



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΕ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ
ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΝΑΝΟΣΦΑΙΡΙΔΙΑ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΓΝΟΥ ΣΤΑΥΡΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε. ΚΟΝΤΟΥ ΔΡΟΥΓΚΑ

Αθήνα, Ιούλιος 2012

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα της εργασίας μου κυρία Ευαγγελία Κοντου Δρούγκα για την άψογη συνεργασία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε σε όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου, καθώς και για την καθοδήγηση, την υποστήριξη, την υπομονή και τον πολύτιμο χρόνο που μου προσέφερε για την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης και τον διδακτορικό Γεωργιόπουλο Παναγιώτη, για την πολύτιμη βοήθειά του στην διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου για την αμέριστη ηθική και υλική υποστήριξη κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, καθώς και για την διαρκή ενθάρρυνσή τους, δίχως την οποία δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

I Περίληψη	5
II Summary.....	6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Εισαγωγή στα πολυμερή	7
1.2 Ταξινόμηση Πολυμερών.....	7
1.3 Διαχείριση Πολυμερικών Αποβλήτων.....	10

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

2.1 Γενικά στοιχεία βιοδιασπώμενων πολυμερών	16
2.2 Βιοδιάσπαση Πολυμερών	19
2.3 Ταξινόμηση Βιοδιασπώμενων Πολυμερών και Βιοπλαστικών	22
2.4 Πρότυπα, πιστοποίηση και σήματα	25
2.5 Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών και βιοπολυμερών	26
2.6 Τεχνικές ελέγχου βιοδιασπώμενων πολυμερών	31
2.7 Βιοδιασπώμενα πολυμερή και οικονομικοί παράγοντες.....	33
2.8 Βιοδιασπώμενα πολυμερή και περιβάλλον	34
2.9 Προβλέψεις	35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ (PLA)

3.1 Εισαγωγή	38
3.2 Χρονική εξέλιξη του PLA	38
3.3 Παραγωγή και ιδιότητες του PLA	39
3.4 Βιοδιάσπαση του PLA	45
3.5 Εφαρμογές του PLA	49
3.6 Οικονομικά στοιχεία & Προβλέψεις για το PLA	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

4.1 Εισαγωγή	61
4.2 Βασικές αρχές διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)	62
4.3 Βασικές αρχές δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA)	63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΔΟΚΙΜΗ ΘΛΙΨΗΣ

5.1 Εισαγωγικά στοιχεία θεωρίας	66
5.2 Πειραματικό μέρος	69
5.3 Πειραματικά αποτελέσματα	74
5.4 Συμπεράσματα.....	80

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	81
---------------------------	----

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Περιβαλλοντικοί και οικονομικοί λόγοι επιτάσσουν τη μεταστροφή από τα ρυπογόνα πλαστικά τα οποία έχουν ως βάση το πετρέλαιο, σε νέα υλικά που θα παράγονται από καθαρά ανανεώσιμες πρώτες ύλες και θα είναι φιλικά τόσο προς το περιβάλλον, όσο και προς την ανθρώπινη ύπαρξη. Καθοριστικός παράγοντας στην πραγματοποίηση αυτής της ιδέας, είναι οι ιδιότητες των υλικών καθώς και η τιμή τους, να είναι ανταγωνιστικές προς τα παραδοσιακά πλαστικά.

Στόχος αυτής της εργασίας είναι η πειραματική μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυγαλακτικού οξέος, ενός βιοδιασπώμενου και βιοπροερχόμενου πολυμερούς αρκετά διαδεδομένου για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, καθώς και μια γενική παρουσίαση των σημαντικότερων εφαρμογών και ιδιοτήτων των βιοδιασπώμενων πολυμερών.

Ως εκ τούτου η παρούσα διπλωματική αποτελείται από τρία μέρη. Το πρώτο μέρος αποτελείται από τα δύο πρώτα κεφάλαια. Εδώ γίνεται μία εισαγωγή στη θεωρία των πολυμερών και των βιοδιασπώμενων πολυμερών, όπου περιγράφονται οι ιδιότητές τους, οι εφαρμογές τους και τα οικονομικά στοιχεία τους. Στη συνέχεια, το δεύτερο μέρος της εργασίας, αποτελείται από το τρίτο και τέταρτο κεφάλαιο, όπου γίνεται εκτενής αναφορά στη δομή, τις ιδιότητες, τους τρόπους διάσπασης, τον κύκλο ζωής, τις εφαρμογές και τις δυνατότητες του πολυγαλακτικού οξέος, καθώς επίσης περιγράφονται οι βασικές μέθοδοι θερμικής και μηχανικής ανάλυσης των πολυμερών. Το πέμπτο κεφάλαιο, αποτελεί το τελευταίο μέρος της εργασίας. Στην αρχή του κεφαλαίου περιγράφεται η πειραματική διαδικασία και ύστερα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και στοιχεία από διεθνή βιβλιογραφία.

Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων έγινε με δοκιμή θλίψης συνθέτου πολυγαλακτικού οξέος με πυρίτιο και μοντμοριλλονίτη σε περιεκτικότητες 2,3 και 5%.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν σημαντική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του νανοσύνθετου υλικού σε σχέση με την πολυμερική μήτρα, με τα νανοσύνθετα πυρίτιου να έχουν μια σχετική υπεροχή στην ενίσχυση της τάσης διαρροής, της τάξης του 21%, συγκρινόμενα με τα νανοσύνθετα μοντμοριλλονίτη που ενισχύονται κατά 14%. Αντίστοιχο αποτέλεσμα προκύπτει και για το μέτρο ελαστικότητας καθώς και την τάση θραύσης.

λέξεις κλειδιά: βιοδιασπώμενα πολυμερή, νανοσύνθετα, πολυγαλακτικό οξύ (PLA), αντοχή σε θλίψη.

Abstract

Environmental and financial reasons dictate the use of new generation plastic materials that are produced from renewable sources friendlier to the environment and the human than the ones that are produced using oil. A key factor to help this turnover is the properties and the prices of these new materials to be competitive to the existing ones.

With this project we aim to study experimentally the mechanical properties of poly lactic acid, a biodegradable and bio-based polymer which is extensively used for various applications and also perform a general presentation of the most important applications and properties of the biodegradable polymers.

This thesis consists of three main parts. At the first part we will find the initial two chapters. An introduction to the polymer and biodegradable materials theory where the main properties are referred along their main applications and main financial data will be made here. The second part of the thesis consists of chapters three and four where an extensive reference is being made on the structure, properties, life-cycle and applications of polylactic acid. Also we present some basic methods of thermal and mechanical analysis of the polymers. The fifth chapter is the final part of this thesis. In the begging we describe the procedure we followed in the lab and then we present the data we came up followed by some main subjects from the relative literature.

The test for the mechanical properties was made with the use of compression test of a nanocomposite of poly lactic acid with a nanofiller content of silica and montmorillonite (clay) by 2,3, and 5% by weight.

The experiments showed an significant improvement of the mechanical properties of the nanocomposites material comparing to polymeric matrix, with silica nanocomposites have a relative strength in enhancing of the yield stress, order of 21%, compared to montmorillonite nanocomposites supported by 14%. A similar result is made for the modulus of elasticity and the rupture strength.

word keys: biodegradable polymers, nanocomposites, polylactic acid (PLA), compressive strength

1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Εισαγωγή στα πολυμερή

Τα πολυμερή παίζουν έναν εξαιρετικά σοβαρό ρόλο στη σύγχρονη κοινωνία. Η σημασία αυτή των υλικών πολύ συχνά θεωρείται δεδομένη και τα πολυμερή είναι θεμελιώδη στους περισσότερους τομείς της μοντέρνας ζωής, όπως στις κατασκευές, στις επικοινωνίες, στις μεταφορές, στον ιματισμό και στην τυποποίηση (συσκευασία).

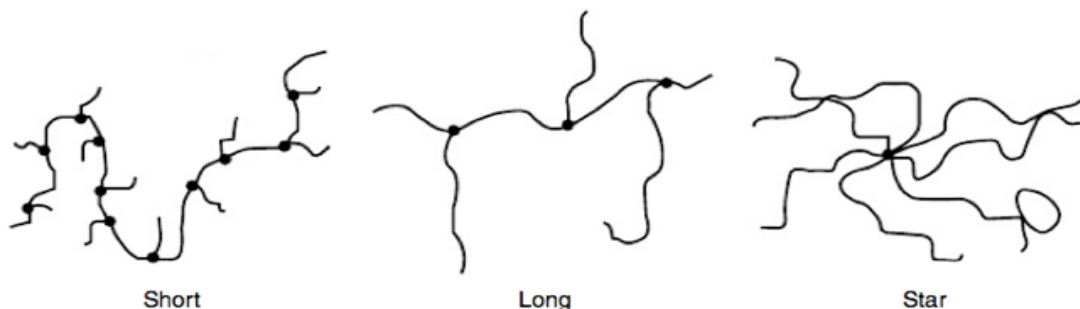
Τι είναι πολυμερή; Τα πολυμερή είναι μεγάλα μόρια αποτελούμενα από ένα μεγάλο αριθμό μικρότερων στοιχειωδών μορίων. Στη πραγματικότητα, το όνομα "πολυμερές - polymer" προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις "πολύς" και "μέρος" που σημαίνει πολλά μέρη. Τα περισσότερα πολυμερή συνθέτονται από τα συστατικά μονομερή τους μέσω της διαδικασίας του πολυμερισμού. Αρκετά εμπορικά πολυμερή βασίζονται στις ομοιοπολικές ενώσεις του άνθρακα αν και συγκεκριμένα συνθετικά πολυμερή μπορεί ακόμα να βασίζονται σε ανόργανα άτομα όπως η σιλικόνη. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα συχνά αναφέρεται σε εμάς σαν μέρος. Το "n" στη δομή του πολυμερούς είναι γνωστό σαν βαθμός πολυμερισμού (degree of polymerization-DP) και αναφέρεται στον αριθμό των "μερών" σε μία δομή του πολυμερούς.^[74]

1.2 Ταξινόμηση Πολυμερών

Η ταξινόμηση των πολυμερών ποικίλει, ανάλογα με το τι εξετάζεται κάθε φορά. Ένας τρόπος είναι να γίνει με βάση τη δομή τους, τη μέθοδο σύνθεσής τους, τις φυσικές τους ιδιότητες, την τελική τους χρήση και την πηγή προέλευσής τους ως ακολούθως:

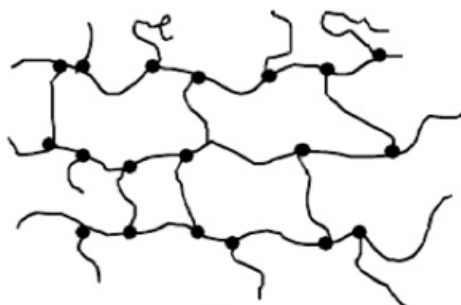
1.2.1 Γραμμικά (Linear), διακλαδούμενα (branced), διασταυρούμενα (cross-linked) πολυμερή (με βάση τη δομή).

Τα γραμμικά πολυμερή αποτελούνται από όμοιες μονάδες, διατεταγμένες σε ευθεία σειρά. Ως λειτουργική ομάδα ορίζεται το άτομο ή η ομάδα ατόμων που καθορίζει τη δομή και τις ιδιότητες της συγκεκριμένης οικογένειας οργανικών ενώσεων. Μερικά παραδείγματα λειτουργικών ομάδων είναι ο διπλός δεσμός στα αλκένια, ο τριπλός στα αλκύνια, η αμινομάδα (NH_2), η καρβοξυλική ομάδα ($-\text{COOH}$) και ομάδα υδροξυλίου ($-\text{OH}$). Τα διακλαδούμενα πολυμερή είναι αυτά στα οποία υπάρχουν πολλές πλευρικές αλυσίδες (side-chains) από γραμμικά μονομερή, συνδεδεμένα με την κύρια αλυσίδα του πολυμερούς σε διάφορα σημεία. Αυτές οι πλευρικές αλυσίδες μπορούν να είναι είτε κοντές, είτε μακριές (εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1 Μορφές Διακλαδούμενων Πολυμερών

Όταν τα μόρια των πολυμερών συνδέονται μεταξύ τους σε διαφορετικά σημεία από τα άκρα για να σχηματίσουν ένα δίκτυο, τότε τα πολυμερή αυτά ονομάζονται διασταυρούμενα (εικόνα 1.2).



Εικόνα 1.2 Διασταυρούμενα Πολυμερή

1.2.2 Θερμοπλαστικά (thermoplastics) και θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings) πολυμερή (με βάση τις φυσικές ιδιότητες).

Ένα πολυμερές ονομάζεται θερμοπλαστικό αν σε υψηλή θερμοκρασία, όταν θλίβεται ή εφελκύεται από ένα φορτίο, μαλακώνει (flow) και σκληραίνει με ψύξη. Η διαδικασία της αναδιαμόρφωσης και ψύξης μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές. Το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και το νάιλον είναι μερικά παραδείγματα θερμοπλαστικών πολυμερών. Από την άλλη πλευρά τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή που είναι πολύ σκληρά, συνήθως με τη διαδικασία της θέρμανσης και αρκετά συχνά της πίεσης, μπορούν να ρέουν και να διαμορφωθούν μόνο όταν αρχικά φτιαχτούν και έτσι καθορίζεται το μόνιμο σχήμα τους. Η αναθέρμανση εδώ όμως, θα έχει σαν αποτέλεσμα τη διάσπαση του πολυμερούς και την αλλοίωση των προϊόντων που έχουν γίνει. Κάποια παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών είναι τα πολυεποξειδία και η φαινολοφορμαλδεύδη.

1.2.3 Πλαστικά (plastics), ελαστομερή (elastomers), ίνες (fibers) και υγρές ρητίνες (liquid resins) (με βάση την τελική χρήση).

Ένα πολυμερές μπορεί να χαρακτηριστεί ανάλογα με την τελική χρήση του. Όταν ένα πολυμερές διαμορφώνεται σε ένα σκληρό και ανθεκτικό είδος τότε χρησιμοποιείται ως πλαστικό. Αν το βουλκανίσουμε γίνεται ελαστικό υλικό, το οποίο παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στη δύναμη και την επιμήκυνση και χρησιμοποιείται ως ελαστομερές. Όταν το πολυμερές το διαμορφώνουμε σε υγρή μορφή, όπως σε στεγανωτικά ή σε συγκολλητικές ουσίες, τότε χρησιμοποιείται σαν υγρή ρητίνη και όταν σύρεται σε ένα μακρύ νηματοειδές υλικό, του οποίου το μήκος είναι τουλάχιστον 100 φορές η διάμετρός του, τότε χρησιμοποιείται ως ίνα.

1.2.4 Πολυμερή μέσω αλυσιδωτού (chain) και σταδιακού (step-grow) πολυμερισμού (με βάση τη μέθοδο σύνθεσής τους).

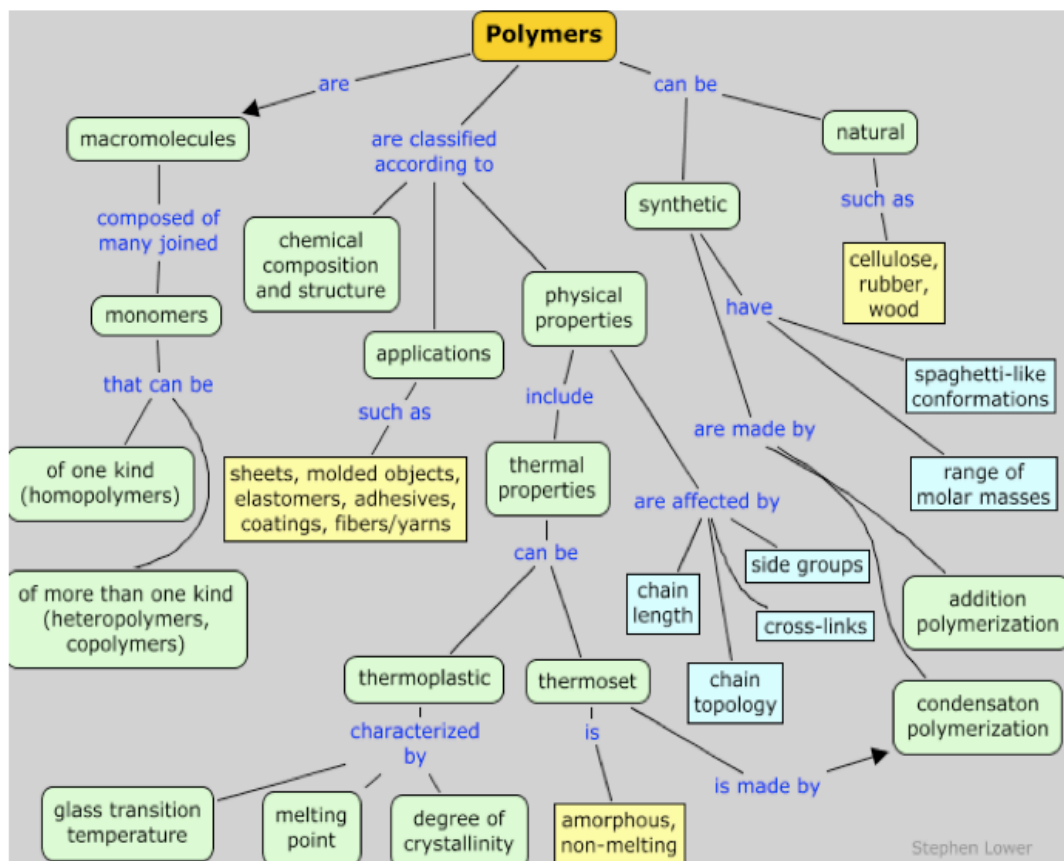
Όταν τα μόρια απλά προστίθενται για να σχηματίσουν το πολυμερές, η διαδικασία ονομάζεται αλυσιδωτός πολυμερισμός ή πολυμερισμός πρόσθεσης (addition polymerization). Σε αυτή τη περίπτωση, όταν το μονομερές μετατραπεί σε πολυμερές διατηρεί τη δομική-κατασκευαστική του ταυτότητα, δηλαδή η χημική μονάδα επανάληψης στο πολυμερές είναι ίδια με αυτή του μονομερούς. Όταν

μολαταύτα, δεν προσθέτονται απλά τα μόρια, αλλά αντιδρούν μεταξύ τους, με ταυτόχρονη εξάλειψη μικρών μορίων, όπως αυτών του νερού και του μεθανίου, τότε η διαδικασία ονομάζεται σταδιακός πολυμερισμός ή πολυμερισμός συμπύκνωσης (condensation polymerization). Σε αυτή την περίπτωση η χημική επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι διαφορετική με εκείνης του μονομερούς.

1.2.5 Φυσικά (natural), ημισυνθετικά (Semi-synthetic), και συνθετικά (synthetic) πολυμερή (με βάση την πηγή προέλευσής).

Τα φυσικά πολυμερή βρίσκονται στα φυτά και στα ζώα. Η πρωτεΐνη, η κυτταρίνη το άμυλο, οι ρητίνες και το ελαστικό είναι μερικά παραδείγματα. Παραδείγματα ημισυνθετικών πολυμερών είναι κάποια παράγωγα της κυτταρίνης, όπως η οξική κυτταρίνη (cellulose acetate) ή το τεχνητό μετάξι αλλιώς και νιτρικά κυτταρίνης (cellulose nitrate). Συνθετικά πολυμερή όπως το πλαστικό (πολυαιθυλένιο), οι συνθετικές ίνες (νάιλον 6.6) και τα συνθετικά ελαστικών (καουτσούκ ή kuma-S) είναι παραδείγματα τεχνητών πολυμερών που χρησιμοποιούνται στη καθημερινή ζωή και στη βιομηχανία. ^[16]

Το παρακάτω γράφημα (εικόνα 1.3) απεικονίζει ένα αρκετά αναλυτικό διαχωρισμό των πολυμερών. Η πολυπλοκότητά του, μας δείχνει το μεγάλο εύρος ταξινόμησης των πολυμερών. ^[17]



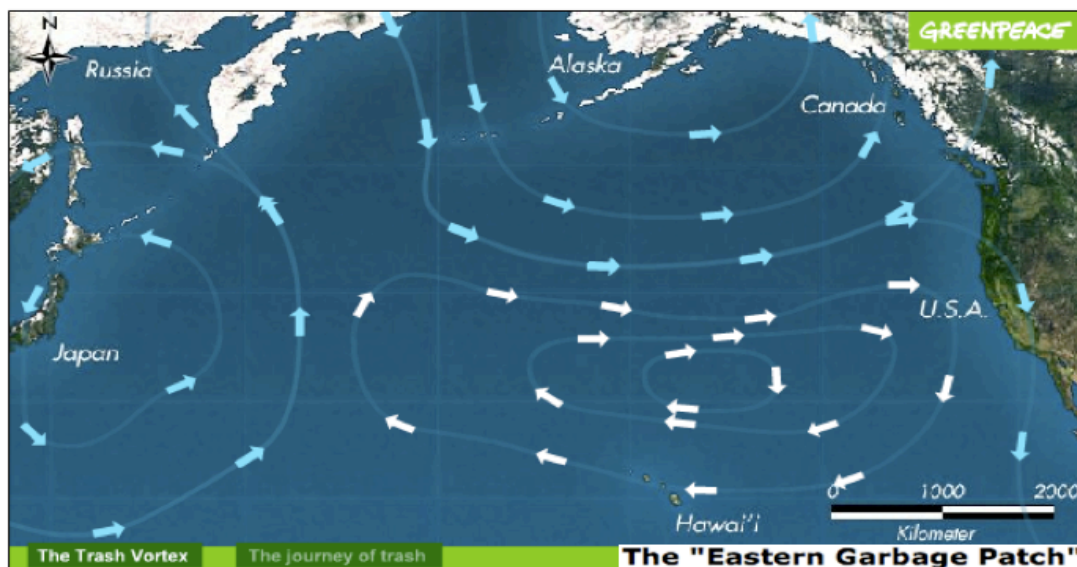
Εικόνα 1.3 Αναλυτική Ταξινόμηση Πολυμερών

1.3 Διαχείριση Πολυμερικών Αποβλήτων (Polymer Waste Management)

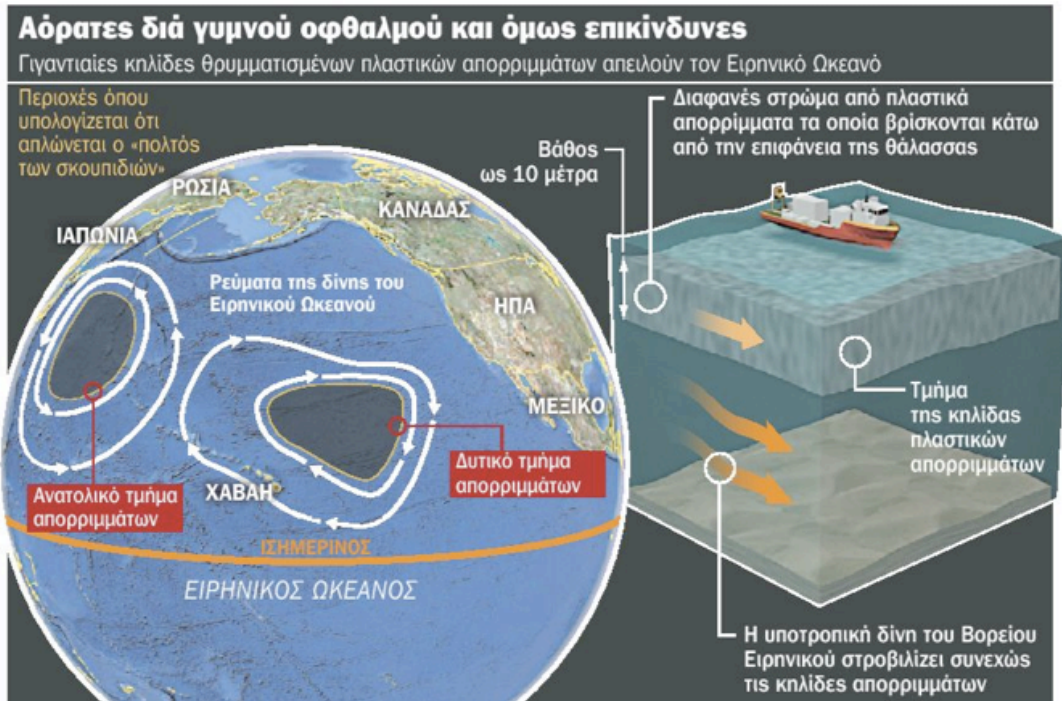
Τα πλαστικά έχουν αλλάξει το κόσμο και συνεχίζουν να το κάνουν ακόμα. Επέτρεψαν την παραγωγή εντελώς νέων προϊόντων, οδήγησαν μπροστά την τεχνολογική πρόοδο, ενδεχομένως πολύ περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο υλικό και άνοιξαν στους μηχανικούς νέους ορίζοντες για να πραγματοποιήσουν τις ιδέες τους. Τα πλαστικά προϊόντα έχουν αποφέρει οφέλη για την κοινωνία όσον αφορά την οικονομική δραστηριότητα, την απασχόληση και την ποιότητα ζωής.^[15]

Το πλαστικό είναι ένα σχετικά φθηνό, ανθεκτικό και ευέλικτο υλικό. Σε πολλές περιπτώσεις τα πλαστικά μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, σε σύγκριση με τις εναλλακτικές λύσεις. Πολλές μορφές τεχνολογικής πρόοδου, όπως η αεροναυπηγική και οι διαστημικές πτήσεις, η κατασκευή αυτοκινήτων και αεροσκαφών ή η εφαρμοσμένη ηλεκτρική μηχανική και η τεχνολογία επικοινωνιών, θα ήταν αδιανόητες άνευ της στοχευμένης χρήσης των νέων υλικών. Η τεχνολογική πρόοδος και η ανάπτυξη των υλικών συμβαδίζουν.

Αυξανόμενοι όγκοι συνθετικών πολυμερών έχουν κατασκευαστεί για διάφορες εφαρμογές. Τα απορρίμματα όμως, των υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί, έχουν γίνει ένα σοβαρό πρόβλημα. Σε αντίθεση με τα φυσικά πολυμερή, είναι συνήθως μη βιοδιασπώμενα και τα περισσότερα συνθετικά μακρομόρια δεν μπορούν να αφομοιωθούν από τους μικροοργανισμούς. Αν και τα πολυμερή αντιπροσωπεύουν λίγο περισσότερο από το 10% του συνόλου των αστικών αποβλήτων, το πρόβλημα της μη βιοαποδομησιμότητάς τους τονίζεται από τις ξεχειλίζουσες χωματερές, τα μολυσμένα θαλάσσια ύδατα και τα αντιαισθητικά σκουπίδια. Ένα θέμα που προκαλεί ιδιαίτερη ανησυχία είναι οι γιγαντιαίες μάζες των πλαστικών αποβλήτων που έχουν ανακαλυφθεί στο Βόρειο Ατλαντικό και Ειρηνικό Ωκεανό, των οποίων οι ακριβείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητές, αλλά προκαλούν σοβαρή βλάβη στα θαλάσσια πτηνά, στα θαλάσσια θηλαστικά και στα ψάρια. Η διαδρομή που ακολουθεί το στρώμα των πλαστικών απορριμμάτων στον Ειρηνικό ωκεανό φαίνεται στην εικόνα (1.4) και (1.5).^[19]



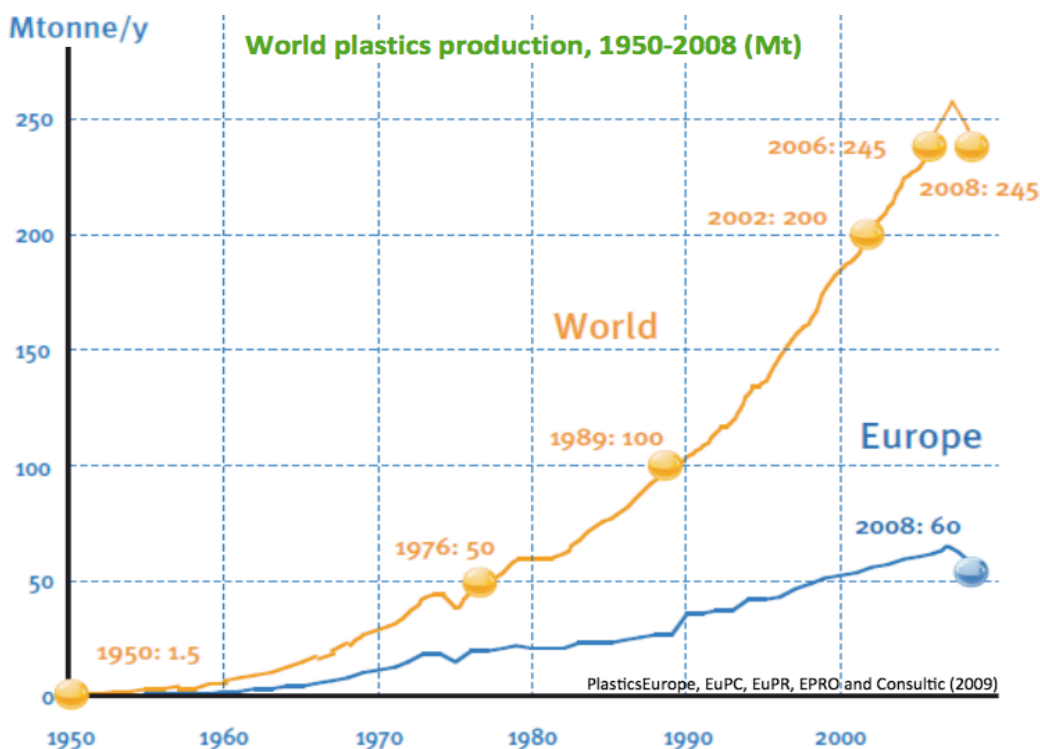
Εικόνα 1.4 “Ανατολικό Μονοπάτι Απορριμμάτων”



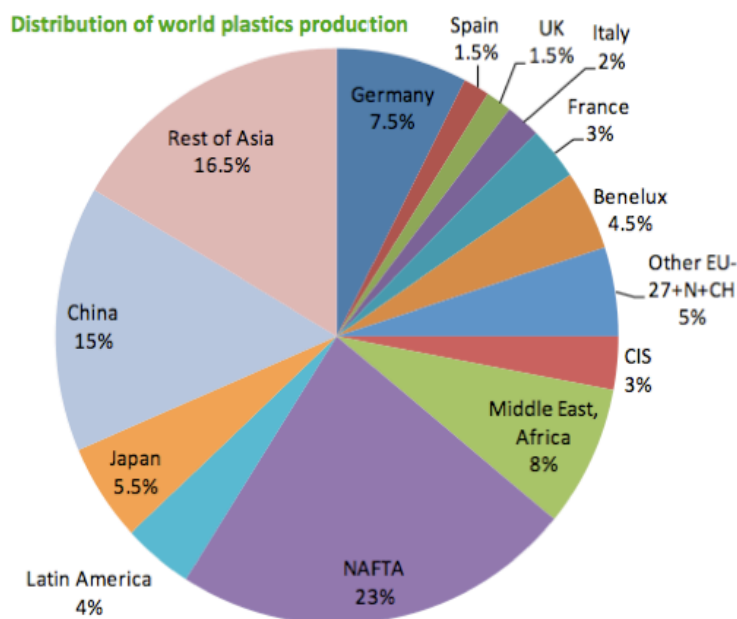
Εικόνα 1.5 Κηλίδα πλαστικών απορριμμάτων στον Ειρηνικό ωκεανό

Οι υπάρχοντες κανονισμοί της κυβέρνησης στην Ευρώπη και οι αναμενόμενοι κανονισμοί στις Ηνωμένες Πολιτείες θα περιορίσουν σημαντικά τη χρήση των πολυμερών σε μεγάλο όγκο εφαρμογών (συσκευασία, επεξεργασία νερού, διαστασιολόγηση του χαρτιού και των υφασμάτων, κ.λπ.) εκτός αν είναι διαθέσιμα αποδεκτά μέσα διαχείρισης των αποβλήτων. Η συνολική διαχείριση των αποβλήτων των πολυμερών απαιτεί συμπληρωματικούς συνδυασμούς βιοδιάσπασης, αποτέφρωσης και ανακύκλωσης. Η βιοαποικοδόμηση είναι η πιο ενδεδειγμένη μακροπρόθεσμη μελλοντική λύση και απαιτεί εντατική έρευνα και ανάπτυξη προτού τεθεί πρακτικά. Από την άλλη πλευρά, η αποτέφρωση και η ανακύκλωση μπορεί να αρχίσει να λειτουργεί σε ένα σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα για τη βελτίωση της παρούσας κατάστασης και στο εγγύς μέλλον.

Όπως και με τα περισσότερα υλικά, η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών εκτιμάται ότι μειώθηκε από 245 σε 230 εκατομμύρια τόνους από το 2008 στο 2009 αντίστοιχα, σαν αποτέλεσμα της οικονομικής κρίσης (διάγραμμα 1.1). Κατά τη διάρκεια των προηγούμενων πενήντα ετών εντούτοις, υπήρξε μια πολύ απότομη αύξηση στη παραγωγή πλαστικών, ειδικότερα στην Ασία. Στην Ε.Ε. έχουμε το 25% της παγκόσμιας παραγωγής, ενώ η Κίνα μόνη της παράγει το 15%. Το διάγραμμα (1.2) δείχνει αναλυτικά την κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών. Το 2008 στην Ε.Ε.-27, στην Νορβηγία και την Ελβετία η συνολική παραγωγή πλαστικών αποβλήτων μετά τον καταναλωτή (post-consumer) ήταν 24,9 εκατομμύρια τόνους (26.2 το 2004, 23.7 το 2006 και 24.6 το 2007). Η διαφορά μεταξύ ζήτησης μετατροπής και παραγωγής αποβλήτων οφείλεται στη διάρκεια ζωής των πλαστικών. Από τα συνολικά πλαστικά που παράγονται το 60% σχεδιάζεται να έχει μεγάλη διάρκεια ζωής και το 40% να έχει μικρότερη.



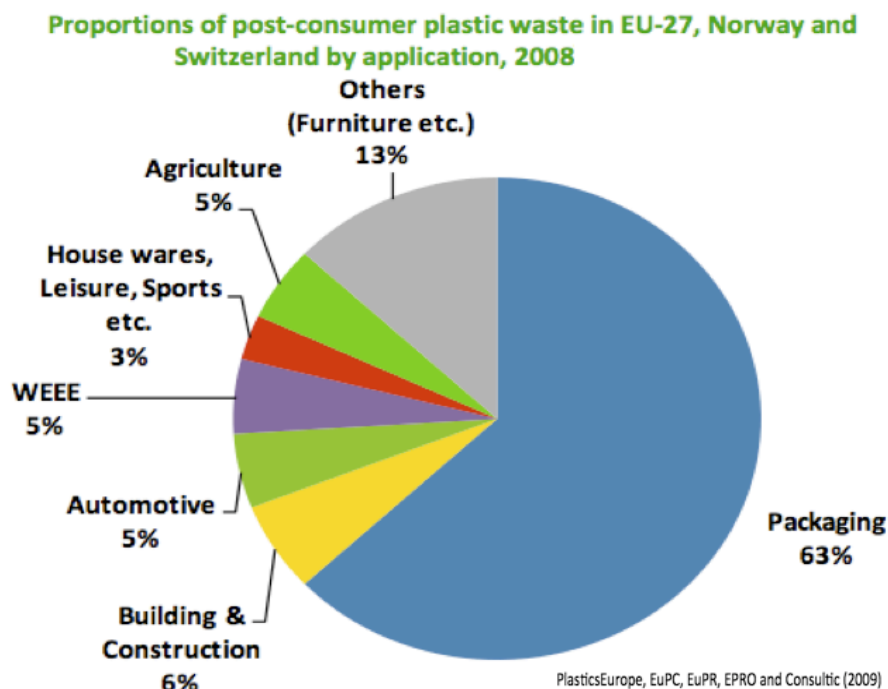
Διάγραμμα 1.1 Παγκόσμια παραγωγή πλαστικών, 1950 έως 2008



Διάγραμμα 1.2 Κατανομή παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών

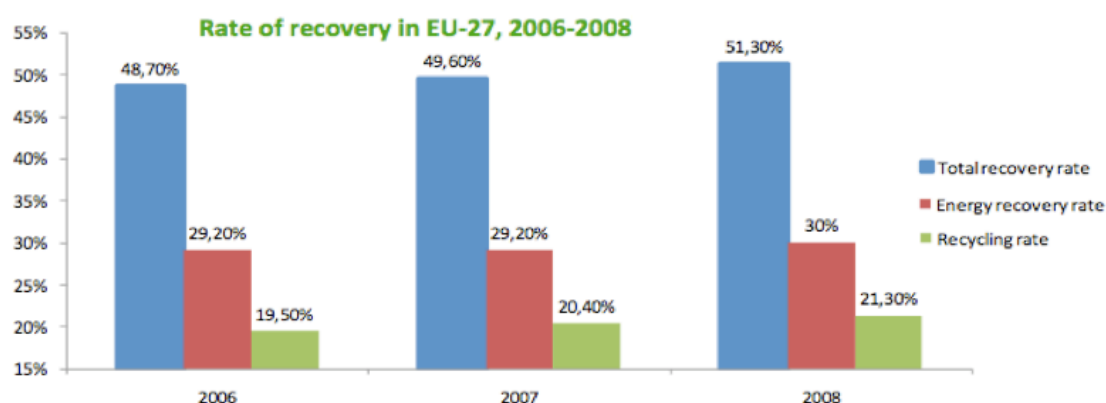
Οι κύριες πηγές των πλαστικών αποβλήτων είναι συνήθως οι τομείς που αντιπροσωπεύουν τη μεγαλύτερη κατανάλωση πλαστικών. Η συσκευασία έχει μακράν το μεγαλύτερο ποσοστό συνεισφοράς στα πλαστικά απόβλητα, το οποίο είναι 63%, πολύ περισσότερο από τα «διάφορα» (13%) που περιλαμβάνουν τα έπιπλα, τα ιατρικά απόβλητα και άλλα. Οι υπόλοιποι τομείς περιλαμβάνουν την

αυτοκινητοβιομηχανία (5%), τις ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές-EEE(5%), την γεωργία (5%) και την οικοδομή και κατασκευές (6%)-B&S (διάγραμμα 1.3).



Διάγραμμα 1.3: Αναλογίες πλαστικών αποβλήτων μετά την κατανάλωση ανά εφαρμογή, 2008 (ΕΕ-27, Νορβηγία, Ελβετία.)

Υπάρχουν αρκετές δυνατότητες του κύκλου ζωής (end of life-E.O.L.), όπως φαίνεται στο διάγραμμα (1.5), για την αντιμετώπιση των πλαστικών αποβλήτων οι οποίες περιλαμβάνουν την ανακύκλωση, την υγειονομική ταφή και την αποτέφρωση, με ή χωρίς ανάκτηση ενέργειας. Το ποσοστό ανακύκλωσης πλαστικών το 2008 ήταν 21.3% βοηθώντας έτσι να οδηγηθεί η συνολική ανάκτηση (ενεργειακή ανάκτηση και ανακύκλωση) στο 51.3%. Το υψηλότερο ποσοστό ανακύκλωσης το είχε η Γερμανία με 34% και το χαμηλότερο η Ελλάδα με 8%.



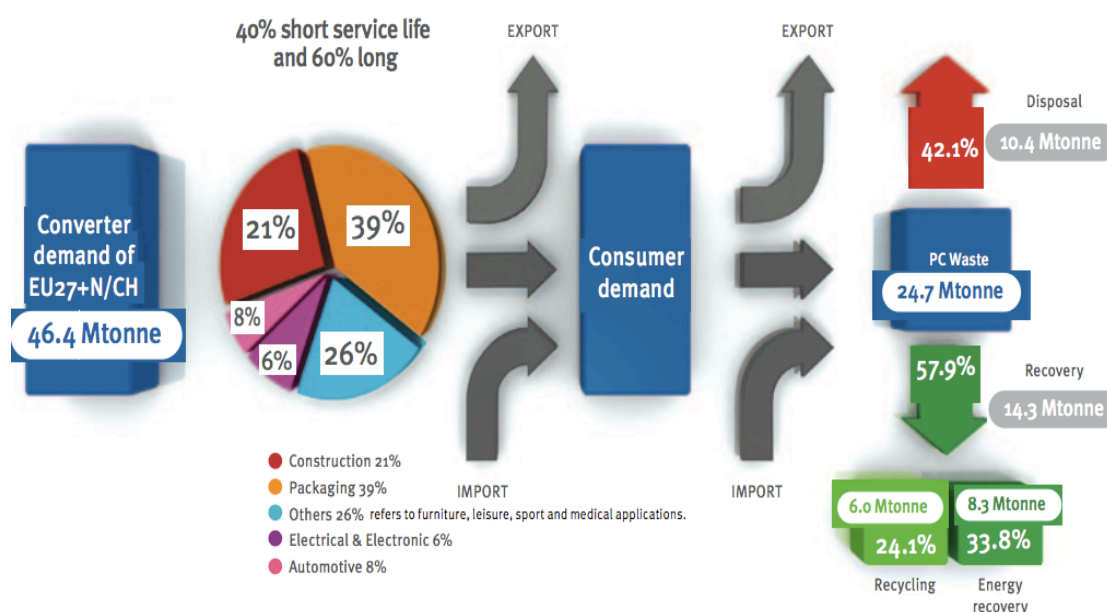
Διάγραμμα 1.4: Ποσοστά ανάκτησης στην ΕΕ-27, από 2006 έως 2008.^[32]

Η ανακύκλωση πλαστικών θα πρέπει να πραγματοποιείται με ένα βιώσιμο τρόπο, εντούτοις είναι ελκυστική λόγω των πιθανών περιβαλλοντικών και

οικονομικών οφελών που μπορεί να παρέχει. Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών των ανακυκλωμένων πλαστικών και η αγορά αναπτύσσεται.

Ωστόσο η ζήτηση εξαρτάται από την τιμή της πρώτης ύλης, καθώς και από την ποιότητα της ανακυκλωμένης ρητίνης, αυτή κάθε αυτή. Η χρήση των ανακυκλωμένων πλαστικών σε όλα τα είδη τους είναι επουσιώδης συγκρινόμενη με τα 'παρθένα' πλαστικά (virgin plastics), εξαιτίας τεχνολογικών και οικονομικών παραγόντων. Τα ανακυκλωμένα πλαστικά για παράδειγμα, δεν χρησιμοποιούνται συνήθως στη συσκευασία φαγητού, μια από τις μεγαλύτερες αγορές πλαστικών, εξαιτίας της ανησυχίας σχετικά με την ασφάλεια των τροφίμων και των υγειονομικών προδιαγραφών.

Δεδομένου ότι μερικά κράτη μέλη της Ε.Ε. δεν έχουν την ικανότητα, την τεχνολογία ή τους οικονομικούς πόρους να αντιμετωπίσουν τοπικά τα πλαστικά απόβλητα, ένα σημαντικό και αυξανόμενο μέρος τους εξάγεται. Το μεγαλύτερο δίκτυο εξαγωγής πλαστικών απορριμμάτων συσκευασίας, σε σχέση με την εγχώρια παραγωγή, είναι στο Λουξεμβούργο, ακολουθείται δε από το Βέλγιο και τη Σουηδία. Στην Ιρλανδία και τη Βουλγαρία εισάγονται περισσότερα πλαστικά από ότι εξάγονται, με αποτέλεσμα αρνητικό εμπορικό ισοζύγιο της τάξεως του -8% και -2% αντιστοίχως. [12]



Διάγραμμα 1.5: Βασικά στάδια του κύκλου ζωής των πλαστικών [15]

Έχουν γίνει διάφορες μελέτες για τη διερεύνηση της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος και τα οφέλη των διαφόρων μεθόδων διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων μέσω διαδικασιών όπως αυτή της ανακύκλωσης και της ανάκτησης ενέργειας.

Η υγειονομική ταφή για παράδειγμα, όχι μόνο καταλαμβάνει μεγάλες εκτάσεις γης, αλλά μπορεί επίσης να δημιουργήσει βιο-αερόλυμα, οσμές, οπτική διαταραχή και μπορεί να οδηγήσει στην απελευθέρωση επικίνδυνων χημικών ουσιών μέσω της διαφυγής των στραγγισμάτων από στους χώρους τους οποίους εναποτίθενται τα απορρίμματα. Με την υγειονομική ταφή των αποβλήτων συνεπάγεται συνήθως ανεπανόρθωτη απώλεια των πόρων και της έκτασης γης (οι χώροι υγειονομικής ταφής δε μπορούν κανονικά να χρησιμοποιηθούν μετά το κλείσιμο τους για κατασκευές λόγω κινδύνου για την υγεία), με αποτέλεσμα και

μεσοπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα να μη θεωρείται βιώσιμη λύση διαχείρισης των αποβλήτων.

Οι περιβαλλοντικές επιδόσεις της αποτέφρωσης των πλαστικών αποβλήτων εξαρτώνται από το εάν ανακτάται ή όχι ενέργεια, καθώς και από παράγοντες όπως η ποιότητα του καυσίμου και η ενεργειακή απόδοση των εγκαταστάσεων. Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις αυτής της μεθόδου, όπως και για τα περισσότερα στερεά απόβλητα ή καύσιμα, μπορεί να περιλαμβάνει μερικά αιωρούμενα σωματίδια και εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Μονάδες οι οποίες είναι σύμφωνες με την οδηγία για την αποτέφρωση των αποβλήτων (Waste Incineration Directive) δεν φαίνεται να έχουν σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ωστόσο, σε ορισμένες συνθήκες, η ανάκτηση ενέργειας από πλαστικά απόβλητα σε εγκαταστάσεις αποτέφρωσης Αστικών Στερεών Αποβλήτων -Α.Σ.Α. (MSW), μπορεί να οδηγήσει σε καθαρή αύξηση των εκπομπών CO₂, που οφείλονται στην υποκατεστημένη παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας. Θα υπάρχει επίσης περιβαλλοντική επιβάρυνση λόγω των απορριμμάτων της τέφρας και της σκωρίας. Το καθαρό κοινωνικό κόστος ή όφελος θα εξαρτηθεί φυσικά από τις εναλλακτικές λύσεις, όπως π.χ. το υφιστάμενο μείγμα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και ο κίνδυνος από την υπαίθρια καύση ή τις φωτιές στους χώρους υγειονομικής ταφής.

Η ανακύκλωση εξοικονομεί πόρους που έχουν ενσωματωθεί σε πλαστικά απορρίμματα, αλλά απαιτεί εισροές για να εκτελεσθεί η διαδικασία μετασχηματισμού, η οποία όμως μπορεί να οδηγήσει σε περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις. Το κόστος θα μπορούσε να είναι ένα ζήτημα, αν δηλαδή τα ανακυκλωμένα πλαστικά μπορούν να ανταγωνιστούν τα “παρθένα” πλαστικά που είναι κατασκευασμένα με ένα συγκριτικά χαμηλό κόστος. Οικονομικοί παράγοντες καίριας σημασίας είναι αυτοί του κόστους διαδικασίας παραγωγής (συλλογή, μεταφορά κ.λ.π.), του κόστους συμμόρφωσης με τους κανονισμούς και τις διοικητικές εργασίες (άδειες, τέλη, γραφειοκρατική εργασία, κλπ.), της τιμής αγοράς για ανακυκλωμένα πλαστικά σε σύγκριση με το “παρθένο” υλικό που αντικαταθιστά και της αστάθειας των τιμών ανακυκλωμένων πλαστικών, καθώς και της εκτίμησης του κόστους μεταφοράς. Επιπλέον, δεν είναι όλα τα πλαστικά προϊόντα εξίσου κατάλληλα για να ανακυκλωθούν.

Ranking of end-of-life options for plastic waste for human toxicity (kg 1.4-DB-eq)

Case	Recycling	Incineration with energy recovery	Landfill	Pyrolysis
1[PE]	+++	++	+	
1[PET]	+++	++	+	
2[MIX1]	+++	++	+	++
2[MIX2]	++	++	+	+++
2[MIX3]	+++	++	+	++
2[MIX4]	++	++	+	+++
3[PE]	+++	++	+	
3[PP]	+++	++	+	
3[PS]	++	+++	+	
3[PET]	+++	++	+	
3[PVC]	+++	++	+	

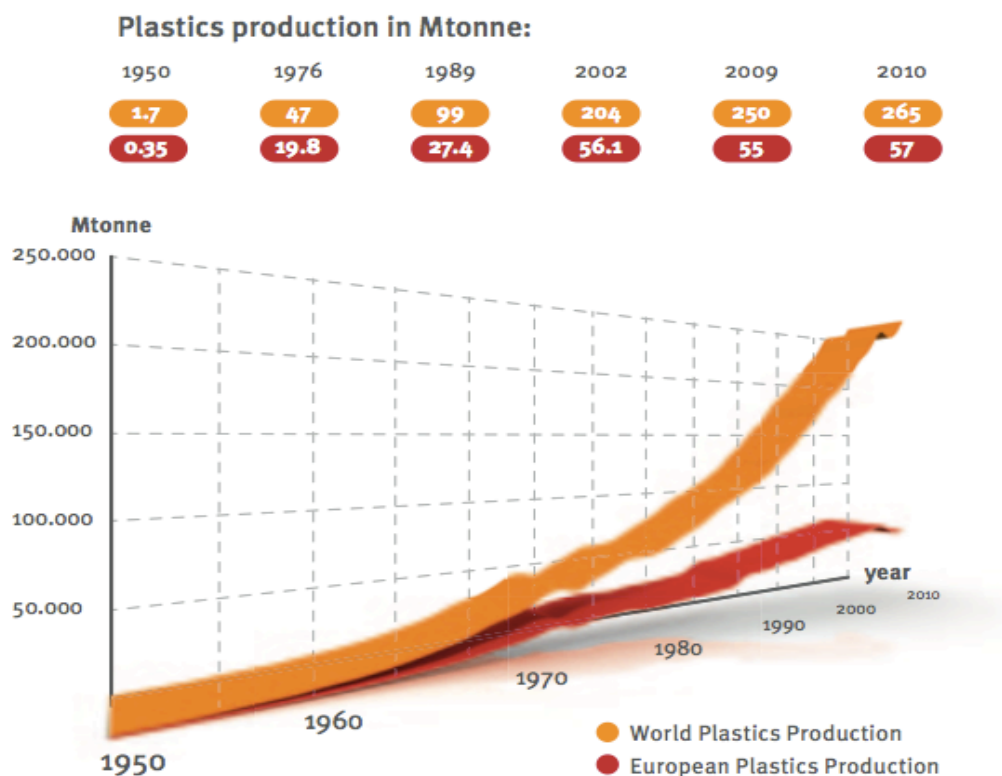
+++ best option
 ++ intermediary option
 + worst option
 option not assessed

Πίνακας 1.1: Αξιολόγηση των δυνατοτήτων κύκλου ζωής πλαστικών απορριμμάτων, με βάση την τοξικότητά τους.^[31]

2 ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

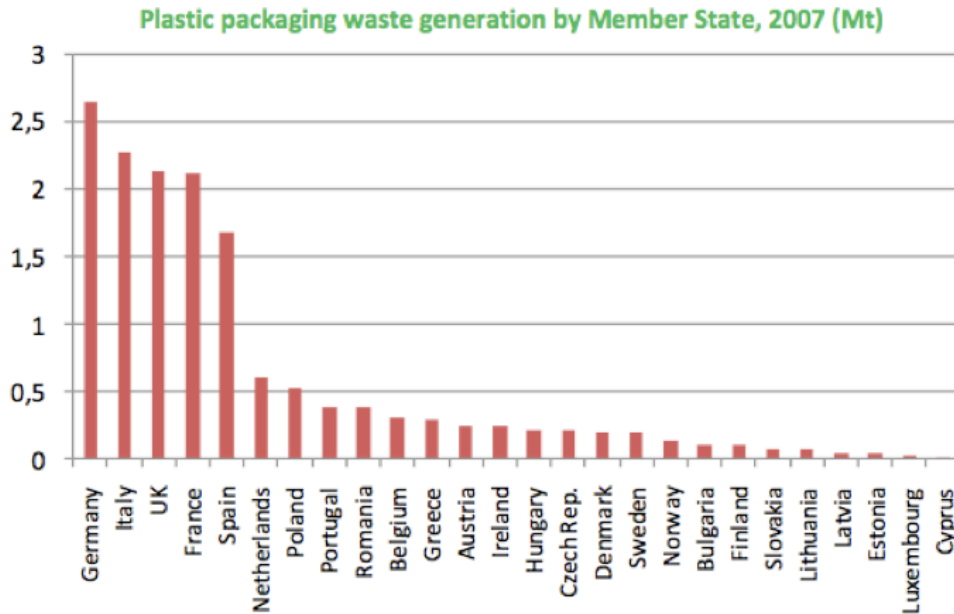
2.1 Γενικά στοιχεία για τα βιοδιασπώμενα πολυμερή

Με την παγκόσμια κατανάλωση πλαστικών πάνω από 200 εκατομμύρια τόνους και με μια ετήσια αύξηση της τάξεως του 5%, αντιλαμβανόμαστε την αυξανόμενη χρήση των πλαστικών σε διάφορους τομείς και πεδία εφαρμογών.^[15, 34]



Διάγραμμα 2.1: Παγκόσμια & ευρωπαϊκή παραγωγή πλαστικών. ^[34]

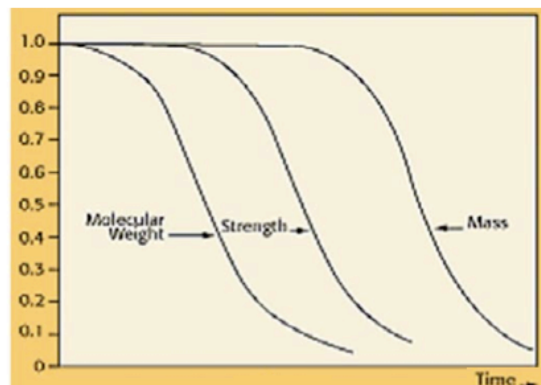
Στην Ε.Ε. των 27 μαζί με τη Νορβηγία και την Ελβετία το 2008 η συνολική παραγωγή πλαστικών αποβλήτων, μετά τον καταναλωτή, ήταν 24.9 εκατομμύρια τόνους. Η συσκευασία έχει μερίδιο 63% του συνόλου με 15,6 εκ. τόνους και τα Αστικά Στερεά Απόβλητα (Municipal Solid Waste-MSW), τα οποία δημιουργούνται στο 70% από πλαστικά είδη συσκευασίας και ειδών οικιακής χρήσης, αποτελούσαν το 40 με 50% του συνόλου των πλαστικών αποβλήτων της Ε.Ε., τα οποία ήταν αναμειγμένα με διάφορα άλλα υλικά (οργανικά υλικά, μέταλλα, χαρτί κτλ). Για τη δεκαετία του 1990 τα HDPE, LDPE, PP αποτελούν το 60% των πλαστικών αστικών στερεών αποβλήτων και τα PET, PS περίπου το 10%. Το 2007 η Γερμανία αποτέλεσε τη μεγαλύτερη πηγή πλαστικών αποβλήτων από τη συσκευασία παράγοντας 2.6 εκ. τόνους, με δεύτερη την Ιταλία με 2.3 εκ. τόνους. Στο διάγραμμα 2.1 αποτυπώνονται αναλυτικά, τα πλαστικά απόβλητα συσκευασίας κάθε χώρας της ΕΕ. Όλα αυτά τα στοιχεία μας φανερώνουν το πρόβλημα της διαχείρισης των πολυμερικών αποβλήτων, που προκύπτει από την εκτεταμένη χρήση τους.^[12]



Διάγραμμα 2.2: Πλαστικά απόβλητα από τη συσκευασία σε εκ. τόνους, ΕΕ, 2007. ^[35]

Οι ιδιότητες της αντοχής, της σταθερότητας και της ανθεκτικότητας έκαναν τα πολυμερή ιδανικά για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Όμως οι ίδιες ιδιότητες οδήγησαν σε προβλήματα από τη διάθεση των αποβλήτων των πλαστικών και τη συσσώρευση τους στο περιβάλλον, όπως προκύπτει για τα παραδοσιακά πλαστικά παράγωγα του πετρελαίου, τα οποία είναι μη διασπώμενα λόγω της αντοχής τους στη μικροβιακή αποικοδόμηση.^[20]

Ειδικότερα για εφαρμογές όπως η συσκευασία, που αποτελεί σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχείο κύριο “τροφοδότη” των πολυμερικών αποβλήτων, δεν χρειάζονται υλικά με μεγάλη διάρκεια ζωής. Άλλωστε είναι ευρέως αποδεκτό ότι η χρήση μακράς διάρκειας πολυμερών για μικρής διάρκειας εφαρμογές δεν είναι το καλλίτερο δυνατό. Σε συνδυασμό με τα παραπάνω, η “ακριβή” ανακύκλωση, η δύσκολη “καθαρή” αποτέφρωση και η αύξηση της τιμής του πετρελαίου τόνωσαν το ενδιαφέρον για τα βιοδιασπώμενα πολυμερή και ειδικότερα για τα βιοδιασπώμενα βιοπολυμερή, τα οποία θεωρούνται ότι θα μειώσουν τη παραγωγή των συνθετικών πλαστικών με αποτέλεσμα ένα θετικό περιβαλλοντικό και οικονομικό αντίκτυπο.^[13]



Διάγραμμα 2.3: Διάγραμμα μοριακού βάρους, αντοχής, μάζας ως συνάρτηση του χρόνου. ^[10]

Το 1930 δημιουργήθηκαν τα πρώτα βιοδιασπώμενα πολυμερή, με τις ιδιότητες τους όμως (διάγραμμα 2.2), να μην αποτελούν τότε κίνητρο για τη περαιτέρω ανάπτυξή τους. Η μείωση του μοριακού βάρους, της αντοχής και της μάζας με τη πάροδο του χρόνου ήταν ιδιότητες αντίθετες με τις ζητούμενες της εποχής.^{110]}

Το 1970, με αφορμή τη πετρελαϊκή κρίση, άρχισε το ενδιαφέρον για βιοδιασπώμενα πλαστικά. Δημιουργήθηκαν νέα πλαστικά με τη προσθήκη κόκκων αμύλου στο πολυαιθυλένιο (PE), τη παραγωγή ζελατοποιημένου αμύλου, πολυκαπρολακτόνης (PCL) και τη χρησιμοποίησή τους όμως, χωρίς να ελεγχθεί η πραγματική βιοαποικοδομησιμότητά τους έως το 1985. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της εποχής, είναι το σκάνδαλο με τις εταιρίες ADM και Mobil στις Η.Π.Α., οι οποίες προέβλεψαν ως “βιοδιασπώμενες” πλαστικές σακούλες σκουπιδιών, οι οποίες όμως περιείχαν και πολυαιθυλένιο (PE) που δεν διασπώνται. Σαν αποτέλεσμα ήταν η επιβολή προστίμου στις εταιρίες, ύψους ενός εκατομμυρίου δολαρίων και η απαγόρευση του όρου «βιοδιασπώμενο πλαστικό» σε πλαστικά που περιείχαν πολυαιθυλένιο και άμυλο ή και κυτταρίνη αφού μόνο τα δύο τελευταία βιοδιασπώνται. Αυτό βέβαια έπληξε την αξιοπιστία των νέων αυτών υλικών και δε βοήθησε στην τότε εξάπλωση της χρήσης τους, δίνοντας προβάδισμα στα κλασικά πλαστικά. Εξαιρέση στα παραπάνω αποτέλεσε η χρήση βιοδιασπώμενων ραμμάτων στην ιατρική, όπου ξεκίνησαν με υλικά προερχόμενα από έντερα ζώων (catguts) και εξελίχθηκε με τη χρήση φυσικών βιοδιασπώμενων πολυμερών όπως το πολυγαλακτικό οξύ (PolyLacticAcid-PLA) και το πολυγλυκολικό οξύ (PolyGlycolicAcid-PGA), τα οποία έφτασαν να χρησιμοποιούνται σε ποσοστό πάνω από 90%. Το 1985 η Αμερικανική Εταιρία Δοκιμών Υλικών (American Society of Testing Materials-ASTM) καθόρισε πρώτη φορά πρότυπα και πειραματικές μεθόδους για το προσδιορισμό και χαρακτηρισμό των βιοδιασπώμενων πλαστικών. Για παράδειγμα η πειραματική μέθοδος ASTM D5338, η οποία προσδιορίζει το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) που εκπέμπεται από βιοδιασπώμενα πλαστικά σε προσομοίωση χώρου λιπασματοποίησης, αποτέλεσε τη βάση για αντίστοιχες μεθόδους στην Ευρώπη (EN 13432) και την Ιαπωνία. Από την δεκαετία του 1980 και ειδικότερα τη δεκαετία του 1990, παρατηρείται επιστροφή των βιο-πολυμερών (bio-based polymers) σε ορισμένους τομείς και εφαρμογές.

Στο χρονικό διάστημα από τον Οκτώβριο του 1990 έως τον Ιούνιο του 1992 όμως, υπήρξε πάλι πρόβλημα με τον ορισμό του όρου «βιοδιασπώμενο», γεγονός το οποίο κατέληξε σε δίκες λόγω παραπλανητικής και ψευδής περιβαλλοντικής διαφήμισης (Narayan 1999). Έτσι έγινε φανερό στην Αμερικανική Εταιρία Δοκιμών Υλικών (ASTM) και στο Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (International Standards Organization-ISO) ότι κοινές μέθοδοι δοκιμών και κοινά πρότυπα και πρωτόκολλα για τα βιοδιασπώμενα πλαστικά ήταν αναγκαία.^{121]} Το 2000 το Αμερικανικό Συμβούλιο Κομποστοποίησης (US Composting Council) και το Ινστιτούτο Βιοδιασπώμενων Προϊόντων (Biodegradable Products Institute) ανακοίνωσε ένα πρόγραμμα πιστοποίησης βασισμένο στην ASTM πιστοποίηση D6400-99 για υλικά που είναι κατάλληλα για εφαρμογές κομποστοποίησης.^{14]}

Τα υλικά λοιπόν πρέπει να πληρούν συγκεκριμένα κριτήρια τα οποία έχουν οριστεί από την ASTM και τον ISO προκειμένου να χαρακτηρισθούν ως βιοδιασπώμενα. Γενικότερα υπάρχουν συγκεκριμένα συστατικά που απαιτούνται για την πραγματοποίηση της βιοδιάσπασης. Το πιο σημαντικό για την μικροβιακή προσβολή των πολυμερών, η οποία εξαρτάται και από τη δομή τους, είναι η ύπαρξη των δραστικών αυτών μικροοργανισμών (μύκητες, βακτήρια, ακτινομύκητες κτλ) στους χώρους διάθεσής τους, καθώς και την παρουσία οξυγόνου, υγρασίας και

θρεπτικών οργανικών συστατικών. Η κατάλληλη θερμοκρασία καθορίζεται από το είδος του μικροοργανισμού, η οποία είναι συνήθως από 20 έως 60 βαθμούς Κελσίου και το κατάλληλο pH του εδάφους είναι ουδέτερο ή ελαφρώς όξινο, 5 έως 8.^[21]

2.2 Βιοδιάσπαση Πολυμερών

- *Βιοδιάσπαση* ή βιοαποικοδόμηση (biodegradation) είναι μια φυσική διαδικασία κατά την οποία οργανικά χημικά από το περιβάλλον μετατρέπονται σε απλούστερες ενώσεις, ορυκτοποιούνται (mineralized) και αναδιανέμονται μέσω στοιχειακών κύκλων (elemental cycles), όπως αυτοί του άνθρακα, του αζώτου και του θείου. Η βιοδιάσπαση μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο εντός της βιόσφαιρας, καθώς οι μικροοργανισμοί διαδραματίζουν κεντρικό ρόλο στη διαδικασία αυτή.^[11]
- *Βιοδιασπώμενο πλαστικό* είναι ένα διασπώμενο πλαστικό στο οποίο η διάσπαση είναι αποτέλεσμα από τη δράση των φυσικά απαντώμενων μικροοργανισμών, όπως βακτήρια, μύκητες και φύκια-άλγες (algae) (ASTM D 6400-99).
- *Κομποστοποιημένο πλαστικό* είναι ένα πλαστικό το οποίο υφίστανται διάσπαση μέσω βιολογικών διεργασιών και κατά τη διάρκεια κομποστοποίησης παράγει διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανες ενώσεις και βιομάζα, σε ένα σύμφωνο ρυθμό με άλλα κομποστοποιημένα υλικά, μη αφήνοντας ορατά, διακριτά ή τοξικά κατάλοιπα (ASTM D 6400-99).
- *Διασπώμενο* ή *αποικοδομήσιμο* (degradable) - Ένα υλικό ονομάζεται διασπώμενο σε σχέση με συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, εάν υφίσταται μία αποικοδόμηση σε ένα συγκεκριμένο βαθμό εντός ενός δεδομένου χρόνου που μετράται από συγκεκριμένες πρότυπες μεθόδους δοκιμής.
- *Διάσπαση* ή *αποικοδόμηση* (degradation) - Είναι μία μη αναστρέψιμη διαδικασία που οδηγεί σε σημαντική μεταβολή της δομής ενός υλικού, τυπικώς χαρακτηρίζεται από την απώλεια των ιδιοτήτων (ακεραιότητα, μοριακό βάρος, δομή ή μηχανική αντοχή) και του κατακερματισμού. Η διάσπαση επηρεάζεται από περιβαλλοντικές συνθήκες και προχωρεί πάνω από ένα χρονικό διάστημα που περιλαμβάνει ένα ή περισσότερα βήματα.
- *Αποσύνθεση* (disintegration) - η κατακερματισμός του υλικού συσκευασίας σε πολύ μικρά θραύσματα, που προκαλούνται από μηχανισμούς αποικοδόμησης.^[14]

Η βιοδιάσπαση των πολυμερών, όπως αναφέρεται παραπάνω, γίνεται λόγω της δράσης διάφορων μικροοργανισμών και ενζύμων. Υπάρχουν πολλές περιπτώσεις όμως, που διεργασίες όπως η υδρόλυση, η υπεροξειδωση, η φωτοδιάσπαση ή συνδυασμός αυτών, έστω και σε αβιοτικό αρχικά στάδιο, αποτελούν μεθόδους βιοδιάσπασης των πολυμερών (εικόνα 2.1).

τους μικροοργανισμούς. Οι πολυεστέρες και οι πολυαμίδες υδρολύονται πολύ εύκολα. Το πολυγλυκολλικό οξύ (PGA ή DEXON στο εμπόριο), το πολυγαλακτικό οξύ (PLA ή ECO-PLA στο εμπόριο) και τα συμπολυμερή τους (VICRYL) είναι πολυμερή που βιοδιασπώνται με υδρόλυση.

Οι παράγοντες που απαιτούνται για την υδρόλυση είναι κατ' αρχάς καταλύτες όπως οξέα, βάσεις και κατιόντα που παρέχονται από το φυσικό περιβάλλον. Ωστόσο η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και το pH του είναι δύο ακόμα παράγοντες. Τέλος η δομή του στερεού, η σύνθεση του πολυμερούς, το είδος των χημικών δεσμών του, καθώς και το αν είναι υδρόφοβο ή υδρόφιλο είναι σημαντικά.^[40]

Ο συνδυασμός λοιπόν διαφορετικών φυσικών μηχανισμών προκαλεί τη βιοδιάσπαση των πολυμερών και των πλαστικών. Η διαδικασία της δράσης των μικροοργανισμών, είτε μέσω ενζύμων τους, είτε μέσω υπεροξειδίων, οδηγεί στη μικροβιολογική προσβολή των πολυμερών και γίνεται συνήθως σε δύο στάδια: Πρώτο τον κατακερματισμό των ανθρακικών αλυσίδων των πολυμερών (αποπολυμερισμός) και δεύτερο την ορυκτοποίηση (ανοργανοποίηση) τους σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό, μεθάνιο, βιομάζα και άλλα ανόργανα συστατικά (εικόνες 2.4, 2.5).



Εικόνα 2.4: Πρώτο στάδιο βιοδιάσπασης.

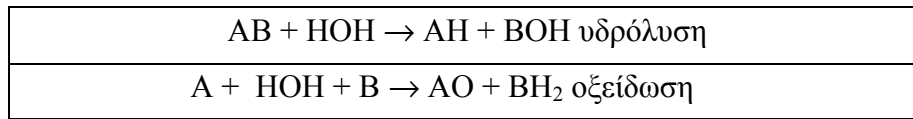
Ανάλογα με τον τύπο της βιοδιάσπασης, το πρώτο στάδιο της διαδικασίας αυτής, μπορεί να ξεκινήσει λόγω παρουσίας θερμότητας, υγρασίας, μικροβιακών ενζύμων, ή άλλων περιβαλλοντικών παραγόντων.



Εικόνα 2.5: Δεύτερο στάδιο βιοδιάσπασης.

Στο δεύτερο στάδιο η υποβαθμισμένη ανθρακική αλυσίδα διαπερνά τα κυτταρικά τοιχώματα των βακτηρίων ή των μικροβίων και χρησιμοποιούνται ως πηγή ενέργειας.

Οι οξειδάσες κυρίως, είναι ένζυμα που είναι υπεύθυνα για την ενζυμική οξείδωση ενώ οι υδρολάσες μαζί με εστεράσες, πρωτεάσες και αμινοξέα είναι τα ένζυμα που προκαλούν μεγαλύτερη υδρόλυση και τελικώς τη διάσπαση των μορίων.^[22, 41]

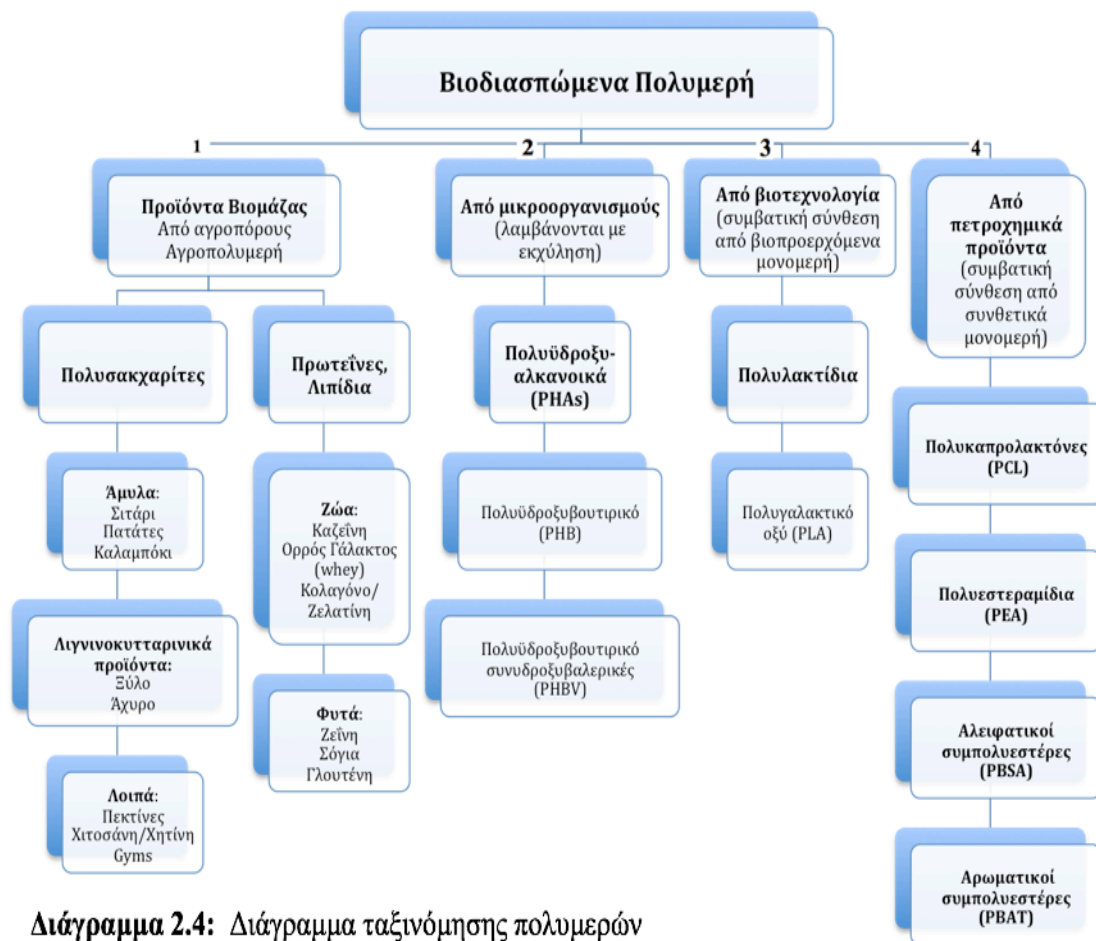


Εικόνα 2.6: Εξισώσεις αντιδράσεων υδρόλυσης και οξείδωσης

2.3 Ταξινόμηση Βιοδιασπώμενων Πολυμερών και Βιοπλαστικών

2.3.1 Βιοδιασπώμενα

Όπως στα συμβατικά πολυμερή, αντίστοιχα και στα βιοδιασπώμενα η ταξινόμηση ποικίλει ανάλογα με το τι εξετάζεται κάθε φορά. Ανάλογα με την εξέλιξη της διαδικασίας σύνθεσης, διαφορετικές ταξινομήσεις διαφορετικών βιοδιασπώμενων πολυμερών έχουν προταθεί. Στο παρακάτω σχήμα μόνο σε τρεις από τις τέσσερις κατηγορίες λαμβάνονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.



Διάγραμμα 2.4: Διάγραμμα ταξινόμησης πολυμερών

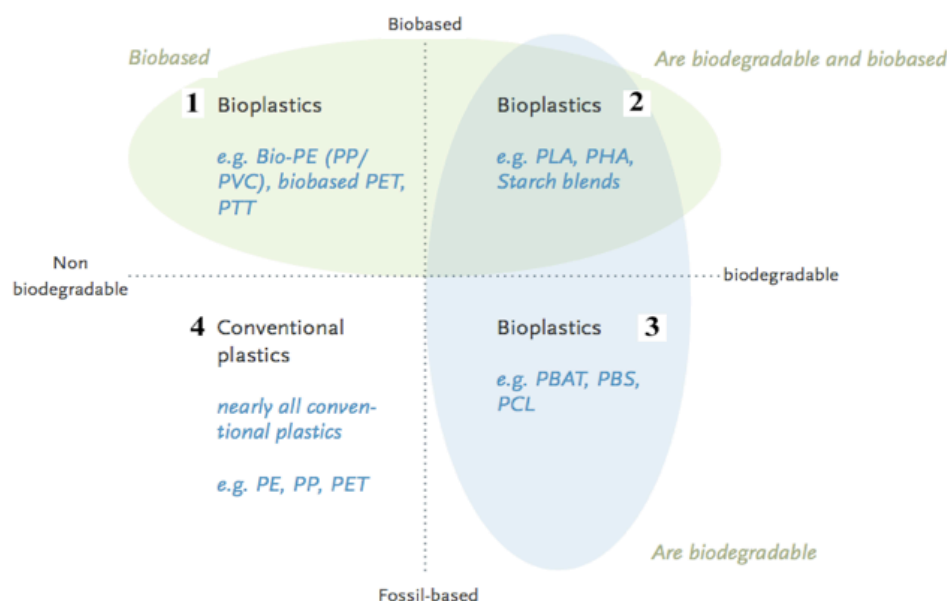
1. Πολυμερή βιομάζας, όπως τα αγροπολυμερή που λαμβάνονται από αγροπόρους (άμυλο, κυτταρίνη).
2. Πολυμερή που λαμβάνονται με μικροβιακή παραγωγή, όπως πολυυδροξυαλκανοϊκά (PHAs).
3. Πολυμερή που έχουν συμβατικά και χημικά συντεθεί και των οποίων τα μονομερή προέρχονται από αγροπόρους, όπως το πολυγαλακτικό οξύ (PLA).
4. Πολυμερή των οποίων τα μονομερή και και τα πολυμερή λαμβάνονται συμβατικά με χημική σύνθεση.^[24]

Μπορούμε επίσης να ταξινομήσουμε τα παραπάνω πολυμερή σε δύο κύριες ομάδες (Averous 2004). Η μία ομάδα είναι τα αγροπολυμερή, που λαμβάνονται με διεργασίες κατακερματισμού της βιομάζας (πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες). Η δεύτερη περιλαμβάνει τους βιο-πολυεστέρες ή αλλιώς βιοδιασπώμενους πολυεστέρες, που λαμβάνονται είτε με σύνθεση από βιοπροερχόμενα μονομερή (πολυγαλακτικό οξύ - PLA), είτε με εκχύλιση από μικροοργανισμούς (πολυ-υδροξυαλκανοϊκά - PHAs), είτε με σύνθεση από συνθετικά μονομερή (πολυκαπρολακτόνες – PCL, αρωματικούς και αλειφατικούς συμπολυεστέρες PBAT, PBSA).^[23]

2.3.2 Βιοπλαστικά

Σύμφωνα με την European Bioplastics, ένα πλαστικό υλικό ορίζεται ως «βιοπλαστικό» είτε εάν είναι βιοπροερχόμενο ή βιοδιασπάσιμο ή διαθέτει και τις δύο ιδιότητες. Ο όρος βιοπροερχόμενο σημαίνει ότι το υλικό ή προϊόν αυτού είναι (μερικώς) προερχόμενο από βιομάζα (φυτά). Η βιομάζα που χρησιμοποιείται από τα βιοπλαστικά προέρχεται από καλαμπόκι, σακχαροκάλαμο και κυτταρίνη.^[13]

Τα βιοπολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν με δύο τρόπους (Shen et al 2009). Ανάλογα με την ανανεωσιμότητά τους (πλήρως ή μερικώς βιο-προερχόμενα ή πετρελαιο-προερχόμενα) και την βιοδιασπασιμότητά τους (πλήρως, μερικώς ή καθόλου βιοδιασπώμενα).^[23]



Εικόνα 2.7: Ταξινόμηση πλαστικών σε τέσσερις ομάδες, με κριτήριο αν είναι βιοπροερχόμενα, αν είναι βιοδιασπάσιμα, αν είναι και τα δύο ή τίποτα από τα δύο.

Τα βιοπλαστικά μπορούν να διαιρεθούν στην ουσία σε τρεις κύριες ομάδες.

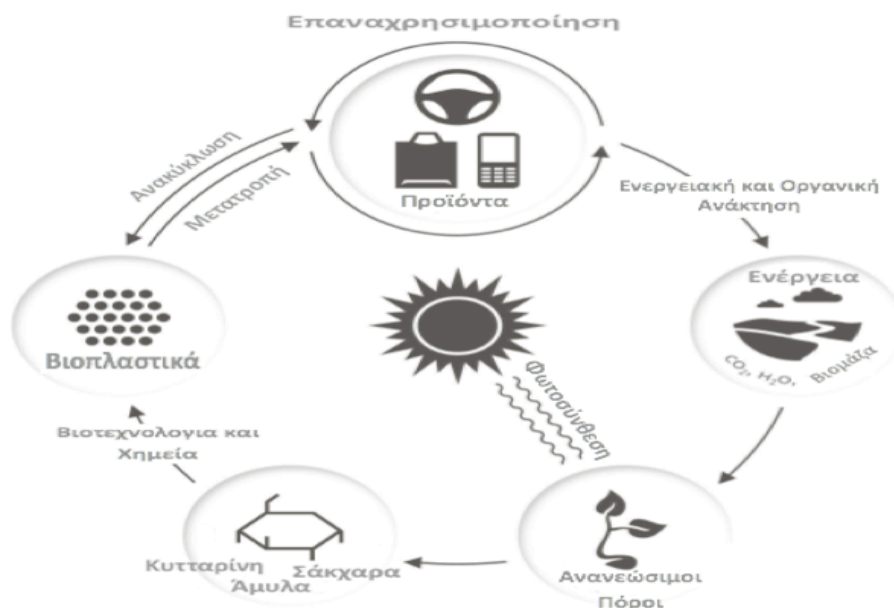
1. *Βιο-προερχόμενα(πλήρως ή μερικώς) και μη βιοδιασπώμενα πλαστικά* όπως είναι τα βιο-προερχόμενα PE, PP, PET, τα λεγόμενα "drop-ins" και τα πολυμερή υψηλών αποδόσεων όπως το PTT ή το TPC-ET.
2. *Βιο-προερχόμενα και βιοδιασπώμενα πλαστικά*, όπως το PLA, τα PHAs και το PBS.
3. *Πλαστικά προερχόμενα από ορυκτές πρώτες ύλες και βιοδιασπώμενα*, όπως το PBAT.

Για τις βιο-προερχόμενες και μη βιοδιασπάσιμες πολυολεθίνες και PET (λύσεις drop-in) καθοριστικά παραδείγματα είναι το bio-PE που παράγεται ήδη σε μεγάλη κλίμακα (200 χιλιάδες τόνους από τη Braskem στη Βραζιλία) και είναι με βάση τη βιοαιθανόλη και ο μερικώς βιο-προερχόμενος πολυεστέρας PET που χρησιμοποιείται σε τεχνικές εφαρμογές και στη συσκευασία (κυρίως μπουκάλιων αναψυκτικών για την Coca-Cola). Το bio-PP και το Bio-PVC θα ακολουθήσουν σύντομα. Στα βιο-προερχόμενα και μη βιοδιασπώσιμα τεχνικά/υψηλών αποδόσεων πολυμερή περιλαμβάνονται ειδικά πολυμερή, όπως βιο-προερχόμενα πολυαμιδία-PA, πολυεστέρες-PTT, PBT, πολυουρεθάνες-PUR και πολυεποξειδία, τα οποία χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία και σαν υφαντικές ίνες.

Τα βιο-προερχόμενα και βιοδιασπώσιμα πολυμερή περιλαμβάνουν μείγματα αμύλου κατασκευασμένα από θερμοπλαστικώς τροποποιημένο άμυλο και άλλα βιοδιασπώσιμα πολυμερή, καθώς και πολυεστέρες όπως το πολυγαλακτικό οξύ-PLA ή τα πολυ-υδροξυαλκανοϊκά-PHAs. Αντίθετα με το PLA και τα PHAs, τα υλικά κυτταρίνης είναι διαθέσιμα σε βιομηχανική κλίμακα μόνο τα τελευταία χρόνια και χρησιμοποιούνται για μικρής διάρκειας προϊόντα, όπως τη συσκευασία. Τέλος, νέα καινοτόμα πλαστικά έχουν παραχθεί από τα βιο-προερχόμενα μονομερή ηλεκτρικού οξέως, βουτανοδιόλης, προπανοδιόλης ή παράγωγα λιπαρών οξέων.

Τα βιοδιασπώμενα και προερχόμενα από ορυκτές πρώτες ύλες (πετρέλαιο, αέριο κλπ) χρησιμοποιούνται συνήθως σε συνδυασμό με άλλα βιοπλαστικά ή με άμυλο, λόγω ότι βελτιώνουν την απόδοσή τους σε ειδικές εφαρμογές, καθυστερώντας τη βιοδιάσπασή τους και βελτιώνοντας τις μηχανικές ιδιότητές τους. Τα υλικά αυτά εξακολουθούν να παράγονται με πετροχημικές διεργασίες, αλλά μερικώς βιο-προερχόμενες εκδοχές αυτών αναμένονται στο κοντινό μέλλον.

Τα βιοπλαστικά και κυρίως τα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα μοντέλο κύκλου ζωής, όπου θα ξεκινούν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, φυτικές ή ζωικές και θα μετατρέπονται σε προϊόντα. Μετά το τέλος της χρήσης των προϊόντων και την εξάντληση των δυνατοτήτων επαναχρησιμοποίησης τους είτε ανακυκλώνονται, είτε απορρίπτονται σε χώρους κομποστοποίησης όπου μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα επιτυγχάνοντας ενεργειακή και οργανική ανάκτηση. Μετά από αυτό το στάδιο τα συστατικά που προκύπτουν, μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης, συντελούν στη δημιουργία νέων φυτών και κατ'επέκταση νέων ζώων. Έτσι ολοκληρώνεται ο κύκλος ζωής των βιοπλαστικών και συνεχίζει από την αρχή δίνοντας μας τη δυνατότητα για μία σημαντική βιώσιμη ανάπτυξη. Στην εικόνα (2.8) περιγράφεται σχηματικά αυτό το μοντέλο του κύκλου ζωής των βιοπλαστικών.



Εικόνα 2.8: Μοντέλο κύκλου ζωής βιοπλαστικών

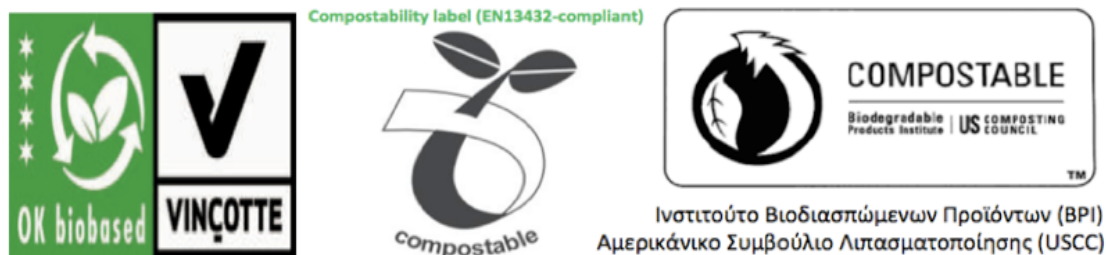
Για να επιτευχθεί αυτό, απαιτείται χρόνος και επιτυχημένη εισαγωγή στην αγορά. Η Ευρωπαϊκή Πρωτοβουλία Αγοράς Πρωτοπόρων για βιο-προερχόμενα Προϊόντα (European Lead Market Initiative for Biobased Products) αναγνωρίζει τα βιοπλαστικά ως ένα πολύτιμο δομικό λίθο για την δημιουργία μιας μελλοντικής βιο-οικονομίας. Οι ευρωπαϊκοί νόμοι και η νομοθεσία θα πρέπει να προωθεί τα βιοπλαστικά και να επιτρέπει όλες τις δυνατότητες ανάκτησης και ανακύκλωσης. Ο καταναλωτής, το περιβάλλον και η βιομηχανία των αποβλήτων, θα επωφεληθούν σημαντικά από τα νέα αυτά δεδομένα.^[13]

2.4 Πρότυπα, πιστοποίηση και σήματα

2.4.1 Βιοδιασπώμενα - Κομποστοποιήσιμα

Είναι παραπλανητικό να χαρακτηρίζεται ένα προϊόν ως βιοδιασπώμενο χωρίς να προβάλλεται κανένα πρότυπο προδιαγραφών. Εάν ένα υλικό ή προϊόν διαφημίζεται ότι είναι βιοδιασπώμενο, περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με το χρονοδιάγραμμα, το επίπεδο της βιοδιάσπασης και τις περιβάλλουσες συνθήκες πρέπει να προστεθούν. Ο Οργανισμός Ευρωπαϊκών Βιο-πλαστικών (European Bioplastics) συνιστά να επικεντρωνόμαστε σε πιο συγκεκριμένους ισχυρισμούς της κομποστοποίησης και να υποστηρίζεται με αντίστοιχα πρότυπα (ISO 17088, EN 13432/14995 ή ASTM 6400 ή 6868), με πιστοποίηση και με τη σήμανση (ετικέτα δενδρύλλιου από Vinçotte ή DIN CERTCO, OK ετικέτα κόμποστ από Vinçotte).

Εάν ένα προϊόν έχει οριστεί ως κομποστοποιήσιμο, ο ισχυρισμός δεν είναι μόνο αδιαμφισβήτητος, αλλά υπάρχει το μεγάλο πλεονέκτημα ότι διαφοροποιείται από τα προϊόντα που διατίθενται στην αγορά ως «οξο-βιοδιασπώμενο» ή παρόμοιων ισχυρισμών. Τα προϊόντα που διατίθενται στην αγορά ως οξο-βιοδιασπώμενα δεν πληρούν τις απαιτήσεις του EN 13432 σχετικά με τη βιομηχανική κομποστοποίησης και ως εκ τούτου δεν επιτρέπεται να φέρουν το σήμα με το δενδρύλλιο.



Εικόνα 2.9: Σήματα κομποστοποιήσιμων προϊόντων. [36, 37]

2.4.2 Βιο-προερχόμενα

Τα προϊόντα πλαστικών που είναι βιο-προερχόμενα μπορούν να αναφέρουν είτε την βιο-προερχόμενη περιεκτικότητα σε άνθρακα, είτε την βιο-προερχόμενη περιεκτικότητα μάζας των προϊόντων τους. Επειδή αυτές οι μονάδες μέτρησης διαφέρουν, το ποσοστό της τυπικής αριθμητικής τιμής θα διαφέρει και αυτό, πράγμα το οποίο πρέπει να συμπεριληφθεί σε τυχόν συγκρίσεις. Η 14C-μέθοδος είναι μια σαφώς καθορισμένη μέθοδος για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του βιο-προερχόμενου άνθρακα στα υλικά και στα προϊόντα (ευρωπαϊκό πρότυπο: CEN/TS 16137, που αντιστοιχεί στο αμερικάνικο πρότυπο: ASTM 6866). Διάφορα συστήματα πιστοποίησης και σήματα βασίζονται στο ευρωπαϊκά και αμερικάνικα πρότυπα, όπως το βελγικό σύστημα πιστοποίησης « Vinçotte » ή το γερμανικό DIN CERTCO. Παρόμοια με τη 14C-μέθοδος, είναι και η μέθοδος που προσδιορίζει τη βιο-προερχόμενη περιεκτικότητα μάζας των υλικών. Σε αυτή τη μέθοδο μετρώνται άλλα χημικά στοιχεία, εκτός του βιο-προερχόμενου άνθρακα, όπως το οξυγόνο, το άζωτο και το υδρογόνο. [36, 37, 18]

Organisation	DIN-Certco/ IBAW	AIB Vinçotte	BPI/ USCC	Jätelaito- syhdistys	BPS
Location	Germany	Belgium	USA	Finland	Japan
Logo					
Standard	DIN V 54900 EN 13432 ASTM D6400	EN 13432	ASTM D6400	EN 13432	GreenPLA certification scheme

Πίνακας 2.1: Πίνακας σημάτων κομποστοποιήσιμων προϊόντων, διάφορων προτύπων και οργανισμών .

2.5 Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών και βιοπολυμερών

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε τρεις βασικούς τομείς: στην ιατρική, σε γεωργικές εφαρμογές και σε προϊόντα συσκευασίας. Η εντατική έρευνα στους τομείς αυτούς έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη εμπορικών προϊόντων. Λόγω της υψηλής εξειδίκευσης τους και της υψηλότερης απόδοσής τους οι ιατρικές εφαρμογές έχουν αναπτυχθεί πολύ περισσότερο από τις υπόλοιπες.

2.5.1 Ιατρικές εφαρμογές

- Χειρουργικά ράμματα (Surgical Sutures)
- Συσκευές στερέωσης Οστών (Bone - Fixation Devices)
- Αγγειακά Μοσχεύματα (Vascular Grafts)
- Πρόληψη προσκόλλησης επιδέσμων (Adhesion Prevention)
- Τεχνητό δέρμα (Artificial Skin)
- Συστήματα Χορήγησης Φαρμάκων (Drug Delivery Systems)



Εικόνα 2.10: Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών στην ιατρική

2.5.2 Γεωργικές εφαρμογές

- Γεωργικά επιστρώματα προστασίας και ανάπτυξης (Agricultural Mulches)
- Ελεγχόμενη απελευθέρωση γεωργικών χημικών προϊόντων (CR-Controlled Release of Agricultural Chemicals)
- Γεωργικά δοχεία φύτευσης (Agricultural planting containers)

2.5.3 Εφαρμογές συσκευασίας

- Υλικά Συσκευασίας με βάση το άμυλο (Starch - Based Packaging Materials)
- Υλικά Συσκευασίας με βάση το PLA (PLA - Based Packaging Materials)
- Υλικά Συσκευασίας με βάση την κυτταρίνη (Cellulose - Based Packaging Materials)
- Υλικά Συσκευασίας με βάση την πουλουλάνη (Pullulan - Based Packaging Materials)^[25]



Ingeo™ compostable bottles (with permission of Belu Water). NatureFlex film for vegetable wrapping (with permission of Innovia Films)

Εικόνα 2.11: Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών στην συσκευασία

2.5.4 Διάφορες Εφαρμογές

- Εφαρμογές σε απορρυπαντικά φιλικά προς το περιβάλλον (Detergent applications)
- Αυτοκινητοβιομηχανία (Automotive). Στο τομέα των ελαστικών και των πλαστικών μερών του αυτοκινήτου.^[26, 27]



BioTRED technology
sold by Goodyear

Vehicles Containing Bio-based Plastics	
MODEL	PART
Prius	Seat cushions Scuff plate Cowl side trim
Corolla	Seat cushions
Matrix	Seat cushions
RAV4	Seat cushions
Lexus RX 350	Seat cushions
Lexus HS 250h	Luggage trim upholstery Cowl side trim Door scuff plate Tool box area Floor finish plate Seat cushions Package tray

PP/PLA-based: natural fiber-based materials in North American vehicles.

Εικόνα 2.12: Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών στην αυτοκινητοβιομηχανία

- Ηλεκτρονικές εφαρμογές (Electronics). Πλαίσια Η/Υ, οπτικούς δίσκους (CDs), πλαίσια DVD player.^[28]



Biodegradable CD-Rom
(Picture Credit: Sanyo Mavic Media)



PLA/Kenaf Biodegradable SD Dummy Card
(Picture Credit: NEC Corporation)



Biobased PB Computer Case
(Picture Credit: Fujitsu Laboratories)



DVD Player Front Panel of Biodegradable PLA
(Picture Credit: Sony Corp)

Εικόνα 2.13: Ηλεκτρονικές εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών.

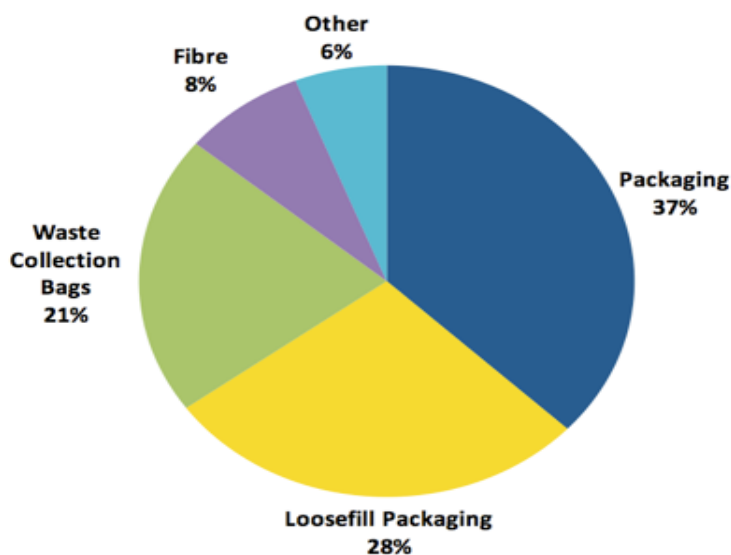
- Αθλητισμός και αναψυχή (Sports and leisure)



Εικόνα 2.14: Εφαρμογές βιοδιασπώμενων πολυμερών στον αθλητισμό.

- Βιοτεχνολογικές εφαρμογές (Biotechnological applications). Η χιτίνη δρα ως απορροφητικό για τα βαρέα και ραδιενεργά μέταλλα, το οποίο χρησιμοποιείται στην επεξεργασία λυμάτων.
- Προϊόντα καθημερινής χρήσης όπως χτένες, στυλό και mouse pads.

Η κυριότερη χρήση των βιοπλαστικών στην Ευρώπη, γίνεται κυρίως στον τομέα της συσκευασίας. Στο ακόλουθο διάγραμμα (2.5) φαίνεται η κατανομή των βιοπλαστικών στην ΕΕ, το 2008, ανά τομέα εφαρμογής.



Διάγραμμα 2.5: Βιοπλαστικά στην ΕΕ ανά χρήση, 2008

Στους παρακάτω πίνακες 2.2 και 2.3 παρουσιάζονται οι κύριοι κατασκευαστές βιο-πολυμερών και το τύπο του βιο-πλαστικού που χρησιμοποιείται σε κάθε εφαρμογή καθώς και η πρώτη ύλη από την οποία προέρχεται. (table 11,12).^[12]

Type of bioplastic	Primary feedstock	End use
Thermoplastic starch (TPS)	Starch	Disposable cutlery
Plastarch material (PSM)		
Starch/polycaprolactone (or polyvinyl acetate) mix	Starch/petroleum	Plastic bags
PLA	Starch sugars	Cold drink cups, bottles
PHA		Cups
Polyester made with 1.3-propanediol		Glass reinforcement (under development)
Polyester made with 1.4-butanediol		Electrical insulation
Cellulose acetate	Wood, cotton or hemp cellulose	Food packaging film
Lignin	Wood (lignin)	Electronic housings
PP	Starch/petroleum	Packaging
PE	Sugarcane-derived bioethanol	
PU	Soya beans	

Πίνακας 2.2: Είδη βιοπλαστικών, πρώτες ύλη τους και τελική χρήση.

Manufacturer	Country	Product	Production volume (applications)
NatureWorks	USA	PLA	0.14 Mt/year (films, moulding, fibers)
PURAC	Netherlands	PLA	0.08 Mt/year
Novamont	Italy	Mater-Bi	0.06 Mt/year (films, moulding, extrusion)
Metabolix	USA	Polyhydroxybutyrate (PHB)	0.05 Mt/year, plant to become operational in 2009 (moulding, films)
Rodenburg Biopolymers	Netherlands	Solanyl	0.04 Mt/year (films, moulding, extrusion)
Tate & Lyle	UK	1.3-propanediol	In partnership with Dupont (USA). Future production estimated between 0.023-0.045 Mt/year
GALACTIC	Belgium	Galactic (PLA)	0.025 Mt/year
BASF	Germany	Ecoflex® (biodegradable polyester petroleum-based)	0.014 Mt/year (films, moulding)
Innovia Films	UK	Cellulose acetate	0.0025 Mt/year (films, injection moulding)
Hycail (bought by Tate & Lyle in 2006)	Netherlands	PLA	Pilot production stage
Uhde Inventa-Fisher	Germany	PLA	Pilot production stage

Πίνακας 2.3: Κατασκευαστές βιοπλαστικών και παραγωγή ανά έτος.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι τα βιοδιασπώμενα πολυμερή και τα βιο-λυμερή έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Ο επιλογή του τύπου βιο-πολυμερούς που χρησιμοποιείται για κάθε εφαρμογή εξαρτάται από τις ιδιότητες του. Οι σημαντικότερες ιδιότητες που καθορίζουν την επιλογή αυτή είναι: οι μηχανικές, οι θερμικές και οι χημικές, οι οποίες επηρεάζονται κυρίως από τη χημική σύσταση και τη δομή του υλικού καθώς και τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Υλικά με κρυσταλλική δομή έχουν μεγαλύτερες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων και μικρότερο ρυθμό διάσπασης από υλικά με άμορφη δομή. Μια χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης συνεπάγεται συνήθως με υψηλό ρυθμό διάσπασης καθώς επίσης και με χαμηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων.^[29]

Στο πίνακα (2.4), αναγράφονται οι φυσικές και οι μηχανικές ιδιότητες μερικών βιοδιασπώμενων πολυεστέρων.^[24]

	PLA Dow-Cargill (Natureworks)	PHBV Monsanto (Biopol D400G) HV = 7 mol%	PCL Solway (CAPA 680)	PEA Bayer (BAK 1095)	PBSA Showa (Bionolle 3000)	PBAT Eastman (Eastar Bio 14766)
Density	1.25	1.25	1.11	1.07	1.23	1.21
Melting point (DSC) (°C)	152	153	65	112	114	110–115
Glass transition (DSC) (°C)	58	5	-61	-29	-45	-30
Crystallinity (%)	0–1	51	67	33	41	20–35
Modulus (MPa) (NFT 51-035)	2,050	900	190	262	249	52
Elongation at break (%) (NFT 51-035)	9	15	>500	420	>500	>500
Tensile stress at break or max (MPa) (NFT 51-035)	—	—	14	17	19	9
Biodegradation ^a mineralization (%)	100	100	100	100	90	100
Water permeability WVTR at 25°C (g/m ² /day)	172	21	177	680	330	550
Surface tension ^b (γ) (mN/m)	50	—	51	59	56	53
γ _d (dispersive component)	37	—	41	37	43	43
γ _p (polar component)	13	—	11	22	14	11

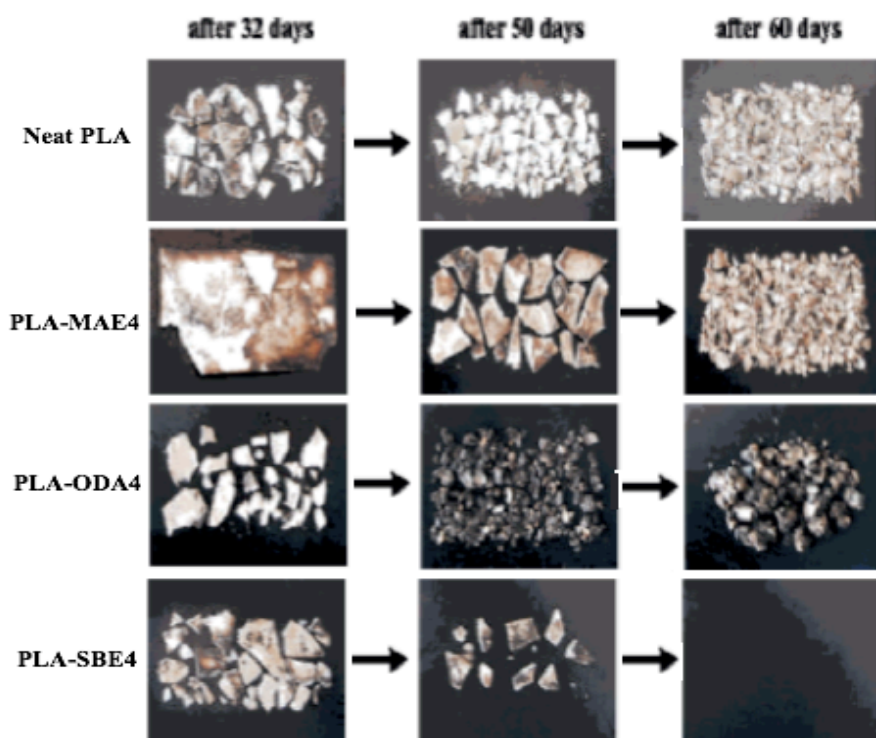
^aAt 60 days in controlled composting according to ASTM 5336.

^bDeterminations from contact angles measurements of probes liquids.

Πίνακας 2.4: Φυσικές και μηχανικές ιδιοτητες μερικών βιοδιασπώμενων πολυεστέρων.

2.6 Τεχνικές ελέγχου βιοδιασπώμενων πολυμερών

Όπως προαναφέραμε, κάθε πολυμερικό υλικό έχει διαφορετικό ρυθμό διάσπασης, πράγμα που καθορίζει και το τομέα εφαρμογής του. Γενικότερα η βιοδιάσπαση των πολυμερών εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως τη μορφολογία, τη δομή και το μοριακό βάρος του κάθε πολυμερικού υλικού καθώς και την ακτινοβολία και τις χημικές επεξεργασίες στις οποίες υπόκεινται τα υλικά αυτά, είτε κατά τη διάρκεια παραγωγής τους, είτε στη μετά χρήση τους.^[11]



Εικόνα 2.15: Διάρκεια βιοδιάσπασης διαφορετικών υλικών.

Αναπτύχθηκαν λοιπόν, διάφορες μέθοδοι μελέτης και ελέγχου της βιοδιασπασιμότητας των βιο-πολυμερών. Οι μέθοδοι αυτοί βασίζονται στη μέτρηση της μείωσης του υποστρώματος και της αλλαγής των ιδιοτήτων του, τη καταγραφή των προϊόντων αντίδρασης και της μικροβιακής ανάπτυξης (Andrady) και χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

Η πρώτη κατηγορία είναι βραχυπρόθεσμη εξέταση υπό αυστηρές συνθήκες σε ελεγχόμενο περιβάλλον εργαστηρίου. Οι χημικές ουσίες που βιοδιασπώνται κάτω από αυτές τις συνθήκες, με περιορισμένο χρόνο για εγκλιματισμό, χαρακτηρίζονται ως εύκολα βιοδιασπώμενες.

Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει την παρατεταμένη έκθεση σε φυσικό περιβάλλον με μικροοργανισμούς, ώστε να πραγματοποιηθούν μετρήσεις σε πραγματικές συνθήκες βιοδιάσπασης.

Η τρίτη κατηγορία αφορά την δράση των ενζύμων και τον αποπολυμερισμό των πολυμερικών αλυσίδων σε oligομερή ή μονομερή, σε ένα ελεγχόμενο σύστημα που περιλαμβάνει το πολυμερικό υπόστρωμα, ένα ή παραπάνω είδη ενζύμων και ουδέτερη τιμή pH.

Η τέταρτη κατηγορία ελέγχει τη μικροβιακή ανάπτυξη στο μελετούμενο βιο-πολυμερές.

Η πέμπτη κατηγορία ελέγχει το καταναλώμενο οξυγόνο κατά τη διάρκεια της εκκόλαψης ως προς το θεωρητικά απαιτούμενο οξυγόνο για την πλήρη οξείδωση του υποστρώματος και μετατροπή του σε ανόργανα συστατικά.

Η έκτη κατηγορία μετρά την απελευθέρωση του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου από το υπόστρωμα του βιο-πολυμερούς κατά τη διάρκεια ανοργανοποίησής του.^[30]

Πολύ σημαντικό ρόλο στην αξιολόγηση των βιοδιασπώμενων πολυμερών, έχει ο χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων τους και ο προσδιορισμός της δομής τους.

Για τη σύνθεση των πολυμερών χρησιμοποιούνται φασματοσκοπικές μέθοδοι, όπως: Υπέρυθροι Μετασχηματισμοί Φουριέ (Fourier Transform Infrared-FTIR), συντονισμός στροφορμής ηλεκτρονίου (Electron Spin Resonance-ESR), φασματοσκοπία Ράμαν (Raman Spectroscopy), πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός ^1H και ^{13}C (^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance-NMR) και φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού φωτός (ultraviolet/visible light spectroscopy).

Για το προσδιορισμό της δομής τους χρησιμοποιούνται οι παρακάτω μέθοδοι: φασματική ανάλυση με ακτίνες-X (X-ray diffraction, XRD), φασματοσκοπίας NMR (NMR spectroscopy), Τεχνικές Μικροσκοπίας (Microscopy Techniques), Διαφορικής Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC), Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (Dynamic Mechanical Testing And Analysis-DMTA), Δοκιμές Μηχανικής Αντοχής (Mechanical testing) και Υψηλής απόδοσης Υγρή Χρωματογραφία ή Αέρια Χρωματογραφία (High-performance Liquid Chromatography or Gas Chromatography-HPLC/GC).^[30]

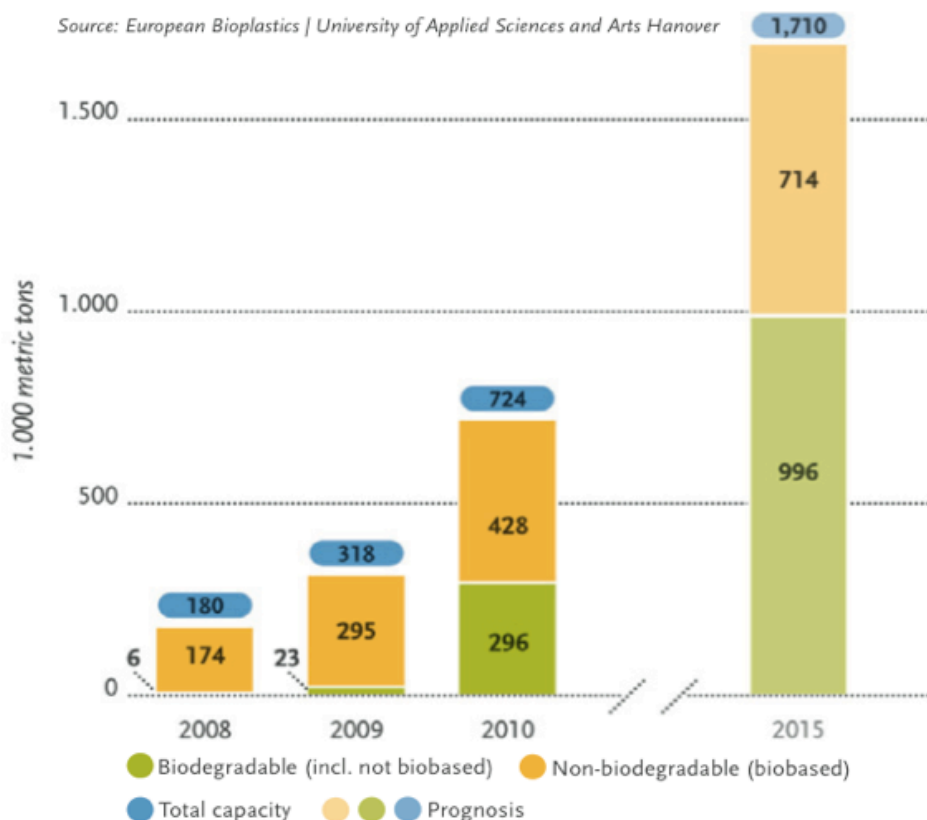
2.7 Βιοδιασπώμενα πολυμερή και οικονομικοί παράγοντες.

Η βιομηχανία βιοδιασπώμενων πλαστικών έχει περιθώρια ανάπτυξης σε αρκετούς τομείς της. Το εύρος των διαθέσιμων βιο-πλαστικών πολλαπλασιάζεται συνεχώς, καθοδηγούμενο από μία αυξανόμενη ζήτηση για βιώσιμες λύσεις. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη αυτή, εκτός από περιβαλλοντικοί είναι και οικονομικοί. Η αγορά επηρεάζεται από εσωτερικούς και εξωτερικούς παράγοντες.

Τα προηγμένα τεχνικά χαρακτηριστικά και η λειτουργικότητα των υλικών, η δυναμική μείωσης του κόστους μέσω οικονομίας κλίμακας και η αποδοτική ανακύκλωση σε σχέση με το κόστος, είναι βασικοί εξωτερικοί παράγοντες αγοράς που επηρεάζουν τη βιομηχανία βιοδιασπώμενων πολυμερών. Αντίστοιχα η υψηλή καταναλωτική αποδοχή (eco marketing), η κλιματική αλλαγή, η αύξηση τιμών των ορυκτών πρώτων υλών (ορυκτό πετρέλαιο, αέριο) και η εξάρτηση από τις ορυκτές πρώτες ύλες αποτελούν τους εξωτερικούς παράγοντες της αγοράς.

Καθοριστικό ρόλο διαδραματίζει και η πολιτική υποστήριξη. Ισχυρό ρυθμιστικό πλαίσιο που δεν θα περιορίζει τη βιομηχανία, αποτελεί προϋπόθεση για μια ακμάζουσα βιο-οικονομία και δυναμική και επιτυχημένη ανάπτυξη του τομέα των βιο-πλαστικών. Η χρήση ανεξάρτητων και διεθνώς αναγνωρισμένων ετικετών σήμανσης είναι σημαντική για την σωστή και διάφανη ενημέρωση των καταναλωτών και για την προστασία της εικόνας των βιο-πλαστικών.^[13]

Αν και η παγκόσμια παραγωγή των βιο-πλαστικών αυξάνεται συνεχώς, τα συμβατικά πετρέλαιο-προερχόμενα πλαστικά εξακολουθούν να κυριαρχούν στην αγορά. Για την ανατροπή αυτών των δεδομένων και την καθιέρωση των βιο-πλαστικών στην αγορά, βασική προϋπόθεση είναι η μείωση του κόστους παραγωγής τους (τα βιοπλαστικά ήταν 1,5 έως 4 φορές πιο ακριβά από τα συμβατικά το 2006). Εμπόδιο στα παραπάνω μπορεί να σταθεί η διαρκώς μεταβαλλόμενη τιμή των δημητριακών. Σημαντική πρόκληση για τη βιομηχανία βιο-πολυμερών είναι η διεύρυνση του φάσματος των τύπων αυτών των υλικών, καθώς και των εφαρμογών τους, έτσι ώστε να καταστούν λειτουργικά ισοδύναμα με τα συμβατικά πολυμερή. Επίσης στην αλυσίδα παραγωγής απαιτείται προσαρμογή, όσο το δυνατόν μεγαλύτερη συμβατότητα με τον υπάρχον εξοπλισμό και γενικότερα επενδύσεις από τις επιχειρήσεις. Η ένταξη των βιο-πλαστικών στο τρέχον σύστημα διαχείρισης κύκλου ζωής των απορριμμάτων (End of Life-EoL) αποτελεί ένα ακόμα κριτήριο.^[12]



Διάγραμμα 2.6: Παγκόσμια δυνατότητα παραγωγής βιοπλαστικών, 2010

2.8 Βιοδιασπώμενα πολυμερή και περιβάλλον

2.7.1 Πλεονεκτήματα

Περιβαλλοντικοί παράμετροι ενσωματώνονται στις διαδικασίες επιλογής υλικών στο πλαίσιο προστασίας του περιβάλλοντος. Η χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών για παραγωγή πολυμερικών υλικών έχει σαν αποτέλεσμα την αντικατάσταση της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται, μέσω φυσικών κύκλων ή μέσω σκόπιμης παρέμβασης του ανθρώπου. Επίσης η βιοδιάσπαση των τελικών προϊόντων αποτρέπει πιθανή ρύπανση από τη διάθεση ισοδύναμου όγκου συμβατικών πλαστικών, που παραμένουν για πολλά χρόνια στο περιβάλλον χωρίς να διασπασθούν. Τα βιοπολυμερικά υλικά μετά το πέρας της χρήσης τους απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής ή κομποστοποιούνται.

Η ανακύκλωση πλαστικών υλικών δεν είναι τόσο αποτελεσματική όσο αναμενόταν, παρόλη τη μεγάλη προσπάθεια επέκτασής της. Τα βασικά προβλήματα που προκαλεί είναι οι τοξικές ουσίες που απελευθερώνει στα ανοιχτά συστήματα διεργασιών ανακύκλωσης, καθώς και το μικρό τελικά ποσοστό πλαστικών που ανακυκλώνεται. Η ανακύκλωση θα πρέπει να είναι αναγνωρισμένη σαν μέθοδος διάθεσης απορριμμάτων, αλλά όχι τελικός στόχος για βιώσιμη ανάπτυξη των υλικών.

Έτσι λοιπόν τα βιοδιασπώμενα πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες καθίστανται καλύτερη λύση, καθώς μετά τη χρήση τους εναποτίθενται πίσω στο περιβάλλον σε μορφή οργανικής ύλης, με την απουσία τοξικών ουσιών. Επίσης η

μείωση του όγκου των υπαρχόντων απορριμμάτων, εξαιτίας της βιοδιασπασιμότητας, μπορεί να δώσει λύση στο πρόβλημα έλλειψης χώρων υγειονομικής ταφής.^[10]

2.7.2 Μειονεκτήματα

Παρόλο το θετικό αντίκτυπο των βιοδιασπώμενων πολυμερών υπάρχουν και πιθανές επιπτώσεις από τη χρήση τους. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι σχεδιασμένα έτσι ώστε να καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής και κομποστοποίησης, ώστε να βιοδιασπασθούν και δεν ανακυκλώνονται. Όμως, λόγω ανεπαρκών συστημάτων διαχείρισης κομποστοποιήσιμων απορριμμάτων, μπορεί τα βιο-προερχόμενα υλικά να μην διαχωρισθούν από τα συμβατικά πλαστικά και να αναμιχθούν μαζί τους, μολύνοντας τη διαδικασία της ανακύκλωσης και υποβαθμίζοντας τα νέα υλικά που θα παραχθούν.

Ένα άλλο πρόβλημα είναι ότι λόγω του διαφορετικού χρόνου και βαθμού βιοδιάσπασης του κάθε βιο-πολυμερούς μόνο πλήρως βιοδιασπώμενα πολυμερή μπορούν να αποσυντεθούν σε οικιακούς χώρους κομποστοποίησης, όπου και εκεί υπάρχουν περιπτώσεις που χρειάζονται δύο χρόνια. Τα υπόλοιπα απαιτούν ειδικές βιομηχανικές εγκαταστάσεις κομποστοποίησης, με υψηλή θερμοότητα και υγρασία, οι οποίες δεν υπάρχουν ακόμα σε μεγάλο αριθμό.

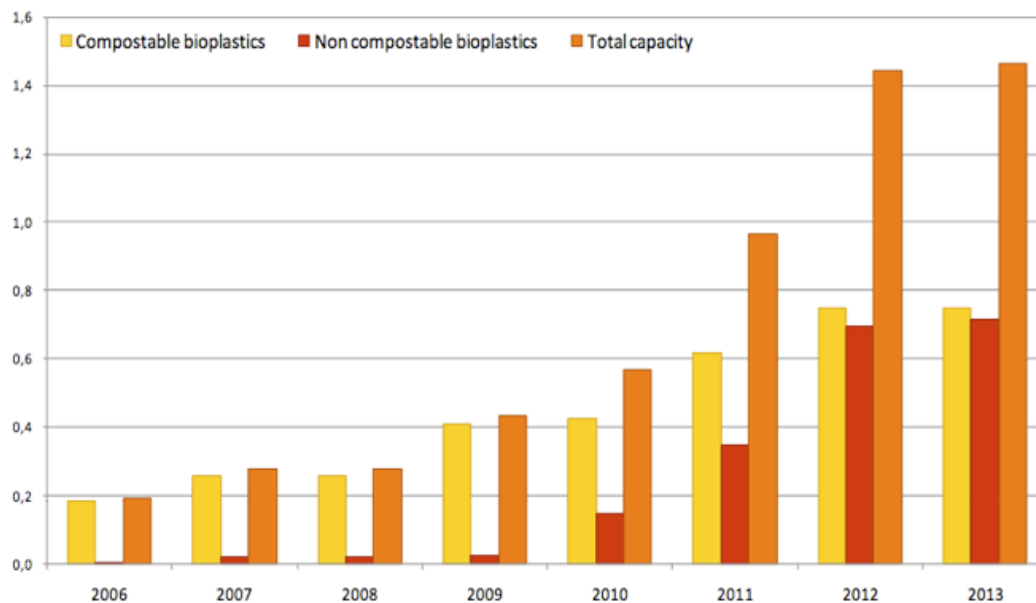
Τα βιοπλαστικά συχνά παράγονται από γενετικά τροποποιημένες καλλιέργειες τροφίμων, όπως το καλαμπόκι, οι πατάτες και η σόγια, μια πρακτική που ενέχει υψηλό κίνδυνο μόλυνσης του εφοδιασμού τροφίμων μας. Επίσης, για το καλαμπόκι και τη σόγια οι παραγωγοί εφαρμόζουν συνήθως μεγάλες ποσότητες χημικών φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων που μολύνουν τον αέρα και το νερό. Η ανάπτυξη της βιομηχανίας των βιοπλαστικών, η οποία στηρίζεται σήμερα στις καλλιέργειες τροφίμων ως πρώτη ύλη τους, αυξάνει τη ζήτηση για καλλιέργειες, ασκεί πίεση στις τιμές των τροφίμων και αυξάνεται ο αντίκτυπος της στη γεωργία παγκοσμίως.^[39]

Τέλος, κυρίως σε βιοδιασπώμενα πολυμερή από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες, η μετατροπή του άνθρακα των πετροχημικών πρώτων υλών, κατά τη διάρκεια της βιοδιάσπασης σε διοξείδιο του άνθρακα, επιβαρύνει το φυσικό περιβάλλον ενισχύοντας το φαινόμενο του θερμοκηπίου.^[38]

2.9 Προβλέψεις

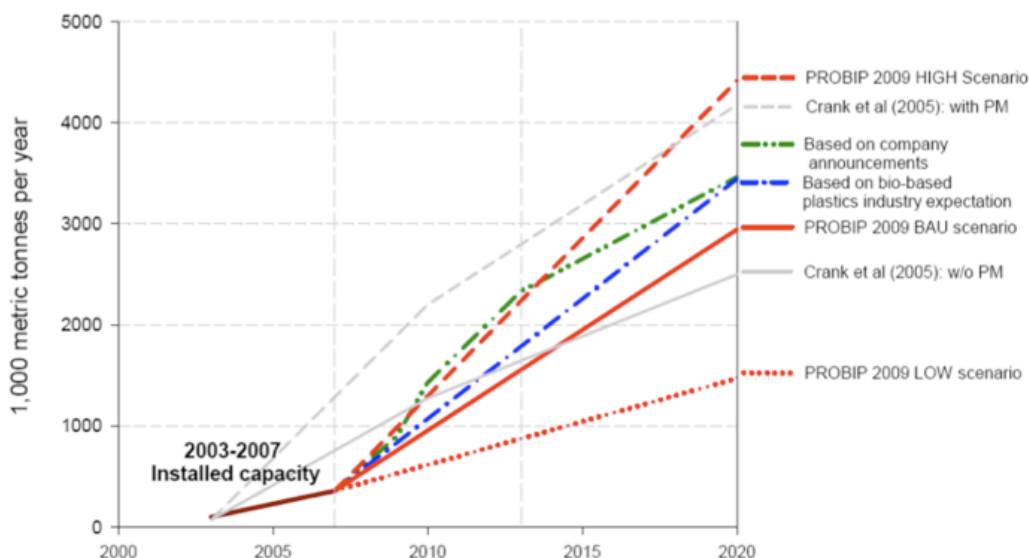
Σύμφωνα με μια πρόσφατη έκθεση, η αγορά βιοδιασπώμενων πολυμερών αυξήθηκε το 2009 σε κάθε μία από τις κύριες περιοχές κατανάλωσης (Ευρώπη, Βόρεια Αμερική και Ασία). Στην Ευρώπη, το 2009 η ανάπτυξη της αγοράς ήταν της τάξης του 5-10% (SRI Consulting). Η Ευρώπη κατέχει περίπου το ήμισυ της παγκόσμιας κατανάλωσης, ενώ η Βόρεια Αμερική και η Ασία (συμπεριλαμβανομένης της Ιαπωνίας) κατέχουν περίπου το ένα τέταρτο η κάθε μία. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η Ευρώπη έχει ήδη μεγάλης κλίμακας ικανότητα κομποστοποίησης, που κάνει το υλικό αυτό, πολύ πιο ελκυστικό οικονομικά σε σύγκριση με τις Ηνωμένες Πολιτείες.

Μια πρόσφατη πρόβλεψη (διάγραμμα 2.7) δείχνει ότι η τάση θα εξακολουθεί να είναι έντονα θετική, ελαφρώς πάνω από 1,4 εκατομμύρια τόνους το 2013. Μελέτη του SRI προβλέπει συνολική κατανάλωση βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών σε όλο τον κόσμο με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 13% για τη χρονική περίοδο 2009 έως 2014 (SRI Consulting).



Διάγραμμα 2.7: Παγκόσμια δυνατότητα παραγωγής βιοπλαστικών σε εκατ. τόνους και πρόβλεψη ως το 2014. ^[18]

Το διάγραμμα (2.8) δείχνει τον αναμενόμενο υψηλό ρυθμό ανάπτυξης στην παγκόσμια παραγωγή βιο-προερχόμενων πλαστικών για το 2020. Τα Ινστιτούτα Γεωργίας και Αγρο-Τροφίμων του Καναδά (Agriculture and Agri-food Canada) έκαναν μια εκτίμηση στην ίδια περιοχή, που δείχνουν ότι η ευρωπαϊκή αγορά βιοπλαστικών μπορεί να φθάσει 0,4 έως 0,9 εκατομμύρια τόνους το 2010 και 3 έως 5 εκατομμύρια τόνους το 2020.



Διάγραμμα 2.8: Πρόβλεψη παγκόσμιας δυνατότητας παραγωγής βιο-προερχόμενων πλαστικών, 2003 έως 2020. ^[12]

Παρατηρείται, λοιπόν, αυξημένο ενδιαφέρον για τα βιοπλαστικά, γεγονός που οφείλεται στο ότι τα νέα αυτά υλικά αρχίζουν και πληρούν τους βασικούς παράγοντες της αγοράς, όπως: ανταγωνιστικό κόστος, ποιότητα εφαρμογών και βελτιωμένα

λειτουργικότητα. Εκτός του ιατρικού τομέα όπου υπάρχουν εκτεταμένες εφαρμογές και συνεχίζουν να έχουν έντονη δραστηριότητα τα βιοπλαστικά, οι κύριες εφαρμογές στις οποίες αναμένεται έντονο ενδιαφέρον είναι οι πλαστικές σακούλες μίας χρήσης και είδη συσκευασίας. Η ανάπτυξη της αγοράς βιοπλαστικών είναι πιθανό να είναι ισχυρή και σε εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων, πιάτα μαχαιροπίρουνα μίας χρήσης, περιβλήματα ηλεκτρονικών συσκευών, μέσα εγγραφής (π.χ. DVD) και εξαρτημάτων αυτοκινήτων. Για παράδειγμα, το 2009 η αυτοκινητοβιομηχανία PSA Peugeot Citroen ανακοίνωσε ένα νέο στόχο οικολογικού σχεδιασμού: το 2011, όλα τα πλαστικά εξαρτήματα των αυτοκινήτων τους, θα πρέπει να περιέχουν τουλάχιστον 20% βιοπλαστικών υλικών. Στον τομέα των ΗΗΕ (ηλεκτρονικών και ηλεκτρικών συσκευών) νέες τεχνολογίες αναπτύσσονται ώστε να αντικατασταθούν τα συμβατικά υλικά που χρησιμοποιούνται, με αντίστοιχα από ανανεώσιμες πηγές. Μια τέτοια τεχνολογία είναι η χρήση ενισχυμένων βιοπλαστικών με βιο-ινών (biofiber-reinforced bioplastics). Για εφαρμογές ΗΗΕ μπορούν επίσης να κατασκευασθούν βιοπλαστικά χρησιμοποιώντας τη διαδικασία πολυμερισμού του πολυγαλακτικού οξέος, από καλαμπόκι σε πολυμερές. Υπάρχουν ήδη κινητά τηλέφωνα στην αγορά και περιέχουν πλαστικά που βασίζονται σε αυτές τις τεχνολογίες.

Όμως οι περιβαλλοντικές ιδιότητες των βιοπλαστικών δεν έχουν ακόμη τεκμηριωθεί διεξοδικά. Ένα βασικό ζήτημα είναι η ποσότητα των μη-ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή των διαφόρων υλικών και γενικότερα όλων των μειονεκτημάτων που αναφέρονται παραπάνω. Η χρήση μεθόδων όπως αυτή του Κύκλου Ανάλυσης Ζωής (LCA-Life Cycle Assessment) μπορεί να μας οδηγήσει σε συμπεράσματα, ως αναφορά τη βιωσιμότητα και την πρακτικότητα ανάπτυξης των βιοπολυμερών. Η τεχνική αυτή μελετά συνολικά τον κύκλο ζωής και τις επιπτώσεις του κάθε υλικού από την παραγωγή, τη χρήση του και την καταστροφή του.

Γενικά το μέλλον της βιομηχανίας των βιοδιασπώμενων πολυμερών, ειδικότερα αυτών που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, διαφαίνεται αρκετά έως πολύ καλό. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης αυτών των υλικών, είναι πολύ περισσότερα από τα μειονεκτήματα. Ο χρόνος λοιπόν, είναι η ουσία για την ανάπτυξη των βιοδιασπώμενων πολυμερών, καθώς και οι τρέχουσες απόψεις της κοινωνίας σχετικά με την περιβαλλοντική ευθύνη του καθενός. Όλα αυτά κάνουν ιδανική αυτή τη στιγμή για την περαιτέρω ανάπτυξη των βιοπολυμερών.^[12]

3 ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ (PLA)

3.1 Εισαγωγή

Το πολυγαλακτικό οξύ (Poly-lactic Acid - PLA) είναι ένα κομποστοποιήσιμο πολυμερές, προερχόμενο από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως αυτές του αμύλου και των σακχάρων. Έως τη τελευταία δεκαετία, η κύρια χρήση του PLA ήταν περιορισμένη σε ιατρικές εφαρμογές, όπως εμφυτεύματα, ράμματα και αποκατάσταση ιστών, εξαιτίας του υψηλού κόστους παραγωγής, της χαμηλής διαθεσιμότητας του υλικού και του περιορισμένου μοριακού βάρους του. Πρόσφατα, νέες τεχνικές επέτρεψαν την οικονομικά συμφέρουσα παραγωγή πολυμερούς PLA υψηλού μοριακού βάρους, με αποτέλεσμα τη διεύρυνση των χρήσεών του. Δεδομένου ότι το PLA είναι κομποστοποιήσιμο και προέρχεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, έχει θεωρηθεί ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για να μειωθεί το πρόβλημα της διάθεσης των στερεών αποβλήτων. Βιοδιασπάται με υδρόλυση του απλού δεσμού του εστέρα, κρυσταλλώνεται με θέρμανση ή με μηχανική καταπόνηση και μπορεί να ενισχυθεί για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του. Η χαμηλή τοξικότητά του, μαζί με τα φιλικά προς το περιβάλλον χαρακτηριστικά του, έχουν κάνει το PLA ένα ιδανικό υλικό για διάφορα καταναλωτικά προϊόντα και εφαρμογές (συσκευασία φαγητού, αυτοκινητοβιομηχανία κλπ).^[3, 9, 42]

Το PLA είναι θερμοπλαστικό, με αρκετά καλές οπτικές και μηχανικές ιδιότητες, υψηλής αντοχής και υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Ανήκει στην οικογένεια των αλειφατικών πολυεστέρων προερχόμενο από τα α-υδροξυοξέα (α-hydroxy acids) και έχει ημικρυσταλλική ή άμορφη δομή, ανάλογα με τη στερεοκαθαρότητά του. Η δομική του μονάδα (μονομερές) είναι το γαλακτικό οξύ, ή διαφορετικά 2-υδροξυ-προπιονικό-οξύ (2-hydroxy-propionic acid), το οποίο μπορεί να υπάρχει σε οπτικώς ενεργά D- ή L-εναντιομερή (optically active D- or L-enantiomers) και με βάση την αναλογία τους στη παραγωγή, προκύπτουν πολυμερή PLA μεταβλητών ιδιοτήτων.^[3, 9, 42]

Οι ιδιότητές του είναι παρόμοιες με αυτές του πολυ-τετραφθαλικού αιθυλενίου (poly-ethylene terephthalate - PET), το οποίο είναι και το κύριο ανταγωνιστικό προϊόν. Γενικά είναι θερμομονωτικό, στεγανωτικό με δυνατότητες 3D εκτύπωσης και η κατεργασία του γίνεται με κοινές τεχνικές μορφοποίησης, όπως η χύτευση και η ινοποίηση.^[43]

3.2 Χρονική εξέλιξη του PLA

- **1780:** Εντοπίζεται σε ξυνοτισμένο γάλα το γαλακτικό οξύ.
- **1845 - (Pelouze):** Συμπύκνωσε γαλακτικό οξύ από απόσταξη νερού διαμορφώνοντας χαμηλό μοριακό βάρος σε PLA και κυκλικό διμερές από γαλακτικό οξύ και λακτόζη.
- **1894 - (Bischoff&Walden):** Αποτυχημένη απόπειρα παραγωγής PLA από λακτόζη.
- **1932 - (Carothers et Al):** Αποτυχημένη προσπάθεια πολυμερισμού λακτόζης για παραγωγή PLA, λόγω ακατάλληλης μεθόδου.
- **1948 - (Watson):** Δημοσίευση για τη δυναμική του PLA σε διάφορες εφαρμογές.

- **1986 - (Lipinsky & Sinclair):** Περιγράφουν το PLA ως ένα εν δυνάμει εμπορικό πλαστικό.
- **1988 - (Cargill Incorporated):** Έναρξη έρευνας για το γαλακτικό οξύ, τη λακτόζη και το PLA. Καταλήγει στο συμπέρασμα ότι το PLA παρουσιάζει ενδιαφέρον, αλλά όχι πρακτική εφαρμογή με την τότε τεχνολογία.
- **1980 – 1990: Dupon, Coors Brewing (Chronopol) και Cargill:** Κάνουν προσπάθειες για παραγωγή εμπορικού PLA. Οι τρεις εταιρίες τρέχουν προγράμματα έρευνας και ανάπτυξης για την εύρεση εφαρμογών του γαλακτικού οξέως και του PLA, με τις δύο πρώτες όμως, να σταματούν τα προγράμματα αυτά.
- **1994 – Cargill Incorporated:** Ανάπτυξη του PLA για τεχνικές εφαρμογές, με παραγωγή 6 χιλιάδων τόνων ανά χρόνο (6ktpa PLA) στο εργοστάσιο Savage των Υ.Π.Α.
- **1997 – Cargill and Dow Chemical:** Συστήνουν κοινή σύμπραξη με σκοπό την ανάπτυξη του PLA και της δυναμικής των προϊόντων του στην αγορά.
- **2000 - Cargill Dow LLC:** Ιδρύεται η κοινοπραξία των εταιριών με σκοπό την επίτευξη παραγωγής PLA εμπορικής κλίμακας και την ανάπτυξη της αγοράς για τα προϊόντα του PLA.
- **2001 - Cargill Dow LLC:** Ξεκινά για πρώτη φορά παραγωγή PLA από μεγάλης κλίμακας εργοστάσιο. Παράγει πλήρως βιο-προερχόμενα πολυμερή PLA, με ανταγωνιστικές λειτουργίες και κόστος ως προς τα συμβατά πλαστικά.^[4, 45]
- **2007 - NatureWorks LLC και PURAC:** Μετά την αποχώρηση της Dow Chemical από την κοινοπραξία Cargill Dow LLC το 2005, ιδρύεται η NatureWorks LLC από την Cargill και την ιαπωνική Teijin. Η NatureWorks LLC μαζί με την Purac αποτελούν τις βασικές επιχειρήσεις που ασχολούνται με την μαζική παραγωγή PLA και διαθέτουν εργοστάσια με δυναμικότητα παραγωγής 150 και 100 χιλιάδες τόνους PLA ανά χρόνο αντίστοιχα.^[44]
- **2009 και μετά:** Από το 2009 η παγκόσμια παραγωγή PLA είναι συνεχώς αυξανόμενη, με αυτή του 2010 να ξεπερνά τους 112 χιλιάδες τόνους. Οι κύριες εταιρίες στην αγορά του PLA αυτή τη στιγμή είναι οι: NatureWorks LLC (Υ.Π.Α.), Purac (Ολλανδία), Pyramid Bioplastics Guben GmbH (Γερμανία) και Futerra (σύμπραξη Total Petrochemicals και Galactic).^[4, 45]

3.3 Παραγωγή & ιδιότητες του PLA

Η σύνθεση ενός πολυμερούς ξεκινά από το μονομερές του. Το μονομερές του υψηλού μοριακού βάρους PLA, το λακτίδιο ή αλλιώς κυκλικός εστέρας, προέρχεται από το γαλακτικό οξύ.

3.3.1 Παραγωγή γαλακτικού οξέος

Το γαλακτικό οξύ (2-υδροξυ-προπιονικό οξύ), παράγεται μέσω ζύμωσης ή χημικής σύνθεσης και έχει δύο οπτικά ενεργές μορφές, τα L(+) και D(-)

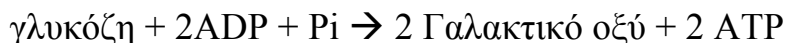
στερεοϊσομερή. Η παραγωγή του σε μεγάλες ποσότητες (περίπου 200kT ανά χρόνο) γίνεται κυρίως μέσω της βακτηριακής ζύμωσης υδατανθράκων. Στη βιομηχανική παραγωγή γαλακτικού οξέος χρησιμοποιείται η γαλακτική ζύμωση αντί της χημικής σύνθεσης, διότι οι συνθετικοί τρόποι έχουν πολλούς περιορισμούς, όπως περιορισμένη δυναμικότητα λόγω της εξάρτησης από ένα υποπροϊόν μίας άλλης διαδικασίας, αδυναμία να κάνει μόνο το επιθυμητό στερεοϊσομερές (L-γαλακτικό οξύ) και το υψηλό κόστος παραγωγής (Datta και Henry 2006). Αυτές οι διεργασίες ζύμωσης μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το είδος των βακτηρίων που χρησιμοποιείται:

(i) η ετερο-ζυμωτική μέθοδος, η οποία παράγει λιγότερο από 1,8 mol γαλακτικού οξέος ανά mol εξόζης, μαζί με άλλους μεταβολίτες σε σημαντικές ποσότητες, όπως οξικό οξύ, αιθανόλη, γλυκερόλη, μαννιτόλη και διοξειδίο του άνθρακα

(ii) η ομο-ζυμωτική μέθοδος, η οποία οδηγεί σε μεγαλύτερες αποδόσεις του γαλακτικού οξέος και χαμηλότερα ποσοστά παραπροϊόντων, χρησιμοποιείται κυρίως σε βιομηχανικές διεργασίες. Η γενική μέθοδος συνίσταται στη χρήση ειδών του *Lactobacillus*, όπως *Lactobacillus delbrueckii*, *L. amylophilus*, *L. bulgaricus*, και *L. leichmanii*, σε μία περιοχή pH από 5.4 έως 6.4, θερμοκρασία από 38 έως 42 °C και χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου. Γενικώς, το L-γαλακτικό οξύ χρησιμοποιείται για την παραγωγή PLA (Mehta και άλλοι 2005).

Η απόδοση μετατροπής γλυκόζης σε γαλακτικό οξύ είναι μεγαλύτερη από 90%.^{11, 461}

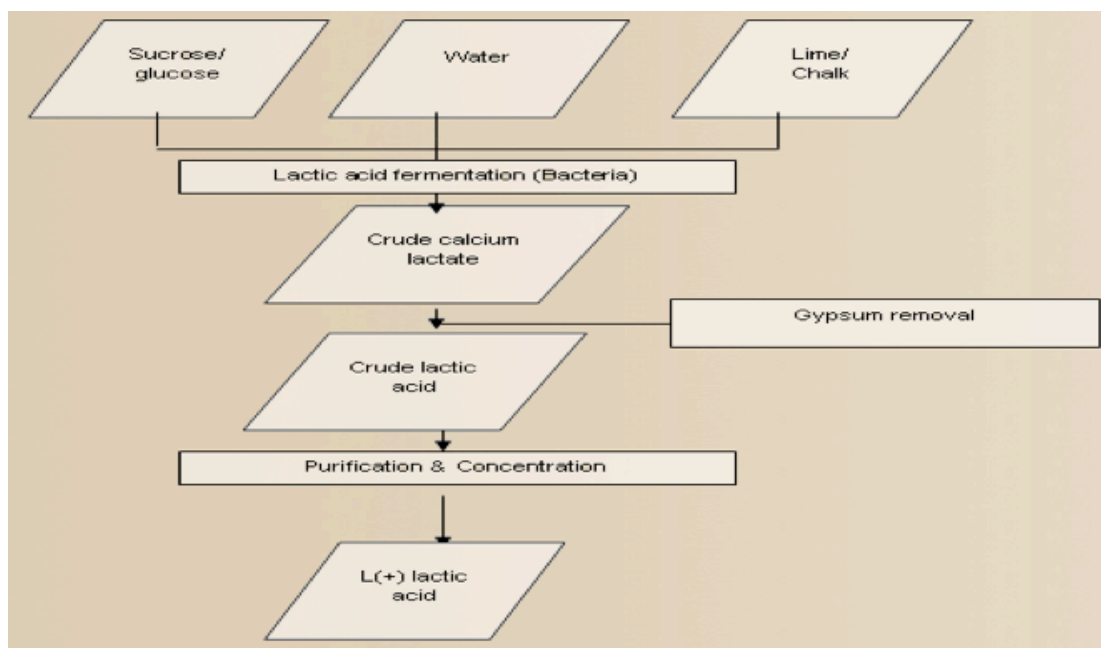
Η εξαγωγή σακχάρων ή αμύλου είναι το αρχικό στάδιο στη παραγωγή του γαλακτικού οξέος και γίνεται, είτε σε μύλους ζάχαρης (ζαχαροκάλαμων ή τεύτλων), είτε σε μύλους καλαμποκιού ή ταπιόκας. Στη περίπτωση του καλαμποκιού και της ταπιόκας το άμυλο μετατρέπεται σε σάκχαρα μέσω ενζυμικής υδρόλυσης ή υδρόλυσης οξέος και στη συνέχεια το διάλυμα αυτό ζυμώνεται από μικροοργανισμούς. Το γαλακτικό οξύ παράγεται από τη γλυκόζη κάτω από συνθήκες περιορισμένου οξυγόνου, μέσω του ενζύμου της γαλακτικής αφυδρογονάσης σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



με ADP: διφωσφορική αδενοσίνη, ATP: τριφωσφορική αδενοσίνη και P_i: ανόργανο φωσφορικό άλας (Chahal & Starr, 2006). Δεδομένου ότι οι περισσότεροι μικροοργανισμοί δεν αντέχουν συνθήκες με χαμηλό pH, η ζύμωση εξουδετερώνεται με προσθήκη ασβεστίου. Στη συνέχεια ακολουθούν τα στάδια της επεξεργασίας του ακατέργαστου γαλακτικού οξέος που παράγεται, με το καθαρισμό και τη συγκέντρωσή του.

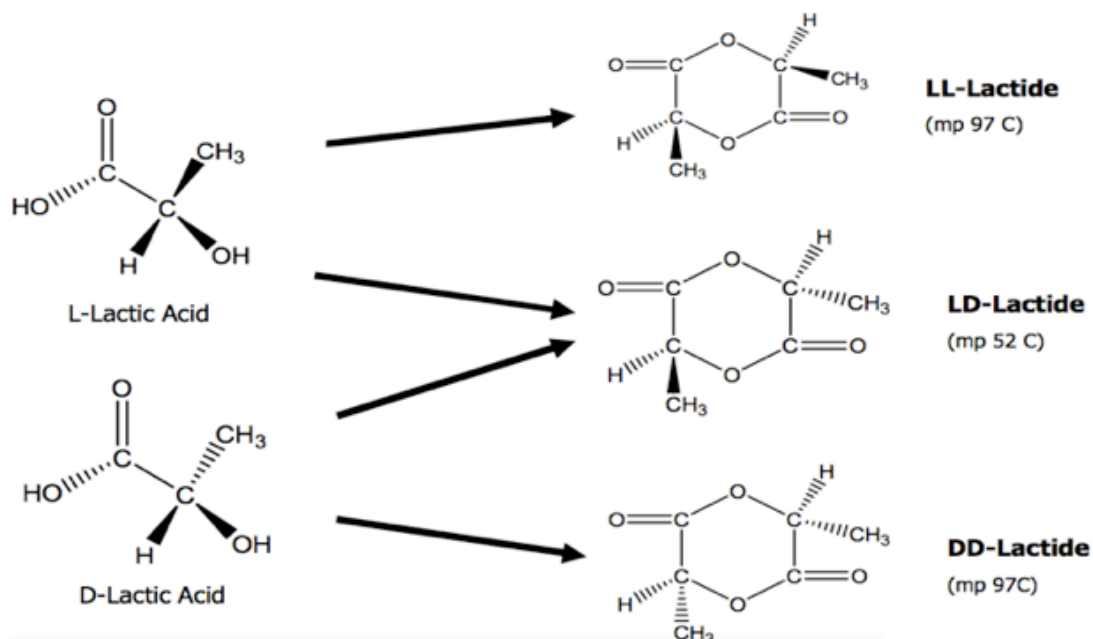
Συνοπτικά τα στάδια παραγωγής του γαλακτικού οξέος είναι:

εξαγωγή πρώτης ύλης, βακτηριακή ζύμωση, απομάκρυνση παραπροϊόντων, επεξεργασία ακατέργαστου γαλακτικού οξέος, καθαρισμός και συγκέντρωση, τελικό προϊόν.



Εικόνα 3.1: Διεργασία παραγωγής γαλακτικού οξέος. [47]

Το γαλακτικό οξύ που προέρχεται από ζύμωση αποτελείται κατά 99.5% από L(+) ισομερές. Η παραγωγή ενδιάμεσα διμερούς κυκλικού εστέρα λακτιδίου, έχει σαν αποτέλεσμα τρεις πιθανές μορφές. Οι D και L μορφές είναι οπτικά ενεργές, ενώ η DL μορφή και μέσο μορφή είναι οπτικά ανενεργές. [4, 6, 47, 48]



Εικόνα 3.2: Πιθανές μορφές λακτιδίων. [6]

3.3.2 Παραγωγή PLA

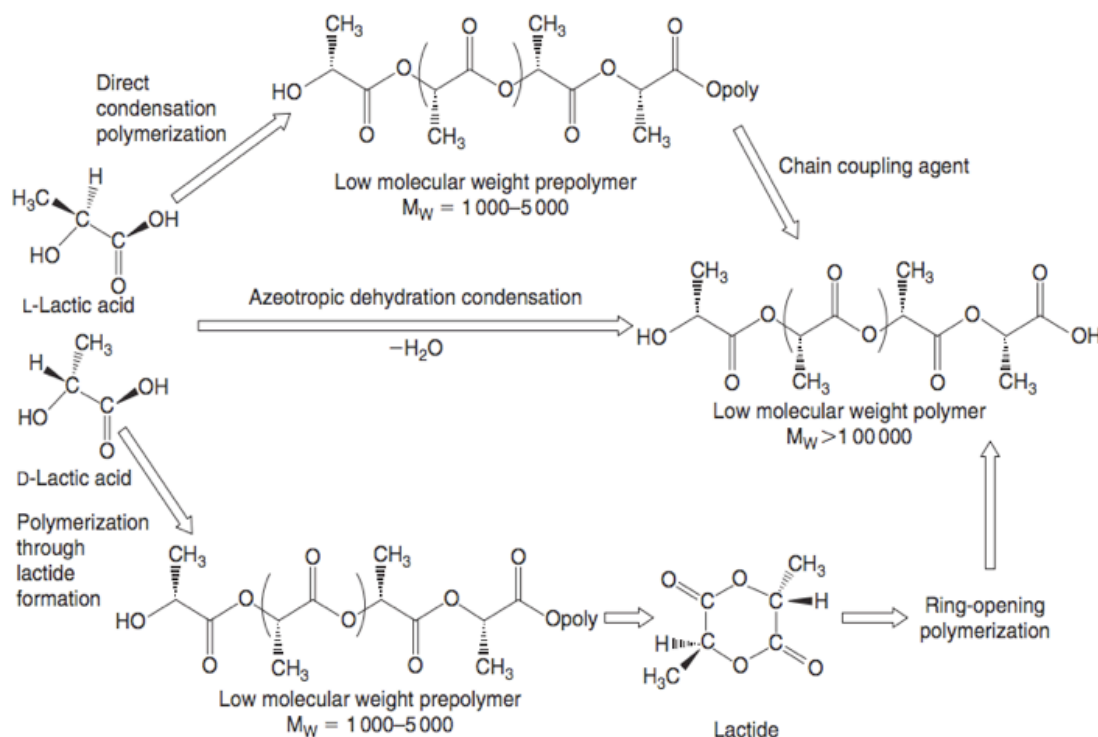
Η σύνθεση του PLA είναι μια διαδικασία πολλών σταδίων που ξεκινά από την παραγωγή γαλακτικού οξέος και τελειώνει με τον πολυμερισμό του. Ένα ενδιάμεσο βήμα είναι συχνά ο σχηματισμός του λακτιδίου. Η εικόνα (3.3) δείχνει ότι η σύνθεση του PLA μπορεί να ακολουθήσει τρεις κύριες διαδρομές.

Στη πρώτη το γαλακτικό οξύ με πολυμερισμό συμπύκνωσης αποδίδει ένα χαμηλού μοριακού βάρους ($M_w=1000-5000$), εύθραυστο πολυμερές, το οποίο για τις περισσότερες εφαρμογές, είναι ακατάλληλο προς χρήση, εκτός εάν εξωτερικοί παράγοντες σύζευξης χρησιμοποιηθούν για την αύξηση του μήκους της αλυσίδας του.

Στη δεύτερη οδό είναι η αζεοτροπική αφυδατική συμπύκνωση του γαλακτικού οξέος. Αυτή η μέθοδος μπορεί να αποδώσει υψηλού μοριακού βάρους PLA, χωρίς τη χρήση επέκτασης αλυσίδας ή ειδικές βοηθητικές ουσίες.

Στη τρίτη και κύρια διαδικασία, είναι ο πολυμερισμός ανοίγματος δακτυλίου (Ring Opening Polymerization-ROP) του λακτιδίου, που αποδίδει υψηλού μοριακού βάρους ($M_w=100\ 000$) PLA και είναι κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από την Cargill των ΗΠΑ το 1992.

Τέλος, μονάδες γαλακτικού οξέος μπορεί να είναι μέρος μίας πιο σύνθετης μακρομοριακής δομής, όπως τα συμπολυμερή.



Εικόνα 3.3: Σύνθεση μεγάλου M.B. PLA από L- και D- γαλακτικό οξύ. [1, 9]

Με το πολυμερισμό του γαλακτικού οξέος προκύπτουν όπως είδαμε τρεις πιθανές μορφές, τα ισομερή του λακτιδίου, που είναι τα μέσο- L- και D- λακτίδια. Το ποσοστό του κάθε ισομερούς στο μείγμα που προκύπτει εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη παρουσία καταλυτών. [1, 4, 5, 9]

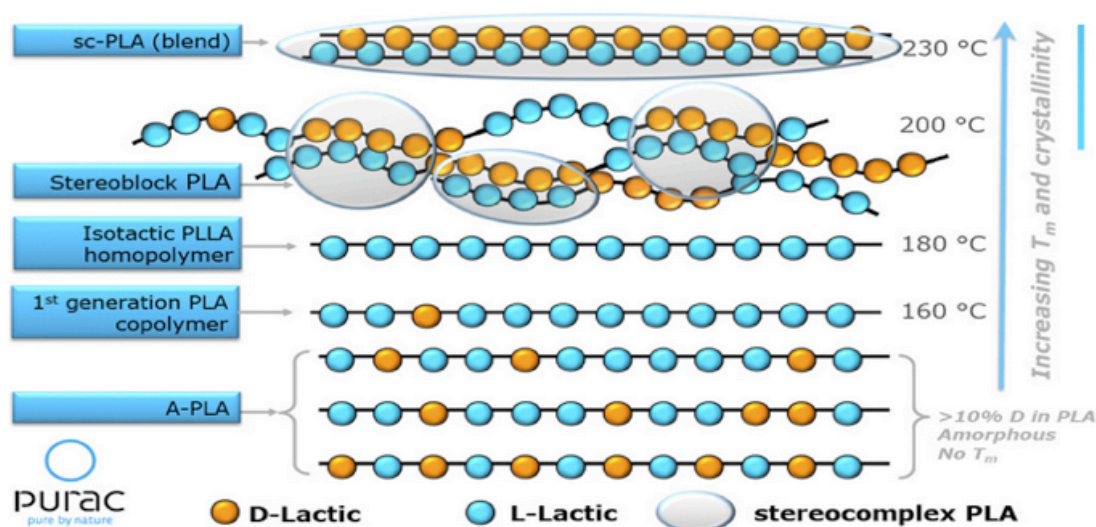
3.3.3 Ιδιότητες PLA

Στα φυσικά χαρακτηριστικά του PLA περιλαμβάνεται το υψηλό μοριακό βάρος του, το οποίο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη πυκνότητά του (1.23-1.25g/cm³), τη θερμοχωρητικότητα του και τις μηχανικές και ρεολογικές του ιδιότητες. Είναι συνήθως διαφανές, έχει υψηλή στιλπνότητα, χαμηλή θολότητα και οι οπτικές του ιδιότητες επηρεάζονται από πρόσθετα και από το τρόπο κατασκευής του. Ογκομετρικές μετρήσεις δείχνουν ότι το PLA και τα ισομερή του λακτιδίου, στην υγρή φάση, έχουν την ίδια πυκνότητα σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (T). Η εξίσωση μας δίνει την πυκνότητα τήξης (melting density) κατά τον Witzke είναι:

$$\rho(g/cm^3) = \frac{\rho_{150}^{\circ C}}{1 + a_1[T(^{\circ}C) - 150]} \quad \rho_{150} = 1.1452, \quad a_1 = 7.4 \cdot 10^{-4} \text{ } ^{\circ}C^{-1}$$

όπου a_1 : θερμικός συντελεστής διαστολής. Το στερεό άμορφο PLA έχει πυκνότητα περίπου 1.25 g/cm³ και το καθαρά κρυσταλλικό PLLA περίπου 1.37 έως 1.49 g/cm³.

Στη στερεή κατάσταση του, το PLA είναι άμορφο ή ημικρυσταλλικό, ανάλογα με τη θερμική ιστορία του και τη στερεοχημεία του. Πολυμερή PLA με L-περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 90% τείνουν να είναι κρυσταλλικά, ενώ εκείνα με χαμηλότερη οπτική καθαρότητα είναι άμορφα. Επιπλέον, η θερμοκρασία τήξης T_m , η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g και η κρυσταλλικότητα ελαττώνονται, όταν η περιεκτικότητα του L-ισομερούς μειώνεται. Από τις τρεις δυνατές μορφές ισομερών, το πολυμεσο-λακτίδιο ή DL-λακτίδιο είναι άμορφα και οι άλλες δύο μορφές ισομερών, το PLLA (Poly L-Lactic Acid) και το PDLA (Poly D-Lactic Acid), είναι ομοκρυσταλλικά (homocrystallines). Το ρακεμικό PLA (μίγμα με ίδιες αναλογίες των δύο εναντιομερών) έχει άτακτη δομή, είναι υψηλά άμορφο, δεν έχει στροφική ικανότητα του πολομένου φωτός και δεν είναι οπτικά ενεργό. Αντιθέτως τα στερεο-σύμπλοκα PLA (stereocomplex) με σύμμιξη τήγματος PLLA και PDLA με D/L αναλογία 1:1, παράγουν sc-PLA με θερμοκρασία τήξης $T_m=210-240$ °C και υψηλή κρυσταλλικότητα, συγκρίσιμη με αυτή των PA6 και PE (PURAC, 2008).^[2, 3]



Εικόνα 3.4: Τύποι PLA: συμπολυμερή D- και L- γαλακτικών μονάδων. [49]

Για το άμορφο PLA, η μέγιστη θερμοκρασία χρήσης, στις περισσότερες εμπορικές εφαρμογές καθορίζεται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Αντιστοίχως, στο ημικρυσταλλικό PLA, καθορίζεται και από τη θερμοκρασία

υαλώδους μετάπτωσης ($T_g=58^{\circ}\text{C}$) και από τη θερμοκρασία τήξεως ($T_m=130-230^{\circ}\text{C}$). Πάνω από την T_g , γίνεται μετάπτωση του άμορφου PLA από υαλώδες σε ελαστικό και με περαιτέρω θέρμανση συμπεριφέρεται σαν παχύρρευστο υγρό. Κάτω από την T_g , το PLA συμπεριφέρεται σαν γυαλί, με ικανότητα ερπισμού, έως ότου ψυχθεί στη θερμοκρασία β-μετάπτωσης του (περίπου 45°C). Με περαιτέρω ψύξη συμπεριφέρεται σαν εύθραυστο πολυμερές.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο για τη χρήση και την ανάπτυξη του πολυμερούς PLA. Η T_g αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους και της καθαρότητας του PLA και επιπλέον επηρεάζεται από τον προσανατολισμό και την φυσική γήρανση του υλικού. Ο Witzke ανέπτυξε μία εξίσωση η οποία περιγράφει την T_g , μη προσανατολισμένου πολυ(L-λακτιδίου-συμπο-μέσο-λακτιδίου) (poly(L-lactide-co-mesolactide)) η οποία είναι:

$$T_g = 45 - \frac{180.000}{M_n} + 16 \cdot w_{L-mer} - 7 \cdot w_{meso}$$

Witzke, poly(L-lactide-co-meso-lactide) Equation

με w_{L-mer}, w_{meso} τα αρχικά ποσοστά mole των L- meso- λακτιδίων.

Στο παρακάτω πίνακα (3.1) παρατηρούμε τις θερμικές ιδιότητες και το φάσμα των T_g , T_m και της θερμοκρασίας θερμικής παραμόρφωσης (Heat Deflection Temperature-HDT) για τη κάθε ποιότητα PLA.^[2, 3]

	Amorphous PLA	Crystalline PLA	Stereocomplex PLA (50/50)
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	55-60	55-60	60-70
T_m ($^{\circ}\text{C}$)	-	160-170	200-240
HDT (@0.45 MPa, $^{\circ}\text{C}$)	55-60	100-150	160-200

Πίνακας 3.1: Θερμικές ιδιότητες άμορφου, κρυσταλλικού και sc-PLA.^[4]

Στον επόμενο πίνακα (3.2), βλέπουμε τις διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες, ανάλογα με την ποιότητα PLA.

	L-PLA	Annealed L-PLA	D,L-PLA
Tensile strength (MPa)	59	66	44
Elongation at break (%)	7.0	4.0	5.4
Modulus of elasticity (MPa)	3750	4150	3900
Yield strength (MPa)	70	70	53
Flexural strength (MPa)	106	119	88
Unnotched izod impact (J/m)	195	350	150
Notched izod impact (J/m)	26	66	18
Rockwell hardness	88	88	76
Heat deflection temperature ($^{\circ}\text{C}$)	55	61	50
Vicat penetration ($^{\circ}\text{C}$)	59	165	52

Πίνακας 3.2: Μηχανικές ιδιότητες διαφορετικών ποιοτήτων PLA.^[3]

και στον πίνακα (3.3) συνοψίζονται οι βασικές ιδιότητες ενός εμπορικού άμορφου PLLA, που παράγεται από την Nature Works®.

Characteristics	Unit	Amount	Reference	Characteristics	Unit	Amount	Reference
Physical:				Optical:			
Molecular weight	g/mol	66000	Carlotta (2001)	UV light transmission:			Auras and others (2004)
Specific gravity	-	1.27		190 to 220 nm		<5%	
Solid density	g/cm ³	1.2515		225 to 250 nm		85%	
Melt density	g/cm ³	1.0727		>300 nm		95%	
Glass transition temperature	°C	55	Mehta and others (2005)	Visible light transmission		95%	
Melting temperature	°C	165		Color			
Specific heat (Cp)	J/Kg °C			L*		90.64 ± 0.21	
190 °C		2060		a*		-0.99 ± 0.01	
100 °C		1955		b*		-0.50 ± 0.04	
55 °C		1590		Mechanical:			
Thermal conductivity	W/m °C			Tensile strength	MPa	59	
190 °C		0.195	www.nature-worksllc.com	Elongation at break	%	7.0	
109 °C		0.197	www.nature-worksllc.com	Elastic modulus	MPa	3500	
48 °C		0.111	(technical data sheet)	Shear modulus	MPa	1287	
Rehological:				Poissons ratio	-	0.3600	www.nature-worksllc.com
Cross WLF Viscosity Model:				Yield strength	MPa	70	www.nature-worksllc.com
n		0.2500		Flexural strength	MPa	106	(technical data sheet)
Tau	Pa	1.00861e+005	www.nature-worksllc.com	Unnotched izod impact	J/m	195	
D1	Pa·s	3.31719e+009	(technical data sheet)	Notch izod impact	J/m	26	
D2	K	373.15		Rockwell hardness	HR	88	
D3	K/P	0		Heat deflection temp.	°C	55	
A1		20.194		Vicat penetration	°C	59	
A2	K	51.600		Ultimate tensile strength	MPa	73	
				Percent of elongation	%	11.3	
				Young's modulus	MPa	1280	

Πίνακας 3.3: Γενικά χαρακτηριστικά εμπορικού άμορφου PLLA φιλμ.^[5] injection mold grade, 96:4 L:D produced by NatureWorks®

Για το βαθμό κρυσταλλικότητας του PLA χρησιμοποιείται η εξίσωση:

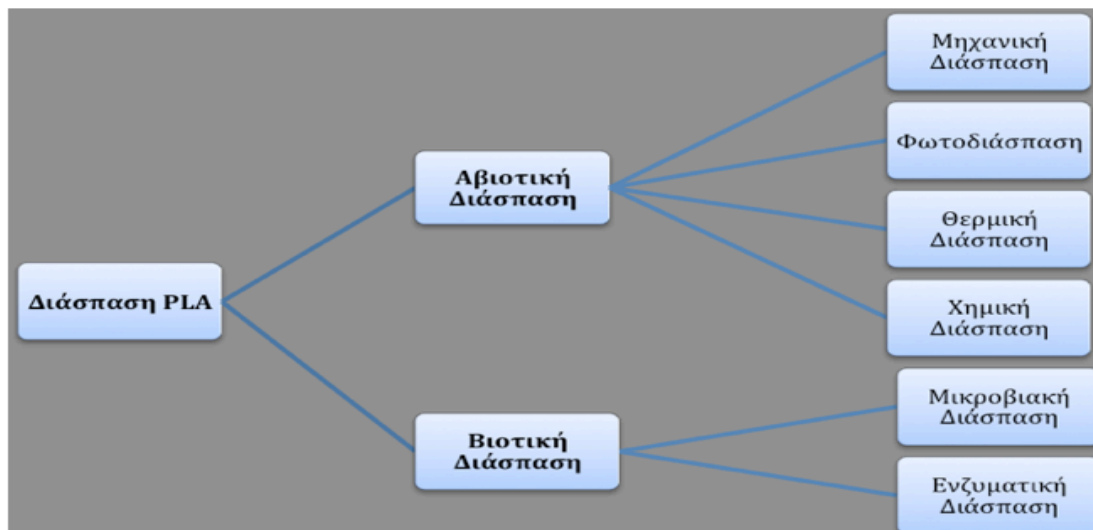
$$Crystallinity(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{93.1} \cdot 100$$

όπου ΔH_m : ενθαλπία τήξης, ΔH_c : ενθαλπία κρυστάλλωσης και 93.1 J/g: ενθαλπία τήξης 100% κρυσταλλικού PLLA ή PDLA. ^[1, 2, 3, 4, 5]

3.4 Βιοδιάσπαση του PLA

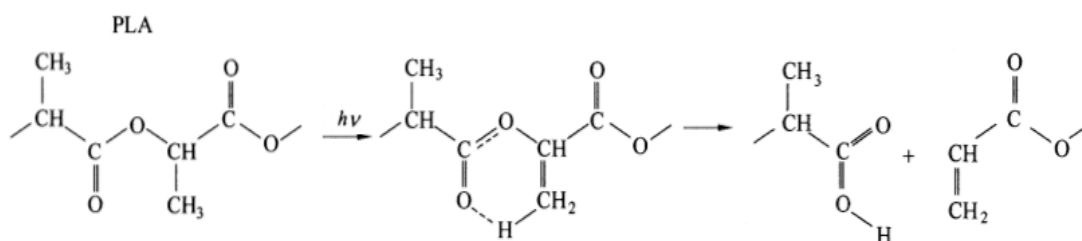
Η βιοδιάσπαση του PLA γίνεται μέσω της διάσπασης της κύριας ή της πλάγιας αλυσίδας του. Οι μηχανισμοί της βιοδιάσπασης μπορεί να είναι, είτε χημικοί, είτε βιολογικοί. Η βιοδιασπασιμότητα του PLA εξαρτάται από τη δομή, τη μορφολογία, τη κρυσταλλικότητα, το μοριακό βάρος, τα πρόσθετα και τις περιβαλλοντικές συνθήκες του.

Αρκετές αναφορές δείχνουν ότι το κρυσταλλικό μέρος του PLA έχει μεγαλύτερη αντοχή στη διάσπαση από το άμορφο μέρος και ο ρυθμός διάσπασης μειώνεται με την αύξηση της κρυσταλλικότητας. Η διάσπαση των πολυμερών εξαρτάται επίσης από το μοριακό βάρος τους. PLA υψηλού μοριακού βάρους διασπάται με μικρότερο ρυθμό σε σύγκριση με χαμηλού μοριακού βάρους PLA. Η θερμοκρασία τήξης (T_m) των πολυεστέρων επηρεάζει σημαντικά την ενζυματική διάσπαση και γενικά ισχύει ότι, όσο υψηλότερο σημείο τήξης έχει, τόσο χαμηλότερη διασπασιμότητα έχει.^[50]



Διάγραμμα 3.1: Μηχανισμοί διάσπασης PLA. [50]

- **Μηχανική διάσπαση:** Αυτή η διεργασία περιλαμβάνει την εφαρμογή θλίψης, εφελκυσμού και διατμητικών δυνάμεων με στόχο τον κατακερματισμό των πλαστικών. Δεν αποτελεί βασικό παράγοντα στη διεργασία της βιοδιάσπασης, αλλά μπορεί να την ενεργοποιήσει και/ή να την επιταχύνει.
- **Φωτοδιάσπαση:** Η ενέργεια των φωτονίων μπορεί να δημιουργήσει ασταθείς καταστάσεις σε διάφορα μόρια. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου τοποθετούνται στα πολυμερή φωτοευαίσθητα πρόσθετα. Με την έκθεσή τους σε ακτίνες UV απελευθερώνουν ελεύθερες ρίζες, οι οποίες προσβάλουν τυχαία και σπάνε πολυμερικούς δεσμούς, που έχουν προδιάθεση να οξειδωθούν, κάτω από αερόβιες συνθήκες. Η φωτοδιασπασιμότητα του άμορφου PLA είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του κρυσταλλικού.



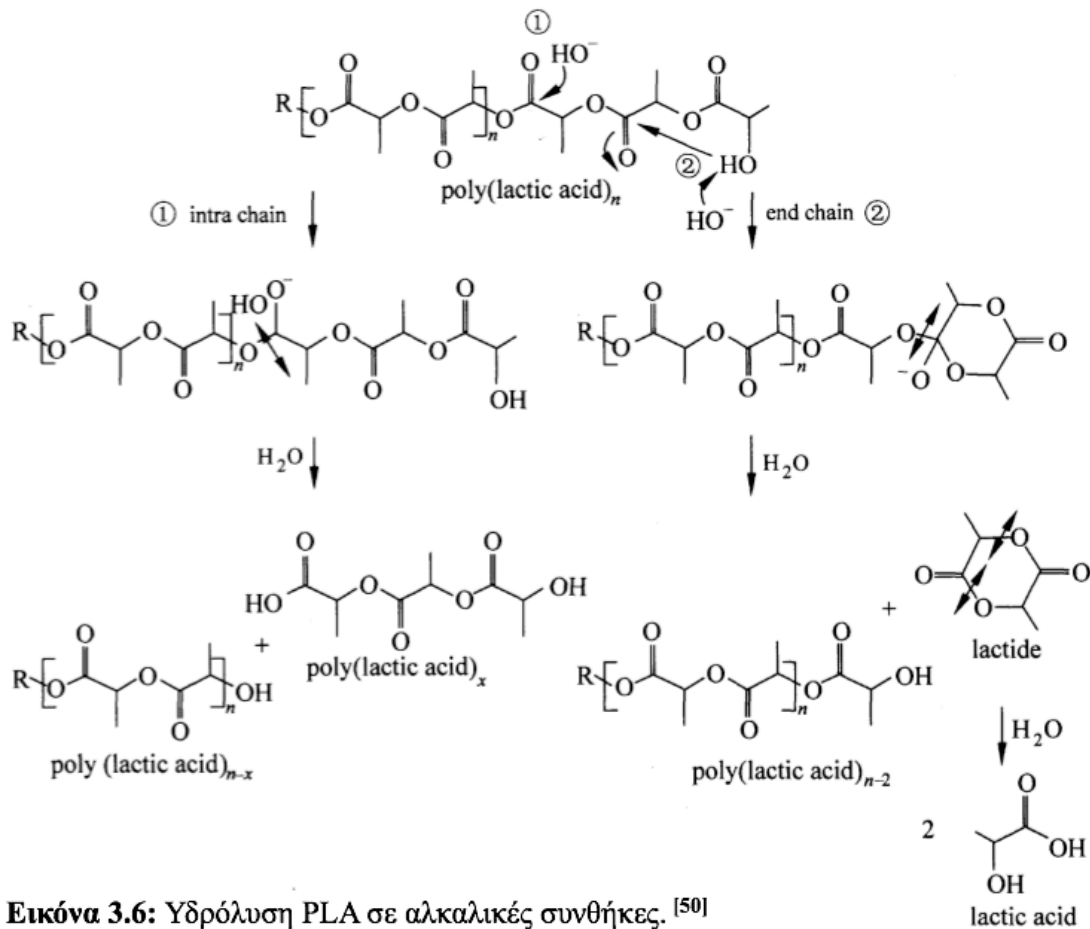
Εικόνα 3.5: Φωτοδιάσπαση PLA μέσω του μηχανισμού Norrish II [50]

- **Θερμική διάσπαση:** Η θέρμανση παρέχει την απαραίτητη ενέργεια για την έναρξη της οξείδωσης των ανθράκων της "ραχοκοκαλιάς" των πολυμερικών μορίων που υπάρχουν στα πλαστικά. Γενικά η θερμική διάσπαση του PLA γίνεται στους 159 έως 178 °C, ανάλογα με το μοριακό βάρος και το βαθμό κρυσταλλικότητάς τους.
- **Χημική διάσπαση:** Είναι ο κύριος και πιο σημαντικός τρόπος αβιοτικής διάσπασης. Τα πολυμερή έχουν την ιδιότητα να αντιδρούν με διάφορα αγρο-χημικά και ατμοσφαιρικούς ρύπους, τροποποιώντας τις μακρομοριακές ιδιότητές τους. Μεταξύ των χημικών που προκαλούν διάσπαση, το οξυγόνο (O₂ ή O₃) είναι το πιο ισχυρό. Η διαδικασία διάσπασης, γίνεται με την προσβολή των ομοιοπολικών δεσμών του πολυμερούς με συνέπεια την δημιουργία ελευθέρων ριζών. Η οξειδωτική αυτή

διάσπαση εξαρτάται από την πολυμερική δομή. Είναι, είτε επακόλουθη, είτε συνεργαζόμενη με την φωτοδιάσπαση για την παραγωγή ελευθέρων ριζών και έχει σαν αποτέλεσμα την διάσπαση της αλυσίδας και/ή αντιδράσεις σταυροδεσμών.

Η υδρόλυση είναι άλλος ένας τρόπος με τον οποίο τα πολυμερή υφίστανται χημική διάσπαση, η οποία εξαρτάται από την ενεργότητα του νερού, τη θερμοκρασία, το pH και το χρόνο.

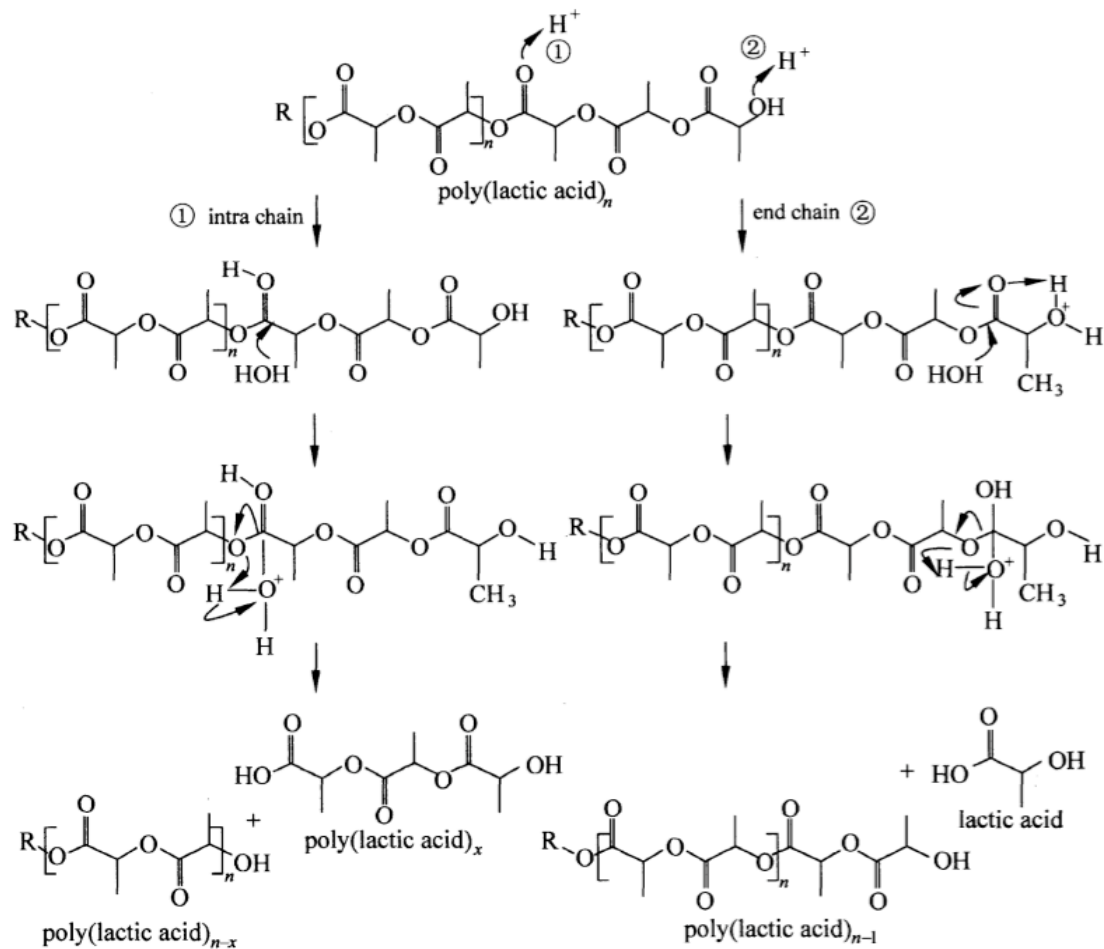
Η υδρόλυση του PLA γίνεται παρουσία νερού μέσω της υδρόλυσης των εστερικών συνδέσεων του. Ο αποπολυμερισμός PLA γίνεται, είτε σε αλκαλικές συνθήκες (De Jong et al.), είτε σε όξινες (N. Lucas) όπως φαίνεται στις εικόνες (3.6) και (3.7) αντίστοιχα. Σε αλκαλικό περιβάλλον γίνεται ενδομοριακή μετεστεροποίηση και με σταδιακή απελευθέρωση διμερών γίνεται διάσπαση της πολυμερικής αλυσίδας από τα άκρα (end-chain degradation). Ηλεκτρονική προσβολή οδηγεί σε κυκλική μορφή και καταλύεται με τη σύνδεση του υδροξυλίου (-OH) της ακριανής ομάδας στη δεύτερη καρβονυλική ομάδα (-C=O). Το πολυμερές μικραίνει με υδρόλυση του παραγόμενου λακτιδίου και σε δεύτερη φάση τα ελεύθερα λακτίδια υδρολύονται σε δύο μόρια γαλακτικού οξέος (LA). Η ενδομοριακή διάσπαση γίνεται με τυχαία αλκαλική προσβολή στον άνθρακα της εστερικής ομάδας, ακολουθούμενο από υδρόλυση του εστερικού συνδέσμου. Τελικά προκύπτουν νέα μόρια με χαμηλό μοριακό βάρος.^[50]



Εικόνα 3.6: Υδρόλυση PLA σε αλκαλικές συνθήκες. ^[50]

Σε όξινες συνθήκες η μεταφορά πρωτονίων στο υδροξύλιο της ακριανής ομάδας, δημιουργεί ένα ενδομοριακό δεσμό υδρογόνου. Η υδρόλυση της εστερικής ομάδας επιτρέπει την απελευθέρωση μορίου γαλακτικού οξέος, με αποτέλεσμα τη μείωση του βαθμού πολυμερισμού του PLA. Στην υδρόλυση των εστερικών δεσμών

συμβάλλει τυχαία ενδομοριακή μεταφορά πρωτονίων στους άνθρακες των εστερικών ομάδων. Με την υδρόλυση λοιπόν, προκύπτουν κομμάτια PLA διαφορετικού και χαμηλού μοριακού βάρους.^[50]



Εικόνα 3.7: Υδρόλυση PLA σε όξινες συνθήκες.^[50]

- **Ενζυματική διάσπαση:** Αρκετά ένζυμα καταλύουν την υδρόλυση του PLA. Σε μελέτες που έγιναν επάνω στην ενζυματική υδρόλυση PLLA, ποικίλων κρυσταλλικών μορφών, με πρωτεΐνάση K (Tsuji και Miyauchi), εξήχθη το συμπέρασμα ότι η ενζυματική διάσπαση γίνεται κυρίως μέσω ενός μηχανισμού επιφανειακής διάβρωσης. Οι άμορφες περιοχές του υλικού υδρολύθηκαν πιο εύκολα από τις κρυσταλλικές και ο ρυθμός ενζυματικής υδρόλυσης (Rate Enzymatic Hydrolysis-REH) μοντελοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$R_{EH} = \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mm}^2 \cdot \text{h}} \right) = 0.36 \cdot (1 - x_c), \text{ όπου } x_c: \text{ το κρυσταλλικό κλάσμα PLLA.}^{[21]}$$

- **Μικροβιακή διάσπαση:** Είναι αποτέλεσμα της δράσης, μίας μεγάλης ποικιλίας φυσικά εμφανιζόμενων μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες, άλγη, κλπ) τα οποία αποικοδομούν τα πολυμερή που βρίσκονται στο έδαφος. Σύμφωνα με τη μέθοδο που εφάρμοσαν οι Tokiwa και Calabria, επαληθεύθηκε ότι ο πληθυσμός των υποβαθμιστικών μηχανισμών, των αλειφατικών πολυεστέρων, στους 30 και 50 °C, ακολουθεί την εξής σειρά: PHB=PCL>PBS>PLA. Με την ίδια σειρά έδειξαν ότι

γίνεται και ο βαθμός διάσπασης των παραπάνω πολυεστέρων. Επίσης, το φυσικό περιβάλλον χρήσης των προϊόντων του PLA, δεν περιέχει σε μεγάλο ποσοστό, τους υποβαθμιστικούς μηχανισμούς του PLA. Έτσι, το PLA κατά τη διάρκεια της χρήσης του είναι λιγότερο ευαίσθητο σε μικροβιακές προσβολές, σε σύγκριση με άλλους αλειφατικούς πολυεστέρες. Η μικροβιακή είναι χημικού χαρακτήρα, αλλά οι χημικές ουσίες που προσβάλλουν το PLA είναι από μικροοργανισμούς. Η ευαισθησία του PLA σε μικροβιακή προσβολή εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα του ενζύμου, την εξειδίκευση του ενζύμου για το PLA και την παρουσία συνενζύμων, όπου αυτή απαιτείται.^[50]

Ο κύριος τρόπος της βιοδιάσπασης του PLA γίνεται μέσω της υδρόλυσης του. Για τη μελέτη της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται κυρίως οι εξής πειραματικές μέθοδοι: υδρόλυση στερεών δειγμάτων με έκθεση σε υγρό περιβάλλον, υδρόλυση κάτω από έκθεση σε υγρασία, διάλυση σε υγρό και ενζυματική διάσπαση. Από τις διάφορες μελέτες προέκυψαν τα εξής κύρια χαρακτηριστικά της διάσπασης του PLA, με υδρόλυση.

- Το PLA αυτοκαταλύεται. Οι καταλυτικές ομάδες του – COOH καταλύουν τη υδρόλυση του εστέρα, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού διάσπασης του υλικού.
- Η διαδικασία γίνεται κυρίως με δύο μηχανισμούς αντίδρασης. Την τυχαία τμήση των αλυσίδων και την υδρόλυση των άκρων. Η υδρόλυση των άκρων είναι δέκα φορές πιο γρήγορη σαν αντίδραση.
- Το άμορφο μέρος του PLA υδρολύεται πιο γρήγορα από το κρυσταλλικό.
- Ο ρυθμός υδρόλυσης ακολουθεί τη σειρά: PDLA>PDLLA>PLLA και σε θερμοκρασίες πάνω από την θερμοκρασία T_g είναι πολύ μεγαλύτερος.^[2]

3.5 Εφαρμογές του PLA

3.5.1 Συσκευασία

Τα κύρια χαρακτηριστικά, που κάνουν κατάλληλο το PLA στον τομέα της συσκευασίας είναι η δυνατότητά του να παραχθεί από ανανεώσιμες πρώτες ύλες (βιοπροερχόμενο) και η βιοδιασπασιμότητά του, σε συγκεκριμένες συνθήκες και χρόνο. Σύμφωνα με μοντέλα βιώσιμης ανάπτυξης, για τη διαχείριση των απορριμμάτων, το κύριο πρόβλημα είναι ότι για εφαρμογές μικρής χρονικής διάρκειας, χρησιμοποιούνται υλικά με μεγάλη διάρκεια ζωής, με αποτέλεσμα τη μεγάλη συσσώρευση απορριμμάτων στο περιβάλλον. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο τομέας της συσκευασίας, όπου τα περισσότερα υλικά που επιλέγονται, μετά το τέλος της χρησιμότητάς τους, απορρίπτονται και παραμένουν στο περιβάλλον για πολλά χρόνια. Στην Ε.Ε., το 2008, ο τομέας της συσκευασίας αποτελούσε το 63% των καταναλωτικών απορριμμάτων^[12].

Ιατρικές μελέτες έχουν δείξει ότι η ποσότητα του γαλακτικού οξέος που μεταφέρεται στα τρόφιμα από τα δοχεία συσκευασίας τους, είναι πολύ χαμηλότερη από τη ποσότητα που χρησιμοποιείται ως συστατικό των τροφίμων. Επίσης οικονομικές μελέτες έδειξαν ότι το PLA είναι οικονομικά εφικτό να χρησιμοποιείται ως πολυμερές συσκευασίας. Παρατηρείται λοιπόν, ότι το PLA καθίστανται ως όλο και οικονομικά αποδοτική, εναλλακτική λύση για τα πετροχημικά πολυμερή, καθώς

αυξάνεται η παραγωγή του και μειώνεται η τιμή του (PLA₂₀₀₄:1~4€/kg^[28, 77], PLA₂₀₁₂:1.0~2.5€/kg^[51]).^[52]

Χαρακτηριστικά παραδείγματα χρήσης βιοδιασπώμενων πολυμερών PLA στη συσκευασία, είναι σε φιάλες νερού, χυμού και γάλακτος (εικόνα 3.8). Οι Biota Spring Water και Natural Iowa (ΥΠΑ), Avitez Water (Ταϊλάνδη), Belu (Αγγλία), Giancarlo Polenghi (Ιταλία), Noble Juice (ΥΠΑ) είναι μερικές από τις εταιρίες που χρησιμοποιούν είδη εμπορικά το PLA στην εμφιάλωση των προϊόντων τους.^[53, 54 55]



Εικόνα 3.8: Φιάλες PLA για συσκευασία νερού και χυμού. ^[55]

Άλλες εφαρμογές στη συσκευασία και γενικότερα εφαρμογές που αφορούν προϊόντα περιορισμένου χρόνου, είναι ποτήρια για ζεστά και κρύα ροφήματα, συσκευασίες κρύου και ζεστού φαγητού, συσκευασίες λαχανικών και φρούτων, σακούλες οικιακών σκουπιδιών, σακούλες για απορρίμματα κήπου (φύλλα, κλαδιά) καθώς και μαχαιροπίρουνα, πιάτα, ποτήρια και καλαμάκια μίας χρήσης (εικόνες 3.9 και 3.10).

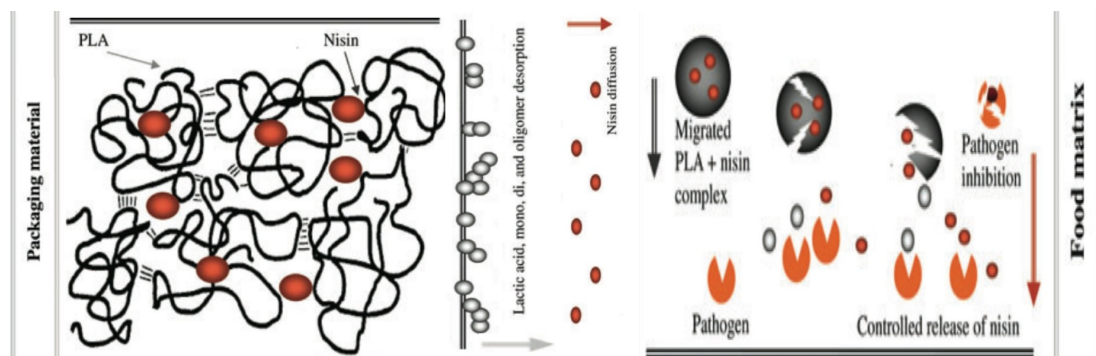


Εικόνα 3.9: Εφαρμογές PLA για προϊόντα μίας χρήσης. ^[55]



Εικόνα 3.10: Εφαρμογές PLA για προϊόντα μίας χρήσης.^[51]

Επίσης υπάρχουν έρευνες για τις λεγόμενες “ενεργές συσκευασίες” στο τομέα των τροφίμων, στις οποίες το υλικό από το οποίο αποτελείται η συσκευασία έχει και ρόλο συντηρητή του περιεχόμενου προϊόντος. Αυτό γίνεται με τη σταδιακή και ελεγχόμενη απελευθέρωση δραστικών συστατικών, όπως η νισίνη (εικόνα 3.11). Το κύριο υλικό είναι το PLA, το οποίο καθώς διασπάται απελευθερώνει τη νισίνη που δρα κατά των παθογόνων μικροοργανισμών.^[51]



Εικόνα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση φιλμ PLA με ενσωματωμένο δραστικό παράγοντα νισίνης, ο οποίος απελευθερώνεται με την πάροδο του χρόνου.^[51]

Το εμπορικά διαθέσιμο PLA παρουσιάζει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από το πολυστυρόλιο (PS) και συγκρίσιμες με αυτές του τετραφθαλικού αιθυλενίου (PET), υλικά πολύ διαδεδομένα στο τομέα των εφαρμογών μικρής διάρκειας. Το PLA, στο τομέα αυτό, θα μπορούσε να αντικαταστήσει τα μη φιλικά προς το περιβάλλον υλικά, καθώς καθίστανται ανταγωνιστικό όχι μόνο ως προς τις ιδιότητές του, αλλά και ως προς το κόστος του, παράγοντας πολύ σημαντικός για την ευρεία εμπορική αξιοποίηση του.^[4, 52]

3.5.2 Ιατρικές εφαρμογές

Μεγάλο εύρος εφαρμογών του PLA είναι στον ιατρικό τομέα. Χρησιμοποιείται σαν υλικό για βιο-απορροφήσιμα ράμματα (bioabsorbable sutures), μεταφορά φαρμάκων (drug delivery), μηχανική αποκατάσταση ιστών (tissue engineering), εμφυτεύματα για ορθοπαιδικές εφαρμογές (implants for orthopedic applications) και κατευθυνόμενη ιστική αναγέννηση (guided tissue regeneration).

Η ιδιότητα της βιοδιάσπασης έχει σαν αποτέλεσμα τη σταδιακή απώλεια της λειτουργικότητας του υλικού, η οποία σε συνδυασμό με την παράλληλη ανάκτηση των λειτουργιών του σώματος που είχαν υποστεί βλάβη, είναι ο κύριος λόγος εφαρμογής του PLA στο τομέα της ιατρικής. Έτσι δεν απαιτείται επιπλέον χειρουργική επέμβαση για την αφαίρεση του υλικού (εμφύτευμα, ράμματα κλπ), το οποίο σταδιακά βιοδιασπάται, απορροφάται από τον οργανισμό και στη συνέχεια αποβάλλεται. Βασική προϋπόθεση για την επιλογή των υλικών αυτών είναι η βιοσυμβατότητά τους με τον ανθρώπινο οργανισμό. Τέτοια υλικά είναι το PLA, PGA (PolyGlycolic Acid), PCL (PolyCaproLactone) και τα συμπολυμερή τους. Γενικά οι πολυεστέρες ενδείκνυνται για τις παραπάνω ιατρικές εφαρμογές, λόγω της βιοδιάσπασής τους, με υδρόλυση του εστερικού δεσμού και της βιοσυμβατότητάς τους.^[52, 77, 78]

Ράμματα (sutures)

Βασική προϋπόθεση για την επιλογή του τύπου του υλικού για χειρουργικά ράμματα, είναι να συγκρατούν τους ιστούς στη θέση τους έως ότου επέλθει η φυσική αποκατάσταση της πληγής, παρέχοντας στον ιστό την απαιτούμενη αντοχή. Το PLLA (PolyL-Lactic Acid) και το PGA έχουν υψηλή εφελκυστική αντοχή, μικρή επιμήκυνση και μεγάλο μέτρο ελαστικότητας, ιδιότητες που τα καθιστούν κατάλληλα υλικά για την εφαρμογή αυτή. Έχουν επίσης αναπτυχθεί ράμματα με βάση το PDLLA (PolyD,L-Lactic Acid), το οποίο έχει χαμηλότερη εφελκυστική αντοχή και μεγαλύτερη επιμήκυνση αλλά ταχύτερη διάσπαση. Η επιλογή του υλικού εξαρτάται από τις απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής. Είναι εγκεκριμένα από διάφορους οργανισμούς (Ομοσπονδιακή Διοίκηση Φαρμάκων Υ.Π.Α.-FDA of U.S.A.) και κυκλοφορούν, είτε σε μονοϊνική (Monofilament), είτε σε πεπλεγμένη μορφή (Braided). Τα μονόινα ράμματα είναι πιο σκληρά και προκαλούν μικρότερη φλεγμονώδη αντίδραση από τα πεπλεγμένα ράμματα, αλλά απαιτούν και περισσότερους δεσμούς για να εξασφαλίσει μια επαρκή συντήρηση του κόμπου, ενώ τα πεπλεγμένα είναι πιο εύκαμπτα και συνήθως προκαλούν μεγαλύτερη φλεγμονώδη αντίδραση, αλλά απαιτούνται λιγότερους δεσμούς για τη διατήρηση της ακεραιότητας του κόμπου.

Τα Dexon, από PGA, ήταν τα πρώτα εμπορικά βιοαπορροφήσιμα ράμματα, με τα DemeTech (PGA), τα Vicryl (συμπολυμερές PGA-PLA 90-10) από την Ethicon, τα Surucryl 910TM και άλλα ράμματα από PGA, PLLA και PD,LLA να ακολουθούν (εικόνα 3.12).^[52, 56]

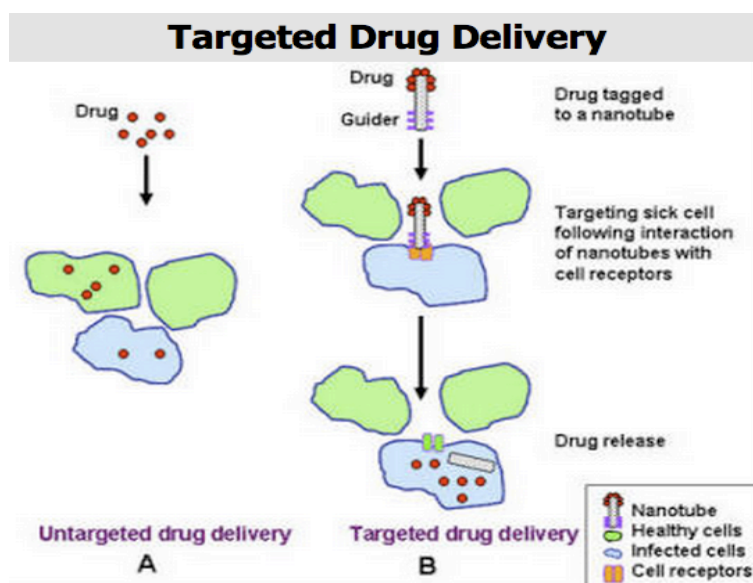


Εικόνα 3.12: Εμπορικά βιοαπορροφήσιμα ράμματα.

Ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκου (drug delivery)

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή παρέχουν παρατεταμένη απελευθέρωση των ενθυλακωμένων φαρμάκων και αποικοδομούνται στο σώμα σε μη τοξικά, χαμηλού μοριακού βάρους προϊόντα που είναι εύκολο να εξαλειφθούν. Τα πολυμερικά συστήματα παροχής φαρμάκου έχουν πολυάριθμα πλεονεκτήματα, σε σύγκριση με τις συμβατικές μορφές, όπως η βελτίωση θεραπευτικών αποτελεσμάτων, μείωση της τοξικότητας, ευκολία στη χρήση κτλ. Επιπλέον, μια μεγάλη ποικιλία πολυμερών, τεχνικών επεξεργασίας πολυμερών και τεχνικών κατασκευής, διερευνώνται για ενσωμάτωση των μορίων του φαρμάκου μέσα σε φορείς παροχής διαφόρων γεωμετριών (μικρόσφαιρες, μικύλλια, ινώδη ικρίωματα, hydrogels). Η απελευθέρωση της φαρμακευτικής δόσολογίας μπορεί να σχεδιαστεί ως ταχεία, άμεση, καθυστερημένη, παλμική ή τροποποιημένης διάλυσης, ανάλογα με τους χρησιμοποιούμενους φορείς πολυμερών και των προσθέτων που περιλαμβάνει. Αυτό επιτυγχάνεται με τη δημιουργία, είτε πολυμερικών συστημάτων “πλαίσιου” και εναπόθεσης του φαρμάκου σε εξωτερικές στρώσεις, είτε πολυμερικών συστημάτων “αποθήκευσης” με εσώκλιση του φαρμάκου σε βιοδιασπώμενη μεμβράνη. Στη πρώτη περίπτωση, έχουμε επιφανειακή βιοδιάσπαση (surface erosion) και μείωση του ρυθμού απελευθέρωσης φαρμάκου με τη πάροδο του χρόνου, ενώ στη δεύτερη έχουμε ομοιόμορφη βιοδιάσπαση (bulk erosion), με σταθερό ρυθμό διάχυσης του φαρμάκου.

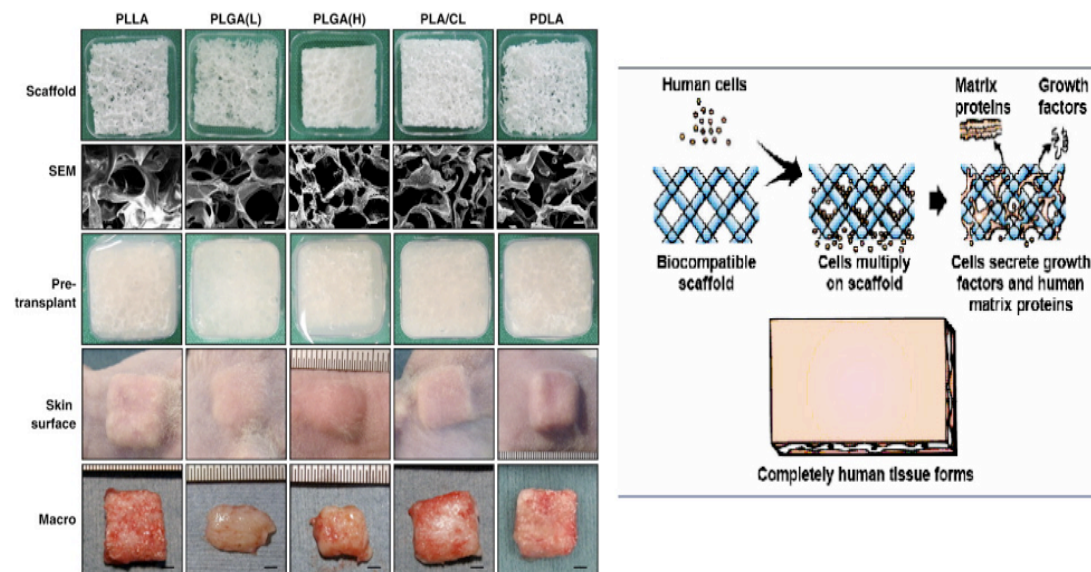
Συμπολυμερές πολυ(D,L-γαλακτικού-συν-γλυκολικού) οξέως (PLGA) 85:15, χρησιμοποιείται για την κατασκευή δίσκου μικροϊνών (Micro Fiber Disc-MFD) και φύλλου μικροϊνών (Micro Fiber Sheet-MFS) ενώ, συμπολυμερές PLGA 50:50, για δίσκου υπό-μικροϊνών (Sub-micro Fiber Disc-SFD) και φύλλου υπό-μικροϊνών (Sub-micro Fiber Sheet-SFS). Μη υφασμένες, νανο-ινώδεις, μεμβρανώδεις δομές, αποτελούνται κυρίως από τυχαίο συμπολυμερές (PLGA) και μπλοκ συμπολυμερές πολυ(D,L-γαλακτικού) οξέος και πολυ(αιθυλενογλυκόλης) (PLA-PEG). Συνδυασμός νανοϊνών PLA με νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂), χρησιμοποιούνται για παραγωγή νανοςύνθετων αντικαρκινικών φαρμάκων.^[52, 57, 58]



Εικόνα 3.13: Στοχευμένη μεταφορά φαρμάκου με χρήση νανოსωληνών από PLA.^[57]

Μηχανική αποκατάσταση ιστών (Tissue engineering)

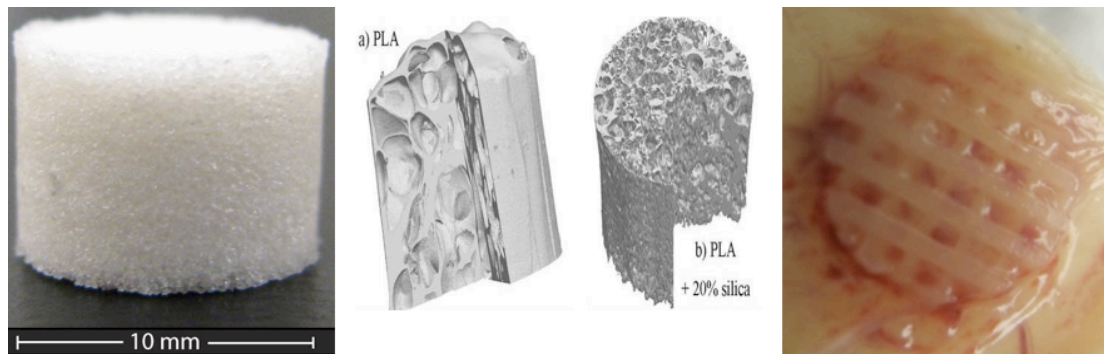
Η μηχανική αποκατάσταση ιστών είναι ένα διεπιστημονικό πεδίο που εφαρμόζει αρχές της ιατρικής επιστήμης και της τεχνολογίας για την ανάπτυξη βιολογικών υποκατάστατων που αποσκοπούν στη διατήρηση, αποκατάσταση ή βελτίωση της λειτουργίας των ιστών. Αρχικά περιορίζονταν στην χρήση βιοσταθερών υλικών, ως ικρίωματα καλλιέργειας κυττάρων, τα οποία στη συνέχεια τοποθετούνταν μέσα στον ιστό. Πρόσφατα όμως, βιοδιασπώμενα υλικά έχουν βρει τεράστιο ενδιαφέρον ως υποστηρίγματα, λόγω του γεγονότος ότι με το πέρασμα του χρόνου, η υποστήριξη εξαφανίζεται από την περιογή της μεταμόσχευσης, αφήνοντας πίσω ένα τέλειο επίθεμα του φυσικού ιστού. Γίνεται χρήση φυσικών ή συνθετικών υλικών, παράλληλα με τα κύτταρα του οργανισμού, έτσι ώστε να δημιουργηθεί βιολογικό υπόστρωμα που θα λειτουργήσει ως υποκατάστατο του χαμένου ιστού (εικόνα 3.14). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για την αποκατάσταση ιστών στον οργανισμό πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις, όπως βιοσυμβατότητα, μηχανικές ιδιότητες (εκτασιμότητα, αντοχή) συγκρίσιμες με τον φυσικό ιστό, κατάλληλο πορώδες, δυνατότητα να διασπαστούν χωρίς παραμένοντα τοξικά υπολείμματα, καθώς επίσης, πρέπει να στηρίζουν την ανάπτυξη των κυττάρων, να καθοδηγούν την εξέλιξη τους και να επιτρέπουν τη δημιουργία συγκεκριμένου αριθμού κυττάρων που να μπορούν να αντεπεξέλθουν στις λειτουργίες τους. Το PLA και το PGA είναι υλικά που παρουσιάζουν τις παραπάνω ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ευρέως στη μηχανική αποκατάσταση ιστών.



Εικόνα 3.14: Μηχανική αποκατάσταση ιστών.

Νανο-ινώδης μήτρα συμπολυμερούς πολυ(P-διοξανόνης-συν-L-γαλακτικού) οξέος-μπλοκ-πολυ(αιθυλενογλυκόλης) [poly(P-dioxanone-co-L-lactide)-block-poly(ethylene glycol)-(PPDO/PLLA-b-PEG)] αξιολογήθηκε για τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων και για τη μορφολογία αλληλεπίδρασης κυττάρου-μήτρας. Η ηλεκτροστατική της δομή, αποτελούμενη από ίνες με μέση διάμετρο από 380 nm, μέσο μέγεθος πόρου 8 mm, πορώδες μεγαλύτερο από 80% και η μηχανική αντοχή 1,4 MPa, είναι ευνοϊκή και κατάλληλη για την αλληλεπίδραση κυττάρου-μήτρας. Επίσης έχει αναπτυχθεί με ηλεκτροστατική μέθοδο, νανο-ινώδης ικρίωμα ευθυγραμμισμένου συμπολυμερούς πολυ(L-γαλακτικού) οξέος-συν-ε-καπρολακτόνης [P(LLA-CL)], με

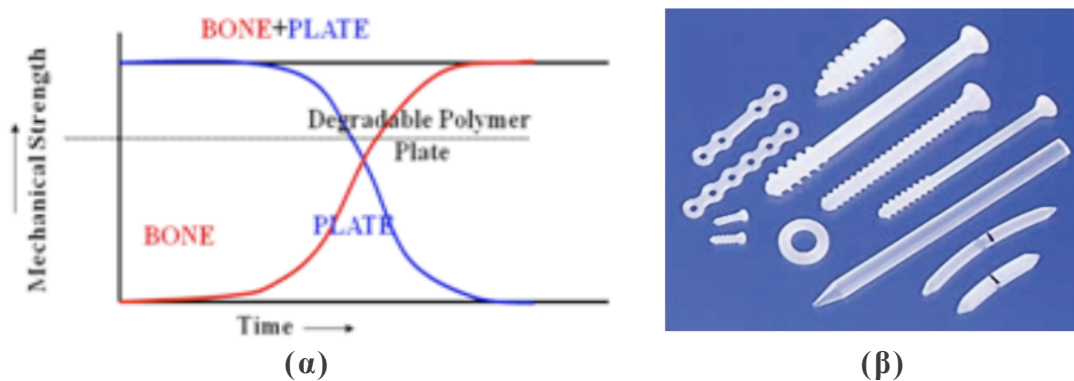
αναλογία 75:25, διάμετρο παραγόμενων ινών περίπου 500 nm και ευθυγραμμισμένη τοπογραφία, που μιμείται τον περιφερειακό προσανατολισμό των κυττάρων και των ινιδίων, βρίσκονται στο μεσαίο στρώμα μίας αυτοφυούς αρτηρίας. Τελευταία το ενδιαφέρον των ερευνητών επικεντρώνεται στο να καταστήσει λειτουργική την πολυμερική μήτρα και να ενισχύσει την αλληλεπίδραση της με τα κύτταρα, όπως για παράδειγμα η ενσωμάτωση του βιοδραστικού κολλαγόνου μέσα σε νανο-ινώδη ικρίσματα PLA και PLGA, για τη βελτίωση της κυτταρικής συμπεριφοράς τους.^[52, 58, 59]



Εικόνα 3.15: Νανο-ινώδης ικρίωμα κυττάρων από PLA, PLA/Silica 80-20.

Ορθοπαιδική - Εμφυτεύσιμα Υλικά (Orthopaedics-Implanted materials)

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή και ειδικά εκείνα που ανήκουν στην οικογένεια των PLA και PGA, διαδραματίζουν ολοένα σημαντικότερο ρόλο στην ορθοπαιδική. Αρχικά στον τομέα αυτό χρησιμοποιούνταν μόνο μεταλλικά εμφυτεύματα, εξαιτίας των μηχανικών ιδιοτήτων τους και της βιοσυμβατότητάς τους. Η χρήση τους όμως, είχε αρκετές αρνητικές επιπτώσεις όπως το γεγονός ότι στις περιπτώσεις αποκατάστασης οστών από κάταγμα, το εμφύτευμα καταπονούνταν εξ ολοκλήρου με το φορτίο των οστών και το προς αποκατάσταση οστό ατροφούσε. Επίσης το μεταλλικό εμφύτευμα περιόριζε την ανάπτυξη του οστού, προκαλούσε συγκέντρωση μετάλλων στους ιστούς, όπου τελικά το οστό γινόταν αδύναμο, πορώδες και εύθραυστο. Τέλος σαν ανόργανο υλικό δεν μπορούσε να αφομοιωθεί από τον οργανισμό και για την απομάκρυνσή του έπρεπε ο ασθενής να υποβληθεί ξανά σε εγχείρηση.



Εικόνα 3.16: α) Διάγραμμα μηχανικής αντοχής-χρόνου εμφυτεύματος & οστού.
β) Ορθοπαιδικά εμφυτεύματα.

Η κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες του του PLA, του PGA και των συμπολυμερών τους, η βιοδιασπασιμότητά τους καθώς και η βιοαπορροφησιμότητά τους τα κατέστησαν κατάλληλα και για αυτή την εφαρμογή. Ειδικότερα ο ρυθμός διάσπασης τους, είναι τέτοιος ώστε το φορτίο καταπόνησης του εμφυτεύματος να μεταφέρεται σταδιακά στο προς αποκατάσταση οστό (εικόνα 3.16α). Έτσι σχεδιάστηκαν αρκετά κρυσταλλικά πολυμερή ώστε να έχουν υψηλή αντοχή για την κατασκευή ορθοπεδικών εμφυτευμάτων όπως βίδες, λάμες και δισκία.^[52, 56, 60, 61]

Κατευθυνόμενη ιστική αναγέννηση (Guided tissue regeneration)

Στην κατευθυνόμενη ιστική αναγέννηση μπορούν να χρησιμοποιηθούν απορροφήσιμες μεμβράνες από βιοδιασπώμενο πολυμερές όπως PLA, PGA ή κολλαγόνο, ή μη απορροφήσιμες μεμβράνες TEFLON (εκτεταμένο πολυτετραφθοροαιθυλένιο, Expanded PolyTetraFluorEthylene, E-PTFE). Οι μη απορροφήσιμες μεμβράνες είναι χημικά αδρανείς, δηλαδή δεν διασπώνται μετά την τοποθέτησή τους στον οργανισμό και πρέπει να αφαιρούνται πάντοτε με δεύτερη χειρουργική επέμβαση. Κύριοι εκπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι οι μεμβράνες E-PTFE, με ή χωρίς ενίσχυση πλέγματος τιτανίου και οι μεμβράνες τιτανίου. Οι απορροφήσιμες μεμβράνες βιοδιασπώνται μετά την τοποθέτησή τους στον οργανισμό και κατά συνέπεια δεν απαιτείται δεύτερη επέμβαση για την αφαίρεση τους. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν διάφορες μεμβράνες κολλαγόνου και συνθετικές μεμβράνες με βάση κυρίως το PLA και το PGA. Οι απορροφήσιμες μεμβράνες είναι νεότερης γενιάς σε σχέση με τις μη απορροφήσιμες. Κατασκευάστηκαν για να αντιμετωπιστούν τα βασικά μειονεκτήματα που παρουσίαζαν οι μη απορροφήσιμες, δηλαδή την ανάγκη δεύτερης επέμβασης για την αφαίρεση τους και την προβληματική συμπεριφορά τους σε περιπτώσεις αποκάλυψης. Σήμερα, οι απορροφήσιμες μεμβράνες έχουν υπερκεράσει σε χρήση τις μη απορροφήσιμες στην καθημερινή κλινική πράξη λόγω της καλύτερης κλινικής χρηστικότητάς τους. Πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι για αρκετές από αυτές, ιδιαίτερα τις πιο καινούργιες, δεν υπάρχει ακόμα επαρκής ερευνητική και κλινική τεκμηρίωση.^[62, 63]



Εικόνα 3.17: Κατευθυνόμενη ιστική αναγέννηση με βιοδιασπώμενη μεμβράνη.

3.5.3 Αγροτικές εφαρμογές

Τα βιοαποικοδομήσιμα χαρακτηριστικά του PLA, η κομποστοποίησή του, χωρίς παραμένοντα επιβλαβή κατάλοιπα στο έδαφος, η μηχανική και η θερμική αντοχή του, καθώς και η διαπερατότητά του σε νερό, οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα, είναι πολύ ευνοϊκά χαρακτηριστικά και για γεωργικές εφαρμογές. Μία από τις βασικές εφαρμογές είναι η χρήση του PLA για παραγωγή μεμβρανών επικάλυψης (σαν αχυρόστρωμα) του καλλιεργήσιμου εδάφους (mulch films). Οι μεμβράνες αυτές, τοποθετούνται με σκοπό τη συγκράτηση του εδάφους και την αποτροπή ανάπτυξης παράσιτων φυτών στην καλλιέργεια (εικόνα 3.18.α). Μετά το πέρας της χρήσης τους, θάβονται στο έδαφος, όπου και αποικοδομούνται παρέχοντας λίπανση στο αγρόκτημα. Ταυτόχρονα, μειώνεται ο όγκος των γεωργικών αποβλήτων καθώς και η χρήση τοξικών φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων. Μερικές από τις βιοδιασπώμενες μεμβράνες, οι οποίες αντικατέστησαν τις συμβατικές από LDPE και PE, που κυκλοφορούν στην αγορά είναι οι Bio-Flex® και Ecoflex® μεμβράνες με πιστοποιήσεις: EN 13432, DIN Certco, OK Compost, NFU 52001 και Ecocert. Το PLA χρησιμοποιείται και σαν υλικό για για δοχεία καλλιέργειας φυτωρίων (εικόνα 3.18.β) τα οποία μεταφέρονται και φυτεύονται στο χωράφι μαζί με το δοχείο τους, το οποίο λόγω της βιοδιασπασιμότητάς του, δε χρειάζεται να αφαιρεθεί (D-Grade®). Τέλος το PLA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μεταφορά νερού, για προστασία των φυτών από ακατάλληλες καιρικές συνθήκες (π.χ. στα θερμοκήπια), για τη διαχείριση των γεωργικών απορριμμάτων και για την ελεγχόμενη απελευθέρωση φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων.^{164, 65, 66]}

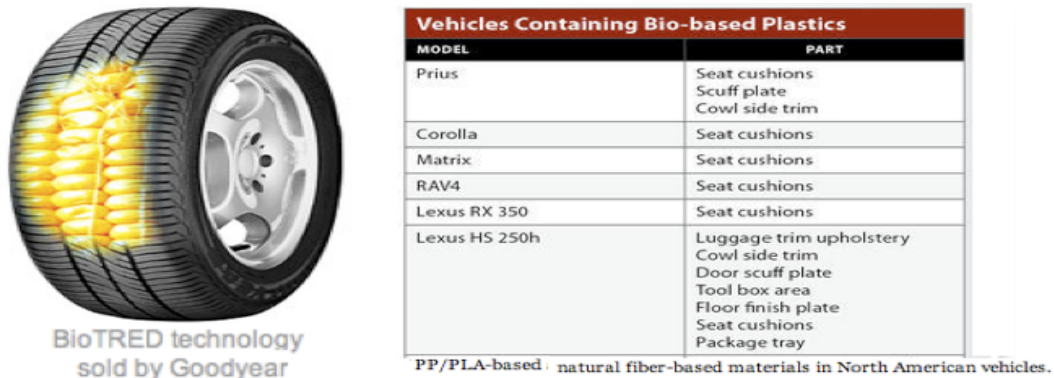


Εικόνα 3.18: (α) Βιοδιασπώμενα δοχεία καλλιέργειας φυτωρίων D-Grade®,
(β) Βιοδιασπώμενες μεμβράνες Bio-Flex®.

3.5.4 Αυτοκινητοβιομηχανία

Η αυτοκινητοβιομηχανία, είναι ένας τομέας ο οποίος χρησιμοποιεί αρκετά αναλώσιμα προϊόντα, όπου για την παραγωγή τους τα τελευταία χρόνια, χρησιμοποιούνται βιοδιασπώμενα πολυμερή, λόγω της φιλικότητάς τους προς το περιβάλλον. Το PLA χρησιμοποιείται κυρίως στα εσωτερικά μέρη του αυτοκινήτου και στα ελαστικά, με σκοπό να αντικαταστήσει τμήματα που κατασκευάζονται από πετροχημικά πλαστικά. Τα βιο-πλαστικά είναι ελαφρύτερα, άρα και πιο επιθυμητά καθώς το βάρος στα μέσα μεταφοράς παίζει κυρίαρχο ρόλο, μιας και καθορίζει την κατανάλωση καυσίμου. Επίσης, σε σύγκριση με τα συμβατικά πολυμερή, παρουσιάζουν υψηλή μηχανική αντοχή και θερμική αντίσταση, μικρότερη παραγωγή ρύπων και κατανάλωση ενέργειας κατά την παραγωγή τους, γεγονός που τα καθιστά

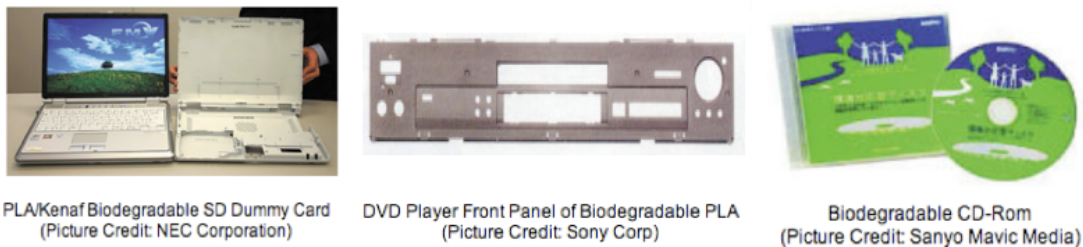
εμπορικά ανταγωνιστικά και βιώσιμα για εφαρμογές στις μεταφορές και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Τα ελαστικά με τεχνολογία biotred της Goodyear και εσωτερικά εξαρτήματα διαφόρων μοντέλων αυτοκινήτων της Toyota (πλαστικά του ταμπλό, υφάσματα, μαξιλάρια καθισμάτων κλπ) είναι από τα πρώτα εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα (εικόνα 3.19).^[26, 52, 64]



Εικόνα 3.19: Εφαρμογές PLA στην αυτοκινητοβιομηχανία.

3.5.5 Εφαρμογές σε εμπορικά καταναλωτικά προϊόντα

Το PLA χρησιμοποιείται για ηλεκτρονικά και ηλεκτρικά προϊόντα, όπως πλαίσια κινητών τηλεφώνων και φορητών Η/Υ, καλύμματα Η/Υ (Nec), βάσεις πληκτρολογίων και ψηφιακών οπτικών δίσκων (Sanyo Mavic Media) (εικόνα 3.20).



Εικόνα 3.20: Ηλεκτρικές & ηλεκτρονικές εφαρμογές PLA.



Εικόνα 3.21: Ίνες Ingeo (Nature Works) από PLA.

Επίσης χρησιμοποιείται PLA, σε μορφή ίνας, στο χώρο της υφαντουργίας σαν αντικαταστάτης των συνθετικών ιών. Μία από τις κυριότερες εμπορικές ίνες PLA, είναι η Ingeo της Nature Works (εικόνα 3.21), η οποία χρησιμοποιείται για υφάσματα

ρούχων, επίπλων και χαλιών. Εκτός της βιοδιασπασιμότητάς της - υπό κατάλληλες συνθήκες, το κύριο πλεονέκτημά της, σε σύγκριση με τις συνθετικές ίνες, είναι η μεγαλύτερη αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία και η κατάλληλη διαπερατότητα, ώστε να προστατεύεται και αναπνέει ο ανθρώπινος οργανισμός, αντίστοιχα.^{152, 64, 671}

3.6 Οικονομικά στοιχεία & Προβλέψεις για το PLA

Τον τελευταίο καιρό, η παγκόσμια αγορά βιοδιασπώμενων πλαστικών, παρατηρείται να έχει την ταχύτερη ανάπτυξη μεταξύ όλων των αγορών πλαστικών και πολυμερών. Αυτή η μεγάλη αύξηση οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, όπως η αύξηση της ευαισθητοποίησης και η ώθηση για την ενίσχυση βιώσιμων λύσεων, η κυβερνητική στήριξη για βιοπροϊόντα και βιοαποικοδομήσιμα προϊόντα, καθώς και η μεγάλη αύξηση των αποβλήτων υγειονομικής ταφής σε διάφορες γεωγραφικές περιοχές. Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) έχει αναδειχθεί ως ένα βασικό προϊόν σε αυτήν την αγορά. Δεν είναι μόνο ένα βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές, αλλά επίσης και ένα εξ' ολοκλήρου βιο-προερχόμενο πολυμερές. Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του PLA το καθιστούν κατάλληλο υποψήφιο για την αντικατάσταση πλαστικών με βάση το πετρέλαιο σε διάφορους τομείς εφαρμογής.

Η παγκόσμια αγορά για τα βιο-προερχόμενα, βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά εκτιμάται ότι θα αυξηθεί, με ένα μέσο ετήσιο ρυθμό 20,52% για το διάστημα 2011 - 2016 και να φτάσει τους 2.250 χιλιάδες μετρικούς τόνους μέχρι το 2016. Ακολουθώντας, η ζήτηση για το PLA αναμένεται να συνεχιστεί στο ίδιο μοτίβο στα επόμενα πέντε χρόνια. Η αυξανόμενη ζήτηση για PLA αναμένεται να οδηγήσει σε μια παρόμοια αύξηση στη ζήτηση για γαλακτικό οξύ, καθώς το PLA προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από γαλακτικό οξύ.

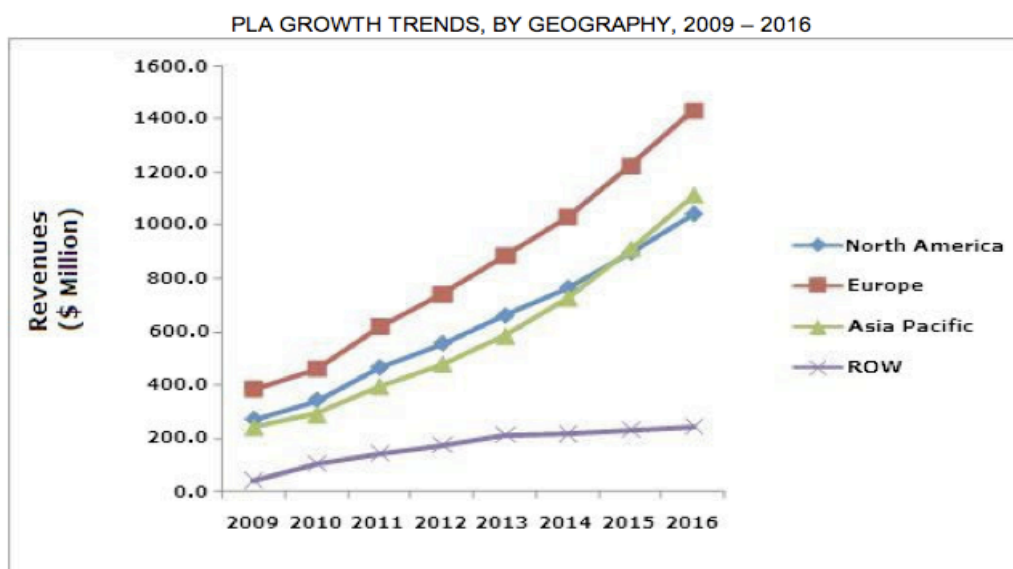
Η παγκόσμια ζήτηση για γαλακτικό οξύ εκτιμήθηκε ότι ήταν 482,7 χιλιάδες τόνους το 2010 και αναμένεται να φτάσει 1,076.9 χιλιάδες τόνους το 2016, με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 14,2% για το 2011 - 2016. Από άποψη εσόδων, η ζήτηση εκτιμήθηκε ότι ήταν αξίας 772.3 εκατ. δολλαρίων το 2010 και αναμένεται να φτάσει τα 2,261.5 εκατ. δολάρια το 2016, με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 20,6% για το διάστημα 2011 - 2016. Στη βιομηχανία αναμένεται ότι η παροχή γαλακτικού οξέος θα δυσκολέψει σε λίγα χρόνια, λόγω της αδυναμίας να ανταποκριθούν στη ζήτηση των παραγωγών PLA, όπου θα οδηγήσει σε αυξήσεις των τιμών - άνω του 30% μέχρι το 2016. Με την επέκταση της παραγωγικής ικανότητας, του εργοστασίου παραγωγής PLA της NatureWorks LLC (Η.Π.Α.), κατά 70 χιλ. τόνους το 2009, η Βόρεια Αμερική αντικατέστησε την Ευρώπη ως ο μεγαλύτερος καταναλωτής γαλακτικού οξέος. Η ζήτηση για γαλακτικό οξύ στη Βόρεια Αμερική αναμένεται να φτάσει τους 358,6 χιλ. τόνους έως το 2016, με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 12,9% από το 2011 - 2016. Η αύξηση της παραγωγικής ικανότητας των μεγάλων παραγωγών PLA, όπως η Purac (Ολλανδία) σε Ασία-Ειρηνικό αναμένεται να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της ζήτησης για γαλακτικό οξύ. Η ζήτηση για το γαλακτικό οξύ στην Ασία-Ειρηνικό αναμένεται να φτάσει τα 735.0 εκατ. δολάρια έως το 2016, με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 23,0% για το διάστημα 2011 - 2016.

Με δεδομένη την ισχυρή ζήτηση και την αναμενόμενη ανάπτυξη της αγοράς PLA, πολλές εταιρείες έχουν αρχίσει την παραγωγή PLA με αυξημένες δυνατότητες παραγωγής και την κατασκευή νέων εγκαταστάσεων. Για παράδειγμα, η Purac (Ολλανδία) ξεκίνησε μια μονάδα γαλακτικού οξέος στην Ταϊλάνδη το 2007 με δυναμικότητα 100.000 τόνους/έτος. Η ισοδύναμη μονάδα παραγωγής λακτιδίου, που

έχει ενσωματωθεί με το εργοστάσιο παραγωγής γαλακτικού οξέος, με δυναμικότητα παραγωγής 75.000 τόνων/έτος, προγραμματίζεται σε συνδυασμό με την ανάπτυξη μακροπρόθεσμων συμβάσεων με τους πελάτες που χρησιμοποιούν PLA. Η παγκόσμια ζήτηση για PLA εκτιμήθηκε ότι ήταν 248.8 χιλ. τόνους το 2010 και αναμένεται να φτάσει τα 870.8 χιλ. τόνους το 2016, με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 20,8%, για το 2011 - 2016. Από άποψη εσόδων, η ζήτηση εκτιμάται ότι είναι αξίας 1,194.0 εκατ. δολλαρίων το 2010 και αναμένεται να φτάσει τα 3,831.3 εκατ. δολλάρια το 2016, με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 18,7% για το 2011 - 2016.

Τα τελευταία χρόνια, το PLA έχει κατακτήσει την βιομηχανία τροφίμων και ποτών, ως η μεγαλύτερη αγορά εφαρμογής του. Οφειλόμενη στην αύξηση των περιβαλλοντικών ανησυχιών, η χρήση PLA, ιδιαίτερα στην συσκευασία, στην αγορά δοχείων και μαχαιροπίρουνων προωθείται πολύ, λόγω των φιλικών χαρακτηριστικών του προς το περιβάλλον.

Η Ευρώπη είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής του PLA, κυρίως εξ αιτίας των αυστηρών κανονισμών συσκευασίας, ιδιαίτερα στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η ζήτηση για το PLA στην Ευρώπη αναμένεται να φτάσει τα 1,432.9 εκατ. δολλάρια το 2016, με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 18,3%, για το 2011 - 2016.



Source: ICIS, NNFC, European Bioplastics, Purac, Galactic, Total Petrochemicals, Primary Interviews, MarketsandMarkets

Διάγραμμα 3.2: Εκτιμώμενη ζήτηση PLA Βόρειας Αμερικής, Ευρώπης και Ασία Ειρηνικού σε εκατ. δολλάρια.

Η αγορά Ασίας-Ειρηνικού αναμένεται να είναι η ταχύτερα αναπτυσσόμενη αγορά PLA, λόγω της ενίσχυσης της παραγωγικής ικανότητας στην Κίνα και στην Ταϊλάνδη. Η NatureWorks LLC (ΗΠΑ) βρίσκεται στη διαδικασία ανάθεσης μιας μονάδας PLA στην Ταϊλάνδη με ικανότητα παραγωγής πάνω από 140 χιλ. τόνους. Η ζήτηση για PLA στην περιοχή Ασίας-Ειρηνικού αναμένεται να αυξηθεί, με ένα μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 23,1% για το 2011 - 2016. Βασικοί παράγοντες στην αγορά PLA είναι η NatureWorks LLC (ΗΠΑ), η Purac (Ολλανδία) και η Pyramid Bioplastics Guben GmbH (Γερμανία).¹⁶⁸

4 Τεχνικές Θερμικής Ανάλυσης

4.1 Εισαγωγή

Με την τεχνική θερμικής ανάλυσης μελετάται γενικά η συμπεριφορά του υλικού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης είναι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζει τα αποτελέσματα. Γρήγοροι ρυθμοί συνεπάγονται μια υστέρηση στην ομοιόμορφη θερμοκρασία του δείγματος, η οποία γίνεται σημαντική σε υλικά με μικρό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Εν γένει όσο πιο μικροί είναι οι ρυθμοί μεταβολής της θερμοκρασίας τόσο πιο αξιόπιστα αποτελέσματα θα υπάρχουν. Όμως αυτό πρακτικά απαιτεί πάρα πολύ χρόνο. Έτσι, υπάρχουν κάποια πρωτόκολλα ώστε τα πειράματα να πραγματοποιούνται με συγκεκριμένους ρυθμούς, ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους. Ως εκ τούτου, οι τεχνικές αυτές αποτελούν τεχνικές χαρακτηρισμού φυσικών μετρήσεων. Οι βασικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης και οι ιδιότητες που μετρώνται με αυτές παρουσιάζονται παρακάτω:

- Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA): Διαφορά θερμοκρασίας δοκιμίου και θερμοκρασίας αναφοράς.
- Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC): Ποσό θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο.
- Θερμοβαρυντική ανάλυση (TG): Μεταβολή μάζας δοκιμίου.
- Θερμομηχανική ανάλυση (TMA): Μεταβολή διαστάσεων δοκιμίου.
- Δυναμική θερμομηχανική ανάλυση (DTMA): Δυναμικές μηχανικές ιδιότητες δοκιμίου σε σταθερές συνθήκες φόρτισης.

Οι τεχνικές αυτές σε σχέση με άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού των υλικών, είναι σχετικά απλές και δεν υπάρχει περιορισμός στη μορφή του δοκιμίου, ούτε απαιτείται μεγάλη ποσότητα από αυτό (0.1-10 mg). Επίσης, χρησιμοποιούνται σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και ο χρόνος μετρήσεων μπορεί να είναι κάποια λεπτά (έως μερικές ώρες ανάλογα με το είδος των μετρήσεων). Σημαντική παράμετρος είναι ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης του δοκιμίου, ο οποίος πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 1-10 K/min.

Γενικά, οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται στη βασική έρευνα αλλά και σε βιομηχανική κλίμακα. Για πιο ολοκληρωμένα αποτελέσματα, οι τεχνικές αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με κάποια άλλη τεχνική π.χ μία διάταξη θερμοβαρυντικής ανάλυσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με έναν φασματογράφο μάζας. Κατά αυτό τον τρόπο, πραγματοποιείται ταυτοποίηση των προϊόντων που προκύπτουν σε κάθε στάδιο θερμικής αποδόμησης πολυμερούς. Εκτός από το δείγμα που θέλουμε να μελετήσουμε, στον “φούρνο” τοποθετείται κι ένα υλικό αναφοράς. Η ισχύς που θερμαίνει ή ψύχει το δοκίμιο μεταβάλλεται σύμφωνα με την Αρχή της Αντιστάθμισης Ισχύος, ώστε οι θερμοκρασίες του δοκιμίου και του υλικού αναφοράς να παραμένουν οι ίδιες. Με αυτό τον τρόπο μετρώνται άμεσα διαφορές θερμότητας.

Υπάρχει η σύμβαση ώστε στα διαγράμματα να παρουσιάζονται με κορυφές προς τα κάτω οι εξώθερμες διαδικασίες, όπως είναι η υαλώδης μετάβαση. Σε αυτή τη θερμοκρασία απαιτείται αύξηση της παρεχόμενης ισχύος στο δοκίμιο για να

παραμένει η θερμοκρασία ίδια με αυτή του δοκιμίου αναφοράς, η οποία είναι ανάλογη της διαφοράς μεταξύ της ειδικής θερμότητας.^[70, 71]

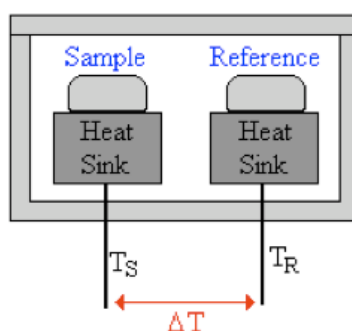
4.2 Βασικές αρχές διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) αποτελεί μια διαδεδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Ο όρος χρησιμοποιείται υπό δύο έννοιες: μία γενικότερη για να χαρακτηρίσει τεχνικές και διατάξεις που παρέχουν πληροφορίες θερμιδομετρικού χαρακτήρα και μια ειδικότερη που αναφέρεται σε τεχνικές και διατάξεις που μετρούν άμεσα διαφορές θερμότητας μεταξύ ενός αδρανούς υλικού αναφοράς και του δοκιμίου, αξιοποιώντας την αρχή της αντιστάθμισης ισχύος (power compensation differential scanning calorimetry). Η τεχνική DSC χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεταβάσεων φάσης σε ευρύ φάσμα υλικών όπως κεραμικά, πολυμερή, υγροκρυσταλλικά υλικά κ.ά.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και μία ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης.

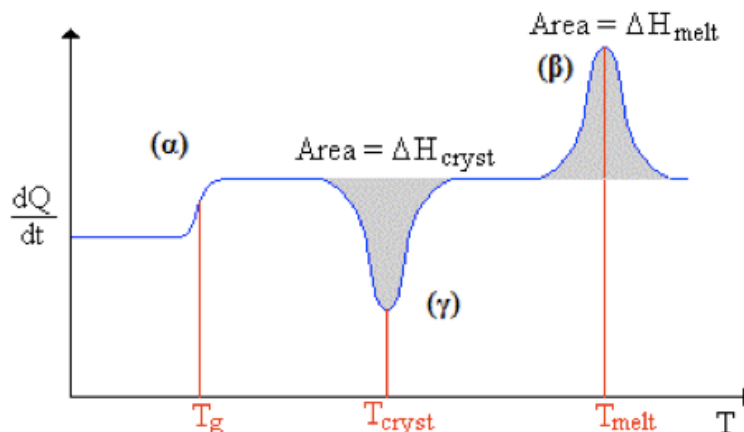
Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων (εικόνα 4.1), οι οποίες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοιόμορφα από διαφορετικά θερμαντικά σώματα με σταθερό ρυθμό (ενώ στις διατάξεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης οι δύο κυψελίδες θερμαίνονται από το ίδιο σώμα). Στη μία κυψελίδα περιέχεται το υλικό αναφοράς ενώ στην άλλη η ουσία-δείγμα. Κατά τη διάρκεια του πειράματος η θερμοκρασία του υπό μελέτη δείγματος παραμένει συνεχώς ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς, ενώ η θερμοκρασία και των δύο αυξάνει (ή μειώνεται) γραμμικά με το χρόνο ακολουθώντας τον προκαθορισμένο ρυθμό θέρμανσης (ή ψύξης). Κατά την εφαρμογή της μεθόδου μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο υπό μελέτη δείγμα για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του έναντι αυτής που προσφέρεται (ή απάγεται) σε δείγμα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσης περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα προσφέρεται σε αυτό προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς.

Παρατηρώντας τις διαφορές ροής θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και τη κυψελίδα αναφοράς μπορούμε να καταγράψουμε τα ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απελευθερώνονται κατά τη μετατροπή των διαφόρων φάσεων. Στη συνέχεια καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου (ή της θερμοκρασίας), για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα.



Εικόνα 4.1: Το υπό μελέτη δείγμα και το δείγμα αναφοράς τοποθετούνται σε θερμαινόμενες κυψελίδες από διαφορετικά θερμαντικά σώματα.

Τα διαγράμματα που λαμβάνονται (διάγραμμα 4.1) παρουσιάζουν κορυφές απορρόφησης (ή απόδοσης) θερμότητας από το σύστημα σε ορισμένες θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες αυτές αποτελούν τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν οι μετατροπές φάσης. Τα εμβαδά των κορυφών επιτρέπουν τον υπολογισμό της ενθαλπίας των μετατροπών.

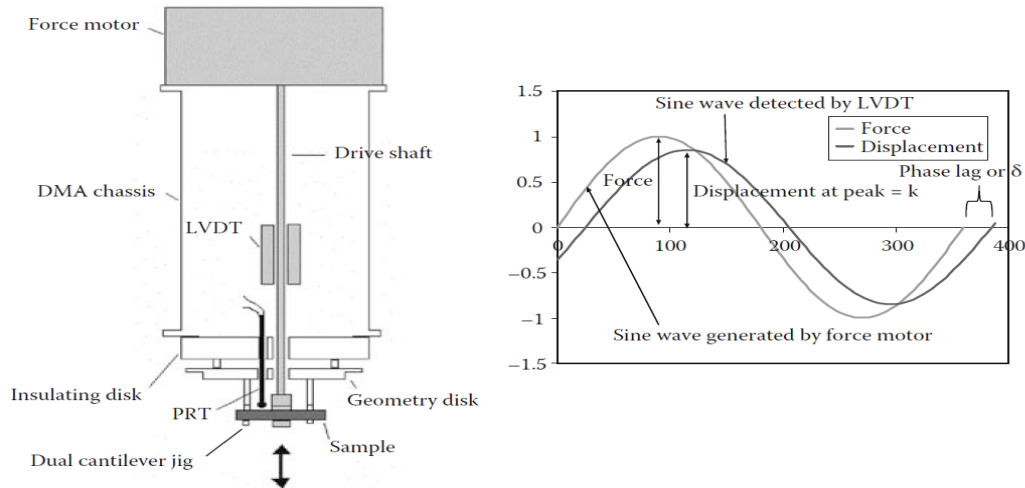


Διάγραμμα 4.1: Καμπύλες DSC. Προσδιορισμός θερμοκρασίας (α) υαλώδους μετάβασης T_g , (β) τήξης T_m και (γ) κρυστάλλωσης T_c .

Στο διάγραμμα 4.1α καταγράφεται η υαλώδης μετάβαση πολυμερούς κατά τη διαδικασία θέρμανσης. Η μετάβαση συνοδεύεται με μεγαλύτερη παροχή θερμότητας σε αυτό ώστε να διατηρήσει την ίδια θερμοκρασία με το δείγμα αναφοράς. Η αύξηση της ροής θερμότητας προς το δείγμα κατά τη μετατροπή παριστάνεται με την ενδόθερμη καμπύλη του σχήματος. Στο διάγραμμα 4.1β παριστάνεται η ενδόθερμη κορυφή που συνοδεύει τη διαδικασία τήξης ενός υλικού σε ένα κύκλο θέρμανσης. Η αντίστροφη διαδικασία (διάγραμμα 4.1γ) της ψύξης συνοδεύεται από την αντίστοιχη εξώθερμη κορυφή (αντεστραμμένη ως προς την προηγούμενη) της κρυστάλλωσης.^[72]

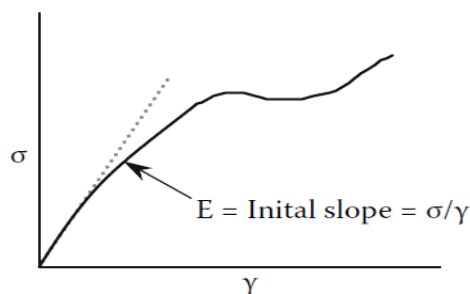
4.3 Βασικές αρχές δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA)

Η δυναμική μηχανική ανάλυση (dynamic mechanical analysis, DMA) μπορεί να περιγραφεί απλά ως μια μέθοδος εφαρμογής μιας ταλαντευόμενης δύναμης (τάσης) σε ένα δείγμα (συνήθως πολυμερούς) και την ανάλυση της απόκρισης του υλικού σε αυτή τη δύναμη (εικόνα 4.2). Από αυτή την ανάλυση μπορεί κάποιος να μελετήσει ιδιότητες όπως η τάση ροής (ιξώδες) από την διαφορά φάσης και η ακαμψία του υλικού κατά την επαναφορά του. Αυτές οι ιδιότητες συχνά περιγράφονται ως η ικανότητα απώλειας ενέργειας όσο θερμαίνουμε το υλικό (απώλεια, damping) και η ικανότητα επαναφοράς του από την παραμορφωμένη κατάσταση (ελαστικότητα). Ένας τρόπος να περιγράψουμε αυτό που μελετάμε είναι η χαλάρωση των πολυμερικών αλυσίδων. Ένας άλλος τρόπος είναι να περιγράψουμε τις αλλαγές που συμβαίνουν στον ελεύθερο όγκο του πολυμερούς. Και οι δύο τρόποι επιτρέπουν την περιγραφή και απεικόνιση των αλλαγών στο δείγμα.



Εικόνα 4.2: Διάταξη DMA. Η διάταξη επιβάλλει μια ταλαντευόμενη δύναμη, επιφέροντας την εφαρμογή μιας ημιτονοειδούς τάσης στο δείγμα και κατά συνέπεια μια ημιτονοειδή παραμόρφωση. Μετρώντας το πλάτος της παραμόρφωσης στο μέγιστο του ημιτονοειδούς κύματος και τη διαφορά φάσης μεταξύ των κυμάτων της τάσης και της παραμόρφωσης μπορούμε να υπολογίσουμε το μέτρο αποθήκευσης, το μέτρο απωλειών και το ιξώδες.

Όταν ασκείται μία τάση σ σε ένα δείγμα τότε αυτό εμφανίζει μία παραμόρφωση γ . Τα στοιχεία αυτά συνήθως προέρχονται από μηχανικές δοκιμές εφελκυσμού σε μια σταθερή θερμοκρασία. Η κλίση της γραμμής που προκύπτει από τη σχέση τάσης-παραμόρφωσης είναι ένα μέτρο της δυσκαμψίας του υλικού, το μέτρο ελαστικότητας (διάγραμμα 4.2).

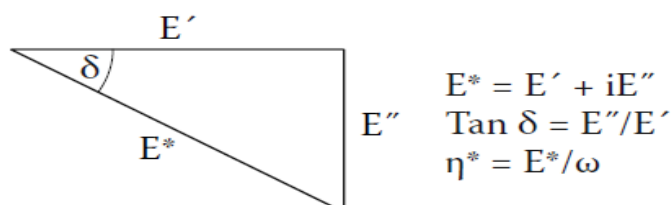


Διάγραμμα 4.2: Ο λόγος της τάσης προς την παραμόρφωση είναι το μέτρο ελαστικότητας, το οποίο είναι μια ένδειξη της ακαμψίας του υλικού. Το μέτρο του Young, η κλίση του αρχικού γραμμικού τμήματος της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης (που παρουσιάζεται εδώ ως μια διακεκομμένη γραμμή), χρησιμοποιείται συχνά ως δείκτης απόδοσης του υλικού σε πολλές βιομηχανίες.

Το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται από την θερμοκρασία και την τάση που εφαρμόζεται. Το μέτρο ελαστικότητας δείχνει πόσο καλά αποδίδει ένα υλικό σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Για παράδειγμα, αν ένα πολυμερές θερμαίνεται έτσι ώστε να περνά από την υαλώδη στην ελαστική κατάσταση, μέσω της υαλώδους μετάπτωσης το μέτρο πέφτει κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Η μείωση της δυσκαμψίας μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά προβλήματα, εάν συμβεί σε θερμοκρασία διαφορετική από την αναμενόμενη. Ένα πλεονέκτημα της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης είναι ότι μπορούμε να επιτύχουμε ένα μέτρο ελαστικότητας κάθε φορά που

ένα ημιτονοειδές κύμα εφαρμόζεται, επιτρέποντας τη σάρωση σε μια περιοχή θερμοκρασιών ή συχνοτήτων. Έτσι, αν εκτελέσουμε ένα πείραμα στο 1 Hertz (Hz) θα είμαστε σε θέση να καταγράψουμε μία τιμή του μέτρου ανά δευτερόλεπτο. Αυτό μπορεί να γίνει καθώς μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία με κάποιο ρυθμό, όπως 5°C - 10°C/min, έτσι ώστε η αλλαγή της θερμοκρασίας ανά κύκλο να μην είναι σημαντική. Στη συνέχεια μπορούμε με μια διάταξη DMA να καταγράψουμε το μέτρο ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε μια περιοχή 200°C σε 20-40 λεπτά. Ομοίως μπορούμε να σαρώσουμε μια ευρεία περιοχή συχνοτήτων από 0,01 έως 300 Hz σε λιγότερο από 2 ώρες θεωρώντας ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 2°C/min. Με πιο παραδοσιακές τεχνικές, θα έπρεπε να εκτελέσουμε το πείραμα για κάθε θερμοκρασία ή ρυθμό παραμόρφωσης για να πάρουμε τα ίδια δεδομένα. Για τη χαρτογράφηση του ιξώδους ή του μέτρου ελαστικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, θα απαιτούσαμε θέρμανση του δείγματος σε μια θερμοκρασία, εξισορρόπηση, την εκτέλεση του πειράματος, τη φόρτωση ενός νέου δείγματος, και επανάληψη σε μια νέα θερμοκρασία. Δηλαδή, για να καλύψουμε μια περιοχή θερμοκρασιών εύρους 200°C θα χρειαζόμασταν αρκετές μέρες πειραμάτων.

Το μέτρο ελαστικότητας που μετράται σε μια διάταξη DMA ωστόσο, δεν είναι ακριβώς το ίδιο με το μέτρο του Young για την κλασική καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης (εικόνα 4.3). Το μέτρο του Young είναι η κλίση της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης στην αρχική γραμμική περιοχή. Με το DMA, ένα σύνθετο μέτρο ελαστικότητας (E^*), ένα πραγματικό μέτρο ελαστικότητας (E') και ένα φανταστικό μέτρο ελαστικότητας (E'') (απώλειες), υπολογίζονται από την απόκριση του υλικού στο ημιτονοειδές κύμα. Αυτά τα διαφορετικά μέτρα επιτρέπουν τον καλύτερο χαρακτηρισμό του υλικού, επειδή μπορούμε να εξετάσουμε τη δυνατότητα του υλικού να αποθηκεύσει ενέργεια (E'), να χάσει ενέργεια (E''), καθώς και τη σχέση αυτών των επιδράσεων ($\tan\delta$), η οποία ονομάζεται απόσβεση.^[69, 70]



Εικόνα 4.3: Μία διάταξη DMA χρησιμοποιεί τη μετρούμενη γωνία φάσης δ και το πλάτος του σήματος για τον υπολογισμό της απόσβεσης, $\tan \delta$, και μια σταθερά ελατηρίου k . Από αυτές τις τιμές, υπολογίζονται τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών. Καθώς το υλικό γίνεται ελαστικό, η δ μικραίνει και το E^* προσεγγίζει την τιμή του E' .

5 ΔΟΚΙΜΗ ΘΛΙΨΗΣ (Compression test)

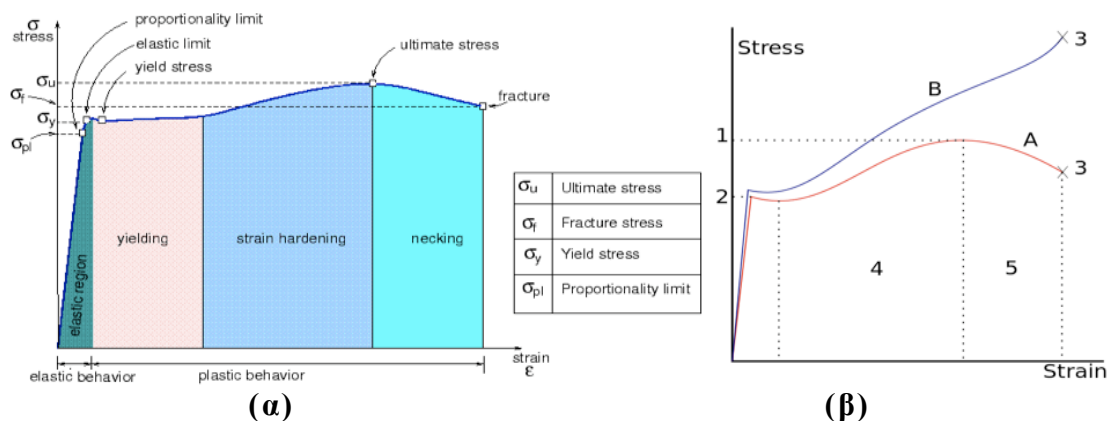
5.1 Εισαγωγικά στοιχεία θεωρίας

Οι συνηθέστερες μέθοδοι για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών είναι τα πειράματα της θλίψης (compression) και του εφελκυσμού (tensile). Πραγματοποιούνται με εφαρμογή ενός αξονικού φορτίου σε ένα δοκίμιο, κατασκευασμένο με βάση πρότυπα, ASTM, ISO, DIN κ.α. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την βαθμιαία θλίψη ή επιμήκυνση του δοκιμίου, με παράλληλη καταγραφή των παραμορφώσεων, για την εξαγωγή συμπερασμάτων για το μετρούμενο υλικό, μέσω του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης (σ - ϵ) που προκύπτει. Το φορτίο επιβάλλεται στο δοκίμιο με αυστηρώς καθορισμένο ρυθμό και η παραμόρφωση ελέγχεται με ένα προσαρμοσμένο επιμηκυσιόμετρο. Η θλίψη πραγματοποιείται κυρίως σε ψαθυρά υλικά (διάγραμμα 5.1) τα οποία θραύονται, χωρίς να εμφανίσουν πλαστική παραμόρφωση. Σημαντική παράμετρος στις δοκιμές αυτές, είναι να τελούνται υπό σταθερή θερμοκρασία, ρυθμό παραμόρφωσης, καθώς και η γεωμετρία του δοκιμίου του υλικού και η προϊστορία του να είναι πλήρως καθορισμένες, καθότι είναι παράγοντες που επηρεάζουν άμεσα το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του δοκιμίου.



Διάγραμμα 5.1: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης ψαθυρού και όλκιμου υλικού.

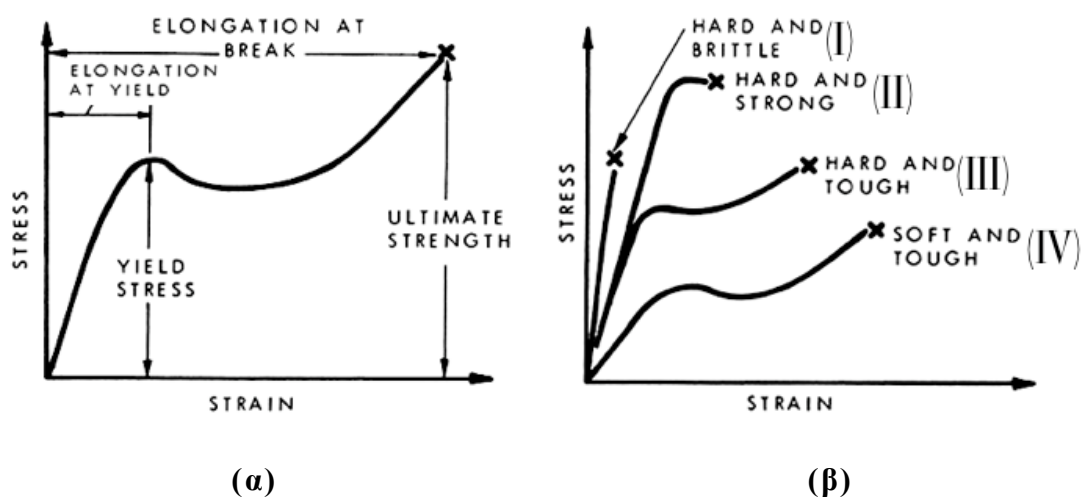
Στο διάγραμμα 5.2α παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα (σ - ϵ) ενός υλικού. Το διάγραμμα αποτελείται από τέσσερις περιοχές, την γραμμική ελαστική περιοχή (elastic), την περιοχή διαρροής (yielding), την περιοχή σκλήρυνσης (strain-hardening) και την περιοχή λαιμώσης – για τον εφελκυσμό (necking) ή το φαινόμενο του βαρελιού (barreling) – για την θλίψη.



Διάγραμμα 5.2: (α) Τυπικό διάγραμμα (σ - ϵ).

(β) Θεωρητικό (A) και πραγματικό (B) διάγραμμα (σ - ϵ).

Από την κλίση της γραφικής παράστασης στην αρχή της ελαστικής περιοχής προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας Young (E) του υλικού. Στο τέλος της ελαστικής περιοχής, ακολουθεί η μη γραμμική περιοχή της διαρροής. Το σημείο σ_y (τοπικό μέγιστο), είναι το σημείο διαρροής (yield point), με την αντίστοιχη τάση διαρροής σ_y (yield stress) και παραμόρφωση διαρροής ϵ_y (elongation strength). Μετά η τάση, στην περιοχή σκλήρυνσης, αυξάνεται και μεγιστοποιείται σε ένα σημείο, που αποτελεί την μέγιστη τάση του υλικού σ_u (ultimate stress) και στη συνέχεια μειώνεται, με το δοκίμιο να εμφανίζει λέπτυνση-λαιμό (περιοχή λαίμωσης στον εφελκυσμό) ή να εμφανίζει το φαινόμενο της βαρελιού, για τη θλίψη, μέχρι την θραύση του. Η τάση του υλικού ελάχιστα πριν τη θραύση, αποτελεί την τάση θραύσεως σ_f (fracture stress) και η αντίστοιχη παραμόρφωση πριν τη θραύση, ϵ_f . Στο διάγραμμα 5.2β παρουσιάζεται το θεωρητικό διάγραμμα σ - ϵ (Α) και αυτό που προκύπτει πειραματικά (Β), με την εμφανή διαφορά να οφείλεται κυρίως στην τάση που μετριέται στο καθένα. Στο (Α) η τάση προκύπτει από την εφαρμοζόμενη δύναμη προς την αρχική διατομή του δοκιμίου, ενώ στο (Β) προς την τρέχουσα διατομή.



Διάγραμμα 5.3: (α) Διάγραμμα σ - ϵ για ένα πολυμερικό υλικό.

(β) Διαγράμματα τεσσάρων διαφορετικών τύπων πολυμερικών υλικών.

Στο διάγραμμα 5.3α, είναι ένα κλασικό διάγραμμα σ - ϵ ενός πολυμερούς, από το οποίο προσδιορίζονται η τάση διαρροής (yield stress) και η τάση θραύσεως (ultimate strength), καθώς και οι αντίστοιχες παραμορφώσεις (elongation at yield, elongation at break), ενώ από στην ελαστική περιοχή, όπου ισχύει ο νόμος του Hooke: $\sigma = E\epsilon$, υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης το μέτρο ελαστικότητας E . Η θερμοκρασία και ο ρυθμός παραμόρφωσης είναι δύο ακόμα πολύ σημαντικοί παράγοντες επιρροής της συμπεριφοράς του πολυμερούς.

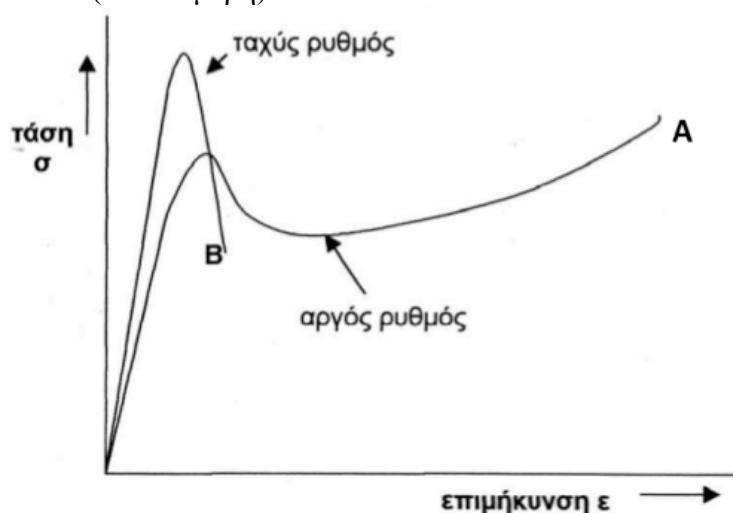
Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών, για σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης, επηρεάζονται διαφορετικά από τη θερμοκρασία και εμφανίζουν τον αντίστοιχο τύπο και το χαρακτηριστικό τους διάγραμμα σ - ϵ (διάγραμμα 5.3β). Σκληρά και εύθραυστα υλικά (I-hard and brittle), όπως τα άμορφα πολυμερή, σε θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη της T_g , έχουν συνήθως μια αρχική απότομη κλίση (ενδεικτικού του πολύ υψηλού μέτρου ελαστικότητας), μέτρια αντοχή και χαμηλή παραμόρφωση θραύσεως. Γενικώς, τέτοια υλικά παρουσιάζουν ελαστική παραμόρφωση μέχρι το σημείο θραύσης, η οποία είναι μια ψαθυρή θραύση. Πολυμερικά υλικά που παρουσιάζουν τέτοια συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου ή και χαμηλότερη, είναι το

πολυστυρόλιο, το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) και πολλές φαινολοφορμαλδεϋδικές ρητίνες.

Σκληρά και ισχυρά (II-hard and strong) πολυμερή για υψηλότερες θερμοκρασίες, έχουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας, πολύ υψηλή αντοχή και η παραμόρφωση κατά τη θραύση είναι περίπου διπλάσια από αυτή των ψαθυρών. Το υλικό συνήθως σπάει στο σημείο διαρροής. Αυτό το είδος της καμπύλης είναι χαρακτηριστικό ορισμένων άκαμπτων συνθέσεων πολυ(χλωριούχου βινυλίου) και μιγμάτων πολυστυρενίου.

Σκληρά και ανθεκτικά (III-hard and tough) πολυμερή, όπως η οξική κυτταρίνη, η νιτρική κυτταρίνη και το νάιλον, για ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες, έχουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας, υψηλές αντοχές και μεγάλες παραμορφώσεις. Επίσης παρουσιάζουν το φαινόμενο της ψυχρής έλασης (cold-drawing), όπου το πολυμερές μορφοποιείται πολύ εύκολα, σαν να έχει υποστεί θέρμανση και της λαίμωσης.

Μαλακά και ανθεκτικά (IV-soft and tough) πολυμερικά υλικά δείχνουν χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και σημείο διαρροής, μέτρια αντοχή σε θραύση και πολύ μεγάλη παραμόρφωση, η οποία κυμαίνεται από 20-1000%. Αυτό το είδος της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης είναι χαρακτηριστική του πλαστικοποιημένου PVC και του καουτσούκ (ελαστομερή).

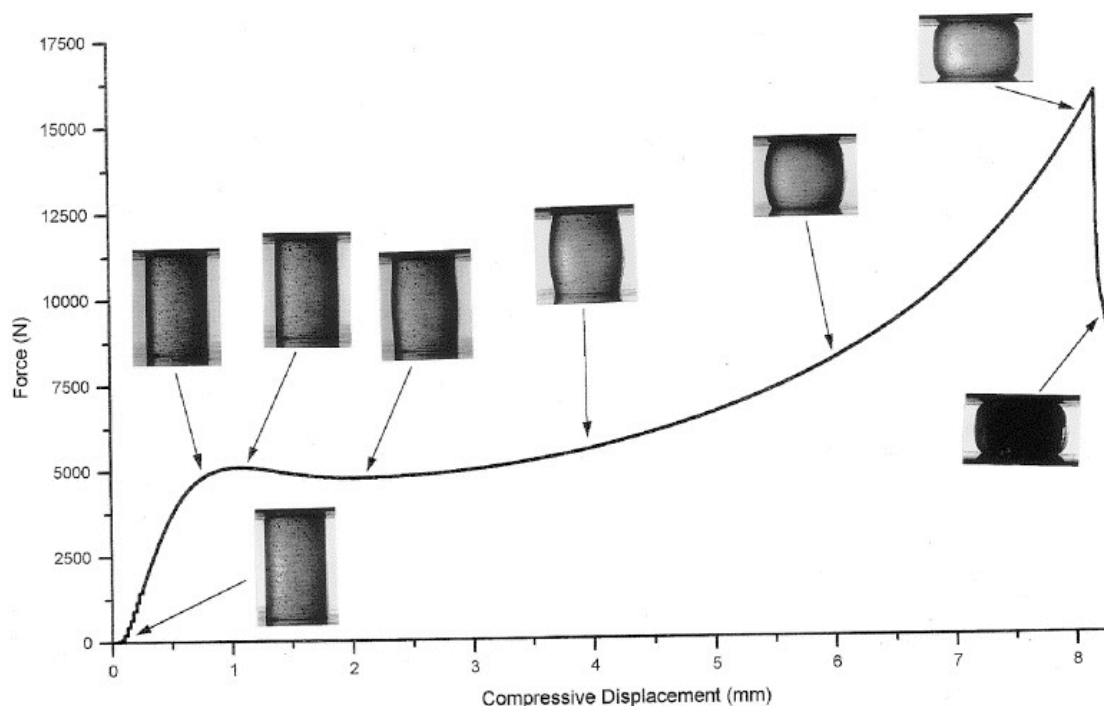


Διάγραμμα 5.4: Γραφικές παραστάσεις σ-ε για αργό και γρήγορο ρυθμό παραμόρφωσης πολυμερούς PVC.

Ο ρυθμός που θα επιβάλουμε μία μηχανική παραμόρφωση στις δοκιμές θλίψης και εφελκυσμού των πολυμερών αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα για την επιρροή των αποτελεσμάτων μας. Σε ένα ελαστικό στερεό, ο ρυθμός που επιβάλλουμε το φορτίο, δεν επηρεάζει την απόκριση του υλικού, αντίθετα με τα ιξωδοελαστικά υλικά (πολυμερή), όπου για τη μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς του υλικού μας, κάνουμε διάφορες δοκιμές, σε διαφορετικούς ρυθμούς. Στο διάγραμμα 5.4 απεικονίζεται η διαφορετική συμπεριφορά ενός μη πλαστικοποιημένου PVC, για δύο διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης. Στο (Α) ασκούμε αργό ρυθμό (<0.05mm/s), όπου παρουσιάζει σημαντική παραμόρφωση θραύσεως και στο (Β) γρήγορο (>1mm/s), όπου η παραμόρφωση είναι πολύ μικρή.^[73, 74, 75]

Στην εικόνα 5.1, παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα σ-ε ενός πολυμερούς σε θλίψη, με ταυτόχρονη απεικόνιση της γεωμετρίας του δοκιμίου. Παρατηρούμε έτσι, το φαινόμενο του βαρελιού, όπου το δοκίμιο κατά τη διάρκεια της θλίψης μετά

το σημείο διαρροής, αυξάνει τη διάμετρο του στο μέσο του ύψους του, δηλαδή "παχιάνει" και παίρνει τη μορφή βαρελιού.



Εικόνα 5.1: Διάγραμμα σ - ϵ θλίψης πολυμερούς, με ταυτόχρονη απεικόνιση του δοκιμίου.

5.2 Πειραματικό Μέρος

Για την διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκε πολυγαλακτικό οξύ (PLA) σε μορφή σε σφαιριδίων, τύπου 2002D, μορφής L-D (D: 4.25%), κατάλοιπο μονομερούς 0.3%, πυκνότητας 1.24g/cm^3 , τα οποία προμηθευθήκαμε από την εταιρία Nature Works LLC. Επίσης χρησιμοποιήθηκε πυρίτιο (Si) και μοντμοριλλονίτης (MMT) σε μορφή σκόνης. Το PLA αποξηράνθηκε, σε θερμοκρασία $T=45^\circ\text{C}$ για χρονικό διάστημα οκτώ ωρών, $t=8\text{h}$.

Ζύγιση του υλικού

Το πρώτο στάδιο του πειράματος ήταν η ζύγιση των ποσοτήτων PLA (40g), Si και MMT (0.8g, 1.2g, 2.0g), σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας (εικόνα 5.2), για την παρασκευή δοκιμίων σύνθετων πολυμερών PLA/Si και PLA/MMT σε περιεκτικότητες 2%, 3% και 5% αντίστοιχα.

Τήξη των υλικών και αρχική μορφοποίηση

Το δεύτερο στάδιο του πειράματος περιελάμβανε την χρήση του αναμικτήρα τύπου Brabender Plasti-Corder (εικόνα 5.3), για την τήξη, ανάμιξη και ομογενοποίηση του υλικού. Η ανάμιξη έγινε σε θερμοκρασία $T=160^\circ\text{C}$, ταχύτητα 30rpm για χρονικό διάστημα τριών λεπτών, $t=3\text{min}$.



Εικόνα 5.2: Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας της εταιρείας Presica.

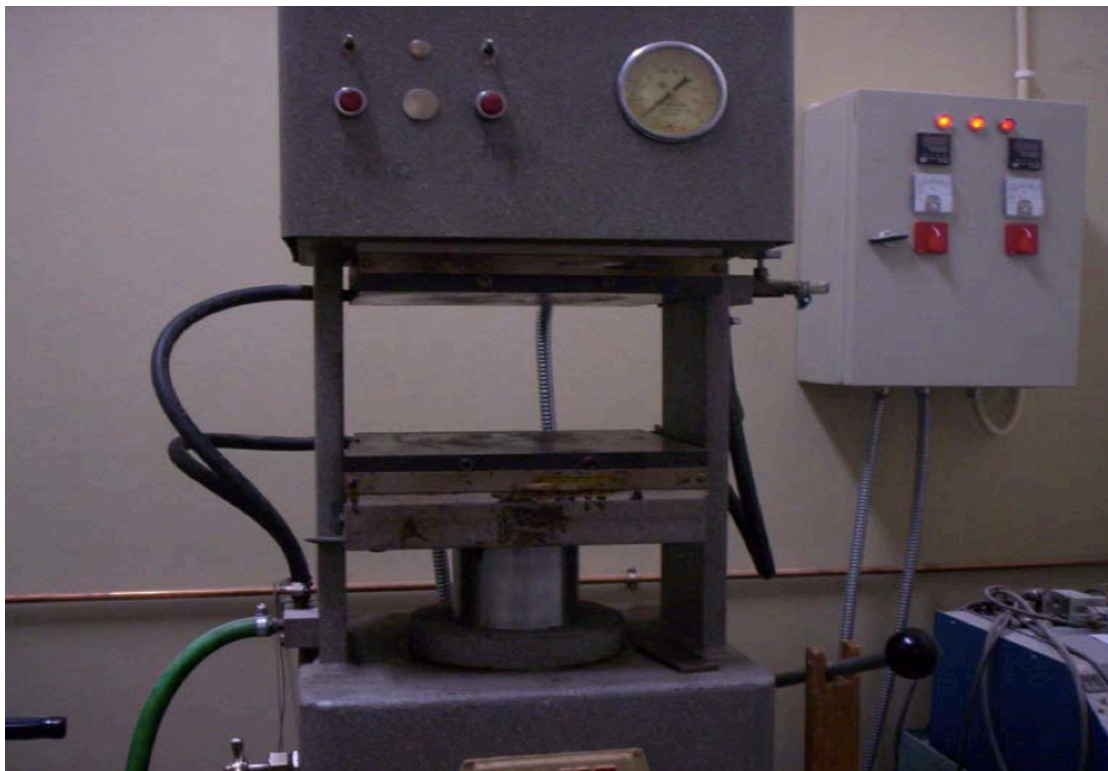


Εικόνα 5.3: Αναμκτήρας Brabender Plasti-Corder.

Έπειτα, μέσω ειδικών εργαλείων αφαιρέθηκε το ομογενοποιημένο υλικό και τοποθετήθηκε μέσα σε καλούπι, ορθογώνιας διατομής (εικόνα 5.4), στη θερμοπρέσσα (εικόνα 5.5). Το υλικό μας τοποθετήθηκε στη θερμοπρέσσα, σε θερμοκρασία 130°C και πίεση 12bar, έτσι ώστε να αφαιρεθούν τυχόν φυσαλίδες που θα αποτελούσαν ατέλειες για το δοκίμιό μας. Ύστερα αφήσαμε το υλικό να ψυχθεί με αργό ρυθμό μέχρι την θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 5.4: Μεταλλικό καλούπι ορθογώνιας διατομής.



Εικόνα 5.5: Θερμοπρέσσα της εταιρείας Dake.

Ο διαχωρισμός του υλικού από το καλούπι, σε θερμοκρασία δωματίου, ήταν δύσκολο να επιτευχθεί. Για την αφαίρεσή του λοιπόν, ακολουθήθηκε μία πρακτική μέθοδος, για την οποία χρειάστηκε να κοπούν στο μηχανουργείο, ξύλινα αντικείμενα ορθογώνιας διατομής ίδιας με αυτής του καλουπιού. Τα αντικείμεμα αυτά τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια του υλικού, έτσι ώστε να μπορέσουμε με τη βοήθεια μιας μικρής μηχανικής πρέσας λαδιού να απομακρύνουμε το υλικό από το καλούπι χωρίς την καταστροφή του (εικόνα 5.6).



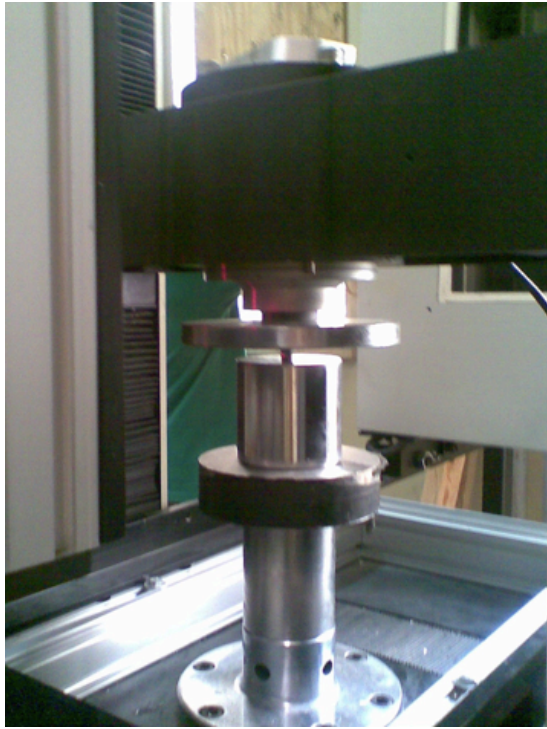
Εικόνα 5.6: Διάταξη για την αφαίρεση του υλικού από το καλούπι.

Τελική μορφοποίηση δοκιμίων

Σε αυτό το στάδιο έγινε η κοπή κυλινδρικών δοκιμίων (στο μηχανουργείο) από το στερεό ομογενοποιημένο υλικό μας, σε κατάλληλη γεωμετρία σύμφωνα πρότυπα δοκιμών θλίψης. Έπειτα έγινε η διαλογή των δοκιμίων χωρίς εμφανείς ατέλειες (φυσαλίδες, ρωγμές), στα οποία κολλήθηκαν λευκές “λωρίδες” αφού πρώτα βάφτηκαν με μαύρο χρώμα, ώστε να μετράται η παραμόρφωση από το laser στις ζώνες που σχηματίζουν οι λωρίδες.

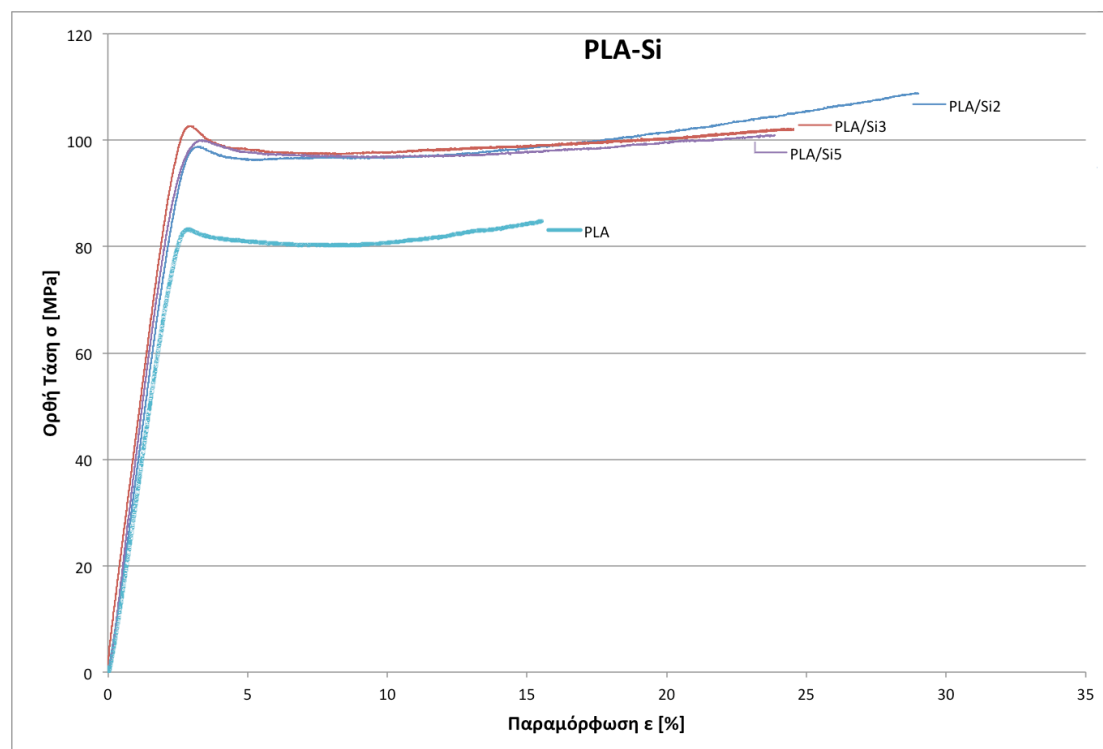
Δοκιμή θλίψης

Το τελικό στάδιο του πειράματος περιελάμβανε τη δοκιμή θλίψης σε θερμοκρασία δωματίου, με θλιπτική μηχανή τύπου Instron 1121 (εικόνα 5.7), μέγιστου φορτιού 10kN και παράλληλη καταγραφή των παραμορφώσεων από οπτοηλεκτρονική συσκευή laser (FOE laser extensometer). Στο στάδιο αυτό καταγραφόταν, με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού, συμβατού με την μηχανή θλίψης, οι οι παραμορφώσεις του δοκιμίου στις ζώνες τις οποίες είχαμε επιλέξει.



Εικόνα 5.7: Θλιπτική μηχανή τύπου Instron 1121.

5.3 Πειραματικά αποτελέσματα



Διάγραμμα 5.5: Καμπύλες σ - ϵ PLA και σύνθετου PLA-Si, PLA/Si2, PLA/Si3, PLA/Si5 με περιεκτικότητα Si 2%, 3%, 5% αντίστοιχα.

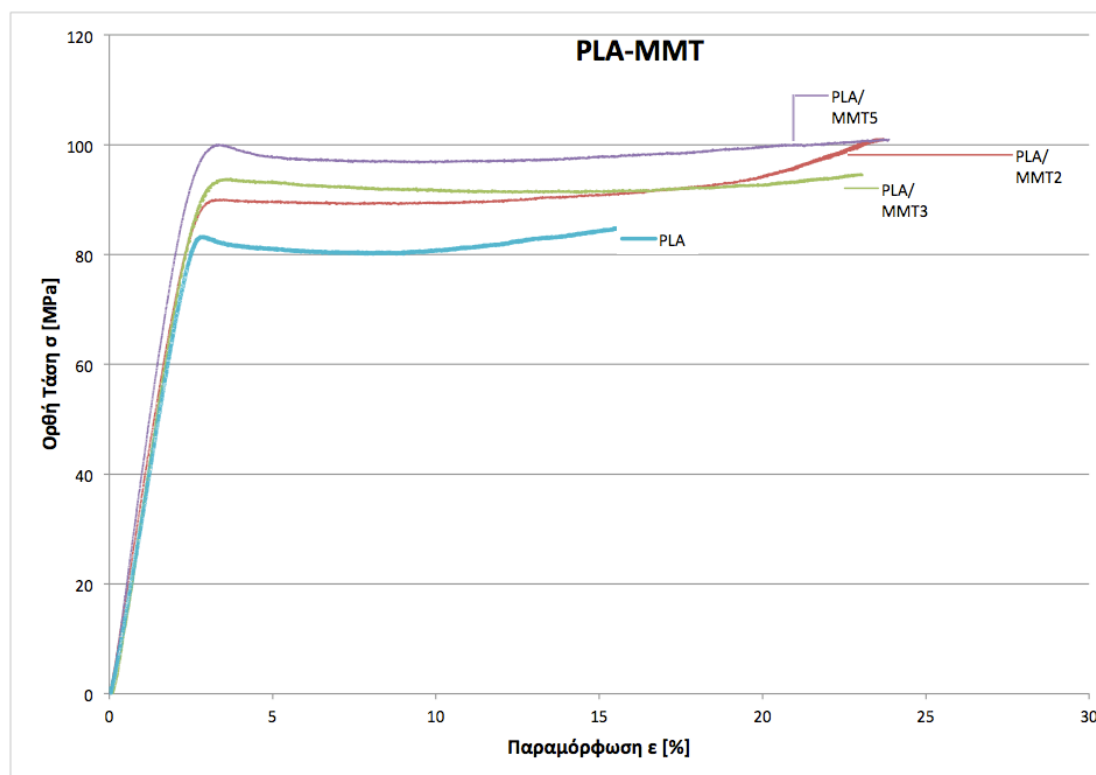
Στο διάγραμμα 5.5 παρατηρούμε όλες τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το PLA και για τα σύνθετα PLA/Si. Οι δοκιμές έγιναν σε δοκίμια από PLA/Si με περιεκτικότητα Si 2% (PLA/Si2), 3% (PLA/Si3) και 5% (PLA/Si5) καθώς και σε δοκίμια μόνο από PLA (PLA). Παρατηρούμε, ότι όλες οι καμπύλες αρχικά είναι γραμμικές και εμφανίζουν την γραμμική ελαστική περιοχή. Από την κλίση της κάθε καμπύλης προσδιορίστηκε το μέτρο ελαστικότητας (E). Μετά εμφανίζουν μια μικρή αλλαγή στην κλίση, στο σημείο σ_{pl} , όπου είναι το όριο της αναλογικότητας (proportionality limit) και εμφανίζει το υλικό μη γραμμική ελαστικότητα μέχρι το σημείο διαρροής (σ_{Δ}). Μετά το σημείο διαρροής εμφανίζει πλαστική συμπεριφορά έως τη θραύση του.

Για το PLA χωρίς πρόσθετα παρατηρούμε το όριο αναλογικότητας, με $\sigma_{pl}=79.7\text{MPa}$ και το σημείο διαρροής, με $\sigma_{\Delta}=83.2\text{MPa}$. Μετά ακολουθεί μικρή μείωση της ορθής τάσης (strain softening), σταθεροποίηση στην τιμή 80.1MPa και μετά βαθμιαία αύξηση της ορθής τάσης (hardening) μέχρι την θραύση του δοκιμίου, έως μία τιμή λίγο μεγαλύτερη από την σ_{Δ} . Η θραύση του δοκιμίου επέρχεται για παραμόρφωση 15.5% και τάση θραύσεως $\sigma_{\theta}=84.8\text{MPa}$.

Για το PLA με 2% Si παρατηρούμε το όριο αναλογικότητας, με $\sigma_{pl}=94.7\text{MPa}$ και το σημείο διαρροής, με $\sigma_{\Delta}=98.7\text{MPa}$. Μετά ακολουθεί μικρή μείωση, σταθεροποίηση και μεγάλη αύξηση της ορθής τάσης, μέχρι την θραύση του δοκιμίου. Χαρακτηριστικό της καμπύλης είναι η πολύ μεγάλη παραμόρφωση του δοκιμίου, κατά 29%, και η μεγάλη τάση θραύσης, 108.8MPa (εμφάνιση πολύ μεγάλης κράτυνσης).

Για το PLA με 3% Si παρατηρούμε το όριο αναλογικότητας, με $\sigma_{pl}=97.4\text{MPa}$ και το σημείο διαρροής, με $\sigma_{\Delta}=102.6\text{MPa}$. Μετά ακολουθεί μείωση, σταθεροποίηση σε μία τιμή 97.5MPa και μικρή αύξηση της ορθής τάσης, μέχρι την θραύση του δοκιμίου. Χαρακτηριστικό της καμπύλης είναι το μεγαλύτερο σημείο διαρροής, σε σχέση με το PLA/Si2 και PLA/Si5. Η θραύση του δοκιμίου επέρχεται για παραμόρφωση 24.5% και τάση θραύσεως $\sigma_{\theta}=102\text{MPa}$.

Για το PLA με 5% Si παρατηρούμε το όριο αναλογικότητας, με $\sigma_{pl}=95.1\text{MPa}$ και το σημείο διαρροής, με $\sigma_{\Delta}=100\text{MPa}$. Μετά ακολουθεί μικρή μείωση, σταθεροποίηση σε μία τιμή 96.8MPa και μικρή αύξηση της ορθής τάσης, μέχρι την θραύση του δοκιμίου. Η θραύση του δοκιμίου επέρχεται για παραμόρφωση 23.8% και τάση θραύσεως $\sigma_{\theta}=100.1\text{MPa}$.



Διάγραμμα 5.6: Καμπύλες σ-ε PLA και σύνθετου PLA-MMT, PLA/MMT2, PLA/MMT3, PLA/MMT5 με περιεκτικότητες MMT 2%, 3%, 5% αντίστοιχα.

Στο διάγραμμα 5.6 παρατηρούμε όλες τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για το PLA και για τα σύνθετα PLA/MMT. Οι δοκιμές έγιναν σε δοκίμια από PLA/MMT με περιεκτικότητα MMT 2% (PLA/MMT2), 3% (PLA/MMT3) και 5% (PLA/MMT5) καθώς και σε δοκίμια μόνο από PLA (PLA). Παρατηρούμε, ότι όλες οι καμπύλες αρχικά είναι γραμμικές και εμφανίζουν την γραμμική ελαστική περιοχή. Από την κλίση της κάθε καμπύλης προσδιορίστηκε το μέτρο ελαστικότητας (E). Μετά εμφανίζουν μια μικρή αλλαγή στην κλίση, στο σημείο σ_{pl} , όπου είναι το όριο της αναλογικότητας (proportionality limit) και εμφανίζει το υλικό μη γραμμική ελαστικότητα μέχρι το σημείο διαρροής (σ_{Δ}). Μετά το σημείο διαρροής εμφανίζει πλαστική συμπεριφορά έως τη θραύση του. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το PLA είναι ελαστοπλαστικό υλικό.

Για το PLA με 2% MMT παρατηρούμε το όριο αναλογικότητας, με $\sigma_{pl}=82.9\text{MPa}$ και το σημείο διαρροής, με $\sigma_{\Delta}=89.9\text{MPa}$. Η τιμή της ορθής τάσης παραμένει σταθερή σε τιμή ελάχιστα χαμηλότερη (89.4MPa) από τη τάση διαρροής. Μετά από παραμόρφωση 19.1% εμφανίζει μεγάλη αύξηση η τιμή της τάσης (hardening) μέχρι την θραύση του δοκιμίου. Χαρακτηριστικό της καμπύλης είναι η πολύ μεγάλη παραμόρφωση του δοκιμίου, κατά 29%, και η μεγάλη τάση θραύσης, 108.8MPa (εμφάνιση πολύ μεγάλης κράτνωσης), μέχρι την θραύση του δοκιμίου. Η θραύση του δοκιμίου επέρχεται για παραμόρφωση 23.66% και τάση θραύσεως $\sigma_{\theta}=100.7\text{MPa}$.

Για το PLA με 3% MMT παρατηρούμε το όριο αναλογικότητας, με $\sigma_{pl}=88.9\text{MPa}$ και το σημείο διαρροής, με $\sigma_{\Delta}=93.6\text{MPa}$. Μετά ακολουθεί μικρή μείωση, σταθεροποίηση σε μία τιμή 91.4MPa και μικρή αύξηση της ορθής τάσης, μέχρι την θραύση του δοκιμίου. Η θραύση του δοκιμίου επέρχεται για παραμόρφωση 23% και τάση θραύσεως $\sigma_{\theta}=94.5\text{MPa}$.

Για το PLA με 5% MMT παρατηρούμε το όριο αναλογικότητας, με $\sigma_{pl}=94.5\text{MPa}$ και το σημείο διαρροής, με $\sigma_{\Delta}=100\text{MPa}$. Μετά ακολουθεί μείωση, σταθεροποίηση σε μία τιμή 96.8MPa και μικρή αύξηση της ορθής τάσης, μέχρι την θραύση του δοκιμίου. Η θραύση του δοκιμίου επέρχεται για παραμόρφωση 23% και τάση θραύσεως $\sigma_{\theta}=94.5\text{MPa}$. Παρατηρείται λοιπόν, ότι με αύξηση της περιεκτικότητας του συνθέτου σε MMT αυξάνεται η τάση διαρροής.

Στον παρακάτω πίνακα 5.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλα τα πειραματικά αποτελέσματα.

Πίνακας 5.1: Μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων θλίψης.

	Yield Strength Τάση Διαρροής $\sigma_{\Delta}[\text{Mpa}]$	Rupture Strength Τάση Θραύσης $\sigma_{\theta}[\text{Mpa}]$	Strain before Rupture Παραμόρφωση $\epsilon_{\theta} [\%]$	Elasticity Μέτρο ελαστικότητας E [GPa]
PLA-MMT(2%)	89.9	100.7	23.66	3.75
PLA-MMT(3%)	93.6	94.5	23.00	3.69
PLA-MMT(5%)	100	100.9	23.80	4.40
PLA-Si(2%)	98.7	108.8	29.00	3.74
PLA-Si(3%)	102.6	102.0	24.50	4.22
PLA-Si(5%)	100.0	100.1	23.80	4.40
PLA	83.2	84.8	15.50	3.41

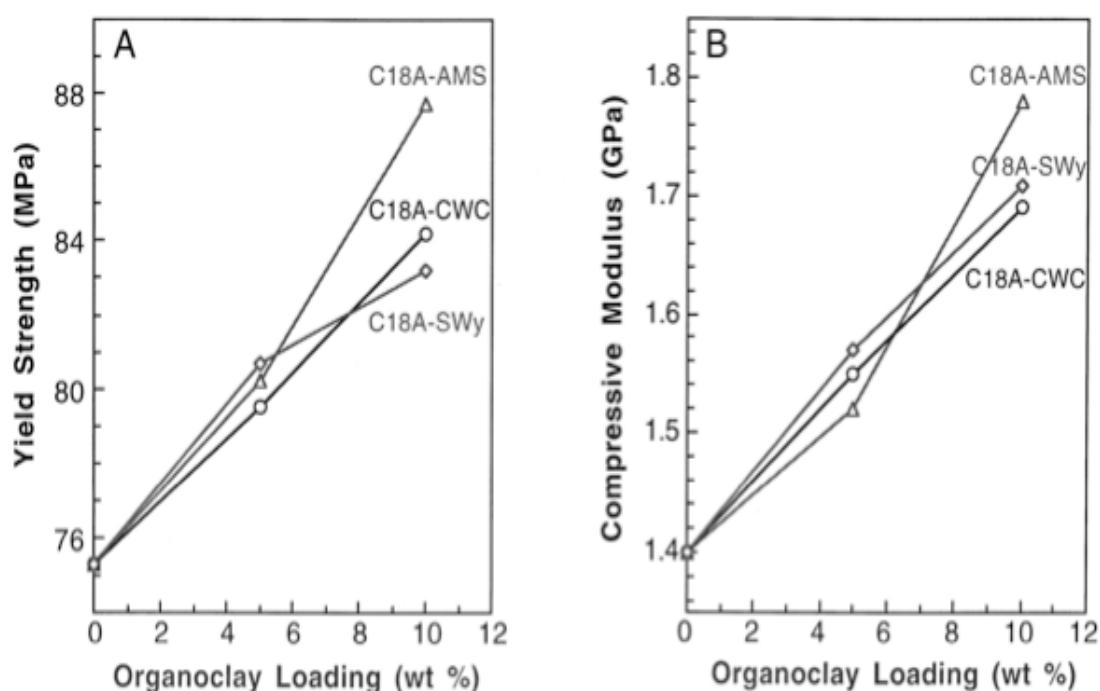
Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει ενίσχυση του νανοσύνθετου υλικού σε σχέση με την πολυμερική μήτρα.

Για την ομάδα των υλικών PLA/Si, τα σύνθετα εμφανίζουν κοντινές τιμές του μέτρου ελαστικότητας, με περισσότερη ενίσχυση στην περιεκτικότητα 3% για την τάση διαρροής. Το μέτρο ελαστικότητας είναι υψηλότερο για την περιεκτικότητα 5%. Σημαντικό αποτέλεσμα αποτελεί η παραμόρφωσης θραύσης, η οποία για όλες τις περιπτώσεις είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη της μήτρας, δηλαδή το σύνθετο υλικό εμφανίζεται περισσότερο όλκιμο συγκριτικά με τη μήτρα.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μεταξύ των δύο ομάδων νανοσύνθετων, προκύπτει ότι τα νανοσύνθετα πυριτίας έχουν μια σχετική υπεροχή στην ενίσχυση της τάσης διαρροής της τάξης του 21%, συγκρινόμενα με τα νανοσύνθετα μοντιμοριλλονίτη που ενισχύονται κατά 14%. Αντίστοιχο αποτέλεσμα προκύπτει και για το μέτρο ελαστικότητας καθώς και την τάση θραύσης.

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε δοκιμές θλίψης νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών από τη διεθνή βιβλιογραφία.

Σε δοκιμή θλίψης, νανοσύνθετου υλικού με εποξειδική και αποφολιδωμένη εποξειδική μήτρα με μοντμοριλλονίτη (clay), παρασκευασμένου από τρία διαφορετικά είδη οργανο-μοντμοριλλονιτών, παρατηρήθηκε ενίσχυση της τάσης διαρροής και του μέτρου ελαστικότητας με προσθήκη του νανοσυνθέτου (διάγραμμα 5.7). Η ενίσχυση ήταν μεγαλύτερη για τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε νανοσύνθετο, φαινόμενο το οποίο το παρατηρήσαμε και στο πείραμα θλίψης του νανοσύνθετου μήτρας PLA με μοντμοριλλονίτη, όπου με την αύξηση της περιεκτικότητας σε MMT παρατηρήσαμε ενίσχυση της τάσης διαρροής και του μέτρου ελαστικότητας. Η εποξειδική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε και ο σκληρυντής ήταν EPON 826 και JEFFAMINE.D-230 αντίστοιχα (Massam and Pinnavaia, 1998).¹⁸⁰



Διάγραμμα 5.7: Διάγραμμα Θλιπτικής (α) τάσης διαρροής, (β) μέτρου ελαστικότητας και φορτιού μοντμοριλλονίτη.

Αντίστοιχα συμπεράσματα παρατηρήθηκαν και για δοκιμή θλίψης σε νανοσύνθετο υλικό πολυστυρενίου/μοντμοριλλονίτη όπου με αύξηση της περιεκτικότητας του μοντμοριλλονίτη ενισχύεται η τάσης διαρροής και το μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου υλικού. Από το διάγραμμα 5.8β παρατηρούμε ότι η τάση διαρροής αυξήθηκε, σε σχετικά μικρή παραμόρφωση και στη συνέχεια διακρίνουμε το χαρακτηριστικό πλατώ της πλαστικής, μη αναστρέψιμης παραμόρφωσης με μέγιστη παραμόρφωση είναι της τάξεως του 35%. Η καμπύλη «7» η οποία εμφανίζει και τις μεγαλύτερες διαφορές, είναι για νανοσύνθετο με περιεκτικότητα 20wt%, ενώ η καμπύλη «1» για τη μήτρα.¹⁸¹

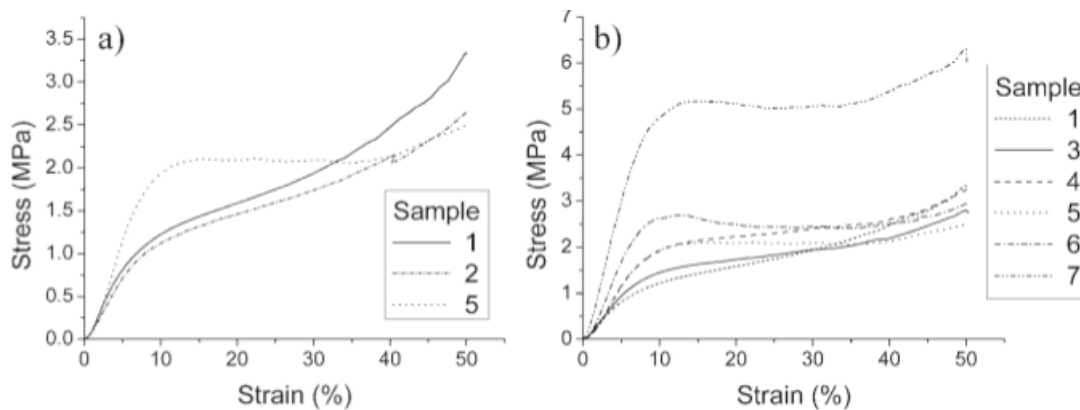


Figure 6. Compressive stress–strain curves of nanocomposites in function of: (a) the clay modification; (b) the proportion of modified clay.

Διάγραμμα 5.8: Διάγραμμα θλίψης τάσης-παραμόρφωσης (**α**) διαφορετικών τύπων μοντμοριλλονίτη και (**β**) διαφορετικών περιεκτικοτήτων μοντμοριλλονίτη.

Πίνακας 5.2: Μηχανικές ιδιότητες δοκιμών από πείραμα εφελκυσμού.

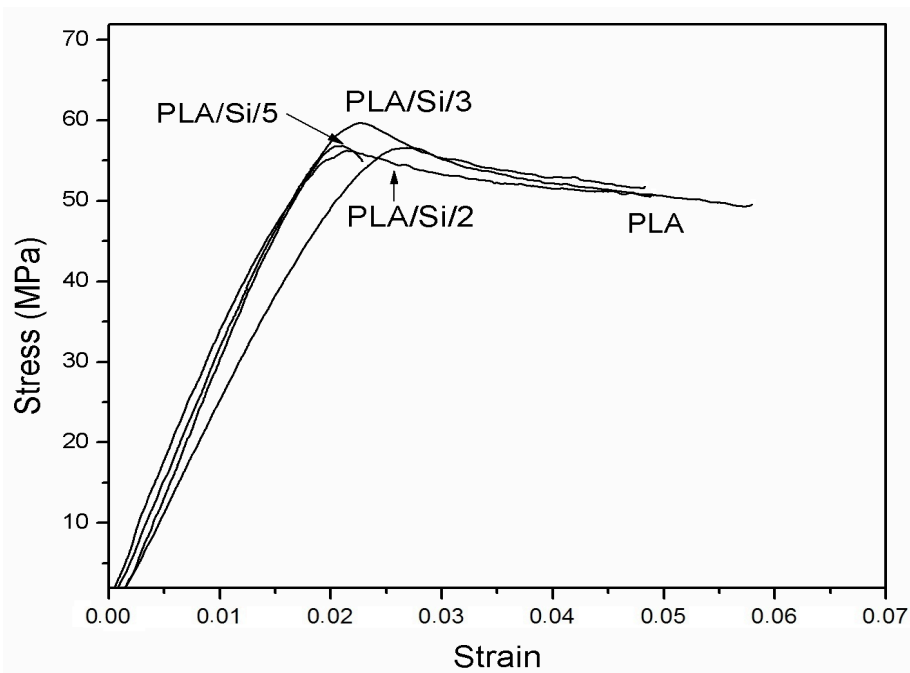
εφελκυσμός	Yield Strength Τάση Διαρροής σ_{Δ} [Mpa]	Rupture Strength Τάση Θραύσεως σ_{θ} [Mpa]	Strain before Rupture Παραμόρφωση ϵ_{θ} [%]	Elasticity Μέτρο ελαστικότητας E [GPa]
PLA-MMT(2%)	54.0	50.0	3.60	2.90
PLA-MMT(3%)	48.5	45.0	2.58	3.30
PLA-MMT(5%)	47.4	41.0	3.00	3.65
PLA-Si(2%)	56.0	50.0	4.90	3.55
PLA-Si(3%)	59.4	51.3	4.80	3.29
PLA-Si(5%)	57.5	55.0	2.28	3.35
PLA	56.7	49.0	5.80	2.78

Στον πίνακα 5.2 παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα εφελκυσμού και ακολουθούν και τα αντίστοιχα διαγράμματα σ - ϵ (διαγράμματα 5.9, 5.10), για νανοσύνθετα PLA/MMT και PLA/Si περιεκτικότητες 2,3,5%. Παρατηρείται διαφορετική επίδραση των νανοσύνθετων σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Το μέτρο ελαστικότητας ενισχύεται για όλες τις περιεκτικότητες των νανοσύνθετων με μεγαλύτερη για την περιεκτικότητα 5%MMT, ενώ η παραμόρφωση θραύσεως μειώνεται. Η τάση διαρροής για τα νανοσύνθετα μοντμοριλλονίτη εμφανίζει μείωση της τάξεως του 12%, ενώ στα νανοσύνθετα πυριτίας εμφανίζει, μικρή μείωση στην περιεκτικότητα PLA/Si2%, και οριακή αύξηση για τις υπόλοιπες, της τάξεως του 3%. Η τάση θραύσεως για τα νανοσύνθετα πυριτίας εμφανίζει αύξηση της τάξεως του 6%, ενώ για τα νανοσύνθετα μοντμοριλλονίτη οριακή αύξηση στην περιεκτικότητα PLA/MMT2% και μείωση για τις υπόλοιπες, της τάξεως του 12%.

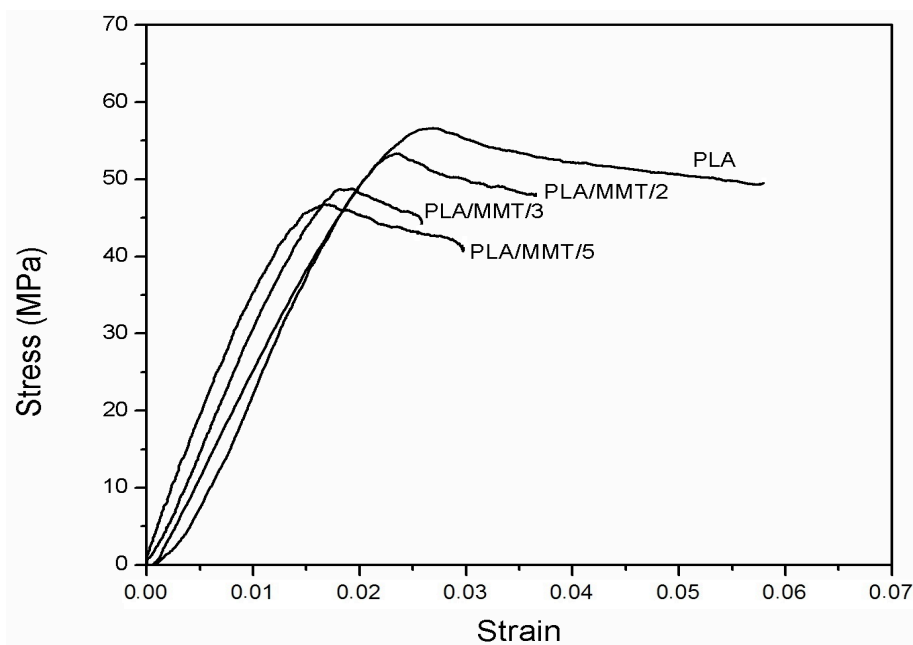
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μεταξύ των δύο ομάδων νανοσύνθετων, προκύπτει ότι τα νανοσύνθετα πυριτίας έχουν μια σχετική υπεροχή στην ενίσχυση του μέτρου ελαστικότητας της τάξης του 21%, συγκρινόμενα με τα νανοσύνθετα μοντμοριλλονίτη που ενισχύονται κατά 19%.

Σημαντικό αποτέλεσμα που προκύπτει από τα πειράματα θλίψης και εφελκυσμού είναι η μέγιστη τάση διαρροής στη θλίψη και στον εφελκυσμό για την περιεκτικότητα 3% σε πυριτίο, καθώς και η σχετική υπεροχή στην αύξηση του μέτρου ελαστικότητας,

της παραμόρφωσης και της τάσης θραύσεως για τα νανοσύνθετα πυριτίας σε σχέση με τα νανοσύνθετα μοντμοριλλονίτη.



Διάγραμμα 5.9: Καμπύλες σ-ε PLA και σύνθετου PLA-Si, PLA/Si/2, PLA/Si/3, PLA/Si/5 με περιεκτικότητες Si 2%, 3%, 5% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.10: Καμπύλες σ-ε PLA και σύνθετου PLA-MMT, PLA/MMT/2, PLA/MMT/3, PLA/MMT/5 με περιεκτικότητες MMT 2%, 3%, 5% αντίστοιχα.

5.4 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική έγινε συγκριτική μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων μεταξύ δύο διαφορετικών τύπων νανοσύνθετων. Σκοπός ήταν να παρατηρήσουμε το διαφορετικό τρόπο αλληλεπίδρασης, της πολυμερικής μήτρας PLA με τα νανοσωματίδια του πυριτίου και του μοντμοριλλονίτη, αντίστοιχα.

Τα νανοσύνθετα πυριτίου έχουν μια σχετική υπεροχή, συγκρινόμενα με τα νανοσύνθετα μοντμοριλλονίτη καθώς είχαμε ενίσχυση της τάσης διαρροής της τάξης του 21%, του μέτρου ελαστικότητας κατά 23% και της τάσης θραύσεως κατά 22%. Αντίστοιχα στα νανοσύνθετα μοντμοριλλονίτη, είχαμε πάλι ενίσχυση της τάσης διαρροής της τάξης του 14%, του μέτρου ελαστικότητας κατά 15% και της τάσης θραύσεως κατά 16%.

Με βάση το μέτρο ελαστικότητας, τα βέλτιστα νανοσύνθετα ήταν αυτά με περιεκτικότητα 5% πυριτίου και με περιεκτικότητα 5% μοντμοριλλονίτη, για τα οποία η αύξηση συνέπιπτε και ήταν της τάξεως του 29%.

Με βάση την τάση διαρροής, το βέλτιστο νανοσύνθετο ήταν με 3% περιεκτικότητα πυριτίου, για το οποίο η ενίσχυση ήταν της τάξης του 23%, ενώ για το νανοσύνθετο με 5% περιεκτικότητα μοντμοριλλονίτη, είχαμε αύξηση της τάξεως του 20%. Επίσης παρατηρήσαμε την διαφορετική συμπεριφορά του πολυμερους PLA και των νανοσύνθετων με βάση το PLA, σε δοκιμή θλίψης και σε δοκιμή εφελκυσμού.

Το πολυγαλακτικό οξύ είναι ένα σχετικά ψαθυρό υλικό, ιδιότητα που περιορίζει την αξιοποίηση του σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Παρατηρήσαμε όμως, ότι με την προσθήκη νανοσωματιδίων οι μηχανικές ιδιότητες ενισχύονται αρκετά, και σε πολλές περιπτώσεις αλλάζουν το χαρακτήρα του υλικού, το οποίο εμφανίζει αυξημένη ολκιμότητα.

Ένα πιθανό πρόβλημα κατά τη παραγωγή των σύνθετων υλικών μας ήταν, η δημιουργία συσσωμάτων μεταξύ των νανοσωματιδίων, καθώς επίσης και ο εγκλωβισμός αέρα μέσα στο υλικό και την εμφάνιση μικρών φυσαλίδων. Πιθανώς με αλλαγή της τεχνικής ανάμειξης και μορφοποίησης του συνθέτου, για την αποφυγή των παραπάνω προβλημάτων, να επιφέρει ακόμα καλύτερα αποτελέσματα.

Η παρούσα διπλωματική αποτελεί βάση για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων PLA και για διαφορετικές δοκιμές. Μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να περικλείει πειράματα για αντοχή σε διάτμηση, καθώς και διαφορετικών τρόπων μορφοποίησης για την ελαχιστοποίηση των ατελειών των δοκιμίων.

Βιβλιογραφία

- [1] Mohamed Naceur Belgacem, Alessandro Gandini, 2008, Monomers, Polymers and Composites from renewable Resources, pages: 433-450.
- [2] Amar K. Mohanty, , Manjusri Misra, Lawrence T. Drzal, 2005, Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, pages: 527-579.
- [3] Garlotta, D., 2001, A Literature Review of Poly(Lactic Acid), Journal of Polymers and the Environment, pages: 63-84.
- [4] Li Shen, Juliane Haufe, Martin K. Patel, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, PRO-BIP 2009, final report, june 2009, Group Science, Technology and Society (STS), Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, Utrecht University, pages: 57-74.
{commissioned by European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE, www.epnoe.eu) and European Bioplastics (www.europeanbioplastics.org)}
- [5] Majid Jamshidian, Elmira Arab Tehrani, Muhammad Imran, Muriel Jacquot, Stephane Desobry, Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety Vol.9, 2010, pages 552–571. (DOI: 10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x)
- [6] Rajeev Mehta, MS (Chemical Engineering), 2008, MODELING AND SIMULATION OF POLY(LACTIC ACID) POLYMERIZATION
- [7] Yvon Durant, 2006, Recent Developments on Polylactic acid, Advanced Polymer Laboratory, University of New Hampshire.
available at: <http://chemistry.umeche.maine.edu/Green/Afternoon/Durant.pdf>
- [8] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.L. MasPOCH, 2009, Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties, Polymer Degradation and Stability, Volume 95, Issue 2, Pages 116–125.
- [9] L.-T. Lima, R. Aurasb, M. Rubinob, 2008, Processing technologies for poly(lactic acid), Progress in Polymer Science, Pages 820–852.
- [10] A.ASHWIN KUMAR, KARTHICK. K, and K.P.ARUMUGAM, 2011, Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 2 , No. 3, page 164-167.
- [11] R. CHANDRA, RENU RUSTGI, 1998, BIODEGRADABLE POLYMERS, Prog. Polym. Sci., Vol. 23, p. 1273 – 1335.
- [12] European Commission DG ENV, PLASTIC WASTE IN THE ENVIRONMENT, Specific contract 07.0307/2009/545281/ETU/G2, under Framework contract ENV.G.4/FRA/2008/0112, Revised final report, April 2011, In association with AEA Energy

& Environment (AEA group), Institute European Environmental Policy (IEEP).
<http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/plastics.pdf>

[13] www.european-bioplastics.org

[14] Technical Report, BIODEGRADABLE POLYMERS: A REVIEW, Environmental & Plastics Industry Council (EPIC), Nov 24, 2000
http://www.plastics.ca/_files/file.php?fileid=filehchYqdhbjw&filename=file_BIODEGRADABLE_POLYMERS_A_REVIEW_24_Nov._2000._Final.pdf

[15] www.plasticseurope.org
Plastics - the Facts 2011, An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010

[16] Vijay K. Varadan, K.J. Vinoy, K.A. Jose, 2003, RF MEMS AND THEIR APPLICATIONS, Pennsylvania State University USA, pages: 67-85.

[17] Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers, October 2006, EUROPEAN COMMISSION, DIRECTORATE-GENERAL JRC, JOINT RESEARCH CENTRE, Institute for Prospective Technological Studies (BAT for Polymers, October 2006)
http://www.ineris.fr/ippc/sites/default/files/files/pol_bref_1006.pdf

[18] <http://en.european-bioplastics.org/>

[19] <http://www.greenpeace.org>

[20] Isabelle Vroman and Lan Tighzert, 2009, Review Biodegradable Polymers, *Materials* 2009, 2, 307-344

[21] M. Kolybaba, L.G. Tabil, S. Panigrahi, W.J. Crerar, T. Powell, B. Wang, 2003, Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future
Paper Number: RRV03-0007

[22] M.V.D. Zee, "Biodegradability of polymers - Mechanisms and Evaluation Methods", Handbook of Biodegradable Polymers, C.Bastioli, Ed., Rapra Technology Limited, UK (2005)

[23] Bergeret Anne, 2011, Environmental-Friendly Biodegradable Polymers and Composites, Integrated Waste Management - Volume I, Sunil Kumar (Ed.), ISBN: 978-953-307-469-6, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/integrated-waste-management-volume-i/environmental-friendly-biodegradable-polymers-and-composites>

[24] Avérous L (2004). "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review." *Journal of Macromolecular Science—Part C, Polymer Reviews*. vol. C4, N°3, pp. 231-274.

[25] Mitrus, M., Wojtowicz, A. and Moscicki, L. (2010) Biodegradable Polymers and Their Practical Utility, in *Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries* (eds L. P. B. M. Janssen and L. Moscicki), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim,

Germany. doi: 10.1002/9783527628216.ch1

[26] http://www.toyota.com/about/environmentreport2011/03_recycling.html

[27] <http://www.novamont.com/default.asp?id=514>

[28] <http://www.omnexus.com/resources/editorials.aspx?id=18461>

[29] Fambri L, Migliaresi C, Kesenci K, Piskin E. Biodegradable polymers. In: , Barbucci R, editor. Integrated Biomaterials Science. New York: Kluwer; 2002, pp 119–187

[30] Amass W., A. Amass & B.Tighe. 1998, A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polymers, Blends of Biodegradable Polymers, and Recent Advances in Biodegradation Studies. Polym. Int 47:89-144.

[31] Waste & Resources Action Programme (WRAP), 2010

[32] European Association of Plastics Recycling and Recovery Organizations (EPRO)

[33] <http://www.ptonline.com/>

[34] PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)

[35] Eurostat database available at http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/statistics/search_database.

[36] <http://www.bpiworld.org/>

[37] <http://compostingcouncil.org/>

[38] Austrian Government - DEH, Biodegradable Plastics Developments and Environmental Impacts, Nolan - ITU Pty Ltd, 2002

[39] Progress in Polymer Science Volume 27, Issue1, Chemical syntheses of biodegradable polymers, Masahiko Okada, February 2002, Pages 87-133

[40] A. VALAVANIDIS, FREE RADICALS IN ORGANIC CHEMISTRY, "Physicochemical Properties, Spectroscopy, Mechanisms of Free Radicals, Synthesis of Organic Compounds and Applications", 2008, chapter 9, pages: 173-210.

[41] Biodegradable Plastics, by Emma Seigel, with Lisa Barlow, http://envs.colorado.edu/uploads/undergrad/Part_2.pdf

[42] Henton DE, Gruber P, Lunt J, Randall J. Polylactic acid technology. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, editors. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2005. pages: 527 - 577.

[43] R. Leaversuch, Renewable PLA polymer gets "green light" for packaging uses, European Cells and Materials 4 (2002), 62-65.

[44] Dr. Patrick Gruber, Mr Micheal O'Brien, Cargill Doww LLC Poly lactides TMNatureWorks PLA 8, 235-239.

[45] Global Lactic Acid & Poly Lactic Acid (PLA) Market by Raw Materials, Types,

Applications and Potential Opportunities (Forecast to 2016)
available in <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polylacticacid-387.html>

[46] Majid Jamshidian, Elmira Arab Tehrani, Muhammad Imran, Muriel Jacquot, Stéphane Desobry, September 2010, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, Volume 9, Issue 5, pages 552–571.

[47] <http://www.lactic-acid.com/>

[48] Dr Noreen Thomas, Dr Jane Clarke, Dr Andrew McLauchlin & Mr Stuart Patrick, *Assessing the Environmental Impacts of Oxo-degradable Plastics Across Their Life Cycle*, Published by Loughborough University, Department for Environment, Food and Rural Affairs, January 2010.

available in: http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2011/03/publications/EV0422_8858_FRP.pdf

[49] <http://www.purac.com/>

[50] Jie Ren, Springer Berlin Heidelberg 2011, *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*, Chapter 8, pages: 273-295, DOI: 10.1007/978-3-642-17596-1

[51] <http://www.alibaba.com> τιμές για resin pla

[52] Jie Ren, 2010, *Biodegradable Poly (Lactic Acid), Synthesis, Modification, Processing and Applications*.

[53] <http://biotaspringwater.com/?q=about/company>

[54] <http://www.natureworksllc.com/>

[55] <http://www.greenerpackage.com/bioplastics>

[56] John C. Middleton*, Arthur J. Tipton, *Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices*, *Biomaterials* 21 (2000) 2335-2346.

[57] Γ. Ματθαιολαμπάκης, Πάτρα 2009, Μελέτη της ανοσοαπόκρισης μετά την διαδερμική χορήγηση αντιγόνου εγκλεισμένου σε νανόσφαιρες πολυ(γαλακτικού) οξέος.

[58] Albertsson A, Indra K. Varma. *Advances in Polym Sci.* 2002, 157

[57] <http://nano-techgroup.com/delivery.htm>

[58] Ramesh N, Anitha N, Hema R. *Advanced Biotech.* 2010, 11:9

[59] Hemmrich K, Salber Z, Meersch Z, Wiesemann Z, Thomas Gries Z, Norbert, Pallua Z, Klee, J. *Mater. Sci.: Mater. Med.* 2008, 19:257

[60] KA Athanasiou, CM Agrawal, FA Barber, SS Burkhart, *Orthopaedic applications for PLA-PGA biodegradable polymers*, *Arthroscopy: The Journal of Arthroscopic & Related Surgery*, Volume 14, Issue 7, October 1998, Pages 726–737.

[61] H. Pihlajamaki, O. Bostman, O. Tynnenen, O. Laitinen, *Long-term tissue response to bioabsorbable poly-L-lactide and metallic screws: An experimental study*, *Bone* 39 (2006), 932

[62] Καλαντίδη Γ. Κωνσταντίνου, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2009, Μελέτη των κλινικών επιπτώσεων της αποκάλυψης των μεμβρανών e-PTFE στη στοματική κοιλότητα σε περιστατικά κατευθυνόμενης οστικής αναγέννησης.

[63] <http://www.mednet.gr/stomsoc/cases/case04.htm>

[64] Lee Tin Sin, A. R. Rahmat, W. A. W. A. Rahman, 2012, Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications, pages: 301-319

[65] <http://www.d-grade.com/Hoofdmenu/en-EN/Purely-natural.aspx>

[66] <http://www.fkur.com/produkte/bio-flex/bio-flex-faq.html>

[67] <http://www.natureworksllc.com/The-Ingeo-Journey>

[68] Summary_Global Lactic Acid & Poly Lactic Acid (PLA) Market by Raw Materials, Types, Applications and Potential Opportunities (Forecast to 2016)
<http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polylacticacid-387.html>

[69] W. Bristow and R. Corneliussen, Eds., 1986, Failure of Plastics, Hanser, New York.

[70] Kevin P. Menard, 2008, Dynamic Mechanical Analysis, CRC Press.

[71] T. Hatakeyama, F. X. Quinn, 1999, Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science

[72] Günther Höhne, Wolfgang F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, 2003, Differential Scanning Calorimetry

[73] <http://archive.nrc-cnrc.gc.ca/eng/ibp/irc/cbd/building-digest-157.html>

[74] Κ. Παναγιώτου, 2006, Επιστήμη και τεχνολογία των πολυμερών (3η έκδοση)

[75] H.F. Brinson, L.C. Brinson, 2008, Polymer engineering science and viscoelasticity: An introduction, p 15-54, 221-274.

[76] Anthony E. Mayr, Wayne D. Cook, Graham H. Edward, 1998, Yielding behaviour in model epoxy thermosets — I. Effect of strain rate and composition, Polymer, Volume 39, Issue 16, 1 June 1998, Pages 3719–3724.

[77] Ε. Γιώτη, Αθήνα 2009, Βιοδιασπώμενα Πολυμερή, Εφαρμογές και θερμομηχανικές ιδιότητες.

[78] Π. Γεωργιόπουλος. Αθήνα 2010, Μελέτη υποβάθμισης των θερμομηχανικών ιδιοτήτων βιοδιασπώμενου πολυμερούς.

[79] R. Leaversuch, Renewable PLA polymer gets "green light" for packaging uses, European Cells and Materials 4 (2002), 62-63.

[80] Peter C. LeBaron, Zhen Wang, Thomas J. Pinnavaia, 1999, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, Applied Clay Science 15 (1999), 11 – 29.

[81] O. LE´ PINE, M. BIROT, H. DELEUZE, 2007, Elaboration of Open-Cell Microcellular Nanocomposites, DOI: 10.1002/pola.22160.