



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΤΟΧΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Πειραματική Μελέτη Θερμομηχανικής Συμπεριφοράς
Βιοδιασπώμενων Νανοσύνθετων Υλικών**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΑΝΤΩΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ ΝΙΚΟΛΑΟΥ

Επιβλέπουσα: Κοντού Ευαγγελία

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιανουάριος 2017

Μέλη επιτροπής

Κοντού Ευαγγελία

Τσόπελας Παναγιώτης

Βαδαλούκα Βασιλική

Περίληψη

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη συγκεκριμένου βιοδιασπώμενου νανοσύνθετου υλικού όσον αφορά τη θερμική και μηχανική του συμπεριφορά με συγκεκριμένες πειραματικές μεθόδους.

Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε το υλικό Econio που αποτελείται από PLA (βιοδιασπώμενος, θερμοπλαστικός, αλειφατικός πολυεστέρας από ανανεώσιμες πηγές) και PBAT(βιοδιασπώμενος συμπολυεστέρας αποτελούμενος από αδιπικό οξύ, 1,4-βουτανοδιόλη και τερεφθαλικό διμεθύλιο) σαν πολυμερική μήτρα και η ανάμιξη του με διαφορετικές ποσότητες πυριτίας (2%, 3% και 5%).

Τα νανοσύνθετα αυτά υλικά παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο αντοχής των υλικών στις τρεις περιεκτικότητες που προαναφέρθηκαν και στη συνέχεια έγινε παρατήρηση τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Κατόπιν ακολούθησε σειρά πειραμάτων εφελκυσμού, ερπυσμού, δυναμικής μηχανικής ανάλυσης και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Ένα από τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης ήταν ότι η παρουσία του PBAT στο Econio ενισχύει τη συμβατότητα της πολυμερικής μήτρας και την ποιότητα της διασποράς των νανοσωματιδίων πυριτίας. Τα υπόλοιπα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων και τα χρήσιμα συμπεράσματα που εξήχθησαν παρουσιάζονται και σχολιάζονται στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

Abstract

This diploma thesis deals with the study of a specific biodegradable nanocomposite material regarding its thermomechanical behavior through specific experimental methods.

In particular, the material studied was Ecovio which is a mixture of PLA(biodegradable, thermoplastic, aliphatic polyester derived from renewable resources) and PBAT(copolyester of adipic acid, 1,4-butanediol and dimethyl terephthalate) as a polymer matrix, mixed with different quantities of Silica (2%, 3%, 5%)

The nanocomposite materials were prepared in the strength of materials lab in three different concentrations as mentioned before and then they were observed in the scanning electron microscope. After that, a series of experiments took place such as tensile test, dynamic mechanical analysis, creep and differential scanning calorimetry. One of the findings of this work is that the presence of PBAT in the blend (PLA/PBAT) enhances the compatibility of the polymer matrix and the dispersion quality of silica fillers. All the findings of these experiments as well as the useful conclusions from them are presented and commented in this diploma thesis.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΠΟΛΥΜΕΡΗ & ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Πολυμερή και σύνθετα πολυμερή.....	2
1.1.1 Πολυμερή.....	2
1.1.2 Σύνθετα πολυμερικά υλικά.....	4
1.2 Βιοδιασπώμενα πολυμερή.....	7
1.2.1 Εισαγωγή.....	7
1.2.2 Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	8
1.2.3 Αποικοδόμηση.....	9
1.2.4 Κομποστοποίηση.....	10
1.2.5 Διαχείριση αποβλήτων πολυμερών.....	11
1.2.6 Ταξινόμηση βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	13
1.2.7 Ιδιότητες – Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	15
1.2.8 Μειονεκτήματα βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗ ΜΗΤΡΑ

(ECOPIO, PLA, PBAT)

2.1 Ecovio.....	20
2.1.1 Εισαγωγή.....	20
2.1.2 Εξέλαση.....	20
2.1.3 Εφαρμογές.....	22
2.2 PLA.....	23

2.2.1	Εισαγωγή.....	23
2.2.2	Σύνθεση PLA.....	24
2.2.3	Ιδιότητες PLA.....	26
2.2.4	Εφαρμογές PLA.....	29
2.3	PBAT (Ecoflex).....	34
2.3.1	Εισαγωγή.....	34
2.3.2	Ιστορία και ιδιότητες.....	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

3.1	Νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά.....	38
3.1.1	Εισαγωγή.....	38
3.1.2	Δομή των νανοσύνθετων υλικών.....	39
3.1.3	Μέθοδοι παρασκευής.....	41
3.1.4	Εφαρμογές νανοσύνθετων υλικών.....	44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ

4.1	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	48
4.1.1	Εισαγωγή.....	48
4.1.2	Αρχή λειτουργίας.....	48
4.2	Ερπυσμός.....	50
4.2.1	Εισαγωγή.....	50

4.2.2 Αρχή λειτουργίας.....	50
4.3 Εφελκυσμός.....	51
4.3.1 Εισαγωγή.....	51
4.3.2 Αρχή λειτουργίας.....	52
4.4 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση.....	54
4.4.1 Εισαγωγή.....	54
4.4.2 Αρχή λειτουργίας.....	55
4.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	58
4.5.1 Εισαγωγή.....	58
4.5.2 Αρχή λειτουργίας.....	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

5.1 Παρασκευή των Υλικών.....	64
5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	67
5.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	69
5.4 Δοκιμή Εφελκυσμού.....	71
5.5 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση.....	72
5.6 Πείραμα Ερπυσμού.....	77
5.7 Γενικά Συμπεράσματα.....	80
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	 81

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΠΟΛΥΜΕΡΗ & ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Πολυμερή και Σύνθετα Πολυμερή

1.1.1 Πολυμερή

Τα πολυμερή που απαντώνται στην φύση και χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο για χιλιάδες χρόνια είναι το μαλλί, το βαμβάκι, το ξύλο, το δέρμα, το μετάξι. Επίσης συναντώνται σαν πρωτεΐνες και ένζυμα, διεκδικώντας έτσι ένα ιδιαίτερο ρόλο στην καθημερινότητά μας. Με τις σύγχρονες εξελίξεις στον τομέα των συνθετικών πολυμερών κατέστη δυνατή η ανάπτυξη νέων πολυμερικών υλικών τα οποία συνθέτονται από μικρά οργανικά μόρια. Ετυμολογικά, η σύνθετη λέξη πολυμερές προκύπτει από την λέξη «πολύ» και την λέξη «μέρος». Πολυμερές δηλαδή είναι αυτό που αποτελείται από πολλά μέρη. Τα «μέρη» αυτά συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς και έτσι εισάγεται η έννοια του μακρομορίου [1]. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, τα πολυμερή είναι εύκολα μορφοποιήσιμα και κατεργάσιμα κατά ένα μεγάλο πλήθος διεργασιών. Και αυτό διότι μπορούν να δωθούν ποικίλες ιδιότητες κατά επιθυμητό τρόπο. Γενικά υπάρχουν πέντε κύριες περιοχές εφαρμογής των πολυμερών:

- Τα πλαστικά
- Τα ελαστομερή
- Οι ίνες
- Τα επικαλυπτικά
- Τα συγκολλητικά

Παρά το γεγονός ότι πολλά από τα πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα σε περισσότερες από μια εφαρμογές, οι κλάδοι αυτοί αναπτύχθηκαν ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο. Έτσι με την αντίληψη του μακρομοριακού χαρακτήρα των πολυμερών ξεκίνησε η έντονη έρευνα της Τεχνολογίας των Πολυμερών συντελώντας έτσι, στην συνένωση των παραπάνω κατηγοριών, παρέχοντάς τους κοινή βάση και θεματικά εργαλεία για την περαιτέρω ανάπτυξή τους [1]. Μονομερή είναι τα μόρια που δημιουργούν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους και σχηματίζουν το πολυμερές. Τα μονομερή («μέρη») αποτελούν την δομική μονάδα του πολυμερούς, όμως κατά τον πολυμερισμό τους μπορεί να χάσουν κάποια άτομα και έτσι η δομική μονάδα του πολυμερούς να διαφέρει από την αρχική του μονομερούς. Για παράδειγμα το μονομερές $\text{HOCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$ οδηγεί στο πολυμερές HO-

$[\text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}]_n\text{-H}$. Η δομική μονάδα του πολυμερούς είναι η παράσταση μέσα στην αγκύλη $-\text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}-$ και όπως παρατηρούμε διαφέρει από το μονομερές αμινοξύ κατά ένα μόριο H_2O . Αυτό ονομάζεται πολυμερές συμπύκνωσης. Αντίθετα στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου αυτό δεν συμβαίνει. Και έτσι αυτό ονομάζεται πολυμερές προσθήκης[1,2].

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι τα πολυμερή μπορούμε να τα συνθέσουμε εύκολα δίνοντάς τους κατάλληλες ιδιότητες ανάλογα με την χρήση τους. Έτσι στους σύγχρονους καιρούς η μαζική παραγωγή και χρήση των πολυμερικών υλικών έχει υπερκεράσει κατά πολύ αυτή των αντίστοιχων μεταλλικών υλικών. Από την άλλη όμως καίρια ερωτήματα όπως η ανακύκλωση και η αποικοδόμηση των σύνθετων πολυμερικών υλικών, παρέμεναν για χρόνια αναπάντητα δίνοντας αφορμή για την ανάπτυξη μιας έντονης αντιπολυμερικής φιλολογίας [1,2].

Λόγω της ρύπανσης του περιβάλλοντος και της συσσώρευσης τεραστίων ποσοτήτων πολυμερών που έμεναν αναλλοίωτα στον χρόνο υπήρξε μεγάλη στροφή της ερευνητικής κοινότητας προς την ανάπτυξη και αξιοποίηση των ανακυκλούμενων ή και αποικοδομήσιμων πολυμερικών υλικών. Και αυτό γιατί τα πολυμερικά υλικά μπορούν να παραχθούν κατά πολύ λιγότερο κόστος από ότι τα αντίστοιχα μεταλλικά υλικά ακόμα και εάν συμπεριλάβουμε το κόστος της πρώτης ύλης τους που είναι το πετρέλαιο. Επίσης πέρα των ωφέλιμων μηχανικών τους ιδιοτήτων πολύ χρήσιμος παράγοντας είναι η χημική αδράνεια των πολυμερών κάνοντάς τα ακόμα πιο απαραίτητα στην σύγχρονη κοινωνία. Σε γενικές γραμμές υπάρχουν τρεις άξονες “οικολογικής” αξιοποίησης των πολυμερών.

- Η ανάπτυξη νέων συνθετικών ή ημισυνθετικών βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών
- Η ανάπτυξη ασφαλούς καύσης των πολυμερών και η αξιοποίηση της εκλυόμενης ενέργειας
- Η ανακύκλωση των συνθετικών πολυμερών, είτε με επαναχρησιμοποίησή τους είτε με την διάσπασή τους σε μονομερή και την ύστερη επανασύνθεσή τους

1.1.2 Σύνθετα Πολυμερικά Υλικά

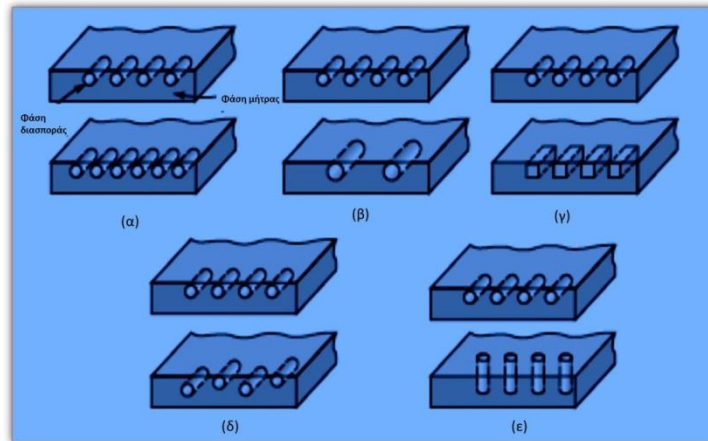
Για ένα σύστημα ο όρος “σύνθετο” σημαίνει ότι αποτελείται από δύο ή περισσότερα διακριτά μέρη. Από γενική άποψη, λοιπόν, ένα υλικό αποτελούμενο από δύο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά ή φάσεις, μπορεί να χαρακτηριστεί ως σύνθετο υλικό (composite material). Σήμερα, ως σύνθετα αναγνωρίζονται εκείνα τα υλικά, τα οποία συντίθενται από επιμέρους υλικά με σημαντικά διαφορετικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες μεταξύ τους, ενώ και το ίδιο το σύνθετο υλικό έχει επίσης σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες των συστατικών του. Για να καταταχθεί ένα υλικό στην κατηγορία των σύνθετων, θα πρέπει να ακολουθείται ο εξής κανόνας:

Το υλικό πρέπει να προκύπτει ως συνδυασμός συστατικών μερών, στα οποία οι ιδιότητες του ενός από τα μέρη αυτά να είναι σημαντικά μεγαλύτερες από του άλλου (τουλάχιστον 5πλάσιες) και η κατ' όγκο περιεκτικότητα του ενός να μην είναι πολύ μικρή (> 10 %).

ΟΡΙΣΜΟΣ (κατά Agarwal): Σύνθετα είναι τα υλικά, τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους [3].

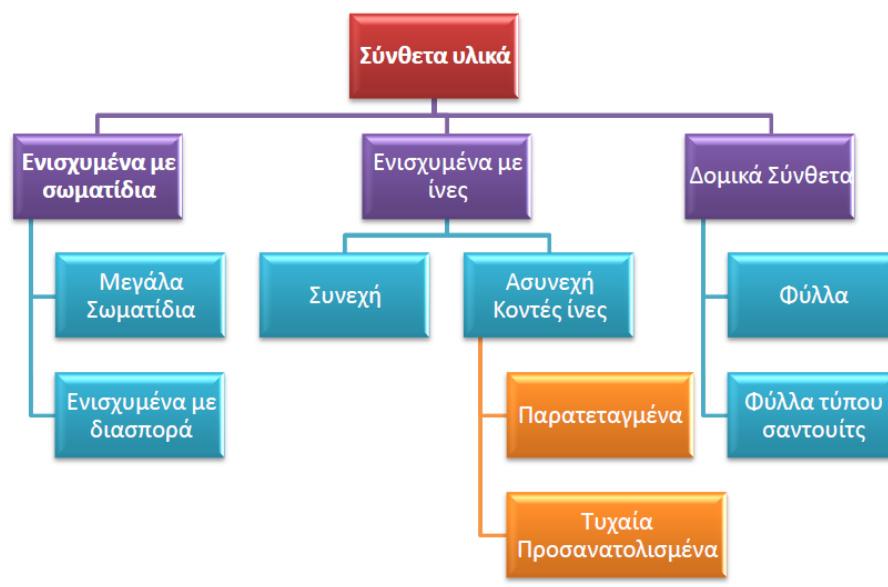
Το ένα, από τα συστατικά μέρη, χαρακτηρίζεται ως συστατικό ενίσχυσης και προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες μηχανικές, κυρίως, ιδιότητες. Το δεύτερο συστατικό καλείται μήτρα, είναι συνήθως χαμηλής πυκνότητας και η συμμετοχή του στο σύνθετο εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης [1,2,3].

Τα περισσότερα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο φάσεις: τη μήτρα, που είναι συνεχής και περιβάλλει την άλλη φάση, και τη διεσπαρμένη φάση. Οι ιδιότητες του σύνθετου υλικού είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των δύο φάσεων, των σχετικών τους ποσοστών αναλογίας, και της γεωμετρίας της διεσπαρμένης φάσης. Η τελευταία αναφέρεται στο σχήμα και το μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων, την κατανόμή τους, και τον προσανατολισμό τους.



Εικόνα 1.1: Διάφορα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις ιδιότητες σύνθετων υλικών: (α) συγκέντρωση, (β) μέγεθος, (γ) σχήμα, (δ) κατανομή, (ε) προσανατολισμός

Τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται σε τρεις γενικές κατηγορίες: (α) ενισχυμένα με σωματίδια, (β) ενισχυμένα με ίνες, (γ) δομικά σύνθετα. Κάθε κατηγορία έχει τουλάχιστον δύο υπόδιαιρέσεις. Στην πρώτη περίπτωση η διεσπαρμένη φάση έχει ίδιες περίπου διαστάσεις σε όλες τις κατευθύνσεις. Στη δεύτερη περίπτωση, η διεσπαρμένη φάση έχει τη γεωμετρία ίνας (δηλ. μεγάλη αναλογία λόγου μήκους/διάμετρο). Στην τρίτη περίπτωση υπάρχει συνδυασμός σύνθετων και ομοιογενών υλικών.



Εικόνα 1.2: Ταξινόμηση διαφόρων τύπων σύνθετων πολυμερών

Σε μήτρες από θερμοπλαστικά πολυμερή οι ιδιότητές τους εξαρτώνται από το είδος των μονομερών που τις αποτελούν και κυρίως από το μοριακό βάρος των πολυμερικών αλυσίδων. Στις άμορφες πολυμερικές μήτρες έχουμε την παρουσία μεγάλων μοριακών διαπλοκών με την δημιουργία τρισδιάστατου δικτύου ενώ αντιθέτως στις ημικρυσταλλικές υπάρχει μεγάλη τάξη στον προσανατολισμό των αλυσίδων. Με την θέρμανση ένα θερμοπλαστικό υλικό μπορεί να μεταβεί στην ρευστή κατάσταση και με την ψύξη να μορφοποιηθεί σε άμορφο ή ημικρυσταλλικό στερεό [2].

Στα νανοσύνθετα υλικά με ενίσχυση διασποράς η διάμετρος των κόκκων βρίσκεται μεταξύ των 10-100 nm και οι αλληλεπιδράσεις με την μήτρα εντοπίζονται σε μοριακό ή και ατομικό επίπεδο. Στην περίπτωση αυτή η μήτρα δέχεται όλη την εφαρμοζόμενη μηχανική τάση με τα νανοσωματίδια να εμποδίζουν την κίνηση των ασυνεχειών, περιορίζοντας έτσι την πλαστική παραμόρφωση [1,2].

1.2 Βιοδιασπώμενα πολυμερή

1.2.1 Εισαγωγή

Κατά την διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών ο πλανήτης μας έχει επιβαρυνθεί σημαντικά από την ανεξέλεγκτη απόθεση τεράστιων ποσοτήτων απορριμμάτων τόσο οικιακής όσο και βιομηχανικής προέλευσης. Η διαχείριση αυτών των υλικών γίνεται τις περισσότερες φορές χωρίς κανέναν μακροπρόθεσμο περιβαλλοντικό σχεδιασμό και οδηγεί στην αναπόφευκτη διόγκωση ενός προβλήματος για το οποίο καλούμαστε να δώσουμε λύση το συντομότερο δυνατό. Η ερευνητική κοινότητα, οι περιβαλλοντικοί και κοινωνικοί φορείς προσανατολίστηκαν αρχικά στην επίλυση του προβλήματος αφού αυτό είχε δημιουργηθεί. Στην πράξη το πρόβλημα είναι δυσεπίλυτο και απαιτεί σειρά αλλαγών τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε καταναλωτικό επίπεδο. Μέχρι στιγμής οι μόνες προτάσεις που έχουν τεθεί για την αντιμετώπιση του προβλήματος είναι η πρόβλεψη και πρόληψη. Το αντικείμενο της πράσινης χημείας είναι ακριβώς αυτό: η παραγωγή υλικών για βιομηχανικές εφαρμογές που δεν θα δημιουργούν περιβαλλοντικά προβλήματα, ή αν δημιουργούν η ίδια η φύση θα μπορεί να τα επιλύει αποτελεσματικά και σε εύλογο χρονικό διάστημα. Η μεγάλη διάθεση των υλικών συσκευασίας και τα προβλήματα που αυτή έχει δημιουργήσει στο περιβάλλον είναι ιδιαίτερα σημαντικά, αφού αφενός αποτελούν σημαντικό ποσοστό των οικιακών και βιομηχανικών απορριμμάτων, το οποίο μάλιστα έχει έντονα αυξητικές τάσεις, και αφετέρου τα υλικά που χρησιμοποιούνται έχουν πολύ μεγάλη περίοδο διάσπασης και αποικοδόμησης που στις περισσότερες περιπτώσεις ξεπερνά τα 500 έτη. Συνεπώς η απαίτηση από τις σύγχρονες κοινωνίες για την χρήση πολυμερικών υλικών που διασπώνται σε εύλογο χρόνο γίνεται ολοένα και μεγαλύτερη [5].

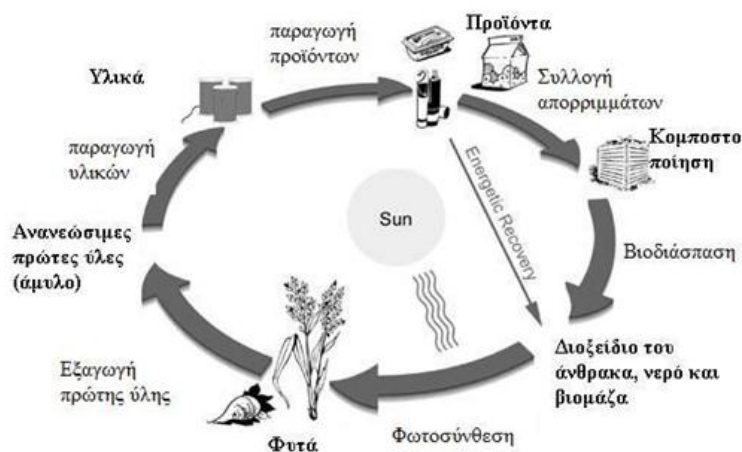
Ο όρος βιοπολυμερή αναφέρεται σε πολυμερή που παράγονται από ζωντανούς οργανισμούς και μπορεί να είναι και βιοαποικοδομήσιμα ταυτόχρονα. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μεγάλη προσπάθεια από την βιομηχανία των πλαστικών να αντικαταστήσει τα συμβατικά πολυμερή με βιοπολυμερή που συναντώνται στο περιβάλλον. Τα φυσικά πολυμερή αντικατοπτρίζουν μια τάξη πολυμερών που παράγονται από φυσικές πηγές. Συνεπώς εμφανίζονται στην φύση σαν μακρομόρια και στον όρο βιοπολυμερή συμπεριλαμβάνονται και αυτά που είναι φυσικώς ή χημικώς διαμορφωμένα [4]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη, η λιγνίνη, το μετάξι και το άμυλο. Μια άλλη κατηγορία πολυμερών είναι αυτά που προέρχονται από πολυμερή που τα μονομερή τους συναντώνται στην φύση ή προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το πολυγαλακτικό οξύ (PLA). Επίσης πολυεστέρες που προέρχονται από βακτήρια μπορούν να συμπεριληφθούν σαν βιοϋλικά αφού προκύπτουν από βακτηριακή ζύμωση τόσο όταν

συναντώνται στην φύση όσο και όταν παράγονται από την βιομηχανία. Η βιοαποικοδομησιμότητα, από την άλλη πλευρά, είναι ανεξάρτητη από τις προαναφερθείσες κατηγορίες, έτσι τα βιοδιασπώμενα πολυμερή δεν σημαίνει ότι είναι κατ'ανάγκη και φυσικής προέλευσης. [4]

Τα βιοπολυμερή μπορούν να παραχθούν με τρεις τρόπους, μέσω της μετατροπής των φυτικών σακχάρων, από μικροοργανισμούς, και από φυτικές καλλιέργειες. Σήμερα λόγω της διαθεσιμότητας και του χαμηλού κόστους παράγωγής τους, περισσότερο από το 99% των πολυμερών παράγονται με βάση το πετρέλαιο. Ωστόσο, εταιρείες και οργανισμοί, που επενδύουν όλο και περισσότερο στον τομέα αυτό, κατάφεραν να τα αναπτύξουν και πλέον τα βιοπολυμερή μπορούν να εξωθηθούν, να εμφυσηθούν, να μορφοποιηθούν, να χυτευθούν με έγχυση, και να επικαλυφθούν με άλλα υλικά.[4,5]

1.2.2 Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών

Η κεντρική ιδέα των βιοδιασπώμενων πλαστικών ξεκινάει από τον κύκλο ζωής της φύσης. Ο κύκλος ζωής των βιοδιασπώμενων πολυμερών μοιάζει με τον κύκλο ζωής των φύλλων των δέντρων. Τα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή ξεκινούν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, φυτικές συνήθως, όπως το άμυλο, αλλά και ζωικές, όπως το κολλαγόνο και η χιτίνη. Από τις πρώτες ύλες παράγονται τα υλικά, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε προϊόντα. Τα προϊόντα, μετά το τέλος της χρήσης τους απορρίπτονται και συγκεντρώνονται σε χώρους κομποστοποίησης, όπου και βιοδιασπώνται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα. Τα συστατικά αυτά στη συνέχεια, με τη βοήθεια της φωτοσύνθεσης, συντελούν στη δημιουργία νέων φυτών και ο κύκλος ζωής των βιοδιασπώμενων πολυμερών συνεχίζεται.[6]



Εικόνα 1.3: Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

1.2.3 Αποικοδόμηση

Η διαδικασία της αποικοδόμησης ενεργοποιείται όταν το υλικό εκτεθεί σε συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η UV ακτινοβολία, η θερμότητα, το μηχανικό στρες και η υγρασία. Όταν οι συνθήκες αυτές προσδιορίζονται συγκεκριμένα ως βιολογικοί παράγοντες, τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται ως βιοαποικοδομήσιμα ή βιοδιασπώμενα. Ένας από τους στόχους της ερευνητικής κοινότητας είναι η παρασκευή νέων «πράσινων» υλικών που θα χρησιμοποιούνται σε συσκευασίες. Αυτά τα υλικά αφενός θα κατέχουν μια σειρά ιδιοτήτων, τέτοια ώστε να εξυπηρετούν το σκοπό για τον οποίο προορίζονται και αφετέρου μετά την χρήση τους να απορρίπτονται στο περιβάλλον μειώνοντας το πρόβλημα της ρύπανσής του, αφού θα μπορούν να αποικοδομηθούν από την ίδια τη φύση σε ικανοποιητικό ή και ελεγχόμενο χρονικό διάστημα. [1,7]

Με τον όρο «βιοδιάσπαση» εννοούμε τη διάσπαση που πραγματοποιείται μέσω βιολογικών διεργασιών, κυρίως μέσω ζυμώνσεων από μικροοργανισμούς, όπως τα βακτήρια και οι μύκητες. Η βιοδιάσπαση έχει ως αποτέλεσμα συγκεκριμένες αλλαγές στη χημική δομή του υλικού καθώς και στις μηχανικές του ιδιότητες.[8] Βιοδιασπώμενα πλαστικά ορίζονται ως τα πλαστικά των οποίων η διάσπαση προκύπτει φυσικά από την ενζυματική επίδραση ζωντανών οργανισμών, δηλαδή μικροοργανισμών, μυκήτων και άλγης. Τελικά προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι: το διοξείδιο του άνθρακα, το νερό, τα ανόργανα συστατικά, οι υδρογονάνθρακες, το μεθάνιο και η παραγωγή βιομάζας κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Η αερόβια διάσπαση προκύπτει παρουσία οξυγόνου ενώ η αναερόβια απουσία οξυγόνου.

Προκειμένου να θεωρείται ένα πολυμερές ως βιοδιασπώμενο, θα πρέπει να καθορίζεται εκ των προτέρων ο χρόνος βιοδιάσπασής του. Ο βαθμός βιοδιάσπασης μετριέται με πιστοποιημένα τεστ και υπολογίζεται από την ποσότητα του άνθρακα που προκύπτει από την διαδικασία διάσπασης, ενώ η τοξικότητα των προϊόντων της βιοδιάσπασης υπολογίζεται από δοκιμές τοξικότητας που χρησιμοποιούν φυτά και ζώα ευαίσθητα σε τοξικές ουσίες.[8] Ο ρυθμός βιοδιάσπασης εξαρτάται άμεσα από τη γεωμετρία του προϊόντος, από την ανά όγκο επιφάνειά του και το πορώδες του. Για παράδειγμα, οι μεμβράνες διασπώνται γρηγορότερα από ότι τα πιάτα και οι συσκευασίες φαγητού. Όταν τα συνθετικά πολυμερή έχουν στην κύρια αλυσίδα τους μόνο άτομα άνθρακα (πολυμερή προσθήκης), δεν βιοδιασπώνται. Τα μόνα συνθετικά πολυμερή που μπορεί να βιοδιασπώνται είναι τα πολυμερή συμπύκνωσης. Τα συνθετικά πολυμερή συμπύκνωσης βιοδιασπώνται με ρυθμό που εξαρτάται από την ομάδα που περιλαμβάνουν στην αλυσίδα τους (εστέρες > αιθέρες > αμίδια), τη μορφολογία (άμορφα > κρυσταλλικά), το μοριακό βάρος (χαμηλότερο > ψηλότερο) ενώ τα υδρόφιλα βιοδιασπώνται πιο γρήγορα από τα υδρόφοβα.

1.2.4 Κομποστοποίηση

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

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

Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία είναι πολλά και σημαντικά, τόσο σε προσωπικό όσο και σε συλλογικό επίπεδο. Αρκετά βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν την ιδιότητα να διασπώνται μέσω κομποστοποίησης. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται σοβαρή μείωση του όγκου των απορριμμάτων σε χώρους υγειονομικής ταφής, ενώ απαλλάσσεται το περιβάλλον από επιβλαβή υλικά. Αυτόματα περιορίζεται η ατμοσφαιρική ρύπανση. Επιπλέον, κάθε νοικοκυριό διαχειρίζεται τα απορρίμματά του και συγχρόνως παράγει μια εξαιρετικής ποιότητας τροφή για τον κήπο και τις καλλιέργειές του. Το σύστημα διαχείρισης των οργανικών αποβλήτων αλλά και των υλικών που έχουν αυτή την ιδιότητα, εφαρμόζεται σε αρκετές χώρες της Ευρώπης και της Αμερικής, ενώ γίνονται προσπάθειες να υιοθετηθεί και στην Ελλάδα. Τα *κομποστοποιήσιμα πολυμερή* (*compostable polymers*) ξεχωρίζουν από το σήμα που φέρουν και που δόθηκε από τους Διεθνείς Οργανισμούς Πιστοποίησης Ποιότητας ASTM και CEN.[6]



Εικόνα 1.4: Σήμα κομποστοποίησης στα προϊόντα

1.2.5 Διαχείριση αποβλήτων πολυμερών

Τα πολυμερή και τα πλαστικά προϊόντα κατασκευάστηκαν με σκοπό να είναι ανθεκτικά, προσδίδοντάς τους ιδιαίτερες ιδιότητες ώστε να αντέχουν τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Τις τελευταίες όμως δεκαετίες και με την αυξανόμενη χρήση των πολυμερικών υλικών έχει αρχίσει να δημιουργείται το πολύ σημαντικό πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Τα υπολείμματα των βιομηχανικών πολυμερών, τα απόβλητα των βιοτεχνικών και αστικών χρήσεων και τα οικιακά πλαστικά σκουπίδια έχουν δημιουργήσει πολλαπλά προβλήματα ρύπανσης. Στη δεκαετία του 1990 τα πλαστικά απορρίμματα αποτελούσαν ένα σημαντικό ποσοστό των συνολικών αποβλήτων. Σύμφωνα με στατιστικές η παραγωγή πλαστικού αυξάνεται μαζί με το ΑΕΠ (Ακαθάριστο Εγχώριο Προϊόν) και συνοδεύεται από σχετική συνολική αύξηση της παραγωγής πλαστικών αποβλήτων κατά 5,7 εκατ. τόνους (23%) την περίοδο από το 2008 έως το 2015. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην αύξηση κατά 24% στον κλάδο των συσκευασιών που εντάσσεται σε μια αδιάλειπτη τάση αύξησης των πλαστικών αποβλήτων στην Ευρώπη. Με την απουσία βελτιωμένου σχεδιασμού προϊόντων και μέτρων βελτιωμένης διαχείρισης των αποβλήτων, τα πλαστικά απόβλητα θα αυξάνονται στην ΕΕ όσο αυξάνεται και η παράγωγή τους.

Μετά τη διάθεσή τους στο περιβάλλον, ιδίως στο θαλάσσιο περιβάλλον, τα πλαστικά απόβλητα μπορούν να παραμείνουν για εκατοντάδες έτη. Το παραθαλάσσιο και θαλάσσιο περιβάλλον και οι υδρόβιοι οργανισμοί υφίστανται βλάβες από τα 10 εκατομμύρια τόνους απορριμμάτων που εναποτίθενται ετησίως (κυρίως πλαστικών). Όλα αυτά καταλήγουν στους ωκεανούς και τις θάλασσες της Γης μετατρέποντάς το υδρόβιο περιβάλλον ως την μεγαλύτερη χωματερή πλαστικών. Το μέγεθος των κηλίδων από απόβλητα στον Ατλαντικό και τον Ειρηνικό Ωκεανό υπολογίζεται σε 100 εκατ. τόνους, εκ των οποίων το 80% είναι πλαστικά. Τα θαλάσσια είδη κινδυνεύουν είτε να παγιδευτούν σε υπολείμματα πλαστικού είτε να τα εντάξουν στην τροφική τους αλυσίδα. Το μεγαλύτερο μέρος των υπολειμμάτων πλαστικού καταλήγει στον βυθό της θάλασσας [9].

Έντονη ανησυχία προκαλούν τα μικρά και λεπτά σωματίδια (που αποκαλούνται μικροπλαστικά) που προκύπτουν από δεκαετίες φωτοαποικοδόμησης και μηχανικής διάβρωσης. Είναι πανταχού παρόντα και φτάνουν ακόμη και στις πιο απομακρυσμένες περιοχές [10], με τη συγκέντρωσή τους στο νερό να είναι ενίοτε υψηλότερη και από αυτήν του πλαγκτού. Όταν αυτά τα μικροπλαστικά και τα χημικά πρόσθετα που περιέχονται στο υδρόβιο περιβάλλον καταναλώνονται σε μεγάλες ποσότητες από τη θαλάσσια πανίδα, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να μολύνουν την τροφική αλυσίδα μέσω της αλληλεπίδρασης θηρευτή-θηράματος.

Η ανεπαρκής διαχείριση των αποβλήτων στην ξηρά, και συγκεκριμένα τα οριακά ποσοστά ανάκτησης των πλαστικών αποβλήτων, επεκτείνει το πρόβλημα της θαλάσσιας ρύπανσης, και γίνεται ένα από τα σημαντικότερα αναδυόμενα περιβαλλοντικά ζητήματα παγκοσμίως. Σύμφωνα με τους εμπειρογνώμονες, το 80% περίπου των θαλάσσιων πλαστικών αποβλήτων προέρχονται από την ξηρά.

Οι σημαντικότερες χερσαίες πηγές θαλάσσιων πλαστικών απορριμμάτων φαίνεται να είναι οι εξής: οι εκβολές πλημμυρικής απορροής, οι υπερχειλιστές όμβριων υδάτων, τα απορρίμματα σχετιζόμενα με τον τουρισμό, οι παράνομες απορρίψεις, οι βιομηχανικές δραστηριότητες, η ακατάλληλη μεταφορά, τα καταναλωτικά καλλυντικά προϊόντα, τα συνθετικά μέσα αμμοβολής ή οι πολυεστερικές και ακρυλικές ίνες που προκύπτουν από το πλύσιμο των ρούχων. Πλαστικά σφαιρίδια απαντώνται στους περισσότερους από τους ωκεανούς της Γης, ακόμα και σε μη βιομηχανοποιημένες περιοχές όπως ο νοτιοδυτικός Ειρηνικός. [11]

Πλέον, η εξοικονόμηση πόρων για την παραγωγή νέων αλλά και υπαρχόντων υλικών αποτελεί μια βασική απαίτηση των σύγχρονων κοινωνιών. Για την βελτίωση της αποδοτικότητας των πόρων θα πρέπει να βρεθούν πιο βιώσιμα πρότυπα παραγωγής πλαστικού και να γίνει καλύτερη διαχείριση πλαστικών απόβλητων, ιδίως θα πρέπει να επιτευχθούν υψηλότερα ποσοστά ανακύκλωσης. Έτσι θα μπορούσαν να συμβάλλουν στη μείωση των εισαγωγών των πρώτων υλών καθώς και στη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Επί του παρόντος, τα πλαστικά παράγονται σχεδόν αποκλειστικά από το πετρέλαιο και στην παραγωγή πλαστικού αντιστοιχεί το 8% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου, με το 4% του ποσοστού αυτού να αφορά τα πλαστικά ως πρώτη ύλη και το 3-4% ως ενέργεια για διεργασίες μεταποίησης.[12]

Για τα διάφορα είδη πολυμερών και πλαστικών υπάρχουν διαφορές στο είδος της ανακύκλωσης και της χρήσης τους. Ο πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας PET χρησιμοποιείται στα μπουκάλια και στα φιλμ λόγω της σκληρότητας, της διαφάνειας του, και των εξαιρετικών ιδιοτήτων φραγμού που εμφανίζει. Επίσης, είναι πολύ ανθεκτικό στην οξείδωση και δεν απαιτεί πρόσθετα. Το πρόβλημα ρύπανσης που εμφανίζει είναι κατά την ανακύκλωση, για το λόγο αυτό το ανακυκλωμένο υλικό χρησιμοποιείται και αλλού αντί για δοχεία νερού και τροφίμων. Μία εναλλακτική λύση της ανακύκλωσης των απορριμμάτων PET είναι η υδρόλυση στο μονομερές και επαναχρησιμοποίηση του. Το

PVC χρησιμοποιούνταν στη συσκευασία τροφίμων και ποτών αλλά λόγω των προσθέτων και σταθεροποιητών που περιείχε, η χρήση του έχει μειωθεί σημαντικά.

Ανακυκλωμένο PVC μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε δευτερεύουσες χρήσεις και για αντικείμενα όπου η τοξικότητα δεν παίζει ρόλο. Το πολυστυρόλιο (PS) είναι σκληρό και διαφανές. Το συμπολυμερές του όμως με βουταδιένιο και άλλα μονομερή χρησιμοποιείται σε υλικά συσκευασίας. Το πολυστυρόλιο οξειδώνεται και θραύεται σχετικά εύκολα. Στις συσκευασίες χρησιμοποιείται επίσης ως αφρώδες υλικό για την προστασία των προϊόντων από μηχανικές καταπονήσεις. Οι χρήσεις αυτές του προσδίδουν ένα σημαντικό ποσοστό των πλαστικών απορριμμάτων. Αλλά σε αντίθεση με το PVC και τις πολυολεφίνες, μπορεί να πυρολυθεί (αποπολυμερισθεί) στο μονομερές του και να ξαναχρησιμοποιηθεί. Το πολυπροπυλένιο (PP) χρησιμοποιείται σε φιλμ, δοχεία και άλλα πλαστικά υλικά. Οξειδώνεται εύκολα λόγω της μεθυλικής ομάδας που φέρει. Επίσης χρησιμοποιείται και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Εάν το PP παρασκευασθεί με τα κατάλληλα πρόσθετα που δεν παρεμποδίζουν την ανακύκλωσή του, τότε είναι εύκολο να ανακυκλωθεί στο μεγαλύτερο ποσοστό του. [13]

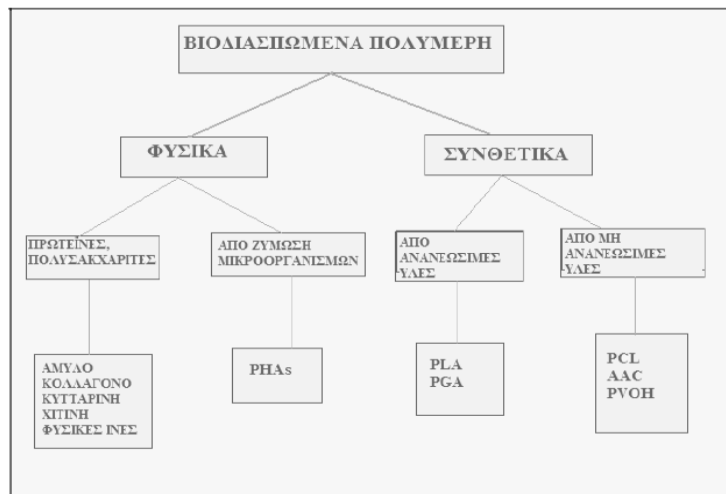
Τέλος, το πολυαιθυλένιο (PE) έχει πολλαπλές χρήσεις και κατέχει ένα σημαντικό ποσοστό των πλαστικών απορριμμάτων. Το ανακυκλωμένο πλαστικό δεν έχει φτωχές ιδιότητες σε σχέση με το αρχικό πολυμερές. Η ανακύκλωση των πολυμερών και των πλαστικών απορριμμάτων έχει γίνει στόχος πολλών ερευνών. Σε πολλές χώρες έχουν καθιερωθεί διάφορα πρακτικά συστήματα και τρόποι συλλογής και ανακύκλωσης πλαστικών. Ένα μέρος των πλαστικών απορριμμάτων σε χώρες όπως η Ιαπωνία, καίγονται σε υψηλές θερμοκρασίες με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η καύση όμως των πλαστικών παράγει ρύπους και διοξίνες (ιδιαίτερα από τα χλωριωμένα πολυμερή) και απαιτεί ισχυρά φίλτρα και ειδικές θερμοκρασίες καύσης. Σε άλλα συστήματα τα απορρίμματα πολυμερικών υλικών αναμιγνύονται με καύσιμα και πυρολύονται σε υψηλές θερμοκρασίες, απουσία αέρα, προς τα μονομερή τους ή άλλα απλά οργανικά μόρια (αιθυλένιο, προπένιο κλπ) που μπορούν χρησιμοποιηθούν ως χημικές πρώτες ύλες. Σε άλλες διεργασίες τα πλαστικά απορρίμματα μπορούν να μετατραπούν με πυρόλυση σε υγρούς ή αέριους υδρογονάνθρακες, και να χρησιμεύσουν ως καύσιμα.[13]

1.2.6 Ταξινόμηση βιοδιασπώμενων πολυμερών

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

- Φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή
- Συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή

Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή χωρίζονται στα πολυμερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και στα πολυμερή που προέρχονται από πετροχημικές πρώτες ύλες.



Εικόνα 1.5: Κατάταξη βιοδιασπόμενων πολυμερών

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

Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες είναι πλαστικά τα οποία παράγονται από ανεξάντλητες πρώτες ύλες αλλά μέσω χημικών διεργασιών. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, οι οποίες προκύπτουν μέσω μικροβιακής δράσης, με κυριότερο εκπρόσωπο το PLA. Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πλαστικά από πετροχημικές πρώτες ύλες προέρχονται από το πετρέλαιο, έχοντας όμως την ιδιότητα της πλήρους βιοδιάσπασης. Συνθετικά βιοδιασπώμενα πλαστικά πετροχημικής προέλευσης είναι η πολυκαπρολακτόνη ή PCL, η πολυβινυλική αλκοόλη ή PVOH, οι αλειφατικοί αρωματικοί πολυεστέρες AAC και άλλα. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή και ως σύνθετα με ενίσχυση φυσικών ινών (λινάρι, κάνναβη) για τη δημιουργία πλήρως βιοδιασπόμενων σύνθετων και αντικατάστασης των πολυμερικών μητρικών φάσεων και ινών ενίσχυσης, όπως τα υαλονήματα.

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

- τα πολυμερή ζωικής προέλευσης (κολλαγόνο),
- φυτικής προέλευσης (αμυλούχα),
- θαλάσσιας προέλευσης (χιτίνη),
- μικροβιακής προέλευσης (PLA, PHAs) και
- πετροχημικής προέλευσης (PCL, PVOH, AAC) [6]

1.2.7 Ιδιότητες – Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών

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

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

Πίνακας 1.1: Φυσικές & Μηχανικές ιδιότητες των κυριότερων βιοδιασπώμενων πολυμερών υλικών

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

Παρακάτω θα αναφερθούμε σε κάποιες χαρακτηριστικές εφαρμογές των βιοδιασπώμενων πολυμερών υλικών.

- Ιατρικά/οδοντιατρικά εμφυτεύματα
- Χειρουργική αποκατάσταση (ράμματα, πλάκες αποκατάσταση, βίδες)
- Επίδεσμοι τραυμάτων/πληγών
- Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό
- Αγροτικές και κτηνιατρικές εφαρμογές
- Συσκευασία τροφίμων
- Προϊόντα φαγητού μιας χρήσεως
- Σακούλες σκουπιδιών
- Είδη υγιεινής
- Υφάσματα/ρουχισμός
- Αυτοκινητοβιομηχανία[14]



Εικόνα 1.6: Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών

1.2.8 Μειονεκτήματα βιοδιασπώμενων πολυμερών

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

Ένα από τα μειονεκτήματα που είναι πιθανό να δημιουργηθούν είναι το γεγονός ότι τα συστήματα διαχείρισης κομποστοποιήσιμων απορριμμάτων είναι ανεπαρκή. Τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά, κατά τη διάσπασή τους στους χώρους υγειονομικής ταφής παράγουν μεθάνιο και με τον τρόπο αυτό συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Για το διαχωρισμό των βιοδιασπώμενων πολυμερών από τα συνθετικά πλαστικά χρησιμοποιούνται τεχνολογίες, όπως η υπέρυθη ακτινοβολία. Επιπλέον, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες συμβάλουν στην επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου διότι μετατρέπουν τον άνθρακα των πετροχημικών πρώτων υλών σε διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα κατά τη βιοδιάσπασή τους. Ακόμη, τα παραπροϊόντα από τη διάσπαση των πλαστικών, όπως χρώματα, καταλύτες, πλαστικοποιητές, εφόσον δεν είναι βιοδιασπώμενα, είναι πιθανό να μεταφερθούν στο περιβάλλον και να μολύνουν τους οργανισμούς οι οποίοι είναι εκτεθειμένοι σε αυτά. Το φαινόμενο των ρύπων στο περιβάλλον είναι δύσκολο να εξαλειφθεί εξαιτίας του γεγονότος ότι και τα βιοδιασπώμενα πλαστικά χρειάζονται χρόνο για να απορροφηθούν από το περιβάλλον. Υπάρχει μάλιστα το ενδεχόμενο το φαινόμενο να ενταθεί από την πεποίθηση ότι τα βιοδιασπώμενα υλικά «εξαφανίζονται» αμέσως.

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

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

Τέλος, υπάρχει έλλειψη πρωτοκόλλων και πιστοποιήσεων παγκόσμιας αποδοχής, που επιβραδύνει την αναγνώριση και χρήση τους από το κοινό ενώ δεν έχουν δοθεί ακόμα τα κατάλληλα κίνητρα για την προώθηση των «φιλικών» προς το περιβάλλον πλαστικών.

[6]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗ ΜΗΤΡΑ

(ECOVIO, PLA, PBAT)

2.1 Ecovio

2.1.1 Εισαγωγή

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή αποτελούν εναλλακτική επιλογή των συνηθισμένων πλαστικών σε εφαρμογές όπου η λειτουργική ιδιότητα της βιοδιάσπασης αποτελεί πλεονέκτημα. Η εταιρία BASF παράγει πλήρως βιοδιασπώμενους αλειφατικούς-αρωματικούς πολυεστέρες με την εμπορική ονομασία Ecoflex. Με τη χρήση ανανεώσιμων υλικών στην παραγωγή του Ecoflex ή στη μίξη του με άλλα βιοπολυμερή όπως το PLA, προκύπτουν βιοδιασπώμενα πλαστικά με πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Η μίξη Ecoflex και PLA κυκλοφορεί στο εμπόριο με την ονομασία Ecovio. Το Ecovio συνδυάζει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες με πλήρη βιοδιάσπαση ώστε να αποτελεί σε συγκεκριμένες εφαρμογές εναλλακτική επιλογή γνωστών πλαστικών όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυστυρένιο. Το εύρος των εφαρμογών είναι μεγάλο: Τσάντες απορριμάτων, τσάντες αγορών, σακούλες αγροτικού λιπάσματος, φιλμ περιτυλίγματος, ενισχυμένο χαρτί και συσκευασίες φαγητού.

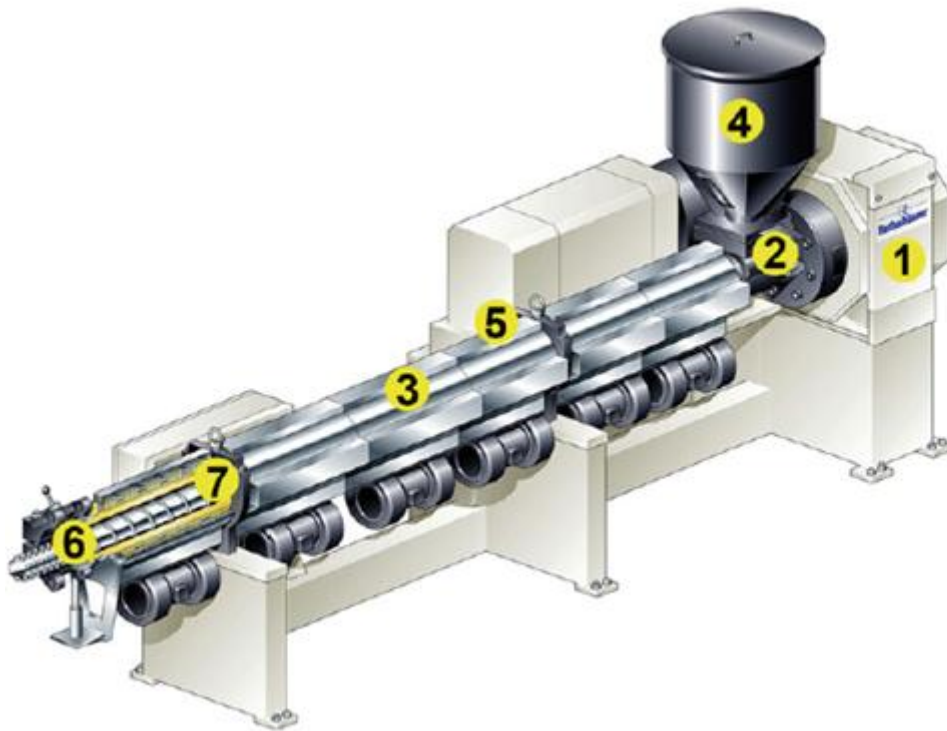
Το Ecovio μετά τη βιοδιάσπασή του αφήνει πίσω διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ενέργεια και βιομάζα. Δεν χρειάζεται κάποιο πρόσθετο για τη βιοδιάσπασή του και δεν αφήνει τοξικά υπολείμματα. [9,10]

4.1.2 Εξέλαση

Η εξέλαση είναι η διαδικασία μετατροπής των κόκκων των βιοδιασπώμενων πολυμερών και των προσθέτων τους σε τελικά προϊόντα όπως φύλλα, σωλήνες, φιλμ, ταινίες κλπ αφού πρώτα λιώσουν. Η εξέλαση μονής βίδας είναι η πιο διαδεδομένη διαδικασία μετατροπής των βιοδιασπώμενων πλαστικών.

Το μηχάνημα που χρησιμοποιείται συνήθως ονομάζεται extruder. Οι κόκκοι του θερμοπλαστικού πολυμερούς εισάγονται στη χοάνη στην κατάλληλη δοσολογία. Έπειτα οι κόκκοι μεταφέρονται στη βίδα όπου αφαιρείται ο αέρας και πυκνοποιούνται ώστε τελικά να λιώσουν εξαιτίας της εξωτερικής θέρμανσης. Εντός του extruder μπορεί να υπάρχει και μια αντλία κενού ώστε να μειωθεί αποτελεσματικά η υγρασία στο μίγμα. Ειδικότερα για το Ecovio είναι απαραίτητο να πετύχουμε μια θερμοκρασία 165-190 C. Οι περιορισμοί των βιοδιασπώμενων πολυμερών μας οδηγεί στο να επιλέξουμε τον κατάλληλο extruder.

Εξαιτίας της ασυμβατότητας των συνήθων πολυμερών σε σχέση με τα βιοδιασπώμενα θα πρέπει να αναπτυχθεί προηγουμένως με κατάλληλη διαδικασία κάθαρσης. Εξαιτίας της ευαισθησίας στην υγρασία των βιοδιασπώμενων πολυμερών θα πρέπει πρώτα να γίνει αφύγρανση ή να επιλεγεί κατάλληλος extruder που να αποβάλλει τα πτητικά συστατικά. Τέλος, μεγάλες δυνάμεις διάτμησης και ζώνες στασιμότητας θα πρέπει να αποφεύγονται κατά τη διαδικασία καθώς τα βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι ευαίσθητα σε θερμική διάσπαση.[9]



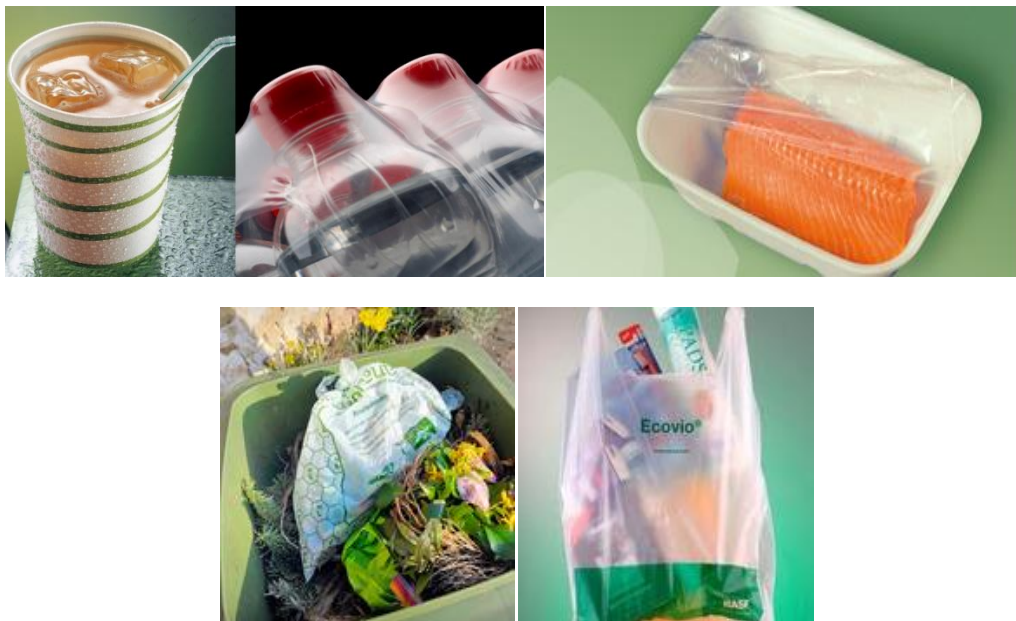
Εικόνα 2.1: Ένας τυπικός extruder



Εικόνα 2.2: Κόκκοι Ecovio

2.1.3 Εφαρμογές

Σ αυτή την παράγραφο περιγράφονται κάποιες από τις εφαρμογές αλλά και ποιες ιδιότητες πρέπει να πληρεί το Ecovio σαν βάση για να είναι λειτουργικές. Οι σακούλες απορριμάτων πρέπει να είναι βιοδιασπώμενες. Εκτός των μηχανικών ιδιοτήτων τους πρέπει να έχουν πάχος 15-30 μm. Παρά το μικρό τους πάχος είναι απαραίτητο να μπορεί η σακούλα να χρησιμοποιηθεί στη φάση συλλογής των απορριμάτων για 3-4 μέρες σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς να εμφανίσει τρύπες κατά τη βιοδιάσπαση ενώ θα πρέπει να έχει θερμοκρασιακή αντοχή για μεταφορά και αποθήκευση έως και 60 C. Όσον αφορά τις τσάντες αγορών, είναι απαραίτητο να μπορούν να μεταφέρουν 1000 φορές το βάρος τους, να έχουν ανθεκτικότητα στο σκίσιμο για να μπορούν να μεταφέρουν συσκευασίες υγρών, να είναι λεπτές 10-20μm, να είναι εκτυπώσιμες για όμορφη παρουσίαση αλλά και να μπορούν κατόπιν να χρησιμοποιηθούν σαν σακούλες απορριμάτων. Το φιλμ περιτυλίγματος χρησιμοποιείται για να συνδυάσει πολλά προϊόντα πώλησης σε μία συσκευασία όπως για παράδειγμα 6 μπουκάλια νερού. Τα προϊόντα πακετάρονται σε ένα κομμάτι φιλμ το οποίο θερμαίνεται πέρα από το σημείο που λιώνει για περιορισμένο διάστημα και σμικρύνεται. Οι δυνάμεις του φιλμ πρέπει μετά τη χαλάρωση να παραμείνουν αρκετά ισχυρές ώστε τα προϊόντα να μπορούν να αποθηκευθούν και να μεταφερθούν. Στις συσκευασίες τροφίμων η θερμοκρασία κατά τη μεταφορά και αποθήκευση των συσκευασιών δεν θα πρέπει να ξεπεράσει τους 70 C καθώς επίσης καμιά κλειστή συσκευασία δεν πρέπει να αποθηκευτεί για διάστημα μεγαλύτερο των 12 μηνών. Τέλος τα βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται και σε εφαρμογές που δε μας ενδιαφέρει η βιοδιάσπαση όπως σε ίνες υφασμάτων και σε μέρη ηλεκτρονικών κυκλωμάτων.[9,10]



Εικόνα 2.3: Σύγχρονες εφαρμογές από Ecovio

2.2 PLA (Πολυγαλακτικό οξύ)

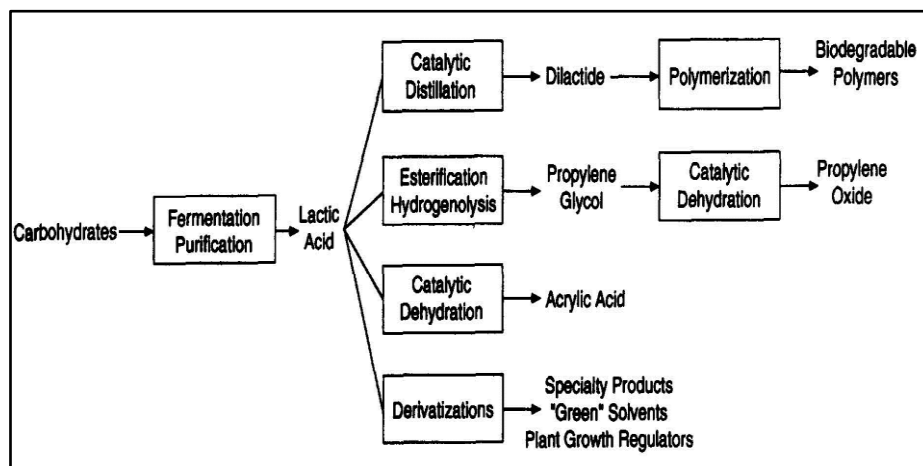
2.2.1 Εισαγωγή

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

Παρά τον μοναδικό συνδυασμό χαρακτηριστικών του, η εμπορική βιωσιμότητα του έχει περιοριστεί από το υψηλό κόστος παραγωγής του. Μέχρι και σήμερα, το PLA δεν έχει αντικαταστήσει επιτυχώς τα πολυμερή που έχουν ως βάση το πετρέλαιο στις εμπορεύσιμες εφαρμογές και η χρήση του περιορίζεται κυρίως σε ιατρικές εφαρμογές, όπως τα χειρουργικά ράμματα. [2,3]

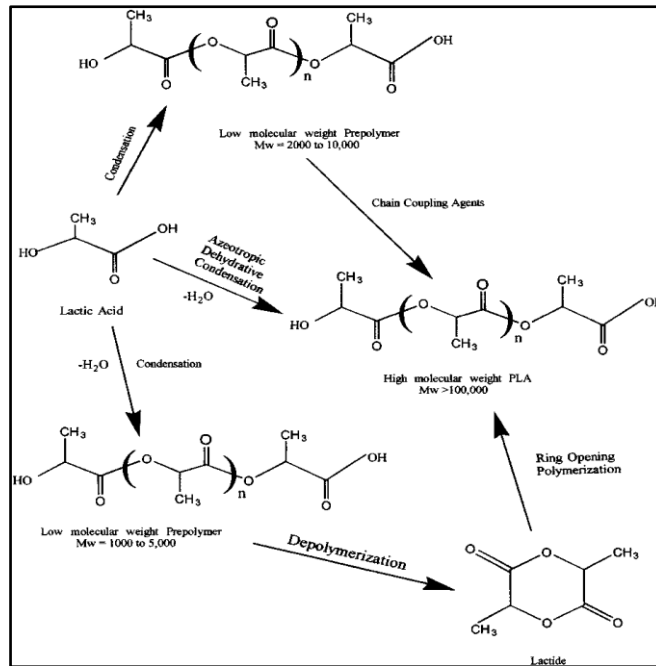
2.2.2 Σύνθεση PLA

Το βασικό συστατικό για τη σύνθεση του πολυγαλακτικού οξέος είναι το γαλακτικό οξύ. Πρόκειται για ένα αρκετά υδροδιαλυτό οξύ που θεωρείται το απλούστερο της κατηγορίας των υδροξυλικών οξέων, που αρχικά εντοπίστηκε το 1780 στο ξινισμένο γάλα. Χρησιμοποιείται σε αρκετές εφαρμογές που αφορούν τη βιομηχανία των τροφίμων αλλά και ως βασικό συστατικό για την κατασκευή βιοδιασπώμενων πολυμερών και κατασκευάζεται είτε μέσω διαδικασίας ζύμωσης υδατανθράκων είτε με χημική σύνθεση. Τα βασικά στάδια της παραγωγής του είναι η ζύμωση, η αφαίρεση κυτταρικής μάζας και πρωτεϊνών, η ανάκτηση και ο καθαρισμός του γαλακτικού οξέος, η συγκέντρωση του και τέλος η αφαίρεση χρωμάτων. Απαντάται σε δύο μορφές: Το ισομερές L(+)- το οποίο παράγεται από ανθρώπους και άλλα θηλαστικά και το εναντιομερές D(-)- το οποίο παράγεται από βακτηριακά συστήματα [3].



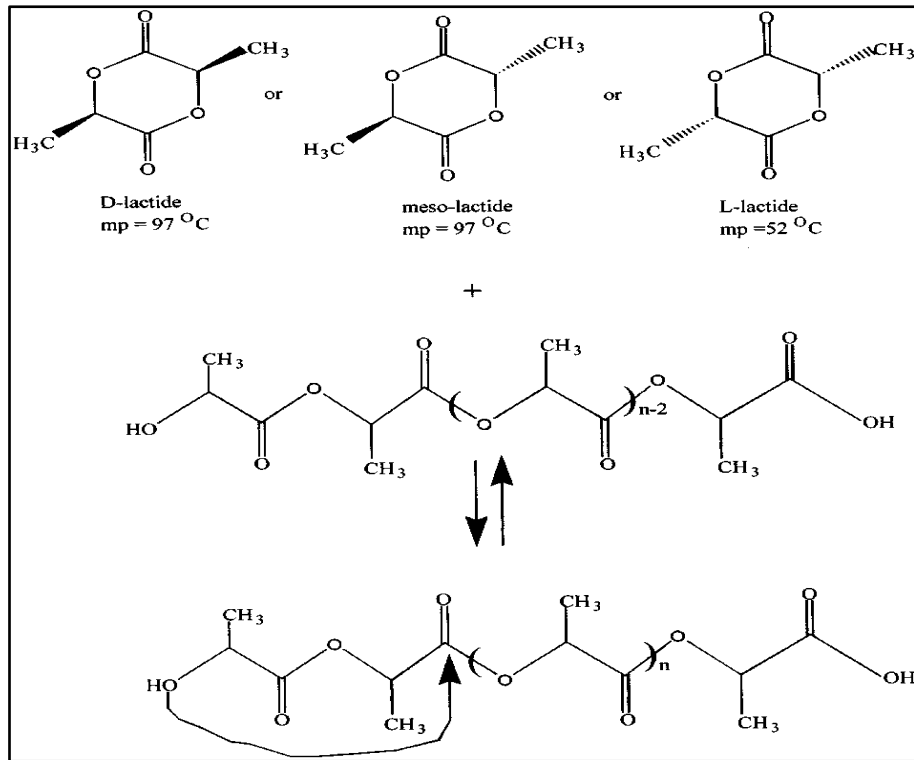
Εικόνα 2.4: Πιθανά προϊόντα από PLA και τεχνολογίες

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



Εικόνα 2.5: Μέθοδοι σύνθεσης υψηλού μοριακού βάρους PLA

Κατά τη διαδικασία πολυμερισμού με συμπύκνωση του γαλακτικού οξέος, προκύπτει ένα χαμηλού μοριακού βάρους, ψαθυρό, υαλώδες πολυμερές ανίκανο να ανταποκριθεί σε εφαρμογές έως ότου μετατραπεί με τη βοήθεια συνδετικών παραγόντων σε υψηλού μοριακού βάρους υλικό. Πρόκειται για μια καθόλου ακριβή διαδικασία όμως είναι απαραίτητη η χρήση συνδετικών παραγόντων για τη δημιουργία ανθεκτικού υλικού, κάτι που προσθέτει κόστος και περιπλοκότητα. Η δεύτερη ρουτίνα αφορά τη συλλογή, τον καθαρισμό και τον αλυσωτό πολυμερισμό της λακτόζης, για να προκύψει PLA υψηλού μοριακού βάρους ($M_w > 100.000$), παρότι αρχικά δεν ήταν αποτελεσματική μέχρι τη βελτίωση της τεχνικής καθαρισμού της λακτόζης το 1954 από τον DuPont. Η λακτόζη προκύπτει από τον αποπολυμερισμό του PLA χαμηλού μοριακού βάρους κάτω από χαμηλή πίεση και ένα μείγμα ισομερών της λακτόζης σχηματίζεται : D-λακτόζη, L-λακτόζη και μέσο-λακτόζη. Το ποσοστό των ισομερών εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την παρουσία καταλυτών. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η σύνθεση του PLA μέσω της λακτόζης [3].



Εικόνα 2.6: Σύνθεση του PLA από τη λακτόζη.

Η μέθοδος της λακτόζης ήταν η μόνη μέθοδος που έδινε καθαρό, υψηλού μοριακού βάρους PLA, μέχρι που πρόσφατα υιοθετήθηκε μια διαδικασία μέσω της οποίας το γαλακτικό οξύ αφυδατώνεται αζεοτροπικά σε έναν αντίστροφης ροής και υψηλού βρασμού διαλύτη κάτω από μειωμένη πίεση. Η συγκεκριμένη διαδικασία έδωσε πολυγαλακτικό οξύ μοριακού βάρους πάνω από 300.000 [3].

2.2.3. Ιδιότητες PLA

Το PLA μπορεί να έχει τελείως άμορφη δομή ή να παρουσιάζει κατά μέρος κρυσταλλικότητα και είναι δημοφιλές ως υλικό εξαιτίας της διαύγειας και της στιλπνότητας που το χαρακτηρίζουν. Οι ιδιότητες του εξαρτώνται από την οπτική καθαρότητα του, με το PLA 100 (100% L) να παρουσιάζει κρυσταλλικότητα που κυμαίνεται στα 45-70 % και Tm στους 180-184 °C . Η οπτική καθαρότητα του επηρεάζει το βαθμό κρυσταλλικότητας του, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, τη θερμοκρασία τήξης και την πυκνότητα του πολυμερούς που με τη σειρά τους επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού [4]. Το PLA έχει υδρόφοβη συμπεριφορά, προσφέρει στεγανότητα στην υγρασία και στις λιπαρές ουσίες των στα 1.37-1.49 g/cm³ σε καθαρά

κρυσταλλική μορφή . Η χαμηλότερη πυκνότητα του PLA συνεπάγεται μείωση του βάρους και του κόστους. Σε μετρήσεις που έχουν γίνει για το πολυγαλακτικό οξύ σε υγρή φάση προέκυψε πως είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας με έναν θερμοτικό συντελεστή διαστολής $\alpha_1 = 7.4 \cdot 10^{-40} \text{ C}^{-1}$. Η προσέγγιση έγινε από τον Witzke και φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση [2]:

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

Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε κάποιες του PLA με διαφορετική καθαρότητα

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

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

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης όπως φαίνεται στον πίνακα αυξάνει με την καθαρότητα αλλά επίσης αυξάνει και με την αύξηση του μοριακού βάρους. Επίσης επηρεάζεται και από τον προσανατολισμό και τη φυσική γήρανση του υλικού. Ο Witzke εκτίμησε τις θερμοκρασίες για το PLA L μορφής, το PLA D-L μορφής και το poly(meso-lactide) το οποίο παράγεται από το ισομερές μεσο-λακτόζη [2]. Οι θερμοκρασίες εκτιμήθηκαν σε 61°, 53° και 46° αντίστοιχα. Επίσης ανέπτυξε μια από τα ισομερή L-λακτόζη και μέσο-λακτόζη (poly(L-lactide-co-mesolactide)):

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

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

Όσον αφορά το βαθμό κρυσταλλικότητας του PLA χρησιμοποιείται η σχέση

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

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

Οι μηχανικές ιδιότητες του PLA εξαρτώνται κυρίως από το μοριακό του βάρος και την κρυσταλλικότητα του. Αυτός είναι και ο λόγος που στη βιβλιογραφία οι μηχανικές ιδιότητες του παρουσιάζουν μεγάλο εύρος, καθώς και από το ότι είναι εύκολο να ελεγχούν με τη μεταβολή της χημικής του σύνθεσης. Το μέτρο ελαστικότητας του κυμαίνεται στα 2-4 GPa, το όριο διαρροής στα 53-70 MPa και η αντοχή σε εφελκυσμό στα 44-66 MPa [5]. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται συγκριτικές μετρήσεις για προσανατολισμένο και μη PLA καθώς και μηχανικές ιδιότητες για L-PLA και D,L-PLA [3].

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

Πίνακας 2.2: Μηχανικές ιδιότητες προσανατολισμένου και μη PLA

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

Πίνακας 2.3: Μηχανικές ιδιότητες L-PLA & D,L-PLA

2.2.4. Εφαρμογές PLA

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

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

Μία σημαντική εφαρμογή η οποία άρχισε να παίρνει διαστάσεις από το 1995 και μετά είναι τα βιοδιασπώμενα ράμματα τα οποία πλεονεκτούν στο ότι απορροφώνται σταδιακά από τον οργανισμό και δε χρειάζεται αφαίρεση τους. Διακρίνονται σε πεπλεγμένα ράμματα τα οποία είναι εύκαμπτα, και σε μονοϊνικά τα οποία είναι πιο σκληρά. Η επιλογή βασίζεται στην αντοχή που απαιτεί η εφαρμογή. Τα πρώτα ράμματα από βιοαποικοδομήσιμο υλικό ήταν τα Dexon κατασκευασμένα από PGA [6,7].



Εικόνα 2.7: Ράμματα από PLA

Ο τομέας της ελεγχόμενης μεταφοράς φαρμάκου στον οργανισμό, είναι ένας ακόμα ιατρικός τομέας όπου τα βιοδιασπώμενα πολυμερή και κυρίως το PLA και το PGA βρίσκουν πολύ επιτυχημένα εφαρμογή. Η χρήση τους ως περίβλημα για τη μεταφορά του φαρμάκου επιμηκύνουν τη δράση του και δεν απαιτείται αφαίρεση τους μόλις

σταματήσει η λειτουργία τους. Η βιοσυμβατότητα τους και η μηχανική αντοχή τους πληρούν τις απαιτήσεις της εφαρμογής. Λειτουργούν ως πολυμερικά συστήματα πλαισίου όπου διαχέουν το φάρμακο στον οργανισμό με μειωμένη ροή με την πάροδο του χρόνου και διασπώνται επιφανειακά. Επίσης λειτουργούν ως μεμβράνες αποθήκευσης του φαρμάκου και το διαχέουν με συνεχή ρυθμό στον οργανισμό. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η διάσπαση του πολυμερούς πραγματοποιείται ομοιόμορφα.

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



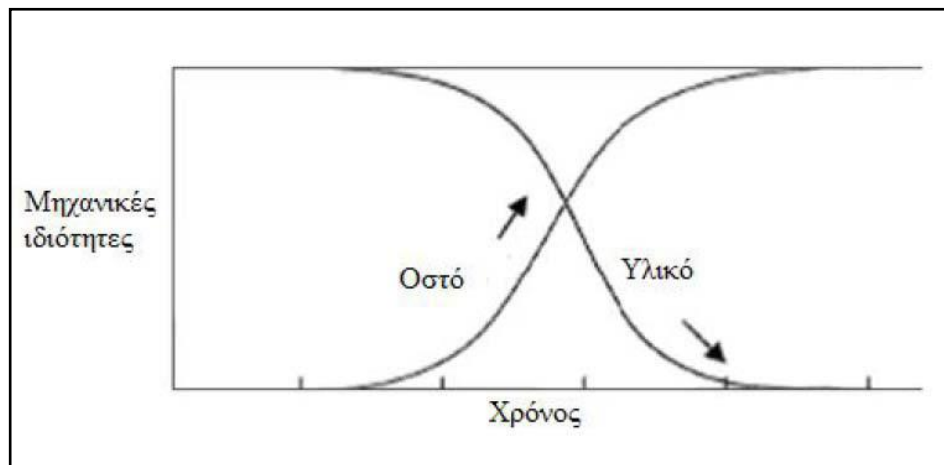
Εικόνα 2.8: PLA για αποκατάσταση δέρματος

Όσον αφορά τα εμφυτεύματα που χρησιμοποιούνται στην ορθοπεδική, οι περιορισμοί που επέβαλαν τα άκαμπτα και ανθεκτικά μεταλλικά υλικά, οδήγησαν στη χρήση βιοδιασπώμενων πολυμερών όπως το PLA, το PGA και τα συμπολυμερή τους. Παρότι τα μεταλλικά εμφυτεύματα ήταν βιοσυμβατά, οδηγούσαν σε προβλήματα στην υγεία του ασθενούς, όπως οστεοπόρωση, και δε μπορούσαν να προσαρμοστούν σε αλλαγές στη φυσιολογία ή να αφομοιωθούν με το χρόνο καθότι ανόργανα. Έτσι σχεδιάστηκαν αρκετά κρυσταλλικά πολυμερή ώστε να έχουν υψηλή μηχανική αντοχή για την κατασκευή εμφυτευμάτων όπως λάμες και βίδες, και με σημαντικότερο πλεονέκτημα τη διάσπαση στον οργανισμό [7].



Εικόνα 2.9: Εμφυτεύματα – βίδες κατασκευασμένα από PLA

Το κυριότερο πρόβλημα των μεταλλικών εμφυτευμάτων είναι η μεταφορά τάσης από το οστό στο εμφύτευμα με αποτέλεσμα την ατροφία του οστού. Επίσης η συσσώρευση μετάλλων οδηγεί σε οξείδωση του οστού ή το κάνει πορώδες και εύθραυστο. Σε αντίθεση με τα μεταλλικά, τα εμφυτεύματα από βιοπολυμερή όπως το PLA παρουσιάζουν την κατάλληλη αντοχή, διασπώνται μετά τη λειτουργία τους στον οργανισμό χωρίς αρνητικά κατάλοιπα, ενώ το βάρος σταδιακά μεταφέρεται στο οστό και δε χρειάζεται δεύτερη επέμβαση για αφαίρεση του εμφυτεύματος. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται πως τα βιοδιασπώμενα εμφυτεύματα μεταφέρουν το βάρος σταδιακά από το εμφύτευμα στο οστό [7].



Διάγραμμα 2.1: Μεταφορά τάσης από το βιοδιασπώμενο εμφύτευμα στο οστό

Τέλος, η ιστική αναγέννηση, μια τεχνική που αποσκοπεί στην αναγέννηση των χαμένων περιοδοντικών ιστών, είναι μια ακόμη εφαρμογή του PLA το οποίο

κατασκευασμένο ως μεμβράνη πλεονεκτεί έναντι άλλων μεμβρανών στο ότι 6-8 εβδομάδες μετά διασπάται και δε χρειάζεται επέμβαση για την αφαίρεση της.

Πέρα από τον ιατρικό τομέα, λόγω του κύριου πλεονεκτήματος των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών δηλαδή την χαρακτηριστική ιδιότητα της βιοδιάσπασης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, τα καθιστούν χρήσιμα σε εφαρμογές προϊόντων περιορισμένου χρόνου χρήσης, όπου τα προϊόντα χρησιμοποιούνται για ένα μικρό χρονικό διάστημα και στη συνέχεια απορρίπτονται, τα οποία αν είναι κατασκευασμένα από συνθετικό πλαστικό, θα παραμείνουν στο περιβάλλον για πάρα πολλά χρόνια. Ένα κλασσικό παράδειγμα τέτοιου προϊόντος είναι οι πλαστικές σακούλες και οι σακούλες απορριμμάτων. Οι σακούλες απορριμμάτων από βιοδιασπώμενα πλαστικά έχουν το πλεονέκτημα ότι αυξάνουν το βαθμό βιοδιάσπασης των οργανικών απορριμμάτων τα οποία περιέχουν, σε περιβάλλον βιοδιάσπασης και δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον με επιπλέον απορρίμματα. Τα βιοδιασπώμενα προϊόντα μιας χρήσης, αφού ολοκληρώσουν τον κύκλο ζωής τους, βιοδιασπώνται με μια από τις υπάρχουσες μεθόδους διαχείρισης απορριμμάτων και μετά από ένα χρονικό διάστημα επιστρέφουν στο περιβάλλον ως CO₂ και νερό. Είδη προσωπικής υγιεινής, σακούλες σκουπιδιών, συσκευασίες τροφίμων, σκεύη φαγητού, φιάλες υγρών και προϊόντα μιας χρήσης σε νοσοκομεία, είναι τα χαρακτηριστικότερα παραδείγματα για τη χρήση του PLA στον συγκεκριμένο τομέα [7].



Εικόνα 2.10: Προϊόντα μίας χρήσης από PLA

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

πριν ή κατά τη διάρκεια της σποράς, ενώ μετά τη συγκομιδή θάβονται στο χώμα και διασπώνται. Επίσης χρησιμοποιούνται πλαστικές βιοδιασπώμενες σακούλες για συγκομιδή οργανικών αποβλήτων και διασπώνται μαζί με το περιεχόμενό τους. Το PLA και το PCL είναι τα βασικότερα πολυμερή για τις συγκεκριμένες εφαρμογές [7].



Εικόνα 2.11: Πλαστική σακούλα από PLA

Αρχικά, οι ίνες που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο είχαν φυτική προέλευση, προερχόμενες από φυσικά πολυμερή. Αργότερα, οι συνθετικές ίνες αντικατέστησαν σε μεγάλο ποσοστό τις φυσικές. Σήμερα, οι βιοδιασπώμενες ίνες από αλειφατικούς πολυεστέρες καλούνται να γεφυρώσουν το χάσμα που δημιουργήθηκε μεταξύ των φυσικών και των συνθετικών ινών, τόσο ως προς τις ιδιότητες όσο και ως προς την τιμή, αφού φαίνεται πως τοποθετούνται κάπου ενδιάμεσα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα στο χώρο της υφαντουργίας είναι οι ίνες INGEO κατασκευασμένες από PLA. Έχει ιδιότητες οι οποίες μοιάζουν με πολυεστέρα, παρουσιάζει όμως περισσότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συνθετικές αλλά και σε σχέση με πολλές φυσικές ίνες. Έχει μεγαλύτερη σταθερότητα ως προς τις διαστάσεις, μεγαλύτερη αντοχή, προστατεύει περισσότερο από τις υπεριώδεις ακτίνες σε σχέση με άλλες συνθετικές ίνες, αφήνει το δέρμα να «αναπνέει» και, ιδιαίτερα αν αναμειχθεί με βαμβάκι ή μαλλί, είναι εξαιρετικά απορροφητική στην υγρασία και στον ιδρώτα [7,8].

Βιοδιασπώμενα πολυμερή, και κυρίως το πολυγαλακτικό οξύ, χρησιμοποιούνται γενικά στον τομέα μεταφορών και στην αυτοκινητοβιομηχανία, κυρίως σε εσωτερικά μέρη του αυτοκινήτου, με σκοπό να αντικαταστήσουν τμήματα που κατασκευάζονται από πετροχημικά πλαστικά. Είναι υψηλής αντοχής, μεγάλης θερμικής αντίστασης και ελαφρύτερα. Το γεγονός αυτό τα καθιστά φιλικά προς το περιβάλλον, τη στιγμή που εξοικονομούν ενέργεια κατά τη χρήση τους, ενώ απαιτείται μικρότερη ποσότητα υλικού για την κατασκευή τους. Η χαμηλή πυκνότητα των συνθετικών πολυμερών προσφέρει το πλεονέκτημα του χαμηλού βάρους και της εξοικονόμησης καυσίμων κατά τη διάρκεια χρήσης τους ενώ οι μηχανικές τους ιδιότητες προσφέρουν ίδια αν όχι καλύτερη λειτουργικότητα. Συγχρόνως, τα περιβαλλοντικά οφέλη είναι πολλά από τη χρήση βιοδιασπώμενων πολυμερών στη θέση των πετροχημικών στην αυτοκινητοβιομηχανία, όπως η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγή τους, η μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται κατά την παραγωγή και χρήση τους και το

γεγονός ότι μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους είναι σε θέση να βιοδιασπαστούν στο περιβάλλον χωρίς να αφήνουν τοξικά απόβλητα [7].



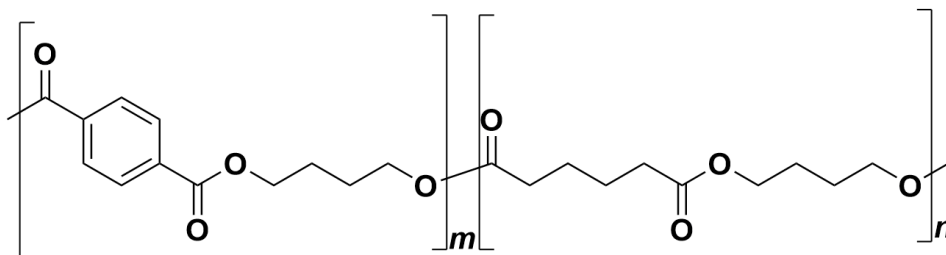
Εικόνα 2.12: Χρήση του PLA σε εξαστήματα αυτοκινήτου

2.3 PBAT (Ecoflex)

2.3.1 Εισαγωγή

Το PBAT (polybutyrate adipate terephthalate) είναι ένα τυχαίο βιοδιασπώμενο συμπολυμερές. Το PBAT παράγεται από πολλούς κατασκευαστές και μπορεί να είναι γνωστό με τις εμπορικές ονομασίες Ecoflex, Eastar Bio και Origo-Bi.

Αποτελεί μία πλήρως βιοδιασπώμενη εναλλακτική επιλογή σε σχέση με το χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο, έχοντας παρόμοιες ιδιότητες όπως η ελαστικότητα και η ευκαμψία που του επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί σε πλαστικές σακούλες και περιτυλίγματα.



Εικόνα 2.13: Η δομή του PBAT

2.3.2 Ιστορία και ιδιότητες

Η παραγωγή πλαστικών για χρήση στο βιομηχανικό τομέα έχει δημιουργήσει παγκόσμια μία μεγάλη αγορά. Το PET (polyethylene terephthalate) είναι ένα από τα πλαστικά που έχει επικρατήσει στην αγορά και χρησιμοποιείται συχνά για κατασκευή μπουκαλιών μιας και είναι ελαφρύ και σταθερό. Αντιθέτως όμως είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στη βιοδιάσπαση. Αποτελεί λοιπόν σοβαρό περιβαλλοντικό κίνδυνο αν σκεφτούμε ότι μόνο ένα ποσοστό 15-35% από αυτό ανακυκλώνεται. Το γεγονός αυτό κινητοποίησε την έρευνα για πολυμερή που έχουν αντίστοιχα χαρακτηριστικά με το PET που όμως θα είναι βιοδιασπώμενα. Σε κάθε εξέλιξη στην επιστήμη των υλικών, πάντα υπάρχουν συγκεκριμένα ζητούμενα αναζητώντας το ιδανικό υλικό. Όσον αφορά τα βιοδιασπώμενα πλαστικά θα πρέπει να είναι φθηνά, ανανεώσιμα, εύκολο να παραχθούν και φιλικά με το περιβάλλον. Εκτός αυτών, το πολυμερές θα πρέπει να είναι αρκετά ανθεκτικό ώστε να είναι λειτουργικό καθώς και ελαστικό.

Δεν υπάρχουν πολυμερή που να καλύπτουν εντελώς όλα αυτά τα κριτήρια. Έτσι οι επιστήμονες έστρεψαν την προσοχή τους στα συμπολυμερή, δηλαδή συνδυασμούς πολυμερών που έχουν χημικές και μηχανικές ιδιότητες που συμπληρώνουν το ένα το άλλο. Έτσι οδηγηθήκαμε στην αναγνώριση του PBAT ως ένα πιθανό συμπολυμερές για μίξη.



Εικόνα 2.14: Σφαιρίδια (Pellet) PBAT

Το PBAT είναι ένα συμπολυμερές άκαμπτο και παίρνει μεγάλες παραμορφώσεις. Αυτό το καθιστά ιδανικό ώστε να συνδυαστεί με άλλα βιοδιασπώμενα πολυμερή που έχουν μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και αντοχή αλλά είναι πολύ ψαθυρά.

Έτσι μπορεί να γίνει παραγωγή μειγμάτων συμπολυμερών που σταδιακά θα αντικαταστήσουν τα καθιερωμένα πλαστικά με βιοδιασπώμενα και φιλικά στο περιβάλλον πλαστικά τα οποία θα εξαφανίζονται μετά από ένα μικρό χρονικό διάστημα. Το PBAT ανήκει στην κατηγορία των τυχαίων συμπολυμερών λόγω της τυχαίας δομής του. Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορεί να κρυσταλλοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό λόγω της μεγάλης έλλειψης τάξης στη δομή του. Αυτό οδηγεί σε σημαντικές φυσικές ιδιότητες όπως το υψηλό σημείο τήξης, το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και ακαμψίας.

Το PBAT είναι πλήρως βιοδιασπώμενο παρουσιάζοντας διάσπαση της τάξης του 90% μετά από μόλις 80 ημέρες. Οι κυριότερες εφαρμογές του περιλαμβάνουν τη συσκευασία φαγητού, πλαστικές σακούλες για γεωργική χρήση καθώς και ανθεκτικές στο νερό επενδύσεις για άλλα υλικά.[1]



Εικόνα 2.15: Συσκευασία τροφίμων από PBAT

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

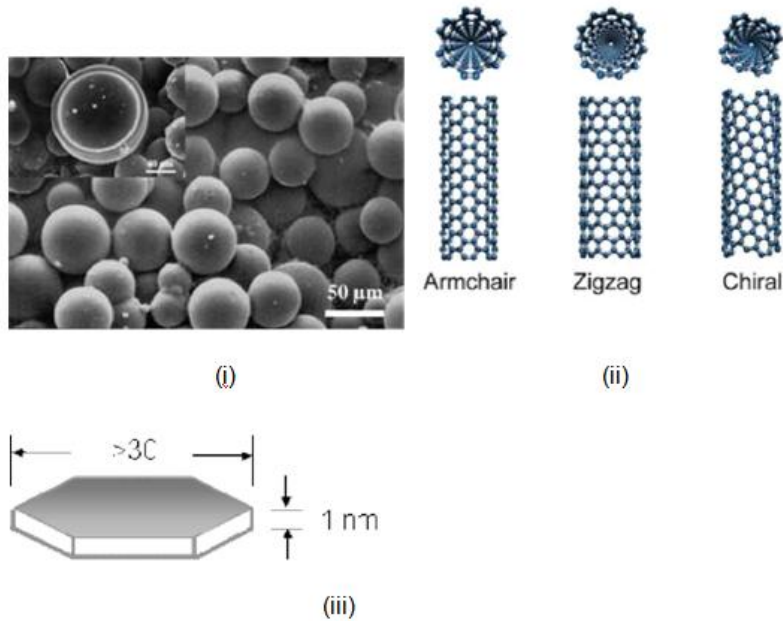
3.1 Νανοςύνθετα Πολυμερικά Υλικά

3.1.1 Εισαγωγή

Τα ενισχυτικά είναι ουσίες οι οποίες προστίθενται και διασπείρονται στα πολυμερή για τη βελτίωση των φυσικών τους ιδιοτήτων ή ακόμη και για μείωση του κόστους. Όταν τα διεσπαρμένα αυτά ενισχυτικά έχουν τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις τους στην νανοκλίμακα, τότε προκύπτουν τα νανοςύνθετα υλικά. Τα νανοςύνθετα υλικά λόγω της νανοδομής τους έχουν ιδιαίτερες ιδιότητες, οι οποίες προσφέρουν μεγάλες δυνατότητες τόσο στο χώρο της τεχνολογίας όσο και στο χώρο της βιομηχανίας. Για αυτό τον λόγο τα τελευταία χρόνια έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών.

Τα νανοςύνθετα υλικά έχοντας ως κριτήριο το πλήθος των διαστάσεων του ενισχυτικού που βρίσκεται στην νανο-κλίμακα διακρίνονται σε:

- Σφαιρικά νανοσωματίδια, όταν και οι τρεις διαστάσεις είναι στην νανοκλίμακα, όπως τα νανοσωματίδια του SiO_2 .
- Επιμήκη νανοσωματίδια, όταν οι δύο διαστάσεις είναι στην νανοκλίμακα και η τρίτη είναι μεγαλύτερη, όπως οι νανοσωληνές άνθρακα.
- Μονοδιάστατα νανοσωματίδια, όταν η μία μόνο διάσταση βρίσκεται στην νανοκλίμακα. Στην περίπτωση αυτή ανήκουν τα φυλλόμορφα ορυκτά της αργίλου.[2,5]



Εικόνα 3.1: Νανοδομημένα (i) σφαιρικά (SiO_2), (ii) νανοσωλήνες άνθρακα, (iii) φυλλόμορφο ορυκτό

Τα νανοσωματίδια επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των υλικών ακόμη και όταν βρίσκονται σε μικρές περιεκτικότητες μέσα σε αυτά. Αυτό οφείλεται κυρίως στις μικρές διασωματιδιακές αποστάσεις και στη βελτιωμένη πρόσφυση τους με το πολυμερές.[3]

3.1.2 Δομή των νανοσύνθετων υλικών

Κατά την ανάμιξη του πολυμερούς με το ορυκτό μπορούν να προκύψουν διάφορες δομές, οι οποίες καθορίζονται από τη μέθοδο σύνθεσης και τη φύση των συστατικών (πολυμερές, φυλλόμορφο ορυκτό και κατιόν του οργανικού τροποποιητή).[4] Αναλυτικά οι δομές αυτές είναι:

- Όταν η εισχώρηση του πολυμερούς στα φυλλίδια του ορυκτού δεν είναι δυνατή λόγω φτωχής συμβατότητας των δύο υλικών τότε στο σύνθετο υλικό παρουσιάζεται διαφορά φάσεων και αυτό εμφανίζει τα χαρακτηριστικά των μικροσύνθετων υλικών. Στα συστήματα αυτά τα φυλλίδια του ορυκτού δεν έχουν απομακρυνθεί μεταξύ τους και είναι συναθροισμένα (tactoids). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα έχουν συνήθως φτωχές μηχανικές ιδιότητες.[5]

- Όταν το πολυμερές διεισδύει στο διαστρωματικό χώρο μεταξύ των φυλλιδίων του ορυκτού και μεγαλώνει η ισοπλεγματική απόσταση, προκύπτει νανοσύνθετο υλικό με παρεμβληθείσα δομή (intercalated). Σε αυτή την περίπτωση η είσοδος του πολυμερούς μεταξύ των φυλλιδίων πραγματοποιείται με έναν κρυσταλλογραφικά συμμετρικό τρόπο ανεξάρτητα από την αναλογία ενισχυτικού και πολυμερούς. Έτσι δημιουργείται μία καλά οργανωμένη πολυστρωματική δομή στην οποία παρατηρούνται εναλλασσόμενα στρώματα πολυμερούς.[1]
- Όταν μεγάλη ποσότητα πολυμερούς διεισδύσει και καταστραφεί η οργανωμένη διάταξη των φυλλιδίων, προκύπτει νανοσύνθετο υλικό με διεσπαρμένη δομή (exfoliated). Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται πολύ καλή διασπορά των φυλλιδίων του ορυκτού μέσα στην πολυμερική μήτρα και η διόγκωση τους θεωρείται της τάξεως της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς. Η πλήρης διασπορά των φυλλιδίων του ορυκτού στην πολυμερική μήτρα αυξάνει το πλήθος των σωματιδίων που μπορούν να απορροφήσουν το ασκούμενο φορτίο. Η σύζευξη μεταξύ της επιφάνειας του ορυκτού και της πολυμερικής μήτρας, βοηθά στη μεταφορά της εφαρμοζόμενης τάσης στην φάση ενίσχυσης με συνέπεια το νανοσύνθετο υλικό να εμφανίζει βελτιωμένες κατά πολύ τις μηχανικές του ιδιότητες. Εκτός από τις μηχανικές τους ιδιότητες τα υλικά αυτά εμφανίζουν βελτιωμένες τις θερμικές ιδιότητες, τη βιοαποικοδόμηση.

Πολλές φορές όμως έχει παρατηρηθεί η σύνθεση νανοσύνθετων υλικών με μεικτή δομή, παρεμβληθείσα και διεσπαρμένη. Αυτό συμβαίνει γιατί τα φυλλίδια του ορυκτού, λόγω της μεγάλης ανισοτροπίας τους, ακόμα και αν διαχωριστούν δεν διασπείρονται εντελώς τυχαία μέσα στο πολυμερές και ενδέχεται να διατηρούν κάποιο βαθμό οργάνωσης στη δομή τους.[1,4,5]



Εικόνα 3.2: Δομές σύνθετων υλικών

3.1.3 Μέθοδοι Παρασκευής

Για τη σύνθεση των νανοσύνθετων υλικών εφαρμόζονται κυρίως οι εξής μέθοδοι:

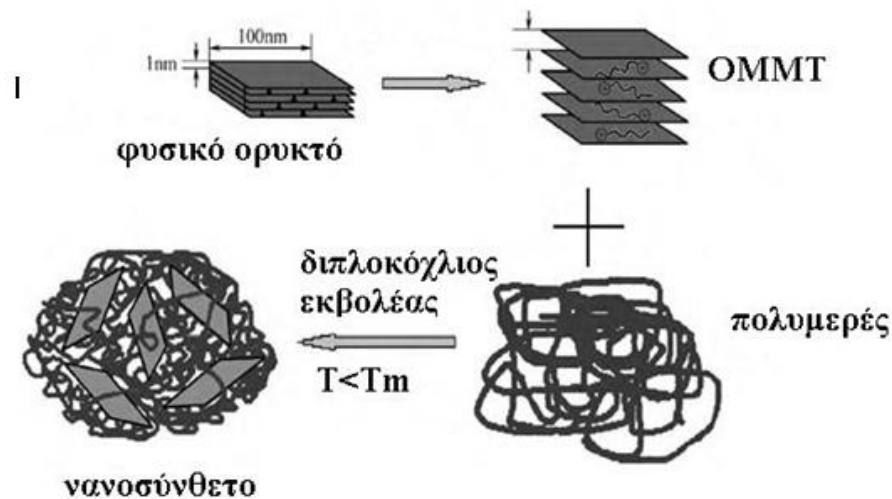
Μέθοδος εναπόθεσης από διάλυμα: Στη μέθοδο αυτή επιλέγεται ο κατάλληλος διαλύτης, ο οποίος διαλύει το πολυμερές και ταυτόχρονα διογκώνει τα αντίστοιχα φυλλόμορφα ορυκτά.[1,2] Αρχικά διασπείρεται το ενισχυτικό στον κατάλληλο διαλύτη και λόγω των ασθενών δυνάμεων μεταξύ των φυλλιδίων, αυτά διασπείρονται. Στη συνέχεια προστίθεται το πολυμερές, το οποίο προσκολλάται πάνω στα διεσπαρμένα φυλλίδια και όταν απομακρυνθεί ο διαλύτης επαναδιευθετούνται και δημιουργούν δομές “sandwich” στις οποίες το πολυμερές βρίσκεται ανάμεσα στα φυλλίδια του ορυκτού. Η εντροπία των πολυμερικών αλυσίδων μειώνεται λόγω του περιορισμού τους στα φυλλίδια του ορυκτού. Λόγω όμως της εκρόφησης μορίων του διαλύτη, που είχαν προηγουμένως προσροφηθεί στην επιφάνεια του ορυκτού, υπάρχει εντροπιακό κέρδος, το οποίο ισορροπεί την απώλεια αυτή. Έτσι, κατά τη μέθοδο αυτή, η διείδυση του πολυμερούς στον ενδοστρωματικό χώρο εξαρτάται κυρίως από την εντροπία του συστήματος, ενώ μπορεί να πραγματοποιηθεί έστω και αν δεν ευνοείται ενεργειακά λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μακρομορίων και της επιφάνειας του ορυκτού.

Η μέθοδος αυτή έχει μεγάλη εφαρμογή σε πολυμερή τα οποία έχουν μηδενική ή καθόλου πολικότητα, λόγω όμως της χρήσης των διαλυτών είναι μία μέθοδος ακριβή και

επιβαρυντική για το περιβάλλον.[2,3,5,6]

Μέθοδος ανάμειξης τήγματος : Στη μέθοδο αυτή το πολυμερές και το οργανικά τροποποιημένο ενισχυτικό υφίστανται θερμική κατεργασία, σε θερμοκρασία υψηλότερη από τη θερμοκρασία μαλάκυνσης του πολυμερούς. Στις περισσότερες περιπτώσεις η διασπορά του πολυστρωματικού ορυκτού στη μήτρα του πολυμερούς διευκολύνεται υπό την επίδραση διατμητικών τάσεων, όπως στην περίπτωση της εκβολής.[3] Θεωρώντας λοιπόν ότι οι διαμορφώσεις και οι αλληλεπιδράσεις των συστατικών είναι ανεξάρτητες, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά το σχηματισμό των υβριδικών υλικών διαχωρίζεται σε ανεξάρτητους εντροπικούς και ενθαλπικούς παράγοντες. Όταν οι πολυμερικές αλυσίδες διεισδύουν στα φυλλίδια του ορυκτού μειώνεται η συνολική τους εντροπία. Η μείωση όμως αυτή αντισταθμίζεται από την αναδιοργάνωση των αλκυλ-αλυσίδων του τασενεργού συστατικού καθώς τα φυλλίδια ξεχωρίζουν μεταξύ τους. Στο ιδανικό λοιπόν σενάριο, εάν η συνολική μεταβολή της εντροπίας είναι σχεδόν μηδενική τότε η ανάμιξη των υλικών καθορίζεται από τη συνολική ενθαλπία. Τα πολυμερή επομένως θα πρέπει να είναι πολικά ή να περιέχουν ομάδες που να μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το φυλλόμορφο ορυκτό ώστε η ωθούσα δύναμη για τη διείσδυση του πολυμερούς να παρέχεται μέσω των πολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους.[5] Όσο πιο ισχυρές είναι αυτές οι αλληλεπιδράσεις τόσο πιο ομοιόμορφη είναι η διασπορά και η δομή των υβριδικών υλικών μεταπίπτει από παρεμβληθείσα σε διεσπαρμένη. Έτσι, καθοριστικός παράγοντας για τη διείσδυση του πολυμερούς στον διαστρωματικό χώρο και την καλή διασπορά των στοιβαγμένων ανόργανων στρωμάτων, όπως προκύπτει από τα παραπάνω, είναι η χημική συμβατότητα μεταξύ του ορυκτού και του πολυμερούς.

Η ανάμειξη τήγματος είναι η τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για τη δημιουργία νανοσύνθετων υλικών, καθώς είναι φιλική προς το περιβάλλον λόγω της απουσίας διαλύτη κατά την εφαρμογή της.[1,3,6]



Εικόνα3.3: Σύνθεση νανοσύνθετου υλικού με τη μέθοδο της ανάμειξης τήγματος μέσω εκβολής

Μέθοδος επιτόπου πολυμερισμού: Στη μέθοδο αυτή το φυλλόμορφο ενισχυτικό διαλύεται στο υγρό μονομερές ή σε διάλυμα μονομερούς και διογκώνεται. Η διαδικασία του πολυμερισμού διεξάγεται μεταξύ των διογκωμένων στρωμάτων και ο πολυμερισμός μπορεί να ξεκινήσει είτε με βοήθεια θέρμανσης είτε με ακτινοβολία είτε με τη χρήση των κατάλληλων εκκινητών.[1,2]

Επί τόπου σύνθεση: Η μέθοδος αυτή μπορεί να θεωρηθεί η αντίστροφη της μεθόδου του επί τόπου πολυμερισμού. Σε ένα διάλυμα που περιέχει το πολυμερές και δομικά συστατικά του ορυκτού, συντίθεται το ορυκτό μέσα στην πολυμερική μήτρα. Το πολυμερές βοηθά στην πυρήνωση και στην ανάπτυξη των κρυστάλλων του ορυκτού. Ο σχηματισμός όμως των κρυστάλλων του ορυκτού απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες, στις οποίες ενδεχομένως να διασπάται το πολυμερές. Ένα ακόμη πρόβλημα είναι και η τάση των φυλλιδίων του ορυκτού να συσσωματώνονται. Τα προαναφερθέντα προβλήματα οδήγησαν στην εφαρμογή αυτής της μεθόδου κυρίως στη σύνθεση νανοσύνθετων υλικών με φυλλόμορφα διπλά υδροξείδια.[2,3,4]

3.1.4 Εφαρμογές Νανოსύνθετων Υλικών

Τα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά εμφανίζουν καλύτερες ιδιότητες από τα συμβατικά υλικά. Εμφανίζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, βελτιωμένη θερμική σταθερότητα, έχουν καλύτερη συμπεριφορά στην ανάφλεξη και μεγαλύτερη ταχύτητα βιοαποικοδόμησης. Η βελτίωση στις ιδιότητες εμφανίζεται σε μικρές περιεκτικότητες με συνέπεια τα νανοσύνθετα να είναι και ελαφρύτερα από τα συμβατικά σύνθετα υλικά. Επίσης, τα υλικά αυτά μπορούν να υποστούν επεξεργασία με τις περισσότερες τεχνικές που εφαρμόζονται στη βιομηχανία σήμερα.[2,4]

Για τους παραπάνω λόγους τα νανοσύνθετα υλικά έχουν πολλές εφαρμογές σε όλους σχεδόν τους τομείς της βιομηχανίας: αυτοκινητοβιομηχανίες, κατασκευαστικός κλάδος, αεροναυπηγική, συσκευασία τροφίμων, ιατρικές εφαρμογές και ο κατάλογος των εφαρμογών συνεχίζεται.

Η ερευνητική ομάδα της Toyota Motors στην Ιαπωνία παρασκεύασε το πρώτο εμπορικό προϊόν από νανοσύνθετα του Nylon 6 με φυλλόμορφα ορυκτά της αργίλου. Τα νανοσύνθετα αυτά υλικά χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ιμάντα χρονισμού και εμφάνισαν εξαιρετική θερμική σταθερότητα και ικανοποιητική ακαμψία.

Εκτός από την αυτοκινητοβιομηχανία μεγάλη εφαρμογή έχουν τα νανοσύνθετα υλικά και στη βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων. Πολλές μελέτες έχουν γίνει για την ανακάλυψη νέων ελπιδοφόρων υλικών, όπως αυτή των Sanchez-Garcia, Gimenez και Lagaron που παρουσίασαν νέα νανοσύνθετα υλικά του PET με βελτιωμένες ιδιότητες φραγής για το οξυγόνο και υδρατμούς. Η Bayer επίσης παρασκεύασε μεμβράνη περιτυλίγματος από νανοσύνθετα υλικά, διασπαρμένης δομής, με πολυμερική μήτρα το PA6. Επίσης, ιδιαίτερα σημαντικές είναι οι εφαρμογές των νανοσύνθετων υλικών στη βιοϊατρική.[4,5]



(i)

(ii)



(iii)



(iv)

Εικόνα 3.4: Εφαρμογές των νανοσύνθετων υλικών στην αυτοκινητοβιομηχανία (i), στη βιομηχανία τροφίμων (ii), στην ηλεκτρονική (iii) και στην ιατρική (iv) (τραχεία)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ

4.1 Scanning Electron Microscopy(SEM)

4.1.1 Εισαγωγή

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, γνωστό ως SEM, είναι ένα μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια αντί για φως ώστε να σχηματίσει μια εικόνα. Από το 1950 όταν και άρχισαν να αναπτύσσονται έχουν διαμορφώσει νέα πεδία ερευνών στις επιστημονικές κοινότητες της ιατρικής και της φυσικής. Τα SEM έχουν επιτρέψει στους ερευνητές να εξετάσουν μία πολύ μεγαλύτερη ποικιλία δειγμάτων λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που προσφέρουν σε σχέση με τα παραδοσιακά μικροσκόπια. Το SEM προσφέρει μεγαλύτερο βάθος πεδίου ώστε να μπορούμε να εστιάσουμε σε περισσότερα του ενός δείγματα. Το SEM έχει πολύ υψηλότερη ανάλυση ώστε δείγματα που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους να μπορούν να μεγεθυνθούν σε πολύ υψηλότερα επίπεδα. Μιας και το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνήτες αντί για φακούς οι ερευνητές ελέγχουν πολύ καλύτερα το βαθμό μεγέθυνσης. Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω καθώς και τις πολύ καθαρές εικόνες που προσφέρει το SEM αποτελεί ένα από τα πιο χρήσιμα εργαλεία στην έρευνα σήμερα. [1]

4.1.2 Αρχή Λειτουργίας

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

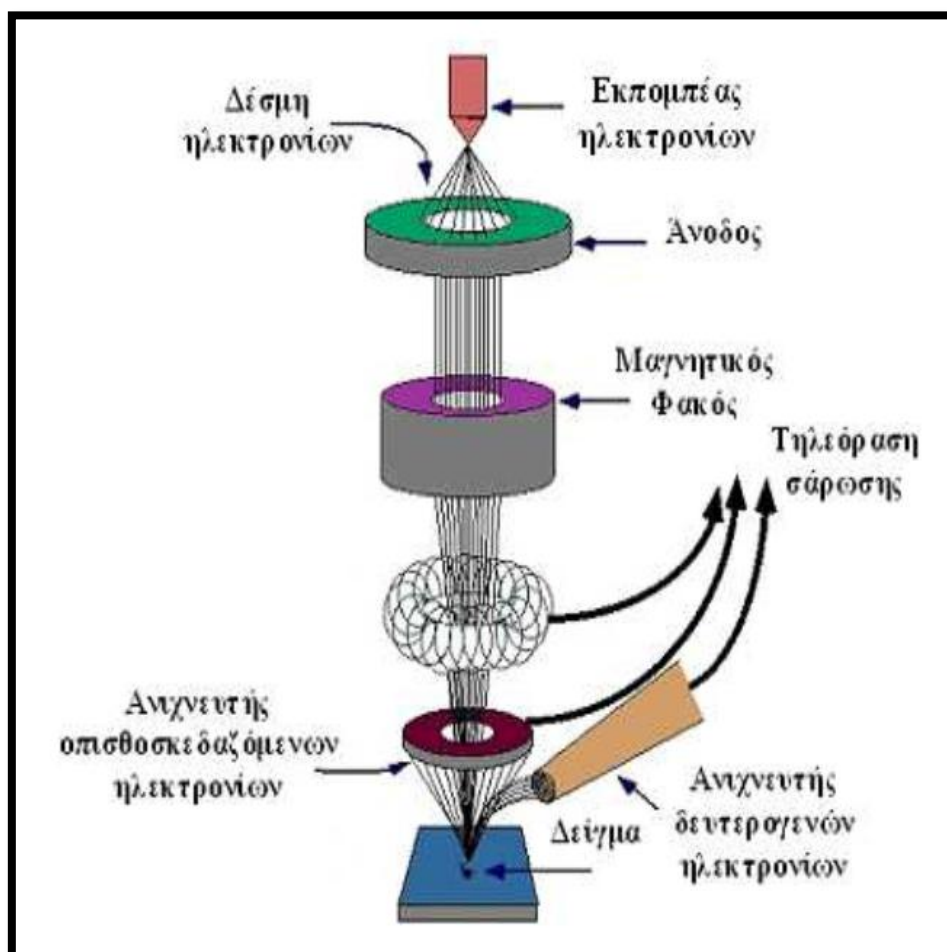
Ένα σχήμα μιας διάταξης SEM μπορούμε να δούμε παρακάτω. Τα ηλεκτρόνια της διάταξης παράγονται θερμιοτικά από θερμαινόμενη κάθοδο και στη συνέχεια επιταχύνονται από διαφορά δυναμικού. Η δέσμη των ηλεκτρονίων κατευθύνεται και εστιάζεται με ηλεκτρονικούς 'φακούς' για να σχηματιστεί η εικόνα. Οι φακοί αποτελούνται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

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

Μπορούμε να μετρήσουμε τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και την ακτινοβολία με κατάλληλους ανιχνευτές. Η κηλίδα μιας οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη σε συγχρονισμό με τη δέσμη των ηλεκτρονίων και η φωτεινότητα της διαμορφώνεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Από την κατανομή της έντασης των σημάτων και από τον αριθμό των δευτερογενών ηλεκτρονίων, μπορούμε να κατασκευάσουμε μία εικόνα της επιφάνειας του δείγματος.[2]

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

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.[3]



Εικόνα 4.1: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

4.2 Ερπυσμός

4.2.1 Εισαγωγή

Ένα υλικό, ιδίως όταν εκτεθεί σε υψηλές γι' αυτό θερμοκρασίες, μπορεί να εμφανίσει πλαστική παραμόρφωση σε μηχανικές τάσεις σημαντικά μικρότερες από την αντοχή παραμόρφωσης του. Ως ερπυσμός ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο σε στερεό σώμα στο οποίο ασκείται μια σταθερή δύναμη εκδηλώνεται αργή και συνεχής παραμόρφωση παρότι η τάση η οποία το καταπονεί είναι μικρότερη από το όριο διαρροής του υλικού.

Ο ερπυσμός είναι σημαντική παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπ όψιν κατά το μηχανολογικό σχεδιασμό και την επιλογή υλικών για μια εφαρμογή όταν αυτά αναμένονται να εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες όπως κινητήρες αυτοκινήτων, άτρακτοι αεροσκαφών, πυρηνικούς αντιδραστήρες κ.α.[4]

4.2.2 Αρχή Λειτουργίας

Κατά τον ερπυσμό επιβάλλουμε στο δοκίμιο μια τάση με βηματική μεταβολή του φορτίου και μελετάμε πως μεταβάλλεται η παραμόρφωση σε σχέση με το χρόνο.

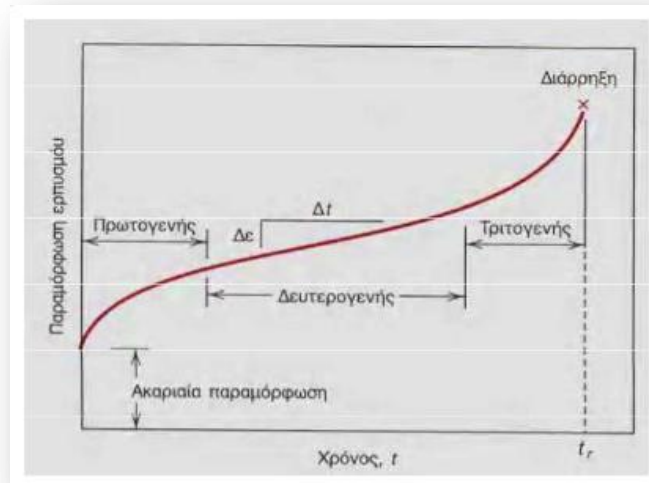
Στην περίπτωση του εφελκυσμού, το δοκίμιο μας κρέμεται κατακόρυφα σε μορφή δοκού με αρχικό μήκος L_0 συγκρατούμενο από το πάνω άκρο του.

Κατόπιν προσαρτούμε σταθερό βάρος F στο κάτω άκρο του και με τη βοήθεια καθετομέτρου παρακολουθούμε την κίνηση του κάτω άκρου του, δηλαδή το μήκος L δοκού.

Η καμπύλη ερπυσμού είναι η καμπύλη της παραμόρφωσης με το χρόνο t .

$$e(t) = (L-L_0)/L_0$$

Ένα τυπικό διάγραμμα ερπυσμού φαίνεται εδώ:



Διάγραμμα 4.2: Τυπικό διάγραμμα ερπυσμού

Είναι ευνόητο ότι ένα υλικό που εμφανίζει σημαντικό ερπυσμό, είναι ακατάλληλο για εφαρμογές που απαιτείται διαστατική σταθερότητα. Αλλά ακόμα και στις εφαρμογές που ο ερπυσμός είναι ανεκτός, είναι κατά κανόνα απαραίτητη η εκτίμηση του για την ορθολογική επιλογή και σχεδιασμό υλικών και διεργασιών.[5]

4.3 Εφελκυσμός

4.3.1 Εισαγωγή

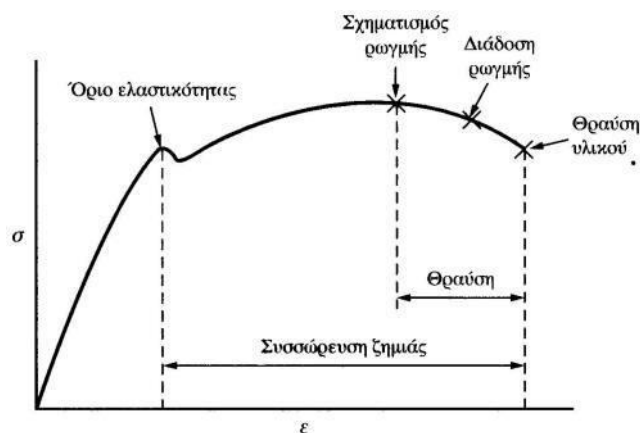
Μία από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες δοκιμές της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυμερών είναι η δοκιμή εφελκυσμού (tensile test). Η δοκιμή αυτή μας δίνει τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης (σ - ϵ). Μία τέτοια δοκιμή προσδιορίζει την ικανότητα του υλικού να αντέχει σε δυνάμεις που τείνουν να το εκτείνουν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

4.3.2 Αρχή Λειτουργίας

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

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης (σ - ϵ) ενός πολυμερούς. Στις χαμηλές παραμορφώσεις, η καμπύλη σ - ϵ είναι ευθεία γραμμή. Η περιοχή αυτή ονομάζεται *γραμμική ελαστική περιοχή του υλικού*. Από την κλίση της γραμμής αυτής προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας (Young Modulus) E του υλικού. Μετά από εκείνη την περιοχή ακολουθεί η *μη γραμμική ελαστική περιοχή*. Η καμπύλη αυτή εμφανίζει ένα μέγιστο στο σημείο (Yield Point). Το σημείο αυτό ονομάζεται *σημείο διαρροής*, η αντίστοιχη τάση σ_Y καλείται *τάση διαρροής (yield strength)* ενώ η αντίστοιχη παραμόρφωση *επιμήκυνση διαρροής (elongation at strength)*. Μετά το σημείο διαρροής το υλικό συνεχίζει να παραμορφώνεται με τάση μικρότερη της σ_Y , με την εμφάνιση στένωσης ή λαίμου στο δοκίμιο. Αυτή η περιοχή ονομάζεται *περιοχή λαίμωσης*. Μετά την περιοχή λαίμωσης το δοκίμιο παραμορφώνεται υπό σταθερή σχεδόν τάση. Στην περιοχή αυτή το υλικό συμπεριφέρεται κατά 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. Η τάση στο σημείο θραύσης ονομάζεται *τάση θραύσης ή αντοχή σε εφελκυσμό (tensile or ultimate strength)* και η παραμόρφωση *επιμήκυνση κατά τη θραύση (elongation at break)*.

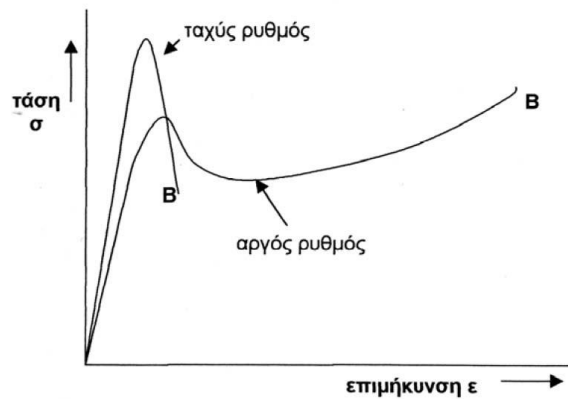
Παρακάτω βλέπουμε ένα τυπικό διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης:



Διάγραμμα 4.3: Τυπικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης

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

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η διαφορετική συμπεριφορά που παρουσιάζει ένα μη πλαστικοποιημένο PVC για δύο ρυθμούς παραμόρφωσης: έναν υψηλό (μεγαλύτερο από 1 mm/s), και έναν χαμηλό (μικρότερο από 0,05 mm/s). Το υλικό συμπεριφέρεται εντελώς διαφορετικά στις δύο αυτές συνθήκες δοκιμής. Στην περίπτωση του χαμηλού ρυθμού, το υλικό εμφανίζει μία σημαντική επιμήκυνση πριν τη θραύση του. Παρόλα αυτά και στις δύο περιπτώσεις το υλικό εμφανίζει στο διάγραμμά του ένα μέγιστο σημείο, το σημείο διαρροής.[6]



Διάγραμμα 4.4: Διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης

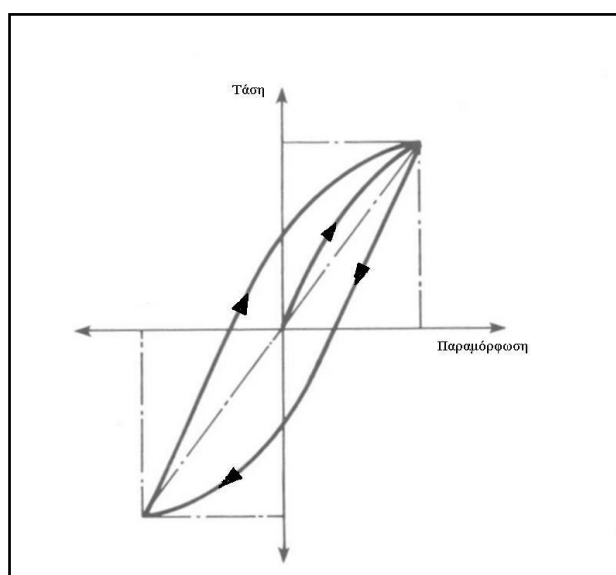
4.4 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)

4.4.1 Εισαγωγή

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

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

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



Διάγραμμα 4.5: Υστερητικός βρόχος αναπτυσσόμενος σε δυναμική εναλλασσόμενη φόρτιση

4.4.2 Αρχή Λειτουργίας

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

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

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

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

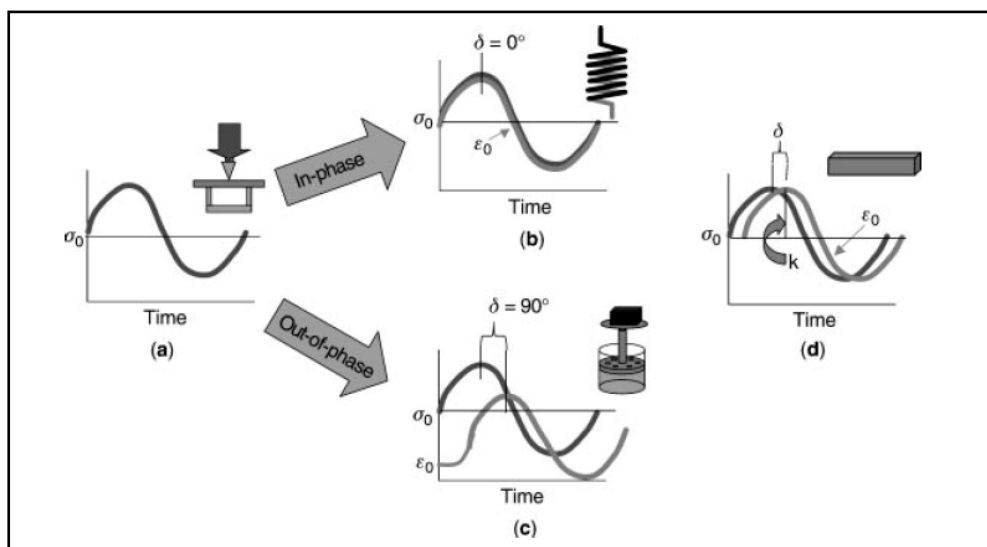
όπου η το ιξώδες.

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

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

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

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



Εικόνα 4.5: Καταγραφή της τάσης και της παραμόρφωσης ανάλογα με τη διαφορά φάσης

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

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

τότε η αναπτυσσόμενη τάση είναι:

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

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

Ο πρώτος όρος της παραπάνω σχέσης βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, ενώ ο δεύτερος έχει διαφορά φάσης δ . Αυτό σημαίνει ότι η σχέση τάσεων-παραμορφώσεων περιγράφεται από ένα μέτρο E' που ονομάζεται *μέτρο αποθήκευσης* και βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, και από ένα μέτρο E'' που ονομάζεται *μέτρο απωλειών* κι έχει διαφορά φάσης δ με την παραμόρφωση:

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

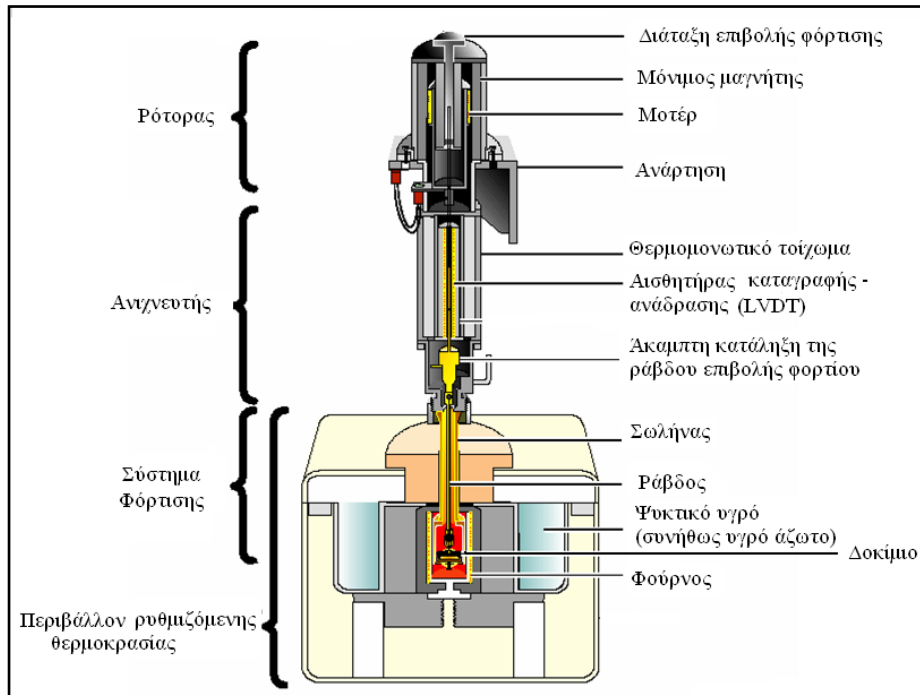
$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta$$

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

Η διαφορά φάσης δ ορίζεται από τη σχέση:

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

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



Εικόνα 4.6: Πειραματική διάταξη δυναμικής μηχανικής ανάλυσης

Οι πειραματικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης γίνονται με την επιβολή σημειακού φορτίου σε δοκίμια κατάλληλων διαστάσεων. Τα δοκίμια βρίσκονται σε περιβάλλον ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ώστε να μελετάται η απόκρισή τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Το φορτίο ασκείται στο μέσο των δοκιμίων, εξαναγκάζοντάς τα σε κάμψη τριών σημείων. Η εξάσκηση του φορτίου γίνεται μέσω μεταλλικής ράβδου, η οποία δέχεται κίνηση από μοτέρ ηλεκτρικής ενέργειας. Ένας αισθητήρας (linear variable differential transformer (LVDT)) παρεμβάλλεται μεταξύ του μοτέρ και της ράβδου ώστε να καταγράφονται η συχνότητα, το πλάτος της δόνησης και η θερμοκρασία. 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).[6]

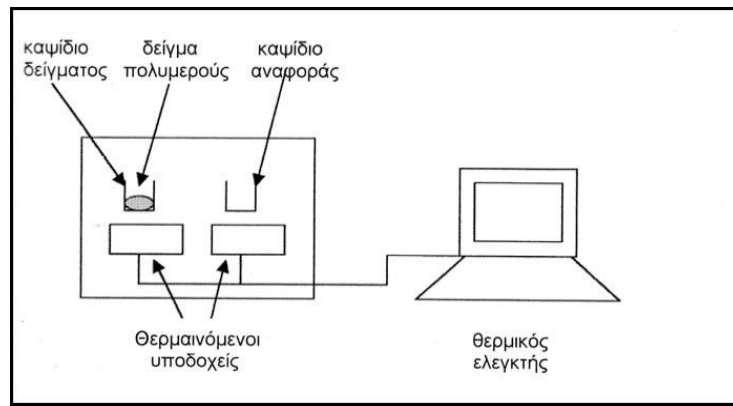
4.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

4.5.1 Εισαγωγή

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

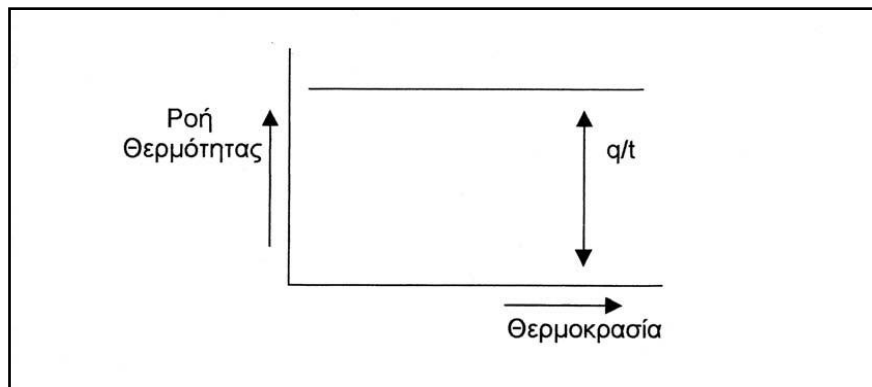
4.5.2 Αρχή Λειτουργίας

Η αρχή της λειτουργίας του DSC φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικ.4.1). Πιο αναλυτικά, μέσα σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, όπου το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς που εξετάζεται, ενώ το άλλο είναι κενό (καψίδιο αναφοράς). Στο περιβάλλον των υποδοχέων με την ροή αζώτου δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα και ο θερμικός ελεγκτής του υπολογιστή αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους υποδοχείς μετράται με μεγάλη ακρίβεια μέσω υπερευαίσθητων θερμοζυγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμικού ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς τους. Τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και κατά συνέπεια το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα προκειμένου να διατηρήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς.



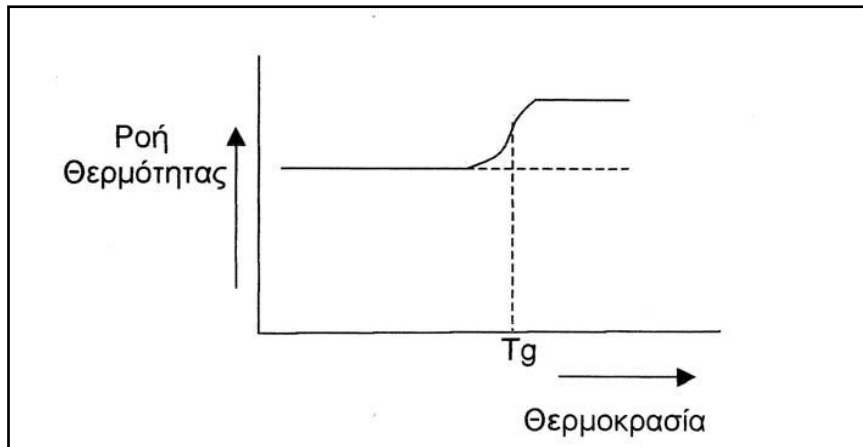
Εικόνα 4.7: Αρχή λειτουργίας μεθόδου DSC

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



Διάγραμμα 4.6: Θερμογράφημα 1

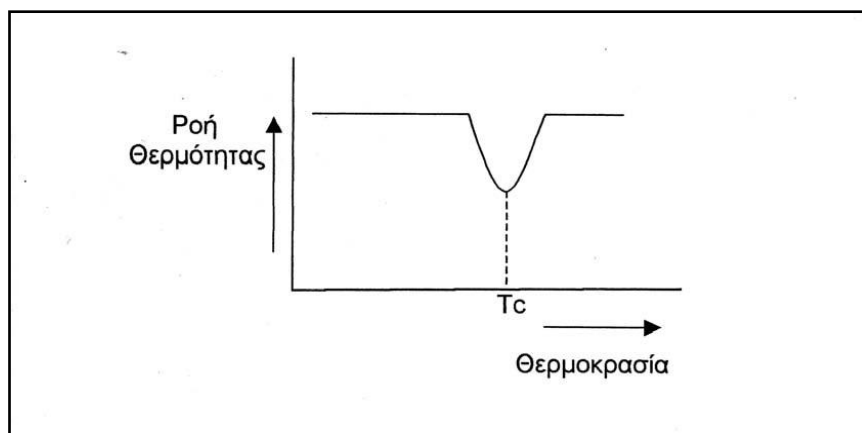
Από κάποια θερμοκρασία και μετά, το διάγραμμα DSC μεταβάλλεται όπως παρακάτω:



Διάγραμμα 4.7: Θερμογράφημα 2

Η παρατηρούμενη απότομη αύξηση στη ροή θερμότητας οφείλεται στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς. Στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης επίσης παρατηρείται μια τέτοια απότομη μεταβολή στην ειδική θερμότητα. Επομένως το διάγραμμα DSC υποδεικνύει ποια είναι θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς που μελετάται. Με άλλα λόγια το διάγραμμα DSC είναι μια τεχνική προσδιορισμού της T_g των πολυμερών.

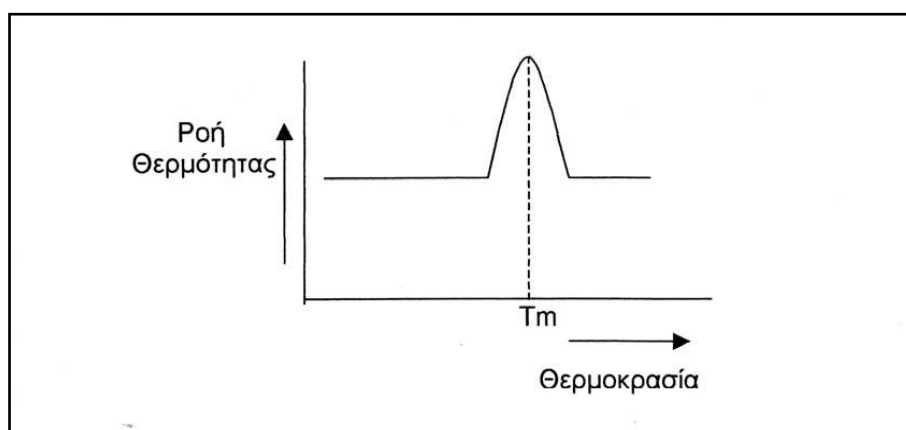
Η μέθοδος DSC είναι χρήσιμη και για άλλους λόγους. Έστω ότι το πολυμερές το οποίο εξετάζεται είναι κρυσταλλώσιμο. Αν συνεχίσουμε να θερμαίνουμε τους υποδοχείς θα φτάσουμε σε μία θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές θα έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια ώστε να ανασυνταχθεί και από άμορφο να γίνει ημικρυσταλλικό.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



Διάγραμμα 4.8: Θερμογράφημα 3

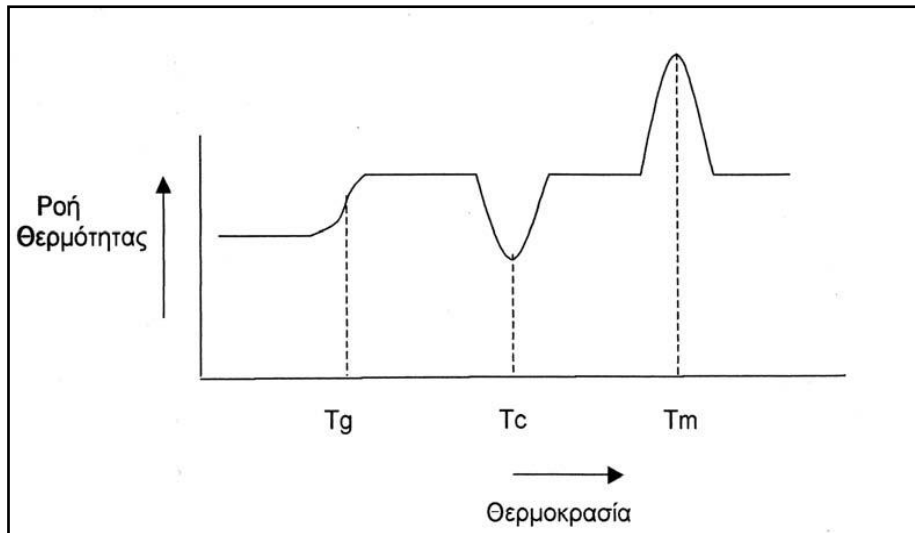
Η εμφανιζόμενη κοιλότητα στο διάγραμμα, η οποία είναι μια ανεστραμμένη κορυφή, παρέχει σημαντικές πληροφορίες. Η θερμοκρασία στο κατώτατο σημείο της κοιλότητας θεωρείται συνήθως ως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c του πολυμερούς. Η κρυστάλλωση είναι μια θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης. Το εμβαδόν της κοιλότητας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

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



Διάγραμμα 4.9: Θερμογράφημα 4

Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερούς μπορεί να υπολογιστεί μετρώντας το εμβαδόν αυτής της κορυφής. Συνήθως η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ανώτατο σημείο αυτής της κορυφής λαμβάνεται ως η θερμοκρασία τήξης T_m του πολυμερούς. Από την ένωση των παραπάνω διαγραμμάτων προκύπτει η τελική συνολική καμπύλη για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές.



Διάγραμμα 4.10: Θερμογράφημα 5

Εάν το πολυμερές είναι άμορφο και όχι κρυσταλλικό, το διάγραμμα DSC, μοιάζει μόνο με το πρώτο τμήμα της παραπάνω συνολικής καμπύλης. Από την τεχνική DSC αντλούμε πληροφορίες σχετικά με τις θερμοκρασίες στις οποίες συντελούνται οι θερμικές μεταπτώσεις καθώς και για τον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα.[6]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

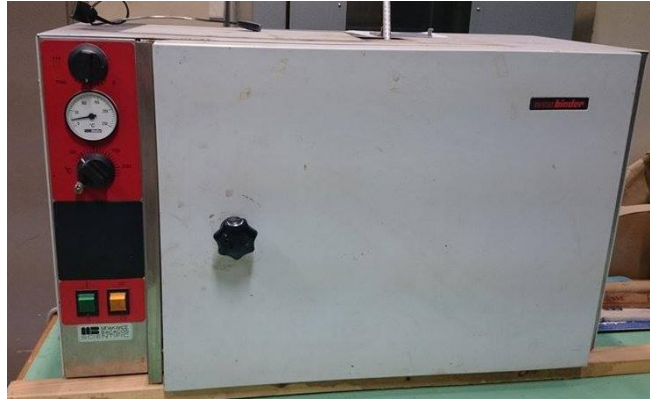
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

5.1 Παρασκευή Των Υλικών

Για την παρασκευή των υλικών μας χρησιμοποιήσαμε Ecovio σαν βιοδιασπώμενη πολυμερική μήτρα, προμηθευμένο από τη BASF SE (Ludwigshafen, Germany). Ο επιλεγμένος τύπος είναι ο L BX 8145, πυκνότητας 1.24-1.26 g/cm³. Το ενισχυτικό μας ήταν Silica Aerosil R972. Πρόκειται για νανοσωματίδια πυριτίας κατεργασμένα με διμεθυλδιχλωροσιλάνιο, προμηθευμένα από τη Degussa Chemicals (Marl, Germany). Η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων είναι 16 nm και η επιφάνεια τους 130 m²/g.

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

Πιο συγκεκριμένα, τα υλικά σε μορφή σβώλων, ξηράθηκαν με βάση προδιαγραφή του κατασκευαστή σε ειδικό κλίβανο ξήρανσης για 4 ώρες σε θερμοκρασία 75 °C. Αυτό συνέβη λόγω της φύσης των συγκεκριμένων βιοδιασπώμενων υλικών να απορροφούν υγρασία (υγροσκοπικά υλικά), και έτσι για την απομάκρυνση της χρήζεται απαραίτητη η ξήρανση τους πριν τη λοιπή επεξεργασία.



Εικόνα 5.1: Κλίβανος ξήρασης

Έπειτα, η πολυμερική μήτρα στη μορφή σβόλων εισήχθη στον αναμεικτήρα Brabender του εργαστηρίου πολυμερών και σύνθετων υλικών και αναμίχθηκε για 2 λεπτά. Στη συνέχεια, προστέθηκε το ενισχυτικό σε 3 διαφορετικές περιεκτικότητες (2%, 3%, 5%) και η ανάμιξη συνεχίστηκε για άλλα 3 λεπτά στους 180 °C με ταχύτητα περιστροφής του αναμεικτήρα 40 RPM.

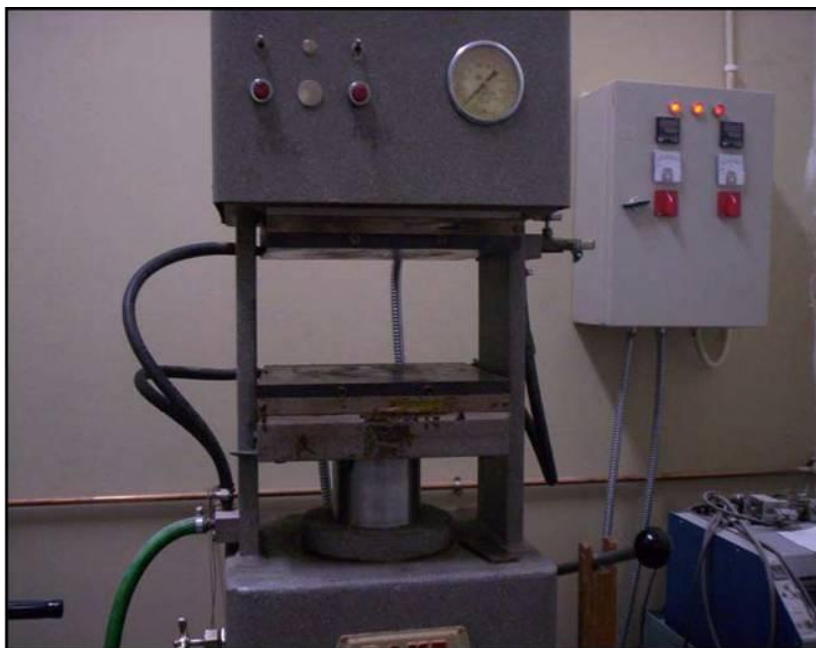


Εικόνα 5.2: Αναμεικτήρας Brabender



Εικόνα 5.3: Παράθυρο ανάδευσης του αναμεικτήρα και η μάζα με τη μορφή που εξάγεται μετά την ανάμιξη

Αφού ολοκληρωθεί η ανάμιξη των υλικών, συνεχίζουμε με τη μορφοποίηση της μάζας που έχει εξαχθεί από τον αναμεικτήρα. Για τη μορφοποίηση χρησιμοποιήθηκε θερμοπρέσσα «DAKE» με πλάκες τετραγωνικής διατομής 32 cm, μέγιστου βάρους 50 tn και μέγιστης θερμοκρασίας πλακών 315 °C. Στη σειρά των πειραμάτων μας η θερμοκρασία της θερμοπρέσσας ήταν στους 130 °C και η πίεση 10 MPa.



Εικόνα 5.4: Θερμοπρέσσα εργαστηρίου

Κλείνοντας, χρησιμοποιήσαμε ειδικά κοπτικά καλούπια για το σχηματισμό δοκιμίων που χρειαστήκαμε για τα πειράματα εφελκυσμού, δυναμικής μηχανικής ανάλυσης και ερπυσμού.



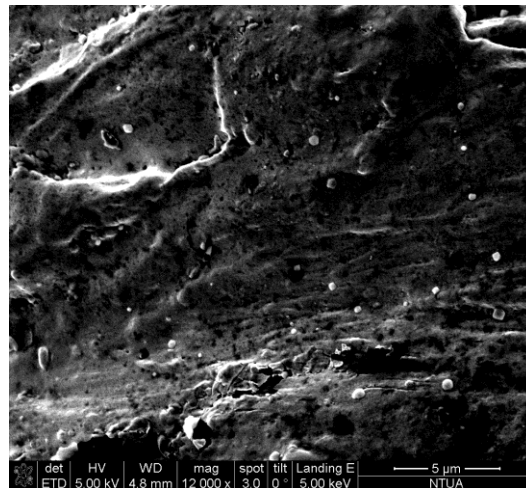
Εικόνα 5.5: Κοπτικά καλούπια

5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

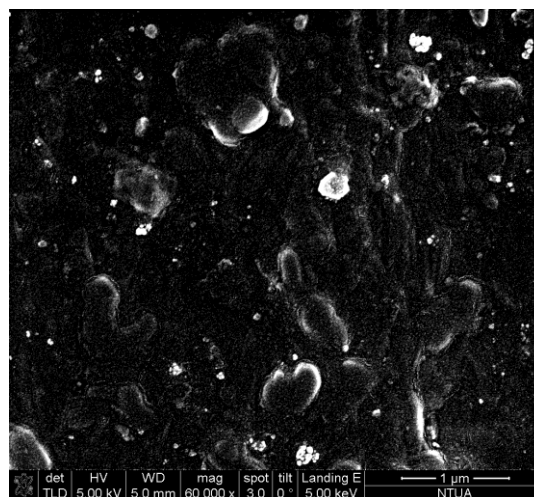
Στις εικόνες, παρουσιάζονται φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε από επιφάνειες θραύσης των τριών νανοσύνθετων υλικών. Σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε μια αρκετά στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων, με συνύπαρξη συσσωματωμάτων της τάξης των 300-400 nm με μικρότερα νανοσωματίδια της τάξης των 20 nm. Επίσης παρατηρήθηκε πως υπάρχει ένας ικανοποιητικός αριθμός σωματιδίων ενδιάμεσου μεγέθους, σχετικά μικρά συσσωματώματα δηλαδή, μέσου μεγέθους 100-150 nm.

Φαίνεται πως στη περίπτωση των ECSi έχει επιτευχθεί καλή διασπορά των νανοσωματιδίων, κάτι που μας αποκαλύπτει πως η παρουσία του PBAT στο μείγμα της μήτρας οδηγεί το υλικό σε καλύτερη συμβατότητα με τα σωματίδια, πιθανόν λόγω χαμηλότερης διεπιφανειακής έντασης και καλύτερης πολικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του εγκλείσματος και του PBAT. Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται πιο ξεκάθαρα στην

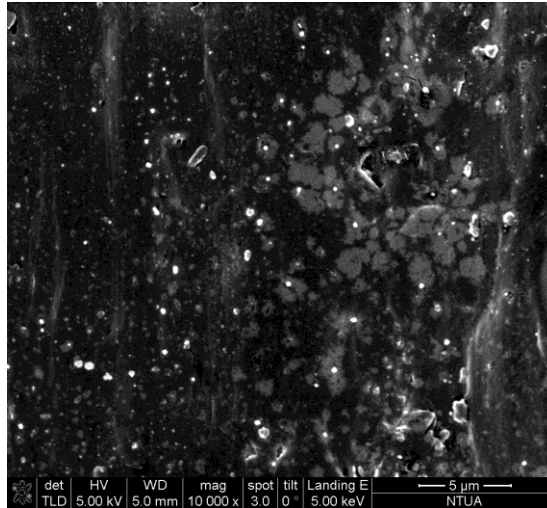
τελευταία εικόνα που αφορά τη 5% κ.β. περιεκτικότητα, όπου φαίνεται να υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός από νανοσωματίδια και όχι υπερχή των συσσωματωμάτων όπως στην προηγούμενη σειρά.



Εικόνα 5.6: Φωτογραφία SEM του ECSi2



Εικόνα 5.7: Φωτογραφία SEM του ECSi3

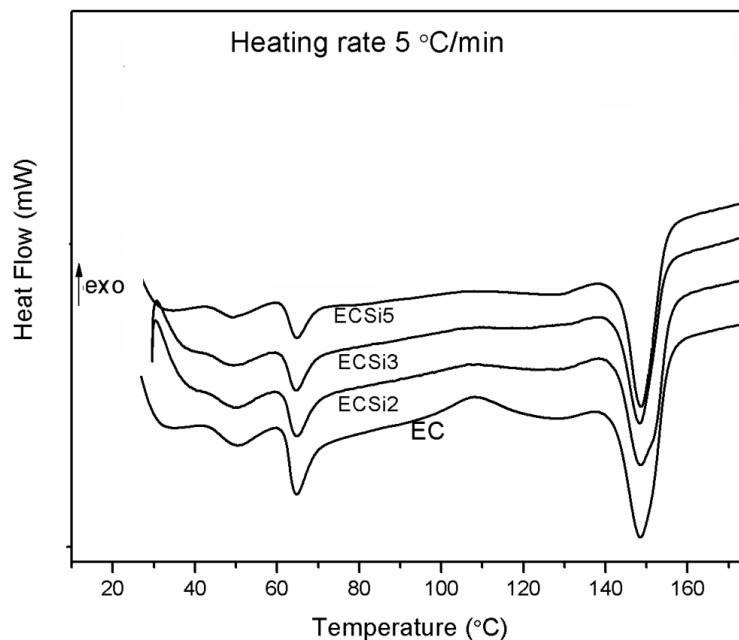


Εικόνα 5.8: Φωτογραφία SEM του ECSi5

5.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Τα θερμογραφήματα της μήτρας και των νανοσύνθετων της παρουσιάζονται στο σχήμα, ενώ τα αντίστοιχα θερμικά μεγέθη που εξήχθησαν παρουσιάζονται στον πίνακα. Όπως φαίνεται λοιπόν, το Econio® εμφανίζει 2 θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, η μία λιγότερο ξεκάθαρη στους 50 C° και η άλλη στους 65 °C. Σε εργασία που έχει γίνει πάνω σε μείγμα PLA/Ecoflex® σε αναλογία 50/50 [1], αναφέρθηκαν δυο εμφανείς T_{gs} στους 40.3 και 53.9 C° αντίστοιχα. Δεδομένου ότι το PLA έχει μια T_g μεταξύ 55 και 65 C° [2], και το Ecoflex® μια T_g γύρω στους -30 C° [3], συμπεραίνεται ότι η κύρια θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του μείγματος είναι κοντά σε εκείνη του πολυγαλακτικού οξέος. Οι T_{gs} των νανοσυνθέτων του βρέθηκαν να είναι κοντά σε εκείνη του καθαρού πολυμερούς και φαίνεται πως η περιεκτικότητα σε πυριτία δεν επηρεάζει. Φαίνεται πως η καλύτερη διασπορά και συνεπώς οι μικρότερες αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων, δεν οδήγησε σε πτώση της T_g . Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης εκφράζονται με μια κορυφή ενθαλπίας χαλάρωσης. Οι ενθαλπίες αυτές υπολογίστηκαν και φαίνονται στον πίνακα. Η μείωση που παρατηρείται με την προσθήκη πυριτίας πιθανόν οφείλεται στον εγκλωβισμό κάποιων τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων γύρω από την επιφάνεια των εγκλεισμάτων, και έτσι δεν μπορούν να συνεισφέρουν στη

μετάβαση πλέον [4]. Όσον αφορά την περιοχή ψυχρής κρυστάλλωσης, παρατηρούμε πως έχουμε εμφάνιση της και στα νανοςύνθετα και μάλιστα σε μικρότερες θερμοκρασίες εκτός από το ECSi5, κάτι που μας δείχνει πως τα σωματίδια λειτουργούν ως αποτελεσματικοί παράγοντες εμπυρήνωσης και επιταχύνουν την κρυστάλλωση του πολυμερούς. Παρόμοια συμπεριφορά είχε βρεθεί και σε νανοςύνθετα PLA με πυριτία [5]. Η θερμοκρασία τήξης από την άλλη, δε δείχνει να επηρεάζεται από την παρουσία των εγκλεισμάτων, με μια κορυφή τήξης γύρω στους 149 C° για όλα τα υλικά. Και εδώ η θερμοκρασία τήξης είναι πιο κοντά σε εκείνη του PLA, αφού η Tm του PBAT είναι γύρω στους 110 C° ενώ του PLA γύρω στους 155 C° [3]. Φαίνεται πως είναι εκείνο το συστατικό του μείγματος που καθορίζει περισσότερο τη θερμική συμπεριφορά του υλικού. Παρατηρώντας το σχήμα, βλέπουμε ένα μικρής έντασης αλλά μεγάλου εύρους ενδόθερμο γύρω στους 128 C°, το οποίο αποδίδεται στην τήξη του PBAT [1]. Η τελική ενθαλπία τήξης $\Delta H_m - \Delta H_c$, συνεπώς η κρυσταλλικότητα του υλικού, γενικά αυξάνεται λόγω των εγκλεισμάτων με μέγιστη τιμή για το ECSi3 όπως φαίνεται και στον πίνακα. Για άλλη μια φορά συμβαίνει το αναμενόμενο, δηλαδή να δράσουν τα νανοςωματίδια ως αποτελεσματικοί παράγοντες εμπυρήνωσης και να συντελέσουν στη δημιουργία νέων κρυστάλλων.



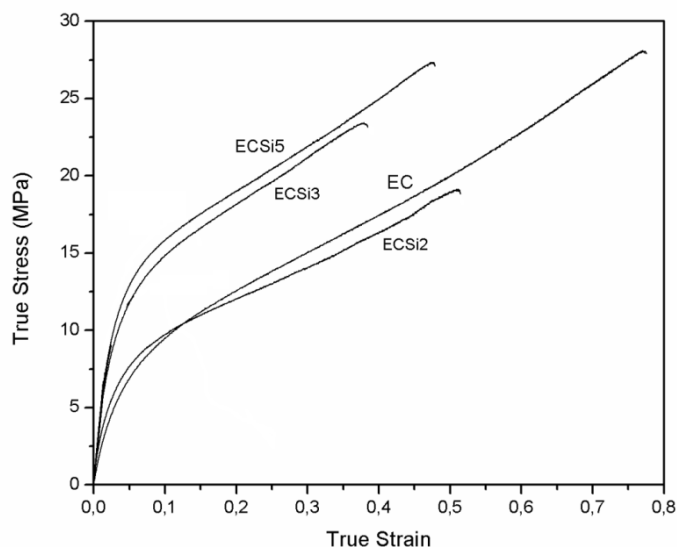
Διάγραμμα 5.1: Θερμογραφήματα του Ecovio® και των νανοςυνθέτων του

Material	Tg1 (°C)	ΔH _{r1} (J/g)	Tg2 (°C)	ΔH _{r2} (J/g)	T _{cc} (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _m -ΔH _c (J/g)
EC	50.4	0.77	64.6	1.4	107.9	-2.2	148.7	6.9	4.7
ECSi2	49.6	0.77	64.7	1.2	106.3	-1.1	148.9	7.21	6.1
ECSi3	49.5	0.73	64.6	1.2	103.8	-0.8	148.6	7.36	6.6
ECSi5	49.4	0.59	64.8	0.9	107.9	-0.7	148.8	6.85	6.2

Πίνακας 5.1: Πίνακας με τις θερμικές ιδιότητες του Ecovio® και των νανοσυνθέτων του

5.4 Δοκιμή Εφελκυσμού

Τα πειραματικά αποτελέσματα της δοκιμής του εφελκυσμού παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα και τον πίνακα, μαζί με το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη το οποίο μετρήθηκε στη συσκευή DMA. Στα γραφήματα είναι φανερή η διαρροή των υλικών η οποία εκφράζεται από την αλλαγή κλίσης της αρχικής ευθείας και ακολουθεί η περιογή κράτυνσης μέχρι και την θραύση των υλικών. Η παραμόρφωση θραύσης παρουσιάζει μείωση της τάξεως του 50% για τα νανοσύνθετα. Όσον αφορά την επιρροή στην ακαμψία από τα εγκλείσματα, παρατηρούμε σταδιακή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και σε εφελκυσμό και σε κάμψη, ενώ η τάση διαρροής και η αντοχή, παρότι εμφανίζουν μια μικρή μείωση στο ECSi2, αυξάνονται με την περιεκτικότητα, με 50% αύξηση της αντοχής για το ECSi5. Γενικά στα νανοσύνθετα, οι μηχανικές ιδιότητες βελτιστοποιούνται σε μικρή περιεκτικότητα νανοσωματιδίων (2-3 %) λόγω των συσσωματωμάτων που ολοένα και μεγαλώνουν με την περιεκτικότητα και οδηγούν το υλικό από ένα σημείο και μετά να λειτουργεί ως συμβατικό σύνθετο. Στη παρούσα πειραματική σειρά βλέπουμε ότι η βελτίωση στις ιδιότητες συνεχίζεται με την αύξηση των εγκλεισμάτων, και πιθανόν να υπάρχει δυνατότητα περαιτέρω βελτίωσης με προσθήκη περισσοτέρων. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην καλή διασπορά που επιτυγχάνεται όπως παρατηρήσαμε και στις Εικόνες από το SEM αλλά και στην καλύτερη σύνδεση μήτρας-εγκλείσματος λόγω του PBAT όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Έτσι τα συσσωματώματα μέχρι την 5% κ.β. περιεκτικότητα δεν είναι τόσο μεγάλα ώστε να αρχίσει η αντιστροφή της ενίσχυσης του υλικού.



Διάγραμμα 5.2: Καμπύλες πραγματικής τάσης-παραμόρφωσης του Ecnio® και των νανοσυνθέτων του

Material	E (MPa)	σ_{δ} (MPa)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)	$E_{(κάμψη)}$ (MPa)
EC	326 ± 44	10 ± 1	12.2 ± 1.2	116 ± 21	392 ± 30
ECSi2	465 ± 50	8.8 ± 1.1	11.1 ± 1.3	67 ± 9	454 ± 38
ECSi3	543 ± 52	13.9 ± 1.2	15.7 ± 1.5	47 ± 9	570 ± 42
ECSi5	665 ± 58	14.8 ± 1.3	16.9 ± 1.4	61 ± 10	622 ± 46

Πίνακας 5.2: Μηχανικές ιδιότητες του Ecnio® και των νανοσυνθέτων του

5.5 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Η δυναμική μηχανική συμπεριφορά του Ecnio® και των νανοσύνθετων του παρουσιάζονται στα διαγράμματα 5.3 – 5.6. Το μέτρο αποθήκευσης και απωλειών σε συχνότητα 1 Hz και σε θερμοκρασιακό εύρος 20-150 °C παρουσιάζονται στα σχήματα 5.3, 5.4, ενώ στα σχήματα 5.5, 5.6, παρουσιάζονται οι κύριες καμπύλες των υλικών σε θερμοκρασία αναφοράς 65 °C, εφαρμόζοντας την αρχή υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας. Από τις απλές καμπύλες DMA, η ενίσχυση που παρέχουν τα νανοσωματίδια σε όλο το εύρος θερμοκρασιών είναι φανερή. Το μέτρο αποθήκευσης αλλά και εκείνο των απωλειών αυξάνονται αναλογικά με την αύξηση της κατά βάρους περιεκτικότητας των εγκλεισμάτων. Σχετικά με το E'' , αυτή η συμπεριφορά εξηγείται

καθώς τα νανοσωματίδια δημιουργούν ένα φυσικό δίκτυο το οποίο λειτουργεί ως μηχανισμός απώλειας ενέργειας, και κάνουν το νανοσύνθετο να έχει μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή κάτω από ένα επιβαλλόμενο φορτίο γύρω από την T_g . Η θερμοκρασία της κορυφής της καμπύλης E'' ανεβαίνει σε μεγαλύτερες τιμές για όλα τα υλικά σε σχέση με τη μήτρα, κάτι που δεν είχε παρατηρηθεί στα πειράματα DSC. Αυτή η μετακίνηση της κορυφής για τα δυναμικά πειράματα, αποδίδεται στον αυξημένο βαθμό της ακινησίας των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια των εγκλεισμάτων και το φαινόμενο μηχανικής σύζευξης λόγω των εξωτερικών φορτίων [6].

Περνώντας στην αρχή υπέρθεσης χρόνου θερμοκρασίας, υποθέτουμε πως τα υλικά έχουν θερμο-ρεολογικά απλή συμπεριφορά και η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί, από τη στιγμή που οι καμπύλες που κατασκευάστηκαν είναι ενιαίες και δεν υπάρχει διασπορά των σημείων [7, 8]. Μια άλλη ένδειξη πως η μέθοδος είναι αρκετά έγκυρη, είναι το ότι το αντίστοιχο μέτρο απωλειών κατασκευάστηκε ομαλά χρησιμοποιώντας τον ίδιο παράγοντα μετατόπισης με το μέτρο αποθήκευσης [9]. Εξετάζοντας το E' , είναι φανερό η συνεχής ενίσχυση με την αύξηση των νανοσωματιδίων, λόγω της αύξησης της δομικής ακαμψίας που επιφέρει η παρουσία τους. Επίσης παρατηρώντας τις αποστάσεις μεταξύ υαλώδους και ελαστομερικού πλατώ, θα δούμε πως μειώνονται για τα νανοσύνθετα σε σχέση με το πολυμερές, κάτι αναμενόμενο λόγω του ότι με τα εγκλείσματα το υλικό συμπεριφέρεται περισσότερο ως στερεό σώμα. Στις χαμηλές συχνότητες, η αύξηση του μέτρου αποθήκευσης είναι πιο έντονη σε σχέση με τις υψηλές. Αυτή είναι μια ένδειξη παρουσίας τοπικών δομών και δεν αναπαριστούν ένα δίκτυο εγκλεισμάτων πλήρωσης του χώρου [10]. Αυτή η παρουσία των τοπικών δομών οδηγεί σε πιο ασθενή εξάρτηση από τη συχνότητα στις χαμηλές τιμές της. Οι πολυμερικές αλυσίδες απορροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων δημιουργώντας παροδικά ένα δίκτυο πολυμερούς-εγκλεισματος και έτσι επιβραδύνεται η δυναμική του υπόλοιπου πολυμερούς. Η θερμοκρασία της κορυφής του μέτρου απωλειών δε δείχνει κάποια συστηματική εξάρτηση από την περιεκτικότητα, ενώ η ένταση είναι ανάλογη της, αναδεικνύοντας την ενίσχυση που προσδίδουν τα εγκλείσματα. Οι κύριες καμπύλες του μέτρου απωλειών είναι πάντα πιο χαμηλά από εκείνες του μέτρου αποθήκευσης και δε τέμνονται σε κανένα σημείο, κάτι που θεωρητικά αναδεικνύει την ύπαρξη δικτύου [11]. Η εφαρμογή της μεθόδου υπέρθεσης χρόνου θερμοκρασίας, συνδέεται με την εξίσωση Williams-Landel-Ferry (WLF) [9]:

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

όπου a_T ο οριζόντιος παράγοντας μετατόπισης στον άξονα των συχνοτήτων, T η εκάστοτε θερμοκρασία και T_0 η θερμοκρασία αναφοράς επιλεγμένη στους 65°C κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. C_1 και C_2 είναι σταθερές για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία αναφοράς. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι υπολογισμένες σταθερές της εξίσωσης WLF για το πολυμερές και τα νανοσύνθετα του. Οι σταθερές C_1 , C_2 εμφανίζουν μια μικρή αύξηση για τα νανοσύνθετα, κάτι αναμενόμενο λόγω της κοντινής T_g τους με τη μήτρα. Όπως έχει αναφερθεί [12], οι συγκεκριμένες σταθερές

εξαρτώνται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του εκάστοτε συστήματος. Επίσης δεδομένου ότι η σταθερά C1 σχετίζεται αντιστρόφως ανάλογα με τον ελεύθερο όγκο του υλικού στην T_g , η μικρή αύξηση δικαιολογείται από την ύπαρξη ελαφρώς λιγότερου ελεύθερου όγκου λόγω των σωματιδίων.

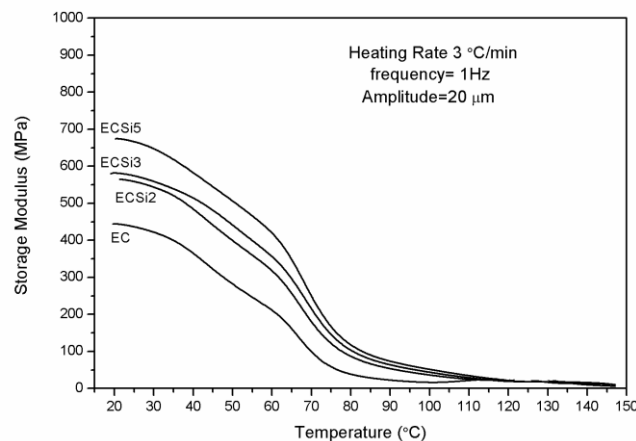
Υλικό	Εξίσωση Arrhenius	Εξίσωση WLF	
	E_a (KJ/mol)	C1	C2 (K)
EC	448.5	16.8	61.8
ECSi2	422.6	17	66.2
ECSi3	477	18.8	65.4
ECSi5	478.4	22.5	86.7

Πίνακας 5.3: Σταθερές εξίσωσης Arrhenius και WLF, όπως προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα

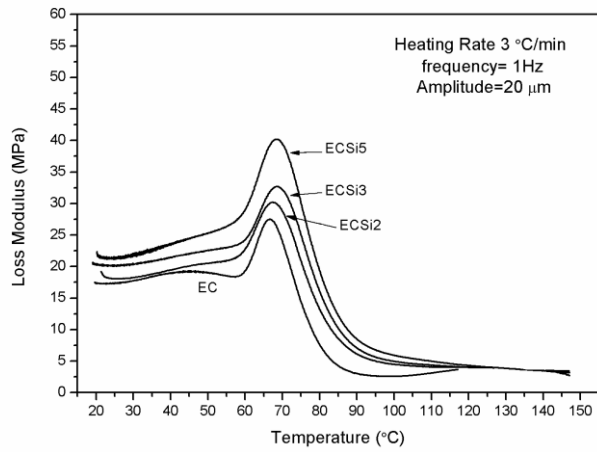
Ο μηχανισμός χαλάρωσης στην περιοχή της T_g αναλύθηκε περαιτέρω με την εξίσωση του Arrhenius:

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

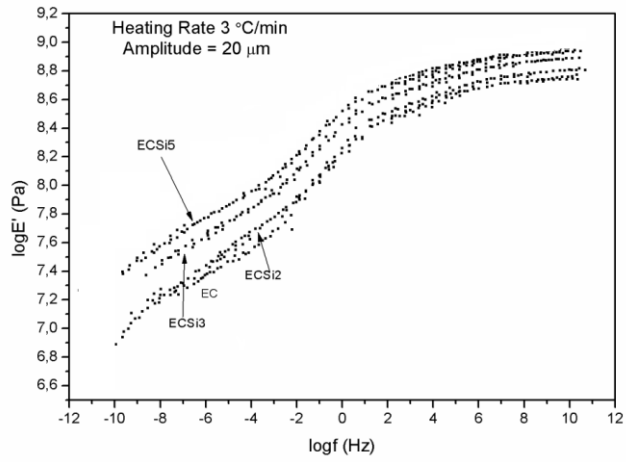
όπου E_a η ενέργεια ενεργοποίησης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκε είναι γύρω από την T_g (50-90 °C). Όπως φαίνεται από τον πίνακα παραπάνω, εκτός από το ECSi2, στα υπόλοιπα υλικά η ενέργεια ενεργοποίησης είναι αυξημένη σε σχέση με τη μήτρα σχεδόν ίδιας τιμής.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



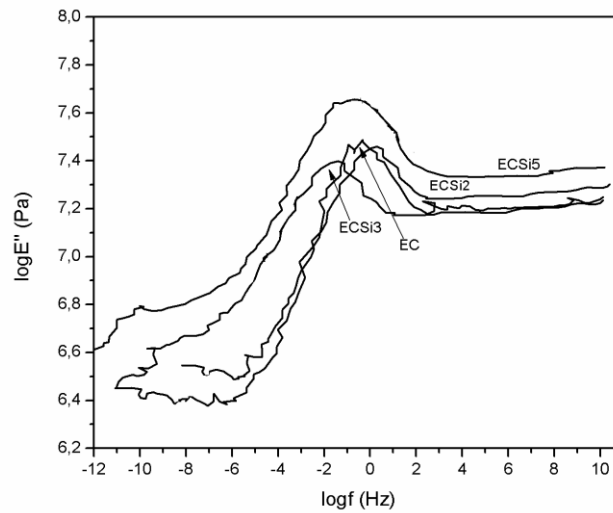
Διάγραμμα 5.3: Μέτρο αποθήκευσης του Ecovio® και των νανοσυνθέτων του



Διάγραμμα 5.4: Μέτρο απολειών του Ecnio® και των νανοσυνθέτων του



Διάγραμμα 5.5: Κύρια καμπύλη μέτρου αποθήκευσης του Ecnio® και των νανοσυνθέτων του



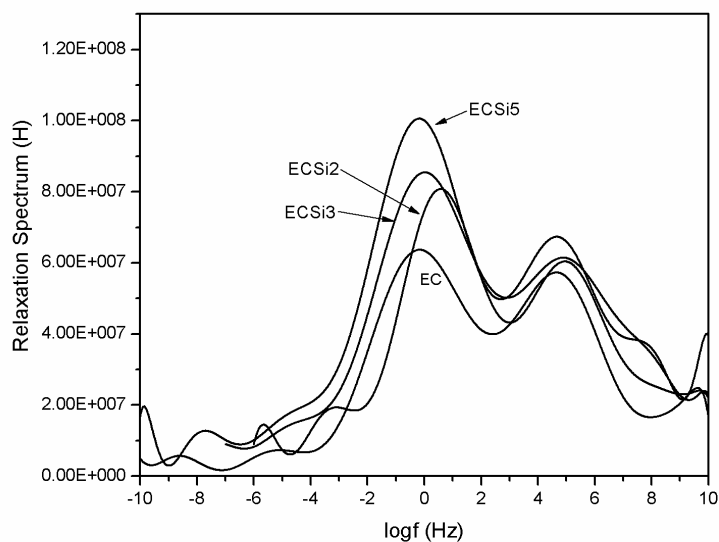
Διάγραμμα 5.6: Κύρια καμπύλη μέτρου απολειών του Econio® και των νανοσυνθέτων του

Για την καλύτερη κατανόηση της μοριακής διαδικασίας που αφορά την εξάρτηση από το χρόνο για τις μηχανικές ιδιότητες, το φάσμα χαλάρωσης θεωρείται ένα χρήσιμο εργαλείο [16]. Το φάσμα εξάγεται από το μέτρο αποθήκευσης χρησιμοποιώντας τη σχέση [5]:

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

Εφαρμόζοντας μια απλή αριθμητική μέθοδο, έγινε προσέγγιση με ένα πολώνυμο μεγάλου βαθμού στο μέτρο αποθήκευσης και έτσι εξήχθη το μέγεθος $E'(\omega)$. Έτσι με τη βοήθεια της παραπάνω εξίσωσης σχηματίστηκαν τα φάσματα χαλάρωσης των υλικών. Από τα γραφήματα αυτά παρατηρούμε πως έχουμε να κάνουμε με ένα περίπλοκο σύστημα με 2 μηχανισμούς χαλάρωσης ($\log(\omega) \cong 0$, $\log(\omega) \cong 5$).

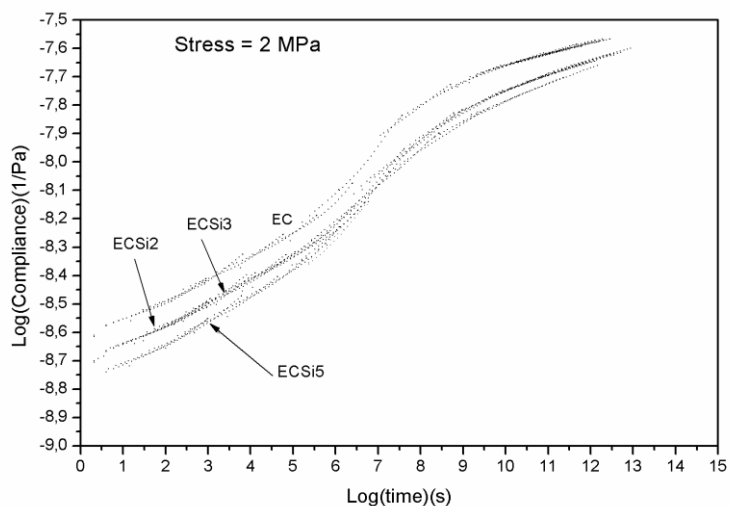
Οι μηχανισμοί αυτοί αποδίδονται στο ότι η μήτρα είναι διφασική. Τα 2 μέγιστα των κορυφών μετατοπίζονται ελαφρώς προς υψηλότερες συχνότητες (χαμηλότερους χρόνους) για τα νανοσύνθετα εκτός του ECSi5. Οι χαμηλότεροι χρόνοι χαλάρωσης μας δείχνουν ότι το υλικό γίνεται πιο ελαστικό με την προσθήκη εγκλεισμάτων, έχουμε δηλαδή μια φυσική αλληλεπίδραση των πολυμερικών αλυσίδων με τα νανοεγκλείσματα.



Διάγραμμα 5.7: Φάσματα χαλάρωσης του Ecosio® και των νανοσυνθέτων του

5.6 Πείραμα Ερπυσμού

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



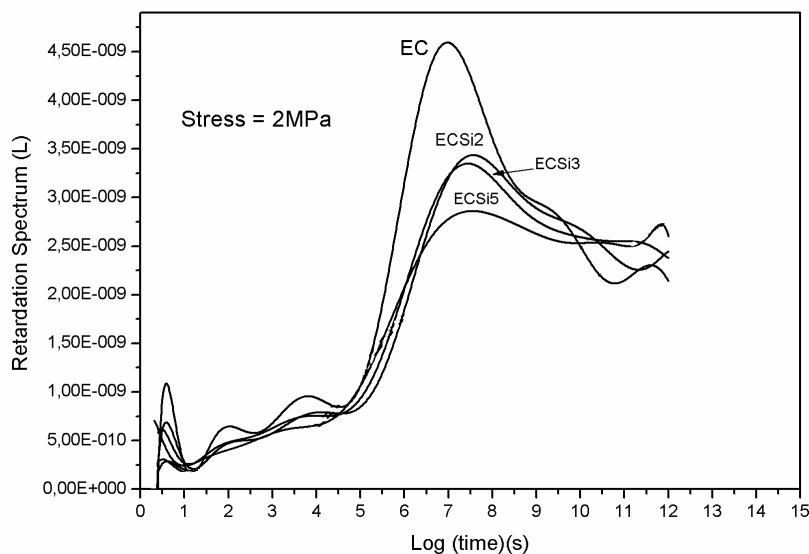
Διάγραμμα 5.8: Κύριες καμπύλες ενδοτικότητας του Ecovio® και των νανοσυνθέτων του

Είναι φανερή η μείωση της ενδοτικότητας με την προσθήκη των εγκλεισμάτων και ανάλογη της περιεκτικότητας. Αυτό μας υποδεικνύει το αναμενόμενο, πως τα νανοσωματίδια παρέχουν βελτίωση στην αντίσταση σε ερπυσμό στο υλικό με τα νανοςύνθετα να συμπεριφέρονται περισσότερο ως στερεά. Θεωρείται πως παρόλη την ύπαρξη συσσωματωμάτων, ένας ικανοποιητικός αριθμός σωματιδίων καλά διασκορπισμένος στη μήτρα μπορεί να σχηματίσει δίκτυο [13], το οποίο σε συνεργασία με τη μήτρα μέσω της ενδιάμεσης φάσης μεταξύ της και των σωματιδίων, τα τμήματα που ενώνουν τα σωματίδια και των διασταυρώσεων που δημιουργούνται, δίνει τη δυνατότητα στο υλικό να ανεχτεί το εξωτερικό φορτίο και να βελτιώσει την ακινησία των πολυμερικών αλυσίδων. Ο μεγάλος αριθμός εγκλεισμάτων φαίνεται να δημιουργεί ένα πυκνό και άκαμπτο δίκτυο με ικανοποιητική ενδιάμεση φάση, και οδηγεί στην απαραίτητη αντίσταση στην παραμόρφωση λόγω ερπυσμού. Στους χαμηλούς χρόνους η ενδοτικότητα συστηματικά μειώνεται με την προσθήκη εγκλεισμάτων, ενώ ο ρυθμός ερπυσμού είναι ελαφρώς μεγαλύτερος για τα νανοςύνθετα. Γενικά τα νανοσωματίδια επηρεάζουν το ρυθμό παραμόρφωσης σε σχέση με το δίκτυο που δημιουργούν. Η ύπαρξη μικρών αποστάσεων μεταξύ τους, δηλαδή η καλή διασπορά, κάνει δυνατή την καθυστέρηση της ταχύτητας παραμόρφωσης [14].

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

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

Στο σχήμα παρουσιάζονται τα φάσματα που προέκυψαν.



Διάγραμμα 5.9: Κύρια καμπύλη μέτρου απωλειών του Ecovio® και των νανοσυνθέτων του

Παρατηρούμε πως όσον αφορά το καθαρό πολυμερές υπάρχει μια κύρια μετάβαση σε χρόνο 10^7 s, ενώ δύο δευτερεύουσες μεταβάσεις παρατηρούνται σε χαμηλότερους χρόνους, 10^2 και 10^4 s. Στα νανοσύνθετα υπάρχει μείωση του φάσματος η οποία αποδίδεται στο ότι τα εγκλείσματα εμποδίζουν την κινητικότητα των μοριακών αλυσίδων. Αυτό μας δίνει μια ένδειξη αλληλεπίδρασης των μοριακών αλυσίδων με την επιφάνεια των εγκλεισμάτων. Επίσης το εύρημα αυτό σχετίζεται και με τις ιξώδεις συνιστώσες των υλικών και συγκεκριμένα τη μείωση τους [15]. Η θέση του κύριου μηχανισμού μετατοπίζεται σε μεγαλύτερους χρόνους για τα νανοσύνθετα ($10^{7.5}$ s), δηλαδή έχουμε αύξηση του χρόνου καθυστέρησης υποδεικνύοντας αλληλεπιδράσεις μεταξύ μήτρας - εγκλεισμάτων. Επίσης τα νανοεγκλείσματα συνεισφέρουν στους 2 πρώτους μηχανισμούς, οι οποίοι σταδιακά γίνονται πιο αμελητέοι με την αύξηση της περιεκτικότητας. Όπως αναμενόταν, οι μοριακές κινήσεις επηρεάζονται από την αλληλεπίδραση πολυμερούς-εγκλεισματος λόγω των διαστάσεων των σωματιδίων που είναι της τάξης των μέσων διαστάσεων της πολυμερικής μήτρας. Τα μόρια της μήτρας επικολλώνται μέσω φυσικών αλληλεπιδράσεων στην επιφάνεια των εγκλεισμάτων.

Επίσης όταν η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων μικραίνει (λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε εγκλείσματα), θεωρείται πως υπάρχει συνεισφορά στον μηχανισμό και από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων. Αυτές οι θεωρήσεις αντικατοπτρίζονται στους μεγαλύτερους χρόνους καθυστέρησης και έτσι αποκτούμε ισχυρή ένδειξη για καλή διασπορά των νανοσωματιδίων και για ικανοποιητική αλληλεπίδραση τους με τη μήτρα.

5.7 Γενικά Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η αλληλεπίδραση νανοσωματιδίων πυριτίας με πολυμερική μήτρα, το εμπορικό πολυμερές Ecovio, το οποίο είναι μείγμα βασισμένο σε PLA και PBAT. Στόχος ήταν να ενισχυθεί θερμομηχανικά αυτό το βιοδιασπώμενο υλικό. Σε γενικές γραμμές, παρατηρήθηκε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, δυναμικών ιδιοτήτων, απόκρισης σε ερπυσμό και αύξηση της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς παρουσία των εγκλεισμάτων. Αφενός η επιτυχημένη μεταφορά φορτίων από τη μήτρα στα σωματίδια, μέσω και της ενδιάμεσης φάσης που τα συνδέει, αφετέρου η αύξηση της κρυσταλλικότητας, θεωρείται ότι συμβάλλουν σε αυτή την ενίσχυση. 100% αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας στο ECSI5, είναι χαρακτηριστικό ποσοστό βελτίωσης που αναδεικνύουν τη συνεισφορά των νανοεγκλεισμάτων. Η γενική παρατήρηση της συγκεκριμένης μελέτης ήταν πως η παρουσία του PBAT στο μείγμα (PLA/PBAT), λαμβάνοντας υπ' όψιν τις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αλλά και την εξέλιξη των ιδιοτήτων όσο προσθέτουμε εγκλείσματα, βελτιώνει τη συμβατότητα του πολυμερούς με το συγκεκριμένο έγκλεισμα, καθώς και τη διασπορά μέσα στη μήτρα. Η μικρότερη διεπιφανειακή τάση και οι καλύτερες πολικές αλληλεπιδράσεις, είναι οι πιθανοί παράγοντες για αυτό το φαινόμενο. Αυτό φαίνεται από τη συνεχή βελτίωση των ιδιοτήτων στη περίπτωση του Ecovio.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1. W. Callister Jr, *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*, εκδόσεις Τζιόλα (2000)
2. Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών*, εκδ. Πήγασος 2000. Θεσσαλονίκη (1996)
3. B.D. Agarwal, L.J. Broutman and K. Chandrashekhara, “Analysis and performance of fiber composites”, Third edition John Wiley & sons, New York, 2006; 562
4. B. Imre, B. Pukansky, “Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends”, *European journal of Polymers* (2013)
5. S. Thomas, D. Durand, C. Chassenieux, P. Iyotishkumar, “Handbook of bio polymer-based Materials : From blends and composites to gels and complex networks”, WILEY_VCH
6. Ε. Γιώτη, Αθήνα 2009: *Βιοδιασπώμενα Πολυμερή, Εφαρμογές και θερμομηχανικές ιδιότητες*
7. Δ. Παντελής, *Μη μεταλλικά τεχνικά υλικά (Δομή, ιδιότητες, τεχνολογία, εφαρμογές)*, εκδόσεις Παπασωτηρίου, (1996)
8. Australian Government- DEH, *Biodegradable plastics-developments and environmental impacts*, Nolan-ITU Pty LTD, (2002)
9. G. Wurpel, J. Van der Akker, J. Pors, J.A. Ten Wodde, “Plastics do not belong in the ocean. Towards a map for a clean North Sea”, IMSA Amsterdam, (2011)
10. (BIOIS) *Plastic waste in the environment*
11. M. Liffman and Boogaerts, “Linkages between land-based sources of pollution and marine debris”, (1997), 359-366
12. G. Hopewell, E. Dvorak, R. Kosior, “Plastics recycling: challenges and opportunities, *Philosophical transactions of the royal society*, (2009), 364, 2115-2126
13. <http://www.plasticseurope.org>
14. Γεωργιόπουλος Παναγιώτης, *Μελέτη υποβάθμισης θερμομηχανικών ιδιοτήτων βιοδιασπώμενου πολυμερούς*, (2011)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

1. Sussle.org/t/polybutyrate
2. DE Henton ,P. Gruber ,J. Lunt ,J. Randall, Polylactic acid technology : AK Mohanty ,M. Misra,LT Drzal, editors. Natural fibers, biopolymers and biocomposites. Boca Raton, FL : Taylor de Francis, (2005), 527-77
3. Da Garlotta , Literature review of poly (lactic acid), J. Polym Environ, (2002); 9(2) : 63-84
4. Samuel J. Huang, “Poly (lactic acid) and copolyesters, “Handbook of biodegradable polymers”, C. Bastioli, Rapra Technology Limited, UK (2005)
5. J. Russias, E. Saiz, R.K. Nalla, K. Gryn, R.O. Ritchie, A.P. Tomsia, Fabrication and mechanical properties of PLA/HA composites: A study in vitro degradation, Materials Science and Engineering, (2005)
6. KA Athanasiou, CE Agrawal, FA Barber, SS Burkhart, Orthopaedic applications for PLA/PGA biodegradable polymers, Arthrosc : J Arthrosc Relat Surg 1998; 14(7): 726-37
7. E. Γιώτη, Αθήνα 2009: Βιοδιασπώμενα Πολυμερή, Εφαρμογές και θερμομηχανικές ιδιότητες
8. <http://www.ingeofibers.com/ingeo/home.asp>
9. K.O. Siegenthaler, A. Kunkel, G. Skupin, M. Yamamoto, Ecoflex and Ecovio: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics
10. BASF Plastics, Biodegradable polymers-inspired by nature

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

1. PP Bordes, E. Averous, Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. Progress in Polymer Science, (2009); 34(2): 125-55
2. M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites preparation, properties and uses of new class materials. Materials Science and Engineering, (2000);28:63
3. V. Mittel, Polymer layered Silicate Nanocomposites: A review. Materials, (2009);2(3):992-1057
4. S. Pavlidou, CD Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites. Progress in Polymer Science. (2008);33(12):1119-98
5. EP Giannes, Polymer layered Silicate Nanocomposites. Advanced Materials, (1996),8(1):29-35
6. S. Filippi, E. Marni, C. Marazzato, P. Magagnini, Comparison of solution-blending and melt-intercalation for the preparation of nanocomposites. Eur Polym T. (2007);43(5):1645-59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

1. www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm
2. https://semfe.gr/files/users/413/meuodoi_xarakthrismou_ylikwn_ask72010.pdf
3. www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc
4. Γρηγοριάδης Νικόλαος, Μελέτη ερπυσμού σε πολυμερή υλικά, ΑΤΕΙ Κρήτης, (2012):5-6
5. Κ. Παναγιώτου, Επιστήμη και τεχνολογία Πολυμερών, (2000) Εκδόσεις Πήγασος, 352-353
6. Ε. Γιώτη, Αθήνα 2009: Βιοδιασπώμενα Πολυμερή, Εφαρμογές και θερμομηχανικές ιδιότητες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

1. P. Dacko, M. Kowalczyk, H. Janeczek, M. Sobota (2006) *Macromol Symp* 239:209
2. E. Kontou, M. Niaounakis, P. Georgiopoulos (2011) *J Appl Polym Sci* 122:1519
3. J. Reu, H. Fu, T. Reu (2009) *Carbohydr Polym* 77:576
4. M. Pluta, M. Murariu, M. Alexandre, A. Galeski, P. Dubois, (2008) *Polym Degrad Stab* 93:925
5. GZ Papageorgiou, DS Achillas, S. Nanaki, T. Beslikas, D. Bikiaris (2010) *Thermochim acta* 511:129
6. E. Chabert, M. Bornet E.Bourgeat-Lami, JY Cavaille (2004) *Master Sci Eng A* 381:320
7. N. Jouault, P. Vallat, F. Dalmas, S. said, J. Jestin, F. Boue (2009) *Macromolecules* 42:20131
8. C. Triebel, H. Munstedt (2011) *Polymer* 52:1596
9. JD Ferry *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & sons: New York:1970
10. MA Osman, A. Atallah (2006) *Polymer* 47:2357
11. J. Zhao, AB Morgan, JD Harris (2005) *Polymer* 46:8641
12. C. Cruz, J. Diani, G. Regnier (2009) *Composites A* 40:695
13. Y. Brechet, JYY Cavaille, E. Chabert, L. Chazeau (2001) *Adv Eng Mat* 3:571
14. JL Yang, Z. Zhang, AK Schlarb, K. Friedrich (2006) *Polymer* 47:2791
15. V. Pistor, A. Lizot, R. Fiorio, AJ Zattera (2010) *Polymer* 51:5165
16. H. Munstedt, T. Kopl, C. Triebec (2010) *Polymer* 51:185

