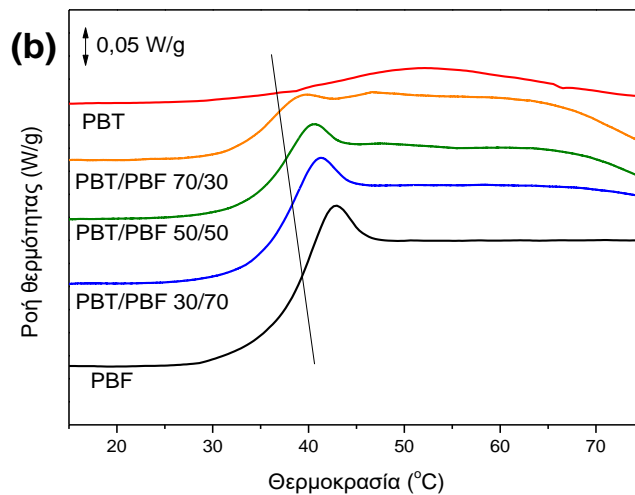
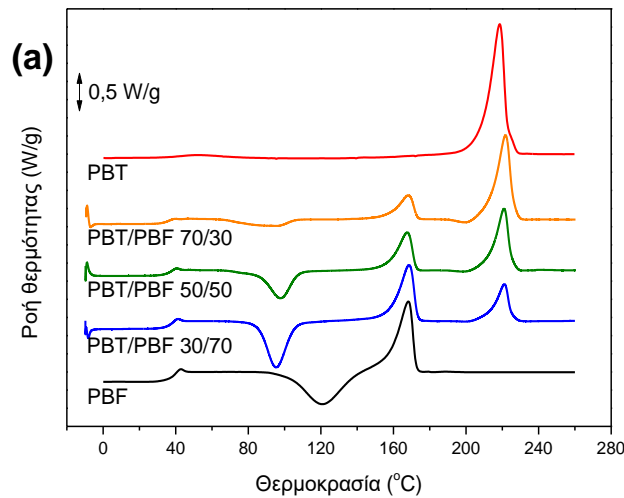
Στη συνέχεια, παρασκευάστηκε σειρά μιγμάτων του PBF με άλλους πολυεστέρες της 1,4-βουτανοδιόλης με εμπορικό ενδιαφέρον, όπως ο πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (PBT) και ο πολυ(2,6-ναφθαλινοδικαρβοξυλικός βουτυλενεστέρας) (PBN).

8.4.2.1 Μίγματα PBT/PBF

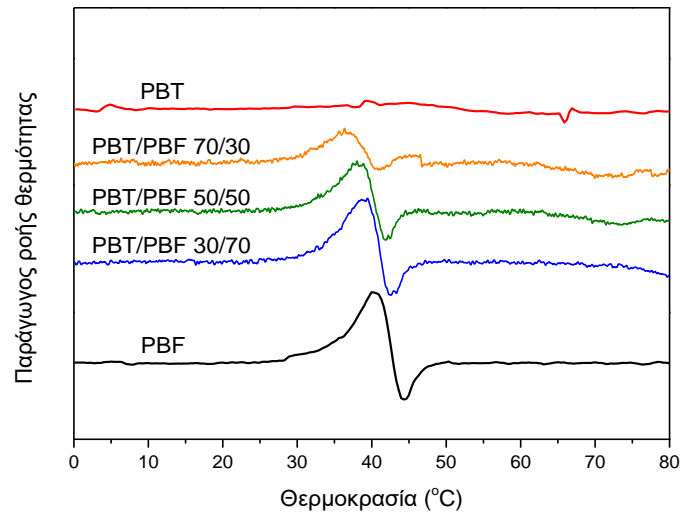
Το PBT είναι ένας πολύ σημαντικός εμπορικός πολυεστέρας από πετρέλαιο, που έχει ικανότητα σχηματισμού ινών και κρυσταλλώνεται ταχύτατα κατά την ψύξη από το τήγμα. Με βάση την λογική της έστω μερικής αντικατάστασης του πετροχημικού PBT από το βιοβασιζόμενο PBF, δοκιμάστηκαν τα μίγματα των δύο πολυεστέρων. Παρασκευάστηκαν τα μίγματα PBT/PBF με αναλογίες 30/70, 50/50 και 70/30 % κατά βάρος.

Τα μίγματα PBT/PBF έδειξαν κρυσταλλικές κορυφές και των δύο συστατικών στα διαγράμματα ακτινών-X (Εικόνα 8-37). Στα θερμογράμματα DSC (Εικόνα 8-35) φάνηκε ότι, παρά την απότομη ψύξη του τήγματος, το PBT προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί. Σε κάθε περίπτωση, η μετάβαση υάλου φάνηκε να μετατοπίζεται στα μίγματα προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή η T_g εξαρτάται από τη σύσταση και μετατοπίζεται προς την τιμή της T_g του PBT. Αυτό είναι ορατό τόσο στη

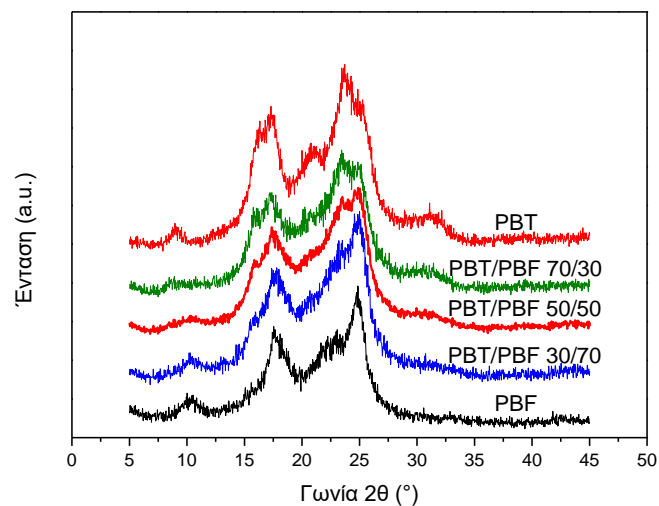
μεγέθυνση των θερμογραμμάτων στην περιοχή της μετάβασης υάλου (Εικόνα 8-35), όσο και στις καμπύλες παραγώγου ροής θερμότητας (Εικόνα 8-36). Στην πραγματικότητα, η τιμή της T_g για το PBT δεν μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα με ακρίβεια, αφού το PBT δεν μπορεί να ληφθεί άμορφο. Οπότε είναι πολύ μικρή η αύξηση της ειδικής θερμότητας C_p στην περιοχή της μετάβασης υάλου. Επίσης, η μικρή αυτή αύξηση εμφανίζεται σε υψηλότερη θερμοκρασία, αφού πρόκειται για αρκετά κρυσταλλικό δείγμα. Για κάθε σύσταση μίγματος, παρουσιάζεται μία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, η οποία μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ποσοστού σε PBF. Εμφανίζονται οι κορυφές τήξης και των δύο συστατικών, οι οποίες μετατοπίζονται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ποσοστού το δεύτερου συστατικού στο μίγμα. Πρέπει να τονιστεί πως το μοριακό βάρος του PBT που χρησιμοποιήθηκε ήταν ιδιαίτερα υψηλό και αυτό δυσχεραίνει την καλή ανάμιξη των πολυμερών σε μοριακό επίπεδο.



Εικόνα 8-35. (α) Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα PBT/PBF και (b) λεπτομέρειες στην περιοχή των T_g .



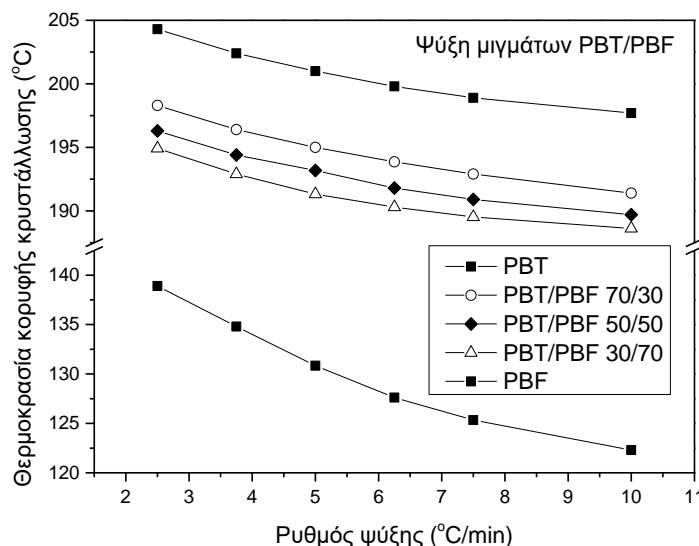
Εικόνα 8-36. Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα PBT/PBF. Οι κορυφές δείχνουν τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου.



Εικόνα 8-37. Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PBT/PBF.

Μελετήθηκε η κρυστάλλωση του PBT στα μίγματα κατά την ψύξη από το τήγμα με διάφορους ρυθμούς ψύξης (Εικόνα 8-38). Όπως είναι φανερό, η κορυφή κρυστάλλωσης εμφανίζεται σε αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία στα μίγματα όσο αυξάνεται η ποσότητα σε PBF, για τον ίδιο ρυθμό ψύξης. Αυτό σημαίνει ότι είναι πιο

δύσκολη η κρυστάλλωση όσο μειώνεται η συγκέντρωση σε αλυσίδες PBT. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων ομοίως δυσχεραίνουν την κρυστάλλωση του PBT. Επίσης, για δεδομένο υλικό, η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης μειώνεται όσο αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης, αφού μειώνεται ο διαθέσιμος χρόνος κρυστάλλωσης.



Εικόνα 8-38. Μεταβολή της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης συναρτησει του ρυθμού ψύξης για τα μίγματα PBT/PBF.

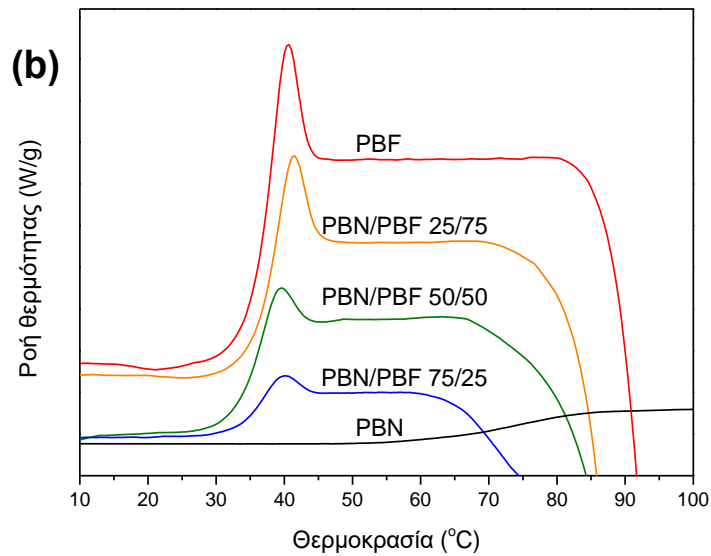
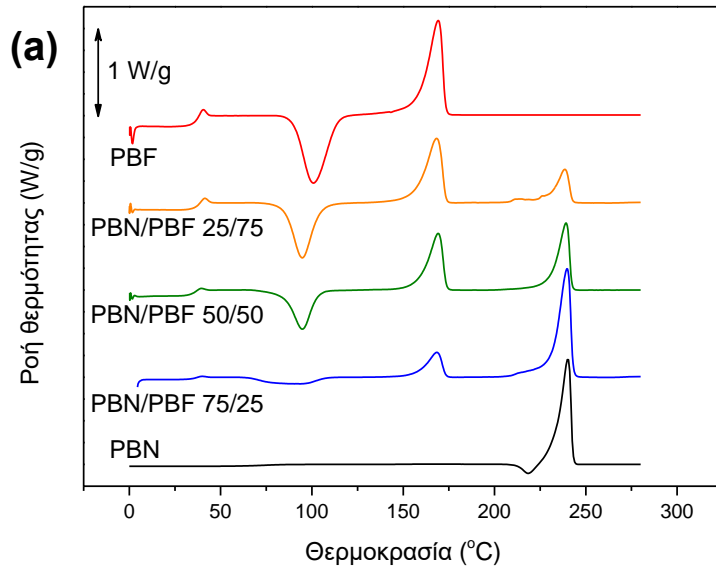
8.4.2.2 Μίγματα PBN/PBF

Άλλος ένας πολυεστέρας της 1,4-βουτανοδιόλης με εμπορικό ενδιαφέρον είναι το PBN, ένας πολυεστέρας από πετρέλαιο με πολύ καλή μηχανική και θερμική αντοχή, λόγω του ναφθαλινικού δακτυλίου στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του. Κρυσταλλώνεται ταχύτατα κατά την ψύξη από το τήγμα και πρακτικά είναι αδύνατο να ληφθεί στην άμορφη κατάσταση. Παρασκευάστηκαν τα μίγματα PBN/PBF με αναλογίες 25/75, 50/50 και 75/25 % κατά βάρος.

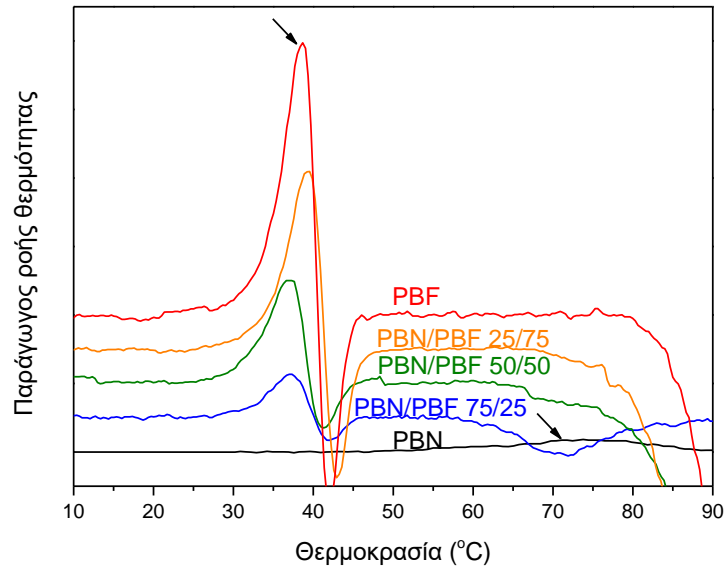
Στα διαγράμματα ακτινών-Χ (Εικόνα 8-41) φαίνεται πως και τα δύο πολυμερή κρυσταλλώθηκαν από το διάλυμα. Ωστόσο, στην περίπτωση των μιγμάτων, οι κορυφές ήταν σημαντικά ευρύτερες με χαμηλότερη ένταση, γεγονός που αποδεικνύει μειωμένο μέγεθος κρυστάλλων και βαθμό κρυσταλλικότητας για τα μίγματα. Επίσης, φαίνεται πως το PBN κρυσταλλώνεται στα μίγματα στην α-

κρυσταλλική μορφή. Το PBN έχει T_g περίπου $82\text{ }^\circ\text{C}$, αρκετά υψηλότερη από εκείνη του PBF ($T_g = 38\text{ }^\circ\text{C}$), και T_m περίπου $241\text{ }^\circ\text{C}$.

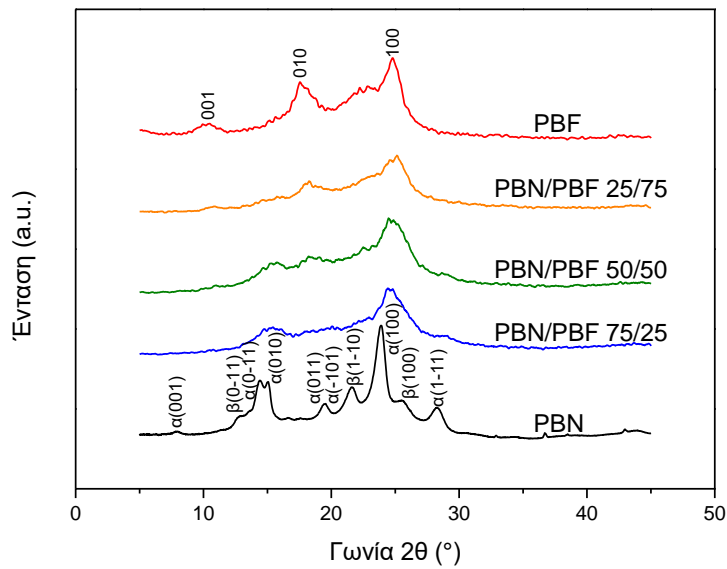
Από τα θερμογράμματα DSC (Εικόνα 8-39) φαίνεται σημαντική τάση κρυστάλλωσης και για τα δύο πολυμερή. Στα μίγματα εμφανίζεται μία κορυφή κρυστάλλωσης, που μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ποσοστού PBF. Το PBN δεν ελήφθη στην υαλώδη άμορφη κατάσταση, παρά την απότομη ψύξη. Στο θερμογράμμα φαίνεται επίσης πως η μετάβαση υάλου του PBF εμφανίζεται σταθερά στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή. Συνεπώς, δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε αναμιξιμότητα. Η μετάβαση υάλου του PBN δεν εμφανίζεται, καθώς συμβαίνει παράλληλα η έντονα εξώθερμη κρυστάλλωση του PBF που την επισκιάζει. Τα μίγματα PBN/PBF είναι μη αναμίξιμα.



Εικόνα 8-39. (α) Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα PBN/PBF και (β) λεπτομέρειες στην περιοχή της T_g .



Εικόνα 8-40. Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα μίγματα PBN/PBF.



Εικόνα 8-41. Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PBN/PBF.

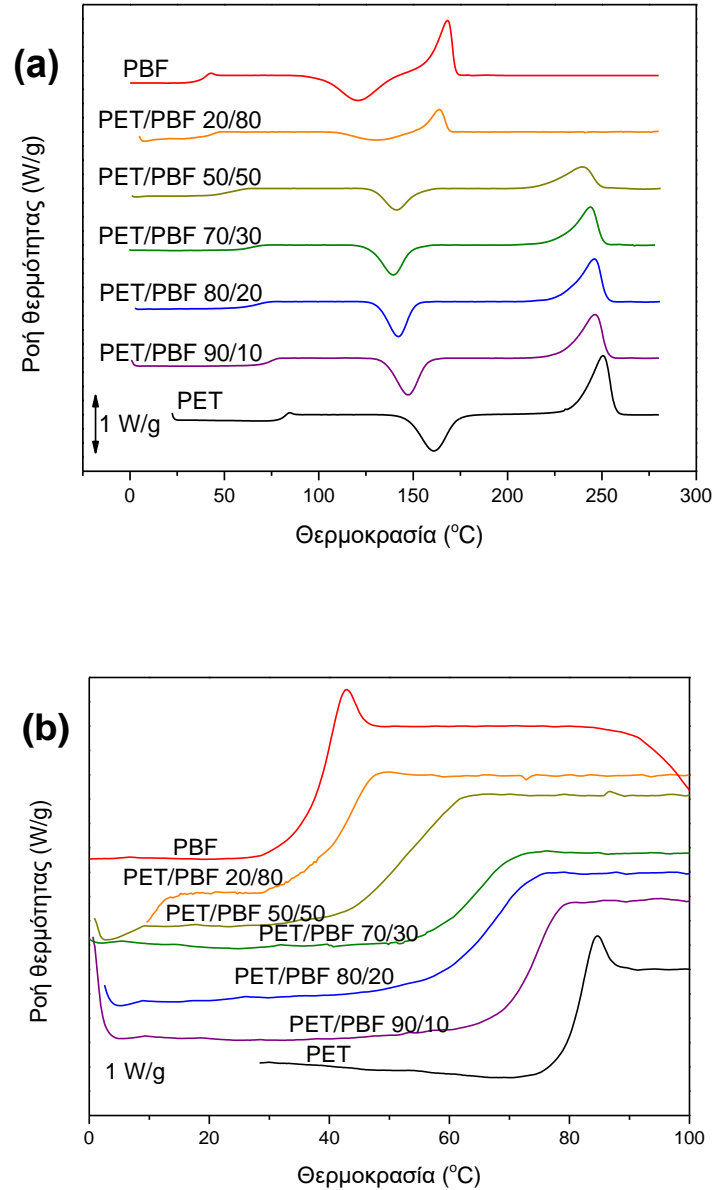
8.4.3 Μίγματα του PBF με πολυεστέρες ειδικού ενδιαφέροντος

8.4.3.1 Μίγματα PET/PBF

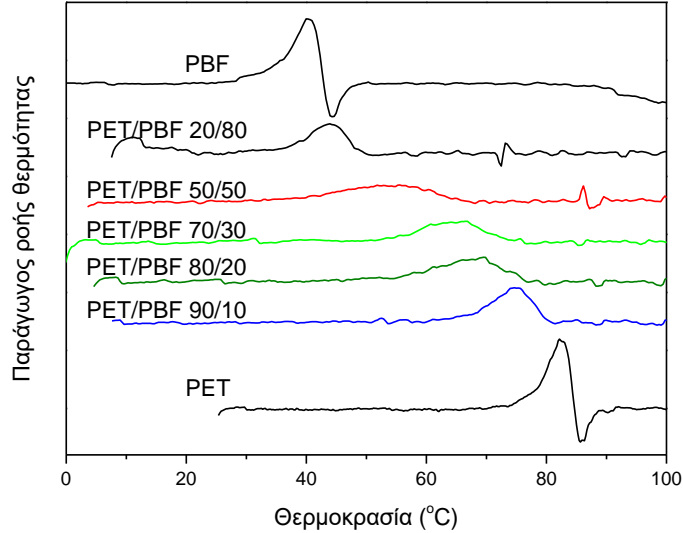
Το PET είναι ένας γίγαντας στη βιομηχανία θερμοπλαστικών πολυεστέρων λόγω των ευνοϊκών ιδιοτήτων του, οπότε τα μίγματά του με το PBF αποτελούν πρόκληση. Παρασκευάστηκαν τα μίγματα PET/PBF με αναλογίες 20/80, 50/50, 70/30, 80/20 και 90/10 % κατά βάρος.

Τα μίγματα PET/PBF έδειξαν κρυστάλλους και των δύο συστατικών στα διαγράμματα ακτινών-Χ (Εικόνα 8-45), που σημαίνει πως οι πολυεστέρες κρυσταλλώνονται ξεχωριστά. Από τα θερμογράμματα DSC (Εικόνα 8-42) η ύπαρξη μίας μόνο μετάβασης υάλου, που εξαρτάται από τη σύσταση, για όλα τα μίγματα. Αυτό δείχνει αναμιξιμότητα των συστατικών ή τουλάχιστον δυναμική ομοιογένεια. Από τα θερμογράμματα DSC επίσης φαίνεται μία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, η οποία μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ποσοστού σε PET, άρα η κρυστάλλωση του PBF γίνεται πιο δύσκολη. Για περιεκτικότητα PET μεγαλύτερη από 20% w/w, μόνο το PET κρυσταλλώθηκε, καθώς δεν υπήρχε κορυφή τήξης για το PBF. Αντίθετα, στην περίπτωση του PET/PBF 20/80, μόνο το PBF κρυσταλλώθηκε, όπως αποδεικνύεται από την εμφάνιση της κορυφής τήξης του PBF και της απουσίας εκείνης του PET.

Στις καμπύλες της παραγωγού ροής θερμότητας (Εικόνα 8-43) μπορεί κανείς να δει ξεκάθαρα την εξαρτώμενη από τη σύνθεση μετάβαση υάλου σαν μία μόνο κορυφή. Ωστόσο, παρατηρούνται ευρείες κορυφές για μίγματα με ενδιάμεσες συστάσεις, γεγονός που δείχνει κατανομή μεταβάσεων υάλου και όχι ιδανική ανάμιξη.

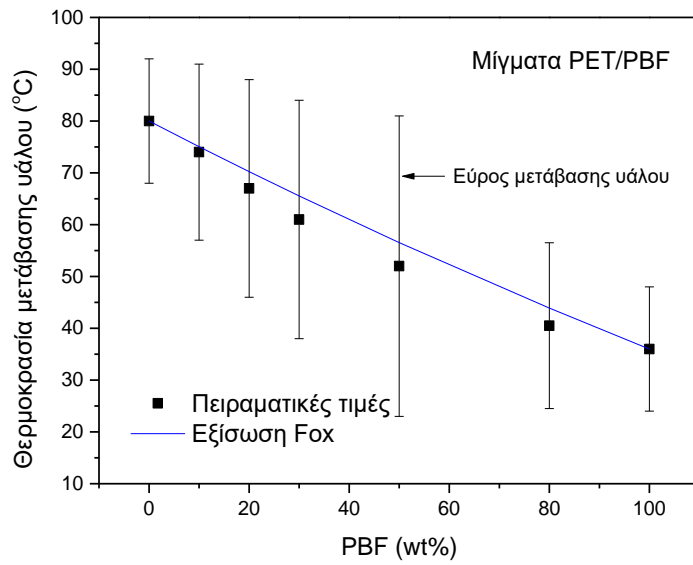


Εικόνα 8-42. (a) Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα PET/PBF και (b) μεγέθυνση στην περιοχή της T_g .

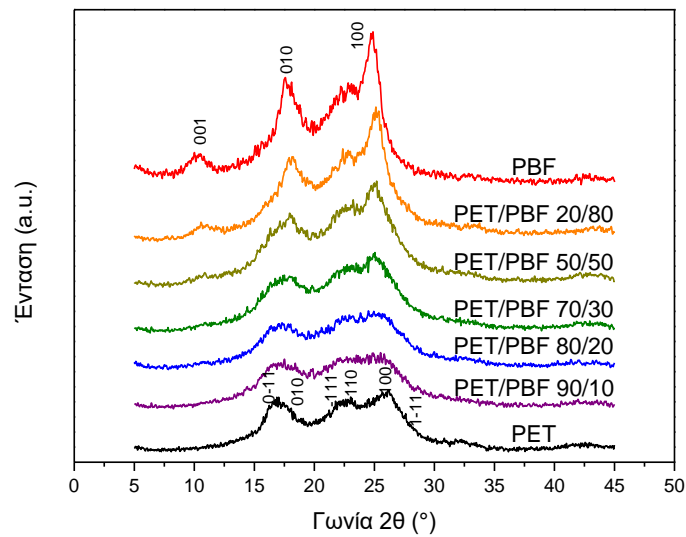


Εικόνα 8-43. Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα μίγματα PET/PBF.

Η Εικόνα 8-44 δείχνει τη μεταβολή και το εύρος της T_g με τη σύσταση του μίγματος. Φαίνεται ξεκάθαρα το αυξημένο εύρος υαλώδους μετάβασης στις ενδιάμεσες συστάσεις. Το διάγραμμα αυτό δεν είναι γραμμικό, αλλά υπάρχει μία αρνητική απόκλιση, συνεπώς τα μίγματα δεν είναι πραγματικά πλήρως αναμίξιμα. Ακόμη και αναμίξιμα μίγματα μπορούν να παρουσιάσουν δύο T_g s, αλλά το γεγονός ότι οι τιμές T_g είναι χαμηλότερες από αυτές της διαγωνίου (αρνητική απόκλιση) είναι περαιτέρω απόδειξη της απουσίας πλήρους αναμιξιμότητας. Έτσι, τα μίγματα PET/PBF είναι εν μέρει αναμίξιμα. Όπως φαίνεται στην , υπάρχει μία μικρή απόκλιση των πειραματικών τιμών από την εξίσωση Fox, η οποία προβλέπει λίγο υψηλότερες τιμές.



Εικόνα 8-44. Μεταβολή της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου και του εύρους της υαλώδους μετάβασης συναρτήσεως του περιεχομένου % κατά βάρος (%wt) σε PBF.



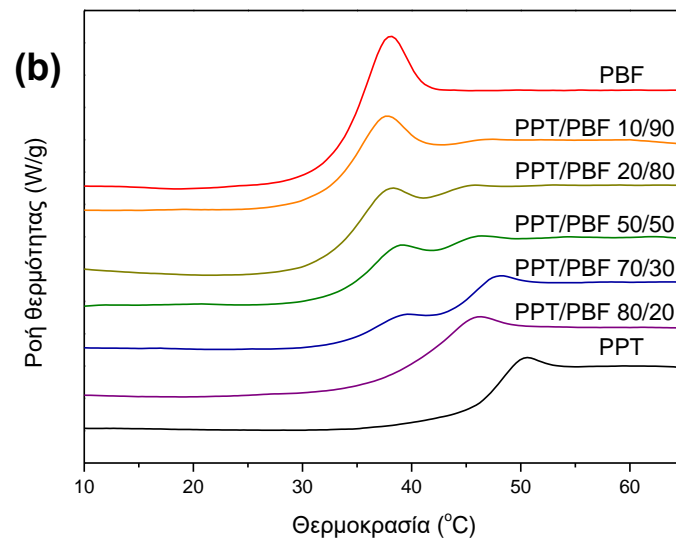
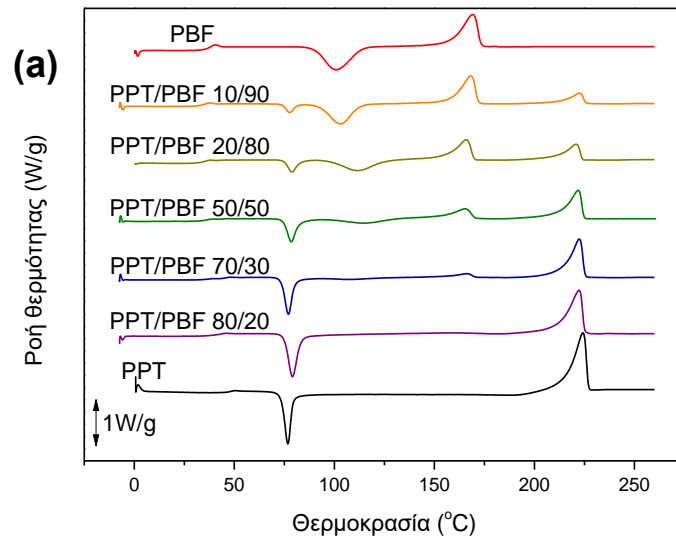
Εικόνα 8-45. Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PET/PBF.

8.4.3.2 Μίγματα PPT/PBF

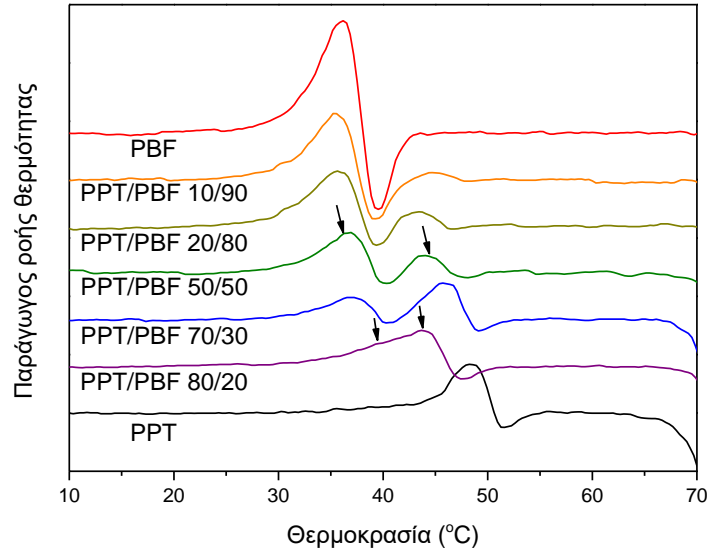
Ο πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (PPT) είναι ένας πολυεστέρας που παράγεται από 1,3-προπανοδιόλη, βιοτεχνολογικά από ανανεώσιμους πόρους. Οπότε κρίθηκε απαραίτητο με βάση αυτό το γεγονός, αλλά και με βάση τις ιδιότητες και τη βιομηχανική σπουδαιότητα αυτού του πολυεστέρα να δοκιμαστούν τα μίγματά του με το PBF. Παρασκευάστηκαν τα μίγματα PPT/PBF με αναλογίες 10/90, 20/80, 50/50, 70/30 και 80/20 % κατά βάρος.

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα ακτινών-Χ (Εικόνα 8-49) εμφανίζονται οι κορυφές για τους κρυστάλλους τόσο του PPT όσο και του PBF, άρα τα δύο πολυμερή κρυσταλλώνονται χωριστά, δηλαδή σχηματίζονται μίγματα των κρυστάλλων των δύο πολυμερών και όχι οι κρύσταλλοι του μίγματος. Στη μεγέθυνση των θερμογραμμάτων DSC (Εικόνα 8-46(b)) στην περιοχή των μεταβάσεων υάλου, φαίνεται πως για τα μίγματα PPT/PBF παρατηρήθηκαν δύο T_g s, αλλά επίσης παρατηρήθηκε μετατόπιση και των δύο T_g s προς ενδιάμεσες θερμοκρασίες, γεγονός που αποτελεί ένδειξη μερικής αναμιξιμότητας στην άμορφη φάση. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του PPT/PBF 80/20, βρέθηκε μία μόνο T_g , αποδεικνύοντας δυναμική ομοιογένεια του συγκεκριμένου μίγματος. Οι παράμετροι διαλυτότητας είναι $\delta = 22,2$ για το PBF και $\delta = 21,5$ (MJ/m³)^{1/2} για το PPT, αλλά το μίγμα τους παρουσιάζει δύο T_g s.

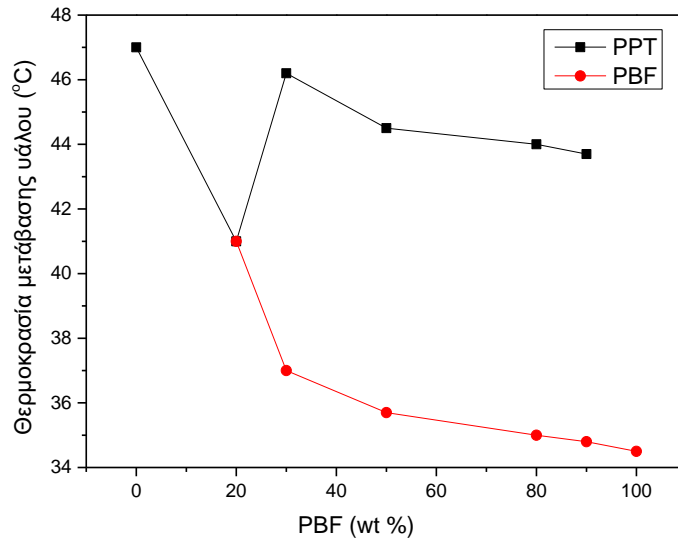
Από τα θερμογράμματα DSC (Εικόνα 8-46) φαίνεται πως παρουσιάζονται δύο κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης για το PBF και το PBT. Εκείνη που αντιστοιχεί στο PPT μετατοπίζεται προς ελαφρώς χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ποσοστού σε PBF. Εκείνη που αντιστοιχεί στο PBF μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ποσοστού σε PPT, άρα η κρυστάλλωση του PBF γίνεται δυσκολότερη. Εξαιρεση αποτελούν τα μίγματα PPT/PBF 70/30 και κυρίως το PPT/PBF 80/20, όπου εμφανίζεται μία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, που αποδίδεται κυρίως σε κρυστάλλωση του PPT, όπως μπορεί να φανεί και από το ότι παρουσιάζεται κορυφή τήξης του PPT αλλά όχι του PBF. Οι κορυφές τήξης του PBF και του PPT εμφανίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του δεύτερου συστατικού στο μίγμα, γεγονός που αποτελεί ένδειξη αναμιξιμότητας στην κατάσταση τήγματος. Επιπλέον, οι κορυφές τήξης κάθε συστατικού εμφανίζονται με πολύ χαμηλότερη ένταση με αύξηση του δεύτερου συστατικού, που δείχνει πως η παρουσία του ενός συστατικού εμποδίζει την κρυστάλλωση του άλλου.



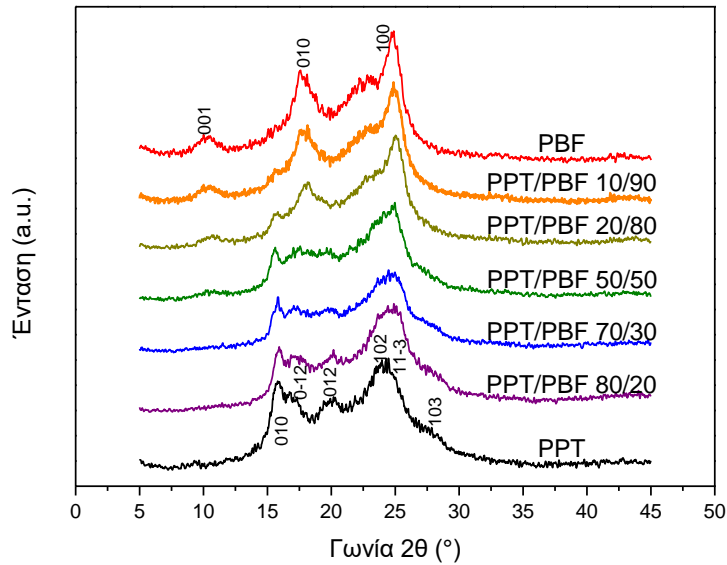
Εικόνα 8-46. Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα PPT/PBF και μεγέθυνση στην περιοχή των T_g .



Εικόνα 8-47. Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα μίγματα PPT/PBF.



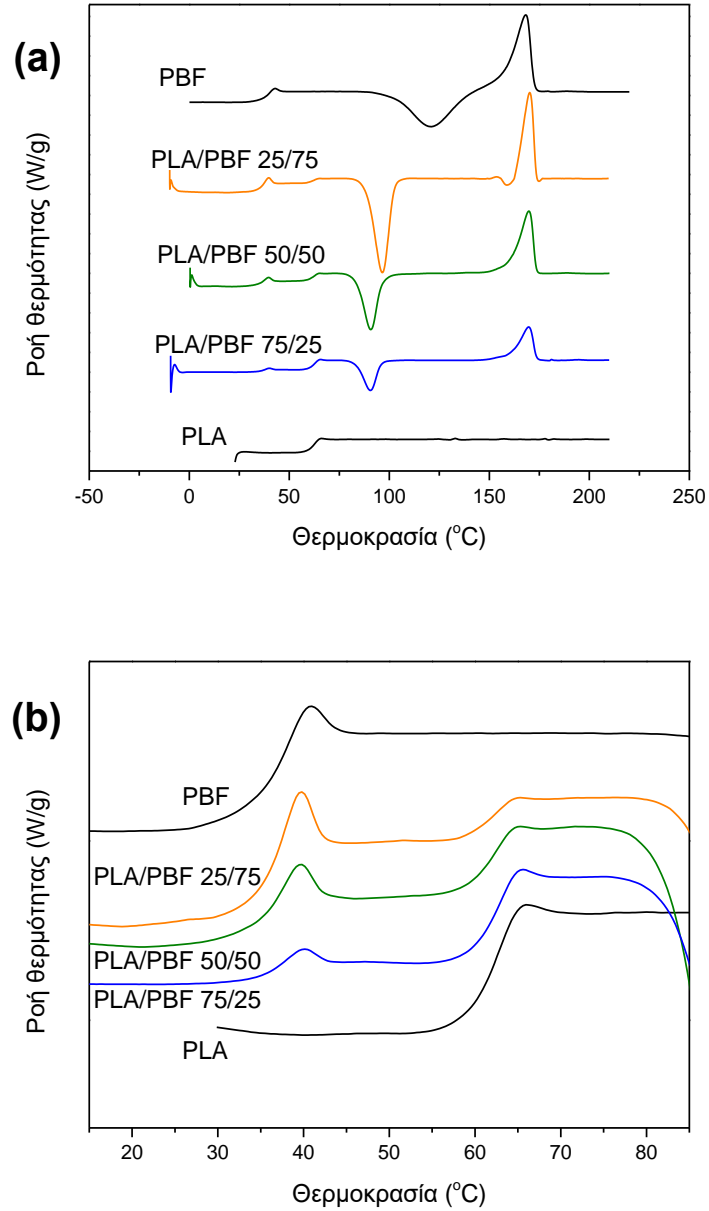
Εικόνα 8-48. Μεταβολή των T_g συναρτήσει του περιεχομένου κατά βάρος (%wt) σε PBF για τα μίγματα PPT/PBF.



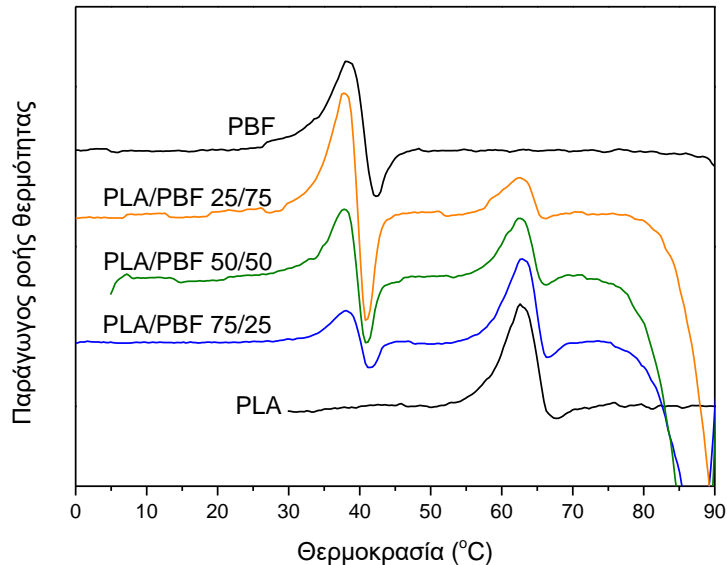
Εικόνα 8-49. Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PPT/PBF.

8.4.3.3 Μίγματα PLA/PBF

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) είναι ένας πολύ σημαντικός βιοαποικοδομήσιμος πολυεστέρας με ενδιαφέροντα κύκλο ζωής, που παράγεται ακόμα και από το καλαμπόκι. Θεωρήθηκε λοιπόν ενδιαφέρον σενάριο η ανάμιξη του PLA με το PBF, για αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας και πιθανή χρήση σε βιοδιασπώμενες συσκευασίες τροφίμων, καθώς το PBF, παρά τα πολύ καλά χαρακτηριστικά του, δεν είναι βιοαποικοδομήσιμο. Παρασκευάστηκαν λοιπόν τα μίγματα PLA/PBF με αναλογίες 25/75, 50/50 και 75/25 % κατά βάρος.

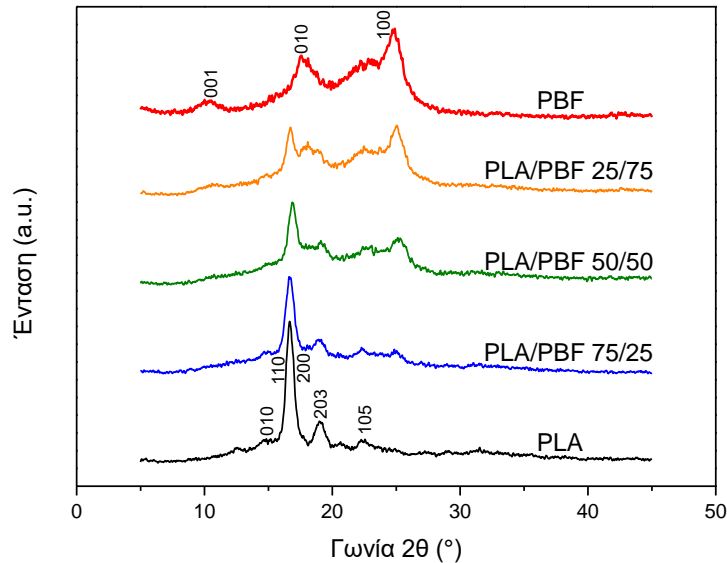


Εικόνα 8-50. (a) Θερμόγραμμα DSC κατά τη θέρμανση για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα PLA/PBF και (b) λεπτομέρειες στην περιοχή της T_g .



Εικόνα 8-51. Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα μίγματα PLA/PBF.

Τα διαγράμματα ακτινών-Χ (Εικόνα 8-52) έδειξαν ότι και τα δύο συστατικά κρυσταλλώθηκαν κατά την παρασκευή των μιγμάτων από διάλυμα. Όπως φαίνεται στα θερμογράμματα DSC (Εικόνα 8-50) μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα, το PLA δεν κρυσταλλώνεται κατά τη θέρμανση με ρυθμό 20 °C/min. Αντίθετα, το PBF μπορεί να κρυσταλλωθεί. Το πιο σημαντικό στοιχείο πάντως για τα θερμογράμματα των αρχικά άμορφων μιγμάτων είναι ότι δίνουν δύο μεταβάσεις υάλου, δηλαδή τα συστατικά είναι μη αναμιξιμα. Αυτό φαίνεται καθαρά και από τη μεγέθυνση των θερμογραμμάτων στην περιοχή των μεταβάσεων υάλου, όσο και από τις καμπύλες παραγωγού της ροής θερμότητας, όπου φαίνονται δύο κορυφές, δηλαδή δύο T_g . Δεν φαίνεται να υπάρχει μεταβολή των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου των συστατικών του μίγματος, γεγονός που αποδεικνύει ότι απουσιάζει η αναμιξιμότητα. Στο θερμογράμμα DSC φαίνεται επίσης ότι στα μίγματα, η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης του PBF εμφανίζεται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία σε σύγκριση με εκείνη του καθαρού PBF. Αυτό μπορεί να σημαίνει πως η απότομη ψύξη δεν έγινε σωστά, άρα τα υλικά ήταν λιγότερο άμορφα κι επίσης παρέμειναν πυρήνες κρυστάλλωσης. Το καθαρό PLA δεν εμφάνισε ψυχρή κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση. Η ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης για τα μίγματα μειώθηκε με αύξηση του ποσοστού PLA, υποδηλώνοντας ότι η κρυστάλλωση του PBF περιορίστηκε και ότι το PLA δεν κρυσταλλώνεται σημαντικά, αν και η κρυστάλλωση του δεν μπορεί να αποκλειστεί πλήρως.



Εικόνα 8-52. Διαγράμματα WAXD για τα μίγματα PLA/PBF.

8.4.3.4 Μίγματα PC/PBF

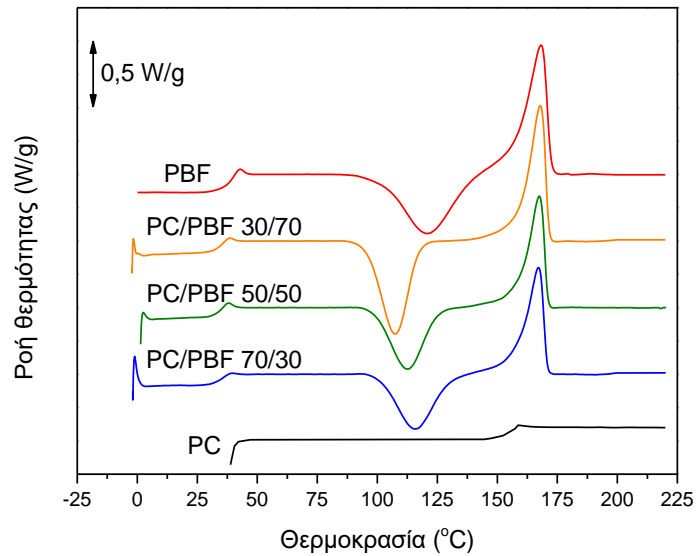
Ο πολυ(ανθρακικός εστέρας) (PC) είναι κλασικό παράδειγμα πολυμερούς με πολύ υψηλή θερμοκρασία μετάβασης υάλου (γύρω στους 150 °C). Σε αντίθεση με το PBN που κρυσταλλώνεται ταχύτατα, ο PC είναι ουσιαστικά άμορφος. Παρασκευάστηκαν μίγματα PC/PBF, με στόχο τη μελέτη ενός συνδυασμού πολυμερών με πολύ διαφορετικές τιμές T_g και την πιθανή αύξηση της T_g του PBF. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν τα μίγματα PC/PBF με αναλογίες 25/75, 30/70, 50/50, 70/30 και 75/25 % κατά βάρος.

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα ακτίνων-Χ (Εικόνα 8-55), το PC ήταν (όπως αναμενόταν) άμορφο. Αντίθετα, το PBF κρυσταλλώθηκε τόσο σε καθαρή μορφή όσο και στα μίγματά του. Παρ' όλα αυτά, το PBF έδειξε χαμηλότερη κρυσταλλικότητα στα μίγματα. Επίσης, υπήρχε διαφοροποίηση στα ύψη των κορυφών, δείχνοντας διαφορετικό προσανατολισμό κρυσταλλίτη.

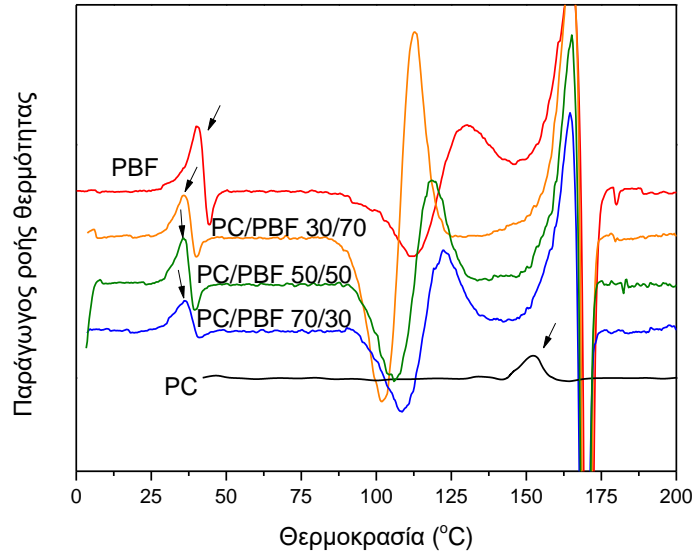
Στα θερμογράμματα DSC (Εικόνα 8-53) παρατηρείται η υαλώδης μετάβαση του PBF σε σταθερή θερμοκρασία (δεν παρατηρείται μετατόπιση της T_g σε υψηλότερες θερμοκρασίες). Αντίθετα, η T_g του PBF είναι λίγο χαμηλότερη στα μίγματα, πιθανότατα επειδή παρέμεινε κάποια ποσότητα διαλύτη μετά την

παρασκευή των μιγμάτων. Η μετάβαση υάλου του PC δεν παρατηρείται στα μίγματα καθώς επισκιάζεται από την κορυφή τήξης του PBF.

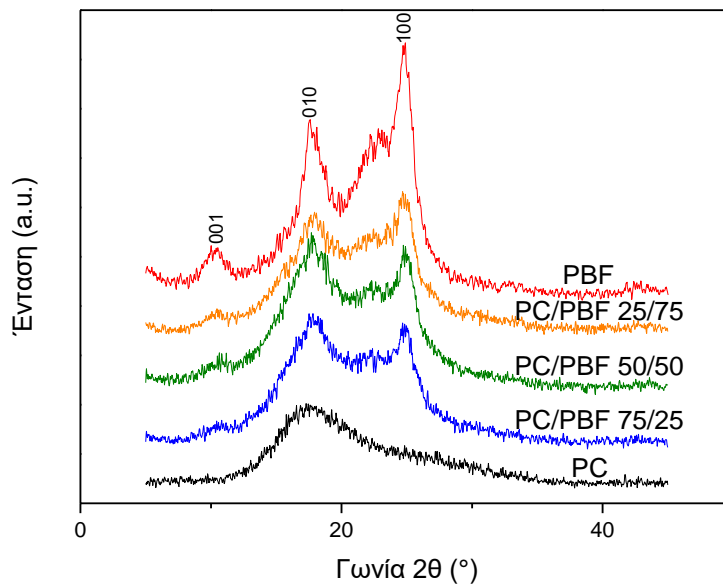
Τα ευρήματα δείχνουν μη αναμίξιμο μίγμα. Σε κάθε σύσταση μίγματος, το PBF υπέστη ψυχρή κρυστάλλωση. Στα μίγματα, η ψυχρή κρυστάλλωση εμφανίστηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σύγκριση με εκείνη για το καθαρό PBF. Ωστόσο, αυτό θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης διαλύτη στο τελικό προϊόν ή της ανεπαρκούς απότομης ψύξης.



Εικόνα 8-53. Θερμόγραμμα DSC κατά τη θέρμανση για τα απότομα ψυγμένα από το τήγμα μίγματα PC/PBF.



Εικόνα 8-54. Παράγωγος ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα μίγματα PC/PBF.

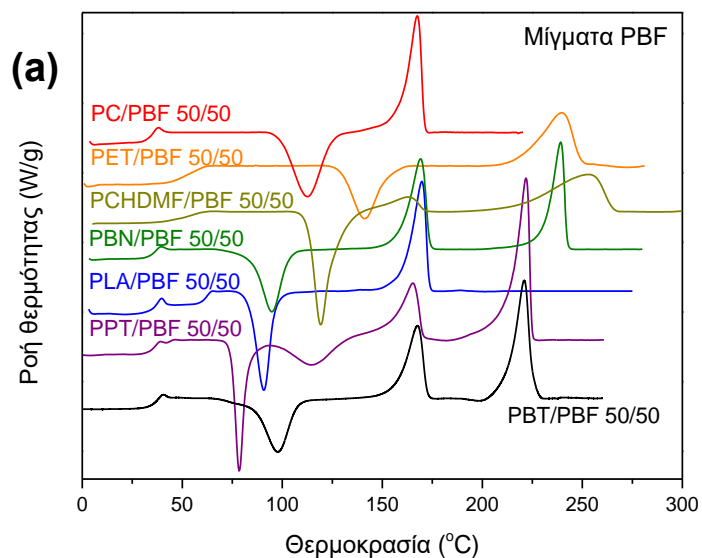


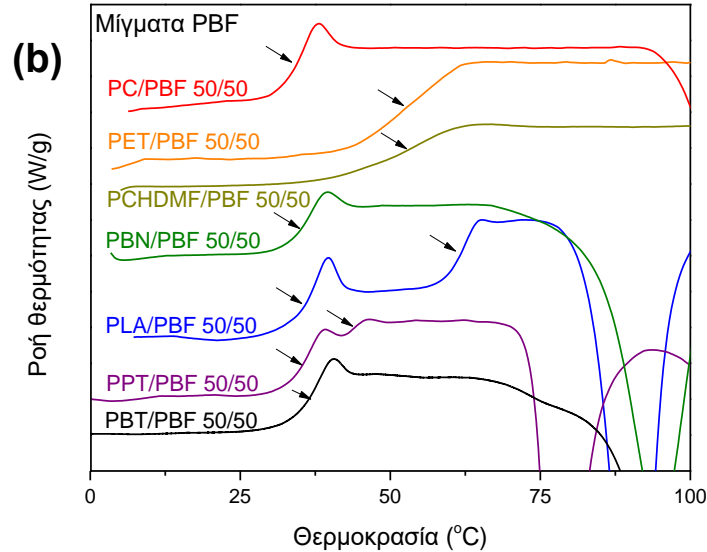
Εικόνα 8-55. Διαγράμματα ακτινών-X (WAXD) για τα μίγματα PC/PBF.

8.4.4 Σύγκριση μιγμάτων του PBF

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 8-56, μόνο το μίγμα PCHDMF/PBF 50/50 και το μίγμα PET/PBF 50/50 δίνουν μία μετάβαση υάλου.

Για τα μίγματα PBN/PBF 50/50 και PBT/PBF 50/50 μπορεί να παρατηρηθεί μία μετάβαση υάλου. Ωστόσο, αυτό οφείλεται στην ταχεία κρυστάλλωση των PBN και PBT αντίστοιχα, έτσι ώστε τα ζεύγη πολυμερών να διαχωρίζονται σε φάσεις λόγω της κρυστάλλωσης. Για το μίγμα PC/PBF 50/50, η υαλώδης μετάβαση του PC επικαλύπτεται από την κορυφή τήξης του PBF. Στην πραγματικότητα, τα πολυμερή PC και PBF δεν είναι αναμίξιμα και η T_g για το PBF παραμένει αμετάβλητη.

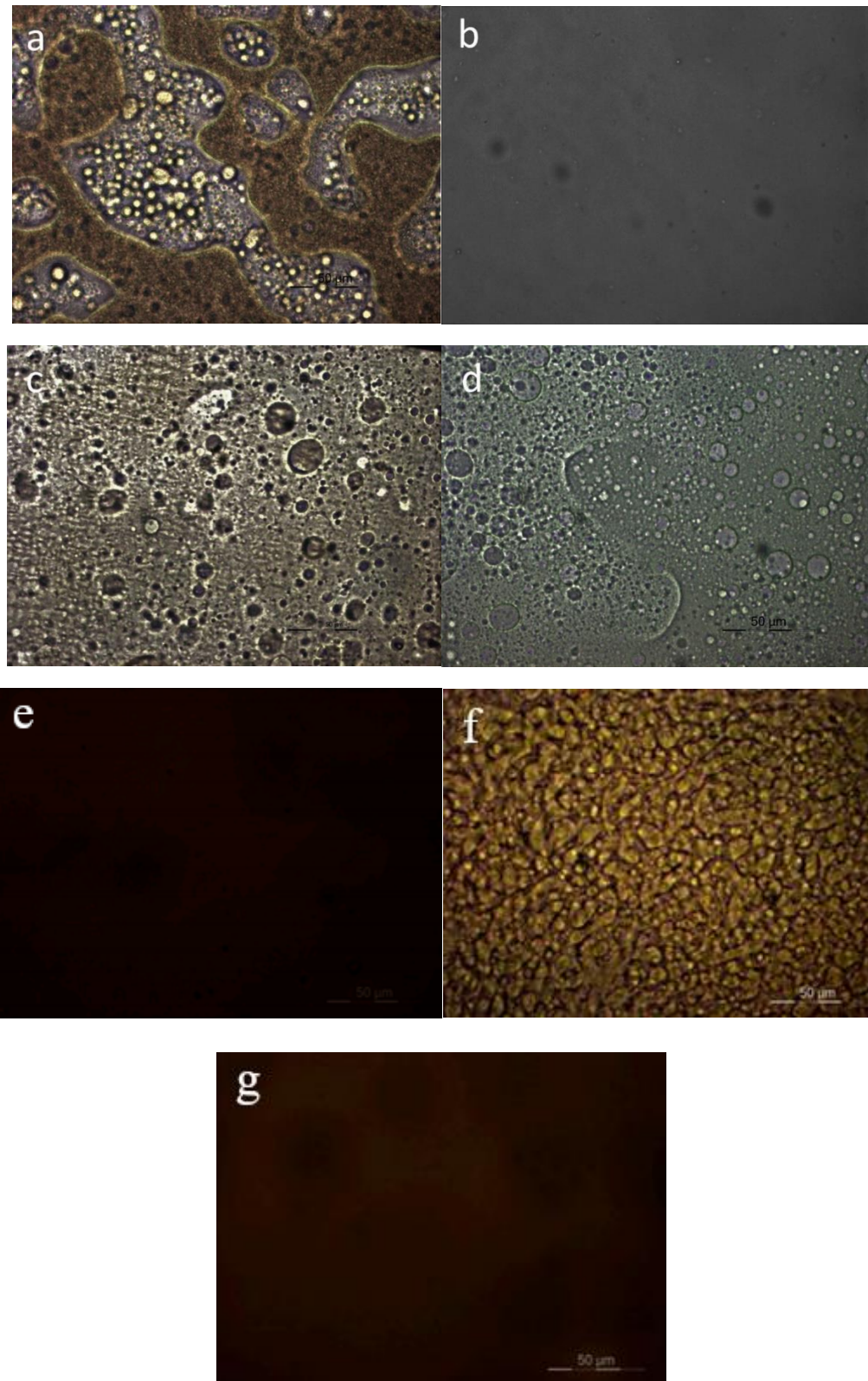




Εικόνα 8-56. (a) Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τη σύγκριση διαφόρων απότομα ψυγμένων από το τήγμα μιγμάτων 50/50 του PBF και (b) λεπτομέρειες στην περιοχή των T_g .

8.4.5 Μελέτη της μορφολογίας των μιγμάτων με οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLOM)

Για να παρατηρηθεί άμεσα η εμφάνιση των μιγμάτων στην κατάσταση τήγματος χρησιμοποιήθηκε η PLOM. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 8-57, όλα τα μίγματα έδειξαν διαχωρισμό φάσεων στην κατάσταση τήγματος εκτός από την περίπτωση των μιγμάτων PET/PBF. Στην περίπτωση του τήγματος του μίγματος PET/PBF, που φαίνεται στην Εικόνα 8-57 b), επιβεβαιώθηκε ένα μάλλον ομοιογενές σύστημα. Επομένως, αυτές οι παρατηρήσεις συμφωνούν με όλα τα ευρήματα που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες ενότητες.



Εικόνα 8-57. Φωτογραφίες PLOM για ορισμένα μίγματα του PBF στην κατάσταση τήγματος (a) PLA/PBF 50/50, (b) PET/PBF 50/50, (c) PPT/PBF 50/50, (d) PC/PBF 50/50, (e) PEF/PPF 50/50, (f) PEF/PBF 50/50 και (g) PBF/PPF 50/50.

8.5 Δραστική ανάμιξη

8.5.1 Δραστική ανάμιξη για το μίγμα PEF/PBF 50/50

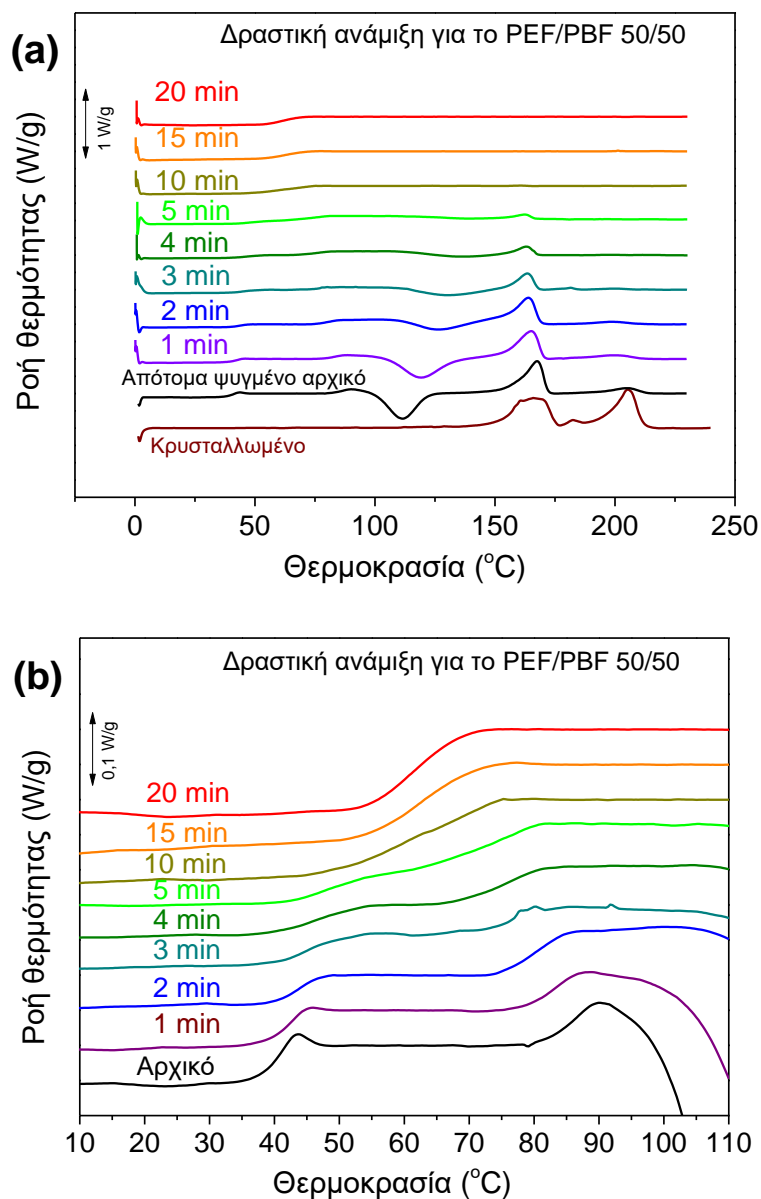
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα πολυμερή PEF και PBF δεν εμφανίζουν σημαντική αναμιξιμότητα και τα μίγματα PEF/PBF παρουσίασαν δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης.

Η ανάμιξη με αντίδραση μελετήθηκε στην περίπτωση του μίγματος PEF/PBF 50/50 και είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό συμπολυμερούς και τελικά τη συγχώνευση των δύο θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης σε μία, καθιστώντας το μίγμα δυναμικά ομοιογενές.

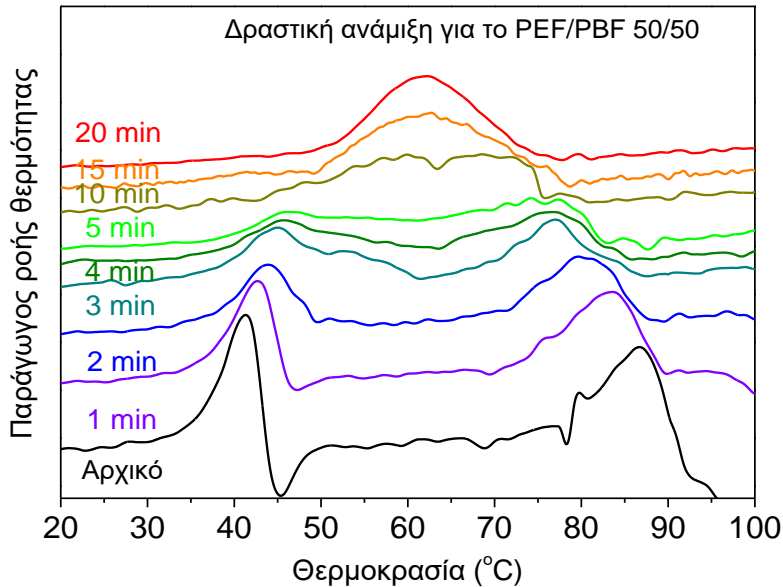
Επίδραση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και σχηματισμός συμπολυμερούς

Τα δύο πολυμερή στο μίγμα έχουν αρχικές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης που διαφέρουν κατά $\Delta T_g = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ περίπου. Στην Εικόνα 8-58 φαίνονται τα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση δειγμάτων του μίγματος PEF/PBF 50/50 μετά από θέρμανση για αυξανόμενους χρόνους μέσα στο DSC σε θερμοκρασία $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Όπως φαίνεται στα θερμογράμματα μετά από επανάληψη του κύκλου θέρμανσης – ψύξης, η θερμοκή συμπεριφορά του δείγματος αλλάζει καθώς λαμβάνει χώρα αντίδραση για όλο και μεγαλύτερο χρόνο. Για χρόνους δραστηκής ανάμιξης κάτω από 5 min, καταγράφονται δύο μεταβάσεις υάλου, ακολουθούμενες από κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης, οπότε τα πολυμερή μπορούν να κρυσταλλωθούν. Έτσι, ενώ στην αρχή εμφανίζονται δύο μεταβάσεις υάλου (PBF: $T_g = 39,4 \text{ }^\circ\text{C}$ και PEF: $T_g = 83,8 \text{ }^\circ\text{C}$), προοδευτικά οι μεταβάσεις υάλου εμφανίζονται σε θερμοκρασίες που συγκλίνουν, δηλαδή η διαφορά ΔT_g μειώνεται σταδιακά. Για χρόνο 15 min δραστηκής ανάμιξης και μετά, μία μόνο ευρεία μετάβαση υάλου παρατηρείται. Επίσης, δεν παρατηρείται πλέον κορυφή κρυστάλλωσης και φυσικά ούτε και κορυφή τήξης, άρα το δείγμα δεν μπορεί πλέον να κρυσταλλωθεί. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι ο χρόνος αυτός των 15 min είναι αρκετός για να λάβουν χώρα οι απαραίτητες αντιδράσεις σχηματισμού συμπολυμερών. Βέβαια, ακόμη και μετά από 10 min αντίδρασης, παρατηρούνται δύο μεταβάσεις υάλου, με μεγάλο εύρος, άρα το συμπολυμερές θα πρέπει να υποθεθεί πως είναι συσταδικό (τα συσταδικά συμπολυμερή δίνουν δύο μεταβάσεις υάλου). Στα 20 min εμφανίζεται μία πιο στενή μετάβαση υάλου σε θερμοκρασία $T_g = 62 \text{ }^\circ\text{C}$ περίπου, δηλαδή στην ενδιάμεση τιμή. Η μείωση του εύρους της μετάβασης υάλου σημαίνει ολοένα και καλύτερη ομοιογένεια στο δείγμα. Συνεπώς, η εμφάνιση μίας μετάβασης υάλου προϋποθέτει το σχηματισμό τυχαίου συμπολυμερούς.

Αυτό φαίνεται καλύτερα στη μεγέθυνση της περιοχής των μεταβάσεων υάλου (Εικόνα 8-58(b)), αλλά και στα θερμογράμματα της παραγώγου ροής θερμότητας (Εικόνα 8-59).

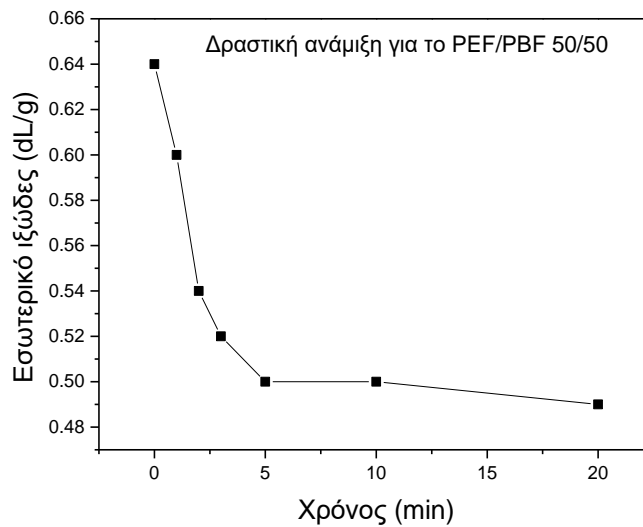


Εικόνα 8-58. (α) Θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για το μίγμα PEF/PBF 50/50 μετά από διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης στους 230 °C και (β) μεγέθυνση στην περιοχή θερμοκρασιών 10 ως 110 °C.



Εικόνα 8-59. Παράγωγος της ροής θερμότητας στα θερμογράμματα DSC κατά τη θέρμανση για τα απότομα ψυγμένα δείγματα PEF/PBF 50/50 μετά από δραστική ανάμιξη στους 230 °C για τους αναγραφόμενους χρόνους.

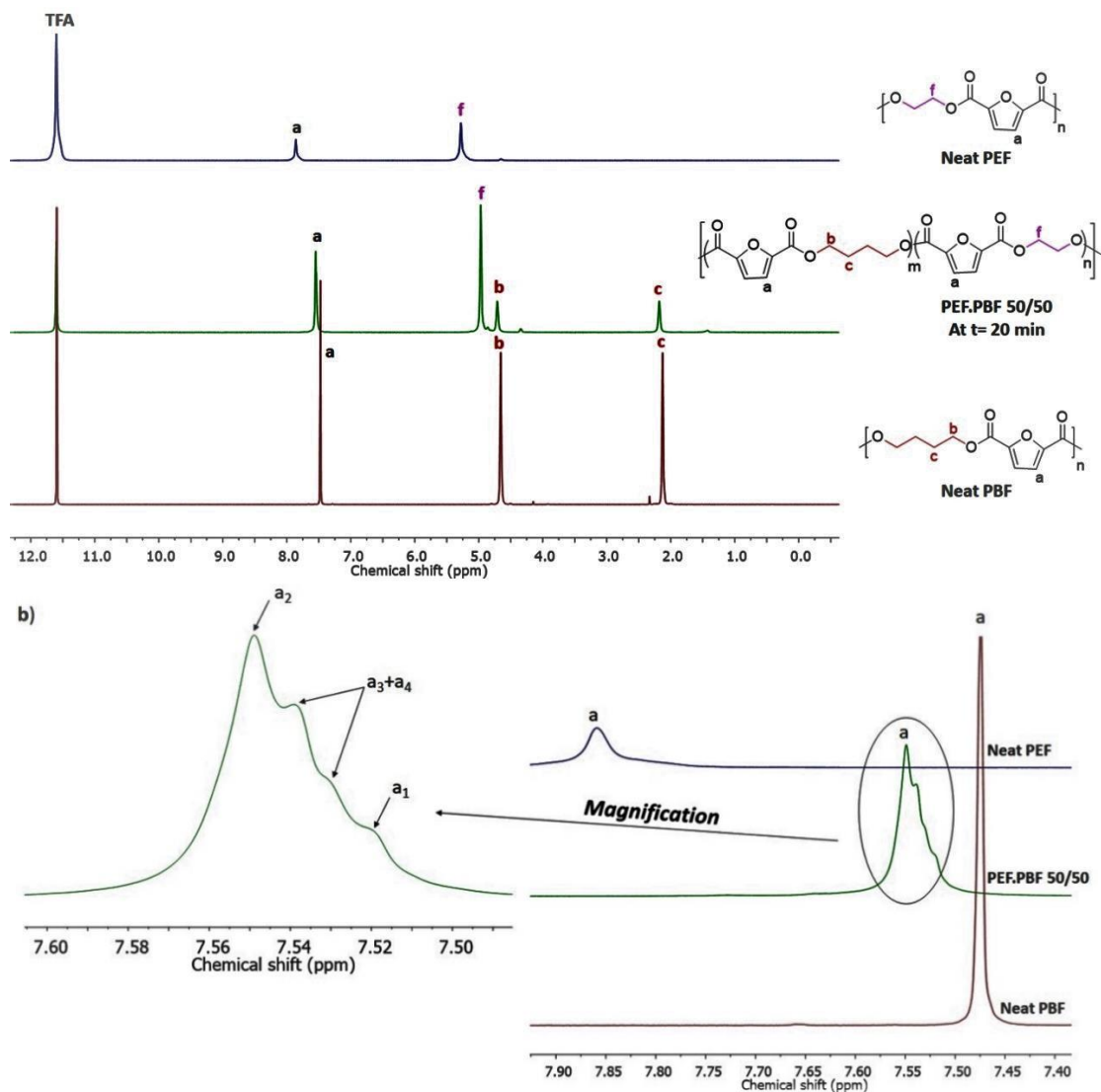
Η εξάρτηση του εσωτερικού ιξώδους από το χρόνο δραστικής ανάμιξης για το μίγμα PEF/PBF 50/50 φαίνεται στην Εικόνα 8-60 και, όπως αναμένεται, μεγαλύτεροι χρόνοι ανάμιξης οδηγούν σε μείωση του ιξώδους, το οποίο φτάνει σε πλατώ μετά από ανάμιξη για 5 min. Η μείωση του ιξώδους σημαίνει μείωση του μοριακού βάρους λόγω θερμικής διάσπασης.



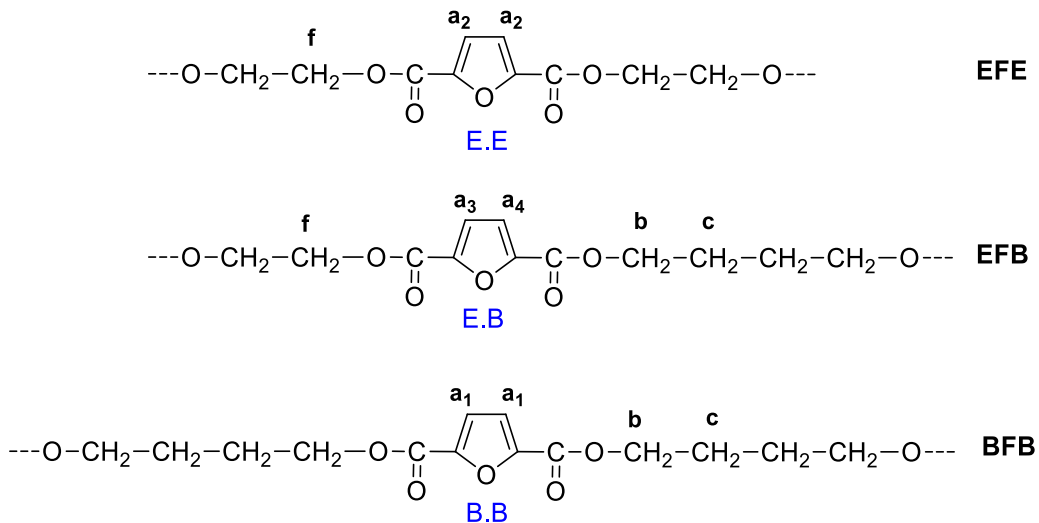
Εικόνα 8-60. Εξάρτηση του εσωτερικού ιξώδους του μίγματος PEF/PBF 50/50 από τον χρόνο δραστικής ανάμιξης στους 230 °C.

Επιβεβαίωση του σχηματισμού τυχαίου συμπολυμερούς μέσω $^1\text{H-NMR}$

Για τον έλεγχο της υπόθεσης του σχηματισμού συμπολυμερούς μετά την ανάμιξη με αντίδραση στο τήγμα έγινε μελέτη με $^1\text{H-NMR}$ σε καθαρά πολυμερή PEF και PBF καθώς και σε μίγμα PEF/PBF 50/50 που είχε υποστεί δραστική ανάμιξη για διάφορους χρόνους έως 20 min. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του PEF/PBF 50/50 (Εικόνα 8-61) με τις αποδόσεις κορυφής μετά από 20 min δραστικής ανάμιξης, επιβεβαιώνει τη δομική πληροφορία όπου δεν βρέθηκαν επιπλέον κορυφές στα φάσματα και επιτρέπει επίσης να παρατηρηθεί η αντίδραση ανταλλαγής μεταξύ της επαναλαμβανόμενης μονάδας PEF και PBF, η οποία αναδεικνύει τη δημιουργία ετερο-μονάδας. Αυτό θα μπορούσε να προσδιοριστεί από τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των αρωματικών πρωτονίων στη μονάδα φουρανίου, καθώς είναι ευαίσθητα στο συνδεδεμένο εστερικό δεσμό και η χημική μετατόπισή τους επηρεάζεται από το διαφορετικό εστερικό δεσμό. Όπως φαίνεται στο φάσμα NMR, τα σήματα που αντιστοιχούν στα πρωτόνια φουρανικού δακτυλίου (a), τα οποία εντοπίζονται αντιστοίχως στα 7,47 και 7,86 ppm στους καθαρούς πολυεστέρες PBF και PEF, εμφανίζονται ως μοναδικές κορυφές πριν από τη διαδικασία δραστικής ανάμιξης. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μια νέα κεντρική κορυφή στην περιοχή τιμών 7,51-7,55 ppm για το μίγμα PEF/PBF 50/50 μετά από χρονικό διάστημα 20 min δραστικής ανάμιξης, η οποία δεν παρατηρήθηκε στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των αντίστοιχων καθαρών πολυεστέρων PEF και PBF. Η κορυφή αυτή διαιρέθηκε σε μια πολλαπλή κορυφή αποτελούμενη από 4 επικαλυπτόμενες κορυφές που αντιστοιχούν σε τέσσερις διαφορετικούς τύπους αρωματικών πρωτονίων (a_1 , a_2 , a_3+a_4). Η σχέση αυτή οφείλεται στο φουρανικό δακτύλιο που είναι συνδεδεμένος με τους διάφορους τύπους διολών (αιθυλενο- και βουτυλενο- ομάδες) και στις δύο πλευρές, οπότε υπάρχουν τρία πιθανά περιβάλλοντα για το θραύσμα φουρανίου: οι ομο-ομάδες E.E και B.B και η ετερο-ομάδα E.B, όπου τα E και B παριστάνουν τις μονάδες αιθυλενίου και βουτυλενίου αντίστοιχα (Εικόνα 8-62). Αυτή η παρατήρηση εξηγεί ότι ένα μίγμα δύο ειδών πολυεστέρων, PEF και PBF, μετασχηματίζεται σταδιακά σε τυχαίο συμπολυεστέρα με αντίδραση μετεστεροποίησης για 20 min στους 230 °C.



Εικόνα 8-61. α) Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ για τα καθαρά PEF και PBF καθώς και για το μίγμα PEF/PBF 50/50 μετά από δραστική ανάμιξη για 20 min και β) Μεγεθυμένη περιοχή από τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ για το μίγμα PEF/PBF 50/50 μετά από 20 min δραστικής ανάμιξης.



Εικόνα 8-62. Χημικές δομές των μονάδων EFE, EFB και BFB στον παραγόμενο PEF/PBF συμπολυεστέρα μετά από δραστική ανάμιξη.

Ο βαθμός τυχειότητας (R) του PEF/PBF 50/50 υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (8.3) – (8.8) :

$$R = P_{B,E} + P_{E,B} \quad (8.3)$$

$$P_{BE} = [(\int_{B,E} + \int_{E,B})/2] / [(\int_{B,E} + \int_{E,B})/2 + \int_{B,B}] = 1/L_{nB} \quad (8.4)$$

$$P_{EB} = [(\int_{E,B} + \int_{B,E})/2] / [(\int_{E,B} + \int_{B,E})/2 + \int_{E,E}] = 1/L_{nE} \quad (8.5)$$

$$\int_{B,B} = I_{a1} / (I_{a1} + I_{a2} + I_{a3} + I_{a4}) \quad (8.6)$$

$$\int_{B,E} = (I_{a3} + I_{a4}) / (I_{a1} + I_{a2} + I_{a3} + I_{a4}) \quad (8.7)$$

$$\int_{E,E} = I_{a2} / (I_{a1} + I_{a2} + I_{a3} + I_{a4}) \quad (8.8)$$

Όπου P_{BE} και P_{EB} είναι η πιθανότητα εύρεσης ετερο-μονάδας: μονάδα αιθυλενίου (E) δίπλα σε μονάδα βουτυλενίου (B) και πιθανότητα εύρεσης μονάδας B δίπλα σε μονάδα E αντίστοιχα, ενώ L_{nE} και L_{nB} είναι το μέσο κατά αριθμό μήκος ακολουθίας των επαναλαμβανόμενων μονάδων, το λεγόμενο μήκος block, υπολογισμένο σύμφωνα με τους Yamadera και Musand από τις εξισώσεις (8.4) και (8.5). Επιπλέον, τα $\int_{B,B}$, $\int_{B,E}$ και $\int_{E,E}$ αντιπροσωπεύουν τα κλάσματα τριάδων BFB, BFE και EFE και υπολογίστηκαν από ολοκλήρωση των εντάσεων των σημάτων συντονισμού χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (8.6)-(8.8), στις οποίες η ολοκλήρωση της μετατόπισης I ονομάστηκε I_i . Τα αντίστοιχα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 7. Σύμφωνα με τις στατιστικές Bernoulli, για το PEF/PBF η τιμή R ήταν κοντά στο 1, υποδηλώνοντας ότι ο τυχαίος συμπολυεστέρας ήταν η προτιμώμενη δομή.

Πίνακας 7. Κατανομή πειραματικής^a αλληλουχίας και τυχαιότητα στον παρασκευαζόμενο συμπολυεστέρα PEF/PBF 50/50 μετά από 20 min δραστηκής ανάμιξης.

Δείγματα συμπολυεστέρα	Τριάδες (mol %) ^b			Πιθανότητα		Μήκος block		Βαθμός τυχειότητας (R)
	$\int_{B.B}$	$\int_{B.E}$	$\int_{E.E}$	$P_{B.E}$	$P_{E.B}$	L_{nB}	L_{nE}	
PEF/PBF 50/50	15,05	27,95	56,98	0,65	0,33	1,53	3,03	0,98

^a Οι πειραματικές τιμές υπολογίστηκαν με ολοκλήρωση των κορυφών ¹H-NMR.

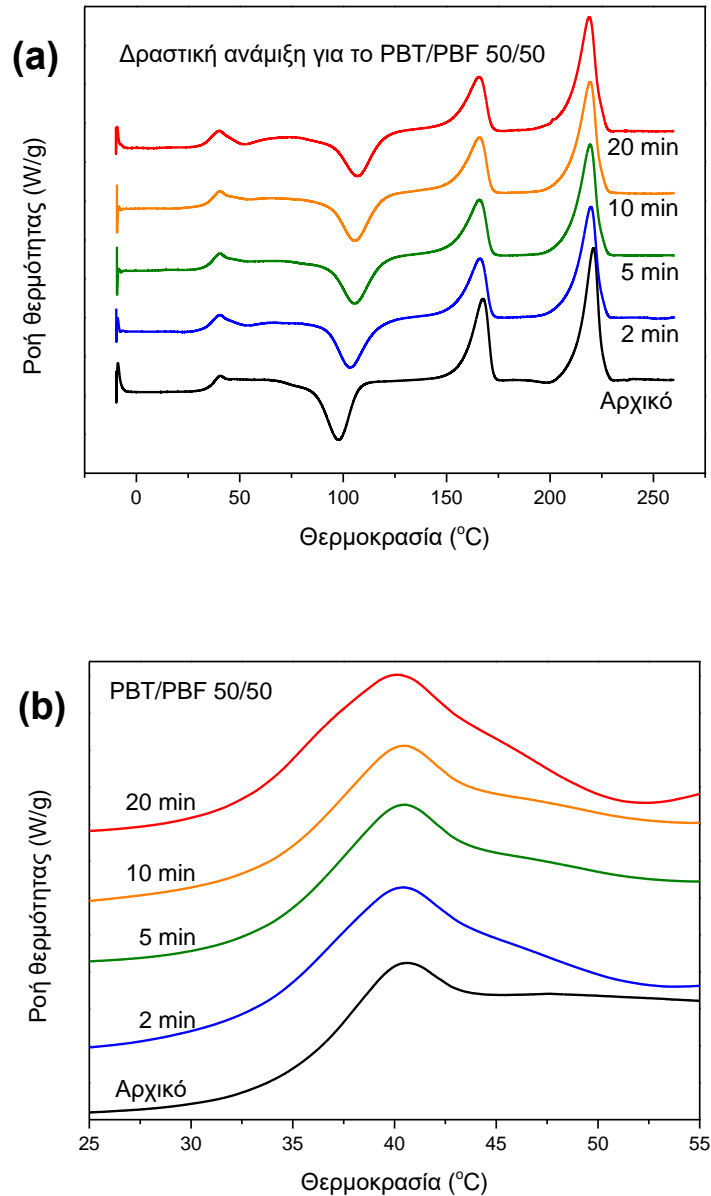
^b Περιεχόμενα σε τριάδες σε σχέση με το σύνολο των ακολουθιών επικεντρωμένων στις μονάδες αιθυλενίου και βουτυλενίου.

8.5.2 Δραστηκή ανάμιξη για το μίγμα PBT/PBF 50/50

Το τερεφθαλικό/φουρανοϊκό μίγμα PBT/PBF 50/50 αρχικά παρουσίασε μία θερμοκρασία μετάβασης υάλου, αλλά καθώς το PBT κρυσταλλώνεται πολύ γρήγορα και έτσι δεν μπορεί να ληφθεί άμορφο, η T_g του δεν μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα με ακρίβεια. Επιπλέον, η τιμή της T_g του PBT είναι πολύ κοντινή με εκείνη του PBF (34 °C έναντι 38 °C, αντίστοιχα). Έγινε μελέτη της δραστηκής ανάμιξης για το μίγμα PBT/PBF 50/50 που οδήγησε πιθανώς στο σχηματισμό συμπολυμερούς.

Από τα θερμογράμματα DSC (Εικόνα 8-63 (α)) φαίνεται πως αρχικά, στο μίγμα παρατηρείται η T_g του PBF, μία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης που οφείλεται κυρίως στο PBF, καθώς και οι κορυφές τήξης των δύο συστατικών. Με αύξηση του χρόνου δραστηκής ανάμιξης στους 250 °C, η υαλώδης μετάβαση εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ενώ η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης μετατοπίζεται προς υψηλότερη θερμοκρασία, άρα η κρυστάλλωση δυσχεραίνει. Φαίνεται λοιπόν πως η κρυστάλλωση του PBF παρεμποδίζεται, κάτι που είναι ένδειξη μειωμένης τάσης διαχωρισμού και άρα πιθανή ένδειξη αναμιξιμότητας. Για κάθε χρόνο δραστηκής ανάμιξης παρουσιάζονται οι κορυφές τήξης τόσο του PBF όσο και του PBT, αλλά με αύξηση του χρόνου δραστηκής ανάμιξης εμφανίζονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία και με μειωμένη ένταση. Η μείωση των θερμοκρασιών τήξης είναι ένδειξη αναμιξιμότητας στην κατάσταση τήγματος, ενώ η μειωμένη ένταση των

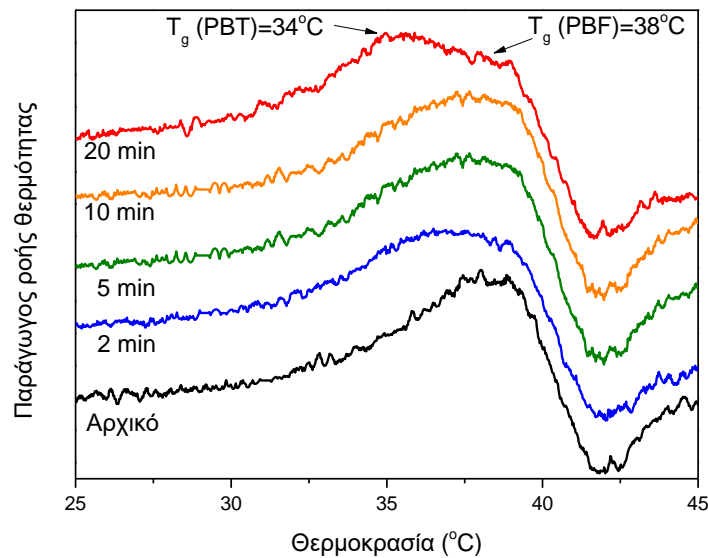
κορυφών τήξης (δηλαδή η χαμηλότερη ενθαλπία τήξης) υποδεικνύει πως η κρυστάλλωση και των δύο συστατικών παρεμποδίστηκε.



Εικόνα 8-63. (a) Θερμογράμματα DSC για την δραστική ανάμιξη του μίγματος PBT/PBF 50/50 και (b) μεγέθυνση στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης.

Με αύξηση του χρόνου δραστικής ανάμιξης, όπως φαίνεται κυρίως από τη μεγέθυνση των θερμογραμμάτων DSC (Εικόνα 8-63 (b)), ακριβώς μετά την υαλώδη μετάβαση παρατηρείται μία ευρεία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης, που πιθανώς οφείλεται στο PBT. Μετά από 20 min δραστικής ανάμιξης, όπως μπορεί να γίνει

καλύτερα αντιληπτό από την παράγωγο της ροής θερμότητας (Εικόνα 8-64), αρχίζουν να εμφανίζονται δύο μεταβάσεις υάλου, εκείνη του PBT σε χαμηλότερη θερμοκρασία και εκείνη του PBF σε υψηλότερη. Φαίνεται λοιπόν πως σε υψηλότερο χρόνο δραστηκής ανάμιξης παρεμποδίζεται η κρυστάλλωση του PBT, το οποίο πλέον είναι πιο άμορφο κι έτσι καταγράφεται η υαλώδης μετάβασή του, η οποία δεν διαφέρει σημαντικά από εκείνη του PBF. Τα παραπάνω ευρήματα δείχνουν αύξηση της αναμιξιμότητας με αύξηση του χρόνου δραστηκής ανάμιξης, πιθανώς λόγω σχηματισμού κάποιου (όχι εντελώς τυχαίου) συμπολυμερούς.



Εικόνα 8-64. Παράγωγος ροής θερμότητας για τη δραστηκή ανάμιξη του μίγματος PBT/PBF 50/50.

9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Συμπεράσματα

- **Μίγματα PPF/PBF:** παρατηρείται μία θερμοκρασία μετάβασης υάλου, η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη σύσταση. Παρουσιάζει διεύρυνση, κυρίως για ενδιάμεσες συστάσεις. Η T_g μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με τη σύσταση ή εμφανίζεται ακόμη και μία θετική απόκλιση, κάτι που δείχνει δυναμική ομοιογένεια και πιθανότατα καλή αναμιξιμότητα των υλικών στην άμορφη φάση. Η συνεχής μείωση της θερμοκρασίας τήξης του PBF δείχνει αναμιξιμότητα και στην κατάσταση τήγματος. Το συστατικό που κρυσταλλώνεται είναι πάντα το PBF, ενώ δεν αποκλείεται να συμβαίνει σε μικρό βαθμό κρυστάλλωση του PPF. Με βάση την T_g και τη συμπεριφορά κρυστάλλωσής τους, τα μίγματα PPF/PBF εμφανίζουν αναμιξιμότητα ή έστω μερική αναμιξιμότητα.
- **Μίγματα PEF/PPF:** παρατηρείται μία μόνο θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με διεύρυνση της T_g για ενδιάμεσες συστάσεις και δεν υπάρχει ένδειξη για ψυχρή κρυστάλλωση ή τήξη. Με βάση την T_g και την συμπεριφορά κρυστάλλωσής του, το μίγμα PEF/PPF παρουσιάζει αναμιξιμότητα.
- **Μίγματα PEF/PBF:** παρατηρούνται δύο μεταβάσεις υάλου για κάθε σύσταση, οι οποίες μετατοπίζονται προς ενδιάμεσες τιμές, δηλαδή συγκλίνουν, καθώς αυξάνεται το ποσοστό του δεύτερου συστατικού, κάτι που είναι ένδειξη μερικής αναμιξιμότητας των συστατικών του μίγματος στην άμορφη φάση. Ταυτόχρονα, όμως, παρατηρείται διεύρυνση των T_g . Η θερμοκρασία τήξης του κάθε συστατικού μειώνεται με αύξηση του ποσοστού του δεύτερου συστατικού, κάτι που είναι ένδειξη αναμιξιμότητας στην κατάσταση τήγματος. Το μίγμα παρουσιάζει μερική αναμιξιμότητα. Φαίνεται ότι η ταχύτητα κρυστάλλωσης του PEF αυξάνεται με την ανάμιξη του με το PBF, αφού το καθαρό PEF δεν κρυσταλλώνεται, αλλά στα μίγματα παρουσίασε κορυφή κρυστάλλωσης. Αυτό είναι σημαντικό γιατί πιθανή αύξηση της κρυσταλλικότητας του PEF βελτιώνει τις μηχανικές του ιδιότητες, τη σταθερότητα διαστάσεων των αντίστοιχων αντικειμένων και επιπλέον μειώνει τη διαπερατότητα από αέρια στα υμένα (film) PEF.
- **Ομόλογα τερεφθαλικά μίγματα PPT/PBT, PET/PPT και PET/PBT:** παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός T_g και στις τρεις σειρές μιγμάτων. Τα T_g μεταβάλλονται σχεδόν γραμμικά με τη σύσταση των μιγμάτων. Στα μίγματα PET/PPT και PPT/PBT παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας τήξης, ενώ στην περίπτωση των μιγμάτων PET/PBT δεν παρατηρείται, άρα τα μίγματα PET/PPT και PPT/PBT είναι αναμίξιμα, ενώ τα PET/PBT μερικώς αναμίξιμα.

- **Μίγματα PCHDMF/PBF:** εμφανίζεται μόνο μία εξαρτώμενη από τη σύσταση μετάβαση υάλου και επίσης μία κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης σε κάθε σύσταση μιγμάτων. Η εξίσωση του Fox φαίνεται να περιγράφει αρκετά καλά τη μεταβολή των τιμών T_g με τη σύσταση, αλλά το εύρος της T_g αυξάνεται. Κρυσταλλώνεται μόνο το PCHDMF, ενώ το PBF δεν κρυσταλλώνεται παρά μόνο αν είναι σε ποσοστό πάνω από 50% w/w, δηλαδή η κρυστάλλωσή του μάλλον παρεμποδίστηκε. Τα μίγματα PCHDMF/PBF μπορεί να είναι αναμίξιμα ή τουλάχιστον μερικώς αναμίξιμα.
- **Μίγματα PBT/PBF:** παρατηρήθηκε μία μετάβαση υάλου, που φάνηκε να εξαρτάται από τη σύσταση και να μετατοπίζεται προς την τιμή της T_g του PBT, η οποία δεν μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα με ακρίβεια, αφού το PBT δεν μπορεί να ληφθεί άμορφο. Τα μίγματα είναι μερικώς αναμίξιμα.
- **Μίγματα PPT/PBF:** παρατηρήθηκαν δύο μεταβάσεις υάλου, αλλά με μετατόπιση και των δύο T_g s προς ενδιάμεσες θερμοκρασίες, γεγονός που αποτελεί ένδειξη μερικής αναμιξιμότητας στην άμορφη φάση. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του PPT/PBF 80/20, βρέθηκε μία μόνο T_g , αποδεικνύοντας δυναμική ομοιογένεια του συγκεκριμένου μίγματος. Τα μίγματα είναι μερικώς αναμίξιμα.
- **Μίγματα PET/PBF:** παρατηρήθηκε η ύπαρξη μίας μόνο μετάβασης υάλου, που εξαρτάται από τη σύσταση, για όλα τα μίγματα. Αυτό δείχνει αναμιξιμότητα των συστατικών ή τουλάχιστον δυναμική ομοιογένεια. Ωστόσο, παρατηρούνται ευρείες κορυφές για μίγματα με ενδιάμεσες συστάσεις, γεγονός που δείχνει κατανομή μεταβάσεων υάλου και όχι ιδανική ανάμιξη. Το διάγραμμα T_g – σύστασης δεν είναι γραμμικό, αλλά παρουσιάζει αρνητική απόκλιση, συνεπώς τα μίγματα είναι εν μέρει αναμίξιμα. Μέσω PLOM επιβεβαιώθηκε ένα μάλλον ομοιογενές σύστημα.
- **Μίγματα PBN/PBF:** η μετάβαση υάλου του PBF εμφανίζεται σταθερά στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή. Συνεπώς, δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε αναμιξιμότητα. Τα μίγματα PBN/PBF είναι μη αναμίξιμα.
- **Μίγματα PLA/PBF:** δίνουν δύο μεταβάσεις υάλου, δηλαδή τα συστατικά είναι μη αναμίξιμα. Δεν φαίνεται να υπάρχει μεταβολή των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου των συστατικών του μίγματος, γεγονός που αποδεικνύει ότι απουσιάζει η αναμιξιμότητα.
- **Μίγματα PC/PBF:** η υαλώδης μετάβαση του PBF παρατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία (δεν παρατηρείται μετατόπιση της T_g σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή προς την υαλώδη μετάβαση του PC). Τα ευρήματα δείχνουν μη αναμίξιμο μίγμα.
- Η **ανάμιξη με αντίδραση** μελετήθηκε στην περίπτωση του μίγματος **PEF/PBF 50/50** και είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό συμπολυμερούς, η

ύπαρξη του οποίου επιβεβαιώθηκε μέσω $^1\text{H-NMR}$, και τελικά τη συγχώνευση των δύο θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης σε μία, καθιστώντας το μίγμα δυναμικά ομοιογενές.

- Η **ανάμιξη με αντίδραση** μελετήθηκε επίσης στην περίπτωση του μίγματος **PBT/PBF 50/50**. Τα ευρήματα έδειξαν περιορισμό της κρυστάλλωσης του PBT και αύξηση της αναμιξιμότητας των συστατικών λόγω πιθανού σχηματισμού συμπολυμερούς.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Μελέτη της επίδρασης συμβατοποιητών, όπως συσταδικά ή τυχαία συμπολυμερή.
- Μελέτη με NMR των αντιδράσεων μετεστεροποίησης αλλά και διάσπασης κατά τη δραστική ανάμιξη σε τήγμα.
- Συστηματική μελέτη των συστημάτων αυξημένου βιομηχανικού ενδιαφέροντος που δεν είναι αναμίξιμα.
- Μελέτη της επίδρασης του μοριακού βάρους των πολυμερών στην αναμιξιμότητα.
- Μελέτη της παρασκευής μιγμάτων με χρήση εκβολέα/εξωθητή (extruder) από τήγμα και των παραμέτρων όπως η ταχύτητα περιστροφής του κοχλία, η θερμοκρασία του τήγματος και ο χρόνος παραμονής.
- Μελέτη δυαδικών ή και τριαδικών μιγμάτων των πολυεστέρων του FDCA με πολυμερή ιδιαίτερου εμπορικού ενδιαφέροντος.
- Μελέτη νέων μιγμάτων των πολυεστέρων του FDCA με βιοαποικοδομήσιμους πολυεστέρες.

10 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Αχιλιάς, Δ. Η Επιστήμη Των Πολυμερών Μέσα Από Λυμένες Ασκήσεις. 2015.
- (2) Ehrenstein, G. W.; Theriault, R. P. . *Polymeric Materials: Structure, Properties, Applications*; Hanser Publishers, 2001.
- (3) Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P. *Thermal Analysis of Plastics*; Publishers, H., Ed.; 2004. <https://doi.org/10.3139/9783446434141>.
- (4) Καραγιαννίδης, Γ.Π.; Σιδερίδου, Ε. Δ. . *Χημεία Πολυμερών*; ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ, 2010.
- (5) Αχιλιάς, Δ. *Κεφάλαιο 7 – Μεταπτώσεις Πολυμερών*; 2015.
- (6) Guigo, N.; Forestier, E.; Sbirrazzuoli, N. Thermal Properties of Biobased Polymers: Furandicarboxylic Acid (FDCA)-Based Polyesters. **2019**, 189–217. https://doi.org/10.1007/12_2019_51.
- (7) Bicerano, J. *Prediction of Polymers, Third Edition , Revised and Expanded*; 2002.
- (8) Brun, N.; Bourson, P.; Margueron, S.; Duc, M. Study of the Thermal Behavior of Syndiotactic and Atactic Polystyrene by Raman Spectroscopy. *JEEP 2011 - 37th Conf. Phase Equilibria* **2011**, No. November 2016, 4–9. <https://doi.org/10.1051/jeep/201100004>.
- (9) Τσανακτσής, Β. Γ. Σύνθεση Και Μελέτη Ιδιοτήτων Νέων Φουρανοϊκών Πολυεστέρων, Α.Π.Θ., 2018.
- (10) Καραγιαννίδης, Γ.Π; Σιδερίδου, Ε.Δ; Αχιλιάς, Δ.Σ.; Μπικιάρης, Δ. Ν. . *Τεχνολογία Πολυμερών*; ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ, 2009.
- (11) Polyester <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyester>.
- (12) Sousa, A. F.; Vilela, C.; Fonseca, A. C.; Matos, M.; Freire, C. S. R.; Gruter, G. J. M.; Coelho, J. F. J.; Silvestre, A. J. D. Biobased Polyesters and Other Polymers from 2,5-Furandicarboxylic Acid: A Tribute to Furan Excellency. *Polym. Chem.* **2015**, 6 (33), 5961–5983. <https://doi.org/10.1039/c5py00686d>.
- (13) Sousa, A. F.; Fonseca, A. C.; Serra, A. C.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Coelho, J. F. J. New Unsaturated Copolyesters Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid and Their Crosslinked Derivatives. *Polym. Chem.* **2016**, 7 (5), 1049–1058. <https://doi.org/10.1039/c5py01702e>.
- (14) Polycaprolactone <https://en.wikipedia.org/wiki/Polycaprolactone>.
- (15) Niaounakis, M. *Introduction*; 2015. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-26698-7.00001-5>.

- (16) Polyglycolide <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyglycolide>.
- (17) Polylactic acid https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid.
- (18) Polyhydroxyalkanoates
<https://en.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalkanoates>.
- (19) Papageorgiou, G. Z.; Papageorgiou, D. G.; Tsanaktsis, V.; Bikiaris, D. N. Synthesis of the Bio-Based Polyester Poly(Propylene 2,5-Furan Dicarboxylate). Comparison of Thermal Behavior and Solid State Structure with Its Terephthalate and Naphthalate Homologues. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *62*, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.080>.
- (20) Vectran <https://en.wikipedia.org/wiki/Vectran>.
- (21) Step-growth polymerization https://en.wikipedia.org/wiki/Step-growth_polymerization.
- (22) Papageorgiou, G. Z.; Papageorgiou, D. G.; Terzopoulou, Z.; Bikiaris, D. N. Production of Bio-Based 2,5-Furan Dicarboxylate Polyesters: Recent Progress and Critical Aspects in Their Synthesis and Thermal Properties. *Eur. Polym. J.* **2016**, *83*, 202–229. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.004>.
- (23) PET https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate.
- (24) Pouloupoulou, N.; Kasmi, N.; Siampani, M.; Terzopoulou, Z. N.; Bikiaris, D. N.; Achilias, D. S.; Papageorgiou, D. G.; Papageorgiou, G. Z. Exploring Next-Generation Engineering Bioplastics: Poly(Alkylene Furanoate)/Poly(Alkylene Terephthalate) (PAF/PAT) Blends. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (3). <https://doi.org/10.3390/polym11030556>.
- (25) Kasmi, N.; Pouloupoulou, N.; Terzopoulou, Z.; Papageorgiou, D. G.; Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, G. Z. Sustainable Thermoplastics from Renewable Resources: Thermal Behavior of Poly(1,4-Cyclohexane Dimethylene 2,5-Furandicarboxylate). *Eur. Polym. J.* **2019**, *112*, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.12.026>.
- (26) Polycarbonate <https://en.wikipedia.org/wiki/Polycarbonate>.
- (27) Bioplastic <https://en.wikipedia.org/wiki/Bioplastic>.
- (28) Dotan, A. *Biobased Thermosets*; Elsevier Inc., 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00015-4>.
- (29) Pouloupoulou, N.; Pipertzis, A.; Kasmi, N.; Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, D. G.; Floudas, G.; Papageorgiou, G. Z. Green Polymeric Materials: On the Dynamic Homogeneity and Miscibility of Furan-Based Polyester Blends. *Polymer (Guildf)*. **2019**, *174*, 187–199. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.04.058>.

- (30) Biorefinery <https://en.wikipedia.org/wiki/Biorefinery>.
- (31) Kamm, B.; Kamm, M. Principles of Biorefineries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2004**, *64* (2), 137–145. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1537-7>.
- (32) Lignocellulosic biomass https://en.wikipedia.org/wiki/Lignocellulosic_biomass.
- (33) da Costa Lopes, A. M.; Lins, R. M. G.; Rebelo, R. A.; Łukasik, R. M. Biorefinery Approach for Lignocellulosic Biomass Valorisation with an Acidic Ionic Liquid. *Green Chem.* **2018**, *20* (17), 4043–4057. <https://doi.org/10.1039/C8GC01763H>.
- (34) Biodegradable polymer https://en.wikipedia.org/wiki/Biodegradable_polymer.
- (35) Polymer Recycling <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2112>.
- (36) Terephthalic acid https://en.wikipedia.org/wiki/Terephthalic_acid.
- (37) Sun, D.; Sato, S.; Ueda, W.; Primo, A.; Garcia, H.; Corma, A. Production of C4 and C5 Alcohols from Biomass-Derived Materials. *Green Chem.* **2016**, *18* (9), 2579–2597. <https://doi.org/10.1039/c6gc00377j>.
- (38) Vilela, C.; Sousa, A. F.; Fonseca, A. C.; Serra, A. C.; Coelho, J. F. J.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D. The Quest for Sustainable Polyesters-Insights into the Future. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (9), 3119–3141. <https://doi.org/10.1039/c3py01213a>.
- (39) Dianhydrohexitols <https://en.wikipedia.org/wiki/Dianhydrohexitols>.
- (40) Jungho Jae, Geoffrey A. Tompsett, Yu-Chuan Lin, Torren R. Carlson, Jiacheng Shen, Taiying Zhang, Bin Yang, Charles E. Wyman, W. C. C. and G. W. H. Depolymerization of Lignocellulosic Biomass to Fuel Precursors: Maximizing Carbon Efficiency by Combining Hydrolysis with Pyrolysis. *Energy Environ. Sci.* **2010**. <https://doi.org/10.1039/c003390c>.
- (41) FDCA https://en.wikipedia.org/wiki/2,5-Furandicarboxylic_acid.
- (42) Zhu, Y.; Romain, C.; Williams, C. K. Sustainable Polymers from Renewable Resources. *Nature* **2016**, *540* (7633), 354–362. <https://doi.org/10.1038/nature21001>.
- (43) Pouloupoulou, N.; Kantoutsis, G.; Bikiaris, D. N.; Achilias, D. S.; Kapnisti, M.; Papageorgiou, G. Z. Biobased Engineering Thermoplastics: Poly(Butylene 2,5-Furandicarboxylate) Blends. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (6). <https://doi.org/10.3390/polym11060937>.
- (44) Gigli, M.; Quartinello, F.; Soccio, M.; Pellis, A.; Lotti, N.; Guebitz, G. M.; Licoccia, S.; Munari, A. Enzymatic Hydrolysis of Poly(1,4-Butylene 2,5-

- Thiophenedicarboxylate) (PBTF) and Poly(1,4-Butylene 2,5-Furandicarboxylate) (PBF) Films: A Comparison of Mechanisms. *Environ. Int.* **2019**, *130*, 104852. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.05.046>.
- (45) Pouloupoulou, N.; Smyrnioti, D.; Nikolaidis, G. N.; Tsitsimaka, I.; Christodoulou, E.; Bikiaris, D. N.; Charitopoulou, M. A.; Achilias, D. S.; Kapnisti, M.; Papageorgiou, G. Z. Sustainable Plastics from Biomass: Blends of Polyesters Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12* (1). <https://doi.org/10.3390/polym12010225>.
- (46) Papageorgiou, G. Z.; Tsanaktsis, V.; Bikiaris, D. N. Synthesis of Poly(Ethylene Furandicarboxylate) Polyester Using Monomers Derived from Renewable Resources: Thermal Behavior Comparison with PET and PEN. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (17), 7946–7958. <https://doi.org/10.1039/c4cp00518j>.
- (47) Lizundia, E.; Petisco, S.; Sarasua, J. R. Phase-Structure and Mechanical Properties of Isothermally Melt-and Cold-Crystallized Poly (L-Lactide). *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2013**, *17*, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.09.006>.
- (48) Dimitriadis, T.; Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, G. Z.; Floudas, G. Molecular Dynamics of Poly(Ethylene-2,5-Furanoate) (PEF) as a Function of the Degree of Crystallinity by Dielectric Spectroscopy and Calorimetry. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217* (18), 2056–2062. <https://doi.org/10.1002/macp.201600278>.
- (49) Soccio, M.; Martínez-Tong, D. E.; Alegría, A.; Munari, A.; Lotti, N. Molecular Dynamics of Fully Biobased Poly(Butylene 2,5-Furanoate) as Revealed by Broadband Dielectric Spectroscopy. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *128*, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.007>.
- (50) Burgess, S. K.; Leisen, J. E.; Kraftschik, B. E.; Mubarak, C. R.; Kriegel, R. M.; Koros, W. J. Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(Ethylene Furanoate) Compared to Poly(Ethylene Terephthalate). *Macromolecules* **2014**, *47* (4), 1383–1391. <https://doi.org/10.1021/ma5000199>.
- (51) Haveren, J. van; Scott, E. L.; Sanders, J. Bulk Chemicals from Biomass. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2008**, *2* (1), 41–57. <https://doi.org/10.1002/bbb.43>.
- (52) Pouloupoulou, N.; Kasmi, N.; Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, D. G.; Floudas, G.; Papageorgiou, G. Z. Sustainable Polymers from Renewable Resources: Polymer Blends of Furan-Based Polyesters. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, *303* (8). <https://doi.org/10.1002/mame.201800153>.
- (53) 1,4-BUTANEDIOL (BDO) FROM BIO-SUCCINIC ACID <https://www.chemengonline.com/14-butanediol-bdo-from-bio-succinic->

acid/.

- (54) Papageorgiou, G. Z.; Tsanaktis, V.; Papageorgiou, D. G.; Exarhopoulos, S.; Papageorgiou, M.; Bikiaris, D. N. Evaluation of Polyesters from Renewable Resources as Alternatives to the Current Fossil-Based Polymers. Phase Transitions of Poly(Butylene 2,5-Furan-Dicarboxylate). *Polymer (Guildf)*. **2014**, 55 (16), 3846–3858. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.025>.
- (55) Pompe, G.; Haeussler, L.; Winter, W. Investigations of the Equilibrium Melting Temperature in PBT and PC/PBT Blends. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1996**, 34 (2), 211–219. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19960130\)34:2<211::AID-POLB1>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19960130)34:2<211::AID-POLB1>3.0.CO;2-W).
- (56) Soccio, M.; Costa, M.; Lotti, N.; Gazzano, M.; Siracusa, V.; Salatelli, E.; Manaresi, P.; Munari, A. Novel Fully Biobased Poly(Butylene 2,5-Furanoate/Diglycolate) Copolymers Containing Ether Linkages: Structure-Property Relationships. *Eur. Polym. J.* **2016**, 81, 397–412. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.06.022>.
- (57) Hu, Y.; Zhao, Z.; Liu, Y.; Li, G.; Wang, A.; Cong, Y.; Zhang, T.; Wang, F.; Li, N. Synthesis of 1,4-Cyclohexanedimethanol, 1,4-Cyclohexanedicarboxylic Acid and 1,2-Cyclohexanedicarboxylates from Formaldehyde, Crotonaldehyde and Acrylate/Fumarate. *Angew. Chemie* **2018**, 130 (23), 7017–7021. <https://doi.org/10.1002/ange.201801287>.
- (58) Thomas, Sabu; Grohens, Yves; Jyotishkumar, P. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*; John Wiley & Sons, 2015.
- (59) Fox, T. G. Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, 1, 123–132.
- (60) Gordon, M.; Taylor, J. S. Ideal Copolymers and the Second-Order Transitions of Synthetic Rubbers. i. Non-Crystalline Copolymers. *J. Appl. Chem.* **2007**, 2 (9), 493–500. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010020901>.
- (61) 4 . Thermodynamics of Polymer Blends. 25–29.
- (62) Fenni, S. E.; Cavallo, D.; Müller, A. J. Nucleation and Crystallization in Bio-Based Immiscible Polyester Blends. **2019**, 219–256. https://doi.org/10.1007/12_2019_48.
- (63) Μοσχοπούλου, Ε. Μελέτη Μιγμάτων Αλειφατικών/ Αρωματικών Πολυεστέρων (Διατριβή Ειδικευσης), Πανεπιστήμιο Πατρών. **2011**.
- (64) Daimon, H.; Okitsu, H.; Kumanotani, J. Glass Transition Behaviors of Random and Block Copolymers and Polymer Blends of Styrene and Cyclododecyl Acrylate. I. Glass Transition Temperatures. *Polym. J.* **1975**, 7 (4), 460–466. <https://doi.org/10.1295/polymj.7.460>.

- (65) Qiu, Z.; Ikehara, T.; Nishi, T. Miscibility and Crystallization in Crystalline/Crystalline Blends of Poly(Butylene Succinate)/Poly(Ethylene Oxide). *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44* (9), 2799–2806. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00149-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00149-6).
- (66) Müller, A. J.; Michell, R. M.; Lorenzo, A. T. Isothermal Crystallization Kinetics of Polymers. *Polym. Morphol. Princ. Charact. Process*. **2016**, 181–203. <https://doi.org/10.1002/9781118892756.ch11>.
- (67) Spherulite [https://en.wikipedia.org/wiki/Spherulite_\(polymer_physics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Spherulite_(polymer_physics)).
- (68) Furushima, Y.; Schick, C.; Toda, A. Crystallization, Recrystallization, and Melting of Polymer Crystals on Heating and Cooling Examined with Fast Scanning Calorimetry. *Polym. Cryst.* **2018**, *1* (2), 1–10. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10005>.
- (69) Crystallization of polymers https://en.wikipedia.org/wiki/Crystallization_of_polymers.
- (70) Coburn, N.; Douglas, P.; Kaya, D.; Gupta, J.; McNally, T. Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Composites of Poly(Propylene) and MWCNTs. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2018**, *1* (1), 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.06.001>.
- (71) Michell, R. M.; Mugica, A.; Zubitur, M.; Müller, A. J. Self-Nucleation of Crystalline Phases Within Homopolymers, Polymer Blends, Copolymers, and Nanocomposites. In *Adv Polym Sci*; 2015; pp 215–256. https://doi.org/10.1007/12_2015_327.
- (72) Sichina, W. J. (Perkin E. DSC as Problem Solving Tool: Measurement of Percent Crystallinity of Thermoplastics. *Therm. Anal. Appl. Note (Perkin Elmer Instruments)* **2000**, 1–4. <https://doi.org/10.1007/BF00007115>.
- (73) Organic Chemistry Online - NMR <https://people.stfx.ca/tsmithpa/Chem361/Labs/spec/NMR1.htm>.
- (74) NMR https://en.wikipedia.org/wiki/Nuclear_magnetic_resonance.
- (75) WAXD https://en.wikipedia.org/wiki/Wide-angle_X-ray_scattering.
- (76) DSC https://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry.
- (77) Birefringence <https://en.wikipedia.org/wiki/Birefringence>.
- (78) PLOM https://en.wikipedia.org/wiki/Polarized_light_microscopy.