



*Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών*

**Μελέτη θερμομηχανικής συμπεριφοράς
ινώδων σύνθετων υλικών με βάση
βιοδιασπώμενα πολυμερή και φυσικές
ίνες.**

Βλάχος Ιωάννης

-

Αθήνα, 2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διεθνής επιστημονική κοινότητα δείχνει ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την έρευνα και ανάπτυξη των βιοδιασπώμενων πολυμερικών υλικών και στη συνέχεια για τη χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές. Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας αποτελούνται από ένα πολυμερές ως μήτρα και ίνες ή κόκκους ως μέσο ενίσχυσης. Εξάλλου, τα σύνθετα υλικά είναι αρκετά διαδεδομένα και χρησιμοποιούνται από όλους τους κλάδους της επιστήμης, όπως οργανική χημεία, μοριακή βιολογία, βιοϊατρική και επιστήμη των υλικών.

Από την άλλη τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, αποτελούν μια πιθανή λύση στη μόλυνση του περιβάλλοντος, στις κλιματικές αλλαγές που συμβαίνουν και στο πρόβλημα της διαχείρισης αποβλήτων που δημιουργήθηκε από τα παραδοσιακά πλαστικά, καθώς και στο πρόβλημα της εξάρτησης από το πετρέλαιο. Απώτερος μελλοντικός στόχος των ερευνών, είναι η βελτίωση της αντοχής των εν λόγω υλικών και η μείωση του κόστους παραγωγής τους, γεγονός που θα τα καταστήσει ανταγωνιστικότερα έναντι των ήδη υπάρχοντων πετροχημικών πλαστικών.

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η πειραματική μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς των βιοδιασπώμενων υλικών με μέσο ενίσχυσης ινώδη υλικά. Τα πολυμερικά υλικά που μελετήθηκαν ήταν το PLA (πολυγαλακτικό οξύ), το Bionolle και το Ecnovio, ενώ το μέσο ενίσχυσης που επιλέχθηκε ήταν οι ίνες λιναριού (flax). Αρχικά γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις κυριότερες εφαρμογές των βιοδιασπώμενων πολυμερών, τα διάφορα χρησιμοποιούμενα πολυμερικά υλικά, τα μέσα ενίσχυσης καθώς και τις τεχνικές μέτρησης των μηχανικών τους ιδιοτήτων.

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και ο σχολιασμός των μετρήσεων που διεξήχθησαν. Οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι ήταν δοκιμή εφελκυσμού, κάμψης και DMA (Δυναμική Μηχανική Ανάλυση) από τις οποίες προέκυψαν και τα αντίστοιχα διαγράμματα και πειραματικά δεδομένα για τα υπό μελέτη βιοδιασπώμενα πολυμερικά σύνθετα υλικά. Τέλος εξετάζεται η συμφωνία των πειραματικών αποτελεσμάτων με το εμπειρικό μοντέλο Halpin-Tsai και το νόμο των φάσεων.

Λέξεις κλειδιά: Βιοδιασπώμενα πολυμερή, Σύνθετα υλικά, Ινώδη υλικά, Τεχνικές μέτρησης, Μηχανικές ιδιότητες.

ABSTRACT

The international scientific community is currently showing an increasing interest in the research and development of biodegradable polymeric materials and also their use in various applications. The composite polymer material consists of a polymer as a matrix and fibers or granules as a reinforcing medium. Moreover, the composite materials are quite popular and are used in all scientific branches, such as organic chemistry, molecular biology, biomedicine and materials' science.

On the other hand biodegradable polymers are a possible solution to environmental contamination because of their specific characteristics and properties, to climatic changes and to the waste management problem created by traditional plastics, as well as to the oil dependency problem. The ultimate future goal of the scientific research is to improve the resistance of these materials as well as to reduce their production costs, in order to make them more competitive towards the existing petrochemical plastics.

The subject of this thesis is the experimental study of the mechanical behavior of biodegradable materials with fibrous materials as reinforcing medium. The polymers that were examined were PLA, Bionolle and Ecovio and the chosen reinforcing medium was flax. First of all we present the literature review on the main applications of biodegradable polymers, the various polymeric materials used, reinforcing medium and measurement techniques of their mechanical properties.

In the experimental part the results and discussion of the measurements conducted are presented. The methods used were tensile test, bending test and DMA (Dynamic Mechanical Analysis) which created the corresponding diagrams and experimental results for the study of biodegradable polymeric composite materials. Finally, the agreement of the experimental results to the Halpin-Tsai equation and the rule of mixtures are examined.

Keywords: Biodegradable polymers, Composite materials, Fibrous materials, Measurement techniques, Mechanical properties.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	12
1.1 Γενικά στοιχεία.....	12
1.1.1 Εισαγωγή.....	12
1.1.2 Ορισμός.....	13
1.1.3 Ιστορική αναδρομή.....	13
1.2 Πολυμερισμός.....	15
1.3 Ταξινόμηση.....	18
1.4 Δομή.....	21
1.5 Ιδιότητες.....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	27
2.1 Βασικά Στοιχεία	27
2.2 Βιοδιάσπαση.....	27
2.3 Κατηγορίες βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	29
2.4 Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	31
2.4.1 Ράμματα.....	31
2.4.2 Μηχανική αποκατάστασης ιστών.....	32
2.4.3 Εμφυτεύσιμα υλικά στην ορθοπεδική.....	32
2.4.4 Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό.....	33
2.4.5 Κατευθυνόμενη ιστική αναγέννηση.....	34
2.4.6 Συσκευασίες και προϊόντα μιας χρήσης.....	35
2.4.7 Αγροτικά προϊόντα.....	35
2.4.8 Υφαντουργία.....	36
2.4.9 Αυτοκινητοβιομηχανία.....	36
2.5 Παραδείγματα βιοδιασπώμενων υλικών.....	36
2.5.1 Πολυγαλακτικό οξύ (PLA).....	36
2.5.2 Ecovio.....	37
2.5.3 Bionolle.....	37

2.6	Σύνθετα υλικά.....	38
2.6.1	Σύνθετα υλικά με φυσικές ίνες.....	42
2.7	Βιβλιογραφική ανασκόπηση πειραματικών μελετών	45
2.7.1	Σύνθετο πολυμερές PLA ενισχυμένο με ίνες κάνναβης (kenaf).....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ.....		54
3.1	Χρησιμοποιούμενα υλικά.....	54
3.2	Προετοιμασία σύνθετων υλικών	55
3.3	Τεχνικές μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού	60
3.3.1	Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA).....	60
3.3.2	Δοκιμή εφελκυσμού.....	66
3.3.3	Δοκιμή κάμψης	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ		76
4.1	Αποτελέσματα από τη μέθοδο DMA.....	76
4.2	Διαγράμματα από τη δοκιμή εφελκυσμού.....	82
4.3	Διαγράμματα από τη δοκιμή κάμψης.....	89
4.4	Εφαρμογή του μοντέλου Halpin-Tsai	91
4.5	Νόμος των φάσεων	92
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		94
	Μελλοντικές προοπτικές.....	95
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		96

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1.1: Χαρακτηριστικά παραδείγματα φυσικών (πάνω) και συνθετικών (κάτω) πολυμερών (Callister, 2000)	12
Εικόνα 1.2: Επαναλαμβανόμενη μονάδα (μονομερές) της ένωσης του πολυαιθυλενίου (Callister, 2000).....	13
Εικόνα 1.3: Ο Charles Goodyear ανακάλυψε το βουλκανισμό των ελαστικών το 1839 (Crawford, 1987)	14
Εικόνα 1.4: Πολυμερή υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ενός αυτοκινήτου (Corish, 1992)	15
Εικόνα 1.5: Αντίδραση πολυμερισμού (Rubinstein, 2003).....	15
Εικόνα 1.6: Πολυμερισμός πολυβινυλοχλωριδίου με αντίδραση προσθήκης (Rubinstein, 2003)	16
Εικόνα 1.7: Αντίδραση πολυμερισμού πολυσυμπύκνωσης (Corish, 1992)	16
Εικόνα 1.8: Αντίδραση παραγωγής πολυαιθυλενίου (απεικόνιση και σε συνεπτυγμένη μορφή) (Okamoto, 2003).....	17
Εικόνα 1.9: Σταδιακός πολυμερισμός φαινόλης-φορμαλδεΐδης (Kolybaba M. et al., 2003)	18
Εικόνα 1.10: Χρήση βακελίτη σε ηλεκτρονικά μικροσπίπ (Kolybaba M. et al., 2003)	18
Εικόνα 1.11: Κύριες κατηγορίες πολυμερικών υλικών (Πετεκίδης, 2003).....	19
Εικόνα 1.12: Διάφορα είδη αρχιτεκτονικής πολυμερών (Pearson Education, 2008)	20
Εικόνα 1.13: Διάφορα είδη διακλαδωμένων πολυμερών (Kratochvil Pavel)	22
Εικόνα 1.14: Σχηματική απεικόνιση διασταυρωμένης δομής πολυμερούς (Pearson Education, 2008)	23
Εικόνα 1.15: Ενίσχυση ιδιοτήτων των πολυμερικών υλικών μέσω του βουλκανισμού (West, 2004).....	24
Εικόνα 1.16: Διάφορα είδη τακτικότητας πολυμερών (Παπαδημητρίου, 2009).....	26
Εικόνα 1.17: Σχηματική απεικόνιση της δομής ενός ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς (semi-crystalline) (Callister, 2000)	26
Εικόνα 2.1: Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών (http://naturesse-hellas.com)	28
Εικόνα 2.2: Εξέλιξη βιοδιάσπασης σε μπουκάλι (http://naturesse-hellas.com)	31
Εικόνα 2.3: Βιοδιασπώμενα ράμματα από PGA (Williams S.F. et al., 1999).....	32
Εικόνα 2.4: Εμφυτεύματα από PLA στην ορθοπεδική (Gunatillake P.A. et al., 2003).	33

Εικόνα 2.5: Αποκατάσταση οστού και βιοδιάσπαση υλικού (Trana V. et al., 2011) ..	33
Εικόνα 2.6: Σύγκριση συμβατικού τρόπου χορήγησης φαρμάκου στον οργανισμό με την ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκου (Παπαδοκωστάκη, 2005).....	34
Εικόνα 2.7: Βιοδιασπασιμότητα στο χώμα (αριστερά) και στο νερό (δεξιά) σε φυσικές συνθήκες (Showa Denko, 2013)	38
Εικόνα 2.8 Είδη σύνθετων πολυμερών ανάλογα με το ενισχυτικό μέσο	39
Εικόνα 2.9: Τμήματα αυτοκινήτου από σύνθετα πολυμερή ενισχυμένα με φυσικές ίνες (Monteiro S. et al., 2009)	43
Εικόνα 2.10: Στατιστική κατανομή διαστάσεων εμπορικών ινών από τα φυτά (a) caraua και (b) piassava (Monteiro S. et al., 2009)	44
Εικόνα 2.11: Αντοχή σε εφελκυσμό σύνθετου PP ενισχυμένου με ίνες hemp ως προς τη μεταβολή του ποσοστού ινών (Ku et al, 2011)	45
Εικόνα 2.12: Μέτρο ελαστικότητας σύνθετου PP ενισχυμένου με ίνες hemp ως προς τη μεταβολή του ποσοστού ινών (Ku et al, 2011)	46
Εικόνα 2.13: Αντοχή σε εφελκυσμό σύνθετων με ενισχυτικές ίνες ς προς το ποσοστό ινών (Ku et al, 2011).....	47
Εικόνα 2.14: Μέτρο ελαστικότητας σύνθετων με ενισχυτικές ίνες ως προς το ποσοστό ινών (Ku et al, 2011).....	47
Εικόνα 2.15: Ύψος φυτού ύστερα από καλλιέργεια σε ψυχρό κλίμα (Ochi ,2008) ...	48
Εικόνα 2.16: Ύψος φυτού ύστερα από καλλιέργεια σε θερμό κλίμα (Ochi ,2008)....	48
Εικόνα 2.17: Μεταβολή της αντοχής της ίνας ως προς την απόσταση από το έδαφος (Ochi ,2008).....	49
Εικόνα 2.18: Μεταβολή της αντοχής της ίνας ως προς τη θερμοκρασία θέρμανσης (Ochi,2008).....	50
Εικόνα 2.19: Μεταβολή των ιδιοτήτων του υλικού ως προς το ποσοστό ινών (Ochi,2008).....	50
Εικόνα 2.20: Μεταβολή αντοχής ως προς το χρόνο αποδόμησης (Ochi ,2008)	51
Εικόνα 2.21: Απεικόνιση SEM του σύνθετου κάνναβης/PLA (a) πριν τη δοκιμή βιοδιάσπασης και (b) μετά από 4 εβδομάδες βιοδιάσπασης (Ochi ,2008).....	52
Εικόνα 3.1: Λινάρι (flax)ως μέσο ενίσχυσης	55
Εικόνα 3.2: Το υλικό σε σβώλους και ο κλίβανος ξήρανσης	57
Εικόνα 3.3: Η τεχνική «Film stacking method».....	57
Εικόνα 3.4: Πλάκες υλικού που παρήχθησαν.....	58
Εικόνα 3.5: Θερμοπρέσσα «DAKE» του εργαστηρίου	58
Εικόνα 3.6: Κοπτικά καλούπια	59

Εικόνα 3.7: Δοκίμια εφελκυσμού (αριστερά), κάμψης στο κέντρο και εφελκυσμού στο DMA (δεξιά).....	59
Εικόνα 3.8: Κατακόρυφη τομή διάταξης δυναμικής μηχανικής ανάλυσης	61
Εικόνα 3.9: Ημιτονοειδής τάση που επιβάλλει η διάταξη	62
Εικόνα 3.10: Το μέτρο ελαστικότητας του υλικού που προκύπτει ως κλίση της καμπύλης τάσης - παραμόρφωσης	63
Εικόνα 3.11: Διατάξεις DMA που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις	66
Εικόνα 3.12: Τυπική διάταξη εφελκυσμού δοκιμίων	67
Εικόνα 3.13: Τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης ενός πολυμερικού υλικού και η αντίστοιχη μορφή του δοκιμίου	68
Εικόνα 3.14: Πολυμερικά δοκίμια εφελκυσμού: πριν τη δοκιμή (αριστερά) και μετά τη δοκιμή (δεξιά κατά σειρά - HDPE, Nylon, PTFE)	70
Εικόνα 3.15: Μηχανή εφελκυσμού Instron 1121 με οπτοηλεκτρονική συσκευή.....	71
Εικόνα 3.16: Δοκίμια μορφής αλτήρων	71
Εικόνα 3.17: Σχηματική αναπαράσταση της καταπόνησης σε κάμψη τριών σημείων και κατανομή των τάσεων στην τομή του δοκιμίου	73
Εικόνα 3.18: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά δοκιμίου σε κάμψη τριών σημείων	74
Εικόνα 3.19: Ιδιοκατασκευή για τη μελέτη της αντοχής σε κάμψη	75

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2.1: Ιδιότητες υαλονημάτων(Παπανικολάου Γ., 2007)	40
Πίνακας 2.2: Ιδιότητες ανθρακονημάτων (Παπανικολάου Γ., 2007)	41
Πίνακας 2.3:Ιδιότητες ινών Kevlar (Παπανικολάου Γ., 2007).....	41
Πίνακας 3.1: Τα πολυμερικά υλικά και το μέσο ενίσχυσης που επιλέχθηκαν	54
Πίνακας 3.2: Συνθήκες παρασκευής υλικών	56
Πίνακας 4.1: Μέτρο αποθήκευσης των υλικών ως προς τη μεταβολή θερμοκρασίας	81
Πίνακας 4.2: Μεταβολή θερμοκρασιών για τα διάφορα μελετώμενα υλικά	82
Πίνακας 4.3: Υπολογισμός ιδιοτήτων Bionolle και Bionflax	83
Πίνακας 4.4: Υπολογισμός ιδιοτήτων Ecovio και ECflaxError! Bookmark not defined.	
Πίνακας 4.5: Υπολογισμός ιδιοτήτων PLA και PLAflax.....	85
Πίνακας 4.6: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας των υλικών	86
Πίνακας 4.7: Μεταβολή της αντοχής των υλικών σε εφελκυσμό	88
Πίνακας 4.8: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας σε κάμψη.....	89
Πίνακας 4.9: Μεταβολή της αντοχής των υλικών σε κάμψη	90
Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα μοντέλου Halpin-Tsai	92
Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα του νόμου των φάσεων	93

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Γενικά στοιχεία

1.1.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερή αποτελούν σήμερα μια πολύ σημαντική κατηγορία υλικών που χρησιμοποιούνται σε όλους τους τομείς της σύγχρονης ζωής. Τα πολυμερικά υλικά αποτελούσαν συστατικό της ζωής του ανθρώπου από την αρχή της ιστορίας, παρόλα αυτά η επιστημονική προσέγγιση της δομής τους καθώς και η συνθετική παραγωγή τους αποτελούν επιτεύγματα του 20^{ου} αιώνα. Εξάλλου, ο άνθρωπος κατασκεύασε τα πολυμερή για να καλύψει ειδικές ανάγκες του σε διάφορες εφαρμογές και χρήσεις. (Sperling, 1992)



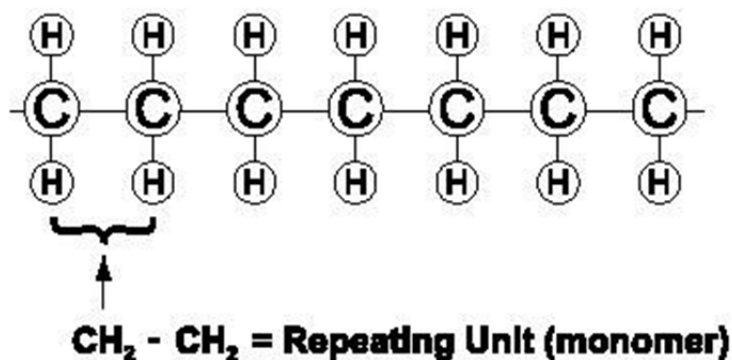
Εικόνα 1.1: Χαρακτηριστικά παραδείγματα φυσικών (πάνω) και συνθετικών (κάτω) πολυμερών (Callister, 2000)

Τα πολυμερή διακρίνονται στα φυσικά και στα συνθετικά, χαρακτηριστικά παραδείγματα των οποίων παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.1. Τα φυσικά πολυμερή απαντώνται στη φύση (ξύλο, βαμβάκι), ενώ τα συνθετικά παράγονται από τον άνθρωπο. Τα πολυμερή συνδυάζουν πλήθος πλεονεκτημάτων, όπως το ότι μπορούν να μορφοποιηθούν εύκολα και να δώσουν προϊόντα πολύπλοκης γεωμετρίας, είναι διαφανή οπότε μπορούν να αντικαταστήσουν το γυαλί, έχουν χαμηλή πυκνότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες και αρκετά χαμηλό κόστος. Παρόλα αυτά παρουσιάζουν και κάποια σημαντικά μειονεκτήματα. Όπως έχει αποδειχθεί

ήδη, η χρήση των πλαστικών υλικών προκαλεί μια από τις σημαντικότερες αιτίες μόλυνσης του περιβάλλοντος. Συγχρόνως, ένα μεγάλο ποσοστό πλαστικών προϊόντων έχει σαν πρώτη ύλη το πετρέλαιο, γεγονός που σημαίνει ότι η παραγωγή τους έχει άμεση εξάρτηση από την τιμή και την πολιτική του πετρελαίου, μιας και πρόκειται για μη ανανεώσιμη πρώτη ύλη. Επίσης είναι ανθεκτικά στον χρόνο και δεν βιοαποικοδομούνται. Τα τελευταία χρόνια έχουν ξεκινήσει σημαντικές προσπάθειες για την ανακύκλωση πολυμερών, για την παραγωγή νέας τεχνολογίας βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών, αλλά κυρίως για την επαναχρησιμοποίηση πολυμερών αντικειμένων. (Corish, 1992 , Σμιτζής, 1994)

1.1.2 Ορισμός

Η λέξη πολυμερές (**polymer**) προέρχεται από την ελληνική λέξη που σημαίνει πολλά μέρη και πρόκειται για οργανικές ενώσεις. Ορίζουμε τα πολυμερή ως φυσικές ή τεχνητά παρασκευασμένες ύλες, αποτελούμενες από μόρια μεγάλων διαστάσεων (μεγάλου μοριακού βάρους), τα μακρομόρια. Για παράδειγμα, η επαναλαμβανόμενη μονάδα για το πολυαιθυλένιο (polyethylene's repeating unit) είναι το $-CH_2$ και το άκρο του μορίου και στις δύο πλευρές είναι $-CH_3$. (Callister, 2000)

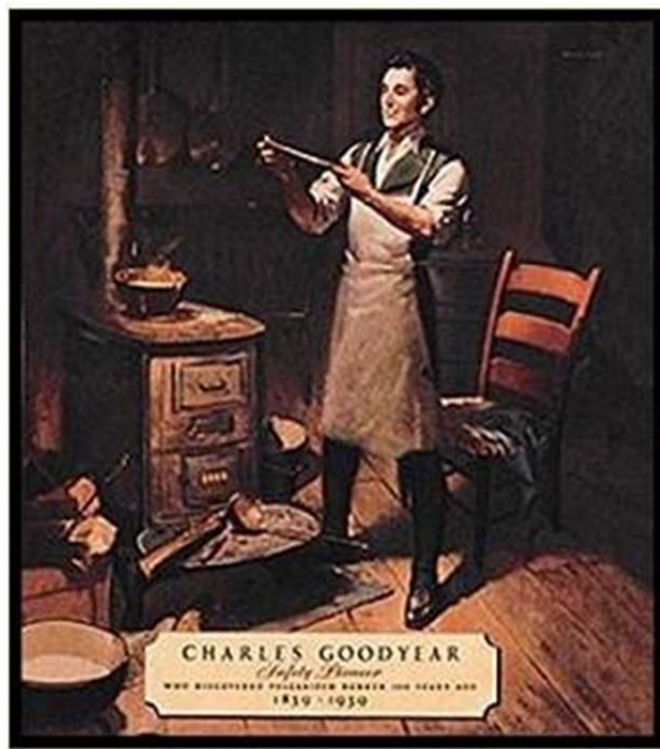


Εικόνα 1.2: Επαναλαμβανόμενη μονάδα (μονομερές) της ένωσης του πολυαιθυλενίου (Callister, 2000)

1.1.3 Ιστορική αναδρομή

Η ιστορία των πολυμερικών υλικών ξεκινάει πριν εκατοντάδες χρόνια, όταν οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν τα φυσικά πολυμερή, που έχουν φυτική ή ζωική προέλευση, στην καθημερινή τους ζωή. Η ανάπτυξη των πολυμερών υλικών ξεκίνησε με τη χρήση φυσικών υλικών με πλαστικές ιδιότητες (π.χ. μαστίχα, shellac) και έπειτα εξελίχθηκε με την ανάπτυξη των χημικά τροποποιημένων φυσικών

υλικών (π.χ. καουτσούκ (Rubber)), νιτροκυτταρίνη, κολλαγόνο, γαλακίτης). Η μεγάλη ποικιλία των αμιγώς συνθετικών υλικών που θα αναγνωρίζονταν ως μοντέρνα πλαστικά, άρχισε να αναπτύσσεται πριν από σχεδόν 100 χρόνια. Η συνθετική κυτταρίνη (celluloid) που γνωρίζουμε σήμερα, πήρε το όνομά της από τον Παρκεζίνη (Parkesine) το 1870. Το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) πολυμερίστηκε για πρώτη φορά μεταξύ 1838-1872, ενώ μια επαναστατική καινοτομία έγινε το 1907, όταν ο Leo Baekeland δημιούργησε τον Βακελίτη, το πρώτο πραγματικό συνθετικό πολυμερές μαζικής παραγωγής (Crawford, 1987). Το 19^ο αιώνα η χρήση των πολυμερών άλλαξε δραματικά με την παραγωγή ημι-συνθετικών πολυμερών, δηλαδή φυσικών πολυμερών που επεξεργάζονται χημικά ώστε να προκύψουν υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες. Χαρακτηριστικής σημασίας είναι η μετατροπή του καουτσούκ σε ελαστικό καλύτερων ιδιοτήτων με την προσθήκη θείου, που πρώτος παρατήρησε ο Charles Goodyear (1839), διαδικασία που αργότερα καθιερώθηκε με το όνομα βουλκανισμός (Εικόνα 1.3). (Crawford, 1987, Stevens, 1999)



Εικόνα 1.3: Ο Charles Goodyear ανακάλυψε το βουλκανισμό των ελαστικών το 1839 (Crawford, 1987)

Τη δεκαετία του 1920 ο χημικός Hermann Staudinger εισήγαγε την έννοια του μακρομορίου. Ο ίδιος βραβεύτηκε με Nobel το 1953. Μετά το Δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο η βιομηχανία των πολυμερών είχε ραγδαία ανάπτυξη με την παραγωγή συνθετικών πολυμερών με χημικές κατεργασίες, πράγμα το οποίο συνέβη κυρίως εξαιτίας της ανεπάρκειας φυσικών πολυμερών. Έτσι, τα συνθετικά αντικατέστησαν τα φυσικά πολυμερή, δίνοντάς τους τεράστια ώθηση, με κύριο συντελεστή

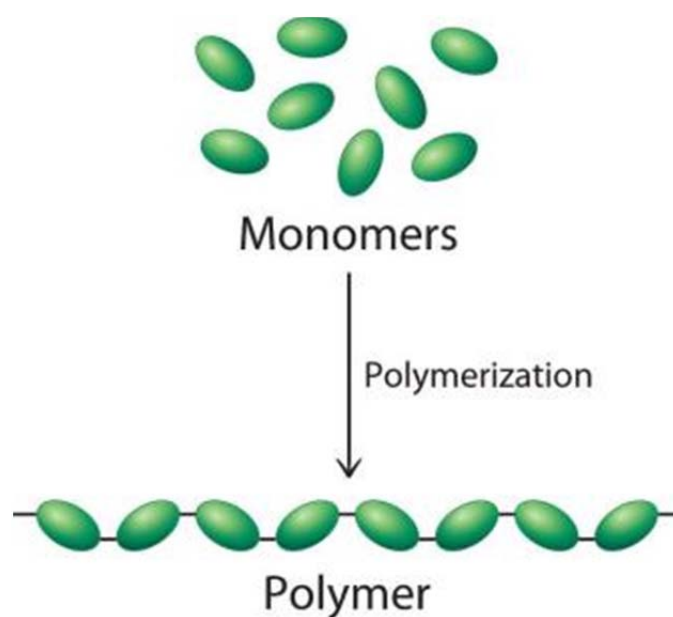
ανάπτυξης τις Η.Π.Α. Την εποχή αυτή αναπτύχθηκαν και τα θερμοπλαστικά πολυμερή, όπως το πολυστυρένιο (PS), το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP) και το χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC). (Kolybaba M. et al., 2003)



Εικόνα 1.4: Πολυμερή υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ενός αυτοκινήτου (Corish, 1992)

1.2 Πολυμερισμός

Η χημική αντίδραση σύνδεσης των επαναλαμβανόμενων ομάδων ονομάζεται πολυμερισμός.

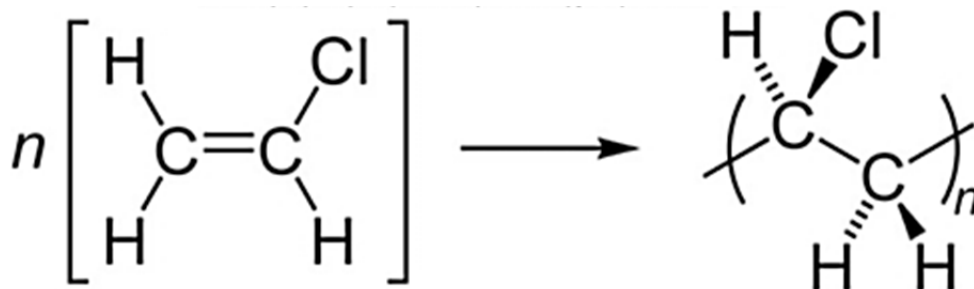


Εικόνα 1.5: Αντίδραση πολυμερισμού (Rubinstein, 2003)

Τα κύρια είδη πολυμερισμού είναι τα ακόλουθα:

- Πολυμερισμός προσθήκης

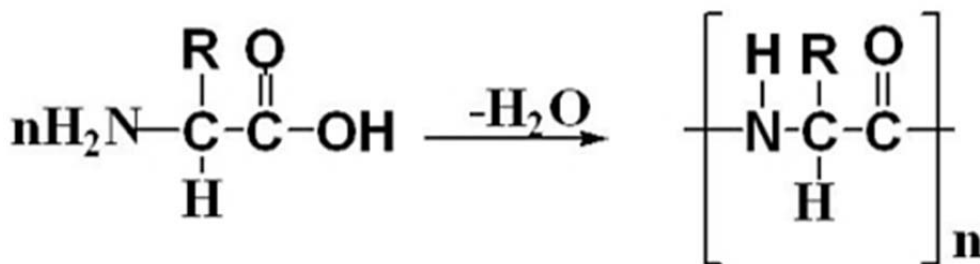
Τα μονομερή ενώνονται με το σπάσιμο χημικών δεσμών και με τη δημιουργία νέων, χωρίς να μεταβάλλεται η χημική τους σύσταση.



Εικόνα 1.6: Πολυμερισμός πολυβινυλοχλωριδίου με αντίδραση προσθήκης (Rubinstein, 2003)

- Πολυμερισμός συμπύκνωσης

Τα μονομερή (δύο ή περισσότερα είδη) ενώνονται μεταβάλλοντας την σύστασή τους. Κατά τον πολυμερισμό συμπύκνωσης έχουμε παραγωγή ενώσεων (παραπροϊόντα) με χαμηλό μοριακό βάρος, όπως πχ. το νερό. (Corish, 1992)



Εικόνα 1.7: Αντίδραση πολυμερισμού πολυσυμπύκνωσης (Corish, 1992)

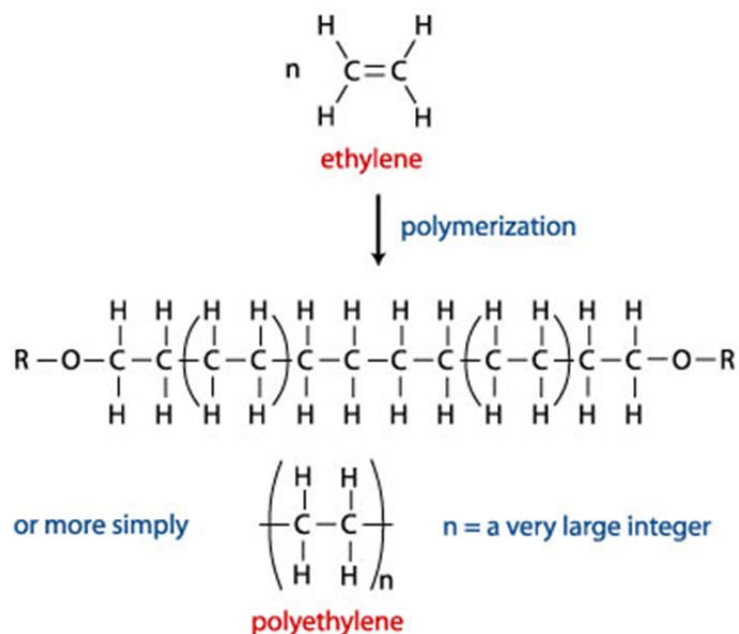
- Αλυσιδωτός πολυμερισμός

Ονομάζεται επίσης πολυπροσθήκη και πρόκειται για μια ταχεία αλυσιδωτή αντίδραση που έχει τρεις φάσεις:

Έναρξη: Παρουσία κάποιας ουσίας που ονομάζεται ενεργοποιητής, πραγματοποιείται η μετατροπή του διπλού δεσμού σε απλό, καθιστώντας τον ενεργό κέντρο σύνδεσης

Διάδοση: Αντιπροσωπεύει την αντίδραση σύνδεσης των μονομερών και ανάπτυξης της μακρομοριακής αλυσίδας

Τερματισμός: Είναι το στάδιο διακοπής της αλυσιδωτής αντίδρασης. Το πολυαιθυλένιο (PE) παρασκευάζεται με αλυσιδωτό πολυμερισμό, του οποίου η συνολική αντίδραση είναι η εξής: (Okamoto, 2003)



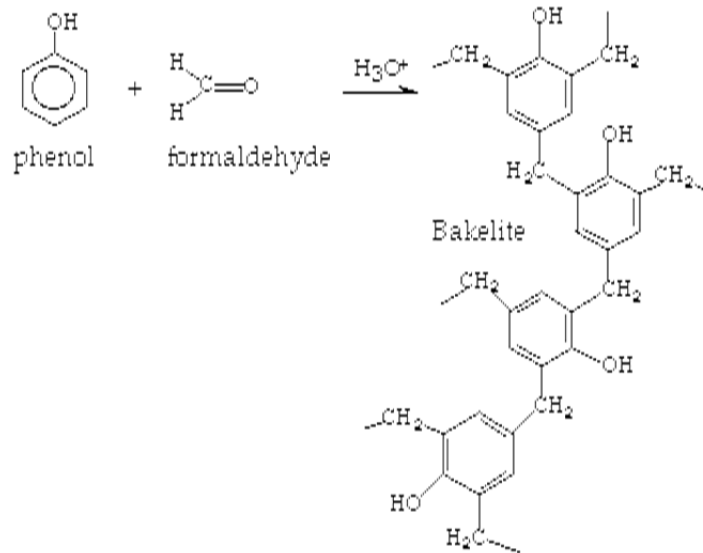
Εικόνα 1.8: Αντίδραση παραγωγής πολυαιθυλενίου (απεικόνιση και σε συνεπτυγμένη μορφή) (Okamoto, 2003)

Ο αριθμός n δείχνει τον αριθμό των ανεξάρτητων μονομερών (αιθυλένιο) που συνδέονται, προκειμένου να δημιουργηθεί το πολυμερές (πολυαιθυλένιο). Το ρόλο του ενεργοποιητή, αλλά και αναστολέα του πολυμερισμού, παίζει η ελεύθερη ρίζα του υδροξυλίου (OH•). (Παναγιώτου, 2006)

- Σταδιακός πολυμερισμός

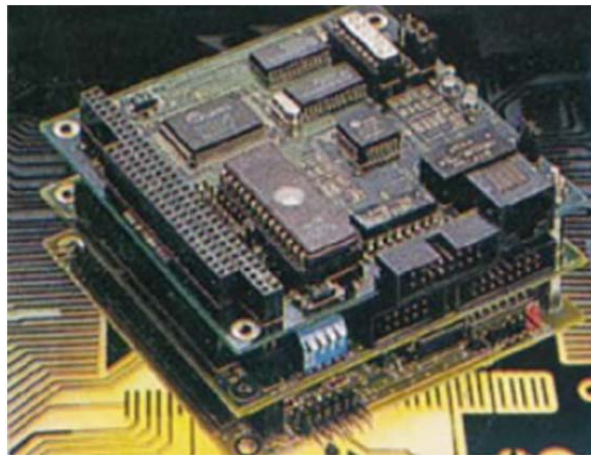
Σε αντίθεση με τον αλυσιδωτό πολυμερισμό, ο σταδιακός πολυμερισμός (ή πολυσυμπύκνωση) αποτελεί πολύ πιο αργή αντίδραση και πραγματοποιείται μέσω πολλαπλών ανεξαρτήτων αντιδράσεων μεταξύ ζευγών μονομερών. Η αντίδραση των μονομερών συνοδεύεται από την παραγωγή παραπροϊόντος (όπως νερό ή αμμωνία). (Okamoto, 2003)

Ένα τέτοιο παράδειγμα σταδιακού πολυμερισμού φαινόλης-φορμαλδεΐδης παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.9.



Εικόνα 1.9: Σταδιακός πολυμερισμός φαινόλης-φορμαλδεΐδης (Kolybaba M. et al., 2003)

Το παραγόμενο συμπολυμερές φαινόλης- φορμαλδεΐδης (PF) είναι γνωστό με την ονομασία βακελίτης και χρησιμοποιείται σε πολλές ηλεκτρολογικές εφαρμογές.



Εικόνα 1.10: Χρήση βακελίτη σε ηλεκτρονικά μικροσίπ (Kolybaba M. et al., 2003)

Ένα άλλο παράδειγμα σταδιακού πολυμερισμού είναι ο σχηματισμός του Nylon 6.6

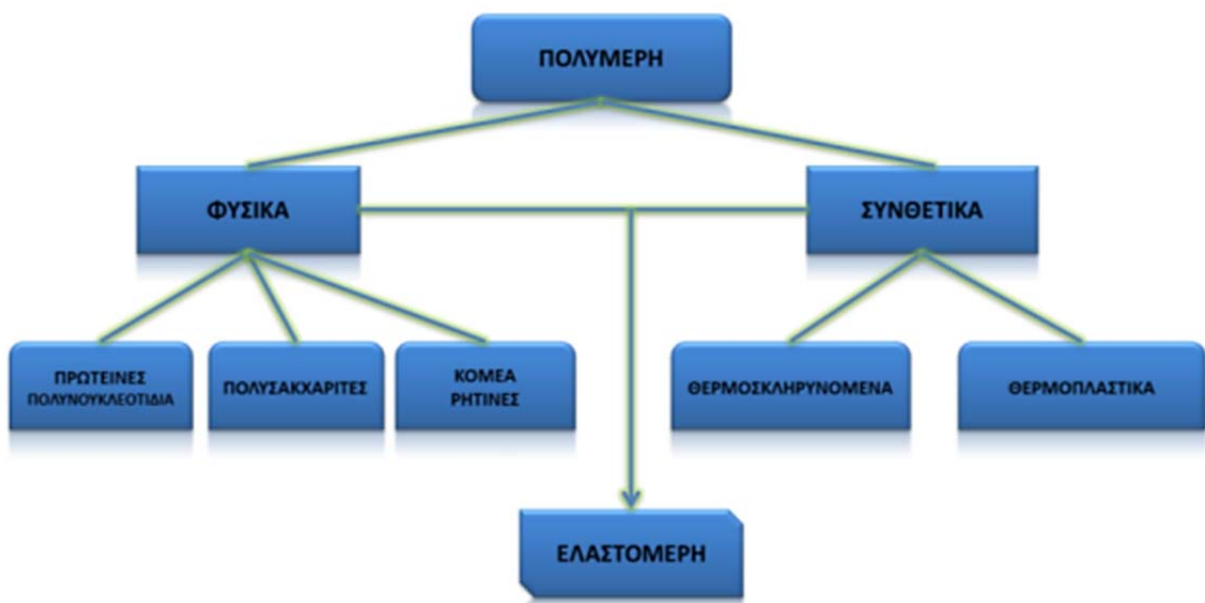
1.3 Ταξινόμηση

Η ταξινόμηση των πολυμερών πραγματοποιείται με διάφορα κριτήρια, όπως παρουσιάζονται ακολούθως. (Παναγιώτου, 2006)

➤ Με κριτήριο την προέλευση τα πολυμερή διακρίνονται σε:

Φυσικά πολυμερή
Ημισυνθετικά πολυμερή
Συνθετικά πολυμερή

Τα φυσικά πολυμερή βρίσκονται στη φύση. Ημισυνθετικά ονομάζονται τα πολυμερή που προκύπτουν από χημική επεξεργασία φυσικών πρώτων υλών. Τα συνθετικά πολυμερή έχουν μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες και συντίθενται χημικά. (Okamoto, 2003, Espuche)



Εικόνα 1.11: Κύριες κατηγορίες πολυμερικών υλικών (Πετεκίδης, 2003)

➤ Με κριτήριο την αρχιτεκτονική της αλυσίδας τους, τα πολυμερή διακρίνονται σε:

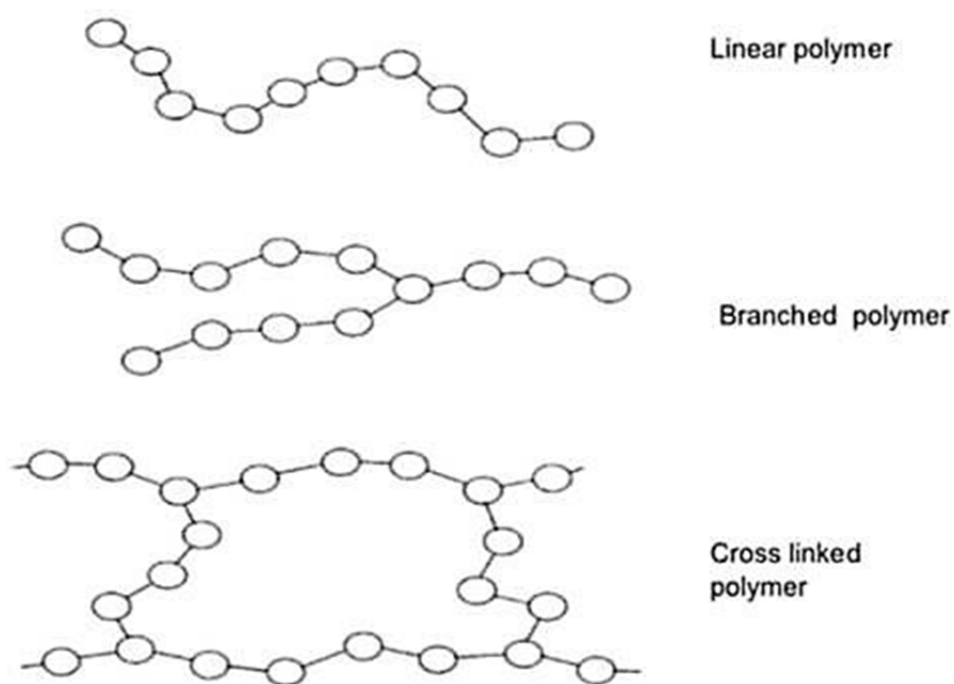
Γραμμικά
Διακλαδωμένα
Διασταυρωμένα
Δικτυωμένα

Γραμμικά είναι τα πολυμερή στα οποία οι ομάδες μονομερών συνδέονται μεταξύ τους από τα άκρα σε απλές αλυσίδες. Μεταξύ των αλυσίδων αναπτύσσονται δυνάμεις Van der Waals. Παραδείγματα πολυμερών με γραμμικές δομές είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο, το πολυστυρένιο, το nylon και άλλα. (Dealy, 2006)

Διακλαδωμένα είναι τα πολυμερή των οποίων οι κύριες αλυσίδες συνδέονται με πλευρικές αλυσίδες. Η παρουσία πλευρικών αλυσίδων μειώνει την πυκνότητα του πολυμερούς.

Στα διασταυρωμένα πολυμερή οι γειτονικές πλευρικές αλυσίδες ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Πολλά από τα ελαστικά υλικά είναι διασταυρωμένα.

Τέλος, τα δικτυωμένα πολυμερή ονομάζονται έτσι εξαιτίας των τρισδιάστατων δικτύων που σχηματίζουν τα άτομα άνθρακα των ομάδων των μονομερών με τους τρεις ενεργούς ομοιοπολικούς δεσμούς που διαθέτουν. (Sperling, 1992, Dealy, 2006)



Εικόνα 1.12: Διάφορα είδη αρχιτεκτονικής πολυμερών (Pearson Education, 2008)

➤ Με κριτήριο τη μηχανική συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση, τα πολυμερή κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

Θερμοπλαστικά (thermoplastics)

Θερμοσκληρυνόμενα (thermo sets)

Ελαστομερή (elastomers)

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή μαλακώνουν όταν θερμαίνονται και σκληραίνουν όταν ψύχονται. Οι διαδικασίες αυτές είναι αντιστρεπτές. Τα υλικά αυτά μορφοποιούνται με εφαρμογή θερμότητας και πίεσης. Τα θερμοπλαστικά είναι

μαλακά και όλκιμα υλικά. Τα περισσότερα γραμμικά πολυμερή είναι θερμοπλαστικά. (West, 2004)

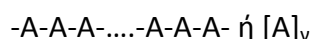
Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή σκληραίνουν μόνιμα όταν ψύχονται, εφαρμόζεται σε αυτά τάση και δεν μαλακώνουν με θέρμανση. Είναι σκληρότερα, ισχυρότερα και πιο ψαθυρά από τα θερμοπλαστικά και διαθέτουν σταθερότητα διαστάσεων. Τα περισσότερα διασταυρωμένα και δικτυωμένα πολυμερή είναι θερμοσκληρυνόμενα, όπως για παράδειγμα το καουτσούκ, οι εποξειδικές και οι πολυεστερικές ρητίνες.

Τα ελαστομερή κατά τη φόρτισή τους μπορούν να υποστούν μεγάλες παραμορφώσεις και να επανέλθουν στο αρχικό τους σχήμα όταν το φορτίο σταματήσει να υφίσταται. Έχουν μικρά μέτρα ελαστικότητας ενώ η ελαστική περιοχή στην καμπύλη τάσης –παραμόρφωσης δεν είναι γραμμική. (West, 2004)

1.4 Δομή

Τα πολυμερή, όπως αναφέρθηκε στον ορισμό, είναι υλικά που σχηματίζονται από την επανάληψη μιας ή περισσότερων ομάδων (επαναλαμβανόμενες ομάδες) που προέρχεται από ένα ή περισσότερα μονομερή. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται οι αλυσίδες μεγάλου αριθμού επαναλαμβανόμενων ομάδων που μπορούν να έχουν πολλές μορφές. (Παπαδημητρίου, 2009, Okamoto, 2003)

Δομικά συστατικά των μακρομορίων είναι τα μονομερή, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν τη μακρομοριακή αλυσίδα των πολυμερών. Το επαναλαμβανόμενο μονομερές (A) είναι η δομική μονάδα που επαναλαμβάνεται σε όλη τη δομή του πολυμερούς. Το πολυμερές τότε έχει την ακόλουθη μορφή:



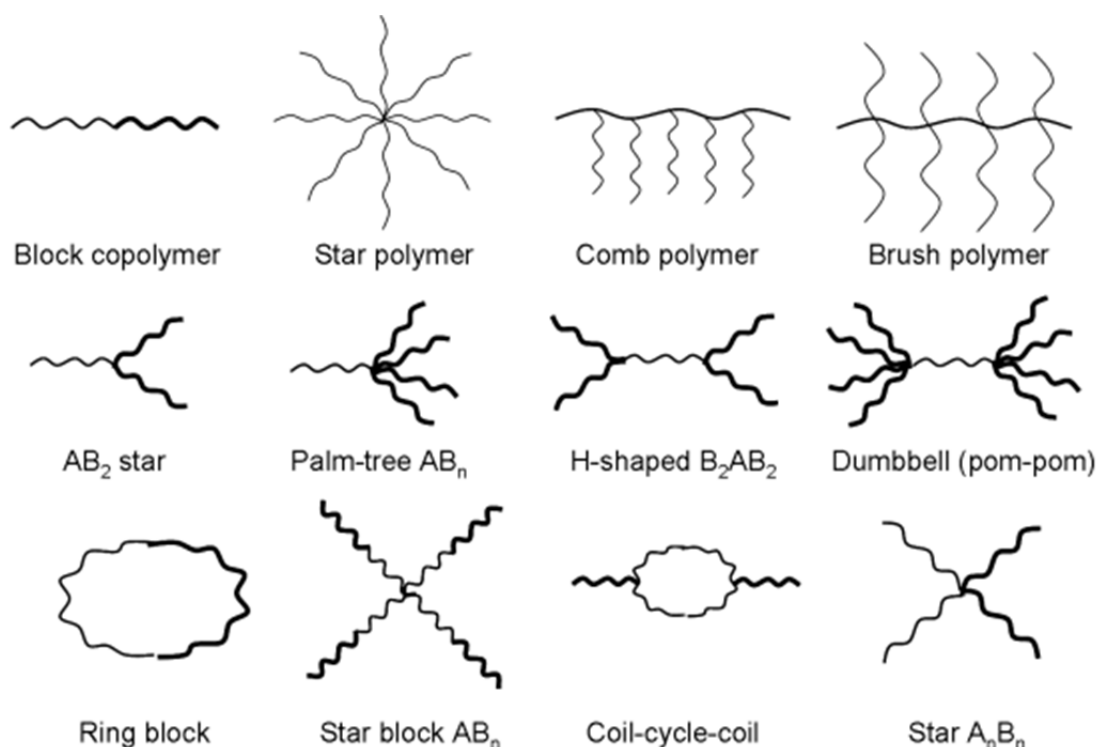
Ο αριθμός των επαναλήψεων του μονομερούς (n) ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού (degree of polymerization ή β.π.). Ο β.π. έχει σχέση και με το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Αν τα μονομερή που αποτελούν το πολυμερές είναι ενός τύπου, το μακρομόριο ονομάζεται ομοπολυμερές ενώ αν το αποτελούν διάφοροι τύποι μονομερών ονομάζεται συμπολυμερές. Ο βαθμός πολυμερισμού επηρεάζει τόσο τις φυσικές όσο και τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών.

Στα πολυμερή συναντάμε τρία είδη χημικών δεσμών: ομοιοπολικούς δεσμούς κατά μήκος της αλυσίδας του μακρομορίου, που είναι και οι πιο ισχυροί, δεσμούς Van der Waals και δεσμούς υδρογόνου μεταξύ απομακρυσμένων τμημάτων της ίδιας αλυσίδας ή μεταξύ διαφορετικών μακρομορίων, οι οποίοι είναι πιο ασθενείς δεσμοί.

Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δεσμών άνθρακα στο μόριο του πολυμερούς, η αλυσίδα του πολυμερούς είναι αδύνατο να ευθυγραμμιστεί, ενώ το μόριο περιστρέφεται και αλλάζει συνεχώς κατευθύνσεις. Τα μόρια των πολυμερών με την ίδια σύσταση μπορούν να έχουν διαφορετική διεύθυνση των ατόμων τους, ένα φαινόμενο που ονομάζεται ισομέρεια. (Dealy, 2006, Kratochvil Pavel)

Διακλαδωμένα (Branched)

Οι διακλαδώσεις μπορεί να είναι είτε μικρές ή μεγάλες και μπορεί να έχουν και επί πλέον διακλαδώσεις (δενδριτική δομή - dendritic structure). Μια ειδική περίπτωση δομής είναι η δομή Cayley (n-Cayley tree), όπου το κάθε σημείο διακλάδωσης έχει η διακλαδώσεις, και η δομή του επαναλαμβάνεται πολλαπλές φορές (propagated multiple generations). Μια παράμετρος που περιγράφει το επίπεδο διακλάδωσης (level of branching) είναι η συχνότητα διακλάδωσης (branching frequency), λ, που είναι ο μέσος αριθμός σημείων διακλάδωσης ανά 1000 άτομα άνθρακα της αλυσίδας (backbone carbon atoms). (Murat Şen, Stevens, 1999)



Εικόνα 1.13: Διάφορα είδη διακλαδωμένων πολυμερών (Kratochvil Pavel)

Διασταυρωμένη δομή (Cross-linked)

Η δομή αυτή είναι ικανή να σχηματίσει ένα τρισδιάστατο δίκτυο (3-D network structure), π.χ. όπως το βουλκανισμένο ελαστικό/καουτσούκ (vulcanized rubber). Τα πολυμερή με διασταυρωμένη δομή δεν ρέουν και είναι βασικά σκληρά στερεά. Ως κρυσταλλικό θεωρείται το πολυμερές του οποίου οι μακρομοριακές αλυσίδες

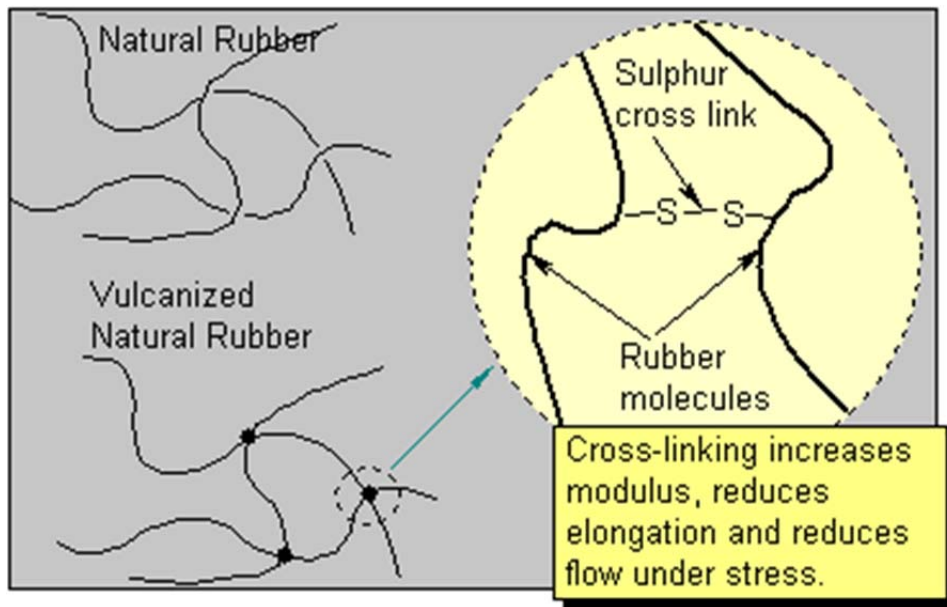
βρίσκονται σε διάταξη περιοδικά επαναλαμβανόμενη, ενώ άμορφο θεωρείται το πολυμερές του οποίου η δομή μοιάζει με αυτή της υγρής φάσης και δεν παρουσιάζει κανονικότητα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.14. (Murat Şen, Stevens, 1999)



Εικόνα 1.14: Σχηματική απεικόνιση διασταυρωμένης δομής πολυμερούς (Pearson Education, 2008)

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα των πολυμερών είναι η αρχιτεκτονική των αλυσίδων, δηλαδή αν υπάρχει συμμετρία των αλυσίδων ή αν υπάρχουν πλευρικές ομάδες. Επίσης, το βαθμό κρυσταλλικότητας επηρεάζει ο βαθμός πολυμερισμού. Με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού μειώνεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Η αύξηση της θερμοκρασίας μετά τη μορφοποίηση του πολυμερούς ευνοεί την κρυστάλλωση ενώ η άσκηση μηχανικής καταπόνησης, εφελκυσμού για παράδειγμα, προκαλεί την παράλληλη διεύθυνση των αλυσίδων και επομένως διευκολύνει την κρυστάλλωση. (Rubinstein, 2003)

Τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι γενικά πιο άκαμπτα από τα άμορφα ή ημικρυσταλλικά πολυμερή. Η αντοχή των ημικρυσταλλικών πολυμερών αυξάνεται όσο αυξάνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Η διαφάνεια στα πολυμερή έχει άμεση σχέση με την κρυσταλλικότητα. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης, τόσο πιο λίγο φως περνάει από το πολυμερές και επομένως τόσο πιο αδιαφανές είναι το υλικό. Τα άμορφα πολυμερή γενικά παρουσιάζουν διαφάνεια, ιδιότητα σημαντική για πολλές εφαρμογές, όπως σε συσκευασίες τροφίμων και φακούς επαφής. (Murat Şen, Pearson Education, 2008)



Εικόνα 1.15: Ενίσχυση ιδιοτήτων των πολυμερικών υλικών μέσω του βουλκανισμού (West, 2004)

1.5 Ιδιότητες

Τα πολυμερή, οφείλουν την ταχεία ανάπτυξη και διάδοσή τους στις χρήσιμες κοινές ιδιότητες που τα διέπουν : (Σιμιτζής, 2004, Dealy, 2006)

- Είναι ιδιαίτερα ελαφρά υλικά. Η πυκνότητά τους έχει χαμηλή τιμή και κυμαίνεται από 900 Kg/m^3 - 2200 Kg/m^3 .
- Έχουν την δυνατότητα να μεταβάλλουν τις μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητές τους με κατάλληλους συνδυασμούς διαφόρων παραγόντων. Τέτοιοι παράγοντες είναι η χημική σύσταση, η μορφή των αλυσίδων κ.τ.λ.
- Είναι εύκολα στην κατασκευή. Τα πολυμερή μπορούν να διαμορφωθούν.
- Είναι ηλεκτρομονωτικά και θερμομονωτικά υλικά.

Τα πολυμερή με μοριακό βάρος περίπου 1000 gr/mol είναι κηρώδη στερεά, ενώ τα στερεά πολυμερή έχουν συνήθως μοριακά βάρη μεταξύ 1000 και μερικών εκατομμυρίων gr/mol . Τα φυσικά χαρακτηριστικά των πολυμερών δεν εξαρτώνται μόνο από το μοριακό τους βάρος, αλλά και από τις δομές των μοριακών αλυσίδων. (Σιμιτζής, 2004, Πετεκίδης, 2003)

Η μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών στηρίζεται κυρίως σε δύο χαρακτηριστικά: (Παντελής, 1996)

- στην ακαμψία τους, δηλαδή την αντίστασή τους στην ελαστική παραμόρφωση και
- στην αντοχή τους, δηλαδή την αντίστασή τους στη θραύση.

Κάποιες από τις πιο σημαντικές μηχανικές ιδιότητες που απαιτούνται για τη μελέτη των πολυμερών είναι: (Παντελής, 1996)

- το μέτρο ελαστικότητας E (Young's modulus)
- το όριο διαρροής σ_y (yield strength)
- η αντοχή στον εφελκυσμό (tensile strength)
- η επιμήκυνση κατά τη θραύση (elongation at break)

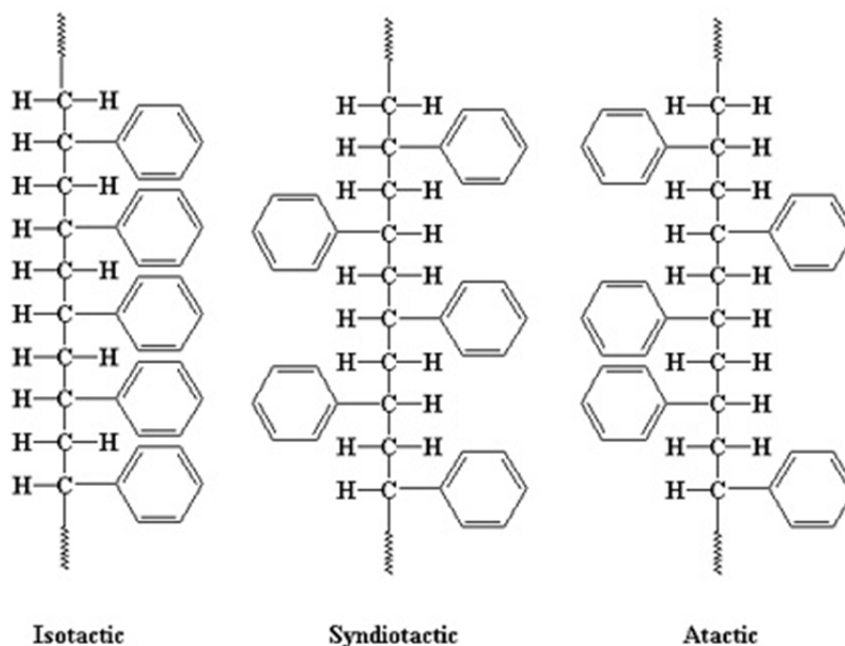
Η συμπεριφορά των πολυμερών στις θερμοκρασιακές αλλαγές περιγράφεται γενικά από δύο τιμές:

- τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature T_g) και
- τη θερμοκρασία τήξης (melting temperature T_m). (Σμιτζής, 2004)

✓ Τακτικότητα

Η παρουσία παράπλευρων διακλαδώσεων (side/pendant groups) (ακόμα και ενός μεθυλίου) έχει επίδραση στις φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες των πολυμερών συμπεριλαμβανόμενης της κρυσταλλικότητας (crystallinity), η οποία επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες. Αυτές οι παράπλευρες διακλαδώσεις μπορεί να έχουν διαφορετικούς προσανατολισμούς (orientations) και σε τέτοιες περιπτώσεις το πολυμερές έχει μια ιδιότητα που ονομάζεται τακτικότητα (tacticity). Υπάρχουν τρεις διαφορετικές τακτικότητες: ισοτακτικότητα (isotactic), συνδιοτακτικότητα (syndiotactic) και ατακτικότητα (atactic). Ένα απλό παράδειγμα είναι το πολυπροπυλένιο (polypropylene, PP). Στο ισοτακτικό PP (i-PP) όλα τα αιθυλένια (ethyl groups) είναι στην ίδια πλευρά, ενώ στο συνδιοτακτικό PP (s-PP) τα αιθυλένια στη σειρά εναλλάσσουν πλευρές (alternate sides). Στο ατακτικό PP, τα αιθυλένια είναι τυχαία κατανεμημένα κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (Bernoullian or Markov chain). Η Εικόνα 1.16 απεικονίζει αυτές τις δομές. (Espruche, Παπαδημητρίου, 2009)

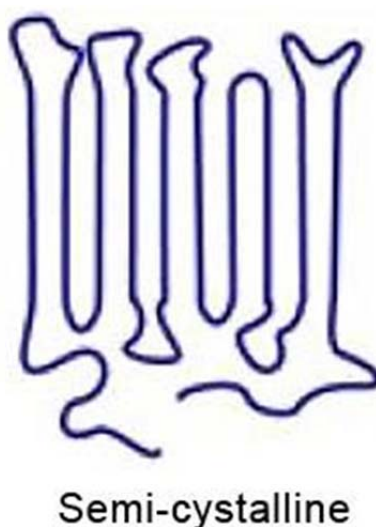
Είναι σημαντικό να επισημάνουμε ότι τα i- και s-πολυμερή μπορούν να κρυσταλλωθούν, ενώ τα ατακτικά δεν μπορούν. Πολυμερή που έχουν τακτικότητα είναι το πολυστυρένιο (PS), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και το πολυμεθακρυλένιο (PMMA). Έτσι αυτά τα πολυμερή υπάρχουν σε κρυσταλλική και μη-κρυσταλλική μορφή. Άρα η χρήση ενός πολυμερούς, ο αριθμός των παράπλευρων διακλαδώσεων και ως εκ τούτου η κρυσταλλικότητα μπορούν να επιλεγούν. Παράδειγμα αποτελεί το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) που μπορεί να βρεθεί σε διαφορετικές μορφές λόγω της ενσωμάτωσης διακλαδώσεων διαφορετικών ποσοτήτων και μεγεθών. (Espruche, Παπαδημητρίου, 2009)



Εικόνα 1.16: Διάφορα είδη τακτικότητας πολυμερών (Παπαδημητρίου, 2009)

✓ Κρυσταλλικότητα

Η Εικόνα 1.17 παρουσιάζει ένα απλό μοντέλο ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς. Το στερεό απαρτίζεται από ένα οικείο μίγμα ιεραρχημένων κρυσταλλικών περιοχών (ordered crystals) και τυχαίως δομημένων αμόρφων περιοχών (amorphous regions). Το μήκος των μορίων είναι σημαντικά πιο μεγάλο από το μήκος των κρυστάλλων. Ένα μόριο περνάει πολλές φορές διαμέσου των κρυστάλλων και των αμόρφων περιοχών. Η ακεραιότητα του διφασικού στερεού διατηρείται χάρη στην παρουσία αυτών των μεγάλων μορίων. (Espuche, Kratochvil Pavel)



Εικόνα 1.17: Σχηματική απεικόνιση της δομής ενός ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς (semi-crystalline) (Callister, 2000)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

2.1 Βασικά Στοιχεία

Η χρήση των συνθετικών πολυμερών αυξάνεται συνεχώς λόγω των ιδιοτήτων τους, όπως π.χ. η ανθεκτικότητα τους και η αντίσταση στη διάβρωση, σε συνδυασμό με τη χαμηλή τιμή τους. Αποτελούν το υλικό για το μεγαλύτερο μέρος των συσκευασιών σε προϊόντα και τρόφιμα, και για το λόγο αυτό συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στο πρόβλημα των απορριμμάτων. Σχεδόν το 1/3 του όγκου των απορριμμάτων είναι συνθετικά πολυμερή. Σύμφωνα με έρευνες, η χρήση πλαστικών φτάνει τα 100 kg ανά άτομο ετησίως (Kolybaba M. et al., 2003).

Το πρόβλημα από τη ευρεία χρήση των πλαστικών έγκειται στο ότι δεν είναι δυνατό να διασπαστούν από τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο χώμα και ως συνέπεια παραμένουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια. Η πολυμερική αλυσίδα που αποτελείται αποκλειστικά από άνθρακες και δεν υπάρχει σε φυσική μορφή, δε μπορεί να διασπαστεί από τους μικροοργανισμούς. Έτσι, η επιστήμη στράφηκε προς τη δημιουργία άλλων υλικών με αντίστοιχες ιδιότητες, ώστε να μπορούν να αντικαταστήσουν τα συνθετικά πολυμερή στις εφαρμογές τους, τα οποία όμως δεν θα είναι τόσο επιβλαβή για το φυσικό περιβάλλον. (Leaverush R., 2002)

Τα πρώτα βιοδιασπώμενα πλαστικά (αναφέρονται και ως βιοαποικοδομήσιμα) εμφανίστηκαν πριν από περίπου σαράντα χρόνια. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η δυνατότητά τους να διασπώνται στο περιβάλλον μέσα σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Η πρώτη ύλη τους μπορεί να είναι είτε φυσικά είτε συνθετικά πολυμερή (Kolybaba M. et al., 2003). Επίσης υπάρχουν διάφορες κατηγορίες βιοδιασπώμενων πολυμερών, ανάλογα με το μηχανισμό βιοαποικοδόμησής τους. Πρέπει βέβαια να αναφερθεί ότι η αντικατάσταση των συνθετικών πλαστικών με βιοδιασπώμενα πολυμερή αφορά εφαρμογές μιας χρήσης ή σύντομης διάρκειας.

2.2 Βιοδιάσπαση

Οι έννοιες της διάσπασης, της βιοδιάσπασης και της βιοδιασπασιμότητας δεν είναι σαφώς διαχωρισμένες, παρά τις προσπάθειες που έχουν γίνει από επιστημονικές ομάδες για τον ορισμό τους. Για το λόγο αυτό θεωρείται σημαντικότερο να προσδιοριστούν ορισμένα κριτήρια με βάση τα οποία ένα υλικό να θεωρείται βιοδιασπώμενο, παρά να δοθεί ένας συγκεκριμένος ορισμός (Ren J., 2011).

Η βιοδιάσπαση αποτελεί ικανότητα της φύσης κατά την οποία ό,τι παράγεται μπορεί στη συνέχεια να διασπαστεί σε στοιχειώδεις μονάδες, ώστε να είναι δυνατός ο σχηματισμός νέων οργανισμών από τους παλιούς. Η ιδιότητα αυτή αφορά όλες τις φυσικές πρώτες ύλες, τα φυτά και τα ζώα. Όταν όμως μια φυσική πρώτη ύλη έχει υποστεί μεγάλη επεξεργασία από τη βιομηχανία και έχει μετατραπεί σε προϊόν, οι μικροοργανισμοί και τα ένζυμα που θα αναλάμβαναν τη διαδικασία της διάσπασης, δε μπορούν να την αναγνωρίσουν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το πετρέλαιο, το οποίο σε κατάλληλες συνθήκες μπορεί να διασπαστεί από τους μικροοργανισμούς, αλλά όταν έχει υποστεί επεξεργασία και έχει μετατραπεί σε πλαστικό προϊόν, αποτελεί ρύπο για το περιβάλλον γιατί δεν είναι δυνατή η διάσπασή του. (EPIC, 2000)

Βιοδιάσπαση ονομάζεται η διάσπαση που προκαλείται μέσω βιολογικών διεργασιών, δηλαδή κυρίως μέσω ζυμώσεων από βακτήρια και μύκητες, η οποία οδηγεί σε συγκεκριμένες μεταβολές στη χημική δομή και στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Κατ' αναλογία με τον παραπάνω ορισμό, βιοδιασπώμενα πλαστικά ονομάζονται τα πλαστικά τα οποία διασπώνται φυσικά στη βιόσφαιρα μέσω της δράσης μικροοργανισμών, μυκήτων και άλγης. Η διαδικασία αυτή οδηγεί διαφορετικά προϊόντα ανάλογα με τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται. Υπό αερόβιες συνθήκες, δηλαδή παρουσία οξυγόνου, οδηγεί σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανα συστατικά και βιομάζα, ενώ υπό αναερόβιες συνθήκες οδηγεί σε παραγωγή υδρογονανθράκων, μεθανίου και βιομάζας (EPIC, 2000).



Εικόνα 2.1: Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών (<http://naturesse-hellas.com>)

Όμως δε φτάνει μόνο το να είναι γνωστό αν ένα υλικό είναι βιοδιασπώμενο ή όχι. Πρέπει να προσδιοριστούν και άλλοι παράγοντες, όπως ο χρόνος που απαιτείται ώστε να ολοκληρωθεί η βιοδιάσπαση του υλικού και τα προϊόντα που θα προκύψουν από τη βιοδιάσπαση, διότι κάποιο από αυτά μπορεί να είναι τοξικό. Πρέπει επίσης να είναι γνωστοί οι παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιάσπαση, όπως για παράδειγμα τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος. Ο χρόνος βιοδιάσπασης πρέπει να είναι εξαρχής προσδιορισμένος με τη βοήθεια πιστοποιημένων ελέγχων, βάσει της ποσότητας άνθρακα που προκύπτει, ενώ πρέπει να υπολογίζεται επίσης και η τοξικότητα των προϊόντων της βιοδιάσπασης. Η τοξικότητα υπολογίζεται με δοκιμές σε φυτά και ζώα, που είναι ευαίσθητα σε τοξικές ουσίες. Η γεωμετρία και το πορώδες καθορίζουν επίσης το ρυθμό της βιοδιάσπασης (EPIC, 2000).

2.3 Κατηγορίες βιοδιασπώμενων πολυμερών

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν σε κατηγορίες ανάλογα με την πρώτη ύλη από την οποία έχουν παραχθεί. Η κύρια διάκριση έχει να κάνει με το αν η πρώτη ύλη είναι φυσική ή συνθετική.

Στα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή, ανήκουν τα πολυμερή τα οποία παράγονται από πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες, δηλαδή έχουν ως βάση συστατικά όπως το άμυλο, το κολλαγόνο, την κυτταρίνη και τη χιτίνη, ενώ φυσικά βιοδιασπώμενα υλικά μπορούν να προκύψουν από ζυμώσεις με τη βοήθεια μικροοργανισμών (ΡΗΑ). Αντιθέτως, συνθετικά είναι τα πολυμερή των οποίων η πρώτη ύλη δεν υπάρχει στη φύση, αλλά έχει κατασκευαστεί τεχνητά. Λόγω του ότι η κατασκευή τους είναι ελεγχόμενη, τα υλικά αυτά έχουν και ελεγχόμενες ιδιότητες (Australian Government, 2002).

Μια περαιτέρω διάκριση των συνθετικών βιοδιασπώμενων πολυμερών, αφορά το αν η πρώτη ύλη τους είναι ανανεώσιμη ή όχι. Στην κατηγορία των ανανεώσιμων πρώτων υλικών εντάσσονται κυρίως υλικά που προκύπτουν από τη δράση μικροοργανισμών, ενώ στην κατηγορία των μη ανανεώσιμων ανήκουν οι πετροχημικές πρώτες ύλες. Στα υλικά από συνθετικές ανανεώσιμες πρώτες ύλες ανήκουν το πολυγαλακτικό (PLA) και το πολυγλυκολικό (PGA) οξύ, ενώ στα υλικά από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες ανήκουν η πολυκαπραλακτόνη (PCL), η πολυβινυλική αλκοόλη (PVOH) και οι αρωματικοί πολυεστέρες (AAC) (Australian Government, 2002).

Η βιοδιάσπαση κυρίως πραγματοποιείται μέσω της δράσης ενζύμων, δηλαδή μέσω βιολογικών διεργασιών, αλλά μπορεί να οφείλεται και σε μη βιολογικούς μηχανισμούς όπως η υδρόλυση ή η παρουσία φωτός. Συνήθως η ενζυματική αποικοδόμηση ξεκινά από την επιφάνεια και επεκτείνεται προς το εσωτερικό, καθώς δεν είναι εύκολο να διεισδύσουν τα ένζυμα στο εσωτερικό του. Αντιθέτως,

διεργασίες αποικοδόμησης όπως η υδρόλυση, αφορούν ολόκληρη τη δομή του υλικού. Τα βασικά στάδια της βιολογικής αποικοδόμησης πολυμερών είναι ο αποπολυμερισμός και ο σχηματισμός ανόργανων ουσιών.

Ανάλογα με το μηχανισμό με τον οποίο διασπώνται, τα περιβαλλοντικά διασπώμενα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως ακολούθως:

- 1.Βιοδιασπώμενα (biodegradable)
- 2.Κομποστοποιήσιμα (compostable)
- 3.Υδρο-βιοδιασπώμενα (hydrobiodegradable)
- 4.Φωτο-διασπώμενα (photodegradable)
- 5.Φωτο-βιοδιασπώμενα (photobiodegradable)
- 6.Βιοδιαβρώσιμα

Η ονομασία τους υποδεικνύει και τον τρόπο διάσπασης. Αυτό σημαίνει ότι τα υδρο-βιοδιασπώμενα διασπώνται μέσω της υδρόλυσης. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν κυρίως όσα περιέχουν άμυλο ή παράγωγά του. Μέσω υδρόλυσης διασπάται μεγάλος όγκος πολυμερών, όπως οι πολυεστέρες, οι πολυανυδρίτες κ..ά. Όσα πολυμερή μπορούν να διασπαστούν μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας ανήκουν στα φωτο-διασπώμενα. Υπάρχει όμως και η κατηγορία των φωτο-βιοδιασπώμενων τα οποία διασπώνται χάρη σε μια μικροποσότητα «διασπαστή» που εισάγεται κατά τη φάση της παραγωγής της πρώτης ύλης του πλαστικού και αλλάζει τη συμπεριφορά του. Συγκεκριμένα, ο ρόλος του «διασπαστή» είναι να διασπάσει την αλυσίδα των μακρομορίων του υλικού σε μικρότερα μόρια ώστε στη συνέχεια να μπορέσουν να συνεχίσουν τη διάσπαση τα βακτήρια και οι μικροοργανισμοί. Αυτό μπορεί να γίνει ακόμη και αν γίνει ταφή, αρκεί να έχει εκτεθεί το υλικό για κάποιο χρονικό διάστημα στον ήλιο. Δηλαδή, αυτή η κατηγορία υλικών δεν απαιτεί τη συνεχή παρουσία ηλιακού φωτός. Η κατηγορία των βιοδιαβρώσιμων πολυμερών απαιτεί φυσικούς παράγοντες, κυρίως την παρουσία μικροοργανισμών, για τη διάσπαση (Averous, 2008).



Εικόνα 2.2: Εξέλιξη βιοδιάσπασης σε μπουκάλι (<http://naturesse-hellas.com>)

2.4 Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών

Αρχικά, το κόστος των βιοδιασπώμενων πολυμερών ήταν υψηλό και έτσι η χρήση τους ήταν πολύ περιορισμένη. Στη συνέχεια έγινε εμφανής η ανάγκη για εξοικονόμηση πρώτων υλών και ενέργειας και εν γένει η ανάγκη προστασίας του περιβάλλοντος, καθιστώντας τα βιοδιασπώμενα πολυμερή πιο ελκυστική επιλογή. Επίσης, λόγω της αύξησης της τιμής του πετρελαίου, η τιμή των βιοδιασπώμενων πολυμερών έγινε ανταγωνιστική και έτσι διευρύνθηκε το φάσμα των εφαρμογών τους. Οι πρώτες εφαρμογές αφορούσαν την ιατρική, αλλά στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε και στη συσκευασία τροφίμων, στον αγροτικό τομέα, αλλά και στην αυτοκινητοβιομηχανία ή την υφαντουργία. Όσον αφορά τη χρήση των βιοδιασπώμενων υλικών στην ιατρική, πρέπει καταρχάς το υλικό να είναι βιοσυμβατό.

2.4.1 Ράμματα

Η χρήση βιοδιασπώμενων υλικών ως ράμματα αποτελεί μια ώριμη διαδικασία, καθώς έχει ξεκινήσει από το 1995. Το πρώτο φυσικό απορροφήσιμο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως ράμμα ήταν το catgut, το οποίο ήταν ανθεκτικό και σκληρό, μιας και προερχόταν από έντερα ζώων. Τα ράμματα αυτά αφομοιώνονται από τον οργανισμό και δε χρειάζεται αφαίρεσή τους. Τα Dexon από PGA βγήκαν στην αγορά το 1962 και είναι από τα πιο γνωστά βιοαπορροφήσιμα ράμματα. Βιοδιασπώμενα ράμματα κατασκευάζονται επίσης από PLA. (Williams S.F. et al., 1999)



Εικόνα 2.3: Βιοδιασπώμενα ράμματα από PGA (Williams S.F. et al., 1999)

2.4.2 Μηχανική αποκατάστασης ιστών

Κατά τη μηχανική αποκατάστασης ιστών, χρησιμοποιείται φυσικό ή συνθετικό υλικό το οποίο λειτουργεί ως υπόστρωμα, μαζί με τα κύτταρα του οργανισμού για να υποκαταστήσει το χαμένο τμήμα του ιστού. Τα υλικά αυτά πρέπει να είναι βιοσυμβατά, αλλά και να υποστηρίζουν την ανάπτυξη των κυττάρων. Η εξέλιξη των κυττάρων πρέπει να καθοδηγείται από το υλικό, ενώ πρέπει να επιτρέπεται η ανάπτυξη συγκεκριμένου πλήθους κυττάρων. Όταν ολοκληρώσει τη λειτουργία του, το υπόστρωμα πρέπει να διασπάται χωρίς να αφήνει τοξικά υπολείμματα στον οργανισμό. Κάθε εφαρμογή δημιουργεί και επιπλέον συγκεκριμένες απαιτήσεις, όπως π.χ. μηχανική αντοχή. Κατάλληλα υποστρώματα για την ανάπτυξη των κυττάρων είναι τα PLA και PGA. Το PHA παρουσιάζει σημαντική βιοσυμβατότητα (Gunatillake P.A. et al., 2003).

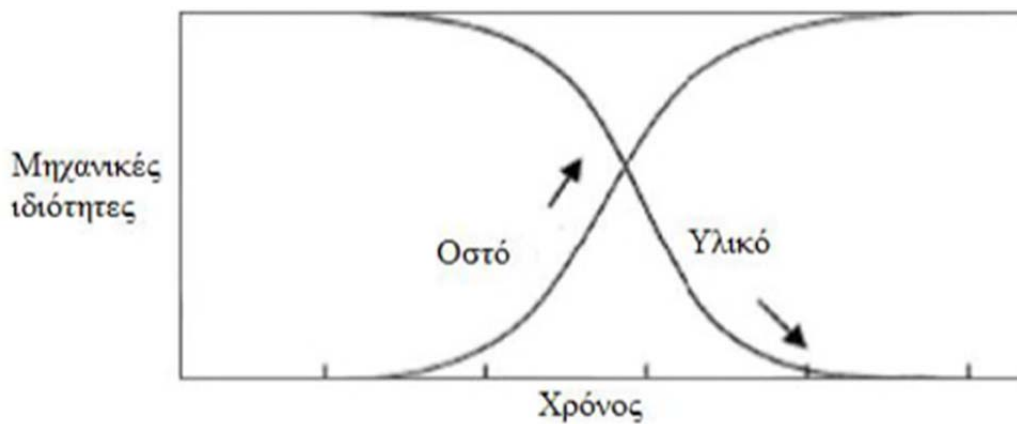
2.4.3 Εμφυτεύσιμα υλικά στην ορθοπεδική

Η χρήση εμφυτευμάτων υποβοηθά την αποκατάσταση των λειτουργιών του οργανισμού. Όταν το υλικό του εμφυτεύματος είναι μεταλλικό, το εμφύτευμα είναι ανθεκτικό και άκαμπτο, αλλά οδηγεί σε προβλήματα οστεοπόρωσης. Παρόλο που πρόκειται για βιοσυμβατό υλικό, δεν μπορούν να προσαρμοσθούν στις αλλαγές ή να αφομοιωθούν από τον οργανισμό, λόγω του ότι είναι ανόργανα υλικά. Τα εμφυτεύματα που είναι κατασκευασμένα από PGA, PLA και τα συμπολυμερή τους όπως PLGA, έχουν κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες για χρήση στην ορθοπεδική, αλλά παράλληλα σταδιακά διασπώνται και απορροφώνται από τον οργανισμό.



Εικόνα 2.4: Εμφυτεύματα από PLA στην ορθοπεδική (Gunatillake P.A. et al., 2003).

Ο ρυθμός βιοδιάσπασης είναι πολύ σημαντικός στις εφαρμογές αυτές, καθώς πρέπει να συμβαδίζει με το ρυθμό αποκατάστασης του οστού Εικόνα 2.5. Η βιοδιάσπαση μπορεί να διαρκέσει από μερικούς μήνες μέχρι χρόνια, ανάλογα με την περίπτωση αποκατάστασης.



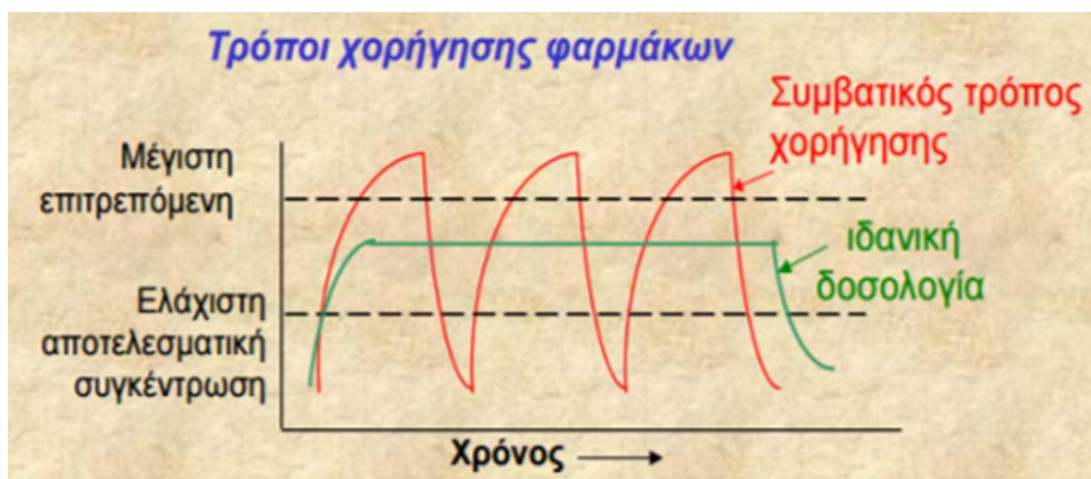
Εικόνα 2.5: Αποκατάσταση οστού και βιοδιάσπαση υλικού (Trana V. et al., 2011)

2.4.4 Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό

Οι έρευνες στον κλάδο της φαρμακευτικής οδηγούν στην παραγωγή σκευασμάτων που έχουν σκοπό τη διατήρηση και τη βελτίωση της υγείας. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή χρησιμοποιούνται στα συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκου. Ένα φάρμακο για να είναι αποτελεσματικό πρέπει να χορηγείται με το σωστό τρόπο, ώστε να αποφεύγονται οι παρενέργειές του. Όταν ένα φάρμακο λαμβάνεται από το στόμα ή μέσω ένεσης, συνήθως χορηγείται μακριά από το ιστό τον οποίο στοχεύει, εμφανίζοντας μειωμένη αποτελεσματικότητα. Η ελεγχόμενη

αποδέσμευση λύνει τέτοιου είδους προβλήματα (Freiberg S. et al., 2004). Η τεχνική αυτή στοχεύει στην απελευθέρωση της δραστικής ουσίας για ελεγχόμενα για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα. Οι πρώτες εφαρμογές της τεχνικής ελεγχόμενης αποδέσμευσης έγιναν τη δεκαετία του 60 με ελαστομερή σιλικόνη και πολυαιθυλένιο. Τα υλικά αυτά δεν ήταν βιοδιασπώμενα και άρα μετά τη λειτουργία τους έπρεπε να αφαιρεθούν με εγχείρηση. Τη δεκαετία του 70, ερευνητές, όπως ο Chang πρότειναν τη χρήση βιοδιασπώμενων υλικών για το σκοπό αυτό, ενώ είχε ήδη προταθεί από τη δεκαετία του '60 η χρήση μικροσωματιδίων πολυμερούς.

Τα μικροσφαιρίδια είναι θεραπευτικές σφαίρες που διανέμονται στην έκταση μιας μήτρας. Αποτελούνται από μια συνεχή φάση διαλύτη πολυμερών, στην οποία διασκορπίζεται το φάρμακο. Το φάρμακο είναι διασκορπισμένο στο μικροσφαιρίδιο. Η αποτελεσματικότητα των σφαιριδίων εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα της ενθυλάκωσης, τη διατήρηση της δραστικότητας του φαρμάκου και μετά τη διαδικασία της ενθυλάκωσης, από την ευκολία χορήγησης στη στοχευόμενη τοποθεσία, καθώς και από το ρυθμό αποδέσμευσης. (Trana V. et al., 2011) Η χρήση τους για την καταπολέμηση καρκινικών όγκων παρέχει το πλεονέκτημα τόσο της στοχευμένης, όσο και της παρατεταμένης αποδέσμευσης του φαρμάκου. Σύμφωνα με μελέτες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την καταπολέμηση παθογόνων μικροοργανισμών που βρίσκονται στο εσωτερικό του κυττάρου.



Εικόνα 2.6: Σύγκριση συμβατικού τρόπου χορήγησης φαρμάκου στον οργανισμό με την ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκου (Παπαδοκωστάκη, 2005)

2.4.5 Κατευθυνόμενη ιστική αναγέννηση

Η συγκεκριμένη τεχνική στοχεύει στην αναγέννηση των περιοδοντικών ιστών, μέσω της παραγωγής οστεΐνης. Χρησιμοποιούνται μεμβράνες ώστε να πραγματοποιηθεί η επιλεκτική μετανάστευση των κυττάρων που θα κάνουν την ανάπλαση. Τα

βιοαπορροφήσιμα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι το πολυγαλακτικό οξύ και το κολλαγόνο. Όπως και στις υπόλοιπες ιατρικές εφαρμογές, η χρήση αυτών των υλικών πλεονεκτεί στο ότι δεν απαιτείται αφαίρεση των μεμβρανών. Η μεμβράνη αποδομείται σε διάστημα 6-8 εβδομάδων. (Razak. S, 2012)

2.4.6 Συσκευασίες και προϊόντα μιας χρήσης

Η βιοδιασπασιμότητα των πολυμερών είναι εξαιρετικά χρήσιμη ιδιότητα για συσκευασίες, ειδικά σε προϊόντα μιας χρήσης. Στις περιπτώσεις όπου έχει χρησιμοποιηθεί συνθετικό πλαστικό, μετά τη χρήση του προϊόντος, η συσκευασία θα παραμείνει στο περιβάλλον. Οι πιο συνηθισμένες κατηγορίες προϊόντων που κατασκευάζονται από βιοδιασπώμενα υλικά είναι συσκευασίες νερού ή γάλακτος, σκεύη και συσκευασίες φαγητού, σακούλες σκουπιδιών και είδη προσωπικής υγιεινής. Έχει εκτιμηθεί ότι το 41% των πλαστικών χρησιμοποιείται για συσκευασίες, ενώ περίπου το 20% χρησιμοποιείται για συσκευασίες τροφίμων.

Οι συσκευασίες των τροφίμων κατασκευάζονται συνήθως από πλαστικά με πρώτη ύλη το άμυλο, λόγω του χαμηλού κόστους τους. Οι μεμβράνες φαγητού και οι σακούλες σούπερ μάρκετ, αλλά και αφρώδη προϊόντα παράγονται από θερμοπλαστικό άμυλο και μετά τη χρήση τους μπορούν να θαφτούν και να διασπαστούν. Πολλά αντικείμενα με περιορισμένο χρόνο χρήσης, αλλά και πιστωτικές κάρτες είναι κατασκευασμένα από PHA. Σε υλικά όπως το Ecoflex δίνεται μορφή ινών για να χρησιμοποιηθούν σε υφάσματα μιας χρήσης και σε μεμβράνες συσκευασίας (Berkesch Sh., 2005).

2.4.7 Αγροτικά προϊόντα

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι χρήσιμα και για τον αγροτικό τομέα, καθώς μπορούν να βρουν εφαρμογή στη γεωργία, στις καλλιέργειες και στη διαχείριση των φυσικών απορριμμάτων. Θερμοπλαστικά από άμυλο ή AAC, όπως το Ecoflex, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μεμβράνες σε θερμοκήπια και μετά τη συγκομιδή θάβονται στο χώμα. Οι μεμβράνες αυτές συμβάλλουν στην ανάπτυξη του φυτού, χωρίς να απαιτείται η χρήση λιπασμάτων ή τοξικών φαρμάκων. Επιπλέον, δεν είναι επιβλαβή για το περιβάλλον, αλλά αντιθέτως ωφελούν το έδαφος μέσω της διάσπασής τους. Άλλη χρήσιμη εφαρμογή τους είναι οι βιοδιασπώμενες γλάστρες, ο οποίος τοποθετούνται στο έδαφος μαζί με το φυτό και στη συνέχεια διασπώνται ενώ η ανάπτυξη του φυτού συνεχίζεται κανονικά (Berkesch Sh., 2005).

2.4.8 Υφαντουργία

Οι πρώτες ίνες που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος προέρχονταν από φυσικά πολυμερή. Στη συνέχεια, οι ίνες αυτές αντικαταστάθηκαν από συνθετικές. Τα τελευταία χρόνια είναι διαθέσιμες σε εμπορικό επίπεδο ίνες από βιοδιασπώμενα πολυμερή, οι οποίες συνδυάζουν τις ιδιότητες των φυσικών και των συνθετικών ινών, ενώ και το κόστος τους μεταξύ των δύο. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σε επιπλώσεις και σε ρουχισμό, ενώ σιγά σιγά προσελκύουν το ενδιαφέρον και του χώρου υψηλής ραπτικής. Οι ίνες από βιοδιασπώμενο πολυεστέρα PLA παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή, παρέχουν μεγαλύτερη προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία και είναι εξαιρετικά απορροφητικές αν αναμειχθούν με βαμβακερές ή μάλλινες ίνες. Μειονέκτημα τους αποτελεί μόνο το ότι δεν απορροφούν ικανοποιητικά τις βαφές, με αποτέλεσμα να είναι πιο περιορισμένο το διαθέσιμο εύρος χρωμάτων (Berkesch Sh., 2005).

2.4.9 Αυτοκινητοβιομηχανία

Στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας τα βιοδιασπώμενα πολυμερή μπορούν να βρουν εφαρμογή στα εσωτερικά μέρη του αυτοκινήτου, αντικαθιστώντας τα πετροχημικά πλαστικά. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι η μεγαλύτερη αντοχή τους, η θερμική αντίστασή τους και το χαμηλότερο βάρος τους. Απαιτείται μικρότερη ποσότητα υλικού για την κατασκευή τους, αλλά και λιγότερη κατανάλωση ενέργειας κατά τη χρήση τους.

Τα ελαστικά της εταιρίας Goodyear είναι κατασκευασμένα κατά ένα μέρος από βιοπλαστικό Mater-Bi, αποκτώντας καλύτερη οδική συμπεριφορά σε σχέση με τα συμβατικά ελαστικά. Επίσης, λόγω της χαμηλής πυκνότητας των φυσικών πολυμερών και του μικρότερου βάρους τους, μειώνεται και η κατανάλωση καυσίμου (Lunt J., 1998).

2.5 Παραδείγματα βιοδιασπώμενων υλικών

2.5.1 Πολυγαλακτικό οξύ (PLA)

Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) κατασκευάζεται από ανανεώσιμες πηγές, οι οποίες μπορεί να είναι άμυλο αραβοσίτου, ρίζες του φυτού ταπιόκα ή ζαχαροκάλαμο. Αποτελεί ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα βιοπλαστικά στον κόσμο. Πρόκειται για θερμοπλαστικό αλειφατικό πολυεστέρα. Η διαδικασία της παραγωγής του

βασίζεται στη διάσπαση του αμύλου σε δεξτρόζη, η οποία στη συνέχεια μέσω ζύμωσης μετατρέπεται σε γαλακτικό οξύ. Το επόμενο στάδιο είναι η πολυσυμπύκνωση του γαλακτικού οξέος για την παραγωγή της λακτίδης. Ο πολυμερισμός της λακτίδης, αφού έχει προηγηθεί καθαρισμός, οδηγεί στην παραγωγή του PLA.

Το PLA είναι διαφανές υλικό με υψηλή ακαμψία, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται συχνά για την κατασκευή πλαστικών μπουκαλιών και πακέτων συσκευασίας. Βέβαια οι μηχανικές του ιδιότητες εξαρτώνται σημαντικά από παράγοντες όπως η κρυσταλλικότητα, το μοριακό βάρος και η σύνθεση του πολυμερούς κ.λπ. (Vinka T. et al., 2003). Ορισμένα μειονεκτήματα που παρουσιάζει είναι η χαμηλή αντοχή του έναντι των κρούσεων και η μείωση της αντοχής του με την αύξηση της θερμοκρασίας. Γίνονται διάφορες ερευνητικές προσπάθειες αντιμετώπισης των μειονεκτημάτων αυτών, καθώς πρόκειται επίσης για ένα ασφαλές μη τοξικό υλικό (Lunt J., 1998).

2.5.2 Ecovio

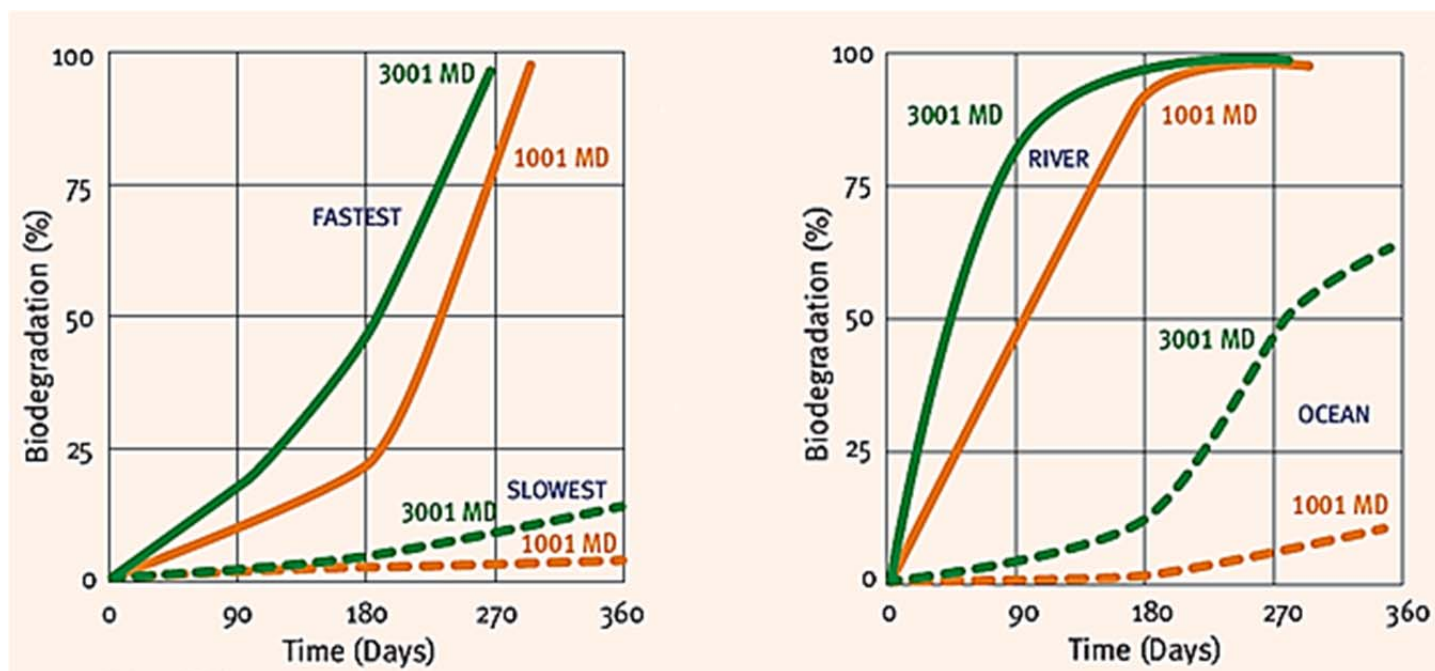
Το υλικό Ecovio της εταιρίας BASF κατασκευάστηκε σε μια προσπάθεια τροποποίησης των ιδιοτήτων του PLA, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περισσότερες εφαρμογές, όπως π.χ. σε περιπτώσεις όπου η ακαμψία του PLA δεν επιτρέπει την εφαρμογή του. Η προσθήκη συνήθως αφορά το θερμοπλαστικό πολυεστέρα Ecoflex, ο οποίος είναι μαλακός σε εύκαμπτος. Είναι επίσης εφικτός ο συνδυασμός του Ecovio με άλλα βιοδιασπώμενα πολυμερή, όπως PCL, PHA και PBS. (www.basf.com)

2.5.3 Bionolle

Η εταιρία Showa Denko κατάφερε να φέρει στην κυκλοφορία το εμπορικό προϊόν με την ονομασία Bionolle το 1993. Χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές, δίνοντας λύση σε περιβαλλοντικά προβλήματα. Το 2006 ξεκίνησε η κατασκευή σύνθετων υλικών Bionolle σε συνδυασμό με άμυλο και πολυγαλακτικό οξύ. Υπάρχουν δύο εμπορικά διαθέσιμοι τύποι Bionolle™ 1000 και Bionolle™ 3000. Το πρώτο χαρακτηρίζεται από υψηλό μέτρο ελαστικότητας και χαμηλή βιοδιασπασιμότητα, ενώ το δεύτερο από χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και υψηλή βιοδιασπασιμότητα. (Showa Denko, 2013)

Στην Εικόνα 2.7 παρουσιάζεται η βιοδιασπασιμότητα ενός φιλμ από Ecovio πάχους 100 μm στο χώμα (αριστερά) και στο νερό (δεξιά) υπό φυσικές συνθήκες. Η βιοδιασπασιμότητα υπολογίστηκε μέσω της μείωσης του βάρους του φιλμ. Τα δείγματα που αποικοδομήθηκαν στο έδαφος μετρήθηκαν από ανεξάρτητο φορέα

σε δεκαοκτώ διαφορετικά σημεία στην Ιαπωνία, ενώ επίσης για τη μέτρηση της βιοαποικοδόμησης στο νερό τα δείγματα βυθίστηκαν σε ποτάμια και ωκεανούς της Ιαπωνίας και μετρήθηκαν επίσης από ανεξάρτητο φορέα. Στην πρώτη περίπτωση παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός βιοδιασπασιμότητας εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία, τη υγρασία και τη γονιμότητα του εδάφους, ενώ στη δεύτερη περίπτωση προέκυψε επίσης ότι η βιοδιασπασιμότητα εξαρτάται από τις συνθήκες του νερού, το ποσοστό θρεπτικών στοιχείων κ.λπ. (Showa Denko, 2013)



Εικόνα 2.7: Βιοδιασπασιμότητα στο χώμα (αριστερά) και στο νερό (δεξιά) σε φυσικές συνθήκες (Showa Denko, 2013)

2.6 Σύνθετα υλικά

Τα πολυμερή μπορούν να συνδυαστούν με διάφορες ουσίες όπως: πρόσθετα, πληρωτικά υλικά και ενισχυτικά μέσα ή άλλα πολυμερή, για τη δημιουργία μιγμάτων. Στην κατηγορία των προσθέτων ανήκουν διάφορες ουσίες όπως οι χρωστικές και οι φλογοεπιβραδυντικές ουσίες. Πρόσθετα είναι επίσης τα σταθεροποιητικά, τα οποία έχουν σκοπό να απαλείψουν την επίδραση του ηλιακού φωτός, της θερμότητας και άλλων παραγόντων του περιβάλλοντος, οι πλαστικοποιητές, με σκοπό την αύξηση της ευκαμψίας και της ελατότητας των πολυμερών, καθώς και τα λιπαντικά, τα οποία στοχεύουν στη μείωση του ιξώδους και στη βελτίωση της δυνατότητας μορφοποίησης. Πρόσθετα επίσης θεωρούνται ορισμένες βοηθητικές ουσίες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να απαλείψουν διάφορες αστάθειες και να αυξήσουν το ρυθμό παραγωγής.

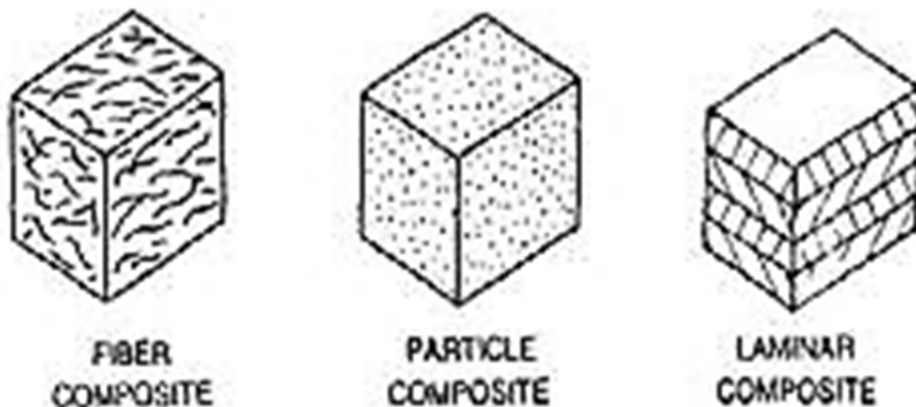
Στα πληρωτικά υλικά περιλαμβάνουν (fillers) ανήκουν διάφορα ανόργανα υλικά που έχουν σκοπό είτε να μειώσουν την ποσότητα χρήσης του πολυμερούς ή να

ενισχύσουν τις μηχανικές ιδιότητές του. Τα μέσα ενίσχυσης είναι ίνες γυαλιού ή άνθρακα και χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν την αντοχή και τη σκληρότητα, μέσω της δημιουργίας σύνθετου υλικού (Παπανικολάου Γ., 2007).

Μέσα ενίσχυσης (reinforcements): μπορεί να είναι ίνες γυαλιού ή άνθρακα (glass or carbon fibers) για να αυξήσουν την αντοχή (strength) και σκληρότητα (stiffness) – δημιουργώντας έτσι ένα σύνθετο υλικό. Πλέον όμως χρησιμοποιούνται και φυσικές ίνες ως μέσα ενίσχυσης για την παραγωγή σύνθετων υλικών.

Ανάλογα με τη μορφή που έχει το ενισχυτικό μέσο, τα σύνθετα κατατάσσονται σε:

- Ινώδη, όταν το υλικό ενίσχυσης της μήτρας έχει μορφή ινών
- Στρωματικά, όταν υπάρχουν επάλληλες στρώσεις υλικών
- Κοκκώδη, όταν τα σωματίδια ενίσχυσης είναι διασκορπισμένα στο υλικό της μήτρας.



Εικόνα 2.8 Είδη σύνθετων πολυμερών ανάλογα με το ενισχυτικό μέσο

Αναλύοντας περισσότερο τα ινώδη υλικά, τα οποία και μας αφορούν στην παρούσα διπλωματική εργασία, μπορούν να καταταχθούν σε μονοδιευθυντικά, στα οποία όλες οι ίνες έχουν την ίδια διεύθυνση και σε πολυδιευθυντικά, στα οποία προφανώς οι ίνες έχουν διαφορετικές διευθύνσεις. Οι ίνες αυτές μπορούν να έχουν τυχαία διεύθυνση, να είναι σε πλέξη ύφανσης ή σε τρισσορθογώνια ύφανση. Τα ινώδη υλικά μπορούν επίσης να διαχωριστούν με βάση το λόγο του μήκους προς τη διάμετρο των ινών. Προκύπτουν με τον τρόπο αυτό οι ακόλουθες κατηγορίες:

- ✓ Συνεχείς ή μεγάλου μήκους ίνες ($l/d \geq 100$)
 - ✓ Ασυνεχείς ή κοντές ίνες ($l/d < 100$)
- ✓ Νηματίδια ή τριχίτες ($d < 1 \mu\text{m}$ και $l \approx 100 \mu\text{m}$)

Το υλικό των ινών επιλέγεται ώστε να έχει υψηλό μέτρο ελαστικότητας E , υψηλή τάση θραύσης σε εφελκυσμό, μεγάλη ακαμψία, χαμηλή δυσθραυστότητα και μικρή πυκνότητα.

- Ίνες γυαλιού

Χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό από το 1940 ως σήμερα και είναι από τα πιο διαδεδομένα ενισχυτικά μέσα για πολυμερικές μήτρες. Αποτελούνται από οξείδια πυριτίου, ασβεστίου, βορίου, αλουμινίου και μαγνησίου. Το κόστος είναι από τα χαμηλότερα. Υπάρχουν τρεις τύπου ινών γυαλιού E, C και S. Ο τύπος E (electrical) είναι ο τύπος με την ευρύτερη εφαρμογή, λόγω των καλών ηλεκτρικών ιδιοτήτων του, της αντοχής και της δυσκαμψίας του, καθώς και της καλής συμπεριφοράς του στην αλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών. Η αντοχή του σε χημικά αντιδραστήρια είναι μέτρια. Ο τύπος C (corrosion) παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στη χημική διάβρωση, όπως υποδεικνύει και ο χαρακτηρισμός του. Οι μηχανικές του ιδιότητες είναι καλύτερες σε σύγκριση με τον τύπο E, αλλά και το κόστος του είναι μεγαλύτερο. Τέλος ο τύπος S (stiffness) είναι κατάλληλος για χρήση στην αεροπορική βιομηχανία, καθώς παρουσιάζει υψηλή δυσκαμψία και θερμική αντοχή.

Γενικά μπορεί να αναφερθεί ότι η αύξηση του ποσοστού οξειδίου του πυριτίου οδηγεί σε καλύτερες μηχανικές ιδιότητες του υαλονήματος και σε αύξηση της μέγιστης θερμοκρασίας χρήσης του σύνθετου. Τα υαλονήματα αποτελούν ελκυστική επιλογή χάρη στο χαμηλό κόστος και την υψηλή αντοχή τους. Μειονεκτήματά τους όμως είναι το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και η λύση της συνέχειας της επιφάνειάς τους σε περίπτωση εκτριβής.

Πίνακας 2.1: Ιδιότητες υαλονημάτων(Παπανικολάου Γ., 2007)

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΤΥΠΟΣ			
	E	C	S	SiO ₂ καθαρή
Χημική σύσταση (%)				
SiO ₂	54	60	65	>99,5
Al ₂ O ₃	16	25	25	-
B ₂ O ₃	8	-	-	-
CaO	17	9	-	-
MgO	5	6	10	-
Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	75	80	84	72
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	2100-3400	2500-4400	2800-4800	3500-8800
Πυκνότητα (g/cm ³)	2,54	2,50	2,48	2,20
Θερμοκρασία τήξης(°C)	900-1200	1400-1600	1400-1600	1720
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (°C)	550	650	650	750

- **Ίνες άνθρακα**

Οι ίνες άνθρακα ή ανθρακονήματα χρησιμοποιούνται στις περιπτώσεις όπου βέλτιστη μηχανική συμπεριφορά και ελάττωση του βάρους, καθώς και όταν απαιτείται να αποφευχθεί η θερμική διαστολή. Ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής που έχει προηγηθεί μπορούν να προκύψουν δύο ειδών ίνες, υψηλής αντοχής ή υψηλού μέτρου ελαστικότητας.

Πίνακας 2.2: Ιδιότητες ανθρακονημάτων (Παπανικολάου Γ., 2007)

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΙΝΕΣ ΥΨΗΛΗΣ	ΙΝΕΣ ΥΨΗΛΟΥ ΜΕΤΡΟΥ
	ΑΝΤΟΧΗΣ	ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ
Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	180-230	350-420
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	2500-3400	1900-2300
% περιεκτικότητα άνθρακα	95-98	99
Πυκνότητα (g/cm ³)	1,8	1,9
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (°C)	2000	2500

- **Ίνες πολυμερούς**

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες ίνες πολυμερούς είναι από Nylon, πολυαιθυλένιο και Kevlar. Οι μηχανικές τους ιδιότητες του Nylon και του πολυαιθυλενίου δεν είναι ιδιαίτερα καλές, ωστόσο το χαμηλό τους κόστος ευνοεί σημαντικά τη χρήση τους. Αντιθέτως, το Kevlar είναι η πρώτη οργανική ίνα αραμιδίου υψηλής απόδοσης, η οποία κατασκευάστηκε από την εταιρία DuPont. Παράγεται σε τρεις τύπους (Kevlar-29, Kevlar-49, Kevlar-149) με διαφορετικό μέτρο ελαστικότητας και αντοχή σε εφελκυσμό.

Πίνακας 2.3:Ιδιότητες ινών Kevlar (Παπανικολάου Γ., 2007)

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Kevlar 29	Kevlar 49
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	60	130
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	2700	3600
Επιμήκυνση θραύσης (%)	4.5	2
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.45	1.45
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (°C)	200	200
Θερμοκρασία αστοχίας (°C)	400	425

2.6.1 Σύνθετα υλικά με φυσικές ίνες

Οι φυσικές ίνες και κυρίως οι λιγνοκυτταρινούχες ίνες που προέρχονται από φυτά λαμβάνουν όλο και περισσότερη προσοχή για τη χρήση τους ως ενισχυτικά μητρών σύνθετων πολυμερών λόγω του συγκριτικού πλεονεκτημάτος τους ως προς τις συνθετικές ίνες. Οι φυσικές ίνες είναι χαμηλότερου κόστους, ανανεώσιμες και βιοδιασπώμενες. Η παραγωγή τους γίνεται με μικρή φθορά του απαραίτητου εξοπλισμού και είναι ενεργειακά αποδοτική. Επίσης, η ενσωμάτωση λιγνοκυτταρινούχων ινών σε μήτρες σύνθετων πολυμερών βελτιώνει σημαντικά ορισμένες μηχανικές ιδιότητές τους (Monteiro, 2009).

Στο παρελθόν η ενίσχυση των πολυμερών γινόταν κυρίως με συνθετικές ίνες, οι οποίες απαιτούσαν μεγάλα ποσά ενέργειας για την κατασκευή τους. Σήμερα, είναι πλέον κατανοητό ότι η υπερβολική κατανάλωση πετρελαίου, άνθρακα και φυσικού αερίου ευθύνεται για την κλιματική αλλαγή. Για το λόγο αυτό έχει αποσπάσει σημαντική προσοχή η δυνατότητα αντικατάστασης των ενεργοβόρων συνθετικών υλικών με φυσικά. Επιπλέον οι φυσικές ίνες προτιμώνται όχι μόνο για την εξοικονόμηση ενέργειας που συνεπάγεται η χρήση τους, αλλά και λόγω του ανανεώσιμου χαρακτήρα τους και της βιοδιασπασιμότητάς τους, καθιστώντας τες ουδέτερες ως προς τις εκπομπές CO₂ (Weart, 2003).

Οι λιγνοκυτταρινούχες ίνες παράγονται συνήθως από φυτά όπως γιούτα, αγάβη, κάνναβη, λινάρι κ.ά. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι σε αντίθεση με τις συνθετικές ίνες από γυαλί και άνθρακα που παράγονται σε ανεπτυγμένες και βιομηχανικές χώρες, οι λιγνοκυτταρινούχες ίνες προέρχονται από τροπικές περιοχές αναπτυσσόμενων χωρών. Έτσι, η αντικατάσταση αυτή μπορεί να αποτελέσει σημαντική πηγή εισοδήματος για τοπικούς πληθυσμούς των περιοχών της Αφρικής, της Λατινικής Αμερικής και της Νότιας Ασίας (Monteiro, 2009).

Οι φυσικές ίνες μπορούν να υποκαταστήσουν τις συνθετικές στην κατασκευή τμημάτων οχημάτων, όπως εσωτερικά πάνελ και μαξιλάρια καθισμάτων, τα οποία παραδοσιακά παράγονται από σύνθετα πολυμερή ενισχυμένα με ίνες γυαλιού ή πολυμερικούς αφρούς. Στην Εικόνα 2.9 παρουσιάζονται τα τμήματα που κατασκευάζονται από σύνθετες πολυμερικές μήτρες (PMC) ενισχυμένες με φυσικές ίνες. (www.mercendes-benz.com) Η επιλογή αυτή βασίζεται σε σημαντικούς τεχνικούς λόγους.

Η ενίσχυση με φυσικές ίνες προκαλεί λιγότερη φθορά στα εργαλεία και στις μήτρες καθώς και καλύτερο φινίρισμα. Επίσης οι φυσικές ίνες είναι πιο εύκαμπτες από τις ίνες γυαλιού και σε συνδυασμό με χαμηλή πυκνότητά τους και τη λεία επιφάνειά τους, προσφέρουν πρακτικά πλεονεκτήματα (Herrera Franco, 2004) Ακόμη, οι φυσικές ίνες, λόγω της σχετικά μεγαλύτερης αντοχής τους, μπορούν να απορροφήσουν μεγαλύτερη ενέργεια σύγκρουσης σε περίπτωση ατυχήματος.

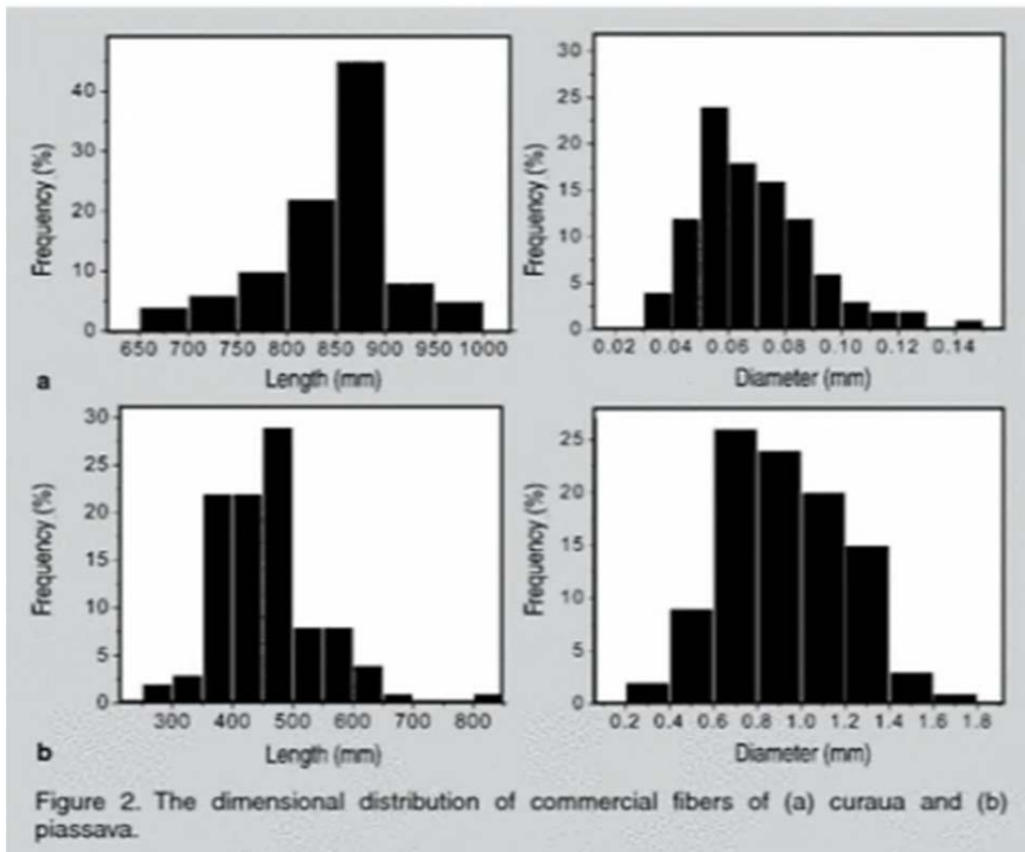


Εικόνα 2.9: Τμήματα αυτοκινήτου από σύνθετα πολυμερή ενισχυμένα με φυσικές ίνες (Monteiro S. et al., 2009)

Πέραν των τεχνικών ζητημάτων υπάρχουν και νομικοί λόγοι που υποδεικνύουν τη χρήση φυσικών ινών σε PMC στην αυτοκινητοβιομηχανία. Σύμφωνα με οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, από το 2015 όλα τα κράτη μέλη πρέπει να επαναχρησιμοποιούν και να ανακτούν τουλάχιστον το 95% των υλικών όλων των οχημάτων που βρίσκονται στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Τα τμήματα που περιέχουν ίνες γυαλιού δε μπορούν να διαχωριστούν εύκολα και συνεπώς είναι δύσκολο να ανακυκλωθούν. Αντιθέτως, τα PMC με φυσικές ίνες μπορούν να καούν πλήρως και να ανακτηθεί η παραγόμενη ενέργεια, πράγμα το οποίο είναι αποδεκτό βάσει της οδηγίας. Η χρήση PMC με φυσικές ίνες παρουσιάζει ετήσιο ρυθμό αύξησης πάνω από 20% (Kline & Comrany, 2000).

Εκτός από τα τεχνικά και περιβαλλοντικά θέματα, ο κύριος λόγος στροφής των βιομηχανιών προς τις φυσικές ίνες είναι το χαμηλότερο κόστος τους σε σχέση με τις συνθετικές. Το γυαλί αποτελεί την πιο οικονομική συνθετική ίνα με την τιμή του να κυμαίνεται από 3-3,8 \$/kg. Από την άλλη, οι καλλιεργούμενες λιγνοκυτταρινούχες ίνες κοστίζουν κατά μια τάξη μεγέθους λιγότερο, ενώ υπάρχουν και ίνες οι οποίες είναι παραπροϊόντα βασικών προϊόντων, με ακόμη χαμηλότερο κόστος.

Πρέπει όμως να αναφερθούν και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν οι φυσικές ίνες. Οι φυσικές ίνες δεν έχουν καθορισμένες διαστάσεις. Όσον αφορά το μήκος τους, οι λιγνοκυτταρινούχες ίνες έχουν επαρκές μήκος για τη χρήση τους ως ενισχυτικά PMC. Στην Εικόνα 2.10 παρουσιάζεται η στατιστική κατανομή των διαστάσεων ινών από τα φυτά caraua και piassava (Monteiro, 2009).



Εικόνα 2.10: Στατιστική κατανομή διαστάσεων εμπορικών ινών από τα φυτά (a) curaua και (b) piassava (Monteiro S. et al., 2009)

Από τη στατιστική κατανομή παρατηρούμε ότι τόσο το μήκος όσο και η διάμετρος παρουσιάζουν μεγάλη αιχμή, πράγμα το οποίο είναι ανεπιθύμητο χαρακτηριστικό από τεχνικής άποψης. Συνεπώς οι ίνες αυτές μπορούν να θεωρηθούν ανομοιογενείς σε σχέση με τις συνθετικές ίνες, οι οποίες κατασκευάζονται με ακριβείς τιμές διαστάσεων. Μια λύση για το πρόβλημα αυτό είναι η ύφανση των ινών, η οποία όμως συνεπάγεται πρόσθετο κόστος (Monteiro, 2009).

Ένα άλλο μειονέκτημα των φυσικών ινών αποτελεί το γεγονός ότι είναι υδρόφιλες και προσροφούν νερό στην επιφάνειά τους. Κατά συνέπεια αναμένεται να σχηματιστεί ένας ασθενής δεσμός μεταξύ της ίνας και ενός υδρόφοβου πολυμερούς, το οποίο χρησιμοποιείται συνήθως ως μήτρα. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται αλκαλική επεξεργασία που θα βελτιώσει τη σύνδεση ίνας/μήτρας και θα αυξήσει την αντοχή του σύνθετου υλικού. Και στην περίπτωση αυτή η πρόσθετη επεξεργασία οδηγεί σε πρόσθετο κόστος (Monteiro, 2009).

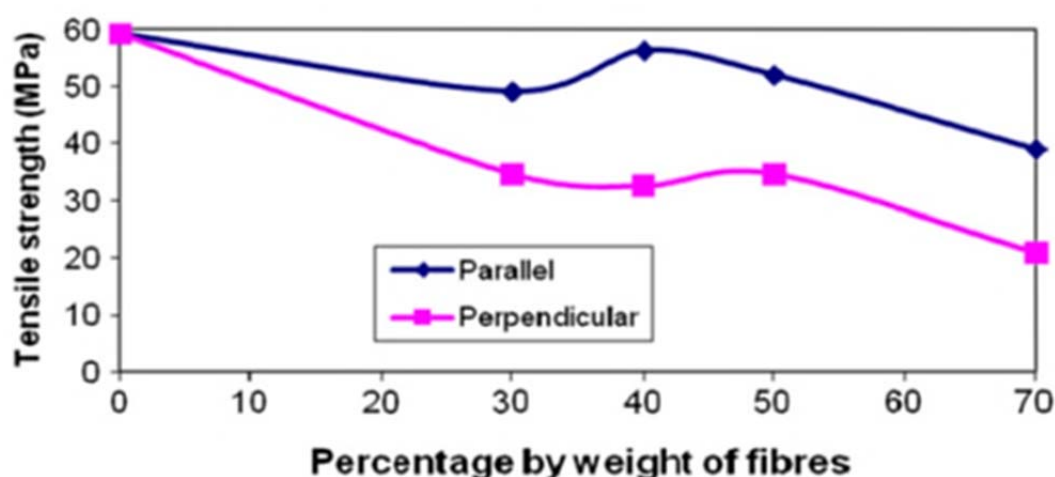
Η μικροδομή της επιφάνειας μεταξύ φυσικών και συνθετικών ινών διαφέρει σημαντικά. Οι συμβατικές διαδικασίες που εφαρμόζονται στις συνθετικές ίνες οδηγούν σε ομαλές επιφάνειες. Αντιθέτως οι φυσικές ίνες και κυρίως οι λιγνοκυτταρινούχες εμφανίζουν πολύπλοκη επιφάνεια με μικρομορφολογικές λεπτομέρειες. Οι λεπτομέρειες αυτές διαφέρουν από το ένα είδος ίνας στο άλλο και επηρεάζουν την σύνδεση της πολυμερικής μήτρας με ξεχωριστούς τρόπους.

Συνεπώς, επηρεάζουν τη μηχανική συμπεριφορά του σύνθετου με διάφορους τρόπους. Η μορφολογία της επιφάνειας κάθε λιγοκυτταρινούχας ίνας είναι σαν το δακτυλικό της αποτύπωμα και επηρεάζει τη μηχανική συμπεριφορά του PMC με συγκεκριμένο τρόπο . (Monteiro, 2009)

2.7 Βιβλιογραφική ανασκόπηση πειραματικών μελετών

Στην παρούσα ενότητα θα πραγματοποιηθεί μια βιβλιογραφική ανασκόπηση μελετών προηγούμενων ερευνητών σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες σύνθετων πολυμερών ενισχυμένα με φυσικές ίνες.

Γενικά η αντοχή των σύνθετων στον εφελκυσμό βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη ινών σε μια πολυμερική μήτρα, λόγω των πολύ μεγαλύτερων τιμών αντοχής και ακαμψίας σε σχέση με αυτές των μητρών (Malkaruram R. et al., 2008). Η αντοχή στον εφελκυσμό του υαλονήματος S είναι 75-150 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με της μήτρας πολυπροπυλενίου ή πολυεστερικής ρητίνης (Holbery H. et al., 2006). Για το λόγο αυτό έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές η επίδραση του ποσοστού ινών στην αντοχή σε εφελκυσμό του σύνθετου υλικού (Ahmad I. et al., 2006). Είναι σημαντική η διάταξη των ινών κατά τη δημιουργία του σύνθετου πολυμερούς. Όταν οι ίνες βρίσκονται στην κατακόρυφη διεύθυνση , η αντοχή σε εφελκυσμό έτεινε να μειωθεί με αύξηση του ποσοστού ινών. Αντιθέτως όταν οι ίνες διατάσσονταν παράλληλα, η αντοχή σε εφελκυσμό παρουσίαζε διαφορετική τάση, με τη μέγιστη τιμή να εμφανίζεται, αυξάνοντας το ποσοστό των ινών (Εικόνα 2.11).



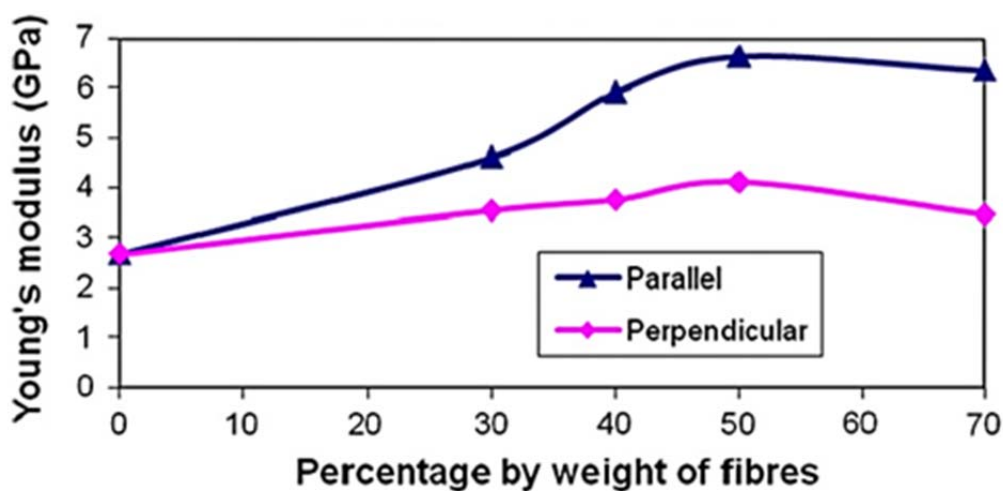
Εικόνα 2.11: Αντοχή σε εφελκυσμό σύνθετου PP ενισχυμένου με ίνες hemp ως προς τη μεταβολή του ποσοστού ινών (Ku et al, 2011)

Η αντοχή σε εφελκυσμό των σύνθετων με ίνες στην κατακόρυφη κατεύθυνση είναι κατά 20%-40% χαμηλότερη σε σχέση με τα σύνθετα με παράλληλες ίνες. Αφού οι ίνες βρίσκονται κάθετα στην κατεύθυνση του φορτίου, δε μπορούν να

λειτουργήσουν ως στοιχεία έδρασης φορτίου στη δομή της σύνθετης μήτρας, αλλά αποτελούν πιθανές ατέλειες που μπορεί να προκαλέσουν αστοχία.

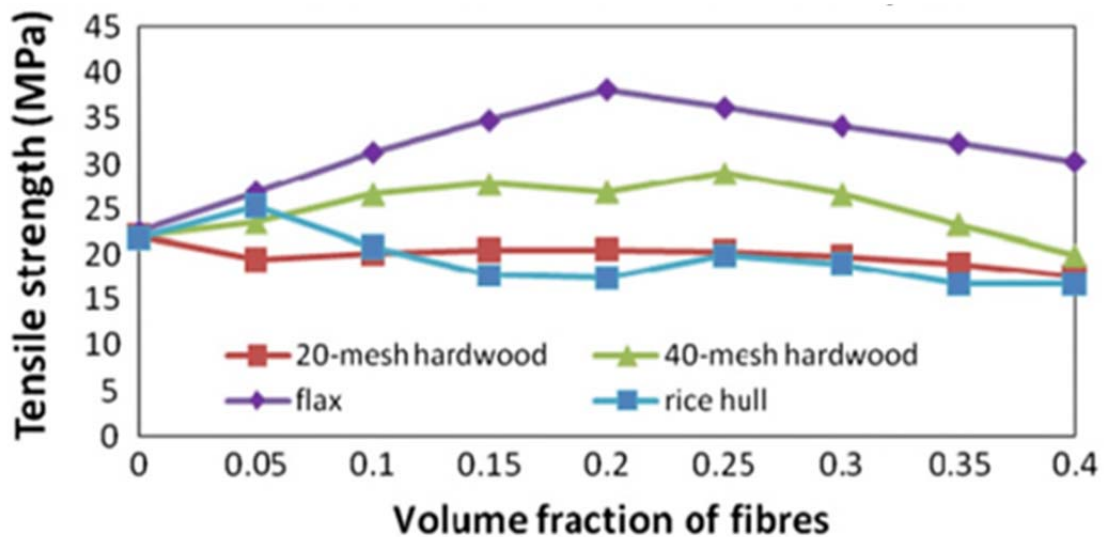
Γενικά, το μέτρο ελαστικότητας του Young των σύνθετων υλικών αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού ινών, φτάνοντας στη μέγιστη τιμή του για ποσοστό ινών hemr ίσο με 50%, το οποίο στη συνέχεια μειώνεται ελαφρώς όταν το ποσοστό φτάσει στο 70%. Το μέτρο ελαστικότητας είναι περίπου 2 ½ φορές μεγαλύτερο στο ποσοστό 50% από ότι στο 0%, δηλαδή για καθαρό πολυπροπυλένιο (Ku et al, 2011).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην περίπτωση των φυσικών ινών το σχήμα, το μέγεθος και η αντοχή της ίνας ποικίλλουν ανάλογα με το περιβάλλον καλλιέργειας, την περιοχή προέλευσης και άλλα χαρακτηριστικά. Τα χαρακτηριστικά αυτά στη συνέχεια επηρεάζουν και τις μηχανικές ιδιότητες των ενισχυμένων πολυμερών.



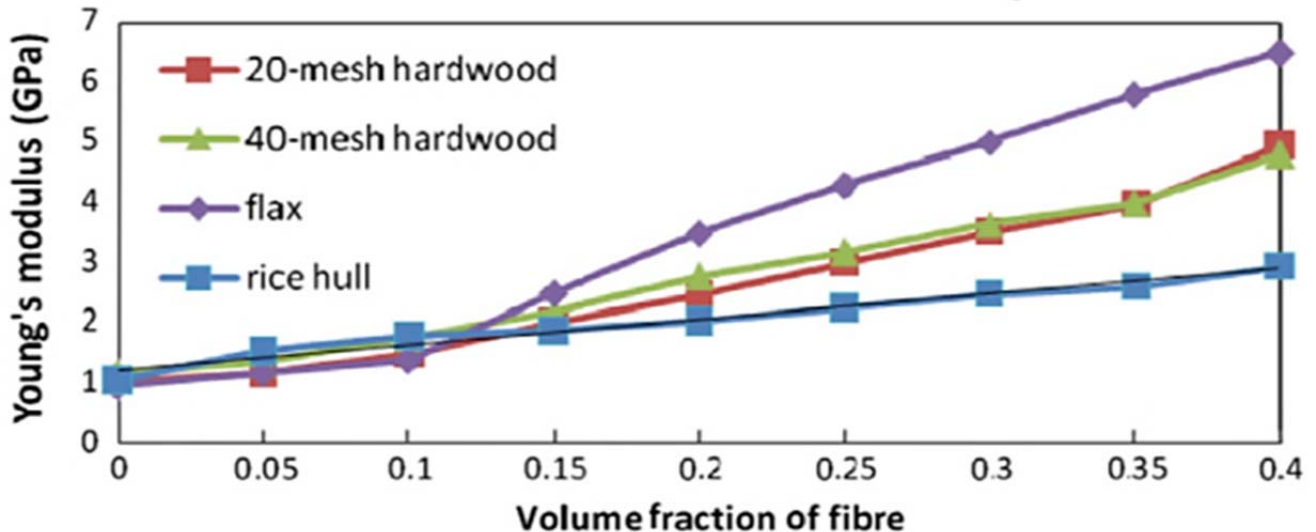
Εικόνα 2.12: Μέτρο ελαστικότητας σύνθετου PP ενισχυμένου με ίνες hemr ως προς τη μεταβολή του ποσοστού ινών (Ku et al, 2011)

Στην Εικόνα 2.13 παρουσιάζεται η αντοχή σε εφελκυσμό σύνθετου ενισχυμένου με ίνες από ξύλο πλατύφυλλων δέντρων (hardwood), λινάρι (flax) και ρύζι (rice hull). Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η αύξηση του ποσοστού ινών λιναριού οδηγεί αρχικά σε βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό, φτάνοντας στο μέγιστο σε ποσοστό ινών 20%, ενώ στη συνέχεια μειώνεται (Ku et al, 2011).



Εικόνα 2.13: Αντοχή σε εφελκυσμό σύνθετων με ενισχυτικές ίνες ρος το ποσοστό ινών (Ku et al, 2011)

Στην Εικόνα 2.14 παρουσιάζεται το μέτρο ελαστικότητας σύνθετου ενισχυμένο με ίνες από ξύλο πλατύφυλλων δέντρων (hardwood), λινάρι (flax) και ρύζι (rice hull). Παρατηρούμε ότι το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού ινών στο σύνθετο. Η μεγαλύτερη αύξηση προέκυψε από την προσθήκη ινών λιναριού, ενώ η μικρότερη από την προσθήκη ινών ρυζιού (Ku et al, 2011).



Εικόνα 2.14: Μέτρο ελαστικότητας σύνθετων με ενισχυτικές ίνες ως προς το ποσοστό ινών (Ku et al, 2011)

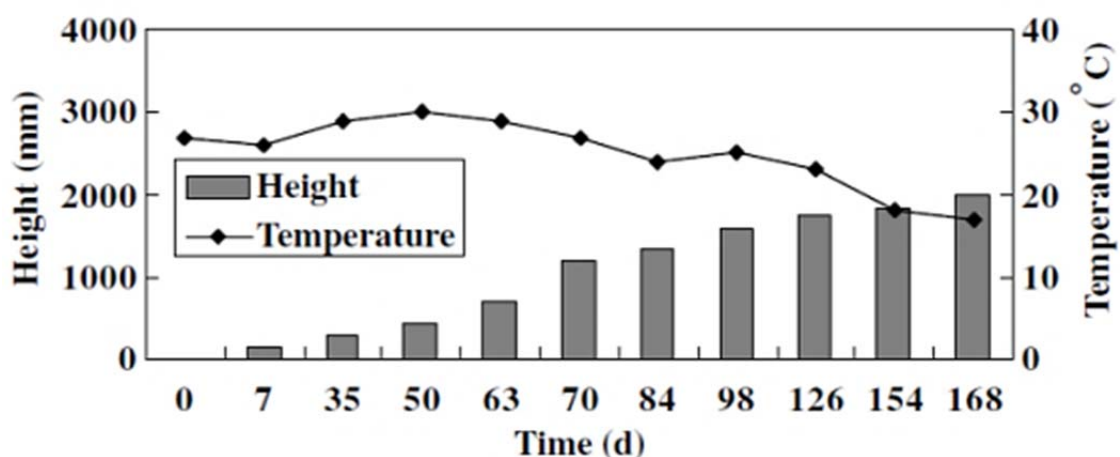
2.7.1 Σύνθετο πολυμερές PLA ενισχυμένο με ίνες κάνναβης (kenaf)

Ο Ochi (2008) μελέτησε την επίδραση του περιβάλλοντος καλλιέργειας και αντοχή της ίνας. Οι ίνες καλλιεργήθηκαν σε μια ψυχρή περιοχή της Ιαπωνίας με μέση

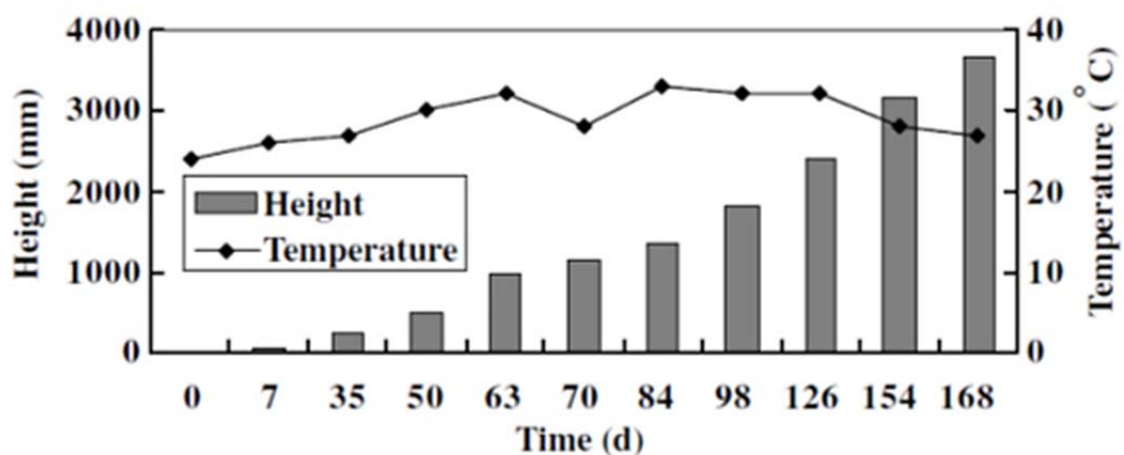
θερμοκρασία 22 °C και σε μια θερμή περιοχή με μέση θερμοκρασία 30 °C. Το ύψος της κάνναβης μετριόταν εβδομαδιαίως. Μελετήθηκε επίσης η διακύμανση της αντοχής της ίνας σε όλο το μήκος της και για το λόγο αυτό χωρίστηκε σε τέσσερα τμήματα, ανά 500 mm από το έδαφος και συγκρίθηκαν οι ιδιότητες των τμημάτων αυτών. Χρησιμοποιήθηκαν δεσμίδες ινών με διάμετρο 50-150 μm και μήκος 500 mm, σε μήτρα ρητίνης, σε υδατικό διάλυμα με ποσοστό μάζας περίπου 40%.

Η αντοχή εφελκυσμού πραγματοποιήθηκε με ρυθμό παραμόρφωσης 0,04 ανά λεπτό. Στη συγκεκριμένη μελέτη εξετάστηκαν 10 δείγματα ινών. Για να διασφαλιστούν οι βέλτιστες συνθήκες για τη μορφοποίηση, οι ίνες θερμάνθηκαν με αέρα σε ηλεκτρικό κλίβανο ξήρανσης στους 160, 180, 200 °C για 15, 30 και 60 min, αντίστοιχα. Το κλάσμα όγκου των ινών στο τελικό δείγμα μεταβλήθηκε από 30% ως 70%. Τα σύνθετα που προέκυψαν ήταν μονοδιευθυντικά με μακριές ίνες.

Στην Εικόνα 2.15 και στην Εικόνα 2.16 παρουσιάζεται το ύψος του φυτού ως συνάρτηση του χρόνου και της θερμοκρασίας της περιοχής. Το φυτό που καλλιεργήθηκε σε ψυχρό κλίμα ήταν περίπου 2000 mm, ενώ εκείνο που καλλιεργήθηκε σε θερμό κλίμα ήταν κατά μέσο όρο 3650 mm. Αυτό δείχνει ότι οι διαφορές κατά την καλλιέργεια επηρεάζουν το μήκος της ίνας. (Ochi ,2008)

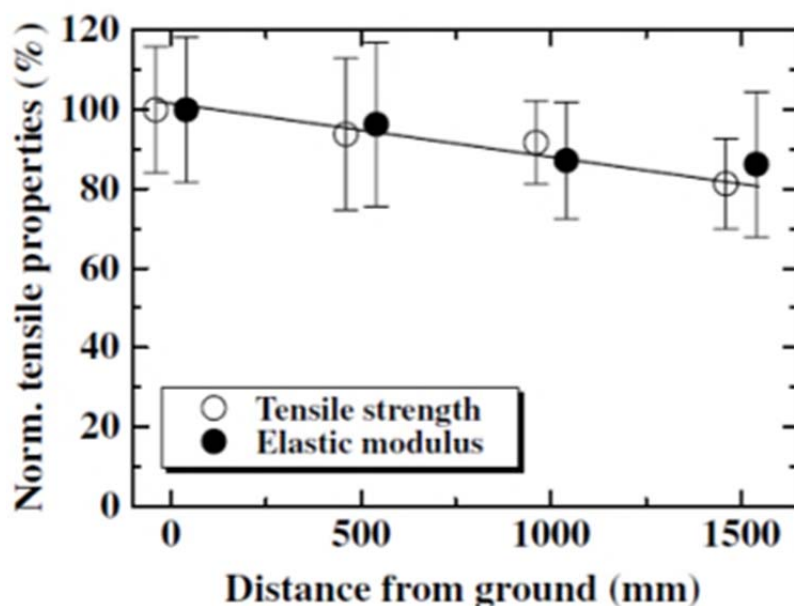


Εικόνα 2.15: Ύψος φυτού ύστερα από καλλιέργεια σε ψυχρό κλίμα (Ochi ,2008)



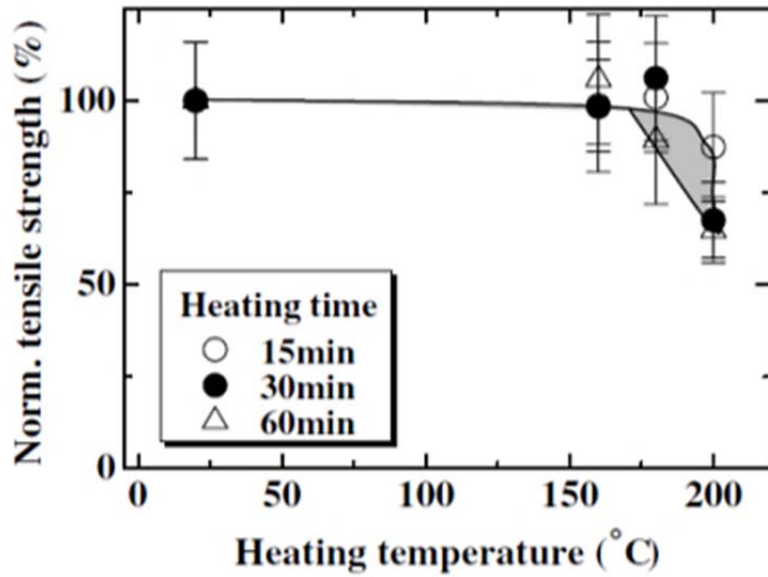
Εικόνα 2.16: Ύψος φυτού ύστερα από καλλιέργεια σε θερμό κλίμα (Ochi ,2008)

Από τη δοκιμή εφελκυσμού προέκυψε ότι η αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας των ινών που αναπτύχθηκαν σε θερμό κλίμα είναι μεγαλύτερα από των ινών ψυχρού κλίματος, πράγμα το οποίο δείχνει ότι οι μακριές ίνες έχουν μεγαλύτερη αντοχή. Παρατηρήθηκε επίσης ότι η αντοχή των ανώτερων μερών του φυτού ήταν ίση με το 80% των τμημάτων από τη βάση του φυτού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.17 από την πτωτική κλίση της ευθείας. (Ochi ,2008)



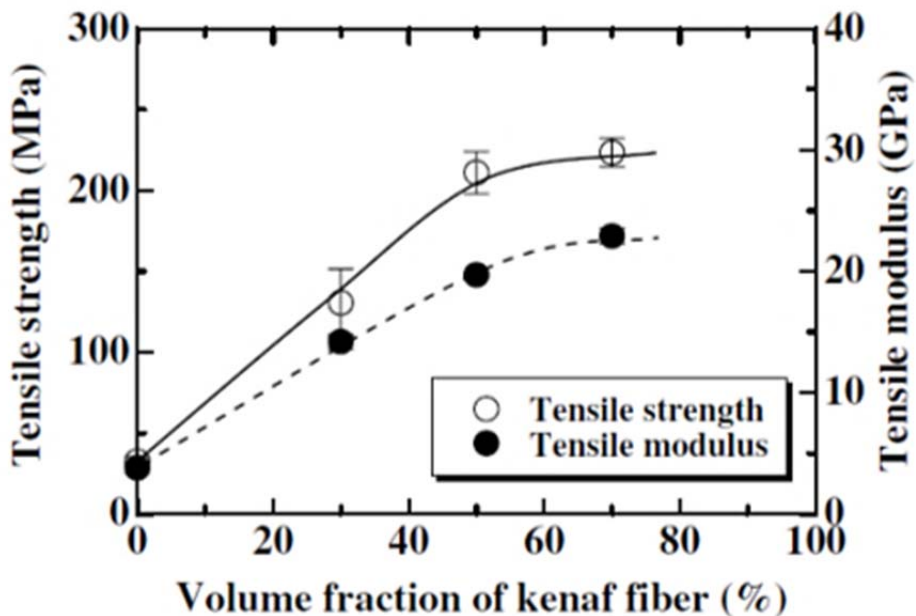
Εικόνα 2.17: Μεταβολή της αντοχής της ίνας ως προς την απόσταση από το έδαφος (Ochi ,2008)

Στην Εικόνα 2.18 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην αντοχή των ινών κάνναβης. Η αντοχή των ινών παρουσίασε μείωση στους 200 °C. Η αντοχή των ινών που είχαν υποστεί θερμική επεξεργασία στους 180 °C για 30 min ήταν παρόμοια με εκείνων χωρίς καμιά θερμική επεξεργασία. Στους 160 °C η αντοχή των θερμικά επεξεργασμένων ινών δε μειώθηκε, ακόμη και για μεγαλύτερους χρόνους θέρμανσης. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι η θερμική επεξεργασία για την κατασκευή σύνθετων με ίνες κάνναβης πρέπει να γίνεται σε θερμοκρασία μικρότερη των 160 °C για 60 min ή των 180 °C για 30 min, ώστε να αποφευχθεί η μείωση της αντοχής του υλικού. (Ochi ,2008)



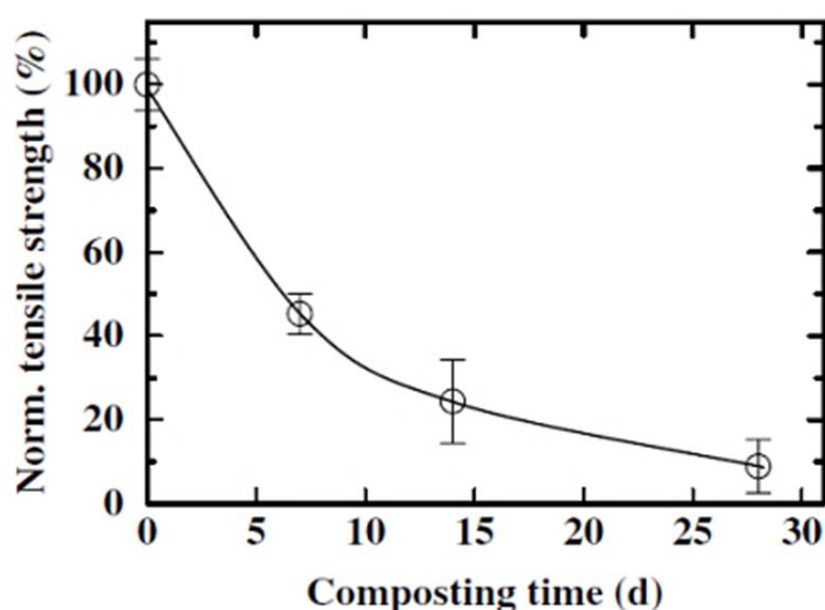
Εικόνα 2.18: Μεταβολή της αντοχής της ίνας ως προς τη θερμοκρασία θέρμανσης (Ochi,2008)

Στην Εικόνα 2.19 παρουσιάζεται η μεταβολή των ιδιοτήτων του υλικού ως προς το ποσοστό ινών που περιέχει. Παρατηρούμε ότι για ποσοστό ινών έως 50%, η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται ανάλογα ως προς το ποσοστό ινών. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το όριο εφελκυσμού είναι 223 MPa. Πρέπει να αναφερθεί ότι άλλοι ερευνητές που έχουν μελετήσει ίνες από λινάρι (Oksman et al., 2003) ή μπαμπού (Lee and Wang, 2005) έχουν καταγράψει πολύ μικρότερες τιμές, 53 και 46 MPa, αντίστοιχα. (Ochi, 2008)



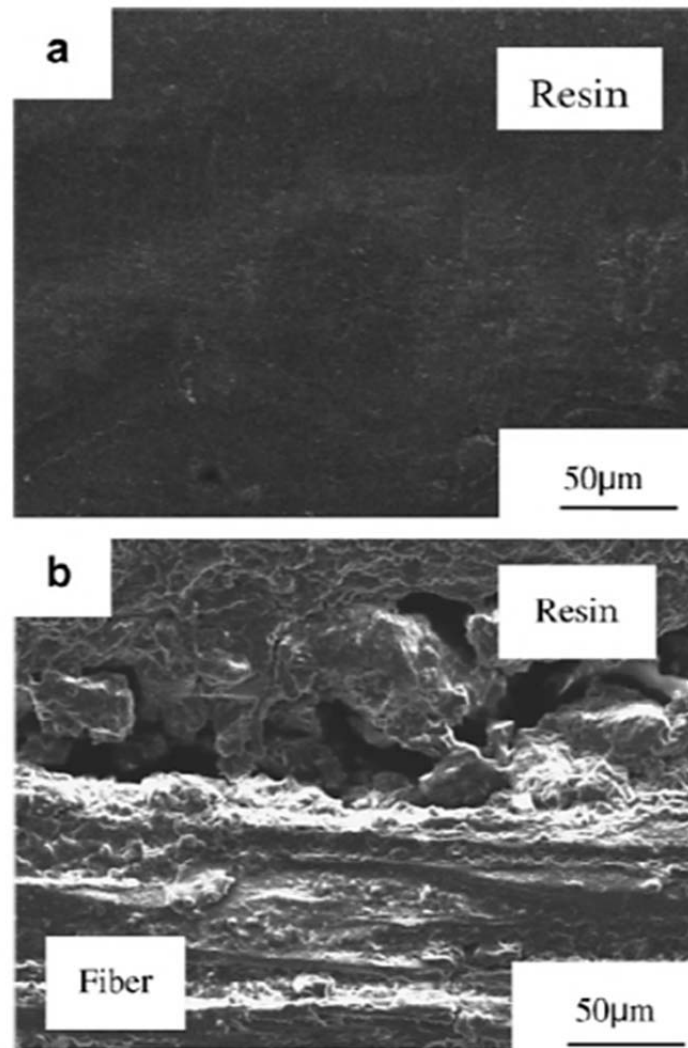
Εικόνα 2.19: Μεταβολή των ιδιοτήτων του υλικού ως προς το ποσοστό ινών (Ochi,2008)

Η μεταβολή της αντοχής σε εφελκυσμό του σύνθετου κάνναβης/PLA με το χρόνο αποδόμησης παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.20. Η αντοχή εφελκυσμού αυξάνεται γρήγορα από την πρώτη εβδομάδα στη δεύτερη. Μετά την αποδόμηση για τέσσερις εβδομάδες, η αντοχή σταδιακά μειώνεται στο 10%. Η μείωση οφείλεται στην αποδόμηση του πολυμερισμού της κυτταρίνης στις ίνες κάνναβης (Testa et al., 1994). Η βιοδιάσπαση του υλικού συμβαδίζει με την απώλεια του βάρους του. Η απώλεια βάρους αυξάνεται γρήγορα όσο αυξάνεται η αποδόμηση του υλικού, φτάνοντας σε μείωση βάρους κατά 38% μετά από τέσσερις εβδομάδες. Η ενζυματική βιοδιάσπαση της κυτταρίνης μειώνει την αντοχή της ίνας. Επίσης, οι ίνες και τα πολυμερή που αποδομήθηκαν μετατράπηκαν σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα. (Ochi ,2008)



Εικόνα 2.20: Μεταβολή αντοχής ως προς το χρόνο αποδόμησης (Ochi ,2008)

Στην Εικόνα 2.21 παρουσιάζεται η απεικόνιση του σύνθετου κάνναβης/ PLA σε μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης πριν τη βιοδιάσπαση και ύστερα από τέσσερις εβδομάδες βιοδιάσπασης. Πριν τη βιοδιάσπαση, η βιοδιασπώμενη ρητίνη κάλυπτε ολόκληρη την επιφάνεια του δείγματος. Ύστερα από τέσσερις εβδομάδες, η βιοδιασπώμενη ρητίνη στην επιφάνεια του δείγματος είχε επιλεκτικά διασπαστεί, οδηγώντας στην έκθεση των δεσμίδων ινών κάνναβης. Τα αποτελέσματα της δοκιμής εφελκυσμού, η παρατήρηση στο μικροσκόπιο και οι μετρήσεις βάρους επιβεβαιώνουν τη βιοδιασπαστικότητα του υλικού. (Ochi ,2008)



Εικόνα 2.21: Απεικόνιση SEM του σύνθετου κάνναβης/PLA (a) πριν τη δοκιμή βιοδιάσπασης και (b) μετά από 4 εβδομάδες βιοδιάσπασης (Ochi ,2008)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

3.1 Χρησιμοποιούμενα υλικά

Για το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας επιλέχθηκαν 3 βιοδιασπώμενα πολυμερή υλικά και 1 μέσο ενίσχυσής τους. Ακολούθως, περιγράφονται οι τρόποι παρασκευής των σύνθετων υλικών για κάθε περίπτωση. Ο Πίνακας 3.1 παρουσιάζει τα υλικά που μελετήθηκαν.

Πίνακας 3.1: Τα πολυμερικά υλικά και το μέσο ενίσχυσης που επιλέχθηκαν

Βιοδιασπώμενες πολυμερικές μήτρες			
Εμπορική ονομασία	Προμηθεύτρια εταιρία	Τύπος	Πυκνότητα (g/cm ³)
Πολυγαλακτικό οξύ (PLA)	NatureWorks LLC (Minnetonka, ΗΠΑ)	2002D, με D 4.25% και υπολειμματικό πολυμερές 0.3%	1,24
Ecovio®	BASF SE (Ludwigshafen, Γερμανία)	L BX 8145	1,24 – 1,26
Bionolle® 1001	Flexorack SA (Αθήνα, Ελλάδα)	Ηλεκτρικό πολυβουτυλενίο (PBS)	1,26
Μέσο ενίσχυσης			
Flax NCF Bcomp® ampliTex® 5030	R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH (Waldenbuch, Γερμανία)	Μακριές ίνες λιναριού	1,35

Η Εικόνα 3.1 παρουσιάζει το λινάρι (flax) που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ενίσχυσης στα βιοδιασπώμενα πολυμερικά υλικά.



Εικόνα 3.1: Λινάρι (flax)ως μέσο ενίσχυσης

3.2 Προετοιμασία σύνθετων υλικών

Τα πειράματα διεξήχθησαν στο Κτίριο Αντοχής Υλικών και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών. Η πειραματική διαδικασία αφορούσε την προετοιμασία και την παρασκευή όλων των σύνθετων υλικών που μελετήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Κάθε πολυμερικό υλικό συνοδεύεται από συγκεκριμένες προδιαγραφές από τον κατασκευαστή του, αναφορικά με τις πρότυπες συνθήκες επεξεργασίας και γενικότερα τις διάφορες παραμέτρους που επηρεάζουν τις ιδιότητες του υλικού. Μια αυτές τις παραμέτρους είναι και η επίτευξη καλής διασποράς των ενισχυτικών μέσων στη μήτρα, για την ενίσχυση των πολυμερικών μητρών. Εξάλλου, για την επίτευξη καλύτερων ιδιοτήτων πρέπει να αναμιχθούν σε ικανοποιητικό βαθμό ώστε να μην δημιουργηθούν συσσωματώματα αλλά και να διασπαρθούν τα σωματίδια. Μια άλλη παράμετρος για την επεξεργασία του υλικού είναι οι υψηλές θερμοκρασίες και οι μεγάλες διατμητικές τάσεις, οι οποίες όμως υποβαθμίζουν τις ιδιότητές του. Κατά συνέπεια οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος πρέπει να επιλεγούν με προσοχή.

Η επιλογή των συνθηκών έγινε για την επίτευξη όσο το δυνατόν μικρότερης υποβάθμισης του υλικού και βασιζόμενοι σε προηγούμενα πειράματα άλλων ερευνητών. Εξάλλου, οι συνθήκες αυτές δεν αποτελούν αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Έτσι λοιπόν σε κάθε σειρά πειραμάτων επιλέχθηκαν συγκεκριμένες συνθήκες για τη σύγκριση των υλικών μεταξύ τους, κρατώντας τις συνθήκες επεξεργασίας σταθερές. Στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχουν πολλές

μελέτες που να επικεντρώνονται στις συνθήκες ανάμιξης. Από μελέτη πολυγαλακτικού οξέος με σωματίδια μοντορριλονίτη, προέκυψε ότι οι συνθήκες ανάμιξης επηρεάζουν πιο πολύ το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου, με αποκλίσεις της τάξεως του 100%, και φάνηκε πως καθοριστικός είναι και ο χρόνος ανάμιξης, καθώς ο μικρότερος χρόνος ανάμιξης έδωσε το πιο άκαμπτο υλικό.

Μια ακόμη διαπίστωση αφορούσε την ταχύτητα περιστροφής, όπου επιλέχθηκαν χαμηλές τιμές για την ανάμιξη αλλά και τη θερμοκρασία, ώστε να επιτευχθούν οι καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Σύμφωνα με αντίστοιχες έρευνες που έγιναν για σύνθετα υλικά Mater-Bi® με ενισχυτικό ίνες ξύλου, παρατηρήθηκαν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες διατηρώντας, χαμηλότερες στροφές στην ανάμιξη και χαμηλότερη θερμοκρασία. Σε άλλη μελέτη με πολυμερικό υλικό πολυγαλακτικού οξέος με σωματίδια μοντορριλονίτη με ανάμιξη σε εξωθητή διπλού κοχλίου, οι βέλτιστες συνθήκες αποδείχθηκε πως ήταν για μεγάλη ταχύτητα ανάμιξης (100 rpm) για 1 λεπτό και μικρή για άλλα 5 λεπτά (25 rpm). 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. Βασιζόμενοι στις προαναφερθείσες συνθήκες παρόμοιων πειραμάτων, τις προδιαγραφές των κατασκευαστών αλλά και τη λογική της λιγότερης δυνατής υποβάθμισης επιλέχθηκαν οι συνθήκες που παρουσιάζει ο Πίνακας 3.2 για τις 3 σειρές των υλικών. Η περιεκτικότητα των υλικών που κατασκευάστηκαν σε ενισχυτικό μέσο είναι 22%.

Πίνακας 3.2: Συνθήκες παρασκευής υλικών

Μήτρα	PLA	Ecovio®	Bionolle®
<i>Ενισχυτικό</i>	flax	flax	flax
<i>Συνθήκες ξήρανσης pellets</i>	75 °C	75 °C	75 °C
	4 h	4 h	4 h
<i>Συνθήκες ξήρανσης ενισχυτικού</i>			
<i>Θερμοκρασία θερμοπρέσσας (°C)</i>	124	124	104
<i>Πίεση θερμοπρέσσας(MPa)</i>	20	20	20

Σε πρώτη φάση τα υλικά τα οποία ήταν σε μορφή σβώλου, τοποθετήθηκαν για ξήρανση σε ειδικό κλίβανο (Εικόνα 3.2), σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή, στις συνθήκες που παρουσιάζονται παραπάνω (Πίνακας 3.2). Τα συγκεκριμένα βιοδιασπώμενα υλικά, ως υγροσκοπικά υλικά, έχουν την τάση να απορροφούν υγρασία, συνεπώς είναι απαραίτητο το στάδιο της ξήρανσης για την απομάκρυνσή της υγρασίας, προτού προχωρήσουμε σε περαιτέρω επεξεργασία.



Εικόνα 3.2: Το υλικό σε σβώλους και ο κλίβανος ξήρανσης

Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν λεπτές μεμβράνες από την πολυμερική μήτρα πάχους 0.2 mm, στις οποίες τοποθετήθηκαν εναλλάξ στρώσεις μεμβράνης-υφάσματος λιναριού (Εικόνα 3.3), και τελικά ακολούθησε συμπίεσή τους στη θερμοπρέσσα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η συγκεκριμένη τεχνική είναι γνωστή ως «film stacking method». Από της συνθήκες του πειράματος είναι εμφανές ότι η ανάμιξη της πολυμερικής μήτρας με τις ίνες λιναριού λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της θερμοσυμπίεσης.



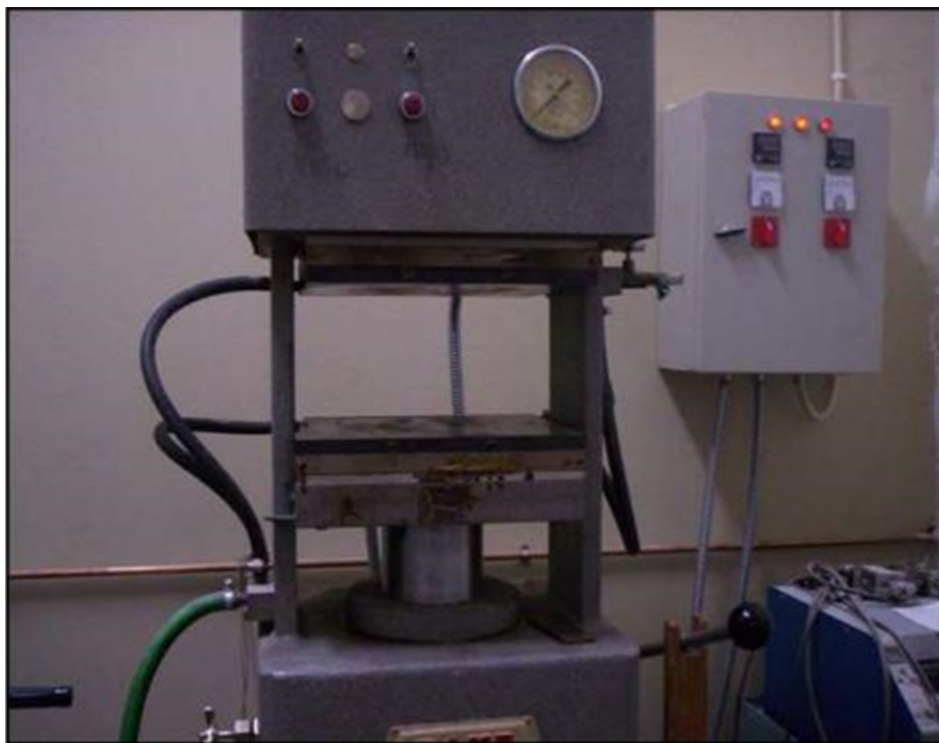
Εικόνα 3.3: Η τεχνική «Film stacking method»

Η τελική μορφή των πλακών που παρήχθησαν φαίνεται στην Εικόνα 3.4. Είναι προφανές λοιπόν ότι η τελική μορφή και οι ιδιότητες του υλικού επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από τις παραμέτρους των συνθηκών που εισάγονται στη θερμοπρέσσα. Πιθανώς με υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με αυτές του πειράματος είναι δυνατό να επιτευχθούν ακόμη καλύτερες τελικές ιδιότητες.



Εικόνα 3.4: Πλάκες υλικού που παρήχθησαν

Ο Πίνακας 3.2 παρουσιάζει τις συνθήκες θερμοπίεσης που επιλέχθηκαν για την παρασκευή των υλικών. Για τη μορφοποίηση του υλικού χρησιμοποιήθηκε θερμοπρέσσα «DAKE» με πλάκες τετραγωνικής διατομής 32 cm, μέγιστου βάρους 50 tη και μέγιστης θερμοκρασίας πλακών 315 °C, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.5.



Εικόνα 3.5: Θερμοπρέσσα «DAKE» του εργαστηρίου

Επίσης, στην Εικόνα 3.6 παρουσιάζονται τα κοπτικά καλούπια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή κατάλληλων δοκιμίων για τα πειράματα που θα ακολουθήσουν, με σκοπό τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερικού υλικού.



Εικόνα 3.6: Κοπτικά καλούπια

Τα δοκίμια που δημιουργήθηκαν είχαν τη μορφή που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.7, και προορίζονταν για τη δοκιμή εφελκυσμού, κάμψης και δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA).



Εικόνα 3.7: Δοκίμια εφελκυσμού (αριστερά), κάμψης στο κέντρο και εφελκυσμού στο DMA (δεξιά)

3.3 Τεχνικές μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού

3.3.1 Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA)

Είναι πλέον γνωστή στην επιστήμη των υλικών, η χρήση δυναμικών μεθόδων για την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερικών υλικών. Δυναμικές δοκιμασίες, όπως η δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) είναι κατάλληλες για ιξωδοελαστικά υλικά, όπως τα πολυμερή, δεδομένου ότι μπορεί να καθοριστούν τόσο οι ελαστικές όσο και οι ιξώδεις ανταποκρίσεις του δείγματος σε ένα πείραμα. Αυτή η δοκιμή εφαρμόζεται κατά βάση στο γραμμικό ιξωδοελαστικό φάσμα, αποκαλύπτοντας θεμελιώδεις ιδιότητες με την πάροδο του χρόνου, τη θερμοκρασία και το βαθμό εφαρμογής της τάσης. Αυτή η τεχνική επιτρέπει επίσης την εκ νέου εξέταση των δειγμάτων, που ακολουθούν συγκεκριμένη διαδικασία, η οποία μπορεί να αποτελέσει ένα πολύτιμο εργαλείο προσδιορισμού των ιδιοτήτων του υλικού που παρασκευάζεται και μελετάται.

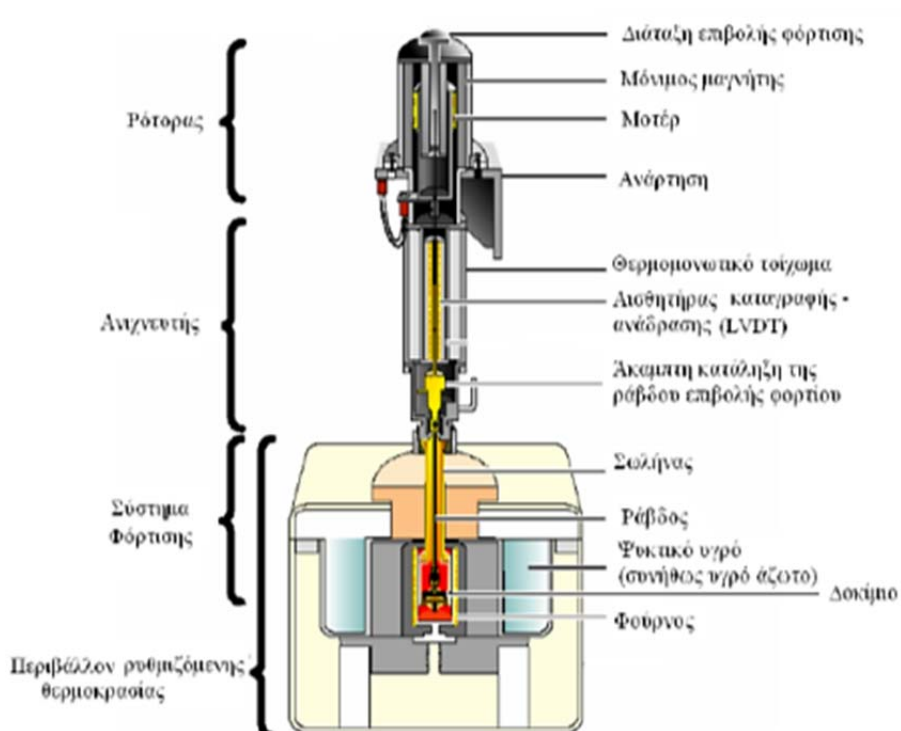
Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA) είναι μια μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί για την απόκτηση χρήσιμων πληροφοριών σχετικά με τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες συναρτήσει του χρόνου, της θερμοκρασίας και της συχνότητας. Με την τεχνική αυτή, ένα δείγμα με σαφώς καθορισμένες διαστάσεις, δέχεται την επιβολή μιας ημιτονοειδούς μηχανικής παραμόρφωσης (strain), σε σταθερή συχνότητα ή σε φάσμα συχνοτήτων πάνω από ένα συγκεκριμένο φάσμα θερμοκρασίας που είναι επίσης ισοθερμικό ως συνάρτηση του χρόνου και των αντίστοιχων δυνάμεων που μετρούνται. Αυτό μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους λειτουργίας: εφελκυσμός, συμπίεση, διάτμηση, ευελιξία, κάμψη (tensile, compression, shear, flexural, and bending modes). Με έναν άλλο τρόπο, το δείγμα μπορεί να υποβληθεί σε προεπιλεγμένη ισχύ, συγκεκριμένης εντάσεως, με σκοπό τη μέτρηση της προκύπτουσας παραμόρφωσης. Όσο πιο αργή είναι η απόκριση, τόσο πιο ιξώδες είναι το υλικό, ενώ οι λιγότερο αργές αποκρίσεις είναι χαρακτηριστικό των πιο ελαστικών υλικών.

Οι ιδιότητες που μπορούν να μελετηθούν είναι η τάση ροής (ιξώδες) από την διαφορά φάσης και η ακαμψία του υλικού κατά την επαναφορά του. Αυτές οι ιδιότητες συχνά περιγράφονται ως η ικανότητα απώλειας ενέργειας όσο θερμαίνουμε το υλικό (απόσβεση, damping) και η ικανότητα επαναφοράς του από την παραμορφωμένη κατάσταση (ελαστικότητα). Ένας τρόπος να περιγράψουμε αυτό που μελετάμε είναι η χαλάρωση των πολυμερικών αλυσίδων. Ένας άλλος τρόπος είναι να περιγράψουμε τις αλλαγές που συμβαίνουν στον ελεύθερο όγκο του πολυμερούς. Και οι δύο τρόποι επιτρέπουν την περιγραφή και απεικόνιση των αλλαγών στο δείγμα. Το μέτρο αποθήκευσης στις μεγάλες συχνότητες ή σε θερμοκρασίες της υαλώδους περιοχής που δίνει το πείραμα είναι εννοιολογικά ισοδύναμο με 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.

Αρχή λειτουργίας

Οι πειραματικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης γίνονται με επιβολή ενός σημειακού φορτίου σε δοκίμια κατάλληλων διαστάσεων. Τα δοκίμια βρίσκονται σε περιβάλλον ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ώστε να μελετάται η απόκρισή τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Το φορτίο ασκείται στο μέσο των δοκιμίων, εξαναγκάζοντάς τα σε κάμψη τριών σημείων. Η εξάσκηση του φορτίου γίνεται μέσω μεταλλικής ράβδου, η οποία δέχεται κίνηση από μοτέρ ηλεκτρικής ενέργειας. Ένας αισθητήρας (γραμμικός μεταβλητός διαφορικός μεταλλάκτης - linear variable differential transformer (LVDT)) παρεμβάλλεται μεταξύ του μοτέρ και της ράβδου ώστε να καταγράφονται η συχνότητα, το πλάτος της δόνησης και η θερμοκρασία (Εικόνα 3.8). Ο αισθητήρας αυτός δέχεται και ανάδραση από το μοτέρ, ώστε να διατηρούνται το αρχικό πλάτος και η προεπιλεγμένη συχνότητα δόνησης σταθερά. Η επιπλέον δύναμη που χρειάζεται για να συμβεί αυτό, παρέχει πληροφορία για τον υπολογισμό του μέτρου απωλειών. Η όλη θερμομηχανική διάταξη είναι αυτοματοποιημένη ως προς τις επιθυμητές παραμέτρους (συχνότητα/περίοδος φόρτισης, μέγιστο πλάτος τάσης, θερμοκρασία).



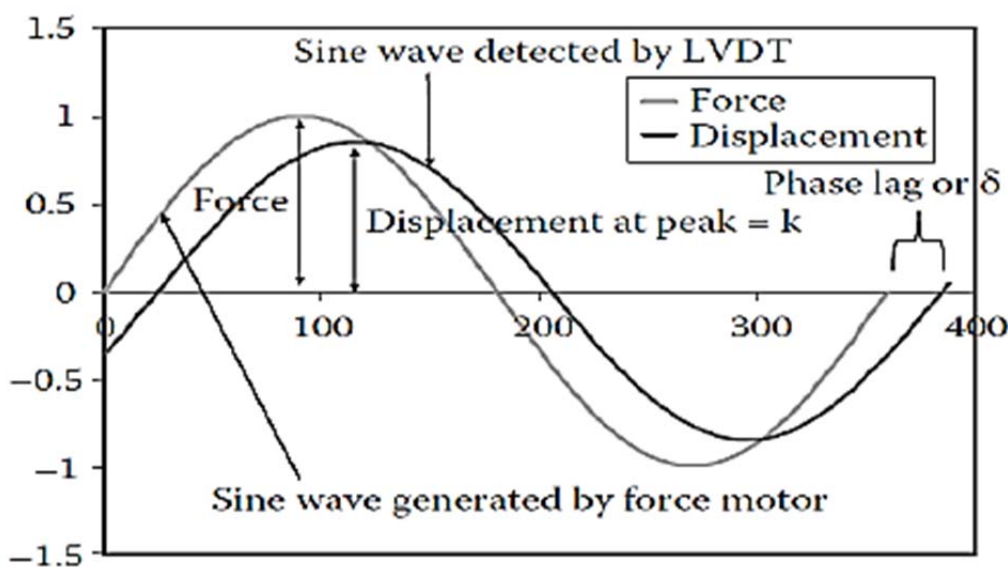
Εικόνα 3.8: Κατακόρυφη τομή διάταξης δυναμικής μηχανικής ανάλυσης

Υπάρχουν δύο μέθοδοι εφαρμογής της τεχνικής:

1. Εξαναγκασμένη ταλάντωση, η οποία χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία.
2. Ελεύθερος συντονισμός

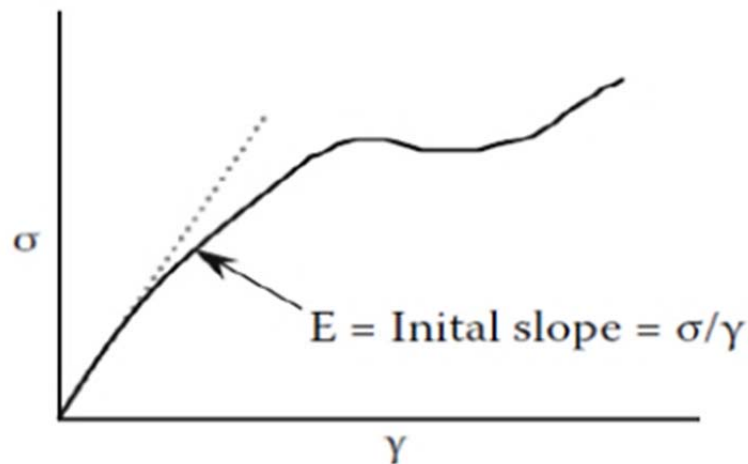
Και οι δύο μέθοδοι, εξαιτίας της μεγάλης ικανότητάς τους στην ανίχνευση των κινήσεων των πολυμερικών αλυσίδων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξίσου για τον προσδιορισμό των μεταβάσεων (κύριων και δευτερευουσών) των πολυμερών.

Η διάταξη επιβάλλει μια ταλαντευόμενη δύναμη, επιφέροντας την εφαρμογή μιας ημιτονοειδούς τάσης στο δείγμα και κατά συνέπεια μια ημιτονοειδή παραμόρφωση (Εικόνα 3.9). Μετρώντας το πλάτος της παραμόρφωσης στο μέγιστο του ημιτονοειδούς κύματος και τη διαφορά φάσης μεταξύ των κυμάτων της τάσης και της παραμόρφωσης μπορούμε να υπολογίσουμε το μέτρο αποθήκευσης, το μέτρο απωλειών και το ιξώδες.



Εικόνα 3.9: Ημιτονοειδής τάση που επιβάλλει η διάταξη

Όταν ασκείται μία τάση σ σε ένα δείγμα τότε αυτό εμφανίζει μία παραμόρφωση γ . Τα στοιχεία αυτά συνήθως προέρχονται από μηχανικές δοκιμές εφελκυσμού σε μια σταθερή θερμοκρασία. Η κλίση της γραμμής που προκύπτει από τη σχέση τάσης-παραμόρφωσης είναι ένα μέτρο της δυσκαμψίας του υλικού, το μέτρο ελαστικότητας, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στην Εικόνα 3.10.



Εικόνα 3.10: Το μέτρο ελαστικότητας του υλικού που προκύπτει ως κλίση της καμπύλης τάσης - παραμόρφωσης

Ο λόγος της τάσης προς την παραμόρφωση είναι το μέτρο ελαστικότητας, το οποίο είναι μια ένδειξη της ακαμψίας του υλικού. Το μέτρο του Young, η κλίση του αρχικού γραμμικού τμήματος της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης (που παρουσιάζεται εδώ ως μια διακεκομμένη γραμμή), χρησιμοποιείται συχνά ως δείκτης απόδοσης του υλικού σε πολλές βιομηχανίες.

Το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται από την θερμοκρασία και την τάση που εφαρμόζεται. Το μέτρο ελαστικότητας δείχνει πόσο καλά αποδίδει ένα υλικό σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Για παράδειγμα, αν ένα πολυμερές θερμαίνεται έτσι ώστε να περνά από την υαλώδη στην ελαστική κατάσταση, μέσω της υαλώδους μετάπτωσης το μέτρο πέφτει κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Η μείωση της δυσκαμψίας μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά προβλήματα, εάν συμβεί σε θερμοκρασία διαφορετική από την αναμενόμενη. Ένα πλεονέκτημα της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης είναι ότι μπορούμε να επιτύχουμε ένα μέτρο ελαστικότητας κάθε φορά που ένα ημιτονοειδές κύμα εφαρμόζεται, επιτρέποντας τη σάρωση σε μια περιοχή θερμοκρασιών ή συχνοτήτων. Έτσι, αν εκτελέσουμε ένα πείραμα στο 1 Hertz (Hz) θα είμαστε σε θέση να καταγράψουμε μία τιμή του μέτρου ανά δευτερόλεπτο. Αυτό μπορεί να γίνει καθώς μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία με κάποιο ρυθμό, όπως 5°C - 10°C/min, έτσι ώστε η αλλαγή της θερμοκρασίας ανά κύκλο να μην είναι σημαντική.

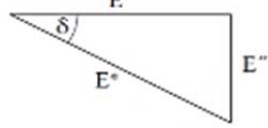
Στη συνέχεια μπορούμε με μια διάταξη DMA να καταγράψουμε το μέτρο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε μια περιοχή 200°C σε 20-40 λεπτά. Ομοίως μπορούμε να σαρώσουμε μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων από 0,01 έως 300 Hz σε λιγότερο από 2 ώρες, θεωρώντας ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 2°C/min. Με πιο παραδοσιακές τεχνικές, θα έπρεπε να εκτελέσουμε το πείραμα για κάθε θερμοκρασία ή ρυθμό παραμόρφωσης για να πάρουμε τα ίδια δεδομένα. Για τη χαρτογράφηση του ιξώδους ή του μέτρου ελαστικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, θα απαιτούσαμε θέρμανση του δείγματος σε μια θερμοκρασία,

εξισορρόπηση, την εκτέλεση του πειράματος, τη φόρτωση ενός νέου δείγματος, και επανάληψη σε μια νέα θερμοκρασία. Δηλαδή, για να καλύψουμε μια περιοχή θερμοκρασιών εύρους 200°C θα χρειαζόμασταν αρκετές μέρες πειραμάτων.

Ανάλυση μεγεθών

Η τάση που βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση-διάταση που εφαρμόζεται, χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει το **μέτρο ελαστικότητας ή αποθήκευσης E'** (elastic ή storage modulus), το οποίο αποτελεί έναν δείκτη ελαστικής συμπεριφοράς και αποκαλύπτει την ικανότητα του υλικού να αποθηκεύει ελαστική ενέργεια, που σχετίζεται με την ανακτήσιμη ελαστική παραμόρφωση. Η τάση που είναι εκτός φάσης, με την παραμόρφωση-διάταση που εφαρμόζεται, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του **μέτρου ιξώδους ή απώλειας E''** . Είναι μια ένδειξη της ενέργειας που απορροφάται και δεν επιστρέφεται ελαστικά. Αντίθετα, αυτή η ενέργεια χρησιμοποιείται για την αύξηση της δόνησης τμημάτων των μορίων ή για να ερμηνεύσει τις θέσεις της αλυσίδας.

Στην αύξηση του μέτρου απώλειας παίζει ρόλο και η αύξηση της εσωτερικής τριβής Η **εφαπτομένη απώλειας $\tan\delta$** (loss tangent) ή **μηχανική απόσβεση** (mechanical damping) είναι η γωνία φάσης μεταξύ της δυναμικής παραμόρφωσης-διάτασης και της τάσης στο πείραμα ταλάντωσης. Είναι αδιάστατο μέγεθος και δίνεται από την αναλογία του μέτρου απώλειας προς το μέτρο ελαστικότητας. Αυτή η ιξωδοελαστική ιδιότητα είναι ένα μέτρο της διασποράς ή της απώλειας μηχανικής ενέργειας εντός των υλικών με τη μορφή θερμότητας. Ένα τέλειο ελαστικό στερεό έχει $\tan\delta = 0$. Χαρακτηριστικά, η $\tan\delta$ φτάνει στο ανώτατο όριο ή στη μέγιστη τιμή ανάλογα με τη θερμοκρασία ή/και τη συχνότητα, όπου ο ρυθμός εσωτερικής μοριακής κίνησης αντιστοιχεί στην εξωτερική καθοδηγούμενη συχνότητα που εφαρμόζεται στα δείγματα.


$$E^* = E' + iE''$$
$$\tan\delta = E''/E'$$
$$\eta^* = E''/\omega$$

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.

Η μέγιστη τιμή της $\tan\delta$ είναι συχνά συνδεδεμένη με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) και η θέση των εν λόγω «κορυφών απώλειας» παρέχει πληροφορίες σχετικά με την εσωτερική μοριακή κινητικότητα. Όσο χαμηλότερη είναι η τιμή της $\tan\delta$, τόσο γρηγορότερα το υλικό θα ανταποκριθεί στο φορτίο (όπως κάνουν τα ελαστικά) και θα έχει ταχύτερη επιστροφή στο αρχικό σχήμα, ενώ όσο πιο υψηλή είναι αυτή, τόσο υψηλότερο είναι το ποσό ενέργειας που χάνεται με τη μορφή θερμότητας (όπως τα ιξώδη υλικά).

Τα πολυμερή σε στερεά κατάσταση συμπεριφέρονται ως άμορφα ή κρυσταλλικά σώματα. Η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Glass Transition Temperature, T_g) και το σημείο τήξης (melting point, T_m) που αφορούν το άμορφο και το κρυσταλλικό μέρος του πολυμερούς, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αποτελεί ένα στοιχείο της ιξωδοελαστικότητας ενός υλικού. Στη συγκεκριμένη θερμοκρασία αυξάνεται η θερμοχωρητικότητα του πολυμερούς καθώς τα αντίστοιχα τμήματα των αλυσίδων κινούνται πιο εύκολα, απορροφώντας έτσι μεγαλύτερα ποσά ενέργειας.

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) των υλικών είναι ένα πολύ σημαντικό στοιχείο για την κλινική πρακτική καθώς, όταν αυτή η θερμοκρασία ξεπεραστεί το υλικό ραγδαία αλλάζει μορφή. Ως εκ τούτου, πληροφορίες για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των υλικών για μεταβατικές αποκαταστάσεις μπορούν να είναι πολύ χρήσιμες στο να αποφευχθεί η επιλογή ενός υλικού που θα υποστεί ξαφνικές μεταβολές στις μηχανικές του ιδιότητες, με τη μορφή πλαστικής παραμόρφωσης ή με κάποια μείωση της ελαστικής παραμόρφωσης κατά τη διάρκεια της κλινικής του εφαρμογής.

Οργανολογία

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι η DMA Q800 TA Instruments (Εικόνα 3.11). Επιβαλλόταν 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. Η 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 3.11: Εργαστηριακή διάταξη

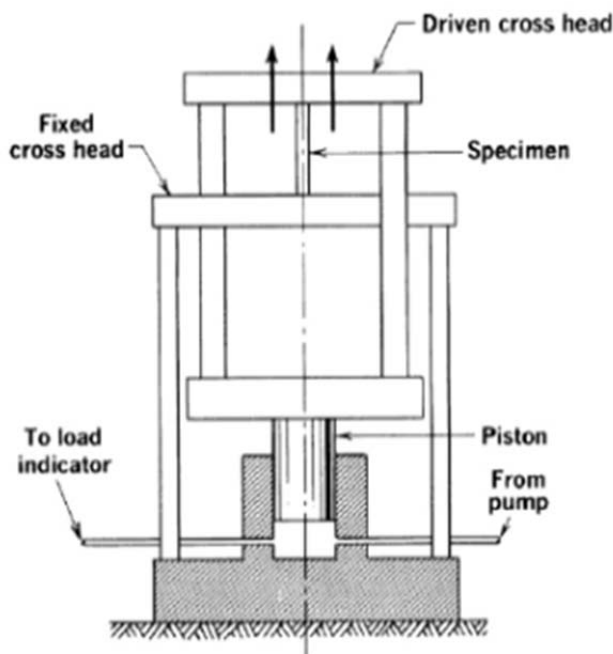
3.3.2 Δοκιμή εφελκυσμού

Από τις χαρακτηριστικές και ιδιαιτέρως σημαντικές ιδιότητες που πρέπει να διαθέτουν τα υλικά που κατασκευάστηκαν είναι και η ικανότητα να αναλάβουν εφελκυστικά φορτία, αφού παραμορφωθούν αρχικά ελαστικά (αναστρέψιμα) και εν συνεχεία πλαστικά (μη αναστρέψιμα) ως την τελική τους θραύση. Η γνώση της συμπεριφοράς του υλικού υπό καθεστώς στατικής εφελκυστικής φόρτισης, αποτελεί βασικό στοιχείο που πρέπει να εκτιμηθεί κατά τη φάση του σχεδιασμού μιας κατασκευής, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανότητες καταστροφικής αστοχίας της. Συμπληρωματικά, η εξέταση της απόκρισης σε εφελκυσμό υλικού που έχει αστοχήσει δίνει πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με τη συμμόρφωση της κατασκευής προς τις απαιτήσεις του σχεδιασμού, τόσο ως προς την κατάλληλη επιλογή του υλικού, όσο και ως προς τη διαστασιολογική του ανάλυση.

Για το λόγο αυτό εκτελούνται δοκιμές εφελκυσμού (tensile test), κατά τις οποίες καταγράφεται η εξέλιξη της ονομαστικής τάσης (επιβαλλόμενη δύναμη ανά μονάδα αρχικής διατομής του δοκιμίου) συναρτήσει της ανηγμένης παραμόρφωσης (προκαλούμενη επιμήκυνση ανά μονάδα αρχικού μήκους) του υλικού. Επίσης, ένα υλικό εμφανίζει ψαθυρή συμπεριφορά, όταν η θραύση επέρχεται χωρίς προειδοποίηση, αφού οι παραμορφώσεις του υλικού μέχρι τη θραύση είναι αναστρέψιμες και για το λόγο αυτό η ψαθυρή συμπεριφορά είναι εξαιρετικά επικίνδυνη.



Μια τυπική διάταξη εφελκυσμού (Εικόνα 3.12), περιλαμβάνει τα άκρα των δοκιμίων όπου 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 επιμηκυσιόμετρο για τον ακριβή έλεγχο της παραμόρφωσης του δοκιμίου.



Εικόνα 3.12: Τυπική διάταξη εφελκυσμού δοκιμίων

Χαρακτηριστικά μεγέθη του εκάστοτε υλικού που προσδιορίζονται με δοκιμή εφελκυσμού είναι:

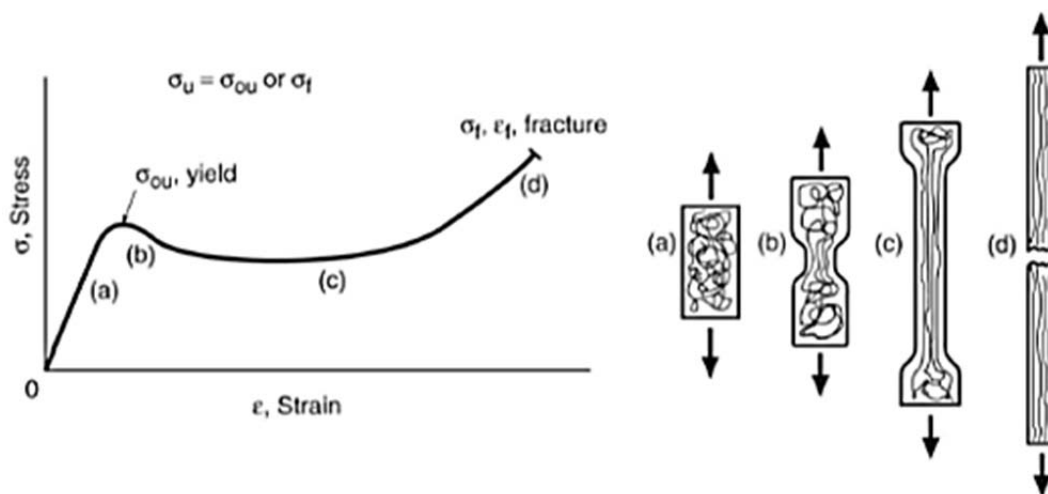
- Το όριο διαρροής (yield stress) (σ_y), δηλαδή η μέγιστη τάση που μπορεί να εφαρμοστεί στο υλικό προκαλώντας ελαστικές παραμορφώσεις.
- Η αντοχή σε εφελκυσμό (tensile strength) $m(\sigma_{TS})$, δηλαδή η μέγιστη τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης που καταγράφεται στο διάγραμμα.
- Η παραμόρφωση θραύσης (ϵ_f), δηλαδή η παραμένουσα επιμήκυνση που μετράται στο μεταλλικό δοκίμιο μετά τη θραύση του.

Σε ένα ελαστικό στερεό η διάρκεια μιας δοκιμής εφελκυσμού δεν επηρεάζει την απόκριση του υλικού, όμως στην περίπτωση ιξωδοελαστικού υλικού (όπως είναι τα πολυμερή), μία μόνο δοκιμή εφελκυσμού με ένα συγκεκριμένο ρυθμό 107 παραμόρφωσης, δεν αρκεί για την εκτίμηση της μηχανικής συμπεριφοράς ενός πολυμερούς. Οι κυριότερες μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς είναι:

- το φαινόμενο της διαρροής (yielding)
- τη λαίμωση (necking)
- την ψυχρή έλαση (cold drawing)

- τη θραύση (fracture) και
- την κόπωση (fatigue)

Στην Εικόνα 3.13 που ακολουθεί, παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης (σ – ϵ) ενός πολυμερικού υλικού, καθώς και η μορφή που παίρνει το αντίστοιχο δοκίμιο. Στις χαμηλές παραμορφώσεις, η καμπύλη σ - ϵ είναι ευθεία γραμμή. Η περιοχή αυτή ονομάζεται γραμμική ελαστική περιοχή του υλικού. Από την κλίση της γραμμής αυτής προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας (Young Modulus) E του υλικού. Μετά από εκείνη την περιοχή ακολουθεί η μη γραμμική ελαστική περιοχή. Η καμπύλη αυτή εμφανίζει ένα μέγιστο (Yield Point). Μετά το σημείο διαρροής το υλικό συνεχίζει να παραμορφώνεται με τάση μικρότερη της σ_y , με την εμφάνιση στένωσης ή λαιμού στο δοκίμιο. Αυτή η περιοχή ονομάζεται περιοχή λαιμώσης. Μετά την περιοχή λαιμώσης το δοκίμιο παραμορφώνεται υπό σταθερή σχεδόν τάση. Στην περιοχή αυτή το υλικό συμπεριφέρεται κατά κάποιο τρόπο, σαν εύκολα παραμορφώσιμο ή εύπλαστο, παρά το γεγονός ότι δεν θερμαίνεται εξωτερικά. Το φαινόμενο αυτό καλείται ψυχρή έλαση (cold drawing). Σε μεγάλες παραμορφώσεις η τάση αυξάνει συνήθως και πάλι μέχρι το τελικό σημείο θραύσης (fracture point).



Εικόνα 3.13: Τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης ενός πολυμερικού υλικού και η αντίστοιχη μορφή του δοκίμιου

Το όριο διαρροής είναι συνήθως η μέγιστη τάση που επιτρέπεται να παραλάβει μια κατασκευή, διότι πέρα από αυτό υπάρχει μόνιμη παραμόρφωση. Για ασφάλεια χρησιμοποιείται ο λεγόμενος Συντελεστής Ασφαλείας, ο οποίος είναι πάντοτε μεγαλύτερος της μονάδας, ώστε να υποβαθμίσει το όριο διαρροής κατά συγκεκριμένο ποσοστό, ανάλογα με την κάθε περίπτωση. Κατά αυτό το τρόπο ελαττώνεται η πιθανότητα αστοχίας υλικού σε περίπτωση καταπόνησης που θα ξεπεράσει τη μέγιστη επιτρεπτή λόγω βλάβης, λάθους ή ατυχήματος. Το όριο

διαρροής δεν πρέπει να συγχέεται με το όριο καταστροφικής αστοχίας ενός υλικού. Ορισμένες φορές η υπέρβαση του ορίου διαρροής, τοπικά σε κάποιες θέσεις μιας κατασκευής, μπορεί να είναι αποδεκτή/επιτρεπτή. Πρέπει όμως να εξασφαλίζεται η ασφάλεια, ευστάθεια και λειτουργικότητα ολόκληρης της κατασκευής ως προς το μέγιστο φορτίο σχεδιασμού. Στα πολυμερή το όριο διαρροής επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία και το ρυθμό παραμόρφωσης.

Στις χαμηλές θερμοκρασίες, το φορτίο αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την επιμήκυνση μέχρι του σημείου θραύσης του δοκιμίου, όπως φαίνεται στην καμπύλη α. Η επιμήκυνση στο σημείο θραύσης διατηρείται γενικά σε πολύ χαμηλά επίπεδα, τυπικές τιμές της είναι κάτω του 10%. Στην περίπτωση αυτή το υλικό εμφανίζει ψαθυρή θραύση.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, το υλικό εμφανίζει ένα μέγιστο στην καμπύλη φορτίου, γνωστό ως σημείο διαρροής ή σημείο ενδώσεως ή όριο ελαστικότητας. Μετά από αυτό το σημείο, ακολουθεί η θραύση του υλικού με σχετικά χαμηλές επιμηκύνσεις, γύρω στο 10-20%. Σε ορισμένες περιπτώσεις, πριν τη θραύση, το υλικό εμφανίζει μία στένωση της διατομής του, γνωστή ως λαίμωση. Η θραύση σε αυτήν την περίπτωση αναφέρεται ως πλαστική ή ελατή θραύση. Το σημαντικότερο στην συμπεριφορά αυτή είναι ότι το πολυμερές, πέραν του σημείου διαρροής, υφίσταται μια μη αντιστρεπτή ή πλαστική παραμόρφωση.

Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες, υπό ορισμένες συνθήκες, η λαίμωση σταθεροποιείται, το υλικό εμφανίζει μια σκλήρυνση λόγω επιμήκυνσης, οδηγώντας έτσι σε ψυχρή έλαση του υλικού. Στην περίπτωση αυτή οι επιμηκύνσεις είναι σημαντικές, της τάξεως του 100% και το υλικό συμπεριφέρεται και πάλι ως ελατό.

Τέλος, σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, το υλικό εμφανίζει μία ομοιόμορφη παραμόρφωση χωρίς σημεία διαρροής και η θραύση εμφανίζεται σε πολύ υψηλές επιμηκύνσεις. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη στην περίπτωση των άμορφων πολυμερών πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως (περιοχή ελαστοελαστικότητας) ενώ οι ασκούμενες τάσεις διατηρούνται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα.

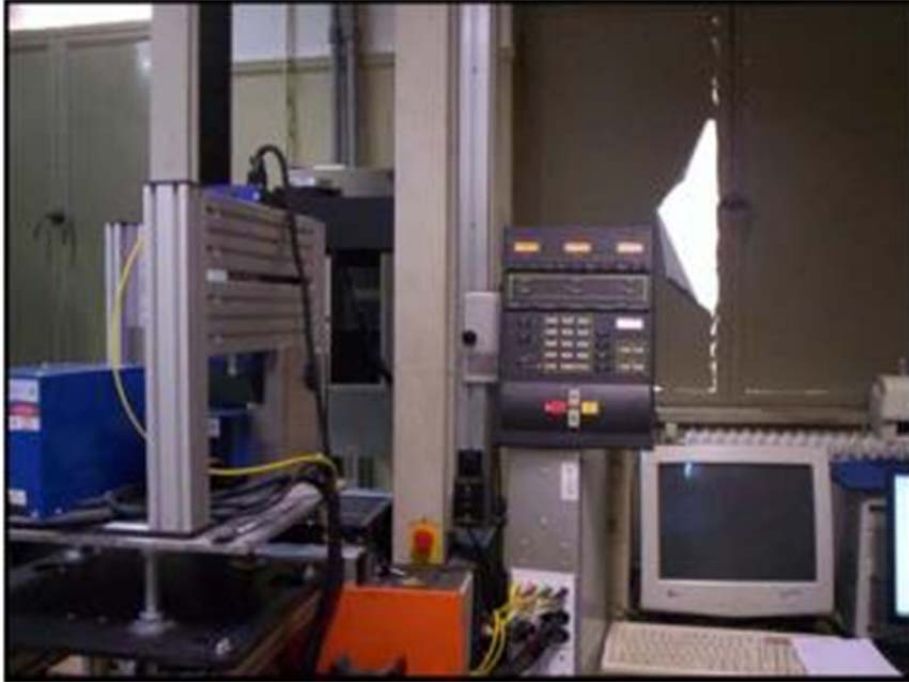
Στην Εικόνα 3.14 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυμερικών δοκιμίων



Εικόνα 3.14: Πολυμερικά δοκίμια εφελκυσμού: πριν τη δοκιμή (αριστερά) και μετά τη δοκιμή (δεξιά κατά σειρά - HDPE, Nylon, PTFE)

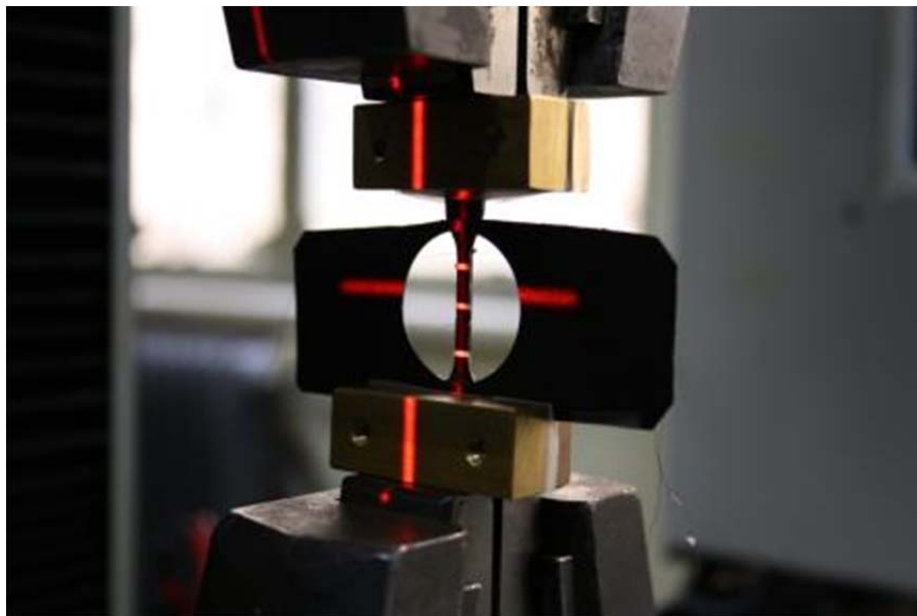
Οργανολογία

Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις εφελκυσμού είναι τύπου Instron 1121, με δυνατότητα μέτρησης μέγιστου φορτίου 10 KN σε θερμοκρασία δωματίου, σε συνδυασμό με οπτοηλεκτρονική συσκευή (FOE Laser Extensometer), η οποία με τη βοήθεια λογισμικού καταγράφει τις παραμορφώσεις σε όσες ζώνες επιλέξει ο χρήστης για το δοκίμιο, κάνοντας επικόλληση «λωρίδων» πάνω του (Εικόνα 3.15).



Εικόνα 3.15: Μηχανή εφελκυσμού Instron 1121 με οπτοηλεκτρονική συσκευή

Στην Εικόνα 3.16 παρουσιάζονται τα δοκίμια μορφής αλτήρων (dumbbell) που παρασκευάστηκαν από το υπό εξέταση υλικό.



Εικόνα 3.16: Δοκίμια μορφής αλτήρων

3.3.3 Δοκιμή κάμψης

Η δοκιμή της κάμψης (bending test) χρησιμοποιείται για να ελεγχθεί η συμπεριφορά ενός υλικού, όταν καταπονείται σε καθαρή κάμψη. Κατά την καταπόνηση των υλικών σε καμπτικές ροπές αναπτύσσεται στο εσωτερικό τους ένας συνδυασμός εφελκυστικών και θλιπτικών τάσεων. Για να μελετηθεί η κάμψη χρησιμοποιούνται τρισδιάστατες δοκοί, συνήθως κυκλικής ή ορθογωνικής διατομής, οι οποίες καταπονούνται υπό σταθερή καμπτική ροπή M , με την απουσία παράλληλα τεμνουσών δυνάμεων, αξονικών δυνάμεων, ή στρεπτικής ροπής (καθαρή κάμψη). Εάν η τιμή της ροπής κάμψης είναι τέτοια, ώστε το υλικό να βρίσκεται στην ελαστική περιοχή, τότε οι τάσεις μεταβάλλονται σύμφωνα με το νόμο :

$$\sigma^κ = \frac{M_z}{W} = \frac{M_z}{I_z} y$$

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών σε κάμψη υιοθετούνται δύο παραδοχές (παραδοχές Bernoulli) οι οποίες εξάλλου ανταποκρίνονται σε πολύ μεγάλο βαθμό στην πραγματική συμπεριφορά των καμπτόμενων δοκιμίων (υπό συνθήκες καθαρής κάμψης) :

α) Ότι οι εγκάρσιες διατομές του δοκιμίου διατηρούν την επιπεδότητα τους κατά τη διάρκεια της καμπτικής παραμόρφωσης.

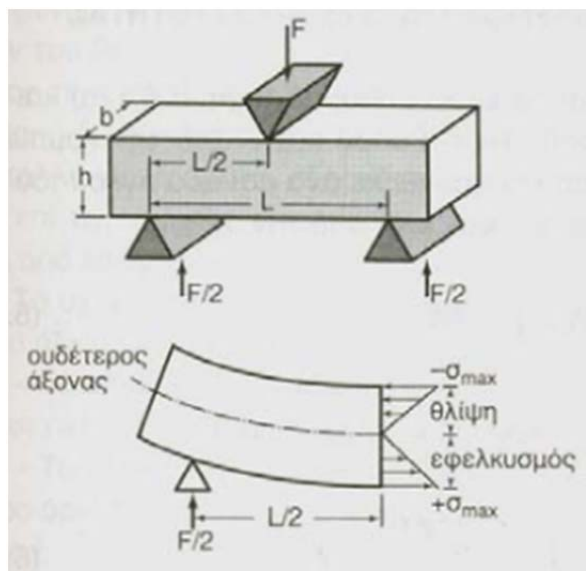
β) Ότι το δοκίμιο παραμορφώνεται σαν να ήταν ένα άθροισμα από ανεξάρτητες μεταξύ τους διαμήκεις ίνες.

Οι παραδοχές αυτές υποδεικνύουν ότι οι διατομές του δοκιμίου στρέφονται υπό την επίδραση του καμπτικού φορτίου ως ανένδοτες επιφάνειες, καθώς η μια περιοχή ινών στο εσωτερικό του δοκιμίου εφελκύεται, ενώ η άλλη θλίβεται. Η μετάβαση από την περιοχή των θλιβόμενων ινών στη περιοχή των εφελκυσόμενων ινών συντελείται ομαλά (γραμμική μεταβολή των τάσεων από τη μέγιστη εφελκυστική τιμή στην ελάχιστη θλιπτική τιμή), πράγμα που σημαίνει ότι η περιοχή των εφελκυσόμενων ινών διαχωρίζεται από την περιοχή των θλιβόμενων ινών με μια επιφάνεια μηδενικών τάσεων. Η επιφάνεια αυτή, πάνω στην οποία οι τάσεις και οι παραμορφώσεις είναι μηδέν, καλείται ουδέτερη επιφάνεια.

Από τη παραδοχή αυτή προκύπτει ότι η ουδέτερη επιφάνεια είναι ο τόπος των τομών των παλιών (πριν την παραμόρφωση) με τις νέες (μετά την παραμόρφωση) θέσεις των διατομών της ράβδου. Οι τομές αυτές ονομάζονται ουδέτερες γραμμές. Κάθε διαμήκης γραμμή πάνω στην ουδέτερη επιφάνεια, καλείται ουδέτερος άξονας.

Η παραδοχή της επιπεδότητας των εγκάρσιων διατομών σημαίνει παράλληλα ότι η παραμόρφωση των ινών της ράβδου είναι (στην ελαστική μόνο περιοχή) γραμμική συνάρτηση της απόστασης τους από τον ουδέτερο άξονα, δηλαδή

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



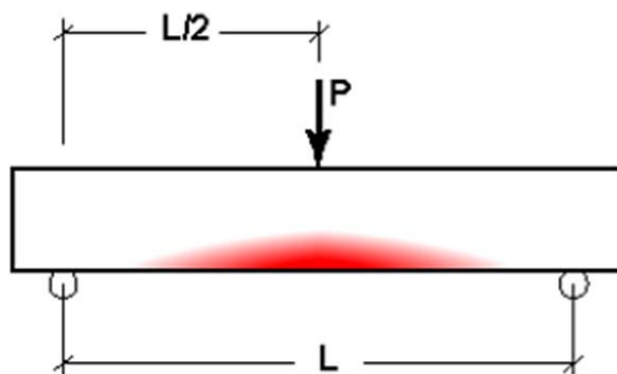
Εικόνα 3.17: Σχηματική αναπαράσταση της καταπόνησης σε κάμψη τριών σημείων και κατανομή των τάσεων στην τομή του δοκιμίου

Στη φορτιζόμενη (άνω) περιοχή του δοκιμίου αναπτύσσεται θλιπτική εντατική κατάσταση (βράχυνση μήκους, μέγιστη στην ακρότατη ίνα και βαθμιαία αυξανόμενη προς το εσωτερικό του δοκιμίου). Στην αφόρτιστη (κάτω) περιοχή του δοκιμίου αναπτύσσεται εφελκυστική εντατική κατάσταση (επιμήκυνση, μέγιστη στην ακρότατη ίνα και βαθμιαία μειούμενη προς το εσωτερικό του δοκιμίου). Στο διαμήκη ουδέτερο άξονα του δοκιμίου (διάμηκες επίπεδο συμμετρίας) δεν παρατηρείται μεταβολή (επιμήκυνση ή βράχυνση) μήκους. Η πιο επικίνδυνη περιοχή ως προς την πιθανότητα αστοχίας (θραύση) του υλικού είναι η εφελκυστική περιοχή.

Η μέγιστη αντοχή σε κάμψη τριών σημείων αντιστοιχεί στη τιμή της τάσης η οποία οδηγεί σε αστοχία ενός υλικού. Η μέγιστη τάση είναι ανάλογη του μέγιστου επιβαλλόμενου φορτίου και εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δοκιμίου στο οποίο ασκείται. Η τάση σ_{max} (MPa) δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\sigma_{max} = \frac{3 P L}{2 b h^2}$$

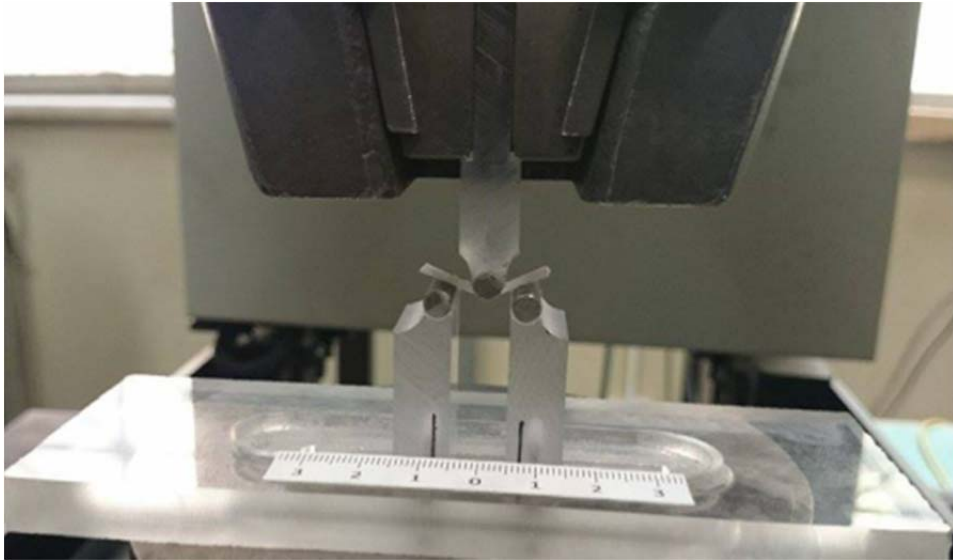
Στην παραπάνω εξίσωση το P είναι το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο σε N, το L αντιστοιχεί στην απόσταση των δύο κάτω εδράνων στήριξης σε mm, το b είναι το πάχος του δοκιμίου σε mm, ενώ με h συμβολίζεται το ύψος του σε mm. Στην Εικόνα 3.18 παρουσιάζονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά ενός δοκιμίου που υποβάλλεται σε κάμψη τριών σημείων.



Εικόνα 3.18: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά δοκιμίου σε κάμψη τριών σημείων

Οργανολογία

Οι μετρήσεις κάμψης των δοκιμίων έγιναν με τη βοήθεια ιδιοκατασκευής (L=15 cm) (Εικόνα 3.19), η οποία τοποθετήθηκε στη μηχανή Instron και επιβλήθηκε αρνητική μετατόπιση στην πάνω αρπάγη, στην οποία έχει προσαρμοστεί ειδικό έμβολο για τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης δοκιμής. Η βύθιση μετρήθηκε κατευθείαν από τη μηχανή με τη βοήθεια καταγραφικού λογισμικού.

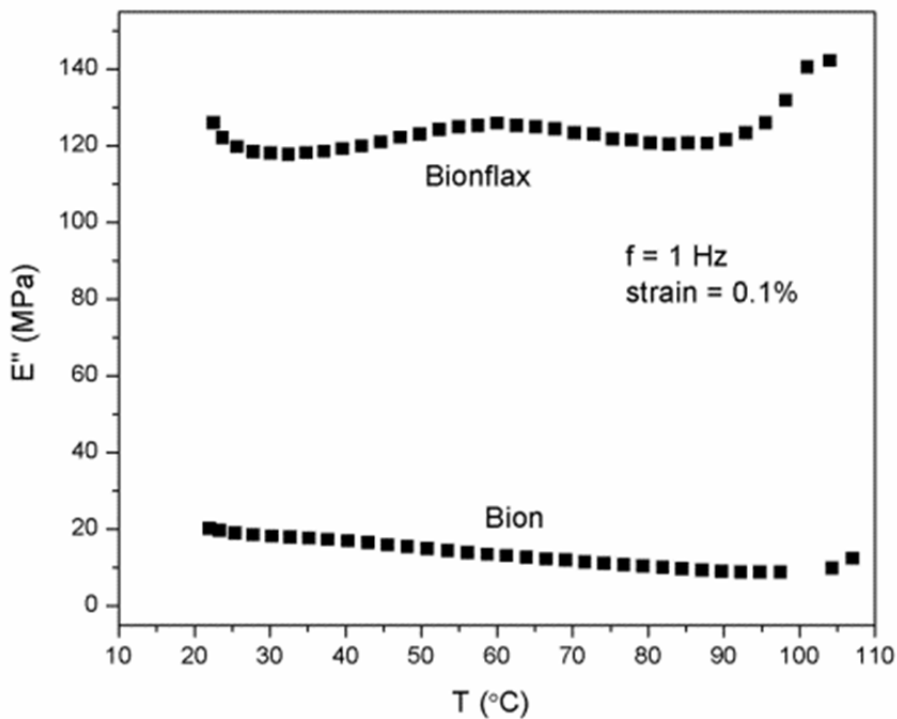


Εικόνα 3.19: Ιδιοκατασκευή για τη μελέτη της αντοχής σε κάμψη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 Αποτελέσματα από τη μέθοδο DMA

Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η μεταβολή του μέτρου ιξώδους E'' ως προς τη μεταβολή της θερμοκρασίας από 10°C ως 110 °C για το Bionolle, καθώς και για το ενισχυμένο Bionflax.

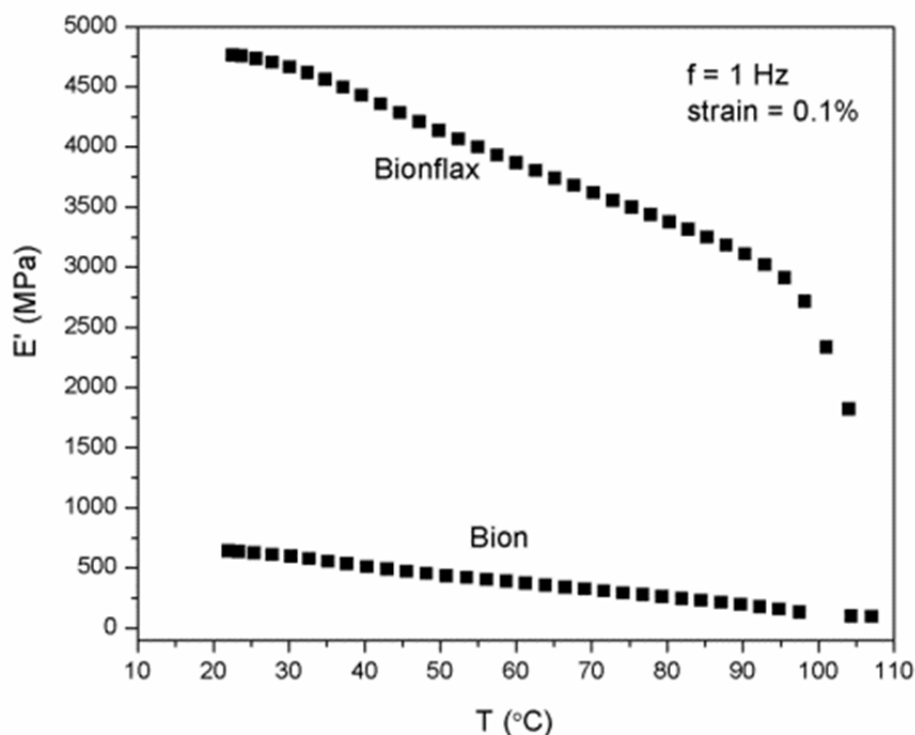


Σχήμα 3.1: Μεταβολή του μέτρου ιξώδους του Bionolle ως προς τη θερμοκρασία

Είναι εμφανές ότι η προσθήκη ινών λιναριού στο υλικό οδηγεί σε μεγάλη αύξηση του μέτρου ιξώδους. Συγκεκριμένα στους 20 °C, το μέτρο απωλειών για το Bionolle είναι 20 MPa, ενώ για το Bionflax είναι πάνω από 120 MPa. Παρατηρούμε ότι για το Bionolle το μέτρο ιξώδους μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας αυξάνεται το μέρος της ενέργειας που επιστρέφει ελαστικά. Αντίθετα, στο ενισχυμένο υλικό με ίνες λιναριού, παρουσιάζεται αρχικά μια διακύμανση μικρού εύρους, αλλά σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 90°C, το μέτρο απωλειών αυξάνεται. Αυτό

σημαίνει ότι μεγάλο μέρος της ενέργειας καταναλώνεται σε μορφή απωλειών και δεν επιστρέφεται υπό ελαστική μορφή. Πρέπει να σημειωθεί ότι στο διάγραμμα αυτό δεν εμφανίζεται η κορυφή που αντιστοιχεί στο μέγιστο απωλειών, λόγω του ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του Bionolle είναι κάτω από το μηδέν.

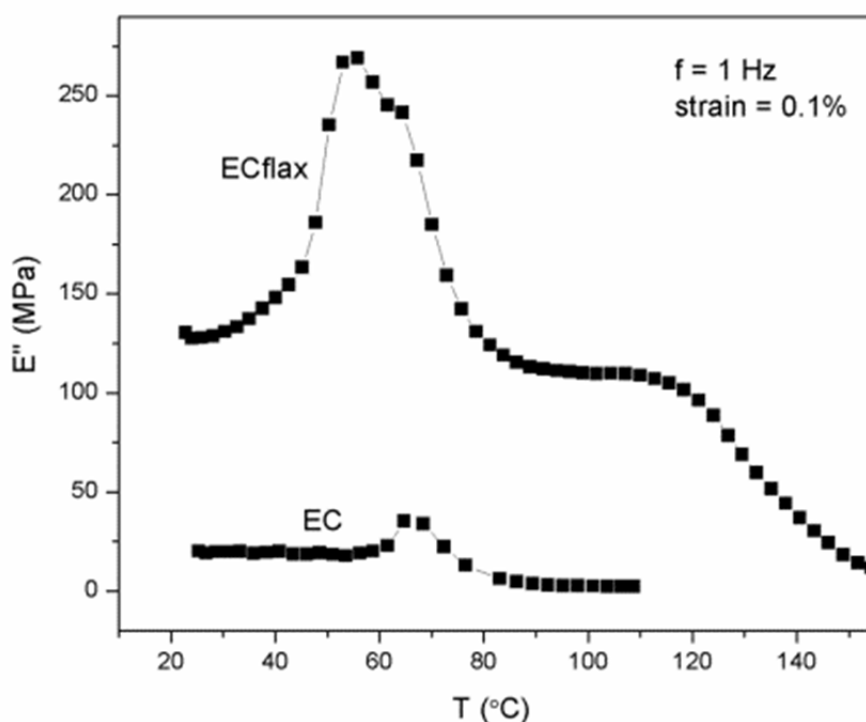
Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται η μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ή αποθήκευσης ως προς τη θερμοκρασία, τόσο για το Bionolle όσο και για το ενισχυμένο Bionflax.



Σχήμα 3.2: Μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης του Bionolle ως προς τη θερμοκρασία

Παρατηρούμε ότι οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας για το Bionflax είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερες σε σχέση με το Bionolle. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρούμε μείωση του μέτρου ελαστικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μείωση του μέτρου ελαστικότητας για το Bionflax είναι πολύ πιο απότομη σε σχέση με το μη ενισχυμένο υλικό. Και στα δύο υλικά, παρατηρείται μείωση του ελαστικού χαρακτήρα λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας.

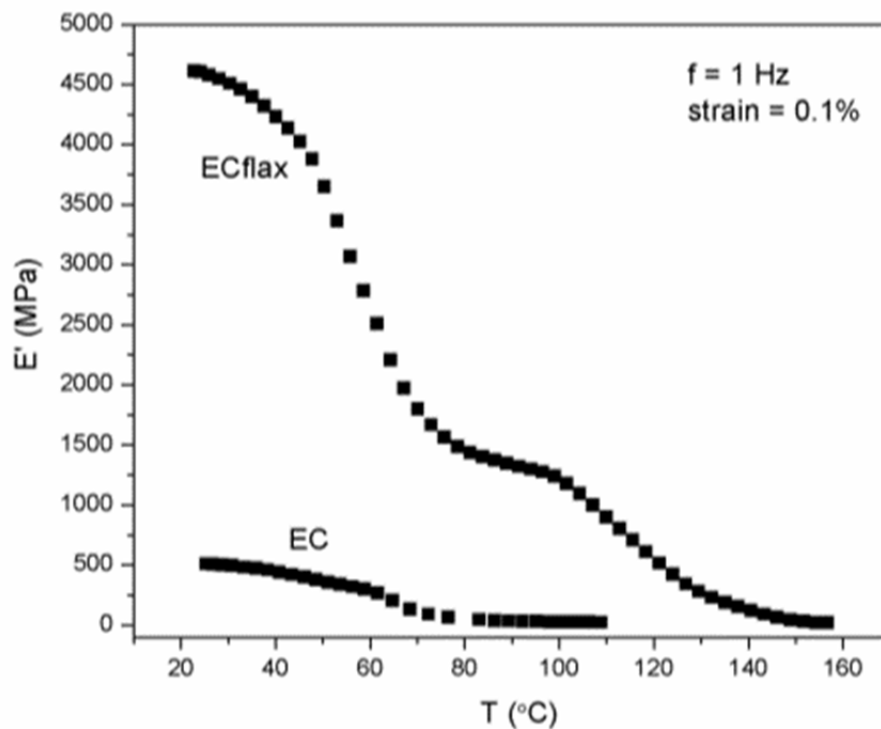
Στο Σχήμα 3.3 παρατηρείται η μεταβολή του μέτρου ιξώδους ως προς τη θερμοκρασία, τόσο για το υλικό Econvio όσο και για το ενισχυμένο ECflax.



Σχήμα 3.3: Μεταβολή του μέτρου ιξώδους του Econvio ως προς τη θερμοκρασία

Φαίνεται από το διάγραμμα ότι η προσθήκη των ινών οδηγεί σε σημαντική αύξηση των τιμών του μέτρου ιξώδους, το οποίο σημαίνει ότι αυξάνεται σημαντικά η ενέργεια που χάνεται με τη μορφή θερμότητας. Παρατηρούμε ότι η μορφή των διαγραμμάτων είναι διαφορετική σε σύγκριση με τη μορφή των διαγραμμάτων για το Bionolle και το σύνθετό του. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και μέχρι 60 °C περίπου, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του μέτρου ιξώδους και άρα των απωλειών, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του μέτρου ιξώδους και για το απλό και για το σύνθετο υλικό και άρα σε ενίσχυση της ελαστικής συμπεριφοράς των υλικών. Δεδομένου ότι το μέτρο απωλειών αποτελεί ταυτόχρονα και μέτρο ενίσχυσης, οι μεγαλύτερες τιμές του E'' για το σύνθετο επιβεβαιώνουν την ενισχυτική δράση των ινών.

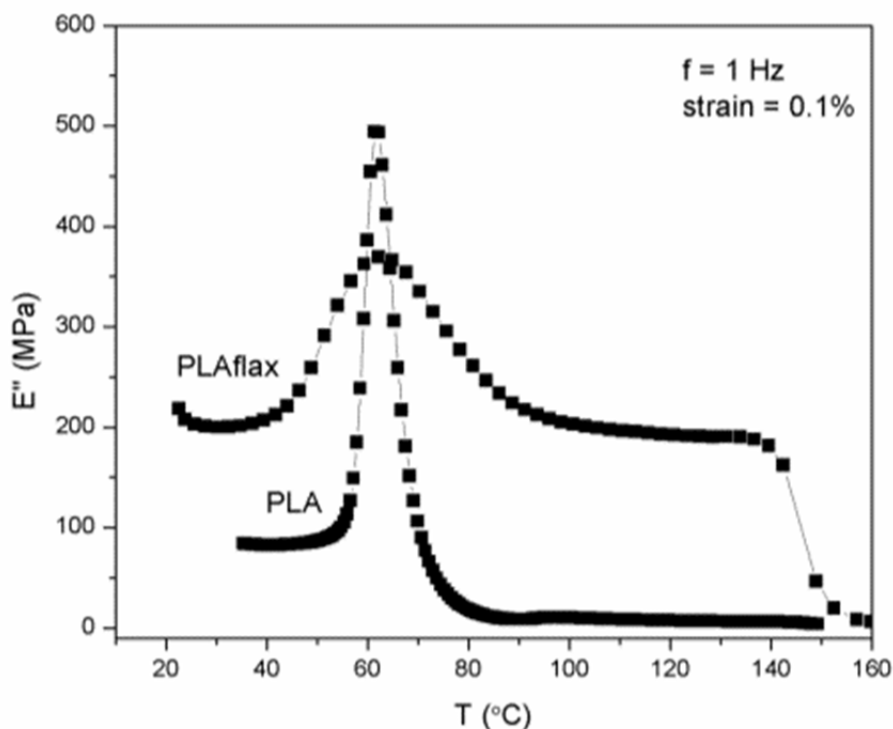
Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης για το Econvio και το σύνθετο ECflax ως προς τη θερμοκρασία.



Σχήμα 3.4 Μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης του Econvio ως προς τη θερμοκρασία

Παρατηρείται ότι στην περίπτωση του ECflax η τιμή του μέτρου αποθήκευσης ξεκινά από πολύ μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με το υλικό χωρίς ενίσχυση. Παρατηρείται επίσης ότι η αύξηση αυτή διατηρείται και στις θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, ενώ για το EC στις ίδιες θερμοκρασίες το E' έχει μηδενιστεί. Επίσης η ενισχυτική δράση των ινών διατηρείται μέχρι τους 120 °C, και στη συνέχεια το E' φτάνει οριακά στο μηδέν στους 160 °C.

Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται η μεταβολή του μέτρου ιξώδους για το PLA και το PLAflax.

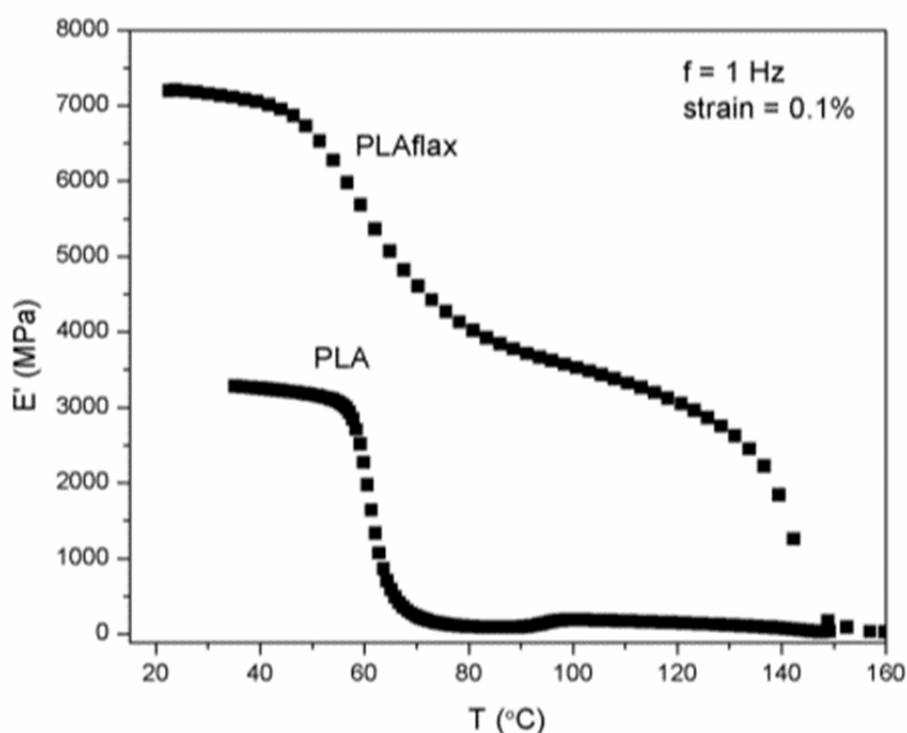


Σχήμα 3.5: Μεταβολή του μέτρου ιξώδους του PLA ως προς τη θερμοκρασία

Και στα δύο υλικά η μορφή της καμπύλης των υλικών είναι παρόμοιας μορφής, παρουσιάζοντας αρχικά αύξηση, φτάνοντας στη συνέχεια σε ένα μέγιστο, στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης, το οποίο στη συνέχεια μειώνεται. Στο PLAflax το μέτρο ιξώδους ξεκινά από υψηλότερες τιμές. Στο διάγραμμα αυτό παρατηρούμε ότι η αύξηση του μέτρου ιξώδους για το PLA είναι πολύ μεγάλη και υπερβαίνει και τις τιμές για το PLAflax.

Γενικά παρατηρείται μια διεύρυνση της κορυφής του E'' των συνθέτων σε σχέση με τις πολυμερικές μήτρες, η οποία αποδίδεται στη διεύρυνση των χρόνων χαλάρωσης του υλικού. Χρόνος χαλάρωσης είναι μια εσωτερική παράμετρος για τα πολυμερικά συστήματα, που συνδέεται με τη μοριακή διάταξη στο χώρο και συνεπώς με τον τρόπο απόκρισης των υλικών σε χρονο-εξαρτώμενα ερεθίσματα.

Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η μέτρου αποθήκευσης του PLA και του PLAflax ως προς τη θερμοκρασία.



Σχήμα 3.6: Μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης του PLA ως προς τη θερμοκρασία

Παρατηρούμε ότι το μέτρο αποθήκευσης για το PLAflax παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με το PLA. Και στις δύο περιπτώσεις, οι δύο καμπύλες έχουν την ίδια τάση μεταβολής. Αρχικά η μείωση του μέτρου ελαστικότητας είναι πιο αργή, ενώ στη συνέχεια η μείωση είναι αρκετά απότομη. Αυτό σημαίνει ότι μειώνεται σημαντικά το ποσοστό της ενέργειας που ανακτάται υπό ελαστική μορφή. Γενικά το PLAflax εμφανίζεται μηχανικά ενεργό για πολύ μεγαλύτερη κλίμακα θερμοκρασιών, λόγω της παρουσίας των φυσικών ινών.

Πίνακας 3.3: Μέτρο αποθήκευσης των υλικών ως προς τη μεταβολή θερμοκρασίας

Δείγμα	Μέτρο Αποθήκευσης (Storage Modulus - MPa)				
	25 °C	50 °C	65 °C	75 °C	100 °C
PLA	3350	3160	614	132	184
PLAflax	7190	6630	5000	4300	3540
EC	507	364	198	72	24
ECflax	4590	3680	2160	1590	1210
Bion	624	439	347	285	117
Bionflax	4740	4130	3740	3500	2470

Παρατηρούμε ότι η προσθήκη ινών στα υλικά αυξάνει σημαντικά την αποθήκευση ελαστικής ενέργειας σε όλες τις μελετώμενες θερμοκρασίες.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης T_g , η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης T_{cc} , και η θερμοκρασία τήξης T_m , των μελετώμενων υλικών.

Πίνακας 3.4: Μεταβολή θερμοκρασιών για τα διάφορα μελετώμενα υλικά

Δείγμα	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)
PLA	58.5	99	146/154.4
PLAflax	61.5	-	149/155.6
EC	60.3	109	146/151
ECflax	62	107	146/151
Bion	-	-	114
Bionflax	-	-	113

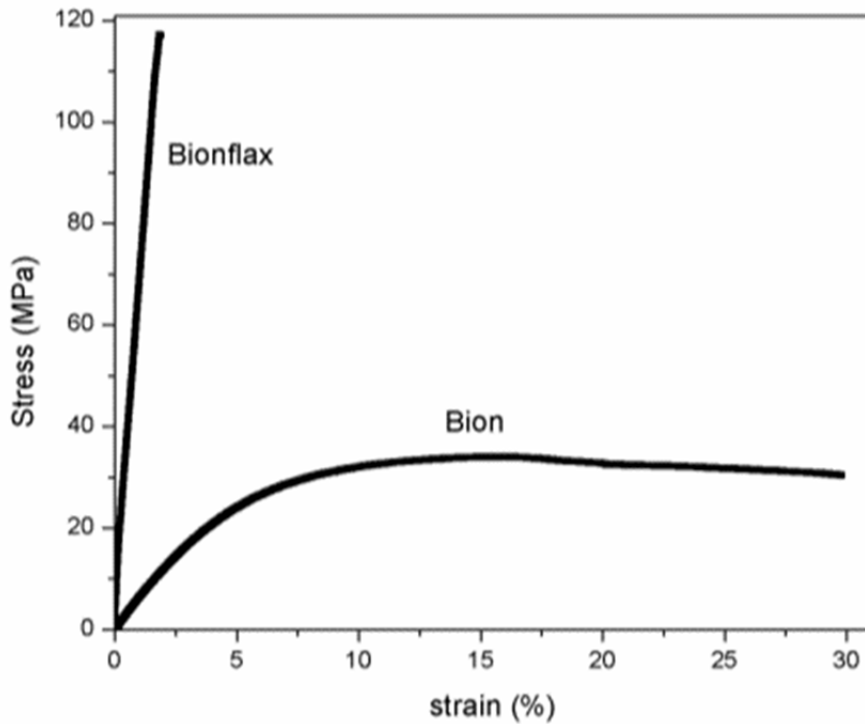
Παρατηρούμε ότι η προσθήκη ινών οδηγεί σε μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η προσθήκη ινών αυξάνει το σημείο τήξης για το PLA, ενώ για το Ecnio παραμένει σταθερό και για το Bionolle μειώνεται κατά 1°C. Τα υλικά με βάση το PLA και το ECOVIO εμφανίζουν δυο κορυφές τήξης, οι οποίες δείχνουν ότι υπάρχουν δύο ομάδες κρυσταλλικών περιοχών, χαμηλής ποιότητας με το μικρότερο σημείο τήξης, και καλύτερης ποιότητας με το μεγαλύτερο σημείο τήξης.

Όταν εμφανίζεται θερμοκρασία κρυστάλλωσης, αυτό σημαίνει ότι στη διάρκεια της θέρμανσης δημιουργούνται νέες κρυσταλλικές περιοχές οι οποίες τήκονται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

4.2 Διαγράμματα από τη δοκιμή εφελκυσμού

Διάφορες ιδιότητες του υλικού μπορούν να υπολογιστούν γραφικά μέσω των διαγραμμάτων τάσεων- παραμορφώσεων που προκύπτουν από το πείραμα εφελκυσμού.

Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης ως προς την ποσοστιαία παραμόρφωση για το Bionolle και το Bionflax, ενώ ο Πίνακας 3.5 παρουσιάζει τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων που υπολογίζονται γραφικά από το διάγραμμα (τάση ελαστικότητας, τάση διαρροής, τάση θραύσης, παραμόρφωση διαρροής, παραμόρφωση θραύσης).

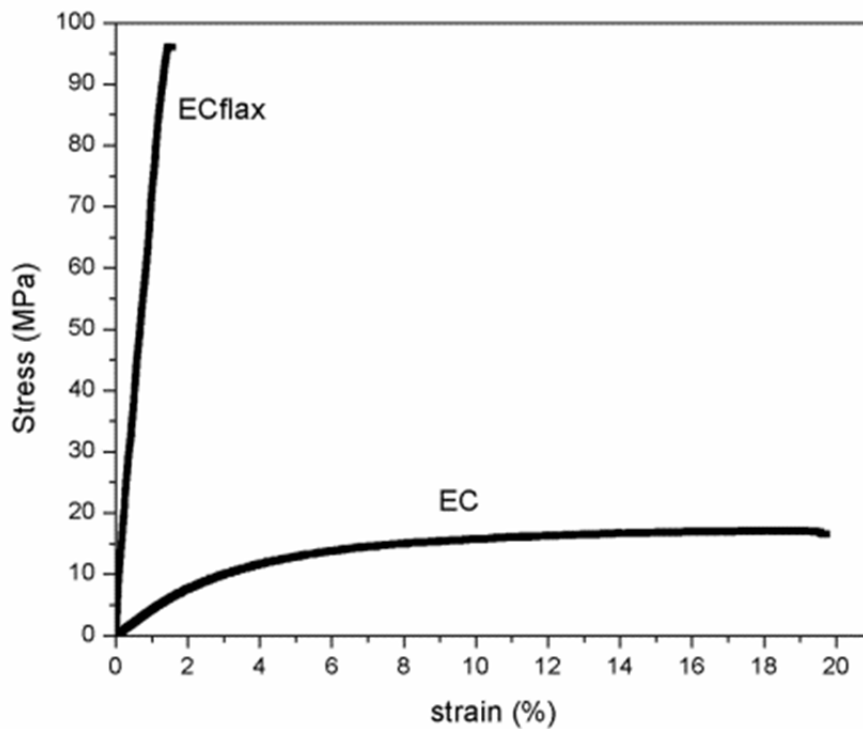


Σχήμα 3.7: Μεταβολή της τάσης ως προς την παραμόρφωση για το Bionolle

Πίνακας 3.5: Υπολογισμός ιδιοτήτων Bionolle και Bionflax

Μέγεθος	Bionolle	Bionflax
Τάση ελαστικότητας (MPa)	20	-
Τάση διαρροής (MPa)	30	-
Τάση θραύσης (MPa)	28	115
Παραμόρφωση διαρροής (%)	8	-
Παραμόρφωση θραύσης (%)	30	2

Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης ως προς την ποσοστιαία παραμόρφωση για το Econvio και το ECflax, ενώ ο **Error! Reference source not found.** παρουσιάζει τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων που υπολογίζονται γραφικά από το διάγραμμα (τάση ελαστικότητας, τάση διαρροής, τάση θραύσης, παραμόρφωση διαρροής, παραμόρφωση θραύσης).

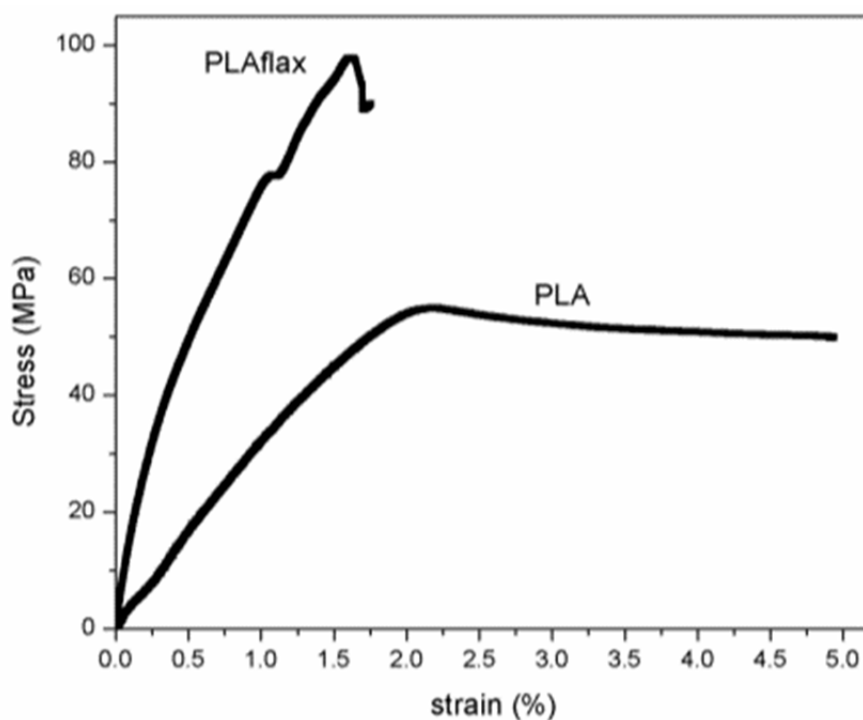


Σχήμα 3.8: Μεταβολή της τάσης του Ecnovio ως προς την ποσοστιαία παραμόρφωση

Πίνακας 3.6: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων εφελκυσμού

Υλικό	Τάση εφελκυσμού (MPa)	Παραμόρφωση θραύσης	Μέτρο του Young (GPa)	Αντοχή σε κάμψη (MPa)
Bionolle	35.0	0.3	0.5	47
Bionflax	119.0	0.018	12.0	118
EC	18.0	0.2	0.4	25
ECflax	95.0	0.015	8.0	90
PLA	55.0	0.07	3.5	110
PLAflax	99.0	0.016	16.0	140

Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης ως προς την ποσοστιαία παραμόρφωση για το PLA και το PLAflax, ενώ το Σχήμα 3.5 παρουσιάζει τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων που υπολογίζονται γραφικά από το διάγραμμα (τάση ελαστικότητας, τάση διαρροής, τάση θραύσης, παραμόρφωση διαρροής, παραμόρφωση θραύσης).

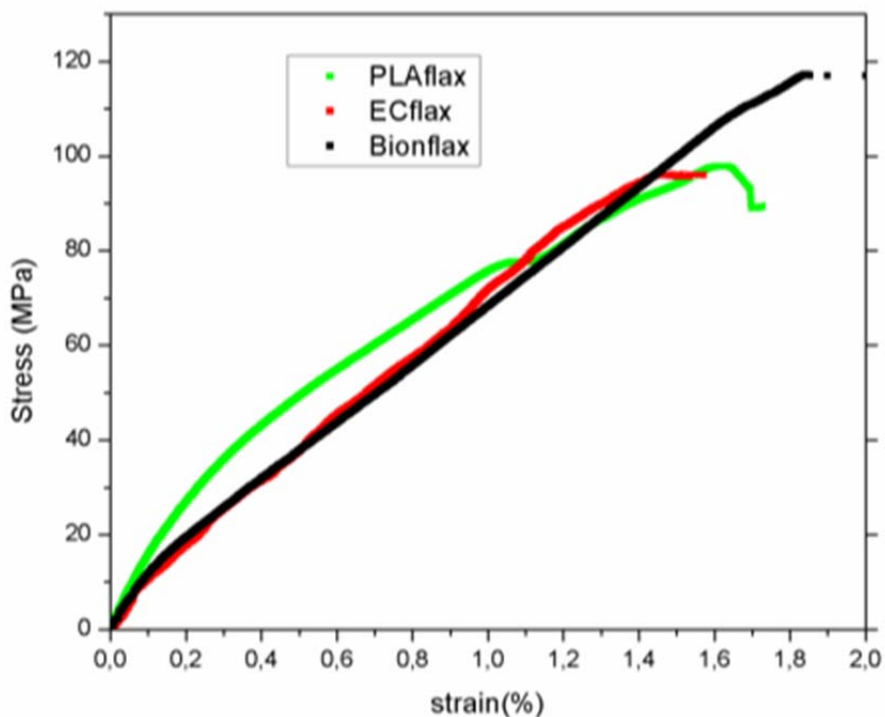


Σχήμα 3.9: Μεταβολή της τάσης του PLA ως προς την ποσοστιαία παραμόρφωση

Πίνακας 3.7: Υπολογισμός ιδιοτήτων PLA και PLAflax

Μέγεθος	PLA	PLAflax
Τάση ελαστικότητας (MPa)	40	20
Τάση διαρροής (MPa)	55	75
Τάση θραύσης (MPa)	50	90
Παραμόρφωση διαρροής (%)	2	1
Παραμόρφωση θραύσης (%)	5	1,5

Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζεται η σύγκριση των διαγραμμάτων τάσης-παραμόρφωσης για τα υλικά που μελετήθηκαν. Παρατηρούμε ότι το PLAflax παρουσιάζει υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά, ενώ το Bionflax παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντοχή έναντι της θραύσης. Το ECflax παρουσιάζει ενδιαμέση συμπεριφορά ως προς τις ιδιότητες αυτές.



Σχήμα 3.10: Σύγκριση των διαγραμμάτων τάσης-παραμόρφωσης για όλα τα υλικά

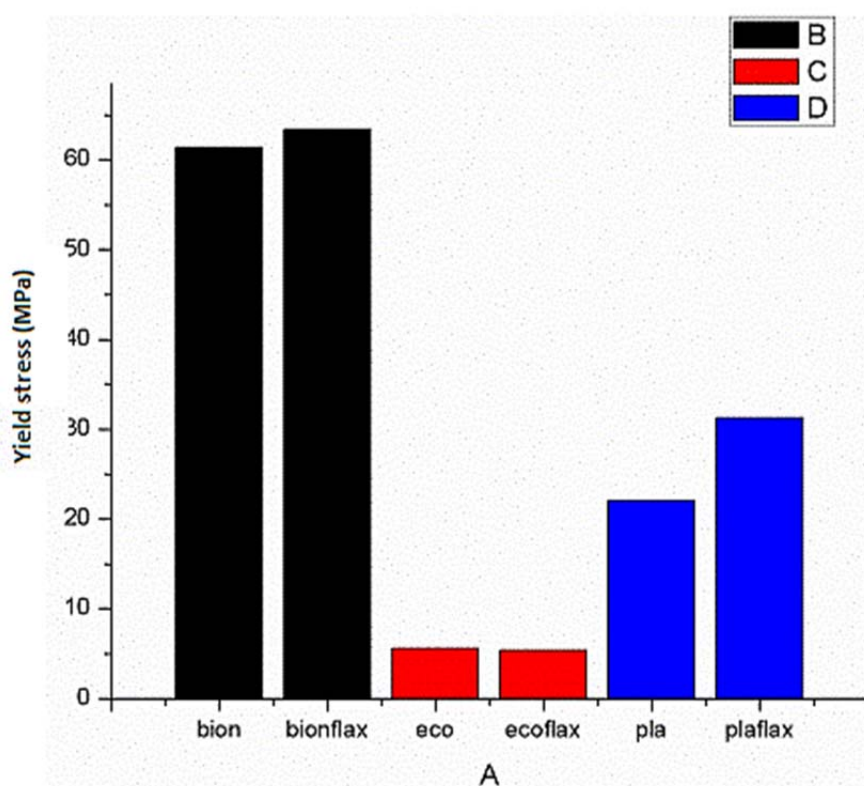
Ο Πίνακας 3.8 παρουσιάζει τη μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας κάθε υλικού, ύστερα από την προσθήκη των ινών λιναριού.

Πίνακας 3.8: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας των υλικών

Υλικό	Τάση ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Ποσοστό μεταβολής (%)
Bionolle	20	0,04	0,5	300
Bionflax	20	0,01	2	
Ecovio	10	0,025	0,4	150
ECflax	10	0,01	1	
PLA	40	0,012	3,33	200
PLAflax	20	0,002	10	

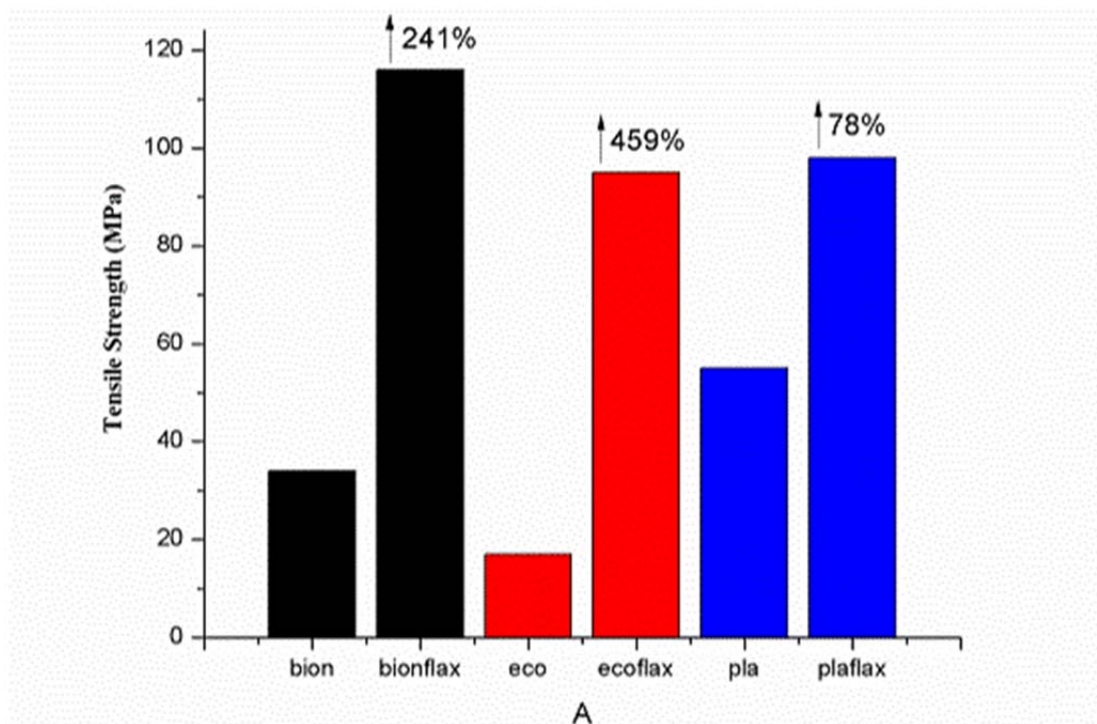
Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό μεταβολής παρατηρήθηκε για το υλικό Bionolle, καθώς η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας ήταν 300%. Πολύ μεγάλη ήταν η αύξηση και στο PLA, φτάνοντας στο 200% και τέλος το Econio, στο οποίο η προσθήκη των ινών λιναριού οδήγησε σε αύξηση 150%.

Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζεται η τιμή της τάσης διαρροής για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν. Παρατηρούμε ότι το Bionolle και το Bioflax παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά. Ακολουθεί το PLA και το PLAflax και τέλος το Econio και το ECflax.



Σχήμα 3.11: Τάση διαρροής

Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζεται η μεταβολή της αντοχής σε εφελκυσμό για κάθε υλικό, καθώς και για το αντίστοιχο σύνθετό του. Παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη τιμή της αντοχής προκύπτει για το Bionflax, αλλά η μεγαλύτερη αύξηση σε σχέση με το μητρικό υλικό προκύπτει για το ECflax, στο οποίο η αντοχή αυξάνεται κατά 459%. Το PLA έχει αρχικά τη μεγαλύτερη αντοχή σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά, αλλά παρουσιάζει τη μικρότερη αύξηση σε σύγκριση με το μητρικό υλικό, αφού η αύξηση που παρατηρείται είναι 78%.



Σχήμα 3.12: Σύγκριση των υλικών ως προς την αντοχή σε εφελκυσμό

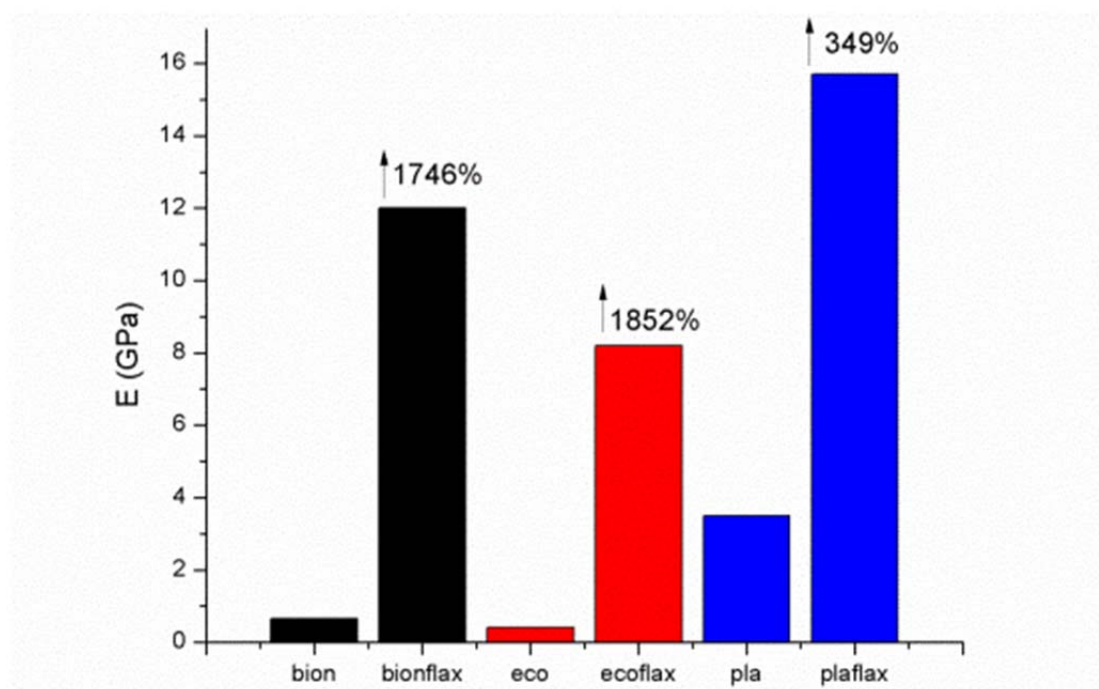
Πίνακας 3.9: Μεταβολή της αντοχής των υλικών σε εφελκυσμό

Υλικό	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Ποσοστό μεταβολής (%)
Bionolle	35	241
Bionflax	119	
Ecovio	17	459
ECflax	95	
PLA	56	78
PLAflax	99	

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε ότι τη μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό επέδειξε το PLA με 56 MPa έναντι των άλλων δυο υλικών, ενώ ύστερα από την προσθήκη του μέσου ενίσχυσης το ποσοστό μεταβολής της αντοχή σε εφελκυσμό ήταν το χαμηλότερο με 78%. Από την άλλη το σύνθετο υλικό που επέδειξε τη σημαντικότερη μεταβολή της αντοχής σε εφελκυσμό ύστερα από την ενίσχυσή του με τις ίνες ήταν το ECFlax, με αύξηση της αντοχής σε ποσοστό 459%. Τέλος το Bionflax, το ενισχυμένο δηλαδή Bionolle, έφθασε την υψηλότερη σε απόλυτο αριθμό αντοχή σε εφελκυσμό ίση με 119 MPa.

4.3 Διαγράμματα από τη δοκιμή κάμψης

Στο Σχήμα 3.13 παρουσιάζεται συγκριτικά η τιμή του μέτρου ελαστικότητας για τα υλικά που μελετήθηκαν. Η μεγαλύτερη αύξηση λόγω της προσθήκης των ινών λιναριού προέκυψε για το ECflax, ακολουθεί το Bioflax με αύξηση 1746% και τέλος το PLAflax με αύξηση 349%. Όμως, παρόλο που η μεταβολή ως προς το μητρικό υλικό είναι η μικρότερη, η τιμή που εμφανίζει το PLAflax είναι η μεγαλύτερη σε απόλυτη τιμή σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά.



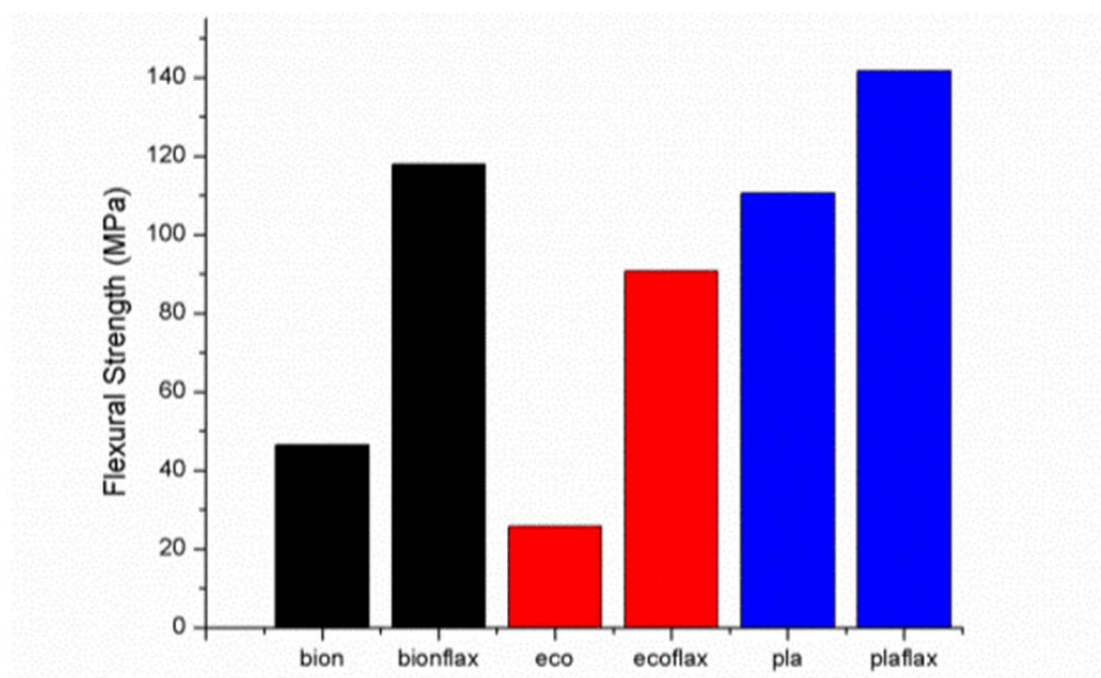
Σχήμα 3.13: Σύγκριση των υλικών ως προς το μέτρο ελαστικότητας

Πίνακας 3.10: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας σε κάμψη

Υλικό	Αντοχή σε εφελκυσμό (GPa)	Ποσοστό μεταβολής (%)
Bionolle	0,65	
Bionflax	11,9	1746
Ecovio	0,42	
ECflax	8,2	1852
PLA	3,5	
PLAflax	15,7	349

Από τον προηγούμενο πίνακα (Πίνακας 3.10) παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη εμφάνισε το PLA με 3,5 GPa έναντι των άλλων δύο υλικών, ενώ και ύστερα από την προσθήκη του μέσου ενίσχυσης, το PLA είχε το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας. Από την άλλη το σύνθετο υλικό που επέδειξε τη σημαντικότερη ποσοστιαία μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ύστερα από την ενίσχυσή του με τις ίνες ήταν το ECFlax με αύξηση της αντοχής σε ποσοστό 1852%. Τέλος το Bionflax, είχε αρκετά παρόμοια ποσοστιαία αύξηση, ίση με 1746%.

Το Σχήμα 3.14 και ο Πίνακας 3.11 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα αντοχής των υλικών σε κάμψη, πριν και μετά την προσθήκη των ινών λιναριού.

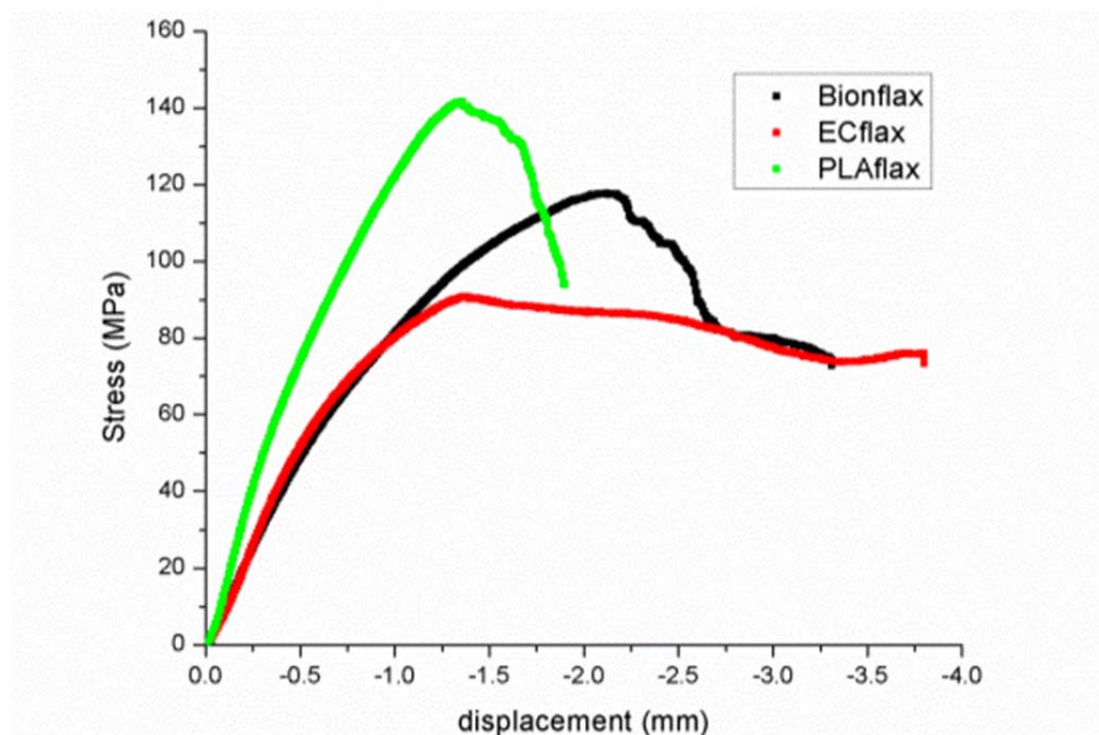


Σχήμα 3.14: Αντοχή των υλικών σε κάμψη

Πίνακας 3.11: Μεταβολή της αντοχής των υλικών σε κάμψη

Υλικό	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Ποσοστό μεταβολής (%)
Bionolle	35	237
Bionflax	118	
Ecovio	23	291
ECflax	90	
PLA	110	36,4
PLAflax	150	

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, τα πολυμερικά υλικά Bionolle και Ecnio είχαν παραπλήσια αντοχή σε κάμψη, με το Bionolle να υπερτερεί ελαφρώς (35 MPa). Από την άλλη, αναφορικά με τα αντίστοιχα σύνθετα ινώδη υλικά, το ECflax επέδειξε τη μεγαλύτερη ποσοστιαία μεταβολή στην αντοχή σε εφελκυσμό (291%), αν και το Bionflax έφθασε σε μεγαλύτερη απόλυτη τιμή αντοχής. Και σε αυτή την περίπτωση το PLA είχε τη μεγαλύτερη τιμή αντοχής σε εφελκυσμό ίση με 110 MPa, ενώ είχε τη χαμηλότερη ποσοστιαία μεταβολή ύστερα από την ενίσχυσή του με ίνες λιναριού.



Σχήμα 3.15: Μεταβολή της τάσης ως προς τη μετατόπιση

4.4 Εφαρμογή του μοντέλου Halpin-Tsai

Η εξίσωση Halpin-Tsai (H-T) για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας του σύνθετου υλικού μπορεί να γραφτεί ως:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \cdot \eta \cdot V_f}{1 - \eta \cdot V_f}$$

όπου

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \zeta}$$

το μέγεθος E_c αντιστοιχεί στο μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου υλικού,

το μέγεθος E_m αντιστοιχεί στο μέτρο ελαστικότητας του μητρικού υλικού,

V_f είναι η κατ' όγκο περιεκτικότητα του υλικού σε ίνες και ισούται με 0,195

ζ είναι ένα μέτρο της ενίσχυσης του υλικού λόγω των ινών και εξαρτάται από τη γεωμετρία των ινών και τις συνθήκες φόρτισης. Πρόκειται για εμπειρικό συντελεστή. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Whitney et al., 1973) $E_f=70$ GPa.

Η εφαρμογή της εξίσωσης Halpin-Tsai για τα υλικά που έχουν μελετηθεί δίνει τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται ακολούθως (Πίνακας 3.12):

Πίνακας 3.12: Αποτελέσματα μοντέλου Halpin-Tsai

Υλικό	Μέτρο Young (πειραματική τιμή) (GPa)	Μέτρο Young (θεωρητική τιμή) (GPa)	Παράμετροι Halpin-Tsai	
			ζ	η
Bioflax	12	15,0	402	0,27
ECflax	8	15,0	154	0,54
PLAflax	16,0	17	112	0,15

Παρατηρούμε ότι το μοντέλο Halpin-Tsai δίνει υψηλότερες τιμές του μέτρου ελαστικότητας του σύνθετου υλικού σε σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η απόκλιση των πειραματικών αποτελεσμάτων από το μοντέλο Halpin-Tsai αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του υλικού σε ίνες.

4.5 Νόμος των φάσεων

Το μοντέλο Halpin-Tsai για $\zeta \rightarrow \infty$ οδηγεί στο νόμο των φάσεων, ο οποίος γράφεται ως ακολούθως:

$$E_c = v_f \cdot E_f + v_m \cdot E_m$$

Ο νόμος των φάσεων οδηγεί στα αποτελέσματα του μέτρου ελαστικότητας που παρουσιάζονται ακολούθως (Πίνακας 3.13):

Πίνακας 3.13: Αποτελέσματα του νόμου των φάσεων

Υλικό	E_c (GPa)
Bioflax	19,24
ECflax	28,4
PLAflax	18,86

Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στο άνω όριο του μέτρου ελαστικότητας για τις συγκεκριμένες παραμέτρους που έχουν διερευνηθεί. Είναι εμφανές ότι οι τιμές αυτές είναι πολύ μεγαλύτερες από τις πειραματικές τιμές, όσο και από τις τιμές που προέκυψαν από την εξίσωση Halpin-Tsai.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε συγκριτική μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων μεταξύ τριών διαφορετικών τύπων πολυμερικών βιοδιασπώμενων υλικών. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος ήταν το PLA, το Bionolle και το Ecovio, ενώ οι μακριές ίνες λιναριού (flax) επελέγησαν ως μέσο ενίσχυσης. Έτσι κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα δοκίμια για τη διεξαγωγή των μεθόδων μέτρησης των εξής μηχανικών ιδιοτήτων: αντοχή σε κάμψη, σε εφελκυσμό και δυναμική μηχανική ανάλυση.

Από τα αποτελέσματα της δοκιμής DMA προέκυψε ότι η προσθήκη του μέσου ενίσχυσης των ινών λιναριού αυξάνει σε σημαντικό βαθμό το μέτρο ιξώδους των πολυμερικών σύνθετων υλικών. Έτσι για το Bionolle το μέτρο ιξώδους μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ το σύνθετο υλικό του είχε αυξημένο μέτρο απωλειών σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 90°C. Η εξήγηση που μπορεί να δοθεί είναι ότι μεγάλο μέρος της ενέργειας καταναλώνεται σε μορφή απωλειών και δεν επιστρέφεται υπό ελαστική μορφή. Το μέτρο ελαστικότητας για το Bionflax ήταν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερο σε σχέση με το Bionolle, ενώ και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκε μείωση του ελαστικού χαρακτήρα λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας.

Για το Ecovio η προσθήκη των ινών οδηγεί σε σημαντική αύξηση των τιμών του μέτρου ιξώδους, το οποίο σημαίνει ότι αυξάνεται σημαντικά η ενέργεια που καταστρέφεται υπό μορφή απωλειών. Πιο ειδικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και μέχρι 60°C, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του μέτρου ιξώδους, ενώ περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του μέτρου ιξώδους και για το μητρικό και για το σύνθετο υλικό, και άρα σε ενίσχυση της ελαστικής συμπεριφοράς των υλικών. Η περίπτωση του ECflax έδειξε ότι η τιμή του μέτρου αποθήκευσης ξεκινά από πολύ μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με το μητρικό υλικό.

Αναφορικά με το PLA η καμπύλη του μέτρου ιξώδους των δύο υλικών ήταν παρόμοιας μορφής, με το PLAflax να ξεκινά από υψηλότερες τιμές, όμως η αύξηση του μέτρου ιξώδους για το PLA ήταν μεγαλύτερη. Επίσης το μέτρο αποθήκευσης για το PLAflax παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με το PLA, ενώ και στις δύο περιπτώσεις υπήρξε ίδια τάση μεταβολής. Τέλος, η προσθήκη ινών οδηγεί σε μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, μιας και αυξάνεται το σημείο τήξης για το PLA, ενώ για το Ecovio παραμένει σταθερό και για το Bionolle μειώνεται κατά 1°C.

Από την δοκιμή σε εφελκυσμό φάνηκε ότι το Bionflax έδειξε την υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό, ενώ το ECflax εμφάνισε την υψηλότερη ποσοστιαία μεταβολή αύξησης. Το PLA είχε αρχικά τη μεγαλύτερη αντοχή σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά, αλλά παρουσίασε τη μικρότερη αύξηση σε σύγκριση με το μητρικό υλικό.

Αναφορικά με το μέτρο ελαστικότητας των διαφόρων πολυμερικών υλικών, το μεγαλύτερο ποσοστό μεταβολής παρατηρήθηκε για το υλικό Bioolle. Επίσης πολύ μεγάλη ήταν η αύξηση και στο PLA, φτάνοντας στο 200% και τέλος το Econvio, στο οποίο η προσθήκη των ινών λιναριού οδήγησε σε αύξηση 150%. Έτσι το μέτρο ελαστικότητας είχε την ίδια τάση με την αντοχή σε εφελκυσμό για τα υπό μελέτη υλικά.

Επίσης από τη δοκιμή σε κάμψη, τα πολυμερικά υλικά Bioolle και Econvio είχαν παραπλήσια αντοχή, με το Bioolle να υπερτερεί ελαφρώς (35 MPa). Από την άλλη, αναφορικά με τα αντίστοιχα σύνθετα ινώδη υλικά, το ECflax επέδειξε τη μεγαλύτερη ποσοστιαία μεταβολή στην αντοχή σε εφελκυσμό, αν και το Bionflax έφθασε σε μεγαλύτερη απόλυτη τιμή αντοχής. Και σε αυτή την περίπτωση το PLA είχε τη μεγαλύτερη τιμή αντοχής σε εφελκυσμό, ενώ είχε τη χαμηλότερη ποσοστιαία μεταβολή ύστερα από την ενίσχυσή του με τις ίνες λιναριού (flax). Το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη του PLA είχε τη μεγαλύτερη τιμή από τα μητρικά υλικά, ενώ και ύστερα από την ενίσχυσή του είχε τη μεγαλύτερη τιμή. Από την άλλη το σύνθετο υλικό που επέδειξε τη σημαντικότερη ποσοστιαία μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ύστερα από την ενίσχυσή του με τις ίνες ήταν το ECFlax, με το Bionflax να έχει παραπλήσια ποσοστιαία αύξηση.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με το μοντέλο Halpin-Tsai και με τα αποτελέσματα του νόμου των φάσεων. Τα πειραματικά δεδομένα για το μέτρο ελαστικότητας είχαν υψηλότερες τιμές σε σχέση με αυτές που υπολογίστηκαν από την εξίσωση του μοντέλου. Η απόκλιση αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στην υψηλή περιεκτικότητα του υλικού σε ίνες λιναριού. Τέλος ο νόμος των φάσεων αποτελεί μια ιδανική περίπτωση για την οποία προέκυψαν οι μέγιστες δυνατές τιμές του μέτρου ελαστικότητας για κάθε σύνθετο πολυμερικό υλικό που εξετάστηκε. Όπως και προέκυψε και από τις μετρήσεις το PLA είχε τη μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με τα άλλα δύο σύνθετα βιοδιασπώμενα υλικά.

Μελλοντικές προοπτικές

Με βάση την εμπειρία που αποκτήθηκε με την ενασχόληση με το εν λόγω αντικείμενο μπορούν να γίνουν ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα για τη συνέχιση των πειραματικών μελετών. Αρχικά θα μπορούσε να γίνει βελτιστοποίηση της τοποθέτησης των ινών σε μια διάσταση. Επίσης μπορεί να γίνει μελέτη και άλλων πολυμερικών υλικών όπως έχουν προκύψει και εξεταστεί και από άλλες πειραματικές έρευνες. Τέλος, για την επίτευξη ακόμη καλύτερων και αξιόπιστων πειραματικών αποτελεσμάτων είναι δυνατό να γίνεται κατεργασία των ινών με χημικά μέσα για την καλύτερη πρόσφυση με την πολυμερική μήτρα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

- Γ. Παπανικολάου, Δ. Μουζάκης, Σύνθετα υλικά, εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2007.
- Γ. Πετεκίδης, (2003), Πολυμερή, κολλοειδή, βιοϋλικά, ΥΛΙΚΑ 2, Πανεπιστήμιο Κρήτης, σημειώσεις.
- Δ. Μ. Παπαδημητρίου, (2009) Μικροδομή και Μηχανικές Εφαρμογές των Πλαστικών, Αθήνα.
- Δ. Παντελής, (1996), Μη μεταλλικά τεχνικά υλικά (δομή-ιδιότητες-τεχνολογία-εφαρμογές), εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- Ε. Γιώτη, (2009), Βιοδιασπώμενα Πολυμερή Εφαρμογές και Θερμομηχανικές Ιδιότητες, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών.
- Ιωάννης Χρ. Σμιτζής, (1994), Πολυμερή, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 1994.
- Ιωάννης Χρ. Σμιτζής, (2004), Θερμοαναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών (σημειώσεις), ΕΜΠ-ΔΠΜΣ «Επιστήμη και τεχνολογία υλικών», Αθήνα, 2004.
- Κ. Παναγιώτου, (2006), Επιστήμη και τεχνολογία των πολυμερών, 3η έκδοση.
- Παναγιώτης Γεωργιόπουλος, (2010), Μελέτη Υποβάθμισης Των Θερμομηχανικών Ιδιοτήτων Βιοδιασπώμενου Πολυμερούς, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΔΠΜΣ Εφαρμοσμένη Μηχανική.
- Κυριακή Παπαδοκωστάκη, (2005), Πολυμερικά Συστήματα Ελεγχόμενης Αποδέσμευσης Βιοδραστικών Ουσιών, Θερινό Σχολείο 2005, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».
- W. Callister, Jr, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, εκδόσεις Τζιόλα, 2000.

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- Australian Government-DEH, Biodegradable Plastics- Developments and Environmental Impacts, Nolan-ITU Pty Ltd, 2002.
- Eliane Espuche, Gisèle Boiteux and Jannick Duchet-Rumeau, Physics & Functional Properties of Polymer-based Materials.
- EPIC (environment and plastics industry council), Biodegradable Polymers: A review, 2000.
- H. Ku, H. Wang, N. Pattarachaiyakooop, M. Trada, (2011) A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites, Composites. Part B 42, 2011.
- Herrera Franco, Valadez-Gonzalez, (2004), Composite. Part A, 35 (3).

<http://naturesse-hellas.com>

I. Ahmad, A. Baharum, I. Abdullah, (2006) Effect of extrusion rate and fiber loading on mechanical properties of Twaron fiber-thermoplastic natural rubber (TPNR) composites. J Reinf Plast Compos 25.

J. Holbery, D. Houston , (2006) Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. JOM 58 (11).

J. Lunt, (1998), Polym Degrad Stab.

J.M.Dealy, and R.G. Larson, (2006), Structure and Rheology of Molten Polymers, Hanser, Munich.

Kevin P.Menard, (2008), Dynamic Mechanical Analysis, CRC Press.

Kline & Company, (2010) Opportunities for Natural Fibers in Plastic Composites, USA.

Kratochvil Pavel, Structure and properties of polymers, Materials Science and Engineering, Vol.1.

L.Averous, (2008), Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications, 21, 433.

L.H. Sperling, (1992), Introduction to Physical Polymer Science, Wiley, New York.

M. Kolybaba, L.G. Tabil, S.Panigrahi, W.J. Crerar, T. Powell, B. Wang, (2003), Biodegradable Polymers: Past, Present and Future, CSAE/ASAE Annual Intersectional Meeting, North Dakota, USA, Paper Number: RRV03-0007.

M. Okamoto, (2003), Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, 14, Rapra Technology Limited, U.K.

Malcolm P. Stevens, (1999), Polymer Chemistry, Oxford University Press 3rd Ed.

Mercendes-Benz: www.mercendes-benz.com

Michael Rubinstein, Ralph H.Colby, (2003), 'Polymer Physics' Oxford University Press, 1-35,199-206

Murat Şen, Principle Characteristics of Polymers, Hacettepe University Department of Chemistry, Polymer Chemistry Division, Ankara, Turkiye.

P. A. Gunatillake, R.Adhikari, (2003), Biodegradable synthetic polymer for tissue engineering, European Cells and Materials 5,.

P.J. Corish, (1992), Concise Encyclopedia of Polymer Processing and Applications, Pergamon Press, New York.

Pearson Education, (2008), Manufacturing Processes for Engineering Materials, 5th ed., Schmid.

R. Chandra, R. Rustgi, (1998), Biodegradable polymers. Progressive Polymer Science. 23 1273-1335.

R. Malkapuram, V. Kumar, S.N. Yuvraj., (2008) Recent development in natural fibre reinforced polypropylene composites. J Reinf Plast Compos;28.

R.J.Crawford, (1987), Plastics Engineering, Pergamon Press, New York.

R.Leaversuch, (2002), Biodegradable Polyesters: Packaging Goes Green, Plastics Technology.

Razak Saiful Izwan Abd, Noor Fadzliana Ahmad Sharif, Wan Aizan Wan Abdul Rahman, (2012), Biodegradable Polymers and their Bone Applications: A Review, International Journal of Basic & Applied Sciences, IJBAS-IJENS Vol: 12 No: 01.

S. F. Willams, D. P.Martin, D. M.Horowitz, O. P.Peoples, (1999) PHA applications: addressing the price performance issue I. Tissue engineering, International Journal of Biological Macromolecules **25**.

S. Freiberg, X.X.Zhu, Polymer microspheres for controlled drug release. International Journal of Pharmaceutics, 2004.

S. Monteiro, D. Perissé Lopes, A. Ferreira, D. Nascimento, (2009) Natural-Fiber Polymer-Matrix Composites: Cheaper, Tougher, and Environmentally Friendly, JOM, Vol. 61, No.1.

S. Ochi, (2008) Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites, Mechanics of Materials, 40.

S.R. Weart, (2003) The Discovery of Global Warming, Harvard University Press, Boston.

Showa Denko, (2013) Bionolle Brochure, Nov..

T.H. E.Vinka, K. R.Rabagob, D. A. Glassnerb , P. R. Gruberb, (2003) Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production, Polymer Degradation and Stability.

Trana, V.-T., Benoit J.-P. M., Venier-Julienne, (2011) Why and how to prepare biodegradable, monodispersed, polymeric microparticles in the field of pharmacy? International Journal of Pharmaceutics.

U.G.K West, M. F Ashby, (2004), The mechanical efficiency of natural materials, Philosophical Magazine 84 2167-2181.

W. Bristow and R. Corneliussen, (1986), Failure of Plastics, Hanser, New York.

www.basf.com

Whitney J.M., J. Structural Div. Amer. Soc. Civil Eng., 113, Jan 1973.