



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΙΩΤΗ ΕΛΕΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Ε.ΚΟΝΤΟΥ – ΔΡΟΥΤΚΑ

ΑΘΗΝΑ , Μάρτιος 2009

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά την καθηγήτριά μου κυρία Ευαγγελία Κοντού - Δρούγκα για την καθοδήγηση, την υποστήριξη και τον πολύτιμο χρόνο που μου προσέφερε για την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τους καθηγητές κύριο Δημήτριο Μανωλάκο και κύριο Βασίλειο Κεφαλά για τη συμβολή τους ως μέλη της επιτροπής εξέτασης.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

I Περίληψη.....	5
II Summary.....	6
III Κίνητρα για την συγγραφή της διπλωματικής εργασίας.....	7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Εισαγωγή στα πολυμερή.....	10
1.2 Η κατάταξη των πολυμερών.....	10
1.3 Διαχείριση αποβλήτων πολυμερών και πλαστικών.....	11

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

2.1 Εισαγωγή στα Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή.....	13
2.2 Ιστορική αναδρομή στα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή.....	15
2.3 Η έννοια της Βιοαποικοδόμησης.....	17
2.4 Η έννοια της Κομποστοποίησης.....	19
2.5 Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	20
2.6 Ταξινόμηση βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	21
2.7 Εφαρμογές Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερών.....	22
2.8 Μειονεκτήματα Βιοδιασπώμενων Πολυμερών.....	24
2.9 Μελλοντικές Προβλέψεις Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερών.....	25
2.10 Συνθετικά Βιοαποικοδομήσιμα Πολυμερή.....	26

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ –PLA

3.1	Εισαγωγή στο PLA.....	28
3.2	Ιστορική Αναδρομή.....	28
3.3	Χημική Σύσταση.....	29
3.4	Παραγωγή PLA και Κύκλος Ζωής του.....	30
3.5	Κύκλος Ζωής προϊόντων από PLA.....	31
3.6	Βιοδιάσπαση.....	32
3.7	Ιδιότητες PLA.....	32
3.8	Εφαρμογές του PLA.....	33
3.8.1	Ιατρική.....	34
3.8.1.1	Ράμματα.....	35
3.8.1.2	Μηχανική Αποκατάστασης Ιστών.....	35
3.8.1.3	Ορθοπαιδική – Εμφυτεύσιμα υλικά.....	37
3.8.1.4	Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό.....	38
3.8.1.5	Αισθητική Χειρουργική.....	40
3.8.1.6	Κατευθυνόμενη Ιστική Αναγέννηση.....	40
3.8.2	Προϊόντα Περιορισμένου Χρόνου Χρήσης.....	41
3.8.3	Αγροτικά Προϊόντα.....	43
3.8.4	Ύφασμα – Ίνες.....	45
3.8.5	Αυτοκινητοβιομηχανία.....	46
3.8.6	Πλαστικές Κάρτες Πολλαπλών Χρήσεων.....	47
3.8.7	Ψηφιακοί Δίσκοι.....	47
3.9	Βιοδιασπώμενα Σύνθετα.....	48
3.10	Ανταγωνιστικά Προϊόντα.....	48
3.11	Συμπεράσματα Μελλοντικές Προβλέψεις.....	51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

4.1	Εισαγωγή.....	54
4.2	Μεταπτώσεις α και β.....	54
4.3	Η κρυστάλλωση των πολυμερών.....	55
4.4	Κρυστάλλωση από τήγματα πολυμερών.....	57
4.5	Θερμοδυναμική της κρυστάλλωσης πολυμερών.....	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΘΟΔΟΣ DSC

5.1	Εισαγωγή.....	60
5.2	Αρχή λειτουργίας της μεθόδου DSC.....	60
5.3	Περιγραφή της μεθόδου DSC.....	61
5.4	Αποτελέσματα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για το PLA.....	65
5.4.1	Θερμικές Ιδιότητες.....	65
5.4.2	Κρυσταλλική Συμπεριφορά.....	67
5.5	Πειραματική Διαδικασία.....	68
5.5.1	Πρώτο Θερμογράφημα – Σχολιασμός.....	70
5.5.2	Δεύτερο Θερμογράφημα – Σχολιασμός.....	71
5.5.3	Τρίτο Θερμογράφημα – Σχολιασμός.....	72
5.5.4	Τέταρτο Θερμογράφημα – Σχολιασμός.....	73
5.6	Πειραματικά Αποτελέσματα.....	74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΔΟΚΙΜΗ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

6.1	Εισαγωγή.....	75
6.2	Τελικές Ιδιότητες.....	77
6.2.1	Το φαινόμενο της διαρροής.....	77
6.3	Πειραματική Διαδικασία.....	78
6.3.1	Διαδικασία ομογενοποίησης και μορφοποίησης..	78
6.3.2	Πείραμα Εφελκυσμού.....	81
6.3.2.1	Πρώτο Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης– Σχολιασμός.....	83
6.3.2.2	Δεύτερο Διάγραμμα Τάσης –Παραμόρφωσης– Σχολιασμός.....	84
6.4	Πειραματικά Αποτελέσματα.....	85

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DMA)

7.1	Εισαγωγή.....	86
7.2	Αρχή Λειτουργίας της Μεθόδου DMA.....	87
7.3	Περιγραφή της Μεθόδου DMA.....	89

7.4	Πειραματική Διαδικασία.....	90
7.5	Μελέτη της διάσπασης του PLA.....	92
7.5.1	Πρώτο Διάγραμμα – Σχολιασμός.....	93
7.5.2	Δεύτερο Διάγραμμα – Σχολιασμός.....	95
7.5.3	Τρίτο Διάγραμμα – Σχολιασμός.....	97
7.6	Μελέτη του μοριακού βάρους σε συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας.....	98
7.6.1	Πρώτο Διάγραμμα – PLA I.....	99
7.6.2	Δεύτερο Διάγραμμα – PLA I 2120.....	100
7.6.3	Τρίτο Διάγραμμα – PLA I 2140.....	101
7.6.4	Τέταρτο Διάγραμμα – PLA IV.....	102
7.6.5	Πέμπτο Διάγραμμα – PLA IV 2140.....	103
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		104

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Ι ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος αυτής της εργασίας είναι η γενική, βιβλιογραφική παρουσίαση των ιδιοτήτων και των εφαρμογών των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών καθώς και η εκτενέστερη πειραματική μελέτη της θερμομηχανικής συμπεριφοράς του πολυγαλακτικού οξέος.

Η παρούσα διπλωματική εργασία απαρτίζεται από τρία κύρια μέρη. Στο πρώτο μέρος (1^ο και 2^ο κεφάλαιο) γίνεται μια εισαγωγή στα πολυμερή και στα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, στις εφαρμογές τους και στις προσδοκίες που αυτά προσφέρουν λόγω της ικανότητας για βιοδιάσπαση. Στο δεύτερο μέρος (3^ο κεφάλαιο) παρουσιάζεται το πολυγαλακτικό οξύ, η δομή του, ο κύκλος ζωής του, εφαρμογές του και προσδοκίες. Στο τρίτο και τελευταίο μέρος (4^ο , 5^ο , 6^ο , 7^ο κεφάλαιο) παρουσιάζονται οι πειραματικές μέθοδοι και τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν για το πολυγαλακτικό οξύ.

Συγκεκριμένα έγιναν μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, πειράματα εφελκυσμού και δυναμικής μηχανικής ανάλυσης. Επίσης μελετήθηκαν τα πρώτα στάδια της βιοδιάσπασης του PLA ως εξής: Τοποθετήθηκαν δοκίμια σε περιβάλλον υγρασίας 80% σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 20^ο , 40^ο και 50^ο C.

Η βιοδιάσπαση διαπιστώθηκε τόσο στην υποβάθμιση ορισμένων μηχανικών ιδιοτήτων όσο και στην ελάττωση του μοριακού βάρους (MB) και στη διαφοροποίηση της κατανομής του μοριακού βάρους.

Η παρακάτω έρευνα αποτελεί τη βάση για τη συνέχισή της σε μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης σε κατάλληλο περιβάλλον και συστηματική μελέτη των θερμο- μηχανικών ιδιοτήτων του πολυγαλακτικού οξέος.

II SUMMARY

Aim of this work is the general, bibliographic presentation of the attributes and the applications of biodegradable polymers as well as a more extensive experimental study of the thermomechanic behavior of polylactic acid.

The present thesis is composed from three main parts. In the first part (1st and 2nd chapter) an introduction about polymers and biodegradable polymers, their applications is presented and an analytical arrangement of the expectations that these materials offer due to the faculty of biodegradation. In the second part (3rd chapter) the polylactic acid, as a new material, its structure, its circle of life, its applications and the subsequent expectations are described. In third and last part (4th, 5th, 6th and 7th chapter) the experimental methods and the experimental results about polylactic acid, are systematically appeared.

Specifically, measurements of differential scanning calorimetry, tensile test and dynamic mechanic analysis have been performed. Also the first stages of biodegradation of pla were studied as follows: Were placed material specimens in an environment of relative humidity 80% at three different temperatures 20, 40 and 50 C.

The biodegradation was find out at both, the downgrading of certain mechanic attributes and in the decrement of molecular weight (MB), as well as in the change of molecular weight distribution.

The following research constitutes the base for future study at suitable environment and systematic report of thermal - mechanical properties of polylactic acid.

III ΚΙΝΗΤΡΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΓΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, αποτελούν μια πιθανή λύση στη μόλυνση του περιβάλλοντος, στις κλιματικές αλλαγές που συμβαίνουν και στο πρόβλημα διαχείρισης των αποβλήτων που δημιουργήθηκε από τα παραδοσιακά πλαστικά, καθώς και στο πρόβλημα της εξάρτησης από το πετρέλαιο.

Μόλυνση του περιβάλλοντος

Τα πλαστικά και γενικά τα προϊόντα κατά την παραγωγή τους αλλά και μετά την απόρριψή τους καταναλώνουν ενέργεια και επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα με την εκπομπή CO₂ και άλλων βλαβερών ουσιών, προκαλώντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου το οποίο ευθύνεται για πλήθος προβλημάτων, όπως την άνοδο της θερμοκρασίας του πλανήτη και άλλων κλιματικών αλλαγών που συμβαίνουν και θέτουν σε κίνδυνο το μέλλον του πλανήτη και του ανθρώπου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι από το 1990 μέχρι το 2005 παρουσιάστηκε αύξηση των εκπομπών CO₂ στην Ελλάδα κατά 32% και η αύξηση αναμένεται να φτάσει το 42% μέχρι το 2012. Με την άνοδο της στάθμης του νερού της θάλασσας οι εκτάσεις που χρησιμοποιούνται για αγρο-κτηνοτροφικές δραστηριότητες μειώνονται ενώ συγχρόνως παρουσιάζεται έλλειψη πόσιμου νερού. Επίσης, πλαστικές σακούλες και συσκευασίες χρησιμοποιούνται για λίγο και παραμένουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια. Τα πλαστικά με το να παραμένουν αδιάσπαστα για 300-400 περίπου χρόνια μετά την απόρριψή τους αποτελούν εστία μόλυνσης και πηγή κινδύνων, τόσο για τη χλωρίδα, όσο και για την πανίδα μιας περιοχής, καθώς επίσης και για την χλωρίδα και πανίδα των θαλασσών και των ωκεανών. Συγκεκριμένα, 100.000 θαλάσσια θηλαστικά πεθαίνουν κάθε χρόνο από 1 τρισεκατομμύριο πλαστικές σακούλες που καταναλώνονται παγκοσμίως και καταλήγουν στη θάλασσα. Επιπλέον, οι τοξικές ουσίες που περιέχονται στα πλαστικά εντείνουν το φαινόμενο της μόλυνσης του περιβάλλοντος.

Πρόβλημα διαχείρισης των πλαστικών απορριμμάτων

Στα περισσότερα μέρη του κόσμου αντιμετωπίζεται σοβαρό πρόβλημα ως προς τον τρόπο διαχείρισης των αποβλήτων γενικά, και

ειδικότερα των αποβλήτων που απαιτούν τον περισσότερο χρόνο για να διασπαστούν, όπως είναι τα πλαστικά. Από τη δεκαετία του 1980 ήδη άρχισε να γίνεται αισθητό το πρόβλημα της έλλειψης χώρου απόθεσης των απορριμμάτων σε όλο το δυτικό κόσμο. Η δραματική αύξηση των απορριμμάτων οδήγησε σε αυξημένη ανάγκη για δημιουργία χωματερών. Το γεγονός αυτό επιβαρύνει ακόμα περισσότερο τη μόλυνση του περιβάλλοντος που προκαλούν τα συσσωρευμένα απορρίμματα. Συγχρόνως, κατά την αποτέφρωση των πλαστικών απορριμμάτων, καταναλώνονται τεράστια ποσά ενέργειας. Στις χώρες του Δυτικού κόσμου το πρόβλημα είναι έντονο και ήδη αναζητούνται τρόποι επίλυσής του. Στους τρόπους επίλυσης που εφαρμόζονται σε κάθε περίπτωση, η ύπαρξη πλαστικών απορριμμάτων δυσχεραίνει τη διαδικασία της διάσπασης, τη στιγμή που τα πλαστικά απορρίμματα παραμένουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια.

Από στατιστικά στοιχεία που δόθηκαν και αφορούν τις Η.Π.Α. από το αρμόδιο Υπουργείο (*Office of Solid Waste and Emergency Response*) παρατηρήθηκε μια αύξηση στο σύνολο των απορριμμάτων της τάξης του 30% από το 1960 ως το 2000. Το 1960, τα πλαστικά αποτελούσαν μόλις το 1% του συνόλου των απορριμμάτων. Το 2000, το ποσοστό αυτό έφτασε το 10.7%. Από αυτό, σχεδόν το 50% αποτελούσαν δοχεία και υλικά συσκευασίας. Στην Ελλάδα το πρόβλημα της διαχείρισης των αποβλήτων είναι υπαρκτό εδώ και αρκετά χρόνια και σύμφωνα με τη σχετική νομοθεσία [Νόμος 2939/6-8-2001] αναζητούνται νέοι τρόποι αντιμετώπισης του προβλήματος με εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων, κυρίως των προϊόντων που χρησιμοποιούνται για λίγο και συχνά ή που η εναπόθεσή τους στο περιβάλλον επιφέρει σημαντική μόλυνση όπως συσκευασίες και μεταχειρισμένα ελαστικά οχημάτων ακόμα και των ίδιων των οχημάτων και των εξαρτημάτων τους μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους. Τα παραπάνω είδη αποβλήτων, καθώς και πολλά ακόμη, προέρχονται κυρίως από προϊόντα που κατασκευάζονται από πολυμερικά υλικά.

Πλαστικά και ανακύκλωση

Θεωρητικά, τα περισσότερα θερμοπλαστικά που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές είναι δυνατό να ανακυκλωθούν. Όμως σήμερα δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα η ανακύκλωση πλαστικών, εξαιτίας της ποικιλίας φυσικών και χημικών ιδιοτήτων που διαθέτουν και της πολυπλοκότητας της διαδικασίας που προκύπτει από αυτήν. Η ανακύκλωση του πλαστικού γίνεται σε ένα πολύ μικρό ποσοστό σήμερα ενώ το μεγαλύτερο πρόβλημα είναι η ποικιλία των πλαστικών υλικών και η δυσκολία στην περισυλλογή και στην αξιοποίησή τους, αν δεν

προηγηθεί ένα δαπανηρό στάδιο διαχωρισμού. Συγχρόνως, η ανακύκλωση δεν είναι εφικτή σε όλες τις περιπτώσεις, ενώ μετά το πέρας της διαδικασίας το υλικό υποβιβάζεται ως προς τις ιδιότητές του.

Από τα έξι είδη πλαστικών που χρησιμοποιούνται περισσότερο, μόνο τα δύο διαθέτουν ικανοποιητικές δυνατότητες ανακύκλωσης, το PET και το HDPE. Ακόμα και σε αυτές τις περιπτώσεις όμως υπάρχουν περιορισμοί. Αρκετά προγράμματα ανακύκλωσης δέχονται συγκεκριμένα είδη και εφαρμογές πλαστικών και οι εφαρμογές ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό. Επιπλέον, τα σύνθετα από πολυμερικά υλικά δεν ανακυκλώνονται εξαιτίας της δυσκολίας να διαχωριστούν τα υλικά μετά τη χρήση τους. Γενικά, η ανακύκλωση δεν λύνει το πρόβλημα της διαχείρισης των πλαστικών, απλά το επιβραδύνει, τη στιγμή που αργά ή γρήγορα, τα πλαστικά θα βρεθούν στους χώρους ταφής των απορριμμάτων.

Εξάρτηση από το πετρέλαιο

Τα τελευταία χρόνια η τιμή του πετρελαίου έχει αυξηθεί ανησυχητικά, προκαλώντας πλήθος προβλημάτων σε όλο τον κόσμο. Είναι γνωστό ότι τα αποθέματα πετρελαίου εξαντλούνται και για το λόγο αυτό αναζητούνται εναλλακτικές πηγές πρώτων υλών και ενέργειας. Τα πλαστικά αποτελούν μια υποκατηγορία προϊόντων με άμεση εξάρτηση από το πετρέλαιο αφού παράγονται από πετροχημικά υλικά. Η εκμετάλλευση φυσικών πρώτων υλών προκειμένου να δημιουργηθούν υλικά που θα αντικαταστήσουν σε ορισμένες εφαρμογές τα πλαστικά, αποτελεί μια λύση που αξίζει να δοκιμαστεί και να υλοποιηθεί. Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά που προέρχονται από φυσικές, ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως το άμυλο, προσφέρουν μια λύση στην παγκόσμια εξάρτηση από το πετρέλαιο, αλλά και στην έλλειψή του, που έχει αρχίσει ήδη να γίνεται αισθητή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

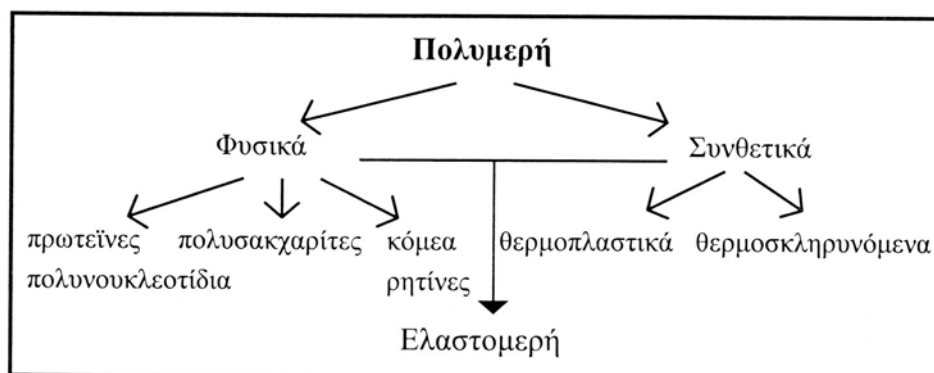
ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Εισαγωγή στα πολυμερή

Ετυμολογικά, η σύνθετη λέξη πολυμερές προκύπτει από τις λέξεις πολύ και μέρος. Πολυμερές δηλαδή, είναι αυτό που αποτελείται από πολλά μέρη. Αμέσως όμως τίθεται το ερώτημα: πώς συνδέονται μεταξύ τους τα πολλά αυτά μέρη; Το ερώτημα αυτό απασχόλησε την επιστημονική κοινότητα επί έναν περίπου αιώνα και πήρε την τελική του απάντηση μόλις την δεκαετία του 1920. Σήμερα είναι πλέον γνωστό, ότι τα πολυμερή είναι γιγαντιαία μόρια, ή μακρομόρια. Στα μακρομόρια αυτά, τα «μέρη» ή οι δομικές τους μονάδες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Για να γίνει όμως αποδεκτή αυτή η έννοια του μακρομορίου χρειάστηκαν σκληρές προσπάθειες και αντιπαραθέσεις [5].

1.2 Η κατάταξη των πολυμερών

Υπάρχουν πολλοί τρόποι κατάταξης των πολυμερών. Ένας εύχρηστος τρόπος κατάταξής τους είναι ο ακόλουθος (Εικ. 1.1).



Εικόνα 1.1: Κατάταξη πολυμερών

Τα φυσικά πολυμερή έχουν κατά κανόνα, περισσότερο πολύπλοκες δομές από τα συνθετικά πολυμερή. Τα ελαστομερή μπορεί

να είναι τόσο φυσικά όσο και συνθετικά και έτσι κατατάσσονται ως κοινή υποομάδα [5].

1.3 Διαχείριση Αποβλήτων Πολυμερών και Πλαστικών

Τα πολυμερή και οι πλαστικές ύλες και προϊόντα που παρασκευάζονται από αυτά κατασκευάστηκαν με στόχο την ανθεκτικότητα, σταθερότητα και τις ιδιαίτερες ιδιότητες για να αντέχουν τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Τις τελευταίες όμως δεκαετίες και με την αυξανόμενη χρήση πολυμερών υλικών έχει αρχίσει να δημιουργείται σημαντικό πρόβλημα ρύπανσης του περιβάλλοντος. Τα υπολείμματα των βιομηχανικών πολυμερών, τα απόβλητα των βιοτεχνικών και αστικών χρήσεων και τα πλαστικά σκουπίδια των οικιακών χρήσεων, έχουν δημιουργήσει πολλαπλά προβλήματα ρύπανσης.

Τα πλαστικά στα απόβλητα και απορρίμματα αποτελούν στη δεκαετία του 1990 σημαντικό ποσοστό. Το 1995 στην Δυτική Ευρώπη υπολογίζεται ότι δημιουργήθηκαν 16 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών απορριμμάτων, όπου το 60 % ήταν από οικιακά απορρίμματα (κατά βάρος), 15% από το εμπόριο (συσκευασίες προϊόντων), 5.5% από αυτοκίνητα, 5% από οικοδομικά υλικά, 5% από ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά υλικά και 1.8% από αγροτικά υλικά (Association of Plastics Manufacturers in Europe, 1997). Τα πλαστικά οικιακά απορρίμματα αποτελούν το 8% του συνόλου των αποβλήτων, τα πλαστικά αυτοκινήτων το 7% κ.λπ.

Για να αντιμετωπισθεί το πρόβλημα των πλαστικών αποβλήτων έχουν θεσμοθετηθεί νόμοι και προδιαγραφές διαχείρισης των αποβλήτων στη βιομηχανία και στους χώρους διάθεσης των αστικών απορριμμάτων. Κυριότεροι τρόποι είναι η διαλογή, όπως γίνεται επί χρόνια για το χαρτί, το γυαλί, το σίδηρο και τα αλουμινένια κουτιά, και η επαναχρησιμοποίηση των πλαστικών κατά κατηγορία με θραύση, ανακύκλωση ή χρησιμοποίηση σε δευτερεύουσες χρήσεις. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα πλαστικά πυρολύονται σε υψηλές θερμοκρασίες για την παραγωγή ενέργειας. Στη Γερμανία, για παράδειγμα, η βιομηχανία συσκευασιών από πλαστικό ανακυκλώνει το 70% των πλαστικών απορριμμάτων. Σε πολλές χώρες, όπως η Ινδία για παράδειγμα, η ανακύκλωση πλαστικών κάθε χρόνο επιτρέπει την παραγωγή ενός εκατομμυρίου τόνων νέων πλαστικών υλών και απασχολεί 250.000 εργαζόμενους. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση υπάρχει συγκεκριμένη οδηγία "Waste Framework Directive" του 1991, όπου γίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην ανακύκλωση των πλαστικών. Η Οδηγία "Packaging and Packaging Waste" (31.12.1994) παροτρύνει τις χώρες-μέλη να ανακυκλώσουν το

50-65% του βάρους των υλικών συσκευασίας μέχρι το 2001, όπου την πλειοψηφία αποτελούν πλαστικά υλικά. Ήδη, στη Δ. Ευρώπη το 1989 ανακυκλώνονταν το 22% των πλαστικών ενώ το 1995 ανήλθε στο 25%.

Η ανακύκλωση των πολυμερών και των πλαστικών απορριμμάτων έχει γίνει στόχος πολλών ερευνών. Σε πολλές χώρες έχουν καθιερωθεί διάφορα πρακτικά συστήματα και τρόποι συλλογής και ανακύκλωσης πλαστικών. Ένα μέρος των πλαστικών απορριμμάτων σε χώρες όπως η Ιαπωνία καίγονται σε υψηλές θερμοκρασίες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η καύση όμως των πλαστικών παράγει ρύπους και διοξίνες (ιδιαίτερα από τα χλωριωμένα πολυμερή) και απαιτεί ισχυρά φίλτρα και ειδικές θερμοκρασίες καύσης. Σε άλλα συστήματα τα απορρίμματα πολυμερών υλικών αναμιγνύονται με καύσιμο και πυρολύονται σε υψηλές θερμοκρασίες, χωρίς την παρουσία αέρος, προς μονομερή ή άλλα απλά οργανικά μόρια (αιθυλένιο, προπένιο κλπ) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως χημικές πρώτες ύλες. Σε άλλες διεργασίες τα πλαστικά απορρίμματα μπορούν να μετατραπούν με πυρόλυση σε υγρούς ή αέριους υδρογονάνθρακες, που χρησιμεύουν ως καύσιμα [6].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

2.1 Εισαγωγή στα Βιοαποικοδομήσιμα Πολυμερή

Τα συνθετικά πολυμερή χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό τόσο εξαιτίας των ιδιοτήτων τους, μηχανικών και θερμικών -κυρίως της ανθεκτικότητας και της αντίστασής τους στα διάφορα είδη διάβρωσης- όσο και εξαιτίας της χαμηλής τους τιμής.

Η χρήση τους σε εφαρμογές μικρής διάρκειας, όπως συσκευασίες προϊόντων και τροφίμων (στις οποίες οφείλεται και ο κύριος όγκος απορριμμάτων, σχεδόν το 1/3 του όγκου των απορριμμάτων), δημιούργησε στις μέρες μας το μεγάλο πρόβλημα της μόλυνσης του περιβάλλοντος και της έλλειψης χώρου απόρριψής τους. Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν έγινε γνωστό ότι στο τέλος του 20ού αιώνα η παραγωγή πλαστικών είχε φτάσει τους 130 εκατομμύρια τόνους το χρόνο. Αναλογικά, κάθε άτομο χρησιμοποιεί περίπου 100 κιλά πλαστικού το χρόνο [2]. Τα κοινά πλαστικά παραμένουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια εξαιτίας του γεγονότος ότι οι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στο χώμα δεν μπορούν γενικά να διασπάσουν μια πολυμερική αλυσίδα που αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα και που δεν υπάρχει στη φύση. Για το λόγο αυτό ερευνώνται τρόποι αντικατάστασης των κοινών πλαστικών με νέα, καινοτόμα υλικά που έχουν την ίδια λειτουργικότητα, τα οποία θα είναι περισσότερο αποδεκτά από το περιβάλλον, όπως επιτάσσει η φιλοσοφία της αειφόρου σχεδίασης προϊόντων.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν κάνει την εμφάνισή τους νέα πολυμερικά υλικά τα οποία διαθέτουν την ιδιότητα της διάσπασης στο περιβάλλον σε σύντομο χρονικό διάστημα. Τα λεγόμενα *βιοαποικοδομήσιμα ή βιοδιασπώμενα πλαστικά (biodegradable polymers)* έκαναν την εμφάνισή τους στην αγορά πριν περίπου 40 χρόνια. Υπάρχει η πεποίθηση ότι τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερικά υλικά θα μειώσουν την ανάγκη για παραγωγή συνθετικών πλαστικών σε χαμηλό κόστος, δημιουργώντας θετικά αποτελέσματα τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά [3].

Η βιοδιάσπαση των πλαστικών δεν εξαρτάται μόνο από την πρώτη ύλη παραγωγής τους, αλλά από τη χημική δομή τους και την σύνθεσή τους. Για αυτό το λόγο τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά μπορεί να προέρχονται από φυσικά ή από συνθετικά πολυμερή [3]. Τα «περιβαλλοντικά διασπώμενα πολυμερή» χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με το μηχανισμό διάσπασής τους, οι οποίες είναι οι εξής:

- Βιοδιασπώμενα (biodegradable)
- Κομποστοποιήσιμα (compostable)
- Υδρο-βιοδιασπώμενα (hydrobiodegradable)
- Φωτο-διασπώμενα (photodegradable)
- Φωτο-βιοδιασπώμενα (photobiodegradable)
- Βιοδιαβρώσιμα

Τα υδρο-βιοδιασπώμενα πολυμερή διασπώνται μέσω υδρόλυσης και είναι εκείνα που περιέχουν άμυλο ή παράγωγά του σε υψηλό ποσοστό. Τα φωτο-διασπώμενα πολυμερή διασπώνται μόνο με την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας. Τα φωτο-βιοδιασπώμενα πολυμερή, αντιθέτως, δεν απαιτούν τη συνεχή παρουσία φωτός. Η τεχνολογία τους βασίζεται στην προσθήκη μικρής ποσότητας «διασπαστή» ο οποίος εισαγόμενος στο πλαστικό κατά τη διαδικασία παραγωγής της πρώτης ύλης αλλάζει τη συμπεριφορά του πλαστικού. Τα φωτο-βιοδιασπώμενα πλαστικά, αφού εκτεθούν για κάποιο διάστημα στον ήλιο, ακόμη και με την ταφή, θα αποικοδομηθούν με την βοήθεια βακτηρίων και μυκήτων καθώς προηγούμενα ο «διασπαστής» έχει διασπάσει τα μακρομόρια του πλαστικού σε άλλα μικρότερα. Τα βιοδιαβρώσιμα πολυμερή διασπώνται από φυσικούς παράγοντες, κυρίως παρουσία μικροοργανισμών, και μπορεί να περιλαμβάνει διαδικασίες όπως η διάλυση στο νερό. Τα περιβάλλοντα διάσπασης των φωτο-διασπώμενων και βιοδιαβρώσιμων πολυμερών διαφέρουν και για το λόγο αυτό δεν ανήκουν στην κατηγορία των βιοδιασπώμενων πολυμερών.

Η ανάπτυξη των βιοδιασπώμενων πολυμερών, δηλαδή των πολυμερών που προέρχονται συνήθως από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και διασπώνται μετά την απόρριψή τους από μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο περιβάλλον, αποτελεί μια εναλλακτική λύση στις εφαρμογές των κοινών πλαστικών, αφού έχουν παρόμοιες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες με τα συμβατικά πλαστικά και επιπλέον δίνουν λύση στο πρόβλημα της μόλυνσης του περιβάλλοντος, της εξοικονόμησης χώρου απόθεσης απορριμμάτων και απεξάρτησης από το πετρέλαιο. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, σε αντίθεση με τα κοινά πλαστικά, διασπώνται σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα [3].

Η ανάπτυξη των καινοτόμων αυτών υλικών είναι σε εξέλιξη εδώ και αρκετά χρόνια, συνεχίζοντας να αποτελεί πηγή ενδιαφέροντος για

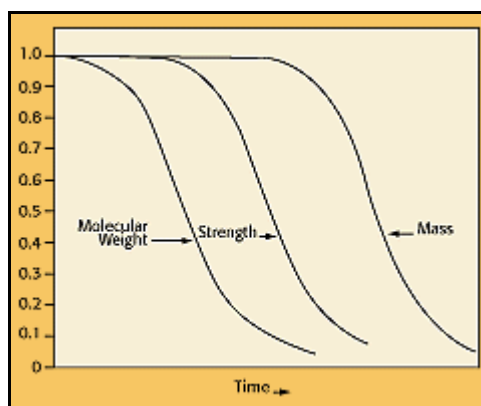
επιστήμονες και ερευνητές. Από στατιστικές μελέτες το 2002, βρέθηκε ότι η ζήτηση των βιοδιασπώμενων υλικών αυξάνεται σε ποσοστό 30% κάθε χρόνο [4].

Προκειμένου να αποκτήσουν ευρεία αποδοχή από την αγορά, θα πρέπει να ικανοποιούν κάποιες προϋποθέσεις, όπως να συμφωνούν με τους διεθνείς κανόνες διασφάλισης ποιότητας, να διαθέτουν επιθυμητές ιδιότητες, να μορφοποιούνται με συμβατικές μεθόδους μορφοποίησης και να διατίθενται σε ανταγωνιστική τιμή. Πρακτικά, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή δεν πρόκειται αντικαταστήσουν τα συνθετικά πλαστικά, παρά μόνο σε συγκεκριμένες εφαρμογές, κυρίως μιας χρήσεως ή σύντομης διάρκειας. Άλλωστε, τα κοινά πλαστικά αναμένεται να παραμείνουν σε χρήση για αρκετά χρόνια ακόμη.

Τη στιγμή όμως που είναι γνωστό ότι η μόλυνση του περιβάλλοντος εντείνεται με αυξανόμενο ρυθμό και πολλοί οργανισμοί και κράτη λαμβάνουν μέτρα (συνήθως ανεπαρκή) για τον περιορισμό της, είναι χρήσιμο και θεμιτό για τις κοινότητες να υιοθετήσουν μια στάση ζωής που θα αποσκοπεί στην «περιβαλλοντική αειφορία» χωρίς να χρειάζεται να κάνουν ριζικές περικοπές στις ευκολίες που ήδη παρέχονται από τα υπάρχοντα προϊόντα.

2.2 Ιστορική Αναδρομή στα Βιοαποικοδομήσιμα Πολυμερή

Τα πρώτα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή δημιουργήθηκαν στα εργαστήρια τη δεκαετία του 1920, την εποχή όμως εκείνη οι ιδιότητες που παρουσίαζαν, δηλαδή η σταδιακή απώλεια μηχανικών ιδιοτήτων, μοριακού βάρους και μάζας, αποτελούσαν μειονέκτημα (Εικ.2.1). Για το λόγο αυτό δεν προχώρησε η ανάπτυξή τους εκείνη την περίοδο.



Εικόνα 2.1: Σταδιακή απώλεια μοριακού βάρους, αντοχής και μάζας βιοδιασπώμενων πολυμερών

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή άρχισαν να προκαλούν το ενδιαφέρον της αγοράς με την κρίση του πετρελαίου το 1973. Εμφανίστηκαν στην αγορά τη δεκαετία του 1960 και οι πρώτες εφαρμογές αφορούσαν στην ιατρική και συγκεκριμένα στον τομέα των εμφυτευμάτων και των βιο-απορροφήσιμων ραμμάτων και φαρμάκων [15]. Η ιδιότητά τους να βιοδιασπώνται από τον οργανισμό (in vivo) δημιούργησε τη δυνατότητα νέων εφαρμογών που πλεονεκτούσαν έναντι των ήδη γνωστών και διαδεδομένων μεθόδων. Σε άλλους τομείς πέραν της ιατρικής, η ανάγκη που έκανε επιτακτική την παραγωγή και χρήση τους, ήταν το πρόβλημα της μόλυνσης του περιβάλλοντος και της έλλειψης χώρου απόθεσης των απορριμμάτων.

Στην ιατρική, το πρώτο βιοδιασπώμενο ράμμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το λεγόμενο «catgut», ένα φυσικό, δυνατό και λεπτό νήμα φτιαγμένο από έντερα ζώων. Το πολυγαλακτικό οξύ ή PLA άρχισε να χρησιμοποιείται σε ιατρικές εφαρμογές τη δεκαετία του 1970, όταν εγκρίθηκε για πρώτη φορά η χρήση ραμμάτων από βιοδιασπώμενα πολυμερή από την αγορά στη Βόρεια Αμερική [16]. Έχοντας ως πρώτη ύλη υλικά όπως το πολυγαλακτικό (PLA) και το πολυγλυκολικό οξύ (PGA), η νέα αυτή γενιά ραμμάτων μονοπώλησε την αγορά φτάνοντας σε ποσοστό το 95% των συνολικών πωλήσεων.

Τη δεκαετία του 1980 εταιρίες παραγωγής πλαστικών στη Βόρεια Αμερική άρχισαν να κατασκευάζουν την πρώτη γενιά βιοδιασπώμενων πολυμερών. Η πρώτη γενιά βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών περιλάμβανε στη σύνθεσή της μια ποσότητα φυσικού πολυμερούς, άμυλο για παράδειγμα, σε ποσοστό 5-20%, σε συνδυασμό με κάποιο συνθετικό πλαστικό, πολυαιθυλένιο (PE) ή πολυπροπυλένιο (PP). Τα συμβατικά πλαστικά με προσθήκες αμύλου δεν θεωρούνται βιοδιασπώμενα. Η ποσότητα του φυσικού πολυμερούς διασπάται από τους μικροοργανισμούς και ενώ φαινομενικά η βιοδιάσπαση έχει ολοκληρωθεί, το συνθετικό πλαστικό παραμένει σε μορφή μικρότερων τμημάτων, που όμως συνεχίζουν να ρυπαίνουν το περιβάλλον. Η βιοδιάσπαση δεν ήταν χαρακτηριστικό αυτής της γενιάς πλαστικών, αν και εσφαλμένα υιοθέτησαν αυτόν τον όρο, δημιουργώντας μια διαφορετική και όχι την πρέπουσα εικόνα για τα βιοδιασπώμενα πολυμερή. Προϊόντα που προέκυψαν από αυτή τη γενιά πλαστικών ήταν κυρίως προϊόντα μιας χρήσεως, όπως σακούλες απορριμμάτων.

Στην επόμενη γενιά βιοδιασπώμενων πολυμερών, αυξήθηκε το ποσοστό του φυσικού πολυμερούς προκειμένου να βελτιωθούν οι μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Το ποσοστό του φυσικού πολυμερούς που συμμετείχε στη σύνθεση του τελικού προϊόντος έφτανε το 50-80% του συνόλου. Παρόλα αυτά το ποσοστό του συνθετικού πλαστικού παρέμενε υψηλό. Η τρίτη γενιά βιοδιασπώμενων πολυμερών δημιούργησε πραγματικά βιοδιασπώμενα πλαστικά. Προκειμένου να

βελτιωθούν κάποιες ιδιότητες των πολυμερών αυτών, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή υπόκεινται σε μετατροπές και επεξεργασίες, σύμφωνες πάντα με τους κανονισμούς καταλληλότητας [12].

Τα τελευταία χρόνια έχουν παρασκευασθεί πολλά είδη πολυμερών που βιοαποικοδομούνται με υδρόλυση. Τυπικά συνθετικά πολυμερή είναι οι βιοαποικοδομούμενοι πολυεστέρες, πολύ (γλυκολικό οξύ) - PGA (εμπορικό προϊόν, DEXON), πολύ(γαλακτικό οξύ) – PLA (εμπορικό προϊόν Eco-PLA) και τα συμπολυμερή τους (π.χ. VICRYL).

2.3 Η έννοια της βιοαποικοδόμησης

Η φύση έχει την ικανότητα να βιοδιασπά όλα όσα παράγει σε στοιχειώδεις μονάδες, έτσι ώστε οι νέοι οργανισμοί να μπορούν να σχηματιστούν από τους παλιούς. Όλες οι φυσικές πρώτες ύλες επιστρέφουν στη φύση, όλα τα φυτά και τα ζώα βιοδιασπώνται, ακόμα και το καθαρό πετρέλαιο διασπάται όταν βρεθεί σε κατάλληλο περιβάλλον, νερού, αέρα και άλλων συστατικών.

Από τη στιγμή όμως που οι πρώτες ύλες μετατράπηκαν σε προϊόντα, μετασχηματίστηκαν από τη βιομηχανία σε τέτοιο βαθμό που η φύση, δηλαδή οι μικροοργανισμοί και τα ένζυμα που διασπών τα φυσικά υλικά, να μην μπορεί να τις αναγνωρίσει και να τις διασπάσει. Έτσι, για παράδειγμα το πετρέλαιο στην καθαρή του μορφή είναι σε θέση να διασπαστεί από τη φύση, όταν μετατρέπεται όμως σε πλαστικά προϊόντα είναι αδύνατο να διασπαστεί και γίνεται αιτία μόλυνσης του περιβάλλοντος. Τα προϊόντα αυτά αντί να γίνουν μέρος της αλυσίδας της ζωής, μολύνουν την ατμόσφαιρα, το νερό και γενικότερα τον πλανήτη, διαταράσσοντας έτσι τον κύκλο ζωής των φυσικών προϊόντων που ξεκινούν από μια συγκεκριμένη μορφή και καταλήγουν στην ίδια.

Τα συνθετικά πλαστικά προϊόντα ανήκουν στην κατηγορία των προϊόντων που η φύση δεν μπορεί να βιοδιασπάσει. Αρχικά η έννοια της *βιοδιάσπασης* για τα προϊόντα χρησιμοποιήθηκε λανθασμένα. Ένας λόγος για αυτό ήταν το ότι δεν υπήρχαν κανονισμοί και κατευθυντήριες γραμμές που να προσδιορίζουν με σαφήνεια τον ορισμό των βιοδιασπώμενων προϊόντων. Η σύγχυση γύρω από την έννοια είχε σαν αποτέλεσμα πολλά προϊόντα στο παρελθόν να χαρακτηριστούν ως βιοαποικοδομήσιμα ενώ στην πραγματικότητα δεν ήταν. Το φύλλο των δέντρων είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα βιοδιασπώμενου προϊόντος. Δημιουργείται την άνοιξη, χρησιμοποιείται από τα φυτά το καλοκαίρι για τη φωτοσύνθεση, πέφτει στο έδαφος το φθινόπωρο και απορροφάται από τη γη για να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία ενός νέου φυτού. Το παράδειγμα της φύσης είναι ξεκάθαρο, όταν πρόκειται

όμως για ένα προϊόν που κατασκευάζεται από τον άνθρωπο, τα πράγματα περιπλέκονται και κάποια θέματα χρειάζονται περαιτέρω επεξήγηση.

Το πρώτο θέμα που χρήζει επεξήγησης, είναι το αν ένα υλικό είναι βιοαποικοδομήσιμο ή όχι. Ένα άλλο θέμα που χρειάζεται εξήγηση είναι ο χρόνος που χρειάζεται ένα προϊόν για να ολοκληρώσει τη βιοδιάσπαση. Επιπλέον, χρειάζεται να καθοριστούν τα προϊόντα τα οποία προκύπτουν ως αποτέλεσμα της βιοδιάσπασης των υλικών, για το αν δηλαδή προκύπτουν τοξικά υλικά [15]. Επίσης, τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται ένα προϊόν επηρεάζουν την ικανότητα βιοδιάσπασης.

Με τον όρο «βιοδιάσπαση» εννοούμε τη διάσπαση που πραγματοποιείται μέσω βιολογικών διεργασιών, κυρίως μέσω ζυμώσεων από μικροοργανισμούς όπως τα βακτήρια και οι μύκητες, και που έχει ως αποτέλεσμα συγκεκριμένες αλλαγές στη χημική δομή του υλικού καθώς και στις μηχανικές του ιδιότητες [13]. *Βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά* ορίζονται ως τα πλαστικά των οποίων η διάσπαση προκύπτει φυσικά στη βιόσφαιρα από την ενζυματική επίδραση ζωντανών οργανισμών, δηλαδή μικροοργανισμών, μυκήτων και άλγης (ASTM D 6400-99).

Τελικά προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανα συστατικά και βιομάζα κάτω από αερόβιες συνθήκες και υδρογονάνθρακες, μεθάνιο και βιομάζα κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Η αερόβια διάσπαση προκύπτει παρουσία οξυγόνου, ενώ η αναερόβια απουσία οξυγόνου.

Προκειμένου να θεωρείται ένα πολυμερές βιοαποικοδομήσιμο, θα πρέπει να καθορίζεται εκ των προτέρων ο χρόνος βιοδιάσπασής του. Ο βαθμός βιοδιάσπασης μετριέται με πιστοποιημένα τεστ και υπολογίζεται από την ποσότητα του άνθρακα που προκύπτει από τη βιοδιάσπαση, ενώ η τοξικότητα των προϊόντων της βιοδιάσπασης υπολογίζεται από δοκιμές τοξικότητας που χρησιμοποιούν φυτά και ζώα ευαίσθητα σε τοξικές ουσίες [13]. Ο ρυθμός βιοδιάσπασης εξαρτάται άμεσα από τη γεωμετρία του προϊόντος, από την επιφάνειά του ανά όγκο και το πορώδες του. Για παράδειγμα, οι μεμβράνες διασπώνται γρηγορότερα από ότι τα πιάτα και οι συσκευασίες φαγητού.

Όταν τα συνθετικά πολυμερή έχουν στην κύρια αλυσίδα τους μόνο άτομα άνθρακα (πολυμερή προσθήκης), δεν βιοαποικοδομούνται. Τα μόνα συνθετικά πολυμερή που μπορεί να βιοδιασπώνται είναι τα πολυμερή συμπύκνωσης. Τα συνθετικά πολυμερή συμπύκνωσης βιοδιασπώνται με ρυθμό που εξαρτάται από την ομάδα που περιλαμβάνουν στην αλυσίδα τους (εστέρες > αιθέρες > αμίδια), τη μορφολογία (άμορφα > κρυσταλλικά), το μοριακό βάρος (χαμηλότερο > υψηλότερο) ενώ τα υδρόφιλα βιοαποικοδομούνται πιο γρήγορα από τα υδρόφοβα [8].

2.4 Η έννοια της κομποστοποίησης

Η κομποστοποίηση είναι ένας πολύ άμεσος και σημαντικός τρόπος ανακύκλωσης. Με το όρο *κομποστοποίηση* εννοούμε τη συλλογή οργανικών αποβλήτων (φύλλα, υπολείμματα φαγητών, φρούτων, λαχανικών), τη διάσπασή τους και τη μετατροπή τους κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες σε ενεργό οργανικό λίπασμα. Ο μηχανισμός αυτός βρίσκει εφαρμογή σε αρκετά βιοδιασπώμενα πολυμερή. Η βιοδιάσπαση παρόλα αυτά δεν ταυτίζεται με την κομποστοποίηση.

Η κομποστοποίηση αποτελεί ένα ελεγχόμενο μηχανισμό αερόβιας διάσπασης των οργανικών απορριμμάτων με τρόπο φυσικό από μικροοργανισμούς στο χώμα. Τα κομποστοποιήσιμα πολυμερή αποτελούν υποκατηγορία των βιοδιασπώμενων πλαστικών και ορίζονται ως τα πλαστικά που βιοδιασπώνται σε περιβάλλον κομποστοποίησης με βιολογικές διαδικασίες ενώ ταυτόχρονα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανα συστατικά και βιομάζα χρονικά παράλληλα με άλλα γνωστά κομποστοποιήσιμα υλικά, όπως η κυτταρίνη και τα οργανικά απορρίμματα, όπως ορίστηκε από τον διεθνή οργανισμό πιστοποίησης ASTM [13]. Η κομποστοποίηση πραγματοποιείται σε ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος, συγκεκριμένα σε θερμοκρασία περίπου 50-60 °C σε χρονικό διάστημα περίπου 12 εβδομάδων (3 μηνών) και εξαρτάται από το μέγεθος, το σχήμα και το πάχος του υλικού [13]. Δεν λαμβάνει χώρα σε συνθήκες υγειονομικής ταφής αλλά μόνο σε ελεγχόμενες συνθήκες, όπως στον κήπο του σπιτιού για παράδειγμα, δεν αφήνει τοξικά κατάλοιπα και ενισχύει την ποιότητα του εδάφους.

Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία είναι πολλά και σημαντικά, τόσο σε προσωπικό όσο και σε συλλογικό επίπεδο. Αρκετά βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν την ιδιότητα να διασπώνται μέσω κομποστοποίησης. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται σοβαρή μείωση του όγκου των απορριμμάτων σε χώρους υγειονομικής ταφής, ενώ απαλλάσσεται το περιβάλλον από επιβλαβή υλικά. Αυτόματα περιορίζεται η ατμοσφαιρική ρύπανση. Επιπλέον, κάθε νοικοκυριό διαχειρίζεται τα απορρίμματά του και συγχρόνως παράγει μια εξαιρετικής ποιότητας τροφή για τον κήπο και τις καλλιέργειές του.

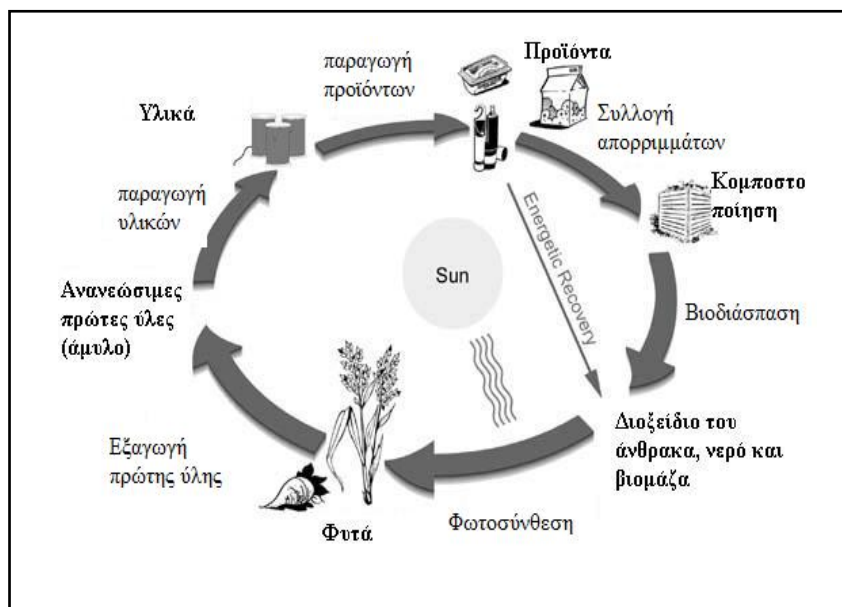
Το σύστημα διαχείρισης των οργανικών αποβλήτων αλλά και των υλικών που έχουν αυτή την ιδιότητα, εφαρμόζεται σε αρκετές χώρες της Ευρώπης και της Αμερικής, ενώ γίνονται προσπάθειες να υιοθετηθεί και στην Ελλάδα. Τα *κομποστοποιήσιμα πολυμερή* (*compostable polymers*) ξεχωρίζουν από το σήμα που φέρουν και που δόθηκε από τους Διεθνείς Οργανισμούς Πιστοποίησης Ποιότητας ASTM και CEN (Εικ.2.2).



Εικόνα 2.2: Σήμα κομποστοποίησης στα προϊόντα

2.5 Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών

Η κεντρική ιδέα των βιοδιασπώμενων πλαστικών ξεκινάει από τον κύκλο ζωής της φύσης. Ο κύκλος ζωής των βιοδιασπώμενων πολυμερών μοιάζει με τον κύκλο ζωής των φύλλων των δέντρων. Τα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή ξεκινούν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, φυτικές συνήθως, όπως το άμυλο, αλλά και ζωικές, όπως το κολλαγόνο και η χιτίνη. Από τις πρώτες ύλες παράγονται τα υλικά, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε προϊόντα. Τα προϊόντα, μετά το τέλος της χρήσης τους απορρίπτονται και συγκεντρώνονται σε χώρους κομποστοποίησης, όπου και βιοδιασπώνται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα. Τα συστατικά αυτά στη συνέχεια, με τη βοήθεια της φωτοσύνθεσης, συντελούν στη δημιουργία νέων φυτών και ο κύκλος ζωής των βιοδιασπώμενων πολυμερών συνεχίζεται (Εικ.2.3).



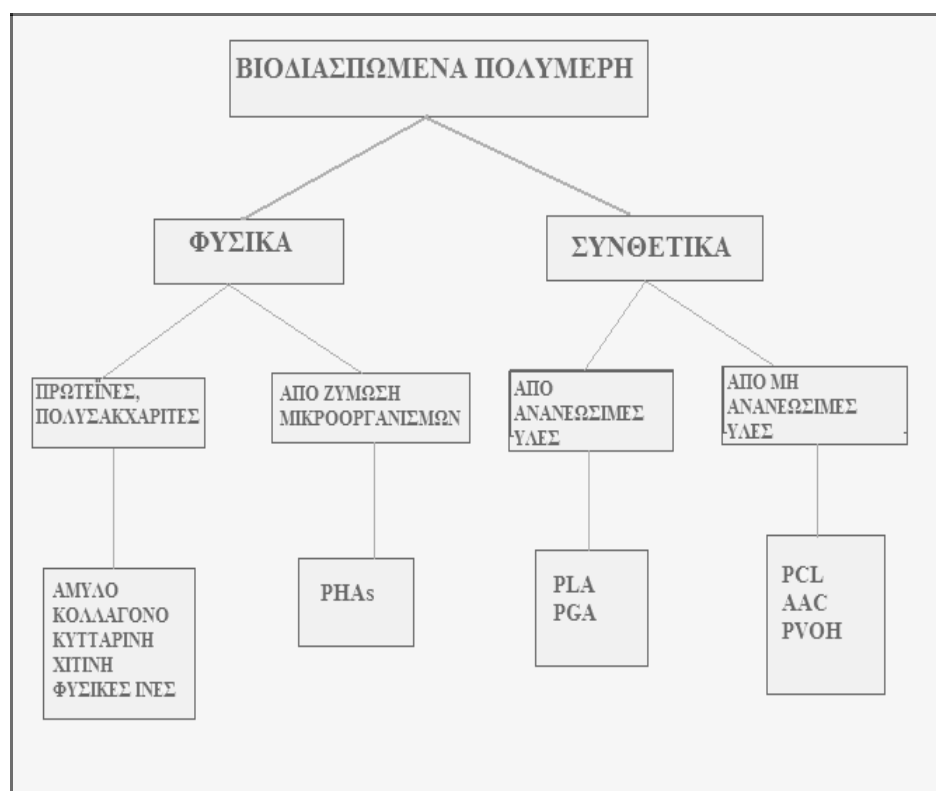
Εικόνα 2.3: Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

2.6 Ταξινόμηση βιοδιασπώμενων πολυμερών

Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά ταξινομούνται σε κατηγορίες ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής τους και τις πρώτες ύλες από τις οποίες προέρχονται. Οι κύριες κατηγορίες είναι οι εξής:

- Φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή
- Συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή

Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή χωρίζονται στα πολυμερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και στα πολυμερή που προέρχονται από πετροχημικές πρώτες ύλες (Διάγρ.2.1).



Διάγραμμα 2.1: Κατάταξη βιοδιασπώμενων πολυμερών

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή που παράγονται από τη φύση ή με φυσικές διαδικασίες κατατάσσονται στα φυσικά πολυμερή. Στα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή ανήκουν τα πολυμερή από πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες, όπως τα πολυμερή με βάση το άμυλο (starch-based polymers), το κολλαγόνο και τη χιτίνη, και τα πολυμερή που παράγονται από μικροοργανισμούς μέσω ζυμώσεων (PHAs).

Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες είναι πλαστικά τα οποία παράγονται από ανεξάντλητες πρώτες ύλες αλλά μέσω χημικών διεργασιών. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, οι οποίες προκύπτουν μέσω μικροβιακής δράσης, με κυριότερο εκπρόσωπο το PLA. Τα συνθετικά

βιοδιασπώμενα πλαστικά από πετροχημικές πρώτες ύλες προέρχονται από το πετρέλαιο, έχοντας όμως την ιδιότητα της πλήρους βιοδιάσπασης. Συνθετικά βιοδιασπώμενα πλαστικά πετροχημικής προέλευσης είναι η πολυκαπρολακτόνη ή PCL, η πολυβινυλική αλκοόλη ή PVOH, οι αλειφατικοί αρωματικοί πολυεστέρες AAC και άλλα [13]. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή και ως σύνθετα με ενίσχυση φυσικών ινών (λινάρι, κάνναβη) για τη δημιουργία πλήρως βιοδιασπώμενων σύνθετων και αντικατάστασης των πολυμερικών μητρικών φάσεων και ινών ενίσχυσης, όπως τα υαλονήματα [12].

Ένας άλλος τρόπος κατάταξης των βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι σε πέντε κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους. Οι κατηγορίες αυτές είναι:

- τα πολυμερή ζωικής προέλευσης (κολλαγόνο),
- φυτικής προέλευσης (αμυλούχα),
- θαλάσσιας προέλευσης (χιτίνη),
- μικροβιακής προέλευσης (PLA, PHAs) και
- πετροχημικής προέλευσης (PCL, PVOH, AAC) [17].

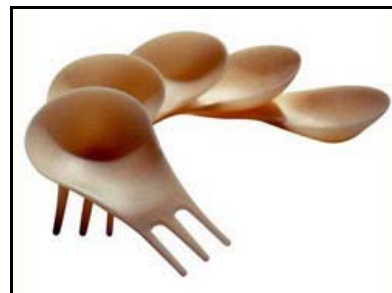
2.7 Εφαρμογές Βιοδιασπώμενων Πολυμερών

Αρχικά, οι εφαρμογές των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών παρέμεναν περιορισμένες εξαιτίας της υψηλής τιμής τους. Σήμερα, η τιμή τους είναι ανταγωνιστική με αυτής των κοινών πλαστικών, για το λόγο αυτό οι εφαρμογές τους έχουν επεκταθεί σε αρκετούς τομείς, και μάλιστα ευρείας κατανάλωσης. Ενδεικτικά, η τιμή μίγματος αμύλου και συνθετικού βιοδιασπώμενου πολυμερούς (mater-bi) το 2006 έφτανε τα 1.25-4 ευρώ/κιλό όταν η τιμή του PET ήταν 0.5-1.25 ευρώ/κιλό. Γενικά, τα βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι κατάλληλα για εφαρμογές των οποίων καλύπτουν τις απαιτήσεις ενώ επιπρόσθετα προσφέρουν περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα, μειώνουν τις απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας και γενικά μειώνουν τις επιπτώσεις σε περιβαλλοντικό και κοινωνικό επίπεδο, σε σχέση με άλλα πλαστικά υλικά [13]. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε τομείς όπως η ιατρική, τα γεωργικά προϊόντα, σε προϊόντα μιας χρήσης, όπως οι συσκευασίες, στην υφαντουργία και στην αυτοκινητοβιομηχανία (Εικ.2.4). Πιο αναλυτικά, η αγορά των βιοδιασπώμενων πολυμερών περιλαμβάνει:

- Ιατρικά/οδοντιατρικά εμφυτεύματα
- Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό
- Αποκατάσταση ιστών
- Αγροτικά προϊόντα, μεμβράνες

- Προϊόντα φαγητού μιας χρήσεως, πλαστικά ποτήρια/πιάτα, σακούλες
- Συσκευασίες τροφίμων
- Προστατευτικά αφρώδη υλικά για συσκευασίες
- Σακούλες σκουπιδιών/νοσοκομείου
- Προϊόντα προσωπικής υγιεινής μιας χρήσεως
- Υφάσματα, ρουχισμό
- Αυτοκινητοβιομηχανία

Με την ανάπτυξη διαφόρων ειδών υλικών με διαφορετικές δομές, ιδιότητες και μηχανισμούς βιοδιάσπασης, αναπτύσσεται ένα μεγάλο εύρος πιθανών εφαρμογών. Ανάμεσα σε αυτές τις εφαρμογές περιλαμβάνονται και εφαρμογές των οποίων η ανακύκλωση δεν είναι εφικτή, επομένως η βιοδιάσπαση είναι συμφέρουσα, όπως για παράδειγμα κάποιες συσκευασίες τροφίμων [13].



Εικόνα 2.4: Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών

2.8 Μειονεκτήματα βιοδιασπώμενων πολυμερών

Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά μπορεί να είναι μια νέα πρόταση για τον τρόπο διαχείρισης των απορριμμάτων και της επίλυσης του προβλήματος της μόλυνσης του περιβάλλοντος, η χρήση τους όμως μπορεί να εμπεριέχει σημαντικούς κινδύνους.

Ένα από τα μειονεκτήματα που είναι πιθανό να δημιουργηθούν είναι το γεγονός ότι τα συστήματα διαχείρισης κομποστοποιήσιμων απορριμμάτων είναι ανεπαρκή. Τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά, κατά τη διάσπασή τους στους χώρους υγειονομικής ταφής παράγουν μεθάνιο και με τον τρόπο αυτό συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Για το διαχωρισμό των βιοδιασπώμενων πολυμερών από τα συνθετικά πλαστικά χρησιμοποιούνται τεχνολογίες, όπως η υπέρυθη ακτινοβολία.

Επιπλέον, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες συμβάλλουν στην επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου διότι μετατρέπουν τον άνθρακα των πετροχημικών πρώτων υλών σε διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα κατά τη βιοδιάσπασή τους. Ακόμη, τα παραπροϊόντα από τη διάσπαση των πλαστικών, όπως χρώματα, καταλύτες, πλαστικοποιητές, εφόσον δεν είναι βιοδιασπώμενα, είναι πιθανό να μεταφερθούν στο περιβάλλον και να μολύνουν τους οργανισμούς οι οποίοι είναι εκτεθειμένοι σε αυτά [13]. Το φαινόμενο των ρύπων στο περιβάλλον είναι δύσκολο να εξαλειφθεί εξαιτίας του γεγονότος ότι και τα βιοδιασπώμενα πλαστικά χρειάζονται χρόνο για να απορροφηθούν από το περιβάλλον. Υπάρχει μάλιστα το ενδεχόμενο το φαινόμενο να ενταθεί από την πεποίθηση ότι τα βιοδιασπώμενα υλικά «εξαφανίζονται» αμέσως.

Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα που μπορεί να δημιουργηθεί αφορά στα θαλάσσια ύδατα. Η μόλυνση των υδάτων με πλαστικά, βιοδιασπώμενα και μη, είναι πιθανό να οδηγήσει στο θάνατο των θαλασσίων ειδών, τα οποία καταναλώνουν πλαστικά κομμάτια θεωρώντας ότι πρόκειται για τροφή. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να περιοριστεί από τη χρήση βιοδιασπώμενων πλαστικών τα οποία όταν βρεθούν σε θαλάσσιο περιβάλλον μεταφέρονται στον πυθμένα εξαιτίας του βάρους τους. Παράλληλα, τα βιοδιασπώμενα πλαστικά από άμυλο συντελούν στον ευτροφισμό εξαιτίας της χρήσης λιπασμάτων.

Η τιμή ορισμένων βιοδιασπώμενων πλαστικών είναι ακόμα αρκετά υψηλότερη από την τιμή των συμβατικών, εξαιτίας της δαπανηρής Έρευνας και Ανάπτυξης που απαιτείται αλλά και εξαιτίας της μικρής κλίμακας παραγωγής τους. Μια άλλη ένσταση που πιθανόν να προκύψει είναι το γεγονός ότι συγκεκριμένα είδη βιοπλαστικών παράγονται μέσω γενετικά τροποποιημένων βακτηρίων και φυτών.

Τέλος, υπάρχει έλλειψη πρωτοκόλλων και πιστοποιήσεων παγκόσμιας αποδοχής, που επιβραδύνει την αναγνώριση και χρήση τους

από το κοινό ενώ δεν έχουν δοθεί ακόμα τα κατάλληλα κίνητρα για την προώθηση των «φιλικών» προς το περιβάλλον πλαστικών.

2.9 Μελλοντικές προβλέψεις Βιοαποικοδομήσιμων Πολυμερών

Από απολογισμό που έγινε για το έτος 2005 από το Διεθνή Οργανισμό Βιοαποικοδομήσιμων Πλαστικών (IBAW) προέκυψαν κάποια ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Το ενδιαφέρον του κόσμου και των εταιριών για τα βιοπλαστικά έχει αυξηθεί, γεγονός που οφείλεται στη βελτιωμένη λειτουργικότητα των βιοδιασπώμενων πλαστικών και στην αναπτυσσόμενη αγορά. Παράλληλα, η αύξηση στο κόστος των πρώτων υλών που προέρχονται από πετρέλαιο καθώς και οι κλιματικές μεταβολές αποτελούν ανασταλτικούς παράγοντες για την περαιτέρω χρήση παραγώγων πετρελαίου για τη δημιουργία κοινών πλαστικών.

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή αναμένεται να αντικαταστήσουν τα συνθετικά σε ποσοστό εφαρμογών 10-20% [18]. Το κόστος αναμένεται να πέσει με την αύξηση της ζήτησης, αν και ήδη έχει πέσει αρκετά με την άνοδο της τιμής του πετρελαίου.

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι στόχοι αυτοί θα πρέπει να γίνει κατάλληλη προώθηση τόσο από τις εταιρίες όσο και από τα κράτη μέσω της πολιτικής που εφαρμόζουν ώστε να γίνουν γνωστές στο κοινό οι εξαιρετικές ιδιότητες των υλικών αυτών.

Σύμφωνα με στοιχεία που δόθηκαν σε διάστημα ενός έτους (2005) από τον Διεθνή Οργανισμό Βιοπλαστικών IBAW [19], σημειώθηκε αύξηση στην τιμή των κοινών πλαστικών της τάξης του 30%-50%. Γενικά, η διαφορά στην τιμή μεταξύ των πλαστικών που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και των κοινών πλαστικών έχει μειωθεί αισθητά, και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αρνητική, όπως στην περίπτωση των φυσικών ινών έναντι των υαλονημάτων. Για το λόγο αυτό οι μακροπρόθεσμες προοπτικές ανάπτυξης των βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι πολλά υποσχόμενες. Συγχρόνως, η παγκόσμια παραγωγή τους αυξάνεται σε μεγάλο ποσοστό ετησίως, με το μεγαλύτερο ποσοστό να κατέχουν τα βιοπλαστικά από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (Διάγρ.2.2).



Διάγραμμα 2.2: Παγκόσμια παραγωγή βιοπλαστικών από ανανεώσιμες και συνθετικές πρώτες ύλες

Το αυξημένο ενδιαφέρον για τη συγκεκριμένη αγορά ενισχύεται και από τις τελευταίες εξελίξεις σε τεχνολογικό και επιστημονικό επίπεδο. Σε κάποιες σημαντικές περιοχές εφαρμογών τα βιοπλαστικά έχουν καταφέρει να φτάσουν τα κοινά πλαστικά σε ποιότητα εφαρμογής. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν εφαρμογές στον τομέα της ιατρικής, της συσκευασίας και της γεωργίας. Η βιομηχανία των βιοπλαστικών βρίσκεται στο ξεκίνημα μιας ανάπτυξης που θα εξαπλωθεί στις περιοχές των προϊόντων που προέρχονται από το πετρέλαιο. Οι ανανεώσιμες πρώτες ύλες αποτελούν μια καλή λύση αφού μπορούν να αναπτυχθούν και σε χώρες που δεν διαθέτουν πηγές πετρελαίου, δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον και δεν ενισχύουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου με υψηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και άλλων βλαβερών, για το περιβάλλον και τον άνθρωπο, ουσιών [19].

2.10 Συνθετικά Βιοαποικοδομήσιμα Πολυμερή

Συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή ονομάζονται τα πολυμερή που δεν απαντώνται στη φύση αλλά παράγονται με μια τεχνητή διαδικασία και βιοδιασπώνται πλήρως. Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή παρέχουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή, όπως ελεγχόμενες ιδιότητες, σταθερή

ποιότητα υλικού και σε ορισμένες περιπτώσεις χαμηλότερη τιμή. Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πλαστικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: στα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και στα συνθετικά βιοδιασπώμενα από πετροχημικές πρώτες ύλες. Ως συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες ονομάζουμε τα πολυμερή που προέρχονται από ανεξάντλητες πρώτες ύλες, παράγονται τεχνητά και βιοδιασπώνται πλήρως, χωρίς να επιβαρύνουν το περιβάλλον. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολυεστέρες όπως το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και το πολυγλυκολικό οξύ (PGA), καθώς και τα συμπολυμερή τους, όπως το PLGA. Εκτός από τα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, την ιδιότητα της βιοδιάσπασης την έχουν και πολυμερή που προέρχονται από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Τα κυριότερα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή από μη ανανεώσιμες πρώτες είναι η πολυβινυλική αλκοόλη (PVOH ή PVA), η πολυκαπρολακτόνη (PCL) και οι αρωματικοί-αλειφατικοί πολυεστέρες (AAC) [13].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ – PLA

3.1 Εισαγωγή στο PLA

Ίσως το πιο γνωστό και περισσότερο χρησιμοποιημένο βιοδιασπώμενο πολυμερές στον τομέα των πλαστικών είναι το πολυγαλακτικό οξύ ή PLA (Poly Lactic Acid).

Το PLA θεωρείται συνθετικό πολυμερές γιατί δεν απαντάται αυτούσιο στη φύση, αν και το μονομερές από το οποίο προέρχεται, το γαλακτικό οξύ, υπάρχει στη φύση και κυρίως στο άμυλο των φυτών αλλά και στο μυϊκό ιστό των οργανισμών ως προϊόν μεταβολισμού της γλυκόζης [18]. Το πολυγαλακτικό οξύ είναι βιοδιασπώμενος, αλειφατικός πολυεστέρας που προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως τα φυτά, και κυρίως το καλαμπόκι. Αν και δεν παράγεται άμεσα από άμυλο, θεωρείται παράγωγό του. Το PLA αποτελεί ένα ιδιαίτερα ελκυστικό υλικό εξαιτίας της φυσικής βιοαποικοδόμησής του αλλά και εξαιτίας των φυσικών ιδιοτήτων του που πλησιάζουν αυτές των συνθετικών πλαστικών, όπως του PET.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε σε ιατρικές εφαρμογές (διασπώμενα ράμματα) αλλά αργότερα οι εφαρμογές επεκτάθηκαν και σε άλλους τομείς, όπως η συσκευασία τροφίμων.

Σε γενικές γραμμές, το PLA διαθέτει χαρακτηριστικά όπως διαφάνεια παρόμοια με αυτή του PET, θερμομόνωση/ στεγανότητα, δυνατότητα εκτύπωσης με τον ήδη υπάρχοντα εξοπλισμό, κατεργασία μέσω κοινών μεθόδων μορφοποίησης (χύτευση, εκβολή και ινοποίηση) ενώ διασπάται σε διάστημα μερικών μηνών με υδρόλυση ακολουθούμενη από κομποστοποίηση [29].

3.2 Ιστορική Αναδρομή

Το πολυγαλακτικό οξύ αποτέλεσε αντικείμενο ερευνών για πάνω από ένα αιώνα. Για πρώτη φορά το 1845 ο Pelouze συμπύκνωσε γαλακτικό οξύ από απόσταξη ύδατος και κατάφερε να διαμορφώσει χαμηλό μοριακό βάρος σε PLA και κυκλικό διμερές από γαλακτικό οξύ

και λακτόζη. Περίπου 50 χρόνια αργότερα, έγινε μια προσπάθεια παραγωγής PLA από λακτόζη, χωρίς όμως να στεφθεί από επιτυχία (Bischoff και Walden, 1894). Το 1932 μια άλλη ομάδα ερευνητών προσπάθησαν να προχωρήσουν στο πολυμερισμό της λακτόζης για την παραγωγή του πολυγαλακτικού οξέος, αλλά η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ακατάλληλη για το συγκεκριμένο εγχείρημα (Carothers et Al, 1932). Λίγα χρόνια αργότερα, το 1948, ο Watson δημοσίευσε μία περίληψη σχετικά με πιθανές χρήσεις του PLA. Παρόλο που το PLA ήταν γνωστό για πάνω από 100 χρόνια, η εμπορική του βιωσιμότητα και η χρησιμότητά του δεν ήταν ακόμη σε πρακτικό επίπεδο.

Το 1986 περιγράφηκε ως εν δυνάμει εμπορικό πλαστικό (Lipinsky και Sinclair, 1986). Το 1988 η εταιρεία Cargil Incorporated ξεκίνησε μία έρευνα γύρω από το γαλακτικό οξύ, την λακτόζη και το PLA και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το PLA παρουσιάζει αρκετά μεγάλο ενδιαφέρον χωρίς όμως πρακτική εφαρμογή, τουλάχιστον με την μέχρι τότε τεχνολογία.

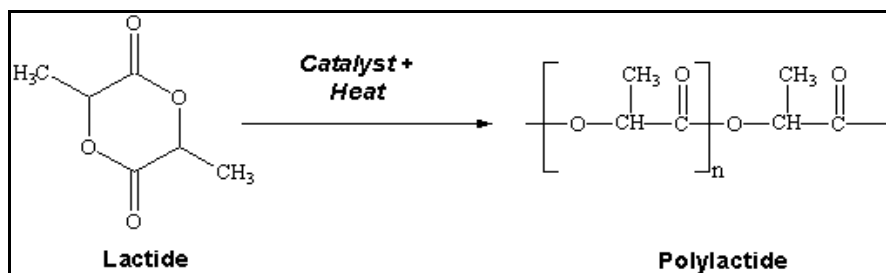
Σιγά – σιγά από την συγκεκριμένη εταιρεία, άρχισαν να εξετάζουν ζητήματα κατασκευής, επεξεργασίας καθώς και ζητήματα δαπανών και τελικά το 1994 ξεκίνησε η παραγωγή με 4.000 τόνους ετήσια ικανότητα, μαζί με συμβατικό εξοπλισμό πολυμερούς επεξεργασίας. Το 1977 οι εταιρείες Cargil Incorporated και Dow Chemical Company στις Η.Π.Α. συνεργάστηκαν, προκειμένου να αναπτύξουν και στην συνέχεια να προχωρήσουν στην πλήρη εμπορευματοποίηση του υλικού PLA και των προϊόντων του. Η πλήρης εμπορική κατασκευή του PLA ξεκίνησε το Νοέμβριο του 2001, προσφέροντας στην αγορά πολυμερή με προέλευση εξ ολοκλήρου από ανανεώσιμες πρώτες ύλες με κόστος και λειτουργικότητα ανταγωνιστικά των πλαστικών υλικών που χρησιμοποιούνται σήμερα κυρίως στον τομέα της συσκευασίας.

Στις μέρες μας, η αγορά πλαστικών συσκευασιών από PLA είναι αρκετά εκτεταμένη και περιλαμβάνει συσκευασίες τροφίμων, νερού και γάλακτος και η παραγωγή πραγματοποιείται από διάφορες εταιρίες σε παγκόσμιο επίπεδο, με κυριότερες τις Nature Works LLC στις Η.Π.Α και η Mitsubishi Plastics στην Ιαπωνία. Βέβαια οι εφαρμογές του πολυγαλακτικού οξέος δεν περιορίζονται μόνο στον τομέα της πλαστικής συσκευασίας, όπως θα δούμε παρακάτω αλλά επεκτείνονται και σε άλλους τομείς όπως για παράδειγμα στην ιατρική [1].

3.3 Χημική Σύσταση

Το πολυγαλακτικό οξύ προκύπτει μέσω ζυμώσεων των σακχάρων του αμύλου τα οποία μετατρέπονται αρχικά σε γαλακτικό οξύ. Μετά την

παραγωγή του γαλακτικού οξέος, με διεργασίες πολυμερισμού, παράγεται το πολυγαλακτικό οξύ ή PLA (Εικ. 3.1).

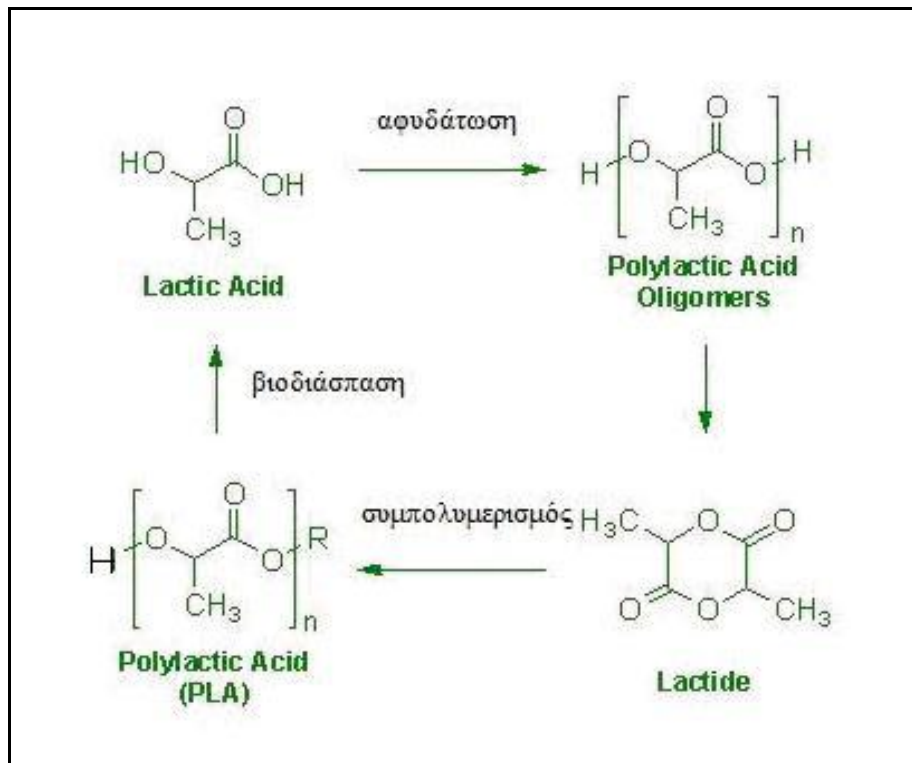


Εικόνα 3.1: Σύνθεση του PLA από γαλακτικό οξύ

Με τον πολυμερισμό του γαλακτικού οξέος δημιουργούνται τρεις μορφές πολυγαλακτικού οξέος, εξαιτίας του φαινομένου της ισομέρειας, δύο οπτικά ισομερή, το L-PLA και το D-PLA και το μίγμα αυτών των δύο ισομερών, το LD-PLA. Οι L- και D μορφές δίνουν ημικρυσταλλικά στερεά πολυμερή. Το L-PLA υδρολύεται δυσκολότερα, βιοδιασπάται πιο αργά (2 χρόνια περίπου in vivo), ενώ η μορφή D- δίνει περισσότερο άμορφα στερεά και έχει περισσότερο υδρόφιλο χαρακτήρα. Για την in vivo βιοδιάσπαση προτιμάται η ισομερής μορφή L- εξαιτίας του τρόπου που μεταβολίζεται στο σώμα [19]. Ο συνδυασμός και των δύο μορφών δίνει το LD-PLA, το οποίο είναι άμορφο, διασπάται γρηγορότερα και γι' αυτό προτιμάται σε περιπτώσεις μεταφοράς φαρμάκου στον οργανισμό [18].

3.4 Παραγωγή Pla & Κύκλος Ζωής του

Το PLA παράγεται εμπορικά σε μεγάλη κλίμακα μέσω ζυμώσεων. Μικροοργανισμοί μετατρέπουν τα σάκχαρα της πρώτης ύλης, του αμύλου, που συνήθως προέρχεται από καλαμπόκι, σε γαλακτικό οξύ, μέσω βιοχημικών διεργασιών [30]. Προκειμένου να γίνει κατανοητή η ποσότητα καλαμποκιού που απαιτείται για την παραγωγή του PLA, ενδεικτικά αναφέρεται ότι για την παραγωγή 1kg PLA απαιτούνται σχεδόν 2.5 kg καλαμποκιού. Μικροοργανισμοί μετατρέπουν το σάκχαρο σε γαλακτικό οξύ της μορφής $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CO}$. Από το γαλακτικό οξύ παράγεται το λακτίδιο (κυκλικός διεστέρας που προκύπτει από θέρμανση γαλακτικού οξέος και απόσπαση νερού) και με αφαίρεση της υγρασίας και πολυμερισμό δημιουργείται το PLA, χωρίς την χρήση οργανικών διαλυτών [40,41]. Το πολυγαλακτικό οξύ αποικοδομείται με ενζυματική υδρόλυση και μετατρέπεται και πάλι σε γαλακτικό οξύ, ολοκληρώνοντας τον κύκλο ζωής του (Εικ. 3.2).



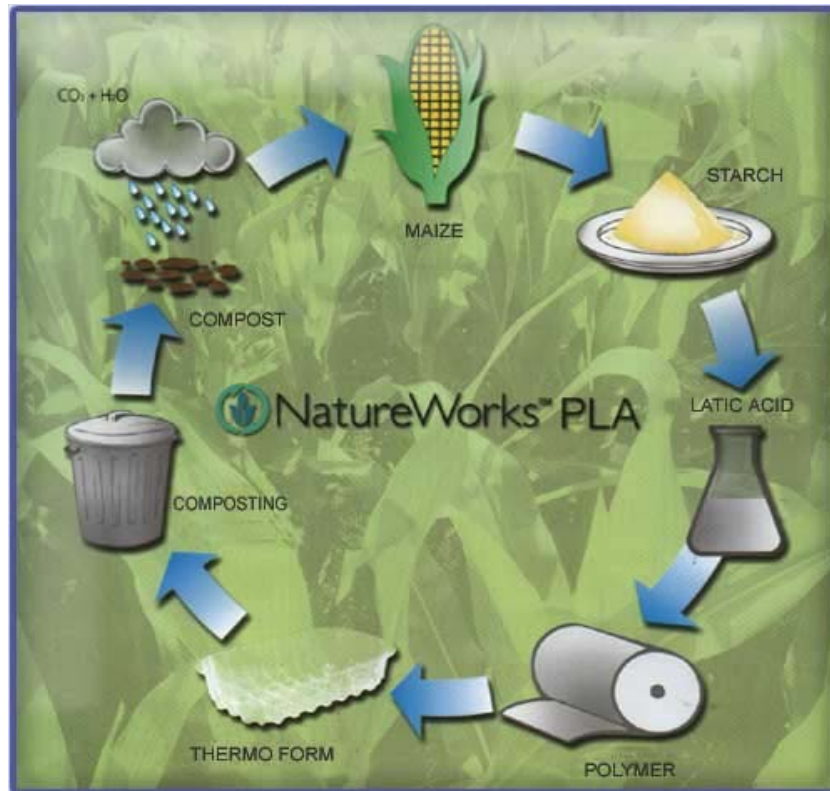
Εικόνα 3.2: Κύκλος ζωής του PLA

3.5 Κύκλος Ζωής Προϊόντων από PLA

Ο κύκλος ζωής του PLA περιγράφεται σχηματικά παρακάτω (Εικ.3.3) και αναδεικνύει την περιβαλλοντική αειφορία που προσφέρουν τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή με φυτική προέλευση.

Από το διοξείδιο του άνθρακα, το νερό και μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης, αναπτύσσονται τα φυτά από τα οποία προέρχεται το γαλακτικό οξύ. Από το γαλακτικό οξύ συντίθεται το πολυγαλακτικό οξύ το οποίο στη συνέχεια αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων. Μετά το τέλος χρήσης τους τα προϊόντα αυτά απορρίπτονται και βιοδιασπώνται στα συστατικά από τα οποία ξεκίνησαν, δηλαδή σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα, τα οποία με την σειρά τους γίνονται πρώτη ύλη για την παραγωγή νέων προϊόντων.

Το πλεονέκτημα μιας τέτοιας διαδικασίας είναι το γεγονός ότι υπάρχει ισορροπία στην ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) που δεσμεύεται και που αποβάλλεται κατά την παραγωγή και διάσπαση αντίστοιχα. Έτσι το περιβάλλον δεν επιβαρύνεται σημαντικά με επιπλέον αποβολή διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγή του πολυγαλακτικού οξέος [41,42].



Εικόνα 3.3: Κύκλος Ζωής Προϊόντων από PLA

3.6 Βιοδιάσπαση

Το PLA διασπάται τόσο στο περιβάλλον όσο και στον οργανισμό (in vivo). Στο περιβάλλον διασπάται αρχικά μέσω υδρόλυσης της ομάδας εστέρα και στη συνέχεια παρουσία μικροοργανισμών με κομποστοποίηση σε θερμοκρασία πάνω από τους 60 °C σε χρονικό διάστημα 60-180 ημερών (2 με 3 μήνες) σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό [33].

Ο βαθμός βιοδιάσπασής του εξαρτάται από το μέγεθος της μακρομοριακής αλυσίδας του και το πάχος του προϊόντος. Οι μικροοργανισμοί σε υδάτινο περιβάλλον μπορούν να το διασπάσουν σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα μέσα σε έξι μήνες έως πέντε χρόνια μετά τη χρήση του, ανάλογα την εφαρμογή [32]. Στο σώμα υδρολύεται αργά εξαιτίας της υδρόφοβης συμπεριφοράς του.

3.7 Ιδιότητες PLA

Το PLA μπορεί να έχει τελείως άμορφη δομή ή να παρουσιάζει κρυσταλλικότητα έως και 50% και είναι δημοφιλές ως υλικό εξαιτίας της διαύγειας και της στιλπνότητας που το χαρακτηρίζουν [29]. Το PLA έχει

υδρόφοβη συμπεριφορά, προσφέρει στεγανότητα στην υγρασία και στις λιπαρές ουσίες των φαγητών [30]. Παρουσιάζει πυκνότητα 1.21 g/cm^3 . Η χαμηλότερη πυκνότητα του PLA συνεπάγεται μείωση του βάρους και του κόστους.

Ως προς τις θερμικές ιδιότητες, το PLA έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g που κυμαίνεται μεταξύ $52-65^\circ \text{ C}$, ενώ η θερμοκρασία τήξης T_m είναι σχετικά χαμηλή και παίρνει τιμές μεταξύ $130-180^\circ \text{ C}$. Οι θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάπτωσης είναι χαμηλότερες από τα PS και PET [29], γεγονός που καθιστά ευκολότερη την θερμική μορφοποίηση του PLA.

Ως προς τις μηχανικές ιδιότητες, το PLA παρουσιάζει μέτρο ελαστικότητας 2-3.2 GPa, όριο διαρροής σ_y 53-70 MPa και αντοχή στον εφελκυσμό 44-66 MPa [34]. Μια πολύ σημαντική ιδιότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται ως συσκευασίες είναι οι τιμές διαπερατότητας οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα και υδρατμών. Το PLA παρουσιάζει στεγανότητα στο νερό και τις λιπαρές ουσίες, ενώ ταυτόχρονα «διαπνέει», δηλαδή επιτρέπει σε σωματίδια υδρατμών και οξυγόνου να διαπεράσουν την επιφάνειά του. Οι ιδιότητες αυτές το καθιστούν ιδανικό υλικό για συσκευασίες τροφίμων, αφού διατηρούν το περιεχόμενο φρέσκο [14,44].

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι παρόλο που πρόκειται για ένα σχετικά νέο πολυμερές, έχει την ικανότητα μέσω της μεταβολής της χημικής του σύνθεσης, να κοντρολάρει τις φυσικές, μηχανικές ιδιότητες και τις ιδιότητες φραγμού καθώς και να μεταβάλλει τα μοριακά του χαρακτηριστικά.

Παρόλα τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το PLA και τις χαρακτηριστικές ιδιότητες οι οποίες είναι χρήσιμες σε πολλές εφαρμογές, κάποια χαρακτηριστικά όπως η ακαμψία και η σχετικά υψηλή τιμή του περιορίζουν την χρήση του. Προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητές του ερευνάται η χρήση του ως μήτρα σύνθετου με ενίσχυση ινών. Στην περίπτωση σύνθετου από PLA με ενίσχυση από φυσικές ίνες οι μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου κυμαίνονται στο ίδιο επίπεδο με τις ιδιότητες του σύνθετου με μήτρα από PP και ενίσχυση φυσικών ινών [36]. Η μορφοποίηση του PLA γίνεται με τις γνωστές μεθόδους χύτευσης με εμφύσηση, ινοποίηση και εκβολή σε μορφή φύλλων.

3.8 Εφαρμογές του Πολυγαλακτικού Οξέος

Οι κύριες εφαρμογές του PLA ήταν αρχικά στην ιατρική τη δεκαετία του 1960 σε βιοαπορροφήσιμα ράμματα, για μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό, αποκατάσταση ιστών- τραυμάτων, για τη δημιουργία «πλεγμάτων» (stents) για την αποκατάσταση καρδιακών

νοσημάτων και αργότερα σε χυτά προϊόντα για τη συσκευασία τροφίμων κυρίως, όπως μπουκάλια νερού και σε μορφή ινών (Ingeo ίνες) για την παραγωγή υφασμάτων, σε μορφή μεμβρανών για συσκευασίες φρέσκων τροφίμων και στον αγροτικό τομέα, σε σακούλες απορριμμάτων, σε είδη υγιεινής. Το 2006 η τιμή του PLA (Nature Works) έφτανε τα 1.8-2.4 ευρώ το κιλό [31].

3.8.1 Ιατρική

Στην Ιατρική, οι εφαρμογές αποκατάστασης ιστού που έχει υποστεί βλάβη είναι είτε μακροχρόνιες είτε προσωρινές. Στις μακροχρόνιες εφαρμογές απαιτούνται σταθερά και ανθεκτικά υλικά, ενώ τα βιοαποικοδομήσιμα υλικά βρίσκουν εφαρμογή σε περιπτώσεις προσωρινών εφαρμογών.

Δύο είναι τα κύρια πλεονεκτήματα της εφαρμογής βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στην ιατρική. Πρώτον, το υλικό με το χρόνο χάνει τη λειτουργικότητά του- ως αποτέλεσμα της βιοδιάσπασης- ενώ ταυτόχρονα εξελίσσεται η σταδιακή αποκατάσταση των λειτουργιών του σώματος που είχαν υποστεί βλάβη. Δεύτερον, δεν απαιτείται επιπλέον επέμβαση αφαίρεσης του εμφυτεύματος, αφού αυτό βιοδιασπάται σταδιακά στον οργανισμό.

Ένα υλικό, για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στον οργανισμό για συγκεκριμένες εφαρμογές θα πρέπει αρχικά να είναι βιοσυμβατό [40]. Το PLA καθώς και ορισμένοι άλλοι αλειφατικοί πολυεστέρες (PGA, PCL) και τα συμπολυμερή τους έχουν χρησιμοποιηθεί σε ιατρικές εφαρμογές, οι κυριότερες από τις οποίες περιλαμβάνουν ράμματα που απορροφώνται από τον οργανισμό, εμφυτεύματα, συστήματα διανομής φαρμάκου στον οργανισμό και περιπτώσεις αποκατάστασης ιστών και μεταμόσχευσης κυττάρων. Από τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, οι πολυεστέρες ενδείκνυνται για τέτοιες εφαρμογές εξαιτίας ιδιοτήτων όπως η βιοδιάσπαση με υδρόλυση του δεσμού του εστέρα και η απορρόφηση των προϊόντων που προκύπτουν από τον οργανισμό.

Κατά τη μελέτη χρήσης βιοδιασπώμενων πολυμερών στον οργανισμό, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι εξής παράγοντες [16]:

- Οι μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς
- Θέματα λειτουργικότητας
- Ρυθμός βιοδιάσπασης /προϊόντα βιοδιάσπασης

3.8.1.1 Ράμματα

Τα πρώτα ράμματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οργανικά, ζωικής ή φυτικής προέλευσης, συνθετικά και μεταλλικά. Διακρίνονται σε απορροφήσιμα και μη- απορροφήσιμα. Το catgut θεωρείται το πρώτο φυσικό απορροφήσιμο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως ράμμα στη χειρουργική. Κατασκευάζεται από έντερα ζώων και έχει ως χαρακτηριστικό την υψηλή αντοχή και σκληρότητα.

Η αρχική εφαρμογή των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στον τομέα της ιατρικής πριν περίπου 50 χρόνια που εμφανίστηκαν στην αγορά, ήταν ως βιο-αφομοιώσιμα ράμματα. Στη συγκεκριμένη αγορά των βιοαποικοδομήσιμων υλικών, τα βιοδιασπώμενα ράμματα κατέχουν τη μερίδα του λέοντος από το 1995. Πρόκειται επομένως για μια ήδη «ώριμη» αγορά. Το πλεονέκτημά τους είναι ότι μετά την εφαρμογή τους, αφομοιώνονται από τον οργανισμό χωρίς να απαιτείται επιπλέον διαδικασία για την αφαίρεσή τους, ενώ είναι απόλυτα συμβατά με τον οργανισμό.

Διακρίνουμε δύο κατηγορίες ραμμάτων:

- Πεπλεγμένα (Braided)
- Μονοϊνικά (Monofilament)

Τα πεπλεγμένα ράμματα είναι περισσότερο εύκαμπτα ενώ τα μονοϊνικά είναι περισσότερο σκληρά [16]. Η επιλογή του κατάλληλου τύπου ράμματος βασίζεται σε κριτήρια όπως η αντοχή στον εφελκυσμό, η πιθανότητα μόλυνσης, η ευκολία στη χρήση και η αντοχή. Τα πρώτα και πιο γνωστά εμπορικά βιοαπορροφήσιμα ράμματα είναι τα Dexon από PGA, που κυκλοφόρησαν στην αγορά το 1962 ενώ αργότερα χρησιμοποιήθηκαν ράμματα και από PLA [37].



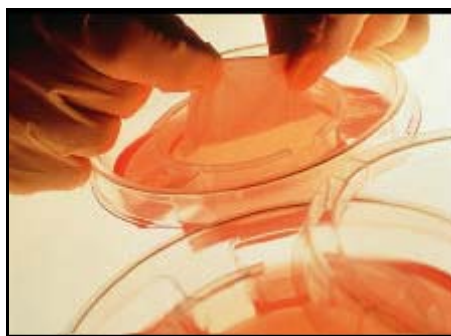
Εικόνα 3.4: Ράμματα από βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές

3.8.1.2 Μηχανική αποκατάστασης ιστών

Η μηχανική αποκατάστασης ιστών ορίζεται ως η χρήση φυσικών ή συνθετικών υλικών παράλληλα με τα κύτταρα του οργανισμού έτσι ώστε να δημιουργηθεί βιολογικό υπόστρωμα που θα λειτουργήσει ως υποκατάστατο του χαμένου ιστού [32].

Η αποκατάσταση ιστών είναι ένας διεπιστημονικός κλάδος που περιλαμβάνει περιοχές όπως η βιολογία, η επιστήμη των υλικών και η χειρουργική, με σκοπό την παροχή υποστρώματος στο οποίο θα αναπτυχθούν οι ιστοί που θα εισέλθουν στον οργανισμό και θα αποκαταστήσουν, θα διατηρήσουν και θα βελτιώσουν τη λειτουργία των ήδη υπαρχόντων ιστών του οργανισμού [57, 58]. Το ιστικό ικρίωμα σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να υποστηρίζει τον αποκατεστημένο ιστό είτε προστατεύοντας τα κύτταρα είτε βοηθώντας τα να απορροφηθούν από τον οργανισμό. Η μηχανική αποκατάσταση ιστών εφαρμόζεται για παράδειγμα στην αποκατάσταση δέρματος σε περίπτωση εγκαύματος (Εικ. 3.5).

Αρχικά, για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν υλικά όπως τα πολυμερή από πρωτεΐνες, για παράδειγμα το κολλαγόνο, ενώ σε άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν διασπώμενα συνθετικά πολυμερή.



Εικόνα 3.5: Αποκατάσταση δέρματος από βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για την αποκατάσταση ιστών στον οργανισμό πρέπει να έχουν πέντε βασικές ιδιότητες [21]. Καταρχήν, το υπόστρωμα πρέπει να είναι βιοσυμβατό. Επίσης πρέπει να μπορεί να στηρίζει την ανάπτυξη των κυττάρων. Τρίτον, πρέπει να είναι σε θέση να καθοδηγεί την εξέλιξη των κυττάρων και τέταρτον, να επιτρέπει την ανάπτυξη ενός συγκεκριμένου αριθμού κυττάρων σε κατάσταση που να μπορούν να ανταπεξέλθουν στις λειτουργίες τους. Τέλος, μόλις το υπόστρωμα ολοκληρώσει το σκοπό της λειτουργίας του, και δεν χρειάζεται πλέον, να μπορεί να διασπαστεί και να μην αφήνει τοξικά υπολείμματα στον οργανισμό.

Για κάθε συγκεκριμένη εφαρμογή μπορεί να απαιτούνται επιπλέον ιδιότητες, όπως συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες σε ιστό που καταπονείται από τάσεις. Για το λόγο αυτό απαιτείται πληθώρα βιοσυμβατών υλικών που θα μπορούν να εφαρμοστούν σε κάθε απαίτηση εφαρμογής. Το πολυμερές PLA, καθώς και το PGA, χρησιμοποιήθηκαν στον τομέα της αποκατάστασης ιστών στον οργανισμό ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη των κυττάρων [41, 59].

3.8.1.3 Ορθοπεδική - εμφυτεύσιμα υλικά

Η ικανότητα του οργανισμού να αποκαθιστά τις λειτουργίες του υποστηρίζεται από τη χρήση εμφυτευμάτων. Παρά την ευρεία χρήση τους, τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως εμφυτεύματα, κυρίως τα μεταλλικά, παρουσιάζουν πολλούς περιορισμούς.

Μέχρι τώρα γινόταν χρήση πολύ ανθεκτικών και άκαμπτων υλικών για την αποκατάσταση οστών, όπως τα μέταλλα, γεγονός που προκαλούσε προβλήματα στην υγεία, όπως οστεοπόρωση. Επίσης, αν και τα υλικά αυτά ήταν βιοσυμβατά, εξαιτίας του γεγονότος ότι ήταν ανόργανα, δεν είχαν τη δυνατότητα να προσαρμόζονται σε αλλαγές φυσιολογίας ή να αφομοιώνονται με το χρόνο.

Για το λόγο αυτό τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, όπως το πολυγαλακτικό οξύ (PLA), το πολυγλυκολικό οξύ (PGA), και τα συμπολυμερή τους, όπως το PLGA, χρησιμοποιούνται σε ορθοπεδικές εφαρμογές για το σχεδιασμό και την παραγωγή εμφυτευμάτων όπως βίδες, λάμες και δισκία (Εικ. 3.6) [43]. Αυτά τα πολυμερή διαθέτουν τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες για την ορθοπεδική, δηλαδή μέτρο του Young που φτάνει τα 7 GPa, πάντα σε εξάρτηση από το πολυμερές και την κρυσταλλικότητά του. Μετά το πέρας του σκοπού τους, τα εμφυτεύματα διασπώνται σταδιακά και απορροφώνται από τον οργανισμό.



Εικόνα 3.6:Βιοδιασπώμενα εμφυτεύματα από PLA στην ορθοπεδική

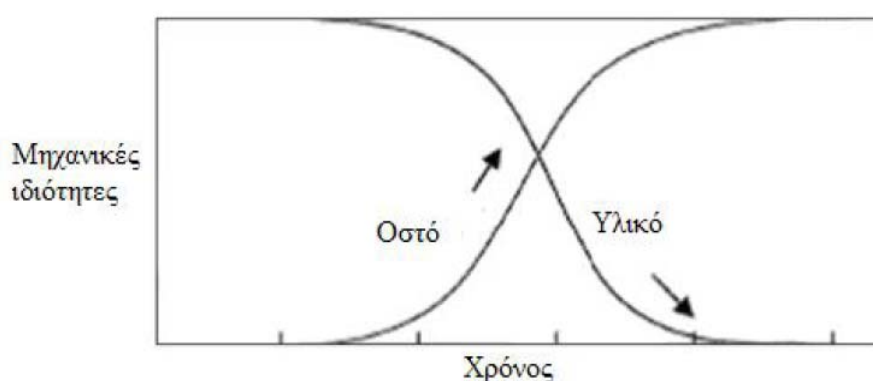
Ιστορικά, τα μέταλλα αποτελούν τα καταλληλότερα υλικά για ορθοπεδικές εφαρμογές αποκατάστασης οστών μετά από κάταγμα. Παρόλα τα θετικά αποτελέσματα που έχει η χρήση τους, παρουσιάζουν και ορισμένα προβλήματα.

Το κύριο πρόβλημα είναι ότι μεταφέρουν το φορτίο από τα οστά στο εμφύτευμα με αποτέλεσμα τα οστά να γίνονται αδύναμα και να ατροφούν. Επιπλέον, τα μεταλλικά εμφυτεύματα συχνά προκαλούν συσσώρευση μετάλλων στους ιστούς, περιορίζουν την ανάπτυξη του

οστού, το οποίο τελικά γίνεται πορώδες και εύθραυστο, προκαλούν πόνο, οξείδωση και άλλα παρόμοια προβλήματα.

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή δίνουν λύση στα προβλήματα που παρουσιάζουν τα μεταλλικά εμφυτεύματα. Το κύριο πλεονέκτημα της εφαρμογής τους στον τομέα αυτό είναι ότι παρουσιάζουν κατάλληλη αντοχή και διασπώνται μετά το τέλος της λειτουργίας τους χωρίς να προκαλούν προβλήματα στον οργανισμό, ενώ το βάρος σταδιακά θα έχει μεταφερθεί εξ ολοκλήρου στο θεραπευμένο οστό χωρίς να χρειάζεται δεύτερη επέμβαση για την αφαίρεσή τους [40]. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3.1, τα βιοδιασπώμενα εμφυτεύματα μεταφέρουν σταδιακά το βάρος από το εμφύτευμα στο οστό που νοσεί, βελτιώνοντας έτσι το αποτέλεσμα της θεραπείας.

Ο ρυθμός βιοδιάσπασης επομένως παίζει σημαντικό ρόλο στη συγκεκριμένη εφαρμογή, ο οποίος πρέπει να συμβαδίζει με τη θεραπεία του οστού. Οι μέχρι τώρα εφαρμογές απευθύνονται σε θεραπεία μικρών οστών, για το λόγο ότι για εμφυτεύματα σε μεγαλύτερα οστά απαιτούνται υλικά με μεγαλύτερη ακαμψία [16]. Η διαδικασία βιοδιάσπασης των εμφυτευμάτων διαρκεί από μερικούς μήνες έως και χρόνια, ανάλογα με τις συνθήκες κάθε περίπτωσης. Μετά την in-vivo διάσπαση το εμφύτευμα αποβάλλεται από τον οργανισμό με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα και νερού [44].



Διάγραμμα 3.1: Μεταφορά τάσης από το βιοδιασπώμενο εμφύτευμα στο οστό

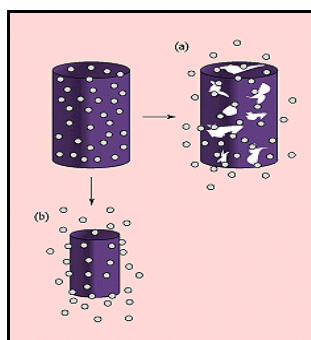
3.8.1.4 Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό

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 εφαρμόζονται στον τομέα αυτό, επιμηκύνοντας τη δράση των φαρμάκων στον οργανισμό, χωρίς να απαιτείται αφαίρεσή τους μετά το τέλος της θεραπείας [42]. Ο σκοπός της διαδικασίας αυτής είναι η επίτευξη αποτελεσματικότερων θεραπειών, ακολουθώντας τη λογική ότι παρέχεται η κατάλληλη ποσότητα φαρμάκου στο κατάλληλο σημείο την κατάλληλη στιγμή [45]. Το ιδανικό σύστημα μεταφοράς φαρμάκου πρέπει να είναι βιοσυμβατό, με μηχανική αντοχή, άνετο ως προς τον ασθενή, ασφαλές, εύκολο στο να τοποθετηθεί, να παραχθεί και να αποστειρωθεί. Τα σύγχρονα συστήματα ελέγχου μεταφοράς φαρμάκου είναι σε θέση να ανταποκριθούν σε αλλαγές του βιολογικού περιβάλλοντος και να προσαρμόσουν τη λειτουργία τους ανάλογα με τις απαιτήσεις της θεραπείας και του ασθενή [42]. Ο τομέας αυτός βρίσκεται σε εξέλιξη και οι προοπτικές που ανοίγονται είναι μεγάλες.

Οι τρόποι μεταφοράς φαρμάκου ποικίλουν ανάλογα με την περίπτωση. Η απελευθέρωση της φαρμακευτικής ουσίας μπορεί να είναι συνεχής, για ένα χρονικό διάστημα ή να είναι κυκλική με συγκεκριμένη περίοδο. Αυτό επιτυγχάνεται με τη δημιουργία συστημάτων «πλαισίου» από πολυμερές είτε χρησιμοποιώντας το πολυμερές ως χώρο «αποθήκευσης» φαρμάκου. Στα συστήματα «πλαισίου» οι ουσίες διαχέονται από το πολυμερές στο εξωτερικό περιβάλλον και ο ρυθμός απελευθέρωσής τους μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Στα συστήματα «αποθήκευσης» φαρμάκου, οι ουσίες εσωκλείονται σε μια βιοδιασπώμενη μεμβράνη και απελευθερώνονται με συνεχή ρυθμό με διάχυση από τη μεμβράνη [42]. Η βιοδιάσπαση στα συστήματα «αποθήκευσης» φαρμάκου γίνεται συνήθως ομοιόμορφα (bulk erosion), δηλαδή σε ολόκληρο τον όγκο, όπως φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 3.7, ενώ σε περιπτώσεις συστημάτων «πλαισίου» πραγματοποιείται επιφανειακά (surface erosion) [46].



Εικόνα 3.7: Μεταφορά φαρμάκου από σύστημα επιφανειακής διάβρωσης (α) και ομοιόμορφης διάβρωσης (β)

Για τα συστήματα αυτά χρησιμοποιείται πλήθος υλικών, ιδιαίτερα πολυμερών. Τα τελευταία χρόνια, η χρήση βιοδιασπώμενων πολυμερών και η εφαρμογή τους στη μεταφορά φαρμάκου είναι πλέον γεγονός, με κύριους εκπροσώπους στις εφαρμογές αυτές τα πολυμερή PLA, PGA και PLGA, τα οποία βιοδιασπώνται ομοιόμορφα στον οργανισμό [16, 64].

Τα περισσότερα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή είναι σχεδιασμένα ώστε να διασπώνται μέσω υδρόλυσης των πολυμερικών αλυσίδων σε συστατικά αποδεκτά από τον οργανισμό, σταδιακά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Η πιο συνηθισμένη μορφή αυτών των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών είναι τα μικρο-σφαιρίδια, που εισχωρούν είτε δια στόματος είτε με ενέσιμο τρόπο [20, 23].

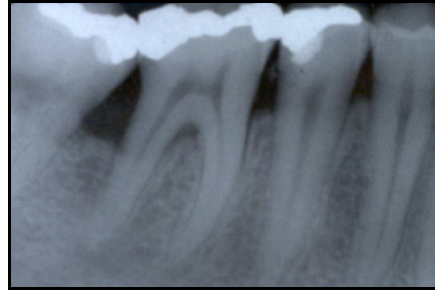
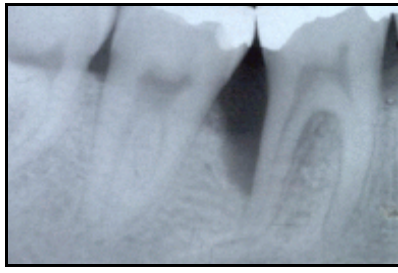
Τελευταίως μελετάται και η μεταφορά πρωτεϊνών στον οργανισμό μέσω βιοαποικοδομήσιμων νανο-μονάδων από σύνθετα από PLA, PLGA και χιτίνη, των οποίων το περίβλημα είναι υδρόφιλο έτσι ώστε με υδρόλυση να απελευθερώνονται οι φαρμακευτικές ουσίες στο σημείο του οργανισμού που χρειάζεται τη δεδομένη στιγμή [47].

3.8.1.5 Αισθητική χειρουργική

Μεταξύ των υλικών που χρησιμοποιούνται σήμερα ως εμφυτεύματα στην αισθητική χειρουργική για τη διόρθωση των ατελειών του δέρματος είναι και το πολυγαλακτικό οξύ (PLA-New Fill). Το πολυγαλακτικό οξύ ωθεί τα κύτταρα να παράγουν το δικό τους κολλαγόνο. Χρησιμοποιείται για τη διόρθωση ρυτίδων και του σχήματος του προσώπου. Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί στο γεγονός ότι η ποσότητα κολλαγόνου που θα παραχθεί είναι ελεγχόμενη.

3.8.1.6 Κατευθυνόμενη ιστική αναγέννηση

Η κατευθυνόμενη ιστική αναγέννηση αποτελεί μια τεχνική που έχει σαν στόχο την αναγέννηση των χαμένων περιοδοντικών ιστών. Με χρήση μεμβρανών γίνεται επιλεκτική μετανάστευση κυττάρων που θα καταλάβουν το χώρο της περιοδοντικής βλάβης κατά την επούλωση με σκοπό την παραγωγή οστέινης, περιριζίου και οστίτη ιστού (Εικ. 3.8). Η κλασική μέθοδος χρησιμοποιεί μεμβράνες από Teflon ενώ μια σημαντική εξέλιξη στον τομέα αυτό ήταν η χρήση βιοαπορροφήσιμων μεμβρανών από υλικά όπως PLA. Η χρήση απορροφόμενων μεμβρανών στην εφαρμογή αυτή πλεονεκτεί σε σχέση με τη χρήση Teflon στο γεγονός ότι δεν χρειάζεται επέμβαση για την αφαίρεση της μεμβράνης. Η μεμβράνη παραμένει για 6-8 εβδομάδες πριν την αποδόμησή της [48].



Εικόνα 3.8:Μεμβράνη ιστικής αναγέννησης στα ούλα

3.8.2 Προϊόντα περιορισμένου χρόνου χρήσης

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών είναι η χαρακτηριστική ιδιότητα της βιοδιάσπασης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η ιδιότητα αυτή παρουσιάζεται χρήσιμη σε εφαρμογές προϊόντων περιορισμένου χρόνου χρήσης, όπου τα προϊόντα χρησιμοποιούνται για ένα μικρό χρονικό διάστημα και στη συνέχεια απορρίπτονται, τα οποία αν είναι κατασκευασμένα από συνθετικό πλαστικό, θα παραμείνουν στο περιβάλλον για πάρα πολλά χρόνια. Ένα κλασσικό παράδειγμα τέτοιου προϊόντος είναι οι πλαστικές σακούλες και οι σακούλες απορριμμάτων. Οι σακούλες απορριμμάτων από βιοδιασπώμενα πλαστικά έχουν το πλεονέκτημα ότι αυξάνουν το βαθμό βιοδιάσπασης των οργανικών απορριμμάτων τα οποία περιέχουν, σε περιβάλλον βιοδιάσπασης και δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον με επιπλέον απορρίμματα [13]. Τα βιοδιασπώμενα προϊόντα μιας χρήσης, αφού ολοκληρώσουν τον κύκλο ζωής τους, βιοδιασπώνται με μια από τις υπάρχουσες μεθόδους διαχείρισης απορριμμάτων και μετά από ένα χρονικό διάστημα επιστρέφουν στο περιβάλλον ως CO₂ και νερό.

Οι πιο συνηθισμένες εφαρμογές περιορισμένου χρόνου χρήσης είναι οι εξής:

- Φιάλες νερού και γάλακτος μιας χρήσης
- Σκεύη φαγητού
- Συσκευασίες φαγητού (για ζεστό και κρύο)
- Σακούλες σκουπιδιών/για ψώνια
- Είδη προσωπικής υγιεινής

Τα πλαστικά από άμυλο είναι ιδιαίτερα διαδεδομένα στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων κυρίως εξαιτίας του χαμηλού του κόστους (το 2004 ένα κιλό στοίχιζε περίπου 1-4 ευρώ) [28]. Από θερμοπλαστικό άμυλο παράγονται προϊόντα κυρίως σε μορφή μεμβράνης, όπως συσκευασίες φαγητού, σακούλες σούπερ-μάρκετ, με το πλεονέκτημα ότι μετά την εφαρμογή θάβονται στο χώμα και μετά από ένα καθορισμένο

διάστημα διασπώνται. Επιπλέον, το θερμοπλαστικό άμυλο μορφοποιείται σε αφρώδη προϊόντα και συσκευασίες φαγητού οι οποίες θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν το αφρώδες PS σε πολλές εφαρμογές, διατηρώντας τις επιθυμητές ιδιότητες του PS [13, 19]. Τομείς εφαρμογών είναι προϊόντα μιας χρήσης σε νοσοκομεία, μεμβράνες συσκευασίας, σακούλες, αφρώδεις συσκευασίες, σε οικιακά προϊόντα μιας χρήσης και σε παιχνίδια [26].

Υπολογίζεται ότι το 30-40% των πλαστικών χρησιμοποιείται στη συσκευασία, και περίπου το μισό από αυτό το ποσό χρησιμοποιείται για τη συσκευασία τροφίμων [12]. Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά παρουσιάζονται ως εναλλακτική λύση στη συσκευασία τροφίμων, αντικαθιστώντας τις μεμβράνες από κοινά πλαστικά με βιοδιασπώμενες μεμβράνες που διαθέτουν παρόμοιες ιδιότητες με τις συσκευασίες που ήδη χρησιμοποιούνται ευρέως (Εικ.3.9). Όπως συμβαίνει σε όλα τα πλαστικά, έτσι και στις συσκευασίες από βιοδιασπώμενα θερμοπλαστικά πρέπει να αποφεύγονται οι υψηλές θερμοκρασίες.

Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο μπουκάλι που χρησιμοποιείται για την εμφιάλωση νερού από πλήρως βιοδιασπώμενο πολυμερές (από PLA) έχει την ονομασία BIOTA Spring water (Εικ.3.9). Το μπουκάλι είναι κατασκευασμένο από PLA της εταιρίας Nature Works LLC. Το BIOTA έχει εγκριθεί από τον BPI (Biodegradable Products Institute) και διασπάται με κομποστοποίηση, σε κατάλληλες συνθήκες μέσα σε 12 εβδομάδες. Άλλες εταιρίες εμφιαλωμένου νερού που χρησιμοποιούν βιοδιασπώμενα πλαστικά μπουκάλια είναι οι Natural Iowa, Belu, Vitamore και +1Water (Εικ.3.9) [27].





Εικόνα 3.9: Εφαρμογές PLA σε βιοδιασπώμενα προϊόντα μιας χρήσης

3.8.3 Αγροτικά προϊόντα

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή και στον αγροτικό τομέα, σε εφαρμογές που σχετίζονται με τη γεωργία, την

καλλιέργεια και τη διαχείριση των φυσικών απορριμμάτων. Η προστασία των φυτών από τα καιρικά φαινόμενα, η ελεγχόμενη απελευθέρωση παρασιτοκτόνων, η συγκράτηση της υγρασίας στο έδαφος, η μεταφορά νερού και η συσκευασία είναι κάποιες από τις εφαρμογές που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν βιοδιασπώμενα υλικά. Τα υλικά θα πρέπει να συνδυάζουν ιδιότητες όπως η μηχανική αντοχή, η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, η διαπερατότητα σε οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Οι μεμβράνες από βιοδιασπώμενα πλαστικά χρησιμοποιούνται στον τομέα της γεωργίας με τον ίδιο τρόπο που χρησιμοποιούνται οι μεμβράνες από LDPE μέχρι σήμερα, για παράδειγμα στα θερμοκήπια. Τοποθετούνται με τη βοήθεια γεωργικών μηχανημάτων πριν ή κατά τη διάρκεια της σποράς, ενώ μετά τη συγκομιδή θάβονται στο χώμα και διασπώνται.

Ο κύριος στόχος των μεμβρανών αυτών είναι να εμποδίσουν την ανάπτυξη ανεπιθύμητων φυτών στην καλλιεργημένη γη, να βοηθήσουν στην ανάπτυξη του φυτού και συγχρόνως να συγκρατούν το έδαφος. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η χρήση λιπασμάτων ή άλλων τοξικών φυτοφαρμάκων, ενώ συγχρόνως δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον με επιπλέον απόβλητα, αντίθετα ωφελούν κάνοντας το έδαφος περισσότερο εύφορο μετά τη διάσπασή τους.

Κατάλληλα υλικά για την εφαρμογή αυτή αποτελούν θερμοπλαστικά από άμυλο και AAC όπως το Ecoflex και το Eastar-bio [12, 50]. Στον αγροτικό τομέα χρησιμοποιούνται επίσης βιοδιασπώμενες γλάστρες, που τοποθετούνται στο χώμα μαζί με το φυτό που θα φυτευτεί στον κήπο, οι γλάστρες διασπώνται και το φυτό συνεχίζει να αναπτύσσεται. Πλαστικές βιοδιασπώμενες σακούλες χρησιμοποιούνται και για τη συγκομιδή φύλλων και άλλων οργανικών αποβλήτων με τη διαφορά ότι διασπώνται μαζί με το περιεχόμενό τους (Εικ.3.10) [14]. Ο χρόνος ζωής των γεω- υφασμάτων και των γεω-μεμβρανών ποικίλει από 6 μήνες έως και 10 χρόνια. Υλικά όπως το άμυλο, το PLA, το PCL, οι AAC και η PVOH χρησιμοποιούνται στον αγροτικό τομέα.



Εικόνα 3.10: Εφαρμογές PLA στον αγροτικό τομέα

3.8.4 Ύφασμα – ίνες

Αρχικά, οι ίνες που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο είχαν φυτική προέλευση, προερχόμενες από φυσικά πολυμερή. Αργότερα, οι συνθετικές ίνες αντικατέστησαν σε μεγάλο ποσοστό τις φυσικές. Σήμερα, οι βιοδιασπώμενες ίνες από αλειφατικούς πολυεστέρες καλούνται να γεφυρώσουν το χάσμα που δημιουργήθηκε μεταξύ των φυσικών και των συνθετικών ινών, τόσο ως προς τις ιδιότητες όσο και ως προς την τιμή, αφού φαίνεται πως τοποθετούνται κάπου ενδιάμεσα [24].

Οι ίνες από βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν αρχίσει να γίνονται εμπορικά διαθέσιμες τα τελευταία χρόνια σε περιοχές όπως η υφαντουργία, η ταπητουργία και τα υφάσματα ρουχισμού [49]. Από PLA κατασκευάζονται ίνες όπως οι ίνες Lactron, INGEO και EcoPLA. Η INGEO, η οικολογική ίνα της εταιρίας Nature Works που κατασκευάζεται από καλαμπόκι κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος στο χώρο της υφαντουργίας [50]. Ήδη χρησιμοποιείται σε υφάσματα επιπλώσεων και κουρτίνες, σε ρουχισμό, ενώ τον τελευταίο καιρό φαίνεται να κατακτά και το χώρο της υψηλής ραπτικής, προσελκύοντας το ενδιαφέρον μεγάλων εταιριών όπως της Diesel και άλλων γνωστών σχεδιαστών (Εικ.3.11). Φτιαγμένη από τον βιοδιασπώμενο πολυεστέρα PLA, η INGEO έχει ιδιότητες οι οποίες μοιάζουν με πολυεστέρα, παρουσιάζει όμως περισσότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συνθετικές αλλά και σε σχέση με πολλές φυσικές ίνες. Έχει μεγαλύτερη σταθερότητα ως προς τις διαστάσεις, μεγαλύτερη αντοχή, προστατεύει περισσότερο από τις υπεριώδεις ακτίνες σε σχέση με άλλες συνθετικές ίνες, αφήνει το δέρμα να «αναπνέει» και, ιδιαίτερα αν αναμειχθεί με βαμβάκι ή μαλλί, είναι εξαιρετικά απορροφητική στην υγρασία και στον ιδρώτα.

Το μόνο της μειονέκτημα είναι ότι δεν απορροφά καλά τις βαφές, περιορίζοντας την ευελιξία των κατασκευαστών στα χρώματα και τη σταθερότητά τους.





Εικόνα 3.11: Εφαρμογές από ίνες PLA

3.8.5 Αυτοκινητοβιομηχανία

Βιοδιασπώμενα πολυμερή, και κυρίως το πολυγαλακτικό οξύ, χρησιμοποιούνται γενικά στον τομέα μεταφορών και στην αυτοκινητοβιομηχανία, κυρίως σε εσωτερικά μέρη του αυτοκινήτου, με σκοπό να αντικαταστήσουν τμήματα που κατασκευάζονται από πετροχημικά πλαστικά. Τα βιο-πλαστικά αυτά είναι υψηλής αντοχής, μεγάλης θερμικής αντίστασης και ελαφρύτερα. Το γεγονός αυτό τα καθιστά φιλικά προς το περιβάλλον, τη στιγμή που εξοικονομούν ενέργεια κατά τη χρήση τους - συγκεκριμένα καταναλώνουν 30% λιγότερη- ενώ απαιτείται μικρότερη ποσότητα υλικού για την κατασκευή τους. Είναι τρεις φορές πιο αποτελεσματικά σε σχέση με άλλα πλαστικά ως προς την απορρόφηση ενέργειας. Περιέχουν άμυλο και είναι ουδέτερα ως προς την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα [51, 30].

Η χαμηλή πυκνότητα των συνθετικών πολυμερών προσφέρει το πλεονέκτημα του χαμηλού βάρους και της εξοικονόμησης καυσίμων κατά τη διάρκεια χρήσης τους ενώ οι μηχανικές τους ιδιότητες προσφέρουν ίδια αν όχι καλύτερη λειτουργικότητα.

Συγχρόνως, τα περιβαλλοντικά οφέλη είναι πολλά από τη χρήση βιοδιασπώμενων πολυμερών στη θέση των πετροχημικών στην αυτοκινητοβιομηχανία, όπως η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγή τους, η μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται κατά την παραγωγή και χρήση τους και το γεγονός ότι μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους είναι σε θέση να βιοδιασπαστούν στο περιβάλλον χωρίς να αφήνουν τοξικά απόβλητα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση των φυσικών ινών ως ενίσχυση σε σύνθετα υλικά, σε περιπτώσεις αντικατάστασης των συνθετικών ινών και κυρίως των υαλονημάτων. Η χαμηλή τους πυκνότητα και το χαμηλό κόστος καθιστά τα σύνθετα με ίνες κατάλληλα για εφαρμογές στον τομέα των μεταφορών και της βιομηχανίας

(εξαρτήματα αυτοκινήτων και παλέτες μεταφοράς) (Εικ.3.12). Η χρήση φυσικών ινών σε βιομηχανικό επίπεδο βελτιώνει την περιβαλλοντική αειφορία των προϊόντων, ειδικά στην αυτοκινητοβιομηχανία.



Εικόνα 3.12: Εξαρτήματα αυτοκινήτου από PLA

3.8.6 Πλαστικές Κάρτες πολλαπλών χρήσεων

Στις σύγχρονες τεχνολογικά δομημένες κοινωνίες, η χρήση πλαστικών καρτών είναι ευρέως διαδεδομένη. Οι πολλαπλές εφαρμογές που επιφέρει η χρήση πλαστικών καρτών σε μια σειρά δραστηριοτήτων εξασφαλίζουν ασφάλεια, εξοικονόμηση χρόνου, λειτουργικότητα, εργονομία, μοντέρνα εταιρική εικόνα της εκάστοτε επιχείρησης. Το υλικό της κάρτας μέχρι πριν λίγα χρόνια ήταν από PVC, ABS και PET. Στις μέρες μας χρησιμοποιείται και το PLA (Εικ.3.13) .



Εικόνα 3.13: Διάφορες εφαρμογές πλαστικών καρτών: εταιρικές κάρτες, εκλογικές, αποσπώμενες κλπ.

3.8.7 Ψηφιακοί δίσκοι

Το PLA χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή αναλώσιμων ειδών ηλεκτρονικών υπολογιστών, όπως ψηφιακών δίσκων. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι χρειάζεται ένα καλαμπόκι για την παραγωγή 10 ψηφιακών δίσκων (Εικ.3.14).



Εικόνα 3.14: Ψηφιακοί Δίσκοι

3.9 Βιοδιασπώμενα σύνθετα

Εξαιτίας της ενεργειακής και οικολογικής κρίσης των τελευταίων ετών, τα κοινά πολυμερικά σύνθετα με ενίσχυση ινών σε ορισμένες εφαρμογές αντικαθίστανται από σύνθετα με ενίσχυση φυσικών ινών. Οι βιοδιασπώμενες ίνες χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση στα σύνθετα, κυρίως ως αντικαταστάτες των υαλονημάτων [25, 45]. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα σύνθετα με φυσικές και βιοδιασπώμενες ίνες είναι πολλά (ανανεώσιμα και οικονομικά υλικά, χαμηλού βάρους, με καλή μηχανική συμπεριφορά). Το γεγονός όμως ότι η μητρική φάση εξακολουθεί να είναι κάποιο κοινό, μη βιοδιασπώμενο θερμοπλαστικό έχει ως αποτέλεσμα το σύνθετο συνολικά να είναι μη βιοδιασπώμενο και να εξακολουθεί να αποτελεί κίνδυνο για το περιβάλλον, ενώ η πρόσφυση μεταξύ των υδρόφιλων φυσικών ινών και της υδρόφοβης πολυμερικής μήτρας δεν είναι ικανοποιητική [23].

Τα πλήρως βιοδιασπώμενα σύνθετα ή βιοσύνθετα προκύπτουν από την αντικατάσταση της πετροχημικής ρητίνης από ρητίνες φυσικής προέλευσης και/ή την αντικατάσταση των ινών από φυσικές ίνες, φυτικής κυρίως προέλευσης. Τα σύνθετα που προκύπτουν με τον τρόπο αυτό είναι πλήρως βιοδιασπώμενα. Η μήτρα των βιοσύνθετων είναι κάποιο βιοδιασπώμενο πολυμερές (θερμοπλαστικό άμυλο, PHBV, PGA, PLA, AAC) το οποίο αντικαθιστά κοινά πλαστικά όπως το PP και το PE. Ως ίνες στα βιοσύνθετα χρησιμοποιούνται φυσικές ίνες φυτικής προέλευσης (βαμβάκι, ίνες μπαμπού, κάνναβης, λινού), ζωικής και πετροχημικής προέλευσης [27, 54]. Τα βιοσύνθετα ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις της αειφόρου ανάπτυξης από την παραγωγή έως και την απόρριψή τους.

3.10 Ανταγωνιστικά Προϊόντα

Οι ιδιότητές του είναι παρόμοιες με αυτές του PET και για το λόγο αυτό είναι σε θέση να το αντικαταστήσει σε πολλές εφαρμογές, κυρίως

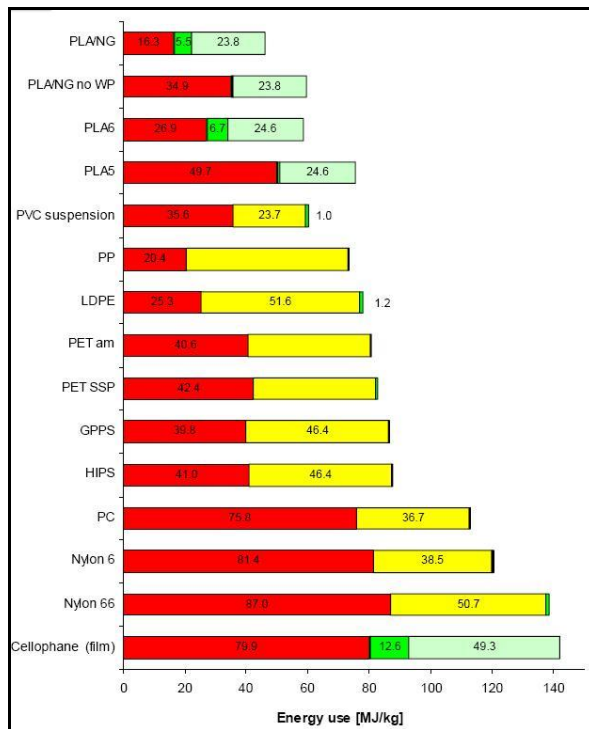
σε μπουκάλια εμφιάλωσης νερού (Πίνακας 3.1). Είναι ελαφρώς λιγότερο διαφανές από το PET και άκαμπτο.

Ιδιότητες	PLA	PET
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.21	1.4
Διαφάνεια (%)	2.1	2-5
Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)	53	48-72
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	2-3.2	2.8-4.1
T _m (°C)	130-180	265
T _g (°C)	52-65	265

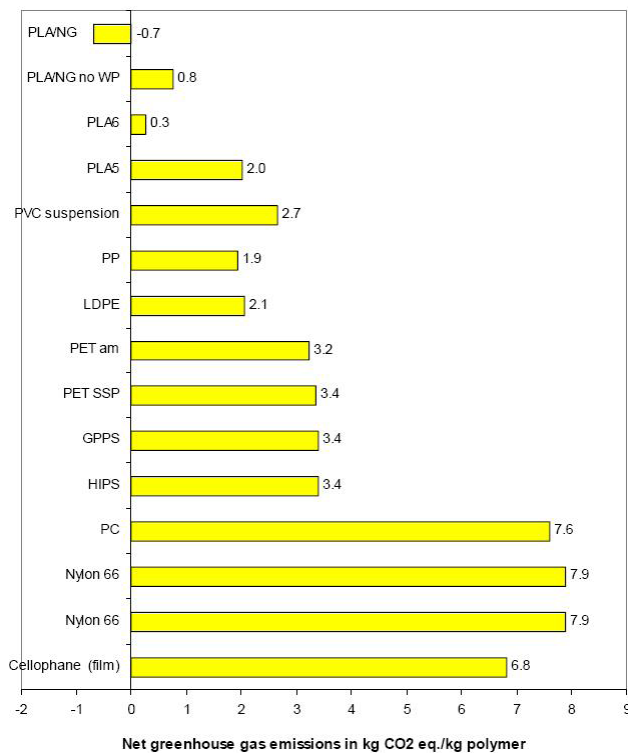
Πίνακας 3.1: Σύγκριση του PLA με PET

Ως προς τα συνθετικά πολυμερή, το PLA πλεονεκτεί στην κατανάλωση ενέργειας καθώς και στο γεγονός ότι χρησιμοποιεί ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και ανανεώσιμες πρώτες ύλες [31]. Από έρευνες που έχουν διεξαχθεί έχει προκύψει ότι το PLA πλεονεκτεί σε σχέση με όλα τα κοινά πλαστικά ως προς την κατανάλωση ορυκτών πρώτων υλών, τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και του νέφους. Ως προς τον ευτροφισμό σε υδάτινο περιβάλλον, το PLA μειονεκτεί σε σχέση με τα κοινά πλαστικά. Η τοξικότητα του PLA σε σχέση με το πολυπυρένιο (PS) και το πολυπροπυλένιο (PP) αποτελεί μειονέκτημα σε θαλάσσιο περιβάλλον. Στο χώμα η κομποστοποίηση του PLA αποδεικνύεται ωφέλιμη.

Τέλος, γίνεται έρευνα για τις μεθόδους διαχείρισης των συσκευασιών μετά τη χρήση τους και η ανακύκλωση με την κομποστοποίηση αποτελούν τις βέλτιστες μεθόδους διαχείρισης μετά το τέλος ζωής του PLA. Για την παραγωγή 1 kg PLA οι ενεργειακές απαιτήσεις κυμαίνονται μεταξύ 47-74 MJ (Διάγρ. 3.2). Ως προς την εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου, το PLA είναι ουδέτερο διότι την ποσότητα αερίων που αποβάλλει κατά την απόρριψή του την δεσμεύει κατά την παραγωγή του σχεδόν εξ ολοκλήρου, άλλες φορές παρουσιάζοντας αρνητική εκπομπή αερίων και άλλες φτάνοντας στο +0.8 kgCO₂/kg (Διάγρ. 3.3) [31].



Διάγραμμα 3.2: Ενεργειακές απαιτήσεις κατά την παραγωγή PLA και συνθετικών πολυμερών [31]



Διάγραμμα 3.3: Εκπομπές αερίων θερμοκηπίου κατά την παραγωγή και απόρριψη PLA και συνθετικών πολυμερών [31]

3.11 Συμπεράσματα – Μελλοντικές Προβλέψεις

Η μόλυνση του περιβάλλοντος και ο τρόπος διαχείρισης των απορριμμάτων αποτελούν σημαντικά προβλήματα της εποχής μας. Η προστασία του περιβάλλοντος είναι ανάγκη να αποτελεί προτεραιότητα κάθε κοινωνικής και ατομικής ενέργειας.

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή δίνουν εν μέρει λύση στο πρόβλημα της μόλυνσης του περιβάλλοντος και της διαχείρισης των απορριμμάτων. Ως βιοαποικοδομήσιμα θεωρούνται τα πολυμερή τα οποία αποικοδομούνται παρουσία μικροοργανισμών σε συστατικά όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή προέρχονται κυρίως από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, αλλά επιπλέον πραγματοποιείται παραγωγή τους από πετροχημικές πρώτες ύλες. Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες είναι πλαστικά τα οποία παράγονται από ανεξάντλητες πρώτες ύλες αλλά μέσω χημικών διεργασιών. Σε αυτήν την κατηγορία των πολυμερών κυριότερος εκπρόσωπος είναι το πολυγαλακτικό οξύ. Το PLA θεωρείται συνθετικό πολυμερές, εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν βρίσκεται αυτούσιο στη φύση. Παρόλα αυτά είναι πλήρως βιοδιασπώμενο [17].

Αρχικά, οι εφαρμογές του πολυγαλακτικού οξέος, ήταν αρκετά περιορισμένες εξαιτίας του υψηλού του κόστους. Ο κύριος τομέας εφαρμογής του ήταν η ιατρική, οι χρήσεις του όμως αργότερα επεκτάθηκαν στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων, των προϊόντων μιας χρήσης, στον αγροτικό τομέα ακόμα και την αυτοκινητοβιομηχανία και την υφαντουργία.

Τα πλεονεκτήματα από την χρήση του PLA πολυμερούς είναι πολλά και σημαντικά. Είναι ανακυκλώσιμο, επαναχρησιμοποιήσιμο και κομποστοποιήσιμο. Για την παραγωγή του, χρησιμοποιεί 20–50 % λιγότερη καύσιμη ύλη σε σχέση με τα πετροχημικά υλικά και καταναλώνει ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα. Ακόμη, σε περίπτωση που αποτεφρωθεί, το ποσοστό των τοξικών αποβλήτων είναι μηδαμινό. Παράγεται από γεωργικά προϊόντα (μέχρι σήμερα κύρια πηγή παραγωγής του είναι το καλαμπόκι), τα οποία αποτελούν μια ανεξάντλητη πηγή και έτσι στο μέλλον δεν πρόκειται να υπάρξει πρόβλημα παρόμοιο με αυτό του πετρελαίου λόγω έλλειψης αποθεμάτων. Κατ' επέκταση, η ζήτησή του θα δώσει μια νέα πνοή στην γεωργική και αγροτική οικονομία.

Παρόλα αυτά υπάρχουν ακόμα αρκετά «τρωτά» σημεία, κυρίως σε εφαρμογές όπου τα PLA προορίζονται για αντικατάσταση των υπαρχόντων θερμοπλαστικών. Επίσης, το γεγονός ότι το PLA είναι βιοαποικοδομήσιμο μπορεί, εάν εκτεθεί σε περιπτώσεις μη ελεγχόμενης θερμοκρασίας και σε συνθήκες υγρασίας, να μην είμαστε σε θέση να προβλέψουμε την απόδοσή του. Ακόμη δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι τα PLA είναι ιδιαίτερα εύθραυστα υλικά. Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορούν να

χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπου η αντοχή είναι σημαντική, περιορίζοντας έτσι την χρησιμότητά του. Επιπλέον, λόγω της οικονομικής κρίσης που έχει ξεσπάσει τους τελευταίους μήνες και κατ' επέκταση της πείνας που μαστίζει πολλούς ανθρώπους σήμερα ανά τον κόσμο, η χρήση γεωργικών προϊόντων για την παραγωγή πολυμερών υλικών σίγουρα αποτελεί ένα αμφιλεγόμενο θέμα.

Μέχρι σήμερα, το PLA είναι σχετικά ακριβότερο σε σχέση με τα άλλα πετροχημικά πολυμερή. Από την άλλη μεριά, λόγω της επιτακτικής ανάγκης για αειφόρο ανάπτυξη και εξοικονόμηση πρώτων υλών, ενέργειας, της προστασίας του περιβάλλοντος, την αλματώδη άνοδο της τιμής του πετρελαίου, την εφαρμογή περιβαλλοντικών μέτρων από τις εκάστοτε κυβερνήσεις, όπως για παράδειγμα οι «πράσινοι φόροι» στη Γερμανία και στην Ιαπωνία καθώς και την υποχρεωτική χρήση κομποστοποιήσιμων πολυμερών από συγκεκριμένες μεγάλες επιχειρήσεις, η τιμή του PLA έφτασε σε ανταγωνιστικά επίπεδα δημιουργώντας μία ώθηση για την εξάπλωση της χρήσης του [7, 9].

Η εμπορική επιτυχία του πολυγαλακτικού οξέος θα εξαρτηθεί σε μεγάλο βαθμό από την οικονομική παραγωγή του, ώστε να είναι επικερδές για τους κατασκευαστές και οικονομικά συμφέρον για τους αγοραστές. Ακόμη η καθιέρωσή του θα εξαρτηθεί από τις επιδόσεις του στις εφαρμογές που στοχεύει, αν δηλαδή θα είναι εφάμιλλο ή καλύτερο από τα συμβατικά ανταγωνιστικά προϊόντα (όπως για παράδειγμα το PET).

Για να αυξηθεί η παραγωγή χημικών προϊόντων από ανανεώσιμες φυτικές πρώτες ύλες πρέπει επίσης να καθιερωθεί ένα πολιτικό, οικονομικό και κοινωνικό πλαίσιο από τους διεθνείς οργανισμούς, τις κυβερνήσεις και τις τοπικές αρχές για την υλοποίηση των αρχών της «πράσινης» χημείας. Το πλαίσιο αυτό θα πρέπει να δίνει κίνητρα αντικατάστασης των ορυκτών πρώτων υλών, να χρηματοδοτεί ερευνητικά προγράμματα για τη βελτίωση των μεθόδων παρασκευής, να δημιουργεί τις κατάλληλες συνθήκες για την κατασκευή βιοδιυλιστηρίων, να αναπτύσσει τις κατάλληλες αγροτικές υποδομές για την ύπαρξη σταθερής και αδιάλειπτης ροής ανανεώσιμων πρώτων υλών με χαμηλό κόστος μέχρι την είσοδο του βιοδιυλιστηρίου, να δίνει κίνητρα για την αντικατάσταση χημικών ενώσεων που ρυπαίνουν το περιβάλλον και έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων, των ζώων και των φυτών.

Ακόμη πρέπει να αναπτυχθεί η «πράσινη» καταναλωτική συνείδηση. Να διαμορφωθεί δηλαδή ένα καταναλωτικό κοινό που θα ζητάει από τις χημικές βιομηχανίες «πράσινα» και όχι πετροχημικά προϊόντα, και που θα είναι έτοιμο να πληρώσει για αυτά περισσότερο καθώς θα τα επιλέγει συνειδητά.

Εξίσου σημαντική είναι η εξέλιξη των υπάρχουσών και η δημιουργία νέων τεχνολογιών παραγωγής χημικών προϊόντων από βιομάζα που θα είναι οικονομικά ανταγωνιστικές. Μία γνωστή τεχνολογία που δεν είναι ανταγωνιστική, είναι η αεριοποίηση (gasification) της βιομάζας για την παρασκευή συνθετικού αερίου (syngas), από το οποίο μπορούν να παραχθούν πολλά χημικά προϊόντα, όπως μεθανόλη, φορμαλδεΰδη, οξικό οξύ, μεθυλ-t-βουτυλαιθέρας και αιθανόλη. Μία νέα τεχνολογία που ερευνάται είναι η ενζυματική μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα σε μεθανόλη καθώς και φορμαλδεΰδη. Ακόμα πρέπει να αναπτυχθούν νέες οικονομικότερες μέθοδοι διαχωρισμού και καθαρισμού όχι μόνο των προϊόντων αλλά και των παραπροϊόντων.

Τέλος ένας πολύ σημαντικός τεχνολογικός τομέας που θα επηρεάσει την παραγωγή χημικών προϊόντων από φυτικές πρώτες ύλες είναι και η βιοτεχνολογία (biotechnology). Η ανάπτυξη της βιοτεχνολογίας θα επηρεάσει την παραγωγή όσων χημικών προϊόντων προκύπτουν με ζύμωση. Η απόδοση της καταλυτικής ζύμωσης εξαρτάται από την ειδίκευση των βιοκαταλυτών και από τις δυνατότητες διαχωρισμού και καθαρισμού του τελικού προϊόντος από τα παραπροϊόντα της ζύμωσης. Αναφέρθηκαν ήδη παραδείγματα όπου η βιοτεχνολογία μπορεί να συνεισφέρει είτε με τη δημιουργία γενετικά τροποποιημένων βιοκαταλυτών με μεγαλύτερη απόδοση για τις υπάρχουσες ζυμώσεις, είτε με τη δημιουργία νέων βιοκαταλυτών ικανών να οδηγήσουν σε νέα προϊόντα. Επίσης η βιοτεχνολογία θα πρέπει να αποδείξει ότι τα επιτεύγματά της δεν έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, στον άνθρωπο και στους ζωντανούς οργανισμούς γενικότερα [10].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

4.1 Εισαγωγή

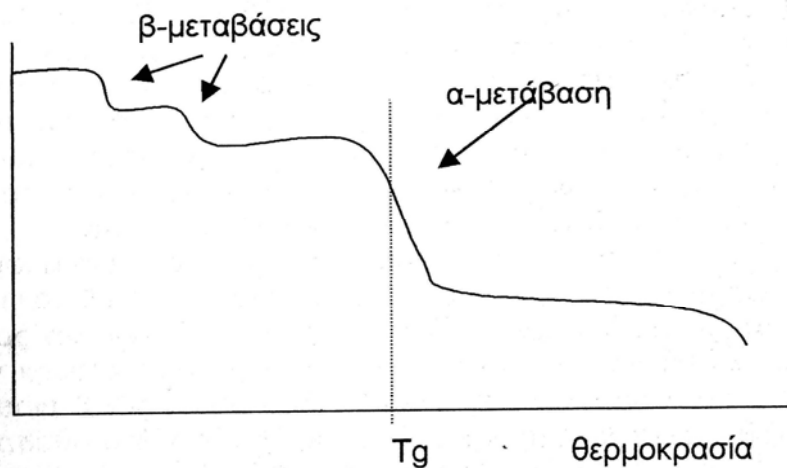
Τα πολυμερή υπόκεινται σε διάφορους τύπους μεταπτώσεων (transitions). Οι μεταπτώσεις αυτές συντελούνται καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία, η εξωτερική τάση ή η κλίμακα χρόνου του πειράματος που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της κάθε μετάπτωσης. Στις μεταπτώσεις αυτές περιλαμβάνονται, η τήξη κρυστάλλων, οι κρυσταλλικές μεταπτώσεις πρώτης τάξης, η υαλώδης μετάπτωση και οι δευτερεύουσες μεταπτώσεις.

Σχεδόν όλες οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών καθορίζονται απ' αυτές τις μεταπτώσεις και τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν. Προκειμένου λοιπόν να μπορέσουμε να κατανοήσουμε τις θερμομηχανικές ιδιότητες των πολυμερών, απαιτείται η κατανόηση αυτών των μεταπτώσεων.

4.2 Μεταπτώσεις α και β

Σε χαμηλές θερμοκρασίες κυριαρχεί η άμορφη φάση των πολυμερών, ενώ κατά την διάρκεια θέρμανσης παρατηρούνται κάποιες μεταβάσεις. Οι μεταβάσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως δευτερεύουσες μεταβάσεις (β - transition). Σχετίζονται με την αποθηκευμένη ελαστική ενέργεια διαμόρφωσης και αφορούν μετακινήσεις τμημάτων της αλυσίδας γύρω από τη θέση ισορροπίας.

Στην ελαστική φάση των υψηλών θερμοκρασιών, οι αλυσίδες διαθέτουν αρκετή ελαστικότητα ώστε να παρουσιάζουν διαμορφώσεις που οδηγούν σε μέγιστη εντροπία και ελάχιστη δυναμική ενέργεια. Η κυριότερη τέτοια μετάβαση είναι η υαλώδης μετάβαση, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία αρκετά υψηλότερη από ότι εμφανίζονται οι δευτερεύουσες μεταπτώσεις, και χαρακτηρίζεται ως πρωτεύουσα μετάβαση (α - transition). Στο εικόνα που ακολουθεί (Διάγρ.4.1) φαίνονται αυτές οι μεταβάσεις για ένα τυπικό πολυμερές.



Διάγραμμα 4.1: Μεταβάσεις τυπικών πολυμερών

4.3 Η κρυστάλλωση των πολυμερών

Στη στερεά κατάσταση τα πολυμερή μπορεί να είναι πλήρως άμορφα, μερικώς κρυσταλλικά ή σχεδόν τέλεια κρυσταλλικά. Πράγματι παλιότερα είχε διαπιστωθεί ότι τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων X ορισμένων πολυμερών έδειχναν λίγες μόνο κορυφές περίθλασης τύπου Bragg, πάνω στο κλασικό διάχυτο ακτινογράφημα της άμορφης (υγρής) κατάστασης. Η εξήγηση αυτού του τύπου ακτινογραφημάτων, για πολλά χρόνια ήταν η παρουσία στο δείγμα του πολυμερούς λίγων, σχετικά μικρών αλλά τέλειων κρυσταλλιτών διασπαρμένων σε μία άμορφη φάση. Έτσι προέκυψε το μοντέλο κρυστάλλωσης θυσανωτού μικυλίου (*fringed micelle model*). Τυπικές διαστάσεις των μικροκρυσταλλιτών είναι 5 – 50 nm, σημαντικά μικρότερες δηλαδή από τις διαστάσεις μιας μικροαλύσου, το μήκος της οποίας είναι δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο. Έτσι σύμφωνα με το συγκεκριμένο μοντέλο, ένα μακρομόριο περιφέρεται ή εκτείνεται διαδοχικά από άμορφες σε κρυσταλλικές, ξανά άμορφες περιοχές κ.ο.κ.[5]

Παρόλα αυτά υπάρχουν ορισμένα προβλήματα τα οποία καθιστούν το μοντέλο θυσανωτού μικυλίου ακατάλληλο και δύσκολα αποδεκτό. Η απότομη αλλαγή στην πυκνότητα του πολυμερούς από την κρυσταλλική στην άμορφη περιοχή στα όρια των μικροκρυσταλλιτών – μικυλίων είναι μάλλον απίθανη. Σε περίπτωση όμως που ορισμένοι μικροάλυσοι μπορούν να αναδιπλωθούν (*chain folding*), αυτή η εναλλαγή από την κρυσταλλική στην άμορφη κατάσταση μπορεί να γίνει κατανοητή. Το μοντέλο του θυσανωτού μικυλίου έχει σήμερα εγκαταλειφθεί.

Την θέση του έχει λάβει ένα νέο μοντέλο που μπορεί να είναι περισσότερο πολύπλοκο αλλά υποδεικνύει μεγαλύτερη τάξη στους

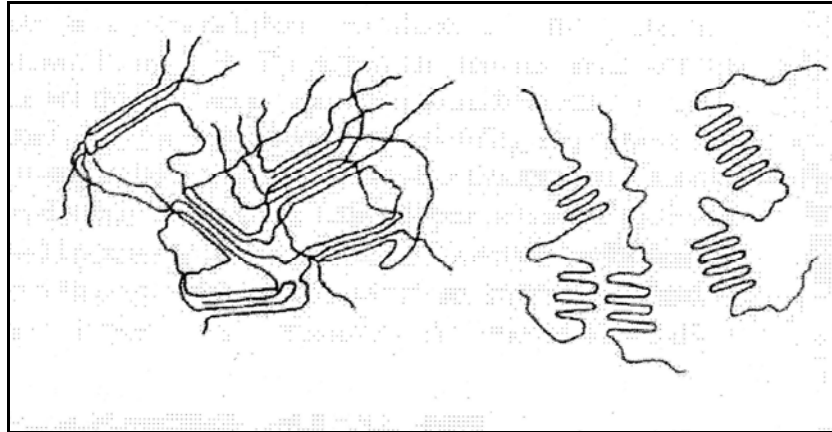
μικροκρυσταλλίτες. Σημαντική ώθηση στην ανάπτυξη των νέων ιδεών έδωσε η ανάπτυξη της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και η πειραματική παρασκευή απλών κρυστάλλων (μονοκρυστάλλων) πολυμερών σημαντικά μεγαλύτερων διαστάσεων από ότι υποδεικνύει το μοντέλο του θυσανωτού μικυλίου.

Ήδη από το 1957 οι ερευνητές Till και Keller είχαν παράγει απλούς κρυστάλλους πολυαιθυλενίου μέχρι 10 μm σε μια διάσταση. Έκτοτε η παραγωγή μονοκρυστάλλων έχει επεκταθεί και σε πολλά άλλα πολυμερή. Η εκπληκτική ιδιοτυπία των περισσότερων από αυτούς τους κρυστάλλους είναι ότι ο άξονας των ομοιοπολικών δεσμών των μακροαλύσεων είναι κάθετος προς την πλευρά των μεγαλύτερων διαστάσεων των κρυστάλλων. Η ιδιότητα αυτή, η οποία συμβιβάζεται και με τα δεδομένα των ηλεκτρονικών μικρογραφημάτων, οφείλεται στην πολλαπλή αναδίπλωση της μικροαλύσου με τυπικό μήκος δίπλωσης μέσα στο κρυσταλλικό δίκτυο περίπου εκατό άτομα της κυρίας αλύσου. Το πάχος τους κρυστάλλου αυξάνει με την θερμοκρασία κατά την κρυστάλλωση ή κατά την ανόπτηση (annealing) σε μία υψηλότερη θερμοκρασία. Για παράδειγμα, ένας απλός κρύσταλλος πολυαιθυλενίου πάχους 10 nm μπορεί να σχηματισθεί στους 100° C. Αν ο ίδιος κρύσταλλος θερμανθεί στους 130° C για αρκετές ώρες, το πάχος θα φτάσει τα 40 nm.

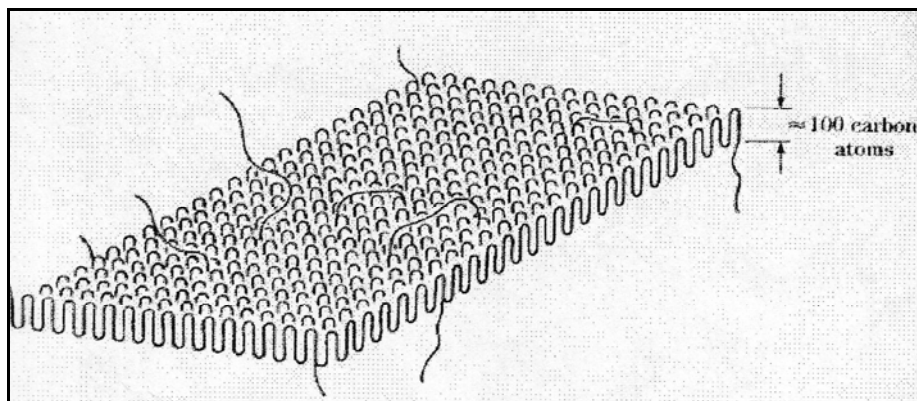
Όσον αφορά την αναδίπλωση των μικροαλύσεων κατά την κρυστάλλωση, μία κινητική εξήγηση που μπορεί να δοθεί είναι η σημαντική αύξηση του ρυθμού κρυστάλλωσης. Βέβαια, κρύσταλλοι με κανονικά διευθετημένες πλήρως εκτεταμένες μακροαλύσεις, θα ήταν από θερμοδυναμικής άποψης σταθερότεροι, αλλά ο σχηματισμός τους εμποδίζεται για καθαρά κινητικούς λόγους, όταν οι μακροάλυσοι είναι πολύ μεγαλύτερου μήκους. Το παραπάνω μοντέλο της αναδιπλούμενης μακροαλύσου (*folded – chain model*) γίνεται αποδεκτό και για την περίπτωση των μερικά κρυσταλλικών πολυμερών. Στην περίπτωση πολυμερών δειγμάτων χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητας, οι διάσπαρτοι μικροκρυσταλλίτες δεν μπορούν να θεωρηθούν ως ογκώδεις σταυροδεσμοί (cross links), οι οποίοι δίνουν στο δείγμα ένα χαρακτήρα ελαστοελαστικότητας καθώς και ένα βαθμό αυξημένης διαστατικής σταθερότητας. Εν αντιθέσει όμως με τους συνήθεις σταυροδεσμούς, που είναι ομοιοπολικοί δεσμοί, οι παραπάνω σταυροδεσμοί τήκονται όταν το δείγμα υπόκειται σε τάση εφέλκυσμού πέραν ενός σημείου διαρροής (yield point) στην ασκούμενη τάση. Στην περίπτωση δείγματος με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, μπορεί αυτό να θεωρηθεί σχεδόν καθαρό κρυσταλλικό υλικό αλλά με πολυάριθμες αταξίες.

Στην εικόνα 4.1 παρουσιάζεται μια απλοποιημένη παράσταση των δύο μοντέλων, α) το μοντέλο του θυσανωτού μικυλίου και β) το μοντέλο της αναδιπλωμένης αλύσου. Στην εικόνα 4.2 φαίνεται ο τρόπος που

επικάθονται τα διάφορα κρυσταλλικά φυλλίδια (lamelle) το ένα στο άλλο. Τέτοια φυλλίδια ή συστάδες φυλλιδίων με διαφορετικούς προσανατολισμούς θεωρείται ότι καταλαμβάνουν όλο τον όγκο του δείγματος πολυμερούς υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας. [52]



Εικόνα 4.1: Σχηματική παράσταση των δύο μοντέλων

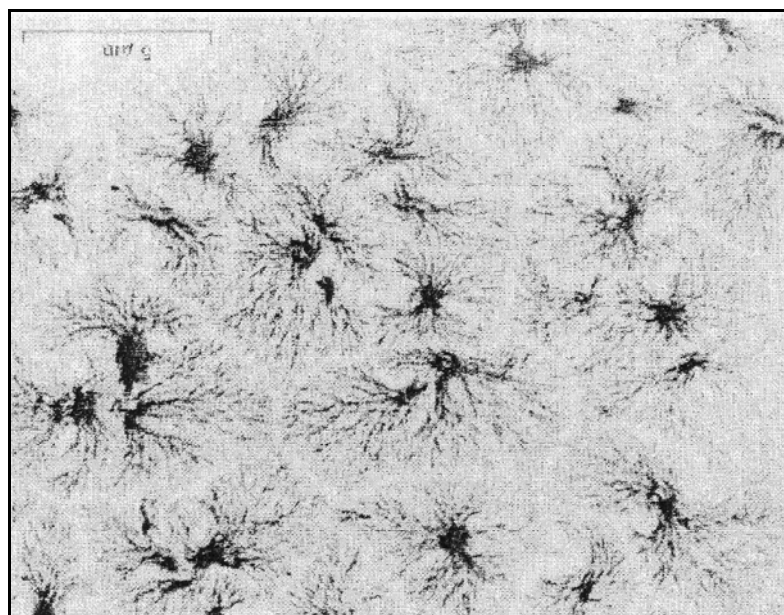


Εικόνα 4.2: Επικάθιση κρυσταλλικών φυλλιδίων

4.4 Κρυστάλλωση από τήγματα πολυμερών

Ιδιαίτερης σημασίας είναι η μορφολογία των πολυμερών που κρυσταλλώνονται από το τήγμα τους. Και σ' αυτή την περίπτωση, συστάδες φυλλιδίων τυπικού πάχους 10 nm παρατηρούνται διασπαρμένες καθ' όλο τον όγκο του δείγματος του πολυμερούς. Η συχνότητα αυτών των συστάδων είναι συνάρτηση του βαθμού κρυσταλλικότητας του δείγματος, ο οποίος με τη σειρά του εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες κρυστάλλωσης όσο και από την φύση της μικροαλύσου. Όταν το πολυμερές κρυσταλλώνεται από το τήγμα του, η μορφολογία που ακολουθείται είναι εκείνη της σφαιρουλιτικής ανάπτυξης (spherulitic growth). Οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται ακτινωτά

από τα κέντρα εμπυρήνωσης σε δομές που αναφέρονται σαν *σφαιρουλίτες* (Εικ.4.3). Οι σφαιρουλίτες αυξάνονται μέχρις ότου το μέτωπό τους συναντήσει το μέτωπο γειτονικών σφαιρουλιτών. Σε γενικές γραμμές οι σφαιρουλίτες είναι διαφορετικού μεγέθους και βαθμού κρυσταλλικής τελειότητας και έχουν την τάση να καταλάβουν όλο τον όγκο του κρυσταλλικού υλικού. Ο ρόλος των σφαιρουλιτών στα πολυμερή είναι ανάλογος του ρόλου των κρυσταλλικών κόκκων (grains) στα πολυκρυσταλλικά μέταλλα. Η δυνατότητα ελέγχου αυτών των μορφολογιών είναι μεγάλης σημασίας. [52]



Εικόνα 4.3: Σχηματική παράσταση σφαιρουλιτών

Από μικροσκοπικής άποψης, τα λεπτομερέστερα δομικά χαρακτηριστικά των σφαιρουλιτών μελετώνται με την βοήθεια ενός συνδυασμού μεθόδων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και περίθλασης ακτίνων X. Μέσω αυτών των τεχνικών έχει δειχθεί ότι οι σφαιρουλίτες συνίστανται από φυλλίδια τα οποία αυξάνουν ακτινωτά από ένα κεντρικό πυρήνα. Κοντά στον πυρήνα τα φυλλίδια είναι σχεδόν παράλληλα μεταξύ τους. Όσο όμως απομακρύνονται από τον πυρήνα αποκλίνουν, στρέφονται και διακλαδώνονται προκειμένου να σχηματίσουν τη συνολική δομή, που είναι ο ακτινικά συμμετρικός σφαιρουλίτης. Και σε αυτή την περίπτωση το τυπικό πάχος των φυλλιδίων είναι 10 nm και η αναδίπλωση των μακροαλύσεων είναι προφανής. Είναι κατανοητό ότι οι βαθμοί κρυσταλλικότητας που επιτυγχάνονται κατά την κρυστάλλωση από το τήγμα είναι μικρότεροι σε σχέση με τους βαθμούς που επιτυγχάνονται, όταν η κρυστάλλωση γίνεται από διάλυμα. Στην πρώτη περίπτωση και λόγω της ακτινικής ανάπτυξης των φυλλιδίων των σφαιρουλιτών, υπάρχει αρκετός χώρος μεταξύ των φυλλιδίων όπου

τακτοποιείται το μη κρυσταλλικό υλικό (άμορφες περιοχές). Με τη ανόπτηση βέβαια αυτός ο χώρος μπορεί να περιορισθεί σημαντικά.[5, 52]

4.5 Θερμοδυναμική της κρυστάλλωσης πολυμερών

Κατά την τήξη του κρυσταλλικού πολυμερούς, η θερμοκρασία τήξης T_m ισούται με:

$$T_m = \Delta H_U / \Delta S_U$$

όπου: ΔH_u και ΔS_u είναι η ενθαλπία τήξης και η εντροπία τήξης αντίστοιχα ανά mol επαναλαμβανόμενης μονάδας. Η ενθαλπία τήξης ενός μερικά κρυσταλλωμένου πολυμερούς εξαρτάται από το βαθμό της κρυσταλλικότητάς του. Αν Δh_c και Δh είναι η ανά γραμμάριο ενθαλπία τήξης του καθαρού κρυσταλλικού και του δείγματος αντίστοιχα, τότε ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι:

$$\chi_c = \Delta h / \Delta h_c$$

Σε ένα δείγμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς έχουμε κατά κανόνα μία κατανομή μεγεθών των κρυστάλλων του. Οι πολύ μικροί κρύσταλλοι τήκονται ευκολότερα από τους πολύ μεγάλους και αυτό έχει ως συνέπεια την εμφάνιση περιοχής τήξης αντί σημείου τήξης. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες αναπτύσσονται ευχερέστερα μεγαλύτεροι κρύσταλλοι με συνέπεια την αύξηση της αντίστοιχης θερμοκρασίας τήξης. Επομένως θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι το σημείο τήξης του πολυμερούς τείνει προς μια οριακή τιμή όταν το μέγεθος του κρυστάλλου γίνεται απείρως μεγαλύτερο. [5]

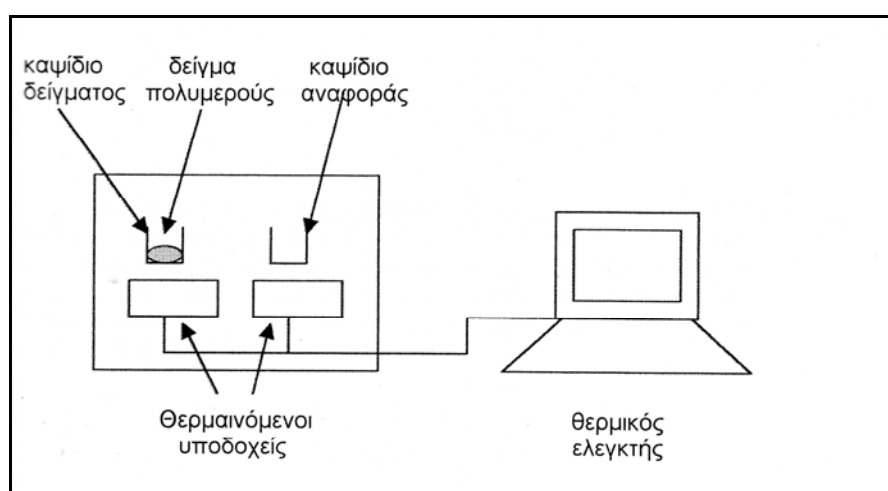
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΘΟΔΟΣ DSC

5.1 Εισαγωγή

Μία αρκετά διαδεδομένη τεχνική θερμικής ανάλυσης υλικών είναι η *διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης* ή αλλιώς *DSC (Differential Scanning Calorimetry)*. Χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Η διάταξη DSC σαρώνει μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την απόκριση του δείγματος του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται.

5.2 Αρχή Λειτουργίας της Μεθόδου DSC



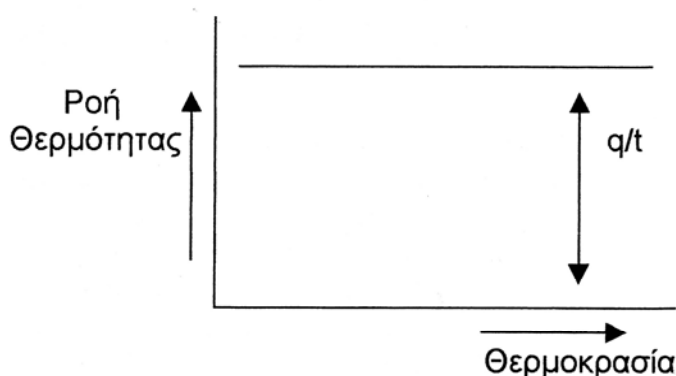
Εικόνα 5.1: Αρχή λειτουργίας DSC

Η αρχή της λειτουργίας του DSC φαίνεται στην παραπάνω εικόνα (Εικ.5.1). Πιο αναλυτικά, μέσα σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, όπου το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς που εξετάζεται, ενώ το άλλο είναι κενό (καψίδιο αναφοράς). Στο περιβάλλον των υποδοχέων με την ροή αζώτου δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα και ο θερμικός ελεγκτής του υπολογιστή αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο

σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους υποδοχείς μετράται με μεγάλη ακρίβεια μέσω υπερευαίσθητων θερμοζυγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμικού ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς τους. Τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και κατά συνέπεια το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα προκειμένου να διατηρήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς.

5.3 Περιγραφή της Μεθόδου DSC

Σε ένα πείραμα DSC μετράται με ακρίβεια το πόσο περισσότερη ροή θερμότητας απαιτεί ο αριστερός υποδοχέας σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Αυτό που προκύπτει από την διάταξη DSC είναι ένα διάγραμμα της ροής της θερμότητας ως προς την θερμοκρασία, δηλαδή ένα θερμογράφημα. Η μορφή του διαγράμματος αυτού είναι η ακόλουθη. (Διάγρ. 5.1)

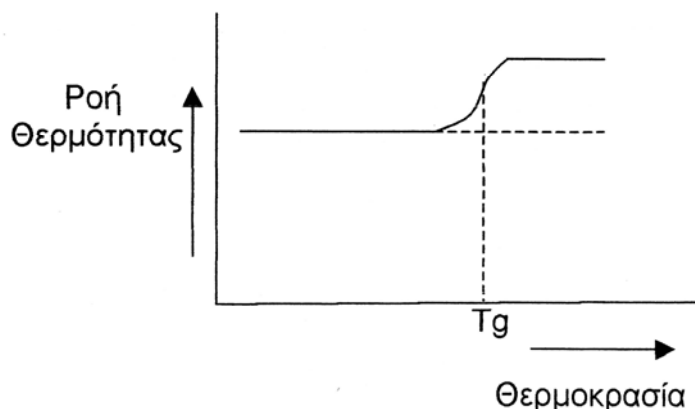


Διάγραμμα 5.1

Όταν αναφερόμαστε στο ρυθμό θέρμανσης εννοούμε τη μεταβολή της θερμοκρασίας στη μονάδα χρόνου, $\Delta T / t$. Ο χρήστης της διάταξης, ορίζει τον ρυθμό θέρμανσης με τον οποίο η διάταξη DSC θα σαρώσει μια συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή. Διαιρώντας κατά μέλη την ροή θερμότητας με το ρυθμό θέρμανσης προκύπτει η ειδική θερμοχωρητικότητα του πολυμερούς C_p , δηλαδή:

$$(q/t) / (\Delta T/t) = q/\Delta T = C_p$$

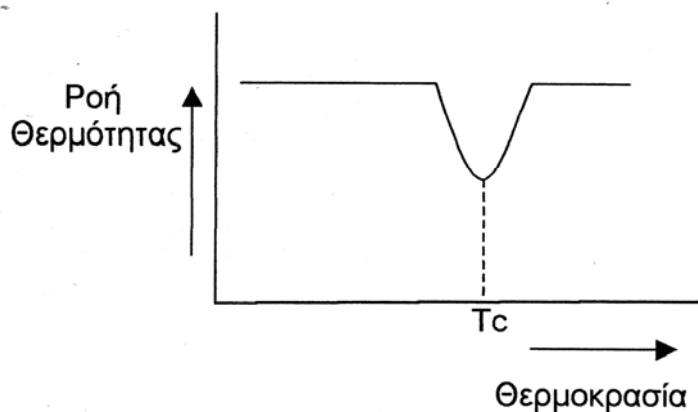
Από κάποια θερμοκρασία και μετά, το διάγραμμα DSC μεταβάλλεται όπως παρακάτω (Διάγρ. 5.2):



Διάγραμμα 5.2

Η παρατηρούμενη απότομη αύξηση στη ροή θερμότητας οφείλεται στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς. Στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης επίσης παρατηρείται μια τέτοια απότομη μεταβολή στην ειδική θερμότητα. Επομένως το διάγραμμα DSC υποδεικνύει ποια είναι θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς που μελετάται. Με άλλα λόγια το διάγραμμα DSC είναι μια τεχνική προσδιορισμού της T_g των πολυμερών. Στο παραπάνω διάγραμμα η μεταβολή δεν είναι εντελώς απότομη αλλά συντελείται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος. Συνήθως παίρνουμε τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο σημείο καμπής στο διάγραμμα ως την T_g του πολυμερούς.

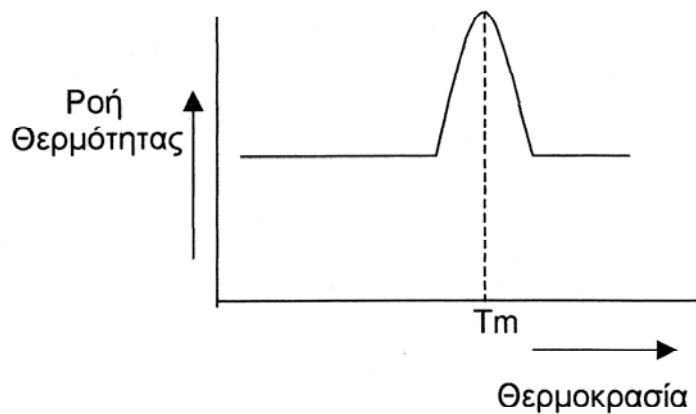
Η μέθοδος DSC είναι χρήσιμη και για άλλους λόγους. Έστω ότι το πολυμερές το οποίο εξετάζεται είναι κρυσταλλώσιμο. Αν συνεχίσουμε να θερμαίνουμε τους υποδοχείς θα φτάσουμε σε μία θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές θα έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια ώστε να ανασυνταχθεί και από άμορφο να γίνει ημικρυσταλλικό. Η κρυστάλλωση όμως είναι μία εξώθερμη διεργασία. Εφόσον το δείγμα του πολυμερούς παράγει θερμότητα καθώς κρυσταλλώνεται, ο υποδοχέας του απαιτεί λιγότερη ροή θερμότητας για να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης. Το διάγραμμα DSC θα πρέπει σε αυτή την φάση να παρουσιάζει την ακόλουθη μορφή. (Διάγρ. 5.3)



Διάγραμμα 5.3

Η εμφανιζόμενη κοιλότητα στο διάγραμμα, η οποία είναι μια ανεστραμμένη κορυφή, παρέχει σημαντικές πληροφορίες. Η θερμοκρασία στο κατώτατο σημείο της κοιλότητας θεωρείται συνήθως ως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c του πολυμερούς. Η κρυστάλλωση είναι μια θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης. Το εμβαδόν της κοιλότητας είναι ανάλογο της λανθάνουσας θερμότητας κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Η σταθερά αναλογίας προκύπτει με κανονικοποίηση (calibration) με τη βοήθεια προτύπων δειγμάτων των οποίων γνωρίζουμε με ακρίβεια την αντίστοιχη λανθάνουσα θερμότητα. Βέβαια σε περίπτωση που το πολυμερές δεν είναι κρυσταλλώσιμο, δεν προκύπτει τέτοια κοιλότητα στο διάγραμμα DSC.

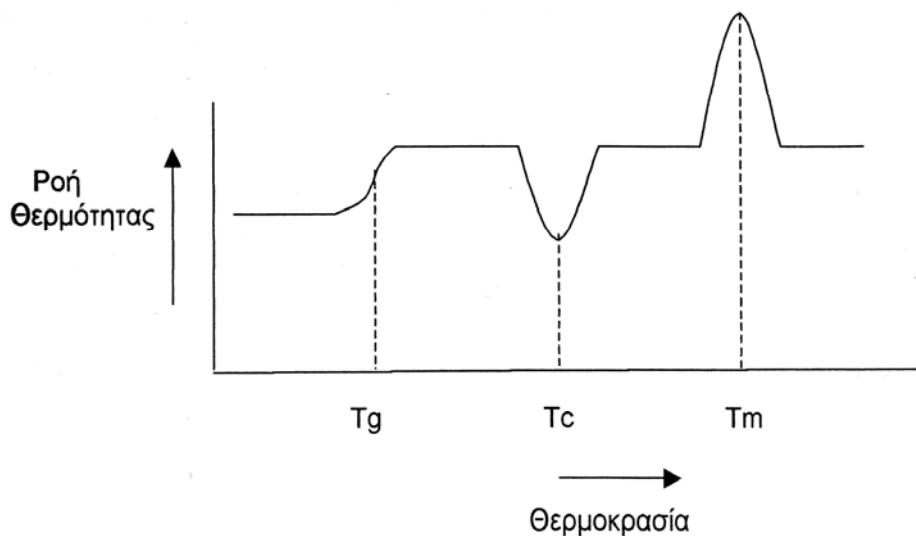
Εάν συνεχιστεί η θέρμανση των υποδοχέων και πέραν της T_c , θα προκύψει ακόμα μία θερμική μετάπτωση πρώτης τάξεως: την τήξη του ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Αφού η τήξη υπάγεται στις μεταπτώσεις πρώτης τάξεως, η θερμοκρασία δεν θα αυξηθεί προτού τακεί και ο τελευταίος κρύσταλλος. Η τήξη είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς θα απορροφήσει πολύ περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς, προκειμένου να διατηρήσει σταθερό ρυθμό θέρμανσης και στους δύο υποδοχείς. Αυτή η διαφορά στη ροή θερμότητας εμφανίζεται στο διάγραμμα DSC ως μια κορυφή όπως φαίνεται παρακάτω. (Διάγρ. 5.4)



Διάγραμμα 5.4

Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερούς μπορεί να υπολογιστεί μετρώντας το εμβαδόν αυτής της κορυφής. Συνήθως η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ανώτατο σημείο αυτής της κορυφής λαμβάνεται ως η θερμοκρασία τήξης T_m του πολυμερούς.

Από την ένωση των παραπάνω διαγραμμάτων προκύπτει η τελική συνολική καμπύλη για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. (Διάγρ. 5.5)



Διάγραμμα 5.5

Εάν το πολυμερές είναι άμορφο και όχι κρυσταλλικό, το διάγραμμα DSC, μοιάζει μόνο με το πρώτο τμήμα της παραπάνω συνολικής καμπύλης.

Από την τεχνική DSC αντλούμε πληροφορίες σχετικά με τις θερμοκρασίες στις οποίες συντελούνται οι θερμικές μεταπτώσεις καθώς και για τον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου και του

κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα. Βασική προϋπόθεση για αυτόν τον υπολογισμό είναι η γνώση της λανθάνουσας θερμότητας τήξης του πολυμερούς ΔH_m . Η διαδικασία προσδιορισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας είναι η ακόλουθη. Αρχικά μετράμε το εμβαδόν της κορυφής τήξης του πολυμερούς στο διάγραμμα DSC. Αφού το διάγραμμα παριστά ροή θερμότητας ανά γραμμάριο υλικού ως προς τον ρυθμό θέρμανσης, το παραπάνω εμβαδόν θα δίνεται σε (J/g) x (K/s). Συνήθως διαιρούμε το εμβαδόν με το ρυθμό θέρμανσης οπότε το προκύπτον πηλίκο έχει μονάδες J/g. Επειδή όμως γνωρίζουμε τη μάζα του δείγματος που μελετάμε, πολλαπλασιάζοντας το παραπάνω πηλίκο με τη μάζα παίρνουμε την ενθαλπία τήξης H_m του δείγματος σε μονάδες J. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία για την κορυφή κρυστάλλωσης H_c του δείγματος επίσης σε J. Αφαιρώντας την ενθαλπία κρυστάλλωσης από την ενθαλπία τήξης παίρνουμε:

$$H_m - H_c = H'$$

Η ενθαλπία H' αντιστοιχεί στην ενθαλπία τήξης εκείνου του τμήματος του δείγματος που ήταν ήδη κρυσταλλικό κάτω από την θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Διαιρώντας αυτή την ενθαλπία (J) με την λανθάνουσα θερμότητα τήξης (J / g) παίρνουμε τη συνολική μάζα m_c του πολυμερούς που ήταν κρυσταλλικό κάτω από την θερμοκρασία κρυστάλλωσης, δηλαδή πριν τη δοκιμή DSC. Το κλάσμα του κρυσταλλικού πολυμερούς δίνεται απλά από τον λόγο αυτής της μάζας με την συνολική μάζα m_{ol} του δείγματος ή:

$$\% \text{ βαθμός κρυσταλλικότητας} = 100 \times m_c / m_{ol}$$

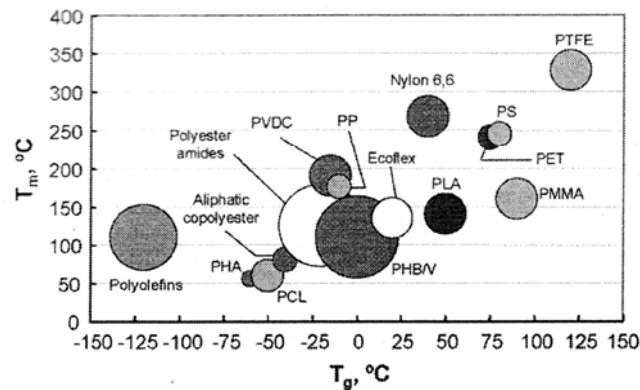
Είναι ακριβώς αυτές οι δυνατότητες που καθιστούν την τεχνική DSC ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο στην επιστήμη των πολυμερών.

5.4 Αποτελέσματα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για το PLA

5.4.1 Θερμικές Ιδιότητες

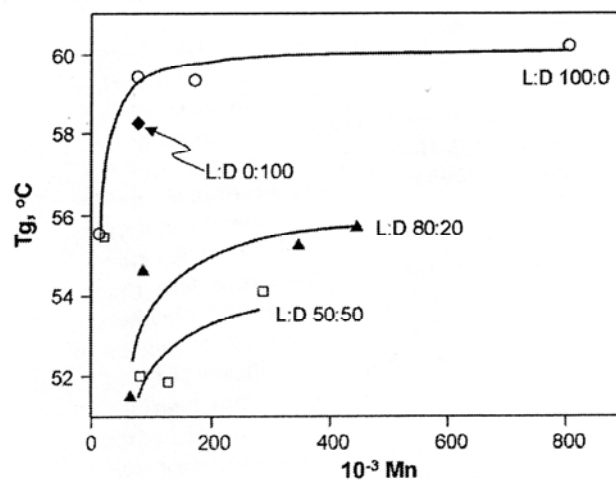
Παρόμοια με πολλά θερμοπλαστικά πολυμερή, το ημικρυσταλλικό PLA παρουσιάζει T_g και T_m . Για θερμοκρασίες άνω των 58°C το PLA είναι μαλακό, ενώ για χαμηλότερες θερμοκρασίες γίνεται υαλώδες. Από την θερμοκρασία της β – μετάπτωσης και κάτω το πολυμερές φέρεται ως ψαθυρό. Στο διάγραμμα 5.6 παρουσιάζεται η σύγκριση των

θερμοκρασιών T_g και T_m του PLA σε σχέση με άλλα πολυμερή. Όπως φαίνεται το PLA έχει σχετικά υψηλότερη T_g και χαμηλότερη T_m .



Διάγραμμα 5.6: Σύγκριση των θερμοκρασιών T_g και T_m του PLA σε σχέση με άλλα θερμοπλαστικά πολυμερή

Η θερμοκρασία T_g του PLA εξαρτάται από το μοριακό βάρος καθώς και από την οπτική καθαρότητα του πολυμερούς (Διάγρ. 5.7). Πιο συγκεκριμένα, οι μέγιστες τιμές της T_g είναι 60.2, 56.4 και 54.6° C για PLA που αποτελείται από 100, 80 και 50 % L- στερεοϊσομερή συστατικά αντίστοιχα.

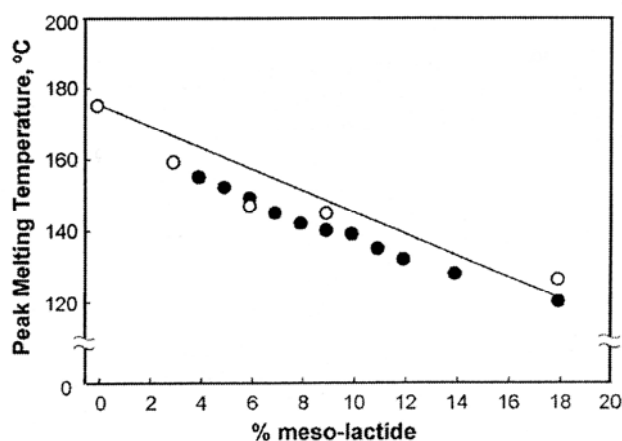


Διάγραμμα 5.7: Μεταβολή της T_g σε σχέση με το μοριακό βάρος για διαφορετικές LD-PLA μορφές

Η υαλώδης μετάπτωση του πολυγαλακτικού οξέος εξαρτάται επίσης από την θερμική προϊστορία του πολυμερούς. Η απότομη ψύξη του πολυμερούς από το σημείο τήξεως μ' ένα υψηλό ψυκτικό ποσοστό (>500° C/min) θα έχει ως αποτέλεσμα ένα άμορφο πολυμερές. Τα PLA πολυμερή με χαμηλή κρυσταλλικότητα έχουν την τάση να υφίστανται ραγδαία γήρανση μετά από την πάροδο κάποιων ημερών. Αυτό το

φαινόμενο αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα στην ψαθυρότητα του PLA.

Η θερμοκρασία τήξεως T_m του PLA αποτελεί επίσης μια απόδειξη της οπτικής καθαρότητας του πολυμερούς. Η μέγιστη εφικτή πρακτική τιμή της T_m για στερεοχημικά καθαρά PLA (και για L και για D μορφές) είναι περίπου στους 180°C με ενθαλπία $40 - 50\text{ J/g}$. Η παρουσία της meso – λακτόζης (meso – lactide) στη χημική σύνθεση του PLA μπορεί να προξενήσει μια T_m γύρω στους 50°C , αναλόγως με την ποσότητα της D- λακτόζης που υπάρχει στο πολυμερές.



Διάγραμμα 5.8: Μέγιστες τιμές της T_m ως συνάρτηση της meso-λακτόζης

Στο διάγραμμα 5.8 παρουσιάζεται η μεταβολή της T_m συναρτήσει του ποσοστού % της meso – λακτόζης που υπάρχει στο PLA, σύμφωνα με πληροφορίες των Witzke [53] και Hartmann [54]. Η σχέση που συνδέει την T_m και την meso – λακτόζη είναι η ακόλουθη:

$$T_m (^{\circ}\text{C}) \approx 175^{\circ}\text{C} - 300 W_m$$

όπου W_m είναι το κλάσμα της meso – λακτόζης για επίπεδο κάτω του 0.18 ενώ ο όρος 175°C είναι η θερμοκρασία τήξης του PLA που συνίσταται 100% από L – lactide. Οι τυπικές τιμές της T_m για το PLA είναι μεταξύ 130 και 160°C .

5.4.2 Κρυσταλλική Συμπεριφορά

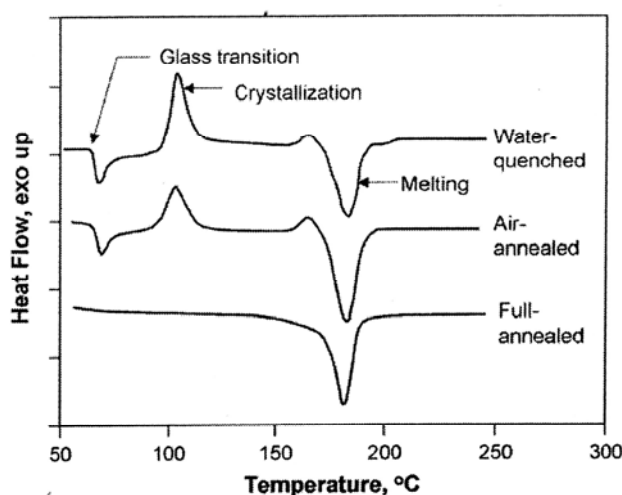
Οι φυσικές, μηχανικές καθώς και οι ιδιότητες φραγμού του PLA εξαρτώνται από την στερεοστατική μορφολογία του και την κρυσταλλικότητά του. Η κρυσταλλική συμπεριφορά του PLA έχει

μελετηθεί από πολλούς επιστήμονες. Το πολυγαλακτικό οξύ μπορεί να είναι είτε άμορφο είτε ημικρυσταλλικό, αναλόγως της στερεοχημικής και θερμικής του προΐστορίας. Η κρυσταλλικότητα του PLA συνήθως καθορίζεται μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Έχοντας μετρήσει την λανθάνουσα θερμότητα τήξης ΔH_m και την λανθάνουσα θερμότητα κρυστάλλωσης ΔH_c , η κρυσταλλικότητα προσδιορίζεται μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$\text{Κρυσταλλικότητα (\%)} = \Delta H_m / 93,1 \times 100$$

όπου ο παράγοντας 93.1 J/g είναι η ΔH_m για 100% κρυσταλλικό PLLA ή PDLA ομοπολυμερή.

Η απότομη ψύξη του PLA από την φάση τήξεως, θα έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μερικώς άμορφου πολυμερούς. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.9, η απότομη ψύξη του πολυμερούς από την τήξη με υψηλό ψυκτικό ποσοστό, θα έχει ως αποτέλεσμα μία εξώθερμη κορυφή στο DSC θερμογράφημα. Από την άλλη η αργή ψύξη παράγει ένα πολυμερές με υψηλότερη κρυσταλλικότητα και με χαμηλότερη λανθάνουσα θερμότητα κρυστάλλωσης. Η κρυσταλλικότητα κατά την αναθέρμανση εξαρτάται και από το ποσοστό θέρμανσης καθώς επίσης και από την από την οπτική καθαρότητα του PLA.



Διάγραμμα 5.9: DSC θερμογραφήματα για το PLA αναλόγως του τρόπου ψύξης

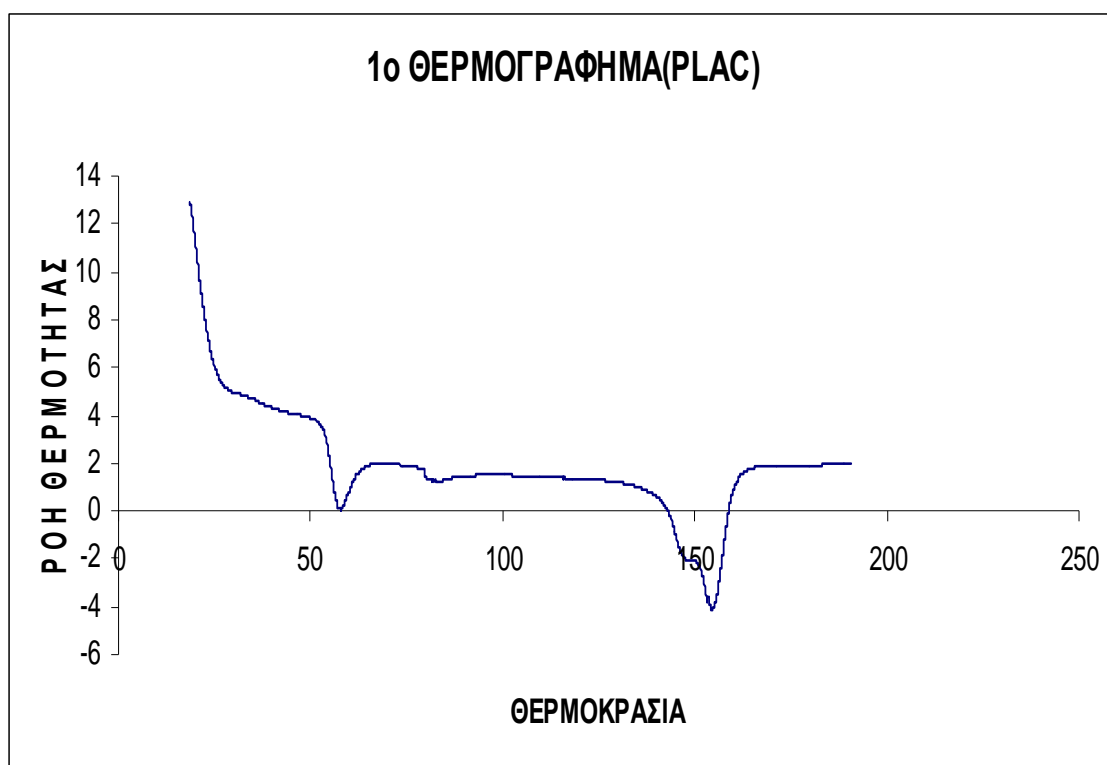
5.5 Πειραματική Διαδικασία

Παρακάτω παρουσιάζεται μία σειρά πειραμάτων για τρία δείγματα PLA. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή

της εταιρείας Setaram μοντέλο DSC 141, με δυνατότητα λειτουργίας από θερμοκρασίες υγρού αζώτου μέχρι 300° C και δυνατότητα ελεγχόμενης ψύξης και θέρμανσης.

Η πειραματική διαδικασία είναι η ακόλουθη. Αρχικά ζυγίσαμε ποσότητα της τάξης των 30 mgr και την τοποθετήσαμε στο καψίδιο του δείγματος. Στη συνέχεια εφαρμόσαμε σταθερό ρυθμό θέρμανσης 5° C/min ξεκινώντας από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι και 190° C.

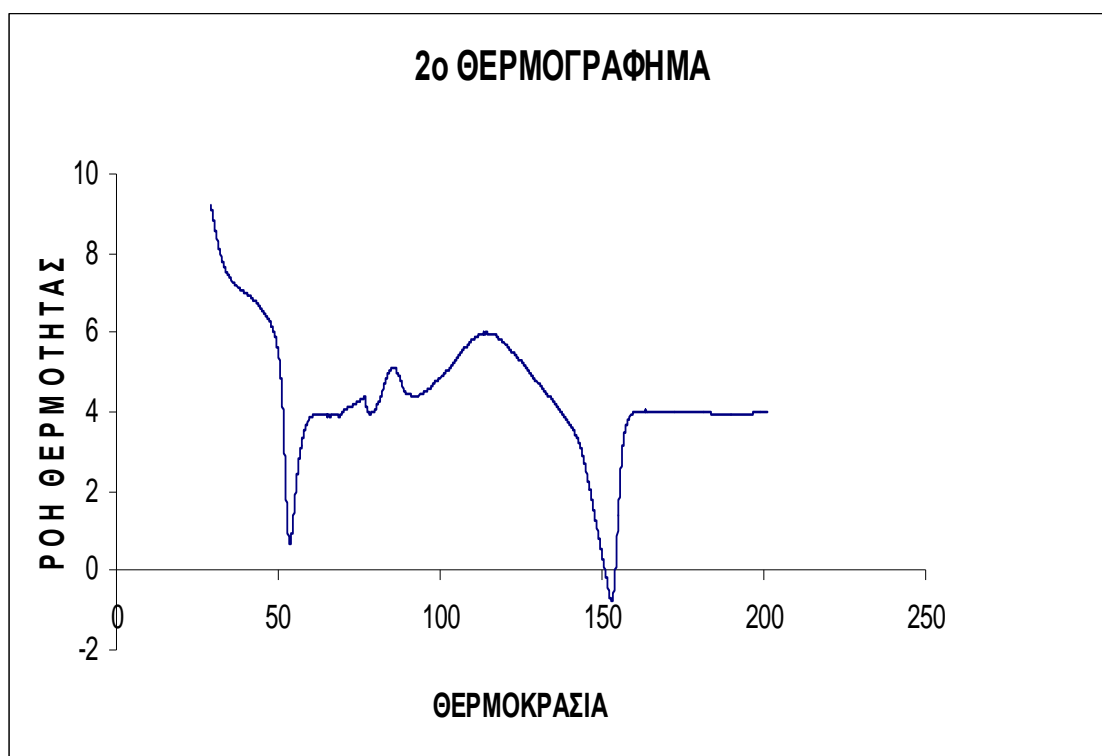
5.5.1 Πρώτο Θερμογράφημα - Σχολιασμός



Διάγραμμα 5.10

Το θερμογράφημα αυτό αφορά σ' ένα υλικό το οποίο προέκυψε με πολύ αργή ψύξη στη θερμοπρέσσα. Παρατηρούμε ότι γύρω στους 55° C εμφανίζεται μια αλλαγή στη κλίση και μία ενδόθερμη κορυφή. Αυτή είναι η περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης. Υπολογίζεται ότι $T_g=57,33^{\circ}\text{C}$. Το γεγονός ότι συνοδεύεται από την εμφάνιση μιας ενδόθερμης κορυφής αποδίδεται σε κάποια τοπική μοριακή τάξη. Μοιάζει με τάξη ατελών κρυσταλλικών περιοχών. Στη συνέχεια παρατηρείται η ενδόθερμη περιοχή της τήξεως με θερμοκρασία τήξεως $T_m= 153^{\circ}\text{C}$. Το γεγονός ότι δεν έχουμε μόνο μία κορυφή τήξεως αλλά και μία παρακρυσταλλική περιοχή πριν από αυτή, οφείλεται στην παρουσία ατελών κρυστάλλων. Με τη βοήθεια του λογισμικού υπολογίζουμε ότι $\Delta H_m=22,19\text{ J/gr}$.

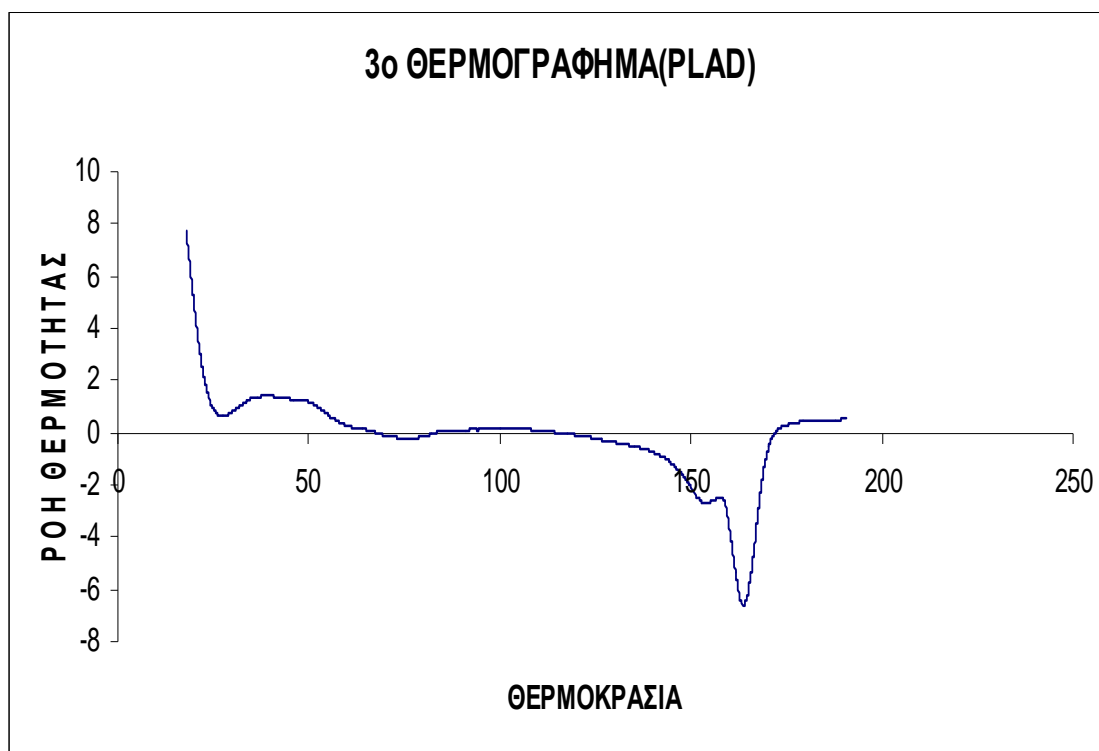
5.5.2 Δεύτερο Θερμογράφημα - Σχολιασμός



Διάγραμμα 5.11

Το θερμογράφημα αυτό αφορά σ'ένα υλικό το οποίο μετρήθηκε άμεσα μετά την μορφοποίηση. Στο υλικό αυτό εκτός από την περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης με $T_g=53,22^\circ$ και την περιοχή τήξεως με $T_m=153^\circ$, παρουσιάζεται με σαφή τρόπο και η περιοχή της κρυστάλλωσης. Συγκεκριμένα η κύρια κορυφή κρυστάλλωσης είναι $T_c=113,8^\circ$ C ενώ μια λιγότερο σημαντική κορυφή παρατηρείται στους $85,47^\circ$ C (αυτή η κορυφή οφείλεται σε ατελείς κρυστάλλους). Μέσω του λογισμικού υπολογίζεται ότι $\Delta H_m=18,61$ J/g.

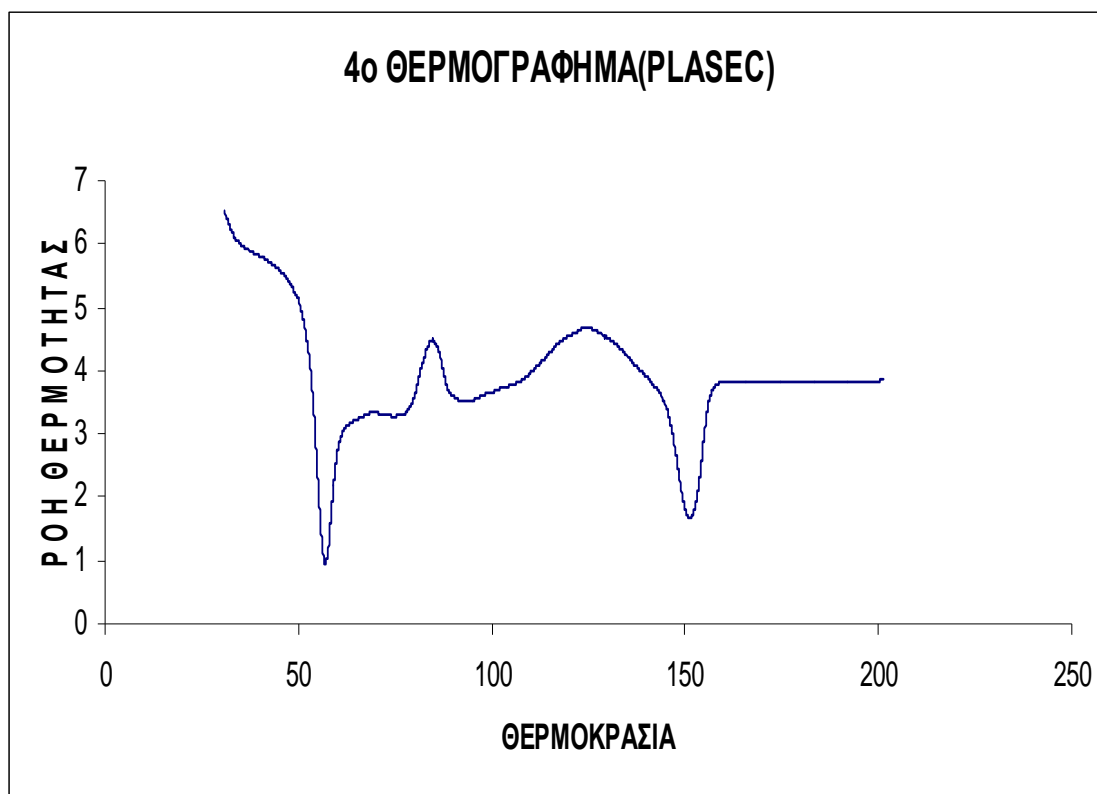
5.5.3 Τρίτο Θερμογράφημα - Σχολιασμός



Διάγραμμα 5.12

Το θερμογράφημα αυτό αφορά σ' ένα υλικό στο οποίο εφαρμόσαμε πολύ αργό ρυθμό ψύξης. Σε αυτή την περίπτωση, η T_g ανιχνεύεται στους $54,32^\circ \text{C}$ με την μορφή αλλαγής κλίσης χωρίς την εμφάνιση όμως ενδόθερμης κορυφής. Επίσης δεν παρατηρείται με σαφή τρόπο η περιοχή της κρυστάλλωσης. Στη συνέχεια έχουμε μια κορυφή τήξεως στους $163,5^\circ \text{C}$ η οποία συνοδεύεται από μία παρακρυσταλλική περιοχή (λόγω της παρουσίας ατελών κρυστάλλων). Μέσω του λογισμικού υπολογίζεται ότι $\Delta H_m = 23,11 \text{ J/g}$.

5.5.4 Τέταρτο Θερμογράφημα - Σχολιασμός



Διάγραμμα 5.13

Προκειμένου να ελέγξουμε πως οι παραπάνω μεταπτώσεις επηρεάζονται από την θερμική προϊστορία του PLA, το δοκίμιο του δεύτερου πειράματος θερμαίνεται ξανά και με αυτό τον τρόπο προέκυψε το παραπάνω θερμογράφημα. Διαπιστώνουμε μία αύξηση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (τόρα είναι $T_g=57,13^\circ\text{C}$). Οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης επηρεάστηκαν επίσης. Σε αυτή την περίπτωση η μέγιστη είναι $T_c=124,89^\circ\text{C}$ ενώ η μικρότερη επηρεάστηκε λιγότερο και είναι στους $84,17^\circ\text{C}$. Η θερμοκρασία τήξεως μειώθηκε ελαφρά ($T_m=151,33^\circ\text{C}$) ενώ η ενθαλπία τήξης μειώθηκε αισθητά ($\Delta H_m=8,73\text{ J/g}$).

5.6 Πειραματικά Αποτελέσματα

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά οι θερμοκρασίες των μεταπτώσεων για κάθε δείγμα του πολυμερούς.

Όνομασία Δείγματος	T _g (° C)	T _c (° C)	T _m (° C)	ΔH _m (J/g)	Κρυσταλλικότητα (%)
PLAC	57,33	-	153	22,19	23,83
PLA	53,22	113,8	153	18,61	19,99
PLAD	54,32	-	163,5	23,11	24,82
PLASEC	57,13	124,89	151,31	8,73	9,38

Πίνακας 5.1: Συνοπτικά πειραματικά αποτελέσματα

Συνοψίζοντας, η T_g κυμαίνεται μεταξύ 53-57° C και η T_m κυμαίνεται μεταξύ 151-163,5° C. Επίσης παρατηρούμε ότι ο τρόπος ψύξης μετά την μορφοποίηση παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Σε περιπτώσεις που ακολουθεί αργή ψύξη, δεν έχουμε περιοχή κρυστάλλωσης ενώ συνήθως πριν την τήξη παρατηρούνται παρακρυσταλλικές περιοχές (λόγω παρουσίας ατελών κρυστάλλων). Ακόμη, είναι προφανές ότι θερμική προϊστορία επηρεάζει τις μεταπτώσεις του PLA. Ο 1^{ος} γύρος θέρμανσης αποδιοργανώνει τις κρυσταλλικές περιοχές. Κατά την ψύξη προσπαθεί να αναδομήσει τις κρυσταλλικές του ιδιότητες και γι αυτό στο 2^ο γύρο θέρμανσης η λανθάνουσα θερμότητα τήξης είναι μικρότερη (κατ' επέκταση και η κρυσταλλικότητα είναι σε χαμηλότερα επίπεδα).

Σε όλες τις περιπτώσεις προκειμένου να υπολογίσουμε την επί της εκατό κρυσταλλικότητα, διαιρούμε την πειραματικά υπολογιζόμενη θερμοκρασία τήξης με την ενθαλπία τήξης του τέλειου κρυστάλλου 93,1 J/gr (Πίνακας 5.1). Επίσης από τον πίνακα αυτό προκύπτει μια μέση τιμή περίπου 19,5 % σε κρυσταλλικότητα για το PLA, η οποία μπορεί να εμφανίζει μεγαλύτερες διακυμάνσεις ανάλογα με τη θερμική προϊστορία του υλικού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΔΟΚΙΜΗ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

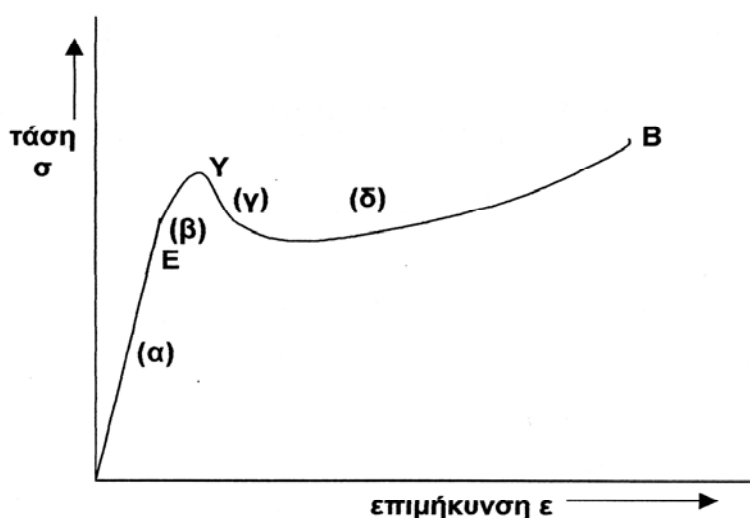
6.1 Εισαγωγή

Μία από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες δοκιμές της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυμερών είναι η δοκιμή εφελκυσμού (tensile test). Η δοκιμή αυτή μας δίνει τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης (σ - ϵ). Μία τέτοια δοκιμή προσδιορίζει την ικανότητα του υλικού να αντέχει σε δυνάμεις που τείνουν να το εκτείνουν και το βαθμό στο οποίο το υλικό έχει εκταθεί ή παραμορφωθεί πριν τη θραύση του. Υπάρχει ένα πλήθος παραγόντων που επηρεάζουν τη μορφή ενός διαγράμματος τάσης – παραμόρφωσης. Μερικοί από αυτούς είναι η θερμοκρασία, ο ρυθμός επιμήκυνσης, η προϊστορία του υλικού, η γεωμετρία του δοκιμίου, η εξωτερική πίεση και το περιβάλλον. Ένα τέτοιο διάγραμμα είναι χρήσιμο μόνο όταν είναι πλήρως καθορισμένοι οι προηγούμενοι παράγοντες.

Σε μια διάταξη εφελκυσμού, τα άκρα των δοκιμίων συγκρατούνται από δύο ειδικούς σφιγκτήρες (αρπάγες), οι οποίοι απομακρύνονται μεταξύ τους με απόλυτα ελεγχόμενη ταχύτητα, επιβάλλοντας έτσι ελεγχόμενο ρυθμό παραμόρφωσης του δοκιμίου. Πάνω στο δοκίμιο είναι προσαρμοσμένο ένα επιμηκυνσιόμετρο για τον ακριβή έλεγχο της παραμόρφωσης του δοκιμίου.

Στο σχήμα που ακολουθεί (Διάγρ.6.1) φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης (σ - ϵ) ενός πολυμερούς. Στις χαμηλές παραμορφώσεις, η καμπύλη σ - ϵ είναι ευθεία γραμμή μέχρι το σημείο E. Η περιοχή αυτή (περιοχή α του διαγράμματος) ονομάζεται *γραμμική ελαστική περιοχή του υλικού*. Από την κλίση της γραμμής αυτής προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας (Young Modulus) E του υλικού. Μετά το σημείο E ακολουθεί η *μη γραμμική ελαστική περιοχή* (περιοχή β του διαγράμματος). Η καμπύλη αυτή εμφανίζει ένα μέγιστο στο σημείο Y. Το σημείο αυτό ονομάζεται *σημείο διαρροής (yield point)*, η αντίστοιχη τάση σ_Y καλείται *τάση διαρροής (yield strength)* ενώ η αντίστοιχη παραμόρφωση *επιμήκυνση διαρροής (elongation at strength)*. Μετά το σημείο διαρροής το υλικό συνεχίζει να παραμορφώνεται με τάση μικρότερη της σ_Y , με την εμφάνιση στένωσης ή λαιμού στο δοκίμιο (περιοχή γ του διαγράμματος). Αυτή η περιοχή ονομάζεται *περιοχή*

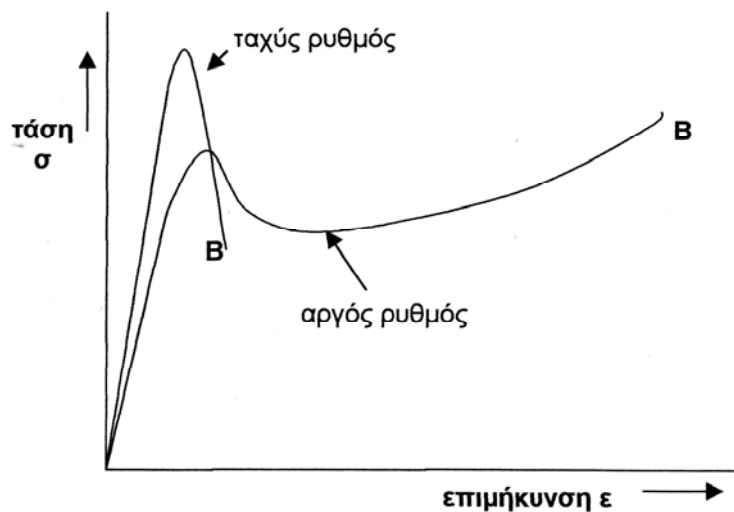
λαίμωσης (*necking*). Μετά την περιοχή λαιμωσης το δοκίμιο παραμορφώνεται υπό σταθερή σχεδόν τάση. Στην περιοχή αυτή (περιοχή δ του διαγράμματος), το υλικό συμπεριφέρεται κατά κάποιο τρόπο, σαν εύκολα παραμορφώσιμο ή εύπλαστο, παρά το γεγονός ότι δεν θερμαίνεται εξωτερικά. Το φαινόμενο αυτό καλείται *ψυχρή έλαση* (*cold drawing*). Σε μεγάλες παραμορφώσεις η τάση αυξάνει συνήθως και πάλι μέχρι το τελικό σημείο θραύσης B. Η τάση σ_B στο σημείο θραύσης ονομάζεται *τάση θραύσης ή αντοχή σε εφελκυσμό* (*tensile or ultimate strength*) και η παραμόρφωση ϵ_B *επιμήκυνση κατά τη θραύση* (*elongation at break*). Για ορισμένες εφαρμογές οι οποίες απαιτούν μεγάλη αντοχή, η κρίσιμη τάση του υλικού θεωρείται η σ_Y και όχι η σ_B .



Διάγραμμα 6.1: Τυπικό Διάγραμμα Τάσης-Παραμόρφωσης

Σε ένα ελαστικό στερεό η διάρκεια μιας δοκιμής εφελκυσμού δεν επηρεάζει την απόκριση του υλικού, όμως στην περίπτωση ιξωδοελαστικού υλικού (όπως είναι τα πολυμερή), μία μόνο δοκιμή εφελκυσμού με ένα συγκεκριμένο ρυθμό παραμόρφωσης, δεν αρκεί για την εκτίμηση της μηχανικής συμπεριφοράς ενός πολυμερούς.[5]

Στο παρακάτω σχήμα (Διάγρ. 6.2) φαίνεται η διαφορετική συμπεριφορά που παρουσιάζει ένα μη πλαστικοποιημένο PVC για δύο ρυθμούς παραμόρφωσης: έναν υψηλό (μεγαλύτερο από 1 mm/s), και έναν χαμηλό (μικρότερο από 0,05 mm/s). Το υλικό συμπεριφέρεται εντελώς διαφορετικά στις δύο αυτές συνθήκες δοκιμής. Στην περίπτωση του χαμηλού ρυθμού, το υλικό εμφανίζει μία σημαντική επιμήκυνση πριν τη θραύση του. Παρόλα αυτά και στις δύο περιπτώσεις το υλικό εμφανίζει στο διάγραμμά του ένα μέγιστο σημείο, το σημείο διαρροής.



Διάγραμμα 6.2: Συμπεριφορά μη πλαστικοποιημένου PVC για δύο ρυθμούς παραμόρφωσης

6.2 Τελικές Ιδιότητες

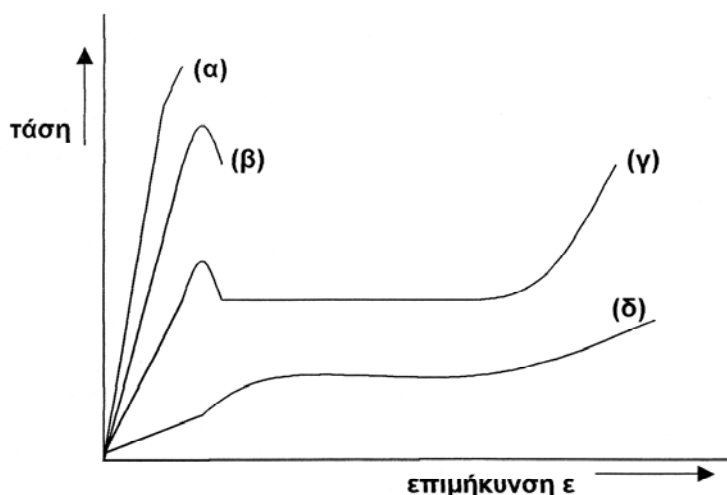
Με τον όρο τελικές μηχανικές ιδιότητες εννοούμε μια σειρά από ιδιότητες των πολυμερών με κυριότερες: το φαινόμενο της διαρροής (yielding), της λαίμωσης (necking), της ψυχρής έλασης (cold drawing), τη θραύση (fracture) και την κόπωση (fatigue). Εμείς θα ασχοληθούμε με το φαινόμενο της διαρροής, το οποίο και περιγράφεται παρακάτω.

6.2.1. Το φαινόμενο της διαρροής

Είναι γνωστό πως η συμπεριφορά ενός πολυμερούς επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία και το ρυθμό παραμόρφωσης. Γι αυτό και το διάγραμμα φορτίου–επιμήκυνσης μεταβάλλεται καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται ο τρόπος εξάρτησης από την θερμοκρασία για σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης.

Στις χαμηλές θερμοκρασίες, το φορτίο αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την επιμήκυνση μέχρι του σημείου θραύσης του δοκιμίου, όπως φαίνεται στην καμπύλη α. Η επιμήκυνση στο σημείο θραύσης διατηρείται γενικά σε πολύ χαμηλά επίπεδα, τυπικές τιμές της είναι κάτω του 10%. Στην περίπτωση αυτή το υλικό εμφανίζει ψαθυρή θραύση. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, το υλικό εμφανίζει ένα μέγιστο στην καμπύλη φορτίου (καμπύλη β), γνωστό ως σημείο διαρροής ή σημείο ενδώσεως ή όριο ελαστικότητας. Μετά από αυτό το σημείο, ακολουθεί η θραύση του

υλικού με σχετικά χαμηλές επιμηκύνσεις, γύρω στο 10-20%. Σε ορισμένες περιπτώσεις, πριν τη θραύση, το υλικό εμφανίζει μία στένωση της διατομής του, γνωστή ως λαίμωση. Η θραύση σε αυτήν την περίπτωση αναφέρεται ως πλαστική ή ελατή θραύση. Το σημαντικότερο στην συμπεριφορά αυτή είναι ότι το πολυμερές, πέραν του σημείου διαρροής, υφίσταται μια μη αντιστρεπτή ή πλαστική παραμόρφωση. Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες, υπό ορισμένες συνθήκες, η λαίμωση σταθεροποιείται το υλικό εμφανίζει μια σκλήρυνση λόγω επιμήκυνσης, οδηγώντας έτσι σε ψυχρή έλαση του υλικού (καμπύλη γ). Στην περίπτωση αυτή η επιμηκύνσεις είναι σημαντικές της τάξεως του 100% και το υλικό αναφέρεται και πάλι ως ελατό. Τέλος, σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, το υλικό εμφανίζει μία ομοιόμορφη παραμόρφωση χωρίς σημεία διαρροής και η θραύση εμφανίζεται σε πολύ υψηλές επιμηκύνσεις (καμπύλη δ). Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη στην περίπτωση των άμορφων πολυμερών πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως (περιοχή ελαστοελαστικότητας) ενώ οι ασκούμενες τάσεις διατηρούνται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα.



Διάγραμμα 6.3: α) Ψαθυρή θραύση
 β) Σημείο διαρροής ή ενδώσεως και πλαστική ή ελατή θραύση
 γ) λαίμωση και ψυχρή έλαση
 δ) Ελαστοελαστική συμπεριφορά

6.3. Πειραματική Διαδικασία

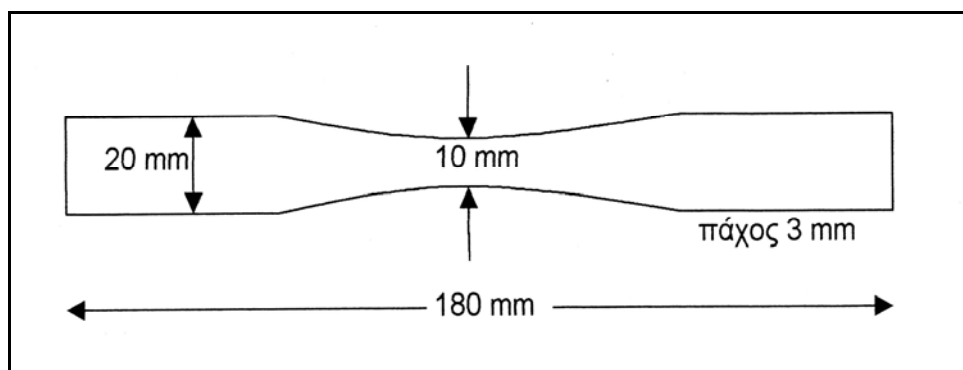
6.3.1. Διαδικασία ομογενοποίησης και μορφοποίησης

Αρχικά εισάγουμε περίπου 40 gr από πολυγαλακτικό οξύ μέσα στον αναμικτήρα τύπου Brabender Plasti – Corder (Εικ.6.2 και 6.3). Η θερμοκρασία και η ταχύτητα ανάμιξης είναι 160° C και 30 RPM

αντίστοιχα. Αφήνουμε το υλικό για 3 λεπτά έτσι ώστε να αναμιχθεί και να ομογενοποιηθεί.

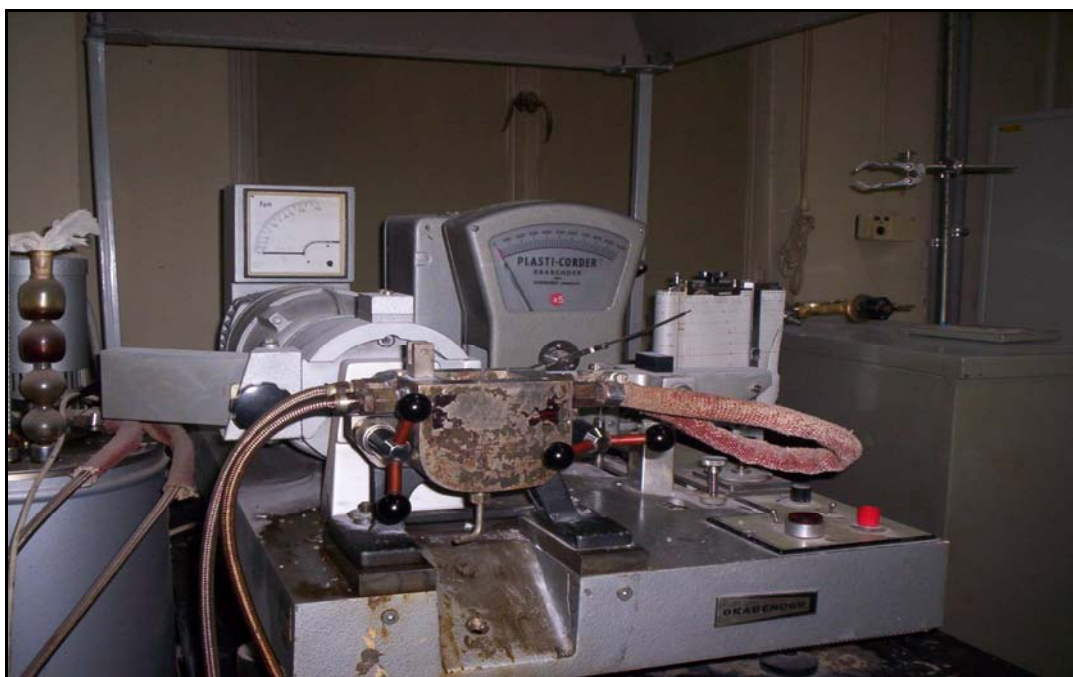
Στη συνέχεια, μέσω ειδικών εργαλείων απομακρύνουμε το ομογενοποιημένο υλικό από τον αναμικτήρα και το τοποθετούμε μέσα στο καλούπι στη θερμοπρέσα (Εικ.6.4). Σε συνθήκες 130° C και πίεσης 12 bar, το PLA παίρνει την μορφή φύλλου πάχους 3 χιλιοστών (το πλεονάζον υλικό το οποίο είναι εκτός καλουπιού, απομακρύνεται). Τέλος το αφήνουμε να ψυχθεί (είτε με αργή είτε με γρήγορη ψύξη) και να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου.

Από το φύλλο αυτό και με τη βοήθεια ειδικής κοπτικής συσκευής παίρνουμε τα δοκίμια μορφής αλτήρων (dumbell) για την εκτέλεση του πειράματος, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D638. Η γεωμετρία των δοκιμίων του υλικού που υπόκειται σε εφελκυσμό περιγράφεται από διάφορα πρότυπα, μερικά από τα οποία είναι τα ASTM D638, M-I, M-II και M-III.



Εικόνα 6.1: Πρότυπο δοκίμιο ASTM D638

Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρις ότου να πάρουμε τον επιθυμητό αριθμό δοκιμίων για την συνέχεια του πειράματος.



Εικόνα 6.2: Αναμικτήρας Brabender (Plasti – Corder)



Εικόνα 6.3: Δοχείο Ανάμιξης



Εικόνα 6.4: Θερμοπρέσσα

6.3.2 Πείραμα Εφελκυσμού

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μια μηχανή εφελκυσμού τύπου Instron 1121 μέγιστου φορτίου 10 KN σε θερμοκρασία δωματίου (Εικ. 6.5 και 6.6). Τα δοκίμια είχαν μήκος 30 mm και η επιβαλλόμενη ταχύτητα μετακίνησης αρπαγών ήταν διαφορετική για τα δύο δείγματα του πολυμερούς (Πίνακας 6.1).

Όνομασία Δείγματος	Ταχύτητα μετακίνησης αρπαγών (mm/min)	Μέσος Ρυθμός παραμόρφωσης (10^{-4} sec^{-1})
pla0,5	0,5	2,77
pla1	1	5,55

Πίνακας 6.1

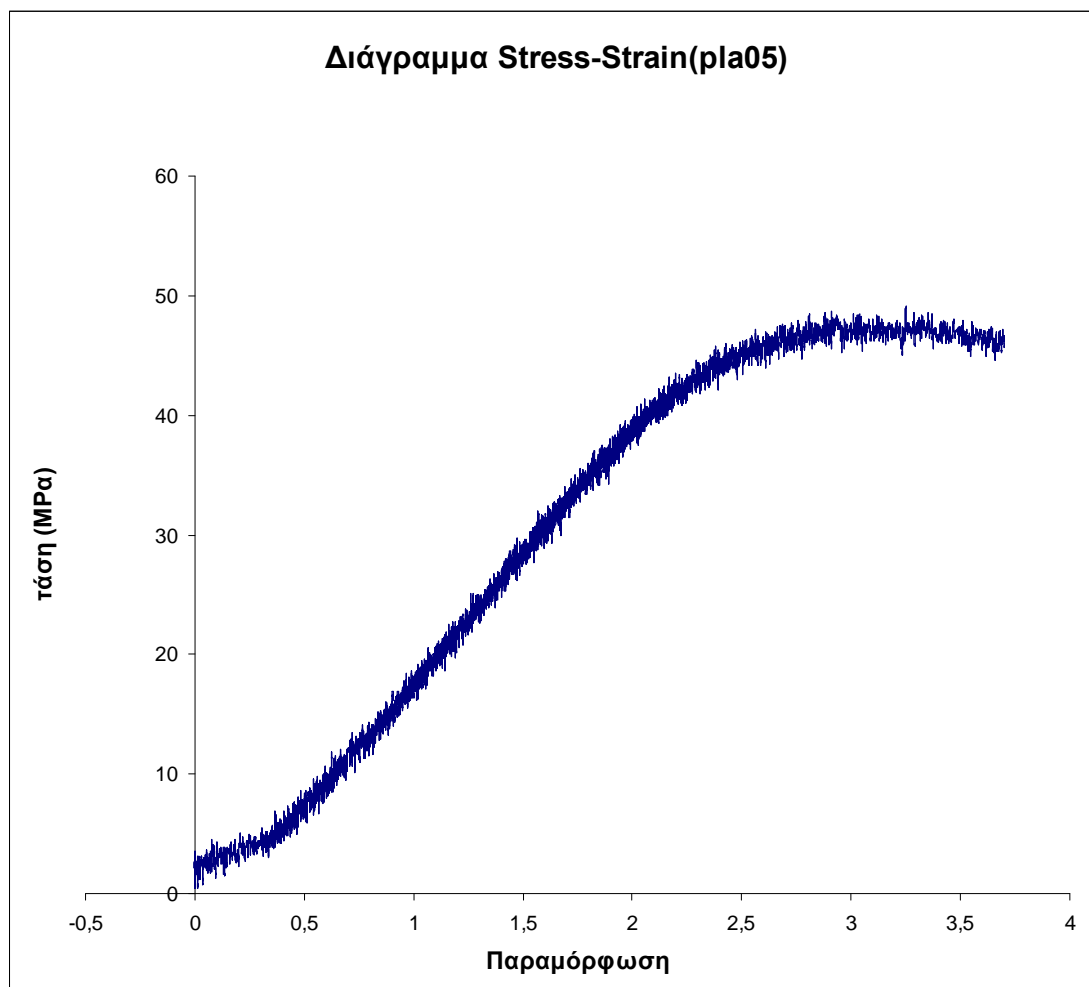


Εικόνα 6.5: Μηχανή Εφελκυσμού τύπου Instron 1121



Εικόνα 6.6: Δοκίμιο κατά την διάρκεια του πειράματος εφελκυσμού

6.3.2.1 Πρώτο Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης / Σχολιασμός



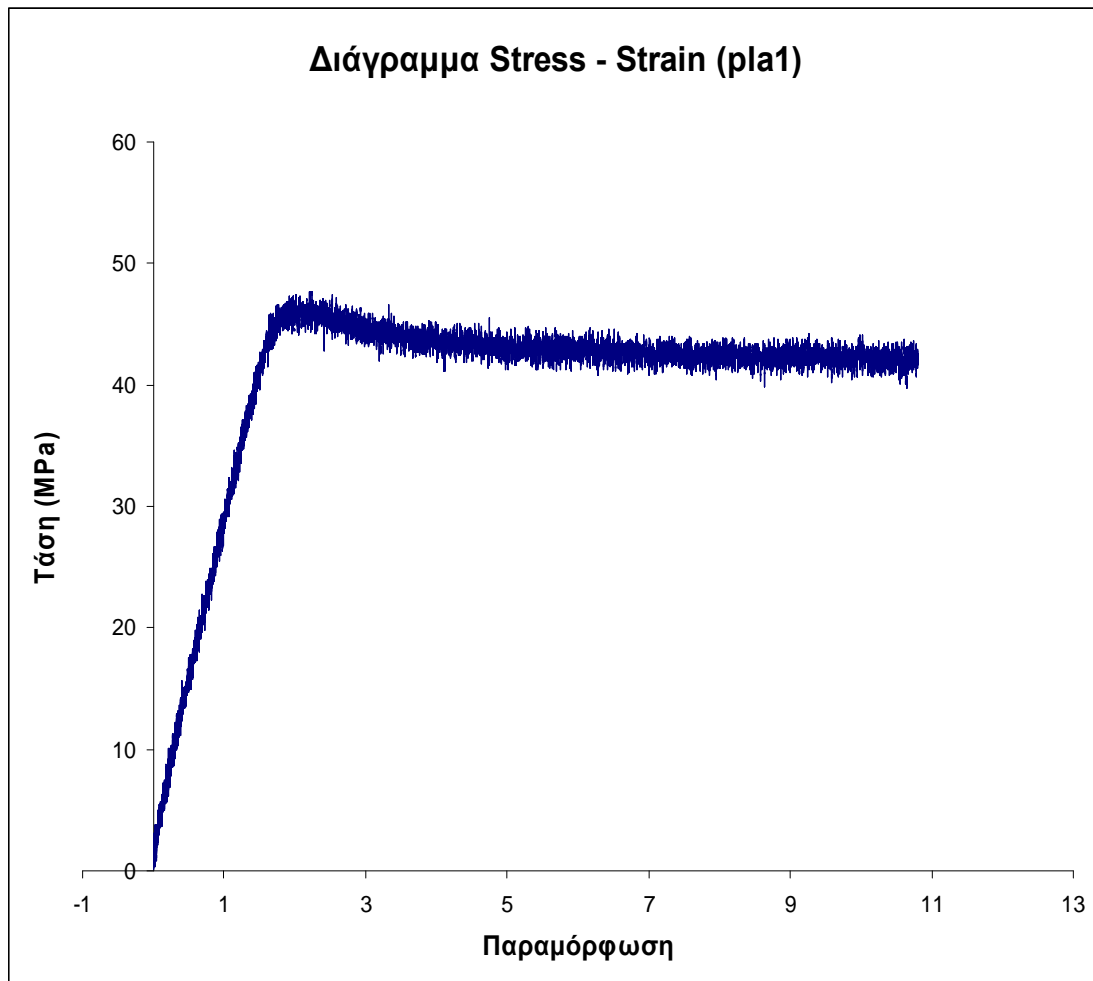
Διάγραμμα 6.4

Στο παραπάνω διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης παρατηρείται αρχικά ένα σχεδόν γραμμικό τμήμα (γραμμική ελαστικότητα). Σε αυτό ισχύει ο νόμος του Hooke:

$$\sigma = E \times \varepsilon$$

μέχρι το σημείο που αντιστοιχεί στο όριο αναλογίας ($\sigma_A \approx 39,834$ MPa). Από αυτό το σημείο και έπειτα η παραπάνω σχέση παύει να ισχύει. Το υλικό παραμένει ελαστικό, αλλά η ελαστικότητά του χαρακτηρίζεται ως μη γραμμική. Αυτό συμβαίνει μέχρι την τάση διαρροής (σ_Δ). Εφαρμόζοντας ορθή τάση μεγαλύτερη της τάσης διαρροής, το υλικό εμφανίζει μεγάλες παραμορφώσεις. Η τάση σταθεροποιείται στην τιμή $\sigma_\Delta \approx 46,924$ MPa. Μετά την τιμή $\varepsilon \approx 3,685$ % παρατηρείται θραύση του δοκιμίου, για μια τιμή τάσης ίση με 45 MPa.

6.3.2.2 Δεύτερο Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης / Σχολιασμός



Διάγραμμα 6.5

Στο παραπάνω διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης παρατηρείται αρχικά ένα γραμμικό τμήμα (γραμμική ελαστικότητα). Σε αυτό ισχύει ο νόμος του Hooke:

$$\sigma = E \times \varepsilon$$

μέχρι το σημείο που αντιστοιχεί στο όριο αναλογίας ($\sigma_A \approx 44,808$ MPa). Το υλικό παραμένει ελαστικό, αλλά η ελαστικότητά του χαρακτηρίζεται ως μη γραμμική. Αυτό συμβαίνει μέχρι την τάση διαρροής (σ_Δ) η οποία παρατηρείται με τη μορφή κορυφής και ισούται με $\sigma_\Delta \approx 46,896$ MPa. Εφαρμόζοντας ορθή τάση μεγαλύτερη της τάσης διαρροής, το υλικό εμφανίζει μεγάλες παραμορφώσεις. Από τα παραπάνω αποδεικνύεται ότι το PLA είναι ένα ελαστοπλαστικό υλικό. Ακολουθεί η περιοχή μετά τη

διαρροή όπου έχουμε πτώση τάσης (strain softening) και παρατηρείται θραύση του δοκιμίου μετά την τιμή 11 % της παραμόρφωσης.

6.4 Πειραματικά Αποτελέσματα

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά το όριο αναλογίας, η τάση διαρροής, οι παραμορφώσεις στην τάση διαρροής και θραύσης καθώς και το μέτρο ελαστικότητας για την γραμμική περιοχή, όπως εκτιμήθηκαν από τα παραπάνω διαγράμματα.

Όνομασία Δείγματος	σ_A (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ_A (%)	ϵ_B (%)	E (MPa)
PLA0,5	39,834	46,924	3,036	3,685	3.529,4
PLA1	44,808	46,896	2,308	11	3.529,4

Πίνακας 6.2

Από τον πίνακα 6.2 παρατηρούμε ότι τα μεγέθη που επηρεάζονται από την ταχύτητα μετακίνησης αρπαγών είναι το όριο αναλογίας, η παραμόρφωση στην τάση διαρροής και η παραμόρφωση θραύσης. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση της ταχύτητας αυξάνεται το όριο αναλογίας και η παραμόρφωση θραύσης, ενώ μειώνεται η παραμόρφωση διαρροής. Όσον αφορά την τάση διαρροής και το μέτρο ελαστικότητας, παρατηρείται ότι δεν επηρεάζονται από το ρυθμό της επιβαλλόμενης φόρτισης. Το γεγονός ότι η παραμόρφωση θραύσης είναι μικρότερη για την μικρότερη επιβαλλόμενη ταχύτητα, αποδίδεται στην ύπαρξη φυσαλίδων. Επηρεάζεται όμως σημαντικά η μορφή της καμπύλης, η οποία για την μικρότερη ταχύτητα εμφανίζει την περιοχή της διαρροής αμβλεία σε σχέση με την εμφάνιση οξείας και διακριτικής κορυφής στην μεγαλύτερη ταχύτητα. Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν μέσο όρο τεσσάρων μετρήσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

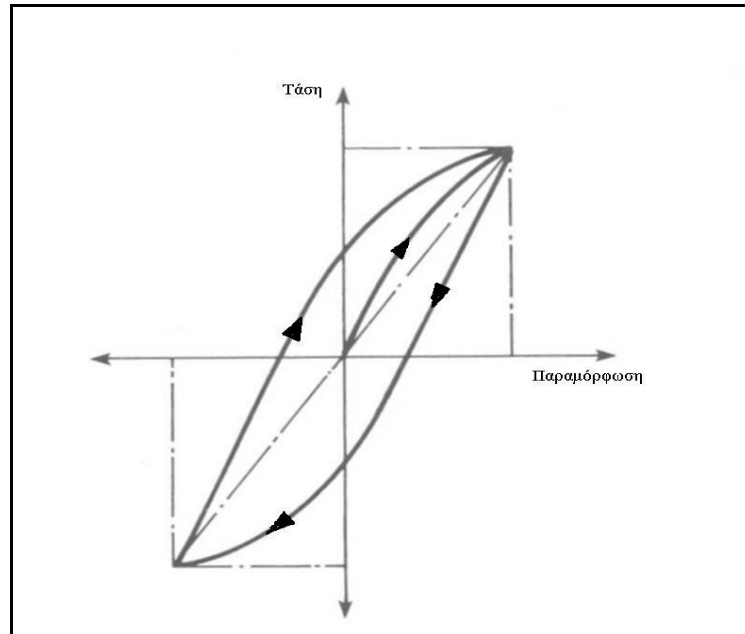
ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DMA)

7.1 Εισαγωγή

Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση ή αλλιώς DMA (Dynamic Mechanical Analysis) είναι μια τεχνική θερμομηχανικής ανάλυσης των υλικών. Σύμφωνα με τη βασική αρχή αυτών των πειραμάτων το δοκίμιο υπόκειται σε μια ημιτονοειδής μεταβαλλόμενη τάση και ταυτόχρονα γίνεται καταγραφή της προκύπτουσας παραμόρφωσης, η οποία για ένα ιξωδοελαστικό υλικό (όπως είναι γενικά τα πολυμερή) θα μεταβάλλεται επίσης ημιτονοειδώς με το χρόνο, αλλά με διαφορά φάσης.

Επίσης παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τις δυναμικές μηχανικές ιδιότητες, όπως την απόσβεση (damping ή $\tan \delta$), το μιγαδικό μέτρο ελαστικότητας και το ιξώδες. Το μέτρο αποθήκευσης στις μεγάλες συχνότητες ή σε θερμοκρασίες της υαλώδους περιοχής, που δίνει το πείραμα είναι εννοιολογικά ισοδύναμο μ' εκείνο που προκύπτει από τις παραδοσιακές μηχανικές δοκιμές και αποτελεί μια ένδειξη της αντοχής και της ακαμψίας του υπό εξέταση υλικού. Ένα μέτρο της σκέδασης ενέργειας είναι ο υστερητικός βρόχος (hysteretic loop) που επιδεικνύουν τα σύνθετα υλικά κατά την φόρτισή τους με δυναμικό τρόπο (Διάγρ. 7.1).

Υπάρχουν δύο μέθοδοι εφαρμογής της τεχνικής, αυτή της εξαναγκασμένης ταλάντωσης κι εκείνη του ελεύθερου συντονισμού (στην παρούσα διπλωματική εργασία εφαρμόστηκε η πρώτη μέθοδος). Και οι δύο μέθοδοι, εξαιτίας της μεγάλης ικανότητάς τους στην ανίχνευση των κινήσεων των πολυμερικών αλυσίδων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξίσου για τον προσδιορισμό των μεταβάσεων (κύριων και δευτερευουσών) των πολυμερών.



Διάγραμμα 7.1: Υστερητικός βρόχος αναπτυσσόμενος σε δυναμική εναλλασσόμενη φόρτιση.

7.2 Αρχή Λειτουργίας της Μεθόδου DMA

Η μέθοδος DMA συνίσταται στην επιβολή μιας μικρής ημιτονοειδούς τάσης σ (Διάγρ.7.2 (a)) σε κατάλληλα διαμορφωμένα δοκίμια σε μια συγκεκριμένη γωνιακή συχνότητα ω και σε θερμοκρασία T , με τρόπο ώστε να μην υπερβαίνεται το όριο διαρροής. Εάν το υλικό είναι τέλειο ελαστικό, η παραμόρφωση ε θα είναι σε φάση με την τάση και θα δίνεται από το νόμο του Hooke:

$$\varepsilon = \sigma / E$$

όπου E το μέτρο ελαστικότητας.

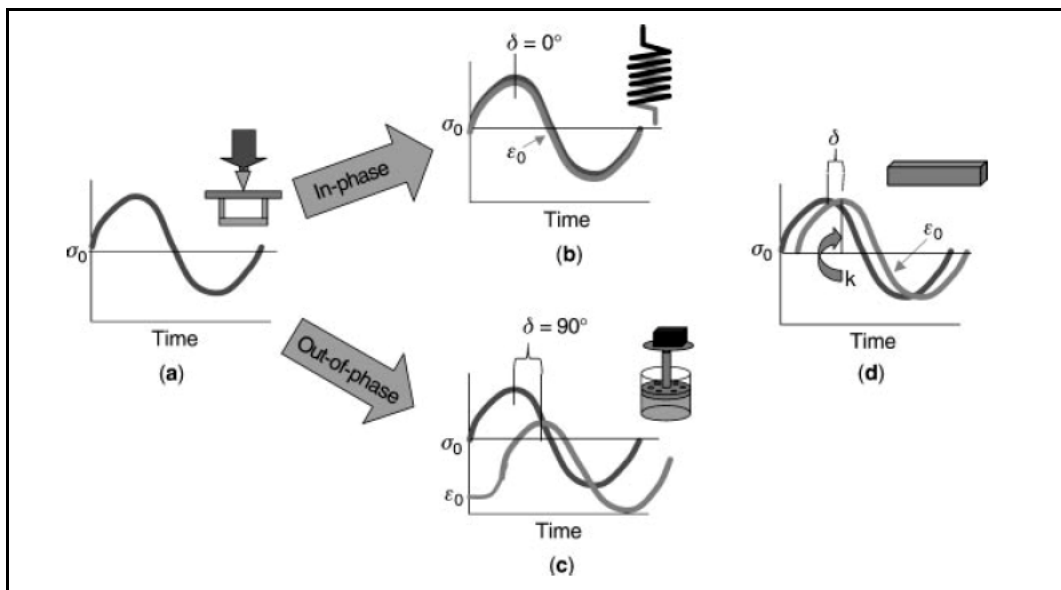
Όταν όμως το υλικό είναι ιξωδοελαστικό (*viscoelastic*), η παραμόρφωση δεν είναι πλήρως επανατάξιμη και αναπτύσσεται ροή. Σε αυτή την περίπτωση η τάση είναι ανάλογη του ρυθμού της παραμόρφωσης ως προς το χρόνο, άρα η ταχύτητα της ροής $\dot{\varepsilon}$ θα δίνεται από τη σχέση:

$$\dot{\varepsilon} = d\varepsilon / dt = \sigma / \eta$$

όπου η το ιξώδες.

Η παραμόρφωση θα εμφανίζει μια υστέρηση σε σχέση με την τάση, δηλαδή θα βρίσκεται σε διαφορά φάσης ως προς την τάση κατά μια γωνία δ , με $0 \leq \delta \leq 90^\circ$. Εάν

- $\delta = 0^\circ$ αναπτύσσεται τέλεια ελαστική συμπεριφορά (ή βρίσκεται εντός φάσης) και δεν υπάρχει υστερητικός βρόχος. (Διάγρ. 7.2 (b))
- $\delta = 90^\circ$ αναπτύσσεται ροή ρευστού και το εμβαδό του υστερητικού βρόχου γίνεται μέγιστο. Σε αυτή την περίπτωση η συμπεριφορά του χαρακτηρίζεται εκτός φάσης ή ιξώδης. (Διάγρ. 7.2 (c))
- $0 < \delta < 90^\circ$ έχουμε ιξωδοελαστική συμπεριφορά (Διάγρ. 7.2 (d)).



Διάγραμμα 7.2: Καταγραφή της τάσης και της παραμόρφωσης ανάλογα με την διαφορά φάσης (γωνία δ)

Θεωρούμε ότι την χρονική στιγμή t επιβάλλεται μια ημιτονοειδής ελαστική παραμόρφωση γωνιακής συχνότητας ω :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

τότε η αναπτυσσόμενη τάση είναι:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \rightarrow$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta$$

όπου σ_0 είναι η μέγιστη τάση και ε_0 η παραμόρφωση στη μέγιστη τάση.

Ο πρώτος όρος $\sigma_0 \sin \omega t \cos \delta$ της παραπάνω σχέσης βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, ενώ ο δεύτερος $\sigma_0 \cos \omega t \sin \delta$ έχει διαφορά φάσης δ . Αυτό σημαίνει ότι η σχέση τάσεων-παραμορφώσεων περιγράφεται από ένα μέτρο E' που ονομάζεται *μέτρο αποθήκευσης* και βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, και από ένα μέτρο E'' που ονομάζεται *μέτρο απωλειών* κι έχει διαφορά φάσης δ με την παραμόρφωση:

$$\begin{aligned} E' &= \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta \\ E'' &= \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta \end{aligned}$$

Το μέτρο αποθήκευσης E' ορίζει την ελαστική ενέργεια παραμόρφωσης που αποθηκεύεται σε ένα δοκίμιο λόγω της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης. Το μέτρο απωλειών E'' ορίζει την απώλεια ενέργειας παραμόρφωσης, δηλαδή την ενέργεια ΔE που χάνεται λόγω απόσβεσης, αναλυσκόμενη σε θερμότητα.

Η διαφορά φάσης δ ορίζεται από τη σχέση:

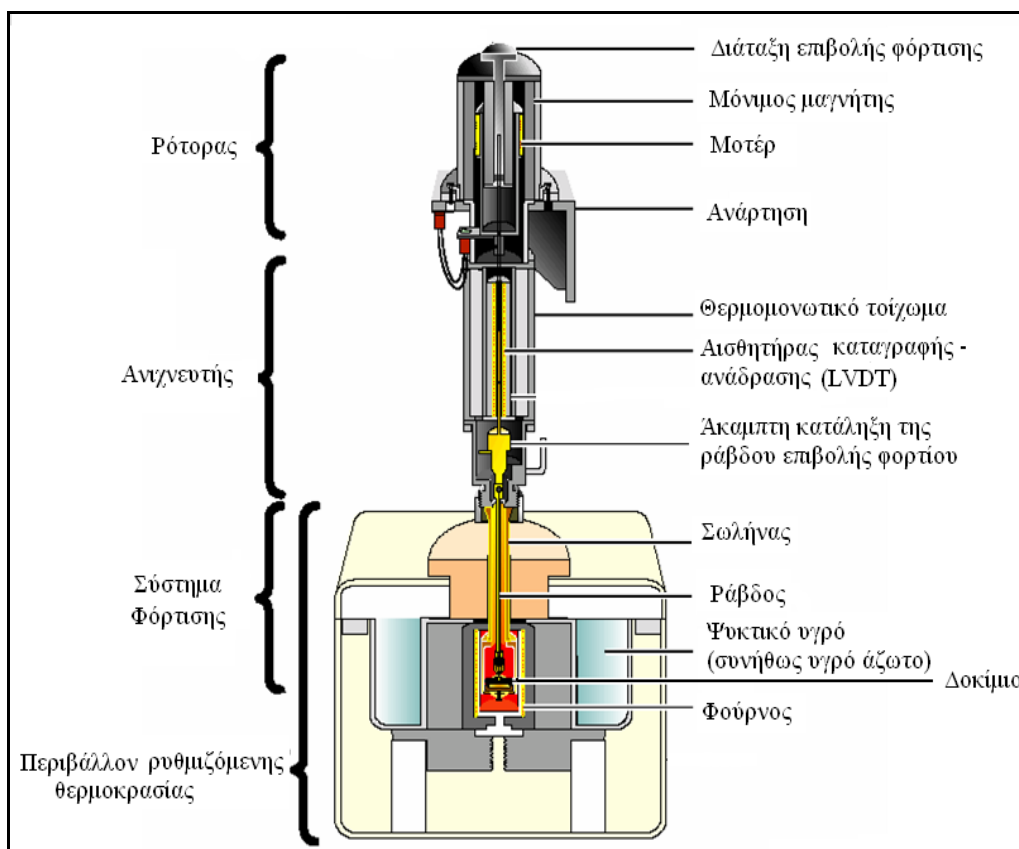
$$\tan \delta = E'' / E'$$

και ονομάζεται *συντελεστής απωλειών* (*loss factor*). Η εύρεση των μέτρων E' και E'' καθώς και του συντελεστή απωλειών παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την ικανότητα απόσβεσης των σύνθετων πολυμερικών υλικών. Το σημαντικότερο στοιχείο που προκύπτει όμως είναι η εκτίμηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g), καθώς στη θερμοκρασιακή περιοχή αυτή, η ικανότητα αποθήκευσης πέφτει απότομα και οι απώλειες μεγιστοποιούνται. Όταν $T < T_g$, το υλικό αποθηκεύει ενέργεια και οι απώλειες μειώνονται. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι ο συντελεστής απωλειών εμφανίζει μέγιστο στην περιοχή της T_g .

7.3 Περιγραφή της Μεθόδου DMA

Οι πειραματικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης γίνονται με επιβολή ενός σημειακού φορτίου σε δοκίμια κατάλληλων

διαστάσεων. Τα δοκίμια βρίσκονται σε περιβάλλον ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ώστε να μελετάται η απόκρισή τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Το φορτίο ασκείται στο μέσο των δοκιμίων, εξαναγκάζοντάς τα σε κάμψη τριών σημείων. Η εξάσκηση του φορτίου γίνεται μέσω μεταλλικής ράβδου, η οποία δέχεται κίνηση από μοτέρ ηλεκτρικής ενέργειας. Ένας αισθητήρας (linear variable differential transformer (LVDT)) παρεμβάλλεται μεταξύ του μοτέρ και της ράβδου ώστε να καταγράφονται η συχνότητα, το πλάτος της δόνησης και η θερμοκρασία (Εικ. 7.1). Ο αισθητήρας αυτός δέχεται και ανάδραση από το μοτέρ, ώστε να διατηρούνται το αρχικό πλάτος και η προεπιλεγμένη συχνότητα δόνησης σταθερά. Η επιπλέον δύναμη που χρειάζεται για να συμβεί αυτό, παρέχει πληροφορία για τον υπολογισμό του μέτρου απωλειών. Η όλη θερμομηχανική διάταξη είναι αυτοματοποιημένη ως προς τις επιθυμητές παραμέτρους (συχνότητα/περίοδος φόρτισης, μέγιστο πλάτος τάσης, θερμοκρασία).



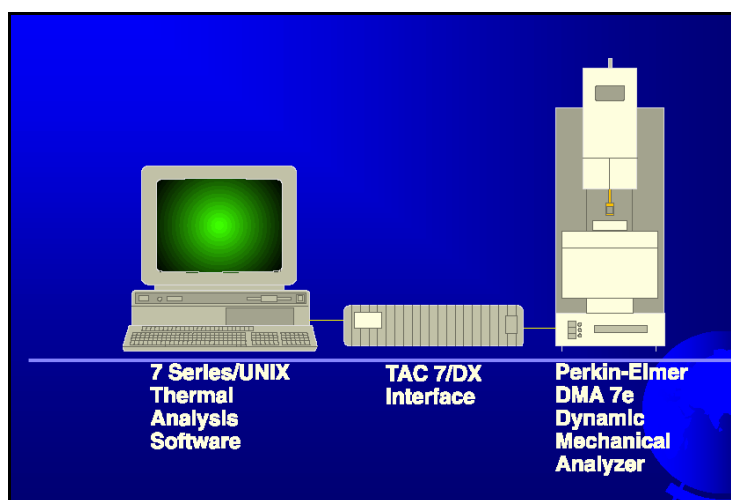
Εικόνα 7.1: Κατακόρυφη τομή διάταξης δυναμικής μηχανικής ανάλυσης

7.4 Πειραματική Διαδικασία

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις DMA, είναι η Perkin-Elmer DMA 7e του Εργαστηρίου Πολυμερών (Εικ.7.2). Το μηχάνημα αυτό είναι συνδεδεμένο με μονάδα ελέγχου λήψης δεδομένων (interface) και με Η/Υ εφοδιασμένο με ειδικό λογισμικό ανάλυσης των πειραματικών μετρήσεων (Εικ.7.3).



Εικόνα 7.2: Συσκευή Perkin-Elmer DMA 7e



Εικόνα 7.3: Διασύνδεση της διάταξης με Η/Υ μέσω μονάδας ελέγχου λήψης δεδομένων.

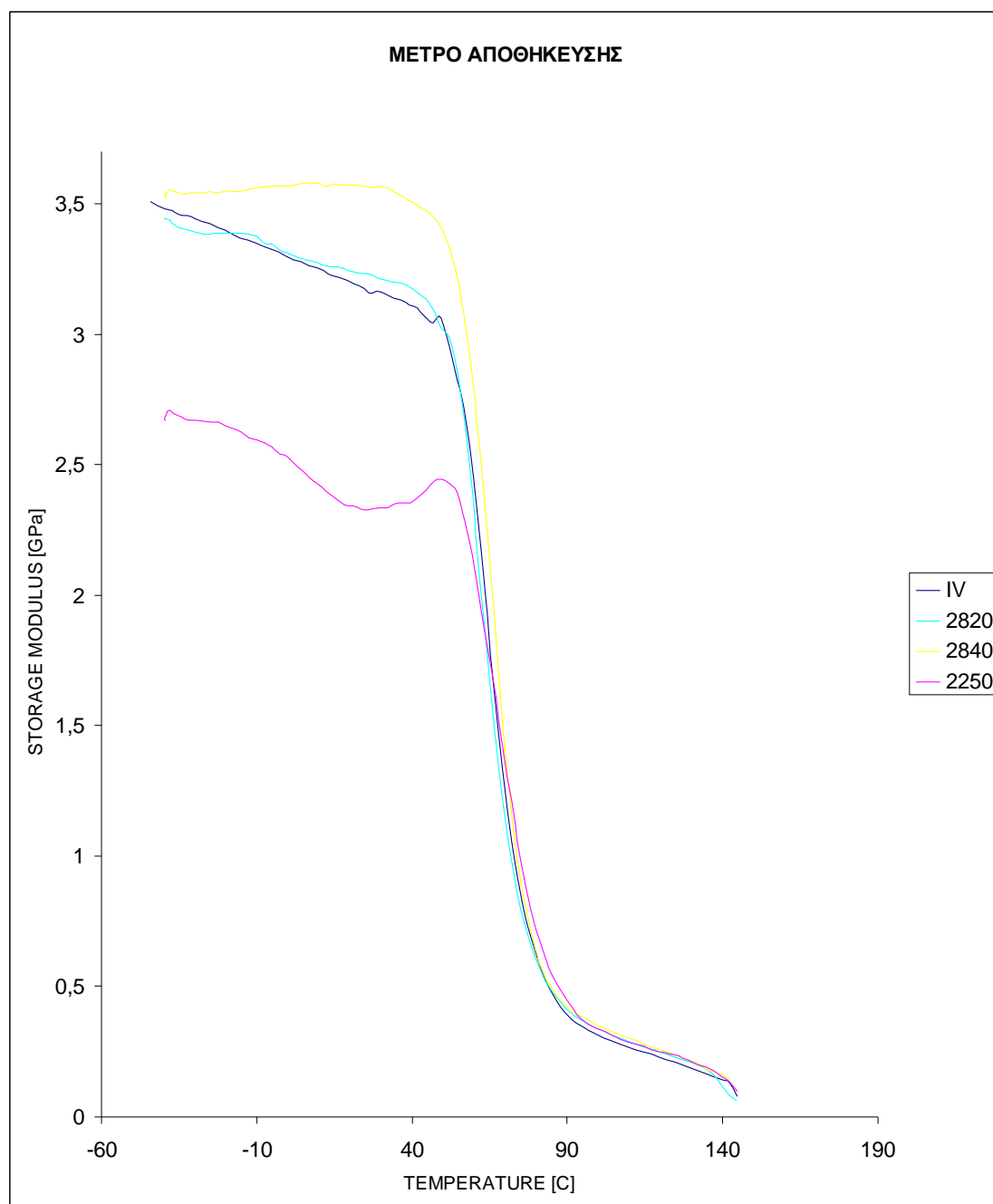
Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ορθογωνικής διατομής μέσω διαστάσεων $1,8 \times 3,9 \text{ mm}^2$ και μήκους 20 mm. Η εφαρμοζόμενη συχνότητα ήταν 1 Hz ενώ το θερμοκρασιακό εύρος ήταν από -60° C έως 180° C . Για τις χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκε υγρό άζωτο.

Με την μέτρηση αυτή υπολογίζουμε το μέτρο αποθήκευσης E' , το μέτρο απωλειών E'' και το συντελεστή απωλειών (loss factor) $\tan\delta$ συναρτήσει της θερμοκρασίας.

7.5 Μελέτη της διάσπασης του PLA

Μελετήθηκε ο τρόπος που διασπάται το πολυγαλακτικό οξύ κάτω από ορισμένες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε σε περιβάλλον υγρασίας 80% και σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες , σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\approx 20^\circ \text{C}$), 40°C και 50°C . Το περιβάλλον υγρασίας δημιουργήθηκε με κεκορεσμένο διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου σε απεσταγμένο νερό. Επιλέχθηκαν οι παραπάνω θερμοκρασίες διότι βρίσκονται κάτω από την T_g του υλικού.

7.5.1. Πρώτο Διάγραμμα - Σχολιασμός



Διάγραμμα 7.3

Σε αυτό το διάγραμμα παρατηρείται η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης E' συναρτήσει της θερμοκρασίας, για μια σειρά υλικών βασισμένων στο PLA. Όλες οι καμπύλες παρουσιάζουν μια σχετικά σταθερή περιοχή (ή σταδιακά μειούμενη) στις χαμηλές θερμοκρασίες. Στην περιοχή της T_g εμφανίζουν απότομη μείωση, περίπου 2 τάξεις μεγέθους. Μετά την T_g (περίπου στους 50°C) παρατηρείται μια περίπου σταθερή περιοχή μέχρι την τήξη του υλικού.

Η παρουσία αυτής της σταθερής περιοχής που συνδέεται με το πλατώ της ελαστομερούς κατάστασης φανερώνει ότι οι κρυσταλλικές περιοχές αναλαμβάνουν το ρόλο ενός φυσικού πλέγματος, καθώς αυτές μπορούν να αναλαμβάνουν τάσεις λειτουργώντας ως ελατήρια.

Σε ότι αφορά τη σχετική θέση των καμπυλών, παρατηρείται ότι στη μεταβατική ζώνη και στο ελαστομερικό πλατώ δεν υπάρχουν διαφορές μεταξύ των δοκιμίων. Το αρχικό υλικό χαρακτηρίζεται ως IV.

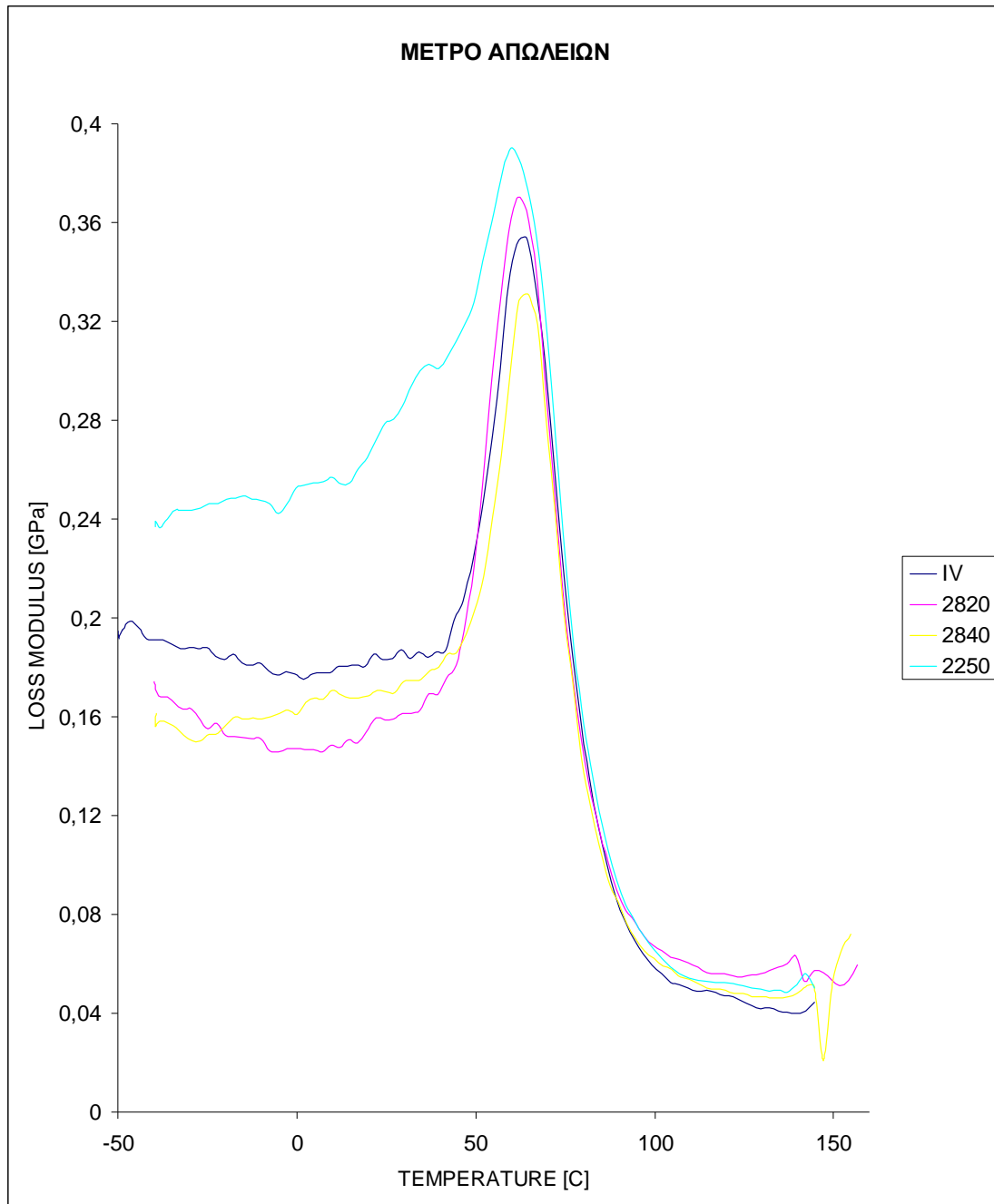
Μετά από 28 μέρες στους 20° C και 80 % σχετική υγρασία εμφανίζεται σχεδόν αναλλοίωτο (καμπύλη 2820). Μετά από 28 μέρες στους 40° C και 80 % σχετική υγρασία εμφανίζει μια ελαφριά αύξηση στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης, γεγονός που αποδίδεται σε διαδικασίες ανόπτησης (καμπύλη 2840). Εμφανή μείωση εμφανίζει το υλικό μετά από 22 μέρες στους 50° C με 80 % σχετική υγρασία (καμπύλη 2250). Αυτό σημαίνει ότι στις συνθήκες αυτές ενεργοποιείται η διαδικασία βιοδιάσπασης.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της T_g για κάθε δείγμα του πολυμερούς σύμφωνα με το διάγραμμα.

Ονομασία Δείγματος	T_g (° C)
IV	49,1
2820	49,7
2840	52,2
2250	54,4

Πίνακας 7.1

7.5.2. Δεύτερο Διάγραμμα – Σχολιασμός



Διάγραμμα 7.4

Σε αυτό το διάγραμμα παρατηρείται η μεταβολή του μέτρου απωλειών E'' συναρτήσει της θερμοκρασίας, για μια σειρά υλικών βασισμένων στο PLA. Όλες οι καμπύλες παρουσιάζουν μια σχετικά σταθερή περιοχή (ή σταδιακά αυξανόμενη) στις χαμηλές θερμοκρασίες.

Η περιοχή της T_g (περίπου στους 60° C) εμφανίζεται με την μορφή μιας έντονης κορυφής. Μπορεί να παρατηρηθεί μια ελαφριά μετατόπιση

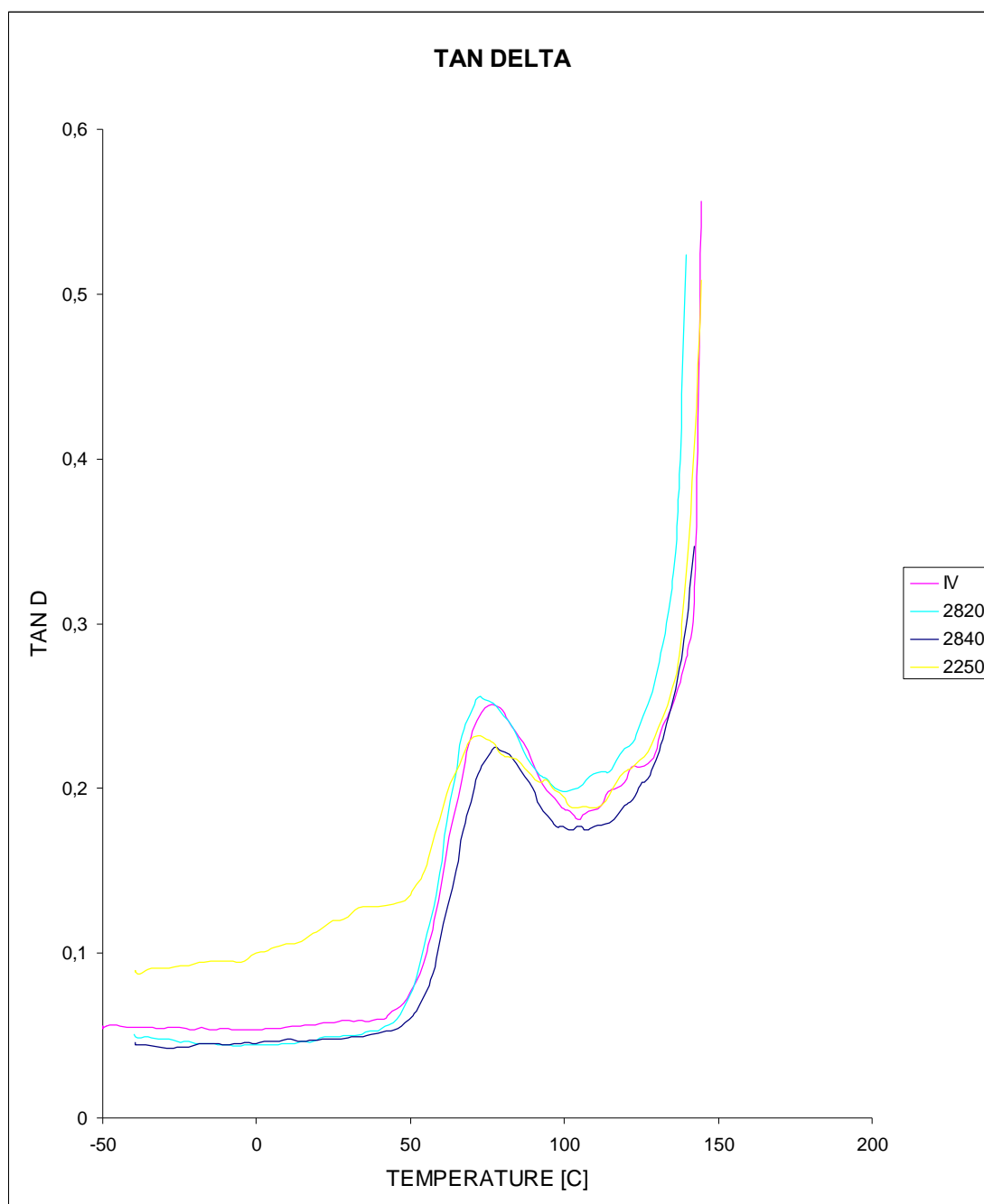
της T_g σε μικρότερες τιμές για τα γηρασμένα υλικά στα δείγματα 2820 και 2250.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της T_g για κάθε δείγμα του πολυμερούς σύμφωνα με το διάγραμμα.

Όνομασία Δείγματος	T_g (°C)
IV	64,1
2820	61,8
2840	64,7
2250	59,5

Πίνακας 7.2

7.5.3 Τρίτο Διάγραμμα – Σχολιασμός



Διάγραμμα 7.5

Σε αυτό το διάγραμμα παρατηρείται η μεταβολή του $\tan\delta$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, για μια σειρά υλικών βασισμένων στο PLA, που προαναφέραμε. Το μέγιστο των απωλειών εμφανίζεται στην T_g , με την διαφορά ότι είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερες τιμές από εκείνες του E'' . Παρατηρείται η ίδια τάση όπως και στο διάγραμμα 7.4.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της T_g για κάθε δείγμα του πολυμερούς σύμφωνα με το διάγραμμα.

Όνομασία Δείγματος	T _g (° C)
IV	76,8
2820	74,3
2840	79,6
2250	72

Πίνακας 7.3

7.6 Μελέτη του μοριακού βάρους σε συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας

Οι μελέτες της κατανομής του μοριακού βάρους πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το τετραυδροφουράνιο (THF) και για την βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκαν δείγματα αναφοράς από πολυστυρένιο. Τα αποτελέσματα της μείωσης του μοριακού βάρους και της αλλαγής της κατανομής του παρουσιάζονται στα ακόλουθα διαγράμματα.

Συγκεκριμένα στο διάγραμμα 7.6 παρουσιάζεται η κατανομή του μοριακού βάρους PLA τύπου I, με σημαντικό ποσοστό κρυσταλλικότητας. Παρατηρείται η παρουσία ολιγομερών μέσου MB=1900 g / mol σε ποσοστό 60% και MB= 184.000 g / mol σε ποσοστό 40%. Επίσης και για τις δύο περιεκτικότητες παρατηρούνται διπλές κορυφές, γεγονός που δείχνει διασπορά.

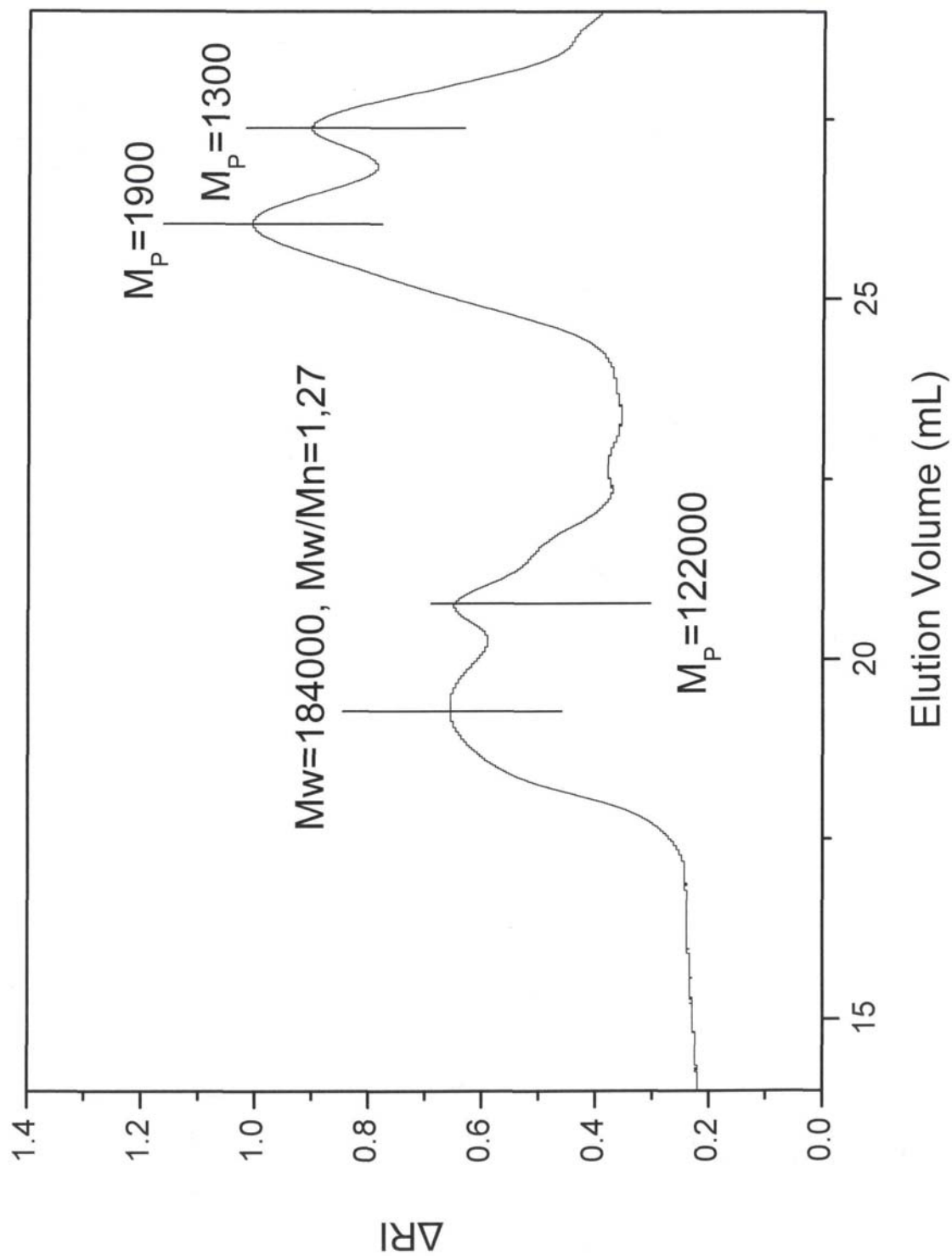
Στο διάγραμμα 7.7 (PLA τύπου I 2120), μετά από έκθεση σε 80% υγρασία, 20° C και παρέλευση 21 ημερών, παρατηρείται αλλαγή της κατανομής και εξαφάνιση των ολιγομερών.

Στο διάγραμμα 7.8 (PLA τύπου I 2140), μετά από έκθεση σε 80% υγρασία, 40° C και παρέλευση 21 ημερών, παρατηρείται μείωση του μέσου μοριακού βάρους και στένεμα της κατανομής από 194.000 σε 160.000 g / mol, δηλαδή 17,5 % μείωση.

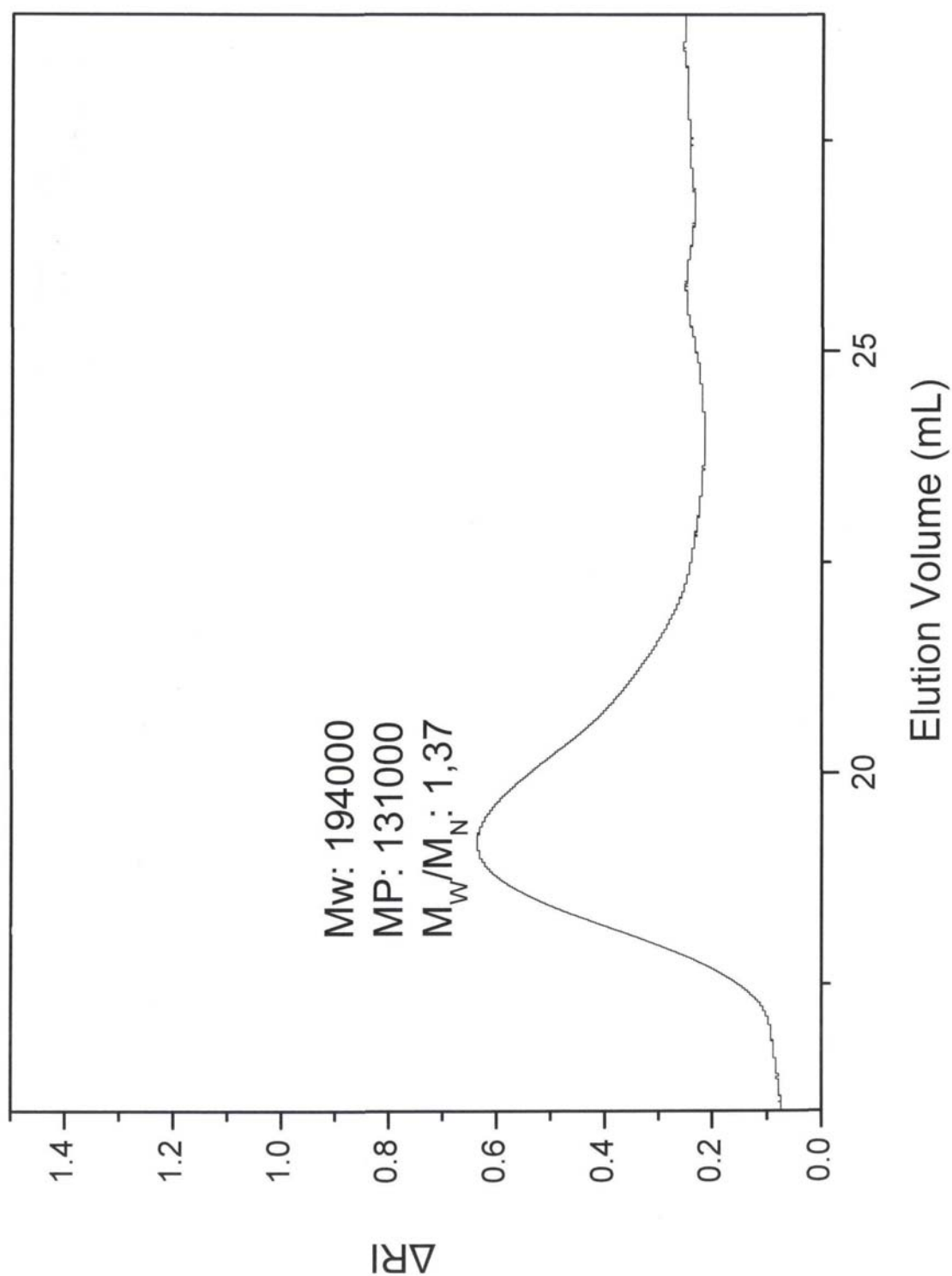
Στα διαγράμματα 7.9 και 7.10 παρατηρείται η εξέλιξη του μοριακού βάρους για PLA τύπου IV με διαφορετική θερμική κατεργασία που οδηγεί σε μικρό ποσοστό κρυσταλλικότητας. Στο υλικό αυτό μετά από παρέλευση 21 ημερών σε 80 % υγρασία και 40° C προκύπτει στενότερη κατανομή και μείωση του μοριακού βάρους από 169.000 σε 145.000 g/mol, δηλαδή 14,2 % μείωση.

Συμπερασματικά, παρατηρείται εντονότερη μείωση μοριακού βάρους άρα και διάσπαση στο υλικό τύπου I. Η μελέτη αυτή θα συνεχιστεί και σε μελλοντική εργασία, ώστε να εξαχθούν περισσότερα συμπεράσματα.

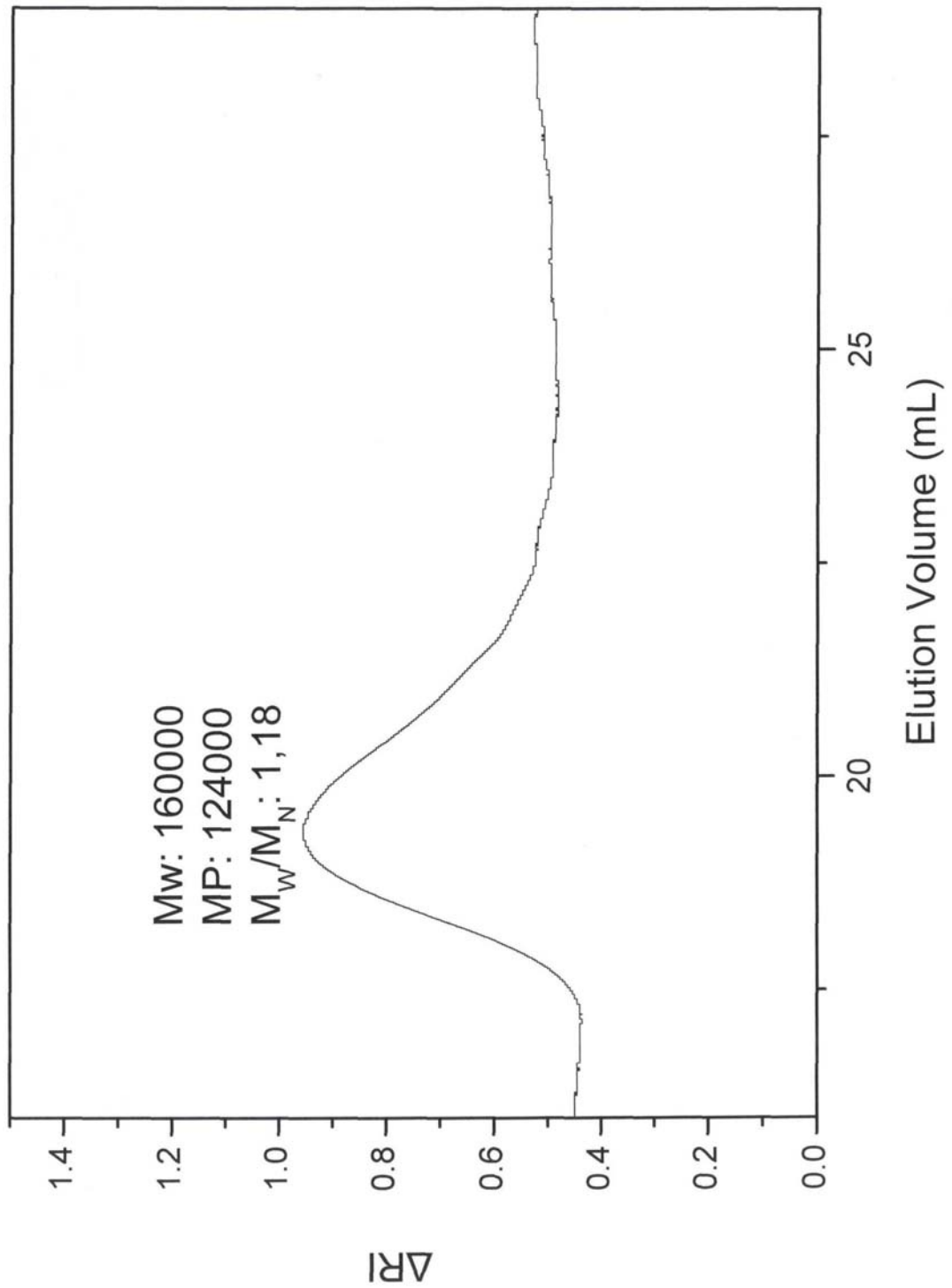
7.6.1 Πρώτο Διάγραμμα PLA I



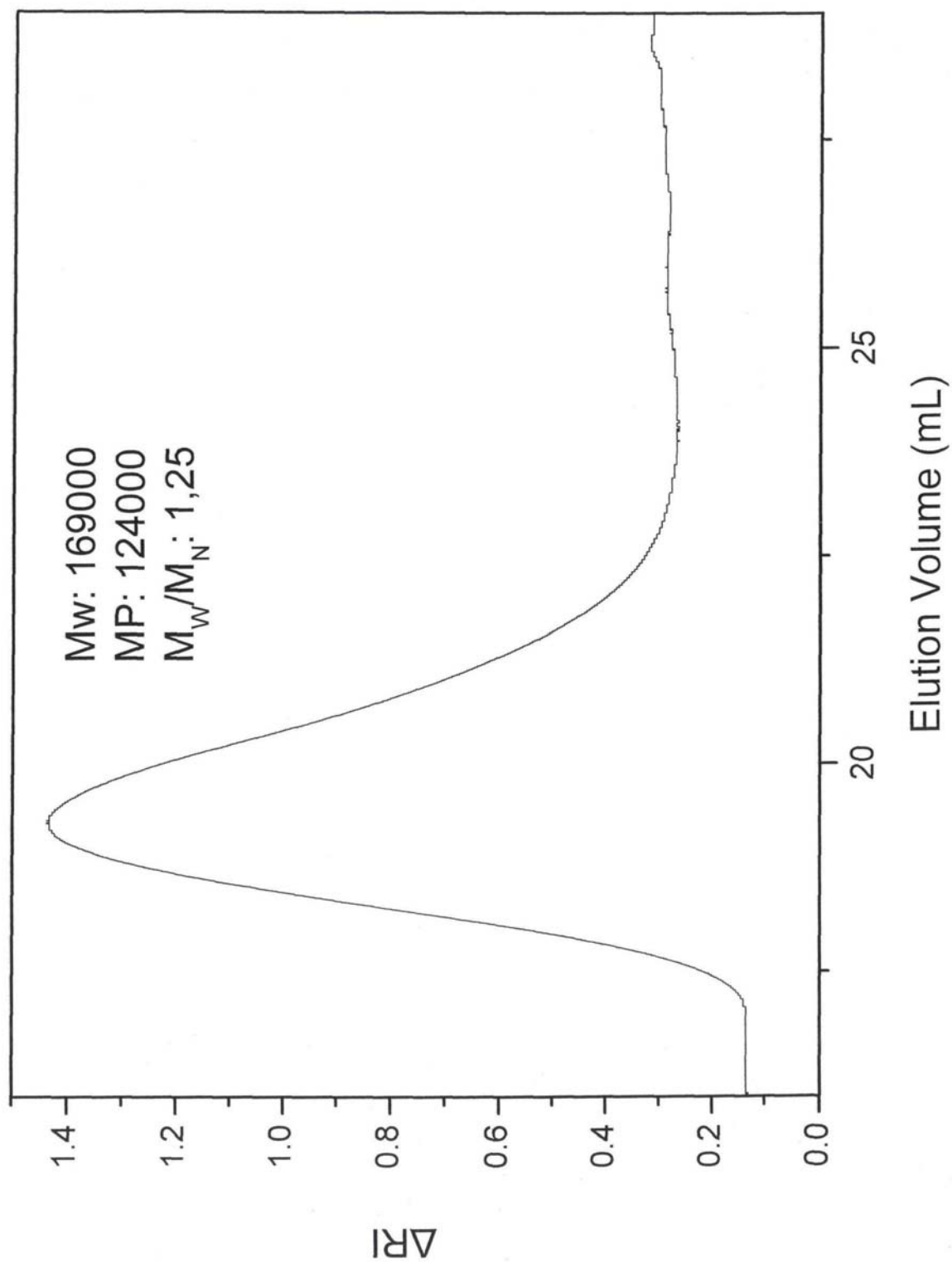
7.6.2 Δεύτερο Διάγραμμα PLA I 2120



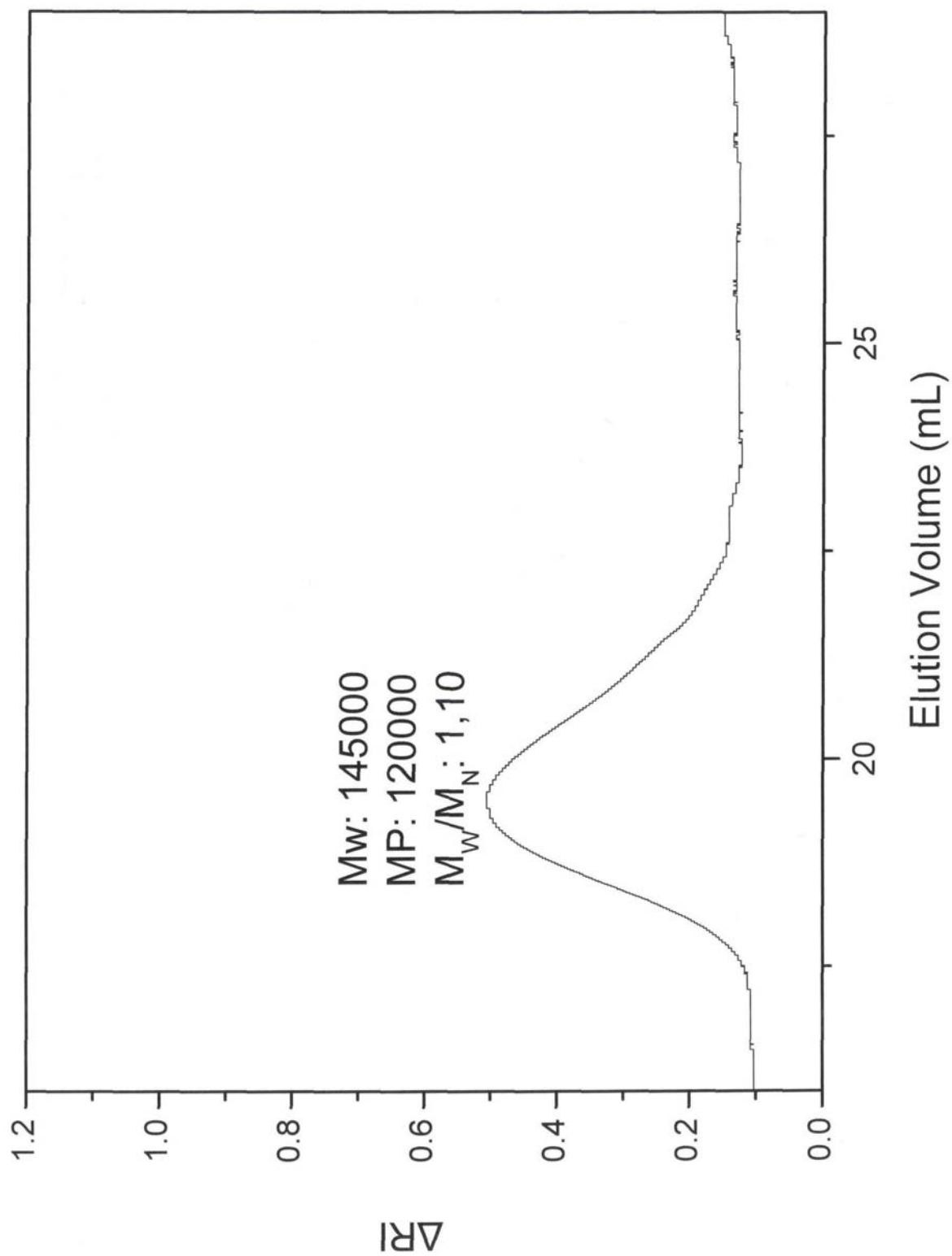
7.6.3 Τρίτο Διάγραμμα PLA I 2140



7.6.4 Τέταρτο Διάγραμμα PLA IV



7.6.5 Πέμπτο Διάγραμμα PLA IV 2140



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Dr. Patrick Gruber¹, Mr. Micheal O'Brien², Cargill Dow LLC *Poly lactides* TM*NatureWorks PLA* **8**, 235-239
- [2] <http://www.ce.cmu.edu/GreenDesign/gd/education/gdedintro.pdf>
- [3] <http://www.sustainable-everyday.net/manzini/>
- [4] <http://www.asid.org/knowledge/Sustainable+Design.htm>
- [5] Κ. Παναγιώτου, Θεσσαλονίκη 2000, *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*
- [6] Association of Plastics Manufacturers in Europe, 1997.
- [7] L. – T. Lim, R.Auras, M. Rubino, *Processing Technologies for poly (lactic acid)* **33** (2008), 820-852
- [8] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/polymers.htm>
- [9] Rafael Auras, Bruce Harte, Susan Selke, *An Overview of Polylactides as packaging material* **4** (2004),835-864
- [10] Gross R. A., Karla B.: Biodegradable Polymers for the Environment; *Science* **297** (2002), 803-807.
- [11] <http://www.advanced-media.eu/downloads/pvc-cards.pdf>
- [12] Chandra, R., Rustgi, R.. Biodegradable polymers. *Progressive Polymer Science.* **23** (1998) 1273-1335.
- [13] Australian Government-DEH, *Biodegradable Plastics- Developments and Environmental Impacts*, Nolan-ITU Pty Ltd, 2002
- [14] R. Leaversuch, *Biodegradable Polyesters: Packaging Goes Green*, *Plastics Technology* **48** (2002), 66-79
- [15] <http://www.iopp.org/files/BerkeschShellieMSUBiodegradablePlastic.pdf? pageid=pageid>

- [16] <http://www.devicelink.com/mpb/archive/98/03/002.html>
- [17] <http://www.bpiworld.org/Files/Article/ArtXRU8ov.pdf>
- [18] EPIC (environment and plastics industry council), Technical Report *Biodegradable Polymers: A review*, 2000
- [19] www.european-bioplastics.org
- [20] N. Angelova, D. Hunkeler, *Rationalizing the design of polymeric biomaterials*, TIBTECH **17** (1999), 409-421
- [21] <http://www.uweb.engr.washington.edu/research/tutorials/naturalpolymers.html>
- [22] T. Freier, R. Montenegro, H. S. Koh, Molly S. Shoichet, *Chitin-based tubes for tissue engineering in the nervous system*, Biomaterials **26** (2005), 4624-4632
- [23] Ming Qiu Zhang, Min Zhi Rong, Xun Lu, *Fully biodegradable natural fiber composites from renewable resources. All-plant fiber composites*, Composites Science and Technology **65** (2005), 2514-2525
- [24] <http://www.technica.net/NF/NF3/biodegradable.htm>
- [25] A.N. Netravali, S. Chabba, *Composites get greener*, Materials Today **6** (2003), 22-29
- [26] <http://www.materbi.com/>
- [27] www.bioplastics24.com
- [28] M. Avella, J. J. Vlieger, M. E. Errico, S. Fischer, P. Vacca, M. Grazia Volpe, *Biodegradable starch/clay nanocomposites films for food packaging applications*, Food Chemistry **93** (2005), 467-474
- [29] R. Leaversuch, *Renewable PLA polymer gets "green light" for packaging uses*, European Cells and Materials **4** (2002), 62-63
- [30] www.sukano.com
- [31] www.natureworksllc.com

- [32] P. A. Gunatillake, R. Adhikari, *Biodegradable synthetic polymer for tissue engineering*, *European Cells and Materials* **5** (2003), 1-16
- [33] M. Agarwal, K. W. Koelling, J. J. Chalmers, *Characterization of the degradation of Polylactic Acid Polymer in a solid substrate environment*, *Biotechnology* **14** (1998), 517-526
- [34] J. Russias, E. Saiz, R. K. Nalla, K. Gryn, R. O. Ritchie, A. P. Tomsia, *Fabrication and mechanical properties of PLA/HA composites: A study in vitro degradation*, *Materials Science and Engineering* (2005)
- [35] R. A. Auras, B. Harte, S. Selke, *Effect of water on the oxygen barrier properties of polyethylene terephthalate and polylactide films*, *School of Packaging, USA* (2003)
- [36] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, M. Misra, *Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study*, *Composites Science and Technology* **66** (2006), 1813-1824
- [37] <http://www.drugdeliverytech.com/cgi-bin/articles.cgi?idArticle=152>
- [38] M. Yamamoto, U. Witt, G. Skupin, D. Beimborn, R.-J. Müller, *Biodegradable Aliphatic Aromatic Polyesters: Ecoflex®*, in *Biopolymers* **4**, Y. Doi and A. Steinbüchel (eds.), Wiley (2002), 299-305
- [39] X. Huang, A. Netravali, *Characterization of flax fiber soy protein resin based green composites modified with nano-clay particles*, *Composite Science and Technology* **67** (2007), 2005-2014
- [40] <http://www.devicelink.com/mddi/archive/01/01/003.html>
- [41] <http://www.beyonddiscovery.org/includes/DBFile.asp?ID=76>
- [42] http://www.drugdeliveryreport.com/articles/ddcr_w2002_article1.pdf
- [43] H. Pihlajamäki, O. Bostman, O. Tynninen, O. Laitinen, *Long-term tissue response to bioabsorbable poly-L-lactide and metallic screws: An experimental study*, *Bone* **39** (2006), 932-937
- [44] H. Yetkin, A. Senkoylo, E. Cila, A. Muhtar Ozturk, A. Simsek, *Biodegradable Implants in orthopaedics and traumatology*, *Turkish Journal of Medical Science* **30** (2000), 297-301

- [45] <http://www.devicelink.com/mpb/archive/97/11/003.html>
- [46] <http://www.devicelink.com/mpb/archive/97/11/003.html>
- [47] A. Vila, A. Sanchez, M. Tobio, P. Calvo, M.J. Alonso, *Design of biodegradable particles for protein delivery*, Journal of controlled release **78** (2002), 15-24
- [48] <http://www.mednet.gr/stomsoc/cases/case04.htm>
- [49] <http://www.expresstextile.com/20031016/edit02.shtml>
- [50] <http://www.ingeofibers.com/ingeo/home.asp>
- [51] <http://www.mazda.com/publicity/release/2006/200605/060511.html>
- [52] « Polymeric Materials», chapter 7
- [53] Witzke DR. Introduction to properties, engineering, and prospects of polylactide polymers. PhD thesis. East Lansing. MI: Michigan State University, 1997
- [54] Hartmann MH. High molecular weight polylactic acid polymers. In: Kaplan DL, editor. Biopolymers from renewable resources. Berlin/Heidelberg: Springer – Verlag, 1998. p. 367 – 411.