

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΩΝ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ

Μ. Χ. Κανελλή², Α. Γρ. Δούκα¹, Σ. Ν. Βουγιούκα¹, Κ. Δ. Παπασπυρίδης¹, Ε. Τόπακας²,
Λ.-Μ. Κ. Παπασπυρίδη², Π. Χριστακόπουλος³

¹Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών,

²Εργαστήριο Βιοτεχνολογίας,

Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 157 80

³Biochemical and Chemical Process Engineering, Division of Sustainable Process Engineering,
Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering,
Luleå University of Technology, SE-971 87 Luleå, Sweden

Λέξεις κλειδιά: αλειφατικοί πολυεστέρες, ενζυμικός πολυμερισμός, μεταπολυμερισμός, βιοκατάλυση, ένζυμο, Novozym 435

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η καθημερινή χρήση πλαστικών σε μεγάλη έκταση αποδεικνύει την ανάγκη διαμόρφωσης μιας περιβαλλοντικά φιλικής τεχνολογίας για την παρασκευή μερικώς ανανεώσιμων αλειφατικών πολυεστέρων [1]. Τα συγκεκριμένα πολυμερή και ειδικά αυτά που προέρχονται από αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης διολών και διοξέων αποτελούν μια ενδιαφέρουσα ομάδα υλικών, κατάλληλη να αντικαταστήσει αρκετά συμβατικά θερμοπλαστικά [2].

Στη συγκεκριμένη εργασία, μελετάται η σύνθεση αντίστοιχων πολυεστέρων που παράγονται από την 1,4-βουτανοδιόλη ή την 1,8-οκτανοδιόλη με μια σειρά διοξέων και παραγώγων αυτών, όπως ο ηλεκτρικός διαιθυλεστέρας, το αδιπικό οξύ, το σεβακικό οξύ, το 1,12-δωδεκανοδιϊκό οξύ και το 1,14-τετραδεκανοδιϊκό οξύ [3]. Η προτεινόμενη τεχνολογία σύνθεσης περιλαμβάνει ως πρώτο στάδιο τη παρασκευή προπολυμερών μέσω ενζυμικού πολυμερισμού, ο οποίος διεξάγεται παρουσία διαλυτών με ταυτόχρονη απομάκρυνση του παραπροϊόντος της αντίδρασης με χρήση μοριακών κοσκίνων ή με εφαρμογή κενού. Αρχικά, παράγονται ενζυμικά ο πολυ(αδιπικός οκτυλεστέρας) (PE 8.6), ο πολυ(δωδεκανοδιϊκός οκτυλεστέρας) (PE 8.12) και ο πολυ(τετραδεκανοδιϊκός οκτυλεστέρας) (PE 8.14) σε διαλύτη τολουόλιο παρουσία μοριακών κοσκίνων και με βιοκαταλύτη το Novozym 435, δίνοντας ωστόσο χαμηλού μοριακού βάρους προϊόντα. Έπειτα, η ενζυμική σύνθεση εστιάζεται στους PE 8.12 και PE 8.14, οι οποίοι παρασκευάζονται σε αριστοποιημένες συνθήκες, χρησιμοποιώντας διφαινυλαιθέρα ως διαλύτη και εφαρμόζοντας κενό, ως μια πιο αποτελεσματική μέθοδο απομάκρυνσης του παραπροϊόντος. Η βελτιστοποιημένη αυτή μέθοδος εφαρμόζεται επίσης για την παρασκευή ενός ακόμα πολυεστέρα μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας, τον πολυ(σεβακικό οκτυλεστέρα) (PE 8.10), καθώς και ενός πολυεστέρα μικρής ανθρακικής αλυσίδας, τον πολυ(ηλεκτρικό βουτυλεστέρα) (PE 4.4). Το δεύτερο στάδιο της προτεινόμενης «πράσινης» τεχνολογίας περιλαμβάνει μια διεργασία μεταπολυμερισμού των ενζυμικά παραγόμενων προπολυμερών σε κατάσταση τήγματος ή στερεάς φάσης. Η διεργασία του μεταπολυμερισμού πραγματοποιείται απουσία βιοκαταλύτη και σε θερμοκρασίες πλησίον του σημείου τήξης του προπολυμερούς ($T_m - T = 15.5$ μέχρι 4°C). Με έμφαση στους PE 4.4 και PE 8.12, εξετάζεται ο μεταπολυμερισμός υπό κενό και σε ροή φέροντος αζώτου οδηγώντας σε αύξηση του μοριακού βάρους και βελτίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος.

[1]. J. Zhang, H. Shi, D. Wu, Z. Xing, A. Zhang, Y. Yang, Q. Li. Recent developments in lipase-catalyzed synthesis of polymeric materials. *Process Biochemistry* 2014: 49, 797–806

[2]. H. Azim, A. Dekhterman, Z. Jiang, R.A. Gross. *Candida antarctica* Lipase B-Catalyzed Synthesis of Poly(butylene succinate): Shorter Chain Building Blocks Also Work. *Biomacromolecules* 2006: 7, 3093-3097.

[3]. M. Kanelli, A. Douka, S. Vouyiouka, C. Papaspyrides, E. Topakas, L.-M. Papaspyridi, P. Christakopoulos. Production of biodegradable polyesters via enzymatic polymerization and solid state finishing. *J. Applied Polymer Sci* 2014: 131, 40820