



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή εφαρμοσμένων μαθηματικών και φυσικών επιστημών
Τομέας Μηχανικής Εργαστήριο Αντοχής Υλικών

Παρασκευή και μελέτη θερμομηχανικής
συμπεριφοράς πολυμερικών υλικών
ενισχυμένων με ίνες βασάλτη

Διπλωματική εργασία

του

Χατήρα Νικολάου

Επιβλέπουσα: Κοντού - Δρούγκα Ευαγγελία, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Αθήνα Μάρτιος 2020

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Κοντού για την ανάθεση της της παρούσας διπλωματικής εργασίας καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα και φίλο Χαρίτο Ηλία για την βοήθεια στην διαδικασία διεξαγωγής των πειραμάτων

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα δυο διαφορετικών βιοδιασπώμενων πολυμερών σαν υλικά μήτρας για την παραγωγή συνθέτων υλικών με ίνες βασάλτη. Τα πολυμερικά υλικά που αποτέλεσαν την μήτρα, ήταν: πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και ECOVIO (EC) το οποίο αποτελεί μείγμα PBAT (ή Ecoflex όπως είναι η εμπορική του ονομασία) και PLA. Τα σύνθετα δημιουργήθηκαν στο εργαστήριο αντοχής υλικών του Ε.Μ.Π χρησιμοποιώντας την μέθοδο "film stacking". Επιπλέον έγινε σύγκριση των παραπάνω συνθέτων με σύνθετα ιδίων πολυμερικών μητρών αλλά ενισχυμένων με ύφασμα κατασκευασμένο απο ίνες γυαλιού. Οι περιεκτικότητες των ενισχυτικών μέσα στις μήτρες ήταν της τάξεως του 20~25 Wt% και 40~45 Wt%

Τα πειράματα που διεξήχθησαν στο εργαστήριο αντοχής υλικών του Ε.Μ.Π ήταν πειράματα: διαφορικής θερμοδομετρίας σάρωσης (DSC), δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA), εφελκυσμού, κάμψης τριών σημείων καθώς και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η προσθήκη ινών βασάλτη οδηγεί σε σημαντική βελτίωση του μέτρου ελαστικότητας και μέτρου ελαστικότητας σε κάμψη και στις αντίστοιχες αντοχές. Τα σύνθετα απο Ecovio φαίνεται να έχουν την μεγαλύτερη ποσοστιαία ενίσχυση. Σε όλες τις περιπτώσεις συνθέτων η παραμόρφωση θραύσης μειώνεται δραματικά σε σχέση με τις παραμορφώσεις θραύσης των σκέτων πολυμερικών μητρών. Επιπλέον τα ενισχυτικά υφάσματα και ίνες βασάλτη πιθανότατα επηρεάζουν την κινητικότητα των μοριακών αλυσίδων PLA και ECOVIO.

Προκειμένου να γίνουν κατανοητά τα πειράματα και τα αποτελέσματα, το πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας είναι βιβλιογραφικό και αναλύει τις ενότητες: πολυμερή, βιοδιασπώμενα πολυμερή, PLA και ECOVIO, σύνθετα υλικά και πειραματικές τεχνικές, ενώ στο τέλος παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα μαζί με τα σχετικά συμπεράσματα

Λέξεις κλειδιά: βιοδιασπώμενο πολυμερές, σύνθετα υλικά, θερμομηχανικές ιδιότητες, υαλώδης μετάβαση, μέτρο ελαστικότητας, PLA, Ecovio, ίνες βασάλτη

Abstract

In the present study, we examined the effectiveness of two different biodegradable polymers as matrix materials for basalt fiber composites. The polymeric materials were: polylactic acid (PLA) and ECOVIO (EC) which is a blend of PBAT (whose brand name is Ecoflex) and PLA. The composite materials were prepared in strength of materials laboratory of National Technical University of Athens, using the "film stacking method". Comparison of the composites above with composites based on glass fiber mat has also been performed. The content of reinforcing fibers inside the polymeric matrices was approximately 20~25 Wt% and 40~45 Wt%

The experiments which were also conducted in the strength of materials laboratory in N.T.U.A were: Differential Scanning calorimetry (DSC), Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Tensile tests, Three point bending tests as well as examination of the samples using a scanning electron microscope (SEM). The addition of basalt fibers, leads to a significant improvement in tensile and flexural strength and stiffness. The ECOVIO/basalt fiber composites exhibited the highest percentage of enhancement, while the failure strain was dramatically decreased for every composite compared to the pure matrices. Furthermore basalt fibers appear to affect the PLA and EC molecular chains mobility.

In order to explain the experiments and the relative results, the first part of this diploma thesis is based on bibliographic and web research and tries to analyze the following units: Polymers, Biodegradable polymers, PLA and ECOVIO, Composite materials and Experimental methods which are used in polymers. The results of the experiments and the conclusions are presented in the last chapter.

Keywords: biodegradable polymer, composite materials, thermomechanical properties, glass transition, modulus, PLA, Ecovio, basalt fibers

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1 Πολυμερή & Βιοδιασπώμενα πολυμερή

1.1	Πολυμερή Γενικά.....	1
1.2	Μοριακό Βάρος, Κατηγοριοποίηση πολυμερών.....	2
1.3	Συμβολισμός, Μεταπτώσεις, Ιδιότητες.....	6
1.4	Πολυμερή απο ανανεώσιμες πηγές & βιοδιασπώμενα πολυμερή.....	14
1.4.1	Εισαγωγή.....	14
1.4.2	Βιοαποικοδόμηση και κομποστοποίηση.....	16
1.4.3	Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	17
1.4.4	Περιβαλλοντικά διασπώμενα πολυμερή.....	18
1.4.5	Ταξινόμηση βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	19
1.4.6	Εφαρμογές βιοδιασπώμενων και βιοπολυμερών.....	20
1.4.7	Μειονεκτήματα βιοδιασπώμενων πολυμερών.....	23

Κεφάλαιο 2 Πολυγαλακτικό οξύ & Ecovio

2.1	Πολυγαλακτικό οξύ Εισαγωγή.....	24
2.2	Γαλακτικό οξύ.....	25
2.3	Σύνθεση PLA.....	26
2.4	Φυσικές Ιδιότητες PLA.....	29
2.5	Μηχανικές Ιδιότητες PLA.....	31
2.6	Εφαρμογές PLA.....	32
2.6.1	Εφαρμογές στην Ιατρική.....	33
2.6.2	Προϊόντα συσκευασίας φαγητού.....	36
2.6.3	Άλλες εφαρμογές.....	37
2.7	ECOVIO: Μείγμα PLA/PBAT.....	38

Κεφάλαιο 3 Σύνθετα Υλικά

3.1	Σύνθετα Υλικά Εισαγωγή.....	41
3.2	Κατάταξη των συνθέτων υλικών.....	41
3.3	Σύνθετα πολυμερικής μήτρας με ενίσχυση ινών.....	43
3.4	Αρχιτεκτονική πολύστρωτων συνθέτων με συνεχείς ίνες.....	45
3.5	Μηχανικές Ιδιότητες Ινωδών Συνθέτων.....	47
3.6	Εφαρμογές Ινωδών Συνθέτων.....	52
3.7	Σύνθετα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.....	55

Κεφάλαιο 4 Πειραματικές Τεχνικές

4.1	Εισαγωγή.....	61
4.2	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	61
4.3	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	63
4.4	Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA) I Βασικές Αρχές.....	68
4.5	Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA) II Μετρούμενα μεγέθη και πειραματική διάταξη.....	71
4.6	Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA) III Αρχή Ισοδυναμίας χρόνου- Θερμοκρασίας.....	73
4.7	Εφελκυσμός.....	75
4.8	Κάμψη τριών σημείων.....	79

Κεφάλαιο 5 Πειραματικά αποτελέσματα

5.1	Υλικά.....	81
5.2	Προετοιμασία και παρασκευή των Υλικών.....	81

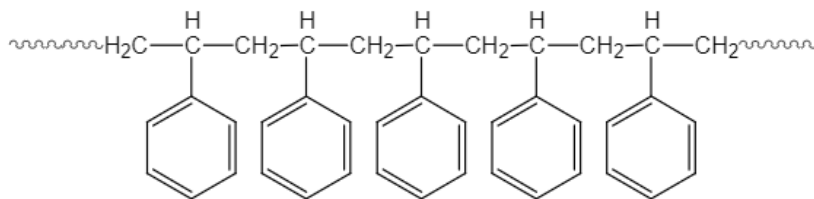
5.3	Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας.....	85
5.3.1	Εικόνες Μικροσκοπίου.....	85
5.3.2	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	87
5.3.3	Πειράματα Εφελκυσμού.....	90
5.3.4	Πειράματα κάμψης τριών σημείων.....	95
5.3.5	Πειράματα Δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA).....	98
5.3.6	Μητρικές Καμπύλες (Master Curves).....	101
5.4	Συμπεράσματα.....	105
	Παράρτημα Α Διάταξη Dual cantilever.....	106
	Παράρτημα Β Στερεοχημεία του PLA.....	107
	Βιβλιογραφία.....	108

Σημείωση Στο κείμενο οι εξισώσεις εμφανίζονται με έντονα (bold) γράμματα και οι μιγαδικοί αριθμοί αριθμοί με το σύμβολο (*) για παράδειγμα $\mathbf{E}^* = \mathbf{E}' + i\mathbf{E}''$ εδώ το \mathbf{E}^* αποτελεί μια μιγαδική ποσότητα με το \mathbf{E}' να είναι το πραγματικό μέρος και \mathbf{E}'' το φανταστικό. Τυχόν διανύσματα συμβολίζονται με έναν δείκτη στο κάτω μέρος ενώ τανυστές με περισσότερους πχ σ_{ij} ο τανυστής των τάσεων. Με έντονα γράμματα εμφανίζονται επίσης ορισμένες λέξεις κλειδιά ή σημαντικά στοιχεία του κειμένου

Κεφάλαιο 1 Πολυμερή & Βιοδιασπώμενα πολυμερή

1.1 Πολυμερή Γενικά

Σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC, ο όρος πολυμερές αναφέρεται σε κάθε ουσία που τα μόρια της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ατόμων ή ομάδων ατόμων που αποκαλούνται δομικές μονάδες, ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό σε έναν ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων, το οποίο δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μίας ή περισσότερων τέτοιων δομικών μονάδων. ■ Για παράδειγμα το μόριο του πολυστυρενίου φαίνεται στην εικόνα 1.1



Εικόνα 1.1 [1] Μακρομόριο πολυστυρενίου

Στα πολυμερή τα μόρια είναι γιγαντιαία (μακρομόρια). Σε κάθε μόριο τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ ατόμων. Στα πολυμερή τα μόρια αυτά βρίσκονται συχνά στην μορφή μακρυνών και εύκαμπτων αλυσίδων.

Οι απλές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των πολυμερών λέγονται **μονομερή**. Η μικρότερη δομική μονάδα με την επανάληψη της οποίας περιγράφεται η δομή ενός μακρομορίου καλείται **επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα (ΕΔΜ)**. Η ΕΔΜ δεν είναι οπωσδήποτε ίδια με το μονομερές. Έτσι σε πολυμερή προσθήκης η ΕΔΜ ταυτίζεται με το μονομερές ενώ σε πολυμερή συμπύκνωσης η ΕΔΜ είναι διαφορετική. Έτσι έχουμε μια πρώτη διάκριση των πολυμερών σε πολυμερή **προσθήκης** (αυτά δηλαδή που προέρχονται από αντιδράσεις προσθήκης σε διπλό δεσμό και όλα τα μονομερή από τα οποία προέρχονται έχουν τουλάχιστον έναν διπλό δεσμό στο μόριο τους) παράδειγμα: πολυστυρένιο. Και πολυμερή **συμπύκνωσης** (εκείνα που προέρχονται συνήθως από την αντίδραση δύο μονομερών και παράγεται ταυτόχρονα ένα μικρό μόριο π.χ. νερό) παράδειγμα: πολυεστέρες

Όταν όλες οι επαναλαμβανόμενες ομάδες κατά μήκος μιας αλυσίδας είναι του ίδιου είδους, το πολυμερές που προκύπτει ονομάζεται **ομοπολυμερές**. Ωστόσο είναι δυνατόν οι αλυσίδες να αποτελούνται από δύο ή περισσότερες ομάδες μονομερούς σχηματίζο-

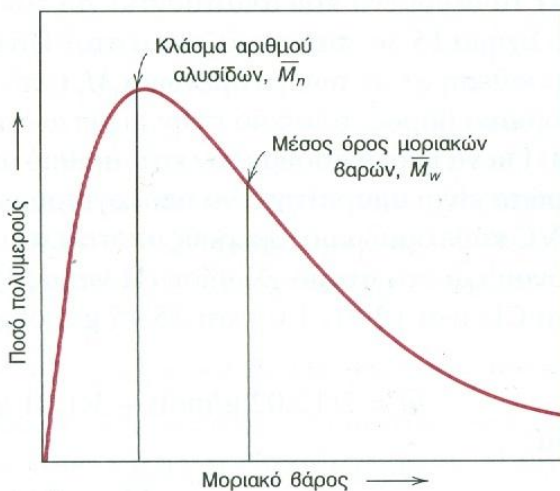
ντας αυτό που καλείται **συμπολυμερές**. Ο μέσος αριθμός ομάδων μονομερών σε μια αλυσίδα καλείται **βαθμός πολυμερισμού** και συμβολίζεται με **n**.

Η διαδικασία κατά την οποία, ομάδες μονομερών συνενώνονται η μία μετά την άλλη για να δημιουργήσουν καθένα από τα γιγαντιαία μόρια που αποτελούν το υλικό, ονομάζεται **πολυμερισμός**. Βάσει του μηχανισμού αντιδράσεως, για τον πολυμερισμό έχουμε:

I Πολυμερισμό προσθήκης (αλυσιδωτός) ο οποίος προϋποθέτει την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου (ελεύθερη ρίζα, ανιόν ή κατιόν). Ομάδες μονομερών με δυο δραστικές ομάδες, συνενώνονται μεταξύ τους μια προς μια με αλυσιδωτό τρόπο για να σχηματίσουν ένα γραμμικό μακρομόριο. Η σύσταση τελικού προϊόντος είναι ακριβές πολλαπλάσιο του αρχικού αντιδρώντος μονομερούς. **Στάδια** πολυμερισμού: **έναρξη** (δημιουργία ενεργού κέντρου ικανού να διαδώσει την αλυσίδα), **διάδοση**, **τερματισμός**

II Πολυμερισμό συμπύκνωσης (σταδιακός) ο οποίος συντελείται με αντίδραση δυο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμό μιας νέας χαρακτηριστικής δομικής μονάδας που δεν υπήρχε στο μονομερές ή στα μονομερή. Υπάρχει συνήθως ένα παραπροϊόν μικρού μοριακού βάρους όπως π.χ το νερό το οποίο αποσπάται. [1,2]

1.2 Μοριακό βάρος, Κατηγοριοποίηση πολυμερών



Εικόνα 1.2 [2] κατανομή μοριακών βαρών ενός τυπικού πολυμερούς

Τα πολυμερή που χρησιμοποιούμε στην καθημερινότητα μας όπως για παράδειγμα ένα πλαστικό σκεύος κουζίνας από πολυστυρένιο, αποτελούνται από εκατομμύρια μόρια πολυμερούς. Για σχεδόν όλα τα συνθετικά πολυμερή, ανεξάρτητα από την μέθοδο σύνθεσής τους (πολυμερισμός) το μήκος κάθε πολυμερικής αλυσίδας καθορίζεται από τυχαία γεγονότα κατά την αντίδραση του πολυμερισμού. Συνεπώς κάθε δεδομένο δείγμα πολυμερούς περιέχει μόρια με διαφορετικά μήκη αλυσίδας. Αποτέλεσμα αυτού είναι μια

κατανομή μήκους αλυσίδας και μοριακών βαρών στα συνθετικά πολυμερή. Η ύπαρξη κατανομής στα μοριακά βάρη σε ένα πολυμερές σημαίνει ότι κάθε πειραματική μέτρηση του μοριακού βάρους σε ένα δείγμα, δίνει σαν αποτέλεσμα ένα μέσο μοριακό βάρος. Οι πιο συχνοί τύποι μοριακού βάρους (μ.β), είναι το μέσο κατ' αριθμό μ.β \overline{M}_n και το μέσο κατά βάρος μ.β \overline{M}_w . Προκειμένου να βρούμε το \overline{M}_n χωρίζουμε τις αλυσίδες του πολυμερούς κατά κατηγορίες ομοίων μεγεθών και κατόπιν υπολογίζουμε το κλάσμα του αριθμού αλυσίδων σε κάθε κατηγορία μεγέθους $\overline{M}_n = \sum x_i M_i$, όπου το M_i συμβολίζει το μέσο μοριακό βάρος της κατηγορίας i , ενώ το x_i είναι το κλάσμα του συνολικού αριθμού αλυσίδων μέσα στην αντίστοιχη κατηγορία μεγεθών. Το μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος \overline{M}_w βασίζεται στο κλάσμα βάρους των μορίων μέσα στις διάφορες κατηγορίες μεγεθών. Υπολογίζεται από τον τύπο: $\overline{M}_w = \sum w_i M_i$, όπου το M_i είναι το μέσο μοριακό βάρος κατηγορίας i ενώ το w_i δηλώνει το κλάσμα βάρους των μορίων μέσα στο ίδιο εύρος μεγεθών. [2,3]

Τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με αρκετούς τρόπους όπως για παράδειγμα με βάση την προέλευση τους φυσικά – συνθετικά, την δομή τους, την διαδικασία πολυμερισμού, θερμομηχανικές ιδιότητες κλπ. Στην συνέχεια παρουσιάζονται κάποιοι διαχωρισμοί.

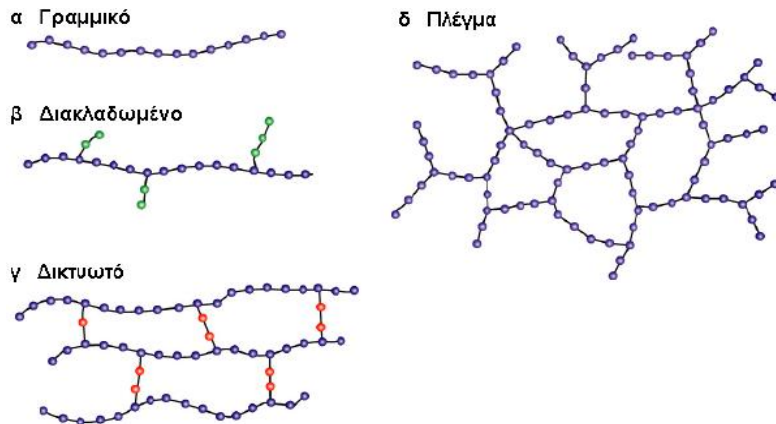
A. Προέλευση (φυσικά-συνθετικά)

Τα πολυμερή μπορεί να έχουν **φυσική προέλευση** να είναι **ημισυνθετικά** ή **καθαρά συνθετικά**. Χαρακτηριστικά παραδείγματα φυσικών πολυμερών με βιολογική προέλευση είναι τα ένζυμα, τα νουκλεϊκά οξέα και οι πρωτεΐνες, για τα οποία οι δομές είναι εξαιρετικά σύνθετες και ανακαλύφθηκαν σχετικά πρόσφατα. Από την άλλη το άμυλο η κυτταρίνη και το φυσικό καουτσούκ είναι παραδείγματα πολυμερών φυτικής προέλευσης με απλούστερες δομές. Τα **ημισυνθετικά** πολυμερή προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμό φυσικών προϊόντων (παραδείγματα ημισυνθετικών:εβονίτης, νιτροκυταρίνη, rayon, cellofan). Τέλος τα **συνθετικά** (man-made) πολυμερή φτιάχνονται από μονομερή που δεν υπάρχουν στην φύση κατατάσσονται σε **μακρομόρια με ανθρακική αλυσίδα** π.χ πολυαιθυλένιο, προπυλένιο και **μακρομόρια με έτεροάτομα στην αλυσίδα** τους π.χ πολυαιθυλενοξειδίο, Araldites, ναύλον 6.6 κλπ. Επίσης τα συνθετικά μπορούν να χωριστούν σε ομάδες: ίνες, ελαστομερή, πλαστικά, κόλλες κλπ και έπειτα κάθε τέτοια ομάδα περιέχει υποομάδες. [3,1']

B. Ανάλογα με την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας

Γραμμικό (linear): Τα μόρια έχουν την μορφή απλής αλυσίδας και αναπτύσσονται σε μία διάσταση στον χώρο. **Διακλαδωμένο (branched):** Τα μόρια του έχουν την μορφή κλάδων δέντρου, αποτελούνται από μια βασική αλυσίδα από την οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις (που δεν ανήκουν στην δομή του μονομερούς) και αναπτύσσ-

σονται σε δυο διαστάσεις του χώρου (συμπολυμερές αιθυλενίου-εξενίου). **Δικτυωτό ή διασταυρούμενο (cross linked) ή πλέγμα (network)**. Τα μόρια αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα (πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, πολυεποξιδικές ενώσεις, φορμοφαινόλη). Αναπτύσσεται στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Ο όρος πλέγμα χρησιμοποιείται συνήθως όταν τα άτομα των συνδέσεων είναι όμοια με εκείνα των αλυσίδων) [1']



Εικόνα 1.3 [1'] Σχηματικές αναπαραστάσεις αρχιτεκτονικής των πολυμερικών αλυσίδων

Γ. Ανάλογα με τις θερμομηχανικές ιδιότητες

Σε αυτόν τον διαχωρισμό έχουμε τα **θερμοπλαστικά**, **θερμοσκληρυνόμενα** και τα **ελαστομερή**. Τα **θερμοπλαστικά** πολυμερή γίνονται μαλακά και ευκατέργαστα όταν θερμανθούν πάνω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία. Ψυχόμενο το θερμοπλαστικό γίνεται πάλι σκληρό και δύσκαμπτο. Αν ξαναθερμανθεί γίνεται μαλακό και ευκατέργαστο. Αντίθετα, ένα **θερμοσκληρυνόμενο** υλικό καθίσταται μόνιμως σκληρό όταν θερμαίνεται πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία. Ψυχόμενο το θερμοσκληρυνόμενο υλικό και εκ νέου θερμαινόμενο δεν μαλακώνει. Λόγω αυτής της ιδιότητας, τα θερμοσκληρυνόμενα υλικά μορφοποιούνται κατά την πρώτη τους θέρμανση. Αντίθετα τα θερμοπλαστικά υλικά μπορούν να μορφοποιηθούν κάθε φορά που θερμαίνονται σε κατάλληλη θερμοκρασία. Τα **ελαστομερή** είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Εμφανίζουν την ιδιότητα της υπερπλαστικότητας. Δηλαδή κατά τον εφελκυσμό επιδέχονται πολύ μεγάλη επιμήκυνση και κατά την αποφόρτιση ταχύτατη και πλήρη επαναφορά. Σε πολλά ελαστομερή η διατήρηση της υπερπλαστικής συμπεριφοράς διατηρείται σε ευρεία γκάμα θερμοκρασιών και συνθηκών περιβάλλοντος. [4,1']

Δ. Ανάλογα με το είδος των ατόμων στην κύρια αλυσίδα και την οργάνωση αυτής

Έχουμε τα **ομοαλυσωτά** όπου η αλυσίδα τους αποτελείται από ένα είδος ατόμων και τα **ετεροαλυσωτά** όπου η αλυσίδα τους αποτελείται από περισσότερα είδη ατόμων

Τα συνηθέστερα ετεροάτομα που λαμβάνουν μέρος στον σχηματισμό της κύριας αλυσίδας είναι Ο,S,N. Επιπλέον έχουμε τα **ομοπολυμερή** όπου τα μόρια αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων και τα **συμπολυμερή** όπου τα μόρια τους αποτελούνται από δυο (συνήθως) ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων. [1']

Ε. Ανάλογα με την τελική χρήση

Ευρείας χρήσης πολυμερή: παράγονται σε υψηλό ποσοστό, είναι φθηνά και έχουν ποικίλα πεδία εφαρμογών στην καθημερινή ζωή πχ πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, PVC, ABS. **Τεχνικά πολυμερή:** με μηχανικές ιδιότητες σημαντικά ανώτερες από εκείνες των πολυμερών ευρείας χρήσης. Χρησιμοποιούνται σε τμήματα μηχανών και κατασκευών σε αντικατάσταση μεταλλικών τμημάτων τους π.χ πολυαμίδια (ναϋλον), πολυανθρακικά (PC), εποξειδικές ρητίνες κ.α. **Προηγμένα πολυμερή:** με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Παράγονται σε μικρές ποσότητες και προορίζονται για ειδικές εφαρμογές. π.χ πολυϊμύδια, πολυ (αίθερο κετόνη) (DMMA), πολυτετραφθοραιθυλένιο. Ωστόσο υπάρχουν και πολυμερή που δεν κατατάσσονται στα παραπάνω.πχ βιοϊατρικά πολυμερή, υγροκρυσταλλικά πολυμερή κ.α [4,1']

Πολυμερές	Τυπικές Εφαρμογές	Π.1
Πολυουρεθάνη	Φύλλα, σωλήνες, αφρώδη υλικά, ίνες	
Φαινολικά (π.χ. βακελίτης)	Ηλεκτρολογικός / ηλεκτρονικός εξοπλισμός	
Ρητίνη ουρίας-φορμαλδεϋδης	Πιάτα, ελάσματα	
Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες	Σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού (fiberglass), επικαλύψεις	
Εποξικές ρητίνες	Κόλλες (π.χ. Araldite), σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού (fiberglass), επικαλύψεις	

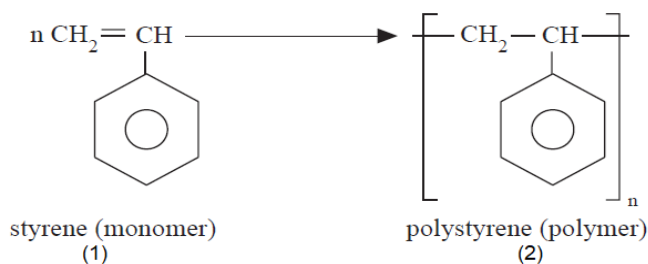
Πολυμερές	Τυπικές Εφαρμογές	Π.2
Πολυβουταδιένιο	Ελαστικά αυτοκινήτων	
Πολυισοπρένιο	Ελαστικά αυτοκινήτων, έδρανα, φλάντζες	
Πολυχλωροπρένιο	Έδρανα, πυράντοχα αφρώδη υλικά, μεταφορικές ταινίες	
Σιλικόνη	Κόλλες, φλάντζες	

Πολυμερές	Τυπικές Εφαρμογές	Π.3
Πολυαιθυλένιο (PE)	Υλικά συσκευασίας, φύλλα, μπουκάλια	
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	Δάπεδα, μεμβράνες σωλήνες	
Πολυπροπυλένιο (PP)	Φύλλα, σωλήνες, καλύμματα	
Πολυστυρένιο (PS)	Δοχεία, αφρώδη υλικά	
Θερμοπλαστικός πολυεστέρας (PET, Dacron, Mylar)	Μαγνητικές ταινίες, ίνες, μεμβράνες	
Ακρυλικά (PMMA, Lucite)	Παράθυρα, φακοί επαφής	
Nylon	Ρουχισμός, σχοινιά, γρανάζια, κ.λπ.	
Ακρυλονιτρίλιο-Βουταδιένιο-Στυρένιο (ABS)	βαλίτσες, τηλεφωνικές συσκευές	
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Teflon)	Υλικά στεγανοποίησης, έδρανα, φλάντζες	

Στους πίνακες Π.1 Π.2 και Π.3 διάφορες εφαρμογές των πολυμερών για θερμοσκληρυνόμενα (Π.1) ελαστομερή (Π.2) και θερμοπλαστικά (Π.3) πολυμερή [2']

1.3 Συμβολισμός, Μεταπτώσεις, Ιδιότητες

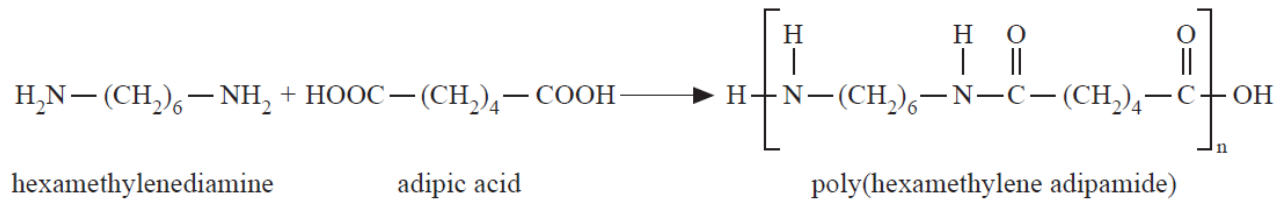
Σχετικά με το πως συμβολίζουμε τα πολυμερή ακολουθούν δυο παραδείγματα. Στην εικόνα 1.4 βλέπουμε το μόριο στυρενίου (1) που έχει έναν διπλό δεσμό. Ανοίγωντας αυ-



Εικόνα 1.4 [3] μονομερές στυρενίου και πολυστυρένιο

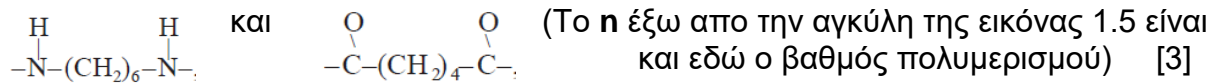
τόν τον διπλό δεσμό, χιλιάδες μόρια στυρενίου μπορούν και συνδέονται φτιάχνοντας το πολυστυρένιο (2). Η δομή στην (2) είναι ο τρόπος που συμβολίζουμε το πολυστυρένιο. Δηλαδή η ΕΔΜ μέσα σε αγκύλες μαζί με το σύμβολο n έξω από την παρένθεση που δηλώνει τον βαθμό πολυμερισμού.

Ενα δεύτερο παράδειγμα που αφορά σε πολυμερή που προέρχονται από αντίδραση δυο ή περισσότερων χημικά όμοιων μονομερών είναι το nylon 6,6 το οποίο προέρχεται από αντίδραση εξαμεθυλενοδιαμίνης και αδιπικού οξέος (εικόνα 1.5).



Εικόνα 1.5 [3] Αντίδραση για την δημιουργία nylon 6,6 (poly(hexamethylene adipamide))

Η επαναλαμβανόμενη μονάδα αποτελείται από δυο δομικές μονάδες:



Η **χημική δομή** του πολυμερούς καθορίζεται από τα ακόλουθα χαρακτηριστικά του: **(1) Σύσταση (constitution)** που αφορά τον τύπο και την αλληλουχία των ατόμων της αλυσίδας, την ΕΔΜ, βαθμό πολυμερισμού, τρόπο σύνδεσης αλυσίδων κλπ. **(2) Στερεοταξική διευθέτηση:** που περιγράφει την διάταξη των ατόμων των αλυσίδων στον χώρο, την διευθέτηση των υποκαταστατών γύρω από ένα ορισμένο άτομο και την αλληλουχία / διαδοχή των μικρο-στερεοταξικών διευθετήσεων μέσα στην αλυσίδα. Καθορίζει δυο είδη στερεοϊσομέρειας: **στερεοτακτική κανονικότητα** και **οπτική ισομέρεια** [1']

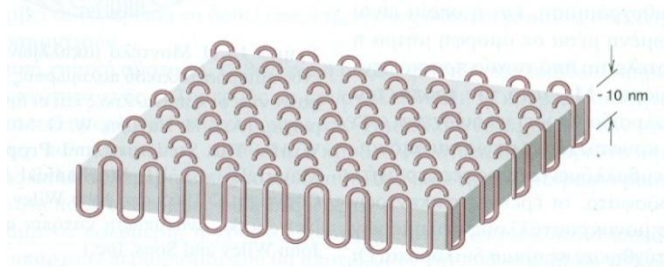
Η **φυσική δομή** πολυμερούς καθορίζεται από τα ακόλουθα. **(1) προσανατολισμός** (βαθμός προσανατολισμού) ο οποίος περιγράφει την προτιμώμενη διεύθυνση που ακολουθούν τα μόρια ή τα συγκροτήματα μορίων σε στερεά κατάσταση σε ειδικές συνθήκες διαμόρφωσης του πολυμερούς. **(2) Κρυσταλλικότητα** η οποία αφορά την επιστοίβαση μοριακών αλυσίδων ώστε να σχηματίζεται μια οργανωμένη διάταξη ατόμων. Τέλος αναφέρουμε το χαρακτηριστικό του **σχηματισμού/διαμόρφωσης** (conformation) ο οποίος είναι συνέπεια της σύστασης και της στερεοταξικής διευθέτησης και καθορίζει τον προσανατολισμό και την κρυσταλλικότητα της μακρομοριακής ένωσης. Στην παρούσα εργασία θα αναλύσουμε την κρυσταλλικότητα, ενώ πληροφορίες για τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά μπορούν να βρεθούν στην διαδικτυακή πηγή [1']. [1']

Στις **μεταπτώσεις** πολυμερών περιλαμβάνονται η **τήξη**, οι **κρυσταλλικές μεταπτώσεις** πρώτης τάξης, οι **υαλώδεις μεταπτώσεις** και οι **δευτερεύουσες υαλώδεις μεταπτώσεις**. Πολλές μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από αυτές τις μεταπτώσεις και τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν. [1]

Όπως ειπώθηκε πριν **κρυσταλλικότητα** των πολυμερών είναι η επιστοίβαση μοριακών αλυσίδων ώστε να σχηματίζεται μια οργανωμένη διάταξη ατόμων. Σαν συνέπεια του μεγέθους και της πολυπλοκότητας τους, τα μόρια των πολυμερών είναι εν μέρη

μόνο κρυσταλλικά (ή ημικρυσταλλικά) έχοντας κρυσταλλικές περιοχές διεσπαρμένες εντός της άμορφης περιοχής

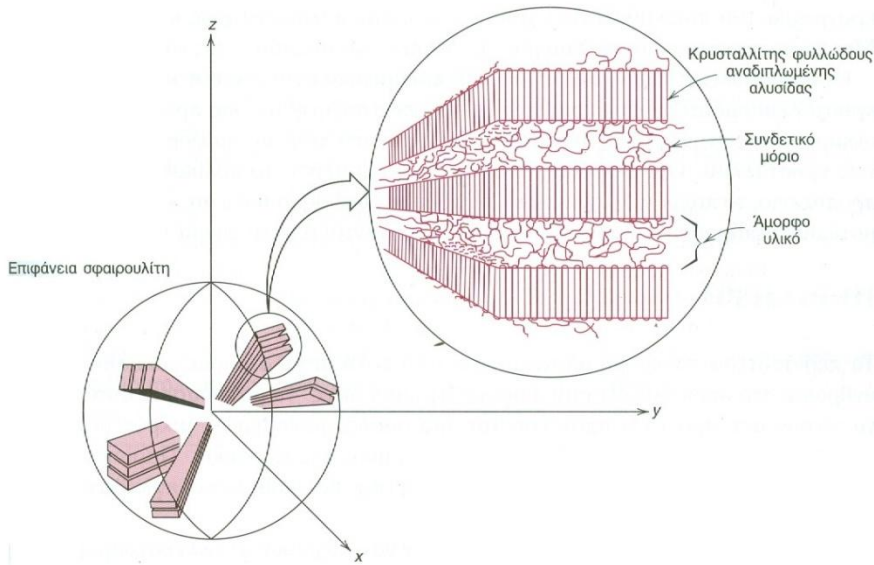
. Η κρυσταλλικότητα διευκολύνεται στα απλά απο χημικής πλευράς πολυμερή που έχουν κανονική και συμμετρική δομή αλυσίδας. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς εκφράζει το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού επι του συνόλου και προσδιορίζεται με πείραμα DSC. Στα περισσότερα πολυμερή οι κρύσταλλοι είναι σχηματισμένοι σε κανονική διάταξη λεπτών πλακιδίων -λαμέλες- (10-20 nm πάχους και ~10 μm μήκος) τα οποία σχηματίζουν μια πολυστρωματική δομή. Κάθε μοριακή αλυσίδα αναδιπλώνεται μέσα σε κάθε πλακίδιο σχηματίζοντας την δομή που ονομάζεται «**μοντέλο αναδιπλωμένης αλυσίδας**». Οι λαμέλες (πλακίδια με αναδιπλούμενη αλυσίδα) αναπτύσσονται απο έναν κεντρικό πυρήνα -κυρίως για ακατέργαστα πολυμερή που κρυσταλλώνονται απο τήγμα- ακτινικά προς τα έξω, σχηματίζοντας σφαιρουλίτες. Ο σφαιρουλίτης αποτελείται απο ένα συσσωμάτωμα φυλλογενών δομών απο αναδιπλούμενες αλυσίδες που μοιάζουν με κορδέλες περίπου 10 nm πάχους. Πληροφορίες για το πως προσδιορίζουμε τον βαθμό κρυσταλλικότητας μέσω πειράματος DSC μπορούν να βρεθούν στο κεφάλαιο 4.3 ενώ η δομή σφαιρουλίτη παρουσιάζεται στην εικόνα 1.7



Εικόνα 1.6 [2] Δομή λαμέλας και αναδιπλούμενη αλυσίδα εντός

Σημειώνεται ακόμα οτι κατα την διάρκεια κρυστάλλωσης με ψύξη δια μέσω του σημείου τήξης, οι αλυσίδες που στο παχύρευστο υγρό έχουν τυχαία διαμόρφωση και είναι μπερδεμένες χρειάζεται να μπουν σε τάξη. Για να συμβεί αυτό πρέπει να δωθει επαρκής χρόνος ώστε οι αλυσίδες να κινηθούν και να ευθυγραμμιστούν. Τέλος τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι πιο ανθεκτικά στην διάλυση και αποσκλήρυνση με θερμότητα ωστόσο είναι και πιο φαθυρά με αποτέλεσμα τα υψηλού βαθμού κρυσταλλικά πολυμερή να μην επιδεικνύουν την κλασική συμπεριφορά πλαστικού. **Παραδείγματα** κυρίως **κρυσταλλικών** πολυμερών είναι τα: πολυπροπυλένιο, Nylon, πολυκετόνες. Ενώ παραδείγματα κυρίως **άμορφων** πολυμερών είναι τα PMMA, πολυϊσοπρένιο, πολυβουταδένιο.

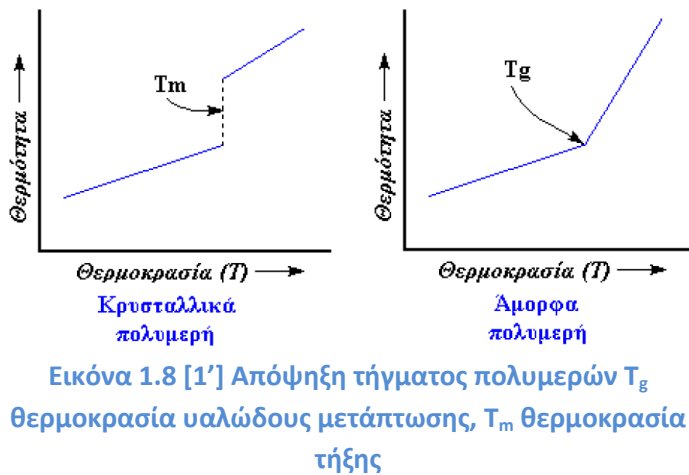
Κατά την απόψηξη τήγματος πολυμερούς, υφίσταται μια θερμοκρασιακή περιοχή όπου σημειώνεται στερεοποίηση του υλικού. Μπορεί να παρατηρηθούν οι εξής 2 περιπτώσεις: **(α)** Σχηματισμός κρυσταλλικού στερεού σκληρού και εύθραυστου ή ανθεκτικού **(β)** Σχηματισμός άμορφου στερεού, η συμπεριφορά του οποίου εξαρτάται απο την θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα υπάρχει μια θερμοκρασία που ονομάζεται **θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g** (glass transition temperature) και οριοθετεί δυο διαφορετι-



Εικόνα 1.7 [2]
Αναπαράσταση της
λεπτομερούς δομής ενός
σφαιρουλίτη

κες συμπεριφορές για το άμορφο πολυμερές.

- $T > T_g$: Το πολυμερές είναι μαλακό και εύκαμπτο και χαρακτηρίζεται από ιξωδοελαστική συμπεριφορά
- $T < T_g$: Το πολυμερές γίνεται σκληρό και εύθραυστο (και πολλές φορές διαφανές) και η συμπεριφορά του χαρακτηρίζεται ως υαλώδης κατάσταση.



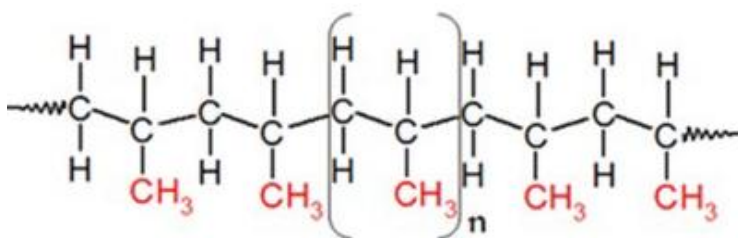
Εικόνα 1.8 [1'] Απόψη τμήματος πολυμερών T_g
θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_m θερμοκρασία
τήξης

Στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης παρατηρείται αλλαγή της κλίσης της καμπύλης μεταβολής του ειδικού όγκου (ή της προσδιδόμενης θερμότητας) με την θερμοκρασία (εικόνα 1.8 αριστερά). Η υαλώδης μετάβαση εμφανίζεται λοιπόν στα άμορφα (ή υαλώδη και ημικρυσταλλικά πολυμερή. Συμβαίνει λόγω περιορισμού της κίνησης μεγάλων τμημάτων μοριακών αλυσίδων όταν μειώνεται η θερμοκρασία κατά την ψύξη. Η T_g

αντιστοιχεί στον σταδιακό μετασχηματισμό από υγρό σε ένα ελαστόμορφο και τελικά άκαμπτο υλικό. Αντίστοιχα η **τήξη** ενός πολυμερούς κρυστάλλου αντιστοιχεί στον μετασχηματισμό ενός στερεού υλικού, που έχει τακτική δομή ευθυγραμμισμένων μοριακών αλυσίδων, προς ένα παχύρευστο υγρό στο οποίο η δομή είναι πολύ τυχαία. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει κατά την διάρκεια της θέρμανσης στην **θερμοκρασία τήξης T_m**

. Για το κρυσταλλικό υλικό, υπάρχει μια ασυνεχής αλλαγή του ειδικού όγκου (ή της προσδιδόμενης θερμότητας) στην θερμοκρασία τήξης (εικόνα 1.8). **Παράγοντες** που αυξάνουν την T_m και T_g είναι η παρουσία διπλών δεσμών και αρωματικών ομάδων στην αλυσίδα μιας και ελαττώνουν την ευκαμψία της. Επίσης η παρουσία ογκόδων πλευρικών ομάδων (πχ η πλευρική ομάδα CH_3 στο πολυπροπυλένιο) ή και μικρότερες πολικές (π.χ Cl , OH , CN) περιορίζουν την μοριακή περιστροφή και αυξάνουν τις T_m και T_g . Η T_g αυξάνει επίσης όταν υπάρχει υψηλή πυκνότητα πλευρικών διακλαδώσεων μιας και μειώνεται η ευκινισία των αλυσίδων όπως και όταν βρισκόμαστε σε διασταυρωμένα πολυμερή μιας και περιορίζεται η μοριακή κίνηση. Απο την άλλη η εισαγωγή πλευρικών μακροαλυσίδων εισάγει ατέλειες στο κρυσταλλικό υλικό και χαμηλώνει την θερμοκρασία τήξης. Τέλος η αύξηση του μοριακού βάρους τείνει να αυξήσει την T_g ενώ σε σχετικά χαμηλα μοριακά βάρη, η αύξηση του μέσου μ.β τείνει να αυξήσει την T_m . Απο τα παραπάνω, παρατηρούμε αρκετές ομοιότητες στους παράγοντες που επηρεάζουν τις T_m και T_g . Συνήθως η T_g βρίσκεται μεταξύ των τιμών $0.5 T_m$ και $0.8 T_m$. Συνεπώς σε ομοπολυμερή δεν γίνεται να μεταβάλλουμε ανεξάρτητα τις 2 αυτές θερμοκρασίες, ενώ κάποιος βαθμός ελέγχου παρέχεται μέσω της σύνθεσης και χρήσης συμπολυμερών υλικών.

Συμπερασματικά λοιπόν κατα την απόψηξη τήγματος πολυμερούς είναι δυνατόν το υλικό να κρυσταλλωθεί. Κρυστάλλωση είναι η διαδικασία με την οποία δημιουργείται προσανατολισμένη (δηλαδή κρυσταλλική) στερεά φάση κατα την ψήξη του υγρού τήγματος που είχε μια τυχαία μοριακή δομή. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει ονομάζεται **θερμοκρασία κρυστάλλωσης** T_c . Ο μετασχηματισμός της τήξης (ενδόθερμη διεργασία με χαρακτηριστική θερμοκρασία T_m) είναι η αντίστροφη διαδικασία που συμβαίνει όταν ένα πολυμερές θερμαίνεται. Το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης απαντάται στα άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή τα οποία κατα την ψύξη τους απο το υγρό τήγμα γίνονται συμπαγή στερεά ενώ **διατηρούν** την άτακτη μοριακή δομή χαρακτηριστική της υγρής κατάστασης. [2, 1']

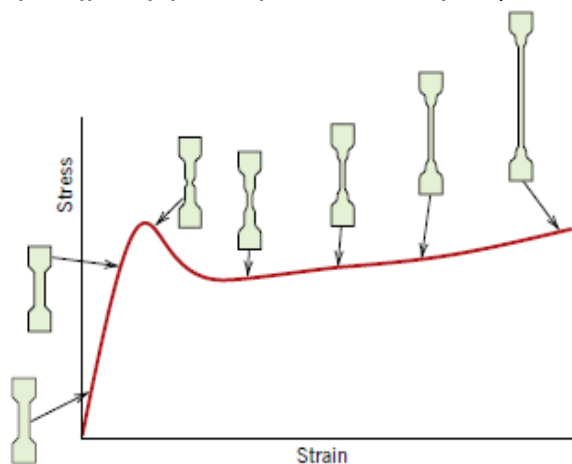


Εικόνα 1.9 [3'] Μόριο πολυπροπυλενίου

Όσον αφορά τις **μηχανικές ιδιότητες** των πολυμερών, η συμπεριφορά τους είναι ιξωδοελαστική. Δηλαδή κάτι ενδιάμεσο μεταξύ της συμπεριφοράς των τέλειων

ελαστικών (v. του Hooke: $\sigma = G\gamma$, όπου σ η εφαρμοζόμενη τάση και γ η παρατηρούμενη παραμόρφωση) και της συμπεριφοράς των νευτωνικών ιξώδων υγρών (v. Newton: $\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$ όπου η το ιξώδες του υγρού). Στα τέλεια ελαστικά υλικά, όλη η ενέργεια παραμόρφωσης τους, “αποθηκεύεται” και αποδίδεται πλήρως κατά την επαναφορά του υλικού στην προ της παραμόρφωσης κατάσταση. Στα ιξώδη υγρά όλη η ενέργεια χάνεται ή μεταπίπτει σε θερμική ενέργεια κατά την αντιστρεπτή παραμόρφωσή τους. Στα πολυμερή (ιξωδοελαστικά υλικά) μόνο μέρος της ενέργειας παραμόρφωσης αποθηκεύεται ως μηχανική ενέργεια, το δε υπόλοιπο χάνεται υπο μορφή θερμότητας λόγω ιξώδους ροής. [4]

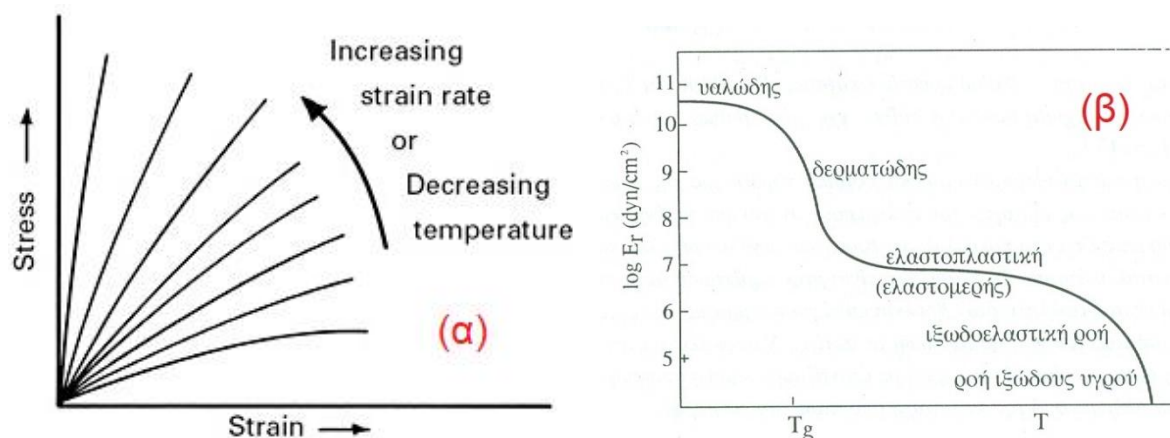
Η συμπεριφορά τάσης- παραμόρφωσης προσδιορίζεται με πολλές απο τις παραμέτρους που επίσης χρησιμοποιούνται στα μέταλλα. Δηλαδή το μέτρο ελαστικότητας, την εφελκυστική αντοχή και την αντοχή στην κρούση και στην κόπωση. Τα μηχανικά χαρακτηριστικά των πολυμερών, στην πλειονότητά τους είναι ευαίσθητα στον ρυθμό παραμόρφωσης, τη θερμοκρασία και την χημική φύση του περιβάλλοντος (την παρουσία νερού, οξυγόνου, οργανικών διαλυτών κλπ). Έχουν διαπιστωθεί 3 διαφορετικά είδη συμπεριφοράς τάσης-παραμόρφωσης: ψαθυρή, πλαστική και ελαστομερής όπου μαζί με στοιχεία για τον εφελκυσμό αναλύονται στο κεφάλαιο 4.7. Ο μηχανισμός της ελαστικής παραμόρφωσης στα ημικρυσταλλικά πολυμερή σαν αποτέλεσμα εφελκυστικών τάσεων είναι η επιμήκυνση των μορίων των αλυσίδων σε σχέση με την σταθερή τους διαμόρφωση στην κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης, με την κάμψη και έκταση των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών της αλυσίδας. Αξίζει ακόμα να σημειωθεί πως η συμπεριφορά τάσης- παραμόρφωσης σε πολλά ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι δυνατόν να δίνει την δημιουργία λαιμού στο δοκίμιο (εικόνα 1.10). Κατά την διαδικασία εφελκυσμού μέσα



στον λαιμό οι αλυσίδες προσανατολίζονται παράλληλα με την διεύθυνση της παραμόρφωσης το οποίο οδηγεί σε τοπική ενδυνάμωση. Σαν συνέπεια υπάρχει μια αντίσταση στην συνεχιζόμενη παραμόρφωση στο σημείο αυτό και η επιμήκυνση του δείγματος πραγματοποιείται με την διάδοση αυτής της περιοχής του λαιμού κατά μήκος του δείγματος που παραμορφώνεται. [2]

Εικόνα 1.10 [2] τάση-παραμόρφωση για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Δημιουργία και διάδοση λαιμού μετά την διαρροή.

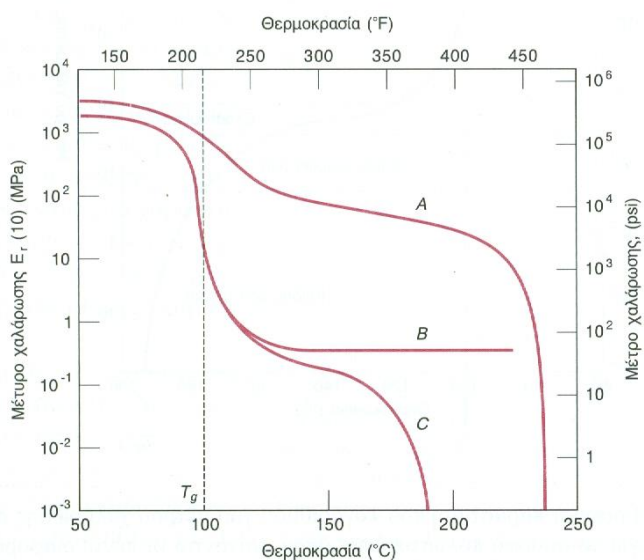
Όπως αναφέρθηκε ήδη παράγοντες όπως ο ρυθμός παραμόρφωσης και η θερμοκρασία επηρεάζουν σημαντικά το σχήμα των καμπυλών τάσης- παραμόρφωσης (σ - ϵ). Εξαιτίας της ιξωδοελαστικότητας τους (κεφ 4.4, 4.5, 4.6), η (σ - ϵ) συμπεριφορά εξαρτάται από τον χρόνο. Η θερμοκρασία και ο ρυθμός παραμόρφωσης, έχουν αντίστροφα αποτελέσματα. Αυξάνοντας τον ρυθμό παραμόρφωσης (ή μειώνοντας την θερμοκρασία) θα οδηγηθούμε σε υψηλότερη τάση αλλά χαμηλότερες τιμές παραμόρφωσης (εικόνα 1.11 α) [5]



Εικόνα 1.11 [5,4] (α): επίδραση του ρυθμού παραμόρφωσης και θερμοκρασίας στην καμπύλη σ - ϵ . (β) Τυπική συμπεριφορά ενός γραμμικού άμορφου πολυμερούς με μεταβολή της θερμοκρασίας. Όπου E_r το μέτρο ελαστικότητας σε πείραμα χαλάρωσης τάσης.

Προκειμένου να αναδειχθεί η εξάρτηση της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς από τον χρόνο και την θερμοκρασία θα αναφέρουμε ακόμα το πείραμα χαλάρωσης τάσης. Στην δοκιμή αυτή ένα δείγμα αρχικά παραμορφώνεται ακαριαία σε έκταση ως ένα προκαθορισμένο και χαμηλό επίπεδο παραμόρφωσης. Η τάση που απαιτείται για να διατηρήσει σταθερή την παραμόρφωση αυτή, μετριέται σαν συνάρτηση του χρόνου, ενώ η θερμοκρασία παραμένει σταθερή. Παρατηρείται ότι η τάση μειώνεται με τον χρόνο λόγω διαδικασιών μοριακής χαλάρωσης που πραγματοποιούνται μέσα στο πολυμερές. Ορίζουμε το μέτρο χαλάρωσης ως $E_r(t) = \sigma(t) / \epsilon_0$ όπου $\sigma(t)$ η τάση και ϵ_0 η παραμόρφωση. Το $E_r(t)$ εξαρτάται από την θερμοκρασία με τρόπο παρόμοιο με αυτόν που φαίνεται στην εικόνα 1.11(β) και προσεγγίζει γενικά 5 διαφορετικές συμπεριφορές: **Υαλώδη:** σε χαμηλή θερμοκρασία το υλικό είναι δύσκαμπτο και ψαθυρό σε μοριακό επίπεδο οι μακρές μοριακές αλυσίδες είναι παγωμένες. Έπειτα με αύξηση της θερμοκρασίας το E_r μειώνεται αρκετές τάξεις μεγέθους σε ένα θερμοκρασιακό εύρος, ενώ το υλικό βρίσκεται σε μια "δερματώδη" φάση όπου η παραμόρφωση δεν θα είναι πλήρως ανακτήσιμη με τον τερματισμό της εφαρμοζόμενης φόρτισης. Σε αυτήν την περιοχή εντοπίζεται και το T_g . Με περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας, περνάμε στην **ελαστόμορφη** περιοχή όπου εδώ είναι εύκολο να προκληθεί παραμόρφωση επειδή το μέτρο χαλάρωσης είναι σχετικά μικρό. Τέλος οι δυο τελικές περιοχές υψηλών θερμοκρα-

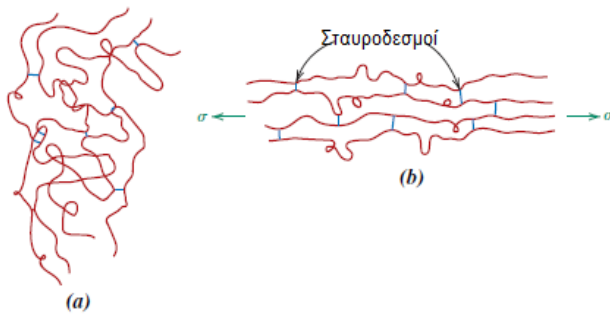
σιών αντιστοιχούν στην **ιξωδοελαστική ροή** και στην **ιξώδη ροή**. Όπου στην ιξώδη ροή η κίνηση των αλυσίδων γίνεται τόσο έντονη που τα τμήματά τους υφίστανται δονήσεις και περιστροφική κίνηση σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητα η μία από την άλλη. Ανάλογα με την στερεοταξική διευθέτηση, την ύπαρξη σταυροδεσμών, το μοριακό βάρος, την κρυσταλλικότητα κλπ η καμπύλη του E_r στην εικόνα 1.11β μπορεί να τροποποιηθεί σημαντικά, με παραδείγματα να φαίνονται στην εικόνα 1.12



Εικόνα 1.12 [2] Γραφική παράσταση του λογαρίθμου του μέτρου χαλάρωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το άμορφο ισοτακτικό (καμπύλη Α), το ελαφρά διασταυρωμένο (καμπύλη Β), και το άμορφο (καμπύλη C) πολυστερένιο

Τέλος γίνεται μια αναφορά στα **ελαστομερή** πολυμερή τα οποία έχουν την ικανότητα να υφίστανται πολύ μεγάλες παραμορφώσεις και να επιστρέφουν ελαστικά πίσω στην αρχική τους μορφή. Απουσία τάσης ένα ελαστομερές είναι άμορφο και αποτελείται από μοριακές αλυσίδες συνεστραμμένες, έκκεντρες και περιελυγμένες. Η παραμόρφωση με εφελκυσμό είναι η μερική αποπερίελιξη, αποσυστροφή και τακτοποίηση και τελικά η προκύπτουσα επιμήκυνση των αλυσίδων κατά την διεύθυνση της τάσης. Με τον τερματισμό της εφαρμοζόμενης τάσης οι αλυσίδες αναπηδούν στις πρότερες διαμορφώσεις τους. Η συμπεριφορά ελαστικής παραμόρφωσης βασίζεται στην **εντροπία**. Καθώς ένα ελαστομερές δέχεται τάση οι αλυσίδες τακτοποιούνται γίνονται ευθύγραμμες και το σύστημα γίνεται πιο τακτικό. Από αυτήν την κατάσταση η εντροπία αυξάνει εάν οι αλυσίδες επιστρέψουν στο αρχικό περιελιγμένο σχήμα. Από το εντροπικό αυτό φαινόμενο προκύπτει ότι: Όταν ένα ελαστομερές εφελκύεται, υφίσταται αύξηση της θερμοκρασίας του και επίσης το μέτρο ελαστικότητας αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας του συμπεριφορά αντίθετη από αυτήν που παρατηρείται σε άλλα υλικά. Το ελαστομερές για να έχει την χαρακτηριστική συμπεριφορά του χρειάζεται να είναι πάνω από την T_g που για τα περισσότερα κειμένεται στους (-50 μέχρι -90) °C και κάτω από αυτήν την θερμοκρασία το πολυμερές γίνεται ψαθυρό. Τα μηχανικά χαρακτηριστικά των ελαστομερών μπορούν να ενισχυθούν με την διαδικασία του βουλκανισμού, μια διαδικασία σχηματι-

σμού διασταυρώσεων στο πολυμερές (συνήθως προστίθονται ενώσεις του θείου στο ελαστομερές).



Εικόνα 1.13 [2] Σχηματική αναπαράσταση των αλυσίδων ενός διασταυρωμένου πολυμερούς (α) στην κατάσταση απουσίας τάσης (β) κατά την ελαστική παραμόρφωση σε ανταπόκριση προς την εφαρμοζόμενη εφελκυστική τάση.

Παράγοντες όπως το μοριακό βάρος, η κρυσταλλικότητα και η θερμική επεξεργασία (ανόπτηση) είναι δυνατόν να επηρεάσουν τις μηχανικές ιδιότητες γενικά των πολυμερών. Για παράδειγμα ορισμένα πολυμερή η αντοχή στον εφελκυσμό TS αυξάνει με την αύξηση του μέσου κατ' αριθμόν μοριακού βάρους \overline{M}_n σύμφωνα με την σχέση $TS = TS_{\infty} - (A / \overline{M}_n)$ όπου TS_{∞} είναι η αντοχή στον εφελκυσμό για άπειρο μοριακό βάρος ενώ A είναι μια σταθερά. Η συμπεριφορά που περιγράφεται από την εξίσωση αυτή εξηγείται από την αυξημένη διαπλοκή των αλυσίδων με την αύξηση του μ.β. Επίσης η αύξηση της κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς αυξάνει την αντοχή του και τείνει να κάνει το υλικό πιο ψαθυρό. [2]

1.4 Πολυμερή από ανανεώσιμες πηγές & βιοδιασπώμενα πολυμερή

1.4.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερή και πλαστικά χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό τόσο εξαιτίας των ιδιοτήτων τους μιας και είναι ανθεκτικά, ελαφριά και έχουν αντίσταση στα διάφορα είδη διάβρωσης αλλά και εξαιτίας της χαμηλής τους τιμής. Η χρήση των πολυμερών σε εφαρμογές μικρής διάρκειας όπως συσκευασίες προϊόντων και τροφίμων (στις οποίες οφείλεται και ο κύριος όγκος απορριμάτων σχεδόν το 1/3 του όγκου των απορριμάτων), δημιούργησε πρόβλημα ρύπανσης του περιβάλλοντος καθώς και το πρόβλημα έλλειψης χώρου απόθεσής τους. Όσον αφορά το ζήτημα της **ανακύκλωσης** από τα κοινώς χρησιμοποιούμενα πλαστικά, **μόνο** δυο διαθέτουν ικανοποιητικές δυνατότητες ανακύκλωσης τα PET και HDPE. Τα σύνθετα πολυμερικά υλικά από την άλλη δεν ανακυκλώνονται εξαιτίας της δυσκολίας να διαχωριστούν τα υλικά μετά την χρήση τους. Επιπλέον

η ανακύκλωση δεν λύνει το πρόβλημα της διαχείρισης των πλαστικών, απλά το επιβραδύνει την στιγμή που αργά ή γρήγορα τα πλαστικά θα βρεθούν στους χώρους ταφής απορριμμάτων

Το πρόβλημα της εναπόθεσης γίνεται σημαντικό καθώς όταν τα συνθετικά (man-made) πολυμερή έχουν στην κύρια αλυσίδα τους μόνο άτομα άνθρακα (πολυμερή προσθήκης) δεν βιοαποικοδομούνται. Τα μόνα συνθετικά πολυμερή που μπορεί να βιοδιασπώνται είναι τα πολυμερή συμπήκνωσης και ο **ρυθμός** βιοδιάσπασης εξαρτάται από παράγοντες που θα αναφερθούν στην συνέχεια. [4']

Το πετρέλαιο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή πολλών πλαστικών και πολυμερών. (Για παράδειγμα ο πιο απλός άκóρεστος υδρογονάνθρακας το αιθένιο στην Ευρώπη και Ασία παράγεται βιομηχανικά με ατμοπυρόλυση αργού πετρελαίου ή και βενζίνης. Με διαδικασία πολυμερισμού πολλά μόρια αιθενίου μπορούν να ενωθούν και να δώσουν το πολυμερές πολυαιθυλένιο) Επειδή λοιπόν η παραγωγή πολλών πολυμερών και πλαστικών βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα πέραν του προβλήματος απόθεσης και αποικοδόμησης φαίνεται το πρόβλημα να έχει και ενεργειακές- οικονομικές διαστάσεις. Σύμφωνα με την πηγή [6] οι κύριοι λόγοι για την αναγκαιότητα της αντικατάστασης των συμβατικών πολυμερών με πολυμερή που προέρχονται από **ανανεώσιμες πηγές** είναι οι εξής: (1) περιορισμένα αποθέματα ορυκτών καυσίμων (2) αύξηση τιμών ορυκτών καυσίμων. (3) αρνητική συνεισφορά των ορυκτών καυσίμων στην κλιματική αλλαγή (4) ο περιστασιακός ρόλος τους ως «πολιτικό όπλο» (5) Τα συμβατικά πολυμερή είναι υπεύθυνα για ένα μεγάλο μέρος του προβλήματος διαχείρισης απορριμμάτων.

Σε αυτήν και στις επόμενες παραγράφους του κεφαλαίου κεντρικός εννοιολογικός άξονας θα είναι αυτός των **βιοπολυμερών**. Γενικά με τον όρο βιοπολυμερή μπορεί να εννοούμε τρία διαφορετικά είδη πολυμερών: **(α)** Αυτά που φτιάχνονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (bio-based) και είναι βιοδιασπώμενα π.χ PLA και PHAs **(β)** Αυτά που φτιάχνονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (bio-based) αλλά δεν είναι βιοδιασπώμενα π.χ polyamide 11, biopolyethylene (bio-LDPL, bio-HDPL), biopolypropylene (bio-LDPE, bio-HDPE) κ.α **(γ)** Αυτά που φτιάχνονται από ορυκτά καύσιμα και είναι βιοδιασπώμενα π.χ Poly(ε-capro-lactone) (PCL), poly (butylene succinate) (PBS) κ.α τα οποία φτιάχνονται τουλάχιστον μερικώς από ορυκτά καύσιμα και μπορούν να αποσυντεθούν από μικροοργανισμούς. [6]

Γενικά τις τελευταίες δεκαετίες ερευνούνται τρόποι αντικατάστασης των συνηθισμένων πλαστικών με νέα υλικά φιλικότερα προς το περιβάλλον όπου στην ιδανική περίπτωση θα προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές και θα βιοδιασπώνται.

1.4.2 Βιοαποικοδόμηση & Κομποστοποίηση

Με τον όρο «**βιοδιάσπαση**» εννοούμε την διάσπαση που πραγματοποιείται μέσω βιολογικών διεργασιών, κυρίως μέσω ζυμώσεων από μικροοργανισμούς όπως τα βακτήρια και οι μύκητες και που έχει σαν αποτέλεσμα συγκεκριμένες αλλαγές στην χημική δομή του υλικού καθώς και στις μηχανικές του ιδιότητες. **Βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά** ορίζονται ως τα πλαστικά των οποίων η διάσπαση προκύπτει φυσικά στην βιόσφαιρα από την ενζυματική επίδραση ζωντανών οργανισμών δηλαδή μικροοργανισμών, μυκήτων και άλγης. Προκειμένου να θεωρείται ένα πολυμερές βιοαποικοδομήσιμο, θα πρέπει να καθορίζεται εκ των προτέρων ο χρόνος βιοδιάσπασης του. Η βιοδιάσπαση μπορεί γενικά να συμβεί κάτω από αερόβιες ή αναερόβιες συνθήκες. Στην πρώτη περίπτωση παράγεται διοξείδιο του άνθρακα ενώ στην δεύτερη περίπτωση (αναερόβιες συνθήκες) μεθάνιο. Ιδανικά ένα βιοπολυμερές διασπάται σε αερόβιο περιβάλλον και το μεθάνιο δεν είναι παραπροϊόν της διάσπασης. Ο βαθμός βιοδιάσπασης μετριέται με πιστοποιημένα τεστ και υπολογίζεται από την ποσότητα του άνθρακα που προκύπτει από την βιοδιάσπαση ενώ η τοξικότητα των προϊόντων βιοδιάσπασης υπολογίζεται από δοκιμές τοξικότητας όπου χρησιμοποιούν φυτά και ζώα ευαίσθητα σε τοξικές ουσίες. Ο **ρυθμός βιοδιάσπασης** εξαρτάται άμεσα από την γεωμετρία του προϊόντος, από την επιφάνειά του ανά όγκο και το πορώδες του. π.χ οι μεμβράνες διασπώνται γρηγορότερα απ' ό,τι τα πιάτα και οι συσκευασίες φαγητού. Όπως ειπώθηκε πριν από τα συνθετικά πολυμερή μόνο τα πολυμερή συμπίκνωσης βιοδιασπώνται με ρυθμό που εξαρτάται από:

- Την ομάδα που περιλαμβάνουν στην αλυσίδα τους (εστέρες>αιθέρες>αμίδια)
- Την μορφολογία (άμορφα>κρυσταλλικά)
- Το μοριακό βάρος (χαμηλότερο>υψηλότερο)
- Τα υδρόφιλα αποικοδομούνται γρηγορότερα από τα υδρόφοβα (υδροφιλα >υδρόφοβα) [4']

Τα καθαρώς βιοδιασπώμενα (biodegradable) πλαστικά δεν θα πρέπει να συγχέονται με τα "oxy-biodegradable" πλαστικά τα οποία περιέχουν μικρές ποσότητες μεταλλικών αλάτων προκειμένου να επιταχυνθεί η αποσύνθεση. Επιπλέον προκειμένου ένα πλαστικό να χαρακτηριστεί ως βιοδιασπώμενο (ή βιοαποικοδομήσιμο) θα πρέπει να διασπάται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό, βιομάζα και/ή μεταλλικά άλατα όταν εκτίθεται στον αέρα, στην υγρασία και σε μικροοργανισμούς. [7, 5']

Με τον όρο **κομποστοποίηση** εννοούμε την συλλογή οργανικών αποβλήτων (φύλλα, υπολείμματα φαγητών, φρούτων, λαχανικών), την διάσπαση τους και την μετατροπή τους κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες σε ενεργό οργανικό λίπασμα. Η κομποστοποίηση αποτελεί έναν 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 CO₂, νερό, ανόργανα συστατικά και βιομάζα. Αρκετά βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν την ιδιότητα να διασπώνται μέσω κομποστοποίησης. Με τον τρόπο αυτόν επιτυγχάνεται σοβαρή μείωση του όγκου των απορριμμάτων σε χώρους υγειονομικής ταφής, ενώ απαλλάσσεται το περιβάλλον από επιβλαβή υλικά και περιορίζεται η ατμοσφαιρική ρύπανση. Επειδή οι όροι συγχέονται δίνεται η παρακάτω διευκρίνιση: Γενικά πολλά υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως βιοδιασπώμενα δωθέντων πολύ μεγάλων χρονικών διαστημάτων. Ωστόσο κομποστοποίηση σημαίνει ότι πληρούν τις προδιαγραφές ASTM D6400 ή θα αποσυντεθούν κατά 90% σε 180 ημέρες κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες υγρασίας, θερμοκρασίας και αερισμού σε μια βιομηχανική μονάδα κομποστοποίησης. [5']

Συνοψίζοντας έχουμε βιοδιασπώμενα υλικά που αποσυντίθενται με την δράση βιολογικών παραγόντων όπως βακτηρίων, κομποστοποίηση τα οποία είναι πάντα και βιοδιασπώμενα και επιπλέον ικανοποιούν κάποια κριτήρια όπως ο ρυθμός βιοδιάσπασης και η επίδραση στο περιβάλλον και τα γενικώς διασπώμενα που περιέχουν τις δυο πηγούμενες κατηγορίες αλλά και επιπλέον πλαστικά που αποσυντίθενται μέσω άλλων φυσικών ή χημικών διεργασιών όπως για παράδειγμα με την δράση της ηλιακής ακτινοβολίας και άλλους τρόπους που θα αναφερθούν στην συνέχεια. Ο **βαθμός διάσπασης** μπορεί να μετρηθεί με οπτική παρατήρηση της επιφάνειας των προϊόντων όπου δημιουργούνται τρύπες και ρωγμές, μέσω της υποβάθμισης των θερμομηχανικών ιδιοτήτων (μη ακριβής ωστόσο συμπληρωματική μέθοδος), χημικές αλλαγές, απώλεια βάρους, μείωση μέσου μ.β, εκπομπές αερίων (CO₂/CH₄), κ.α [6]

1.4.3 Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών



Εικόνα 1.14 [4'] Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

Τα κομποστοποιήσιμα και βιοδιασπώμενα πολυμερή ξεκινούν απο ανανεώσιμες πρώτες ύλες φυτικές συνήθως, όπως το άμυλο, αλλά και ζωϊκές όπως το κολλαγόνο και η χιτίνη. Απο τις πρώτες ύλες παράγονται τα υλικά, τα οποία στην συνέχεια μετατρέπονται σε προϊόντα. Τα προϊόντα μετά το τέλος της χρήσης τους απορρίπτονται και συγκεντρώνονται σε χώρους κομποστοποίησης (βιομηχανικές μονάδες κομποστοποίησης) όπου και βιοδιασπώνται σε CO₂ , νερό και βιομάζα. Τα συστατικά αυτά εν συνεχεία συντελούν στην ανάπτυξη φυτών και συνεχίζει ο κύκλος ζωής των βιοδιασπώμενων πολυμερών. [4']

1.4.4 Περιβαλλοντικά διασπώμενα πολυμερή

Τα γενικώς «περιβαλλοντικά διασπώμενα» πολυμερή χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με τον μηχανισμό διάσπασής τους, οι οποίες είναι οι εξής:

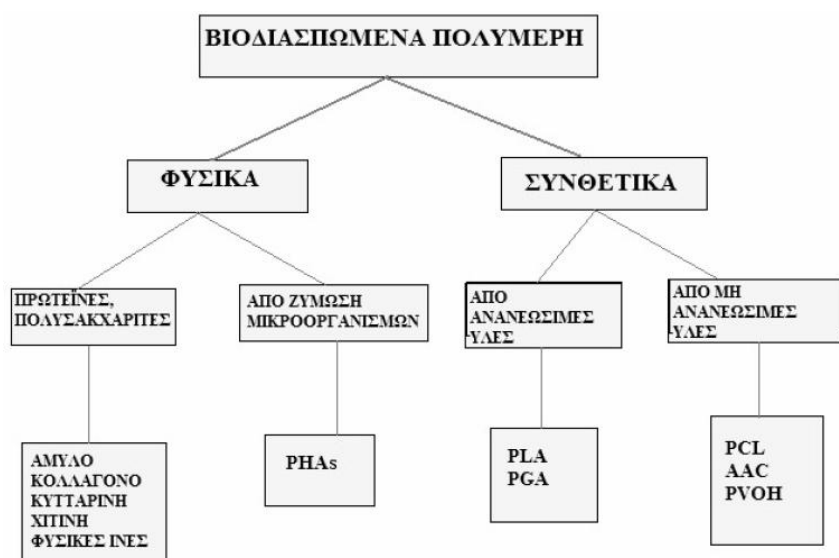
- I. Βιοδιασπώμενα (biodegradable)
- II. Κομποστοποιήσιμα (compostable)
- III. Υδρο-βιοδιασπώμενα (hydrobiodegradable). Τα υδρο-βιοδιασπώμενα πολυμερή διασπώνται μέσω υδρόλυσης και είναι εκείνα που περιέχουν άμυλο ή παράγωγα τους σε υψηλό ποσοστό.
- IV. Φωτο- διασπώμενα (photodegradable). Τα φωτοδιασπώμενα πολυμερή διασπώνται μόνο με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας
- V. Φωτο-βιοδιασπώμενα (photo-biodegradable). Τα φωτοβιοδιασπώμενα αντιθέτως δεν απαιτούν την συνεχή παρουσία φωτός. Η τεχνολογία τους βασίζεται στην προσθήκη μικρής ποσότητας «διασπάστη» ο οποίος εισαγόμενος στο πλαστικό κατά την διαδικασία παραγωγής της πρώτης ύλης αλλάζει την συμπεριφορά του πλαστικού. Αφού εκτεθούν για κάποιο διάστημα στον ήλιο, ακόμη και με την ταφή θα αποικοδομηθούν με την βοήθεια βακτηρίων και μυκήτων καθώς προηγουμένως ο διασπάστης έχει διασπάσει τα μόρια του πλαστικού σε άλλα μικρότερα
- VI. Βιοδιαβρώσιμα. Τα βιοδιαβρώσιμα πολυμερή διασπώνται απο φυσικούς παράγοντες κυρίως παρουσία μικροοργανισμών και μπορεί να περιλαμβάνονται διαδικασίες όπως η διάλυση στο νερό

Τα περιβάλλοντα διάσπασης των φωτο-διασπώμενων και βιοδιαβρώσιμων πολυμερών διαφέρουν και για τον λόγο αυτόν δεν ανήκουν στην κατηγορία των βιοδιασπώμενων πολυμερών. [4']

1.4.5 Ταξινόμηση βιοδιασπώμενων πολυμερών

Στην παράγραφο αυτή θα εξεταστεί μια κατηγοριοποίηση των βιοδιασπώμενων πολυμερών συναφή με εκείνη που έγινε για τα βιοπολυμερή στην παράγραφο 1.4.1. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή ταξινομούνται σε κατηγορίες ανάλογα με την διαδικασία παραγωγής τους και τις πρώτες ύλες από τις οποίες προέρχονται. Η βασική διάκριση που γίνεται ανάμεσά τους είναι σε φυσικά βιοδιασπώμενα και συνθετικά βιοδιασπώμενα. Τα **φυσικά** βιοδιασπώμενα είναι πολυμερή τα οποία παράγονται από την φύση με φυσικές διαδικασίες. Σε αυτά ανήκουν τα πολυμερή από πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες όπως τα πολυμερή με βάση το άμυλο, το κολλαγόνο, την κυτταρίνη και την χιτίνη και τα πολυμερή που παράγονται μέσω ζυμώσεων (π.χ PHA). Τα **συνθετικά** βιοδιασπώμενα είναι πολυμερή που δεν υπάρχουν στην φύση αλλά δημιουργούνται με κάποια τεχνητή διαδικασία. Στα συνθετικά βιοδιασπώμενα είναι δυνατόν να επιτευχθούν

ελεγχόμενες ιδιότητες και συνεπώς κάποια καθορι-



Εικόνα 1.14 [4'] Κατάταξη ορισμένων βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στις γενικές κατηγορίες

ρισμένη ποιότητα. Ακόμα χωρίζονται σε δυο υποκατηγορίες: τα συνθετικά βιοαποικοδομήσιμα που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και

εκείνα που προέρχονται από ορυκτά καύσιμα. Τα πρώτα (συνθετικά από αναν. πρώτες ύλες) είναι πλαστικά τα οποία παράγονται από "ανεξάντλητες" πρώτες ύλες, μέσω χημικών ή άλλων διεργασιών. Για παράδειγμα το PLA (πολυγαλακτικό οξύ) ξεκινάει από το άμυλο του καλαμποκιού το οποίο στην συνέχεια θερμαίνεται με την παρουσία ενζύμου ή οξέος για να μετατραπεί σε δεξτρόζη (D-Glucose). Η δεξτρόζη έπειτα μέσω γλυκόλυσης γίνεται γαλακτικό οξύ. Το πολυγαλακτικό οξύ δημιουργείται με τον πολυμερισμό του γαλακτικού οξέος.(Κεφ.2) Από την άλλη παραδείγματα τεχνητών βιοδιασπώμενων πλαστικών από πετροχημικές πρώτες ύλες είναι οι αρωματικοί πολυεστέρες, η πολυβινυλική αλκοόλη και η πολυκαπρολακτόνη (PCL). [4',8]

1.4.6 Εφαρμογές βιοδιασπώμενων και βιοπολυμερών

Στις μέρες μας για σχεδόν κάθε συμβατικό πλαστικό υπάρχει η εναλλακτική του βιοπλαστικού, το οποίο μπορεί να έχει τις ίδιες ή παρόμοιες ιδιότητες με το συμβατικό. Ορισμένα βιοπλαστικά μπορεί να είναι βιοδιασπώμενα ή και κομποστοποιήσιμα και να έχουν επιθυμητές θερμομηχανικές ιδιότητες, να λειτουργούν ως φράγμα στην υγρασία και τον αέρα, να έχουν αυξημένη αντοχή κλπ. Ακόμα και στην κατηγορία των βιοδιασπώμενων, πολλά από τα πλαστικά αυτά, τηρούν τις λειτουργικές προδιαγραφές ώστε να αντικαταστήσουν τα συμβατικά. Η εκτεταμένη χρήση των βιοδιασπώμενων ξεκίνησε από εφαρμογές στην ιατρική σε ορθοπεδικά εμφυτεύματα (τα οποία θα διασπαστούν με την πάροδο του χρόνου στο σώμα ακίνδυνα, όταν έχουν επιτελέσει τον λειτουργικό τους ρόλο χωρίς να χρειάζεται επέμβαση αφαίρεσης τους), σε αποκατάσταση ιστών, χειρουργικά ράμματα που φτιάχνονται από (πολυ (γλυκολικό οξύ) (PGA)) κλπ. Στις μέρες μας η χρήση βιοπλαστικών και βιοαποικοδομήσιμων έχει επε-



Εικόνα 1.15 [6']
Τα βιοπολυμερή
σε καθημερινές
εφαρμογές

κταθεί σε πολλούς τομείς: προϊόντα συσκευασίας, σακούλες, προϊόντα φαγητού μιας χρήσεως και οικιακής χρήσης, αυτοκίνηση και μεταφορές (πλαστικά μέρη του αυτοκινήτου και ελαστικά), κατασκευαστικός τομέας, υφάσματα/ ρουχισμός, αγροτικές και κτηνιατρικές εφαρμογές και αλλού. Μια ανάλυση από την European Bioplastics έδειξε ότι το μεγαλύτερο πεδίο εφαρμογών από άποψη αγοράς για το 2018 ήταν βιοπλαστικά και βιοδιασπώμενα προϊόντα συσκευασίας (65%). Εν γένει τα βιοπλαστικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για μακροχρόνιες όσο και πιο σύντομου χρόνου εφαρμογές. Για παράδειγμα τα bio-based PE και bio-based PET μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για συσκευασίες (short-life) όσο και για την κατασκευή πλαστικών μερών αυτοκινήτου, παιχνιδιών, συμβατικές ηλεκτρονικές συσκευές κλπ (long-lasting) και να ανακυκλωθούν. Βιοδιασπώμενα υλικά όπως το PLA, PHA και πολυμερή με βάση το άμυλο είναι επίσης

κατάλληλα για long-lasting προϊόντα αλλά συνήθως χρησιμοποιούνται σε σύντομης διάρκειας εφαρμογές όπως οι συσκευασίες. [6']

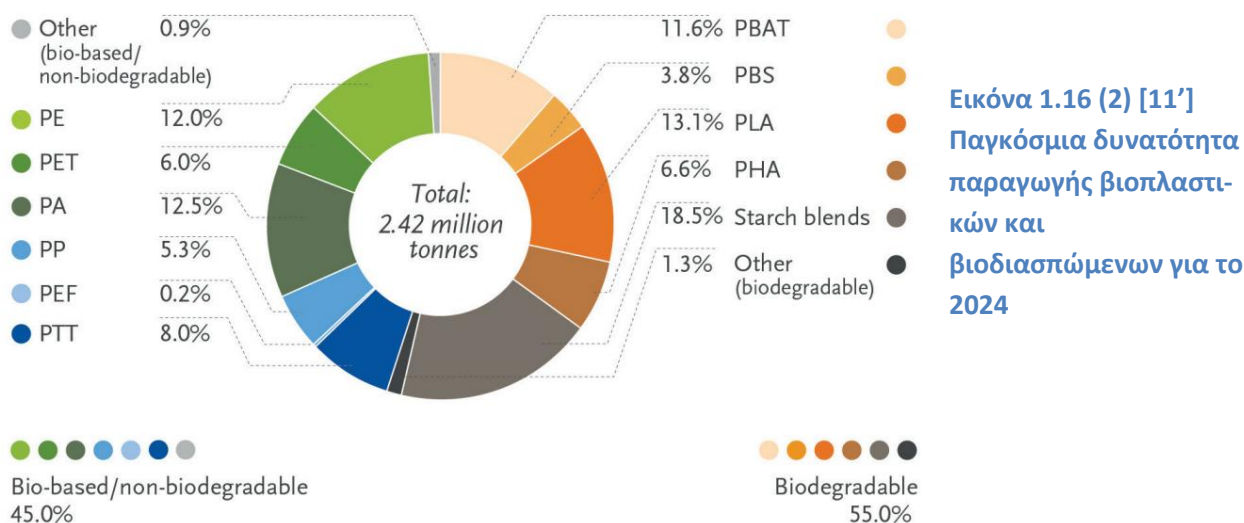


Εικόνα 1.16 [7',8',9',10'] Διάφορες εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών

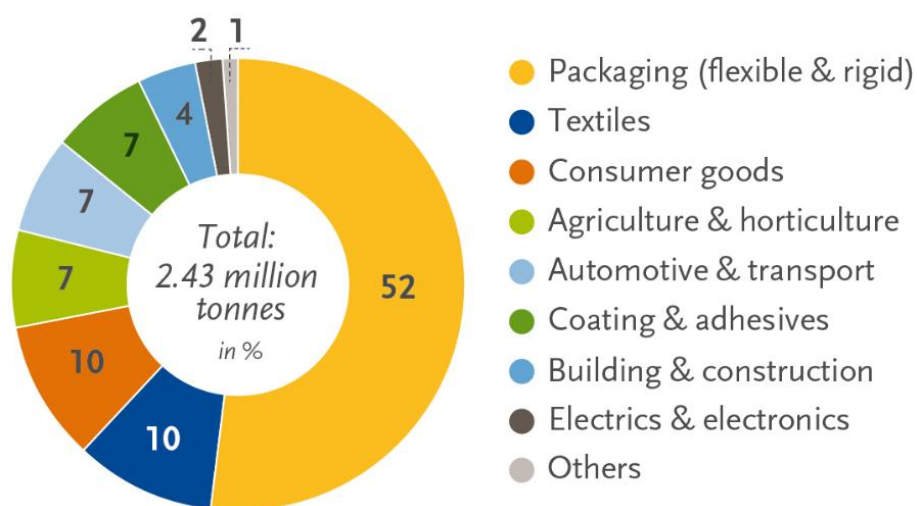
Ωστόσο η ενδεχόμενη εφαρμογή και τα αντίστοιχα προϊόντα βιοδιασπώμενων και βιοπολυμερών καθορίζονται από ιδιότητες όπως οι χημικές και οι θερμομηχανικές. Όπως σε όλα τα πολυμερή έτσι και εδώ, ορισμένοι από τους παράγοντες που έχουν σημασία για την μελέτη και τις εφαρμογές είναι η χημική σύσταση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, η κρυσταλλικότητα, η μηχανική του συμπεριφορά (πλαστικό, ελαστομερές, ψαθυρό), το μέτρο ελαστικότητας κλπ

Στην συνέχεια δίνονται τα αρχικά και η πλήρης ονομασία ορισμένων βιοπολυμερών και βιοδιασπώμενων που παρουσιάζονται και στην εικόνα 1.16. Βιοπολυμερή με το πρόθεμα bio: **PE**: πολυαιθυλένιο (Polyethylene), **PET**: τereφθαλικό πολυαιθυλένιο (Polyethylene terephthalate), **PA**: πολυαμίδιο (Polyamide), **PP**: πολυπροπυλένιο (Polypropylene), **PEF**: Polyethylene Furanoate (προβλεπεται οτι θα διατεθει σε εμπορική κλίμακα το 2023) **PTT**: τereφθαλικό πολυτριμεθυλένιο (Polytrimethylene terephthalate). Ενώ στα βιοδιασπώμενα έχουμε: **PBAT**: polybutylene adipate terephthalate, **PBS**:

Polybutylene succinate, **PLA**: Πολυγαλακτικό οξύ (polylactic acid), **PHAs** (Polyhydroxyalkanoates), **Starch blends**: πολυμερή με βάση το άμυλο. Επιπλέον εκτός εικόνας 1.16: **PGA**: polyglycolic acid, **PCL**: Polycaprolactone, **PVOH**: Polyvinil alcohol



Εικόνα 1.16 (2) [11']
Παγκόσμια δυνατότητα παραγωγής βιοπλαστικών και βιοδιασπώμενων για το 2024



Εικόνα 1.17 [12']
Παγκόσμια δυνατότητα παραγωγής βιοπλαστικών και βιοδιασπώμενων για το 2024 ανάλογα με τις εφαρμογές

Η παραγωγή βιοπλαστικών είναι ακόμα μικρή (περίπου το 1% του συνόλου της παγόσμιας παραγωγής πλαστικών). Ωστόσο οι δυνατότητες για περαιτέρω ανάπτυξη και καινοτομίες είναι πολλές. Τα βιοπολυμερή όμως έχουν κάποια μειονεκτήματα. Στην συνέχεια θα δούμε κάποια από τα μειονεκτήματα των βιοδιασπώμενων τα οποία σαν ομάδα πολυμερών μπορούν να θεωρηθούν σαν υποσύνολο των βιοπολυμερών. [6']

1.4.7 Μειονεκτήματα βιοδιασπώμενων πολυμερών

- Χρειάζεται να ακολουθηθεί μια συγκεκριμένη διαδικασία απόρριψης (συγκεκριμένες συνθήκες) μετά την χρήση τους προκειμένου να επιτευχθεί η βιοδιάσπαση είτε η κομποστοποίηση. Επίσης η διάσπαση εξαρτάται από το κλίμα (θερμοκρασία, υγρασία κλπ)
- Μπορεί να περιέχουν και να απελευθερώνουν κατά την διάσπαση τους μέταλλα (π.χ οι πλαστικές σακούλες)
- Στην περίπτωση που φτιάχνονται πολυμερή που αποτελούν υβρίδια πετροχημικών και βιοδιασπώμενων, δεν είναι εύκολο να διαχωριστούν και να ανακυκλωθούν όταν πλέον δεν είναι λειτουργικά. Έτσι απορρίπτονται και μένουν στις χωματερές ενώ διασπώνται εν μέρη.
- Η κατασκευή των βιοδιασπώμενων κοστίζει περισσότερο μιας και δεν ακολουθεί τον τυπικό κύκλο παραγωγής πολυμερών. Οι τιμές ωστόσο μειώνονται όσο βελτιώνεται η τεχνολογία και μειώνεται η τιμή των πρώτων υλών.
- Εγκυμονούν κινδύνους για την θαλάσσια ζωή καθώς διασπώνται δυσκολότερα μέσα στην θάλασσα και δεν ακολουθούν την διαδικασία κομποστοποίησης.
- Μερικά βιοδιασπώμενα κάτω από κάποιες συνθήκες παράγουν μεθάνιο το οποίο συντελεί επίσης έντονα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Τα βιοδιασπώμενα παρά τα μειονεκτήματα που αναφέραμε παραπάνω, αποτελούν μια νέα πρόταση για την μείωση ρύπανσης του περιβάλλοντος, μειώνουν τον ρυθμό αύξησης του όγκου των απορριμάτων και σε περιπτώσεις που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές βοηθούν στην μείωση της εξάρτησης μας από το πετρέλαιο. [13']

2.1 Πολυγαλακτικό οξύ Εισαγωγή

Το **πολυ(γαλακτικό οξύ)** ή **πολυγαλακτικό οξύ** ή **πολυλακτίδιο (PLA)** είναι ένας βιοδιασπάζσιμος και βιοδραστικός θερμοπλαστικός αλειφατικός πολυεστέρας που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές όπως το άμυλο καλαμποκιού (στις Ηνωμένες Πολιτείες και τον Καναδά), τις ρίζες ταπιόκα (φλούδες) ή το άμυλο (κυρίως στην Ασία), ή το ζαχαρόκάλαμο (στον υπόλοιπο κόσμο). Στην πραγματικότητα προέρχεται από το γαλακτικό οξύ που περιέχεται στο άμυλο αυτών μέσω μιας σειράς διαδικασιών. Το όνομα πολυγαλακτικό οξύ δεν συμμορφώνεται με την τυπική ονοματολογία κατά IUPAC, και είναι δυνητικά διφορούμενο ή δημιουργεί σύγχυση, επειδή το PLA δεν είναι πολυοξύ (πολυηλεκτρολύτης) αλλά μάλλον πολυεστέρας. Το PLA είναι ημικρυσταλλικό είτε άμορφο, αποικοδομήσιμο, μπορεί να κομποστοποιηθεί, να κρυσταλλοποιηθεί υπό θέρμανση ή υπό παραμόρφωση και να ενισχυθεί. Έχει καλές μηχανικές ιδιότητες, καλή βιοσυμβατότητα και χαμηλή τοξικότητα. Είναι υλικό με υψηλό μέτρο ελαστικότητας και υψηλή αντοχή. Εξαιτίας των ιδιοτήτων του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αρκετούς τομείς όπως στην ιατρική σε ιατρικά εμφυτεύματα μιας και μπορεί να διασπαστεί σε αβλαβές γαλακτικό οξύ, ως διασπώμενο υλικό σε συσκευασίες τροφίμων (είναι ανθεκτικό στο λάδι), πλαστικές σακούλες και μπουκάλια, ως πρώτη ύλη σε 3D επιτραπέζιους εκτυπωτές επεξεργασίας ινών (π.χ RepRap).

Η **αποσύνθεση** του PLA γίνεται σε 2 στάδια. Οι υψηλού βάρους μοριακές αλυσίδες υδrolύονται σε χαμηλότερου βάρους προϊόντα. Ο ρυθμός αυτής της διαδικασίας εξαρτάται από την θερμοκρασία και την υγρασία του περιβάλλοντος, το μέγεθος και το σχήμα του πολυμερούς, από την αναλογία των ισομερών, από την παρουσία καταλυτών οι οποίοι μειώνουν την θερμοκρασία διάσπασης, αυξάνουν τον ρυθμό διάσπασης και προκαλούν χαμηλότερες μηχανικές ιδιότητες. Μετά από αυτό το αρχικό στάδιο, μικροοργανισμοί συνεχίζουν την διαδικασία αποσύνθεσης μετατρέποντας τα προϊόντα χαμηλότερου μοριακού βάρους σε CO₂, νερό και οργανική ύλη.

Ωστόσο το PLA (ιδιαίτερα η συνηθισμένη εμπορική μορφή του το PLLA) μπορεί να είναι ψαθυρό, σκληρό πολυμερές, υδροφοβικό και χρειάζεται αρκετό καιρό για να αποσυντεθεί. Επιπλέον το κόστος παραγωγής του προς το παρόν είναι υψηλό και δεν έχει καταφέρει να αντικαταστήσει επιτυχώς τα πολυμερή που έχουν σαν βάση το πετρέλαιο. Χρησιμοποιείται κυρίως σε ιατρικές εφαρμογές και σε υλικά συσκευασίας [14',16']

2.2 Γαλακτικό οξύ

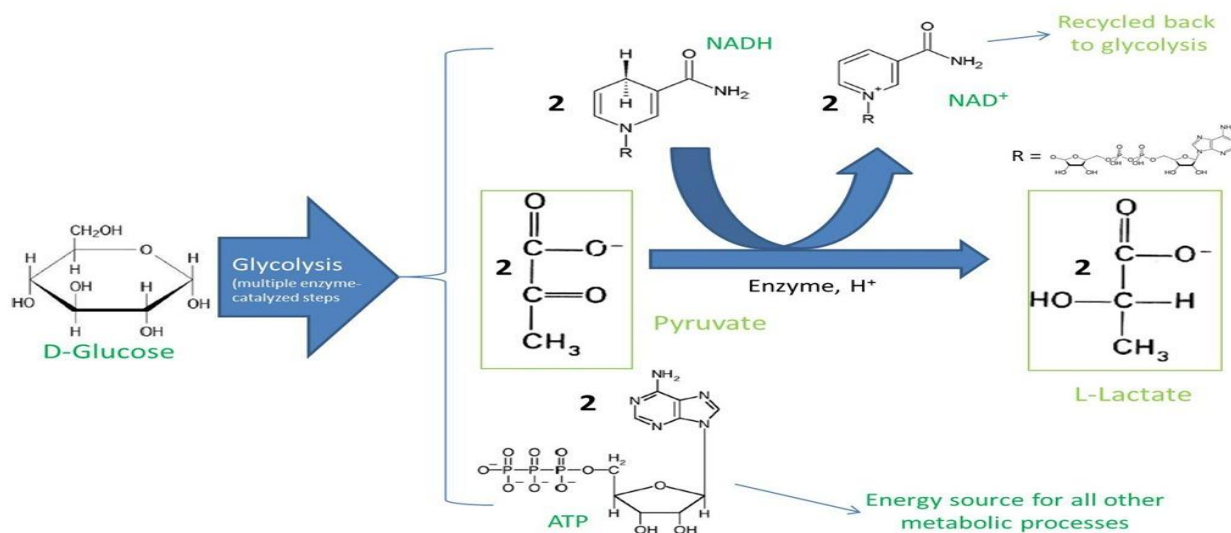
Το κύριο συστατικό για την σύνθεση του PLA είναι το γαλακτικό οξύ. Είναι ένα υδροδιαλυτό οξύ που είναι το απλούστερο της κατηγορίας των υδροξυλικών οξέων. Απομονώθηκε για πρώτη φορά από τον Σουηδό χημικό Carl Wilhelm Scheele, το 1780 από το ξηνισμένο γάλα. Είναι χρήσιμο για την κατασκευή βιοδιασπώμενων πολυμερών. Παράγεται είτε μέσω μιας διαδικασίας ζύμωσης είτε με χημικό τρόπο. Παρακάτω παρουσιάζεται συνοπτικά ένα **παράδειγμα** παραγωγής L-γαλακτικού οξέος μέσω ζύμωσης ξεκινώντας από το καλαμπόκι.

Αρχικά το καλαμπόκι αλέθεται. Έπειτα μέσω κάποιων διαδικασιών διαχωρίζεται το άμυλο καθώς και άλλα συστατικά. Στην συνέχεια το άμυλο θερμένεται με την παρουσία κάποιου οξέος ή ενζύμου προκειμένου να υδρολυθεί σε δεξτρόζη. Η δεξτρόζη στην συνέχεια απομονώνεται μέσω κρυστάλλωσης ή χρησιμοποιείται σαν υγρό συμπύκνωμα. Η



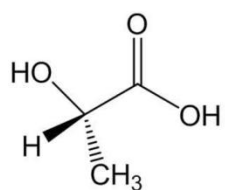
Εικόνα 2.1 [15'] καλαμπόκι, άμυλο, δεξτρόζη

δεξτρόζη έπειτα μεταβολίζεται μέσω μιας διαδικασίας ζύμωσης (γλυκόλυση) προκειμένου να παραχθεί γαλακτικό οξύ και άλλα παράγωγα όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα.

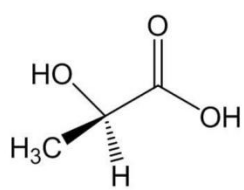


Fermentation of dextrose (D-glucose) to lactic acid

Το γαλακτικό οξύ το συναντάμε σε 2 μορφές: το **ισομερές L(+)-** το οποίο παράγεται απο ανθρώπους, θηλαστικά και ορισμένους μικροοργανισμούς και το **ενατιομερές D(-)-** το οποίο παράγεται απο βακτηριακά συστήματα [22, 15']



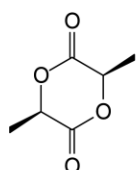
L-lactic acid



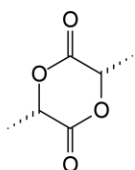
D-lactic acid

Εικόνα 2.2 Ισομερή του γαλακτικού οξέος

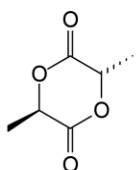
Το λακτίδιο είναι ένα κυκλικό διμερές του γαλακτικού οξέος. Εξαιτίας των 2 ασύμμετρων μορίων άνθρακα στο μόριο του λακτιδίου, υπάρχει σε 3 διαφορετικές δομές. [10]



(*R,R*)-Lactide
or D-lactide



(*S,S*)-Lactide
or L-lactide



(*R,S*)-Lactide
or *meso*-lactide

Εικόνα 2.3 [10] Οι 3 διαφορετικές δομές του λακτιδίου

2.3 Σύνθεση PLA

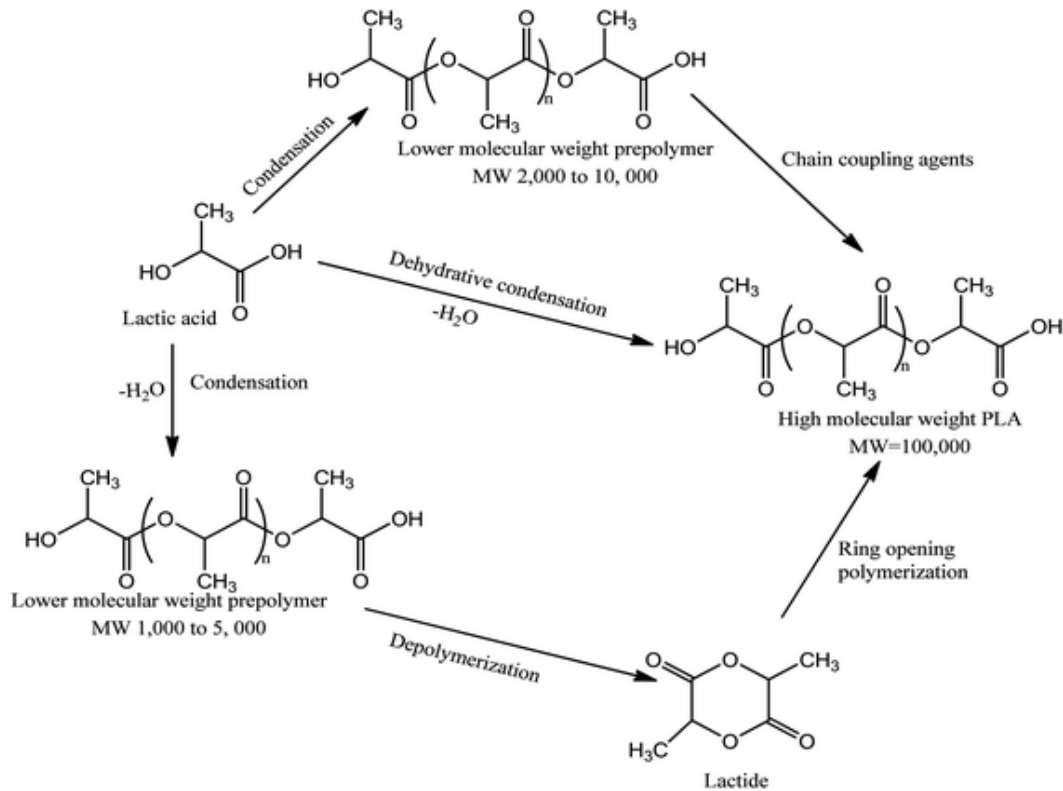
Η διαδικασία σύνθεσης γαλακτικού οξέος υψηλού μοριακού βάρους, γίνεται με έναν απο τους παρακάτω τρόπους που φαίνονται και στην εικόνα 2.4: **πολυμερισμός άμεσης συμπύκνωσης** (direct condensation polymerization, DCP), **αζεοτροπική αφυδατική συμπύκνωση** (azeotropic dehydration condensation) και **πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου** (ring opening polymerization, ROP). Πληροφορίες σχετικά με αυτές τις διαδικασίες πολυμερισμού αλλά και σχετικά με τον **πολυμερισμό στερεάς κατάστασης** για το PLA, μπορούν να βρεθούν στο βιβλίο Rafael A. Auras, Loong-Tak Lim Susan E. M. Selke , Hideto Tsuji. Poly (lactic acid). John Wiley & Sons, Inc., 2010, Κεφάλαιο 3.

Η πιο συνηθισμένη διαδρομή για το PLA είναι ο **πολυμερισμός με άνοιγμα του δακτυλίου** (ROP) του λακτιδίου με διάφορους μεταλλικούς καταλύτες (συνήθως οκτανοϊκός κασσίτερος) σε διάλυμα, σε τήγμα ή ως αιώρημα [14']

Περιληπτικά ο ROP περιέχει τις επόμενες διαδικασίες:

- Πολυσυμπύκνωση
- Επεξεργασία του λακτιδίου

- Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου



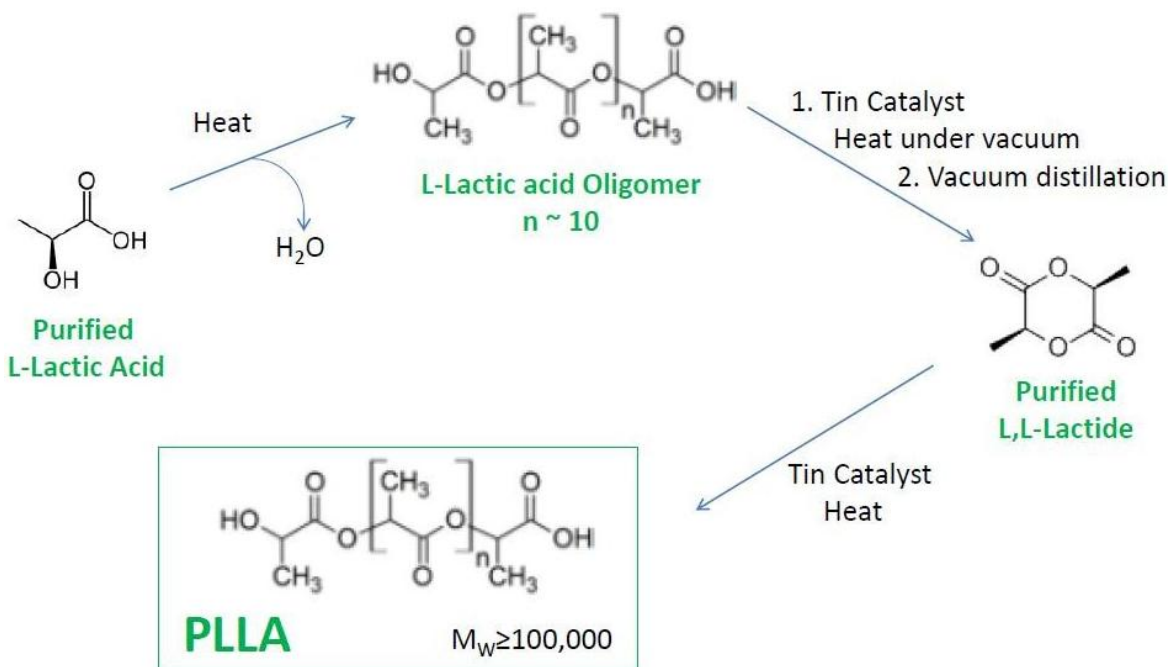
Εικόνα 2.4 [29'] Μέθοδοι πολυμερισμού για την παραγωγή PLA

Ωστόσο στα βήματα του ROP υπάρχουν κάποια κρίσιμα σημεία που πρέπει να **αποφευχθούν** ή να προσεχθούν προκειμένου να μην υποβιβαστούν οι ιδιότητες του PLA:

- Ρακεμοποίηση του μίγματος (εξαρτάται αρκετά από την οπτική καθαρότητα του γαλακτικού οξέος, επηρεάζει την κρυσταλλικότητα και άλλες ιδιότητες)
- Καθαρότητα λακτιδίων. Το λακτίδιο μπορεί να περιέχει οξέα ή ολιγομερή τα οποία δημιουργήθηκαν κατά την διαδικασία αποπολυμερισμού (εικόνα 2.4 Depolymerization). Επηρεάζουν το μοριακό βάρος
- Κατάλοιπα μονομερών (Η παρουσία κατάλοιπων λακτιδίων στο πολυμερές μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τις ιδιότητες του) [10]

Στην εικόνα 2.5 βλέπουμε λίγο πιο αναλυτικά την παραγωγή PLLA (PLLA σημαίνει ότι το PLA έχει προέλθει από άνοιγμα δακτυλίου του L-λακτιδίου. Αντίστοιχα PDLA και PDLLA προέρχονται από τα D και DL λακτίδια) μέσω ROP. Το L-λακτίδιο παράγεται θερμαίνοντας L-γαλακτικό οξύ προκειμένου να παραχθεί ένα χαμηλού μοριακού βά-

ρους προπολυμερές (ολιγομερές), ενώ παράλληλα απομακρύνεται το νερό. Το προ-



Εικόνα 2.5 [20'] Παραγωγή PLLA μέσω ROP

πολυμερές στην συνέχεια διασπάται παρουσία καταλύτη κασσιτέρου για να δώσει L-λακτίδιο το οποίο απομακρύνεται με απόσταξη. Μια αποδοτική υπο κενό απόσταξη παράγει L-λακτίδιο επαρκούς καθαρότητας για την παραγωγή PLLA. Το L-λακτίδιο μπορεί στην συνέχεια να πολυμεριστεί παρουσία καταλύτη κασσιτέρου σε υψηλού μοριακού βάρους PLLA. [20']

Ο πολυμερισμός ενός ρακεμικού μίγματος του L - και D-λακτιδίου συνήθως οδηγεί στη σύνθεση του πολυ-DL-λακτιδίου (PDLLA), το οποίο είναι άμορφο. Η χρήση στερεοειδικών καταλυτών μπορεί να οδηγήσει σε ετεροατακτικό PLA το οποίο εμφανίζει κρυσταλλικότητα. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας και ως εκ τούτου πολλές σημαντικές ιδιότητες , ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό απο την αναλογία των D,L εναντιομερών που χρησιμοποιούνται και σε μικρότερο βαθμό απο τον τύπο καταλύτη που χρησιμοποιείται [13']

Τα πιο συνηθισμένα πολυμερή πολυ(γαλακτικού οξέος) είναι οπτικά συμπολυμερή L-λακτιδίου, με μικρές ποσότητες D- ή/και μεσο-λακτιδίου, αφού αυτά παρουσιάζουν ιδότητες χρήσιμες για εμπορικές εφαρμογές.

2.4 Φυσικές Ιδιότητες PLA

Γενικά οι φυσικές ιδιότητες του PLA επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, όπως τη δομή του πολυμερούς, το μέσο μοριακό βάρος, τον βαθμό προσανατολισμού των μακροαλυσίδων, τις συνθήκες πολυμερισμού, την θερμική επεξεργασία που έχει τυχόν υποστεί, αλλά και την καθαρότητα του. [12] Οι τιμές των ιδιοτήτων που ακολουθούν είναι προσεγγιστικές και συσχετίζονται περισσότερο με τις ιδιότητες του PLA που χρησιμοποιείται για εμπορικές εφαρμογές, αλλά αναφέρονται και κάποια γενικά στοιχεία.

Το PLA μπορεί να έχει τελείως άμορφη δομή ή μπορεί να παρουσιάζει κατά μέρος κρυσταλλικότητα και είναι δημοφιλές εξαιτίας της διάυγειας και της σκληρότητας που το χαρακτηρίζουν [13]. Αν το PLA περιέχει L λακτίδιο σε ποσοστό μεγαλύτερο του 93% τότε είναι ημικρυσταλλικό ενώ σε ποσοστό 50-93% είναι άμορφο. Το PLA κρυσταλλώνεται με αργούς ρυθμούς και παρουσιάζει μέγιστο ρυθμό κρυστάλλωσης μεταξύ 100-130°C. Μπορεί να είναι μέχρι 40% κρυσταλλικό σε θερμοκρασία δωματίου. Γενικά η παρουσία μεσο ή ή D-λακτιδίου δημιουργεί ατέλειες στην κρυσταλλική δομή και μειώνει την επί τοις εκατό κρυσταλλικότητα, τον ρυθμό κρυστάλλωσης και την θερμοκρασία τήξης. [12]

Όσον αφορά την κρυστάλλωση ο Di Lorenzo (2005) μέτρησε τον ρυθμό κρυστάλλωσης του PLA για ένα ευρύ θερμοκρασιακό εύρος. Κατέληξε στο ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης του PLA σε θερμοκρασίες μεταξύ 100 και 118 °C είναι πολύ υψηλός. Συμπερανε ότι ο υψηλός ρυθμός κρυστάλλωσης για θερμοκρασίες κάτω των 120°C αποδίδεται στον υψηλό ρυθμό ακτινικής ανάπτυξης **σφαιρουλιτών** (σφαιρικές ημικρυσταλλικές περιοχές εντός μη διακλαδισμένων πολυερών) [18']

Για τον βαθμό κρυσταλλικότητας του PLA: προσδιορίζεται με πείραμα DSC και μετρώντας την ενθαλπία τήξης ΔH_m , την ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c , η κρυσταλλικότητα C[%] μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας την εξ.2.1

$$C[\%] = (\Delta H_m - \Delta H_c) * 100 / 93.1 \text{ (εξ 2.1)}$$

Όπου 93.1 είναι η ΔH_m για 100% κρυσταλλικό PLLA ή PDLA ομοιοπολυμερή

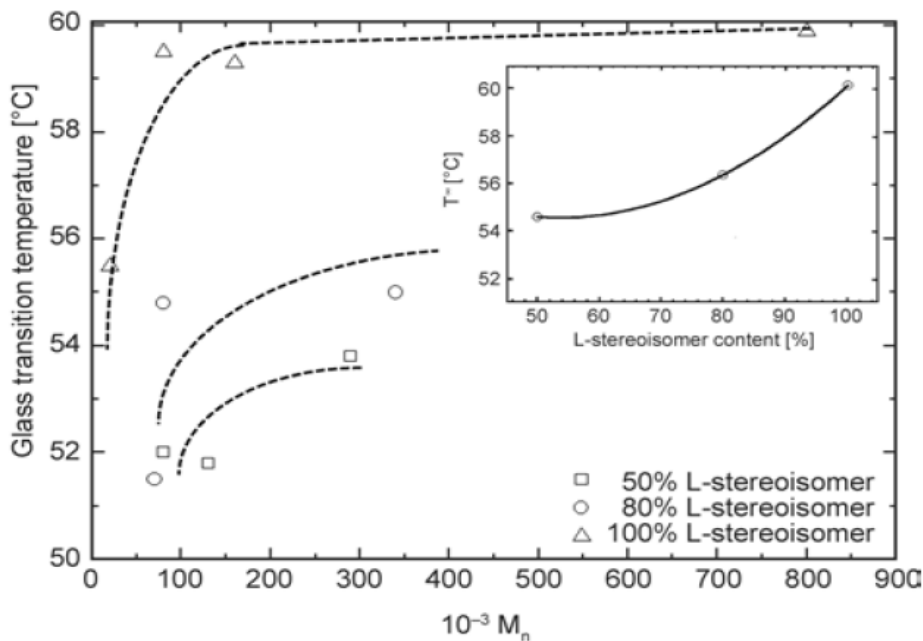
Το PLA είναι ένα πολυμερές που συχνά παρουσιάζει ψυχρή κρυστάλλωση [19'] Η ψυχρή κρυστάλλωση (εξώθερμη διαδικασία) κατά την οποία οι αλυσίδες καθώς θερμαίνονται αποκτούν μικρή αλλά σημαντική ευκινησία που τις ωθεί να καταλάβουν πιο ευνοϊκές θέσεις και άρα αυξημένη κρυσταλλικότητα. Έχει πυκνότητα 1.24-1.27 g/cm³ σε θερμοκρασία δωματίου. [17'] Η πυκνότητα του PLA, είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και μπορεί να προσεγγιστεί από την εξίσωση του Witzke (εξ 2.2) όπου ο θερμικός συντελεστής διαστολής είναι $\alpha_1 = 7,4 * 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ και η πυκνότητα στους 150°C $\rho (150^\circ\text{C}) = 1,1452 \text{ g/cm}^3$ [22]

$$\rho(\text{g/cm}^3) = \frac{\rho(150^\circ\text{C})}{1 + \alpha_1(T(^\circ\text{C}) - 150)} \quad (\text{εξ. 2.2})$$

Η θερμοκρασία **υαλώδους μετάβασης** T_g κειμένεται μεταξύ 52-65°C [13]. Όταν το συγκεκριμένο πολυμερές θερμαίνεται πάνω από 55 °C γίνεται πιο μαλακό μειώνεται η πυκνότητα, η σκληρότητα και ακαμψία του. Η T_g αυξάνεται με το μοριακό βάρος (εικόνα 5.6 με κλίση που μικραίνει μετά από κάποιο μοριακό βάρος). Η παρουσία μονομερών επηρεάζει την T_g . Μεγαλύτερη ποσότητα L-γαλακτικού οξέος αυξάνει την T_g . PLA με 100,80,50 % L-lactic, έχουν T_g : 60.2, 56.4 και 54.6 °C αντίστοιχα. PLA φτιαγμένο από L-γαλακτικό οξύ έχει μεγαλύτερο T_g από το αντίστοιχο με D-γαλακτικό οξύ. Η εξάρτηση κάθε θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από το μοριακό βάρος μπορεί να προσεγγιστεί από την εξίσωση Flory-Fox για το ημικρυσταλλικό PLA (εξ 2.3) [30]. T_g^∞ είναι η T_g για άπειρο μοριακό βάρος, K σταθερά που αντιπροσωπεύει την περίσσεια ελευθερού όγκου των ακραίων ομάδων των αλυσίδων του πολυμερούς, M_v μέσο μοριακό βάρος.

$$T_g = T_g^\infty - K/M_v \quad (\text{εξ 2.3})$$

Στην εικόνα 2.6 στην παρακάτω φαίνονται οι τιμές της T_g για διάφορα δείγματα PLA, με διαφορετικά μοριακά βάρη και διαφορετικές περιεκτικότητες L-στερεοϊσομερούς. Οι καμπύλες έχουν προσαρμοστεί στην εξίσωση 2.3 (Flory-Fox). Παρατηρούμε ότι με την αύξηση περιεκτικότητας L-στερεοϊσομερούς και με την αύξηση του μοριακού βάρους η T_g αυξάνει [19]



Εικόνα 2.6 [19]
Εξάρτηση της T_g
από την
περιεκτικότητα
γαλακτικού οξέος
και από το μέσο
μοριακό βάρος

2.5 Μηχανικές Ιδιότητες PLA

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών με βάση το γαλακτικό οξύ, κειμένονται σε ένα μεγάλο εύρος. Απο μαλακά και ελαστικά μέχρι σκληρά και υψηλής αντοχής υλικά. Το ημικρυσταλλικό PLA προτιμάται έναντι του άμορφου, όταν απαιτούνται καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Το ημικρυσταλλικό PLA έχει προσεγγιστικά **μέτρο ελαστικότητας** γύρω στα 3 GPa, τάση θραύσης 50-70 MPa, **μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη** 5 GPa, **τάση θραύσης κατά την κάμψη** 100 MPa και **παραμόρφωση θραύσης** 4%. Οι μηχανικές ιδιότητες αλλά και η συμπεριφορά της κρυστάλλωσης του, εξαρτώνται σημαντικά από το **μοριακό βάρος** (πχ σύμφωνα με τους Engelberg και Kohn η αύξηση του μοριακού βάρους από 10700 σε 550000 g/mol είχε σαν αποτέλεσμα 20% αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό [10]) και την **στερεοχημική δομή** του υλικού [14].

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας προκειμένου να φανεί η διακύμανση των μηχανικών ιδιοτήτων του PLA σε θερμοκρασία δωματίου. Τα δεδομένα αντιπροσωπεύουν τυπικές τιμές που έχουν υπολογιστεί από προϊόντα που ταξινομούνται ως :generic PLA. (Έχουν ληφθεί από την σελίδα www.ulprospector.com) [21].

		Test method
Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	889-3647	ASTM D638
	2868-3578	ISO 527- 2
Τάση θραύσης (MPa)	38,27-58,05	ASTM D638
	13,79-70,33	ISO 527- 2
Παραμόρφωση θραύσης (%)	1-12	ISO 527- 2
Μέτρο ελαστ.σε κάμψη (MPa)	2275-4495	ASTM D790
	305-9515	ISO 178
αντοχή σε κάμψη (MPa)	57,64-108,93	ASTM D790

Πίνακας 2.Π.1 Έυρος τυπικών τιμών μηχανικών ιδιοτήτων προϊόντων PLA από την ιστοσελίδα www.ulprospector.com

Παρακάτω παρουσιάζεται και ένας πίνακας που αφορά **annealed PLLA**, όπου βλέπουμε καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Τα δοκίμα PLLA χωρίζονται ανάλογα με το βάρος σε

σε (I II III και IV).

Sample	PLLA I	PLLA II	PLA III	PLA IV
Molecular weight, M_w (g/mol)	23,000	31,000	58,000	67,000
Tensile Properties				
Yield strength (MPa)	—	65	68	70
Tensile strength (MPa)	59	55	58	59
Young's modulus (MPa)	3550	3550	3750	3750
Elongation at break (%)	1.5	5.5	5	7
Flexural Properties				
Flexural strength (MPa)	64	97	100	106
Modulus of elasticity (MPa)	3650	3600	3600	3650
Maximum strain (%)	2	4.2	4.1	4.7
Impact Resistance				
Notched strength (J/m)	19	22	25	26
Unnotched strength (J/m)	135	175	185	195

Πίνακας α.Π.2 [11] Μηχανικές Ιδιότητες για annealed PLLA poly (L-Lactide)

Οι Auras και συνεργάτες (2003) μελέτησαν τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες 2 PLA φιλμ που σημειώνονταν ως 4030-D (98% L-lactide) και 4040-D (94% L-lactide). Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά του PS (polystyrene) και PET (polyethylene terephthalate). Τα φίλμ έδειξαν καλή αντοχή σε εφελκυσμό με υψηλότερες τιμές απο το PS αλλά χαμηλότερες απο το PET. Και τα 2 φίλμ 4030-D και 4040-D είχαν χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάβασης απο τα τα PET και PS, πράγμα που καθιστά καλύτερο το PLA για θερμική επεξεργασία.

Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας και το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη, το PLA έχει υψηλότερες τιμές και απο τα PP (polypropylene) και HDPE (High density polyethylene)

Ακόμα σημειώνεται οτι έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες προκειμένου να ενισχυθούν οι μηχανικές ιδιότητες του PLA. Τέτοιες τεχνολογίες είναι η θερμική επεξεργασία (ανόπτηση) ,πρόσθεση παραγόντων για την δημιουργία πυρήνων (nucleating agents) η δημιουργία συνθέτων PLA και ίνες ή PLA και νανοσωματίδια, η επέκταση των αλυσίδων και η εισαγωγή σταυροδεσμών. [23, 14']

2.6 Εφαρμογές PLA

Οι κύριες εφαρμογές του PLA ήταν αρχικά στην ιατρική στην δεκαετία του 1960 σε βιοαπορροφήσιμα ράμματα, για την μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό, αποκατά-

σταση ιστών – τραυμάτων, δημιουργία ‘πλεγμάτων’ (stents) για την αποκατάσταση καρδιακών νοσημάτων και αργότερα σε χυτά προϊόντα όπως μπουκάλια νερού και σε μορφή ινών (Ingeo ίνες) για την παραγωγή υφασμάτων, σε μορφή μεμβρανών για συσκευασίες φρέσκων τροφίμων και ακόμη στον αγροτικό τομέα, σε σακούλες απορρομάτων σε είδη υγιεινής κ.α. Στην συνέχεια υπάρχουν αναλυτικότερα οι εφαρμογές:

2.6.1 Εφαρμογές στην Ιατρική

Στην ιατρική, οι εφαρμογές αποκατάστασης ιστού που έχει υποστεί βλάβη είναι είτε μακροχρόνιες είτε προσωρινές. Στις μακροχρόνιες εφαρμογές απαιτούνται σταθερά και ανθεκτικά υλικά, ενώ τα βιοαποικοδομήσιμα υλικά, βρίσκουν εφαρμογή σε περιπτώσεις προσωρινών αναγκών. Τα πλεονεκτήματα των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στην ιατρική είναι τα εξής δυο:

- Το υλικό με τον χρόνο, χάνει την λειτουργικότητά του, λόγω βιοδιάσπασης ενώ ταυτόχρονα εξελίσσεται η σταδιακή αποκατάσταση των λειτουργιών του σώματος που είχαν υποστεί βλάβη
- Δεν απαιτείται επιπλέον επέμβαση αφαίρεσης του εμφυτεύματος, αφού αυτό διασπάται σταδιακά στον οργανισμό

Το PLA καθώς και ορισμένοι άλλοι αλειφατικοί πολυεστέρες (PGA, PCL) και τα συμπολυμερή τους έχουν χρησιμοποιηθεί σε ιατρικές εφαρμογές, οι κυριότερες από τις οποίες περιλαμβάνουν ράμματα που απορροφώνται από τον οργανισμό, εμφυτεύματα, συστήματα διανομής φαρμάκου στον οργανισμό και περιπτώσεις αποκατάστασης ιστών και μεταμόσχευσης κυττάρων. Από τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, οι πολυεστέρες ενδείκνυνται για τέτοιες εφαρμογές εξαιτίας ιδιοτήτων όπως η βιοδιάσπαση με υδρόλυση του δεσμού του εστέρα και η απορρόφηση των προϊόντων που προκύπτουν από τον οργανισμό (Cabaret 2004) Κατά την μελέτη χρήσης βιοδιασπώμενων πολυμερών στον οργανισμό, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς, καθώς και ο ρυθμός βιοδιάσπασης και τα προϊόντα της βιοδιάσπασης.

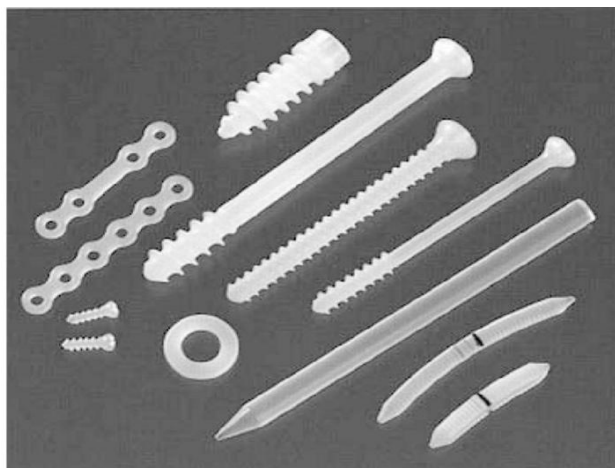
Το PLA και το συμπολυμερές του PLGA (polylactide-co-glycolide) είναι συμβατά με ζωντανούς ιστούς. Ωστόσο η εφαρμογή περιορίζεται στο στερεοϊσομερές –L του PLA, επειδή τα θηλαστικά παράγουν ένζυμα που μπορούν να διασπάσουν μόνο αυτήν την μορφή. Τα PLA, PGLA, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ιατρικών βιδών, ιστικών ικριωμάτων κλπ προκειμένου να παρέχουν στο σώμα **μια προσωρινή δομή για την ανάπτυξη ιστού** μέχρι τελικά μετά από μια ορισμένη περίοδο να διαλυθούν. Ο σκοπός του συμπολυμερισμού με το συνγλυκολίδιο είναι να ελεγχθεί ο ρυθμός αποσύνθεσης του υ-

λικού μέσω τροποποίησης της κρυσταλλικότητας* (μείωση της). Με αυτήν την λογική συμπολιμερίζονται μερικές φορές L και D μονομερή των λακτιδίων και παρότι το πολυ (D- γαλακτικό οξύ) δεν καταναλώνεται από τα ένζυμα, η παρατεταμένη έκθεση σε σωματικά υγρά εκκινεί την υδρόλυση η οποία σταδιακά καταστρέφει τα μακρομόρια του υλικού [11]



Εικόνα 2.7 [21] χρήση PLA για αποκατάσταση δέρματος

Στην κατηγορία των εμφυτευμάτων για χρήση στην **ορθοπεδική** τα ευρέως χρησιμοποιούμενα μεταλλικά υλικά παρουσιάζουν πολλούς περιορισμούς. Για την αποκατάσταση οστών η χρήση ανθεκτικών και άκαμπτων υλικών μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην υγεία του ασθενούς, όπως οστεοπόρωση. Τα υλικά που επιλέγονται αν και βιο-



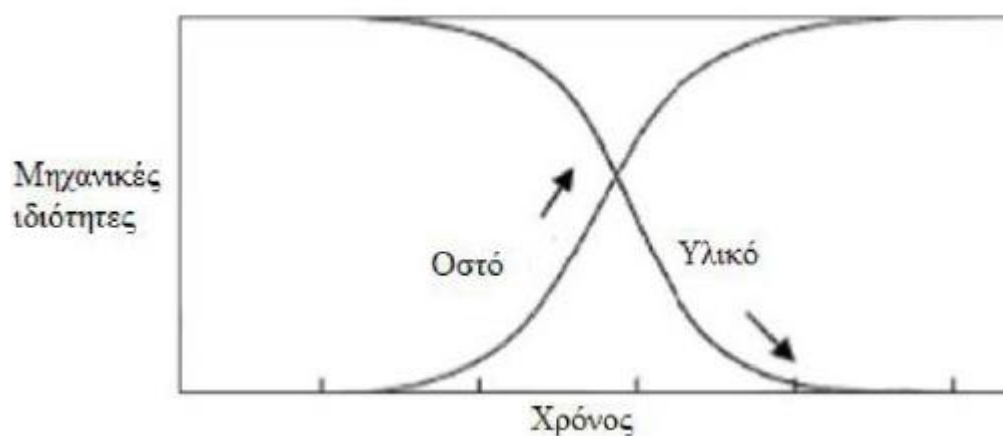
Εικόνα 2.8 Εμφυτεύματα αποκατάστασης οστών από PLLA [22']

βιοσυμβατά, είναι ανόργανα και δεν μπορούν να προσαρμόζονται σε αλλαγές στην φυσιολογία ή να αφομοιώνονται με τον χρόνο. Γι' αυτόν τον λόγο, χρησιμοποιούνται βιοαποικοδομήσιμα υλικά όπως το PLA, το PGA και συμπολυμερή τους όπως το PGLA για

*Το κρυσταλλικό PLA είναι πιο ανθεκτικό από το άμορφο όσον αφορά την αποσύνθεση [11]

εφαρμογές στην ορθοπεδική και για τον σχεδιασμό και παραγωγή εμφυτευμάτων όπως βίδες, λάμες και δισκία (εικόνα 2.7) [15]

Το **stress shielding** συμβαίνει όταν κάποια από τα φορτία λαμβάνονται από το ορθοπεδικό εμφύτευμα και θωρακίζουν ως έναν βαθμό το οστό από την παραλαβή τάσεων και φορτίσεων. Δηλαδή οι φορτίσεις μοιράζονται μεταξύ οστού και εμφυτεύματος [16]. Το οστό επειδή λαμβάνει μικρότερες τάσεις, κατά τα αργότερα στάδια της θεραπείας παθαίνει οστεοπόρωση στην περίπτωση που έχει χρησιμοποιηθεί μεταλλικό εμφύτευμα. Τα βιοδιασπώμενα, επειδή διαλύονται αργά, το φορτίο που μεταφέρεται στο οστό αυξάνει σταδιακά (εικόνα 2.9) μειώνοντας το stress shielding effect. [10], με ένα ακόμα πλεονέκτημα που αναφέρθηκε στην αρχή, ότι δεν απαιτείται επιπλέον επέμβαση αφαίρεσης του εμφυτεύματος, να κάνει τα βιοδιασπώμενα προτιμητέα.



Εικόνα 2.9 [22] Οι μηχανικές ιδιότητες του ορθοπεδικού εμφυτεύματος υποβιβάζονται ενώ το οστό ισχυροποιείται με την πάροδο του χρόνου

Ωστόσο σημειώνεται πως υπάρχουν και μειονεκτήματα στα βιοδιασπώμενα όπως η υψηλή τιμή τους, η χαμηλότερη αντοχή από τα μέταλλα και ακόμα μπορεί να προκαλέσουν αντιδράσεις του ιστού ή και οστεόλυση γύρω από το εμφύτευμα [17]

Το PLA βρίσκει επίσης εφαρμογή στην **μεταφορά φαρμάκου** στον οργανισμό. Η ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκου είναι η μέθοδος (διαδικασία) η οποία μεταφέρει μια φαρμακευτική ένωση στον οργανισμό με ασφάλεια, ώστε να υπάρξει το επιθυμητό θεραπευτικό αποτέλεσμα. Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή είναι κατάλληλα για αυτόν τον σκοπό μιας και είναι βιοσυμβατά και μπορεί με αυτά να επιτευχθεί στοχευμένη δράση σε όργανα ή πλυθησμούς κυττάρων. Επίσης μπορούν να απελευθερώνουν το φάρμακο με έναν προκαθορισμένο τρόπο και να διασπαστούν μετά από κάποιο χρονικό διάστημα [18] Το PLA χρησιμοποιείται ώστε να αποτελέσει την κάψουλα μέσα στην οποία θα υπάρχει το φάρμακο που χρειάζεται να μεταφερθεί στον οργανισμό. Οι κάψουλες αυτές δημιουργούνται συνήθως στην μορφή νανοσωματιδίων. Οι μικροκάψουλες αυτές μπο-

ρεί να είναι ενέσιμες και είναι σε θέση να παρέχουν προγραμματισμένη διάρκεια δράσης προσφέροντας αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μορφών δόσολογίας. [19, 20] Οι περισσότεροι μεταφορείς φαρμάκου με PLA συνήθως υπάρχουν στην αγορά σε συμπολυμερική μορφή, καθώς το καθαρό PLA έχει υψηλή κρυσταλλικότητα και παίρνει καιρό να διασπατεί απελευθερώνοντας το φάρμακο. Συνήθως συμπολιμερίζεται με πολυγλυκολικό οξύ (PGA) -προκειμένου να μειωθεί η κρυσταλλικότητα και να αυξηθεί ο ρυθμός διάσπασης- Οι παραπάνω μεταφορείς φαρμάκου κυρίως χρησιμοποιούνται για μακροπρόθεσμες θεραπείες. Για παράδειγμα η οξική λευπροδίλη μεταφέρεται με την μορφή μικροσφαιρών PLA και χρησιμοποιείται για την θεραπεία του καρκίνου και ινομυμάτων. Το PGLA (polylactide-co-glycolide) μπορεί ακόμα να εφαρμοστεί με την μορφή εμφυτευμάτων και gels [11]

:Αναφέρονται ακόμα οι εφαρμογές του PLA για την κατασκευή **stents**. Τα stents (ενδοαυλικός νάρθηκας) είναι ένας μεταλλικός ή πλαστικός σωλήνας που τοποθετείται εσωτερικά στην αρτηρία προκειμένου να μένει ανοιχτή. Ίνες από PLLA χρησιμοποιούνται στην ουρολογική και καρδιολογική χειρουργική για κατασκευή stents [10]



Εικόνα 2.10 [10] Τυπικές δομές για stents

Και τέλος σημειώνεται η **κατευθυνόμενη ιστική αναγέννηση** σαν μια εφαρμογή του PLLA, η οποία αποτελεί μια θεραπεία που στοχεύει στην αναγέννηση των χαμένων περιοδοντικών ιστών. Με χρήση μεμβρανών γίνεται επιλεκτική μετανάστευση κυττάρων που θα καταλάβουν τον χώρο της περιοδοντικής βλάβης κατά την επούλωση με σκοπό την παραγωγή οστέινης, περιριζίου και οστίτη ιστού. Παραδοσιακά χρησιμοποιούνται μεμβράνες από Teflon, ενώ πλέον χρησιμοποιούνται και βιοαπορροφήσιμες μεμβράνες από υλικά όπως το PLA με το πλεονέκτημα ότι δεν χρειάζεται επέμβαση για την αφαίρεσή τους [8]

2.6.2 Προϊόντα συσκευασίας φαγητού

Το PLA είναι κατάλληλο για συσκευασία τροφίμων, καθώς έχει μεγάλη διαύγεια και στιλπνότητα, λειτουργεί ως φράγμα στο άρωμα και την γεύση, μορφοποιείται εύκολα, και έχει αντίσταση στην υγρασία και σε αλειφατικά μόρια όπως τα έλαια. Το σημαντικότερο όμως πλεονέκτημα αφορά το περιβάλλον με την έννοια ότι οι συσκευασίες και τα

φιλμ απο PLA φτιάχνονται απο ανανεώσιμες πηγές και μετά το τέλος χρήσης τους, δύναται να κομποστοποιηθούν ή να ανακυκλωθούν [23']. Επίσης εξαιτίας των παραπάνω και της θερμικής σταθερότητας του το PLA, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ποτηριών, μαχαιριών, πιάτων κλπ μιας χρήσης



Εικόνα 2.11 Ποτήρια, συσκευασίες τροφίμων και μαχαιροπίρουνα περιορισμένου χρόνου χρήσης απο PLA [25', 26',27',24']

2.6.3 Άλλες εφαρμογές

Τα βιοαποικοδομήσιμα χαρακτηριστικά του PLA, το κάνουν κατάλληλο και για **γεωργικές εφαρμογές**. Το PLA μπορεί να κομποστοποιηθεί χωρίς να αφήνει επιβλαβή κατάλοιπα στο χώμα. Μεμβράνες απο PLA, χρησιμοποιούνται ώστε να παρέχουν προστασία απο παρασιτικά φυτά, συγκράτηση λιπασμάτων, προστασία απο καιρικά φαινόμενα, ελεγχόμενη απελευθέρωση παρασιτοκτόνων κλπ. Με την πάροδο του χρόνου οι μεμβράνες υποβαθμίζονται και αποσυντίθενται όταν οι καλλιέργιες φτάνουν σε περίοδο συγκομιδής. Έτσι δεν υπάρχει αργότερα ανάγκη αφαίρεσης των υλικών αυτών. Επιπλέον το κομποστοποιήσιμο PLA σε αυτές τις περιπτώσεις μπορεί να περιέχει θρεπτικά συστατικά ωφέλιμα για το έδαφος. Επίσης χρησιμοποιούνται γλάστρες απο PLA που φυτεύονται στο χώμα μαζί με το φυτό. Οι γλάστρες διαπώνται και το φυτό συνεχίζει να αναπτύσσεται.

Το PLA εξαιτίας της υψηλής του ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως επικάλυψη- μόνωση αγωγίμων καλωδίων, καθώς και να μορφοποιηθεί σε άκαμπτο πλαστικό για περιβλήματα πρίζας. Παρ' όλα αυτά οι ηλεκτρικές εφαρμογές του PLA βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό στάδιο. Ωστόσο χρησιμοποιείται για περίβλημα-θήκη ηλεκτρονικών συσκευών ή κοσμημάτων και γενικά ευαίσθητων αντικειμένων. Είναι δυνατόν να ενισχυθεί με ίνες για την δημιουργία υψηλότερης αντοχής σύνθετου υλικού. Μια εν δυνάμει εφαρμογή συνθέτου PLA θα μπορούσε να είναι η κατασκευή ανθεκτικών πύργων Η/Υ. Κάθε χρόνο εκατομμύρια ηλεκτρικές συσκευές και κινητά τηλέφωνα φτιαγμένα απο πετροχημικές πρώτες ύλες πετούνται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Η αντικατάσταση των πλαστικών αυτών με βιοαποικοδομήσιμα όπως το PLA βοηθάει στον έλεγχο του όγκου των απορρημάτων

Ίνες απο PLA χρησιμοποιούνται ως υλικό για την κατασκευή ενδυμάτων. Είναι υποαλλεργικές, δεν προκαλούν ερεθισμό στο δέρμα και έχουν χαμηλή κατακράτηση υγρασίας και οσμών. Οι ίνες PLA, μπορούν να αναμειχθούν με ίνες κυτταρίνης ή τεχνιτές ίνες προκειμένου το συνολικό ένδυμα να έχει τις επιθυμητές ιδιότητες.

Μια άλλη εφαρμογή που απαντάται στον κατασκευαστικό τομέα και πιο συγκεκριμένα σε εφαρμογές- κατασκευές που σχετίζονται με δάπεδα όπως τάπητες, φυλλωτά δάπεδα και ταπετσαρίες. Το PLA (το οποίο αν διατηρηθεί υπο κτάλληλες συνθήκες μπορεί να χρησιμοποιείται για μεγάλα χρονικά διαστήματα) εδώ επιχειρεί να αντικαταστήσει αντίστοιχα προϊόντα απο PVC το οποίο κυριαρχεί ως οικοδομικό υλικό. Η επεξεργασία του PVC απαιτεί την προσθήκη πλαστικοποιητών που το κάνουν όμως ευφλεκτο, και συνεπώς χρειάζεται παιρεταίρω προσθήκη επιβραδυντών φλόγας με αλογόνο προκειμένου να αναφλέγεται δυσκολότερα. [11]

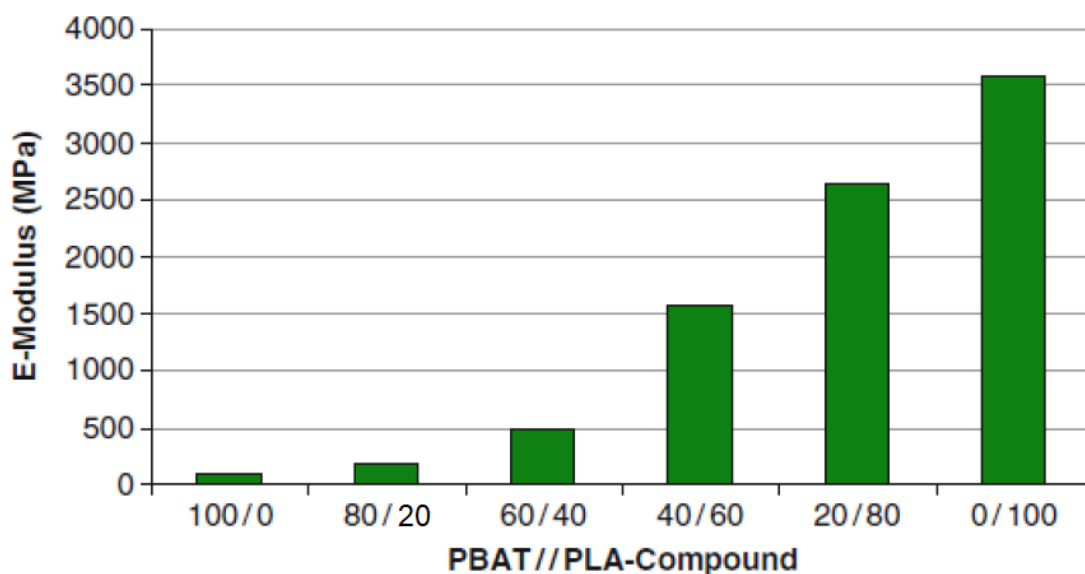
Τέλος αναφέρεται η εφαρμογή ινών PLA ως υλικό για 3D εκτύπωση (σε 3D desktop printers). Το PLA αποτελεί ένα διαδεδομένο υλικό 3D εκτύπωσης ιδιαίτερα για αρχάριους εξαιτίας του οτι τυπώνεται εύκολα, είναι φθηνό και φτιάχνει αντικείμενα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αρκετές εφαρμογές. [28']

2.7 ECOVIO : Μείγμα PLA/PBAT

Το πολυ (βουτυλένιο αδιπτικό τερεφθαλικό) (PBAT) είναι ένας βιοδιασπώμενος αλειφατικός αρωματικός πολυεστέρας βασιζόμενος στο πετρέλαιο με ιδιότητες παρόμοιες με το χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE) . Η εμπορική ονομασία του PBAT απο την γερμανική εταιρία BASF , είναι Ecoflex. Είναι κομποστοποιήσιμο υλικό ανθεκτικό στο σχίσιμο και ιδανικό για εύκαμπτες μεμβράνες. Το PLA απο την άλλη μπορεί να δεχτεί επεξεργασία διαξονικού προσανατολισμού (biaxial orientation) προκειμένου να γίνει διαφανές εύκαμπτο φιλμ με ιδιότητες παρόμοιες με του σελοφάν.

Ο διαξονικός προσανατολισμός είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένα πλαστικό φύλλο ή φιλμ εκτείνεται μηχανικά (τεντώνεται) με τέτοιο τρόπο ώστε οι πολυμερικές αλυσίδες του να προσανατολίζονται παράλληλα με το επίπεδο του φιλμ. Τα φιλμ που έχει δεχτεί biaxial orientation εμφανίζουν υψηλή διαύγεια, υψηλές ιδιότητες εφελκισμού, είναι εύκαμπτα, έχουν υψηλή αντοχή και καλύτερες ιδιότητες φράγματος (barrier properties)

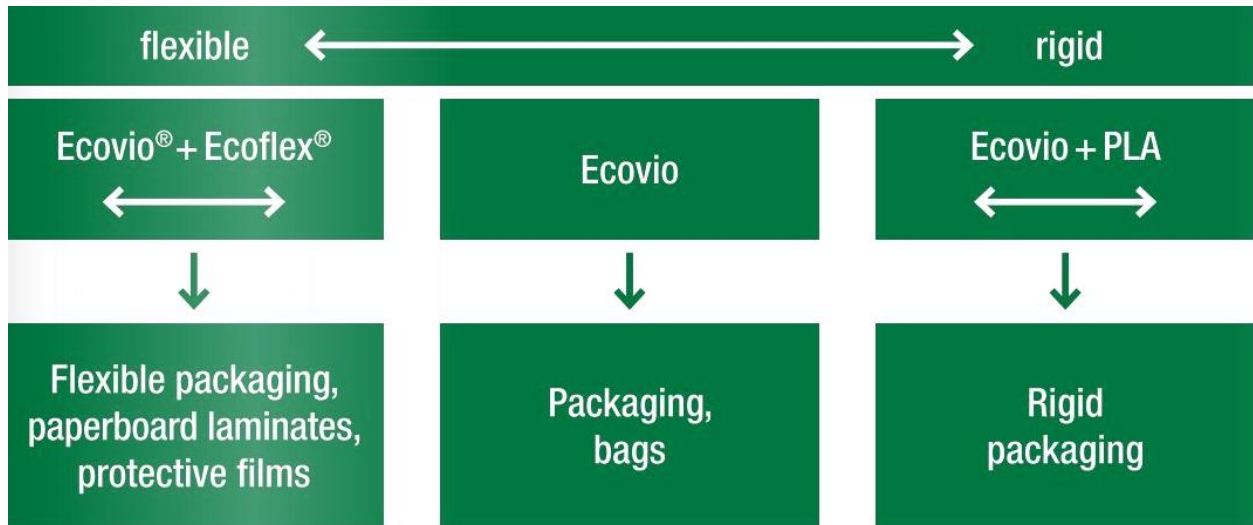
Στις περισσότερες εφαρμογές εύκαμπτης μεμβράνης η υψηλή ακαμψία του PLA δεν είναι επιθυμητό χαρακτηριστικό. Έτσι για να μειωθεί η ακαμψία, μείγματα PLA με Ecoflex μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνθέτοντας το υλικό Ecovio [24, 25, 33']



Εικόνα 2.11 [24] Μέτρο ελαστικότητας μειγμάτων PLA/Ecoflex με μεταβλητές αναλογίες

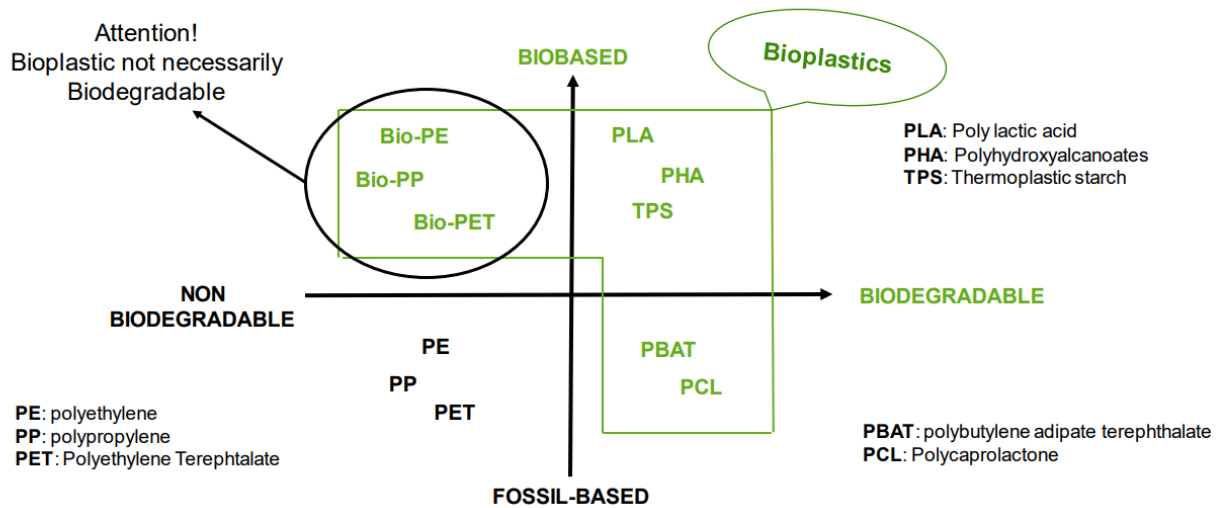
Το Ecovio το οποίο αποτελεί ένα μείγμα Ecoflex και PLA, παρουσιάζει συμπεριφορά η οποία καθορίζεται από τις αναλογίες των δυο βασικών συστατικών του (εικόνες 2.11 και 2.12) Τα δείγματα Ecovio που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είχαν μέτρο ελαστικότητας 0,41 GPa και τάση θραύσης τα 17,1 MPa

Οι συνήθεις εμπορικές εφαρμογές του Ecovio περιλαμβάνουν σακούλες κατάλληλες για τρόφιμα και σακούλες απόρριψης οργανικών απορριμμάτων, μεμβράνες και φιλμ για εφαρμογές στην γεωργία όπως η τροποποίηση ή και διατήρηση της θερμοκρασίας του εδάφους, περιορισμός στην ανάπτυξη παρασιτικών φυτών, αποτροπή στην απώλεια υγρασίας και γενική βελτίωση απόδοσης καλλιεργιών. Επίσης το Ecovio είναι κατάλληλο για πολλά είδη και μορφές συσκευασίας. [32']



Εικόνα 2.12 [34'] Είδη εφαρμογών. Καθορίζονται απο το επιλεγόμενο μείγμα

Bioplastic = Biobased and/or Biodegradable



Εικόνα 2.13 [35'] Το PBAT που αποτελεί βασικό συστατικό του Ecovio είναι βιοδιασπώμενο παρότι προέρχεται απο πετροχημικές πρώτες ύλες

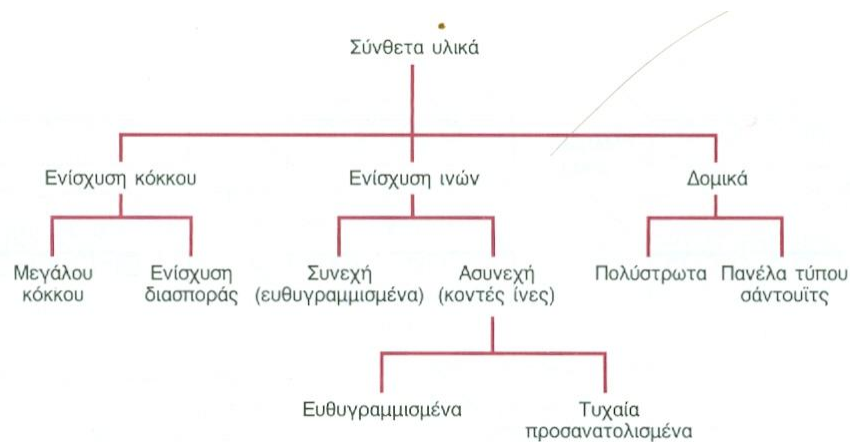
3.1 Σύνθετα Υλικά Εισαγωγή

Γενικά ένα υλικό αποτελούμενο από δυο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά ή φάσεις μπορεί να χαρακτηριστεί ως σύνθετο υλικό (composite material). Ειδικότερα 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 συνθέτων, μπορεί να ακολουθηθεί 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%). **Ορισμός** (Agarwal-1990) Σύνθετα είναι τα υλικά, τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους.

Πολλά σύνθετα υλικά αποτελούνται από δυο φάσεις ή δυο συστατικά μέρη. Το ένα από αυτά χαρακτηρίζεται ως συστατικό ενίσχυσης ή διεσπαρμένη φάση και προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες (συνήθως μηχανικές) ιδιότητες. Το δεύτερο συστατικό καλείται μήτρα και η συμμετοχή του στο σύνθετο εξασφαλίζει την μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης. Οι **ιδιότητες** των σύνθετων υλικών είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των συνιστωσών τους φάσεων, των σχετικών ποσών και της γεωμετρίας της διεσπαρμένης φάσης. [2, 36']

3.2 Κατάταξη των συνθέτων υλικών

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να καταταχθούν είτε σύμφωνα με την μορφή τους είτε σύμφωνα με το υλικό των συνιστωσών τους. Με βάση την **μορφή** τους, τα σύνθετα υλικά χωρίζονται χοντρικά σε τέσσερις κατηγορίες: **(1)** ινώδη σύνθετα υλικά (με κοντές, μακριές ή συνεχείς ίνες), **(2)** πολύστρωτα συνθετικά υλικά τα οποία αποτελούνται από σύνθετες στρώσεις, **(3)** σύνθετα υλικά σωματιδίων, τα οποία αποτελούνται από μήτρα ενισχυμένη με σωματίδια, **(4)** συνδιασμός ορισμένων ή και όλων των παραπάνω τύπων. Στα **ινώδη** σύνθετα υλικά οι ίνες μπορεί να είναι είτε συνεχείς είτε ασυνεχείς (ίνες μικρού μήκους). Η δυνατότητα επιλογής της ταξινόμησης και του προσανατολισμού των ινών επιτρέπει την προσαρμογή των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών με τρόπο ώ-



Εικόνα 3.1 [2] Κατάταξη σύνθετων υλικών. Ενίσχυση σωματιδίων (κόκκου). Όταν τα σωματίδια είναι μεγάλα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών και της μήτρας δεν αναλύονται σε μοριακό επίπεδο μέσω κβαντομηχανικής αλλά με την χρήση της μηχανικής συνεχούς μέσου

στε να προκύπτουν υλικά που κειμένονται απο ισχυρά ανισότροπα έως ισότροπα σε ένα επίπεδο ή ακόμα και μακροσκοπικά ψευδοϊσότροπα. Επομένως οι σχεδιαστές δομικών στοιχείων απο σύνθετα υλικά έχουν την δυνατότητα προσαρμογής των υλικών, με σκοπό την τροποποίηση της μηχανικής συμπεριφοράς, επιλέγοντας:

- Τον τύπο των συστατικών υλικών
- Την αναλογία των συστατικών υλικών
- Τον προσανατολισμό των ινών

ανάλογα με την απαιτούμενη μηχανική συμπεριφορά του δομικού στοιχείου.

Στα σύνθετα υλικά σωματιδίων, τα σωματίδια, που αποτελούν το μέσο ενίσχυσης, αντίθετα με τις ίνες, δεν έχουν κατά κανόνα συγκεκριμένο προσανατολισμό. Συνήθως τα σωματίδια χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση συγκεκριμένων ιδιοτήτων της μήτρας, όπως είναι η δυσκαμψία, η συμπεριφορά σε θερμικά φορτία, η αντίσταση σε τριβή κ.α. Η επιλογή του συνδιασμού μήτρας-σωματιδίων γίνεται ανάλογα με τις απαιτούμενες ιδιότητες. Για παράδειγμα η χρήση σωματιδίων απο ψαθυρά μέταλλα, όπως το βολφράμιο, το χρώμιο και το μολυβδαίνιο, βελτιώνει την συμπεριφορά σε θερμικά φορτία και την μείωση της ολκιμότητας σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος των όλκιμων μετάλλων. Με βάση τον τύπο της μήτρας, τα σύνθετα υλικά χωρίζονται σε: **(1)** οργανικά **(2)** μεταλλικά και **(3)** ανόργανα σύνθετα υλικά.

Και στις τρεις κατηγορίες χρησιμοποιούνται διαφορετικά μέσα ενίσχυσης. Ορισμένοι απο τους συνδυασμούς μήτρας- ινών που έχουν βιομηχανική εφαρμογή είναι:

1. Οργανική μήτρα (πολυμερές) ενισχυμένη με: **ανόργανες ίνες**: γυαλί, άνθρακας, Kevlar κ.α, **οργανικές ίνες**: πολυαμίδη κ.α, **μεταλλικές ίνες**: βόριο, αλουμίνιο κ.α

2. Μεταλλική μήτρα (κράματα αλουμινίου, μαγνησίου, τιτανίου, νικελίου, κ.α) ενισχυμένη με **ανόργανες ίνες**: άνθρακας, καρβίδια του πυριτίου κ.α, **μεταλλικές ίνες**: βόριο κ.α, **μεταλλικές ανόργανες ίνες**: ίνες βορίου επικαλυμμένες με καρβίδια του πυριτίου κ.α
3. Ανόργανη μήτρα (κεραμική) ενισχυμένη με: **μεταλλικές ίνες**: βόριο, **μεταλλικά σωματίδια**, **ανόργανα σωματίδια**:καρβίδια, νιτρίδια κ.α

Τα σύνθετα υλικά οργανικής μήτρας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για θερμοκρασίες που δεν ξεπερνούν τους 200-300 °C, ενώ τα σύνθετα υλικά μεταλλικής ή ανόργανης μήτρας μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασίες μέχρι 600 °C και 1200 °C (κεραμική μήτρα) αντίστοιχα. [9]

3.3 Σύνθετα πολυμερικής μήτρας με ενίσχυση ινών

Τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας (PMC) συνήθως αποτελούνται από μια πολυμερική μήτρα υψηλού μοριακού βάρους, ενισχυμένη με ίνες. Ο ρόλος της μήτρας είναι: να μεταφέρει το φορτίο στις ίνες, να παρέχει προστασία στις ίνες από το περιβάλλον και να προστατεύει την επιφάνεια των ινών από μηχανικές φθορές. Η μήτρα πάζει δευτερεύοντα ρόλο στην ικανότητα του συνθέτου να φέρει μηχανικά εφελκυστικά φορτία. Ωστόσο η επιλογή της είναι σημαντική για τις διατμητικές ιδιότητες που αναπτύσσονται τόσο στο επίπεδο των στρώσεων του συνθέτου όσο και μεταξύ των στρώσεων. Η αντοχή σε διάτμηση των στρώσεων του συνθέτου είναι σημαντική σε περιπτώσεις στρεπτικών φορτίων, ενώ η διαστρωματική αντοχή σε περιπτώσεις καμπτικών φορτίων. Επιπλέον, η μήτρα προστατεύει τις ίνες από λυγισμό στην περίπτωση θλιπτικών φορτίων. Τα PMC χαρακτηρίζονται συνήθως από το χαμηλό τους κόστος, υψηλή αντοχή και απλή διαδικασία κατασκευής. Μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το αν η μήτρα είναι θερμοσκληρυνόμενη ή θερμοπλαστική (ωστόσο υπάρχουν και ελαστομερή με ενίσχυση ινών) Τα PMC θερμοσκληρυνόμενης μήτρας χρησιμοποιούνται πιο συχνά, ωστόσο και τα PMC θερμοπλαστικής μήτρας αναπτύσσονται συνεχώς καθώς παρουσιάζουν κάποια πλεονεκτήματα όπως: μεγάλος χρόνος ανενεργής αποθήκευσης, χαμηλή περιεκτικότητα υγρασίας, έχουν δυνατότητα θερμικής επεξεργασίας, ανακυκλώνονται καλύτερα κλπ. Μια δεύτερη κατάταξη για τα ινώδη PMC είναι ανάλογα με το μήκος της ίνας. Χωρίζονται σε PMC **κοντής** και **συνεχούς** ίνας. Οι συνεχείς ίνες έχουν μεγαλύτερη επίδραση από τις κοντές στις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου, στην ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και σε άλλες ιδιότητες, ωστόσο κάνουν τα σύνθετα ανισότροπα. Οι συνεχείς ίνες μπορεί να είναι είτε μονοαξονικές (unidirectional) είτε με την μορφή υφάσματος (woven fabric).

Τα PMC φτιάχνονται ευκολότερα από τα σύνθετα κεραμικής, μεταλλικής ή μήτρας

άνθρακα ,εξαιτίας του οτι μορφοποιούνται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες. Πολλά θερμοσκλυρηνόμενα (ειδικά οι εποξειδικές ρητίνες) χρησιμοποιούνται συχνά για την κατασκευή συνθέτων με ίνες άνθρακα. Κατά την διάρκεια σκλήρυνσης (curing) πολυμερούς η οποία συνήθως πραγματοποιείται παρουσία πίεσης και θέρμανσης, μια θερμοσκλυρηνόμενη ρητίνη, σκληραίνει σταδιακά κατά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού και της σχετικής σταυροσύνδεσης των πολυμερικών μορίων. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή επειδή είναι πιο εύπλαστα (ductility), φτιάχνονται γρηγορότερα, και επειδή πλέον κατασκευάζονται θερμοπλαστικά που αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, έχουν αρχίσει να κερδίζουν έδαφος στα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. Η υψηλότερη ταχύτητα επεξεργασίας των θερμοπλαστικών προέρχεται απο το γεγονός οτι τα άμορφα θερμοπλαστικά μαλακώνουν αμέσως μετά απο την θέρμανση πάνω απο την T_g και έτσι το μαλακό υλικό μπορεί να διαμορφωθεί εύκολα και μέσω της ψύξης ολοκληρώνεται η επεξεργασία. Αντίθετα η σκλήρυνση μιας θερμοσκλυρηνόμενης ρητίνης είναι μια αντίδραση πιο αργή που συμβαίνει σταδιακά.

Για να παραχθούν πλαστικά ενισχυμένα απο συνεχείς ίνες τα οποία να ικανοποιούν κάποιες προδιαγραφές σχεδιασμού, οι ίνες πρέπει να κατανέμονται ομοιόμορφα εντός της πλαστικής μήτρας και σε πολλές περιπτώσεις χρειάζεται να είναι όλες προσανατολισμένες σχεδόν στην ίδια διεύθυνση. Διάφορες τεχνικές παραγωγής συνθέτων πολυμε-

Property	Units	Graphite	Aramid	Glass	Steel	Aluminum
Specific gravity	—	1.8	1.4	2.5	7.8	2.6
Young's modulus	GPa	230	124	85	206.8	68.95
Ultimate tensile strength	MPa	2067	1379	1550	648.1	275.8
Axial coefficient of thermal expansion	$\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$	-1.3	-5	5	11.7	23

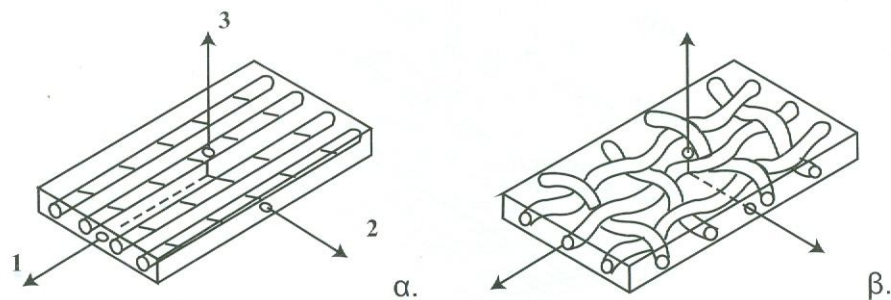
Πίνακας 3.1 [27] Ιδιότητες διαφόρων ινών που χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση στα πολυμερή

ρών με συνεχείς ίνες, είναι **μορφοποίηση με έλξη, διαδικασίες παραγωγής προεμποτισμένης ταινίας (Pre-preg), περιέλιξη ινών** για τις οποίες μπορούν να βρεθούν πληροφορίες στην πηγή [2], καθώς και η μέθοδος **film stacking** η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία και περιγράφεται στο κεφάλαιο 5.2. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ίνες σε προηγμένα πολυμερικά σύνθετα υλικά είναι ίνες γυαλιού, γραφίτη και Kevlar. Ορισμένες ιδιότητες για κάποιες ίνες παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1

Πολύ σημαντικό θέμα στην δημιουργία PMC είναι η ποιότητα πρόσμιξης ίνας- μήτρας (**fiber-matrix adhesion**) με απλά λόγια εαν η μήτρα και η ίνα αναμειγνύονται με τρόπο ώστε να μεταφέρεται μέσω της μήτρας το φορτίο στις ίνες σε μια μηχανική καταπόνηση και ο διεπιφανικός δεσμός ίνας- μήτρας να είναι καλός [2, 26, 27]

3.4 Αρχιτεκτονική πολύστρωτων συνθέτων με συνεχείς ίνες

Η βασική δομική μονάδα των ινώδων πολύστρωτων υλικών είναι η στρώση, η οποία είναι συνήθως επίπεδη και σπανίως κυρτή. Η στρώση περιλαμβάνει τη μήτρα και τις ίνες οι οποίες είτε είναι διατεταγμένες παράλληλα (ενίσχυση στην μια διεύθυνση unidirectional) είτε πλεγμένες (πλεκτή στρώση- ύφασμα woven fabric) (εικόνα 3.2)



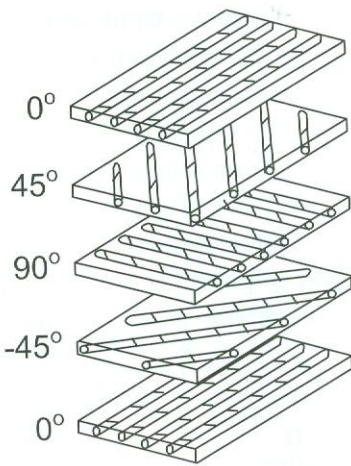
Εικόνα 3.2 [9] Σχηματική αναπαράσταση α. της στρώσης με ενίσχυση στη μία διεύθυνση και β. της πλεκτής στρώσης

Οι ίνες έχουν μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και αντοχή στον εφελκυσμό από την πολυμερική μήτρα. Η μήτρα προστατεύει τις ίνες και μεταφέρει- κατανέμει το φορτίο σε αυτές. Τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά unidirectional αποτελούνται από στρώσεις με ενίσχυση στην μια διεύθυνση που μπορούν να στοιβάζονται η μία πάνω στην άλλη. Η στρώση αποτελείται από παράλληλες ίνες του ίδιου ή διαφορετικού υλικού (υβριδικά πολύστρωτα υλικά). Κάθε στρώση αποτελεί ένα ορθότροπο υλικό με τρεις κύριες διευθύνσεις (εικόνα 3.2.α) Την διεύθυνση 1 των ινών (διαμήκη διεύθυνση), την διεύθυνση 2 της μήτρας (εγκάρσια διεύθυνση) και την κατακόρυφη διεύθυνση 3.

Για την δημιουργία μιας πολύστρωτης πλάκας στοιβάζονται στρώσεις διαφορετικού αριθμού και προσανατολισμού ανάλογα με τις απαιτήσεις που υπάρχουν για τις μηχανικές ιδιότητες της πλάκας. Η ταυτοποίηση της πολύστρωτης πλάκας γίνεται με βάση την ακόλουθη κωδικοποίηση της αλληλουχίας των στρώσεων της:

1. Κάθε στρώση δηλώνεται από την γωνία που δείχνει τον προσανατολισμό των ινών της σε σχέση με την διαμήκη διεύθυνση της πλάκας.
2. Οι διαδοχικές στρώσεις διαχωρίζονται με το σύμβολο “/”, εφόσον οι γωνίες τους διαφέρουν
3. Οι διαδοχικές στρώσεις που έχουν την ίδια γωνία υποδεικνύονται με έναν αριθμητικό δείκτη

Για παράδειγμα η πολύστρωτη πλάκα της εικόνας 3.3 κωδικοποιείται ως $[0^\circ/45^\circ/90^\circ/-45/0^\circ]$



Εικόνα 3.3 [9] Παράδειγμα κωδικοποίησης μια πολύστρωτης πλάκας

Διάφορα χαρακτηριστικά παραδείγματα της κωδικοποίησης φαίνονται στον πίνακα 3.2

$[0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ]$	$[0^\circ]_6$
$[0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ]$	$[0^\circ/90^\circ]_S$
$[45^\circ/-45^\circ/-45^\circ/45^\circ]$	$[\pm 45^\circ]_S$
$[30^\circ/-30^\circ/30^\circ/-30^\circ/-30^\circ/30^\circ - /30^\circ/30^\circ]$	$[\pm 30^\circ]_{2S}$
$[0^\circ/0^\circ/45^\circ/-45^\circ/0/0/0/0/-45^\circ/45^\circ/0^\circ/0^\circ]$	$[0_2^\circ/\pm 45^\circ/0_2^\circ]_S$

Πίνακας 3.2 [9] χαρακτηριστικά παραδείγματα κωδικοποίησης πολύστρωτων πλάκων



απλή δισδιάστατη πλέξη

πλέξη με διαγώνιες ραβδώσεις

σατινένια πλέξη

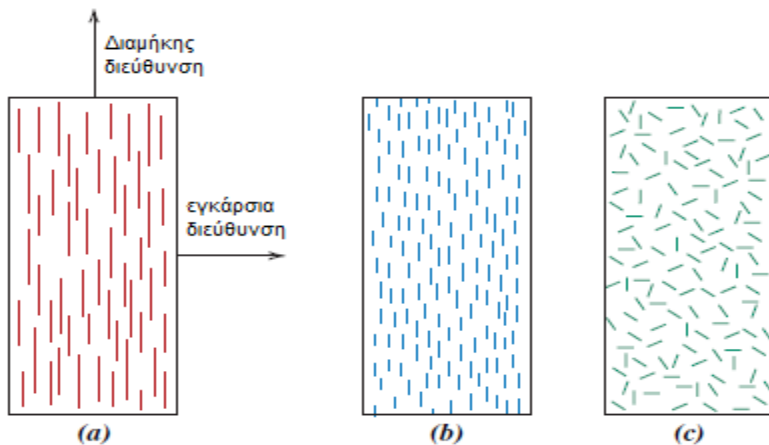
Εικόνα 3.4 [9] Σχηματική αναπαράσταση τριών δισδιάστατων πλέξεων που συναντώνται συχνά στα πλεκτά σύνθετα υλικά

Στα πλεκτά σύνθετα υλικά δεν εφαρμόζεται κωδικοποίηση. Ωστόσο, αυτά χαρακτηρίζονται από την γεωμετρία της πλέξης, η οποία μπορεί να είναι δισδιάστατη (ίνες μόνο στο επίπεδο της στρώσης) ή τρισδιάστατες (ίνες και στην κάθετη διεύθυνση). Οι πιο συνηθισμένες δισδιάστατες πλέξεις που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία φαίνονται στην εικόνα 3.4 [9]

3.5 Μηχανικές Ιδιότητες Ινώδων Συνθέτων

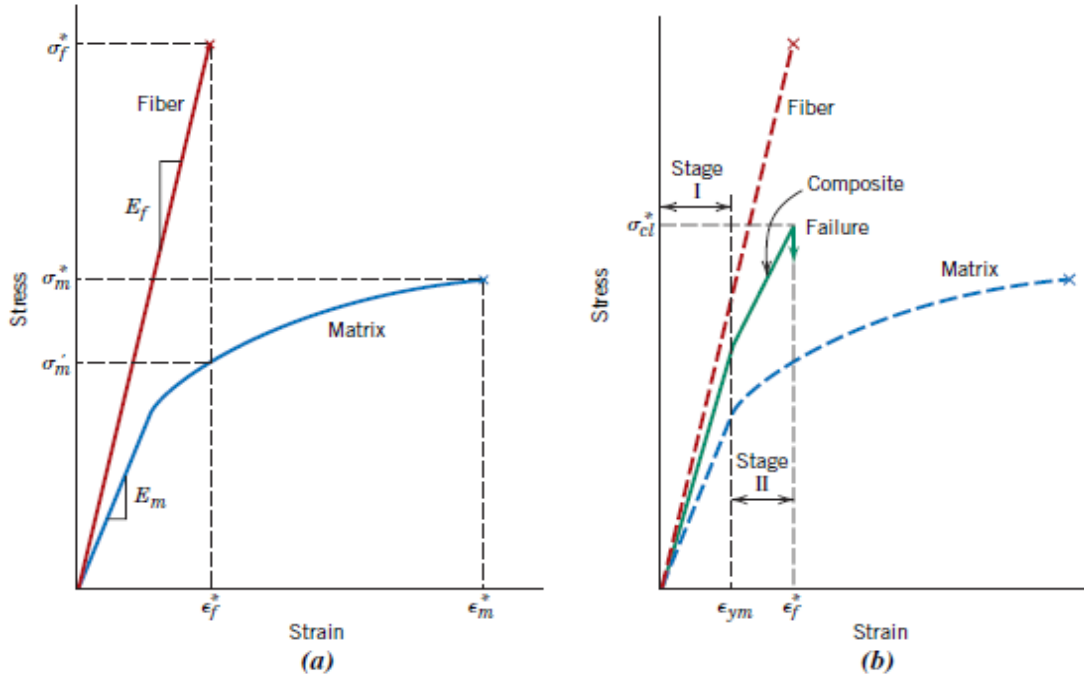
Προκειμένου να υπάρξει ουσιαστική αύξηση της αντοχής και της δυσκαμψίας ενός ινώδους συνθέτου υλικού, το μήκος των ινών πρέπει να ξεπερνάει κάποια **κρίσιμη** τιμή l_c . Η τιμή αυτή δίνεται από τον τύπο $l_c = \sigma_f^* d / 2\tau_c$ (εξ. 3.1) όπου d : διάμετρος της ίνας, σ_f^* : εφελκυστική αντοχή της ίνας, $\tau_c = \min\{\text{αντοχή του δεσμού μεταξύ ίνας- μήτρας, τιμή της διατμητικής αντοχής της μήτρας}\}$. Οι ίνες για τις οποίες $l > l_c$ (συνήθως $l > 15 l_c$) ονομάζονται **συνεχείς**. **Ασυνεχείς** ή **κοντές** ίνες έχουν μήκη μικρότερα από αυτό. Για τις ασυνεχείς ίνες που έχουν μήκη σημαντικά μικρότερα από το l_c , η μήτρα παραμορφώνεται γύρω από την ίνα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μην υπάρχει στην πραγματικότητα μεταφορά τάσης και παρέχεται μικρή ενίσχυση από την ίνα. Για σημαντική βελτίωση της αντοχής του συνθέτου, οι ίνες πρέπει να είναι συνεχείς.

Ο προσανατολισμός, το μήκος, η συγκέντρωση και η κατανομή των ινών έχουν σημαντική επίδραση στην αντοχή και στις άλλες ιδιότητες των ινώδων σύνθετων



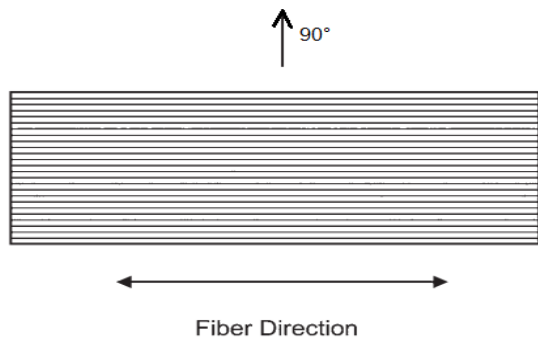
Εικόνα 3.5 [2] Σχηματική αναπαράσταση (a) συνεχών και ευθυγραμμισμένων ινών, (b) ασυνεχών και ευθυγραμμισμένων ινών (c) ασυνεχών και τυχαία προσανατολισμένων συνθέτων υλικών με ίνες

Επιπλέον στην συμπεριφορά τάσης- παραμόρφωσης της ινώδους και μητρικής φάσης πλην των προηγούμενων παραγόντων έχει ιδιαίτερη σημασία ο λόγος των κατ' όγκον περιεκτικότητων των δυο αυτών φάσεων και η διεύθυνση στην οποία εφαρμόζεται το φορτίο. Στην συνέχεια θα εξεταστεί η συμπεριφορά τάσης-παραμόρφωσης για ινώδες σύνθετο του τύπου που παρουσιάζεται στην εικόνα 3.5.α δηλαδή με συνεχείς ευθυγραμμισμένες ίνες, όταν η τάση εφαρμόζεται κατά την διαμήκη (ευθυγραμμισμένη με τις ίνες) διεύθυνση. Υποθέτουμε ότι οι ίνες είναι ψαθυρές και η μήτρα σχετικά όλκιμη. Εφελκυστικές αντοχές θραύσης: ίνας: σ_f^* μήτρας σ_m^* με αντίστοιχες παραμορφώσεις ϵ_f^* και ϵ_m^* , επιπλέον συνήθως $\epsilon_m^* > \epsilon_f^*$. Ένα σύνθετο υλικό με τις υποθέσεις αυτές θα έχει μονοαξονική απόκριση τάσης- παραμόρφωσης που φαίνεται στην εικόνα 3.6.β. Στην περιοχή του αρχικού σταδίου I οι ίνες και η μήτρα παραμορφώνονται ελαστικά όπου και



Εικόνα 3.6 [2] (α) Σχηματικές καμπύλες τάσης- παραμόρφωσης για ψαθυρή ίνα και όλκιμη μήτρα. (β) Σχηματική καμπύλη τάσης- παραμόρφωσης για ένα ευθυγραμμισμένο σύνθετο με ενίσχυση ίνας που υπόκειται σε μονοαξονική τάση κατά την διεύθυνση της ευθυγράμμισης

έχουμε το αρχικά γραμμικό τμήμα της καμπύλης. Συνήθως για υλικά τέτοιου τύπου, η μήτρα διαρρέει και παραμορφώνεται πλαστικά στο ϵ_{ym} (σχήμα 3.6β) ενώ οι ίνες συνεχίζουν να επιμηκύνονται ελαστικά αφού η εφελκυστική αντοχή τους είναι υψηλότερη από την τάση διαρροής της μήτρας. Μετά την διαρροή της μήτρας, στο στάδιο II, το τμήμα του εφαρμοζόμενου φορτίου που φέρουν οι ίνες αυξάνει. Υπάρχει και εδώ σχεδόν γραμμική συμπεριφορά στο διάγραμμα αλλά η κλίση μειώνεται. Το σύνθετο υλικό αστοχεί όταν αρχίζουν να θραύονται οι ίνες στην παραμόρφωση ϵ_f^* (σχ. 5.6.β). Ωστόσο η αστοχία του υλικού δεν είναι αρχικά καταστροφική καθώς δεν θραύονται όλες οι ίνες ταυτόχρονα. Επίσης μετά την αστοχία της ίνας η μήτρα δεν έχει ακόμα σπάσει, καθώς $\epsilon_f^* < \epsilon_m^*$. Οι σπασμένες ίνες που είναι κοντύτερες από τις αρχικές βρίσκονται ακόμα μέσα στην μήτρα και μπορούν να φέρουν ένα μειωμένο φορτίο, καθώς η μήτρα συνεχίζει να παραμορφώνεται πλαστικά. Σημειώνεται ότι οι ιδιότητες συνθέτου υλικού που έχει τις ίνες ευθυγραμμισμένες είναι ορθότροπες δηλαδή εξαρτώνται από την διεύθυνση στην οποία μετρώνται. Για παράδειγμα στην περίπτωση της εικόνας 3.5.α στην εγκάρσια διεύθυνση η αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας είναι πολύ μικρότερα από τα αντίστοιχα στην διαμήκη. Συνεχίζοντας στο ίδιο μοτίβο δηλαδή ένα κομμάτι συνθέτου με ευθυγραμμισμένες συνεχείς ίνες (εικόνα 3.7) που φορτίζεται στην διαμήκη διεύθυνση παράλληλη στις ίνες τότε έχουμε **ισοπαραμορφωτική** κατάσταση ινών και μήτρας. Το διάμετρος μέτρο ελαστικότητας του συνθέτου E_{ci} μπορεί να προσεγγιστεί από τον κανόνα των φά-



Εικόνα 3.7 [28] Unidirectional συνεχούς ίνας πλάκα ή κομμάτι συνθέτου. 0° διαμήκης διεύθυνση, 90° εγκάρσια διεύθυνση

σεων $\mathbf{E}_{cl} = \mathbf{E}_f \mathbf{V}_f + \mathbf{E}_m \mathbf{V}_m$ (εξ. 3.2) όπου E_f το μέτρο ελαστικότητας των ινών, V_f το ογκομετρικό κλάσμα των ινών προς το συνολικό σύνθετο, E_m το μέτρο ελαστικότητας της μήτρας, V_m ογκομετρικό κλάσμα της μήτρας προς το συνολικό σύνθετο. Όμοια η διαμήκης μέγιστη ορθή τάση σ_{11} μπορεί να προσεγγιστεί απο τον τύπο $\sigma_{11} = \sigma_f \mathbf{V}_f + \sigma_m \mathbf{V}_m$ (εξ. 3.3) όπου σ_f, σ_m η μέγιστη ορθή τάση των ινών και της μήτρας αντίστοιχα. Η αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας του συνθέτου μειώνονται δραματικά ακόμα και για λίγες μοίρες απόκλιση απο τις 0°. Όταν η πλάκα που φαίνεται στην εικόνα 3.7 φορτιστεί εγκάρσια (90°) τότε η μήτρα και οι ίνες βρίσκονται σε **ισοτασική** κατάσταση. Το εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας E_{ct} , προσεγγίζεται απο τον τύπο $1/E_{ct} = V_f / E_f + V_m / E_m$ (εξ 3.4).

Επίσης και ο λόγος Poisson ν_{12} (Γενικά ν_{ij} είναι ο λόγος Poisson για την εγκάρσια διεύθυνση j όταν η τάση εφαρμόζεται στην i -διεύθυνση) και το μέτρο διάτμησης G_{12} μπορούν να προσεγγιστούν απο τους τύπους $\nu_{12} = \nu_{12f} \mathbf{V}_f + \nu_m \mathbf{V}_m$ όπου ν_{12f} ο λόγος Poisson των ινών στην διαμήκη διεύθυνση και ν_m ο λόγος Poisson της μήτρας. (Για τον λόγο Poisson υπάρχουν πληροφορίες στο κεφάλαιο 4.7). Ενώ αντίστοιχα για το μέτρο διάτμησης έχουμε $1/G_{12} = V_f / G_{12f} + V_m / G_m$ όπου G_{12f} και G_m είναι τα μέτρα διάτμησης των ινών και της μήτρας αντίστοιχα. Ωστόσο αυτοί οι τύποι δεν χρησιμοποιούνται συχνά και γίνονται άλλες προσεγγίσεις, όπως και οι τύποι 3.4 και 3.5 είναι προσεγγιστικοί και αποτελούν ενα ανω και κάτω όριο αντιστοιχα του μέτρου ελαστικότητας

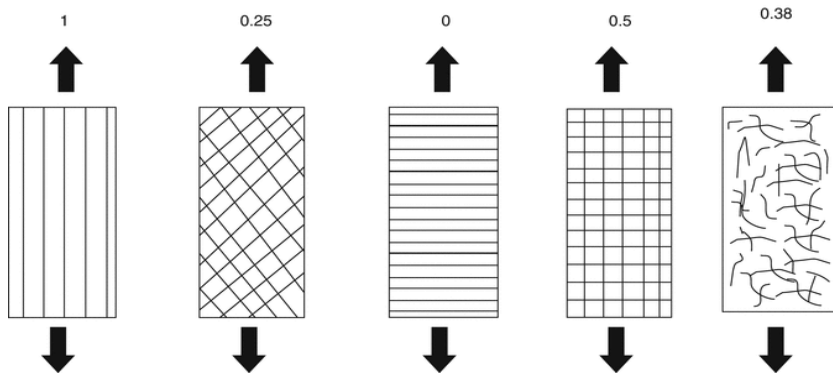
Όταν ο προσανατολισμός των ινών είναι τυχαίος (κοντές ίνες συνήθως) ή όταν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη γεωμετρία στην πλέξη του υφάματος, τότε η εξίσωση για το μέτρο ελαστικότητας, γίνεται $\mathbf{E}_c = \eta \mathbf{V}_f \mathbf{E}_f + \mathbf{E}_m \mathbf{V}_m$ (εξ 3.5) όπου $\eta < 1$ με η είναι η παράμετρος αποτελεσματικότητας (παράγοντας Krenchel). Για παράδειγμα για το ύφασμα με την πλέξη της εικόνας 3.4 το η μπορεί να παρθεί ισο με 0.5. Τοποθετώντας κοντές ίνες ή πλεκτό ύφασμα μπορεί να μειώνεται το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή στην διαμήκη διεύθυνση, σε σχέση με το unidirectional αφού $\eta < 1$, ωστόσο το υλικό γίνεται περισσότερο ισότροπο και ενισχύονται οι ιδιότητες του στις άλλες διευθύνσεις. Και η εξ.3.5 αποτελεί προσέγγιση. [2, 28]

Εν γένει προκειμένου να μελετήσουμε τις ιδιότητες **ανισότροπων** υλικών χρειάζεται να χρησιμοποιήσουμε τον γενικευμένο νόμο του Hooke που συνδέει τις τάσεις με τις

παραμορφώσεις: $\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j$ και $\varepsilon_j = S_{ij} \sigma_i$ με $i, j = 1, \dots, 6$ όπου C_{ij} και S_{ij} τα μητρώα δυσκαμψίας και ενδοτικότητας και για λόγους ευκολίας, χρησιμοποιείται η σύντμηση:

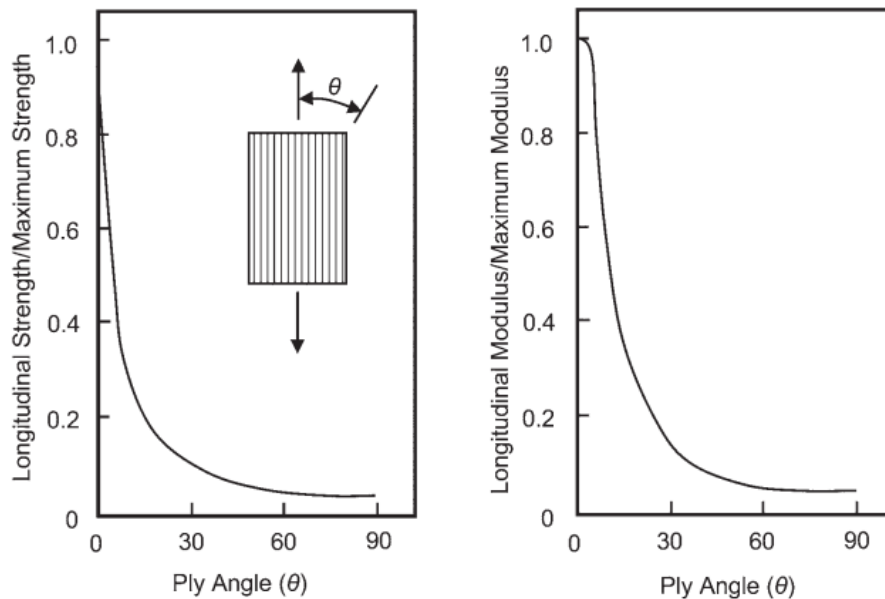
$$\sigma_1 = \sigma_{11}, \sigma_2 = \sigma_{22}, \sigma_3 = \sigma_{33}, \sigma_4 = \sigma_{23}, \sigma_5 = \sigma_{31}, \sigma_6 = \sigma_{12} \quad \& \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_{11}, \varepsilon_2 = \varepsilon_{22}, \varepsilon_3 = \varepsilon_{33}, \varepsilon_4 = \varepsilon_{23}, \varepsilon_5 = \varepsilon_{31}, \varepsilon_6 = \varepsilon_{12}$$

Με την εφαρμογή κάποιων αρχών της μηχανικής των υλικών οι ανεξάρτητες σταθερές των μητρώων από 36, μειώνονται σε 21, ενώ για ορθότροπα υλικά γίνονται 9. Πολύ συχνά οι κύριοι άξονες στο ορθότροπο υλικό δεν συμπίπτουν με τους άξονες που συνδέονται με την γεωμετρία του προβλήματος (σχήμα 3.12) και χρειάζεται μια σχέση μετασχηματισμού τάσεων-παραμορφώσεων ανάμεσα στο υλικό σύστημα αξόνων $x' y' z'$ και στο σύστημα x, y, z η οποία δεν αναλύεται εδώ αλλά υπάρχει στις πηγές [9, 37']

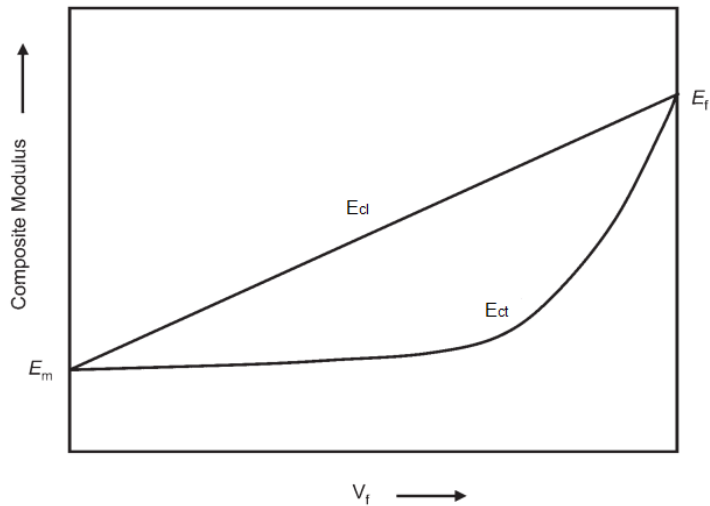


Εικόνα 3.8 [29] Παράγοντας Krenchel για το διάμετρο μέτρο ελαστικότητας της εξ. 3.5 για διάφορες γεωμετρίες πλέξης και για τυχαία προσανατολισμένες κοντές ίνες.

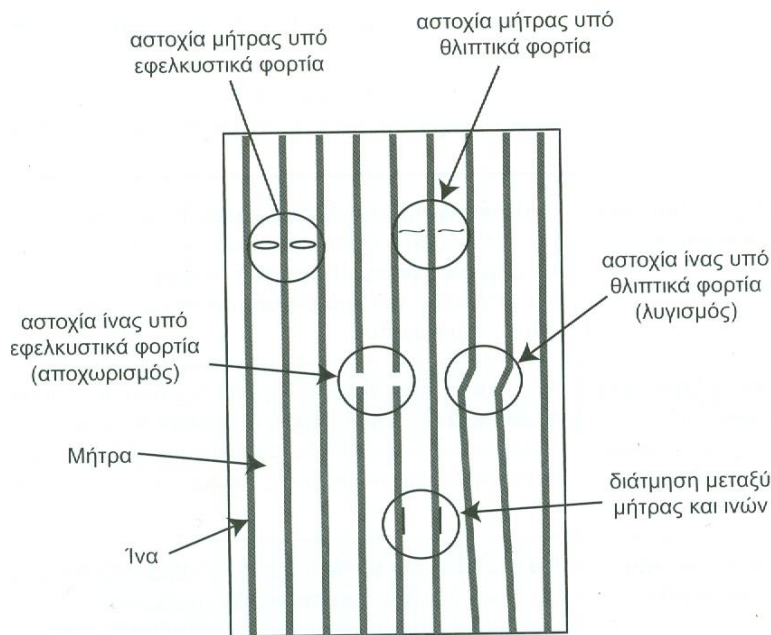
Ο παράγοντας αποτελ/τας μπορεί να δοθεί από τον τύπο $\eta = \sum \alpha_\theta \cos^4 \theta$ όπου α_θ το ποσοστό των ινών (από τις συνολικές συνεχείς ίνες) που βρίσκεται υπό γωνία θ [38']



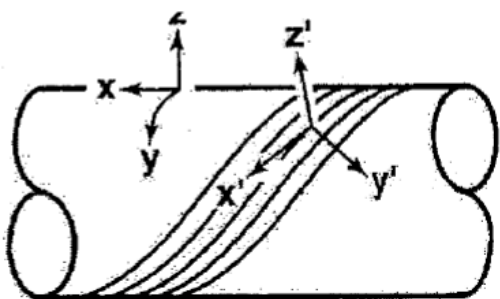
Εικόνα 3.9 [28] Λόγος της μέγιστης τάσης και του μέγιστου μέτρου ελαστικότητας προς την τάση και το μέτρο ελαστικότητας όταν η φόρτιση εφαρμόζεται υπό γωνία θ σε σχέση με τις προσανατολισμένες ίνες



Εικόνα 3.10 [28] Άνω όριο μέτρου ελαστικότητας E_d και κάτω όριο ή E_c . Στον οριζόντιο άξονα η κατ' όγκον περιεκτικότητα σε ενισχυτικές ίνες. Οι πραγματικές τιμές του μέτρου ελαστικότητας των συνθέτων πέφτουν ενδιάμεσα των 2 αυτών καμπυλών (ορίων).



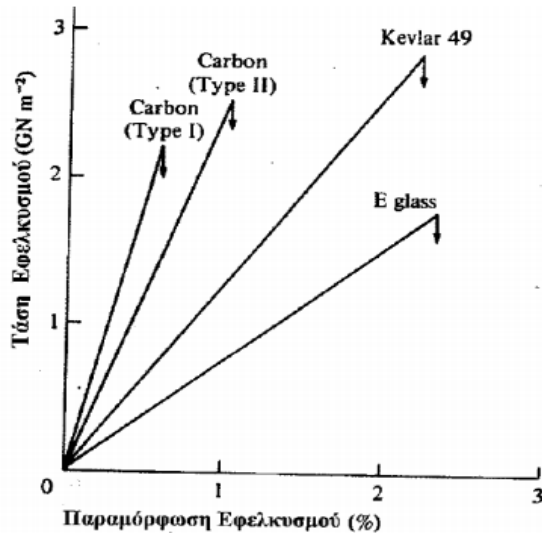
Εικόνα 3.11 [9] Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών αστοχίας σε μια ινώδη στρώση. Μαζί με την διαστρωματική αποκόλληση και την ολίσθηση της ίνας μέσα στην μήτρα που δεν φαίνονται εδώ αποτελούν συνήθεις τρόπους αστοχίας των πολύστρωτων ινώδων.



Εικόνα 3.12 [37'] Στο κυλινδρικό κέλυφος του σχήματος υπάρχει η ελικοειδής περιτύλιξη των ινών υπο γωνία α ως προς τον άξονα y . Χρειάζεται μια σχέση μετασχηματισμού τάσεων- παραμορφώσεων ανάμεσα στο υλικό σύστημα αξόνων $x'y'z'$ και στο γεωμετρικό σύστημα x,y,z

Τα σημαντικότερα είδη ινών που χρησιμοποιούνται συχνά για ενίσχυση είναι:

- ίνες άνθρακα (με βάση PAN, με βάση την πίσσα)
- ίνες γυαλιού (τύπου A, B, C, E, S)
- Οργανικές ίνες (πολυαιθυλένιο, πολυαμίδιο- Kevlar)
- Φυσικές βιοδιασπώμενες ίνες (λινάρι κανάβη, baboo, μπανάνα κλπ) [37']



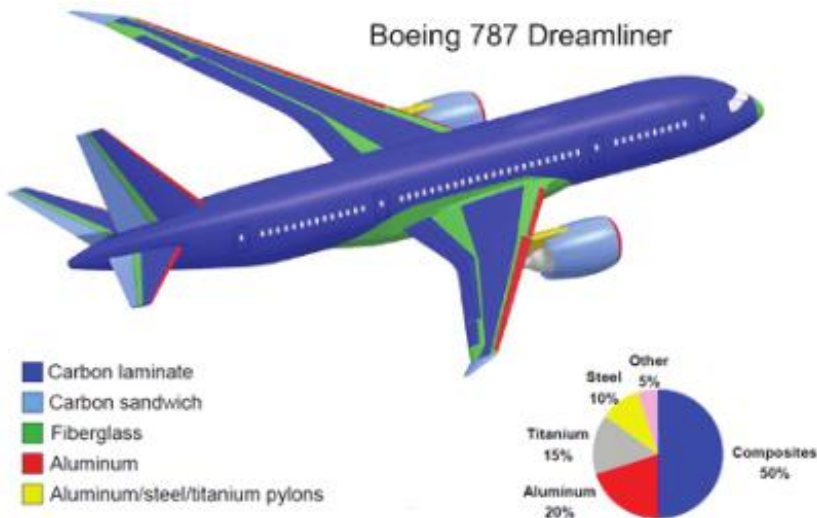
Εικόνα 3.13 [37'] Διαγράμματα τάσης- παραμόρφωσης διαφόρων τύπων ινών

3.6 Εφαρμογές Ινωδών Συνθέτων

Οι εφαρμογές των συνθέτων περιλαμβάνουν την αεροναυπηγική, τις μεταφορές, την ναυπηγική, τον κατασκευαστικό τομέα, είδη άθλησης αλλά και άλλους τομείς. Απο άποψη ποσότητας παραγωγής συνθέτων τα σύνθετα για μεταφορές και κατασκευές καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό. **Γενικά** σύνθετα υλικά ενισχυμένα με συνεχείς ίνες **άνθρακα** χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή απόδοση ή με άλλα λόγια υψηλή αντοχή και χαμηλό βάρος. Αντιθέτως όταν το βάρος δεν είναι κρίσιμος παράγοντας και οι μηχανικές απαιτήσεις είναι χαμηλότερες συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται σύνθετα με ίνες **γυαλιού** (fiberglass)

Σε μαχητικά **αεροσκάφη** για παράδειγμα το χαμηλό βάρος είναι ένας από του σημαντικότερους παράγοντες και αρκετές φορές για ένα τέτοιο αεροσκάφος το 20-40% του βάρους του είναι σύνθετα υλικά κυρίως με ίνες άνθρακα. Συχνή εφαρμογή ινωδών συνθέτων υπάρχει στην αεροδιαστημική αλλά ακόμα και σε επιβατικά αεροπλάνα πχ στο Boeing 787 προκειμένου να υπάρξει σημαντική μείωση του βάρους και της κατανάλωσης καυσίμου είναι φτιαγμένο κατά 50% από σύνθετα υλικά. (εικόνα 3.14)

Στην **αυτοκινητοβιομηχανία** χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά προκειμένου να υπά-

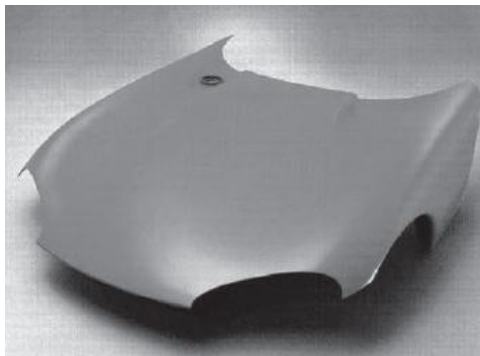
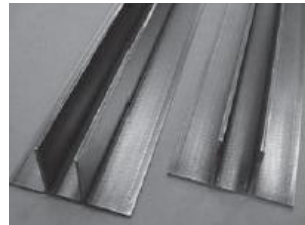


Εικόνα 3.14 [30] Boeing 787 Dreamliner. Το εξωτερικό μέρος και ο σκελετός αποτελούνται κα- τά 50% απο σύνθετα υλικά.

ρξει αύξηση της απόδοσης και μείωση του βάρους. Συχνά χρησιμοποιούνται ίνες γυαλιού σε πολυουρεθάνη ή πολυεστέρα τα οποία φτιάχνονται με χύτευση με συμπίεση. Οι ίνες γυαλιού έχουν υψηλή αντοχή και προσφέρουν εξοικονόμηση βάρους σε σχέση με τα μέταλλα. Στην **ναυπηγική** απο μικρά αλιευτικά μέχρι μεγαλύτερα σκάφη αναψυχής αποτελούνται συχνά κατα ένα ποσοστό απο ίνες γυαλιού και πολυεστέρα ή ρητίνη βινυλικού εστέρα προκειμένου να αποφεύγεται το πρόβλημα της διάβρωσης του μετάλλου ή της σήψης του ξύλου. Τα κατάρτια ιστιοπλοϊκών αποτελούνται συχνά απο σύνθετα με ίνες άνθρακα.

Στον τομέα της **αιολικής ενέργειας** οι έλικες ανεμοκινητήρων φτιάχνονται απο σύνθετα υλικά προκειμένου να μειώνεται το βάρος και η διάβρωση και να αυξάνει η ικανότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Στον **κατασκευαστικό** τομέα εξαιτίας της αντίστασής τους στην διάβρωση, συχνά χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά για παράδειγμα μορφοποιημένες ίνες γυαλιού χρησιμοποιούνται ως οπλισμός για ενίσχυση σκυροδέματος ή ίνες γυαλιού χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά κάποιων τύπων σκεπής. Σε **είδη άθλησης** με την χρήση σύνθετων υλικών μπορεί να δημιουργηθεί εξοπλισμός υψηλής αντοχής και χαμηλού βάρους πχ ρακέτες τένις, μπαστούνι γκόλφ, πέδηλα εξοπλισμού ski κλπ.

Ωστόσο τα σύνθετα παρά τα πλεονεκτήματά τους (υψηλή αντοχή, αντίσταση στην διάβρωση, χαμηλό βάρος), συνήθως χρειάζονται μεγαλύτερο χρόνο για παραγωγή και μορφοποίηση απ' ότi τα μεταλλικά υλικά για παράδειγμα και έχουν σημαντικά υψηλότερο κόστος. Έτσι απαιτείται προσεκτική και οικονομική επιλογή μήτρας και ινών για τον σχεδιασμό και την κατασκευή τους. [28]



Διάφορες εφαρμογές συνθέτων [28,39']

3.7 Σύνθετα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα

Στα πειράματα της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν οι θερμομηχανικές ιδιότητες των παρακάτω συνθέτων: PLA και Econio σαν μητρική φάση και ίνες βασάλτη και γυαλιού ως ενισχυτική φάση. Ακριβέστερες πληροφορίες στον πίνακα Π.5.1 και Π.5.2 στο κεφάλαιο 5. Στην συνέχεια θα αναφερθούν κάποια στοιχεία για τις ίνες

- **Ίνες βασάλτη.** Παράγονται από θρυμματισμένο, ομογενοποιημένο πέτρωμα βασάλτη ο οποίος τήκεται σε θερμοκρασίες 1450~1500 °C. Η χημική του σύνθεση περιέχει SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Fe₂O₃, FeO, TiO₂, K₂O, Na₂O. Ο βασάλτης με υψηλή περιεκτικότητα σε SiO₂ και χαμηλή σε οξείδια του σιδήρου θεωρείται κατάλληλος για κατασκευή ινών. Ορισμένες από τις ιδιότητες των ινών βασάλτη είναι η θερμική σταθερότητα, αντίσταση στην διάβρωση, παρέχουν θερμική και ηχητική μόνωση και χαμηλή απορρόφηση υγρασίας. Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην χημική βιομηχανία, στην κλωστοϋφαντουργία (πχ πυρίμαχα υφάσματα) κ.α. Στις ιδιότητες του περιλαμβάνονται ακόμα η χημική σταθερότητα, η υψηλή αντοχή και η απλή διαδικασία παραγωγής και επεξεργασίας. [31, 40', 41']
- **Ίνες γυαλιού.** Είναι οι πιο σημαντικές ίνες για τα σύνθετα υλικά σε όγκο χρήσης. Το γυαλί πυριτίας είναι ένα μη κρυσταλλικό (άμορφο) υλικό. Έτσι οι ίνες του έχουν ισότροπες ιδιότητες. Οι διαμέτροι των ινών κειμένονται από 3~20 μm. Ελκύεται εύκολα από το τήγμα σε ίνες υψηλής αντοχής. Οι ιδιότητες των ινών εξαρτώνται από την σύσταση του γυαλιού και τις διεργασίες που υπέστησαν για την τροποποίηση της επιφάνειάς τους. Ως ίνα , η ίνα γυαλιού είναι σχετικά ισχυρή και όταν εμβαπτίζεται σε μια πλαστική μήτρα παράγεται ένα σύνθετο υλικό το οποίο έχει πολύ υψηλή ειδική αντοχή. Επιπλέον η ίνα γυαλιού όταν συζευχθεί με διάφορα πλαστικά έχει μια χημική αδράνεια η οποία καθιστά το σύνθετο υλικό χρήσιμο σε μια μεγάλη ποικιλία διαβρωτικών μέσων. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι γυαλιού πυριτίου στις μέρες μας είναι: **A-glass:** Soda-lime-silica (γυαλί για υαλοπίνακες). Συνήθως παράγεται από κομμάτια ανακυκλωμένου γυαλιού. Έχει χαμηλότερες μηχανικές ιδιότητες. **C-glass** (Chemical glass): Για χημική αντοχή, **E-glass** (Electric glass) Αρχικά φτιαγμένο για ηλεκτρική ανθεκτικότητα τώρα χρησιμοποιείται κυρίως ως υλικό των ινών για ενίσχυση σε πολυμερικά σύνθετα.[2, 37']

	Αντοχή εφελκυσμού (GPa)	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Παραμόρφωση θραύσης (%)	Πυκνότητα (10 ³ Kg m ⁻³)	Θερμική αγωγιμότητα (W m ⁻¹ °C)	Συντελεστής θερμικής διαστολής (°C)	Διάμετρος ίνας (μm)
Ίνες Βασάλτη	2.8-3.1	85-95	3.15	2.67	0.03-0.038	1.4 10 ⁻⁶	10-20
Ίνες E-glass	1.4-2.5	76	1.8-3.2	2.56	1.04	4.9 10 ⁻⁶	8-14

Πίνακας Π.3.1 [37', 40', 42', 43'] Ιδιότητες συνεχών ινών βασάλτη και E-glass



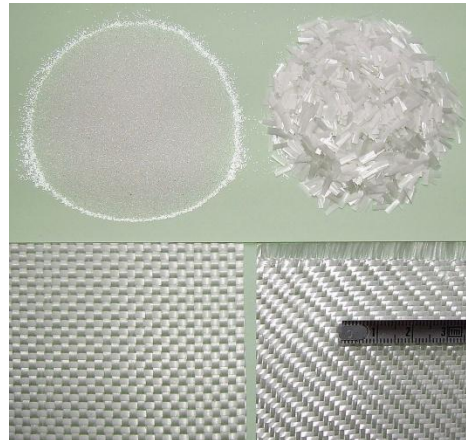
(a)



(b)



(c)



(d)

Εικόνα 3.13 (α) Πέτρωμα βασάλτη (β) ασυνεχείς ίνες βασάλτη (c) συνεχείς ίνες βασάλτη (d) ίνες γυαλιού σε πλεκτό ύφασμα, κοντές ίνες και σωματίδια γυαλιού.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα τεχνικά φυλλάδια των ινών που χρησιμοποιήσαμε στο εργαστήριο. Το **TBK 100** είναι το πλεκτό ύφασμα βασάλτη, το **BAS UNI 350** είναι οι unidirectional ίνες βασάλτη και τέλος το **Glass EC9** αφορά το πλεκτό ύφασμα γυαλιού. Μέτρα ελαστικότητας για τις ίνες βασάλτη 85 GPa ενώ για τις ίνες γυαλιού 70GPa. Περισσότερες πληροφορίες στο κεφάλαιο 5.

Fabric Type TBK-100

Nomenclature:

Example : TBK-100

TB – basalt fabric

K – to be applied as construction materials when basalt reinforced composites are produced, when polymer bitumen roof materials are produced, as well as in civil engineering

100 – the width of fabric [cm]

Woven fabric of high chemical (acidic and subalkali or cement) and thermal resistance are made of basalt rovings or twisted yarns with epoxy-compatible sizing. The sizing is designed to ensure the fabric compatibility with epoxy matrix and good handling and mechanical properties of the fabric. Besides standard epoxy-compatible sizing (KV-12/KV-42), fabric with multi-compatible sizing (KV-11/KV-41 - epoxy, polyester and vinyl-ester) could be produced on request.

Basalt fabrics could be used in different compositions for fire, sound and heat protection, in laminates production, in construction elements and equipment – as a replacement to E-glass fabrics.

Property		Unit	Normative Values
Basalt fiber			
Density		g/cm ³	2.67
Exploitation temperature range		°C	- 250 + 650°C
Coefficient of linear thermal extension		1/°C	35·10 ⁻⁷
Monofilament diameter		µm	10-13
Moisture content		wt %	< 0.5
Sizing content		wt %	≥ 0.4
Specific tensile strength of the twisted yarn		mN/tex	>650
Fabric			
Weaving pattern			Plain
Weight		g/sqm	210 ± 20
Width		cm	100 + 1
Count	Warp	F/100 mm	100± 1
	Weft	F/100 mm	95± 1
Tensile strength	Warp	N	>784
	Weft	N	>784
Edge			Stitched
Thickness		mm	0.19±0.04
Quantity		rolls / pallet	10

Basalt Woven Fabric Technical Data Sheet



Product storage and stability over time:

Basalt fabrics should be stored in the original package at the stock (indoor conditions). Rolls should be placed parallel to each other. Warranty storage period of basalt fabrics is 5 year since the date of production (in case the required conditions are ensured).

Packaging: Fabric rolls could be supplied on a wooden or plastic tube^{***} (tube diameter is 110 mm), the beginning of the fabric is fastened on a tube at the weft yarn. The length of the roll is not less than 200 m. The roll is packed into a special packaging cellular tape, with the identification label.

* - production of basalt fabric TBK-100 on KV-11/KV-41 sizing starts from volumes of 10-15 km² (please, check with us about the possibility of this product to be produced).

** - tensile testing with flat-jaw grips.

*** - please, check or specify before ordering.

Basalt Multiaxial Fabric

BAS UNI 350

Identification & Application

Multi-axial fabric for composite applications, is made of 100% BCF (basalt continuous filament) roving. The sizing allows good compatibility with epoxy and other thermoset resin systems.

Property	Standard/Method	Unit	Value
Base material			
Density of unsized filament		kg/dm ³	2,67
Moisture content of basaltic rock		%	0,1
Melting point*		°C	1350
Fabric			
Specific surface weight	ISO 3374:2000	g/m ²	416
Weave type			Uni-directional
Yarn density:			
- -45°		g/m ²	0
- 0°		g/m ²	357
- +45°		g/m ²	0
- +90°		g/m ²	50
- stitching		g/m ²	9
Sizing type			
			Silane
Continuous max temperature			
		°C	-250°C – 550°C 1200°C fire blocking
Width	ISO 5025:1997	mm	1270
Thickness	ISO 4603:1993	mm	
Moisture content (fabric)	ISO 3344:1997	%	<0,3
LOI, also sizing content	ISO 1887:1995	%	0,4-0,6
Combustibility	NF P92-503:1995	M1	Pass
UV stability	ISO 105-B02		>7

* after drying according ISO 3344:1997

Packaging

Standard fabric length: 50lm (Other lengths on request)

Fabric roll has support cardboard tube (ID 76mm), identification label with piece and batch number. Wrapping of roll in PE-foil, tape sealed. Rolls are arranged on a pallet with secure strapping.

Product Stability

BASALTEX® Products have not been designed for full external exposure conditions and cannot be guaranteed for use in such situations. However, these BASALTEX® products have considerable tolerance to damp conditions and occasional water immersion. After drying out, the product will give the same level of performance as the original sample.

Stability over time

All evidence obtained to date indicates that the performance should not significantly change over a significant period of time when said products are not subjected to excessive heat, wear and abrasion.

It is the responsibility of the developer of the end-product, finished device or system to test its performance in the end-application.

Updated: feb 16



Woven fabric data sheet

Code # G080P

Characteristics			
		Nominal	Tolerance
Mass per unit of area	(gr/sqm)	80	± 5%
Weave		Plain	
Laminate thickness	(mm)	0,06*	± 15%

Warp – Weft ratio		
	Warp	Weft
Fiber description	Glass EC9 34 tex Z20 876s	Glass EC9 34 tex Z20 876s
Thread count (ends/cm)	12	11,5
Weight distribution (g/mq)	39,2	40,8
Weight distribution (%)	49	51

(*) Theoretical thickness of compressed epoxy laminate with 40% of reinforcement in volume.

Note: Technical information furnished is based on laboratory findings and believed to be correct. No warranties of any kind are made except that the materials supplied are of standard quality. All risk and liabilities arising from handling, storage and use of products, as well as compliance with applicable legal restrictions, rests with the user.

FIBREMAX LTD
35 GRAFTON WAY, W1T 5DB LONDON, UNITED KINGDOM
TEL ++30 24280 92210, FAX ++30 24280 92270, info@fibermaxcomposites.com

Κεφάλαιο 4 Πειραματικές Τεχνικές

4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα αναλυθούν οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στα υπο μελέτη δοκίμια. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήσαμε ήταν:

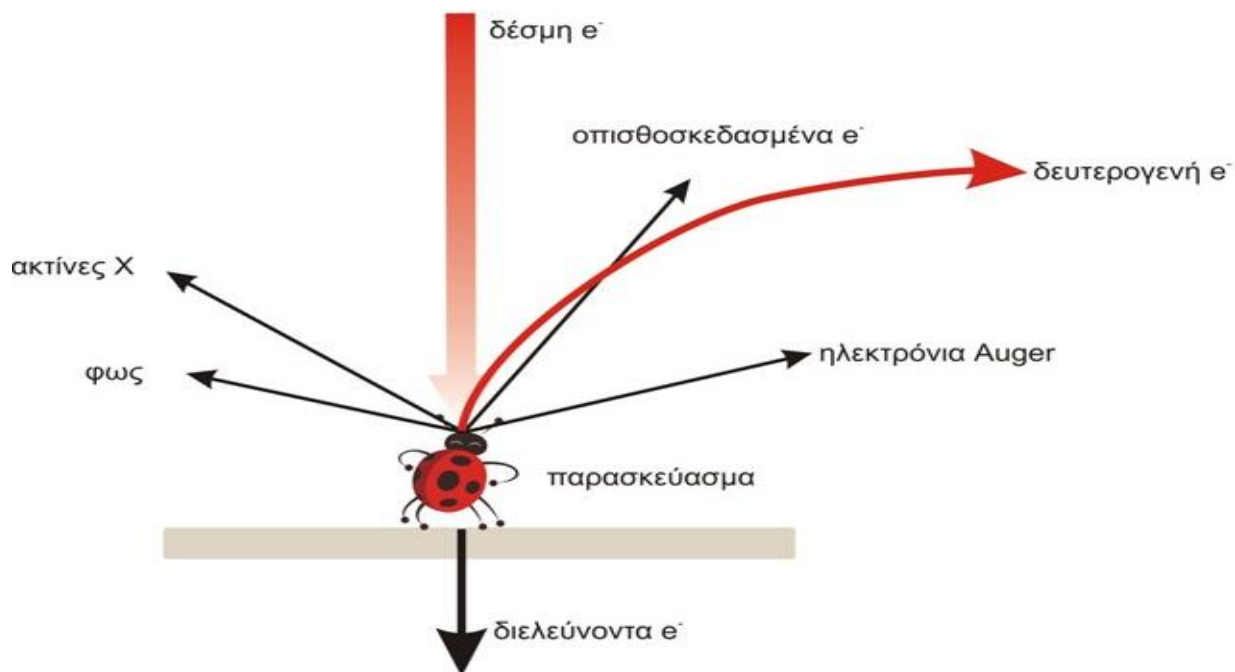
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)
- Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA)
- Δοκιμή εφελκυσμού
- Δοκιμή κάμψης τριών σημείων

Μέσω αυτών των δοκιμών, μπορούμε να έχουμε μια εικόνα για την μορφολογία του δοκιμίου, ορισμένες θερμικές ιδιότητες καθώς και την απόκριση του υλικού σε επιβολή μεταβαλλόμενου και στατικού φορτίου.

4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η μικροσκοπική εξέταση είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο για την μελέτη και τον χαρακτηρισμό των υλικών. Μια από τις σύγχρονες μεθόδους, είναι η τεχνική SEM. Η τεχνική SEM γίνεται με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (ΗΜΣ). Το ΗΜΣ χρησιμοποιεί μια **δέσμη ηλεκτρονίων** η οποία **σαρώνει** την επιφάνεια του υπο μελέτη δοκιμίου. Η δέσμη των ηλεκτρονίων, παράγεται από ένα νήμα και ένα σύστημα ανόδου- καθόδου που εφαρμόζεται υψηλή τάση, συνήθως της τάξης των 15-40 KeV για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων. Από την **αλληλεπίδραση** της δέσμης των ηλεκτρονίων και της επιφάνειας του δείγματος, παράγονται **οπισθοσκεδασμένα, δευτερογενή και Auger ηλεκτρόνια** καθώς και **ακτίνες X** και **φώς**, ενώ κάποια ηλεκτρόνια, διαπερνούν την επιφάνεια (εικόνα 4.1). Η **οπισθοσκεδασμένη δέσμη ηλεκτρονίων**, συλλέγεται και μετά εμφανίζεται με τον ίδιο ρυθμό σάρωσης σε έναν σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Η εικόνα που εμφανίζεται στην οθόνη, αναπαριστά τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του δοκιμίου και μπορεί να αξιολογηθεί και να μελετηθεί καλύτερα καθώς υπάρχει η δυνατότητα φωτογράφισής της.

Επιπλέον η εικόνα της υπο μελέτης επιφάνειας, είναι δυνατόν να δημιουργηθεί και από την **ανίχνευση των δευτερογενών ηλεκτρονίων**. Η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται με την βοήθεια ενός συλλέκτη. Ο συλλέκτης αυτός είναι συνήθως ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό που βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή και έλκει τα



Εικόνα 4.1 αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων [44']

αρνητικά ηλεκτρόνια τα οποία μετρώνται από τους χτύπους που παράγουν στον ανιχνευτή. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων, επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων, επηρεάζει την φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα, ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την δέσμη ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο, παράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα. Τέλος τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια ή ακτονοβολίες που παράγονται μπορούν να μας δώσουν άλλες πληροφορίες σχετικές με την **υφή** και την **σύσταση** της υπό μελέτης επιφάνειας.

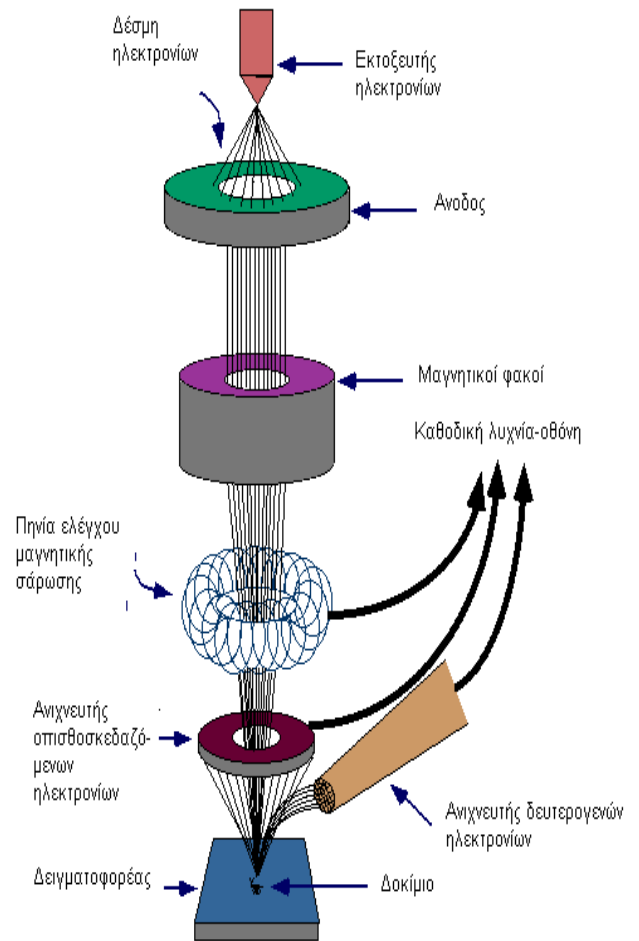
Η επιφάνεια του δείγματος μπορεί να γυαλιστεί ή να υποστεί χημική επεξεργασία κάτι που όμως δεν είναι κρίσιμο για την μέθοδο. Είναι όμως σημαντικό να είναι ηλεκτρικά αγωγίμη. Γι αυτόν τον λόγο κατά την εξέταση μη αγωγιμων υλικών, επιβάλλεται κατά την προετοιμασία των δειγμάτων η εναπόθεση ενός πολύ λεπτού μεταλλικού επιχρήσματος. Με την μέθοδο SEM, μπορούν να επιτευχθούν μεγενθύνσεις που κειμένονται από 10 μέχρι και άνω των 50.000 διαμέτρων. (Το αντίστοιχο όριο ενός οπτικού μικροσκοπίου, είναι περίπου 2.000 διάμετροι). Ένα σύγχρονο ΗΜΣ έχει διακριτική ικανότητα που φτάνει τα 3nm.

Συνοπτικά η λειτουργία του SEM, στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο, είναι:

το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. (Η δημιουργία κενού είναι απαραίτητη προκειμένου να μην σκεδάζεται η ηλεκτρονική δέσμη από τα μόρια του αέρα).

Τα βασικά στάδια κάθε τύπου ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι τα παρακάτω:

- 1) Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από ένα νήμα το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Τα ηλεκτρόνια εिताχύνονται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης-δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.



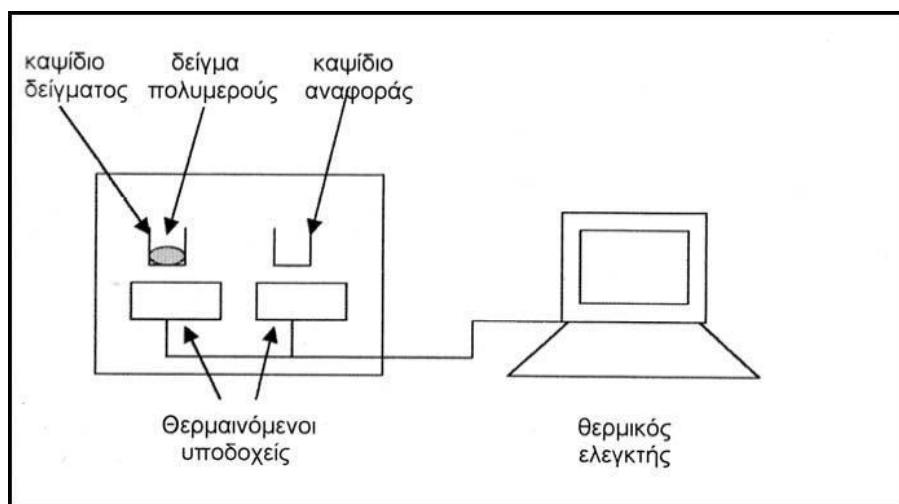
[32, 2, 44']

Εικόνα 4.2 Οργανολογία του ΗΜΣ [32]

4.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calometry –**DSC**) είναι μια τεχνική θερμικής ανάλυσης. Αποτελεί μια από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των **θερμικών μεταπτώσεων** των πολυμερών. Η μέθοδος DSC μας δίνει την δυνατότητα να μελετήσουμε τις **αλλαγές φάσης** ενός υλικού που καταγράφονται σε ένα **θερμογράφημα** κατά την θέρμανση ή ψύξη του υλικού ως **ενδόθερμες** ή **εξώθερμες** κορυφές. Επιπλέον μας παρέχεται η δυνατότητα να εξάγουμε μεγέθη που χαρακτηρίζουν το υλικό όπως οι θερμοκρασίες τήξης, κρυστάλλωσης, υαλώδους μετάβασης καθώς και η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής κλπ.

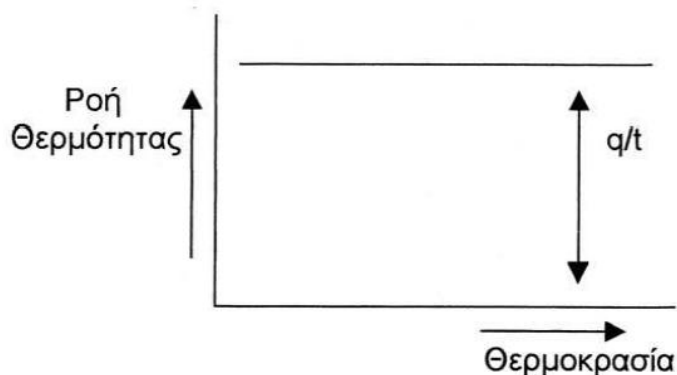
Η διάταξη DSC, σαρώνει μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά το πώς ανταποκρίνεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Η αρχή λειτουργίας της DSC, φαίνεται στην εικόνα 4.3 παρακάτω. Σε δυο θερμαινόμενους υποδοχείς, τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου: το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και το άλλο το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό.



Εικόνα 4.3 απλοποιημένη διάταξη DSC [4]

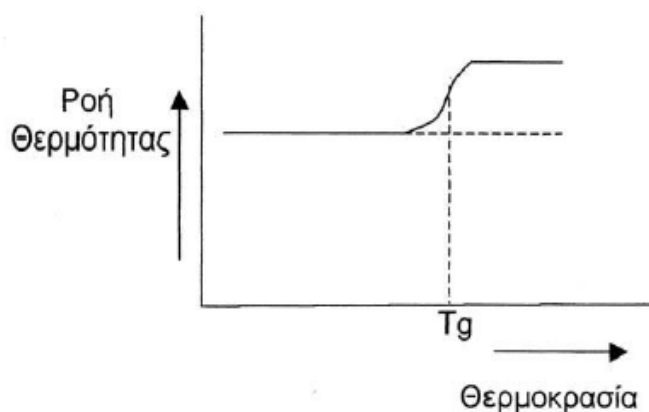
Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με την ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς μετράται με μεγάλη ακρίβεια με την βοήθεια υπερευαίσθητων θερμοζυγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμικού ελεγκτή είναι η **εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης** των δυο χωριστών καψιδίων με τους δυο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς τους. Τα δυο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει τον ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Σε ένα πείραμα DSC μετράμε ακριβώς το **πόσο περισσότερη ροή θερμότητας q/t** απαιτεί ο αριστερός υποδοχέας με το πολυμερές σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Αυτό που παίρνουμε από την διάταξη DSC είναι ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας q/t ως προς την θερμοκρασία. Όταν αρχίζουμε να θερμαίνουμε τους δυο υποδοχείς, και εν γένει όταν βρισκόμαστε μακριά από κάποια μετάπτωση ή κρίσιμη θερμοκρασία, το διάγραμμα DSC θα έχει την μορφή που φαίνεται στην εικόνα 4.4.

Ο ρυθμός θέρμανσης είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας στην μονάδα του χρόνου $\Delta T/t$. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι μια παράμετρος του πειράματος που ορίζεται από τον χρήστη. Διαιρώντας κατά μέλη την ροή θερμότητας με το ρυθμό θέρμανσης προκύπτει η **είδικη θερμοχωρητικότητα** του πολυμερούς C_p . $(q/t) / (\Delta T/t) = C_p$



Εικόνα 4.4 Ροή της θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας στην αρχή του πειράματος [4]

Αν συνεχίσουμε να θερμαίνουμε τους δυο υποδοχείς, θα παρατηρήσουμε μια αλλαγή στο διάγραμμα, η οποία φαίνεται στην εικόνα 4.5.

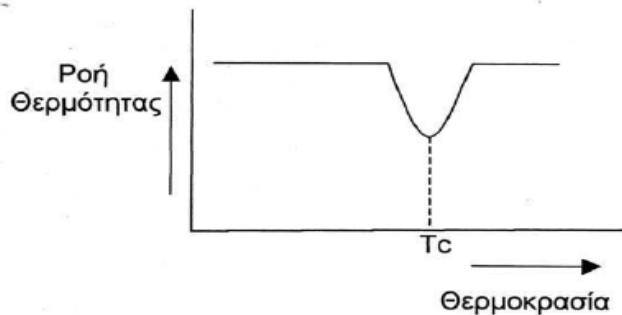


Εικόνα 4.5 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g [4]

Η παρατηρούμενη αύξηση στην ροή θερμότητας, οφείλεται στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς. Μια τέτοια μεταβολή στην ειδική θερμότητα, συμβαίνει κατά την **υαλώδη μετάβαση** του πολυμερούς. Συνεπώς το πείραμα DSC μας δίνει την **θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g** του υπο μελέτη πολυμερούς.

Η μέθοδος DSC είναι χρήσιμη **όχι μόνο** για τον προσδιορισμό της T_g , αλλά και για άλλους προσδιορισμούς. Αν το πολυμερές είναι **κρυσταλλώσιμο** και συνεχίσουμε την θέρμανση των υποδοχέων πέραν της T_g , θα φτάσουμε σε μια θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια ώστε να **ανασυνταχθεί** και απο **άμορφο** να γίνει (ημί)κρυσταλλικό. Η κρυστάλλωση είναι μια εξώθερμη διεργασία. Το δείγμα του πολυμερούς **παράγει θερμότητα** καθώς κρυσταλλώνεται. Συνεπώς ο υποδοχέας του απαιτεί λιγότερη εξωτερική ροή θερμότητας ώστε να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης. Το διάγραμμα DSC θα παρουσιάζει τώρα την εικόνα 4.6.

Το κατώτατο σημείο της κοιλότητας της εικόνας 4.6 μας δίνει την **θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c** του πολυμερούς. Το εμβαδόν αυτής της κοιλότητας είναι ανάλογο

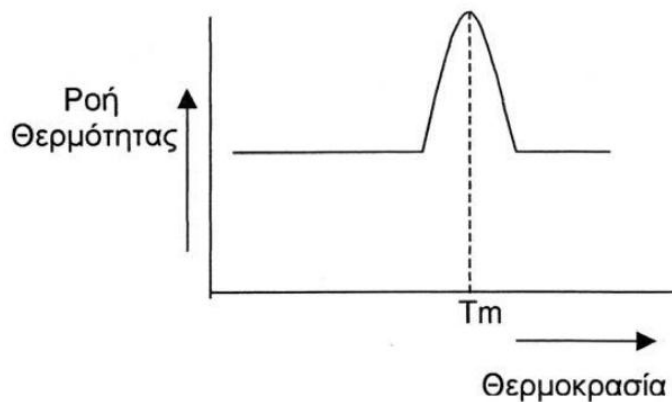


της λανθάνουσας θερμότητας κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Η σταθερά αναλογίας προκύπτει με κανονικοποίηση με την βοήθεια πρότυπων δειγμάτων των οποίων γνωρίζουμε με ακρίβεια την αντίστοιχη λανθάνουσα θερμότητα. Η κρυστάλλωση είναι μια θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης.

Εικόνα 4.6 Θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c [4]

Σημειώνεται ότι αν το πολυμερές δεν είναι κρυσταλλώσιμο, τότε δεν προκύπτει τέτοια κοιλότητα στο θερμογράφημα

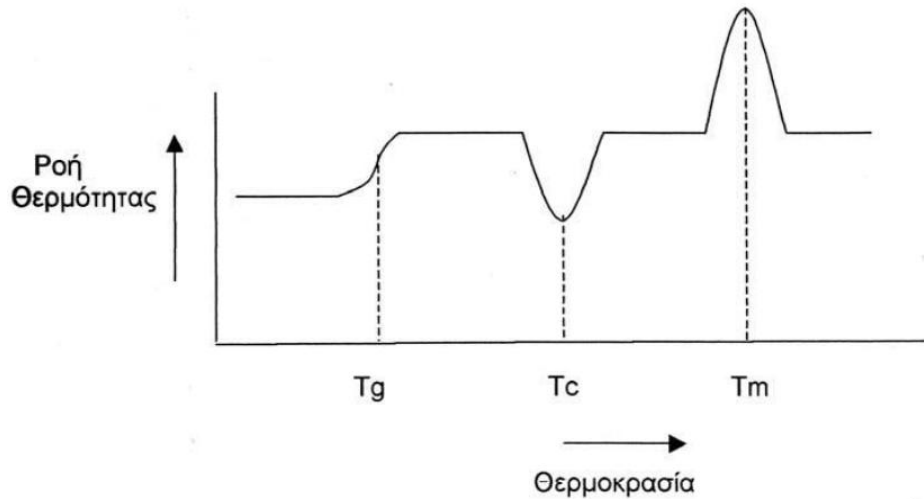
Εάν συνεχιστεί η θέρμανση των υποδοχέων και πέραν της T_c , θα προκύψει ακόμα μια θερμική μετάπτωση πρώτης τάξεως: η **τήξη** του ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Αφού η τήξη είναι **μετάπτωση πρώτης τάξης**, η θερμοκρασία δεν θα ανέβει πρίν τακεί και ο τελευταίος κρύσταλλος. Η τήξη είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς θα απορροφήσει πολύ περισσότερη εξωτερική θερμότητα απ' ό,τι ο υποδοχέας αναφοράς, προκειμένου να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης και στους δυο υποδοχείς. Αυτή η διαφορά στην ροή θερμότητας εμφανίζεται στο διάγραμμα DSC ως μια ενδόθερμη κορυφή όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7:



Εικόνα 4.7 Θερμοκρασία τήξης T_m [4]

Μπορούμε να υπολογίσουμε τη λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερούς μετρώντας το εμβαδόν αυτής της κορυφής. Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ανώτατο σημείο της κορυφής λαμβάνεται ως θερμοκρασία τήξης T_m του πολυμερούς.

Αν συνενώσουμε τα παραπάνω τμήματα, η συνολική καμπύλη DSC για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές θα είναι όπως φαίνεται στην εικόνα 4.8.



Εικόνα 4.8 Συνολικό Θερμογράφημα [4]

Ενα διάγραμμα DSC εκτός ότι μας δίνει τις θερμοκρασίες των θερμικών μεταπτώσεων, μας επιτρέπει τον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα. Προυπόθεση για αυτόν τον υπολογισμό είναι η γνώση της λανθάνουσας θερμότητας τήξης του πολυμερούς ΔH_m . Αρχικά μετράμε το εμβαδόν της κορυφής τήξης του πολυμερούς στο διάγραμμα DSC. Αφού το διάγραμμα παριστά ροή θερμότητας ανά γραμμάριο υλικού ως προς τον ρυθμό θέρμανσης, το παραπάνω εμβαδόν θα δίνεται σε μονάδες $(J/g) \times (K/s)$. Συνήθως διαιρούμε το εμβαδόν με τον ρυθμό θέρμανσης, οπότε το προκύπτων πηλίκο έχει μονάδες J/g . Επειδή όμως γνωρίζουμε την μάζα του δείγματος που μελετάμε, πολλαπλασιάζοντας το παραπάνω πηλίκο με την μάζα παίρνουμε την ενθαλπία τήξης H_m του δείγματος σε μονάδες J . Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία για την κορυφή κρυστάλλωσης παίρνουμε την ενθαλπία κρυστάλλωσης H_c επίσης σε μονάδες J . Αφαιρώντας την ενθαλπία κρυστάλλωσης H_c από την ενθαλπία τήξης παίρνουμε:

$$H_m - H_c = H'$$

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

$$\% \text{βαθμός κρυσταλλικότητας} = 100 \times m_c / m_{ολ} \quad [4]$$

4.4 Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) I Βασικές αρχές

Η δυναμική μηχανική δοκιμή (dynamic mechanical test) ή εν συντομία DMA, αποτελεί μια μέθοδο δοκιμασίας των **ιξωδοελαστικών υλικών**. Οι πρώτες προσπάθειες πειράματος DMA έγιναν στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, ενώ οι πρώτες εμπορικές διατάξεις και μηχανές υπήρχαν στην αγορά από την δεκαετία του 1950. Ωστόσο οι ικανότητες τους ήταν πολύ περιορισμένες. Η τεχνική DMA διαδόθηκε κυρίως την δεκαετία του 1980, όπου πλέον η αυξημένη δυνατότητα επεξεργασίας των υπολογιστών συνδιάστηκε με τις μηχανές πειραμάτων DMA δίνοντας μια σημαντική ώθηση και αναβάθμιση στην συγκεκριμένη μέθοδο. [45']

Σύμφωνα με την βασική αρχή αυτής της μεθόδου το δοκίμιο υποβάλλεται σε μια **ημιτονοειδώς** μεταβαλλόμενη τάση ή παραμόρφωση και μελετούμε την ανταπόκριση του υλικού. Για γραμμική ιξωδοελαστική συμπεριφορά, τόσο η επιβαλλόμενη τάση (ή παραμόρφωση) όσο και η αποκρινόμενη παραμόρφωση (ή τάση) θα μεταβάλλονται ημιτονοειδώς, αλλά θα είναι **εκτός φάσης**. Επειδή τα σύγχρονα πειράματα γίνονται με ταυτόχρονη ελεγχόμενη μεταβολή της θερμοκρασίας, οι σύγχρονες τεχνικές καλούνται **DTMA** (δυναμική θερμομηχανική ανάλυση) [4]

Αν επιβληθεί λοιπόν στο υλικό μια παραμόρφωση $\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t)$ (εξ. 4.1)

Η αποκρινόμενη τάση θα είναι $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ (εξ. 4.2)

Όπου ϵ_0 : μέγιστη παραμόρφωση ω : γωνιακή συχνότητα παραμόρφωσης

σ_0 : μέγιστη τάση δ : διαφορά φάσης

Η εξ. 4.2 αναλύεται σε δύο συνιστώσες η μία σε φάση με την παραμόρφωση ενώ η άλλη σε διαφορά φάσης $\pi/2$ με την παραμόρφωση. Αναπτύσσοντας την 4.2, λαμβάνουμε

$$\sigma = (\sigma_0 \cos\delta) \sin(\omega t) + (\sigma_0 \sin\delta) \cos(\omega t) \quad (\text{εξ. 4.3})$$

θέτοντας $E' = (\sigma_0/\epsilon_0) \cos\delta$ και $E'' = (\sigma_0/\epsilon_0) \sin\delta$, προκύπτει ότι η τάση $\sigma(t)$ θα είναι

$$\sigma(t) = \epsilon_0 E' \sin(\omega t) + \epsilon_0 E'' \cos(\omega t) \quad (\text{εξ. 4.4})$$

Γενικότερα η συμπεριφορά ενός υλικού μπορεί να οριστεί μέσω ενός **μιγαδικού μέτρου** που ονομάζεται δυναμικό μέτρο ελαστικότητας (dynamic mechanical modulus) E^* . Αν ορίσουμε αντίστοιχα $\sigma = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$ & $\epsilon = \epsilon_0 \exp(i\omega t)$ θα έχουμε: $E^* = \sigma(t)/\epsilon(t) = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]/\epsilon_0 \exp(i\omega t) = (\sigma_0/\epsilon_0) \exp(i\delta) = (\sigma_0/\epsilon_0)(\cos\delta + i \sin\delta) \rightarrow E^* = E' + iE''$

Όπου $E' = (\sigma_0/\epsilon_0) \cos\delta$ το μέτρο αποθήκευσης ενέργειας (storage modulus)

$$E'' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \sin\delta \text{ το μέτρο απώλειας ενέργειας (loss modulus)}$$

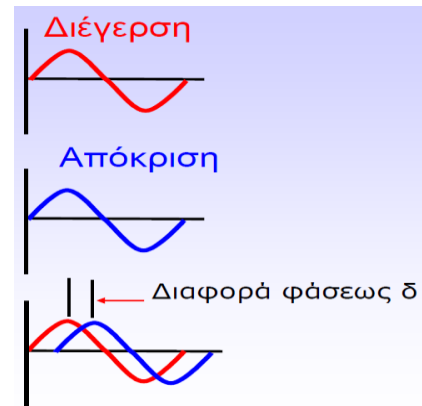
Για ένα ιξωδοελαστικό υλικό το E' εκφράζει (μετρά) την ελαστικότητα του υλικού και την ικανότητα του να αποθηκεύει ενέργεια. Το E'' εκφράζει την ικανότητα του υλικού να διαχέει ενέργεια. Η ενέργεια χάνεται ως θερμότητα λόγω ιξώδους ροής. Επιπλέον ένα χρήσιμο μέγεθος στην τεχνική DMA είναι η **εφαπτομένη της διαφοράς φάσης** που ονομάζεται και **εφαπτωμένη απωλειών**.

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

Απο την $E^* = E' + iE''$ και τον νόμο του Hooke μπορούμε να ορίσουμε την μιγαδική τάση σ^* ως $\sigma^* = \sigma_0 \cos\delta + i\sigma_0 \sin\delta \rightarrow \sigma^* = \sigma' + i\sigma''$ (εξ 4.5)

Άρα συνοπτικά στις δοκιμές DMA έχουμε:

- Εφαρμόζεται μια χρονικά μεταβαλλόμενη (ημιτονοειδής) διέγερση (τάση ή παραμόρφωση στο δείγμα)
- Μετράται η απόκριση (τάση ή παραμόρφωση του υλικού)
- Μετράται η διαφορά φάσης δ μεταξύ διέγερσης και απόκρισης



Εικόνα 4.9 Διέγερση, απόκριση και διαφορά φάσης δοκιμής DMA [46']

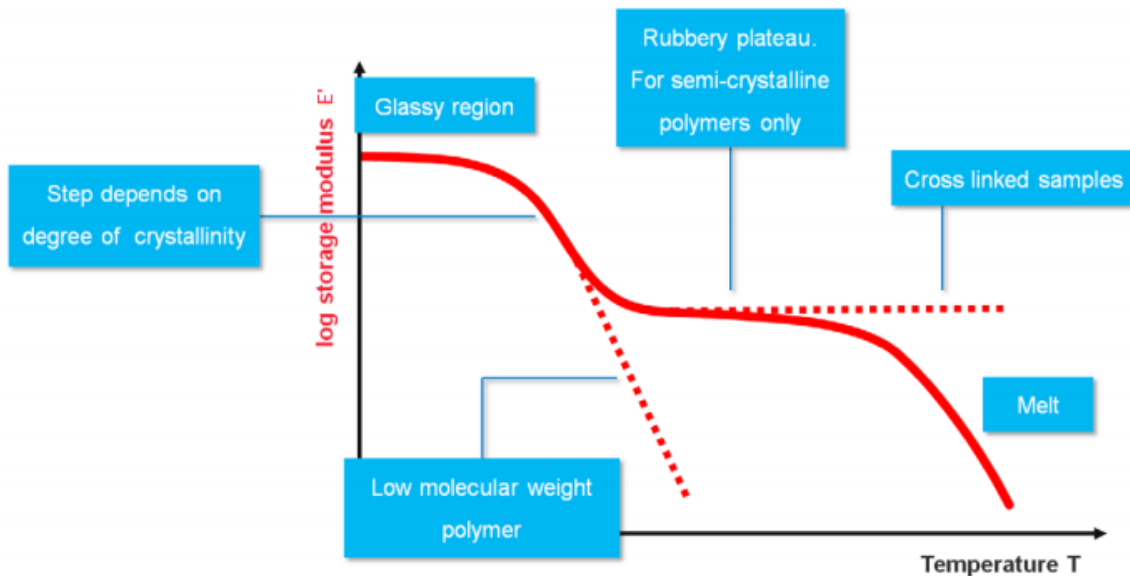
Ας δούμε τις διάφορες περιπτώσεις απόκρισης του υλικού ανάλογα με την διαφορά φάσης δ

- I. $E''=0$. Τότε $\tan\delta=0 \rightarrow \delta=0^\circ$ Το υλικό παρουσιάζει πλήρως ελαστική απόκριση (Hookean Solid). Έτσι για μια ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενη παραμόρφωση, η τάση είναι σε φάση με την παραμόρφωση.
- II. $E'=0$, τότε $\tan\delta \rightarrow \infty$ άρα $\delta=90^\circ$ Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε πλήρως ιξώδη απόκριση (Newtonian liquid) η επιβαλλόμενη παραμόρφωση είναι κατά $\delta=\pi/2$ εκτός φάσης απο την παραμόρφωση.
- III. $E' \neq 0$ & $E'' \neq 0 \rightarrow 0 < \delta < 90$. Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Μια συμπεριφορά κατα την οποία παρατηρούνται ταυτόχρονα ιξώδεις και ελαστικές ιδιότητες.

Συμπαιρνούμε πως στην περίπτωση που αναλύσαμε ο όρος $\sigma_0 \cos\delta$ (το σ') της εξίσωσης 4.5 εκφράζει τον βαθμό κατα τον οποίο το υλικό συμπεριφέρεται ως τέλειο

ελαστικό σώμα, ενώ ο όρος $\sigma_0 \sin\delta$ (το σ'') της εξίσωσης 4.5 εκφράζει τον βαθμό στον οποίο το υλικό συμπεριφέρεται ως ιδανικό ρευστό. [4, 46']

Η τεχνική DTMA όπως είπαμε νωρίτερα γίνεται με ταυτόχρονη ελεγχόμενη μεταβολή της θερμοκρασίας. Στην συνέχεια στην εικόνα 4.10 παρουσιάζεται το μέτρο αποθήκευσης E' συναρτήσει της θερμοκρασίας για ημικρυσταλλικό πολυμερές.



Εικόνα 4.10 Μέτρο αποθήκευσης E' συναρτήσει της θερμοκρασίας [47']

Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή μεταβαίνουν από την αρχική **υαλώδη περιοχή** (στις χαμηλές θερμοκρασίες) σε ένα **ελαστομερές πλατώ** (rubbery plateau) και έπειτα σε κατάσταση **τήξης** σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στην υαλώδη περιοχή το πολυμερές είναι σκληρό και οι μοριακές κινήσεις περιορισμένες. Με την **αύξηση της θερμοκρασίας** φτάνουμε στην ελαστομερή περιοχή όπου το μέτρο αποθήκευσης πέφτει αρκετές τάξεις μεγέθους (όπως και το μέτρο ελαστικότητας). Εδώ πολλά άτομα του υλικού έχουν αποκτήσει αρκετή θερμική ενέργεια ώστε να μεταβάλλουν δραστικά την κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας.

Μεταξύ υαλώδους και ελαστομερούς περιοχής, εντοπίζεται το μέγιστο του **μέτρου απωλειών**, ραγδαία πτώση του **μέτρου αποθήκευσης** καθώς και η **θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης**.

Το ύψος του ελαστομερούς πλατώ δηλαδή η απόσταση του από τον άξονα θερμοκρασιών έχει μεγάλη **εξάρτηση** από τον **βαθμό κρυσταλλικότητας**. Αυτό συμβαίνει για δύο λόγους: Πρώτων οι κρυσταλλικές περιοχές τείνουν να συμπεριφέρονται ως **ενισχυτική ενδιάμεση διεσπαρμένη φάση** και δεύτερον οι περιοχές αυτές συμπεριφέρονται σαν φυσικοί σταυροδεσμοί κρατώντας τις πολυμερικές αλυσίδες

ενωμένες και κατά συνέπεια δυναμώνοντας το υλικό. Συνεπώς η **διαφορά ύψους** μεταξύ της υαλώδους περιοχής και του ελαστομερούς πλατώ είναι αντιστρόφως ανάλογη του βαθμού κρυσταλλικότητας.

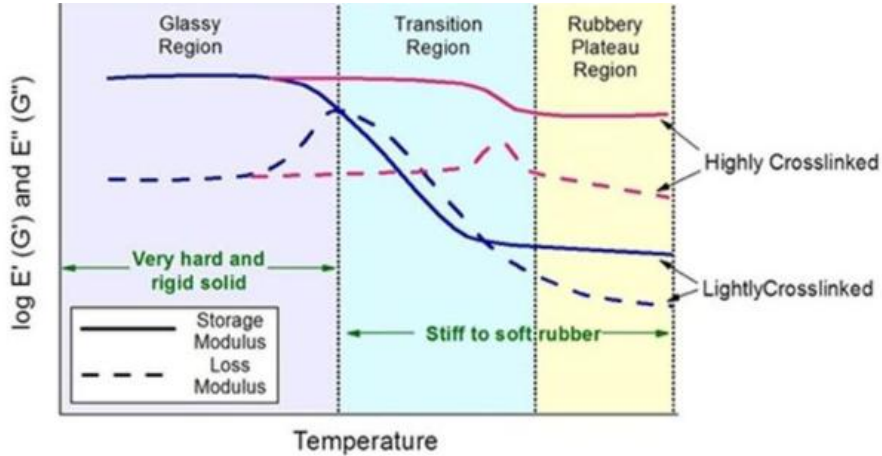
Τα πολυμερή **χαμηλού μοριακού βάρους** δεν παρουσιάζουν ελαστομερές πλατώ. Αφού η υαλώδης μετάβαση ολοκληρωθεί το υλικό γίνεται μλακό και το E' μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Τα **διασταυρούμενα** (cross-linked) πολυμερή δεν τήκονται αλλά συνήθως παραμένουν στην ελαστομερή περιοχή μέχρι να συμβεί η θερμική αποσύνθεση του υλικού. [47', 48']

4.5 Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) II Μετρούμενα μεγέθη και πειραματική διάταξη

Η μέθοδος DMA είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό ορισμένων ιδιοτήτων των πολυμερών. Κατά την διεξαγωγή του πειράματος λαμβάνουμε τα E' και E'' καθώς και το $\tan\delta$ συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) για κάποιες συχνότητες που επιβάλλουμε. Μπορούμε να λάβουμε αρκετές πληροφορίες σχετικά με τις μεταπτώσεις την δομή και την συμπεριφορά των υλικών. Ενδεικτικά αναφέρουμε κάποιες.

Οι πληροφορίες που εξάγουμε μπορεί να αφορούν την θερμοκρασία **υαλώδους μετάβασης T_g** . Κατά την μετάβαση αυτή το E' μειώνεται απότομα αρκετές τάξεις μεγέθους, ενώ το E'' παρουσιάζει μέγιστο εξαιτίας της ενισχυμένης κινητικότητας της μικροδομής η οποία προέρχεται από την θερμική ενέργεια που δίνουμε στο υλικό αυξάνοντας την T . Στο μέγιστο του E'' ή του $\tan\delta$ μπορεί να ληφθεί ως η T_g . [33] Σημειώνεται ότι για την περίπτωση των συμπολυμερών σε μια δοκιμή DMA βλέπουμε την T_g να κειμένεται μεταξύ των δυο T_g του κάθε ομοπολυμερούς ανάλογα με την μοριακή συγκέντρωση [34]. Επίσης μπορούμε να εντοπίσουμε την **θερμοκρασία τήξης T_m** όπου το E' δέχεται μια δραστική μείωση και σχεδόν μηδενίζεται. Ακόμα γίνεται να διακρίνουμε αν το υλικό είναι **χαμηλού μοριακού βάρους** όπου σε αυτήν την περίπτωση το E' ακολουθεί την διακεκομμένη γραμμή που επισημαίνεται στην εικόνα 4.9 καθώς και να εντοπίσουμε άλλες δευτερογενείς μεταβάσεις (sub- T_g), πυκνότητα στυροδεσμών και άλλα που δεν αναλύονται στο παρόν κείμενο.

Εν γένει από τα γραφήματα DMA μπορούμε να κάνουμε συγκρίσεις μεταξύ υλικών ως προς την σκληρότητα, καταπόνηση, μέτρο κραδασμών, αντοχής, ελαστικότητας και μπορούμε να δούμε ποιο υλικό έχει λιγότερες απώλειες κατά την καταπόνηση. (Η μηχανική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική) κ.α. [35, 49']

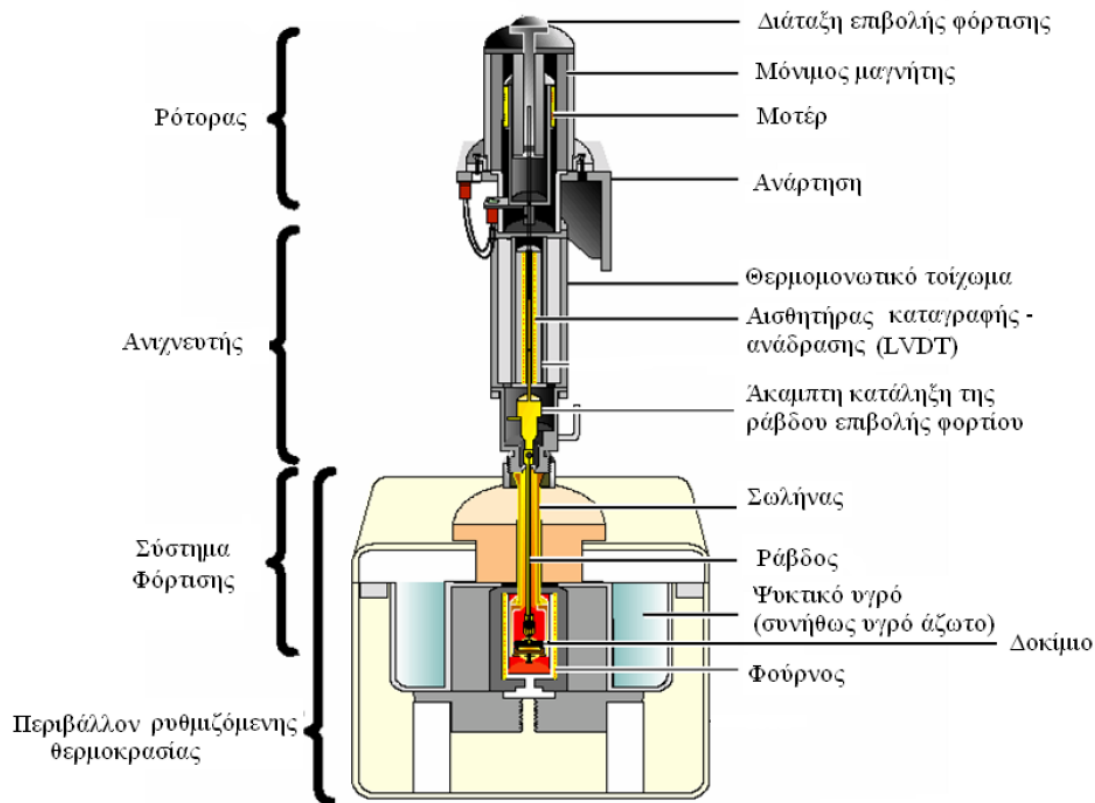


Εικόνα 4.11 [49']

Μέτρο αποθήκευσης και απωλειών για διασταυρωμένο πολυμερές (ποιοτική απεικόνιση)

Στην εικόνα 4.11 βλέπουμε ότι με την αύξηση των σταυροδεσμών σε ένα πολυμερές αυξάνεται η T_g , μειώνεται η περιοχή θερμοκρασιών της κορυφής στην καμπύλη του μέτρου απωλειών, καθώς και ότι αυξάνεται η θερμοκρασία onset της καμπύλης του μέτρου αποθήκευσης. Τέλος παρατηρούμε ότι τα E' και E'' έχουν μεγαλύτερες τιμές στο πολυμερές με περισσότερους σταυροδεσμούς πράγμα που σημαίνει περισσότερο συμπαγές και ανθεκτικό υλικό. [49']

Οι πειραματικές μετρήσεις DMA γίνονται με την επιβολή σημειακού φορτίου σε δοκίμια κατάλληλων διαστάσεων. Τα δοκίμια βρίσκονται σε περιβάλλον ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας ώστε να μελετάται η απόκριση τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Το φορτίο ασκείται στο μέσο των δοκιμίων εξαναγκάζοντας 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 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) [22]



Εικόνα 4.12 Πειραματική διάταξη δυναμικής μηχανικής ανάλυσης [22]

4.6 Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) III Αρχή ισοδυναμίας χρόνου-θερμοκρασίας

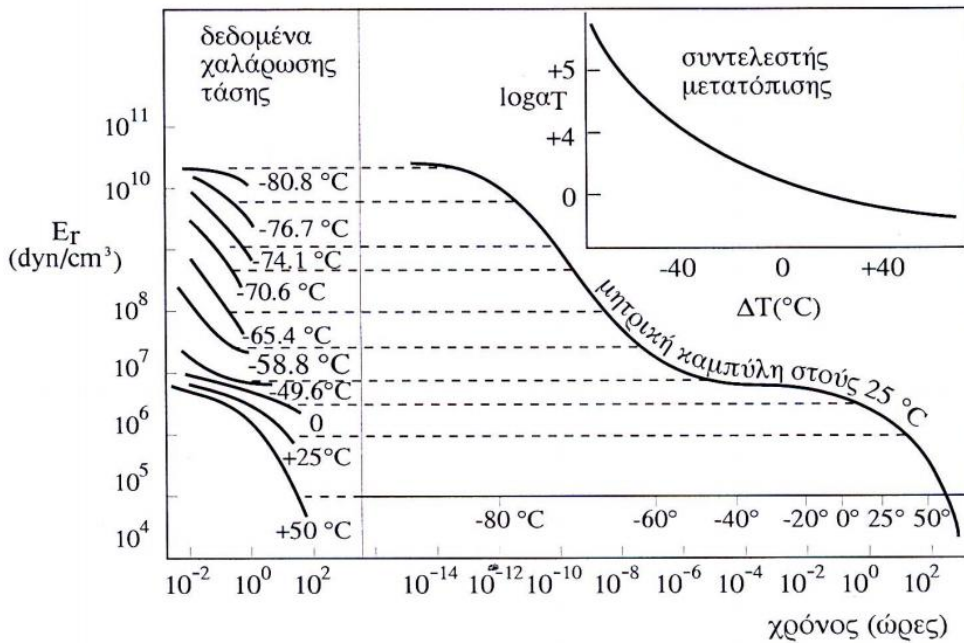
Όπως ειπώθηκε στο πρώτο κεφάλαιο μια δοκιμή στα πολυμερή είναι η **χαλάρωσης τάσης**. Κατά το πείραμα αυτό στο δοκίμιο του πολυμερούς επιβάλλουμε στιγμιαία μια παραμόρφωση και μελετάται η μεταβολή της τάσης που αναπτύσσεται στο δοκίμιο με τον χρόνο $\sigma(t)$ ενώ η επιβληθείσα παραμόρφωση διατηρείται σταθερή. Στα ιξωδοελαστικά υλικά παρατηρείται μια βαθμιαία μείωση της τάσης με τον χρόνο [4] και συνεπώς ανάλογη μείωση του μέτρου ελαστικότητας (χαλάρωσης) ($E_r(t) = \sigma(t)/\epsilon$). Ωστόσο αν το ίδιο πείραμα γίνει για παράδειγμα σε υψηλότερη θερμοκρασία τότε η μείωση της τάσης θα γίνει σε συντομότερο χρονικό διάστημα καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε μείωση του μέτρου χαλάρωσης στα συνήθη πολυμερή. Άρα παρατηρούμε ότι αν κάνουμε ένα πείραμα χαλάρωσης σε υψηλή θερμοκρασία είναι ισοδύναμο με το να κάνουμε το πείραμα σε χαμηλότερη θερμοκρασία αλλά για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Αυτό το απλό παράδειγμα μας δίνει μια ιδέα για τις παρακάτω ισοδυναμίες:

Υψηλή θερμοκρασία ↔ μεγάλος χρόνος ↔ χαμηλές συχνότητες

Χαμηλή θερμοκρασία ↔ μικρός χρόνος ↔ υψηλές συχνότητες

Ο Lenderman υπέδειξε ότι στα ιξωδοελασικά υλικά ο χρόνος και η θερμοκρασία είναι "ισοδύναμα" στον βαθμό που πειραματικά δεδομένα χαλάρωσης τάσης σε μια θερμοκρασία μπορούν να συμπέσουν με δεδομένα σε άλλη θερμοκρασία με απλή μετατόπιση των καμπυλών [4]. Λόγω αυτής της παρατήρησης είναι δυνατόν να μεταφερθούν τα πειραματικά δεδομένα χαλάρωσης τάσης μιας σειράς θερμοκρασιών σε μια μοναδική καμπύλη που να καλύπτει μια ευρεία περιοχή χρόνου και σε μια θερμοκρασία αναφοράς. Η διαδικασία συνίσταται στην μετετόπιση καμπυλών χαλάρωσης τάσης κατά μήκος του $\log t$ μέχρις ότου να συμπέσουν και να σχηματιστεί μια και μοναδική συνεχής καμπύλη που καλείται μητρική καμπύλη (master curve)



Εικόνα 4.13 [50']

Μητρική καμπύλη μέτρου χαλάρωσης θερμοκρασία αναφοράς 25° C. Τα μέτρα χαλάρωσης σε διάφορες θερμοκρασίες (αριστερά) μετατοπίστηκαν στον άξονα του χρόνου μέχρι να συμπέσουν και να δημιουργήσουν την μητρική καμπύλη

Πρωτού λάβει χώρα η μετατόπιση των καμπυλών, αυτές διορθώνονται ως προς την θερμοκρασία και την πυκνότητα. Μια θερμοκρασία T_0 (K) εκλέγεται ως θερμοκρασία αναφοράς με την αντίστοιχη πυκνότητα του πολυμερούς στην θερμοκρασία αυτή να είναι ρ_0 . Η διορθωμένη καμπύλη στην θερμοκρασία T την λαμβάνουμε απο την εξίσωση

$$E_r(t)_{\text{διορθ.}} = (T_0 \rho_0 / T \rho) E_r(t)_{\text{πειραμ}} \quad (\text{εξ. 4.6})$$

Οι διορθωμένες καμπύλες **μετατοπίζονται**, μια κάθε φορά, σε σχέση με την καμπύλη αναφοράς στην θερμοκρασία T_0 κατά ένα **διάστημα** $\log(t) - \log(t_0) = \log(a_T)$ έτσι ώστε τα τμήματα τους να συμπέσουν και να σχηματίσουν την μητρική καμπύλη. Ο παράγοντας μετατόπισης (shift factor) $a_T = t/t_0$ ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για να έχουμε ένα συγκεκριμένο μέτρο ελαστικότητας E σε κάποια θερμοκρασία ως προς έναν χρόνο αναφοράς t_0 που αντιστοιχεί στην ίδια τιμή του μέτρου ελαστικότητας σε μια θερμοκρασία αναφοράς T_0 . $E(T, t) = E(T_0, t_0)$. Ο συντελεστής a_T μπορεί να δοθεί και συναρτήσει της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την σχέση **Williams-Landel-Ferry (WLF)**

$$\log a_T = (-C_1 (T - T_0)) / (C_2 + (T - T_0)) \quad (\text{εξ. 4.8})$$

όπου αν $T_0 = T_g$ τότε **C1=17.44** και **C2=51.6** [1, 50']

Η αρχή ισοδυναμίας χρόνου- θερμοκρασίας μπορεί να εφαρμοστεί και στα πειράματα DMA (ή DTMA) για τις ποσότητες E' και E'' και επομένως μπορούμε να δούμε την συμπεριφορά αυτών των μεγεθών σε μια ευρεία κλίμακα χρόνου (ή συχνότητας) και θερμοκρασίας. Στα πειράματα της συγκεκριμένης εργασίας λαμβάναμε ως θερμοκρασία αναφοράς την T_g .

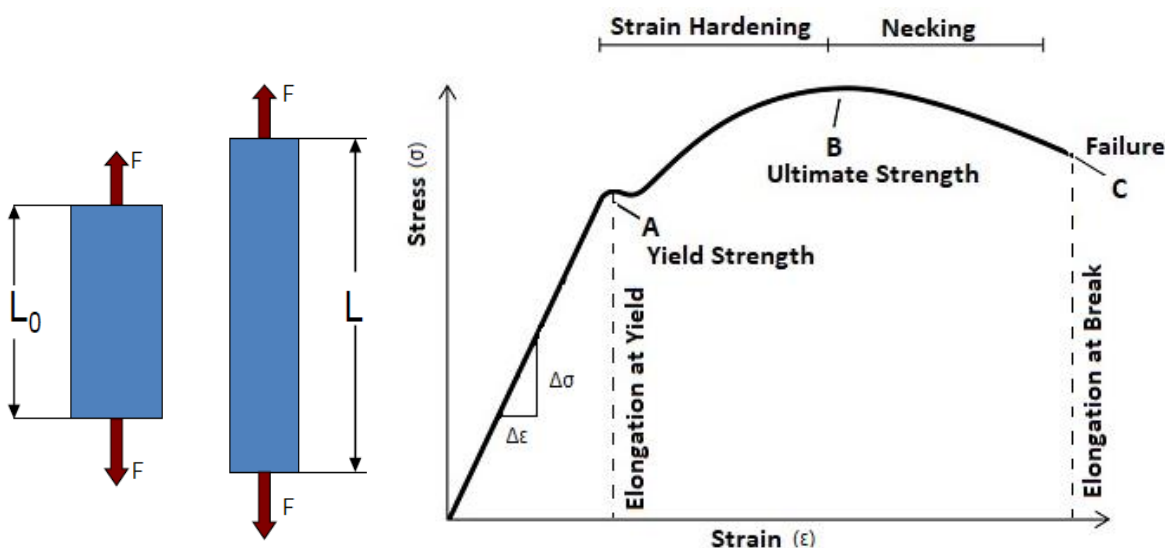
4.7 Εφελκυσμός

Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι η συνηθέστερη μηχανική δοκιμή. Συνίσταται στην υποβολή δοκιμίου του προς χαρακτηρισμό υλικού σε εφελκυστική καταπόνηση κατά την διάρκεια της οποίας καταγράφεται η προκαλούμενη επιμήκυνση Δl . **Εφελκυσμός** ονομάζεται η καταπόνηση του δοκιμίου, όταν οι εφαρμοζόμενες δυνάμεις F που είναι ίσες και αντίθετες ενεργούν κατά τον άξονα του δοκιμίου τείνουν να αυξήσουν το μήκος του. **Θλιψη** ονομάζεται η αντίθετη του εφελκυσμού καταπόνηση δηλαδή όταν ίσες και αντίθετες δυνάμεις F τείνουν να ελαττώσουν το μήκος του δοκιμίου. Η διαδικασία του εφελκυσμού διαρκεί μικρό χρονικό διάστημα και είναι καταστρεπτική, εφόσον το υλικό φτάνει στην θραύση. [36] Γνωρίζοντας την δύναμη F , την Δl , το αρχικό μήκος l_0 και την αρχική (ή συμβατική) διατομή A_0 του δοκιμίου μπορούμε να ορίσουμε τα μεγέθη συμβατική τάση (σ) και συμβατικής παραμόρφωσης (ϵ). $\epsilon = \Delta l / l_0$ και $\sigma = F / A_0$. Ωστόσο σε μεγάλες παραμορφώσεις είναι προτιμότερο να εργαζόμαστε με την πραγματική τάση και παραμόρφωση. Η πραγματική τάση σ_t είναι η δύναμη F προς την διατομή του δοκιμίου A κάθε χρονική στιγμή (κατά κανόνα η διατομή A μειώνεται όσο το δοκίμο επιμηκύνεται). Αντίστοιχα η πραγματική παραμόρφωση ϵ_t είναι το άθροισμα κάθε στιγμιαίας αλλαγής του μήκους dl , διαιρεμένης με το στιγμιαίο μήκος l

$$\epsilon_t = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln(l/l_0) = \ln((\Delta l + l_0)/l_0) = \ln(1 + \epsilon) \quad (\text{εξ 4.9})$$

Ενώ απο την διατήρηση του όγκου το πραγματικό εμβαδόν κάθε στιγμή είναι $A_l = A_0 l_0$
 $\leftrightarrow A = A_0 l_0 / l$ ενώ τέλος προκύπτει οτι $\sigma_t = \sigma(1 + \epsilon)$. Χωρίς να αναφέρουμε περισσότερες
 λεπτομέρειες, απο την διαδικασία πείραματος εφελκυσμού έχουμε τελικά ενα διάγραμμα
 τάσης-παραμόρφωσης (σ - ϵ) (εικόνα 4.14). [51']

Υπάρχει ωστόσο ενα πλήθος παραγόντων που επηρεάζουν την μορφή ενός διαγράμ-
 ματος τάσης παραμόρφωσης όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός επιμήκυνσης, η προϊστο-
 ρία του υλικού, η γεωμετρία του δοκιμίου, η εξωτερική πίεση και το περιβάλλον. Ένα
 τέτοιο διάγραμμα είναι πρακτικά άχρηστο αν δεν είναι με σαφήνεια γνωστές οι συνθήκες
 κατα την δοκιμή.[4] Σε μια διάταξη εφελκυσμού τα άκρα των δοκιμίων συγκρατούνται
 απο δυο ειδικούς σφυγκτήρες (αρπάγες) οι οποίοι απομακρύνονται μεταξύ τους με ε-
 λεγχόμενη ταχύτητα επιβάλλοντας έτσι ελεγχόμενο ρυθμό παραμόρφωσης στο δοκίμιο.
 Η μέτρηση της παραμόρφωσης είναι δυνατόν να γίνει με την βοήθεια οπτικού
 συστήματος Laser είτε με χρήση επιμηκυνσιομέτρου που τοποθετείται πανω στο
 δοκίμιο.

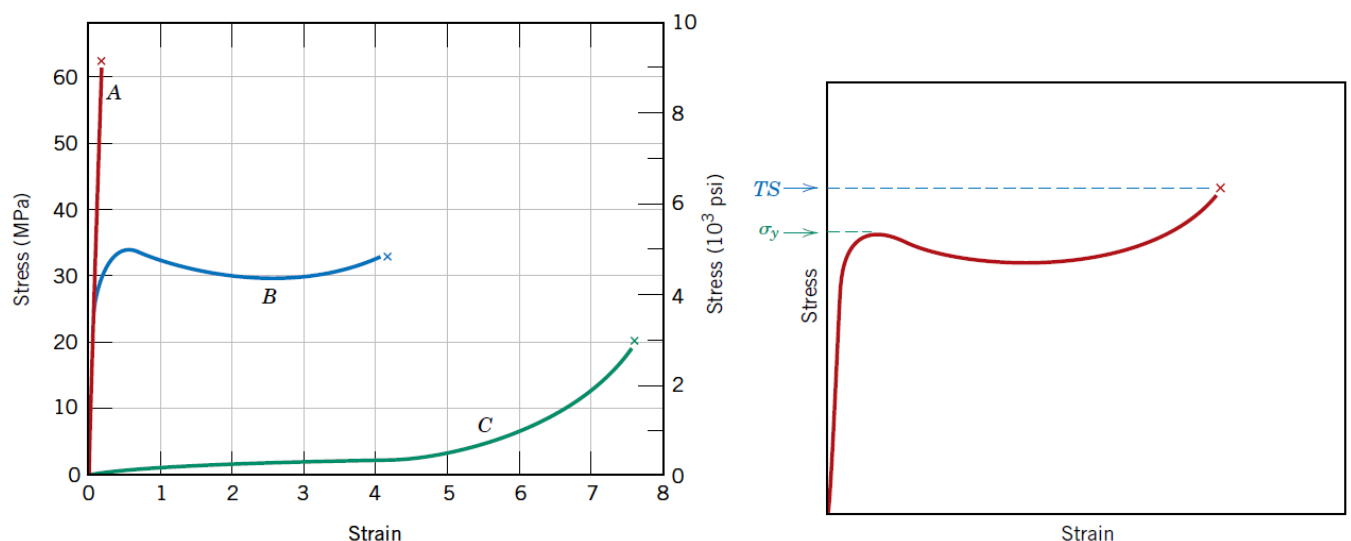


Εικόνα 4.14 [51', 52'] Εφελκυσμός και τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης

Σε πολλά υλικά το αρχικό τμήμα (μέχρι το σημείο A) του διαγράμματος σ - ϵ είναι γραμμικό. Η περιοχή αυτή ονομάζεται **γραμμική ελαστική περιοχή**. Η κλίση αυτής της περιοχής είναι το **μέτρο ελαστικότητας (Young)** και συμβολίζεται με **E**. Δηλαδή $E = \Delta\sigma / \Delta\epsilon$. Σε αυτήν την περιοχή το υλικό υπακούει τον νόμο του Hooke $\sigma = \epsilon E$ και παραμορφώνεται αντιστρεπτά. Στο τέλος της γραμμικής περιοχής εμφανίζεται μια μικρή καμπύλη και ενα τοπικό μέγιστο (σημείο A στην 4.14) την τάση στο σημείο αυτό την λαμβάνουμε ως **τάση διαρροής** και την συμβολίζουμε με σ_y . Έπειτα απο το σημείο A εως B το υλικό πε-

ρνά στην **περιοχή κράτυνσης** (strain hardening) στο τέλος της οποίας εντοπίζεται το όριο αντοχής (σημείο B) μετά το οποίο το δοκίμιο σχηματίζει **λαιμό** και τελικά σπάει στο σημείο C. Παρότι στο συμβατικό διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης το σημείο B φαίνεται να είναι υψηλότερα από το C, στο πραγματικό διάγραμμα ισχύει το ανάποδο καθώς η τάση στο σημείο C είναι πλέον αυξημένη εξαιτίας της ελάττωσης της διατομής A. Τέλος αναφέρουμε ότι μετά το όριο διαρροής το υλικό παραμορφώνεται μη αντιστρεπτά [53']

Οι παραπάνω κανόνες και ορισμοί ισχύουν κυρίως για τα περισσότερα μεταλλά. Τα πολυμερή είναι δυνατόν να έχουν παρόμοια ή και διαφορετική συμπεριφορά. Γενικά έχουν διαπιστωθεί τρία τυπικώς διαφορετικά είδη συμπεριφοράς τάσης-παραμόρφωσης όπως φαίνεται στην εικόνα 4.15. Η καμπύλη A είναι το (σ - ϵ) για ένα ψαθυρό πολυμερές

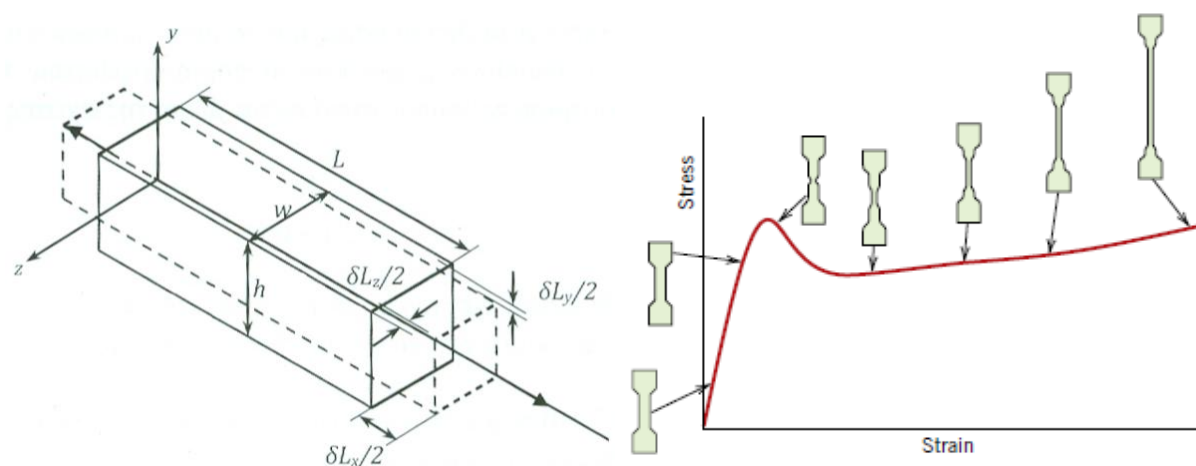


Εικόνα 4.15 [37] Αριστερά: διάγραμμα σ - ϵ για (A) ψαθυρό, (B) πλαστικό και (C) ελαστομερές πολυμερές. Δεξιά: όριο διαρροής (σ_y) και τάση θραύσης (TS) για πλαστικό πολυμερές

μέχρι το σημείο θραύσης του καθώς αυτό παραμορφώνεται ελαστικά. Η συμπεριφορά του πλαστικού υλικού (καμπύλη B), είναι παρόμοια με εκείνη που διαπιστώνεται σε πολλά μεταλλικά υλικά. Η αρχική παραμόρφωση είναι ελαστική και ακολουθείται από διαρροή και μια περιοχή πλαστικής παραμόρφωσης. Τέλος η παραμόρφωση στην καμπύλη C είναι τελείως ελαστική τύπου καουτσούκ (μεγάλες ανακλήσιμες παραμορφώσεις που παράγονται σε χαμηλά επίπεδα τάσεων) η τάξη των πολυμερών με αυτήν την συμπεριφορά, ονομάζονται ελαστομερή. Το μέτρο ελαστικότητας για πολυμερή που εμφανίζουν γραμμική συμπεριφορά σε κάποια (αρχική) περιοχή της σ - ϵ είναι όπως πριν η κλίση του διαγράμματος στην περιοχή αυτή. Για τα πλαστικά πολυμερή (καμπύλη B) το σημείο διαρροής λαμβάνεται ως το τοπικό μέγιστο στην καμπύλη ακριβώς μετά το τέλος της γραμμικά ελαστικής περιοχής (εικόνα 4.15 δεξιά). Η αντοχή στον εφελκυσμό (TS) αντιστοιχεί στην τάση που πραγματοποιείται θραύση (εικόνα 4.15 δεξιά). Η TS μπορεί να είναι μικρότερη (συμβατικά) ή μεγαλύτερη (πραγματικά) από την σ_y .

Ακόμα αναφέρεται ότι ο ρυθμός παραμόρφωσης και η θερμοκρασία (ακόμα και μεταβολές εντός της περιοχής θερμοκρασίας δωματίου) έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην συμπεριφορά τάσης- παραμόρφωσης στα πολυμερή. Γενικά η μείωση του ρυθμού παραμόρφωσης έχει την ίδια επίδραση όπως και η αύξηση της θερμοκρασίας. Δηλαδή το υλικό γίνεται μαλακότερο και πιο όλκιμο. [37]

Τέλος γίνεται αναφορά για μια αδιάστατη σταθερά του υλικού που συμβολίζεται με ν και ονομάζεται **λόγος Poisson**. Κατά τον αξονικό εφελκυσμό δοκού στην διεύθυνση x (εικόνα 4.16 αριστερά) αυξάνεται το μήκος της δοκού και ταυτόχρονα συρρικνώνεται η διατομή εξαιτίας της μείωσης των εγκάρσιων διαστάσεων. Λόγω της αύξησης του μήκους έ-

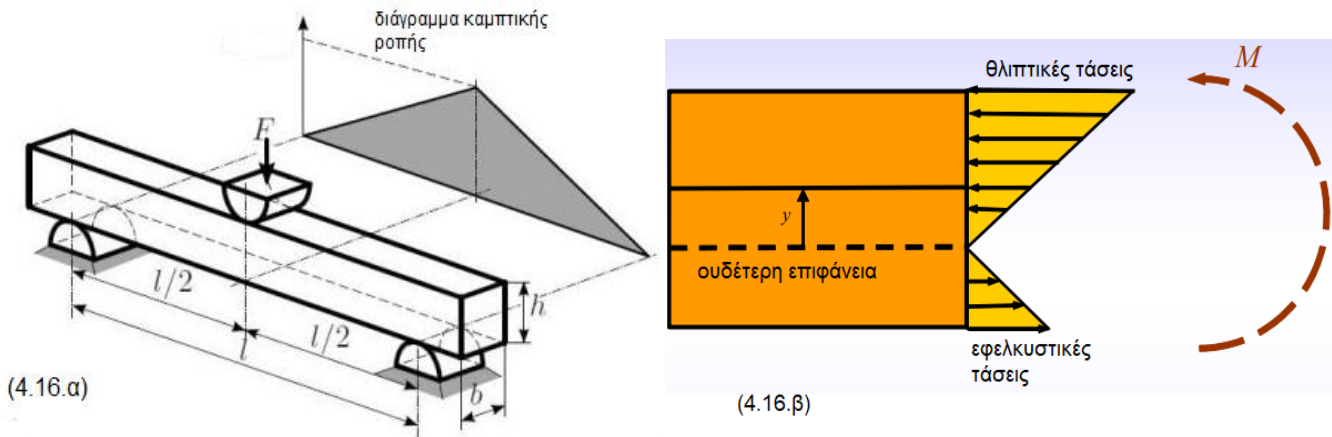


Εικόνα 4.16 [9,37] Αριστερά: Παραμόρφωση δοκού σε μονοαξονικό εφελκυσμό. Δεξιά: τάση παραμόρφωση για ημικρυσταλλικό πολυμερές και δημιουργία λαιμού

χουμε ορθή παραμόρφωση στην διεύθυνση x ίση με $\epsilon_x = \Delta L_x/L$ και λόγω της μείωσης των εγκάρσιων διαστάσεων έχουμε και ορθές παραμορφώσεις στις διευθύνσεις y και z ίσες με $\epsilon_y = \Delta L_y/h$ και $\epsilon_z = \Delta L_z/w$, αντίστοιχα. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η μονοαξονική καταπόνηση της δοκού, προκαλεί γενική (τριαξονική) κατάσταση παραμόρφωσης. Έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι οι εγκάρσιες παραμορφώσεις είναι αντιστρόφως ανάλογες της αξονικής παραμόρφωσης. Η απόλυτη τιμή του λόγου της εγκάρσιας παραμόρφωσης προς την αξονική παραμόρφωση είναι σταθερή και ονομάζεται **λόγος Poisson** και συμβολίζεται με ν . Ισχύει δηλαδή $\nu = -\epsilon_y/\epsilon_x = -\epsilon_z/\epsilon_x$ για ισότροπα υλικά δηλαδή υλικά που οι ιδιότητες τους είναι ανεξάρτητες από την διεύθυνση προς την οποία εξετάζονται. Για τεχνικά υλικά ισχύει $0 < \nu < 1/2$ [9]. Στην παρούσα εγγρασία μελετούμε την απόκριση σε εφελκυσμό για σύνθετα υλικά πολυμερή με ενίσχυση υφασμάτων, ενώ ο **λόγος Poisson** που μετράμε είναι ο $\nu = -\epsilon_y/\epsilon_x$ καθώς τα υλικά είναι εν γένει ορθότροπα

4.8 Κάμψη τριών σημείων

Στην εργασία αυτή έγινε επιπλέον της δοκιμής φελκυσμού και πείραμα κάμψης τριών σημείων. Κατά την δοκιμή αυτή το δοκίμιο μας με ορθογωνική διατομή ισορροπεί συμμετρικά τοποθετημένο σε δυο υποστηρίγματα. Με την χρήση ενός εμβόλου εφαρμόζουμε μια **δύναμη F** στο μέσον του δοκιμίου μας μεταξύ των υποστηριγμάτων (εικόνα 4.17 α)



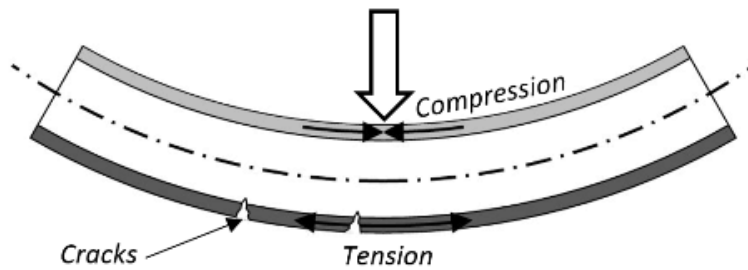
Εικόνα 4.17 [54', 55'] (α):κάμψη τριών σημείων και κατανομή καμπτικής ροπής.(β):ουδέτερη επιφάνεια και αναπτυσσόμενες ορθές τάσεις σε μια διατομή κατά το h (στην γραμμικά ελαστική περιοχή).

Κατά την κάμψη τριών σημείων η καμπτική φόρτιση έχει την υψηλότερη τιμή στην διατομή που κάμπτεται περισσότερο δηλαδή στο μέσον του δοκιμίου όπου ασκείται και η δύναμη. Η καμπτική ροπή λαμβάνει την μέγιστη τιμή εκεί και ακολουθεί την γραμμική κατανομή που φαίνεται στην εικόνα 4.17.α. Κατά την κάμψη, στο εσωτερικό του δοκιμίου αναπτύσσονται **ορθές τάσεις** όμως υπάρχουν κάποιες αξονικές γραμμές του δοκιμίου που ούτε θλίβονται ούτε εφελκύνονται. Οι γραμμές αυτές αποτελούν την **ουδέτερη επιφάνεια**. Εκατέρωθεν της ουδέτερης επιφάνειας το δοκίμιο καταπονείται είτε σε εφελκυσμό είτε σε θλίψη*. Οι μέγιστες ορθές τάσεις κατά απόλυτη τιμή είναι στις εξωτερικές επιφάνειες ή στις επιφάνειες που απέχουν τα μέγιστα από την ουδέτερη επιφάνεια. Η σταδιακή μετάβαση από θλίψη σε εφελκυσμό μέσα στην περιοχή του πάχους h του δοκιμίου, οδηγεί σε οριζόντιες διαμητικές τάσεις κατά μήκος των στρώσεων. Οι ορθές τάσεις στο πάνω (θλιπτικές) και κάτω (εφελκυστικές) όριο του δοκιμίου είναι αυτές που συνήθως καταστρέφουν το υλικό. Ωστόσο στα σύνθετα υλικά υπάρχει κάποια δυσκολία στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων καθώς η διαφορετική διαστρωμάτωση επηρεάζει τα αποτελέσματα λόγω διαμητικών τάσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των στρώσεων. Η

*εικόνα 4.17.β

γεωμετρία των δοκιμίων και κάποιες συνθήκες για τα βέλτιστα αποτελέσματα, μπορούν να παρθούν από το πρότυπο ASTM D790.

Στο πείραμα μας μετράγαμε την εφαρμοζόμενη δύναμη F από το έμβολο καθώς και την βύθιση του εμβόλου. Σαν αποτέλεσμα είχαμε ένα διάγραμμα δύναμης-μετατόπισης (εικόνα 4.18) το οποίο είχε μια αρχικά γραμμική κλίση. Μέσω αυτού του διαγράμματος μπορούμε να υπολογίσουμε τα μεγέθη σ_f και E_B όπου το σ_f αντιστοιχεί στην τάση θραύ-

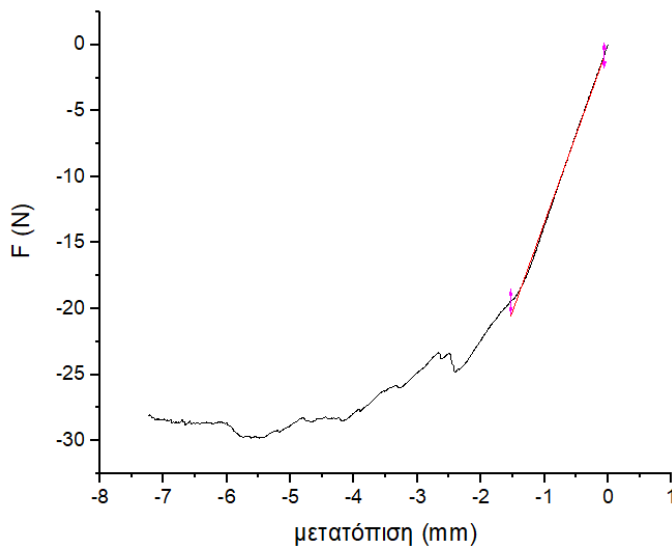


Εικόνα 4.18 [54'] καταστροφή υλικού λόγω διάδοσης ρωγμής

σης δηλαδή η μέγιστη τάση που αναπτύσσεται στην εξωτερική επιφάνεια του δοκιμίου στο μέσο του και E_B το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη δηλαδή ο συντελεστής αναλογίας μεταξύ των τάσεων και των αποκρινόμενων παραμορφώσεων στην γραμμικά ελαστική περιοχή.

Τα σ_f και E_B δίνονται από τους τύπους $\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2}$ και $E_B = \frac{L^3m}{4bh^3}$ όπου

- m η αρχική κλίση του διαγράμματος δύναμης- μετατόπισης
- P η μέγιστη εφαρμοζόμενη δύναμη σε newton
- L απόσταση μεταξύ των στηριγμάτων (mm)
- b πλάτος δοκιμίου (mm)
- h πάχος δοκιμίου (mm)



Εικόνα 4.19 Τυπικό διάγραμμα δύναμης μετατόπισης. Με κόκκινο έχει σημειωθεί η αρχική γραμμική περιοχή

[38, 54', 55', 56', 57']

5.1 Υλικά

Για την παρασκευή των υλικών, χρησιμοποιήσαμε σαν **μήτρες** τα υλικά

- **Εconio** προμηθευμένο από την BASF SE (Ludwigshafen, Germany), ο επιλεγμένος τύπος είναι ο F2331 πυκνότητας 1.25 g/cm^3
- **Πολυγαλακτικό οξύ (PLA)** προμηθευμένο από την Natureworks LLC. Ο επιλεγμένος τύπος ήταν ο 2002D με περιεχόμενο D 4.25%, υπολλοιπόματικό πολυμερές 0.3% και πυκνότητα 1.24 g/cm^3

Ενώ σαν **ενισχυτικά** είχαμε δύο τύπους ινών βασάλτη και ίνες γυαλιού

- **Ύφασμα βασάλτη** κατασκευασμένο από την Kameng VEK τύπου TBK-100. Το 100 υποδηλώνει το πλάτος του υφάσματος σε cm, ενώ το σύμβολο K σημαίνει πως αξιοποιείται ως δομικό ενισχυτικό υλικό σε σύνθετα υλικά. Έχει πυκνότητα $2,67 \text{ g/cm}^3$ και διάμετρο μονής ίνας 10-13 μm .
- **Ύφασμα βασάλτη** με ίνες μονής κατεύθυνσης (uni-directional) με ονομασία BAS UNI 350 με πυκνότητα 2.67 g/cm^3
- **Ύφασμα από ίνες γυαλιού** τύπου Glass EC9 κατασκευασμένο από την FIBERMAX με επιφανειακή πυκνότητα 80 g/m^2

*Πληροφορίες για τις ίνες βασάλτη και γυαλιού και τα τεχνικά δελτία των συγκεκριμένων προϊόντων στο κεφάλαιο 3.7

5.2 Προετοιμασία και Παρασκευή Υλικών

Η προετοιμασία και παρασκευή των σύνθετων υλικών, έγινε στο κτήριο αντοχής Υλικών του Ε.Μ.Π στο εργαστήριο πολυμερών και σύνθετων υλικών. Τα υλικά Econio και PLA, σε μορφή σβόλων, αποξηράνθηκαν σε **κλίβανο ξήρανσης** (εικόνα 5.1) για τουλάχιστον 4 ώρες στους 75°C πριν γίνει η λοιπή επεξεργασία τους, προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία. Όπως επίσης αποξηράνθηκαν και τα ενισχυτικά υφάσματα στους 110°C για 24 ώρες. Στην συνέχεια τα υλικά PLA και Econio με χρήση της **θερμοπρέσσας** DAKE και κατάλληλου καλουπιού, μορφοποιήθηκαν σε ξεχωριστά λεπτά φιλμ μέσου πάχους 0.2 mm.

Έπειτα προκειμένου να κατασκευάσουμε τα **σύνθετα υλικά** χρησιμοποιήσαμε την μέθοδο που αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως **“film stacking method”** [39]



Εικόνα 5.1 PLA σε σβώλους και κλίβανος αποξήρανσης

Στρώματα του λεπτού φιλμ της μήτρας και του ενισχυτικού υφάσματος, αφού **ζυγίστηκαν** στην ζυγαριά Precision 925 M 202A, τοποθετήθηκαν σε **αναλλάξ στρώσεις** το ένα πάνω από το άλλο μέσα σε κατάλληλο καλούπι προκειμένου να τα κρατάει στην σωστή θέση. Έπειτα τα υλικά τοποθετήθηκαν στην θερμοπρέσσα σε τάση 15 MPa για 6 ώρες σε θερμοκρασία 180° C. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι να πάρουμε μια **πλάκα σύνθετου υλικού**. Η ζύγιση του ενισχυτικού υφάσματος και του υλικού μήτρας είναι ένα κρίσιμο σημείο καθώς μας ορίζει τα ποσοστά κάθε φάσης κάθε φορά τουλάχιστον σε μια πρώτη προσέγγιση. Για μια καλύτερη γνώση του ποσοστού ανάμειξης μπορούμε να **ζυγίσουμε** ένα δοκίμιο του σύνθετου υλικού, να **αφαιρέσουμε** το πολυμερές, να **ζυγίσουμε έπειτα το ενισχυτικό μόνο του** και να βρούμε την καταβάρος περιεκτικότητα του ενισχυτικού μέσα στην μήτρα.

Το τελικό μας αποτέλεσμα ήταν να παρουμε τα σύνθετα (σε μορφή πλακών πάχους 1-2 mm) με τις παρακάτω περιεκτικότητες

Όνομασία	Μήτρα	Ενισχυτικό	Περιεκτικότητα ενισχυτικού Wt%
PLA	PLA	-	-
PLA/BAS	PLA	TBK 100	22
PLA/BAS/UNI	PLA	BAS UNI 350	47
PLA/ GLASS	PLA	Glass EC9	20

Πίνακας Π.5.1 Σύνθετα υλικά που φτιάχτηκαν στο εργαστήριο με PLA μήτρα.

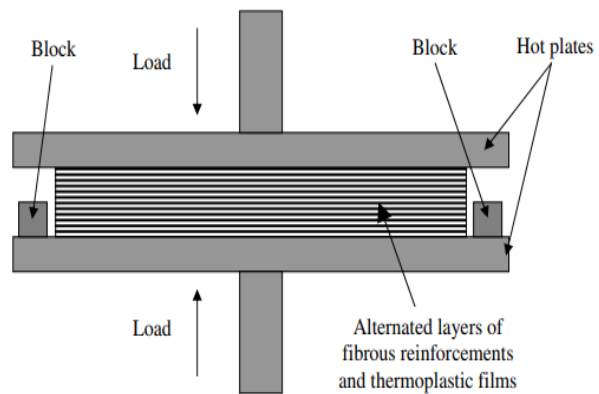
Όνομασία	Μήτρα	Ενισχυτικό	Περιεκτικότητα ενισχυτικού Wt%
EC	ECOVIO	-	-
EC/BAS	ECOVIO	TBK 100	24
EC/BAS/UNI	ECOVIO	BAS UNI 350	40
EC/ GLASS	ECOVIO	Glass EC9	20

Πίνακας Π.5.2 Σύνθετα υλικά που φτιάχτηκαν στο εργαστήριο με μήτρα ECOVIO.



Εικόνα 5.2 Πάνω: ενισχυτικά υφάσματα: TBK 100, BAS UNI 350

Κάτω: Glass EC9, δοκίμιο για εφελκυσμό κομμένο απο πλάκα συνθέτου υλικού



Εικόνα 5.3 Αριστερά film stacking method [40] Εναλλάξ στρώματα ινώδους ενισχυτικού και μήτρας πιέζονται απο τις θερμές πλάκες της θερμοπρέσσας. Δεξιά: Θερμοπρέσσα του εργαστηρίου

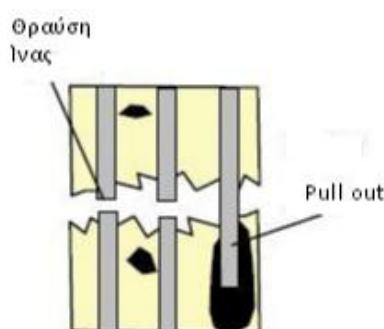


Εικόνα 5.4 Ζυγαριά εργαστηρίου

5.3 Αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας

5.3.1 Εικόνες Μικροσκοπίου

Στις εικόνες a,b,c,d,e παρακάτω, παρουσιάζονται φωτογραφίες απο την επιφάνεια θραύσης των υπο μελέτη υλικών και έχουν ληφθεί απο το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης FEI Quanta Inspect του εργαστηρίου. Με την χρήση του μικροσκοπίου, θέλουμε να δούμε κατα πόσο οι ίνες των ενισχυτικών υφασμάτων, έχουν υποστεί **pull-out** (εικόνα 5.5) πράγμα που σημαίνει κακή αναμειξιμότητα ίνας και ενισχυτικών ινών. Στις

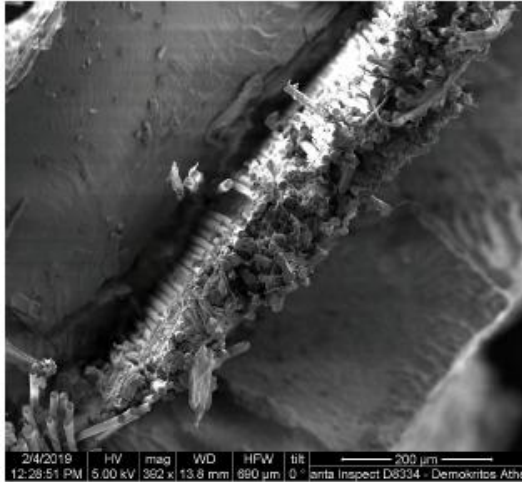


συνεχείς ίνες είναι θεμιτό κατά την δοκιμή εφελκυσμού, οι ίνες να σπάνε στο επίπεδο της ρωγμής του σύνθετου υλικού. Ωστόσο στην πραγματικότητα πολλές φορές είναι δυνατόν οι ίνες να σπάσουν εντός μιας απόστασης απο το επίπεδο της ρωγμής και να γλιστρίσουν έξω απο την μήτρα καθώς η ρωγμή προχωράει (εικόνα 5.5) [58]. Στην συνέχεια αναλύουμε τις εικόνες που λάβαμε απο το μικροσκόπιο οι οποίες παρουσιάζονται στην επόμενη σελίδα.

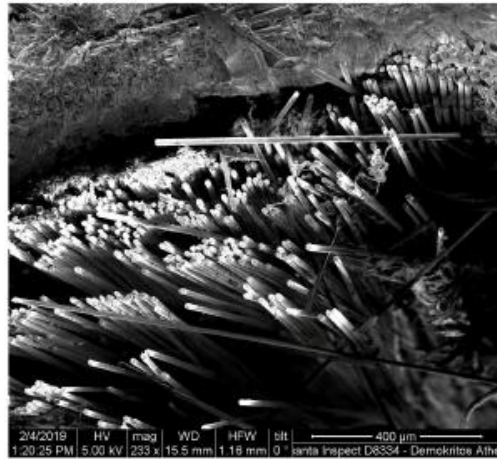
Εικόνα 5.5 Pull out [41]

- Στην εικόνα a, βλέπουμε το υλικό **PLA/BAS**. Παρατηρείται καλή πρόσμιξη μεταξύ του υφάσματος βασάλτη και της PLA μήτρας. Οι ίνες έχουν καλυφθεί απο το PLA, ενώ λίγες ίνες έχουν υποστεί pull out.
- Στην εικόνα b βρίσκεται το **PLA/BAS/UNI 0°**, όπου βλέπουμε τόσο περιοχές μήτρας όσο και βασάλτη. Εδώ παρατηρούμε περισσότερες ίνες να έχουν υποστεί pull out.
- Στην εικόνα c είναι το **EC/BAS** όπου παρατηρούμε περιοχές με περισσότερες ίνες και περιοχές με περισσότερο ECOVIO. Γενικά επικρατεί μια καλή εικόνα πρόσμιξης με λίγες ίνες να έχουν υποστεί pull out.
- Στην εικόνα d όπου φαίνεται η περίπτωση του **EC/BAS/UNI 0°**, παρατηρούμε περιοχές με καλή πρόσμιξη αλλά και περιοχές που έχουν υποστεί pull out.
- Τέλος στην εικόνα e βλέπουμε μια καλή πρόσμιξη για το υλικό **PLA/ GLASS** με λίγες ίνες να έχουν υποστεί pull out.

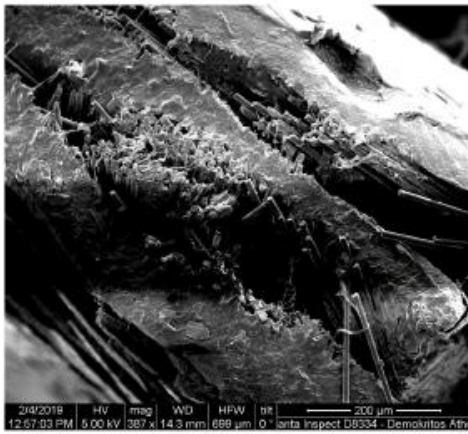
Συγκρίνοντας τα **PLA/BASUNI 0°** και **EC/BAS/UNI 0°**, συμπεραίνουμε ότι το ECOVIO συνδιάζεται καλύτερα με τις ίνες βασάλτη σε σχέση με το PLA



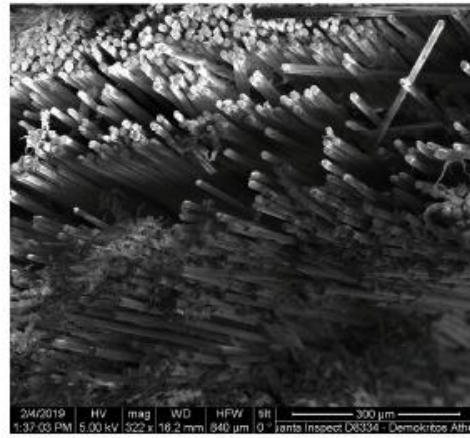
a)



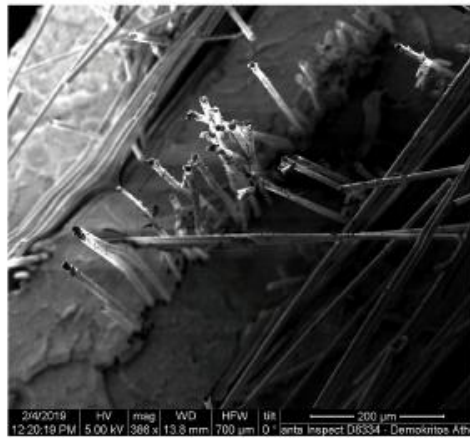
b)



c)



d)



e)

Εικόνες μικροσκοπίου

5.3.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρρωσης DCS

Τα πειράματα DSC έγιναν στο μηχάνημα Setaram DSC 141 του εργαστηρίου. Απο κάθε πλάκα συνθέτου υλικού κόβαμε ένα μικρό κομμάτι το οποίο αρχικά ζυγίζαμε και έπειτα το τοποθετούσαμε στο μηχάνημα προκειμένου να ξεκινήσει η διαδικασία θερμοκρασιακής σάρρωσης. Κάθε δείγμα θερμάνθηκε με έναν **σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10°C /min** από τους **20°C** μέχρι τους **190°C**



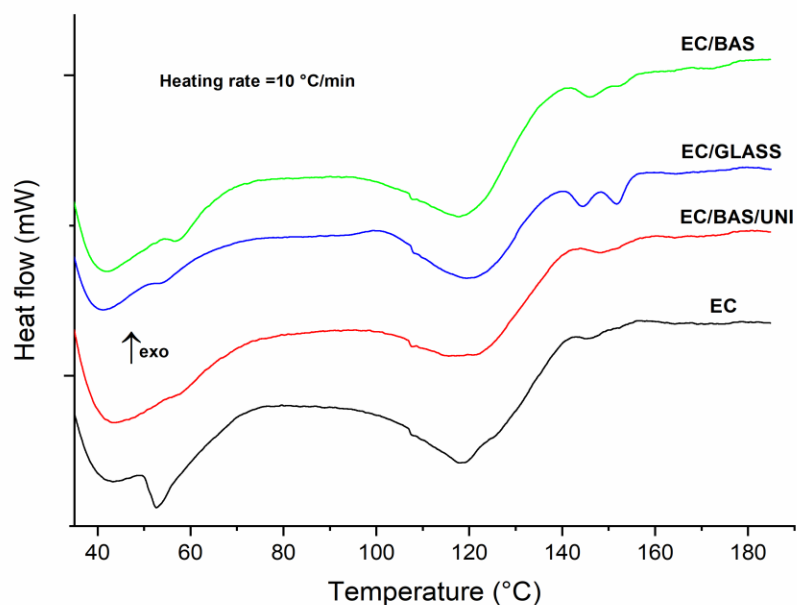
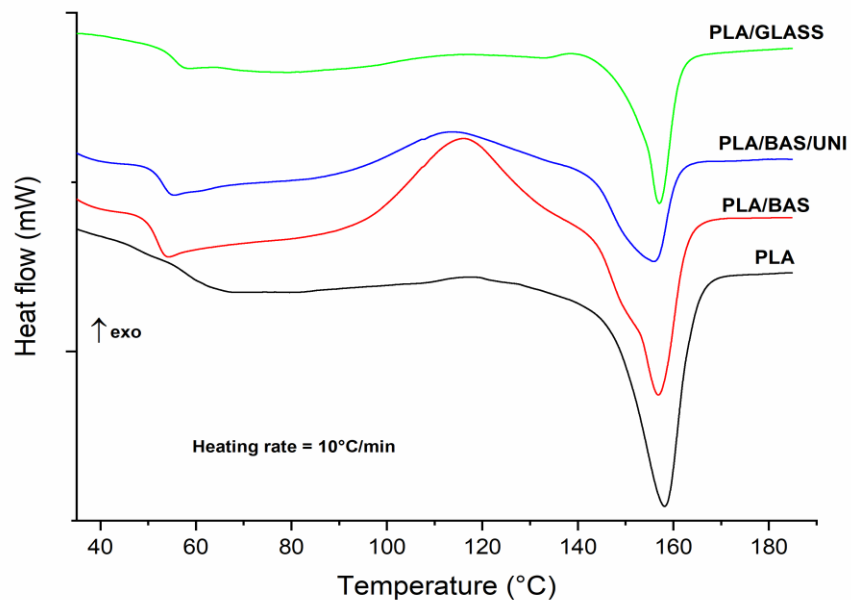
Εικόνα 5.6 Setaram DSC 141

Η διαδικασία αυτή έγινε τρεις φορές για το καθένα από τα υπό μελέτη υλικά μας που βρίσκονται στους πίνακες Π.5.1 και Π.5.2. Τα αποτελέσματα που συνοψίζονται στον πίνακα Π.5.3 ανταποκρίνονται στον μέσο όρο των 3 ξεχωριστών μετρήσεων για κάθε υλικό.

Στα θερμογραφήματα που παρατηρούμε στην συνέχεια, η **ενθαλπία τήξης ΔH_m** των σύνθετων υλικών κανονικοποιείται σύμφωνα με το καθαρό πολυμερές και συμβολίζεται με ΔH_m^* . Όπου $\Delta H_m^* = \Delta H_m / (1 - \Phi)$, και Φ είναι το ποσοστιαίο βάρος των ινών στο σύνθετο. Μια θερμοκρασία **ψυχρής κρυστάλλωσης** παρατηρείται στα σύνθετα PLA/ βασάλτη η οποία συμβολίζεται με T_{cc} και γενικά μειώνεται με την παρουσία ινών, ενώ αντίθετα η ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης ΔH_{cc} , αυξάνεται σημαντικά με την παρουσία ινών. Η εμφάνιση της ψυχρής κρυστάλλωσης υποδηλώνει ότι οι μοριακές αλυσίδες των άμορφων περιοχών, κατά την διάρκεια της θέρμανσης, αποκτούν αρκετή κινητικότητα και ξεκινούν να συμμετέχουν στην κρυσταλλική δομή [42]. Επομένως, οι ίνες βασάλτη φαίνεται να επηρεάζουν την κινητικότητα των μοριακών αλυσίδων του PLA.

Η ελάττωση της T_{cc} , δείχνει ότι οι ίνες βασάλτη προωθούν την κινητική της κρυστάλλωσης κατά την θέρμανση. Η "αρχική" **ενθαλπία τήξης** την οποία θα είχε το υλικό αν

δεν δημιουργούνται επιπλέον κρυστάλλοι κατά την θέρμανση, μπορούμε να την υπολογίσουμε από την εξίσωση: $\Delta H^*_{in} = \Delta H^*_m - \Delta H^*_{cc}$. Όπου $\Delta H^*_{cc} = \Delta H_{cc} / (1 - \Phi)$



Εικόνες 5.7 & 5.8 Θερμογραφήματα DSC των υπο μελέτη υλικών πάνω: με βάση το PLA, κάτω: με βάση το ECOVIO

Από τον πίνακα Π.5.3 στην συνέχεια, βλέπουμε ότι η κανονικοποιημένη αρχική ενθαλπία τήξης μειώνεται και συνεπώς μειώνεται και η κρυσταλλικότητα για τα υλικά

PLA/ βασάλτη , ενώ για το PLA/glass μειώνεται ελάχιστα. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι η μείωση της κρυσταλλικότητας, σχετίζεται με την αυξημένη αντοχή σε κρούση των σύνθετων υλικών [42] , δεδομένου ότι η κρυσταλλικότητα σχετίζεται με την μείωση της ευκινησίας των μοριακών αλυσίδων

Material	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} ^a (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m [*] (J/g)	ΔH _m [*] -ΔH _{cc} [*] (J/g)	X _c (%)
PLA	63	117	-0.78	158	31.7	31.0	33.0
PLA/BAS	54	116	-17.5	157	33.0	15.5	16.5
PL A/BAS/UNI	53	113	-14.2	156	28.6	14.4	15.4
PLA/GLASS	57.4	-	-	157	27.9	28.0	29.9
EC	53	-	-	118	8.0	-	...
EC/BAS	58	-	-	119	5.26	-	...
EC/BAS/UNI	57	-	-	122	5.27	-	...
EC/GLASS	54.5	-	-	121.5	7.03	-	...

Πίνακας Π.5.3 Αποτελέσματα DSC των υπο μελέτη συνθέτων υλικών (*) κανονικοποίηση στο κλάσμα του πολυμερούς

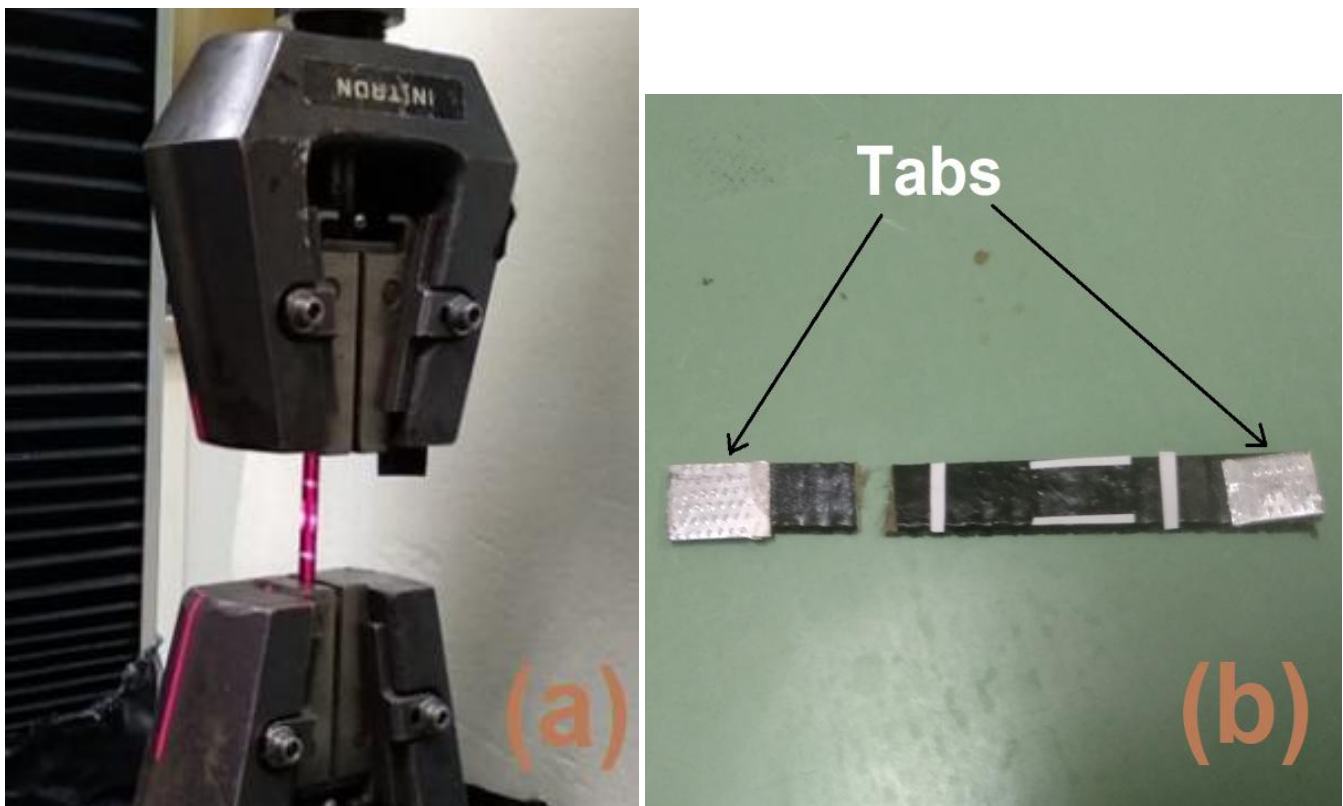
Το ποσοστό κρυσταλλικότητας για τα σύνθετα με βάση το PLA, υπολογίστηκε από την σχέση $X_c = (\Delta H_{in}^*/93,7) \times 100\%$ όπου το 93,7 J/g είναι η ενθαλπία τήξης για 100% κρυσταλλικό PLA. Όπως φαίνεται στην βιβλιογραφία δεν υπάρχει μονοτονική συμπεριφορά στις ιδιότητες των συνθέτων PLA με βασάλτη. Σε προηγούμενη εργασία [43], η κρυσταλλικότητα των συνθέτων PLA/βασάλτη μειωνόταν με την παρουσία ινών βασάλτη, ενώ η **ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης ΔH_{cc}** αυξανόταν. Η **θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g**, μειώνεται με την παρουσία ινών γυαλιού και βασάλτη, ενώ η **θερμοκρασία τήξης T_m** μένει ανεπηρέαστη. Σε μια άλλη εργασία [44], είχε δειχθεί ότι η προσθήκη ινών βασάλτη σε PLA μήτρα, δεν επηρέαζε σημαντικά τις θερμοκρασίες μεταπτώσεων, αλλά και ότι η κρυσταλλικότητα αυξανόταν σε έναν μικρό βαθμό

Όσον αφορά τα σύνθετα **EC/BAS**, η T_g, δείχνει να αυξάνεται με την παρουσία των ινών βασάλτη, ενώ η ψυχρή κρυστάλλωση δεν είναι ευδιάκριτη. Η ενθαλπία τήξης των συγκεκριμένων συνθέτων φαίνεται να δέχεται μείωση της τάξης του 32% σε σύγκριση με το σκέτο ECOVIO. Το σύνθετα EC/GLASS παρουσιάζει μια αύξηση στην κρυσταλλικότητα συγκρινόμενο με το EC/BASALT σύνθετο ενώ τέλος η θερμοκρασία τήξης αυξήθηκε σε όλα τα σύνθετα με μήτρα ECOVIO.

5.3.3 Πειράματα εφελκυσμού

Τα πειράματα εφελκυσμού, έγιναν στην μηχανή Instron 1121 του εργαστηρίου σε θερμοκρασία δωματίου. Οι σκέτες πολυμερικές μήτρες είχαν σχήμα "dumbbell" με ενεργό μήκος 20 mm και πλάτος 3 mm. Ενώ η ταχύτητα εφελκυσμού ήταν 0,5mm/min

Για την περίπτωση των σύνθετων υλικών, η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε σύμφωνα με το ASTM D3039 με παράγοντα κλίμακας 1/3. Τετραγωνικά "tabs" φτιάχτηκαν απο fiberglass και τοποθετήθηκαν εκατέρωθεν στα άκρα των δοκιμίων κατα την διεύθυνση του άξονα εφελκυσμού. Τα "tabs" τοποθετήθηκαν στις άκρες του δοκιμίου, προκειμένου να το προστατέψουν απο φθορές που



Εικόνα 5.9 (a) δοκίμιο κατά το πείραμα εφελκυσμού , (b) δοκίμιο που έχει υποστεί θραύση κατά την διεύθυνση των ινών (περίπτωση PLA/BAS/UNI/90°)

μπορεί να δημιουργηθούν απο την αρπάγη της μηχανής εφελκυσμού στο υπο μελέτη δοκίμιο κατά τον εφελκυσμό [45]. Η ταχύτητα εφελκυσμού ήταν 0,5 mm/min. Για την **μέτρηση της παραμόρφωσης**, τοποθετήσαμε αυτοκόλλητες ρίγες πάνω στο δοκίμιο (οι ρίγες τοποθετήθηκαν ως εξής: δυο παράλληλες στην αξονική και δυο παράλληλες στην εγκάρσια διεύθυνση, προκειμένου να μετρηθεί η αξονική και εγκάρσια παραμόρφωση αντίστοιχα με την χρήση της δέσμης Laser απο το οπτικό μηκυσιόμετρο τύπου cross-scanner της Fiedler Optoelektronic GmbH.)

Σημειώνεται ότι στην περίπτωση των συνθέτων EC,PLA με το BAS/UNI, μελετήθηκαν δύο περιπτώσεις για τον εφελκυσμό. Η πρώτη αντιστοιχεί σε προσανατολισμό των ινών βασάλτη του συνθέτου παράλληλο με την φόρτιση (0°) και η δεύτερη σε προσανατολισμό των ινών κάθετο στην φόρτιση (90°).

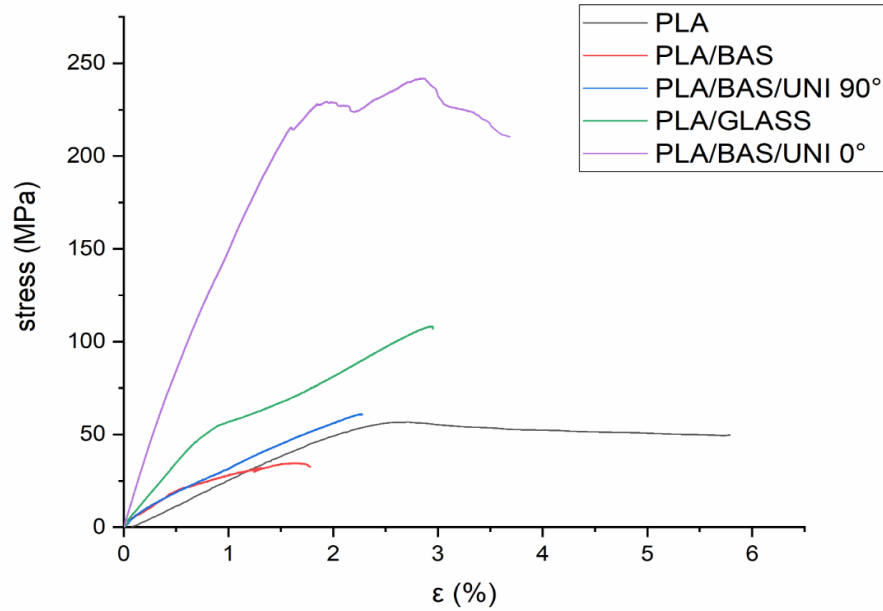
Στα γραφήματα στην συνέχεια, παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης- παραμόρφωσης από τα πειράματα εφελκυσμού για τα υλικά που μελετήθηκαν και οι τιμές συνοψίζονται στον πίνακα Π.5.5. Με την χρήση του **βασάλτη** ως ενισχυτικό, παρατηρείται μια **σημαντική αύξηση του μέτρου ελαστικότητας** τόσο στο Ecovio όσο και στο PLA. Λαμβάνοντας υπόψη και τις περιεκτικότητες σε ενισχυτικό (κατά βάρος) των συνθέτων, παρατηρούμε ότι εν γένει το Ecovio, έχει μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. (πίνακας Π.5.5)

Συγκρίνοντας τα σύνθετα **PLA/BAS** (22 wt%) και **PLA/GLASS** (20 wt%) βλέπουμε καλύτερη ενίσχυση στο **PLA/GLASS**, ενώ αντίστροφη εικόνα επικρατεί στην περίπτωση των **ECOVIO/BAS** (24 wt%) και **ECOVIO/GLASS** (20 wt%), όπου το ECOVIO/BAS έχει 861% ενίσχυση του μέτρου ελαστικότητας σε σχέση με το σκέτο ECOVIO, ενώ το ECOVIO/GLASS 470%. Όσον αφορά τα σύνθετα τα οποία ενισχύθηκαν με ίνες βασάλτη μονής κατεύθυνσης (**BAS/UNI**), παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ενίσχυση όταν οι ίνες ήταν παράλληλες στον άξονα φόρτισης (0°) και μικρότερη όταν ήταν κάθετες (90°)

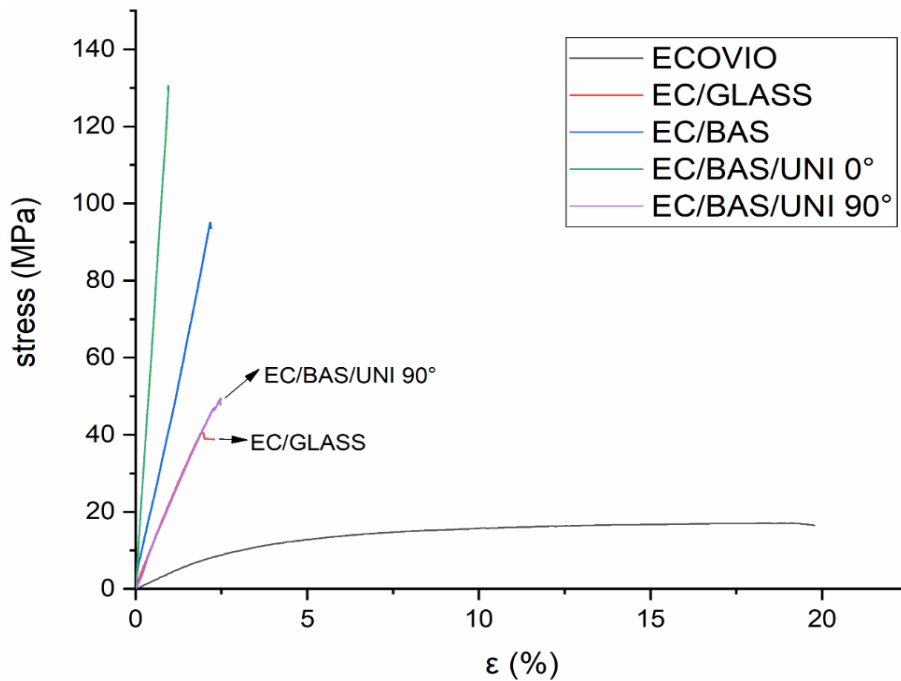
Μελετώντας την **παραμόρφωση θραύσης**, βλέπουμε ότι σε όλα τα σύνθετα, μειώνεται σε σχέση με τα σκέτα πολυμερή, υποδηλώνοντας μια πιο ελαστική ανταπόκριση για τα σύνθετα. Επιπλέον, η **μέγιστη τάση** των συνθέτων, είναι κάθε φορά **μεγαλύτερη** για όλα τα σύνθετα με βάση το ECOVIO και το PLA, εκτός από την περίπτωση του **PLA/BAS**, το οποίο παρότι έχει ενισχυμένο μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει χαμηλότερη μέγιστη τάση σε σχέση με το PLA. Συνεπώς παρατηρούμε ορισμένες διαφορές στην μηχανική ενίσχυση για τις 2 πολυμερικές μήτρες. Στα σύνθετα με **μήτρα ECOVIO** η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας συμβαίνει με παράλληλη αύξηση της μέγιστης τάσης ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται δραματική μείωση της παραμόρφωσης θραύσης. Αυτά τα αποτελέσματα υποδικνείουν ότι το σημαντικότερο ποσοστό του φορτίου κατά τον εφελκυσμό, παραλαμβάνεται από τα ενισχυτικά υφάσματα και ίνες.

Ωστόσο σχετικά με το δοκίμιο **PLA/BAS**, η μήτρα PLA, όντας αρκετά δύσκαμπτη διευκολύνει την μεταφορά του φορτίου στο ύφασμα βασάλτη και όταν φτάνει στην μη ελαστική περιοχή, το ύφασμα σπάει. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται στην περίπτωση του **PLA/BAS/UNI 0**, εξαιτίας του προσανατολισμού των ινών παράλληλα με τον άξονα φόρτισης. Σε αυτήν την περίπτωση οι ίνες βασάλτη είναι υπεύθυνες για την μηχανική ενίσχυση του υλικού.

Το μέτρο ελαστικότητας, μετράται σε μικρές παραμορφώσεις, όπου σε αυτήν την περιοχή η μεταφορά τάσης από την μήτρα στις ίνες μέσω της διεπαφής τους είναι λιγότερο



Εικόνα-διάγραμμα 5.10 τάση- παραμόρφωση για τα υλικά με βάση το PLA



Εικόνα-διάγραμμα 5.11 τάση- παραμόρφωση για τα υλικά με βάση το ECOVIO

σημαντική απ' ότι στη μεταγενέστερη μη γραμμική περιοχή της καμπύλης σ - ϵ όπου συμβαίνει η τελική θραύση. [45, 46] Συνεπώς ένα αυξημένο μέτρο ελαστικότητας δεν

είναι πάντα ένδειξη καλής προσκόλλησης μεταξύ μήτρας και ινών, καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις έχουμε τελικά χαμηλή τάση θραύσης

Για μια περαιτέρω ανάλυση των μέτρων ελαστικότητας, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον κανόνα των φάσεων που δίνεται από την εξ. 3.2, προκειμένου να λάβουμε ένα άνω όριο του μέτρου ελαστικότητας. $E_c = V_m E_m + V_f E_f$ (εξίσωση 3.2)

όπου E_c , E_m , E_f τα μέτρα ελαστικότητας του συνθέτου, της μήτρας και του ενισχυτικού αντίστοιχα, ενώ V_m και V_f είναι τα κλάσματα όγκου της μήτρας και του ενισχυτικού μέσα στο συνολικό σύνθετο.

Το E_f για το **ύφασμα και τις ίνες βασάλτη**, μετρήθηκε να είναι **85 GPa** το οποίο αναφέρεται και στην [47], ενώ το E_f για το ύφασμα γυαλιού **70 GPa**.

Μία επιπλέον εξίσωση χρησιμοποιήθηκε (εξ. 3.5) για την περίπτωση των **PLA/BAS, PLA/GLAS, EC/BAS, EC/GLASS**, $E_c = V_m E_m + \eta V_f E_f$ (εξίσωση 3.5)

Όπου η ο παράγοντας Krenchel [47] και σχετίζεται με τον προσανατολισμό των ινών του υφάσματος. Στην περίπτωση των τεσσάρων αυτών δοκιμίων, τα υφάσματα έχουν πλεκτή στρώση (εικόνα 3.4) και το η πάρθηκε **0.5**. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα Π.5.6. Όπως ήταν αναμενόμενο, η 3.2 αποτελεί άνω όριο του μέτρου ελαστικότητας για όλα τα σύνθετα ενώ η 3.5 προσεγγίζει σε ορισμένες περιπτώσεις τα πειραματικά μας αποτελέσματα για τα δοκίμια στα οποία χρησιμοποιήθηκε.

Τέλος παρατηρούμε την **ελάττωση του λόγου Poisson** για όλα τα σύνθετα η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη δυσκαμψία των συνθέτων, ειδικά αυτών που έχουν ενιχυθεί με unidirectional ίνες.

Υλικό	Fiber weight fraction (%)	Fiber volume fraction (%)
PLA	-	-
PLA/BAS	22	11.6
PLA/BAS/UNI	47	29.2
PLA/GLASS	20	10.0
EC	-	-
EC/BAS	24	12.9
EC/BAS/UNI	40	23.8
EC/GLASS	20	10.0

Πίνακας Π.5.4 Περιεκτικότητα (%) σε ενισχυτικό κατά βάρος και κατ' όγκον

Υλικό	V _f (%)	Young's Modulus (GPa)	Modulus Increment (%)	Maximum stress (MPa)	Failure stress (MPa)	Failure strain	Poisson's ratio (ν)
PLA	-	2.80	-	56	47.8	0.056	0.32
PLA/BAS	11.6	3.26	16	34.6	32.7	0.018	0.27
PLA/BAS/UNI	29.2						
0°		16.10	475	241.8	200.5	0.037	0.15
90°		3.20	14	60.98	60.98	0.023	0.12
PLA/GLASS	10.0	6.90	146	108.24	108.24	0.029	0.16
EC	-	0.41	-	17.1	17.1	0.20	0.35
EC/BAS	12.9	3.94	861	95	95	0.022	0.27
EC/BAS/UNI	23.8						
0°		13.4	3168	129.0	129.0	0.01	0.25
90°		2.25	449	49.36	49.36	0.025	0.22
EC/GLASS	10.0	2.34	470	51.83	51.83	0.025	0.18

Πίνακας Π.5.5 Αποτελέσματα εφελκυσμού για υπο μελέτη τα σύνθετα

Υλικό	Αποτέλεσμα (GPa)	Εξίσωση 3.2 (GPa)	Εξίσωση 3.5 (GPa)
PLA	-	-	-
PLA/BAS	3.26	12.33	7.40
PLA/BAS/UNI	16.10	26.64	-
PLA/GLASS	6.90	9.52	6.02
EC	-	-	-
EC/BAS	3.94	11.30	5.83
EC/BAS/UNI	13.40	20.52	-
EC/GLASS	2.34	7.37	3.87

Πίνακας Π.5.6 Εξίσωση 3.2 νόμος φάσεων, Εξίσωση 3.5 νόμος φάσεων με διόρθωση οι στήλες αναφέρονται στο μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό

5.3.4 Πειράματα κάμψης τριών σημείων

Τα υπο μελέτη δοκίμια υποβλήθηκαν σε κάμψη τριών σημείων επίσης στην μηχανή Instron 1121, απ' όπου λάβαμε καμπύλες φορτίου- παραμόρφωσης. Οι διαστάσεις των δοκιμίων, ήταν **πάχος** : 1.2 mm, **πλάτος**: 12.7 mm, ενώ η **απόσταση** των δυο σημείων στήριξης ήταν: 30mm. Η **ταχύτητα βύθισης** του εμβόλου, ήταν κατά μέσο όρο: 1,25 mm/min.

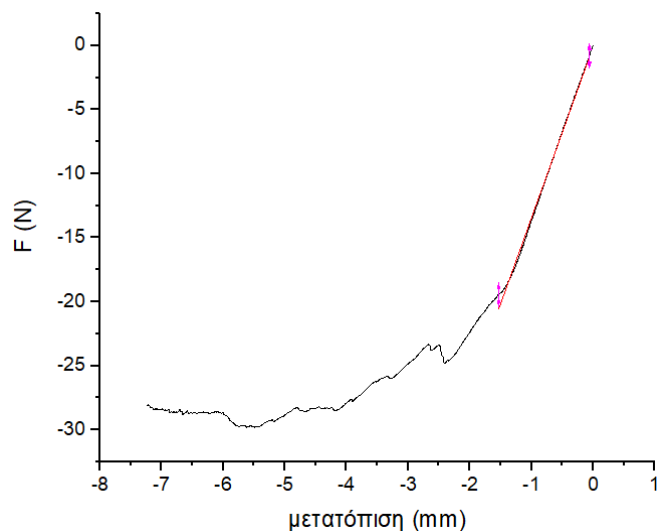
Το **μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη** E_b , δίνεται απο την εξίσωση:

$$E_b = mL^3/4bd^3 \text{ (εξίσωση 5.1)}$$

Η **αντοχή σε κάμψη** σ_f , δίνεται απο την εξίσωση:

$$\sigma_f = 3PL/2bd^2 \text{ (εξίσωση 5.2)}$$

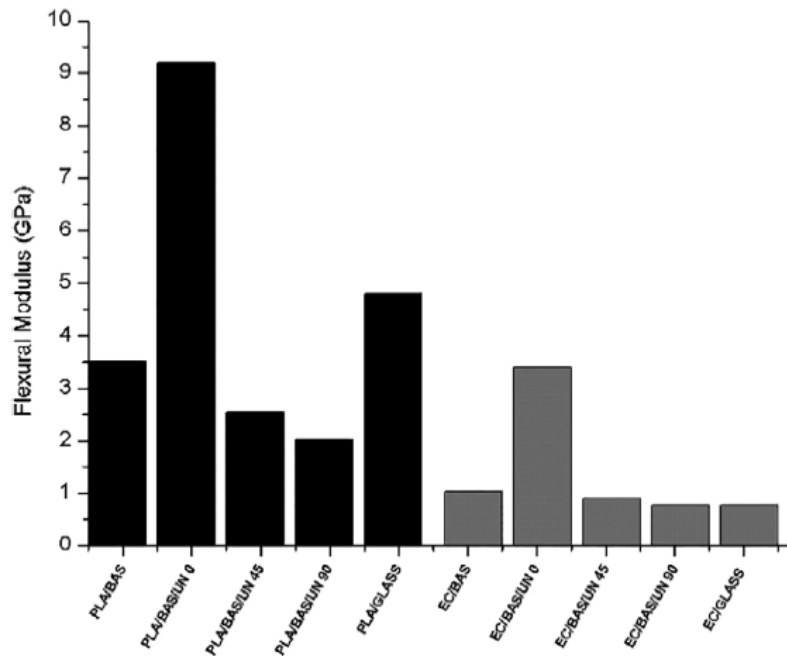
Στις παραπάνω εξισώσεις, m είναι η αρχική κλίση της καμπύλης του φορτίου ως προς το βέλος κάμψης, P η εφαρμοζόμενη δύναμη σε Newton και b, d, L είναι το πλάτος, το πάχος και η απόσταση των σημείων στήριξης αντίστοιχα για το κάθε δοκίμιο. Πέντε δοκίμια απο κάθε υλικό, υποβλήθηκαν σε κάμψη τριών σημείων και τα E_b , E_f που βρίσκονται στον πίνακα Π.5.7 είναι ο μέσος όρος των 5 μετρήσεων μαζί με μια τυπική απόκλιση.



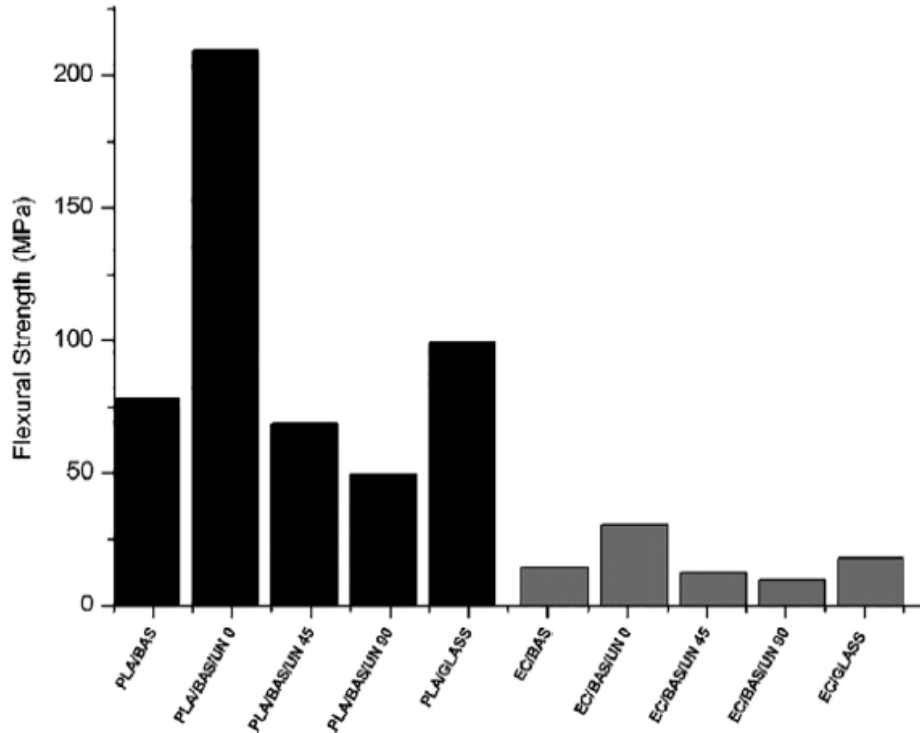
Εικόνα 5.12 αριστερά: κάμψη 3 σημείων στο εργαστήριο, δεξιά: τυπικό διάγραμμα δύναμης-μετατόπισης. Με κόκκινο συμβολίζεται το γραμμικό μέρος του διαγράμματος.

Material	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)
PLA/BAS	3.5 ±0.02	78.4 ±3.7
PLA/BAS/UNI		
0°	9.2 ±0.09	209.5 ±6
45°	2.55 ±0.04	68.8 ±2
90°	2.02 ±0.03	49.6 ±1
PLA/GLASS	4.8 ±0.04	99.4±8
EC/BAS	1.03 ±0.02	14.6 ±0.5
EC/BAS/UNI		
0°	3.40 ±0.01	30.6±1.3
45°	0.90 ±0.02	12.5 ±0.5
90°	0.78 ±0.01	9.8±0.12
EC/GLASS	0.77 ±0.01	18.0±0.2

Πίνακας Π.5.7 Αποτελέσματα κάμψης



Εικόνα 5.13 μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη (flexural modulus) για τα υπο μελέτη δοκίμια



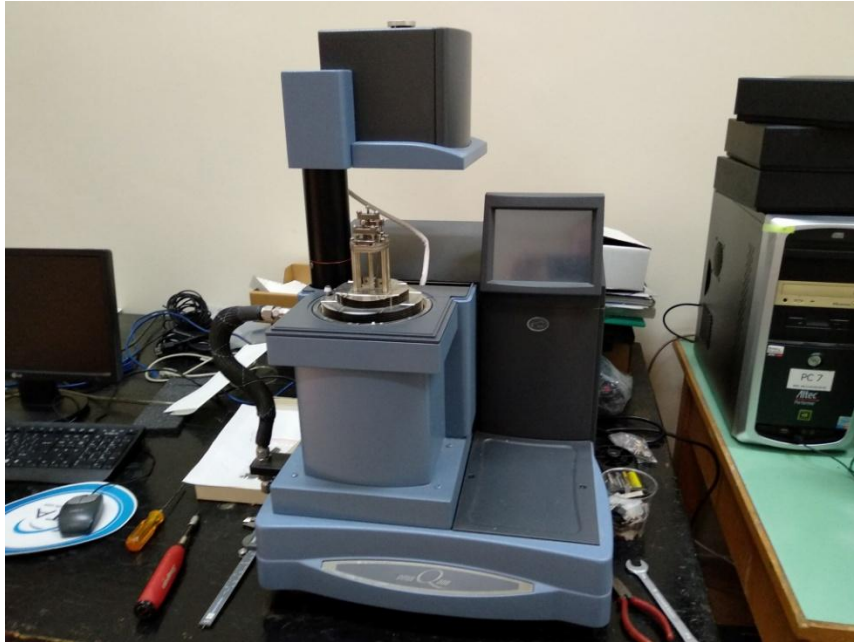
Εικόνα 5.14 Αντοχή σε κάμψη (flexural strength) για τα υπο μελέτη δοκίμια

Το μέτρο **ελαστικότητας σε κάμψη** (flexural modulus) και η **αντοχή σε κάμψη** (flexural strength) των συνθέτων, παρουσιάζονται στον πίνακα Π.5.7 και στα γραφήματα 5.11, 5.12. Επιπλέον των δοκιμών που είχαμε στον εφελκυσμό, μελετήθηκαν και δοκίμια με προσανατολισμό ίνας 45°. Παρατηρήθηκε συμπεριφορά των δοκιμών ανάλογη με αυτή που είχαμε στα πειράματα εφελκυσμού. Το υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη, παρατηρείται για τα δοκίμια **PLA/BAS**, **PLA/GLASS** και **PLA/BAS/UNI 0°**. Συγκρίνοντας τα **PLA/GLASS** και **PLA/BAS** τα οποία έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις σε ενισχυτικό ύφασμα, το PLA/GLASS, φαίνεται να δέχεται καλύτερη ενίσχυση. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τα υλικά με βάση το ECOVIO, τα οποία ωστόσο παρουσιάζουν μικρότερη ενίσχυση από την ενίσχυση που είχαμε στην περίπτωση του εφελκυσμού. Τέλος η αντοχή σε κάμψη έχει ανάλογη συμπεριφορά με το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη. (εικόνα 5.14)

*PLA: συντομογραφία για πολυγαλακτικό οξύ

5.3.5 Πειράματα Δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA)

Τα πειράματα DMA έγιναν στο εργαστήριο, στην συσκευή TAQ800. Οι διαστάσεις των δοκιμών, ήταν: **μήκος** 35 mm, **πλάτος** 12,6 mm, **πάχος** 1mm. Οι **θερμοκρασίες** που εφαρμόστηκαν, ήταν απο 20°C μέχρι 150°C και ο ρυθμός θέρμανσης 3°C /min. Τα



πειράματα έγιναν σε τέσσερις συχνότητες 1,5,10 και 20 Hz, απο τις οποίες πήραμε αποτελέσματα για το μέτρο αποθήκευσης (Storage modulus E') και το μέτρο απωλειών (loss modulus E''). Στην συνέχεια, παρουσιάζονται τα E' και E'' ενδεικτικά για την συχνότητα 1Hz.

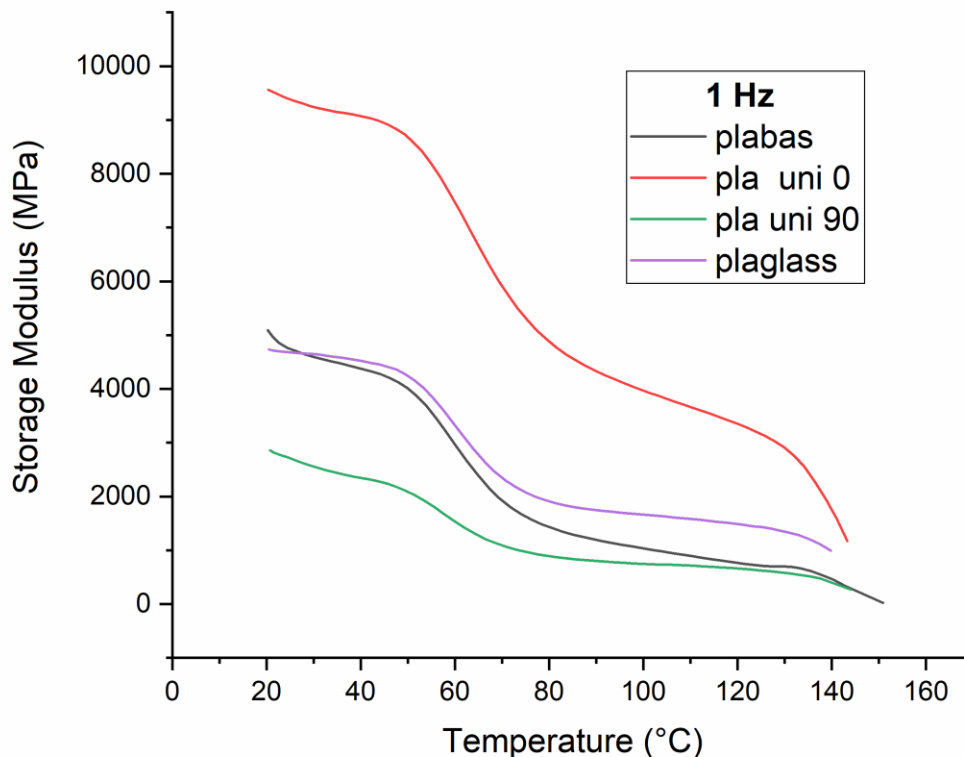
Εικόνα 5.15 Συσκευή TAQ800 του εργαστηρίου

Στις γραφικές παραστάσεις που παρατείνονται στο τέλος αυτής της παραγράφου για συχνότητα 1 Hz αλλα και για τις υπόλοιπες συχνότητες, ισχύουν τα εξής:

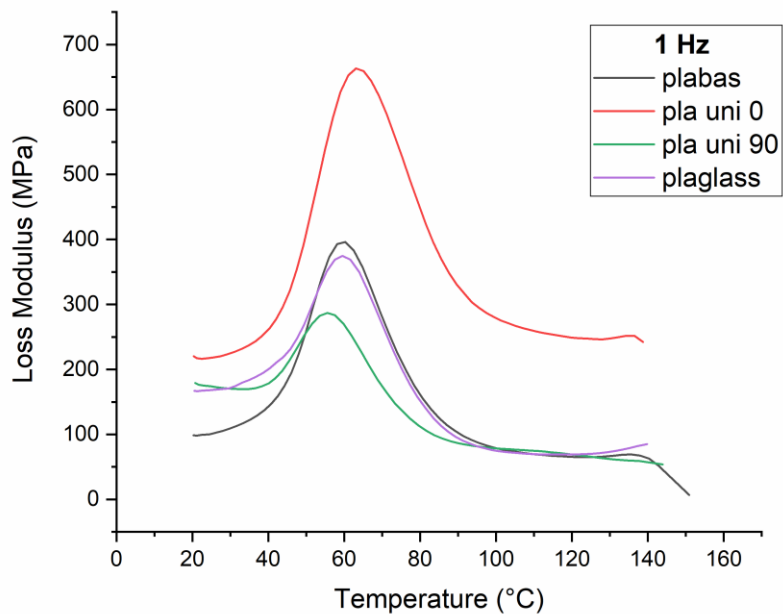
- Το μέτρο αποθήκευσης E' είναι εμφανώς αυξημένο στην περίπτωση του PLA/BAS/UNI 0°. Οι ίνες με κατεύθυνση παράλληλη στον άξονα του δοκιμίου, συντελούν στην αύξηση του μέτρου αποθήκευσης του δείγματος και το καθιστούν μηχανικά πιο ανθεκτικό σε καταπονήσεις
- Με την αύξηση της θερμοκρασίας, το μέτρο αποθήκευσης μειώνεται καθώς απαιτείται λιγότερη δύναμη για την παραμόρφωση αφού το υλικό γίνεται πιο μαλακό
- Το μέτρο απωλειών E'' είναι αυξημένο στα υλικά με μεγαλύτερη ενίχυση. Το PLA/BAS/UNI 0° έχει τις μεγαλύτερες τιμές για το E' σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Ακολουθούν τα PLA/GLASS και PLA/BAS με παρόμοιες τιμές ενώ τις μικρότερες τιμές λαμβάνει το PLA/BAS/UNI 90°
- Το ECOVIO/GLASS φαίνεται να είναι το πιο ενισχυμένο στην περίπτωση συνθέτων με ECOVIO.

- Στα γραφήματα του μέτρου απωλειών, εμφανίζεται ένα maximum. Κοντά στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, η μοριακή κινητικότητα αυξάνεται (καθώς θερμίνεται το δοκίμιο), ωστόσο η κίνηση των μορίων γίνεται με δυσκολία (molecular friction) [59'] και επομένως μεγάλο μέρος της εφαρμοζόμενης δύναμης χρησιμοποιείται για αυτήν την κίνηση. Επομένως αν και το υλικό είναι λιγότερο σκληρό, έχουμε μεγαλύτερες απώλειες σε θερμότητα με συνεπακόλουθη αύξηση του μέτρου απωλειών και μείωση του μέτρου αποθήκευσης. Τελικά η κορυφή του μέτρου απωλειών, αντιστοιχεί στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, ενώ παράλληλα στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, βλέπουμε και κατακόρυφη πτώση του μέτρου αποθήκευσης.

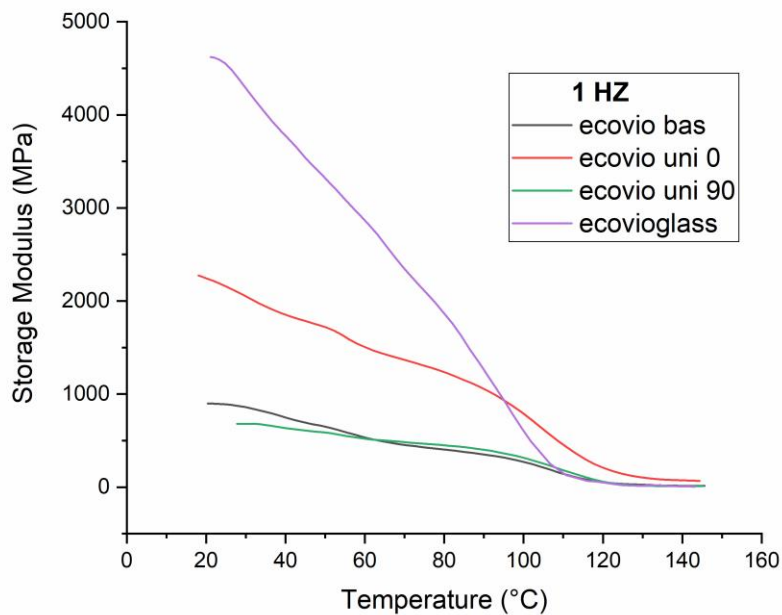
*Για την δοκιμή DMA εφαρμόστηκε η τεχνική "dual cantilever" η οποία μοιάζει με την κάμψη 3 σημείων. Ωστόσο για τις ανάγκες του δυναμικού αυτού πειράματος τα άκρα του δοκιμίου είναι προσδεμένα σε ειδικούς υποδοχείς της συσκευής. (Παράρτημα Α)



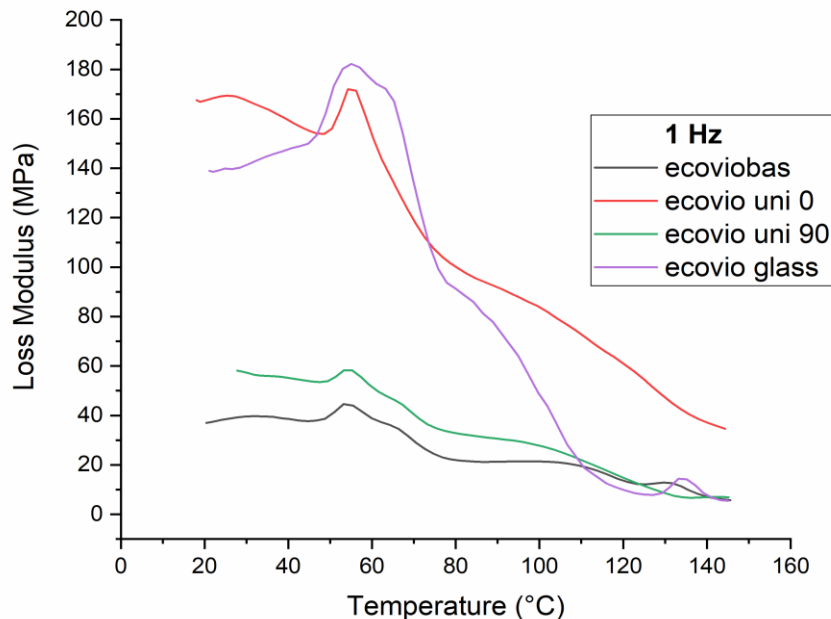
Εικόνα-διάγραμμα 5.16 Μέτρο αποθήκευσης για τα σύνθετα με βάση το PLA (1 Hz)



Εικόνα-διάγραμμα 5.17 Μέτρο απωλειών για τα σύνθετα με βάση το PLA (1Hz)



Εικόνα-Διάγραμμα 5.18 Μέτρο αποθήκευσης για τα σύνθετα με βάση το ECOVIO (1Hz)



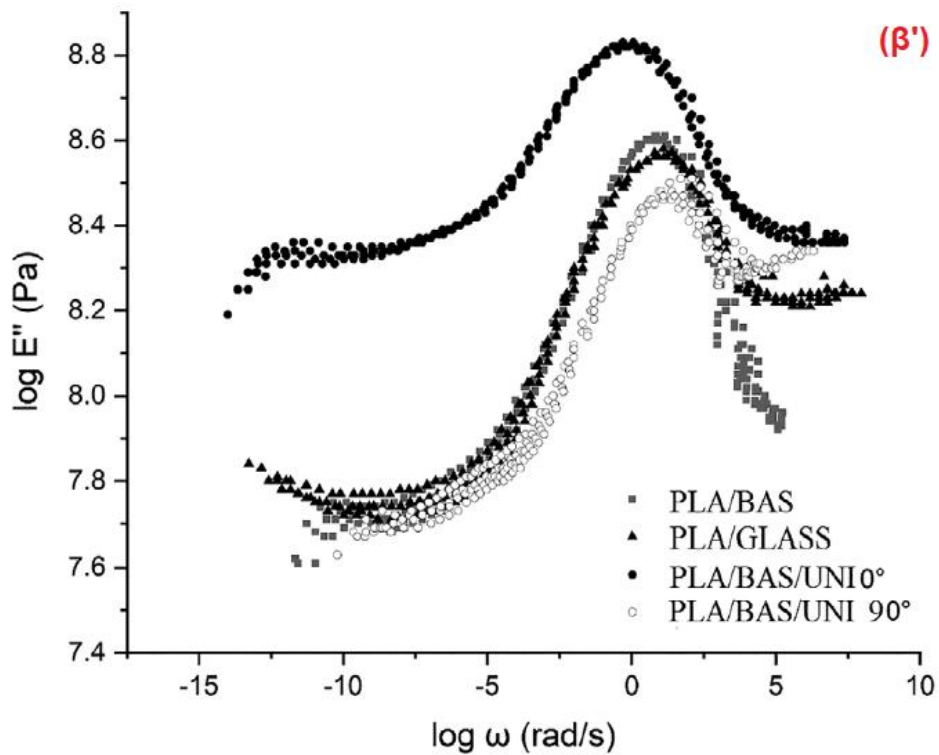
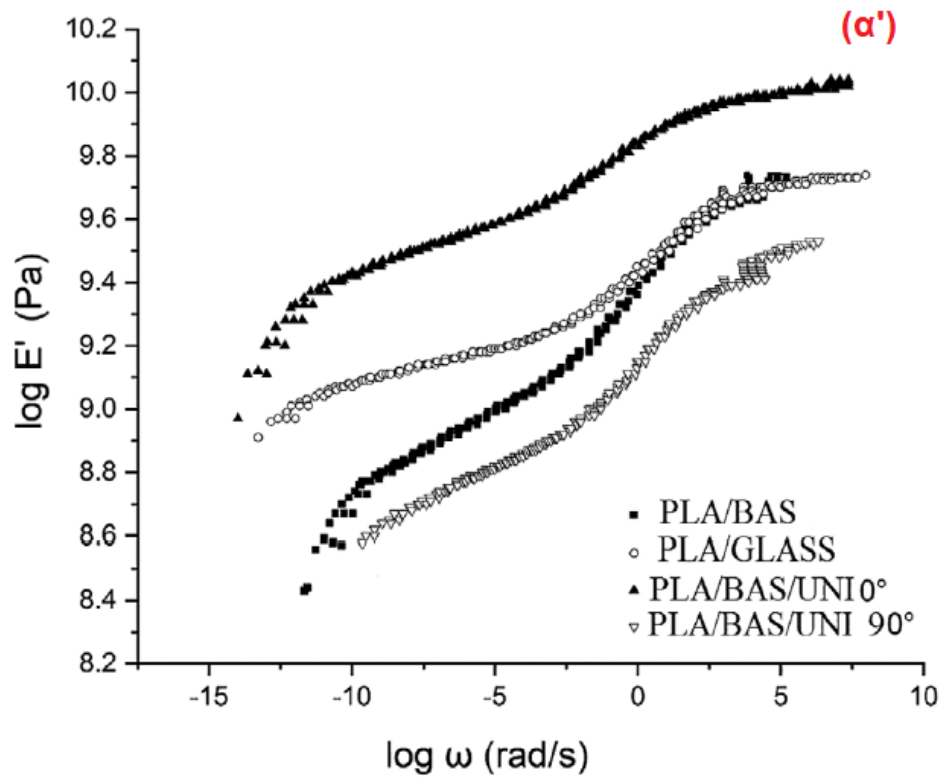
Εικόνα-Διάγραμμα 5.19 Μέτρο απωλειών για τα σύνθετα με βάση ECOVIO (1 Hz)

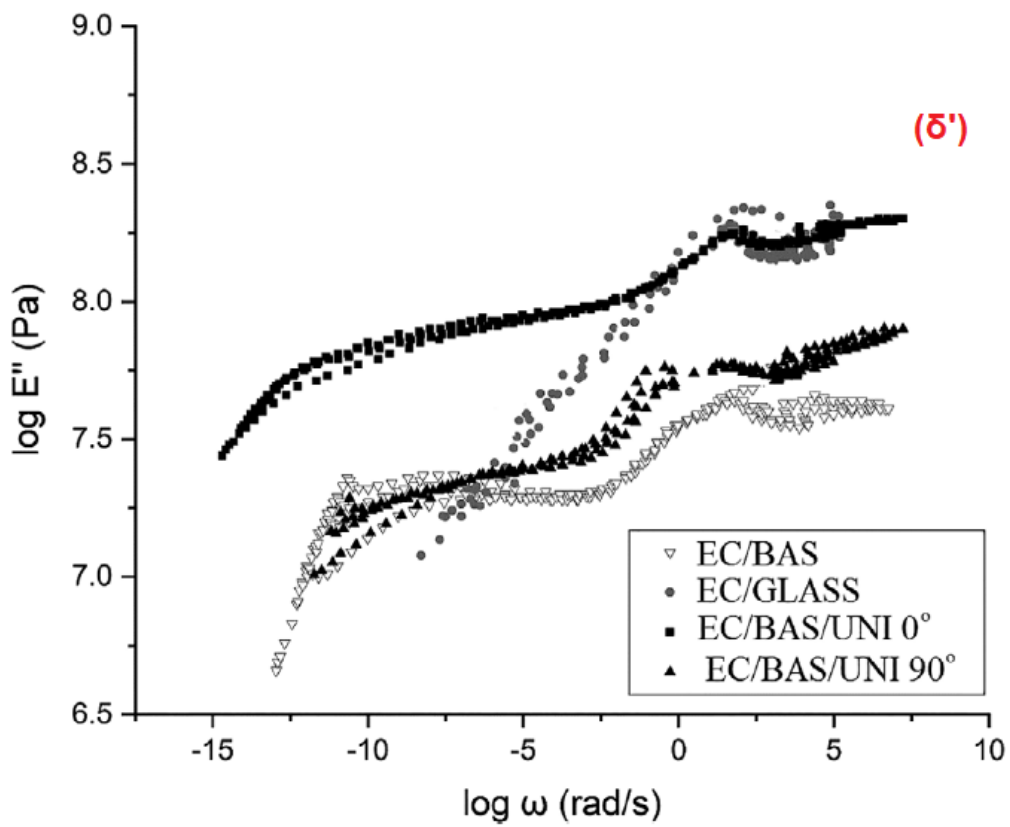
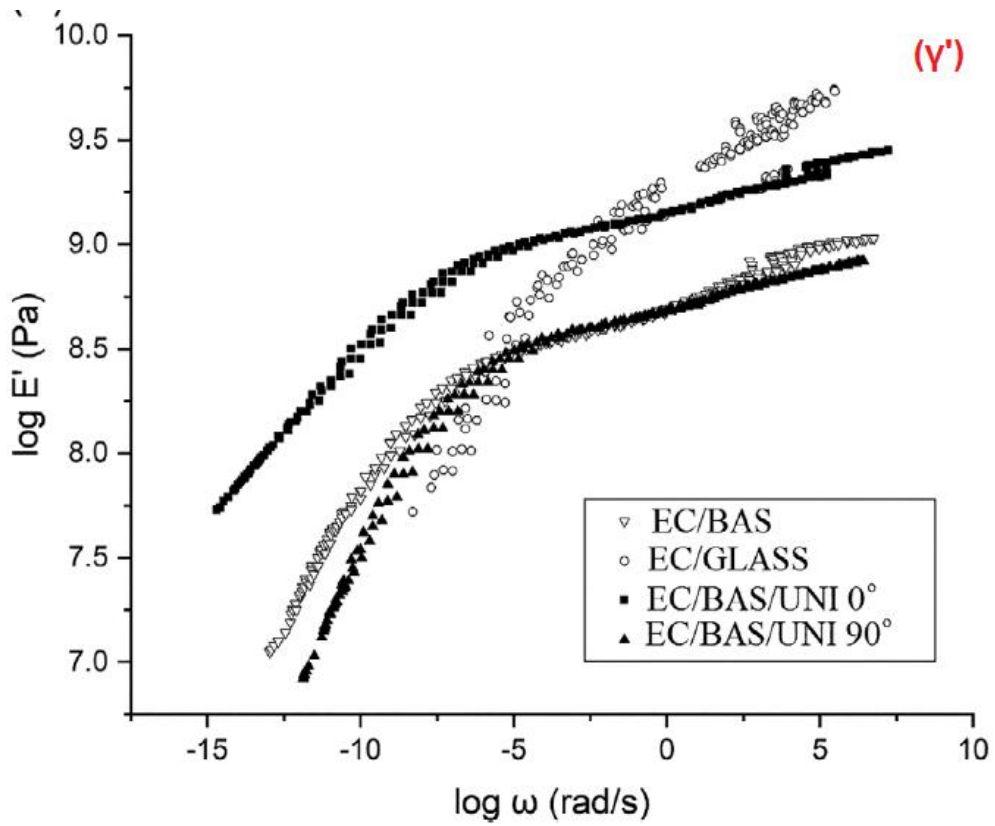
5.3.6 Μητρικές καμπύλες (Master curves)

Εφαρμόζοντας την αρχή υπέρθεσης χρόνου θερμοκρασίας και χρησιμοποιώντας τα πειράματα δυναμικής ανάλυσης σε διαφορετικές συχνότητες, προέκυψαν οι μητρικές (ή κύριες) καμπύλες για το μέτρο αποθήκευσης και το μέτρο απωλειών για όλα τα υπο μελέτη σύνθετα υλικά. Η παραπάνω διαδικασία, έγινε με χρήση του λογισμικού TA Dynamic Analysis που υπάρχει στο εργαστήριο. Ως θερμοκρασία αναφοράς, ορίστηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (περ.57°C).

Η κατασκευή της μητρικής καμπύλης του μέτρου απωλειών έγινε με τον ίδιο παράγοντα μετατόπισης που χρησιμοποιήθηκε για τις μητρικές καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης. Αυτό είναι ένα στοιχείο που δείχνει ότι η εφαρμογή της υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας στην περίπτωση μας, είναι σε μεγάλο βαθμό έγκυρη. Επίσης υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των σημείων των καμπυλών στο εύρος συχνοτήτων που εξετάσαμε, συνεπώς μπορούμε να υποθέσουμε θερμο-ρεολογικά απλή συμπεριφορά..

Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι μητρικές καμπύλες μέτρου αποθήκευσης και απωλειών συναρτήσει της συχνότητας και ακολουθεί ένας σχετικός σχολιασμός.





Γραφήματα: (α') Μέτρο αποθήκευσης-συχνότητα για σύνθετα PLA

(β') Μέτρο απωλειών- συχνότητα για σύνθετα PLA

(γ') Μέτρο αποθήκευσης-συχνότητα για σύνθετα ECOVIO

(δ') Μέτρο απωλειών- συχνότητα για σύνθετα ECOVIO

Στην γραφική παράσταση α', όπου παρουσιάζεται η μητρική καμπύλη του μέτρου αποθήκευσης E' για τα PLA σύνθετα, παρατηρούμε ότι η υψηλότερη ενίσχυση εμφανίζεται στο **PLA/BAS/UNI 0°** και έπειτα ακολουθούν τα **PLA/BAS**, **PLA/ GLASS** και **PLA/BAS/UNI 90°**. Στις χαμηλές συχνότητες* όπου τα υλικά βρίσκονται στην ελαστομερή κατάσταση, αρκετά PLA/σύνθετα παρουσιάζουν πλατώ ή και χαμηλή εξάρτηση της κλίσης από την συχνότητα, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη ενός άκμαπτου δικτύου μεταξύ μήτρας και ινών. Οι πολυμερικές αλυσίδες απορροφώνται στην επιφάνεια των ινών, δημιουργώντας ένα παροδικό δίκτυο και πιο αργή δυναμική απόκριση για τις περιοχές αυτές. [48] Η **υαλώδης περιοχή** στις υψηλότερες συχνότητες, εκφράζεται από μια δεύτερη περιοχή πλατώ στο γράφημα α' όπου το δοκίμιο με την μεγαλύτερη δυσκαμψία, είναι το **PLA/ BAS/UNI 0°**. Τα **PLA/ BAS** και **PLA/ GLASS** έχουν παρόμοια συμπεριφορά ενώ λιγότερο ενισχυμένο, φαίνεται το **PLA/ BAS/UNI 90°**. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζουν μια αναλογία (όσον αφορά την ενίσχυση) με το μέτρο ελαστικότητας που λάβαμε από τα πειράματα εφελκυσμού.

Η κάθετη απόσταση μεταξύ υαλώδους και του ελαστομερούς πλατώ (softening dispersion) είναι μικρή για τις περιπτώσεις των **PLA/ BAS/UNI 0°** και **PLA/ GLASS**, σε σχέση με τα **PLA/ BAS** και **PLA/ BAS/UNI 90°**, υποδηλώνοντας ότι τα πρώτα δυο συμπεριφέρονται περισσότερο σαν στερεό σώμα.

Το μέτρο απωλειών για τα σύνθετα με βάση το PLA, παρουσιάζεται στο γράφημα β' όπου βλέπουμε μια κορυφή περίπου στην κυκλική συχνότητα $\log \omega=0$ που αντιστοιχεί σε συχνότητα $0,16 \text{ second}^{-1}$. Το αυξημένο μέτρο απωλειών, αντανάκλα την υψηλότερη ενίσχυση των συνθέτων και επιβεβαιώνει την δημιουργία ενός φυσικού δικτύου μεταξύ μήτρας και ινών το οποίο λειτουργεί ως μηχανισμός απώλειας ενέργειας.

Το μέτρο αποθήκευσης των συνθέτων με βάση το **ECOVIO** που βρίσκεται στην γραφική παράσταση γ' δεν παρουσιάζει το ελαστομερές πλατώ, όπως το **PLA** για χαμηλές συχνότητες, αλλά βλέπουμε μια σταθερή κλίση σε αυτές τις περιοχές συχνοτήτων, εκτός από το **EC/BAS/UNI 0°** το οποίο έχει μια μειωμένη κλίση. Επίσης στην υαλώδη περιοχή των υψηλότερων συχνοτήτων, το **EC/ GLASS** λαμβάνει υψηλότερες τιμές από το **EC/BAS/UNI 0°**, το οποίο αντανάκλαται και στις μητρικές καμπύλες του μέτρου απωλειών. Σχετικά με την κορυφή του μέτρου απωλειών (γράφημα δ'), αυτή παρουσιάζεται για $\log \omega=0-2.5$, τιμές οι οποίες αντιστοιχούν σε $0.16-50 \text{ seconds}^{-1}$

*Απο την ισοδυναμία χρόνου-θερμοκρασίας οι χαμηλές συχνότητες είναι ισοδύναμες με υψηλές θερμοκρασίες και αντίστροφα.

5.4 Συμπεράσματα

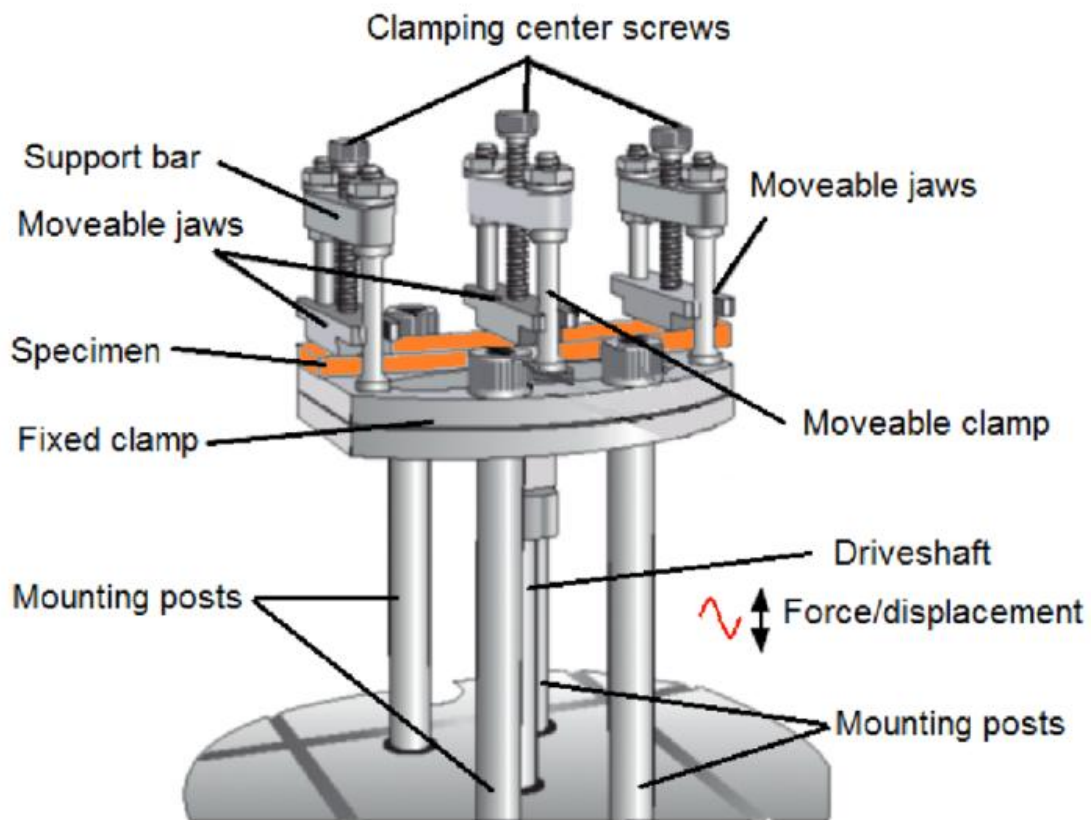
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκαν δυο βιοδιασπώμενα πολυμερή, τα **PLA** και **ECOVIO**, ενισχυμένα με ύφασμα και μονοαξονικές ίνες βασάλτη. Τα δοκίμια που μελετήθηκαν πειραματικά, παρήχθησαν με την μέθοδο film stacking. Επιπλέον τα πολυμερή ενισχύθηκαν και με ύφασμα γυαλιού, προκειμένου να συγκριθεί ο βαθμός ενίσχυσης.

Τα κύρια **συμπεράσματα** είναι τα εξής:

- Οι ίνες και τα υφάσματα φαίνεται να σπάνε κατα ένα σημαντικό ποσοστό στις επιφάνειες θραύσης των περισσότερων δοκιμών. Συνεπώς μπορεί να υποτεθεί **καλή πρόσμιξη** μεταξύ ενισχυτικών και μητρών.
- Τα ενισχυτικά υφάσματα και οι ίνες βασάλτη πιθανότατα επηρεάζουν την **κινητικότητα** των μοριακών αλυσίδων **PLA** και **ECOVIO**. Η **θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g)** και η **κρυσταλλικότητα** των συνθέτων με βάση το **PLA** μειώνεται με την παρουσία βασάλτη ενώ η **θερμοκρασία τήξης (T_m)** μένει ανεπηρέαστη. Για την περίπτωση των συνθέτων **ECOVIO** και βασάλτη, η T_g και η T_m αυξάνονται.
- Υπάρχει σημαντική **αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας** και στο **μέτρο ελαστικότητας για κάμψη**, σε όλα τα σύνθετα, καθώς και στις αντίστοιχες αντοχές. Σε όλα τα σύνθετα η παραμόρφωση θραύσης μειώνεται σημαντικά. Το **PLA/GLASS** παρουσιάζει καλύτερη ενίσχυση απο το **PLA/BAS** κατά την δοκιμή εφελκυσμού, ενώ το **EC/BAS** φαίνεται πιο ενισχυμένο απο το **EC/GLASS**.
- Στα πειράματα **κάμψης**, τα σύνθετα **PLA-βασάλτη**, είχαν καλύτερη απόδοση και συμπεριφορά σε σύγκριση με τα αντίστοιχα **ECOVIO-βασάλτη**. Τα **PLA/GLASS** και **PLA/BAS**, είχαν παρεμφερή συμπεριφορά, ενώ το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη του **EC/GLASS**, ήταν ασθενέστερο απ όλα τα σύνθετα **ECOVIO-βασάλτη** αλλά και γενικά.
- Εκτός απο την μήτρα **PLA**, η μήτρα **ECOVIO** είναι μια καλή εναλλακτική επιλογή για τον σχεδιασμό συνθέτων με ενισχυτικά υφάσματα και ίνες βασάλτη.

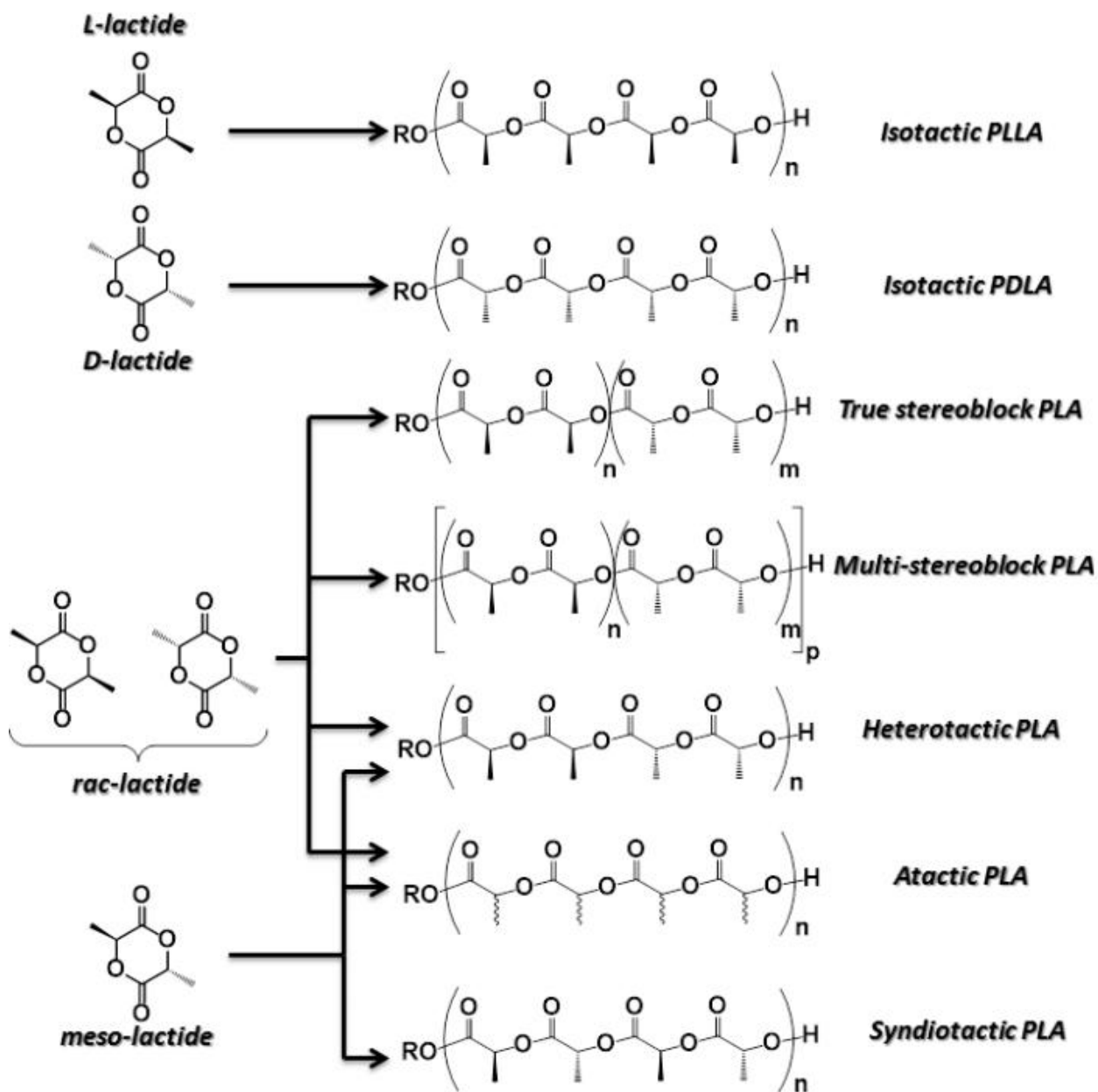
Η **βισκοελαστική απόκριση** των υπο μελέτη υλικών προκύπτει απο τις καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Η κάθε πολυμερική μήτρα καθώς και ο τρόπος που συνδέεται με τα ενισχυτικά υλικά, επηρεάζουν το τελικό σχήμα των δυναμικών μητρικών καμπυλων

Παράρτημα Α Dual cantilever διάταξη



Διάταξη dual cantilever για την μέθοδο DMA [60']

Παράρτημα Β Στερεοχημεία του PLA



Στερεοχημικές δομές PLA από το λακτίδιο και πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου [61']

Βιβλιογραφία

- [1] Δημήτρης Σ. Αχιλιάς - καθηγητής Α.Π.Θ, Η επιστήμη των πολυμερών μέσα απο λυμένες ασκήσεις, 2015 Αποθετήριο Κάλλιπος, (κεφάλαια 1, 7, 10)
- [2] William D.Callister,Jr. Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών ,Πέμπτη έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, (κεφάλαια 4, 15, 16, 17)
- [3] Robert O. Ebewele, Polymer science and technology, CRC Press LLC 2000 Boca Raton New York, Κεφάλαιο 1
- [4] Παναγιώτου Κ., “Επιστήμη & Τεχνολογία Πολυμερών” , Εκδόσεις Πήγασος, τρίτη έκδοση Θεσσαλονίκη 2006, Κεφάλαια (1.3, 9, 11, 12, 10)
- [5] Mark Meyers and Krishan Chawla, Mechanical behavior of materials, second edition, Cambridge university press, (κεφάλαιο 3.5)
- [6] Michael Niaounakis: Biopolymers: Reuse, Recycling and Disposal, Elsevier, Έκδοση πρώτη 2013, (κεφάλαια 1,2)
- [7] Science for Environment Policy, DG Environment News Service, Future Brief, Issue Number 1 June 2011. Plastic waste: redesign and biodegradability
- [8] Γιώτη Ελένη, Διπλωματική εργασία, Βιοδιασπώμενα πολυμερή, εφαρμογές και θερμομηχανικές ιδιότητες, Αθήνα 2009
- [9] Σπύρος Γ. Παντελάκης, Κωνσταντίνος Ι. Τσερπές, 2016 Μηχανική συμπεριφορά Υλικών, Εκδόσεις Τζιόλα (κεφάλαια 5,7,9)
- [10]Rafael A. Auras, Loong-Tak Lim, Susan E. M. Selke, Hideto Tsuji. Poly(lactic acid). John Wiley & Sons, Inc., 2010 (p. 10-11, 34-35, 142, 449, 447-448)
- [11]Le Tin Sin, Abdul R.Rahmat,W.A.W.A, Rahman, Polylactic Acid PLA Biopolymer Technology and applications. ELSEVIER, 2012 (p. 87,181, 324, 252 & chapter 8)
- [12]Auras, Rafael, Bruce Harte, and Susan Selke. "An overview of polylactides as packaging materials." Macromolecular bioscience 4.9 (2004): 835-864.
- [13] R. Leaversuch, Renewable PLA polymer gets "green light" for packaging uses, European Cells and Materials 4 (2002), 62-63
- [14] Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review Shady Farah Daniel G. Anderson Robert Langer, 2016 Elsevier 6

- [15] H. Pihlajamaki, O. Bostman, O. Tynninen, O. Laitinen, Long-term tissue response to bioabsorbable poly-L-lactide and metallic screws: An experimental study, *Bone* 39 (2006), 932-937
- [16] M.I.Z Ridzwan, Solehuddin Shuib, A.Y Hassan, A.A Shorki, M.n Mahamad Ibrahim. Problem of stress Shielding and Improvement to the Hip Implant Designs: a review, April 2007
- [17] H. Yetkin, A. Senkoylo, E. Cila, A. Muhtar Ozturk, A. Simsek, Biodegradable Implants in orthopaedics and traumatology, *Turkish Journal of Medical Science* 30 (2000), 299
- [18] G. Tiwari, R. Tiwari, B. Sriwastawa, L. Bhati, S. Pandey, P. Pandey, S. Bannerjee. Drug delivery systems: An updated review. *Int. J. Pharm. Investig.* 2012;2(1):2-11
- [19] K. Hamad, M. Kaseem, H.W. Yang, F. Deri, Y. G. Ko Properties and medical applications of polylactic acid: A review *eXPRESS Polymer Letters* Vol.9, No.5 (2015) 435–455
- [20] Hyon SH, Biodegradable poly (lactic acid) microspheres for drug delivery systems, *Yonsei Medical Journals* 2000 Dec 41(6):720-34
- [21] Jiri George Drobny, *Handbook of Thermoplastic Elastomers (Second Edition)*, 2014, 4.12.1.3 Biaxial Orientation
- [22] Αντωνακόπουλος Νικόλαος , Πειραματική μελέτη θερμομηχανικής συμπεριφοράς βιοδιασπώμενων νανοσύνθετων Υλικών, Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2016
- [23] Majid Jamshidian, Elmira Arab Tehrani, Muhammad Imran, Muriel Jacquot, and Stephane Desobry, Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* Vol. 9, 2010
- [24] Παναγιώτης Δ. Γεωργιόπουλος, Μελέτη θερμομηχανικής συμπεριφοράς και της επίδρασης συνθηκών βιοδιάσπασης σε νέα βιοδιασπώμενα, νανοσύνθετα/ σύνθετα υλικά, Διδακτορική Διατριβή Αθήνα 2015
- [25] Jiri George Drobny, 2014, *Handbook of Thermoplastic Elastomers second edition*, William Andrew, (Chapter 4)
- [26] Deborah D.L Chung, 2010 , *Composite Materials, Science and Applications*, second edition, Springer (σελ 8-14)
- [27] Autar K. Kaw, 2006, *Mechanics of composite Materials*, second edition, CRC Press Taylor & Francis Group (κεφάλαιο 1)
- [28] F.C Campbell, 2010, *Structural composite materials*, ASM International (Κεφάλαιο 1)
- [29] Garoushi S. (2018) *Fiber-Reinforced Composites*. In: Miletic V. (eds) *Dental Composite Materials for Direct Restorations*. Springer, Cham

- [30]Triawan, Farid & Kishimoto, K. & Adachi, Tadaharu & Inaba, Kazuaki & Hashimura, Toru. (2011). Measurement of Elastic Bending Modulus of Metallic Foam under Static and Dynamic Loads with Improved Accuracy. 19.
- [31] Rui Hong Wu, 2012, The application of basalt fibers in building materials, Shi Jia Zhuang, Vocational Technology Institute, China
- [32] Μ.Κουή Αναπλ.Καθ. Ε.Μ.Π Θ.ΛυμπεροπούλουΔρ Χημικός – Ε.Ε.ΔΙ.Π ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (εργαστηριακός οδηγός)
- [33] Jörgen Bergström, Mechanics of Solid Polymers: Theory and Computational Modeling ,2015, William Andrew, Chapter 2.2.6
- [34] Kevin P. Menard, DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS, CRC Press, Boca Raton London New York Washington, D.C., Chapter 5.8
- [35] Χαρίτος Ηλίας, διπλωματική εργασία, Πειραματική μελέτη της ενίσχυσης θερμομηχανικής συμπεριφοράς γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας με νανοσωλήνες άνθρακα,Αθήνα 2017
- [36] Δρ. κ. Μέντρεα, Π.Πανταζοπούλου Έλεγχος ποιότητας και τεχνολογία δομήσιμων υλικών. Εφελκυσμός χάλυβα σπλισμού. Οκτώβριος 2010, Τ.Ε.Ι Πειραιά, σελ 2
- [37] William D. Callister, Jr. David G.Rethwisch Materials science and engineering an introduction, 9η έκδοση, WILEY, σελ 581-584
- [38] Standar test methods For Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials ASTM D790-03
- [39] O Czigány T, Kovács J G, Tábi T. Basalt fiber reinforced Poly(Lactic Acid) composites for engineering applications. The 19th International Conference on Composite Materials (ICCM19), July 28 to August 2, 2013, Montreal, Canada
- [40] Pierre Ouagne, Laurent Bizet, Christophe Baley, Joël Bréard Analysis of the film stacking processing parameters for PLLA/flax fibre biocomposites
- [41] Dominik Flore *and Konrad Wegener, Influence of fibre volume fraction and temperature on fatigue life of glass fibre reinforced plastics, Institute of Machine Tools and Manufacturing (IWF), ETH Zürich, Zurich, Switzerland, 01 July 2016
- [42] Zotti A, Zuppolini S, Tábi T, Grassod M, Rend G, Borriello A, Zarrellia M. Effects of 1D and 2D nanofillers in basalt/poly(lactic acid) composites for additive manufacturing. Composites Part B 2018;153: 364–75

- [43] Tao Liu, Fengmei Yu, Xuejiang Yu, Xiuli Zhao, Ai Lu, Jianhua Wang, Basalt Fiber Reinforced and Elastomer Toughened Polylactide Composites: Mechanical Properties, Rheology, Crystallization, and Morphology. *Journal of Applied Polymer Science* 2012; 125: 1292–1301
- [44] Tábi T, Bakonyi P, Hajba S, Herrera-Franco PJ, Czigány T and Kovács JG. Creep behaviour of injection-moulded basalt fibre reinforced poly(lactic acid) composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2016; 35(21):1600- 10. DOI: 10.1177/0731684416661239
- [45] P. Georgiopoulos, A. Christopoulos, S. Koutsoumpis, E. Kontou, *Composites Part B* 2016, 106, 88. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.027>
- [46] L. Sobczak, O. Brüggemann, R. F. Putz, *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 127, 1. <https://doi.org/10.1002/APP.36935>
- [47] B. Soares, R. Preto, L. Sousa, L. Reis, *Procedia Struct. Integrity* 2016, 1, 082.
- [48] P. Georgiopoulos, E. Kontou, *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132, 4285. <https://doi.org/10.1002/app.42185>

Διαδικτυακές πηγές (ο αύξων αριθμός, ακολουθείται απο τόνο ('))

- [1'] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A1_Polimeri_Genika.pdf
- [2'] <https://docplayer.gr/44229081-Domika-ylika-polymeri-plastika.html>
- [3'] <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic>
- [4'] <https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY348/2018-19/chapter9.pdf>
- [5'] <https://www.greendotbioplastics.com/biodegradation-explained/>
- [6'] https://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_FAQ_on_bioplastics.pdf
- [7'] <https://agriplasticscommunity.com/biodegradable-plastics-agriculture-advantages-disadvantages-and-applications/>
- [8'] <http://www.pbat.info/en.html>
- [9'] <https://wastelessfuture.com/alternative-plastics-beyond-branding/>

- [10'] <https://biomeitez.com/blog/make-in-india-biodegradable-screws-for-fixing-bone-injuries/>
- [11'] https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2019/11/Global_Production_Capacity_2024_by_material_type_circle_en.jpg
- [12'] https://www.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2019/11/Global_Production_Capacity_2024_by_market_segment_percentage_en.jpg
- [13'] <https://connectusfund.org/7-advantages-and-disadvantages-of-biodegradable-plastics>
- [14'] https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%BF%CE%BB%CF%85%CE%B3%CE%B1%CE%BB%CE%B1%CE%BA%CF%84%CE%B9%CE%BA%CF%8C_%CE%BF%CE%BE%CF%8D
- [15'] <https://polymerinnovationblog.com/from-corn-to-poly-lactic-acid-pla-fermentation-in-action/>
- [16'] <https://www.youtube.com/watch?v=99DeqVBEDFI>
- [17'] <https://plastics.ulprospector.com/generics/34/c/t/polylactic-acid-pla-properties-processing>
- [18'] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>
- [19'] [https://www.researchgate.net/post/What_is_cold_crystallization_in_context_to_polymers_the_rmal_transition_\(Robin_Anthony_Chivers\)](https://www.researchgate.net/post/What_is_cold_crystallization_in_context_to_polymers_the_rmal_transition_(Robin_Anthony_Chivers))
- [20'] <https://polymerinnovationblog.com/from-corn-to-polylactic-acid-part-2-making-the-pla-polymer/>
- [21'] <https://plastics.ulprospector.com/generics/34/c/t/polylactic-acid-pla-properties-processing>
- [22'] https://openwetware.org/wiki/PLA,_PGA,_and_PLGA_as_biomaterials,_by_Colton_Kenny
- [23'] <https://www.natureworksllc.com/Ingeo-in-Use/Food-and-Beverage-Packaging>
- [24'] <https://www.natureworksllc.com/Ingeo-in-Use/Food-Serviceware>
- [25'] https://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid
- [26'] <https://www.bakeryandsnacks.com/Article/2013/11/27/AMR-research-on-PLA-food-packaging-2020>

- [27'] <https://www.charlottepackaging.com/latest-news/green-food-packaging-natureflex-pla-paper/>
- [28'] <https://www.simplify3d.com/support/materials-guide/pla/>
- [29'] <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polylactide-pla-bioplastic>
- [30']
<https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/6694/376365.pdf;jsessionid=2753C0BF05BD5A16336E03BB86836CC3?sequence=1>
- [31'] <https://www.simplify3d.com/support/materials-guide/pla/>
- [32'] <https://products.basf.com/documents/pim;view/en/8799005682133.ecovio%C2%AE.pdf>
- [33'] <http://www.pbat.info/en.html>
- [34'] <https://pdfs.semanticscholar.org/7233/51c81b75fb1afb61525b47fb30222bd89b2b.pdf>
- [35'] <http://afdimpact.org/wp-content/uploads/2018/11/basf-impact-case-day.pdf>
- [36'] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
- [37'] <http://mycourses.ntua.gr/document/document.php> (Διαδικτυακές σημειώσεις του μαθήματος Σύνθετα υλικά (2020) στο mycourses)
- [38'] <https://sedyono.files.wordpress.com/2016/01/property-prediction.pdf>
- [39'] <https://www.gmdu.net/product-29722.html>
- [40'] <https://www.enea.it/it/seguici/pubblicazioni/EAI/anno-2011/indice-world-view-3-2011/basalt-fiber-from-earth-an-ancient-material-for-innovative-and-modern-application>
- [41'] <https://www.ptonline.com/articles/composites-higher-properties-lower-cost>
- [42'] <https://basaltfiberworld.wordpress.com/basalt-fiber-properties/>
- [43'] <https://www.build-on-prince.com/basalt-fiber.html>
- [44'] <https://www.aua.gr/fasseas/electron%20microscopes.htm>
- [45'] <https://coventivecomposites.com/explainers/dynamic-mechanical-analysis-dma/>

[46']

https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/PHY1973/Metapytychiako_Polymerwn_DMA_Nov_16.pdf

[47'] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Application-Notes/AN52341-optimizing-process-conditions-ensuring-end-product-requirements-plastics-rheological-analysis.pdf>

[48'] <https://ir.nctu.edu.tw/bitstream/11536/77813/7/880407.pdf>

[49'] <https://slideplayer.gr/slide/17222393/>

[50']

http://www.materials.uoi.gr/polymers/assets/lectures%20pdfs/Technologia_Polymerwn_I.pdf

[51']

http://abl.gtu.edu.tr/hebe/AbDrive/77281304/w/Storage/101_2011_1_471_77281304/Downloads/lecture-6.pdf

[52'] <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/strength-at-break-tensile>

[53'] <http://users.teiath.gr/vmouss/ebooks/fmndt/sections/105Kataponisi.html>

[54'] <https://www.xyztec.com/en/news/newsletter-30/Fracture-strength-of-thin-wafers-and-die>

[55']

<http://users.uoi.gr/csmlab/%CC%C7%D7%C1%CD%C9%CA%C7%20%D3%D5%CC%D0%C5%D1%C9%D6%CF%D1%C1%20%D3%D5%CD%C8%C5%D4%D9%CD%20%D5%CB%C9%CA%D9%CD/Lecture%205-%EA%DC%EC%F8%E7.pdf>

[56'] <https://www.tec-science.com/material-science/material-testing/bending-flexural-test/>

[57'] <https://www.slideshare.net/kkh007/3-point-bend-test>

[58'] <http://www.mse.mtu.edu/~drjohn/my4150/class9/class9b.html>

[59'] https://www.researchgate.net/post/Why_does_DMA_Loss_Modulus_increase_and_decrease

[60'] https://www.researchgate.net/figure/Illustration-of-the-DMA-dual-cantilever-clamp-measuring-system_fig8_259785061

[61'] https://www.researchgate.net/figure/Stereochemistry-of-PLA-materials_fig3_278644697