



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ

ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Πειραματική και Θεωρητική Μελέτη του Ερπυσμού Πολυμερών Νανοσύνθετων Υλικών

Σύνταξη:

Μαρία ΜΟΔΕΣΤΟΥ

Επίβλεψη:

Καθ. Ευαγγελία ΚΟΝΤΟΥ-ΔΡΟΥΓΚΑ

Αθήνα, Οκτώβριος 2021

Copyright © Μαρία Μοδέστου, 2021 –
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν την χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Περιεχόμενα

1	Θεωρητικό Υπόβαθρο	1
1.1	Πολυμερή	1
1.1.1	Βαθμός πολυμερισμού	2
1.1.2	Κατηγορίες και μοριακό βάρος	2
1.1.3	Είδος ατόμων	2
1.1.4	Αριθμός μονομερών	3
1.1.5	Θερμομηχανικές ιδιότητες	4
1.1.6	Προέλευση	5
1.1.7	Χρήση	5
1.1.8	Δομή ενός πολυμερούς	6
1.2	Βιοδιασπώμενα υλικά	10
1.2.1	Ορισμός	12
1.2.2	Κατηγορίες	12
1.2.3	Εφαρμογές	14
1.2.4	Μειονεκτήματα	16
1.3	Πολυγαλακτικό Οξύ (PLA)	16
1.3.1	Σύνθεση και παραγωγή	17
1.3.2	Βιοδιάσπαση - κύκλος ζωής	18
1.3.3	Ιδιότητες	18
1.3.4	Εφαρμογές	22
1.4	Σύνθετα Υλικά	22
1.4.1	Νανოსύνθετα	23
1.4.2	Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNT)	23
1.4.3	Νανόϊνες Άνθρακα (CNF)	24
1.4.4	Οξειδίο του γραφενίου (Graphene Oxide, GO)	26

1.5	Μηχανικές ιδιότητες υλικών	27
1.5.1	Τάση (stress)	28
1.5.2	Παραμόρφωση (strain)	28
1.5.3	Μέτρο ελαστικότητας Young (Young's modulus)	28
1.5.4	Διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης	28
1.5.5	Ερπυσμός (creep)	30
1.6	Ιξωδοελαστικά μοντέλα	32
1.6.1	Δομικά στοιχεία	33
1.6.2	Απλά μοντέλα	34
1.6.3	Απλά μοντέλα σε πειράματα ερπυσμού	36
1.6.4	Μοντέλο του Burger	37
2	Πειραματικές Τεχνικές	41
2.1	Πειράματα Εφελκυσμού	41
2.1.1	Πειραματική διάταξη	41
2.2	Πειράματα ερπυσμού	44
2.2.1	Πειραματική διάταξη	44
3	Πειραματικά Αποτελέσματα	46
3.1	Δοκίμια Μελέτης	46
3.1.1	Είδος και προέλευση υλικών	48
3.1.2	Προετοιμασία δοκιμίων	49
3.2	Πειράματα εφελκυσμού	50
3.2.1	Γραφικές παραστάσεις τάσης - παραμόρφωσης	50
3.3	Πειράματα ερπυσμού - αποφόρτισης	52
3.3.1	Διαγράμματα ερπυσμού - αποφόρτισης	52
3.3.2	Μελέτη Παραμόρφωσης	60
3.3.3	Ισόχρονες καμπύλες	61
3.4	Προσαρμογή (fitting) παραμέτρων στα πειράματα ερπυσμού	64
3.4.1	Απλή μέθοδος ελάχιστων τετραγώνων	64
3.4.2	Εναλλακτική μέθοδος	65
3.4.3	Προσαρμογή παραμέτρων μοντέλου του Burger	66
3.4.4	Σχέση παραμέτρων και περιεκτικότητας	67
3.4.5	3D Mapping παραμέτρων Burger	72

4	Συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω μελέτη	74
4.1	Συμπεράσματα	74
4.2	Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη	75
A'	Μέγιστες και ελάχιστες τιμές παραμόρφωσης	77
B'	Γραφικές παραστάσεις Burger fitting	79
B'.1	Προσαρμογή εστιασμένη στον ερπυσμό	79
B'.2	Προσαρμογή εστιασμένη στην αποφόρτιση	82
Γ'	Κώδικες	86
C.1	Burger Fit - Creep Optimized	86
C.2	Burger Fit - Recovery Optimized	92
C.3	3D Mapping	96
Δ'	Γραφικές παραστάσεις 3D Mapping	98

Περίληψη

Κύριος σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς σε ερπυσμό πολυμερών νανοσύνθετων υλικών. Ο ερπυσμός είναι μια κρίσιμη παράμετρος, αφού έντονο φαινόμενο ερπυσμού (συσσώρευση παραμόρφωσης) μπορεί να οδηγήσει ένα υλικό σε αστοχία. Έγινε συγκριτική μελέτη της αντίστασης σε ερπυσμό, για διαφορετικές κατά βάρος περιεκτικότητες σε νανοεγκλείσματα, αλλά και για συνδυασμούς νανοεγκλεισμάτων (υβριδικά νανοσύνθετα).

Τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και νανοσύνθετα αυτού, με την προσθήκη νανοεγκλεισμάτων όπως νανοσωλήνες και νανοίνες άνθρακα και οξειδίο του γραφενίου.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα εφελκυσμού και ερπυσμού και έγινε σύγκριση των υλικών. Από τα πειράματα παρατηρήσαμε ότι η προσθήκη νανοεγκλεισμάτων στο υλικό οδηγεί σε σημαντική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του.

Τέλος, μελετήσαμε διάφορα ιξωδοελαστικά μοντέλα και χρησιμοποιήσαμε το μοντέλο του Burger για να περιγράψουμε τη συμπεριφορά των υλικών. Παρουσιάζουμε τις τιμές των παραμέτρων οι οποίες προέκυψαν από την προσαρμογή του μοντέλου αυτού σε όλα μας τα υλικά.

Λέξεις κλειδιά — νανοσύνθετα, βιοδιασπώμενα, πολυμερή, PLA, CNF, CNT, GO, δοκιμές εφελκυσμού, δοκιμές ερπυσμού, μοντέλο Burger, ιξωδοελαστικά μοντέλα, προσαρμογή παραμέτρων, πολυγαλακτικό οξύ, νανοίνες άνθρακα, νανοσωλήνες άνθρακα, οξειδίο του γραφενίου

Abstract

In this dissertation we study the behaviour of polymer nanocomposites under creep conditions. Studying creep is critical as strain accumulation can lead to material failure. We compare the creep resistance of different nanocomposite materials, by varying both the weight content of the nanoparticulates and their type. We also combine them into hybrid nanocomposites and test those too.

The materials we tested were polylactic acid (PLA) and nanocomposites having PLA as their polymer matrix. The nanoparticulates we experimented with were carbon nanotubes (CNTs), carbon nanofibers (CNFs) and graphene oxide (GO).

We conducted both tensile stress experiments as well as creep-relaxation experiments. We use the data from these to compare the various materials. We saw that the nanocomposites exhibited significantly improved properties when compared to PLA alone.

Finally, we studied several viscoelastic models and used Burger's model to describe the behaviour of our materials. We fitted the model to all of them and we present the model parameters that were obtained by the fitting process.

Keywords — nanocomposites, biodegradable, polymers, PLA, CNF, CNT, GO, tensile test, creep, Burger's model, viscoelastic models, fitting, polylactic acid, carbon nanofibers, carbon nanotubes, graphene oxide

Ευχαριστίες

Θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια Δρ. Ευαγγελία Κοντού για την ανάθεση μιας τόσο ενδιαφέρουσας διπλωματικής εργασίας και για ευκαιρία που μου έδωσε να την εκπονήσω. Η αρωγή της στα πειράματα και η συνεχής καθοδήγηση της καθ' όλη την πορεία της διπλωματικής εργασίας ήταν καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία αυτής της προσπάθειας.

Επιπρόσθετα, θέλω να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Ηλία Χαρίτο, για την πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφερε στην επεξεργασία των πειραματικών μου δεδομένων, αλλά και για τις χρήσιμες του συμβουλές.

Ευχαριστίες όμως για τη στήριξη τους θέλω να εκφράσω και στους γονείς μου, αλλά και στους φίλους μου για την στήριξη που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια.

Θα ήθελα να αφιερώσω τη διπλωματική αυτή εργασία στην κ. Λευκή Λοϊζιά που μου έμαθε να αγαπώ το περιβάλλον και να ψάχνω πάντα τρόπους να το βοηθάω, και χάρη στην καθοδήγησή και στήριξή της όλα αυτά τα χρόνια κατάφερα να φτάσω μέχρι εδώ.

Κεφάλαιο 1

Θεωρητικό Υπόβαθρο

1.1 Πολυμερή

Πολυμερή: πολύ + μέρος(= τμήμα) [1]

Πολυμερή ονομάζουμε τις χημικές ενώσεις οι οποίες έχουν μεγάλα μόρια, γνωστά και ως μακρομόρια. Τα μακρομόρια αυτά σχηματίζονται από μικρότερα μόρια, όμοια μεταξύ τους, τα οποία ονομάζονται μονομερή. Η διαδικασία με την οποία σχηματίζονται ονομάζεται πολυμερισμός και κατά τη διάρκεια αυτού τα μονομερή αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν τα πολυμερή.

Υπάρχουν τόσο τεχνητά, όσο και φυσικά πολυμερή. Μερικά παραδείγματα φυσικών πολυμερών είναι:

- Ξύλο
- Μετάξι
- Οστά
- DNA
- Καουτσούκ
- Κυτταρίνη
- Άμυλο

και πολλά άλλα [2].

1.1.1 Βαθμός πολυμερισμού

Τα μονομερή τα οποία αποτελούν τα πολυμερή συγκρατούνται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Αυτά τα μονομερή σχηματίζουν τη λεγόμενη πολυμερική αλυσίδα. Το πολυμερές συγκροτείται από πολλές από αυτές τις πολυμερικές αλυσίδες οι οποίες μεταξύ τους συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου ή δυνάμεις Van der Waals [3].

Αν συμβολίσουμε ένα μονομερές με M , τότε μια πολυμερική αλυσίδα έχει αυτήν τη μορφή:



γράφουμε επίσης $[M]_{\nu}$. Ο βαθμός πολυμερισμού δεν είναι τίποτα περισσότερο από τον αριθμό ν . Εύκολα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το ν σχετίζεται ευθέως με το μοριακό βάρος του πολυμερούς και άρα επηρεάζει τόσο τις φυσικές όσο και τις μηχανικές του ιδιότητες [2].

1.1.2 Κατηγορίες και μοριακό βάρος

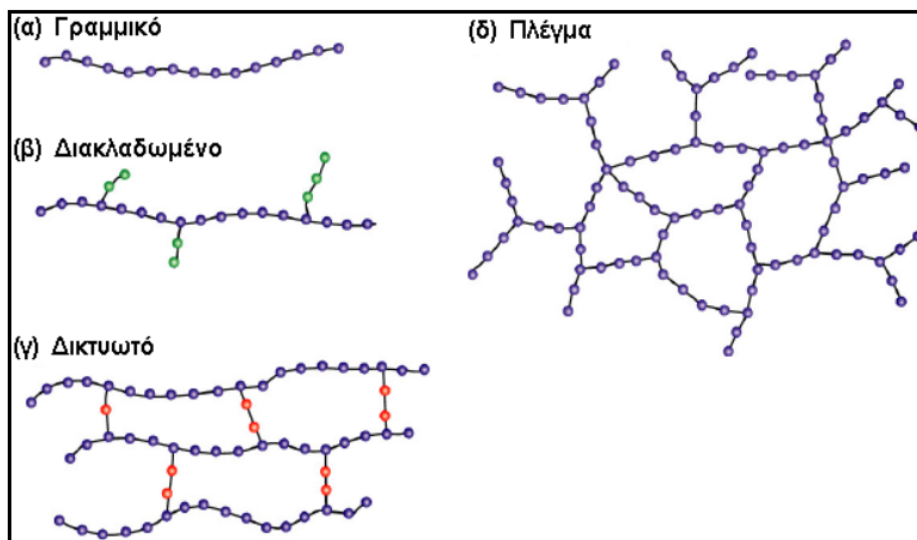
Δομή αλυσίδας

- Γραμμικά: Τα μόρια έχουν τη μορφή μιας απλής αλυσίδας, σε μια διάσταση του χώρου (πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια).
- Διακλαδωμένα: Τα μόρια έχουν τη μορφή κλαδιών δέντρου, μια βασική αλυσίδα με πλευρικές διακλαδώσεις. Αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις (συμπολυμερές αιθυλενίου-εξενίου).
- Δικτυωτά: Αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται με διασταυρούμενες συνθέσεις που σχηματίζουν πλέγμα (πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, πολυεποξυδικές ενώσεις, φορμοφαινόλη). Αναπτύσσονται σε τρεις διαστάσεις. Όταν τα άτομα των συνδέσμων είναι τα ίδια με αυτά των αλυσίδων, τότε ονομάζονται πλέγματα.

1.1.3 Είδος ατόμων

- Ομοαλυσωτά: Αλυσίδα που αποτελείται από ένα είδος ατόμων.





Σχήμα 1.1: Ταξινόμηση πολυμερών ανάλογα με το είδος της πολυμερικής αλυσίδας [2]

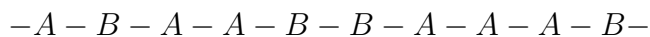
- Ετεροαλυσωτά: Αλυσίδα που αποτελείται από περισσότερα του ενός είδους ατόμων.



1.1.4 Αριθμός μονομερών

- Ομοπολυμερή (homopolymers): Τα μόρια τους έχουν ένα είδος ατομικών μονάδων.
- Συμπολυμερή (copolymers): Τα μόρια τους έχουν ένα η περισσότερα είδη ατομικών μονάδων.

- Τυχαία συμπολυμερή (random): Μικρά ομοπολυμερή τμήματα σε τυχαία διάταξη.

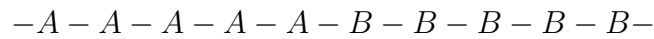


- Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating): Δύο δομικές μονάδες που εναλλάσσονται.

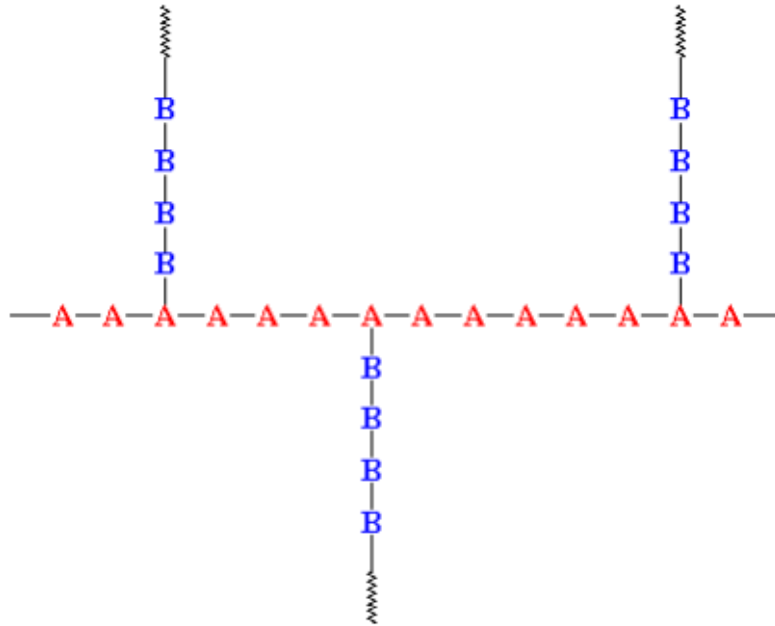


- Αδρομερή συμπολυμερή (block): Αποτελείται από μεγάλα (αδρά) ομοπολυμερή

τμήματα.



- Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή (graft): Από έναν ομοπολυμερή κορμό αναπτύσσονται άλλου είδους ομοπολυμερή τμήματα (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2: Ενοφθαλμισμένο πολυμερές

1.1.5 Θερμομηχανικές ιδιότητες

- Θερμοσκληρυνόμενα - Θερμοσταθερά: Αποτελούνται από μη γραμμικά μακρομόρια. Όταν θερμανθούν, μαλακώνουν και μπορούν να μορφοποιηθούν. Αν τύχουν περισσότερης επεξεργασίας, αποκτούν πυκνή δικτυωτή δομή και σκληραίνουν. Η διαδικασία αυτή είναι μη αντιστρεπτή. Παραδείγματα: φαινολικά πολυμερή (φαινολοπλάστες ή βακελίτες), εποξυδικές ρητίνες, αμινοπλάστες, πολυεστέρες, κ.ά.
- Ελαστομερή ή ελαστικά: Συνήθως είναι γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Είναι υπερελαστικά. Αυτό σημαίνει ότι κατά τον εφελκυσμό επιδέχονται πολύ μεγάλη επιμήκυνση. Κατά την αποφόρτιση επαναφέρονται ταχύτατα. Παραδείγματα: ελαστικό κόμμι, συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, συνθετικό πολυϊσοπρένιο, ελαστικό στυρένιο-βουταδιένιο, πολυχλωροπρένιο, σιλικόνες, κ.ά.

- **Θερμοπλαστικά:** Συνήθως αποτελούνται από γραμμικά μακρομόρια. Όταν θερμανθούν, μαλακώνουν και γίνονται ρευστά, αφού οι μοριακοί δεσμοί χαλαρώνουν. Με την απόψυξη στερεώνουν και η διαδικασία αυτή είναι αντιστρεπτή (σε αντίθεση με τα θερμοσκληρυνόμενα). Παραδείγματα: πολυαιθυλένιο (PE), χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρένιο (PS), πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), πολυαμίδια (Nylon), φθοροπολυμερή, κ.ά.

1.1.6 Προέλευση

- **Φυσικά:** Προέρχονται απευθείας από τη φύση. Παραδείγματα: μαλλί, μετάξι
- **Ημισύνθετα:** Προέρχονται από χημική επεξεργασία φυσικών προϊόντων. Παραδείγματα: εβονίτης, νιτροκυτταρίνη, rayon, cellofan. Διαχωρίζονται στις εξής ομάδες:
 - Από κυτταρίνη
 - Από πρωτεΐνες
 - Από παράγωγα σακχάρων
 - Από φυσικό ελαστικό
 - Από φυτικές ρητίνες
- **Συνθετικά:** Τα μονομερή που τα αποτελούν δε συναντώνται στη φύση (PVC, Nylon, Teflon, κ.ά.). Διακρίνονται περαιτέρω σε:
 - Μακρομόρια με ανθρακική αλυσίδα: υδρογονάνθρακες και παράγωγα αυτών, πολυβινυλαιθέρες και παράγωγα οξέων.
 - Μακρομόρια με ετεροάτομα στην αλυσίδα τους: πολυαιθέρες, πολυακετάλες, πολυεστέρες, πολυαμίδια, πολυουρεθάνες, πολυπαράγωγα του ανθρακικού οξέος και πολυσιλοξάνια.

1.1.7 Χρήση

- **Ευρείας χρήσης:** Παράγονται σε πολύ μεγάλες ποσότητες, είναι σχετικά φθηνά και βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς της καθημερινής ζωής. Παραδείγματα: PVC, ABS, πολυστυρένιο.

- **Τεχνικά:** Οι μηχανικές τους ιδιότητες είναι ανώτερες από τα πολυμερή ευρείας χρήσης. Έτσι, χρησιμοποιούνται σε πιο απαιτητικές εφαρμογές, όπως σε τμήματα μηχανών και κατασκευές (αντί μετάλλων).
- **Προηγμένα:** Παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και παραμένουν σταθερά σε αντίξοες συνθήκες (π.χ. υψηλές θερμοκρασίες). Η παραγωγή τους περιορίζεται σε μικρές ποσότητες και έχουν πολύ ειδικές εφαρμογές. Παραδείγματα: πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA).

1.1.8 Δομή ενός πολυμερούς

Οι παράγοντες που καθορίζουν τη δομή ενός πολυμερούς είναι:

- Η σύστασή του (constitution)
- Η στερεοταξική διευσθέτηση ή απεικόνιση (configuration)
- Ο σχηματισμός ή η διαμόρφωσή του (conformation)
- Ο Προσανατολισμός του (orientation)
- Η κρυσταλλικότητά του (crystallinity)

Η *χημική δομή* αποτελείται από τη σύσταση και τη στερεοταξική διευσθέτηση, ενώ η *φυσική δομή* από τη κρυσταλλικότητα και τον προσανατολισμό. Ο σχηματισμός είναι ανάμεσα στα δύο, αφού εξαρτάται από τη σύσταση και τη διευσθέτηση και καθορίζει τον προσανατολισμό και την κρυσταλλικότητα.

Αυτές οι δύο δομές είναι σημαντικές, αφού από τη μια η χημική δομή (δόμηση του κάθε μακρομορίου) επηρεάζει τη χημική δραστηριότητα και από την άλλη, η φυσική δομή (δόμηση συγκροτημάτων μορίων) επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Κατά συνέπεια, είναι προφανές, ότι κατά συνέπεια οι ιδιότητες και οι εφαρμογές του κάθε υλικού εξαρτώνται από τις δύο αυτές δομές.

Τώρα θα εξετάσουμε τους παράγοντες που έχουμε αναφέρει ξεχωριστά.

Σύσταση (constitution)

Η σύσταση ενός πολυμερούς μπορεί να εξεταστεί σε διάφορα επίπεδα:

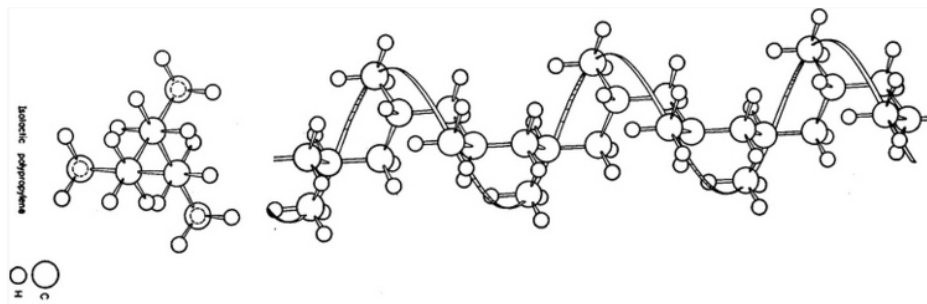
- Σύσταση της πολυμερικής αλυσίδας: τύπος και σειρά των ατόμων, δομικές μονάδες και επαναλήψεις, βαθμός πολυμερισμού.
- Σύσταση των υποκατάστατων της πολυμερικής αλυσίδας: είδος πλευρικών και ακραίων ομάδων
- Σύνδεση των αλυσίδων: διακλαδώσεις, διασταυρώσεις (τύπος και βαθμός), σχηματισμός πλέγματος

Στερεοταξική διευθέτηση ή απεικόνιση (configuration)

Με τον όρο στερεοταξική διευθέτηση εννοούμε τη διάταξη των ατόμων της πολυμερικής αλυσίδας στον χώρο, τη διευθέτηση των υποκαταστάτων γύρω από ένα ορισμένο άτομο και την αλληλουχία/διαδοχή των μικροστερεοταξικών διευθετήσεων μέσα στην αλυσίδα.

Η στερεοταξική διάταξη είναι αυτή που καθορίζει δύο είδη στερεοϊσομέρειας: την στερεοταξική κανονικότητα και την οπτική ισομέρεια. Η στερεοϊσομέρεια στα πολυμερή, όπως και στις απλές ενώσεις, οφείλεται στη διαφορετική διευθέτηση των ατόμων ή των υποκατάστατων του μακρομορίου στον χώρο. Στερεοϊσομερή είναι δύο πολυμερή με την ίδια χημική σύσταση και τον ίδιο συντακτικό τύπο αλλά διαφορετικό στερεοχημικό, ο οποίος γενικότερα είναι γνωστός ως απεικόνιση [4].

Στερεοταξική κανονικότητα / τακτικότητα (tacticity) Ορίζεται ως ο τρόπος με τον οποίο οι ομάδες της βασικής πολυμερικής αλυσίδας διατάσσονται στον χώρο. Εμφανίζεται στα ασύμμετρα άτομα άνθρακα της πολυμερικής αλυσίδας.

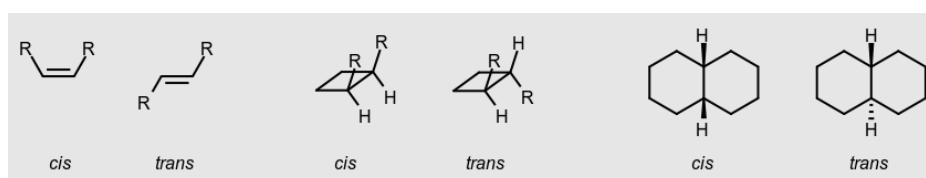


Σχήμα 1.3: Ισοτακτικό Πολυπροπυλένιο [5]

Οπτική ισομέρεια Εμφανίζεται σε ενώσεις οι οποίες έχουν τουλάχιστο ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα στο μόριο τους. Αυτό σημαίνει ότι το άτομο άνθρακα είναι ενωμένο με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες. Αυτά τα πολυμερή είναι οπτικά ενεργά, με τις οπτικές τους ιδιότητες να είναι διαφορετικές από αυτές των μονομερών τους.

Ισομέρεια cis-trans Ακόμη μία ενδεικτική μορφή στερεοϊσομέρειας.

- Cis form: Τα άτομα άνθρακα βρίσκονται στην ίδια πλευρά ενός διπλού δεσμού.
- Trans form: Τα άτομα άνθρακα εναλλάσσονται εκατέρωθεν του επιπέδου του διπλού δεσμού.



Σχήμα 1.4: Διάταξη cis-trans [6]

Σχηματισμός διαμόρφωση (conformation)

Με τον όρο *σχηματισμό* εννοούμε την προτιμώμενη θέση που παίρνουν τα άτομα κατά την περιστροφή τους γύρω από έναν απλό δεσμό στον χώρο. Βέβαια, ο απλός δεσμός πρέπει να επιτρέπει την περιστροφή αυτή (να λειτουργεί σαν άρθρωση). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι πολλαπλοί δεσμοί δεν επιτρέπουν την οποιαδήποτε περιστροφή.

Με κάθε περιστροφή γύρω από τον απλό δεσμό έχουμε ένα νέο σχηματισμό, και άρα μια νέα στερεοχημική δομή. Σε μια πολυμερική αλυσίδα έχουμε πολύ μεγάλο αριθμό τέτοιων σχηματισμών και η μορφή της αλυσίδας καθορίζεται από τη σειρά αυτών. Όπως αναμένουμε, τα μακρομόρια τείνουν να μεταβαίνουν στην κατάσταση μέγιστης εντροπίας.

Προσανατολισμός

Ο προσανατολισμός περιγράφει την προτιμώμενη διεύθυνση που ακολουθούν τα μόρια ή συγκροτήματα μορίων σε στερεά κατάσταση σε ειδικές συνθήκες διαμόρφωσης του πολυμερούς.

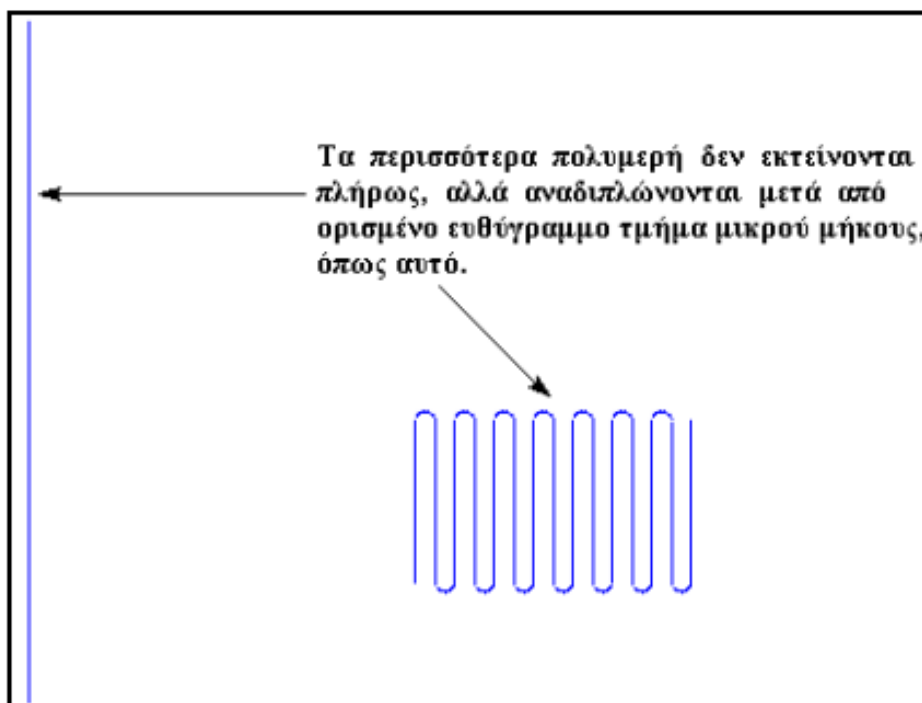
Αναφερόμαστε κυρίως στις περιπτώσεις πολυμεριών ινών, φύλλων και φιλμ. Αυτά τα υλικά, με την επίδραση μηχανικής καταπόνησης (τανυσμό), έχουν περιοχές οι οποίες προσανατολίζονται στη διεύθυνση φόρτισης.

Ο προσανατολισμός αυτός χαρακτηρίζεται από τον βαθμό προσανατολισμού. Λόγω της δυσκολίας του προσδιορισμού του όμως, στην πράξη μερικές φορές ως κριτήριο προσανατολισμού χρησιμοποιείται ο λόγος τανυσμού, που είναι ο λόγος του μήκους του δοκιμίου πριν και μετά τον τανυσμό.

Κρυσταλλικότητα

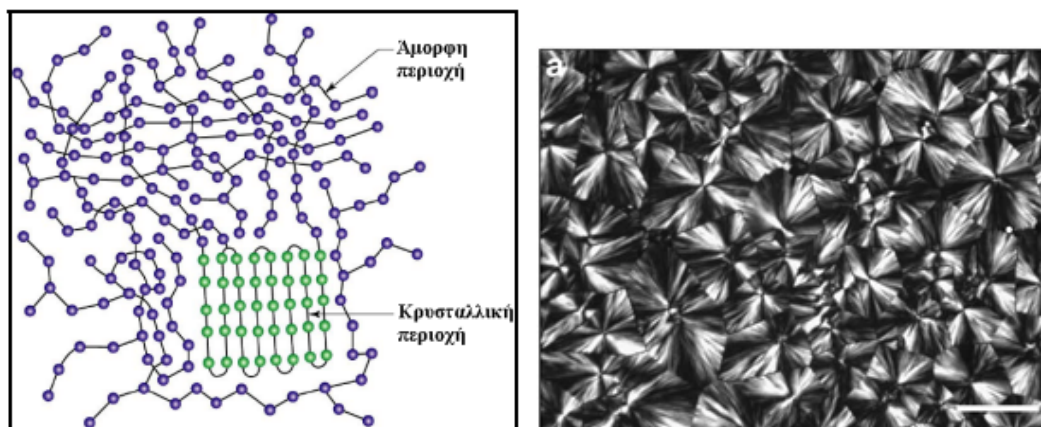
Ένα πολυμερές ονομάζεται *κρυσταλλικό* (crystalline) όταν υπάρχει υψηλός βαθμός τάξης στη διεύθυνση των μορίων του. Στην αντίθετη περίπτωση, το υλικό ονομάζεται *άμορφο* (amorphous).

Περιγράφει την προτιμώμενη διεύθυνση που ακολουθούν τα μόρια ή συγκροτήματα μορίων σε στερεά κατάσταση σε ειδικές συνθήκες διαμόρφωσης του πολυμερούς. Πρακτικά όμως, αυτό συμβαίνει σπάνια. Τα περισσότερα πολυμερή εκτείνονται σε μικρό διάστημα και στη συνέχεια αναδιπλώνονται.



Σχήμα 1.5: Πολυμερική αλυσίδα που αναδιπλώνεται [2]

Βαθμός κρυσταλλικότητας Τα πολυμερή που είναι κρυσταλλικά στην πραγματικότητα δεν είναι πλήρως κρυσταλλικά (ολοκρυσταλλικά). Αποτελούνται μεν από κρυσταλλικές περιοχές, αλλά υπάρχουν και περιοχές που είναι άμορφες. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας ορίζεται ως το ποσοστό του υλικού που είναι κρυσταλλικό, επί του συνόλου.



(α') Κρυσταλλική περιοχή σε πολυμερές [2]

(β') Κρυσταλλικό PLLA [7]

Σχήμα 1.6: Κρυσταλλικά πολυμερή

1.2 Βιοδιασπώμενα υλικά

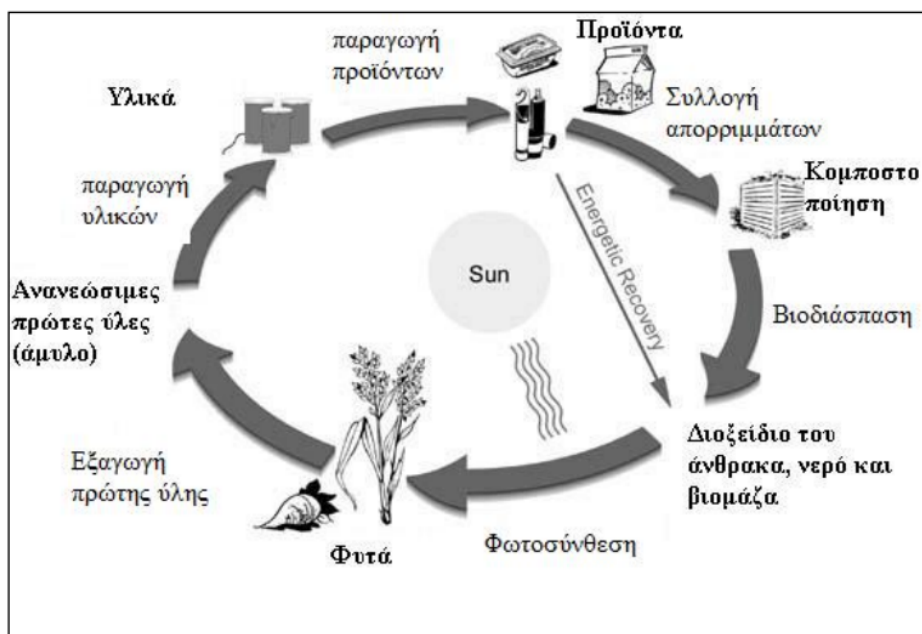
Τις τελευταίες δεκαετίες πολλά νέα υλικά έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται. Μεγάλο μέρος των υλικών αυτών ήταν και πολυμερή, τα οποία παρουσιάζουν ανώτερες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Είναι ανθεκτικά, φθηνά και αντέχουν στο χρόνο. Όπως έχουμε ήδη δει, μπορεί να είναι τόσο συνθετικά, όσο και φυσικά και οι ιδιότητές τους να ποικίλουν ανάλογα με τη χημική τους σύσταση.

Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος από την υπέρμετρη χρήση ορισμένων υλικών άρχισε να γίνεται φανερός [8], [9]. Αυτό ήταν μια από της κινητήριες δυνάμεις πίσω από τη μελέτη και την ανάπτυξη βιοδιασπώμενων ή βιοαποικοδομήσιμων υλικών. Υλικών δηλαδή, που μπορούν να διασπαστούν στο περιβάλλον σε σύντομο χρονικό διάστημα. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με πολλά συμβατικά πλαστικά, τα οποία μπορούν να παραμείνουν στη σχεδόν αρχική τους μορφή για αρκετές εκατοντάδες χρόνια. Βέβαια, όπως θα δούμε στη συνέχεια, τέτοια υλικά έχουν πολλές άλλες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα ιατρικές εφαρμογές οι οποίες απαιτούν βιοσυμβατότητα.

Σημαντικό όμως είναι και το γεγονός ότι, για να μπορέσουν τα βιοδιασπώμενα υλικά να αντικαταστήσουν τα συμβατικά, πρέπει όχι μόνο να έχουν παρόμοιες ιδιότητες και λειτουργικότητα, αλλά και πρέπει να είναι οικονομικά και εύκολα στην παραγωγή [9].

Εάν θέλουμε να επικεντρωθούμε στην επίδραση των βιοδιασπώμενων υλικών στο περιβάλλον, πρέπει να επικεντρωθούμε όχι μόνο στη συμπεριφορά τους μετά τη χρήση, αλλά και στη προέλευση και παραγωγή τους. Έχουμε αναφέρει ότι βιοδιασπώμενα υλικά μπορεί να είναι είτε φυσικά είτε συνθετικά. Μάλιστα, πολλά από τα συνθετικά υλικά μπορούν να προέρχονται από ορυκτά καύσιμα, γεγονός που τα καθιστά λιγότερο ελκυστικά.

Στην ομάδα των φυσικών βιοδιασπώμενων υλικών έχουμε υλικά τα οποία πολλές φορές προέρχονται από φυτικές πρώτες ύλες, όπως το άμυλο, αλλά και ζωικές όπως το κολλαγόνο. Σημαντικό είναι ότι αυτές οι πρώτες ύλες είναι ανανεώσιμες, χωρίς βέβαια αυτό να σημαίνει ότι η επίδραση τους στο περιβάλλον είναι απαραίτητα μικρή [10].



Σχήμα 1.7: Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων υλικών [11]

Στο Σχήμα 1.7 μπορούμε να δούμε τον κύκλο ζωής για πολλά βιοδιασπώμενα υλικά. Ξεκινώντας από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, παράγουμε προϊόντα τα οποία μετά τη χρήση τους απορρίπτονται και συγκεντρώνονται για κομποστοποίηση (αποικοδόμηση οργανικών υλών [12]). Εκεί, βιοδιασπώνται σε νερό, βιομάζα και διοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, με διάφορες βιολογικές διαδικασίες, όπως τη φωτοσύνθεση, έχουμε τη δημιουργία νέων φυτών και τη συνέχιση του κύκλου.

Δυστυχώς όμως, μερικές φορές, η βιοδιάσπαση συγχέεται με την αλλοίωση ή την απώλεια ακεραιότητας [13]. Για αυτόν τον λόγο, είναι σημαντικό να εξηγήσουμε τι εννοούμε όταν αναφερόμαστε σε βιοδιασπώμενα υλικά.

1.2.1 Ορισμός

Το 1992 οργανώθηκε μια διεθνής συνάντηση η οποία ως σκοπό είχε να φέρει κοντά ειδικούς από όλο τον κόσμο, προκειμένου να καταλήξουν σε ορισμούς, πρότυπα αλλά και δοκιμαστικές μεθοδολογίες για τα βιοδιασπώμενα υλικά [14].

Από τις αποφάσεις τους στη συνάντηση αυτή ξεχωρίζουν τα εξής κύρια σημεία:

- Για όλες τις πρακτικές εφαρμογές, ένα υλικό το οποίο κατασκευάζεται ως 'βιοδιασπώμενο' πρέπει να έχει συγκεκριμένο τρόπο απόρριψης, όπως για παράδειγμα την κομποστοποίηση.
- Ο ρυθμός αποκοιδόμισης του υλικού πρέπει να συμφωνεί με τη μέθοδο απόρριψης, έτσι ώστε η συσσώρευση του να μπορεί να είναι ελεγχόμενη.
- Τα τελικά προϊόντα της αεροβικής βιοδιάσπασης πρέπει να είναι διοξείδιο του άνθρακα, νερό και μεταλλικά στοιχεία. Τα ενδιάμεσα προϊόντα πρέπει να περιέχουν βιομάζα και χουμικές ουσίες.
- Τα υλικά πρέπει να μπορούν να βιοδιασπαστούν με ασφάλεια.

Οργανισμοί, όπως η Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης (European Committee for Standardisation), ο Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης (ISO) και η Αμερικανική American Society for Testing and Materials (ASTM), έχουν αναπτύξει διάφορα πρότυπα για τον χαρακτηρισμό τέτοιων υλικών.

1.2.2 Κατηγορίες

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή μπορούν να χωριστούν σε κατηγορίες, ανάλογα με τις πρώτες ύλες από τις οποίες προέρχονται και τη διαδικασία παραγωγής τους. Έχουμε είδη αναφερθεί σε φυσικά και συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή.

Φυσικά

Τα υλικά αυτά συντίθενται στο φυσικό περιβάλλον κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης διάφορων οργανισμών. Για εκατοντάδες χρόνια αυτά τα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί σε πάρα πολλές εφαρμογές, όπως σε υφάσματα, ίνες και ράμματα.

Λόγω της φυσικής τους προέλευσης αυτά τα φυσικά υλικά μπορούν να είναι βιοσυμβατά με τον άνθρωπο. Έτσι, βρίσκουν εφαρμογές στην ιατρική και τη φαρμακευτική. Όσον αφορά τη διάσπασή τους, αυτή μπορεί να γίνει είτε ενζυματικά, είτε μέσω υδρόλυσης [15].

Τα κυριότερα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι [16]:

- Βασισμένα σε Πολυσακχαρίδες

- Άμυλο
- Κυτταρίνη
- Χυτίνη

- Βασισμένα σε Πρωτεΐνες

- Λευκωματίνη
- Κολλαγόνο
- Ζελατίνη
- Μετάξι

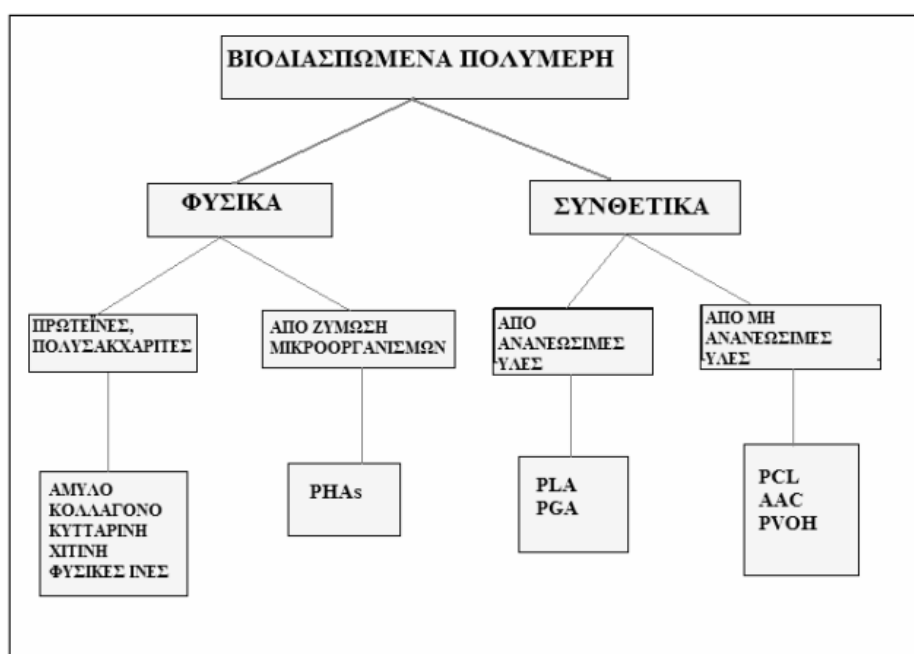
- Μικροβιακοί Πολυεστέρες

Συνθετικά

Συνθετικά ονομάζουμε τα βιοδιασπώμενα πολυμερή τα οποία δεν βρίσκονται στη φύση, αλλά παράγονται από τον άνθρωπο μέσω διαφόρων διαδικασιών. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα των υλικών αυτών είναι ότι έχουμε τη δυνατότητα να ελέγξουμε τις ιδιότητες τους. Μπορούμε επίσης να καθορίσουμε το επίπεδο παραγωγής και μερικά από αυτά να τα παράγουμε με σχετικά χαμηλό κόστος.

Σημαντικός είναι ο διαχωρισμός των συνθετικών υλικών ανάλογα με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούμε:

- **Ανανεώσιμες πρώτες ύλες:** Η επίδραση των υλικών αυτών στο περιβάλλον είναι σχετικά μικρή, αφού παράγονται από ανεξάντλητες, ‘καθαρές’ πρώτες ύλες και βιοδιασπώνται πλήρως. Παραδείγματα: PLA, PGA, PLGA.
- **Πετροχημικές πρώτες ύλες:** Αν και αυτά τα υλικά βιοδιασπώνται πλήρως, οι πρώτες τους ύλες δεν είναι ανανεώσιμες και η διαδικασία παραγωγής μπορεί να επιβαρύνει περισσότερο το περιβάλλον. Παραδείγματα: PVA, PCL, AAC [11].



Σχήμα 1.8: Κατηγορίες βιοδιασπώμενων πολυμερών [15].

1.2.3 Εφαρμογές

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή μπορούν και έχουν αντικαταστήσει τα συμβατικά υλικά σε πολλές εφαρμογές. Ίσως ο πιο σημαντικός τομέας στον οποίο αρχικά βρήκαν χρήση ήταν αυτός της ιατρικής. Παράγοντες που συνέτειναν σε αυτό ήταν τόσο οι απαιτήσεις από τα υλικά όσο και το σχετικά υψηλό κόστος.

Καθώς η δυνατότητα παραγωγής αυξανόταν, και το κόστος μειωνόταν, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς της καθημερινής μας ζωής. Ενδεικτικά, μερικές από τις εφαρμογές είναι [17]:

Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό Υπόβαθρο

- Συσκευασίες προϊόντων και τροφίμων
- Σακούλες απορριμμάτων / μεταφοράς
- Ρουχισμός και υφάσματα
- Κατασκευαστικός τομέας
- Βιομηχανία
- Δοχεία φαγητού / μαχαιροπίρουνα
- Ιατρικά εμφυτεύματα
- Χειρουργική αποκατάσταση (π.χ. ράμματα)
- Αλλά ιατρικά υλικά (π.χ. επίδεσμοι)



(α') Βιοδιασπώμενα προϊόντα στην καθημερινή ζωή



(β') Ιατρικά εμφυτεύματα [18]

Σχήμα 1.9: Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών

1.2.4 Μειονεκτήματα

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν μεν πολλές προοπτικές σε πάρα πολλούς τομείς, παρ' όλα αυτά δεν αποτελούν λύση σε όλα μας τα προβλήματα και η χρήση τους πρέπει να γίνεται προσεκτικά [10]. Οι κίνδυνοι τόσο για το περιβάλλον όσο και για την οικονομία είναι υπαρκτοί και προέρχονται από διάφορους παράγοντες.

Αρχικά είναι σημαντικό να λαμβάνουμε υπ' όψιν ότι μερικά από τα βιοδιασπώμενα πολυμερή δεν προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές. Στην περίπτωση που τα υλικά είναι προϊόντα πετροχημικών διαδικασιών πρέπει να προσέξουμε τη συμβολή της διαδικασίας παραγωγής στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επίσης, ακόμα και αν ένα υλικό προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, είναι πιθανόν άλλα παραπροϊόντα που σχετίζονται με τη διαδικασία παραγωγής να είναι βλαβερά για το περιβάλλον.

Ακόμα, δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι η διάσπαση των υλικών αυτών δε γίνεται στιγμιαία αλλά σε βάθος χρόνου. Έτσι, στην περίπτωση που καταλήξουν σε θαλάσσιους ή και χερσαίους βιότοπους μπορούν να έχουν αρνητικό αντίκτυπο στην πανίδα. Σημαντικό είναι επίσης και το γεγονός ότι ορισμένα υλικά, για παράδειγμα αυτά προέρχονται από άμυλο, μπορούν να συντελέσουν στον ευτροφισμό.

Επιπροσθέτως, πολλά από τα τρέχοντα συστήματα διαχείρισης αποβλήτων και κομποστοποίησης είναι ανεπαρκή και δεν μπορούν να διαχειριστούν μεγάλο όγκο υλικών. Έτσι, πολλές φορές τα υλικά αφήνονται να απελευθερώνουν αέρια, όπως το μεθάνιο, κατά τη διάσπασή τους. Το μεθάνιο είναι και αυτό ένα από τα αέρια που συντελεί στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Καταληκτικά, είναι πολύ σημαντικό να υπάρχει ανάλογη ενημέρωση από τους αρμόδιους φορείς, έτσι ώστε τα βιοδιασπώμενα υλικά να μην αντιμετωπίζονται ως πανάκεια, αλλά να χρησιμοποιούνται ευσυνείδητα. Μπορεί να είναι μεν ένα πολύ δυνατό όπλο στον αγώνα μας για το περιβάλλον, αλλά δεν πρέπει να οδηγούν σε υπέρμετρο εφησυχασμό.

1.3 Πολυγαλακτικό Οξύ (PLA)

Ένα από τα πιο γνωστά βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι το πολυγαλακτικό οξύ (Poly Lactic Acid, PLA). Είναι ένας βιοδιασπώμενος και βιοδραστικός θερμοπλαστικός αλειφατικός πολυεστέρας [19]. Είναι συνθετικό πολυμερές, αφού δεν απαντάται αυτούσιο στη φύση. Προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, αφού είναι παράγωγο του αμύλου. Για την παραγωγή του χρησιμοποιείται κυρίως άμυλο καλαμποκιού. Στην πραγματικότητα προέρχεται από το

γαλακτικό οξύ, το οποίο περιέχεται στο άμυλο.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ονομασία πολυγαλακτικό οξύ δε συμφωνεί με την τυπική ονοματολογία της IUPAC, αφού το PLA δεν είναι πολυοξύ, αλλά πολυεστέρας [19]. Το PLA είναι ημικρυσταλλικό ή άμορφο, μπορεί να κομποστοποιηθεί, να κρυσταλλοποιηθεί αν θερμανθεί και να ενισχυθεί. Έχει καλές μηχανικές ιδιότητες, καλή βιοσυμβατότητα και χαμηλή τοξικότητα. Παρουσιάζει ψηλή αντοχή με μεγάλο μέτρο ελαστικότητας.

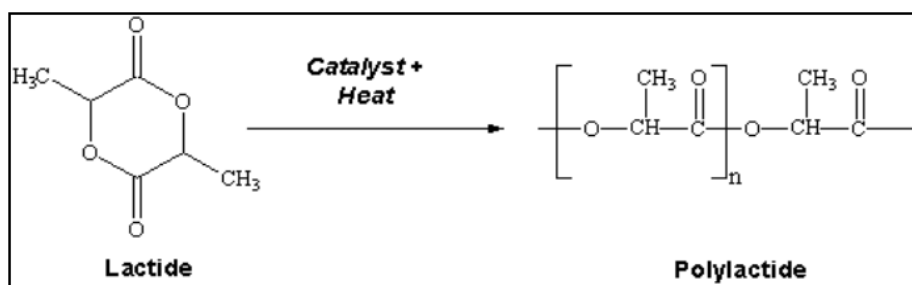
Λόγω των ιδιοτήτων αυτών, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αρκετούς τομείς όπως στην ιατρική (ιατρικά εμφυτεύματα), σε συσκευασίες τροφίμων, πλαστικές σακούλες και μπουκάλια, αλλά και πιο πρόσφατα ως πρώτη ύλη σε 3D εκτυπωτές.

Ίσως ένας από τους κύριους λόγους που κάνουν το PLA τόσο ελκυστικό είναι ότι διαθέτει χαρακτηριστικά όπως διαφάνεια παρόμοια με αυτή του PET, θερμομόνωση/ στεγανότητα, δυνατότητα εκτύπωσης με τον ήδη υπάρχοντα εξοπλισμό, κατεργασία μέσω κοινών μεθόδων μορφοποίησης (χύτευση, εκβολή και ινοποίηση) ενώ διασπάται σε διάστημα μερικών μηνών με υδρόλυση ακολουθούμενη από κομποστοποίηση [11], [20].

1.3.1 Σύνθεση και παραγωγή

Σε γενικές γραμμές για τη σύνθεση του PLA έχουμε:

1. Ζυμώσεις των σακχάρων του αμύλου παράγουν αρχικά λακτικό οξύ.
2. Διεργασίες πολυμερισμού με τις οποίες παράγεται το πολυγαλακτικό οξύ (Σχήμα 1.10).



Σχήμα 1.10: Σύνθεση του PLA

Κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού του γαλακτικού οξέος έχουμε τη δημιουργία τριών μορφών πολυγαλακτικού οξέος, οι οποίες είναι ισομερείς:

1. L-PLA

2. D-PLA

3. LD-PLA (μίγμα L-PLA και D-PLA)

Τα L-PLA και D-PLA είναι οπτικά ισομερή και είναι ημικρυσταλλικά, στερεά πολυμερή. Το L-PLA βιοδιασπάται σχετικά αργά (2 χρόνια *in vivo*) και υδρολύεται δυσκολότερα. Από την άλλη το D-PLA είναι περισσότερο υδρόφιλο και άμορφο. Τέλος το LD-PLA, το οποίο είναι επίσης άμορφο, διασπάται πιο γρήγορα. Για το λόγο αυτό κάποτε χρησιμοποιείται για τη μεταφορά φαρμάκων στον οργανισμό [11], [21].

Σε βιομηχανική κλίμακα το PLA παράγεται μέσω ζυμώσεων των σακχάρων του αμύλου. Αξιοσημείωτο είναι ότι για την παραγωγή 1 kg PLA χρειάζονται περίπου 2.5 kg καλαμποκιού.

1.3.2 Βιοδιάσπαση - κύκλος ζωής

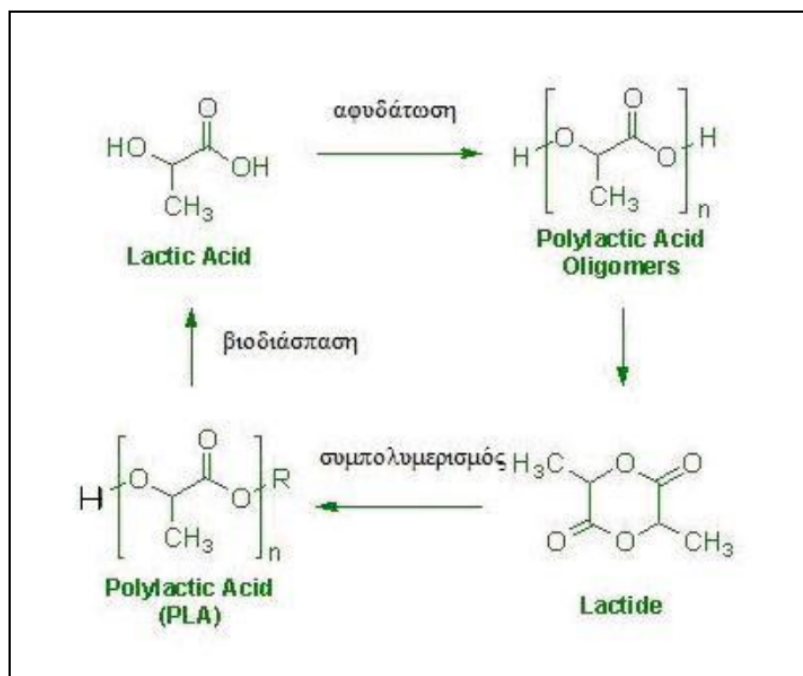
Το πολυγαλακτικό οξύ είναι δυνατό να διασπαστεί τόσο σε ζωντανούς οργανισμούς (*in vivo*) όσο και στο περιβάλλον. Στο περιβάλλον αρχικά η μονάδα εστέρα υδρολύεται, και στη συνέχεια με τη βοήθεια μικροοργανισμών έχουμε κομποστοποίηση για τη διάσπασή του σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Σε θερμοκρασία ψηλότερη των 60 °C η διάσπαση διαρκεί δύο με τρεις μήνες [22].

Γενικά, ο ρυθμός διάσπασης εξαρτάται από το μέγεθος της αλυσίδας του πολυμερούς αλλά και τις φυσικές του διαστάσεις. Σε υγρό περιβάλλον, με τη βοήθεια μικροοργανισμών, διασπάται σε περίοδο από έξι μήνες, μέχρι και πέντε χρόνια. *In vivo* η διάσπαση του είναι πιο αργή, αφού όπως έχουμε αναφέρει είναι υδρόφοβο. Ο κύκλος ζωής του PLA συνοψίζεται στο Σχήμα 1.11.

Τέλος, στο Σχήμα 1.12 φαίνεται το σύμβολο που υπάρχει στα προϊόντα που περιέχουν PLA. Το σύμβολο αυτό συναντάται σε αρκετά προϊόντα (ακρυλικό, nylon, πολυκαρβονικό κ.ά.), αφού συμβολίζει την κατηγορία ‘Άλλα’ (other).

1.3.3 Ιδιότητες

Το πολυγαλακτικό οξύ μπορεί να έχει είτε εντελώς άμορφη μορφή, είτε να παρουσιάζει κρυσταλλικότητα μέχρι και 50%. Μερικοί από τους λόγους που το καθιστούν ιδιαίτερα δημοφιλές είναι η διαύγεια και η στιλπνότητά του. Οι ακριβείς ιδιότητές του εξαρτώνται από την οπτική του καθαρότητα η οποία επηρεάζει τον βαθμό κρυσταλλικότητας, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, τη θερμοκρασία τήξης, καθώς επίσης και την πυκνότητά



Σχήμα 1.11: Κύκλος ζωής του PLA [11]



Σχήμα 1.12: Σύμβολο σε προϊόντα που περιέχουν PLA

του. Η σχέση των ιδιοτήτων αυτών με τη μορφή του PLA παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.1. Έχει υδρόφοβη συμπεριφορά και παρουσιάζει στεγανότητα στο νερό και τις λιπαρές ουσίες. Λόγω της μικρής του πυκνότητας, το βάρος των προϊόντων από PLA παραμένει σχετικά χαμηλό.

%L	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/\text{J g}^{-1}$	Πυκνότητα/ g cm^{-3}
100	60	184		
98	61.5	176.2	56.4	1.2577
92.2	60.3	158.5	35.8	1.2601
87.5	58	ND	ND	
80	57.5	ND	ND	1.2614
45	49.2	ND	ND	1.2651

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες PLA για διαφορετικές καθαρότητες (ND: Άμορφο) [14]

Μηχανικές Ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες του PLA εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από την κρυσταλλικότητά του και το μοριακό του βάρος. Γενικά, το μέτρο ελαστικότητας του παρουσιάζεται μεταξύ 2 και 4 GPa, το όριο διαρροής μεταξύ 53 και 70 MPa, ενώ η αντοχή του (σε εφελκυσμό) μεταξύ 44 και 66 MPa [23]. Οι ιδιότητες διαφορετικών μορφών PLA φαίνονται στους Πίνακες 1.2 και 1.3. Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και ο Πίνακας 1.4, στον οποίο συγκρίνονται οι θερμομηχανικές ιδιότητες του PLA με άλλα πολυμερή υλικά.

	Μη προσ/σμένο PLA	Προσ/σμένο PLA
Αντοχή σε εφελκυσμό/MPa	47.6-53.1	47.6-166
Τάση διαρροής/MPa	45.5-61.4	
Μέτρο ελαστικότητας/GPa	3.45-4.00	3.89-4.14
Παραμόρφωση θραύσης/%	3.1-5.8	15-160

Πίνακας 1.2: Μηχανικές ιδιότητες προσανατολισμένου και μη PLA [15]

	L-PLA	Annealed L-PLA	D,L-PLA
Αντοχή σε εφελκυσμό/MPa	59	66	44
Τάση διαρροής/MPa	70	70	53
Μέτρο ελαστικότητας/GPa	3.75	4.15	3.9
Παραμόρφωση θραύσης/%	7	4	5.4

Πίνακας 1.3: Μηχανικές L-PLA, D,L-PLA [15]

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

Πίνακας 1.4: Σύγκριση PLA με άλλα πολυμερή υλικά [24]

1.3.4 Εφαρμογές

Στο παρελθόν, οι εφαρμογές του PLA περιορίζονταν κυρίως στον τομέα της ιατρικής. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια βλέπουμε όλο και περισσότερες εφαρμογές, σε όλο και περισσότερους τομείς της καθημερινής ζωής. Συνοπτικά, μερικές από τις εφαρμογές του PLA είναι:

- Στην ιατρική:
 - Μεταφορά φαρμάκων στον οργανισμό
 - Ράμματα
 - Stents (αγγειοπλαστική)
- Συσκευασίες τροφίμων και μεμβράνες
- Υφάσματα
- Σακούλες απορριμμάτων και καθημερινής χρήσης
- Συσκευασίες φαγητού και μαχαιροπίρουνα
- Εφαρμογές στη γεωργία
- Μόνωση καλωδίων
- Οικοδομικά υλικά (κάποτε ως υποκατάστατο του PVC)
- Κύριο υλικό που χρησιμοποιούν οι εκτυπωτές 3D

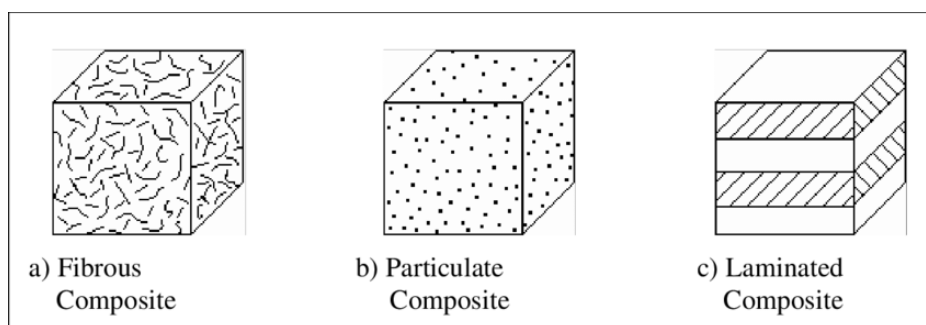
1.4 Σύνθετα Υλικά

Σύνθετο (composite) ονομάζεται ένα υλικό το οποίο αποτελείται από δύο ή και περισσότερα, υλικά ή φάσεις. Μάλιστα, τα σύνθετα υλικά έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τα συνθετικά τους, τα οποία και αυτά έχουν διαφορετικές ιδιότητες μεταξύ τους. Κάθε ομογενές τμήμα ενός σύνθετου υλικού ονομάζεται φάση του υλικού. Φάσεις οι οποίες είναι συνεχείς ονομάζονται μήτρες, ενώ οι ασυνεχείς φάσεις ονομάζονται εγκλείσματα.

Οι λόγοι που έχουν μελετηθεί και αναπτυχθεί τα σύνθετα υλικά είναι πολυπληθείς. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι ότι παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες από τα υλικά

που τα αποτελούν. Για παράδειγμα μπορεί να είναι λιγότερο εύκαμπτα, να έχουν υψηλότερη σκληρότητα, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και φυσική ή χημική σταθερότητα.

Συνήθως, τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται είτε βάσει του είδους της μήτρας, είτε βάσει του είδους των εγκλεισμάτων. Για παράδειγμα, έχουμε υλικά με μήτρα πολυμερική, μεταλλική, κεραμική κ.ά. Η ταξινόμηση βάσει των εγκλεισμάτων γίνεται συνήθως σε κοκκώδη, ινώδη και στρωματικά (Σχήμα 1.13).



Σχήμα 1.13: Ταξινόμηση σύνθετων υλικών βάσει εγκλεισμάτων [25]

1.4.1 Νανοσύνθετα

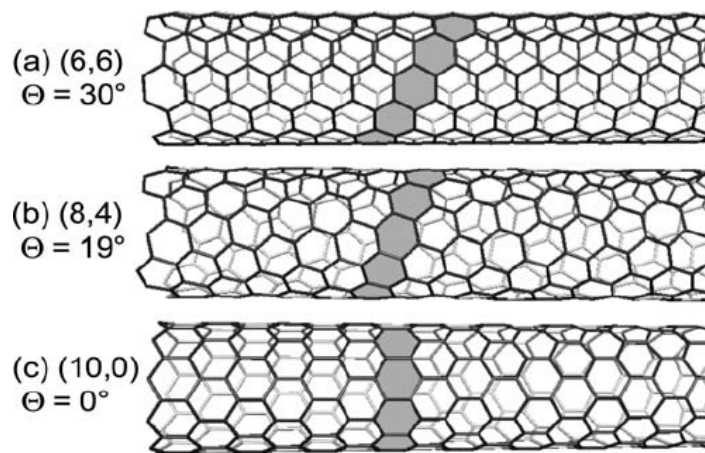
Σύνθετα υλικά στα οποία το μέγεθος των εγκλεισμάτων είναι της τάξης του νανομέτρου ονομάζονται νανοσύνθετα ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Το πολύ μικρό μέγεθος των εγκλεισμάτων μπορεί να βελτιώσει ακόμη περισσότερο τις ιδιότητες ενός υλικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η προσθήκη νανოსωλήνων άνθρακα σε υλικά πολυμερικής μήτρας. Η προσθήκη αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση πολλών φυσικών ιδιοτήτων του υλικού, όπως της ακαμψίας [26]. Στην παρούσα εργασία θα μελετήσουμε νανοσύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα (PLA) και διάφορα εγκλείσματα: Νανοϊνες άνθρακα (CNFs), νανοςωλήνες άνθρακα (CNTs) και οξείδιο του γραφενίου (GO).

1.4.2 Νανοςωλήνες Άνθρακα (CNT)

Οι νανοςωλήνες άνθρακα είναι ουσιαστικά ένα γραφιτικό επίπεδο τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου [27]. Το κυλινδρικό αυτό τμήμα αποτελείται από ένα εξαγωνικό πλέγμα. Η ακριβής μοριακή δομή των νανοςωλήνων άνθρακα καθορίζει και τις τελικές ιδιότητες του υλικού.

Με βάση τη λεγόμενη γωνία χειρομορφίας (θ , Σχήμα 1.14), μπορούμε να ξεχωρίσουμε τρεις μορφές νανοσωλήνων άνθρακα:

1. $\theta = 0^\circ$: zig-zag
2. $\theta = 30^\circ$: armchair
3. $\theta \neq 0^\circ \wedge \theta \neq 30^\circ$: chiral



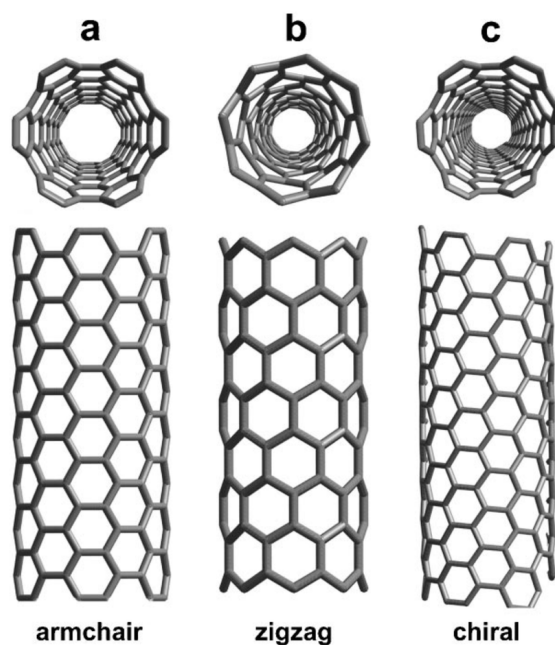
Σχήμα 1.14: Η γωνία θ στους νανοσωλήνες άνθρακα [28]

Μηχανικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, αν και έχουν μικρότερη πυκνότητα από πολλά μέταλλα, παρουσιάζουν υψηλή αντοχή ($\sim 100 - 130$ GPa) και μεγάλο μέτρο ελαστικότητας (~ 1 TPa) [30]. Ενδεικτική σύγκριση των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα φαίνεται στον Πίνακα 1.5.

1.4.3 Νανοίνες Άνθρακα (CNF)

Οι νανοίνες άνθρακα αντιπροσωπεύουν μια αξιοσημείωτη κατηγορία δομών άνθρακα και σχετίζονται στενά με τους νανοσωλήνες άνθρακα, όσο αφορά τη δομή αλλά και τις ιδιότητές τους [31]. Η πιο συνηθής μορφή τους είναι κυλινδρική και απεικονίζεται στο Σχήμα 1.16. Ονομάζεται δομή ‘ψαροκόκαλο’ ή δομή ‘κολλημένες κούπες’. Τα τοιχώματά της αποτελούνται από γραφιτικά πλέγματα υπό γωνία.



Σχήμα 1.15: Μορφές νανοσωλήνων άνθρακα [29]

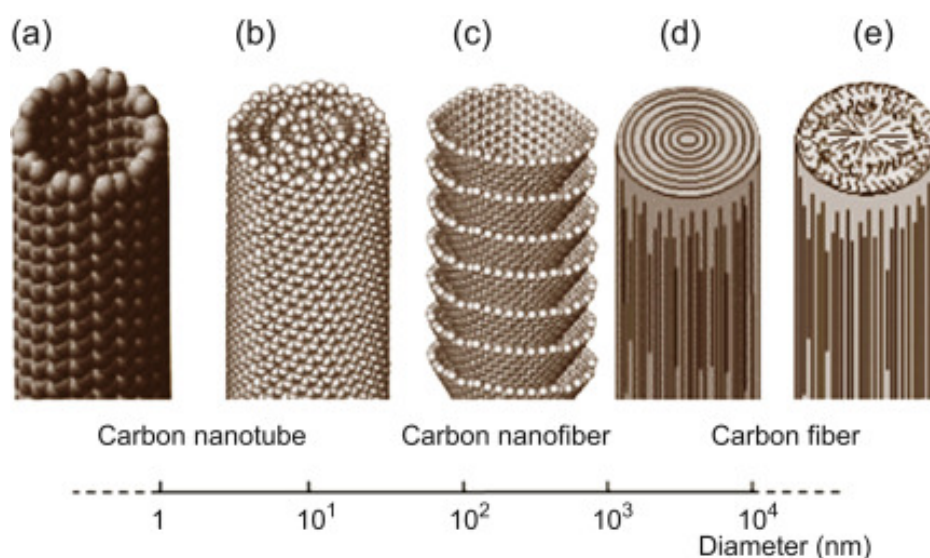
Υλικό	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Παραμόρφωση θραύσης (%)	Εφελκυστική αντοχή (GPa)	Πυκνότητα (g/cm)
SWCNT	1210	4	65.0	1.4
MWCNT	1260	1.5	65.0	1.8
1να άνθρακα	152	1.2	2.1	1.6
Τιτάνιο	103	15	0.9	4.5
Αλουμίνιο (2024)	69	16	0.5	2.7
Χάλυβας (1050)	207	9	0.8	7.8

Πίνακας 1.5: Σύγκριση ιδιοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα [30]

Οι νανοίνες μπορούν να δημιουργηθούν από διάφορες πηγές άνθρακα, η καθεμία από τις οποίες προκαλεί διαφορετική μορφολογία στη διατομή των παραγομένων ινών. Ο προτιμητέος προσανατολισμός των γραφιτικών επιπέδων είναι ο παράλληλος στον άξονα της ίνας, διότι έτσι μπορούμε να μεγιστοποιήσουμε τη μηχανική της αντοχή. Παρασκευάζονται συνήθως από μια καταλυτική διαδικασία βασισμένη σε νανოსωματίδια (διαμέτρου ~ 10 nm) τα οποία έχουν υπερκορεστεί με άνθρακα από την πυρόλυση ενός υδρογονάνθρακα περίπου στους 1050 °C.

Μηχανικές Ιδιότητες

Η διάμετρος των νανοϊνών άνθρακα συνήθως κυμαίνεται από 10 έως 100 nm [32]. Αξιοσημείωτο είναι ότι η αντοχή τους μπορεί να φτάσει τα 8.7 GPa, ενώ το μέτρο ελαστικότητας τους τα 600 GPa [33].



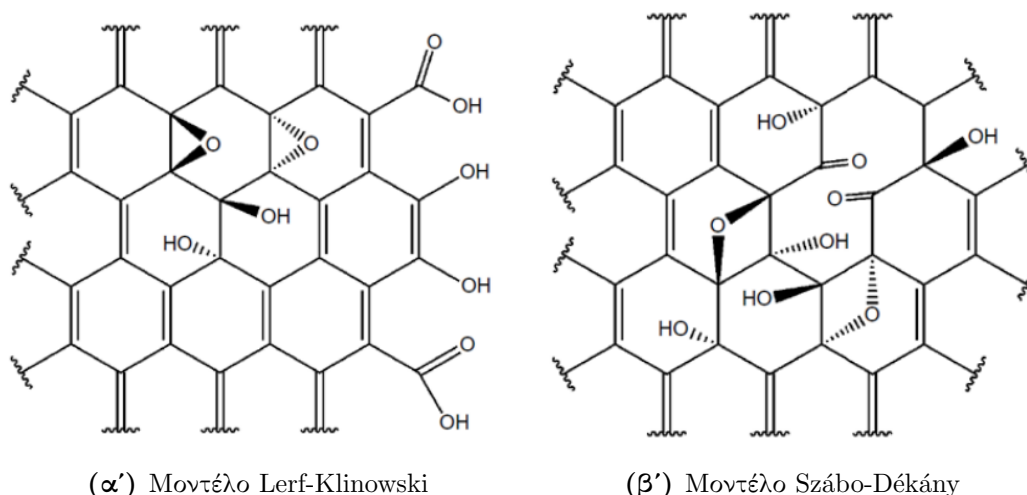
Σχήμα 1.16: Νανοίνες άνθρακα και σύγκριση με άλλες μορφές [34]

1.4.4 Οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide, GO)

Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα 2-D υλικό το οποίο προέρχεται από την εισαγωγή διάφορων λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια του γραφενίου. Αυτές οι ομάδες αλλάζουν τις ιδιότητες του υλικού, λόγω της αλλαγής της υβριδισμένης κατάστασης του (από sp^2 σε sp^3) [35], [36]. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι σε αντίθεση με το γραφένιο, το οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζει υψηλή υδροφιλικότητα. Σημαντικό είναι επίσης το

γεγονός ότι η παραγωγή του οξειδίου του γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες είναι σχετικά εύκολη [37].

Αν και η ακριβής χημική δομή του οξειδίου το γραφενίου είναι διφορούμενη, δύο μοντέλα έχουν επικρατήσει, αυτό των Lerf-Klinowski [38] και αυτό των Szábo-Dékány [39].



Σχήμα 1.17: Χημική δομή οξειδίου του γραφενίου [35]

Μηχανικές ιδιότητες

Λόγω της ύπαρξης των ομάδων οξυγόνου οι μηχανικές ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου είναι υποδεέστερες από αυτές του απλού γραφενίου. Παρ' όλα αυτά, λόγω της ευκολίας στην παραγωγή του είναι υποψήφιο για χρήση ως ενισχυτικό σε σύνθετα υλικά.

Το μέτρο ελαστικότητας του κυμαίνεται συνήθως από 6 ως 42 GPa. Ωστόσο, όταν το πάχος του είναι πολύ μικρό, το μέτρο ελαστικότητας μπορεί να φτάσει και να ξεπεράσει τα 200 GPa [40]. Από την άλλη, η αντοχή του φαίνεται να είναι σχετικά χαμηλή, φτάνοντας περίπου τα 120 MPa [41].

1.5 Μηχανικές ιδιότητες υλικών

Για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε αυτά που θα εξετάσουμε στο πειραματικό μέρος θα εξετάσουμε πρώτα μερικές από τις βασικές έννοιες της πειραματικής μελέτης της αντοχής των υλικών.

1.5.1 Τάση (stress)

Μία από τις έννοιες που συναντούμε πιο συχνά είναι αυτή της τάσης (stress). Η τάση, η οποία συμβολίζεται με σ , ορίζεται από τη δύναμη που ασκείται σε ένα φορτίο (F) και τη διατομή του (A). Έχουμε:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

με μονάδα μέτρησης στο SI τα Pascal (Pa) [42].

1.5.2 Παραμόρφωση (strain)

Μία άλλη χρήσιμη έννοια είναι αυτή της παραμόρφωσης (ε). Δεν είναι τίποτα άλλο από τη μεταβολή στο μήκος του δοκιμίου (Δl) σε σχέση με το αρχικό μήκος l_0 . Έχουμε:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1.2)$$

Όπως βλέπουμε η παραμόρφωση δεν έχει μονάδες μέτρησης. Πολλές φορές εκφράζεται ως ποσοστό % [42].

1.5.3 Μέτρο ελαστικότητας Young (Young's modulus)

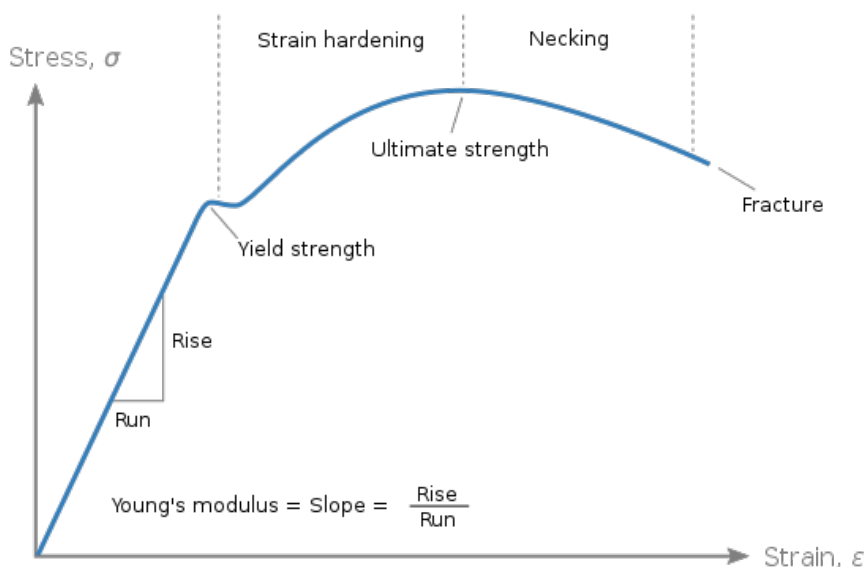
Το μέτρο ελαστικότητας Young (E) εκφράζει την παραμόρφωση ενός μονοδιάστατου σώματος. Το μέτρο ελαστικότητας Young ισούται με την τάση που εφαρμόζεται στο σώμα και το παραμορφώνει κατά μήκος προς την μεταβολή του μήκους του [43]:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.3)$$

1.5.4 Διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης

Ένα από τα εργαλεία που έχουμε για την εξαγωγή πληροφοριών από πειράματα εφελκυσμού είναι το διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης. Από τα διαγράμματα αυτά μπορούμε να εξαγάγουμε πολλές πληροφορίες για τις μηχανικές ιδιότητες ενός δοκιμίου. Ένα τυπικό διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης φαίνεται στο Σχήμα 1.18.

Μελετώντας το σχήμα μπορούμε να διακρίνουμε συγκεκριμένες περιοχές, τις οποίες και θα αναλύσουμε πιο κάτω [46].



Σχήμα 1.18: Τυπικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης [44], [45]

Γραμμική ελαστική περιοχή

Αυτή είναι η πρώτη περιοχή, στην οποία η παραμόρφωση αυξάνεται γραμμικά με την τάση. Ένα υλικό που βρίσκεται στην περιοχή αυτή παρουσιάζει ελαστική παραμόρφωση, υπακούει δηλαδή στο νόμο του Hooke. Το μέτρο ελαστικότητας του Young το οποίο αναφέραμε πιο πριν είναι ακριβώς η κλίσης της ευθείας στην ελαστική περιοχή.

Μη γραμμική ελαστική περιοχή

Στη περιοχή αυτή η γραμμή αρχίζει να μετατρέπεται από ευθεία σε καμπύλη. Η περιοχή αυτή συνεχίζει μέχρι και το μέγιστο της καμπύλης, το οποίο ονομάζεται σημείο διαρροής (Yield point, Ultimate strength).

Πλαστική περιοχή

Στη συνέχεια φτάνουμε στην πλαστική περιοχή. Σε αυτήν την περιοχή βλέπουμε ότι η τάση παραμένει σχεδόν σταθερή, αλλά έχουμε έντονη παραμόρφωση. Με τη συνέχεια της παραμόρφωσης φτάνουμε τελικά στο σημείο θραύσης. Η τάση στο σημείο θραύσης ονομάζεται τάση θραύσης και η παραμόρφωση ονομάζεται παραμόρφωση θραύσης.

1.5.5 Ερπυσμός (creep)

Κατά τον ερπυσμό ασκείται σε ένα δοκίμιο μία σταθερή τάση και μελετάται η μεταβολή της παραμόρφωσης με τον χρόνο [47]. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του εφελκυσμού, μία δοκός αρχικού μήκους L_0 , κρεμάται κατακόρυφα, συγκρατούμενη σταθερά από το πάνω άκρο του. Στο κάτω άκρο έχουμε σταθερό βάρος F και παρατηρούμε το μήκος L της δοκού (Σχήμα 1.19).

Μπορούμε να σχηματίσουμε την καμπύλη του ερπυσμού, η οποία είναι η καμπύλη της παραμόρφωσης

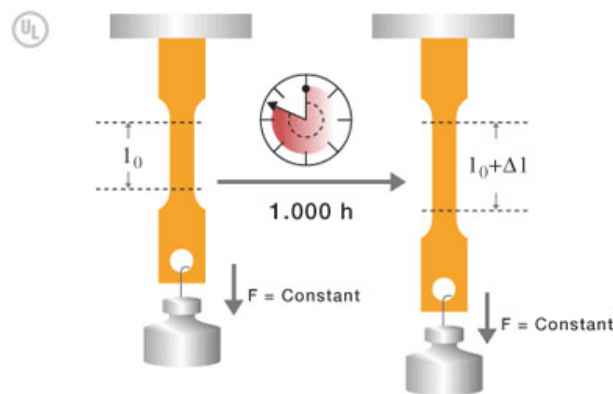
$$\varepsilon(t) = \frac{L - L_0}{L_0}$$

σε σχέση με τον χρόνο t . Στην πράξη, τις περισσότερες φορές έχουμε γραφικές παραστάσεις του λόγου

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \quad (1.4)$$

ως προς τον χρόνο. Ο λόγος αυτός ονομάζεται ενδοτικότητα (compliance). Ξέρουμε επίσης ότι για πολλά πλαστικά και για σχετικά χαμηλά φορτία η ενδοτικότητα είναι ανεξάρτητη της επιβαλλόμενης τάσης και έχουμε μια μοναδική καμπύλη της ενδοτικότητας ως προς το χρόνο [47]. Παρ' όλα αυτά, όταν το φορτίο αυξάνεται πολύ η ενδοτικότητα εξαρτάται και αυτή από το φορτίο.

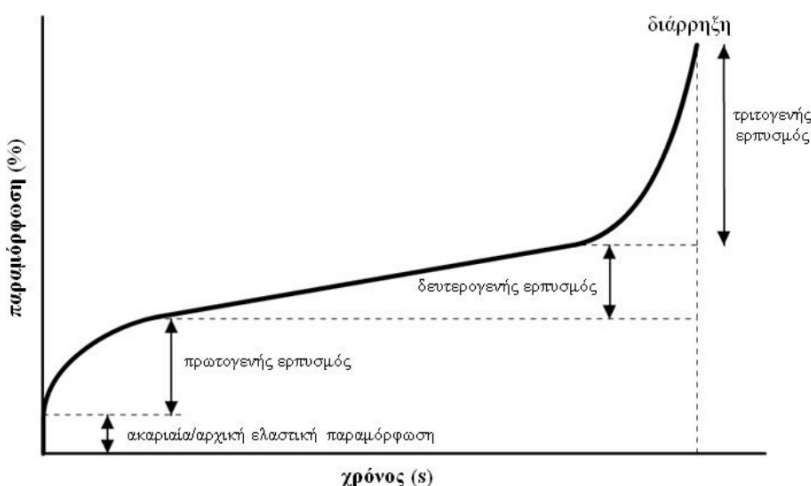
Είναι σημαντικό να παρατηρήσουμε ότι ένα υλικό, το οποίο παρουσιάζει μεγάλο ερπυσμός δεν είναι κατάλληλο για εφαρμογές οι οποίες απαιτούν (διαστατική) σταθερότητα. Ακόμα και όταν έχουμε μικρό ερπυσμό, η εκτίμηση και μελέτη του είναι απαραίτητη για την επιλογή και τον σχεδιασμό των υλικών.



Σχήμα 1.19: Πειραματική μελέτη ερπυσμού [48]

Γραφική παράσταση ερπυσμού

Στο Σχήμα 1.20 μπορούμε να δούμε μία τυπική καμπύλη ερπυσμού. Όπως και η καμπύλη τάσης παραμόρφωσης, έτσι και η καμπύλη του ερπυσμού μπορεί να χωριστεί σε επιμέρους τμήματα.



Σχήμα 1.20: Τυπική καμπύλη ερπυσμού [49]

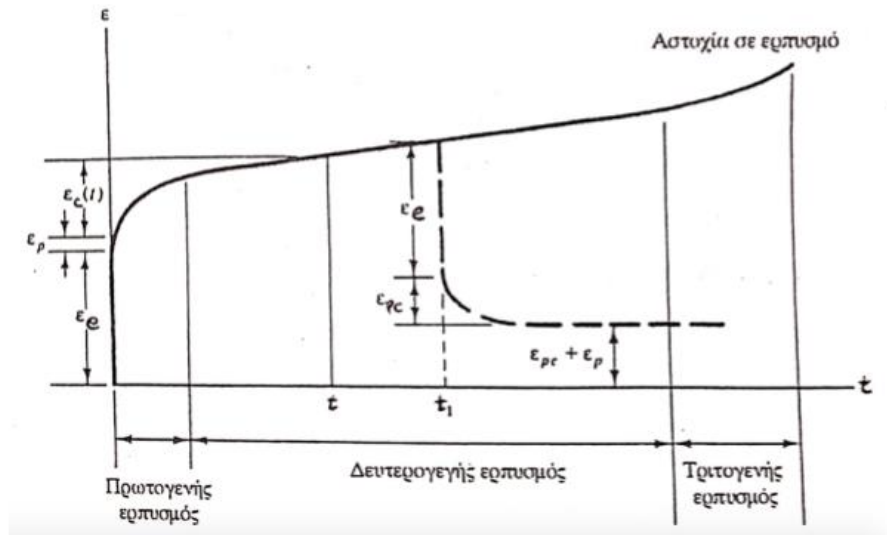
Αυτά είναι τα εξής [50]:

- **Αρχική ελαστική απόκριση:** Με τη στιγμιαία δράση του φορτίου έχουμε μια ακαριαία ελαστική παραμόρφωση, έστω ε_e .
- **Πρωτογενής ερπυσμός:** Στην περιοχή αυτή έχουμε μια συνεχή μείωση του ρυθμού της παραμόρφωσης. Όταν η συνολική παραμόρφωση είναι μεγάλη (πείραμα μεγάλης χρονικής διάρκειας), η συνολική συνεισφορά της περιοχής αυτής στην παραμόρφωση θεωρείται αμελητέα.
- **Δευτερογενής ερπυσμός:** Ο ρυθμός του ερπυσμού στην περιοχή αυτή παραμένει σχεδόν σταθερός (γραμμική σχέση ε και t).
- **Τριτογενής ερπυσμός:** Κατά τον τριτογενή ερπυσμό ο ρυθμός του ερπυσμού αυξάνεται μέχρις ότου έχουμε αστοχία του υλικού.

Έχουμε ότι:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_e + \varepsilon_p + \varepsilon_c(t) \quad (1.5)$$

Το ϵ_p είναι και αυτό μέρος της στιγμιαίας παραμόρφωσης και μπορούμε να το δούμε στο Σχήμα 1.21. Εκφράζει δε την πλαστική παραμόρφωση του υλικού. Τέλος, $\epsilon_c(t)$ είναι η ολική παραμόρφωση λόγω του πρωτογενούς και δευτερογενούς ερπυσμού (σε χρόνο t).



Σχήμα 1.21: Καμπύλη ερπυσμού με σημειώσεις [50]

Αξίζει να σημειώσουμε ότι για τα πειράματα ερπυσμού τα αποτελέσματα εξαρτώνται και από τη θερμοκρασία.

Ανάκτηση ερπυσμού (Creep Recovery)

Αν τώρα αφαιρέσουμε το φορτίο σε χρόνο t_1 τότε ανακτούμε όλη την ελαστική παραμόρφωση στιγμιαία (Σχήμα 1.21). Στη συνέχεια, έχουμε ότι η παραμόρφωση αποτελείται από την παραμόρφωση που μπορεί να ανακτηθεί ϵ_{rc} και αυτήν που δεν μπορεί ϵ_{pc} [50].

1.6 Ιξωδοελαστικά μοντέλα

Υπάρχουν διάφορα ιξωδοελαστικά μοντέλα τα οποία χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν ένα υλικό. Για να μπορέσουμε να μελετήσουμε μερικά από αυτά, θα ασχοληθούμε πρώτα με τα βασικά τους δομικά στοιχεία.

1.6.1 Δομικά στοιχεία

Τα μοντέλα με τα οποία θα ασχοληθούμε αποτελούνται από δύο βασικά δομικά στοιχεία τα οποία περιγράφονται πιο κάτω.

Ελατήριο

Όταν εφαρμόζουμε μια δύναμη F , το μήκος του ελατηρίου αυξάνεται κατά μία ποσότητα Δx (Σχήμα 1.22α'). Όταν η δύναμη αφαιρεθεί, τότε το ελατήριο επιστρέφει στην αρχική του θέση. Ένα τέτοιο ελατήριο ακολουθεί το νόμο του Hooke [51], δηλαδή:

$$\exists k : F = k\Delta x \quad (1.6)$$

Ισοδύναμα, μπορούμε να πούμε ότι:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1.7)$$

όπου E είναι το μέτρο ελαστικότητας του Young.

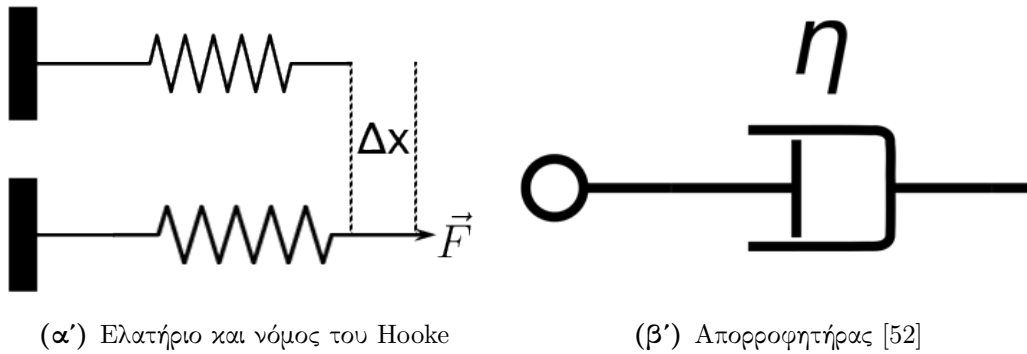
Απορροφητήρας

Θεωρούμε τώρα έναν απορροφητήρα όπως αυτός φαίνεται στο Σχήμα 1.22β'. Φυσικά ο απορροφητήρας αυτός μπορεί να αποτελείται από ένα έμβολο μέσα σε έναν κύλινδρο ο οποίος είναι γεμάτος με ένα νευτώνειο ιξώδες υγρό [50]. Για να μετακινηθεί το έμβολο χρειάζεται μια δύναμη F . Όσο μεγαλύτερη είναι η F τόσο γρηγορότερα κινείται το έμβολο. Έχουμε ότι:

$$F = k \frac{dx}{dt} \quad (1.8)$$

και ισοδύναμα:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (1.9)$$



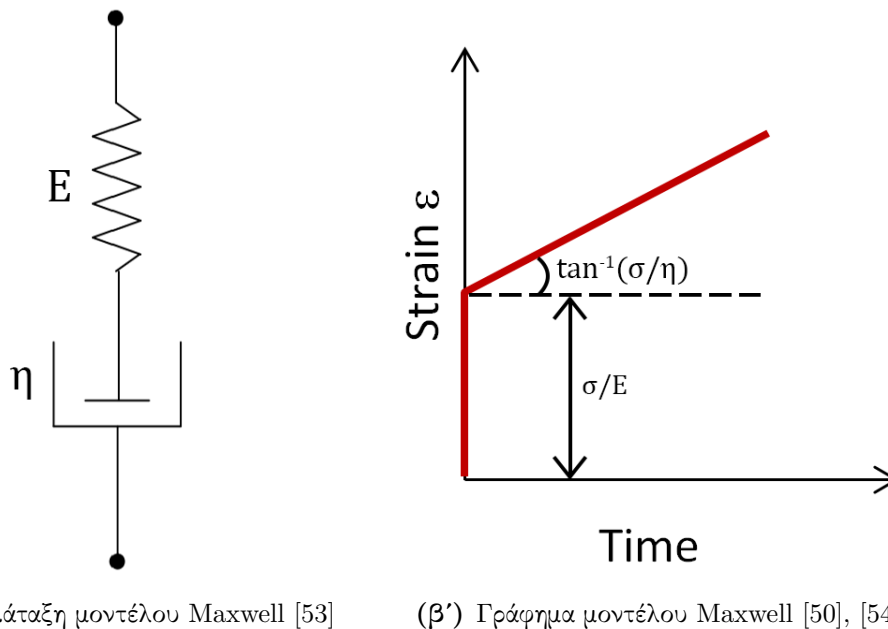
Σχήμα 1.22: Βασικά στοιχεία ιξωδοελαστικών μοντέλων.

1.6.2 Απλά μοντέλα

Χρησιμοποιώντας ελατήρια και απορροφητήρες μπορούμε να ‘χτίσουμε’ δύο απλά μοντέλα:

Μοντέλο του Maxwell

Ένα ελατήριο και ένας απορροφητήρας (έμβολο) σε σειρά (Σχήμα 1.23α’).



Σχήμα 1.23: Το μοντέλο του Maxwell

Αφού το ελατήριο (s) και ο απορροφητήρας (d) είναι ενωμένα σε σειρά, πρέπει να ισχύουν οι σχέσεις:

$$\sigma = \sigma_d = \sigma_s \quad (1.10)$$

και

$$\varepsilon = \varepsilon_d + \varepsilon_s \quad (1.11)$$

Επίσης, για το ελατήριο έχουμε:

$$\sigma_s = \varepsilon_s E \quad (1.12)$$

Ενώ για τον απορροφητήρα:

$$\varepsilon_d = \frac{\sigma_d}{\eta} \quad (1.13)$$

Αν τώρα παραγωγίσουμε την Εξίσωση 1.11 ως προς τον χρόνο, προκύπτει:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_d + \dot{\varepsilon}_s \quad (1.14)$$

Συνδυάζοντας τις πιο πάνω σχέσεις (1.7, 1.9, 1.14, 1.10) παίρνουμε:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1.15)$$

Μοντέλο του Kelvin

Ένα ελατήριο και ένα έμβολο (ιζωδομειωτήρας) παράλληλα (Σχήμα 1.24α').

Αφού το ελατήριο (s) και ο απορροφητήρας (d) είναι ενωμένα παράλληλα, πρέπει να ισχύουν οι σχέσεις:

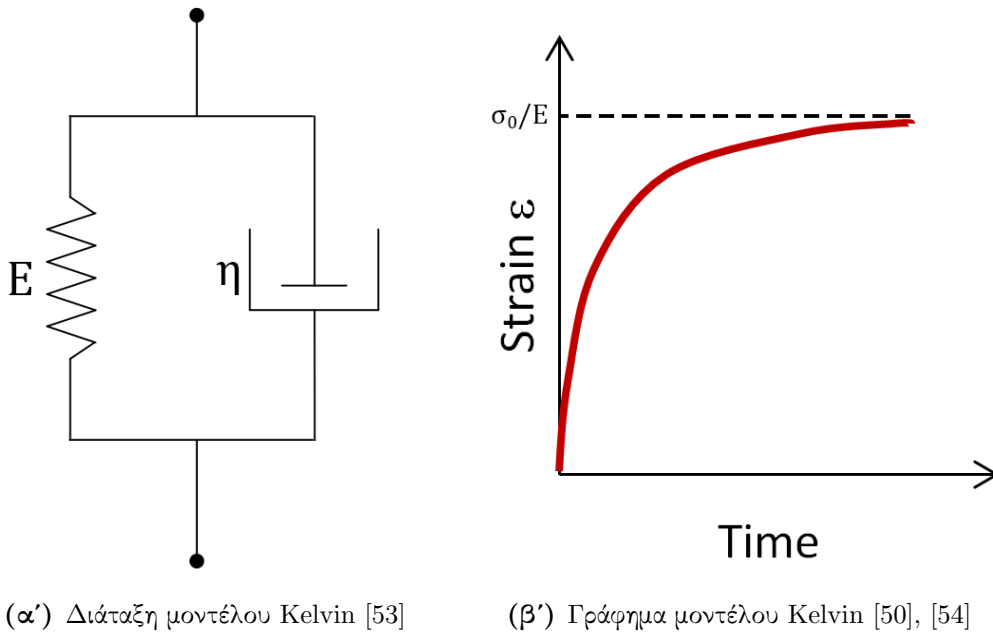
$$\varepsilon = \varepsilon_s = \varepsilon_d \quad (1.16)$$

και

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d \quad (1.17)$$

Με διαδικασία όμοια με αυτή που χρησιμοποιήσαμε στο μοντέλο του Maxwell, καταλήγουμε στη σχέση:

$$\sigma = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon} \quad (1.18)$$



Σχήμα 1.24: Το μοντέλο του Kelvin

1.6.3 Απλά μοντέλα σε πειράματα ερπυσμού

Σε ένα πείραμα ερπυσμού έχουμε την ακαριαία επιβολή τάσης (σ_0) κατά τη χρονική στιγμή $t = t_0$. Μπορούμε να εκφράσουμε την τάση ως συνάρτηση του χρόνου, με τη βοήθεια μίας συνάρτησης βήματος:

$$u(t - t_0) = \begin{cases} 1 & t > t_0 \\ \frac{1}{2} & t = t_0 \\ 0 & t < t_0 \end{cases} \quad (1.19)$$

και άρα

$$\sigma(t) = \sigma_0 u(t) \quad (1.20)$$

Αντικαθιστώντας την 1.20 στην 1.15, για το μοντέλο του Maxwell, έχουμε:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} \frac{du(t)}{dt} + \frac{\sigma_0}{\eta} u(t) = \frac{\sigma_0}{E} \delta(t) + \frac{\sigma_0}{\eta} u(t) \quad (1.21)$$

όπου $\delta(t)$ η συνάρτηση δέλτα.

Με ολοκλήρωση της Εξίσωσης 1.21 φτάνουμε στην:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left(\frac{1}{E} + \frac{1}{\eta} \right) u(t) \quad (1.22)$$

Όπως βλέπουμε και από το Σχήμα 1.23β', τη χρονική στιγμή $t = 0$, το υλικό συμπεριφέρεται σαν ελαστικά στερεό και παρουσιάζει παραμόρφωση $\frac{\sigma_0}{E}$. Καθώς $t \rightarrow \infty$, το υλικό προσεγγίζει τη συμπεριφορά ιξώδους υγρού [50].

Αντίστοιχα, για το μοντέλο του Kelvin, αν αντικαταστήσουμε την Εξίσωση 1.20 στην Εξίσωση 1.18, έχουμε:

$$\varepsilon + \frac{E}{\eta} \varepsilon = \frac{\sigma_0}{\eta} u(t) \quad (1.23)$$

Για να λύσουμε τη διαφορική εξίσωση 1.23 τη γράφουμε ως εξής:

$$\exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right) \frac{d\left(\varepsilon \exp\left(\frac{E}{\eta}t\right)\right)}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} u(t) \quad (1.24)$$

Ολοκληρώνοντας από $t = 0$ και έχοντας $\varepsilon = 0$ όταν $t = 0$, παίρνουμε:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta}t}\right) u(t) \quad (1.25)$$

Όπως μπορούμε να δούμε και από το Σχήμα 1.24β', καθώς $t \rightarrow \infty$ το υλικό προσεγγίζει ένα γραμμικό ελαστικό στερεό. Επίσης, λόγος $\frac{\eta}{E}$ (μονάδες χρόνου) ονομάζεται χρόνος καθυστέρησης (retardation time) t_ε [50].

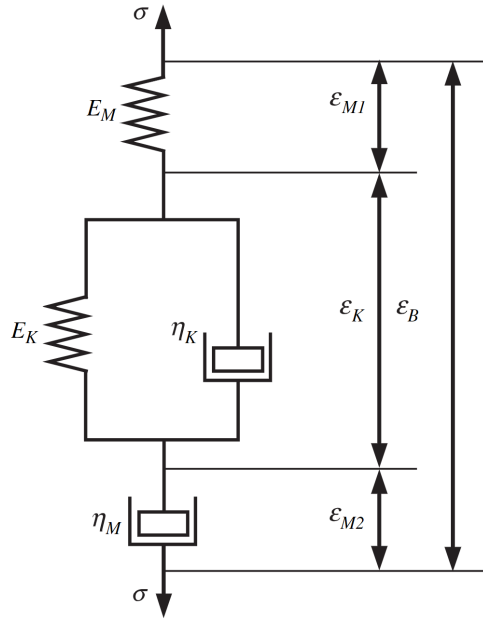
1.6.4 Μοντέλο του Burger

Το μοντέλο του Burger είναι ένα μοντέλο τεσσάρων παραμέτρων, το οποίο στην ουσία έχει ένα στοιχείο Kelvin ανάμεσα σε ένα στοιχείο Maxwell. Αυτό φαίνεται και στο Σχήμα 1.25. Από τη βιβλιογραφία ξέρουμε ότι το μοντέλο του Burger μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ικανοποιητική περιγραφή πολλών πραγματικών υλικών [55].

Σε αυτήν την περίπτωση ισχύει ότι:

$$\sigma = \sigma_M = \sigma_K \quad (1.26)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_M + \varepsilon_K \quad (1.27)$$



Σχήμα 1.25: Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου του Burger [56]

Επίσης από την εξίσωση για το στοιχείο του Maxwell μπορούμε να γράψουμε ότι:

$$\frac{\partial \sigma_M}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_M}{\partial t} + \frac{\sigma_M}{\eta_M} \quad (1.28)$$

και από την εξίσωση για το στοιχείο του Kelvin:

$$\sigma_K = E_K \varepsilon_K + \eta_K \frac{\partial \eta_K}{\partial t} \quad (1.29)$$

Αντικαθιστώντας τις δύο πιο πάνω εξισώσεις στην Εξίσωση 1.27, μπορούμε τελικά να δείξουμε ότι:

$$\sigma + \left(\frac{\eta_K}{E_K} + \frac{\eta_M}{E_M} + \frac{\eta_M}{E_L} \right) \dot{\sigma} + \frac{\eta_M \eta_K}{E_M E_K} \ddot{\sigma} = \eta_M \dot{\varepsilon} + \frac{\eta_M \eta_K}{E_K} \ddot{\varepsilon} \quad (1.30)$$

Παρατηρούμε και από το Σχήμα 1.25 ότι η συνολική παραμόρφωση σύμφωνα με το μοντέλο του Burger είναι:

$$\varepsilon_B = \varepsilon_{M1} + \varepsilon_K + \varepsilon_{M2} \quad (1.31)$$

με ε_{M1} να είναι η στιγμιαία παραμόρφωση και ε_{M2} να είναι η ιξώδης παραμόρφωση. Ενδιαφερόμαστε βέβαια για σχέσεις οι οποίες περιγράφουν την παραμόρφωση σε σχέση με το χρόνο. Έχουμε επίσης ότι:

$$\varepsilon_{M1} = \frac{\sigma_0}{E_M} \quad (1.32)$$

$$\varepsilon_{M2} = \frac{\sigma_0 t}{\eta_M} \quad (1.33)$$

από το μοντέλο του Kelvin ξέρουμε ότι [57]:

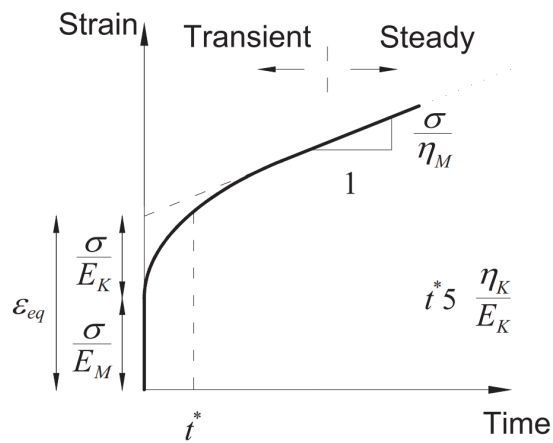
$$\varepsilon_K = \frac{\sigma_0}{E_K} \left(1 - e^{-\frac{E_K t}{\eta_K}} \right) \quad (1.34)$$

Συνδυάζοντας τις προηγούμενες εξισώσεις, παίρνουμε:

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0 t}{\eta_M} + \frac{\sigma_0}{E_K} \left(1 - e^{-\frac{E_K t}{\eta_K}} \right) & t < t_1 \\ \frac{\sigma_0 t_1}{\eta_M} + \frac{\sigma_0}{E_K} \left(1 - e^{-\frac{E_K t_1}{\eta_K}} \right) e^{-\frac{E_K (t-t_1)}{\eta_K}} & t \geq t_1 \end{cases} \quad (1.35)$$

όπου t_1 είναι ο χρόνος που σταματά να ασκείται τάση σταθερού μέτρου. Το πρώτο μέρος της εξίσωσης ($t < t_1$) περιγράφει το κομμάτι του ερπυσμού, ενώ το δεύτερο ($t \geq t_1$) περιγράφει το κομμάτι της χαλάρωσης.

Οι σταθερές E_K , η_K , E_M , η_M είναι αυτές που περιγράφουν το μοντέλο του Burger και είναι διαφορετικές για το κάθε υλικό. Στην ουσία, οι σταθερές αυτές απλώς περιγράφουν το κάθε ένα από τα διαφορετικά στοιχεία του μοντέλου (Σχήμα 1.25). Για τα υλικά με τα οποία θα ασχοληθούμε, η παράμετρος E_M περιγράφει τις ελαστικές ιδιότητες του υλικού, ενώ η παράμετρος E_K σχετίζεται με την ακαμψία των άμορφων πολυμερικών αλυσίδων [58]. Ενδιαφέρουσα είναι και η σχηματική απεικόνιση των παραμέτρων του μοντέλου, όπως αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.26.



Σχήμα 1.26: Παραμέτρους του μοντέλου του Burger σε διάγραμμα ερπυσμού [59]

Κεφάλαιο 2

Πειραματικές Τεχνικές

2.1 Πειράματα Εφελκυσμού

Το θεωρητικό υπόβαθρο για τα πειράματα εφελκυσμού παρουσιάζεται στην Ενότητα 1.5. Σε ένα πείραμα εφελκυσμού ουσιαστικά μελετούμε τη μηχανική συμπεριφορά ενός υλικού στο οποίο ασκείται τάση. Σημαντικές πληροφορίες που μπορούμε να εξαγάγουμε είναι:

- Μέτρο ελαστικότητας Young
- Τάση διαρροής και σημείο θραύσης
- Μέγιστη τάση
- Τυχόν εμφάνιση λαιμού και ψυχρής έλασης

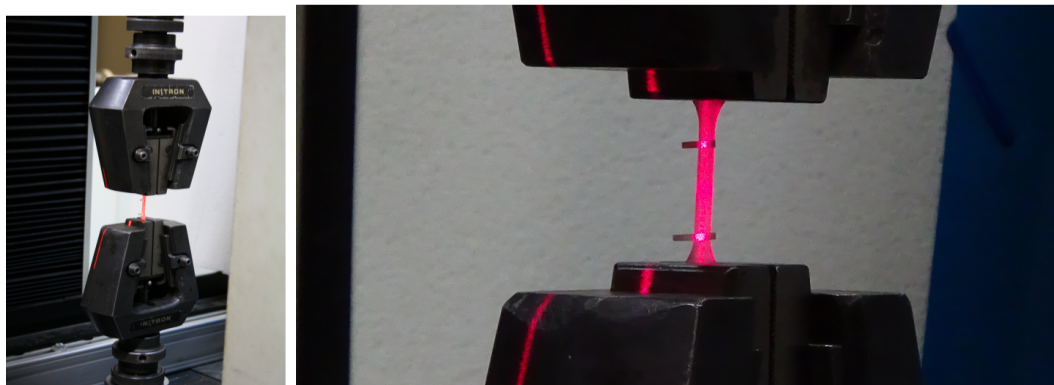
Επιπλέον, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν οι γραφικές παραστάσεις τάσης - παραμόρφωσης.

2.1.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα εφελκυσμού έγιναν στα εργαστήρια του Τμήματος Μηχανικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Instron 1121. Το μηχάνημα αυτό έχει τη δυνατότητα επιβολής φορτίου (εφελκυστικού ή θληπτικού) μέχρι και 10kN [3]. Ταυτόχρονα μπορεί να μετρήσει και την επιμήκυνση του δοκιμίου. Για τη μέτρηση της (σχετικής) παραμόρφωσης, χρησιμοποιήθηκε το οπτικό μηχανοσκόπετρο Fielder Optoelektronik K-100. Η συλλογή των δεδομένων έγινε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Η πειραματική αυτή διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 2.1. Επίσης, στην Εικόνα 2.2 φαίνεται το δοκίμιο τοποθετημένο στο μηχάνημα Instron 1121.



Σχήμα 2.1: Πειραματική διάταξη για τα πειράματα εφελκυσμού



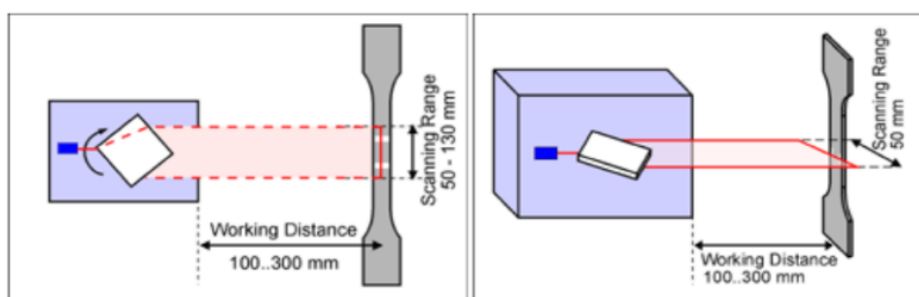
(α') Οι αρπάγες του μηχανήματος Instron 1121

(β') Το δοκίμιο στο μηχανήμα Instron 1121

Σχήμα 2.2: Το μηχανήμα Instron 1125

Όπως βλέπουμε στην Εικόνα 2.2α', το μηχάνημα έχει δύο αρπάγες. Στα πειράματα εφελκυσμού η κάτω αρπάγη παραμένει σταθερή, ενώ η πάνω αρπάγη είναι αυτή που μετακινείται και προκαλεί τον εφελκυσμό.

Στην Εικόνα 2.2β' φαίνονται δύο λευκά αυτοκόλλητα. Αυτά τοποθετούνται στο δοκίμιο, έτσι ώστε να πετύχουμε την ακριβή μέτρηση της παραμόρφωσης μέσω του οπτικού μηκυσιομέτρου. Το μηκυσιόμετρο που χρησιμοποιούμε (Fielder Optoelektronik K-100) μπορεί να μετρήσει τη μετατόπιση με ανάλυση 0.25 μm σε μια περιοχή σάρωσης 100 mm. Η συχνότητα σάρωσης καθορίζεται στα 50 ή 100 Hz. Όλες οι τεχνικές προδιαγραφές του μηκυσιομέτρου φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 2.1 και λειτουργία του στην Εικόνα 2.3.



Σχήμα 2.3: Λειτουργία μηκυσιομέτρου.

Technical Data	K-100
Working Distance	100-300 mm
Longitudinal Strain	
Scan Range on Specimen	100 mm
Resolution (micron)	0.25 μm
Accuracy (DIN EN 10002-4)	Class 0.5;1
Scanning Rate	50; 100 Hz
Duration of each Scan at Specimen	5.0 ms
Scanning Speed at Specimen	20 m/s
Lateral Strain	
Scan Range on Specimen	50 mm
Resolution (micron)	0.1 μm
Accuracy (DIN EN 10002-4)	Class 0.5
Scanning Rate	50; 100 Hz
Duration of each Scan at Specimen	5.0 ms
Scanning Speed at Specimen	10 m/s

Πίνακας 2.1: Τεχνικές προδιαγραφές μηχανήματος Fielder Optoelektronik K-100 [30].

2.2 Πειράματα ερπυσμού

Το θεωρητικό υπόβαθρο για τα πειράματα ερπυσμού παρουσιάζεται στην Ενότητα 1.5.5. Όπως έχουμε είδη αναφέρει, σε ένα πείραμα ερπυσμού ασκούμε στο δοκίμιο σταθερή τάση και μελετούμε την παραμόρφωση σε σχέση με το χρόνο. Ενδιαφέρον έχει η γραφική παράσταση τάσης - χρόνου η οποία προκύπτει από αυτό το πείραμα.

2.2.1 Πειραματική διάταξη

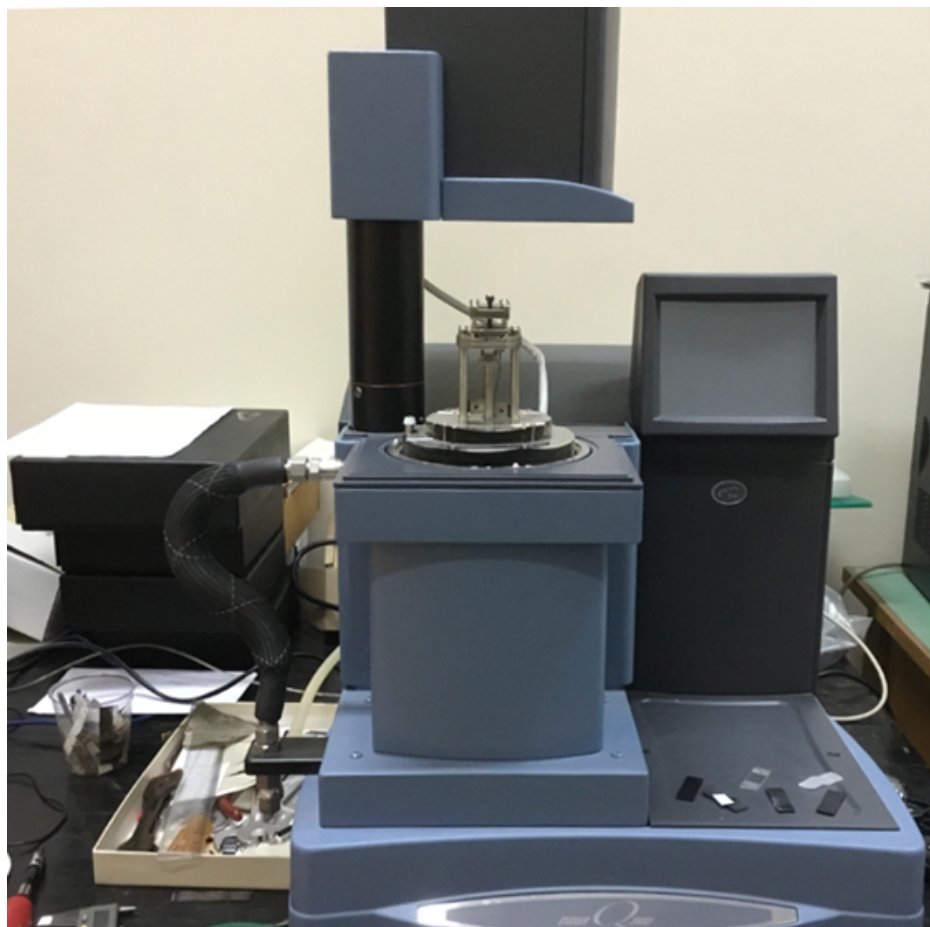
Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα Q800 DMA της εταιρείας TA Instruments. Το μηχάνημα αυτό προορίζεται για εφαρμογές Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) [60]. Για τη μέτρηση της παραμόρφωσης χρησιμοποιούνται οπτικοί κωδικοποιητές (optical encoders) για μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία. Οι τεχνικές προδιαγραφές του μηχανήματος αυτού φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 2.2.

Maximum Force	18 N
Minimum Force	0.0001 N
Force Resolution	0.00001 N
Strain Resolution	1 nanometer
Modulus Range	103 to 3×10^{12} Pa
Modulus Precision	$\pm 1\%$
TanA Sensitivity	0.0001
TanA Resolution	0.00001
Frequency Range	0.01 to 200 Hz
Dynamic Sample Deformation Range	± 0.5 to 10,000 pm
Temperature Range	-150 to 600 °C
Heating Rate	0.1 to 20 °C/min
Cooling Rate	0.1 to 10 °C/min
Isothermal Stability	± 0.1 °C
Time/Temperature Superposition	Yes

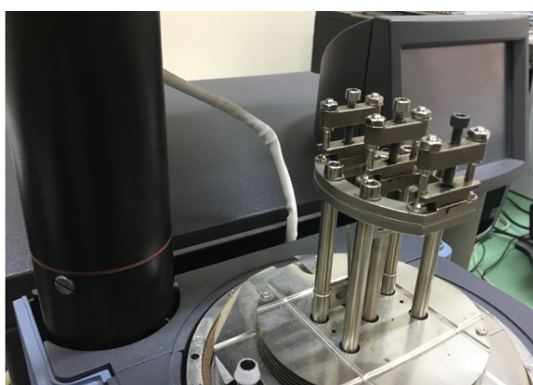
Table 2.2: Τεχνικές προδιαγραφές του μηχανήματος TA Q800 DMA [60]

Ολόκληρη η πειραματική διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 2.4.

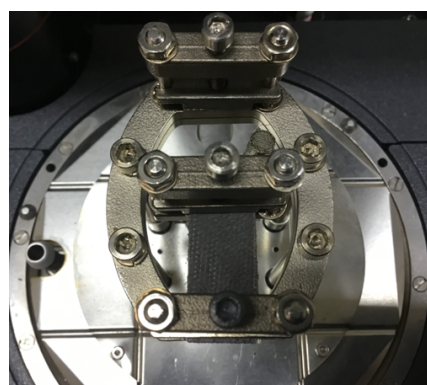
Παράλληλα στην Εικόνα 2.5α' φαίνονται οι αρπάγες του μηχανήματος Q800. Αυτές είναι αρπάγες τύπου Cantilever. Στη διάταξη αυτή ασκείται στο δοκίμιο καμπτικό φορτίο. Στην Εικόνα 2.5β' βλέπουμε το δοκίμιο στερεωμένο στις αρπάγες του μηχανήματος.



Σχήμα 2.4: Πειραματική διάταξη για τα πειράματα ερπυσμού.



(α') Οι αρπάγες (τύπου Cantilever)



(β') Το δοκίμιο στο μηχανήμα TA Q800

Σχήμα 2.5: Το μηχανήμα TA Q800 και οι αρπάγες του.

Κεφάλαιο 3

Πειραματικά Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα από τα πειράματά μας και θα μελετήσουμε όλα τα υλικά με τα οποία έχουμε ασχοληθεί. Στη συνέχεια θα εξετάσουμε τα πειράματα εφελκυσμού και θα αναφερθούμε σε τυχόν ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Τέλος, θα δούμε τα πειράματα ερπυσμού και αποφόρτισης δίνοντας ιδιαίτερη σημασία στην επεξεργασία των δεδομένων και στο μοντέλο του Burger.

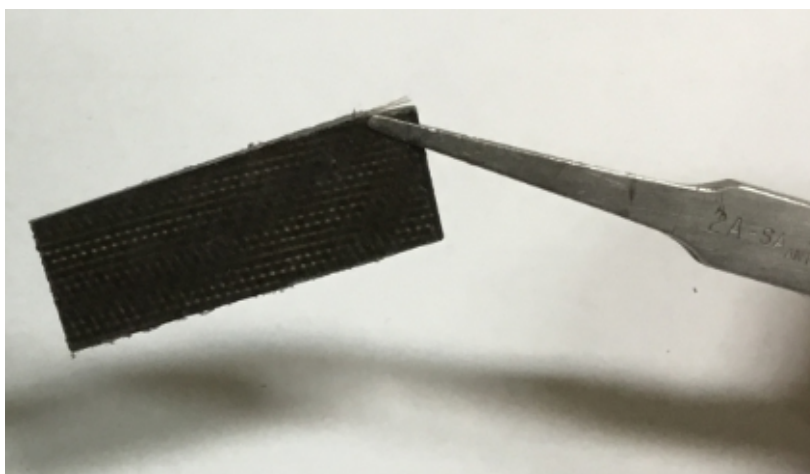
3.1 Δοκίμια Μελέτης

Τα δοκίμια τα οποία έχουμε μελετήσει, όπως αυτά φαίνονται στα Σχήματα 3.1 και 3.2, περιγράφονται πιο κάτω και συνοψίζονται στον πίνακα 3.1:

1. **PLA**: Απλό πολυγαλακτικό οξύ.
2. **PLA/CNF/1.31%**: Πολυγαλακτικό οξύ ενισχυμένο με νανοϊνες άνθρακα. Η περιεκτικότητα σε νανοϊνες ήταν 1.31% κατά βάρος.
3. **PLA/GO/CNF/1.31%**: Πολυγαλακτικό οξύ ενισχυμένο με οξείδιο του γραφενίου και νανοϊνες άνθρακα. Η περιεκτικότητα σε οξείδιο του γραφενίου και νανοϊνες άνθρακα ήταν 1.31% κατά βάρος (ισόποση αναλογία GO και CNF).
4. **PLA/GO/CNF/3.84%**: Πολυγαλακτικό οξύ ενισχυμένο με οξείδιο του γραφενίου και νανοϊνες άνθρακα. Η περιεκτικότητα σε οξείδιο του γραφενίου και νανοϊνες άνθρακα ήταν 3.84% κατά βάρος (ισόποση αναλογία GO και CNF).

5. **PLA/GO/CNF/6.25%**: Πολυγαλακτικό οξύ ενισχυμένο με οξείδιο του γραφενίου και νανοϊνες άνθρακα. Η περιεκτικότητα σε οξείδιο του γραφενίου και νανοϊνες άνθρακα ήταν 6.25% κατά βάρος (ισόποση αναλογία GO και CNF).
6. **PLA/GO/CNT/3.84%**: Πολυγαλακτικό οξύ ενισχυμένο με οξείδιο του γραφενίου και νανοσωλήνες άνθρακα. Η περιεκτικότητα σε οξείδιο του γραφενίου και νανοσωλήνες άνθρακα ήταν 3.84% κατά βάρος (ισόποση αναλογία GO και CNT).
7. **PLA/GO/CNT/6.25%**: Πολυγαλακτικό οξύ ενισχυμένο με οξείδιο του γραφενίου και νανοσωλήνες άνθρακα. Η περιεκτικότητα σε οξείδιο του γραφενίου και νανοσωλήνες άνθρακα ήταν 6.25% κατά βάρος (ισόποση αναλογία GO και CNT).

Όλα τα πειράματα έγιναν στους 30 °C.



Σχήμα 3.1: Δοκίμιο μελέτης



Σχήμα 3.2: Δοκίμιο μελέτης (πλάγια όψη)

Μήτρα	Ενισχυτικά	Περιεκτικότητα Ενισχυτικών wt.%
PLA	-	-
PLA	CNF	1.31
PLA	GO + CNF (1:1)	1.31
PLA	GO + CNF (1:1)	3.84
PLA	GO + CNF (1:1)	6.25
PLA	GO + CNT (1:1)	3.84
PLA	GO + CNT (1:1)	6.25

Πίνακας 3.1: Δοκίμια μελέτης

3.1.1 Είδος και προέλευση υλικών

Πολυγαλακτικό οξύ

Το προμηθευτήσαμε από την εταιρεία NatureWorks LLC (Minnetonka, MN). Ο τύπος που επιλέχθηκε είναι ο 2002D με περιεχόμενο D 4.25 %, υπολειμματικό πολυμερές 0.3 % και πυκνότητα 1.24 g cm^{-3} .

Οξείδιο του γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου προερχόταν από την εταιρεία United Nanotech Innovations Pvt. Ltd. Κατά μέσο όρο ο αριθμός των στρώσεων ήταν 3 με 6 και το μέσο πάχος 2-3 nm. Το μήκος και πλάτος ήταν περίπου 5 μm .

Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα ήταν τύπου MWCNT (Multi-walled Carbon Nanotubes) και προέρχονταν από την εταιρεία Aldrich. Η μέση εξωτερική τους διάμετρος ήταν $10 \pm 1 \mu\text{m}$, ενώ η μέση εσωτερική διάμετρος $4.5 \pm 0.5 \text{ nm}$. Το μήκος τους ήταν 3-6 μm .

Νανοϊνες άνθρακα

Οι νανοϊνες άνθρακα (CNF) προέρχονταν και αυτές από την εταιρεία Aldrich. Το μήκος τους ήταν 20-200 nm και η μέση τους διάμετρος 100 nm.

3.1.2 Προετοιμασία δοκιμίων

Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA), το οποίο ήταν αρχικά σε μορφή σφαιριδίων (Σχήμα 3.3α), ξηράνθηκε για τουλάχιστον δύο ώρες στους 45 °C, με τη βοήθεια ειδικού κλιβάνου αποξήρανσης (Σχήμα 3.3β').



(α') Σφαιρίδια PLA



(β') Κλιβανος αποξήρανσης

Σχήμα 3.3: Σφαιρίδια PLA και κλιβανος αποξήρανσης

Η ανάμειξη του PLA με τα ενισχυτικά υλικά έγινε σε αναμεικτήρα τύπου Brabender Plasti-Corder (Σχήμα 3.4α'). Η θερμοκρασία ήταν 180 °C, ενώ η ταχύτητα περιστροφής των πυρρών ήταν 40 rpm.

Τέλος τα υλικά μορφοποιήθηκαν με τη βοήθεια θερμοπρέσας (Σχήμα 3.4β') στους 130 °C, και ειδικά καλούπια πάχους 1.5 mm.



(α') Αναμεικτήρας Brabender Plasti-Corder



(β') Θερμοπρέσα Dake

Σχήμα 3.4: Αναμεικτήρας και θερμοπρέσα

Στο Σχήμα 3.5 βλέπουμε το σχήμα δοκιμίων μετά την κοπή. Στα αριστερά παρουσιάζονται δοκίμια για τα πειράματα εφελκυσμού, ενώ στα δεξιά δοκίμια για τα πειράματα

ερπυσμού (καμπτική τάση).



Σχήμα 3.5: Δοκίμια μετά την κοπή

3.2 Πειράματα εφελκυσμού

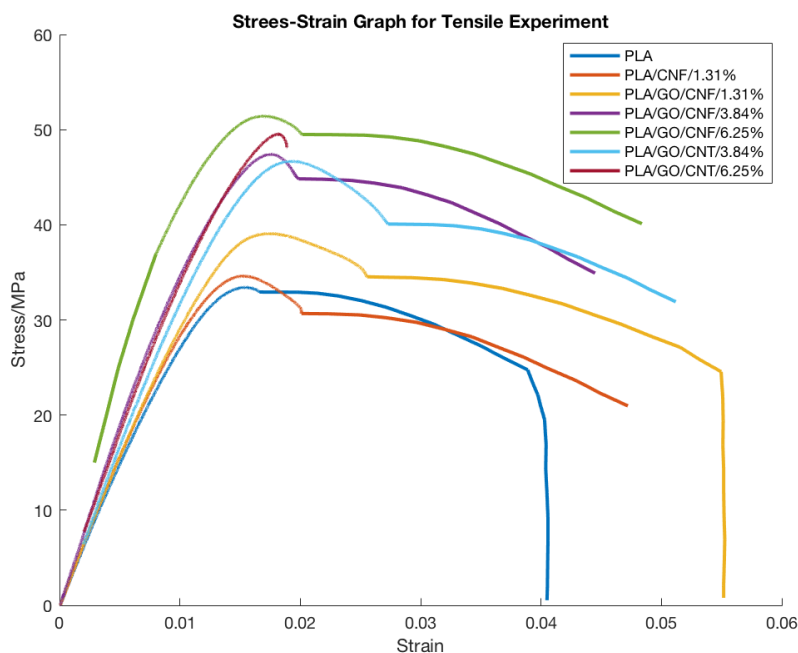
Αρχικά θα μελετήσουμε τις γραφικές παραστάσεις stress-strain και θα δούμε τα κυριότερα αποτελέσματα από αυτές. Στη συνέχεια θα δούμε τις ισόχρονες καμπύλες και τέλος θα εξετάσουμε τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές ορισμένων παραμέτρων.

3.2.1 Γραφικές παραστάσεις τάσης - παραμόρφωσης

Στο Σχήμα 3.6 βλέπουμε τη σχέση τάσης και παραμόρφωσης για τα διάφορα μας υλικά. Επίσης, στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι διάφορες παράμετροι που έχουμε εξαγάγει από τα πειραματικά μας δεδομένα.

Material	Young Modulus (GPa)	E incr. (%)	Yield Stress (MPa)	Yield Strain (%)	Yield Stress incr. (%)	Failure Stress (MPa)	Failure Strain (%)
PLA	2.953	-	33.4	0.0155	-	24.747	3.889
PLA/CNF/1.31%	3.030	2.61	34.6	0.0155	3.59	20.96	4.72
PLA/GO/CNF/1.31%	2.990	1.253	39.05	0.0175	16.92	24.553	5.5
PLA/GO/CNF/3.84%	3.687	24.86	47.4	0.0175	41.92	34.92	4.449
PLA/GO/CNF/6.25%	4.294	45.41	51.5	0.0171	54.19	41.1	4.838
PLA/GO/CNT/3.84%	3.192	8.09	46.7	0.0192	39.82	31.9	5.12
PLA/GO/CNT/6.25%	3.500	18.52	49.5	0.0182	48.20	48.15	1.89

Table 3.2: Διάφορες παράμετροι για τα πειράματα εφελκυσμού



Σχήμα 3.6: Γραφική παράσταση stress-strain για διάφορα υλικά

Γραμμική-Ελαστική Περιοχή

Μετρώντας την κλίση του γραμμικού τμήματος κάθε καμπύλης, προσδιορίζουμε το μέτρο ελαστικότητας του αντίστοιχου υλικού. Το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας καθιστώντας το υλικό πιο δύσκαμπτο. Το PLA/GO/CNF έχει το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας (Young Modulus) και ποσοστό αύξησης (E increment) από όλα τα υλικά, άρα μπορούμε να πούμε ότι είναι το πιο ανθεκτικό.

Πλαστική Περιοχή

Το πρώτο μέγιστο που συναντάμε είναι το σημείο διαρροής. Παρατηρούμε ότι στο σημείο αυτό η τάση αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας. Βλέπουμε επίσης ότι τη μεγαλύτερη τάση διαρροής (Yield Stress) και ποσοστό αύξησης (Yield Stress increment) τα έχει η σειρά του PLA/GO/CNF. Παρατηρούμε τέλος ότι η παραμόρφωση διαρροής (Yield Strain) δεν παρουσιάζει κάποια αυξομείωση σε σχέση με την αύξηση της περιεκτικότητας.

Συνεχίζοντας στο τελευταίο κομμάτι των καμπυλών, η τάση θραύσης (failure stress) είναι σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερη από την τάση διαρροής. Παρατηρούμε όμως ότι

αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας. Από την άλλη, η παραμόρφωση θραύσης (failure strain) δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική αυξομείωση σε σχέση με την αύξηση της περιεκτικότητας. Τέλος, βλέπουμε ότι, για μικρές μεταβολές της τάσης, οι μεταβολές που έχουμε στις παραμορφώσεις είναι πολύ μεγάλες.

3.3 Πειράματα ερπυσμού - αποφόρτισης

Στα πειράματα ερπυσμού μελετήθηκαν πολλές τιμές της τάσης, έτσι ώστε να προσδιορίσουμε το μέτρο της γραμμικής ιζωδοελαστικότητας. Οι τιμές της τάσης τις οποίες επιλέξαμε είναι μικρότερες από την τάση διαρροής την οποία βρήκαμε στο πείραμα εφελκυσμού. Η χρονική διάρκεια του ερπυσμού ήταν 20 λεπτά και της αποφόρτισης 40 λεπτά. Η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους 30 °C.

Στη συνέχεια αυτής της ενότητας θα εξετάσουμε τις γραφικές παραστάσεις της παραμόρφωσης σε σχέση με τον χρόνο για τα διάφορα υλικά. Ακολούθως, θα δούμε πόσο καλά περιγράφονται από το μοντέλο του Burger και τις τιμές του μοντέλου για κάθε υλικό.

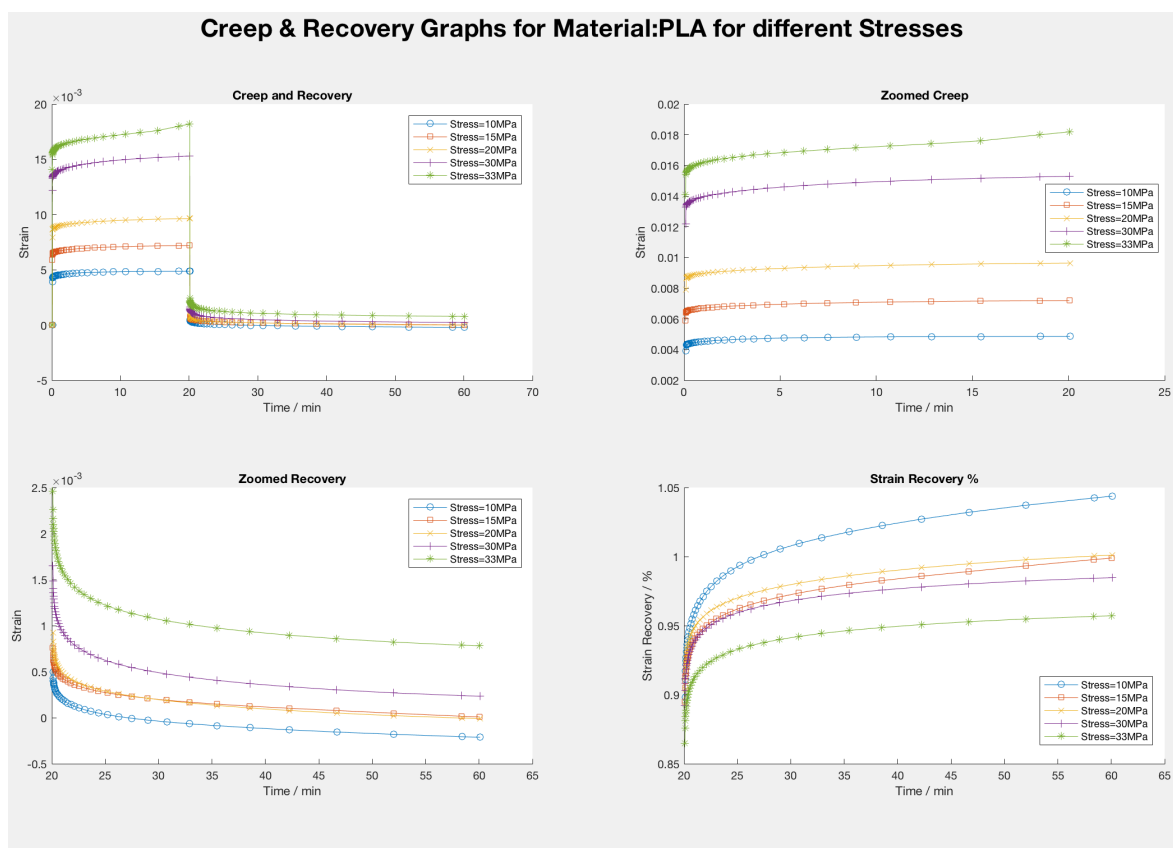
3.3.1 Διαγράμματα ερπυσμού - αποφόρτισης

PLA

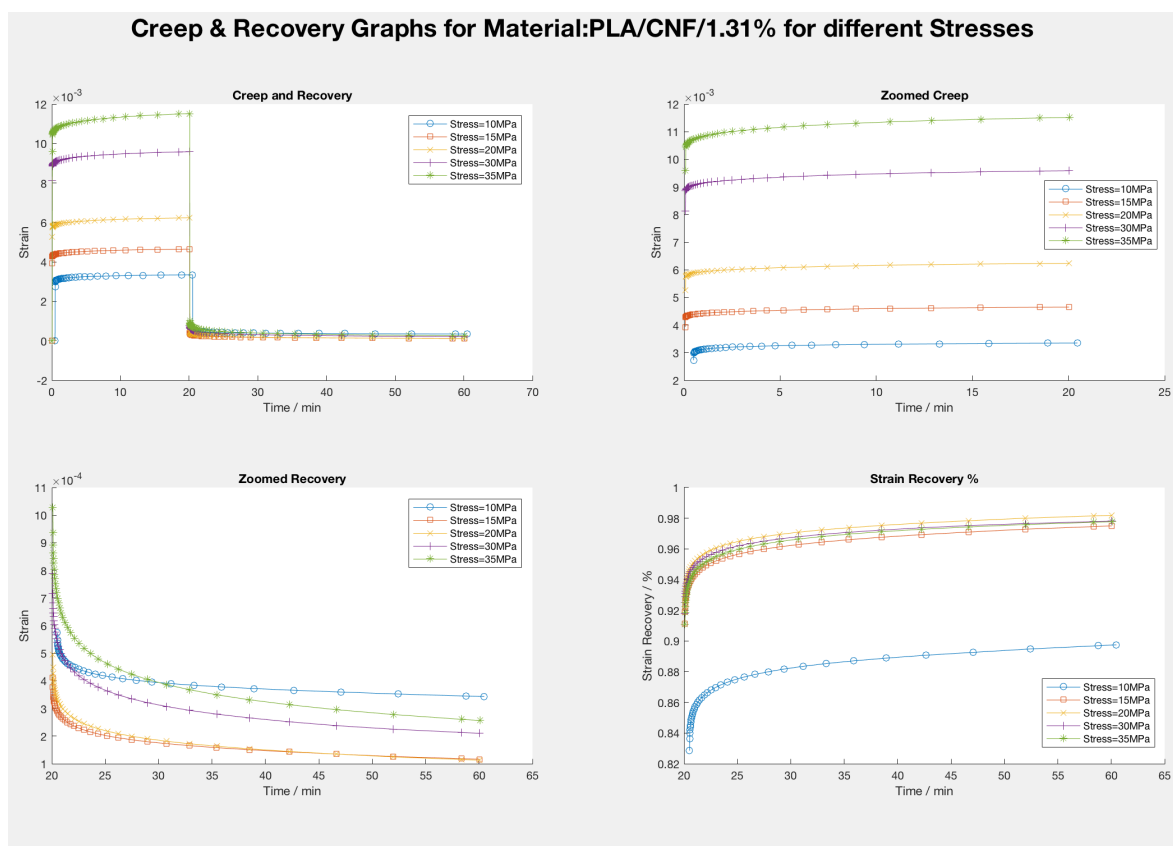
Βλέπουμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τάση, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραμόρφωση στον ίδιο χρόνο και στις δύο περιοχές (ερπυσμού και ανάκτησης). Σχεδόν σε όλες τις τάσεις όσο μεγαλύτερη είναι η τάση τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό της ανάκτησης της παραμόρφωσης, δηλαδή το υλικό δεν επέστρεψε στην αρχική του μορφή.

PLA/CNF/1.31%

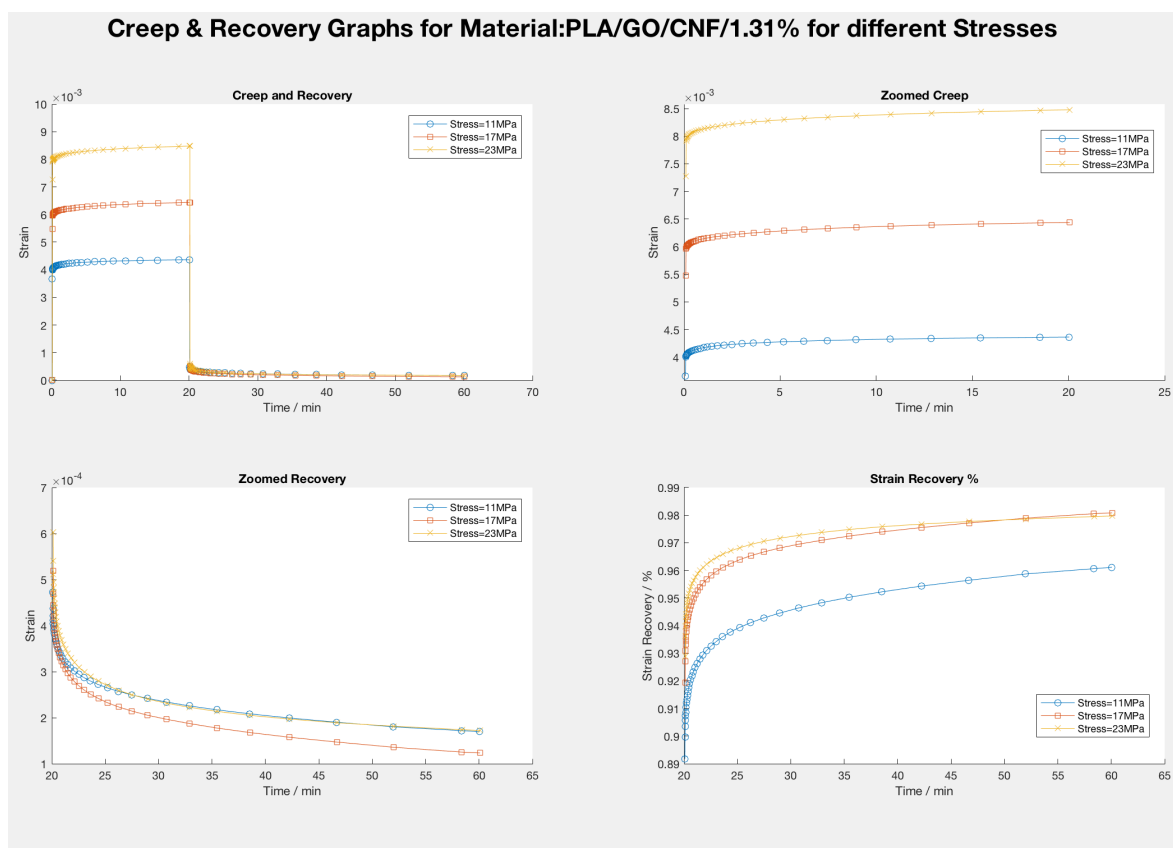
Παρατηρούμε ότι, ενώ στην περιοχή ερπυσμού όσο μεγαλύτερη τάση έχουμε τόσο μεγαλύτερη παραμόρφωση έχουμε, στην περιοχή ανάκτησης δεν παρουσιάζεται αντίστοιχη συσχέτιση. Όσον αφορά το ποσοστό ανάκτησης της παραμόρφωσης, είναι σχεδόν ίδιο σε όλες τις τάσεις, εκτός από τη χαμηλότερη τάση που έχει και μικρότερο ποσοστό ανάκτησης.



Σχήμα 3.7: Διαγράμματα ερυσμού - αποφόρτισης για PLA



Σχήμα 3.8: Διαγράμματα ερπυσμού - αποφόρτισης για PLA/CNF/1.31%

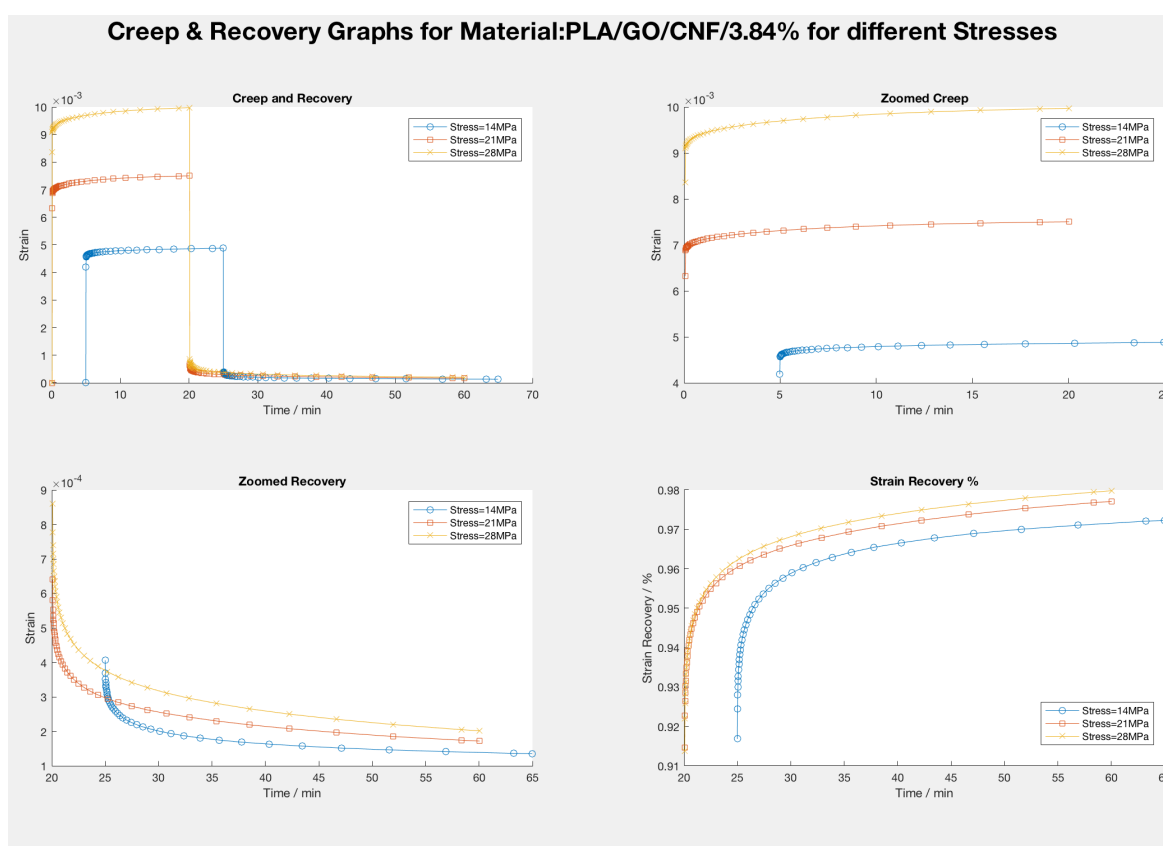


Σχήμα 3.9: Διαγράμματα ερυσμού - αποφόρτισης για PLA/GO/CNF/1.31%

PLA/GO/CNF/1.31%

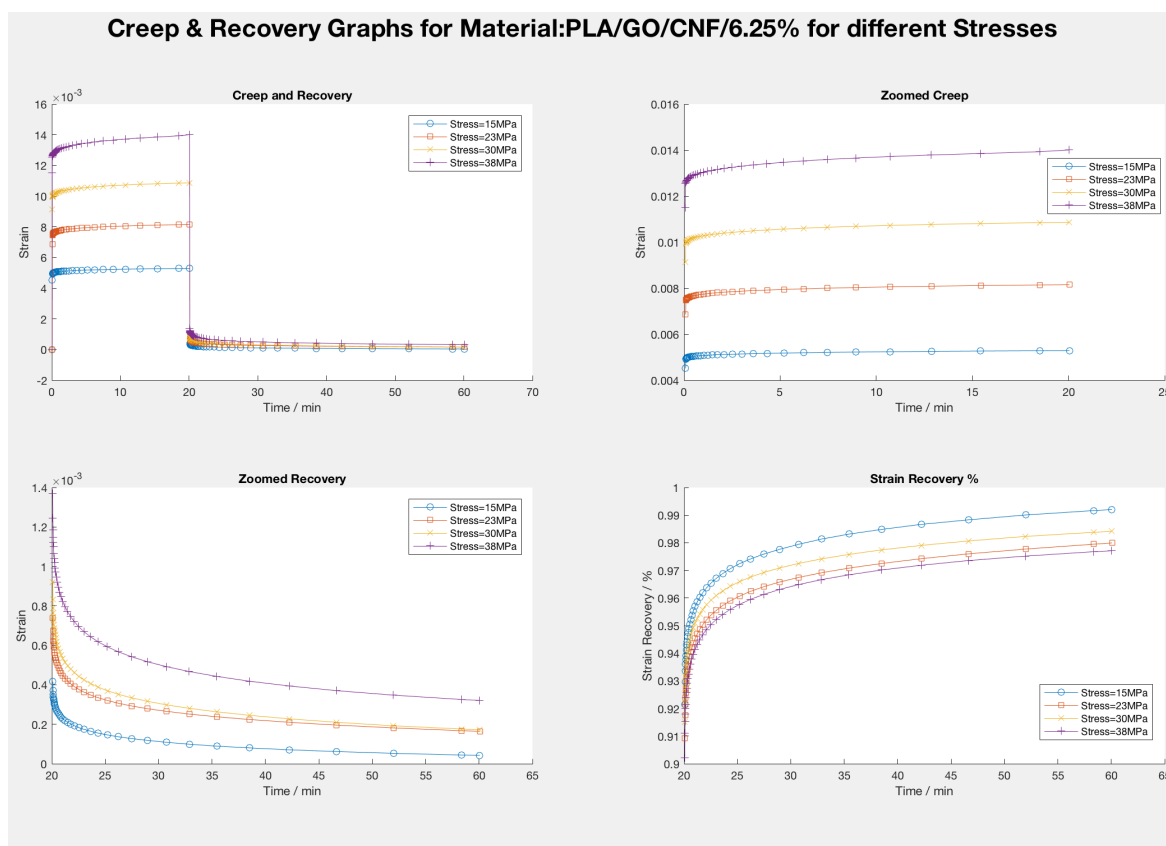
Και πάλι, ενώ στην περιοχή ερπυσμού όσο μεγαλύτερη τάση έχουμε τόσο μεγαλύτερη παραμόρφωση έχουμε, στην περιοχή ανάκτησης δεν παρουσιάζεται αντίστοιχη συσχέτιση. Όσον αφορά το ποσοστό ανάκτησης της παραμόρφωσης, είναι σχεδόν ίδιο σε όλες τις τάσεις, εκτός από την χαμηλότερη τάση που έχει και μικρότερο ποσοστό ανάκτησης.

PLA/GO/CNF/3.84%



Σχήμα 3.10: Διαγράμματα ερπυσμού - αποφόρτισης για PLA/GO/CNF/3.84%

Όσο πιο μεγάλη είναι η τάση, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραμόρφωση στον ίδιο χρόνο και στις δύο περιοχές (ερπυσμού και ανάκτησης). Όσον αφορά το ποσοστό ανάκτησης της παραμόρφωσης, είναι πολύ κοντινό σε όλες τις τάσεις.

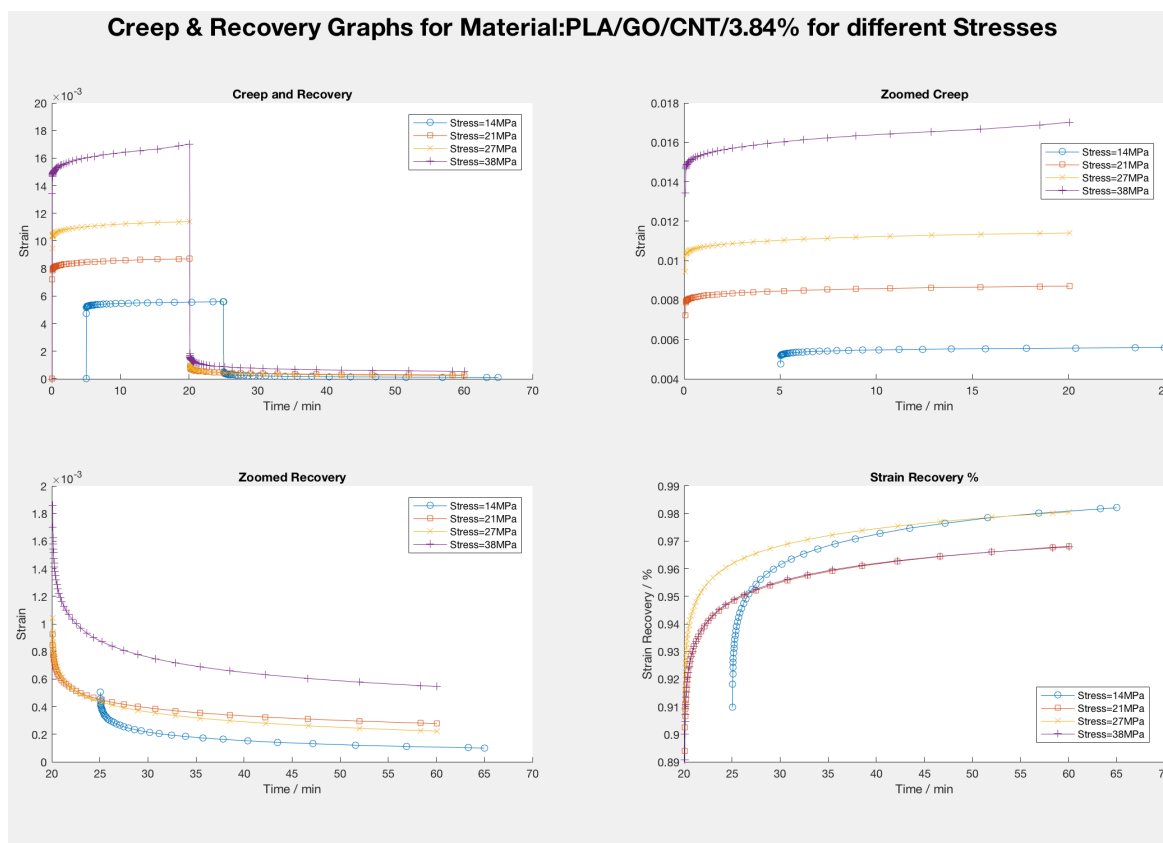


Σχήμα 3.11: Διαγράμματα ερυσμού - αποφόρτισης για PLA/GO/CNF/6.25%

PLA/GO/CNF/6.25%

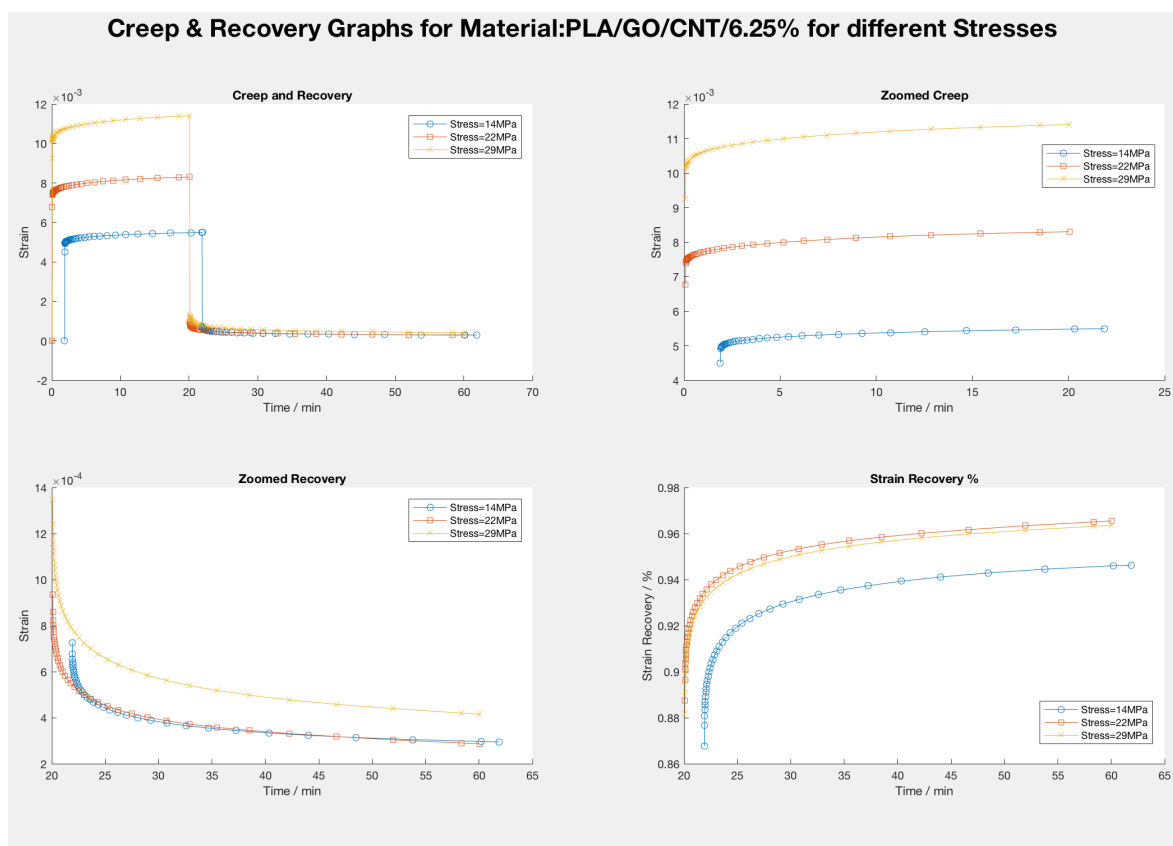
Όσο μεγαλύτερη είναι η τάση, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραμόρφωση στον ίδιο χρόνο και στις δύο περιοχές (ερπυσμού και ανάκτησης). Σχεδόν σε όλες τις τάσεις όσο μεγαλύτερη είναι η τάση τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό της ανάκτησης της παραμόρφωσης, δηλαδή το υλικό δεν επέστρεψε στην αρχική του μορφή.

PLA/GO/CNT/3.84%



Σχήμα 3.12: Διαγράμματα ερπυσμού - αποφόρτισης για PLA/GO/CNT/3.84%

Όσο μεγαλύτερη είναι η τάση, τόσο μεγαλύτερη είναι η παραμόρφωση στον ίδιο χρόνο και στις δύο περιοχές (ερπυσμού και ανάκτησης). Όσον αφορά το ποσοστό ανάκτησης της παραμόρφωσης, θα λέγαμε ότι δεν παρουσιάζεται ιδιαίτερος συσχετισμός.

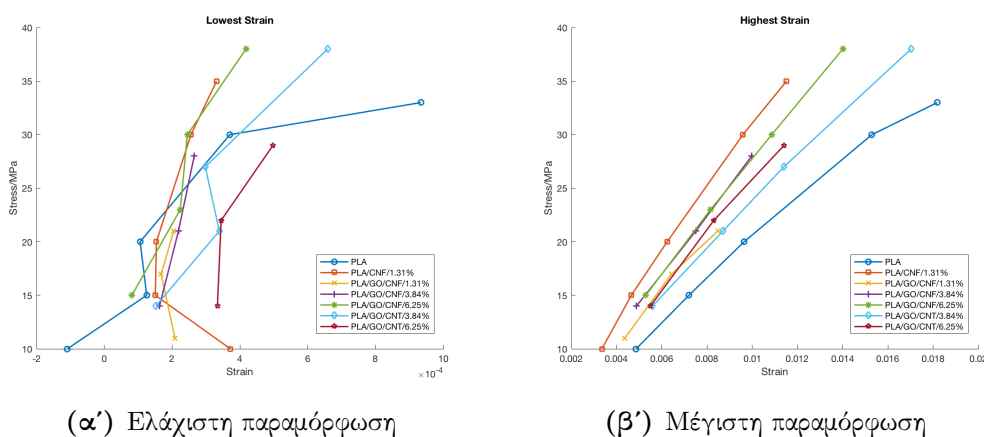


Σχήμα 3.13: Διαγράμματα ερπυσμού - αποφόρτισης για PLA/GO/CNT/6.25%

PLA/GO/CNT/6.25%

Ενώ στην περιοχή ερπυσμού όσο μεγαλύτερη τάση έχουμε τόσο μεγαλύτερη παραμόρφωση έχουμε, στην περιοχή ανάκτησης δεν υπάρχει σαφής αναλογία. Όσον αφορά το ποσοστό ανάκτησης της παραμόρφωσης είναι σχεδόν ίδιο σε όλες τις τάσεις, εκτός από την χαμηλότερη τάση που έχει και μικρότερο ποσοστό ανάκτησης.

3.3.2 Μελέτη Παραμόρφωσης



(α') Ελάχιστη παραμόρφωση

(β') Μέγιστη παραμόρφωση

Σχήμα 3.14: Μελέτη παραμόρφωσης για όλα τα υλικά

Ενώ για τη μέγιστη παραμόρφωση ως προς την τάση, η οποία βρίσκεται στην περιοχή του ερπυσμού, η σχέση είναι γραμμική, η ελάχιστη παραμόρφωση ως προς την τάση, η οποία βρίσκεται στην περιοχή ανάκτησης, δεν παρουσιάζει αντίστοιχη σχέση. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.14α', έχουμε πολλές αυξομειώσεις. Μελετώντας τώρα το Σχήμα με τις μέγιστες παραμορφώσεις (Σχήμα 3.14β') σημειώνουμε τα εξής:

- Για την ίδια τάση η μεγαλύτερη μέγιστη παραμόρφωση προκύπτει για την καθαρή μήτρα και ελαττώνεται για τα νανοσύνθετα.
- Η μικρότερη παραμόρφωση αναπτύσσεται για τη σειρά PLA/GO/CNF 6.25% και 3.84%. Το αποτέλεσμα αυτό είναι συμβατό και με τα αποτελέσματα από τα πειράματα εφελκυσμού, αφού και εκεί η μεγαλύτερη μηχανική ενίσχυση παρατηρήθηκε στη σειρά PLA/GO/CNF.

Γενικά, έχουμε διαπιστώσει ότι τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν μεγαλύτερη αντίσταση στον ερπυσμό σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Αυτό συμβαίνει λόγω της παρουσίας των ελαστικών νανοεγκλεισμάτων.

Οι ακριβείς τιμές της παραμόρφωσης για το κάθε υλικό μπορούν να βρεθούν στο Παράρτημα Α'.

3.3.3 Ισόχρονες καμπύλες

Οι καμπύλες αυτές μας βοηθούν να εντοπίσουμε τα όρια της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας. Η τιμή της τάσης, για την οποία η καμπύλη αποκλίνει από την αρχική ευθεία είναι το όριο της έναρξης της μη γραμμικής ιξωδοελαστικότητας. Στον Πίνακα 3.3 φαίνονται τα όρια για το κάθε υλικό. Η ακρίβεια των τιμών θα ήταν μεγαλύτερη εάν είχαμε περισσότερες πειραματικές μετρήσεις.

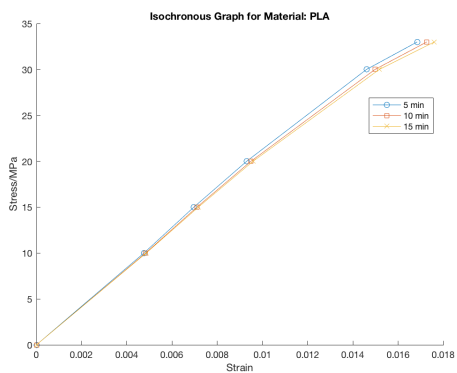
Θα παρουσιάσουμε ισόχρονες καμπύλες δύο ειδών. Αρχικά θα δούμε την τάση και την παραμόρφωση για διαφορετικούς χρόνους σε κάθε υλικό (Σχήμα 3.15) και μετά θα εξετάσουμε όλα τα υλικά σε συγκεκριμένους χρόνους (Σχήμα 3.16).

Στο Σχήμα 3.15 παρατηρούμε ότι υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ της τάσης και της παραμόρφωσης. Ακόμα, όπως αναμένουμε, όσο πιο μεγάλος είναι ο χρόνος τόσο μεγαλύτερη είναι και η παραμόρφωση.

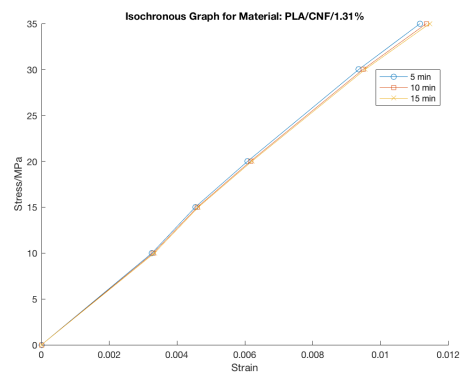
Πιο ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις μπορούμε ίσως να κάνουμε από το Σχήμα 3.16. Το PLA παρουσιάζει τη μεγαλύτερη παραμόρφωση για την ίδια τάση, άρα είναι το πιο επιρρεπές. Στα άλλα, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα, τόσο μικρότερη είναι η παραμόρφωση. Το PLA/CNF έχει τη μικρότερη παραμόρφωση από όλα τα υλικά, άρα μπορούμε να πούμε ότι είναι το πιο ανθεκτικό. Το PLA/GO/CNF έχει μικρότερη παραμόρφωση από το PLA/GO/CNT, άρα είναι πιο ανθεκτικό από αυτό.

Υλικό	Τάση / MPa
PLA	20
PLA/CNF/1.31%	30
PLA/GO/CNF/1.31%	23
PLA/GO/CNF/3.84%	28
PLA/GO/CNF/6.25%	30
PLA/GO/CNT/3.84%	27
PLA/GO/CNT/6.25%	22

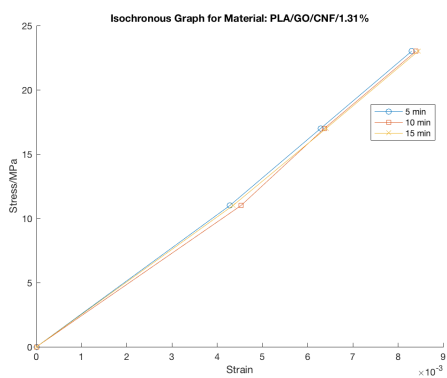
Πίνακας 3.3: Όρια γραμμικής ιξωδοελαστικότητας



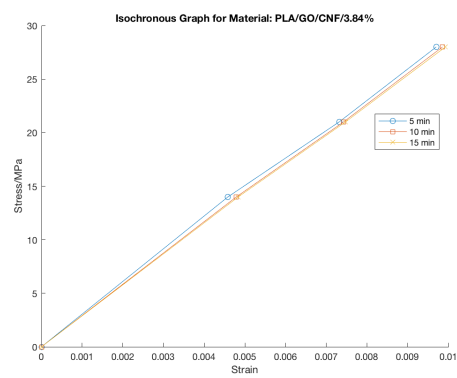
(α') PLA



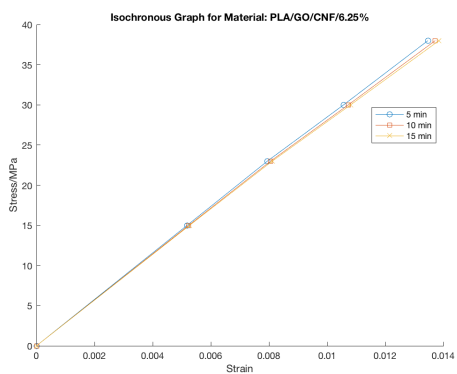
(β') PLA/CNF/131



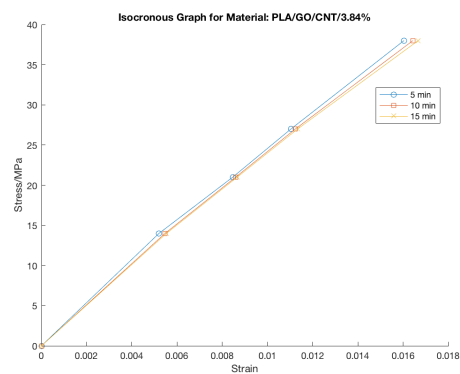
(γ') PLA/GO/CNF/131



(δ') PLA/GO/CNF/384

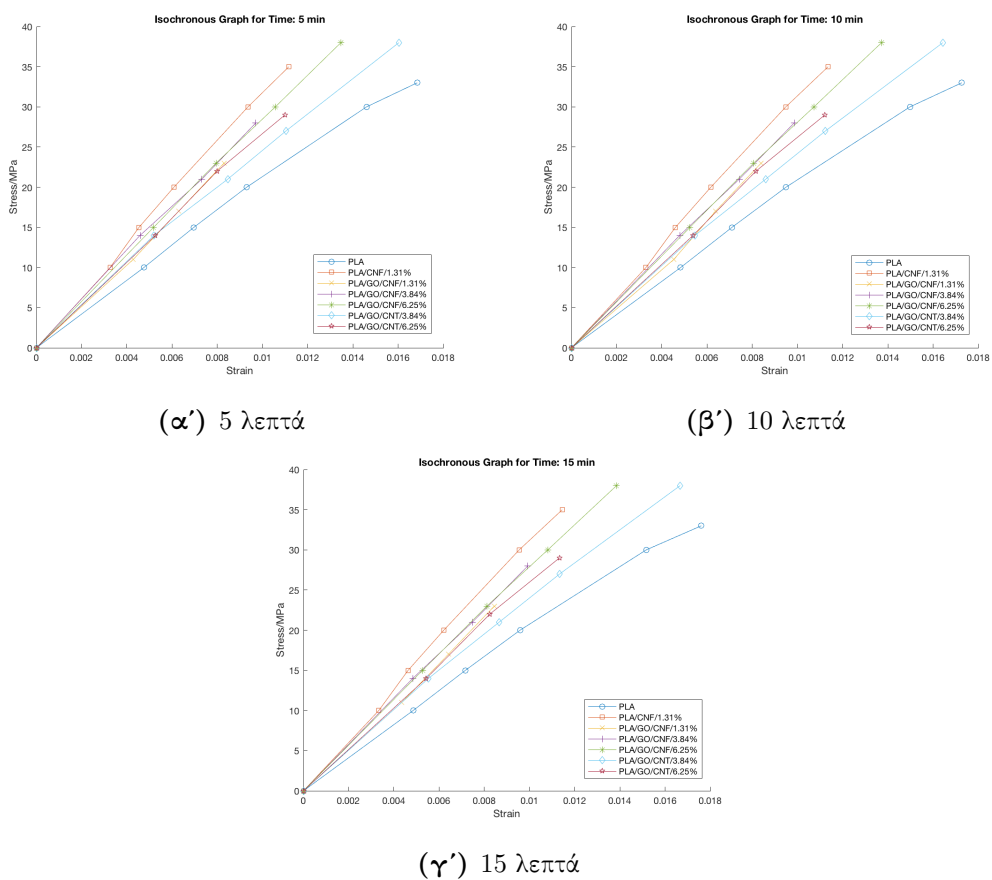


(ϵ') PLA/GO/CNF/625



(ζ') PLA/GO/CNT/384

Σχήμα 3.15: Ισόχρονες καύλεις για διαφορετικά υλικά



Σχήμα 3.16: Ισόχρονες καμπύλες για διαφορετικούς χρόνους

3.4 Προσαρμογή (fitting) παραμέτρων στα πειράματα ερπυσμού

Για να μπορέσουμε να συγκρίνουμε τα διάφορα υλικά, με τα οποία ασχοληθήκαμε, και να εξάγουμε συμπεράσματα για αυτά, έπρεπε να προσδιορίσουμε τις παραμέτρους του μοντέλου του Burger για το κάθε υλικό. Για να το κάνουμε αυτό υπάρχουν διαφορετικοί τρόποι οι οποίοι περιγράφονται πιο κάτω.

3.4.1 Απλή μέθοδος ελάχιστων τετραγώνων

Αυτή είναι ίσως και η πιο απλή μέθοδος με την οποία μπορούμε να προσδιορίσουμε τις παραμέτρους μιας συνάρτησης f έτσι ώστε αυτή να μπορεί να περιγράψει τα δεδομένα μας. Αυτή είναι και η διαδικασία την οποία μπορούμε να βρούμε έτοιμη σε πολλά πακέτα λογισμικού όπως το Wolfram Mathematica και το Matlab. Στην ουσία, η μέθοδος των ελάχιστων τετραγώνων προσπαθεί να ελαχιστοποιήσει την τιμή του αθροίσματος των τετραγώνων:

$$\sum_{i=1}^n y_i - f(x_i, \beta) \quad (3.1)$$

όπου x_i μια ανεξάρτητη μεταβλητή και β το διάνυσμα με τις παραμέτρους. Αυτό ακριβώς είναι που συμβαίνει και με τη διαδικασία `Fit` στο Mathematica.

Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η ευαισθησία στις αρχικές παραμέτρους. Για καθεμιά από τις παραμέτρους που θέλουμε να προσδιορίσουμε πρέπει να επιλέξουμε μια αρχική τιμή. Ανάλογα με την αρχική τιμή, μπορεί είτε να φτάσουμε το ολικό ελάχιστο της Εξίσωσης 3.1 είτε να εγκλωβιστούμε σε ένα τοπικό ελάχιστο. Στην εργασία αυτή προσπαθήσαμε να χρησιμοποιήσουμε όλα τα παρακάτω:

- `Fit` στο Mathematica
- `fit` στο Matlab
- `optimize.curve_fit` στο SciPy

αλλά δεν κατέστη εφικτό να προσδιορίσουμε ικανοποιητικές παραμέτρους για το μοντέλο του Burger. Για τον λόγο αυτό αναγκαστήκαμε να χρησιμοποιήσουμε τις εναλλακτικές μεθόδους που περιγράφονται πιο κάτω.

3.4.2 Εναλλακτική μέθοδος

Οι Liu και You στο άρθρο τους [61] περιγράφουν μια εναλλακτική μέθοδο για fitting η οποία βασίζεται σε διάφορες παρατηρήσεις για το μοντέλο του Burger καθώς επίσης και σε συγκεκριμένους μετασχηματισμούς των εξισώσεων.

Για να μπορέσουμε να προσαρμόσουμε τις παραμέτρους, θα μετατρέψουμε την εξίσωση 1.35 σε δύο γραμμικές εξισώσεις στις οποίες θα κάνουμε μετά το fitting.

Αρχικά, στην εξίσωση 1.35, και για το κομμάτι του ερπυσμού, μεταφέρουμε τη μη γραμμική ιξωδοελαστική παραμόρφωση στα αριστερά και έτσι έχουμε:

$$\varepsilon_l(t) = \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0}{\eta_M} t \quad (3.2)$$

Ορίζουμε επίσης:

$$a = \frac{\sigma_0}{E_M} \quad \text{και} \quad b = \frac{\sigma_0}{\eta_M} \quad (3.3)$$

και άρα

$$\varepsilon_l(t) = a + bt \quad (3.4)$$

επίσης

$$\varepsilon_l = \varepsilon(t) - \frac{\sigma_0}{E_K} \left(1 - e^{-\frac{E_K}{\eta_K} t} \right) \quad (3.5)$$

Για το κομμάτι της ανάκτησης η εξίσωση μπορεί και πάλι να μετατραπεί σε γραμμική της μορφής:

$$y = cx \quad (3.6)$$

όπου

$$x = t - t_1, y = \ln \frac{\varepsilon - \varepsilon_\nu(t_1)}{\varepsilon(t_1) - \varepsilon_\nu(t_1)}, c = -\frac{\eta_K}{E_K} \quad (3.7)$$

Στην εξίσωση 3.7 το $\varepsilon(t_1)$ είναι η παραμόρφωση τη στιγμή t_1 (από τα πειραματικά δεδομένα) και το $\varepsilon_\nu(t_1)$ εκφράζεται ως:

$$\varepsilon_\nu(t_1) = \frac{\sigma_0 t_1}{\eta_M} \quad (3.8)$$

Έχοντας τις εξισώσεις αυτές, ακολουθούμε την παρακάτω διαδικασία:

1. Αρχικοποιούμε την ιξώδη παραμόρφωση τη στιγμή t_1 , $\varepsilon_\nu(t_1)$. Γνωρίζουμε ότι η παραμόρφωση αυτή ανακτάται καθώς ο χρόνος προχωρά. Σε άπειρο χρόνο οφείλουμε να ανακτήσουμε όλη την παραμόρφωση. Καθώς ο χρόνος τείνει προς το άπειρο προκύπτει ότι $\varepsilon_\nu(t_1) = \lim_{t \rightarrow \infty} \varepsilon(t)$. Βέβαια, στην πραγματικότητα δεν μπορούμε να έχουμε άπειρο χρόνο και έτσι απλώς επιλέγουμε την ελάχιστη παραμόρφωση από τα δεδομένα μας.
2. Καθορίζουμε τη σταθερά c από την εξίσωση 3.6: Υπολογίζουμε τα x και y και χρησιμοποιούμε τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων για να καθορίσουμε το c .
3. Καθορίζουμε τα E_K και η_K : Βρίσκουμε το E_K από τη σχέση:

$$\frac{\sigma_0}{E_k} (1 - e^{-ct_1}) = \varepsilon(t_1) - \varepsilon_\nu(t_1)$$
 και στη συνέχεια αντικαθιστώντας στην εξίσωση 3.7 βρίσκουμε το η_K .
4. Έχοντας τα E_K και η_K υπολογίζουμε τα $\varepsilon_l(t)$ από την εξίσωση 3.5. Στη συνέχεια, προσαρμόζουμε τα $\varepsilon_l(t)$ και t για να υπολογίσουμε τα a και b της σχέσης 3.4.
5. Υπολογίζουμε τα E_M και η_M από την εξίσωση 3.3.
6. Υπολογίζουμε το Μέσο Απόλυτο Σφάλμα (Average Absolute Error, AAE):

$$AAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\varepsilon_{\text{μοντέλου}}(t_i) - \varepsilon_{\text{πειραματικό}}(t_i)}{\varepsilon_{\text{πειραματικό}}(t_i)} \quad (3.9)$$

όπου N είναι ο συνολικός αριθμός πειραματικών μετρήσεων.

7. Επαναλαμβάνουμε τα έξι προηγούμενα βήματα μέχρι να ελαχιστοποιηθεί το Μέσο Απόλυτο Σφάλμα (AAE). Για τις επαναλήψεις υπολογίζουμε το $\varepsilon_\nu(t_1)$ από την Εξίσωση 3.8 (χρησιμοποιώντας το η_M που έχουμε υπολογίσει).

Ο κώδικας για τη διαδικασία αυτή φαίνεται στο Παράρτημα Α.

3.4.3 Προσαρμογή παραμέτρων μοντέλου του Burger

Χρησιμοποιώντας τη διαδικασία που περιγράψαμε στην Ενότητα 3.4.2, προσπαθήσαμε να καθορίσουμε τις βέλτιστες παραμέτρους, έτσι ώστε το μοντέλο του Burger να περιγράφει τα δεδομένα μας, όπως αυτά παρουσιάζονται στην Ενότητα 3.3.

Αρχικά προσπαθήσαμε να κάνουμε την προσαρμογή του μοντέλου με τις ίδιες παραμέτρους και για το κομμάτι του ερπυσμού και για το κομμάτι της αποφόρτισης. Διαπιστώσαμε όμως ότι αυτό δεν ήταν εφικτό. Έτσι, κάναμε δύο προσαρμογές, μία όπου το μοντέλο προσαρμόζεται καλά στον ερπυσμό και μια όπου το μοντέλο προσαρμόζεται καλά στην αποφόρτιση.

Αξίζει να σημειωθεί ότι μερικά από τα υλικά, για συγκεκριμένες τιμές της τάσης, περιγράφονταν καλά και για το κομμάτι του ερπυσμού, αλλά και της ανάκτησης στην πρώτη προσαρμογή. Τα υλικά αυτά είναι:

1. PLA/CNF/1.31%, 10 MPa
2. PLA/GO/CNF/1.31%, 11 MPa, Σχήμα 3.17
3. PLA/GO/CNF/3.84%, 14 MPa
4. PLA/GO/CNT/6.25%, 14 MPa

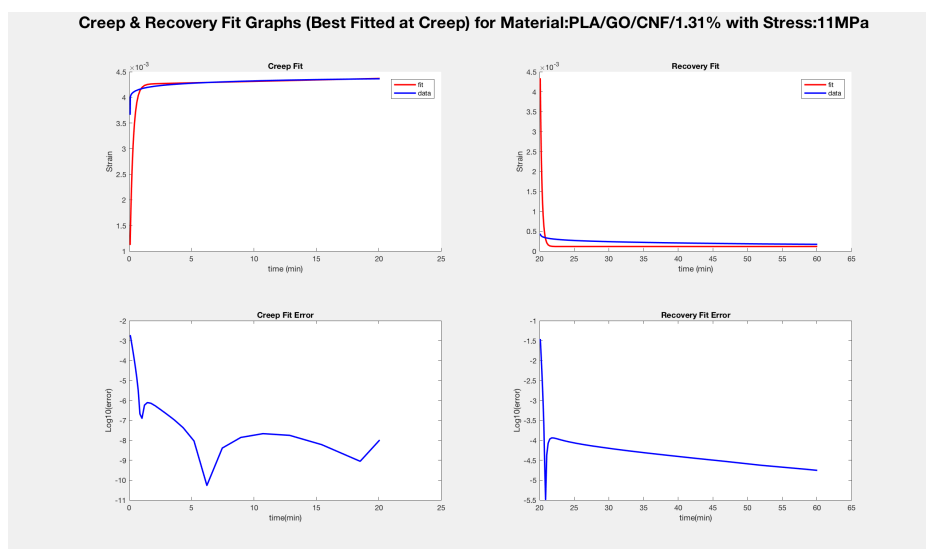
Εικάζουμε ότι, για χαμηλές περιεκτικότητες αλλά και χαμηλές τάσεις, η πρώτη προσαρμογή περιγράφει καλύτερα και τα δύο κομμάτια (ερπυσμό και ανάκτηση).

Εν τούτοις τα ίδια τέσσερα υλικά η δεύτερη προσαρμογή, που εστιάζει στην ανάκτηση, δεν τα περιγράφει ικανοποιητικά. Επομένως υπάρχει προτίμηση στις παραμέτρους που έδωσε η πρώτη προσαρμογή.

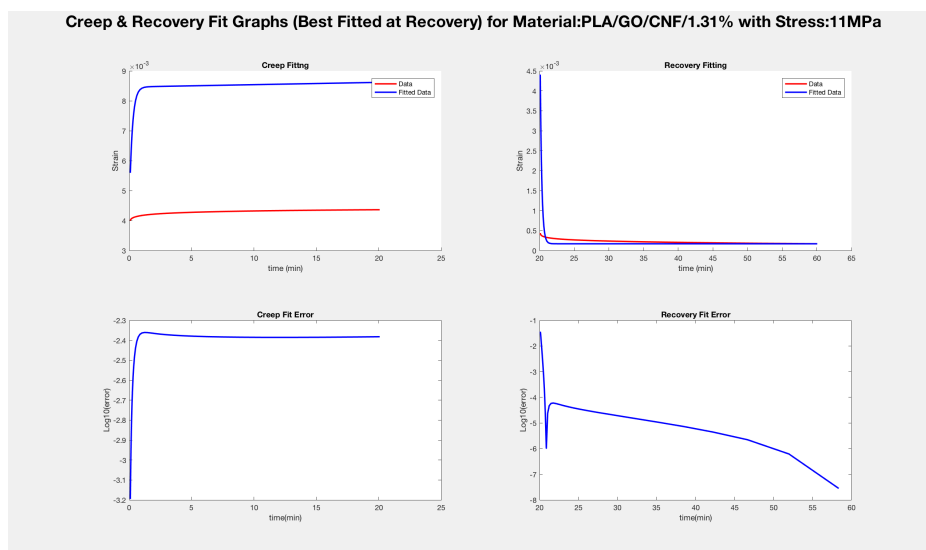
Επιπλέον, όπως βλέπουμε στον Πίνακα 3.4, για τα τέσσερα αυτά υλικά η τάξη μεγέθους των παραμέτρων ξεχωρίζει από τις υπόλοιπες. Στις άλλες περιπτώσεις παρατηρούμε μια συνέπεια στην τάξη μεγέθους των παραμέτρων. Η ίδια συνέπεια φαίνεται και στον Πίνακα 3.5.

3.4.4 Σχέση παραμέτρων και περιεκτικοτήτων

Από τις γραφικές παραστάσεις του Σχήματος 3.19 παρατηρούμε ότι οι περιεκτικότητες δεν έχουν κάποια προφανή σχέση με τις παραμέτρους, δηλαδή δεν υπάρχει κάποια προβλέψιμη αυξομείωση με την αύξηση της περιεκτικότητας. Όσον αφορά το υλικό PLA/CNF, δεδομένου ότι αυξάνουμε μόνο μια φορά την περιεκτικότητα από το 0% στο 1.31% δεν είναι εφικτό να αξιολογήσουμε με σιγουριά τη μεταβολή στις παραμέτρους μας.



Σχήμα 3.17: Fit εστιασμένο στον ερπυσμό για PLA/GO/CNF/1.31% και $\sigma = 11$ MPa. Πάνω αριστερά: προσαρμογή ερπυσμού, πάνω δεξιά: προσαρμογή αποφόρτισης, κάτω αριστερά: σφάλμα προσαρμογής ερπυσμού, κάτω δεξιά: σφάλμα προσαρμογής αποφόρτισης. Μπλε: Πειραματικά δεδομένα, Κόκκινο: Προσαρμογή.



Σχήμα 3.18: Fit εστιασμένο στην αποφόρτιση για PLA/GO/CNF/1.31% και $\sigma = 11$ MPa. Πάνω αριστερά: προσαρμογή ερπυσμού, πάνω δεξιά: προσαρμογή αποφόρτισης, κάτω αριστερά: σφάλμα προσαρμογής ερπυσμού, κάτω δεξιά: σφάλμα προσαρμογής αποφόρτισης. Μπλε: Πειραματικά δεδομένα, Κόκκινο: Προσαρμογή.

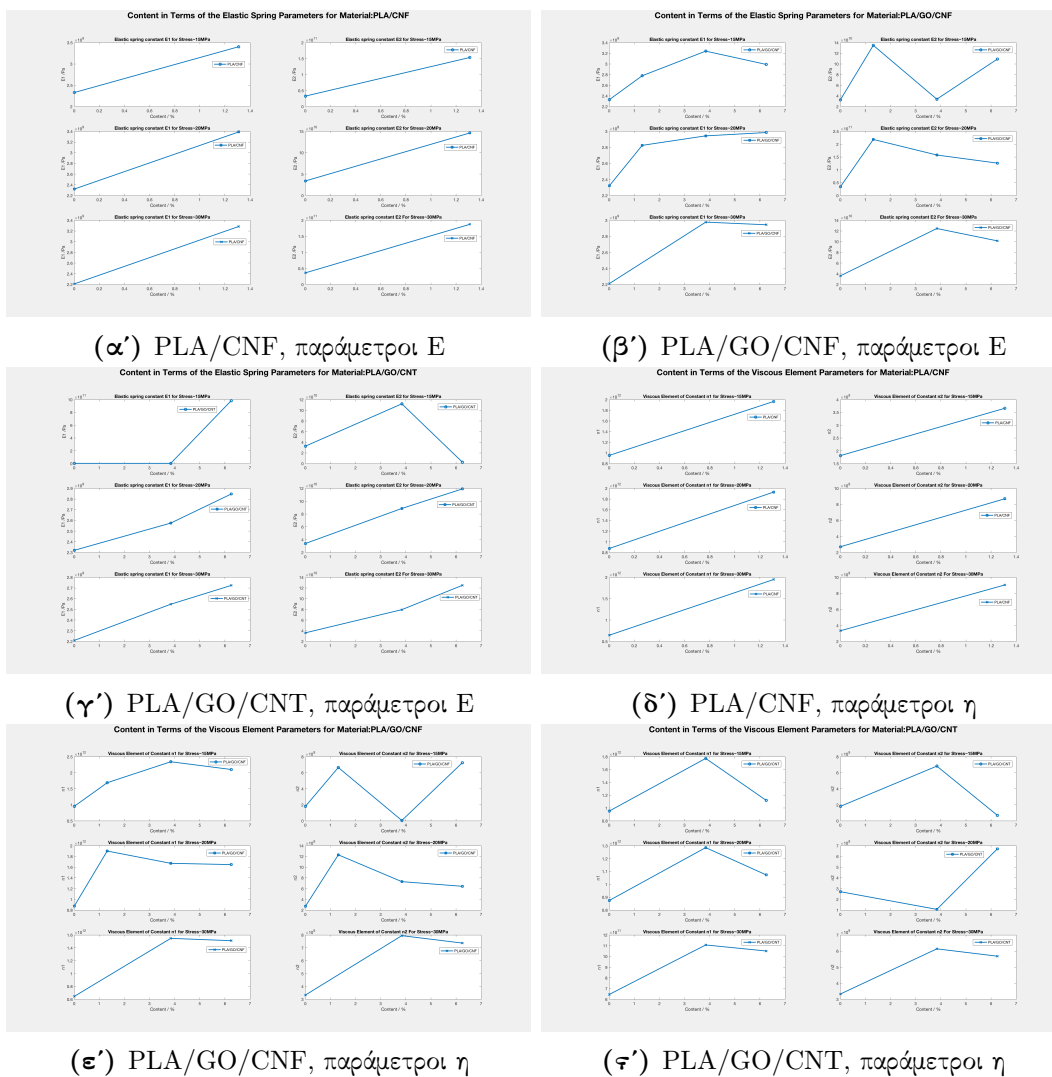
Υλικό	Τάση	E_1	n_1	E_2	n_2
PLA	10	2.3409E9	1.4022E12	2.1687E10	1.5327E9
	15	2.3283E9	9.5287E11	3.2629E10	1.8098E9
	20	2.3202E9	8.7464E11	3.3982E10	2.7138E9
	30	2.2095E9	6.4559E11	3.6091E10	3.3304E9
	33	2.1667E9	3.7339E11	2.9311E10	3.1578E9
PLA/CNF/1.31%	10	4.8260E10	1.6889E12	3.3044E9	7.9478E8
	15	3.4034E9	1.9651E12	1.5343E11	3.6601E9
	20	3.3886E9	1.9309E12	1.4619E11	8.6984E9
	30	3.2839E9	1.9484E12	1.8736E11	9.0419E9
	35	3.2458E9	1.4935E12	1.2211E11	8.4078E9
PLA/GO/CNF/1.31%	11	3.5069E11	1.9223E12	2.6041E9	6.4040E8
	17	2.7774E9	1.6880E12	1.3486E11	6.6538E9
	23	2.8250E9	1.9010E12	2.1838E11	1.2302E10
PLA/GO/CNF/3.84%	14	3.2397E9	2.3422E12	3.3790E10	4.7263E7
	21	2.9435E9	1.6718E12	1.5767E11	7.3019E9
	28	2.9768E9	1.5470E12	1.2460E11	7.9460E9
PLA/GO/CNF/6.25%	15	2.9904E9	2.1011E12	1.0904E11	7.2448E9
	23	2.9847E9	1.6481E12	1.2608E11	6.4329E9
	30	2.9439E9	1.5111E12	1.0147E11	7.3693E9
	38	2.9637E9	1.0813E12	7.7838E10	6.0357E9
PLA/GO/CNT/3.84%	14	2.6560E9	1.7733E12	1.1200E11	6.8235E9
	21	2.5747E9	1.2853E12	8.8623E10	1.0670E9
	27	2.5478E9	1.1068E12	7.9411E10	6.1363E9
	38	2.5551E9	5.8971E11	4.5096E10	4.9676E9
PLA/GO/CNT/6.25%	14	9.8315E11	1.1190E12	2.6826E9	6.8782E8
	22	2.8470E9	1.0733E12	1.1906E11	6.7090E9
	29	2.7236E9	1.0504E12	1.2489E11	5.6803E9

Πίνακας 3.4: Παράμετροι του μοντέλου του Burger με την προσαρμογή εστιασμένη στον ερπυσμό

Υλικό	Τάση	E_1	n_1	E_2	n_2
PLA	10	2.1487E9	8.1900E11	1.9494E9	4.2795E8
	15	2.1993E9	7.0916E11	2.0496E9	4.1122E8
	20	2.1958E9	6.7837E11	2.0519E9	4.7138E8
	30	2.1095E9	5.0971E11	1.9728E9	4.5438E8
	33	2.0237E9	3.5977E11	1.8772E9	4.3521E8
PLA/CNF/1.31%	10	3.1221E9	1.2676E12	3.2941E9	7.3697E8
	15	3.3548E9	1.5190E12	3.2794E9	7.6991E8
	20	3.3366E9	1.5014E12	3.2409E9	7.7939E8
	30	3.2503E9	1.5196E12	3.1767E9	7.8353E8
	35	3.1891E9	1.1785E12	3.0842E9	7.4399E8
PLA/GO/CNF/1.31%	11	2.6033E9	1.4276E12	2.5960E9	5.9187E8
	17	2.7400E9	1.3200E12	2.6713E9	6.4479E8
	23	2.8047E9	1.5167E12	2.7550E9	7.2508E8
PLA/GO/CNF/3.84%	14	2.9775E9	1.8254E12	2.9464E9	7.6314E8
	21	2.9147E9	1.2559E12	2.8428E9	6.9196E8
	28	2.9331E9	1.1821E12	2.8438E9	6.8891E8
PLA/GO/CNF/6.25%	15	2.9274E9	1.6477E12	2.8351E9	6.7670E8
	23	2.9367E9	1.2997E12	2.8531E9	6.7126E8
	30	2.8841E9	1.1796E12	2.7839E9	6.7020E8
	38	2.8791E9	8.9372E11	2.7539E9	6.6029E8
PLA/GO/CNT/3.84%	14	2.6159E9	1.3867E12	2.5452E9	6.0149E8
	21	2.5224E9	1.0085E12	2.4714E9	5.8917E8
	27	2.4916E9	8.6936E11	2.3969E9	5.8061E8
	38	2.4390E9	5.1740E11	2.2878E9	5.5097E8
PLA/GO/CNT/6.25%	14	2.7035E9	8.9017E11	2.6781E9	6.3989E8
	22	2.8100E9	8.4672E11	2.7220E9	6.4734E8
	29	2.6917E9	8.3764E11	2.6162E9	6.2070E8

Πίνακας 3.5: Παράμετροι του μοντέλου του Burger με την προσαρμογή εστιασμένη στην αποφόρτιση

Κεφάλαιο 3. Πειραματικά Αποτελέσματα



Σχήμα 3.19: Παράμετροι και περιεκτικότητα για διαφορετικά υλικά

3.4.5 3D Mapping παραμέτρων Burger

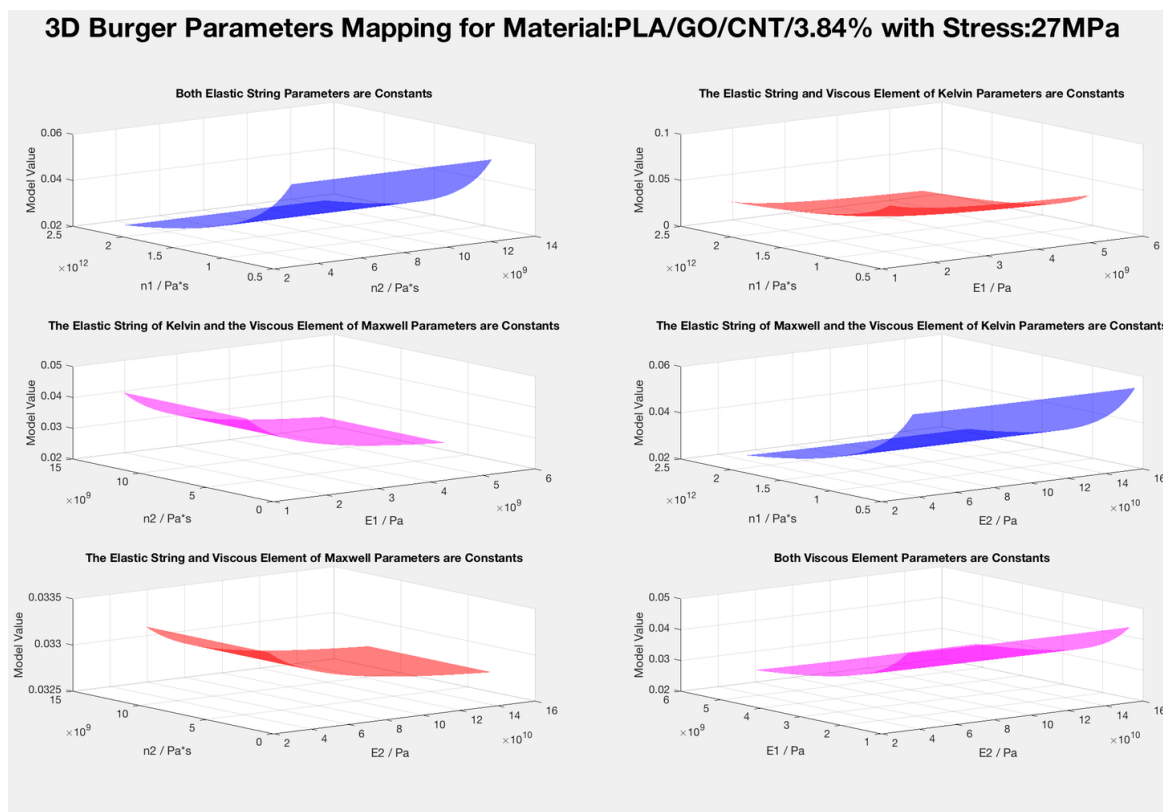
Στόχος μας ήταν να εξετάσουμε εάν μικρές αλλαγές στις παραμέτρους του μοντέλου έχουν τυχόν μεγάλη επίδραση στην υπολογιζόμενη παραμόρφωση.

Όπως έχουμε δει, το μοντέλο του Burger έχει τέσσερις παραμέτρους: E_1 , η_2 , E_2 , η_2 . Σε κάθε δοκιμή κρατούσαμε σταθερές δύο από αυτές και μεταβάλλαμε τις άλλες, παρατηρώντας κάθε φορά την τιμή της παραμόρφωσης. Για πρακτικούς λόγους, επιλέξαμε να δοκιμάσουμε τιμές γύρω από αυτές που είχαμε υπολογίσει. Έτσι, ελέγξαμε το εύρος τιμών από το μισό των παραμέτρων μέχρι και το διπλάσιο. Ορίσαμε επίσης το βήμα να είναι μικρότερο κατά δύο τάξεις μεγέθους από τις παραμέτρους. Με τον τρόπο αυτό καταφέραμε να ελέγξουμε πολλές τιμές σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα.

Για καθεμιά από τις δοκιμές μας σχεδιάσαμε μια τρισδιάστατη γραφική παράσταση με τους άξονες των x και y να είναι οι δύο μεταβλητές παράμετροι και τον άξονα z να είναι οι τιμές της παραμόρφωσης που προκύπτουν από το μοντέλο.

Μερικές από τις γραφικές παραστάσεις φαίνονται στο Σχήμα 3.20. Παρατηρούμε ότι οι γραφικές παραστάσεις είναι λείες. Αυτό σημαίνει ότι τυχόν μικρές αλλαγές στις παραμέτρους δεν οδηγούν σε αναπάντεχες αλλαγές στο αποτέλεσμα. Κατά συνέπεια, μπορούμε να έχουμε μεγαλύτερο βαθμό εμπιστοσύνης στις παραμέτρους που προέκυψαν από την προσαρμογή των δεδομένων, αφού είναι λιγότερο πιθανόν να έχουμε 'χάσει' τις βέλτιστες τιμές.

Σημειώνουμε, τέλος, ότι όλες οι γραφικές παραστάσεις είχαν αυτή τη μορφή και φαίνονται στο Παράρτημα Δ'.



Σχήμα 3.20: 3D Mapping για PLA/GO/CNT/3.84% και $\sigma = 27$ MPa

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω μελέτη

Στην ενότητα αυτή θα καταγράψουμε συνοπτικά τα κυριότερά μας συμπεράσματα και θα προτείνουμε τομείς οι οποίοι μπορούν να επωφεληθούν από περαιτέρω μελέτη.

4.1 Συμπεράσματα

Αρχικά μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού, μέσω πειραμάτων εφελκυσμού. Οι δοκιμές εφελκυσμού υπέδειξαν ότι η προσθήκη νανοεγκλεισμάτων στο υλικό οδηγεί σε σημαντική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του. Η αύξηση της περιεκτικότητας αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας αλλά και την τάση διαρροής, κάνοντας έτσι το υλικό πιο δύσκαμπτο και ανθεκτικό.

Κύριος σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς σε ερπυσμό πολυμερών νανοςύνθετων υλικών. Ο ερπυσμός είναι μια κρίσιμη παράμετρος, καθώς έντονο φαινόμενο ερπυσμού (συσσώρευση παραμόρφωσης) μπορεί να οδηγήσει το υλικό σε αστοχία. Έγινε συγκριτική μελέτη της αντίστασης σε ερπυσμό για διαφορετικές κατά βάρος περιεκτικότητες σε νανοεγκλείσματα αλλά και για συνδυασμούς νανοεγκλεισμάτων (υβριδικά νανοςύνθετα).

Έτσι, τα υλικά που μελετήσαμε στα πειράματα εφελκυσμού, τα μελετήσαμε και μέσω πειραμάτων ερπυσμού. Όπως και στα πειράματα εφελκυσμού, έτσι και στα πειράματα ερπυσμού παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη νανοεγκλεισμάτων οδήγησε σε βελτίωση του υλικού προσθέτοντάς του διαστατική σταθερότητα.

Ο τύπος της ίνας και το ποσοστό περιεκτικότητάς της επηρέασαν με διαφορετικό τρόπο το κάθε υλικό και τις ιδιότητες του. Διαπιστώνεται ότι, ενισχύοντας το υλικό μας με ίνες, το ποσοστό ανάκτησης της παραμόρφωσης είναι υψηλό ακόμα και για μεγάλες τάσεις. Αυτό είναι σε αντίθεση με το PLA, για το οποίο παρατηρήσαμε ότι το ποσοστό ανάκτησης χαμήλωνε σημαντικά με την αύξηση της τάσης.

Όπως αναμέναμε, η παραμόρφωση στην περιοχή του ερπυσμού αυξάνεται γραμμικά, ενώ στην περιοχή ανάκτησης χάνεται η γραμμικότητα. Το PLA έχει μικρότερο μέτρο ελαστικότητας, άρα είναι μηχανικά ασθενέστερο. Αντιθέτως, όταν ενισχύεται με νανοεγκλεισίματα το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται και είναι ευθέως ανάλογο της περιεκτικότητας. Σημειώνεται μάλιστα ότι τα πιο ανθεκτικά υλικά είναι αυτά της σειράς PLA/GO/CNF.

Έπειτα, χρησιμοποιήσαμε ένα ιξωδοελαστικό μοντέλο, εκείνο του Burger, για την προσαρμογή των δεδομένων των πειραμάτων ερπυσμού, με σκοπό τον προσδιορισμό των τεσσάρων παραμέτρων του μοντέλου. Όπως αποδείχτηκε η πιο επιτυχημένη προσαρμογή ήταν αυτή που εστίαζε στην καλή προσαρμογή του ερπυσμού και όχι της ανάκτησης. Για τα πλείστα υλικά ήταν αδύνατη η καλή προσαρμογή του μοντέλου και για τον ερπυσμό και για την αποφόρτιση. Ωστόσο, μπορέσαμε να βρούμε διαφορετικές παραμέτρους για το καθένα από τα δύο κομμάτια.

Όπως διαπιστώσαμε από την προσαρμογή που εστιάζει στον ερπυσμό, για χαμηλές τάσεις και χαμηλές περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων, το μοντέλο έχει καλή προσαρμογή και στο κομμάτι του ερπυσμού αλλά και σε αυτό της ανάκτησης. Εν τούτοις δεν παρατηρείται καμία σχέση μεταξύ των παραμέτρων που έδωσε το μοντέλο και των περιεκτικότητων των νανοεγκλεισμάτων. Αντίστοιχη συμπεριφορά, δηλαδή η απουσία σχέσης μεταξύ των παραμέτρων και της περιεκτικότητας έχει παρατηρηθεί και σε άλλες βιβλιογραφικές πηγές [58].

Τέλος πραγματοποιήθηκε 3D Mapping των παραμέτρων που έδωσε το μοντέλο και φτάσαμε στο συμπέρασμα ότι, εφόσον μικρές μεταβολές των παραμέτρων δεν επηρεάζουν την παραμόρφωση, η προσαρμογή του μοντέλου ήταν ικανοποιητική.

4.2 Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη

Μέσα από αυτήν τη μελέτη έχουν προκύψει αρκετά ερωτήματα, τα οποία δυστυχώς δεν μπορούσαν να απαντηθούν στα χρονικά περιθώρια που διαθέταμε. Μερικοί τομείς για περαιτέρω μελέτη είναι:

- Δοκιμή άλλου μοντέλου προσαρμογής, όπως για παράδειγμα αυτό του Findley με σκοπό τη σύγκριση των δύο μοντέλων.
- Ενίσχυση βιοδιασπώμενων πολυμερών με άλλου είδους νανοεγκλείσματα με στόχο την εύρεση πιο ανθεκτικού υλικού.
- Μελέτη ως προς την θερμοκρασία, πώς δηλαδή η αλλαγή θερμοκρασίας επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών.
- Μελέτη προετοιμασίας των νανοςύνθετων υλικών, πώς δηλαδή επηρεάζει η διασπορά και η θέση των ινών τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Παράρτημα Α΄

Μέγιστες και ελάχιστες τιμές
παραμόρφωσης

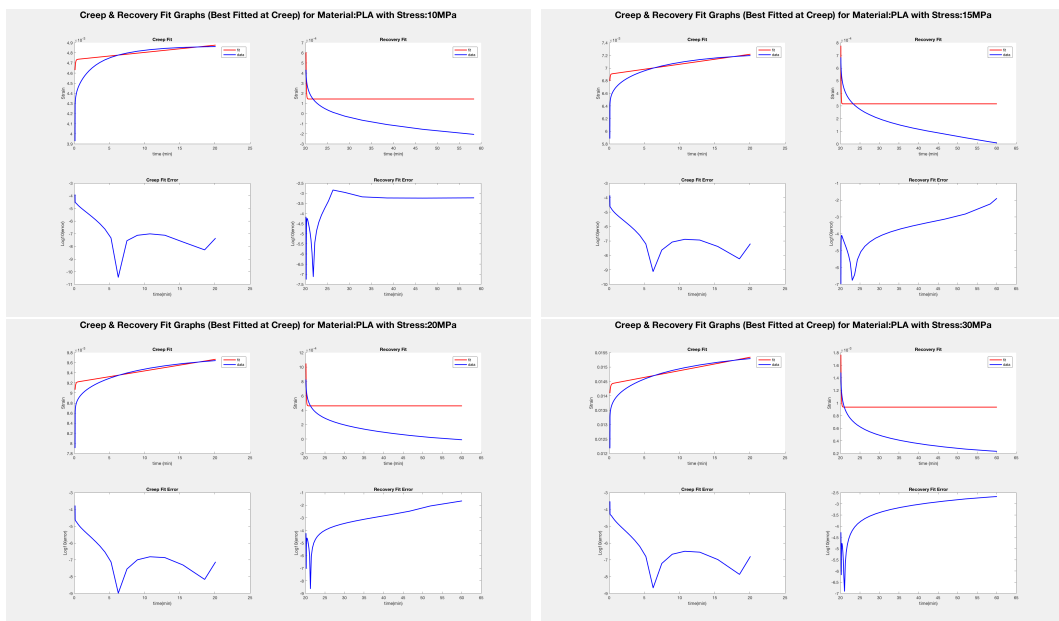
Υλικό	Τάση (MPa)	Μέγιστη Παραμόρφωση (%)	Ελάχιστη Παραμόρφωση (%)
PLA	10	0.4861568	-0.01087950
	15	0.7196514	0.01252883
	20	0.9641053	0.01057940
	30	1.529193	0.03703867
	33	1.818990	0.09344809
PLA/CNF/1.31%	10	0.3348108	0.03722022
	15	0.4649258	0.01506058
	20	0.6234824	0.01538978
	30	0.9587336	0.02558202
	35	1.151555	0.03313725
PLA/GO/CNF/1.31%	11	0.4363509	0.02084560
	17	0.6437735	0.01677309
	23	0.8478551	0.02050408
PLA/GO/CNF/3.84%	14	0.4879459	0.01630026
	21	0.7503394	0.02189280
	28	0.9971676	0.02653065
PLA/GO/CNF/6.25%	15	0.5289531	0.00815640
	23	0.8154022	0.02241798
	30	1.086317	0.02452588
	38	1.400817	0.04181709
PLA/GO/CNT/3.84%	14	0.5585840	0.01521447
	21	0.8704476	0.03394181
	27	1.140107	0.02978962
	38	1.702521	0.06591428
PLA/GO/CNT/6.25%	14	0.5494724	0.03336925
	22	0.8301545	0.03447771
	29	1.140697	0.04976938

Πίνακας Α'.1: Μέγιστη και ελάχιστη παραμόρφωση για κάθε υλικό

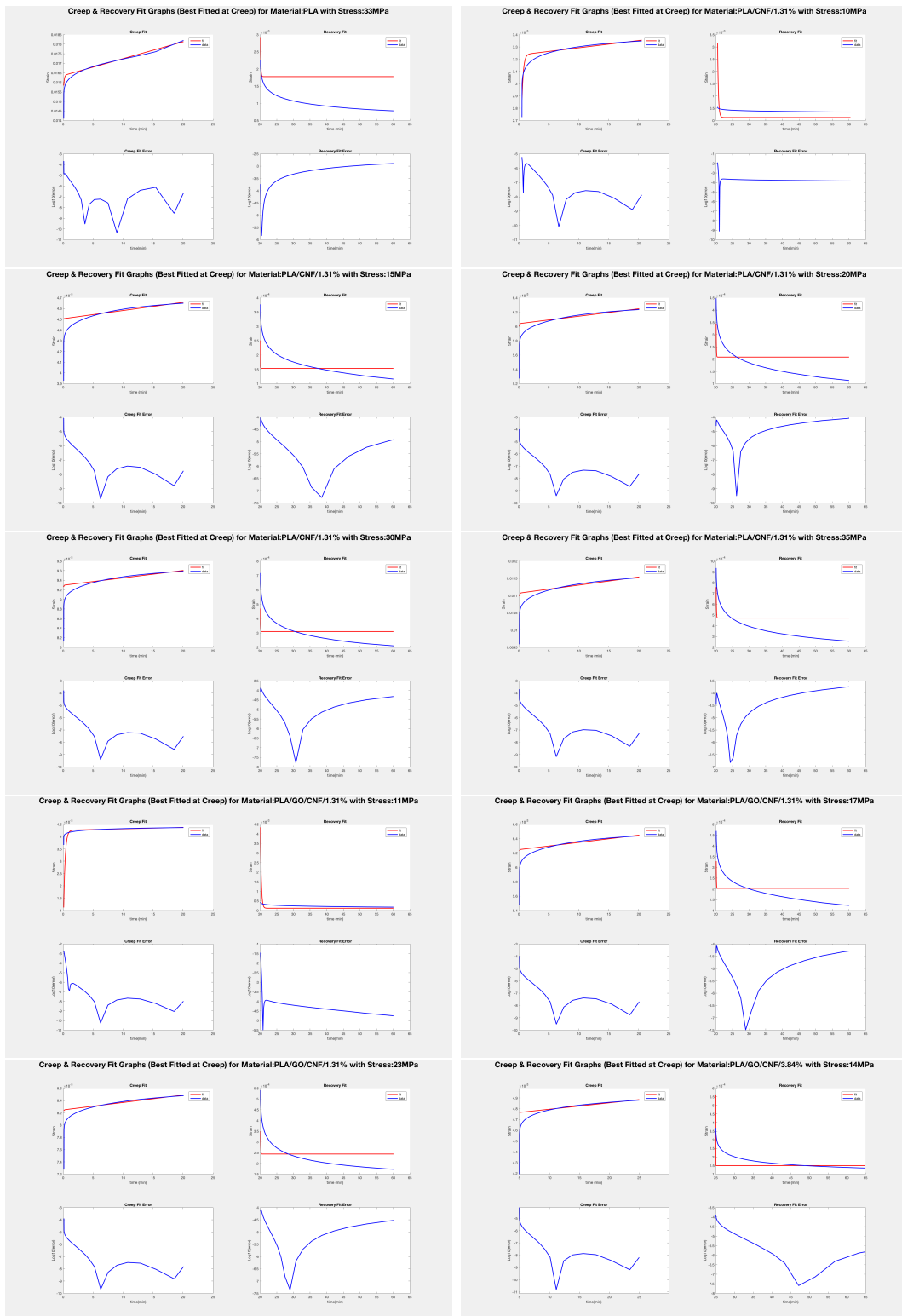
Παράρτημα Β΄

Γραφικές παραστάσεις Burger fitting

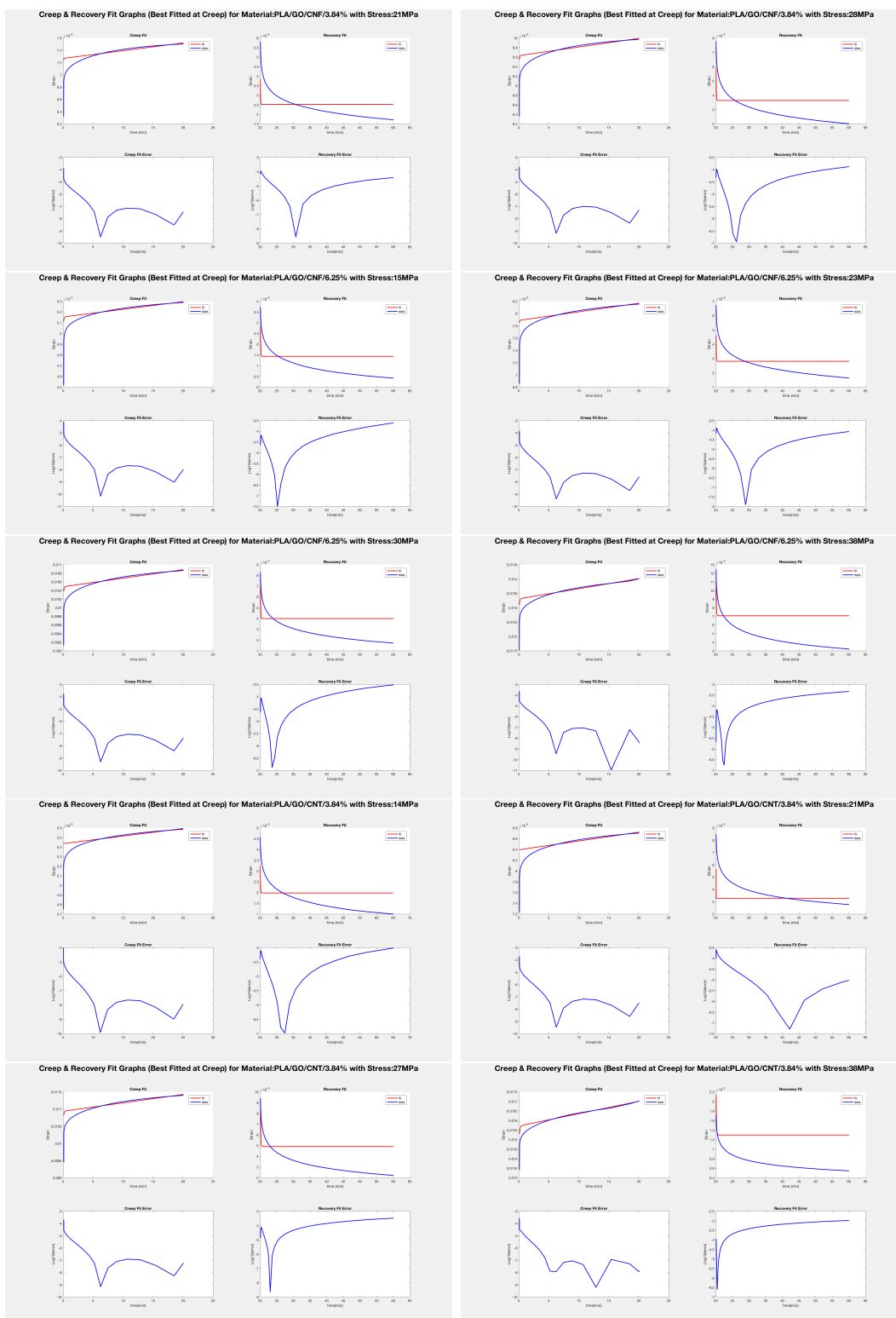
Β΄.1 Προσαρμογή εστιασμένη στον ερπυσμό



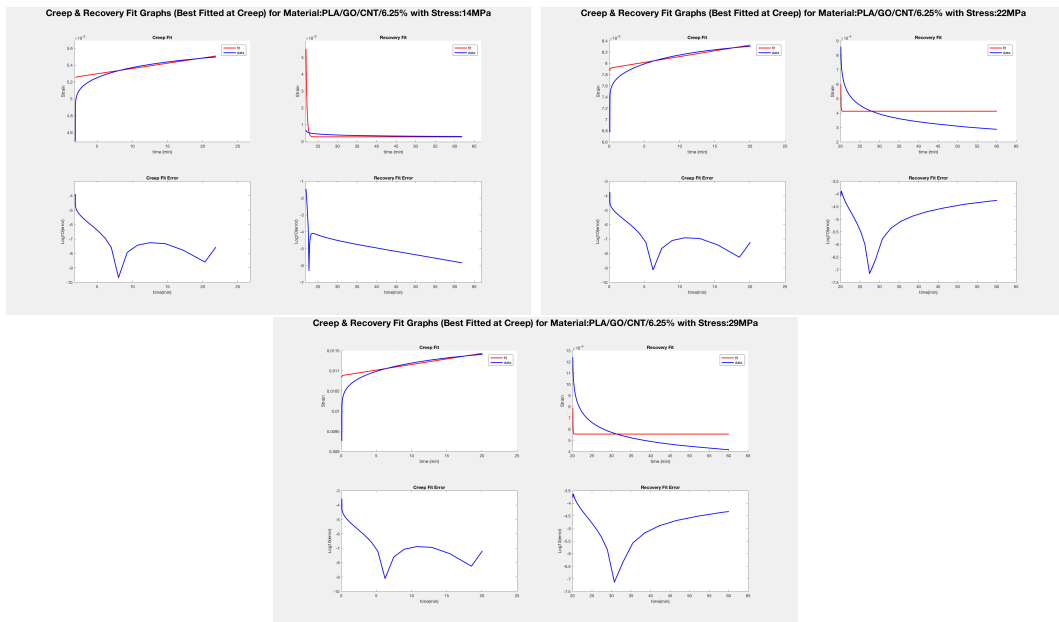
Κεφάλαιο Β'. Γραφικές παραστάσεις Burger fitting



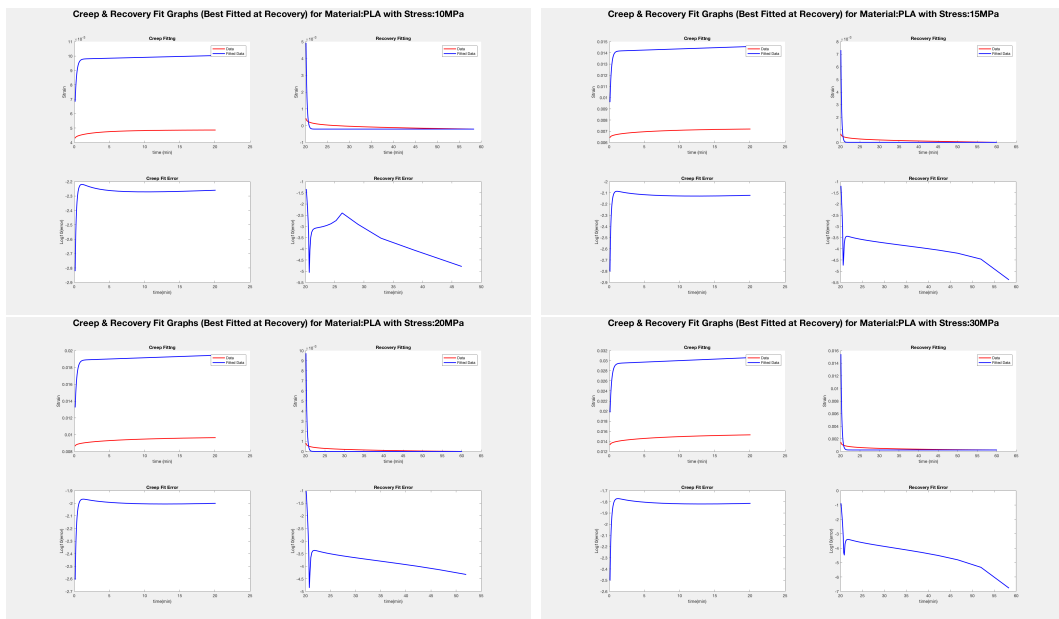
Κεφάλαιο Β'. Γραφικές παραστάσεις Burger fitting



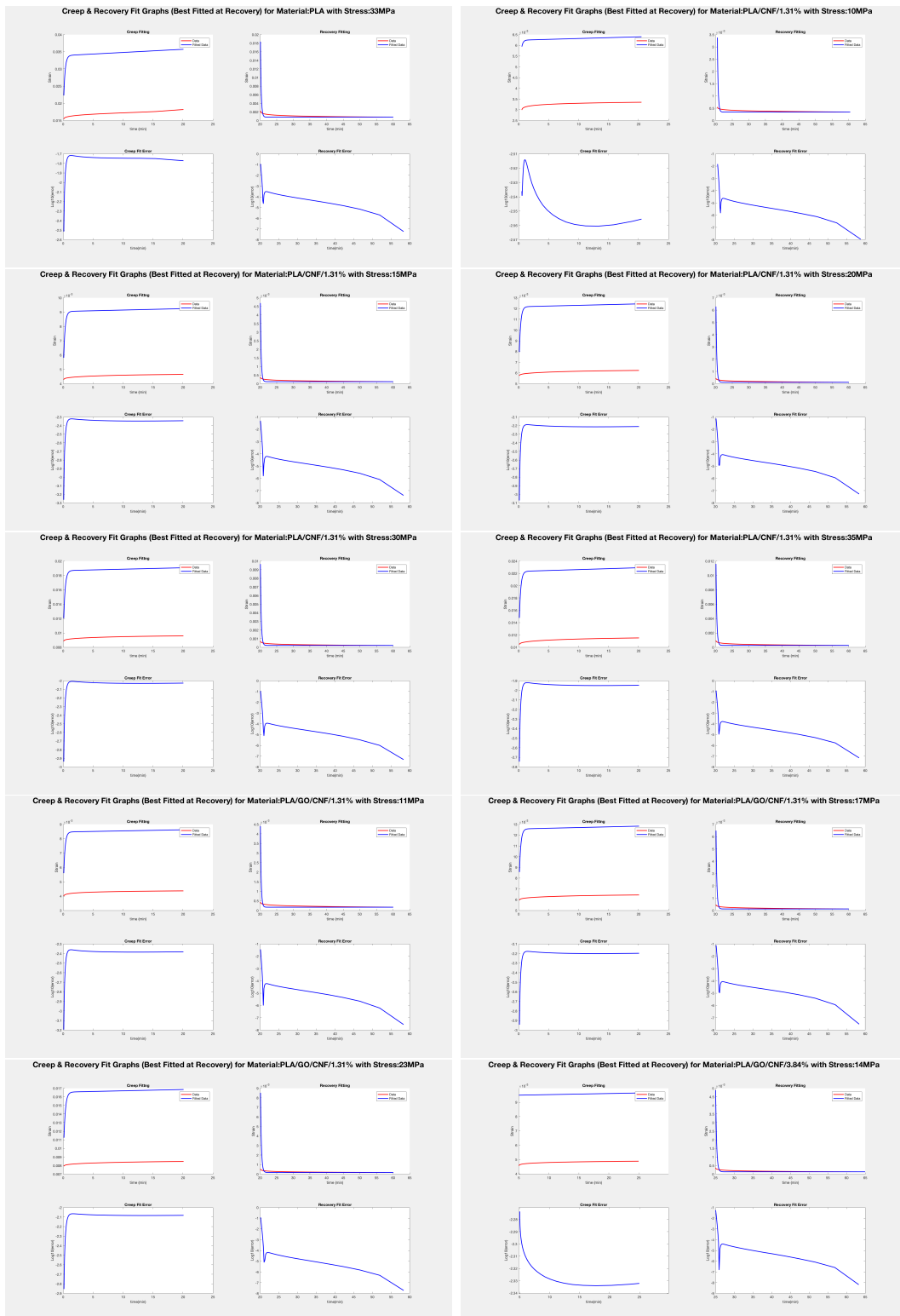
Κεφάλαιο Β'. Γραφικές παραστάσεις Burger fitting



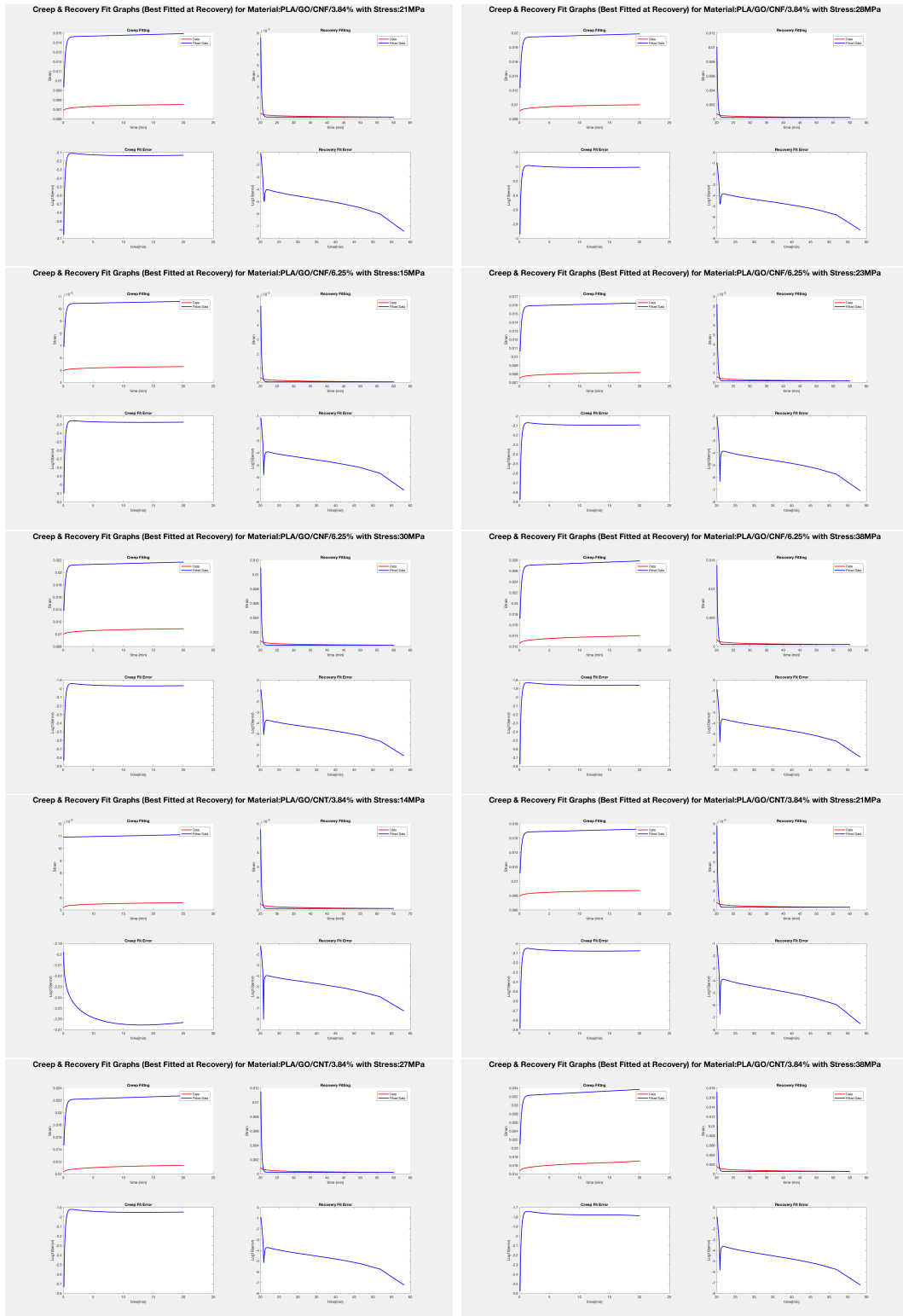
Β'.2 Προσαρμογή εστιασμένη στην αποφόρτιση



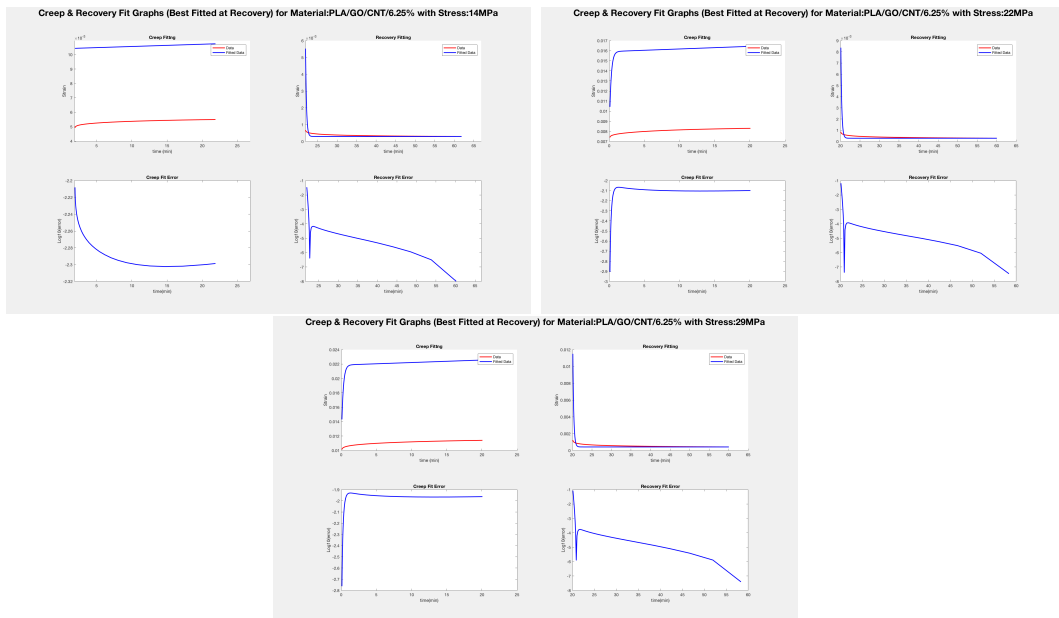
Κεφάλαιο Β'. Γραφικές παραστάσεις Burger fitting



Κεφάλαιο Β'. Γραφικές παραστάσεις Burger fitting



Κεφάλαιο Β'. Γραφικές παραστάσεις Burger fitting



Παράρτημα Γ'

Κώδικες

C.1 Burger Fit - Creep Optimized

```
1 % Burger Model Fitting
2 %Best fitted at Creep
3
4 clear all
5 clc
6 close all
7
8 % import dataset as two different matrices
9 filename='pgcnt62514.txt';
10 A=importdata(filename);
11
12 sigma = 14E6;
13 A(1,:)=[];
14
15 %clear negative values
16 l=length(A(:,8));
17 i=1;
18 while (i<=l)
19     if (A(i,8)<0)
20         A(i,:)=[];
21         l=l-1;
22     end
23     i=i+1;
24 end
```

```
25
26 % time,J=e (t)
27 time = A(:,1);
28 J = A(:,8);
29
30 J = J/100;
31 siz = length(J);
32
33 % J(t) at t=t1=20 min
34 j_t1=A(35,8)/100;
35 %t when recovery starts
36 t_1=time(37,1);
37 % J(t) at t->∞ (60 min)
38 jv = A (end,8)/100;
39
40 ii = 1;
41 maxIter = 10;
42 res = zeros(maxIter, 5);
43
44 while ii <= maxIter
45
46 k=1;
47 % i=35 -> t ~= 20 min
48 % i=73 -> t ~= 60 min
49 for i=37:siz
50 y(k,1)=log((J(i,1)-jv)/(j_t1-jv));
51 x(k,1)= time(i,1)-time(37,1);
52 k=k+1;
53 end
54
55 k = 1;
56 for i=37:siz
57     tRecovery(k, 1) = time(i, 1);
58     jRecovery(k, 1) = J(i, 1);
59     k=k+1;
60 end
61
62 y = y(1:end-1);
63 x = x(1:end-1);
64
```

```
65 terms1 = [0 0]; % constant term
66 terms2 = [1 0]; % X^1
67
68 terms = [terms2;];
69 lm = fitlm(x,y,terms,'RobustOpts','on');
70
71 c = lm.Coefficients(:,1).Variables;
72 c = -c;
73
74 % from linear fit we calculate slope c (is negative)in origin.
75 %we write the absolute value
76 % c=0.406;
77 % We calculate Ek,hk parameters
78 Ek=sigma*(1-exp(-c*time(37,1)))/(j_t1-jv);
79 hk=c*Ek;
80
81 % we find the elastic part of creep function
82 p=1;
83 for i=1:35
84 j1(p,1) = J(i,1) - sigma/Ek * (1 - exp(- Ek/hk * time(i,1)));
85 tc(p,1)=time(i,1);
86 p=p+1;
87 end
88 % we calculate the slope and the y-intercept in origin program
89 % b=3.6e-7;
90 % a=6e-7;
91
92 if ii == 1
93     st = 25;
94     figure
95     hold on
96     plot(tc, j1)
97     plot(tc(st:end), j1(st:end))
98 end
99
100 f = polyfit(tc(st:end),j1(st:end),1);
101
102 b = f(1);
103 a = f(2);
104
```

```
105 if ii == 1
106     plot(tc(st:end), polyval(f, tc(st:end)))
107 end
108
109 % we find Em,hm
110 Em=sigma/a;
111 hm=sigma/b;
112
113 % matrices must have the same length
114 j=1;
115 for i=1:length(tc)
116     Jcreep(j,1) = J(i,1);
117     j=j+1;
118 end
119
120 % Error from Creep area
121 fit_creep = sigma/Em + sigma/hm *tc + sigma/Ek*(1-exp(-Ek/hk*tc));
122
123 aae_creep = (1/length(Jcreep)) * sum(abs((fit_creep-Jcreep)./Jcreep))
124     ;
125 aae=aae_creep ;
126
127 fprintf('AAE: % f, Ek: % f, Em: % f, hk: % f, hm: % f \n' , aae, Ek,
128     Em, hk, hm);
129
129 res(ii,1) = aae;
130 res(ii,2) = Ek;
131 res(ii,3) = Em;
132 res(ii,4) = hk;
133 res(ii,5) = hm;
134
135 ii = ii+1;
136
137 j_t1 = sigma * time (37,1) / hm;
138
139 end
140
141 % find best parameters from all iterations
142 nvl=true; %not valid values
```

```
143 br=false; %brake option
144 while nvl
145     tmp = res(:,1); tmp(tmp==0) = NaN;
146     [minVal, rowInd]=min(tmp);
147     for j=2:5
148         if(res(rowInd,j)<0)
149             br=true;
150             break;
151         end
152     end
153     if(br)
154         res(rowInd,:)=[];
155         br=false;
156     else
157         nvl=false;
158     end
159 end
160
161
162
163 params = res(rowInd,:);
164
165 % parameters !
166 hk = params(1, 4);
167 Ek = params(1, 2);
168 hm = params(1, 5);
169 Em = params(1, 3);
170
171 Em
172 hm
173 Ek
174 hk
175
176 %-----
177 % plot fitted curve with experimental dataset
178 %title
179 f = figure;
180 p = uipanel('Parent',f,'BorderType','none');
181 p.Title = 'Creep & Recovery Fit Graphs (Best Fitted at Creep) for
    Material:PLA/G0/CNT/6.25% with Stress:14MPa';
```

```

182 p.TitlePosition = 'centertop';
183 p.FontSize = 22;
184 p.FontWeight = 'bold';
185
186 fit= sigma/Em + sigma/hm *tc + sigma/Ek*(1-exp(-Ek/hk*tc));
187
188 %chi square error
189 error1= abs((fit-Jcreep).^2./Jcreep);
190
191 subplot(2, 2, 1,'Parent',p)
192 hold on
193 plot(tc,fit, 'r', 'LineWidth',2)
194 plot(tc,Jcreep, 'b', 'LineWidth',2)
195 title('Creep Fit')
196 legend('fit','data')
197 xlabel('time (min)')
198 ylabel('Strain')
199
200 lerror1=log10(error1);
201 subplot(2, 2, 3,'Parent',p)
202 plot(tc,lerror1, 'b', 'LineWidth',2)
203 title('Creep Fit Error')
204 xlabel('time(min)')
205 ylabel('Log10(error)')
206
207 fit_recovery = sigma*t_1/hm + sigma/Ek*(1-exp(-Ek/hk*t_1))*exp(-Ek/hk
      *(tRecovery-t_1));
208 %chi square error
209 error2= abs((fit_recovery-jRecovery).^2./jRecovery);
210
211 subplot(2, 2, 2,'Parent',p)
212 hold on
213 plot(tRecovery, fit_recovery, 'r', 'LineWidth',2)
214 plot(tRecovery, jRecovery, 'b', 'LineWidth',2)
215 legend('fit','data')
216 title('Recovery Fit')
217 xlabel('time (min)')
218 ylabel('Strain')
219
220 lerror2=log10(error2);

```

```
221 subplot(2, 2, 4, 'Parent', p)
222 plot(tRecovery, lerror2, 'b', 'LineWidth', 2)
223 title('Recovery Fit Error')
224 xlabel('time(min)')
225 ylabel('Log10(error)')
```

C.2 Burger Fit - Recovery Optimized

```
1 % Burger Model Fitting
2 %Best fitted at Recovery
3
4 clear all
5 clc
6 close all
7
8 % import dataset as two different matrices
9 filename='p33.txt';
10 A=importdata(filename);
11 sigma = 33E6;
12 A(1,:)=[];
13
14 %clear negative values
15 l=length(A(:,8));
16 i=1;
17 while (i<=l)
18     if (A(i,8)<0)
19         A(i,:)=[];
20         l=l-1;
21     end
22     i=i+1;
23 end
24
25 % time, J=e (t)
26 time = A(:,1);
27 J = A(:,8);
28
29 J = J/100;
30 siz = length(J);
31
```



```

32 % J(t) at t=t1=20 min
33 j_t1=A(35,8)/100;
34 %t when recovery starts
35 t_1=time(37,1);
36 % J(t) at t->∞ (60 min)
37 jv = A (end,8)/100;
38
39 %Recovery time and strain.
40 k=1;
41 for i=37:siz
42     tRecovery(k, 1) = time(i, 1);
43     jRecovery(k, 1) = J(i, 1);
44     k=k+1;
45 end
46 %Calculation of Y and X, where y=c*x fitting equation.
47 y(:,1)=log((jRecovery(26:end,1)-jv)/(j_t1-jv));
48 x(:,1)= tRecovery(26:end,1)-t_1;
49 y = y(1:end-1);
50 x = x(1:end-1);
51
52 terms1 = [0 0]; % constant term
53 terms2 = [1 0]; % X^1
54
55 terms = [terms2;];
56 lm = fitlm(x,y,terms,'RobustOpts','on');
57
58 c = lm.Coefficients(:,1).Variables;
59 c = -c;
60
61 % c=0.2547;
62 Ek=sigma*(1-exp(-c*t_1))/(j_t1-jv);
63 % Ek=2.5478e+09;
64 % c=(0.1776:0.003:0.3317); %This was used to try and find bes C while
65 % keeping Ek fixed.
66 % c=0.3306;
67 hk=c*Ek;
68
69 fit_recovery = jv + sigma/Ek*(1-exp(-Ek/hk*t_1))*exp(-Ek/hk*(
    tRecovery-t_1));
70

```

```
71 %chi square error
72 error1= abs((fit_recovery-jRecovery).^2./jRecovery);
73
74 %creep calculations
75
76 %start
77 st=20;
78
79 % hm=(sigma*t_1)/jv;
80
81 tCreep=time(2:35,1);
82 jCreep=J(2:35,1);
83 tc=time(st:35,1);
84 jc=J(st:35,1);
85
86 f = polyfit(tc,jc,1);
87
88 b = f(1);
89 a = f(2);
90
91 % we find Em,hm
92 Em=sigma/a;
93 hm=sigma/b;
94
95 % Em = mean(sigma/(jCreep-sigma*tCreep/hm-(sigma/Ek)*(1-exp(-Ek*
    tCreep/hm))));
96 % Em=2.589662404938577e+09;
97 % for i = 1 : length(hk)
98 fit_creep = sigma/Em + sigma/hm *tCreep + (sigma/Ek)*(1-exp(-Ek*
    tCreep/hk));
99 %chi square error
100 error2= (fit_creep-jCreep).^2./jCreep;
101 % end
102
103 % [minVal, rowInd]=min(error2); %Smallest Chisquered error for
    variable c
104 % values
105
106 Em
107 hm
```

```

108 Ek
109 hk
110
111 %-----
112 % plot fitted curve with experimental dataset
113 %title
114 f = figure;
115 p = uipanel('Parent',f,'BorderType','none');
116 p.Title = 'Creep & Recovery Fit Graphs (Best Fitted at Recovery) for
      Material:PLA with Stress:33MPa';
117 p.TitlePosition = 'centertop';
118 p.FontSize = 22;
119 p.FontWeight = 'bold';
120
121 subplot(2, 2, 2,'Parent',p)
122 hold on
123 plot(tRecovery,jRecovery,'r', 'LineWidth',2)
124 plot(tRecovery,fit_recovery,'b', 'LineWidth',2)
125 title('Recovery Fitting')
126 legend('Data','Fitted Data')
127 xlabel('time (min)')
128 ylabel('Strain')
129
130 lerror1=log10(error1);
131
132 subplot(2, 2, 4,'Parent',p)
133 plot(tRecovery,lerror1,'b', 'LineWidth',2);
134 title('Recovery Fit Error')
135 xlabel('time(min)')
136 ylabel('Log10(error)')
137
138 %figure
139 subplot(2, 2, 1,'Parent',p)
140 hold on
141 plot(tCreep,jCreep,'r', 'LineWidth',2)
142 plot(tCreep,fit_creep,'b', 'LineWidth',2)
143 title('Creep Fittng')
144 legend('Data','Fitted Data')
145 xlabel('time (min)')
146 ylabel('Strain')

```

```

147
148 lerror2=log10(error2);
149
150 subplot(2, 2, 3,'Parent',p)
151 plot(tCreep,lerror2,'b', 'LineWidth',2)
152 title('Creep Fit Error')
153 xlabel('time(min)')
154 ylabel('Log10(error)')

```

C.3 3D Mapping

```

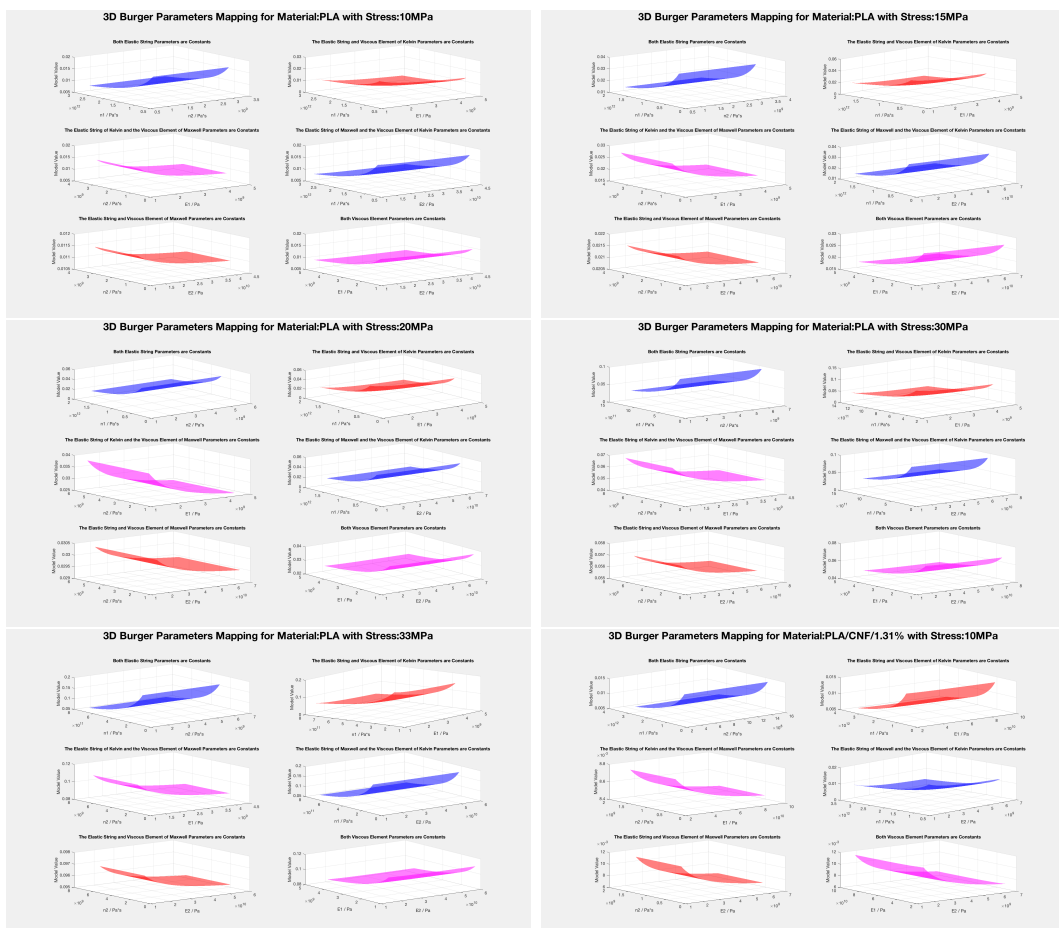
1 %stathera Ek Em
2 function [T, hKs, hMs, modelVals]=threeDMappingFun1(sigma,hk,hm,Ek,Em
   )
3
4 t = 15 * 60;
5 starthk = hk;
6 starthm = hm;
7 endhk = starthk * 2;
8 endhm = starthm * 2;
9 starthk = starthk / 2;
10 starthm = starthm / 2;
11
12
13 %scale = min([])-2;
14 stephk = 5*10^(fix(log10(starthk))-2);
15 stephm = 5*10^(fix(log10(starthm))-2);
16
17 currentEk = Ek;
18 currentEm = Em;
19 currenthk = starthk;
20 currenthm = starthm;
21
22 nK = int32(idivide(int64(endhk - currenthk), int64(stephk)) + 1);
23 nM = int32(idivide(int64(endhm - currenthm), int64(stephm)) + 1);
24 hKs = zeros(1, nK * nM);
25 hMs = zeros(1, nM * nK);
26 modelVals = zeros(1, nM * nK);
27 i = 1;

```

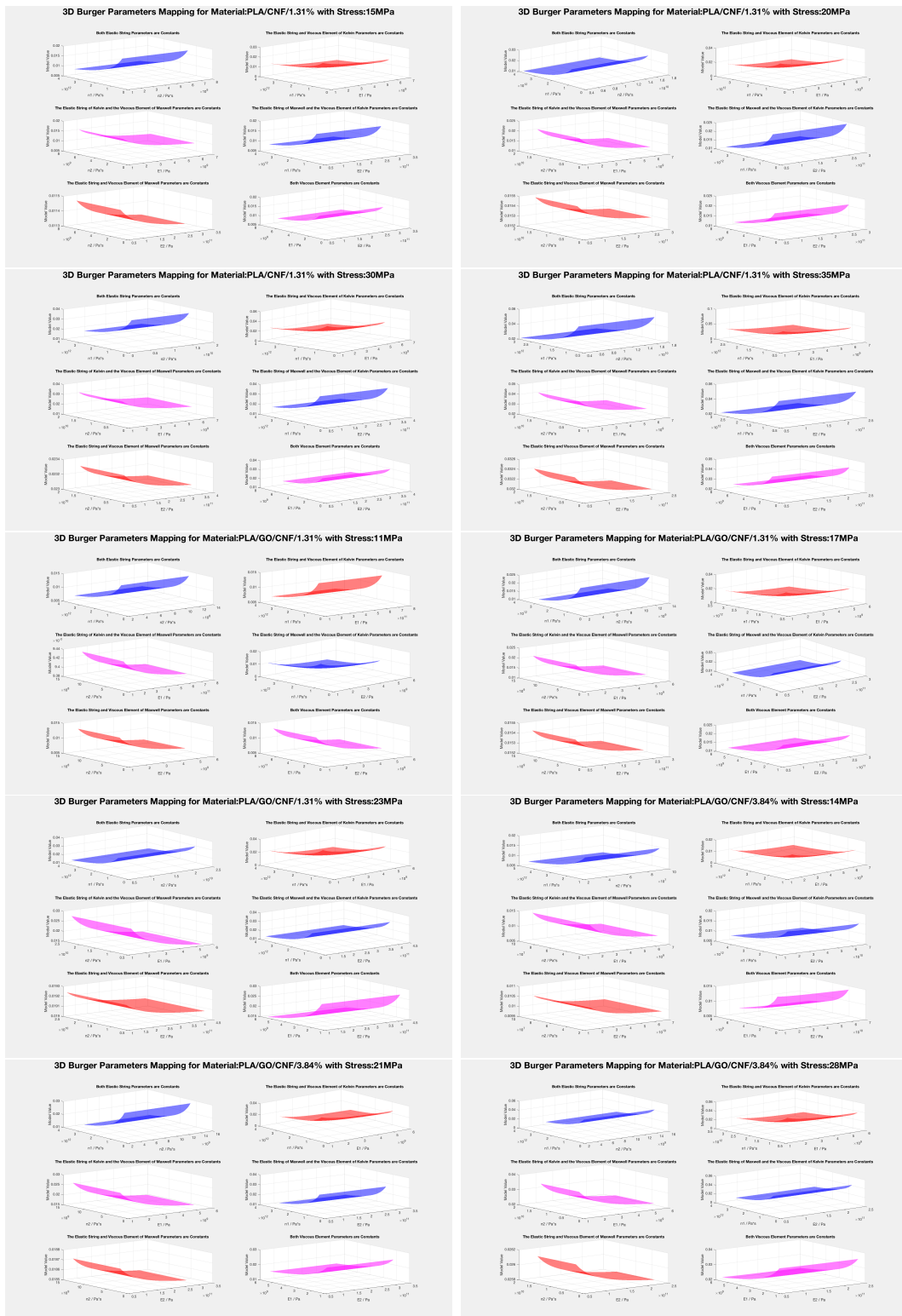
```
28 while currenthk < endhk
29     currenthm = starthm;
30     while currenthm < endhm
31         hKs(1, i) = currenthk;
32         hMs(1, i) = currenthm;
33         modelVals(1, i) = (sigma / currentEm) + (sigma / currenthm) *
            t + (sigma / currentEk) * (1 - exp((-currentEk / currenthk) * t))
            ;
34         currenthm = currenthm + stephm;
35         i = i + 1;
36     end
37     currenthk = currenthk + stephk;
38 end
39 %Removing zeros.
40 modelVals=nonzeros(modelVals)';
41 hKs=nonzeros(hKs)';
42 hMs=nonzeros(hMs)';
43 T = delaunay(hKs, hMs);
44 end
```

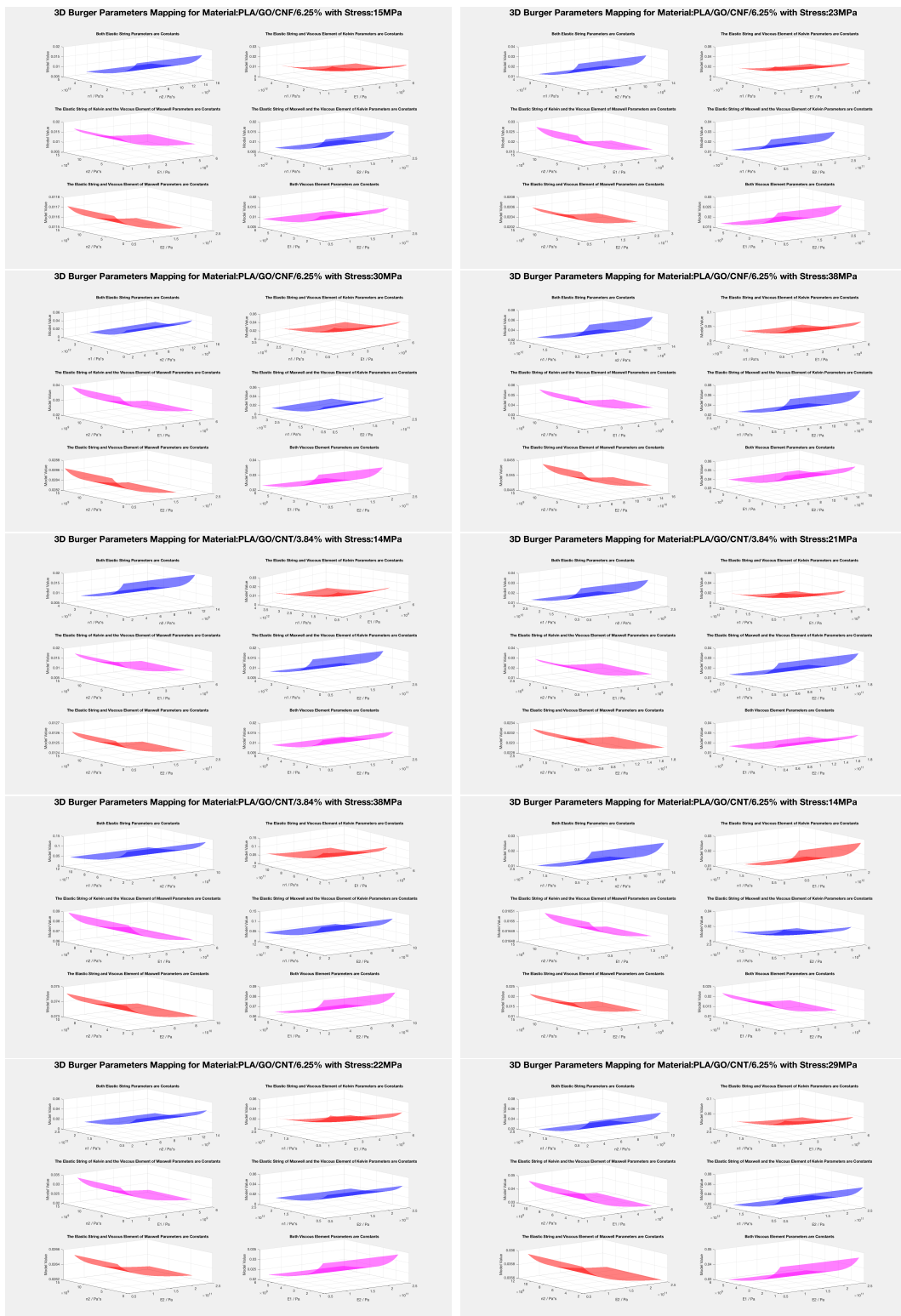
Παράρτημα Δ'

Γραφικές παραστάσεις 3D Mapping



Κεφάλαιο Δ'. Γραφικές παραστάσεις 3D Mapping





Σχήμα Δ'.3: Γραφικές παραστάσεις 3D Mapping

Βιβλιογραφία

- [1] *polymer*. [Online]. Available: <https://en.wiktionary.org/wiki/polymer> (visited on 09/28/2021).
- [2] Πολυμερή, 2015. [Online]. Available: http://courseware.mech.ntua.gr/ml100001/mathimata/A1_Polimeri_Genika.pdf (visited on 09/20/2021).
- [3] Ηλίας, Χαρίτος, «Πειραματική μελέτη της ενίσχυσης θερμομηχανικής συμπεριφοράς γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας με νανοσωλήνες άνθρακα», Jul. 2017.
- [4] Γαλάνης, Αλέξανδρος, «Τροποποίηση πολυμερικής μήτρας με προσθήκη αποβλήτων από διεργασίες ομογενών υλικών», Apr. 2016.
- [5] G. NATTA and P. CORRADINI, «137 - STRUCTURE AND PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE», in *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations*, G. NATTA and F. DANUSSO, Eds., Pergamon, 1967, pp. 743–746, ISBN: 978-1-4831-9882-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4831-9882-8.50057-9>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781483198828500579>.
- [6] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC compendium of chemical terminology*. Royal Society of Chemistry, 2000.
- [7] L. Zhao, X. Peng, X. Liu, Y. Wang, S. Qin, and J. Zhang, *Miscibility and morphology of binary crystalline blends of poly(L-lactide) and poly(butylene adipate)*, Mar. 2013. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/pj201310>.
- [8] V. Street, «The plastic materials impact on environment and health. Population awareness in Romania», *J Environ Prot Ecol*, vol. 16, no. 1, pp. 183–193, 2015.
- [9] J. H. Song, R. J. Murphy, R. Narayan, and G. B. H. Davies, «Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics», *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 364, no. 1526, pp. 2127–2139, 2009. DOI: 10.1098/rstb.2008.0289.
- [10] *Biodegradable and compostable plastics - challenges and opportunities*, Apr. 2021. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/publications/biodegradable-and-compostable-plastics/biodegradable-and-compostable-plastics-challenges> (visited on 09/27/2021).

- [11] Γιώτη, Ελένη, «Βιοδιασπώμενα πολυμέρη εφαρμογές και θερμομηχανικές ιδιότητες», Apr. 2009. DOI: 10.26240/heal.ntua.4185. [Online]. Available: <https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/2776>.
- [12] E. Epstein, *The science of composting*. CRC press, 2017.
- [13] Δερβεντζής, Ανδρέας Νικόλαος, «Μελέτη θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων βιοδιασπώμενων πολυμερικών σύνθετων υλικών», Jan. 2015. DOI: 10.26240/heal.ntua.8277. [Online]. Available: <http://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/40106>.
- [14] C. Bastioli, *Handbook of Biodegradable Polymers*, ser. De Gruyter Reference. De Gruyter, 2020, ISBN: 9781501511967. [Online]. Available: <https://books.google.co.uk/books?id=GgHhDwAAQBAJ>.
- [15] Γεωργιόπουλος, Παναγιώτης Δ., «Μελέτη υποβάθμισης θερμομηχανικών ιδιοτήτων βιοδιασπώμενου πολυμερούς», May 2011. DOI: 10.26240/heal.ntua.1070.
- [16] R. Barbucci, *Integrated biomaterials science*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.
- [17] B. D. Ulery, L. S. Nair, and C. T. Laurencin, «Biomedical applications of biodegradable polymers», *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 49, no. 12, pp. 832–864, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/polb.22259>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/polb.22259>. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.22259>.
- [18] M. A. Singhanian, *New Biodegradable implant to help heal broken bones*, Oct. 2015. [Online]. Available: <https://medicaldialogues.in/new-biodegradable-implant-to-help-heal-broken-bones> (visited on 09/25/2021).
- [19] Χατήρας, Νικόλαος, «Παρασκευή και μελέτη θερμομηχανικής συμπεριφοράς πολυμερικών υλικών ενισχυμένων με ίνες βασάλτη», Mar. 2020. DOI: 10.26240/heal.ntua.20386. [Online]. Available: <https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/52688>.

- [20] M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, «Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies», *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 9, no. 5, pp. 552–571, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>.
- [21] Environment and P. I. Council, «Technical Report Biodegradable Polymers: A review», Nov. 2000.
- [22] M. Agarwal, K. Koelling, and J. Chalmers, «Characterization of the Degradation of Polylactic Acid Polymer in a Solid Substrate Environment», *Biotechnology Progress*, vol. 14, no. 3, pp. 517–526, 1998. DOI: 10.1021/bp980015p.
- [23] J. Russias, E. Saiz, R. Nalla, K. Gryn, R. Ritchie, and A. Tomsia, «Fabrication and mechanical properties of PLA/HA composites: A study of in vitro degradation», *Materials Science and Engineering: C*, vol. 26, no. 8, pp. 1289–1295, 2006. DOI: 10.1016/j.msec.2005.08.004.
- [24] A.-M. Clarinval and J. Halleux, «1 - Classification of biodegradable polymers», in *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*, R. Smith, Ed., Woodhead Publishing, 2005, pp. 3–31, ISBN: 978-1-85573-934-5. DOI: <https://doi.org/10.1533/9781845690762.1.3>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781855739345500015>.
- [25] S. Hassan, «Linear Static Finite Element Analysis of Composites Hat-Stiffened Laminated Plates», Ph.D. dissertation, Jul. 2005. DOI: 10.13140/RG.2.1.3857.7368.
- [26] M. A. Anwer and H. E. Naguib, «Study on the morphological, dynamic mechanical and thermal properties of PLA carbon nanofibre composites», *Composites Part B: Engineering*, vol. 91, pp. 631–639, 2016, ISSN: 1359-8368. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.01.039>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836816000792>.
- [27] M. J. OConnell, *Carbon nanotubes: properties and applications*. CRC Press, 2007.

- [28] C. Thomsen and S. Reich, «Raman Scattering in Carbon Nanotubes», in. Jan. 1970, vol. 108, pp. 115–234, ISBN: 978-3-540-34435-3. DOI: 10.1007/978-3-540-34436-0_3.
- [29] A. Vyatskikh, «Transparent and conductive hybrid graphene/carbon nanotube films», Ph.D. dissertation, Jul. 2015. DOI: 10.13140/RG.2.1.3910.4244.
- [30] Ηλίας, Χαρίτος, «Πειραματική μελέτη της ενίσχυσης θερμομηχανικής συμπεριφοράς γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας με νανοσωλήνες άνθρακα», Aug. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.26240/heal.ntua.15676>. [Online]. Available: <http://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/47455>.
- [31] *Μελέτη ηλεκτρικών ιδιοτήτων νανოსύνθετων υλικών πολυδιμεθυλοσιλοξάνης/νανοσωλήνων άνθρακα*. 2016.
- [32] A. Mohamed, «Chapter Eight - Synthesis, Characterization, and Applications Carbon Nanofibers», in *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, S. Yaragalla, R. Mishra, S. Thomas, N. Kalarikkal, and H. J. Maria, Eds., Elsevier, 2019, pp. 243–257, ISBN: 978-0-12-813248-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813248-7.00008-0>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128132487000080>.
- [33] N. Yazdani and E. Brown, «3 - Carbon nanofibers in cement composites: Mechanical reinforcement», in *Innovative Developments of Advanced Multifunctional Nanocomposites in Civil and Structural Engineering*, K. J. Loh and S. Nagarajaiah, Eds., Oxford: Woodhead Publishing, 2016, pp. 47–58, ISBN: 978-1-78242-326-3. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-326-3.00003-8>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781782423263000038>.
- [34] N. Hiremath and G. Bhat, «4 - High-performance carbon nanofibers and nanotubes», in *Structure and Properties of High-Performance Fibers*, ser. Woodhead Publishing Series in Textiles, G. Bhat, Ed., Oxford: Woodhead Publishing, 2017, pp. 79–109, ISBN: 978-0-08-100550-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100550-7.00004-8>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081005507000048>.

- [35] J. M. Dimiev Ayrat M. and Tour, «Mechanism of Graphene Oxide Formation», *ACS Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 3060–3068, Mar. 2014, ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/nn500606a. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/nn500606a>.
- [36] S. Eigler, *Graphene oxide: fundamentals and applications*. Wiley, 2017.
- [37] R. Ikram, B. M. Jan, and W. Ahmad, «An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization», *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 5, pp. 11 587–11 610, 2020, ISSN: 2238-7854. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.050>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785420316586>.
- [38] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, «Structure of Graphite Oxide Revisited», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 23, pp. 4477–4482, Jun. 1998, ISSN: 1520-6106. DOI: 10.1021/jp9731821. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp9731821>.
- [39] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, and I. Dékány, «Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides», *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 11, pp. 2740–2749, May 2006, ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm060258+. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/cm060258+>.
- [40] J. W. Suk, R. D. Piner, J. An, and R. S. Ruoff, «Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide», *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6557–6564, Nov. 2010, ISSN: 1936-0851. DOI: 10.1021/nn101781v. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/nn101781v>.
- [41] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, «Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites», *Progress in Materials Science*, vol. 90, pp. 75–127, 2017, ISSN: 0079-6425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642517300968>.
- [42] Πρασιανάκης, Ιωάννης και Κουρκούλης, Σταύρος, *Πειραματική αντοχή των υλικών*. Συμμετρία, 2012.
- [43] Z. D. Jastrzebski, *The nature and properties of engineering materials*. 1976.

- [44] T. H. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials*. McGraw Hill Education (India), 2013.
- [45] *File:Stress strain ductile.svg*. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Stress_strain_ductile.svg (visited on 09/20/2021).
- [46] F. P. Beer, J. T. DeWolf, E. R. Johnston, and D. F. Mazurek, *Mechanics of materials*. McGraw-Hill Education, 2020.
- [47] Παναγιώπου, Κωνσταντίνος, *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, 3η. Πήγασος, 2016.
- [48] *Tensile Creep Test: UL*. [Online]. Available: <https://www.ulttc.com/en/solutions/test-methods/mechanical/tensile-creep-test.html> (visited on 09/21/2021).
- [49] Γεωργιόπουλος, Παναγιώτης, «Διδακτορική διατριβή», 2011.
- [50] Κοντού, Ε. και Σπάθης, Γ., *Ανελαστική Συμπεριφορά των Υλικών (Ιξωδοελαστικότητα – Πλαστικότητα)*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2001.
- [51] A. C. Ugural and S. K. Fenster, *Advanced strength and applied elasticity*. Prentice Hall, 2008.
- [52] *Maxwell material*, Jul. 2021. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Maxwell_material (visited on 09/25/2021).
- [53] S. A. Ashter, «6 - Mechanics of Materials», in *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*, S. A. Ashter, Ed., Oxford: William Andrew Publishing, 2014, pp. 123–145, ISBN: 978-1-4557-3172-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3172-5.00006-2>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781455731725000062>.
- [54] *Polymer Properties Database*. [Online]. Available: <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Maxwell-Kelvin.html> (visited on 03/01/2021).
- [55] C.-H. Ho and P. Romero, «Alternative Function to Represent Relaxation Modulus of Viscoelastic Materials», *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 24, no. 2, pp. 152–158, 2012. DOI: 10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000378.

- [56] J.-L. Yang, Z. Zhang, A. K. Schlarb, and K. Friedrich, «On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part II: Modeling and prediction of long-term performance», *Polymer*, vol. 47, no. 19, pp. 6745–6758, 2006. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.07.060.
- [57] M. Fakhri and A. Kianfar, «Comparison of BBR results of EVA polymer and nano-CaCO₃-modified bitumen using burger model, relaxation modulus, dissipation energy ratio, ANOVA, and artificial neural networks», *International Journal of Pavement Research and Technology*, vol. 14, no. 1, pp. 85–97, 2020. DOI: 10.1007/s42947-020-0006-3.
- [58] P. Georgiopoulos, E. Kontou, and A. Christopoulos, «Short-term creep behavior of a biodegradable polymer reinforced with wood-fibers», *Composites Part B: Engineering*, vol. 80, pp. 134–144, 2015. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.05.046.
- [59] I. Costa and J. Barros, «Tensile creep of a structural epoxy adhesive: Experimental and analytical characterization», *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 59, pp. 115–124, 2015. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2015.02.006.
- [60] *Q800 DMA*. [Online]. Available: <https://www.tainstruments.com/q800-dma/> (visited on 09/24/2021).
- [61] Y. Liu and Z. You, «Determining Burgers Model Parameters of Asphalt Materials Using Creep-Recovery Testing Data», *Pavements and Materials*, 2008. DOI: 10.1061/41008(334)3.