



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**« ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑΝΟΙΞΗΣ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ ΤΟΥ
ΛΑΚΤΙΔΙΟΥ ΠΡΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΟΥ ΡΛΑ, ΓΙΑ ΤΗΝ
ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΣΕ ΜΕΘΟΔΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΡΛΑ ΑΠΟ ΤΡΟΦΙΚΑ
ΑΠΟΒΛΗΤΑ »**

ΚΟΥΤΑΝΤΟΥ ΣΟΦΙΑ (1085)

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ : κ. ΒΕΛΩΝΙΑ ΚΕΛΛΥ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με τη σύνθεση πολυγαλακτικού οξέος (PLA) με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (ROP) καθώς και τη σύνθεση βιοδιασπώμενου πολυγαλακτικού οξέος (PLA) από τροφικά απόβλητα. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή προσελκύουν ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον του τομέα των υλικών και αποτελούν μία πιθανή λύση στην ρύπανση του περιβάλλοντος από τα συμβατικά πλαστικά. Η ανάγκη ανάπτυξης καινοτόμων υλικών και μεθόδων, με σεβασμό προς το περιβάλλον, γίνεται επιτακτικότερη με την συνεχόμενη εξάντληση της ανοχής του περιβάλλοντος.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας γίνεται αναφορά στο αρνητικό αντίκτυπο των πλαστικών στο περιβάλλον, καθώς και στην ανάγκη μεταστροφής από τα ρυπογόνα πλαστικά σε υλικά φιλικά προς το περιβάλλον. Γίνεται επεξήγηση όρων, όπως βιοδιάσπαση και κομποστοποίηση, ενώ στο δεύτερο μέρος παρουσιάζονται οι τρόποι σύνθεσης, οι ιδιότητες και ο κύκλος ζωής του πολυγαλακτικού οξέος, που έχει πρωταγωνιστικό ρόλο στην παρούσα εργασία.

Στο τρίτο μέρος αναφέρεται μία μέθοδος σύνθεσης βιοδιασπώμενου πλαστικού από τροφικά απόβλητα, όπως προτείνεται από τους Sakai et al_[6], συνδυάζοντας την αξιοποίηση των τροφικών αποβλήτων με την παραγωγή φιλικού προς το περιβάλλον υλικού. Στο σημείο αυτό αναλύεται ο στόχος της διπλωματικής εργασίας που είναι, βάσει αυτής της μεθόδου, η μελέτη των συνθηκών σύνθεσης μεγάλου μοριακού βάρους PLA, με όσο το δυνατόν χαμηλότερο ενεργειακό κόστος. Συγκεκριμένα, γίνεται μελέτη διαφόρων παραμέτρων για την βελτιστοποίηση του σημαντικότερου σταδίου, που είναι πολυμερισμός.

Το επόμενο μέρος περιλαμβάνει την περιγραφή των σταδίων, των διαδικασιών που ακολουθήθηκαν για την σύνθεση του PLA, σύμφωνα με την παραπάνω μέθοδο, αλλά κυρίως με τον ROP του D,L-Lactide. Ξεχωριστός λόγος γίνεται για την απομάκρυνση της υγρασίας, που φαίνεται να έχει καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο του πολυμερισμού.

Τέλος, γίνεται η παρουσίαση των αποτελεσμάτων, η ταυτοποίηση της χημικής δομής και ο υπολογισμός του μέσου μοριακού βάρους των παραγόμενων πολυμερών, μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ^1H NMR.

ABSTRACT

In the present thesis, the synthesis of biodegradable polylactic acid (PLA) by ring opening polymerization of (D-L) lactide was studied in the context of developing a food waste recovery method. Furthermore, we studied and tried to optimize the most important step of the process, which is polymerization, by studying parameters such as temperature, initiator, and humidity in order to produce high molecular weight PLA. The products were characterized by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την διπλωματική αυτή εργασία ολοκληρώνεται ο κύκλος σπουδών μου στο Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών.

Πρωτίστως, ευχαριστώ θερμά την Επιβλέπουσα Καθηγήτρια κ. Κέλλυ Βελώνια, για την άριστη συνεργασία, την πολύτιμη καθοδήγηση, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, δίνοντας μου την ευκαιρία να ασχοληθώ με το ενδιαφέρον αυτό θέμα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους Δρ. Αλέξη Θεοδώρου και Χάρη Γρυπάρη, που με τη βοήθεια και τις συμβουλές τους συνέβαλαν στην βελτίωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς όλους όσους υποστήριξαν πρακτικά και ηθικά την προσπάθειά μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	I
ABSTRACT.....	II
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	III

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή.....

1

1.1 Πλαστικά - Μία αυξανόμενη περιβαλλοντική απειλή για τον πλανήτη.....	1
1.2 Τρόποι αντιμετώπισης της ρύπανσης τα τελευταία χρόνια.....	1
1.3 Ο ρόλος των βιοδιασπώμενων πλαστικών.....	2
1.4 Βιοδιάσπαση.....	3
1.5 Κομποστοποίηση.....	4
1.6 Κύκλος ζωής των βιοδιασπώμενων πλαστικών.....	5

Κεφάλαιο 2 : Πολυγαλακτικό Οξύ (PLA) ως βιοδιασπώμενο πλαστικό.....

6

2.1 Τρόποι σύνθεσης του πολυγαλακτικού οξέος.....	6
2.2 Ιδιότητες του πολυγαλακτικού οξέος.....	10
2.3 Εφαρμογές του πολυγαλακτικού οξέος.....	12
2.4 Βιοαποικοδομησιμότητα του πολυγαλακτικού οξέος.....	15
2.5 Κύκλος ζωής του πολυγαλακτικού οξέος.....	16

Κεφάλαιο 3 : Θεωρητικό Μέρος - Βιβλιογραφική Επισκόπηση.....

17

3.1 Το πρόβλημα των τροφικών αποβλήτων και η ανάγκη αξιοποίησής τους.....	17
3.2 Μέθοδος σύνθεσης βιοδιασπώμενου πλαστικού από τροφικά απόβλητα.....	17
3.3 Στοχος της διπλωματικής εργασίας.....	18

Κεφάλαιο 4 : Πειραματικό Μέρος.....

19

4.1 Εισαγωγή.....	19
4.2 Ανάλυση των σταδίων της μεθόδου.....	19

4.3 Περιγραφή διαδικασιών σύνθεσης του πολυγαλακτικού οξέος.....	23
4.3.1 Παράμετροι πολυμερισμού.....	23
4.3.2 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης κενού – αζώτου.....	24
4.3.3 Ξήρανση μονομερούς και γυαλικών.....	25
4.3.4 Παρασκευή stock διαλυμάτων.....	26
4.4 Σύνθεση πολυγαλακτικού οξέος με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου.....	27
4.4.1 Αντιδραστήρια.....	28
4.4.2 Αντίδραση και προτεινόμενος μηχανισμός.....	28
4.4.3 Πειραματική διάταξη και διαδικασία σύνθεσης πολυγαλακτικού οξέος.....	29
4.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού των προϊόντων του πολυμερισμού.....	32
4.5.1 Τεχνική NMR.....	32
4.5.2 Ταυτοποίηση μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹ H-NMR.....	33
4.5.3 Προσδιορισμός μέσου μοριακού βάρους.....	37
Κεφάλαιο 5 : Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	38
5.1 ROP με εκκινητή MeOH.....	38
5.2 ROP με εκκινητή πολυαιθυλενογλυκόλη.....	42
5.3 ROP χωρίς εκκινητή.....	47
5.4 Πολυμερισμός γαλακτικού οξέος.....	49
Κεφάλαιο 6 : Τελικά Συμπεράσματα.....	50
6.1 Τελικά συμπεράσματα.....	50
6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα στον ROP για την παραγωγή PLA.....	51
Παράρτημα.....	52
Α. Υπολογισμός του λόγου μονομερούς ως προς τους διάφορες εκκινητές.....	52
Βιβλιογραφία.....	54

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή

1.1 Πλαστικά - Μία αυξανόμενη περιβαλλοντική απειλή για τον πλανήτη

Τα τελευταία χρόνια παγκόσμιο φαινόμενο αποτελεί η ρύπανση του πλανήτη από πλαστικές ύλες. Η χρήση των πλαστικών έχει μετατραπεί σε εξάρτηση στον σύγχρονο τρόπο ζωής. Το κόστος, η αντοχή και η ανθεκτικότητα τους αποτελούν ιδιότητες που τα καθιστούν κυρίαρχα υλικά στον κόσμο. Η παραγωγή τους συνεχώς αυξάνεται όσο και η προτίμηση σε πλαστικά μιας χρήσης, χωρίς όμως να προβλέπεται η ακόλουθη ασφαλής διαχείριση των πλαστικών αποβλήτων. Η κακή διαχείριση των πλαστικών αποβλήτων σε συνδυασμό με την πλειοψηφία των πλαστικών να μην είναι βιοδιασπώμενα, έχουν ως αποτέλεσμα να αποτελούν μία συνεχόμενη περιβαλλοντική απειλή για τον πλανήτη.

1.2 Τρόποι αντιμετώπισης της ρύπανσης τα τελευταία χρόνια

Ενώ, οι ιδιαίτερες ιδιότητες των πλαστικών να αντέχουν στις περιβαλλοντικές συνθήκες επιτελούν το σκοπό της κατασκευής τους, ταυτόχρονα δρουν περιοριστικά στην διαχείριση των απορριμμάτων τους, αφού τα πλαστικά απόβλητα μπορούν να μείνουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια.

Η παραγωγή πλαστικού σήμερα υπερβαίνει τους 8,000 εκατομμύρια τόνους, όπου το 9% έχει ανακυκλωθεί, το 12% έχει αποτεφρωθεί και το 79% είναι συσσωρευμένο σε χώρους υγειονομικής ταφής ή στο φυσικό περιβάλλον^[1]. Παρόλο που η ανακύκλωση αποτελεί βασική έννοια στην διαχείριση των αποβλήτων εξακολουθεί να μην εφαρμόζεται σε πολλές χώρες στον κόσμο. Βέβαια, η ποικιλία των πλαστικών που προβλέπει ένα δαπανηρό στάδιο διαχωρισμού, η δυσκολία στην περισυλλογή και την αξιοποίησής τους, αλλά και η υποβάθμιση του υλικού ως προς τις ιδιότητες του μετά την ανακύκλωση, είναι παράγοντες που καθιστούν πλέον την ανακύκλωση των πλαστικών ως μία δύσκολη και οικονομικά ασύμφορη υπόθεση^[7]. Ωστόσο, με τα χρόνια οι χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων έχουν εξαντληθεί και η αποτέφρωση αφενός επιβαρύνει την ατμόσφαιρα και συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη^[2], αφετέρου απαιτεί τεράστια ποσά ενέργειας^[7]. Έτσι λοιπόν, το

περιβαλλοντικό αποτύπωμα των πλαστικών προκαλεί όλο και μεγαλύτερη ανησυχία στην επιστημονική κοινότητα.

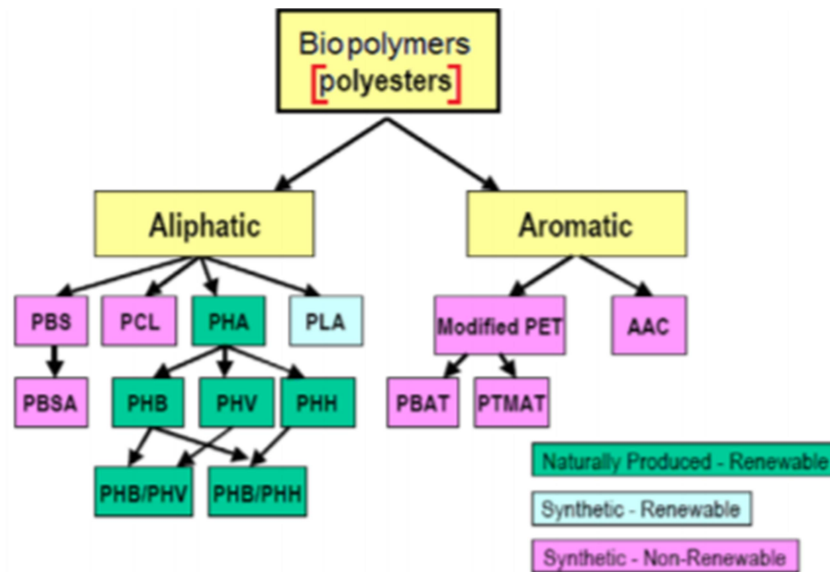
Σύγχρονες μελέτες έχουν επιφέρει την ανάπτυξη μεθόδων που έχουν ως στόχο τον περιορισμό της ρύπανσης, μέσω της ανάπτυξης ιδεών με ανακυκλωτικό χαρακτήρα και εναλλακτικών τρόπων παραγωγής υλικών φιλικών προς το περιβάλλον.

Ταυτόχρονα, το έντονο ενδιαφέρον από τον τομέα της επιστήμης και της τεχνολογίας προς τα πολυμερικά υλικά, τα οποία είναι διασκορπισμένα σε όλο τον κόσμο σε διαφορετικές μορφές και εφαρμογές, έχει οδηγήσει σε μία νέα προσέγγιση για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από πλαστικά απόβλητα.

1.3 Ο ρόλος των βιοδιασπώμενων πλαστικών

Τα τελευταία χρόνια αυξημένο είναι το ενδιαφέρον για τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, δηλαδή πολυμερικά υλικά τα οποία έχουν την ιδιότητα της διασπασης στο περιβάλλον σε σύντομο χρονικό διάστημα^[7]. Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά ανήκουν σε αυτή την κατηγορία υλικών και φαίνεται να αποτελούν μια πιθανή προσέγγιση στην αντιμετώπιση της ρύπανσης από τα κοινά ρυπογόνα πλαστικά. Μπορούν να παραχθούν είτε από πηγές που έχουν ως βάση το πετρέλαιο, δηλαδή μη ανανεώσιμες (π.χ. poly(butylene adipate-co-terephthalate ή PBAT), είτε από ανανεώσιμες πηγές (π.χ PLA)^[23].

Οι πολυεστέρες έχουν κυρίαρχο ρόλο ως βιοδιασπώμενα πλαστικά εξαιτίας των δυνητικά υδρολυόμενων εστερικών δεσμών τους. Η οικογένεια των βιοδιασπώμενων πολυεστέρων, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.3, αποτελείται από δύο βασικές κατηγορίες, αλειφατικών (γραμμικοί) και αρωματικών (με αρωματικούς δακτυλίους) πολυεστέρων^[15].



Εικόνα 1.3 : Οικογένεια βιοδιασπώμενων πολυεστέρων^[16].

Το PLA είναι ένα ιδιαίτερα ελκυστικό υλικό γιατί αποτελεί μια βιώσιμη εναλλακτική λύση για τα πετροχημικά προϊόντα. Τα λακτίδια από τα οποία παράγεται κυρίως, μπορούν να παραχθούν σε μαζική κλίμακα με τη μικροβιακή ζύμωση των γεωργικών παραπροϊόντων, κυρίως εκείνων που είναι πλούσια σε υδατάνθρακες^[15].

1.4 Βιοδιάσπαση

Βιοδιασπώμενο πλαστικό, σύμφωνα με την ASTM, είναι ένα πλαστικό που διασπάται λόγω της δράσης των υπαρχόντων φυσικών μικροοργανισμών όπως βακτήρια, μύκητες και άλγη^[22]. Κατά τον ορισμό αυτό, δεν έχει σημασία η πηγή προέλευσης των βιοδιασπώμενων πλαστικών (μη ανανεώσιμων (πετροχημικά) ή ανανεώσιμων πηγών), εφόσον η μόνη απαίτηση είναι ο μηχανισμός διάσπασης. Ωστόσο, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή με βιολογική βάση (π.χ PLA) είναι εκείνα που συνεισφέρουν στον κύκλο του άνθρακα, καθώς και στην περίπτωση που οι ορυκτοί πόροι θεωρηθούν ως ανανεώσιμη πηγή, η μετατροπή της βιομάζας σε ορυκτά καύσιμα, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή πλαστικών, απαιτεί περισσότερα από ένα εκατομμύριο έτη^[23]. Η διαδικασία της διάσπασης προκύπτει είτε παρουσία οξυγόνου είτε με την απουσία του και καλείται αερόβια και αναερόβια διάσπαση αντίστοιχα. Τελικά προϊόντα της αερόβιας διάσπασης είναι : CO₂, H₂O, ανόργανα συστατικά και βιομάζα, ενώ στην περίπτωση της αναερόβιας διάσπασης : υδρογονάνθρακες, CH₄ και βιομάζα^[7,23]. Γενικά, ο

μηχανισμός διάσπασης των βιοδιασπώμενα πολυμερών περιλαμβάνει δύο βασικά βήματα, πρωταρχικής και τελικής αποικοδόμησης. Στο πρωταρχικό στάδιο γίνεται το σπάσιμο της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς, σε τμήματα μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν να αφομοιωθούν από τα μικρόβια. Μετά από βιολογικές διαδικασίες, τα μικρόβια μπορούν να μετατρέπουν αυτά τα μικρά τμήματα, στα τελικά προϊόντα που έχουν προαναφερθεί, ανάλογα με τις αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες^[24]. Όσον αφορά τα βιοδιασπώμενα πλαστικά, μπορούν να διασπώνται σε διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, νερό, ανόργανες ενώσεις ή βιομάζα ύστερα από την επίδραση των μικροβίων στο φυσικό περιβάλλον και η διάσπαση τους εξαρτάται τόσο από το περιβάλλον που θα τοποθετηθούν όσο και από τη χημική δομή του πολυμερούς^[25].

1.5 Κομποστοποίηση

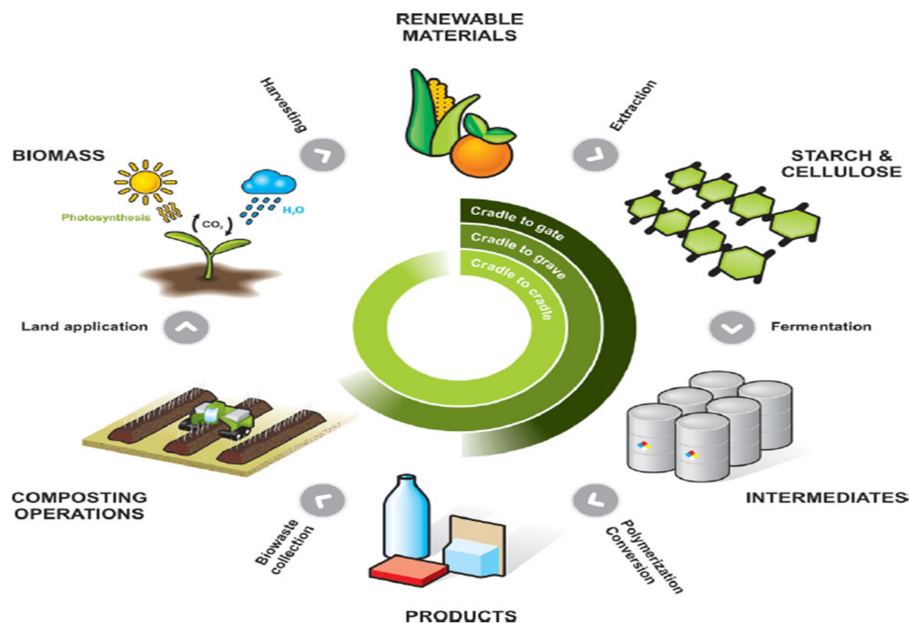
Η κομποστοποίηση μπορεί να θεωρηθεί ως φυσικός τρόπος ανακύκλωσης. Με τον όρο κομποστοποίηση εννοούμε τη συλλογή οργανικών αποβλήτων (όπως φύλλα υπολείμματα φαγητών, φρούτων, λαχανικών), τη διάσπαση τους και την μετατροπή τους κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες σε ενεργό οργανικό λίπασμα, το στερεό χουμικό προϊόν, το κομπόστ. Πρόκειται για μία αερόβια διαδικασία και ο μηχανισμός της βρίσκει εφαρμογή σε αρκετά βιοδιασπώμενα πολυμερή. Παρόλα αυτά η κομποστοποίηση δεν ταυτίζεται με την βιοδιάσπαση. Αναλυτικότερα, η κομποστοποίηση αποτελεί έναν μηχανισμό αερόβιας διάσπασης-μετασχηματισμού των οργανικών απορριμμάτων με φυσικό τρόπο με την βοήθεια μικροοργανισμών που βρίσκονται στο χώμα. Αυτή η διάσπαση δεν λαμβάνει χώρα σε συνθήκες υγειονομικής ταφής, παρά μόνο σε ελεγχόμενες αερόβιες συνθήκες, δεν αφήνει τοξικά κατάλοιπα, ενώ ταυτόχρονα ενισχύει την ποιότητα του εδάφους.

Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 50-60°C σε χρονικό διάστημα περίπου 3 μηνών, το οποίο εξαρτάται από το μέγεθος, το σχήμα αλλά και την πυκνότητα του αρχικού υλικού^[7,23]. Σύμφωνα με την ASTM, κομποστοποιήσιμο πλαστικό θεωρείται το πλαστικό που υφίσταται διάσπαση με βιολογικές διαδικασίες κατά την διάρκεια κομποστοποίησης, με παραγωγή CO₂, νερό, ανόργανες ενώσεις και βιομάζα, με ρυθμό σύμφωνο με άλλα γνωστά κομποστοποιήσιμα υλικά, χωρίς να αφήνει κανένα οπτικά διακριτό ή τοξικό κατάλοιπο^[22]. Το παραγόμενο CO₂ δεν συμβάλλει στην αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου, διότι αποτελεί ήδη μέρος του

βιολογικού κύκλου του άνθρακα [26]. Είναι εμφανές λοιπόν, ότι η κομποστοποίηση αποτελεί μία από τις πιο ελκυστικές και εναλλακτικές λύσεις στην διαχείριση των οργανικών αποβλήτων, εκτός από την επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα των βιοδιασπώμενων πλαστικών, αφού απορριφθούν, να μπορούν να διασπώνται μέσω κομποστοποίησης και αργότερα ενδεχομένως να μπορούν να χρησιμοποιούνται σε βιώσιμες γεωργικές πρακτικές[22].

1.6 Κύκλος ζωής των βιοδιασπώμενων πλαστικών

Η κεντρική ιδέα των βιοδιασπώμενων πλαστικών ξεκινάει από τον κύκλο ζωής της φύσης. Τα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή ξεκινούν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες συνήθως φυτικές αλλά και ζωικές (π.χ άμυλο, κολλαγόνο, κ.α). Από αυτές τις πρώτες ύλες, με διάφορες χημικές, βιολογικές διεργασίες, παράγονται τα πολυμερικά υλικά και κατά συνέπεια τα διάφορα προϊόντα. Τα προϊόντα, αφού απορριφθούν, συγκεντρώνονται σε χώρους κομποστοποίησης, όπου βιοδιασπώνται σε CO₂, νερό, και βιομάζα. Τα συστατικά αυτά είναι εκείνα που με τη βοήθεια της φωτοσύνθεσης συντελούν στην δημιουργία νέων φυτών, που με τη σειρά τους συνεχίζουν των κύκλο ζωής των βιοδιασπώμενων πολυμερών[7], όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.6.



Εικόνα 1.6: Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες[23].

Κεφάλαιο 2 : Πολυγαλακτικό Οξύ (PLA) ως βιοδιασπώμενο πλαστικό

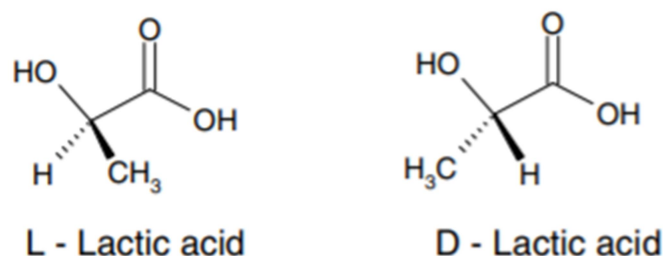
Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα και περισσότερο χρησιμοποιημένα βιοδιασπώμενα πολυμερή στον τομέα των πλαστικών. Πρόκειται για ένα συνθετικό πολυμερές, αφού δεν συναντάται σε αυτή τη μορφή στη φύση, παρόλο που το μονομερές του, το γαλακτικό οξύ, υπάρχει άφθονα στη φύση κυρίως στο άμυλο των φυτών και στο μυϊκό ιστό των οργανισμών ως προϊόν μεταβολισμού της γλυκόζης^[7]. Μεταξύ των ιδιοτήτων του PLA, η βιοαποικοδομησιμότητά του, το καθιστά ως μελλοντικό πολλά υποσχόμενο υποκατάστατο των συμβατικών πλαστικών^[14].

2.1 Τρόποι σύνθεσης του πολυγαλακτικού οξέος

Το πολυγαλακτικό οξύ ανήκει στην κατηγορία των βιοδιασπώμενων αλειφατικών πολυεστέρων και προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως τα φυτά, και κυρίως το καλαμπόκι. Οι δύο βασικοί τρόποι σύνθεσης του πολυγαλακτικού οξέος είναι με απευθείας πολυσυμπύκνωση του γαλακτικού οξέος ή ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου.

⇒ Πολυμερισμός με απευθείας πολυσυμπύκνωση του γαλακτικού οξέος

Το γαλακτικό οξύ, (2-hydroxypropionic acid) είναι το πιο απλό υδροξυ-οξύ με ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα και υπάρχει σε δύο οπτικά ενεργές διαμορφώσεις, την L(+) και την D(-), (Εικόνα 2.1α).



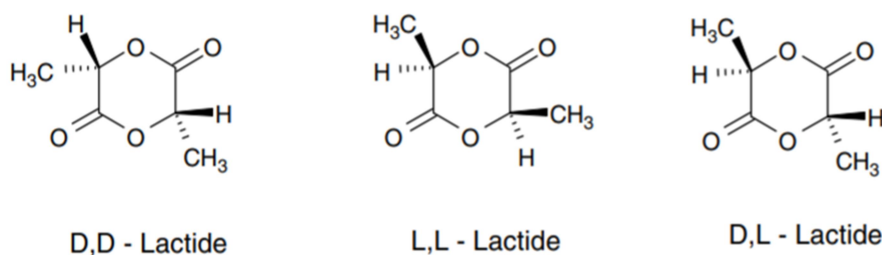
Εικόνα 2.1α : Ισομερείς διαμορφώσεις γαλακτικού οξέος^[18].

Το L- ισομερές παράγεται στους ανθρώπους και σε άλλα θηλαστικά, ενώ τα D- και L- εναντιομερή παράγονται από βακτηριακά συστήματα^[17]. Γενικά, το γαλακτικό οξύ προκύπτει είτε με χημική σύνθεση μη-ανανεώσιμων πηγών που έχουν ως βάση το πετρέλαιο, είτε με βιοχημικές διεργασίες σε ανανεώσιμες πηγές, όπως ζύμωση αμύλου και πολυσακχαριτών (καλαμπόκι, ζαχαρότευτλα, ζαχαροκάλαμα, πατάτες και άλλες βιομάζες)^[14-18]. Ωστόσο για την παραγωγή του γαλακτικού οξέος, προτιμάται η βιολογική μέθοδος, η οποία βασίζεται στην βακτηριακή ζύμωση των υδατανθράκων, με βελτιστοποιημένα ή τροποποιημένα στελέχη του γένους *Lactobacilli*, τα οποία σχηματίζουν αποκλειστικά γαλακτικό οξύ^[17].

Η μέθοδος πολυσυμπύκνωσης του γαλακτικού οξέος, περιλαμβάνει τον πολυμερισμό του γαλακτικού οξέος παρουσία καταλύτη σε χαμηλή πίεση. Με αυτή την μέθοδο προκύπτουν πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους με υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες, συνεπώς και περιορισμένης χρήσης. Το πρόβλημα σε αυτόν τον πολυμερισμό εντοπίζεται στην δυσκολία πλήρους απομάκρυνσης του νερού από το μεγάλο ιξώδες μίγμα της αντίδρασης. Η ανάπτυξη του πολυμερισμού αζεοτροπικής συμπύκνωσης οδήγησε στη λύση αυτού του προβλήματος. Πρόκειται για έναν πολυμερισμό διαλύματος, κατά τον οποίο χρησιμοποιείται καταλύτης υψηλής δραστηριότητας και οργανικός διαλύτης χαμηλού σημείου ζέσεως. Το νερό απομακρύνεται αζεοτροπικά ως παραπροϊόν, ενώ ταυτόχρονα ο διαλύτης ξηραίνεται και ανακυκλώνεται στην αντίδραση^[18].

⇒ Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου

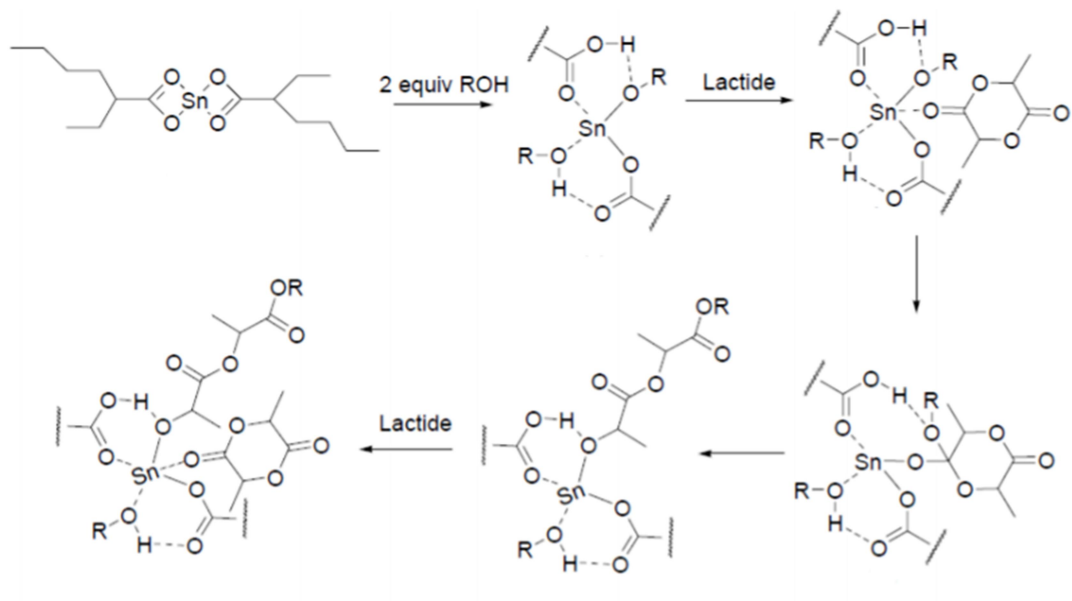
Τα λακτίδια σχηματίζονται από την κυκλική συμπύκνωση δύο δομικών μονάδων γαλακτικού οξέος, συνεπώς υπάρχουν με τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις (Εικόνα 2.1β) τις : L,L-Lactide, D,D-Lactide και D,L-Lactide^[18].



Εικόνα 2.1β: Τα ισομερή των λακτιδίων^[18].

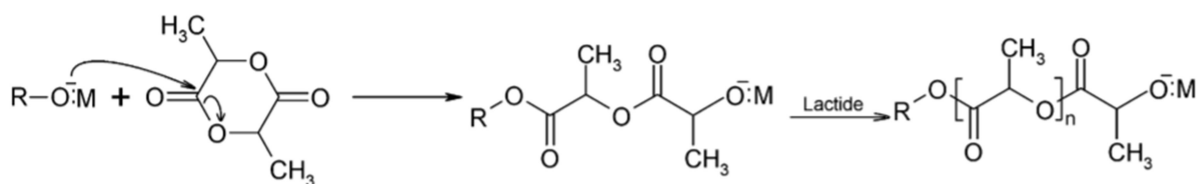
Ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου αποτελεί την πιο γνωστή μέθοδο σύνθεσης πολυγαλακτικού οξέος μεγάλου μοριακού βάρους, κατά τον οποίο απαραίτητη προϋπόθεση είναι η χρήση υψηλής καθαρότητας μονομερών. Αυτό οφείλεται στις ακαθαρσίες που ενδεχομένως περιέχουν τα λακτίδια (νερό, γαλακτικό οξύ, ολιγομερή), οι οποίες παρεμβαίνουν στην αντίδραση πολυμερισμού οδηγώντας στο σχηματισμό πολυμερών χαμηλού μοριακού βάρους. Επομένως, ο καθαρισμός των λακτιδίων είναι αναγκαίος^[18]. Σε πρώτο στάδιο, κάτω από ήπιες συνθήκες και χωρίς διαλύτη γίνεται η απομάκρυνση του νερού ώστε να παραχθεί το λακτίδιο. Ο καθαρισμός του λακτιδίου επιτυγχάνεται με απόσταξη υπό κενό και θέρμανση, χωρίς την παρουσία διαλύτη ή με ανακρυστάλλωση^[19].

Ανάλογα με το είδος του εκκινητή που χρησιμοποιείται ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με διαφορετικούς μηχανισμούς. Ο πιο ευρέως μελετημένος εξ αυτών είναι ο παρακάτω μηχανισμός, ο οποίος καταλήγει σε πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους. Οι κυριότεροι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στον συγκεκριμένο μηχανισμό είναι τα αλκοξείδια των μετάλλων, τα οποία διαθέτουν ελεύθερα p ή d τροχιακά, όπως Mg, Sn, Ti, Zr, Zn αλκοξείδια, με δημοφιλέστερο τον Sn(Oct)₂, που μετατρέπεται σε αλκοξείδιο κασσιτέρου, τον πραγματικό εκκινητή, ύστερα από αντίδραση με αλκοόλη^[19,20]. Ο μηχανισμός αυτός αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα όταν ένα από τα εξωκυκλικά οξυγόνα του λακτιδίου συναρμόζεται προσωρινά με το άτομο του μετάλλου του εκκινητή. Αυτή η συναρμογή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυρηνοφιλικότητας του τμήματος του αλκοξειδίου του εκκινητή καθώς και της ηλεκτρονιοφιλικότητας του καρβονυλίου του λακτιδίου. Στο επόμενο στάδιο, σπάει ο δεσμός μεταξύ της ομάδας του καρβονυλίου και του εσωκυκλικού οξυγόνου του λακτιδίου και η αλυσίδα του λακτιδίου εισάγεται στον δεσμό μετάλλου-οξυγόνου του εκκινητή. Ο πολυμερισμός συνεχίζεται με την προσθήκη κάθε νέου μορίου λακτιδίου που ανοίγεται, στον δεσμό μεταξύ του ατόμου του μετάλλου και του γειτονικού ατόμου οξυγόνου, (Εικόνα 2.1γ)^[18].



Εικόνα 2.1γ : Μηχανισμός του ROP του L-Lactide, παρουσία καταλύτη ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) [21].

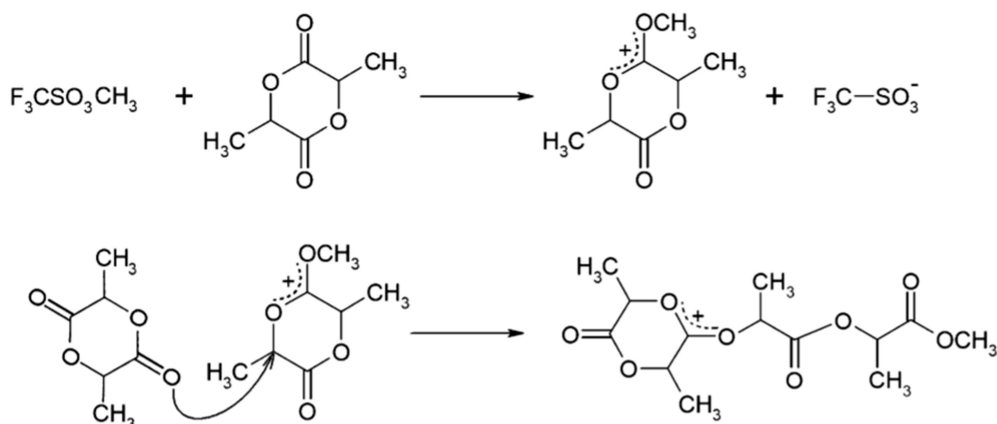
Ο ανιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (Εικόνα 2.1δ) ξεκινά όταν το πυρηνόφιλο ανιόν του εκκινητή προσβάλλει την καρβονυλική ομάδα του λακτιδίου την διάσπαση του δεσμού μεταξύ του άνθρακα του καρβονυλίου και του εσωκυκλικού οξυγόνου. Αυτό το οξυγόνο γίνεται το νέο ανιόν, που θα συνεχίσει να διαδίδεται, το ίδιο και ο πολυμερισμός_[18].



Εικόνα 2.1δ : Ανιοντικός ROP του λακτιδίου [18].

Ο κατιονικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου παρουσία καταλύτη (Εικόνα 2.1ε), ξεκινά όταν το εξωκυκλικό οξυγόνο ενός εκ των καρβονυλίων του λακτιδίου αλκυλιώνεται ή πρωτονιώνεται από τον εκκινητή, με αποτέλεσμα την θετική φόρτιση του O-CH δεσμού. Στην συνέχεια, ο δεσμός αυτός σπάει με την πυρηνόφιλη προσβολή από ένα δεύτερο λακτίδιο και δημιουργείται ένα ηλεκτρονιόφιλο ιόν

καρβενίου. Κάθε πυρηνόφιλη προσβολή από μονομερή συνεχίσει την διάδοση του πολυμερισμού^[18].



Εικόνα 2.1ε : Κατιονικός ROP του λακτιδίου ^[18].

2.2 Ιδιότητες του πολυγαλακτικού οξέος

Το PLA είναι ένα βιοαποικοδομήσιμο θερμοπλαστικό που προέρχεται από το γαλακτικό οξύ. Το πολυλακτίδιο και το πολυγαλακτικό οξύ (σε συντομογραφία PLA) είναι στην πραγματικότητα τα ίδια χημικά προϊόντα που διαφέρουν μονάχα στην μέθοδο παραγωγής. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα, εξαιτίας της χειρομορφίας του γαλακτικού οξέος, τα λακτίδα υπάρχουν σε τρεις διαστερεοϊσομερικές μορφές : L-Lactide, D-Lactide και D,L-Lactide (ή meso lactide). Η στερεοχημική σύσταση του λακτιδίου καθορίζει και την στερεοχημική σύσταση του προκύπτοντος πολυμερούς, καθώς οι δεσμοί με τους ασύμμετρους άνθρακες δεν διασπώνται κατά τον πολυμερισμό. Από τον πολυμερισμό του L-Lactide προκύπτει το poly(L-Lactide) ή (PLLA), από το D-Lactide προκύπτει το poly(D-Lactide) ή (PDLA), ενώ από το D,L-Lactide προκύπτει ατακτικό πολυμερές (PDLLA). Οι ιδιότητες των πολυλακτιδίων ποικίλλουν, κυρίως ανάλογα με τον λόγο και την κατανομή των δύο ισομερών και το μοριακό βάρος του πολυμερούς^[30].

- Φυσικοχημικές Ιδιότητες

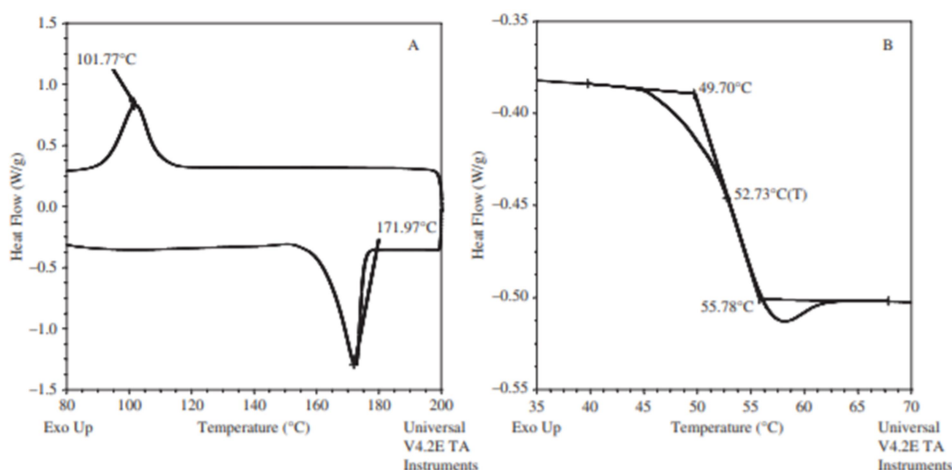
Εξίσου σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τις ιδιότητες του PLA είναι η οπτική καθαρότητα, δηλαδή κατά πόσο αποτελείται από το ένα εναντιομερές. Οπτικά καθαρά PLLA, PDLA είναι κρυσταλλικά πολυμερή, σε αντίθεση με το PDLLA που

είναι άμορφο, με πυκνότητες 1.25-1.29 gr/cm³ (για τις L- και D- μορφές) και 1.27gr/cm³ αντίστοιχα_[18,30].

Το PLA δεν είναι διαλυτό στο νερό, ούτε σε αλκοόλες όπως μεθανόλη, αιθανόλη, προπυλενογλυκόλη, ενώ διαλύεται σε χλωριωμένους οργανικούς διαλύτες_[18,31]. Ωστόσο, η διαλυτότητα του εξαρτάται σημαντικά από το βαθμό κρυσταλλικότητας και το μοριακό βάρος_[18], το οποίο είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με τις συνθήκες και την διαδικασία του πολυμερισμού.

- Θερμικές Ιδιότητες

Γενικά, η θερμοκρασία τήξης του PLA με μεγάλο μοριακό βάρος είναι περίπου στους 170°C. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του PLA είναι 50-57°C_[30] και μετά από θερμική ανάλυση, επιβεβαιώθηκε ότι η θερμοκρασία Tg του PLA αυξήθηκε ως συνάρτηση της μοριακού βάρους, ανεξάρτητα από τον τύπο του ισομερούς (D, L και D,L) με εξαίρεση ενός δείγματος με μεγάλη πολυδιασπορά_[32]. Ενδεικτικά, ακολουθούν τα θερμοδιαγράμματα του L-PLA και DL-PLA (Εικόνα 2.2α).



Εικόνα 2.2α : Θερμοδιαγράμματα του L-PLA (A) και DL-PLA (B)_[30].

- Μηχανικές Ιδιότητες

Το PLA θεωρείται δύσκαμπτο και εύθραυστο υλικό με τυπικές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων όπως μέτρου ελαστικότητας E να είναι μεγαλύτερο από 3500MPa, αντοχής

σε εφελκυσμό περίπου 60MPa και επιμήκυνση στο όριο διαρροής 3%_[14]. Συγκεντρωτικά, οι μηχανικές ιδιότητες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Εικόνα 2.2β), με την στερεοχημεία και την κρυσταλλικότητα να τις επηρεάζουν.

Properties		Annealed		
		PLLA	PLLA	PDLLA
Tensile strength	MPa	59	66	44
Elongation at break	%	7	4	5.4
Modulus of elasticity	MPa	3750	4150	3900
Yield strength	MPa	70	70	53
Flexural strength	MPa	106	119	88
Unnotched izod impact	J/m	195	350	150
Notched izod impact	J/m	26	66	18
Rockwell hardness		88	88	76
Heat deflection temperature	°C	55	61	50
Vicat penetration	°C	59	165	52

Εικόνα 2.2β : Επίδραση στερεοχημεία και κρυσταλλικότητας στις μηχανικές ιδιότητες των PLA_[27].

- Λοιπές Ιδιότητες

Μεταξύ των πιο σημαντικών ιδιοτήτων του PLA, η βιοσυμβατότητα σε συνδυασμό με την βιοαποικοδομησιμότητα καθιστούν αυτό το υλικό αντικείμενο μελέτης για την χρήση σε ιατρικές εφαρμογές. Η φυσική διάσπαση του σε διάστημα μερικών μηνών με υδρόλυση ακολουθούμενη από κομποστοποίηση, αλλά και εξαιτίας των φυσικών ιδιοτήτων του, που πλησιάζουν αυτές των συνθετικών πλαστικών, όπως του PET, επιφυλάσσουν ένα πολλά υποσχόμενο μέλλον ως υποκατάστατο των συμβατικών πλαστικών.

2.3 Εφαρμογές του πολυγαλακτικού οξέος

Οι σημαντικές ιδιότητες του PLA το καθιστούν πολύτιμο υλικό με εφαρμογές σε διάφορους τομείς, ενδεικτικά, μερικές από αυτές παρουσιάζονται στην εικόνα 2.3.

- Ιατρική

Οι κυρίες εφαρμογές του PLA ήταν αρχικά στην Ιατρική τη δεκαετία του 1960. Η βιοσυμβατότητα, η βιοαποικοδομησιμότητα και η μηχανική αντοχή, αποτελούν

σημαντικές ιδιότητες που ανοίγουν το δρόμο τόσο στον ιατρικό όσο και στον φαρμακευτικό τομέα. Το PLA έχει χρησιμοποιηθεί ως απορροφήσιμα ράμματα, για την δημιουργία πλεγμάτων (stents) στις περιπτώσεις καρδιακών νοσημάτων, ως ορθοπεδικά εμφύτευμα, για την αποκατάσταση ιστών^[7,35].

- Φαρμακευτική

Η ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό προκύπτει όταν ένα υλικό, φυσικό ή συνθετικό, λειτουργεί ως περίβλημα σε συνδυασμό με κάποιο φάρμακο με σκοπό η φαρμακευτική ουσία να ελευθερωθεί σταδιακά και να ενεργήσει στον οργανισμό με ένα προσχεδιασμένο τρόπο. Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, όπως και PLA χρησιμοποιούνται σε αυτό τον τομέα, επιμηκώνοντας τη δράση των φαρμάκων στον οργανισμό, χωρίς να απαιτείται αφαίρεσή τους μετά το τέλος της θεραπείας.

- Προϊόντα μιας χρήσης / Συσκευασίας

Η κύρια εφαρμογή του PLA, είναι στην συσκευασία, όπως περιτυλίγματα, ελάσματα, δοχεία (μπουκάλια και κύπελλα)^[35]. Το πλεονέκτημα των βιοδιασπώμενων προϊόντων αφού ολοκληρώσουν τον κύκλο ζωής τους, είναι ότι βιοδιασπώνται με μια από τις υπάρχουσες μεθόδους διαχείρισης απορριμμάτων και μετά από ένα χρονικό διάστημα επιστρέφουν στο περιβάλλον ως CO₂, νερό και βιομάζα. Οι πιο συνηθισμένες εφαρμογές στην συσκευασία είναι : οι φιάλες νερού και γάλακτος, τα σκεύη φαγητού, οι κομποστοποιήσιμες σακούλες και τα είδη υγιεινής^[7].

- Παραγωγή υφασμάτων

Τις τελευταίες δεκαετίες ακόμα και η βιομηχανία της κλωστοϋφαντουργίας εστιάζει σε φιλικές προς το περιβάλλον διαδικασίες παραγωγής, με αποτέλεσμα να προωθηθεί η παραγωγή ρούχων από PLA ακόμα και χαλιών με αντιμικροβιακές ιδιότητες. Διάφορες μελέτες γίνονται για την βελτίωση της εξάντλησης των χρωμάτων και της ευθραυστότητας των ινών από PLA^[33].

- Διάφορες εφαρμογές

Επίσης, το PLA χρησιμοποιείται για την παραγωγή αναλώσιμων ειδών ηλεκτρονικών υπολογιστών, όπως ψηφιακών δίσκων ή πληκτρολόγια, στην αυτοκινητοβιομηχανία, με σκοπό την αντικατάσταση τμημάτων του εσωτερικού μέρους των αυτοκινήτων^[36]. Ακόμα, βρίσκει εφαρμογή στον αγροτικό τομέα, με τις πλαστικές βιοδιασπώμενες σακούλες που χρησιμοποιούνται για τη συγκομιδή φύλλων και άλλων οργανικών αποβλήτων, με τη διαφορά ότι διασπώνται μαζί με το περιεχόμενό τους. Τέλος, νήμα PLA χρησιμοποιείται για 3D εκτύπωση.

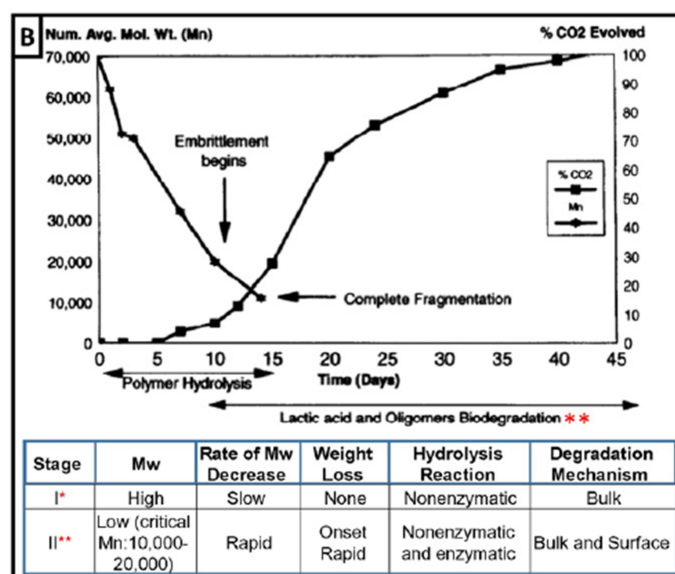


Εικόνα 2.3 : Μερικές εφαρμογές του PLA ^[37-42].

Γενικά, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή όπως το PLA αλλά και τα συμπολυμερή του, εμφανίζουν παρόμοιες ιδιότητες με εκείνες των συμβατικών πλαστικών, τείνοντας προς την αντικατάστασή τους. Βέβαια, το κόστος του PLA είναι ακόμα υψηλότερο από αυτό των κοινών πλαστικών. Για τον λόγο αυτό, γίνονται έρευνες με σκοπό την παραγωγή του PLA με όσο το δυνατόν χαμηλότερο κόστος.

2.4 Βιοαποικοδομησιμότητα του πολυγαλακτικού οξέος

Το PLA αποικοδομείται κυρίως με υδρόλυση μετά από αρκετούς μήνες έκθεσης στην υγρασία. Η διαδικασία της αποικοδόμησής του πραγματοποιείται τόσο στο περιβάλλον όσο και στον οργανισμό (in vivo)^[18] και περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο γίνεται τυχαία και μη ενζυματική διάσπαση (υδρόλυση) των εστερικών ομάδων της κύριας μακρομοριακής αλυσίδας του πολυμερούς. Αυτό οδηγεί σε μείωση του μοριακού βάρους. Σε δεύτερο στάδιο το μοριακό βάρος ελαττώνεται μέχρι το γαλακτικό οξύ και τα χαμηλού μοριακού βάρους oligομερή μεταβολιστούν φυσικά από μικροοργανισμούς με κομποστοποίηση σε θερμοκρασία πάνω από τους 60°C σε χρονικό διάστημα 60-180 ημερών, αποδίδοντας CO₂ και νερό^[7,27]. Η ταχύτητα της αποικοδόμησης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως, κρυσταλλικότητα, μοριακό βάρος, καθαρότητα, μορφολογία, υγρασία, θερμοκρασία, στερεοϊσομερικό περιεχόμενο, pH, ακαθαρσίες από τον καταλύτη^[15,27]. Ενδεικτικά, μία καμπύλη βιοδιάσπασης του PLA σε συνθήκες κομποστοποίησης ακολουθεί στην εικόνα 2.4.



Εικόνα 2.4 : Βιοδιάσπαση PLA σε compost στους 60°C^[27].

2.5 Κύκλος ζωής του πολυγαλακτικού οξέος

Ο κύκλος ζωής του PLA περιγράφεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα 2.5. Ξεκινάει από το CO₂ και το νερό που δεσμεύεται και χρησιμοποιείται στην διαδικασία της φωτοσύνθεσης, για την ανάπτυξη των φυτών, από τα οποία προέρχεται το γαλακτικό οξύ. Από το γαλακτικό οξύ συντίθεται το PLA με πολυμερισμό. Ουσιαστικά, το PLA αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων. Όταν αυτά τα προϊόντα απορριφθούν, βιοδιασπώνται σε CO₂, νερό, και βιομάζα. Δηλαδή, τα συστατικά τα οποία αποτελούν κάθε φορά την αφετηρία αυτού του κύκλου^[7].



Εικόνα 2.5 : Κύκλος ζωής προϊόντων από PLA ^[28].

Κεφάλαιο 3 : Θεωρητικό Μέρος - Βιβλιογραφική Επισκόπηση

3.1 Το πρόβλημα των τροφικών αποβλήτων και η ανάγκη αξιοποίησής τους

Περίπου 88 εκατομμύρια τόνοι (Mt) τροφίμων σπαταλούνται στην Ευρώπη κάθε χρόνο και αυτό ισοδυναμεί με $173 \text{ kg} \pm 27 \text{ kg}$ ανά κάτοικο και έτος^[3]. Το πρόβλημα των τροφικών αποβλήτων, εκτός από το ηθικό και το οικονομικό ζήτημα, έχει σημαντικό αντίκτυπο στο περιβάλλον. Συγκεκριμένα, στην Ελλάδα όπως και σε άλλες χώρες, όπου κυριαρχεί η εναπόθεση των αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής^[4], οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις γίνονται εντονότερες. Η εναπόθεσή τους σε αυτούς τους χώρους έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα, ως απόρροια της φυσικής αποσύνθεσης τους, τα οποία καταλήγουν στην ατμόσφαιρα, συμβάλλοντας έτσι στην κλιματική αλλαγή^[5]. Ωστόσο, η παραγωγή των τροφίμων που θα γίνουν τελικά απόβλητα, όπως επίσης και οι απαιτήσεις τους σε επεξεργασία, μεταφορά, διανομή κ.α, εντείνουν το πρόβλημα της εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου^[5]. Εύκολα, λοιπόν, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η εύρεση εναλλακτικών τρόπων αξιοποίησης των τροφικών αποβλήτων αποτελεί άμεση εναλλακτική λύση.

3.2 Μέθοδος σύνθεσης βιοδιασπώμενου πλαστικού από τροφικά απόβλητα

Τα απόβλητα αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες ρύπανσης του περιβάλλοντος. Η ανοχή του περιβάλλοντος έχει εξαντληθεί και καθιστά αναγκαία την εύρεση καινοτόμων μεθόδων διαχείρισης και αξιοποίησης των αποβλήτων. Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκε μέθοδος που προτείνει έναν τρόπο ανακύκλωσης των αστικών τροφικών απορριμμάτων, μέσω ζυμώσεων και χημικών διεργασιών, για την παραγωγή υψηλής ποιότητας πολυ-L-γαλακτικού οξέος (PLLA), βιοδιασπώμενου πλαστικού. Η μέθοδος περιλαμβάνει τέσσερα στάδια. Συγκεκριμένα, τα τροφικά απόβλητα συλλέγονται από διάφορες επιχειρήσεις (ξενοδοχεία, εστιατόρια, νοσοκομεία), γίνεται καταγραφή της σύστασης τους και πολτοποιούνται μέσω extruder σε ίση ποσότητα νερού. Στη συνέχεια τα απόβλητα αποστειρώνονται και πραγματοποιείται η απομάκρυνση του ενδογενούς (D,L)- Lactic acid με τη βοήθεια προπιονοβακτηρίου (*propionibacterium freundenreichii*), ολοκληρώνοντας έτσι το

πρώτο στάδιο. Μετά την πρώτη ζύμωση ακολουθεί σακχαροποίηση με την προσθήκη γλυκοαμυλάσης. Ακολουθεί η δεύτερη ζύμωση, που αποτελεί το δεύτερο στάδιο, με την βοήθεια βακτηρίου (*Lactobacillus rhamnosus KY-3*) και έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή L-Lactic acid. Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει τον καθαρισμό του L-Lactic acid. Αρχικά, διαχωρίζεται το υγρό από το στερεό υπόλειμμα, στο οποίο περιέχονται κατά μέσο όρο 60g/L L-Lactic acid, και με την προσθήκη n-βουτανόλης πραγματοποιείται εστεροποίηση. Τελικό στάδιο της μεθόδου αποτελεί ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ROP) του LL-Lactide, με καταλύτη οκτανοϊκό κασσίτερο, για τον σχηματισμό του poly-L-Lactic acid. Ποσοτικά, από 100kg τροφικών αποβλήτων παρήχθησαν 7kg PLLA_[6].

3.3 Στόχος της διπλωματικής εργασίας

Πρωταρχικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των παραμέτρων που σχετίζονται με τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου (D,L-lactide) παρουσία του καταλύτη tin (II) 2-ethylhexanoate. Ειδικότερα, εξετάζονται παράμετροι όπως η θερμοκρασία, ο εκκινητής καθώς και η επίδραση της υγρασίας στον πολυμερισμό. Ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων πολυμερών πραγματοποιείται μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

Ο δεύτερος στόχος της εργασίας σχετίζεται με την παραγωγή του PLA, όπως προτείνεται από την παραπάνω μέθοδο, με την προοπτική σύνθεσης κομποστοποιήσιμης σακούλας. Συγκεκριμένα, είναι η προσπάθεια βελτιστοποίησης των συνθηκών, όσον αφορά την κατανάλωση ενέργειας του σημαντικότερου σταδίου, που είναι ο πολυμερισμός. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πολυμερισμοί σε D,L-Lactide και D,L-Lactic acid, μεταβάλλοντας διάφορες παραμέτρους (θερμοκρασία, εκκινητής, παρουσία υγρασίας).

Κεφάλαιο 4 : Πειραματικό Μέρος

4.1 Εισαγωγή

Η μέθοδος που περιγράφεται στην ενότητα 3.2, προτείνει έναν τρόπο αξιοποίησης των τροφικών αποβλήτων για την παραγωγή βιοδιασπώμενου πλαστικού (PLA). Στα πλαίσια αυτής της μεθόδου, γίνεται μελέτη των παραμέτρων που σχετίζονται με την παραγωγή του και πιο συγκεκριμένα εξετάζεται το ενδεχόμενο βελτιστοποίησης των συνθηκών πολυμερισμού, με σκοπό την ελαχιστοποίηση του ενεργειακού κόστους.

Σε αυτό το κεφάλαιο, αρχικά, γίνεται η ανάλυση των σταδίων της μεθόδου που ακολουθήθηκαν με πρότυπο εκείνη των Sakai et al^[6], για την μελέτη των παραμέτρων που σχετίζονται με την παραγωγή του PLA. Στην συνέχεια, επικεντρώνεται στην περιγραφή των πειραματικών διαδικασιών για τη σύνθεση πολυγαλακτικού οξέος, με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου (D,L-lactide). Τέλος, αναφέρονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων πολυμερών.

4.2 Ανάλυση των σταδίων της μεθόδου

Αρχικό στάδιο της μεθόδου είναι η συλλογή των τροφικών αποβλήτων από διάφορους φορείς όπως σούπερ μάρκετ, ξενοδοχεία, εστιατόρια και η πολυτοποίησή τους. Στην συνέχεια πραγματοποιούνται δύο ζυμώσεις. Στην πρώτη ζύμωση γίνεται προσθήκη προπιονοβακτηρίου (*propionibacterium freundenreichii*) για την απομάκρυνση του (D,L)-Lactic acid, ακολουθεί σακχαροποίηση, ύστερα από την προσθήκη γλυκοαμυλάσης. Έπειτα, γίνεται η δεύτερη ζύμωση με βακτήριο (*lactobacillus*) για την παραγωγή γαλακτικού οξέος και κατόπιν πραγματοποιείται εστεροποίηση με n-βουτανόλη. Τελευταίο στάδιο της μεθόδου αποτελεί ο πολυμερισμός του γαλακτικού οξέος με την τελική παραγωγή LL-γαλακτικού οξέος.

Αναλυτικότερα,

1° Στάδιο : Συλλογή τροφίμων και πρώτη επεξεργασία

Σε αυτό το στάδιο, αφότου συλλεχθούν τα τροφικά απόβλητα από διάφορες τοπικές επιχειρήσεις, χωρίζονται σε δείγματα και καταγράφεται η κατά προσέγγιση σύνθεση τους. Στην συνέχεια, κάθε δείγμα πολτοποιείται σε ίση ποσότητα νερού με τη βοήθεια ενός extruder και έπειτα αναλύονται οι αναλογίες νερού, D- και L- γαλακτικού οξέος, ολικών διαλυτών σακχάρων και γλυκόζης. Σε εργαστηριακή κλίμακα, 1kg πολτοποιημένου δείγματος (Εικόνα 3.3.α) αναμειγνύεται με 1lt H₂O και το pH κάθε δείγματος προσαρμόζεται από 4.30 σε 5.60, με προσθήκη 50μl NaOH (5N stock) για 20ml τροφής. Συνεπώς, για τελικό όγκο 2lt χρειάζονται 5ml NaOH.



Εικόνα 3.3.α: Δείγμα τροφικών αποβλήτων ύστερα από πολτοποίηση

2° Στάδιο : Διαδικασία ενζυμικής προετοιμασίας τροφικών αποβλήτων

Μετά την προσθήκη του διαλύματος NaOH για τη ρύθμιση του pH στο 5.60, ακολουθεί αποστείρωση σε 3lt ζυμωτήρα στους 121°C για 30 min. Παράλληλα, πραγματοποιείται καλλιέργεια του *Propionibacterium* και συγκεκριμένα, σε 50ml θρεπτικού υλικού BHI (Εικόνα 3.3.β) γίνεται εμβολιασμός με glycerol stock *Propionibacterium freundenreichii* DSMZ και επωάζονται στους 30°C για 48 ώρες. Από την καλλιέργεια εμβολιάζονται 50ml *Propionibacterium* στα τροφικά απόβλητα στα οποία έχει προηγηθεί αποστείρωση και το προκύπτον αιώρημα τίθεται σε ανάδευση (60rpm) σε επωαστήρα στους 37°C για 16h. Τα βακτήρια αυτά έχουν την ικανότητα να καταναλώνουν το παραγόμενο D- και L- γαλακτικό οξύ. Μετά την

πρώτη ζύμωση, προστίθεται διάλυμα σακχάρου (sacczyme - glycoamylase), που παρασκευάζεται διαλύοντας 1gr sacczyme σε 20ml αποσταγμένο νερό, φιλτράροντάς το με φίλτρο 0,22μM και η ανάδευση συνεχίζεται για 4h στους 50°C. Συγχρόνως, πραγματοποιείται καλλιέργεια του *Lactobacillus rhamnosus* KY-3 σε 250ml BHI στους 37°C για 18h, υπό ανάδευση (200rpm) και ακολουθεί φυγοκέντρηση των 250ml σε πέντε δείγματα των 50ml σε 3000rpm για 10min. Μετά την σακχαροποίηση, γίνεται επαναφορά της θερμοκρασίας στους 37°C και διόρθωση του pH, με διάλυμα NH₄OH, από 4.40 σε 6.50. Έπειτα, προστίθεται η βακτηριακή πελλέτα του *Lactobacillus rhamnosus* KY-3, αφού πρώτα διαλυτοποιηθεί σε 50ml BHI. Η δεύτερη ζύμωση ολοκληρώνεται μετά από 3 μέρες επώασης στους 37°C, υπό ανάδευση. Μετά το πέρας του χρόνου επώασης, πραγματοποιείται μέτρηση του pH (pH 2.95 - 3.02) και τελικά αποθήκευση στους 4°C (Εικόνα 3.3.γ).



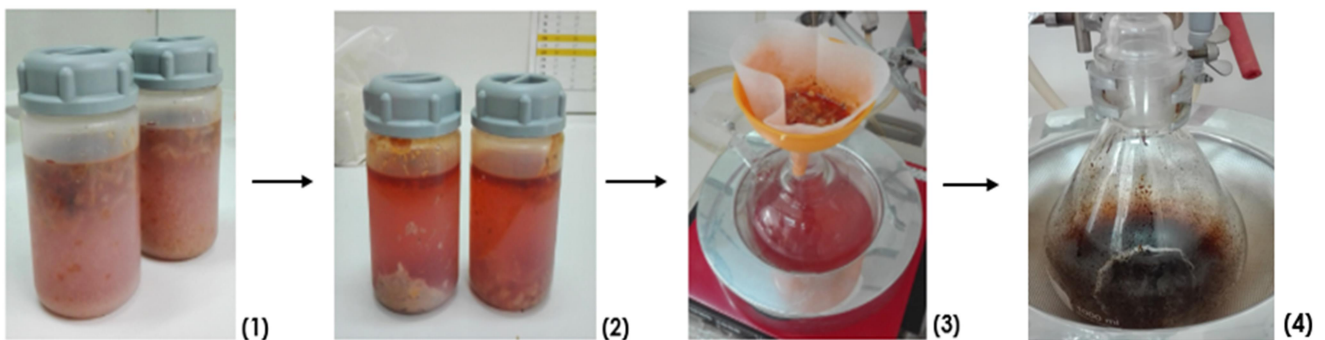
Εικόνα 3.3.β: Θρεπτικό υλικό BHI που χρησιμοποιείται στις καλλιέργειες των βακτηρίων



Εικόνα 3.3.γ: Τελική μορφή αποβλήτων μετά την ολοκλήρωση της ενζυμικής προετοιμασίας

3° Στάδιο : Εστεροποίηση

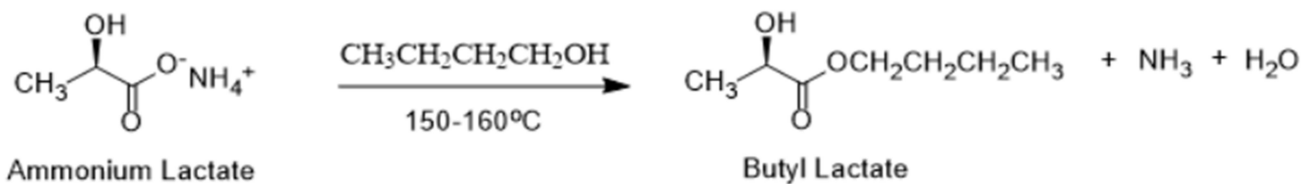
Από το μείγμα των τροφικών αποβλήτων που προκύπτει μετά την ενζυμική επεξεργασία, διαχωρίζεται το υγρό από το στερεό, σε πρώτη φάση με φυγοκέντρηση και σε δεύτερη φάση με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού (Εικόνα 3.3δ). Η συλλογή του υγρού γίνεται σε σφαιρική φιάλη των 1000mL, το οποίο στην συνέχεια αποστάζεται έως ότου παραμείνει στερεό ως κατάλοιπο.



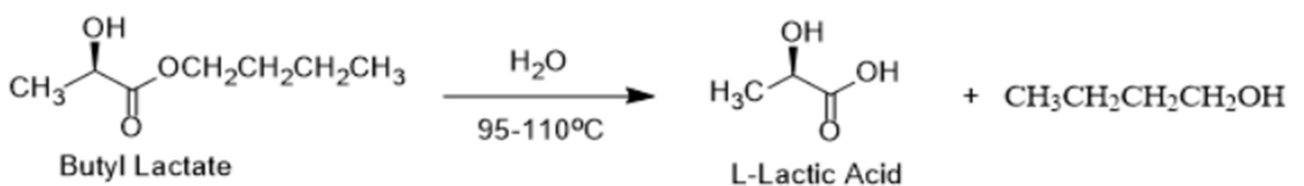
Εικόνα 3.3δ : Πριν τη φυγοκέντρηση (1), Μετά την φυγοκέντρηση (2), Διήθηση (3), Στερεό κατάλοιπο μετά από την απόσταξη (4)

Αμέσως μετά, προστίθεται n-βουτανόλη σε αναλογία 3 mol βουτανόλης /mol Lactic acid, αποστάζεται για ακόμη μία φορά και ακολουθεί η υδρόλυση του εστέρα. Ακολουθούν οι αντιδράσεις εστεροποίησης και υδρόλυσης (Σχήμα 3.3ε).

Εστεροποίηση :



Υδρόλυση :



Σχήμα 3.3ε : Αντιδράσεις εστεροποίησης και υδρόλυσης

4° Στάδιο : Πολυμερισμός γαλακτικού οξέος

Από την υδρόλυση του εστέρα προκύπτει το L-Lactic acid, από το οποίο σχηματίζεται προ-πολυμερές χαμηλού μοριακού βάρους, το οποίο μετατρέπεται σε λακτίδιο (L,L) - Lactide και με ROP του λακτιδίου παράγεται το PLLA. Ως τελικό και πιο σημαντικό στάδιο της μεθόδου ορίζεται ο πολυμερισμός του γαλακτικού οξέος, για τον οποίο γίνεται προσπάθεια βελτιστοποίησης των συνθηκών (θερμοκρασία, εκκινητή, κ.α) με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση του κόστους.

4.3 Περιγραφή πειραματικών διαδικασιών

Όπως έχει προαναφερθεί υπάρχουν δύο τρόποι σύνθεσης πολυγαλακτικού οξέος, είτε με πολυσυμπύκνωση του γαλακτικού οξέος είτε με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (ROP) του λακτιδίου. Σε κάθε περίπτωση πολυμερισμού επιδιώκονται οι βέλτιστες συνθήκες σχετικά με την διαδικασία και το προϊόν της σύνθεσης. Ουσιαστικά, στόχος των πειραμάτων είναι η εύρεση μιας πειραματικής μεθόδου που θα εξασφαλίζει τη σύνθεση πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους και το χαμηλότερο ενεργειακό κόστος, ούτως ώστε να αποτελεί μια πολλαπλά αποδοτική διαδικασία.

4.3.1 Παράμετροι πολυμερισμού

Η προσπάθεια βελτιστοποίησης των συνθηκών έγινε μεταβάλλοντας τις εξής παραμέτρους :

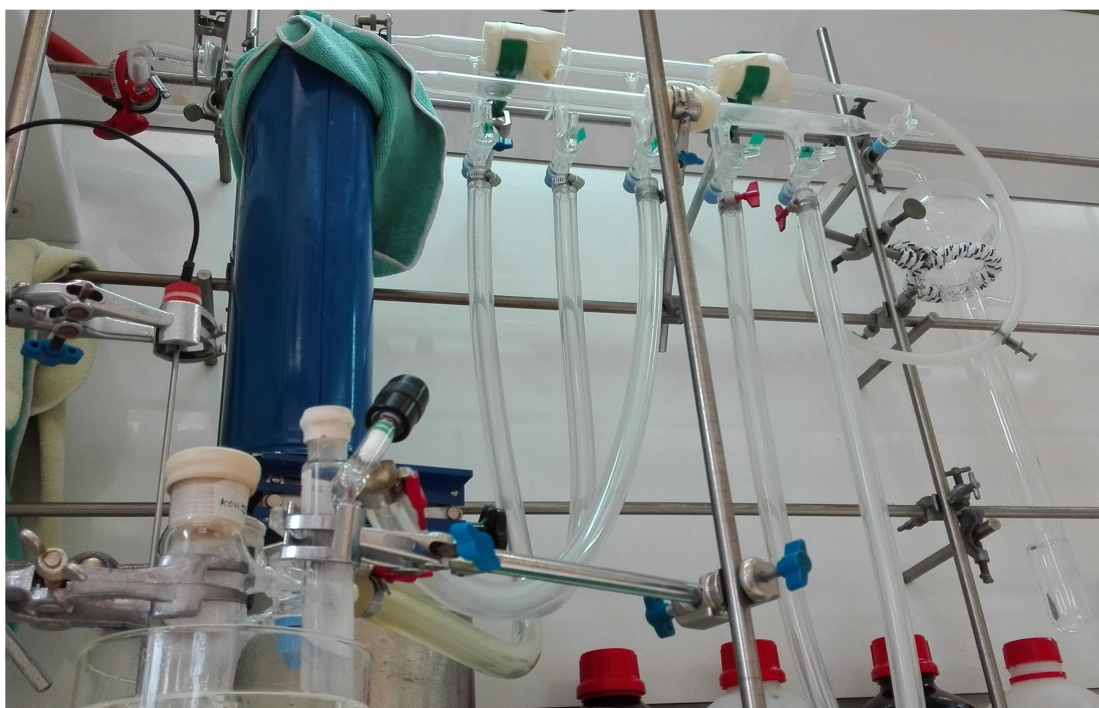
- Εκκινητή
- Θερμοκρασία
- Παρουσία υγρασίας

Αναλυτικότερα, έχουμε πειραματιστεί με τους εκκινητές : πολύ-αιθυλενογλυκόλη (PEG), μεθανόλη, βουτανόλη αλλά και χωρίς εκκινητή παρά μόνο με την παρούσα υγρασία. Σημαντικό ρόλο στον πολυμερισμό έχει παρατηρηθεί ότι έχει η θερμοκρασία και στα πλαίσια ελαχιστοποίησης του κόστους έχει επιλεγεί ένα εύρος

θερμοκρασιών από 100°C έως 150°C. Τέλος, καθοριστικό παράγοντα του πολυμερισμού αποτελεί η υγρασία. Ειδικότερα, όσον αφορά την υγρασία έχουν γίνει πολλές προσπάθειες απομάκρυνσής της σε αδρανείς συνθήκες, όπως μέσω αντλίας κενού και με τη χρήση molecular sieves.

4.3.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης κενού - αζώτου

Η μεγαλύτερη πρόκληση για τον πολυμερισμό του λακτιδίου (αλλά και του γαλακτικού οξέος) ήταν η απομάκρυνση της υγρασίας από το σύστημα, αφού η παρουσία της εμποδίζει την επαναληψιμότητα των πειραμάτων. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε διάταξη αντλίας κενού (Σχήμα 4.3.2α), γνωστή ως Schlenk line, για την παροχή κενού και αδρανούς αερίου αζώτου.



Σχήμα 4.3.2α : Διάταξη κενού - αζώτου

Αναλυτικότερα, το κεντρικό κομμάτι της διάταξης αποτελείται από ένα σύστημα δύο διασταυρωμένων γυάλινων σωλήνων, οι οποίοι ενώνονται σε πέντε στρόφιγγες. Ο ένας σωλήνας αποτελεί τη γραμμή του αδρανούς αερίου και ο άλλος τη γραμμή παροχής κενού. Ο σωλήνας στον οποίο διοχετεύεται το άζωτο είναι συνδεδεμένος από την μία πλευρά με μία πηγή αζώτου ελεγχόμενης ροής και από την άλλη με μία παγίδα (βαλβίδα) εκτόνωσης της πίεσης του πλεονάζον αερίου σε ελαιόλουτρο. Ο

άλλος σωλήνας είναι συνδεδεμένος με μία αντλία κενού και καταλήγει σε μία γυάλινη παγίδα που καλύπτεται εξωτερικά με δοχείο Dewar (Σχήμα 4.3.2β) γεμάτο με υγρό άζωτο. Η εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία του αζώτου έχει ως αποτέλεσμα τη συμπύκνωση των εκκενωμένων ατμών, που δημιουργούνται λόγω του υψηλού κενού, εμποδίζοντας την είσοδό τους τόσο στην αντλία όσο και στο περιβάλλον που θα λάβει χώρα η αντίδραση^[8].



Σχήμα 4.3.2β : Δοχείο Dewar



Σχήμα 4.3.2γ : Schlenk φιάλη

Οι πέντε στρόφιγγες, που φαίνονται να προεξέχουν στο σημείο που διασταυρώνονται οι κεντρικοί γυάλινοι σωλήνες της διάταξης, είναι εκείνες που ανάλογα τον προσανατολισμό τους μπορούν να ελέγξουν την παροχή κενού ή αδρανούς αζώτου. Το κενό ή το άζωτο θα καταλήξει μέσω λάστιχων στην Schlenk φιάλη (Σχήμα 4.3.2γ), που θα λάβει χώρα ο πολυμερισμός.

4.3.3 Ξήρανση μονομερούς και γυαλικών

Όπως έχει προαναφερθεί, το μεγαλύτερο πρόβλημα στον πολυμερισμό ήταν η παρουσία υγρασίας. Για αυτό το λόγο σε αρκετά πειράματα έγινε ξήρανση του μονομερούς πριν τον πολυμερισμό του καθώς και των γυαλικών που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία. Έτσι λοιπόν, αφού μεταφερθεί η ποσότητα του μονομερούς (λακτίδιο ή γαλακτικό οξύ) και ένα μαγνητάκι ανάδευσης σε μία schlenk φιάλη συνδέεται στο κενό της αντλίας. Ταυτόχρονα με το υψηλό κενό και την

ανάδευση εφαρμόστηκε και θέρμανση, είτε με βύθιση της Schlenk φιάλης σε ελαιόλουτρο (Σχήμα 4.3.3) μέτριας ή υψηλής θερμοκρασίας (30°C - 140°C), είτε με πιστόλι θερμότητας με σταδιακή θέρμανση. Βέβαια, στην περίπτωση του γαλακτικού οξέος η συλλογή έγινε υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Επίσης, για την ξήρανση των γυαλικών (φιάλες, σύριγγες) χρησιμοποιήθηκε πιστόλι θερμότητας.



Σχήμα 4.3.3: Θέρμανση με βύθιση της Schlenk φιάλης σε ελαιόλουτρο πάνω σε θερμαντική πλάκα.

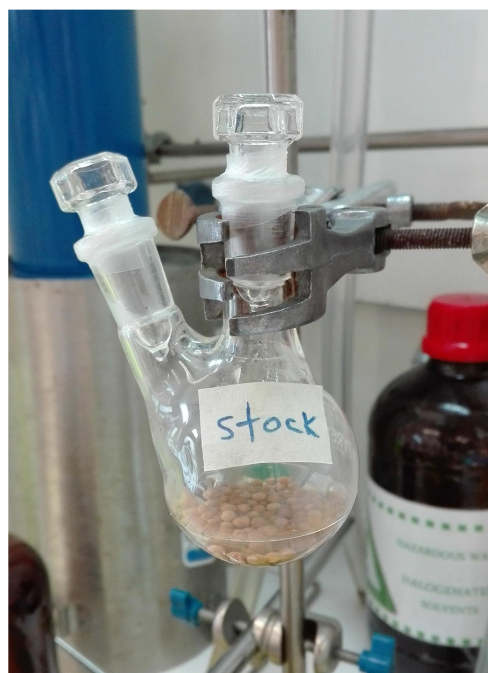
4.3.4 Παρασκευή stock διαλυμάτων

Ο πολυμερισμός με διάνοιξη του δακτυλίου του λακτιδίου (ROP) γίνεται με τη βοήθεια του μεταλλικού καταλύτη $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Αναφορικά με τα εργαστηριακά πειράματα μικρής κλίμακας χρησιμοποιήθηκαν ποσότητες μονομερών (λακτιδίου ή γαλακτικού οξέος) της τάξης των 100 mg και η απαιτούμενη ποσότητα του καταλύτη για τον πολυμερισμό περιορίζεται στην τάξη των 0.1 μL . Επειδή όμως, η απευθείας συλλογή μιας τόσο μικρής ποσότητας είναι δύσκολη, παρασκευάζουμε ένα stock διάλυμα, που περιέχει τον καταλύτη $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ και τον εκκινητή του πολυμερισμού (MeOH, PEG, Βουτανόλη, ή χωρίς εκκινητή) σε διαλύτη τολουόλιο. Κατόπιν, μέρος αυτού του διαλύματος, που θα περιλαμβάνει τις απαιτούμενες ποσότητες αντιδραστηρίων, θα μεταφερθεί με σύριγγα ώστε να λάβει χώρα ο πολυμερισμός.

Αφότου παρατηρήθηκε ότι η υγρασία έχει καθοριστικό ρόλο στον πολυμερισμό, για να αποτρέψουμε την οποιαδήποτε εισροή υγρασίας στο σύστημα, προχωρήσαμε σε ξήρανση και του stock διαλύματος, ενώ προστέθηκαν και molecular sieves. Πιο συγκεκριμένα, σε προ-ξηραμένη δίκαιμη φιάλη μεταφέρθηκαν τα molecular sieves και ένας μαγνητικός αναδευτήρας και η φιάλη συνδέθηκε στο κενό της αντλίας, όπου σταδιακά υπέστη σταδιακή θέρμανση με το πιστολάκι θερμότητας (Εικόνα 4.3.4α). Με αυτό τον τρόπο έγινε η ενεργοποίηση τους. Στην συνέχεια, αφού πρώτα έγινε η μετάβαση από το κενό σε ατμόσφαιρα αζώτου, προβήκαμε στις προσθήκες διαλύτη, καταλύτη και εκκινήτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συλλογή των αντιδραστηρίων έγινε υπό ατμόσφαιρα αζώτου και οι προσθήκες ήταν γρήγορες. Τέλος, με την επαναφορά της παροχής κενού και την συνεχή ανάδευση overnight ολοκληρώνεται η παρασκευή του stock διαλύματος (Εικόνα 4.3.4β).



Εικόνα 4.3.4α: Ενεργοποίηση των molecular sieves



Εικόνα 4.3.4β: Stock διάλυμα ύστερα από προσπάθεια απομάκρυνσης υγρασίας

4.4 Σύνθεση πολυγαλακτικού οξέος με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου

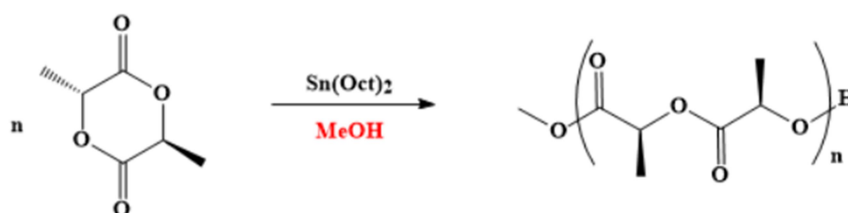
Σε αυτή την ενότητα περιγράφονται αναλυτικά τα αντιδραστήρια, οι διατάξεις καθώς και οι πειραματικές διαδικασίες για τη σύνθεση πολυγαλακτικού οξέος με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (ROP).

4.4.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας είναι το μονομερές D,L-Lactide που έχει τη μορφή λευκής κρυσταλλικής σκόνης από την Aldrich, οι εκκινητές : μεθανόλη, πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG 8000, PEG 1900), βουτανόλη και ο καταλύτης tin (II) 2-ethylhexanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) που έχει τη μορφή κιτρινωπού παχύρευστου υγρού. Τέλος, ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν τολουόλιο, χλωροφόρμιο (CHCl_3) καθώς και δευτεριωμένο χλωροφόρμιο για την προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση NMR.

4.4.2 Αντίδραση και προτεινόμενος μηχανισμός

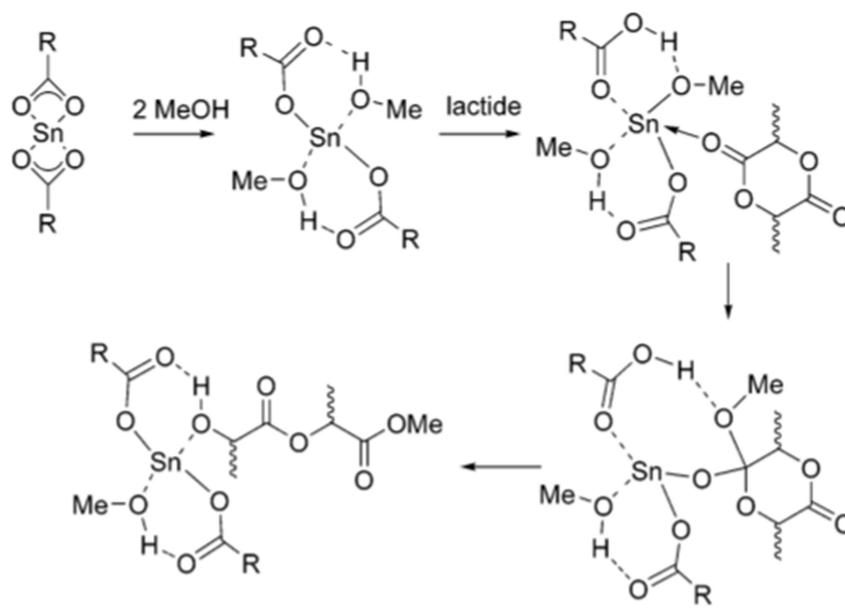
Η σύνθεση του πολυγαλακτικού οξέος πραγματοποιήθηκε με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του (D,L)-Lactide, με την παρουσία καταλύτη $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ και στην πλειοψηφία των πειραμάτων να χρησιμοποιείται ως εκκινητής η μεθανόλη (MeOH) (Εικόνα 4.4.2α).



Εικόνα 4.4.2α: Αντίδραση πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου του (D,L)-Lactide

Ο μηχανισμός για τον καταλυόμενο από $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ROP έχει αποτελέσει αντικείμενο διαμάχης. Παρόλο που είναι γενικώς αποδεκτό, ότι αλκοόλες αντιδρούν με τον $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ προς τον σχηματισμό αλκοξειδίων κασσίτερου, η υποστήριξη του παρακάτω μηχανισμού είναι θεωρητική. Συγκεκριμένα, δύο μόρια μεθανόλης βρέθηκαν να συναρμόζονται με $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ ως μοντέλο για τον $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Ακολούθως, προβλεπόταν μία ασθενής συμπλοκοποίηση του λακτιδίου. Το τελευταίο στάδιο συναρμογής επάγει μία μετανάστευση πρωτονίων από τη μεθανόλη στο κοντινό οκτανοϊκό υποκαταστάτη, έτσι ώστε ο υποκαταστάτης της αλκοόλης να μετατραπεί σε αλκοξείδιο. Στη συνέχεια, η εισαγωγή λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Αρχικό στάδιο θεωρείται η πυρηνόφιλη προσβολή αυτού του αλκοξειδίου από το συναρμοσμένο λακτίδιο, το οποίο υφίσταται ανοίγμα του δακτυλίου, με αποτέλεσμα

την εισαγωγή του μεταξύ του δεσμού O-H της συντονισμένης μεθανόλης, Εικόνα 4.4.2β^[29].



Εικόνα 4.4.2β: Προτεινόμενος μηχανισμός του ROP καταλυόμενου από $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ με την παρουσία MeOH ^[29].

4.4.3 Πειραματική διάταξη και διαδικασία σύνθεσης πολυγαλακτικού οξέος

Η διάταξη που χρησιμοποιείται για την σύνθεση του πολυγαλακτικού οξέος φαίνεται στην εικόνα 4.4.3α. Ουσιαστικά, η πειραματική διάταξη αποτελείται από ένα θερμαινόμενο αναδευτήρα και μια διάταξη κενού - αζώτου.

Αρχικά, ζυγίζονται με ζυγό ακριβείας 200mg μονομερούς (D,L-Lactide) και μεταφέρονται σε μία schlenk φιάλη των 25mL μαζί με ένα μαγνήτη ανάδευσης, όπου και θα λάβει χώρα η αντίδραση του πολυμερισμού (Εικόνα 4.4.3β). Στην συνέχεια παρασκευάζεται stock διάλυμα που περιέχει εκκινητή και καταλύτη σε αναλογίες 1% mol και 0.1% mol ως προς το μονομερές αντίστοιχα, καθώς και τον διαλύτη (τολουόλιο). Συγκεκριμένα, σε ένα vial μεταφέρονται πρώτα 1000μL τολουόλιου με σύριγγα των 1000μL, μετά 4.5μL $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ με πιπέτα των 10μL, ώστε να διαλυθεί ο κασσίτερος στον διαλύτη, και τέλος προστίθεται η ποσότητα του εκκινητή (5.7μL στην περίπτωση της MeOH). Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ως εκκινητής η πολυαιθυλενογλυκόλη επειδή είναι σε στερεή μορφή προστίθεται κατευθείαν στην schlenk φιάλη με το μονομερές και το stock διάλυμα περιέχει 1000μL τολουόλιου και

4.5mL Sn(Oct)₂. Αναλυτικά όλοι οι υπολογισμοί των απαιτούμενων ποσοτήτων των αντιδραστηρίων βρίσκονται στο παράρτημα Α. Στη συνέχεια, 100μL από το stock διάλυμα μεταφέρονται στην schlenk φιάλη, η οποία με τη σειρά της βυθίζεται σε ελαιόλουτρο που βρίσκεται ήδη στη θερμοκρασία πολυμερισμού (100°C, 140°C, 150°C) και υπό συνεχή ανάδευση η αντίδραση παραμένει overnight.

Στα πειράματα που επιχειρήθηκε ξήρανση για την απομάκρυνση της υγρασίας, αρχικό στάδιο της διαδικασίας αποτελούσε η ξήρανση των γυαλικών (schlenk φιάλη, συριγγες). Επίσης, όσον αφορά το μονομερές, αφότου μεταφερθούν τα 200mg και ο μαγνήτης ανάδευσης στην schlenk φιάλη, βυθίζεται σε ελαιόλουτρο που βρίσκεται ήδη στη θερμοκρασία πολυμερισμού (100°C, 140°C, 150°C) υπό συνεχή ανάδευση και συνδέεται με το κενό της αντλίας για 3.5h, όπως έχει προαναφερθεί στην ενότητα 4.3.2. Για την παρασκευή του stock διαλύματος, διατηρούνται οι ίδιες ποσότητες αντιδραστηρίων με το παραπάνω stock διάλυμα, ακολουθήθηκε ο τρόπος που αναλύεται στην ενότητα 4.3.4. Μετά το πέρας των 3.5h, γίνεται μετάβαση από κενό σε ατμόσφαιρα αζώτου και ακολουθεί η προσθήκη των 100μL από το stock διάλυμα. Η αντίδραση παραμένει overnight, υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, συνεχή ανάδευση και θέρμανση.

Σε κάθε περίπτωση (με ή χωρίς ξήρανση) επόμενο βήμα είναι η απομάκρυνση της schlenk φιάλης από το ελαιόλουτρο και η επαναφορά σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να σταματήσει ο πολυμερισμός. Κατόπιν, προστίθεται ελάχιστη ποσότητα χλωροφόρμιου που έχει το ρόλο του καλού διαλύτη, ούτως ώστε να διαλύσει το παραγόμενο πολυμερές, το οποίο αποκτά μορφή διάφανου ομοιογενούς παχύρευστου διαλύματος (Εικόνα 4.4.3γ). Αμέσως μετά, επιχειρείται καταβύθιση του διαλυμένου πολυμερούς σε περίσσεια κακού διαλύτη και συγκεκριμένα παγωμένης μεθανόλης (~20mL). Αναλυτικότερα, το διαλυμένο πολυμερές προστίθεται με μία γυάλινη πιπέτα παστέρ στάγδην στο διάλυμα της παγωμένης μεθανόλης. Με αυτό τον τρόπο το καθαρό πολυμερές (Εικόνα 4.4.3δ) καταβυθίζεται, ενώ το μονομερές που ενδεχομένως δεν έχει αντιδράσει θα παραμείνει διαλυμένο στην παγωμένη μεθανόλη.

Μετά την καταβύθιση, για τον διαχωρισμό του καθαρού πολυμερούς από την μεθανόλη, πραγματοποιείται διήθηση. Έτσι, το πολυμερές με την προσθήκη

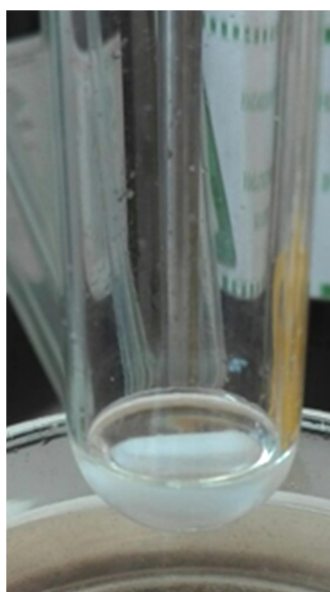
χλωροφόρμιου διαλύεται ξανά και συλλέγεται σε σφαιρική φιάλη των 10mL. Τέλος, το περιεχόμενο της σφαιρικής συμπυκνώνεται σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα (Εικόνα 4.4.3ε), έτσι ώστε να εξατμιστεί το προσπιθέμενο χλωροφόρμιο ή τυχόν άλλος διαλύτης και να μείνει μόνο το καθαρό πολυμερές. Ένα ελάχιστο μέρος από το καθαρό πολυμερές (Εικόνα 4.4.3ζ) διαλύεται σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο για την λήψη του φάσματος $^1\text{H NMR}$.



Εικόνα 4.4.3α: Πειραματική διάταξη για τον (ROP) πολυμερισμό



Εικόνα 4.4.3β: Schlenk φιάλη των 100ml που λαμβάνει χώρα η αντίδραση του πολυμερισμού



Εικόνα 4.4.3γ: Προϊόν αντίδρασης μετά την προσθήκη χλωροφόρμιου



Εικόνα 4.4.3δ : Πολυμερές μετά την καταβύθιση



Εικόνα 4.4.3ε: Πειραματική διάταξη εξάτμισης υπό κενό



Εικόνα 4.4.3ζ: Τελική μορφή πολυμερούς

4.5 Μέθοδος χαρακτηρισμού των προϊόντων του πολυμερισμού

Η τεχνική χαρακτηρισμού των προϊόντων του πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε είναι η Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR). Συγκεκριμένα, με την τεχνική αυτή λήφθηκε το φάσμα ^1H NMR κάθε δείγματος για τον προσδιορισμό του βαθμού πολυμερισμού και του μοριακού βάρους.

4.5.1 Τεχνική NMR

Η τεχνική NMR αποτελεί εργαλείο προσδιορισμού της δομής των μορίων και βασίζεται σε διεγέρσεις μαγνητικών πυρήνων, οι οποίοι βρίσκονται σε ισχυρό ομογενές μαγνητικό πεδίο.

Πολλά είδη πυρήνων συμπεριφέρονται σαν να περιστρέφονται γύρω από έναν άξονα (σπιν) και λόγω του θετικού φορτίου τους, οι περιστρεφόμενοι πυρήνες λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και έτσι μπορούν να αλληλεπιδρούν με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου τα πυρηνικά

σπιν των μαγνητικών πυρήνων είναι τυχαία προσανατολισμένα, ενώ αντίθετα η παρουσία ισχυρού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου επιφέρει συγκεκριμένους προσανατολισμούς στους πυρήνες. Τόσο το άτομο του υδρογόνου (^1H) όσο και ο πυρήνας του ^{13}C διαθέτουν spin και μπορούν να προσανατολιστούν είτε παράλληλα (μικρότερη ενέργεια) είτε αντιπαράλληλα (μεγαλύτερη ενέργεια) προς το εξωτερικό πεδίο^[9].

Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφάται ενέργεια από τους χαμηλότερης ενέργειας πυρήνες, οι οποίοι μεταβαίνουν σε κατάσταση υψηλότερης ενέργειας με αναστροφή του spin. Με την αναστροφή του spin, οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία, εξ ου και η ονομασία «πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός»^[9].

Τα φάσματα NMR αποτυπώνονται σε γραφήματα, όπου στον οριζόντιο άξονα καταγράφεται το πραγματικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο που υφίστανται οι πυρήνες και στον κατακόρυφο άξονα φαίνεται η ένταση απορρόφησης της ενέργειας. Επιπλέον, κάθε κορυφή στο φάσμα NMR αντιστοιχεί σε έναν χημικά διακριτό πυρήνα του μορίου. Η θέση στο γράφημα, όπου ένας πυρήνας απορροφά, καλείται χημική μετατόπιση^[9].

Κατά σύμβαση, οι απορροφήσεις στο NMR εκφράζονται σε σχετικούς όρους (ppm της συχνότητας του φασματομέτρου) και όχι σε απόλυτους όρους (Hz), επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο την σύγκριση φασμάτων από διαφορετικά όργανα, τα οποία ενδεχομένως να λειτουργούν σε διαφορετικής ισχύος μαγνητικά πεδία^[9].

4.5.2 Ταυτοποίηση μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ^1H NMR

Δεδομένου ότι κάθε χημικά διακριτό άτομο υδρογόνου σε ένα μόριο εμφανίζει κατά κανόνα τη δική του απορρόφηση (δηλαδή και τη δική του κορυφή), μας επιτρέπει να βρούμε πόσα είδη μη ισοδύναμων υδρογόνων υπάρχουν. Τα διάφορα είδη πρωτονίων έχουν την ικανότητα να απορροφούν σε συγκεκριμένες περιοχές του γραφήματος και κατα αυτό τον τρόπο να μπορούμε να βρούμε το χημικό περιβάλλον των υδρογόνων του μορίου. Επιπλέον, το εμβαδόν που περικλείει κάθε κορυφή είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων που προκαλούν την κορυφή.

Ολοκληρώνοντας τώρα το εμβαδόν κάθε κορυφής, μπορούμε να μετρήσουμε τον σχετικό αριθμό των κάθε είδους πρωτονίων σε ένα μόριο^[9].

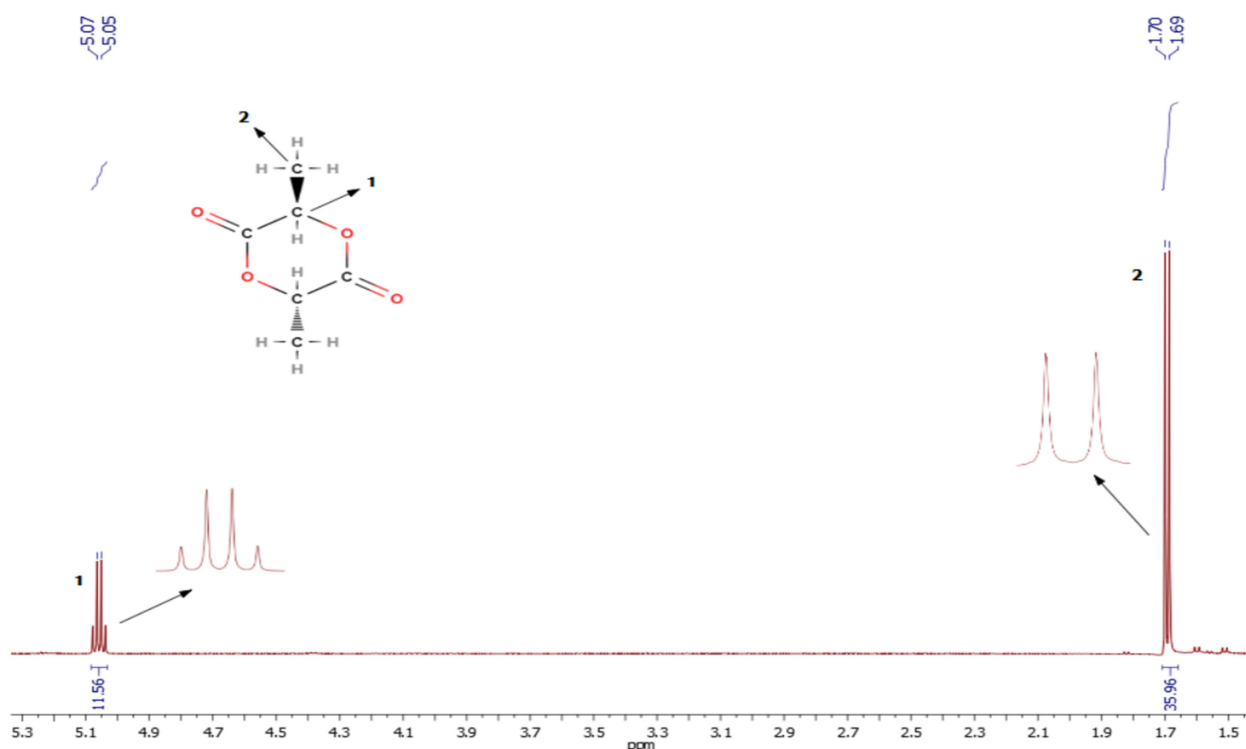
Ωστόσο υπάρχει και η περίπτωση όπου η απορρόφηση ενός πρωτονίου διασπάται σε πολλές κορυφές. Το φαινόμενο αυτό αποκαλείται σχάση σπιν-σπιν και προκαλείται από την αλληλεπίδραση ή σύζευξη των πυρηνικών σπιν γειτονικών ατόμων. Συγκεκριμένα, το σήμα ενός πρωτονίου με n ισοδύναμα γειτονικά πρωτόνια σχάζεται σε πολλαπλό, με $n+1$ κορυφές^[9]. Το φαινόμενο της σχάσης φαίνεται στο Σχήμα 4.2.2α που ακολουθεί.

Για να ληφθούν τα ^1H NMR των δειγμάτων ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CHCl_3).

Για ευκολία στην απόδοση των κορυφών προσδίδουμε στα άτομα του άνθρακα του μονομερούς αριθμούς, ενώ στα άτομα άνθρακα του πολυμερούς γράμματα.

Ουσιαστικά, οι αριθμοί και τα γράμματα θα αντιπροσωπεύουν τα υδρογόνα του κάθε άνθρακα.

Ενδεικτικά, παρουσιάζονται τα φάσματα ^1H NMR του μονομερούς D,L-Lactide (Σχήμα 4.5.2α) και του πολυγαλακτικού οξέος (Σχήμα 4.5.2β).



Σχήμα 4.5.2α : Φάσμα ^1H NMR του D,L-Lactide

Συγκεκριμένα, στο φάσμα ^1H NMR του D,L-Lactide παρουσιάζεται μία τετραπλή κορυφή στα (5.05 - 5.07) ppm και μία διπλή κορυφή στα (1.69-1.70) ppm. Η τετραπλή κορυφή σχηματίζεται από τη σχάση του σήματος του πρωτονίου του C1 από τα τρία γειτονικά πρωτόνια του C2, δηλαδή 3+1 κορυφές. Αντίθετα, τα πρωτόνια του C2 έχουν μόνο ένα γειτονικό πρωτόνιο, αυτό του C1, εξ' ου και η διπλή (1+1) κορυφή.



Σχήμα 4.5.2β : Φάσμα ^1H NMR του PLA με εκκινητή $\text{MeOH}_{[10]}$.

Στο κέντρο του φάσματος του πολυγαλακτικού οξέος (Σχήμα 4.5.2β) φαίνεται η δομή της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας του πολυμερούς. Κάθε υδρογόνο ανάλογα με το χημικό του περιβάλλον εμφανίζεται σε μία χαρακτηριστική θέση στο φάσμα. Άρα, κάθε κορυφή του φάσματος ^1H NMR αντιστοιχεί στα διάφορα είδη υδρογόνων.

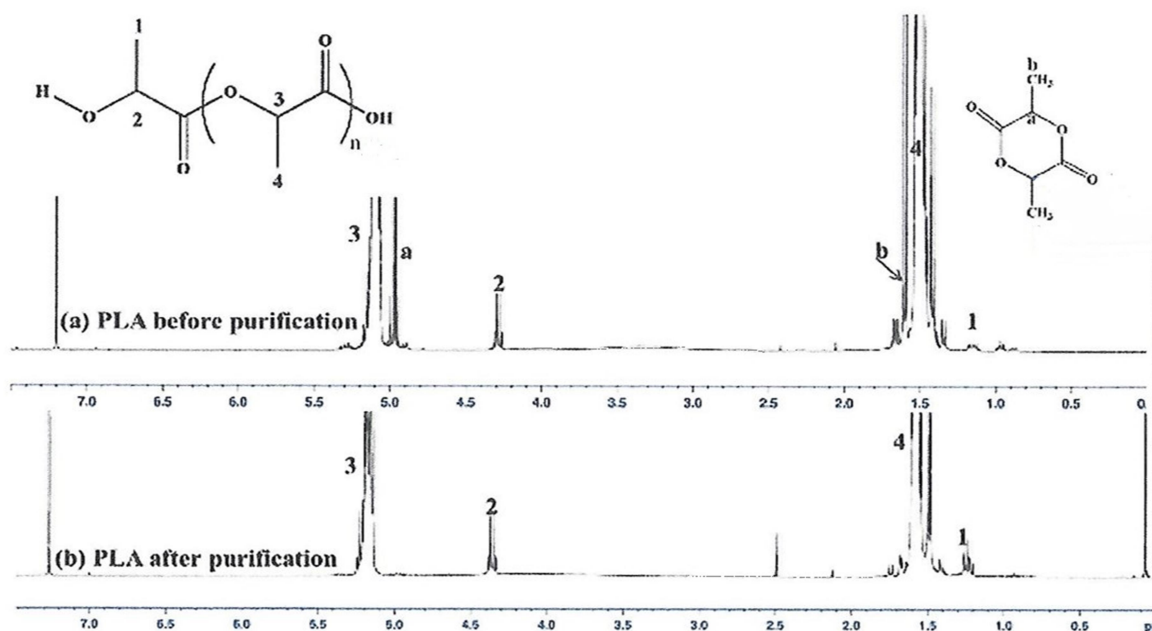
Τα υδρογόνα που αντιστοιχούν στον άνθρακα c και εμφανίζουν απορρόφηση στα 5.2 ppm συναντώνται δύο φορές εντός της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας και στο τελικό άκρο της αλυσίδας του πολυμερούς μία ακόμα φορά. Το ίδιο συμβαίνει και για τα υδρογόνα που αντιστοιχούν στον άνθρακα b, με τη διαφορά ότι φαίνεται να εμφανίζουν ένα αλληλοεπικαλυπτόμενο τύπο σχάσης (1.4-1.6 ppm) με τα υδρογόνα από το τελικό άκρο της πολυμερικής αλυσίδας, που αντιστοιχούν στον άνθρακα e, παρόλο που δεν είναι ισοδύναμα. Ωστόσο, όπως παρατηρείται, μόνο το υδρογόνο που αντιστοιχεί στον άνθρακα d, στα 4.4 ppm, εμφανίζεται μία φορά και ανήκει στο τελικό άκρο της πολυμερικής αλυσίδας. Τέλος, τα υδρογόνα του άνθρακα a που εμφανίζονται στα 3.7ppm ανήκουν στην μεθανόλη, που χρησιμοποιείται ως εκκινητής.

Επειδή λοιπόν, τα εμβαδά των ολοκληρωμένων κορυφών είναι ανάλογα του σχετικού αριθμού των υδρογόνων που προκαλούν την κάθε κορυφή, μπορούμε να βρούμε τον βαθμό πολυμερισμού καθώς και το μοριακό βάρος.

Όπως προαναφέρθηκε, τα υδρογόνα που αντιστοιχούν στον άνθρακα c συναντώνται δύο φορές σε κάθε επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα και μία στο τελικό άκρο της πολυμερικής αλυσίδας. Έτσι λοιπόν, ο βαθμός πολυμερισμού n ισούται με $n = \frac{\text{Εμβαδόν της c κορυφής}}{2} - 1$

Όπου, το 1 αντιστοιχεί στο υδρογόνο που βρίσκεται στη θέση c του τελικού άκρου της αλυσίδας.

Βέβαια, υπάρχει και η περίπτωση στο φάσμα $^1\text{H NMR}$ που θα ληφθεί, να παρατηρηθούν οι χαρακτηριστικές κορυφές τόσο του μονομερούς όσο και του πολυμερούς, πράγμα που σημαίνει ότι πολυμερίστηκε ένα μέρος του μονομερούς, καθώς και ότι δεν έγινε επιτυχής απομόνωση του πολυμερούς. Η περίπτωση αυτή αποτυπώνεται στο παρακάτω φάσμα (Σχήμα 4.5.2γ) πολυγαλακτικού οξέος που ακολουθεί.



Σχήμα 4.5.2γ : Τα φάσμα $^1\text{H NMR}$ του προ-πολυμερούς PLA πριν (a) και μετά (b) τον καθαρισμό_[11].

4.5.3 Προσδιορισμός μέσου μοριακού βάρους (NMR)

Αφού έχει προηγηθεί η εύρεση του βαθμού πολυμερισμού μπορούμε στην συνέχεια να υπολογίσουμε το μέσο μοριακό βάρος. Ο τρόπος που θα γίνει αυτό είναι ο εξής :

$$M_{r\text{πολυμερούς}} = M_{r\text{δομικής μονάδας}} \times (\text{Βαθμός πολυμερισμού}) + M_{r\text{τελικής ομάδας}} + M_{r\text{εκκινητή}} \quad (\text{Σχέση 4.5.3})$$

όπου,

$$M_{r\text{δομικής μονάδας}} = \text{μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας} = 118 \text{ g/mol}$$

$$M_{r\text{τελικής ομάδας}} = \text{μοριακό βάρος του τελικού άκρου} = 119 \text{ g/mol}$$

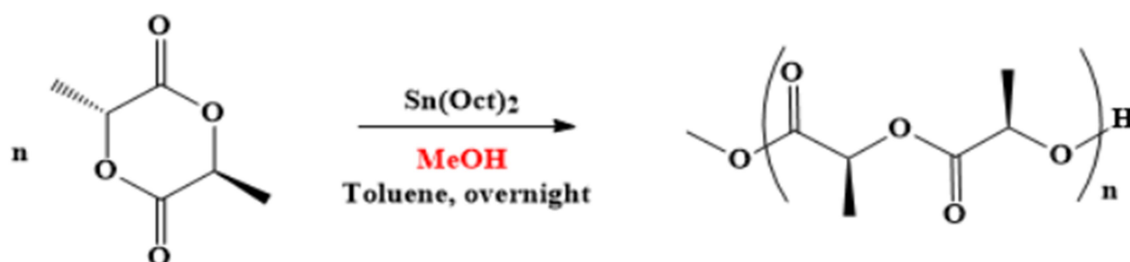
$$M_{r\text{εκκινητή}} = \text{μοριακό βάρος του εκκινητή} = 32 \text{ g/mol για την μεθανόλη}$$

Κεφάλαιο 5 : Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Σε αυτό το κεφάλαιο συγκεντρώνονται όλα τα αποτελέσματα των πολυμερισμών, ανά εκκινητή, για την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών για τον ROP του D,L-Lactide προς τον σχηματισμό γαλακτικού οξέος.

5.1 ROP με εκκινητή MeOH

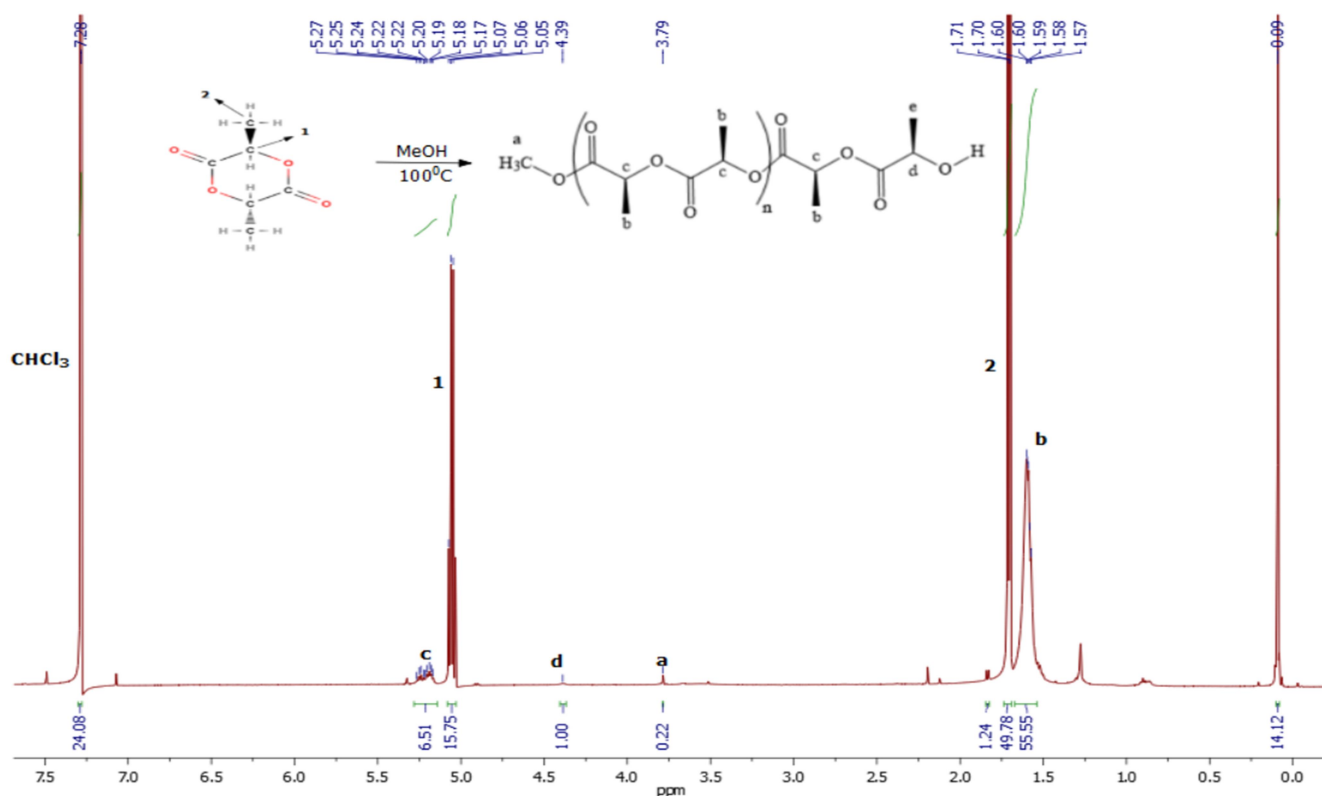
Καταρχάς, για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην αντίδραση πολυμερισμού πραγματοποιήθηκαν πολυμερισμοί στους οποίους δεν έχει προηγηθεί ξήρανση του μονομερούς και του stock διαλύματος. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν ως θερμοκρασίες πολυμερισμού οι 100°C, 140°C και 150°C ώστε να παρατηρηθεί αν η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την αντίδραση του πολυμερισμού (Εικόνα 5.1).



Εικόνα 5.1: Αντίδραση πολυμερισμού με εκκινητή μεθανόλη

- Για θερμοκρασία πολυμερισμού 100°C

Καταρχάς, απαιτείται η επιβεβαίωση σχηματισμού πολυμερούς, η οποία στηρίζεται στο παρακάτω φάσμα ¹H NMR του παραγόμενου προϊόντος PLA_1.



Εικόνα 5.1α: Φάσμα ^1H NMR του παραγόμενου προϊόντος PLA_1

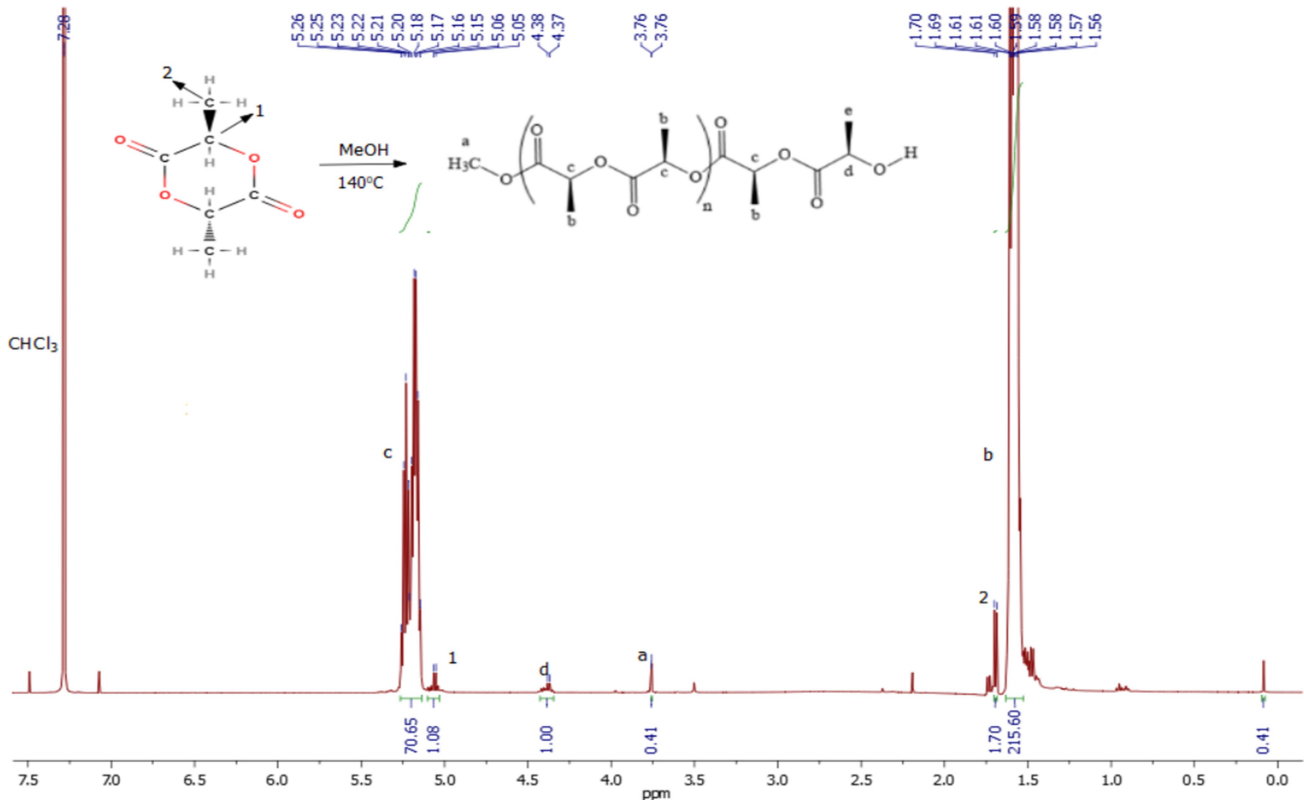
Όπως φαίνεται στο φάσμα, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές του μονομερούς και του πολυμερούς, συνεπώς δεν πρόκειται για μία επιτυχή απομόνωση. Επίσης, μεγάλη ποσότητα του μονομερούς φαίνεται να μην έχει αντιδράσει. Πιο συγκεκριμένα, τα υδρογόνα που βρίσκονται στη θέση c παρουσιάζουν απορρόφηση στα (5.19-5.27) ppm, με εμβαδόν κορυφής 6.51. Άρα, ο βαθμός πολυμερισμού θα είναι 2 (Ενότητα 4.5.2), δηλαδή διμερές και το μοριακό βάρος, σύμφωνα με τη σχέση (4.5.3), ισούται με 387g/mol.

- Για θερμοκρασία πολυμερισμού 140°C

Βέβαια, έχοντας ως στόχο την σύνθεση πολυμερούς (PLA) με μεγάλο μοριακό βάρος επιχειρήθηκαν πολυμερισμοί σε θερμοκρασία 140°C , έτσι ώστε να διαπιστωθεί αν αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγήσει σε πολυμερή μεγαλύτερου μοριακού βάρους.

Όπως φαίνεται από το φάσμα του παραγόμενου προϊόντος PLA_2 (Εικόνα 5.1β) διαπιστώνεται ότι πρόκειται για πολυμερές PLA καθώς παρατηρούνται πάλι οι

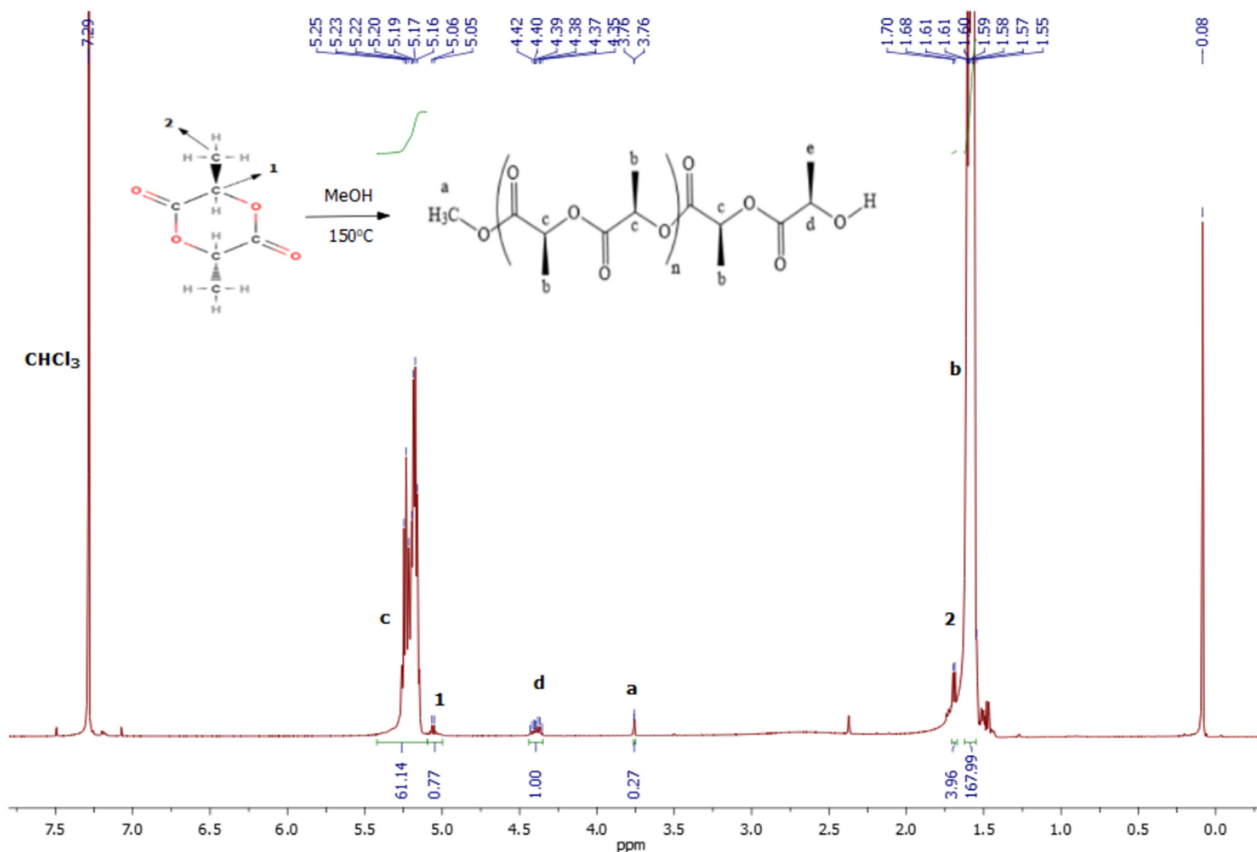
χαρακτηριστικές κορυφές του μονομερούς και του πολυμερούς. Από το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στα υδρογόνα της θέσης c, υπολογίζεται ο βαθμός πολυμερισμού που ισούται με 34 και συνεπώς το μοριακό βάρος 4163g/mol.



Εικόνα 5.1β: Φάσμα ^1H NMR του παραγόμενου προϊόντος PLA_2

- Για θερμοκρασία πολυμερισμού 150°C

Παρατηρώντας ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε αύξηση του βαθμού πολυμερισμού συνεπώς και του μοριακού βάρους, πραγματοποιήθηκαν πολυμερισμοί σε ακόμα μεγαλύτερη θερμοκρασία, στους 150°C . Στο παρακάτω φάσμα ^1H NMR του παραγόμενου προϊόντος PLA_3 (Εικόνα 5.1γ) επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός του πολυμερούς.



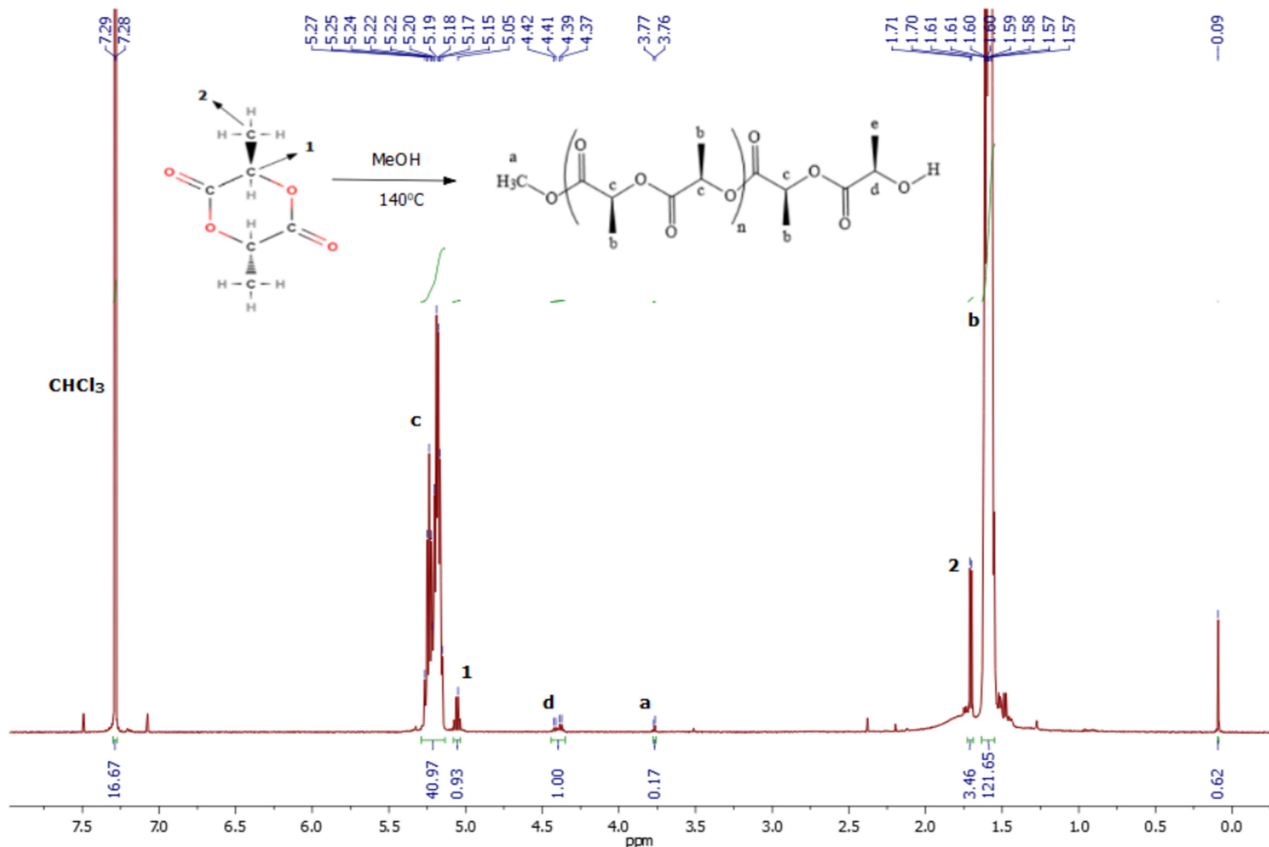
Εικόνα 5.1γ: Φάσμα ^1H NMR του παραγόμενου προϊόντος PLA_3

Σε αυτήν την περίπτωση προκύπτει ότι ο βαθμός πολυμερισμού ισούται με 29, συνεπώς το μοριακό βάρος είναι 3573g/mol. Έτσι λοιπόν, προκύπτει βαθμός πολυμερισμού με μικρή διαφορά μικρότερος από εκείνο στους 140°C.

Αποτέλεσμα που καθιστά τους 140°C ευνοϊκότερη θερμοκρασία πολυμερισμού, και ταυτόχρονα βέλτιστη αντιστοιχία στην προσπάθεια μείωσης του ενεργειακού κόστους.

- Για θερμοκρασία πολυμερισμού 140°C και ξήρανση του μονομερούς

Αφού μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση πολυμερισμού με εκκινητή μεθανόλη, ήταν σημαντικό στο σημείο αυτό να διευκρινιστεί αν η απομάκρυνση της υγρασίας θα έδινε καλύτερα αποτελέσματα.



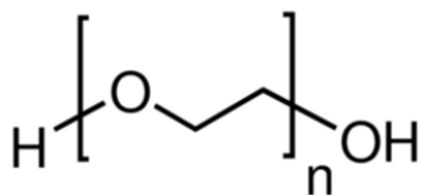
Εικόνα 5.1δ: Φάσμα ¹H NMR του παραγόμενου προϊόντος PLA₄

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτό το δείγμα το μονομερές υπέστη ξήρανση στο κενό της αντλίας για 3.5h, ενώ για τη ξήρανση του stock διαλύματος χρησιμοποιήθηκαν ενεργοποιημένα molecular sieves και μικρή ποσότητα MgSO₄.

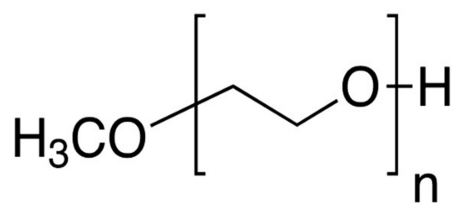
Οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα (Εικόνα 5.1δ) επιβεβαιώνουν τον σχηματισμό του πολυμερούς PLA₄, το οποίο υπολογίζεται να έχει βαθμό πολυμερισμού ίσο με 19 και μοριακό βάρος 2393g/mol.

5.2 ROP με εκκινήτη πολυαιθυλενογλυκόλη

Στην προσπάθεια επιλογής του κατάλληλου εκκινήτη πραγματοποιήθηκαν πολυμερισμοί με εκκινήτη πολυαιθυλενογλυκόλη. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε πολυαιθυλενογλυκόλη με μοριακό βάρος 8000 (PEG8000, Εικόνα 5.2α) και 1900 (PEG1900, Εικόνα 5.2β).

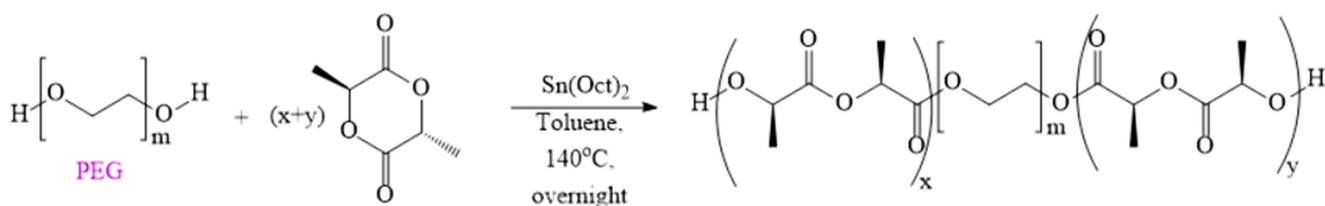


Εικόνα 5.2α: Δομή της PEG8000_[12]

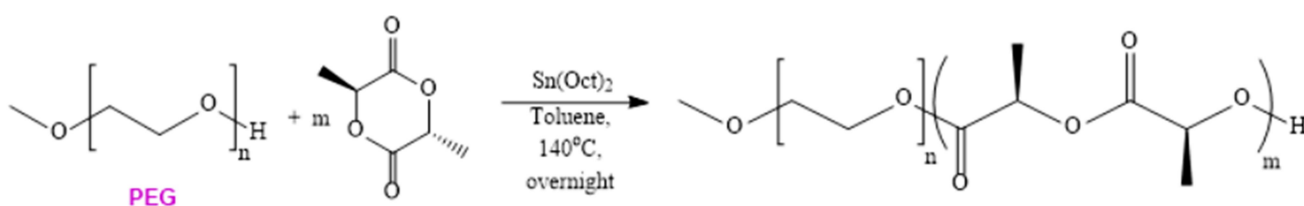


Εικόνα 5.2β: Δομή της PEG1900_[13]

Όπως φαίνεται από τις δομές των πολυαιθυλενογλυκόλων, στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ως εκκινητής η PEG8000 η ανάπτυξη πολυμερικής αλυσίδας μπορεί να γίνει ταυτόχρονα και από τα δύο άκρα της, σε αντίθεση με την PEG1900 που διαθέτει ένα άκρο για την εκκίνηση του πολυμερισμού. Ακολουθούν οι αντιδράσεις πολυμερισμού για κάθε περίπτωση (Εικόνα 5.2γ, Εικόνα 5.2δ).

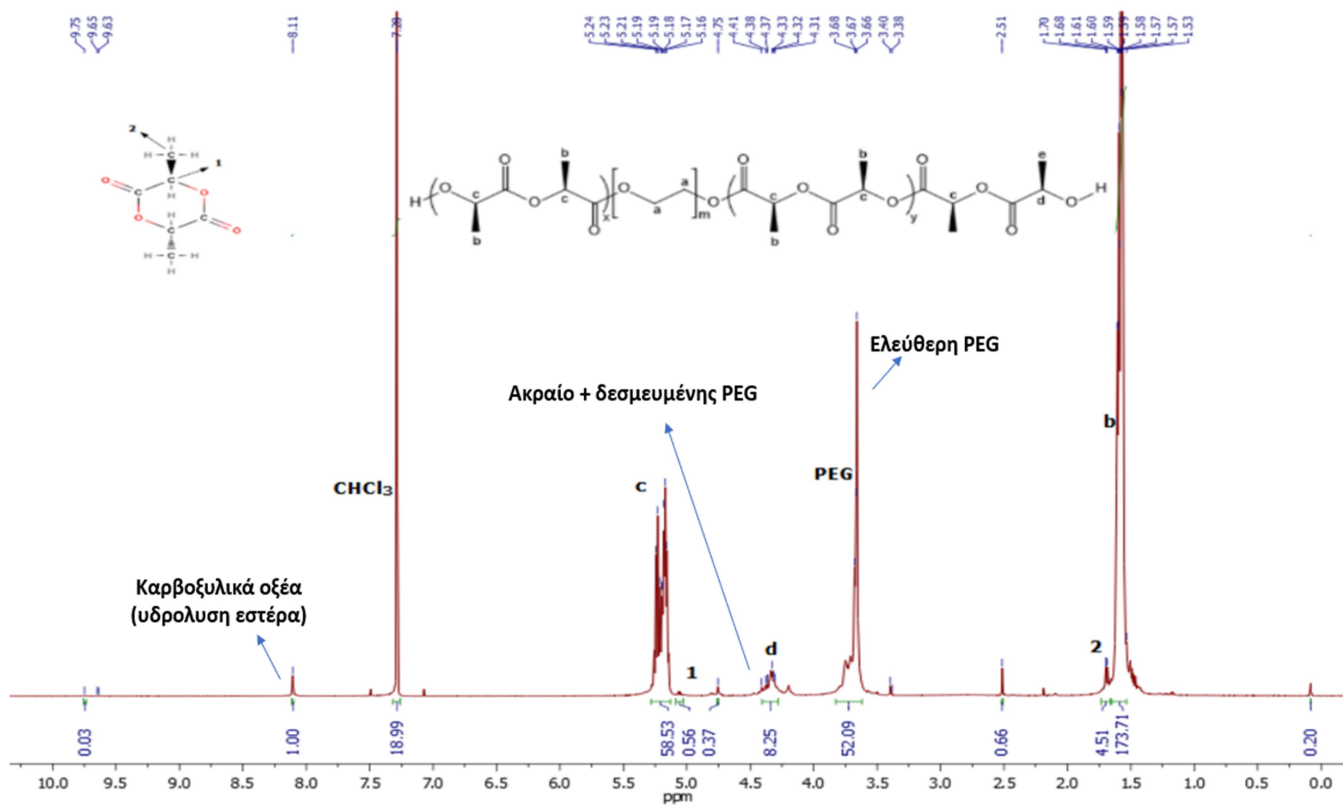


Εικόνα 5.2γ: Αντίδραση πολυμερισμού με εκκινητή PEG8000

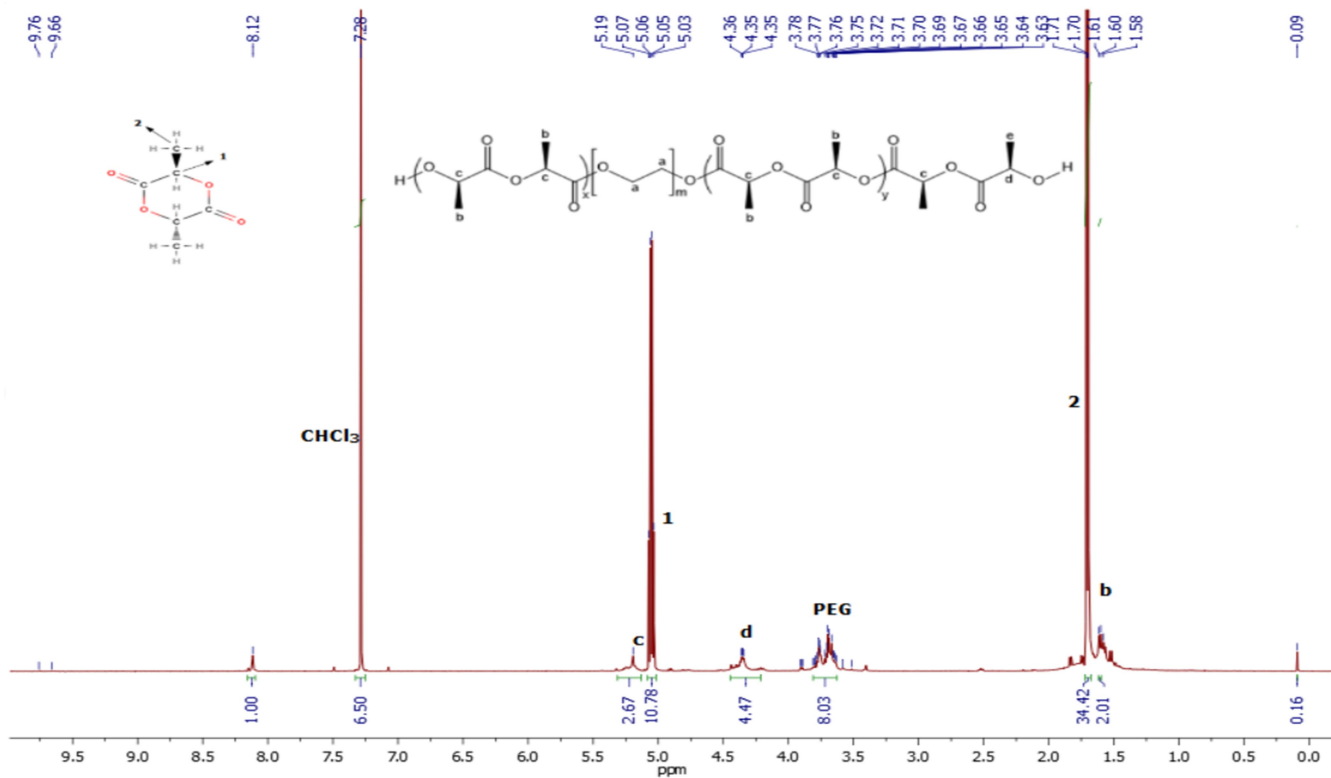


Εικόνα 5.2δ: Αντίδραση πολυμερισμού με εκκινητή PEG1900

Στα φάσματα ¹H NMR των παραγόμενων προϊόντων PLA_5 και PLA_6 που ακολουθούν επιχειρήθηκε ROP με εκκινητή PEG8000 με μοναδική διαφορά στην θερμοκρασία πολυμερισμού και συγκεκριμένα 140°C, 150°C αντίστοιχα (Εικόνα 5.2ε, Εικόνα 5.2ζ).



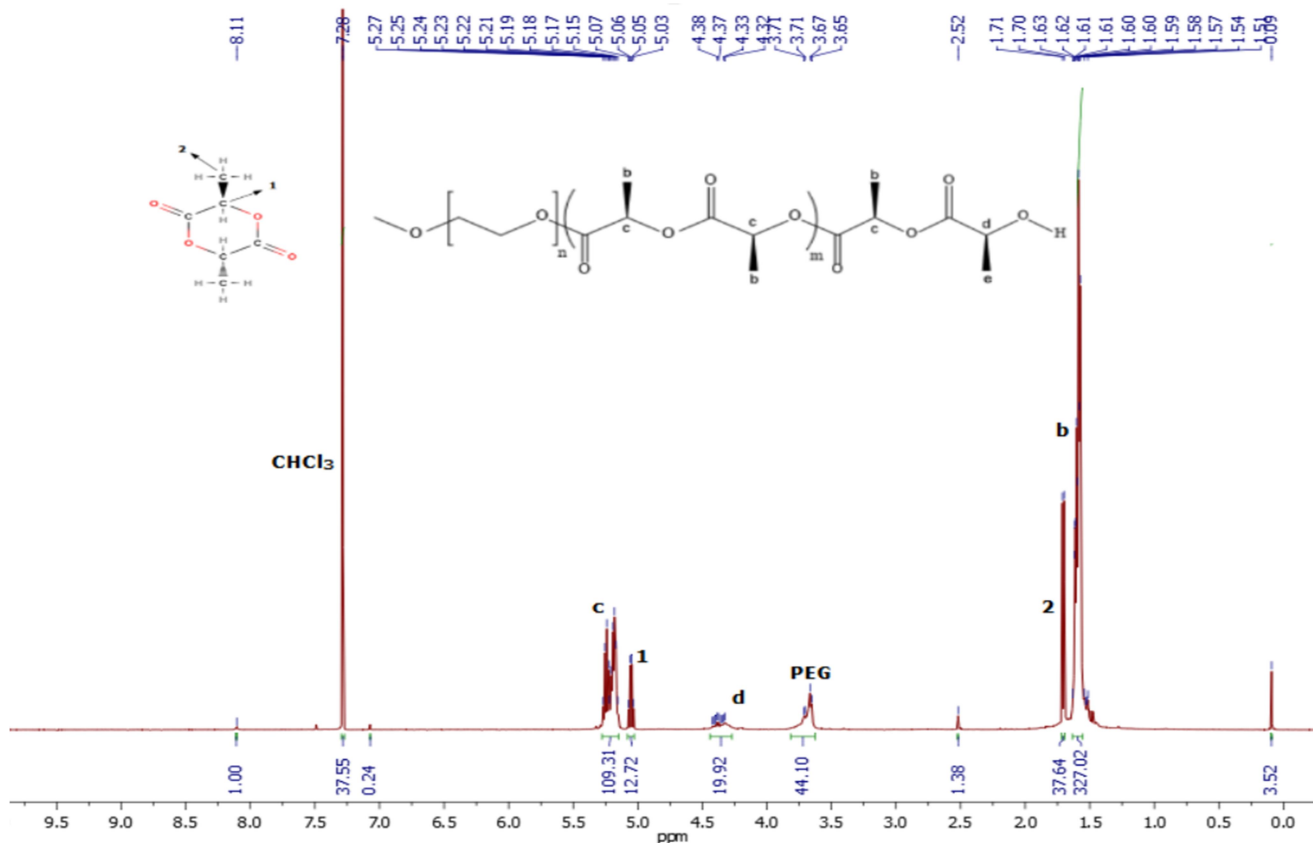
Εικόνα 5.2ε: Φάσμα ^1H NMR του παραγόμενου προϊόντος PLA₅ (140°C)



Εικόνα 5.2ζ: Φάσμα ^1H NMR του παραγόμενου προϊόντος PLA₆ (150°C)

Από τα φάσματα επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός πολυμερούς καθώς εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις, στα 5.2ppm για τα υδρογόνα της θέσης c και 1.5-1.6ppm για τα υδρογόνα της θέσης b. Συγχρόνως, εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στο μονομερές, οι οποίες συμβολίζονται με τους αριθμούς 1, 2 και συγκριτικά με εκείνες του πολυμερούς είναι χαμηλότερης έντασης στο δείγμα PLA_5. Αντίθετα, παρατηρώντας το φάσμα του προϊόντος PLA_6, η ένταση απορρόφησης των κορυφών που αντιστοιχούν στο μονομερές είναι μεγαλύτερη από εκείνες του πολυμερούς. Αυτό σημαίνει ότι αρκετή ποσότητα του μονομερούς δεν αντέδρασε, ενώ ταυτόχρονα δεν πρόκειται για μια επιτυχημένη απομόνωση. Έτσι, χαρακτηρίστηκε βέλτιστη η θερμοκρασία των 140°C.

Στην συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε ως εκκινητής η PEG1900 και ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία με τους παραπάνω πολυμερισμούς με την διαφορά ότι η καταβύθιση πραγματοποιήθηκε με διαιθυλιθέρα έναντι μεθανόλης. Το αποτέλεσμα του πολυμερισμού, ο οποίος πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 140°C, αποτυπώνεται στο φάσμα ¹H NMR του παραγόμενου προϊόντος PLA_7 (Εικόνα 5.2η).

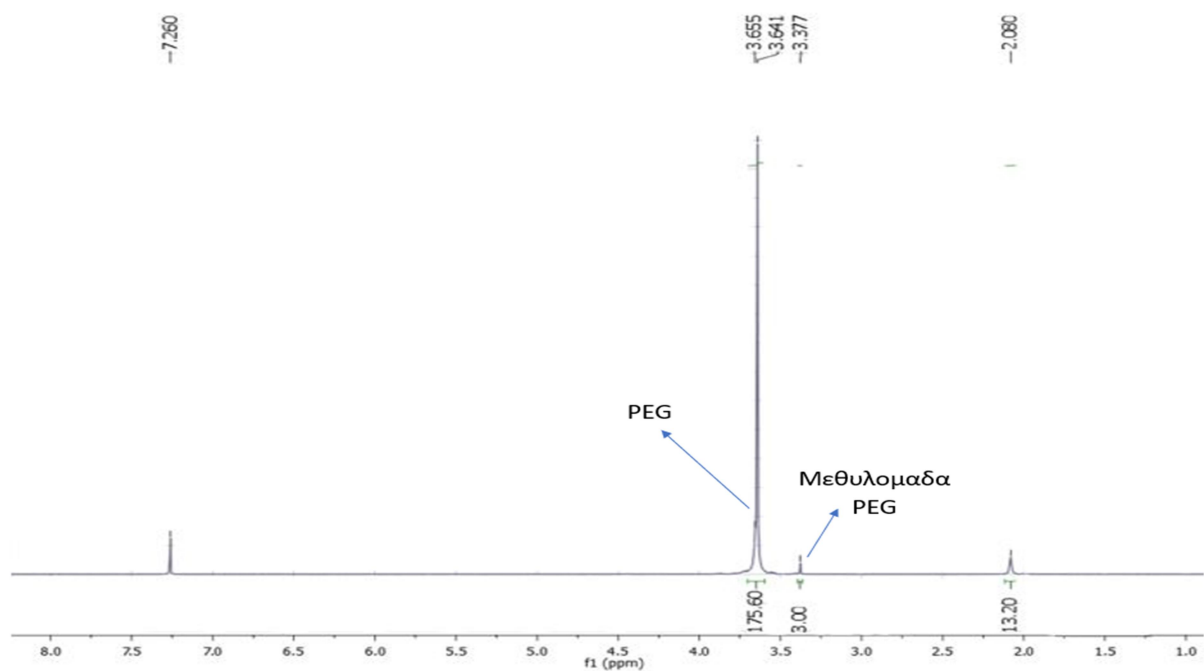


Εικόνα 5.2η: Φάσμα ¹H NMR του παραγόμενου προϊόντος PLA_7 (140°C)

Όμοια, στην περίπτωση της PEG1900 το παραγόμενο προϊόν είναι πολυμερές, καθώς παρατηρούνται και πάλι οι χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα.

Ξεχωριστός λόγος, όμως, πρέπει να γίνει για τον υπολογισμό του βαθμού πολυμερισμού, συνεπώς και του μεγέθους των παραγόμενων προϊόντων. Ο υπολογισμός αυτός, στις περιπτώσεις των πολυμερισμών με εκκινητή πολυαιθυλενογλυκόλη, είναι αδύνατος μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR). Λόγω υγρασίας, θέρμανσης αλλά και του χρόνου των αντιδράσεων σπάει ο εστερικός δεσμός του μονομερούς. Αυτό λέγεται υδρόλυση εστέρα και έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό καρβοξυλικών οξέων, τα οποία εμφανίζονται στη θέση 8.1ppm στα παραπάνω φάσματα. Το κυριότερο πρόβλημα συναντάται :

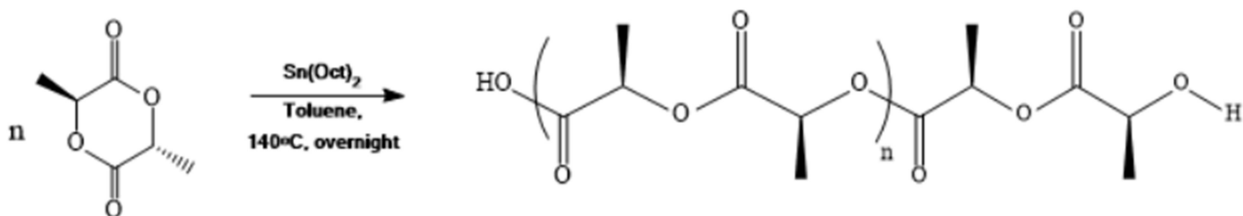
- Στην περίπτωση της PEG8000 : Η ελεύθερη PEG, είναι εκείνη που έχει αντιστοιχιστεί σε κορυφή (3.7ppm) στα φάσματα, ενώ στην κορυφή d εκτός από το ακραίο υδρογόνο του PLA απορροφούν και τα υδρογόνα δίπλα στον εστέρα της δεσμευμένης PEG. Γι' αυτό λοιπόν, το ποσοστό της δεσμευμένης PEG δεν είναι γνωστό, κατά συνέπεια ούτε και το μέγεθος του πολυμερούς.
- Στην περίπτωση της PEG1900 : Ιδανικά, τα τρία υδρογόνα που αντιστοιχούν στον άνθρακα της μεθυλομάδας στο ένα άκρο της πολυαιθυλενογλυκόλης, απορροφούν στα 3.37ppm (Εικόνα 5.2θ). Η κορυφή αυτή όμως δεν εντοπίζεται στο φάσμα ^1H NMR του παραγόμενου προϊόντος PLA_7. Έτσι λοιπόν, το ποσοστό της δεσμευμένης PEG είναι άγνωστο, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να υπολογιστεί το μέγεθος του πολυμερούς.



Εικόνα 5.2θ: Φάσμα ^1H NMR της PEG1900

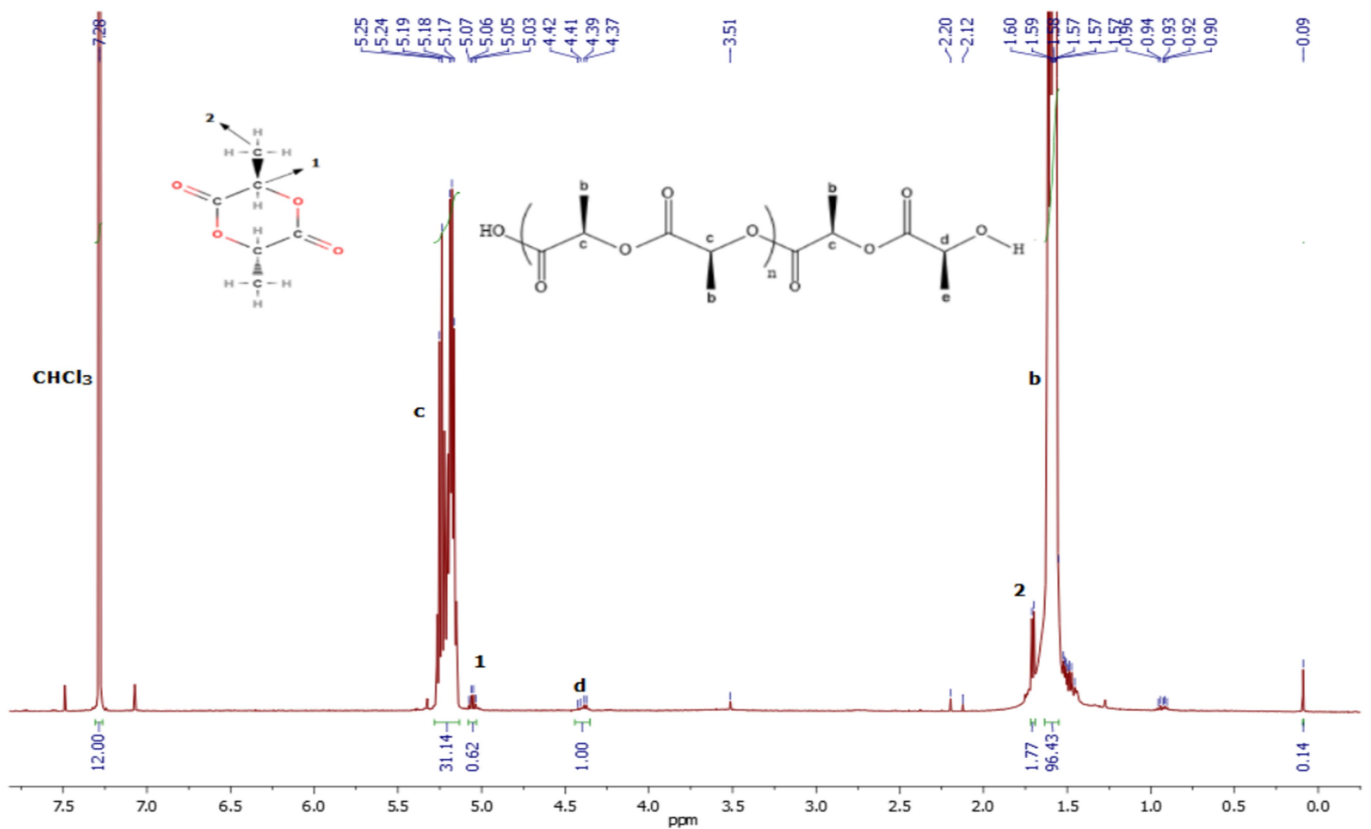
5.3 ROP χωρίς εκκινητή

Για περαιτέρω έρευνα του πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου επιχειρήθηκαν πολυμερισμοί χωρίς την προσθήκη εκκινητή, δηλαδή με την παρούσα υγρασία. Με αυτό τον τρόπο γίνεται η διευκρίνηση αν πράγματι η εκκίνηση του πολυμερισμού γίνεται από υπάρχουσα υγρασία. Ουσιαστικά, αν το μονομερές μπορεί να αντιδράσει με μόρια νερού (Εικόνα 5.3α), λόγω υγρασίας, με αποτέλεσμα την διάνοιξη του δακτυλίου του λακτιδίου προς σχηματισμό πολυγαλακτικού οξέος.



Εικόνα 5.3α: Αντίδραση πολυμερισμού χωρίς εκκινητή

Πράγματι, από το φάσμα (Εικόνα 5.3β) διαπιστώνεται ότι η εκκίνηση του πολυμερισμού μπορεί να γίνει λόγω υγρασίας.



Εικόνα 5.3β: Φάσμα ¹H NMR του παραγόμενου προϊόντος PLA₈ (140°C)

Το παραγόμενο πολυμερές υπολογίζεται να έχει βαθμό πολυμερισμού ίσο με 15 και μοριακό βάρος 1906g/mol. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε το ίδιο πείραμα, όμως δεν υπήρξε επαναληψιμότητα αφού επρόκειτο για oligομερές. Επομένως, η υγρασία των αντιδρώντων, η πιθανή υγρασία σε γυαλικά, αλλά και η ατμοσφαιρική υγρασία φαίνεται να επηρεάζει άμεσα τον πολυμερισμό, εμποδίζοντας τον σχηματισμό πολυγαλακτικού οξέος με μεγάλο μοριακό βάρος.

Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων :

Εκκινητής	Θερμοκρασία	Βαθμός Πολυμερισμού	Μοριακό Βάρος
	100°C	2	$387 \frac{g}{mol}$
MeOH	140°C	34	$4163 \frac{g}{mol}$
	150°C	29	$3573 \frac{g}{mol}$
Με ξήρανση	140°C	19	$2393 \frac{g}{mol}$
PEG8000	140°C	-	-
PEG1900	140°C	-	-
Υγρασία	140°C	15	$1906 \frac{g}{mol}$

5.4 Πολυμερισμός γαλακτικού οξέος

Στα πλαίσια βελτιστοποίησης του σημαντικότερου σταδίου της μεθόδου που αναπτύχθηκε από τους Sakai et al., επιχειρήθηκε ο πολυμερισμός του D,L-Lactic acid με εκκινητή μεθανόλη, δίνοντας ιδιαίτερη σημασία στην απομάκρυνση της υγρασίας. Δεδομένου ότι η υγρασία έχει καθοριστικό λόγο στον πολυμερισμό έγινε μεγάλη προσπάθεια απομάκρυνσής της τόσο από το μονομερές, όσο και από τα γυαλικά και το stock διάλυμα. Καταρχάς, όλα τα γυαλικά προ-ξηράθηκαν καθώς και το stock διάλυμα, όπως αναφέρεται σε προηγούμενη ενότητα με την διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης, διχλωρομεθάνιο. Η ξήρανση του μονομερούς έγινε αφού συνδέθηκε στο κενό αντλίας, αφήνοντας υπό ανάδευση σε συνθήκες RT για 15min, στην συνέχεια αυξάνοντας την θερμοκρασία στους 30°C για 15min και τελικά στους 40°C για 1h. Μετά το πέρας της μίας ώρας, το σύστημα επανήλθε σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση και υπό ατμόσφαιρα αργού προστέθηκε ποσότητα από το stock διάλυμα. Δυστυχώς, από την καταβύθιση που ακολούθησε δεν απομονώθηκε κάποιο προϊόν. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία επιχειρήθηκε πολυμερισμός με βουτανόλη ως εκκινητή όμως και πάλι προέκυψε το ίδιο αποτέλεσμα. Η αστοχία σε αυτούς τους πολυμερισμούς εντοπίζεται πιθανόν στην διαρροή υγρασίας στο σύστημα, ή την ανεπιτυχή απομάκρυνση από το σύστημα καθώς και στο υψηλό κενό της αντλίας.

Κεφάλαιο 6 : Τελικά Συμπεράσματα

6.1 Τελικά συμπεράσματα

Περιβαλλοντικοί κυρίως λόγοι επιτάσσουν τη μεταστροφή σε υλικά φιλικά προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο, με κυρίαρχο το PLA. Πρόκειται για ένα πολύτιμο υλικό, με ιδιότητες που βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς και δικαιολογούν το έντονο ενδιαφέρον μελέτης του.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάστηκε η χημική σύνθεση του πολύ γαλακτικού οξέος και μελετήθηκαν οι σημαντικότεροι παράμετροι που επιδρούν στον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του λακτιδίου (όπως θερμοκρασία, εκκινητής και ξήρανση). Δυστυχώς, δεν υπήρξε ικανότητα πλήρους ελέγχου των πολυμερισμών και τα πολυμερή που παρήχθησαν είχαν μικρό μοριακό βάρος. Η υγρασία αποδείχθηκε ότι λειτουργεί ως παρεμποδιστής στην σύνθεση μεγάλου μοριακού βάρους PLA. Παρόλο που έγιναν πολλές προσπάθειες απομάκρυνσης της, η εισροή της στο σύστημα αποδείχθηκε αναπόφευκτη. Η επιλογή του εκκινητή, φαίνεται να επηρεάζει την αντίδραση του πολυμερισμού, με τη μεθανόλη να σχηματίζει τα πολυμερή με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Επίσης, οι θερμοκρασίες 140°C και 150°C θεωρούνται αποδοτικότερες σε αντίθεση με τους 100°C, όπου παρήχθησαν ολιγομερή. Ωστόσο, η ξήρανση του μονομερούς μέσω της αντλίας κενού δεν επέφερε κάποια αύξηση του μοριακού βάρους.

Γενικά, οι συνθήκες που επιλέχθηκαν καθώς και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε δεν επέφεραν πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους. Αυτό είχε ανασταλτικό αποτέλεσμα στη ολοκλήρωση όλων των σταδίων της μεθόδου των Sakai et al. που βασίστηκε η παρούσα εργασία. Συνεπώς, καθίσταται απαραίτητη η περαιτέρω μελέτη γύρω από τον ROP του λακτιδίου, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην απομάκρυνση της υγρασίας από το σύστημα.

6.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα στον ROP για την παραγωγή γαλακτικού οξέος

Εξαιτίας της ευαισθησίας του πολυμερισμού στην υγρασία αποτελεί ανάγκη η ανάπτυξη μιας πειραματικής μεθόδου που θα εξασφαλίζει την πλήρη απομάκρυνση της. Η προετοιμασία των αντιδρώντων, ο καθαρισμός των γυαλικών αλλά και η αποφυγή επαφής του συστήματος με την ατμοσφαιρική υγρασία, θα μπορούσαν να εξασφαλίσουν την σύνθεση μεγάλου μοριακού βάρους PLA.

Παράρτημα

A. Υπολογισμός του λόγου μονομερούς ως προς τους διάφορες εκκινητές.

Η ποσότητα του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε στις αντιδράσεις πολυμερισμού παρέμεινε σταθερή και ίση με 200mg. Το μοριακό βάρος του D,L-Lactide είναι

$$144.13\text{gr/mol. Άρα, } n = \frac{m}{Mr} = \frac{200\text{mg}}{144.13\text{gr/mol}} = 0.00139\text{mol}$$

Για την παρασκευή του stock διαλύματος, οι αναλογίες εκκινητή και καταλύτη που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1% mol και 0.1% mol ως προς το μονομερές αντίστοιχα.

- Για τον εκκινητή, η αναλογία 1% mol ως προς το μονομερές, σημαίνει ότι :

Στα 100 mol μονομερούς θα έχουμε 1 mol εκκινητή

$$\text{Στα } 0.00139 \text{ mol} \quad x = 1.39 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ως εκκινητής η MeOH, από τον τύπο,

$$n = \frac{m}{Mr} \rightarrow m = n \cdot Mr \rightarrow m = 1.39 \cdot 10^{-5} \cdot 32.04 = 0.00045\text{gr}$$

Από τον τύπο της πυκνότητας : $d = \frac{m}{V}$ προκύπτει ότι ο απαιτούμενος όγκος είναι

$$V = \frac{m}{d} \rightarrow V = \frac{0.00045\text{gr}}{0.792\text{gr/ml}} = 0.57\mu\text{L}$$

- Για τον καταλύτη, η αναλογία 0.1% mol ως προς το μονομερές, σημαίνει ότι :

Στα 100 mol μονομερούς θα έχουμε 0.1 mol καταλύτη

$$\text{Στα } 0.00139 \text{ mol} \quad y = 1.39 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Αυτά τα mol, αντιστοιχούν σύμφωνα με τη σχέση $n = \frac{m}{Mr}$ σε

$$m = n \cdot Mr \rightarrow m = 1.39 \cdot 10^{-6} \cdot 405.12 = 0.00056\text{gr}$$

Από τον τύπο της πυκνότητας : $d = \frac{m}{V}$ προκύπτει ότι ο απαιτούμενος όγκος είναι

$$V = \frac{m}{d} \rightarrow V = \frac{0.00056gr}{1.25gr/ml} = 0.45\mu L$$

Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό ότι οι ποσότητες τόσο του εκκινητή όσο και του καταλύτη είναι αδύνατον να ληφθούν με ακρίβεια. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάζεται το stock διάλυμα. Συγκεκριμένα, 5.7μL MeOH και 4.5μL καταλύτη προστέθηκαν σε ποσότητα διαλύτη τολουόλιου όγκου 1mL. Από αυτό το διάλυμα θα μεταφερθούν 100mL ώστε να λάβει χώρα ο πολυμερισμός, όπου αναλογικά περιέχονται οι απαιτούμενες ποσότητες των αντιδρώντων. Ομοίως, ακολουθήθηκαν οι υπολογισμοί για τους υπόλοιπους εκκινητές.

Βιβλιογραφία

- [1] Bethanie Carney Almroth, Håkan Eggert, “Marine Plastic Pollution: Sources, Impacts, and Policy Issues”, Review of Environmental Economics and Policy, Volume 13, Issue 2, Summer 2019, Pages.
- [2] Adriaan S.LuytSarah S.Malik, “16 - Can Biodegradable Plastics Solve Plastic Solid Waste Accumulation?”, Plastics to Energy Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications Plastics Design Library 2019, Pages 403-423.
- [3] SilviaScherhauer et al., Environmental impacts of food waste in Europe, Waste Management, Volume 77, July 2018, Pages 98-113.
- [4] G. Antonopoulou, I. Ntaikou et al., “An overall perspective for the energetic valorization of household food waste using microbial fuel cell technology of its extract, coupled with anaerobic digestion of the solid residue”, Applied Energy 242 (2019) 1064–1073.
- [5] Effie Papargyropoulou, et al., “The food waste hierarchy as a framework for the management of food surplus and food waste”, Journal of Cleaner Production, Journal of Cleaner Production xxx (2014) 1e10.
- [6] Kenji Sakai et al., Making Plastics from Garbage, A Novel Process for Poly-L-Lactate Production from Municipal Food Waste, Department of Applied Chemistry, 2004, Volume 7, Number 3–4.
- [7] Ιωάννης Δεληγιαννάκης, Υλικά & Περιβάλλον, Κεφάλαιο 11, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα
- [8] Patrick Frank, “Schlenk Line Design and Safety By Patrick Frank”, Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC, Stanford University, 04 April 2011
- [9] John Mc Murry, Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης 2013, σελ. 559-586
- [10] Efficient and controlled polymerization of lactide under mild conditions with a sodium-based catalyst, Green Chem., 2007, 9, 1038-1040.
- [11] Bio-based triblock copolymers from natural rubber and poly(lactic acid) : Synthesis and application in polymer blending, Polymer 55 (2014), 4478-4487.
- [12]https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/p2139?lang=en®ion=G&gclid=CjwKCAjwxt_tBRAXEiwaENY8hW-

e2EqBOck2W0yPf7z4fZBNruM5PInu5ke-

75FiYUNJALsVmm TfBoCE8gQAvD BwE

[13]<https://www.polysciences.com/default/catalog-products/monomers-polymers/polymers/poly-ethylene-glycol-polymers/poly-ethylene-glycol-monomethyl-ether-mpeg/polyethylene-glycol-monomethyl-ether-mw-1900/>

[14] Jean-Christophe Bogaert, Philippe Coszach, "Poly(lactic acid) : A potential solution to plastic waste dilemma", Department of Research & development, Macromol Symp. 153, 287-303 (2000), Brussels, Belgium.

[15] K.Madhavan Nampoothiri et al. , "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research", Bioresource Technology 101 (2010) 8493-8501, India.

[16] Basel Younes, "Classification, characterization, and the production processes of biopolymers used in the textiles industry", The Journal of the textile institute, 2016, Damascus University, Syria.

[17] Donald Garlotta, "A literature review of Poly(Lactic Acid)", Journal of Polymers and the environment, Vol.9, No.2, April 2001.

[18] A.P.Gupta, Vimal Kumar, "New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide : A critique" , Department of Applied Chemistry and Polymer Technology, European Polymer Journal 43, 4053-4074, University of Delhi,India, July 2007.

[19] Rajeen Mehta et al., "Synthesis of Poly(Lactic Acid) : A review", Journal of Macromolecular Science, Part C : Polymer Reviews, 45:325-349, India,2005.

[20] Christine Jerome, Philippe Lecomte, "Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization, Advanced Drug Delivery Reviews 60, 1056-1076, University of Liege, Belgium, 2008.

[21] D Pholharn, et al., "Effect of Initiators on synthesis of poly(L-Lactide) by ring opening polymerization", Materials Science and Engineering 213 (2017) 012022, Thailand.

[22] Gaurav Kale, et al., "Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions", Polymer Testing 26 (2007), 1049-1061, USA, July 2007.

[23] Thitisilp Kijchavengkul and Rafael Auras, "Perspective Compostability of polymers", Polymer International 57:793-804 (2008),Michigan State University, USA.

[24] Thanawadee Leejarkpai et al., " Biodegradable kinetics of plastic under control composting conditions", Thailand, Waste Management 31 (2011) 1153-1161.

- [25] Dana Adamcová, Magdalena Vaverková, “Biodegradation of Degradable/Biodegradable Plastic Material in Controlled Composting Environment”, Mendel University in Brno, Pol.J.Environ.Stud.Vol.23, No.5(2014),1465-1474.
- [26] J.H.Song, et al., “Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics”, Philosophical Transactions of the Royal Society, Biological Sciences 2009 364.
- [27] Shady Farah, et al., “Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review”, Advanced Drug Delivery Reviews 107 (2016), 367-392, USA.
- [28] Tao Peng, “Energy modelling for FDM 3D printing from a life cycle perspective”, International Journal of Manufacturing Research, Vol. 12, No. 1, 2017.
- [29] Odile Dechy-Cabaret et al., “Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide”, Chemical Reviews, 2004, Vol. 104, No. 12, 6147-6176.
- [30] Jasim Ahmed and Sunil K. Varshney, “Polylactides - Chemistry, Properties and Green Packaging Technology : A review”, International Journal of Food Properties, 14:37-58, 2011, Canada.
- [31] Catia Bastioli, “Handbook of Biodegradable Polymers”, Rapra Technology Limited, 2005, p. 291.
- [32] J. Ahmed et al., “Thermal Properties of polylactides, Effect of molecular mass and nature of lactide isomer”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 95 (2009) 3, 957–964, Canada.
- [33] Lois E. Scheyer and Annacleta Chiweshe, “Application and Performance of Disperse Dyes on Polylactic Acid (PLA) Fabric, Citeseer 2001, University of Nebraska, Lincoln.
- [34] Betty Tyler et al., “Polylactic acid (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications”, Advanced Drug Delivery Reviews, Reviews 107 (2016) 163–175.
- [35] Majid Jamshidian et al., “Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies”, Comprehensive reviews in food science and food safety, 9(5), 552–571.
- [36] Oliver Wolf, “Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe”, European Commission Joint Research Centre, 2005.
- [37]<https://all3dp.com/1/pla-plastic-material-polylactic-acid/>

[38]<https://www.creativemechanisms.com/blog/learn-about-polylactic-acid-pla-prototypes>

[39]<http://emag.medicaexpo.com/article-long/biodegradable-stents-repair-and-resorb/>

[40]https://www.alibaba.com/product-detail/Biodegradable-PLA-Cold-Pressed-Juice-French_60736715863.html

[41]http://shanghaidoubleray.com/index.php? m=mod_product& a=prdlis

[42]<https://www.advanceddisposables.co.uk/carrier-bags/medium-compostable-carrier/>

