



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΠΜΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΠΟΥΛΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε.ΚΟΝΤΟΥ – ΔΡΟΥΓΚΑ

ΑΘΗΝΑ, Νοέμβριος 2010

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά την καθηγήτρια μου κυρία Ευαγγελία Κοντού – Δρούγκα για το χρόνο που αφιέρωσε στη συστηματική καθοδήγηση μου ως επιβλέπουσα της εργασίας μου, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές και τη συνεισφορά των επιστημονικών της γνώσεων ώστε να ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κύριο Γεράσιμο Σπαθή και κύριο Βασίλη Κεφαλά για τη συμβολή τους ως μέλη της επιτροπής εξέτασης.

Τέλος ευχαριστώ θερμά το στενό μου οικογενειακό και φιλικό περιβάλλον για την υποστήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

I Περίληψη.....	1
II Summary.....	3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Εισαγωγή στα βιοδιασπώμενα πολυμερή.....	4
1.2 Καθορισμός βιοδιάσπασης.....	6
1.3 Μηχανισμοί διάσπασης πολυμερών.....	7
1.4 Είδη βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	9
1.5 Ιδιότητες – Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	11
1.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιάσπαση.....	13
1.7 Έλεγχος βιοδιάσπασης – Πειραματικός έλεγχος.....	15
1.8 Αντίκτυπος των βιοδιασπώμενων πολυμερών στο περιβάλλον.....	16
1.9 Αντίκτυπος των βιοδιασπώμενων πολυμερών στην οικονομία.....	18
1.10 Μελλοντικές προοπτικές για τα βιοδιασπώμενα πολυμερή.....	19

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

2.1 Εισαγωγή στο πολυγαλακτικό οξύ.....	21
2.2 Σύνθεση πολυγαλακτικού οξέος.....	22
2.3 Ιδιότητες πολυγαλακτικού οξέος.....	25
2.4 Διάσπαση πολυγαλακτικού οξέος.....	27
2.5 Εφαρμογές πολυγαλακτικού οξέος.....	30
2.6 Οικονομικά στοιχεία για το PLA.....	36
2.7 Συμπεράσματα – Μελλοντικές προοπτικές.....	39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ (SEC)

3.1 Εισαγωγή.....	41
3.2 Αρχή λειτουργίας.....	41
3.3 Πειραματική διαδικασία – Αποτελέσματα	43

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΣ DSC

4.1	Εισαγωγή.....	46
4.2	Αρχή λειτουργίας μεθόδου DSC.....	46
4.3	Περιγραφή της μεθόδου DSC.....	47
4.4	Αποτελέσματα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για το PLA σε συνθήκες γήρανσης.....	51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΔΟΚΙΜΗ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

5.1	Θεωρητικά στοιχεία.....	57
5.2	Προετοιμασία πειραματικής διαδικασίας.....	60
5.3	Αποτελέσματα.....	64

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

6.1	Εισαγωγή.....	68
6.2	Αρχή λειτουργίας της μεθόδου DMA	69
6.3	Πειραματική διαδικασία	72
6.4	Αποτελέσματα DMA για το PLA σε γηρασμένα και μη δοκίμια.....	73
6.5	Συμπεράσματα.....	78

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	79
-------------------	----

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Ι. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της υποβάθμισης των θερμομηχανικών ιδιοτήτων του πολυγαλακτικού οξέος (PLA), ως ένα ευρέως διαδεδομένου βιοδιασπώμενου πολυμερούς, καθώς και μια συνοπτική βιβλιογραφική παρουσίαση των κυριότερων σημείων που αφορούν τα βιοδιασπώμενα πολυμερή υλικά γενικά και το πολυγαλακτικό οξύ συγκεκριμένα.

Η παρούσα διπλωματική εργασία απαρτίζεται από δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος που αποτελείται από τα δύο πρώτα κεφάλαια παρουσιάζονται κάποια στοιχεία για τα βιοδιασπώμενα πολυμερή και ειδικά για το πολυγαλακτικό οξύ, όσον αφορά τις εφαρμογές τους, τις ιδιότητες τους, τις επιδράσεις τους στην οικονομία και το περιβάλλον, τη διάσπαση τους, καθώς και τις μελλοντικές προοπτικές που διαφαίνονται από τη χρήση των συγκεκριμένων υλικών. Στο δεύτερο μέρος παρουσιάζονται οι τρόποι με τους οποίους μελετήθηκε πειραματικά η υποβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυγαλακτικού οξέος καθώς και τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν μέσα από τη συγκεκριμένη μελέτη. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τέσσερες πειραματικές μεθόδους: (α) Χρωματογραφία μεγέθους αποκλεισμού (SEC), (β) Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), (γ) Καταπόνηση σε εφελκυσμό, (δ) δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA). Η πρώτη πειραματική μέθοδος αφορά την εύρεση του μοριακού βάρους του υλικού καθώς και της κατανομής του πριν και μετά την επιβολή των συνθηκών γήρανσης. Η δεύτερη μέθοδος αφορά τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων και την υποβάθμιση τους και πιο συγκεκριμένα των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης και τήξης καθώς και τον βαθμό κρυσταλλικότητας του υλικού για κάθε περίπτωση. Με τη δοκιμή εφελκυσμού μελετάται η επίδραση της γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού και τέλος με τη μέθοδο DMA μελετάται η δυναμική απόκριση του υλικού.

Η μελέτη της βιοδιάσπασης του PLA πραγματοποιήθηκε επιβάλλοντας συνθήκες υγρασίας 80% σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες μικρότερες από την T_g του υλικού (20 °C, 40 °C, 50 °C) για διάφορες χρονικές περιόδους.

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η διάσπαση του υλικού έχει επιζήμιες επιπτώσεις στο μοριακό βάρος και στην κατανομή του, καθώς και στις μηχανικές και τις φυσικές ιδιότητες του.

Η συγκεκριμένη έρευνα αποτελεί τη βάση για τη μελέτη της διάσπασης του PLA σε μεγαλύτερες χρονικές περιόδους και πιο συστηματικά για ρεαλιστικές θερμοκρασίες όπου βρίσκει εφαρμογή το υλικό. Επίσης η μελλοντική έρευνα περικλείει τη μελέτη νανοσύνθετων υλικών με πολυμερική μήτρα από PLA, με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης των νανοεγκλεισμάτων στις ιδιότητες του υλικού τόσο πριν όσο και μετά τη γήρανση του.

II. Summary

Aim of this work is the study of the downgrade of the thermomechanical properties of polylactic acid (PLA), as a widely popular biodegradable polymer, as well as a summary bibliographic presentation of the main points that have to do with the biodegradable polymeric materials generally and the polylactic acid distinctly.

The present thesis is composed by two parts. At the first one which is composed by the first and the second chapter, some data about the biodegradable polymers and especially for the polylactic acid are presented, as regards their applications, their properties, their impact on the economy and the environment, their degradation, as well as the future outlook by using these materials. At the second part, the methods through which the downgrade of the PLA properties were studied experimentally are presented, as well as the results and the conclusions exported by the present work. The experimental procedure is composed by four experimental methods: (a) Size exclusion chromatography (SEC), (b) Differential scanning calorimetry, (c) Tensile tests, (d) Dynamic mechanical analysis (DMA). The first experimental method has to do with the calculation of the molecular weight of the material as well as its distribution, before and after the ageing process. The second method has to do with the study of the thermal properties and their degradation, specifically the glass transition temperature, the melting temperature and the crystallinity content of the material in any case. By tensile tests we study the impact of the ageing on the mechanical properties of the material, and finally by DMA method, the dynamic response of the material is studied.

The biodegradation study of PLA was carried out by exposing the material to relative humidity of 80% RH at three different temperatures, below the T_g (20 °C, 40 °C, 50 °C) at various ageing periods.

By the results it was observed that the degradation of the material has detrimental influence at its molecular weight and its distribution, as well as at its mechanical and physical properties.

The following research constitutes the base for studying the degradation of PLA at longer periods and more systematically for realistic temperatures under which the material has applications. Moreover, the future research could involve the study of nanocomposites materials with a PLA polymeric matrix, with an aim of investigating the impact of the nanofillers on the material properties, either before or after ageing.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

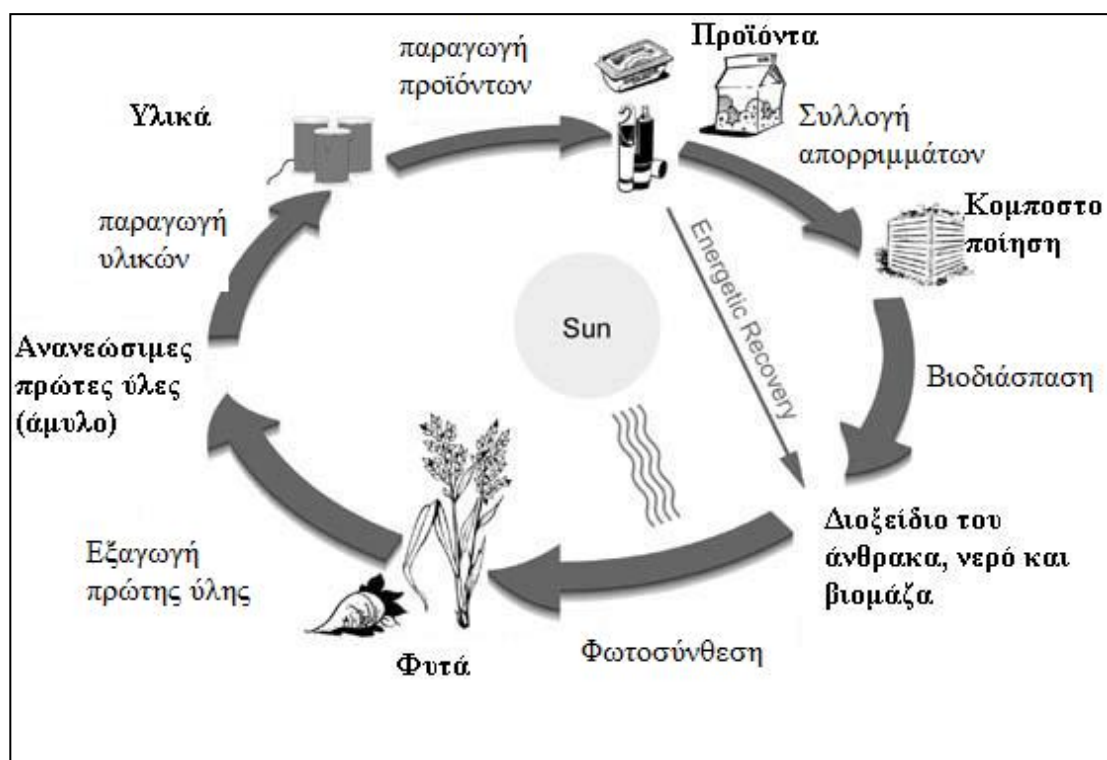
1.1 Εισαγωγή στα βιοδιασπώμενα πολυμερή

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, της χαμηλής τους τιμής, αλλά και της εύκολης μορφοποίησης τους. Τα τελευταία 40 χρόνια είναι διαθέσιμα πολλά συνθετικά αλλά και φυσικά πολυμερή, θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα, άμορφα ή ημικρυσταλλικά, με ιδιότητες που ποικίλουν λόγω της διαφορετικής χημικής τους σύστασης και δίνουν ευκαιρία στους επιστήμονες να τα χρησιμοποιήσουν σε πληθώρα εφαρμογών.

Η ανάγκη για υλικά τα οποία θα διασπώνται με την πάροδο του χρόνου, έτσι ώστε να πλεονεκτούν έναντι στα κοινά υλικά σε ότι αφορά το περιβάλλον, αλλά και η ανάγκη για βιοσυμβατότητα και πλήρη διάσπαση για ιατρικές εφαρμογές, οδήγησε στην εμφάνιση νέων πολυμερικών υλικών τα οποία διαθέτουν την ιδιότητα της διάσπασης στο περιβάλλον σε σύντομο χρονικό διάστημα. 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.

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 [14].

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.



Εικόνα 1.1: Κύκλος ζωής βιοαποικοδομήσιμων υλικών [12]

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί θα δούμε πως πλεονεκτούν τα συγκεκριμένα υλικά τόσο σε ότι αφορά το περιβάλλον αλλά και σε οικονομικό επίπεδο. Θα παρουσιαστούν οι κυριότερες εφαρμογές τους, κάποιες βασικές ιδιότητες τους, και οι τρόποι ελέγχου της αλλά και οι πειραματικές δοκιμές που αφορούν τα υλικά που την υποστηρίζουν. Επίσης θα εξεταστεί ο όρος «βιοδιάσπαση» όπως αυτός έχει αποδοθεί κατά καιρούς από την επιστημονική κοινότητα και θα αναφερθούν οι μηχανισμοί κάτω από τους οποίους συντελείται το φαινόμενο. Τέλος θα γίνει μια κατηγοριοποίηση των βιοδιασπώμενων υλικών, θα εξεταστούν οι παράγοντες που την επηρεάζουν και θα εξεταστεί ο μελλοντικός αντίκτυπος τους σε οικονομικό και κοινωνικό επίπεδο.

1.2 Καθορισμός βιοδιάσπασης

Αρκετοί επιστήμονες αλλά και οργανισμοί έχουν ασχοληθεί συστηματικά με το να καθορίσουν σαφώς τον όρο διάσπαση/βιοδιάσπαση. Παρ' όλα αυτά δεν ήταν δυνατό να αποδοθεί ένας απλός ορισμός της έννοιας και να καθιερωθεί στη διεθνή επιστημονική κοινότητα λόγω διάφορων παραγόντων. Η ευμεταβλησία ενός πιθανού ορισμού λόγω του διαφορετικού περιβάλλοντος στο οποίο προορίζεται να εφαρμοσθεί το υλικό και του σχετικού αντίκτυπου του σε αυτό το περιβάλλον είναι ένας τέτοιος παράγοντας. Επίσης οι διαφορές στις απόψεις σε ότι αφορά την επιστημονική προσέγγιση και τα σημεία αναφοράς που χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστεί η βιοδιάσπαση αλλά και οι ποικίλες γλώσσες που υπάρχουν σε όλο τον κόσμο δυσχεραίνουν τον σαφή καθορισμό του όρου, παγκόσμια αποδεκτού. Έτσι έχουν υιοθετηθεί διάφοροι ορισμοί από παγκόσμιους οργανισμούς ανάλογα με το υπόβαθρο τους αλλά και τα ενδιαφέροντα τους. Στον ιατρικό τομέα (μεταφορά φαρμάκου/αναγέννηση οστού) βιοδιάσπαση σημαίνει κυρίως υδρόλυση ενώ στα διασπώμενα πλαστικά που χρησιμοποιούνται για συσκευασία, ο όρος βιοδιάσπαση πιθανόν να σημαίνει θρυμματισμός, υποβάθμιση μηχανικών ιδιοτήτων, ακόμα και βιοδιάσπαση λόγω δράσης ζωντανών οργανισμών. 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.

Σε διεθνές συνέδριο το 1992, όπου συμμετείχαν πολλοί οργανισμοί, κατασκευαστές και επιστήμονες από όλον τον κόσμο τονίστηκαν κάποια σημεία σχετικά με το φαινόμενο της βιοδιάσπασης. Αυτά είχαν να κάνουν με την ανάγκη για ασφαλή βιοδιάσπαση των υλικών και το μη αρνητικό αντίκτυπο τους, τα τελικά προϊόντα των υλικών που σχεδιάζονται να διασπαστούν (νερό, διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανες ουσίες) αλλά και τα συγκεκριμένα «μονοπάτια» διάσπασης που πρέπει να ακολουθούν, όπως η κομποστοποίηση [1].

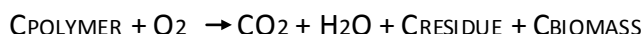
Η Αμερικάνικη κοινότητα ελέγχου υλικών (ASTM) και η ISO, ορίζουν ως διασπώμενα πλαστικά εκείνα που υποβάλλονται σε σημαντική αλλαγή της χημικής σύστασης τους κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντολογικές συνθήκες, με συνέπεια την υποβάθμιση των μηχανικών και των φυσικών τους ιδιοτήτων. Η διάσπαση τους οφείλεται σε δράση μικροοργανισμών όπως βακτήρια, φωτοδιάσπαση, υδρόλυση, κομποστοποίηση και οξείδωση. Οι 2 αυτοί οργανισμοί έχουν καθορίσει συγκεκριμένα κριτήρια για τα υλικά έτσι ώστε αυτά να μπορούν να καταταγούν ως βιοδιασπώμενα, και επίσης έκριναν ότι συγκεκριμένες

μεθοδολογίες ελέγχου και πρωτόκολλα ήταν απαραίτητα για τα συγκεκριμένα υλικά [1].

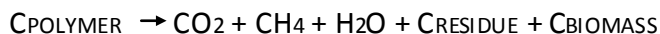
Κάποιοι μελετητές του φαινομένου της βιοδιάσπασης, έκαναν ιδιαίτερες παρατηρήσεις και έδωσαν συγκεκριμένους ορισμούς. Οι Albertsson και Karlsson ορίζουν τη βιοδιάσπαση ως ένα γεγονός που συμβαίνει κάτω από τη δράση ενζύμων ή χημική αποσύνθεση λόγω δράσης ζωντανών οργανισμών όπως βακτήρια και μύκητες. Ο Williams όρισε τη βιοδιάσπαση ως τη διάσπαση που συμβαίνει λόγω της ζωτικής δράσης ενός οργανισμού ενώ ο Feijen διεύρυνε την έννοια περιλαμβάνοντας διαδικασίες διάσπασης τόσο in vivo όσο και in vitro. Οι περισσότεροι συγγραφείς προτιμούν τον ορισμό που προτάθηκε από τον Schacht το 1990 σύμφωνα με τον οποίον : Βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι μακρομόρια που υφίστανται χημικές μετατροπές όταν έρθουν σε επαφή με ένα βιολογικό περιβάλλον με αποτέλεσμα το σχηματισμό θραυσμάτων μικρότερης μοριακής μάζας [3].

Τέλος από χημικής σκοπιάς, παρουσιάζονται οι 2 εξισώσεις που περιγράφουν τη διαδικασία της διάσπασης του πολυμερούς σε αερόβιες (παρουσία οξυγόνου) και αναερόβιες συνθήκες [1]:

Αερόβια βιοδιάσπαση



Αναερόβια βιοδιάσπαση



1.3 Μηχανισμοί διάσπασης πολυμερών

Η ενασχόληση με βιοδιασπώμενα πολυμερή υλικά, δημιουργεί αμέσως την απορία: γιατί κάποια πολυμερή βιοδιασπώνται και άλλα όχι? Η απάντηση έρχεται μέσα από τους μηχανισμούς μέσω των οποίων είναι δυνατόν ένα υλικό να διασπαστεί και με το αν το κάθε υλικό έχει τις προϋποθέσεις να υπόκειται σε αυτούς.

Παρότι η βιοδιάσπαση πολλές φορές ορίζεται ως η διάσπαση που συμβαίνει μέσω βιολογικής δραστηριότητας (κυρίως από ένζυμα), σε κάποιες περιπτώσεις συμβαίνει ταυτόχρονα με απλή υδρόλυση (χημική υδρόλυση) ή με φωτοδιάσπαση, ή ξεκινάει έτσι, ως αβιοτική διάσπαση [1].

Ένας μεγάλος αριθμός πολυμερών όπως οι πολυεστέρες, οι πολυαμίδες κ.α είναι δυνατό να υπόκεινται σε υδρόλυση μέσω διαφόρων μηχανισμών που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Για τη χημική υδρόλυση, τα απαραίτητα που

χρειάζονται για να συμβεί είναι κάποιοι καταλύτες όπως οξέα, βάσεις, κατιόντα κ.α., τα οποία είναι συνήθως παρόντα στα περισσότερα είδη περιβάλλοντος. Έτσι επιταχύνεται η διαδικασία αποσύνθεσης του υλικού λόγω της αλληλεπίδρασης του με το νερό. Εκτός από τα πολύ υδροφοβικά πολυμερή, η χημική υδρόλυση συμβαίνει διαμέσου της διατομής του στερεού. Κάποιοι παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH, ο τύπος του χημικού δεσμού, η σύνθεση του συμπολυμερούς και η δυνατότητα απορρόφησης νερού, επηρεάζουν τη χημική διάσπαση του πολυμερούς και τη διάβρωση.

Όσον αφορά τη βιολογική διάσπαση των πολυμερών, είναι διάφοροι οι μηχανισμοί που δρουν συνδυαστικά στη φύση και οδηγούν τα υλικά στη διάσπαση. Η δράση διάφορων ενζύμων ή προϊόντων (υπεροξειδία, οξέα) που προέρχονται από μικροοργανισμούς όπως τα βακτήρια και οι μύκητες, συνθέτουν τη μικροβιακή διάσπαση, ενώ έχει αναφερθεί και η δράση μακροοργανισμών ως αιτία γήρανσης [1].

Τα δύο κύρια βήματα στη μικροβιακή διάσπαση των πολυμερών, είναι ο αποπολυμερισμός δηλαδή η διάσπαση των αλυσίδων στο υλικό, και εν συνεχεία η απολίθωση, δηλαδή η αντικατάσταση του υλικού με ανόργανα συστατικά όπως διοξείδιο του άνθρακα, άλατα, νερό, βιομάζα κ.α. Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές της διαδικασίας, ανάλογα με τον τύπο περιβάλλοντος και το υλικό με μόνο σταθερό παράγοντα τη δράση των ενζύμων.

Τα ένζυμα είναι βιολογικοί καταλύτες, όλα πρωτεΐνες, με ποικίλο μοριακό βάρος. Διαφορετικά ένζυμα έχουν διαφορετικό μηχανισμό κατάλυσης. Κάποια ένζυμα αλλάζουν το υπόστρωμα του υλικού με τυχαίους μηχανισμούς ενώ άλλα ακολουθούν συγκεκριμένες χημικές ρουτίνες.

Οι διαδικασίες που καταλύουν τα ένζυμα και οδηγούν στη διάσπαση του πολυμερούς, είναι η υδρόλυση και η οξειδωση. Τα κυριότερα ένζυμα που επιταχύνουν την υδρόλυση είναι οι πρωτεάσες, οι οποίες υδρολύουν πρωτεΐνες παρέχοντας πεπτίδια και αμινοξέα, οι εστεράσες και οι υδρολάσες, οι οποίες γενικά καταλύουν υδρολυτικές διασπάσεις μορίων. Για την ενζυμική οξειδωση, υπεύθυνο είναι ένα σύνολο ενζύμων που καλούνται οξειδοαναγωγάσες/οξειδάσες. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται διάφοροι τρόποι, διάφορες αντιδράσεις δηλαδή μέσω των οποίων γίνεται η οξείδωση [1].

$AH_2 + B \rightarrow A + BH_2$
$AH_2 + O_2 \rightarrow A + H_2O_2$ (H ₂ O ₂ -forming oxidases)
$AH_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow A + H_2O$ (H ₂ O-forming oxidases)
$A + H_2O + B \rightarrow AO + BH_2$
$A + H_2O_2 \rightarrow AO + H_2O$
$A + O_2 + BH_2 \rightarrow AO + B + H_2O$ (monooxygenases)
$A + O_2 \rightarrow AO_2$ (dioxygenases)

Πίνακας 1.1: Αντιδράσεις οξείδωσης

1.4 Είδη βιοδιασπώμενων πολυμερών

Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή υλικά χωρίζονται σε 2 μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με το αν έχουν δημιουργηθεί στη φύση ή με τεχνητό τρόπο. Τα μεν ονομάζονται φυσικά πολυμερή ενώ τα δε συνθετικά

ΦΥΣΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

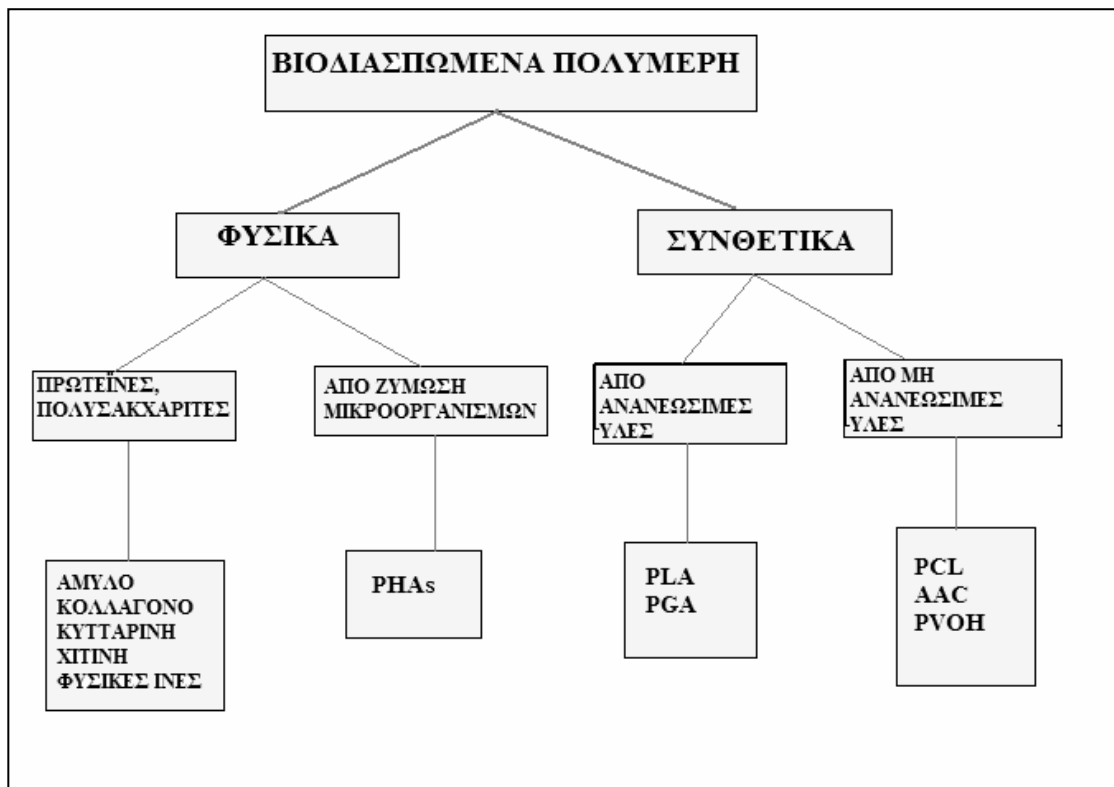
Τα φυσικά πολυμερή σχηματίζονται στη φύση κατά τη διάρκεια των κύκλων ανάπτυξης όλων των οργανισμών. Η σύνθεση τουςΑπό την πρώτη εμφάνιση των φυσικών πολυμερών, περισσότερο πριν από 1000 χρόνια, μέχρι και σήμερα, χρησιμοποιούνται σε διάφορα προϊόντα όπως ράμματα, υφάσματα, ίνες κ.α, σε βαθμό να θεωρούνται πιθανά υλικά για καινοφανείς εφαρμογές στη χειρουργική και τη φαρμακευτική. Η επιστήμη των βιολικών απαιτεί υλικά τα οποία είναι βιοσυμβατά με τον ανθρώπινο ιστό και τα βιολογικά υγρά του οργανισμού. Για τέτοιες εφαρμογές είναι διαθέσιμα αρκετά φυσικά πολυμερή, τα οποία και μπορούν να ανταποκριθούν σε αυτά τα απαιτητικά υψηλά επίπεδα απόδοσης που είναι απαραίτητα για την συγκεκριμένη επιστήμη. Το κυριότερο πλεονέκτημα τους είναι ότι παρουσιάζουν ποικίλες ιδιότητες και πως μπορούν να διασπασθούν είτε μέσω ενζυματικά είτε μέσω υδρόλυσης. Παρακάτω θα αναφέρουμε τα κυριότερα φυσικά πολυμερή που απαντώνται στη φύση [3].

- Βασισμένα σε Πολυσακχαρίδες
 - Άμυλο
 - Κυτταρίνη
 - Χυτίνη
- Βασισμένα σε Πρωτεΐνες
 - Λευκωματίνη
 - Κολλαγόνο
 - Ζελατίνη
 - Μετάξι
- Μικροβιακοί Πολυεστέρες

ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

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), οι αρωματικοί-αλειφατικοί πολυεστέρες (AAC) [12].



Εικόνα 1.2: Ταξινόμηση βιοδιασπώμενων πολυμερών

1.5 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ-ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Οι θερμικές, μηχανικές και χημικές ιδιότητες των βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι εκείνες που καθορίζουν την ενδεχόμενη εφαρμογή τους. Αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται από ποικίλους παράγοντες όπως η χημική σύσταση του υλικού, η άμορφη ή η κρυσταλλική δομή τους καθώς και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρονται κάποιες ενδεικτικές τιμές των φυσικών και των μηχανικών ιδιοτήτων κάποιων επιλεγμένων συνθετικών βιοδιασπώμενων πολυμερών με έμφαση σε εκείνα που έχουν εφαρμογή σε ορθοπαιδικές και χειρουργικές εφαρμογές στον ιατρικό τομέα. Χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης οδηγεί σε χαμηλές τιμές στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών, κυρίως σε εντελώς άμορφα υλικά. Επίσης επηρεάζει το ρυθμό βιοδιάσπασης τους αντιστρόφως ανάλογα. Τα κρυσταλλικά υλικά κατά κανόνα έχουν μεγαλύτερες τιμές στις μηχανικές ιδιότητες και μικρότερο ρυθμό διάσπασης [3].

Polymers	Tg (°C)	Tm (°C)	Modulus (GPa)	Strength (MPa)	Configuration	Reference
Polyglycolic acid (PGA)	35	225	6.5	57	tens	Christel <i>et al.</i> (1982)
fibers	—	233	13.4	750	tens	Authors' data
Polytrimethylenecarbonate (PTMC)	-15	<i>a</i>	0.003	0.5	tens	Engelberg and Kohn (1991)
Polyglycolide-co-trimethylenecarbonate fibers	—	222	3.17	606	tens	Benicewitz and Hopper (1991)
Polylactic acid (PDLA)	55	<i>a</i>	2.0	42-49	tens	Authors' data
			3.5-3.6	84-85	flex	Authors' data
Polylactic acid (PLLA)	60	180	2.1	59-79	tens	Authors' data
			3.9-4.6	110-126	flex	Authors' data
fibers	57	184	8.5	700	tens	Hyon <i>et al.</i> (1984)
fibers	64	190	10.4	900	tens	Pegoretti <i>et al.</i> (1997)
Polycaprolactone (PCL)	-60	55	0.3	19	tens	Wehrenberg (1981)
			0.4	16	tens	Engelberg and Kohn (1991)
Polyhydroxybutyrate (PHB)	1	171	2.5	36	tens	Engelberg and Kohn (1991)
Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (7-22%)	-5/-1	137-160	0.6-1.4	16-20	tens	Engelberg and Kohn (1991)
Polydioxanone (PDS)	—	—	—	92	shear	Vainionpaa <i>et al.</i> (1989)
fibers	-16	110	1.7	549	tens	Benicewitz and Hopper (1991)
Polyimino carbonate	55/69	<i>a</i>	1.6-2.2	40-50	tens	Engelberg and Kohn (1991)
Polyorthoesters	55/95	<i>a</i>	0.8-1.2	20-27	tens	Engelberg and Kohn (1991)
Polyanhydride	—	46-49	0.04	4	tens	Engelberg and Kohn (1991)

Πίνακας 1.2: Φυσικές & Μηχανικές ιδιότητες των κυριότερων βιοδιασπώμενων πολυμερών υλικών

Αρχικά οι εφαρμογές των βιοδιασπώμενων υλικών ήταν περιορισμένη λόγω της υψηλής τιμής τους. Αργότερα όμως η τιμή τους έγινε ανταγωνιστική σε σχέση με εκείνη των κοινών πλαστικών, για αυτό και οι εφαρμογές τους έχουν επεκταθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια λόγω των περιβαλλοντολογικών πλεονεκτημάτων τους και των χαμηλών απαιτήσεων ενέργειας. Παρακάτω θα αναφερθούμε σε κάποιες χαρακτηριστικές εφαρμογές των βιοδιασπώμενων πολυμερών υλικών.

Λεπτομέρειες για τις σημαντικότερες εφαρμογές αυτές θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο για το υλικό που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, το πολυγαλακτικό οξύ [12].

- Ιατρικά/οδοντιατρικά εμφυτεύματα
- Χειρουργική αποκατάσταση (ράμματα, πλάκες αποκατάσταση, βίδες)
- Επίδεσμοι τραυμάτων/πληγών
- Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό
- Αγροτικές και κτηνιατρικές εφαρμογές
- Συσκευασία τροφίμων
- Προϊόντα φαγητού μιας χρήσεως
- Σακούλες σκουπιδιών
- Είδη υγιεινής
- Υφάσματα/ρουχισμός
- Αυτοκινητοβιομηχανία



Εικόνα 1.3: Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών

1.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΗ

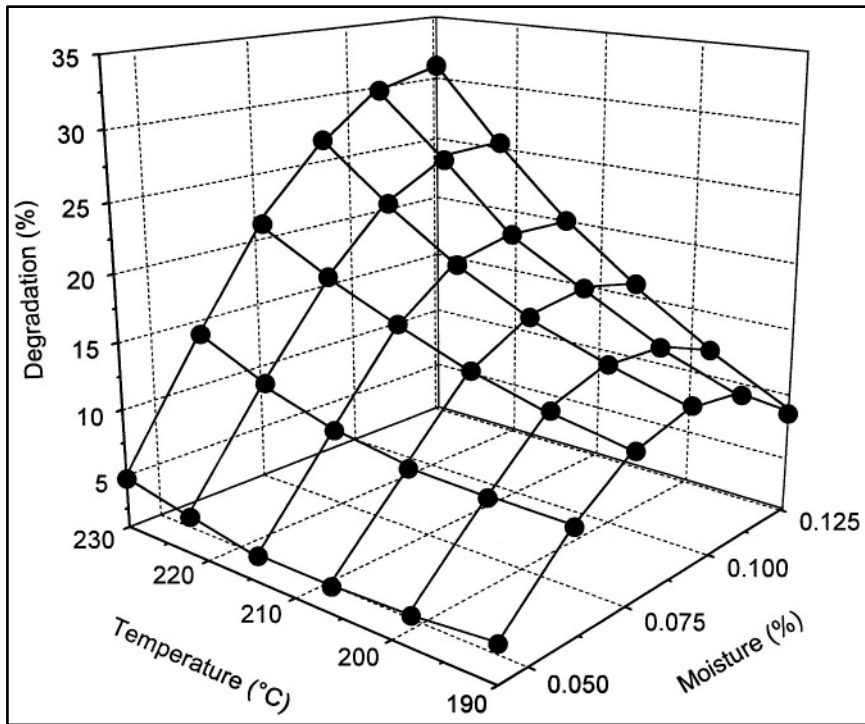
Είναι αρκετοί οι παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιάσπαση των πολυμερών υλικών. Σε γενικές γραμμές 3 είναι αυτοί οι παράγοντες :

Η χημική σύσταση και τα φυσικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς. Η χημική σύσταση του υλικού είναι εκείνη που καθορίζει τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του και την αλληλεπίδραση του με το βιολογικό περιβάλλον το οποίο τελικά επηρεάζει τη συμβατότητα του με συγκεκριμένους μηχανισμούς διάσπασης. Επίσης επηρεάζει την υδροφιλία και την υδροφοβία των δεσμών του πολυμερούς. Φυσικές ιδιότητες όπως το μοριακό βάρος και η κρυσταλλικότητα επηρεάζουν το φαινόμενο οδηγώντας σε διαφορετικούς ρυθμούς μείωσης των τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Επίσης διάφορα προσθετικά ή και ακαθαρσίες μπορούν να συνεισφέρουν σε αλλαγή του βαθμού υδροφιλίας του ή σε αλλαγή του μηχανισμού διάσπασης του [1,3].

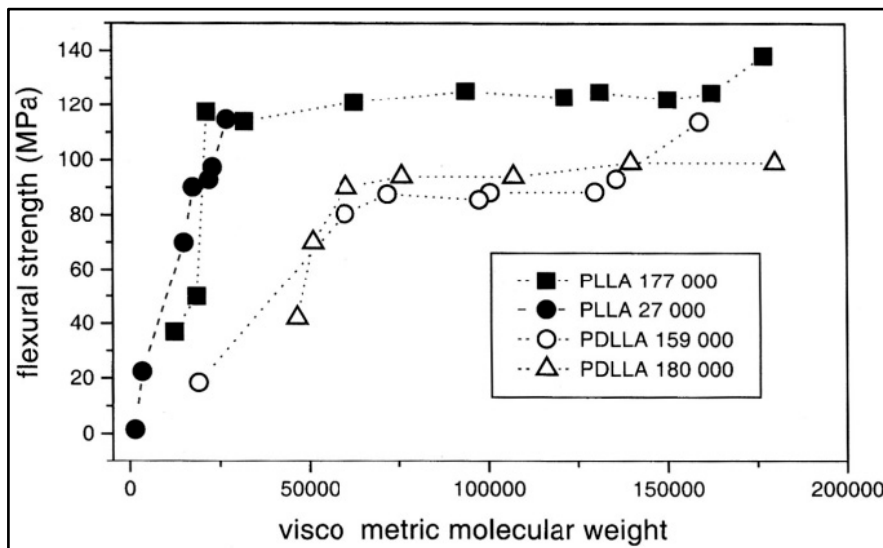
Η διαδικασία κατασκευής και η διεργασία των υλικών αυτών είναι ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη βιοδιάσπαση τους. Ο τύπος της διεργασίας τους, η θερμική επεξεργασία τους, ο παράγοντας σχήματος, η επιφανειακή μορφολογία αλλά και οι διαδικασίες αποστείρωσης τους, επηρεάζουν το φαινόμενο σε διάφορους βαθμούς. Για παράδειγμα υπάρχουν πολυμερή ευαίσθητα σε θερμική βιοδιάσπαση ή σε υδρόλυση που προκαλείται λόγω θερμοκρασίας χωρίς μεγάλη ποσότητα νερού. Επίσης έχει βρεθεί ότι στην περίπτωση του PLA η έκθεση σε ακτίνες γ οι ιδιότητες του μεταβάλλονται σε σημαντικό βαθμό [3].

Τέλος το περιβάλλον στο οποίο είναι εκτεθειμένο το πολυμερές είναι καθοριστικό για το βαθμό και το ρυθμό της βιοδιάσπασης του καθώς εκείνο προσδίδει τις συνθήκες κάτω από τις οποίες βρίσκεται. Οι συνθήκες αυτές είναι η θερμοκρασία, η παρουσία μικροοργανισμών, η διαθεσιμότητα οξυγόνου, το ποσό του διαθέσιμου νερού και το χημικό περιβάλλον (pH, ηλεκτρολύτες κτλ.). Δύο είναι τα είδη περιβάλλοντος στα οποία μπορεί να γίνει η βιοδιάσπαση: το αερόβιο (παρουσία οξυγόνου) και το αναερόβιο. Με τη σειρά τους χωρίζονται αυτά τα 2 είδη σε υδρόβια και στέρεα [1].

Κάτι ακόμα που μπορεί να επηρεάσει τη βιοδιάσπαση των πολυμερών, είναι η δημιουργία μειγμάτων πολυμερών. Αυτή η αλληλεπίδραση τους μπορεί να οδηγήσει το επιπρόσθετο υλικό να λειτουργήσει σαν εμπόδιο σε μικροοργανισμούς, υγρασία, ένζυμα ή οξυγόνο. Η έκθεση σε μικροβιακή «επίθεση» ενός βιοδιασπώμενου πολυμερούς, πολλές φορές μειώνεται με το συνδυασμό του με μη βιοδιασπώμενο υλικό [1].



Διάγραμμα 1.1: Ποσοστό της διάσπασης του μοριακού βάρους του PLLA κατά τη διάρκεια θερμοπλαστικής πίεσης, συναρτήσει της υγρασίας και της θερμοκρασίας κατά τη διαδικασία [3]



Διάγραμμα 1.2: Η αντοχή σε κάμψη 2 υλικών, PLLA (poly-L-lactide) και PDLLA (poly-DL-lactide), συναρτήσει του μοριακού βάρους τους σε κατά τη διάρκεια in vitro διάσπασης [3]

1.7 ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

Όπως έχουμε αναφέρει και προηγουμένως, η βιοδιάσπαση στα πολυμερή υλικά δεν εξαρτάται μόνο από τη χημεία του πολυμερούς, αλλά κυρίως από το βιολογικό περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται εφαρμογή, δηλαδή παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η παρουσία μικροοργανισμών, η διαθεσιμότητα οξυγόνου κ.α.

Η ανάγκη για πειραματική αξιολόγηση της βιοδιασπασιμότητας των πολυμερών, τόσο σε περιβάλλον στεριάς αλλά και σε υδρόβιο, οδήγησε στην ανάπτυξη αρκετών μεθόδων για τα συγκεκριμένα πειράματα. Λόγω των διαφορετικών ορισμών και ερμηνειών του όρου «βιοδιάσπαση» από την επιστημονική κοινότητα, οι διαδικασίες που αναπτύχθηκαν είναι αρκετά διαφορετικής φιλοσοφίας μεταξύ τους σε σχέση με τις τελικές πληροφορίες πρακτικού ενδιαφέροντος που παρέχουν. Απ' τη στιγμή που η τυπική έκθεση σε περιβάλλον περιλαμβάνει εκκόλαψη του υποστρώματος των πολυμερών με ένζυμα ή μικροοργανισμούς, μόνο ένας περιορισμένος αριθμός μετρήσεων είναι δυνατός και σχετίζεται με το υπόστρωμα, τους μικροοργανισμούς και τα προϊόντα της αντίδρασης [1]. Οι τέσσερις κοινές προσεγγίσεις για τη μελέτη των διαδικασιών βιοδιάσπασης είναι οι εξής σύμφωνα με τον Andradý:

- Καταγραφή της μικροβιακής ανάπτυξης
- Καταγραφή της μείωσης του υποστρώματος
- Καταγραφή των προϊόντων αντίδρασης
- Καταγραφή των αλλαγών στις ιδιότητες του υποστρώματος

Έτσι οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν και οι μετρήσεις που γίνονται βασίζονται σε μια εκ των προσεγγίσεων που αναφέρθηκαν ή σε συνδυασμό αυτών. Οι σημαντικότερες απ' αυτές είναι οι εξής [1]:

- Προσομοίωση περιβάλλοντος στο εργαστήριο, όπου με έλεγχο παραγόντων όπως η θερμοκρασία το pH, η παροχή οξυγόνου και η μικροβιακή δραστηριότητα επιταχύνεται η διαδικασία της βιοδιάσπασης και παρέχονται πληροφορίες για τις αλλαγές σε μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες.
- Έκθεση σε φυσικό περιβάλλον, όπου μετράται όσο πιο ρεαλιστικά γίνεται η βιοδιάσπαση του πολυμερούς σε πραγματικές συνθήκες με παρουσία οργανισμών κτλ.
- Μέτρηση ενζυματικής δραστηριότητας, όπου το υπόστρωμα του πολυμερούς τοποθετείται σε ουδέτερο ή ελεγχόμενου pH σύστημα που περιέχει ενός ή πολλών τύπου ένζυμα. Εξετάζεται έτσι η κινητική του αποπολυμερισμού και η έκλυση ολιγομερών ή μονομερών από τις πολυμερικές αλυσίδες.

- Plate tests, όπου ελέγχεται η μικροβιακή βιοδιάσπαση, πιο συγκεκριμένα, ελέγχεται αν τα πολυμερή υλικά υποστηρίζουν την ανάπτυξη μικροβίων κάτω από ορισμένες συνθήκες.
- Respiration tests, που αφορούν την αεροβική βιοδιάσπαση. Μετράται το ποσό οξυγόνου που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια της εκκόλαψης σε σχέση με το θεωρητικό ποσό οξυγόνου που απαιτείται για πλήρη οξείδωση του υποστρώματος στα ανόργανα συστατικά τους.
- Gas evolution tests, όπου ελέγχεται η έκλυση διοξειδίου του άνθρακα ή μεθανίου από ένα υπόστρωμα ως παράγοντας ανοργανοποίησης και συνεπώς ως παράγοντα για τη βιοδιάσπαση του υλικού.

Πέρα από αυτές τις μεθόδους, θα αναφέρουμε και εκείνες που αφορούν τον χαρακτηρισμό και τη δομική ανάλυση των πολυμερών υλικών, καθώς και εκείνες που δίνουν πληροφορίες για το μοριακό τους βάρος, τις μηχανικές και τις φυσικές του ιδιότητες [5].

- Φασματική ανάλυση με ακτίνες X
- Φασματοσκοπία NMR
- Μικροσκοπικές τεχνικές
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης
- Δυναμική μηχανική ανάλυση
- Δοκιμές μηχανικής αντοχής

Στις τρεις τελευταίες πειραματικές μεθόδους θα αναφερθούμε εκτενέστερα και θα παρουσιαστούν αποτελέσματα αυτών στα επόμενα κεφάλαια καθώς έγιναν πειράματα στο πολυγαλακτικό οξύ στο εργαστήριο αντοχής υλικών.

1.8 ΑΝΤΙΚΤΥΠΟΣ ΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Οι μηχανικοί κάνουν μεγάλη προσπάθεια να ενσωματώσουν στη διαδικασία επιλογής υλικού την ανησυχία τους για τον αντίκτυπο στο περιβάλλον έτσι ώστε να ανταποκριθούν στην παγκόσμια προσπάθεια για την προστασία του. Η χρήση ανανεώσιμων πηγών στην παραγωγή πολυμερών υλικών επιτυγχάνεται με 2 τρόπους. Πρώτον, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι δυνατό να αντικατασταθούν είτε μέσω των φυσικών κύκλων είτε μέσω ανθρώπινης επέμβασης. Δεύτερο περιβαλλοντολογικό πλεονέκτημα της χρήσης των ανανεώσιμων πρώτων υλών, είναι η δυνατότητα βιοδιάσπασης των τελικών προϊόντων με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η μόλυνση από τα αντίστοιχα συμβατικά πλαστικά [2].

Σύμφωνα με έρευνες, η πολυδιαφημιζόμενη ανακύκλωση των πλαστικών προϊόντων δεν έχει φέρει τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Αρχικά διαφαινόταν ως ο πιο σωστός τρόπος για να μειωθεί η μόλυνση και η καταστροφή του περιβάλλοντος, ως μια τεχνική μείωσης των αποβλήτων. Το μικρό ποσοστό πλαστικών που ανακυκλώνονται αλλά και οι τοξικές ουσίες που εκπέμπονται λόγω των ανοιχτών συστημάτων μέσω των οποίων γίνεται η ανακύκλωση συγκαταλέγονται στα αρνητικά της. Όσο περνάει ο καιρός όλο και πιο φανερό γίνεται πως η χρήση πλαστικών βασισμένα σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες που δύνανται να βιοδιασπαστούν, είναι η πιο λογική και συμφέρουσα επιλογή, καθώς τα τελικά προϊόντα είναι οργανική ύλη και δεν υπάρχουν εκπομπές τοξικών ουσιών. Έτσι ενθαρρύνεται όσο ποτέ η παραγωγή πλαστικών που μπορούν να κομποστοποιηθούν ή να διασπαστούν εύκολα.

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει ανησυχία σχετικά με τους χώρους απόρριψης απορριμάτων. Η πληρότητα είναι κοντά στο 100% και θεωρείται δύσκολο να βρεθούν αρκετοί νέοι χώροι για τη συγκέντρωσή τους. Όσον αφορά τα βιοπολυμερή, αν οι κατάλληλοι μικροοργανισμοί υπάρχουν σε ένα τέτοιο περιβάλλον, η βιοδιάσπαση των συγκεκριμένων υλικών θα δημιουργήσει αρκετό χώρο για άλλα απορρίμματα, αφού εξαιτίας της βιοαποικοδόμησης θα μειωθεί ο όγκος των υπαρχόντων σκουπιδιών.

Τα πλαστικά κατά τη διάρκεια της κομποστοποίησης παράγουν διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανες ουσίες και βιομάζα και δεν αφήνουν κανένα οπτικά φανερό ή τοξικό υπόλειμμα. Γενικά στόχος είναι να σχεδιάζονται βιοδιασπώμενα πλαστικά που να μπορούν να κομποστοποιηθούν και να υφίστανται πλήρη βιοδιάσπαση και αποσύνθεση χωρίς αυτό να επηρεάζει την ποιότητα της κομποστοποίησης [2,4].

Στις αρχές του 1970, άρχισε να χρησιμοποιείται η τεχνική του κύκλου ανάλυσης ζωής (LCA), η οποία είναι βασισμένη στο ότι είναι απαραίτητο να ελέγχεται ο συνολικός κύκλος ζωής για την παραγωγή, τη χρήση και την καταστροφή ενός προϊόντος. Έτσι υπάρχει μια καθαρή εικόνα των πραγματικών επιπτώσεων του στο περιβάλλον. Η πραγματοποίηση του τέστ δείχνει πότε είναι η όχι εφικτή επιλογή η ανάπτυξη ενός προϊόντος. Τρία βήματα απαρτίζουν τη δοκιμή LCA:

- (α) Ποσοτική περιγραφή-λεπτομερής κατάσταση του συστήματος
- (β) Ερμηνεία-σύνδεση ποσοτικής περιγραφής με διαφαινόμενες επιπτώσεις στο περιβάλλον
- (γ) Βελτίωση

Η παραπάνω τεχνική είναι ένας καλός τρόπος να εξεταστεί η πρακτικότητα της περαιτέρω ανάπτυξης των βιοπολυμερών υλικών. Μόνο εξετάζοντας κάθε επίπτωση ενός προϊόντος μπορεί να κριθεί η πραγματική του ανταπόκριση στο περιβάλλον [2].

1.9 ΑΝΤΙΚΤΥΠΟΣ ΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

Από τη σκοπιά της βιομηχανίας, το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των βιοπολυμερών υλικών, τα οποία παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, είναι το χαμηλό τους κόστος. Με μια πρώτη ματιά τα υλικά αυτά δείχνουν να είναι κάτι κερδοφόρο για την οικονομία και το περιβάλλον, όμως σύμφωνα με τον Swift, πρέπει να μελετηθεί περισσότερο η αναλογία κόστους-απόδοσης για τα βιοπολυμερή έτσι ώστε να ληφθούν σωστές οικονομικές αποφάσεις. Κάποιες ακόμα απαισιόδοξες παρατηρήσεις έγιναν από τον Leaversuch, σύμφωνα με τον οποίον υπάρχει εμπόδιο για κερδοφορία από τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πλαστικά υλικά, σε σχέση με τα αντίστοιχα συμβατικά ομόλογα τους. Υποστηρίζει πως, έτσι όπως για κάθε νέο υλικό, ο κατασκευαστής πρέπει να περιμένει ζημία τουλάχιστον για 2 χρόνια και έπειτα σταδιακά θα παρουσιάζονται κέρδη. Τέλος υπέδειξε πως ο κύριος παράγοντας ο οποίος περιορίζει την ανάπτυξη της βιομηχανίας των βιοπολυμερών, είναι η αργή ανάπτυξη των υποδομών για ταξινόμηση και κομποστοποίηση οργανικών αποβλήτων, σε σχέση με αυτή που αναμενόταν αρχικά [2].

Πιο αισιόδοξες αναφορές, κάνουν λόγο για πολλές χημικές εταιρίες οι οποίες ενδιαφέρονται όλο και περισσότερο για την ανάπτυξη τεχνολογίας για κατασκευή βιοπολυμερών από ανανεώσιμες πηγές. Επίσης ο Tharanathan, παρόλο που δε πιστεύει πως τα συνθετικά πλαστικά θα αντικατασταθούν ποτέ ολικά από βιοαποικοδομήσιμα υλικά, θεωρεί πως σε κατάλληλες αγορές όπου η ανάπτυξη είναι εφικτή, υπάρχει δυνατότητα για τους κατασκευαστές να έχουν μεγάλο κέρδος από αυτά [2].

Ένας τομέας όπου υπάρχουν σημαντικά πλεονεκτήματα από τη χρήση των βιοδιασπώμενων υλικών, είναι η αυτοκινητοβιομηχανία. Η ενίσχυση με ίνες από γυαλί παρουσιάζουν μειονεκτήματα και σχετικά γρήγορα καταβάλλονται. Ίνες από λινάρι χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη βιομηχανία εδώ και λίγα χρόνια, όντας λιγότερο τραχείες και επιμηκύνοντας το χρόνο ζωής της κατασκευής. Οι Williams και Pool τονίζουν πως η χρησιμοποίηση φυσικών ινών παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συνθετικές, καθ ότι λιγότερο ακριβές και ευκολότερα διαθέσιμες. Μια άλλη εφαρμογή της ενίσχυσης με φυσικές ίνες καταγράφεται στην Κίνα, με ενίσχυση με ίνες καλαμιού στις παλέτες που χρησιμοποιούνται στον τομέα των μεταφορών. Πρόκειται για μια σωστά οικονομική απόφαση, αφού οι συγκεκριμένες ίνες είναι το ίδιο μηχανικά σταθερές με τις συμβατικές, αλλά κατά πολύ φθηνότερες στην κατασκευή τους. Επίσης λόγω του μικρότερου βάρους απαιτούν λιγότερα καύσιμα για να μεταφερθεί το φορτίο [2].

Το χαμηλό κόστος που συνεπάγεται η χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών, ενθαρρύνει όλο και περισσότερους ερευνητές και βιομηχανίες στην επένδυση

χρόνου και χρήματος για την περαιτέρω ανάπτυξη των βιοπολυμερών. Στόχος της βιομηχανίας των βιοπολυμερών είναι να ανταγωνιστούν οικονομικά τη βιομηχανία των συμβατικών πλαστικών. Εν κατακλείδι, θεωρείται πως όσο περνάει ο χρόνος θα υπάρξει μεγαλύτερη οικονομική ενδυνάμωση για την ένταξη των βιοδιασπώμενων πολυμερών υλικών στην κοινωνία. Στο επόμενο κεφάλαιο θα παρουσιαστούν κάποια πιο λεπτομερή στοιχεία συγκεκριμένα για το πολυγαλακτικό οξύ.

1.10 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΑ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Η βιομηχανία των βιοδιασπώμενων πλαστικών, έχει περιθώρια ανάπτυξης σε αρκετές περιοχές της. Η ανάπτυξη τους έγγυται στο ευρύτερο πλαίσιο της ανάγκης πιο καθαρών χημικών διαδικασιών, αποφυγής μόλυνσης στο περιβάλλον και παραγωγής άνθρακα από χημικές διαδικασίες με ανανεώσιμες ουσίες και όχι από παράγωγα πετρελαίου.

Παρότι δε μπορούμε να περιμένουμε καθολική αντικατάσταση των συμβατικών πολυμερών με βιοαποικοδομήσιμα, αναμένεται να γίνει αντικατάσταση σε ποσοστό που φτάνει το 20% των εφαρμογών. Η αντικατάσταση των πλαστικών που έχουν ως βάση πρώτες ύλες από πετρέλαιο, με εκείνα που έχουν βάση ανανεώσιμες πρώτες ύλες, θα ισορροπήσει την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Τα ευρωπαϊκά κράτη ασχολούνται σε μεγάλο βαθμό με την έρευνα και την ανάπτυξη στον τομέα των βιοδιασπώμενων πολυμερών καθώς 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 [2]. Σύμφωνα με στοιχεία που δόθηκαν σε διάστημα ενός έτους (2005) από τον Διεθνή Οργανισμό Βιοπλαστικών IBAW, 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. 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. Έτσι το μέλλον της βιομηχανίας των βιοπολυμερών δείχνει να είναι λαμπρό λόγω των περιβαλλοντολογικών ωφελειών από τη χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών. Ο τελικός στόχος στον τομέα της ανάπτυξης είναι η δημιουργία υλικού με τη βέλτιστη τεχνική απόδοση πλήρως βιοδιασπώμενου [12,15].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

2.1 Εισαγωγή στο πολυγαλακτικό οξύ

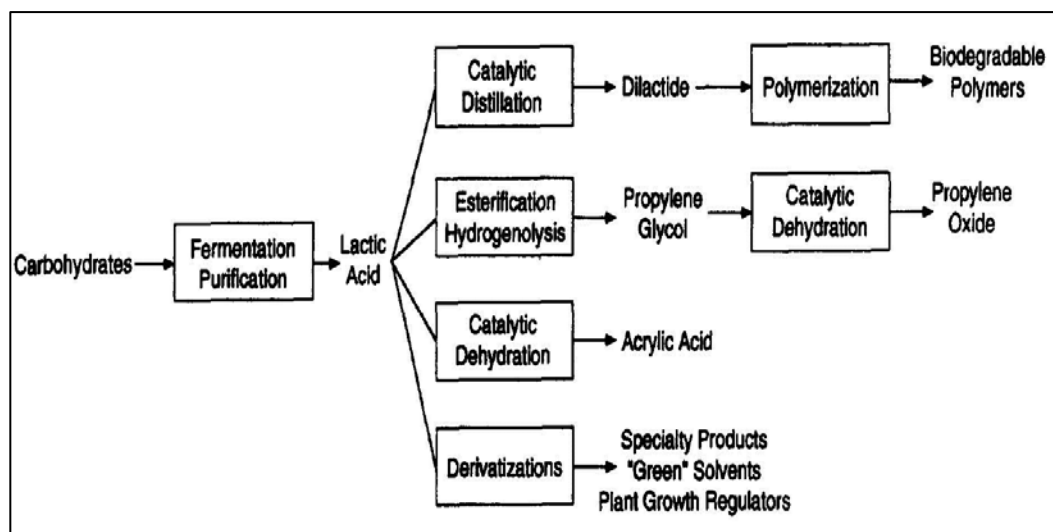
Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) είναι ένα δύσκαμπτο θερμοπλαστικό πολυμερές υλικό το οποίο ανήκει στην οικογένεια των αλειφατικών πολυεστέρων. Πρόκειται για ένα υλικό υψηλής αντοχής και υψηλού μέτρου ελαστικότητας και μπορεί να είναι είτε ημικρυσταλλικό είτε άμορφο ανάλογα με τη στερεοκαθαρότητα του, καθώς η στερεοχημική δομή του μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί από τον ελεγχόμενο πολυμερισμό των ισομερών του. Προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές καθώς δημιουργείται από το γαλακτικό οξύ μέσω διαδικασίας ζύμωσης. Το συγκεκριμένο ισομερές προέρχεται από το άμυλο των φυτών και από τους μύες του ανθρώπου. Η ικανότητα του να βιοδιασπάται και να κομποστοποιείται, αλλά και να κρυσταλλώνεται υπό θέρμανση ή υπό παραμόρφωση και το ότι μπορεί να ενισχυθεί, το κάνει χρήσιμο για πληθώρα εφαρμογών κυρίως στις συσκευασίες και στον ιατρικό τομέα λόγω της βιοσυμβατότητας του. Το PLA διασπάται από απλή υδρόλυση του δεσμού του εστέρα και δεν απαιτείται η παρουσία ενζύμων που θα καταλύσουν την υδρόλυση. Η υδρόλυση του οδηγεί σε φυσικά προϊόντα, μη επιβλαβή. Ο ρυθμός της διάσπασης του εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα του υλικού, την αναλογία των ισομερών, από τη θερμοκρασία της υδρόλυσης αλλά και από την παρουσία καταλυτών οι οποίοι, μειώνουν τη θερμοκρασία διάσπασης, αυξάνουν το ρυθμό διάσπασης και προκαλούν χαμηλότερες μηχανικές ιδιότητες.

Παρά τον μοναδικό συνδυασμό χαρακτηριστικών του, η εμπορική βιωσιμότητα του έχει περιοριστεί από το υψηλό κόστος παραγωγής του. Μέχρι και σήμερα, το PLA δεν έχει αντικαταστήσει επιτυχώς τα πολυμερή που έχουν ως βάση το πετρέλαιο στις εμπορεύσιμες εφαρμογές και η χρήση του περιορίζεται κυρίως σε ιατρικές εφαρμογές, όπως τα χειρουργικά ράμματα [8,10].

Στο παρόν κεφάλαιο θα εξεταστεί η σύνθεση του πολυγαλακτικού οξέος καθώς και ο τρόπος με τον οποίο γίνεται ο πολυμερισμός του. Επίσης θα αναφερθούν οι κυριότερες εφαρμογές του και οι σημαντικότερες ιδιότητες του. Τέλος θα εξεταστεί ο τρόπος με τον οποίο βιοδιασπάται, και θα παρουσιαστούν κάποια οικονομικά στοιχεία που το αφορούν καθώς και οι μελλοντικές προοπτικές του.

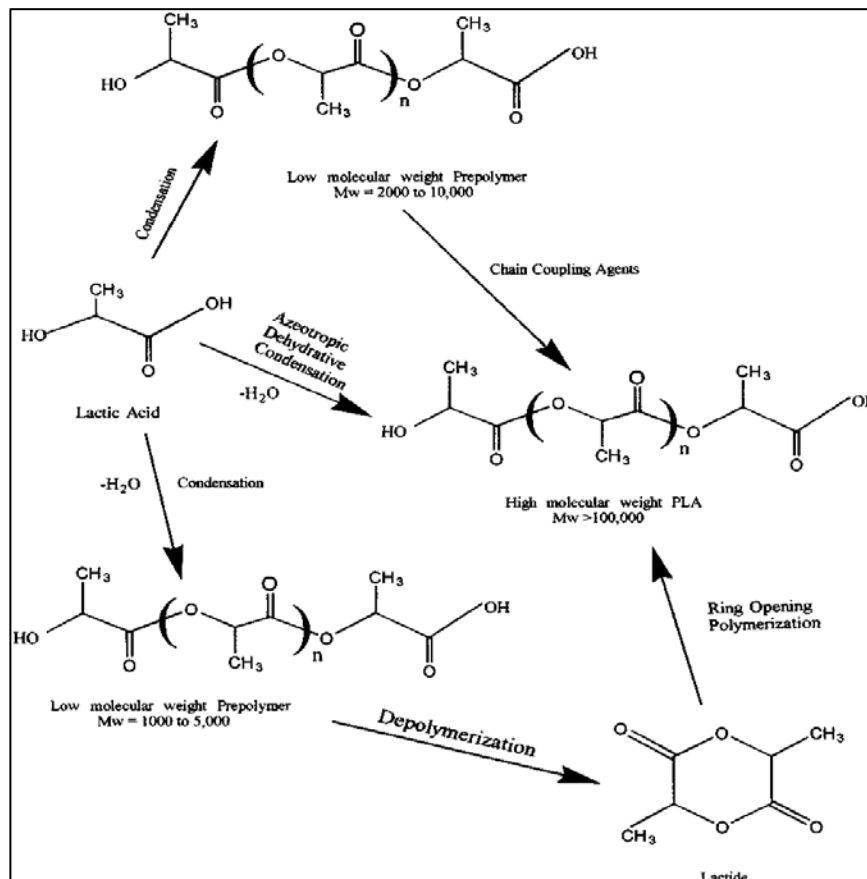
2.2 Σύνθεση πολυγαλακτικού οξέος

Το βασικό συστατικό για τη σύνθεση του πολυγαλακτικού οξέος είναι το γαλακτικό οξύ. Πρόκειται για ένα αρκετά υδροδιαλυτό οξύ που θεωρείται το απλούστερο της κατηγορίας των υδροξυλικών οξέων, που αρχικά εντοπίστηκε το 1780 στο ξινισμένο γάλα. Χρησιμοποιείται σε αρκετές εφαρμογές που αφορούν τη βιομηχανία των τροφίμων αλλά και ως βασικό συστατικό για την κατασκευή βιοδιασπώμενων πολυμερών και κατασκευάζεται είτε μέσω διαδικασίας ζύμωσης υδατανθράκων είτε με χημική σύνθεση. Τα βασικά στάδια της παραγωγής του είναι η ζύμωση, η αφαίρεση κυτταρικής μάζας και πρωτεϊνών, η ανάκτηση και ο καθαρισμός του γαλακτικού οξέος, η συγκέντρωση του και τέλος η αφαίρεση χρωμάτων. Απαντάται σε δύο μορφές: Το ισομερές L(+)- το οποίο παράγεται από ανθρώπους και άλλα θηλαστικά και το εναντιομερές D(-)- το οποίο παράγεται από βακτηριακά συστήματα [10].



Εικόνα 2.1: Πιθανά προϊόντα από γαλακτικό οξύ και τεχνολογίες

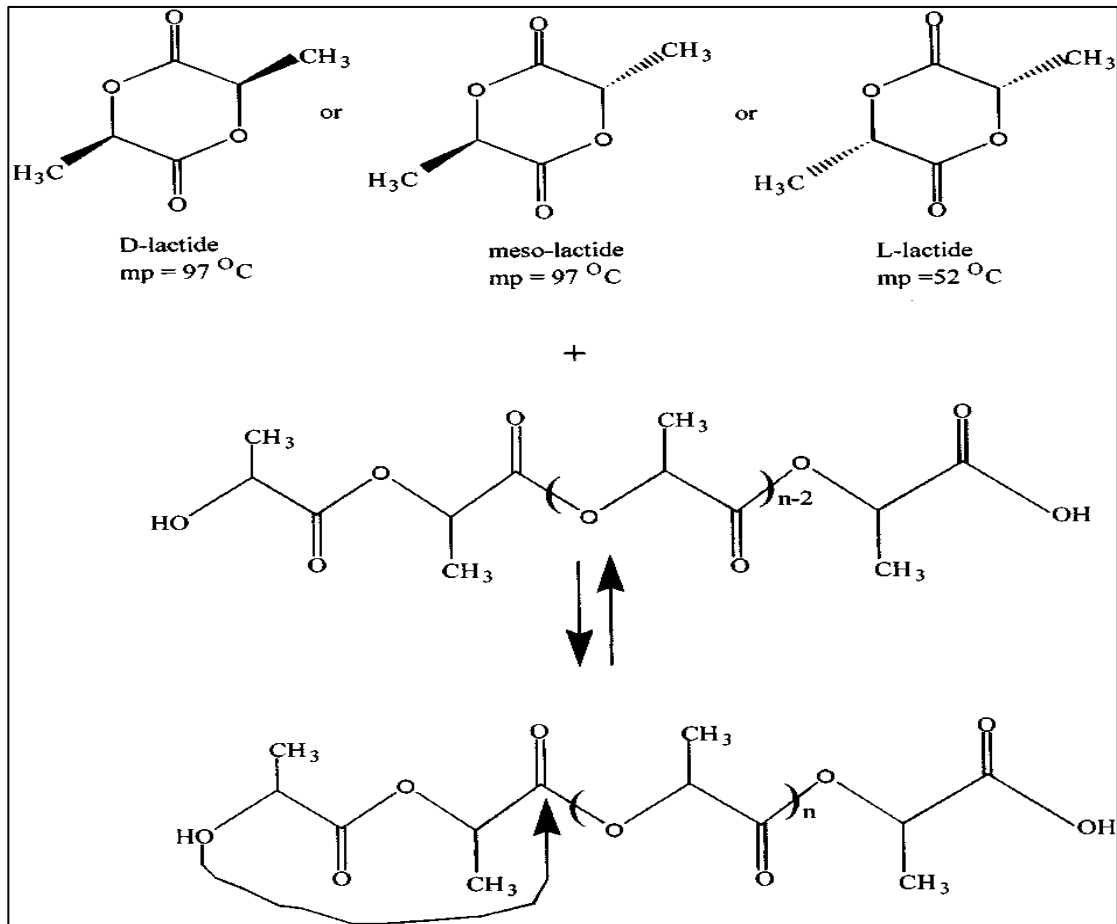
Η σύνθεση του γαλακτικού οξέος σε υψηλού μοριακού βάρους PLA μπορεί να ακολουθήσει δυο διαφορετικές ρουτίνες πολυμερισμού όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 2.2: Μέθοδοι σύνθεσης υψηλού μοριακού βάρους PLA [10]

Κατά τη διαδικασία πολυμερισμού με συμπύκνωση του γαλακτικού οξέος, προκύπτει ένα χαμηλού μοριακού βάρους, ψαθυρό, υαλώδες πολυμερές ανίκανο να ανταποκριθεί σε εφαρμογές έως ότου μετατραπεί με τη βοήθεια συνδεδειγμένων παραγόντων σε υψηλού μοριακού βάρους υλικό. Πρόκειται για μια καθόλου ακριβή διαδικασία όμως είναι απαραίτητη η χρήση συνδεδειγμένων παραγόντων για τη δημιουργία ανθεκτικού υλικού, κάτι που προσθέτει κόστος και περιπλοκότητα. Η δεύτερη ρουτίνα αφορά τη συλλογή, τον καθαρισμό και τον αλυσωτό πολυμερισμό της λακτόζης, για να προκύψει PLA υψηλού μοριακού βάρους ($M_w > 100.000$), παρότι αρχικά δεν ήταν αποτελεσματική μέχρι τη βελτίωση της τεχνικής καθαρισμού της λακτόζης το 1954 από τον DuPont. Η λακτόζη προκύπτει από τον αποπολυμερισμό του PLA χαμηλού μοριακού βάρους κάτω από χαμηλή πίεση, και

ένα μείγμα ισομερών της λακτόζης σχηματίζεται : D-λακτόζη, L-λακτόζη και μέσο-λακτόζη. Το ποσοστό των ισομερών εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την παρουσία καταλυτών. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η σύνθεση του PLA μέσω της λακτόζης [10].



Εικόνα 2.3: σύνθεση του PLA από τη λακτόζη [10]

Η μέθοδος της λακτόζης ήταν η μόνη μέθοδος που έδινε καθαρό, υψηλού μοριακού βάρους PLA, μέχρι που πρόσφατα υιοθετήθηκε μια διαδικασία μέσω της οποίας το γαλακτικό οξύ αφυδατώνεται αζεοτροπικά σε έναν αντίστροφης ροής και υψηλού βρασμού διαλύτη κάτω από μειωμένη πίεση. Η συγκεκριμένη διαδικασία έδωσε πολυγαλακτικό οξύ μοριακού βάρους πάνω από 300.000 [10].

2.3 Ιδιότητες πολυγαλακτικού οξέος

Το PLA μπορεί να έχει τελείως άμορφη δομή ή να παρουσιάζει κατά μέρος κρυσταλλικότητα και είναι δημοφιλές ως υλικό εξαιτίας της διαύγειας και της στιλπνότητας που το χαρακτηρίζουν. Οι ιδιότητες του εξαρτώνται από την οπτική καθαρότητα του, με το PLA 100 (100% L) να παρουσιάζει κρυσταλλικότητα που κυμαίνεται στα 45-70 % και T_m στους 180-184 °C . Η οπτική καθαρότητα του επηρεάζει το βαθμό κρυσταλλικότητας του, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, τη θερμοκρασία τήξης και την πυκνότητα του πολυμερούς που με τη σειρά τους επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού [9]. Το PLA έχει υδρόφοβη συμπεριφορά, προσφέρει στεγανότητα στην υγρασία και στις λιπαρές ουσίες των στα 1.37-1.49 g/cm³ σε καθαρά κρυσταλλική μορφή . Η χαμηλότερη πυκνότητα του PLA συνεπάγεται μείωση του βάρους και του κόστους. Σε μετρήσεις που έχουν γίνει για το πολυγαλακτικό οξύ σε υγρή φάση προέκυψε πως είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας με έναν θερμικό συντελεστή διαστολής $\alpha_1 = 7.4 \cdot 10^{-40} \text{ C}^{-1}$. Η προσέγγιση έγινε από τον Witzke και φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση [8]:

$$\rho(\text{g/cm}^3) = \frac{\rho_{150 \text{ } ^\circ\text{C}}}{1 + \alpha_1(T(^\circ\text{C}) - 150)}$$

$$\rho_{150} = 1.1452$$

Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε κάποιες του PLA με διαφορετική καθαρότητα

% L form of PLA	T_g , °C, DSC	T_m , °C, DSC	ΔH_f , J/g	Density, g/cm ³
100	60	184		
98	61.5	176.2	56.4	1.2577
92.2	60.3	158.5	35.8	1.2601
87.5	58	ND	ND	
80	57.5	ND	ND	1.2614
45	49.2	ND	ND	1.2651

Πίνακας 2.1: Ιδιότητες του PLA για διαφορετική καθαρότητα (ND:άμορφο) [9]

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης όπως φαίνεται στον πίνακα αυξάνει με την καθαρότητα αλλά επίσης αυξάνει και με την αύξηση του μοριακού βάρους. Επίσης επηρεάζεται και από τον προσανατολισμό και τη φυσική γήρανση του υλικού. Ο Witzke εκτίμησε τις θερμοκρασίες για το PLA L μορφής, το PLA D-L μορφής και το poly(meso-lactide) το οποίο παράγεται από το ισομερές μεσο-λακτόζη [8]. Οι

Θερμοκρασίες εκτιμήθηκαν σε 61°, 53° και 46° αντίστοιχα. Επίσης ανέπτυξε μια από τα ισομερή L-λακτόζη και μέσο-λακτόζη (poly(L-lactide-co-mesolactide)):

$$T_g = 45 - \frac{180000}{M_n} + 16w_{L\text{-mer}} - 7w_{\text{meso}}$$

Όπου $w_{L\text{-mer}}$ και w_{meso} τα ποσοστά των αντίστοιχων ισομερών.

Όσον αφορά το βαθμό κρυσταλλικότητας του PLA χρησιμοποιείται η σχέση

$$\text{Κρυσταλλικότητα (\%)} = (\Delta H_m - \Delta H_c) * 100 / 93.1$$

Όπου 93.1 J/g είναι η ενθαλπία τήξης για 100% κρυσταλλικό PLLA ή PDLA ομοπολυμερή και ΔH_m , ΔH_c οι ενθαλπίες τήξης και κρυστάλλωσης αντίστοιχα για το δείγμα που εξετάστηκε με τη μέθοδο DSC που θα δούμε παρακάτω.

Οι μηχανικές ιδιότητες του PLA εξαρτώνται κυρίως από το μοριακό του βάρος και την κρυσταλλικότητα του. Αυτός είναι και ο λόγος που στη βιβλιογραφία οι μηχανικές ιδιότητες του παρουσιάζουν μεγάλο εύρος, καθώς και από το ότι είναι εύκολο να κοντρολαριστούν με τη μεταβολή της χημικής του σύνθεσης. Το μέτρο ελαστικότητας του κυμαίνεται στα 2-4 GPa, το όριο διαρροής στα 53-70 MPa και η αντοχή σε εφελκυσμό στα 44-66 MPa [13]. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται συγκριτικές μετρήσεις για προσανατολισμένο και μη PLA καθώς και μηχανικές ιδιότητες για L-PLA και D,L-PLA [10].

	Unoriented	Oriented ^a
Ultimate tensile strength (psi × 10 ³ , MPa)	6.9–7.7, 47.6–53.1	6.9–24, 47.6–166
Tensile yield strength (psi × 10 ³ , MPa)	6.6–8.9, 45.5–61.4	N/A
Tensile modulus (psi × 10 ³ , MPa)	500–580, 3447–4000	564–600, 3889–4137
Notched izod impact (ft-lb/in.)	0.3–0.4	N/A
Elongation at break (%)	3.1–5.8	15–160
Rockwell hardness	82–88	82–88
Specific gravity (g/cm ³)	1.25	1.25
Glass transition temperature (°C)	57–60	57–60

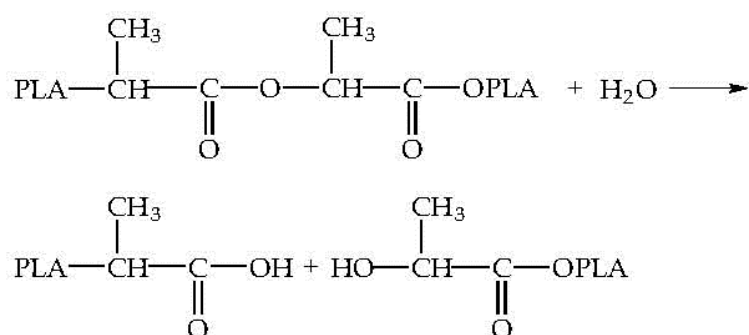
Πίνακας 2.2: Μηχανικές ιδιότητες προσανατολισμένου και μη PLA [10]

	Annealed		
	L-PLA	L-PLA	D,L-PLA
Tensile strength (MPa)	59	66	44
Elongation at break (%)	7.0	4.0	5.4
Modulus of elasticity (MPa)	3750	4150	3900
Yield strength (MPa)	70	70	53
Flexural strength (MPa)	106	119	88
Unnotched izod impact (J/m)	195	350	150
Notched izod impact (J/m)	26	66	18
Rockwell hardness	88	88	76
Heat deflection temperature (°C)	55	61	50
Vicat penetration (°C)	59	165	52

Πίνακας 2.3: Μηχανικές ιδιότητες L-PLA & D,L-PLA [10]

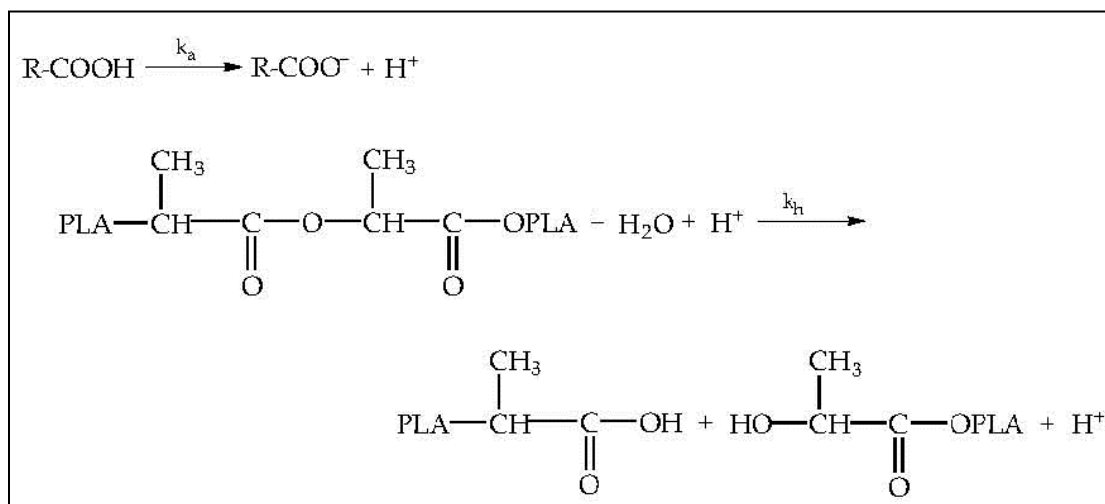
2.4 Διάσπαση πολυγαλακτικού οξέος

Η διάσπαση του PLA προκύπτει κυρίως λόγω υδρόλυσης των συνδέσεων των εστέρων η οποία συμβαίνει τυχαία στη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς. Απαιτείται η παρουσία νερού σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση [8]:



Ο ρυθμός της υδρόλυσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση νερού, την παρουσία καταλυτών είτε βάσεων είτε οξέων και τη μορφολογία του υλικού. Δύο κύρια σημεία σχετικά με την υδρόλυση του πολυγαλακτικού οξέος είναι ότι αφενός είναι πολύ διαπερατό από το νερό και αφετέρου ότι η αντίδραση είναι αυτοκαταλυτική. Ως αντυπαράδειγμα έρχεται ένα άλλο πολυεστερικό πολυμερές, ο πολυτερεφθαλικός εστέρας αιθυλενογλυκόλης (PET) το οποίο δεν καταλύει μόνο

του την αντίδραση και ο ρυθμός υδρόλυσης του είναι πιο αργός σε σχέση με του PLA. Η αυτοκαταλυτική αντίδραση υδρόλυσης είναι η ακόλουθη [8]:



Μια εξίσωση που έχει υιοθετηθεί και περιγράφει τη μείωση της συγκέντρωσης του εστερά [E] για τυχαία τμήση της αλυσού είναι η ακόλουθη [8]:

$$\frac{d[E]}{dt} = k[-\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}] = \frac{d(1/M_n)}{dt}$$

Αν θεωρήσουμε ότι $M_n d(1/M_n) = kdt$

Τότε: $\ln M_{n,t} = \ln M_{n,0} - kt$

Όπου k σταθερά του ρυθμού υδρόλυσης και $M_{n,t}$, $M_{n,0}$ τα μέσα μοριακά βάρη τα στιγμή t και τη στιγμή για t = 0 αντίστοιχα.

Η σταθεροποίηση του PLA στην υδρόλυση δύναται με τη μείωση του επιπέδου του παραμένοντος μονομερούς στο χαμηλότερο δυνατό, με μείωση στη συγκέντρωση νερού στο υλικό για την αποφυγή της αυτοκατάλυσης. Επίσης με το κοντρολάρισμα της μορφολογίας του (κρυσταλλικότητα, προσανατολισμός) μπορεί να μειωθεί η υγρότητα του. Τέλος ο ρυθμός της υδρόλυσης επιταχύνεται με την παρουσία ακαθαρσιών με κυριότερες τα προσθετικά από οξέα η βάσεις.

Οι κυριότερες πειραματικές μέθοδοι με τις οποίες μελετάται η υδρόλυση του πολυγαλακτικού οξέος είναι οι εξής [8]:

- Υδρόλυση στερεών δειγμάτων εκτεθειμένων σε υγρό περιβάλλον
- Υδρόλυση κάτω από έκθεση σε υγρασία
- Διάλυση σε υγρό
- Ενζυματική διάσπαση

Τέσσερα είναι τα κύρια χαρακτηριστικά που παρατηρήθηκαν σχετικά με τη διάσπαση λόγω υδρόλυσης του PLA [8].

1. Οι καταλυτικές μονάδες του καρβοξυλικού οξέος του PLA καταλύουν την υδρόλυση του εστέρα, κάτι που οδηγεί σε γρηγορότερο ρυθμό διάσπασης καθώς διασπάται το υλικό (αυτοκατάλυση).
2. Δύο είναι οι πιθανοί μηχανισμοί αντίδρασης. Ο πρώτος είναι η τυχαία τμήση των αλύσων και ο άλλος η υδρόλυση των άκρων των αλυσίδων που είναι και 10 φορές πιο γρήγορος όσον αφορά την αντίδραση.
3. Οι κρυσταλλικές περιοχές υδρολύονται πολύ πιο αργά από τις άμορφες.
4. Ο ρυθμός της υδρόλυσης είναι αρκετά μεγαλύτερος για θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.
5. Ο ρυθμός υδρόλυσης ακολουθεί την ακόλουθη σειρά : PLLA < PDLLA < PDLA.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι μεταβολές σε κάποιες ιδιότητες του PLA λόγω υδρόλυσης σε βάθος 35 ημερών κάτω από θερμοκρασία 37 °C και pH 7.4, για λεπτής μεμβράνης υλικό [9].

Days	Wt loss (%)	M_n (Da)	M_w (Da)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
0		65,000	80,000	64	155.8	0
7	1	14,000	35,000	56.1	154.7	8
14	4	2,000	4,000	50	149.7	14
21	14	1,100	2,200	48.7	146.3	45
28	27	1,000	2,000	51.9	142.8	47
35	28	1,000	2,000	51.9	143.4	45

Πίνακας 2.4: Μεταβολές ιδιοτήτων PLA υπό υδρόλυση σε διάστημα 35 ημερών [9]

2.5 Εφαρμογές πολυγαλακτικού οξέος

Αρχικά η χρήση του PLA περιοριζόταν στον ιατρικό τομέα κυρίως στη μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό, σε βιοαπορροφήσιμα ράμματα, σε εμφυτεύματα και στην αποκατάσταση τραυμάτων. Τα τελευταία χρόνια όμως οι εφαρμογές του έχουν εξαπλωθεί στον αγροτικό τομέα, στις συσκευασίες τροφίμων, σε σακούλες απορριμάτων, σε υφάσματα, ακόμα και στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Στην ιατρική, η χρήση βιοδιασπώμενων πολυμερών υλικών και κυρίως αλειφατικών πολυεστέρων όπως είναι το PLA, βρίσκει εφαρμογή στην αποκατάσταση ιστού σε προσωρινή εφαρμογή, καθώς στις μακροχρόνιες απαιτείται υλικό πιο σταθερό και ανθεκτικό. Το πλεονέκτημα του πολυμερούς έγγυται στο ότι χάνει με το χρόνο τη λειτουργικότητα του στο σώμα και ταυτόχρονα αποκαθίσταται η βλάβη στο συγκεκριμένο σημείο που έχει εφαρμοσθεί, και επίσης αφαιρεί την ανάγκη δεύτερης επέμβασης αφαίρεσης του αφού βιοδιασπάται μέσω υδρόλυσης μέσα στο σώμα. Οι πολυεστέρες ενδείκνυνται για τις συγκεκριμένες εφαρμογές καθώς βιοδιασπώνται με διάσπαση του δεσμού του εστέρα και είναι βιοσυμβατοί. Επίσης τα προϊόντα της διάσπασης απορροφώνται ομαλά από τον οργανισμό. Στην κάθε εφαρμογή πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού, ο ρυθμός βιοδιάσπασης του και η λειτουργικότητα του για τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

Μία σημαντική εφαρμογή η οποία άρχισε να παίρνει διαστάσεις από το 1995 και μετά είναι τα βιοδιασπώμενα ράμματα τα οποία πλεονεκτούν στο ότι απορροφώνται σταδιακά από τον οργανισμό και δε χρειάζεται αφαίρεση τους. Διακρίνονται σε πεπλεγμένα ράμματα τα οποία είναι εύκαμπτα, και σε μονοϊνικά τα οποία είναι πιο σκληρά. Η επιλογή βασίζεται στην αντοχή που απαιτεί η εφαρμογή. Τα πρώτα ράμματα από βιοαποικοδομήσιμο υλικό ήταν τα Dexon κατασκευασμένα από PGA [7,12].



Εικόνα 2.4: Ράμματα από PLA

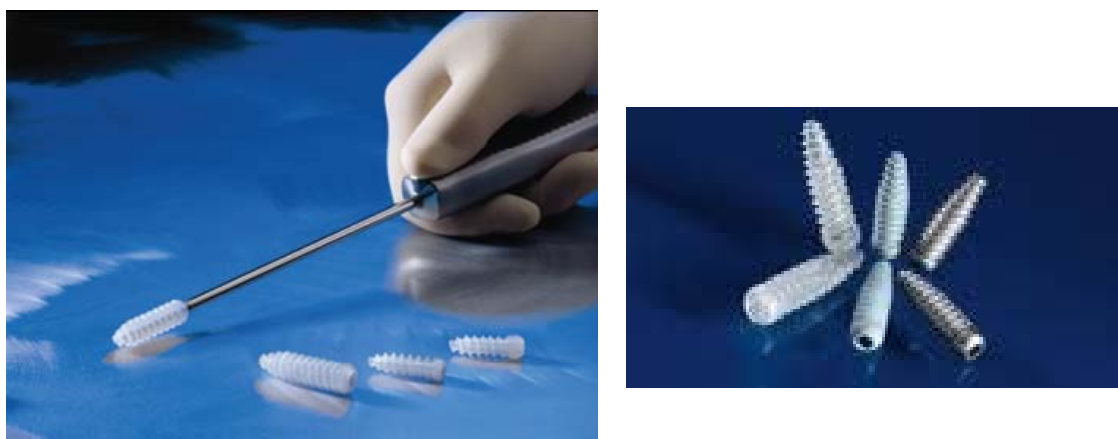
Ο τομέας της ελεγχόμενης μεταφοράς φαρμάκου στον οργανισμό, είναι ένας ακόμα ιατρικός τομέας όπου τα βιοδιασπώμενα πολυμερή και κυρίως το PLA και το PGA βρίσκουν πολύ επιτυχημένα εφαρμογή. Η χρήση τους ως περίβλημα για τη μεταφορά του φαρμάκου επιμηκύνουν τη δράση του και δεν απαιτείται αφαίρεση τους μόλις σταματήσει η λειτουργία τους. Η βιοσυμβατότητα τους και η μηχανική αντοχή τους πληρούν τις απαιτήσεις της εφαρμογής. Λειτουργούν ως πολυμερικά συστήματα πλαισίου όπου διαχέουν το φάρμακο στον οργανισμό με μειωμένη ροή με την πάροδο του χρόνου και διασπώνται επιφανειακά. Επίσης λειτουργούν ως μεμβράνες αποθήκευσης του φαρμάκου και το διαχέουν με συνεχή ρυθμό στον οργανισμό. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η διάσπαση του πολυμερούς πραγματοποιείται ομοιόμορφα.

Στη μηχανική αποκατάστασης του ιστού απαιτείται η χρήση φυσικού ή συνθετικού υλικού που σε συνδυασμό με τα κύτταρα θα λειτουργήσει σαν βιολογικό υπόστρωμα για την αποκατάσταση του ιστού. Τα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα θα πρέπει να είναι βιοσυμβατά, να στηρίζουν την ανάπτυξη των κυττάρων και να καθοδηγούν την εξέλιξη τους και να επιτρέπουν τη δημιουργία συγκεκριμένου αριθμού κυττάρων που να μπορούν να ανταπεξέλθουν στις λειτουργίες τους. Τέλος θα πρέπει μόλις η λειτουργία του πάψει να είναι απαραίτητη, να διασπαστεί χωρίς να αφήσει τοξικά υπολείμματα στον οργανισμό. Το PLA και το PGA χρησιμοποιούνται επιτυχώς στις συγκεκριμένες εφαρμογές καθώς πληρούν τα παραπάνω κριτήρια και έχουν την κατάλληλη μηχανική αντοχή σε περίπτωση που συγκεντρώνονται τάσεις στον ιστό.



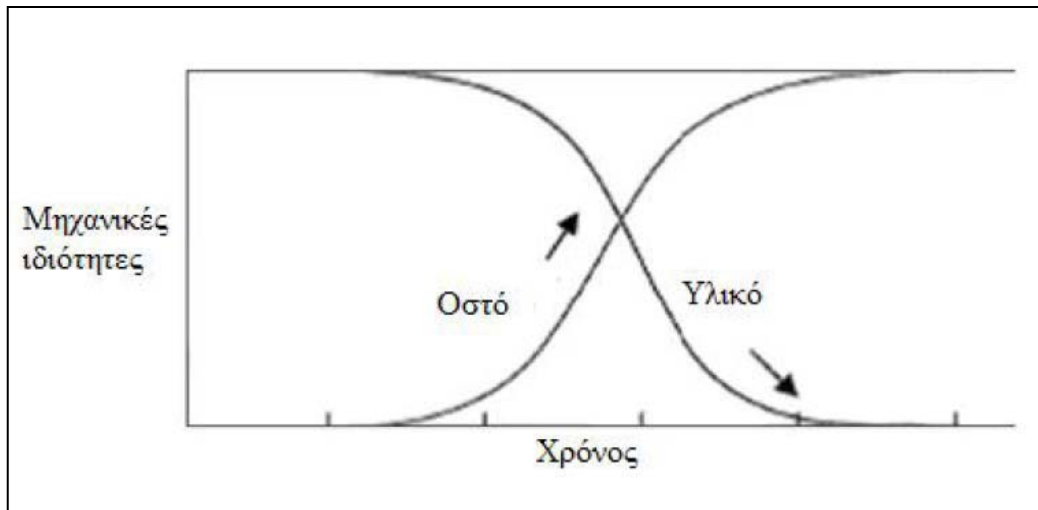
Εικόνα 2.5: PLA για αποκατάσταση δέρματος

Όσον αφορά τα εμφυτεύματα που χρησιμοποιούνται στην ορθοπεδική, οι περιορισμοί που επέβαλαν τα άκαμπτα και ανθεκτικά μεταλλικά υλικά, οδήγησαν στη χρήση βιοδιασπώμενων πολυμερών όπως το PLA, το PGA και τα συμπολυμερή τους. Παρότι τα μεταλλικά εμφυτεύματα ήταν βιοσυμβατά, οδηγούσαν σε προβλήματα στην υγεία του ασθενούς, όπως οστεοπόρωση, και δε μπορούσαν να προσαρμοστούν σε αλλαγές στη φυσιολογία ή να αφομοιωθούν με το χρόνο καθότι ανόργανα. Έτσι σχεδιάστηκαν αρκετά κρυσταλλικά πολυμερή ώστε να έχουν υψηλή μηχανική αντοχή για την κατασκευή εμφυτευμάτων όπως λάμες και βίδες, και με σημαντικότερο πλεονέκτημα τη διάσπαση στον οργανισμό [12].



Εικόνα 2.6: Εμφυτεύματα – βίδες κατασκευασμένα από PLA

Το κυριότερο πρόβλημα των μεταλλικών εμφυτευμάτων είναι η μεταφορά τάσης από το οστό στο εμφύτευμα με αποτέλεσμα την ατροφία του οστού. Επίσης η συσσώρευση μετάλλων οδηγεί σε οξείδωση του οστού ή το κάνει πορώδες και εύθραυστο. Σε αντίθεση με τα μεταλλικά, τα εμφυτεύματα από βιοπολυμερή όπως το PLA παρουσιάζουν την κατάλληλη αντοχή, διασπώνται μετά τη λειτουργία τους στον οργανισμό χωρίς αρνητικά κατάλοιπα, ενώ το βάρος σταδιακά μεταφέρεται στο οστό και δε χρειάζεται δεύτερη επέμβαση για αφαίρεση του εμφυτεύματος. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται πως τα βιοδιασπώμενα εμφυτεύματα μεταφέρουν το βάρος σταδιακά από το εμφύτευμα στο οστό [12].



Εικόνα 2.7: Μεταφορά τάσης από το βιοδιασπώμενο εμφύτευμα στο οστό

Τέλος, η ιστική αναγέννηση, μια τεχνική που αποσκοπεί στην αναγέννηση των χαμένων περιοδοντικών ιστών, είναι μια ακόμη εφαρμογή του PLA το οποίο κατασκευασμένο ως μεμβράνη πλεονεκτεί έναντι άλλων μεμβρανών στο ότι 6-8 εβδομάδες μετά διασπάται και δε χρειάζεται επέμβαση για την αφαίρεση της.

Πέρα από τον ιατρικό τομέα, λόγω του κύριου πλεονεκτήματος των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών δηλαδή την χαρακτηριστική ιδιότητα της βιοδιάσπασης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, τα καθιστούν χρήσιμα 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. 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. Είδη προσωπικής υγιεινής, σακούλες σκουπιδιών, συσκευασίες τροφίμων, σκεύη φαγητού, φιάλες υγρών και προϊόντα μιας χρήσης σε νοσοκομεία, είναι τα χαρακτηριστικότερα παραδείγματα για τη χρήση του PLA στον συγκεκριμένο τομέα [12].



Εικόνα 2.8: προϊόντα μιας χρήσης από PLA

Στον αγροτικό τομέα τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή στη γεωργία, την καλλιέργεια και στη 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. Επίσης χρησιμοποιούνται πλαστικές βιοδιασπώμενες σακούλες για συγκομιδή οργανικών αποβλήτων και διασπώνται μαζί με το περιεχόμενό τους. Το PLA και το PCL είναι τα βασικότερα πολυμερή για τις συγκεκριμένες εφαρμογές [12].



Εικόνα 2.9: Πλαστικές σακούλες από PLA

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. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα στο χώρο της υφαντουργίας είναι οι ίνες INGEO κατασκευασμένες από PLA. 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 [12,16].

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. 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, ενώ απαιτείται μικρότερη ποσότητα υλικού για την κατασκευή τους. 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 [12].



Εικόνα 2.10: Χρήση του PLA σε εξαρτήματα αυτοκινήτου

2.6 Οικονομικά στοιχεία για το PLA

Οι οικονομικοί παράμετροι που αφορούν το πολυγαλακτικό οξύ βασίζονται κυρίως στην οικονομία που αφορά την παραγωγή της πρώτης ύλης του δηλαδή του γαλακτικού οξέος. Τα οικονομικά της συγκεκριμένης παραγωγής αλλά και των σχετικών παραγώγων του, εξαρτώνται κυρίως από το κόστος της πρώτης ύλης, το διαθέσιμο κεφάλαιο και τις διαθέσιμες εγκαταστάσεις και εξοπλισμό. Το κόστος κατασκευής του γαλακτικού οξέος, κατά τα στάδια που κατασκευάζεται, μετά από τη ζύμωση και τον καθαρισμό με ηλεκτροδιάλυση φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, ενώ στον πίνακα 5 παρουσιάζονται κάποιες οικονομικές παράμετροι που αφορούν την παραγωγή [6].

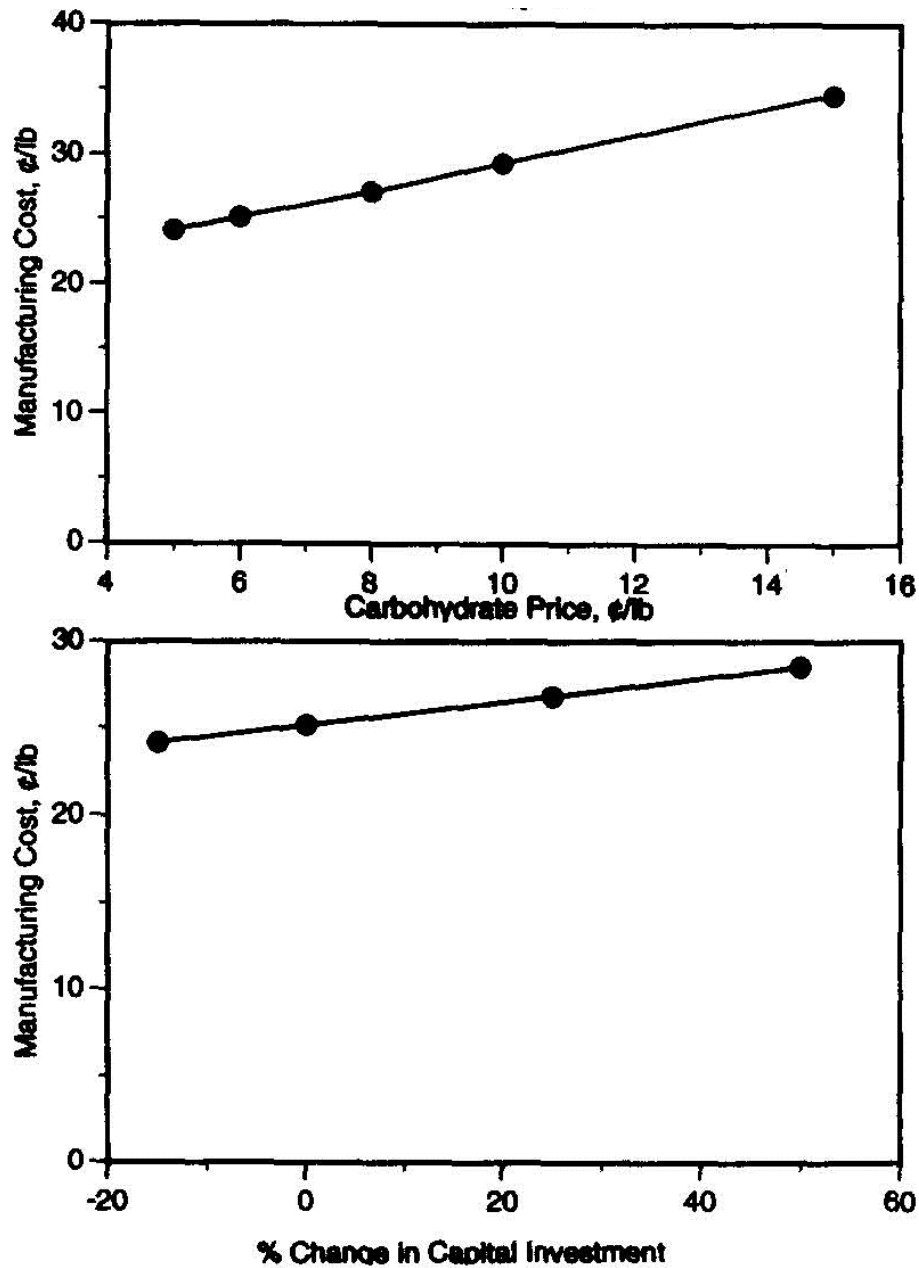
Capacity	10 ⁸ lb lactic acid (> 99% pure, 85% d.s.)/yr
Year	1992
Location	U.S. Midwest
Process	ED membrane based
Capital (-15% + 30%)	
Direct fixed, \$10 ⁶	35.3
Total invest., \$10 ⁶	40.9
Cost per lb lactic acid, ¢	
Raw materials	7.2
Chemicals, supplies	3.4
Variable utilities	5.5
Total variable cost	16.1
Labor and maintenance	2.4
Plant overhead	1.0
Insurance and taxes	0.5
Total fixed direct cost	4.0
Cash cost	20.1
Depreciation (12.5%)	5.1
Manufacturing cost (cash + depreciation)	25.2

Πίνακας 2.4: Κόστος παραγωγής γαλακτικού οξέος κατά τα στάδια παραγωγής του [6]

Process Parameters	
Fermentation yield	0.95 lb lactic/lb starch
Lactate recovery in desalting ED	94%
Current efficiency in desalting ED	90%
Membrane life of desalting ED	1 yr
Lactate recovery in water-splitting ED	99%
Current efficiency in water-splitting ED	80%
Membrane life of water-splitting ED	2 yr
Lactic acid recovery in ion-exchange polishing resin life	2 yr
Lactic acid recovery in evaporation	100%
Utility cost	
Electricity	5¢/kWh
Steam	400¢/10 ³ lb
Process water	150¢/10 ³ gal
Cooling water	10¢/10 ³ gal
Miscellaneous	
Labor with benefits	\$25/h
Supervision with benefits	\$35/h
Depreciation (8 yr straight line)	12.5%

Πίνακας 2.5: Οικονομικές παράμετροι για την παραγωγή γαλακτικού οξέος [6]

Το κόστος κατασκευής εξαρτάται από διάφορες μεταβλητές όπως το μέγεθος του φυτού παραγωγής, την τιμή των υδατανθράκων και από την επένδυση κεφαλαίου. Η εξάρτηση αυτή φαίνεται στο παρακάτω γράφημα.



Διάγραμμα 2.1: Εξάρτηση κόστους κατασκευής γαλακτικού οξέος από κάποιες μεταβλητές [6]

2.7 Συμπεράσματα – Μελλοντικές προοπτικές

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). Στόχος είναι να καθιερωθεί η χρήση του στις ήδη υπάρχουσες εφαρμογές αλλά και να εξαπλωθεί η εφαρμογή του και σε άλλους τομείς αφού έχει μοναδικά πλεονεκτήματα όπως το ότι βιοδιασπάται, κομποστοποιείται, προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, είναι δύσκαμπτο, εύκολα κατεργάσιμο και έχει καλή θερμική αντίσταση. Βέβαια σε εφαρμογές που η αντοχή απαιτείται να είναι αρκετά μεγάλη, η χρήση του δεν είναι ενδεδειγμένη. Επίσης σε συνθήκες μη ελεγχόμενης βιοδιάσπασης, με μη ελεγχόμενη θερμοκρασία και συνθήκες υγρασίας, δε μπορούμε να προβλέψουμε τη συμπεριφορά του [6].

Ως βιοαποικοδομήσιμο υλικό φέρεται να δίνει λύσεις στη μόλυνση του περιβάλλοντος και τον τρόπο διαχείρισης των απορριμμάτων, που αποτελούν σημαντικά προβλήματα της εποχής μας. Η τιμή του παρ' όλα αυτά παραμένει σε υψηλά επίπεδα σε σχέση με τα πετροχημικά πολυμερή, ακόμα και σήμερα όπου η τιμή του πετρελαίου έχει αυξηθεί και η χρήση βιοδιασπώμενων πολυμερών κυρίως για περιβαλλοντολογικούς λόγους έχει αρχίσει να γίνεται επιτακτική. Η προσπάθεια που έχει ξεκινήσει και θα συνεχιστεί στο μέλλον είναι να μειωθεί η τιμή του και αυτό θα γίνει με τη μείωση της τιμής στην παραγωγή της πρώτης ύλης του, του γαλακτικού οξέος. Ήδη κάποια τεχνολογικά άλματα στα βασικά στάδια παραγωγής του, στη ζύμωση, τον κύριο και τον δευτερεύον καθαρισμό του και στον πολυμερισμό του, καθιστούν εφικτή την παραγωγή γαλακτικού οξέος σε αρκετά χαμηλότερη τιμή, σε μεγάλες ποσότητες. Βιομηχανίες και εταιρίες αλλά και ο επιστημονικός κλάδος που αφορά τα συγκεκριμένα υλικά έχουν επικεντρώσει το ενδιαφέρον σε νέες τεχνολογίες που θα επιτρέψουν παραγωγή γαλακτικού οξέος σε μεγάλες ποσότητες με χαμηλό κόστος. Για παράδειγμα μια πρόσφατη τεχνολογία είναι η αντίδραση της υδρογενόλυσης η οποία επιτρέπει την παραγωγή αλκοόλης από εστέρες και οργανικά οξέα. Επίσης όσον αφορά τη διαδικασία της ζύμωσης, η ανάπτυξη της βιοτεχνολογίας είναι ένας καθοριστικός παράγοντας για την αποδοτικότερη παραγωγή των συγκεκριμένων προϊόντων που προκύπτουν από 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. Βέβαια ο συγκεκριμένος κλάδος επιβάλλεται να μην προσδίδει αρνητικές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο και τους υπόλοιπους ζωντανούς οργανισμούς [6,12].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. SEC

2. DSC

3. TENSILE TESTS

4. DMA

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ (SEC)

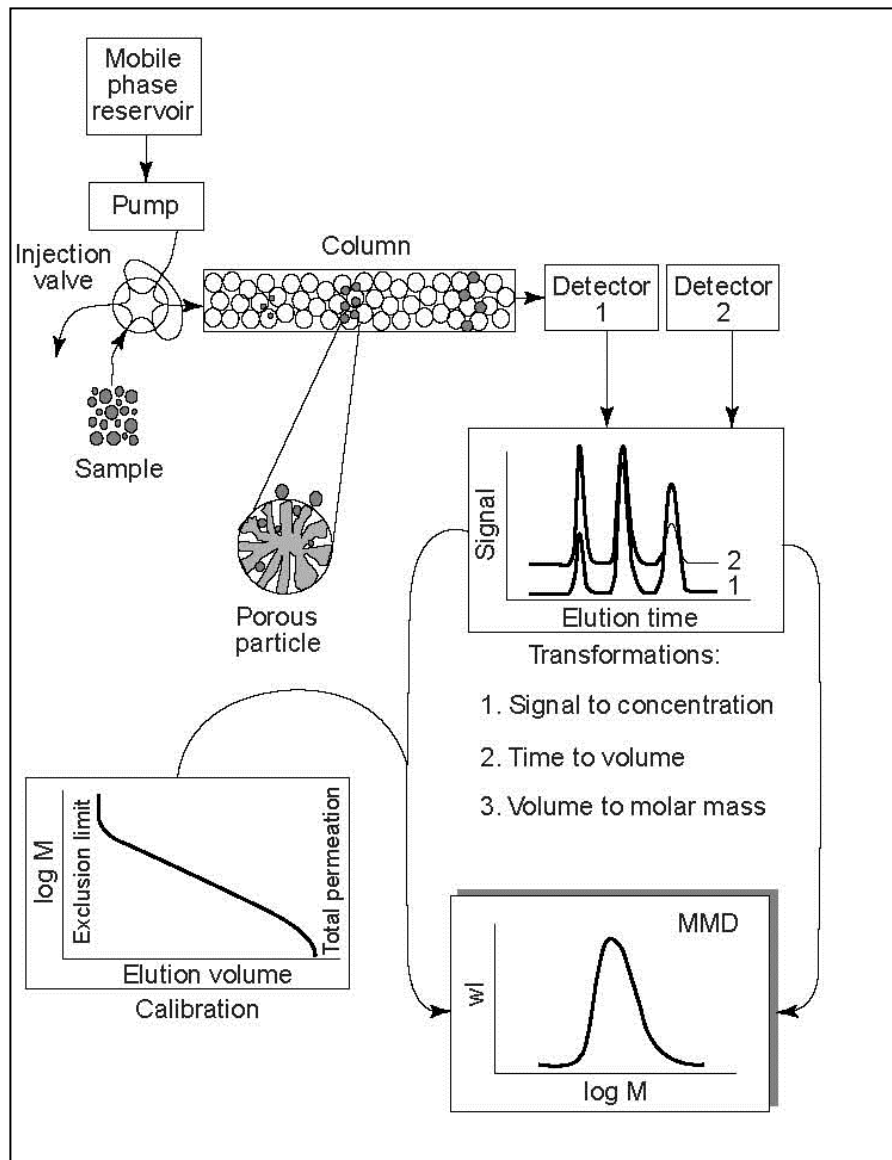
3.1 Εισαγωγή

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (SEC) είναι μια χρωματογραφική, κλασική μέθοδος που χρησιμοποιείται στην επιστήμη των πολυμερών για να μετρηθεί το μοριακό βάρος τους αλλά και να εκτιμηθεί η διασπορά του. Αναφέρονται διάφορες παραλλαγές της μεθόδου ανάλογα με την εφαρμογή της, όπως για παράδειγμα στη βιοχημεία ή τον χαρακτηρισμό των συνθετικών πολυμερών (GFC, GPC). Εφαρμόζεται κυρίως σε μεγάλα μακρομοριακά συστήματα όπως πρωτεΐνες, νουκλεϊνικά οξέα και πολυσακχαρίτες, και βασίζεται στον διαχωρισμό των μορίων με βάση το μέγεθός τους με τη βοήθεια της στήλης της διάταξης και την περιορισμένη πρόσβαση των μορίων στον πορώδες περιεχόμενο της.

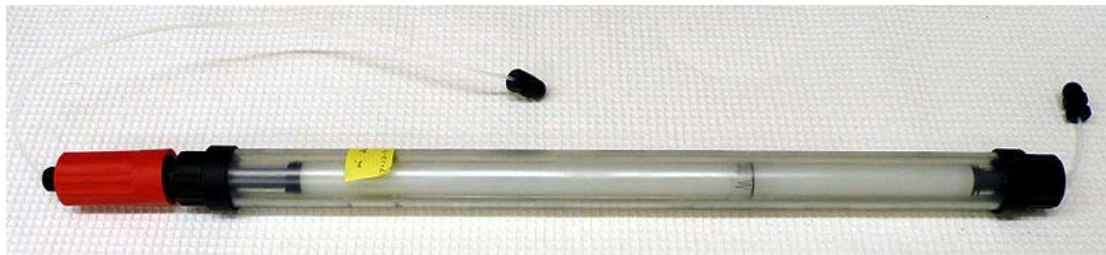
3.2 Αρχή λειτουργίας

Αρχικά πρέπει με τη βοήθεια του κατάλληλου διαλύτη, το πολυμερές περνάει με τη μορφή διαλύματος μέσα στη στήλη. Η διαδικασία πρέπει να γίνει κάτω από την κατάλληλη θερμοκρασία ανάλογα με το υλικό, και πολλές φορές είναι απαραίτητη η χρήση ηλεκτρολυτών. Στη συνέχεια μέσω πολύ καλής ποιότητας αντλίας εισάγεται το δείγμα του πολυμερούς στη στήλη. Η καλή ποιότητα απαιτείται ώστε ο ρυθμός της ροής να είναι σταθερός, αφού η παραμικρή αλλαγή στο ρυθμό μπορεί να προκαλέσει λανθασμένα αποτελέσματα. Υπολογίζεται πως 0.1 % αλλαγή στο ρυθμό

μπορεί να προκαλέσει 10% απόκλιση στην τιμή του μοριακού βάρους. Μέσα στη στήλη υπάρχουν πορώδεις κόκκοι των οποίων ο όγκος καλύπτει περίπου το 40% του όγκου της στήλης. Τα μικρά μόρια εισάγονται μέσα στους κόκκους ενώ τα μεγαλύτερα δεν μπορούν να εισαχθούν με αποτέλεσμα να τα διαπερνούν. Έτσι στην έξοδο προηγούνται τα μεγάλα μόρια. Ο χρόνος που παραμένει το διάλυμα στη στήλη είναι καθοριστικός καθώς με βάση αυτόν καθορίζεται τελικά το μοριακό βάρος. Οι στήλες που υπάρχουν στην αγορά και χρησιμοποιούνται στην SEC ποικίλουν. Οι τυπικές στήλες έχουν διάμετρο γύρω στα 8 mm και μήκος 30-60 mm. Στη συνέχεια μέσω ανιχνευτών και αφού προηγηθεί βαθμονόμηση γίνεται μετασχηματισμός του χρόνου που έμεινε το διάλυμα στη στήλη σε όγκο και του όγκου σε μοριακό βάρος [25].



Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση SEC



Εικόνα 3.2: Τυπική στήλη που χρησιμοποιείται στη SEC

3.3 Πειραματική διαδικασία – Αποτελέσματα

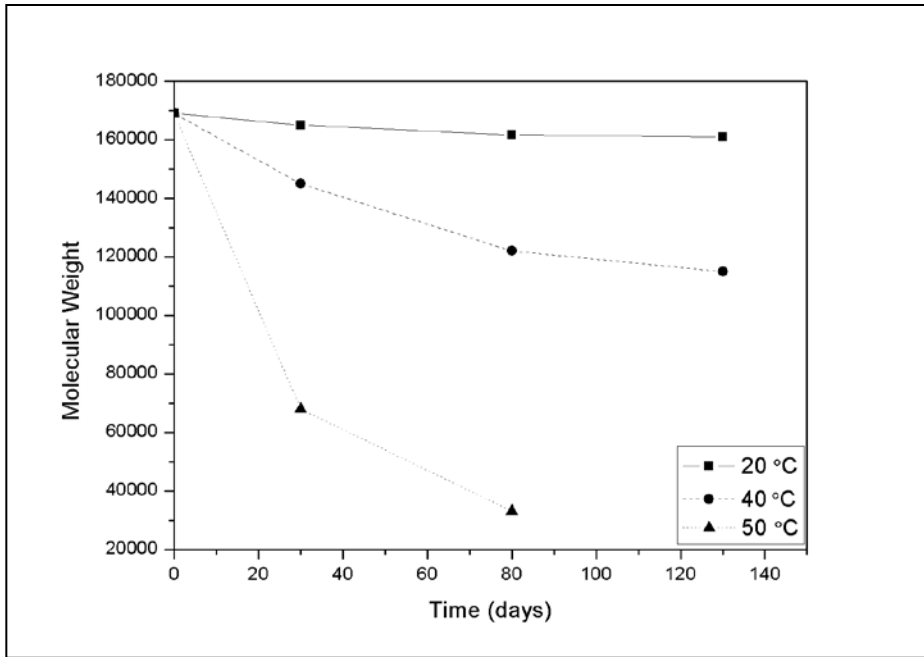
Οι μελέτες της κατανομής του μοριακού βάρους πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών σε ένα σύστημα Waters. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το τετραυδροφουράνιο (THF) και για την βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκαν δείγματα αναφοράς από πολυστυρένιο.

Το υλικό μας πριν το λιώσουμε και το μορφοποιήσουμε στην θερμοπρέσσα, είχε μοριακό βάρος $M_n = 197000$ και δείκτη πολυδιασποράς $I = 1.35$. Ο δείκτης πολυδιασποράς M_w/M_n μας δείχνει τη διασπορά του μοριακού βάρους μέσα στο υλικό. Μετά το λιώσιμο και τη μορφοποίηση του το μοριακό του βάρος μειώθηκε στο $M_n = 169000$ και $I = 1.25$. Η πτώση αυτή οφείλεται στη θερμική οξείδωση που υπέστη το δείγμα μας κατά την επεξεργασία του στο Brabender στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ [21].

Η διάσπαση του PLA μελετήθηκε μέσω της διανομής του μοριακού του βάρους μετά από έκθεση σε συνθήκες υγρασίας 80% RH σε διάφορες θερμοκρασίες ($20\text{ }^\circ\text{C}$, $40\text{ }^\circ\text{C}$, $50\text{ }^\circ\text{C}$) για διάφορες χρονικές περιόδους. Στον πίνακα και στο διάγραμμα που ακολουθούν βλέπουμε την εξέλιξη του μοριακού βάρους με τον χρόνο στις διάφορες θερμοκρασίες.

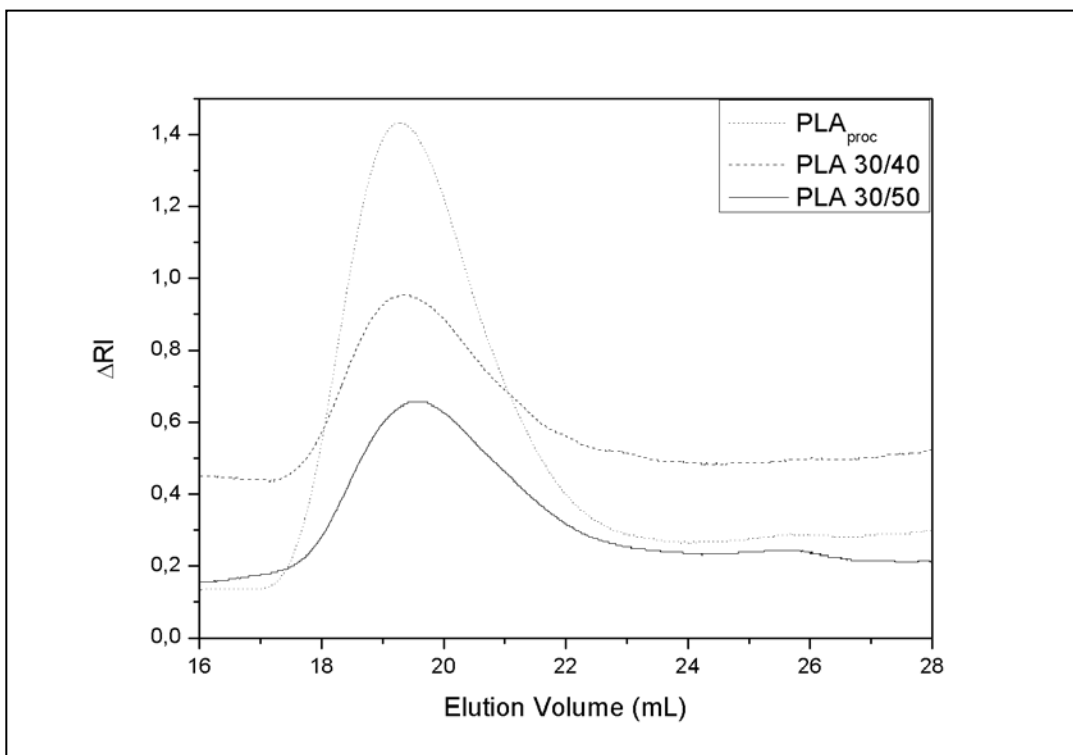
Time (days)	20 °C		40 °C		50 °C	
	M_n	$I=M_w/M_n$	M_n	$I=M_w/M_n$	M_n	$I=M_w/M_n$
0	169000	1.25	169000	1.25	169000	1.25
30	165000	1.25	145000	1.55	68000	1.56
80	161700	1.26	122000	1.56	33100	5.59
130	161000	1.26	115000	1.56	-	-

Πίνακας 3.1: Εξέλιξη του μοριακού βάρους και του δείκτη πολυδιασποράς συναρτήσει του χρόνου στις διάφορες θερμοκρασίες



Διάγραμμα 3.1: Εξέλιξη μοριακού βάρους με το χρόνο

Όπως φαίνεται και στον πίνακα, το PLA είχε πολύ μικρή αλλαγή στο μοριακό του βάρος μετά από 130 μέρες στους 20 °C. Σε πιο έντονες συνθήκες διάσπασης, το υλικό παρουσίασε μεγαλύτερες μειώσεις στο μοριακό του βάρος όπως φαίνεται και στο επόμενο διάγραμμα με τις καμπύλες του εξερχόμενου όγκου [17].



Διάγραμμα 3.2: Καμπύλες εξερχόμενου όγκου για δείγματα εκτεθειμένα για 30 μέρες στους 40 °C και στους 50 °C

Όπως βλέπουμε στο παραπάνω διάγραμμα η κορυφή μετατοπίζεται σε χαμηλότερα μοριακά βάρη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης από τον πίνακα φαίνεται η μεγάλη μείωση του μοριακού βάρους στους 50 °C στις 80 μέρες της τάξεως του 80% ενώ μετά από 130 μέρες το υλικό αποπολυμερίζεται. Μικρότερη μείωση, 4.8 % και 32 % έχουμε στους 20 °C και τους 40 °C αντίστοιχα μετά από 130 ημέρες. Η γενική εικόνα είναι μείωση του μοριακού βάρους όσο γηράσκει το υλικό σε δεδομένη θερμοκρασία ενώ η επίδραση της γήρανσης μεγαλώνει όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία.

Όσον αφορά τον δείκτη πολυδιασποράς, φαίνεται πως δεν υπάρχει εξάρτηση του από τις περιβαλλοντολογικές συνθήκες εκτός από την περίπτωση που εκτέθηκε το υλικό για 80 μέρες στους 50 °C ($I = 5.59$).

Η διαδικασία της διάσπασης ήταν πολύ αργή σε θερμοκρασίες από 40 °C και κάτω ενώ η ταχύτητα διάσπασης αυξήθηκε ραγδαία στους 50 °C. Ο ρυθμός διάσπασης προσδιορίζεται με βάση τη σταθερά μέσης υδρολυτικής διάσπασης (k_t) της οποίας εκτιμήθηκαν οι τιμές θεωρώντας εκθετική μείωση του μοριακού βάρους με βάση την παρακάτω εξίσωση [24].

$$\ln M_n(t_2) = \ln M_n(t_1) - k_t t$$

Όπου $M_n(t_1)$, $M_n(t_2)$ οι τιμές του M_n τις χρονικές στιγμές t_1 και t_2 αντίστοιχα. Σύμφωνα με το διάγραμμα 3.1 ο ρυθμός μείωσης είναι διαφορετικός αφού εξαρτάται από τη χρονική περίοδο της γήρανσης. Έτσι υπολογίστηκαν δυο τιμές για τη σταθερά k_t . Επίσης υπολογίστηκε και μια μέση τιμή k_t για τη σταθερά για όλη την περίοδο γήρανσης. Οι τιμές βρέθηκαν $3.67 \cdot 10^{-4}$ και $8.67 \cdot 10^{-5}$ μέρες⁻¹ στους 20 °C και $6.126 \cdot 10^{-3}$ και $4.07 \cdot 10^{-3}$ μέρες⁻¹ στους 40 °C. Οι αντίστοιχες μέσες τιμές βρέθηκαν $3.73 \cdot 10^{-4}$, $2.96 \cdot 10^{-3}$ και $20 \cdot 10^{-3}$ μέρες⁻¹ στους 20, 40, 50 °C αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο ρυθμός της διάσπασης ήταν υψηλότερος αρχικά, στις πρώτες 30 μέρες για την κάθε θερμοκρασία ενώ μειωνόταν αρκετά μετά τις 30 ημέρες [17].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

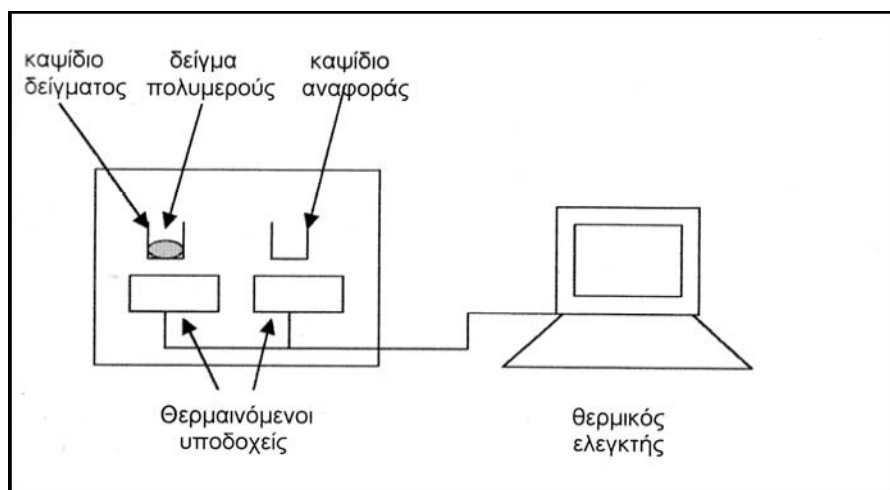
ΜΕΘΟΔΟΣ DSC

4.1 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.

4.2 Αρχή λειτουργίας μεθόδου DSC

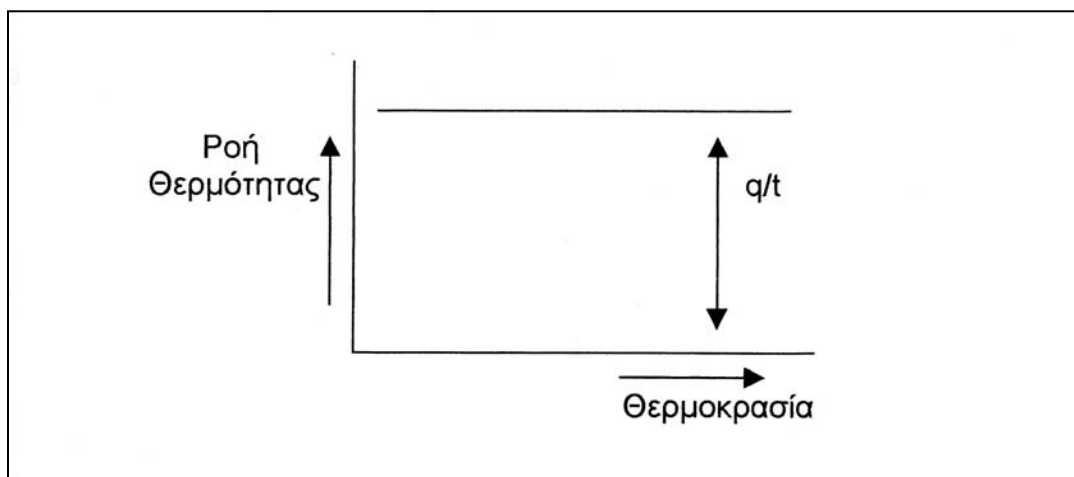
Η αρχή της λειτουργίας του DSC φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικ.4.1). Πιο αναλυτικά, μέσα σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, όπου το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς που εξετάζεται, ενώ το άλλο είναι κενό (καψίδιο αναφοράς). Στο περιβάλλον των υποδοχέων 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.



Εικόνα 4.1: Αρχή λειτουργίας μεθόδου DSC

4.3 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.



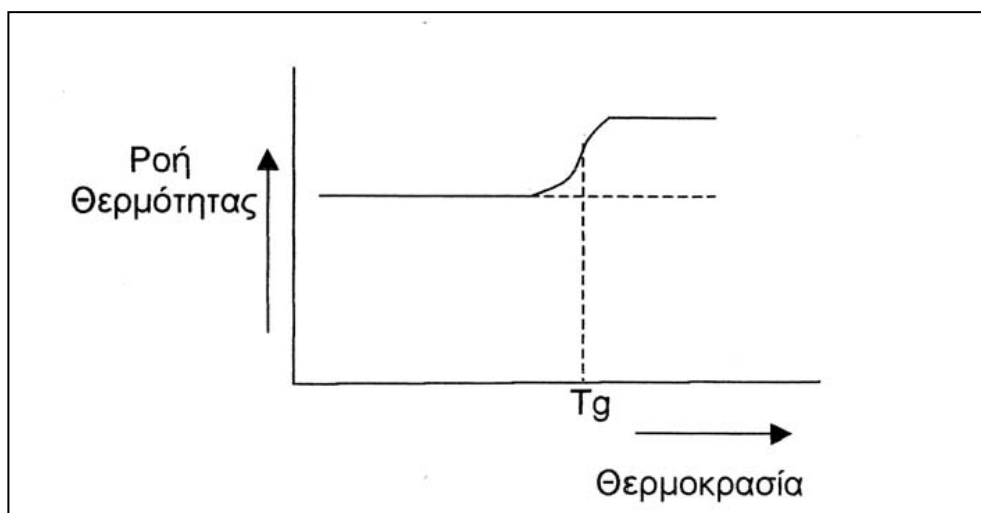
Διάγραμμα 4.1

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:

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

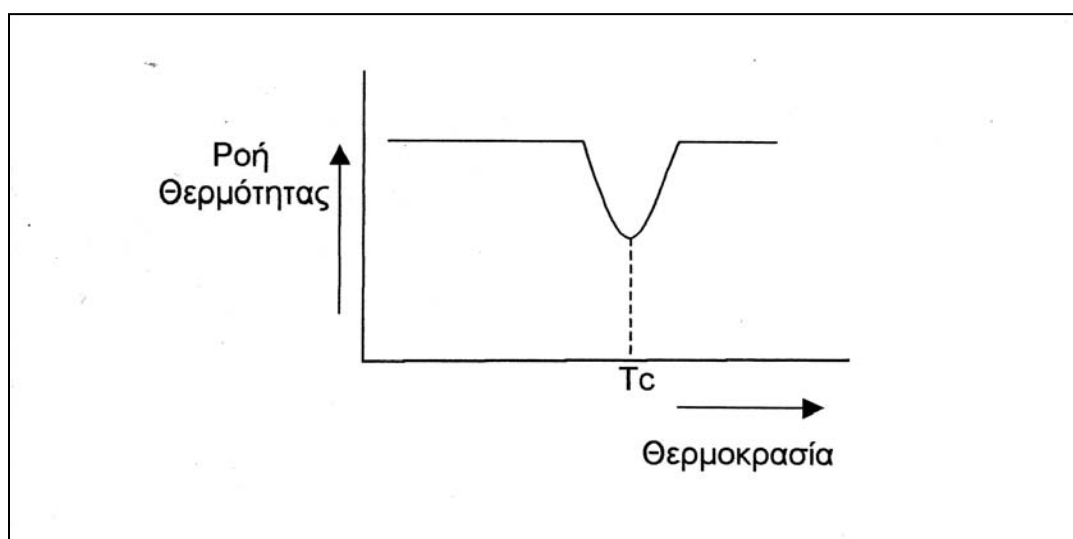
Από κάποια θερμοκρασία και μετά, το διάγραμμα DSC μεταβάλλεται όπως παρακάτω



Διάγραμμα 4.2

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.

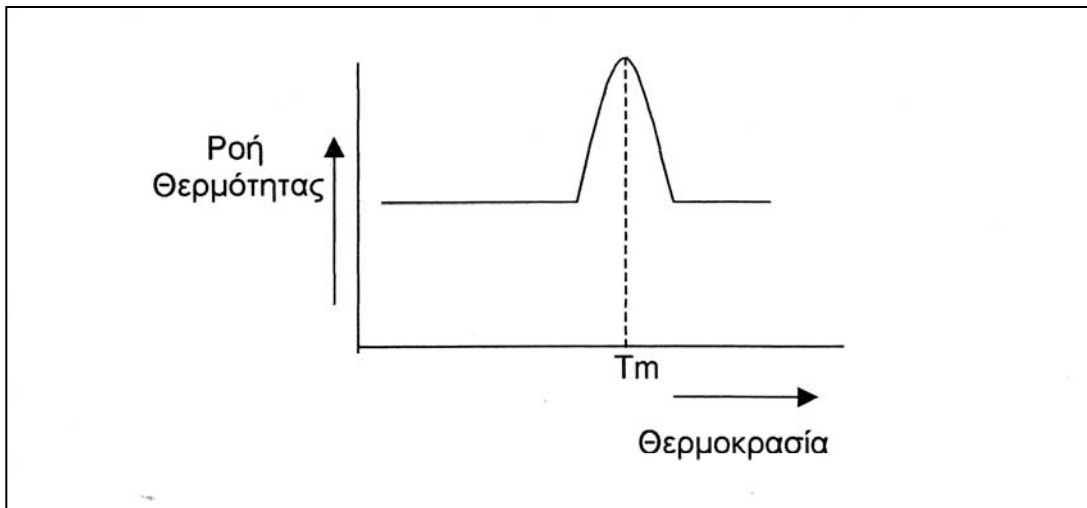
Η μέθοδος DSC είναι χρήσιμη και για άλλους λόγους. Έστω ότι το πολυμερές το οποίο εξετάζεται είναι κρυσταλλώσιμο. Αν συνεχίσουμε να θερμαίνουμε τους υποδοχείς θα φτάσουμε σε μία θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές θα έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια ώστε να ανασυνταχθεί και από άμορφο να γίνει ημικρυσταλλικό. 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. 4.3)



Διάγραμμα 4.3

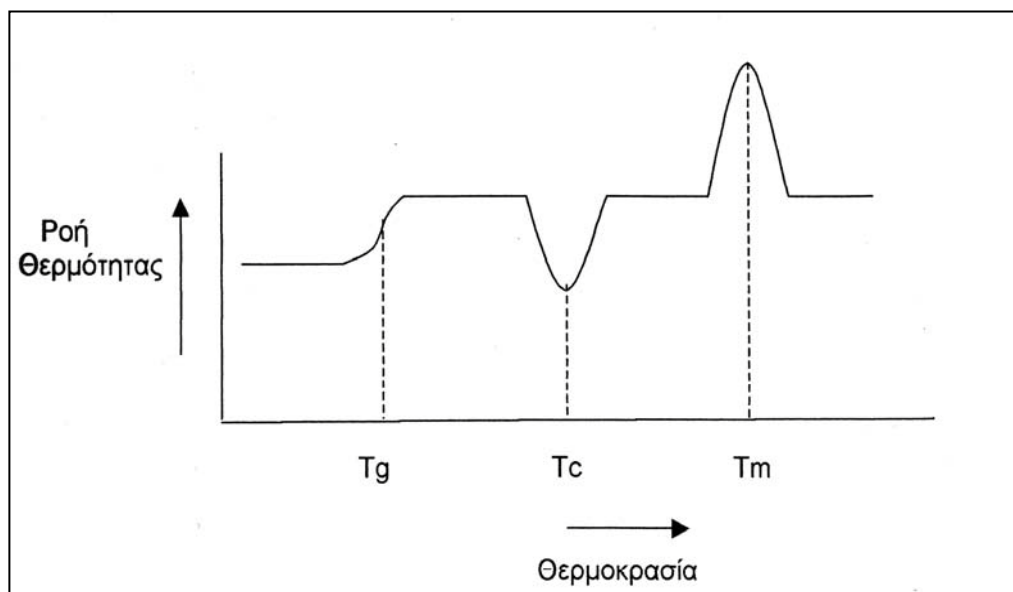
Η εμφανιζόμενη κοιλότητα στο διάγραμμα, η οποία είναι μια ανεστραμμένη κορυφή, παρέχει σημαντικές πληροφορίες. Η θερμοκρασία στο κατώτατο σημείο της κοιλότητας θεωρείται συνήθως ως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c του πολυμερούς. Η κρυστάλλωση είναι μια θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης. Το εμβαδόν της κοιλότητας 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.



Διάγραμμα 4.4

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.



Διάγραμμα 4.5

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_{ολ} του δείγματος ή:

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

4.4 Αποτελέσματα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για το PLA σε συνθήκες γήρανσης

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο αντοχής υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου χρησιμοποιώντας τη διάταξη Setaram DSC 141. Κάθε δείγμα, αφού αρχικά ζυγίστηκε, θερμάνθηκε με σταθερό ρυθμό 10 °C/min από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι πάνω από 170 °C και καταγράφηκαν τα αντίστοιχα θερμογραφήματα. Μια επιπλέον διαδικασία για κάποια επιλεγμένα δείγματα, εκείνα που εκτέθηκαν για 130 μέρες στους 20 °C και 40 °C, ήταν η εξής: Μετά τη θέρμανση μέχρι τη μέγιστη θερμοκρασία, τα δείγματα κρατήθηκαν ισόθερμα για 2 λεπτά στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, μετά ψύχθηκαν μέχρι τους 0 °C, κρατήθηκαν εκεί για 5 λεπτά και στη συνέχεια θερμάνθηκαν ξανά ομοίως με την πρώτη θέρμανση. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας με βάση τη σχέση:

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

Τα θερμογραφήματα στα αγήραστα και στα γηρασμένα δείγματα του PLA φαίνονται

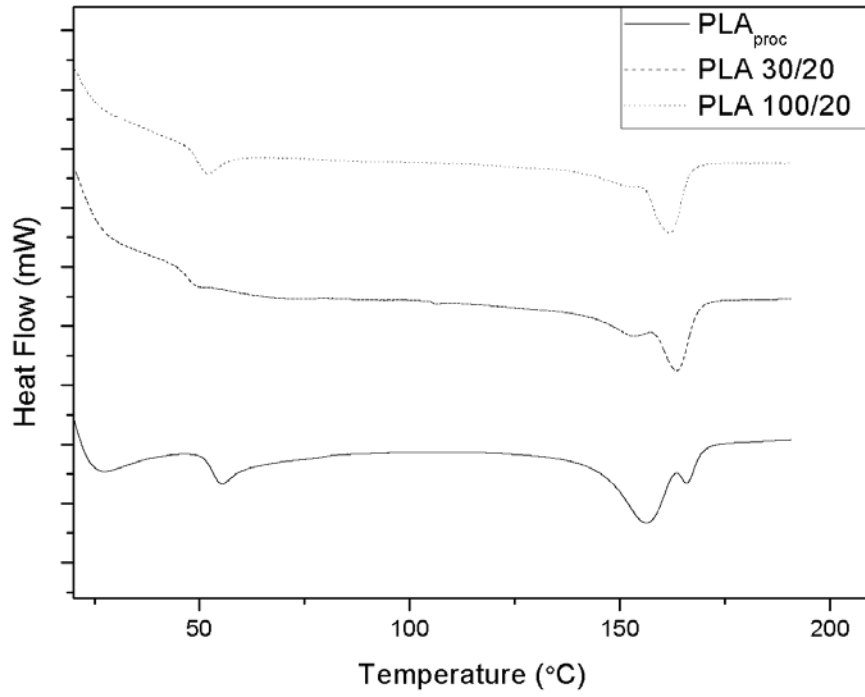
στα παρακάτω διαγράμματα. Επίσης στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η θερμοκρασία τήξης, η ενθαλπία τήξης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας για τα δείγματα μας.

Sample type	T _g	T _m		ΔH (J/g)	Crystallinity (%)
		T _{m1}	T _{m2}		
PLA pellet	60.0	153.4		26.5	28.5
PLA proc	55.4	156.9	165.9	33.8	36.3
PLA 30/20	49.0	153.5	163.7	34.1	36.6
PLA 60/20	49.2	153	162.2	32	34.3
PLA 100/20	51.5	-	161.3	27.8	29.9
PLA 30/40	58.0	156.0	165.7	28.7	30.8
PLA 60/40	56.4	153.1	162.6	39.9	42.8
PLA 100/40	54.0	150.0	159.8	38.7	41.6
PLA 130/40	55.7	155.1	164.6	30.8	33.0
PLA 30/50	54.0	154.0	165.1	37.0	39.7
PLA 100/50	-	140.0		12.70	13.6

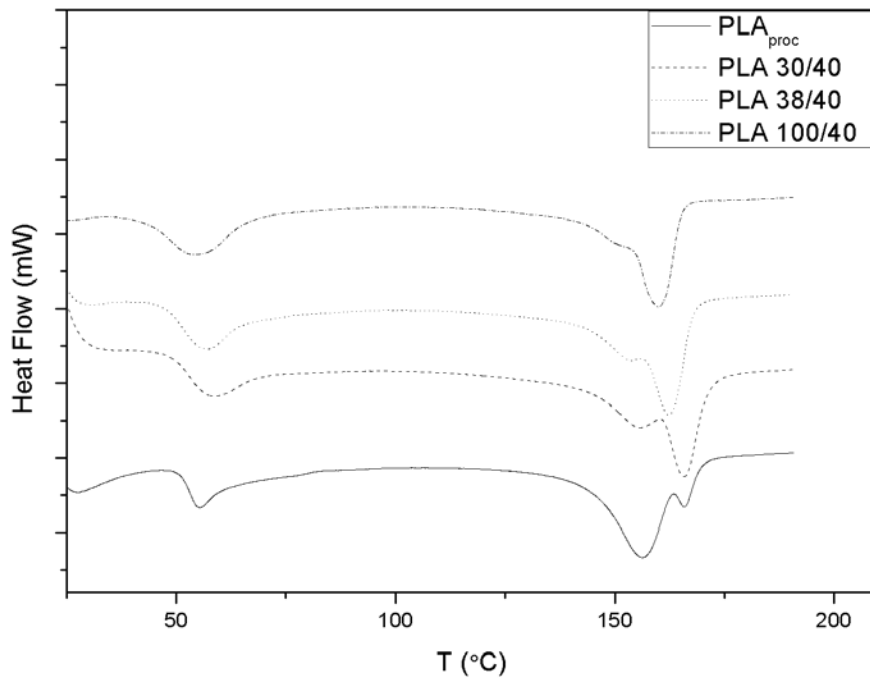
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα DSC για γηρασμένα και μη δοκίμια (PLA ημέρες/θερμοκρασία)

Από τα διαγράμματα 4.6 – 4.8 βλέπουμε πως η περιοχή της T_g βρίσκεται περίπου στους 55 °C, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις ακολούθησε μια ενδόθερμη ενθαλπία χαλάρωσης η οποία αποδίδεται σε μια δευτερεύουσα μοριακή αναδιάταξη στην άμορφη φάση των ημικρυσταλλικών πολυμερών. Η T_g προσδιορίστηκε από τη θέση της κορυφής (ενδόθερμη).

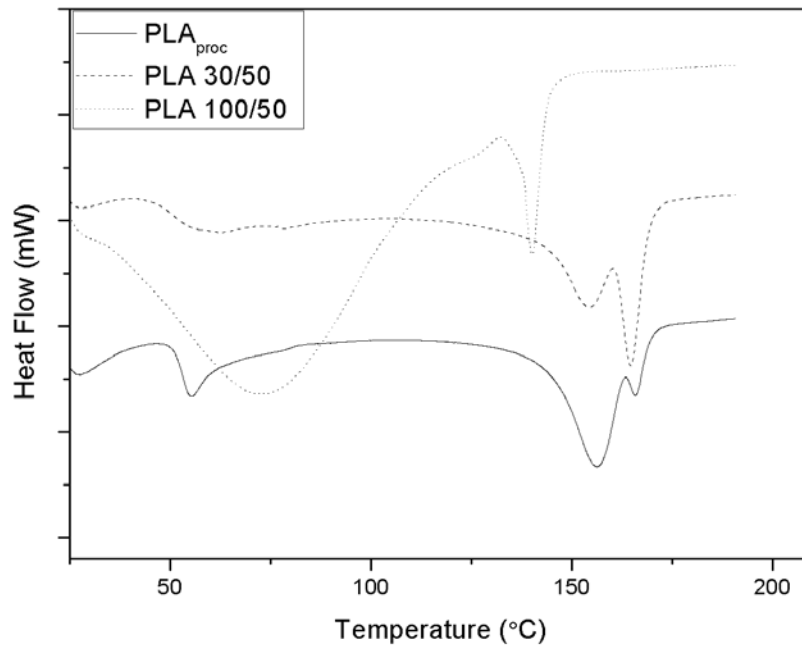
Όπως φαίνεται στα διαγράμματα 4.6 και 4.7 σε θερμοκρασίες 20 °C και 40 °C αντίστοιχα, η T_g μετατοπίζεται ελαφρώς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με την πάροδο του χρόνου γήρανσης. Η πτώση αυτή οφείλεται στη δράση του νερού ως πλαστικοποιητή στην άμορφη φάση, με διείδυση του μεταξύ των αλυσίδων και αύξησης της κινητικότητας του. Οι δύο πιθανοί μηχανισμοί για την πτώση της T_g είναι αφ' ενός η δράση του απορροφούμενου νερού ως πλαστικοποιητής και κατά δεύτερον η διάσπαση που προκαλεί το νερό στις άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές του υλικού.



Διάγραμμα 4.6: Θερμογράφημα αγήραστου δείγματος και γηρασμένων στους 20 °C



Διάγραμμα 4.7: Θερμογράφημα αγήραστου δείγματος και γηρασμένων στους 40 °C



Διάγραμμα 4.8: Θερμογράφημα αγήραστου δείγματος και γηρασμένων στους 50 °C

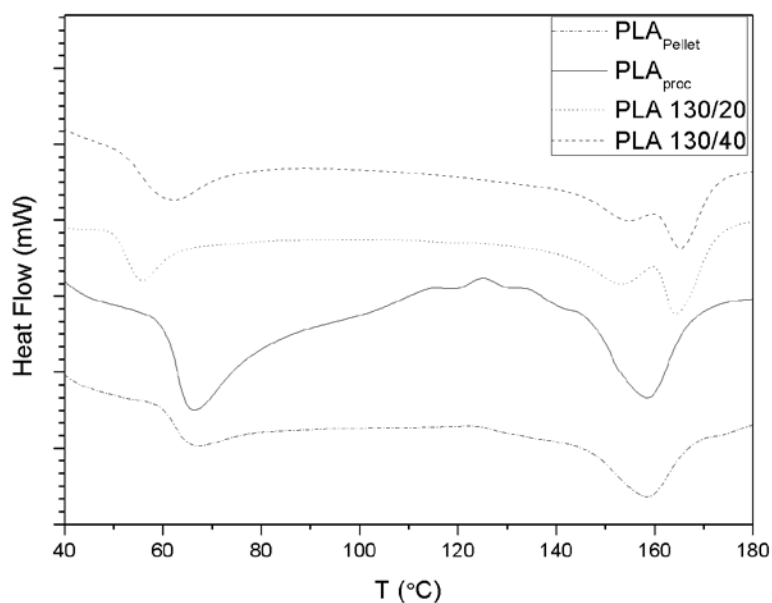
Σε όλα τα διαγράμματα βλέπουμε πως το αγήραστο δείγμα μας παρουσιάζει μια φαρδιά περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης που εκτείνεται από την T_g μέχρι την T_m . Η περιοχή αυτή εξομαλύνεται με τις μέρες γήρανσης. Όταν έχουμε ψυχρή κρυστάλλωση σχηματίζονται χειρότεροι κρυσταλλίτες οι οποίοι λιώνουν κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Η εξώθερμη περιοχή αποδίδεται στην αναδιοργάνωση της άμορφης περιοχής σε κρυσταλλική εξαιτίας της αυξημένης ευελιξίας και κινητικότητας των αλυσίδων λόγω θερμικής οξείδωσης.

Επίσης το αγήραστο δείγμα παρουσιάζει ένα δικόρυφο σημείο στην περιοχή της τήξης, με 2 κορυφές δηλαδή (T_{m1} , T_{m2}), όπου η πρώτη κορυφή βρίσκεται χαμηλότερα από τη δεύτερη. Με το χρόνο γήρανσης η πρώτη κορυφή ελαττώνεται και στο τέλος εξαφανίζεται, ενώ η άλλη κορυφή μεγαλώνει με την αντίστοιχη θερμοκρασία να μετατοπίζεται ελαφρώς σε χαμηλότερη. Η μείωση της πρώτης κορυφής με το χρόνο αποδίδεται στην αναδιοργάνωση των κρυστάλλων στην περιοχή της ψυχρής κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια της γήρανσης. Το απορροφούμενο νερό κατά τη γήρανση σε θερμοκρασίες από 40 °C και κάτω, πιθανόν να δρά σαν πλαστικοποιητής και πιθανόν επιφέρει την ανάπτυξη ή τη βελτίωση των ήδη υπάρχοντων κρυσταλλιτών [19]. Η δεύτερη κορυφή αποδίδεται στην έμφυτη κρυσταλλικότητα του υλικού. Η μετατόπιση της T_{m2} σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με το χρόνο οφείλεται στη διάσπαση των δειγμάτων λόγω φυσικής γήρανσης σε θερμοκρασία δωματίου.

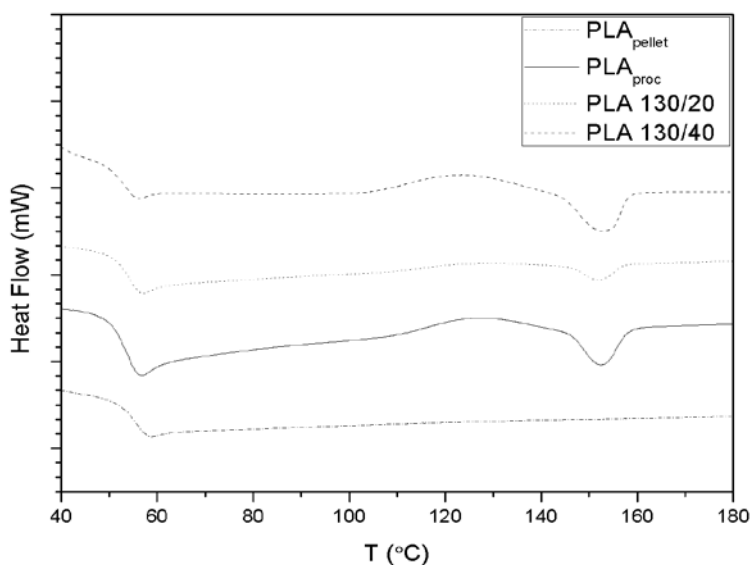
Το δείγμα που γηράστηκε στους 50 °C για 30 μέρες παρουσίασε μια αύξηση στην κρυσταλλικότητα. Το χαμηλότερο μοριακό βάρος και η επίδραση του νερού

είναι πιθανόν να αύξησαν την κινητικότητα και σε συνδυασμό με το σχηματισμό περισσότερων κέντρων κρυστάλλωσης που πιθανόν προέρχονται από τα προϊόντα διάσπασης, είναι δυνατόν να σχηματίστηκαν κρυσταλλίτες χαμηλότερου σημείου τήξης [20,22].

Στα διαγράμματα 4.9 και 4.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διερεύνησης του ρόλου που παίζει η ιστορία θέρμανσης στο υλικό. Παρουσιάζονται θερμογραφήματα από πρώτη και δεύτερη θέρμανση για τα αγήραστα δοκίμια καθώς και για 2 γηρασμένα.



Διάγραμμα 4.9: Πρώτη θέρμανση των επιλεγμένων δειγμάτων



Διάγραμμα 4.10: Δεύτερη θέρμανση των επιλεγμένων δειγμάτων

Η T_g της δεύτερης θέρμανσης είναι χαμηλότερη από εκείνη της πρώτης θέρμανσης για όλα μας τα δείγματα. Αυτό αποδίδεται στη διαφορά στη κρυσταλλικότητα μεταξύ των 2 θερμάνσεων καθώς η μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα της πρώτης θεωρείται να περιορίζει την κινητικότητα στην άμορφη φάση. Όμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η T_m καθώς και η κρυσταλλικότητα με μείωση τους στη δεύτερη θέρμανση. Στην πρώτη θέρμανση των γηρασμένων δοκιμών είχαμε 2 κορυφές που μειώθηκαν σε μία στη δεύτερη θέρμανση. Η φαρδιά κορυφή στην τήξη στο αγήραστο δοκίμιο στην πρώτη θέρμανση, ελαττώθηκε σε μέγεθος και μετατοπίστηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Ειδικά στην πρώτη θέρμανση του ακατέργαστου δείγματος μας είχαμε μια ενδόθερμη κορυφή ($T_m = 158\text{ }^\circ\text{C}$) η οποία εξαφανίστηκε στη δεύτερη θέρμανση. Αυτή η συμπεριφορά έρχεται σε συμφωνία με την αναμενόμενη, δηλαδή αργού ρυθμού κρυστάλλωση του PLA υψηλού μοριακού βάρους, που δεν επιτρέπει την ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών μετά την ψύξη [21,23]. Αντίθετα στο κατεργασμένο δείγμα και στα αντίστοιχα γηρασμένα παρατηρούμε μια ενδόθερμη κορυφή στη δεύτερη θέρμανση, κάτι που αποδίδεται στην αυξημένη μοριακή ευκινησία λόγω χαμηλότερου μοριακού βάρους. Επίσης έχουμε αυξημένη μοριακή κινητικότητα λόγω του απορροφούμενου νερού και έτσι αναπτύσσονται κρυσταλλίτες.

Πιθανές μορφολογικές αλλαγές στο υλικό θα επηρέαζαν αρκετά τις ιδιότητες του κατά τη γήρανση. Για κάθε πιθανή εφαρμογή (συσκευασίες, εμφυτεύματα κτλ.) πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν τέτοιες μορφολογικές αλλαγές και οι επιπτώσεις τους στις ιδιότητες του υλικού [20].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΔΟΚΙΜΗ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

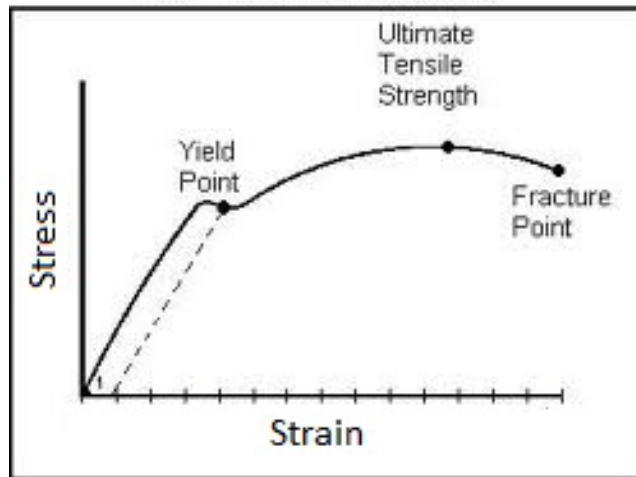
5.1 Θεωρητικά στοιχεία

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.5.1) φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης (σ - ϵ) ενός πολυμερούς. Στις χαμηλές παραμορφώσεις, η καμπύλη σ - ϵ είναι ευθεία γραμμή. Η περιοχή αυτή ονομάζεται *γραμμική ελαστική περιοχή του υλικού*. Από την κλίση της γραμμής αυτής προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας (Young Modulus) E του υλικού. Μετά από εκείνη την περιοχή ακολουθεί η *μη γραμμική ελαστική περιοχή*. Η καμπύλη αυτή εμφανίζει ένα μέγιστο στο σημείο (Yield Point). Το σημείο αυτό ονομάζεται *σημείο διαρροής*, 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 λαίμου στο δοκίμιο. Αυτή η περιοχή ονομάζεται *περιοχή λαίμωσης*. Μετά την περιοχή λαίμωσης το δοκίμιο παραμορφώνεται υπό σταθερή σχεδόν τάση. Στην περιοχή αυτή το υλικό συμπεριφέρεται κατά κάποιον τρόπο, σαν εύκολα παραμορφώσιμο ή εύπλαστο, παρά το γεγονός ότι δεν θερμαίνεται εξωτερικά. Το

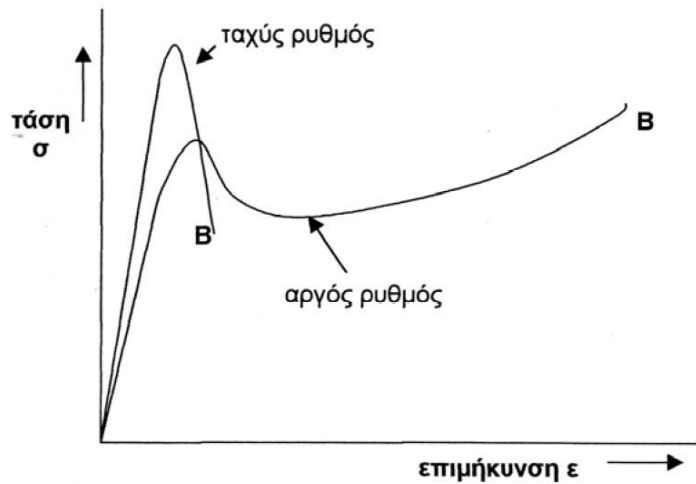
φαινόμενο αυτό καλείται *ψυχρή έλαση (cold drawing)*. Σε μεγάλες παραμορφώσεις η τάση αυξάνει συνήθως και πάλι μέχρι το τελικό σημείο θραύσης fracture point. Η τάση στο σημείο θραύσης ονομάζεται *τάση θραύσης ή αντοχή σε εφελκυσμό (tensile or ultimate strength)* και η παραμόρφωση *επιμήκυνση κατά τη θραύση (elongation at break)*.



Διάγραμμα 5.1: Τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης

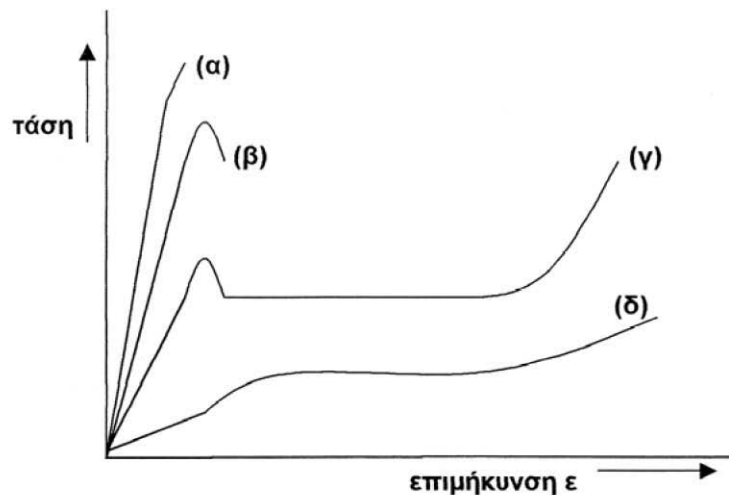
Σε ένα ελαστικό στερεό, ο ρυθμός που επιβάλλουμε την παραμόρφωση σε μια δοκιμή εφελκυσμού, δεν επηρεάζει την απόκριση του υλικού, όμως στην περίπτωση ιξωδοελαστικού υλικού (όπως είναι τα πολυμερή), μία μόνο δοκιμή εφελκυσμού με ένα συγκεκριμένο ρυθμό παραμόρφωσης, δεν αρκεί για την εκτίμηση της μηχανικής συμπεριφοράς ενός πολυμερούς.

Στο παρακάτω σχήμα 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 5.2: Δύο καμπύλες τάσης παραμόρφωσης για διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης για PVC

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). 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.



Διάγραμμα 5.3: (α) Ψαθυρή θραύση
 (β) Σημείο διαρροής και πλαστική θραύση
 (γ) Λαίμωση και ψυχρή έλαση
 (δ) Ελαστοελαστική συμπεριφορά

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 [12].

5.2 Προετοιμασία πειραματικής διαδικασίας

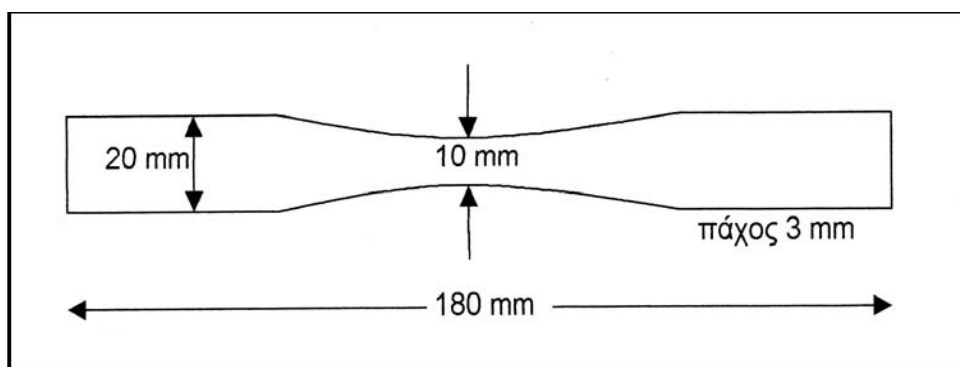
Το πολυγαλακτικό οξύ το παρείχε σε μορφή βόλων η εταιρεία Nature Works LLC. Ο συγκεκριμένος τύπος, 2002D, είναι L-D μορφής με D περιεχόμενο 4.25%, περιέχει επίσης κατάλοιπο μονομερούς περιεχομένου 0.3% και έχει πυκνότητα 1.24 g/cm^3 . Το υλικό σε μορφή βόλων αποξηράθηκε στους $45 \text{ }^\circ\text{C}$ για 8 ώρες. Στη συνέχεια εισάγουμε το πολυγαλακτικό οξύ μέσα στον αναμικτήρα τύπου Brabender Plasti – Corder). Η θερμοκρασία και η ταχύτητα ανάμιξης είναι $160 \text{ }^\circ\text{C}$ και 40 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. Σε συνθήκες $130 \text{ }^\circ\text{C}$ και πίεσης 12 bar, το PLA παίρνει την μορφή φύλλου πάχους 3 χιλιοστών (το πλεονάζον υλικό το οποίο είναι εκτός καλούπιού, απομακρύνεται). Τέλος το αφήνουμε να ψυχθεί (είτε με αργή είτε με γρήγορη ψύξη) και να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε φούρνο ώστε να εκτεθούν σε υγρασία 80 % RH με τη χρήση κεκορεσμένου διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου.

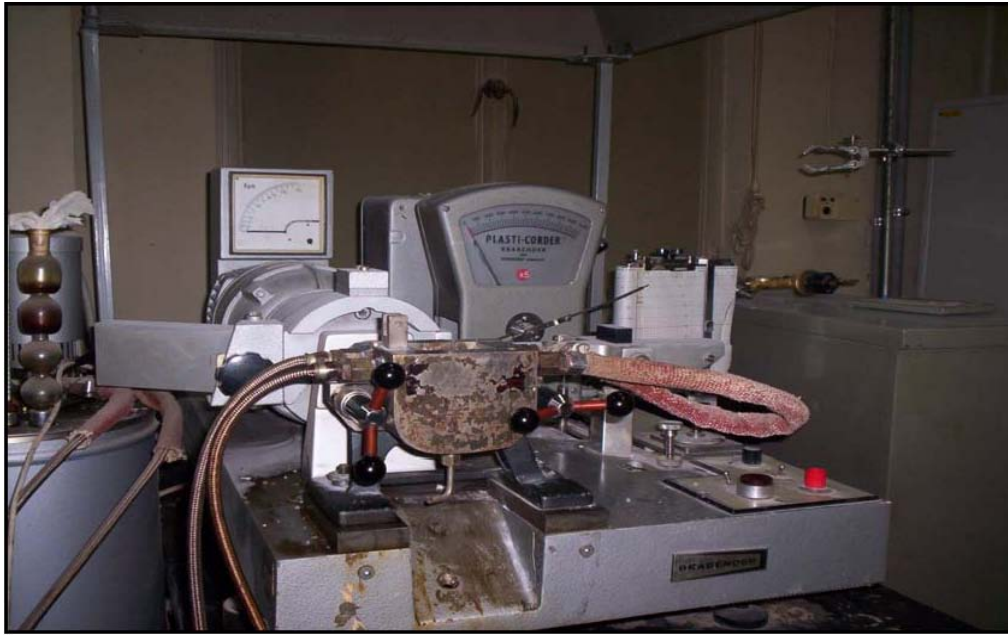
Από το φύλλο αυτό και με τη βοήθεια ειδικής κοπτικής συσκευής παίρνουμε τα δοκίμια μορφής αλτήρων (dumbell) για την εκτέλεση του πειράματος, σύμφωνα με

το πρότυπο ASTM D638. Η γεωμετρία των δοκιμών 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. Τέλος τα δοκίμια βάζονται και τους τοποθετούνται «λωρίδες» έτσι ώστε να μετράται η παραμόρφωση από το laser στις ζώνες που σχηματίζουν οι λωρίδες.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μια μηχανή εφελκυσμού τύπου Instron 1121 μέγιστου φορτίου 10 KN σε θερμοκρασία δωματίου, σε συνδυασμό με οπτοηλεκτρονική συσκευή (FOE Laser Extensometer) η οποία με τη βοήθεια λογισμικού καταγράφει τις παραμορφώσεις σε όσες ζώνες επιλέξει ο χρήστης για το δοκίμιο, επικολλώντας «λωρίδες» πάνω του (Εικόνα 5.6). Τα δοκίμια είχαν μήκος 30 mm, πάχος 3 mm και η επιβαλλόμενη ταχύτητα μετακίνησης αρπαγών ήταν 0.5 mm/min.



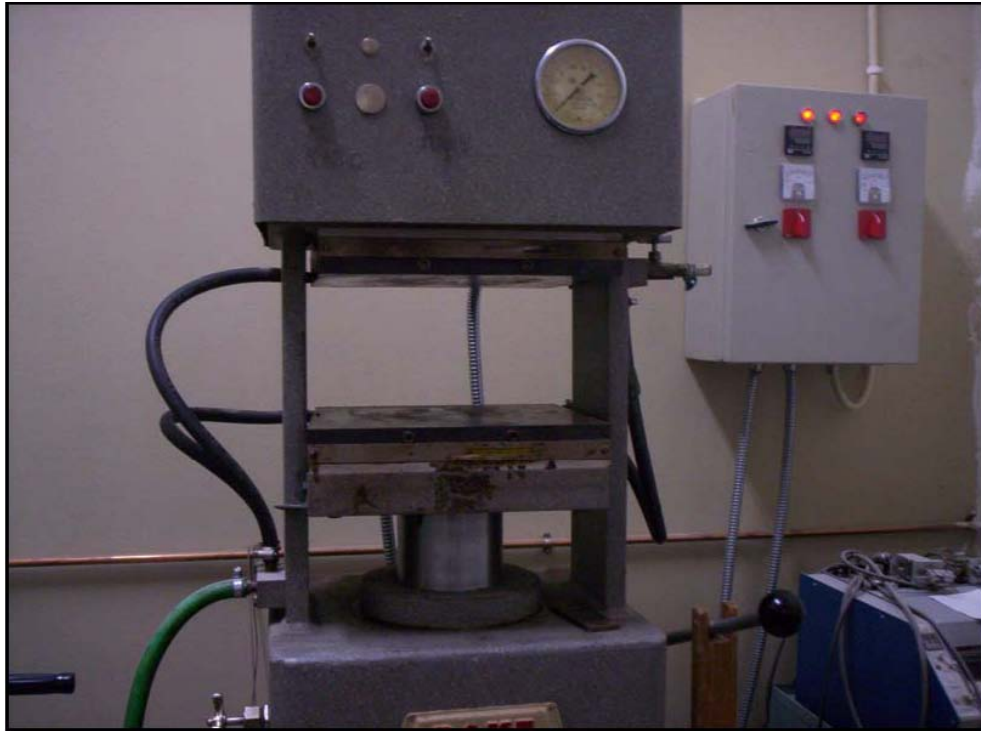
Εικόνα 5.1: Πρότυπο δοκίμιο ASTM D638



Εικόνα 5.2: Αναμκτήρας Brabender (Plasti – Corder)



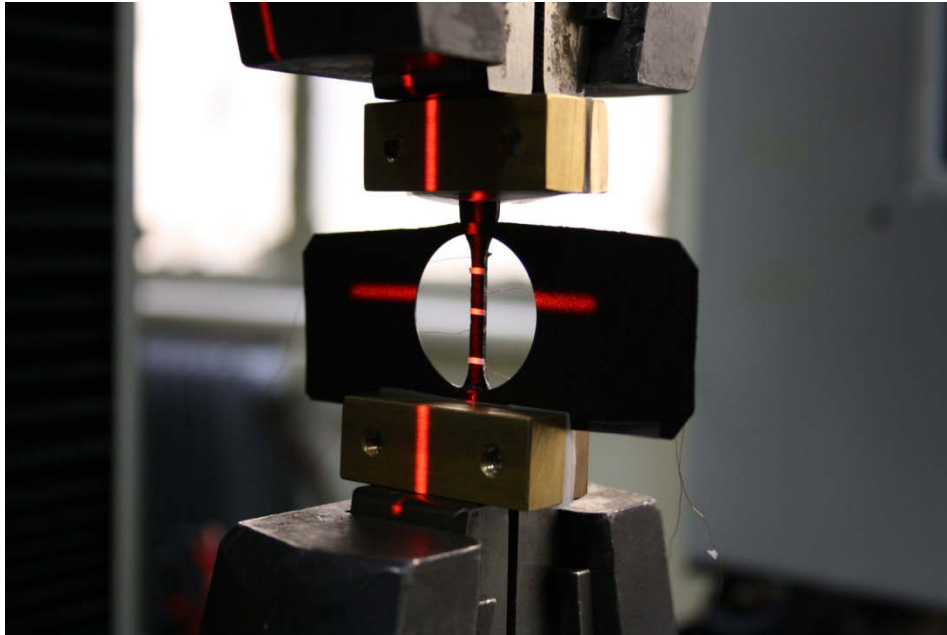
Εικόνα 5.3: Δοχείο Ανάμιξης



Εικόνα 5.4: Θερμοπρέσσα



Εικόνα 5.5: Μηχανή Instron όπου πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές



Εικόνα 5.6: Διάταξη σε λειτουργία με το laser να καταγράφει τις παραμορφώσεις

5.3 Αποτελέσματα

Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν εισήχθησαν σε φούρνο γήρανσης με συνθήκες υγρασίας 80% RH σε διάφορες θερμοκρασίες (20 °C, 40 °C, 50 °C) και για διάφορες χρονικές περιόδους (30,60,80,100,130 μέρες).

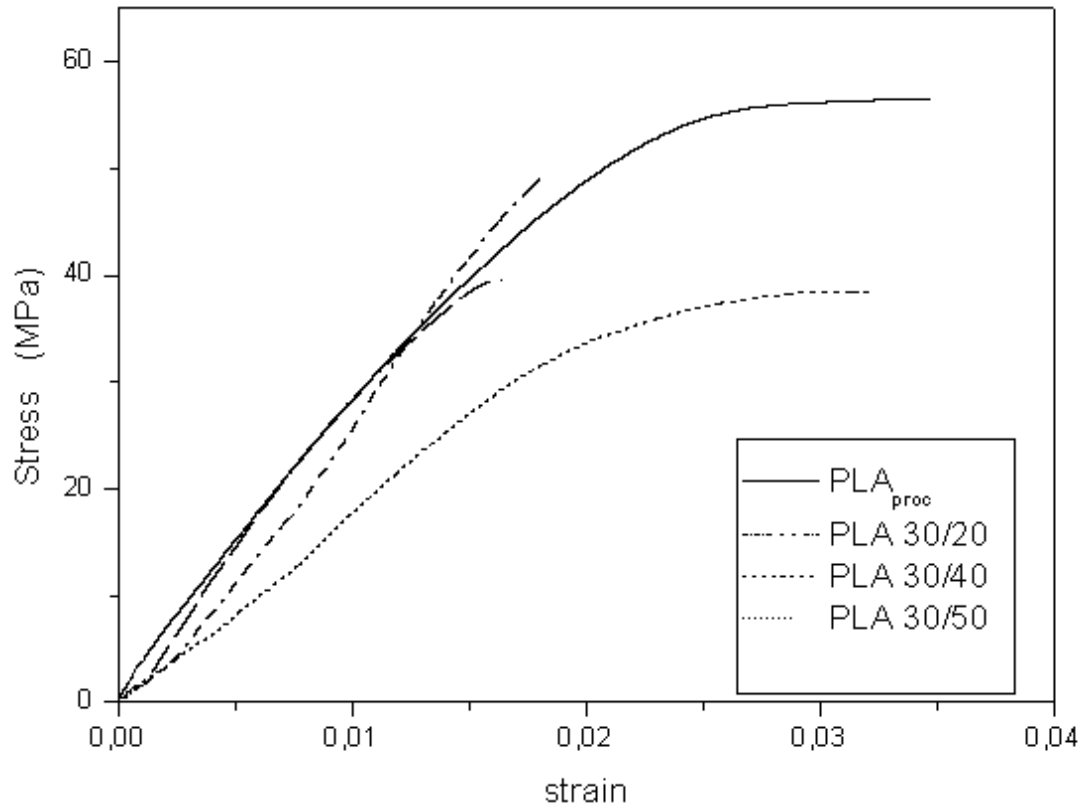
Στα διαγράμματα 5.5 και 5.6 φαίνονται οι καμπύλες τάσης- παραμόρφωσης για θερμοκρασίες 20 °C και 50 °C αντίστοιχα για κάποιες χρονικές περιόδους. Όλα τα αποτελέσματα της δοκιμής επιβεβαιώνουν πως το πολυγαλακτικό οξύ είναι ψαθυρό υλικό με μικρές παραμορφώσεις. Στο αγήραστο δοκίμιο η διαρροή συμβαίνει σε επίπεδα παραμόρφωσης των 2.6% ενώ η θραύση γίνεται στα 3.5%. Η έκθεση σε διάφορες συνθήκες διάσπασης των δοκιμίων έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των μηχανικών του ιδιοτήτων δηλαδή μείωση του μέτρου ελαστικότητας, της αντοχής και της παραμόρφωσης στη θραύση. Σε θερμοκρασία 50 °C και μετά από 100 μέρες γήρανσης, παρουσιάζεται η μεγαλύτερη μείωση στις ιδιότητες, 51.4% μείωση του μέτρου ελαστικότητας, 65% της αντοχής και 67.5% της παραμόρφωσης θραύσης. Έκθεση στους 40 °C για 30 μέρες έχει ως αποτέλεσμα μικρότερες μειώσεις στις ιδιότητες, 8% για το μέτρο ελαστικότητας και 30% για την αντοχή. Χαμηλότερα ποσοστά μείωσης των 20% παρουσιάστηκαν μετά από έκθεση 130 ημερών σε 20 °C, ενώ η ψαθυρότητα του υλικού είναι εμφανής ακόμα και σε αυτήν τη χαμηλή θερμοκρασία.

Όσον αφορά την παραμόρφωση θραύση, πέρα από την αρχική μείωση που παρατηρήθηκε στους 20 °C, δε παρατηρήθηκε περαιτέρω μείωση εκτός από την περίπτωση των 50 °C σε 130 μέρες έκθεση όπου είχαμε μείωση 67.5%. Λαμβάνοντας υπ' όψιν πως το μοριακό βάρος δεν παρουσίασε σημαντικές αλλαγές

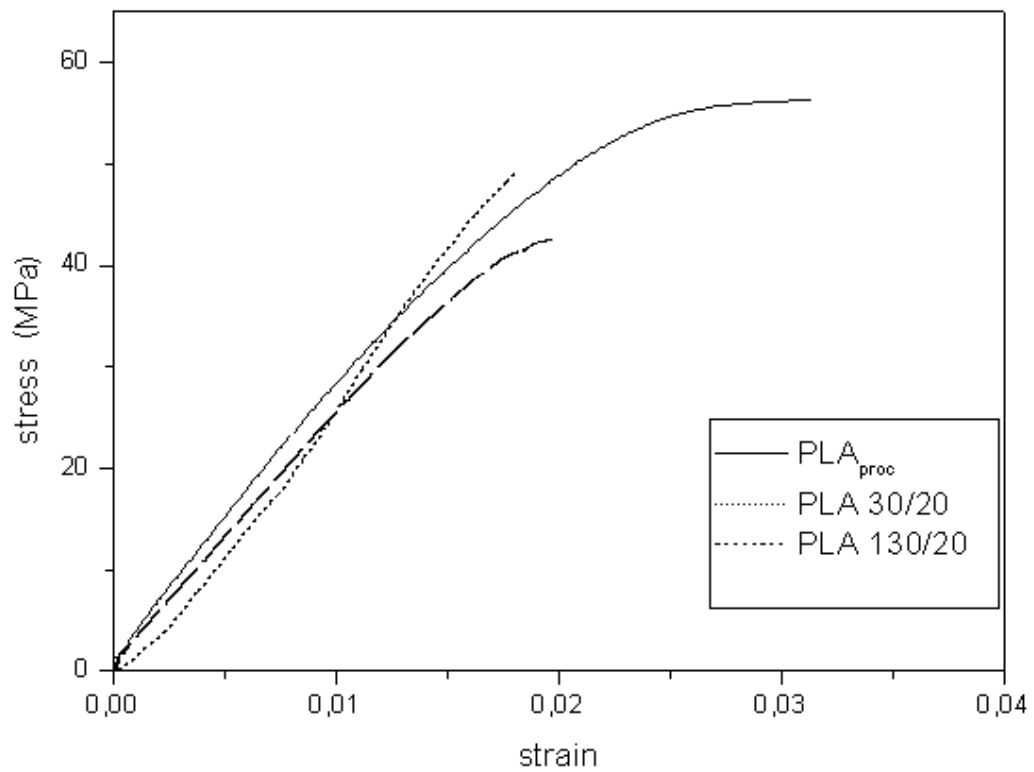
σε συνθήκες γήρανσης στους 20 °C και στους 40 °C, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η επιμήκυνση θραύσης είναι πιο επιδεκτική στην επίδραση της απορροφούμενης υγρασίας ως πλαστικοποιητή απ' ότι στην διάσπαση λόγω υδρόλυσης. Η απότομη μείωση της παραμόρφωσης θραύσης για τα δοκίμια που γηράστηκαν για 130 μέρες στους 50 °C οφείλεται στη μη αντιστρεπτή αλλαγή της μοριακής δομής και στο χαμηλότερο βαθμό πολυμερισμού που προκαλείται από την υδρόλυση των μορίων του PLA σύμφωνα και με τα αποτελέσματα των πειραμάτων SEC. Το δείγμα που γηράστηκε στους 50 °C για 30 μέρες φαίνεται να διατηρεί την ολκιμότητα του. Αυτή η ασυνήθιστη συμπεριφορά πιθανόν να οφείλεται στην περαιτέρω πλαστικοποίηση των ολιγομερών της λακτόζης, ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης των δεσμών του εστέρα, στις εναπομείναντες πολυμερικές αλυσίδες υψηλού μοριακού βάρους [17].

Το μέτρο ελαστικότητας σε γενικές γραμμές παρουσίαζε μείωση όσο αυξανόταν η θερμοκρασία αλλά και οι μέρες έκθεσης. Στους 20 °C και στους 40 °C η μείωση του ήταν ανεπαίσθητη στις διάφορες χρονικές περιόδους. Το μέτρο ελαστικότητας ενός ημικρυσταλλικού υλικού εξαρτάται άμεσα από την κρυσταλλικότητα και το μοριακό βάρος του. Έτσι αν λάβουμε υπ' όψιν τις όχι μεγάλες αλλαγές του μοριακού βάρους στις συγκεκριμένες συνθήκες γήρανσης, φαίνεται πως η ακαμψία του υλικού δεν επηρεάζεται πολύ από την απορροφούμενη υγρασία, συμπεριφορά που δεν έρχεται σε συμφωνία με την τυπική συμπεριφορά πλαστικού υλικού όπου αναμένεται μείωση του μέτρου ελαστικότητας με την αυξανόμενη υγρασία [18]. Η απότομη μείωση του μέτρου ελαστικότητας στους 50 °C αποδίδεται στην υδρόλυση των μορίων του PLA τόσο στις άμορφες όσο και στις κρυσταλλικές περιοχές του.

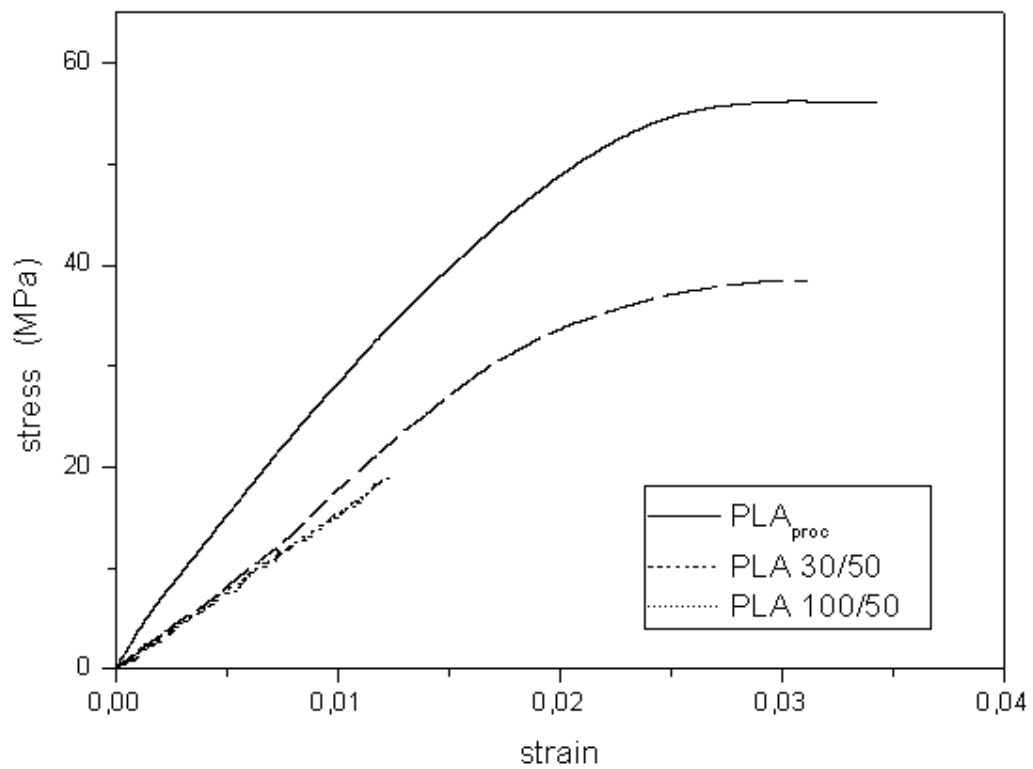
Η αντοχή του υλικού σε εφελκυσμό μειώνεται σταθερά με την αύξηση της θερμοκρασίας και την αύξηση των ημερών γήρανσης του.



Διάγραμμα 5.4: Καμπύλη τάσης παραμόρφωσης για αγήραστο και γηρασμένα δοκίμια για 30 μέρες σε όλες τις θερμοκρασίες



Διάγραμμα 5.5: Καμπύλη τάσης παραμόρφωσης για γηρασμένα δοκίμια σε 20 °C για 30 και 130 μέρες αντίστοιχα σε σύγκριση με αγήραστο δοκίμιο



Διάγραμμα 5.6: Καμπύλη τάσης παραμόρφωσης για αγήραστο δοκίμιο και γηρασμένα στους 50 °C για 30 και 100 μέρες

Sample type	Young Modulus (GPa)	Tensile Strength (MPa)	Strain at Break
PLA _{proc}	3.2	57.0	0.035
PLA 30/20	3.0	49.0	0.018
PLA 130/20	2.6	42.3	0.016
PLA 30/40	2.6	40.5	0.016
PLA 30/50	1.9	39.1	0.032
PLA 100/50	1.5	20.0	0.013

Πίνακας 5.1: Μηχανικές ιδιότητες επιλεγμένων δοκιμών (PLA μέρες γήρασης/θερμοκρασία)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

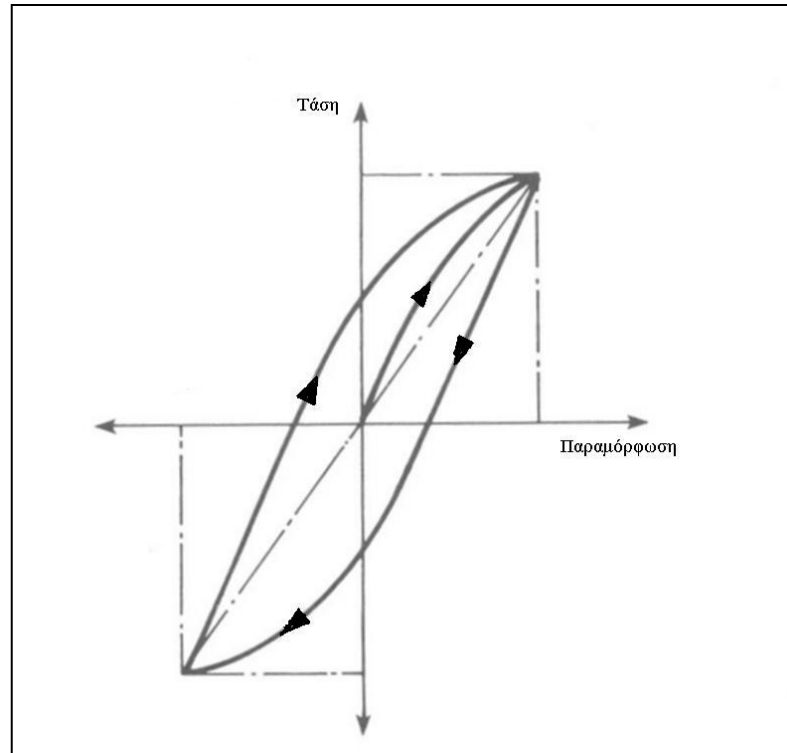
ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

6.1 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 ημιτονοειδή 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. 6.1).

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 6.1: Υστερητικός βρόχος αναπτυσσόμενος σε δυναμική εναλλασσόμενη φόρτιση

6.2 Αρχή λειτουργίας της μεθόδου DMA

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

$$\varepsilon = \sigma / E, \quad \text{όπου } E \text{ το μέτρο ελαστικότητας.}$$

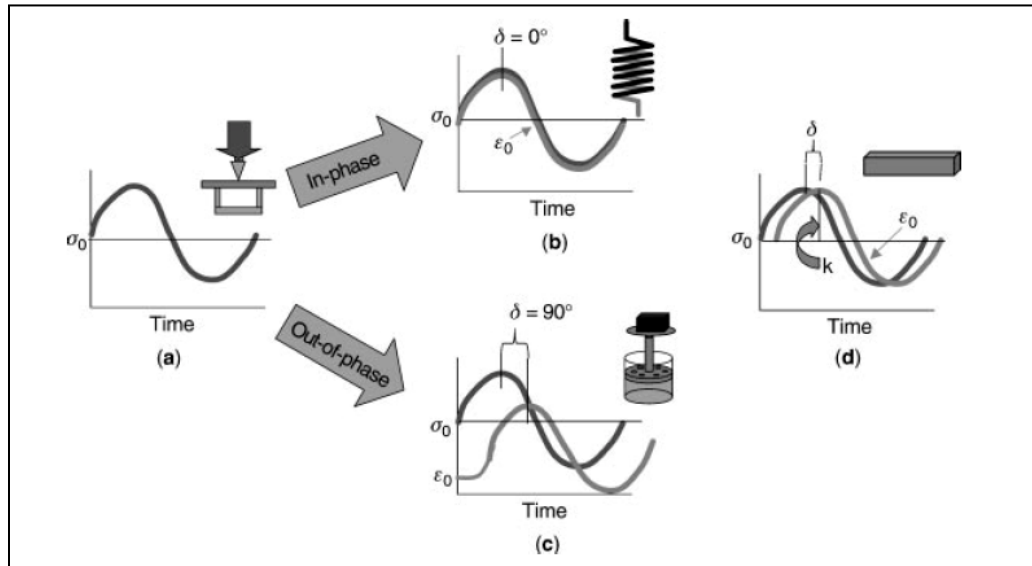
Όταν όμως το υλικό είναι ιξωδοελαστικό (*viscoelastic*), η παραμόρφωση δεν είναι πλήρως επανατάξιμη και αναπτύσσεται ροή. Σε αυτή την περίπτωση η τάση είναι ανάλογη του ρυθμού της παραμόρφωσης ως προς το χρόνο, άρα η ταχύτητα της ροής $\dot{\varepsilon}$ θα δίνεται από τη σχέση:

$$\boxed{\dot{\varepsilon} = d\varepsilon / dt = \sigma / \eta} \quad \text{όπου } \eta \text{ το ιξώδες.}$$

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 $\delta = 0$ αναπτύσσεται τέλεια ελαστική συμπεριφορά (ή βρίσκεται εντός φάσης) και δεν υπάρχει υστερητικός βρόχος. (Διάγρ. 6.2 (b))

$\delta=90$ αναπτύσσεται ροή ρευστού και το εμβαδό του υστερητικού βρόχου γίνεται μέγιστο. Σε αυτή την περίπτωση η συμπεριφορά του χαρακτηρίζεται εκτός φάσης ή ιξώδης. (Διάγρ. 6.2 (c))

$0<\delta<90$ έχουμε ιξωδοελαστική συμπεριφορά (Διάγρ. 6.2 (d)).



Διάγραμμα 6.2: Καταγραφή της τάσης και της παραμόρφωσης ανάλογα με τη διαφορά φάσης

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

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin \omega t$$

τότε η αναπτυσσόμενη τάση είναι:

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

όπου σ_0 η μέγιστη τάση και ϵ_0 η παραμόρφωση κατά τη μέγιστη τάση.

Ο πρώτος όρος της παραπάνω σχέσης βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, ενώ ο δεύτερος 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:

$$E' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \cos \delta$$

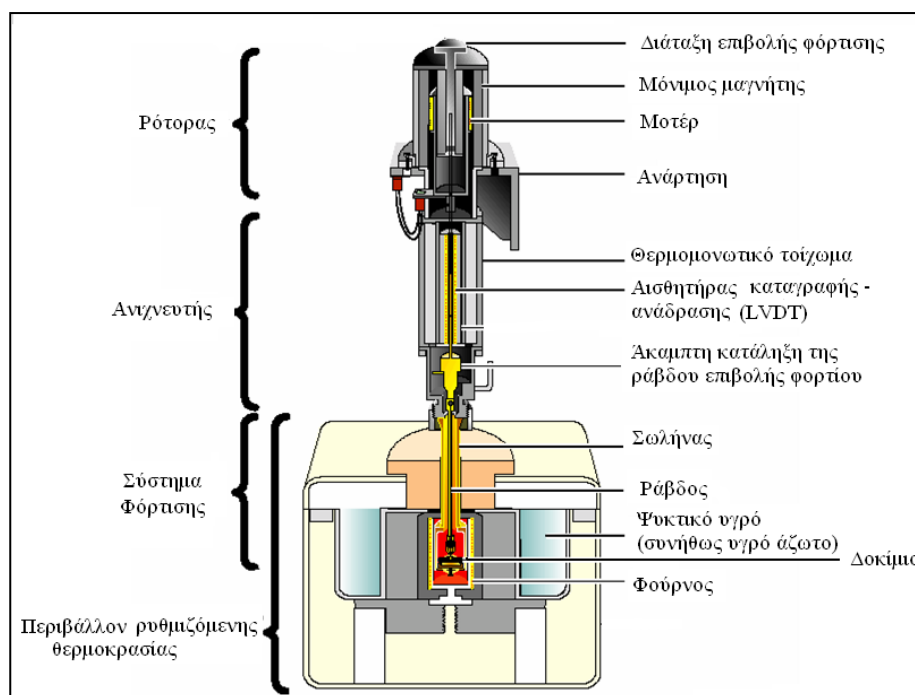
$$E'' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \sin \delta$$

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 που χάνεται λόγω απόσβεσης, αναλίσκόμενη 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, 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 [12].



Εικόνα 6.1: Πειραματική διάταξη δυναμικής μηχανικής ανάλυσης

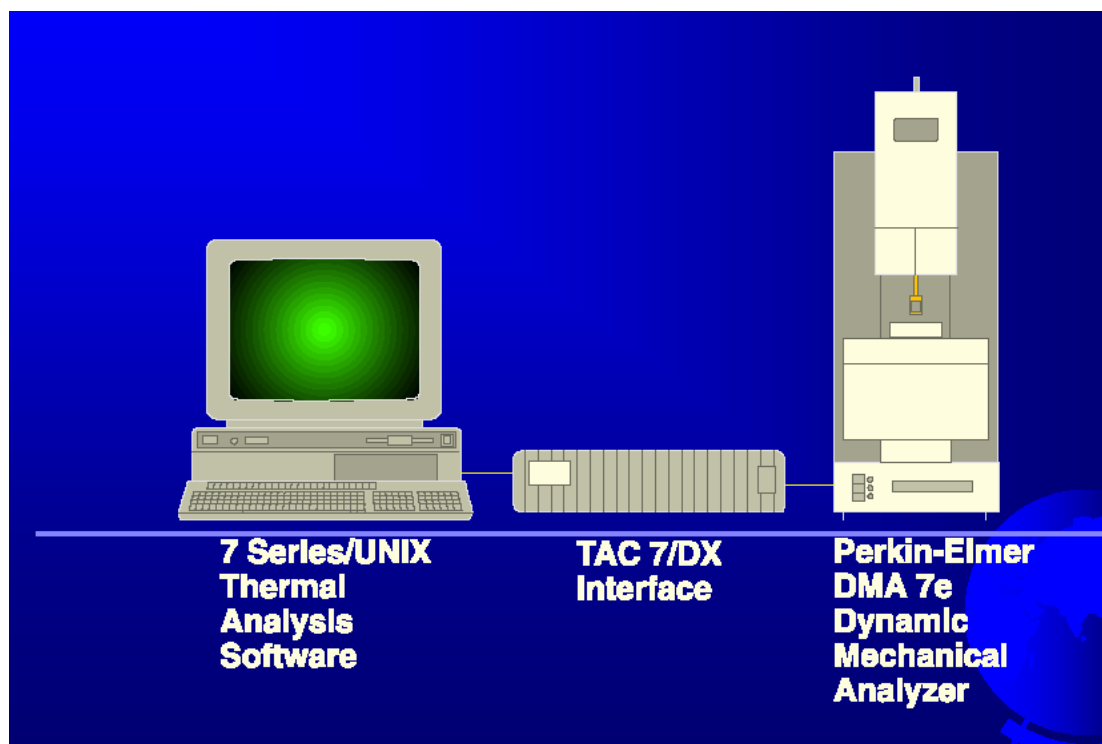
Οι πειραματικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης γίνονται με την επιβολή σημειακού φορτίου σε δοκίμια κατάλληλων διαστάσεων. Τα δοκίμια βρίσκονται σε περιβάλλον ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ώστε να μελετάται η απόκρισή τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Το φορτίο ασκείται στο μέσο των δοκιμίων, 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. 6.1). 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) [12].

6.3 Πειραματική διαδικασία

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις DMA, είναι η Perkin-Elmer DMA 7e του Εργαστηρίου Πολυμερών (Εικ.6.2). Το μηχάνημα αυτό είναι συνδεδεμένο με μονάδα ελέγχου λήψης δεδομένων (interface) και με Η/Υ εφοδιασμένο με ειδικό λογισμικό ανάλυσης των πειραματικών μετρήσεων (Εικ.6.3).



Εικόνα 6.2: Συσκευή Perkin-Elmer DMA 7e



Εικόνα 6.3: Σύνδεση της διάταξης με υπολογιστή για τη λήψη δεδομένων

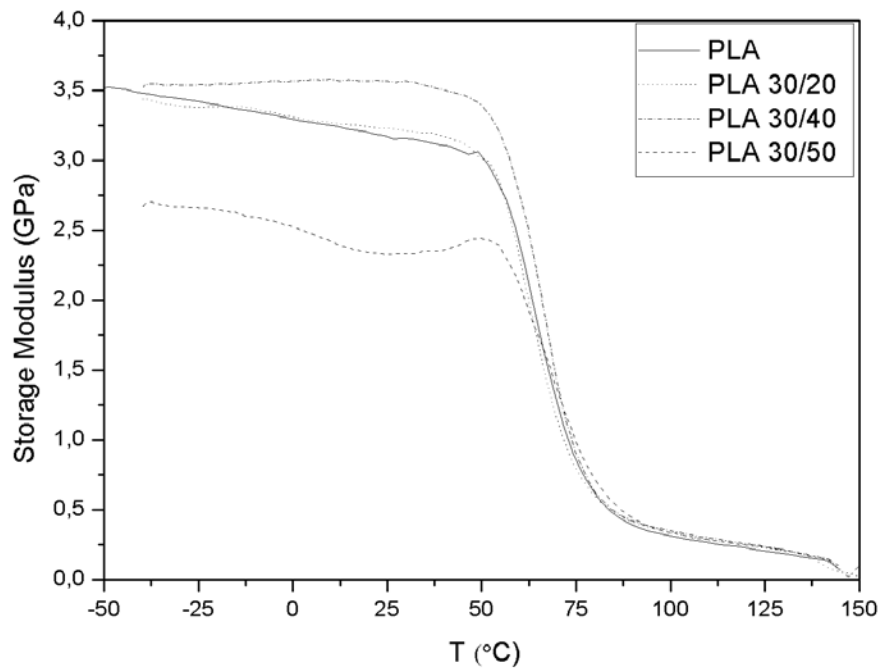
Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ορθογωνικής διατομής μέσω διαστάσεων $1,8 \times 3,9 \text{ mm}^2$ και μήκους 20 mm. Η εφαρμοζόμενη συχνότητα ήταν 1 Hz ενώ το θερμοκρασιακό εύρος ήταν από $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ έως $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Για τις χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκε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

6.4 Αποτελέσματα DMA για το PLA σε γηρασμένα και μη δοκίμια

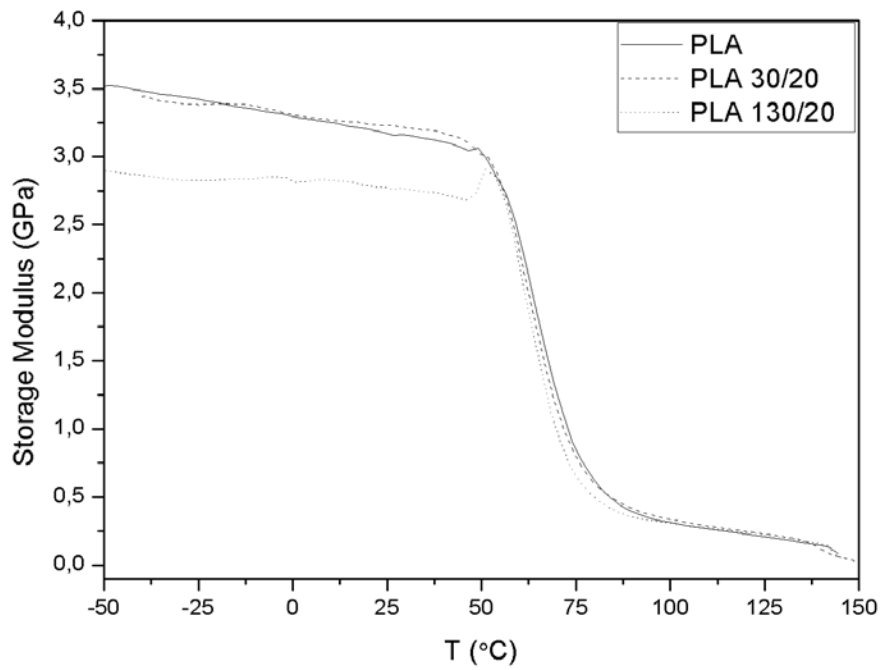
Η δυναμική μηχανική συμπεριφορά χαλάρωσης των γηρασμένων και μη δειγμάτων PLA, φαίνεται στα διαγράμματα που ακολουθούν με την εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης (E') και του μέτρου απωλειών (E'') από τη θερμοκρασία. Στα διαγράμματα 6.3,6.4 βλέπουμε τον αντίκτυπο των 30 ημερών γήρανσης σε όλες τις θερμοκρασίες. Στα διαγράμματα 6.5,6.6 παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου για συγκεκριμένη θερμοκρασία ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), όπως και στα διαγράμματα 6.7,6.8 για θερμοκρασία $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Όπως και στο θερμογράφημα, παρατηρήθηκε μια υαλώδης μετάπτωση περίπου $10 \text{ }^\circ\text{C}$ πάνω από την T_g που μετρήθηκε στο DSC.

Όσον αφορά το μέτρο αποθήκευσης, δε φαίνεται κάποια συστηματική η συγκεκριμένη εξάρτηση του από τις παραμέτρους γήρανσης. Αν επικεντρωθούμε στην υαλώδη περιοχή, βλέπουμε ότι στους $20 \text{ }^\circ\text{C}$ δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη αλλαγή στις 30 μέρες, σε αντίθεση με έκθεση για 130 ημέρες. Στους $40 \text{ }^\circ\text{C}$ φαίνεται

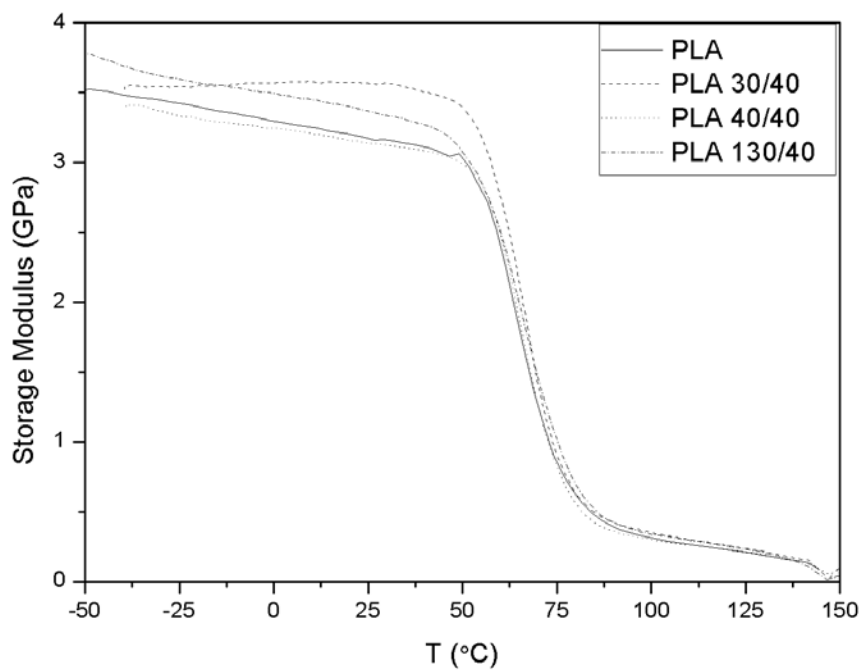
μια αύξηση του E' στις 30 ημέρες που πιθανόν οφείλεται σε πιο οργανωμένη κρυσταλλικότητα σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη T_m του συγκεκριμένου δείγματος. Στους 50 °C παρατηρείται μια σημαντική μείωση του μέτρου αποθήκευσης κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα στη συγκεκριμένη θερμοκρασία που ανακτήθηκαν από τα πειράματα SEC και DSC [17].



Διάγραμμα 6.3: Σύγκριση μέτρου αποθήκευσης σε όλες τις θερμοκρασίες γήρανσης μετά από 30 μέρες

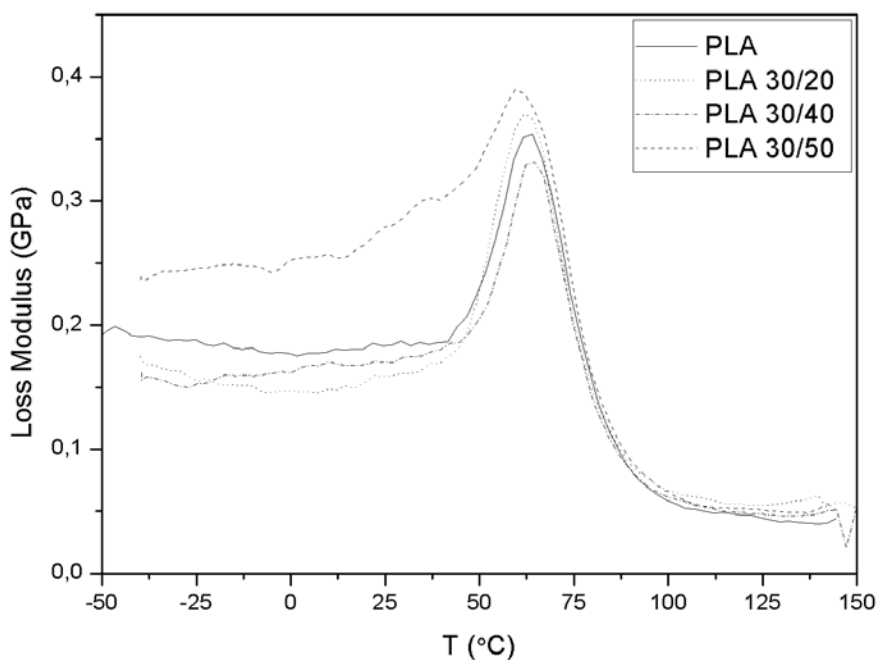


Διάγραμμα 6.4: Σύγκριση μέτρου αποθήκευσης για γήρανση στους 20 °C μετά από 30 και 130 μέρες

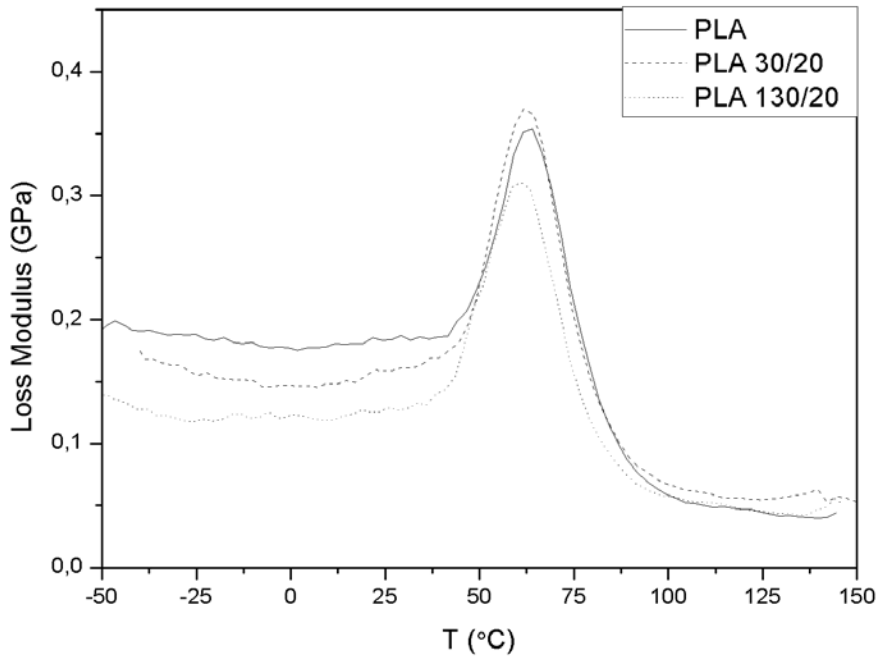


Διάγραμμα 6.5: Σύγκριση μέτρου αποθήκευσης μετά από 30,40 και 130 μέρες για γήρανση στους 40 °C

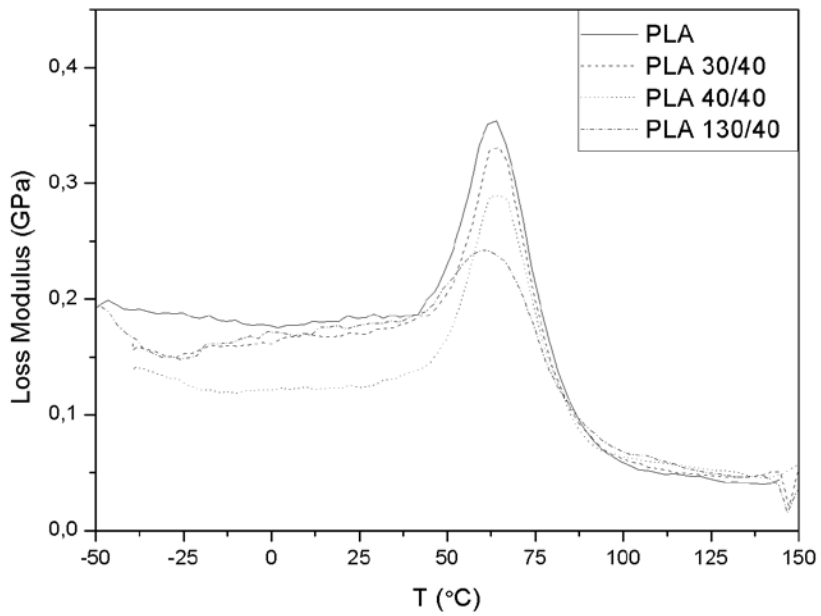
Στο διάγραμμα 6.6 για το μέτρο απωλειών βλέπουμε μια απλή κορυφή στους 64 °C για τα δείγματα που εκτέθηκαν για 30 και 130 μέρες στους 20 °C και 80% RH. Μια μικρή μετατόπιση της κορυφής και μείωση της έντασης της παρατηρείται μόνο για το δείγμα που γηράστηκε για 130 μέρες. Η μείωση του μέτρου απωλειών μπορεί να συσχετισθεί με το φαινόμενο πλαστικοποίησης από το απορροφούμενο νερό μετά από 130 μέρες. Στο μέτρο αποθήκευσης με τις αντίστοιχες συνθήκες παρατηρείται μια μικρή αλλά εμφανής κορυφή στην αρχή της T_g περιοχής. Η εμφάνιση αυτής της κορυφής συσχετίζεται με τη «φυσική» γήρανση του υλικού. Η φυσική γήρανση συχνά προκαλεί απορρόφηση θερμότητας στην περιοχή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ως αποτέλεσμα της περιορισμένης κίνησης των μορίων. Τα δοκίμια που γηράστηκαν στους 40 °C εμφανίζουν μετατόπιση της κορυφής τους σε μικρότερες θερμοκρασίες με εμφανή μείωση της έντασης τους μετά από 130 μέρες. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 6.4, η θέση και το μέγεθος της κορυφής παραμένουν αμετάβλητα στις 30 μέρες μέχρι τους 40 °C. Στους 50 °C παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση σε χαμηλότερες T_g της κορυφής και φαίνεται πιο φαρδιά. Είναι μια ένδειξη ότι μέχρι τους 40 °C δεν συμβαίνουν ουσιαστικές δομικές αλλαγές στο υλικό [17].



Διάγραμμα 6.6: Σύγκριση μέτρου απωλειών για όλες τις θερμοκρασίες γήρανσης στις 30 μέρες



Διάγραμμα 6.7 : Σύγκριση μέτρου αποθήκευσης για γήρανση στους 20 °C μετά από 30 και 130 μέρες



Διάγραμμα 6.8 : Σύγκριση μέτρου αποθήκευσης μετά από 30,40 και 130 μέρες για γήρανση στους 40 °C

6.5 Συμπεράσματα

Το PLA είναι ένα θερμικά ευαίσθητο υλικό που υπόκειται σε μορφολογικές και χημικές αλλαγές ανάλογα με τη θερμοκρασία, το χρόνο και το περιεχόμενο νερού, κάτι που γενικά έχει επίπτωση στις θερμομηχανικές του ιδιότητες. Η σταθερότητα του επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως η ιστορία θέρμανσης του, η θερμοκρασία, η υγρασία κτλ. Η ανεπαρκής θερμική του σταθερότητα κατά τη διάρκεια της χρήσης του βάζει περιορισμούς σε πιθανές μεγάλες εφαρμογές. Ο ρόλος του περιβάλλοντος και της φυσικής του δομής, διερευνήθηκε κατά τη γήρανση του PLA σε ένα μεγάλο αριθμό δοκιμών με D- περιεχόμενο 4.25%, σε γήρανση σε θερμοκρασίες κάτω από την T_g του υλικού για διάφορες χρονικές περιόδους. Η αρχική θερμική διεργασία του υλικού είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του μοριακού του βάρους σε ένα βαθμό. Τα δοκίμια εκτέθηκαν σε περιβάλλον υγρασίας 80 % RH σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (20 °C, 40 °C, 50 °C) για χρονικό διάστημα μέχρι και 130 ημέρες. Μια σημαντική υποβάθμιση των ιδιοτήτων παρατηρήθηκε για τα δοκίμια που εκτέθηκαν για 30 ημέρες στους 20 °C, ενώ δε παρατηρήθηκε περαιτέρω αλλαγή μέχρι τους 40 °C στις διάφορες περιόδους. Στους 50 °C και μετά από 100 μέρες γήρανσης παρατηρήθηκε μεγάλη υποβάθμιση όλων των ιδιοτήτων του υλικού.

Η διαδικασία διάσπασης ήταν αρκετά αργή για θερμοκρασίες από 40 °C και κάτω ενώ η ταχύτητα αυξανόταν στους 50 °C. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο ρυθμός διάσπασης ήταν μεγαλύτερος αρχικά, στις πρώτες 30 ημέρες, ενώ μειωνόταν σημαντικά αργότερα. Τρεις είναι οι προτεινόμενοι μηχανισμοί για την ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Η αρχική πτώση του μοριακού βάρους υλικού αποδίδεται σε θερμική οξειδωση του υλικού κατά την ανάμιξη. Η υποβάθμιση που παρατηρήθηκε στα δοκίμια που γηράστηκαν κάτω από τους 40 °C αποδίδεται στη δράση του απορροφούμενου νερού σαν πλαστικοποιητή, κάτι που αυξάνει την κινητικότητα των μορίων του PLA με αποτέλεσμα την πιο γρήγορη κρυσταλλοποίηση των μορίων του. Ο χρόνος που χρειάζεται το νερό ώστε να εμποτίσει και να πλαστικοποιήσει το πολυμερές είναι τουλάχιστον ένας μήνας. Στους 50 °C το νερό δρά περισσότερο ως διασπαστής και οι μικρότερες αλυσίδες που προκύπτουν από τη διάσπαση του PLA αναδιοργανώνονται σε κρυσταλλίτες χαμηλότερου σημείου τήξης. Η υδρόλυση του υλικού σε θερμοκρασίες άνω των 50 °C χρειάζεται τουλάχιστον 3 μήνες για να ολοκληρωθεί. Οι τιμές που υπολογίστηκαν είναι ενδεικτικές καθώς παράγοντες όπως το σχήμα και το μέγεθος του δοκιμίου μπορούν να επηρεάσουν τους υπολογισμούς [17].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M.V.D. Zee, "Biodegradability of Polymers—Mechanisms and Evaluation Methods," Handbook of Biodegradable Polymers, C. Bastioli, Ed., Rapra Technology Limited, UK (2005)
2. Kolybaba, M., 2003. Biodegradable polymers: past, present, future. Paper number-PRVO3-0007. An ASAE Meeting presentation.
3. Fambri L, Migliaresi C, Kesenci K, Piskin E. Biodegradable polymers. In: Barbucci R, editor. Integrated Biomaterials Science. New York: Kluwer; 2002. pp 119–187.
4. Gross RA, Kalra B. Biodegradable polymers for the environment. Science 2002;297:803–7.
5. Amass, W., A. Amass & B. Tighe. 1998. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers, and recent advances in biodegradation studies. Polym. Int. 47: 89–144.
6. Datta, R., S. Tsai, P. Bonsignore, S. Moon, and J. R. Frank. 1995. Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. FEMS Microbiol. Rev. 16:221–231.
7. Athanasiou KA, Agrawal CE, Barber FA, Burkhart SS. Orthopaedic applications for PLA/PGA biodegradable polymers. Arthrosc: J Arthrosc Relat Surg 1998;14(7):726}37.
8. Henton DE, Gruber P, Lunt J, Randall J. Polylactic acid technology. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, editors. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Boca Raton, FL: Taylor & Francis; 2005. p.527–77.
9. Samuel J. Huang, "Poly(lactic acid) and Copolyesters," Handbook of Biodegradable Polymers, C. Bastioli, Ed., Rapra Technology Limited, UK (2005)
10. Garlotta DA. Literature review of poly (lactic acid). J Polym Environ 2002;9(2):63–84.
11. Κ. Παναγιώτου, Θεσσαλονίκη 2000, Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών.
12. Ε. Γιώτη, Αθήνα 2009, Βιοδιασπώμενα Πολυμερή Εφαρμογές και Θερμομηχανικές Ιδιότητες.
13. 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)
14. <http://www.sustainable-everyday.net/manzini/>
15. <http://www.european-bioplastics.org/>
16. <http://www.ingefibers.com/ingeo/home.asp>
17. Michael Niaounakis, Evangelia Kontou, Menelaos Xanthis. Ageing Effects on the Thermomechanical Properties of Polylactic Acid. Journal of Applied Polymer Science, in press.
18. Holm VK, Ndoni S, Risbo J. The stability of poly (lactic acid) packaging films as influenced by humidity and temperature. J Food Sci 2006;71(2):40-4.

19. Pluta M, Murariu m, Alexandre M, Galeski A, Dubois P. Polylactide compositions. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic properties of PLA/calcium sulfate composites. *Polym Degrad Stab* 2008;93(5):925-31.
20. Zhang X, Espiritu M, Bilyk A, Kurniawan L. Morphological behavior of poly (lactide acid) during hydrolytic degradation. *Polym Degrad Stab* 2008;93(10):1964-70
21. Signori F, Coltelli M-B, Bronco S. Thermal degradation of poly (lactic acid) (PLA) and poly(butylenes adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polym Degrad Stab* 2009;94(1):74-82.
22. Zenkiewicz M, Richert J, Rytlewski P, Moraczewski K, Stepczy ska M, Karasiewicz T. Characterisation of multi-extruded poly (lactic acid). *Polym Test* 2009;28(4):412-8.
23. Tsuji H, Ikarashi K, Fukuda N. Poly (l-lactide): XII. Formation, growth, and morphology of crystalline residues as extended-chain crystallinities through hydrolysis of poly(l-lactide) films in phosphate-buffered solution. *Polym Degrad Stab* 2004;84(3):515-23.
24. Saha SK, Tsuji H. Effects of molecular weight and small amounts of d-lactide units on hydrolytic degradation of poly(l-lactic acid)s. *Polym Degrad Stab* 2006;91(8):1665-73.
25. B. Trathnigg, Size-exclusion Chromatography of Polymers. In: Meyers RA, Editor. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd.,2000. p 8008.