



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αποδόμηση πλαστικών περιβαλλοντικών ρύπων μέσω
συνδυασμού ηχοχημικών και φωτοκαταλυτικών
τεχνικών

Αναγνωστόπουλος Ευθύμιος

Προπτυχιακός φοιτητής

Αριθμός μητρώου: 05113081

Επιβλέπων: Καθ. Χρήστος Αργυρούσης, ΕΜΠ

Αθήνα, 2023

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με επιβλέποντα τον Καθηγητή Χρήστο Αργυρούση και την Υποψήφια Διδάκτορ Χαραλαμπία Καλογήρου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, Καθηγητή Χρήστο Αργυρούση για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα ,την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη χρονική διάρκεια ολοκλήρωσης της εργασίας καθώς και για την αμέριστη στήριξη που μου παρείχε σε αυτό το μακροχρόνιο ταξίδι της ολοκλήρωσης της εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ λόγω του ιδιαίτερα σημαίνοντα ρόλου της στην πορεία αυτού του ταξιδιού την κ. Χαραλαμπία Καλογήρου η οποία συνέβαλε καθοριστικά στην ολοκλήρωση του , με την καθοδήγηση και την στήριξη της στο γνωστικό πεδίο καθώς και με την καθόλα υποστηρικτική της στάση.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες και φίλους Ειρήνη Κανέλλου και Χρήστο Βαϊτση για τη βοήθειά τους και τις γνώσεις που μου παρείχαν όταν χρειάστηκε , τον Δρ. Παύλο Πανδή όπως και τα υπόλοιπα μέλη της ερευνητικής ομάδας του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Γεωργία Σουρκούνη-Αργυρούση και το Clausthal Center of Materials Technology (CZM) του Clausthal University of Technology.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την ακούραστη ,συνεχή και γεμάτη αγάπη παρουσία τους στην ζωή μου όλα αυτά τα χρόνια.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	2
Περίληψη.....	5
Βιοοικονομία – Κυκλική Οικονομία.....	7
Πλαστική Βιοοικονομία.....	7
Κυκλική Οικονομία.....	7
Ρύπανση από πλαστικά.....	8
Πλαστικά και Βιοαποδομησιμότητα.....	11
Αποδόμηση Πλαστικών.....	13
Μικροβιακή Αποδόμηση.....	15
Πορεία Αποδόμησης.....	15
Υδρόλυση.....	18
Πολυγαλακτικό οξύ (PLA).....	20
Ηχοχημεία.....	23
Φωτοχημεία.....	28
Μέθοδοι Χαρακτηρισμού.....	31
Infrared Spectroscopy (IR).....	31
X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	33
Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM).....	37
Drop Contour Analysis (DCA).....	39
Προετοιμασία PLA δοκιμών.....	40
Προεπεξεργασία δειγμάτων.....	41
Επεξεργασία UVA.....	41
Επεξεργασία Υπερήχων (US).....	43
Αποτελέσματα - Σχολιασμός.....	46
Αποτελέσματα XPS.....	46
Αποτελέσματα FTIR.....	52
Αποτελέσματα CLSM.....	55
Αποτελέσματα DCA.....	60
Συμπεράσματα.....	65
Προτάσεις.....	67
Βιβλιογραφία.....	68

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την επεξεργασία δειγμάτων πολυγαλακτικού οξέος (PLA) με τη χρήση διαφόρων διεργασιών οξείδωσης με σκοπό την μετατροπή της επιφάνειας ώστε να ευνοείται η προσκόλληση ενζύμων ή βακτηρίων με απώτερο σκοπό την βιοαποδόμηση τους. Τα πλαστικά είναι ανθεκτικά στη μικροβιακή επεξεργασία και ακόμη και η μερική αποσύνθεση των περισσότερων διαρκεί πολλά χρόνια. Επιπλέον δεν υπάρχουν ενζυματικές δομές στη φύση ικανές να αποδομήσουν συνθετικά πολυμερή. Για το λόγο αυτό, εστιάζεται κυρίως στην αλλαγή της επιφάνειας με κατάλληλες μεθόδους επεξεργασίας. Στο πρώτο μέρος υπάρχει το θεωρητικό υπόβαθρο οδηγούμενο από την βιβλιογραφική έρευνα του ζητήματος.

Στο δεύτερο μέρος ακολουθεί η περιγραφή των μεθόδων επεξεργασίας των δειγμάτων. Η επεξεργασία βασίστηκε στη χρήση της Ηχοχημείας υψηλών υπερήχων , Φωτοχημείας καθώς και στην ταυτόχρονη εφαρμογή τους. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόσαμε ξεχωριστά υπερήχους των 860 kHz , υπεριώδη ακτινοβολία και ύστερα συνδυασμό των δύο. Οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνταν από αντιδραστήρες του εμπορίου είτε κατασκευασμένους στο εργαστήριο.

Στη συνέχεια περιγράφεται ο χαρακτηρισμός των επιφανειών, ο οποίος έγινε με τις μεθόδους ανάλυσης Infrared Spectroscopy (IR), Drop Contact Angle (DCA), Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM) και X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τις παραπάνω μεθόδους παρουσιάζονται και αναλύονται στο τρίτο και τελευταίο μέρος αυτής της εργασίας.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα όλων των παραπάνω μεθόδων χαρακτηρισμού αναφέρεται ότι όλες οι μέθοδοι προεπεξεργασίας επηρεάζουν την επιφάνεια των δειγμάτων PLA. Οι υπέρηχοι και η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλούν αλλαγές στην επιφάνεια των δειγμάτων. Οι αλλαγές αφορούν στο σπάσιμο και την αλλαγή δεσμών, στην συγκέντρωση των στοιχείων της επιφάνειας , την τραχύτητα καθώς και την επιφανειακή μορφολογία .

Αρχικά ,από τα αποτελέσματα της μεθόδου XPS είδαμε τον λόγο C/O να αυξάνεται από όλες τις μεθόδους επεξεργασίας μας. Οι επιφάνειες υπέστησαν αναγωγή , μείωση του οξυγόνου, με την μέθοδο της υπεριώδους ακτινοβολίας να μειώνει στο μεγαλύτερο βαθμό την συγκέντρωση οξυγόνου στην επιφάνεια. Όπως αναφέρεται στη

βιβλιογραφία, δεν είναι επιθυμητή η επίδραση αυτή για μια πιθανή επακόλουθη ενζυματική ή βακτηριακή αποδόμηση του PLA, καθώς τα βακτήρια είναι πιο δραστικά στις επιφάνειες με αυξημένη ποσότητα οξυγόνου καθώς αυτό αποτελεί την κύρια πηγή ενέργειας τους.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του FTIR, η συγκέντρωση των δραστικών επιφανειακών ομάδων είναι αυτή που αλλάζει ανάλογα με τη μέθοδο επεξεργασίας και τη διάρκεια του πειράματος και όχι οι χαρακτηριστικές κορυφές. Η διαφορά στις εντάσεις των κορυφών υποδηλώνει μια μικρή αλλαγή συγκέντρωσης των λειτουργικών ομάδων η οποία λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του δείγματος και επιβεβαιώνεται επίσης από τα αποτελέσματα XPS.

Και οι τρεις μέθοδοι φαίνεται πως επιδρούν στην τραχύτητα της επιφάνειας. Εμφανίζουν μία ακανόνιστη συμπεριφορά ως προς την επίδραση αυτή, καθώς βλέπουμε πως η ίδια μέθοδος σε διαφορετική διάρκεια αυξάνει ή μειώνει την τραχύτητα. Οι μεγαλύτερες ποσοτικά μεταβολές έρχονται από τη ταυτόχρονη εφαρμογή των δύο μεθόδων μας.

Τέλος, οι μετρήσεις DCA έδειξαν ότι όλες οι επιφανειακές επεξεργασίες οδηγούν την επιφάνεια σε μία πιο υδρόφοβη κατάσταση. Ωστόσο, η μικροβιακή και ενζυματική προσκόλληση ευνοείται περισσότερο σε πιο υδρόφιλες επιφάνειες έναντι των υδρόφοβων.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Βιοοικονομία – Κυκλική Οικονομία

Οι κλιμακούμενες περιβαλλοντικές ανησυχίες που σχετίζονται με τα πλαστικά απόβλητα έχουν ωθήσει τους ερευνητές και τους υπεύθυνους χάραξης πολιτικής να εξερευνήσουν βιώσιμες λύσεις που μπορούν να αλλάξουν το παράδειγμα παραγωγής και κατανάλωσης πλαστικών. Τα τελευταία χρόνια, οι έννοιες της βιοοικονομίας των πλαστικών και της κυκλικής οικονομίας έχουν αποκτήσει δυναμική ως πιθανοί δρόμοι για την αντιμετώπιση των προκλήσεων που θέτει η ρύπανση που προκαλείται από την απόρριψη των πλαστικών, καθώς και από την σπατάλη φυσικών πόρων.

Πλαστική Βιοοικονομία

Η βιοοικονομία των πλαστικών περιλαμβάνει την ενσωμάτωση βιοτεχνολογίας και βιώσιμων πόρων για την ανάπτυξη βιοπλαστικών, βιοαποδομήσιμων πολυμερών και άλλων υλικών με βάση υλικά φυσικής προελεύσεως ως εναλλακτικές λύσεις στα συμβατικά πλαστικά με βάση το πετρέλαιο. Οι ερευνητές έχουν καταλήξει και εμβαθύνουν στη χρήση μικροοργανισμών και ανανεώσιμων πρώτων υλών, όπως η φυτική βιομάζα, για την παραγωγή βιο-βασισμένων πολυμερών μέσω ζύμωσης και άλλων βιοτεχνολογικών διεργασιών. Μελέτες έχουν επισημάνει τα πιθανά οφέλη που θα προκύψουν για τη βιοοικονομία των πλαστικών, συμπεριλαμβανομένων των μειωμένων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, της μειωμένης εξάρτησης από ορυκτά καύσιμα και της δημιουργίας νέων οικονομικών ευκαιριών στις αγροτικές περιοχές.¹

Κυκλική Οικονομία

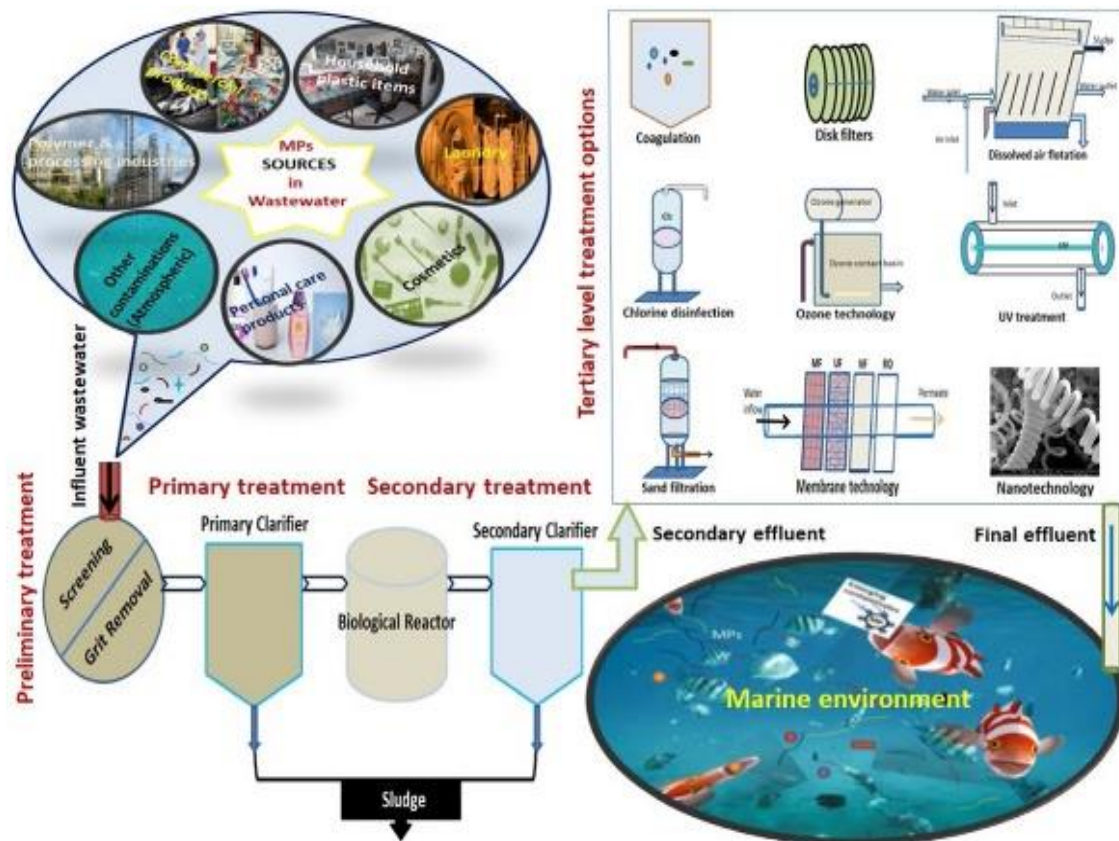
Σε μια παραδοσιακή γραμμική οικονομία, τα πλαστικά παράγονται, χρησιμοποιούνται και απορρίπτονται, οδηγώντας σε σημαντικά περιβαλλοντικά ζητήματα, όπως η θαλάσσια ρύπανση, συσσώρευση χωματερών και η καταστροφή των οικοσυστημάτων, θαλάσσιων και μη. Η κυκλική οικονομία αντιπροσωπεύει μια εναλλακτική προσέγγιση. Στο πλαίσιο των πλαστικών, επιδιώκει να μεγιστοποιήσει την αποδοτικότητα των πόρων και να ελαχιστοποιήσει τη δημιουργία απορριμμάτων μέσω διαφόρων στρατηγικών όπως η ανακύκλωση, η επαναχρησιμοποίηση και η μείωση της κατανάλωσης πλαστικών. Η ιδέα της κυκλικής οικονομίας για τα πλαστικά

στηρίζεται στην αρχή που ζητά ελαχιστοποίηση της δημιουργίας απορριμμάτων και μεγιστοποίηση της διάρκειας ζωής και επομένως και της αξίας των πλαστικών υλικών.¹

Ρύπανση από πλαστικά

Τα πλαστικά είναι τεχνητά συνθετικά οργανικά πολυμερή που έχουν βρει εφαρμογή σε κάθε πτυχή της καθημερινότητας καθώς και σε βιομηχανίες λόγω των ιδιοτήτων τους, συμπεριλαμβανομένης της σταθερότητάς, της αντοχής, της χαρακτηριστικής πλαστικότητας και της ικανότητας να πάρουν διάφορες μορφές ανάλογα με την εφαρμογή.

Τα πολυμερή υλικά μπορεί να είναι φυσικά (κυτταρίνη, καουτσούκ κ.λπ.) αλλά και συνθετικά από πρώτες ύλες που προέρχονται από ορυκτέλαια. Από το 1950 περίπου έχουν παραχθεί 8300 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών παγκοσμίως δημιουργώντας περίπου 6300 εκατομμύρια τόνους πλαστικών απορριμμάτων. Εκτιμάται ότι, η συνέχιση των τρεχουσών τάσεων παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων έχουν ως αποτέλεσμα περίπου 12 δισεκατομμύρια τόνους πλαστικών απορριμμάτων σε φυσικά περιβάλλοντα έως το 2050 .^{2,5}



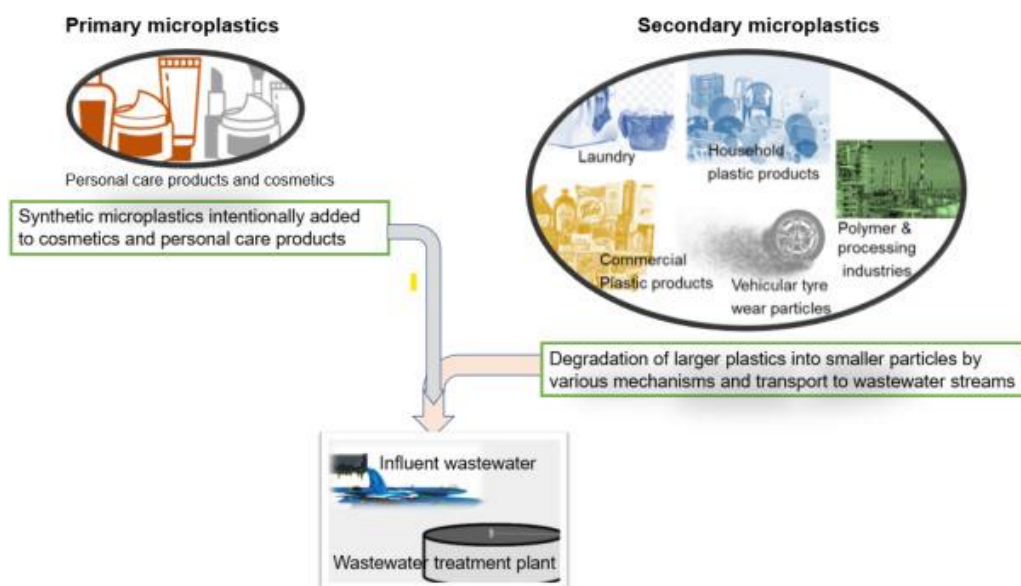
Εικόνα 1 .Η πορεία της θαλάσσιας ρύπανσης

Οι κύριες αιτίες πίσω από τη ρύπανση από πλαστικό είναι τα αυξανόμενα επίπεδα παραγωγής και κατανάλωσης αυτών παγκοσμίως. Η ευκολία και η ευελιξία του πλαστικού έχουν οδηγήσει στη ευρύτατη χρήση του σε διάφορους τομείς, από τη συσκευασία, και τα καταναλωτικά αγαθά έως τις ιατρικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Επιπλέον, η κακή διαχείριση των απορριμμάτων, η ανεπαρκής υποδομή ανακύκλωσης και η ασύστολη απόρριψή τους σε υδάτινα και μη περιβάλλοντα επιδεινώνουν το πρόβλημα, επιτρέποντας στα πλαστικά απόβλητα να εισέλθουν σε φυσικά οικοσυστήματα .³

Ένας από τους μεγαλύτερους αντιληπτούς κινδύνους για τη βιοποικιλότητα είναι η ρύπανση που προκαλούν τα πλαστικά. Είναι ιδιαίτερα ανησυχητικό λόγω της ποσότητας, της αντοχής, της μακροχρόνιας παραμονής καθώς και της μη βιοαποδόμησης των στο περιβάλλον. Είναι άξιο αναφοράς πως οι πλαστικοί ρύποι αντιπροσωπεύουν περίπου το 90% όλων των απορριμμάτων στις θάλασσες. ^{4,5}

Οι συνέπειες της πλαστικής ρύπανσης είναι εκτεταμένες και επιζήμιες για το περιβάλλον. Τα θαλάσσια οικοσυστήματα είναι από τα πιο σοβαρά επηρεασμένα. Τα πλαστικά υλικά φράζουν τους ωκεανούς, οδηγώντας στο σχηματισμό τεράστιων μπαλωμάτων σκουπιδιών, το μεγαλύτερο από τα οποία είναι το Great Pacific Garbage Patch.⁶ Τα θαλάσσια ζώα, παρερμηνεύοντας το πλαστικό για τροφή το καταπίνουν ή ακόμη μπλέκονται σε πλαστικά υπολείμματα, προκαλώντας τραυματισμό μέχρι και θάνατο. Επιπλέον, οι τοξικές χημικές ουσίες που υπάρχουν σε αυτά μπορούν να εκλυθούν στο νερό, θέτοντας σημαντική απειλή για τη θαλάσσια ζωή και εισχωρώντας στην τροφική αλυσίδα.⁷

Πέρα από τους ωκεανούς, η ρύπανση των πλαστικών επεκτείνει την επιρροή της και στα χερσαία οικοσυστήματα. Οι χωματερές στις οποίες απορρίπτονται εκπέμπουν επιβλαβή αέρια θερμοκηπίου, συμβάλλοντας στην κλιματική αλλαγή.⁸ Μικροπλαστικά, μικροσκοπικά σωματίδια που προκύπτουν από τη διάσπαση μεγαλύτερων πλαστικών αντικειμένων, διεισδύουν σε εδάφη και συστήματα γλυκού νερού, επηρεάζοντας τη γονιμότητα του εδάφους και θέτοντας πρόσθετους κινδύνους για τους υδρόβιους οργανισμούς.⁹



Εικόνα 2. Κατάληξη μικροπλαστικών στο θαλάσσιο περιβάλλον

Οι επιπτώσεις της πλαστικής ρύπανσης δεν περιορίζονται σε περιβαλλοντικές ανησυχίες. Η ρύπανση επηρεάζει επίσης την ανθρώπινη ευημερία και τις οικονομίες.

Οι προσπάθειες καθαρισμού πλαστικών απορριμμάτων και περιβαλλοντικής αποκατάστασης επιβαρύνουν τα δημόσια οικονομικά. Οι παράκτιες κοινότητες που βασίζονται στους θαλάσσιους πόρους για βιοπορισμό αντιμετωπίζουν οικονομικές απώλειες λόγω των μολυσμένων υδάτων, της μείωσης των ιχθυαποθεμάτων και των κατεστραμμένων τουριστικών τομέων . Επιπλέον, η παρουσία μικροπλαστικών στα τρόφιμα και το πόσιμο νερό εγείρει ανησυχίες για την υγεία, καθώς αυτά τα σωματίδια μπορεί να θέτουν κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία μέσω της κατάποσης ή της εισπνοής.¹⁰

Πλαστικά και Βιοαποδομησιμότητα

Τα μη βιοαποδομήσιμα πλαστικά και τα βιοαποδομήσιμα πλαστικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες με βάση τη βιοαποδομησιμότητα τους. Τα μη βιοαποδομήσιμα πλαστικά τα οποία περιέχουν πολυμερή με βάση τα ορυκτούς υδρογονάνθρακες και βιοαποδομήσιμα πολυμερή, ενώ τα βιοαποδομήσιμα πλαστικά μπορούν να περιλαμβάνουν πολυμερή βιολογικής βάσης και ορυκτά, ανάλογα με τον βαθμό βιοαποδομησιμότητας και μικροβιακής αφομοίωσης.

Η πλειονότητα των μη βιοαποδομήσιμων πλαστικών που χρησιμοποιούνται τώρα είναι συνθετικά πολυμερή με βάση τα ορυκτά υλικά που παράγονται από υδρογονάνθρακες και παράγωγα πετρελαίου (πετροχημικά). Λόγω της μαζικής επανάληψης μικροσκοπικών μονάδων μονομερών, το μοριακό τους βάρος είναι μεγάλο. Αυτά τα πολυμερή είναι εξαιρετικά σταθερά και δεν αποδομούνται εύκολα στους κύκλους αποδόμησης της βιόσφαιρας. Επίσης η πλειονότητα των εμπορικών πολυμερών που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι είτε μη βιοαποδομήσιμα είτε αποδομούνται με πολύ αργό ρυθμό για να διαλυθούν πλήρως.

Τα περισσότερα πλαστικά που χρησιμοποιούνται ευρύτατα , όπως PVC, PP, PS, PET, PUR και PE, είναι μη βιοαποδομήσιμα πολυμερή. Έχουν συσσωρευτεί σε μεγάλες ποσότητες στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα της ανεπαρκούς διαχείρισης των απορριμμάτων και της ρύπανσης και αποτελούν κίνδυνο για τον πλανήτη. Τα πλαστικά που προέρχονται από πολυολεφίνες, όπως το PE, χρησιμοποιούνται επί του παρόντος για την κατασκευή πλαστικών μεμβρανών για διάφορα πλαστικά αντικείμενα, όπως

φύλλα που χρησιμοποιούνται για συσκευασία, τσάντες μεταφοράς για ψώνια και κούπες. Λόγω της μακροζωίας και της σταθερότητας στο περιβάλλον, οι πολυλεφίνες προκαλούν ανησυχίες . Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να προωθηθούν συστήματα διαχείρισης αποβλήτων τέτοιων μη βιοαποδομήσιμων πολυμερών.

Το είδος του οργανισμού, η μορφή της προεπεξεργασίας και οι ιδιότητες του πολυμερούς είναι όλες μεταβλητές που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των διαδικασιών βιοαποδόμησης. Η κινητικότητα, η κρυσταλλικότητα, ο τύπος της λειτουργικής ομάδας, τα χημικά συστατικά, το μοριακό βάρος και τα πρόσθετα που περιέχονται στα πολυμερή είναι όλα σημαντικοί παράγοντες .Οι μικροοργανισμοί παράγουν εξωένζυμα που διασπών τα σύμπλοκα πολυμερών σε μικρότερα μόρια όπως τα διμερή και τα μονομερή κατά τη διάσπαση. Τα μικρά μόρια πρέπει επομένως να είναι σημαντικά μικρότερα για να περάσουν από τις ημιπερατές μεμβράνες ενός βακτηριακού κυττάρου και να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας και άνθρακα.¹²

Με τον όρο «βιοαποδόμηση» εννοούμε την αποσύνθεση που λαμβάνει χώρα μέσω βιολογικών διεργασιών, μέσω της αερόβιας επεξεργασίας ή της ζύμωσης μικροοργανισμών όπως βακτήρια και μύκητες στα πολυμερή και που έχει ως αποτέλεσμα συγκεκριμένες αλλαγές στη χημική δομή του υλικού καθώς και στις μηχανικές ιδιότητες. Η φύση έχει την ικανότητα να διασπά ό,τι παράγει σε στοιχειώδεις μονάδες, έτσι ώστε να σχηματίζονται νέοι οργανισμοί από τους παλιούς. Οι φυσικές πρώτες ύλες επιστρέφουν στη φύση, όλα τα φυτά και τα ζώα αποσυντίθενται, ακόμη και το καθαρό αργό πετρέλαιο αποσυντίθεται όταν βρεθεί σε κατάλληλο περιβάλλον με νερό, αέρα και άλλα συστατικά.¹³

Στη φύση ,βακτήρια και μύκητες είναι οι κύριες και ευρέως γνωστές ομάδες μικροοργανισμών που επεξεργάζονται και διασπών τα πολυμερή. Οι μικροοργανισμοί διασπών τις ενώσεις σε απλούστερη μορφή μέσω βιοχημικού μετασχηματισμού. Η βιοαποδόμηση του πολυμερούς περιγράφεται ως οποιαδήποτε αλλοίωση των ιδιοτήτων του πολυμερούς όπως η πέψη από μικροβιακά ένζυμα, η μείωση του μοριακού βάρους και η απώλεια μηχανικής αντοχής και επιφανειακών ιδιοτήτων, με άλλα λόγια, η διάσπαση του υλικού σε θραύσματα μέσω μικροβιακής χώνευσης. Τα αποδομημένα σωματίδια ανακατανέμονται και πιθανώς είναι μη τοξικά για το περιβάλλον. Στη φύση, οι μικροοργανισμοί σχηματίζουν καταλυτικά ένζυμα για βιοαποδόμηση.

Η διαδικασία αποικοδόμησης επιτυγχάνεται από μικροοργανισμούς μέσω διαφορετικών ενζυματικών δραστηριοτήτων και διάσπασης δεσμού. Αυτή η αποικοδόμηση λαμβάνει χώρα σε διαδοχικά στάδια. Πρώτα λαμβάνει χώρα η μεταβολή των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων του πολυμερούς, ύστερα η διάσπαση του πολυμερούς σε απλούστερη μορφή μέσω ενζυματικής διάσπασης. Μετά γίνεται η αφομοίωση, δηλαδή η πρόσληψη μορίων από μικροοργανισμούς και τέλος η ανοργανοποίηση δηλαδή η παραγωγή των οξειδωμένων μεταβολιτών που είναι τα CO_2 , CH_4 και H_2O . Η ανοργανοποίηση των πολυμερών λαμβάνει χώρα τόσο σε αερόβιες όσο και σε αναερόβιες συνθήκες. Κατά την αερόβια επεξεργασία σχηματίζονται CO_2 και H_2O , ενώ υπό αναερόβιες συνθήκες, δηλαδή κατά την ζύμωση παράγονται CH_4 , CO_2 και H_2O . Η διαδικασία βιοαποδόμησης μερικών πολυμερών είναι γνωστή. Οι περισσότερες από τις μικροβιακές ομάδες είναι σε θέση να χρησιμοποιούν πολυεστέρα και πολυουρεθάνη με πιο αργό ρυθμό. Τα πλαστικά με βάση το άμυλο ή την κυτταρίνη είναι βιοδιασπώμενα. αποδομούνται εύκολα μέσω της κομποστοποίησης, η οποία μπορεί να μειώσει την υγειονομική ταφή και να λύσει το πρόβλημα διαχείρισης των απορριμμάτων. Οι μικροοργανισμοί είναι σε θέση να χρησιμοποιούν συνθετικά πολυμερή, αλλά η σύνθεση του πολυμερούς και η διαδικασία παραγωγής πρέπει να καθοριστούν για τη βιολογική δραστηριότητα στο πολυμερές υλικό. Η βιοαποδομησιμότητα συνθετικών πολυμερών με χημικές ομάδες που είναι ευαίσθητες σε μικροβιακή επίθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί με πολυκαπρολακτόνη, πολυ-β-υδροξυαλκανοϊκά και πολυμερή. Καταλήγοντας έχουμε ένζυμα μικροβιακής προέλευσης χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της ρύπανσης και συμβάλλουν στην ανάπτυξη ενός φιλικού προς το περιβάλλον περιβάλλοντος. Είναι γνωστό ότι διάφορες μορφές μικροχλωρίδας τις χρησιμοποιούν μέσω της διαδικασίας ανοργανοποίησης.¹⁴

Αποδόμηση Πλαστικών

Η αποδόμηση των πλαστικών είναι μία διαδικασία η οποία αποτελείται από ορισμένα βήματα. Σχηματικά ακολουθούν τα βήματα που ακολουθούνται με τη σειρά δίνονται παρακάτω :

1) Διάβρωση της επιφάνειας.

Είναι απαραίτητη η επιφανειακή κατεργασία με σκοπό την αλλαγή των μηχανικών ιδιοτήτων αυτής, της χημικής σύστασης καθώς και της φυσικοχημικής της

κατάστασης. Αυτή μπορεί να επιτευχθεί με μηχανικά μέσα καθώς και με την επίδραση της UV ακτινοβολίας. Αυτή η διαδικασία, γνωστή ως φωτοαποδόμηση, οδηγεί στην επιφανειακή φόρτιση, σε σπάσιμο δεσμών και μπορεί να οδηγήσει στον κατακερματισμό των πλαστικών σε μικρότερα κομμάτια. Είναι αποδεδειγμένο ότι η υπεριώδης ακτινοβολία διασπά τις πολυμερείς αλυσίδες στα πλαστικά, αποδυναμώνοντας τη δομή τους ευνοώντας τα επόμενα βήματα της αποδόμησης .. Παρουσία οξυγόνου, τα πλαστικά υφίστανται φωτοξείδωση, μια διαδικασία που καταλύεται από την υπεριώδη ακτινοβολία. Αυτό το φαινόμενο, ξεκινά μια σειρά από χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό οξυγονωμένων λειτουργικών ομάδων στην πλαστική επιφάνεια. Αυτές οι ομάδες αυξάνουν την ευαισθησία του υλικού σε περαιτέρω υποβάθμιση. Επιπλέον είναι σημαντικό ρόλο στην επιφανειακή κατεργασία μπορούν να παίξουν η θερμική επεξεργασία , τα μικροκύματα καθώς και η ηχοχημεία. Με τον όρο ηχοχημεία αναφερόμαστε στην εφαρμογή υπερήχων διάφορων συχνοτήτων .Η ηχοχημεία καταλύει μια αντίδραση λόγω της εφαρμογής υψηλής ενέργειας υπερήχων ,συχνότητας από 20 kHz έως 20 MHz .¹⁵

2) Χημική Αποδόμηση.

Μόλις τα πλαστικά υποστούν φυσική διάβρωση, λαμβάνει χώρα χημική αποικοδόμηση. Αυτό το στάδιο περιλαμβάνει διάφορους μηχανισμούς όπως η υδρόλυση, η οξείδωση και η πυρόλυση. Η υδρόλυση, όπως καταδεικνύεται από τους Andrady και Neal (2009), συμβαίνει όταν το νερό αντιδρά με τις πλαστικές πολυμερείς αλυσίδες, οδηγώντας στο σχηματισμό μικρότερων υδατοδιαλυτών μορίων. Αυτή η διαδικασία είναι εξέχουσα στην περίπτωση των πολυεστέρων και των πολυαμιδίων.¹⁶

3) Βιοαποδόμηση .Η βιοαποδόμηση είναι μια σημαντική πτυχή της αποδόμησης των πλαστικών, ιδιαίτερα σε φυσικά περιβάλλοντα. Οι μικροοργανισμοί, όπως τα βακτήρια και οι μύκητες, παίζουν ζωτικό ρόλο στη διάσπαση των πλαστικών σε απλούστερες ενώσεις. Μελέτες των δείχνουν ότι ορισμένοι μικροοργανισμοί παράγουν ένζυμα που στοχεύουν ειδικά τα πλαστικά, με αποτέλεσμα την αποσύνθεσή τους. Επίσης η ενζυμική επεξεργασία μπορεί να λάβει χώρα και σε εργαστηριακό επίπεδο υπό τις κατάλληλες συνθήκες.¹⁷

Μικροβιακή Αποδόμηση

Τα μικρόβια έχουν την ιδιότητα να προσαρμόζονται στις απαιτήσεις του περιβαλλόντός τους και να εξελίσσονται ώστε να διασπάσουν νέα υλικά και έτσι να διατηρηθεί ο κύκλος παραγωγής, αποδόμησης και αναγέννησης της ύλης. Ωστόσο, αντιμετωπίζουμε όχι μόνο αρκετούς ήδη γνωστούς παράγοντες που εμποδίζουν τη μικροβιακή και την ενζυματική αποικοδόμηση των πλαστικών αλλά και νέες προκλήσεις που παρουσιάζονται στην πορεία. Αρχικά αυτές οι διαδικασίες είναι εγγενώς πολύ αργές και τα πλαστικά υποστρώματα χρησιμοποιούνται μόλις τις τελευταίες δεκαετίες με αποτέλεσμα τα μικρόβια να μην έχουν προσαρμοστεί σε αυτά και να μην έχουν ακόμη αναπτύξει τις απαραίτητα εκτενείς μεθόδους αποδόμησης. Επιπλέον έχει μέχρι στιγμής ανακαλυφθεί μόνο περιορισμένος αριθμός στελεχών βακτηρίων και ενζύμων που πραγματοποιούν οποιαδήποτε δραστηριότητα στην υποβάθμιση των πλαστικών. Η προσπάθεια των ερευνητών εστιάζοταν στην ανακάλυψη μεμονωμένων στελεχών, ενώ φαίνεται πως απαιτούνται πιο σύνθετες μεταβολικές ικανότητες. Με λίγα λόγια, απαιτούνται στελέχη που να συνδυάζουν μηχανικές και μεταβολικές ιδιότητες. Μια εξίσου σημαντική πρόκληση προκύπτει από το γεγονός πως τα βακτήρια δεν κατευθύνονται προς τα πλαστικά όπως και επιζητάμε, αλλά παρουσία άλλων πιο εύπεπτων ουσιών επιτίθενται σε αυτές. Παρόμοια προκύπτει και η απενεργοποίησή τους άθελα μας λόγω παρουσίας μη σκόπιμα προστιθέμενων ουσιών. Για τους δύο αυτούς λόγους χρειάζεται να απομονώνεται πλήρως το πλαστικό υλικό από οργανικές ή άλλες τοξικές ουσίες.¹⁵

Πορεία Αποδόμησης

Οι μικροοργανισμοί για να διασπάσουν τα πολυμερή ακολουθούν μια πορεία ,η οποία συνοπτικά φαίνεται στα παρακάτω βήματα.

- 1) Προώθηση και πρόσδεση στην επιφάνεια του πολυμερούς ,το οποίο αποτελεί το υπόστρωμα.
- 2) Αφού γίνει η πρόσδεση του μικροοργανισμού, αυτός για να «τραφεί» και να αναπτυχθεί ξεκινάει την οξειδοαναγωγική του δράση με σκοπό την πρόσληψη ηλεκτρονίων δηλαδή ενέργειας. Αρχίζει έτσι να διασπά το πολυμερές .

3) Ολοκλήρωση της διάσπασης στον βαθμό του δυνατού .

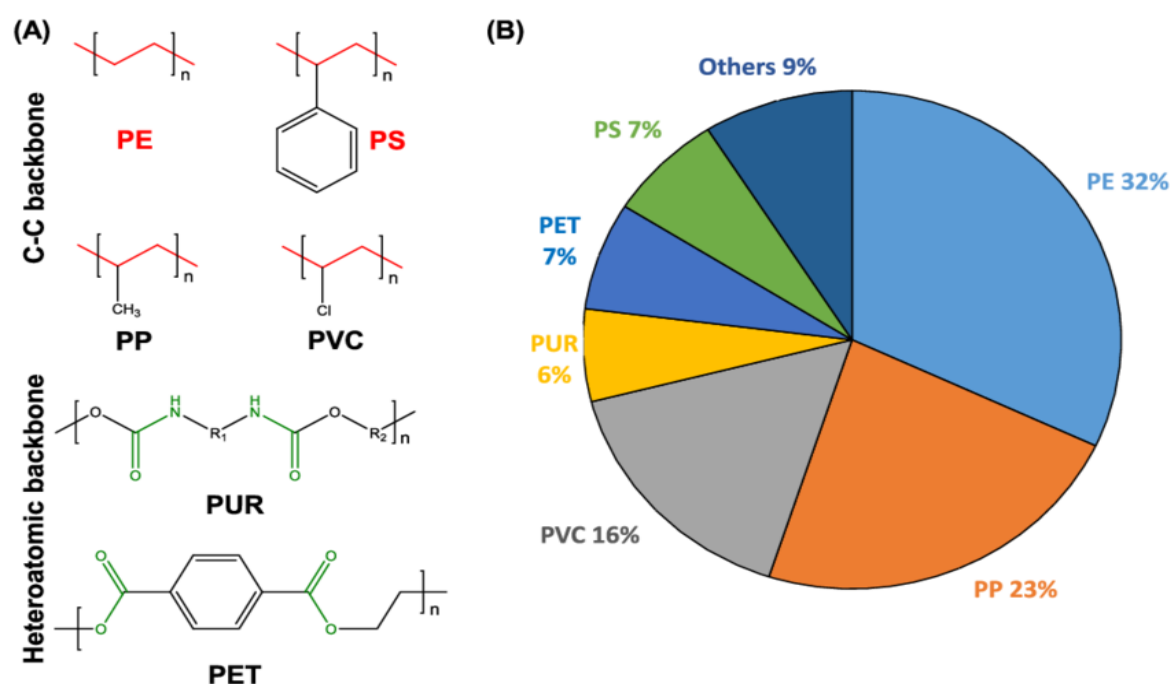
Εστιάζοντας στο πρώτο βήμα ή για την ακρίβεια στις προϋποθέσεις για την αρχή του πρώτου βήματος οδηγούμαστε στις απαιτήσεις του συστήματος μικροοργανισμός -υπόστρωμα ώστε να μπορέσει ο πρώτος να προσδεθεί στο δεύτερο.

Οι μικροοργανισμοί μπορούν να προσδεθούν στην επιφάνεια ενός πολυμερούς, ανάλογα με το αν και κατά πόσο το πολυμερές είναι υδρόφιλο. Εφόσον προσκολληθεί στην επιφάνεια, ο οργανισμός είναι σε θέση να αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας το πολυμερές ως πηγή άνθρακα. Στο στάδιο της πρωτογενούς αποικοδόμησης, τα εξωκυτταρικά ένζυμα που εκκρίνονται από τον οργανισμό προκαλούν τη διάσπαση της κύριας αλυσίδας οδηγώντας στο σχηματισμό χαμηλού μοριακού βάρους ολιγομερών , διμερών ή μονομερών. Στην συνέχεια αυτά χρησιμοποιούνται περαιτέρω από τα μικρόβια ως πηγές άνθρακα και ενέργειας.

Υπάρχουν παράγοντες που κρίνουν την αποδομησιμότητα των πολυμερών από τους μικροοργανισμούς .Η διαθεσιμότητα λειτουργικών ομάδων που αυξάνουν την υδροφοβικότητα είναι ένας από αυτούς. Όσο πιο υδρόφιλο είναι το περιβάλλον τόσο ταχύτερη η πρόσδεση. Επιπλέον το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του πολυμερούς αποτελούν κρίσιμο παράγοντα . Όπως προαναφέραμε ,μόρια με το μικρότερο δυνατό μοριακό βάρος διασπώνται ευκολότερα. Η μορφολογία του υποστρώματος η οποία περιγράφεται από την κρυσταλλικότητα, την ύπαρξη άμορφων περιοχών και το πορώδες . Μεταξύ των δύο άκρων ,κρυσταλλικότητας και άμορφης δομής, όσο πιο κοντά στο δεύτερο βρίσκεται το πολυμερές τόσο περισσότερο ευνοείται η διάσπαση. Η δομική πολυπλοκότητα όπως η γραμμικότητα ή η παρουσία διακλάδωσης στο πολυμερές. Τα περισσότερα πολυμερή δεν είναι γραμμικά ,παρουσιάζουν διακλαδώσεις οι οποίες συνδέουν στο χώρο τα μακρομόρια και δυσχεραίνουν το έργο των μικροοργανισμών. Επιπλέον σημαντικό ρόλο παίζει η παρουσία δεσμών που σπάνε εύκολα όπως εστερικοί ή αμιδικοί δεσμοί. .Ακόμα η μοριακή σύνθεση των πολυμερών επηρεάζει την αποδομησιμότητα .Πέραν των βιοπολυμερών που αποτελούνται από ανακυκλώσιμα ή φυσικά πολυμερή, τα υπόλοιπα περιέχουν προσμίξεις ,ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται, που καθιστούν δύσκολη έως αδύνατη την διάσπασή τους. Η φύση και η φυσική μορφή του πολυμερούς στην οποία συναντώνται, π.χ.

μεμβράνες, σφαιρίδια, σκόνη ή ίνες θέτουν το βαθμό δυσκολίας . Η σκληρότητα του πολυμερούς επίσης επιδρά κατά κανόνα στο έργο των μικροοργανισμών.¹⁸

Τα συνθετικά πλαστικά που προέρχονται από πετρέλαιο μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες ομάδες με βάση τις δομές της κύριας αλυσίδας τους. Το πρώτο είναι τα πολυμερή με ετεροατομική κύρια αλυσίδα, όπως η πολυουρεθάνη (PUR) και ο πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας (PET). ενώ το δεύτερο περιλαμβάνει εκείνα με σκελετό άνθρακα-άνθρακα (C-C), συμπεριλαμβανομένων πολυαιθυλενίου (PE), πολυστυρενίου (PS), πολυπροπυλενίου (PP) και πολυβινυλοχλωριδίου (PVC). Τα πλαστικά που δεν περιέχουν μόνο άνθρακα στην κύρια αλυσίδα μπορούν να διασπαστούν με οποιονδήποτε προαναφερθέν τρόπο ευκολότερα σε σχέση με αυτά που έχουν μόνο δεσμούς C-C. Ωστόσο, η τελευταία κατηγορία αντιπροσωπεύει περισσότερο από τα τρία τέταρτα της ετήσιας παραγωγής.



Εικόνα 3. Διαχωρισμός πλαστικών με κριτήριο την κύρια αλυσίδα τους. (Α) Δύο κύριες ομάδες ευρέως χρησιμοποιούμενων πλαστικών που προέρχονται από το πετρέλαιο με βάση τις δομές της κύριας αλυσίδας τους. Κύρια αλυσίδα αποτελούμενη από δεσμούς C-C: πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και πολυστυρένιο (PS). Ετεροατομική κύρια αλυσίδα: πολυουρεθάνη (PUR) και πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας (PET). Οι εξαιρετικά σταθεροί δεσμοί C-C και τα πολυμερή που παρουσιάζονται κυρίως στην παρούσα

ανασκόπηση επισημαίνονται με κόκκινο χρώμα, ενώ οι υδρολύσιμοι χημικοί δεσμοί επισημαίνονται με πράσινο χρώμα.

(B) Κατανομή της ζήτησης πλαστικών ανά τύπο ρητίνης το 2018, Δημοσιεύθηκε από την Statista, 27 Ιανουαρίου 2021.¹⁹

Υδρόλυση

Στην περίπτωση πολυμερών όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο, τα οποία βρίσκονται συνήθως σε πλαστικά όπως σακούλες, μπουκάλια και δοχεία, οι κύριοι χημικοί δεσμοί που υδρολύονται είναι οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα (C-C) που συνθέτουν την κύρια αλυσίδα. Η υδρόλυση αυτών των δεσμών περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

Ενεργοποίηση: Τα μόρια του νερού (H_2O) έρχονται σε επαφή με τις πολυμερείς αλυσίδες. Το άτομο οξυγόνου στο νερό έχει μερικό αρνητικό φορτίο, ενώ τα άτομα υδρογόνου είναι μερικώς θετικά φορτισμένα. Το άτομο οξυγόνου του νερού προσβάλλει ένα άτομο άνθρακα στην αλυσίδα του πολυμερούς, σχηματίζοντας μια μεταβατική κατάσταση.

Διάσπαση: Η επίθεση του μορίου του νερού στο άτομο άνθρακα οδηγεί στη διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια στο δεσμό μοιράζονται μεταξύ του ατόμου οξυγόνου του νερού και του ατόμου άνθρακα, προκαλώντας τη διάσπαση του δεσμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό δύο νέων μορίων: ένα μόριο με ομάδα υδροξυλίου (-OH) και ένα άλλο μόριο με άτομο υδρογόνου.

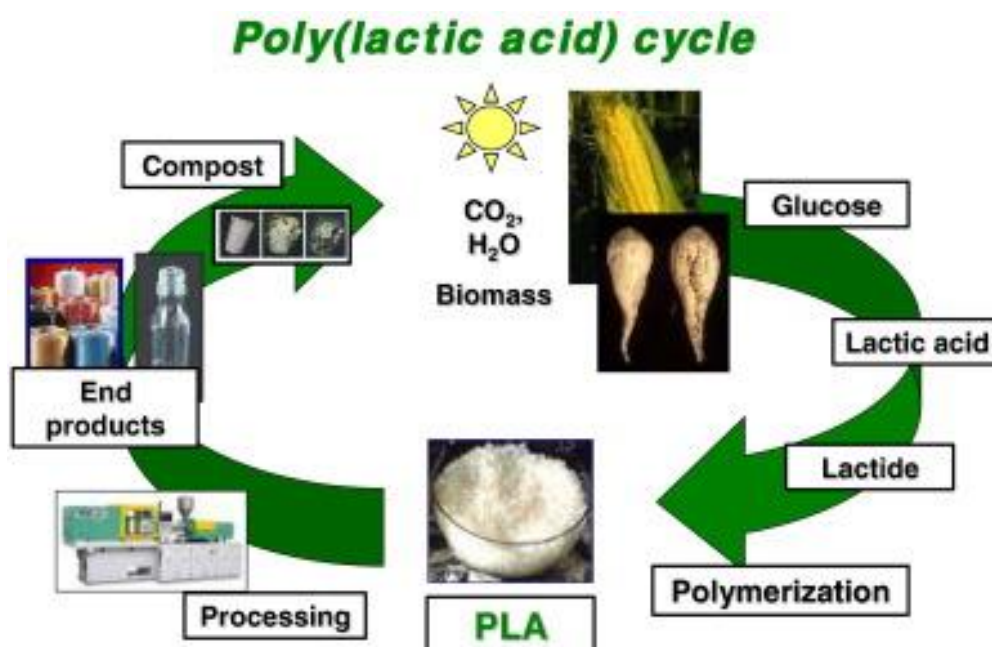
Σχηματισμός Προϊόντων: Η διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα παράγει δύο νέα τμήματα: ένα μικρότερο μόριο με εκτεθειμένη ομάδα -OH και ένα μεγαλύτερο μόριο με εκτεθειμένη ομάδα -H. Αυτά τα θραύσματα μπορούν περαιτέρω να αντιδράσουν με μόρια νερού ή άλλα μόρια στο περιβάλλον, οδηγώντας δυνητικά στο σχηματισμό απλούστερων ενώσεων που μπορούν να μεταβολιστούν από μικροοργανισμούς.

Εκτός από την υδρόλυση των δεσμών άνθρακα-άνθρακα, άλλοι τύποι δεσμών που υπάρχουν στα πλαστικά, όπως οι εστερικοί και αμιδικοί δεσμοί, μπορούν επίσης να υποστούν υδρόλυση. Αυτοί οι δεσμοί βρίσκονται συνήθως σε πλαστικά όπως ο

πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας (PET) και το νάιλον. Η υδρόλυση των εστερικών και αμιδικών δεσμών περιλαμβάνει παρόμοιες αρχές, με τα μόρια του νερού να επιτίθενται στους δεσμούς και να οδηγούν στο σχηματισμό αντίστοιχων λειτουργικών ομάδων (-OH και -NH₂) στα σπασμένα άκρα των αλυσίδων πολυμερούς. Συνολικά, η διαδικασία της υδρόλυσης διασπά τις μακριές και πολύπλοκες πολυμερείς αλυσίδες των πλαστικών σε μικρότερα μόρια που είναι πιο επιρρεπή στη μικροβιακή αποικοδόμηση. Η ενζυματική δράση των υδρολυτικών ενζύμων που εκκρίνονται από μικροοργανισμούς καταλύει αυτές τις αντιδράσεις υδρόλυσης, διευκολύνοντας τη σταδιακή διάσπαση των πλαστικών σε απλούστερες ενώσεις που μπορούν να μεταβολιστούν και να χρησιμοποιηθούν από τους μικροοργανισμούς ως πηγή άνθρακα και ενέργειας.^{19,20}

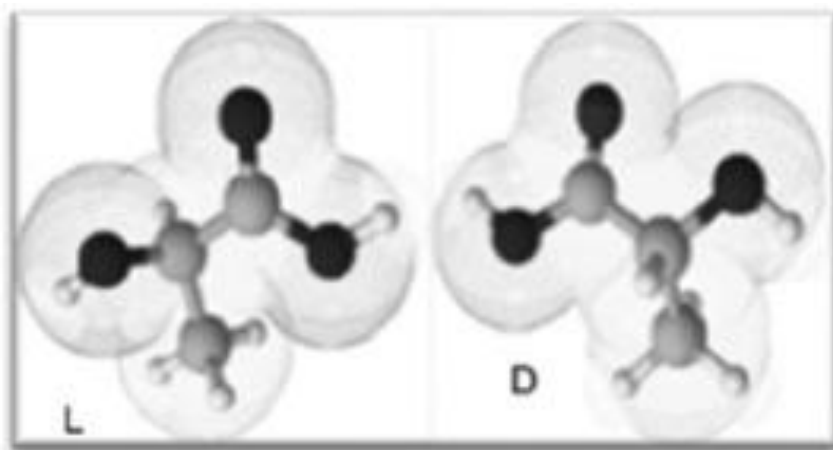
Πολυγαλακτικό οξύ (PLA)

Το πιο γνωστό και ευρέως χρησιμοποιούμενο βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές στον τομέα των πλαστικών είναι το πολυγαλακτικό οξύ (PLA). Το PLA θεωρείται συνθετικό πολυμερές επειδή δεν απαντάται όπως είναι στη φύση, αν και το μονομερές από το οποίο προέρχεται, το γαλακτικό οξύ, υπάρχει στη φύση και κυρίως στο άμυλο των φυτών αλλά και στον μυϊκό ιστό των οργανισμών ως προϊόν του μεταβολισμού της γλυκόζης. Το πολυγαλακτικό οξύ είναι ένας βιοαποικοδομήσιμος, αλειφατικός πολυεστέρας που προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως τα φυτά και κυρίως το καλαμπόκι. Αν και δεν παράγεται απευθείας από άμυλο, θεωρείται παράγωγο. Το PLA είναι ένα πολύ ελκυστικό υλικό λόγω της φυσικής βιοαποικοδόμησής του αλλά και λόγω των φυσικών ιδιοτήτων του που προσεγγίζουν αυτές των συνθετικών πλαστικών, όπως το PET. Σε γενικές γραμμές, το PLA έχει χαρακτηριστικά όπως διαπερατότητα παρόμοια με αυτή του PET, θερμική μόνωση, κατεργασία μέσω κοινών μεθόδων μορφοποίησης (χύτευση, εξώθηση και κλώση) και αποσυντίθεται μέσα σε λίγους μήνες με υδρόλυση και στη συνέχεια με κομποστοποίηση. 31



Εικόνα 4. Κύκλος ζωής του PLA

Οι περιβαλλοντικές, οικονομικές απαιτήσεις καθώς και οι απαιτήσεις ασφαλείας έχουν οδηγήσει τους επιστήμονες και τους παραγωγούς στον τομέα της συσκευασίας να αντικαταστήσουν εν μέρει τα πολυμερή που βασίζονται σε πετροχημικά με βιοδιασπώμενα πολυμερή. Το PLA, ως κορυφαίος υποψήφιος, είναι ένα θερμοπλαστικό, υψηλής αντοχής πολυμερές που μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές ετησίως για την παραγωγή διαφορετικών συστατικών για χρήση είτε στον τομέα της βιομηχανικής συσκευασίας είτε στην αγορά βιοσυμβατών/βιοαπορροφήσιμων ιατρικών συσκευών. Ως βιοαπορροφήσιμο πολυμερές, το PLA είναι ένα από τα πιο υποσχόμενα βιοπολυμερή λόγω του γεγονότος ότι τα μονομερή μπορούν να παραχθούν από μη τοξικές ανανεώσιμες πρώτες ύλες καθώς και λόγω του ότι είναι ένα φυσικό οργανικό οξύ. Το γαλακτικό οξύ (2-υδροξυπροπιονικό οξύ, LA), μονομερές του PLA, δεδομένου ότι είναι χειρόμορφο (chiral) μόριο, υπάρχει σε δύο εναντιομερή, το l- και το d-γαλακτικό οξύ, το PLA έχει στερεοϊσομερή, όπως το πολυ(l-λακτίδιο) (PLLA), το πολυ(d-λακτίδιο) (PDLA) και το πολυ(dl-λακτίδιο) (PDLLA) .



Εικόνα 5. l- και d- γαλακτικό οξύ

Το γαλακτικό οξύ μπορεί να παραχθεί με τη ζύμωση σακχάρων που λαμβάνονται από ανανεώσιμες πηγές όπως το άμυλο ζαχαροκάλαμου ή το άμυλο καλαμποκιού . Ως εκ τούτου, το PLA είναι ένα φιλικό προς το περιβάλλον προϊόν με καλύτερα χαρακτηριστικά για χρήση στον ανθρώπινο οργανισμό (μη τοξικότητα). Το

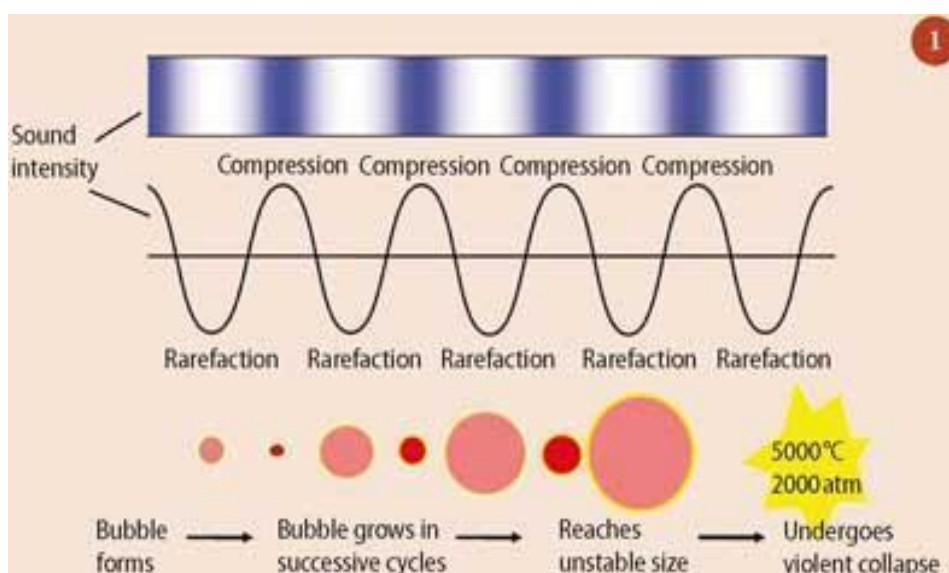
PLA είναι το πρώτο βασικό πολυμερές που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ετησίως. Έχει ταξινομηθεί αναγνωρισμένο ως ασφαλές (GRAS) από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων των Ηνωμένων Πολιτειών (FDA) και είναι ασφαλές για όλες τις εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων. Η έρευνα σχετικά με τα πολυμερή με βάση το γαλακτικό οξύ που προορίζονται για ιατρικές εφαρμογές έχει επιταχυνθεί μετά την έγκριση του FDA, και κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών παρατηρήθηκε αυξανόμενη χρήση πολυμερών με βάση το γαλακτικό οξύ σε μεγάλη κλίμακα για άλλες χρήσεις.

Η σύνθεση του PLA ωστόσο απαιτεί αυστηρό έλεγχο των συνθηκών (θερμοκρασία, πίεση και pH), χρήση καταλυτών και μεγάλους χρόνους πολυμερισμού. Το PLA μπορεί να παρασκευαστεί με διάφορες διεργασίες πολυμερισμού από γαλακτικό οξύ, όπως: πολυσυμπύκνωση, πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου και με άμεσες μεθόδους, όπως αζεοτοπική αφυδάτωση και ενζυμικός πολυμερισμός.

Το PLA μπορεί να έχει εντελώς άμορφη δομή ή να έχει κρυσταλλικότητα έως και 50% και είναι δημοφιλές ως υλικό λόγω της διαύγειας και της στιλπνότητας που το χαρακτηρίζουν. Επίσης είναι υδρόφοβο πολυμερές, ενώ προσφέρει αεροστεγανότητα στην υγρασία και τα λίπη των τροφίμων. Έχει πυκνότητα περίπου 1,21 g/cm³. Η μείωση της πυκνότητάς του συνεπάγεται μείωση του βάρους και του κόστους. Από την άποψη των θερμικών ιδιοτήτων, το PLA έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) που κυμαίνεται μεταξύ 52-65 ° C, ενώ η θερμοκρασία τήξης (T_m) είναι σχετικά χαμηλή και παίρνει τιμές μεταξύ 130-180 ° C. Οι θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάβασης είναι χαμηλότερες από το πολυστυρένιο (PS) και το PET, γεγονός που καθιστά τη θερμική μορφοποίηση του PLA ευκολότερη. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, το PLA έχει μέτρο ελαστικότητας 2 έως 3,2 GPa, όριο διαρροής 53 έως 70 MPa και αντοχή σε εφελκυσμό από 44 έως 66 MPa. Μια πολύ σημαντική ιδιότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται ως συσκευασία είναι οι τιμές της διαπερατότητας σε οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς. Το PLA είναι αδιάβροχο και λιπαρό, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει στους υδρατμούς και τα σωματίδια οξυγόνου να διεισδύσουν στην επιφάνειά του. Αυτές οι ιδιότητες το καθιστούν ιδανικό υλικό για τη συσκευασία τροφίμων, καθώς διατηρούν το περιεχόμενο φρέσκο.^{31,32}

Ηχοχημεία

Η ηχοχημεία είναι ένας κλάδος της χημείας που βασίζεται στην ενέργεια των υπερήχων. Για την ακρίβεια εφαρμόζουμε ισχυρή ακτινοβολία υπερήχων στα μόρια τα οποία θέλουμε να διεγείρουμε. Ο υπέρηχος αποτελείται από κυκλική μηχανική δόνηση και διαθέτει συχνότητα μεταξύ 20 kHz και 10 MHz. Οι χημικές επιδράσεις των υπερήχων προέρχονται από μη γραμμικά ακουστικά φαινόμενα, κυρίως από την ακουστική σπηλαιώση. Το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα διακρίνεται σε τρία στάδια: τον σχηματισμό, την ανάπτυξη και την κατάρρευση των φυσαλίδων.



Εικόνα 6. Υπέρηχος και σχηματισμός φυσαλίδας

Έχουν προταθεί δύο τύποι σπηλαιώσης: η σταθερή σπηλαιώση, κατά την οποία μια φυσαλίδα ταλαντώνεται πολλές φορές γύρω από την ακτίνα ισορροπίας της και η παροδική σπηλαιώση, κατά την οποία μια βραχύβια φυσαλίδα υφίσταται δραματικές μεταβολές όγκου σε λίγους ακουστικούς κύκλους και καταλήγει σε βίαιη κατάρρευση. Σταθερή και παροδική σπηλαιώση μπορεί να συμβεί ταυτόχρονα στο διάλυμα και μια φυσαλίδα που υφίσταται σταθερή σπηλαιώση μπορεί να γίνει παροδική κοιλότητα. Αυτό εξηγείται από την παρουσία μιας διαδικασίας πυρηνοποίησης όπου οι πυρήνες μπορούν είναι φυσαλίδες γεμάτες με αέριο αιωρούμενες σε διάλυμα. Μόλις σχηματιστεί η φυσαλίδα μπορεί να αναπτυχθεί με

διάφορες διαδικασίες. Η φυσαλίδα μεγαλώνει καθώς τα διαλυμένα μόρια αερίου εισέρχονται κατά τη φάση διαστολής του ηχητικού κύματος και συρρικνώνεται κατά τη φάση συμπίεσης. Δεδομένου ότι η διάχυση αερίου εξαρτάται από την επιφάνεια, ελαφρώς περισσότερα μόρια αερίου εισέρχονται στη φυσαλίδα παρά εξέρχονται. Έτσι, η φυσαλίδα μεγαλώνει αργά σε πολλούς ακουστικούς κύκλους. Σε ισχυρά ακουστικά πεδία, οι ταλαντώσεις των φυσαλίδων μπορεί να γίνουν πολύ μεγάλες μέσω αδρανειακών επιδράσεων. Η ταχεία ανάπτυξη της φυσαλίδας κατά τη φάση διαστολής μπορεί να έχει επαρκή αδράνεια για να αποτρέψει τη συρρίκνωση της φυσαλίδας κατά το επόμενο κύμα συμπίεσης. Οι φυσαλίδες που μεγαλώνουν σε μέγεθος συντονισμού συνδέονται καλά με το ηχητικό πεδίο και μπορούν γρήγορα να υπερεκταθούν. Σε αυτό το σημείο, μπορεί να συμβεί ταχεία συμπίεση και επακόλουθη θέρμανση. Όταν η συμπίεση είναι αρκετά γρήγορη, η θέρμανση είναι σχεδόν αδιαβατική. Δηλαδή, δεν υπάρχει επαρκής χρόνος για να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά η μεταφορά θερμότητας. Η υπερηχητική ακτινοβολία υγρών παράγει θερμά σημεία που μπορούν να ξεκινήσουν χημικές αντιδράσεις

Όταν οι διαστάσεις των σωματιδίων είναι πολύ μικρότερες από το εφαρμοζόμενο μήκος κύματος υπερήχων, δεν υπάρχει άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ τους, επομένως, απαιτείται η εφαρμογή υπερήχων υψηλής ενέργειας που οδηγεί στην εμφάνιση κυκλικής συνεχούς χαμηλής πίεσης (αραίωση) και υψηλής πίεσης (συμπίεση). Στην φάση αραίωσης, η πίεση καταρρέει υπό την πίεση ατμών των διαλυτών και οι παρασκευασμένες οπές μεγαλώνουν τις φυσαλίδες σε μέγεθος μεγαλύτερο από δεκάδες μικρόμετρα. Οι φυσαλίδες γίνονται ασταθείς και διασπώνται όταν φτάσουν στο μεγαλύτερο μέγεθός τους.

Αυτή η συνεχής διαδικασία προετοιμασίας, ανάπτυξης και κατάρρευσης της διάσπασης των φυσαλίδων ονομάζεται σπηλαιώση, παράγει "θερμά σημεία" και ωθεί στη γρήγορη απελευθέρωση και απόκτηση ενέργειας με ψύξη μέχρι θερμοκρασία 5000 K και ρυθμό θέρμανσης μεγαλύτερο από 1000 K s^{-1} , καθώς και πίεση έως και 1000 bar. Σε περαιτέρω απόσταση 200 nm εμφανίζονται σοβαρές διατμητικές δυνάμεις. Τόσες πολλές παράμετροι, όπως η θερμοκρασία, το ιζώδες, η πίεση των ατμών, η ακουστική ένταση και συχνότητα, η χημική αντιδραστικότητα και η ατμόσφαιρα του αερίου επηρεάζουν την προετοιμασία των κοιλοτήτων και μόνο μια μικρή ποσότητα ενέργειας μεταφέρεται στις οπές. Οι κοιλότητες σε στερεή επιφάνεια δημιουργούν στο

βάθος τους μικροπίδακες που διαβρώνουν, καθαρίζουν και ενεργοποιούν τη στερεή επιφάνεια. Οι εξαιρετικές διατμητικές δυνάμεις μπορεί να διεγείρουν μόρια , να σχηματίσουν ενεργές ρίζες ή να σπάσουν τους δεσμούς. μεγάλο πλεονέκτημα και εφαρμογές.^{21,22}

Συνοπτικά , ο υπέρηχος μεταδίδεται μέσω κυμάτων τα οποία εναλλάξ συμπιέζουν και εκτείνουν τη μοριακή δομή του μέσου από το οποίο διέρχονται. Κατά τη διάρκεια κάθε φάσης «έκτασης» (σπάνια), υπό την προϋπόθεση ότι η αρνητική πίεση είναι αρκετά ισχυρή ώστε να υπερνικήσει τις διαμοριακές δυνάμεις , ένα ρευστό μέσο μπορεί να σχιστεί δημιουργώντας μικροσκοπικές κοιλότητες (μικροφουσαλίδες). Σε επόμενους κύκλους, αυτές οι κοιλότητες μπορούν να αναπτυχθούν και στη συνέχεια να καταρρεύσουν βίαια με την απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας.

Οι μηχανικές και χημικές επιδράσεις της καταρρέουσας φουσαλίδας δρουν σε δύο διακριτές περιοχές: μέσα στην ίδια τη φουσαλίδα, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως μικροαντιδραστήρας υψηλής πίεσης και υψηλής θερμοκρασίας. και σε άμεση γειτνίαση με τη φούσκα όπου η βίαιη κατάρρευση δημιουργεί τεράστιες δυνάμεις διάτμησης. Η φουσαλίδα σπηλαίωσης περιέχει ατμό από τον διαλύτη ή οποιοδήποτε πτητικό αντιδραστήριο στο διάλυμα. Κάτω από τις ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που δημιουργούνται κατά την κατάρρευση της φουσαλίδας, τα μόρια σε αυτούς τους ατμούς θραύονται ή διεγείρονται με αποτέλεσμα τα διεγερμένα μόρια να μεταβάλλουν την φυσικοχημική και χημική τους κατάσταση.

Όταν η φουσαλίδα ακουστικής σπηλαίωσης καταρρέει κοντά ή πάνω σε μια στερεή επιφάνεια, μπορεί να το κάνει μόνο ασύμμετρα και ακανόνιστα επειδή η επιφάνεια παρέχει αντίσταση στη ροή υγρού. Κατά αυτόν τον τρόπο προκαλείται μια μικροεκτόξευση υγρού που κατευθύνεται προς την επιφάνεια του υλικού με ταχύτητες έως και 200ms⁻¹, η οποία ισοδυναμεί με εκτόξευση υψηλής πίεσης και είναι ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται υπέρηχος. Οι πίδακες μπορεί να είναι αρκετά ισχυροί ώστε να προκαλέσουν διάβρωση της επιφάνειας . Αυτό το φαινόμενο μπορεί επίσης να χρησιμεύσει για την ενεργοποίηση στερεών καταλυτών καθώς και στην αύξηση της μεταφοράς μάζας και θερμότητας στην επιφάνεια διαταράσσοντας τα διεπιφανειακά οριακά στρώματα.²³

Οι δυνάμεις διάτμησης διαταράσσουν την στερεή επιφάνεια, την κατεργάζονται, δημιουργώντας και εκθέτοντας νέες στερεές επιφάνειες με αποδυναμωμένους επιφανειακούς δεσμούς. Κατά συνέπεια, τα οριακά στρώματα διάχυσης μειώνονται, διευκολύνοντας τη πρόσβαση και την διείσδυση ενός επιθυμητού διαλύτη ή κάποιας ουσίας όπως ένζυμο, στην περίπτωση της εκπορευόμενης αποδόμησης πλαστικών, στην απρόσιτη εσωτερική στερεά μήτρα.

Η διαδικασία αυτή βρίσκει εφαρμογή στην αποδόμηση πλαστικών. Πλέον η επιφάνεια του στερεού αποτελεί δεκτικό υπόστρωμα για την πρόσδεση βακτηρίων, μυκήτων ή τεχνητών ενζύμων με σκοπό την περαιτέρω οξειδωση και διάσπαση ενός πλαστικού. Οι υπέρηχοι μπορούν να διασπασούν τη δομή της οργανικής ένωσης είτε δημιουργώντας νέα μη τοξικά μόρια είτε διευκολύνοντας την οξειδωσή τους με άλλες διεργασίες. Επιπλέον, μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή ριζών $\bullet\text{OH}$, οι οποίες ευνοούν την οξειδωση. Η παραγωγή των ριζών προκύπτει από την ηχοχημική αποσύνθεση του νερού σε ρίζες. Αυτή η διαδικασία είναι σημαντική σε πολλές εφαρμογές. Οι ρίζες αυτές εισέρχονται στις αλυσίδες των πολυμερών και τις διασπών.

24

Κατά αυτόν τον τρόπο αρκετές αντιδράσεις που συμβαίνουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να πραγματοποιηθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσία υπερήχων. Η απουσία εξωτερικών εκκινητών, καταλυτών, χρήσης εξωτερικής ενέργειας και η χρήση των υδατικών μέσων καθιστούν τον πολυμερισμό με τη μεσολάβηση υπερήχων μια πράσινη, βιώσιμη, μη ενεργοβόρα και κατά συνέπεια μη κοστοβόρα διαδικασία.

Η εφαρμογή υπερήχων σε νερό προκαλεί το σχηματισμό ριζών OH^\bullet και H^\bullet και στη συνέχεια σχηματίζει υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Τόσο η ρίζα OH^\bullet όσο και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) είναι ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Όπως είδαμε παραπάνω η κατάρρευση των φυσαλίδων σπηλαιώσης δημιουργεί σε σημεία τεράστιες τοπικές πιέσεις, με σημαντικά υψηλότερη τοπική θερμοκρασία και μικροπίδακες στο υγρό στο σημείο της κατάρρευσης. Τα συμβάντα σπηλαιώσης συμβαίνουν σε πολλές θέσεις του συστήματος και η επακόλουθη βίαιη κατάρρευση μπορεί να αυξήσει σημαντικά τη θερμοκρασία, περίπου 5000 K και τις πιέσεις έως και 2000 atm στην καταρρέουσα φυσαλίδα και στην περιοχή σε κοντινή απόσταση από τη φυσαλίδα.

Κατά τον αποπολυμερισμό η θραύση ενός ατομικού δεσμού C-C στο μακρομόριο είναι ο πιο συνηθισμένος μηχανισμός. Η θραύση των πολυμερών αλυσίδων οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθερων δεσμών σθένους στα άκρα των σπασμένων αλυσίδων.^{25,26}

Φωτοχημεία

Ο κλάδος της φωτοχημείας αποτυπώνει την επίδραση του φωτός στις χημικές αντιδράσεις. Πολλές αντιδράσεις πραγματοποιούνται χάρη στην ενέργεια του ορατού (vis) και υπεριώδους φωτός (UV). Η εφαρμογή της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι μία μη μηχανική μορφή παροχής ενέργειας και έχει την δυνατότητα να διασπάσει δεσμούς μέχρι και να καταστρέψει οργανικές ουσίες, υδατοδιαλυτές και μη όπως επίσης στερεά οργανικά και πλαστικά. Το φως μπορεί να αποσυνθέσει τα οργανικά υλικά και είναι ένα από τα κύριους παράγοντες φθοράς των πλαστικών σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (400-290 nm) σε συνδυασμό με αυτή του ορατού φωτός είναι καθοριστική καθώς μπορεί να υποβαθμίσει εν μέρει την πλειονότητα των συνθετικών πολυμερών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η υπεριώδης ακτινοβολία έχει ενέργεια που κυμαίνεται από 3,1 έως 4,3 eV, που αντιστοιχεί σε 72-97 kcal/mol. Αυτό σημαίνει ότι έχει αρκετή ενέργεια για να διασπάσει τους περισσότερους χημικούς δεσμούς, και επομένως το φως μπορεί να λειτουργήσει παρόμοια με τις θερμικές κατεργασίες.

Έχει καταγραφεί πως μια μεγάλη ποικιλία συνθετικών και φυσικών πολυμερών απορροφούν την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία και υφίστανται φωτολυτικές, φωτοοξειδωτικές και θερμοοξειδωτικές αντιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση του υλικού.²⁷

Ένα από τα μειονεκτήματα της χρήσης πολυμερών είναι ότι υποβαθμίζονται και αλλοιώνονται η φυσική και η χημική τους δομή όταν χρησιμοποιούνται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας ή σε εξωτερικές εφαρμογές. Κατά συνέπεια επηρεάζεται αρνητικά τη διάρκεια ζωής τους. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται διάβρωση.²⁸

Η ζημιά από την υπεριώδη ακτινοβολία είναι συνήθως ο κύριος λόγος για τον αποχρωματισμό των χρωστικών ουσιών, το ξεθώριασμα, το κιτρίνισμα των πλαστικών, την απώλεια της στιλπνότητας και των μηχανικών ιδιοτήτων οι οποίες εκφράζονται ως τα ραγίσματα των στερεών.

Όσον αφορά τα πλαστικά η έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV) μπορεί να προκαλέσει αποδόμηση σε σημαντικό βαθμό. Η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλεί

φωτοοξειδωτική αποικοδόμηση, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη θραύση των πολυμερικών αλυσίδων, την παραγωγή ριζών και τη μείωση του μοριακού βάρους, προκαλώντας υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων και οδηγώντας μετά από απρόβλεπτο χρονικό διάστημα.

Ο μηχανισμός της φωτόλυσης στη στερεά κατάσταση εξαρτάται από την κινητικότητα των ριζών στην πολυμερική μήτρα και τον διμοριακό ανασυνδυασμό τους. Οι ρίζες υδρογόνου έχουν την τάση να διαχέονται πολύ εύκολα μέσω της πολυμερικής μήτρας και συνδυάζονται σε ζεύγη ή αφαιρούν άτομα υδρογόνου από το μόριο του πολυμερούς. Η ρίζα φαινυλίου έχει περιορισμένη κινητικότητα. Μπορεί να αφαιρέσει υδρογόνο από το κοντινό περιβάλλον ή να συνδυαστεί με μια ρίζα πολυμερούς ή με ρίζες υδρογόνου.

Η φωτοοξειδωτική αποικοδόμηση των πολυμερών, η οποία περιλαμβάνει διεργασίες όπως η διάσπαση της αλυσίδας, η διασύνδεση και οι δευτερογενείς οξειδωτικές αντιδράσεις, και πραγματοποιείται μέσω ριζών, παρόμοια με τις αντιδράσεις θερμικής.

Δύο μηχανισμοί έχουν προταθεί για την εξήγηση της φωτοοξείδωσης των πολυμερών σε συμφωνία με παρόμοιες παρατηρήσεις που έγιναν σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους. Ο ένας εξελίσσεται μέσω της άμεσης αντίδρασης του ελεύθερου οξυγόνου με το υπόστρωμα, ενώ ο άλλος περιλαμβάνει την παραγωγή ριζών και την επακόλουθη αντίδραση με το οξυγόνο .

Οι μηχανισμοί των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα λόγω της διέγερσης της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι οι παρακάτω:

A) Επακόλουθη αντίδραση, χαμηλών μοριακών ριζών (R.) και πολυμερικής αλκυλικής ρίζας (P.) σε μια αλυσιδωτή διεργασία παρόμοια με την αφαίρεση υδρογόνου από το μόριο του πολυμερούς:

B) Αντιδράσεις των μακροριζών πολυμερούς με οξυγόνο, κατά τη διάρκεια των οποίων σχηματίζονται υπεροξυρίζες πολυμερούς (POO.).

C) Αφαίρεση υδρογόνου από το ίδιο ή άλλο μόριο πολυμερούς από πολυμερική αλκυλοπεροξυ-ρίζα, με σχηματισμό υδροϋπεροξειδικής ομάδας.

D) Φωτοδιάσπαση των υδροϋπεροξειδικών ομάδων με το σχηματισμό πολυμερών αλκυλοξυ (PO.), πολυμερών υπεροξυ (POO.) και υδροξυλ, (HO.) ριζών.

E) Αφαίρεση υδρογόνου από το ίδιο ή άλλο μόριο πολυμερούς απόπολυμερή αλκυλοξυ ρίζα με το σχηματισμό λειτουργικών ομάδων υδροξυλίου στο πολυμερές.

F) Αντίδραση διάσπασης (διαδικασία διάσπασης) των πολυμερικών αλκοξυριζών με σχηματισμό τελικών ομάδων αλδεΐδης και τελικών πολυμερικών αλκυλικών ριζών.²⁹

Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

Μετά τις επεξεργασίες, προκειμένου να διαπιστωθεί πώς οι επεξεργασίες επηρεάζουν την επιφάνεια των πλαστικών, τα δείγματα αναλύθηκαν με διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού. Με τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) μπορούμε να παρατηρήσουμε την αλλαγή της στοιχειακής σύνθεσης της επιφάνειας και με το FTIR τη συγκέντρωση των ενεργών επιφανειακών ομάδων. Η DCA χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της διαβροχής της επιφάνειας και η CLSM για τη μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας. Η CLSM παρέχει επίσης παρατήρηση του προφίλ της επιφάνειας σε τρισδιάστατες εικόνες, με τη λήψη πολλαπλών δισδιάστατων εικόνων σε διάφορα βάθη. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα κάθε μεθόδου χαρακτηρισμού είμαστε σε θέση να εξετάσουμε διεξοδικά πώς κάθε μέθοδος προεπεξεργασίας επηρεάζει την επιφάνεια των δειγμάτων PLA, τόσο χημικά όσο και μορφολογικά.

Το θεωρητικό υπόβαθρο της κάθε μεθόδου χαρακτηρισμού θα αναλυθεί στα επόμενα υποκεφάλαια και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων θα γίνει αναλυτικά στα επόμενα κεφάλαια .

Infrared Spectroscopy (IR)

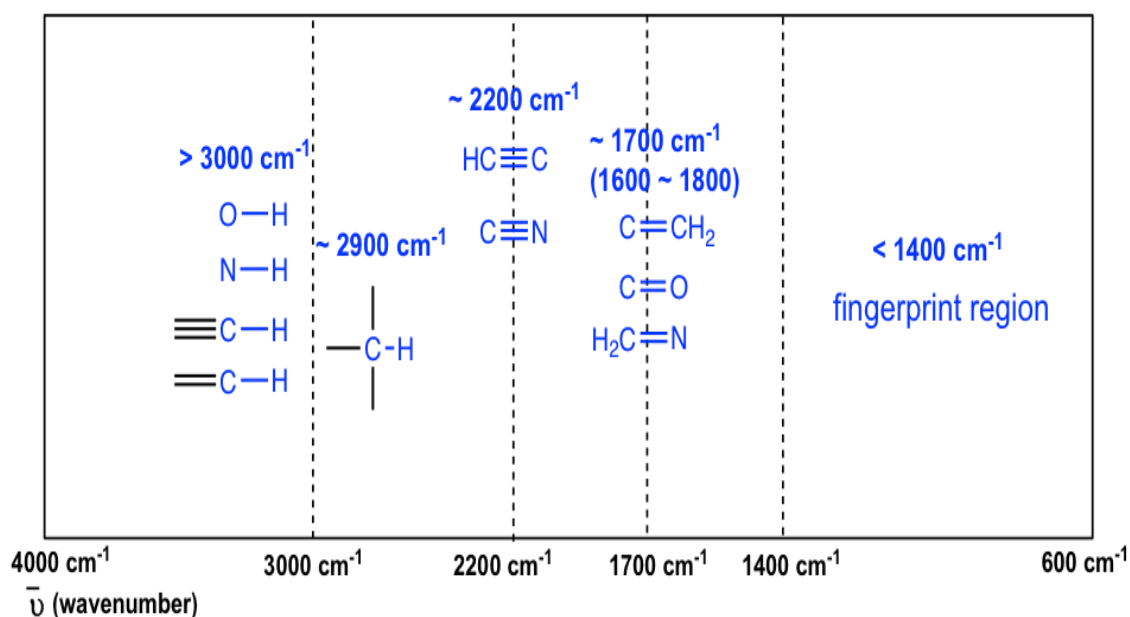
Με τη χρήση της μεθόδου της φασματομετρίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier μπορούμε να ταυτοποιήσουμε μια ουσία υγρή ,στερεά ή αέρια. Η μέθοδος χρησιμοποιεί την υπέρυθη ακτινοβολία η οποία έχει κυματαριθμό $12.500 - 10 \text{ cm}^{-1}$ (κυματαριθμός = $1/\lambda$, όπου λ = μήκος κύματος). Το ενδιαφέρον εστιάζεται στο μέσο IR δηλαδή στην ακτινοβολία των $4000- 400 \text{ cm}^{-1}$. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία με την σειρά τους διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης οι οποίες είναι κβαντισμένες. Η μέθοδος αποτυπώνει τις μοριακές δονήσεις ,τάσης και κάμψης στον δεσμό , δίνοντας μας πληροφορίες για την δομή της ουσίας.

Στην ζώνη μεταξύ των $4000- 1400 \text{ cm}^{-1}$ αποτυπώνεται η δόνηση ομάδων του μορίου της ένωσης, ενώ στην ζώνη των $1400- 600 \text{ cm}^{-1}$ αποτυπώνεται δόνηση

ολόκληρου του μορίου της ένωσης και αποτελεί την ζώνη στην οποία κάθε ένωση εμφανίζει το ‘‘δακτυλικό της αποτύπωμα’’ .

Μία ένωση περιέχει έναν συνδυασμό ατόμων τα οποία συνδέονται μοναδικά σε μόρια και κάθε τέτοιος δέσμος απορροφά μοναδικά στο υπέρυθρο φάσμα. Συνεπώς η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια ποιοτική και ακριβής ανάλυση λόγω της μοναδικότητας αυτού του φάσματος κάθε υλικού. Επιπλέον η ένταση των κορυφών στο φάσμα μας δείχνει την ποσότητα του υλικού που υπάρχει στο δείγμα.

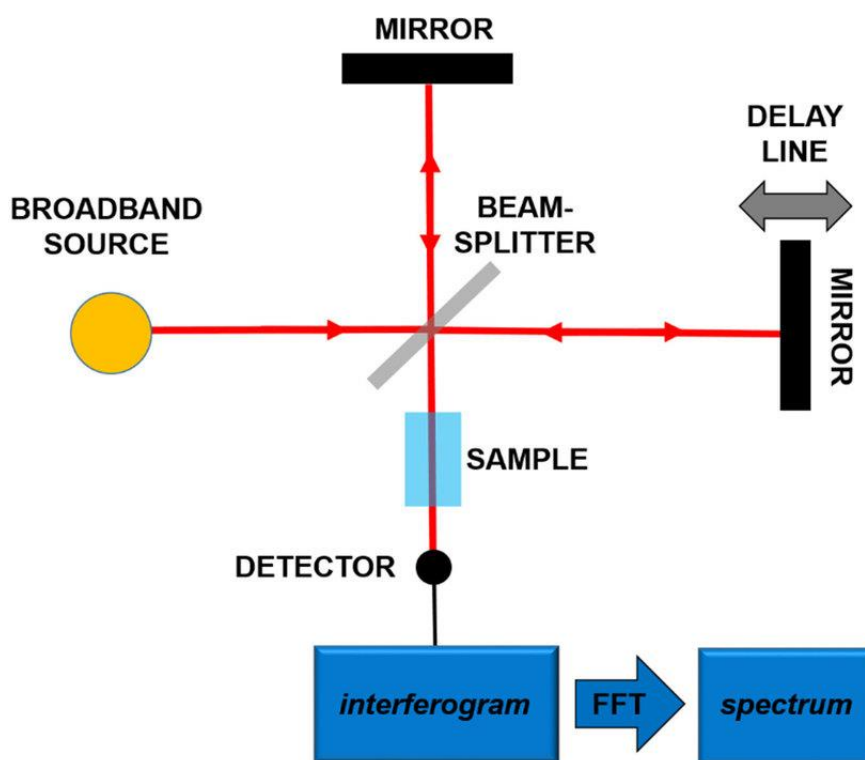
Ο άξονας x μας δίνει τις μονάδες των κυματαριθμών , όπου υψηλός υψηλά κυματαριθμός συνεπάγεται υψηλή ενέργεια και συχνότητα. Στον άξονα y είναι ο συντελεστής διαπερατότητας T. Ο συντελεστής διαπερατότητας ορίζεται ως ο λόγος της έντασης της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το δείγμα προς την ένταση της.³³



Εικόνα 7. Αντιστοίχιση περιοχών φάσματος IR με τους δεσμούς μορίων που αποτυπώνουν

Ένα φασματόμετρο υπέρυθρου αποτελείται από την πηγή, τον μονοχρωμάτορα, τη βάση δείγματος, τον ανιχνευτή και τον καταγραφέα. Η πηγή είναι ένας λαμπτήρας

πυρακτώσεως Globar ή Nernst. Τα δείγματα μπορεί να είναι υγρά στερεά ή αέρια όπως αναφέρθηκε παραπάνω και ανάλογα με τη φύση τους υποβάλλονται σε κατάλληλη επεξεργασία πριν από τη μέτρηση. Ο μονοχρωμάτορας είναι μια συσκευή που διαχωρίζει την πολύχρωμη ακτινοβολία της πηγής σε μονοχρωματική ακτινοβολία με τη βοήθεια φίλτρων, πρισμάτων ή διαχωριστών. Ο ανιχνευτής είναι μια συσκευή όπου η ενέργεια των φωτονίων απορροφάται, μετατρέπεται σε θερμότητα και ύστερα μετράται η μεταβολή της θερμοκρασίας. Οι ανιχνευτές μπορεί να είναι είτε θερμοζεύγη είτε θερμομέτρα αντίστασης. Ο καταγραφέας παλαιότερα ήταν μια συσκευή που λάμβανε το ενισχυμένο ηλεκτρικό σήμα από τον ανιχνευτή και το κατέγραφε με τη βοήθεια ενός στυλό σε χαρτί, λαμβάνοντας έτσι το φάσμα. Ο καταγραφέας πλέον λειτουργεί ως πρόγραμμα σε υπολογιστεί κάνοντας ηλεκτρονικά το παραπάνω.

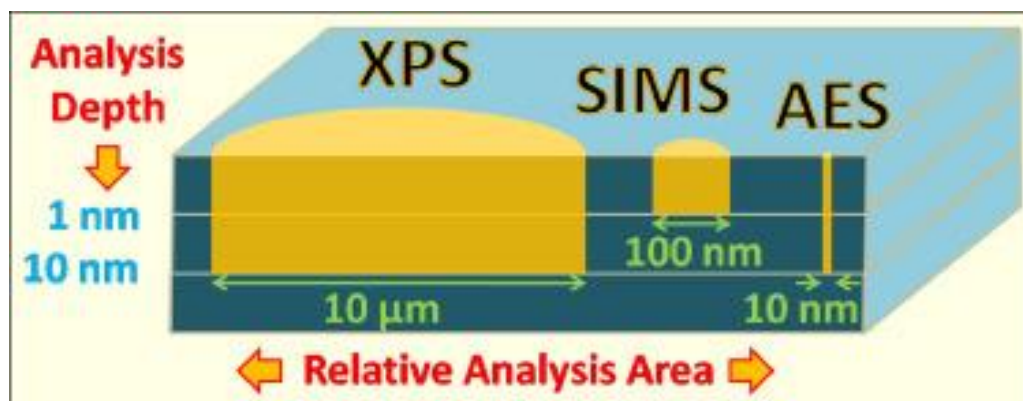


Εικόνα 8. Δομή φασματομέτρου IR

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Η φασματοσκοπία XPS χρησιμοποιείται για τη χημική ανάλυση και τον προσδιορισμό της χημικής κατάστασης των στοιχείων στην επιφάνεια ενός στερεού.

Στη φασματοσκοπία XPS το δείγμα εκτίθεται, υπό συνθήκες υπερυψηλού κενού, σε μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X που προκαλεί φωτοϊονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Το φάσμα XPS αντανακλά το ενεργειακό φάσμα των φωτοηλεκτρονίων εκπομπής και αποτελείται από μια σειρά διακριτών ζωνών απόκρισης στα χαρακτηριστικά στρώματα της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου.



Εικόνα 9. XPS και άλλες μέθοδοι επιφανειακής ανάλυσης

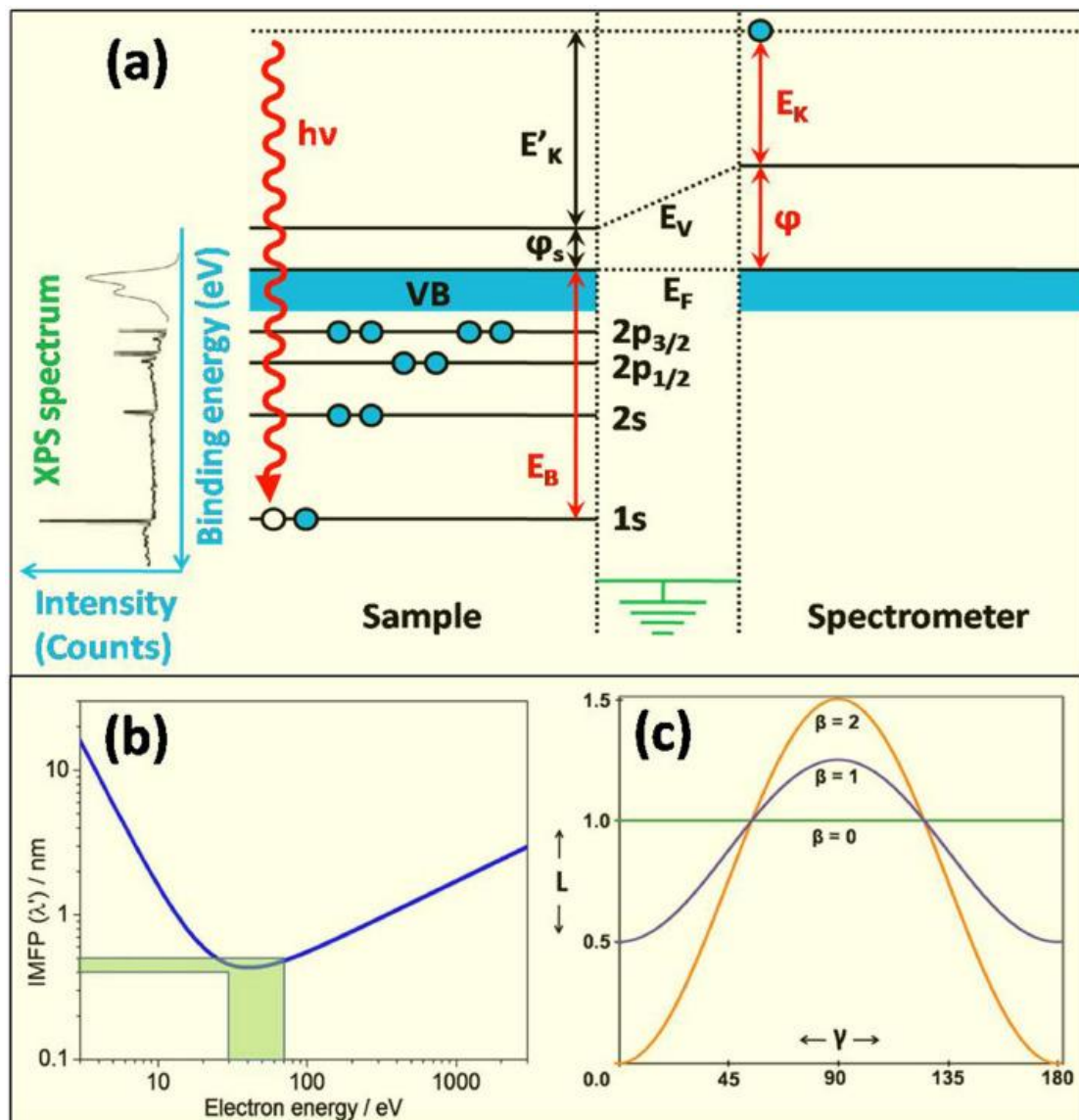
Όταν η επιφάνεια ενός στερεού εκτίθεται σε ακτίνες X κατάλληλης ενέργειας, το στερεό απορροφά διακριτά κβάντα ενέργειας με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Η κατανομή των E_k τους (δηλαδή ο αριθμός των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων σε συνάρτηση με την κινητική τους ενέργεια) δίνει πληροφορίες για το στερεό. Η εκπομπή των φωτοηλεκτρονίων γίνεται σε τρία στάδια. Πρώτα λαμβάνει χώρα η διέγερση ηλεκτρονίου από το δείγμα το οποίο ξεπερνά ενεργειακά το επίπεδο Fermi, ύστερα απομακρύνεται από την επιφάνεια του υλικού και τέλος εξέρχεται στο κενό. Κάθε ηλεκτρόνιο απορροφά διακριτά κβάντα ενέργειας με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων.

Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια που εκτοξεύονται από τα διάφορα ενεργειακά επίπεδα των ατόμων της επιφάνειας του υλικού ανιχνεύονται από έναν ημισφαιρικό αναλυτή, ο οποίος μετρά την κινητική τους ενέργεια (KE). Η μεταβολή της ενέργειας σύνδεσης (BE), σε σχέση με τη στάθμη Fermi, ενός ηλεκτρονίου σε μια συγκεκριμένη ενεργειακή στάθμη ενός στοιχείου (ατόμου), δηλαδή η χημική μετατόπιση, συμβαίνει

καθώς μεταβάλλεται η κατάσταση οξειδώσής του ή η κατανομή του ηλεκτρονικού φορτίου γύρω από τον πυρήνα λόγω της μεταβολής του χημικού δεσμού του στοιχείου και του περιβάλλοντος που το περιβάλλει. Η BE μιας ενεργειακής στάθμης μπορεί να προσδιοριστεί από τη μετρούμενη ΚΕ του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από τη συγκεκριμένη στάθμη σύμφωνα με το θεώρημα του Koopman, που προκύπτει από τον υπολογισμό Hartree-Fock, με την ακόλουθη σχέση:

$$E_B = h\nu - E_K - \phi,$$

όπου ϕ είναι η συνάρτηση έργου του φασματόμετρου, και τα δύο είναι σταθερά για ένα δεδομένο φασματόμετρο.

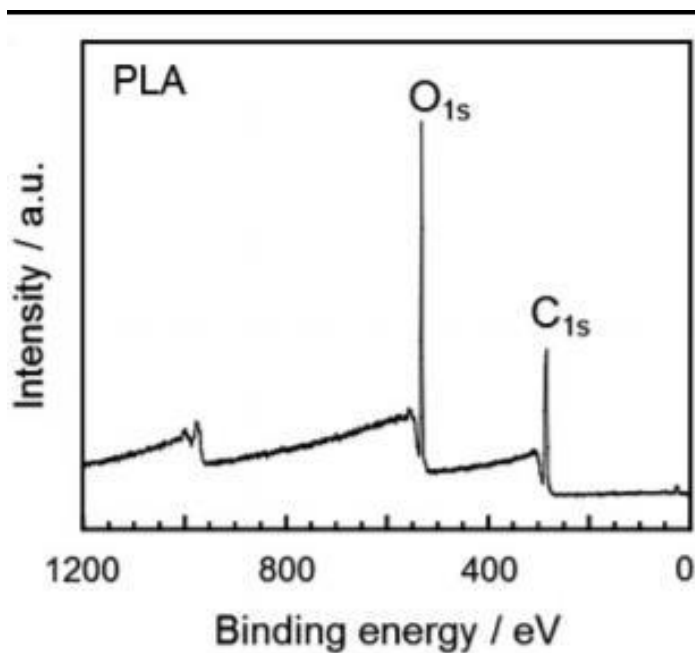


Εικόνα 10. Επεξήγηση λειτουργίας της μεθόδου XPS

Έτσι, το XPS μπορεί να εκτιμήσει την επιφάνεια του δείγματος, τις επιστρώσεις και το πάχος των υμενίων, την ομοιογένεια και την επιφανειακή χημεία. Επειδή το XPS μπορεί να προσδιορίσει όλα τα στοιχεία εκτός από το υδρογόνο και το ήλιο, οι περισσότερες μελέτες ξεκινούν με μια σάρωση έρευνας. Κάθε στοιχείο έχει ένα σύνολο ηλεκτρονικών καταστάσεων που μπορούν να διεγερθούν από μια δέσμη ακτίνων X.

Η θέση μιας κορυφής στον άξονα x στην εξέταση XPS δείχνει τη στοιχειακή και χημική σύσταση. Αυτός ο άξονας καταδεικνύει την "Ενέργεια σύνδεσης" σε ηλεκτρονιοβόλτ (eV). Ο άξονας x απεικονίζεται από την υψηλότερη προς τη χαμηλότερη ενέργεια σύνδεσης. Ο άξονας x θα διέτρεχε από το μηδέν eV έως τη μεγαλύτερη ενέργεια φωτοηλεκτρονίου, αν απεικονιζόταν ως ενέργεια φωτοηλεκτρονίου.

Στην ανάλυση XPS, ο άξονας y αντιπροσωπεύει την ισχύ του επιφανειακού υλικού, ή πόση ποσότητα ενός συγκεκριμένου στοιχείου μπορεί να ανιχνευθεί στην επιφάνεια.³⁴



Εικόνα 11. XPS ανάλυση δείγματος PLA

Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM)

Η CLSM είναι μια τεχνική οπτικής απεικόνισης που χρησιμοποιείται ευρέως στον τομέα της επιστήμης των υλικών. Η αρχή της CLSM είναι αρκετά παρόμοια με τη μικροσκοπία φθορισμού, ωστόσο μπορεί να παρέχει καλύτερη οπτική ανάλυση και ακρίβεια παρατήρησης συνδυάζοντας τις πληροφορίες για το χρώμα και την ένταση του λέιζερ από την κάμερα και από τον φωτοϋποδοχέα του φωτός λέιζερ, αντίστοιχα. Στην περίπτωση της CLSM μια δέσμη λέιζερ εστιάζεται στην επιφάνεια του δείγματος. Το ανακλώμενο φως ανιχνεύεται πίσω από ένα άνοιγμα οπής ακίδας. Η τεχνική αυτή επιτρέπει πλευρική ανάλυση κατά ένα τρίτο καλύτερη σε σύγκριση με ένα κλασικό μικροσκόπιο ευρείας εμβέλειας.

Με την εστίαση του λέιζερ, το δείγμα σαρώνεται επίπεδο προς επίπεδο, δημιουργώντας έτσι μια τρισδιάστατη τοπογραφική εικόνα. Εδώ η θέση της μέγιστης ανάκλασης κατά μήκος του άξονα της δέσμης ορίζεται ως σημείο της επιφάνειας. Η εικόνα έντασης παράγει μια μικροσκοπική εικόνα υψηλής αντίθεσης. Ταυτόχρονα, αποτυπώνεται μια κλασική μικροσκοπική εικόνα ευρέος πεδίου.

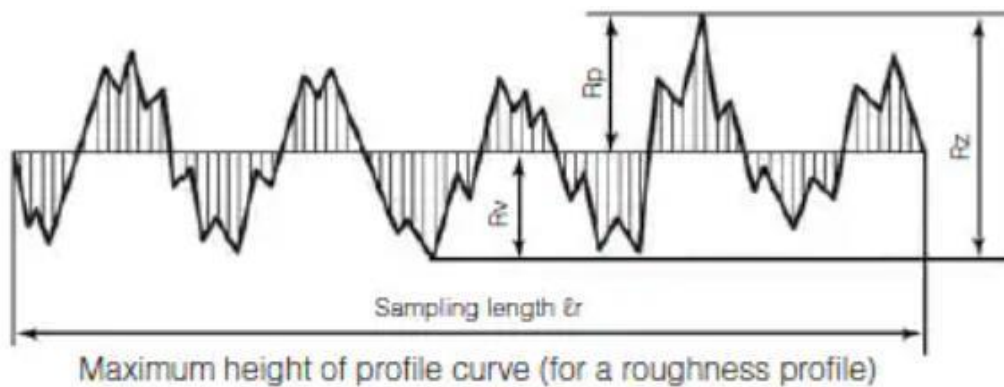
Από την πλευρά του λογισμικού, πολλές εικόνες μπορούν να συνδυαστούν για να προκύψει μια μεγάλη εικόνα, πράγμα που σημαίνει ότι ακόμη και όταν είναι σημαντικά μεγεθυμένες, μπορούν να χαρτογραφηθούν μεγάλες περιοχές του δείγματος. Επειδή καταγράφεται η τοπογραφία του δείγματος, είναι δυνατή η διεξαγωγή αναλύσεων τραχύτητας ή τομών προφίλ. Ταυτόχρονα καταγράφεται και μια μικροσκοπική εικόνα ευρέος πεδίου.



Εικόνα 12. Μικροσκόπιο VK-X200K της Keyence

Η κύριες πληροφορίες που αντλούμε από τη μέθοδο σχετίζονται με την επιφανειακή σκληρότητα και αναφέρονται παρακάτω:

- R_p , το ύψος της υψηλότερης κορυφής εντός της καθορισμένης περιοχής.
- R_v , η απόλυτη τιμή του ύψους του μεγαλύτερου λάκκου εντός της καθορισμένης περιοχής.
- R_z , το άθροισμα της τιμής του μεγαλύτερου ύψους κορυφής και της τιμής του μεγαλύτερου βάθους λάκκου εντός της καθορισμένης περιοχής.
- R_a , ως απόλυτη τιμή, η διαφορά ύψους κάθε σημείου σε σχέση με τον αριθμητικό μέσο όρο της επιφάνειας. Η παράμετρος αυτή χρησιμοποιείται γενικά για την αξιολόγηση της τραχύτητας της επιφάνειας.
- R_q αντιπροσωπεύει τη μέση τετραγωνική τιμή της ρίζας των τιμών της ορθής γραμμής εντός της περιοχής ορισμού. Είναι ισοδύναμη με την τυπική απόκλιση των υψών.



Εικόνα 13. Αναπαράσταση των μεγεθών R_q , R_z και R_v

Drop Contour Analysis (DCA)

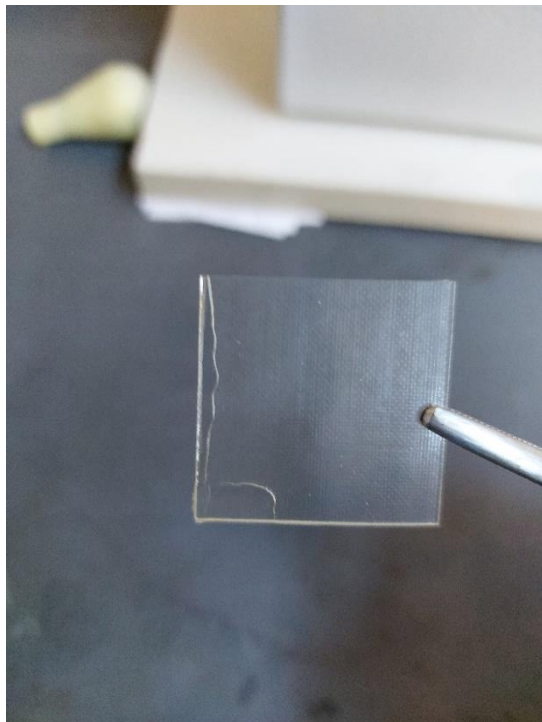
Η ανάλυση του περιγράμματος της σταγόνας επιτρέπει τη μέτρηση της γωνίας επαφής σε περίπτωση διαμορφώσιμων πιέσεων και θερμοκρασιών. Η γωνία επαφής θ είναι η πιο σημαντική τιμή για να χαρακτηριστεί η διαβροχή επιφανειών με ένα υγρό. Σύμφωνα με την εξίσωση Young εξαρτάται άμεσα από τις επιφανειακές τάσεις μεταξύ του στερεού και της σταγόνας, του στερεού και της ατμόσφαιρας και της σταγόνας και της ατμόσφαιρας. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή τάση μεταξύ του στερεού και της ατμόσφαιρας, τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή ενέργεια του στερεού. Η σταγόνα θα προσπαθήσει να απλωθεί, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα μια μικρή γωνία επαφής.

Στην ανάλυση περιγράμματος σταγόνας, ένα σύστημα δειγμάτων που αποτελείται από ένα υπόστρωμα και το προς διαβροχή υλικό καταγράφεται έναντι οπίσθιου φωτισμού. Η γωνία μπορεί στη συνέχεια να προσδιοριστεί από το λογισμικό.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Προετοιμασία PLA δοκιμίων

Το Purapol L130, μια εμπορική κατηγορία πολυγαλακτικού οξέος (PLA) της Corbion, χρησιμοποιήθηκε για τη χύτευση του φιλμ με θέρμανση και συμπίεση. Το Purapol L130 είναι μια βιολογικής προέλευσης, ημικρυσταλλική κατηγορία PLA που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για χύτευση με έγχυση και κλώση ινών. Έχει υψηλή αντοχή στη θερμότητα, μέσο ρυθμό ροής και υψηλή αντοχή στη θερμοκρασία. Το Purapol L130 έχει υψηλή οπτική καθαρότητα, με το ισομερές L να είναι το κυρίαρχο ισομερές (τουλάχιστον 99%). Πριν από την επεξεργασία, τα λευκά σφαιρίδια Purapol L130 ξηράνθηκαν για 4 ώρες στους 100°C σε φούρνο. Χρησιμοποιήθηκε χύτευση με συμπίεση για την κατασκευή μεμβρανών PLA (20x20cm) με πάχος περίπου 1mm. Το υλικό θερμάνθηκε σε θερμοκρασία μορφοποίησης (190 °C) για 7 λεπτά, μορφοποιήθηκε για 8 λεπτά υπό πίεση 200 bar και στη συνέχεια ψύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό συμπίεση σε περίπου 10 λεπτά.



Εικόνα 14. Δείγμα PLA

Ο σκοπός αυτών των πλαστικών είναι να προ - επεξεργαστούν και στη συνέχεια να αναλυθούν με διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού, όπως η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM), η γωνία επαφής σταγόνας (DCA), η συνοπτική μικροσκοπία σάρωσης με λέιζερ (CLSM) και η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS).

Αρχικά το δείγμα χαράσσεται στα σηματοδοτημένα σημεία στο τελικό του σχήμα και στη συνέχεια με την άσκηση πίεσης στις άκρες σπάει σε μικρότερα κομμάτια. Πιο συγκεκριμένα, για τις IR, CLSM και XPS απαιτούνται τετραγωνισμένα δείγματα με μήκος πλευράς 1cm και για την DCA με μήκος πλευράς 3cm. Για κάθε μέθοδο προεπεξεργασίας προεπεξεργαστήκαμε δύο μικρά δείγματα και 1 μεγάλο, δύο μικρά γιατί το XPS είναι μία καταστροφική μέθοδος ανάλυσης, οπότε τα δείγματα καταστρέφονται μετά τις μετρήσεις. Ως εκ τούτου, η σειρά που ακολουθείται είναι IR, μετά CLSM, και τέλος XPS. Η σειρά των τριών πρώτων μεθόδων δεν είναι απαραίτητα αυτή και μπορεί να διαφέρει, καθώς καμία από αυτές δεν είναι καταστροφική. Η δεύτερη μετράται μόνο με ανάλυση XPS και η μεγαλύτερη μόνο με DCA.

Προεπεξεργασία δειγμάτων

Τα δείγματα PLA αιωρήθηκαν σε απιονισμένο νερό με συγκέντρωση περίπου 3 % κ.β. χωρίς την προσθήκη άλλων χημικών ουσιών ή πρόσθετων και υποβλήθηκαν σε ακτινοβολία UVA, υπερήχους 860 KHz καθώς και σε συνδυασμό των παραπάνω για 1, 3 και 6 ώρες υπό τις συνθήκες που αναφέρονται παρακάτω. Μετά τις επεξεργασίες λήφθηκαν τα δείγματα τα οποία στην συνέχεια ξηράνθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Τέλος, φυλάχθηκαν και διατηρήθηκαν σε σκοτεινό και σκιερό μέρος μέχρι τις μετρήσεις χαρακτηρισμού, ώστε να μην έρθουν σε επαφή με υγρασία ή με ακτίνες φωτός.

Επεξεργασία UVA

Τα δείγματα PLA βυθίστηκαν σε απιονισμένο νερό σε ένα διαπερατό φούρνο UVA και τοποθετήθηκαν σε μια πλάκα ανάδευσης στον αυτοσχέδιο αντιδραστήρα υπεριώδους ακτινοβολίας. Ο αντιδραστήρας διαθέτει τρεις λαμπτήρες UVA 11 W σε κάθε πλευρά και έτσι τα δείγματα εκτέθηκαν σε ακτινοβολία UVA 66 W υπό συνεχή

ανάδευση. Στα πειράματα υπερύδους ακτινοβολίας δεν χρησιμοποιήθηκαν φωτοκαταλυτικά ενεργά υλικά.



Εικόνα 15. Αντιδραστήρας υψηλών υπερήχων μέσα στον θάλαμο UVA που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα.

Στην φωτογραφία φαίνεται ο αντιδραστήρας μέσα στον θάλαμο UVA , καθώς έχει προσαρτηθεί σε αυτόν και ο ηχοβολέας των 860 kHz στο κάτω μέρος . Στην παρούσα φωτογραφία λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα τα πειράματα ηχοβόλησης και φωτοβόλησης που καταγράφονται παρακάτω.

Επεξεργασία Υπερήχων (US)

Οι υπέρηχοι υψηλής συχνότητας (860 kHz) επιτεύχθηκαν με τη γεννήτρια πολλαπλών συχνοτήτων υπερήχων που ήταν εξοπλισμένη με τον μετατροπέα υπερήχων E805/T/M και έναν προσαρμοσμένο γυάλινο αντιδραστήρα UST 02/500-03/1500 της Meinhardt® Ultrasonics, Γερμανία, με μέγιστη ισχύ εξόδου 400 W/cm². Η συχνότητα ρυθμίστηκε στα 860kHz και το πλάτος ισχύος στο 40%.

Την ίδια στιγμή χρησιμοποιήθηκε ένας εξωτερικός ψύκτης ανακυκλοφορίας Julabo στους 25°C, ώστε να βοηθήσει τα πλαστικά να μην υπερβούν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Tg), η οποία είναι χαμηλή (περίπου 55-60 °C) και επίσης να προστατεύσει τον εξοπλισμό υψηλών συχνοτήτων, ο οποίος μπορεί να υποστεί βλάβη σε θερμοκρασίες άνω των 50 °C. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 30±1 °C .



Εικόνα 16. Μηχάνημα υψηλών υπερήχων Meinhardt Ultrasonics



Εικόνα 17. Ολοκληρωμένη μορφή της πειραματικής διάταξης, με τον θάλαμο UVA, τον αντιδραστήρα, το μηχάνημα υπερήχων και στο αριστερό μέρος τον ψύκτη ανακυκλοφορίας Julabo

Στην φωτογραφία παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη όπως έχει περιγραφεί παραπάνω. Στο κατω μέρος βρίσκεται το μηχάνημα των υπερήχων της εταιρίας Meinhardt , στο πάνω μέρος ο αυτοσχέδιος αντιδραστήρας μας μέσα στον φούρνο με τα λαμπάκια της υπεριώδους ακτινοβολίας (UVA) . Στα αριστερά , παρότι δεν φαίνεται στην φωτογραφία, βρίσκεται ο ψύκτης ανακυκλοφορίας Julabo ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τη διάταξη με τα λάστιχα που φαίνονται.

Ακολουθεί συνοπτικός πίνακας με τα όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν . Αναφέρονται οι συνθήκες και η διάρκεια των πειραμάτων ,καθώς και η πειραματική διάταξη .

Πίνακας 1. Αναλυτικός πίνακας των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν

Ονομασία Δείγματος	UVA ακτινοβολία	US 860 kHz	Συνδυασμός των δύο
Δείγμα αναφοράς	-	-	-
UV-1 ώρα	√	-	-
UV-3 ώρες	√	-	-
UV- 6 ώρες	√	-	-
US 860 kHz – 1 ώρα	-	√	-
US 860 kHz – 3 ώρες	-	√	-
US 860 kHz – 6 ώρες	-	√	-
US860 kHz- UV 1 ώρα	-	-	√
US860 kHz- UV 3 ώρες	-	-	√
US860 kHz- UV 6 ώρες	-	-	√

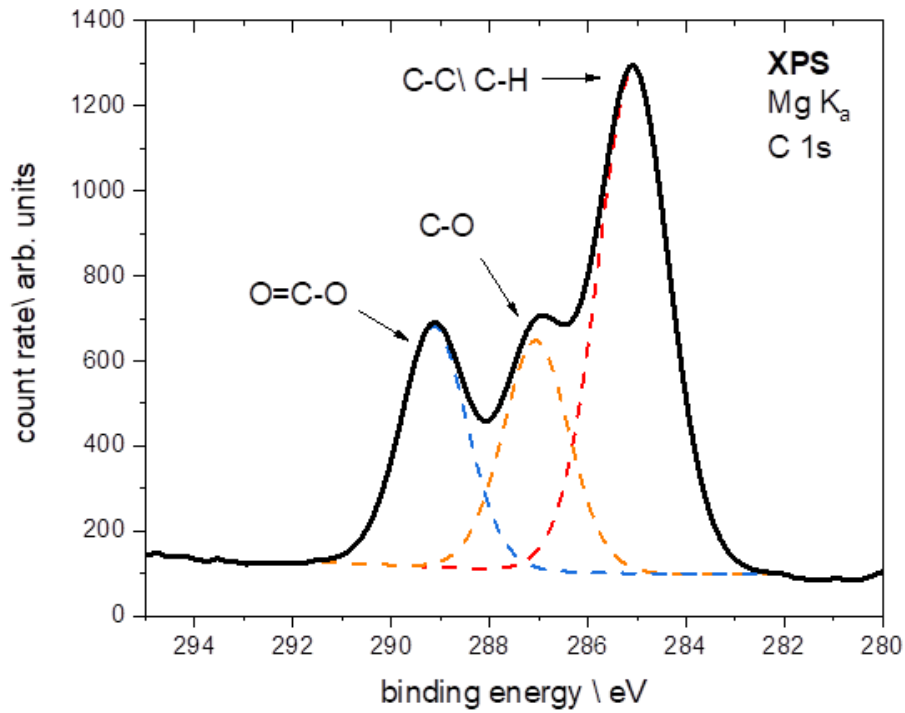
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Αποτελέσματα - Σχολιασμός

Τα δείγματα υπέστησαν επεξεργασία με ακτινοβολία UVA, υπερήχους 860 kHz ξεχωριστά καθώς και ταυτόχρονα όπως υποδεικνύεται στον προηγούμενο πίνακα. Στην συνέχεια υποβλήθηκαν σε μεθόδους ανάλυσης- χαρακτηρισμού των οποίων τα αποτελέσματα ακολουθούν , μαζί με τον σχολιασμό σε επιλεγμένα από αυτά.

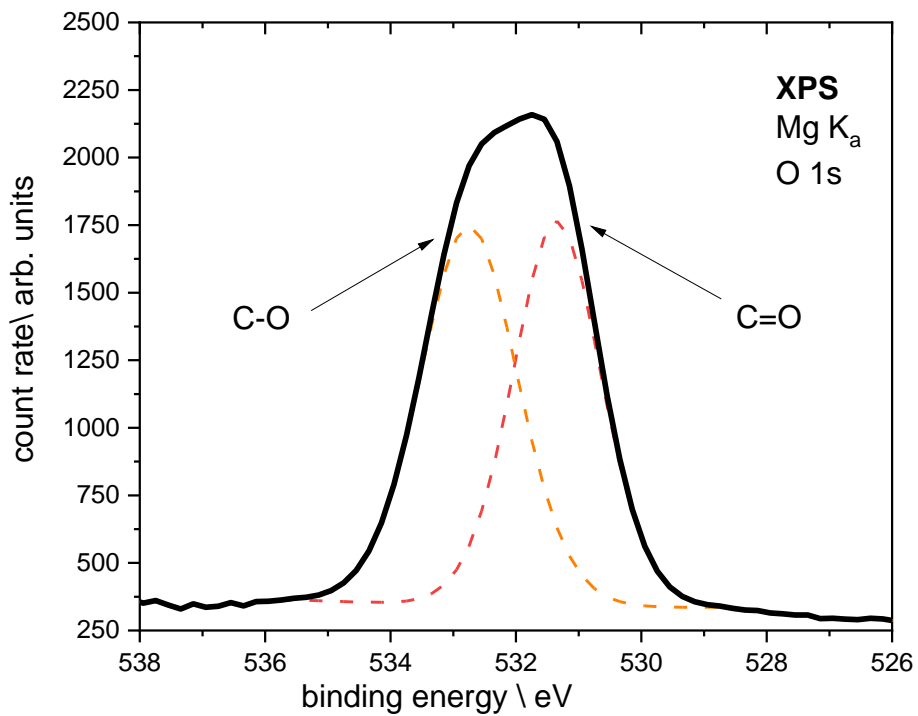
Αποτελέσματα XPS

Το φάσμα της έρευνας XP περιέχει τις κύριες κορυφές φωτοηλεκτρονίων του άνθρακα (C1s) και του οξυγόνου (O1s), όπως εξηγείται στη βιβλιογραφία. Τα λεπτομερή φάσματα C1s και O1s δείχνουν τα είδη σύνδεσης (C-C/C-H, C-O, O=C-O) που είναι τυπικά για το PLA με ανάλυση της κορυφής C1s και της κορυφής O1s. Η ανάλυση μιας σύνθετης κορυφής στις κορυφές που την αποτελούν είναι πολύ σημαντική για την κατανόηση πολλών γραφικών παραστάσεων, ιδίως των γραφικών παραστάσεων XPS. Η ανάλυση των κορυφών για το ποσοστό των ατόμων οξυγόνου που είναι απλά και διπλά συνδεδεμένα με τον άνθρακα έγινε από το λογισμικό Casa XPS. Ακολουθούν στο διάγραμμα τα φάσματα κορυφών του C του δείγματος αναφοράς.



Διάγραμμα 1 . Κορυφές του άνθρακα στο φάσμα του δείγματος PLA

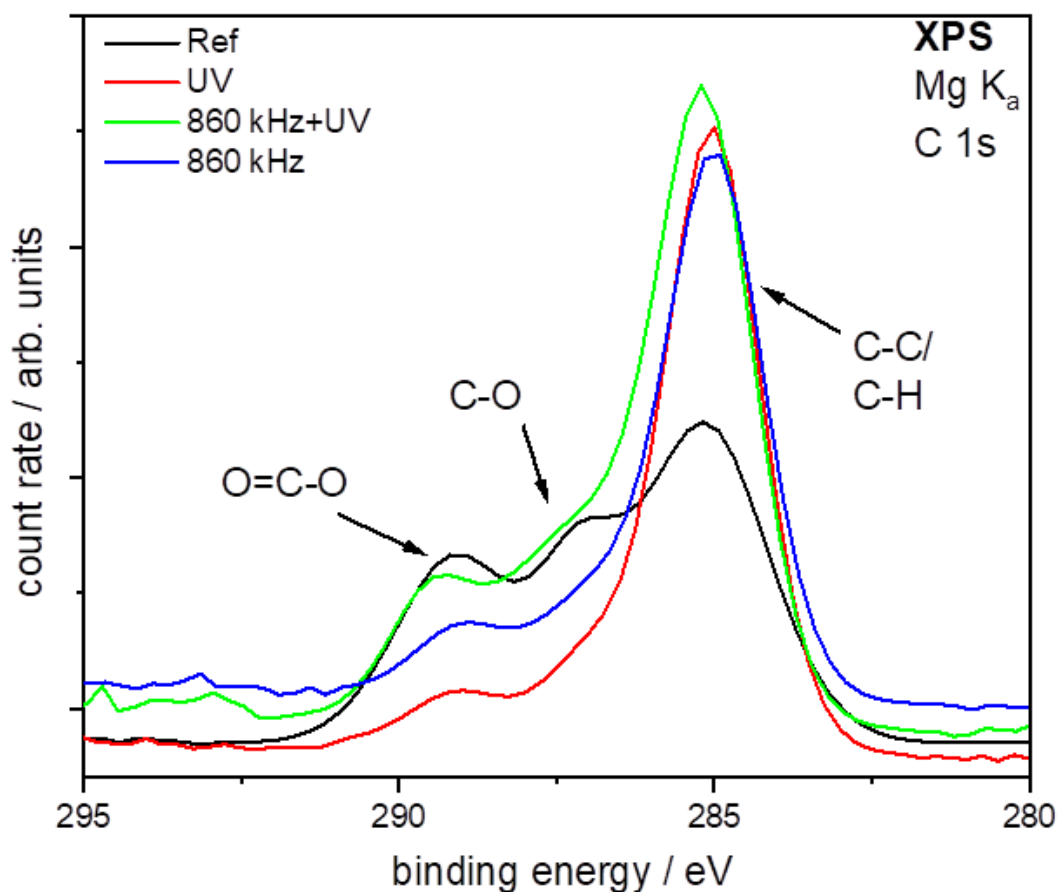
Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα των δεσμών του οξυγόνου (O).



Διάγραμμα 2 . Κορυφές οξυγόνου στο φάσμα του δείγματος PLA

Επιπλέον ακολουθεί το φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων που έχουν υποστεί τις προεπεξεργασίες διάρκειας μίας ώρας . Στο ίδιο διάγραμμα φαίνεται και το φάσμα του δοκιμίου αναφοράς (Reference) ώστε να γίνεται μία άμεση ποιοτική αλλά και ποσοτική σύγκριση, η οποία θα γίνει ακριβέστερα στα πινακάκια που θα ακολουθήσουν.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται το φάσμα απορρόφησης των ηλεκτρονίων άνθρακα για κάθε ένα από τους δεσμούς του στο PLA , δηλαδή στους δεσμούς C-C/C-H, C-O και O=C-O.



Διάγραμμα 3. Φάσματα XPS δειγμάτων με διάρκεια επεξεργασίας μίας ώρας

Ως συνέπεια των διαδικασιών επεξεργασίας και σύμφωνα με την βιβλιογραφία μας αναμένουμε αλλαγή της στοιχειακής σύνθεσης της επιφάνειας και, στην ειδική περίπτωση των πλαστικών υλικών, αλλαγή του λόγου C/H και C/O σε σύγκριση με την ανεπεξέργαστη επιφάνεια του δοκιμίου αναφοράς. Η σύνθεση της επιφάνειας μεταβάλλεται σημαντικά καθώς οι ομάδες C-O και O=C-O στην επιφάνεια μειώνονται ανάλογα με τη μέθοδο (UV ή US), όπως φαίνεται στους Πίνακες παρακάτω. Ακολουθούν οι πίνακες με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XPS των μετρήσεων για όλες τις μεθόδους επεξεργασίας.

Πίνακας 2. Μετρήσεις XPS των μεθόδων επεξεργασίας διάρκειας μία ώρας

XPS – μετρήσεις όλων των μεθόδων διάρκειας 1 ώρας								
Όνομασία δείγματος	Φάσματα			C1s			O1s	
	C1s [at%]	O1s [at%]	N1s [at%]	C - C [at%]	C - O [at%]	C = O [at%]	C - O [at%]	C = O [at%]
PLA-R-Reference	63,92	36,08	0	53,59	22,31	24,09	47,20	52,80
PLA-R- UV-1h	80,12	19,88	0	82,06	11,08	6,86	70,58	29,42
PLA-R-860kHz-1h	70,24	29,76	0	76,58	14,96	8,47	85,47	14,53
PLA-R-860kHz+UV-1h	65,25	33,56	1,2	60,92	28,88	10,20	69,09	30,91

Στον παραπάνω πίνακα καταγράφονται οι επιφανειακές συστάσεις των δοκιμίων που έλαβαν προεπεξεργασίες της μίας ώρας. Στις πρώτες δύο στήλες παρατηρούμε ότι η σύσταση του οξυγόνου στα επεξεργασμένα δείγματα είναι μικρότερη από αυτή του δοκιμίου αναφοράς, ενώ θα περιμέναμε από την βιβλιογραφία να συμβεί το αντίθετο. Επιπλέον στην τέταρτη στήλη βλέπουμε κατά αναλογία να αυξάνεται η σύσταση των δεσμών άνθρακα άνθρακα με πιο αποτελεσματική την μέθοδο UV. Αυτό συμβαδίζει με την μείωση των μονών και των διπλών δεσμών μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου. Τέλος στην 6^η και στην 8^η στήλη όπου καταγράφεται η σύσταση των διπλών δεσμών άνθρακα και οξυγόνου, παρατηρούμε ότι οι συστάσεις τους στους συνολικούς δεσμούς άνθρακα και οξυγόνου αντίστοιχα είναι μειωμένες. Αυτό είναι θετικό καθώς μειώνονται σε μεγάλο βαθμό οι πολύ ανθεκτικοί και ισχυροί

διπλοί δεσμοί C = O που αποτελούν κύριο εμπόδιο στην αποδόμηση των μορίων του PLA .

Πίνακας 3. Μετρήσεις XPS όλων των μεθόδων διάρκειας τριών ωρών

XPS – μετρήσεις όλων των μεθόδων διάρκειας 3 ωρών								
Όνομασία δοκιμίου	Φάσματα			C1s			O1s	
	C1s [at%]	O1s [at%]	N1s [at%]	C -C [at%]	C - O [at%]	C = O [at%]	C - O [at%]	C = O [at%]
PLA-R-Reference	63,92	36,08	0	53,59	22,31	24,09	47,20	52,80
PLA-R- UV-3h	81,66	18,34	0	82,85	10,85	6,30	72,75	27,25
PLA-R-860kHz-3h	66,95	32,83	0,23	68,65	20,17	10,98	71,79	28,21
PLA-R-860kHz+UV-3h	70,28	28,31	1,4	65,03	20,32	14,65	60,46	39,54

Στον δεύτερο πίνακα παρατηρούμε μια ανάλογη εικόνα με τον πρώτο πίνακα. Παρά την διαφορά των δύο ωρών στην προεπεξεργασία ,οι μετρήσεις στην επιφανειακή σύσταση είναι παρόμοιες για κάθε μέθοδο . Όλα τα δείγματα είναι λιγότερα οξειδωμένα σε σχέση με το δείγμα αναφοράς και σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία . Το λιγότερο οξειδωμένο είναι πάλι το δείγμα που έχει υποστεί την υπεριώδη ακτινοβολία. Επιπλέον παρατηρείται ξανά μείωση στην σύσταση των διπλών δεσμών οξυγόνου και άνθρακα.

Πίνακας 4. Μετρήσεις XPS όλων των μεθόδων διάρκειας έξι ωρών

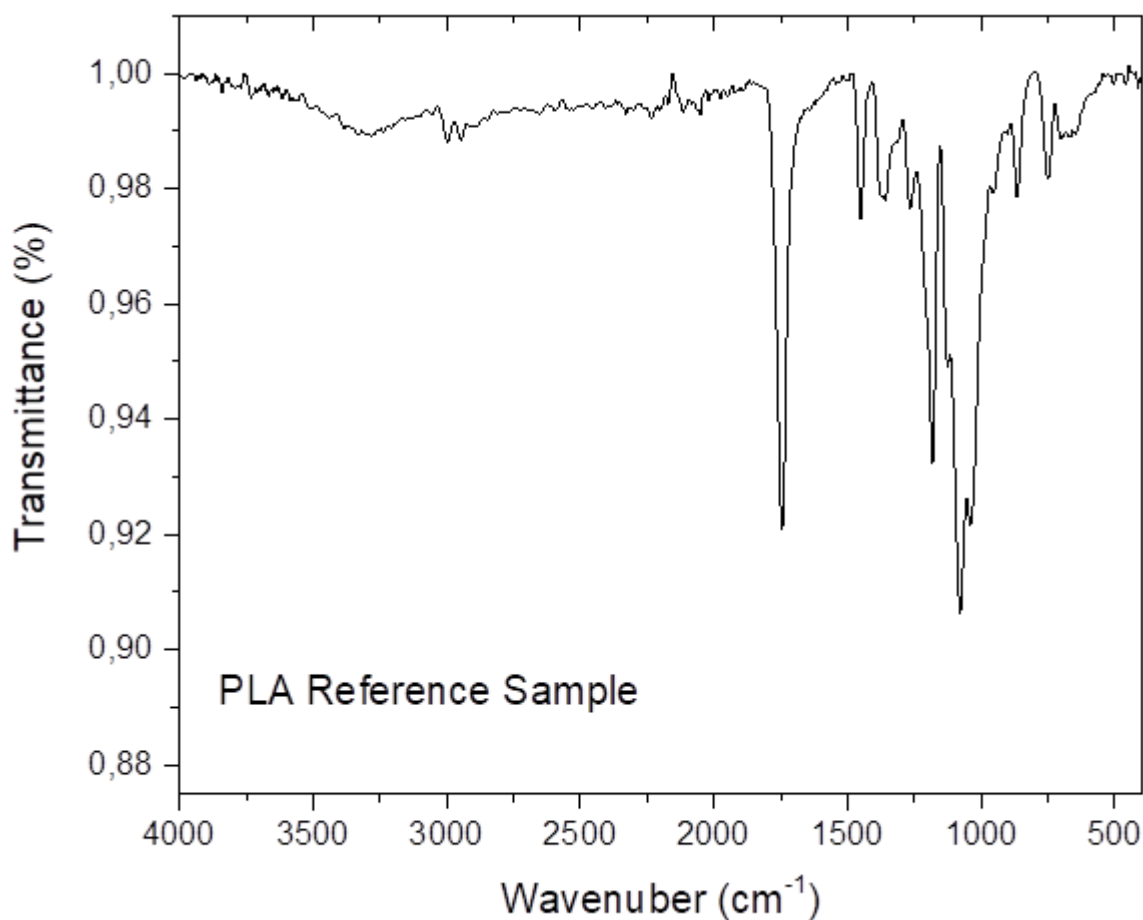
XPS – μετρήσεις όλων των μεθόδων διάρκειας 6 ωρών								
Sample name	Φάσματα			C1s			O1s	
	C1s [at%]	O1s [at%]	N1s [at%]	C -C [at%]	C - O [at%]	C = O [at%]	C - O [at%]	C = O [at%]
PLA-R-Reference	63,92	36,08	0	53,59	22,31	24,09	47,20	52,80
PLA-R- UV-6h	81,34	18,66	0	81,98	11,58	6,44	75,10	24,90
PLA-R-860kHz-6h	70,92	27,61	1,48	78,67	17,69	3,63	84,89	15,11

PLA-R-860kHz+UV-6h	67,63	30,73	1,64	60,28	19,41	20,31	62,57	37,43
--------------------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------

Στις μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα που δέχτηκαν τις μεθόδους προεπεξεργασίας για έξι ώρες η εικόνα φαίνεται να κυμαίνεται όπως και στα δείγματα της μίας και των τριών ωρών. Όλα τα δείγματα είναι λιγότερο οξειδωμένα, εδώ όμως το πιο οξειδωμένο είναι αυτό που έχει λάβει την ταυτόχρονη επεξεργασία. Την ίδια στιγμή όμως έχει την μεγαλύτερη σύσταση σε διπλούς δεσμούς C = O.

Συνολικά οι μέθοδοι των υπερήχων και της υπεριώδους ακτινοβολίας επιδρούν και μεταβάλλουν την χημική σύσταση της επιφάνειας.

Αποτελέσματα FTIR



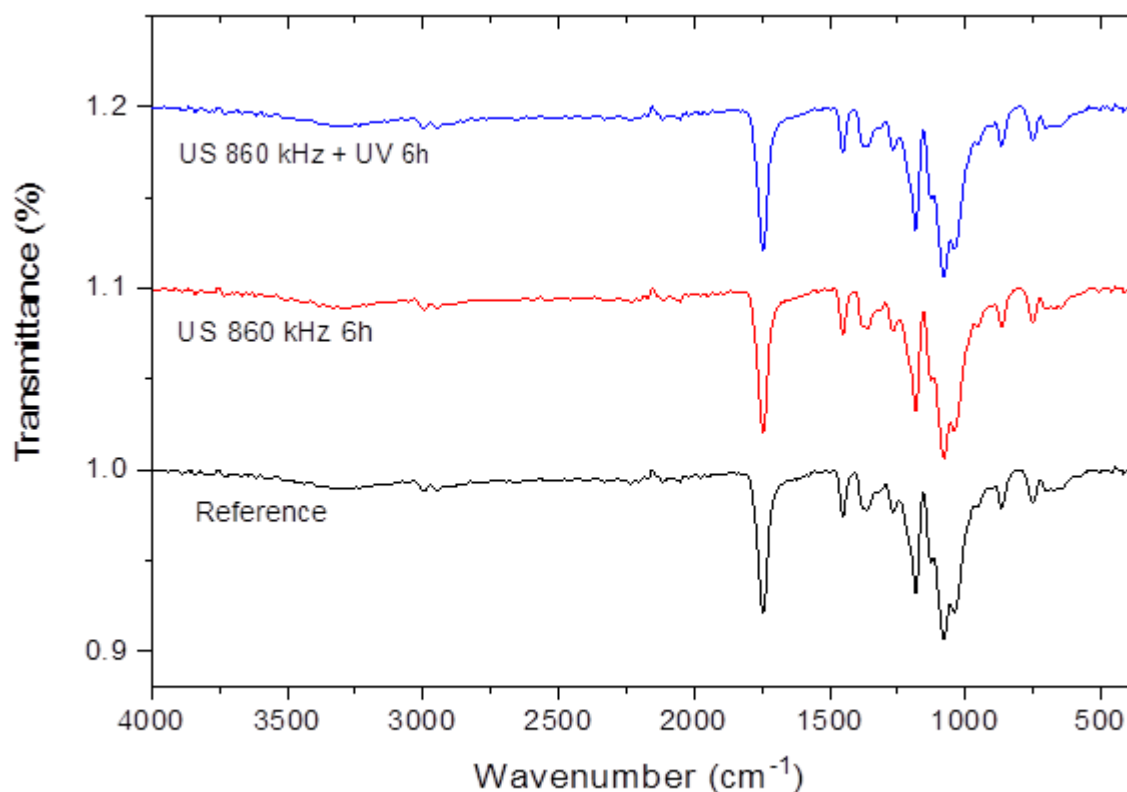
Διάγραμμα 4. Φάσμα IR δείγματος αναφοράς PLA

Στην παραπάνω εικόνα αποτυπώνεται το FTIR φάσμα του δείγματος αναφοράς PLA. Οι κορυφές διαπερατότητας που παρατηρούνται στο διάγραμμα αντιστοιχίζονται σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία σε λειτουργικές ομάδες του PLA καθώς και στις κινήσεις των δεσμών αυτών τις οποίες αποτυπώνει το FTIR.

- 1747cm-1 : Η περιοχή έκτασης C=O ως ευρεία ασύμμετρη ζώνη που οφείλεται κυρίως σε ενεργούς τρόπους.
- 1455 cm-1 : Οφείλεται στο -CH₃.
- 1378 cm-1 : Παραμόρφωση -CH.
- 1359 cm-1 : Ασύμμετρες ζώνες -CH.

- 1359 cm-1 : κάμψη -CH.
- 1315 cm-1: κάμψη -CH
- 1300 cm-1 : κάμψη -CH
- 1267 cm-1 : εφελκυσμός δεσμού C-O της ομάδας του εστέρα
- 1085 cm-1 : Ασύμμετρη δομή C-O-C
- 953 cm-1 :σε ζώνες χαρακτηριστικές των δονήσεων της ελικοειδούς ραχοκοκαλιάς με ταλαντώσεις του μεθυλίου , CH₃
- 862 cm-1 : σε άμορφη φάση του PLA, ή σε εφελκυσμό του δεσμού -C-C-
- 747 cm-1 :στην κρυσταλλική φάση του PLA, σε εφελκυσμό C=O .³⁵

Κάθε δείγμα αναλύθηκε με FTIR προκειμένου να καταγραφούν οι αλλαγές στη συγκέντρωση των χημικών ομάδων στην επιφάνειά τους που προκλήθηκαν από την επεξεργασία αλλά και τη διάρκεια των πειραμάτων. Όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο παρακάτω φάσμα η συγκέντρωση των ενεργών επιφανειακών ομάδων είναι αυτή που μεταβάλλεται ανάλογα με τη μέθοδο επεξεργασίας και τη διάρκεια του πειράματος και όχι οι κορυφές. Η διαφορά στις εντάσεις των κορυφών υποδηλώνει αλλαγή της συγκέντρωσης των λειτουργικών ομάδων, η οποία επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα του XPS.



Διάγραμμα 5. Φάσματα IR δειγμάτων επεξεργασίας διάρκειας έξι ωρών

Στον άξονα των y η αριθμηση 1.1 και 1.2 δεν έχει κάποια ποσοτική σημασία και την έχουμε δημιουργήσει για να μη συμπίπτουν τα φάσματα των διαφορετικών δειγμάτων, διατηρώντας το διάγραμμα ευκρινές και ευανάγνωστο. Επιπλέον παρατηρούμε μία ελαφριά διαφοροποίηση στις εντάσεις των κορυφών η οποία αποτυπώνει την μικρή διαφορά στην σύσταση του δείγματος. Η διαφορά αυτή είναι πολύ μικρή καθώς η ακτινοβολία IR σαρώνει και διαπερνά ολόκληρο το δείγμα. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιείται επιφανειακή επεξεργασία, για αυτό και η αλλαγή στην σύσταση που διαπιστώθηκε προηγουμένως με την μέτρηση του XPS είναι επιφανειακή. Εξάλλου η μέθοδος του XPS πραγματοποιεί ανάλυση επιφάνειας. Συνεπώς αναμενόμενα παρατηρούμε τις ίδιες κορυφές των χαρακτηριστικών ομάδων, καθώς και τις δονήσεις τους, του PLA.

Αποτελέσματα CLSM

Οι τιμές που έχουν μεγαλύτερη σημασία για τα δείγματα PLA προκειμένου να χαρακτηριστεί η επιφανειακή τραχύτητά τους είναι οι R_a και R_q . Οι τιμές παρουσιάζονται στους πίνακες και είναι ο μέσος όρος τουλάχιστον δύο μετρήσεων.

Ορισμένα δείγματα χαρακτηρίστηκαν επίσης με Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM) προκειμένου να διασταυρωθούν τα αποτελέσματα με εκείνα της CLSM. Τα αποτελέσματα ήταν αντίστοιχα με εκείνα της CLSM αν και επειδή με το AFM μετράται μόνο ένα μικρό μέρος των δειγμάτων (5nm) η επιφανειακή τραχύτητα δεν είναι αντιπροσωπευτική για την επιφάνεια του δείγματος.

Τα αποτελέσματα του CLSM δείχνουν μια λεία επιφάνεια με ελαφρώς αυξημένη μέση τετραγωνική ρίζα τραχύτητας σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς. Οι τιμές R_a και R_q από το δείγμα αναφοράς είναι 9,10 nm και 11,74 αντίστοιχα.

Ακολουθούν οι πίνακες στους οποίους δίνονται οι τιμές R_a και R_q των δειγμάτων που αναλύθηκαν και ο σχετικός σχολιασμός κάτω από κάθε πίνακα.

Πρώτα ακολουθεί πίνακας των προεπεξεργασιών διάρκειας μίας ώρας.

Πίνακας 5. CLSM μετρήσεις επιφανειακής τραχύτητας για δείγματα επεξεργασίας διάρκειας μίας ώρας

Roughness (nm)	Ref.	UV	860 kHz	860 kHz +UV
R_a	9,10	9,29	11,05	14,88
R_q	11,74	11,69	13,38	18,53

Αρχικά είναι φανερό πως όλες οι μέθοδοι έχουν επιδράσει αξιόλογα στην επιφανειακή τραχύτητα των δειγμάτων. Με προεξέχουσα την ταυτόχρονη επεξεργασία US 860 και UV η οποία έχει αυξήσει την τιμή R_a κατά μιάμιση φορά. Υπενθυμίζεται πως η R_a υποδηλώνει την διαφορά κάθε σημείου από το μέσο όρο ύψους των κορυφών της επιφάνειας. Η τιμή R_q υποδηλώνει την τυπική απόκλιση όλων μεταβλητών ύψους και βάθους. Και πάλι η ταυτόχρονη επεξεργασία έχει οδηγήσει στην μεγαλύτερη

εκτράχυνση της επιφάνειας η οποία όμως μεταφράζεται και στην αύξηση της επιφάνειας .

Ακολουθεί ο πίνακας των προεπεξεργασιών διάρκειας τριών ωρών.

Πίνακας 6. CLSM μετρήσεις επιφανειακής τραχύτητας για δείγματα επεξεργασίας διάρκειας τριών ωρών

Roughness (nm)	Δείγμα αναφοράς	UV	860 kHz	860 kHz +UV
R_a	9,10	8.79	7.46	9.34
R_q	11,74	11.13	9.48	12.33

Αρχικά παρατηρούμε σε σχέση με τον πίνακα των επεξεργασιών της μίας ώρας πως υπάρχει μικρότερη διαφοροποίηση μεταξύ των τιμών καθώς επίσης και μία διαφορετική συμπεριφορά ως προς την εκτράχυνση της επιφάνειας για κάθε μέθοδο.

Η UV επεξεργασία παρουσιάζει μια πιο λεία επιφάνεια από το δείγμα αναφοράς με τιμή Ra ίση με 8,79 έναντι 9,1 του δείγματος αναφοράς . Η επεξεργασία των υπερήχων 860 kHz εμφανίζει ακόμα πιο λεία επιφάνεια με τιμή Ra ίση με 7,46 . Η μικτή επεξεργασία μας δίνει μια τιμή λίγο μεγαλύτερη αλλά θα λέγαμε πως δεν επηρεάζει αισθητά την τραχύτητα. Σε σχέση με την συμπεριφορά της διαμόρφωσης της επιφάνειας , προκύπτει πως μετά την πρώτη ώρα της επεξεργασίας αυτή αλλάζει. Μετά την πρώτη ώρα η επιφάνεια αρχίζει να λειαίνεται σε σχέση με το δείγμα αναφοράς και στις τρεις ώρες λαμβάνουμε τα παραπάνω αποτελέσματα.

Ακολουθεί ο πίνακας προεπεξεργασιών διάρκειας έξι ωρών.

Πίνακας 7. CLSM μετρήσεις επιφανειακής τραχύτητας για δείγματα επεξεργασίας διάρκειας έξι ωρών

Roughness (nm)	Ref.	UV	860 kHz	860 kHz +UV
R_a	9,10	11.93	8.63	7.30
R_q	11,74	15.26	11.04	9.52

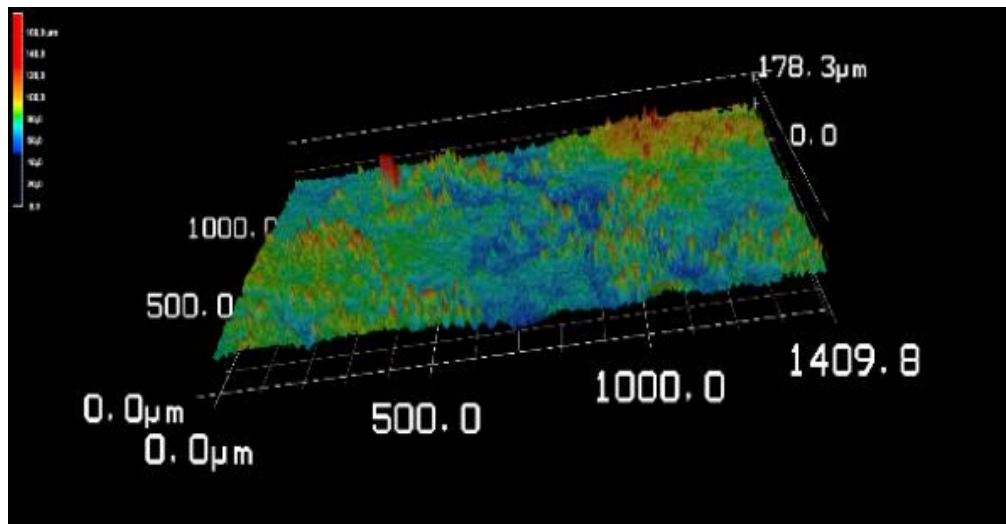
Στον πίνακα των επεξεργασιών διάρκειας έξι ωρών παρατηρείται αρχικά διαφορετική συμπεριφορά της κάθε επεξεργασίας ως προς την επίδραση στην τραχύτητα της επιφάνειας των δειγμάτων. Η επεξεργασία της υπεριώδους ακτινοβολίας αρχικά αυξάνει την τραχύτητα της επιφάνειας με τιμή Ra 11,93 έναντι 9,1 του δείγματος αναφοράς . Κατά συνέπεια αυξάνεται και η επιφάνεια των .

Από την άλλη ο υπέρηχος των 860 kHz λειαίνει την επιφάνεια ελαφρώς ,μειώνοντας κατά μισή μονάδα την τιμή Ra από αυτήν του δείγματος αναφοράς . Η μέτρηση αυτή έρχεται να προστεθεί στις άλλες δύο προηγούμενες μετρήσεις , σε αυτές του υπέρηχου της μίας ώρας και τριών ωρών όπου η συμπεριφορά της εκτράχυνσης ήταν διαφορετική.

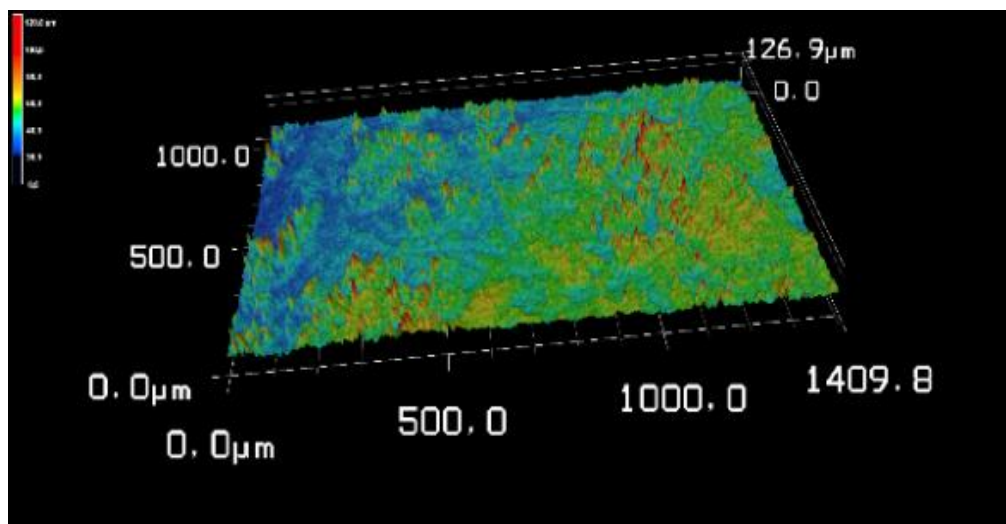
Η ταυτόχρονη επεξεργασία διάρκειας έξι ωρών σε αντίθεση με τις δύο ίδιες μικρότερης διάρκειας φαίνεται ότι τελικά λειαίνει πάρα πολύ την επιφάνεια του δείγματος έχοντας μεγάλη επίδραση στην επιφανειακή τραχύτητα.

Τέλος , παρά το γεγονός ότι το δείγμα που υποβλήθηκε σε επεξεργασία μόνο με ακτινοβολία UVA φαίνεται να έχει την υψηλότερη τιμή της επιφανειακής τραχύτητας, η επεξεργασία με UV δεν φαίνεται να επηρεάζει τόσο πολύ την επιφανειακή τραχύτητα μηχανικά.

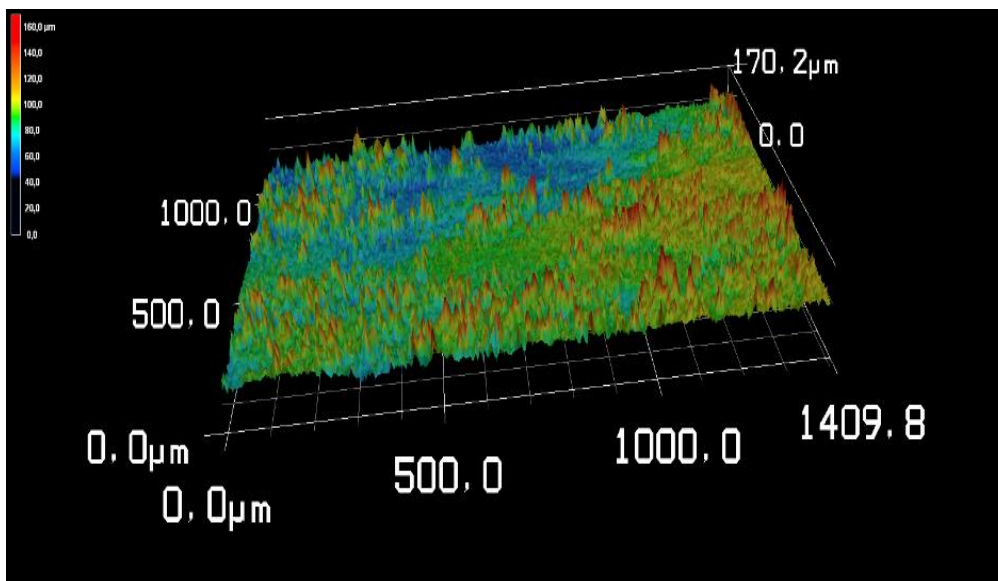
Ακολουθούν οι τρισδιάστατες εικόνες που μας παρείχε η μέτρηση του CLSM για τις επεξεργασίες διάρκειας μίας ώρας. Κατά σειρά βλέπουμε το δείγμα αναφοράς , το δείγμα που υποβλήθηκε σε υπεριώδη ακτινοβολία, το δείγμα που υποβλήθηκε ταυτόχρονα σε υπεριώδη ακτινοβολία και υπέρηχους 860 kHz και τέλος το δείγμα που υποβλήθηκε σε υπέρηχους 860 kHz.



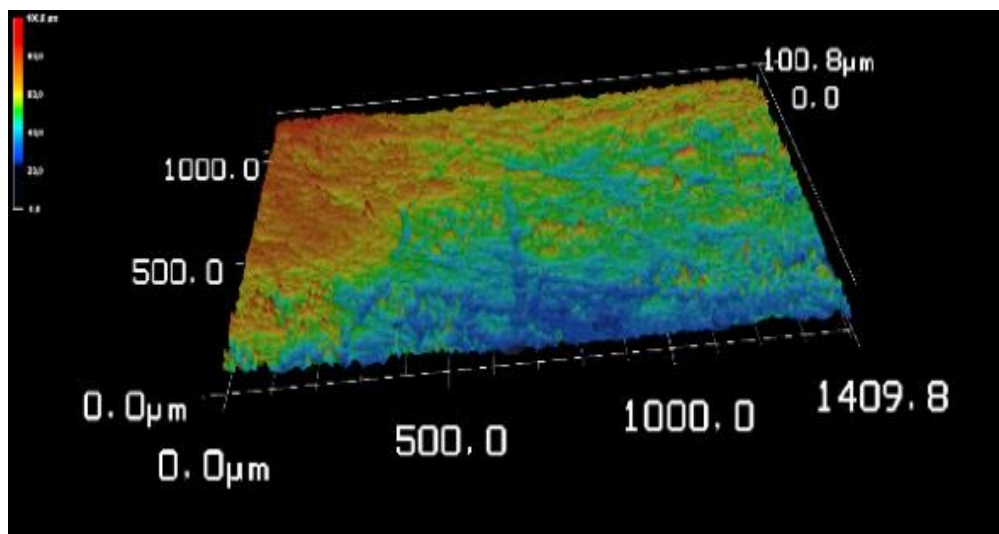
Εικόνα 18. Τριδιάστατη αποτύπωση επιφάνειας δείγματος αναφοράς



Εικόνα 19. Τριδιάστατη αποτύπωση δείγματος που υποβλήθηκε σε UVA



Εικόνα 20. Τρισδιάστατη απεικόνιση δείγματος που υπέστη ταυτόχρονα υπερήχους και UVA



Εικόνα 21. Τρισδιάστατη απεικόνιση δείγματος που δέχτηκε υπερήχους

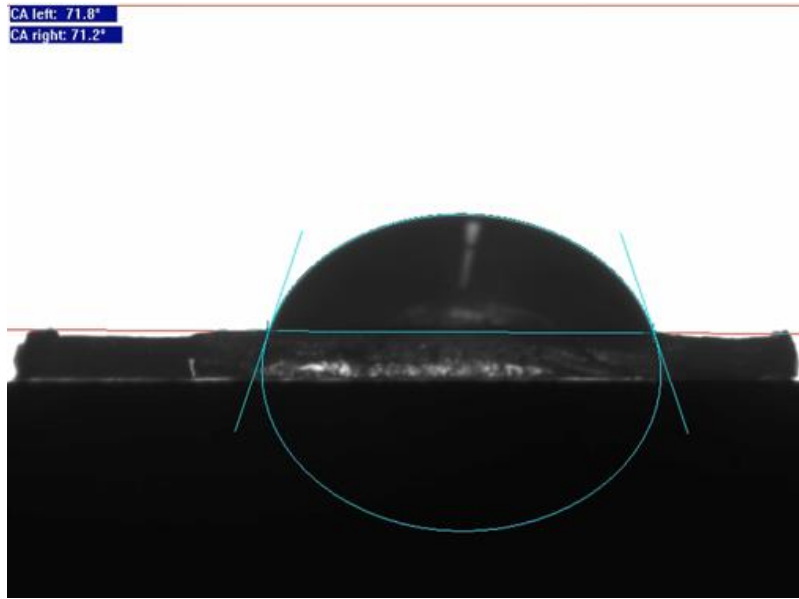
Η σπηλαίωση που προκαλείται από υπερήχους υψηλής συχνότητας στα 860 kHz σύμφωνα με τις τρισδιάστατες εικόνες είναι αρκετά έντονη και ενεργή. Παρατηρείται αυξημένη μεν τραχύτητα σε σχέση με το δείγμα αναφοράς όπως μας

έδειξε η μέτρηση της Ra προηγούμενως , παρατηρείται δε στην τρισδιάστατη εικόνα η διαμόρφωση καμπυλών ταυτόχρονα λόγω του φαινομένου της σπηλαιώσης που προκαλούν οι υπέρηχοι. Επίσης, στο δείγμα της ίδιας επεξεργασίας παρατηρείται μια εκτεταμένη και ομοιόμορφη επιφανειακή διαμόρφωση . Οι επεξεργασίες με συνδυασμένες μεθόδους φαίνεται να επηρεάζουν μηχανικά την επιφάνεια των δειγμάτων περισσότερο, σε σύγκριση με τα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε μόνο η υπεριώδης ακτινοβολία ή η μοναδική χρήση μιας διαδικασίας υπερήχων, όπως μαρτυρούν άλλωστε και οι μετρήσεις. Η εικόνα της επιφάνειας του δείγματος αποτελείται από οξείες κορυφές μεγάλης υψομετρικής διαφοράς με τα βαθύτερα σημεία της επιφάνειας. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται εκτεταμένα και ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια.

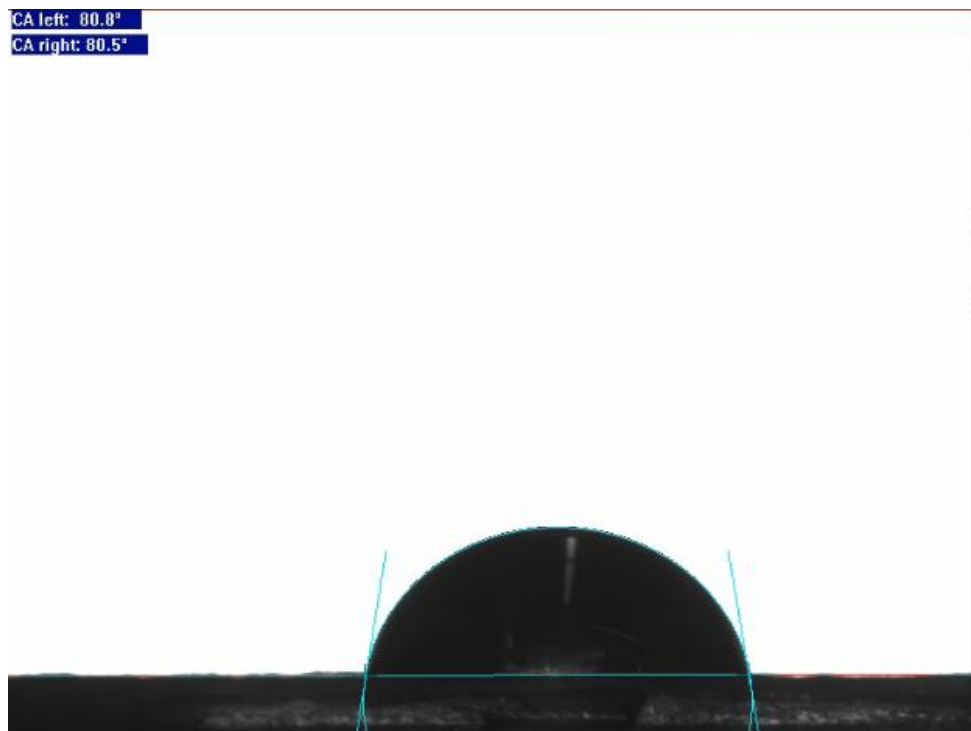
Αποτελέσματα DCA

Στην μέθοδο ανάλυσης DCA η εκτιμώμενη γωνία επαφής είναι η πιο σημαντική τιμή για τον χαρακτηρισμό της διαβροχής στην επιφάνεια. Για τη μέτρηση της γωνίας προτείνεται η σταγόνα 20μL νερού με μικροπιπέτα στην επιφάνεια του δείγματος, ενώ παράλληλα καταγράφεται σε βίντεο έναντι μαύρου φωτισμού.

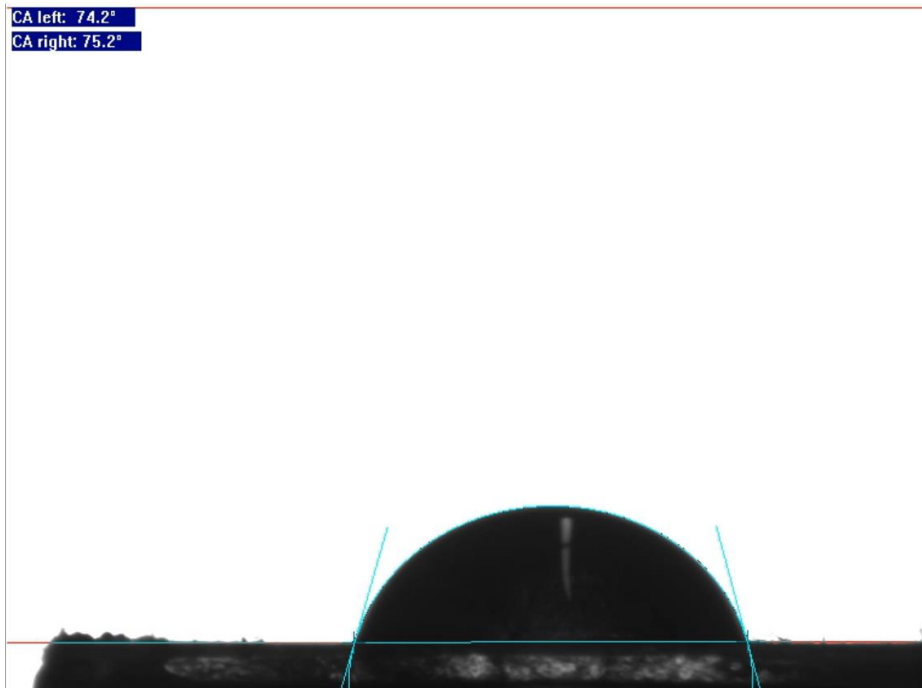
Στη συνέχεια με το λογισμικό προσδιορίζεται η γωνία επαφής της σταγόνας. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης του περιγράμματος της σταγόνας αποτελούν δείκτη της υδρόφιλης ή υδροφοβικής επιφάνειας του πολυμερούς. Μια υδρόφοβη επιφάνεια απωθεί το νερό και έχει χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, καθιστώντας την ανθεκτική στη διαβροχή. Όταν η γωνία επαφής μιας σταγόνας νερού φτάσει τις 90 μοίρες, η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη χρησιμοποιώντας μετρήσεις γωνίας επαφής υγρασίας. Από την άλλη πλευρά, οι υδρόφιλες επιφάνειες είναι υποστρώματα με υψηλή επιφανειακή ενέργεια που έλκουν το νερό και επιτρέπουν την ύγρανση της επιφάνειας. Έχουν γωνία επαφής σταγονιδίων μικρότερη από 90 μοίρες στις περισσότερες περιπτώσεις.³⁶ Ακολουθούν οι εικόνες που λάβαμε στην συγκεκριμένη μέθοδο για τις προεπεξεργασίες διάρκειας τριών ωρών.



Εικόνα 22. DCA εικόνα δείγματος αναφοράς



Εικόνα 23. DCA δείγμα UV



Εικόνα 24. DCA δείγμα UV + US

Εικόνα που αντιστοιχεί στο δείγμα που έλαβε υπεριώδη ακτινοβολία και υπερήχους 860 kHz ταυτόχρονα.



Εικόνα 25. DCA δείγμα US

Επιπλέον παρέχονται παρακάτω αναλυτικά στους τρεις ακόλουθους πίνακες οι τιμές της γωνιάς από δεξιά και αριστερά της σταγόνας για όλα μας τα δείγματα.

Πίνακας 8. DCA μετρήσεις δειγμάτων επεξεργασίας διάρκειας μίας ώρας

Μέθοδοι διάρκειας μίας ώρας		
Ονομασία δείγματος	Γωνία	
	Angle 1 [°]	Angle 2 [°]
PLA-R-Reference	71,8	71,2
PLA-R- UV-1h	87,9	87,2
PLA-R-860kHz-1h	90,9	92,4
PLA-R-860kHz+UV-1h	85,8	85,7

Πίνακας 9. DCA μετρήσεις δειγμάτων επεξεργασίας διάρκειας τριών ωρών

Μέθοδοι διάρκειας τριών ωρών		
Ονομασία δείγματος	Γωνία	
	Angle 1 [°]	Angle 2 [°]
PLA-R-Reference	71,8	71,2
PLA-R- UV-3h	80,8	80,5
PLA-R-860kHz-3h	79,2	80,4
PLA-R-860kHz+UV-3h	74,2	75,2

Πίνακας 10. DCA μετρήσεις δειγμάτων επεξεργασίας διάρκειας έξι ωρών

Μέθοδοι διάρκειας έξι ωρών		
Ονομασία δείγματος	Γωνίες	
	Angle 1 [°]	Angle 2 [°]
PLA-R-Reference	71,8	71,2
PLA-R- UV-6h	97,8	98,1
PLA-R-860kHz-6h	72,4	73,3
PLA-R-860kHz+UV-6h	70,3	70,1

Φαίνεται ότι όλες οι μέθοδοι επεξεργασίας και οι συνδυασμοί τους αυξάνουν την υδροφοβικότητα της επιφάνειας του PLA, σύμφωνα με τους πίνακες . Οι τιμές που παρουσιάζονται στους παραπάνω πίνακες είναι οι τιμές της αριστερής και της δεξιάς πλευρικής γωνιάς της σταγόνας. Η μέση απόκλιση σε όλες τις μετρήσεις είναι μικρότερη από 2°. Επίσης, τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία για 6 ώρες και 1 ώρα συμπεριφέρονται όπως εκείνα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία για 3 ώρες.

Επειδή το κύριο μέλημά μας είναι να επεξεργαστούμε την επιφάνεια με αυτόν τον τρόπο ώστε τα βακτήρια να μπορούν να προσκολληθούν περαιτέρω σε αυτήν, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε την κατάσταση της υδροφοβικότητας στην επιφάνεια των δειγμάτων. Η υδροφοβικότητα της πολυμερικής επιφάνειας επηρεάζεται από τη μοριακή σύνθεση των πλαστικών, η οποία επηρεάζει το πόσο εύκολα μπορούν να προσκολληθούν τα μικρόβια. η μικροβιακή και ενζυμική προσκόλληση είναι καλύτερη σε πιο υδρόφιλες επιφάνειες από ό,τι σε υδρόφοβες.

Συμπεράσματα

Τα πλαστικά είναι ανθεκτικά στη μικροβιακή επεξεργασία και επιπλέον δεν υπάρχουν στη φύση ενζυμικές δομές ικανές να αποικοδομήσουν συνθετικά πολυμερή. Για το λόγο αυτό, η βιοαποικοδόμηση των πολυμερών επικεντρώνεται κυρίως στην αλλαγή της επιφάνειας των πολυμερών, ενισχύοντας έτσι τη μικροβιακή πρόσφυση. Ως εκ τούτου, οι προεπεξεργασίες των επιφανειών των πολυμερών θεωρούνται απαραίτητες για μια αποτελεσματική μικροβιακή προσκόλληση.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα όλων των παραπάνω μεθόδων χαρακτηρισμού αναφέρεται ότι όλες οι μέθοδοι προεπεξεργασίας επιδρούν και μεταβάλλουν την επιφάνεια των δειγμάτων PLA. Τόσο οι υψηλές συχνότητες υπερήχων ,η ακτινοβολία UV καθώς και η ταυτόχρονη εφαρμογή τους προκαλούν αλλαγές στην επιφάνεια των δειγμάτων. Εξαιτίας τους οι επιφανειακές ιδιότητες αλλάζουν σπάζοντας τους δεσμούς οξυγόνου με τη κύρια αλυσίδα του πολυμερούς και μειώνοντας έτσι την περιεκτικότητα του πολυμερούς σε οξυγόνο. Παρόλο που όλες οι μέθοδοι επηρεάζουν τα δείγματα, κάποιες από αυτές επηρεάζουν περισσότερο και κάποιες λιγότερο.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του FTIR , η συγκέντρωση των ενεργών επιφανειακών ομάδων είναι αυτή που μεταβάλλεται ανάλογα με τη μέθοδο επεξεργασίας και τη διάρκεια του πειράματος και όχι οι κορυφές. Η διαφορά στις εντάσεις των κορυφών υποδηλώνει αλλαγή της συγκέντρωσης των λειτουργικών ομάδων. Αυτή η μεταβολή στην επιφανειακή συγκέντρωση επιβεβαιώνεται και καταγράφεται ποσοτικά στα αποτελέσματα του XPS.

Οι υπέρηχοι στα 860 KHz επηρεάζουν περισσότερο τη μορφολογία της επιφάνειας αυξάνοντας την τραχύτητα του δείγματος σε σύγκριση με τη χρήση με την ακτινοβολία UVA. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στο γεγονός ότι δημιουργούνται πολλές και μεγάλης συχνότητας μικροφουσαλίδες όταν χρησιμοποιείται υπέρηχος υψηλής συχνότητας οι οποίες φαίνεται να έχουν μια έντονη ταλαντευόμενη συμπεριφορά που τρίβει και μεταβάλλει την επιφάνεια του δείγματος.

Ο λόγος C/O αυξάνεται αισθητά στην μέθοδο των υπερήχων ,κάτι που αντιβαίνει με τα όσα θα περιμέναμε οδηγούμενοι από την βιβλιογραφία. Δεν λαμβάνει δηλαδή χώρα η οξειδωση της επιφάνειας. Από ότι φαίνεται οι ενεργές ρίζες οξυγόνου

δεν σχηματίζονται κατά την επιφανειακή κατεργασία των υπερήχων . Στην ίδια μη αναμενόμενη κατεύθυνση λειτούργησε με μεγαλύτερη επίδοση η επεξεργασία της υπεριώδους ακτινοβολίας , καθώς σε όλα τα πειράματα διαφορετικής διάρκειας επέφερε την μεγαλύτερη μείωση στην συγκέντρωση οξυγόνου σε σχέση με πειράματα των άλλων μεθόδων.

Παρόλο που αναμενόταν ότι ο συνδυασμός υπερήχων και υπεριώδους ακτινοβολίας θα επηρέαζε περισσότερο την επιφάνεια των δειγμάτων, αυτό δεν αναφέρθηκε από τα αποτελέσματα των μεθόδων χαρακτηρισμού, καθώς η μεταβολή του λόγου C/O είναι μικρότερη σε σύγκριση με την προεπεξεργασία UV μόνο. Όπως και στις άλλες δύο μεθόδους αντί να μειωθεί ο λόγος C/O με την επίδραση του συνδυασμού , αυτός αυξήθηκε. Αυτό μπορεί να προκλήθηκε από την καταστολή της

έντασης της UV λόγω του σχηματισμού φυσαλίδων σπηλαίωσης είτε από την τριβή του επιφανειακού στρώματος με υπερήχους που φέρνει φρέσκο PLA στην ελεύθερη επιφάνεια και έτσι αλλάζει ο λόγος C/O σε χαμηλότερες τιμές. Αυτό όμως δεν είναι ευεργετικό για μια ενδεχόμενη επακόλουθη ενζυματική ή βακτηριακή αποικοδόμηση του PLA, καθώς τα βακτήρια είναι πιο δραστήρια σε επιφάνειες με πρόσβαση σε οξυγόνο. Αν και οι επεξεργασίες με συνδυασμένες μεθόδους φαίνεται να επηρεάζουν μηχανικά την επιφάνεια των δειγμάτων περισσότερο, σε σύγκριση με τα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε μόνο η υπεριώδης ακτινοβολία ή η μοναδική χρήση μιας διαδικασίας υπερήχων, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της CLSM.

Επιπλέον, οι μετρήσεις DCA έδειξαν ότι όλες οι επιφανειακές επεξεργασίες μετατρέπουν την επιφάνεια σε πιο υδρόφοβη. Ωστόσο, η μικροβιακή και ενζυμική προσκόλληση είναι καλύτερη σε πιο υδρόφιλες επιφάνειες από ό,τι σε υδρόφοβες. Έτσι, η επίδραση των μεθόδων προεπεξεργασίας στις επιφάνειες των δειγμάτων όχι μόνο δεν οδήγησε την επιφανειακή κατάσταση στην επιθυμητή κατεύθυνση, αλλά από ότι φάνηκε την οδήγησε στην αντίθετη.

Προτάσεις

Αποδεικνύεται ότι όλες οι επεξεργασίες με υπερήχους και υπεριώδεις ακτινοβολίες έχουν επηρεάσει την επιφάνεια των δειγμάτων, άλλες μορφολογικά και άλλες χημικά. Όμως, σύμφωνα με τις μετρήσεις DCA, όλες οι επεξεργασίες τείνουν να κάνουν τις επιφάνειες περισσότερο υδρόφοβες παρά υδρόφιλες. Λόγω του γεγονότος ότι η μικροβιακή ή ενζυμική προσκόλληση ευνοείται περισσότερο σε πιο υδρόφιλες επιφάνειες από ό,τι σε υδρόφοβες, είναι απαραίτητο να δοκιμαστούν άλλες μέθοδοι επεξεργασίας που τείνουν να κάνουν την επιφάνεια των πολυμερών πιο υδρόφιλη.

Περαιτέρω θα αξίζει να μελετηθεί η επεξεργασία της επιφάνειας PLA με χρήση πλάσματος DBD, η οποία σε πρώτες μελέτες οδηγεί αποδεδειγμένα στην επιθυμητή αυξημένη περιεκτικότητα της επιφάνειας PLA σε οξυγόνο. Έτσι, το επόμενο βήμα είναι να προσπαθήσουμε να επεξεργαστούμε τα δείγματα PLA με πλάσμα DBD και γιατί όχι συνδυαστικά με τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία. Επιπλέον, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και υπέρηχοι διαφορετικών συχνοτήτων περα των 860 kHz για την επεξεργασία των δειγμάτων.

Τέλος, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν περισσότερα δείγματα πολυμερών και όχι μόνο δείγματα PLA για τα πειράματα που περιγράφονται παραπάνω για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ διαφορετικών δειγμάτων πολυμερών.

Βιβλιογραφία

1. Di Bartolo, A.; Infurna, G.; Dintcheva, N.T. A Review of Bioplastics and Their Adoption in the Circular Economy. *Polymers* **2021**, *13*, 1229.
<https://doi.org/10.3390/polym13081229>
2. Nirban Laskar, Upendra Kumar, Plastics and microplastics: A threat to environment, *Environmental Technology & Innovation*, Volume 14, 2019, 100352, ISSN 2352-1864,<https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100352>.
3. Roland Geyer et al. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* **3**, e1700782(2017). DOI: [10.1126/sciadv.1700782](https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782)
4. Meghan O'Brien, Dietmar Wechsler, Stefan Bringezu, Rüdiger Schaldach, Toward a systemic monitoring of the European bioeconomy: Gaps, needs and the integration of sustainability indicators and targets for global land use , *Land Use Policy*, Volume 66, 2017 , Pages 162-171, ISSN 0264-8377,<https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2017.04.047>.
5. Roland Geyer et al. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* **3**, e1700782(2017). DOI: [10.1126/sciadv.1700782](https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782)
6. Lebreton, L., Slat, B., Ferrari, F. *et al.* Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. *Sci Rep* **8**, 4666 (2018).
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-22939-w> σελ.1-4
7. Rochman, C., Tahir, A., Williams, S. *et al.* Anthropogenic debris in seafood: Plastic debris and fibers from textiles in fish and bivalves sold for human consumption. *Sci Rep* **5**, 14340 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep14340>
8. Matsuguma, Y., Takada, H., Kumata, H. *et al.* Microplastics in Sediment Cores from Asia and Africa as Indicators of Temporal Trends in Plastic Pollution. *Arch Environ Contam Toxicol* **73**, 230–239 (2017). <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0414-9>
9. S.M. Mintenig, I. Int-Veen, M.G.J. Löder, S. Primpke, G. Gerdt, Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging, *Water Research*, Volume 108, 2017, Pages 365-372, ISSN 0043-1354,<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.015>.
10. World Bank. (2018). *Marine Pollution in South Asia: Assessment and Solutions*. World Bank, Washington, DC

11. A. Sudharshan Reddy, Abhilash T. Nair, The fate of microplastics in wastewater treatment plants: An overview of source and remediation technologies, *Environmental Technology & Innovation*, Volume 28, 2022, 102815, ISSN 2352-1864, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102815>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186422002814>)
12. Ahmed, T., Shahid, M., Azeem, F. *et al.* Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. *Environ Sci Pollut Res* **25**, 7287–7298 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1234-9>
13. V.C. Shruti, Fermín Pérez-Guevara, I. Elizalde-Martínez, Gurusamy Kutralam-Muniasamy, First study of its kind on the microplastic contamination of soft drinks, cold tea and energy drinks - Future research and environmental considerations, *Science of The Total Environment*, Volume 726, 2020, 138580, ISSN 00489697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138580>.
14. Pathak, V.M., Navneet Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach. *Bioresour. Bioprocess.* **4**, 15 (2017). <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0145-9>
15. Georgia Sourkouni, Charalampia Kalogirou, Philipp Moritz, Anna Gödde, Pavlos K. Pandis, Oliver Höfft, Stamatina Vouyiouka, Antonis A. Zorpas, Christos Argiris, Study on the influence of advanced treatment processes on the surface properties of polylactic acid for a bio-based circular economy for plastics, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 76, 2021, 105627, ISSN 1350-4177, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105627>.
16. Anthony L. Andrady, The plastic in microplastics: A review, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 119, Issue 1, 2017, Pages 12-22, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>.
17. Narancic, T., O'Connor, K., & O'Connor, K. E. (2019). Microbial biotechnology addressing the plastic waste disaster. *Microbial Biotechnology*, 12(1), 123-126. doi:10.1111/1751-7915.13302
18. Biodegradation of Synthetic and Natural Plastic by Microorganisms, Fatimah Alshehrei. *Journal of Applied & Environmental Microbiology* Vol. 5, No. 1, 2017, pp 8-19. doi: 10.12691/jaem-5-1-2
19. Yan Zhang, Jacob Nedergaard Pedersen, Bekir Engin Eser, Zheng Guo, Biodegradation of polyethylene and polystyrene: From microbial deterioration to enzyme discovery, *Biotechnology Advances*, Volume 60, 2022, 107991, ISSN 0734-9750, <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.107991>.

20. Balasubramanian, V., Natarajan, K., Rajeshkannan, V. et al. Enhancement of in vitro high-density polyethylene (HDPE) degradation by physical, chemical, and biological treatments. *Environ Sci Pollut Res* 21, 12549–12562 (2014).
<https://doi.org/10.1007/s11356-014-3191-2>
21. A. Gedanken, Ultrasonic Processing to Produce Nanoparticles, Editor(s): K.H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernhard Ilshner, Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, Patrick Veyssi re, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, 2001, Pages 9450-9456, ISBN 9780080431529, <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01708-3>.
22. Mehdi Karimi, Zohreh Mehrabadi, Majid Farsadroo, Reza Bafkary, Hadis Derikvandi, Payam Hayati, Khosro Mohammadi, Chapter 4 - Metal–organic framework, Editor(s): Mehrorang Ghaedi, Interface Science and Technology, Elsevier, Volume 33, 2021, Pages 279-387, ISSN 1573-4285, ISBN 9780128188057, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00010-2>.
23. Mason, T. J. (2009). Sonochemistry - beyond synthesis. *Education in Chemistry*, 46, 140-144.
<http://www.rsc.org/Education/EiC/issues/2009Sept/SonochemistryBeyondSynthesis.asp>
24. Kalogirou, C., H fft, O., G dde, A. et al. Assessing the Time Dependence of AOPs on the Surface Properties of Polylactic Acid. *J Polym Environ* 31, 345–357 (2023).
<https://doi.org/10.1007/s10924-022-02608-w>
25. Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing , Author(s): Professor Timothy J. Mason, Professor John P. Lorimer DOI:10.1002/352760054X
26. Parag R. Gogate, Amrutlal L. Prajapat, Depolymerization using sonochemical reactors: A critical review, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 27, 2015, Pages 480-494, ISSN 1350-4177, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.019>.
27. Norman S. Allen, Photostabilising action of ortho-hydroxy aromatic compounds: A critical review, *Polymer Photochemistry*, Volume 3, Issue 3, 1983, Pages 167-187, ISSN 0144-2880, [https://doi.org/10.1016/0144-2880\(83\)90053-2](https://doi.org/10.1016/0144-2880(83)90053-2).
28. Zweifel, H. (1998). Principles of Oxidative Degradation. In: Stabilization of Polymeric Materials. *Macromolecular Systems — Materials Approach*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-80305-5_1
29. Yousif, E., Haddad, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus* 2, 398 (2013).
<https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>

30. EPIC (environment and plastics industry council), Technical Report Biodegradable Polymers: A review, 2000
31. Marius Murariu, Philippe Dubois, PLA composites: From production to properties, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Volume 107, 2016, Pages 17-46, ISSN 0169-409X, <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>.
32. Shady Farah, Daniel G. Anderson, Robert Langer, Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Volume 107, 2016, Pages 367-392, ISSN 0169-409X, <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.
33. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_I_%28Liu%29/06%3A_Structural_Identification_of_Organic_Compounds-_IR_and_NMR_Spectroscopy/6.03%3A_IR_Spectrum_and_Characteristic_Absorption_Bands
34. D. Nanda Gopala Krishna, John Philip, Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges, *Applied Surface Science Advances*, Volume 12, 2022, 100332, ISSN 2666-5239, <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>.
35. Mofokeng JP, Luyt AS, Tábi T, Kovács J. Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2012;25(8):927-948. doi:10.1177/0892705711423291
36. Mchale, Glen & Shirtcliffe, Neil & Newton, Michael. (2004). Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*. 20. 10146-9. 10.1021/la0486584.