

ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥ(ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ) ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΟΥ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ

**Χ. Γκουντέλα¹, Α. Πορφύρης², Σ. Βασιλάκος², Δ. Κορρές¹, Σ. Παυλίδου², Σ. Βουγιούκα^{1*},
Κ. Παπασπυρίδης¹**

¹Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

²ΕΒΕΤΑΜ Α.Ε., Α' Βιομηχανική Περιοχή, Βόλος, Ελλάδα

(*mvuyiuka@central.ntua.gr)

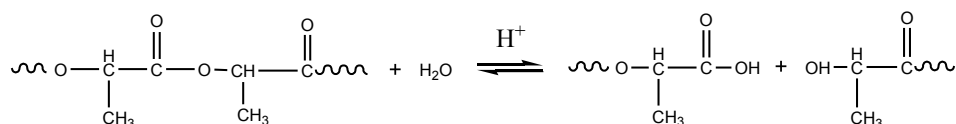
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν συστήματα υδρολυτικής σταθεροποίησης, τα οποία είχαν ως στόχο την επιβράδυνση της υδρόλυσης ινών πολυ(γαλακτικού οξέος) (poly(lactic acid) ή PLA). Μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές ποιότητες PLA: ένα άμορφο, ένα ημικρυσταλλικό χαμηλού σημείου τήξης και ένα ημικρυσταλλικό υψηλού σημείου τήξης. Ως πρόσθετα έναντι της υδρόλυσης, εξετάστηκαν ένα αρωματικό καρβοδιιμίδιο, ένα αρωματικό πολυκαρβοδιιμίδιο και ένα αλειφατικό πολυκαρβοδιιμίδιο σε συγκέντρωση 1% (w/w). Προκειμένου να αξιολογηθεί η σταθεροποίηση του PLA έναντι της υδρόλυσης και η δυνατότητα χρήσης του σε εφαρμογές διευρυμένου κύκλου ζωής, πραγματοποιήθηκαν πειράματα επιταχυνόμενης υδρολυτικής αποικοδόμησης σε δείγματα με τη μορφή ινών και για λόγους σύγκρισης σε δείγματα με τη μορφή πλακιδίων σε έντονες συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) αποτελεί έναν αλειφατικό πολυεστέρα που ανήκει στην κατηγορία των βιοδιασπώμενων και προερχόμενων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (bio-based) πολυμερών. Το PLA χρησιμοποιείται ήδη σε μεγάλο βαθμό στον τομέα της συσκευασίας, ωστόσο η χρήση του σε εφαρμογές μακράς διάρκειας ζωής αποτελεί αδιαμφισβήτητη πρόκληση. Ειδικότερα, οι ίνες PLA παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών μακράς διάρκειας ζωής σε είδη ένδυσης, κλωστοϋφαντουργικές εφαρμογές, είδη οικιακής χρήσης, και καταναλωτικά αγαθά, διατηρώντας παράλληλα την ικανότητά τους να βιοδιασπώνται μετά τον κύκλο χρήσης.

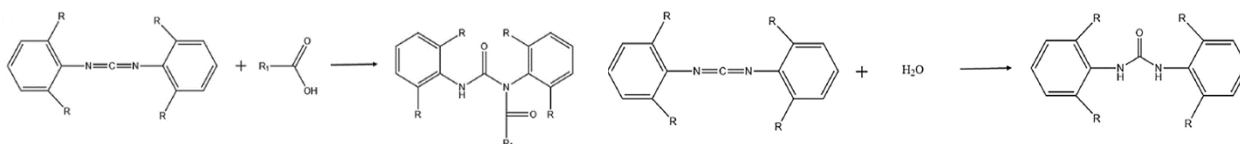
Για κάθε εφαρμογή μακράς διάρκειας ζωής, καθοριστικό ρόλο στην απόδοση του υλικού διαδραματίζει η ευαισθησία του έναντι της υδρόλυσης. Η υδρολυτική αποικοδόμηση πραγματοποιείται μέσω της πρόσληψης ύδατος και της επακόλουθης τυχαίας σχάσης των εστερικών δεσμών του πολυμερούς. Το φαινόμενο της υδρολυτικής αποικοδόμησης είναι σε κάποιες περιπτώσεις επιθυμητό, π.χ. κατά την κομποστοποίηση, ενώ σε άλλες περιπτώσεις ανεπιθύμητο, π.χ. κατά την επεξεργασία, την αποθήκευση και τη χρήση του σε εφαρμογές με μεγάλο κύκλο ζωής. Η υδρόλυση του PLA εξαρτάται από παράγοντες όπως η δομή, το μοριακό βάρος, η μορφολογία (κρυσταλλικότητα), το σχήμα των δειγμάτων, η θερμική και μηχανική του ιστορία, καθώς και οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η υδρόλυση. Οι άμορφες περιοχές των πολυεστέρων υφίστανται υδρόλυση πριν από τις κρυσταλλικές, καθώς προσλαμβάνουν νερό με ταχύτερο ρυθμό. Το αρχικό στάδιο της υδρόλυσης λοιπόν πραγματοποιείται στις άμορφες περιοχές παρέχοντας έτσι στις μη-υποβαθμισμένες αλυσίδες περισσότερο χώρο και κινητικότητα με αποτέλεσμα να αναδιοργανώνονται και τελικά, να αυξάνεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Κατά το δεύτερο στάδιο, η υποβάθμιση του PLA πραγματοποιείται στις κρυσταλλικές περιοχές και επιφέρει απώλεια μάζας με αυξημένο ρυθμό, μέχρι τελικά να επέλθει η ολοκλήρωση της αποσύνθεσης ^[1].



Σχήμα 1. Η αντίδραση της υδρόλυσης του PLA

Η υδρόλυση των εστερικών δεσμών του πολυμερούς πραγματοποιείται μέσω ενός μηχανισμού διάχυσης-αντίδρασης. Το νερό εισχωρεί στην πολυμερική μήτρα και ταυτόχρονα μετατρέπει τη μακριά πολυμερική αλυσίδα σε χαμηλού μοριακού βάρους, υδατοδιαλυτά ολιγομερή, μέχρι τελικά να προκύψει το δεδομένο μονομερές. Τα προϊόντα της αποικοδόμησης διαθέτουν μεγάλο αριθμό πολικών ομάδων (καρβοξυλικών και υδροξυλικών) σε σύγκριση με το αρχικό πολυμερές. Λόγω της αυξημένης συγγένειας με το νερό, προάγεται η αντίδραση υποβάθμισης. Επίσης, η υδρόλυση των εστερικών δεσμών μπορεί να αυτοκαταλυθεί από καρβοξυλικές ακραίες ομάδες που είτε προϋπάρχουν, είτε σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης^[2].

Συνεπώς, αναγκαία κρίνεται η χρήση προσθέτων (σταθεροποιητών), με στόχο την καθυστέρηση της υδρόλυσης των πολυμερικών προϊόντων. Ένας αποτελεσματικός σταθεροποιητής στοχεύει στην επιβράδυνση της υδρόλυσης, είτε εμποδίζοντας τη διείσδυση του νερού είτε μειώνοντας το ρυθμό των υδρολυτικών αντιδράσεων μέσω περιορισμού της αυτοκατάλυσης. Το στάδιο της διάχυσης μπορεί να παρεμποδιστεί μέσω της ενσωμάτωσης νανο-ενισχυτικών τα οποία δημιουργούν ένα φυσικό φράγμα στη μήτρα του πολυμερούς, εμποδίζοντας την εισχώρηση του νερού, καθυστερώντας έτσι την υδρόλυση. Διαφορετικά, ο ρυθμός της διάχυσης δύναται να ελεγχθεί μέσω της τροποποίησης της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς με τη χρήση μέσων πυρήνωσης. Το στάδιο της αντίδρασης της υδρόλυσης μπορεί να επηρεαστεί από κατάλληλους αντι-υδρολυτικούς παράγοντες που αντιδρούν με το νερό ή/και τις καρβοξυλικές ομάδες. Μια ομάδα τέτοιων παραγόντων που φαίνεται να είναι αποτελεσματική στη σταθεροποίηση των πολυεστέρων ενάντια στην υδρόλυση, είναι τα καρβοδιιμίδια, τα οποία αντιδρούν με τις παραγόμενες ακραίες καρβοξυλομάδες ή/και με τα μόρια του νερού που έχουν προσροφηθεί από το πολυμερικό υλικό^[2-5].



Σχήμα 2. Η αντίδραση των ενώσεων βάσεως καρβοδιιμιδίου με ακραίες καρβοξυλομάδες και μόρια νερού

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πρώτες ύλες

Για την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης μελέτης χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές ποιότητες PLA: ένα άμορφο (Ingeo 6302D), ένα ημικρυσταλλικό χαμηλού σημείου τήξεως (Ingeo 6752D) και ένα ημικρυσταλλικό υψηλού σημείου τήξεως (Corbion L130). Ως σταθεροποιητές, χρησιμοποιήθηκαν τρεις ενώσεις βάσεως καρβοδιιμιδίου: ένα αλειφατικό πολυκαρβοδιιμίδιο (Carbodilite H MV-15CA), ένα αρωματικό πολυκαρβοδιιμίδιο (Stabaxol® P110) και ένα αρωματικό καρβοδιιμίδιο (BioAdimide® 100 Powder).

Πειραματική διαδικασία

Η υδρόλυση των δειγμάτων (ινών και πλακιδίων) πραγματοποιήθηκε σε ξηραντήρες, εντός των οποίων είχε μεταγγιστεί υπέρκορο υδατικό διάλυμα χλωριούχου καλίου (KCl), ώστε να ρυθμίζεται το απαιτούμενο ποσοστό της σχετικής υγρασίας (80% RH). Κάθε ξηραντήρας τοποθετούνταν εντός φούρνου αέρα για την εξασφάλιση της επιθυμητής θερμοκρασίας (70°C). Κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης πραγματοποιούνταν σε τακτά χρονικά διαστήματα (συνήθως κάθε 24 ώρες) δειγματοληψίες.

Μέθοδοι χαρακτηρισμού

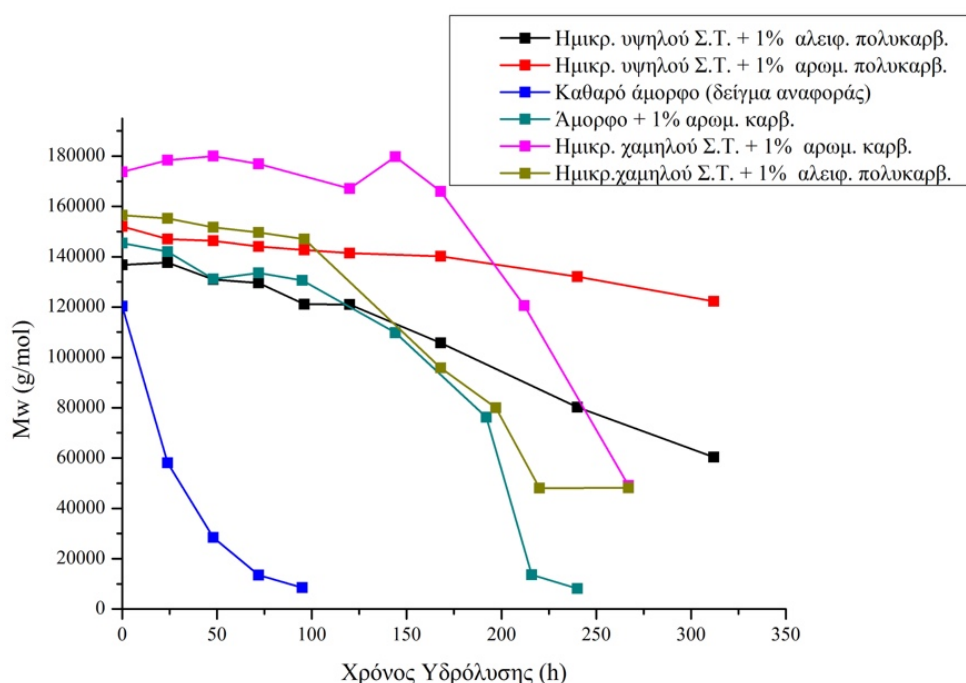
Πραγματοποιήθηκε ιξωδομετρία αραιού διαλύματος, για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους του πολυμερούς, ποτενσιομετρική τιτλοδότηση, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ακραίων δραστικών καρβοξυλομάδων του πολυμερούς και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry ή DSC), για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων του πολυμερούς και τη συμπεριφορά του κατά την κρυστάλλωση.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Για λόγους σύγκρισης, αναφέρεται ότι σε χρόνους υδρόλυσης περίπου 100 ωρών, για το μη σταθεροποιημένο άμορφο PLA η μείωση του μοριακού βάρους κυμαίνονταν από 92.9%-93.3%.

Για τις τρεις ποιότητες ινών υπήρξε σταθεροποίηση μέχρι τις πρώτες 120 ώρες υδρόλυσης, διατηρώντας το μοριακό βάρος του πολυμερούς κατά 82-96%. Στη συνέχεια της υδρόλυσης, για το ημικρυσταλλικό υψηλού σημείου τήξεως PLA στη μορφή ινών, βρέθηκε ότι το αρωματικό πολυκαρβοδιμιδίο είναι ο αποδοτικότερος αντιυδρολυτικός παράγοντας, παρουσία του οποίου στις 240 ώρες υδρόλυσης σημειώθηκε μείωση του μοριακού βάρους μόλις 13%. Για την περίπτωση των ινών του ημικρυσταλλικού χαμηλού σημείου τήξεως PLA με προσθήκη 1% του αλειφατικού πολυκαρβοδιμιδίου και 1% αρωματικού καρβοδιμιδίου υπολογίστηκε μείωση του μοριακού βάρους κατά 69% και 72 % αντίστοιχα, στις 267 ώρες υδρόλυσης (Σχήμα 3).

Για τις ίνες άμορφου PLA παρατηρήθηκε σταθεροποίηση κατά 52% με τη χρήση του αρωματικού καρβοδιμιδίου μέχρι τις 192 ώρες υδρόλυσης, ενώ στις 240 ώρες υδρόλυσης το ποσοστό μείωσης του μοριακού βάρους υπολογίστηκε στο 94% (Σχήμα 3).



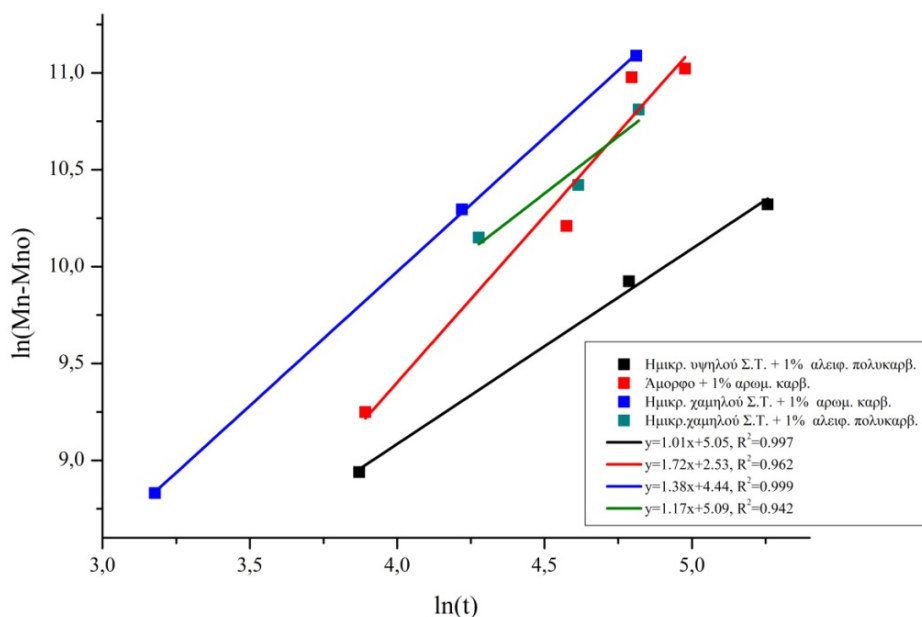
Σχήμα 3. Αποτελέσματα υδρολυτικής αποικοδόμησης σταθεροποιημένων ινών PLA και δείγματος αναφοράς (μη σταθεροποιημένες άμορφες ίνες PLA)

Βάσει των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν κατά την υδρολυτική αποικοδόμηση των υπό εξέταση δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε μελέτη της κινητικής υδρόλυσης των μη σταθεροποιημένων δειγμάτων (άμορφο PLA). Ελέγχθηκε η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε επτά διαφορετικά κινητικά μοντέλα: πέντε εκφράσεις βάσει της θεωρίας Flory και δύο μοντέλα δύναμης του χρόνου^[6]. Τα δεδομένα παρουσίασαν καλή προσαρμογή στα κινητικά μοντέλα της αυτο-καταλυόμενης και μη-αυτοκαταλυόμενης υδρόλυσης, με την πρώτη να αποδεικνύεται η επικρατούσα για τον συγκεκριμένο τύπο PLA (Πίνακας 1), επιβεβαιώνοντας την αυτοκαταλυτική δράση των παραγόμενων κατά την υδρόλυση ακραίων καρβοξυλομάδων. Στις περιπτώσεις που ήταν δυνατό, οι υπολογιζόμενες τιμές των σταθερών υδρόλυσης συγκρίθηκαν με αντίστοιχες βιβλιογραφικές^[7] και παρατηρήθηκαν αποκλίσεις οι οποίες αποδόθηκαν στη χρήση διαφορετικών ποιοτήτων PLA καθώς και στη διαφορετική μορφολογία των ινών που είχαν χρησιμοποιηθεί σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 1. Κινητικές εκφράσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της προσαρμογής των δεδομένων της υδρόλυσης των δειγμάτων PLA, αποτελέσματα της μελέτης της κινητικής υδρόλυσης των μη-σταθεροποιημένων δειγμάτων, σύγκριση των υπολογιζόμενων σταθερών υδρόλυσης k με αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές

Κινητικές Εκφράσεις		Σταθερά υδρόλυσης k	R^2	Βιβλιογραφικές σταθερές υδρόλυσης k
Κινητικές Εκφράσεις Κατά Flory				
Μη-Αυτοκαταλ. Εξίσωση (1)	$[\text{COOH}]_t = [\text{COOH}]_0 + k_1 \cdot t$	$8.073 \text{ meq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	0.915	-
Μη-Αυτοκαταλ. Εξίσωση (2)	$\ln([\text{COO}]_t) = \ln([\text{COO}]_0) - k_2 \cdot t$	$3.40 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$	0.834	-
Αυτοκαταλ. Εξίσωση (3)	$\ln([\text{COOH}]_t) = \ln([\text{COOH}]_0) + k_3 \cdot t$	0.036 h^{-1}	0.999	$3.88 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$
Αυτοκαταλ. Εξίσωση (4)	$\frac{1}{[\text{COO}]_0 + [\text{COOH}]_0} \cdot \ln \left(\frac{([\text{COOH}]_0 + u_t)([\text{COO}]_0)}{([\text{COOH}]_0)([\text{COO}]_0 - u_t)} \right) = k_4 \cdot t$	$1.20 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	0.999	$8.29 \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
Εξίσωση (5)	$(M_n - M_{n0})^2 = k_5^2 \cdot t$	$7281.159 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5}$	0.961	-
Μοντέλα δύναμης του χρόνου				
Εξίσωση (6)	$\ln(M_n - M_{n0}) = \ln \left(\frac{k_1}{n+1} \right) + (n+1) \cdot \ln t$	$3502.164 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	0.967	-
Εξίσωση (7)	$\ln \left(\frac{-\frac{d[\text{COO}]}{dt}}{[\text{COO}]} \right) = \ln k_2 + n \cdot \ln t$	$1.39 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1.743}$	0.174	-

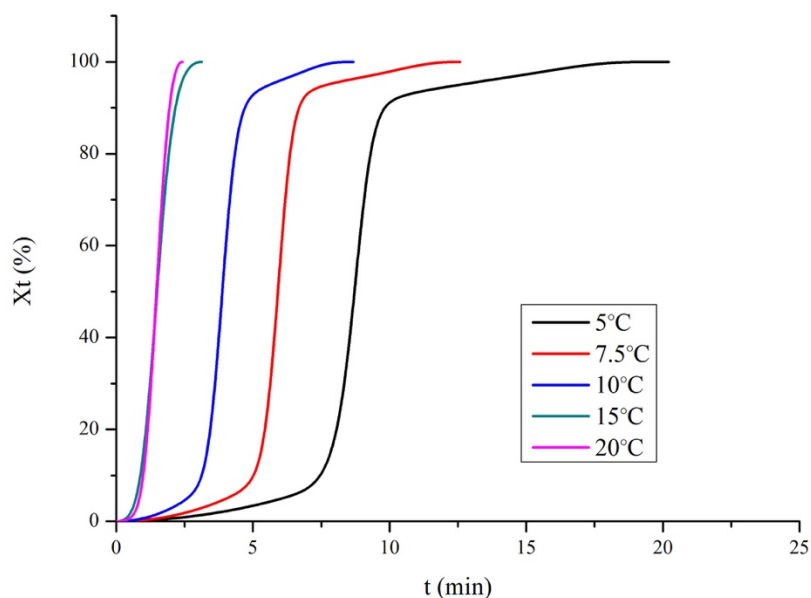
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε για τα σταθεροποιημένα δείγματα μελέτη της κινητικής υδρόλυσης μετά το πέρας της σταθεροποίησης, έτσι ώστε να υπάρξει πρόρρηση του κύκλου ζωής των υλικών αυτών. Ελέγχθηκε η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα επτά διαφορετικά κινητικά μοντέλα. Όλα τα σταθεροποιημένα δείγματα παρουσίασαν τη βέλτιστη προσαρμογή στο πρώτο μοντέλο της κατηγορίας των μοντέλων δύναμης χρόνου (Σχήμα 4).



Σχήμα 4. Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της υδρόλυσης των σταθεροποιημένων δειγμάτων PLA στο πρώτο μοντέλο δύναμης χρόνου

Η εμφανής διαφορά ανάμεσα στη συμπεριφορά σταθεροποιημένων και μη σταθεροποιημένων δειγμάτων PLA αιτιολογείται από την καλή λειτουργία των αντιυδρολυτικών παραγόντων που χρησιμοποιήθηκαν. Αρχικά τα πρόσθετα που έχουν ενσωματωθεί στα δείγματα αντιδρούν και δεσμεύουν τις παραγόμενες κατά την υδρόλυση ακραίες καρβοξυλομάδες, αποδυναμώνοντας έτσι τον αυτοκαταλυτικό ρόλο που θα μπορούσαν να διαδραματίσουν. Επίσης, η προσαρμογή στα μοντέλα δύναμης του χρόνου υποδηλώνει εκτός της χημικής αντίδρασης του προσθέτου με τις καρβοξυλομάδες, την ύπαρξη του μηχανισμού διάχυσης του νερού εντός της μάζας του πολυμερούς. Επομένως, η κινητική της υδρόλυσης εξαρτάται κυρίως από το στάδιο της διάχυσης. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η αντιυδρόλυση είναι πιθανό να ελέγχεται από τη διάχυση της μικρής ποσότητας προσθέτου που έχει απομείνει στο δείγμα και αντιδρά με τις σχηματιζόμενες καρβοξυλομάδες, αλλά μπορεί να εξαρτάται και από τη διάχυση του νερού.

Κατά τη μελέτη της υδρόλυσης των σταθεροποιημένων δειγμάτων PLA διαπιστώθηκε ότι το αρχικό τροποποιημένο ημικρυσταλλικό υψηλού σημείου τήξεως PLA παρουσίαζε βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες. Αυτό το συμπέρασμα οδήγησε στη διερεύνηση του ρόλου των προσθέτων, ως μέσα πυρήνωσης, εκτός από αντιυδρολυτικοί παράγοντες. Η χρήση μέσων πυρήνωσης ειδικά στην περίπτωση του PLA είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς μέσω της υψηλής κρυσταλλικότητας εξασφαλίζεται η αντοχή των προϊόντων του σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς το υλικό να «μαλακώνει». Η διερεύνηση πραγματοποιήθηκε μέσω της μελέτης της κινητικής κρυστάλλωσης και συγκεκριμένα της μεθόδου της μη-ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης για ρυθμούς ψύξης 5, 7.5, 10, 15 και 20°C/min και για θερμοκρασιακό εύρος από 30 έως 200°C. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε αποκλειστικά για το ημικρυσταλλικό υψηλού σημείου τήξεως PLA με προσθήκη 1% αλειφατικού πολυκαρβοδιμιδίου, καθώς η συγκεκριμένη ποιότητα παρουσίασε τη σημαντικότερη κρυστάλλωση κατά την ψύξη τήγματος. Η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του μοντέλου Avrami^[8], από όπου προέκυψαν δύο περιοχές κρυστάλλωσης: μία της πρωτογενούς και μία της δευτερογενούς κρυστάλλωσης. Για κάθε περιοχή κρυστάλλωσης υπολογίστηκαν οι σταθερές κρυστάλλωσης, οι τιμές του εκθέτη n και οι αντίστοιχες προσαρμογές των μοντέλων.



Σχήμα 5. Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου κρυστάλλωσης για τους διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης της μη-ισοθερμοκρασιακής κρυστάλλωσης

Από τη μελέτη της κινητικής κρυστάλλωσης του PLA επιβεβαιώνεται ότι το αλειφατικό πολυκαρβοδιμίδιο σε συγκέντρωση 1% λειτουργεί ως μέσο πυρήνωσης για το ημικρυσταλλικό υψηλού σημείου τήξεως PLA και μάλιστα όσο μικρότερος είναι ο ρυθμός ψύξης τόσο αργότερα ολοκληρώνεται η διεργασία της κρυστάλλωσης. Επίσης, για μεγαλύτερους ρυθμούς ψύξης η κρυστάλλωση ολοκληρώνεται σε ένα μόνο στάδιο (πρωτογενής κρυστάλλωση), ενώ για μικρότερους η κρυστάλλωση πραγματοποιείται σε δύο διαφορετικά στάδια (πρωτογενής και δευτερογενής κρυστάλλωση).

Πίνακας 2. Αποτελέσματα της κινητικής κρυστάλλωσης του ημικρυσταλλικού υψηλού σημείου τήξης PLA με 1% σταθεροποιητή αλειφατικό πολυκαρβοδιμίδιο μετά την εφαρμογή του μοντέλου Avrami

a (°C/min)	K _{A1} (min ⁻¹)	n ₁	R ²	K _{A2} (min ⁻¹)	n ₂	R ²
5	0.038	2.027	0.999	0.110	11.057	0.971
7.5	0.070	2.318	0.990	0.163	11.646	0.993
10	0.112	2.371	0.990	0.245	8.445	0.997
15	0.596	3.423	0.999	-	-	-
20	0.624	4.532	1.000	-	-	-

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι διαφορετικές ποιότητες PLA σταθεροποιήθηκαν αποτελεσματικά από τα πρόσθετα βάσεως καρβοδιμίδιου και παράλληλα υπήρξε δυνατότητα πρόβλεψης του χρόνου ζωής των σταθεροποιημένων προϊόντων. Το σταθεροποιημένο με 1% αλειφατικό πολυκαρβοδιμίδιο, ημικρυσταλλικό υψηλού σημείου τήξεως PLA δύναται να προταθεί ως υλικό κατάλληλο για χρήση σε εφαρμογές διευρυμένου κύκλου ζωής, λόγω της αυξημένης αντίστασής του στην υδρόλυση αλλά και των βελτιωμένων θερμικών ιδιοτήτων του.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «BIO4SELF», και χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα έρευνας και καινοτομίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης Horizon 2020.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L. Avérous. *Monom., Polym. Compos. from Renew. Resour.* (2008) 433-450.
- [2] A. Porfyrus, S. Vasilakos, C. Zotiadis, C. Papaspyrides, K. Moser, L. Van der Schueren, G. Buyle, S. Pavlidou, S. Vouyiouka. *Polym. Test.* 68 (2018) 315-332.
- [3] P. Stloukal, G. Jandikova, M. Koutny, V. Sedlarik. *Polym. Test.* 54 (2016) 19–28.
- [4] C. Papaspyrides, W. Birley. *Polymer (Guildf).* 19 (12) (1978) 1474-1476.
- [5] L. Yang, X. Chen, X. Jing. *Polym. Degrad. Stab.* 93(10) (2008) 1923-1929.
- [6] S. Vouyiouka, C. Papaspyrides, J. Weber, D. Marks. *J. Appl. Polym. Sci.* 97(2) (2005) 671-681.
- [7] K. Mitchell, E. Hirt. *Polym. Eng. Sci.* 55(7) (2015) 1652-1660.
- [8] G. Z. Papageorgiou, D. S. Achilias, S. Nanaki, T. Beslikas, D. Bikiaris. *Thermochim. Acta.* 511(1-2) (2010) 129-139