

ΔΙΑΪΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΜΣ «ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ
ΠΟΛΙΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ» (ΑΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ Τ.Τ. – ΕΠΚ)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

με θέμα

ΒΙΟΠΛΑΣΤΙΚΑ: ΥΛΙΚΑ, ΑΓΟΡΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ

ΜΕΛΕΤΗ

ΧΑΤΖΑΚΗΣ ΙΣΙΔΩΡΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΠΕΤΡΟΣ ΒΑΡΕΛΙΔΗΣ

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2016

ΒΙΟΠΛΑΣΤΙΚΑ: ΥΛΙΚΑ, ΑΓΟΡΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο μελέτης της εργασίας είναι η βιβλιογραφική παρουσίαση των ιδιοτήτων και των εφαρμογών των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών.

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, αποτελούν μια πιθανή λύση στη ρύπανση του περιβάλλοντος, στις κλιματικές αλλαγές που συμβαίνουν και στο πρόβλημα διαχείρισης των αποβλήτων που δημιουργήθηκε από τα παραδοσιακά πλαστικά, καθώς και στο πρόβλημα της εξάρτησης από το πετρέλαιο. Σήμερα βρίσκουν εφαρμογή σε πλήθος προϊόντων κυρίως όμως σε συσκευασίες περιορισμένου χρόνου χρήσης.

ABSTRACT

Work object of this study is the bibliographic presentation of the properties and applications of biodegradable polymers.

Biodegradable polymers, because of their specific characteristics, are a possible solution to environmental pollution, climatic changes occurring in the waste management problem created by traditional plastics, and the problem of dependence on oil. Today find application in numerous products but mainly limited time use packaging.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	4
5. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	10
Εισαγωγή	10
1.1 Ιστορική Ανασκόπηση.....	11
1.2 Δομικά Συστατικά	12
1.3 Γενικά Χαρακτηριστικά Πολυμερών	15
1.4 Ταξινόμηση Πολυμερών	17
1.5 Ιδιότητες Πολυμερών.....	21
1.6 Υλικά που προστίθενται στα πολυμερή - πλαστικά	28
1.7 Συνθετικά Υλικά Πολυμερούς Μήτρας	30
1.8 Τεχνικές Μορφοποίησης.....	34
1.9 Τομείς Ανάπτυξης	36
1.10 Διάσπαση Πολυμερών.....	37
1.11 Βιοδιάσπαση	38
2. ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	40
Εισαγωγή	40
2.1 Η Έννοια της Βιοδιάσπασης.....	43
2.2 Η Έννοια της Κομποστοποίησης	47
2.3 Κύκλος ζωής Βιοδιασπώμενων Πλαστικών.....	48
2.4 Ταξινόμηση Βιοδιασπώμενων Πολυμερών	49
2.4.1 Φυσικά Βιοδιασπώμενα Πολυμερή	50

2.4.2	Συνθετικά Βιοδιασπώμενα Πολυμερή.....	51
2.5	Βιοδιασπώμενοι Πολυεστέρες	52
2.6	Περιβάλλοντα Βιοδιάσπασης.....	53
2.7	Βιοαποικοδόμηση.....	56
2.7.1	Αποικοδόμηση Πλαστικών-Τύποι Αποικοδόμησης.....	56
2.7.2	Παράγοντες Επιρροής της Αποικοδόμησης	58
2.7.3	Βιοαποικοδομήσιμα Πλαστικά.....	63
2.8	Πλεονεκτήματα Βιοδιασπώμενων Πλαστικών	67
2.9	Μειονεκτήματα Βιοδιασπώμενων Πλαστικών.....	71
2.10	Η Συνεισφορά των Βιοπλαστικών στην Αντιμετώπιση του Φαινομένου του θερμοκηπιού	74
2.10.1	Η εκτίμηση κύκλου ζωής προϊόντος (lca).....	76
2.10.2	Βιοδυλιστήριο παραγωγής αιθανόλης και ΡΗΑ	77
6. 3.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	85
	Εισαγωγή	85
3.1	Εφαρμογές στην Ιατρική	86
3.1.1	Ορθοπεδική - Εμφυτεύσιμα υλικά	87
3.1.2	Αισθητική Χειρουργική	89
3.1.3	Κατευθυνόμενη Ιστική Αναγέννηση	90
3.1.4	Ράμματα	90
3.1.5	Μηχανική Αποκατάστασης Ιστών.....	91
3.2	Εφαρμογές στον Αγροτικό Τομέα.....	93
3.3	Εφαρμογές στον Τομέα της Κλωστουφαντουργίας	94

3.4	Εφαρμογές σε Προϊόντα Περιορισμένου Χρόνου Χρήσης	95
3.4.1	Βιοδιασπώμενη Φιάλη Νερού	97
3.4.2	Βιοδιασπώμενες Σακούλες	97
3.5	Εφαρμογές στον Τομέα της Αυτοκινητοβιομηχανίας	99
3.6	Τεχνολογία ECM Biofilms	101
3.7	Βιοδιασπώμενα Παπούτσια & Ρούχα από την Εταιρία Puma	103
4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	105
5.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	108

5. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κάθε ανθρώπινη ενέργεια έχει ένα αντίκτυπο στο περιβάλλον, είτε θετικό είτε αρνητικό. Οι δραστηριότητες της σύγχρονης κοινωνίας τείνουν προς το αρνητικό αντίτυπο με αποτέλεσμα να έχουν ξεπεράσει την ανοχή του περιβάλλοντος και να έχουν οδηγήσει στην υποβάθμιση της ποιότητας ζωής, στην απειλή της επιβίωσης των επόμενων γενεών και τελικώς της αειφορίας του πλανήτη.

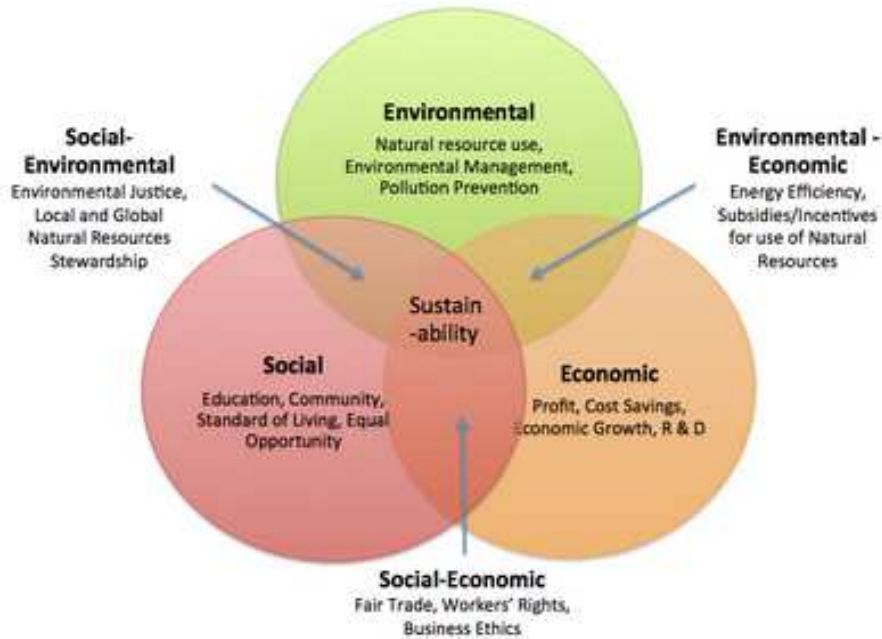
Η έννοια της Αειφόρου Ανάπτυξης προσδιορίστηκε πρώτη φορά το 1987 από την έκθεση Bruntland ως

«το είδος της ανάπτυξης που ικανοποιεί τις ανάγκες του παρόντος χωρίς να θέτει σε κίνδυνο τη δυνατότητα των μελλοντικών γενεών να ικανοποιήσουν τις δικές τους ανάγκες».
(Σκουλάς, 2011)

Όσον αφορά στο φυσικό περιβάλλον και τα φυσικά οικοσυστήματα, ο ακόλουθος ορισμός είναι ακόμα πιο διευκρινιστικός,

«Αειφόρο θεωρείται το είδος εκείνο της ανάπτυξης που δεν υπερβαίνει τα όρια της φέρουσας ικανότητας των οικοσυστημάτων που στηρίζουν τη ζωή στον πλανήτη»

Ο ορισμός που δίνεται στην έκθεση Bruntland αφορά στη διαγενεακή αλληλεγγύη ενώ ο δεύτερος ορισμός αφορά στην αλληλεγγύη με τα φυσικά οικοσυστήματα και το περιβάλλον.
(Φλογαΐτη Ε. 2006)



Εικόνα 1 Οι τρεις συντελεστές – άξονες της αειφορίας

Πέραν των δύο συντελεστών (κοινωνικός – περιβαλλοντικός) διαμόρφωσης της έννοιας της αειφορίας, υπάρχει και ένας τρίτος εξίσου σημαντικός, η οικονομία. Εάν θέλουμε να έχουμε ρεαλιστική εικόνα της κατάστασης, δεν θα πρέπει να αγνοήσουμε ότι λόγω του καπιταλιστικού συστήματος του δυτικού πολιτισμού, μέσα στο οποίο επιχειρείται η βιώσιμη ανάπτυξη, ο παράγοντας κέρδος καθορίζει την κοινωνική και περιβαλλοντική πολιτική της διεθνούς κοινότητας. (Γεωργόπουλος Α., Περιβαλλοντική Ηθική 2002)

Θα πρέπει ωστόσο να αποσαφηνιστεί πως οι οικονομικοί δείκτες δεν αντικατοπτρίζουν τις σχέσεις μεταξύ των οικονομικών μεγεθών και των περιβαλλοντικών, πολιτικών και κοινωνικών αλλαγών. Οι περιβαλλοντικοί δείκτες από την άλλη συχνά προτείνουν διαδικασίες οι οποίες είτε δεν είναι ρεαλιστικές, είτε δεν επιτρέπουν στις επιχειρήσεις ή στα κράτη να αξιοποιήσουν τις

δυνατότητες που έχουν σε κεφάλαιο και σε τεχνογνωσία (Φραντζή Α. 2006). Για την επίτευξη μιας ήπιας ανάπτυξης, που θα χαρακτηρίζεται από ισορροπία μεταξύ των αναγκών της οικονομίας και των περιβαλλοντικών αλλαγών απαιτείται μια μεθοδολογική προσέγγιση του ζητήματος, η οποία θα ξεκινάει από την εκπαίδευση των πολιτών. (Φραντζή Α. 2006)

Επίσης βασική πτυχή του θέματος είναι η διάρκεια ζωής των προϊόντων, όπου στις μέρες μας, τα περισσότερα αντικείμενα της καθημερινής ζωής έχουν πολύ μικρότερη διάρκεια ζωής από τα υλικά που το αποτελούν. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την υπερβολική κατανάλωση μη ανανεώσιμων πρώτων υλών και ενέργειας, την εκπομπή αερίων που ενισχύουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, κυρίως CO₂, και την επιβάρυνση του περιβάλλοντος με μεγάλο όγκο απορριμμάτων τα οποία παραμένουν αδιάσπαστα για εκατοντάδες χρόνια. Προκειμένου να αποφευχθεί περαιτέρω καταστροφή του περιβάλλοντος και κατά συνέπεια υποβάθμιση της ζωής, είναι επιτακτική εφαρμογή μέτρων αντιμετώπισης αυτών των φαινομένων σε όλους τους τομείς, ακόμα και στη σχεδίαση και παραγωγή προϊόντων. Ένας υποσχόμενος κλάδος είναι η ανάπτυξη του κλάδου των βιοπλαστικών υλικών.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

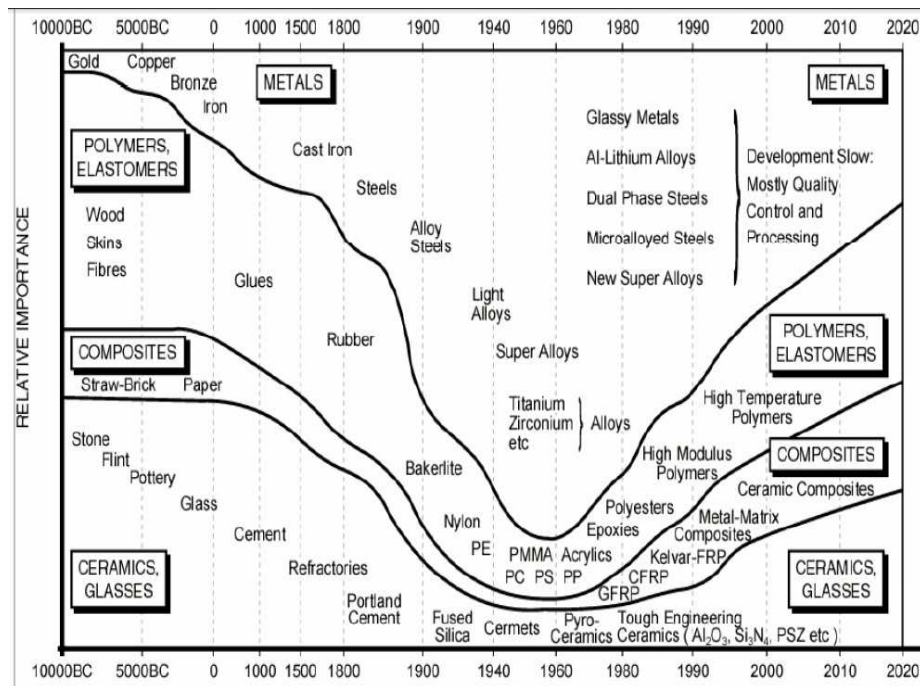
Εισαγωγή

Αν και τα πολυμερή αποτελούσαν συστατικό της ζωής του ανθρώπου από την αρχή της ιστορίας του, η επιστημονική προσέγγιση της δομής τους καθώς και η συνθετική παραγωγή τους αποτελούν επιτεύγματα του 20^{ου} αιώνα. Τα πολυμερικά υλικά διακρίνονται στα φυσικά και στα συνθετικά πολυμερή. Τα φυσικά πολυμερή απαντώνται στη φύση (ξύλο, βαμβάκι) ενώ τα συνθετικά παράγονται από τον άνθρωπο. Ορίζουμε τα πολυμερή ως φυσικές ή τεχνητά παρασκευασμένες ύλες, αποτελούμενες από μόρια μεγάλων διαστάσεων (μεγάλου μοριακού βάρους), τα μακρομόρια. Τα πολυμερή συνδυάζουν πλήθος πλεονεκτημάτων, όπως το ότι μπορούν να μορφοποιηθούν εύκολα και να δώσουν προϊόντα πολύπλοκης γεωμετρίας, διαθέτουν διαφάνεια οπότε μπορούν να αντικαταστήσουν το γυαλί, έχουν χαμηλή πυκνότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες και αρκετά χαμηλό κόστος.

Παρόλα αυτά, τα συνθετικά πολυμερή παρουσιάζουν και κάποια σημαντικά μειονεκτήματα. Όπως έχει αποδειχθεί ήδη, η χρήση των πλαστικών υλικών προκαλεί μια από τις σημαντικότερες αιτίες μόλυνσης του περιβάλλοντος. Συγχρόνως, ένα μεγάλο ποσοστό πλαστικών προϊόντων έχει σαν πρώτη ύλη το πετρέλαιο, γεγονός που σημαίνει ότι η παραγωγή τους έχει άμεση εξάρτηση από την τιμή και την πολιτική του πετρελαίου, μιας μη ανανεώσιμης πρώτης ύλης.

1.1 Ιστορική Ανασκόπηση

Ο πλανήτης είναι γεμάτος από πολυμερικά υλικά. Είναι τα αντικείμενα, τα οποία χρησιμοποιούμε καθημερινά, όπως είναι το χαρτί που γράφουμε, τα ρούχα που φοράμε, ακόμη και εμείς οι ίδιοι είμαστε φτιαγμένοι από πολυμερικές δομές. Τα πολυμερή βρίσκονται παντού στη φύση. Παραδείγματα φυσικών πολυμερών αποτελούν το ξύλο, το βαμβάκι, το μετάξι, οι ίνες των οργανισμών, τα οστά και φυσικά το DNA των κυττάρων, σε συνδυασμό με τη μεμβράνη που χωρίζει το ένα κύτταρο από το άλλο. Πριν από εκατοντάδες χρόνια ξεκίνησε η ιστορία των πολυμερικών υλικών, όταν οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν τα φυσικά πολυμερή, που έχουν φυτική ή ζωική προέλευση, στην καθημερινή τους ζωή. Παρόλα αυτά, ο 20^{ος} αιώνας αποτελεί την αφετηρία της επιστημονικής προσέγγισης και παραγωγής συνθετικών πολυμερών, μετά τη λήξη του Δεύτερου Παγκοσμίου πολέμου, μια περίοδο ιδιαίτερης άνθησης για τον τομέα των υλικών.



Εικόνα 2 Η ιστορία των υλικών

Κατά τον 19ο αιώνα, η χρήση των πολυμερών μεταβλήθηκε καταλυτικά με την παραγωγή ημισυνθετικών πολυμερών και πιο συγκεκριμένα φυσικών πολυμερών που επεξεργάζονται χημικά προκειμένου να προκύψουν υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες. Η μετατροπή του καουτσούκ σε ελαστικό καλύτερων ιδιοτήτων με την προσθήκη θείου είναι χαρακτηριστικής σημασίας και πρώτος ο Charles Goodyear (1839) το παρατήρησε και αργότερα καθιερώθηκε με την ονομασία «βουλκανισμός». Η συνθετική κυτταρίνη (celluloid) είναι το πρώτο πλαστικό που παρασκευάστηκε το 1870. Κατά τη δεκαετία του 1920 ο χημικός Hermann Staudinger εισήγαγε την έννοια του μακρομορίου και βραβεύτηκε με Νόμπελ το 1953. Μετά τον Δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο, η βιομηχανία των πολυμερών σημείωσε καθοριστική ανάπτυξη με την παραγωγή συνθετικών πολυμερών με χημικές κατεργασίες. Και τούτο συνέβη κυρίως λόγω της ανεπάρκειας φυσικών πολυμερών. Έτσι, τα φυσικά πολυμερή αντικαταστάθηκαν από τα συνθετικά, παρέχοντάς τους τεράστια ώθηση, με κύριο συντελεστή ανάπτυξης τις Η.Π.Α. Την εποχή αυτή, αναπτύχθηκαν τα θερμοπλαστικά πολυμερή, όπως είναι το πολυστυρένιο (PS), το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP) και το χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC). (Κυριακάκης, 2002)

1.2 Δομικά Συστατικά

Τα πολυμερή συνιστούν φυσικά ή τεχνητά παρασκευασμένα υλικά που απαρτίζονται από μόρια μεγάλων διαστάσεων, τα λεγόμενα μακρομόρια. Τα μονομερή είναι τα δομικά συστατικά των μακρομορίων, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν τη

μακρομοριακή αλυσίδα των πολυμερών (Stevens, 2002). Το επαναλαμβανόμενο μονομερές (A) είναι η δομική μονάδα που επαναλαμβάνεται σε όλη τη δομή του πολυμερούς. Το πολυμερές τότε έχει τη μορφή:



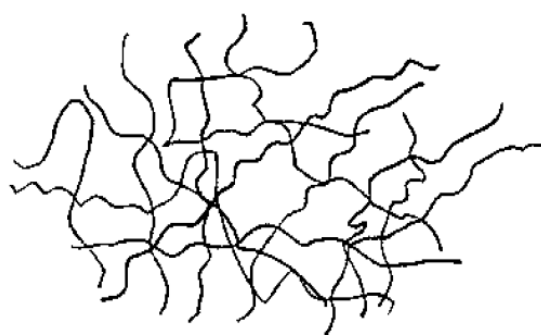
Ο αριθμός των επαναλήψεων του μονομερούς (n) ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού (degree of polymerization). Ο βαθμός πολυμερισμού σχετίζεται με το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Παρόλο που τα μονομερή που αποτελούν το πολυμερές είναι ενός τύπου, το μακρομόριο ορίζεται ως ομοπολυμερές ενώ εάν το αποτελούν διάφοροι τύποι μονομερών ορίζεται ως συμπολυμερές. Τόσο οι φυσικές όσο και οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών επηρεάζουν το βαθμό πολυμερισμού. (Γ. Παπανικολάου & Μουζάκης, 2007)

Στα πολυμερή υπάρχουν τρία είδη χημικών δεσμών:

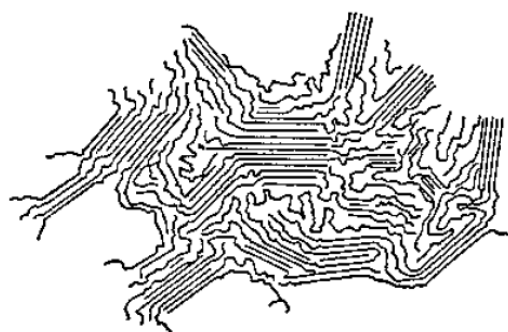
- ομοιοπολικοί δεσμοί κατά μήκος της αλυσίδας του μακρομορίου
- δεσμοί Van der Waals
- δεσμοί υδρογόνου μεταξύ απομακρυσμένων τμημάτων της ίδιας αλυσίδας ή μεταξύ διαφορετικών μακρομορίων

Η αλυσίδα του πολυμερούς είναι αδύνατο να ευθυγραμμιστεί λόγω του μεγάλου αριθμού δεσμών άνθρακα στο μόριο του πολυμερούς, ενώ το μόριο περιστρέφεται και αλλάζει διαρκώς κατευθύνσεις. Όταν τα μόρια των πολυμερών με την ίδια σύσταση έχουν

διαφορετική διεύθυνση των ατόμων τους, έχουμε το φαινόμενο της ισομέρειας.



Εικόνα 3 Άμορφο πολυμερές



Εικόνα 4 Ημικρυσταλλικό πολυμερές

Το πολυμερές του οποίου οι μακρομοριακές αλυσίδες βρίσκονται σε διάταξη περιοδικά επαναλαμβανόμενη ονομάζεται κρυσταλλικό, ενώ το πολυμερές του οποίου η δομή μοιάζει με αυτή της υγρής φάσης και δεν παρουσιάζει κανονικότητα, άμορφο. Διάφοροι είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα των πολυμερών και αφορούν την αρχιτεκτονική των αλυσίδων και συγκεκριμένα εάν υπάρχει συμμετρία των αλυσίδων ή πλευρικές ομάδες. Επίσης, ο βαθμός πολυμερισμού επηρεάζει τον βαθμό κρυσταλλικότητας. Με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού μειώνεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Η κρυστάλλωση ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας μετά τη μορφοποίηση του πολυμερούς, ενώ η άσκηση μηχανικής καταπόνησης, όπως ο εφελκυσμός, διευκολύνει την κρυστάλλωση μέσω της παράλληλης διεύθυνσης των αλυσίδων.

Στο σύνολό τους, τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι πιο άκαμπτα σε σχέση με τα άμορφα ή ημικρυσταλλικά πολυμερή. Όσο αυξάνεται

ο βαθμός κρυσταλλικότητας προκαλείται και αύξηση της αντοχής των ημικρυσταλλικών πολυμερών. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης, τόσο πιο λίγο φως περνάει από το πολυμερές με συνέπεια τόσο πιο αδιαφανές να είναι το υλικό. Επομένως, η διαφάνεια στα πολυμερή έχει άμεση σχέση με την κρυσταλλικότητα. Τα άμορφα πολυμερή παρουσιάζουν διαφάνεια, σημαντική ιδιότητα για πολλές εφαρμογές, όπως σε συσκευασίες τροφίμων και φακούς επαφής.

Τα πολυμερή με μικρά μοριακά βάρη είναι σε υγρή ή αέρια κατάσταση. Αυτά που έχουν μοριακό βάρος περίπου 1000 gr/mol είναι κηρώδη στερεά ενώ τα στερεά πολυμερή έχουν συνήθως μοριακά βάρη μεταξύ 1000 και μερικών εκατομμυρίων gr/mol. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των πολυμερών δεν καθορίζονται αποκλειστικά από το μοριακό τους βάρος αλλά και από τις δομές των μοριακών αλυσίδων. Οι μοριακές δομές είναι γραμμικές, διακλαδιζόμενες, διασταυρωμένες και δικτυωμένες. (Γ. Παπανικολάου & Μουζάκης, 2007).

1.3 Γενικά Χαρακτηριστικά Πολυμερών

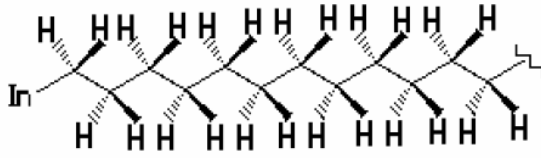
Τα πολυμερή έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα και για τον λόγο αυτό εφαρμόζονται ως θερμομονωτικά. Ακόμη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως μονωτές ηλεκτρισμού. Η ιδιότητα αυτή έγκειται στο γεγονός ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί των πολυμερών δεν επιτρέπουν ελεύθερο ηλεκτρικό φορτίο, οπότε και εμφανίζουν μεγάλη ειδική ηλεκτρική αντίσταση. Στο σύνολό τους παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε χημική προσβολή. Ορισμένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των πολυμερών είναι τα επιμέρους : (Μητσούλης, 1998)

- Αποτελούνται κυρίως από C και H.
- Έχουν χαμηλά σημεία τήξης
- Τα πιο πολλά δεν είναι αγωγοί θερμότητας και ηλεκτρισμού

Τα πολυμερικά υλικά είναι ελαφριά και ειδικότερα έχουν χαμηλή πυκνότητα. Αυτό συμβαίνει επειδή τα στοιχεία H, C έχουν μικρά ατομικά βάρη, ενώ η δομή των πολυμερών είναι ανοιχτή. Τα κρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν μεγαλύτερη πυκνότητα σε σχέση τα άμορφα, εξαιτίας της πυκνής κανονικής διάταξης. Τα πιο ελαφριά πολυμερή είναι τα θερμοπλαστικά. (Κατσουγιάννη, 2008)

Τα συνθετικά πολυμερή χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες:

- στα πολυμερή προσθήκης και
- στα πολυμερή συμπύκνωσης


<p>Πολυμερισμός προσθήκης</p>	<p>Τα πολυμερή προσθήκης προκύπτουν με διαδοχικές αντιδράσεις προσθήκης μονομερών μέχρι να προκύψει το τελικό πολυμερές. Τα πολυμερή προσθήκης στην κύρια αλυσίδα έχουν μόνο άτομα άνθρακα.</p>
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{In} \longrightarrow \left[\text{In}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \right] \xrightarrow{\text{CH}_2\text{CH}_2} \left[\text{In}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]$ <p style="text-align: center;">↓ Repeat</p> 	
<p>Πολυμερισμός συμπύκνωσης</p>	<p>Τα πολυμερή συμπύκνωσης προκύπτουν με την αντίδραση δύο μορίων πολυμερών διαφορετικών ομάδων. Το πολυμερές που</p>


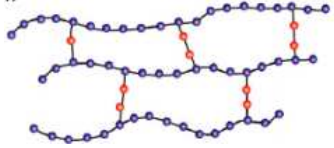
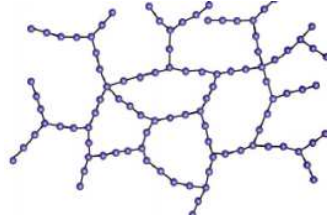
	προκύπτει συνήθως περιλαμβάνει στην κύρια αλυσίδα και άλλα άτομα εκτός από άνθρακα.
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH} \longrightarrow \left\{ \text{HN}(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}(\text{CH}_2)_m\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C} \right\} + \text{H}_2\text{O}$	

1.4 Ταξινόμηση Πολυμερών

Οι όροι «πολυμερή» και «πλαστικά» τις περισσότερες φορές θεωρούνται ταυτόσημοι. Κατ'ουσίαν, υπάρχει διαφορά μεταξύ τους, καθώς το πολυμερές αποτελεί ένα καθαρό υλικό που προκύπτει από τη διαδικασία του πολυμερισμού και εκπροσωπεί την οικογένεια των υλικών που χαρακτηρίζονται από μακρομοριακή δομή. Καθαρά πολυμερή σπάνια χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές. Συνήθως, τα πολυμερή περιλαμβάνουν διάφορες πρόσθετες ουσίες και τότε ονομάζονται πλαστικά. Η ταξινόμηση των πολυμερών πραγματοποιείται με διάφορα κριτήρια. (Κυριακάκης, 2002)

Πίνακας 1 Αρχιτεκτονικές αλυσίδας πολυμερών

Γραμμικά	<p>οι ομάδες μονομερών συνδέονται μεταξύ τους από τα άκρα σε απλές αλυσίδες. Μεταξύ των αλυσίδων αναπτύσσονται δυνάμεις Van der Waals. Παραδείγματα πολυμερών με γραμμικές δομές είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο, το πολυστυρένιο, το νylon και άλλα.</p>	
----------	---	---

<p>Διακλαδωμένα</p>	<p>Διακλαδωμένα είναι τα πολυμερή των οποίων οι κύριες αλυσίδες συνδέονται με πλευρικές αλυσίδες. Η παρουσία πλευρικών αλυσίδων μειώνει την πυκνότητα του πολυμερούς.</p>	
<p>Διασταυρωμένα</p>	<p>οι γειτονικές πλευρικές αλυσίδες ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Πολλά από τα ελαστικά υλικά είναι διασταυρωμένα.</p>	
<p>Δικτυωμένα</p>	<p>ονομάζονται έτσι εξαιτίας των τρισδιάστατων δικτύων που σχηματίζουν τα άτομα άνθρακα των ομάδων των μονομερών με τους τρεις ενεργούς ομοιοπολικούς δεσμούς που διαθέτουν.</p>	

Με κριτήριο τη μηχανική συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση, τα πολυμερή διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Θερμοπλαστικά (thermoplastics)
- Θερμοσκληρυνόμενα (thermo sets)
- Ελαστομερή (elastomers)

Τα ελαστομερή είναι τα επονομαζόμενα ελαστικά ενώ τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα λέγονται και πλαστικά.

Τα θερμοπλαστικά είναι μαλακά και όλκιμα υλικά. Τα περισσότερα γραμμικά πολυμερή είναι θερμοπλαστικά. Είναι πολυμερή που αποκτούν μεγαλύτερη πλαστικότητα, δηλαδή ευκολία στο να παραμορφωθούν και να αποκτήσουν το σχήμα που επιθυμούμε, κάθε φορά που θερμαίνονται. Με τη θέρμανση λιώνουν και

στερεοποιούνται με την ψύξη, διαδικασία που, θεωρητικά, μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές. Ως εκ τούτου, μορφοποιούνται με εφαρμογή θερμότητας και πίεσης. Η επαναλαμβανόμενη όμως θερμική καταπόνησή τους επιφέρει τη σταδιακή υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους λόγω της μερικής οξειδωσής τους (που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους της μακρομοριακής αλυσίδας). Τα θερμοπλαστικά είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες. Τυπικά θερμοπλαστικά είναι το χαμηλής ή υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE ή HDPE), το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE), το πολυ(βινυλοχλωρίδιο) (PVC), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS), το πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), το πολυ(τετραφθοροαιθυλένιο) (PTFE), το πολυαμίδια (Nylon), το πολυτετραφθαλικό αιθυλένιο (PET), τα πολυκαρβονικά (PC), το ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο (ABS), η πολυαιθεροαιθεροκετόνη (PEEK) κλπ..

Τα θερμοσκληρυνόμενα στη ρευστή τους κατάσταση παρουσιάζονται σαν μόρια μακράς αλυσίδας αλλά με δυνατότητα να αντιδρούν και να σκληραίνουν, συνήθως υπό θέρμανση και πίεση, λόγω διασταυρώσεων. Στα θερμοσκληρυνόμενα κατά την πρώτη θέρμανση και ανάμιξη των συστατικών τους προκαλείται πολυμερισμός και σκλήρυνση κατά τρόπο μη αντιστρεπτό. Είναι άμορφα, σκληρά στερεά, άτηκτα και δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία. Σε σχέση με τα θερμοπλαστικά, είναι σκληρότερα, ισχυρότερα και πιο ψαθυρά και διαθέτουν σταθερότητα διαστάσεων. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή σκληραίνουν μόνιμα όταν ψύχονται, εφαρμόζεται σε αυτά τάση και η θέρμανση δεν τα μαλακώνει αλλά, από κάποια θερμοκρασία και μετά,

καίγονται (δηλ. αποικοδομούνται και οξειδώνονται). Το μεγαλύτερο μέρος διασταυρώμενων και δικτυώμενων πολυμερών είναι θερμοσκληρυνόμενα, όπως για παράδειγμα το καουτσούκ, οι εποξειδικές και οι πολυεστερικές ρητίνες. Τυπικά θερμοσκληρυνόμενα είναι οι ρητίνες φαινόλης- φορμαλδεΐδες (φαινολοπλάστες ή βακελίτες), οι εποξειδικές ρητίνες, οι αμινοπλάστες, οι πολυεστέρες κλπ.

Τα ελαστομερή αποτελούνται από διασταυρούμενες δομές δικτύου με μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης και πλήρη επανάκαμψη. Λόγω του μεγάλου βαθμού ευελιξίας των αλυσίδων έχουν τη δυνατότητα της υπερελαστικότητας, επιδέχονται δηλαδή πολύ μεγάλη παραμόρφωση και κατά την αποφόρτιση, ταχύτερη πλήρη επαναφορά. Τυπικά ελαστικά είναι το συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, το συνθετικό πολυϊσοπρένιο, το ελαστικό στυρένιο - βουταδιένιο, οι σιλικόνες, κλπ. Κατά τη φόρτισή τους, τα ελαστομερή μπορούν να παραμορφωθούν σε μεγάλο βαθμό και να επανέλθουν στο αρχικό τους σχήμα, όταν δεν υπάρχει πλέον φορτίο. Εμφανίζουν μικρά μέτρα ελαστικότητας ενώ η ελαστική περιοχή στην καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης δεν είναι γραμμική. (Κουτσομητσοπούλου, 2009)

Με κριτήριο την προέλευση, τα πολυμερή διακρίνονται σε:

- Φυσικά πολυμερή (natural polymers)
- Ημισυνθετικά πολυμερή (artificial polymers)
- Συνθετικά πολυμερή (synthetic polymers)

Τα φυσικά πολυμερή βρίσκονται στη φύση. Ως ημισυνθετικά ορίζονται τα πολυμερή που προκύπτουν από χημική επεξεργασία φυσικών πρώτων υλών. Αντίστοιχα, τα συνθετικά πολυμερή απαρτίζονται από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες και συντίθενται χημικά.

1.5 Ιδιότητες Πολυμερών

Η μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών βασίζεται κυρίως σε δύο χαρακτηριστικά:

- στην ακαμψία τους, δηλαδή την αντίστασή τους στην ελαστική παραμόρφωση και
- στην αντοχή τους, δηλαδή την αντίστασή τους στη θραύση.

Ορισμένες από τις σημαντικότερες μηχανικές ιδιότητες που απαιτούνται για τη μελέτη των πολυμερών παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα. (Κυριακάκης, 2002)

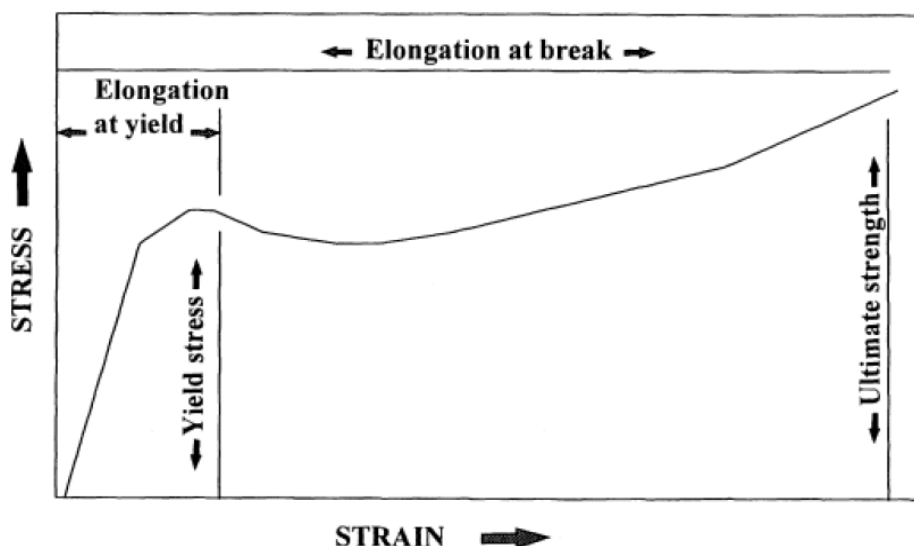
Πίνακας 2 Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών

Μηχανική ιδιότητα		Χαρακτηριστικά
μέτρο ελαστικότητας E	Young' s modulus	εκφράζει την ακαμψία του πολυμερούς
όριο διαρροής σ_y	yield strength	εκφράζει την αντοχή του πολυμερούς μέχρι τη στιγμή που τελειώνει η ελαστική και ξεκινάει η πλαστική παραμόρφωση
αντοχή στον εφελκυσμό	tensile strength	εκφράζει την αντοχή του πολυμερούς μέχρι τη θραύση

επιμήκυνση κατά τη θραύση	elongation at break	εκφράζει το ποσοστό επιμήκυνσης του πολυμερούς μέχρι τη στιγμή της θραύσης
---------------------------	---------------------	--

Η δοκιμή του εφελκυσμού χρησιμοποιείται για την εύρεση μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών, όπως είναι η σχέση τάσης (σ)-παραμόρφωσης (ϵ) που θεωρούνται χρήσιμες κατά το σχεδιασμό. Ο τύπος $\sigma = F/A_0$ δίνει την ονομαστική ή μηχανική (engineering) τάση και μετριέται σε MPa, όπου F η δύναμη που ασκείται σε επιφάνεια A_0 . Αναφορικά με μικρές παραμορφώσεις κατά τον εφελκυσμό, η τάση με την παραμόρφωση συνδέονται με τη σχέση $\sigma = E\epsilon$. Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως νόμος του Hooke και η σταθερά αναλογίας E είναι το μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young και μετριέται σε GPa ή psi (145 psi = 1 MPa). Όταν η τάση είναι ανάλογη της παραμόρφωσης, οι παραμορφώσεις είναι γραμμικά ελαστικές. (Κυριακάκης, 2002)

Η φύση του φορτίου που ασκείται, η διάρκεια του φορτίου, καθώς και οι περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία αποτελούν παράγοντες που ασκούν επιρροή στις μηχανικές ιδιότητες. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του μέτρου ελαστικότητας, τη μείωση της αντοχής εφελκυσμού, καθώς και την αύξηση της ολκιμότητας. Το μοριακό βάρος ασκεί επιρροή στην αντοχή στον εφελκυσμό, ενώ η αύξηση του μοριακού βάρους έχει ως συνέπεια την αύξηση της αντοχής στον εφελκυσμό. Αντίστοιχα, η αύξηση της κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς προκαλεί αύξηση της αντοχής του και το υλικό τείνει να γίνει πιο ψαθυρό. (Κατσουγιάννη, 2008)



Εικόνα 5 Διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης πολυμερούς

Ως όριο διαρροής (σ_y) του πολυμερούς ορίζεται το σημείο που σταματά η ελαστική και ξεκινά η πλαστική παραμόρφωση. Το μέτρο E μπορεί να θεωρηθεί ως η δυσκαμψία του υλικού ή η αντίστασή του σε ελαστική παραμόρφωση. Όσο μεγαλύτερο είναι το E , τόσο πιο δύσκαμπτο είναι το υλικό ή αντιστρόφως τόσο μικρότερη είναι η ελαστική παραμόρφωση που προκαλείται από την εφαρμογή μιας τάσης. Η αντοχή στον εφελκυσμό εκλαμβάνεται ως αντοχή των πλαστικών πολυμερών. Εκείνο που έχει ενδιαφέρον στις περισσότερες εφαρμογές είναι ο σχεδιασμός να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται το γεγονός ότι θα προκύψουν μόνο ελαστικές παραμορφώσεις. (Κατσουγιάννη, 2008)

Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει τη μείωση του μέτρου ελαστικότητας των πολυμερών εκτός από τα ελαστομερή που συμβαίνει το αντίθετο, καθώς έχουν εντροπική ελαστικότητα. Το μέτρο ελαστικότητας E στα πολυμερή είναι μικρότερο από αυτό των μετάλλων εξαιτίας των δευτερευόντων ασθενών δεσμών

μεταξύ των αλυσίδων. Αντίθετα με τα μέταλλα και τα κεραμικά, το E στα πολυμερή έχει να κάνει με το χρόνο επιβολής του φορτίου (ιξωδοελαστικότητα). Το μέτρο ελαστικότητας για τα ελαστομερή μπορεί να είναι της τάξης των 7 MPa, για τα θερμοπλαστικά 1- 4 GPa και για τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή 1-22 GPa. Οι μεγαλύτερες εφελκυστικές αντοχές στα πολυμερή ανέρχονται στα 100 MPa και η επιμήκυνση των ελαστομερών μπορεί να ανέλθει και στα 400-500%. (Σφακιανάκης, 2008)

Πίνακας 3 Μηχανικές ιδιότητες βασικών πολυμερών

Υλικό	Μέτρο ελαστικότητας GPa	Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)	Αντοχή διαρροής (MPa)	Επιμήκυνση κατά τη θραύση %
LDPE	0.17-0.28	8.3-3.14	9.0-14.5	100-650
HDPE	1.06-1.09	22.1-31.0	26.2-33.1	10-1200
PVC	2.4-4.1	40.7-51.7	40.7-44.8	40-80
PP	1.14-2.5	31-41.4	31.0-37.2	100-600
PS	2.28-3.28	35.9-51.7	-	1.2-2.5
PE	2.8-4.1	48.3-72.4	59.3	30-300
Nylon 6.6	1.58-3.8	75.9-94.5	44.8-82.8	15-300

Κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία το πολυμερές συμπεριφέρεται όλκιμα, είναι αυτή της υαλώδους μετάπτωσης T_g, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συμπεριφέρεται ως ψαθυρό και εύθραυστο υλικό. Η υαλώδης μετάπτωση παρατηρείται στα άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή. Κατά την ψύξη η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς αντιστοιχεί στο σταδιακό μετασχηματισμό του από υγρό σε ελαστόμορφο υλικό και τελικά σε άκαμπτο. Η παρουσία πλευρικών ομάδων στο

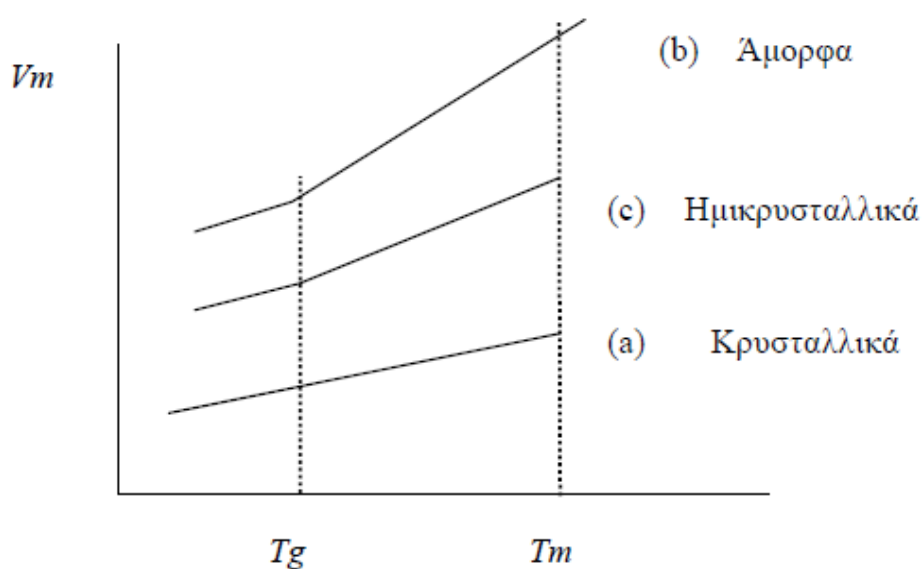
μόριο του πολυμερούς και η ύπαρξη διπλών δεσμών και αρωματικών ομάδων στις αλυσίδες προκαλούν αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Η αύξηση του μοριακού βάρους οδηγεί στην αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Οι δεσμοί διασταύρωσης επιφέρουν αύξηση του Tg καθώς περιορίζουν τη μοριακή κίνηση και καθιστούν το υλικό πιο άκαμπτο.

Πίνακας 4 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης – τήξης για τα βασικά πολυμερή

ΥΛΙΚΟ	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (°C)	Θερμοκρασία τήξης (°C)
LDPE	-110	115
HDPE	-90	137
PP	-18	175
Nylon 6.6	57	165
PET	69	265
PVC	87	212
PS	100	240

Θερμοκρασία τήξης ονομάζεται η θερμοκρασία κατά την οποία ένα στερεό πολυμερές με τακτική δομή μοριακών αλυσίδων μετατρέπεται σε παχύρευστο υγρό με τυχαία δομή. Η κρυσταλλικότητα επηρεάζει και τη θερμοκρασία τήξης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης του πολυμερούς, τόσο περισσότερη ενέργεια απαιτείται για το διαχωρισμό των μορίων, το οποίο οδηγεί σε αύξηση της Tm. Συνεπώς, τα άμορφα πολυμερή έχουν χαμηλότερες Tm.

Μια γραφική παράσταση του ειδικού όγκου (το αντίστροφο της πυκνότητας) σε συνάρτηση με την θερμοκρασία προσδιορίζει την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η τήξη και η υαλώδης μετάβαση σε ένα πολυμερές. Στο κρυσταλλικό υλικό εμφανίζεται μια ασυνεχής αλλαγή του ειδικού όγκου στη θερμοκρασία τήξης, ενώ στο άμορφο υλικό η καμπύλη είναι συνεχής αλλά παρουσιάζεται μια μικρή μείωση της κλίσης στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν ενδιάμεση συμπεριφορά.



Εικόνα 6 Γραφική παράσταση του ειδικού όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ψύξη

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς καθορίζεται από τον ρυθμό ψύξης. Στα άμορφα πολυμερή το υλικό δεν προλαβαίνει να υποστεί κρυσταλλικότητα κατά την ψύξη με συνέπεια την παραμονή του σε άμορφη κατάσταση, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται ο ρυθμός μείωσης του ειδικού όγκου του υλικού.

Από την άλλη, στα κρυσταλλικά, λόγω του ότι το υλικό προλαβαίνει να σχηματίσει περιοδική δομή, παρατηρείται στη θερμοκρασία τήξης αλλαγή φάσης από άμορφο σε κρυσταλλικό.

Όσον αφορά τα ημικρυσταλλικά λαμβάνει χώρα μερική κρυστάλλωση στο σημείο τήξης και σε περίπτωση που το υλικό κρυσταλλωθεί εμφανίζεται ασυνέχεια στο μοριακό όγκο κατά τη θερμοκρασία τήξης T_m . Στην περίπτωση που δεν λάβει χώρα κρυστάλλωση, δεν παρατηρείται αλλαγή της θερμοκρασίας τήξης του ρυθμού μεταβολής όγκου-θερμοκρασίας και η υγρή δομή παραμένει και κάτω από την T_m . (Κατσουγιάννη, 2008)

Το υλικό σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρουσιάζει μηχανικές ιδιότητες στερεού παρά υγρού που υφίσταται ψύξη. Μερικά υλικά υφίστανται μερική κρυστάλλωση στην θερμοκρασία τήξης και η συμπεριφορά αυτή απεικονίζεται από την καμπύλη c . Οι απλές πολυμερικές μοριακές αλυσίδες είναι οι μόνες που υφίστανται εύκολη κρυστάλλωση. Ένα πολυμερές μπορεί να βρίσκεται σε ημικρυσταλλική μορφή σε θερμοκρασίες μικρότερες του T_g , όπου οι κρυσταλλικές περιοχές βρίσκονται σε ισορροπία με άμορφες περιοχές ή σε καθαρά άμορφη, υαλώδη κατάσταση. Αντιθέτως, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του T_g οι άμορφες περιοχές βρίσκονται σε ρευστή κατάσταση. Το ανώτερο και κατώτερο θερμοκρασιακό όριο για τις κατεργασίες των πολυμερών καθορίζονται αντίστοιχα από τη θερμοκρασία τήξης και υαλώδους μετάπτωσης. (Κατσαρός Ν.)

1.6 Υλικά που προστίθενται στα πολυμερή - πλαστικά

Είναι ελάχιστες οι περιπτώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθαρά πολυμερή. Συνήθως αναμιγνύονται με άλλα υλικά. Αυτό γίνεται με τις διαδικασίες της μηχανικής ανάμειξης ή με ανάμειξη σε κατάσταση τήγματος. Έτσι αποκτούν μια μορφή η οποία είναι έτοιμη για χρήση από τον επεξεργαστή σε διάφορες φόρμες, όπως σβώλοι, κόκκοι, πούδρες, σκόνες, νιφάδες ή ακόμα και σε υγρή μορφή. Επίσης, οι ουσίες αυτές αποσκοπούν και στην όσο δυνατόν καλύτερη εκμετάλλευση του ενεργειακού περιεχομένου των πλαστικών, στην αύξηση της ανθεκτικότητας και του χρόνου ζωής τους. Οι διάφοροι συνδυασμοί που έχουν ευρεία χρήση είναι οι εξής:

1. Τα πρόσθετα
2. Τα πληρωτικά
3. Τα ενισχυτικά
4. Άλλα πολυμερή

1. Πρόσθετα

Τα πρόσθετα είναι πληρωτικά και ενισχυτικά υλικά τα οποία μπορεί να είναι ανόργανα ή οργανικά, φυσικά ή συνθετικά. Βελτιώνουν τη μηχανική αντοχή, την αντοχή στη θερμοκρασία και τη σταθερότητα των διαστάσεων. Υλικά που χρησιμοποιούνται είναι:

- Σκόνη (άλευρο ξύλου, σκόνη χαλαζιακής άμμου, σκόνη silica, γυαλί (ίνες, ψήγματα), τάλκης, άλλα πολυμερή κ.λ.π.. Μέγεθος σωματιδίων > 10nm.

- Πλαστικοποιητές: Βελτιώνουν την πλαστικότητα και την ευκαμψία του υλικού. Ο πλαστικοποιητής δε συνδέεται χημικά με το πλαστικό αλλά δρα ως λιπαντικό ελαττώνοντας τις δυνάμεις Van der waals μεταξύ των μακρομορίων. Χωρίς πλαστικοποιητές θα ήταν αδύνατο να κατασκευαστούν φύλλα, φιλμ και άλλα εύκαμπτα πλαστικά προϊόντα.
- Υλικά: παχύρρευστα υγρά μικρού μοριακού βάρους, Φθαλικά, αδιπικός διεστέρας, πολυεστέρες, κ.λ.π..
- Σταθεροποιητές: Παρεμποδίζουν τη διάσπαση των ρητινών όταν κατά τη μορφοποίηση τους σε κατάσταση τήγματος υποβάλλονται σε υψηλές θερμοκρασίες ή επεκτείνουν τη διάρκεια ζωής του τελικού προϊόντος. Χρησιμοποιούνται υγροί σταθεροποιητές και άλατα Ba, Zn. 15
- Σταθεροποιητές στη UV ακτινοβολία.
- Αντιστατικά αντιδραστήρια.
- Επιβραδυντικά καύσης (τυπική εφαρμογή στα ηλεκτρονικά).
- Αφροποιητικά αντιδραστήρια.
- Λιπαντικά.
- Χρωστικές: Προσδίδουν χαρακτηριστικό χρώμα στο πολυμερές.

2. Πληρωτικά

Είναι ανόργανα υλικά που προστίθενται είτε για να μειώσουν το αναγκαίο ποσό του πολυμερούς ή για να βελτιώσουν τις μηχανικές του ιδιότητες.

3. Ενισχυτικά

Είναι υλικά όπως π.χ. ύαλος ή ίνες άνθρακα τα οποία προστίθενται για να αυξήσουν την αντοχή και την ακαμψία. Λεπτομέρεις παρατίθενται στην επόμενη ενότητα.

4. Άλλα πολυμερή

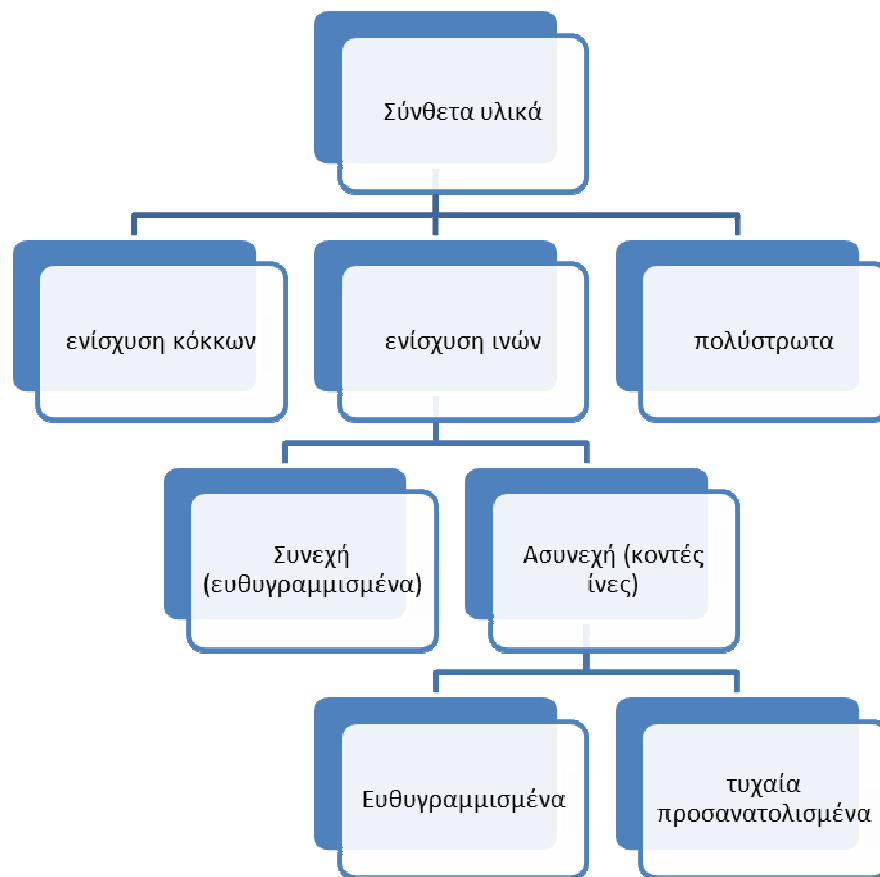
Μερικά άλλα πολυμερή προστίθενται σε πολυμερή για να παράγουν μίγματα ή κράματα προς επίτευξη συνδυασμού καλύτερων ιδιοτήτων.

1.7 Συνθετικά Υλικά Πολυμερούς Μήτρας

Το σύνθετο υλικό είναι κάθε πολυφασικό υλικό που επιδεικνύει ένα μεγάλο ποσοστό από τις ιδιότητες των επιμέρους φάσεων, προκειμένου να επιτυγχάνεται καλύτερος συνδυασμός των ιδιοτήτων τους (Αρχή της συνδυασμένης δράσης). Με μηχανικό τρόπο κατασκευάζονται τα σύνθετα υλικά και απαρτίζονται από δύο ή περισσότερα υλικά με διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες και παραμένουν διακριτά σε μακροσκοπικό και μικροσκοπικό επίπεδο (νανοσύνθετα). (Κυριακάκης, 2002)

Τα σύνθετα συνίστανται σε δύο φάσεις: στη μήτρα η οποία είναι διαρκής και στη διεσπαρμένη φάση που περιβάλλεται από τη μήτρα. Τρεις είναι οι κατηγορίες στις οποίες χωρίζονται: στα σύνθετα με ενίσχυση κόκκων, στα σύνθετα με ενίσχυση ινών και στα πολυστρωματικά σύνθετα υλικά ή σύνθετα τύπου σάντουιτς. Γίνεται διάκριση της ενίσχυσης ινών σε συνεχή (ευθυγραμμισμένες ίνες) και σε ασυνεχή (κοντές ίνες). Στη φύση απαντάται μεγάλος αριθμός σύνθετων υλικών. Για παράδειγμα τα οστά είναι σύνθετα

της ανθεκτικής και μαλακής πρωτεΐνης κολλαγόνου ως ενίσχυση και του σκληρού και εύθραυστου απατίτη ως μητρική φάση.



Εικόνα 7 Σχήμα ταξινόμησης των σύνθετων υλικών

Για την υψηλή αντοχή και δυσκαμψία τους διακρίνονται τα ινώδη σύνθετα. Αυτά με υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας παράγονται με τη χρήση ιών χαμηλής πυκνότητας και μήτρας. Η ομοιόμορφη κατανομή των ιών έχει ως συνέπεια συνολικά καλύτερες ιδιότητες. Όταν η τάση εφαρμόζεται κατά τη διεύθυνση των ιών, η αντοχή του σύνθετου είναι μεγάλη, ενώ όταν η τάση εφαρμόζεται κάθετα στη διεύθυνση των ιών, η αντοχή του σύνθετου δεν είναι η επιθυμητή. Βάσει του νόμου μιγμάτων για τα σύνθετα με ενίσχυση ιών (συνεχών και ευθυγραμμισμένων), η

παρακάτω σχέση αποδίδει το μέγιστο μέτρο ελαστικότητας ενός σύνθετου υλικού: (Γ. Παπανικολάου & Μουζάκης, 2007)

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f$$

$$E_c = E_m(1 - V_f) + E_f V_f$$

Όπου:

- E_c είναι το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου
- E_m της μήτρας και E_f των ινών και
- V_m και V_f οι κατ' όγκο αναλογίες για τη μήτρα και τις ίνες αντίστοιχα ($V_m + V_f = 1$)

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για ίνες ενίσχυσης έχουν μεγάλες εφελκυστικές αντοχές. Τα ινώδη υλικά είναι κυρίως πολυμερή ή κεραμικά. Η μητρική φάση των ινωδών σύνθετων υλικών μπορεί να είναι μεταλλική, πολυμερική ή κεραμική. Η μήτρα συνδέει τις ίνες μεταξύ τους και λειτουργεί ως το μέσο μέσα από το οποίο η εφαρμοζόμενη τάση μεταφέρεται στις ίνες. Μία πολυμερική ρητίνη ως μήτρα και ίνες ως μέσο ενίσχυσης απαρτίζουν τα σύνθετα πολυμερούς μήτρας. Ένα παράδειγμα σύνθετου από ίνες γυαλιού σε πολυμερή μήτρα αποτελούν τα υαλονήματα (fiberglass) τα οποία παράγονται σε μεγάλες ποσότητες. Ο συνηθέστερος τύπος ίνας που χρησιμοποιείται σαν ενισχυτικό των πλαστικών είναι ίνες γυαλιού είναι διότι συνδυάζουν αποτελεσματικά αντοχή, ακαμψία και κόστος. Τα υαλονήματα εφαρμόζονται σε σκελετούς αυτοκινήτων και πλοίων, σε πλαστικούς σωλήνες, σε βιομηχανικά δάπεδα και σε βιομηχανίες μεταφοράς για ελάττωση του βάρους και εξοικονόμηση στα καύσιμα. Οι πολυεστέρες και οι βινυλεστέρες αποτελούν τις πιο συνηθισμένες πολυμερείς ρητίνες

που χρησιμοποιούνται ως μήτρα. Ως προς την πρόσφυση στο σύνθετο με υαλονήματα, δεδομένου ότι οι ίνες γυαλιού είναι ανόργανες ενώ η μήτρα (δηλ. η ρητίνη) είναι οργανική οι δυο αυτές συνιστώσες δεν αναπτύσσουν δεσμούς μεταξύ τους, παρά μόνο στην περίπτωση που η επιφάνεια καλυφθεί με κατάλληλο επικαλυπτικό. (Callister, 2000)

Αρκετά πλαστικά μπορούν να πάρουν τη μορφή αφρού, εφόσον προστεθούν σε αυτά ειδικά διογκωτικά πρόσθετα κατά τη φάση της μορφοποίησής τους. Τα αφρώδη πολυμερή (foams) μπορούν να θεωρηθούν ως σύνθετα υλικά. Συνήθως πρόκειται για κυψελοειδή σκελετό πολυμερούς στον οποίο βρίσκονται εγκλωβισμένες φυσαλίδες αερίου, κυρίως CO₂ ή αέρα. Τα αφρώδη πολυμερή βρίσκονται στη φύση σε αφθονία και έχουν σπογγώδη μορφή. Το ξύλο, ο φελλός, το κοράλλι αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα αφρωδών φυσικών πολυμερών. Διαφέρουν ως προς τη φαινόμενη πυκνότητά τους σε σχέση με την πυκνότητα που θα είχαν αν ήταν συμπαγή. Στα αφρώδη πολυμερή η ελαστική παραμόρφωση έχει να κάνει με την μικροδομή του πολυμερούς και όχι με το ίδιο το υλικό. Συγκεκριμένα, λυγίζουν τα τοιχώματα των κυψελών και δεν εκτείνονται οι δεσμοί van der Waals. Τα αφρώδη πολυμερή χρησιμοποιούνται συχνά ως μονωτικά και παρουσιάζουν υψηλή ειδική αντοχή (λόγος αντοχής προς βάρος), καλή συμπεριφορά στη θλίψη, ενώ κατά την κρούση απορροφούν μεγάλα ποσοστά ενέργειας. (Γ. Παπανικολάου & Μουζάκης, 2007)

1.8 Τεχνικές Μορφοποίησης

Η διαδικασία παραγωγής πλαστικών προϊόντων περιλαμβάνει τρεις φάσεις:

- την παραγωγή του πολυμερούς από μονομερή
- την ανάμειξή του με πρόσθετα για βελτίωση των ιδιοτήτων του
- την τελική μορφοποίηση του προϊόντος στο επιθυμητό σχήμα

Σε υψηλές θερμοκρασίες γίνεται συνήθως η κατεργασία των πλαστικών και με την εφαρμογή πίεσης. Ορισμένες από τις ποικίλες τεχνικές μορφοποίησης που χρησιμοποιούνται αναφέρονται επιγραμματικά κατωτέρω: (Ashby&Johnson, 2006)

- Χύτευση με συμπίεση και μεταφορά (compression molding)
- Χύτευση με έγχυση (injection molding)
- Εκβολή (extrusion)
- Χύτευση με εμφύσηση (blow molding)
- Κατασκευή λεπτών φύλλων (polymer foil manufacturing)
- Ινοποίηση (fiber manufacturing)

Στη χύτευση με συμπίεση διακρίνονται δύο τμήματα καλουπιού, τα οποία θερμαίνονται, από τα οποία μόνο το ένα μετακινείται. Στα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή χρησιμοποιείται η τεχνική της εφαρμογής θερμότητας και πίεσης όταν κλείσει το καλούπι, ώστε το πλαστικό να πάρει το σχήμα του καλουπιού. Στη χύτευση με μεταφορά το υλικό αρχικά τήκεται. Στη συνέχεια γίνεται μεταφορά του στο θάλαμο του καλουπιού και η πίεση μεταδίδεται στο υλικό ομοιόμορφα μέχρι να λάβει την

επιθυμητή μορφή. Στην πιο διαδεδομένη μέθοδο μορφοποίησης για θερμοπλαστικά πολυμερή, τη χύτευση με έγχυση, η ποσότητα του υλικού το οποίο είναι σε μορφή κόκκων συνήθως εισάγεται σε ένα χωνί, και από κει σε ένα κύλινδρο. Στη συνέχεια, το υλικό τήκεται σε ένα θάλαμο θέρμανσης σχηματίζοντας ένα παχύρρευστο υγρό και ωθείται μέσω ενός εμβόλου στην περιοχή του καλουπιού δεχόμενο πίεση μέχρι την στερεοποίησή του. Τα τεμάχια με τη μέθοδο αυτή παράγονται με αρκετά μεγάλη ταχύτητα και η εκβολή μοιάζει με την χύτευση έγχυσης ενός παχύρρευστου θερμοπλαστικού. Η τεχνική αυτή συνιστάται για τεμάχια με σταθερή γεωμετρία όπως σωλήνες, ράβδους, μεμβράνες και νήματα. Κατάλληλη μέθοδο κατασκευής πλαστικών φιαλών και προϊόντων με κοιλότητες αποτελεί η χύτευση με εμφύσηση. Κατά τη διαδικασία της χύτευσης με εμφύσηση, το πολυμερές τοποθετείται σε ένα καλούπι δύο κομματιών που έχει το επιθυμητό σχήμα. Το κοίλο μέρος δημιουργείται με την εμφύσηση αέρα υπό πίεση που αναγκάζει τα τοιχώματα του σωλήνα να ακολουθήσουν το περίγραμμα του καλουπιού. Τόσο τα θερμοπλαστικά όσο και τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά μπορούν να μορφοποιηθούν με χύτευση. (Γεωργιόπουλος Π., 2010)

1.9 Τομείς Ανάπτυξης

Σε κάθε τομέα της καθημερινότητας του ανθρώπου χρησιμοποιούνται τα πλαστικά υλικά σε μια σειρά από εφαρμογές που ποικίλει από φθηνές εφαρμογές μιας χρήσης μέχρι εφαρμογές προηγμένων πολυμερικών υλικών και σχετίζονται με τομείς όπως, η αεροναυπηγική και η αυτοκινητοβιομηχανία. (Ashby&Johnson, 2006)

Ενδεικτικά ορισμένες εφαρμογές πολυμερών αναφέρονται παρακάτω:

- Συγκολλητικές ύλες
- Συσκευασίες
- Είδη οικιακής χρήσης
- Πλαστικά χρώματα
- Υγροί κρύσταλλοι
- Ρούχα
- Υλικά χαμηλού συντελεστή τριβής (Teflon)
- Λάστιχα
- Συνθετικά λίπη και έλαια

1.10 Διάσπαση Πολυμερών

Τα πολυμερικά προϊόντα συντελούν στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος τόσο όσον αφορά τη διαδικασία παραγωγής τους όσο και όσον αφορά τα απορρίμματα μετά τη χρησιμοποίηση του πλαστικού προϊόντος. Συχνά, η απαλλαγή του περιβάλλοντος από τα πολυμερή εξαρτάται από αντιδράσεις που είναι αναγκαίο να πραγματοποιηθούν επί του πολυμερούς. (Κατσουγιάννη, 2008)

Η διάσπαση είναι η μη αντιστρέψιμη διαδικασία που έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της δομής ενός υλικού, συνοδευόμενη από απώλεια των ιδιοτήτων του καθώς και τη μείωση του μοριακού βάρους (συνήθως δραστική). Οι περιβαλλοντικές συνθήκες ασκούν επιρροή στη διάσπαση. Ως αποικοδομήσεις ορίζονται οι αντιδράσεις με τις οποίες μειώνεται ο βαθμός πολυμερισμού του πολυμερούς. Η διάσπαση ή αποσύνθεση των πολυμερών προκαλεί την καταστροφή της χημικής δομής τους και την απώλεια των ιδιοτήτων τους. Αυτό παρατηρείται ιδίως σε περιπτώσεις που το πολυμερές βρίσκεται εκτεθειμένο για μεγάλο χρονικό διάστημα στην επίδραση του περιβάλλοντος, κυρίως του φωτός και του αέρα. Φυσικοί, χημικοί, θερμικοί και μικροβιακοί παράγοντες, όπως η έκθεση στο φως και ιδίως στην υπεριώδη ακτινοβολία UV, η υγρασία, η ζέση, το οξυγόνο και άλλοι, μπορεί να οδηγήσουν στην αποσύνθεση. (Μαρούλης & Χατζηαντωνίου, 2006)

Δύο είναι οι τρόποι με τους οποίους επέρχεται η χημική αποσύνθεση των πολυμερών: α) η άμεση αντίδρασή τους με το οξυγόνο και το όζον (ατμοσφαιρική οξειδωση) και β) η καταλυτική δράση της ακτινοβολίας στην αντίδραση αποσύνθεσης της πολυμερικής αλυσίδας (φωτοαποσύνθεση). Η καταστροφή του

υλικού είναι ταχύτερη όταν υπάρχουν ακόρεστοι δεσμοί στην μοριακή αλυσίδα στην περίπτωση ατμοσφαιρικής οξειδωσης. Προκειμένου να προστατευθούν τα πολυμερή από την ηλιακή ακτινοβολία προστίθενται σταθεροποιητές.

Το φαινόμενο της καταστροφής της δομής του πολυμερούς κατά τη μορφοποίηση ή λειτουργία του σε υψηλές θερμοκρασίες αποτελεί τη θερμική αποσύνθεση. Το γεγονός ότι σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν την τάση να μαλακώνουν και να διασπώνται θερμικά αποτελεί έναν από τους περιοριστικούς παράγοντες από τη χρήση των πλαστικών. Κατά τη θερμική διάσπαση λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των συστατικών της μακρομοριακής αλυσίδας και στη συνέχεια αντίδραση μεταξύ τους, αλλάζοντας τις ιδιότητες του υλικού. Η θερμική διάσπαση έχει ως αποτέλεσμα αλλαγές στο μοριακό βάρος, και κάποιες αλλαγές που γίνονται οπτικά αντιληπτές όπως ψαθυρότητα, αλλαγές στο χρώμα. (Μαρούλης & Χατζηαντωνίου, 2006)

1.11 Βιοδιάσπαση

Η μικροβιακή ή ενζυματική δράση επιφέρει την μικροβιακή διάσπαση ή βιοδιάσπαση. Αυτό συμβαίνει επιλεκτικά, κυρίως, σε φυσικά πολυμερή, όπως είναι η κυτταρίνη και το άμυλο και συντελούν στην βαθμιαία μείωση του μεγέθους του μορίου του πολυμερούς έως την πλήρη μετατροπή του σε συστατικά. Αυτή των πρωτεϊνών και των λιπιδίων κατά την πέψη για θρεπτικούς σκοπούς αποτελεί μια κοινή βιοδιάσπαση πολυμερών. Η μικροβιακή διάσπαση εφαρμόζεται κυρίως σε πολυμερή με χαμηλό μοριακό βάρος. Η διάσπαση των πολυμερών που αποτελούν μέρος ζωντανών οργανισμών, όπως είναι οι πρωτεΐνες προκαλείται από

τα ένζυμα. Τα πολυμερή διασπώνται από μικροοργανισμούς, όπως τα βακτήρια και οι μύκητες, ασκώντας επίδραση στα μόρια άνθρακα που αποτελούν τη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς. Οι οπτικές και μακροσκοπικές μεταβολές (όπως αδιαφάνεια, ρύπανση χρώματος, στίγματα και επιφανειακή διάβρωση) και η χειροτέρευση διαφόρων ιδιοτήτων, όπως η ηλεκτρική μονωτική ικανότητα του πολυμερούς αποτελούν συνέπεια της μικροβιακής αποικοδόμησης (Κατσουγιάννη, 2008).

2. ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Εισαγωγή

Η σε μεγάλο βαθμό χρήση των συνθετικών πολυμερών οφείλεται τόσο στις ιδιότητές τους, μηχανικές και θερμικές -κυρίως στην ανθεκτικότητα και την αντίστασή τους στα διάφορα είδη διάβρωσης- όσο και στη χαμηλή τους τιμή. Το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μικρής διάρκειας, όπως συσκευασίες προϊόντων και τροφίμων (στις οποίες οφείλεται και ο κύριος όγκος απορριμμάτων, σχεδόν το 1/3 του όγκου των απορριμμάτων), δημιούργησε στις μέρες μας το μεγάλο πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος και της έλλειψης χώρου απόρριψής τους. Βάσει πραγματοποιηθεισών μελετών έγινε γνωστό ότι στο τέλος του 20^{ου} αιώνα η παραγωγή πλαστικών είχε φτάσει τους 130 εκατομμύρια τόνους το χρόνο.

Λόγω του ότι οι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στο χώμα δεν μπορούν γενικά να διασπάσουν μια πολυμερική αλυσίδα που αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα και που δεν υπάρχει τη φύση, τα κοινά πλαστικά παραμένουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια. Κατ' αναλογία, κάθε άτομο χρησιμοποιεί περίπου 100 κιλά πλαστικού ετησίως. Κατά συνέπεια, διενεργούνται έρευνες ώστε να βρεθούν τρόποι αντικατάστασης των κοινών πλαστικών με νέα, καινοτόμα υλικά που έχουν την ίδια λειτουργικότητα, τα οποία θα είναι περισσότερο αποδεκτά από το περιβάλλον, όπως επιβάλλεται από τη φιλοσοφία της αειφόρου σχεδίασης.

Νέα πολυμερικά υλικά τα οποία διαθέτουν την ιδιότητα της διάσπασης στο περιβάλλον σε σύντομο χρονικό διάστημα έχουν

εμφανιστεί τις τελευταίες δεκαετίες. Τα ονομαζόμενα βιοδιασπώμενα ή βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά εμφανίστηκαν για πρώτη φορά στην αγορά πριν περίπου 40 χρόνια. Πιστεύεται ότι τα βιοδιασπώμενα πολυμερικά υλικά θα συντελέσουν στην μείωση της ανάγκης για παραγωγή συνθετικών πλαστικών σε χαμηλό κόστος, δημιουργώντας θετικά αποτελέσματα τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά. Τόσο η πρώτη ύλη παραγωγής τους, όσο και η χημική δομή τους επηρεάζουν τη βιοδιάσπαση των πλαστικών. Εξ' αυτού τα βιοδιασπώμενα πλαστικά μπορεί να προέρχονται από φυσικά ή από συνθετικά πολυμερή. Ανάλογα με το μηχανισμό διάσπασής τους, τα «περιβαλλοντικά διασπώμενα πολυμερή» χωρίζονται στις κατωτέρω κατηγορίες:

- Βιοδιασπώμενα
- Κομποστοποιήσιμα
- Υδρο-βιοδιασπώμενα
- Φωτο-διασπώμενα
- Φωτο-βιοδιασπώμενα
- Βιοδιαβρώσιμα

Όσον αφορά τα φωτο-διασπώμενα πολυμερή, η διάσπασή τους γίνεται μόνο με την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ τα φωτο-βιοδιασπώμενα πολυμερή, αντιθέτως, δεν απαιτούν τη συνεχή παρουσία φωτός. Τα φωτο-βιοδιασπώμενα πλαστικά, αφού εκτεθούν για κάποιο διάστημα στον ήλιο, ακόμη και με την ταφή και αφού προηγουμένως ο «διασπαστής» έχει διασπάσει τα

μακρομόρια του πλαστικού σε άλλα μικρότερα, θα αποικοδομηθούν με την συνδρομή βακτηρίων και μυκήτων. Όσον αφορά τα υδρο-βιοδιασπώμενα πολυμερή, η διάσπασή τους γίνεται μέσω υδρόλυσης και είναι εκείνα που περιέχουν άμυλο ή παράγωγά του σε υψηλό ποσοστό. Βάση της τεχνολογίας τους είναι η προσθήκη μικρής ποσότητας «διασπαστή» ο οποίος κατά την εισαγωγή του στο πλαστικό κατά τη διαδικασία παραγωγής της πρώτης ύλης αλλάζει τη συμπεριφορά του πλαστικού. Τα βιοδιαβρώσιμα πολυμερή διασπώνται από φυσικούς παράγοντες, κυρίως παρουσία μικροοργανισμών, και μπορεί να περιλαμβάνει διαδικασίες όπως η διάλυση στο νερό. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί πως στην κατηγορία των βιοδιασπώμενων πολυμερών δε ανήκουν τα περιβάλλοντα διάσπασης των φωτο-διασπώμενων και βιοδιαβρώσιμων πολυμερών καθώς ακολουθούν διαφορετικές μεθόδους διάσπασης που μπορεί να συντελεστεί μόνο με την παρουσία του φωτός. (Naturesse Hellas 2016)

Η ανάπτυξη των βιοδιασπώμενων πολυμερών -δηλαδή των πολυμερών που προέρχονται συνήθως από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και διασπώνται μετά την απόρριψή τους από μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο περιβάλλον- αποτελεί μια εναλλακτική λύση στις εφαρμογές των κοινών πλαστικών, καθώς εμφανίζουν παρόμοιες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες με τα συμβατικά πλαστικά και επιπλέον προσφέρουν λύση στο πρόβλημα της μόλυνσης του περιβάλλοντος και συντελούν στην εξοικονόμηση χώρου απόθεσης απορριμμάτων και απεξάρτησης από το πετρέλαιο. Σε αντίθεση με τα κοινά πλαστικά, η διάσπαση των βιοδιασπώμενων πολυμερών, γίνεται σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα. Εδώ και αρκετά χρόνια βρίσκεται σε εξέλιξη η ανάπτυξη των καινοτόμων

αυτών υλικών, συνεχίζοντας να αποτελεί πηγή ενδιαφέροντος για επιστήμονες και ερευνητές. Σύμφωνα με έρευνα που πραγματοποιήθηκε το 2002 η ετήσια αύξηση της ζήτησης των βιοδιασπώμενων υλικών ανέρχεται σε ποσοστό 30%. Ορισμένες προϋποθέσεις όπως η συμφωνία τους με τους διεθνείς κανόνες διασφάλισης ποιότητας, η διάθεση των επιθυμητών ιδιοτήτων, η μορφοποίησή τους με συμβατικές μεθόδους μορφοποίησης και η διάθεσή τους σε ανταγωνιστική τιμή, θα πρέπει να πληρούνται ώστε να αποκτήσουν ευρεία αποδοχή από την αγορά.

Στην πράξη, η αντικατάσταση των συνθετικών πλαστικών από τα βιοδιασπώμενα πολυμερή δεν προβλέπεται, παρά μόνο σε συγκεκριμένες εφαρμογές, κυρίως μιας χρήσεως ή σύντομης διάρκειας. Σε κάθε περίπτωση, τα κοινά πλαστικά αναμένεται να εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται για αρκετά χρόνια ακόμη. Καθώς όμως είναι γνωστό ότι η υποβάθμιση του περιβάλλοντος αυξάνεται με γρήγορο ρυθμό και πολλοί οργανισμοί και κράτη προσφεύγουν στην πρόληψη μέτρων για τον περιορισμό της, είναι αναγκαίο οι κοινότητες να υιοθετήσουν μια στάση ζωής που θα έχει ως στόχο την «περιβαλλοντική αειφορία» χωρίς να χρειάζεται να γίνουν ριζικές περικοπές στις ευκολίες που ήδη προσφέρουν τα υπάρχοντα προϊόντα (Γεωργιόπουλος Π., 2010).

2.1 Η Έννοια της Βιοδιάσπασης

Η φύση έχει την ικανότητα να βιοδιασπά το σύνολο όσων παράγει σε θεμελιώδεις μονάδες. Αυτό στοχεύει στο να υπάρχει η δυνατότητα να δημιουργούνται νέοι οργανισμοί από τους παλιούς. Όλες οι φυσικές πρώτες ύλες επιστρέφουν στη φύση, όλα τα φυτά και τα ζώα βιοδιασπώνται, ακόμη και το καθαρό πετρέλαιο

διασπάται, όταν βρεθεί σε ιδανικό περιβάλλον, νερού, αέρα και άλλων συστατικών. Ωστόσο, από τη στιγμή που οι πρώτες ύλες μετατράπηκαν σε προϊόντα, μετασχηματίστηκαν από τη βιομηχανία σε τέτοιο βαθμό που η φύση, δηλαδή οι μικροοργανισμοί και τα ένζυμα που διασπούν τα φυσικά υλικά, να μην μπορεί να τις αναγνωρίσει και να τις διασπάσει. Παραδείγματος χάρη, ακόμη και το πετρέλαιο στην καθαρή του μορφή δύναται να διασπαστεί από τη φύση. Όμως, όταν μετατρέπεται σε πλαστικά προϊόντα δεν μπορεί να διασπαστεί και αποτελεί αιτία ρύπανσης του περιβάλλοντος. Τα προϊόντα αυτά αντί να γίνουν μέρος της αλυσίδας της ζωής, ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα, το νερό και γενικότερα τον πλανήτη, διαταράσσοντας τον κύκλο ζωής των φυσικών προϊόντων που ξεκινούν από μια συγκεκριμένη μορφή και καταλήγουν στην ίδια. Τα συνθετικά πλαστικά προϊόντα ανήκουν στην κατηγορία των προϊόντων που η φύση δεν μπορεί να βιοδιασπάσει. (Κατσουγιάννη, 2008)

Αρχικά, λανθασμένα χρησιμοποιήθηκε η έννοια της βιοδιάσπασης για τα προϊόντα. Και τούτο διότι απουσίαζαν κανονισμοί και κατευθυντήριες γραμμές που να προσδιορίζουν με σαφήνεια τον ορισμό των βιοδιασπώμενων προϊόντων. Η σύγχυση που δημιουργήθηκε γύρω από την έννοια είχε ως συνέπεια τον χαρακτηρισμό πολλών προϊόντων ως βιοδιασπώμενα, ενώ στην πραγματικότητα δε συνέβαινε αυτό. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα βιοδιασπώμενου προϊόντος είναι το φύλλο των δέντρων. Την άνοιξη δημιουργείται, χρησιμοποιείται από τα φυτά το καλοκαίρι για τη φωτοσύνθεση, πέφτει στο έδαφος το φθινόπωρο και απορροφάται από τη γη για να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία ενός νέου φυτού. Το παράδειγμα της φύσης είναι

ξεκάθαρο. Όταν όμως πρόκειται για ένα προϊόν που κατασκευάζεται από τον άνθρωπο, τα πράγματα περιπλέκονται και κάποια θέματα χρειάζονται περαιτέρω επεξήγηση.

Το πρώτο θέμα που χρήζει απαραίτητης επεξήγησης είναι το υλικό ως βιοδιασπώμενο ή μη. Ένα επιπλέον θέμα είναι ο χρόνος που απαιτείται για ένα προϊόν προκειμένου να ολοκληρώσει τη βιοδιάσπαση. Επιπλέον, χρειάζεται να καθοριστούν τα προϊόντα που προκύπτουν ως αποτέλεσμα της βιοδιάσπασης των υλικών, και ιδίως αν προκύπτουν τοξικά συστατικά. Επίσης, τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται ένα προϊόν επηρεάζουν την ικανότητα βιοδιάσπασης. (EPIC), 2000)



Εικόνα 8 Δοκιμή βιοδιάσπασης σε χώμα: Μετά από απόρριψη βιοδιασπώμενου πιάτου (2006) από άμυλο στο έδαφος, παρατηρήθηκε η σταδιακή απώλεια μάζας έως την πλήρη βιοδιάσπασή του σε συστατικά απορροφήσιμα από το έδαφος. Οι φωτογραφίες δείχνουν την εξέλιξη της βιοδιάσπασης σε διάστημα 1 και 2 μηνών

Με τον όρο «βιοδιάσπαση» νοείται η διάσπαση που πραγματοποιείται μέσω βιολογικών διεργασιών. Συγκεκριμένα, μέσω ζυμώσεων από μικροοργανισμούς, όπως είναι τα βακτήρια και οι μύκητες. Αυτό έχει ως συνέπεια τις αλλαγές στη χημική δομή του υλικού, καθώς και στις μηχανικές του ιδιότητες.

Ως βιοδιασπώμενα πλαστικά ορίζονται τα πλαστικά, των οποίων η διάσπαση προκύπτει στη βιόσφαιρα από την ενζυματική επίδραση

ζωντανών οργανισμών, δηλαδή μικροοργανισμών, μυκήτων και άλγης (ASTM D 6400-99). Τελικά προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανα συστατικά και βιομάζα κάτω από αερόβιες συνθήκες και υδρογονάνθρακες, μεθάνιο και βιομάζα κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Η αερόβια διάσπαση προκύπτει παρουσία οξυγόνου ενώ η αναερόβια απουσία οξυγόνου. Προκειμένου να θεωρείται ένα πολυμερές βιοδιασπώμενο, θα πρέπει να καθορίζεται εκ των προτέρων ο χρόνος βιοδιάσπασης του. Ο βαθμός βιοδιάσπασης μετριέται με πιστοποιημένα τεστ και υπολογίζεται από την ποσότητα του άνθρακα που προκύπτει από τη βιοδιάσπαση, ενώ η τοξικότητα των προϊόντων της βιοδιάσπασης υπολογίζεται από δοκιμές τοξικότητας που χρησιμοποιούν φυτά και ζώα ευαίσθητα σε τοξικές ουσίες. Ο ρυθμός βιοδιάσπασης εξαρτάται άμεσα από τη γεωμετρία του προϊόντος, από την επιφάνειά του ανά όγκο και το πορώδες του. Για παράδειγμα, οι μεμβράνες διασπώνται γρηγορότερα από ότι τα πιάτα και οι συσκευασίες φαγητού.

Στην περίπτωση που τα συνθετικά πολυμερή έχουν μόνο άτομα άνθρακα (πολυμερή προσθήκης) στην κύρια αλυσίδα τους, δε βιοδιασπώνται. Τα πολυμερή συμπύκνωσης είναι τα μοναδικά συνθετικά πολυμερή που βιοδιασπώνται. Τα συνθετικά πολυμερή συμπύκνωσης βιοδιασπώνται με ρυθμό που καθορίζεται από την ομάδα που περιλαμβάνουν στην αλυσίδα τους (εστέρες ¹ αιθέρες > αμίδια), τη μορφολογία (άμορφα > κρυσταλλικά), το μοριακό βάρος (χαμηλότερο > ψηλότερο) ενώ τα υδρόφιλα βιοδιασπώνται πιο γρήγορα από τα υδρόφοβα. (Stevens, 2002)

¹ >: δηλ. πιο γρήγορο ρυθμό βιοδιάσπασης

2.2 Η Έννοια της Κομποστοποίησης

Η κομποστοποίηση είναι ένας πολύ άμεσος και σημαντικός τρόπος ανακύκλωσης. Με το όρο κομποστοποίηση εννοούμε τη συλλογή οργανικών αποβλήτων (φύλλα, υπολείμματα φαγητών, φρούτων, λαχανικών), τη διάσπασή τους και τη μετατροπή τους κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες σε ενεργό οργανικό λίπασμα. Ο μηχανισμός αυτός βρίσκει εφαρμογή σε αρκετά βιοδιασπώμενα πολυμερή. Η βιοδιάσπαση παρόλα αυτά δεν ταυτίζεται με την κομποστοποίηση. Η κομποστοποίηση αποτελεί ένα ελεγχόμενο μηχανισμό αερόβιας διάσπασης των οργανικών απορριμμάτων με τρόπο φυσικό από μικροοργανισμούς στο χώμα. Τα κομποστοποιήσιμα πολυμερή αποτελούν υποκατηγορία των βιοδιασπώμενων πλαστικών και ορίζονται ως τα πλαστικά που βιοδιασπώνται σε περιβάλλον κομποστοποίησης με βιολογικές διαδικασίες ενώ ταυτόχρονα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανα συστατικά και βιομάζα χρονικά παράλληλα με άλλα γνωστά κομποστοποιήσιμα υλικά, όπως η κυτταρίνη και τα οργανικά απορρίμματα, όπως ορίστηκε από τον διεθνή οργανισμό πιστοποίησης ASTM. Η κομποστοποίηση πραγματοποιείται σε ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος, συγκεκριμένα σε θερμοκρασία περίπου 50-60 °C σε χρονικό διάστημα περίπου 12 εβδομάδων (3 μηνών) και εξαρτάται από το μέγεθος, το σχήμα και το πάχος του υλικού. Δεν λαμβάνει χώρα σε συνθήκες υγειονομικής ταφής αλλά μόνο σε ελεγχόμενες συνθήκες, όπως στον κήπο του σπιτιού για παράδειγμα, δεν αφήνει τοξικά κατάλοιπα και ενισχύει την ποιότητα του εδάφους. Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από αυτή τη διαδικασία είναι πολλά και σημαντικά, τόσο σε προσωπικό όσο και σε συλλογικό επίπεδο. Αρκετά βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν την ιδιότητα να

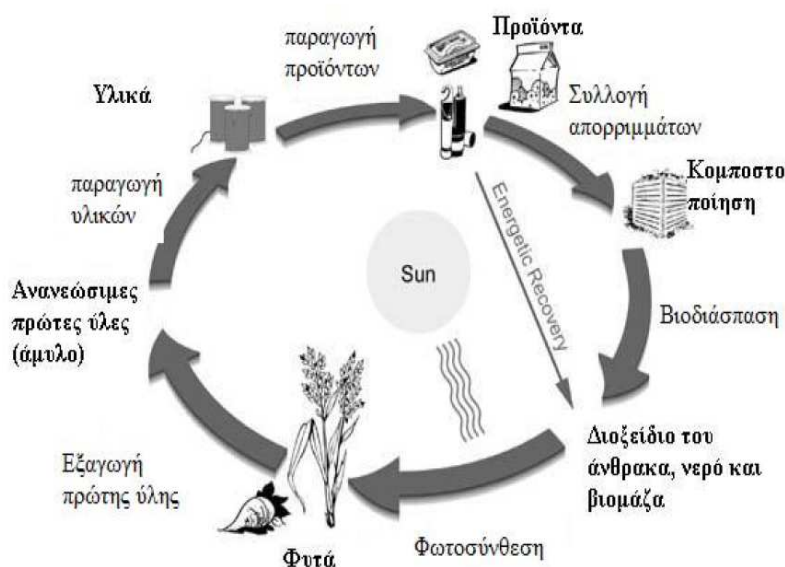
διασπώνται μέσω κομποστοποίησης. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται σοβαρή μείωση του όγκου των απορριμμάτων σε χώρους υγειονομικής ταφής, ενώ απαλλάσσεται το περιβάλλον από επιβλαβή υλικά.

Παράλληλα, περιορίζεται η ατμοσφαιρική ρύπανση. Επιπλέον, κάθε νοικοκυριό διαχειρίζεται τα απορρίμματά του και συγχρόνως παράγει μια εξαιρετικής ποιότητας τροφή για τον κήπο και τις καλλιέργειές του. Το σύστημα διαχείρισης των οργανικών αποβλήτων αλλά και των υλικών που έχουν αυτή την ιδιότητα, εφαρμόζεται σε αρκετές χώρες της Ευρώπης και της Αμερικής, ενώ γίνονται προσπάθειες να υιοθετηθεί και στην Ελλάδα. Τα κομποστοποιήσιμα πολυμερή (compostable polymers) ξεχωρίζουν από το σήμα που φέρουν και που δόθηκε από τους Διεθνείς Οργανισμούς Πιστοποίησης Ποιότητας ASTM και CEN.

2.3 Κύκλος ζωής Βιοδιασπώμενων Πλαστικών

Η κεντρική ιδέα των βιοδιασπώμενων πλαστικών ξεκινάει από τον κύκλο ζωής της φύσης. Ο κύκλος ζωής των βιοδιασπώμενων πολυμερών μοιάζει με τον κύκλο ζωής των φύλλων των δέντρων. Τα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή ξεκινούν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, φυτικές συνήθως, όπως το άμυλο, αλλά και ζωικές, όπως το κολλαγόνο και η χιτίνη. Από τις πρώτες ύλες παράγονται τα υλικά, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε προϊόντα. Τα προϊόντα, μετά το τέλος της χρήσης τους απορρίπτονται και

συγκεντρώνονται σε χώρους κομποστοποίησης, όπου και βιοδιασπώνται σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα. Τα συστατικά αυτά στη συνέχεια, με τη βοήθεια της φωτοσύνθεσης, συντελούν στη δημιουργία νέων φυτών και ο κύκλος ζωής των βιοδιασπώμενων πολυμερών συνεχίζεται. (Γιώτη Ε., 2009)



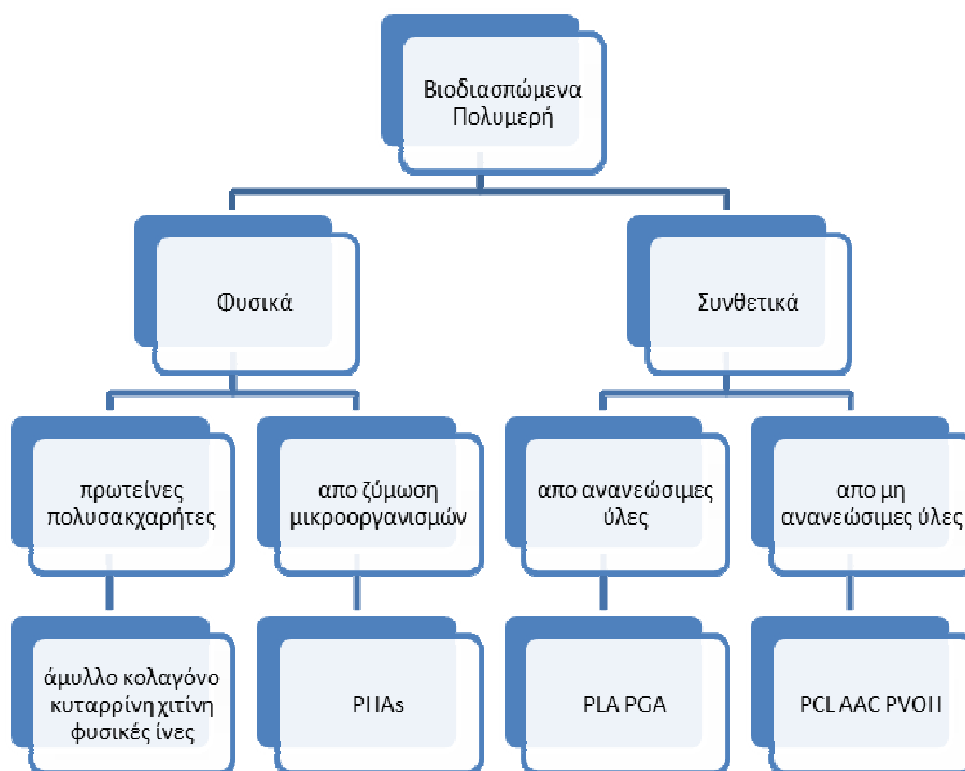
Εικόνα 9 Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

2.4 Ταξινόμηση Βιοδιασπώμενων Πολυμερών

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

- Φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή
- Συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή

Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή χωρίζονται στα πολυμερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και στα πολυμερή που προέρχονται από πετροχημικές πρώτες ύλες. (Παναγιώτου Κ., 2000)



Εικόνα 10 Κατάταξη βιοδιασπώμενων πολυμερών

2.4.1 Φυσικά Βιοδιασπώμενα Πολυμερή

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

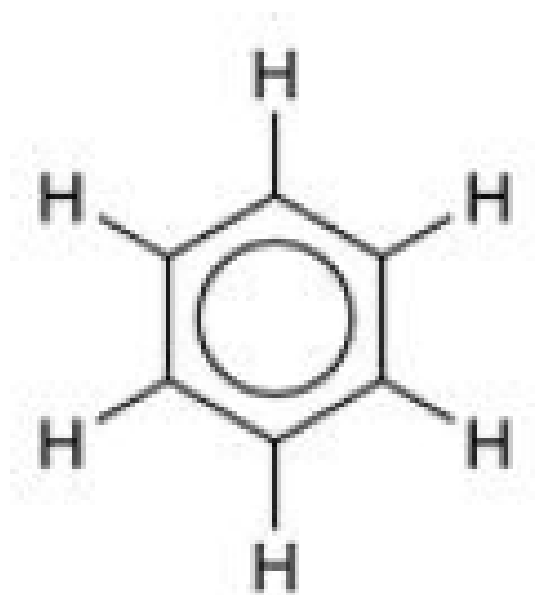
2.4.2 Συνθετικά Βιοδιασπώμενα Πολυμερή

Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι πλαστικά τα οποία παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες αλλά μέσω χημικών διεργασιών. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, οι οποίες προκύπτουν μέσω μικροβιακής δράσης, με κυριότερο εκπρόσωπο το PLA. Το PLA θεωρείται συνθετικό πολυμερές, εξαιτίας του γεγονότος ότι δεν βρίσκεται αυτούσιο στη φύση. Παρόλα αυτά είναι πλήρως βιοδιασπώμενο. Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πλαστικά από πετροχημικές πρώτες ύλες προέρχονται από το πετρέλαιο, έχοντας όμως την ιδιότητα της πλήρους βιοδιάσπασης. Συνθετικά βιοδιασπώμενα πλαστικά πετροχημικής προέλευσης είναι η πολυκαπρολακτόνη ή PCL, η πολυβινυλική αλκοόλη ή PVOH, οι αλειφατικοί αρωματικοί πολυεστέρες AAC και άλλα. Η PVOH αποτελεί ξεχωριστή κατηγορία υδρο-βιοδιασπώμενου πολυμερούς του οποίου η βιοδιάσπαση πραγματοποιείται σε δύο φάσεις. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή και ως σύνθετα με ενίσχυση φυσικών ινών (λινάρι, κάνναβη) για τη δημιουργία πλήρως βιοδιασπώμενων σύνθετων και αντικατάστασης των πολυμερικών μητρικών φάσεων και ινών ενίσχυσης, όπως τα υαλονήματα.

Ένας άλλος, εναλλακτικός, τρόπος κατάταξης των βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι σε πέντε κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους. Οι κατηγορίες αυτές είναι τα πολυμερή ζωικής προέλευσης (κολλαγόνο), φυτικής προέλευσης (αμυλούχα), θαλάσσιας προέλευσης (χιτίνη), μικροβιακής προέλευσης (PLA, PHAs) και πετροχημικής προέλευσης (PCL, PVOH, AAC).

2.5 Βιοδιασπώμενοι Πολυεστέρες

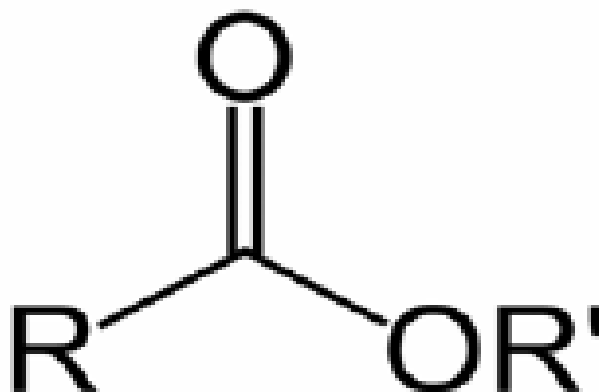
Η πλειοψηφία των βιοδιασπώμενων πολυμερών ανήκουν στην κατηγορία των πολυεστέρων. Οι βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες ανήκουν σε μια κατηγορία πολυμερών που χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη μιας ομάδας εστέρα (RCOOR') στη μονομερική τους μονάδα. Διακρίνουμε δύο βασικές ομάδες πολυεστέρων: τους αλειφατικούς και τους αρωματικούς. Στους αλειφατικούς πολυεστέρες τα άτομα άνθρακα ενώνονται σε ευθείες ή διακλαδωμένες αλυσίδες με ακόρεστους ή κορεσμένους δεσμούς. Οι αρωματικοί πολυεστέρες περιλαμβάνουν στην αλυσίδα τους μία ή περισσότερες ομάδες από 6 άτομα άνθρακα τα οποία σχηματίζουν τους αρωματικούς δακτύλιους (φαινύλια). (Κουτσομητσοπούλου, 2009)



Εικόνα 11 Αρωματικός δακτύλιος

Η πλειοψηφία των βιοδιασπώμενων πολυμερών που έχουν μελετηθεί ανήκουν στην κατηγορία των αλειφατικών

πολυεστέρων. Κάποιοι αλειφατικοί βιοδιασπώμενοι πολυεστέρες θεωρούνται φυσικά πολυμερή (PHAs) και κάποιοι άλλοι συνθετικά πολυμερή (PLA, PGA, PCL).



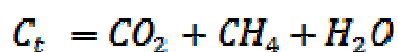
Εικόνα 12 Ομάδα εστέρα

2.6 Περιβάλλοντα Βιοδιάσπασης

Ο βαθμός βιοδιάσπασης των πολυμερών εξαρτάται από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται μετά την απόρριψή τους και από τις συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον αυτό. Στους χώρους απόρριψης, προκειμένου να πραγματοποιηθεί κομποστοποίηση, θα πρέπει να είναι παρόντες μικροοργανισμοί, όπως βακτήρια, η θερμοκρασία περιβάλλοντος θα πρέπει να είναι στους 20-60 °C, παρουσία οξυγόνου, υγρασίας και μεταλλικών στοιχείων, με το pH ουδέτερο προς όξινο. Κάποια υλικά διασπώνται σε αερόβιο περιβάλλον (παρουσία οξυγόνου) ενώ άλλα σε αναερόβιο περιβάλλον (απουσία οξυγόνου). (Παπαχρήστος)

Στην αερόβια βιοδιάσπαση τα προϊόντα που προκύπτουν είναι νερό, διοξείδιο του άνθρακα και βιομάζα ενώ στην αναερόβια βιοδιάσπαση παράγεται επιπλέον και μεθάνιο. Ο ρυθμός

βιοδιάσπασης μετριέται με την ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που αποβάλλεται σε αερόβια διάσπαση, ενώ στην περίπτωση αναερόβιας διάσπασης από το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα που εκλύεται συνολικά. Μετά τη βιοδιάσπαση δεν πρέπει να ανιχνεύονται τοξικές ουσίες στο περιβάλλον, όπως για παράδειγμα βαρέα μέταλλα. (Zee M.V.D., 2005)



Αερόβιο (α' αντίδραση) και αναερόβια (β' αντίδραση) βιοδιάσπαση

Τα κυριότερα περιβάλλοντα στα οποία πραγματοποιείται αποικοδόμηση των βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι τα εξής:

- Περιβάλλον κομποστοποίησης
- Περιβάλλον αναερόβιας διάσπασης
- Αποχετευτικός χώρος
- Χώροι υγειονομικής ταφής (landfills)
- Υδάτινο περιβάλλον
- Γενικά στο περιβάλλον ως ρύπος
- Στον ανθρώπινο οργανισμό (in vivo)

Γενικά, η φύση του κάθε πολυμερούς υποδεικνύει και το περιβάλλον στο οποίο μπορεί να διασπαστεί. Τα περισσότερα βιοδιασπώμενα πολυμερή βιοαποικοδομούνται σε περιβάλλον κομποστοποίησης. Σε πολλές πόλεις του δυτικού κόσμου

πραγματοποιείται οργανωμένη κομποστοποίηση οργανικών απορριμμάτων.

Ο μηχανισμός βιοδιάσπασης σε περιβάλλον κομποστοποίησης είναι αρχικά η υδρόλυση σε συνδυασμό με αερόβια και αναερόβια μικροβιακή δραστηριότητα. Για πλήρη βιοδιάσπαση, η κομποστοποίηση πραγματοποιείται σε 10 με 12 εβδομάδες, σε θερμοκρασία 50-60 °C. Προκειμένου να ξεκινήσει η κομποστοποίηση, θα πρέπει να αφαιρεθούν όλα τα μη βιοδιασπώμενα κομμάτια και να προστεθεί υγρασία. Τα προϊόντα της κομποστοποίησης βελτιώνουν την ποιότητα του εδάφους. Στην αναερόβια διάσπαση, τα προϊόντα που προκύπτουν είναι μεθάνιο και βιομάζα.

Οι αποχετευτικοί χώροι είναι κατάλληλοι για βιοδιάσπαση εξαιτίας του γεγονότος ότι υπάρχουν μικρόβια και υψηλά επίπεδα νατρίου και φωσφόρου. Κάθε βιοδιασπώμενο πολυμερές που διασπάται μέσω κομποστοποίησης, διασπάται ακόμα γρηγορότερα σε συστήματα αποχέτευσης. (Γ. Παπανικολάου&Μουζάκης, 2007)

Στους χώρους υγειονομικής ταφής, προκειμένου να επιτευχθεί βιοδιάσπαση, είναι απαραίτητη η παρουσία συγκεκριμένων καταλυτών. Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά κατά τη βιοδιάσπασή τους αυξάνουν την εκπομπή μεθανίου. Στους χώρους υγειονομικής ταφής όπου το φυσικό αέριο συλλέγεται για χρήση, αυτό είναι θετικό, διαφορετικά η παρουσία βιοδιασπώμενων πολυμερών ενισχύει το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Σε υδάτινο περιβάλλον, ο βαθμός βιοδιάσπασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία του νερού και συνήθως είναι αρκετά βραδύτερος από ότι σε συνθήκες κομποστοποίησης. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας, πολλές φορές τα

βιοδιασπώμενα πλαστικά στη θάλασσα αποτελούν κίνδυνο για τα θαλάσσια είδη μέχρι να διασπαστούν.

Τέλος, η βιοδιάσπαση των πολυμερών δεν είναι άμεση και απαιτεί την παρουσία συγκεκριμένων μικροοργανισμών, για το λόγο αυτό πολλές φορές η βιοδιάσπαση πλαστικών ρύπων δεν είναι δυνατή και μπορεί να καθυστερήσει πολύ εξαιτίας του γεγονότος ότι οι συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να μην ευνοούν τη βιοδιάσπαση. Επίσης, κάποια από τα βιοδιασπώμενα πολυμερή υλικά είναι βιοσυμβατά και έχουν την ιδιότητα να βιοδιασπώνται μέσα το σώμα από τον ίδιο τον οργανισμό (in vivo). (Kolybaba, 2003)

2.7 Βιοαποικοδόμηση

2.7.1 Αποικοδόμηση Πλαστικών-Τύποι Αποικοδόμησης

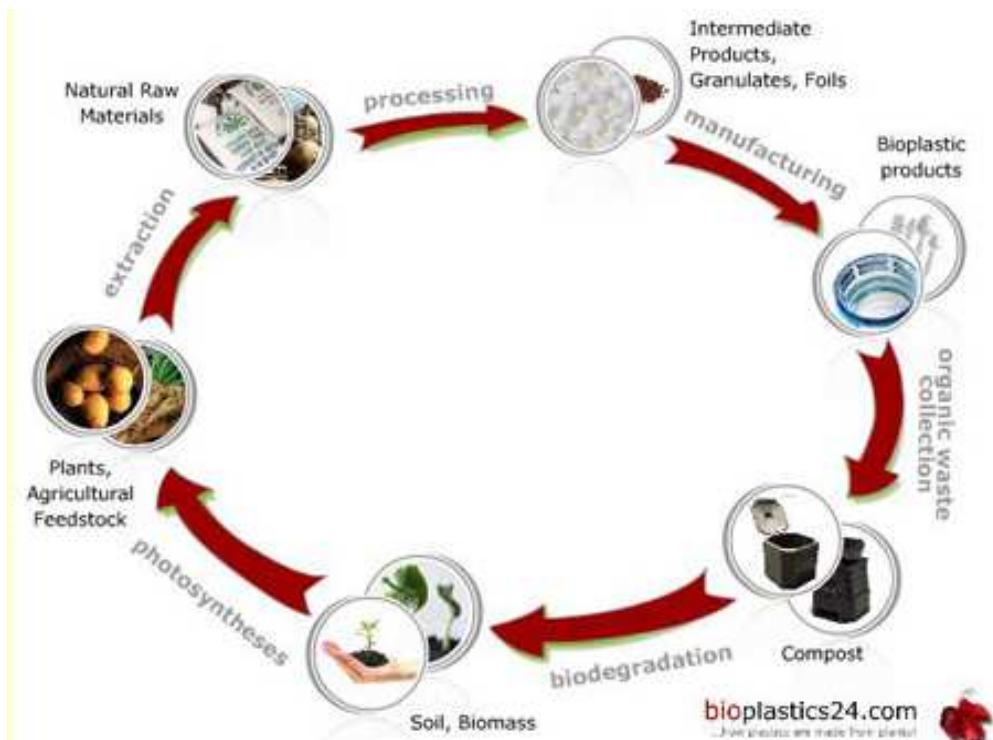
Σαν αποικοδόμηση ενός πλαστικού ορίζεται η χημική διάσπαση των μακρομοριακών αλυσίδων των πολυμερών μέσω της σχάσης των δεσμών των μακρομορίων με ενδιάμεσο αποτέλεσμα τη μείωση της μοριακής του μάζας και την αλλαγή των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων και τελικό αποτέλεσμα την επιστροφή στο περιβάλλον των συστατικών από τα οποία προήλθε.

Αρκετά συχνά υπάρχει η εσφαλμένη εντύπωση ότι η κατάτμηση ενός πλαστικού σε μικρά κομμάτια, αόρατα με γυμνό μάτι, και η ριζική αλλαγή της εμφάνισής του ή των φυσικών (ενίοτε και των χημικών) ιδιοτήτων του συνεπάγεται και βιοαποικοδόμηση. Στην πραγματικότητα, αυτά τα κομμάτια πλαστικού παραμένουν στο περιβάλλον για ένα σημαντικό χρονικό διάστημα και μπορούν να βλάπτουν το περιβάλλον περισσότερο π.χ. λόγω του ότι, εξαιτίας

της κατάτμησής τους σε πολύ μικρά κομμάτια (π.χ. τυπική περίπτωση αποτελούν τα οξοδιασπώμενα πλαστικά) είναι αδύνατη η περισυλλογή τους και διευκολύνεται η κατάποσή τους.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι αποικοδόμησης πολυμερών όπως η θερμική, η μηχανική, η χημική κλπ.. Η πιο γνωστή και πιο οικονομική όμως από τις τεχνολογίες διάσπασης του πλαστικού υλικού είναι η φωτο-βιοαποικοδόμηση. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, μικρή ποσότητα «διασπαστή» προστίθεται στο πλαστικό και αλλάζει τη συμπεριφορά του πλαστικού ειδικά ως προς την ικανότητα διάσπασής του, χωρίς να επηρεάζονται σε σημαντικό αρνητικό βαθμό οι μηχανικές του ιδιότητες.

Γενικά, η αποικοδόμηση μπορεί να οφείλεται σε υδρόλυση, οπότε αναφερόμαστε σε υδρολυτικά αποικοδομήσιμα πλαστικά, ή οξείδωση (που συνδυάζεται/ενισχύεται με τη θερμότητα) και τότε αναφερόμαστε στα οξειδωτικά αποικοδομήσιμα πλαστικά. Ακόμη αποικοδόμηση μπορεί να προκαλέσει το ηλιακό φως σε κάποια πλαστικά (όπως προαναφέρθηκε), τα οποία λέγονται φωτο-αποικοδομήσιμα πλαστικά και τέλος η αποικοδόμηση μπορεί να είναι αποτέλεσμα δράσης φυσικών μικροοργανισμών, όπως βακτήρια, μύκητες ή άλγες, και τότε αναφερόμαστε στα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά.



Εικόνα 13 Κύκλος ζωής ενός βιοπλαστικού υλικού

Θα πρέπει να γίνει αναφορά και στα κομποστοποιήσιμα πλαστικά τα οποία με βιολογικές διαδικασίες κατά τη διάρκεια κομποστοποίησης παράγουν διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανα συστατικά και βιομάζα σε ποσοστό που εξαρτάται από τα άλλα κομποστοποιήσιμα υλικά και δεν αφήνουν ορατά ή τοξικά κατάλοιπα.

2.7.2 Παράγοντες Επιρροής της Αποικοδόμησης

Η περιγραφή, η μέτρηση και ο έλεγχος της αποικοδόμησης των πλαστικών περιπλέκονται από τέσσερις σημαντικούς παράγοντες, όπως αναλύονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5 Παράγοντες επιρροής της αποικοδόμησης

Ποικιλία	Τα πλαστικά θραυματοποιούνται μέσω φυσικών
-----------------	--

<p>Αποικοδόμησης</p>	<p>δυνάμεων, πίεσης ή/και θερμότητας. Η θραυσματοποίηση συχνά παίζει σημαντικό ρόλο στα πρώιμα στάδια της αποικοδόμησης και επιτελείται από μηχανικές δυνάμεις. Φυσική επιδείνωση μπορεί ακόμη να προκληθεί από την επίδραση του νερού ή άλλων διαλυτών, όπου υπάρχει έκπλυση. Οι χημικές αλλαγές μέσα στο πλαστικό μπορούν να συμβούν και πιθανόν να ξεκινήσουν με αβιοτική αποικοδόμηση. Στη χημική αποικοδόμηση γίνονται αντιδράσεις του πλαστικού με χημικές ουσίες του περιβάλλοντος, όπως νερό, οξέα και άλλα χημικά, ακόμα και το οξυγόνο στην περίπτωση των οξειδωσώντων πλαστικών (όπου στο πλαστικό περιλαμβάνονται κατάλληλες ουσίες που οξειδώνονται). Η αποικοδόμηση που επιτελείται με χημικές αντιδράσεις περιλαμβάνει συνήθως διάσπαση της αλυσίδας- θραυσματοποίηση της πολυμερικής αλυσίδας του πλαστικού. Η υδρόλυση και η οξείδωση μπορούν επίσης να ενδιαφέρουν στην περίπτωση των πλαστικών. Η επιφανειακή διάβρωση για παράδειγμα μπορεί να είναι το αποτέλεσμα της διάσπασης της αλυσίδας από υδρόλυση. Ένα άλλος τρόπος διάσπασης του μακρομορίου του πολυμερούς είναι με φωτοαποικοδόμηση. Παράλληλα, το πλαστικό μπορεί να προσβληθεί από μικροοργανισμούς (βιοαποικοδόμηση).</p>
<p>Περιβάλλον Τοποθέτησης</p>	<p>Η κινητική των αντιδράσεων την αποικοδόμησης των πλαστικών εξαρτάται από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται όπως τον ξηρό ή υγρό αέρα, το έδαφος, τη χωματερή, το περιβάλλον κομποστοποίησης, τα λύματα, το γλυκό νερό ή το θαλάσσιο περιβάλλον. Κάθε περιβάλλον έχει τις δικές του χαρακτηριστικές συγκεντρώσεις παραγόντων όπως: οξυγόνου, νερού, άλλων χημικών, της ηλιοφάνειας, και των μικροοργανισμών αποικοδόμησης.</p>

	<p>Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος, οι χημικοί μηχανισμοί με τους οποίους γίνεται η αποικοδόμηση μπορεί να είναι σχετικά λιγότερο ή περισσότερο αποτελεσματικοί. Σε κάποιο περιβάλλον ένας αποικοδομητικός μηχανισμός θα μπορούσε να είναι πολύ αποτελεσματικός, ενώ σε άλλο περιβάλλον θα μπορούσε να μην είναι λόγω έλλειψης των κατάλληλων συνθηκών. Επίσης σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος, μπορεί να υπάρχει μεγαλύτερη ή μικρότερη συγκέντρωση χημικών ουσιών που αντιδρούν με το πλαστικό κατά την αποικοδομητική διαδικασία.</p>
<p>Χημική Σύσταση</p>	<p>Ο ρυθμός της αποικοδόμησης εξαρτάται από τη χημική σύσταση του πλαστικού. Μερικά πλαστικά αποικοδομούνται πιο γρήγορα από άλλα γιατί τα συστατικά πολυμερή είναι διαφορετικά στη χημική τους σύσταση.</p> <p>Ένας παράγοντας που ερμηνεύει την αποικοδομησιμότητα του πολυμερούς είναι η φύση των χημικών δεσμών του. Η χημική δομή των τεσσάρων πιο συνηθισμένων θερμοπλαστικών ειδών - πολυαιθυλένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυπροπυλένιο και πολυστυρένιο - περιέχει μόνο απλούς δεσμούς μεταξύ ανθράκων στον ανθρακικό σκελετό. Αυτό το χαρακτηριστικό τα κάνει ιδιαίτερα ανθεκτικά στην αποικοδόμηση.</p> <p>Η πολυβινυλοαλκοόλη είναι ένα από τα σπάνια πολυμερή που έχει απλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων του ανθρακικού σκελετού και είναι βιοδιασπώμενο. Η τακτική ύπαρξη της υδροξυλομάδας σε άλλα άτομα άνθρακα μέσα στο πολυμερές κάνει την αλληλεπίδραση του με το νερό πολύ ισχυρή. Λόγω του σχηματισμού μεγάλου αριθμού δεσμών υδρογόνου η πολυβινυλοαλκοόλη είναι πολύ υδρόφιλη και διαλυτή στο νερό, γεγονός που βοηθά στην αποικοδόμηση με υδρολυτικό μηχανισμό. Η</p>

	<p>πολυβινυλοαλκοόλη είναι μια εξαίρεση στον κανόνα ότι τα πολυμερή με απλούς δασμούς είναι ανθεκτικά στην αποικοδόμηση.</p> <p>Το πολυϊσοπρένιο είναι ένα φυσικό ελαστικό που αποτελείται από ανθρακικό σκελετό που περιέχει διπλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Τα φυσικά ελαστικά είναι περιβαλλοντικά αποικοδομήσιμα μέσω της οξειδωσης των διπλών δεσμών –από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο- και παράγονται αλδεΰδες και καρβοξυλικά οξέα. Οι αλυσίδες διασπώνται και τελικά μειώνεται το μήκος τους σε τέτοιο σημείο που η βιοαποικοδόμηση προχωρά και ακολουθεί πλήρης ανοργανοποίηση. Μετά την επεξεργασία του φυσικού ελαστικού, αυτό γίνεται πολύ ανθεκτικό στην αποικοδόμηση , όχι εξαιτίας της χημικής δομής του, αλλά λόγω της επεξεργασίας που περιλαμβάνει την προσθήκη αντιοξειδωτικών.</p> <p>Η ύπαρξη απλών δεσμών μεταξύ των ανθράκων στις πολυολεφίνες τις κάνει υδρόφοβες .Δεν είναι δεκτικές στην υδρολυτική αποικοδόμηση, μπορούν όμως να αποικοδομηθούν διαμέσου οξειδωτικών μηχανισμών, αλλά όχι άμεσα, και η διαδικασία αυξάνει την αντίστασή τους. Όπως και στα ελαστικά τα αντιοξειδωτικά προστίθεται για να αποκτήσουν μεγαλύτερη σταθερότητα.</p> <p>Εκτός από τη φύση των χημικών δεσμών που είναι παρόντες, οι διακλαδώσεις της αλυσίδας ακόμη και η στερεοχημεία τους (η λεπτομερής χωρική διάταξη ατόμων και δεσμών) παρουσιάζουν επίσης ενδιαφέρον. Το μοριακό βάρος του πολυμερούς μπορεί να είναι και αυτό σημαντικό, όπως και η ελαστικότητα της αλυσίδας.</p>
<p>Μορφολογία Πολυμερούς</p>	<p>Η μορφολογία του πολυμερούς παρουσιάζει επίσης ενδιαφέρον, όπως η έκταση της επιφάνειας και ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας έχει</p>

	<p>ενδιαφέρον στην περίπτωση των πολυολεφινών διότι το οξυγόνο δεν μπορεί πολύ εύκολα να διεισδύσει στο κρυσταλλικό πλέγμα, και έτσι είναι αδιαπέραστα στο οξυγόνο. Οξειδωση των πολυολεφινών συμβαίνει κυρίως στις άμορφες περιοχές. Εξίσου σημαντικό είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας στην περίπτωση των πολυεστέρων, διότι οι κρυσταλλικές περιοχές είναι λιγότερο προσιτές στο νερό από τις άμορφες, κάνοντας τους πολυεστέρες υψηλής κρυσταλλικότητας ιδιαίτερα ανθεκτικούς στην υδρολυτική αποικοδόμηση. Το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο, π.χ., παρότι περιέχει άτομα οξυγόνου στο σκελετό του, είναι ωστόσο πολύ ανθεκτικό στην αποικοδόμηση εξαιτίας της μεγάλης κρυσταλλικότητάς του και το νερό έχει πολύ μικρή πρόσβαση στην εστερική ομάδα που μπορεί να υδρολυθεί.</p>
--	---

Μερικά συνθετικά πλαστικά έχουν παρασκευαστεί για να είναι ανθεκτικά σε όλους τους τύπους αποικοδόμησης. Αυτά χρειάζονται πολύ χρόνο για αποικοδομηθούν μετά την απόρριψή τους, διότι είναι πολύ ανθεκτικά στην βιοαποικοδόμηση μέχρι να προχωρήσει η αβιοτική αποικοδόμηση. Η αβιοτική αποικοδόμηση γίνεται μερικές φορές δύσκολη από τη χημική φύση των πλαστικών. Οι πολυολεφίνες με τους απλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα είναι εγγενώς ανθεκτικές στην αποικοδόμηση και οι σταθεροποιητές τα κάνουν πιο πολύ. Η αποικοδόμηση γίνεται πιο δύσκολη εξαιτίας του περιβάλλοντος που βρίσκονται μετά την απόρριψή τους.

Η πολυπλοκότητα της αποικοδόμησης των πλαστικών είναι μεγάλη και η επίτευξη παραγωγής πλαστικών με ελεγχόμενο χρόνο ζωής είναι οπωσδήποτε μια πρόκληση. Ωστόσο αν ο στόχος επιδιωχθεί με την ίδια δυναμικότητα που χαρακτήριζε την αναζήτηση μη

αποικοδομήσιμων πλαστικών, είναι χωρίς αμφιβολία πιθανό να φτάσουμε σε μια σειρά από προγραμματισμένα αποικοδομήσιμα πλαστικά.

2.7.3 Βιοαποικοδομήσιμα Πλαστικά

Όπως προαναφέρθηκε, η βιοαποικοδόμηση ή βιοτική αποικοδόμηση είναι χημική αποικοδόμηση που γίνεται από τη δράση φυσικών μικροοργανισμών, όπως βακτήρια, μύκητες ή άλγη. Κατά την βιοαποικοδόμηση παράγονται διοξείδιο του άνθρακα και/ή μεθάνιο. Όταν υπάρχει η παρουσία οξυγόνου συμβαίνει αερόβια αποικοδόμηση ενώ όταν δεν υπάρχει οξυγόνο συμβαίνει αναερόβια και παράγεται μεθάνιο αντί διοξείδιο του άνθρακα.

Η θερμοκρασία, τα επίπεδα της υγρασίας, ο βαθμός αερισμού, η οξύτητα και η συγκέντρωση των ίδιων των μικροοργανισμών καθορίζουν το ρυθμό με τον οποίο γίνεται η βιοαποικοδόμηση στο έδαφος. Κάτω από εξαιρετικά δυσμενείς συνθήκες ο ρυθμός της βιοαποικοδόμησης μπορεί να μειωθεί και να φτάσει στο μηδέν.

Η βιοαποικοδόμηση εμποδίζεται ιδιαίτερα από τις χαμηλές θερμοκρασίες. Σε πολύ ψυχρά κλίματα ανακαλύφθηκαν για παράδειγμα ανθρώπινα απομεινάρια, που βρίσκονταν στο σημείο εδώ και χιλιάδες χρόνια πριν, και παρέμεναν εντυπωσιακά καλοδιατηρημένα λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών.



Εικόνα 14 Η μούμια του Otzi

Οι εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες σταμάτησαν την φυσιολογική φθορά. Ύστερα από εκτεταμένες επιστημονικές έρευνες για τη συγκεκριμένη μούμια που ονομάστηκε Otzi, παρουσιάστηκε μια νέα συναρπαστική θεώρηση της ζωής στη Νεολιθική εποχή.

Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει η υγρασία, καθώς συντελεί στην υδρολυτική βιοαποικοδόμηση. Αν για παράδειγμα η υγρασία είναι ανεπαρκής σε μια χωματερή, οι εφημερίδες, αν και είναι βιοδιασπώμενες (αφού είναι χάρτινες) όταν δεν υπάρχει αρκετή υγρασία, δεν θα βιοαποικοδομηθούν περιβαλλοντικά. Ο αερισμός συντελεί στην οξειδωτική βιοαποικοδόμηση και ανάλογα με τον βαθμό αερισμού καθορίζεται αν η βιοαποικοδόμηση θα γίνει αερόβια ή αναερόβια ή και τα δύο. Αν και υπάρχουν πολλά βακτήρια που ευδοκιμούν εξαιτίας της έλλειψης οξυγόνου, υπάρχουν πολλά περισσότερα που χρειάζονται οξυγόνο.

Η βιοαποικοδόμηση επίσης απαιτεί το έδαφος να είναι μικροβιακά ενεργό. Ο ρυθμός της αποικοδόμησης μπορεί να μειωθεί ως το μηδέν σε ένα στείρο περιβάλλον ή στην περίπτωση που υπάρχει πολύ χαμηλή συγκέντρωση των μικροοργανισμών. Οι μικροοργανισμοί συντελούν στην αποσύνθεση της οργανικής ύλης και σε θαλάσσιο περιβάλλον. Για παράδειγμα μπορεί να υπάρχουν εκατομμύρια μικροοργανισμοί σε ένα χιλιοστόλιτρο θαλασσινού νερού ή σε ένα μικρογραμμάριο ιζήματος. Μέσω της φυσικής αποσύνθεσης τα άτομα του άνθρακα επιστρέφουν στο οικοσύστημα και γίνονται πάλι διαθέσιμα για τα φυτά ώστε να γίνει επαναπρόσληψή τους με τη διαδικασία της αποσύνθεσης. Μέρος της ισορροπημένης ανταλλαγής άνθρακα αποτελούν και τα ζώα τα οποία προσλαμβάνουν την τροφή μέσω της αναπνοής, των απεκκρίσεων και της τελικής αποσύνθεσης τους. Αυτές οι διαδικασίες αποτελούν τον κύκλο του άνθρακα.

Σημαντικό ρόλο στην αποσύνθεση των πλαστικών διαδραματίζουν και η βιοαποικοδόμηση και η αβιοτική αποικοδόμηση. Η βιοαποικοδόμηση γενικά θεωρείται ότι περιλαμβάνει ενζυματικές και μη ενζυματικές υδρολύσεις. Η ενζυματική βιοαποικοδόμηση γίνεται είτε από την παρουσία εξωκυτταρικών ενζύμων στο περιβάλλον των μικροοργανισμών ή από ενδοκυτταρικά ένζυμα. Και στις δύο περιπτώσεις γίνεται διάσπαση σε μικρότερα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας.

Τα ένζυμα μπορεί να είναι

- ενδοένζυμα, που διασπούν εσωτερικούς δεσμούς μέσα στην αλυσίδα
- εξωένζυμα που διασπούν τις τελικές μονάδες των μονομερών διαδοχικά

Τα ενδοένζυμα διασπούν τους δεσμούς της αλυσίδας σε τυχαίες θέσεις με συνέπεια να επέρχεται ταχεία μείωση του μοριακού βάρους. Η συνεχής διάσπαση των παραγόμενων θραυσμάτων έχει ως αποτέλεσμα οι δραματικές αλλαγές στο μοριακό βάρος να είναι λιγότερο άμεσες.

Όταν η αρχική θραυσματοποίηση είναι εξωκυτταρική, τα θραύσματα του πολυμερούς μπορεί σε κάποιο σημείο να είναι τόσο μικρά, ώστε να μεταφερθούν στο εσωτερικό του κυττάρου, όπου η αποικοδόμηση συνεχίζεται ως την πλήρη ανοργανοποίηση, το οποίο μπορεί να γίνει είτε από τον ίδιο οργανισμό που παρέχει τα εξωκυτταρικά ένζυμα για την αρχική θραυσματοποίηση είτε από άλλους οργανισμούς. Σε άλλες περιπτώσεις η συμμετοχή στην αποικοδόμηση των πλαστικών μέσω της κατάποσης, μάσησης και έκκρισης γίνεται από μακροοργανισμούς.

Όπως προαναφέρθηκε, περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία, τα επίπεδα της υγρασίας, η ατμοσφαιρική πίεση, η πίεση του οξυγόνου, η συγκέντρωση οξέων και μετάλλων και ο βαθμός έκθεσης στο φως, μπορούν να ασκήσουν επίδραση και στην βιοαποικοδόμηση. Παράγοντες σχετικοί με τους μικροοργανισμούς περιλαμβάνουν την συγκέντρωσή τους, αν αυτοί έχουν ή όχι ένζυμα τα οποία χρησιμοποιούν το πολυμερές ως υπόστρωμα, τη συγκέντρωση των ενζύμων, τη παρουσία θρεπτικών υλικών για τους μικροοργανισμούς και την παρουσία παρεμποδιστών ή ανταγωνιστών. Επιπλέον, η σύσταση του πολυμερούς η οποία αποτελεί υπόστρωμα για τα ένζυμα, επηρεάζει ιδιαίτερα το ρυθμό της βιοαποικοδόμησης. Η φύση των διακλαδώσεων στην ανθρακική αλυσίδα και η στερεοδιάταξη

παίζει σημαντικό ρόλο στους μηχανισμούς βιοαποικοδόμησης, διότι τα ένζυμα είναι εκλεκτικά σε κάποιο ιδιαίτερο τύπο διακλαδισμένης αλυσίδας και στερεοδιάταξης. (Γκικούδη, 2010)

Υπάρχουν 4 κατηγορίες βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών, από τις οποίες οι 3 προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές:

- Τα πολυμερή από βιομάζα όπως τα αγροπολυμερή
- Τα πολυμερή από μικροβιακή δράση
- Τα συμβατικά και συνθετικά πολυμερή των οποίων τα μονομερή λαμβάνονται από αγροτικές καλλιέργειες.
- Τα πολυμερή των οποίων τα μονομερή λαμβάνονται συμβατικά με χημική σύνθεση

2.8 Πλεονεκτήματα Βιοδιασπώμενων Πλαστικών

Τα κύρια πλεονεκτήματα των πλαστικών είναι το χαμηλό κόστος, η λειτουργικότητα, η αντοχή και το βάρος τους. Δυστυχώς, όμως εκτός από τα οφέλη υπάρχουν και πολλά μειονεκτήματα.

Σύμφωνα με ορισμένους αναλυτές του κλάδου, κάθε ώρα οι Αμερικανοί διαθέτουν δυόμιση εκατομμύρια πλαστικά μπουκάλια. Η παγκόσμια κατανάλωση πλαστικού έχει σχεδόν 100 εκατομμύρια τόνους ετησίως. Έτσι, τώρα έχει καταστεί επιτακτική η αναζήτηση μιας εναλλακτικής λύσης για τα πλαστικά, τα οποία μπορούν να παραχθούν από ανανεώσιμες πηγές. Μια τέτοια εναλλακτική λύση έχει ήδη εφευρεθεί και είναι αυτή που αναλύεται στην παρούσα μελέτη, δηλαδή αυτή των

βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών και της βιοδιασπώμενης συσκευασίας για τα προϊόντα.

Τα βασικά πλεονεκτήματα των βιοδιασπώμενων πλαστικών είναι τα εξής:

➤ **Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά χρειάζονται λιγότερο χρόνο για να αποικοδομηθούν**

Οι βιοαποδομήσιμες συσκευασίες και οι βιοδιασπώμενες σακούλες χρειάζονται πολύ λιγότερο χρόνο για να αποικοδομηθούν μετά την απόρριψή τους, εφόσον δεν έχουν ανακυκλωθεί, φυσικά. Αυτό σημαίνει ότι απορροφούνται στη γη, και δεν θα υπάρχουν πλέον τόνοι πλαστικών να κυριαρχούν στους χώρους υγειονομικής ταφής.

➤ **Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά προσφέρονται για ιατρικές εφαρμογές γιατί διαλύονται στον οργανισμό με ελεγχόμενο ρυθμό και δεν χρειάζεται να αφαιρεθούν**

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή είναι ιδανικά για ιατρικές εφαρμογές αφού διασπάται με ελεγχόμενο ρυθμό. Έτσι, π.χ. σε χειρουργικά εμφυτεύματα, ενόσω το πολυμερές υλικό με το χρόνο χάνει τη λειτουργικότητά του - ως αποτέλεσμα της βιοδιάσπασης- ταυτόχρονα εξελίσσεται η σταδιακή αποκατάσταση των λειτουργιών του σώματος που είχαν υποστεί βλάβη. Επομένως δεν απαιτείται επιπλέον επέμβαση αφαίρεσης του εμφυτεύματος, αφού αυτό βιοδιασπάται σταδιακά στον οργανισμό. Αντίστοιχα,

κάψουλες με επικάλυψη από βιοπλαστικό μπορούν να διαλύονται από τα ένζυμα του στομάχου σε συγκεκριμένο χρόνο.

➤ **Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι ανανεώσιμα**

Τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά παράγονται από βιομάζα, ο οποίος είναι ένα εντελώς ανανεώσιμος πόρος. Είναι μια οργανική ένωση, η οποία διαλύεται. Υπάρχει άφθονη σε όλο τον πλανήτη. Η βιομάζα περιλαμβάνει τα δέντρα, τα φυτά, το γρασίδι, και όλα τα οργανικά υλικά που αποσυντίθενται. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει ακόμη και ζωικά λίπη, κρέατα, και άλλους ιστούς.

➤ **Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι λιγότερο επιβλαβή για το περιβάλλον**

Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι πολύ καλύτερα για το περιβάλλον, διότι η παρασκευή τους δεν προκαλεί καμία βλάβη στη γη αφού δεν βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα. Επίσης, σε αυτή τη διαδικασία υπάρχουν πολύ λίγα αέρια του θερμοκηπίου και επιβλαβείς εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (βλ. ενότητα 2.10). Τα κλασικά πλαστικά χρειάζονται πετρέλαιο για την παραγωγή τους, η οποία ρυπαίνει το περιβάλλον. Τα βιοπλαστικά παράγουν 68% λιγότερα αέρια του θερμοκηπίου σε σύγκριση με τα πλαστικά που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα σε επίπεδο κύκλου ζωής προϊόντος (κατά μέσο όρο). (Leaversuch R., 2002)

➤ **Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά απαιτούν λιγότερη ενέργεια για την παραγωγή τους**

Τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά χρειάζονται λιγότερο από τη μισή ενέργεια από αυτήν για την παραγωγή των αντίστοιχων μη βιοδιασπώμενων. Αυτό σημαίνει ότι είναι δυνατόν χρησιμοποιώντας την ίδια ποσότητα ενέργειας να δημιουργηθεί η διπλή ποσότητα βιοδιασπώμενων συσκευασιών και σακούλων.

➤ **Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι πιο εύκολο να ανακυκλωθούν**

Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά δημιουργούνται από υλικά τα οποία είναι πλήρως βιοαποικοδομήσιμα. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να διασπαστούν πολύ πιο γρήγορα και η ανακύκλωσή τους απαιτεί λιγότερη ενέργεια. Τα βιοπλαστικά μπορούν να ανακυκλωθούν και αυτό είναι πάντα μια καλή είδηση.

➤ **Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά δεν είναι τοξικά**

Τα παραδοσιακά πλαστικά είναι γεμάτα από επιβλαβή υποπροϊόντα και χημικές ουσίες, που απελευθερώνονται κατά τη διαδικασία διάσπασής τους. Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι απολύτως ασφαλή και δεν έχουν χημικές ουσίες ή τοξίνες. Αυτό το πλαστικό διασπάται ακίνδυνα και απορροφάται από τη γη. Τέτοια πλεονεκτήματα των βιοπλαστικών είναι εξαιρετικής σημασίας, καθώς το φορτίο τοξικού πλαστικού επί της γης αυξάνεται και σε αυτό το ποσοστό θα προκαλέσει μια σειρά από προβλήματα για τις μελλοντικές γενιές. Δεδομένου ότι υποβαθμίζονται, τα βιοπλαστικά θα παραμείνουν μη-τοξικά και δεν θα εκλύσουν επικίνδυνες χημικές ουσίες στο έδαφος.

- Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά μειώνουν την εξάρτηση από το εισαγόμενο πετρέλαιο

Η χρήση των βιοδιασπώμενων πλαστικών θα μειώσει την εξάρτηση της χώρας από τα ορυκτά καύσιμα των άλλων χωρών. Η πλειοψηφία του πετρελαίου που χρειάζεται για την δημιουργία των παραδοσιακών πλαστικών προέρχεται από τη Μέση Ανατολή, η οποία δεν ήταν πάντα φιλική προς τις ΗΠΑ. Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά δημιουργούνται από εγχώρια υλικά βιομάζας, με συνέπεια να μειώνεται η εξάρτηση από το ξένο πετρέλαιο, προσφέροντας αντ' αυτού μια εγχώρια λύση. Για την παραγωγή πλαστικών με βάση το πετρέλαιο χρησιμοποιούνται περίπου 200.000 βαρέλια πετρελαίου την ημέρα. Η στροφή στα βιοπλαστικά σημαίνει λιγότερη εξάρτηση από το ξένο πετρέλαιο.

2.9 Μειονεκτήματα Βιοδιασπώμενων Πλαστικών

Παρόλο που τα βιοδιασπώμενα πλαστικά δεν αποτελούν μια νέα πρόταση σχετικά με τον τρόπο διαχείρισης των απορριμμάτων και την επίλυση του προβλήματος της ρύπανσης του περιβάλλοντος, η χρήση τους μπορεί να εμπεριέχει σημαντικούς κινδύνους. Μερικοί από τους κινδύνους αυτούς είναι οι εξής (Κατσουγιάννη, 2008):

- Ένα από τα πιθανά μειονεκτήματα των βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι το γεγονός ότι τα συστήματα διαχείρισης κομποστοποιήσιμων απορριμμάτων δεν είναι επαρκή. Κατά τη διάσπασή τους στους χώρους υγειονομικής ταφής, τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά παράγουν μεθάνιο και με τον τρόπο αυτό συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Τεχνολογίες, όπως η υπέρυθρη ακτινοβολία, χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των βιοδιασπώμενων πολυμερών από τα συνθετικά πλαστικά, αλλά αυτό αυξάνει το κόστος διαχείρισής τους.

- Παράλληλα, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες συμβάλλουν, αν και σε σημαντικά μικρότερο βαθμό από τα συμβατικά συνθετικά πολυμερή, στην όξυνση και επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου, αυτό συμβαίνει επειδή μετατρέπουν τον άνθρακα των πετροχημικών πρώτων υλών σε διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα κατά τη βιοδιάσπασή τους.
- Επιπλέον, υπάρχει η πιθανότητα μεταφοράς των παραπροϊόντων από τη διάσπαση των πλαστικών, όπως χρώματα, καταλύτες, πλαστικοποιητές, αφού δεν είναι βιοδιασπώμενα, στο περιβάλλον και μόλυνσης των οργανισμών που εκτίθενται σε αυτά.
- Υπάρχει δυσκολία εξάλειψης του φαινομένου των ρύπων στο περιβάλλον λόγω του ότι απαιτείται χρόνος ώστε τα βιοδιασπώμενα πλαστικά να απορροφηθούν από το περιβάλλον. Επιπλέον, είναι πιθανό το φαινόμενο να ενταθεί λόγω της άποψης ότι τα βιοδιασπώμενα υλικά «εξαφανίζονται» αμέσως.
- Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα που μπορεί να δημιουργηθεί αφορά στα θαλάσσια ύδατα. Η ρύπανση των υδάτων με πλαστικά, βιοδιασπώμενα και μη, μπορεί να έχει ως συνέπεια το θάνατο των θαλασσιών ειδών, τα οποία καταναλώνουν πλαστικά κομμάτια θεωρώντας ότι πρόκειται για τροφή. Η χρήση βιοδιασπώμενων πλαστικών τα οποία

όταν βρεθούν σε θαλάσσιο περιβάλλον μεταφέρονται στον πυθμένα εξαιτίας του βάρους τους, θα μπορούσε να περιορίσει το συγκεκριμένο πρόβλημα. Ταυτόχρονα, τα βιοδιασπώμενα πλαστικά από άμυλο συμβάλλουν στον ευτροφισμό αφού οδηγούν σε συσσώρευση οργανικών ουσιών στον υδάτινο αποδέκτη. (Κατσουγιάννη, 2008)

- Ακόμη, τα βιοδιασπώμενα πλαστικά κοστίζουν περισσότερο από την τιμή των συμβατικών, εξαιτίας της δαπανηρής Έρευνας και Ανάπτυξης που απαιτείται αλλά και εξαιτίας της μικρής κλίμακας παραγωγής τους.
- Ένα άλλο πρόβλημα που πιθανόν να προκύψει είναι το γεγονός ότι συγκεκριμένα είδη βιοπλαστικών παράγονται μέσω γενετικά τροποποιημένων βακτηρίων και φυτών.
- Ακόμα, η τυχόν εκτεταμένη χρήση τους μπορεί να οδηγήσει σε στροφή της γεωργίας προς καλλιέργειες με σκοπό την παραγωγή βιοπλαστικών (αντίστοιχο ζήτημα υπάρχει με την αύξηση της χρήσης των βιοκαυσίμων που προέρχονται από ενεργειακές καλλιέργειες) με αποτέλεσμα τη μείωση των καλλιεργειών που στοχεύουν στην παραγωγή τροφίμων και, επομένως, την αύξηση της τιμής των τροφίμων.
- Ακόμα, τα βιοπλαστικά έχουν χειρότερες μηχανικές ιδιότητες από τα συμβατικά πλαστικά και μικρότερη αντοχή στο χρόνο (το πλεονέκτημά τους μπορεί να γίνει μειονέκτημα, ανάλογα με την εφαρμογή).
- Τέλος, δεν υπάρχουν πρωτόκολλα και πιστοποιήσεις παγκόσμιας αποδοχής για τα περισσότερα προϊόντα που κατασκευάζονται από βιοπλαστικά, γεγονός που επιβραδύνει την αναγνώριση και χρήση τους από το κοινό, ενώ υπάρχει

ακόμα έλλειψη των κατάλληλων κινήτρων για την προώθηση των «φιλικών» προς το περιβάλλον πλαστικών. (EPIC (environment and plastics industry council), 2000)

2.10 Η Συνεισφορά των Βιοπλαστικών στην Αντιμετώπιση του Φαινομένου του θερμοκηπίου

Η αυξανόμενη ανησυχία των τελευταίων ετών, για την υπερθέρμανση του πλανήτη αλλά και για την περαιτέρω αύξηση της τιμής του πετρελαίου, με παράλληλη μείωση της παγκόσμιας παραγωγής του (θεωρία του peak oil) προκαλεί το έντονο ενδιαφέρον της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας για την ανάπτυξη τεχνολογιών, που θα παράγουν χημικά και καύσιμα από ανανεώσιμες πηγές πρώτων υλών.

Προχωρώντας προς την αξιοποίηση πρώτων υλών βιολογικής προέλευσης έχει αρχίσει να αναπτύσσεται μια νέα τεχνολογία, αντίστοιχη των συμβατικών διύλιστηρίων πετρελαίου, η οποία εφαρμόζεται στα λεγόμενα βιοδιύλιστήρια. Στόχος των νέων αυτών πολυδύναμων αυτών εργοστασίων είναι η όσο το δυνατόν πολύπλευρη και σε μέγιστο βαθμό μετατροπή της βιομάζας σε πολυάριθμα προϊόντα. Αυτό γίνεται εφικτό χάρη στην τεχνολογική αξιοποίηση (χημική και βιολογική) της φυσικής πολυπλοκότητας της βιομάζας αλλά και των διαφορών των συστατικών της.

Στις γραμμές που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αναλύσεων, που έχουν γίνει μέχρι πρόσφατα (2008), αναφορικά με την συνεισφορά των βιοπλαστικών στην μείωση της εκπομπής αερίων θερμοκηπίου αλλά και στην ενεργειακή εξοικονόμηση.

Η μελέτη στηρίζεται σε βιοδιύλιστήριο που δέχεται σαν πρώτη ύλη βιομάζα καλαμποκιού και παράγει αφενός μεν αιθανόλη σαν

βιοκαύσιμο, αφετέρου δε και βιοπλαστικά, συγκεκριμένα πολυεστέρες υδροξυκαρβονικών οξέων (PHA).

Η βιομάζα καλαμποκιού που χρησιμοποιείται, δεν είναι τίποτε άλλο παρά ένα μεγάλο μέρος των υπολειμμάτων φύλλων και κορμών του φυτού, που παραμένει στον αγρό μετά τη συγκομιδή του καρπού. Από τη συνολική βιομάζα ένα ποσοστό 40% αφήνεται επιτόπου στον αγρό, για λόγους που η δυναμική καλλιέργεια της μέγιστης απόδοσης επιτάσσει, ενώ το υπόλοιπο 60% μεταφέρεται στα βιοδιυλίστηρια.

Η εμπορική της τιμή, που είναι σε χαμηλά επίπεδα και η περιεκτικότητα της σε κυτταρίνη και λιγνίνη, που είναι πολύ πιο υψηλή έναντι αυτής του ίδιου του καρπού του φυτού, την καθιστούν μια άριστη πρώτη ύλη. Άλλα ποικίλα φυτικά συστατικά της, που παραμένουν στα υγρά απόβλητα των διαφόρων διεργασιών του βιοδιυλιστηρίου, όταν δεν αξιοποιούνται αυξάνουν το κόστος διαχείρισης τους σύμφωνα με τα νέα περιβαλλοντικά πρότυπα.

Οι PHA πολυεστέρες είναι άριστες αποταμιευτικές ουσίες άνθρακα και ενέργειας. Είναι δε φυσικά προϊόντα που συντίθενται από ανθρακούχα υποστρώματα με τη βοήθεια βακτηρίων, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες καλλιέργειας. Σαν πλαστικά οι PHA πολυεστέρες επιδεικνύουν ένα μεγάλο εύρος μηχανικών ιδιοτήτων που κυμαίνονται από πλαστικότητα μεγάλης ακαμψίας και αντοχής μέχρι ελαστικότητα υψηλής ευκαμψίας.

Η «πράσινη» βιοπαραγωγή των PHA αξιοποιήθηκε και προωθήθηκε εμπορικά στις αρχές της δεκαετίας του 1990 με ζύμωση μείγματος γλυκόζης και οργανικών οξέων από καλλιέργεια βακτηρίων.

Οι πρώτες μελέτες έδειξαν πως η παραγωγή των βιοπολυεστέρων με ζύμωση υδατανθράκων βιομάζας καλαμποκιού από μικροοργανισμούς δεν ήταν βιώσιμος. Ο λόγος ήταν κύρια η υψηλή απαίτηση της όλης διεργασίας σε ενέργεια, γεγονός που καθιστούσε την όλη μεθοδολογία μη ανταγωνιστική έναντι της αντίστοιχης συμβατικής που χρησιμοποιούσε πετροχημικά. Ο ενεργοβόρος χαρακτήρας της όλης βιοδιεργασίας οφειλόταν κυρίως στην ενεργειακή απαίτηση τόσο της καλλιέργειας του καλαμποκιού όσο και του σταδίου της υγρής κατεργασίας-εξευγενισμού (wet milling) της βιομάζας του καλαμποκιού. Τελευταίες έρευνες όμως, έδειξαν ότι η νέα αυτή βιοτεχνολογική παραγωγή πλαστικών έχει «πράσινο» προφίλ ,τόσο όσον αφορά τις ενεργειακές απαιτήσεις σε ορυκτά καύσιμα αλλά και όσον αφορά τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου, έναντι πάντα της αντίστοιχης πετροχημικής εναλλακτικής λύσης.

Τα αλληλοσυγκρουόμενα αποτελέσματα οφείλονται πιθανώς σε διαφορετική οικονομική ανάλυση, διαφορετικές πρώτες ύλες αλλά και διαφορετικές τεχνικές εκτιμήσεις και προϋποθέσεις. Σε κάθε περίπτωση η συμπαραγωγή από βιοδιύλιστήριο, ΡΗΑ βιοπλαστικών και αιθανόλης σαν βιοκαύσιμο, είναι μια νέα τεχνολογική προσέγγιση και χρήζει προσεκτικής εξέτασης.

2.10.1 Η εκτίμηση κύκλου ζωής προϊόντος (Ica)

Η αποτίμηση κύκλου ζωής προϊόντος (LCA :Life Cycle Assessment) είναι μια καθορισμένη μέθοδος ποσοτικής μέτρησης των περιβαλλοντικών συνεπειών των παραγόμενων προϊόντων.

Οι παράγοντες εκπομπής είναι χρήσιμα και βασικά εργαλεία της LCA και ορίζονται σαν ποσότητες αερίων θερμοκηπίου, που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα για κάθε ένα κιλό παραγόμενου προϊόντος. Το βασικότερο και πρώτο σε ποσότητες εκπεμπόμενο αέριο θερμοκηπίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα. Το μεθάνιο όμως και το υποξείδιο του αζώτου (N₂O) είναι δύο αέρια που προκαλούν μεγαλύτερες αλλαγές ανά μόριο στο κλίμα του πλανήτη απ' ότι προκαλεί το CO₂. Όλοι οι παράγοντες εκπομπής όμως συνηθίζεται να μετρούνται σε ισοδύναμες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO₂-e). Έτσι μπορεί εύκολα να γίνει συγκριτική μελέτη αφού το CO₂ λειτουργεί σαν κοινό μέτρο για όλες τις εκπομπές αερίων.

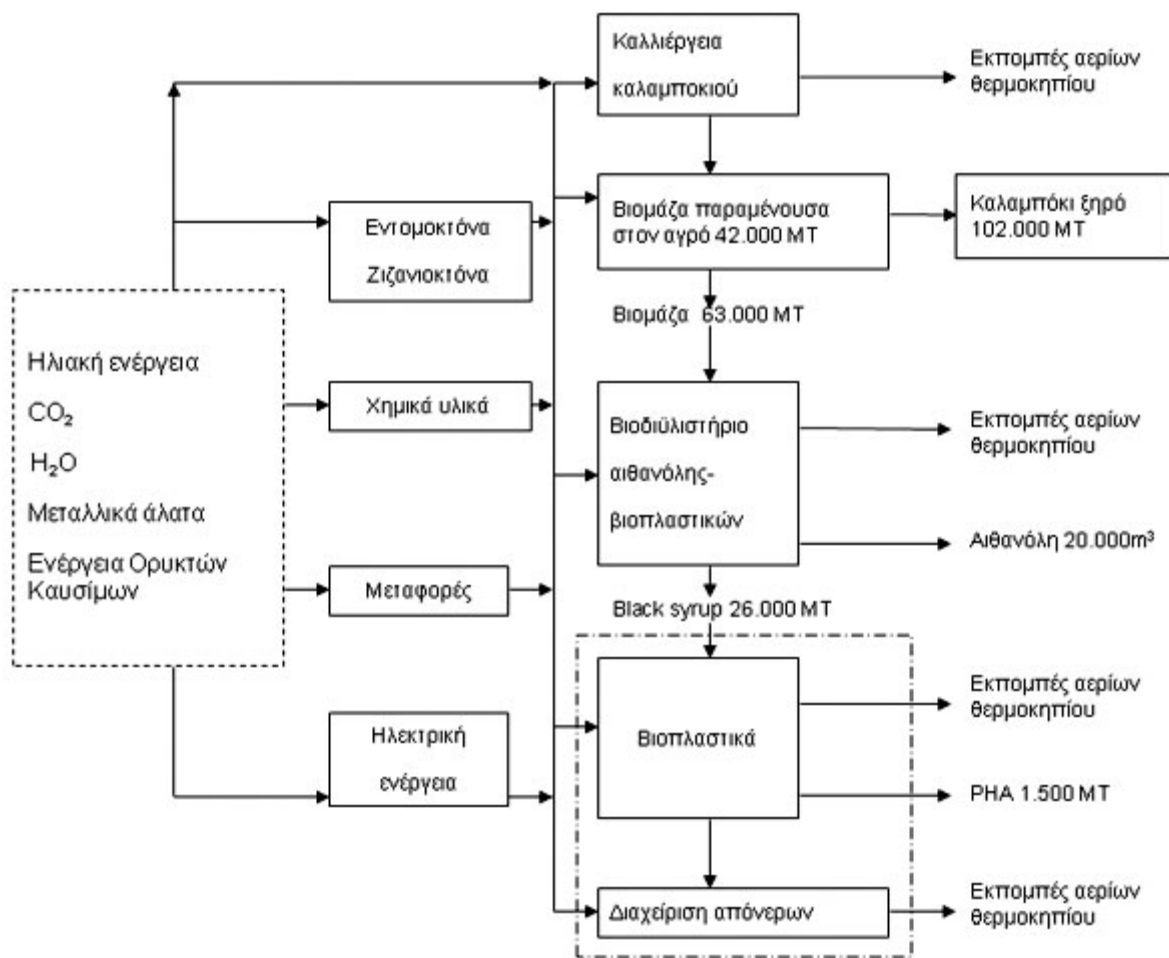
Από την άλλη η επιλογή της βιομάζας καλαμποκιού για την εν λόγω ανάλυση έγινε λόγω των πολλών ποσοτικών δεδομένων που υπάρχουν διαθέσιμα για αυτή την πρώτη ύλη βιολογικής προέλευσης.

Τέλος η ανάλυση εκτιμά τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου καθώς και τις ενεργειακές απαιτήσεις σε όλους τους τομείς των επιμέρους δραστηριοτήτων, από την συνολική καλλιέργεια του καλαμποκιού, στη συνέχεια την συλλογή της βιομάζας στον αγρό, την μεταφορά της και τέλος την επεξεργασία της από το βιοδιυλιστήριο.

2.10.2 Βιοδιυλιστήριο παραγωγής αιθανόλης και PHA

Η όλη μεθοδολογία του εργοστασίου στηρίζεται στην όξινη υδρόλυση της βιομάζας του καλαμποκιού, στην ενζυματική ζύμωση για παραγωγή σακχάρων από τα φυτικά υπολείμματα (φύλλα-κορμός), στην αλκοολική ζύμωση και τέλος στην απόσταξη.

Παράλληλα με την παραγωγή 20.000 κ.μ. στο βιοδιυλιστήριο παράγονται και 26.000 τόνοι ζαχαροπολτού (black syrup) το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή των βιοπλαστικών. Το παρακάτω διάγραμμα ροής (I) δείχνει όλη την διαδικασία για την παραγωγή των PHA από την ηλιακή ενέργεια και το CO₂ έως την έξοδο από το εργοστάσιο (cradle to factory gate).



Εικόνα 15 Διάγραμμα ροής Βιοδιυλιστηρίου

Πολλές ενώσεις που περιέχονται στο ζαχαροπολτό, όπως οξικό οξύ, φουρφουράλη, φαινόλες, και γλυκόζη μπορούν να μεταβολιστούν από βακτήρια όπως η *Ralstonia Eutropha* για παραγωγή PHA πολυμερών. Αντίθετα τα βακτήρια δεν μεταβολίζουν οργανικά υπολείμματα σαν τη ξυλόζη και διάφορους ολιγοσακχαρίτες. Ο ζαχαροπολτός που προκύπτει, μετά την έξοδο

του από τη μονάδα απόσταξης της αιθανόλης , περιέχει ποσότητα στερεών που δεν μπορούν να αξιοποιηθούν. Παρόλα αυτά η απόδοση της όλης διαδικασίας μπορεί να αυξηθεί σημαντικά , αν γίνει αναερόβια επεξεργασία του ζαχαροπολτού, πριν την είσοδο του στη μονάδα της βιοκαλλιέργειας. Τότε ένα μεγάλο ποσοστό των στερεών του, μετατρέπονται σε κατάλληλο υπόστρωμα, που μπορεί πλέον να μεταβολιστεί από τα βακτήρια. Ένα ποσοστό των αερίων θερμοκηπίου, που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από το βιοδιύλιστήριο, οφείλεται στη χρήση των αντίστοιχων πρώτων υλών αλλά και των ανάλογων χημικών. Το ίδιο ισχύει και για την απαιτούμενη ενέργεια. Η αποτύπωση των μετρήσεων αυτών δίνεται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 6 Εκπομπής αερίων θερμοκηπίου & Δαπάνης ενέργειας

Πρώτες Ύλες Χημικά	Εκπομπές Αερίων θερμοκηπίου CO₂-e (Kg/Kg PHA)	Ενέργεια ορυκτών καυσίμων (MJ/ Kg PHA)
Ζαχαροπολτός	— 5,39	7,55
Γλυκόζη	— 0,36	2,34
Αμμωνία	0,13	3,14
Άλατα (P,K,Mg)	0,04	0,93
Θειικό οξύ	0,05	0,59
Καυστικό νάτριο	0,01	0,28
Υποχλωριώδες οξύ	0,08	1,62
Νερό διεργασιών	0,004	0,09
Σύνολο	— 5,44	16,54

Εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων που δεσμεύονται κατά τη λειτουργία της φωτοσύνθεσης του καλαμποκιού, αλλά και τη χρήση σχετικά μικρών ποσοτήτων χημικών τόσο κατά την καλλιέργεια του όσο και κατά τη λειτουργία του βιοδιύλιστηρίου, οι εκπομπές CO₂ είναι ουσιαστικά αρνητικές (δηλ. γίνεται απορρόφηση CO₂).

Η γλυκόζη χρησιμοποιείται σαν θρεπτικό συστατικό της βακτηριακής καλλιέργειας και παράγεται από την βιομάζα με υγρή κατεργασία-εξευγενισμό (wet milling). Η αμμωνία και τα άλατα είναι αναγκαία για την παροχή αζώτου και απαραίτητων ιχνοστοιχείων αντίστοιχα στη βακτηριακή καλλιέργεια. Το θειϊκό οξύ είναι ένα σύνηθες μέσο η χρήση του οποίου αποσκοπεί στη σταθεροποίηση του pH, η οποία είναι απαραίτητη για τη διατήρηση στη ζωή της βιοκαλλιέργειας.

Γενικά η βιοδιεργασία είναι αρκετά ενεργοβόρα γιατί απαιτεί χρήση ατμού, ο οποίος παράγεται συνήθως επιτόπια με καύση φυσικού αερίου. Η αποτύπωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και οι ανάλογες ενεργειακές απαιτήσεις, μπορούν να επιμεριστούν στα διάφορα στάδια της διαδικασίας παραγωγής των PHA, όπως φαίνεται στον επόμενο πίνακα

Πίνακας 7 Εκπομπής αερίων θερμοκηπίου & Δαπάνης ενέργειας

Τομείς	Επιμέρους λειτουργίες	Εκπομπές Αερίων θερμοκηπίου CO ₂ -e (Kg/Kg PHA)	Ενέργεια ορυκτών καυσίμων (MJ/ Kg PHA)
Βιοκαλλιέργεια	Αποστείρωση Αερισμός Λειτουργία Βιοαντιδραστήρα	0,17	2,53

Παραγωγή PHA με ζύμωση	Αερισμός άλλες λειτουργίες	0,85	13,87
Συλλογή PHA		0,67	9,42
Άλλοι τομείς		0,04	0,70
Σύνολο		1,73	26,52

Από τους διάφορους τομείς η συνολική εκπομπή αερίων θερμοκηπίου ισοδυναμεί με 1,73 Kg CO₂ / Kg PHA ενώ η συνολική ισοδύναμη ενεργειακή απαίτηση από ορυκτά καύσιμα είναι 26,52 MJ. Περίπου το 62% της δαπανώμενης ενέργειας απαιτείται για τους τομείς της βιοκαλλιέργειας και της παραγωγής PHA με ζύμωση ενώ το 38% για τη συλλογή του πολυμερούς.

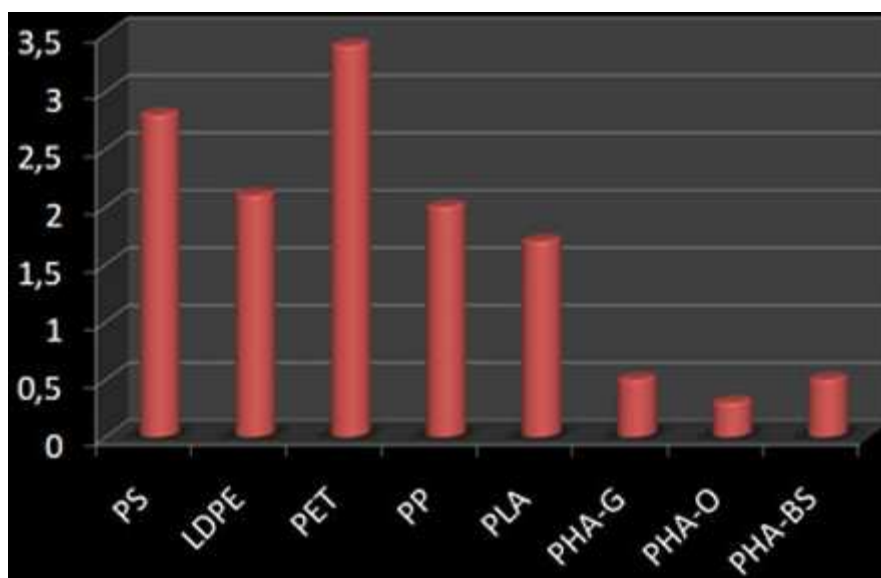
Η συνολική εκπομπή αερίων θερμοκηπίου για την παρασκευή βιοπλαστικών (cradle to factory gate) ανέρχεται σε 0,49 Kg CO₂-e / Kg PHA. Το ποσό αυτό προκύπτει από την συνεισφορά :

- των πρώτων υλών (-5,44 Kg)
- από την κυτταρική αναπνοή (3,93 Kg) (cell respiration)
- και από τα στάδια της βιοδιεργασίας και της διαχείρισης των υγρών αποβλήτων (2 Kg)

Η συνολική ενεργειακή δαπάνη υπολογισμένη με βάση την ενεργειακή ισοδυναμία ορυκτών καυσίμων είναι 44 MJ/ Kg PHA.

Το ποσό αυτό προκύπτει από πρώτες ύλες (16,53 MJ/Kg PHA) και τους τομείς του πίνακα και της διαχείρισης των υγρών αποβλήτων (27,47 MJ/Kg PHA)

Στο γράφημα παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα εκπομπών αερίων θερμοκηπίου για βιοπλαστικά και για πετροχημικά πλαστικά.



Εικόνα 16 GHG Emissions kg CO₂/kg resin

Πίνακας 8 Κατάταξη πετροχημικών και βιοπλαστικών υλικών

πετροχημικά πλαστικά	βιοπλαστικά
PS: Πολυστυρένιο	PLA
LDPE:Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο	PHA-G:PHA από γλυκόζη
PET:Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο	PHA-O:PHA από φυτικά έλαια
PP:Πολυπροπυλένιο	PHA-BS:PHA από ζαχαροπολτό

Βασική παράμετρος για την ως άνω κατηγοριοποίηση αποτελεί και η εκπομπή διοξειδίου άνθρακα. Στην περίπτωση των βιοπλαστικών η εκπομπή αερίων θερμοκηπίου ποικίλει από 0,25 έως 0,5 ενώ τα αντίστοιχα επίπεδα των πετροχημικών πλαστικών είναι πολύ υψηλότερα, 2-3 Kg CO₂-e / Kg PHA.

Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) είναι ένας ακόμη βιοπολυεστέρας , ο οποίος όμως έχει υψηλότερες εκπομπές αερίων σε σχέση με τα PHA βιοπλαστικά.

Η ολική ενεργειακή απαίτηση ανά κιλό πετροχημικών πλαστικών είναι 80-90 MJ και είναι αρκετά υψηλότερη εκείνης των βιοπλαστικών που είναι της τάξης των 44-60 MJ. Στην παραγωγή των πετροχημικών πολυμερών το αιθυλένιο μετατρέπεται σε ποικίλα πολυμερή και η ενέργεια που δεσμεύεται (23-48 MJ/Kg) μπορεί να υπολογιστεί από την θερμότητα καύσης των πολυμερών. Το ποσό αυτό προστιθέμενο στην καταναλωθείσα ενέργεια μας δίνει την ολική ενέργεια για το πλαστικό. Αντίθετα σε αυτή την ενεργειακή αποτίμηση έχει διατυπωθεί η άποψη πως η δεσμευμένη αυτή ενέργεια (διαφορά συνολικής και δαπανηθείσας ενέργειας) ουσιαστικά δεν δαπανάται για την παραγωγή του πετροχημικού πολυμερούς και μπορεί να ανακτηθεί μετά το τέλος του κύκλου ζωής του υλικού. Αν το ποσό αυτό της δεσμευμένης ενέργειας αφαιρεθεί , τότε η προκύπτουσα δαπανηθείσα ενέργεια, για την παραγωγή των πετροχημικών πλαστικών, είναι λιγότερη από εκείνη των βιοπλαστικών (εκτός από την περίπτωση του PET). Παρόλα αυτά όμως η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στα βιοπλαστικά μπορεί επίσης να ανακτηθεί όπως συμβαίνει και με τα πετροχημικά πολυμερή.

Τέλος αν χρησιμοποιηθεί ένα αντιπροσωπευτικό PHA πολυμερές

σαν την PHB η δαπανώμενη ενέργεια παραγωγής του βιοπλαστικού μειώνεται σε 19,9 MJ/Kg PHA. Ποσό πολύ μικρότερο από τα αντίστοιχα ποσά του LDPE (34 MJ/Kg PHA) και του PP (30 MJ/Kg PHA).

3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Εισαγωγή

Οι εφαρμογές των βιοδιασπώμενων πολυμερών παρέμειναν περιορισμένες λόγω της υψηλής τιμής τους για πολλές δεκαετίες. Στην εποχή μας, η τιμή τους είναι ανταγωνιστική (αν και κατά κανόνα υψηλότερη) σε σχέση με εκείνη των κοινών πλαστικών. Για τον εξής λόγο, οι εφαρμογές τους έχουν επεκταθεί σε αρκετούς τομείς, και μάλιστα ευρείας κατανάλωσης.

Γενικά, τα βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι κατάλληλα για εφαρμογές οι οποίες καλύπτουν τις απαιτήσεις των καταναλωτών ενώ επιπρόσθετα προσφέρουν περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα, μειώνουν τις απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας και γενικά μειώνουν τις επιπτώσεις σε περιβαλλοντικό και κοινωνικό επίπεδο, σε σχέση με άλλα πλαστικά υλικά. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε τομείς όπως η ιατρική, τα γεωργικά προϊόντα, σε προϊόντα μιας χρήσης, όπως οι συσκευασίες, στην υφαντουργία και στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Πιο αναλυτικά, η αγορά των βιοδιασπώμενων πολυμερών περιλαμβάνει:

- Προϊόντα φαγητού μιας χρήσεως, πλαστικά ποτήρια/πιάτα, σακούλες
- Προστατευτικά αφρώδη υλικά για συσκευασίες
- Ιατρικά/οδοντιατρικά εμφυτεύματα
- Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό
- Αποκατάσταση ιστών

- Αγροτικά προϊόντα, μεμβράνες
- Σακούλες σκουπιδιών/νοσοκομείου
- Συσκευασίες τροφίμων
- Προϊόντα προσωπικής υγιεινής μιας χρήσεως
- Υφάσματα, ρουχισμό
- Αυτοκινητοβιομηχανία

Ένα μεγάλο εύρος πιθανών εφαρμογών αναπτύσσεται με την ανάπτυξη διάφορων ειδών υλικών με διαφορετικές δομές, ιδιότητες και μηχανισμούς βιοδιάσπασης. Ανάμεσα σε αυτές τις εφαρμογές εμπεριέχονται εφαρμογές, των οποίων η ανακύκλωση δεν είναι εφικτή, και άρα η βιοδιάσπαση είναι συμφέρουσα. (Ashby&Johnson, 2006)

3.1 Εφαρμογές στην Ιατρική

Στον τομέα της Ιατρικής η πιο διαδεδομένη εφαρμογή των βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι σε περιπτώσεις αποκατάστασης ιστού που έχει υποστεί βλάβη και ειδικά σε περιπτώσεις προσωρινών εφαρμογών. Το κύριο πλεονέκτημα της εφαρμογής βιοδιασπώμενων πολυμερών στην ιατρική, είναι ότι ενώ το υλικό με το χρόνο χάνει τη λειτουργικότητά του - ως αποτέλεσμα της βιοδιάσπασης- ταυτόχρονα εξελίσσεται η σταδιακή αποκατάσταση των λειτουργιών του σώματος που είχαν υποστεί βλάβη. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση αυτή δεν απαιτείται επιπλέον επέμβαση αφαίρεσης του εμφυτεύματος, αφού αυτό βιοδιασπάται σταδιακά στον οργανισμό. (Κυριακάκης, 2002)

Ένα υλικό, για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στον οργανισμό για συγκεκριμένες εφαρμογές θα πρέπει αρχικά να είναι βιοσυμβατό. Ορισμένοι πολυεστέρες και τα συμπολυμερή

τους έχουν χρησιμοποιηθεί σε ιατρικές εφαρμογές, όπως ράμματα που απορροφώνται από τον οργανισμό, εμφυτεύματα, συστήματα διανομής φαρμάκου στον οργανισμό και περιπτώσεις αποκατάστασης ιστών και μεταμόσχευσης κυττάρων. Από τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, οι πολυεστέρες ενδείκνυνται για τέτοιες εφαρμογές εξαιτίας ιδιοτήτων όπως η βιοδιάσπαση με υδρόλυση του δεσμού του εστέρα και η απορρόφηση των προϊόντων που προκύπτουν από τον οργανισμό. Κατά τη μελέτη χρήσης βιοδιασπώμενων πολυμερών στον οργανισμό, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι εξής παράγοντες:

- Οι μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς
- Θέματα λειτουργικότητας
- Ρυθμός βιοδιάσπασης /προϊόντα βιοδιάσπασης

3.1.1 Ορθοπεδική - Εμφυτεύσιμα υλικά

Η ικανότητα του οργανισμού να αποκαθιστά τις λειτουργίες του υποστηρίζεται από τη χρήση εμφυτευμάτων. Παρά την ευρεία χρήση τους, τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως εμφυτεύματα, κυρίως τα μεταλλικά, παρουσιάζουν πολλούς περιορισμούς.

Μέχρι τώρα γινόταν χρήση πολύ ανθεκτικών και άκαμπτων υλικών για την αποκατάσταση οστών, όπως τα μέταλλα, γεγονός που προκαλούσε προβλήματα στην υγεία, όπως οστεοπόρωση. Επίσης, αν και τα υλικά αυτά ήταν βιοσυμβατά, εξαιτίας του γεγονότος ότι ήταν ανόργανα, δεν είχαν τη δυνατότητα να προσαρμόζονται σε αλλαγές φυσιολογίας ή να αφομοιώνονται με το χρόνο.

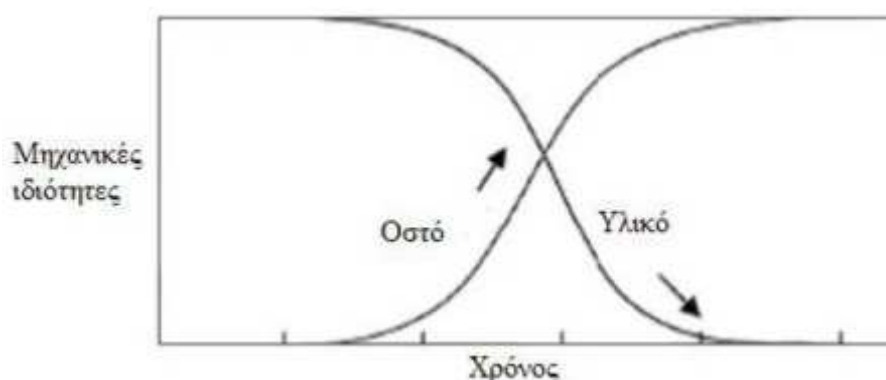
Για το λόγο αυτό τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, όπως το πολυγαλακτικό οξύ (PLA), το πολυγλυκολικό οξύ (PGA), και τα

συμπολυμερή τους, όπως το PLGA, χρησιμοποιούνται σε ορθοπεδικές εφαρμογές για το σχεδιασμό και την παραγωγή εμφυτευμάτων όπως βίδες, λάμες και δισκία. Αυτά τα πολυμερή διαθέτουν τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες για την ορθοπεδική, δηλαδή μέτρο του Young που φτάνει τα 7 GPa, πάντα σε εξάρτηση από το πολυμερές και την κρυσταλλικότητά του. Μετά το πέρας του σκοπού τους, τα εμφυτεύματα διασπώνται σταδιακά και απορροφώνται από τον οργανισμό. (Κατσουγιάννη, 2008)

Ιστορικά, τα μέταλλα αποτελούν τα καταλληλότερα υλικά για ορθοπεδικές εφαρμογές αποκατάστασης οστών μετά από κάταγμα. Παρόλα τα θετικά αποτελέσματα που έχει η χρήση τους, παρουσιάζουν και ορισμένα προβλήματα.

Το κύριο πρόβλημα είναι ότι μεταφέρουν το φορτίο από τα οστά στο εμφύτευμα με αποτέλεσμα τα οστά να γίνονται αδύναμα και να ατροφούν. Επιπλέον, τα μεταλλικά εμφυτεύματα συχνά προκαλούν συσσώρευση μετάλλων στους ιστούς, περιορίζουν την ανάπτυξη του οστού, το οποίο τελικά γίνεται πορώδες και εύθραυστο, προκαλούν πόνο, οξειδωση και άλλα παρόμοια προβλήματα. Τα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή δίνουν λύση στα προβλήματα που παρουσιάζουν τα μεταλλικά εμφυτεύματα. Το κύριο πλεονέκτημα της εφαρμογής τους στον τομέα αυτό είναι ότι παρουσιάζουν κατάλληλη αντοχή και διασπώνται μετά το τέλος της λειτουργίας τους χωρίς να προκαλούν προβλήματα στον οργανισμό, ενώ το βάρος σταδιακά θα έχει μεταφερθεί εξ ολοκλήρου στο θεραπευμένο οστό χωρίς να χρειάζεται δεύτερη επέμβαση για την αφαίρεσή τους. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, τα βιοδιασπώμενα εμφυτεύματα μεταφέρουν σταδιακά το βάρος από το εμφύτευμα στο οστό που νοσεί, βελτιώνοντας έτσι το αποτέλεσμα της θεραπείας.

Ο ρυθμός βιοδιάσπασης επομένως παίζει σημαντικό ρόλο στη συγκεκριμένη εφαρμογή, ο οποίος πρέπει να συμβαδίζει με τη θεραπεία του οστού. Οι μέχρι τώρα εφαρμογές απευθύνονται σε θεραπεία μικρών οστών, για το λόγο ότι για εμφυτεύματα σε μεγαλύτερα οστά απαιτούνται υλικά με μεγαλύτερη ακαμψία. Η διαδικασία βιοδιάσπασης των εμφυτευμάτων διαρκεί από μερικούς μήνες έως και χρόνια, ανάλογα με τις συνθήκες κάθε περίπτωσης. Μετά την in-vivo διάσπαση το εμφύτευμα αποβάλλεται από τον οργανισμό με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα και νερού. (Κυριακάκης, 2002)



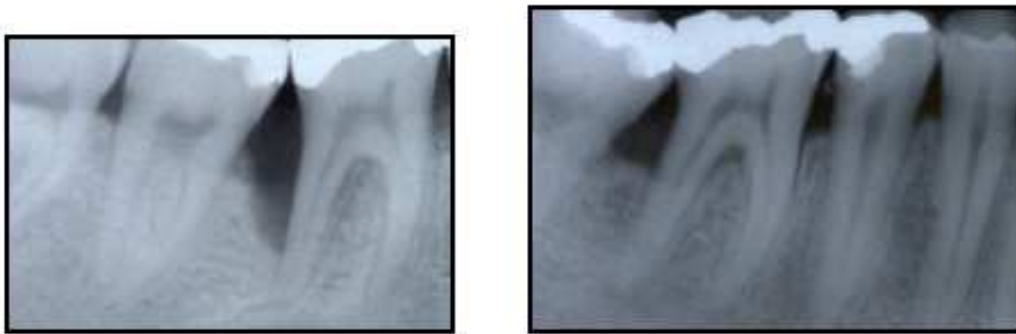
Εικόνα 17 Μεταφορά τάσης από το βιοδιασπώμενο εμφύτευμα στο οστό

3.1.2 Αισθητική Χειρουργική

Μεταξύ των υλικών που χρησιμοποιούνται σήμερα ως εμφυτεύματα στην αισθητική χειρουργική για τη διόρθωση των ατελειών του δέρματος είναι και το πολυγαλακτικό οξύ (PLA-New Fill). Το πολυγαλακτικό οξύ ωθεί τα κύτταρα να παράγουν το δικό τους κολλαγόνο. Χρησιμοποιείται για τη διόρθωση ρυτίδων και του σχήματος του προσώπου. Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί στο γεγονός ότι η ποσότητα κολλαγόνου που θα παραχθεί είναι ελεγχόμενη.

3.1.3 Κατευθυνόμενη Ιστική Αναγέννηση

Η κατευθυνόμενη ιστική αναγέννηση αποτελεί μια τεχνική που έχει σαν στόχο την αναγέννηση των χαμένων περιοδοντικών ιστών. Με χρήση μεμβρανών γίνεται επιλεκτική μετανάστευση κυττάρων που θα καταλάβουν το χώρο της περιοδοντικής βλάβης κατά την επούλωση με σκοπό την παραγωγή οστέινης, περιρριζίου και οστίτη ιστού. Η κλασσική μέθοδος χρησιμοποιεί μεμβράνες από Teflon ενώ μια σημαντική εξέλιξη στον τομέα αυτό ήταν η χρήση βιοαπορροφήσιμων μεμβρανών από υλικά όπως PLA. Η χρήση απορροφόμενων μεμβρανών στην εφαρμογή αυτή πλεονεκτεί σε σχέση με τη χρήση Teflon στο γεγονός ότι δεν χρειάζεται επέμβαση για την αφαίρεση της μεμβράνης. Η μεμβράνη παραμένει για 6-8 εβδομάδες πριν την αποδόμησή της.



Εικόνα 18 Μεμβράνη ιστικής αναγέννησης στα ούλα

3.1.4 Ράμματα

Τα πρώτα ράμματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οργανικά, ζωικής ή φυτικής προέλευσης, συνθετικά και μεταλλικά. Διακρίνονται σε απορροφήσιμα και μη-απορροφήσιμα. Το catgut θεωρείται το πρώτο φυσικό απορροφήσιμο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως

ράμμα στη χειρουργική. Κατασκευάζεται από έντερα ζώων και έχει ως χαρακτηριστικό την υψηλή αντοχή και σκληρότητα.

Η αρχική εφαρμογή των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στον τομέα της ιατρικής πριν περίπου 50 χρόνια που εμφανίστηκαν στην αγορά, ήταν ως βιο-αφομοιώσιμα ράμματα. Στη συγκεκριμένη αγορά των βιοαποικοδομήσιμων υλικών, τα βιοδιασπώμενα ράμματα κατέχουν τη μερίδα του λέοντος από το 1995. Πρόκειται επομένως για μια ήδη «ώριμη» αγορά. Το πλεονέκτημά τους είναι ότι μετά την εφαρμογή τους, αφομοιώνονται από τον οργανισμό χωρίς να απαιτείται επιπλέον διαδικασία για την αφαίρεσή τους, ενώ είναι απόλυτα συμβατά με τον οργανισμό.

Διακρίνουμε δύο κατηγορίες ραμμάτων:

- Πεπλεγμένα (Braided)
- Μονοϊνικά (Monofilament)

Τα πεπλεγμένα ράμματα είναι περισσότερο εύκαμπτα ενώ τα μονοϊνικά είναι περισσότερο σκληρά. Η επιλογή του κατάλληλου τύπου ράμματος βασίζεται σε κριτήρια όπως η αντοχή στον εφελκυσμό, η πιθανότητα μόλυνσης, η ευκολία στη χρήση και η αντοχή. Τα πρώτα και πιο γνωστά εμπορικά βιοαπορροφήσιμα ράμματα είναι τα Dexon από PGA, που κυκλοφόρησαν στην αγορά το 1962 ενώ αργότερα χρησιμοποιήθηκαν ράμματα και από PLA .

3.1.5 Μηχανική Αποκατάστασης Ιστών

Η μηχανική αποκατάστασης ιστών ορίζεται ως η 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.

Η αποκατάσταση ιστών είναι ένας διεπιστημονικός κλάδος που περιλαμβάνει περιοχές όπως η βιολογία, η επιστήμη των υλικών και η χειρουργική, με σκοπό την παροχή υποστρώματος στο οποίο θα αναπτυχθούν οι ιστοί που θα εισέλθουν στον οργανισμό και θα αποκαταστήσουν, θα διατηρήσουν και θα βελτιώσουν τη λειτουργία των ήδη υπαρχόντων ιστών του οργανισμού. Το ιστικό ικρίωμα σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να υποστηρίζει τον αποκατεστημένο ιστό είτε προστατεύοντας τα κύτταρα είτε βοηθώντας τα να απορροφηθούν από τον οργανισμό. Η μηχανική αποκατάστασης ιστών εφαρμόζεται για παράδειγμα στην αποκατάσταση δέρματος σε περίπτωση εγκαύματος.

Αρχικά, για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν υλικά όπως τα πολυμερή από πρωτεΐνες, για παράδειγμα το κολλαγόνο, ενώ σε άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν διασπώμενα συνθετικά πολυμερή. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για την αποκατάσταση ιστών στον οργανισμό πρέπει να έχουν πέντε βασικές ιδιότητες. Καταρχήν, το υπόστρωμα πρέπει να είναι βιοσυμβατό. (Κυριακάκης, 2002)

Επίσης πρέπει να μπορεί να στηρίζει την ανάπτυξη των κυττάρων. Τρίτον, πρέπει να είναι σε θέση να καθοδηγεί την εξέλιξη των κυττάρων και τέταρτον, να επιτρέπει την ανάπτυξη ενός συγκεκριμένου αριθμού κυττάρων σε κατάσταση που να μπορούν να ανταπεξέλθουν στις λειτουργίες τους. Τέλος, μόλις το υπόστρωμα ολοκληρώσει το σκοπό της λειτουργίας του, και δεν χρειάζεται πλέον, να μπορεί να διασπαστεί και να μην αφήνει τοξικά υπολείμματα στον οργανισμό. Για κάθε συγκεκριμένη

εφαρμογή μπορεί να απαιτούνται επιπλέον ιδιότητες, όπως συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες σε ιστό που καταπονείται από τάσεις. Για το λόγο αυτό απαιτείται πληθώρα βιοσυμβατών υλικών που θα μπορούν να εφαρμοστούν σε κάθε απαίτηση εφαρμογής. Το πολυμερές PLA, καθώς και το PGA, χρησιμοποιήθηκαν στον τομέα της αποκατάστασης ιστών στον οργανισμό ως υπόστρωμα για την ανάπλαση των κυττάρων. (Κατσουγιάννη, 2008)

3.2 Εφαρμογές στον Αγροτικό Τομέα

Πέραν της ιατρικής τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή και στον αγροτικό τομέα, σε εφαρμογές που σχετίζονται με τη γεωργία, την καλλιέργεια και τη διαχείριση των φυσικών απορριμμάτων. Η προστασία των φυτών από τα καιρικά φαινόμενα, η ελεγχόμενη απελευθέρωση παρασιτοκτόνων, η συγκράτηση της υγρασίας στο έδαφος, η μεταφορά νερού και η συσκευασία είναι κάποιες από τις εφαρμογές που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν βιοδιασπώμενα υλικά. Τα υλικά θα πρέπει να συνδυάζουν ιδιότητες όπως η μηχανική αντοχή, η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, η διαπερατότητα σε οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό. (Κατσουγιάννη, 2008)

Οι μεμβράνες από βιοδιασπώμενα πλαστικά χρησιμοποιούνται στον τομέα της γεωργίας με τον ίδιο τρόπο που χρησιμοποιούνται οι μεμβράνες από LDPE μέχρι σήμερα, για παράδειγμα στα θερμοκήπια. Τοποθετούνται με τη βοήθεια γεωργικών μηχανημάτων πριν ή κατά τη διάρκεια της σποράς, ενώ μετά τη συγκομιδή θάβονται στο χώμα και διασπώνται. Ο κύριος στόχος των μεμβρανών αυτών είναι να εμποδίσουν την ανάπτυξη ανεπιθύμητων φυτών στην καλλιεργημένη γη, να βοηθήσουν στην

ανάπτυξη του φυτού και συγχρόνως να συγκρατούν το έδαφος. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η χρήση λιπασμάτων ή άλλων τοξικών φυτοφαρμάκων, ενώ συγχρόνως δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον με επιπλέον απόβλητα, αντίθετα ωφελούν κάνοντας το έδαφος περισσότερο εύφορο μετά τη διάσπασή τους.

Κατάλληλα υλικά για την εφαρμογή αυτή αποτελούν θερμοπλαστικά από άμυλο και AAC όπως το Ecoflex και το Eastar-bio. Στον αγροτικό τομέα χρησιμοποιούνται επίσης βιοδιασπώμενες γλάστρες, που τοποθετούνται στο χώμα μαζί με το φυτό που θα φυτευτεί στον κήπο, οι γλάστρες διασπώνται και το φυτό συνεχίζει να αναπτύσσεται. Πλαστικές βιοδιασπώμενες σακούλες χρησιμοποιούνται και για τη συγκομιδή φύλλων και άλλων οργανικών αποβλήτων με τη διαφορά ότι διασπώνται μαζί με το περιεχόμενό τους. Ο χρόνος ζωής των γεω υφασμάτων και των γεω-μεμβρανών ποικίλει από 6 μήνες έως και 10 χρόνια. Υλικά όπως το άμυλο, το PLA, το PCL, οι AAC και η PVOH χρησιμοποιούνται στον αγροτικό τομέα.

3.3 Εφαρμογές στον Τομέα της Κλωστουφαντουργίας

Αρχικά, οι ίνες που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο είχαν φυτική προέλευση, προερχόμενες από φυσικά πολυμερή. Αργότερα, οι συνθετικές ίνες αντικατέστησαν σε μεγάλο ποσοστό τις φυσικές. Σήμερα, οι βιοδιασπώμενες ίνες από αλειφατικούς πολυεστέρες καλούνται να γεφυρώσουν το χάσμα που δημιουργήθηκε μεταξύ των φυσικών και των συνθετικών ινών, τόσο ως προς τις ιδιότητες όσο και ως προς την τιμή, αφού φαίνεται πως τοποθετούνται κάπου ενδιάμεσα. Οι ίνες από βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν αρχίσει να γίνονται εμπορικά

διαθέσιμες τα τελευταία χρόνια σε περιοχές όπως η υφαντουργία, η ταπητουργία και τα υφάσματα ρουχισμού [68]. Από PLA κατασκευάζονται ίνες όπως οι ίνες Lactron, INGEO και EcoPLA.

Η INGEO, η οικολογική ίνα της εταιρίας Nature Works που κατασκευάζεται από καλαμπόκι κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος στο χώρο της υφαντουργίας. Ήδη χρησιμοποιείται σε υφάσματα επιπλώσεων και κουρτίνες, σε ρουχισμό, ενώ τον τελευταίο καιρό φαίνεται να κατακτά και το χώρο της υψηλής ραπτικής, προσελκύνοντας το ενδιαφέρον μεγάλων εταιριών όπως της Diesel και άλλων γνωστών σχεδιαστών (Εικ.6.13). Φτιαγμένη από τον βιοδιασπώμενο πολυεστέρα PLA, η INGEO έχει ιδιότητες οι οποίες μοιάζουν με πολυεστέρα, παρουσιάζει όμως περισσότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συνθετικές αλλά και σε σχέση με πολλές φυσικές ίνες. Έχει μεγαλύτερη σταθερότητα ως προς τις διαστάσεις, μεγαλύτερη αντοχή, προστατεύει περισσότερο από τις υπεριώδεις ακτίνες σε σχέση με άλλες συνθετικές ίνες, αφήνει το δέρμα να «αναπνέει» και, ιδιαίτερα αν αναμειχθεί με βαμβάκι ή μαλλί, είναι εξαιρετικά απορροφητική στην υγρασία και στον ιδρώτα. Το μόνο της μειονέκτημα είναι ότι δεν απορροφά καλά τις βαφές, περιορίζοντας την ευελιξία των κατασκευαστών στα χρώματα και τη σταθερότητά τους. (Κατσουγιάννη, 2008)

3.4 Εφαρμογές σε Προϊόντα Περιορισμένου Χρόνου Χρήσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα βιοδιασπώμενα πολυμερή έχουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της βιοδιάσπασης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η ιδιότητα αυτή παρουσιάζεται χρήσιμη σε εφαρμογές προϊόντων

περιορισμένου χρόνου χρήσης, όπου τα προϊόντα χρησιμοποιούνται για ένα μικρό χρονικό διάστημα και στη συνέχεια απορρίπτονται, τα οποία αν είναι κατασκευασμένα από συνθετικό πλαστικό, θα παραμείνουν στο περιβάλλον για πάρα πολλά χρόνια. Ένα κλασικό παράδειγμα προϊόντος είναι οι πλαστικές σακούλες και οι σακούλες απορριμμάτων. Οι σακούλες απορριμμάτων από βιοδιασπώμενα πλαστικά έχουν το πλεονέκτημα ότι αυξάνουν το βαθμό βιοδιάσπασης των οργανικών απορριμμάτων τα οποία περιέχουν, σε περιβάλλον βιοδιάσπασης και δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον με επιπλέον απορρίμματα.

Τα βιοδιασπώμενα προϊόντα μιας χρήσης, αφού ολοκληρώσουν τον κύκλο ζωής τους, βιοδιασπώνται με μια από τις υπάρχουσες μεθόδους διαχείρισης απορριμμάτων και μετά από ένα χρονικό διάστημα επιστρέφουν στο περιβάλλον ως CO₂ και νερό. Οι πιο συνηθισμένες εφαρμογές περιορισμένου χρόνου χρήσης είναι οι εξής:

- Φιάλες νερού και γάλακτος μιας χρήσης
- Σκεύη φαγητού
- Συσκευασίες φαγητού (για ζεστό και κρύο)
- Πλαστικές σακούλες μεταφοράς μιας χρήσης, συμπεριλαμβανομένων των σακουλών σκουπιδιών
- Είδη προσωπικής υγιεινής

Υπολογίζεται ότι το 30-40% των πλαστικών χρησιμοποιείται στη συσκευασία, και περίπου το μισό από αυτό το ποσό χρησιμοποιείται για τη συσκευασία τροφίμων. Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά παρουσιάζονται ως εναλλακτική λύση στη συσκευασία τροφίμων, αντικαθιστώντας τις μεμβράνες από κοινά πλαστικά με βιοδιασπώμενες μεμβράνες που διαθέτουν παρόμοιες ιδιότητες με

τις συσκευασίες που ήδη χρησιμοποιούνται ευρέως. Όπως συμβαίνει σε όλα τα πλαστικά, έτσι και στις συσκευασίες από βιοδιασπώμενα θερμοπλαστικά πρέπει να αποφεύγονται οι υψηλές θερμοκρασίες.

3.4.1 Βιοδιασπώμενη Φιάλη Νερού



Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο μπουκάλι που χρησιμοποιείται για την εμφιάλωση νερού από πλήρως βιοδιασπώμενο πολυμερές (PLA) έχει την ονομασία BIOTA Spring water. Το μπουκάλι είναι κατασκευασμένο από PLA της εταιρίας Nature Works LLC. Το BIOTA έχει εγκριθεί από τον BPI (Biodegradable Products Institute) και διασπάται με κομποστοποίηση, σε κατάλληλες συνθήκες

μέσα σε 12 εβδομάδες. Άλλες εταιρίες εμφιαλωμένου νερού που χρησιμοποιούν βιοδιασπώμενα πλαστικά μπουκάλια είναι οι Natural Iowa, Belu, Vitamore και +1Water.

3.4.2 Βιοδιασπώμενες Σακούλες

Ως βιοδιασπώμενη ορίζεται μία σακούλα, η οποία πληροί τις προδιαγραφές των προτύπων EN 13432 «Συσκευασίες– Απαιτήσεις για τις ανακτήσιμες συσκευασίες μέσω λιπασματοποίησης και βιοαποδόμησης – Πρόγραμμα δοκιμών και

κριτήρια αξιολόγησης για την τελική αποδοχή της εκάστοτε συσκευασίας» και EN 14995. Πρακτικά είναι ένας τύπος σακούλας που βιοδιασπάται και κομποστοποιείται 100% μέσα σε διάστημα το πολύ 2 μηνών. Έτσι μπορεί να τοποθετηθεί απευθείας στη διαδικασία της βιολογικής επεξεργασίας, χωρίς να χρειάζεται να απομακρυνθεί όπως οι κοινές πλαστικές σακούλες, προσφέροντας ταυτόχρονα υψηλή ανθεκτικότητα στα υγρά των οργανικών αποβλήτων.

Προέρχονται από ανανεώσιμους πόρους γεωργικής προέλευσης, το φυτικό άμυλο. Επιστρέφουν στη γη μέσω των διαδικασιών της βιοδιάσπασης και της κομποστοποίησης, μειώνοντας τον όγκο των αποβλήτων, χωρίς την απελευθέρωση ρύπων και μετατρέπονται σε θρεπτικό υλικό σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 13432



Εικόνα 19 Βιοδιασπώμενες σακούλες

Οι σακούλες αυτές συμπεριφέρονται σαν τρόφιμα και λιώνουν κατά τη διαδικασία της κομποστοποίησης μην αφήνοντας ίχνη στο κόμποστ, σε αντίθεση με τις σακούλες που διατίθενται στα σούπερ μάρκετ (πλαστικές, οξοδιασπώμενες, φωτοδιασπώμενες, διασπώμενες κλπ).

Το πάχος να είναι γύρω στα 20 μm για σάκους ~10 lt και 35 μm για σάκους ~50 lt, ώστε να αντέχουν το βάρος των αποβλήτων τροφών. (Κυριακάκης, 2002)

Εκτιμάται ότι τα βιοδιασπώμενα πολυμερή πιθανότατα τα αμέσως επόμενα χρόνια θα κατακτήσουν σημαντικά μερίδια αγοράς ειδικά στις πλαστικές σακούλες, λόγω και της πρόσφατης Οδηγίας 2015/720 που αποσκοπεί στη δημιουργία αντικινήτρων για την κατανάλωση συμβατικών πλαστικών σακουλών κυρίως μέσω της επιβολής αντιτίμου στα σημεία λιανικής πώλησης για τις σακούλες μιας χρήσης πάχους μικρότερους από 50 μm. Η Οδηγία δίνει τη δυνατότητα να εξαιρούνται από την υποχρεωτική χρέωση αντιτίμου οι βιοαποικοδομήσιμες πλαστικές σακούλες και αρκετές χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, με προεξάρχουσα την Ιταλία (η οποία διαθέτει σημαντική παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών), έχουν ήδη απαλλάξει τις βιοαποικοδομήσιμες σακούλες από τη σχετική επιβάρυνση, ωθώντας ουσιαστικά την πλήρη αντικατάσταση των συμβατικών από βιοαποικοδομήσιμες. Μάλιστα, κάποιες χώρες όπως π.χ. η Γαλλία και η Ιταλία, έχουν ήδη απαγορεύσει πλήρως τις συμβατικές πλαστικές σακούλες.

3.5 Εφαρμογές στον Τομέα της Αυτοκινητοβιομηχανίας

Βιοδιασπώμενα πολυμερή χρησιμοποιούνται γενικά στον τομέα μεταφορών και στην αυτοκινητοβιομηχανία, κυρίως σε εσωτερικά μέρη του αυτοκινήτου, με σκοπό να αντικαταστήσουν τμήματα που κατασκευάζονται από πετροχημικά πλαστικά. Τα βιοπλαστικά αυτά είναι υψηλής αντοχής, θερμικής αντίστασης και ελαφρύτερα. Το γεγονός αυτό τα καθιστά φιλικά προς το περιβάλλον, τη στιγμή που εξοικονομούν ενέργεια κατά τη χρήση τους - συγκεκριμένα

καταναλώνουν 30% λιγότερη- ενώ απαιτείται μικρότερη ποσότητα υλικού για την κατασκευή τους. Είναι τρεις φορές πιο αποτελεσματικά σε σχέση με άλλα πλαστικά ως προς την απορρόφηση ενέργειας. Περιέχουν άμυλο και είναι ουδέτερα ως προς την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα. (Γεωργιόπουλος Π., 2010)

Η εταιρία ελαστικών Goodyear έχει αντικαταστήσει σε ορισμένα από τα ελαστικά της ένα τμήμα άνθρακα με βιοπλαστικό Mater-Bi, με αποτέλεσμα να έχουν καλύτερη οδική συμπεριφορά σε σχέση με τα κοινά ελαστικά. Η χαμηλή πυκνότητα των φυσικών πολυμερών προσφέρει το πλεονέκτημα του χαμηλού βάρους και της εξοικονόμησης καυσίμων κατά τη διάρκεια χρήσης τους ενώ οι μηχανικές τους ιδιότητες προσφέρουν ίδια αν όχι καλύτερη λειτουργικότητα. Συγχρόνως, τα περιβαλλοντικά οφέλη είναι πολλά από τη χρήση βιοδιασπώμενων πολυμερών στη θέση των πετροχημικών στην αυτοκινητοβιομηχανία, όπως η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγή τους, η μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται κατά την παραγωγή και χρήση τους και το γεγονός ότι μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους είναι σε θέση να βιοδιασπαστούν στο περιβάλλον χωρίς να αφήνουν τοξικά απόβλητα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση των φυσικών ινών ως ενίσχυση σε σύνθετα υλικά, σε περιπτώσεις αντικατάστασης των συνθετικών ινών και κυρίως των υαλονημάτων. Η χαμηλή τους πυκνότητα και το χαμηλό κόστος καθιστά τα σύνθετα με ίνες κατάλληλα για εφαρμογές στον τομέα των μεταφορών και της βιομηχανίας (εξαρτήματα αυτοκινήτων και παλέτες μεταφοράς). Η χρήση φυσικών ινών σε βιομηχανικό επίπεδο βελτιώνει την

περιβαλλοντική αειφορία των προϊόντων, ειδικά στην αυτοκινητοβιομηχανία.



Εικόνα 20 Εξαρτήματα αυτοκινήτου από PLA

3.6 Τεχνολογία ECM Biofilms

Μια ενδιαφέρουσα τεχνολογία είναι αυτή που αναπτύσσει η ECM Biofilms για να μετατρέψει πλαστικές συσκευασίες και προϊόντα σε πλήρως βιοδιασπώμενα υλικά. Αυτό, κατά τον κατασκευαστή, επιτυγχάνεται ως εξής: τα σφαιρίδια Masterbatch Pellets όταν αναμειγνύονται με τις πλαστικές ρητίνες δημιουργούν ένα υλικό που μπορεί να διασπαστεί σε οποιοδήποτε βιολογικά ενεργό περιβάλλον, ακόμα και τις χωματερές.

Η δημιουργία πλήρως βιοδιασπώμενου πλαστικού είναι η λύση που προτείνει η εταιρεία ECM Biofilms, στη διαχείριση ενός υλικού απαραίτητου στο σύγχρονο κόσμο, που όμως ευθύνεται τόσο για τεράστια περιβαλλοντική ρύπανση όσο και για πολύ μεγάλο μέρος των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.

Με τα Masterbatch Pellets, ένα πλαστικό πρόσθετο, η ECM Biofilms μετατρέπει τις πλαστικές συσκευασίες και προϊόντα σε πλήρως βιοδιασπώμενα υλικά. Το μόνο που χρειάζεται,

υποστηρίζει η ECM Biofilms, είναι η προσθήκη του υλικού της σε ποσοστό 1% μέσα στο πλαστικό που θέλουμε να “διορθώσουμε”. Τα Masterbatch pellets δεν αφήνουν τοξικά υπολείμματα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υλικά συσκευασίας τροφίμων κατόπιν πιστοποίησης από τον οργανισμό τροφίμων και φαρμάκων των ΗΠΑ.

Η ECM Biofilms προτείνει ένα βέλτιστο σενάριο για την ολοκλήρωση του κύκλου ζωής ενός ιδιαιτέρως επιβαρυντικού για τη φύση υλικού, όπως είναι το πλαστικό. Τα πλαστικά που περιέχουν σφαιρίδια MasterBatch μεταβολίζονται σε βιομάζα από μικροοργανισμούς που συναντώνται στο φυσικό περιβάλλον. Κατά τη χρήση τα βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι πλήρως ασφαλή, καθώς η διαδικασία ενεργοποιείται όταν έρθουν σε επαφή με άλλα βιοδιασπώμενα υλικά.

Οι μακρές αλυσίδες υδρογονανθράκων των πολυμερών διασπώνται εύκολα από τους μικροοργανισμούς και παράγεται μεθάνιο, το οποίο μπορεί να συλλεχθεί από μονάδες ενεργειακής μετατροπής και αξιοποίησης των απορριμμάτων. Η τεχνολογία της ECM Biofilms, κατά τον κατασκευαστή, διασφαλίζει ότι το πλαστικό δεν θα θεωρείται πλέον επικίνδυνο απόρριμμα και προτείνει ένα διαφορετικό τρόπο ανακύκλωσης, ο οποίος μεταφράζεται σε παραγωγή πολύτιμης ενέργειας.

Στην πραγματικότητα βέβαια, η προσθήκη του βιοπαοικοδομήσιμου πολυμερούς απλώς έχει σαν συνέπεια τη διάσπαση του πολυμερούς σε μικρά τεμάχια γεγονός που δεν συνιστά βιοαποικοδόμησιμη της μακρομοριακής αλυσίδας.

3.7 Βιοδιασπώμενα Παπούτσια & Ρούχα από την Εταιρεία Puma

Μια νέα σειρά βιοδιασπώμενων παπουτσιών και ρούχων λανσάρεται στην αγορά η γερμανική εταιρεία αθλητικών ειδών Puma, προσπαθώντας μέσω των πολιτικών προστασίας περιβάλλοντος να κερδίσει το προβάδισμα έναντι των ανταγωνιστών της, τη Nike και την Adidas.

Η σχετικά νέα κολεξιόν, που κυκλοφόρησε στην αγορά το 2013, περιλαμβάνει βιοδιασπώμενα ρούχα και παπούτσια, πλαστικά τζάκετ και σακίδια. Όταν ολοκληρωθεί ο κύκλος ζωής τους, οι καταναλωτές θα μπορούν να επιστρέψουν τα αθλητικά είδη στα καταστήματα, τα οποία με τη σειρά τους θα στείλουν τα προϊόντα για επεξεργασία.

Σε ό,τι αφορά τα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν, ενδεικτικά αναφέρεται ότι η σόλα των αθλητικών παπουτσιών παρασκευάζεται από βιοδιασπώμενο πλαστικό, ενώ το πάνω μέρος τους από βαμβάκι και λινό ύφασμα. Χάρη στα περιβαλλοντικά φιλικά υλικά τους, αφού τεμαχιστούν τα παπούτσια θα μπορούν να κομποστοποιηθούν σε έξι με εννιά μήνες.

Στο μεταξύ η εταιρεία σχεδιάζει να «τιμολογήσει» τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο κάθε προϊόντος της, καθώς την απασχολεί το γεγονός ότι, βάσει ανεξάρτητης έκθεσης, πέρυσι οι δραστηριότητές της προκάλεσαν περιβαλλοντικές ζημιές ύψους 145 εκατομμυρίων ευρώ. Για παράδειγμα το περιβαλλοντικό κόστος ενός T-shirt υπολογίζεται στα 2,36 ευρώ.

Για τον υπολογισμό του περιβαλλοντικού κόστους λαμβάνονται υπόψη παράγοντες όπως η ρύπανση του αέρα, η χρήση νερού, η παραγωγή αποβλήτων και η απελευθέρωση αερίων του θερμοκηπίου κατά την παραγωγική διαδικασία.

Στόχος της συγκεκριμένης πρωτοβουλίας είναι η ενημέρωση των καταναλωτών για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των επιλογών τους. Σημειώνεται ότι το περιβαλλοντικό κόστος ενός συμβατικού T-shirt υπολογίζεται στα 3,42 ευρώ.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για μεγάλο χρονικό διάστημα, πολλών δεκαετιών κυριάρχησε στον δυτικό πολιτισμό σε μεγάλο βαθμό χρήση των συνθετικών πολυμερών. Η ανάπτυξη τους οφείλεται τόσο στις ιδιότητές τους, μηχανικές και θερμικές αλλά κυρίως στην ανθεκτικότητα και την αντίστασή τους στα διάφορα είδη διάβρωσης- όσο και στη χαμηλή τους τιμή. Το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μικρής διάρκειας, όπως συσκευασίες προϊόντων και τροφίμων, δημιούργησε το μεγάλο πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος και της έλλειψης χώρου απόρριψής τους.

Προκειμένου να αποφευχθεί περαιτέρω καταστροφή του περιβάλλοντος και κατά συνέπεια υποβάθμιση της ζωής, είναι επιτακτική εφαρμογή μέτρων αντιμετώπισης αυτών των φαινομένων σε όλους τους τομείς, ακόμα και στη σχεδίαση και παραγωγή προϊόντων. Ένας υποσχόμενος κλάδος είναι η ανάπτυξη του κλάδου των βιοπλαστικών.

Τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά παράγονται από βιομάζα, ο οποίος είναι ένα εντελώς ανανεώσιμος πόρος. Είναι μια οργανική ένωση, η οποία διαλύεται. Υπάρχει άφθονη σε όλο τον πλανήτη. Η βιομάζα περιλαμβάνει τα δέντρα, τα φυτά, το γρασίδι, και όλα τα οργανικά υλικά που αποσυντίθενται. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει ακόμη και ζωικά λίπη, κρέατα, και άλλους ιστούς.

Τα βασικά πλεονεκτήματα των βιοδιασπώμενων πλαστικών είναι τα εξής:

- χρειάζονται λιγότερο χρόνο για να αποικοδομηθούν
- προσφέρονται για ιατρικές εφαρμογές γιατί διαλύονται στον οργανισμό με ελεγχόμενο ρυθμό και δεν χρειάζεται να αφαιρεθούν
- είναι ανανεώσιμα
- είναι λιγότερο επιβλαβή για το περιβάλλον
- απαιτούν λιγότερη ενέργεια για την παραγωγή τους
- είναι πιο εύκολο να ανακυκλωθούν
- δεν είναι τοξικά
- μειώνουν την εξάρτηση από το εισαγόμενο πετρέλαιο

Σήμερα βρίσκουν εφαρμογή σε πλήθος προϊόντων κυρίως όμως σε συσκευασίες περιορισμένου χρόνου χρήσης :

- Φιάλες νερού και γάλακτος μιας χρήσης
- Σκεύη φαγητού
- Συσκευασίες φαγητού (για ζεστό και κρύο)
- Πλαστικές σακούλες μεταφοράς μιας χρήσης, συμπεριλαμβανομένων των σακουλών σκουπιδιών
- Είδη προσωπικής υγιεινής

Υπολογίζεται ότι το 30-40% των πλαστικών χρησιμοποιείται στη συσκευασία, και περίπου το μισό από αυτό το ποσό χρησιμοποιείται για τη συσκευασία τροφίμων. Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά παρουσιάζονται ως εναλλακτική λύση στη συσκευασία τροφίμων, αντικαθιστώντας τις μεμβράνες από κοινά πλαστικά με βιοδιασπώμενες μεμβράνες που διαθέτουν παρόμοιες ιδιότητες με τις συσκευασίες που ήδη χρησιμοποιούνται ευρέως. Δεδομένων των πιέσεων για όλο και μεγαλύτερη προστασία του περιβάλλοντος, εκτιμάται ότι τα βιοδιασπώμενα πολυμερή πιθανότατα τα αμέσως επόμενα χρόνια θα κατακτήσουν σημαντικά μερίδια αγοράς ειδικά στα πλαστικά μιας χρήσης και ιδίως στις πλαστικές σακούλες, λόγω και της νέας ενωσιακής νομοθεσίας που αποσκοπεί στη δημιουργία αντικινήτρων για τις συμβατικές πλαστικές σακούλες.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ashby&Johnson Υλικά και Σχεδιασμός - Εκδόσεις Κλειδάριθμος , 2006.

Callister Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών - Εκδόσεις Τζιόλα, 2000.

EPIC (environment and plastics industry council) E Biodegradable Polymers: A review. - 2000.

Stevens S Green Plastics: Princeton University Press, 2002.

Γ. Παπανικολάου&Μουζάκης Γ Σύνθετα υλικά -: Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2007.

Κατσαρός Κ. Φωτο-Βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά - Αθήνα : Περιοδικό allpack, . - Τόμ. τεύχος 17.

Κατσουγιάννη Κ. Βιοδιασπώμενα Πολυμερή στη Σχεδίαση για το Περιβάλλον - Σύρος, Κυκλάδες : Πανεπιστήμιο Αιγαίου, 2008. - Τόμ. Τμήμα Μηχανικών Σχεδίασης Προϊόντων και Συστημάτων .

Κουτσομητσοπούλου Κ. Πειραματική μελέτη και Μοντελοποίηση της Επίδρασης της Θερμικής Κόπωσης στη Μηχανική Συμπεριφορά Σύνθετων Υλικών Εποξειδικής Ρητίνης Ενισχυμένης με κόκκους Ελαιοπυρήνα - Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009.

Κυριακάκης Κ. Χημεία και ιδιότητες πολυμερών - Κρήτη : Πανεπιστήμιο Κρήτης , 2002.

Μαρούλης&Χατζηαντωνίου Μ. Βιοπλαστικά - Βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά - Αθήνα : 2006.

Μητσούλης Μ. Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά - Αθήνα : Εκδόσεις ΕΜΠ, 1998 .

Παντελής Π Μη μεταλλικά τεχνικά υλικά (δομή-ιδιότητες-τεχνολογία-εφαρμογές) - Αθήνα : Εκδόσεις Παπασωτηρίου , 1996.

Παπαχρήστος Π Φθαλικά άλατα- ο εντοπισμός και ο ρόλος τους
Σφακιανάκης Σ Κατασκευή, Ιδιότητες και Μοντελοποίηση σύνθετου Υλικού Εποξειδικής Ρητίνης και Σχόνης Ελαιοπυρήνα - Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών, 2008. - Τόμ. Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών και Αεροναυπηγών .

A. Vila, A. Sanchez, M. Tobio, P. Calvo, M.J. Alonso, Design of biodegradable particles for protein delivery, Journal of controlled release 78 (2002), 15-24

Witzke DR. Introduction to properties, engineering, and prospects of polylactide polymers. « Polymeric Materials», chapter 7 PhD thesis. East Lansing. MI: Michigan State University, 1997

Hartmann MH. High molecular weight polylactic acid polymers. In: Kaplan DL, editor. Biopolymers from renewable resources. Berlin/Heidelberg: Springer – Verlag, 1998. p. 367 – 411.

M. Yamamoto, U. Witt, G. Skupin, D. Beimborn, R.-J. Müller, Biodegradable Aliphatic Aromatic Polyesters: Ecoflex®, in Biopolymers

Y. Doi and A. Steinbüchel (eds.), Wiley (2002), 299-305

X. Huang, A. Netravali, Characterization of flax fiber soy protein resin based green composites modified with nano-clay particles, Composite Science and Technology 67 (2007), 2005-2014

H. Pihlajamaki, O. Bostman, O. Tynninen, O. Laitinen,
Long-term tissue response to bioabsorbable poly-L-lactide and
metallic screws: An experimental study, *Bone* 39 (2006), 932-937

**H. Yetkin, A. Senkoylo, E. Cila, A. Muhtar Ozturk, A.
Simsek,** Biodegradable Implants in orthopaedics and
traumatology, *Turkish Journal of Medical Science* 30 (2000), 297-
301

ΙΣΤΟΤΟΠΟΙ

<http://www.devicelink.com/mpb/archive/97/11/003.html>

<http://www.devicelink.com/mpb/archive/97/11/003.html>

<http://www.devicelink.com/mddi/archive/01/01/003.html>

<http://www.beyonddiscovery.org/includes/DBFile.asp?ID=76>

http://www.drugdeliveryreport.com/articles/ddcr_w2002_article_1.pdf

<http://www.drugdeliverytech.com/cgi-bin/articles.cgi?idArticle=152>

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

<http://www.expresstextile.com/20031016/edito2.shtml>

<http://www.ingeofibers.com/ingeo/home.asp>

<http://www.mazda.com/publicity/release/2006/200605/060511.html>

<http://www.econews.gr/2012/10/09/puma-viodiaspwmena-papoutsia/>

<http://www.econews.gr/2013/01/29/ecm-biofilms-plastiko-95154/>

<https://naturesse-hellas.com/about/%CF%84%CE%AF-%CF%83%CE%B7%CE%BC%CE%B1%CE%AF%CE%BD%CE%B5%CE%B9-%CE%B2%CE%B9%CE%BF%CE%B4%CE%B9%CE%B1%CF%83%CF%80%CF%8E%CE%BC%CE%B5%CE%BD%CE%BF/>