



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ**  
**ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ**  
**ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ**  
**ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΣΕ ΝΕΑ**  
**ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ/ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**  
**ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Δ. ΓΕΩΡΓΙΟΠΟΥΛΟΣ**  
**ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:**  
**ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΚΟΝΤΟΥ-ΔΡΟΥΓΚΑ**  
Καθηγήτρια ΕΜΠ

**ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2015**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ**  
**ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ**  
**ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ**  
**ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΣΕ ΝΕΑ**  
**ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ/ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**  
**ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Δ. ΓΕΩΡΓΙΟΠΟΥΛΟΣ**  
**ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.**

**ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

1. Ε. ΚΟΝΤΟΥ-ΔΡΟΥΓΚΑ, Καθηγήτρια
2. Γ.ΣΠΑΘΗΣ, Καθηγητής
3. Π.ΠΙΣΣΗΣ, Ομότ. Καθηγητής

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

1. Ε. ΚΟΝΤΟΥ-ΔΡΟΥΓΚΑ, Καθηγήτρια
2. Γ.ΣΠΑΘΗΣ, Καθηγητής
3. Π.ΠΙΣΣΗΣ, Ομότ. Καθηγητής
4. Β. ΚΕΦΑΛΑΣ, Επικ. Καθηγητής
5. Γ. ΠΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ, Ομότ. Καθηγητής
6. Ε. ΘΕΟΤΟΚΟΓΛΟΥ, Καθηγητής
7. Α. ΣΙΔΕΡΙΔΗΣ, Επικ. Καθηγητής

**ΑΘΗΝΑ, Δεκέμβριος 2015**



# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στον Τομέα Μηχανικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Ε.Μ.Π. στο χρονικό διάστημα από Σεπτέμβριο του 2010 έως τον Νοέμβριο του 2015 με επιβλέπουσα την Καθηγήτρια κ. **Ευαγγελία Κοντού-Δρούγκα**.

Θα ήθελα λοιπόν αρχικά να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια μου κυρία **Ευαγγελία Κοντού-Δρούγκα**, για το χρόνο που αφιέρωσε στη συστηματική καθοδήγηση μου ως επιβλέπουσα της διατριβής μου, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές και τη συνεισφορά των επιστημονικών της γνώσεων ώστε να ολοκληρωθεί η παρούσα διατριβή.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. **Γεράσιμο Σπαθή** και τον Ομότιμο Καθηγητή κ. **Πολύκαρπο Πίσση**, για τη συμβολή τους ως μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, καθώς και τα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, τον Καθηγητή κ. **Ευστάθιο Θεοτόκογλου**, τον Ομότιμο Καθηγητή κ. **Γεώργιο Παπανικολάου**, και τους Επίκουρους Καθηγητές κ. **Βασίλειο Κεφαλά** και κ. **Αιμίλιο Σιδερίδη**. Ο καθένας τους, είτε ως μέλη της Πενταμελούς Επιτροπής Εξέτασης, είτε επί προσωπικού, μου προσέφερε πολύτιμες συμβουλές ως προς τη διατριβή μου και η συνεισφορά τους για την ολοκλήρωση της ήταν πολύ μεγάλη. Επίσης ευχαριστώ τον Δρ. **Άγγελο Χριστόπουλο**, για την εποικοδομητική συνεργασία μας σε ερευνητικά θέματα καθώς και την ανταλλαγή ιδεών πάνω σε αυτά, τον Δρ. **Μιχάλη Νιαουνάκη** για τη συνεργασία και τη σημαντική συνεισφορά του σε ερευνητικά θέματα, την κ. **Μαρία Χατζηνικολαΐδου** του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης για τη συνεργασία σε ερευνητικά θέματα, καθώς και τους κ. **Στέργιο Πίσσα** και κ. **Αναστασία Μεριστούδη** από το Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών για την πολύ καλή συνεργασία, και την υποστήριξη τους σε ερευνητικά ζητήματα που αφορούσαν τη διατριβή μου. Σε όλους τους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές που συνεργάστηκα, θα ήθελα να δώσω θερμές ευχαριστίες για τη συνεργασία.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε κάθε μέλος του **Τομέα Μηχανικής** για τη συνεργασία μας και την κάθε είδους βοήθεια που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και στον **Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας** του ΕΜΠ για την υποτροφία που μου παρείχε τα έτη 2012-2015.

Τέλος ευχαριστώ θερμά το στενό μου οικογενειακό και φιλικό περιβάλλον για την υποστήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Ειδικότερα στους γονείς μου, Ιωάννα και Διονύσιο, που σε όλα τα χρόνια των σπουδών μου, μου συμπαραστάθηκαν στο κάθε τι, μοιράστηκαν μαζί μου κάθε εύκολη και δύσκολη στιγμή, και μου παρείχαν αμέριστη στήριξη κάθε είδους.

Το συγκεκριμένο έργο μου θέλω να το αφιερώσω στη μνήμη του πατέρα μου Διονυσίου, ο οποίος ξέρω πως πάντα ένιωθε περήφανος για τη σταδιοδρομία μου στο Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, από τα πρώτα μου χρόνια ως προπτυχιακός φοιτητής έως και τα χρόνια μου ως υποψήφιος διδάκτορας.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	1
Summary.....	4

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

1.1 Εισαγωγή.....	6
1.2 Καθορισμός βιοδιάσπασης/βιοϋλικού/βιο-πολυμερούς.....	8
1.3 Κατηγοριοποίηση βιο-πολυμερών.....	10
1.4 Μηχανισμοί διάσπασης πολυμερών.....	14
1.5 Εφαρμογές βιο-πολυμερών.....	16
1.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιάσπαση.....	19
1.7 Τροποποίηση βιο-πολυμερών.....	21
1.8 Έλεγχος βιοδιάσπασης – Πειραματικός έλεγχος.....	22
1.9 Αντίκτυπος των βιοδιασπώμενων πολυμερών στο περιβάλλον.....	24
1.10 Αντίκτυπος των βιοδιασπώμενων στην οικονομία.....	25
1.11 Μελλοντικές προοπτικές για τα βιοδιασπώμενα πολυμερή.....	26

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

2.1 Εισαγωγή στο πολυγαλακτικό οξύ.....	28
2.2 Σύνθεση πολυγαλακτικού οξέος.....	29
2.3 Ιδιότητες πολυγαλακτικού οξέος.....	31
2.4 Διάσπαση πολυγαλακτικού οξέος.....	34
2.5 Εφαρμογές πολυγαλακτικού οξέος.....	36
2.6 Σύγκριση με άλλα βιο-πολυμερή.....	42
2.7 Τροποποιήσεις Πολυγαλακτικού οξέος.....	44
2.8 Συμπεράσματα- Μελλοντικές προοπτικές.....	48

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

3.1 Υλικά.....	49
3.2 Προετοιμασία σύνθετων/νανοσύνθετων υλικών .....	51

3.3	Πειραματικές τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών.....	57
3.3.1	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (SEC).....	57
3.3.2	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) .....	58
3.3.3	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) .....	60
3.3.4	Σκέδαση ακτίνων Χ ευρείας γωνίας (WAXS).....	65
3.3.5	Πείραμα εφελκυσμού .....	66
3.3.6	Πείραμα κάμψης .....	69
3.3.7	Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) .....	71
3.3.8	Πείραμα ερπυσμού .....	75
3.3.9	Θερμοβαρυντική ανάλυση (TGA) .....	76
3.3.10	Αξιολόγηση κυτταροτοξικότητας .....	78

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

4.1	Εισαγωγή.....	80
4.2	1 <sup>η</sup> πειραματική σειρά: νανοσύνθετα πολυγαλακτικού οξέος με σωματίδια μοντμοριλονίτη, πυριτίας και συνδυασμού τους .....	84
4.2.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) .....	84
4.2.2	Σκέδαση ακτίνων Χ ευρείας γωνίας (WAXS).....	85
4.2.3	Θερμοβαρυντική ανάλυση (TGA) .....	86
4.2.4	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) .....	89
4.2.5	Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) .....	91
4.2.6	Πείραμα εφελκυσμού .....	94
4.3	2 <sup>η</sup> πειραματική σειρά: νανοσύνθετα πολυγαλακτικού οξέος με σωματίδια πυριτίας.....	97
4.3.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) .....	97
4.3.2	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) .....	98
4.3.3	Πείραμα εφελκυσμού .....	100
4.3.4	Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) .....	101
4.3.5	Πείραμα ερπυσμού .....	104
4.4	3 <sup>η</sup> πειραματική σειρά: νανοσύνθετα Ecolnio® με σωματίδια πυριτίας .....	106
4.4.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) .....	106
4.4.2	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) .....	108
4.4.3	Πείραμα εφελκυσμού .....	109
4.4.4	Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) .....	111
4.4.5	Πείραμα ερπυσμού .....	115
4.5	Μοντελοποίηση ακαμψίας νανοσύνθετων υλικών .....	118



4.5.1	Εισαγωγή .....	118
4.5.2	Αναλυτικό μοντέλο.....	120
4.5.3	Στατιστικό μοντέλο.....	122
4.5.4	Μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων.....	125
4.5.5	Αποτελέσματα .....	128
4.6	Συμπεράσματα.....	132

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

5.1	Εισαγωγή.....	135
5.2	Πειραματική μελέτη Econio® με ίνες ξύλου .....	140
5.2.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) .....	140
5.2.2	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) .....	141
5.2.3	Πείραμα εφελκυσμού .....	143
5.2.4	Δυναμική μηχανική ανάλυση.....	146
5.2.5	Πείραμα ερπυσμού .....	149
5.2.6	Απορρόφηση νερού .....	150
5.2.7	Συμπεράσματα .....	153
5.3	Ερπυσμός μικρής περιόδου για σύνθετα βιοδιασπώμενα υλικά με ίνες ξύλου .....	154
5.3.1	Εισαγωγή .....	154
5.3.2	Αποτελέσματα .....	155
5.3.3	Συμπεράσματα .....	168
5.4	Πειραματική μελέτη σύνθετων βιοδιασπώμενων υλικών με ίνες από λινάρι .....	170
5.4.1	Εφελκυσμός-κάμψη .....	170
5.4.2	Δυναμική μηχανική ανάλυση.....	174
5.4.3	Ερπυσμός.....	177
5.4.4	Συμπεράσματα .....	180

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

6.1	Εισαγωγή.....	181
6.2	Επίδραση νανοσωματιδίων στη διάσπαση του PLA σε συνθήκες υγρασίας.....	183
6.2.1	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) .....	183
6.2.2	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) .....	185
6.2.3	Πείραμα εφελκυσμού .....	189

6.2.4 Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) .....	193
6.2.5 Συμπεράσματα .....	195
6.3 Επίδραση νανοσωματιδίων στη διάσπαση του PLA σε διάλυμα.....	196
6.3.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (SEC).....	196
6.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) .....	198
6.3.3 Εκτίμηση κυτταροτοξικότητας .....	200
6.3.4 Θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA) .....	202
6.3.5 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) .....	202
6.3.6 Πείραμα εφελκυσμού .....	207
6.3.7 Δυναμική μηχανική ανάλυση.....	210
6.3.8 Ερπυσμός.....	211
6.3.9 Μοντελοποίηση.....	213
6.3.10 Συμπεράσματα .....	217
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	218
ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ .....	223
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	225
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ .....	236
ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ.....	237

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν διάφορα καινοτόμα συστήματα βιοδιασπώμενων υλικών, στα πλαίσια της γενικότερης προσπάθειας αντικατάστασης των μη βιοδιασπώμενων, βασισμένων στο πετρέλαιο πολυμερών, με βιο-υλικά προερχόμενα από φυσικές πηγές, η με πλήρως βιοδιασπώμενα πολυμερή, φιλικών προς το περιβάλλον, με στόχο να επιλυθούν ζητήματα που σχετίζονται με κοινά πετρελαιοπαράγωγα πλαστικά. Παρ'όλα αυτά σε αρκετές περιπτώσεις, τέτοιου είδους υλικά παρουσιάζουν περιορισμένες δυνατότητες όσον αφορά τις μηχανικές τους ιδιότητες, τη θερμική τους σταθερότητα και τις ιδιότητες φραγμού τους, με αποτέλεσμα να περιορίζονται οι δυνατότητες εφαρμογής τους. Η ενίσχυση με εγκλείσματα διαφόρων κλιμάκων, προσφέρει νέες δυνατότητες σε αυτά τα υλικά, καθώς δημιουργούνται πλήρως βιοδιασπώμενα σύνθετα/νανοσύνθετα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες και νέες προοπτικές.

Το πρώτο μέρος της μελέτης σε βιοδιασπώμενα υλικά, αφορούσε την παρασκευή, μέσω ανάμιξης και θερμοσυμπίεσης, νανοσύνθετων υλικών βασισμένων σε Πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και ενός μίγματος PLA-PBAT με εμπορική ονομασία Ecnio®, με νανοεγκλείσματα φυλλόμορφων πηλών (MMT) και πυριτίας (Silica) σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-5% κ.β.). Το δεύτερο σύστημα νανοσυνθέτου υλικού δεν έχει παρασκευαστεί και μελετηθεί, όπως προκύπτει από την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Τα υλικά μελετήθηκαν μέσω διαφόρων πειραματικών τεχνικών, όπως ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), δοκιμή εφελκυσμού, Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA), ερπυσμό, Διαφορική Θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), Θερμοβαρυτική Ανάλυση (TGA), Σκέδαση Ακτίνων Χ Ευρείας Γωνίας (WAXS). Η επίδραση των διαφόρων τύπου νανοεγκλεισμάτων σε καθεμία από τις δύο πολυμερικές μήτρες αξιολογήθηκε με βάση τις παραπάνω τεχνικές και εξήχθησαν χρήσιμα αποτελέσματα για το βαθμό ενίσχυσης, τη θερμομηχανική συμπεριφορά, τις χρονοεξαρτώμενες ιδιότητες σε συνδυασμό με συμπεράσματα τη ποιότητα διασποράς των νανοσωματιδίων στα πολυμερή, το βαθμό συσσωμάτωσης τους και την ποιότητα της ενδιάμεσης φάσης μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων, η οποία εξαρτάται από την προσκόλληση τους στο πολυμερές. Παρατηρήθηκαν διαφορές ως προς την αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων με το πολυμερές για τα δύο υλικά που εξετάστηκαν ως μήτρες των νανοσύνθετων. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση μέσω μικρομηχανικού μοντέλου για το μέτρο ελαστικότητας των νανοσύνθετων υλικών. Το μοντέλο βασίζεται στη θεώρηση «ενεργού σωματιδίου» με ενδιάμεση φάση μεταξύ πολυμερούς και

σωματιδίου και η ανάλυσή μας βασίστηκε στην προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων της εργασίας για τα νανοσύνθετα υλικά του PLA και του Ecovio®. Επιπροσθέτως δημιουργήθηκε μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων θεωρώντας αντιπροσωπευτικό όγκο του υλικού, με έγκλειστο το «ενεργό σωματίδιο» των δύο διαφορετικών φάσεων. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο μοντέλων και διερευνήθηκε ο βαθμός στον οποίο συγκλίνουν.

Ως συνέχεια της μελέτης σε βιοδιασπώμενα νανοσύνθετα πολυμερή, μελετήθηκε η επίδραση των νανოსωματιδίων στη γήρανση που υπόκειται το PLA όταν βρεθεί σε συνθήκες διάσπασης. Συγκεκριμένα εξετάστηκε η υποβάθμιση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων του σε δύο διαφορετικές συνθήκες γήρανσης: (α) περιβάλλον 80% RH, 40 °C. (β) εμβάπτιση σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7.4 στους 37 °C. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε μέσω των προαναφερθεισών πειραματικών τεχνικών και επιπροσθέτως με Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγέθους (SEC) για τον έλεγχο της εξέλιξης του μοριακού βάρους του PLA αλλά και με εκτίμηση κυτταροτοξικότητας ώστε να ελεγχθεί η βιοσυμβατότητα των νανοσύνθετων με σωματίδια πυριτίας υλικών. Γενικό συμπέρασμα αποτελεί η επιτάχυνση της διαδικασίας της διάσπασης, λόγω της παρουσίας των νανοεγκλεισμάτων. Αξιολογήθηκε πως τα αποτελέσματα βασίζονται στις μεταβολές της κρυσταλλικότητας με το χρόνο γήρανσης λόγω και της ύπαρξης των εγκλεισμάτων, αλλά και στη φθορά της ενδιάμεσης φάσης μήτρας-νανοσωματιδίου. Επίσης χρησιμοποιήθηκε μοντέλο υδρολυτικής φθοράς και μοντέλο αποτίμησης της αλληλεπίδρασης της μήτρας με τα εγκλείσματα. Μέσω των συγκεκριμένων μοντέλων ποσοτικοποιήθηκε η υδρολυτική φθορά για κάθε υλικό και μελετήθηκε εξέλιξη της αλληλεπίδρασης πολυμερούς-νανοσωματιδίου με το χρόνο υδρόλυσης.

Το δεύτερο μέρος της μελέτης βιοδιασπώμενων πολυμερικών συστημάτων αφορά την παρασκευή βιο-σύνθετων υλικών. Τα υλικά αυτά περιέχουν ως εγκλείσματα ίνες διαφόρων μεγεθών προερχόμενες από φυσικές πηγές, και σε συνδυασμό με τη βιοδιασπώμενη πολυμερική μήτρα που έχουν ως βάση, δημιουργούν ένα πλήρως βιοδιασπώμενο σύνθετο υλικό (*“green composite”*). Συγκεκριμένα μελετήθηκαν δύο συστήματα: (α) Σύνθετο υλικό με διαφόρων τύπου ίνες ξύλου σε διαστάσεις μικρόμετρου (WPC) βασισμένο σε πολυμερική μήτρα Ecovio®, και σύνθετο υλικό με προσανατολισμένες μακρές ίνες από λινάρι (flax fibers), με βάση τρεις πολυμερικές μήτρες, Ecovio®, PLA και Bionolle® (εμπορική ονομασία Πολυβουτυλενίου Ηλεκτρικού (PBS)). Η συγκριτική μελέτη της επίδρασης διαφόρων τύπων φυσικών ινών στις μακροσκοπικές ιδιότητες των πολυμερών αποτελεί μια νέα συνεισφορά. Η απόδοση των συγκεκριμένων συστημάτων εξαρτάται κυρίως από την ποιότητα της προσκόλλησης των ινών στη μήτρα ώστε να φέρουν αποτελεσματικά τα δεχόμενα φορτία, κάτι που λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα των ινών παρουσιάζει δυσκολίες. Η μελέτη έγινε μέσω των πειραματικών τεχνικών που προαναφέρθηκαν, καθώς και με πειράματα κάμψης

---

στα σύνθετα με τις μακρές ίνες και με έλεγχο της απορρόφησης νερού στα WPC. Επίσης διερευνήθηκε η βραχύχρονη συμπεριφορά σε ερπυσμό των WPC που μελετήθηκαν στη διατριβή μέσω των μοντέλων Findley και του τετραπαραμετρικού μοντέλου Burger. Μελετήθηκε η επίδραση της τάσης, της θερμοκρασίας και του τύπου ίνας στην απόκριση σε ερπυσμό των υλικών, μέσω της ερμηνείας των παραμέτρων των μοντέλων. Οι συνθήκες τάσης-θερμοκρασίας που επιβάλλονται, φαίνεται να επηρεάζουν τη δυνατότητα προσαρμογής των μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα, με διαφορετικό τρόπο για κάθε μοντέλο.



# *SUMMARY*

This PHD thesis deals with various innovative biodegradable materials systems, as part of broader efforts to replace non-biodegradable petroleum-based polymers, with bio-materials derived from natural sources, or fully biodegradable environmentally friendly polymers, in order to resolve issues associated with common oil based plastics. Nevertheless, in several cases, such materials have limited possibilities in terms of their mechanical properties, their thermal stability and their barrier properties, a fact that results to restrictions on their application possibilities. Reinforcement of these materials, with various sized inclusions, offers new possibilities for them, as completely biodegradable composites/nanocomposites are formed, with enhanced properties and, as a result, new perspectives.

The first part of the study on biodegradable materials, involves the preparation, by melt-mixing and compression molding, of nanocomposite materials based on polylactic acid (PLA) and a PLA-PBAT blend (trade-named Ecovio®), with nanoclays (MMT) and silica nanoparticles at low content (2-5 wt%). The second nanocomposite material system has not been previously prepared and studied, according to the existing literature. The materials were studied by various experimental techniques, such as scanning electron microscopy (SEM), tensile test, dynamic mechanical analysis (DMA), creep, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), Wide Angle X-ray scattering (WAXS). The influence of different type nano-inclusions in each of the two polymeric matrices was evaluated by the above techniques and useful results came out, about the degree of reinforcement, the thermo-mechanical behavior, the time-dependent properties in combination with the quality of dispersion of the nanoparticles in the polymer, the aggregation and the quality of the interphase between the matrix and the inclusions, which depends on their adhesion to the polymer. Differences about the interaction between the polymer and the inclusions were observed, by comparing the two polymers used as matrices for the nanocomposites. Moreover, a parametric analysis via a micromechanics model for the calculation of nanocomposite materials' stiffness was performed. The model considers an "effective particle" with an interface between the polymer and the particle and our analysis was based on fitting the experimental results regarding the PLA and Ecovio® nanocomposites. In addition to that, a finite element model was generated, considering a representative volume of the material,

## SUMMARY

---

including the "effective particle" with its two different phases. A comparison of the results of the two models and a study of their difference gap were performed.

Following the study of biodegradable nanocomposite materials, the effect of nanoparticles on PLA aging, when subjected to degradation conditions, was investigated. Specifically, examination of the deterioration of the thermo-mechanical properties was performed, on two different aging conditions: (a) 80% RH, 40 °C. (b) immersion in buffer solution, pH 7.4, 37 °C. The study was conducted using the pre-mentioned experimental techniques and additionally by Size Exclusion Chromatography (SEC) for the control of the evolution of the molecular weight of PLA and by cytotoxicity assessment, in order to test the biocompatibility of nanocomposite materials concluding silica nanoparticles. The acceleration of the degradation process due to the presence of nanoparticles, is a general conclusion of this study. It is regarded that the results are based on the variations in crystallinity content versus time, due to aging, and the damage due to hydrolysis, on the matrix-nanoparticle interphase. Moreover, a hydrolytic damage model and a model for the evaluation of filler-matrix interaction were used. By means of these models, the hydrolytic damage of the materials was quantitated and the evolution of the filler-matrix interaction versus hydrolysis time was studied.

The second part of the study on biodegradable polymeric systems concerns the preparation of bio-composite materials. These materials include various sized fibers, derived from natural sources, and in combination with the biodegradable polymer matrix as a carrier, a fully biodegradable composite material ("green composite") is formed. Specifically, two systems were studied: (a) Composite with various types of micro-sized wood fibers (WPC) based on the polymeric matrix Ecovio®, and long fiber thermoplastic composites, reinforced with oriented flax fibers, based on three polymer matrices, Ecovio®, PLA and Bionolle® (PBS trade name). The comparative study of the effect of various types of natural fibers on the macroscopic properties of the polymers is a new contribution on bio-composites research field. The performance of these systems depends mainly on the quality of the adhesion of the fibers into the matrix in order to bear the receiving load effectively, which is quite difficult due to the hydrophilic nature of the fibers. The study was conducted through the experimental techniques mentioned before, plus flexural testing for the long fiber composites and water uptake/thickness swelling tests for the WPC. Following the WPC study, their short-term creep behavior was investigated through Findley's and Burger's viscoelastic models. The effect of the applied stress, the temperature and the fiber type on the creep response of the material, were studied through the interpretation of the parameters of the models. The quality of fitting was found to be affected by the applied stress and temperature in a different way for the two viscoelastic models employed.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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.

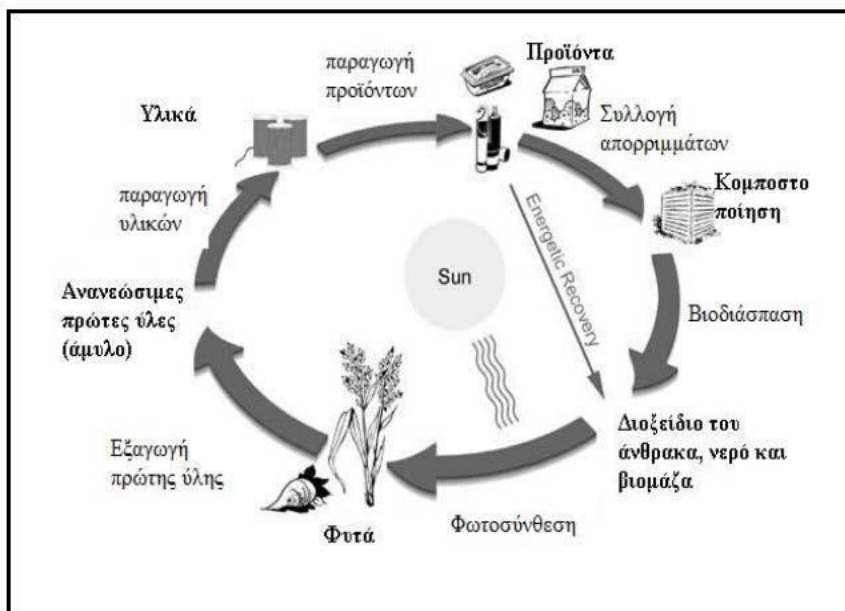
Επίσης, ένας συνεχώς αναπτυσσόμενος κλάδος της επιστήμης των υλικών τα τελευταία χρόνια είναι η παραγωγή πολυμερών από ανανεώσιμες πηγές. Η ανάπτυξη στον συγκεκριμένο τομέα έχει ως στόχο την αντικατάσταση των βασισμένων στο πετρέλαιο πολυμερών από τα βιοπολυμερή. Οι λόγοι για την ανάγκη αντικατάστασης τους είναι οι εξής: (α) περιορισμένες πηγές ορυκτών καυσίμων, (β) υψηλές τιμές των ορυκτών καυσίμων, (γ) η αρνητική συνεισφορά των ορυκτών καυσίμων στην κλιματική αλλαγή, (δ) ο περιστασιακός ρόλος τους ως

## 1. ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

«πολιτικό όπλο», (ε) η σύνδεση τους με το πρόβλημα της διαχείρισης απορριμμάτων που δημιουργείται από τα συμβατικά πολυμερή [1].

Τα λεγόμενα βιοαποικοδομήσιμα ή βιοδιασπώμενα πλαστικά (*biodegradable polymers*) έκαναν την εμφάνισή τους στην αγορά πριν περίπου 45 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. Η λύση στο πρόβλημα της μόλυνσης από τα συνθετικά πολυμερή, έρχεται μέσω αυτών των υλικών, με τη θέσπιση συγκεκριμένων προτύπων που προσδιορίζουν το βιοδιασπώμενο πλαστικό, όπως το ISO 472, το DIN 103.2 κ.α. [2].

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).



Εικόνα 1.1: Κύκλος ζωής βιοαποικοδομήσιμων υλικών [3]

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 ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ/ΒΙΟΪΛΙΚΟΥ/ΒΙΟ-ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ**

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

## 1. ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

---

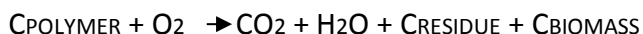
άνθρακα και ανόργανες ουσίες) αλλά και τα συγκεκριμένα «μονοπάτια» διάσπασης που πρέπει να ακολουθούν, όπως η κομποστοποίηση [4].

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 δύο 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 [4].

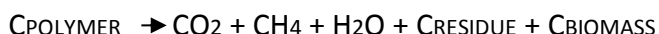
Κάποιοι μελετητές του φαινομένου της βιοδιάσπασης, έκαναν ιδιαίτερες παρατηρήσεις και έδωσαν συγκεκριμένους ορισμούς. Οι Albertsson και Karlsson ορίζουν τη βιοδιάσπαση ως ένα γεγονός που συμβαίνει κάτω από τη δράση ενζύμων ή χημική αποσύνθεση λόγω δράσης ζωντανών οργανισμών όπως βακτήρια και μύκητες. 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 [5].

Από τη χημική σκοπιά, παρουσιάζονται οι 2 αντιδράσεις που περιγράφουν τη διαδικασία της διάσπασης του πολυμερούς σε αερόβιες (παρουσία οξυγόνου) και αναερόβιες συνθήκες [4]:

### Αερόβια βιοδιάσπαση



### Αναερόβια βιοδιάσπαση



Στον επιστημονική κοινότητα η οποία ασχολείται με τα μη συμβατικά πλαστικά, οι όροι που χρησιμοποιούνται και αρκετά συχνά συγχέονται, είναι εκείνοι του βιοδιασπώμενου πολυμερούς, του βιο-υλικού και του βιοπολυμερούς. Έτσι λοιπόν μετά τον καθορισμό του βιοδιασπώμενου πολυμερούς που δόθηκε παραπάνω, θα ήταν χρήσιμος ο διαχωρισμός και των άλλων δύο εννοιών. Έτσι λοιπόν, ως βιο-υλικό

---

ορίζουμε το υλικό εκείνο που ως πρώτη ύλη έχει ανανεώσιμες πηγές. Οι πρώτες ύλες μπορούν να καθοριστούν ως ανανεώσιμες εάν μπορούν να αναπληρωθούν μέσω φυσικών διαδικασιών με ρυθμό ίσο ή πιο γρήγορο από εκείνον της κατανάλωσης τους [6]. Ο τελευταίος ορισμός είναι εκείνος του «βιο-πολυμερούς» ή «βιοπλαστικού». Τα κριτήρια για να χαρακτηρίσουμε με το συγκεκριμένο όρο ένα υλικό σχετίζονται με την πρώτη ύλη του και με τη βιοδιασπασιμότητα του. Έτσι λοιπόν μπορούμε να καθορίσουμε 3 τύπους βιοπολυμερών υλικών [1]:

(α) Προερχόμενα από ανανεώσιμη πρώτη ύλη και βιοδιασπώμενα.

(β) Προερχόμενα από ανανεώσιμη πρώτη ύλη και μη βιοδιασπώμενα.

(γ) Προερχόμενα από ορυκτά καύσιμα και βιοδιασπώμενα.

Έτσι λοιπόν, το πολυμερές εκείνο υλικό που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ή/και είναι βιοδιασπώμενο, καλείται βιο-πολυμερές.

### 1.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟ-ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Με βάση τη ραχοκοκκαλιά του πολυμερούς, τα βιοπολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις ακόλουθες ομάδες [1], η καθεμία από τις οποίες μπορεί να χωριστεί σε διάφορες υποομάδες, οι οποίες δε θα αναφερθούν στη συγκεκριμένη διατριβή.

Πολυεστέρες

- Poly( $\alpha$ -hydroxyalkanoic acid)s
- Poly( $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - hydroxyalkanoate)s (PHA)s
- Poly( $\omega$ - hydroxyalkanoate)s
- Poly(alkylene dicarboxylate)s
- Aliphatic – aromatic copolyesters
- Aromatic (co)polyesters

Πολυεθερεστέρες

- Polydioxanone (PDO ή PDS)

Πολυαμίδια

- Με πολυσυμπύκνωση των διαμινών και των δικαρβοξυλικών οξέων
- Με πολυσυμπύκνωση των  $\omega$ -αμινό καρβοξυλικών οξέων ή των λακταμών
- Poly( $\alpha$ -amino acid)s

Πολυεστεραμίδια

- Poly(butylene adipate-co-caproamide)
- Hyperbranched poly(ester amide)s

## 1. ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

---

### Πολυουρεθάνες

- Poly(ester urethane)s
- Poly(ether urethane)s

### Πολυσακχαρίδες

- Παράγωγα κυτταρίνης
- Άμυλο
- Λιγνίνη
- Χιτίνη, Χιτοζάνη

### Βινύλια

- Πολυολεφίνες
- Poly(vinyl chloride)
- Poly(vinyl alcohol)

### Άλλα βιοδιασπώμενα πολυμερή

- Πολυορθοεστέρες I, II, III, IV (POE)
- Πολυανιδρίδια
- Πολυφωσφαζίνες (PPHOSs)

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. Από 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 βιολογικών 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 [5].

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

### **ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ**

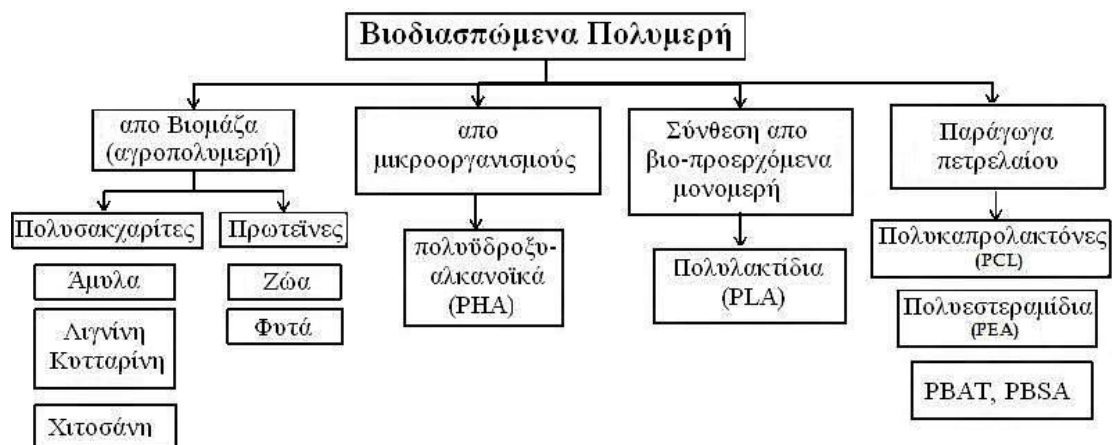
Συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή ονομάζονται τα πολυμερή που δεν απαντώνται στη φύση αλλά παράγονται με μια τεχνητή διαδικασία και βιοδιασπώνται πλήρως. Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή παρέχουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή, όπως ελεγχόμενες ιδιότητες, σταθερή ποιότητα 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) [7].

## 1. ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

Βιοδιασπώμενα				Μη βιοδιασπώμενα
Βιο-υλικά			Από ορυκτά καύσιμα	Βιο-υλικά
Φυτό	Μικροοργανισμός	Ζώο		
Κυτταρίνη και παράγωγα	PHAs (PHB, PHBH, PHBV)	Χιτίνη	πολυαλκυλένιο δικαρβοξυλική (PBA, PBS, PPS, PTA, PTT, PES, PTMS, PBSE)	PE, PP, PVC
Λιγνίνη	PHF	Χιτοζάνη	PGA	PET, PPT
Άμυλο και παράγωγα	Βακτηριακή κυτταρίνη	Υαλουρονάνη	PCL	PU
Αλγινικό οξύ	Υαλουρονάνη	Καζεΐνη	PVOH	PC
Λιπίδια	Ξανθάνη	πρωτεΐνη ορού γάλακτος	POE	Πολυεθερεστέρες
Πατάτα, σιτάρι, καλαμπόκι, μπιζέλι, σόγια	curdlan	Κολλαγόνο	Πολυανυδρίδια	Πολυαμίδια (PA 11, PA 410, PA 610, PA 1010, PA 1012)
Κόμμι	πουλλουλάνιο	Λευκωματίνη	PPHOS	Πολυεστεραμίδια
Καραγενάνη	Μετάξι	Κερατίνη, PFF		Ακόρεστοι πολυεστέρες
PLA (άμυλο ή ζαχαροκάλαμο)		Δέρμα		Εποξικά
				Φαινολικές ρητίνες

Πίνακας 1.1: Ταξινόμηση των βιο-πολυμερών [1]





Εικόνα 1.2: Ταξινόμηση βιοδιασπώμενων πολυμερών

## 1.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

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 [4].

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.

## 1. ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

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 [4].

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 πρωτείνες, 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 οξείδωση. Τα κυριότερα ένζυμα που επιταχύνουν την υδρόλυση είναι οι πρωτεάσες, οι οποίες υδρολύουν πρωτείνες παρέχοντας πεπτίδια και αμινοξέα, οι εστεράσες και οι υδρολάσες, οι οποίες γενικά καταλύουν υδρολυτικές διασπάσεις μορίων. Για την ενζυμική οξείδωση, υπεύθυνο είναι ένα σύνολο ενζύμων που καλούνται οξειδοαναγωγάσες/οξειδάσες. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται διάφοροι τρόποι, διάφορες αντιδράσεις δηλαδή μέσω των οποίων γίνεται η οξείδωση [4].

$AH_2 + B \rightarrow A + BH_2$
$AH_2 + O_2 \rightarrow A + H_2O_2$ (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -forming oxidases)
$AH_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow A + H_2O$ (H <sub>2</sub> 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 1.2: Αντιδράσεις οξείδωσης

---

## 1.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΒΙΟ-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 [5].

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. Οι εφαρμογές των βιοπολυμερών γενικότερα χαρακτηρίζονται είτε από βιοδιασπασιμότητα ή από βιωσιμότητα ή και από τα δύο [1]. Παρακάτω θα αναφερθούμε σε κάποιους τομείς εφαρμογών των βιοδιασπώμενων πολυμερών υλικών με κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα. Λεπτομέρειες για τις σημαντικότερες εφαρμογές αυτές θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο για τα υλικά που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

### **Τομείς εφαρμογών βιοπολυμερών**

- Ιατρικός και φαρμακευτικός τομέας [8]
  - Συνδετήρες/βίδες/καρφίδες (συγκράτηση μοσχευμάτων)
  - Βιοδιασπώμενα ράμματα
  - Καρδιαγγειακές/Εντερικές εφαρμογές
- Υπηρεσίες τροφίμων [9]
  - Φίλμ για προστασία τροφίμων
  - Μπουκάλια αναψυκτικών/χυμών
  - Κουτάλια/πηρούνια/μαχαίρια/πιάτα μιας χρήσης
- Συσκευασίες [10]

## 1. ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

---

- Φίλμ για φρούτα και λαχανικά
  - Πάνες μωρών
  - Σακούλες σκουπιδιών
  - Τσάντες
- Υφάσματα/Ίνες/ Ρουχισμός [11]
  - Σακάκια
  - Νυφικά φορέματα
  - Χαλιά
- Αγροτικές εφαρμογές /Κηπουρικές/ Δασοκομικές εφαρμογές
  - Γλάστρες
  - Φίλμ εδαφοκάλυψης
- Αυτοκινητοβιομηχανία
  - Υφάσματα στα καθίσματα [12]
  - Πατάκια
  - Ράφια
- Ηλεκτρονικά είδη [13]
  - Θήκες κινητού τηλεφώνου
  - Ποντίκι Η/Υ
  - Εκτυπωτές
- Κοσμητική
  - Τσάντες, Συσκευασίες καλλυντικών
- Αλιεία
- Υπαίθριος αθλητισμός [14]
  - Γυαλιά χιονιού
  - Μπότες για σκι
  - Αθλητικά παπούτσια
- Κατασκευαστικός τομέας
  - Πολυμερή σύνθετα με ίνες ξύλου (σκεπές, πατώματα)



**Εικόνα 1.3:** Θήκη κινητού τηλεφώνου iPhone 3G/3GS BioCover [15]



**Εικόνα 1.4:** Μπότες σκί απο την Hytre!® [16]



**Εικόνα 1.5:** Πατάκια αυτοκινήτου από βιο-πολυμερή [17]



**Εικόνα 1.6:** Βιοδιασπώμενες γλάστρες [18]

### 1.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΗ

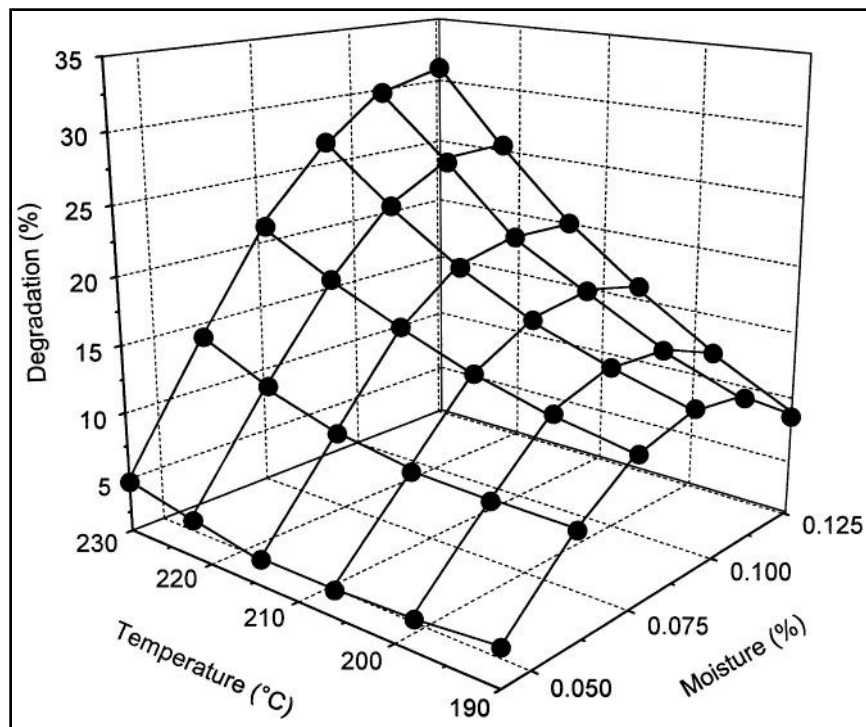
Είναι αρκετοί οι παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιάσπαση των πολυμερών υλικών. Σε γενικές γραμμές 3 είναι αυτοί οι παράγοντες :

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 [4,5].

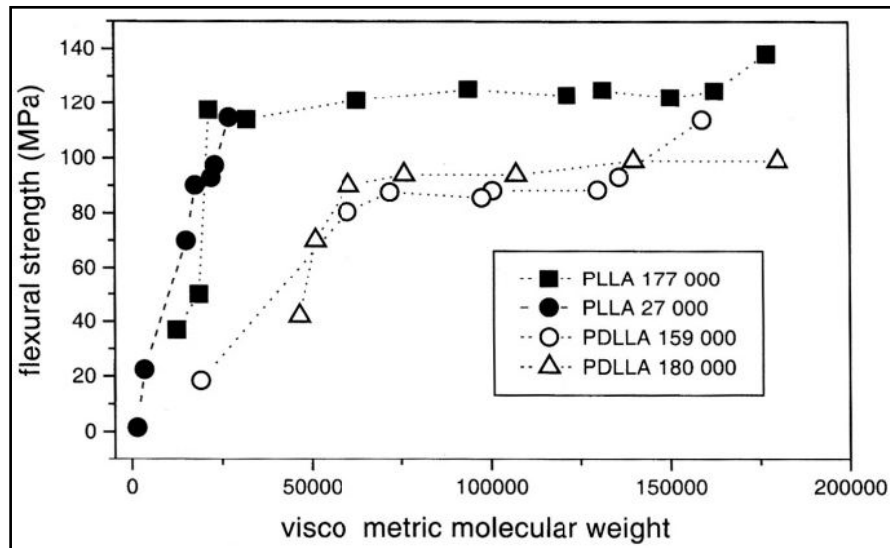
Η διαδικασία κατασκευής και η διεργασία των υλικών αυτών είναι ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη βιοδιάσπαση τους. Ο τύπος της διεργασίας τους, η θερμική επεξεργασία τους, ο παράγοντας σχήματος, η επιφανειακή μορφολογία αλλά και οι διαδικασίες αποστείρωσης τους, επηρεάζουν το φαινόμενο 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 επηρεάζει τις ιδιότητες του σε σημαντικό βαθμό [5].

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 δύο είδη σε υδρόβια και στέρεα [4].

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 [4].



**Σχήμα 1.1:** Ποσοστό της διάσπασης του μοριακού βάρους του PLLA κατά τη διάρκεια θερμοπλαστικής πίεσης, συναρτήσει της υγρασίας και της θερμοκρασίας κατά τη διαδικασία [5]



**Σχήμα 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 [5]

Όσον αφορά τους παράγοντες που αφορούν την έναρξη της διάσπασης ενός υλικού και του καθορίζουν τον τύπο διάσπασης του, αναφέρονται οι κυριότεροι επιγραμματικά [1]:

## 1. ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

---

- Μηχανική τάση (Χημικομηχανική διάσπαση)
- Θερμότητα (Θερμική διάσπαση)
- Θερμότητα παρουσία οξυγόνου (Θερμοοξειδωτική διάσπαση)
- Υπεριώδης και ορατή ακτινοβολία (Φωτοδιάσπαση)
- Ακτινοβολία υψηλής ενέργειας (π.χ. ακτίνες Χ, ακτίνες γ)
- Χημική προσβολή (Υδρόλυση, οζονόλυση)
- Βιολογικοί οργανισμοί (Αερόβια/αναερόβια βιοδιάσπαση)

### 1.7 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟ-ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Καθώς τα βιο-πολυμερή φαίνονται ως μια πολλά υποσχόμενη λύση για την αντικατάσταση των κοινών πλαστικών, είναι φανερό πως χρήζει απαραίτητο να έχουν τις επιθυμητές ιδιότητες, παρόμοιες ή ακόμα και καλύτερες από εκείνες των συμβατικών πολυμερών, έτσι ώστε να εξαπλωθεί το πεδίο εφαρμογών τους. Συχνά οι ιδιότητες τους δεν είναι αρκετά ικανοποιητικές, και επίσης, ανάλογα με την εφαρμογή, ο ρυθμός διάσπασης τους δεν είναι ο κατάλληλος. Αυτό το πρόβλημα έρχεται να λυθεί με δύο τρόπους. Ο πρώτος αφορά τη δημιουργία μειγμάτων βιοδιασπώμενων πολυμερών (σε αρκετές περιπτώσεις το ένα υλικό δεν είναι βιοδιασπώμενο) με στόχο, ανάλογα με τις αναλογίες των συστατικών, την τροποποίηση των ιδιοτήτων στο βαθμό που χρειαζόμαστε, καθώς και την αλλαγή του ρυθμού διάσπασης. Η συγκεκριμένη φιλοσοφία πλεονεκτεί έναντι των τεχνικών συμπολυμερισμού τόσο στην ταχύτητα όσο και στο κόστος, καθώς δύναται η χρησιμοποίηση πιο φθηνού υλικού ώστε να δημιουργηθεί το μείγμα [1]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα και βιβλιογραφική επισκόπηση των συνηθέστερων μειγμάτων θα δοθούν στο επόμενο κεφάλαιο για το υλικό που εξετάστηκε κυρίως σε αυτή τη διατριβή (καθώς και μείγμα του), το Πολύ-γαλακτικό οξύ (PLA). Ο δεύτερος τρόπος αφορά τη χρησιμοποίηση προσθετικών στο ίδιο το υλικό. Τα βιοδιασπώμενα βιοπολυμερή σπανίως χρησιμοποιούνται χωρίς κάποια προσθετικά ή κάποιους τροποποιητές για να δημιουργηθεί κάποιο βιοδιασπώμενο πλαστικό. Μια σειρά από προσθετικά και τροποποιητές δύναται να προστεθούν έτσι ώστε να επιτευχθούν για το βιοπλαστικό ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες των συμβατικών πολυμερών. Με στόχο λοιπόν τη βελτίωση της λειτουργικότητας, τα προσθετικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες αναλογίες σε οποιοδήποτε στάδιο του πολυμερισμού ή της επεξεργασίας. Ιδιότητες όπως η αντοχή, η θερμική σταθερότητα, η αντοχή σε κρούση, η ακαμψία, οι ιδιότητες φραγμού, η αντοχή στη θερμότητα κ.α., βελτιώνονται αισθητά με τη χρήση των προσθετικών. Ενδεικτικά κάποια από αυτά είναι οι πλαστικοποιητές, παράγοντες σύζευξης, παράγοντες



---

σταυρωτής σύνδεσης, σταθεροποιητές ιξώδους, αντιγηραντικοί παράγοντες, αντιστατικοί παράγοντες, φθορίζοντα λευκαντικά, παράγοντες αφρισμού, παράγοντες απελευθέρωσης, αντιοξειδωτικά, αντιβακτηριακοί παράγοντες, αντιθραυστικά, σταθεροποιητές φωτός και UV, χρωστικές, παράγοντες ξήρανσης, λιπαντικές ουσίες κ.α. [1].

## 1.8 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. Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: πειράματα πεδίου, προσομοιώσεις και εργαστηριακές δοκιμές [19]. 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 [4]. 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, 4]:

- 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.

## 1. ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

---

- 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.
- Ραδιοιχνηθέτηση, μια μη καταστροφική μέθοδος όπου ο άνθρακας από το πολυμερές εκτίθεται σε μικροβιακό περιβάλλον και συγκρίνοντας την ποσότητα του ραδιενεργού διοξειδίου του άνθρακα προς την αρχική ρδιενέργεια του προϊόντος, εκτιμάται η διάρκεια της έκθεσης του. Η προετοιμασία και το κόστος των πολυμερών, όπως και η διαχείριση απορριμάτων των ραδιενεργών δειγμάτων, είναι κάποια από τα μειονεκτήματα της μεθόδου [20].

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 τους ιδιότητες [1,21].

- Φασματική ανάλυση με ακτίνες X
- Φασματοσκοπία NMR, FTIR, MS (καταγραφή χημικών αλλαγών)
- Οπτική εξέταση
- Απώλεια βάρους
- Μέτρηση κατανάλωσης οξυγόνου
- Θερμική διάσπαση (TGA)
- Μικροσκοπικές τεχνικές
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης
- Δυναμική μηχανική ανάλυση
- Δοκιμές μηχανικής αντοχής

---

Στις πειραματικές μεθόδους θα αναφερθούμε εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 3 και θα παρουσιαστούν αποτελέσματα αυτών στα επόμενα κεφάλαια στα πλαίσια των πειραματικών εργασιών της παρούσας διατριβής.

## **1.9 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 [22].

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

## 1. ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

---

φανερό η 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 [22,23].

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 [22].

### 1.10 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 [22].

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 [22].

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 [22].

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.

## **1.11 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

## 1. ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

---

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 [22]. Σύμφωνα με στοιχεία που δόθηκαν σε διάστημα ενός έτους (2005) από τον Διεθνή Οργανισμό Βιοπλαστικών IBAW [24], 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 [24]. 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 [24]. Το ότι τα βιοδιασπώμενα υλικά γίνονται ολοένα και περισσότερο αντικείμενο μελέτης από αρκετούς ερευνητές, έγγειται στο ότι τα συμβατικά πολυμερή δε δύναται να διασπαστούν και η παραγωγή τους εξαρτάται από τη χρήση του πετρελαίου με αρνητικές επιπτώσεις όπως προαναφέρθηκε. Παρόλα αυτά, ακόμα και σήμερα, για τα συγκεκριμένα υλικά απαιτείται να αντιμετωπιστούν διάφορες προκλήσεις, σχετικά με τη λειτουργικότητα τους, όπως η βελτίωση των θερμομηχανικών τους ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων φραγμού, και την επιτάχυνση της βιοδιασπαιμότητας τους. Επίσης, μείωση του κόστους και μεγαλύτερη διαθεσιμότητα είναι παράμετροι που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Το κυριότερο ζήτημα είναι το κατά πόσον η απόδοση των συγκεκριμένων υλικών καθώς και η δυνατότητα επεξεργασίας τους, θα ανταγωνιστεί τα συμβατικά πολυμερή υλικά [1].

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

### 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

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 βιοσυμβατότητάς 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 βιωσιμότητά 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 [25, 26].

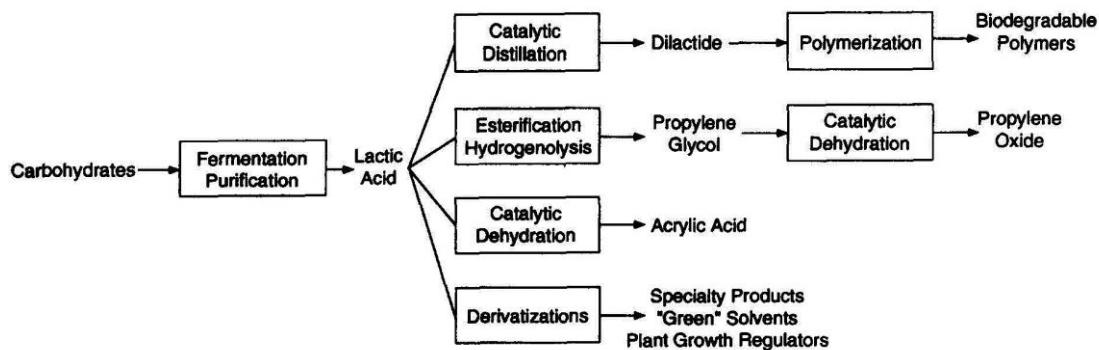
Στο παρόν κεφάλαιο θα εξεταστεί η σύνθεση του πολυγαλακτικού οξέος καθώς και ο τρόπος με τον οποίο γίνεται ο πολυμερισμός του. Επίσης θα αναφερθούν οι κυριότερες εφαρμογές του και οι σημαντικότερες ιδιότητες του. Τέλος θα εξεταστεί

## 2. ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

ο τρόπος με τον οποίο βιοδιασπάται, τα κυριότερα μείγματά του, καθώς και οι μελλοντικές προοπτικές του.

### 2.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

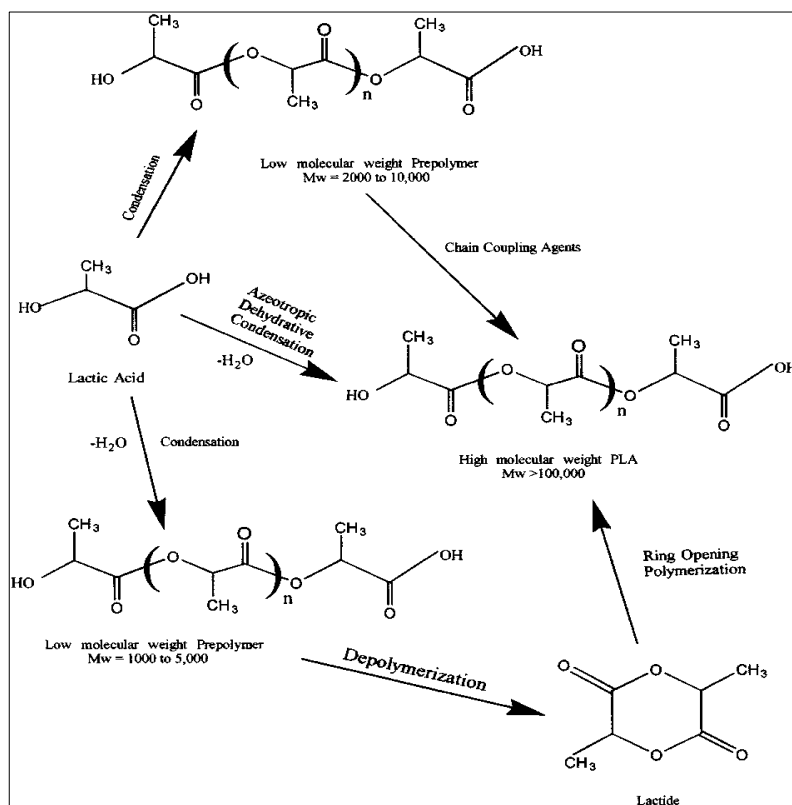
Το βασικό συστατικό για τη σύνθεση του πολυγαλακτικού οξέος είναι το γαλακτικό οξύ. Πρόκειται για ένα αρκετά υδροδιαλυτό οξύ που θεωρείται το απλούστερο της κατηγορίας των υδροξυλικών οξέων, που αρχικά εντοπίστηκε το 1780 στο ξινισμένο γάλα. Χρησιμοποιείται σε αρκετές εφαρμογές που αφορούν τη βιομηχανία 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 [26].



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.

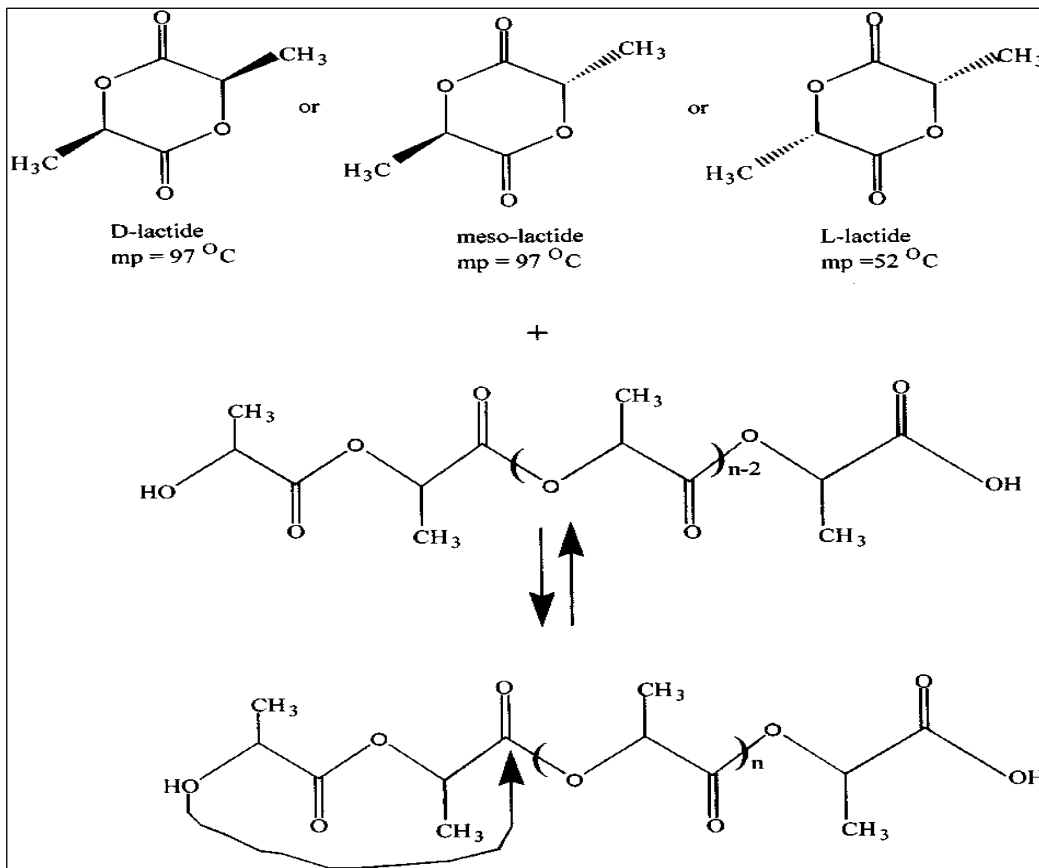




Εικόνα 2.2: Μέθοδοι σύνθεσης υψηλού μοριακού βάρους PLA [2]

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 [26].

## 2. ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ



Εικόνα 2.3: σύνθεση του PLA από τη λακτόζη [26]

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 αζεωτροπικά σε έναν αντίστροφης ροής και υψηλού βρασμού διαλύτη κάτω από μειωμένη πίεση. Η συγκεκριμένη διαδικασία έδωσε πολυγαλακτικό οξύ μοριακού βάρους πάνω από 300.000 [26].

### 2.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

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 [27]. Το PLA έχει υδρόφοβη συμπεριφορά, προσφέρει στεγανότητα στην υγρασία και στις λιπαρές ουσίες των στα 1.37-1.49 g/cm<sup>3</sup> 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 [25]:

$$\rho(\text{g/cm}^3) = \frac{\rho_{150} \text{ } ^\circ\text{C}}{1 + \alpha_1(T(^\circ\text{C}) - 150)} \quad (\rho_{150} = 1.1452) \quad (2.1)$$

Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε κάποιες ιδιότητες του PLA με διαφορετική καθαρότητα.

% L μορφή στο PLA	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )
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) [27]

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 [25]. 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)):

$$T_g = 45 - \frac{180000}{M_n} + 16w_{L\text{-mer}} - 7w_{\text{meso}} \quad (2.2)$$

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

Όσον αφορά το βαθμό κρυσταλλικότητας του PLA χρησιμοποιείται η σχέση:

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

## 2. ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

Όπου  $93.1 \text{ J/g}$  είναι η ενθαλπία τήξης για 100% κρυσταλλικό PLLA ή PDLA ομοπολυμερή και  $\Delta H_m$ ,  $\Delta H_c$  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 καθοριστούν 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 [28]. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται συγκριτικές μετρήσεις για προσανατολισμένο και μη PLA καθώς και μηχανικές ιδιότητες για L-PLA και D,L-PLA [26].

	Μη προσανατολισμένο PLA	Προσανατολισμένο PLA
Αντοχή σε εφελκυσμό ( $\text{psi} \times 10^3$ , MPa)	6.9-7.7, 47.6-53.1	6.9-24, 47.6-166
Τάση διαρροής ( $\text{psi} \times 10^3$ , MPa)	6.6-8.9, 45.5-61.4	N/A
Μέτρο ελαστικότητας ( $\text{psi} \times 10^3$ , MPa)	500-580, 3447-4000	564-600, 3889-4137
Κρούση Izod (οδοντωτή) (ft-lb/in.)	0.3-0.4	N/A
Παραμόρφωση θραύσης (%)	3.1-5.8	15-160
Σκληρότητα Rockwell	82-88	82-88
Ειδική βαρύτητα ( $\text{g/cm}^3$ )	1.25	1.25
Θερμοκρασία υαλώδους μετάβαση ( $^{\circ}\text{C}$ )	57-60	57-60

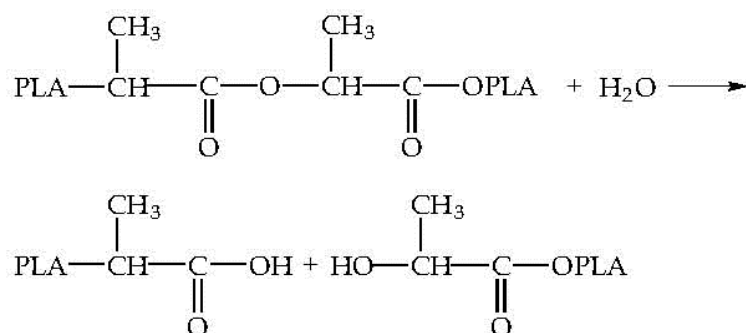
Πίνακας 2.2: Μηχανικές ιδιότητες προσανατολισμένου και μη PLA [26]

	L-PLA	Annealed L-PLA	D,L-PLA
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	59	66	44
Παραμόρφωση θραύσης (%)	7	4	5.4
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	3750	4150	3900
Τάση διαρροής (MPa)	70	70	53
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	106	119	88
Κρούση Izod (J/m) (οδοντωτή)	195	350	150
Κρούση Izod (J/m) (μη οδοντωτή)	26	66	18
Σκληρότητα Rockwell	88	88	76
Θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης ( $^{\circ}\text{C}$ )	55	61	50

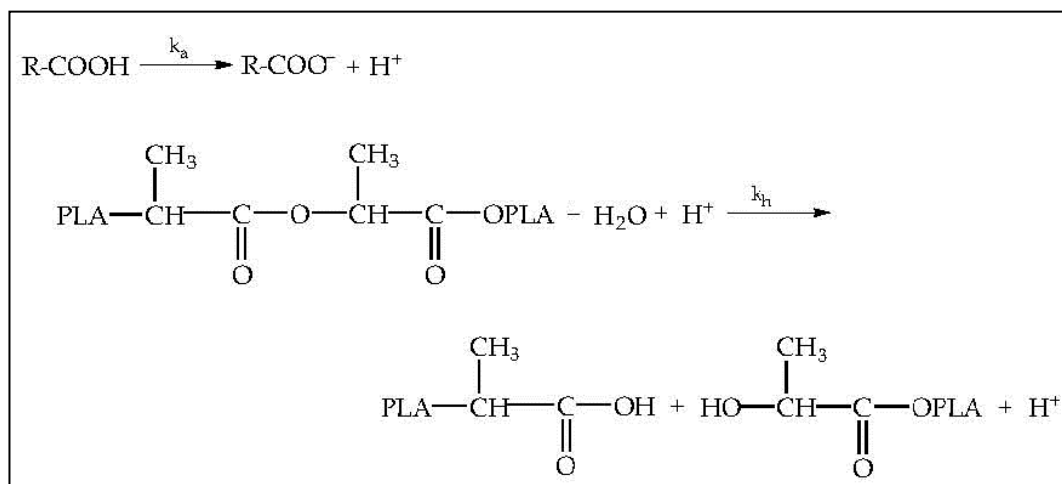
Πίνακας 2.3: Μηχανικές ιδιότητες L-PLA & D,L-PLA [26]

## 2.4 ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

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 αντίδραση [25]:



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 αντιπαράδειγμα 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 [25]:



Μια εξίσωση που έχει υιοθετηθεί και περιγράφει τη μείωση της συγκέντρωσης του εστέρα [E] για τυχαία τμήση της αλυσού είναι η ακόλουθη [1]:

## 2. ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

---

$$\frac{d[E]}{dt} = k[-\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}] = \frac{d\left(\frac{1}{M_n}\right)}{dt} \quad (2.3)$$

Αν θεωρήσουμε ότι  $M_n d(1/M_n) = k dt$

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

Όπου  $k$  σταθερά του ρυθμού υδρόλυσης και  $M_{n,t}$ ,  $M_{n,o}$  τα μέσα μοριακά βάρη τη στιγμή  $t$  και τη στιγμή  $t = 0$  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 τη ρύθμιση 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 [25]:

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

Πέντε είναι τα κύρια χαρακτηριστικά που παρατηρήθηκαν σχετικά με τη διάσπαση λόγω υδρόλυσης του PLA [25].

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 [27].

Ημέρες	Απώλεια βάρους %	M <sub>n</sub> (Da)	M <sub>w</sub> (Da)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
0	-	65000	80000	64	155.8	0
7	1	14000	35000	56.1	154.7	8
14	4	2000	4000	50	149.7	14
21	14	1100	2200	48.7	146.3	45
28	27	1000	2000	51.9	142.8	47
35	28	1000	2000	51.9	143.4	45

**Πίνακας 2.4:** Μεταβολές ιδιοτήτων PLA υπό υδρόλυση σε διάστημα 35 ημερών [27]

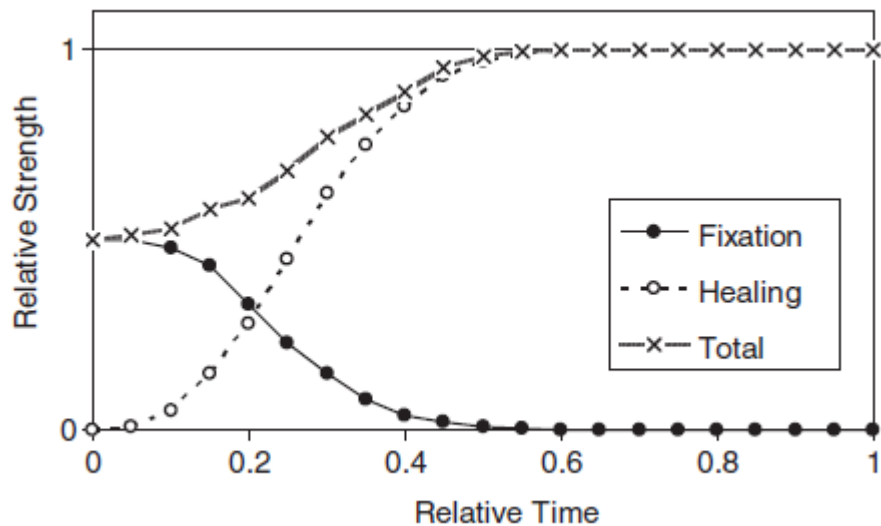
## 2.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

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, ηλεκτρονικά, ακόμα και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότερες εφαρμογές του σε διάφορους τομείς.

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 έγκειται 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 [25], 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. Για να έχουμε τις επιθυμητές ιδιότητες αλλά και τον επιθυμητό ρυθμό διάσπασης, πολλές φορές η λύση των μειγμάτων ενδείκνυται, κυρίως με PGA και PCL. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές ιατρικές μελέτες που αφορούν τη βιοσυμβατότητα των συγκεκριμένων υλικών, μελέτες που αφορούν μείγματα πολυμερών, καθώς και λίστες με λεπτομέρειες σχετικά με προϊόντα για τον ορθοπεδικό τομέα [29-32].

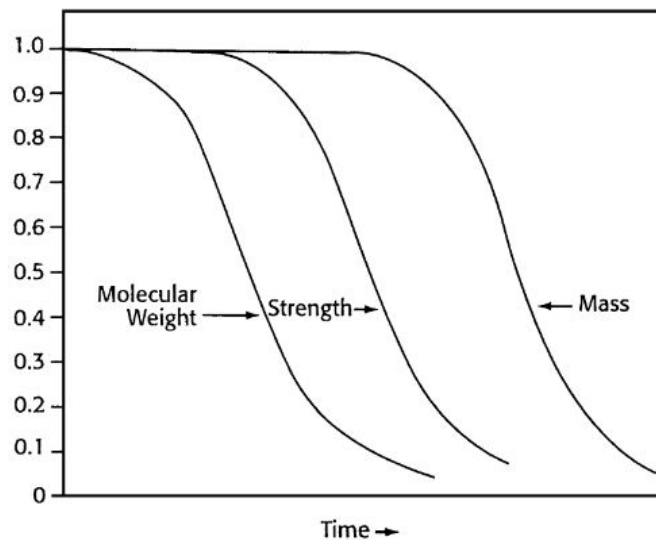
## 2. ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

- **βιοδιασπώμενα ράμματα**, μία σημαντική εφαρμογή η οποία άρχισε να παίρνει διαστάσεις από το 1995 και μετά. Πλεονεκτούν στο ότι απορροφώνται σταδιακά από τον οργανισμό και δε χρειάζεται αφαίρεσή τους. Διακρίνονται σε πεπλεγμένα ράμματα τα οποία είναι εύκαμπτα, και σε μονοϊνικά τα οποία είναι πιο σκληρά [33]. Η επιλογή βασίζεται στην αντοχή που απαιτεί η εφαρμογή.
- **Ορθοπεδικά εμφυτεύματα**, όπως βίδες συγκράτησης μοσχευμάτων, καρφίδες και συνδετήρες κ.α. Όπως αναφέραμε και παραπάνω, το βασικό πλεονέκτημα των βιοδιασπόμενων γενικά εμφυτευμάτων, είναι πως δε χρήζουν δεύτερης επέμβασης στον ασθενή ώστε να αφαιρεθούν. Ένας άλλος πολύ σημαντικός παράγοντας είναι πως, σε αντίθεση με τα μεταλλικά εμφυτεύματα, η σταδιακή διάσπασή τους που οδηγεί σε σταδιακή υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων τους, επιτρέπει στο επουλώμενο οστό να παραλαμβάνει σταδιακά κάποια φορτία [25], με αποτέλεσμα να γίνεται με πιο ορθό τρόπο η επαναφορά του, καθώς σε αντίθετη περίπτωση θα οδηγούμασταν σε ατροφία του. Επίσης η συσσώρευση μετάλλων οδηγεί σε οξειδωση του οστού ή το κάνει πορώδες και εύθραυστο.



Σχήμα 2.1: Μεταφορά τάσης από το βιοδιασπώμενο εμφύτευμα (fixation) στο οστό (healing) [31]





Σχήμα 2.2: Υποβάθμιση ιδιοτήτων ως προς το χρόνο διάσπασης [30]

- **Ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκου**, δηλαδή 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 [34]. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η διάσπαση του πολυμερούς πραγματοποιείται ομοιόμορφα.
- **Βιοδιασπώμενα ικρίωματα**. 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. Επίσης θα πρέπει μόλις η λειτουργία του πάψει να είναι απαραίτητη, να διασπαστεί χωρίς να αφήσει τοξικά υπολείμματα στον οργανισμό [35]. Τέλος, για να επιτευθεί η βέλτιστη λειτουργικότητα των ικριωμάτων στη μηχανική των ιστών, θα πρέπει να ικανοποιούνται συγκεκριμένες γεωμετρικές προδιαγραφές [32].
- **Μεμβράνες για οδοντιατρικές εφαρμογές**, οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά την εξαγωγή δοντιών και συνεισφέρουν στο να απομακρυνθεί από το δόντι και το υποκείμενο οστό ο ανεπιθύμητος ιστός από τα ούλα. Έτσι έτσι έχουμε ανενόχλητη αναγέννηση του νέου οστού και σταθερότητα στο καινούργιο δόντι [36].



Εικόνα 2.4: PLA για αποκατάσταση δέρματος



Εικόνα 2.5: Εμφυτεύματα PLA για ορθοπεδικές εφαρμογές [37].

Σε **συσκευασίες**, 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. Το PLA συγκεκριμένα, λόγω των καλών ιδιοτήτων φραγμού και των θερμομηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιείται αρκετά για την κατασκευή διαφόρων προϊόντων [25, 38, 39]:

- Μπουκάλια αναψυκτικών/γάλατος
- Άκαμπτων δοχείων (γιαούρτια, γλυκά, ψωμί κ.α.)
- Μεμβράνες προστασίας για φαγητά (φρούτα, λαχανικά, κρέας κ.α.)
- Ποτήρια/μαχαίρια/πηρούνια/κουτάλια/πιάτα μιάς χρήσεως

- 
- Σακούλες
  - Πάνες για μωρά
  - Συσκευασίες προϊόντων ομορφιάς (EarthFirst®)

Οι δύο παραπάνω τομείς είναι οι βασικότεροι τομείς εφαρμογής του συγκεκριμένου βιοδιασπώμενου πολυμερούς προς το παρόν, δύο τομείς που η διασπασιμότητα του ήταν κυρίως ο οδηγός για τη χρησιμοποίησή του. Τα τελευταία χρόνια όμως τομείς όπως η **αυτοκινητοβιομηχανία, τα υφάσματα, τα ηλεκτρονικά, είδη ρουχισμού** κ.α. βρίσκουν ελκυστικό το συγκεκριμένο υλικό, αυτή τη φορά λόγω του ότι πρόκειται για ένα πολυμερές που προέρχεται από ανανεώσιμες και μόνο πηγές. Έτσι εν προκειμένω, γίνεται εκμετάλλευση της ανθεκτικότητας του PLA και όχι της βιοδιασπασιμότητάς του. Κάποια προϊόντα που έχουν ήδη κυκλοφορήσει στην αγορά είναι τα εξής [12, 13, 25,36,38]:

- Θήκες κινητών τηλεφώνων από σύνθετο υλικό με ίνες άνθρακα ή κενάφ με μήτρα PLA από την εταιρία NEC με βελτιωμένη αντοχή και θερμική αγωγιμότητα.
- Εξαρτήματα εκτυπωτών (Oki Data Corporation)
- Υφασμα καναπέδων (Teijin and Tango Chirimen)
- Χαλιά από ίνες PLA (Sommer Needlepunch)
- Πατάκια αυτοκινήτου από σύνθετο με ίνες κενάφ (Toyota)
- Πλαστικά μέρη εσωτερικού αυτοκινήτου
- Κάλυμμα τροχού αυτοκινήτου (Toyota)
- Νυφικό φόρεμα (NatureWorks®)
- Ηλεκτρονικές κάρτες (αναληπτικές, πιστωτικές, ασφαλείας)
- Σκελετός γυαλιών (Teijin and Tanaka Foresight Inc.)
- Τρισδιάστατα γυαλιά κινηματογράφου
- Επένδυση Walkman (Sony)
- Κουβέρτες (Ingeo)
- Περίβλημα Laptop (Fujitsu/Lacea)

## 2. ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

---



Εικόνα 2.6: Δοχεία από PLA [40]



Εικόνα 2.7: MasterCard από PLA [41]



Εικόνα 2.8: Θήκες Walkman από PLA (Sony) [42]

---

## 2.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΑ ΒΙΟ-ΠΟΛΥΜΕΡΗ

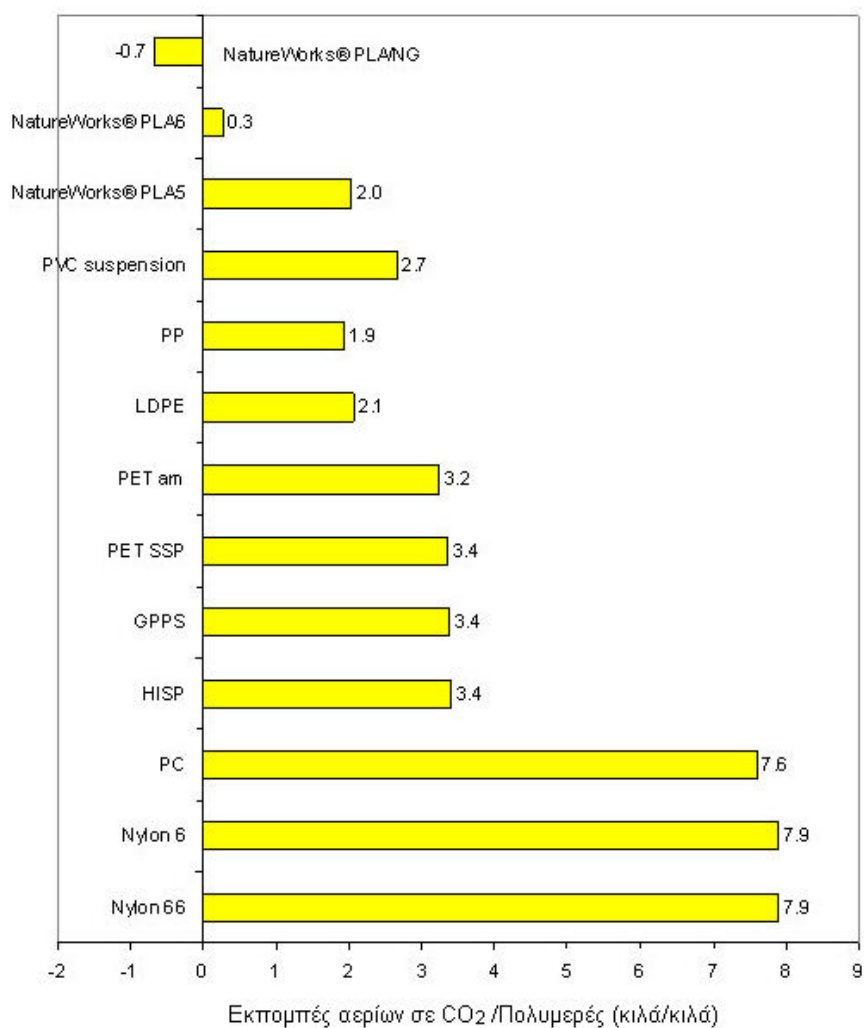
Το τεράστιο ενδιαφέρον για το πολυγαλακτικό οξύ τα τελευταία χρόνια, και η συνεχιζόμενη ερευνητική δραστηριότητα γύρω από το συγκεκριμένο υλικό, έγκειται σε κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζει σε σχέση με άλλα βιοπολυμερή, βιοδιασπώμενα η μη. Επιγραμματικά κάποια από τα πλεονεκτήματα αυτά είναι τα εξής [43]:

- Η παραγωγή του μονομερούς λακτιδίου από γαλακτικό οξύ, μέσω ζύμωσης καλαμποκιού/σιταριού, δηλαδή ανανεώσιμης γεωργικής πηγής
- Αξιοσημείωτη εξοικονόμηση ενέργειας
- Σταθεροποίηση σημαντικών ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα μέσω της παραγωγής αραβοσίτου από τα σιτηρά
- Συνεισφορά στην ανάπτυξη της αγροτικής οικονομίας
- Δυνατότητα ανακύκλωσης σε γαλακτικό οξύ μέσω υδρόλυσης
- Δυνατότητα παραγωγής υβριδικών κομποστοποιήσιμων συσκευασιών (χαρτί-πλαστικό)
- Η μείωση των σκουπιδότοπων
- Η ευελιξία στην τροποποίηση των ιδιοτήτων του με πολλούς τρόπους

Σε σύγκριση με άλλα πολυμερή υλικά βασιζόμενα σε υδρογονάνθρακες, το πολυγαλακτικό οξύ πλεονεκτεί στο ότι εκπέμπει χαμηλές σχετικά ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα. Έτσι, λόγω του ότι το διοξείδιο του άνθρακα απορροφάται από τον αέρα όταν αναπτύσσεται το καλαμπόκι, η χρήση του PLA ενδέχεται να συνεισφέρει σε χαμηλότερες εκπομπές «αερίων του θερμοκηπίου». Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζονται σε γράφημα κάποια στοιχεία σχετικά με τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για διάφορα πολυμερή υλικά όπως παρουσιάζεται από την Natureworks®.

Ένα άλλο θετικό στοιχείο για το πολυγαλακτικό οξύ είναι η δυνατότητα επεξεργασίας του με αρκετούς τρόπους, έτσι ώστε να κατασκευαστεί το υλικό στην τελική του μορφή για την εκάστοτε εφαρμογή. Στον πίνακα 2.5, παρουσιάζονται από τη Natureworks® οι δυνατότητες επεξεργασίας των περισσότερων βιοπολυμερών, και όπως παρατηρείται, το PLA πλεονεκτεί στις δυνατότητες επεξεργασίας, καθώς σχεδόν όλοι ενδείκνυνται για το συγκεκριμένο υλικό.

## 2. ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ



Σχήμα 2.3: Εκπομπές «αερίων του θερμοκηπίου» για διάφορα πολυμερή [44]

	Χύτευση με έγχυση	Εκβολή	Χύτευση με εκβολή	Εκβολή μεμβράνης	Χύτευση με εμφύσηση	Νηματοποίηση	Θερμοσχηματισμός
Άμυλο	X	X	X	X			
Κυτταρίνη	X	X			X		
PHB	X	X	X	X	X		X
PHB-PHV	X	X	X	X	X	X	X
PLA	X	X		X	X	X	X
PBS	X	X					
PCL	X	X	X		X	X	X
PBST	X	X		X			X
PBAT		X	X	X			
PTMAT		X	X	X		X	
PVA	X	X		X		X	X
PP,PE+	X	X	X	X	X	X	X
πρόσθετα							
Άμυλο+PVA	X	X		X	X	X	

Πίνακας 2.5: Δυνατότητες επεξεργασίας κυριότερων βιοπολυμερών [38,45]

Τέλος, στον πίνακα 2.6 παρουσιάζονται οι βασικότερες θερμομηχανικές ιδιότητες των πιο βασικών βιοπολυμερών σε σχέση με τα πιο κοινά συμβατικά πολυμερή. Όπως παρατηρείται, με εξαίρεση τη σχετικά μεγάλη ψαθυρότητα του, το PLA παρουσιάζει πολύ καλές θερμικές ιδιότητες σε σχέση με τα περισσότερα υλικά, καθώς και επίσης μεγάλη ακαμψία και αντοχή.

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση θραύσης (%)
LDPE	-100	98-115	8-20	300-500	100-1000
PCL	-60	59-64	4-28	390-470	700-1000
Άμυλο	-	110-115	35-80	600-850	580-820
PBAT	-30	110-115	34-40	-	500-800
PTMAT	-30	108-110	22	100	700
PS	70-115	100	34-50	2300-3300	1.2-2.5
Κυτταρίνη	-	-	55-120	3000-5000	18-55
PLA	40-70	130-180	48-53	3500	30-240
PHB	0	140-180	25-40	3500	5-8
PHA	-30-10	70-170	18-24	700-1800	3-25
PHB-PHV	0-30	100-190	25-30	600-1000	7-15
PVA	58-85	180-230	28-46	380-530	-
Οξική κυτταρίνη	-	115	10	460	13-15
PET	73-80	245-265	48-72	200-4100	30-300
PGA	35-40	225-230	890	7000-8400	30
PEA	-20	125-190	25	180-220	400

**Πίνακας 2.6:** Θερμομηχανικές ιδιότητες διαφόρων πολυμερών υλικών [45]

## 2.7 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Τα σημαντικά πλεονεκτήματα του Πολυγαλακτικού οξέος, καθώς και οι ανταγωνιστικές του ιδιότητες, το καθιστούν κατάλληλο για αρκετές εμπορικές εφαρμογές, αλλά και θελκτικό προς έρευνα σχετικά με τις πιθανές μελλοντικές εφαρμογές του. Παρ'όλα αυτά, ανάλογα με την εφαρμογή, πιθανόν να απαιτούνται κάποιες τροποποιήσεις στο PLA ώστε να το καθιστούν κατάλληλο για τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Ένα από τα πλεονεκτήματα του, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι αυτή του η δυνατότητα, να μπορεί να τροποποιηθεί με διάφορες τεχνικές. Επιγραμματικά αναφέρονται οι ιδιότητες που ενδέχεται να χρειάζονται τροποποίησης, έτσι ώστε να μη περιορίζεται η χρήση του υλικού στις εφαρμογές [38]:

## 2. ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

---

- Ιδιότητες φραγμού
- Αντοχή
- Ακαμψία
- Παραμόρφωση θραύσης
- Ιδιότητες θραύσης
- Σκληρότητα
- Δυναμικές ιδιότητες
- Θερμική σταθερότητα
- Θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης
- Κρυσταλλικότητα
- Ρυθμός διάσπασης/βιοδιάσπασης
- Ιδιότητες κρούσης
- Χαμηλότερη τιμή
- Επιβράδυνση φλόγας[46, 47]

Τα τελευταία χρόνια, πραγματοποιείται μεγάλη έρευνα ως προς την τροποποίηση του πολυγαλακτικού οξέος. Οι σημαντικότερες τεχνικές είναι οι εξής [38]:

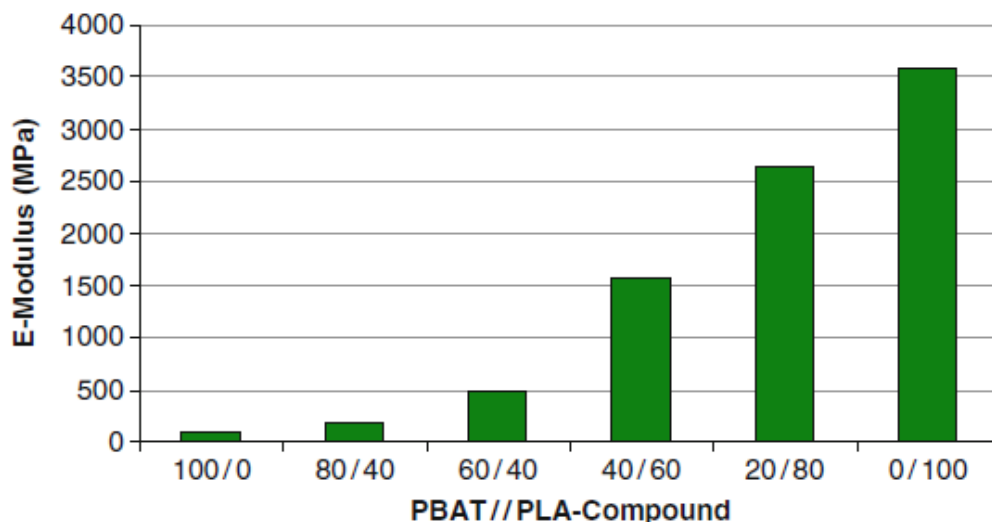
- Τροποποίηση της μήτρας με πλαστικοποιητή τριακετίνης ή κιτρικού τριβουτυλίου [48], τροποποίηση με τάλκη [49], τροποποίηση με διλειτουργικό κυκλικό εστέρα [50], τροποποίηση με Poly(1,3-butylene adipate) [51], χρήση πλαστικοποιητών όπως πολύ(αιθυλενο-γλυκόλη) και μονο-εστέρες γλυκόζης [52], κιτρικοί εστέρες για πλαστικοποίηση [53].
- Συμπολυμερισμός με: ε-Καπρολακτόνη [54], Πολυβινυλοχλωρίδιο [55], Ακρυλονιτρίλιο-Βουταδιένιο-στυρένιο [56].
- Φυσική κατεργασία : Γήρανση [57], Ανόπτση [58, 59], Χρήση θερμοπρέσσας στο κενό και τεχνικές εξώθησης στερεάς κατάστασης [60].
- Ανάμιξη PLA με άλλα πολυμερή όπως: Οξικό Πολυβινύλιο [61], Άμυλο με πλαστικοποιητές [62-64], Πολυανθρακικό [65], Πολυαιθυλενοξείδιο (PEO) [66], Πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) [67], Αιθυλένιο-βινυλική αλκοόλη (EVOH) [68], Πολυκαπρολακτόνη (PCL) [69,70], Πολυγλυκολικό οξύ (PGA) [71, 72], Πολύ(Βουτυλένιο αδιπικό τερεφθαλικό) (PBAT) [73-76]. Τα μείγματα με Πολυγλυκολικό οξύ είναι τα πιο συνηθισμένα και εμπορικά, με αρκετές πατέντες και αρκετά προϊόντα στον τομέα της ιατρικής (ράμματα, βίδες κτλ.). Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε εμπορικό μείγμα PLA/PBAT για το οποίο θα υπάρξουν λεπτομέρειες στη συνέχεια.
- Εισαγωγή νανοσωματιδίων/μικροσωματιδίων/μακρών ή κοντών ινών στη μήτρα. Με την κατασκευή σύνθετων/νανοσύνθετων Πολυγαλακτικού οξέος, πετυχαίνεται βελτίωση σε αρκετές ιδιότητες, γι' αυτό ο συγκεκριμένος



τομέας παρουσιάζει τεράστιο ενδιαφέρον για τον τομέα της επιστήμης των υλικών τα τελευταία χρόνια. Στα επόμενα κεφάλαια (Κεφ. 4,5) θα παρουσιαστούν αποτελέσματα στα πλαίσια της παρούσας διατριβής για νανοσύνθετα και σύνθετα πολυγαλακτικού οξέος και μείγματος αυτού, καθώς και βιβλιογραφική επισκόπηση.

### **Μείγμα PLA/PBAT**

Το Πολύ(Βουτυλένιο αδιπικό τереφθαλικό) (PBAT) είναι ένας βιοδιασπώμενος αλειφατικός-αρωματικός πολυεστέρας, βασιζόμενος στο πετρέλαιο [77]. Η εμπορική ονομασία του PBAT από τη Γερμανική εταιρεία BASF, είναι Ecoflex®. Πρόκειται για κομποστοποιήσιμο υλικό, δυνάμενο να συγκολληθεί, ανθεκτικό στο σκίσιμο και ιδανικό για εύκαμπτες μεμβράνες [78]. Έχει δειχθεί πως η ποσότητα βουτυλενίου αδιπικού επηρεάζει τη δομή στερεάς κατάστασης και τις θερμικές ιδιότητες του πολυεστέρα σε σύγκριση και με το εμπορικό προϊόν [79]. Από την άλλη μεριά, το Πολυγαλακτικό οξύ είναι ένα διαφανές, αρκετά άκαμπτο πολυμερές, του οποίου η μεγάλη ακαμψία το καθιστά ακατάλληλο για εφαρμογές πιο εύκαμπτες, για παράδειγμα σε μεμβράνες ή διάφορες συσκευασίες [77]. Έτσι λοιπόν για να μειωθεί αποτελεσματικά η ακαμψία, μείγματα του PLA με το Ecoflex® μπορούν να χρησιμοποιηθούν [76]. Στο σχήμα 2.4 φαίνεται πως επηρεάζεται το μέτρο ελαστικότητας, δηλαδή η ακαμψία του υλικού από την αναλογία των δύο πολυμερών.



Σχήμα 2.4: Μέτρο ελαστικότητας μειγμάτων PLA/ Ecoflex® με μεταβλητές αναλογίες [77]

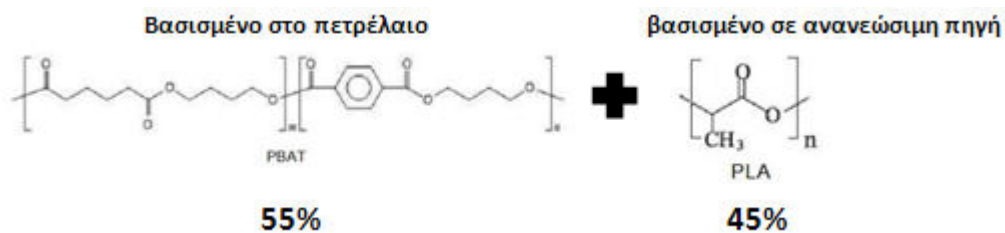
## 2. ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ

Γενικά η προσθήκη PBAT στοχεύει στη μείωση της ακαμψίας και την αύξηση της ευκαμψίας, έτσι μπορεί να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες ρυθμίζοντας την αναλογία των υλικών.



Εικόνα 2.9: Δυνατότητες εφαρμογών σε σχέση με το μείγμα που θα προτιμηθεί [78]

Το μείγμα PLA/PBAT που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή, έχει εμπορική ονομασία Ecovio® από την εταιρεία BASF, με αναλογία 45% PLA κ.β. και 55% Ecoflex® κ.β. Η προσθήκη του πολυγαλακτικού οξέος, υλικό που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, καθιστά το τελικό μείγμα ως «μερικώς» βιοϋλικό (partially bio-based).



Εικόνα 2.10: Σύσταση Ecovio®

---

## 2.8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

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. Έτσι λοιπόν, κύριο μέλημα είναι η μείωση της τιμής του, η οποία θα επιτευχθεί μόνο με τη μείωση του κατασκευαστικού κόστους του γαλακτικού οξέος. Η μείωση του κόστους των υλικών από το οποίο θα παραχθεί το γαλακτικό οξύ αλλά και των διαδικασιών ζύμωσης, θα επιφέρει και τη μείωση του τελικού προϊόντος [80]. Οι βιοτεχνολογικές διαδικασίες που θα οδηγήσουν σε παραγωγή γαλακτικού οξέος από φθηνότερη πρώτη ύλη χρήζουν βελτίωσης ώστε να γίνει το προϊόν ανταγωνιστικό σε σχέση με τα παραγώμενα από χημικές πηγές [81]. 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 [82]. Εκτός από τη μείωση της τιμής, καθώς το PLA είναι σχετικά ακριβό υλικό συγκρινόμενο με ανταγωνιστικά του πλαστικά, πρέπει να αντιμετωπιστούν πιθανοί περιορισμοί που προκύπτουν από τις ιδιότητες του, όπως η χαμηλή θερμική σταθερότητα ή οι μη ικανοποιητικές ιδιότητες φραγμού του [83]. Επίσης, η μεγάλη ψαθυρότητά του, δύναται να αντιμετωπιστεί έτσι ώστε να μπορεί να ανταποκριθεί σε εφαρμογές, κυρίως με χρήση πλαστικοποιητών, με στόχο την επίτευξη μιας ισοροπίας μεταξύ ακαμψίας και ευκαμψίας, καθώς η πλαστικοποίηση οδηγεί σε μείωση ακαμψίας και αντοχής [80]. Γενικά, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, υπάρχει δυνατότητα μέσω διαφόρων διαδικασιών τροποποίησης, να μεταβληθούν όλες οι ιδιότητες του Πολυγαλακτικού οξέος.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

### 3.1 ΥΛΙΚΑ

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν 3 βιοδιασπώμενα πολυμερή υλικά και 4 διαφορετικά μέσα ενίσχυσης τους. Στην επόμενη παράγραφο περιγράφονται οι τρόποι παρασκευής των σύνθετων/νανοσύνθετων υλικών για κάθε περίπτωση. Τα υλικά που μελετήθηκαν είναι τα εξής:

#### Βιοδιασπώμενες πολυμερικές μήτρες

- **Πολυγαλακτικό οξύ (PLA)**, προμηθευμένο από τη NatureWorks LLC (Minnetonka, MN). Ο τύπος που επιλέχθηκε είναι ο 2002D με περιεχόμενο D 4.25%, υπολειμματικό πολυμερές 0.3% και πυκνότητα  $1.24 \text{ g/cm}^3$ .
- **Ecovio®**, προμηθευμένο από τη BASF SE (Ludwigshafen, Germany). Ο επιλεγμένος τύπος είναι ο L BX 8145, πυκνότητας  $1.24\text{-}1.26 \text{ g/cm}^3$ .
- **Bionolle® 1001**, προμηθευμένο από τη Flexorack SA (Αθήνα, Ελλάδα), πυκνότητας  $1.26 \text{ g/cm}^3$ . Πρόκειται για συγκεκριμένο εμπορικό τύπο του πολυμερούς Πολυβουτυλενίου ηλεκτρικού (PBS).

#### Ενισχυτικά

- **Silica Aerosil® R972**. Πρόκειται για νανοσωματίδια πυριτίας κατεργασμένα με διμεθυλδιχλωροσιλάνιο, προμηθευμένα από τη Degussa Chemicals (Marl, Germany). Η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων είναι 16 nm και η επιφάνεια τους  $130 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

- **Nanomer® I30 E.** Πρόκειται για νανοσωματίδια (φυλλόμορφοι πηλοί) μοντμοριλονίτη (MMT) τροποποιημένα με δεκαοκτυλαμίνη, προμηθευμένα από τη Nanocor® (Arlington Heights, IL).
- **Flax NCF Bcomp® ampliTex® 5030.** Πρόκειται για μακρές ίνες λιναριού πυκνότητας  $1.35 \text{ g/cm}^3$  (Εικόνα 3.1), προμηθευμένο από την εταιρεία R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH (Waldenbuch, Germany).



Εικόνα 3.1: Flax NCF Bcomp® AmpliTex® 5030

- **Wood-flour.** 3 διαφορετικού τύπου ίνες ξύλου, προμηθευμένες από τη J. Rettenmaier & Sohne (Rosenberg, Germany). Στον πίνακα 3.1 περιγράφονται οι 3 τύποι ινών (Εικόνα 3.2).

Ονομασία ίνας	Πρώτη ύλη	Μέθοδος σωματιων (μm)	Πυκνότητα (g/l)
Lignocel® BK 40-90	Επιλεγμένα κωνοφόρα	300-500	170-230
Arbocel® C320	Ακατέργαστη κυτταρίνη	200-500	160-240
Arbocel® C100	Ακατέργαστη κυτταρίνη	70-150	140-200

Πίνακας 3.1: Τα 3 διαφορετικά είδη ινών ξύλου



**Εικόνα 3.2:** Μορφή των ινών (A) Lignocel® BK 40-90, (B) Arbocel® C320, (C) Arbocel® C100

### **3.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ/ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Η προετοιμασία και η παρασκευή όλων των σύνθετων και των νανοσύνθετων υλικών που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, πραγματοποιήθηκε στο Κτίριο Αντοχής Υλικών, στο εργαστήριο πολυμερών και σύνθετων υλικών. Κάθε κατασκευαστής πολυμερικών υλικών προτείνει κάποιες πρότυπες συνθήκες επεξεργασίας του εκάστοτε υλικού (θερμοκρασία ανάμιξης κ.α.), με ένα εύρος παραμέτρων οι οποίες παίζουν καθοριστικό ρόλο στις ιδιότητες του υλικού. Ακόμα περισσότερο, στα πλαίσια της μελέτης σύνθετων/νανοσύνθετων υλικών, η ανάμιξη παίζει πιο καθοριστικό ρόλο, καθώς απαιτείται καλή διασπορά των ενισχυτικών μέσα στη μήτρα, κυρίως για τα νανοσωματίδια με τα οποία ενισχύουμε τις πολυμερικές μήτρες με χαμηλές περιεκτικότητες κατά βάρος. Έτσι, μια καλή ανάμιξη απαιτείται για την αποφυγή συσσωματωμάτων και την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων, η οποία θα οδηγήσει σε καλύτερες ιδιότητες. Από την άλλη πλευρά, οι υψηλές θερμοκρασίες αλλά και οι μεγάλες διατμητικές τάσεις που δέχεται το υλικό κατά την επεξεργασία του, αναμένεται να συντελέσουν σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων του. Έτσι λοιπόν απαιτείται ένας βέλτιστος συνδυασμός συνθηκών επεξεργασίας. Στην παρούσα διατριβή δεν επικεντρωθήκαμε στις συνθήκες επεξεργασίας, οι οποίες επιλέχθηκαν με το σκεπτικό της λιγότερης δυνατής υποβάθμισης του υλικού και με βάση μελέτες σε παρόμοια υλικά από άλλους ερευνητές. Έτσι λοιπόν σε κάθε σειρά πειραμάτων επιλέχθηκαν συγκεκριμένες συνθήκες για τη σύγκριση των υλικών μεταξύ τους, κρατώντας τις συνθήκες επεξεργασίας σταθερές. Στη διεθνή βιβλιογραφία λίγες μελέτες έχουν

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

γίνει, οι οποίες να επικεντρώνονται στις συνθήκες ανάμιξης. Σε μελέτη πολυγαλακτικού οξέος με σωματίδια μοντμορριλονίτη [84], δείχθηκε πως οι συνθήκες ανάμιξης επηρεάζουν πιο πολύ το μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου, με αποκλίσεις της τάξεως του 100%, και φάνηκε πως ο χρόνος ανάμιξης είναι καθοριστικός, καθώς ο μικρότερος χρόνος ανάμιξης έδωσε το πιο άκαμπτο υλικό. Επίσης φαίνεται πως κρατώντας χαμηλότερα την ταχύτητα περιστροφής στην ανάμιξη αλλά και τη θερμοκρασία, πετυχαίνουμε τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες. Παρόμοια εικόνα συναντήθηκε και για σύνθετα Mater-Bi® με ίνες ξύλου όπου οι χαμηλότερες στροφές στην ανάμιξη και η χαμηλότερη θερμοκρασία έδωσαν τις καλύτερες ιδιότητες [85]. Σε άλλη μελέτη πολυγαλακτικού οξέος με σωματίδια μοντμορριλονίτη με ανάμιξη σε εξωθητή διπλού κοχλίου, οι βέλτιστες συνθήκες δείχθηκε πως ήταν μεγάλη ταχύτητα ανάμιξης (100 rpm) για ένα λεπτό και μικρή για άλλα 5 λεπτά (25 rpm) [86]. Από την άλλη πλευρά, παρόλο που ο μεγάλος χρόνος ανάμιξης υποβαθμίζει τις ιδιότητες του υλικού, πρέπει να δοθεί προσοχή ώστε να είναι αρκετός για την καλή ανάμιξη όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Με βάση λοιπόν τη βιβλιογραφία, τις προδιαγραφές των κατασκευαστών αλλά και τη λογική της λιγότερης δυνατής υποβάθμισης επιλέχθηκαν οι συνθήκες που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2 για τις 5 σειρές παρασκευής υλικών της διατριβής.

σειρά	1	2	3	4	5		
μήτρα	PLA	PLA	Ecovio®	Ecovio®	PLA	Ecovio®	Bionolle®
ενισχυτικό	MMT/Si	Si	Si	WF	flax	flax	flax
χρόνος ανάμιξης (μήτρα+ενισχυτικό) (min)	2+3	2+2	2+3	2+3	-	-	-
θερμοκρασία ανάμιξης (°C)	160	180	180	180	-	-	-
ταχύτητα Περιστροφής (RPM)	40	40	40	40	-	-	-
Συνθήκες ξήρανσης pellets	45 ° 8 h	75°C 4 h	75 °C 4 h	75 °C 4 h	75 °C 4 h	75 °C 4 h	75 °C 4 h
Συνθήκες ξήρανσης ενισχυτ.	-	-	-	80 °C 24 h	-	-	-
θερμοκρασία θερμοπρέσας (°C)	130	130	130	130	124	124	104
πίεση θερμοπρέσας (MPa)	14	20	10	10	20	20	20

Πίνακας 3.2: Συνθήκες παρασκευής υλικών

Αρχικά τα υλικά σε μορφή σβώλων, ξηράνθηκαν με βάση προδιαγραφή του κατασκευαστή σε ειδικό κλίβανο ξήρανσης (Εικόνα 3.3), στις συνθήκες που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2. Αυτό συνέβη λόγω της φύσης των συγκεκριμένων



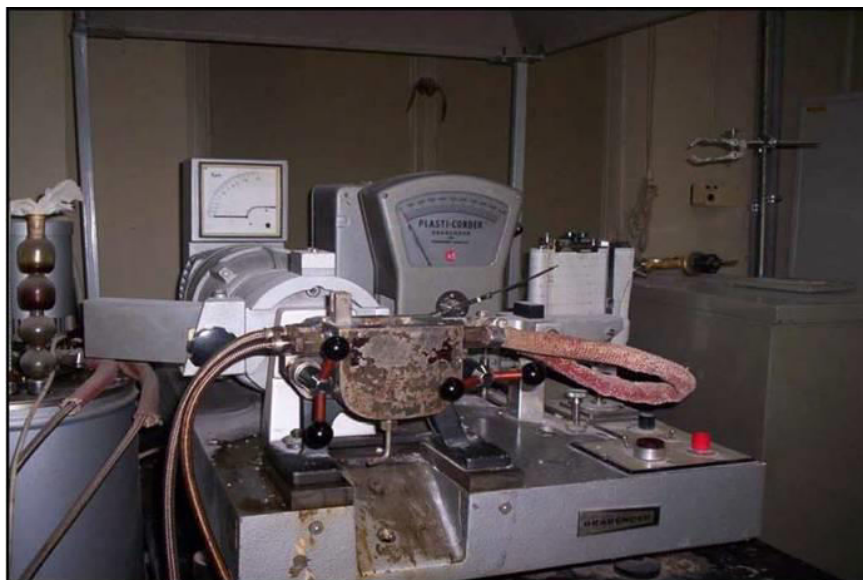
---

βιοδιασπώμενων υλικών να απορροφούν υγρασία (υγροσκοπικά υλικά), και έτσι για την απομάκρυνση της χρήζεται απαραίτητη η ξήρανση τους πριν τη λοιπή επεξεργασία.



**Εικόνα 3.3:** Το υλικό σε σβώλους και ο κλίβανος ξήρανσης

Εν συνεχεία, η πολυμερική μήτρα στη μορφή σβώλων εισήχθη στον αναμεικτήρα Brabender του εργαστηρίου πολυμερών και σύνθετων υλικών (Εικόνα 3.4) και αφού αναμείχθηκε για επιλεγμένο χρόνο (πίνακας 3.2), τα εκάστοτε ενισχυτικά προστέθηκαν για τη συνέχεια της ανάμιξης.



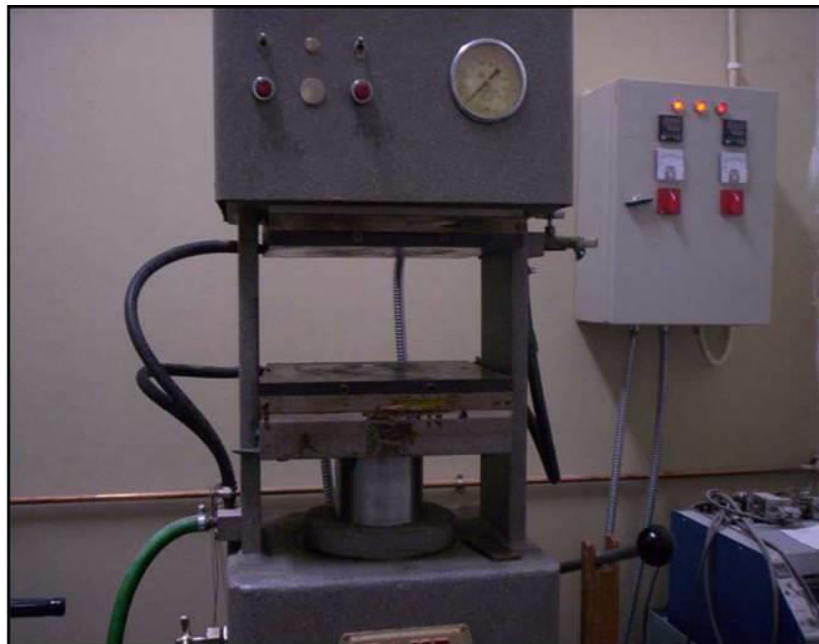
**Εικόνα 3.4:** Αναμεικτήρας Brabender του εργαστηρίου

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ



**Εικόνα 3.5:** Παράθυρο ανάδευσης του αναμεικτήρα και η μάζα με τη μορφή που εξάγεται μετά το πέρας της ανάμιξης

Αφου ολοκληρωθεί η ανάμιξη των υλικών, συνεχίζουμε με τη μορφοποίηση της «μάζας» που έχει εξαχθεί από τον αναμεικτήρα (Εικόνα 3.5). Για τη μορφοποίηση χρησιμοποιήθηκε θερμοπρέσσα «DAKE» με πλάκες τετραγωνικής διατομής 32 cm, μεγίστου βάρους 50 tn και μέγιστης θερμοκρασίας πλακών 315 °C (Εικόνα 3.6 ). Οι συνθήκες της θερμοπίεσης για την εκάστοτε σειρά παρασκευής υλικών παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.2.



**Εικόνα 3.6:** Θερμοπρέσσα εργαστηρίου

Τέλος, για την πραγματοποίηση των πειραμάτων του εφελκυσμού, της κάμψης αλλά και για την προετοιμασία δοκιμών για δυναμική μηχανική ανάλυση και

ερπυσμό, χρησιμοποιήθηκαν κοπτικά καλούπια (Εικόνα 3.7) με σκοπό το σχηματισμό δοκιμίων όπως της Εικόνας 3.8.



**Εικόνα 3.7:** Κοπτικά καλούπια



**Εικόνα 3.8:** Δοκίμια εφελκυσμού αριστερά, κάμψης στο κέντρο και εφελκυσμού στο DMA δεξιά

Όσον αφορά τη 5<sup>η</sup> σειρά παρασκευής υλικών με μήτρα πολυμερούς και ενίσχυση με μακρές ίνες από λινάρι, η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε δεν περιλάμβανε ανάμιξη στο Brabender. Για τα συγκεκριμένα υλικά, κατασκευάστηκαν λεπτές μεμβράνες από την αντίστοιχη μήτρα πάχους 0.2 mm και εν συνεχεία τοποθετήθηκαν εναλάξ στρώσεις από μεμβράνης-υφάσματος λιναριού (Εικόνα 3.9) και συμπιέστηκαν στη θερμοπρέσσα. Η συγκεκριμένη τεχνική αναφέρεται στη

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

---

βιβλιογραφία ως “film stacking method” [87] και όπως είναι προφανές όλη η ανάμιξη πολυμερούς-ινών συμβαίνει κατά τη διάρκεια της θερμοσυμπίεσης. Έτσι λοιπόν συμπεραίνουμε πως οι παράμετροι που θα εισάγουμε στη θερμοπρέσσα παίζουν κρίσιμο ρόλο στην τελική έκβαση του υλικού και πιθανόν οι βέλτιστες ιδιότητες να επιτυγχάνονται με μεγαλύτερες θερμοκρασίες από εκείνες που επιλέχθηκαν. Η τελική μορφή των πλακών φαίνεται στην Εικόνα 3.10.



**Εικόνα 3.9:** Film stacking method



**Εικόνα 3.10:** Πλάκες που εξήχθησαν

---

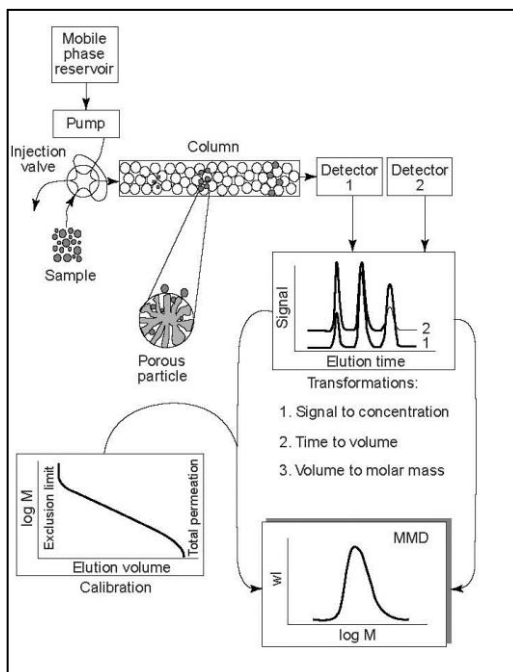
### **3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ**

#### **3.3.1 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ (SEC)**

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.

Αρχικά 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 [88].

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ



Εικόνα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση SEC



Εικόνα 3.12: Τυπική στήλη που χρησιμοποιείται στη SEC

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

### 3.3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, γνωστό ως SEM, είναι ένα μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια αντί για φως ώστε να σχηματίσει μια εικόνα. Από το

---

1950 όταν και άρχισαν να αναπτύσσονται έχουν διαμορφώσει νέα πεδία ερευνών στις επιστημονικές κοινότητες της ιατρικής και της φυσικής. Τα SEM έχουν επιτρέψει στους ερευνητές να εξετάσουν μία πολύ μεγαλύτερη ποικιλία δειγμάτων λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που προσφέρουν σε σχέση με τα παραδοσιακά μικροσκόπια. Το SEM προσφέρει μεγαλύτερο βάθος πεδίου ώστε να μπορούμε να εστιάσουμε σε περισσότερα του ενός δείγματα. Το SEM έχει πολύ υψηλότερη ανάλυση ώστε δείγματα που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους να μπορούν να μεγεθυνθούν σε πολύ υψηλότερα επίπεδα. Μιας και το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνήτες αντί για φακούς οι ερευνητές ελέγχουν πολύ καλύτερα το βαθμό μεγέθυνσης. Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω καθώς και τις πολύ καθαρές εικόνες που προσφέρει το SEM αποτελεί ένα από τα πιο χρήσιμα εργαλεία στην έρευνα σήμερα [89].

Το SEM απεικονίζει την επιφάνεια του προς μελέτη δείγματος σαρώνοντάς τη με μία δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (μεταξύ 0.5 keV και 40 keV). Έτσι είναι εφικτή μεγέθυνση μέχρι και 1000000x σε σχέση με ένα οπτικό μικροσκόπιο που μπορεί να φτάσει 2000x.

Ένα σχήμα μιας διάταξης SEM μπορούμε να δούμε παρακάτω (Εικόνα 3.13). Τα ηλεκτρόνια της διάταξης παράγονται θερμιοτικά από θερμαινόμενη κάθοδο και στη συνέχεια επιταχύνονται από διαφορά δυναμικού. Η δέσμη των ηλεκτρονίων κατευθύνεται και εστιάζεται με ηλεκτρονικούς 'φακούς' για να σχηματιστεί η εικόνα. Οι φακοί αποτελούνται από πηνία για παραγωγή μαγνητικού πεδίου και κατευθύνουν τη δέσμη των ηλεκτρονίων βάσει της δύναμης Lorentz. Έπειτα, τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος παράγοντας κάποιο σήμα (δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ακτίνες X, ηλεκτρόνια Auger) από το οποίο παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία της επιφάνειας του, τη σύστασή του και την ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Όταν τα ηλεκτρόνια δέσμης αλληλεπιδράσουν με το δείγμα, χάνουν ενέργεια από σκεδάσεις και απορροφήσεις καθώς εισχωρούν στο εσωτερικό του, σε βάθος 100nm με 5 μm από την επιφάνειά του ανάλογα με την πυκνότητα του υλικού. Τα είδη των αλληλεπιδράσεων που παρατηρούνται είναι ελαστική σκέδαση, ανελαστική σκέδαση με αποτέλεσμα την εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων από το δείγμα και εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (ορατή και ακτίνες X) από τις διεγέρσεις και αποδιεγέρσεις των ατόμων του δείγματος.

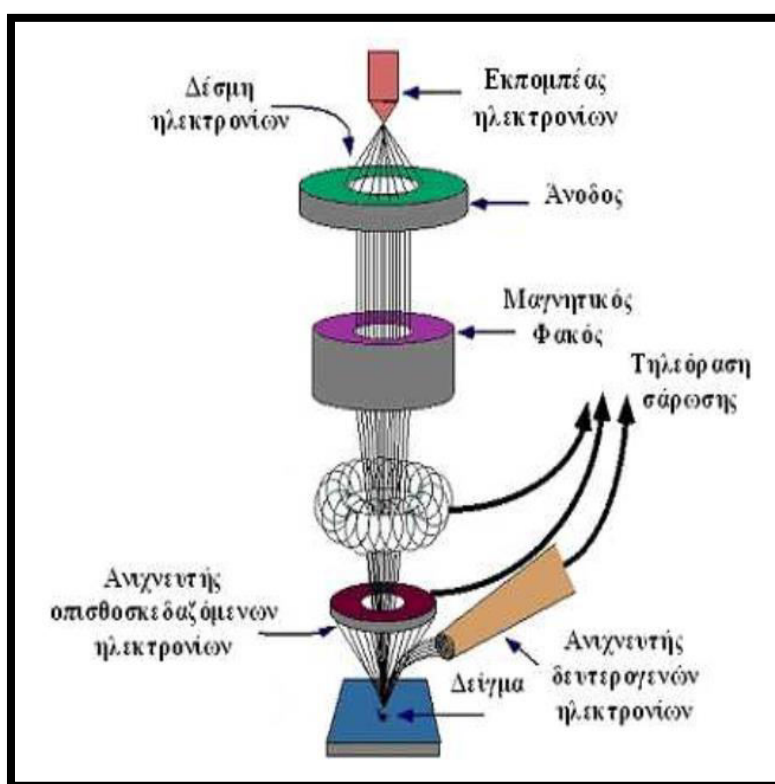
Μπορούμε να μετρήσουμε τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και την ακτινοβολία με κατάλληλους ανιχνευτές. Η κηλίδα μιας οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη σε συγχρονισμό με τη δέσμη των ηλεκτρονίων και η φωτεινότητα της διαμορφώνεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Από την κατανομή της έντασης των σημάτων και από τον αριθμό των δευτερογενών ηλεκτρονίων, μπορούμε να κατασκευάσουμε μία εικόνα της επιφάνειας του δείγματος [90].

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

Το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και σύσταση της επιφάνειας του δείγματος. Αν εφαρμόσουμε ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ακτίνων X μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης [91].

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, ελήφθησαν φωτογραφίες με απ'ευθείας παρατήρηση της τοπολογίας της επιφάνειας του δείγματος, από οπτικό μικροσκόπιο σάρωσης Nova™ NanoSEM 230 (FEI, Hillsboro, OR) με λειτουργία σε τάση επιτάχυνσης μεταξύ 5 και 15 eV.



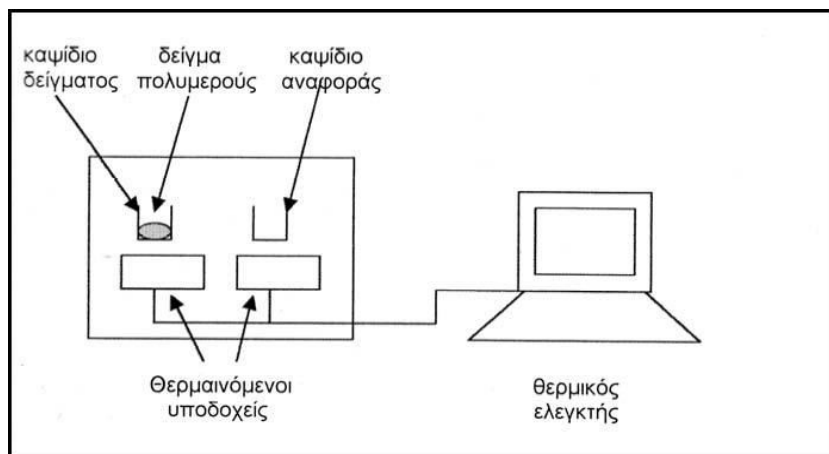
Εικόνα 3.13: Αρχή λειτουργίας SEM

#### 3.3.3 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

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. Η αρχή της



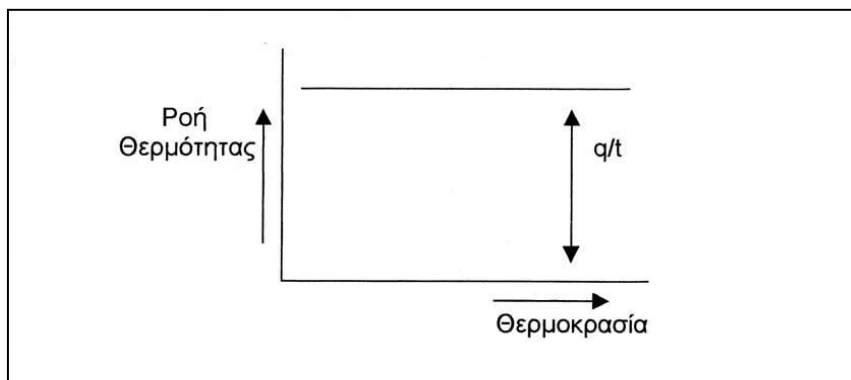
λειτουργίας του DSC φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικ. 3.14). Πιο αναλυτικά, μέσα σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, όπου το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς που εξετάζεται, ενώ το άλλο είναι κενό (καψίδιο αναφοράς). Στο περιβάλλον των υποδοχέων με 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 3.14:** Αρχή λειτουργίας 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 σχήμα της ροής της θερμότητας ως προς την θερμοκρασία, δηλαδή ένα θερμογράφημα. Η μορφή του διαγράμματος αυτού είναι η ακόλουθη.

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

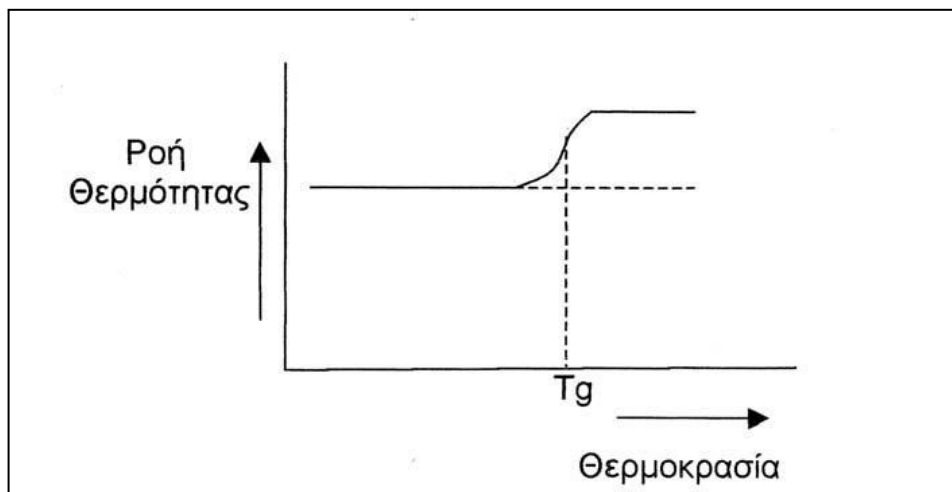


Σχήμα 4.1: Μορφή θερμογραφήματος

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:

$$(q/t) / (\Delta T/t) = q/\Delta T = C_p \quad (3.1)$$

Από κάποια θερμοκρασία και μετά, το σχήμα DSC μεταβάλλεται όπως παρακάτω.

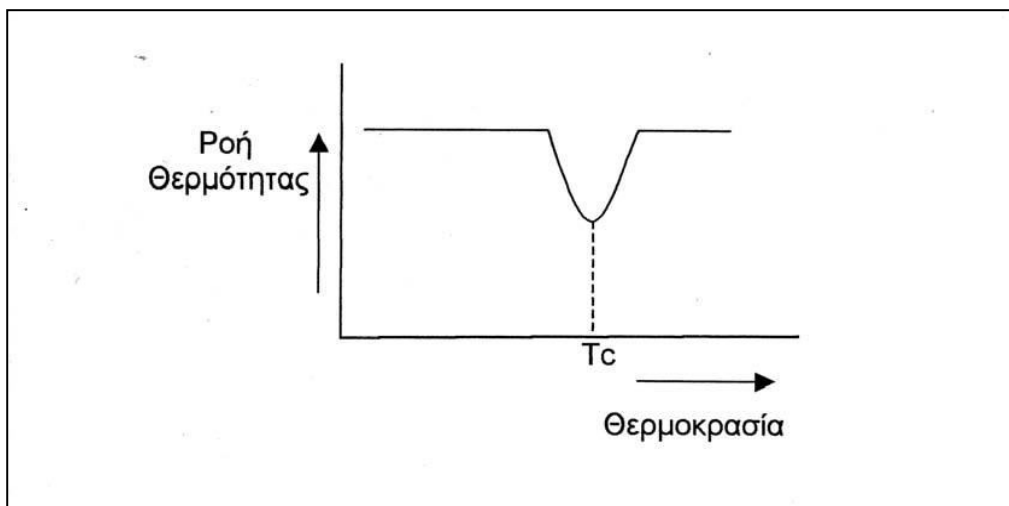


Σχήμα 4.2: Θερμογράφημα στην περιοχή της  $T_g$

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 σχήμα DSC υποδεικνύει ποια είναι θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς που μελετάται. Με άλλα λόγια το σχήμα

DSC είναι μια τεχνική προσδιορισμού της  $T_g$  των πολυμερών. Στο παραπάνω σχήμα η μεταβολή δεν είναι εντελώς απότομη αλλά συντελείται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος. Συνήθως παίρνουμε τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο σημείο καμπής στο σχήμα 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 [92]. Το σχήμα DSC θα πρέπει σε αυτή την φάση να παρουσιάζει την ακόλουθη μορφή (σχήμα 4.3).



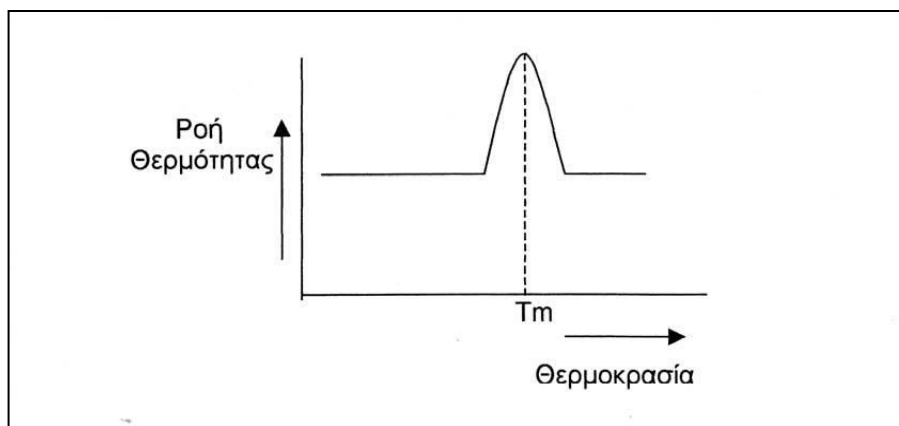
Σχήμα 4.3: Θερμογράφημα στην περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης

Η εμφανιζόμενη κοιλότητα στο σχήμα, 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 σχήμα DSC.

Εάν συνεχιστεί η θέρμανση των υποδοχέων και πέραν της  $T_c$ , θα προκύψει ακόμα μία θερμική μετάπτωση πρώτης τάξεως: την τήξη του ημικρυσταλλικού

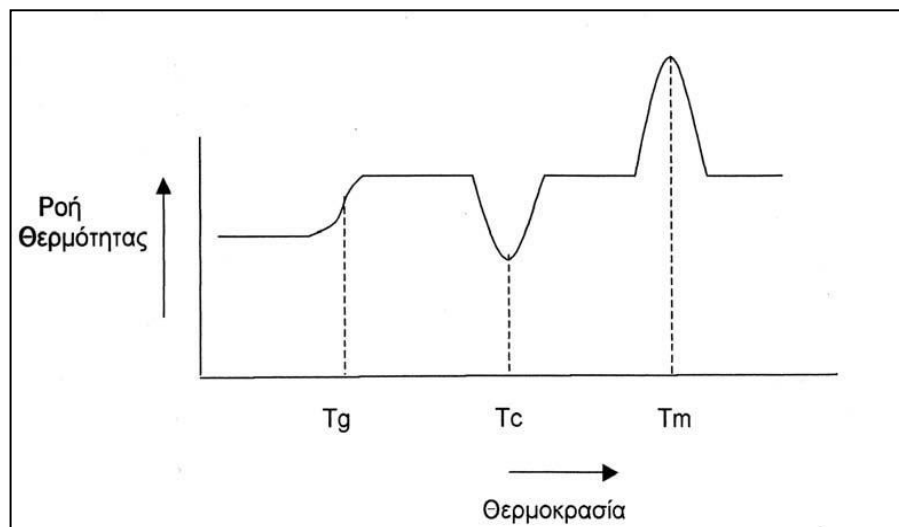
### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

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 σχήμα DSC ως μια κορυφή όπως φαίνεται παρακάτω [92].



Σχήμα 4.4: Θερμογράφημα στην περιοχή τήξης

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 [92].



Σχήμα 4.5: Τυπικό θερμογράφημα συνολικό

---

Εάν το πολυμερές είναι άμορφο και όχι κρυσταλλικό, το σχήμα 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  $\Delta H_m$ . Η διαδικασία προσδιορισμού του βαθμού κρυσταλλικότητας είναι η ακόλουθη. Αρχικά μετράμε το εμβαδόν της κορυφής τήξης του πολυμερούς στο σχήμα DSC. Αφού το σχήμα παριστά ροή θερμότητας ανά γραμμάριο υλικού ως προς τον ρυθμό θέρμανσης, το παραπάνω εμβαδόν θα δίνεται σε  $(J/g) \times (K/s)$ . 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 [92]:

$$H_m - H_c = H' \quad (3.2)$$

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  $m_{oi}$  του δείγματος [92]:

$$\% \text{ βαθμός κρυσταλλικότητας} = 100 \times m_c / m_{oi} \quad (3.3)$$

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο αντοχής υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου χρησιμοποιώντας τη διάταξη Setaram DSC 141. Ο ρυθμός με τον οποίο θερμάνθηκαν τα δοκίμια κυμαινόταν μεταξύ 5 και 10 °C/min.

### **3.3.4 ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΕΥΡΕΙΑΣ ΓΩΝΙΑΣ (WAXS)**

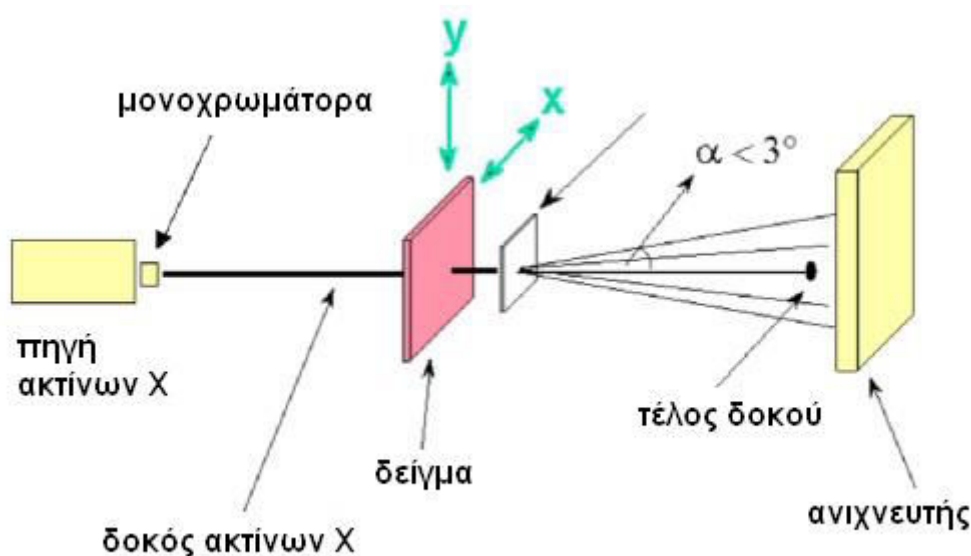
Οι όροι WAXS και WAXD (wide angle x-ray diffraction) συχνά συγχέονται καθώς έχουν πολύ μικρές διαφορές στην οργανολογία τους. Παρόλα αυτά η σκέδαση αποτελεί έναν πιο γενικό όρο από την περίθλαση που αναφέρεται στις κατασκευαστικές παρεμβολές των σκεδαζόμενων ακτίνων από τα κρυσταλλικά επίπεδα. Η WAXS αποτελεί ιδανική τεχνική εξέτασης κρυσταλλικών και μη

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

κρυσταλλικών υλικών. Η WAXS είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τα πολυμερή επειδή η μη κρυσταλλική, άμορφη δομή τους είναι χαρακτηριστική των πολυμερών ακόμα και για τα κρυσταλλικά πολυμερή που δεν είναι απολύτως κρυσταλλικά [93]. Στην τεχνική WAXS η απόσταση μεταξύ του δείγματος και του ανιχνευτή είναι μικρότερη και παρατηρούμε την περίθλαση σε μεγαλύτερες γωνίες. Με αυτή την τεχνική μπορούμε να καθορίσουμε το βαθμό κρυσταλλικότητας των πολυμερικών δειγμάτων.

Με βάση το μοτίβο περίθλασης μπορούμε να καθορίσουμε τη χημική σύνθεση, τη φάση και την υφή του προς εξέταση δείγματος. Ακόμα μπορούμε να εκτιμήσουμε το βαθμό κρυσταλλικότητας και τυχόν τάσεις του δείγματος.

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή το δείγμα σκανάρεται από ένα γωνιόμετρο και η ένταση της σκέδασης αποτυπώνεται γραφικά σαν συνάρτηση της γωνίας  $2\theta$ . Όταν οι ακτίνες X κατευθύνονται προς τα στερεά θα σκεδαστούν σε προβλεπόμενα μοτίβα βασισμένα στην εσωτερική δομή του στερεού (Εικόνα 3.15). Αυτά τα μοτίβα θα λέγαμε ότι αποτελούν το 'δαχτυλικό αποτύπωμα' του δείγματος [94]. Στη παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με τη συγκεκριμένη μέθοδο με τη συσκευή D500 SIEMENS (Munich, Germany) σε θερμοκρασία δωματίου με εύρος  $2-60^\circ$  ( $2\theta$ ) με χρησιμοποίηση φιλτραρισμένης με χαλκό  $K_\alpha$  ακτινοβολίας ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ).



Εικόνα 3.15: Διάταξη WAXS

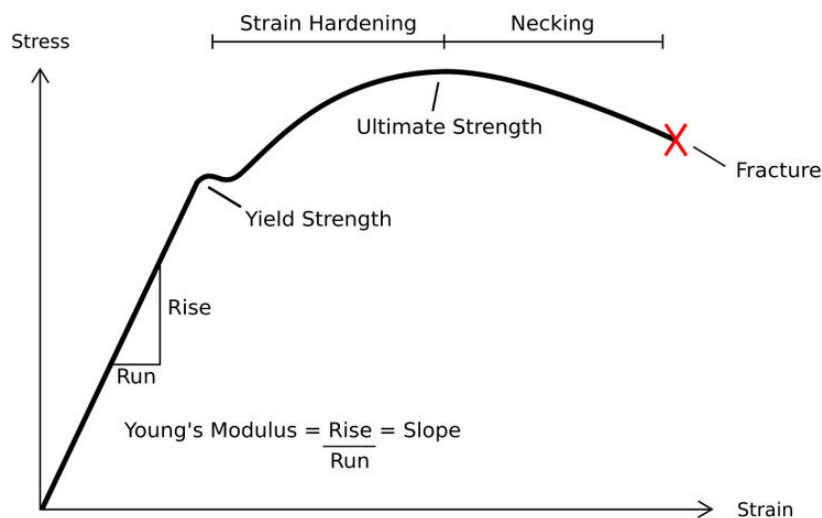
#### 3.3.5 ΔΟΚΙΜΗ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

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 ( $\sigma$ - $\epsilon$ ). 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 προϋστορία 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.

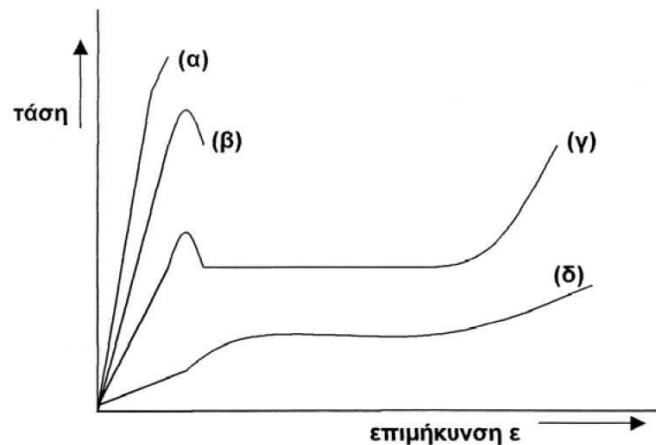
Στο σχήμα 3.6 φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) ενός πολυμερούς, ενώ στο σχήμα 3.7 εμφανίζονται 4 καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για διαφορετικές συμπεριφορές.



**Σχήμα 3.6:** Τυπικό σχήμα τάσης-παραμόρφωσης

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).

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ



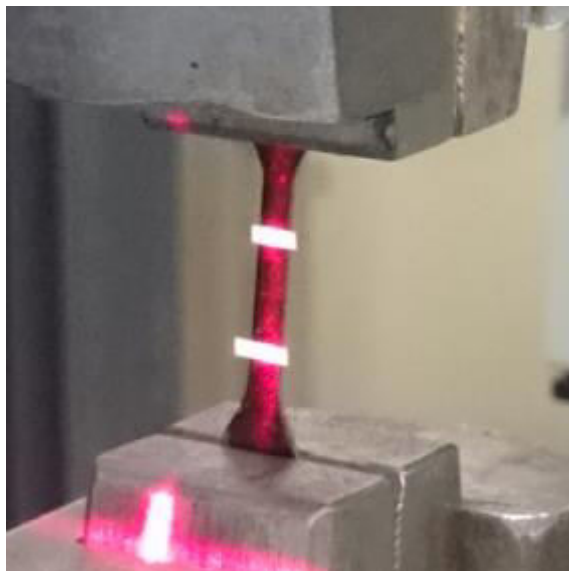
**Σχήμα 3.7:** (α) ψαθυρή θραύση, (β) Σημείο διαρροής και πλαστική θραύση ,(γ) Λαίμωση και ψυχρή έλαση, (δ) Ελαστοελαστική συμπεριφορά

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μια μηχανή εφελκυσμού τύπου Instron 1121 μέγιστου φορτίου 10 KN (Εικόνα 3.16) 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 3.17). Στην Εικόνα 3.18 παρουσιάζεται το γράφημα με την αρχή λειτουργίας του μηχανοσκόπου. Τα δοκίμια μορφής αλτήρων (dumbdell) φαίνονται στην Εικόνα 3.8.

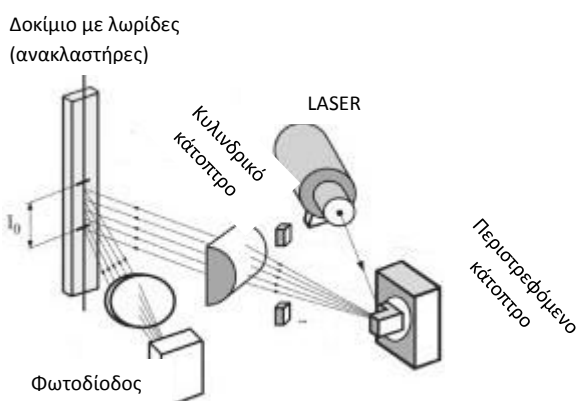


**Εικόνα 3.16:** Διάταξη Instron 1121





**Εικόνα 3.17:** Εφελκόμενο δοκίμιο με λωρίδες επικολλημένες, και η δέσμη laser για τη μέτρηση της παραμόρφωσης



**Εικόνα 3.18:** Αρχή λειτουργίας μηκυσιόμετρου laser

### 3.3.6 ΠΕΙΡΑΜΑ ΚΑΜΨΗΣ

Στην περίπτωση ψαθρών υλικών, όπως το σκυρόδεμα, οι πέτρες, το γυαλί, τα κεραμικά και τα οστά, για τη μελέτη της σχέσης τάσης παραμόρφωσης συνήθως δεν πραγματοποιούνται πειράματα εφελκυσμού. Σε αυτές τις περιπτώσεις η καταπόνηση σε κάμψη θεωρείται καταλληλότερη. Ειδικότερα στην περίπτωση των οστών η καταπόνηση σε εφελκυσμό δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί λόγω της γεωμετρίας τους καθώς δεν είναι εύκολο να συγκρατηθούν στις αρπαγές της μηχανής. Στα ινώδη υλικά (5<sup>η</sup> σειρά), τα οποία λόγω της φύσης τους αναμένονται να είναι ψαθυρά, επιλέχτηκε η δοκιμή σε κάμψη τριών σημείων ως επιπλέον δοκιμή.

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

Σε μια δοκιμή κάμψης τριών σημείων, όταν το φορτίο  $P$  εφαρμόζεται στη μέση του δοκιμίου, η κατανομή των τάσεων σε όλο το πλάτος του δείγματος παρουσιάζεται στην εικόνα 3.19.

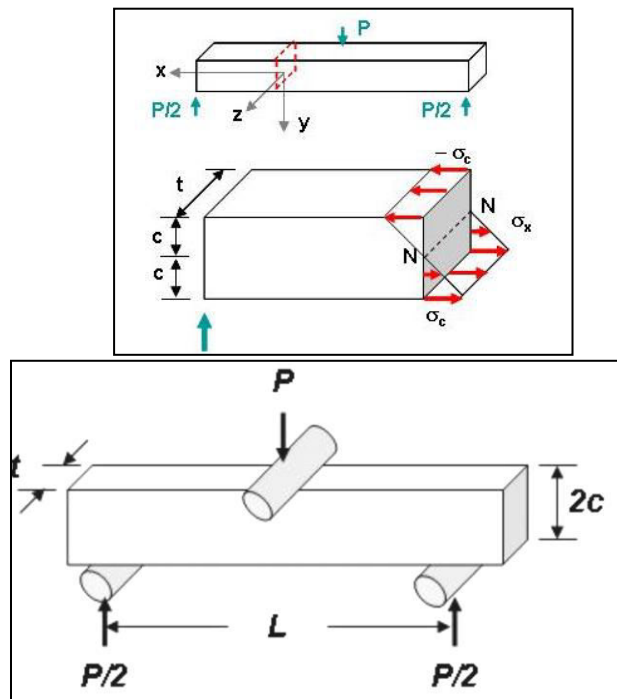
Η τάση είναι ουσιαστικά μηδέν στον ουδέτερο άξονα  $N-N$ , ενώ στο άξονα  $y$  προς τη θετική κατεύθυνση έχουμε ελκυστικές τάσεις ενώ προς την αρνητική κατεύθυνση έχουμε θλιπτικές τάσεις. Εντός της ελαστικής περιοχής, τα ψαθυρά υλικά εμφανίζουν μία γραμμική σχέση μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης, όπου η διαρροή συμβαίνει σε ένα λεπτό στρώμα της επιφάνειας του δείγματος όπου με τη σειρά του προκαλεί έναρξη ρωγμής με τελικό αποτέλεσμα την θράση του δοκιμίου.

Για ψαθυρά υλικά με γραμμική σχέση τάσης παραμόρφωσης, η τάση θραύσης  $\sigma_{\theta}$  μπορεί να είναι προσδιοριστεί από την εξίσωση 3.4:

$$\sigma_{\theta} = M \cdot c / I \quad (3.4)$$

Όπου το  $M$  είναι η ροπή κάμψης, το  $c$  είναι το ίσο με το μισό του πάχους του δοκιμίου και  $I$  η ροπή αδράνειας της διατομής του δοκιμίου ως προς τον άξονα  $z$ . Όταν το φορτίο  $P$  εφαρμόζεται στο μέσον ενός δοκιμίου μήκους  $L$  μεταξύ των δύο κυλίνδρων, η υψηλότερη ροπή κάμψης στο σημείο αυτό δίνεται από την εξίσωση 3.5 [95] :

$$M = PL/4 \quad (3.5)$$



Εικόνα 3.19. Γραφική αναπαράσταση της καταπόνησης σε κάμψη τριών σημείων και της κατανομής των τάσεων στην τομή του δοκιμίου

Η τάση θραύσης σε κάμψη ονομάζεται αντοχή σε κάμψη και είναι ελαφρώς διαφορετική από την τάση θραύσης που λαμβάνεται από τη δοκιμή εφελκυσμού. Ωστόσο, επειδή τα ψαθυρά υλικά έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη σε σχέση με τον εφελκυσμό, η θραύση κατά την κάμψη οφείλεται στις εφελκυστικές τάσεις με αποτέλεσμα τα δυο μεγέθη να είναι συγκρίσιμα.

Για τη μελέτη της κάμψης στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής, χρησιμοποιήθηκε ιδιοκατασκευή ( $L=25.4$  mm, Εικόνα 3.20), η οποία τοποθετήθηκε στη προαναφερθείσα μηχανή Instron και επιβλήθηκε αρνητική μετατόπιση στην πάνω αρπάγη, στην οποία έχει προσαρμοστεί ειδικό έμβολο για τη συγκεκριμένη δοκιμή. Η βύθιση μετρήθηκε κατευθείαν από τη μηχανή με τη βοήθεια καταγραφικού λογισμικού.



**Εικόνα 3.20:** Ιδιοκατασκευή για τη δοκιμή της κάμψης

### **3.3.7 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DMA)**

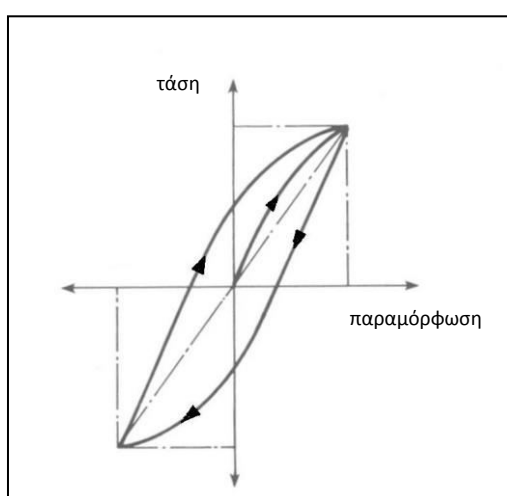
Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση ή αλλιώς DMA (Dynamic Mechanical Analysis) είναι μια τεχνική θερμομηχανικής ανάλυσης των υλικών. Σύμφωνα με τη βασική αρχή αυτών των πειραμάτων το δοκίμιο υπόκειται σε μια ημιτονοειδή μεταβαλλόμενη τάση και ταυτόχρονα γίνεται καταγραφή της προκύπτουσας παραμόρφωσης, η οποία 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 ιζώδες. Το μέτρο αποθήκευσης στις μεγάλες συχνότητες ή σε θερμοκρασίες της

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

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 (σχήμα 3.8).

Υπάρχουν δύο μέθοδοι εφαρμογής της τεχνικής, αυτή της εξαναγκασμένης ταλάντωσης κι εκείνη του ελεύθερου συντονισμού. 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.



**Σχήμα 3.8:** Υστερητικός βρόχος αναπτυσσόμενος σε δυναμική εναλασσόμενη φόρτιση

Η μέθοδος DMA συνίσταται στην επιβολή μιας μικρής ημιτονοειδούς τάσης  $\sigma$  σε κατάλληλα διαμορφωμένα δοκίμια σε μια συγκεκριμένη γωνιακή συχνότητα  $\omega$  και σε θερμοκρασία, με τρόπο ώστε να μην υπερβαίνεται το όριο διαρροής. Εάν το υλικό είναι τέλειο ελαστικό, η παραμόρφωση  $\epsilon$  θα είναι σε φάση με την τάση και θα δίνεται από το νόμο του Hooke:

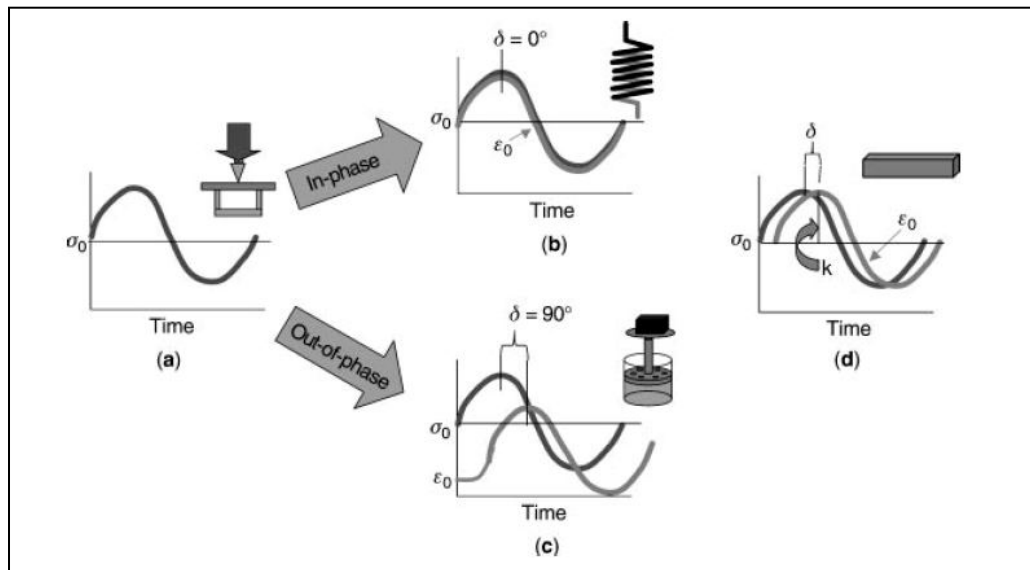
$$\epsilon = \sigma/E, \quad \text{όπου } E \text{ το μέτρο ελαστικότητας} \quad (3.6)$$

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  $\dot{\epsilon}$  θα δίνεται από τη σχέση:

$$\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt} = \sigma/\eta, \quad \text{όπου } \eta \text{ το ιξώδες} \quad (3.7)$$

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

- $\delta=0$  αναπτύσσεται τέλεια ελαστική συμπεριφορά (ή βρίσκεται εντός φάσης) και δεν υπάρχει υστερητικός βρόχος. (σχήμα 3.9 (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. (σχήμα 3.9 (c))
- $0<\delta<90$  έχουμε ιξωδοελαστική συμπεριφορά (σχήμα (d)).



**Σχήμα 3.9:** Καταγραφή της τάσης και της παραμόρφωσης ανάλογα με τη διαφορά φάσης

Θεωρούμε ότι την χρονική στιγμή  $t$  επιβάλλεται μια ημιτονοειδής ελαστική παραμόρφωση γωνιακής συχνότητας  $\omega$ :  $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$ , τότε η αναπτυσσόμενη τάση είναι:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \rightarrow \sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (3.8)$$

όπου  $\sigma_0$  η μέγιστη τάση και  $\varepsilon_0$  η παραμόρφωση κατά τη μέγιστη τάση.

Ο πρώτος όρος της παραπάνω σχέσης βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, ενώ ο δεύτερος έχει διαφορά φάσης  $\delta$ . 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  $\delta$  με την παραμόρφωση:

$$E' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos \delta \quad (3.9\alpha)$$

$$E'' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \sin \delta \quad (3.9\beta)$$

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

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

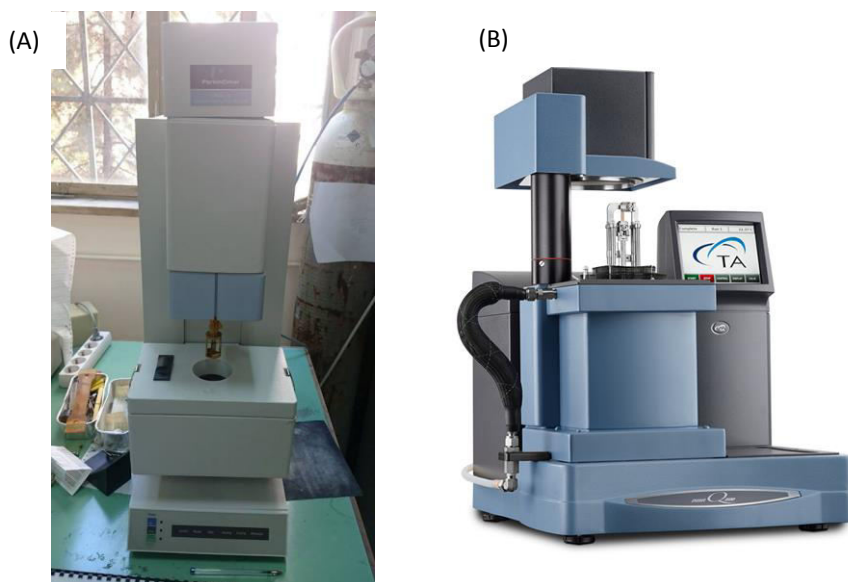
που χάνεται λόγω απόσβεσης, αναλίσκόμενη σε θερμότητα.

Η διαφορά φάσης  $\delta$  ορίζεται από τη σχέση:

$$\tan\delta = E''/E' \quad (3.10)$$

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 [92].

Οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής ήταν οι εξής: Perkin-Elmer (Norwalk, CT) DMA 7e instrument (Εικόνα 3.21A) και TA Instruments DMA Q800 instrument (Εικόνα 3.21B). Για το πρώτο όργανο, επιβαλόταν παραμόρφωση σε σύστημα κάμψης τριών σημείων, ενώ στο δεύτερο υπήρχε η επιλογή με τη χρήση διαφορετικής αρπάγης για επιβολή φορτίου σε εφελκυσμό, σε κάμψη και σε διάτμηση. Οι συχνότητα στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις ήταν 1 Hz ενώ για πειράματα σε πολλές συχνότητες ώστε να εφαρμοστεί η υπέρθεση χρόνου θερμοκρασίας, οι συχνότητες ήταν 1, 5, 10, 20, 40 Hz.



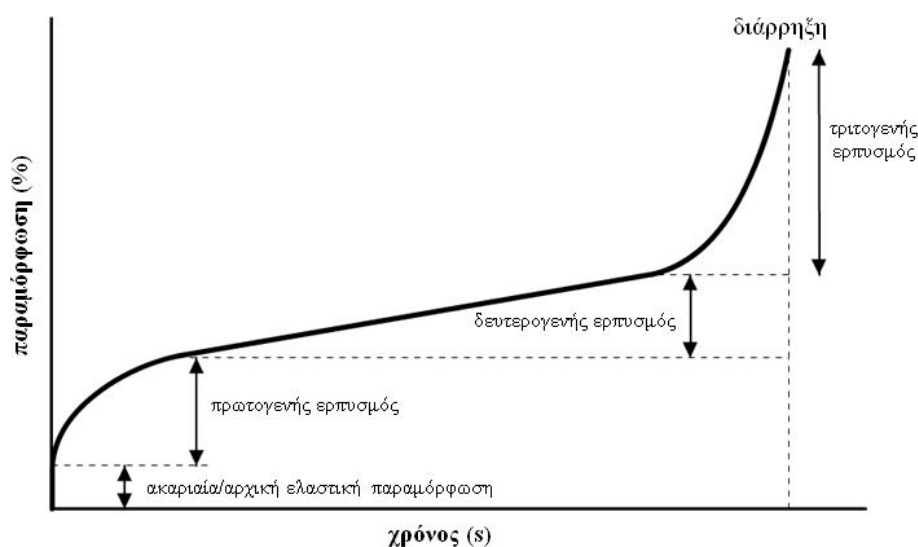
**Εικόνα 3.21:** Πειραματικές διατάξεις Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης του Εργαστηρίου Αντοχής Υλικών

### 3.3.8 ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΡΠΥΣΜΟΥ

Κατά τον ερπυσμό επιβάλλουμε στο δοκίμιο μια σταθερή τάση και μελετάμε πως μεταβάλλεται η παραμόρφωση σε σχέση με το χρόνο [96]. Η καμπύλη ερπυσμού είναι η καμπύλη της παραμόρφωσης με το χρόνο  $t$ .

$$\varepsilon(t) = (L-L_0)/L_0 \quad (3.11)$$

Ένα τυπικό σχήμα ερπυσμού φαίνεται εδώ:



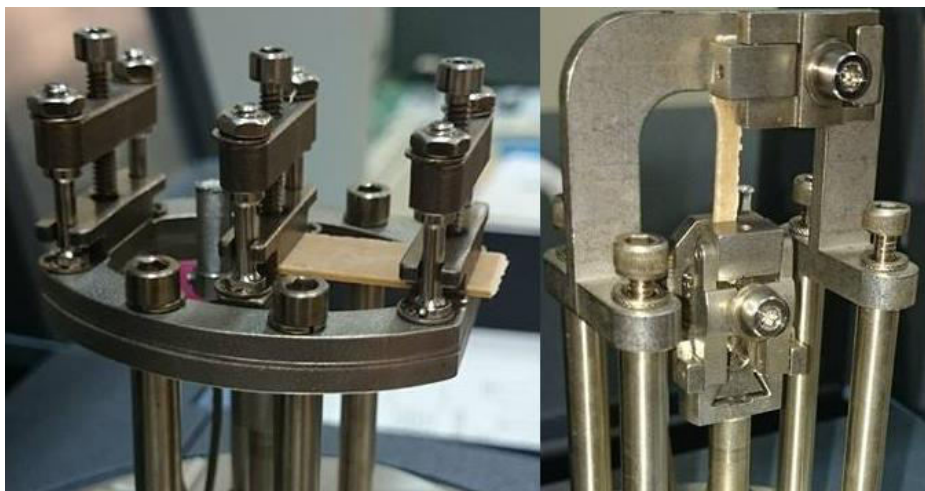
Σχήμα 3.10: Τυπικό σχήμα ερπυσμού

Είναι ευνόητο ότι ένα υλικό που εμφανίζει σημαντικό ερπυσμό, είναι ακατάλληλο για εφαρμογές που απαιτείται διαστατική σταθερότητα. Αλλά ακόμα και στις εφαρμογές που ο ερπυσμός είναι ανεκτός, είναι κατά κανόνα απαραίτητη η εκτίμηση του για την ορθολογική επιλογή και σχεδιασμό υλικών και διεργασιών [92]. Ο ερπυσμός είναι σημαντική παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπ όψιν κατά το μηχανολογικό σχεδιασμό και την επιλογή υλικών για μια εφαρμογή όταν αυτά αναμένονται να εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες όπως κινητήρες αυτοκινήτων, άτρακτοι αεροσκαφών, πυρηνικούς αντιδραστήρες κ.α.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκαν αρκετές δοκιμές ερπυσμού οι οποίες θα αναλυθούν στα επόμενα κεφάλαια. Στο τελευταίο κεφάλαιο, παρουσιάζονται 2 από τα πιο βασικά μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν τον ερπυσμό στα υλικά, και μοντελοποίηση κάποιων πειραματικών καμπυλών της διατριβής. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με το TA Q800, και

### 3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

μελετήθηκε ερπυσμός τόσο με σταθερό εφελκυστικό φορτίο αλλά και με καμπτικό (Εικόνα 3.22).



Εικόνα 3.22: Αρπάγες του TA Q800 για κάμψη και εφελκυσμό

#### 3.3.9 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA)

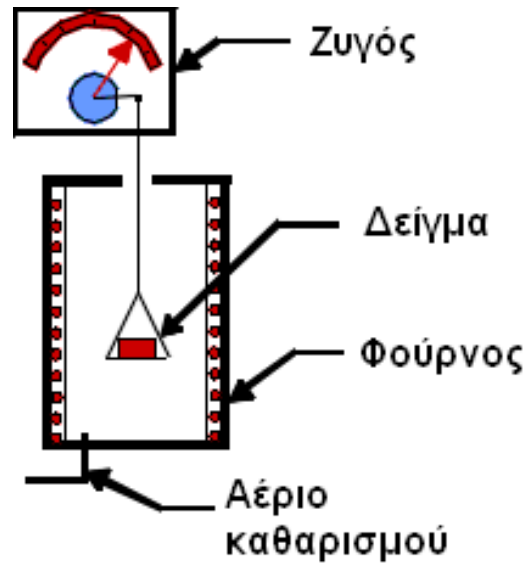
Με τη θερμοβαρυτική ανάλυση, μετράμε την αλλαγή βάρους σε ένα υλικό, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Οι βασικές λειτουργίες της μεθόδου αφορούν τη μέτρηση της θερμικής σταθερότητας των υλικών, τη θερμοκρασία αποσύνθεσης, το ποσοστό ενισχυτικών (νανοσωματιδίων, ινών κτλ.) στα πολυμερή, τις ποσότητες υγρασίας και διαλυτικών κ.α. Πιο εξειδικευμένες μετρήσεις αφορούν το ποσοστό πλαστικοποιητών στα πολυμερή, την οξειδωτική σταθερότητα, το περιεχόμενο αιθάλης, την αποτελεσματικότητα σταθεροποιητών κ.α. Η ανάλυση πραγματοποιείται με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας ενός δείγματος μέσα σε φούρνο με ταυτόχρονη μέτρηση του βάρους του από ζυγό ακριβείας που βρίσκεται εκτός φούρνου (Εικόνα 3.23).

Στη συγκεκριμένη ανάλυση η απώλεια μάζας παρατηρείται αν συμβεί απώλεια κάποιου πτητικού συστατικού κατά τη διάρκεια κάποιου θερμικού γεγονότος. Έτσι καταγράφεται η απώλεια βάρους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου και έτσι αναδεικνύονται οι θερμικές μεταβάσεις του υλικού, όπως η απώλεια διαλυτικών ή πλαστικοποιητών στα πολυμερή, μέχρι τελικά την αποσύνθεση του υλικού [97].

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, η θερμοβαρυτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το όργανο TGA Q500 V20.2 Build 27 (Εικόνα 3.24) από την TA Instruments (New Castle, DE) σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Τυπικά στα υλικά



που μελετήθηκαν, τοποθετήθηκε δείγμα 10 mg το οποίο θερμάνθηκε από 25 °C μέχρι 600 °C με ρυθμό 20 °C/min.



Εικόνα 3.23: Τυπικό γράφημα διάταξης TGA



Εικόνα 3.24: Πειραματική διάταξη θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης

#### **3.3.10 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΥΤΤΑΡΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ**

Στα πλαίσια της μελέτης υποβάθμισης των ιδιοτήτων του PLA και των νανοσύνθετων του, κρίθηκε σκόπιμο να ελεγχθεί το κατά πόσον τα νανοσωματίδια πυριτίας επηρεάζουν τη δεδομένη βιοσυμβατότητα του Πολυγαλακτικού οξέος. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν εξειδικευμένες δοκιμές για αντιπροσωπευτικό δείγμα νανοσύνθετου, με σκοπό τον έλεγχο του πολλαπλασιασμού των κυττάρων στα δείγματα μας για την εκτίμηση της κυτταροτοξικότητας.

##### **Κυτταροκαλλιέργεια**

Ένα θρεπτικό μέσο ιστοκαλλιέργειας α-MEM, πενικιλίνη/στρεπτομυκίνη, βόειος ορός (FBS) και τρυψίνη/αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA), αγοράστηκαν από τη Sigma-Aldrich. Το αντιδραστήριο PrestoBlue™ και καρβοξυφλουορεσκειϊνικός ηλεκτριμιδυλικός εστέρας (CFSE) για χημική δοκιμή της βιωσιμότητας των κυττάρων, αγοράστηκαν από την Invitrogen Life Technologies. Τα πιατίδια κυτταρικής καλλιέργειας αποκτήθηκαν από την Corning.

Οι πρώιμες κυτταρικές γενιές των MC3T3-E1 πρεοστεοβλαστικών κυττάρων (DSZM, Γερμανία), καλλιεργήθηκαν σε alpha-MEM συμπληρωμένο με 10% FBS και 1% πενικιλίνη/στρεπτομυκίνη, και διατηρήθηκαν σε θερμοκοιτίδα (ThermoScientific) στους 37 °C και σε υγροποιημένη ατμόσφαιρα με 5% CO<sub>2</sub>. Γινόταν αλλαγή μέσου στις καλλιέργειες κάθε 2-3 ημέρες και υποκαλλιέργιες γινόντουσαν με χρήση τρυψίνης/EDTA. Πριν τη διασπορά στα διαφορετικά υποστρώματα, γινόταν συλλογή των συμβαλλόμενων κυττάρων μέσω τρυψίνης/EDTA και μέτρηση τους σε θάλαμο Neubauer.

##### **Οπτικό μικροσκόπιο και μικροσκόπιο φθορισμού**

$2 \times 10^4$  εναιωρούμενα κύτταρα σε ένα μέσο κυτταροκαλλιέργειας α-MEM, σπέρνονται στις μεμβράνες PLA και στις μεμβράνες από τα νανοσύνθετα του, και τοποθετούνται σε θερμοκοιτίδα κυτταρικής καλλιέργειας στους 37 °C. Τα κύτταρα στα δείγματα εξετάζονται καθημερινά και απεικονίζονται σε μικροσκόπιο Zeiss Axiovert 200. Οι εικόνες ελήφθησαν με κάμερα ProgRes® CFscan Jenoptik με τη χρήση του λογισμικού ProgRes® CapturePro 2.0 και έναν αντικειμενικό φακό για 20-πλάσια μεγένθυση. Η απεικόνιση των ζωντανών κυττάρων μέσω της βαφής φθορισμού CFSE, πραγματοποιήθηκε στο ίδιο μικροσκόπιο χρησιμοποιώντας λάμπα φθορισμού και φίλτρο εκπομπής 520nm. Οι εικόνες ελήφθησαν με το προαναφερθέν λογισμικό σε ένα χρόνο έκθεσης 152 ms.

---

### **Βιωσιμότητα και πολλαπλασιασμός των κυττάρων στα υλικά**

Η βιωσιμότητα και ο πολλαπλασιασμός των κυττάρων των MC3T3-E1 προστεοβλαστών, αξιολογήθηκαν χρησιμοποιώντας τη χημική δοκιμή Presto Blue™, η οποία είναι μη τοξικός μεταβολικός δείκτης για βιώσιμα κύτταρα βασισμένος στη ρεσαζουρίνη [98]. Τα επικαλυμμένα με PLA δείγματα απολυμάνθηκαν με αιθανόλη και μεταφέρθηκαν σε ένα άδειο πιατίδιο πριν την αξιολόγηση. Συνολικά  $2 \times 10^4$  κύτταρα σε πλήρες alpha-MEM μέσω καλλιέργειας, σπέρνονται στα δείγματα και τοποθετούνται σε θερμοκοιτίδα κυτταρικής καλλιέργειας στους 37 °C. Την 1<sup>η</sup>, 3<sup>η</sup>, και 7<sup>η</sup> ημέρα η βιωσιμότητα των διεσπαρμένων κυττάρων και η δοκιμασία πολλαπλασιασμού τους πραγματοποιήθηκαν με το αντιδραστήριο Presto Blue™ σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Η απορρόφηση μετρήθηκε με φασματοφωτόμετρο (Molecular Devices SpectraMax M2) και η ποσοτικοποίηση του αριθμού των κυττάρων έγινε μέσω μιας καμπύλης βαθμονόμησης.

Η εξέταση της μεταβολικής δραστηριότητας των κυττάρων στα υλικά πραγματοποιήθηκε βάφοντας με CFSE, που είναι μη φθορίζον, με κυτταροδιαπερατή βαφή που διαχέεται στα κύτταρα και οι οξικές ομάδες διασπώνται μέσω ενδοκυτταρικών εστερασών για να αποδώσει εξαιρετικά φθορίζων καρβοξυφλουορεσκεϊνικό ηλεκτριμιδυλικό εστέρα. Μετά το σχίσμο των οξικών ομάδων, υπάρχει μια κορυφή διέγερσης στα 494 nm και μια κορυφή εκπομπής στα 521 nm. Τα κύτταρα καλλιεργήθηκαν σε δείγματα που περιείχαν PLA για 7 ημέρες και στη συνέχεια ξεπλύθηκαν με αλατούχο φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα (PBS), βάφτηκαν για 15 λεπτά με βαφή CFSE 20 μm στο PBS και παρατηρήθηκαν με μικροσκόπιο επιφθορισμού.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

### 4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

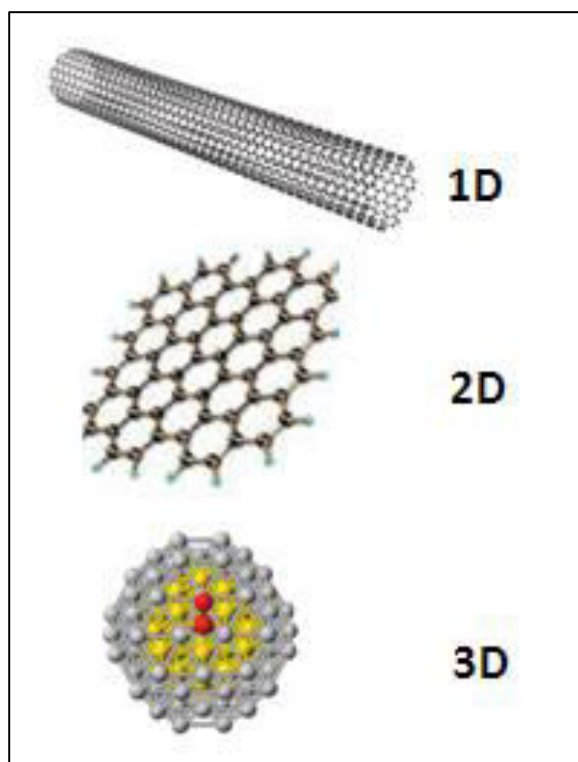
Τα τελευταία χρόνια στην επιστήμη των υλικών, ένα μεγάλο μερίδιο της ερευνητικής δραστηριότητας των επιστημόνων έχει η ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας, ως εναλλακτική πρόταση στα συμβατικά σύνθετα [99]. Ως νανοσύνθετο υλικό ορίζουμε το υλικό εκείνο του οποίου κάποιο από τα συστατικά του έχει τουλάχιστον μία διάσταση του στη νανοκλίμακα [100]. Ο λόγος που τα συγκεκριμένα υλικά αναμένονται να έχουν ξεχωριστές ιδιότητες είναι το μικρό μέγεθος των ενισχυτικών που διασπείρονται μέσα στην πολυμερική μήτρα, και δημιουργεί μεγάλο εμβαδό ενδιάμεσης φάσης μεταξύ πολυμερούς και εγκλείσματος. Έτσι ιδιότητες όπως η θερμική αγωγιμότητα, οι μηχανικές ιδιότητες, η απορρόφηση οξυγόνου, η διαστατική σταθερότητα, η θερμική διαστολή, η χημική αντίσταση, ακόμα και η επιβράδυνση φλόγας αναμένεται να βελτιωθούν δραματικά και να δώσουν καινούργιες προοπτικές στα υλικά αυτά ως προς την εφαρμογή τους. Το κύριο μέλημα στην παρασκευή τέτοιων υλικών είναι η κατανόηση της χημείας μεταξύ πολυμερικής μήτρας και εγκλείσματος, έτσι ώστε να επιλεγθούν οι καταλληλότερες συνθήκες (μέθοδος παρασκευής, χημική επεξεργασία εγκλείσματος) έτσι ώστε να επιτευχθεί μια ομογενής διασπορά και μια ικανοποιητική σύνδεση μεταξύ τους [99]. Ανάλογα με τον αριθμό των διαστάσεων που έχουν τα διεσπαρμένα σωματίδια στη νανομετρική κλίμακα, μπορούμε να διακρίνουμε 3 τύπους νανοσυνθέτων [101]:

- Όταν και οι 3 διαστάσεις είναι της τάξης του νανόμετρου έχουμε τα νανοσωματίδια ίσων διαστάσεων (isodimensional nanoparticles)

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

- Όταν 2 διαστάσεις είναι στη νανοκλίμακα ενώ η τρίτη είναι μεγαλύτερη, έχουμε τους νανοσωλήνες ή τα μονοκρυσταλλικά ινίδια
- Όταν μόνο μια διάσταση είναι στη νανοκλίμακα, έχουμε φύλλα πάχους 1-3 nm [102], ενώ οι άλλες διαστάσεις είναι 2-3 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες.

Στην παρούσα διατριβή, όσον αφορά τα νανοςύνθετα που μελετήθηκαν, ασχοληθήκαμε με υλικά του πρώτου τύπου κυρίως (νανοσωματίδια πυριτίδας) τα οποία είναι σφαιρικής γεωμετρίας μέσης διαμέτρου 16 nm, και λιγότερο με νανοςύνθετα του τρίτου τύπου (φυλλόμορφος πηλός).



Εικόνα 4.1: Τύποι νανοσωματιδίων

Ο λόγος που σε βιοδιασπώμενα υλικά όπως το πολυγαλακτικό οξύ, προστίθενται μικρές ποσότητες νανοσωματιδίων είναι η ενδεχόμενη εξάπλωση των εφαρμογών τους, που όμως για να φανούν αποτελεσματικά, ιδιότητες όπως θερμική και μηχανική αντίσταση, καθώς και ιδιότητες φραγμού χρήζουν βελτίωσης. Ένας από τους τρόπους για να επιτευχθούν αυτές οι βελτιώσεις είναι η προσθήκη μικρής ποσότητας νανοσωματιδίων (2-5 % κ.β.) τα οποία αναμένεται να προσδώσουν ενίσχυση στις παραπάνω ιδιότητες του πολυγαλακτικού οξέος [103-105] και του μείγματος τους, τα οποία είναι τα υλικά που μελετήθηκαν ως μήτρες για τα

---

νανοσύνθετα της παρούσας διατριβής. Για την ενίσχυση του PLA υπάρχει πληθώρα εργασιών που αφορά τόσο εγκλείσματα στην τάξη του μικρόμετρου όσο και της τάξεως του νανόμετρου. Στην πρώτη κατηγορία, εγκλείσματα που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι φωσφορικού ασβεστίου και υδροξυαπατίτη [28, 106-110], γραφίτη [111], ανθρακικού ασβεστίου [112,113] και θειϊκού ασβεστίου [114-116] σε περιεκτικότητες 5-25% [117]. Από την άλλη πλευρά, διαφόρων τύπου νανοσωματίδια έχουν χρησιμοποιηθεί για την ενίσχυση του πολυγαλακτικού οξέος, κυρίως ανόργανοι φυλλόμορφοι νανοπηλοί (τύπου MMT) [122, 118-130], αλλά και νανοσωματίδια τιτανίου [131], νανοσωλήνες άνθρακα [132], νανοσωματίδια πυριτίας (Si) [117, 133-137] κ.α. Από τα σημαντικότερα ευρήματα των εργασιών αυτών είναι η επιρροή του μεγέθους των νανοσωματιδίων και της επιφάνειας τους στις τελικές ιδιότητες του νανοσύνθετου [117] και η καλύτερη διασπορά που επιτυγχάνεται καθώς και η σημαντική βελτίωση ιδιοτήτων, μετά από τροποποίηση στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων πυριτίας με ολιγομερές L-λακτικού οξέος [135]. Ένα ακόμα κρίσιμο ζήτημα για την παρασκευή νανοσύνθετων είναι η μέθοδος διασποράς των νανοσωματιδίων. Επι τόπου πολυμερισμός [138, 139], η μέθοδος παρεμβολής διαλύματος σε N-διμεθυλακεταμίδιο [119], η μέθοδος παρεμβολής μέσω τήξης με τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη [138,140] είναι κάποιες μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί σε βιοδιασπώμενα νανοσύνθετα υλικά, ενώ άλλες τεχνικές είναι η υδροθερμική σύνθεση, η σύνθεση με μικροκύματα, χημική εναπόθεση ατμών κ.α. [141].

Όσον αφορά το μείγμα PLA-PBAT (Econio®) λίγες είναι οι αναφορές στη βιβλιογραφία για νανοσύνθετα με βάση τη συγκεκριμένη πολυμερική μήτρα. Συγκεκριμένα, έχει μελετηθεί η επιρροή των φυλλόμορφων νανοπηλών στις ιδιότητες μείγματος PLA/PBAT [75, 142] με αναλογίες όπου το PLA υπερέχει στο μείγμα. Και στις 2 περιπτώσεις φάνηκε η αναγκαιότητα χρήσης συμβατοποιητή (μεθακρυλικός γλυκιδυλεστέρας, μηλεϊνωση) για τη βελτίωση της διεπιφάνειας μεταξύ των 2 πολυμερών, αλλά και η αύξηση της παραμόρφωσης θραύσης με ταυτόχρονη μείωση της ακαμψίας του νανοσύνθετου λόγω της παρουσίας του εύκαμπτου PBAT.

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται πειραματικά αποτελέσματα και ανάλυση σε νανοσύνθετα με βάση το PLA και το Econio®. Συγκεκριμένα μελετάται η επιρροή των νανοσωματιδίων πυριτίας και φυλλόμορφων νανοπηλών, καθώς και συνδυασμός τους, στο πολυγαλακτικό οξύ. Όσον αφορά το Econio®, μελετήθηκαν νανοσύνθετα με εγκλείσματα πυριτίας σε διάφορες περιεκτικότητες. Σε όλες τις περιπτώσεις παρασκευάστηκαν κ.β. περιεκτικότητες 2, 3, 5 %. Η καινοτομία της συγκεκριμένης μελέτης έγκειται τόσο στη σύγκριση των 2 τύπου νανοσωματιδίων όσον αφορά το PLA και τις επιρροές τους στο συγκεκριμένο πολυμερές, όσο και στη χρήση νανοσωματιδίων πυριτίας στο Econio®. Στους πίνακες 1,2 παρουσιάζονται οι συμβολισμοί των υλικών καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης. Τα νανοσύνθετα PLA/Si

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

παρασκευάστηκαν δύο φορές, με σκοπό να μελετηθεί και η θερμομηχανική του υποβάθμιση υπό υδρόλυση σε ρυθμιστικό διάλυμα, αλλάζοντας κάποιες από τις συνθήκες παρασκευής όπως τη θερμοκρασία ανάμιξης και την πίεση στη θερμοπρέσσα, αναμένοντας καλύτερη ανάμιξη και μη ύπαρξη φυσσαλίδων λόγω της μεγαλύτερης πίεσης (Κεφάλαιο 3), αφού η υγροσκοπική φύση του PLA ευνοεί την ύπαρξη τους στο εσωτερικό της πλάκας που θα κατασκευαστεί.

Όνομασία δείγματος	Ποσοστό κατά βάρος %
EC	-
ECSi2	2
ECSi3	3
ECSi5	5

Πίνακας 4.1: Συμβολισμοί νανοσύνθετων Ecovio®

Όνομασία δείγματος	Ποσοστό κατά βάρος %	Ποσοστό κατ' όγκον %
PLA/Si/2	2	1.25
PLA/Si/3	3	1.88
PLA/Si/5	5	3.1
PLA/MMT/2	2	1.26
PLA/MMT/3	3	1.90
PLA/MMT/5	5	3.2
PLA/MMT60/Si40	4	2.50
PLA/MMT40/Si60	4	2.50

Πίνακας 4.2: Συμβολισμοί νανοσύνθετων πολυγαλακτικού οξέος (PLA)

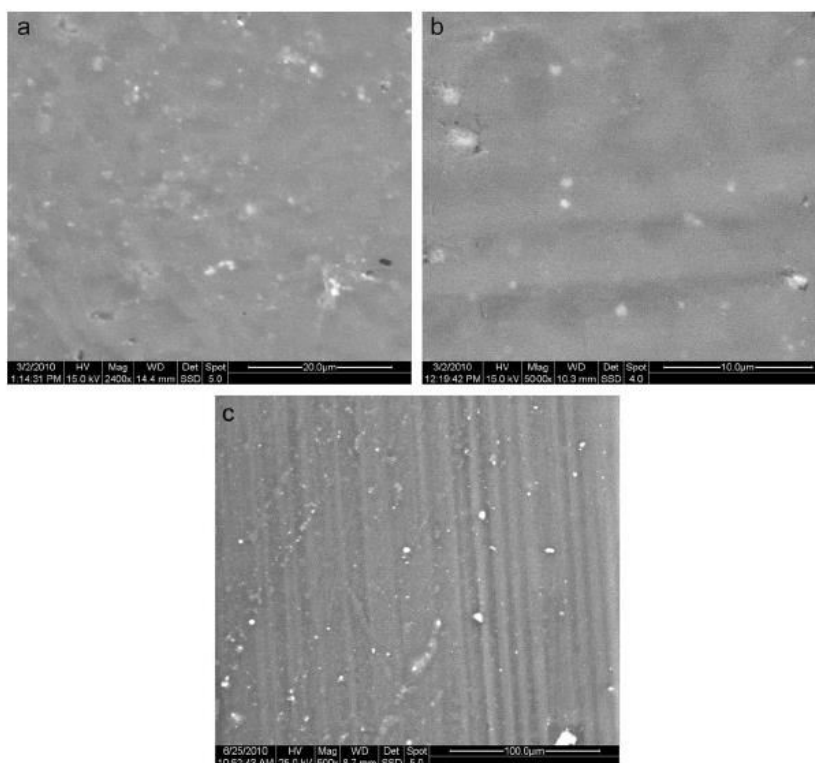


---

## 4.2 1<sup>H</sup> ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΕΙΡΑ: ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΟΝΤΜΟΡΡΙΛΟΝΙΤΗ, ΠΥΡΙΤΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΥ ΤΟΥΣ

### 4.2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Στην Εικόνα 4.2 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Εκείνο που φαίνεται με την πρώτη ματιά είναι πως και τα 2 ειδών ενισχυτικά νανοσωματίδια που χρησιμοποιήθηκαν έχουν έντονη τάση για σχηματισμό συσσωματωμάτων [143].



**Εικόνα 4.2:** Φωτογραφίες SEM των (a) PLA/Si/2 (b) PLA/MMT/3 (c) PLA/MMT40/Si60

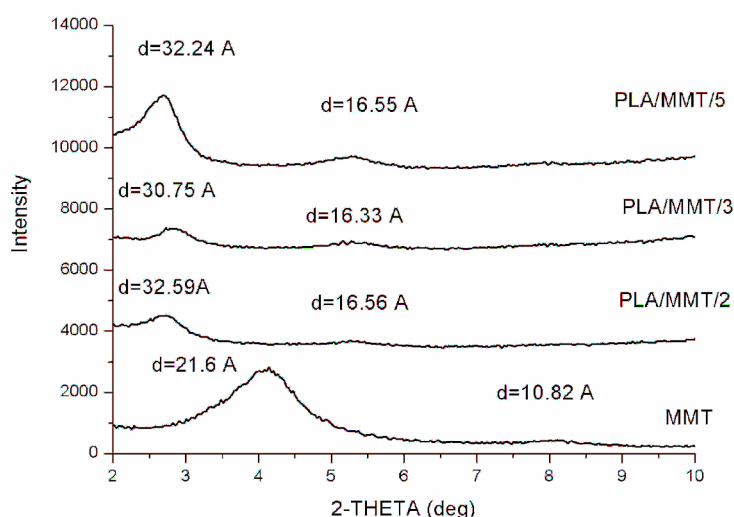
Για το PLA/Si/2 βρέθηκε η πιο ομογενής διασπορά, με μέσο όρο μεγέθους συσσωματωμάτων να κυμαίνεται από 150 μέχρι 300 nm. Για το PLA/Si/3, η κατανομή των σωματιδίων δεν ήταν τόσο ομογενής, με κάποια σωματίδια της τάξεως των 200 nm αλλά και ακόμα μεγαλύτερα συσσωματώματα να παρατηρούνται. Στην περίπτωση του PLA/Si/5 βρέθηκε η πιο μη ομογενής κατανομή σωματιδίων με διακύμανση από 270 μέχρι 800 nm, αλλά και ακόμα μεγαλύτερα.

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Ανάλογες παρατηρήσεις και για τα νανοσύνθετα PLA/MMT, με το PLA/MMT/2 να έχει τα μικρότερα συσσωματώματα μέσου μεγέθους 150 nm, τα οποία συνυπήρχαν με κάποια μεγαλύτερα 300-600 nm. Στα PLA/MMT/3 και PLA/MMT/5 βρέθηκαν συσσωματώματα μέσου όρου 300 και 600 nm αντίστοιχα. Σε όλες τις περιπτώσεις, κυρίως στις χαμηλές περιεκτικότητες, εντοπίστηκαν και σωματίδια της τάξης του νανομέτρου. Όσον αφορά τα νανοσύνθετα PLA/Si/MMT, μπορούμε να πούμε πως χαρακτηρίζονται από σχηματισμό συσσωματωμάτων μεγαλύτερου μεγέθους κατά μέσο όρο σε σχέση με τις άλλες 2 σειρές παραπάνω. Συγκεκριμένα, τα συγκεκριμένα υλικά δείχνουν μια πιο ομοιόμορφη κατανομή μεγάλων συσσωματωμάτων, της τάξεως των 1200 nm κατά μέσο όρο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.2.

#### 4.2.2 ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΕΥΡΕΙΑΣ ΓΩΝΙΑΣ (WAXS)

Στο Σχήμα 4.1, παρουσιάζονται τα διαγράμματα σκέδασης WAXS για τον Μοντμοριλλονίτη (MMT) και τα αντίστοιχα νανοσύνθετα PLA/MMT για εύρος  $2\theta$  μεταξύ  $2^\circ$  και  $10^\circ$ .



Σχήμα 4.1: Αποτελέσματα WAXS του MMT και των PLA/MMT για όλες τις περιεκτικότητες

Ο MMT χαρακτηρίζεται από μια μονή κορυφή περίθλασης στη  $2\theta= 4.0^\circ$ , που αντιστοιχεί στη βασική αντανάκλαση, (001) που αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων  $21.6\text{-\AA}$ . Η μετακίνηση της κορυφής περίθλασης σε μικρότερες γωνίες, όπως παρατηρείται και στο σχήμα 4.1, αντιστοιχεί στην αύξηση

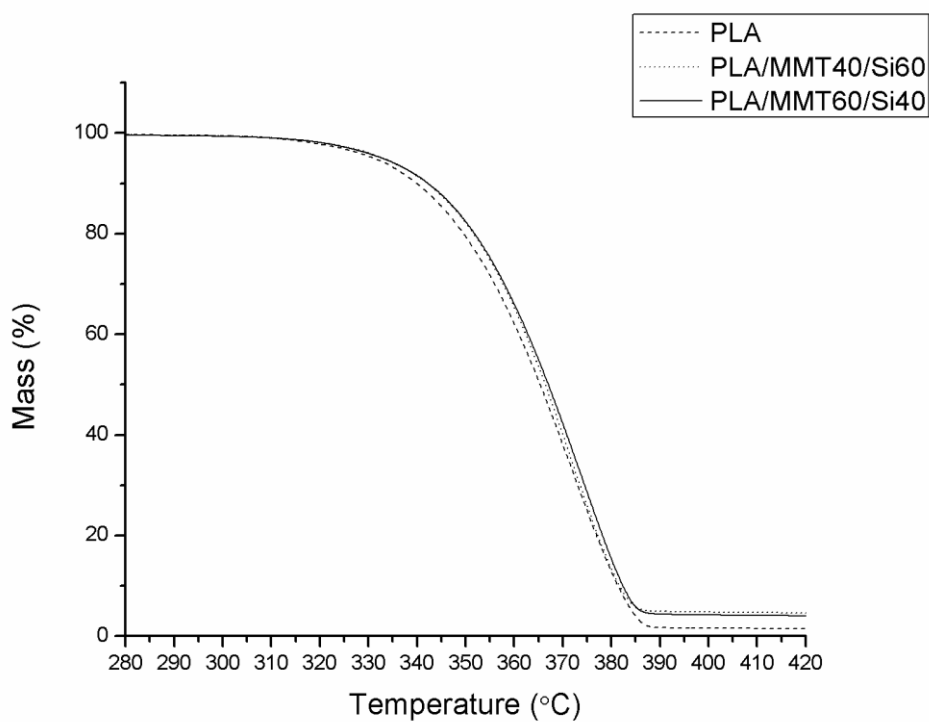
---

της απόστασης μεταξύ των στρωμάτων σε 11, 9.2 και 10.6 Å για τα 2,3 και 5 % κ.β. νανοσύνθετα PLA/MMT αντίστοιχα. Έτσι υποδεικνύεται η δημιουργία δομών παρεμβολής στα συγκεκριμένα νανοσύνθετα. Παρόλο που η απόσταση των φυλλιδίων έχει αυξηθεί μέσω της ενσωμάτωσης του PLA, υπάρχει ακόμα υψηλού βαθμού στρωματική τάξη παρούσα σε συστάδες στρωμάτων φυλλόμορφου πηλού. Εμφανίζονται 2 κορυφές σε διαφορετική απόσταση μεταξύ των ενδιάμεσων στρωμάτων, υποδεικνύοντας την ύπαρξη διαφορετικών αποστάσεων μεταξύ των στρωμάτων. Η παρουσία της β-τάξεως κορυφής συνήθως υποδηλώνει τον υψηλό βαθμό περιοδικής τάξης στο υλικό.

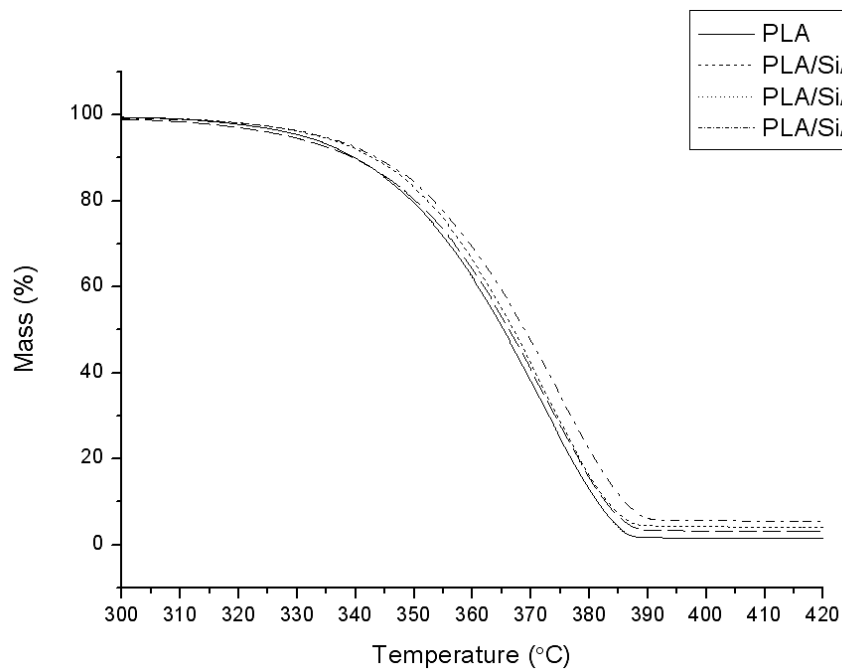
### **4.2.3 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA)**

Στα σχήματα 4.2-4.4, παρουσιάζονται οι καμπύλες θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA) στο πλαίσιο του ποσοστού του χαμένου βάρους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας στη μήτρα PLA αλλά και στα διάφορα προς μελέτη νανοσύνθετα αντίστοιχα. Στον πίνακα 4.3 καταγράφεται η θερμοκρασία για κάθε υλικό στην οποία χάνει το 10 % της μάζας του. Η μήτρα διασπάται χωρίς να αφήσει κανένα υπόλειμμα, ενώ τα νανοσύνθετα αφήνουν κάποιο υπόλειμμα, όπως αναμενόταν. Σε σύγκριση με τη μήτρα πολυγαλακτικού οξέος, η θερμική σταθερότητα όλων των νανοσυνθέτων αυξάνεται. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία που συμβαίνει η απώλεια μάζας κατά 10 % είναι υψηλότερη για τα νανοσύνθετα (εκτός του PLA/Si/2) σε σχέση με τη μήτρα. Οι σταθερότητες των PLA/Si/5 και PLA/MMT/5 είναι υψηλότερες του PLA κατά 7 και 4 °C αντίστοιχα. Η βελτιωμένη θερμική σταθερότητα του τελευταίου αποδίδεται στο γεγονός πως οι στρώσεις δρούν ως μονωτικό φράγμα. Επίσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2, τα PLA/MMT/Si έχουν μια ενδιάμεση θερμική σταθερότητα κοντά σε εκείνη των άλλων 2 τύπου νανοσυνθέτων. Το PLA αποσυντίθεται εντελώς (99%) στους 387 °C. Η αντίστοιχη θερμοκρασία αποσύνθεσης ανεβαίνει σε μεγαλύτερες τιμές για όλα τα νανοσύνθετα. Η μετακίνηση αυτή είναι μεγαλύτερη για τα PLA/MMT με το νανοσύνθετο περιεκτικότητας 5% κ.β. να έχει τη μέγιστη θερμοκρασία αποσύνθεσης. Επίσης, οι θερμικές σταθερότητες των PLA/MMT είναι μεγαλύτερες από εκείνες των PLA/Si, ενώ η τελική τιμή του πλατώ είναι επίσης μεγαλύτερη. Γενικά συμπεραίνουμε ότι η εισαγωγή νανοσωματιδίων αυξάνει τη θερμική σταθερότητα του PLA και πως τα PLA/MMT δείχνουν μεγαλύτερη σταθερότητα από τα PLA/Si κατά τη διάρκεια ολόκληρης της διαδικασίας διάσπασης.

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

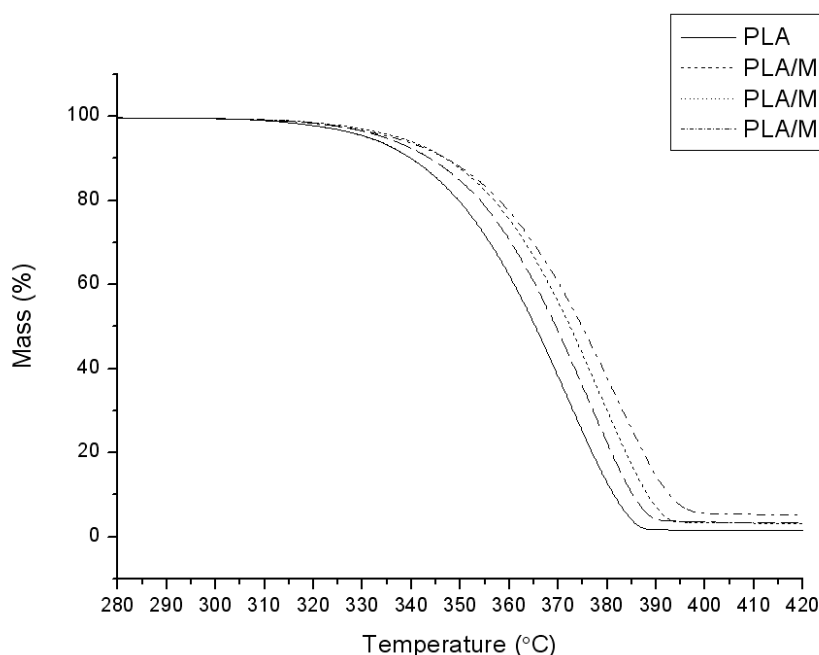


Σχήμα 4.2: Καμπύλες TGA για την απώλεια μάζας των PLA/MMT/Si



Σχήμα 4.3: Καμπύλες TGA για την απώλεια μάζας των PLA/Si

Εκείνο που θεωρείται είναι πως τα νανοσύνθετα PLA με σωματίδια πηλού, έχουν αυξημένη θερμική σταθερότητα η οποία αποδίδεται στην επανασυναρμολόγηση των πυριτικών στρωμάτων, δημιουργώντας έτσι ένα φυσικό προστατευτικό φράγμα στην επιφάνεια του υλικού [144]. Από την άλλη πλευρά, η καθυστέρηση της εξαέρωσης του υλικού πιθανόν να οφείλεται στα διασκορπισμένα πυριτικά στρώματα και στον “λαβύρινθο” που δημιουργούν μέσα στο νανοσύνθετο [145]. Γενικά, η εισαγωγή ανόργανων συστατικών σε οργανικά υλικά, δύναται να βελτιώσει τη θερμική σταθερότητα τους [144].



**Σχήμα 4.4:** Καμπύλες TGA για την απώλεια μάζας των PLA/MMT

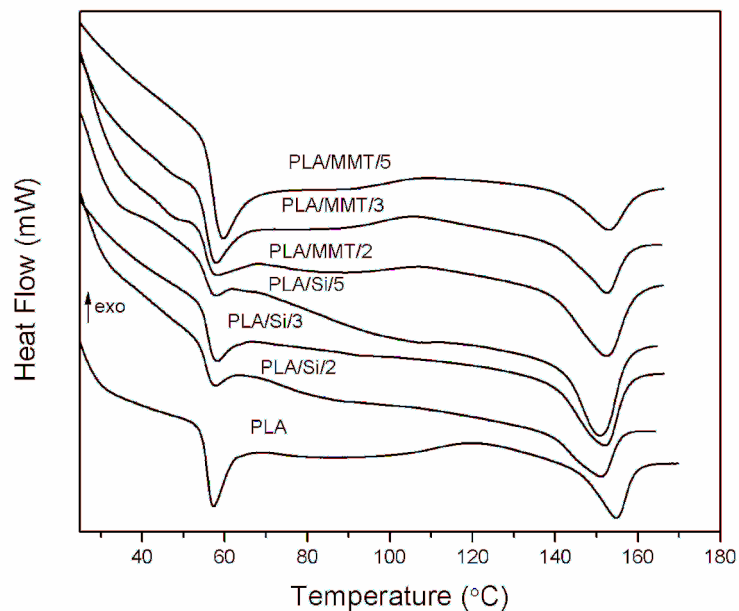
<b>Δείγμα</b>	<b>T<sub>10wt%</sub> (°C)</b>
PLA	340
PLA/Si/2	339.5
PLA/Si/3	343
PLA/Si/5	344
PLA/MMT/2	344
PLA/MMT/3	347
PLA/MMT/5	347
PLA/MMT40/Si60	344
PLA/MMT60/Si40	344

**Πίνακας 4.3:** Θερμοκρασία απώλειας 10% του βάρους, σε ρυθμό 20 °C/min υπο άζωτο

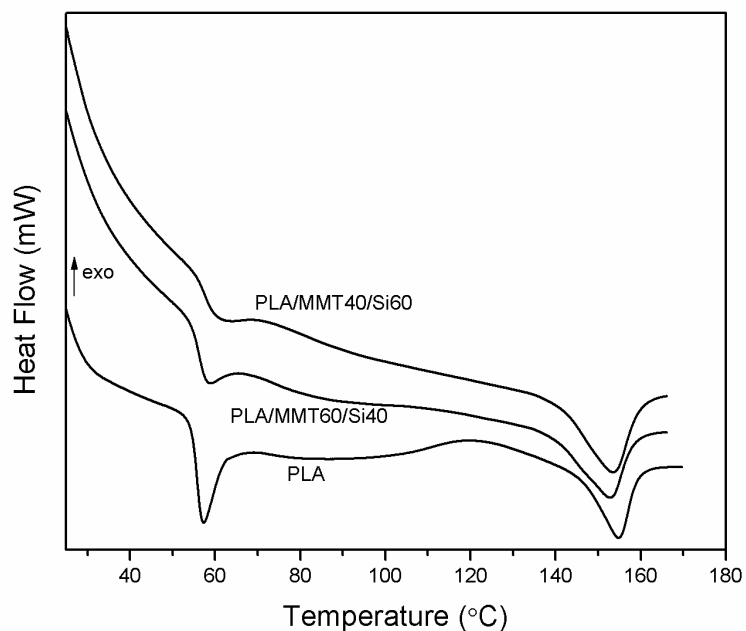
##### 4.2.4 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

Τα θερμογραφήματα του πολυγαλακτικού οξέος και των νανοσύνθετων του, παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.5, 4.6. Στον πίνακα 4.4 συνοψίζονται όλα τα εξαχθέντα μεγέθη από τα θερμογραφήματα, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης κ.α. Όσον αφορά τη 2<sup>η</sup> θέρμανση, δεν εντοπίστηκε καμία ενδόθερμη ή εξώθερμη κορυφή, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με ότι έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία σε σχέση με τον αργό ρυθμό κρυστάλλωσης του PLA υψηλού μοριακού βάρους. Έτσι, στην ψύξη, δεν επιτρέπεται η ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών [146, 147]. Παρατηρώντας τον πίνακα, βλέπουμε πως η  $T_g$  των νανοσύνθετων αυξάνεται ελαφρά με την παρουσία των νανοεργλεισμάτων. Στα PLA/MMT/Si, η  $T_g$  αυξάνεται ακόμη περισσότερο. Στις περιπτώσεις που έχει παρατηρηθεί μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης στα νανοσύνθετα, αυτή αποδίδεται στην αύξηση της κινητικότητας στο πολυμερές γύρω από τα εγκλείσματα [148, 149]. Στην περίπτωση μας, δεδομένης της έστω ελαφριάς αύξησης της  $T_g$ , συμπεραίνουμε πως η ενδιάμεση φάση μεταξύ μήτρας και νανοσωματιδίων είναι ισχυρή λόγω καλής σύνδεσης πολυμερούς και σωματιδίων και περιορισμού των μοριακών αλυσίδων γύρω από αυτά. Σε περιπτώσεις νανοσυνθέτων, το αναμενόμενο θα ήταν να επηρεάζει την  $T_g$  η περιεκτικότητα σε νανοσωματίδια, αφού με την αύξηση τους αναμένεται μείωση της απόστασης μεταξύ τους, κάτι που οδηγεί σε μετακίνηση της  $T_g$  σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες [150]. Κάτι τέτοιο δεν επιβεβαιώθηκε πειραματικά, πιθανόν λόγω των μεγάλων συσσωματωμάτων μέσα στο πολυμερές, εκτός του PLA/MMT/5. Στις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας προηγουμένως, φαίνονται αυτά τα συσσωματώματα των οποίων το μέγεθος αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια. Λόγω λοιπόν των συσσωματωμάτων, η αύξηση σε περιεκτικότητα δεν οδηγεί απαραίτητα σε περαιτέρω αύξηση της επιφάνειας των νανοσωματιδίων. Παρατηρώντας το Σχήμα 4.5, βλέπουμε πως στο PLA εμφανίζεται μια φαρδιά περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης (εξώθερμη κορυφή) γύρω στους 110 °C. Κατά τη διάρκεια της ψυχρής κρυστάλλωσης, σχηματίζονται λιγότερο τέλειοι κρυσταλλίτες, οι οποίοι λιώνουν κατά τη θέρμανση στο DSC. Τα PLA/Si δεν εμφανίζουν μια τέτοια περιοχή, ενώ τα PLA/MMT εμφανίζουν, και μάλιστα μετατοπισμένη σε περιοχή γύρω στους 97 °C. Η συνολική περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης δείχνει να αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού σε μοντορριλλονίτη στο υλικό. Η μείωση της  $T_{cc}$  σε σχέση με εκείνη του καθαρού πολυμερούς υποδεικνύει πως η ενσωμάτωση των συγκεκριμένων νανοσωματιδίων προάγει την κινητική και το μέγεθος της κρυστάλλωσης του πολυγαλακτικού οξέος κατά τη θέρμανση [103]. Προφανώς τα νανοσωματίδια MMT δρούν αποτελεσματικά ως παράγοντες εμπυρήνωσης, επιταχύνοντας την κρυστάλλωση του PLA. Όσον αφορά τα PLA/MMT/Si, δείχνουν

παρόμοια θερμική συμπεριφορά με τη μήτρα και δεν εμφανίζουν ψυχρή κρυστάλλωση.



Σχήμα 4.5: Θερμογραφήματα PLA, PLA/Si και PLA/MMT



Σχήμα 4.6:Θερμογραφήματα PLA/MMT/Si

Περνώντας στην περιοχή τήξης, παρατηρούμε πως η θερμοκρασία τήξης του πολυγαλακτικού οξέος είναι περίπου 155 °C, με ενθαλπία τήξης ίση με 19.50 J/g. Η ενσωμάτωση και των δύο τύπων νανοσωματιδίων δεν επηρεάζει σημαντικά τη

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Θερμοκρασία τήξης, όμως συνεισφέρει στην αύξηση της ενθαλπίας τήξης του υλικού και συνεπώς σε αύξηση της κρυσταλλικότητας του, όπως φαίνεται και αναλυτικά στον Πίνακα 4.4. Η κρυσταλλικότητα υπολογίστηκε από το κλάσμα της ενθαλπίας τήξης που μετρήθηκε με την ενθαλπία τήξης για 100% κρυσταλλικό PLA, η τιμή της οποίας είναι 93.1 J/g [25]. Αυτό σημαίνει πως τα νανοσωματίδια λειτουργούν αποτελεσματικά ως παράγοντες εμπυρήνωσης οδηγώντας σε δημιουργία νέων κρυσταλλικών περιοχών. Τα νανοσωματίδια πυριτίας δείχνουν να οδηγούν σε μεγαλύτερες αυξήσεις της κρυσταλλικότητας. Από την άλλη πλευρά, τα PLA/MMT/Si έχουν μικρότερη κρυσταλλικότητα ακόμα και από εκείνη του καθαρού πολυμερούς στη μια περίπτωση. Προφανώς τα μεγαλύτερα συσσωματώματα που δημιουργήθηκαν με το συνδυασμό των 2 τύπου εγκλεισμάτων, οδήγησαν στη μείωση των διαθέσιμων περιοχών εμπυρήνωσης.

Δείγμα	T <sub>g</sub> °C	ΔH <sub>m</sub> J/g	T <sub>m</sub> °C	Χ <sub>c</sub> (%)	T <sub>cc</sub> °C	T <sub>c</sub> °C
PLA	58	19.5	155	20.9	110	94
PLA/Si/2	58.3	30.7	153	33.0	-	110 (ευρεία)
PLA/Si/3	58.5	30.3	153.5	32.5	-	ελαφρώς ευρεία
PLA/Si/5	58.3	29.2	152.5	31.3	-	94
PLA/MMT/2	58.5	20.7	153.4	22.2	97	93, 121 (δικόρυφο)
PLA/MMT/3	58.5	29.1	153.4	31.3	96.5	119.3
PLA/MMT/5	60	25.7	154	27.6	97.6	90
PLA/MMT40/Si60	60.6	17.7	152.8	19.0	-	99.3
PLA/MMT60/Si40	59.7	19.6	153.4	21.1	-	100-140 (ευρεία)

Πίνακας 4.4: Θερμικές ιδιότητες όλων των υλικών

#### 4.2.5 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DMA)

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων δυναμικής μηχανικής ανάλυσης για τα νανοςύνθετα του PLA, παρουσιάζονται στα σχήματα 4.7, 4.8. Εμφανίζονται τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών ( $E'$ ,  $E''$ ) σε συχνότητα 1 Hz. Παρατηρείται μια γενική αύξηση του μέτρου αποθήκευσης με την αύξηση σε περιεκτικότητα νανοσωματιδίων, η οποία γίνεται πιο έντονη σε θερμοκρασίες πάνω από την  $T_g$ . Στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι τιμές του μέτρου αποθήκευσης για διάφορες θερμοκρασίες για όλα τα υλικά. Όπως φαίνεται, στην υαλώδη περιοχή αλλά και στην περιοχή μετάβασης, τα PLA/MMT δείχνουν μεγαλύτερη αύξηση του  $E'$  σε σχέση με



τα PLA/Si. Συγκεκριμένα, στους -30 °C έχουμε αύξηση 23.3, 26 και 11 % για τα PLA/MMT/2, PLA/MMT/3 και PLA/MMT/5 αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες αυξήσεις για τα PLA/Si είναι 0, 19 και 11.5 %. Αυτή η συμπεριφορά δείχνει να μεταστρέφεται πάνω από την  $T_g$ , περίπου στους 70 °C. Στα νανοσύνθετα με 5% κ.β. σε περιεκτικότητα νανοσωματιδίων οποιουδήποτε τύπου, παρατηρούμε παρόμοια αύξηση του  $E'$  στην υαλώδη περιοχή, ενώ στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες το PLA/Si/5 υπερέρχει.

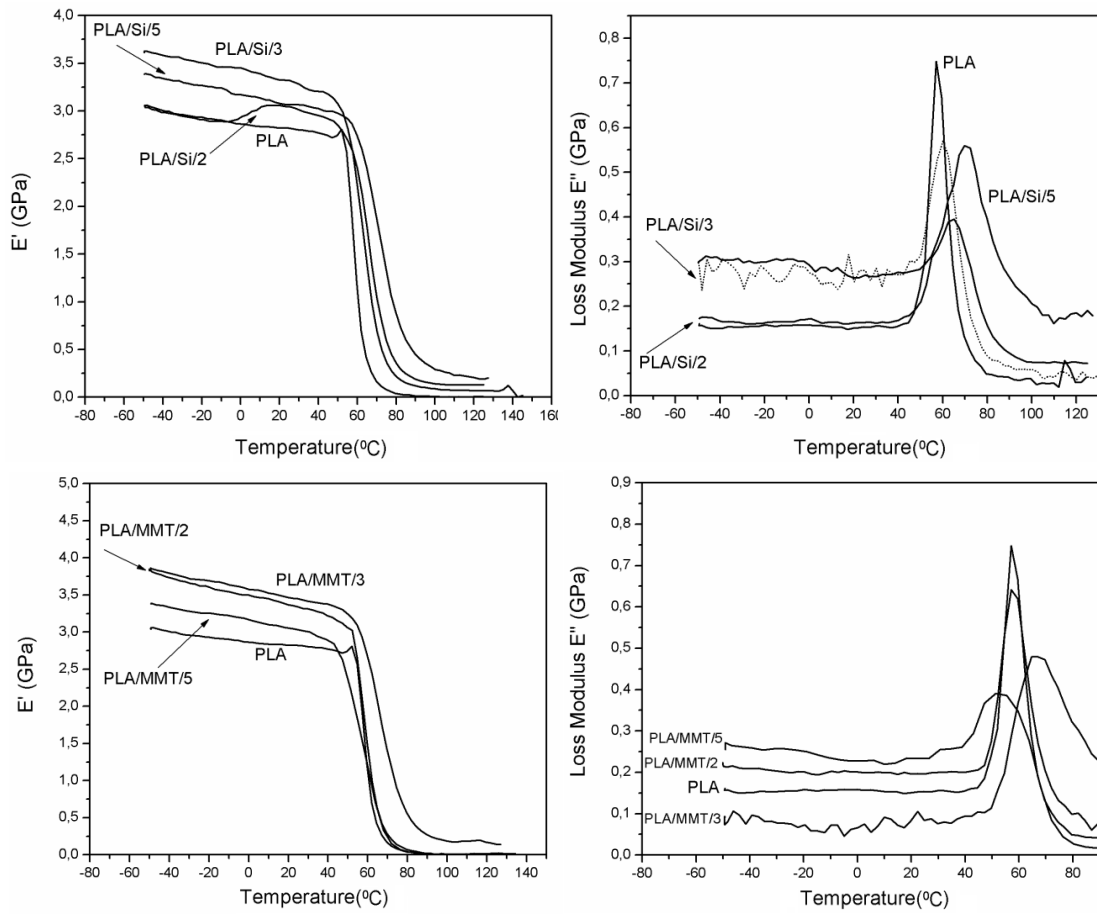
Όσον αφορά τα PLA/MMT60/Si40 και PLA/MMT40/Si60, δείχνουν μια αύξηση στους -30 °C της τάξης των 12 και 19.6% αντίστοιχα. Στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες, το PLA/MMT40/Si60 έχει το μεγαλύτερο μέτρο αποθήκευσης από όλα τα υλικά που εξετάστηκαν.

Από τα σχήματα 4.7, 4.8 και τον πίνακα 4.5, συμπεραίνουμε πως και για τους 2 τύπους εγκλεισμάτων, η μεγαλύτερη θερμομηχανική ενίσχυση στην υαλώδη περιοχή εμφανίζεται στα νανοσύνθετα 3% κ.β. περιεκτικότητας. Στο υψηλότερο ποσοστό έχουμε αντιστροφή του φαινομένου, κάτι που μας κάνει να συμπεράνουμε πως για τη μέγιστη ενίσχυση σε ένα νανοσύνθετο, πρέπει να βρεθεί ο ιδανικός συνδυασμός περιεκτικότητας ο οποίος όμως θα είναι τέτοιος ώστε να οδηγήσει σε ικανοποιητική σιασπορά των σωματιδίων. Στα 5% κ.β. νανοσύνθετα, τα μεγάλα συσσωματώματα που δημιουργούνται κάνουν το υλικό να έχει συμπεριφορά πιο κοντά σε εκείνη των συμβατικών σύνθετων υλικών. Για το μέτρο απωλειών δε βρέθηκε κάποια συστηματική εξάρτηση για τη θερμοκρασία της κορυφής του. Το μέτρο του φαίνεται να ενισχύεται γενικά στην υαλώδη περιοχή με την ενσωμάτωση των σωματιδίων, ενώ η μέγιστη τιμή του στην περιοχή της μετάβασης είναι μεγαλύτερη για το καθαρό πολυμερές.

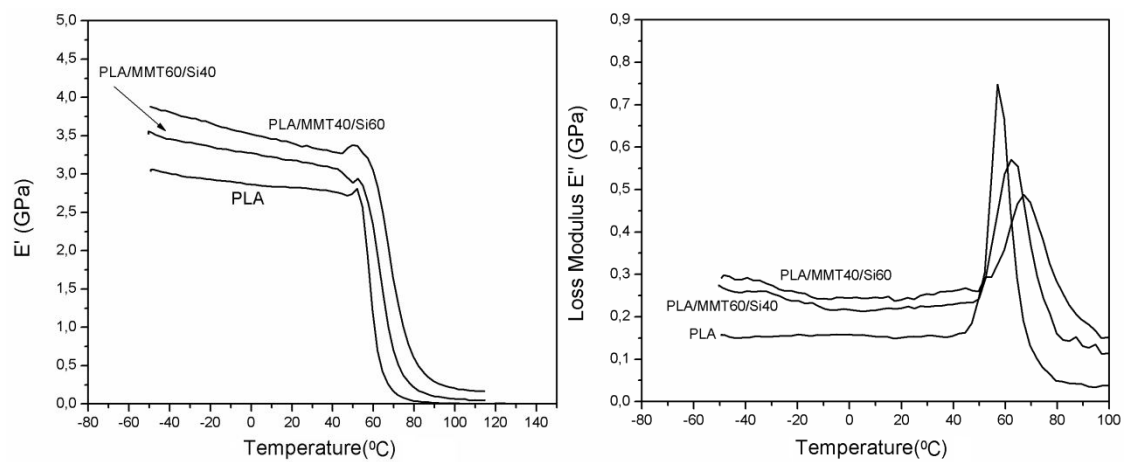
<b>Δείγμα</b>	<b><math>E' -30\text{ }^\circ\text{C}</math> (MPa)</b>	<b><math>E' 30\text{ }^\circ\text{C}</math> (MPa)</b>	<b><math>E' 50\text{ }^\circ\text{C}</math> (MPa)</b>	<b><math>E' 65\text{ }^\circ\text{C}</math> (MPa)</b>	<b><math>E' 70\text{ }^\circ\text{C}</math> (MPa)</b>
PLA	2960	2800	2740	421	170
PLA/Si/2	2960	2960	2890	1760	1040
PLA/Si/3	3540	3280	3070	1360	988
PLA/Si/5	3300	3070	2980	2400	1880
PLA/MMT/2	3650	3320	3060	639	200
PLA/MMT/3	3720	3410	3250	2100	1430
PLA/MMT/5	3290	3000	2200	420	170
PLA/MMT60/Si40	3410	3140	2880	1420	704
PLA/MMT40/Si60	3730	3350	3380	2500	1660

**Πίνακας 4.5:** Μέτρο αποθήκευσης όλων των υλικών σε διάφορες θερμοκρασίες

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



Σχήμα 4.7: Καμπύλες  $E'$  και  $E''$  ως προς τη θερμοκρασία, για όλα τα PLA/Si και PLA/MMT



Σχήμα 4.8: Καμπύλες  $E'$  και  $E''$  ως προς τη θερμοκρασία, για όλα τα PLA/MMT/Si

---

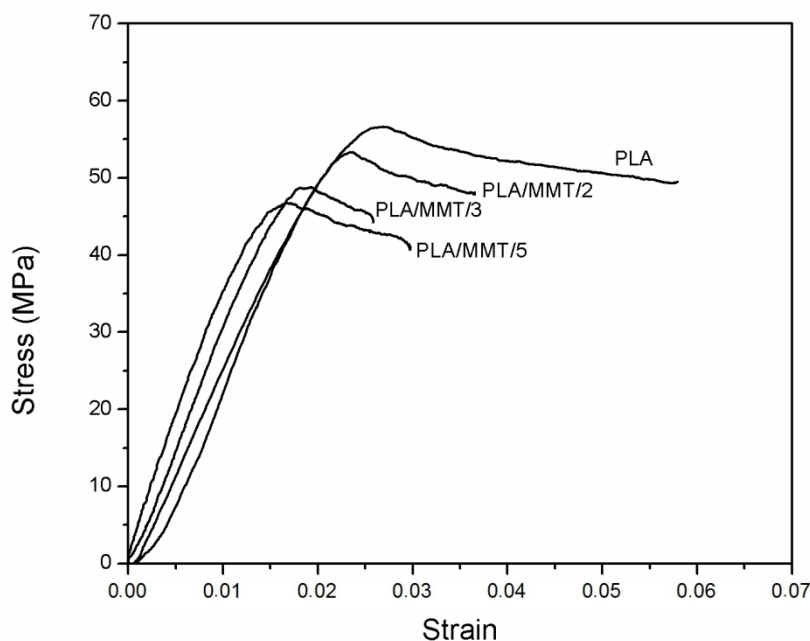
## 4.2.6 ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

Στα σχήματα 4.9-4.11 παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης από τα πειράματα εφελκυσμού στο PLA και τα νανοσύνθετα του. Επίσης στον Πίνακα 4.6 συνοψίζονται τα αποτελέσματα. Όσον αφορά τα PLA/Si, το υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας εμφανίζεται στο PLA/Si/2 (37.4% αύξηση), ενώ η ολκιμότητα διατηρείται κοντά σε εκείνη του καθαρού πολυμερούς. Τα PLA/MMT (Σχήμα 4.9), παρουσιάζουν μια διαφορετική συμπεριφορά. Η μεγαλύτερη ενίσχυση στο μέτρο ελαστικότητας (E) συμβαίνει στο 3% κ.β. ενισχυμένο υλικό (32.6% αύξηση), ενώ σε όλα τα νανοσύνθετα με μοντμορριλλονίτη υπάρχει πιο έντονη ψαθυροποίηση. Δεδομένου ότι στα ημικρυσταλλικά υλικά η ακαμψία τους εξαρτάται από την κρυσταλλικότητα, τα αποτελέσματα από τα πειράματα εφελκυσμού έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, όπου τα 2 συγκεκριμένα νανοσύνθετα με τα μεγαλύτερα μέτρα ελαστικότητας έχουν και τη μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα, 33 και 31.3% αντίστοιχα. Το μέτρο ελαστικότητας των PLA/Si αλλάζει ελάχιστα με την περιεκτικότητα σε σωματίδια, ενώ στα PLA/MMT υπάρχει αναλογική σχέση. Στη μέθοδο WAXS και στο SEM, αποκαλύφθηκαν δομές παρεμβολής και συσσωματώματα. Στα PLA/MMT/3 και PLA/MMT/5 εμφανίζεται έντονη ψαθυρότητα και η αντοχή του υλικού μειώνεται εμφανώς, λόγω αυτών των μεγάλων συσσωματωμάτων. Τα PLA/MMT/Si εμφανίζουν περίπου το ίδιο μέτρο ελαστικότητας με αύξηση περίπου 18% σε σχέση με τη μήτρα. Όμως στα συγκεκριμένα υλικά η διαρροή συμβαίνει σε πολύ χαμηλότερη τάση και παραμόρφωση σε σχέση με τα άλλα υλικά. Η μείωση αυτή αποδίδεται στην αποκόλληση των σωματιδίων από τη μήτρα. Σε ένα σύστημα με χαλαρή σύνδεση μήτρας-εγκλεισματος η αποκόλληση θα συμβεί σε χαμηλότερη τάση από την τάση διαρροής του καθαρού πολυμερούς [127, 151]. Αυτή η ιδιόμορφη συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί ως εξής:

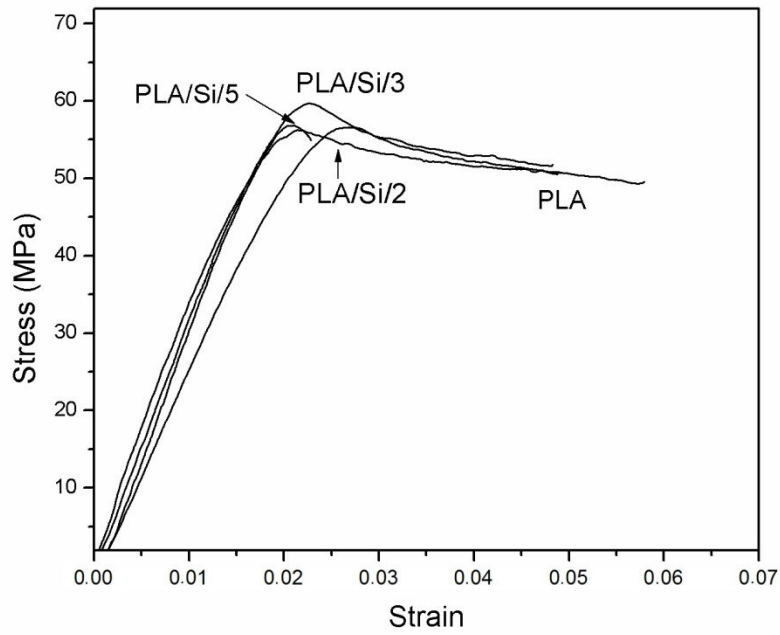
Γενικά η μείωση της τάσης διαρροής ( $\sigma_d$ ) και η αύξηση της αρχικής κλίσης της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης δεν είναι τυπική σε συμβατικά σύνθετα υλικά όπου υπάρχει αύξηση της τάσης διαρροής με την παρουσία των εγκλεισμάτων. Όπως έχει αναφερθεί σε παλιότερη εργασία [152], η συμπεριφορά στη διαρροή μιας πολυμερικής δομής επηρεάζεται κυρίως από 2 παράγοντες, τη συσσωρευμένη παραμόρφωση (σε σχέση και με το ρυθμό παραμόρφωσης που επιβάλλουμε στο πείραμα) και τη φύση της διανομής διαφόρων ατελειών μέσα στο πολυμερές. Δεδομένου ότι ένας αριθμός οπών ή άλλων ατελειών έχει διανεμηθεί μέσα στη μήτρα, η επιβαλλόμενη παραμόρφωση θα «εισαχθεί» σε εκείνες τις περιοχές, και έτσι θα εγκαθιδρυθεί μια συγκεκριμένη κατανομή παραμόρφωσης μέσα στο υλικό. Έτσι λοιπόν η εμφάνιση της διαρροής θα αναδυθεί σε αυτές τις εντοπισμένες περιοχές με περισσότερο ελεύθερο όγκο ή διακυμάνσεις στην πυκνότητα. Η παρουσία ενός νανοσωματιδίου θα επιφέρει διατάραξη του πολυμερικού όγκου που βρίσκεται

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

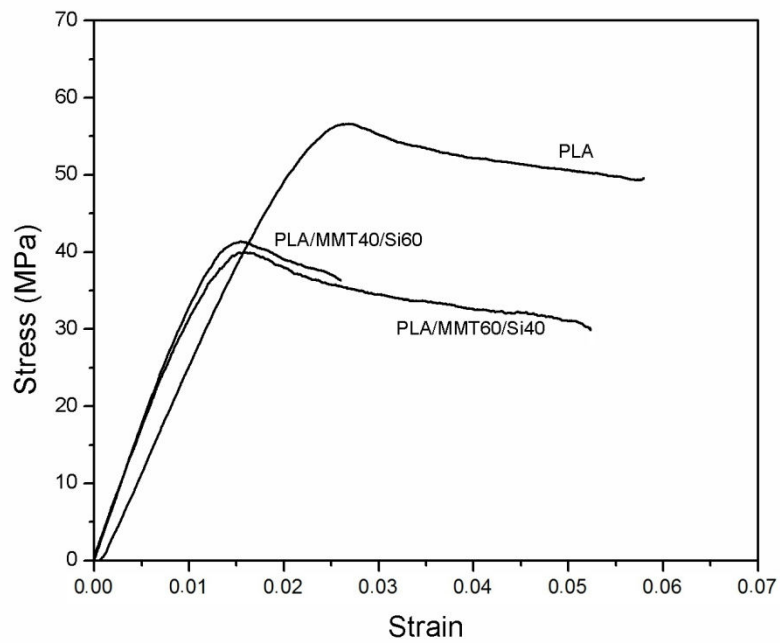
τριγύρω του, και όπως έχει αναφερθεί [153], είναι άξιο ενδιαφέροντος το κατά πόσον αυτό το φαινόμενο είναι υπεύθυνο για τη μηχανική συμπεριφορά των υλικών. Η απουσία νανοεγκλεισμάτων και κυρίως η ανάμιξη δύο τύπου νανοσωματιδίων, δείχνει να είναι η αιτία δημιουργίας επιπροσθέτων περιοχών διαφορετικής έκτασης και μεγέθους σε σχέση με τα νανοσύνθετα PLA με ενός τύπου έγκλεισμα. Αυτή η ανομοιογένεια οδηγεί σε εμφάνιση διαρροής σε μικρότερη μακροσκοπική παραμόρφωση, με αποτέλεσμα να έχουμε μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας μεν αλλά μικρότερη τάση διαρροής δε. Αυτό το φαινόμενο δείχνει να είναι πιο έντονο στα PLA/MMT/Si, όπου η δημιουργία μεγάλων και διαφορετικού τύπου συσσωματωμάτων, πιθανώς οδηγεί στη δημιουργία μεγαλύτερων οπών, με αποτέλεσμα τα συσσωματώματα να αποκολλώνται από τη μήτρα. Έτσι τα αποκολλημένα νανοσωματίδια πλέον δε δύνανται να παραλάβουν και να μεταφέρουν τα δεχόμενα εξωτερικά φορτία με αποτέλεσμα τη μείωση της τάσης διαρροής. Αντιθέτως τα νανοεγκλείσματα πυριτίας, πιθανόν λόγω των μικρότερων συσσωματωμάτων ή της καλύτερης τους σύνδεσης με το πολυμερές, οδηγούν σε μικρή αύξηση της τάσης διαρροής, με μέγιστη τιμή τα 61 MPa για το περιεκτικότητας 3% κ.β. Η παραμόρφωση διαρροής ( $\epsilon_{\delta}$ ) είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα άλλα νανοσύνθετα καθώς το φαινόμενο που περιγράφηκε προηγουμένως αργεί να λάβει χώρα σε σχέση με εκείνα προφανώς για τους λόγους που αναφέραμε (συσσωματώματα, σύνδεση μήτρας-εγκλείσματος).



Σχήμα 4.9: Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης των PLA/MMT



Σχήμα 4.10: Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης των PLA/Si



Σχήμα 4.11: Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης των PLA/MMT/Si

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

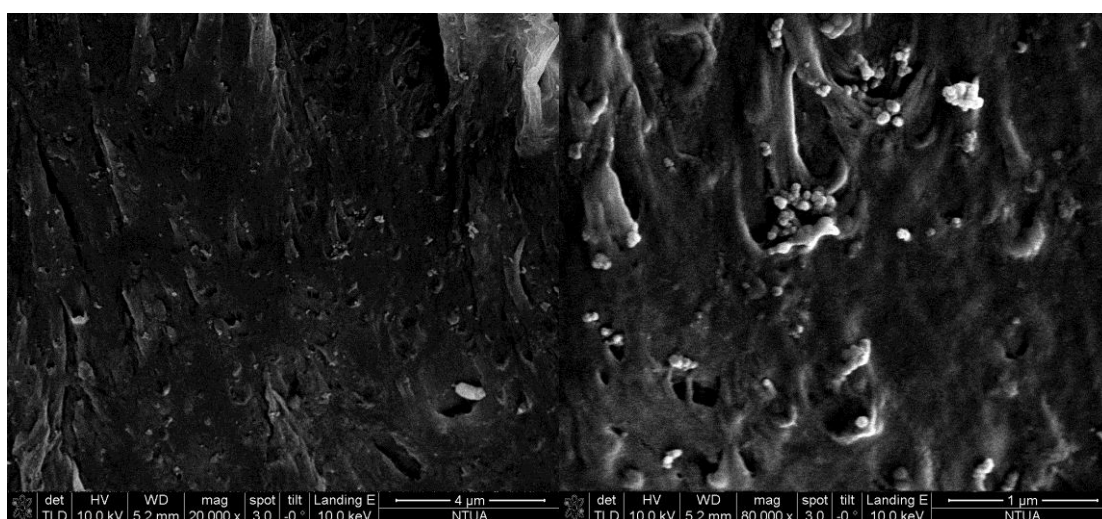
Δείγμα	E (MPa)	$\sigma_{\delta}$ (MPa)	$\epsilon_{\delta}$ (%)	$\sigma_{\theta}$ (MPa)	$\epsilon_{\theta}$ (%)
PLA	2800	56	2.6	47.8	5.6
PLA/Si/2	3846(37.4%)	57	2.1	51.8	5.0
PLA/Si/3	3300(17.9%)	61	2.3	53.0	4.8
PLA/Si/5	3436(22.7%)	57	2.1	55.0	2.3
PLA/MMT/2	3200(14.3%)	54	2.4	51.0	3.7
PLA/MMT/3	3713(32.6%)	49	1.8	48.0	2.7
PLA/MMT/5	3650(30.4%)	47	1.6	48.0	3.0
PLA/MMT60/Si40	3300(17.8%)	40	1.5	32.0	5.2
PLA/MMT40/Si60	3323(18.7%)	42	1.5	39.0	2.6

Πίνακας 4.6: Μηχανικές ιδιότητες όλων των υλικών

### 4.3 2<sup>Η</sup> ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΕΙΡΑ: ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥ-ΓΑΛΑΚΤΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΠΥΡΙΤΙΑΣ

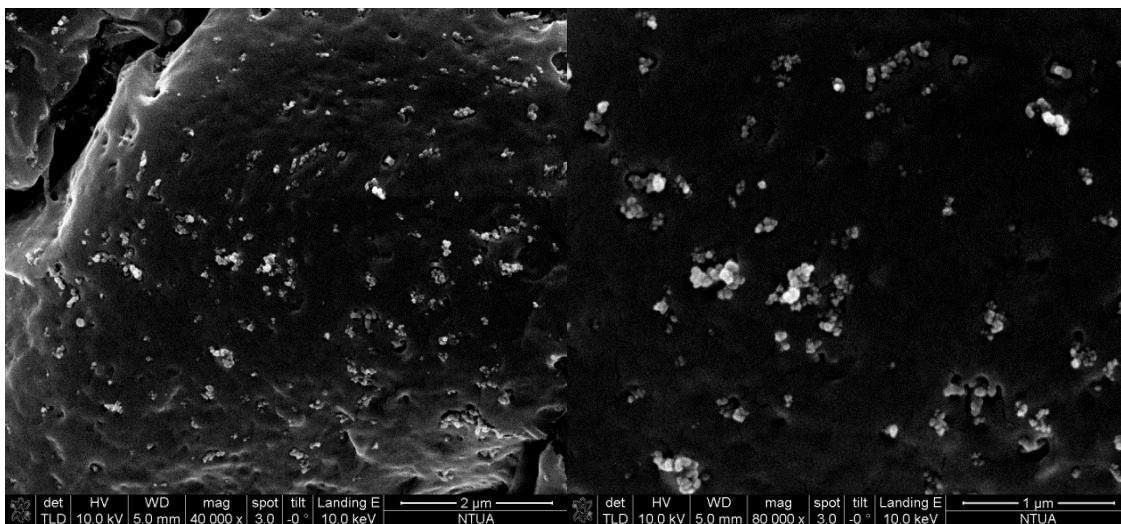
#### 4.3.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Στις εικόνες 4.3 και 4.4, παρουσιάζονται φωτογραφίες από το μικροσκόπιο για τα δείγματα PLA/Si/2 και PLA/Si/5 σε 2 διαφορετικές μεγενθύνσεις.



Εικόνα 4.3: Φωτογραφίες SEM για τοPLA/Si2

Όπως και στη προηγούμενη σειρά που αφορούσε πολυγαλακτικό οξύ με νανοσωματίδια πυριτίας, παρατηρούμε συνύπαρξη διασκορπισμένων εγκλεισμάτων με μεγάλα συσσωματώματα. Στην περίπτωση της υψηλής περιεκτικότητας, 5 %, παρατηρούμε πως η τάση για συσσωμάτωση είναι μεγαλύτερη. Τα μεγέθη των συσσωματωμάτων είναι παρόμοια με εκείνα της προηγούμενης σειράς.



Εικόνα 4.4: Φωτογραφίες SEM για τοPLA/Si5

### 4.3.2 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

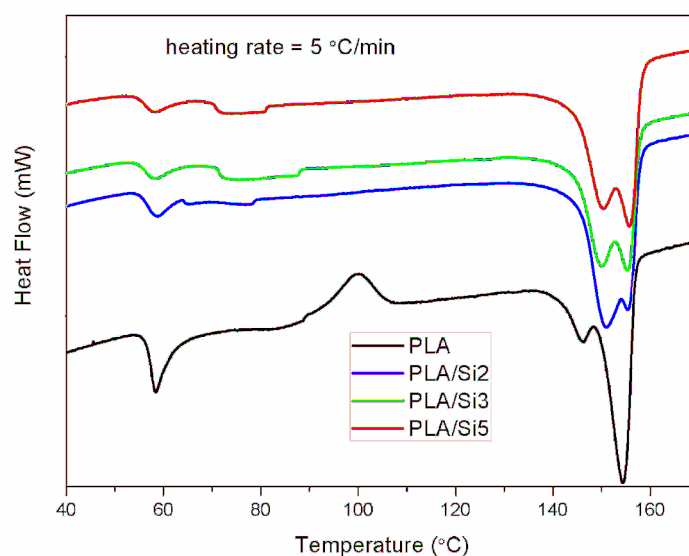
Στο σχήμα 4.12 και στον πίνακα 4.7, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Όπως παρατηρούμε, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παραμένει σχεδόν αμετάβλητη με την προσθήκη των εγκλεισμάτων. Κάτι τέτοιο μας υποδεικνύει ότι τα νανοσωματίδια δε δημιουργούν σε μεγάλο βαθμό περιορισμό στην τμηματική κινητικότητα των αλυσίδων η οποία θα οδηγούσε σε αύξηση της  $T_g$ . Απ' την άλλη, μιας και δεν υπάρχει ούτε μείωση, παίρνουμε ένδειξη για ικανοποιητική σύνδεση μήτρας-εγκλείσματος [73]. Παρόμοια συμπεριφορά για νανოსύνθετο του PLA με 2% πυριτία έχει βρεθεί σε παλαιότερη εργασία [117]. Η μείωση του εμβαδού αυτής της περιοχής ( $\Delta H_c$ ) με την προσθήκη νανοσωματιδίων, σχετίζεται με εγκλωβισμό αλυσίδων γύρω από την επιφάνεια των νανοσωματιδίων, έτσι πλέον δε μπορούν να συνεισφέρουν στη χαλάρωση γύρω από την  $T_g$  [154]. Για το καθαρό πολυμερές, όπως και στην προηγούμενη σειρά, παρατηρούμε περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης γύρω στους 100 °C η οποία εξαλείφεται εντελώς με την προσθήκη των νανοσωματιδίων, τα οποία προφανώς εμποδίζουν τη δημιουργία ατελών κρυστάλλων κατά τη θέρμανση. Μια διαφορά

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

που παρατηρείται σε σχέση με την προηγούμενη σειρά και πιθανώς σχετίζεται με τη διαφορετική θερμική επεξεργασία, έχει να κάνει με την ύπαρξη δύο κορυφών τήξης σε όλα τα υλικά. Το σημείο τήξης γενικά, σχετίζεται άμεσα με την ποιότητα της κρυσταλλικής περιοχής, και συνεπώς στο πάχος των κρυσταλλικών φυλλιδίων: όσο μεγαλύτερο το πάχος, τόσο υψηλότερη είναι και η θερμοκρασία τήξης. Έτσι μια διπλή κορυφή σχετίζεται με την παρουσία δύο κύριων κρυσταλλικών πληθυσμών [155-157] διαφορετικού μεγέθους και ποιότητας. Η πρώτη κορυφή λοιπόν σχετίζεται με την τήξη ατελών κρυστάλλων, σχηματισμένων από πρόωρη κρυστάλλωση, ενώ η δεύτερη με την τήξη κρυστάλλων καλύτερης ποιότητας που δημιουργήθηκαν λόγω αναδιοργάνωσης των κρυσταλλικών περιοχών κατά την τήξη. Η χαμηλότερη  $T_{m1}$  στο καθαρό πολυμερές πιθανόν σχετίζεται με την περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης που εμφανίζει, οπότε έχουμε και δημιουργία ατελών κρυστάλλων. Έτσι είναι λογικό να λιώσουν σε χαμηλότερη θερμοκρασία λόγω της κακής ποιότητας τους και του μικρότερου πάχους τους.

ΔΕΙΓΜΑ	$T_g$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_{cc}$ (°C)
PLA	58,4	22	154,4	18	5,31	99,56
PLA/Si2	58,8	22,55	155,3	24,2	-	-
PLA/Si3	58,2	21,89	155,3	23,5	-	-
PLA/Si5	58,2	20,88	155,8	22,5	-	-

Πίνακας 4.7: Θερμικές ιδιότητες υλικών



Σχήμα 4.12: Θερμογραφήματα υλικών



---

Όσον αφορά την κρυσταλλικότητα, παρατηρούμε ίδια τάση με την προηγούμενη σειρά, αύξηση της δηλαδή, με μέγιστη τιμή για το PLA/Si/2 και μικρή πτώση όσο ανεβαίνουμε σε περιεκτικότητα λόγω των μεγαλύτερων συσσωματωμάτων όπως εξηγήσαμε προηγουμένως. Οι αυξήσεις για τα PLA/Si/2, PLA/Si/3, PLA/Si/5 σε σχέση με τη μήτρα ήταν 34.7, 30.7, και 24.7% αντίστοιχα.

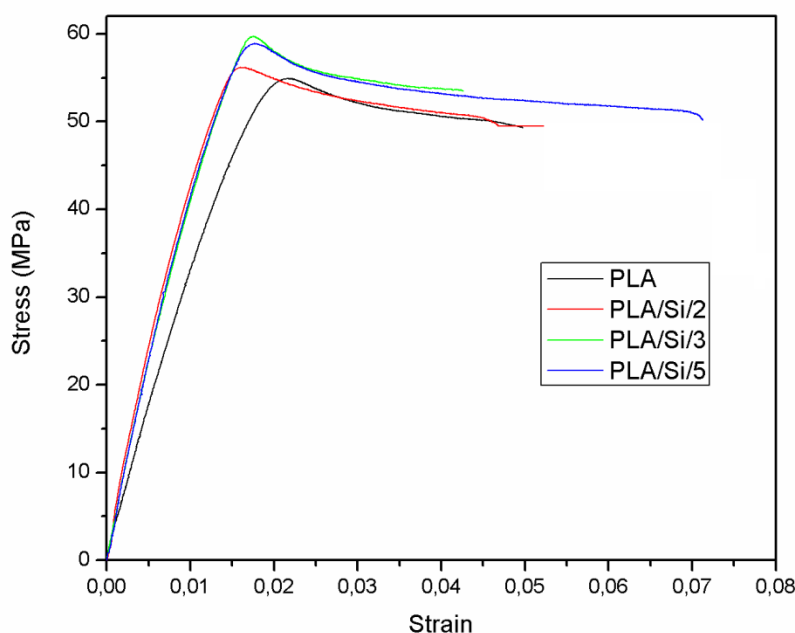
### **4.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ**

Στο Σχήμα 4.13 και στον πίνακα 4.8, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα πειράματα εφελκυσμού. Σε γενικές γραμμές δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στην τάση της ενίσχυσης που παρείχαν τα εγκλείσματα σε σύγκριση με την προηγούμενη σειρά. Οι μόνες διαφορές εντοπίζονται κυρίως στο μέτρο ελαστικότητας όπου οι τιμές είναι μεγαλύτερες πιθανόν λόγω των διαφορετικών συνθηκών παρασκευής. Έτσι λοιπόν παρατηρούμε μια αύξηση της τάξης του 40% στο μέτρο ελαστικότητας για όλες τις περιπτώσεις. Παρατηρούμε πως για άλλη μια φορά η αύξηση σε περιεκτικότητα δε βελτιώνει τη συγκεκριμένη ιδιότητα λόγω των συσσωματωμάτων τα οποία είναι περισσότερα και μεγαλύτερα και αντιτίθενται στην ενίσχυση παρότι που ο πληθυσμός των εγκλεισμάτων είναι μεγαλύτερος. Παρ'όλα αυτά εικάζουμε πως η διασπορά και η σύνδεση μήτρας-σωματιδίου είναι ελαφρώς καλύτερη με τις συγκεκριμένες συνθήκες παρασκευής, καθώς παρατηρούμε πως δεν έχουμε πτώση του μέτρου ελαστικότητας στις μεγάλες περιεκτικότητες όπως στην προηγούμενη σειρά. Η παραμόρφωση θραύσης παραμένει σε επίπεδα κοντά της μήτρας ενώ η τάση διαρροής αυξάνεται αισθητά κυρίως για τις δύο μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Βλέπουμε γενικά πως η καλύτερη διασπορά που επιτυγχάνεται στο PLA/Si/2 συνεισφέρει περισσότερο στο μέτρο ελαστικότητας (και στις δύο πειραματικές σειρές), ενώ η διαρροή συμβαίνει σε μεγαλύτερες παραμορφώσεις στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Σε σχέση με την ανάλυση που έγινε στην προηγούμενη παράγραφο σχετικά με την τάση διαρροής, μπορούμε να συμπεράνουμε πως στην περίπτωση των PLA/Si υπάρχει ικανοποιητική ομοιογένεια και πως η σύνδεση πολυμερούς με εγκλείσματα είναι αρκετά ισχυρή, έτσι δε δημιουργούνται ελεύθεροι όγκοι και οπές που θα οδηγήσουν σε πρόωρη διαρροή όπως συμβαίνει με τα PLA/MMT και τα PLA/Si/MMT. Φαίνεται πως η μεγαλύτερη ποσότητα των εγκλεισμάτων, παρότι συσσωματώνονται ευκολότερα, προσδίδει μεγαλύτερη αντίσταση στο υλικό όσο αυξάνει το φορτίο και συνεπώς η τάση διαρροής αυξάνεται εμφανώς.

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

ΔΕΙΓΜΑ	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)	Τάση διαρροής (MPa)	Παραμόρφωση διαρροής (%)	Τάση θραύσης (MPa)	Παραμόρφωση θραύσης (%)
PLA	3480 ± 110	54,9 ± 1	2,2 ± 0,1	49,9 ± 0,8	5 ± 1,6
PLA/Si2	4870 ± 100 (40%)	56,2 ± 1,6	1,5 ± 0,1	49,9 ± 0,6	5,5 ± 0,5
PLA/Si3	4830 ± 140 (39%)	59 ± 1	1,7 ± 0,1	53,6 ± 0,8	4,2 ± 1
PLA/Si5	4850 ± 140 (39%)	58,7 ± 1,1	1,8 ± 0,1	50,5 ± 1	7 ± 0,7

Πίνακας 4.8: Μηχανικές ιδιότητες υλικών

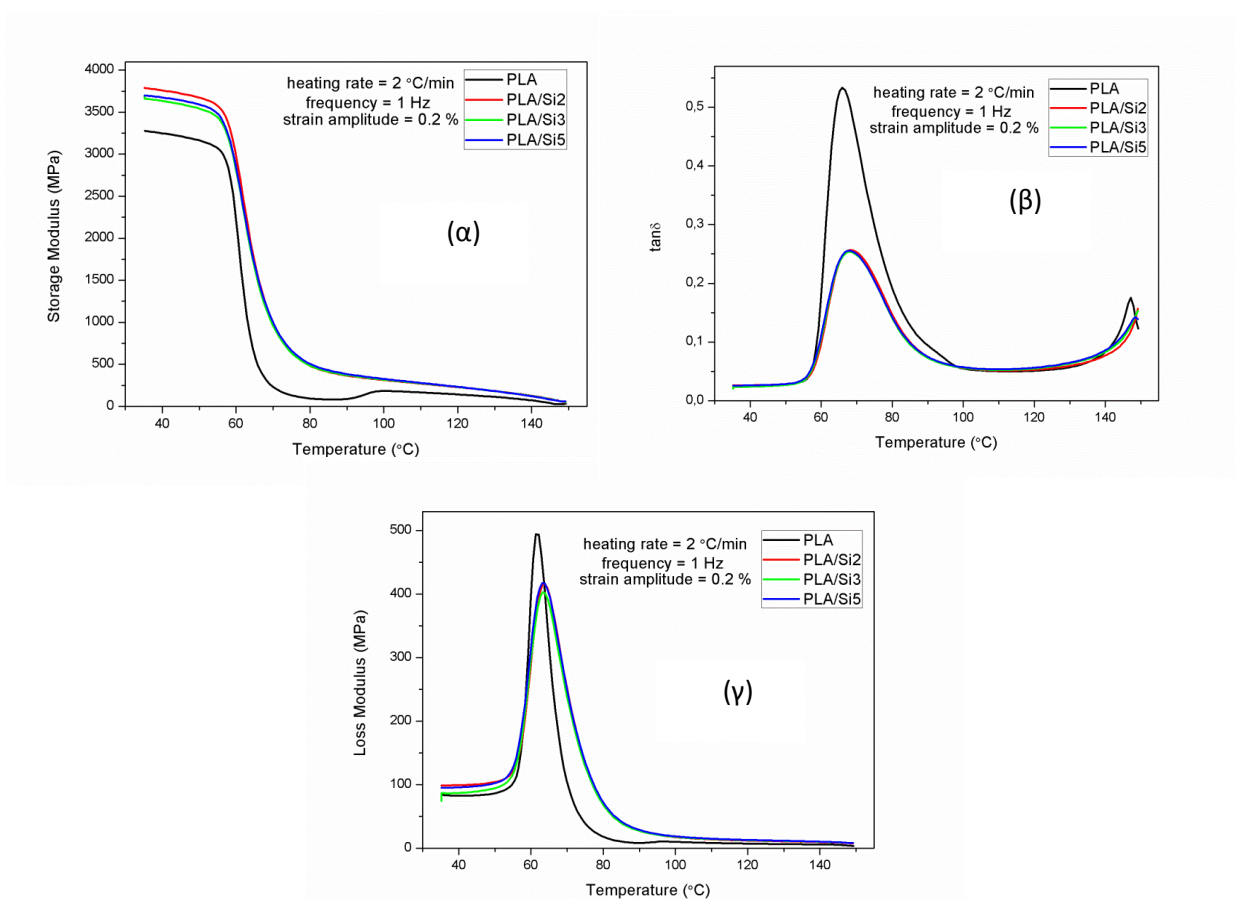


Σχήμα 4.13: Καμπύλες τάσης παραμόρφωσης των υλικών

#### 4.3.4 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DMA)

Στα σχήματα 4.14(α-γ), παρουσιάζονται τα δυναμικά μέτρα των υλικών ως προς τη θερμοκρασία, ενώ στα σχήματα 4.15(α,β), φαίνονται οι κύριες καμπύλες των μέτρων ως προς τη συχνότητα, οι οποίες εξήχθησαν με την αρχή της υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας. Τα πειράματα δυναμικής μηχανικής ανάλυσης εκτελέστηκαν με σάρωση στη θερμοκρασία σε 5 διαφορετικές συχνότητες. Έτσι υπερθέτοντας τις 5 καμπύλες προκύπτουν οι κύριες καμπύλες. Παρατηρώντας τα σχήματα 4.14, βλέπουμε πως η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που προκύπτει από το DMA, είναι ίδια για όλα τα νανοσύνθετα, ενώ όσον αφορά τη μήτρα η θερμοκρασία είναι

μικρότερη περίπου 3 °C. Αυτό πιθανόν οφείλεται στη μειωμένη ιξωδοελαστικότητα που παρέχει η μήτρα και την τμηματική ακινητοποίηση των αλυσίδων στην ενδιάμεση φάση μήτρας-εγκλείσματος. Επίσης όλα τα δυναμικά μέτρα είναι παρόμοια ως προς τη μορφή και τις τιμές τους, κάτι το οποίο πιθανόν οφείλεται στα περισσότερα και μεγαλύτερα συσσωματώματα που σχηματίζονται όσο αυξάνεται η κ.β. περιεκτικότητα και επηρεάζουν αρνητικά την ενίσχυση των υλικών όπως περιγράψαμε και προηγουμένως.

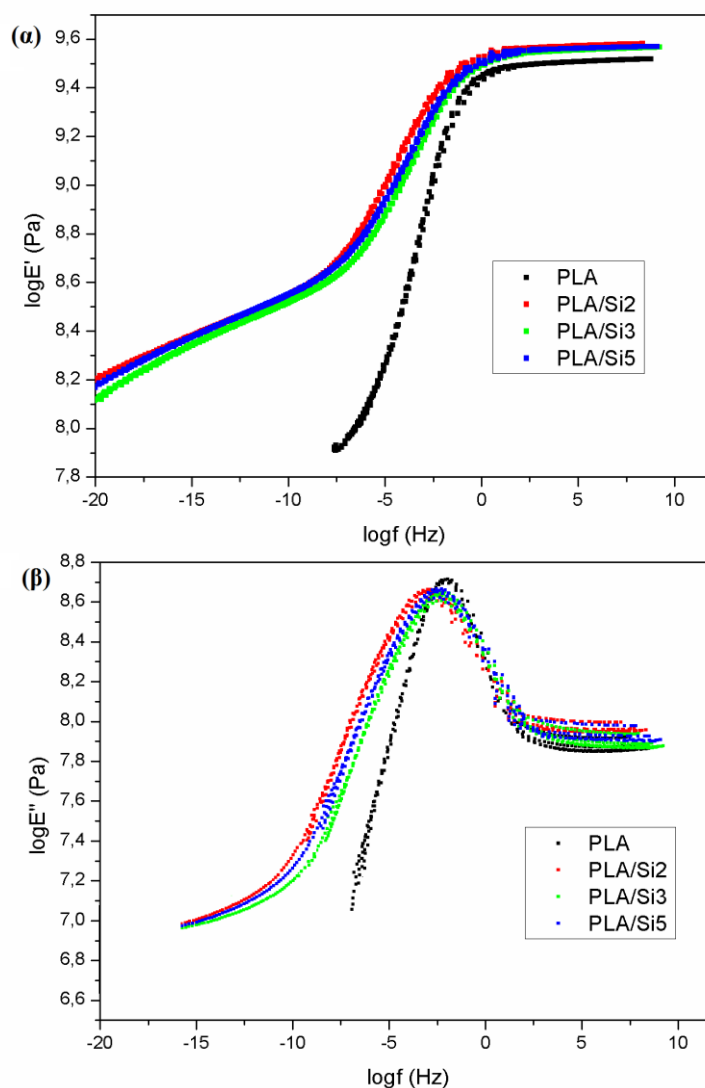


**Σχήμα 4.14:** Δυναμικές ιδιότητες υλικών (α)  $E'$ , (β)  $\tan\delta$ , (γ)  $E''$

Η κατά πολύ λιγότερο απότομη μετάβαση στα νανοσύνθετα στο μέτρο αποθήκευσης, οφείλεται στον ελαστικό χαρακτήρα που έχουν προσδώσει τα εγκλείσματα στο υλικό, κάτι το οποίο φαίνεται και στην κύρια καμπύλη (Σχήμα 4.15α) όπου παρατηρούμε πολύ ομαλή μετάβαση στις χαμηλές συχνότητες, ενώ για το καθαρό πολυμερές, το οποίο είναι ένα γραμμικό πολυμερές, η κρυσταλλικότητα του σε εκείνη την περιοχή δεν επαρκεί για να το συγκρατήσει και να σχηματιστεί ελαστομερές πλατώ στην καμπύλη. Μια ακόμα παρατήρηση για το καθαρό πολυμερές, είναι το μικρό βήμα στο μέτρο αποθήκευσης στους 95 °C περίπου, το οποίο οφείλεται στη δημιουργία ατελών κρυστάλλων σε εκείνη τη θερμοκρασιακή περιοχή (ψυχρή κρυστάλλωση), όπως επιβεβαιώνεται και από τα θερμογραφήματα από τη μέθοδο DSC. Όσον αφορά το μέτρο απωλειών και το  $\tan\delta$ , παρατηρούμε τα

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

εξής: το μέτρο απωλειών στα νανοσύνθετα είναι ελαφρώς μεγαλύτερο σε σχέση με τη μήτρα μέχρι την  $T_g$ , ενώ στο σημείο εκείνο η κορυφή του καθαρού πολυμερούς έχει μεγαλύτερο μέτρο και είναι πιο απότομη.



Σχήμα 4.15: Κύριες καμπύλες σε λογαριθμική κλίμακα όλων των υλικών (α)  $E'$ , (β)  $E''$

Η ενίσχυση που παρέχουν τα εγκλείσματα φαίνεται μόνο ως προς τη διεύρυνση του πλάτους της περιοχής μετάβασης λόγω της μείωσης της κινητικότητας των αλυσίδων ενώ βλέπουμε πως μετά την  $T_g$  το  $E''$  των νανοσύνθετων είναι αρκετά μεγαλύτερο από το καθαρό πολυμερές. Γενικά θεωρείται πως σφαιρικά εγκλείσματα δύνανται να αυξήσουν τις απώλειες ενέργειας όταν τα νανοσύνθετα δέχονται εξωτερικά φορτία [158]. Επίσης ο μηχανισμός στον οποίο οφείλονται οι αλλαγές του σχετικού  $E''$  μεταξύ μήτρας και νανοσύνθετων, σχετίζεται με την ολίσθηση μεταξύ των σωματιδίων και μεταξύ μήτρας και σωματιδίων. Στις χαμηλές θερμοκρασίες η

---

ολίσθηση αυτή εμποδίζεται από την αναντιστοιχία του συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ των δύο φάσεων. Με την αύξηση της θερμοκρασίας όμως η ολίσθηση αυτή διευκολύνεται καθώς μεγαλώνουν οι δυνάμεις επαφής, και έτσι η διαδικασία αυτή οδηγεί στην απώλεια περισσότερης ενέργειας [159]. Το  $\tan\delta$  από την άλλη, εκφράζει τη δυνατότητα απόσβεσης της ταλάντωσης. Όπως βλέπουμε και στο Σχήμα, στις περιοχές γύρω από την  $T_g$  η κορυφή είναι αρκετά μειωμένη για τα νανοσύνθετα και το εύρος της μεγαλύτερο. Αυτό σχετίζεται με την ακινησία των αλυσίδων του πολυμερούς που συμβαίνει στην επαφή με τα εγκλείσματα, καθώς και στη μεγάλη ευκινησία των αλυσίδων της μήτρας σε αυτές τις θερμοκρασίες [160]. Ο μικρότερος αριθμός εύκαμπτων αλυσίδων που συμμετέχουν στο φαινόμενο οδηγούν και στη συγκεκριμένη συμπεριφορά, όσον αφορά τα νανοσύνθετα.

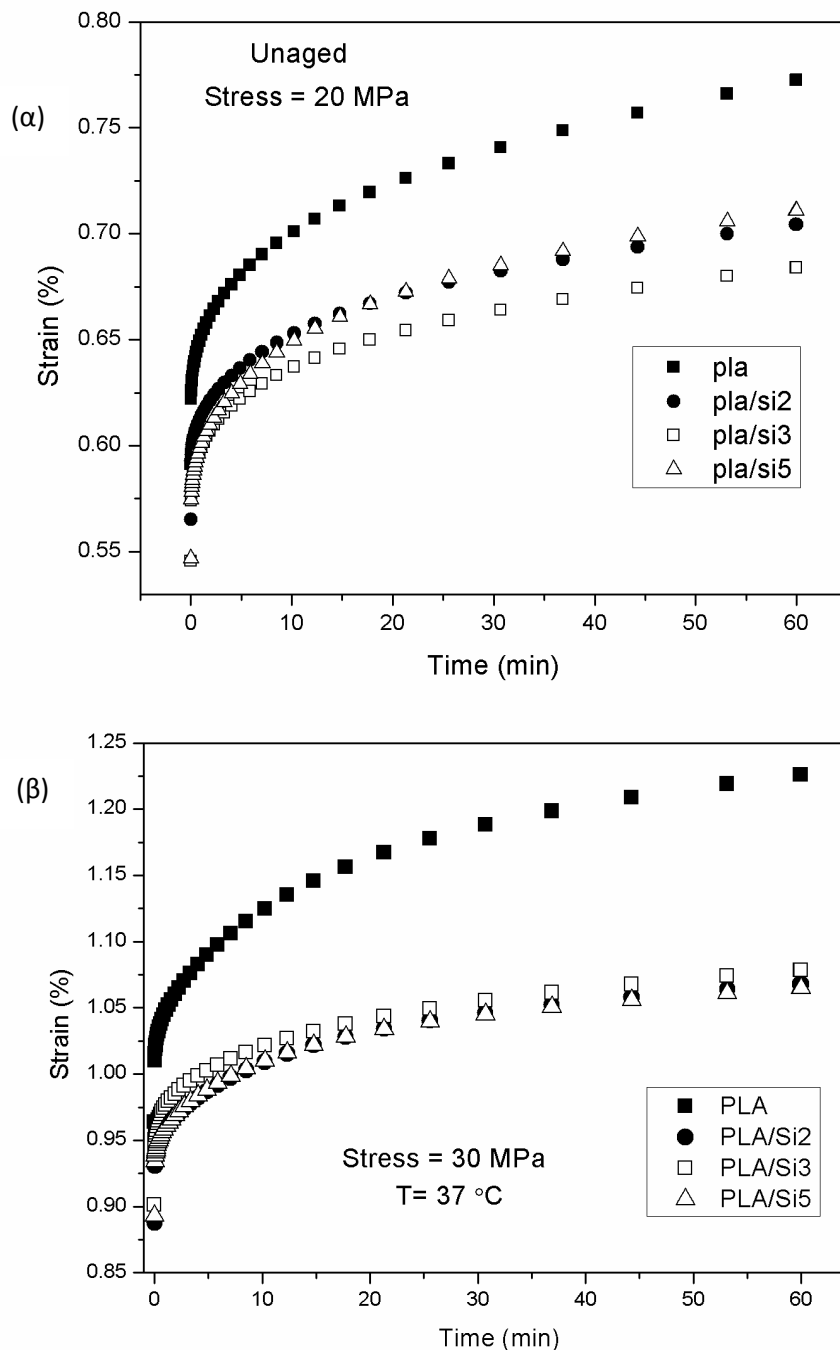
#### **4.3.5 ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΡΠΥΣΜΟΥ**

Στο σχήμα 4.16(α, β) παρουσιάζεται η απόκριση σε ερπυσμό σε κάμψη του PLA και των νανοσύνθετων του σε θερμοκρασία 37 °C και σε 2 διαφορετικά επίπεδα τάσης, 20 και 30 MPa.

Παρατηρούμε πως τα εγκλείσματα σε όλες τις περιπτώσεις προσδίδουν μεγάλη ανοχή στα συγκεκριμένα φορτία. Σε επίπεδο τάσης 20 MPa, το PLA/Si3 φέρεται να έχει τη μεγαλύτερη αντίσταση σε ερπυσμό σε σχέση με τα άλλα υλικά, ενώ στο επόμενο επίπεδο τάσης αυτή η συμπεριφορά αντιστρέφεται. Μεταξύ των νανοσύνθετων οι διαφορές της παραμόρφωσης είναι πολύ μικρές και λόγω πιθανών πειραματικών σφαλμάτων δε μπορούμε να αποφανθούμε με ασφάλεια για τη βέλτιστη απόκριση μεταξύ των τριών νανοσυνθέτων. Παρ'όλα αυτά, μια παρατήρηση που αφορά το χαμηλό επίπεδο τάσης και τις 2 ακραίες περιεκτικότητες, είναι το πώς η απόκριση του PLA/Si5 ενώ αρχικά είναι καλύτερη σε σχέση με το PLA/Si2, στη συνέχεια αυτό αντιστρέφεται, και πιθανόν αυτό σχετίζεται με τη θεώρηση που αναφέραμε προηγουμένως, σχετικά με τους ελεύθερους όγκους μέσα στο υλικό. Λόγω του αρκετά μεγάλου φορτίου, καθώς περνάει ο χρόνος, το επιβαλλόμενο φορτίο δημιουργεί μεγαλύτερη “ζημιά” στο υλικό με τα περισσότερα συσσωματώματα, δηλαδή με τις μεγαλύτερες οπές και το λιγότερο καλό σχηματισμένο δίκτυο μέσα στο πολυμερές. Κάτι τέτοιο δε φάνηκε στο επόμενο τασικό πεδίο, όμως για την ανάδειξη του φαινομένου σίγουρα χρειάζεται περισσότερος χρόνος όπου θα επιβάλλεται το φορτίο. Αρκετό ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη σε σχετικά μεγάλα τασικά πεδία και μεγάλους χρόνους είτε με μακροχρόνιο πείραμα είτε με κάποια μέθοδο υπέρθεσης (STS, TTS) ώστε να φανεί κατά πόσον μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα τα εγκλείσματα και οι πιθανές

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

ατέλειες που δημιουργούν μέσα στο πολυμερές δρούν αρνητικά από ένα σημείο και μετά, και η παραμόρφωση αρχίζει να τείνει να πλησιάσει εκείνη της μήτρας.



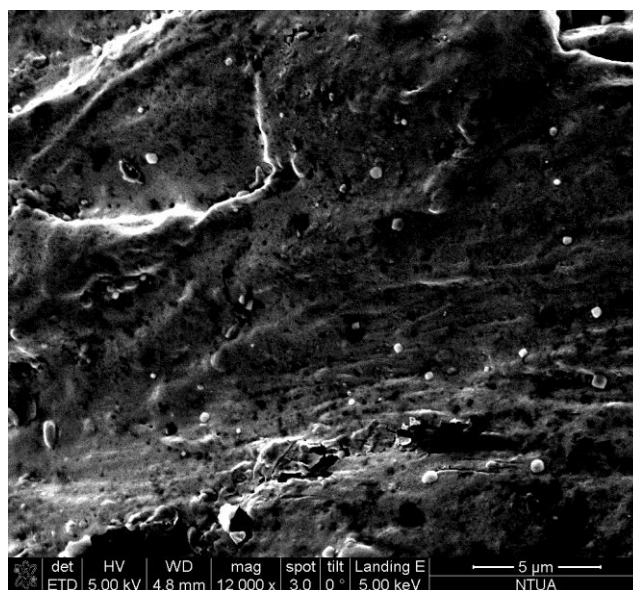
Σχήμα 4.16: Απόκριση σε ερπυσμό όλων των υλικών (α) 20 MPa, (β) 30 MPa

---

## 4.4 3<sup>η</sup> ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΕΙΡΑ: ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΕCΟΝΙΟ® ΜΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΠΥΡΙΤΙΑΣ

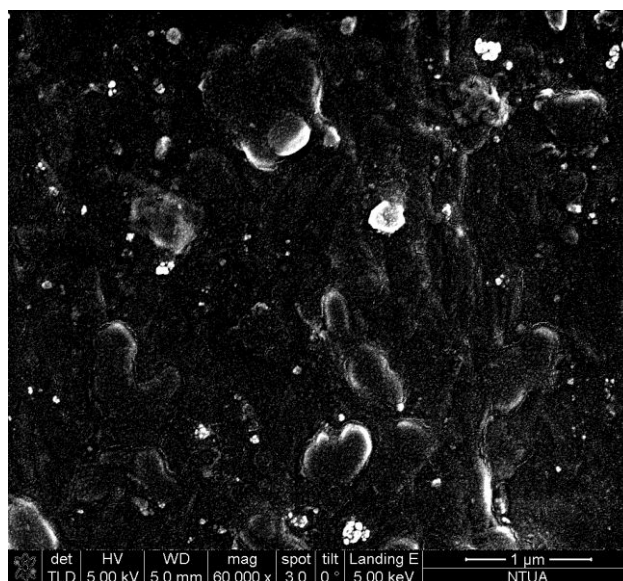
### 4.4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Στις Εικόνες 4.4-4.6, παρουσιάζονται φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε από επιφάνειες θραύσης των τριών νανοσύνθετων υλικών. Σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε μια αρκετά στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων, με συνύπαρξη συσσωματωμάτων της τάξης των 300-400 nm με μικρότερα νανοσωματίδια της τάξης των 20 nm. Επίσης παρατηρήθηκε πως υπάρχει ένας ικανοποιητικός αριθμός σωματιδίων ενδιάμεσου μεγέθους, σχετικά μικρά συσσωματώματα δηλαδή, μέσου μεγέθους 100-150 nm. Σε σύγκριση με τη πειραματική σειρά που αφορούσε PLA με νανοσωματίδια πυριτίας σε ίδιες περιεκτικότητες, τα PLA/Si βρέθηκαν να περιέχουν μεγαλύτερα συσσωματώματα με διακύμανση 300-800 nm.



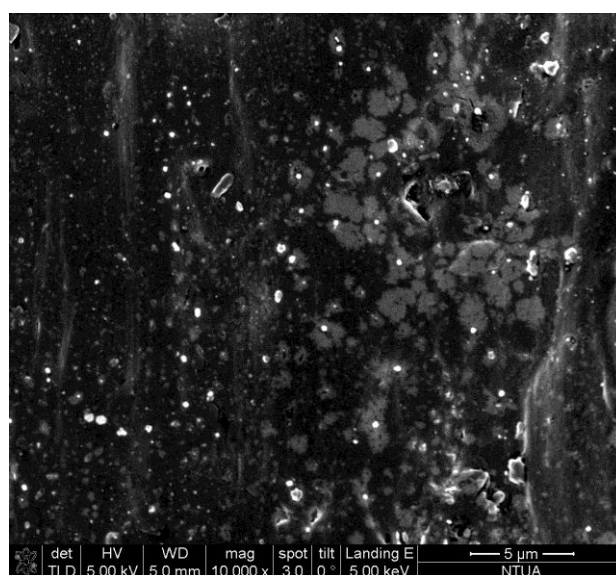
Εικόνα 4.4: Φωτογραφία SEM του ECSi2

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



Εικόνα 4.5: Φωτογραφία SEM του ECSi3

Φαίνεται πως στη περίπτωση των ECSi έχει επιτευχθεί καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων, κάτι που μας αποκαλύπτει πως η παρουσία του PBAT στο μείγμα της μήτρας οδηγεί το υλικό σε καλύτερη συμβατότητα με τα σωματίδια, πιθανόν λόγω χαμηλότερης διεπιφανειακής έντασης και καλύτερης πολικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του εγκλείσματος και του PBAT. Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται πιο ξεκάθαρα στην Εικόνα 4.6 που αφορά τη 5% κ.β. περιεκτικότητα, όπου φαίνεται να υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός από νανοσωματίδια και όχι υπερχή των συσσωματωμάτων όπως στην προηγούμενη σειρά.



Εικόνα 4.6: Φωτογραφία SEM του ECSi5

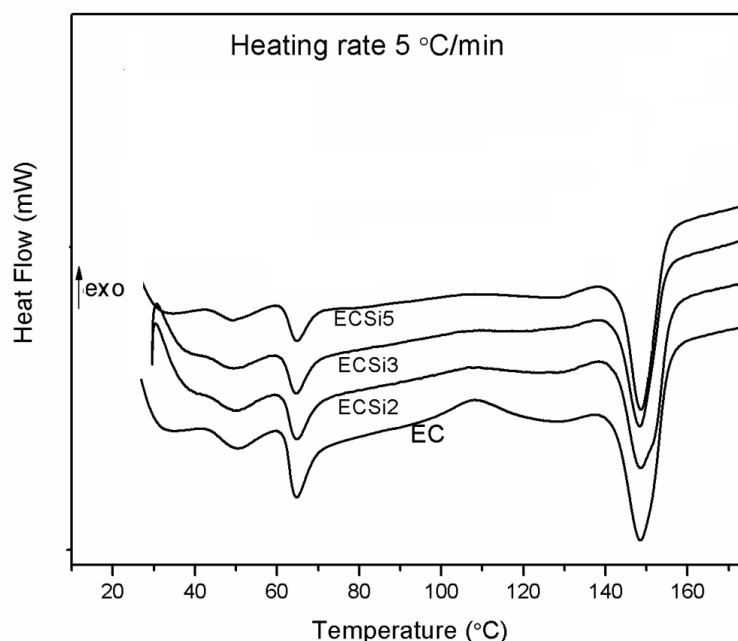


---

#### 4.4.2 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

Τα θερμογραφήματα της μήτρας και των νανοσύνθετων της παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.17, ενώ τα αντίστοιχα θερμικά μεγέθη που εξήχθησαν παρουσιάζονται στον πίνακα 4.9. Όπως φαίνεται λοιπόν, το Ecolnio® εμφανίζει δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, η μία λιγότερο ξεκάθαρη στους 50 C° και η άλλη στους 65 °C. Σε εργασία που έχει γίνει πάνω σε μείγμα PLA/Ecoflex® σε αναλογία 50/50 [73], αναφέρθηκαν δυο εμφανείς  $T_{gs}$  στους 40.3 και 53.9 C° αντίστοιχα. Δεδομένου ότι το PLA έχει μια  $T_g$  μεταξύ 55 και 65 C° [161], και το Ecoflex® μια  $T_g$  γύρω στους -30 C° [162], συμπεραίνεται ότι η κύρια θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του μείγματος είναι κοντά σε εκείνη του πολυγαλακτικού οξέος. Οι  $T_{gs}$  των νανοσυνθέτων του βρέθηκαν να είναι κοντά σε εκείνη του καθαρού πολυμερούς και φαίνεται πως η περιεκτικότητα σε πυριτία δεν επηρεάζει. Σε αντίθεση με τα PLA/Si της πρώτης σειράς, φαίνεται πως η καλύτερη διασπορά και συνεπώς οι μικρότερες αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων, δεν οδήγησε σε πτώση της  $T_g$ . Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης εκφράζονται με μια κορυφή ενθαλπίας χαλάρωσης. Οι ενθαλπίες αυτές υπολογίστηκαν και φαίνονται στον πίνακα 4.9. Η μείωση που παρατηρείται με την προσθήκη πυριτίας πιθανόν οφείλεται στον εγκλωβισμό κάποιων τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων γύρω από την επιφάνεια των εγκλεισμάτων, και έτσι δεν μπορούν να συνεισφέρουν στη μετάβαση πλέον [154]. Όσον αφορά την περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης, παρατηρούμε πως έχουμε εμφάνιση της και στα νανοσύνθετα και μάλιστα σε μικρότερες θερμοκρασίες εκτός από το ECSi5, κάτι που μας δείχνει πως τα σωματίδια λειτουργούν ως αποτελεσματικοί παράγοντες εμπυρήνωσης και επιταχύνουν την κρυστάλλωση του πολυμερούς. Παρόμοια συμπεριφορά είχε βρεθεί και σε νανοσύνθετα PLA με πυριτία [163]. Η θερμοκρασία τήξης από την άλλη, δε δείχνει να επηρεάζεται από την παρουσία των εγκλεισμάτων, με μια κορυφή τήξης γύρω στους 149 C° για όλα τα υλικά. Και εδώ η θερμοκρασία τήξης είναι πιο κοντά σε εκείνη του PLA, αφού η  $T_m$  του PBAT είναι γύρω στους 110 C° ενώ του PLA γύρω στους 155 C° [162]. Φαίνεται πως είναι εκείνο το συστατικό του μείγματος που καθορίζει περισσότερο τη θερμική συμπεριφορά του υλικού. Παρατηρώντας το σχήμα 4.17, βλέπουμε ένα μικρής έντασης άλλα μεγάλου εύρους ενδόθερμο γύρω στους 128 C°, το οποίο αποδίδεται στην τήξη του PBAT [73]. Η τελική ενθαλπία τήξης  $\Delta H_m - \Delta H_c$ , συνεπώς η κρυσταλλικότητα του υλικού, γενικά αυξάνεται λόγω των εγκλεισμάτων με μέγιστη τιμή για το ECSi3 όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.9. Για άλλη μια φορά συμβαίνει το αναμενόμενο, δηλαδή να δράσουν τα νανοσωματίδια ως αποτελεσματικοί παράγοντες εμπυρήνωσης και να συντελέσουν στη δημιουργία νέων κρυστάλλων.

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



Σχήμα 4.17: Θερμογραφήματα του Ecovio® και των νανοσυνθέτων του

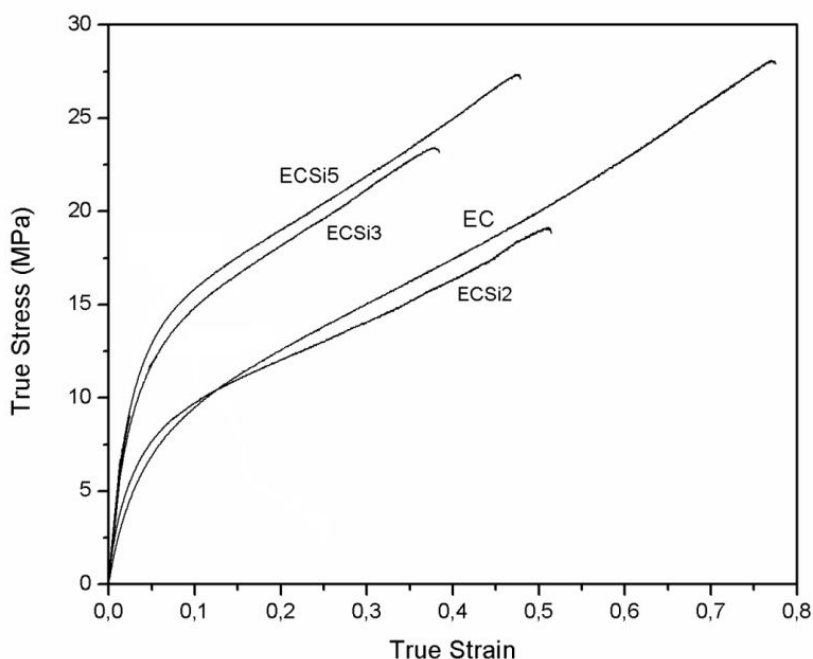
ΔΕΙΓΜΑ	$T_{g1}$ (°C)	$\Delta H_{r1}$ (J/g)	$T_{g2}$ (°C)	$\Delta H_{r2}$ (J/g)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_m - \Delta H_c$ (J/g)
EC	50.4	0.77	64.6	1.4	107.9	-2.2	148.7	6.9	4.7
ECSi2	49.6	0.77	64.7	1.2	106.3	-1.1	148.9	7.21	6.1
ECSi3	49.5	0.73	64.6	1.2	103.8	-0.8	148.6	7.36	6.6
ECSi5	49.4	0.59	64.8	0.9	107.9	-0.7	148.8	6.85	6.2

Πίνακας 4.9: Θερμικές ιδιότητες του Ecovio® και των νανοσυνθέτων του

#### 4.4.3 ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

Τα πειραματικά αποτελέσματα των πειραμάτων του εφελκυσμού παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.18 και στον Πίνακα 4.10, μαζί με το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη το οποίο μετρήθηκε στη συσκευή DMA. Στα γραφήματα είναι φανερή η διαρροή των υλικών η οποία εκφράζεται από την αλλαγή κλίσης της αρχικής ευθείας και ακολουθεί η περιοχή κράτυνσης μέχρι και την θραύση των υλικών. Η παραμόρφωση θραύσης παρουσιάζει μείωση της τάξεως του 50% για τα νανοσύνθετα. Όσον αφορά την επιρροή στην ακαμψία από τα εγκλείσματα, παρατηρούμε σταδιακή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και σε εφελκυσμό και σε

κάμψη, ενώ η τάση διαρροής και η αντοχή, παρότι εμφανίζουν μια μικρή μείωση στο ECSi2, αυξάνονται με την περιεκτικότητα, με 50% αύξηση της αντοχής για το ECSi5. Γενικά στα νανοσύνθετα, όπως είδαμε και στις σειρές πειραμάτων με τα νανοσύνθετα του PLA, οι μηχανικές ιδιότητες βελτιστοποιούνται σε μικρή περιεκτικότητα νανοσωματιδίων (2-3 %) λόγω των συσσωματωμάτων που ολοένα και μεγαλώνουν με την περιεκτικότητα και οδηγούν το υλικό από ένα σημείο και μετά να λειτουργεί ως συμβατικό σύνθετο. Στη παρούσα πειραματική σειρά βλέπουμε ότι η βελτίωση στις ιδιότητες συνεχίζεται με την αύξηση των εγκλεισμάτων, και πιθανόν να υπάρχει δυνατότητα περαιτέρω βελτίωσης με προσθήκη περισσότερων. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην καλή διασπορά που επιτυγχάνεται όπως παρατηρήσαμε και στις Εικόνες 4.4-4.6 από το SEM αλλά και στην καλύτερη σύνδεση μήτρας-εγκλείσματος λόγω του PBAT όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Έτσι τα συσσωματώματα μέχρι την 5% κ.β. περιεκτικότητα δεν είναι τόσο μεγάλα ώστε να αρχίσει η αντιστροφή της ενίσχυσης του υλικού.



**Σχήμα 4.18:** Καμπύλες πραγματικής τάσης-παραμόρφωσης του Ecovio® και των νανοσυνθέτων του

ΔΕΙΓΜΑ	E (MPa)	$\sigma_{\delta}$ (MPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$\epsilon_f$ (%)	$E_{(κ\acute{\alpha}\mu\psi\eta)}$ (MPa)
EC	326 ± 44	10 ± 1	12.2 ± 1.2	116 ± 21	392 ± 30
ECSi2	465 ± 50	8.8 ± 1.1	11.1 ± 1.3	67 ± 9	454 ± 38
ECSi3	543 ± 52	13.9 ± 1.2	15.7 ± 1.5	47 ± 9	570 ± 42
ECSi5	665 ± 58	14.8 ± 1.3	16.9 ± 1.4	61 ± 10	622 ± 46

**Πίνακας 4.10:** Μηχανικές ιδιότητες του Ecovio® και των νανοσυνθέτων του

##### 4.4.4 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DMA)

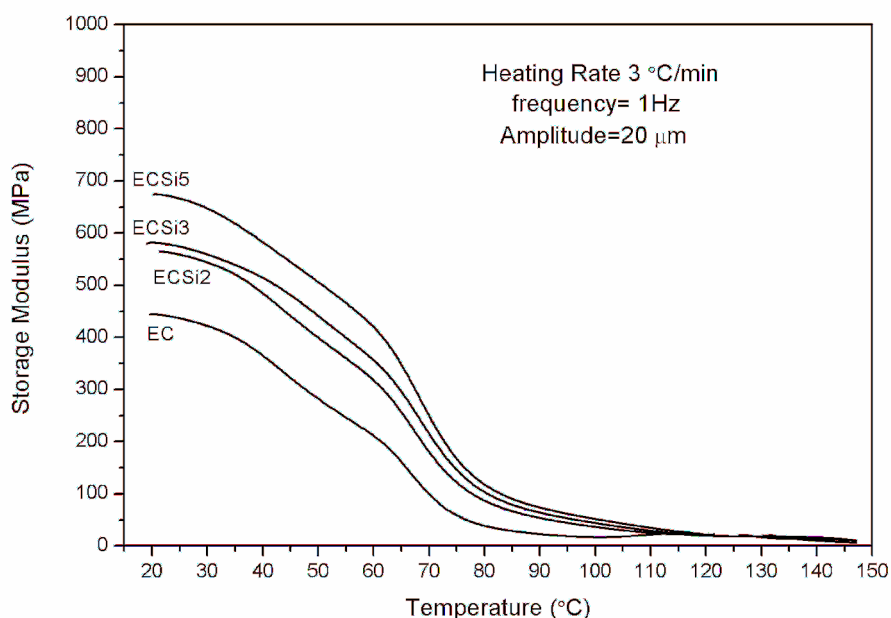
Η δυναμική μηχανική συμπεριφορά του Ecovio® και των νανοσύνθετων του παρουσιάζονται στα σχήματα 4.19-4.22. Το μέτρο αποθήκευσης και απωλειών σε συχνότητα 1 Hz και σε θερμοκρασιακό εύρος 20-150 °C παρουσιάζονται στα σχήματα 4.19, 4.20, ενώ στα σχήματα 4.21, 4.22, παρουσιάζονται οι κύριες καμπύλες των υλικών σε θερμοκρασία αναφοράς 65 °C, εφαρμόζοντας την αρχή υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας. Από τις απλές καμπύλες DMA, η ενίσχυση που παρέχουν τα νανοσωματίδια σε όλο το εύρος θερμοκρασιών είναι φανερή. Το μέτρο αποθήκευσης αλλά και εκείνο των απωλειών αυξάνονται αναλογικά με την αύξηση της κατά βάρους περιεκτικότητας των εγκλεισμάτων. Σχετικά με το E'', αυτή η συμπεριφορά εξηγείται καθώς τα νανοσωματίδια δημιουργούν ένα φυσικό δίκτυο το οποίο λειτουργεί ως μηχανισμός απώλειας ενέργειας, και κάνουν το νανοσύνθετο να έχει μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή κάτω από ένα επιβαλλόμενο φορτίο γύρω από την T<sub>g</sub>. Η θερμοκρασία της κορυφής της καμπύλης E'' ανεβαίνει σε μεγαλύτερες τιμές για όλα τα υλικά σε σχέση με τη μήτρα, κάτι που δεν είχε παρατηρηθεί στα πειράματα DSC. Αυτή η μετακίνηση της κορυφής για τα δυναμικά πειράματα, αποδίδεται στον αυξημένο βαθμό της ακινησίας των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια των εγκλεισμάτων και το φαινόμενο μηχανικής σύζευξης λόγω των εξωτερικών φορτίων [164].

Περνώντας στην αρχή υπέρθεσης χρόνου θερμοκρασίας, υποθέτουμε πως τα υλικά έχουν θερμο-ρεολογικά απλή συμπεριφορά και η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί, από τη στιγμή που οι καμπύλες που κατασκευάστηκαν είναι ενιαίες και δεν υπάρχει διασπορά των σημείων [165, 166]. Μια άλλη ένδειξη πως η μέθοδος είναι αρκετά έγκυρη, είναι το ότι το αντίστοιχο μέτρο απωλειών κατασκευάστηκε ομαλά χρησιμοποιώντας τον ίδιο παράγοντα μετατόπισης με το μέτρο αποθήκευσης [167]. Εξετάζοντας το E', είναι φανερή η συνεχής ενίσχυση με την αύξηση των νανοσωματιδίων, λόγω της αύξησης της δομικής ακαμψίας που επιφέρει η παρουσία τους. Επίσης παρατηρώντας τις αποστάσεις μεταξύ υαλώδους και ελαστομερικού πλατώ, θα δούμε πως μειώνονται για τα νανοσύνθετα σε σχέση με το πολυμερές, κάτι αναμενόμενο λόγω του ότι με τα εγκλείσματα το υλικό συμπεριφέρεται περισσότερο ως στερεό σώμα. Στις χαμηλές συχνότητες, η αύξηση του μέτρου αποθήκευσης είναι πιο έντονη σε σχέση με τις υψηλές. Αυτή είναι μια ένδειξη παρουσίας τοπικών δομών και δεν αναπαριστούν ένα δίκτυο εγκλεισμάτων πλήρωσης του χώρου [168]. Αυτή η παρουσία των τοπικών δομών οδηγεί σε πιο ασθενή εξάρτηση από τη συχνότητα στις χαμηλές τιμές της. Οι πολυμερικές αλυσίδες απορροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων δημιουργώντας παροδικά ένα δίκτυο πολυμερούς-εγκλείσματος και έτσι επιβραδύνεται η δυναμική του υπόλοιπου πολυμερούς. Η θερμοκρασία της κορυφής του μέτρου απωλειών δε

δείχνει κάποια συστηματική εξάρτηση από την περιεκτικότητα, ενώ η ένταση είναι ανάλογη της, αναδεικνύοντας την ενίσχυση που προσδίδουν τα εγκλείσματα. Οι κύριες καμπύλες του μέτρου απωλειών είναι πάντα πιο χαμηλά από εκείνες του μέτρου αποθήκευσης και δε τέμνονται σε κανένα σημείο, κάτι που θεωρητικά αναδεικνύει την ύπαρξη δικτύου [169]. Η εφαρμογή της μεθόδου υπέρθεσης χρόνου θερμοκρασίας, συνδέεται με την εξίσωση Williams-Landel-Ferry (WLF) [167]:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \quad (4.1)$$

όπου  $a_T$  ο οριζόντιος παράγοντας μετατόπισης στον άξονα των συχνοτήτων,  $T$  η εκάστοτε θερμοκρασία και  $T_0$  η θερμοκρασία αναφοράς επιλεγμένη στους 65 °C κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.  $C_1$  και  $C_2$  είναι σταθερές για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία αναφοράς. Στον πίνακα 4.11 παρουσιάζονται οι υπολογισμένες σταθερές της εξίσωσης WLF για το πολυμερές και τα νανοσύνθετα του. Οι σταθερές  $C_1$ ,  $C_2$  εμφανίζουν μια μικρή αύξηση για τα νανοσύνθετα, κάτι αναμενόμενο λόγω της κοντινής  $T_g$  τους με τη μήτρα. Όπως έχει αναφερθεί [170], οι συγκεκριμένες σταθερές εξαρτώνται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του εκάστοτε συστήματος. Επίσης δεδομένου ότι η σταθερά  $C_1$  σχετίζεται αντιστρόφως ανάλογα με τον ελεύθερο όγκο του υλικού στην  $T_g$ , η μικρή αύξηση δικαιολογείται από την ύπαρξη ελαφρώς λιγότερου ελεύθερου όγκου λόγω των σωματιδίων.



**Σχήμα 4.19:** Μέτρο αποθήκευσης του Ecovio® και των νανοσυνθέτων του

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

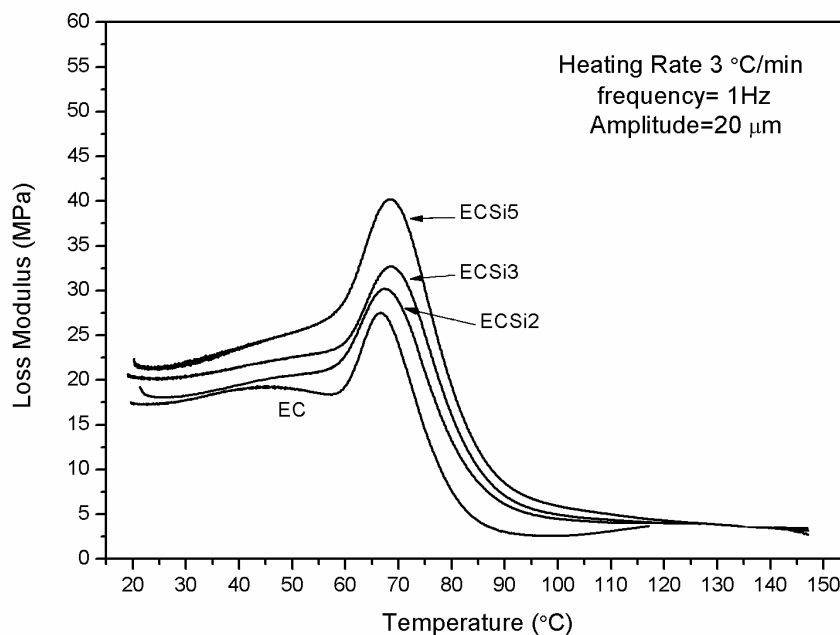
Υλικό	Εξίσωση Arrhenius	Εξίσωση WLF	
	$E_a$ (KJ/mol)	C1	C2 (K)
EC	448.5	16.8	61.8
ECSi2	422.6	17	66.2
ECSi3	477	18.8	65.4
ECSi5	478.4	22.5	86.7

**Πίνακας 4.11:** Σταθερές εξίσωσης Arrhenius και WLF, όπως προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα

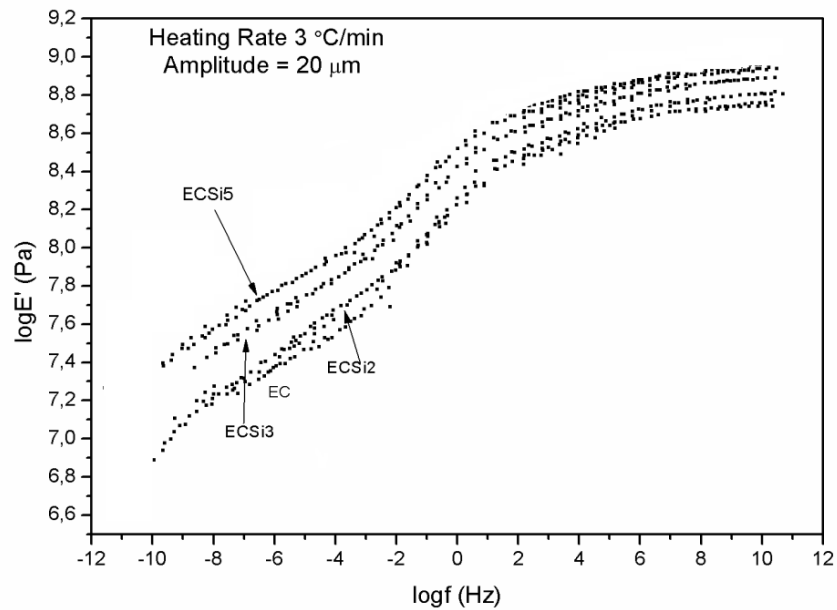
Ο μηχανισμός χαλάρωσης στην περιοχή της  $T_g$  αναλύθηκε περαιτέρω με την εξίσωση του Arrhenius:

$$\log a_T = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (4.2)$$

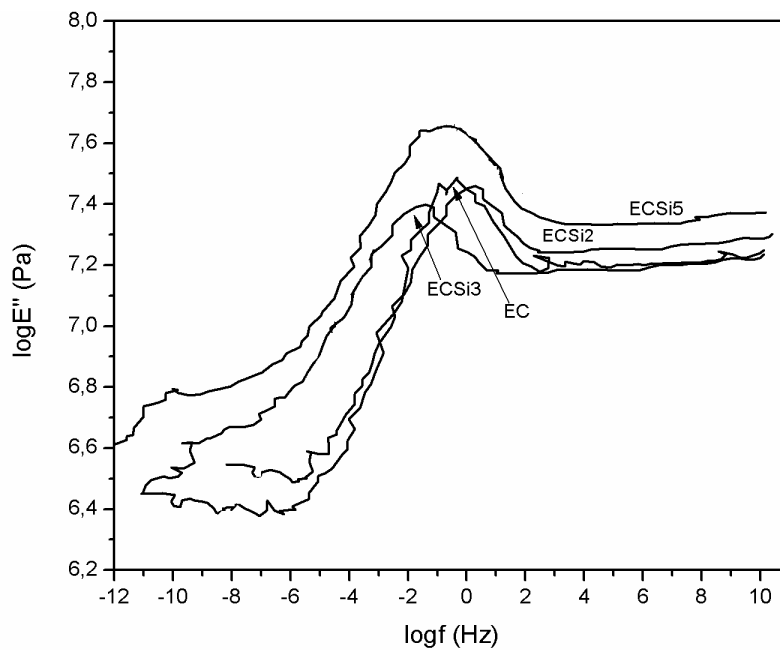
όπου  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης και  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε είναι γύρω από την  $T_g$  (50-90 °C). Όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.11, εκτός από το ECSi2, στα υπόλοιπα υλικά η ενέργεια ενεργοποίησης είναι αυξημένη σε σχέση με τη μήτρα σχεδόν ίδιας τιμής. Αυτό σημαίνει πως εάν η μετάβαση θεωρηθεί ως μια διαδικασία χαλάρωσης τύπου Arrhenius, τα νανοσύνθετα με 3 και 5 % κ.β. περιεκτικότητα σε εγκλείσματα συνεισφέρουν με την ίδια ενέργεια ενεργοποίησης.



**Σχήμα 4.20:** Μέτρο απωλειών του Ecovio® και των νανοσυνθέτων του



**Σχήμα 4.21:** Κύρια καμπύλη μέτρου αποθήκευσης του Ecnio® και των νανοσυνθέτων του



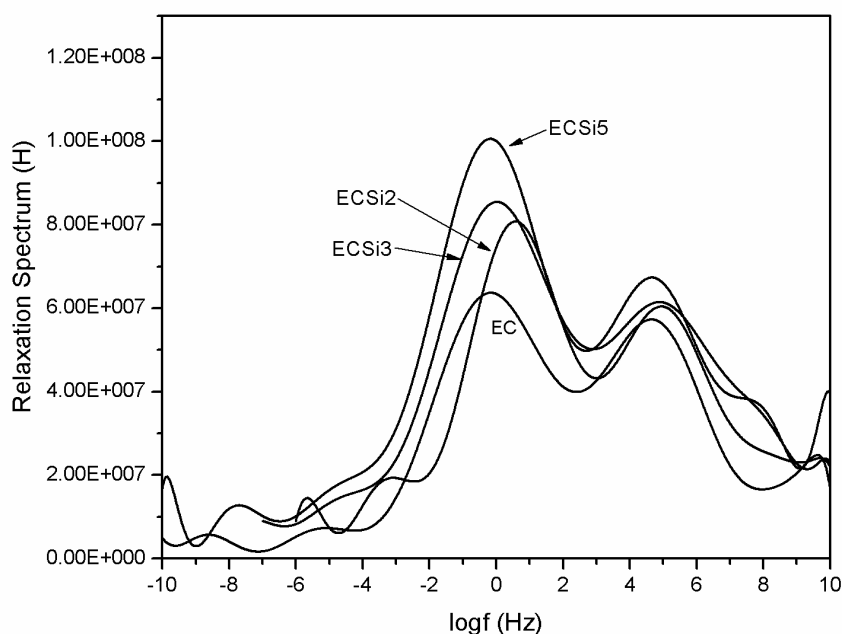
**Σχήμα 4.22:** Κύρια καμπύλη μέτρου απωλειών του Ecnio® και των νανοσυνθέτων του

Για την καλύτερη κατανόηση της μοριακής διαδικασίας που αφορά την εξάρτηση από το χρόνο για τις μηχανικές ιδιότητες, το φάσμα χαλάρωσης θεωρείται ένα χρήσιμο εργαλείο [171]. Το φάσμα εξάγεται από το μέτρο αποθήκευσης χρησιμοποιώντας τη σχέση [163]:

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

$$H(\tau) \cong \left. \frac{dE'(\omega)}{d \ln(\omega)} \right|_{\omega=1/\tau} \quad (4.3)$$

Εφαρμόζοντας μια απλή αριθμητική μέθοδο, έγινε προσέγγιση με ένα πολυώνυμο μεγάλου βαθμού στο μέτρο αποθήκευσης και έτσι εξήχθη το μέγεθος  $E'(\omega)$ . Έτσι με τη βοήθεια της παραπάνω εξίσωσης σχηματίστηκαν τα φάσματα χαλάρωσης των υλικών (Σχήμα 4.23). Από τα γραφήματα αυτά παρατηρούμε πως έχουμε να κάνουμε με ένα περίπλοκο σύστημα με 2 μηχανισμούς χαλάρωσης ( $\log(\omega) \cong 0$ ,  $\log(\omega) \cong 5$ ). Οι μηχανισμοί αυτοί αποδίδονται στο ότι η μήτρα είναι διφασική. Τα 2 μέγιστα των κορυφών μετατοπίζονται ελαφρώς προς υψηλότερες συχνότητες (χαμηλότερους χρόνους) για τα νανοσύνθετα εκτός του ECSi5. Οι χαμηλότεροι χρόνοι χαλάρωσης μας δείχνουν ότι το υλικό γίνεται πιο ελαστικό με την προσθήκη εγκλεισμάτων, έχουμε δηλαδή μια φυσική αλληλεπίδραση των πολυμερικών αλυσίδων με τα νανοεγκλείσματα



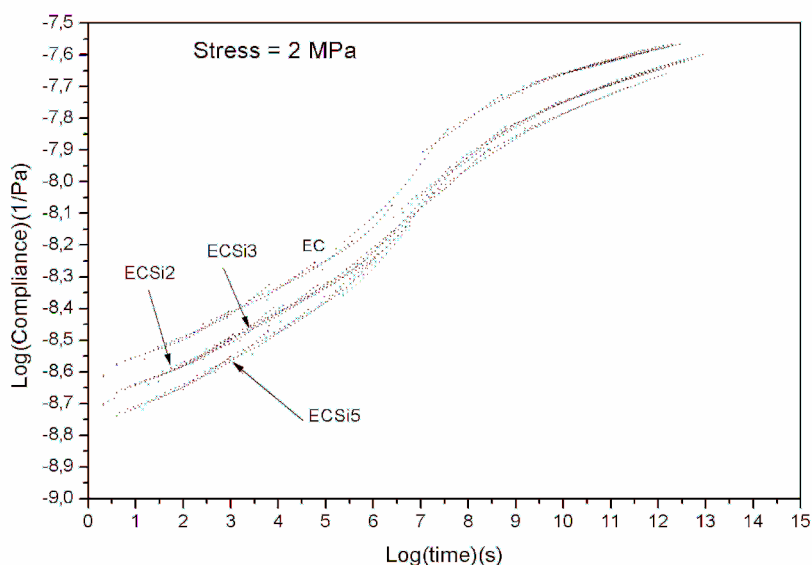
Σχήμα 4.23: Φάσματα χαλάρωσης του Econvio® και των νανοσυνθέτων του

#### 4.4.5 ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΡΠΥΣΜΟΥ

Η ενδοτικότητα  $J(t)$  των υλικών παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.24. Εφαρμόζοντας την αρχή υπέρθεσης χρόνου θερμοκρασίας, εκτελώντας πειράματα ερπυσμού από 25 μέχρι 60 °C ανά 5 °C για 15 λεπτά σε κάθε θερμοκρασία, σχηματίστηκαν οι καμπύλες του σχήματος με θερμοκρασία αναφοράς 25 °C.



Είναι φανερή η μείωση της ενδοτικότητας με την προσθήκη των εγκλεισμάτων και ανάλογη της περιεκτικότητας. Αυτό μας υποδεικνύει το αναμενόμενο, πως τα νανοσωματίδια παρέχουν βελτίωση στην αντίσταση σε ερπυσμό στο υλικό με τα νανოსύνθετα να συμπεριφέρονται περισσότερο ως στερεά. Θεωρείται πως παρόλη την ύπαρξη συσσωματωμάτων, ένας ικανοποιητικός αριθμός σωματιδίων καλά διασκορπισμένος στη μήτρα μπορεί να σχηματίσει δίκτυο [172], το οποίο σε συνεργασία με τη μήτρα μέσω της ενδιάμεσης φάσης μεταξύ της και των σωματιδίων, τα τμήματα που ενώνουν τα σωματίδια και των διασταυρώσεων που δημιουργούνται, δίνει τη δυνατότητα στο υλικό να ανεχτεί το εξωτερικό φορτίο και να βελτιώσει την ακινησία των πολυμερικών αλυσίδων. Ο μεγάλος αριθμός εγκλεισμάτων φαίνεται να δημιουργεί ένα πυκνό και άκαμπτο δίκτυο με ικανοποιητική ενδιάμεση φάση, και οδηγεί στην απαραίτητη αντίσταση στην παραμόρφωση λόγω ερπυσμού. Στους χαμηλούς χρόνους η ενδοτικότητα συστηματικά μειώνεται με την προσθήκη εγκλεισμάτων, ενώ ο ρυθμός ερπυσμού είναι ελαφρώς μεγαλύτερος για τα νανοςύνθετα. Γενικά τα νανοσωματίδια επηρεάζουν το ρυθμό παραμόρφωσης σε σχέση με το δίκτυο που δημιουργούν. Η ύπαρξη μικρών αποστάσεων μεταξύ τους, δηλαδή η καλή διασπορά, κάνει δυνατή την καθυστέρηση της ταχύτητας παραμόρφωσης [173].



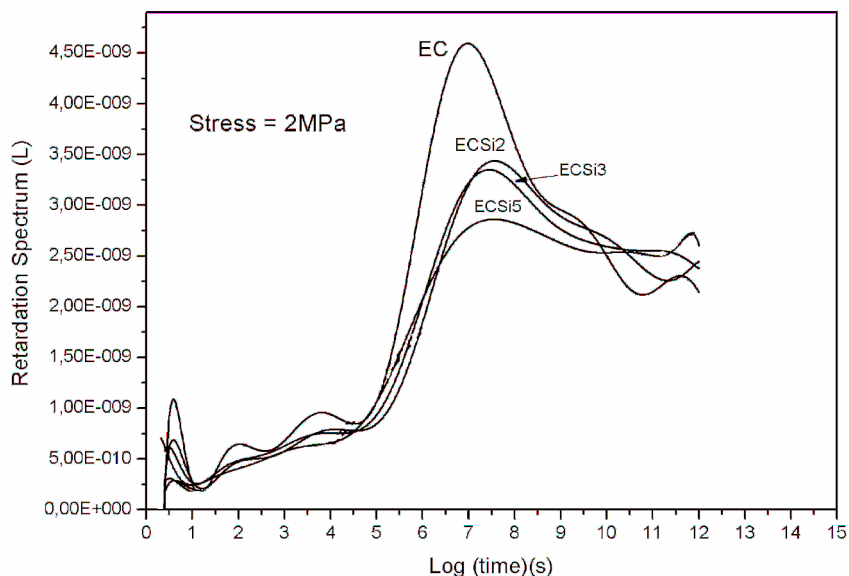
**Σχήμα 4.24:** Κύριες καμπύλες ενδοτικότητας του Econio® και των νανουσυνθέτων του

Για περαιτέρω ανάλυση κατασκευάστηκαν τα φάσματα καθυστέρησης των υλικών χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$L(\tau) \cong \left. \frac{dJ(t)}{d\log(t)} \right|_{t=\tau} \quad (4.4)$$

Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζονται τα φάσματα που προέκυψαν.

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



Σχήμα 4.25: Φάσματα καθυστέρησης του Ecovio® και των νανοσυνθέτων του

Παρατηρούμε πως όσον αφορά το καθαρό πολυμερές υπάρχει μια κύρια μετάβαση σε χρόνο  $10^7$  s, ενώ δύο δευτερεύουσες μεταβάσεις παρατηρούνται σε χαμηλότερους χρόνους,  $10^2$  και  $10^4$  s. Στα νανοσύνθετα υπάρχει μείωση του φάσματος η οποία αποδίδεται στο ότι τα εγκλείσματα εμποδίζουν την κινητικότητα των μοριακών αλυσίδων. Αυτό μας δίνει μια ένδειξη αλληλεπίδρασης των μοριακών αλυσίδων με την επιφάνεια των εγκλεισμάτων. Επίσης το εύρημα αυτό σχετίζεται και με τις ιξώδεις συνιστώσες των υλικών και συγκεκριμένα τη μείωση τους [174]. Η θέση του κύριου μηχανισμού μετατοπίζεται σε μεγαλύτερους χρόνους για τα νανοσύνθετα ( $10^{7.5}$  s), δηλαδή έχουμε αύξηση του χρόνου καθυστέρησης υποδεικνύοντας αλληλεπιδράσεις μεταξύ μήτρας-εγκλεισμάτων. Επίσης τα νανοεγκλείσματα συνεισφέρουν στους δύο πρώτους μηχανισμούς, οι οποίοι σταδιακά γίνονται πιο αμελητέοι με την αύξηση της περιεκτικότητας. Όπως αναμενόταν, οι μοριακές κινήσεις επηρεάζονται από την αλληλεπίδραση πολυμερούς-εγκλεισματος λόγω των διαστάσεων των σωματιδίων που είναι της τάξης των μέσων διαστάσεων της πολυμερικής μήτρας. Τα μόρια της μήτρας επικολλώνται μέσω φυσικών αλληλεπιδράσεων στην επιφάνεια των εγκλεισμάτων. Επίσης όταν η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων μικραίνει (λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε εγκλείσματα), θεωρείται πως υπάρχει συνεισφορά στον μηχανισμό και από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων. Αυτές οι θεωρήσεις αντικατοπτρίζονται στους μεγαλύτερους χρόνους καθυστέρησης και έτσι αποκτούμε ισχυρή ένδειξη για καλή διασπορά των νανοσωματιδίων και για ικανοποιητική αλληλεπίδραση τους με τη μήτρα.

---

## 4.5 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΑΚΑΜΨΙΑΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 4.5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Διάφορα μικρομηχανικά μοντέλα έχουν προταθεί ανατρέχοντας στη βιβλιογραφία [175-180], τα οποία προβλέπουν τις ελαστικές σταθερές μικροσύνθετων υλικών. Τα συγκεκριμένα μοντέλα σχετίζονται με παραμέτρους όπως το ποσοστό εγκλεισμάτων κ.ο., η αναλογία ακαμψίας μεταξύ εγκλείσματος και μήτρας, καθώς και ο προσανατολισμός τους [180-182]. Σε προηγούμενες εργασίες, έχουν χρησιμοποιηθεί τέτοιου είδους μοντέλα για την εκτίμηση θερμομηχανικών ιδιοτήτων πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών [183-186]. Η εκτίμηση του τανυστή ελαστικών σταθερών για σύνθετα υλικά έχει αναλυθεί σε προηγούμενες εργασίες από τους Taya και Chou [187] και Chen και Cheng [178]. Οι εργασίες τους αφορούσαν το ενεργό μέτρο ελαστικότητας σύνθετων υλικών που περιείχαν μη προσανατολισμένες ίνες, και βασίζονται στις θεωρίες των Eshelby [188] και Mori-Tanaka [176]. Αναπτύσσοντας περαιτέρω αναλύσεις οι οποίες οδήγησαν στην πρόβλεψη ακαμψίας ινωδών θερμοπλαστικών, υπολογίστηκε στη συνέχεια το ενεργό μέτρο ελαστικότητας και για σφαιρικά σωματίδια, τα οποία λειτουργούσαν ως παράγοντες ενίσχυσης. Από την άλλη πλευρά, οι Taya και Chou [187] έχοντας ως βάση τις θεωρίες των Eshelby και Mori-Tanaka, προχώρησαν στον υπολογισμό του διαμήκους ενεργού μέτρου ελαστικότητας σύνθετων υλικών, με συνδυασμό εγκλεισμάτων, όπως ίνες διαφορετικών γεωμετρικών χαρακτηριστικών και ακαμψίας ή συνδυασμό σφαιρικών σωματιδίων με ίνες.

Σε άλλη εργασία αργότερα [189], αναπτύχθηκε ελαστικό μικρομηχανικό μοντέλο για νανοσύνθετα πολυαμιδίου με νανοσωματίδια πυριτίας, για διάφορες τροποποιήσεις της ενδιάμεσης φάσης των δύο φάσεων. Το συγκεκριμένο μοντέλο εμπεριέχει μια ενεργή ενδιάμεση φάση μεταξύ της μήτρας και των νανοσωματιδίων, με ιδιότητες και διαστάσεις οι οποίες εκτιμώνται μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Η ενεργή αυτή ενδιάμεση φάση, έχει πεπερασμένο μέγεθος και μοντελοποιεί τη περιοχή που περιβάλλει το σφαιρικό έγκλεισμα. Σε εργασία που αφορούσε νανοσύνθετα LLDPE/πυριτίας [190], εφαρμόστηκε το συγκεκριμένο μοντέλο και έδειξε την καλύτερη προσαρμογή σε σύγκριση με τα παλαιότερα συμβατικά μικρομηχανικά μοντέλα. Όσον αφορά την έννοια της ενδιάμεσης φάσης, έχει αναλυθεί υπο τον όρο «υβριδική διεπιφάνεια» [191, 192]. Με αυτόν τον όρο, εννοείται πως το διεπιφανειακό υλικό που περιβάλλει το έγκλεισμα, όπως και το πάχος της ενδιάμεσης φάσης, αντιπροσωπεύουν τη μέγιστη ακτινική απόσταση από το σύνορο του εγκλείσματος, στην οποία αυτή η ιδιότητα επηρεάζεται από την παρουσία του.

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Στη συγκεκριμένο κομμάτι της εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν αποτελέσματα των προηγούμενων παραγράφων του κεφαλαίου για το μέτρο ελαστικότητας νανοσύνθετων υλικών, και πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση με μικρομηχανικό μοντέλο, βασισμένο στη μέθοδο διπλής έγκλεισης [182], και άλλων εργασιών [193, 194] που αφορούν την ακαμψία νανοσύνθετων υλικών. Τα μικρομηχανικά μοντέλα που είχαν αναπτυχθεί για μικρο-σύνθετα υλικά και δεν περιλαμβάνουν ενδιάμεση φάση, αδυνατούν να προβλέψουν τις ελαστικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών. Αυτή η αδυναμία φαίνεται παρατηρώντας τον Πίνακα 4.12, που αφορά υλικά της 1<sup>ης</sup> πειραματικής σειράς.

Δείγμα	$E_c/E_m$ (πειραματικό)	Μοντέλο Chen	Μοντέλο Taya- Chou
PLA	1.00	-	-
PLA/Si/ 2	1.37	1.02	1.02
PLA/Si/ 3	1.18	1.03	1.03
PLA/Si /5	1.23	1.06	1.05
PLA/MMT/2	1.14	1.02	1.02
PLA/MMT/3	1.33	1.03	1.03
PLA/MMT/5	1.30	1.06	1.05
PLA/MMT60/Si40	1.18	1.04	1.04
PLA/MMT40/Si60	1.18	1.04	1.04

Πίνακας 4.12: Πρόβλεψη μικρομηχανικών μοντέλων

Συνοπτικά, οι εκφράσεις που αποδίδουν τον τανυστή ελαστικών σταθερών του σύνθετου υλικού,  $C^*$ , η απλά το διαμήκες μέτρο ελαστικότητας  $E_c$  του σύνθετου, παρουσιάζονται παρακάτω.

$$\text{Για το μοντέλο Chen: } C^* = C_m \cdot [I + f_p B \cdot (I + f_p E)^{-1}]^{-1} \quad (4.5)$$

$$\text{όπου: } B = A \cdot T \quad (4.6)$$

$$A = I - C_m^{-1} \cdot C_f \quad (4.7)$$

$$T = (I + S \cdot C_m^{-1} \cdot C_f - S)^{-1} \quad (4.8)$$

$$E = (S - I) \cdot A \cdot T \quad (4.9)$$

$C_m$  είναι το μητρώο ελαστικών σταθερών της μήτρας,  $S$  ο τανυστής Eshelby για σφαιρικά σωματίδια, ο οποίος θα παρουσιαστεί αναλυτικά στη συνέχεια και  $f_p$  η περιεκτικότητα κατ'όγκον των εγκλεισμάτων

$$\text{Για το μοντέλο Taya-Chou: } \frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{1+h} \quad (4.10)$$

Όπου  $h$  μια σύνθετη ποσότητα η οποία εξαρτάται από τις ελαστικές σταθερές της μήτρας και των εγκλεισμάτων, τον λόγο των διαστάσεων των εγκλεισμάτων και τις συνιστώσες του τανυστή Eshelby,  $E_c$  το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου και  $E_m$  το μέτρο ελαστικότητας της μήτρας.

Έτσι, στις συγκεκριμένες μοντελοποιήσεις, έχοντας ως κεντρική ιδέα την έννοια του «ενεργού σωματιδίου» [195, 196], χρησιμοποιήθηκαν (α) το αναλυτικό μοντέλο που θα περιγραφεί παρακάτω, (β) μια στατιστική προσέγγιση όπου τροποποιείται το αναλυτικό μοντέλο με μια συνάρτηση κατανομής, (γ) ένα υπολογιστικό μοντέλο, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων.

Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στις παραμέτρους που αφορούν την ενδιάμεση φάση, καθώς και στη σύγκλιση αναλυτικού και υπολογιστικού μοντέλου.

#### 4.5.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Η ανάλυση που έγινε βασίζεται σε ένα μικρομηχανικό μοντέλο που αφορά τον τανυστή ελαστικών σταθερών και παρουσιάστηκε πρόσφατα στα πλαίσια παρόμοιας ανάλυσης για νανοσύνθετα υλικά [194], αλλά και παλαιότερα [182, 193]. Στο συγκεκριμένο μοντέλο, το νανοσύνθετο θεωρείται να περιέχει τυχαία τοποθετημένα σφαιρικά νανοσωματίδια, ενώ το σφαιρικό νανοσωματίδιο περιβάλεται από ένα στρώμα μιας ενδιάμεσης φάσης μεταξύ αυτού και της μήτρας (Εικόνα 4.7), και συνιστά όλο μαζί το λεγόμενο «ενεργό σωματίδιο».

Ο τανυστής ελαστικών σταθερών του νανοσύνθετου δίνεται από την εξίσωση:

$$\bar{\mathbf{C}} = \mathbf{C}^0 \cdot \left[ \mathbf{I} - \Phi^\Sigma \mathbf{T}^\Sigma \cdot (\Phi^\Sigma \mathbf{S} \cdot \mathbf{T}^\Sigma + \mathbf{I})^{-1} \right] \quad (4.11)$$

όπου  $\mathbf{C}^0$  ο τανυστής ελαστικών σταθερών του πολυμερούς,  $\mathbf{I}$  ο μοναδιαίος τανυστής,  $\Phi^\Sigma$  το κλάσμα όγκου του ενεργού σωματιδίου,  $\mathbf{S}$  ο τανυστής Eshelby και  $\mathbf{T}^\Sigma$  ένας τανυστής ο οποίος δίνεται από την εξής έκφραση:

$$\mathbf{T}^\Sigma = \Phi^{P/\Sigma} \mathbf{T}^P + \Phi^{I/\Sigma} \mathbf{T}^I \quad (4.12)$$

όπου  $\Phi^{P/\Sigma}$  και  $\Phi^{I/\Sigma}$  είναι τα κλάσματα όγκου των νανοσωματιδίων και της ενδιάμεσης φάσης αντίστοιχα, μέσα στο ενεργό έγκλεισμα. Ο τανυστής  $\mathbf{T}^I$ , ο οποίος σύμφωνα με τη μέθοδο διπλού εγκλείσματος [182] εκφράζεται ως:

$$\mathbf{T}^I = -(\mathbf{S} + \mathbf{A}^I)^{-1} \quad (4.13)$$

με τον τανυστή  $\mathbf{A}^I$  να ορίζεται ως [194]:

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

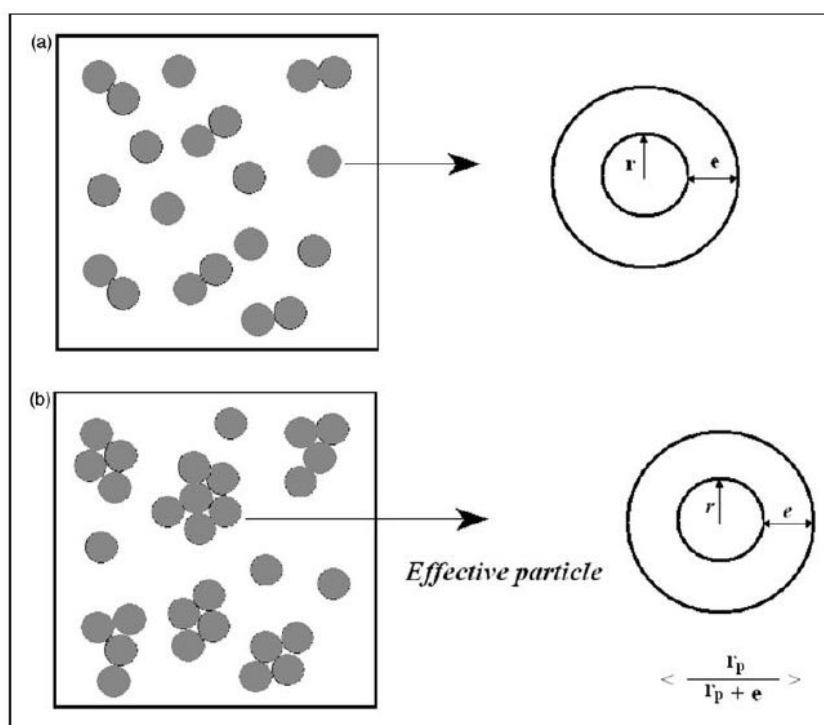
$$\mathbf{A}^I = (\mathbf{C}^I - \mathbf{C}^0) \bullet \mathbf{C}^0 \quad (4.14)$$

$\mathbf{C}^I$  είναι ο τανυστής ελαστικών σταθερών της ενδιάμεσης φάσης.

Τα στοιχεία του τανυστή Eshelby  $\mathbf{S}$  για ένα ισότροπο σφαιρικό σωματίδιο σε μια ισότροπη μήτρα, δίνονται από τις σχέσεις:

$$\begin{aligned} S_{11} = S_{22} = S_{33} &= \frac{7 - 5\nu_0}{15(1 - \nu_0)} \\ S_{12} = S_{23} = S_{31} &= -\frac{1 - 5\nu_0}{15(1 - \nu_0)} \\ S_{44} = S_{55} = S_{66} &= \frac{4 - 5\nu_0}{15(1 - \nu_0)} \end{aligned} \quad (4.15)$$

όπου  $\nu_0$  ο λόγος Poisson του καθαρού πολυμερούς.



**Εικόνα 4.7:** Σχηματική αναπαράσταση νανοσύνθετου υλικού με νανοσφαιρίδια και της θεωρούμενης ενδιάμεσης φάσης μεταξύ αυτών και της μήτρας (a) ενεργό σωματίδιο από διασκορπισμένο σωματίδιο (b) θεωρούμενο ενεργό σωματίδιο από συσσωμάτωμα

Σύμφωνα με τη γεωμετρία του σωματιδίου το οποίο περιβάλεται από την ενδιάμεση φάση (Εικόνα 4.7), η επιρροή του μεγέθους του σωματιδίου μπορεί να εισαχθεί στον τανυστή ελαστικών σταθερών, εκφράζοντας τις ποσότητες  $\Phi_\Sigma$ ,  $\Phi_{P/\Sigma}$  και  $\Phi_{I/\Sigma}$  ως ακολούθως:

$$\begin{aligned}\Phi^{P/\Sigma} &= \frac{r_p^3}{(r_p + e)^3} \\ \Phi^{V/\Sigma} &= 1 - \frac{r_p^3}{(r_p + e)^3} \\ \Phi^\Sigma &= \Phi^P \left( 1 + \frac{e}{r_p} \right)^3\end{aligned}\tag{4.16}$$

όπου  $\Phi_p$  είναι το κλάσμα όγκου των νανοσωματιδίων,  $e$  το πάχος της ενδιάμεσης φάσης και  $r_p$  η ακτίνα του νανοσωματιδίου.

Με βάση λοιπόν τις παραπάνω εξισώσεις, ο τανυστής ελαστικών σταθερών  $\bar{C}$  μπορεί να εκτιμηθεί, με απαιτούμενες παραμέτρους τις ελαστικές ιδιότητες της ενδιάμεσης φάσης. Συνεπώς μπορεί να υπολογιστεί το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου υλικού  $E_c$ . Τα μέτρα ελαστικότητας των πολυμερών είναι γνωστά από τα πειράματα που έχουν προηγηθεί, ενώ ο λόγος Poisson και των δύο υλικών είναι ίσος με  $\nu_0 = 0.36$ . Για το μέτρο ελαστικότητας και το λόγο Poisson της πυριτίας χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές 72 GPa και 0.17 αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας στοιχεία από τη βιβλιογραφία. Το μέτρο ελαστικότητας της ενδιάμεσης φάσης ( $E_i$ ) μπορεί να διακυμανθεί σε διάφορες τιμές μεταξύ εκείνου της μήτρας και των νανοσωματιδίων.

### 4.5.3 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Στα συμβατικά σύνθετα υλικά, ενισχυμένα με ανόργανα εγκλείσματα, το μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων είναι της τάξης του μικρόμετρου, και η περιοχή της ενδιάμεσης φάσης που σχηματίζεται μεταξύ αυτών και της μήτρας δε λαμβάνεται υπ'όψιν [190, 197]. Όταν περνάμε στη νανοκλίμακα για τα διασκορπισμένα σωματίδια, η επιφάνεια της διασκορπισμένης φάσης είναι αρκετά μεγάλη, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερης ενδιάμεσης φάσης, η οποία πιθανόν να είναι συγκρίσιμη σε μέγεθος με τη διασκορπισμένη φάση. Επίσης, η ακτίνα περιστροφής των μακρομορίων και το πλάτος της ενδιάμεσης φάσης, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Τα τμήματα των μακρομορίων που απορροφούνται και μπλέκονται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, γίνονται πιο δυσκίνητα, και αυτό οδηγεί σε μηχανική ενίσχυση. Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε πως μια καλή διασπορά, δηλαδή μεγαλύτερη επιφάνεια αλληλεπίδρασης μήτρας-εγκλείσματος, επιφέρει πιο παχιά ενδιάμεση φάση ως προς το συνολικό όγκο του υλικού, με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας για το νανοσύνθετο υλικό. Έχει δειχθεί πως για την ενίσχυση με νανοεγκλείσματα, η μοριακή δομή της πολυμερικής μήτρας διαταράσσεται σημαντικά στην ενδιάμεση φάση μήτρας-σωματιδίου, και αυτή η

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

διαταραγμένη περιοχή είναι στην κλίμακα του μήκους ενός διασκορπισμένου σωματιδίου [198].

Σε παλαιότερη εργασία του Odegard [189], αναπτύχθηκε ένα ελαστικό μικρομηχανικό μοντέλο για νανοσύνθετα πολυαμιδίου με νανοεγκλείσματα πυριτίας, με διάφορες τροποποιήσεις στην ενδιάμεση φάση μήτρας-σωματιδίου. Το συγκεκριμένο μοντέλο περιλαμβάνει μια ενεργή ενδιάμεση φάση μεταξύ πολυμερούς και νανοσωματιδίων, με ιδιότητες και διαστάσεις που εξάγονται από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής.

Όπως έχει αναλυθεί εκτενώς [183, 195], οι έννοιες μήτρα και σωματίδιο, οι οποίες είναι σαφώς καθορισμένες για τα συμβατικά δι-φασικά σύνθετα υλικά, χρειάζεται να τροποποιηθούν, όταν πρόκειται για πολυμερικά νανοσύνθετα με νανοπηλούς, λόγω της ιεραρχικής μορφολογίας νανοκλίμακας νανόμετρου. Έτσι εισήχθη η έννοια του «ενεργού σωματιδίου» [195], η οποία αργότερα γενικεύτηκε και επεκτάθηκε και για άλλων ειδών νανοσύνθετα [196, 199].

Παρόλο που υπάρχουν αρκετές μέθοδοι διαθέσιμες για μια ικανοποιητική διασπορά στη νανοκλίμακα, οι περισσότερες από αυτές είναι είτε μη εφαρμόσιμες στα περισσότερα τεχνικώς σημαντικά πολυμερή, είτε απαγορευτικού κόστους. Τα διαθέσιμα στην αγορά νανοσωματίδια, τείνουν γενικώς να δημιουργούν συσσωματώματα [190]. Για την καλύτερη κατανόηση της μηχανικής συμπεριφοράς των νανοσύνθετων, στην ανάλυση μας, θεωρήθηκε ένας αντιπροσωπευτικός όγκος (RVE), που συνίσταται από κάποιον αριθμό ενεργών σωματιδίων με ποίκιλο μέγεθος, λαμβάνοντας υπόψιν και την ενδιάμεση φάση που περιβάλλει τα σωματίδια. Έτσι, τα ενεργά σωματίδια αποτελούνται από μια ενεργή ακτίνα  $r_p$ , και περιβάλλονται από μια ενδιάμεση φάση πάχους  $e$ , και θεωρούμε πως και οι δύο ποσότητες αυτές έχουν κάποια συγκεκριμένη διανομή. Με βάση τις εξισώσεις 4.16, και δεδομένου ότι οι δύο αυτές ποσότητες σχετίζονται μεταξύ τους, υποθέτουμε πως σε επίπεδο μεταβλητών, εκείνη που διανέμεται πραγματικά είναι η ποσότητα  $r_p / r_p + e$ . Επίσης υποθέτουμε πως αυτός ο λόγος ακολουθεί μια Γκαουσιανή κατανομή, καθορισμένη από μια μέση τιμή  $m$  και μια τυπική απόκλιση  $s$ . Συνεπώς η μέση τιμή  $\langle r_p / r_p + e \rangle$  εκφράζεται ως εξής:

$$\langle \frac{r_p}{r_p + e} \rangle = \int_0^1 \left( \frac{r_p}{r_p + e} \right) \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\frac{r_p}{r_p + e} - m}{s} \right)^2 \right] dr \quad (4.17)$$

Έτσι, οι ποσότητες  $\Phi_\Sigma$ ,  $\Phi_{p/\Sigma}$  και  $\Phi_{1/\Sigma}$  της εξίσωσης 4.16 τροποποιούνται αναλόγως. Βάσει λοιπόν των παραπάνω εξισώσεων, ο τανυστής ελαστικών σταθερών της εξίσωσης 4.17 για το νανοσύνθετο, μπορεί να εκτιμηθεί και να υπολογιστεί το



αντίστοιχο μέτρο στον κύριο άξονα. Εκτελώντας προσομοιώσεις, με βάση πειραματικά αποτελέσματα, αποκαλύπτεται πως αυξάνοντας τη μέση τιμή, δηλαδή μειώνοντας το πάχος της ενδιάμεσης φάσης, το μέτρο ελαστικότητας (κανονικοποιημένο) μειώνεται. Η τυπική απόκλιση παίζει σημαντικό ρόλο στις προσομοιώσεις, δεδομένου ότι το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται με την αύξηση της. Επιπροσθέτως, όταν ο λόγος  $E_i/E_m$  αυξάνεται, η ενίσχυση αναδεικνύεται σημαντικά, για την ίδια περιεκτικότητα σε σωματίδια. Η μέση τιμή  $\langle r_p / r_p + e \rangle$  και η τυπική απόκλιση  $s$  που υπολογίστηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.13, στα πλαίσια προσομοίωσης του κανονικοποιημένου μέτρου ελαστικότητας των υπο εξέταση υλικών. Σε όλες τις περιπτώσεις προκύπτει πως το πάχος της ενδιάμεσης φάσης είναι είναι μεγαλύτερο από την ακτίνα του σωματιδίου, με εξαίρεση το PLA/Si/5. Επίσης εξάγεται το συμπέρασμα πως για να έχουμε την ίδια ενίσχυση, θα πρέπει αυξάνοντας την ακτίνα του σωματιδίου, να αυξάνουμε ανάλογα και το πάχος της ενδιάμεσης φάσης.

ΥΛΙΚΟ	Κ.β. περιέκτ. (%)	Κ.ο. περιέκτ. $\Phi^p$	Κανονι/μένο μέτρο ελαστικ/ας	$\langle \frac{r_p}{r_p + e} \rangle$	$\langle \frac{e}{r_p} \rangle$	$s$	$\Phi^{p/\Sigma}$	$\Phi^{i/\Sigma}$	$\Phi^{\Sigma}$
<b>PLA</b>	0	0	1.0	-	-	-	-	-	-
<b>PLA/Si/2</b>	2	0.0125	1.33	0.400	1.500	0.03	0.064	0.936	0.195
<b>PLA/Si/3</b>	3	0.0188	1.35	0.430	1.325	0.10	0.079	0.921	0.236
<b>PLA/Si/5</b>	5	0.0320	1.37	0.520	0.903	0.085	0.140	0.860	0.227
<b>Ecovio®</b>	0	0	1.0	-	-	-	-	-	-
<b>EC/Si/2</b>	2	0.0125	1.43	0.380	1.630	0.06	0.054	0.946	0.227
<b>EC/Si/3</b>	3	0.0188	1.67	0.380	1.630	0.085	0.054	0.946	0.342
<b>EC/Si/5</b>	5	0.0320	2.0	0.380	1.630	0.15	0.054	0.946	0.583

**Πίνακας 4.13:** Τιμές παραμέτρων που προέκυψαν από το στατιστικό μοντέλο

Στον Πίνακα 4.13, από τις τιμές που προέκυψαν από την προσομοίωση για τις ποσότητες  $\Phi_{\Sigma}$ ,  $\Phi_{p/\Sigma}$  και  $\Phi_{i/\Sigma}$ , δηλαδή το κλάσμα όγκου του ενεργού σωματιδίου, το ποσοστό του όγκου του νανοσωματιδίου μέσα στο ενεργό σωματίδιο και το ποσοστό όγκου της ενδιάμεσης φάσης μέσα στο ενεργό σωματίδιο αντίστοιχα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως το μεγαλύτερο μέρος του ενεργού εγκλεισματος είναι ενδιάμεση φάση και πως η περιεκτικότητα αυτών των ενεργών εγκλεισμάτων στο νανοςύνθετο, ξεπερνάει αρκετά την περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων τα οποία διασπείραμε στη πολυμερική μήτρα.

Συγκρίνοντας τις 2 διαφορετικές σειρές νανοςύνθετων, παρατηρούμε πως τα νανοςύνθετα του Ecovio χαρακτηρίζονται από πιο ομογενή συμπεριφορά, στα πλαίσια της ποσότητας  $\langle r_p / r_p + e \rangle$  η οποία εκφράζει τη σχέση μεταξύ της ακτίνας του ενεργού σωματιδίου και του πάχους της ενδιάμεσης φάσης. Αυτό το αποτέλεσμα

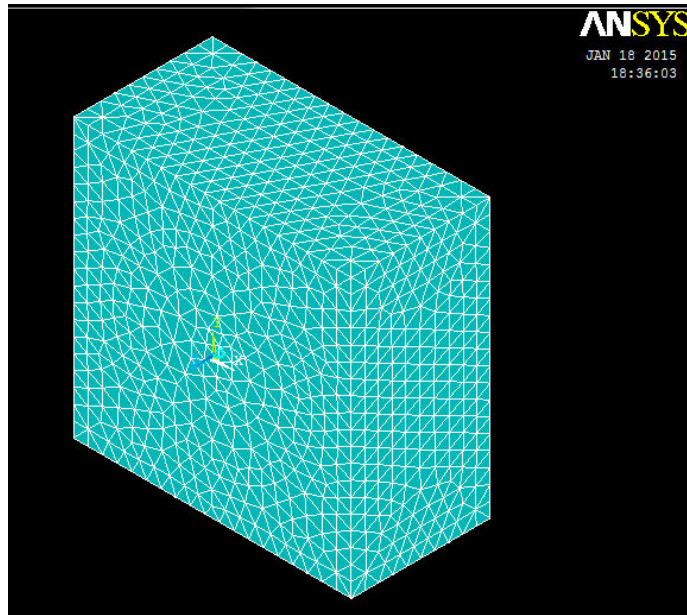
#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

---

είχε επιβεβαιωθεί και πειραματικά, λόγω της παρουσίας του PBAT στο μείγμα, η οποία δείχνει να συνεισφέρει στην καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων [77].

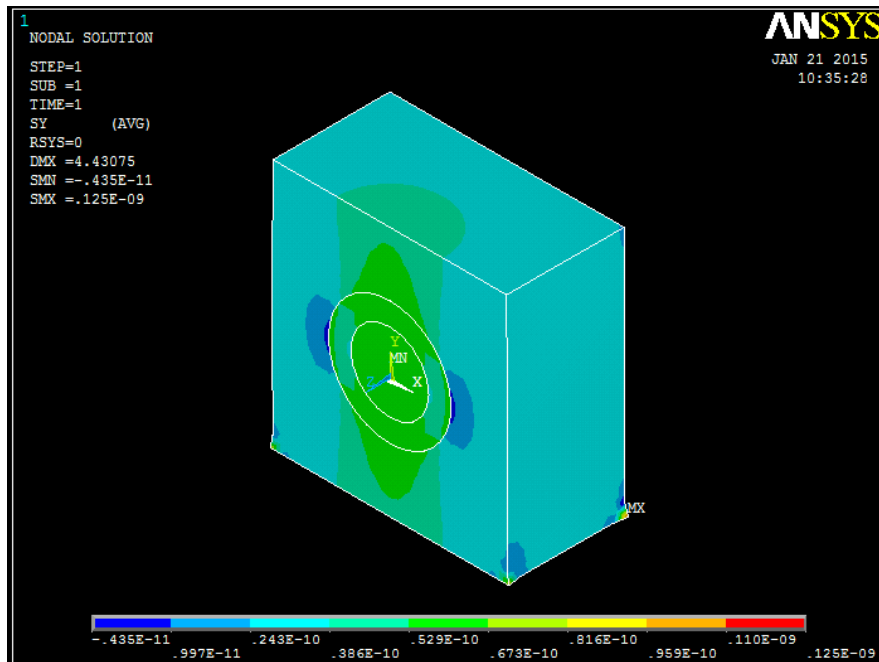
##### 4.5.4 ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ (FEM)

Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων (FE method), είναι μια πολύ διαδεδομένη αριθμητική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για την επίλυση πολυσύνθετων προβλημάτων του μηχανικού, βρίσκοντας προσεγγιστικές λύσεις σε προβλήματα οριακών τιμών [200]. Σε αρκετές δημοσιεύσεις, έχει εφαρμοσθεί η μέθοδος για τη μοντελοποίηση νανοσύνθετων υλικών, με τη χρησιμοποίηση αριθμητικών μοντέλων που προέκυψαν από εικόνες μικροσκοπιών για τα υλικά [201-203], ή αντιπροσωπευτικού όγκου με τυχαία διασπορά νανοσωματιδίων σε αυτόν, με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού [204]. Σε άλλη εργασία [205], έχει προταθεί η εφαρμογή της μεθόδου σε πολλαπλή κλίμακα, για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης μήτρας-εγκλείσματος για νανοσύνθετο υλικό, ενώ έχει πραγματοποιηθεί και μελέτη μακροσκοπικής συμπεριφοράς σύνθετου υλικού, περιλαμβάνοντας και ενδιάμεση φάση μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος [206]. Ένας πιο απλός τρόπος για μια τέτοιου είδους ανάλυση, είναι η θεώρηση μιας μοναδιαίας κυψέλης που περιέχει ένα σωματίδιο [194, 207]. Στην παρούσα διατριβή, με τη χρησιμοποίηση του λογισμικού Ansys 11.0 [208], κατασκευάστηκε μια κυβική κυψέλη, η οποία θεωρήθηκε ως ο αντιπροσωπευτικός όγκος για το νανοσύνθετο, θεωρώντας αξονοσυμμετρία και επιβάλλοντας τις αντίστοιχες συνοριακές συνθήκες. Στην Εικόνα 4.8 φαίνεται ο κάρναβος για το μοντέλο μας. Στο κάτω σύνορο περιορίστηκε η κίνηση στην κατεύθυνση της φόρτισης, ενώ στο πάνω σύνορο επιβάλαμε ομοιόμορφη παραμόρφωση. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο, υπολογίστηκε το τασικό πεδίο στο πάνω σύνορο, και έτσι εκτιμήθηκε το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας. Για την ακρίβεια των υπολογισμών πραγματοποιήθηκε έλεγχος σύγκλισης στον κάρναβο. Έτσι πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση μεταβάλλοντας την ακτίνα και το μέτρο ελαστικότητας της ενδιάμεσης φάσης, όπως και στο αναλυτικό μοντέλο. Στην επόμενη παράγραφο παρουσιάζονται αποτελέσματα από την ανάλυση, σε σύγκριση και με το αναλυτικό μοντέλο.



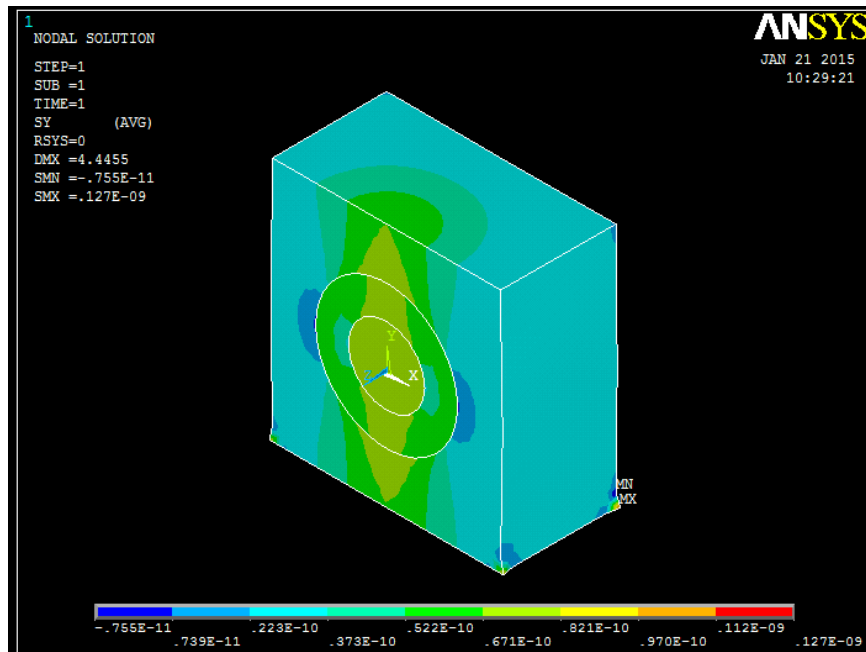
**Εικόνα 4.8:** Κάναβος μοντέλου πεπερασμένων στοιχείων

Στις Εικόνες 4.9-4.11, παρουσιάζεται το τασικό πεδίο, το οποίο προέκυψε μετά από την επιβολή παραμόρφωσης στον στοιχειώδη όγκο, με χαρακτηριστικές περιοχές το επάνω σύνορο και την περιοχή γύρω από το σωματίδιο και την ενδιάμεση φάση. Κάθε εικόνα αντιστοιχεί σε εντατική κατάσταση λόγω μεγαλύτερης κάθε φορά παραμόρφωσης.

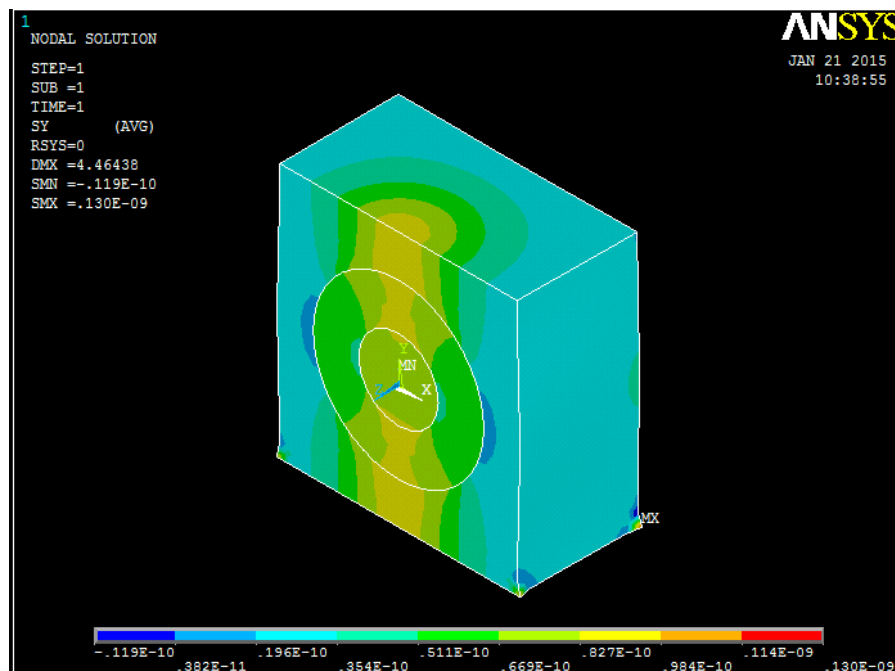


**Εικόνα 4.9:** Εντατική κατάσταση για  $\epsilon=0.2\%$

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



Εικόνα 4.10: Εντατική κατάσταση για  $\epsilon=0.4\%$



Εικόνα 4.11: Εντατική κατάσταση για  $\epsilon=0.8\%$

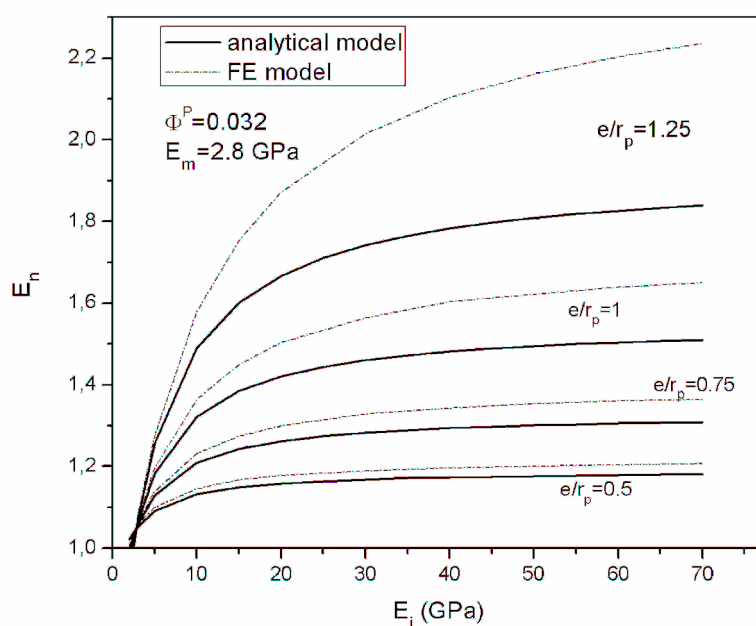
Είναι φανερή η παραλαβή φορτίων τόσο από το έγκλεισμα όσο και από την ενδιάμεση φάση, και βλέπουμε πως κατανέμεται η τάση στο επάνω σύνορο. Είναι προφανές πως η αύξηση της τάσης, και συνεπώς και του μέτρου ελαστικότητας, για δεδομένη παραμόρφωση, προκύπτει από τη συγκέντρωση τάσεων τριγύρω από τα

εγκλείσματα, λόγω του ότι γίνεται παραλαβή των φορτίων από τα μεγαλύτερης ακαμψίας νανοσωματίδια.

#### 4.5.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

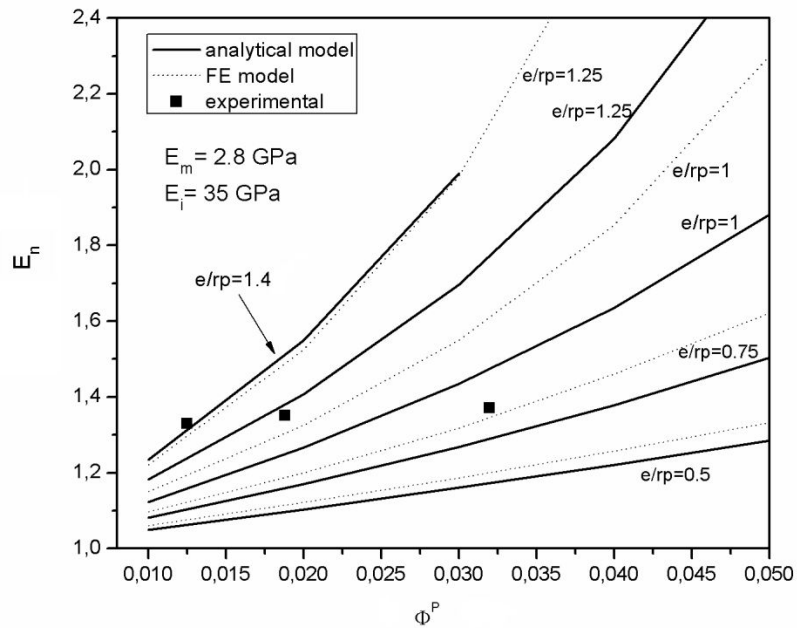
Στα Σχήματα 4.26-4.29, παρουσιάζονται οι υπολογισμοί του αναλυτικού μοντέλου και του μοντέλου πεπερασμένων στοιχείων για διάφορες τιμές παραμέτρων. Στο Σχήμα 4.26, φαίνεται η επιρροή του μέτρου ελαστικότητας της ενδιάμεσης φάσης  $E_i$  στο κανονικοποιημένο μέτρο του νανოსύνθετου ( $E_n = E_c/E_m$ ). Η ανάλυση αφορά τη μήτρα PLA σε ποσοστό  $\Phi^P = 3.2\%$ , για διάφορους λόγους πάχους ενδιάμεσης φάσης-ακτίνας σωματιδίου ( $e/r_p$ ).

Στα Σχήματα 4.27 και 4.28, παρουσιάζεται το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με το ποσοστό εγκλεισμάτων, για διάφορους λόγους  $e/r_p$ , για το PLA και Econio αντίστοιχα. Για άλλη μια φορά αναδεικνύεται η σημαντικότητα του πάχους της ενδιάμεσης φάσης. Στη συγκεκριμένη ανάλυση επιλέχθηκε ένα σταθερό μέτρο ελαστικότητας για την ενδιάμεση φάση ίσο με 35 GPa. Στο Σχήμα 4.29 φαίνονται οι καμπύλες για το μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με το λόγο  $e/r_p$ , σε συγκεκριμένες περιεκτικότητες σωματιδίων, εκείνες δηλαδή που εξετάστηκαν πειραματικά.

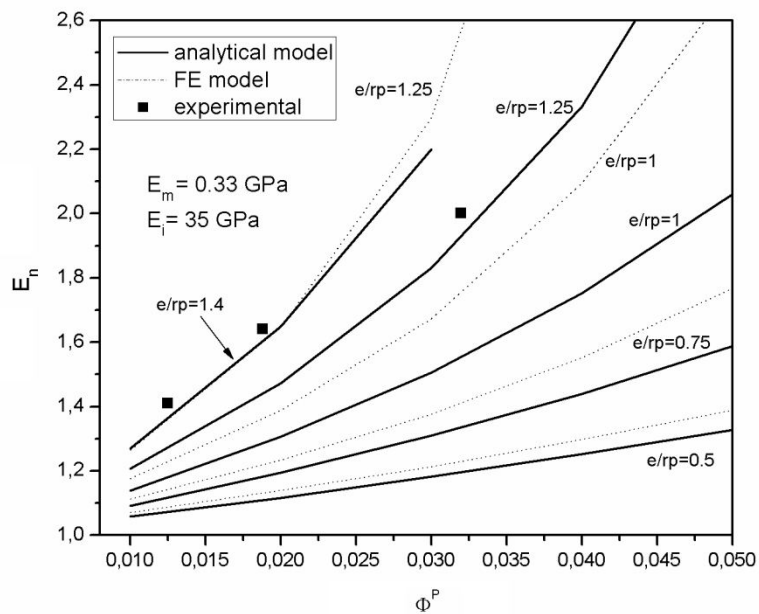


**Σχήμα 4.26:** Αποτελέσματα αναλυτικού μοντέλου και μοντέλου πεπερασμένων στοιχείων για το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας ως προς το μέτρο ελαστικότητας της ενδιάμεσης φάσης για μήτρα PLA

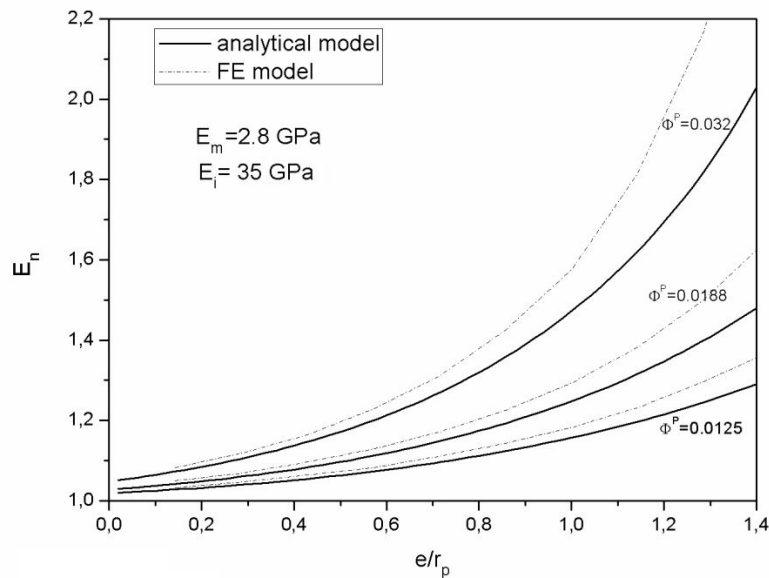
#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



**Σχήμα 4.27:** Αποτελέσματα αναλυτικού μοντέλου και μοντέλου πεπερασμένων στοιχείων για το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας ως προς το ποσοστό σωματιδίων, για μήτρα PLA



**Σχήμα 4.28:** Αποτελέσματα αναλυτικού μοντέλου και μοντέλου πεπερασμένων στοιχείων για το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας ως προς το ποσοστό σωματιδίων, για μήτρα Ecovio

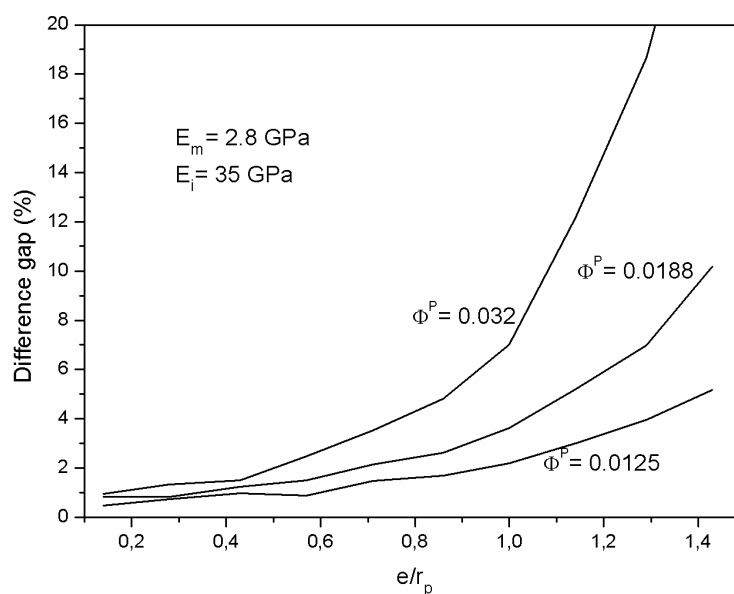


**Σχήμα 4.29:** Αποτελέσματα αναλυτικού μοντέλου και μοντέλου πεπερασμένων στοιχείων για το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας ως προς το λόγο  $e/r_p$ , για μήτρα PLA

Παρατηρούμε πως όσο το πάχος της ενδιάμεσης φάσης αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και το  $E_n$ . Παρόμοια τάση έχουμε και εφαρμόζοντας τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Η συμφωνία των δύο μοντέλων φαίνεται να είναι καλή στα χαμηλά πάχη της ενδιάμεσης φάσης, ενώ όσο μεγαλώνουν, η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων φαίνεται να προβλέπει μεγαλύτερες τιμές για το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου. Η διαφορά των δύο μοντέλων στην πρόβλεψη τους φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 4.30. Επίσης στον πίνακα 4.14 παρουσιάζονται συγκριτικά για τα τρία μοντέλα ο λόγος  $e/r_p$  που προέκυψε για κάθε υλικό.

Παρατηρούμε πως δεν είναι τόσο το πάχος της ενδιάμεσης φάσης που δημιουργεί την απόκλιση, αλλά ο συνδυασμός μεγάλου πάχους και μεγάλου νανοσωματιδίου (μεγαλύτερο  $\Phi^P$ ), δηλαδή μεγάλου ενεργού σωματιδίου. Εκείνο που μπορούμε να συμπεράνουμε είναι πως, για τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων, όσο το ενεργό σωματίδιο πλησιάζει το πάνω σύνορο του αντιπροσωπευτικού όγκου, χάνεται η ακρίβεια της μεθόδου και γι' αυτό τα δύο μοντέλα αποκλίνουν αρκετά. Παρόμοια εικόνα αναδείχθηκε και σε παρόμοια εργασία στη σύγκριση των δύο μοντέλων [194].

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



**Σχήμα 4.30:** Διαφορές για το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας (%) μεταξύ του αναλυτικού μοντέλου και του μοντέλου πεπερασμένων στοιχείων για μήτρα PLA

Υλικό	$e/r_p$		
	Αναλυτικό μοντέλο	Στατιστικό μοντέλο	Μοντέλο Πεπερασμένων στοιχείων
PLA	-	-	-
PLA/Si/2	1.41	1.5	1.27
PLA/Si/3	1.22	1.33	1.10
PLA/Si/5	0.85	0.9	0.75
Ecovio®	-	-	-
ECSi2	1.43	1.63	1.27
ECSi3	1.42	1.63	1.27
ECSi5	1.28	1.63	1.1

**Πίνακας 4.14:**  $e/r_p$  για κάθε μοντέλο για όλα τα υλικά



---

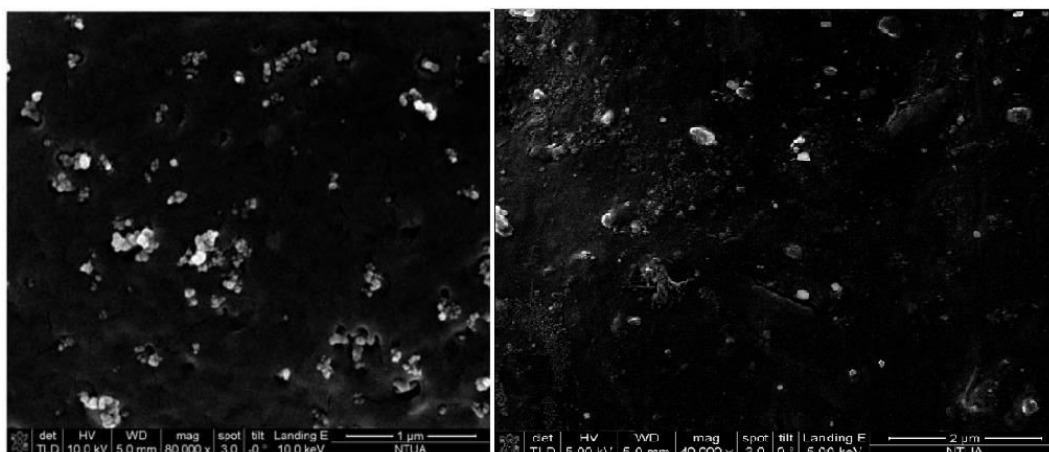
## 4.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το συγκεκριμένο κομμάτι της διατριβής είχε ως σκοπό τη μελέτη της αλληλεπίδρασης νανοσωματιδίων δύο ειδών (δόθηκε έμφαση στα νανοσωματίδια πυριτίας) με δύο πολυμερικές μήτρες, το Πολυγαλακτικό οξύ και το εμπορικό πολυμερές Ecovio<sup>®</sup>, το οποίο είναι μείγμα βασισμένο σε PLA και PBAT, όπως περιγράφηκε στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο. Και τα δύο υλικά είναι βιοδιασπώμενα και ο στόχος ήταν να ενισχυθούν βασικές τους ιδιότητες με τη χρήση νανοεγκλεισμάτων.

Σε γενικές γραμμές, και για τα δύο υλικά, παρατηρήθηκε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, δυναμικών ιδιοτήτων, απόκρισης σε ερπυσμό και αύξηση της κρυσταλλικότητας των πολυμερών παρουσία των εγκλεισμάτων. Αφενός η επιτυχημένη μεταφορά φορτίων από τη μήτρα στα σωματίδια, μέσω και της ενδιάμεσης φάσης που τα συνδέει, αφετέρου η αύξηση της κρυσταλλικότητας, θεωρείται ότι συμβάλλουν σε αυτή την ενίσχυση. 100% αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας στο ECSi5 και 39% νανοσύνθετα του PLA, είναι χαρακτηριστικά ποσοστά βελτίωσης που αναδεικνύουν τη συνεισφορά των νανοεγκλεισμάτων. Στα νανοσύνθετα του Ecovio<sup>®</sup>, υπολογίστηκαν χρόνοι χαλάρωσης και καθυστέρησης, και η επιρροή τους από τα νανοσωματίδια αναδεικνύουν μια ικανοποιητική διασπορά τους, και την απαραίτητη αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Τα νανοεγκλείσματα εμποδίζουν την κινητικότητα των μοριακών αλυσίδων. Τέλος παρατηρήθηκαν 3 διαφορές μεταξύ των νανοσύνθετων με εγκλείσματα πυριτίας για τα 2 πολυμερή:

- Η παρουσία του PBAT στο μείγμα (PLA/PBAT), λαμβάνοντας υπόψη τις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικόνα 4.12) αλλά και την εξέλιξη των ιδιοτήτων όσο προσθέτουμε εγκλείσματα, βελτιώνει τη συμβατότητα του πολυμερούς με το συγκεκριμένο έγκλεισμα, καθώς και τη διασπορά μέσα στη μήτρα. Η μικρότερη διεπιφανειακή τάση και οι καλύτερες πολικές αλληλεπιδράσεις, είναι οι πιθανοί παράγοντες για αυτό το φαινόμενο. Αυτό φαίνεται από τη συνεχή βελτίωση των ιδιοτήτων στη περίπτωση του Ecovio<sup>®</sup>, ενώ στο PLA φαίνεται να επιτυγχάνονται οι βέλτιστες ιδιότητες σε περιεκτικότητες μεταξύ 2-3%. Στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα η συσσωμάτωση και η χειρότερη σύνδεση, οδηγεί σε μη περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων. Η Εικόνα 4.12 είναι χαρακτηριστική για τη διαφορά της διασποράς στα δύο υλικά σε περιεκτικότητα 5% κ.β.

#### 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



Εικόνα 4.12: Σύγκριση SEM PLA/Si/5 και ECSi5

- Όσον αφορά το μέτρο απωλειών, εντοπίζεται η εξής διαφορά: Στα νανοσύνθετα PLA, στη περιοχή γύρω από τη μετάβαση, το μέτρο είναι μικρότερο σε σχέση με τη μήτρα, ενώ στα νανοσύνθετα Ecovio® οι καμπύλες απωλειών των νανοσύνθετων είναι πάνω από εκείνες του καθαρού πολυμερούς για όλο το θερμοκρασιακό εύρος.
- Τα νανοσωματίδια πυριτίας εμποδίζουν τη ψυχρή κρυστάλλωση της μήτρας πολυγαλακτικού οξέος εντελώς, σε αντίθεση με τα νανοσύνθετα του Ecovio® όπου απλά μειώνεται το εύρος της περιοχής.

Σε μελέτες που αφορούν ενίσχυση με νανοεγκλείσματα, στόχος είναι η βελτιστοποίηση της διασποράς, και της σύνδεσης των 2 φάσεων. Η καλή διασπορά αποφέρει μεγαλύτερη επιφάνεια σύνδεσης μήτρας-εγκλείσματος, συνεπώς και σχηματισμό μεγαλύτερης ενδιάμεσης φάσης μεταξύ τους. Η δημιουργία συσσωματωμάτων, πάνω από μια περιεκτικότητα, οδηγεί σε μείωση της συγκεκριμένης επιφάνειας, και έτσι η αναμενόμενη βελτίωση λόγω του περισσότερου όγκου νανοσωματιδίων πιθανόν να μη συμβεί. Οι συνθήκες ανάμιξης, αλλά και χρήση χημικών μέσων για βελτίωση διασποράς/σύνδεσης, είναι θέματα προς έρευνα, τα οποία μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στη περαιτέρω βελτίωση ιδιοτήτων.

Τέλος μελετήθηκε ο μηχανισμός ενίσχυσης των νανοσύνθετων υλικών μέσω της χρησιμοποίησης των αποτελεσμάτων των πειραμάτων εφελκυσμού, έτσι ώστε να προσαρμοστούν δύο μοντέλα, ένα αναλυτικό και ένα υπολογιστικό, τα οποία προβλέπουν το μέτρο ελαστικότητας νανοσύνθετων υλικών και λαμβάνουν υπ'όψιν την ύπαρξη ενδιάμεσης φάσης μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Δεδομένης της πολυπλοκότητας των συγκεκριμένων πολυμερικών συστημάτων, και του γεγονότος πως τα σωματίδια τείνουν να δημιουργούν διαφόρων μεγεθών συσσωματώματα, έγινε η υπόθεση πως ένα χαρακτηριστικό μήκος, το οποίο σχετίζεται στο λόγο μιας μέσης ακτίνας του σωματιδίου προς ένα μέσο πάχος της ενδιάμεσης φάσης,

---

ακολουθεί μια κανονική κατανομή. Εισάγοντας αυτή την υπόθεση στο αναλυτικό μοντέλο, υπολογίστηκε η μέση τιμή αυτής της ποσότητας μέσω προσαρμογής πειραματικών αποτελεσμάτων. Επίσης έγινε σύγκριση αναλυτικού και υπολογιστικού μοντέλου, και μελετήθηκε το πώς επηρεάζουν οι παράμετροι που αφορούν τις ιδιότητες της ενδιάμεσης φάσης, στο μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου. Αποκαλύφθηκε πως ο σημαντικότερος παράγοντας είναι το πάχος της ενδιάμεσης φάσης καθώς και ότι τα δύο μοντέλα συγκλίνουν αρκετά μέχρι ένα σημείο, και αποκλίνουν όταν ξεπερνάει μια τιμή η συνολική ακτίνα του «ενεργού σωματιδίου» και τείνει να πλησιάσει τα σύνορα της πάνω επιφάνειας του αντιπροσωπευτικού όγκου, στο μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων. Η τάση, και για τα δύο μοντέλα, ήταν παρόμοια σε σχέση με το πώς οι ιδιότητες της ενδιάμεσης φάσης επηρεάζουν την τελική ακαμψία. Οι υπολογισμοί βάση μοντελοποίησης, συγκλίνουν με τα συμπεράσματα σχετικά με την ποιότητα της διασποράς για τα δύο υλικά, τα οποία αναφέραμε παραπάνω, και αναδεικνύουν την καλύτερη διασπορά στη μήτρα Esonio®, προβλέποντας μεγαλύτερο όγκο ενδιάμεσης φάσης, κάτι το οποίο συμβαίνει σε περίπτωση καλύτερης διασποράς.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

### 5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια στην επιστήμη των σύνθετων υλικών, υπάρχει η τάση αντικατάστασης των συμβατικών ινών (γυαλί, άνθρακας) που χρησιμοποιούνται κατά κόρον ως εγκλείσματα σε πολυμερικές μήτρες, με βιο-ίνες, ίνες δηλαδή που προέρχονται από φυσικές πηγές. Τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά που προκύπτουν ονομάζονται βιο-σύνθετα (*biocomposites*). Το χαμηλό κόστος τους, η χαμηλή πυκνότητα τους, η ευελιξία κατά την επεξεργασία, οι ανταγωνιστικές μηχανικές τους ιδιότητες αλλά κυρίως η συνεισφορά τους στο ζήτημα του περιβάλλοντος (προερχόμενες από φυσικές πηγές και βιοδιασπώμενες), είναι οι λόγοι που τις καθιστούν την νέα τάση για την ενίσχυση των υλικών [209-211]. Επίσης τα κέρδη σε ενέργεια/άνθρακα με το τέλος του κύκλου ζωής του, και το χαμηλό βάρος τους που τα κάνει θελκτικά για εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία λόγω της μείωσης των απαραίτητων καυσίμων, καθιστούν τις βιο-ίνες ανώτερες από τις ίνες γυαλιού και πλέον απαραίτητο να τις αντικαταστήσει όσο το δυνατόν [211]. Η χρήση των συγκεκριμένων ινών αναδεικνύεται ακόμη περισσότερο εάν η μήτρα που θα ενισχυθεί είναι της κατηγορίας των βιο-υλικών, κυρίως των βιοδιασπώμενων πολυμερών, με στόχο τη δημιουργία ενός τελείως φιλικού προς το περιβάλλον υλικού.

Στον πίνακα 5.1, παρουσιάζονται οι κυριότερες φυσικές ίνες οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως έγκλεισμα σε βιο-σύνθετο υλικό, και κάποιες ιδιότητές τους [210, 212, 213].

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Ίνα	Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	Αντοχή στον εφελκυσμο (MPa)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )
Λινάρι	10-80	345-1500	1.5
Ξύλο (μαλακό)	40	1000	1.5
Κάνναβη	20-70	270-900	1.14-1.48
Γιούτα	10-30	393-800	1.3-1.4
Σιζάλ	3-98	468-640	1.45-1.5
Κενάφ	53	930	-
Ανανάς	1.44	400-627	0.8-1.6
Κοκκοφοίνικας	4-6	175	1.2
Μπαμπού	11-89	140-1000	0.6-1.1
Ραμί	24.5-128	400-938	1.5
Βαμβάκι	5.5-12.6	287-597	1.5-1.6

**Πίνακας 5.1:** Φυσικές ίνες και κάποιες χαρακτηριστικές ιδιότητές τους

Κάποιες άλλες φυσικές ίνες προέρχονται από ζαχαροκάλαμο, άχυρο, φύλλο, γρασίδι, μπανάνες, σπόρους φρούτων, σιτάρι/καλαμπόκι κ.α. Ως ενδεικτικό στοιχείο των προαναφερθέντων, οι ίνες γυαλιού και οι ίνες άνθρακα, οι πιο συνηθισμένες συμβατικές ίνες που χρησιμοποιούνται, έχουν ειδική βαρύτητα 2.6 και 1.75 g/cm<sup>3</sup> και τιμή 3.25 και 200 USD/kg [212]. Οι ίνες από σιζάλ για παράδειγμα, έχουν ειδική βαρύτητα 1.2 g/cm<sup>3</sup> και τιμή 0.36 USD/kg [212], και γενικά εκεί κυμαίνονται οι τιμές για όλες σχεδόν τις φυσικές ίνες.

Οι εφαρμογές των βιο-σύνθετων υλικών είναι αρκετές και πληθαίνουν με τον καιρό. Οι κυριότερες αφορούν τον κατασκευαστικό τομέα (καταστώματα, οροφές, αυτοκινητοβιομηχανία, αποβάθρες, ηχομόνωση) λόγω της μεγάλης ακαμψίας και αντοχής τους [209, 214]. Άλλες εφαρμογές βρίσκουν σε συσκευασίες αλλά και σε είδη διακόσμησης.

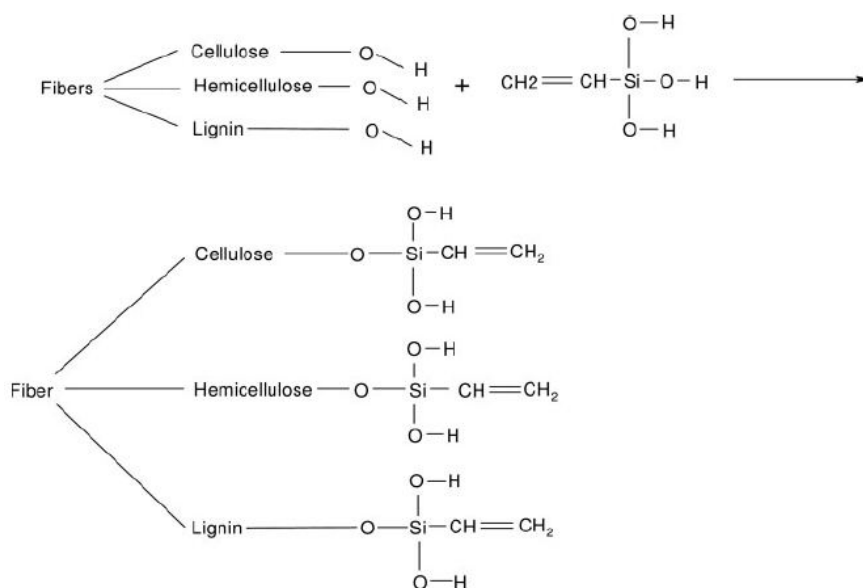
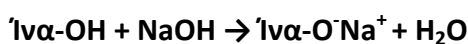
Όλες οι φυσικές ίνες έχουν χημική σύσταση που περιλαμβάνει 4 συστατικά, σε διαφορετικό ποσοστό η κάθε ίνα, τα οποία καθορίζουν και τις ιδιότητές τους. Τα συστατικά αυτά είναι τα εξής: (α) κυτταρίνη, (β) ημικυτταρίνη, (γ) Λιγνίνη, (δ) κερι. Η ενίσχυση που θα προσφέρουν οι ίνες, εξαρτάται από τη φύση της κυτταρίνης που περιέχουν και από την κρυσταλλικότητά τους [214].

Για την κατασκευή του σύνθετου υλικού χρησιμοποιούνται οι συνήθεις τεχνικές, όπως και για τις συμβατικές ίνες. Ανάμιξη, εκβολή, Θερμοσυμπίεση, Χύτευση με έγχυση κ.α. Ένα σημαντικό ζήτημα, που δυσχεραίνει την απόδοση των συγκεκριμένων υλικών, είναι η ασυμβατότητα των πολυμερικών μητρών με τις υδρόφιλες φυσικές ίνες. Οι διαφορετικές χημείες των επιφανειών τους και η υψηλή πολικότητα τους, απαιτεί να βρεθεί τρόπος συμβατοποίησης, ώστε η ενδιάμεση φάση μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος να μην είναι αδύναμη. Για τη βελτίωση της

προσκόλλησης των ινών στο πολυμερές, υπάρχουν διάφορες τεχνικές οι οποίες επεμβαίνουν στις ομάδες υδροξυλίων που περιέχονται στις ίνες και βελτιώνουν την τραχύτητα τους, αποβάλλουν την υγρασία, και μετατρέπουν χημικά την επιφάνεια τους [215]. Οι σημαντικότερες τεχνικές είναι οι εξής [215]:

- Αλκαλική επεξεργασία
- Ακετυλίωση των ινών
- Αιθεροποίηση των ινών
- Επεξεργασία των ινών με σιλάνη
- Επεξεργασία των ινών με υπεροξείδιο
- Βενζοϋλίωση των ινών
- Ισοκυανική επεξεργασία
- Επεξεργασία με πλάσμα
- Επεξεργασία με μαλεϊκό ανυδρίτη ως συμβατοποιητή
- Άλλοι συμβατοποιητές (LDI, MDI, TDI)
- Πλαστικοποιητές (Τριακετίνη, Τριοξική γλυκερόλη εστέρα) [216]

Οι πιο συνηθισμένες και αποτελεσματικές τεχνικές είναι η αλκαλική επεξεργασία που διέπεται από την παρακάτω αντίδραση, και η επεξεργασία με σιλάνη (Εικόνα 5.1)



Εικόνα 5.1: Αντίδραση της σιλάνης με τις ομάδες OH των ινών [217]

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

---

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετήθηκαν 2 συστήματα: (α) Σύνθετο υλικό με διαφόρων τύπου ίνες ξύλου (διαστάσεις μικρόμετρου) με δοκιμή σε μία πολυμερική μήτρα, και σύνθετο υλικό με μακρές ίνες από λινάρι (flax fibers), με δοκιμή σε 3 πολυμερικές μήτρες. Οι ίνες λιναριού προέρχονται από την κάτω εσωτερική επιφάνεια του αντίστοιχου φυτού, και η χημική της σύσταση περιλαμβάνει κυρίως κυτταρίνη σε ποσοστό 71-78% [212]. Οι λεπτομέρειες παρασκευής των υλικών αναλύθηκαν στο Κεφάλαιο 3. Οι βασικές διαφορές των 2 συστημάτων που μελετήθηκαν είναι οι εξής: (α) τύπος ίνας (β) μέγεθος και προσανατολισμός ίνας: Στο πρώτο σύστημα έχουμε τυχαία διασκορπισμένες μικροίνες, ενώ στο δεύτερο έχουμε προσανατολισμένες μακρές ίνες (γ) Στο δεύτερο σύστημα υπάρχει το πλεονέκτημα της μίας λιγότερης θερμομηχανικής επεξεργασίας, καθώς δεν έγινε ανάμιξη, κάτι που συντελεί στη μικρότερη επιβάρυνση του υλικού (καλύτερες μηχανικές ιδιότητες).

Γενικά τα βιο-σύνθετα που ξεκίνησαν να μελετώνται ήταν βασισμένα σε Πολυπροπυλένιο ή Πολυαιθυλένιο κυρίως, λόγω του πολύ χαμηλού κόστους του. Τα τελευταία χρόνια μελετώνται συστήματα με βιοδιασπώμενη μήτρα, ενισχυμένη με ίνες ξύλου [85, 218-223], και ίνες από λινάρι [216, 224-232]. Επίσης, όσον αφορά το Πολυγαλακτικό οξύ, λόγω των ανταγωνιστικών του ιδιοτήτων του, μελετάται αρκετά ως μήτρα βιο-σύνθετου υλικού με ίνες κενάφ [233-235], μπαμπού [236], Κάναβη [237], Γιούτα [238, 239] κ.α. Ενδιαφέρον παρουσιάζει σε διάφορες ερευνητικές εργασίες, η μελέτη της βιοδιάσπασης των συγκεκριμένων σύνθετων, σε σχέση και με τη βιοδιασπώμενη πολυμερική μήτρα η οποία είναι η βάση τους [225, 234, 236]. Σε σύνθετο PLA με ίνες μπαμπού, βρέθηκε πως η βιοδιάσπαση του μπορεί να ελεγχθεί ρυθμίζοντας την ποσότητα του προσθετικού LDI (Lysine based disocyanate), το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως συμβατοποιητής, μέσω του ελέγχου του βαθμού προσκόλλησης των ινών στη μήτρα ανάλογα με τη ποσότητα LDI που χρησιμοποιείται [236]. Επίσης σε σύνθετο PLA με ίνες κενάφ, βρέθηκε πως αυξάνεται ο ρυθμός βιοδιάσπασης λόγω της ύπαρξης των ινών [234]. Αρκετό ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η διερεύνηση απορρόφησης πλαστικοποιητών από την ίνα για τη συμβατοποίηση PLA με ίνα από λινάρι, με πλαστικοποιητές όπως κιτρικό τριβουτύλιο, κιτρικό τριαιθύλιο, τριοξική γλυκερόλη [230] ή Τριακετίνη, Τριοξική γλυκερόλη εστέρα [216].

Στους πίνακες 5.2 και 5.3 παρουσιάζονται οι συμβολισμοί των υλικών που μελετήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής. Ο σκοπός στην πρώτη κατηγορία σύνθετων υλικών (με ίνες ξύλου) ήταν η διερεύνηση του βαθμού στον οποίο επηρεάζει τις θερμομηχανικές ιδιότητες ο διαφορετικός τύπος της ίνας, σε χημική σύσταση και μέγεθος, σε συγκεκριμένη πολυμερική μήτρα, σε 2 περιεκτικότητες, 20% w/w και 30% w/w. Στη δεύτερη κατηγορία υλικών, λόγω του τρόπου παρασκευής, δεν ήταν δυνατό να δοκιμαστεί άλλη η περιεκτικότητα θα



ήταν αναγκαστικά συγκεκριμένη, 22% w/w. Δοκιμάστηκαν λοιπόν για δεδομένη περιεκτικότητα και δεδομένο τύπο ίνας, 3 διαφορετικές βιοδιασπώμενες πολυμερικές μήτρες ως φορείς για τα συγκεκριμένα βιο-σύνθετα υλικά, με σκοπό να διερευνηθεί η «συνεργασία» κάθε πολυμερούς με την ίνα λιναριού.

Υλικό	Τύπος ίνας ξύλου	Ποσοστό εγκλείσματος (wt) (%)	Μέγεθος κόκκων (μm)
EC	-	0	-
ECLWF20	Lignocel BK 40-90	20	300-500
ECLWF30	Lignocel BK 40-90	30	300-500
ECAWF20	Arbocel C320	20	200-500
ECAWF30	Arbocel C320	30	200-500
ECBWF20	Arbocel C100	20	70-150
ECBWF30	Arbocel C100	30	70-150

**Πίνακας 5.2:** Συμβολισμοί σύνθετων υλικών με ίνες ξύλου

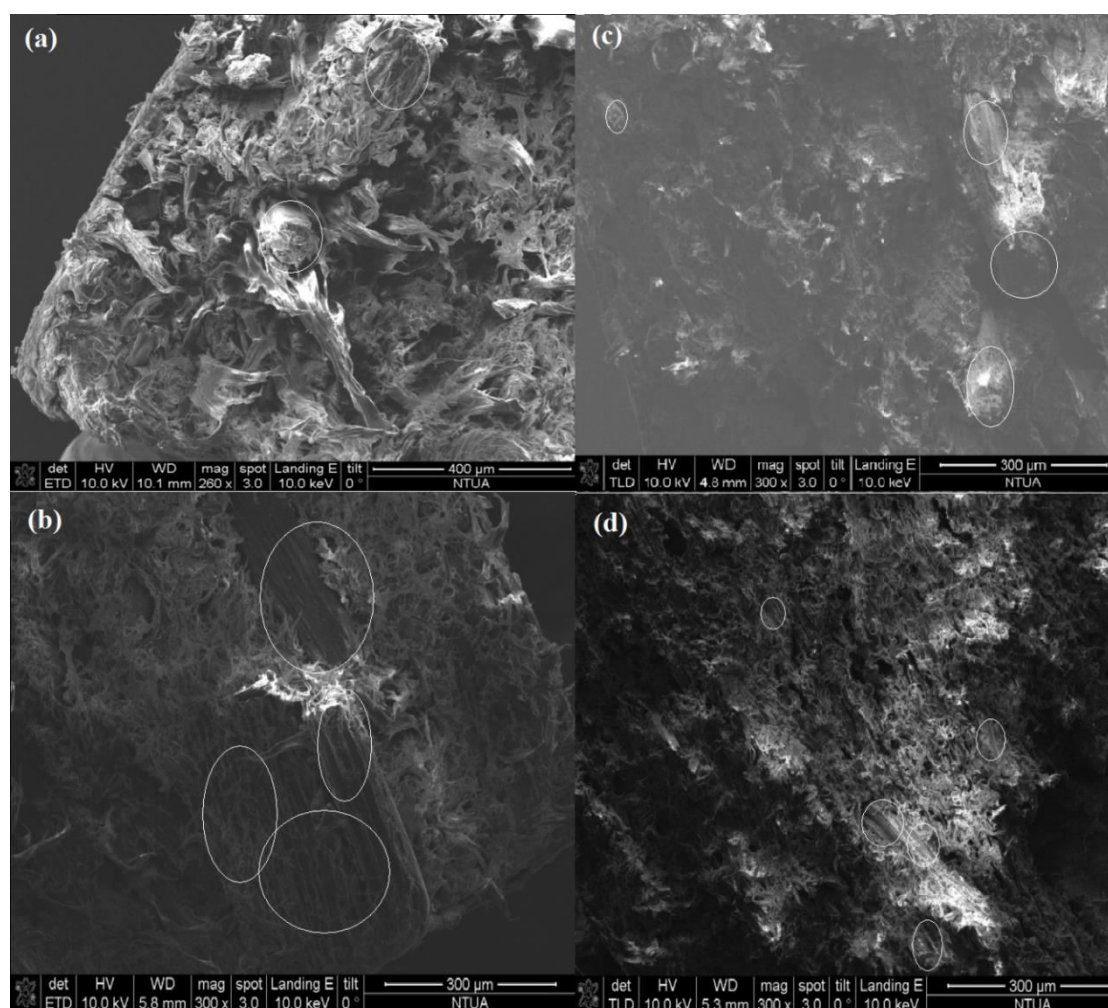
Υλικό	Τύπος ίνας λιναριού	Ποσοστό εγκλείσματος (wt) (%)
EC	-	0
PLA	-	0
BION	-	0
ECflax	NCF Bcomp® ampliTex® 5030	22
PLAflax	NCF Bcomp® ampliTex® 5030	22
BIONflax	NCF Bcomp® ampliTex® 5030	22

**Πίνακας 5.3:** Συμβολισμοί σύνθετων υλικών με ίνες λιναριού

## 5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ECOVIO® ΜΕ ΙΝΕΣ ΞΥΛΟΥ

### 5.2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Στην Εικόνα 5.2 παρουσιάζονται φωτογραφίες από επιφάνειες θραύσης αντιπροσωπευτικών δειγμάτων από τα σύνθετα υλικά, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.



Εικόνα 5.2: Φωτογραφίες SEM των (a) ECLWF20, (b) ECLWF30, (c) ECAWF30, (d) ECBWF30

Τα σύνθετα με ίνες Lignocel (Εικόνα 5.2 a, b), παρουσιάζουν έντονη τραχύτητα στην επιφάνεια τους, συγκρινόμενα με δείγματα από σύνθετα με ίνες Arbocel, τα οποία δείχνουν να έχουν πιο λεία και συμπαγή επιφάνεια (Εικόνα 5.2 c, d). Εκτός αυτού, παρατηρούνται καθαρές επιφάνειες των ινών, σχεδόν διαχωρισμένες με τη μήτρα, για το δείγμα ECLWF30. Αυτή είναι μια ένδειξη μη ικανοποιητικής

---

προσκόλλησης της ίνας με τη μήτρα. Όσον αφορά τα σύνθετα με ίνες ArboceI, ο εντοπισμός των ινών ξύλου ήταν αρκετά δύσκολος, ειδικά για το δείγμα ECBWF30, πιθανόν λόγω καλής σύνδεσής τους με τη μήτρα. Στα περισσότερα δείγματα, μπορεί να φανεί ένας μικρός αριθμός από θραυσμένες ίνες, ενώ δεν υπάρχουν καθαρές ενδείξεις για αποχωρισμένες από τη μήτρα ίνες. Η ύπαρξη σπασμένων ινών μας υποδεικνύει πως οι ίνες δεν διαχωρίζονται από τη μήτρα πριν τη θραύση, ένδειξη ικανοποιητικής σύνδεσης μεταξύ τους. Για το ECLWF30, φαίνεται στην εικόνα κάποιο συσσωμάτωμα, χωρίς ωστόσο να είναι αρκετά ξεκάθαρο.

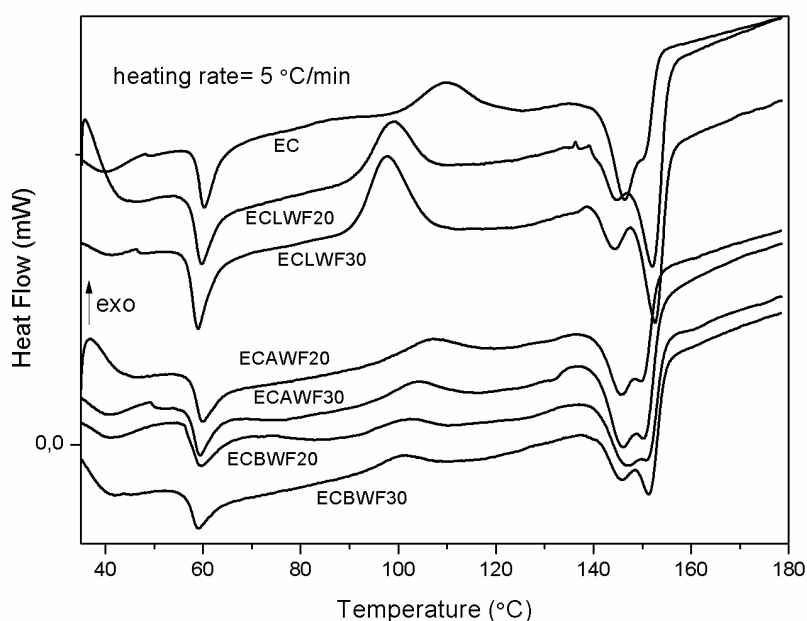
### **5.2.2 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)**

Στο Σχήμα 5.1 και στον Πίνακα 5.4, παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα όλων των μελετημένων υλικών μαζί με εκείνο του καθαρού πολυμερούς, και οι αντίστοιχες θερμικές ιδιότητες που εξήχθησαν. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, εκφρασμένη με μια ενδόθερμη κορυφή, φαίνεται στα θερμογραφήματα. Ακολουθούν η περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης και η περιοχή τήξης. Παρατηρούμε πως οι  $T_g$ s των σύνθετων υλικών διαφέρει ελάχιστα από εκείνη του καθαρού πολυμερούς, συνεπώς ούτε ο τύπος της ίνας αλλά ούτε και η περιεκτικότητα των ινών στο υλικό, παίζουν κάποιο ρόλο στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Κάτι παρόμοιο είχε παρατηρηθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο στα νανοσύνθετα υλικά της ίδιας μήτρας. Η παρουσία των εγκλεισμάτων οδηγεί σε μείωση στην ενθαλπία χαλάρωσης ( $\Delta H_f$ ), με τα ECLWF να παρουσιάζουν τη μικρότερη μείωση. Η μείωση της  $\Delta H_f$  εξηγείται από τη μη συμμετοχή μέρους των πολυμερικών αλυσίδων στη μετάβαση, καθώς εγκλωβίζονται γύρω από τις επιφάνειες των άκαμπτων εγκλεισμάτων [154]. Επίσης η ενθαλπία χαλάρωσης στη  $T_g$ , σχετίζεται με την τήξη μιας μεσοφάσης και κάποια μοριακή οργάνωση [206]. Από τον Πίνακα 5.4, συμπεραίνουμε πως ο σχηματισμός αυτής της μεσοφάσης ευνοείται περισσότερο από τις ίνες ArboceI, καθώς ο περιορισμός των αλύσεων είναι μεγαλύτερος πιθανόν λόγω του μικρότερου μεγέθους τους και της καλύτερης σύνδεσής τους με το πολυμερές.

Περνώντας στη περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης, παρατηρούμε μια εξώθερμη κορυφή για το καθαρό πολυμερές στους 109.5 °C ( $T_{cc}$ ). Αυτή η θερμοκρασία μειώνεται για τα σύνθετα σε όλες τις περιπτώσεις. Τα σύνθετα ECLWF παρουσιάζουν πιο έντονη κορυφή και μεγαλύτερο εμβαδόν στην αντίστοιχη περιοχή. Τα υπόλοιπα σύνθετα παρουσιάζουν πιο φαρδιά και πιο μικρή περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης. Η πτώση της αντίστοιχης θερμοκρασίας σε σχέση με τη μήτρα, υποδεικνύει πως οι ίνες ξύλου ευνοούν την κινητική και την έκταση της

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

κρυστάλλωσης του πολυμερούς κατά τη θέρμανση, και αυτό φαίνεται να ενισχύεται με την περιεκτικότητα στα σύνθετα με τις ίνες κυτταρίνης. Στα Lignocel η κακή σύνδεση ίνας-μήτρας πιθανόν οδηγεί στο να μην ευνοείται περαιτέρω ο μηχανισμός με την περιεκτικότητα. Επίσης βλέπουμε πως κάθε τύπος ίνας οδηγεί σε διαφορετική θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης, με τα ECLWF να παρουσιάζουν τη μικρότερη θερμοκρασία.



Σχήμα 5.1: Θερμογραφήματα όλων των υλικών

Υλικό	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>r</sub> (J/g)	ΔH <sub>cc</sub> (J/g)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	ΔH* (J/g)
EC	60,3	109,5	146,3	150,5	1,9	3	8,6	5,6
ECLWF20	59,7	98,8	144,5	151,2	1,5	2,8	8,4	6,8
ECLWF30	59,4	98,9	144,3	152,2	1,6	4,9	8,1	4,1
ECAWF20	59,8	106,8	145,6	149,7	1,3	1,8	6,9	6,2
ECAWF30	59,4	104,3	145,9	150,3	1	1,2	7,3	7,9
ECBWF20	59,4	102,1	146,8	150,6	1,5	0,8	7,1	7,6
ECBWF30	59,1	100,7	145,4	151	1,1	0,7	7	8,2

Πίνακας 5.4: Θερμικές ιδιότητες όλων των υλικών

Όσον αφορά τη περιοχή τήξης, εμφανίζονται 2 κορυφές τήξης (T<sub>m1</sub>, T<sub>m2</sub>), μεταξύ 145 και 152 °C για όλα τα υλικά. Στα ECLWF η 2<sup>η</sup> κορυφή είναι πολύ πιο έντονη. Η T<sub>m1</sub> σχετίζεται με την τήξη ατελών κρυσταλλιτών, οι οποίοι δημιουργούνται κατά τη

---

διάρκεια της ψυχρής κρυστάλλωσης, ενώ η  $T_{m2}$  με την τήξη των νέων κρυσταλλιτών που σχηματίζονται μέσω της διαδικασίας ανακρυστάλλωσης κατά την τήξη [240]. Για το καθαρό πολυμερές η  $T_{m2}$  εμφανίζεται ανεπαίσθητα. Η  $T_{m1}$  είναι μικρότερη για τα ECLWF, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τη χαμηλότερη τους θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης. Στη μελέτη νανοσυνθέτων με την ίδια μήτρα δεν παρατηρήσαμε αυτή τη διπλή κορυφή ούτε στο καθαρό πολυμερές ούτε στα νανοσύνθετα. Αυτό πιθανόν οφείλεται στις μικροδιαφορές στη θερμική επεξεργασία τους, ή σε θέματα αποθήκευσης του πολυμερούς, καθώς η συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε μετέπειτα περίοδο σε σχέση με την προηγούμενη. Δεδομένου ότι η  $T_m$  του PBAT είναι γύρω στους 115 °C, ενώ εκείνη του PLA γύρω στους 155 °C [162], συμπεραίνουμε πως η θερμοκρασία τήξης του μείγματος είναι κοντά σε εκείνη του PLA, που είναι το ένα από τα συστατικά του. Η συνολική ενθαλπία τήξης η οποία υπολογίστηκε ως η διαφορά ( $\Delta H_m - \Delta H_{cc}$ ) και κανονικοποιήθηκε ως προς το βάρος του καθαρού πολυμερούς, δείχνει αυξημένο γενικά για τα σύνθετα. Έτσι, με εξαίρεση το ECLWF30, η κρυσταλλικότητα των σύνθετων σε σχέση με το πολυμερές αυξάνεται, δείχνοντας πως τα συγκεκριμένα εγκλείσματα μπορούν να δράσουν ως παράγοντες εμπυρήνωσης. Τη μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα την παρουσιάζουν τα δείγματα ECAWF30, ECBWF20 και ECBWF30. Αυτό που μπορούμε να συμπεράνουμε είναι πως η περιεκτικότητα επηρεάζει θετικά την κρυσταλλικότητα και πως οι μικρότερες ίνες λειτουργούν πιο αποτελεσματικά ως παράγοντες εμπυρήνωσης. Στην περίπτωση του ECLWF30, πιθανόν η κακή σύνδεση μήτρας-ίνας και ο σχηματισμός μεγάλων συσσωματωμάτων λειτουργούν αρνητικά στη συγκεκριμένη ιδιότητα.

### **5.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ**

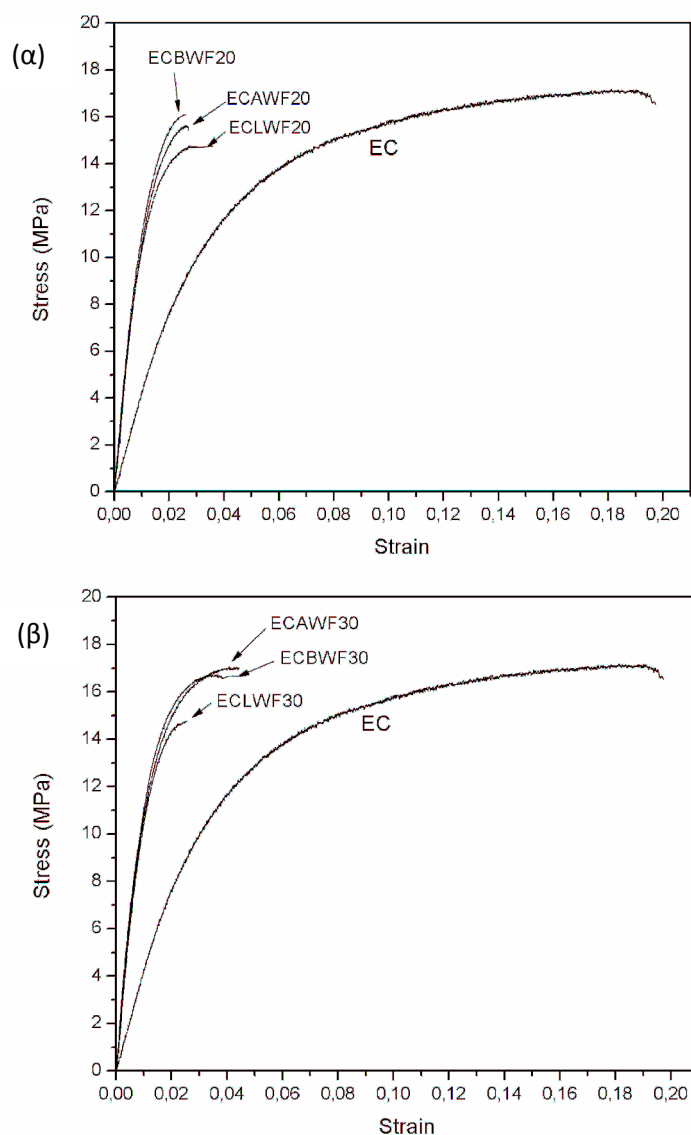
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων εφελκυσμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5 όπου συνοψίζονται οι σημαντικότερες μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Επίσης στο σχήμα 5.2, παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των σύνθετων με 20 και 30% κ.β. περιεκτικότητα σε ίνες αντίστοιχα, σε σύγκριση πάντα με το καθαρό πολυμερές.

Η 20% παραμόρφωση θραύσης του καθαρού πολυμερούς, μειώνεται γύρω στο 80% με την προσθήκη των εγκλεισμάτων. Η υψηλή περιεκτικότητα σε ίνες οδηγεί στη σημαντική αυτή μείωση της παραμόρφωσης θραύσης, καθώς λόγω της μεγάλης τους ακαμψίας αντιστέκονται πολύ στη παραμόρφωση.

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)	Τάση διαρροής (MPa)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Παραμόρφωση θραύσης (%)
EC	414 ± 56	13 ± 0,7	17,13 ± 1,1	19,8 ± 1
ECLWF20	1281 ± 59	14,8 ± 0,5	14,8 ± 0,5	3,6 ± 0,7
ECLWF30	1154 ± 77	14,8 ± 0,6	14,8 ± 0,6	2,6 ± 0,8
ECAWF20	1141 ± 71	15,6 ± 0,4	15,6 ± 0,4	2,7 ± 0,8
ECAWF30	1313 ± 81	18 ± 0,4	18 ± 0,4	4,7 ± 1
ECBWF20	1173 ± 65	16,1 ± 0,4	16,1 ± 0,4	2,6 ± 0,9
ECBWF30	1480 ± 106	16,7 ± 0,5	16,7 ± 0,5	4,1 ± 0,6

**Πίνακας 5.5:** Μηχανικές ιδιότητες όλων των υλικών



**Σχήμα 5.2:** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης πολυμερικής μήτρας και σύνθετων με εγκλείσματα ποσοστού κατά βάρος (α) 20%, (β) 30%

---

Επίσης η μη συμβατότητα των εγκλεισμάτων με τη μήτρα, πιθανόν να οδηγεί σε φθορά μέσα στο υλικό σε μεγάλα φορτία, και έτσι οι φθορές αυτές να αναπτύσσονται μέχρι τη θραύση.

Το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται σε όλες τις περιπτώσεις, με μεγαλύτερη αύξηση για το ECBWF30 (220%). Το υψηλό μέτρο ελαστικότητας στα σύνθετα απαιτείται για τη χρήση τους ως δομικά υλικά. Αυτό που συμπεραίνουμε ως προς τον τύπο της ίνας, είναι πως για τις ίνες Lignocel, η 20% κ.β. περιεκτικότητα δίνει τις καλύτερες ιδιότητες, ενώ για τις ίνες κυτταρίνης η αύξηση της περιεκτικότητας οδηγεί και σε βελτίωση των ιδιοτήτων. Παρόμοια εικόνα παίρνουμε και για την τάση διαρροής των υλικών. Φαίνεται πως για τις μακρές ίνες Lignocel, ελλείψη συμβατοποίησης με τη μήτρα, τα μεγαλύτερα συσσωματώματα που δημιουργούνται στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα οδηγούν στη μη περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων. Στα σύνθετα με τις άλλες ίνες από την άλλη, η μεγαλύτερη συσσωμάτωση δε φτάνει σε τέτοιο βαθμό στη συγκεκριμένη περιεκτικότητα ώστε να αποτρέψει τη περαιτέρω ενίσχυση του υλικού. Η αντοχή των υλικών δε φαίνεται να βελτιώνεται, καθώς χάνεται η ολκιμότητα σε σχέση με τη μήτρα η οποία παρουσιάζει κράτυνση. Έτσι σύνθετα και πολυμερές δεν έχουν διαφορές την τελική αντοχή καθώς τα πρώτα έχουν ψαθυρό χαρακτήρα και δε παρουσιάζουν κράτυνση ώστε να φέρει το υλικό μεγαλύτερα φορτία καθώς μεγαλώνει η παραμόρφωση.

Γενικά, η ενίσχυση που αναμένουμε εξαρτάται κυρίως από το κατά πόσο ικανοποιητικά έχουν προσκολληθεί οι ίνες στο πολυμερές, κάτι το οποίο θα αποφέρει ικανοποιητική μεταφορά τάσεων μεταξύ των δύο φάσεων. Επίσης η συσσωμάτωση των ινών, η οποία είναι μεγαλύτερη στις μεγάλες περιεκτικότητες, οδηγεί σε μείωση της μεταφοράς τάσης μεταξύ μήτρας και ίνας [241], με αποτέλεσμα τη μη αναμενόμενη βελτίωση της αντοχής. Στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες επίσης, η πιθανότητα σχηματισμού οπών είναι μεγαλύτερη [242], κάτι που σχετίζεται όπως προείπαμε με τη ψαθυρότητα των υλικών, τα οποία μετά τη διαρροή οδηγούνται αμέσως στη θραύση. Το γεγονός πως η ενσωμάτωση εγκλεισμάτων δεν οδηγεί σε αύξηση της εφελκυστικής αντοχής είναι κάτι που παρατηρείται συχνά σε τέτοιες μελέτες [243, 244]. Συγκρίνοντας τα σύνθετα με ίνες Arbocel, παρόλο που οι πιο κοντές ίνες οδηγούν σε μεγαλύτερη ακαμψία, πιθανόν λόγω μικρότερων συσσωματωμάτων και καλύτερης διασποράς, οι μεγαλύτερες ίνες λόγω του ότι μεταφέρουν πιο αποτελεσματικά το φορτίο στα μεγάλα τασικά επίπεδα, προσδίδουν μεγαλύτερη αντοχή. Στα ECLWF από την άλλη, για τις δεδομένες συνθήκες παρασκευής, η αύξηση της περιεκτικότητας χειροτερεύει τις ιδιότητες. Στη μικρή περιεκτικότητα οι συγκεκριμένες ίνες, πιθανόν λόγω μεγαλύτερου μεγέθους, προσδίδουν τη μεγαλύτερη βελτίωση. Αυτό αντιστρέφεται τελείως με την αύξηση των ινών, λόγω πολύ μεγάλων συσσωματωμάτων σε σχέση με τα άλλα σύνθετα συνεπώς και μικρότερης επιφάνειας επαφής μήτρας-

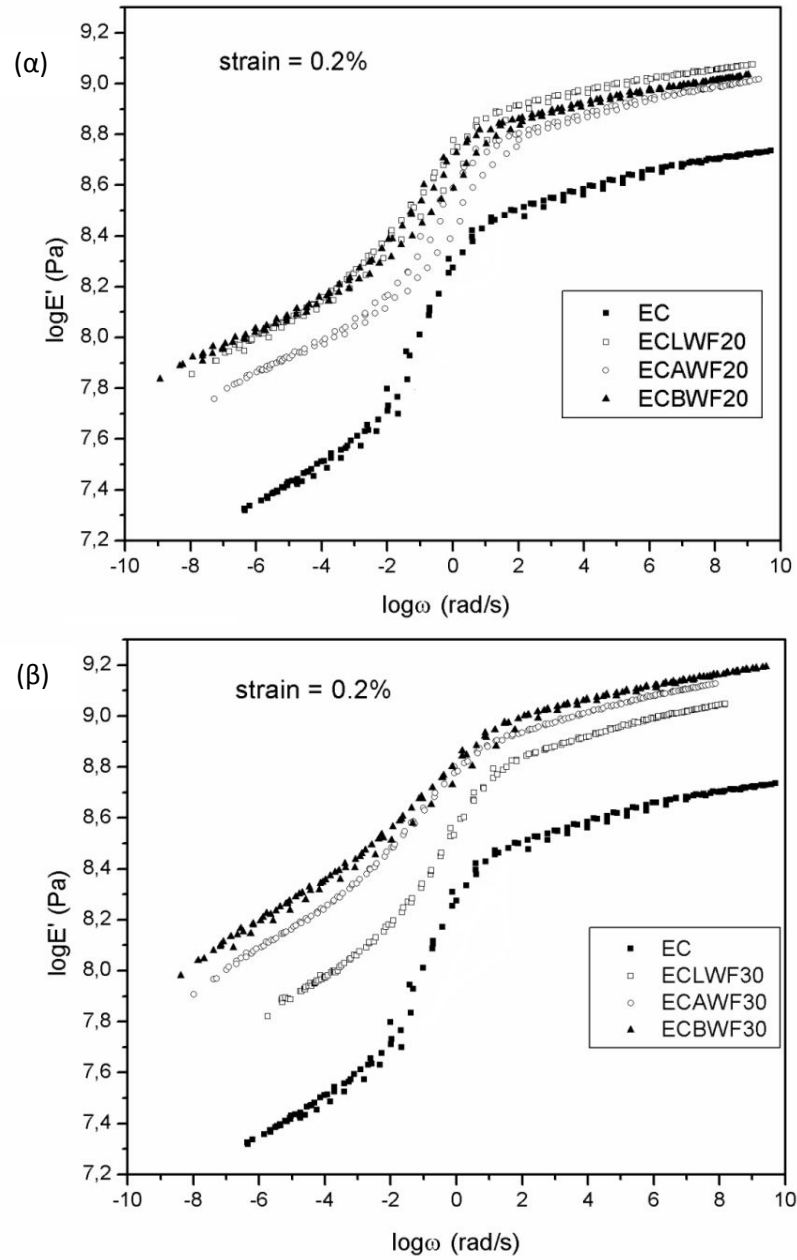
εγκλεισμάτων. Το δίκτυο που σχηματίζεται με τις συγκεκριμένες ίνες, όλα δείχνουν ότι είναι χειρότερο στην 30% κ.β. περιεκτικότητα.

### 5.2.4 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Εφαρμόζοντας την αρχή υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας και αξιοποιώντας τα πειράματα δυναμικής ανάλυσης σε διαφορετικές συχνότητες, εξήχθησαν οι κύριες καμπύλες για το μέτρο αποθήκευσης και το μέτρο απωλειών για όλα τα υλικά, σε θερμοκρασία αναφοράς 60 °C, και παρουσιάζονται στα σχήματα 5.3 και 5.4 αντίστοιχα. Μπορούμε να υποθέσουμε απλή θερμορεολογική συμπεριφορά από την ομαλότητα των καμπυλών [165, 166]. Επίσης το ότι ήταν δυνατή η κατασκευή της κύριας καμπύλης του μέτρου απωλειών χρησιμοποιώντας τον παράγοντα μετατόπισης του μέτρου αποθήκευσης, είναι ένα ακόμα στοιχείο πως η υιοθέτηση της συγκεκριμένης μεθόδου είναι σε μεγάλο βαθμό έγκυρη [167].

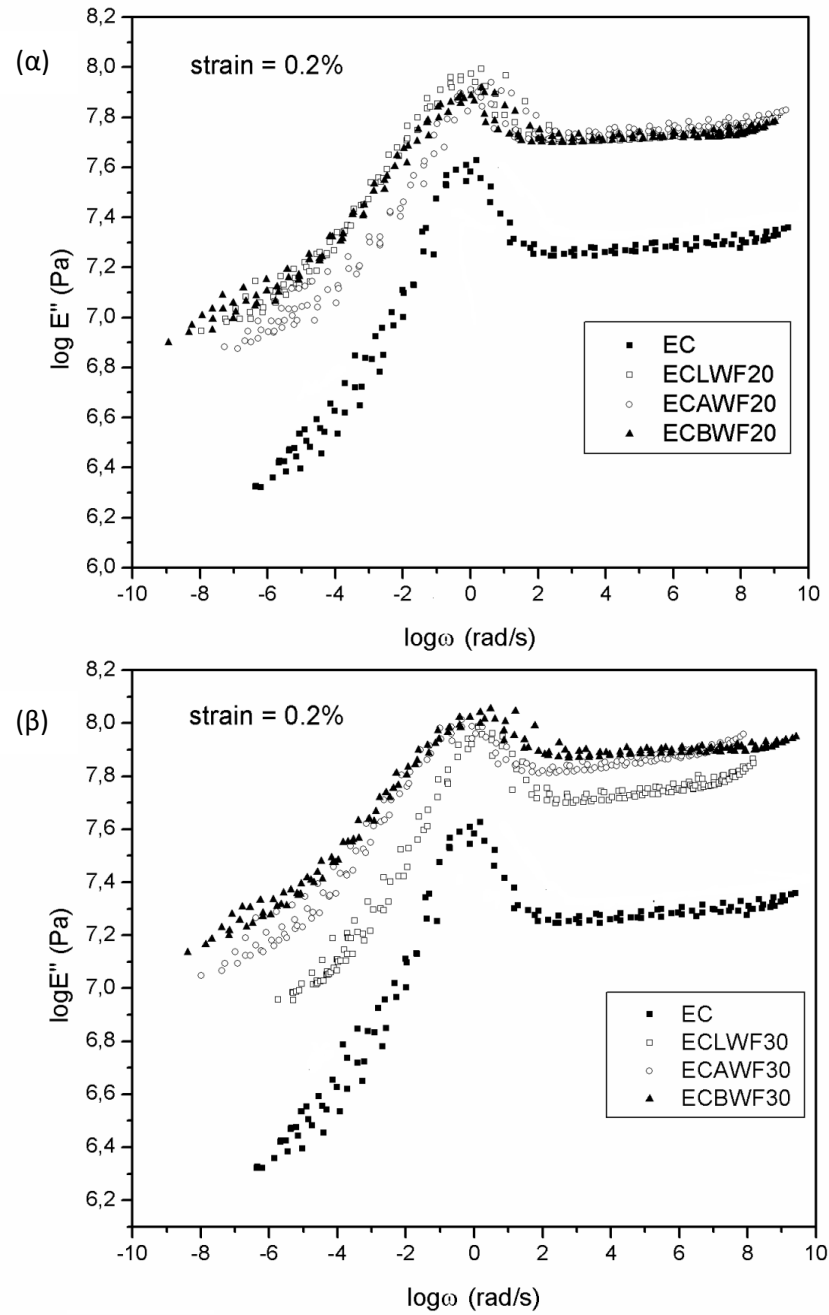
Όσον αφορά το μέτρο αποθήκευσης, είναι φανερό η συστηματική ενίσχυση που παρέχουν οι ίνες, λόγω της αύξησης της δομικής ακαμψίας που παρέχουν στο τελικό υλικό. Επίσης η απόσταση μεταξύ υαλώδους και ελαστοπλαστικού πλατώ, μειώνεται εμφανώς για τα σύνθετα, κυρίως των 30% κ.β. σε περιεκτικότητα, σε σχέση με το καθαρό πολυμερές. Αυτό μας αποκαλύπτει μια συμπεριφορά περισσότερο ελαστική. Η ενίσχυση του  $E'$  στις μικρές συχνότητες, είναι πολύ πιο έντονη απ' ό,τι στις μεγάλες. Αυτή είναι μια ένδειξη παρουσίας τοπικών δομών και δεν αναπαριστά ένα δίκτυο πλήρωσης χώρου [168]. Η παρουσία ισχυρών τοπικών δομών οδηγεί σε ασθενέστερη εξάρτηση από τη συχνότητα, στις χαμηλές τιμές της. Οι πολυμερικές αλυσίδες απορροφώνται στην επιφάνεια των εγκλεισμάτων δημιουργώντας ένα παροδικό δίκτυο πολυμερούς-εγκλείσματος, και αργές μοριακές κινήσεις του τμήματος του πολυμερούς που περιορίζεται στο έγκλεισμα. Η κορυφή του μέτρου απωλειών, αυξάνει με την αύξηση των εγκλεισμάτων. Αυτό πιθανόν αποδίδεται στο φυσικό δίκτυο μεταξύ των εγκλεισμάτων που μπορεί να δρά ως μηχανισμός απώλειας ενέργειας, υποδεικνύοντας πως τα σύνθετα έχουν μεγαλύτερη αντίσταση σε ροή κάτω από ένα τασικό πεδίο στην  $T_g$ . Επιπροσθέτως, η περιοχή μετάβασης για τα σύνθετα είναι πιο φαρδιά, ενώ δεν παρατηρούμε σημαντική μετατόπιση της κορυφής στον άξονα των συχνοτήτων, σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές.





**Σχήμα 5.3:** Κύρια καμπύλη μέτρου αποθήκευσης για τα σύνθετα με περιεκτικότητα ινών (α) 20%, (β) 30%

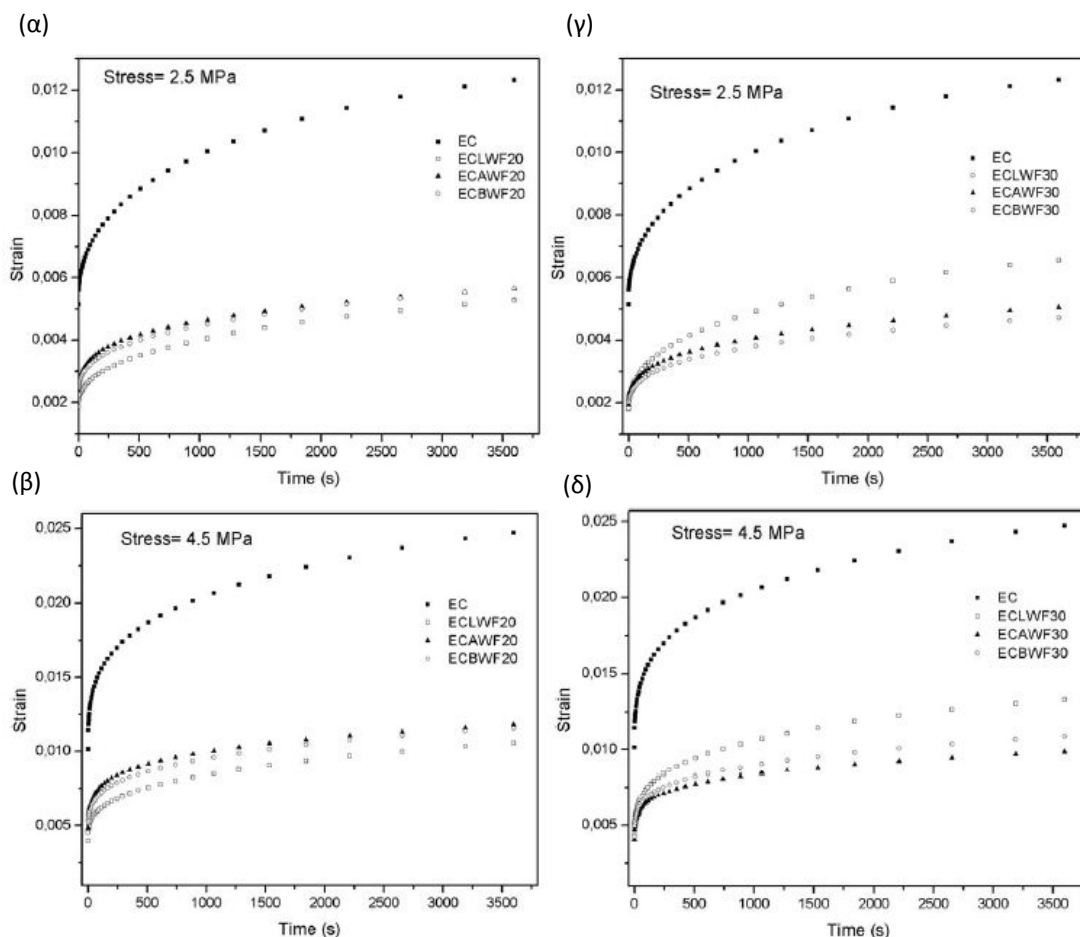
## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



Σχήμα 5.4: Κύρια καμπύλη μέτρου απωλειών για τα σύνθετα με περιεκτικότητα ινών (α) 20%, (β) 30%

## 5.2.5 ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΡΠΥΣΜΟΥ

Στο σχήμα 5.5(α-δ) παρουσιάζονται οι καμπύλες εφελκυστικού ερπυσμού για όλα τα υλικά, σε 2 επίπεδα τάσης.



**Σχήμα 5.5:** Καμπύλες ερπυσμού για σύνθετα με περιεκτικότητα (α), (β) 20% κ.β και τάση 2.5 και 4.5 MPa αντίστοιχα (γ), (δ) 20% κ.β και τάση 2.5 και 4.5 MPa αντίστοιχα

Περαιτέρω ανάλυση και αποτελέσματα ερπυσμού σε κάμψη, παρουσιάζεται στην παράγραφο 5.3, με αντίστοιχη μοντελοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Παρατηρούμε πως σε κάθε περίπτωση, η αντίσταση σε ερπυσμό των σύνθετων είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με τη μήτρα. Είναι φανερό πως η προσθήκη των ινών ξύλου προσδίδει στο υλικό συμπεριφορά στερεού. Πιο συγκεκριμένα, μελετώντας την επίδραση των διαφορετικών ινών στο υλικό, βλέπουμε πως στην τάση των 2.5 MPa στις 20% κ.β. περιεκτικότητες, το ECLWF20 παρουσιάζει σε όλα τα στάδια τη μικρότερη παραμόρφωση σε σχέση με τα άλλα 2 σύνθετα ίδιας περιεκτικότητας. Αυτή η συμπεριφορά αντιστρέφεται στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα. Παρόμοια συμπεριφορά έχουμε και στο τασικό

επίπεδο των 4.5 MPa, με μόνη διαφορά τη καλύτερη αντίσταση του ECAWF30 σε σχέση με το ECBWF30. Γενικά μπορούμε να πούμε πως οι ίνες Arbocel παρέχουν τη μεγαλύτερη αντίσταση στη μεγάλη περιεκτικότητα, όχι όμως και στη μικρή, όπου οι ίνες Lignocel, πιθανόν λόγω μεγέθους, ενισχύουν σε μεγαλύτερο βαθμό το υλικό μεταφέροντας πιο αποτελεσματικά την τάση. Όμως, αυξάνοντας την περιεκτικότητα, οι συγκεκριμένες ίνες πιθανόν σχηματίζουν πολύ μεγάλα συσσωματώματα και χειροτερεύει η σύνδεση μήτρας-εγκλείσματος. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα πειράματα εφελκυσμού και τη δυναμική μηχανική ανάλυση.

### 5.2.6 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΝΕΡΟΥ

Η απορρόφηση του νερού μετρήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D570. Μετά από ξήρανση 24 ωρών, το βάρος και το πάχος των δοκιμών μετρήθηκαν. Ύστερα, εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό σε θερμοκρασία δωματίου. Κάθε δείγμα, αφού το βγάλαμε από το νερό το σκουπίζαμε προσεχτικά με χαρτί μεγάλης απορρόφησης και στη συνέχεια το ζυγίζαμε, έτσι ώστε να υπολογιστεί η πρόσληψη νερού. Επίσης μετρήθηκε και το πάχος τους, και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν πάλι στο νερό.

Η απορρόφηση νερού (WA) και η διόγκωση (TS), υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις 5.1 και 5.2 αντίστοιχα:

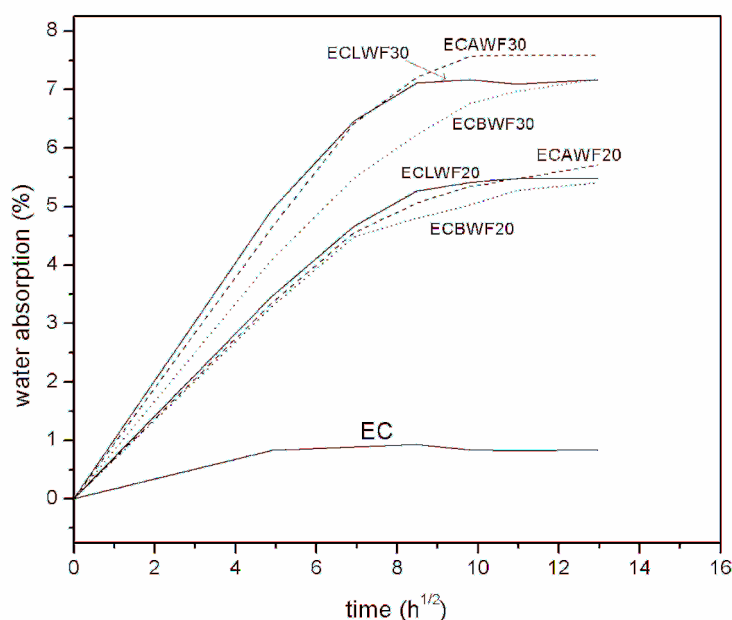
$$WA(\%) = \frac{M(t) - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (5.1)$$

$$TS(\%) = \frac{d(t) - d_0}{d_0} \times 100\% \quad (5.2)$$

όπου  $M(t)$  και  $d(t)$  είναι το βάρος του δείγματος και το πάχος του αντίστοιχα σε χρόνο  $t$ , και  $M_0$  και  $d_0$  είναι οι αρχικές τιμές του βάρους και του πάχους.

Στα Σχήματα 5.6 και 5.7, εμφανίζονται ως προς τον χρόνο εμβάπτισης, η απορρόφηση νερού και η διόγκωση των υλικών. Και οι 2 ποσότητες αυξήθηκαν με τις ίνες ξύλου λόγω της μεγάλης υγροσκοπικότητας του ξύλου, σε σύγκριση με αυτή του καθαρού πολυμερούς. Η μήτρα μετα βίας απορροφά λίγο νερό την πρώτη ημέρα της εμβάπτισης, ενώ η πρόσληψη νερού του δεν αλλάζει τις επόμενες μέρες. Όσον αφορά τα σύνθετα, παρατηρούμε μια ραγδαία απορρόφηση νερού κατά τη διάρκεια των πρώτων ημερών της εμβάπτισης, η οποία μειώνεται μετά από 3-4 ημέρες, σχηματίζοντας πλατώ. Επομένως, και η μήτρα αλλά και τα σύνθετα της, δείχνουν να έχουν μια Fickian συμπεριφορά [245]. Η πρόσληψη νερού για τα

σύνθετα ξύλου, εξαρτάται από το ποσοστό και τη φύση του έγκλεισματος. Σε αυτή τη μελέτη, είναι φανερό πως οι ίνες Lignocel, οι οποίες έχουν το μεγαλύτερο μέγεθος και διαφέρουν ως προς την πρώτη ύλη, αντιστέκονται λιγότερο στο νερό και στις δύο μελετηθέντες περιεκτικότητες. Αντιθέτως, τα σύνθετα με τις κοντύτερες ίνες, φαίνεται να απορροφούν λιγότερο νερό. Γενικά, αναμένεται πως οι κοντύτερες ίνες θα οδηγήσουν σε μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής και περισσότερες ομάδες OH, που προέρχονται από την κυτταρίνη, θα ήταν διαθέσιμες για απορρόφηση νερού [246]. Παρ'όλα αυτά, η τάση για τα συγκεκριμένα σύνθετα είναι αντίστροφη. Ένας πιθανός λόγος ίσως έχει να κάνει με τη σύνδεση των δύο φάσεων και τη δημιουργία ατελειών που δημιουργούν χώρο για το νερό.



Σχήμα 5.6: Απορρόφηση νερού συναρτήση του χρόνου για όλα τα υλικά

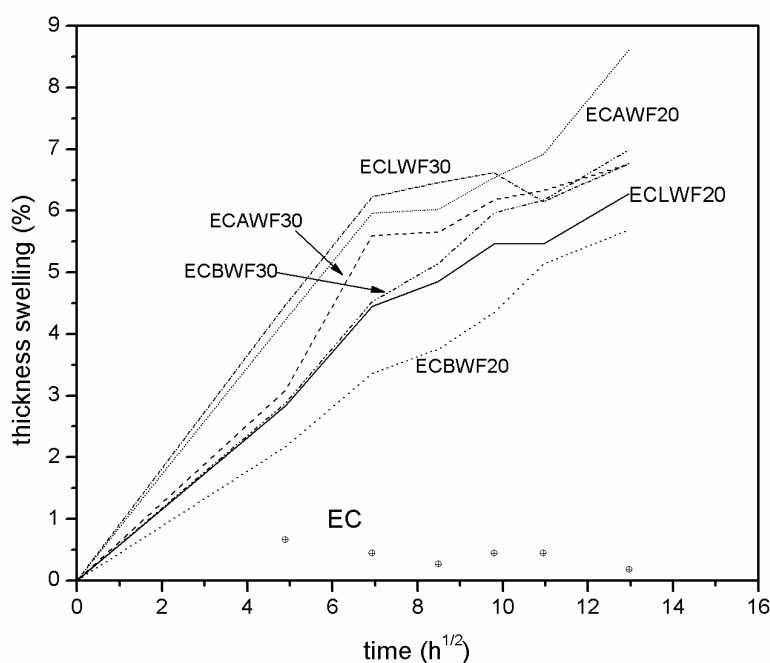
Για τον υπολογισμό της διαχυτότητας των υλικών, συσχετίσαμε τα πειραματικά δεδομένα με το θεωρητικό μοντέλο του Fick. Η ικανότητα των διαλυτικών μορίων να εισέρχονται στη δομή του σύνθετου, εκφράζεται από το συντελεστή διαχυτότητας  $D$  [247]. Για μικρούς χρόνους εμβάπτισης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση 5.3 [247]:

$$WA = \frac{4WA_m}{d} \left(\frac{t}{\pi}\right)^{0.5} D^{0.5} \quad (5.3)$$

Όπου  $d$  το πάχος του δοκιμίου (mm),  $t$  ο χρόνος εμβάπτισης (h), και  $WA_m$  η μέγιστη ποσότητα υγρασίας (g) που εμφανίστηκε. Ο συντελεστής μπορεί να υπολογιστεί από την αρχική κλίση των καμπυλών στο Σχήμα 5.6. Οι αντίστοιχες

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

τιμές συνοψίζονται στον Πίνακα 5.6. Τα υλικά με μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε ξύλο, δείχνουν να εμφανίζουν μεγαλύτερη διαχυτότητα εκτός από τα ECBWF. Όσον αφορά τον τύπο της ίνας, στη περιεκτικότητα 20% κ.β. τα σύνθετα εμφανίζουν σχεδόν ίδια τιμή για το συντελεστή. Στην άλλη περιεκτικότητα, ο συντελεστής εμφανώς επηρεάζεται από τον τύπο της ίνας, και απ' ότι φαίνεται το μέγεθός της είναι σημαντικός παράγοντας για τη διαχυτότητα.



Σχήμα 5.7: Διόγκωση υλικών συναρτήση του χρόνου εμβάπτισης

Δείγμα	Υγρασία κορεσμού $M_m$ (%)	Αρχική κλίση $M(t) - h^{1/2}$	Συντελεστής διάχυσης, $D$ , $\times 10^{-3}$ ( $\text{mm}^2/\text{h}$ )
EC	0.93	0.17	8.48
ECLWF20	5.48	0.68	4.62
ECLWF30	7.17	0.94	5.57
ECAWF20	5.71	0.66	4.45
ECAWF30	7.59	0.93	4.95
ECBWF20	5.40	0.65	4.55
ECBWF30	7.18	0.8	3.60

Πίνακας 5.6: Τιμές παραμέτρων που εξήχθησαν

---

### 5.2.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο παραπάνω κομμάτι της εργασίας, προετοιμάστηκαν και μελετήθηκαν θερμομηχανικά πλήρως βιοδιασπώμενα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες ξύλου σε δύο περιεκτικότητες κ.β., 20 και 30%, χρησιμοποιώντας 3 τύπους ίνας με κάποιες διαφορές μεταξύ τους. Η αναμενόμενη ενίσχυση που θα επιφέρουν στο υλικό οι μικρο-ίνες ξύλου, εξαρτάται από την ποιότητα της προσκόλλησης τους στη μήτρα, όπως και σε κάθε βιο-σύνθετο υλικό όπου οι διαφορετικές χημείες των επιφανειών προσκόλλησης των εγκλεισμάτων και της μήτρας δημιουργεί πρόβλημα στη δημιουργία μιας συμπαγούς ενδιάμεσης φάσης. Επίσης, λόγω της ανάμιξης, ρόλο θα παίξει και ο βαθμός συσσωμάτωσης τους μέσα στο πολυμερές. Η επιλεγόμενη μήτρα παίζει σημαντικό ρόλο σε αυτό, καθώς και η πιθανή χρησιμοποίηση συμβατοποιητή, ο τύπος του και η ποσότητα του. Στα παρόντα υλικά, παρότι δεν έγινε συμβατοποίηση, όλες οι μηχανικές ιδιότητες βελτιώθηκαν αρκετά, ενώ όπως και σε όλα τα WPC, η αντίσταση στην απορρόφηση νερού ήταν μικρή. Η μεγαλύτερη βελτίωση ως προς την ακαμψία επιτεύχθηκε στα σύνθετα με ίνες κυτταρίνης (Arbocel fibers) σε περιεκτικότητα 30% κ.β., και στο σύνθετο με ακατέργαστη ίνα (Lignocel fibers) σε περιεκτικότητα 20% κ.β. Η μεγαλύτερη τάση διαρροής βρέθηκε στο ECAWF30, και ακολούθως στα ECBWF20 και ECBWF30. Παρόμοια εικόνα γενικά είχαμε και από τα αποτελέσματα δυναμικής μηχανικής ανάλυσης. Από τα αποτελέσματα συνολικά φαίνεται πως:

- Οι ακατέργαστες ίνες (Lignocel) παρέχουν τις καλύτερες ιδιότητες στη μικρή περιεκτικότητα (20% κ.β.)
- Οι ίνες κυτταρίνης (Arbocel) παρέχουν τις καλύτερες ιδιότητες στη μεγάλη περιεκτικότητα (30% κ.β.)

Η συμβατότητα και το μέγεθος των ινών καθορίζουν τις τελικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Πιθανή συμβατοποίηση πιθανόν να παρείχε μεγαλύτερη ολκιμότητα στα υλικά, μικρότερη απορρόφηση νερού λόγω πιο συμπαγούς ενδιάμεσης φάσης, και περαιτέρω ενίσχυση στα ECLWF30, αφού στη μικρότερη περιεκτικότητα το σύνθετο είχε τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, κάτι που σημαίνει πως με μείωση της συσσωμάτωσης πιθανόν να υπάρξει περαιτέρω ενίσχυση στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα, όπως με τις ίνες κυτταρίνης.

### 5.3 ΕΡΠΥΣΜΟΣ ΜΙΚΡΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ ΓΙΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΙΝΕΣ ΞΥΛΟΥ

#### 5.3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση των πολυμερικών υλικών και των πολυμερικών συνθέτων ως δομικά τμήματα κατασκευών, αξιώνει τη μακρόχρονη διαστατική σταθερότητα, και τη μακρόχρονη αντοχή τους, ως συνέπεια της ιξωδοελαστικότητας του πολυμερούς [248]. Όταν η θερμοκρασία λειτουργίας είναι αρκετά κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, η πειραματική ποσοτικοποίηση της χρονοεξαρτώμενης υποβάθμισης του είναι χρονοβόρα, συνεπώς η πειραματική προέκταση με δεδομένα από πειράματα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες είναι συχνά μια λύση που χρησιμοποιείται [249].

Η αστοχία λόγω ερπυσμού ενός πολυμερούς, είναι αποτέλεσμα από ένα συνδυασμό γεγονότων, όπως η ιξωδοελαστική παραμόρφωση, το πρωταρχικό και το δευτερεύον σπάσιμο των δεσμών, η διατμητική διαρροή και το ράγισμα, η ολίσθηση των αλύσεων, ο σχηματισμός και η διάδοση οπών, η διάσπαση ινιδίων από εγγενή και εξωγενή ελαττώματα κ.α. Τα συγκεκριμένα φαινόμενα είναι που οδηγούν σε θραύση το υλικό κάτω από ερπυσμό. Επιπλέον, όσον αφορά τα πολυμερικά σύνθετα υλικά, παράμετροι όπως η διεπιφανειακή αντοχή μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος, επηρεάζουν την αστοχία σε ερπυσμό. Η θερμοκρασία, το επίπεδο τάσης, και ο χρόνος, είναι καθοριστικοί παράγοντες για την απόκριση σε ερπυσμό των συγκεκριμένων υλικών. Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά της μήτρας και ο ρόλος της στο μηχανισμό αποκόλλησης στα ινώδη σύνθετα υλικά, έχει θεωρηθεί για τη διατύπωση της καθυστερημένης θραύσης των σύνθετων με ίνες [250]. Στην ίδια κατεύθυνση, σε μια σειρά εργασιών [251-254], συστηματικές πειραματικές δοκιμές σε ερπυσμό έχουν πραγματοποιηθεί και αναλυθεί με μικρομηχανικά μοντέλα. Λόγω των παραπάνω, πληθώρα πειραματικών και θεωρητικών εργασιών έχουν πραγματοποιηθεί με σκοπό την περιγραφή και την πρόβλεψη της συμπεριφοράς σε ερπυσμό αλλά και του χρόνου αστοχίας διαφόρων πολυμερικών συστημάτων παρόμοιων με εκείνα που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη διατριβή, όπως πολυμερικά σύνθετα με ίνες ξύλου (WPC) [255-259], και πολυμερικά νανοσύνθετα [260-263].

Στη συγκεκριμένη παράγραφο, ως συνέχεια της πειραματικής εργασίας που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο, μελετήθηκε περεταίρω η βραχύχρονη συμπεριφορά σε ερπυσμό των συγκεκριμένων υλικών. Συγκεκριμένα, δεδομένου ότι η απόκριση σε ερπυσμό είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα για τα θερμοπλαστικά σύνθετα, η οποία αφορά τον έλεγχο της διαστατικής σταθερότητας



---

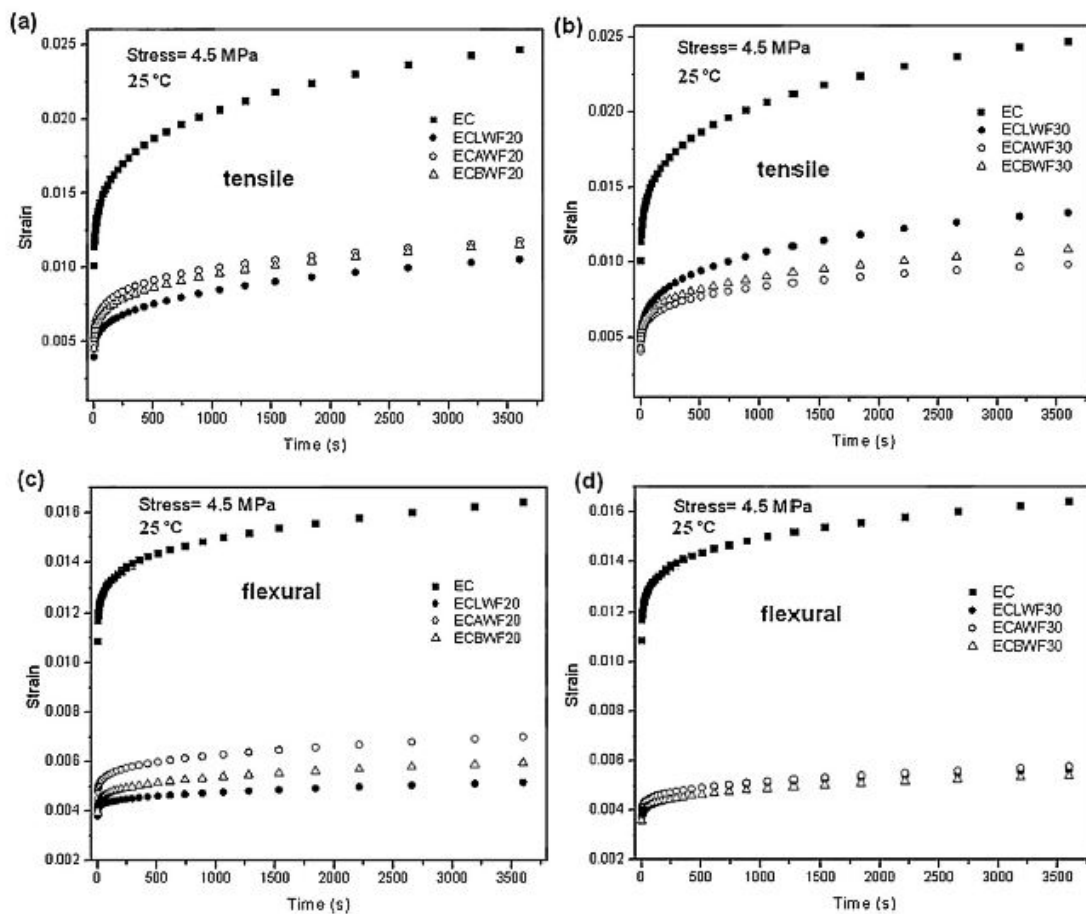
και ιδιαίτερα σε εφαρμογές όπου το υλικό χρειάζεται να φέρει για μεγάλους χρόνους [264-266], επικεντρωθήκαμε σε πειράματα ερπυσμού ποικίλων συνθηκών. Για τα υλικά που αναφέραμε (Πίνακας 5.2), πραγματοποιήθηκαν πειράματα ερπυσμού σε εφελκυσμό αλλά και σε κάμψη, σε 3 διαφορετικά τασικά πεδία, και σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, για δεδομένη τάση. Συγκεκριμένα, οι θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν οι 25, 35, 45 °C. Οι τάσεις που επιβλήθηκαν στον εφελκυστικό ερπυσμό ήταν 1, 2.5, 4.5 MPa, και στον ερπυσμό σε κάμψη 4.5, 7, 10 MPa. Τα συγκεκριμένα πειραματικά δεδομένα συγκεντρώθηκαν με στόχο να περιγραφούν από ιξωδοελαστικά μοντέλα περιγραφής ερπυσμού. Μελετήθηκε αναλυτικά η εξάρτηση των παραμέτρων των μοντέλων από την τάση, τη θερμοκρασία, και τον τύπο του εγκλείσματος. Επίσης έγινε σύνδεση της μοριακής έννοιας των παραμέτρων των μοντέλων με τις μηχανικές ιδιότητες των συγκεκριμένων WPC με πολυμερική βάση το Ecovio®.

### **5.3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

Στο Σχήμα 5.8(a-d), παρουσιάζονται οι καμπύλες ερπυσμού για 60 λεπτά στους 25 °C σε τάση 4.5 MPa για όλα τα υλικά σε εφελκυστικό και σε καμπτικό ερπυσμό. Σε όλες τις περιπτώσεις είναι φανερά τα 3 στάδια ερπυσμού (ακαριαία παραμόρφωση, πρωτεύον στάδιο, δευτερεύον στάδιο), ενώ δεν υπάρχει τριτογενές στάδιο ερπυσμού, το οποίο θα εμφανιζόταν σε μεγαλύτερα τασικά πεδία ή/και σε μεγαλύτερους χρόνους ερπυσμού. Όπως είδαμε και στην προηγούμενη παράγραφο, οι ίνες ξύλου ξεκάθαρα βελτιώνουν τη διαστατική σταθερότητα του πολυμερούς, όπως και αναμενόταν, λόγω της μεγάλης τους ακαμψίας. Οι επιδράσεις των διαφορετικών ινών στις διάφορες περιεκτικότητες στον εφελκυστικό ερπυσμό αναλύθηκαν προηγουμένως. Στον ερπυσμό σε κάμψη, είχαμε παρόμοια τάση, με τη διαφορά πως στη περιεκτικότητα των 30% κ.β. τα υλικά φαίνεται να έχουν την ίδια απόκριση. Σε γενικές γραμμές φαίνεται πως τα σύνθετα με τις μικρότερες ίνες δεν έχουν μεγαλύτερες παραμορφώσεις σε σχέση με εκείνα με μεγαλύτερες, κάτι που είχε βρεθεί σε παρόμοια μελέτη με μήτρα πολυαιθυλενίου [255]. Η διαφορετική μήτρα πιθανόν να συμβάλει σε αυτό, αλλά υποθέτοντας πως οι μικρότερες ίνες δημιουργούν μικρότερα συσσωματώματα, μπορούμε να πούμε πως λόγω της καλύτερης διασποράς τους τελικά δημιουργούν καλύτερες ιδιότητες στο υλικό, παρότι αναμένεται το αντίθετο λόγω του μικρότερου μήκους τους.

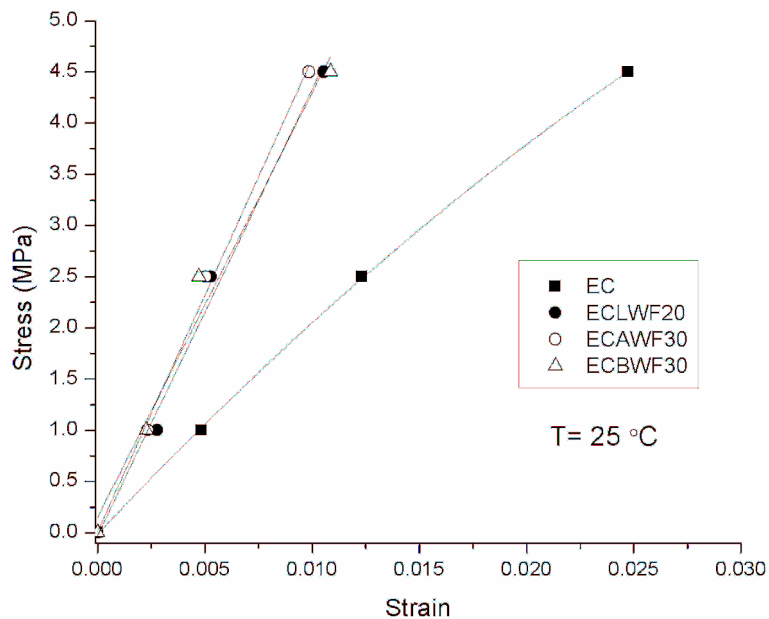
## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Παρόμοια συμπεριφορά έχουμε και για άλλα τασικά επίπεδα και θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα αυτά δε παρουσιάζονται σε σχήμα όμως με τη βοήθεια συμβατικών μοντέλων ερπυσμού θα δούμε την επίδραση αυτών των διαφορετικών παραμέτρων, καθώς υπολογίζοντας τις τιμές τους προσαρμόζοντας τα πειραματικά δεδομένα στα μοντέλα, θα βγάλουμε συμπεράσματα για το πώς επηρεάζουν οι συνθήκες σε κάθε σύνθετο αλλά και το πώς επιδρά η περιεκτικότητα και ο τύπος της ίνας στην απόκριση σε ερπυσμό.



Σχήμα 5.8: Πειραματικά αποτελέσματα ερπυσμού σε τάση 4.5 MPa για όλα τα υλικά σε εφελκυσμό (a, b) και κάμψη (c, d)

Για τον έλεγχο του κατωφλίου της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας, σχηματίστηκαν οι ισόχρονες καμπύλες τάσης παραμόρφωσης για τα 60 λεπτά ερπυσμού για αντιπροσωπευτικά δείγματα (Σχήμα 5.9).



**Σχήμα 5.9:** Αντιπροσωπευτικές ισόχρονες καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης

Βγάζουμε το συμπέρασμα έτσι, πως τα επίπεδα τάσης που μελετήθηκαν αντιστοιχούν στη γραμμική ιξωδοελαστικότητα.

Προχωρώντας σε περαιτέρω ανάλυση της συμπεριφοράς σε ερπυσμό, υιοθετήθηκαν δύο μοντέλα, το μοντέλο Findley και το 4-παραμετρικό (Burger's model).

### Μοντέλο Findley

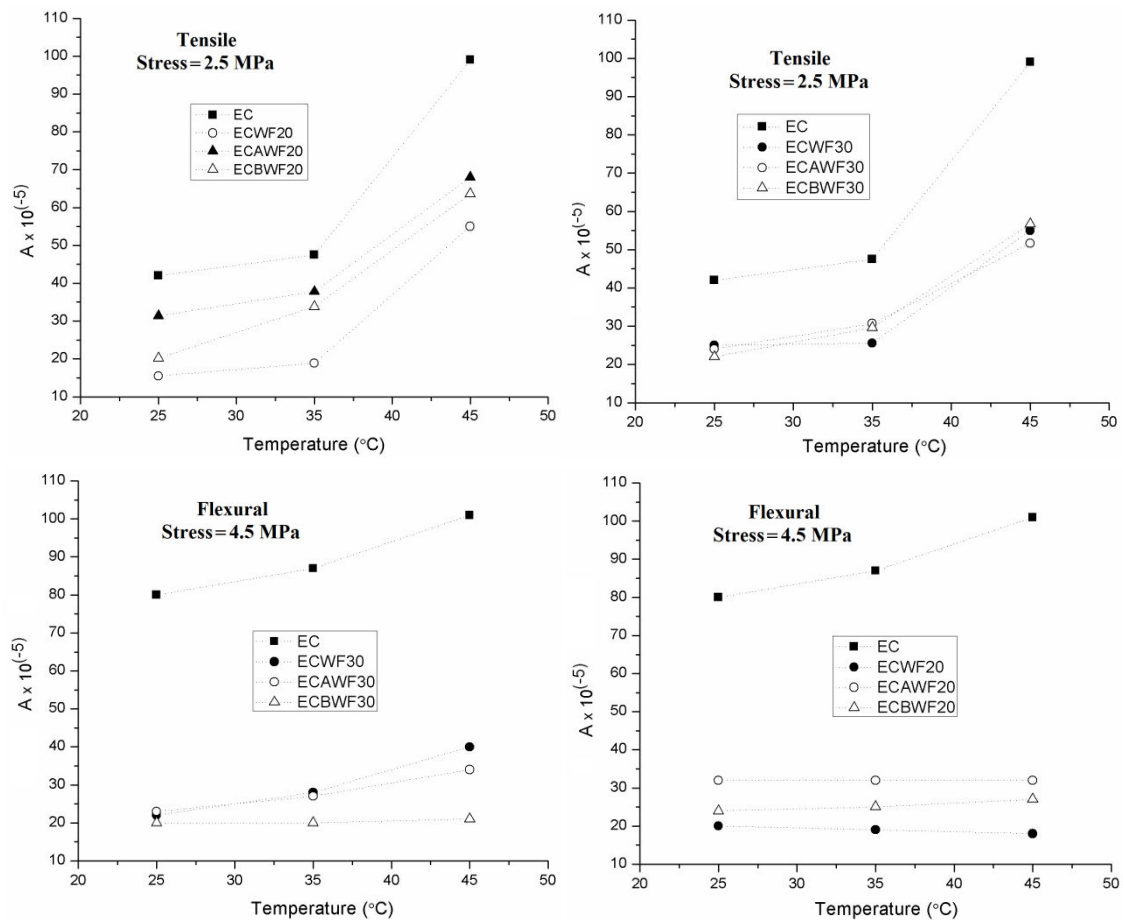
Η έκφραση του μοντέλου δίνεται από την εξίσωση [267]:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + A t^n \quad (5.4)$$

Όπου  $\varepsilon(t)$  η παραμόρφωση σε χρόνο  $t$  και  $\varepsilon_0$  η ακαριαία παραμόρφωση.  $A$  είναι το εύρος της παροδικής παραμόρφωσης ενώ  $n$  μια εκθετική σταθερά.

Η ακαριαία παραμόρφωση ήταν μικρότερη για όλα τα σύνθετα σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, και μειωνόταν σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις με την περιεκτικότητα σε ίνες. Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζεται η εξάρτηση της παραμέτρου  $A$  από τη θερμοκρασία, για όλα τα υλικά, σε ερπυσμό εφελκυστικό (tensile) και ερπυσμό σε κάμψη (flexural). Επίσης στον Πίνακα 5.7 φαίνεται η εξάρτηση των παραμέτρων  $A$  και  $n$  από το επίπεδο τάσης.

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



**Σχήμα 5.10:** Η παράμετρος A του μοντέλου Findley ως εξάρτηση από τη θερμοκρασία

	ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ						ΚΑΜΨΗ					
	Τάση (MPa)						Τάση (MPa)					
	1	2.5	4.5	1	2.5	4.5	4.5	7	10	4.5	7	10
	A			n			A			n		
<b>EC</b>	8	42	158	0.44	0.35	0.28	80	130	182	0.24	0.22	0.21
<b>ECWF20</b>	3.6	15.5	51	0.49	0.38	0.31	20	32	47	0.23	0.23	0.24
<b>ECWF30</b>	2.3	25	86	0.52	0.37	0.29	22	37	57	0.25	0.25	0.25
<b>ECAWF20</b>	4.9	31	96	0.43	0.3	0.25	32	57	92	0.25	0.24	0.25
<b>ECAWF30</b>	6.1	24	85	0.41	0.32	0.24	23	49	74	0.26	0.25	0.26
<b>ECBWF20</b>	4.5	20	76	0.44	0.35	0.28	24	47	63	0.26	0.25	0.25
<b>ECBWF30</b>	3.27	22	80	0.47	0.32	0.26	20	42	61	0.27	0.26	0.26

**Πίνακας 5.7:** Οι παράμετροι του μοντέλου Findley σε όλα τα επίπεδα τάσης, σε θερμοκρασία 25 °C

Όπως και αναμενόταν, το εύρος A αυξάνεται με τη θερμοκρασία, ενώ η μέγιστη τιμή του είναι για το καθαρό πολυμερές σε όλες τις θερμοκρασίες, σε εφελκυσμό και σε κάμψη. Στα σύνθετα με 20% κ.β. περιεκτικότητα, εκείνα με τις ίνες Lignocel έχουν το μικρότερο A, ενώ στα 30% κ.β. έχουμε παρόμοια A για όλα τα υλικά, συμπεραίνοντας πως σε αυτή τη περιεκτικότητα, ο τύπος του ξύλου δε παίζει ρόλο

στο αρχικό στάδιο του ερπυσμού. Στη κάμψη από την άλλη, φαίνεται πως η θερμοκρασία δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη συγκεκριμένη παράμετρο, ειδικά στη μικρή περιεκτικότητα. Στη μεγάλη περιεκτικότητα, φαίνεται να μην έχουμε εξάρτηση από τον τύπο της ίνας αρχικά, όμως με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα σύνθετα με τις μικρότερες ίνες δείχνουν καλύτερη αντίσταση σε ερπυσμό, διατηρώντας σχεδόν σταθερή την παράμετρο A. Γενικά και στους δύο τρόπους ερπυσμού, το ECLWF20 έδειξε τη καλύτερη αντίσταση στο πρωταρχικό στάδιο, ενώ για τις ίνες Arboce1, η περιεκτικότητα μειώνει την παράμετρο. Είναι προφανές πως τα συσσωματώματα και η χειρότερη προσκόλληση των ινών Lignocel στη μήτρα [268] μειώνουν σε αυτό το στάδιο την ανοχή σε ερπυσμό όταν αυξήσουμε την περιεκτικότητα.

Όσον αφορά την εξάρτηση από την τάση (Πίνακας 5.7), μπορεί να φανεί πως γενικά η παράμετρος  $n$  μειώνεται με την αύξηση της τάσης, έχοντας μεγαλύτερες τιμές για τη περίπτωση του εφελκυσμού. Δεν παρατηρήθηκε κάποια συγκεκριμένη τάση για την τιμή της παραμέτρου μεταξύ των σύνθετων, όμως είναι ξεκάθαρο για τον εφελκυστικό ερπυσμό πως σε όλες τις τάσεις η τιμή έχει μεγαλύτερη τιμή για τα σύνθετα ECLWF. Πρόκειται για μια ένδειξη πως στο ιξώδες στάδιο η συμπεριφορά των συγκεκριμένων υλικών χειροτερεύει, λόγω κακής προσκόλλησης ίνας-μήτρας η οποία αναδεικνύεται με το πέρασμα του χρόνου. Η παράμετρος A αυξάνει με την αύξηση της τάσης σε όλες τις περιπτώσεις. Η εξάρτηση της παραμέτρου  $n$  από τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 5.11, όπου σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε μια ομαλή, σχεδόν γραμμική αύξηση.

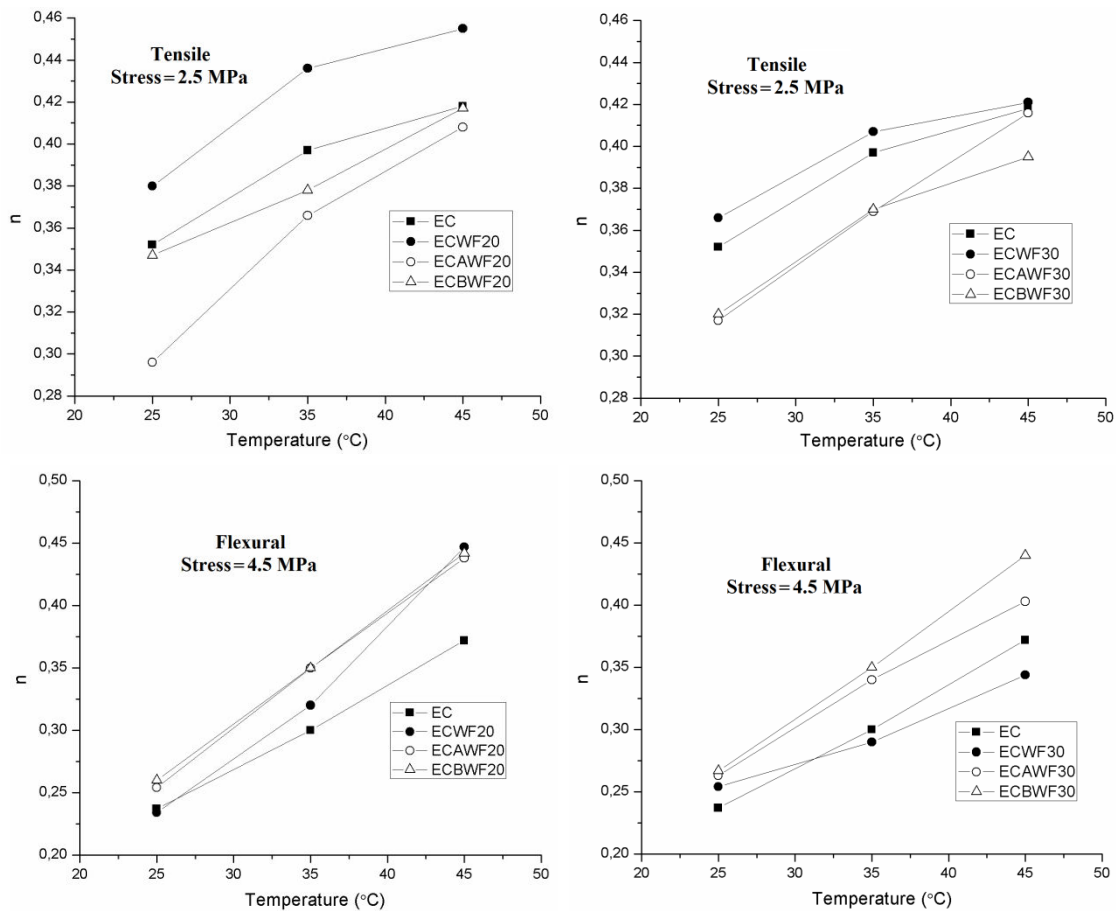
### **Μοντέλο Burger**

Οι εγγενείς ιδιότητες των μελετηθέντων υλικών, σε σχέση με τη συμπεριφορά σε ερπυσμό, μπορούν να συνδεθούν με το πολύ διαδεδομένο 4-παραμετρικό μοντέλο [269]. Το συγκεκριμένο μοντέλο περιλαμβάνει σε σειρά ένα μοντέλο Maxwell (ελατήριο  $E_1$  σε σειρά με απορροφητήρα  $\eta_1$ ) με ένα Kelvin (ελατήριο  $E_2$  παράλληλα με απορροφητήρα  $\eta_2$ ), (Εικόνα 5.3).

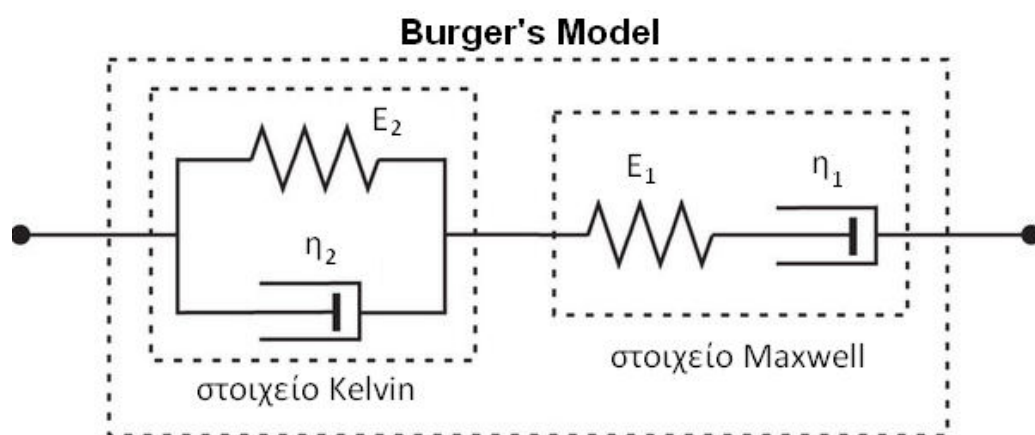
Η παραμόρφωση ως συνάρτηση του χρόνου, υπολογισμένη μέσω του συγκεκριμένου μοντέλου για μια δεδομένη τάση  $\sigma$ , δίνεται από την ακόλουθη έκφραση [261]:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left[ 1 - \exp\left(-t \frac{E_2}{\eta_2}\right) \right] + \frac{\sigma}{\eta_1} t \quad (5.5)$$

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



**Σχήμα 5.11:** Η παράμετρος  $\eta$  του μοντέλου Findley ως εξάρτηση από τη θερμοκρασία



**Εικόνα 5.3:** Το μοντέλο Burger

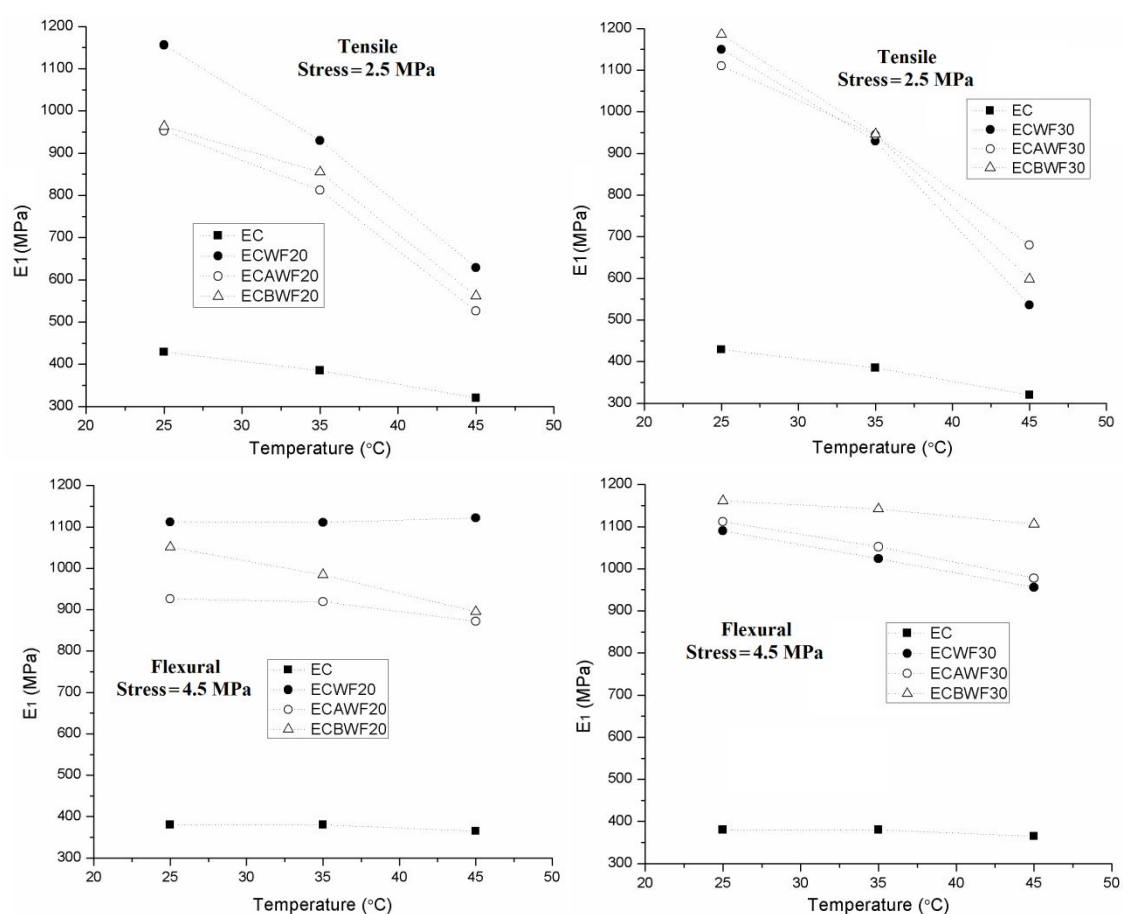
Το αρχικό στάδιο ερπυσμού (δεύτερος όρος της εξίσωσης), σχετίζεται με μηχανισμούς όπως χαλάρωση και έκταση των μοριακών αλυσίδων, ενώ ο τρίτος

όρος αντιπροσωπεύει την ιξώδη ολίσθηση των μοριακών αλυσίδων [258, 270]. Επίσης, ο ρυθμός παραμόρφωσης κατά Burger δίδεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\eta_1} + \frac{\sigma}{\eta_2} \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \quad (5.6)$$

Όπου  $\sigma$  είναι η εφαρμοζόμενη τάση, ενώ  $\tau = \frac{\eta_2}{E_2}$  είναι ο χρόνος χαλάρωσης του μοντέλου.

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζεται η εξάρτηση της παραμέτρου  $E_1$ , η οποία εκφράζει την ελαστική σταθερά των υλικών (ακαριαίο μέτρο ελαστικότητας), ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.



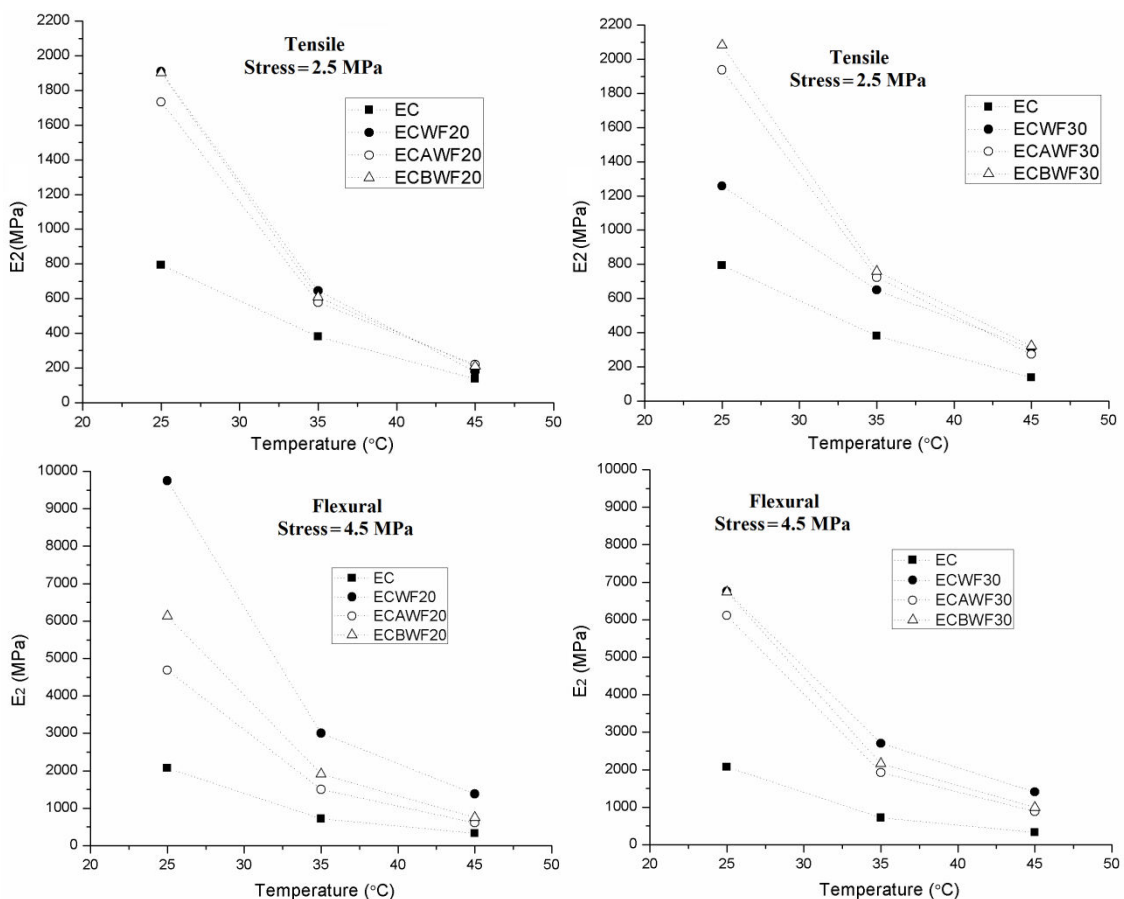
**Σχήμα 5.12:** Η παράμετρος  $E_1$  του μοντέλου Burger ως προς τη θερμοκρασία για όλα τα υλικά

Η ενίσχυση που παρέχουν οι ίνες είναι φανερή, ενώ η επιρροή στην ενίσχυση κάθε διαφορετικού τύπου ίνας στην παράμετρο, είναι ανάλογη με τις μηχανικές ιδιότητες των συγκεκριμένων υλικών (Παράγρ. 5.2). Η παράμετρος γενικά μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, ενώ η κλίση αυτής της μείωσης είναι πιο

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

έντονη για τον εφελκυστικό ερπυσμό, κυρίως για τα σύνθετα. Φαίνεται πως τα εγκλείσματα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, χάνουν σταδιακά τη δυνατότητα να ενισχύουν το σύνθετο αυτό υλικό. Στην κάμψη από την άλλη, η παράμετρος  $E_1$  δε μειώνεται πάνω από 10% στο εύρος αυτό των θερμοκρασιών.

Η παράμετρος  $E_2$ , η αποκαλούμενη επιβραδυντική ελαστικότητα, σχετίζεται με την ακαμψία των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς [260]. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία, η παράμετρος έχει μονοτονική μείωση, περισσότερο αρχικά (μεταξύ 25 και 35 °C), για όλες τις περιπτώσεις υλικών (Σχήμα 5.13). Έτσι, συμπεραίνουμε πως η απόκριση θερμοπλαστικών πολυμερών σε ερπυσμό επιταχύνεται με τη θερμοκρασία. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι τα μακρομόρια δε δύνανται να αντέξουν στις παραμορφώσεις σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες καθώς καθώς γίνονται ολοένα και πιο ενεργά εξαιτίας της μεγαλύτερης απορρόφησης ενέργειας [271]. Οι ίνες δείχνουν να μη βοηθούν, αντιθέτως να επιταχύνουν αυτή τη μείωση, ειδικά στο στάδιο του ερπυσμού που αφορά την παράμετρο  $E_2$ .



Σχήμα 5.13: Η παράμετρος  $E_2$  του μοντέλου Burger ως προς τη θερμοκρασία για όλα τα υλικά

Η εξάρτηση των παραμέτρων  $E_1$ ,  $E_2$  από την τάση και του τύπου ίνας, φαίνεται στον Πίνακα 5.8. Και οι δύο σταθερές μειώνονται με την αύξηση της τάσης. Όσον



αφορά το  $E_1$ , το επίπεδο της τάσης φαίνεται να επηρεάζει σε κάποιο βαθμό στον εφελκυστικό ερπυσμό, ενώ στον ερπυσμό σε κάμψη οι αλλαγές είναι ανεπαίσθητες. Οι ίνες ξύλου δείχνουν να έχουν μεγαλύτερη επιρροή στην ελαστική σταθερά στην κάμψη, καθώς την αυξάνουν κατά 20% περίπου περισσότερο σε σχέση με την αύξηση της σταθεράς στον εφελκυστικό ερπυσμό (σύγκριση στην κοινή τάση των 4.5 MPa). Γενικά οι σταθερές αυξάνονται σημαντικά λόγω της υψηλής ακαμψίας που προσφέρουν οι ίνες ως εγκλείσματα. Η ενίσχυση στη μονάδα Kelvin, δηλαδή η αύξηση της  $E_2$ , είναι επίσης φανερή, κυρίως στην κάμψη.

	Εφελκυσμός						Κάμψη					
	Τάση (MPa)						Τάση (MPa)					
	1	2.5	4.5	1	2.5	4.5	4.5	7	10	4.5	7	10
	$E_1$ (MPa)			$E_2$ (MPa)			$E_1$ (MPa)			$E_2$ (MPa)		
<b>EC</b>	450	429	377	928	793	724	380	414	400	2069	2161	2355
<b>ECLWF20</b>	1110	1156	940	1464	1909	1790	1112	1110	1094	9751	9229	8347
<b>ECLWF30</b>	1430	1150	838	1709	1258	1194	1090	1088	1077	6763	6404	5900
<b>ECAWF20</b>	1051	953	790	1735	1734	1433	925	902	857	4690	4018	3480
<b>ECAWF30</b>	1263	1110	921	1480	1937	1776	1112	1119	1002	6111	5782	4422
<b>ECBWF20</b>	1142	963	823	1695	1901	1571	1051	1034	1011	6129	5842	5424
<b>ECBWF30</b>	1249	1186	870	1981	2082	1687	1161	1132	1056	6741	6185	5315

**Πίνακας 5.8:** Οι σταθερές του μοντέλου Burger σε όλα τα επίπεδα τάσης, για όλα τα υλικά σε θερμοκρασία 25 °C

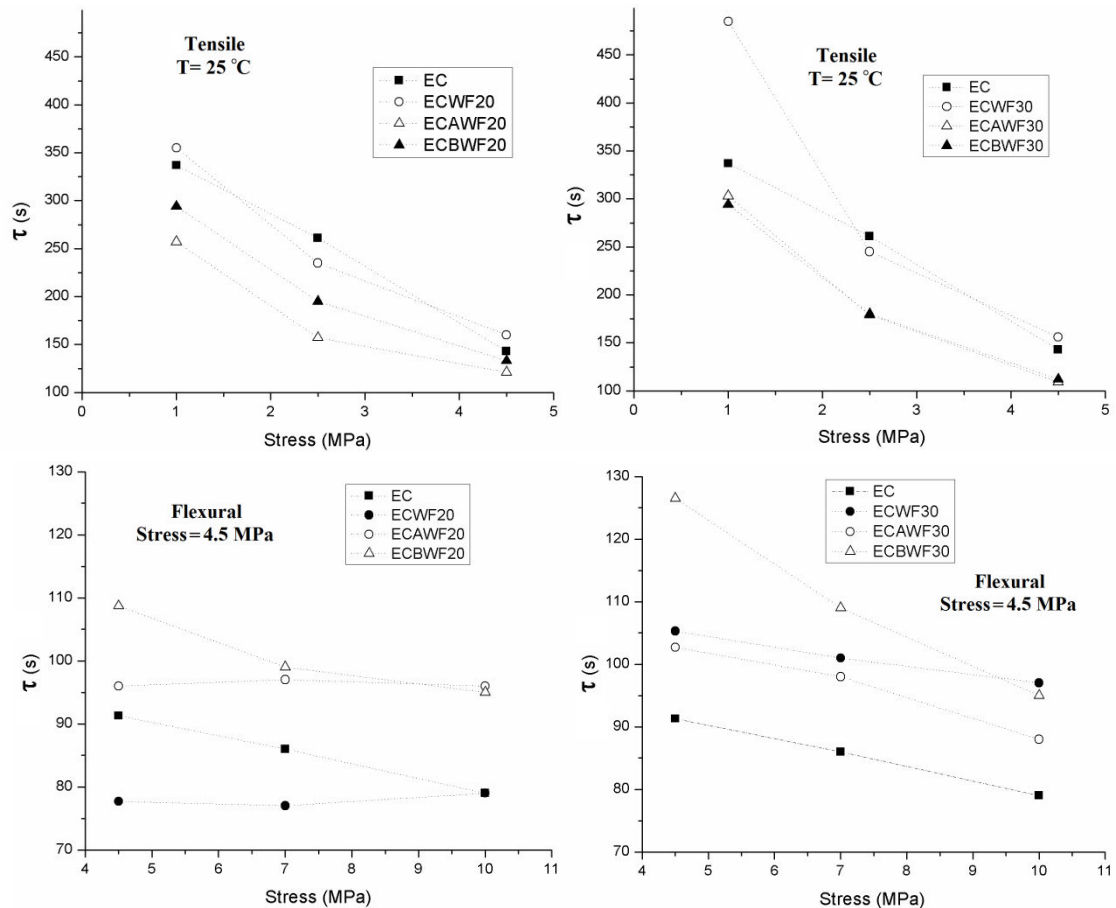
Παρατηρώντας και τις δύο ελαστικές σταθερές, είναι φανερό πως οι τιμές τους μεγαλώνουν με την αύξηση περιεκτικότητας σε ξύλο για τα σύνθετα με ίνες Arbocel, ενώ για τα ECLWF αυτή η συμπεριφορά αντιστρέφεται. Παρόμοια συμπεράσματα είχαν εξαχθεί με την ανάλυση των παραμέτρων του μοντέλου Findley. Σχετικά με τον ερπυσμό σε κάμψη, εντοπίζονται δύο διαφορές που αξίζει να αναφερθούν: (α) ενώ στον εφελκυσμό η ανοχή σε ερπυσμό του ECLWF30 μικραίνει, σε σύγκριση με τα άλλα σύνθετα των 30% περιεκτικότητας, οι ελαστικές σταθερές του είναι οι μεγαλύτερες στην κάμψη, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, (β) οι ίνες Lignocel, ειδικά για τα σύνθετα με περιεκτικότητα 20% σε ξύλο, δείχνουν να συνεισφέρουν με πιο αποτελεσματικό τρόπο στην ανοχή σε ερπυσμό στο πρωταρχικό στάδιο, σε σύγκριση με τα άλλα υλικά, στο πλαίσιο της αρκετά μεγαλύτερης επιβραδυντικής ελαστικότητας.

Στα Σχήματα 5.14 και 5.15 παρουσιάζεται ο χρόνος χαλάρωσης  $\tau$ , και η εξάρτηση του από την τάση και τη θερμοκρασία αντίστοιχα.

Παρατηρούμε μείωση του χρόνου χαλάρωσης με την αύξηση της τάσης, σε όλες τις περιπτώσεις, και χωρίς κάποια συγκεκριμένη συμπεριφορά μεταξύ των σύνθετων. Εκείνο που παρατηρείται είναι πως το ECAWF20 χαρακτηρίζεται από το

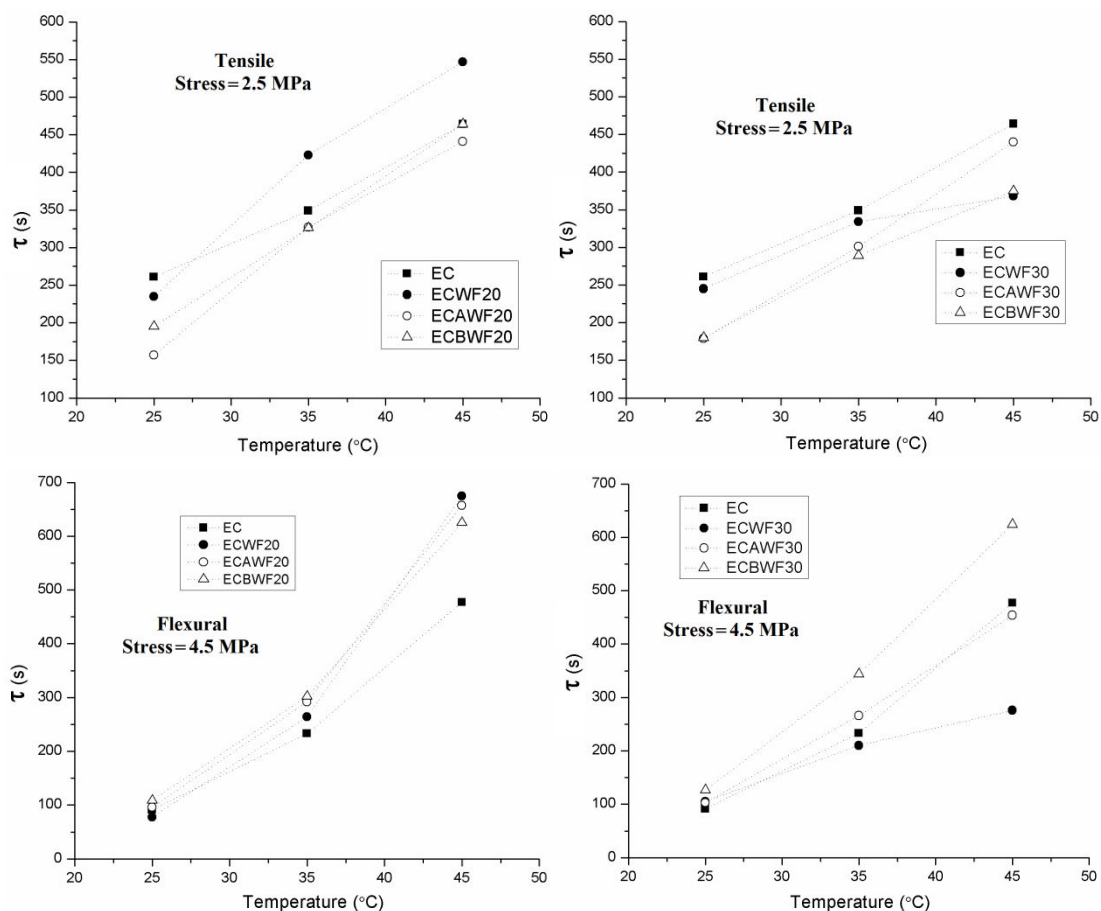
## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

χαμηλότερο χρόνο χαλάρωσης, και πως στη μεγάλη περιεκτικότητα, τα σύνθετα με ίνες Arboceel έχουν το χαμηλότερο χρόνο χαλάρωσης.



Σχήμα 5.14: Ο χρόνος χαλάρωσης των υλικών ως προς την τάση στους 25 °C

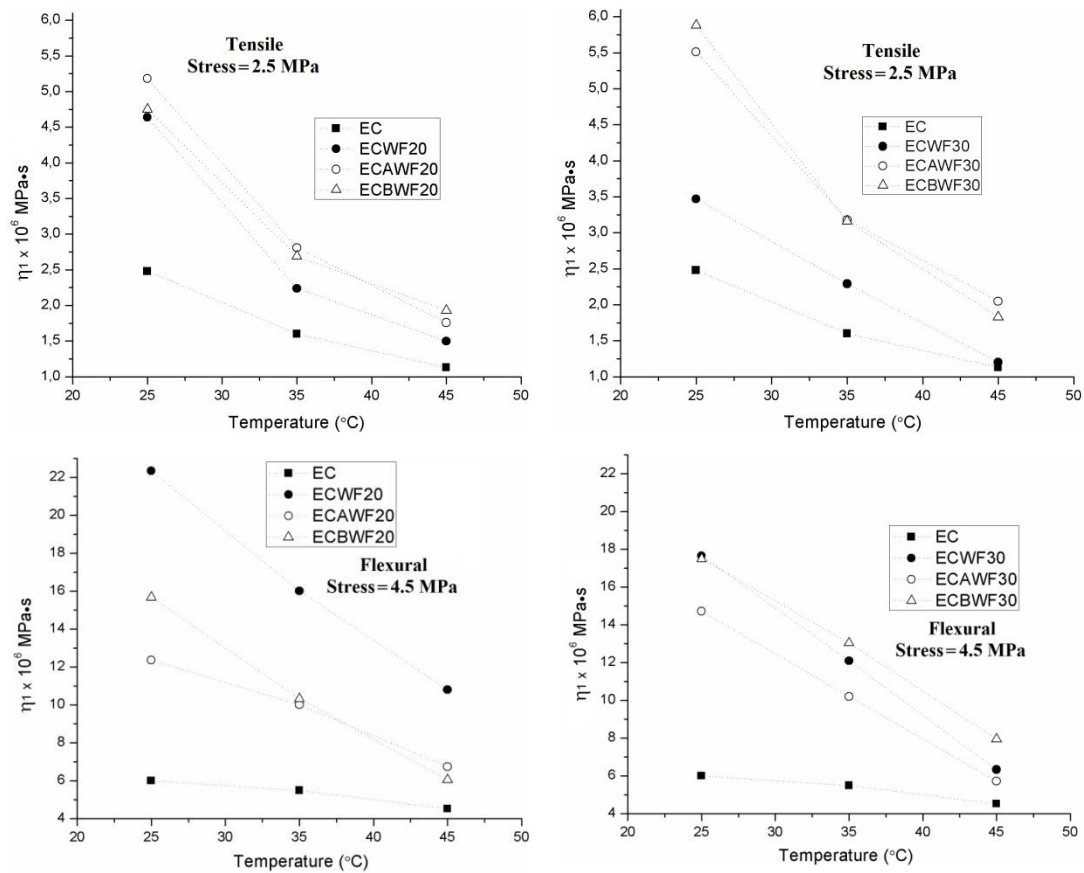
Γενικά οι υψηλότεροι χρόνοι χαλάρωσης παρατηρούνται για τα σύνθετα ECLWF, στον εφελκυστικό ερπυσμό, ενώ στην κάμψη για τα ECBWF. Η περιεκτικότητα σε ίνες δείχνει να επηρεάζει το χρόνο χαλάρωσης στα χαμηλά επίπεδα τάσης, με μια όχι σημαντική αύξηση, και για τους δύο τύπους ερπυσμού. Η τιμή της παραμέτρου σχεδόν ισοροπεί η μειώνεται στην υψηλή περιεκτικότητα και στα υψηλά επίπεδα τάσης. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία είναι σχεδόν γραμμική, με αύξηση της σταθεράς όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία.



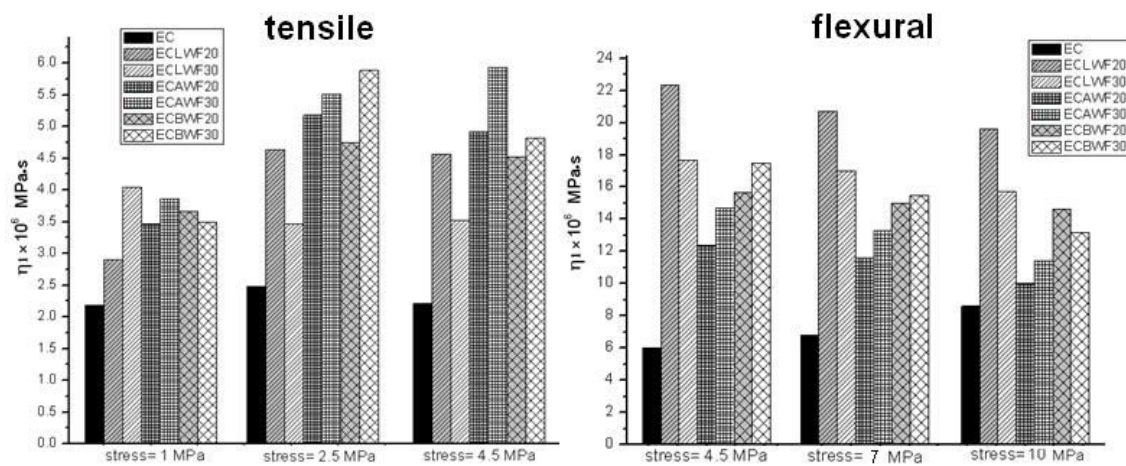
Σχήμα 5.15: Ο χρόνος χαλάρωσης των υλικών ως προς τη θερμοκρασία

Η σταθερά ελατηρίου  $\eta_1$ , η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη με το ρυθμό ερπυσμού σε μεγάλους χρόνους, μπορεί να συσχετιστεί με τη φθορά του κρυσταλλικού πολυμερούς ή των προσανατολισμένων μη κρυσταλλικών περιοχών [261]. Στα Σχήματα 5.16 και 5.17, παρουσιάζεται η εξέλιξη της σταθεράς για όλα τα υλικά ως προς τη θερμοκρασία και την τάση. Ομοίως και με τις άλλες σταθερές του μοντέλου Burger, η  $\eta_1$  μειώνεται σχεδόν γραμμικά με τη θερμοκρασία, λόγω της μεγαλύτερης κινητικότητας των μοριακών αλυσίδων στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Όπως φαίνεται, και για τους δύο τύπους ερπυσμού, η παράμετρος επηρεάζεται περισσότερο για τα σύνθετα, καθώς η κλίση των καμπυλών  $\eta_1$ -T, είναι αρκετά μεγαλύτερη, κυρίως για τον ερπυσμό σε κάμψη.

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



**Σχήμα 5.16:** Η παράμετρος  $\eta_1$  του μοντέλου Burger ως προς τη θερμοκρασία για όλα τα υλικά

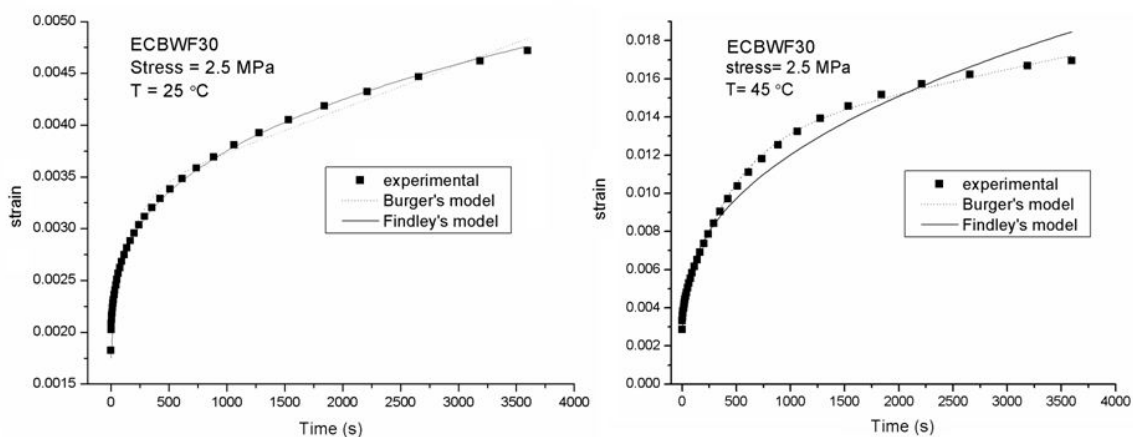


**Σχήμα 5.17:** Η παράμετρος  $\eta_1$  του μοντέλου Burger ως προς την τάση για όλα τα υλικά σε θερμοκρασία 25 °C

Όσον αφορά το Σχήμα 5.17 και την εξάρτηση από την τάση, κατ' αρχήν παρατηρούμε πως η παράμετρος είναι μεγαλύτερη για τα σύνθετα σε σχέση με το καθαρό πολυμερές. Γενικά η παράμετρος μειώνεται όσο ανεβαίνει το επίπεδο της

τάσης, ενώ υπάρχει μία διαφορετική συμπεριφορά, συγκρίνοντας ερπυσμό σε εφελκυσμό και σε κάμψη: στον εφελκυσμό, οι ίνες Arboceel φαίνεται να παρέχουν το μεγαλύτερο ιξώδες, ενώ στην κάμψη οι ίνες Lignocel. Σε όλες τις περιπτώσεις, όπως και στις ελαστικές σταθερές, η τιμή της παραμέτρου μειώνεται για τα ECLWF όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα, ενώ στα υπόλοιπα υλικά έχουμε αύξηση της  $\eta_1$  με την περιεκτικότητα. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο διαφορετικό τύπο της ίνας και στο μεγάλο μέγεθός της που οδηγεί σε σχηματισμό μεγάλων συσσωματωμάτων. Συνεπώς έχουμε ένα χειρότερο δίκτυο σε σχέση με τα άλλα σύνθετα στην 30% κ.β. περιεκτικότητα, με αποτέλεσμα να μη μεταφέρεται η τάση αποτελεσματικά από τη μήτρα στις ίνες μετά από ένα χρονικό διάστημα. Ο σχηματισμός εκτεταμένων συσσωματωμάτων πιθανόν να σχετίζεται και με χειρότερη προσκόλληση εγκλεισμάτων με πολυμερές και ευκολότερη δημιουργία φθοράς γύρω από τις διεπιφάνειες. Επίσης, συγκρίνοντας τη σταθερά σε εφελκυσμό και κάμψη, στην κοινή τάση των 4.5 MPa, παρατηρούμε πως για τη μήτρα η τιμή είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερη για την κάμψη, και 4-5 φορές μεγαλύτερη για τα σύνθετα. Αυτή είναι μια ένδειξη της περαιτέρω συνεισφοράς των ινών στη μειωμένη μόνιμη παραμόρφωση στον ερπυσμό σε κάμψη.

Η ποιότητα της προσαρμογής των δύο μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα, παρουσιάζεται αντιπροσωπευτικά στο σχήμα 5.18, για εφελκυστικό ερπυσμό.



**Σχήμα 5.18:** Προσαρμογή των μοντέλων, για συγκεκριμένο υλικό και τάση σε θερμοκρασίες 25 και 45 °C

Όσον αφορά το μοντέλο Findley, στους 25 °C, παρατηρούμε πολύ ακριβή προσαρμογή για ολόκληρη την καμπύλη, ενώ στους 45 °C παρατηρούμε αντιστροφή της εικόνας, με το μοντέλο Burger να προσαρμόζεται καλύτερα. Για πιο λεπτομερή εικόνα της προσαρμογής των δύο μοντέλων, παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  στον πίνακα 5.9.

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

	Συντελεστής συσχέτισης $R^2$							
	1 (25 °C)		2.5 (25 °C)		4.5 (25 °C)		2.5 (45 °C)	
	Burger	Findley	Burger	Findley	Burger	Findley	Burger	Findley
EC	0.992	0.999	0.991	0.999	0.984	0.999	0.997	0.982
ECLWF20	0.997	0.999	0.992	0.999	0.985	0.999	0.998	0.982
ECLWF30	0.996	0.999	0.992	0.999	0.985	0.999	0.995	0.982
ECAWF20	0.994	0.999	0.989	0.999	0.983	0.999	0.996	0.982
ECAWF30	0.993	0.999	0.990	0.999	0.980	0.998	0.997	0.983
ECBWF20	0.995	0.999	0.990	0.999	0.982	0.999	0.998	0.979
ECBWF30	0.992	0.999	0.990	0.999	0.980	0.999	0.995	0.989

Πίνακας 5.9: Τιμές του συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  για τα 2 μοντέλα

Από τον πίνακα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα μοντέλα μπορούν επαρκώς να προβλέψουν τη συμπεριφορά των συγκεκριμένων υλικών σε βραχύχρονο ερπυσμό, με το μοντέλο του Burger να παρουσιάζει μια ευαισθησία στην αύξηση της τάσης στους 25 °C, όμως να παρουσιάζει τεράστια ακρίβεια στη μεγαλύτερη θερμοκρασία. Η μη τέλεια προσαρμογή του στη χαμηλότερη θερμοκρασία πιθανόν να σχετίζεται με το γεγονός πως σε μικρό χρονικό διάστημα ερπυσμού, τα υλικά δεν παρουσιάζουν όλα τα στάδια του ερπυσμού, ελαστική απόκριση, πρωταρχικό και δευτερεύον στάδιο ερπυσμού, τα οποία τα περιγράφει η καταστατική του μοντέλου [255].

### 5.3.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετήθηκε η συμπεριφορά σε ερπυσμό σύνθετων βιοδιασπώμενων υλικών με ίνες ξύλου, μέσω χρησιμοποίησης δύο κοινών ιξωδοελαστικών μοντέλων για τη μοντελοποίηση της παραμόρφωσης ως συνάρτηση του χρόνου. Τα αποτελέσματα ερπυσμού για μικρό χρόνο φόρτισης, έδειξαν πως η ενσωμάτωση των ινών βοηθά στη μείωση της παραμόρφωσης σε όλες τις περιπτώσεις, προσθέτοντας δηλαδή μεγαλύτερη διαστατική σταθερότητα. Τόσο οι παράμετροι του μοντέλου Burgers, όσο και του μοντέλου Findley's, έδειξαν αξιοσημείωτη εξάρτηση από την τάση και τη θερμοκρασία, ενώ ο τύπος της ίνας και η περιεκτικότητα των ινών στο σύνθετο, επηρέασαν με διαφορετικό τρόπο τις παραμέτρους στους δύο τύπους παραμόρφωσης (εφελκυσμός, κάμψη). Τα εγκλείσματα γενικά επηρέασαν πολύ την ακαμψία, κάτι που φαίνεται από την αύξηση στις ελαστικές σταθερές  $E_1$  και  $E_2$  του μοντέλου Burgers. Επίσης συνέβαλαν στη βελτίωση του μόνιμου ιξώδους ( $\eta_1$ ). Η

---

συνεισφορά των ινών επιβεβαιώθηκε και από την ανάλυση του άλλου μοντέλου, κυρίως από τη σημαντική μείωση της παραμέτρου A.

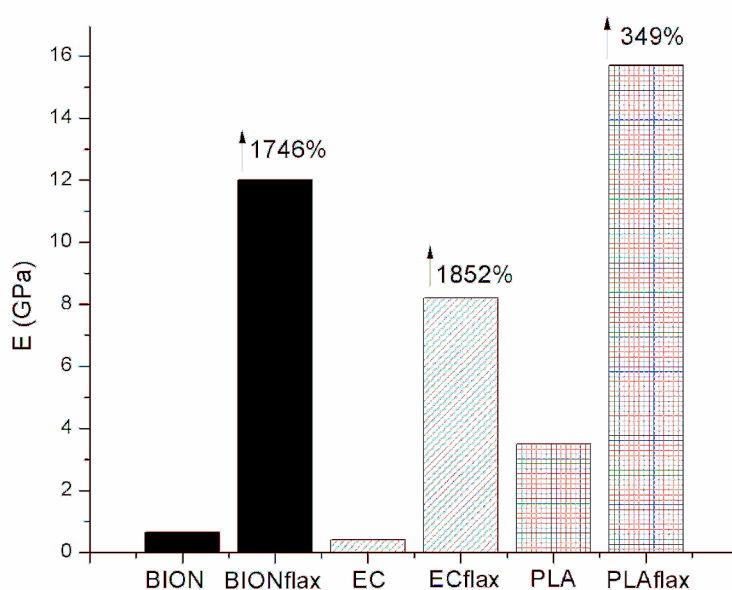
Όσον αφορά τον τύπο της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης, βρέθηκε πως η παραμόρφωση στον εφελκυστικό ερπυσμό είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με τον ερπυσμό σε κάμψη. Η ακαμψία αρχικά, παρατηρώντας την παράμετρο  $E_1$ , βλέπουμε πως είναι παρόμοια για τους δύο τύπους ερπυσμού. Η διαφορά έγκυται στο ότι στην κάμψη η παράμετρος φαίνεται σχεδόν ανεπηρέαστη από τη θερμοκρασία σε αντίθεση με τον εφελκυσμό. Ένα άλλο ενδιαφέρον σημείο είναι πως ο χρόνος χαλάρωσης  $\tau$ , και στις δύο περιπτώσεις, έχει ισχυρή εξάρτηση από την τάση και τη θερμοκρασία αλλά με διαφορετικό τρόπο: με την αύξηση της θερμοκρασίας ο χρόνος χαλάρωσης αυξάνεται, ενώ μειώνεται με την αύξηση του φορτίου, κυρίως για το εφελκυστικό σε όλα τα υλικά.

Μεταξύ των σύνθετων, και τα δύο μοντέλα αποκάλυψαν πως οι μακρές ίνες ακατέργαστου ξύλου προσέδωσαν τη μεγαλύτερη ενίσχυση για την 20% περιεκτικότητα σε ίνες, πιθανόν λόγω της διαφορετικής φύσης η/και του μεγαλύτερου μήκους τους. Στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα από την άλλη, στον εφελκυστικό ερπυσμό, οι συγκεκριμένες ίνες πιθανόν λόγω μεγαλύτερης συσσωμάτωσης και χειρότερης πλέον προσκόλλησης με τη μήτρα παρέχουν τη μικρότερη ενίσχυση. Κάτι τέτοιο δε συμβαίνει όμως στην κάμψη, τουλάχιστον σε μεγάλο βαθμό. Φαίνεται πως η αδυναμία σύνδεσης μήτρας-εγκλείσματος που αναδεικνύεται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα δεν έχει τόσο αρνητική επίπτωση στην κάμψη. Οι άλλες ίνες, ειδικά οι μικρότερες ArboceI, παρέχουν τη μεγαλύτερη σταθερότητα σε ερπυσμό και στους δύο τύπους φόρτισης και παρέχουν μεγαλύτερη ενίσχυση με την αύξηση της περιεκτικότητας, λόγω καλύτερης προσκόλλησης τους στη μήτρα.

## 5.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΠΟ ΛΙΝΑΡΙ

### 5.4.1 ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ-ΚΑΜΨΗ

Η μηχανική απόκριση των βιο-σύνθετων υλικών μελετήθηκε μέσω πειραμάτων εφελκυσμού στην κατεύθυνση των ινών, με δοκίμια μήκους 42 mm και πλάτους 6 mm, και μέσω πειραμάτων κάμψης, με πλάτος 12.7 mm και απόσταση μεταξύ των στηριγμάτων ίση με 25.4 mm. Στα σχήματα 5.19 και 5.20, φαίνονται το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή σε εφελκυσμό των υλικών σε σύγκριση και με την αντίστοιχη καθαρή μήτρα τους, ενώ στο σχήμα 5.21 παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης του εφελκυσμού των σύνθετων υλικών για τη μεταξύ τους σύγκριση. Στα σχήματα 5.22 και 5.23 παρουσιάζονται οι οι καμπύλες τάσης-επιμήκυνσης του πειράματος της κάμψης των σύνθετων υλικών, και συγκεντρωτικά η αντοχή των υλικών σε κάμψη συγκριτικά και με το αντίστοιχο καθαρό πολυμερές.

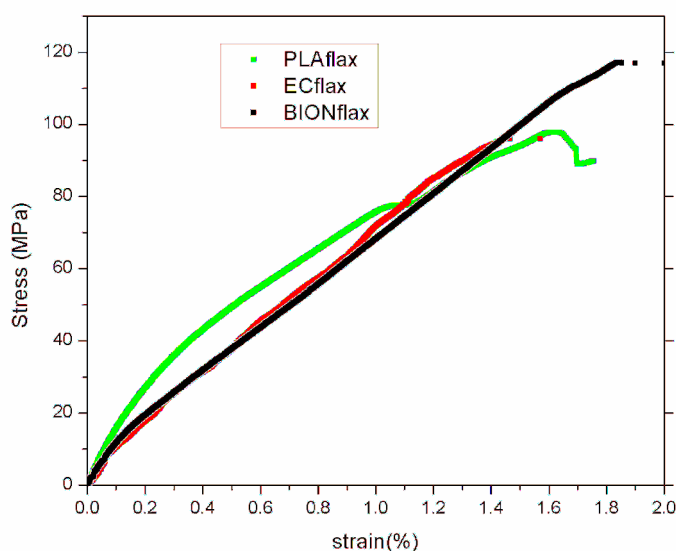


Σχήμα 5.19: Μέτρο ελαστικότητας των σύνθετων υλικών σε σχέση με το καθαρό πολυμερές τους

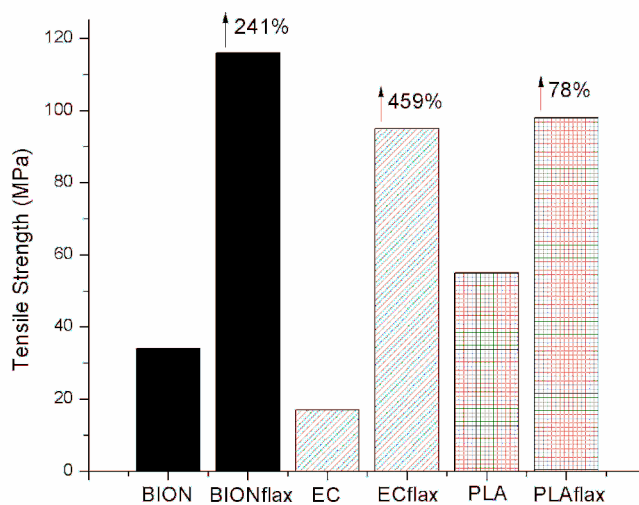
Και για τις δύο δοκιμές, όπως ήταν αναμενόμενο, το σύνθετο με μήτρα PLA (PLAflax), παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ακαμψία σε σχέση με τα υπόλοιπα σύνθετα. Παρ'όλα αυτά, η εφελκυστική αντοχή του συγκεκριμένου υλικού είναι μικρότερη του BIONflax και σχεδόν ίση με το ECflax, κάτι το οποίο οφείλεται στην χειρότερη



συγκριτικά σύνδεση πολυμερούς και ίνας. Καθότι η μήτρα PLA έχει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τα άλλα δύο υλικά, συμπεραίνουμε πως η προσκόλληση της ίνας στη μήτρα δεν είναι αρκετά επαρκής, ώστε να αναδειχθεί η τελική αντοχή του υλικού. Αντίθετα με το μέτρο ελαστικότητας, η αντοχή εξαρτάται άμεσα από την ποιότητα της ενδιάμεσης φάσης, εφόσον για το συγκεκριμένο μηχανικό μέγεθος έχουμε περάσει σε μη αμελητέες παραμορφώσεις [272], όπου πλέον η ενδιάμεση φάση παίζει κρίσιμο ρόλο στη μεταφορά του φορτίου από τη μία φάση στην άλλη.



**Σχήμα 5.20:** Καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης σε εφελκυσμό των σύνθετων υλικών σε σχέση με το καθαρό πολυμερές τους

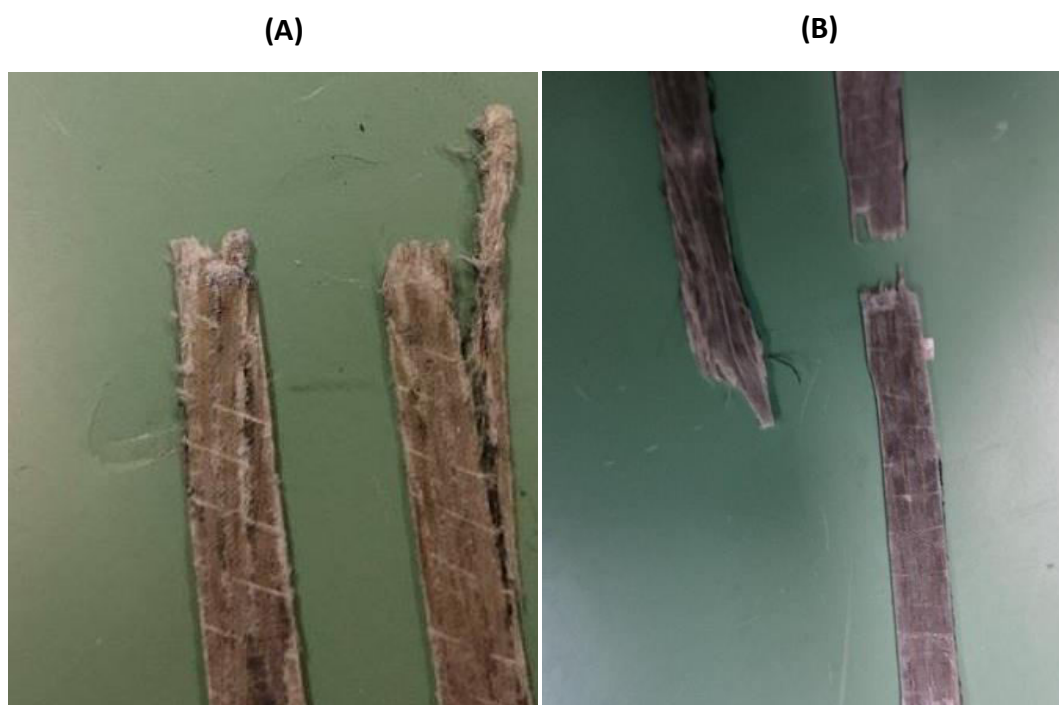


**Σχήμα 5.21:** Αντοχή σε εφελκυσμό των σύνθετων υλικών σε σχέση με το καθαρό πολυμερές τους

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Στην Εικόνα 5.4, απεικονίζονται τα δοκίμια μετά τη θραύση τους, με φανερές τις ανώμαλες επιφάνειες θραύσης λόγω των ινών και των αποκολλήσεων τους με την πολυμερική μήτρα.

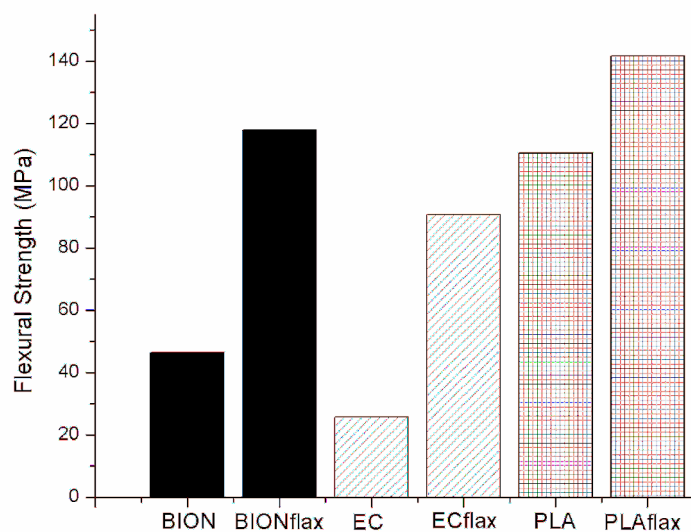
Στην κάμψη, από την άλλη, δεν αναδεικνύεται αυτό το φαινόμενο, και η πολύ μεγάλη αντοχή σε κάμψη του PLA (~100 MPa), δίνει την υπεροχή σε ιδιότητες στο αντίστοιχο σύνθετο του (σχήμα 5.22, 5.23), παρόλο που συγκριτικά με τη μήτρα η ποσοστιαία αύξηση της αντοχής (~20%) είναι αρκετά μικρότερη από τα άλλα δύο υλικά όπου η αύξηση είναι της τάξεως του 100%. Η ίδια τάση παρατηρείται και στον εφελκυσμό για τη σύγκριση των πολυμερών και των αντίστοιχων σύνθετων τους ως προς τα μηχανικά μεγέθη.



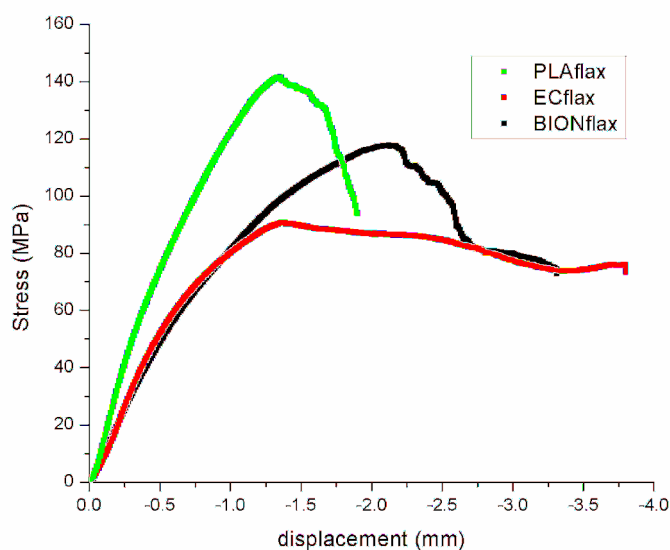
Εικόνα 5.4: Δοκίμια εφελκυσμού (A) PLAflax, (B) BIONflax, μετά από θραύση

Θεωρείται πως σημαντικό ρόλο για την προσκόλληση των ινών διαδραματίζει η διαφορά της χημείας των 2 φάσεων. Η χρήση συμβατοποιητή αναμένεται να βελτιώνει την προσκόλληση, αλλά είναι άγνωστο σε τι βαθμό θα το έκανε για κάθε υλικό, καθώς πρόκειται για διαφορετικά πολυμερή. Σε αντίστοιχες εργασίες, για μήτρα BioPolle® [226, 273] και PLA [216], η αντοχή σε εφελκυσμό δε βελτιωνόταν με την προσθήκη των ινών, όμως στις συγκεκριμένες περιπτώσεις τα υλικά είχαν υποστεί ανάμιξη και οι ίνες ήταν μη προσανατολισμένες και πιο κοντές. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο, αποφεύγουμε τις διατμητικές τάσεις που θα δεχτούν τα υλικά με την ανάμιξη, τα σπασίματα των ινών, και τέλος πετυχαίνουμε τον

επιθυμητό προσανατολισμό τους. Όσον αφορά το PLA, το οποίο έχει μελετηθεί περισσότερο ως μήτρα για τέτοιου είδους σύνθετα υλικά, υπάρχει ένδειξη πως η ψαθυρότητά του λειτουργεί αρνητικά στην προσκόλληση μιας φυσικής ίνας, κάτι που φαίνεται από τη βελτίωση που παρουσιάζει το σύνθετο υλικό όταν χρησιμοποιηθεί πλαστικοποιητής, ο οποίος πλέον λειτουργεί ως συμβατοποιητής μεταξύ των δύο φάσεων [216]. Η παραμόρφωση θραύσης όλων των σύνθετων υλικών μειώθηκε αρκετά, όπως αναμενόταν, και ήταν ίση με 1.6-1.7% για όλα τα υλικά.



Σχήμα 5.22: Αντοχή σε κάμψη των σύνθετων υλικών σε σχέση με το καθαρό πολυμερές τους

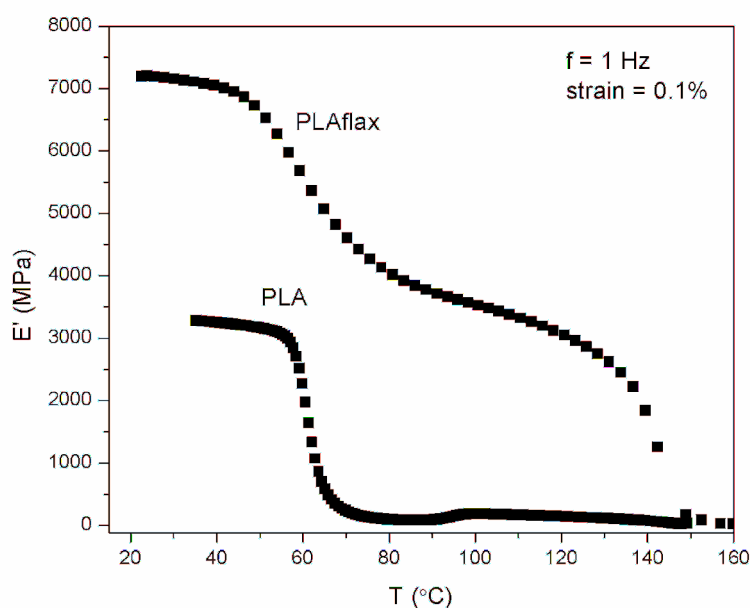


Σχήμα 5.23: Καμπύλες τάσης-επιμήκυνσης σε κάμψη των σύνθετων υλικών σε σχέση με το καθαρό πολυμερές τους

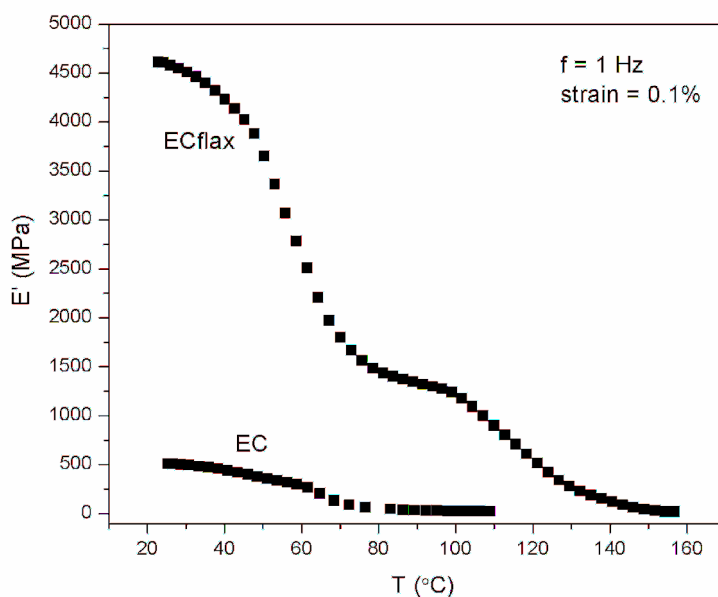
### 5.4.2 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Τα πειράματα δυναμικής μηχανικής ανάλυσης, πραγματοποιήθηκαν σε αρπάγη κάμψης, με παραμόρφωση 0.1%, σε συχνότητα 1 Hz. Στα σχήματα 5.24-5.26, παρουσιάζεται το μέτρο αποθήκευσης των υλικών σε σύγκριση με το αντίστοιχο καθαρό πολυμερές, ενώ στο σχήμα 5.27 γίνεται σύγκριση για τα 3 σύνθετα μεταξύ τους. Στα σχήματα 5.28, 5.29 παρουσιάζεται το μέτρο απωλειών των 2 σύνθετων υλικών σε σχέση με το πολυμερές.

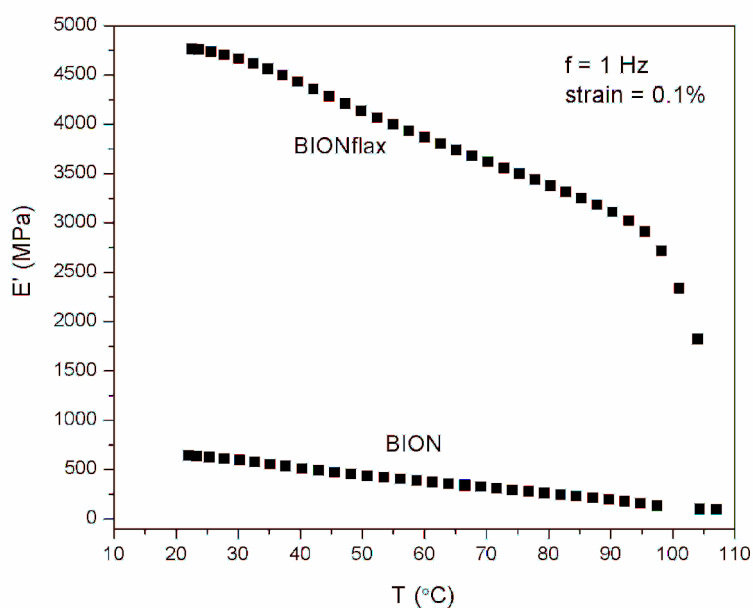
Η ενίσχυση που παρέχουν οι ίνες λιναριού είναι φανερή για όλα τα υλικά, με παρόμοια τάση με τις μηχανικές μετρήσεις όσον αφορά την αναλογία ενίσχυσης για κάθε υλικό ξεχωριστά. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα PLAflax και ECflax, όπου στα γραφήματα τους μπορούμε να δούμε όλες τις μεταβάσεις (ενώ όχι στο BIONflax όπου η  $T_g$  του είναι εκτός του εύρους θερμοκρασιών που μελετάμε). Όπως φαίνεται, η υαλώδης μετάβαση παρουσιάζεται με μια πολύ απότομη πτώση στο μέτρο αποθήκευσης των 2 αντίστοιχων καθαρών πολυμερών τους στο εύρος 60-75 °C, ενώ στα αντίστοιχα βιο-σύνθετα έχουμε την ίδια μετάβαση σε ελαφρώς μεγαλύτερο εύρος, και όπως βλέπουμε στη συνέχεια, μια ομαλά γραμμική πτώση του μέτρου αποθήκευσης μέχρι την κατάρρευση του υλικού. Με τη μέθοδο DSC βρέθηκε πως μόνο στο ECflax συμβαίνει ψυχρή κρυστάλλωση περίπου στους 106 °C, η οποία όμως δεν αντικατοπτρίζεται στο μέτρο αποθήκευσης.



Σχήμα 5.24: Μέτρο αποθήκευσης του PLAflax σε σχέση με το καθαρό πολυμερές του



**Σχήμα 5.25:** Μέτρο αποθήκευσης του ECflax σε σχέση με το καθαρό πολυμερές του

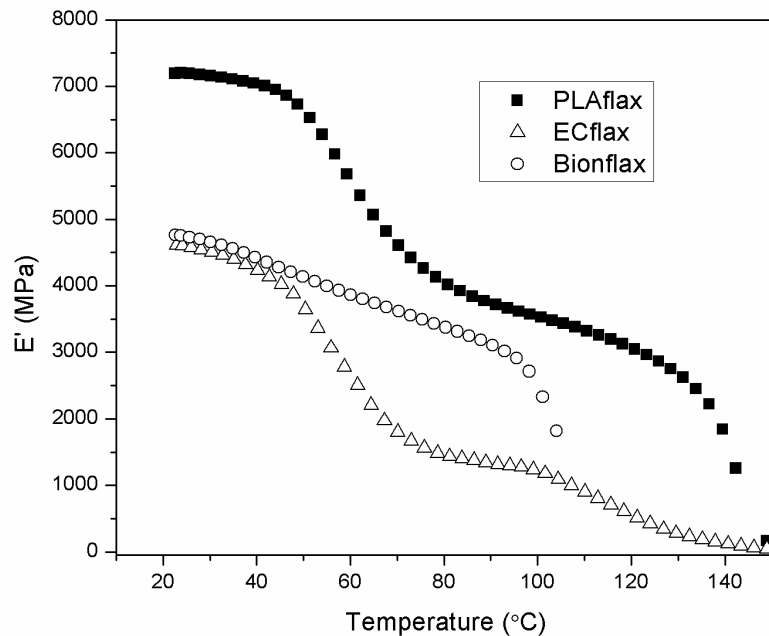


**Σχήμα 5.26:** Μέτρο αποθήκευσης του BIONflax σε σχέση με το καθαρό πολυμερές του

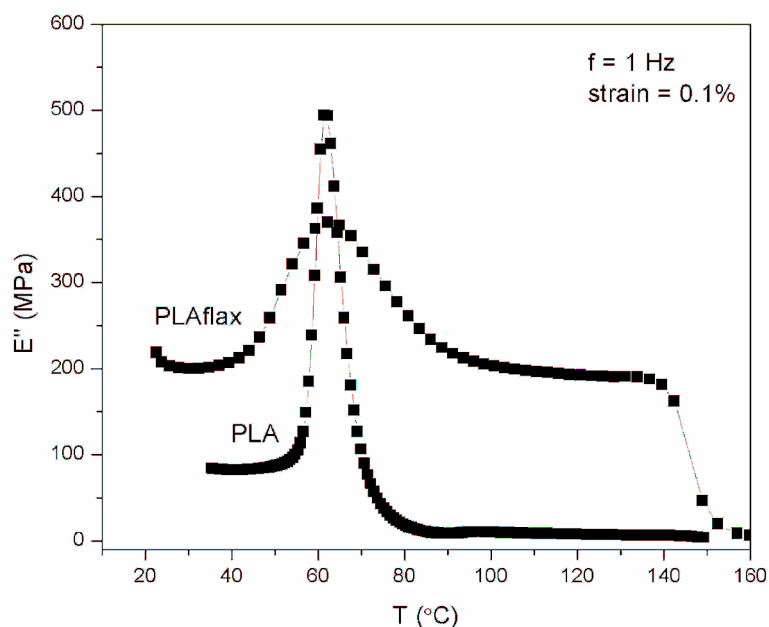
Σε παλαιότερη εργασία για PLA/flax βρέθηκε βήμα στο μέτρο αποθήκευσης του σύνθετου στους 80 °C λόγω ψυχρής κρυστάλλωσης [216], κάτι που δε βρέθηκε στη παρούσα εργασία, ούτε στο θερμογράφημα του υλικού. Και για τα δύο υλικά παρατηρείται πως μετά τους 80 °C, ενώ η μήτρα έχει αποδυναμωθεί σχεδόν πλήρως, οι ίνες κρατούν υψηλό το μέτρο αποθήκευσης μέχρι και πάνω από τους

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

100 °C. Και τα 2 υλικά μαλακώνουν χαρακτηριστικά πιο ομαλά μετά την υαλώδη μετάβαση αλλά και κατά τη διάρκειά της.



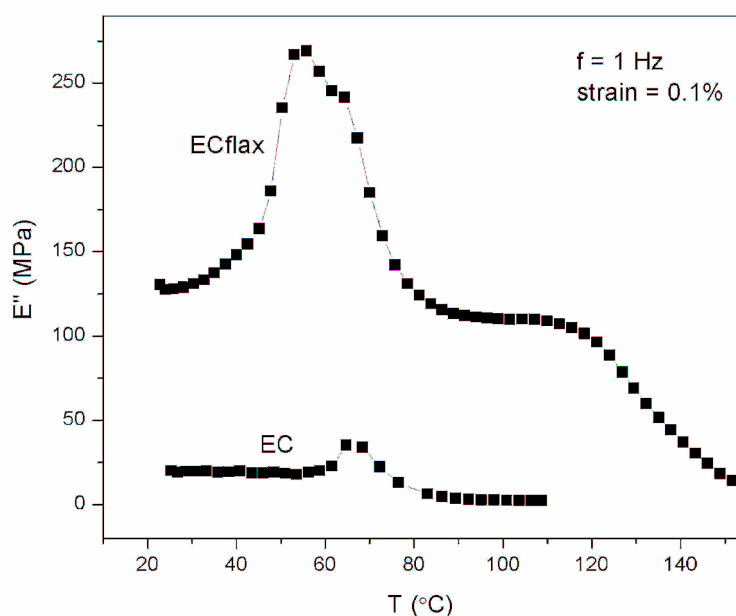
Σχήμα 5.27: Μέτρο αποθήκευσης των σύνθετων υλικών



Σχήμα 5.28: Μέτρο απωλειών του PLAflax σε σχέση με το καθαρό πολυμερές του

Η ενισχυτική δράση των ινών φαίνεται και στο μέτρο απωλειών των υλικών, αρκετά περισσότερο αναλογικά στο ECflax. Άξιο παρατήρησης είναι το αρκετά μεγαλύτερο εύρος της μετάβασης, που αποδίδεται με πιο φαρδιά κορυφή του  $E''$

γύρω στους 60 °C. Αυτό αποδίδεται στο μεγαλύτερο εύρος κατανομής των χρόνων χαλάρωσης [216, 274], οι οποίοι εξαρτώνται από το βαθμό σύζευξης των πολυμερικών αλυσίδων και το επίπεδο των μοριακών αλληλεπιδράσεων. Στην περίπτωση αυτή, οι φαρυδιές αυτές κορυφές εικάζεται πως οφείλονται στο ότι τα μόρια των πολυμερών βρίσκονται σε διαφορετικά περιβάλλοντα (μακριά από την ίνα, κοντά στην ίνα, εγκλωβισμένα στην ίνα κτλ.), οπότε έχουν και διαφορετική  $T_g$  και κρυσταλλικότητα. Έτσι μεγαλώνει το εύρος των χρόνων χαλάρωσης του βιοσύνθετου υλικού και για τις δύο περιπτώσεις μας, κυρίως για το PLAflax.



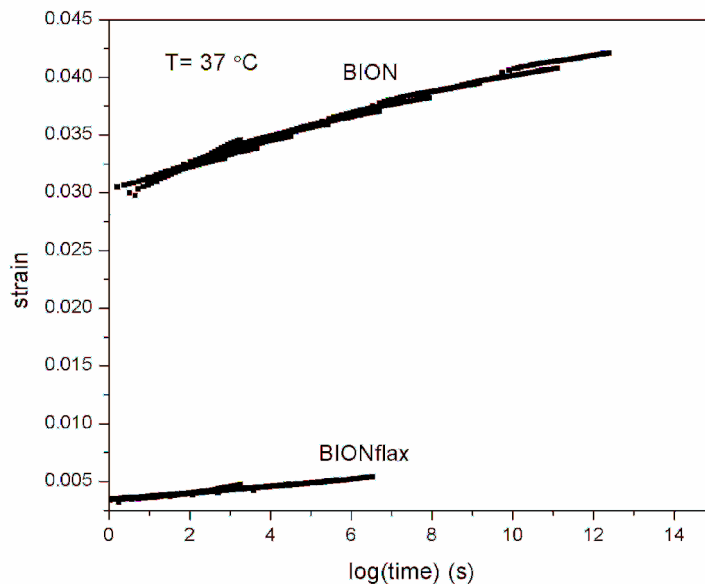
Σχήμα 5.29: Μέτρο απωλειών του ECflax σε σχέση με το καθαρό πολυμερές του

### 5.4.3 ΕΡΠΥΣΜΟΣ

Για τη μελέτη της απόκρισης σε ερπυσμό και την προσπάθεια να γίνει όσο το δυνατόν καλύτερη πρόβλεψη της μακρόχρονης απόκρισης των υλικών, εφαρμόστηκε η αρχή υπέρθεσης χρόνου θερμοκρασίας, εφαρμόζοντας σταθερή τάση 20 MPa σε κάμψη, ξεκινώντας από τους 37 °C και με βήμα 5 °C, για 30 λεπτά σε κάθε βήμα. Στα σχήματα 5.30-5.32 φαίνεται η σύγκριση του κάθε σύνθετου υλικού με το αντίστοιχο πολυμερές, ενώ στο σχήμα 5.33 γίνεται η σύγκριση της απόκρισης σε ερπυσμό των 3<sup>ων</sup> σύνθετων υλικών. Κατ'αρχήν, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.33, η μέθοδος δείχνει να δημιουργεί ομαλές κύριες καμπύλες, όχι σε τόσο ικανοποιητικό βαθμό στην περίπτωση του ECflax. Επιλέχθηκε σχετικά μεγάλο

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

φορτίο, και θερμοκρασία ελαφρώς μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία δωματίου. Όπως βλέπουμε στα σχήματα, οι συγκεκριμένες συνθήκες οδηγούν σε αστοχία τα 2 από τα 3 καθαρά πολυμερή (PLA, Ecnio®), ενώ είναι εμφανής η βελτίωση της απόκρισης λόγω της παρουσίας των ινών.

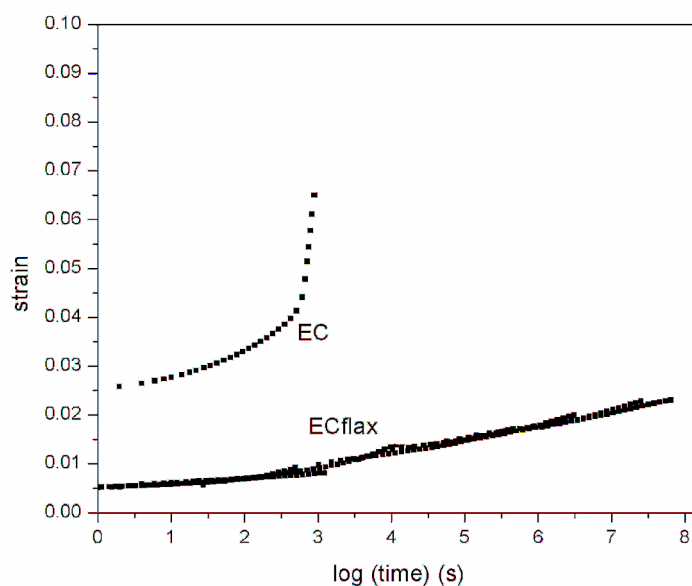


Σχήμα 5.30: Απόκριση σε ερπυσμό του BIONflax σε σχέση με το καθαρό πολυμερές του

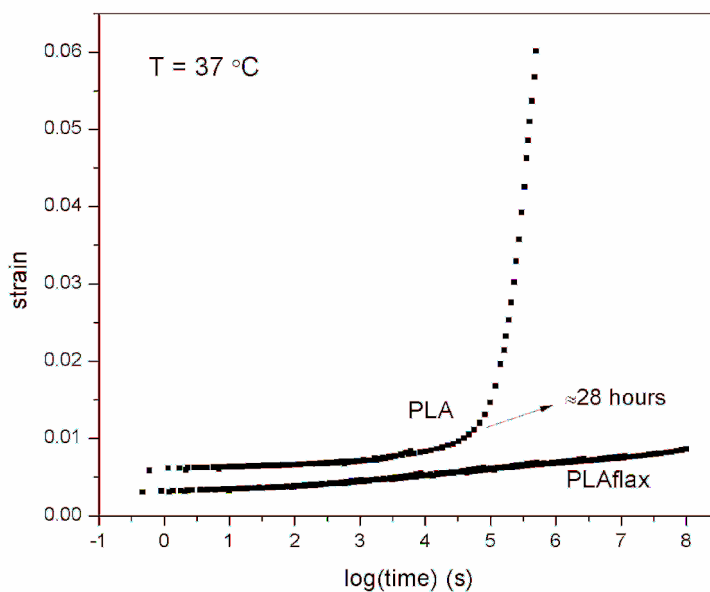
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το BIONflax, όπου οι παραμορφώσεις, σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές, είναι σε πολύ μεγάλο βαθμό μικρότερες. Στο PLAflax, η διαφορά δεν είναι τόσο μεγάλη σε σύγκριση με τη μήτρα, όμως αναδεικνύεται η μακρόχρονη προσφορά των εγκλεισμάτων, αφού μετά από μια περίπου ημέρα ερπυσμού, έχουμε ξαφνική αστοχία της μήτρας, πιθανόν λόγω της ψαθυρής φύσης του PLA, το οποίο δε μπορεί να φέρει το συγκεκριμένο φορτίο για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, ενώ το σύνθετο PLAflax υπολογίζεται να έχει παραμορφωθεί 0.87% μετά από 3.5 χρόνια περίπου. Ακόμα μεγαλύτερη ανοχή μακροχρόνια, έχει το BIONflax, και μάλιστα σε μια υπό μελέτη θερμοκρασία μεγαλύτερη από την  $T_g$  του. Ενώ οι ιδιότητες σε κάμψη, στο στατικό πείραμα, είναι καλύτερες για το PLAflax, παρατηρούμε κάτι επιπλέον στον ερπυσμό: Ενώ η αρχική παραμόρφωση, για το συγκεκριμένο φορτίο, είναι μικρότερη για το σύνθετο PLAflax, προβλέπεται πως μετά από 18 λεπτά ερπυσμού περίπου, το BIONflax θα έχει καλύτερη απόκριση από εκείνο το σημείο και ύστερα, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.33. Σε αυτό το φαινόμενο, πιθανολογείται πως ευθύνεται η χειρότερη προσκόλληση των ινών στο PLA, η οποία δεν αναδείχθηκε στο στατικό πείραμα της κάμψης, όμως μακροχρόνια το υλικό, φέροντας το φορτίο, αδυνατεί να αντισταθεί από ένα χρονικό σημείο και ύστερα τόσο ικανοποιητικά όσο το BIONflax λόγω του



ότι με το χρόνο και όντας υπό παραμόρφωση συνεχώς η ενδιάμεση φάση ίνας-PLA αδυνατεί όλο και περισσότερο σταδιακά. Παρ'όλα αυτά, το σύνθετο υλικό δεν αστοχεί ύστερα απο πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Το ECflax, έχει αρκετά χειρότερη απόκριση σε ερπυσμό σε σχέση με τα άλλα δύο σύνθετα, πιθανόν λόγω της πιο αδύναμης μήτρας και της μη ικανοποιητικής μεταφοράς της τάσης στις ίνες μέσω της ενδιάμεσης φάσης.

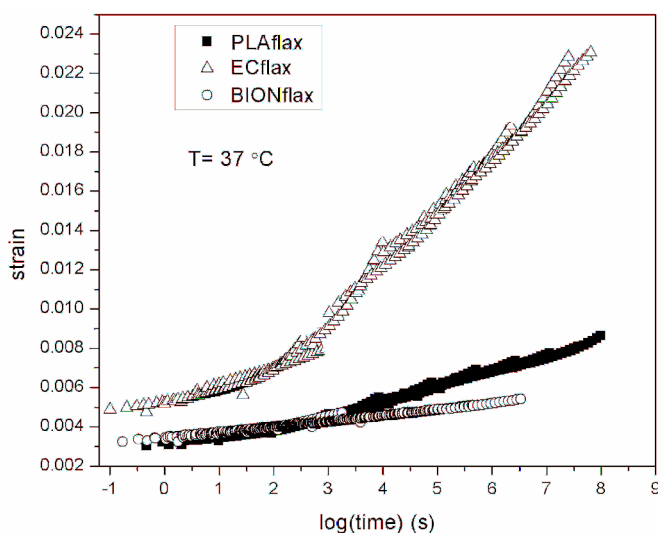


**Σχήμα 5.31:** Απόκριση σε ερπυσμό του ECflax σε σχέση με το καθαρό πολυμερές του



**Σχήμα 5.32:** Απόκριση σε ερπυσμό του PLAflax σε σχέση με το καθαρό πολυμερές του

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



Σχήμα 5.33: Απόκριση σε ερπυσμό των σύνθετων υλικών

### 5.4.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα παράγραφο μελετήθηκε η επίδραση των ινών από λινάρι, σε ποσοστό 22% κ.β., ως έγκλεισμα σε 3 βιοδιασπώμενες μήτρες. Ο τρόπος παρασκευής, πλεονεκτεί στο ότι αποφεύγεται η ανάμιξη, και ως συνέπεια έχουμε σύνθετο υλικό με προσανατολισμένες ίνες, χωρίς σπασίματα, και μικρότερη φθορά του υλικού γενικά με την αποφυγή των διατμητικών τάσεων και των μεγάλων θερμοκρασιών που θα μείωναν την απόδοση του υλικού. Η ενίσχυση στην κατεύθυνση των ινών είναι χαρακτηριστικά μεγάλη για όλα τα υλικά. Η περίπου 1800% αύξηση του μέτρου ελαστικότητας για τα σύνθετα BIONflax και ECflax, η σημαντική αύξηση της αντοχής τους (459% για το ECflax) και η αρκετά βελτιωμένη απόκριση σε ερπυσμό, ειδικά για το BIONflax, μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως παρότι δε χρησιμοποιήθηκε συμβατοποιητής για την καλύτερη προσκόλληση των βιο-ινών στη μήτρα, είχαμε αποτελεσματική μεταφορά τάσης από τη μήτρα στις ίνες. Η χρήση προσθετικού πιστεύεται πως θα αναδείξει περισσότερο το σύνθετο PLAflax, το οποίο αναλογικά με τη μήτρα του ενισχύθηκε λιγότερο από τα υπόλοιπα υλικά, λόγω πιο αδύναμης σύνδεσης πολυμερούς-εγκλείσματος. Η ψαθυρή του φύση είναι βέβαιο πως θα δημιουργήσει μικρορωγμές κατά τη διάρκεια φορτίσεων, ειδικά στην περιοχή της ενδιάμεσης φάσης, και συνεπώς σταδιακή αποδυνάμωσή της, αλλά και όλου του σύνθετου συνολικά. Παρόλα αυτά, η απόκρισή του σε ερπυσμό κρίνεται ικανοποιητική, όμως με τις παρούσες συνθήκες παρασκευής και χωρίς προσθετικά, το πολυμερές Bionolle® φαίνεται να είναι η ιδανικότερη μήτρα για τον συγκεκριμένο τύπο σύνθετου υλικού.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο κύριος μηχανισμός διάσπασης του πολυγαλακτικού οξέος είναι η χημική υδρόλυση στην οποία υπόκειται η ασταθής ραχοκοκκαλιά του. Αρχικά το νερό διεισδύει στον κύριο όγκο του πολυμερούς και υδρολύει τους δεσμούς εστέρα, κυρίως εκείνους στις άμορφες περιοχές, και μετατρέπει τις μακρές αλυσίδες σε κοντύτερα υδατοδιαλυτά τμήματα [30]. Εκτός της υδρόλυσης, υλικά όπως το PLA διασπώνται και κατά τη θερμική επεξεργασία, με αποτέλεσμα τη μείωση του μοριακού βάρους του υλικού, γεγονός που επηρεάζει τις θερμομηχανικές ιδιότητες του υλικού, όπως για παράδειγμα την τελική αντοχή του [147, 275]. Άλλη διάσπαση στην οποία υπόκειται το PLA, είναι η ενζυματική διάσπαση η οποία έχει 2 βήματα: αρχικά απορροφάται το ένζυμο στην επιφάνεια του υποστρώματος και στη συνέχεια συμβαίνει υδρόλυση των δεσμών εστέρα [276]. Κάποια αναφερθέντα ένζυμα που επιδρούν στο υλικό, είναι η αλκαλική πρωτεάση, πρωτεάσες σερίνης όπως ελαστάση, τρυψίνη, σουπτιλίσίνη και α-χυμοθρυψίνη [277], και επιδερμινάσες [277].

Η συμπεριφορά του υλικού κατά τη διάσπαση εξαρτάται από το μοριακό βάρος και την κρυσταλλικότητα του PLA [278]. Παλαιότερες μελέτες έδειξαν πως η διάσπαση του ενισχύεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας [279]. Η θερμοκρασία, παρουσία οξυγόνου, προκαλεί θερμική οξείδωση, ενώ η υγρασία προκαλεί υδρόλυση. Σε προηγούμενη μελέτη φάνηκε πως η διάσπαση του PLA συμβαίνει με αρκετά γρήγορο ρυθμό σε θερμοκρασία 50 C° ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οι μηχανικές ιδιότητες υποβαθμιζόντουσαν με αργό

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ρυθμό [280]. Γενικά, η (βιο)διασπασιμότητα του PLA θεωρείται να έχει θετικές αλλά και αρνητικές πλευρές. Θετικό είναι το γεγονός πως μετά τη χρήση του, δύναται να απορριφθεί ή να κομποστοποιηθεί, σχηματίζοντας μη βλαβερά προϊόντα [280]. Αρνητική πλευρά είναι η υποβάθμιση που υφίσταται κατά την επεξεργασία του. Επίσης για κάποιες εφαρμογές ο ρυθμός διάσπασης του θεωρείται πολύ αργός (μέχρι και 1 χρόνο), όμως κάτι τέτοιο σε κάποιες περιπτώσεις, όπως βιοϊατρικές εφαρμογές, είναι επιθυμητό.

Όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 4, οι θερμομηχανικές και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του πολυγαλακτικού οξέος και διάφορων νανοσύνθετων του έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό. Επίσης έχει ελεγχθεί η βιοδιασπασιμότητα της μήτρας πολυγαλακτικού οξέος λόγω παραμονής της στο χώμα [281-283], κυρίως για μετρήσεις μικροβιακής δραστηριότητας, σε συνθήκες κομποστοποίησης [284], σε συνθήκες υδρόλυσης [285, 286] και σε άλλες συνθήκες. Παρ'όλα αυτά, η επίδραση των νανοεγκλεισμάτων στη διάσπαση λόγω υδρόλυσης ή γενικά στη βιοδιάσπαση του υλικού, έχει μελετηθεί σε μικρότερο βαθμό [240, 287-290]. Πάνω σε αυτό το ζήτημα, υπάρχουν αντικρουόμενα αποτελέσματα σχετικά με το ρόλο που διαδραματίζουν τα εγκλείσματα στην αντίσταση του PLA στη διάσπαση [291]. Αρκετοί ερευνητές έχουν παρατηρήσει επιτάχυνση στο ρυθμό διάσπασης του PLA λόγω εγκλεισμάτων μοντοριλλονίτη [129, 287, 288, 292]. Σε μελέτη νανοσύνθετων PLA με νανοσωματίδια πυριτίας, έχει αναφερθεί πως η υδρολυτική διάσπαση του PLA ξεκινάει στη διεπιφάνεια μήτρας-εγκλείσματος και στη συνέχεια προχωράει στον κύριο όγκο [240]. Η καταλυτική επιρροή των φυλλόμορφων νανοπηλών στη διάσπαση κάτω από υδρόλυση ή στη βιοδιάσπαση, έχει παρατηρηθεί και για άλλους αλειφατικούς πολυεστέρες [293, 294]. Σύμφωνα πάλι με άλλες μελέτες [295-297], οι νανοπηλοί επιβραδύνουν τη διαδικασία διάσπασης αλειφατικών πολυεστέρων, κάτι που αποδίδεται στις βελτιωμένες ιδιότητες φραγμού των νανοσύνθετων.

Μέχρι στιγμής, η διασπασιμότητα του PLA και νανοσύνθετων του, έχει μελετηθεί στα πλαίσια ατμοσφαιρικών συνθηκών [154], ενώ αρκετές μελέτες είχαν ως θέμα την υδρόλυση μεμβρανών πολυγαλακτικού οξέος με εμβάπτιση σε ρυθμιστικά διαλύματα [278, 298, 299]. Η βιοδιασπασιμότητα των υλικών αυτών έχει επίσης ελεγχθεί σε συνθήκες κομποστοποίησης [129, 291, 292, 300]. Αρκετά λιγότερη δουλειά έχει γίνει πάνω στην εξέλιξη θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων σε διάφορες συνθήκες γήρανσης και σε διάφορους χρόνους έκθεσης. Οι περισσότερες μελέτες είχαν ως αντικείμενο την επίδραση διαφόρων εγκλεισμάτων, και της ποσότητας τους, της τροποποίησης της επιφάνειας του υλικού, και της επίδρασης πλαστικοποιητών στη γήρανση νανοσύνθετων του PLA [287, 288, 301].

Για την κατανόηση της διαδικασίας υδρόλυσης σε μήτρα PLA και νανοσύνθετά του, η έρευνα έχει επικεντρωθεί στις αλλαγές του μοριακού βάρους και στη

---

συνολική απώλεια μάζας [287]. Παρόλα αυτά, αυτές οι μέθοδοι έχουν αμφισβητηθεί για την ακρίβεια τους στη μελέτη της βιοδιάσπασης πολυμερών, λόγω της προσκόλλησης χύματος ή μικροοργανισμών στο πολυμερές που πιθανόν να επηρεάσουν τα αποτελέσματα [302]. Πρέπει να τονιστεί πως η υδρόλυση κάτω από την παρουσία εγκλεισμάτων είναι ένα περίπλοκο φαινόμενο, που εξαρτάται από τη διασπορά τους, την απορρόφηση νερού, την οξύτητα της επιφάνειας τους και τις ενυδατικές τους δυνατότητες [287]. Η διάσπαση σχετίζεται άμεσα από τη σχετική υδροφιλικότητα του εγκλείσματος. Όσο πιο υδρόφιλο, τόσο προάγεται η διάσπαση εξαιτίας του.

Στη παρούσα διατριβή μελετήθηκε πειραματικά η διάσπαση νανοσύνθετων υλικών, κυρίως ελέγχοντας την υποβάθμιση θερμομηχανικών ιδιοτήτων. Στην παράγραφο 6.2, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε νανοσύνθετα Πολυγαλακτικού οξέος με εγκλείσματα μοντμοριλλονίτη και πυριτίας (υλικά από Κεφάλαιο 4.2). Τα συγκεκριμένα υλικά υποβλήθηκαν σε συνθήκες υγρασίας 80% RH και 40 °C, για περίοδο 6 μηνών. Στην παράγραφο 6.3, οι δοκιμές αφορούν νανοσύνθετα PLA με νανοεγκλείσματα πυριτίας (υλικά από Κεφάλαιο 4.3), τα οποία εμβαπτίστηκαν σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7.4 και θερμοκρασία 37 °C. Οι συγκεκριμένες συνθήκες προσομοιώνουν επαρκώς τις συνθήκες ανθρώπινου σώματος. Σχετικές μελέτες για το PLA σε τέτοιες φυσιολογικές συνθήκες έχουν γίνει στο παρελθόν, όχι όμως τόσο επικεντρωμένες στις θερμομηχανικές ιδιότητες και την υποβάθμισή τους [30, 278, 303]. Όπως έχει αναφερθεί [240], η επιρροή νανοσωματιδίων πυριτίας στη διάσπαση κάτω από υδρόλυση του PLA δεν έχει μελετηθεί διεξοδικά.

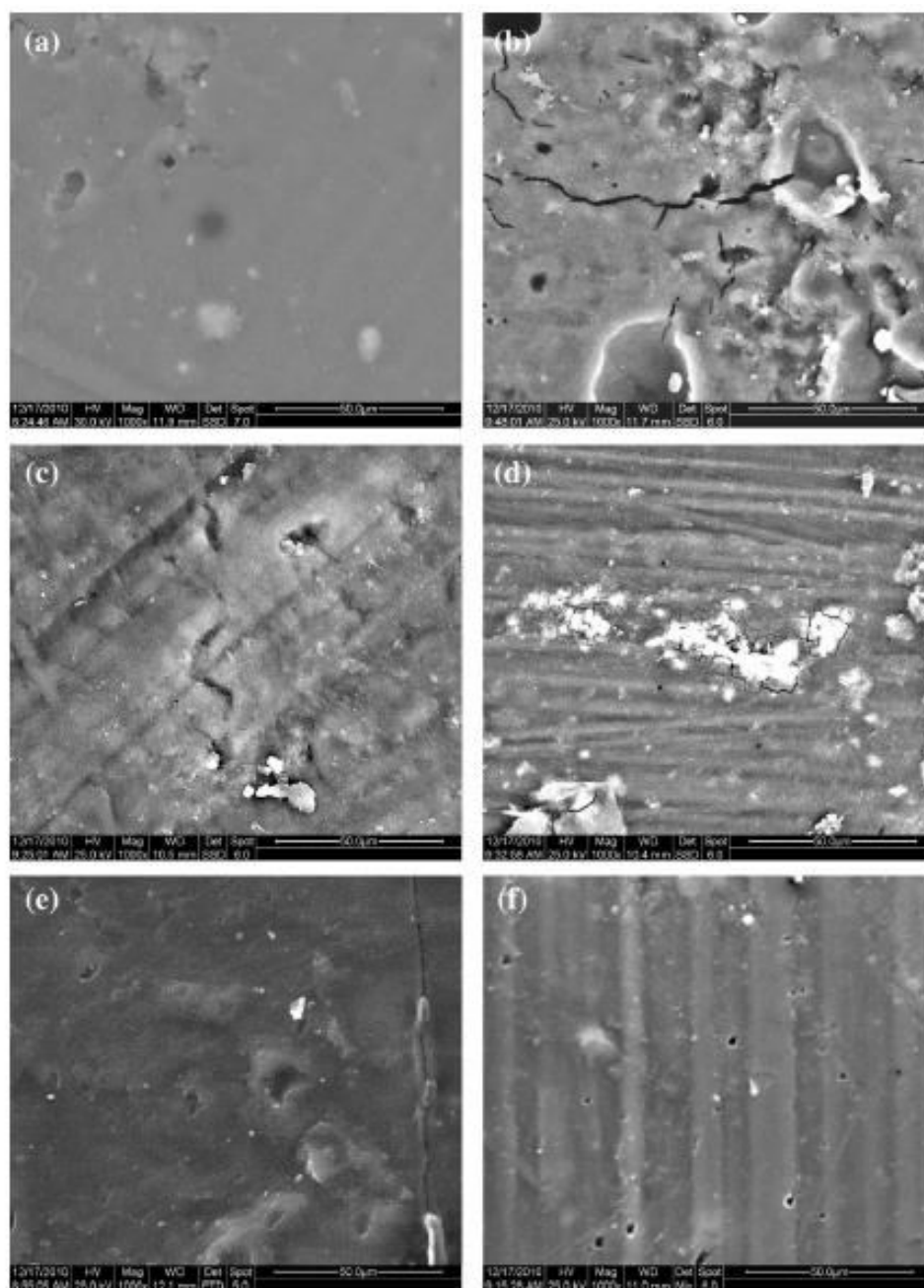
## **6.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ PLA ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ**

### **6.2.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)**

Οι μορφολογικές αλλαγές που υπέστησαν η μήτρα του PLA καθώς και τα νανοσύνθετα του μετά από έκθεση στις συνθήκες γήρανσης που αναφέραμε, αναλύονται με αντιπροσωπευτικές εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, σε δείγματα που έχουν υποστεί 6 μήνες γήρανσης (επιφάνειες θραύσης) και παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.1. Σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζονται οπές (μαύρες περιοχές) οι οποίες συνυπάρχουν με εκτεταμένες ρωγμές τριγύρω από τα νανοσωματίδια και τα συσσωματώματα. Το μέσο μέγεθος των οπών υπολογίστηκε

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

μεταξύ 8 και 42  $\mu\text{m}$ . Στην Εικόνα 6.1c, για το PLA/Si/5, παρατηρούμε λιγότερες ρωγμές και μικρότερες σπές, πιθανόν λόγω των μεγαλύτερων συσσωματωμάτων, οπότε και λιγότερη περιοχή διεπιφάνειας από όπου αρχίζει ο σχηματισμός των ατελειών. Στην Εικόνα 6.1d, για το PLA/MMT/2, παρατηρείται συστηματικός σχηματισμός ρωγμών τριγύρω και μεταξύ των συσσωματωμάτων, καθώς και σχηματισμός κοιλοτήτων.



**Εικόνα 6.1:** Εικόνα SEM για: **(a)** PLA μετά από 6 μήνες γήρανσης **(b)** PLA/Si/2 μετά από 6 μήνες γήρανση **(c)** PLA/Si/5 μετά από 6 μήνες γήρανση **(d)** PLA/MMT/2 μετά από 6 μήνες γήρανση **(e)** PLA/MMT/5 μετά από 6 μήνες γήρανση **(f)** PLA/Si/3 μετά από 6 μήνες γήρανση

---

Για το PLA/MMT/5 (Εικόνα 6.1e) δεν είναι τόσο εμφανείς οι ρωγμές. Παρόμοιες εικόνες υπάρχουν στη βιβλιογραφία για παρόμοια νανοσύνθετα κάτω από υδρόλυση σε ρυθμιστικό διάλυμα για περισσότερους από 5 μήνες [288]. Στην Εικόνα 6.1f για το PLA/MMT60/Si40, φαίνονται αρκετές οπές χωρίς την παρουσία ρωγμών. Γενικά μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η εμφάνιση διασπώμενης επιφάνειας εξαρτάται από την ποιότητα της διασποράς των νανοεγκλεισμάτων. Σε προηγούμενη μελέτη [161], είδαμε πως για τα συγκεκριμένα νανοσύνθετα η αύξηση της περιεκτικότητας σε εγκλείσματα οδηγεί σε μεγαλύτερα συσσωματώματα και λιγότερο ομοιόμορφη κατανομή τους. Στα νανοσύνθετα με εγκλείσματα 2% κ.β. έχουμε πιο ομογενή διασπορά των συσσωματωμένων σωματιδίων. Έχει αναφερθεί πως η παρουσία των νανοεγκλεισμάτων και των συσσωματωμάτων τους, ευνοούν και ενισχύουν τη διάσπαση των υπο γήρανση υλικών [304]. Η δημιουργία πολλών οπών και ρωγμών, μας υποδεικνύει πως η διάσπαση πιθανότατα έχει ξεκινήσει στη διεπιφάνεια μήτρας-εγκλείσματος (ή συσσωματώματος). Ο αριθμός και το μέγεθος των σχηματιζόμενων ατελειών μπορεί να συσχετιστεί με το μέγεθος των αντίστοιχων συσσωματωμάτων. Ο περιοδικός σχηματισμός ρωγμών σε διασπώμενα δείγματα έχει αναφερθεί αρχικά για πολυγλυκοδίλη [146, 305], και αργότερα για ίνες PLA [306]. Τέτοιος σχηματισμός ρωγμών ξεκινάει από την επιλεγμένη υδρόλυση των πολυμερικών αλυσίδων στις άμορφες περιοχές. Οι αποστάσεις μεταξύ δύο ρωγμών ήταν αρκετά μεγαλύτερες από το μέγεθος των αντίστοιχων κρυσταλλικών περιοχών.

### **6.2.2 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)**

Τα αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης με τη μέθοδο DSC όλων των υλικών παρουσιάζονται ως θερμογραφήματα στα σχήματα 6.1, 6.2 και συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1. Όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 4, η  $T_g$  φάνηκε να μην επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε νανοσωματίδια. Με την επιβολή των συγκεκριμένων συνθηκών γήρανσης παρατηρούμε σε όλες τις περιπτώσεις μια ελαφρά αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, η οποία συμβαίνει από τον 3<sup>ο</sup> μήνα και μετά, ενώ για τη μήτρα δεν παρατηρούμε μικρότερη αύξηση, σχεδόν ανεπαίσθητη. Σε προηγούμενες εργασίες έχει αναφερθεί πως η  $T_g$  είτε δεν επηρεάζεται σημαντικά με τη γήρανση [154, 287], είτε μειώνεται [307]. Στην τελευταία περίπτωση η ερμηνεία αφορούσε την πτώση του μοριακού βάρους με το χρόνο και συνεπώς την πτώση της  $T_g$  [307]. Στην παρούσα περίπτωση, η αύξηση της  $T_g$  στα νανοσύνθετα με τη γήρανση, αποδίδεται κυρίως στη μειωμένη κινητικότητα των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές, που προκαλείται από τις σταθεροποιημένες «πακεταρισμένες»

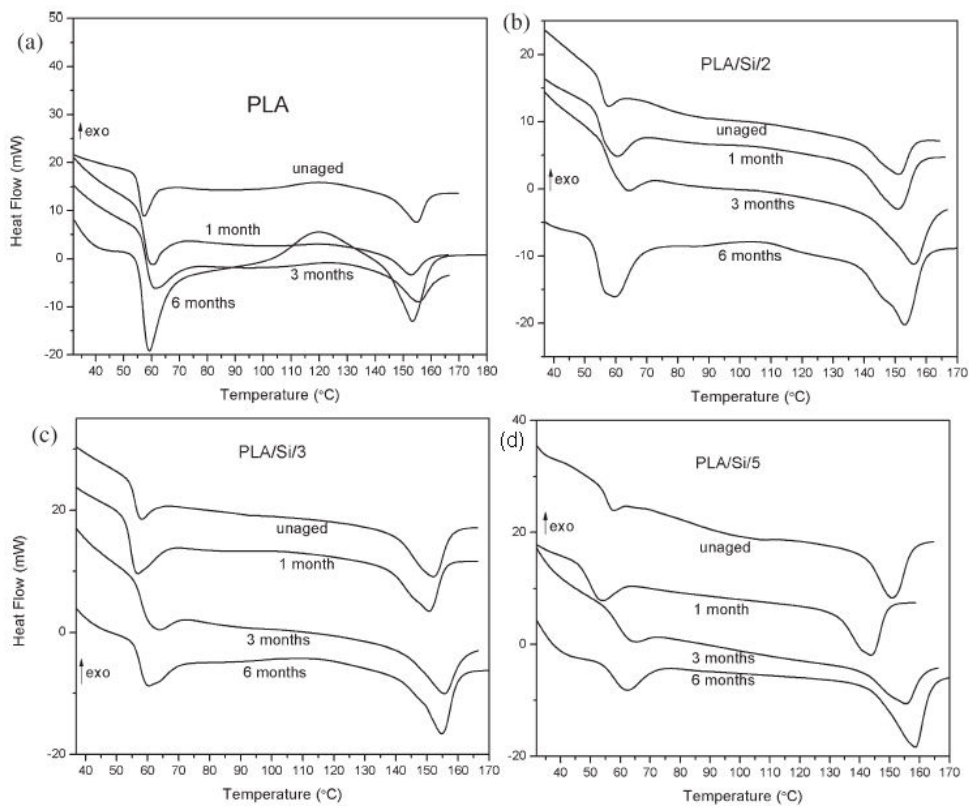
## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

αλυσίδες ως αποτέλεσμα της θερμικής ανόπτωσης πάνω από την  $T_g$ , και την μεγάλη δυσκινησία αλυσίδων που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια των εγκλεισμάτων [308, 309]. Για το καθαρό πολυμερές, η μοριακή αναδιοργάνωση στις άμορφες περιοχές, σε συνδυασμό με την πλαστικοποίηση των oligομερών του γαλακτικού οξέος που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της γήρανσης, πιθανόν συνέβαλαν ώστε να διατηρηθεί η  $T_g$  σχεδόν σταθερή.

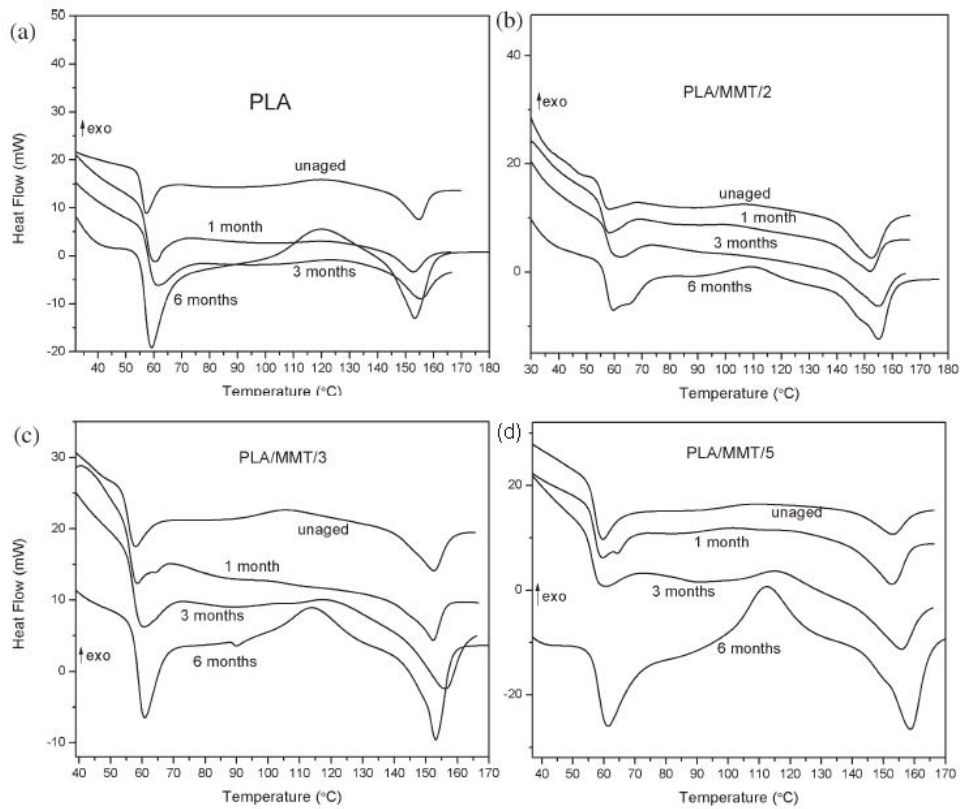
Δείγμα (μήνες γήρανσης)	$T_g$ (°C)	$\Delta H_r$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$x_c$ (%)	$T_{cc}$ (°C)
<b>PLA</b>						
0	58.0	13.4	19.5	155.0	20.9	110
1	60.0	16.4	11.5	152.6	12.3	-
3	60.8	23.2	12.2	155.2	13.0	122
6	59.0	28.4	31.0	153.3	33.3	120
<b>PLA/Si/2</b>						
0	52.9	2.4	30.7	153.0	33.0	-
1	60.0	14.3	26.4	150.8	28.3	-
3	63.7	16.0	17.4	156.0	18.6	-
6	59.0	20.0	31.7	153.0	33.9	103
<b>PLA/Si/3</b>						
0	52.9	3.5	30.3	153.5	32.5	-
1	56.4	23.2	29.6	150.6	31.7	-
3	62.0	14.5	19.8	155.5	21.2	-
6	60.0	14.4	32.7	154.7	35.0	108
<b>PLA/Si/5</b>						
0	52.7	6.4	29.2	152.5	31.3	-
1	60.8	12.3	29.7	150.9	31.8	-
3	60.0	9.7	19.4	155.4	20.8	-
6	62.0	9.4	31.1	158.5	33.3	-
<b>PLA/MMT/2</b>						
0	55.2	8.5	20.7	153.4	22.2	97
1	57.5	14.9	27.0	152.0	28.9	-
3	60.0	16.8	18.1	154.8	19.4	-
6	59.4	19.8	30.5	155.0	32.6	109
<b>PLA/MMT/3</b>						
0	55.2	7.0	29.1	153.4	31.3	97
1	58.2	21.4	22.8	152.3	24.4	-
3	60.0	19.5	22.2	155.8	23.8	-
6	61.0	25.6	30.5	153.0	32.7	114
<b>PLA/MMT/5</b>						
0	55.4	10.4	25.7	154.0	27.6	97
1	59.0	26.7	31.0	152.6	33.2	100
3	60.0	17.1	19.6	155.7	20.9	114
6	61.0	20.6	30.9	159.0	33.1	113

Πίνακας 6.1: Θερμικές ιδιότητες των υλικών στις διάφορες περιόδους γήρανσης





**Σχήμα 6.1:** Θερμογραφήματα PLA και PLA/Si σε διάφορες περιόδους γήρανσης



**Σχήμα 6.2:** Θερμογραφήματα PLA και PLA/MMT σε διάφορες περιόδους γήρανσης

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Όπως φαίνεται στα σχήματα 6.1, 6.2, η υαλώδης μετάβαση εκφράζεται με μια κορυφή ενθαλπίας χαλάρωσης. Όσον αφορά τα αγήραστα δείγματα, παρατηρούμε πως με την προσθήκη εγκλεισμάτων υπάρχει μείωση αυτής της περιοχής, η οποία συμβαίνει λόγω πιθανού εγκλωβισμού κάποιων τμημάτων των αλυσίδων του PLA στη διεπιφάνεια του με το εκάστοτε εγκλείσμα, και έτσι αυτά τα τμήματα δε μπορούν να συνεισφέρουν στην ενθαλπία χαλάρωσης [154]. Σε όλα τα δείγματα, η ενθαλπία χαλάρωσης ( $\Delta H_r$ ) φαίνεται να αυξάνεται (πίνακας 6.1) με το χρόνο γήρανσης. Αυτή η αύξηση αποδίδεται στη μείωση του μέσου μοριακού βάρους των αλυσίδων του πολυγαλακτικού οξέος που σχηματίζουν τις άμορφες περιοχές, ως επίπτωση της υδρόλυσης. Σε προηγούμενη μελέτη έχει επιβεβαιωθεί η μείωση του μοριακού βάρους κάτω από τις ίδιες συνθήκες γήρανσης [280].

Όπως είδαμε και στο Κεφάλαιο 4, το PLA και τα PLA/MMT εμφανίζουν περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης σε αντίθεση με την άλλη κατηγορία νανοσύνθετων. Παρατηρώντας τον πίνακα 6.1 και τα σχήματα 6.2, βλέπουμε πως αυτή η περιοχή τείνει αρχικά να εξαφανιστεί με τη γήρανση, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις γίνεται πολύ έντονη στους 6 μήνες γήρανσης. Στα PLA/Si από την άλλη φαίνεται επίσης στους 6 μήνες μια μικρή κορυφή, η οποία γίνεται πιο ανεπαίσθητη με την αύξηση της περιεκτικότητας. Αντίθετα η αύξηση της περιεκτικότητας σε MMT κάνει πιο έντονη την περιοχή στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα έρχονται σε αντίθεση με παλαιότερη μελέτη [163] η οποία έδειχνε πως τα νανοσωματίδια πυριτίας εμπυρήνωναν πιο αποτελεσματικά τη ψυχρή κρυστάλλωση του PLA. Τέλος, σε όλες τις περιπτώσεις η θερμοκρασία που συμβαίνει το φαινόμενο είναι αρκετά μεγαλύτερη (περίπου 10 °C). Γενικά, η παρατηρούμενη αύξηση της της περιοχής στους 6 μήνες γήρανσης, υποδεικνύει την εμπλοκή περισσότερων πολυμερικών αλυσίδων στη διαδικασία της ψυχρής κρυστάλλωσης, έτσι ισχυροποιείται η ερμηνεία σχετικά με τις μορφολογικές αλλαγές για την ενθαλπία χαλάρωσης.

Η θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) της μήτρας δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες μεταβολές με το χρόνο γήρανσης. Από την άλλη, στα PLA/Si, η θερμοκρασία αυτή είναι μεγαλύτερη στο 3<sup>ov</sup> μηνών γηρασμένο δείγμα, ενώ στα PLA/MMT αυτό το φαινόμενο δεν είναι τόσο έντονο. Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.1, η ενθαλπία τήξης ( $\Delta H_m$ ) και συνεπώς η % κρυσταλλικότητα ( $x_c$ ), μειώνεται μονοτονικά στους πρώτους 3 μήνες για όλες τις περιπτώσεις, με πιο έντονο ρυθμό μείωσης για τα πυριτικά νανοσύνθετα. Στους 6 μήνες όμως, το φαινόμενο όχι μόνο αντιστρέφεται, αλλά σε κάποιες περιπτώσεις η κρυσταλλικότητα του δείγματος είναι μεγαλύτερη και από το αντίστοιχο αγήραστο δείγμα. Σύμφωνα και με άλλες παλαιότερες εργασίες [304, 307, 308], η αύξηση της κρυσταλλικότητας μπορεί να ερμηνευτεί από το γεγονός πως οι άμορφες περιοχές είναι εύκολα προσβάσιμες ως προς τη διάσπαση, και οι εναπομείνουσες αλυσίδες μικρότερου μοριακού βάρους έχουν πλέον μεγαλύτερη

---

κινητικότητα. Έτσι δύνανται να αναδιοργανωθούν και να δημιουργήσουν νέες κρυσταλλικές περιοχές. Την ερμηνεία αυτή μας ενισχύει το γεγονός πως το καθαρό PLA, το οποίο έχει τη χαμηλότερη κρυσταλλικότητα (19.5%) και συνεπώς τις περισσότερες άμορφες περιοχές, εμφανίζει τη μεγαλύτερη αύξηση κρυσταλλικότητας μετά από 6 μήνες. Σε παλαιότερη εργασία [154], κάτι ανάλογο παρατηρήθηκε για PLA και σε σύνθετα του με θειϊκό ασβέστιο και αποδόθηκε στη δομική αναδιοργάνωση στις άμορφες περιοχές του PLA με τη γήρανση. Γενικά όλα τα μελετηθέντα υλικά παρουσίασαν αυξημένη κρυσταλλικότητα μετά από 6 μήνες γήρανση, σε παρόμοιο βαθμό. Η μήτρα με τα νανοσύνθετα έχουν παρόμοια κρυσταλλικότητα σε αυτό το διάστημα, γεγονός που μας υποδεικνύει ότι τα εγκλείσματα δε συνεισφέρουν στην κρυστάλλωση του PLA μετά από μεγάλες περιόδους γήρανσης.

Το φαινόμενο της αυξανόμενης κρυσταλλικότητας με το χρόνο διάσπασης, αποδίδεται στην ανακρυστάλλωση των μερικώς διασπασμένων τμημάτων των αλύσεων που συνδέονται με τις κύριες κρυσταλλικές περιοχές [310]. Το απορροφούμενο νερό στις άμορφες περιοχές της μήτρας υδρολύει τους δεσμούς εστέρων, με αποτέλεσμα το σχίσιμο των μορίων που ενώνουν τις κρυσταλλικές περιοχές. Το σχίσιμο των αλύσεων λόγω υδρόλυσης μειώνει τη μπερδεμένη διάταξη των μοριακών αλυσίδων και ευνοεί την κινητικότητα και την κρυστάλλωση τους, συνεπώς και την αύξηση της κρυσταλλικότητας. Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό διάσπασης, το σχίσιμο των αλυσίδων ξεκινάει πρώτα στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς.

### **6.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ**

Τα πειραματικά αποτελέσματα του πειράματος εφελκυσμού του πολυγαλακτικού οξέος και των νανοσύνθετων του καθώς και η εξέλιξη των μηχανικών ιδιοτήτων τους με το χρόνο στις συγκεκριμένες συνθήκες διάσπασης, παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2 και στα σχήματα 6.3, 6.4. Για το PLA, παρατηρούμε πως σε όλα τα στάδια της γήρανσης υπάρχει μείωση της τάσης διαρροής και της αντίστοιχης παραμόρφωσης στην οποία το υλικό διαρρέει. Η τάση για υποβάθμιση σε όλα τα δείγματα ήταν η ίδια κατά τη διάρκεια της γήρανσης. Συγκεκριμένα, δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες αλλαγές στις ιδιότητες μετά από 1 μήνα γήρανσης, κάτι το οποίο οφείλεται στη χαμηλή, σε σχέση με την  $T_g$  των υλικών, θερμοκρασία γήρανσης, και στο μικρό διάστημα έκθεσής τους. Έτσι κανένα δείγμα δεν υπέστη ουσιαώδη διάσπαση, λόγω της αργής διάσπασης και της αναδιοργάνωσης των πολυμερικών αλυσίδων στις άμορφες περιοχές. Στους 3 μήνες γήρανσης ωστόσο,

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

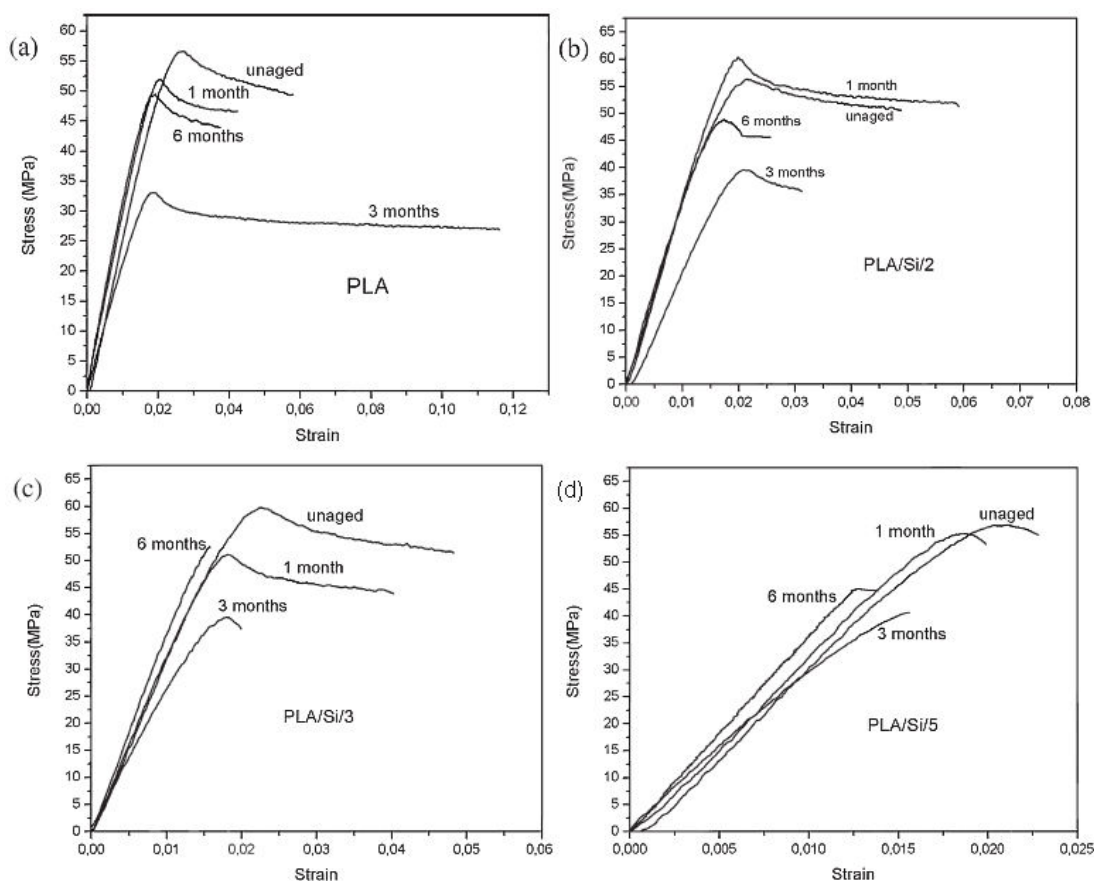
παρατηρούμε μια μεγάλη υποβάθμιση σε όλα τα υλικά, ενώ το φαινόμενο αυτό αντιστρέφεται μετά από έλεγχο στους 6 μήνες γήρανσης. Επίσης παρατηρείται ελαφρώς πιο έντονη διάσπαση για τα νανοσύνθετα σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, κάτι που μας υποδεικνύει πως τα εγκλείσματα τείνουν να επιταχύνουν τη διάσπαση του πολυγαλακτικού οξέος, όπως έχει ήδη αναφερθεί [288, 292, 304, 308, 311].

Δείγμα (μήνες γήρανσης)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Τάση διαρροής (MPa)	Τάση θραύσης (MPa)	Παραμόρφωση θραύσης
<b>PLA</b>				
0	2800±210	56.0±4	47.8±3.8	0.056±0.018
1	2888±225	52.0±3.8	47.2±3.3	0.042±0.016
3	2300±230	35.0±2.9	28.0±2.2	0.110±0.043
6	2650±230	49.0±3.6	42.0±3	0.035±0.014
<b>PLA/Si/ 2</b>				
0	3846±350	57.0±3.6	51.8±3	0.050±0.020
1	3560±330	60.0±4.1	51.8±3.6	0.059±0.021
3	2150±220	41.5±3	36.0±2.8	0.033±0.012
6	3450±310	48.8±3.2	47.0±3.9	0.020±0.008
<b>PLA/Si/ 3</b>				
0	3300±315	61.0±4.2	53.0±4	0.048±0.021
1	3180±315	51.0±3.5	43.8±3.6	0.040±0.015
3	2690±255	40.0±3	36.0±2.7	0.020±0.007
6	3600±300	55.0±3.9	53.0±3.8	0.023±0.009
<b>PLA/Si/ 5</b>				
0	3436±310	57.0±3.5	55.0±4.2	0.023±0.007
1	3300±300	55.0±3.5	53.0±3.7	0.020±0.005
3	2550±240	41.0±3.1	37.5±2.5	0.016±0.006
6	3700±325	44.8±3.1	44.0±3.6	0.014±0.003
<b>PLA/MMT/2</b>				
0	3200±300	54.0±3.8	51.0±3.6	0.037±0.014
1	3000±300	44.2±3.2	38.0±3	0.046±0.022
3	2410±220	34.0±2.5	29.0±1.8	0.038±0.013
6	3500±325	48.2±3.5	46.0±3.5	0.024±0.009
<b>PLA/MMT/3</b>				
0	3713±345	49.0±3.4	48.0±3.7	0.027±0.008
1	3180±300	43.0±3.2	38.0±3	0.033±0.010
3	2570±235	29.0±2	25.0±2.1	0.017±0.006
6	3400±310	43.0±2.9	40.0±2.8	0.018±0.006
<b>PLA/MMT/5</b>				
0	3650±345	47.0±3.4	48.0±3.8	0.030±0.009
1	3220±310	40.2±3	38.0±2.8	0.022±0.006
3	2630±245	28.0±2.2	26.0±1.9	0.016±0.006
6	3200±300	44.2±3	43.0±3.3	0.019±0.005

Πίνακας 6.2: Μηχανικές ιδιότητες PLA, PLA/Si και PLA/MMT, σε όλες τις χρονικές περιόδους γήρανσης

Πιο συγκεκριμένα, η ποσοστιαία μείωση του μέτρου ελαστικότητας για τα νανοσύνθετα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με της μήτρας. Η μεγαλύτερη μείωση συμβαίνει σε όλες τις περιπτώσεις στους 3 μήνες γήρανσης, ενώ η 44% υποβάθμιση του μέτρου ελαστικότητας για το PLA/Si/2, είναι η μεγαλύτερη που παρατηρήθηκε.

Αντιστροφή του φαινομένου και αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, παρατηρούμε για όλα τα υλικά στους 6 μήνες γήρανσης. Γενικά, αυτή η αντιστροφή οδηγεί το μέτρο ελαστικότητας σχεδόν στην αρχική του τιμή πριν τη γήρανση και η ερμηνεία του πιθανότατα σχετίζεται με την αύξηση της κρυσταλλικότητας που παρατηρήσαμε στο DSC στο συγκεκριμένο διάστημα. Η πτώση του μοριακού βάρους έχει ως συνέπεια την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων, όμως η δημιουργία νέων κρυστάλλων αντισταθμίζει αυτό το φαινόμενο. Σε αντίστοιχη εργασία [304], παρατηρήθηκε αύξηση του E σε PLA και νανοσύνθετα του κάτω από φυσική γήρανση.



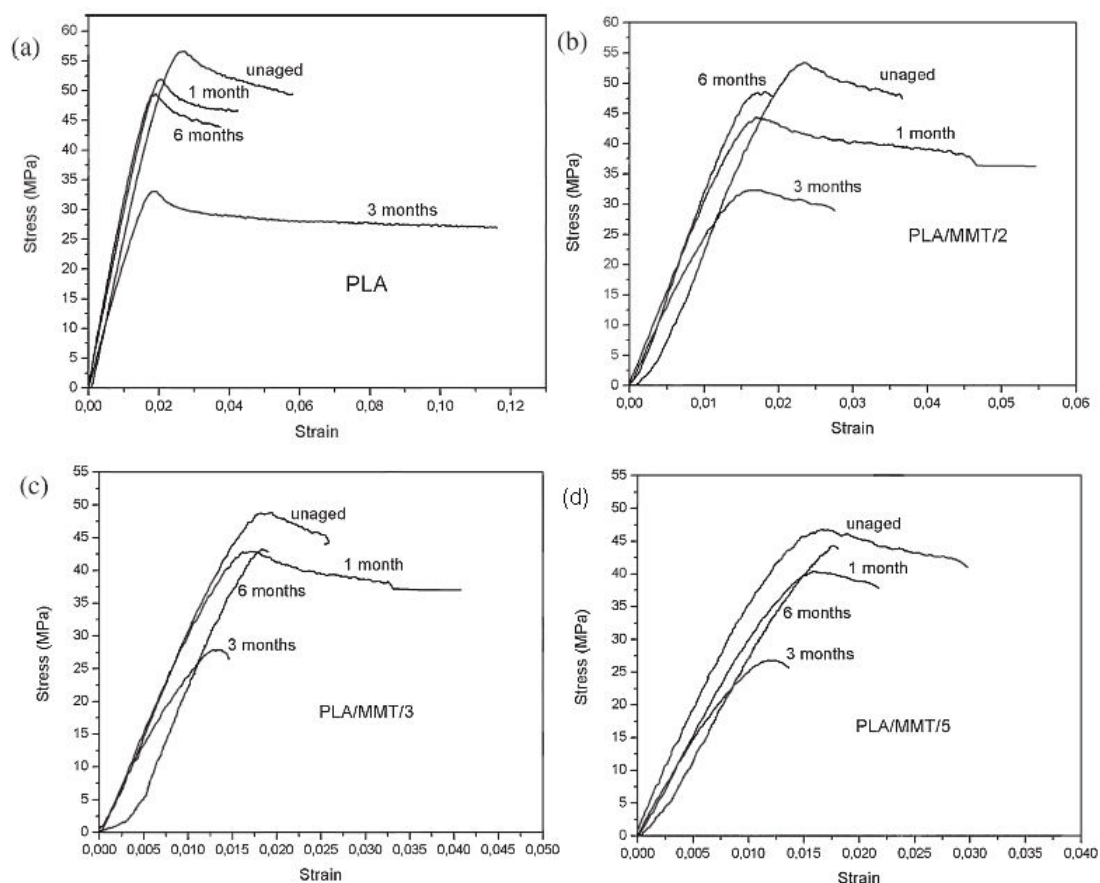
**Σχήμα 6.3:** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης PLA, PLA/Si σε διάφορες περιόδους γήρανσης

Η τάση διαρροής γενικά μειώνεται από τον πρώτο μήνα γήρανσης, με μέγιστη πτώση στους 3 μήνες και αντιστροφή στους 6, ενώ όσον αφορά την ολκιμότητα δεν συμβαίνει το ίδιο, καθώς στους 6 μήνες τα υλικά εμφανίζουν έντονη ψαθυρότητα,

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

και ειδικά τα PLA/Si, χάνουν ολκιμότητα στην τάξη του 60%. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη αν ανατρέξουμε και στις εικόνες του μικροσκοπίου και παρατηρήσουμε τις μεγάλες σχηματισμένες ρωγμές λόγω της γήρανσης.

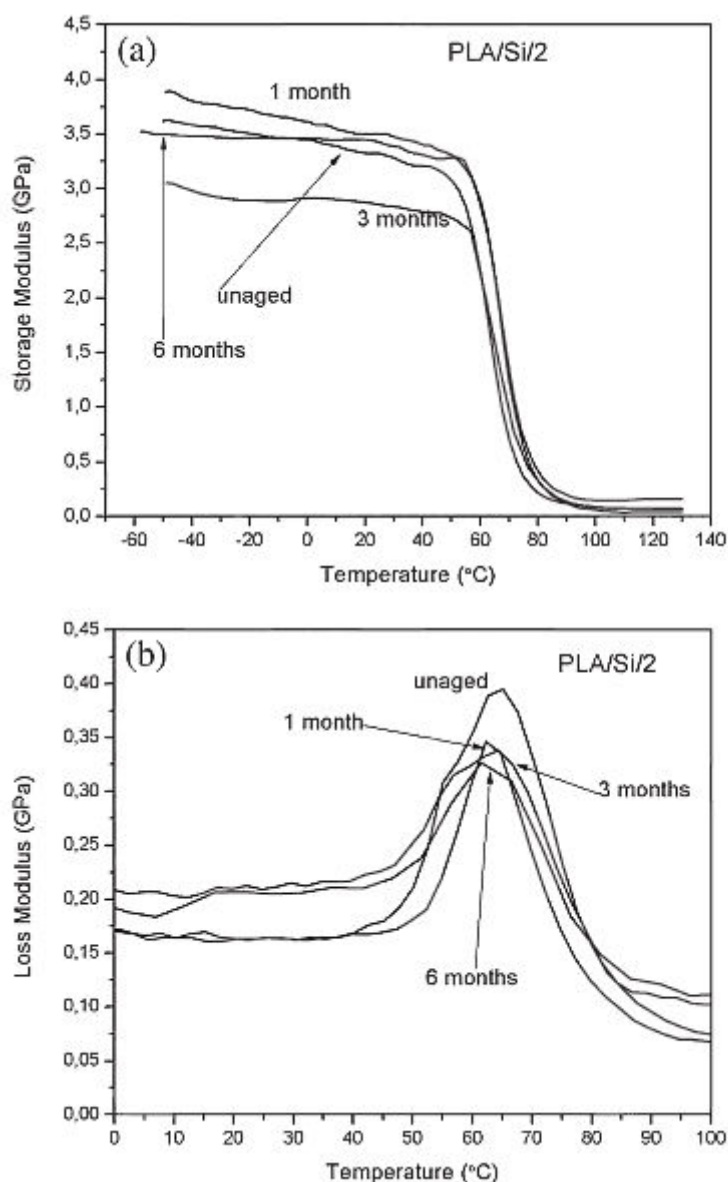
Συγκρίνοντας την επίδραση των νανοσωματιδίων στη γήρανση, μπορούμε να συμπεράνουμε πως τα PLA/MMT παρουσιάζουν μια πιο ομογενή υποβάθμιση λόγω γήρανσης, με μεγαλύτερο αντίκτυπο στην τάση διαρροής σε σύγκριση με τα πυριτικά νανοςύνθετα, στα οποία έχουμε μεγαλύτερη υποβάθμιση στο μέτρο ελαστικότητας και την παραμόρφωση θραύσης. Ασφαλές συμπέρασμα για το ρυθμό διάσπασης δεν μπορεί να εξαχθεί, καθώς η μηχανική συμπεριφορά εξαρτάται πολύ έντονα από την ποιότητα της διασποράς των εγκλεισμάτων.



Σχήμα 6.4: Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης PLA, PLA/MMT σε διάφορες περιόδους γήρανσης

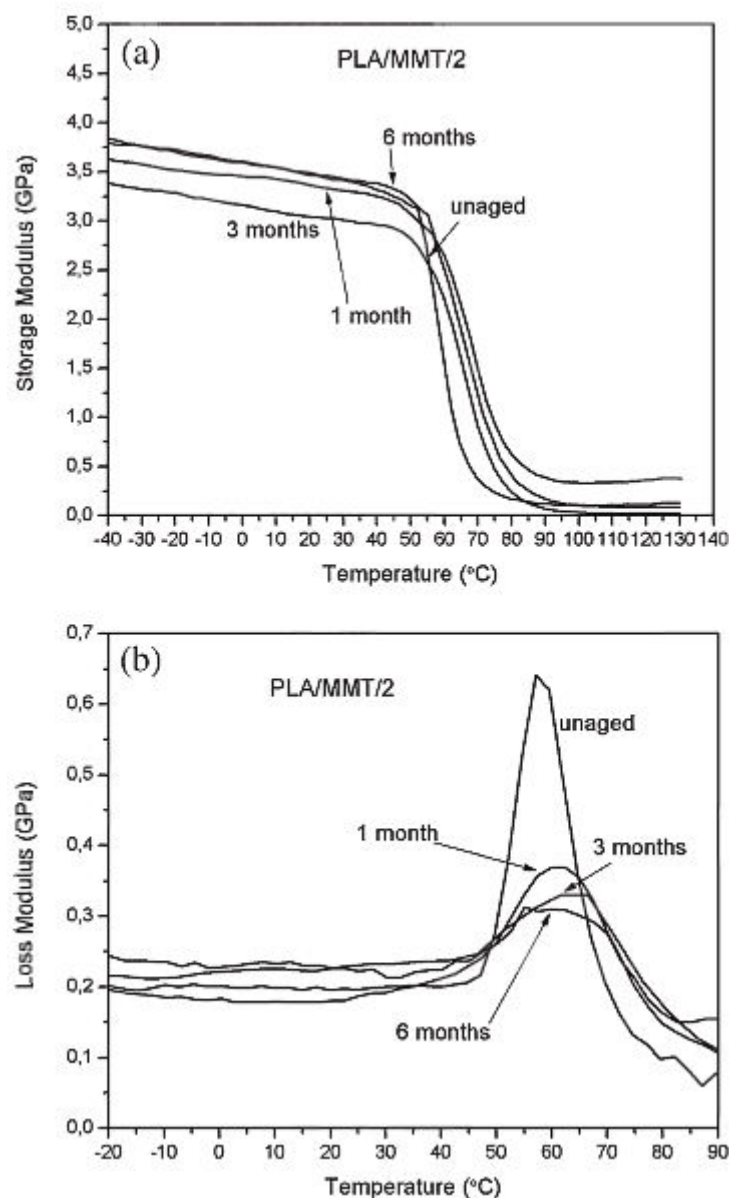
## 6.2.4 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DMA)

Η δυναμική μηχανική συμπεριφορά αντιπροσωπευτικών δειγμάτων με τη γήρανση, παρουσιάζεται στα σχήματα 6.5, 6.6. Σε όλα τα υλικά η συμπεριφορά είναι ίδια για τα δύο δυναμικά μέτρα, γι' αυτό παρουσιάζονται μόνο αντιπροσωπευτικά σχήματα.



Σχήμα 6.5: (a) Μέτρο αποθήκευσης και (b) Μέτρο απωλειών του PLA/Si/2 σε διάφορες περιόδους γήρανσης

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



**Σχήμα 6.6:** (a) Μέτρο αποθήκευσης και (b) Μέτρο απωλειών του PLA/MMT/2 σε διάφορες περιόδους γήρανσης

Όσον αφορά το μέτρο αποθήκευσης, παρατηρούμε την ίδια τάση στην υποβάθμιση με εκείνο των δοκιμών εφελκυσμού. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε μια μονοτονική μείωση του μέχρι τους 3 μήνες, ακολουθούμενη από αύξηση του μέτρου στους 6 μήνες. Παρόμοια συμπεριφορά δείχνει και το μέτρο απωλειών. Η ένταση της κορυφής των αγήραστων υλικών είναι μεγαλύτερη από τα γηρασμένα, και σε όλες τις περιπτώσεις η κορυφή σταδιακά μικραίνει και φαρδαίνει. Κάποια μετακίνηση της κορυφής σε μεγαλύτερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες δεν φαίνεται με συστηματικό τρόπο, αν και υπάρχει μια τάση αύξησης για τα PLA/MMT. Η πτώση της κορυφής με τη γήρανση αντικατοπτρίζει τη μείωση της ενέργειας που χάνεται στις άμορφες δομές, οι οποίες αναδιοργανώνονται κατά τη διάρκεια της



---

γήρανσης [154]. Οι πιο φαρδιές κορυφές υποδεικνύουν πως απαιτείται μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος για τη μετάβαση, κάτι που σημαίνει πως εμπλέκονται πολυμερικές αλυσίδες με μεγαλύτερη κατανομή μηκών στη μετάβαση. Ως συνέπεια της γήρανσης, λόγω σχισίματος δημιουργούνται πιο κοντές αλυσίδες οι οποίες συνεισφέρουν σε πιο ευρεία κατανομή του μοριακού βάρους η οποία εκφράζεται με την αυξημένη τιμή του δείκτη πολυδιασποράς  $I$ . Αυτό επιβεβαιώνεται σε προηγούμενη εργασία [280] όπου με μετρήσεις SEC στην ίδια μήτρα με τις ίδιες συνθήκες γήρανσης, παρατηρήθηκε αύξηση του  $I$  από 1.25 σε 1.55. Οι πιο κοντές αλυσίδες που σχηματίστηκαν λόγω υδρόλυσης οδήγησαν σε πτώση του  $E'$ , υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων δηλαδή, μέχρι τους 6 μήνες. Προφανώς σε εκείνο το διάστημα οι διασπασμένες αλυσίδες αναδιοργανώθηκαν σε σφαιρουλίτες, λόγω της αυξημένης κινητικότητας που προέκυψε από τον περισσότερο ελεύθερο όγκο που υπήρχε. Η πιο απότομη μετάβαση στα αγήραστα δείγματα φαίνεται και από τα Σχήματα 6.5, 6.6 όπου το μέτρο αποθήκευσης μειώνεται πιο δραστικά και σε μικρό εύρος θερμοκρασίας σε σχέση με τα νανοσύνθετα για τους λόγους που προαναφέραμε σχετικά με την κατανομή των μηκών των αλύσεων.

### **6.2.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Κάτω από τις προαναφερθείσες συνθήκες γήρανσης, παρατηρήθηκαν μικρές αλλαγές στις θερμομηχανικές ιδιότητες όλων των υλικών ύστερα από ένα μήνα. Κάτι τέτοιο ήταν αναμενόμενο καθώς η θερμοκρασία γήρανσης είναι σχετικά χαμηλή, αρκετά κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του υλικού. Σημαντική υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων παρατηρήθηκε στους 3 μήνες γήρανσης, ενώ φαίνεται πως υπάρχει ανάκαμψη των ιδιοτήτων ύστερα από 6 μήνες, κάτι το οποίο αποδίδεται στις δομικές αλλαγές εντός του υλικού (ανακρυστάλλωση), που προκαλείται από την παραγωγή ευέλικτων μικρών αλυσίδων που προέκυψαν μετά το σχίσμο των μεγαλύτερων αλύσεων λόγω υδρόλυσης. Φαίνεται λοιπόν πως η υποβάθμιση των ιδιοτήτων λόγω και της πτώσης του μοριακού βάρους, εν καιρώ αντισταθμίζεται από αύξηση των κρυσταλλικών περιοχών. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Συγκρίνοντας την επίδραση των σωματιδίων στη διάσπαση των υλικών, συμπεραίνεται πως τα νανοσύνθετα PLA/MMT παρουσιάζουν μια πιο ομογενή διάσπαση, με μεγαλύτερη επιρροή στη τάση διαρροής. Τα PLA/Si από την άλλη, φαίνεται να επηρεάζονται από την παρουσία των εγκλεισμάτων περισσότερο στο μέτρο ελαστικότητας τους και στη

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

παραμόρφωση θραύσης τους. Ύστερα από 6 μήνες γήρανσης, όλα τα δείγματα μας παρουσίασαν αυξημένη κρυσταλλικότητα στον ίδιο βαθμό. Αυτό το αποτέλεσμα μας υποδεικνύει πως τα εγκλείσματα δεν συνεισφέρουν, για τις συγκεκριμένες συνθήκες γήρανσης, στη περαιτέρω αύξηση της κρυσταλλικότητας ύστερα από μακρά περίοδο γήρανσης. Αυτό πιθανόν οφείλεται στην έλλειψη αλληλεπίδρασης μεταξύ εγκλεισμάτων και πολυμερούς ύστερα από το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα αλλά και της ύπαρξης συσσωματωμάτων που δυσχεραίνουν τη δημιουργία νέων κρυσταλλικών περιοχών. Η παρουσία οπών και ρωγμών στα νανοσύνθετα, κυρίως σε περιοχές τριγύρω από τα εγκλείσματα, μας υποδεικνύει πως η διάσπαση ξεκινάει στην ενδιάμεση φάση μεταξύ νανοσωματιδίου και πολυμερούς.

### 6.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ PLA ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ

#### 6.3.1 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ

Για τον έλεγχο της διάσπασης της μήτρας πολυγαλακτικού οξέος, εξετάστηκε αρχικά η εξέλιξη του μοριακού του βάρους σε κάποιους χρόνους γήρανσης. Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζεται το μέσο μοριακό βάρος σε επιλεγμένους χρόνους. Ουσιαστική πτώση παρατηρείται από τις 23 εβδομάδες και μετά.

Χρόνος γήρανσης (εβδομάδες)	Μοριακό βάρος (g/mol)
0	195
9	169
23	90
48	70

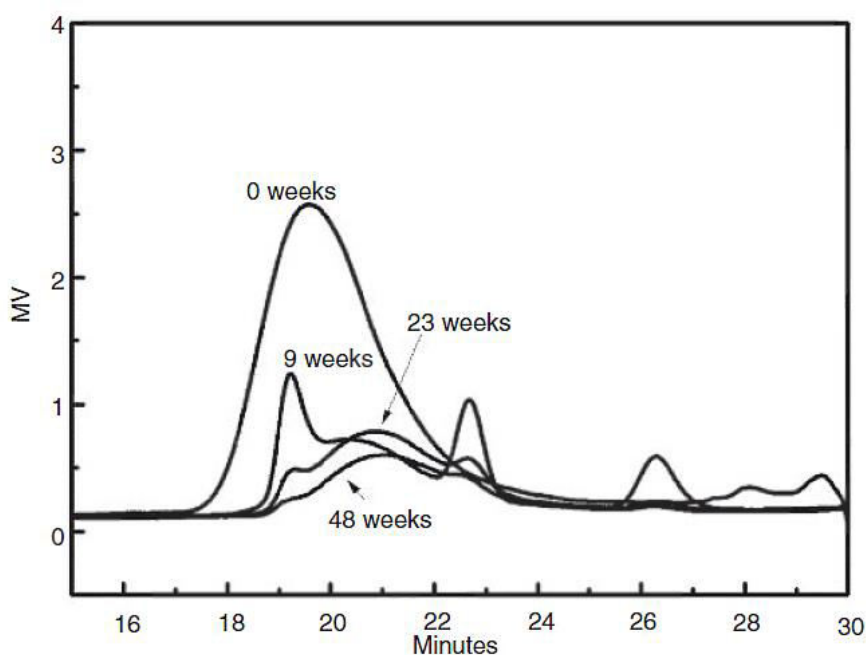
**Πίνακας 6.3:** Εξέλιξη μοριακού βάρους του PLA για διάφορες χρονικές περιόδους υδρόλυσης

Όπως φαίνεται στον πίνακα, μετά από γήρανση 65 ημερών στις συγκεκριμένες συνθήκες, η αλλαγή στο μοριακό βάρος είναι πολύ μικρή. Στο επόμενο διάστημα όμως, το μοριακό βάρος μειώνεται αισθητά. Αυτό διευκρινίζεται και στο Σχήμα 6.7 όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες έκλυσης των δειγμάτων για διάφορα χρονικά διαστήματα γήρανσης. Η κορυφή της καμπύλης μετακινείται σε χαμηλότερα μοριακά βάρη όσο αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης. Επίσης στα γηρασμένα δείγματα φαίνεται με από τις κορυφές η συνεισφορά τμημάτων χαμηλότερου μοριακού

βάρους, λόγω του σχισίματος των αλυσίδων από την υδρόλυση. Ο ρυθμός διάσπασης ποσοτικοποιήθηκε στο πλαίσιο της μέσης σταθεράς ρυθμού υδρολυτικής διάσπασης ( $k_t$ ). Οι τιμές εκτιμήθηκαν υποθέτοντας εκθετική μείωση του μοριακού βάρους ακολουθώντας την εξίσωση:

$$\ln M_n(t_2) = \ln M_n(t_1) - k_t t \quad (6.1)$$

Όπου  $M_n(t_2)$  και  $M_n(t_1)$  τα μοριακά βάρη στους χρόνους υδρολυτικής διάσπασης  $t_2$  και  $t_1$  αντίστοιχα.



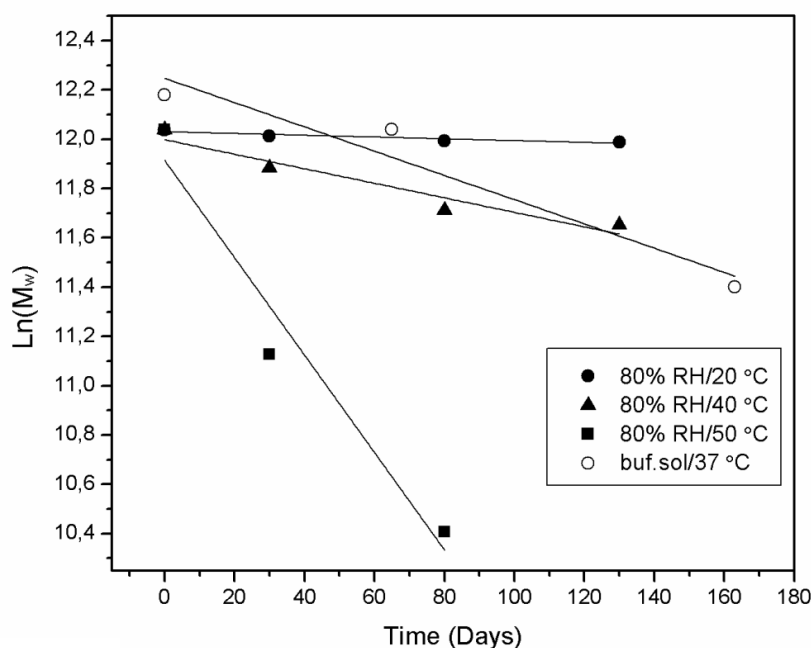
Σχήμα 6.7: Καμπύλες έκλυσης PLA για διάφορες χρονικές περιόδους γήρανσης

Στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζεται η εξέλιξη του μοριακού βάρους με το χρόνο γήρανσης στις συνθήκες υδρόλυσης που επιβάλαμε στην εργασία, και γίνεται σύγκριση και με την εξέλιξη σε διαφορετικές συνθήκες γήρανσης με υγρασία και θερμοκρασία από παλαιότερη εργασία [280].

Με βάση τις καμπύλες του σχήματος 6.8, υπολογίστηκαν οι τιμές της  $k_t$  και παρουσιάζονται στον πίνακα 6.4.

Συνθήκες γήρανσης	$\bar{k}_t$ (days <sup>-1</sup> x 10 <sup>-3</sup> )
80% RH/20 °C	0.37
80% RH/40 °C	2.96
80% RH/50 °C	20
Υγρό διάλυμα/37 °C	4.9

Πίνακας 6.4: Τιμές  $k_t$  για τις διάφορες συνθήκες



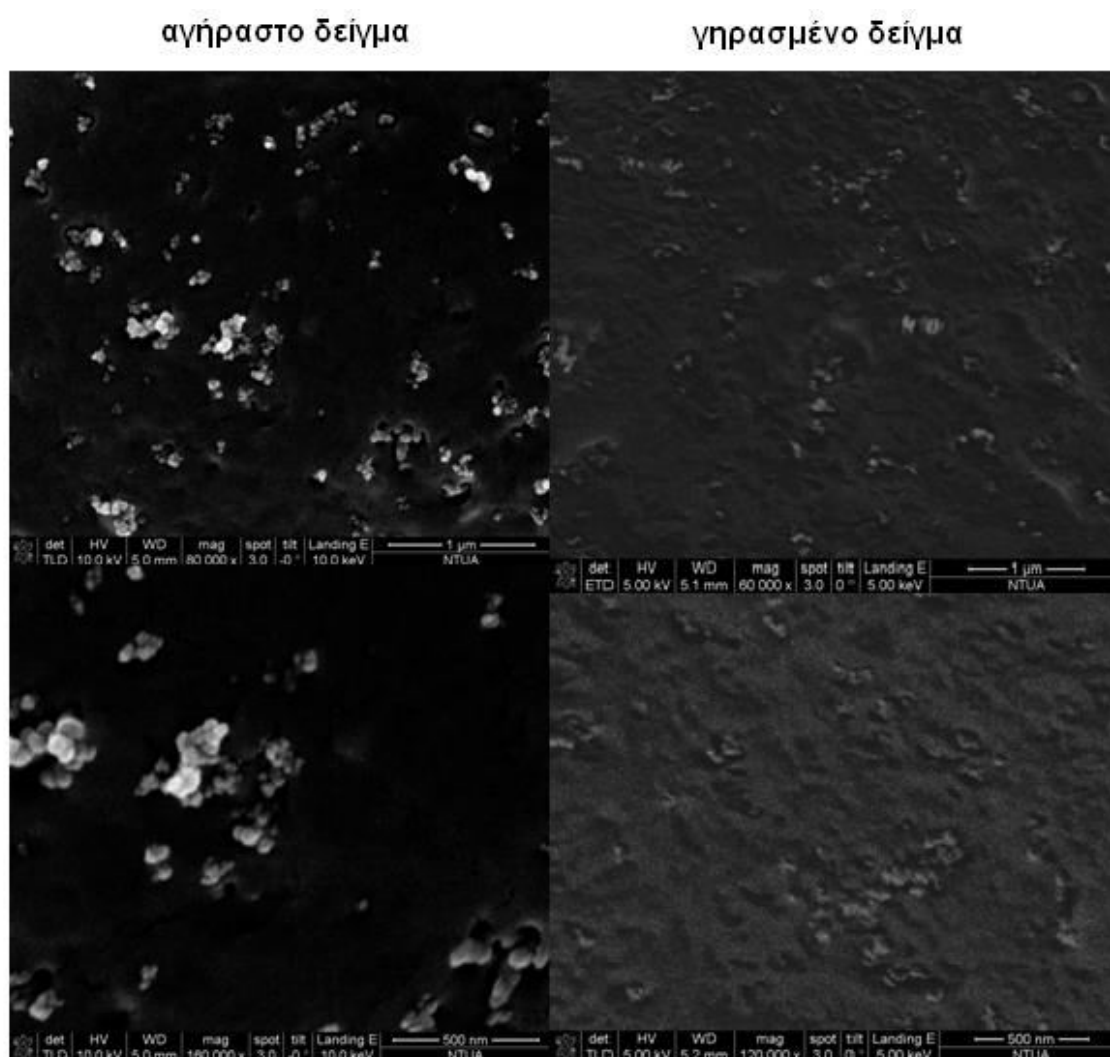
Σχήμα 6.8: Εξέλιξη μοριακού βάρους με το χρόνο για διάφορες συνθήκες

Για τις συνθήκες γήρανσης με το διάλυμα, αν υπολογίσουμε την  $k_t$  συνυπολογίζοντας και το χρονικό διάστημα των 340 ημερών, θα δούμε πως η σταθερά μειώνεται σε  $3.19 \text{ days}^{-1}$ . Τα αποτελέσματα γενικά έδειξαν πως ο ρυθμός διάσπασης ήταν μεγαλύτερος στην αρχή (πρώτες 60 ημέρες), για κάθε θερμοκρασία, και μειώθηκε σημαντικά τις επόμενες 30. Κάτι τέτοιο δεν φάνηκε στην περίπτωση με τη γήρανση στο διάλυμα όπου είχαμε αυξομείωση του ρυθμού. Η υδρόλυση στο διάλυμα έχει ρυθμό ίδιας τάξης μεγέθους με την περίπτωση γήρανσης σε 80% RH/40 °C. Από εκεί συμπεραίνουμε πως η θερμοκρασία παίζει βασικό ρόλο, παρ'όλα αυτά, ο ρυθμός είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση της εμφάνισης λόγω της απευθείας επαφής του νερού με το πολυμερές, δηλαδή της πιο γρήγορης «επίθεσης» του στη ραχοκοκκαλιά του.

### 6.3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

Στην Εικόνα 6.2, φαίνονται οι μορφολογικές αλλαγές που υπέστη το δείγμα PLA/Si5 μετά από γήρανση 23 εβδομάδων (παρόμοια εικόνα και για τα άλλα νανοσύνθετα).

Από τις φωτογραφίες συμπεραίνουμε πως η διασπορά είναι ικανοποιητική, καθώς συνυπάρχουν νανοσωματίδια με τα συσσωματώματα που σχηματίστηκαν, και γενικά ο διασκορπισμός φαίνεται αρκετά ομογενής. Οι μελετημένες επιφάνειες με το μικροσκόπιο παρουσιάζονται σε δύο μεγεθύνσεις, και είναι φανερή η τραχύτητα του γηρασμένου δείγματος, καθώς και οι οπές που έχουν σχηματιστεί κυρίως γύρω από τα σωματίδια. Σε κάποιες περιπτώσεις οι οπές ενώνουν γειτονικά σωματίδια ή συσσωματώματα. Η Εικόνα μας υποδεικνύει πως η υδρόλυση δημιουργεί σημαντική φθορά κυρίως στην ενδιάμεση φάση μήτρας-σωματιδίου.

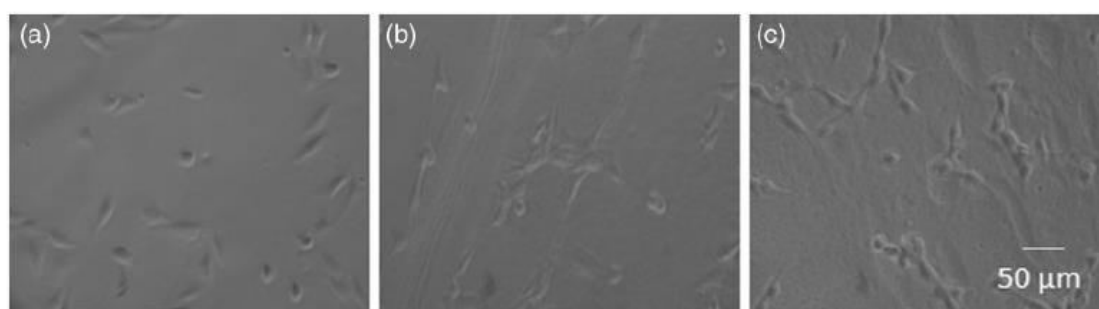


**Εικόνα 6.2:** Φωτογραφίες SEM για το PLA/Si/5 για αγήραστο και γηρασμένο δείγμα 23<sup>ωv</sup> εβδομάδων

### 6.3.3 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΚΥΤΤΑΡΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

#### Αρχική προσκόλληση σε επικαλύψεις PLA και PLA/Si2

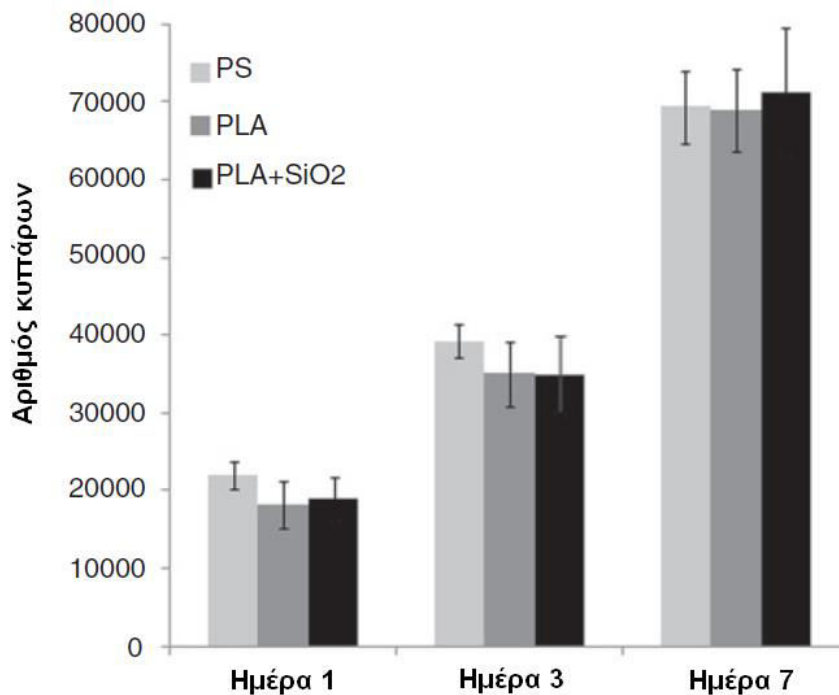
Οι εικόνες από το οπτικό μικροσκόπιο υποδεικνύουν μια καλή αρχική προσκόλληση των κυττάρων, 2 ώρες διαεπαρμένων, και στα δύο υλικά, PLA (Εικόνα 6.3b) και PLA/Si2 (Εικόνα 6.3c), και η οποία είναι συγκρίσιμη με την ιστοκαλλιέργεια σε επιφάνεια αναφοράς από πολυστυρένιο (Εικόνα 6.3a). Τα κύτταρα εκτείνουν επιμήκεις προεξοχές, παρουσιάζοντας μια ατρακτοειδή μορφολογία, και επισυνάπτονται σε παρόμοιο αριθμό και με παρόμοιο τρόπο και στα στρώματα PLA και στο προτιμητέο στρώμα αναφοράς από πολυστυρένιο. Αυτά τα δεδομένα απεικονίζουν μια χαρακτηριστική μορφολογία των πρεοστεοβλαστικών κυττάρων που διεσπάρησαν σε επιφάνεια από βιοσυμβατό υλικό χωρίς να έχουμε δυσμενείς επιπτώσεις.



**Εικόνα 6.3:** Αρχική πρεοβλαστική προσκόλληση κυττάρων σε (a) πολυστυρένιο, (b) PLA, (c) PLA/Si/2 μετά από 2 ώρες ιστοκαλλιέργεια, από οπτικό μικροσκόπιο, που υποδεικνύει ένα συγκρίσιμο αριθμό κυττάρων με παρόμοια ατρακτοειδή μορφολογία, επικολημένων σε όλες τις επιφάνειες

#### Πολλαπλασιασμός κυττάρων σε επικαλύψεις PLA και PLA/Si2

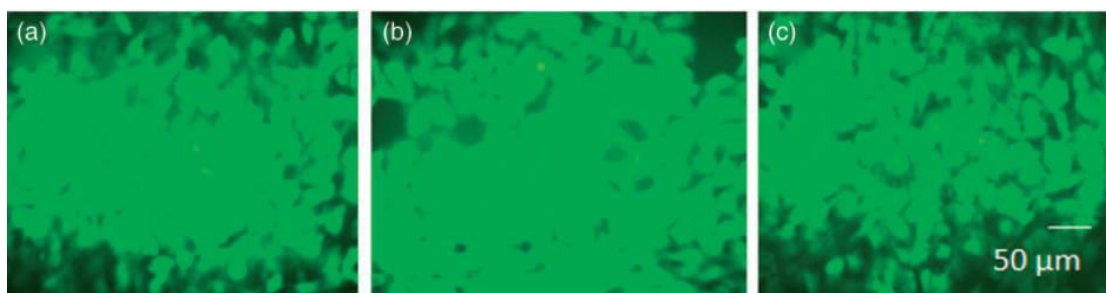
Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζεται ο αριθμός των ζωντανών κυττάρων σε ιστοκαλλιέργεια σε επιφάνεια αναφοράς από πολυστυρένιο, PLA, και PLA/Si2, μετά από καλλιέργεια 1, 3 και 7 ημερών. Ξεκινώντας αρχικά με έναν αριθμό  $2 \times 10^4$  κυττάρων που διασπείρθηκαν σε κάθε τύπο δείγματος, παρατηρούμε έναν σημαντικά αυξανόμενο πολλαπλασιασμό κυττάρων μετά από 3 και 7 ημέρες καλλιέργειας και για το PLA αλλά και για το PLA/Si2, όμοιο με εκείνον στο δείγμα αναφοράς. Μεταξύ των υλικών, σε κάθε χρονική στιγμή, δεν παρατηρούμε κάποια στατιστικά σημαντική αύξηση του πολλαπλασιασμού.



**Σχήμα 6.9:** Πολλαπλασιασμός κυττάρων σε ιστοκαλλιέργεια σε επιφάνεια αναφοράς από πολυστυρένιο, PLA, και PLA/Si<sub>2</sub>, μετά από καλλιέργεια 1, 3 και 7 ημερών

### Μεταβολική δραστηριότητα των κυττάρων

Στην Εικόνα 6.4 φαίνεται ο επιφθορισμός των ζωντανών πρεοστεοβλαστικών κυττάρων, χρωματισμένων με βαφή CFSE, είτε σε ιστοκαλλιέργεια σε πολυστυρένιο, είτε σε PLA ή σε PLA/Si<sub>2</sub>, μετά από καλλιέργεια 7 ημερών.



**Εικόνα 6.4:** Επιφθορισμός των ζωντανών πρεοστεοβλαστικών κυττάρων, χρωματισμένων με βαφή CFSE, σε ιστοκαλλιέργεια σε (a) πολυστυρένιο, (b) PLA, (c) PLA/Si<sub>2</sub>, μετά από καλλιέργεια 7 ημερών

Παρατηρούμε ένα συγκρίσιμο αριθμό ζωντανών κυττάρων που εμφανίζονται με πράσινο χρώμα, με παρόμοια επίπεδη μορφολογία σε όλα τα δείγματα. Η απεικονιζόμενη υψηλή πυκνότητα κυττάρων και η πολυγωνική μορφολογία τους, είναι έκδηλη για τα καλώς επισυναπτόμενα ζωντανά κύτταρα στα στρώματα των

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

υλικών μας. Μετά από καλλιέργεια 7 ημερών, και σε σύγκριση με το στάδιο αρχικής προσκόλλησης τους (Εικόνα 6.3), τα κύτταρα δείχνουν να πολλαπλασιάζονται όλο και περισσότερο, και να σχηματίζεται ένα συμβαλλόμενο ζωντανό κυτταρικό στρώμα και στις 3 επιφάνειες. Όλα αυτά επιβεβαιώνονται και με την ποσοτική ανάλυση πολλαπλασιασμού κυττάρων που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 6.9.

### 6.3.4 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Τα αποτελέσματα από τη μέθοδο TGA συνοψίζονται στον Πίνακα 6.5, όπου η θερμοκρασία που συμβαίνει 10% απώλεια μάζας καταγράφεται για διάφορους χρόνους γήρανσης για όλα τα υλικά. Φαίνεται πως η θερμική σταθερότητα για το καθαρό πολυμερές και το PLA/Si/5 υποβαθμίζεται ελαφρώς, ενώ για τα άλλα δύο νανοσύνθετα η θερμοκρασία μετατοπίζεται σε αρκετά χαμηλότερες, κυρίως στις 24 εβδομάδες. Κάτι τέτοιο αποδίδεται στην καλύτερη διασπορά, όπως είδαμε και στο SEM (Κεφάλαιο 4.3), και έτσι μεγαλώνει ο όγκος της συνολικής διεπιφάνειας μήτρας-εγκλεισμάτων, η οποία είναι πιο ευαίσθητη κατά την επιβολή των συνθηκών υδρόλυσης. Ο σχηματισμός μεγαλύτερων συσσωματωμάτων, όσο ανεβαίνει η περιεκτικότητα, φαίνεται να εξαλείφει το φαινόμενο. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η καλή διασπορά δείχνει να λειτουργεί αρνητικά στη θερμική σταθερότητα. Στην αγήραστη κατάσταση υπήρχε πλεονέκτημα για το PLA/Si/2. Καθώς η φθορά που δημιουργείται λόγω υδρόλυσης στις διεπιφάνειες του (μήτρας-εγκλεισματος) είναι μεγαλύτερη, λόγω μεγαλύτερου μεγέθους, η υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας είναι πιο αισθητή.

Χρόνος γήρανσης (εβδομάδες)	PLA	PLA/Si/2	PLA/Si/3	PLA/Si/5
0	335.8	342	332.7	333
14	333	332.5	331.5	331
24	330.5	327.5	325	330.8

Πίνακας 6.5: Θερμοκρασία απώλειας 10% του βάρους για επιλεγμένους χρόνους γήρανσης

### 6.3.5 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

Η εξέλιξη των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών με το χρόνο γήρανσης, απεικονίζονται στον Πίνακα 6.6. Για την  $T_g$  μπορούμε να δούμε πως εκτός από το



---

PLA/Si/5, οι μεταβολές είναι μικρές μέχρι την 36<sup>η</sup> εβδομάδα, όπου στο σημείο εκείνο μετρήθηκε αρκετά υψηλότερη. Γενικά, σε περιπτώσεις όπως στη γήρανση όπου το μοριακό βάρος μικραίνει, αναμένουμε πτώση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης με το χρόνο όπως και έχει βρεθεί παλαιότερα σε κάποιες μελέτες [286, 307]. Σε άλλη περίπτωση η γήρανση έδειξε να μην επηρεάζει σημαντικά την  $T_g$  [289]. Στη παρούσα μελέτη αντίθετα, φαίνεται σημαντική αύξησή της μετά από μεγάλο χρόνο γήρανσης, η οποία εικάζεται πως οφείλεται στη σημαντική αύξηση της κρυσταλλικότητας στο χρονικό αυτό σημείο, όπως θα δούμε παρακάτω, για όλα τα υλικά. Η εξίσωση Fox, περιγράφει την εξάρτηση της  $T_g$  από το μοριακό βάρος:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M_n} \quad (6.2)$$

Όπου  $T_g^\infty$  η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για το πολυμερές απείρου βάρους, και  $K$  μια χαρακτηριστική σταθερά κάθε πολυμερούς. Η εξίσωση πέραν ενός μοριακού βάρους (τυπικά 20.000) μας δίνει  $T_g$  ίση σχεδόν με την  $T_g^\infty$  [92]. Στην περίπτωση μας, είμαστε αρκετά πάνω απ' αυτό το μοριακό βάρος, ακόμα και στα τελικά στάδια της γήρανσης που έγινε έλεγχος, γι' αυτό και δεν επηρεάζει η μεταβολή του τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Στο σχήμα 6.10, παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα των τεσσάρων υλικών, και είναι φανερή η πρώτη αυτή μετάβαση η οποία εκφράζεται με μια ενδόθερμη κορυφή και αντιστοιχεί σε κάποια ενθαλπία χαλάρωσης  $\Delta H_r$ . Η ύπαρξη της περιοχής αυτής σχετίζεται με τη τήξη μιας μεσοφάσης, η οποία είναι περιοχή όπου συμβαίνει ενός είδους μοριακή οργάνωση [312, 313]. Όπως βλέπουμε στον Πίνακα 6.6, η  $\Delta H_r$  αυξάνεται συνεχώς με τη γήρανση για όλα τα υλικά. Μάλιστα, η σχετική με την αγήραση κατάσταση αύξηση είναι πολύ πιο έντονη για τα νανοσύνθετα. Πιθανόν ο μηχανισμός εγκλωβισμού των αλύσεων γύρω από τα σωματίδια δε λειτουργεί πια λόγω της υδρόλυσης και του σχισίματος των αλυσίδων της περιοχής (απεγκλωβισμός).

Όσον αφορά το καθαρό πολυμερές, είδαμε και στην παράγραφο 4.3 πως παρουσιάζει στο θερμογράφημα του μια εξώθερμη κορυφή που αντιστοιχεί σε ψυχρή κρυστάλλωση. Παρατηρούμε πως η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ( $T_{cc}$ ) μειώνεται με τη γήρανση, ενώ η αντίστοιχη ενθαλπία ( $\Delta H_{cc}$ ) αυξάνεται. Παρόμοια συμπεριφορά είδαμε και στην προηγούμενη παράγραφο για διαφορετικό τύπο γήρανσης, όπου εξηγήθηκε και η αιτία του γεγονότος.

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Χρόνος γήρανσης (εβδομάδες)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔH <sub>r</sub> (J/g)	ΔH <sub>cc</sub> (J/g)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)	ΔX <sub>c</sub> (%)	T <sub>m1</sub> /T <sub>m2</sub> (°C)
<b>PLA</b>							
0	58.4	3.5	-5.3	22	18	0	146.1/154.4
3	56.8	6	-8.2	22.5	15.4	-14.4	146.3/154.5
12	57.1	7.9	-6.9	23.8	18.1	0.6	146/155.8
18	58.4	8.3	-9.1	24.7	16.8	-6.6	146/155.8
23	60.2	7.9	-9.4	22.5	14	-22.2	146.8/157.8
36	63.7	8.4	-9.3	27.7	19.8	10	146/156
<b>PLA/Si/2</b>							
0	58.8	1.1		22.6	24.2	0	151/155.3
3	59.3	3.9		24.2	26	7.3	149.7/155.3
12	58.1	4.2		25.5	27.4	13.2	149.5/155.9
18	58.2	3.7		27.3	29.4	21.2	149.6/156.4
23	60.2	5		24.7	26.6	9.6	150/157.8
36	59	6.3		31.6	33.9	40	149.5/156.8
<b>PLA/Si/3</b>							
0	58.2	1.2		21.9	23.5	0	150/155.3
3	61	3.1		24.6	26.5	12.6	150.4/154.8
12	58.2	4.1		25.6	27.5	17	149.7/155.9
18	58.8	4.5		26.4	28.4	20.6	150.1/156.5
23	59.6	4.8		27.3	29.4	25	149.5/156.3
36	62.4	6		30.1	32.4	37.5	150/156.5
<b>PLA/Si/5</b>							
0	58.2	0.9		20.9	22.5	0	150.3/155.8
3	61.5	3.8		23.5	25.2	12.4	149.8/154.7
12	57.9	4		23.7	25.5	13.6	150.4/156.1
18	60.3	3.8		22.8	24.5	9.1	150.1/157.1
23	59.8	5.4		27.6	29.7	32.3	150.8/156.2
36	62.3	6.7		30.2	32.4	44.1	149.5/156.7

**Πίνακας 6.6:** Θερμικές ιδιότητες PLA και των νανοσύνθετων του σε διάφορες χρονικές περιόδους γήρανσης

Σχετικά με την κρυσταλλικότητα του PLA και των νανοσύνθετων του, πρέπει να τονιστεί πως η αρχική κρυσταλλική δομή τους επηρεάζει τη διάσπαση κάτω από υδρόλυση του υλικού [146, 240]. Γενικά η διάσπαση ξεκινάει στα άμορφες περιοχές. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας (x<sub>c</sub>(%)) του PLA παρουσιάζει μια μη μονοτονική συμπεριφορά με τη γήρανση, αλλά γενικά έχει μια τάση να αυξηθεί και να φτάσει 10% αύξηση στις 36 εβδομάδες. Αντίθετα, τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν μονοτονική αύξηση στην κρυσταλλικότητα τους, που φτάνει τις τάξεις του 40-44% σε σχέση με την αγήραστη κατάσταση τους. Αυτό είναι μια ισχυρή ένδειξη πως η πυριτία λειτουργεί ως μέσο εμπυρήνωσης, προωθώντας την κρυστάλλωση του πολυμερούς και κατά τη διάρκεια της γήρανσης [146, 240]. Έχει αναφερθεί πως η

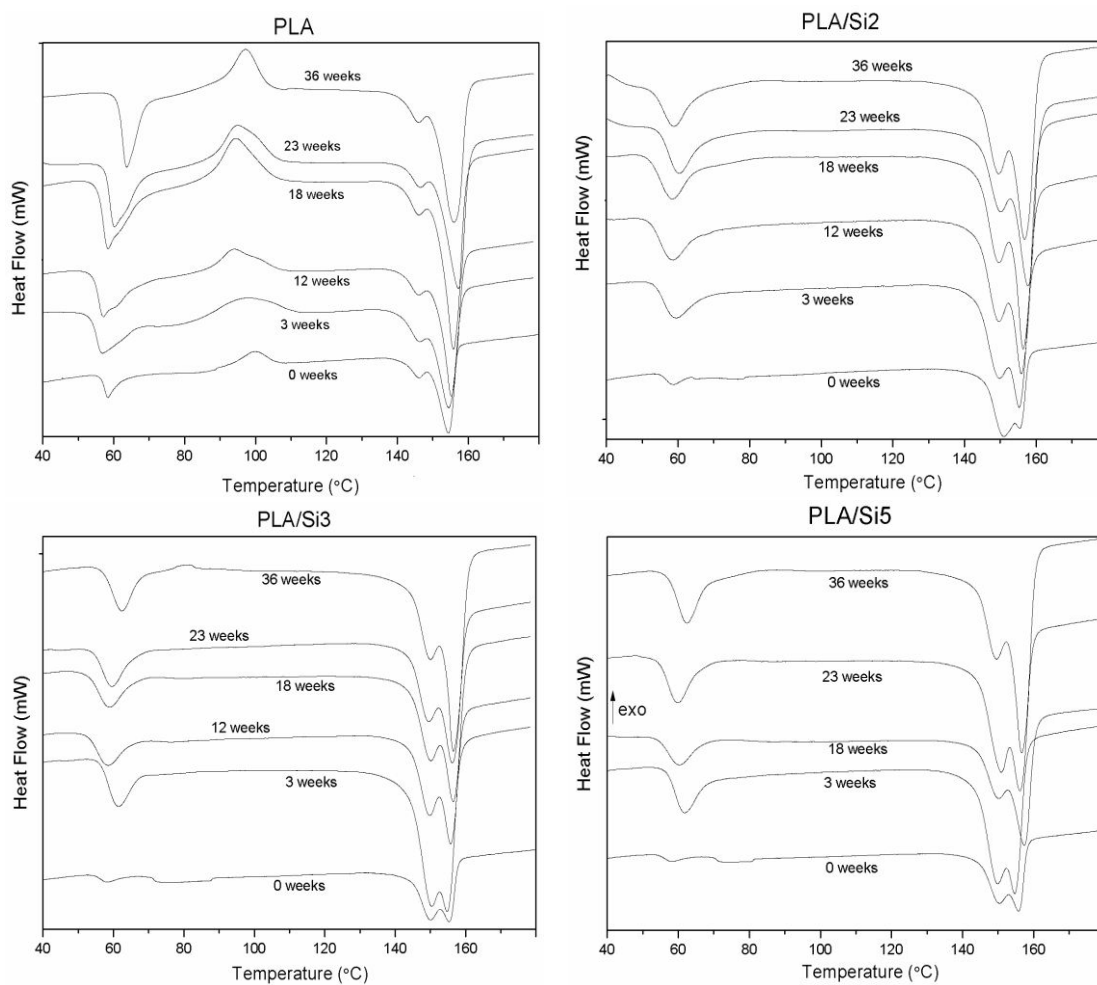
---

αύξηση της ενθαλπίας τήξης, συνεπώς και η κρυσταλλικότητα, αποδίδεται στην πλαστικοποίηση του PLA από τα μόρια νερού και από τα γαλακτικά ολιγομερή τα οποία θα πρόσδιδαν σημαντική κινητικότητα στις πολυμερικές αλυσίδες και έτσι να αναδιοργανωθούν και να κρυσταλλωθούν επιπλέον [290]. Αυτό είναι αποτέλεσμα δύο ανταγωνιστικών παραγόντων: η προσθήκη πυριτίας οδηγεί σε αύξηση της υδροφιλικότητας του δείγματος, με αποτέλεσμα τη φθορά μεγαλύτερης κρυσταλλικής περιοχής κατά τη διαδικασία της διάσπασης. Από την άλλη, λόγω διάσπασης, έχουμε ευκολότερο σχηματισμό κρυστάλλων και την εμπυρήνωση νέων κρυσταλλικών περιοχών όπου συμμετέχουν μικρότερες αλυσίδες. Τα νανοσωματίδια δείχνουν να ευνοούν τη συγκεκριμένη διαδικασία. Η εξέλιξη της % κρυσταλλικότητας των υλικών, παρουσιάζεται στο σχήμα 6.11.

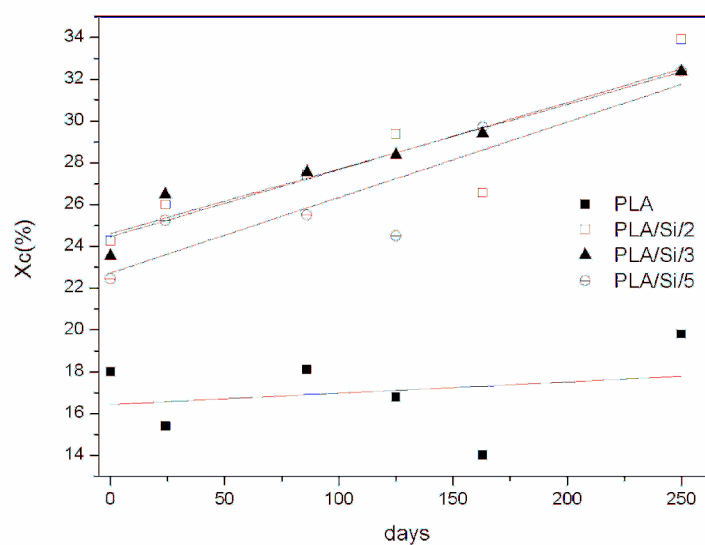
Στα Σχήματα 6.10, παρατηρούμε 2 ενδόθερμες κορυφές στην περιοχή τήξης, για όλα τα υλικά. Αυτή η διπλή κορυφή η οποία σχετίζεται με την ύπαρξη δύο κρυσταλλικών πληθυσμών, αναλύθηκε στην παράγραφο 4.3. Με την αύξηση του χρόνου γήρανσης, παρατηρούμε από τα Σχήματα και τον Πίνακα πως η  $T_{m1}$  παραμένει σχεδόν σταθερή, ενώ η  $T_{m2}$  παρουσιάζει ελαφρά αύξηση ως προς το χρόνο διάσπασης για όλα τα υλικά. Έχει αναφερθεί [314] πως όταν η  $T_m$  μειώνεται με τη γήρανση, οι κρυσταλλικές περιοχές διασπώνται μερικώς, και ειδικά οι άμορφες φάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών φυλλιδίων στις κρυσταλλικές περιοχές, ακόμα και σε μικρότερο βαθμό από ότι στις άμορφες περιοχές.

Στη μελέτη μας η 2<sup>η</sup> κορυφή γίνεται πιο έντονη με τη γήρανση για τα νανোসύνθετα. Αυτό πιθανόν οφείλεται σε ένα μηχανισμό τήξης και ανακρυστάλλωσης των ατελών κρυστάλλων σε παχύτερους, οι οποίοι μετά λιώνουν σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Η γήρανση φαίνεται να ευνοεί αυτό το μηχανισμό και να τον καθυστερεί ελαφρώς, με δημιουργία ποιοτικότερων κρυστάλλων. Αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με τη συνολική αύξηση της ενθαλπίας τήξης, μας υποδηλώνει πως η πυριτία ευνοεί την κρυστάλλωση της μήτρας PLA κατά τη διάρκεια της υδρολυτικής διάσπασης, για τις δεδομένες συνθήκες γήρανσης που επιβάλαμε.

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



**Σχήμα 6.10:** Θερμογραφήματα PLA και των νανοσύνθετων του σε διάφορες χρονικές περιόδους γήρανσης



**Σχήμα 6.11:** Εξέλιξη της % κρυσταλλικότητας του PLA και των νανοσυνθέτων του με το χρόνο γήρανσης

### 6.3.6 ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

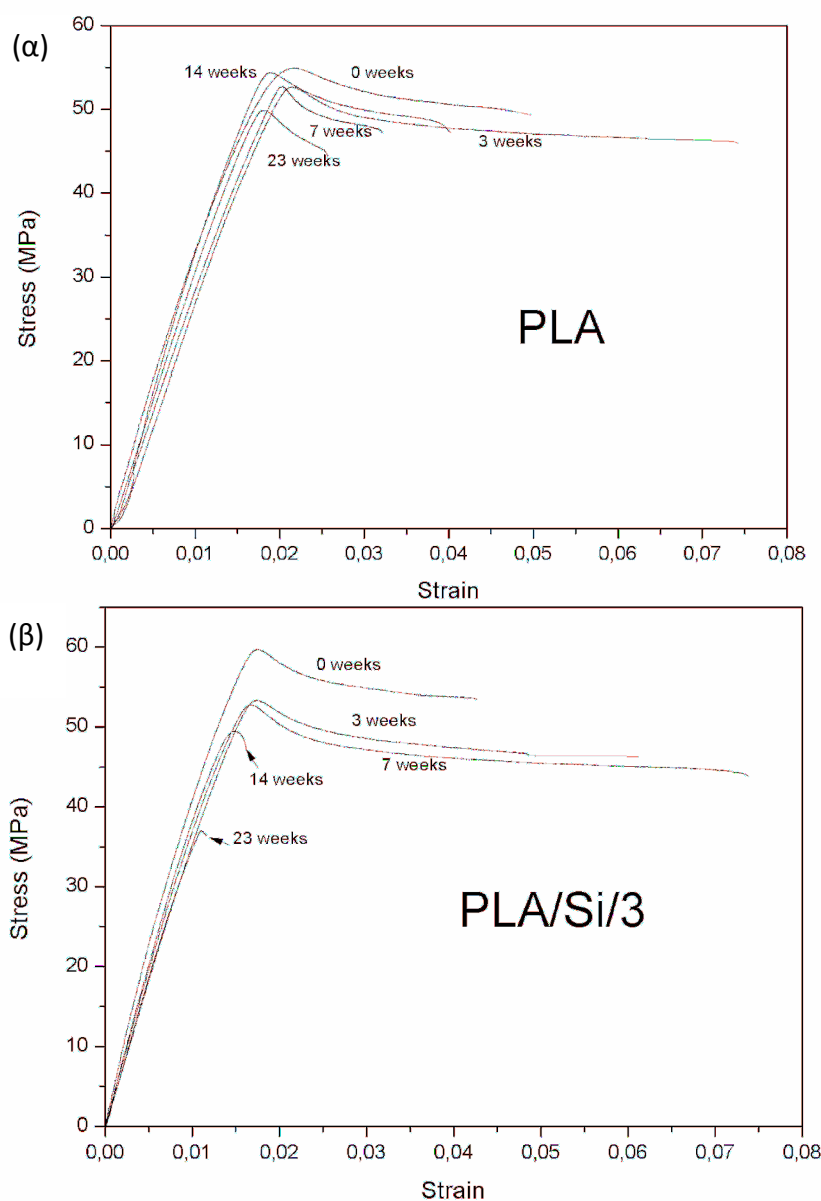
Η εξέλιξη των μηχανικών ιδιοτήτων του PLA και των νανοσύνθετων του παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 6.7. Επίσης στο σχήμα 6.12, φαίνεται η εξέλιξη των καμπυλών τάσης-παραμόρφωσης αντιπροσωπευτικών υλικών. Στο σχήμα 6.12α, για το καθαρό πολυμερές, παρατηρείται μια γενική μείωση της τάσης διαρροής και της παραμόρφωσης θραύσης, με πιο έντονη υποβάθμιση στις 23 εβδομάδες. Παρατηρώντας τον πίνακα 6.7, βλέπουμε πως στις 3 εβδομάδες γήρανσης το μέτρο ελαστικότητας του PLA υποβαθμίζεται κατά 14%, ενώ για όλα τα νανοσύνθετα η υποβάθμιση αυτή είναι της τάξεως του 26%. Μετά από αυτήν την περίοδο, όλα τα δείγματα έδειξαν σχεδόν παρόμοια συμπεριφορά στην εξέλιξη των ιδιοτήτων με τη γήρανση.

Χρόνος γήρανσης (Εβδομάδες)	Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	Τάση Διαρροής (MPa)	Παραμόρφωση Θραύσης (%)
<b>PLA</b>			
0	3.5	54.9	5.5
3	3.0	52.65	7.4
7	3.03	52.6	3.3
14	3.3	54.3	4
23	3.11	49.6	2.5
<b>PLA/Si/2</b>			
0	4.87	56.2	5.5
3	3.6	53.32	6.2
7	3.6	54.3	4.8
14	3.64	51.0	2
23	3.75	44	1.2
<b>PLA/Si/3</b>			
0	4.83	59.0	4.4
3	3.67	53.2	6.1
7	3.78	54.35	7.5
14	4.0	49.5	1.6
23	3.7	37.2	1.2
<b>PLA/Si/5</b>			
0	4.85	58.7	7
3	3.58	55.9	3.2
7	3.62	53.62	6
14	3.65	47.2	2
23	3.87	39.3	1.2

Πίνακας 6.7: Μηχανικές ιδιότητες PLA και των PLA/Si για τις διάφορες χρονικές περιόδους γήρανσης

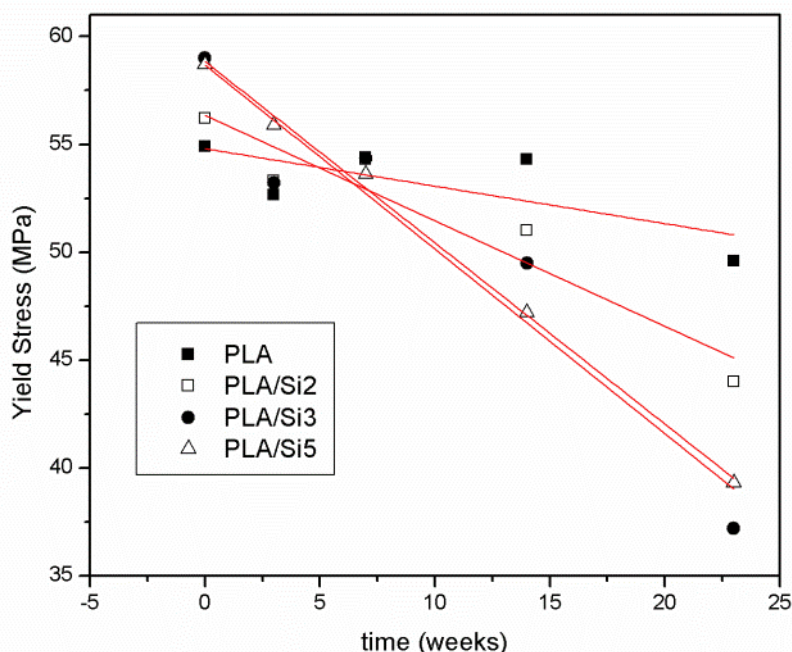
## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Το μέτρο ελαστικότητας δε φαίνεται να υπόκειται πλέον σε μεγάλες αλλαγές, με την υποβάθμιση του να φτάνει στις 23 εβδομάδες στο 11% για τη μήτρα και το 23% για τα νανοσύνθετα. Συνεπώς φαίνεται πως τα νανοσωματίδια επιταχύνουν την υποβάθμιση της συγκεκριμένης ιδιότητας. Η εξισσορόπηση του εικάζεται να έχει σχέση με τη σταδιακή αύξηση της κρυσταλλικότητας στα νανοσύνθετα, η οποία πιθανώς αντισταθμίζει τη φθορά στη διεπιφάνεια μήτρας-εγκλεισμάτων, η οποία στο αρχικό διάστημα θεωρείται πως είναι πιο έντονη και γι' αυτό η πτώση του μέτρου είναι πιο απότομη τότε.



**Σχήμα 6.12:** Καμπύλες τάσης παραμόρφωσης για τις διάφορες χρονικές περιόδους γήρανσης (α) PLA, (β) PLA/Si/3

Η διακύμανση της τάσης διαρροής παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 6.13. Παρατηρούμε πως σε όλες τις περιπτώσεις μειώνεται με το χρόνο, καθώς και πως ο ρυθμός πτώσης της μεγαλώνει όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων. Επίσης παρατηρούμε πως στις 18 εβδομάδες, η τάση διαρροής των νανοσύνθετων είναι πλέον μικρότερη και από εκείνη της μήτρας. Από αυτό συμπεραίνουμε πως από ένα σημείο και μετά το φορτίο παραλαμβάνεται εξ'ολοκλήρου από τη μήτρα λόγω φθοράς κυρίως στις διεπιφάνειες, και πως μικραίνει το εμβαδόν της περιοχής που μπορεί να ανεχτεί το φορτίο όσο αυξάνονται τα εγκλείσματα [117]. Αυτό είναι μια ένδειξη πως η ενίσχυση που παρέχεται αρχικά, δεν είναι πλέον ενεργή, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως στη διεπιφάνεια μήτρας-εγκλείσματος έχουμε τη μεγαλύτερη φθορά λόγω διάσπασης. Οι φωτογραφίες SEM το επιβεβαιώνουν καθώς είναι εμφανής η φθορά στις συγκεκριμένες περιοχές. Όσον αφορά την παραμόρφωση θραύσης, παρατηρείται μια αρχική αύξηση της ολκιμότητας των υλικών λόγω πλαστικοποίησης της μήτρας από το νερό, όμως στη συνέχεια οι φθορές στις διεπιφάνειες και πιθανόν η αύξηση της κρυσταλλικότητας, ψαθυροποιούν σε μεγάλο βαθμό όλα τα δείγματα.



Σχήμα 6.13: Εξέλιξη της τάσης διαρροής όλων των υλικών ως προς το χρόνο γήρανσης

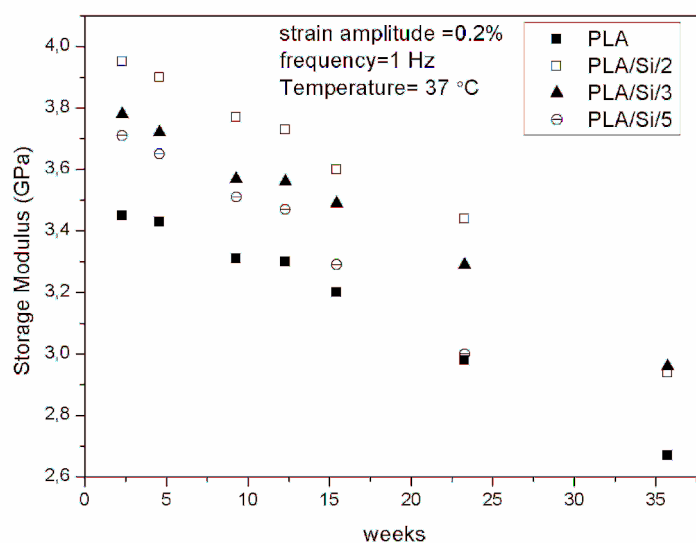
Γενικά μπορούμε να συμπεράνουμε πως τα νανοσωματίδια πυριτίας επιταχύνουν τη διασπασιμότητα του PLA, με μεγαλύτερο αντίκτυπο στο μέτρο ελαστικότητας στην αρχή, και στα άλλα μεγέθη στο τέλος της περιόδου γήρανσης

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

που μελετήθηκε. Πιθανόν η αύξηση της κρυσταλλικότητας εξισσοροπεί το E στο χρονικό διάστημα που ακολουθεί μετά τις 3 εβδομάδες.

### 6.3.7 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στο σχήμα 6.14 παρουσιάζεται το μέτρο αποθήκευσης των υλικών σε συχνότητα 1 Hz και θερμοκρασία 37 °C, και η εξέλιξή του με το χρόνο γήρανσης.



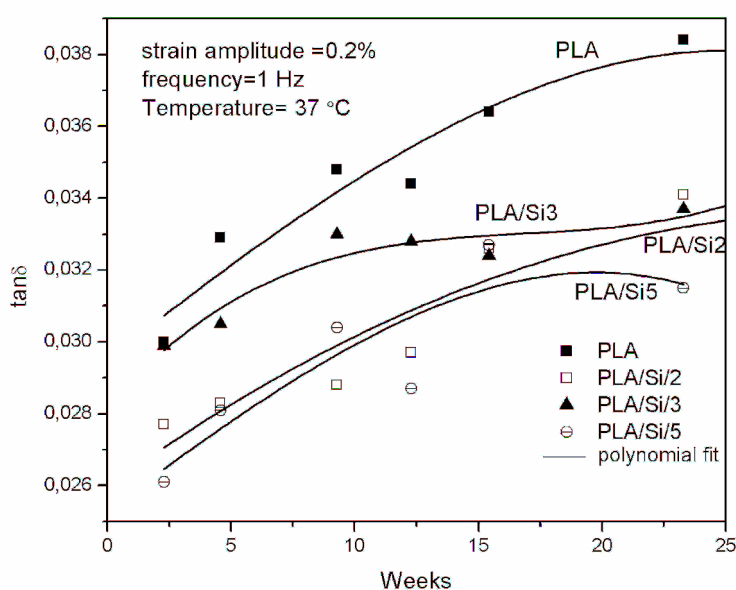
Σχήμα 6.14: Εξέλιξη μέτρου αποθήκευσης όλων των υλικών ως προς το χρόνο γήρανσης

Εκτός του γεγονότος πως για όλα τα νανοσύνθετα το μέτρο είναι μεγαλύτερο από τη μήτρα, παρατηρούμε πως η μεγαλύτερη τιμή εμφανίζεται στο PLA/Si/2, προφανώς λόγω καλύτερης διασποράς. Η εξέλιξη του μέτρου με τη γήρανση είναι μονοτονική, παρουσιάζοντας σταδιακή μείωση με το χρόνο. Η εξάρτηση δεν έχει την ίδια συμπεριφορά με το μέτρο ελαστικότητας, πιθανόν λόγω του διαφορετικού τύπου παραμόρφωσης που επιβάλαμε. Η κλίση του ρυθμού υποβάθμισης της συγκεκριμένης ιδιότητας είναι εμφανώς μεγαλύτερη για το PLA/Si/5 σε σχέση με τα άλλα υλικά. Τα μεγαλύτερα συσσωματώματα στη συγκεκριμένη περίπτωση, παίζουν ρόλο στη γρηγορότερη υποβάθμιση, δημιουργώντας μεγαλύτερη φθορά στη διεπιφάνεια, κάτι αναμενόμενο αφού υποθέτουμε μικρότερη διεπιφάνεια λόγω των συσσωματωμάτων, οπότε είναι λογικό να φθαρεί πιο έντονα και γρήγορα.

Στο Σχήμα 6.15 παρουσιάζεται η εξέλιξη του  $\tan\delta$  με το χρόνο γήρανσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρούμε αύξηση του  $\tan\delta$  με το χρόνο, με τάση να ισορροπήσει και να δημιουργηθεί πλατώ στα μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Αυτή η τάση φαίνεται να εμφανίζεται νωρίτερα για τα νανοσύνθετα. Η αρχική



αύξηση οφείλεται πιθανόν στην πλαστικοποίηση της μήτρας, καθώς και στις μικρότερες αλυσίδες που προκύπτουν λόγω σχισίματος. Η πλαστικοποίηση έχει ως αποτέλεσμα τον πιο ιξωδοελαστικού χαρακτήρα των αλυσίδων, συνεπώς και τη μεγαλύτερη ευκινησία τους. Έτσι έχουμε αρχική αύξηση του  $\tan\delta$ , που όμως τείνει να ισορροπήσει, κυρίως στα νανοσύνθετα. Η αύξηση πιθανόν επιβραδύνεται στα PLA/Si από την αύξηση της κρυσταλλικότητας που παρατηρήθηκε ως προς το χρόνο, καθώς οι άμορφες περιοχές με τις εύκαμπτες αλυσίδες λιγοστεύουν σταδιακά και συνυπάρχουν με περιοχές κρυσταλλικές, πιο στοιβαγές δηλαδή, που προσδίδουν πιο ελαστικό χαρακτήρα στο υλικό.



Σχήμα 6.15: Εξέλιξη  $\tan\delta$  όλων των υλικών ως προς το χρόνο γήρανσης

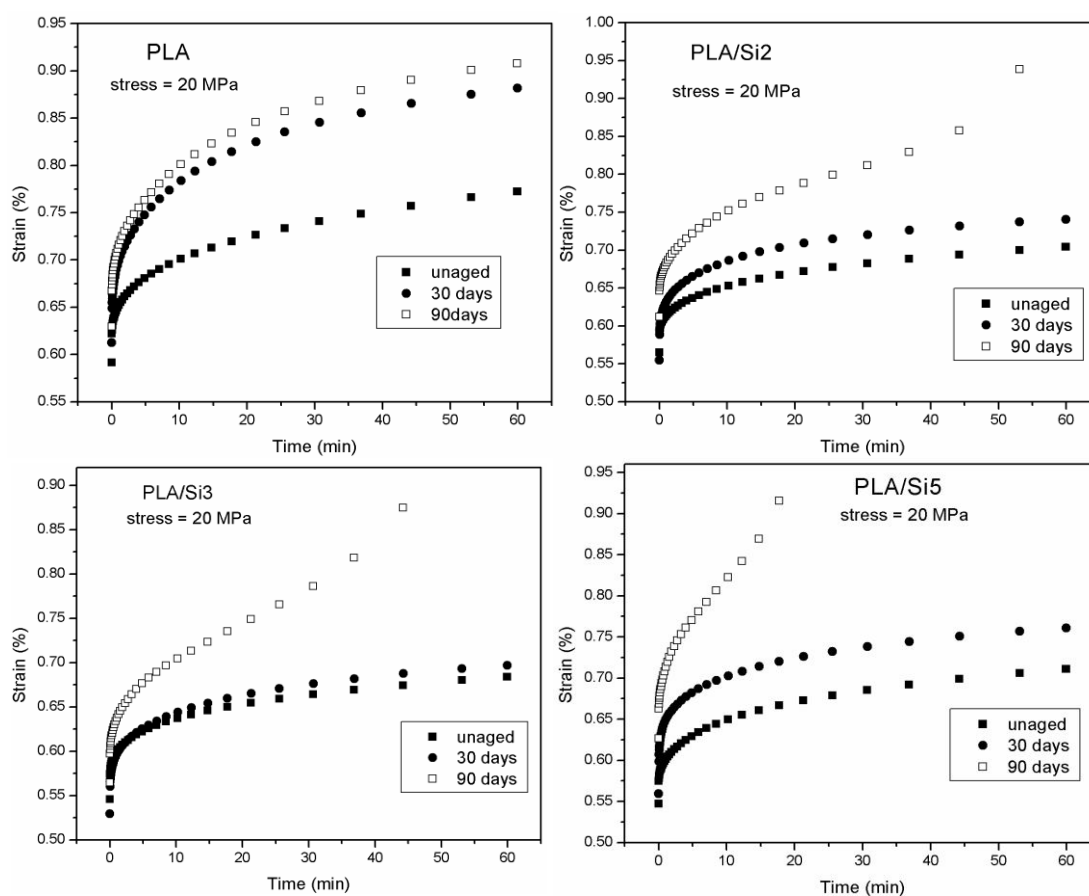
### 6.3.8 ΕΡΠΥΣΜΟΣ

Η απόκριση σε ερπυσμό λόγω της παρουσίας νανοσωματιδίων στη μήτρα του PLA, αναλύθηκε στην παράγραφο 4.3.5. Όσον αφορά την απόκριση των υλικών μετά από χρονικά διαστήματα  $1^{ος}$  και  $3^{ων}$  μηνών κάτω από υδρόλυση, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 6.16. Εκείνο που παρατηρούμε αφ' ενός, είναι πως αντίθετα με το καθαρό πολυμερές, τα νανοσύνθετα αντιστέκονται στον ερπυσμό στο πρώτο διάστημα ελέγχου. Αντίθετα στο επόμενο χρονικό διάστημα, η παραμόρφωση του PLA δε μεγαλώνει πολύ, ενώ των νανοσυνθέτων μεγαλώνει αρκετά, σε σύγκριση με τον πρώτο μήνα, και μάλιστα οδηγούνται σε αστοχία μετά

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

από κάποιο χρονικό διάστημα, το οποίο όπως φαίνεται είναι ανάλογο του ποσοστού των εγκλεισμάτων στο νανοσύνθετο.

Εκείνο που μπορούμε να συμπεράνουμε από τη συγκεκριμένη δοκιμή, είναι πως αρχικά τα νανοσύνθετα μπορούν να αντισταθούν ικανοποιητικά στο επιβαλλόμενο φορτίο, πιθανόν λόγω της αύξησης της κρυσταλλικότητας που παρέχουν από τα πρώτα στάδια της γήρανσης στη μήτρα, αλλά και του γεγονότος ότι δεν έχει επαρκέσει ο χρόνος ώστε να αρχίσει το νανοσύνθετο υλικό να υπόκειται σε φθορά, στην περιοχή σύνδεσης μήτρας-εγκλείσματος. Με την πάροδο του χρόνου μες στο υγρό, η φθορά πλέον είναι υπαρκτή στη συγκεκριμένη περιοχή, και όσο περνάει ο χρόνος με το επιβαλλόμενο σταθερό φορτίο που δέχεται το υλικό, η φθορά διαδίδεται, πιθανόν με διάδοση μικρορωγμών και μικροσπών που έχουν σχηματιστεί λόγω των μορίων του νερού που έχουν «επιτεθεί» στην *interface*. Η παρουσία μεγαλύτερων συσσωματωμάτων (PLA/Si/5), όπως φαίνεται, διευκολύνει και επιταχύνει τη φθορά στην περιοχή.



Σχήμα 6.16: Εξέλιξη καμπυλών ερπυσμού για κάθε υλικό, ως προς το χρόνο γήρανσης

### 6.3.9 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

#### ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΥΔΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΔΙΑΡΡΟΗΣ

Καθώς οι χημικοί δεσμοί του μακρομοριακού σκελετού υπόκεινται σε υδρόλυση, λόγω της παρουσίας των μορίων του νερού, οι πολυμερικές αλυσίδες όπως προαναφέρθηκε, σχίζονται, και ειδικά στην περίπτωση των αλειφατικών πολυεστέρων το σχίσσιμο αυτό λαμβάνει χώρα στις εστερικές ομάδες [315]. Επίσης μια άλλη γενική θεώρηση όσον αφορά τη συγκεκριμένη αντίδραση, είναι πως με το χρόνο μειώνεται η δυνατότητα πλαστικής ροής του πολυμερούς, με αποτέλεσμα την αύξηση της ψαθυρότητας του και τη μείωση της αντοχής και της σκληρότητας του [316]. Όσον αφορά το μοριακό βάρος του υλικού και την εξέλιξη του, η διαδικασία της υδρόλυσης διέπεται από την παρακάτω εξίσωση [317]:

$$M_{nt} = M_{n0} * e^{-ut} = M_{nt} * e^{-kEwt} \quad (6.3)$$

Όπου  $u$  ο μέσος ρυθμός υδρόλυσης του υλικού,  $k$  η σταθερά του ρυθμού υδρόλυσης,  $E$  η συγκέντρωση εστέρων και  $w$  η συγκέντρωση νερού. Οι 2 τελευταίες παράμετροι θεωρούνται σταθερές στα πρωταρχικά στάδια της αντίδρασης. Η σταθερά  $k$  σχετίζεται με την πιθανότητα μοριακής σχάσης, και πρόκειται για μια θερμοδυναμική ποσότητα που εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη τάση, τη θερμοκρασία και το pH του διαλύματος [316]. Σε πιο πρόσφατη εργασία δείχθηκε πως η παραπάνω εξίσωση μπορεί να επεκταθεί και σε ιδιότητα που αφορά τη μηχανική συμπεριφορά, και συγκεκριμένα με την αντοχή σε εφελκυσμό [318]:

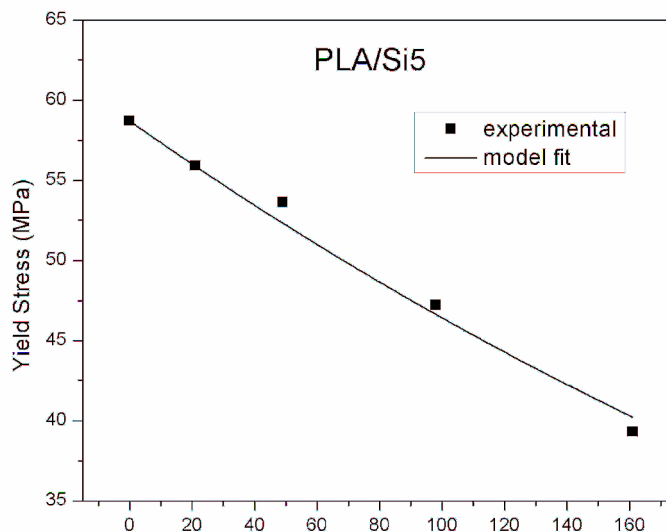
$$\sigma_t = \sigma_0 * e^{-ut} = \sigma_0 * e^{-kEwt} \quad (6.4)$$

Επίσης ορίζεται και η φθορά λόγω υδρόλυσης (*hydrolytic damage*) ως:

$$d_h = 1 - \sigma_t / \sigma_0 = 1 - e^{-ut} = 1 - e^{-kEwt} \quad (6.5)$$

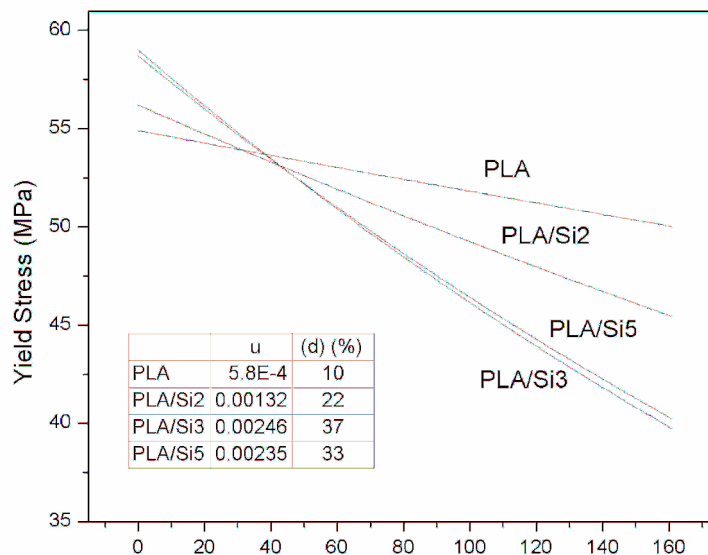
Χρησιμοποιώντας το απλό μοντέλο για την υποβάθμιση της τάσης θραύσης της εξίσωσης 6.4, προσαρμόστηκαν τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν το PLA και τα νανοσύνθετα του κάτω από υδρόλυση στο ρυθμιστικό διάλυμα. Για τα συγκεκριμένα υλικά η προσαρμογή έγινε χρησιμοποιώντας την τάση διαρροής του υλικού, καθώς είναι η μέγιστη τάση σε μια καμπύλη τάση παραμόρφωσης, ή συμπίπτει με την τάση θραύσης όταν τα υλικά έχουν υποστεί αρκετές ημέρες υδρόλυσης και ψαθυροποιούνται αρκετά (Σχήμα 6.12). Στο Σχήμα 6.17 φαίνεται η πολύ καλή προσαρμογή της εξίσωσης 6.4, αντιπροσωπευτικά για το PLA/Si5, στα πειραματικά δεδομένα υποβάθμισης της τάσης διαρροής.

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Σχήμα 6.17: Εξέλιξη τάσης διαρροής για το PLA/Si/5 και η προσαρμογή της εξίσωσης 6.4

Στο Σχήμα 6.18 παρουσιάζονται οι καμπύλες που προκύπτουν από την προσαρμογή της εξίσωσης 6.4 στα πειραματικά δεδομένα, για όλα τα μελετηθέντα υλικά, καθώς και οι τιμές που προέκυψαν για το ρυθμό υδρόλυσης  $u$ , και την ποσοστιαία τελική φθορά ( $d_h(t=160d)$ ).



Σχήμα 6.18: Προσαρμοσμένες καμπύλες με βάση την εξίσωση 6.4, για την υποβάθμιση της τάσης διαρροής, για όλα τα υλικά

Είναι φανερό η τάση για μεγαλύτερο ρυθμό υδρόλυσης, όσο προσθέτουμε νανοσωματίδια, αν και η μέγιστη τιμή του ρυθμού βρίσκεται για το PLA/Si3, καθώς

και η μεγαλύτερη τελική φθορά λόγω υδρόλυσης. Ο ρυθμός πενταπλασιάζεται στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες, κάτι το οποίο επιβεβαιώνει τις πειραματικές παρατηρήσεις που έγιναν προηγουμένως. Η καλύτερη διασπορά στο PLA/Si3 σε σχέση με το PLA/Si5, πιθανόν οδηγεί σε περισσότερες «εστίες» φθοράς σε περιοχές σύνδεσης μήτρας-εγκλείσματος, και ίσως γι' αυτό παρατηρείται η μέγιστη τιμή της φθοράς στο συγκεκριμένο υλικό.

### **ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΥΔΡΟΛΥΤΙΚΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΔΙΑΡΡΟΗΣ**

Σε παλαιότερες ερευνητικές εργασίες, έγινε προσπάθεια να ποσοτικοποιηθεί η αλληλεπίδραση πολυμερικής μήτρας και εγκλείσματος [319, 320], και να έχουμε εικόνα για την ποιότητα της διασποράς, της σύνδεσης σωματιδίου-πολυμερούς και το βαθμό συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, από μια ποσότητα. Η ποσότητα αυτή αποδίδεται με τον όρο B, και σχετίζεται με την ικανότητα του εγκλείσματος να φέρει τα φορτία που δέχεται το νανοσύνθετο υλικό, την αλληλεπίδραση δηλαδή νανοσωματιδίου και μήτρας. Συγκεκριμένα, η εξάρτηση της τάσης διαρροής από το ποσοστό νανοσωματιδίων ορίστηκε ως:

$$\sigma_y = \sigma_{y0} * \frac{1-\Phi}{1+2.5\Phi} * \exp(B\Phi) \quad (6.6)$$

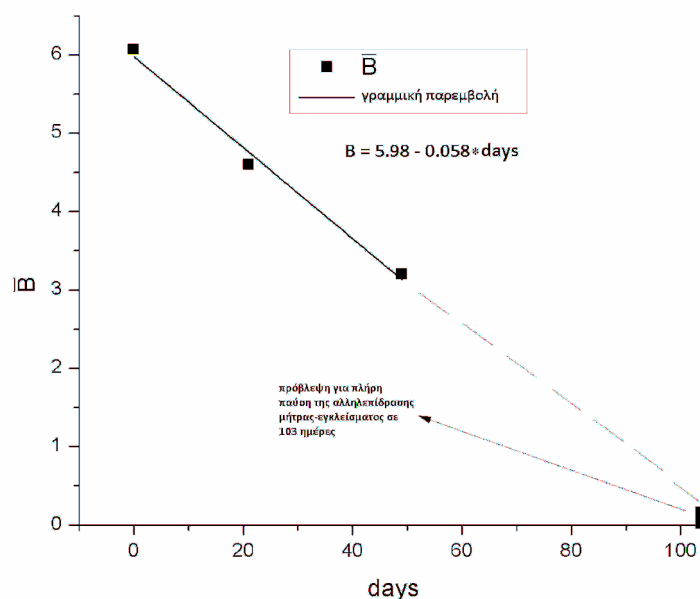
όπου  $\sigma_y$  και  $\sigma_{y0}$  τάσεις διαρροής του νανοσύνθετου και της μήτρας αντίστοιχα. Ο όρος  $(1 - \Phi)/(1 + 2.5\Phi)$ , εκφράζει την ενεργή διατομή της μήτρας που φέρει φορτία. Σε περίπτωση ανύπαρκτης αλληλεπίδρασης ( $B=0$ ), ολόκληρο το φορτίο παραλαμβάνεται από το πολυμερές, και η ενεργή διατομή που δέχεται φορτία μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού νανοσωματιδίων. Η παράμετρος B, επηρεάζεται από όλους εκείνους τους παράγοντες που σχετίζονται με την ικανότητα του εγκλείσματος να φέρει φορτίο, όπως το μέγεθος της επιφάνειας επαφής μήτρας-εγκλείσματος και το μέγεθος της αλληλεπίδρασης μεταξύ τους, κάτι που έχει άμεση σχέση με την επιφανειακή ενέργεια/χημεία των εμπλεκόμενων συστατικών [117]. Συνεπώς το B μπορεί να εκφραστεί και ως εξής:

$$B = (1 + A_f \rho_f l) \ln\left(\frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{y0}}\right) \quad (6.7)$$

Όπου  $A_f$  η ειδική επιφάνεια του εγκλείσματος (επιφάνεια επαφής),  $\rho_f$  η πυκνότητα του, ενώ  $l$  και  $\sigma_{yi}$  είναι το πάχος και η τάση διαρροής της ενδιάμεσης φάσης αντίστοιχα. Προφανώς οι δύο τελευταίες παράμετροι σχετίζονται άμεσα με την ποιότητα της αλληλεπίδρασης που έχει η μήτρα με το έγκλεισμα.

Στο Σχήμα 6.19 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η εξέλιξη της παραμέτρου B ως προς της ημέρες υδρόλυσης, έχοντας πρώτα υπολογίσει ένα μέσο όρο  $\bar{B}$  για κάθε χρονική περίοδο, που αφορά το μέσο όρο των B των τριών νανοσύνθετων, που άλλωστε οι τιμές τους είναι πολύ κοντά, για κάθε χρονική περίοδο.

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Σχήμα 6.19: Εξέλιξη  $\bar{B}$  με το χρόνο γήρανσης

Τα δεδομένα που ήταν δυνατόν να χρησιμοποιηθούν, ήταν μόνο από τις 2 πρώτες χρονικές περιόδους γήρανσης όπου έγιναν μηχανικές μετρήσεις, καθώς στα επόμενα διαστήματα η τάση διαρροής των νανοσυνθέτων παρουσίασε τιμές μικρότερες από εκείνη της μήτρας, οπότε και η εξίσωση 6.6 δεν ήταν δυνατόν να χρησιμοποιηθεί. Επίσης, παρατηρώντας πως η παράμετρος  $\bar{B}$  εξελισσόταν κατά προσέγγιση γραμμικά με το χρόνο υδρόλυσης, με την προσαρμογή μιας γραμμικής εξίσωσης στα δεδομένα μας, εκτιμήθηκε ο χρόνος (~ 103 ημέρες), στον οποίο η αλληλεπίδραση μεταξύ των 2 φάσεων είναι πλέον μηδενική, λόγω του ότι η υδρόλυση «επιτίθεται» στη διεπιφάνεια τους. Αυτός είναι και ο λόγος άλλωστε που οι μηχανικές ιδιότητες τείνουν να υποβαθμιστούν γρηγορότερα για τα νανοσύνθετα, αφού πέρα από την υδρόλυση της μήτρας, έχουμε σταδιακή μείωση της αλληλεπίδρασης των 2 φάσεων λόγω της σταδιακής καταστροφής της διεπιφάνειας τους. Οι τιμές του  $B$  που υπολογίστηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας είναι μέσα στο εύρος τιμών που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (1.7 – 13) [319].

---

### 6.3.10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετήθηκαν μια σειρά πολυμερικών νανοσύνθετων βιοϋλικών, βασισμένα σε πολυγαλακτικό οξύ. Παρατηρήθηκε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας της τάξης του 40% για τα νανοσύνθετα, σε σχέση με τη μήτρα, ενώ βρέθηκε αυξημένη η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς στα νανοσύνθετα, μέχρι και 33%. Κάτι τέτοιο είναι ένδειξη πως τα νανοσωματίδια πυριτίας δρούν ως παράγοντες εμπυρήνωσης. Η αύξηση της κρυσταλλικότητας κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα για κάθε ποσοστό σωματιδίων. Η διερεύνηση της κυτταρικής καλλιέργειας, μας αποκαλύπτει το γεγονός πως τόσο η πολυμερική μήτρα PLA, όσο και τα νανοσύνθετα της, δεικνύουν μια ικανοποιητική αρχική κυτταρική προσκόλληση, αυξάνουν τον πρεοστεοβλαστικό κυτταρικό πολλαπλασιασμό μετά από καλλιέργεια 3 και 7 ημερών, και συνεπώς κρίνεται δυνατή μια πιθανή χρήση των συγκεκριμένων υλικών σε εφαρμογές μηχανικής των οστών και των ιστών.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε μελέτη της αλλαγής των θερμομηχανικών ιδιοτήτων της συγκεκριμένης σειράς υλικών, στις συνθήκες που προαναφέρθηκαν έτσι ώστε να προσομοιώνονται όσο το δυνατόν πιο ρεαλιστικά οι συνθήκες εντός του ανθρώπινου σώματος. Όσον αφορά τη πολυμερική μήτρα, σημαντική μείωση του μοριακού βάρους της βρέθηκε μετά από έκθεση 23<sup>ωv</sup> εβδομάδων στο διάλυμα. Τα γηρασμένα δοκίμια παρουσιάζουν μεγαλύτερη συνεισφορά χαμηλών μοριακών κλασμάτων βάρους, κάτι που αποδίδεται στο σχίσσιμο των πολυμερικών αλυσίδων λόγω υδρόλυσης. Μελετήθηκε η κρυσταλλική συμπεριφορά του PLA και ο τρόπος που επηρεάζεται από τη παρουσία νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διάσπασης. Εκτός της αύξησης στην κρυσταλλικότητα λόγω της παρουσίας των νανοσωματιδίων, παρατηρήθηκε πως κατά τη διάρκεια της παρουσίας στο διάλυμα, τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν μια σχεδόν γραμμική αύξηση της κρυσταλλικότητας με το χρόνο, κάτι το οποίο δε παρατηρήθηκε στη μήτρα. Επίσης από τα θερμογραφήματα βρέθηκαν διπλές ενδόθερμες κορυφές που σχετίζονται με την τήξη και σχετίζονται με διαφορετικής ποιότητας κρυσταλλικούς πηθυσμούς. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, φαίνεται πως τα νανοσωματίδια επιταχύνουν την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του υλικού, με μεγαλύτερη επιρροή στο μέτρο ελαστικότητας τις πρώτες ημέρες της υδρόλυσης. Η μετέπειτα εξομάλυνση του εικάζεται πως οφείλεται στην αύξηση της κρυσταλλικότητας της μήτρας και στη μείωση του ρυθμού «καταστροφής» από το νερό, της ενδιάμεσης περιοχής μήτρας-σωματιδίων. Σημαντικό ρόλο επίσης φαίνεται να διαδραματίζει η ύπαρξη των εγκλεισμάτων στην απόκριση σε ερπυσμό, καθώς είδαμε πως παρόλο που ενισχύουν το PLA ως προς την αντίσταση του στην παραμόρφωση και μάλιστα ακόμη περισσότερο στα πρώτα στάδια υδρόλυσης, μετά από ένα κρίσιμο χρονικό σημείο κάτω από υδρόλυση οδηγούν σε αστοχία το υλικό.





# ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο πρώτο μέρος της παρούσας διατριβής, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση νανοσωματιδίων δύο ειδών (πυριτία και μοντμοριλονίτη) με δύο πολυμερικές μήτρες, το Πολυγαλακτικό οξύ και το εμπορικό πολυμερές Econio®, το οποίο είναι μείγμα βασισμένο σε PLA και PBAT. Στόχος ήταν να ενισχυθούν θερμομηχανικά τα δύο αυτά βιοδιασπώμενα υλικά. Σε γενικές γραμμές, και για τα δύο υλικά, παρατηρήθηκε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, δυναμικών ιδιοτήτων, απόκρισης σε ερπυσμό και αύξηση της κρυσταλλικότητας των πολυμερών παρουσία των εγκλεισμάτων. Αφενός η επιτυχημένη μεταφορά φορτίων από τη μήτρα στα σωματίδια, μέσω και της ενδιάμεσης φάσης που τα συνδέει, αφετέρου η αύξηση της κρυσταλλικότητας, θεωρείται ότι συμβάλλουν σε αυτή την ενίσχυση. 100% αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας στο ECSi5 και 39% νανοσύνθετα του PLA, είναι χαρακτηριστικά ποσοστά βελτίωσης που αναδεικνύουν τη συνεισφορά των νανοεγκλεισμάτων. Η γενική παρατήρηση της συγκεκριμένης μελέτης ήταν πως η παρουσία του PBAT στο μείγμα (PLA/PBAT), λαμβάνοντας υπ'όψιν τις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αλλά και την εξέλιξη των ιδιοτήτων όσο προσθέτουμε εγκλείσματα, βελτιώνει τη συμβατότητα του πολυμερούς με το συγκεκριμένο έγκλεισμα, καθώς και τη διασπορά μέσα στη μήτρα. Η μικρότερη διεπιφανειακή τάση και οι καλύτερες πολικές αλληλεπιδράσεις, είναι οι πιθανοί παράγοντες για αυτό το φαινόμενο. Αυτό φαίνεται από τη συνεχή βελτίωση των ιδιοτήτων στη περίπτωση του Econio®, ενώ στο PLA φαίνεται να επιτυγχάνονται οι βέλτιστες ιδιότητες σε περιεκτικότητες μεταξύ 2-3%. Στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα η συσσωμάτωση και η χειρότερη σύνδεση, οδηγεί σε μη περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων. Όσον αφορά τη δεύτερη σειρά υλικών PLA και νανοσυνθέτων του με πυριτία, παρατηρούμε πως οι διαφορές στις συνθήκες ανάμιξης και θερμοσυμπίεσης βελτίωσαν τις ιδιότητες της μήτρας και των νανοσυνθέτων ως προς τη μηχανική συμπεριφορά, ενώ η τάση ενίσχυσης ως προς τις περιεκτικότητες δεν άλλαξε σε σχέση με την προηγούμενη σειρά. Ρόλο σε αυτό διαδραματίζει η βελτιωμένη πολυμερική μήτρα, όμως πιθανόν η αύξηση της θερμοκρασίας στην ανάμιξη να οδήγησε και σε καλύτερη διασπορά των εγκλεισμάτων, καθώς ειδικά στις περιεκτικότητες 3, 5 % το σχετικό μέτρο ελαστικότητας νανοσύνθετου-μήτρας είναι αρκετά μεγαλύτερο στη 2<sup>η</sup> σειρά υλικών.

Ο μηχανισμός ενίσχυσης των νανοσύνθετων υλικών, μελετήθηκε περαιτέρω μέσω μοντελοποίησης της ακαμψίας τους. Προσαρμόστηκαν δύο μοντέλα, ένα αναλυτικό και ένα υπολογιστικό, τα οποία προβλέπουν το μέτρο ελαστικότητας νανοσύνθετων υλικών και λαμβάνουν υπόψη την ύπαρξη ενδιάμεσης φάσης μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Έγινε σύγκριση αναλυτικού και υπολογιστικού μοντέλου, και μελετήθηκε το πώς επηρεάζουν οι παράμετροι που αφορούν τις ιδιότητες της ενδιάμεσης φάσης, στο μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου. Αποκαλύφθηκε πως ο σημαντικότερος παράγοντας είναι το πάχος της ενδιάμεσης φάσης καθώς και ότι τα δύο μοντέλα συγκλίνουν αρκετά μέχρι ένα σημείο, και αποκλίνουν όταν ξεπερνάει μια τιμή η συνολική ακτίνα του «ενεργού σωματιδίου» και τείνει να πλησιάσει τα σύνορα της πάνω επιφάνειας του αντιπροσωπευτικού όγκου, στο μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων. Οι ιδιότητες της ενδιάμεσης φάσης επηρεάζουν την τελική ακαμψία με τον ίδιο τρόπο και για τα δύο μοντέλα. Οι υπολογισμοί βάσει μοντελοποίησης, συγκλίνουν με τα συμπεράσματα σχετικά με την ποιότητα της διασποράς για τα δύο υλικά, αναδεικνύοντας την καλύτερη διασπορά στη μήτρα Econio®, προβλέποντας μεγαλύτερο όγκο ενδιάμεσης φάσης, κάτι το οποίο συμβαίνει σε περίπτωση καλύτερης διασποράς.

Στη συνέχεια της μελέτης των νανοσύνθετων υλικών βασισμένων σε Πολυγαλακτικό οξύ, διερευνήθηκε η επιρροή που έχουν τα νανοσωματίδια στις θερμομηχανικές αλλαγές του υλικού κάτω από συνθήκες διάσπασης, μια μελέτη που δεν είχε γίνει σε πλήρη βαθμό όσον αφορά τη θερμομηχανική συμπεριφορά σε προηγούμενες εργασίες. Σε συνθήκες υγρασίας 80% RH και 40 °C, σημαντική υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων παρατηρήθηκε στους 3 μήνες γήρανσης, ενώ φαίνεται πως υπάρχει ανάκαμψη των ιδιοτήτων ύστερα από 6 μήνες, κάτι το οποίο αποδίδεται στις δομικές αλλαγές εντός του υλικού (ανακρυστάλλωση), που προκαλούνται από την παραγωγή ευέλικτων μικρών αλυσίδων που προέκυψαν μετά το σχίσμο των μεγαλύτερων αλύσεων λόγω υδρόλυσης. Φαίνεται λοιπόν πως η υποβάθμιση των ιδιοτήτων λόγω και της πτώσης του μοριακού βάρους, εν καιρώ αντισταθμίζεται από αύξηση των κρυσταλλικών περιοχών. Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Τα νανοσύνθετα PLA/MMT παρουσιάζουν μια πιο ομογενή διάσπαση, με μεγαλύτερη επιρροή στη τάση διαρροής ενώ τα PLA/Si φαίνεται να επηρεάζονται από την παρουσία των εγκλεισμάτων περισσότερο στο μέτρο ελαστικότητας τους και στη παραμόρφωση θραύσης τους. Ύστερα από 6 μήνες γήρανσης, όλα τα δείγματα μας παρουσίασαν αυξημένη κρυσταλλικότητα στον ίδιο βαθμό.

Τα νανοσύνθετα PLA/Si της δεύτερης σειράς, εμβαπτίστηκαν σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7.4 και θερμοκρασία 37 °C. Παρατηρήθηκε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας της τάξης του 40% για τα νανοσύνθετα, σε σχέση με τη μήτρα, ενώ βρέθηκε αυξημένη η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς στα νανοσύνθετα, μέχρι και 33%, ένδειξη πως τα νανοσωματίδια πυριτίας δρούν ως παράγοντες εμπυρήνωσης.

---

Η αύξηση της κρυσταλλικότητας κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα για κάθε ποσοστό σωματιδίων. Η διερεύνηση της κυτταρικής καλλιέργειας, μας αποκαλύπτει το γεγονός πως τόσο η πολυμερική μήτρα PLA, όσο και τα νανοσύνθετα της, διευκολύνουν μια ικανοποιητική αρχική κυτταρική προσκόλληση, αυξάνουν τον πρεοστεοβλαστικό κυτταρικό πολλαπλασιασμό μετά από καλλιέργεια 3 και 7 ημερών, και συνεπώς κρίνεται δυνατή μια πιθανή χρήση των συγκεκριμένων υλικών σε εφαρμογές μηχανικής των οστών και των ιστών. Η πολυμερική μήτρα παρουσίασε σημαντική μείωση του μοριακού βάρους της μετά από έκθεση 23<sup>ωv</sup> εβδομάδων στο διάλυμα. Τα γηρασμένα δοκίμια παρουσιάζουν μεγαλύτερη συνεισφορά χαμηλών μοριακών κλασμάτων βάρους, κάτι που αποδίδεται στο σχίσσιμο των πολυμερικών αλυσίδων λόγω υδρόλυσης. Μελετήθηκε η κρυσταλλική συμπεριφορά του PLA και ο τρόπος που επηρεάζεται από τη παρουσία νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διάσπασης. Εκτός της αύξησης στην κρυσταλλικότητα λόγω της παρουσίας των νανοσωματιδίων, παρατηρήθηκε πως κατά τη διάρκεια της παρουσίας στο διάλυμα, τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν μια σχεδόν γραμμική αύξηση της κρυσταλλικότητας με το χρόνο (μέχρι και 44% σε 36 εβδομάδες), κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε στη μήτρα. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, φαίνεται πως τα νανοσωματίδια επιταχύνουν την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του υλικού, με μεγαλύτερη επιρροή στο μέτρο ελαστικότητας τις πρώτες ημέρες της υδρόλυσης. Η μετέπειτα εξομάλυνση του εικάζεται πως οφείλεται στην αύξηση της κρυσταλλικότητας της μήτρας και στη μείωση του ρυθμού «καταστροφής» από το νερό, της ενδιάμεσης περιοχής μήτρας-σωματιδίων. Γενικά οι αλλαγές στις θερμομηχανικές ιδιότητες στα νανοσύνθετα φαίνεται να εξαρτώνται από την αλλαγή στην κρυσταλλικότητα και τις αλλαγές στην ενδιάμεση φάση, κάτι που επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο τις ιδιότητες των υλικών ανα χρονική στιγμή. Χαρακτηριστική είναι η συμπεριφορά στον ερπυσμό, όπου η αρχική υπάρχει βελτίωση από τα εγκλείσματα, αλλά μετά από κάποιο χρονικό διάστημα η φθορά στην ενδιάμεση φάση οδηγεί σε πρόωρη αστοχία το υλικό, συγκριτικά με την καθαρή μήτρα.

Η δεύτερη κατηγορία βιοδιασπώμενου συστήματος που μελετήθηκε, ήταν σύνθετα υλικά βασισμένα σε βιοδιασπώμενη μήτρα και (α) μικρο-ίνες ξύλου (WPC), (β) μακρές ίνες λιναριού (*flax composites*) ως εγκλείσματα. Στόχος ήταν ο σχεδιασμός νέων υλικών, με βελτιωμένες ιδιότητες σε μεγάλο βαθμό, τέτοιο που θα καθιστά τα βιο-σύνθετα αυτά υλικά κατάλληλα για εύρος εφαρμογών που απαιτούν μεγάλη ακαμψία. Για τα WPC, έγινε σύγκριση της επίδρασης τριών διαφορετικών, ως προς το μέγεθος και τη σύσταση, ινών για περιεκτικότητες 20 και 30 % κ.β. Η μήτρα που επιλέχθηκε ήταν το Ecnovio®. Η μεγαλύτερη βελτίωση ως προς την ακαμψία επιτεύχθηκε στα σύνθετα με ίνες κυτταρίνης (Arbocel fibers) σε περιεκτικότητα 30% κ.β., και στο σύνθετο με ακατέργαστη ίνα (Lignocel fibers) σε περιεκτικότητα 20% κ.β. Η μεγαλύτερη τάση διαρροής βρέθηκε στο ECAWF30, και

ακολουθώντας στα ECBWF20 και ECBWF30. Παρόμοια εικόνα γενικά είχαμε και από τα αποτελέσματα δυναμικής μηχανικής ανάλυσης. Γενικά συμπεράναμε πως Οι ακατέργαστες ίνες (Lignocel) παρέχουν τις καλύτερες ιδιότητες στη μικρή περιεκτικότητα (20% κ.β.) ενώ οι ίνες κυτταρίνης (Arbocel) παρέχουν τις καλύτερες ιδιότητες στη μεγάλη περιεκτικότητα (30% κ.β.). Η συμβατότητα και το μέγεθος των ινών καθορίζουν τις τελικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Πιθανή συμβατοποίηση πιθανόν να παρείχε μεγαλύτερη ολκιμότητα στα υλικά, μικρότερη απορρόφηση νερού λόγω πιο συμπαγούς ενδιάμεσης φάσης αφού θα μείωνε τα συσσωματώματα και θα παρείχε τη δυνατότητα στις ακατέργαστες ίνες να προσδώσουν καλύτερες ιδιότητες στο σύνθετο σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες.

Η επίδραση των ινών λιναριού (*flax fibers*) διερευνήθηκε σε τρεις βιοδιασπώμενες μήτρες. Ο τρόπος παρασκευής, ο οποίος μας δίνει σύνθετο υλικό με μακρές ίνες που καλύπτουν χωρίς ασυνέχειες όλο το μήκος του, μαζί με την πλήρη μηχανική μελέτη και τη σύγκριση σε διαφορετικά πολυμερή, αποτελεί καινοτομία και επιπλέον συνεισφορά στη μελέτη βιο-σύνθετων υλικών. Μεγάλο πλεονέκτημα είναι η αποφυγή του αναμεικτήρα και η αποφυγή επιπλέον φθοράς στα υλικά κατά την παρασκευή. Η ενίσχυση στην κατεύθυνση των ινών είναι χαρακτηριστικά μεγάλη για όλα τα υλικά. Η περίπου 1800% αύξηση του μέτρου ελαστικότητας για τα σύνθετα BIONflax και ECflax, η σημαντική αύξηση της αντοχής τους (459% για το ECflax) και η αρκετά βελτιωμένη απόκριση σε ερπυσμό, ειδικά για το BIONflax, μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως παρότι δεν χρησιμοποιήθηκε συμβατοποιητής για την καλύτερη προσκόλληση των βιο-ινών στη μήτρα, είχαμε αποτελεσματική μεταφορά τάσης από τη μήτρα στις ίνες. Η ψαθυρή φύση του PLA δημιουργεί μικρορωγμές κατά τη διάρκεια φορτίσεων, ειδικά στην περιοχή της ενδιάμεσης φάσης, και συνεπώς σταδιακή αποδυνάμωσή της, αλλά και όλου του σύνθετου συνολικά. Παρ'όλα αυτά, η απόκρισή του σε ερπυσμό κρίνεται ικανοποιητική, όμως με τις παρούσες συνθήκες παρασκευής και χωρίς προσθετικά, το πολυμερές Bionolle® φαίνεται να είναι η ιδανικότερη μήτρα για τον συγκεκριμένο τύπο σύνθετου υλικού.

Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν δύο ιξωδοελαστικά μοντέλα για τη μοντελοποίηση της παραμόρφωσης ως συνάρτηση του χρόνου για ερπυσμό μικρού χρόνου φόρτισης, για τα WPC. Αποδείχθηκε πως η ενσωμάτωση των ινών βοηθά στη μείωση της παραμόρφωσης σε όλες τις περιπτώσεις, προσθέτοντας δηλαδή μεγαλύτερη διαστατική σταθερότητα. Τόσο οι παράμετροι του μοντέλου Burgers, όσο και του μοντέλου Findley, έδειξαν αξιοσημείωτη εξάρτηση από την τάση και τη θερμοκρασία, ενώ ο τύπος της ίνας και η περιεκτικότητα των ινών στο σύνθετο, επηρέασαν με διαφορετικό τρόπο τις παραμέτρους στους δύο τύπους παραμόρφωσης (εφελκυσμός, κάμψη). Η προσαρμογή των μοντέλων ήταν ικανοποιητική και έδειξε εξάρτηση από την τάση και τη θερμοκρασία. Οι εξαγωγές των παραμέτρων των μοντέλων μας επιβεβαίωσε τα συμπεράσματα που

---

αναφέρθηκαν προηγουμένως για τα συγκεκριμένα WPC. Η αδυναμία σύνδεσης μήτρας-εγκλείσματος που αναδεικνύεται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα για τα σύνθετα με ακατέργαστες ίνες, δεν έχει τόσο αρνητική επίπτωση στην κάμψη. Η μεγαλύτερη συσσωμάτωση και η χειρότερη πλέον προσκόλληση των ινών, δεν δείχνει να επηρεάζει αρνητικά το σύνθετο υλικό στον συγκεκριμένο τύπο φόρτισης. Οι άλλες ίνες, ειδικά οι μικρότερες Arbocel, παρέχουν τη μεγαλύτερη σταθερότητα σε ερπυσμό και στους δύο τύπους φόρτισης και παρέχουν μεγαλύτερη ενίσχυση με την αύξηση της περιεκτικότητας, λόγω καλύτερης προσκόλλησής τους στη μήτρα. Τα συγκεκριμένα μοντέλα, κρίνονται ικανά να προβλέψουν την απόκριση σε ερπυσμό για μικρό χρονικό διάστημα, και η χρησιμοποίηση του καθενός ώστε να υπάρξει επιτυχής προσαρμογή, εξαρτάται από τις συνθήκες τάσης-θερμοκρασίας που θα επιβληθούν στο υλικό.



# *ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ*

## ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

- Βελτιστοποίηση διασποράς νανοσωματιδίων με τη χρήση πρόσθετων κατά την ανάμιξη, με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων του PLA και τη δυνατότητα ενίσχυσης του με μεγαλύτερες περιεκτικότητες εγκλεισμάτων κ.β.

## ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

- Ανάπτυξη σύνθετου μοντέλου υποβάθμισης των ιδιοτήτων νανοσύνθετων υλικών κάτω από υδρόλυση, λαμβάνοντας υπόψη τη φθορά της ενδιάμεσης φάσης μήτρας-νανοσωματιδίων και τις μεταβολές της κρυσταλλικότητας της μήτρας κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης. Τα ευρήματα της παρούσας διατριβής θα αποτελέσουν τη βάση για την ανάπτυξη ενός τέτοιου μοντέλου.
- Πιο εκτεταμένη μελέτη ερπυσμού νανοσύνθετων υλικών κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης με στόχο τη μοντελοποίηση της απόκρισης τους και την πρόβλεψη της συμπεριφοράς τους σε ερπυσμό μετά από τυχαία χρονικά διαστήματα.

## ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΝΕΣ

- Ενίσχυση βιοδιασπώμενων πολυμερών με άλλου τύπου φυσικές ίνες, όπως ίνες κánaβης, σιζάλ, μπαμπού κ.α. με στόχο την εύρεση του πιο αποτελεσματικού βιοδιασπώμενου συστήματος από πλευράς ιδιοτήτων.
- Βελτιστοποίηση επιφάνειας προσκόλλησης των ινών στο πολυμερές με τη χρήση συμβατοποιητών: Διερεύνηση διαφόρων τύπων συμβατοποιητών για την τροποποίηση των ινών βάσει διεθνών

προτύπων, ανάλογα με το πολυμερές και την ίνα που θα χρησιμοποιηθούν.

- Διερεύνηση των παραμέτρων θερμοσυμπίεσης κατά την παρασκευή των υλικών, καθώς όλη η ανάμιξη συμβαίνει κατά την παραμονή του υλικού στη θερμοπρέσσα, και θεωρείται πως παράμετροι όπως η θερμοκρασία και η πίεση θα διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του σύνθετου υλικού.
- Μελέτη θερμομηχανικής συμπεριφοράς σύνθετων υλικών με φυσικές ίνες μετά από χρονικά διαστήματα έκθεσής τους στο νερό: Η προσρόφησή τους ενδέχεται να επηρεάζει τις ιδιότητες του υλικού με το χρόνο. Οι πιθανές εφαρμογές τέτοιων συστημάτων προϋποθέτουν τη γνώση της συμπεριφοράς τους ύστερα από προσρόφηση νερού.

### ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΝΙΚΑ

- Διερεύνηση εφαρμογής μεθόδων πρόβλεψης ερπυσμού: Μέθοδοι όπως η αρχή υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας (TTS) και η υπέρθεση τάσης θερμοκρασίας (STS) είναι δυνατόν να βοηθήσουν στην πρόβλεψη του μακροχρόνιου ερπυσμού. Παρόλα αυτά η εφαρμογή τους δεν είναι πάντα δυνατή ή δεν δίνει ακριβή αποτελέσματα. Αυτό το συμπέρασμα προέκυψε στη διάρκεια της παρούσας μελέτης. Έτσι, κρίνεται χρήσιμη η διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής τους ανάλογα με το σύστημα που μελετάται. Εφόσον κάποια μέθοδος λειτουργεί αποτελεσματικά, η χρήση των πειραματικών δεδομένων για τη μοντελοποίηση της μακροχρόνιας απόκρισης των υλικών σε ερπυσμό θα προσέφερε χρήσιμη γνώση για την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υλικών.



# *BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ*

1. Niaounakis M. Biopolymers: Reuse, Recycling, and Disposal, Plastic Design Library handbook series. William Andrew Publishing: Oxford; 2013.
2. Chandra R, Rustgi Renu (1998) Prog Polym Sci 23: 1273
3. [www.naturesse-hellas.com](http://www.naturesse-hellas.com)
4. Zee MVD. Biodegradability of Polymers—Mechanisms and Evaluation Methods. In: Bastioli C, editor. Handbook of Biodegradable Polymers. Rapra Technology Limited: UK; 2005
5. Fambri L, Migliaresi C, Kesenci K, Piskin E. Biodegradable polymers. In: Barbucci R, editor. Integrated Biomaterials Science. Kluwer: New York; 2002
6. Ravenstijn J (2010) Ind Biotech 6: 252
7. Australian Government-DEH, Biodegradable Plastics-Developments and Environmental Impacts, Nolan-ITU Pty Ltd, 2002
8. Platt DK. Biodegradable polymers: Market report. Smithers Rapra Technology: Shawbury, UK; 2006
9. <http://en.european-bioplastics.org/press/press-pictures/food-packaging/>
10. <http://en.european-bioplastics.org/press/press-pictures/service-packaging/>
11. <http://en.european-bioplastics.org/press/press-pictures/textilesfibers/>
12. <http://bioplastic-innovation.com/?s=Galactic>
13. <http://en.european-bioplastics.org/press/press-pictures/consumer-electronics/>
14. Wijk van I (2012) Biopl Mag 7: 28
15. [http://covers.bioserie.com/product.php?id\\_product=24](http://covers.bioserie.com/product.php?id_product=24)
16. <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/bio-based-polymers/case-studies/ski-boot-collar.html>
17. <http://www.mitsubishi-motors.com/en/corporate/pressrelease/corporate/>
18. <http://earthfriendlygardener.net/2009/06/15/the-real-gardeners-world-toby-buckand-magazine-tv-garden-greenacre-bbc-organically/>
19. Müller RJ. Biodegradability of polymers: Regulations and methods for testing. In: Steinbüchel A, editor. Biopolymers vol. 10. Weinheim: VCH; 2003
20. Shah AA, Hasan F, Hameed A, Ahmed S (2008) Biotech Adv 26: 246
21. Amass W, Amass A, Tighe B (1998) Polym Int 47:89
22. Kolybaba M (2003). Biodegradable polymers: past, present, future. Paper number-PRV03-0007. An ASAE Meeting presentation.
23. Gross RA, Kalra B (2002) Sci 297:803
24. <http://en.european-bioplastics.org/>

25. 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
26. Garlotta DA (2002) *J Polym Environ* 9:63
27. Samuel JH. Poly(lactic acid) and Copolyesters In: Bastioli C, editor. Handbook of Biodegradable Polymers. Rapra Technology Limited: UK; 2005
28. Russias J, Saiz E, Nalla RK, Gryn K, Ritchie RO, Tomsia AP (2006) *Mater Sci Eng* 26:1289
29. Athanasiou KA, Agrawal CM, Barber FA, Burkhart SS (1998) *J Arthr & Rel Surg* 14:726
30. Middleton JC, Tipton AJ (2000) *Biomater* 21:2335
31. Pietrzak WS. Bioabsorbable Polymer Applications in Musculoskeletal Fixation and Healing. In: Musculoskeletal Tissue Regeneration, Biological Materials and Methods. Humana Press: Totowa, NJ, USA; 2008
32. Kroeze RJ, Helder MN, Govaert LE, Smit TH (2009) *Materials* 2:833
33. <http://www.devicelink.com/mpb/archive/98/03/002.html>
34. [http://www.drugdeliveryreport.com/articles/ddcr\\_w2002\\_article1.pdf](http://www.drugdeliveryreport.com/articles/ddcr_w2002_article1.pdf)
35. <http://www.uwb.engr.washington.edu/research/tutorials/naturalpolymers.html>
36. Platt DK. Biodegradable polymers: Market report. Smithers Rapra Technology: Shawbury, UK; 2006
37. <http://www.medscape.com>
38. Jamshidian M, Tehrani EA, Imran M, Jacquot M, Desobry S (2010) *Food Sci & Food Saf* 9:552
39. Vink ETH, Rábago KR, Glassner DA, Springs B, O'Connor RP, Kolstad J, Gruber PR (2004) *Macromol BioSci* 4:551
40. <http://www.sks-bottle.com>
41. <http://www.gemalto.com>
42. <http://www.sony.net>
43. Dorgan JR, Lehermeier H, Mang M (2000) *J Polym Environ* 8:1
44. Vink ETH, Glassner DA, Kolstad JJ, Wooley RJ, O'Connor RP (2007) *Ind Biotechnol* 3:58
45. Clarival AM, Halleux J. Classification of biodegradable polymers. In: Smith R, editor. Biodegradable polymers for industrial applications. 1st ed. CRC Press: Boca Raton, FL, USA; 2005
46. Murariu M, Bonnaud L, Yoann P, Fontaine G, Bourbigot S, Dubois P (2010) *Polym Degrad & Stabil* 95:374
47. Feng JX, Su SP, Zhu J (2011) *Polym Adv Technol* 22:1115
48. Ljungberg N, Wesslén B (2002) *J Appl Polym Sci* 86:1227
49. Li H, Huneault MA (2007) *Polymer* 48:6855
50. Jing F, Hillmyer MA (2008) *J Am Chem Soc* 130:13826
51. Wang N, Zhang X, Yu J, Fang J (2008) *Polym Polym Compos* 16:597
52. Jacobsen S, Fritz HG (1999) *Polym Eng & Sci* 39:1303
53. Martin O, Avérous L (2001) *Polymer* 42:6209
54. Park S, Chang Y, Cho JH, Noh I, Kim C, Kim SH, Kim YH (1998) *Polymer* 22:1
55. Lu D, Zhang X, Zhou T, Ren Z, Wang S, Lei Z (2008) *Prog Chem* 20:339

- 
56. Li Y, Shimizu H (2009) *Eur Polym J* 45:738
  57. Quan D, Liao K, Zhao J (2004) *Acta Polym Sinica* 5:726
  58. Park SD, Todo M, Arakawa K (2004) *Key Eng Mater* 261-263:105
  59. Tábi T, Sajó IE, Szabó F, Luyt AS, Kovács JG (2010) *eXPRESS Polym Lett* 4:659
  60. Lim JY, Kim SH, Lim S, Kim YH (2001) *Macromol Chem Phys*
  61. Gajria AM, Davé V, Gross RA, McCarthy SP (1996) *Polymer* 37:437
  62. Ke T, Sun X (2001) *Trans Am Soc Agric Eng* 44:945
  63. Ke T, Sun X, Seib P (2003) *J Appl Polym Sci* 89:3639
  64. Schwach E, Avérous L (2004) *Polym Int* 53:2115
  65. Wang S, Tao J, Guo T, Fu T, Yuan X, Zheng J, Song C (2007) *Ion Exch Adsorp* 23:1
  66. Nijenhuis AJ, Colstee E, Grijpma DW, Pennings AJ (1996) *Polymer* 37:5849
  67. Sheth M, Kumar RA, Davé V, Gross RA, McCarthy SP (1997) *J Appl Polym Sci* 66:1495
  68. Lee CM, Kim ES, Yoon JS (2005) *J Appl Polym Sci* 98:886
  69. Tsuji H, Ikada Y (1996) *J Appl Polym Sci* 60:2367
  70. Cabedo L, Feijoo JL, Villanueva MP, Lagarón JM, Giménez E (2006) *Macromol Symp* 233:191
  71. Miller RA, Brady JM, Cutright DE (1977) 11:711
  72. Pandey A, Pandey GC, Aswath PB (2008) *J Mech Behav of Biomed Mater* 1:227
  73. Dacko P, Kowalczyk M, Janeczek H, Sobota M (2006) *Macromol Symp* 239:209
  74. Pilla S, Kim SG, Auer GK, Gong S, Park CB (2010) *Mater Sci & Eng* 30:255
  75. Kumar M, Mohanty S, Nayak SK, Rahail Parvaiz M (2010) *Bioresour Technol* 101:8406
  76. Jiang L, Wolcott MP, Zhang J (2006) *Biomacromolec* 7:199
  77. Siegenthaler K, Künkel A, Skupin G, Yamamoto M (2012) *Adv Polym Sci* 245:91
  78. Ecoflex® and Ecovio® BASF brochure, BASF, Ludwigshafen
  79. Gan Z, Kuwabara K, Yamamoto M, Abe H, Doi Y (2004) *Polym Degrad Stab* 83:289
  80. Nampoothiri KM, Rajendran N, John RP (2010) *Bioresour Technol* 101:8493
  81. John RP, Nampoothiri KM, Pandey A (2007) *Appl Microbiol Biotechnol* 74:524
  82. Datta R, Tsai SP, Bonsignore P, Moon SH, Frank JR (1995) *Feder Europ Microbiol Societ* 16:221
  83. Sinha RP, Pandey JK, Rutot D, Degee Ph, Dubois Ph (2003) *Carbohydr Res* 338:1759
  84. Jollands M, Gupta RK (2010) *J Appl Polym Sci* 118:1489
  85. Morreale M, Scaffaro R, Maio A, La Mantia FP (2008) *Composites A* 39:503
  86. Bourbigot S, Fontaine G, Bellayer S, Delobel R (2008) *Polym Test* 27:2
  87. Van de Weyenberg I, Chi Truong T, Vangrimde B, Verpoest I (2006) *Composites A* 37:1368

88. Trathnigg B. Size-exclusion Chromatography of Polymers. In: Meyers RA, Editor. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Wiley: Chichester;2000
89. <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>
90. [mse.iastate.edu/microscopy/home.html](http://mse.iastate.edu/microscopy/home.html)
91. [www.mos.org/sln/SEM/](http://www.mos.org/sln/SEM/)
92. Παναγιώτου Κ. Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών. Πήγασος: Θεσσαλονίκη; 2000
93. Leng Y. Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods. Wiley: Singapore; 2008
94. Podorov SG, Faleev NN, Pavlov KM, Paganin DM, Stepanov SA, Förster E (2006) *J Appl Cryst* 39:652
95. Τσαμασφύρος Γ. Μηχανική Παραμορφώσιμων Σωμάτων II. Συμμετρία: Αθήνα; 1991
96. Rodriguez F. Principles of Polymer Systems. McGraw-Hill: New York; 1996
97. <http://photometrics.net/thermogravimetric-analysis-tga/>
98. Terzaki K, Kissamitaki M, Skarmoutsou A, Fotakis C, Charitidis CA, Farsari M, Vamvakaki M, Chatzinikolaidou M (2013) *J Biomed Mater Res A* 101A:2283
99. Lagashetty A, Venkataraman A (2005) *Resonance* 10:49
100. Ajayan PM, Redlich P, Riihle M (1997) *J Microsc* 185:275
101. Alexandre M, Dubois P (2000) *Mater Sci Eng* 28:1
102. Liu J, Boo WJ, Clearfield A, Sue HJ (2006) *Mater Manuf Proc* 20:143
103. Fukushima K, Abbate C, Tabuani D, Gennari M, Camino G (2009) *Polym Degrad Stab* 94:1646
104. Ray S (2005) *Prog Mater Sci* 50:962
105. McNeill I, Leiper H (1985) *Polym Degrad Stab* 11:309
106. Higashi S, Yamamuro T, Nakamura T, Ikada Y, Hyon SH, Jamshidi K (1986) *Biomaterials* 7:183
107. Shikinami Y, Okuno M (1999) *Biomaterials* 20:859
108. Kesenci K, Fambri L, Migliaresi C, Piskin E (2000) *J Biomater Sci Polym* 11:617
109. Nazhat SN, Kellomaki M, Tormala P, Tanner KE, Bonfield W (2001) *J Biomed Mater Res* 58:335
110. Fambri L, Kesenci K, Migliaresi C (2003) *Polym Compos* 24:100
111. Murariu M, Dechief AL, Bonnaud L, Paint Y, Gallos A, Fontaine G, Bourbigot S, Dubois P (2010) *Polym Degrad & Stabil* 95:889
112. Kasuga Y, Maeda H, Kato K, Nogami M, Hata K, Ueda M (2003) *Biomaterials* 24:3247
113. Urayama H, Ma C, Kimura Y (2003) *Macromol Mater Eng* 288:562
114. Murariu M, Ferreira AD, Degee P, Alexandre M, Dubois P (2007) *Polymer* 48:2613
115. Pluta M, Murariu M, Ferreira AD, Alexandre M, Galeski A, Dubois P (2007) *J Polym Sci B: Polym Phys* 45:2770

- 
116. Molnar K, Moczo J, Murariu M, Dubois P, Pukanszky B (2009) *Expr Pol Lett* 3:49
  117. Dorigato A, Sebastiani M, Pegoretti A, Fambri L (2012) *J Polym Environ* 20:713
  118. Chang JH, An YU, Cho D, Giannelis EP (2003) *Polymer* 44:3715
  119. Chang JH, An YU, Sur GS (2003) *J Polym Sci B: Polym Phys* 41:94
  120. Lee SY, Chen H, Hann MA (2008) *Ind Crop Prod* 28:95
  121. Lewitus D, McCarthy S, Ophir A, Kenig S (2006) *J Polym Environ* 14:171
  122. McLauchlin AR, Thomas NL (2009) *Polym Degrad Stab* 94:868
  123. Ogata N, Jimenez G, Kawai H, Ogihara T (1997) *J Polym Sci B: Polym Phys* 35:389
  124. Pluta M, Jeszka JK, Boiteux G (2007) *Eur Polym J* 43:2819
  125. Ray SS, Yamada K, Ogami A, Okamoto M, Ueda K (2002) *Macromol Rapid Commun* 23:943
  126. Feijoo J, Cabedo L, Gimenez E, Lagaron J, Saura J (2005) *J Mater Sci* 40:1785
  127. Jiang L, Zhang J, Wolcott M (2007) *Polymer* 48: 7632
  128. Li B, Dong F, Wang X, Yang J, Wang D, Wang Y (2009) *Eur Polym J* 45:2996
  129. Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Fujimoto Y, Ogami A, Ueda K (2003) *Polymer* 44: 6633
  130. Bourbigot S, Fontaine G, Duquesne S, Delobel R (2008) *Int J Nanotech* 5:683
  131. Luo YB, Li WD, Wang XL, Xu DY, Wang YZ (2009) *Acta Mater* 57:3182
  132. Wu CS, Liao HT (2007) *Polymer* 48: 4449
  133. Cao D, Wu L (2009) *J Appl Polym Sci* 111:1045
  134. Zhang J, Lou J, Ilias S, Krishnamachari P, Yan J (2008) *Polymer* 49:2381
  135. Yan SF, Yin JB, Yang Y, Dai ZZ, Ma J, Chen XS (2007) *Polymer* 48:1688
  136. Zhu A, Diao H, Rong Q, Cai A (2010) *J Appl Polym Sci* 116:2866
  137. Fukushima K, Tabuani D, Abbate C, Arena M, Rizzarelli P (2011) *Eur Polym J* 47:139
  138. Paul M, Alexandre M, Degee P, Henrist C, Rulmont A, Dubois P (2003) *Polymer* 44:443
  139. Lepoittevin B, Lepoittevin B, Alexandre M, Dubois P, Kubies D, Calberg C, Jérôme R (2002) *Polym Eng Sci* 42:1928
  140. Lepoittevin B, Devalckenaere M, Lepoittevin B, Alexandre M, Kubies D, Calberg C, Jérôme R, Dubois P (2002) *Polymer* 43:4017
  141. Sharma D, Sharma S, Kaith BS, Rajput J, Kaur M (2011) 257:9661
  142. Jiang L, Liu B, Zhang J (2009) *Ind Eng Chem Res* 48:7594
  143. Wu C, Zhang M, Rong M, Friedrich K (2002) *Compos Sci Technol* 62:1327
  144. Wu D, Wu L, Zhang M (2006) 91:3149
  145. Gilman J, Kashiwagi T, Giannelis E, Manias E, Lomakin S, Lichtenhan J, Jones P (1998) *Spec Publ R Soc Chem* 224:203
  146. Tsuji H, Ikarashi K, Fukuda N (2004) *Polym Degrad Stab* 84:515

147. Signori F, Coltelli MB, Bronco S (2009) 94:74
148. Ash B, Siegel R, Schadler L (2004) *J Polym Sci B: Polym Phys* 42:4371
149. Zax D, Yang D, Santos R, Hegemann H, Giannelis E, Manias E (2000) *J Chem Phys* 112:2945
150. Becker C, Krug H, Schmidt H (1996) *Mater Res Soc Symp Proc* 435:237
151. Zuiderduin W, Westzaan C, Huetnik J, Gaymans R (2003) *Polymer* 44:261
152. Spathis G, Kontou E (2008) *Polymer* 49:4462
153. Papakonstantopoulos G, Yoshimoto K, Doxastakis M, Nealey P, de Pablo J (2005) *J Phys Rev E* 72:31801
154. Pluta M, Murariu M, Alexandre M, Galeski A, Dubois P (2008) *Polym Degrad Stab* 93:925
155. Huang JW, Hung YC, Wen YL (2009) *J Appl Polym Sci* 112:3149
156. Shieh YT, Liu GL (2007) *J Polym Sci B: Polym Phys* 45:1870
157. Chen HM, Zhang WB, Du XC, Yang JH, Zhang N, Huang T, Wang Y (2013) *Thermochim Acta* 566:57
158. Gu J, Wu GH, Zhang Q (2007) *Scr Mater* 57:529
159. Lee B, Nielsen LE (1977) *J Polym Sci Polym Phys Ed* 15:683
160. Manikandan Nair KC, Thomas S, Groeninckx G (2001) *Compos Sci Tech* 61:2519
161. Kontou E, Niaounakis M, Georgiopoulos P (2011) *J Appl Polym Sci* 122:1519
162. Ren J, Fu H, Ren T (2009) *Carbohydr Polym* 77:576
163. Papageorgiou GZ, Achillas DS, Nanaki S, Beslikas T, Bikiaris D (2010) *Thermochim Acta* 511:129
164. Chabert E, Bornert M, Bourgeat-Lami E, Cavaille JY, Dendievel R, Gauthier C, Putaux JL, Zaoui A (2004) *Mater Sci Eng A* 381:320
165. Jouault N, Vallat P, Dalmas F, Said S, Jestin J, Boué F (2009) *Macromolecules* 42:2031
166. Triebel C, Münstedt H (2011) *Polymer* 52:1596
167. Ferry JD. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons: New York: 1970
168. Osman MA, Atallah A (2006) *Polymer* 47:2357
169. Zhao J, Morgan AB, Harris JD (2005) *Polymer* 46:8641
170. Cruz C, Diani J, Régnier G (2009) *Composites A* 40:695
171. Münstedt H, Köpl T, Triebel C (2010) *Polymer* 51:185
172. Bréchet Y, Cavaille JYY, Chabert E, Chazeau L, Dendievel R, Flandin L, Gauthier C (2001) *Adv Eng Mat* 3:571
173. Yang JL, Zhang Z, Schlarb AK, Friedrich K (2006) *Polymer* 47:2791
174. Pistor V, Lizot A, Fiorio R, Zattera AJ (2010) *Polymer* 51:5165
175. Halpin JC (1969) *J Compos Mat* 3:732
176. Mori T, Tanaka K (1973) *Acta Metall* 21:571
177. Christensen RM, Lo KH (1979) *J Mech Phys Solids* 27:315

- 
178. Chen CH, Cheng CH (1996) *Int J Solids Struct* 33:2519
  179. Hu GK, Weng GJ (2000) *Mech Mater* 140:495
  180. Zheng QS, Du D (2001) *J Mech Phys Solids* 49:2765
  181. Ponte-Castaneda P (1991) *J Mech Phys Solids* 39:45
  182. Hori M, Nemat-Nasser S (1993) *Mech Mat* 14:189
  183. Brune DA, Bicerano J (2002) *Polymer* 43:369
  184. Nam PH, Maiti P, Okamoto M, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A (2001) *Polymer* 42:9633
  185. Van Es M, Xiqiao F, Van Turnhout J, Van der Giessen E. Specialty Polymer Additives. In: Al-Malaika S, Golovoy A and Wikie CA editors. Blackwell Science: Malden, MA; 2001
  186. Yoon PJ, Fornes TD, Paul DR (2002) *Polymer* 43:6727
  187. Taya M, Chou TW (1981) *Int J Solids Struct* 17:553
  188. Eshelby JD (1957) *Proc Roy Soc Lon* 241:376
  189. Odegard GM, Clancy TC, Gates TS (2005) *Polymer* 46:553
  190. Kontou E, Niaounakis M (2006) *Polymer* 47:1267
  191. Papanicolaou GC, Drakopoulos ED, Anifantis NK, Papaefthymiou KP, Portan DV (2012) *J Appl Pol Sci* 123:699
  192. Papanicolaou GC, Xepapadaki AG, Drakopoulos ED, Papaefthymiou KP, Portan DV (2012) *J Appl Pol Sci* 124:1578
  193. Ju JW, Chen TM (1994) *Acta Mech* 103:103
  194. Boutaleb S, Zairi F, Mesbah A, Nait-Abdelaziz M, Gloaguen JM, Boukharouba T, Lefebvre JM (2009) *Int J Solids Struct* 46:1716
  195. Sheng N, Boyce MC, Parks DM, Rutledge GC, Abes JI, Cohen RE (2004) *Polymer* 45:487
  196. Kontou E (2007) *Mech of Mater* 39:702
  197. Ji XL, Jing JK, Jiang W, Jiang BZ (2002) *Polym Eng Sci* 42:983
  198. Odegard GM, Gates TS, Wise KE, Park C, Siochi E (2003) *Compos Sci Technol* 63:1671
  199. Anthoulis G, Kontou E (2008) *Polymer* 49:1934
  200. Τσαμασφύρος ΙΓ, Θεοτόκογλου Ε. Μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων. Συμμετρία: Αθήνα; 2005
  201. Avella M, Bondioli F, Cannello V, Cosco S, Errico ME, Ferrari AM, Focher B, Malinconico M (2004) *Macromol Symp* 218:201
  202. Bondioli F, Cannillo V, Fabbri E, Messori M (2005) *J of Appl Pol Sci* 97:2382
  203. Cannillo V, Bondioli F, Lusvarghi L, Montorsi M, Avella M, Errico ME, Malinconico M (2006) *Comp Sci Techn* 66:1030
  204. Adam L, Delaere K, Kaszacs M, Gérard JS, Assaker R, Doghri I. Multi-Scale Modeling of Polymer Nanocomposites. In: Nanotech Conference & expo, technical proceedings–nanotechnology: life sciences, medicine, diagnostics,

- biomaterials and composites, Houston, USA, 3 May-7 May 2009, Vol. 2, pp. 515-518.
205. Wang Z, Liu F, Liang W, Zhou L (2013) *J Reinf Plast Comp* 32:1224
206. Liu Y, YYan Y, Yang L, She H, He M (2012) *J Reinf Plast Comp* 31:1143
207. Cho J, Joshi MS, Sun CT (2006) *Comp Sci Techn* 66:1941
208. ANSYS, ANSYS Release 11.0 Documentation, Canonsburg, PA, USA:ANSYS Inc.
209. Yan L, Chouw N, Jayaraman K (2014) *Composites B* 56:296
210. Faruk O, Bledzki AK, Fink HP, Sain M (2012) *Prog in Polym Sci* 37:1552
211. Joshi SV, Drzal LT, Mohanty AK, Arora S (2004) *Composites A* 35:371
212. Bogoeva-Gaceva G, Avella M, Malinconico M, Buzarovska A, Grozdanov A, Gentile G, Errico ME (2007) *Polym Comp* 28:98
213. Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F (2012) *Composites B* 43:2883
214. John MJ, Thomas S (2008) *Carbohydr Polym* 71:343
215. Kalia S, Kaith BS, Kaur I (2009) *Polym Eng & Sci* 49:1253
216. Oksman K, Skrifvars M, Selin JF (2003) *Comp Sci & Tech* 63:1317
217. Sreekala MS, Kumaran MG, Joseph S, Jacob M, Thomas S (2000) *Appl Compos Mater* 7:295
218. Lee S, Ohkita T (2003) *J Appl Polym Sci* 90:1900
219. Sykacek E, Hrabalova M, Frech H, Mundigler N (2009) *Composites A* 40:1272
220. Ludvik CN, Glenn GM, Klamczynski AP, Wood DF (2007) 15:251
221. Srithep Y, Sabo R, Clemons C, Turng LS, Pilla S, Peng J. In Proceedings of the Polymer Processing Society, 28<sup>th</sup> Annual Meeting, Pattaya, Thailand, December 11-15, 2012.
222. Tserki V, Matzinos P, Panayiotou C (2006) *Composites A* 37:1231
223. Sykacek E, Schlager W, Mundigler N (2010) *Polym Compos* 31:443
224. Wong S, Shanks RA, Hodzic A (2007) *Comp Sci & Tech* 67:2478
225. Barkoula NM, Garkhail SK, Peijs T (2010) *Indust Crops & Prod* 31:34
226. Baiardo M, Zini E, Scandola M (2004) *Composites A* 35:703
227. Lee SG, Choi SS, Park WH, Cho D (2003) *Macromol Symp* 197:89
228. Bax B, Müssig J (2008) *Comp Sci & Tech* 68:1601
229. Shanks RA, Hodzic A, Ridderhof D (2006) *Appl Polym Sci* 99:2305
230. Wong S, Shanks RA, Hodzic A (2003) *Polym Eng & Sci* 43:1566
231. Romhány G, Kocsis JK, Czigány T (2003) *Macromol Mater Eng* 288:699
232. Ma X, Yu J, Kennedy JF (2005) *Carbohydr Polym* 62:19
233. Ochi S (2008) *Mech of Mater* 40:446
234. Yussuf AA, Massoumi I, Hassan A (2010) *J Polym Envirom* 18:422
235. Nishino T, Koichi H, Masaru K, Katsuhiko N, Hiroshi I (2003) *Comp Sci & Tech* 63:1281
236. Lee SH, Wang S (2006) *Composites A* 37:80
237. Sawpan MA, Pickering KL, Fernyhough A (2007) *Adv Mater Res* 29-30:337



- 
238. Cho D, Seo JM, Lee HS, Cho CW, Han SO, Park WH (2007) *Adv Compos Mater* 16:299
239. Plackett D (2004) *J Polym Environ* 12:131
240. Chen H, Wang Y, Chen J, Yang J, Zhang N, Huang T, Wang Y (2013) *Polym Degrad Stab* 98:2672
241. Rosa MF, Chiou B, Medeiros ES, Wood DF, Mattoso LHC, Orts WJ, Imam SH (2009) *J Appl Polym Sci* 111:612
242. Idicula M, Boudenne A, Umadevi L, Ibos L, Candau Y, Thomas S (2006) *Comp Sci Technol* 66:2719
243. Rozman HD, Tan KW, Kumar RN, Abubakar A, Ishak ZAM, Ismail H (2000) *Eur Polym J* 36:1483
244. Ismail H, Hong HB, Ping CY, Abdul Khalil HPS (2003) *Thermoplast Comp Mater* 16:21
245. Shen CH, Springer GSJ (1976) *J Comp Mater* 10:2
246. Ichazo MN, Albano C, Gonzalez J, Perera R, Candal MV (2001) *Compos Struct* 54:207
247. Espert A, Vilaplana F, Karlsson F (2004) *Composites A* 35:1267
248. Raghavan J, Meshii M (1998) *Compos Sci Techn* 57:1673
249. Raghavan J, Meshii M (1997) *Compos Sci Techn* 57:375
250. Nedjar B (2014) *Int J Solids Struct* 51:1962
251. Berardi VP, Manusci G (2013) *Mech Res Commun* 50:1
252. Ascione L, Berardi VP, D'Aponte A (2012) *Mech Res Commun* 43:15
253. Ascione L, Berardi VP, D'Aponte A (2011) *Composites B* 42: 1196
254. Guedes RM. *Creep and fatigue in polymer matrix composites*. Woodhead Publishing Limited: Cambridge; 2011
255. Wang WH, Huang HB, Du HH, Wang H (2015) *Polym Eng Sci* 55:693
256. Lee SY, Yang HS, Kim HJ, Jeong CS, Lim BS, Lee JN (2004) *Compos Struct* 65:459
257. Jia M, Xue P, Zhao Y, Wang K (2009) *J Wuhan Univers Tech Mater* 24:440
258. Xu Y, Wu Q, Lei Y, Yao F (2010) *Biores Tech* 101:3280
259. Mosiewicki MA, Marcovich NE, Aranguren MI (2011) *J Appl Polym Sci* 121:2626
260. Pérez CJ, Alvarez VA, Vázquez A (2008) *Mat Sci Eng* 480:259
261. Yang JJ, Zhang Z, Scharb A, Friedrich K (2006) *Polymer* 47:6745
262. Starkova O, Yang J, Zhang Z (2007) *Compos Sci Tech* 67:2691
263. Jia Y, Peng K, Gong XL, Zhang Z (2011) *Int J Plast* 27:1239
264. Park BD, Balatinecz JJ (1998) *Polym Compos* 19:377
265. Vázquez A, Dominguez V, Kenny JM (1999) *J Thermoplast Compos Mater* 12:477-97.
266. Cyrus VP, Martucci JF, Iannace S, Vázquez A (2002) *J Thermoplast Compos Mater* 15:253-66.

267. Findley WN, Lai JS, Onaram K. Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials with an Introduction to Linear Viscoelasticity. Dover Publications Inc: New York; 1989.
268. Georgiopoulos P, Kontou E (2015) *J Appl Polym Sci* 132:42185
269. Nielsen LS, Landel RF. Mechanical Properties of Polymers and Composites. Marcel Dekker Inc: New York; 1994
270. Rimdusit S, Wongsongyot S, Jittarom S, Suwanmala P, Tiptipakorn S (2011) *J Polym Res* 18:801
271. Tamrakar S, Lopez-Anido RA, Kiziltas A, Gardner DJ (2001) *Composites A* 42:834
272. Avella M, Buzarovska A, Errico ME, Gentile G, Grozdanov A (2009) *Materials* 2:911
273. Wollerdorfer M, Bader H (1998) *Ind Crops Prod* 8:105
274. Verghese KNE, Jensen RE, Lesko JJ, Ward TC (2001) *Polymer* 42:1634
275. Pillin I, Montrelay N, Bourmaud A, Grohens Y (2008) *Polym Degrad Stab* 93:321
276. Tokiwa Y, Calabia BP (2006) *Appl Microbiol Biotechnol* 72:244
277. Masaki K, Kamini NR, Ikeda H, Iefuji H (2005) *Appl Environ Microbiol* 71:7548
278. Ho KLG, Pometto AL, Hinz PN (1999) *Polym Environ* 7:83
279. Saha SK, Tsuji H (2006) *Polym Degrad Stab* 91:1665
280. Niaounakis M, Kontou E, Xanthis M (2011) *J Appl Polym Sci* 119:472
281. Ho KLG, Pometto AL, Gadea-Rivas A, Briceño JA, Rojas A (1999) *J Environ Polym Degrad* 7:173
282. Torres A, Li SM, Roussos S, Vert M (1996) *J Appl Polym Sci* 62:2295
283. Urayama H, Kanamori T, Kimura Y (2002) *Macromol Mater Eng* 287:116
284. Kale G, Auras R, Singh SP, Narayan R (2007) *Polym Test* 26:1049
285. Proikakis CS, Mamouzelos NJ, Tarantili PA, Andreopoulos AG (2006) *Polym Degrad Stab* 91:614
286. Li S, McCarthy S (1999) *Biomaterials* 20:35
287. Zhou Q, Xanthos M (2008) *Polym Degrad Stab* 93:1450
288. Paul M, Delcourt C, Alexandre M, Degée P, Monteverde F, Dubois P (2005) *Polym Degrad Stab* 87:535
289. Chen H, Chen J, Chen J, Yang J, Huang T, Zhang N, Wang Y (2012) *Polym Degrad Stab* 97:2273
290. Fukushima K, Tabuani D, Dottori M, Armentano I, Kenny JM, Camino G (2011) *Polym Degrad Stab* 96:2120
291. Pandey JK, Raghunatha K, Pratheep Kumar A, Singh R (2005) *Polym Degrad Stab* 88:234
292. Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K (2003) *Macromol Mater Eng* 288:203
293. Maiti P, Batt C (2003) *Polym Mater Sci Eng* 88:58

- 
294. Ratto J, Steeves D, Welsh E, Powell B (1999) Proc SPE Ann Tech Conf 1628
  295. Someya Y, Kondo N, Shibata M (2007) J Appl Polym Sci 106:730
  296. Wu KJ, Wu CS, Chang JS (2007) Process Biochem 42:669
  297. Lee SR, Park HM, Lim H, Kang T, Li X, Cho WJ, Ha CS (2002) Polymer 43:2495
  298. Pistner H, Gutwald R, Ordnung R, Reuther J, Mühling J (1993) Biomaterials 14:671
  299. Tsuji H, Daimon H, Fujie K (2003) Biomacromolecules 4:835
  300. Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K (2003) Polymer 44: 857
  301. Pluta M, Paul MA, Dubois P (2006) J Polym Sci Polym Phys 44:312
  302. Santonja-Blasco L, Moriana R, Badía J, Ribes-Greus A (2010) Polym Degrad Stab 95:2192
  303. Zhang X, Espiritu M, Bilyk A, Kurniawan L (2008) Polym Degrad Stab 93:1964
  304. Zaidi L, Bruzaud S, Bourmaud A, Médéric P, Kaci M, Grohens Y (2010) J Appl Polym Sci 116:1357
  305. Chu C, Campbell N (1982) J Biomed Mater Res 16:417
  306. Yuan X, Mak AFT, Yao K (2002) Polym Degrad Stab 75:45
  307. Vasanthan N, Ly O (2009) Polym Degrad Stab 94:1364
  308. Solarski S, Ferreira M, Devaux E (2008) Polym Degrad Stab 93:707
  309. Tsuji H, Mizuno A, Ikada Y (2000) J Appl Polym Sci 77:1452
  310. Delabarde C, Plummer CJG, Bourban PE, Manson JAE (2011) Polym Degrad Stab 96:595
  311. Morlat-Threrias S, Fanton E, Gardette JL, Peeterbroeck S, Alexandre M, Dubois P (2007) Polym Degrad Stab 92:1873
  312. Chen HM, Feng CX, Zhang WB, Yang JH, Huang T, Zhang N, Wang Y (2013) Polym Degrad Stab 98:198
  313. Zhang TP, Hu J, Duan YX, Pi F, Zhang J (2011) J Phys Chem B 115:13835
  314. Ray SS, Yamada K, Okamoto M, Ueda K (2002) Nano Lett 2:1093
  315. Vieira AC, Marques AT, Guedes RM, Tita V (2011) Proc Eng 10:1597
  316. Vieira AC, Guedes RM, Tita V (2012) Comp Struct 94:3149
  317. Farrar DF, Gilson RK (2002) Biomaterials 23:3905
  318. Vieira AC, Vieira JC, Ferra JM, Magalhaes FD, Guedes RM, Marques AT (2011) J Mech Behav Biomed 4:451
  319. Naveau E, Dominkovics Z, Detrembleur C, Jerome C, Hari J, Renner K, Alexandre M, Pukanszky B (2011) Eur Polym J 47:5
  320. Turcsanyi B, Pukanszky B, Tudos F (1988) J Mater Sci Lett 7:160



*ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ  
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ  
ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ*

1. Kontou E, Niaounakis M, Georgiopoulos P (2011) J Appl Polym Sci 122: 1519
2. Kontou E, Georgiopoulos P, Niaounakis M (2012) Polym Comp 33:282
3. Georgiopoulos P, Kontou E, Niaounakis M (2014) Polym Comp 35:1140
4. Georgiopoulos P, Kontou E (2014) J Rein Plast Comp 33:942
5. Georgiopoulos P, Kontou E, Meristoudi A, Pispas S, Chatzinikolaidou M (2014) J Biomat App 29:662
6. Kontou E, Spathis G, Georgiopoulos P (2014) Polym Degrad Stab 110:203
7. Georgiopoulos P, Kontou E (2015) J Appl Polym Sci 132:42185
8. Georgiopoulos P, Kontou E, Christopoulos A (2015) Composites B 80:134



# ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΩΝ

1. Georgiopoulos P, Kontou E. *“Experimental study of the biodegradation of polylactic acid and its nanocomposites”*. 19<sup>th</sup> Annual BEPS Meeting, Vienna, Austria, 28-30 September 2011
2. Georgiopoulos P, Kontou E. *“Thermomechanical and Rheological Response of Biodegradable –Matrix Composites”*, the 5th Int. Conf. on *“Structural Analysis of Advanced Materials”*, ICSAAM 2013, Kos, Greece, 23-26 September 2013
3. Georgiopoulos P, Kontou E. *“Thermomechanical study of nanocomposites biomaterials based on polylactic acid (PLA)”*. 8<sup>th</sup> Convention of the Hellenic Society for Biomaterials, Athens, Greece, 15-16 November 2013
4. Kontou E, Georgiopoulos P, Meristoudi A, Pispas S. *“Thermomechanical and Degradation Behavior of Bio-based Matrix Nanocomposites”*, 16<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials (ECCM16), Seville, Spain, June 22-26 2014
5. Georgiopoulos P, Kontou E. *“Thermomechanical Study on Wood Polymer Composites based on biodegradable matrix”*. 10th Congress for Biobased Materials, Natural Fibers and WPC, Stuttgart, Germany, 24-25 June 2014
6. Georgiopoulos P, Kontou E. *“The influence of nanoparticles to the thermomechanical degradation of Polylactic acid (PLA) under hydrolytic conditions”*. 9<sup>th</sup> Convention of the Hellenic Society for Biomaterials, Athens, Greece, 7-8 November 2014
7. Kontou E, Spathis G, Georgiopoulos P. *“Experimental Study and Modeling of Viscoplastic Creep Behavior of Bio-based polymer /composites”*, 10<sup>th</sup> Hellenic Polymer Society Conference, Patras, Greece, 4-6 December 2014

