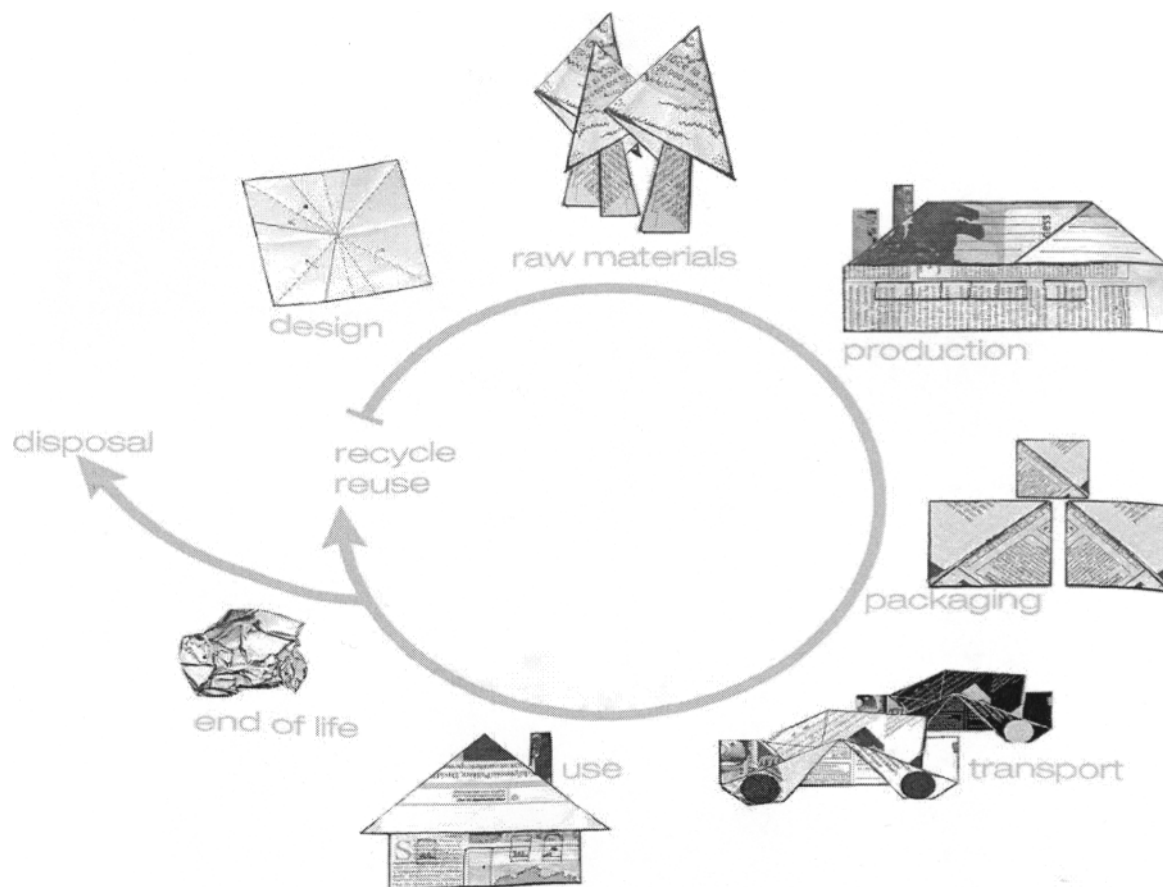




«ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΑΜΥΛΟ»

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

ΖΩΤΟΥ ΑΘΗΝΑ



ΚΑΛΑΜΑΤΑ

2014

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**«ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΑΜΥΛΟ»**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ**

**ΖΩΤΟΥ ΑΘΗΝΑ**

**Εξεταστική Επιτροπή :** ..... **ΙΩΑΝΝΗΣ ΚΑΠΟΛΟΣ**  
..... (μέλος)  
..... (μέλος)

**ΚΑΛΑΜΑΤΑ**

**2014**

# Περιεχόμενα

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	5
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	6
ABSTRACT .....	7
Πρόλογος .....	8
Εισαγωγή .....	10
ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ .....	12
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ .....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 .....	13
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	13
1.1. ΓΕΝΙΚΑ .....	13
1.2 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ .....	15
1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	16
1.4 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	16
1.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ .....	17
1.6 ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	18
1.7 ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΗ .....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 .....	20
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΒΙΟΔΙΑΣΠΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ .....	20
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	20
2.2 Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ .....	22
2.3 Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ .....	24
2.4.ΚΥΚΛΟΣ ΖΩΗΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	25
2.5. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	26
2.6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ .....	26
2.7 ΜΕΙΩΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 .....	30
ΦΥΣΙΚΑ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	30
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	30
3.2. ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΑΜΥΛΟ.....	31
3.2.1. Εισαγωγή .....	31
3.2.2. Θερμοπλαστικό άμυλο.....	31
3.2.3 Βιοδιάσπαση .....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 .....	34
ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΕΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΑΜΥΛΟ.....	34
4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 .....	35
ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΟΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ.....	35
5.1 Οι πλαστικοποιητές γενικότερα.....	35
5.2..Χρήση βιοδιασπώμενων πλαστικοποιητών σε βιοπολυμερή .....	36
5.3. Πλαστικοποιητές και βιοπολυμερή με βάση το άμυλο.....	37
ΜΕΡΟΣ Β΄ .....	38
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ .....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 .....	39
6.1.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	39
6.1.1Υλικά .....	39
6.1.2 Όργανα.....	39
6.2. ΜΕΘΟΔΟΙ.....	40
6.2.1 Βασική μέθοδος.....	40
6.2.2. Παρασκευή δειγμάτων απουσίας γλυκερίνης.....	40
6.2.3. Παρασκευή δειγμάτων με 14γρ. γλυκερίνης .....	40
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	41
7.1. Προϊόντα βασικής μεθόδου .....	41
7.1.1 Βιοπολυμερή από άμυλο πατάτας .....	41
7.1.2. Βιοπολυμερή από άμυλο ρυζιού.....	41
7.1.3. Βιοπολυμερή από άμυλο καλαμποκιού .....	42
7.1.4. Βιοπολυμερή από άμυλο σιταριού.....	42
7.2. Προϊόντα χωρίς προσθήκη γλυκερίνης.....	43
7.2.1. Βιοπολυμερή από άμυλο πατάτας .....	43
7.2.2. Βιοπολυμερή από άμυλο ρυζιού.....	43
7.2.3 Βιοπολυμερή από άμυλο καλαμποκιού .....	44
7.2.4 Βιοπολυμερή από άμυλο σιταριού.....	44
7.3. Προϊόντα με 14gr γλυκερίνης.....	45
7.3.1 Βιοπολυμερή από άμυλο πατάτας .....	45
7.3.2 Βιοπολυμερή από άμυλο ρυζιού.....	45
7.3.3. Βιοπολυμερή από άμυλο καλαμποκιού .....	46
7.3.4 Βιοπολυμερή από άμυλο σιταριού.....	46
<b>Συμπεράσματα- Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη .....</b>	<b>47</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>50</b>

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 Πολυμερισμός προσθήκης.....	15
Εικόνα 1.2 Πολυμερισμός συμπίκνωσης.....	15
Εικόνα 2.1 Σήμα κομποστοποίησης στα προϊόντα.....	24
Εικόνα 2.2 Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.....	25
Εικόνα 2.3 Διακύμανση της παραγωγής βιοπλαστικών στην πάροδο του χρόνου.....	26
Εικόνα 3.1. Μόρια αμυλόζης και αμυλοπικτίνης.....	32
Εικόνα 3.2. Μονομερική μονάδα αμύλου.....	32
Εικόνα 5.1. Δράση πλαστικοποιητών.....	35
Εικόνα 7.1 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση το άμυλο πατάτας.....	41
Εικόνα 7.2 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση το άμυλο ρυζιού.....	41
Εικόνα 7.3 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση το άμυλο καλαμποκιού.....	42
Εικόνα 7.4 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση το άμυλο σιταριού.....	42
Εικόνα 7.5 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο πατάτας χωρίς χρήση γλυκερίνης.....	43
Εικόνα 7.6 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο ρυζιού χωρίς χρήση γλυκερίνης.....	43
Εικόνα 7.7 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο καλαμποκιού χωρίς χρήση γλυκερίνης.....	44
Εικόνα 7.8. Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο σιταριού χωρίς χρήση γλυκερίνης.....	44
Εικόνα 7.9 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο πατάτας με 14gr γλυκερίνη.....	45
Εικόνα 7.10 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο ρυζιού με 14gr γλυκερίνη.....	45
Εικόνα 7.11 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο καλαμποκιού με 14gr γλυκερίνη.....	46
Εικόνα 7.12 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο σιταριού με 14gr γλυκερίνη.....	46

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Πίνακας αποτελεσμάτων των δειγμάτων.....	48
--	----

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Περιβαλλοντικοί και οικονομικοί λόγοι επιτάσσουν τη μεταστροφή από τα ρυπογόνα πλαστικά τα οποία έχουν ως βάση το πετρέλαιο, σε νέα υλικά που θα παράγονται από καθαρά ανανεώσιμες πρώτες ύλες και θα είναι φιλικά τόσο προς το περιβάλλον, όσο και προς την ανθρώπινη ύπαρξη. Καθοριστικός παράγοντας στην πραγματοποίηση αυτής της ιδέας, είναι οι ιδιότητες των υλικών καθώς και η τιμή τους, να είναι ανταγωνιστικές προς τα παραδοσιακά πλαστικά. Στόχος αυτής της εργασίας είναι η πειραματική μελέτη των ιδιοτήτων 4 διαφορετικών τύπων αμύλου αρκετά διαδεδομένου για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Ως εκ τούτου η παρούσα διπλωματική αποτελείται από δύο μέρη. Το πρώτο μέρος αποτελείται από πέντε κεφάλαια. Εδώ γίνεται μία εισαγωγή στη θεωρία των πολυμερών, των βιοδιασπώμενων πολυμερών και καταλήγει στα αμυλούχα βιοδιασπώμενα πολυμερή, όπου περιγράφονται οι ιδιότητές τους, οι εφαρμογές τους και τα οικονομικά στοιχεία τους. Στη συνέχεια, το δεύτερο μέρος της εργασίας, αποτελείται από το πειραματικό κομμάτι, όπου γίνεται και η εφαρμογή της μεθόδου παρασκευής των βιοπλαστικών και εν συνεχεία η μακροσκοπική τους. Στην αρχή του κεφαλαίου περιγράφεται η πειραματική διαδικασία και ύστερα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και στοιχεία από διεθνή βιβλιογραφία. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν σημαντική ενίσχυση των ιδιοτήτων του πολυμερικού υλικού σε σχέση με την πρώτη ύλη του και τις αναλογίες των υπολοίπων συστατικών.

## ABSTRACT

Environmental and economic reasons require the conversion of the polluting plastics which are oil-based, to new materials that will be produced from clean renewable raw materials and are friendly to both the environment and to human existence. Determining factor in the realization of this idea, are the properties of materials and their price, to be competitive to traditional plastics. The aim of this work is the experimental study of 4 different types of starch properties quite widespread for a wide range of applications. Therefore this dissertation consists of two parts. The first part consists of five chapters. Here is an introduction to polymer theory of biodegradable polymers and ends in starchy biodegradable polymers, describing their properties, their applications and their financial data. Then, the second part of the work, consists of the experimental piece, where it becomes and the application of the method of manufacture of bio plastic and subsequently the macroscopic them. At the beginning of the chapter describes the experimental procedure and then presents the experimental results and data from the international literature. The experimental results showed significant strengthening properties of polymer material in relation to the raw material and the proportions of the other ingredients.

## Πρόλογος

Μεγάλο μέρος των αστικών αποβλήτων οφείλεται σε συσκευασίες και κατά κύριο λόγο σε πλαστικά. Τα προϊόντα αυτά κατά την παραγωγή τους αλλά και μετά την απόρριψη τους καταναλώνουν ενέργεια και επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα με την εκπομπή CO<sub>2</sub> καθώς και άλλων βλαβερών ουσιών. Η δραματική αύξηση των απορριμμάτων οδήγησε σε αυξημένη ανάγκη για δημιουργία χωματερών, γεγονός που επιβαρύνει τη ρύπανση του περιβάλλοντος μέσω των συσσωρευμένων απορριμμάτων. Η αποτέφρωση τους, η ανακύκλωση τους, η επανάχρησή ή και η κομποστοποίησή τους είναι πολλές φορές δύσκολες, μπορούν να καταναλώνουν μεγάλα ποσά ενέργειας και ίσως είναι και ακριβές διαδικασίες. Η πρώτη ύλη των πλαστικών είναι κατά κύριο λόγο πετρελαϊκά παράγωγα τα οποία αποτελούν μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Επιπλέον υπάρχει και η αυξανόμενη ανησυχία για την περιβαλλοντική προστασία. Αυτοί και άλλοι παρόμοιοι λόγοι έχουν οδηγήσει επιστήμονες και εταιρίες σε έρευνες για την ανεύρεση νέων προϊόντων.

Μία νέα κατηγορία είναι και τα βιοπλαστικά. Τα βιοπλαστικά είναι βιοαποικοδομήσιμα βιοπολυμερή τα όποια προέρχονται από πρώτες ύλες οι οποίες κρίνονται ανανεώσιμες. Τα πλεονεκτήματα της νέας αυτής τάσης είναι πολλά. Είναι υλικά τα οποία είναι μη τοξικά, κρίνονται κατάλληλα για αποθήκευση τροφίμων και είναι βιοαποικοδομήσιμα. Μέσω της βιοαποικοδόμησης, έχουμε μετατροπή της οργανικής ύλης μέσω διαφόρων αποικοδομητών και στη συνέχεια απορροφώνται ομαλά από το οικοσύστημα και δεν το επιβαρύνουν όπως κάνουν σε κύρια βάση τα πετρελαϊκά παράγωγα.

Οι μακροπρόθεσμες προοπτικές ανάπτυξης των βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι πολλά υποσχόμενες. Συγχρόνως, η παγκόσμια παραγωγή τους αυξάνεται σε μεγάλο ποσοστό ετησίως, με το μεγαλύτερο ποσοστό να κατέχουν τα βιοπλαστικά από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

Το αυξημένο ενδιαφέρον για τη συγκεκριμένη αγορά ενισχύεται και από τις τελευταίες εξελίξεις σε τεχνολογικό και επιστημονικό επίπεδο. Σε κάποιες σημαντικές περιοχές εφαρμογών τα βιοπλαστικά έχουν καταφέρει να φτάσουν τα κοινά πλαστικά σε ποιότητα εφαρμογής. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν εφαρμογές στον τομέα της ιατρικής, της συσκευασίας και της γεωργίας. Η βιομηχανία των βιοπλαστικών βρίσκεται στο ξεκίνημα μιας ανάπτυξης που αναμένεται να εξαπλωθεί στις περιοχές των προϊόντων που προέρχονται από το πετρέλαιο. Οι ανανεώσιμες πρώτες ύλες αποτελούν μια καλή λύση αφού μπορούν να αναπτυχθούν και σε χώρες που δεν διαθέτουν πηγές πετρελαίου, δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον και δεν ενισχύουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου με υψηλές εκπομπές διοξειδίου



του άνθρακα και άλλων βλαβερών, για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, ουσιών<sup>11</sup>. Ωστόσο δεν χρησιμοποιείται απλά και μόνο επειδή είναι βιοδιασπώμενο, πρέπει να μπορεί να είναι ανταγωνιστικό ως υλικό εξαιτίας των ιδιοτήτων του, φυσικών και μηχανικών, σε σχέση πάντα με το κόστος του και έχοντας την ικανότητα βιοδιάσπασης ως επιπλέον πλεονέκτημα.

## Εισαγωγή

Με τον όρο βιοδιασπώμενα υλικά αναφερόμαστε σε υλικά τα οποία κατά την αποσύνθεση τους μετατρέπονται φυσικά σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα ως αποτέλεσμα της έκθεσής τους σε υγρασία, θερμότητα και σε μικροοργανισμούς που προκύπτουν φυσικά.

Τα πρώτα βιοπλαστικά πολυμερή δημιουργήθηκαν στα εργαστήρια τη δεκαετία του 1920, την εποχή όμως εκείνη οι ιδιότητες που παρουσίαζαν, δηλαδή η σταδιακή απώλεια μηχανικών ιδιοτήτων, μοριακού βάρους και μάζας, αποτελούσαν μειονέκτημα. Για τον λόγο αυτό δεν προχώρησε η ανάπτυξη τους εκείνη την εποχή. Το ενδιαφέρον της αγοράς άρχισε να προκαλείται με την κρίση του πετρελαίου το 1973 και τέτοια προϊόντα πρωτοεμφανίστηκαν στην αγορά το 1960. Οι πρώτες εφαρμογές ήταν στην ιατρική<sup>[2]</sup>, αφού η ιδιότητα τους να βιοδιασπώνται από τον οργανισμό δημιούργησε τη δυνατότητα νέων εφαρμογών που πλεονεκτούσαν έναντι των ήδη γνωστών και διαδεδομένων μεθόδων. Οι επόμενες γενεές βιοπλαστικών προκειμένου να βελτιώσουν κάποιες ιδιότητες τους, υπόκεινται σε μετατροπές και επεξεργασίες, σύμφωνες πάντα με τους κανονισμούς καταλληλότητας<sup>[3]</sup>.

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, αποτελούν μια πιθανή λύση στη ρύπανση 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.

Τα υλικά αυτά είναι δυνατό να έχουν ως πρώτη ύλη είτε φυσικά είτε συνθετικά πολυμερή. Στα συνθετικά πολυμερή ανήκουν υλικά που παράγονται από τον άνθρωπο ενώ στα φυσικά κατατάσσονται πολυμερή που παράγονται από τη φύση ή με φυσικές διαδικασίες. Στα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή ανήκουν πολυμερή από πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες, όπως τα πολυμερή με βάση το κολλαγόνο, τη χιτίνη, τα πολυμερή που παράγονται από μικροοργανισμούς μέσω ζυμώσεων (PHAs) καθώς και τα πολυμερή που έχουν ως βάση το άμυλο τα οποία και θα μελετηθούν στην εργασία αυτή.

Ο χρόνος που απαιτείται για να αποσυντεθεί ένα τέτοιο υλικό εξαρτάται από το μέγεθος του, από τη γενετική κατασκευή του και από το επίπεδο στο οποίο εκτίθεται σε υγρασία, θερμότητα και στους μικροοργανισμούς που απαιτούνται .

Η διαρκής ανάπτυξη των βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών, των υλικών εκείνων δηλαδή που προέρχονται συνήθως από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και διασπώνται φυσικά μετά την απόρριψη τους από μικροοργανισμούς του περιβάλλοντος αποτελεί μία εναλλακτική λύση στην αντικατάσταση των κοινών πλαστικών. Και τα δύο υλικά παρουσιάζουν ομοιότητα σε

φυσικές και μηχανικές ιδιότητες με τα βιοδιασπώμενα πολυμερή να πλεονεκτούν στο γεγονός ότι δεν επιφέρουν περιβαλλοντική ρύπανση, μειώνουν τον συνολικό όγκο των απορριμμάτων και δεν εξαρτώνται από μη ανανεώσιμες πηγές όπως το πετρέλαιο. Στόχος λοιπόν της εργασίας αυτής είναι η μελέτη των ιδιοτήτων και των χρήσεων των υλικών αυτών καθώς και ένα πρώτος τρόπος παρασκευής τους.

## ΠΡΩΤΟ ΜΕΡΟΣ

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

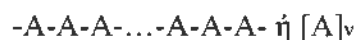
## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

### 1.1.ΓΕΝΙΚΑ

Παρόλο που 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 του αποτελούν επιτεύγματα του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Τα πολυμερικά υλικά διακρίνονται στα φυσικά και τα συνθετικά πολυμερή. Τα φυσικά πολυμερή απαντώνται στη φύση (ξύλο, βαμβάκι) ενώ τα συνθετικά παράγονται από τον άνθρωπο. Ορίζουμε ως πολυμερή φυσικές ή τεχνητές ύλες, αποτελούμενες από μόρια μεγάλων διαστάσεων (μεγάλου μοριακού βάρους), τα μακρομόρια<sup>[4]</sup>. 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 παρουσιάζουν και μειονεκτήματα όπως η ρύπανση του περιβάλλοντος καθώς και η εξάρτηση τους πολλές φορές από την τιμή και την πολιτική του πετρελαίου, μίας μη ανανεώσιμης πρώτης ύλης

### ΔΟΜΗ

Η λέξη πολυμερές είναι σύνθετη και προέρχεται από το πολύ + μέρος. Τα πολυμερή είναι φυσικά ή τεχνητά παρασκευασμένα που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα μόρια μικρότερου μοριακού βάρους. Δομικά συστατικά των μακρομορίων είναι τα μονομερή, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν τη μακρομοριακή αλυσίδα των πολυμερών. 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 και έχει σχέση και με το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Ο βαθμός αυτός επηρεάζει τόσο τις φυσικές όσο και τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών.

Στα πολυμερή συναντάμε τρία είδη χημικών δεσμών : ομοιοπολικούς δεσμούς κατά μήκος της αλυσίδας του μακρομορίου, που είναι και οι πιο ισχυροί, δεσμούς Van der Waals και δεσμούς υδρογόνου μεταξύ απομακρυσμένων τμημάτων της ίδιας αλυσίδας ή μεταξύ διαφορετικών μακρομορίων, οι οποίοι είναι πιο ασθενείς δεσμοί. Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δεσμών άνθρακα στο μόριο του πολυμερούς, η αλυσίδα του πολυμερούς είναι

αδύνατο να ευθυγραμμιστεί, ενώ το μόριο περιστρέφεται και αλλάζει συνεχώς κατευθύνσεις. Τα μόρια των πολυμερών με την ίδια σύσταση μπορούν να έχουν διαφορετική διευθέτηση των ατόμων τους, ένα φαινόμενο που ονομάζεται ισομέρεια<sup>[5]</sup>.

Ως κρυσταλλικό θεωρείται το πολυμερές του οποίου οι μακρομοριακές αλυσίδες βρίσκονται σε διάταξη περιοδικά επαναλαμβανόμενη, ενώ άμορφο θεωρείται το πολυμερές του οποίου η δομή μοιάζει με αυτή της υγρής φάσης και δεν παρουσιάζει κανονικότητα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα των πολυμερών είναι η αρχιτεκτονική των αλυσίδων, δηλαδή αν υπάρχει συμμετρία των αλυσίδων ή αν υπάρχουν πλευρικές ομάδες. Επίσης το βαθμό κρυσταλλικότητας επηρεάζει ο βαθμός πολυμερισμού. Με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού μειώνεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Η αύξηση της θερμοκρασίας μετά τη μορφοποίηση του πολυμερούς ευνοεί την κρυστάλλωση ενώ η άσκηση μηχανικής καταπόνησης, εφελκυσμού για παράδειγμα, προκαλεί την παράλληλη διευθέτηση των αλυσίδων και επομένως διευκολύνει την κρυστάλλωση.

Τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι γενικά πιο άκαμπτα από τα άμορφα ή ημικρυσταλλικά πολυμερή. Η αντοχή των ημικρυσταλλικών πολυμερών αυξάνεται όσο αυξάνει και ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Η διαφάνεια στα πολυμερή έχει άμεση σχέση με την κρυσταλλικότητα. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης, τόσο πιο λίγο φως περνάει από το πολυμερές και επομένως τόσο πιο αδιαφανές είναι το υλικό. Τα άμορφα πολυμερή γενικά παρουσιάζουν διαφάνεια, ιδιότητα σημαντική για πολλές εφαρμογές, όπως σε συσκευασίες τροφίμων και φακούς επαφής.

Τα πολυμερή με μικρά μοριακά βάρη είναι σε υγρή ή αέρια κατάσταση. Τα πολυμερή με 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 εξαρτώνται μόνο από το μοριακό τους βάρος αλλά και από τις δομές των μοριακών αλυσίδων. Οι μοριακές δομές είναι γραμμικές, διακλαδιζόμενες, διασταυρωμένες και δικτυωμένες.

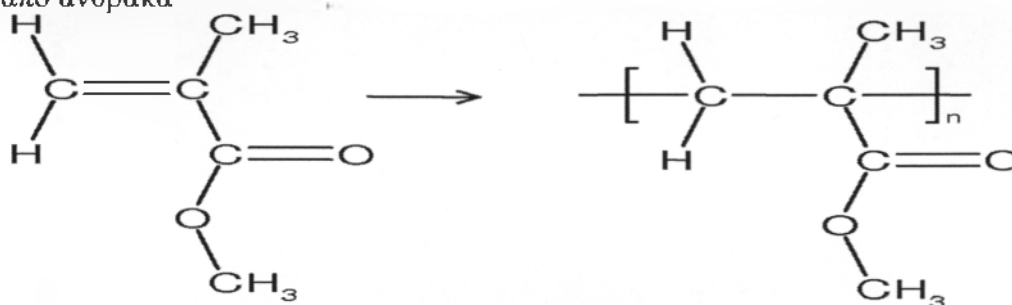
## 1.2 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Κάποια από τα κύρια χαρακτηριστικά των πολυμερών είναι τα ακόλουθα:

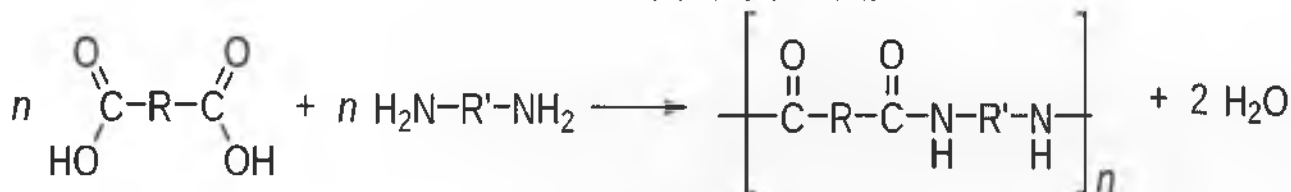
- Αποτελούνται κυρίως από C και H
- Έχουν χαμηλά σημεία τήξης
- Τα πιο πολλά δεν είναι αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.

Τα πολυμερή έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα και γι' αυτό βρίσκουν εφαρμογή ως θερμομονωτικά. Επίσης χρησιμοποιούνται και ως μονωτές του ηλεκτρισμού. Επίσης γενικά παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε χημική προσβολή. Τα πολυμερικά υλικά είναι ελαφριά δηλαδή έχουν χαμηλή πυκνότητα και αυτό γιατί τα στοιχεία H και C έχουν μικρά ατομικά βάρη ενώ η δομή των πολυμερών είναι ανοιχτή. Τα κρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα άμορφα, εξαιτίας της πυκνής κανονικής διάταξης. Τα πιο ελαφριά πολυμερή είναι τα θερμοπλαστικά.

Τα συνθετικά πολυμερή χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τα πολυμερή προσθήκης και τα πολυμερή συμπύκνωσης<sup>[6]</sup>. Τα πολυμερή προσθήκης προκύπτουν με διαδοχικές αντιδράσεις προσθήκης μονομερών μέχρι να προκύψει το τελικό πολυμερές (Εικ. 1.1). Τα πολυμερή προσθήκης στην κύρια αλυσίδα έχουν μόνο άτομα άνθρακα. Τα πολυμερή συμπύκνωσης προκύπτουν με την αντίδραση δύο μορίων πολυμερών διαφορετικών ομάδων (Εικ.1.2). Το πολυμερές που προκύπτει συνήθως περιλαμβάνει στην κύρια αλυσίδα και άλλα άτομα εκτός από άνθρακα



Εικόνα 1.1 Πολυμερισμός προσθήκης



Εικόνα 1.2 Πολυμερισμός συμπύκνωσης

### 1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Η μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών στηρίζεται κυρίως σε δύο χαρακτηριστικά, την ακαμψία τους, δηλαδή την αντίσταση τους στην ελαστική παραμόρφωση και στην αντοχή τους, δηλαδή την αντίσταση τους στη θραύση. Κάποιες από τις πιο σημαντικές μηχανικές ιδιότητες που απαιτούνται για τη μελέτη των πολυμερών είναι:

- Το μέτρο ελαστικότητας  $E$  (Young' s modulus)
- Το όριο διαρροής  $\sigma_y$  (yield strength)
- Η αντοχή στον εφελκυσμό (tensile strength)
- Η επιμήκυνση κατά τη θραύση (elongation at break)

Η συμπεριφορά των πολυμερών στις θερμοκρασιακές αλλαγές περιγράφεται γενικά από δύο τιμές. Τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature  $T_g$ ) και τη θερμοκρασία τήξης (melting temperature  $T_m$ ).

### 1.4 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η διαδικασία παραγωγής πλαστικών προϊόντων περιλαμβάνει τρεις φάσεις. Αρχικά έχουμε την παραγωγή του πολυμερούς από μονομερή, ακολουθεί η ανάμιξη του με πρόσθετα για την βελτίωση των ιδιοτήτων του και τέλος η τελική μορφοποίηση του προϊόντος στο επιθυμητό σχήμα<sup>[6]</sup>. Η κατεργασία των πλαστικών συνήθως γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και συνήθως με την εφαρμογή πίεσης. Αυτές είναι κάποιες από τις διάφορες τεχνικές μορφοποίησης που χρησιμοποιούνται<sup>[5]</sup>:

- 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 διακρίνουμε δύο τμήματα καλουπιού τα οποία θερμαίνονται, το ένα όμως μετακινείται. Όταν κλείσει το καλούπι εφαρμόζεται θερμότητα και πίεση έτσι ώστε το πλαστικό να πάρει το σχήμα του καλουπιού. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται στα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Στη χύτευση με μεταφορά το υλικό



τήκεται, στη συνέχεια μεταφέρεται στο θάλαμο του καλουπιού και η πίεση μεταδίδεται στο υλικό μέχρι να πάρει την επιθυμητή μορφή. Στη χύτευση με έγχυση, που είναι και η πιο διαδεδομένη μέθοδος μορφοποίησης για θερμοπλαστικά πολυμερή, η ποσότητα του υλικού το οποίο είναι σε μορφή κόκκων συνήθως εισάγεται σε ένα χωνί και από εκεί σε ένα κύλινδρο. Στη συνέχεια σε ένα θάλαμο θέρμανσης, το υλικό τήκεται και σχηματίζει ένα παχύρευστο υγρό κι μέσω ενός εμβόλου ωθείται στην περιοχή του καλουπιού και δέχεται πίεση μέχρι να σταθεροποιηθεί. Η ταχύτητα με την οποία παράγονται τα τεμάχια με τη μέθοδο αυτή είναι αρκετά μεγάλη. Η εκβολή είναι παρόμοια με τη χύτευση έγχυσης ενός παχύρευστου θερμοπλαστικού. Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη για τεμάχια με σταθερή γεωμετρία όπως σωλήνες, ράβδους, μεμβράνες και νήματα. Η χύτευση με εμφύσηση είναι κατάλληλη μέθοδος κατασκευής πλαστικών φιαλών και προϊόντων με κοιλότητες<sup>[4]</sup>. Κατά τη χύτευση με εμφύσηση το πολυμερές τοποθετείται σε ένα καλούπι δύο κομματιών το οποίο έχει το επιθυμητό σχήμα. Το κοίλο μέρος δημιουργείται με την εμφύσηση αέρα υπό πίεση ο οποίος υποχρεώνει τα τοιχώματα του σωλήνα να ακολουθήσουν το περίγραμμα του καλουπιού.

## 1.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Τα πλαστικά υλικά χρησιμοποιούνται σε κάθε τομέα της καθημερινότητας του ανθρώπου, σε πλήθος εφαρμογών που ποικίλουν από φθηνές εφαρμογές μιας χρήσης μέχρι εφαρμογές προηγμένων πολυμερικών υλικών, όπως η αεροναυπηγική και η αυτοκινητοβιομηχανία. Ενδεικτικά κάποιες εφαρμογές αναφέρονται παρακάτω:

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

## 1.6 ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα πολυμερικά προϊόντα συσχετίζονται με το περιβάλλον με την έννοια της επιβαρύνσεως του περιβάλλοντος, τόσο από τη διαδικασία παραγωγής τους όσο και από τα απορρίμματα μετά τη χρήση του πλαστικού προϊόντος. Η απαλλαγή του περιβάλλοντος από τα πολυμερή συχνά βασίζεται σε αντιδράσεις που πρέπει να γίνουν επί του πολυμερούς.

Ως διάσπαση ορίζεται μία μη αντιστρέψιμη διαδικασία που οδηγεί σε αλλαγή της δομής ενός υλικού, που συνοδεύεται από απώλεια των ιδιοτήτων του, όπως π.χ. το μοριακό του βάρος. Η διάσπαση επηρεάζεται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Αντιδράσεις με τις οποίες ελαττώνεται ο βαθμός πολυμερισμού του πολυμερούς ονομάζονται αποικοδομήσεις. Η αποσύνθεση ή διάσπαση των πολυμερών οδηγεί στην καταστροφή της χημικής δομής τους και στην απώλεια των ιδιοτήτων τους. Αυτό συμβαίνει κυρίως σε περιπτώσεις που το πολυμερές εκτίθεται για μεγάλο χρονικό διάστημα στην επίδραση του περιβάλλοντος, ιδιαίτερα του φωτός και του αέρα. Η αποσύνθεση μπορεί να οφείλεται σε φυσικούς, χημικούς, θερμικούς και μικροβιακούς παράγοντες και πιο συγκεκριμένα σε παράγοντες όπως η έκθεση στο φως και ιδιαίτερα στην υπεριώδη ακτινοβολία UV, η υγρασία, η ζέση, το οξυγόνο και άλλοι.

Η χημική αποσύνθεση των πολυμερών επέρχεται είτε με την απευθείας αντίδραση του με το οξυγόνο και το όζον (ατμοσφαιρική οξείδωση), είτε με την καταλυτική δράση της ακτινοβολίας στην αντίδραση αποσύνθεσης της πολυμερικής αλυσίδας (φωτοαποσύνθεση). Στην περίπτωση ατμοσφαιρικής οξείδωσης, η καταστροφή του υλικού είναι ταχύτερη όταν υπάρχουν ακόρεστοι δεσμοί στη μοριακή αλυσίδα. Για την προστασία των πολυμερών από την ηλιακή ακτινοβολία προστίθενται σταθεροποιητές<sup>[4]</sup>.

Η θερμική αποσύνθεση είναι το φαινόμενο της καταστροφής της δομής του πολυμερούς κατά τη μορφοποίηση ή τη λειτουργία του σε υψηλές θερμοκρασίες. Ένας από τους περιοριστικούς παράγοντες για τη χρήση των πλαστικών είναι ότι σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν την τάση να μαλακώνουν και να διασπώνται θερμικά. Κατά τη θερμική διάσπαση τα συστατικά της μακρομοριακής αλυσίδας αρχίζουν να διαχωρίζονται και στη συνέχεια αντιδρούν μεταξύ τους, αλλάζοντας τις ιδιότητες του υλικού. Τα αποτελέσματα της θερμικής διάσπασης είναι οι αλλαγές στο μοριακό βάρος και κάποιες αλλαγές που γίνονται οπτικά αντιληπτές όπως ψαθυρότητα, αλλαγές στο χρώμα.

## 1.7 ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΗ

Η μικροβιακή διάσπαση ή βιοδιάσπαση, η οποία απασχολεί κυρίως την παρούσα εργασία, πραγματοποιείται από μικροβιακή ή ενζυματική δράση, επιλεκτικά σε φυσικά κυρίως πολυμερή όπως η κυτταρίνη και το άμυλο για παράδειγμα και προκαλεί σταδιακή μείωση του μεγέθους του μορίου του πολυμερούς έως την πλήρη μετατροπή του σε συστατικά όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Μια κοινή βιοδιάσπαση πολυμερών είναι αυτή των πρωτεϊνών και των λιπιδίων κατά την πέψη για θρεπτικούς σκοπούς. Η μικροβιακή διάσπαση έχει εφαρμογές κυρίως σε πολυμερή με χαμηλό μοριακό βάρος. Τα ένζυμα προκαλούν διάσπαση των πολυμερών που αποτελούν μέρος ζωντανών οργανισμών, όπως είναι οι πρωτεΐνες. Οι μικροοργανισμοί, όπως τα βακτήρια και οι μύκητες, διασπούν τα πολυμερή επιδρώντας στα μόρια άνθρακα που αποτελούν τη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς. Η μικροβιακή αποικοδόμηση συνεπάγεται οπτικές και μακροσκοπικές μεταβολές (όπως αδιαφάνεια, στίγματα και επιφανειακή διάβρωση) αλλά και χειροτέρευση διαφόρων ιδιοτήτων, όπως η ηλεκτρική μονωτική ικανότητα του πολυμερούς<sup>[4]</sup>.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΒΙΟΔΙΑΣΠΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

#### 2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα συνθετικά πολυμερή χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό τόσο εξαιτίας των ιδιοτήτων του, μηχανικών και θερμικών – αλλά και της ανθεκτικότητάς και της αντίστασής τους στα διάφορα είδη διάβρωσης αλλά και της χαμηλής τους τιμής. Η χρήση τους σε προϊόντα με σύντομη διάρκεια ζωής, 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. Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν έγινε γνωστό ότι στο τέλος του 20<sup>ου</sup> αιώνα η παραγωγή πλαστικών είχε φτάσει τους 130 εκατομμύρια τόνους το χρόνο. Αναλογικά, κάθε άτομο χρησιμοποιεί περίπου 100 κιλά πλαστικού το χρόνο<sup>[3]</sup>. Τα κοινά πλαστικά παραμένουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια εξαιτίας του γεγονότος 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 στη φύση. Για το λόγο αυτό ερευνώνται τρόποι αντικατάστασης των πλαστικών με νέα, καινοτόμα υλικά που έχουν την ίδια λειτουργικότητα, τα οποία θα είναι περισσότερο αποδεκτά από το περιβάλλον, όπως επιτάσσει η φιλοσοφία της αειφόρου ανάπτυξης.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν κάνει την εμφάνισή τους νέα πολυμερικά υλικά τα οποία διαθέτουν την ιδιότητα της διάσπασης στο περιβάλλον σε σύντομο χρονικό διάστημα. Τα λεγόμενα βιοδιασπώμενα ή βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά (biodegradable polymers) έκαναν την εμφάνισή τους στην αγορά πριν περίπου 40 χρόνια. Υπάρχει η πεποίθηση ότι τα βιοδιασπώμενα πολυμερικά υλικά θα μειώσουν την ανάγκη για παραγωγή συνθετικών πλαστικών με χαμηλό κόστος, δημιουργώντας θετικά αποτελέσματα τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά<sup>[3]</sup>. Η βιοδιάσπαση των πλαστικών δεν εξαρτάται μόνο από την πρώτη ύλη παραγωγής τους, αλλά και από τη χημική δομή τους. Για το λόγο αυτό τα βιοδιασπώμενα πλαστικά μπορεί να προέρχονται από φυσικά ή από συνθετικά πολυμερή<sup>[7]</sup>. Τα «περιβαλλοντικά διασπώμενα πολυμερή» χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με το μηχανισμό διάσπασης τους.

Οι κατηγορίες είναι οι εξής:

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

Η ανάπτυξη των βιοδιασπώμενων πολυμερών, δηλαδή των πολυμερών που προέρχονται συνήθως από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και διασπώνται μετά την απόρριψη τους από μικροοργανισμούς που βρίσκονται στο περιβάλλον, αποτελεί μία εναλλακτική λύση στις εφαρμογές των κοινών πλαστικών, αφού έχουν παρόμοιες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες με τα συμβατικά πλαστικά και επιπλέον δίνουν λύση στο πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος, της εξοικονόμησης χώρου απόθεσης απορριμμάτων και της απεξάρτησης από το πετρέλαιο. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, σε αντίθεση με τα κοινά πλαστικά, διασπώνται σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα<sup>[7]</sup>. Η ανάπτυξη των καινοτόμων αυτών υλικών είναι σε εξέλιξη εδώ και αρκετά χρόνια, συνεχίζοντας να αποτελεί πηγή ενδιαφέροντος για επιστήμονες και ερευνητές. Το 2002 βρέθηκε ότι η ζήτηση των βιοδιασπώμενων υλικών αυξάνεται σε ποσοστό 30% κάθε χρόνο<sup>[8]</sup>. Προκειμένου να αποκτήσουν ευρεία αποδοχή από την αγορά, θα πρέπει να ικανοποιούν κάποιες προϋποθέσεις, όπως να συμφωνούν με τους διεθνείς κανόνες διασφάλισης ποιότητας, να διαθέτουν επιθυμητές ιδιότητες, να μορφοποιούνται με συμβατικές μεθόδους μορφοποίησης και να διατίθενται σε ανταγωνιστική τιμή.

Πρακτικά, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή δεν πρόκειται να αντικαταστήσουν τα συνθετικά πλαστικά, παρά μόνο σε συγκεκριμένες εφαρμογές κυρίως μιας χρήσεως ή σύντομης διάρκειας. Άλλωστε, τα κοινά πλαστικά αναμένεται να παραμείνουν σε χρήση για αρκετά χρόνια ακόμη. Τη στιγμή όμως που έγινε γνωστό ότι η υποβάθμιση του περιβάλλοντος εντείνεται με αυξανόμενο ρυθμό και πολλοί οργανισμοί κα κράτη λαμβάνουν μέτρα (συνήθως ανεπαρκή) για τον περιορισμό της, είναι χρήσιμο και θεμιτό για τις κοινότητες να υιοθετήσουν μία στάση ζωής που θα αποσκοπεί στην «περιβαλλοντική αειφορία» χωρίς να χρειάζεται να κάνουν ριζικές περικοπές στις ευκολίες που ήδη παρέχονται από τα υπάρχοντα προϊόντα.

## 2.2 Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

Η φύση έχει την ικανότητα να βιοδιασπά όλα όσα παράγει σε στοιχειώδεις μονάδες, έτσι ώστε οι νέοι οργανισμοί να μπορούν να σχηματιστούν από παλιούς. Όλες οι φυσικές πρώτες ύλες επιστρέφουν στη φύση, όλα τα φυτά και τα ζώα βιοδιασπώνται ακόμα και το καθαρό πετρέλαιο διασπάται όταν βρεθεί σε κατάλληλο περιβάλλον, νερού αέρα και άλλων συστατικών. Από τη στιγμή όμως που οι πρώτες ύλες μετατράπηκαν σε προϊόντα, μετασηματίστηκαν 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.

Έτσι, για παράδειγμα το πετρέλαιο στην καθαρή του μορφή είναι σε θέση να διασπαστεί από τη φύση, όταν μετατρέπεται όμως σε πλαστικά προϊόντα είναι αδύνατο να διασπαστεί και γίνεται 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 της ζωής των φυσικών προϊόντων που ξεκινούν από μία συγκεκριμένη μορφή και καταλήγουν στην ίδια. Τα συνθετικά πλαστικά προϊόντα ανήκουν στην κατηγορία των προϊόντων που η φύση δεν μπορεί να βιοδιασπάσει.

Η αρχική χρήση της έννοιας βιοδιάσπασης για τα προϊόντα ήταν λανθασμένη. Ένας λόγος γι' αυτό ήταν το ότι δεν υπήρχαν κανονισμοί και κατευθυντήριες γραμμές που να προσδιορίζουν με σαφήνεια τον ορισμό των βιοδιασπώμενων προϊόντων. Η σύγχυση γύρω από την έννοια είχε σαν αποτέλεσμα πολλά προϊόντα στο παρελθόν να χαρακτηριστούν ως βιοδιασπώμενα ενώ στην πραγματικότητα δεν ήταν. Το φύλλο των δέντρων είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα βιοδιασπώμενου προϊόντος. Δημιουργείται την άνοιξη, 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 πρόκειται όμως για ένα προϊόν που κατασκευάζεται από τον άνθρωπο, τα πράγματα περιπλέκονται και κάποια θέματα χρειάζονται περαιτέρω επεξήγηση.

---

<sup>1</sup> Στη συγκεκριμένη περίπτωση ως βιομάζα εννοείται η οργανική μάζα που προκύπτει μετά τη βιοδιάσπαση.

<sup>2</sup> Τα ένζυμα είναι πρωτεΐνες που επιταχύνουν χημικές αντιδράσεις. Στις ενζυματικές αντιδράσεις τα αρχικά μόρια μετατρέπονται σε μόρια διαφορετικού τύπου και αποτελούν τα προϊόντα της ενζυματικής αντίδρασης. Τα ένζυμα είναι επιλεκτικά στις αντιδράσεις τις οποίες επιταχύνουν. Οι ενζυματικές αντιδράσεις είναι εκατομμύρια φορές πιο γρήγορες από τις μη ενζυματικές αντιδράσεις. Μια σημαντική λειτουργία των ενζύμων στη βιολογία είναι το πεπτικό σύστημα των . τα ένζυμα συνήθως αναγνωρίζουν ένα υπόστρωμα, με το οποίο αντιδρούν και προκύπτουν τα προϊόντα.

Το πρώτο θέμα που χρειάζεται επεξήγηση είναι το αν το υλικό είναι βιοδιασπώμενο ή όχι. Ένα άλλο θέμα που χρειάζεται εξήγηση είναι ο χρόνος που χρειάζεται ένα προϊόν για να ολοκληρώσει τη βιοδιάσπαση. Επιπλέον χρειάζεται να καθοριστούν τα προϊόντα τα οποία προκύπτουν ως αποτέλεσμα της βιοδιάσπασης των υλικών, για το αν δηλαδή προκύπτουν τοξικά συστατικά<sup>[2]</sup>. Επίσης, τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται ένα προϊόν επηρεάζουν την ικανότητα βιοδιάσπασης. Με τον όρο αυτό εννοούμε τη διάσπαση που πραγματοποιείται μέσω βιολογικών διεργασιών, κυρίως μέσω ζυμώσεων από μικροοργανισμούς όπως τα βακτήρια και οι μύκητες, και που έχει ως αποτέλεσμα συγκεκριμένες αλλαγές στη χημική δομή του υλικού καθώς και στις μηχανικές του ιδιότητες<sup>[7]</sup>. Βιοδιασπώμενα πλαστικά ορίζονται ως τα πλαστικά των οποίων η διάσπαση προκύπτει φυσικά στη βίωση από την ενζυματική επίδραση ζωντανών οργανισμών, δηλαδή μικροοργανισμών, μυκήτων και αλγών. Τελικά προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι το διοξείδιο του άνθρακα, νερό ανόργανα συστατικά και βιομάζα κάτω από αερόβιες 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 τη ποσότητα του άνθρακα που προκύπτει από τη βιοδιάσπαση, ενώ η τοξικότητα των προϊόντων της βιοδιάσπασης υπολογίζεται από δοκιμές τοξικότητας στις οποίες χρησιμοποιούν φυτά και ζώα ευαίσθητα σε τοξικές ουσίες<sup>[7]</sup>. Ο ρυθμός βιοδιάσπασης εξαρτάται άμεσα από τη γεωμετρία του προϊόντος, από την επιφάνεια του ανά όγκο και από το πορώδες του. Για παράδειγμα, οι μεμβράνες διασπώνται γρηγορότερα από ότι τα πιάτα και οι συσκευασίες φαγητού. Όταν τα συνθετικά πολυμερή έχουν στην κύρια αλυσίδα τους μόνο άτομα άνθρακα (πολυμερή προσθήκης), δεν βιοδιασπώνται. Τα μόνα συνθετικά πολυμερή που μπορεί να βιοδιασπώνται με ρυθμό που εξαρτάται από την ομάδα που περιλαμβάνουν στην αλυσίδα τους (εστέρες > αιθέρες > αμίδια), τη μορφολογία (άμορφα > κρυσταλλικά), το μοριακό βάρος (χαμηλότερο > ψηλότερο) ενώ τα υδρόφιλα βιοδιασπώνται πιο γρήγορα από τα υδρόφοβα [9].

## 2.3 Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η κομποστοποίηση είναι ένας πολύ άμεσος και σημαντικός τρόπος ανακύκλωσης. Με τον 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<sup>[7]</sup>. Η κομποστοποίηση πραγματοποιείται σε ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος, συγκεκριμένα σε θερμοκρασία περίπου 50-60 °C σε χρονικό διάστημα περίπου 12 εβδομάδων και εξαρτάται από το μέγεθος, το σχήμα και το πάχος του υλικού<sup>[7]</sup>. Δεν λαμβάνει χώρα σε συνθήκες υγειονομικής ταφής αλλά μόνο σε ελεγχόμενες συνθήκες, όπως στον κήπο του σπατιού 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. Αυτόματα περιορίζεται η ατμοσφαιρική ρύπανση. Επιπλέον κάθε νοικοκυριό διαχειρίζεται τα απορρίμματά του και συγχρόνως παράγει εξαιρετικής ποιότητας τροφή για τον κήπο και τις καλλιέργειές του. Το σύστημα διαχείρισης των οργανικών αποβλήτων αλλά και των υλικών που έχουν την ιδιότητα αυτή, 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 που δόθηκε από τους Διεθνείς Οργανισμούς Πιστοποίησης Ποιότητας ASTM και CEN (Εικ.2.1 )

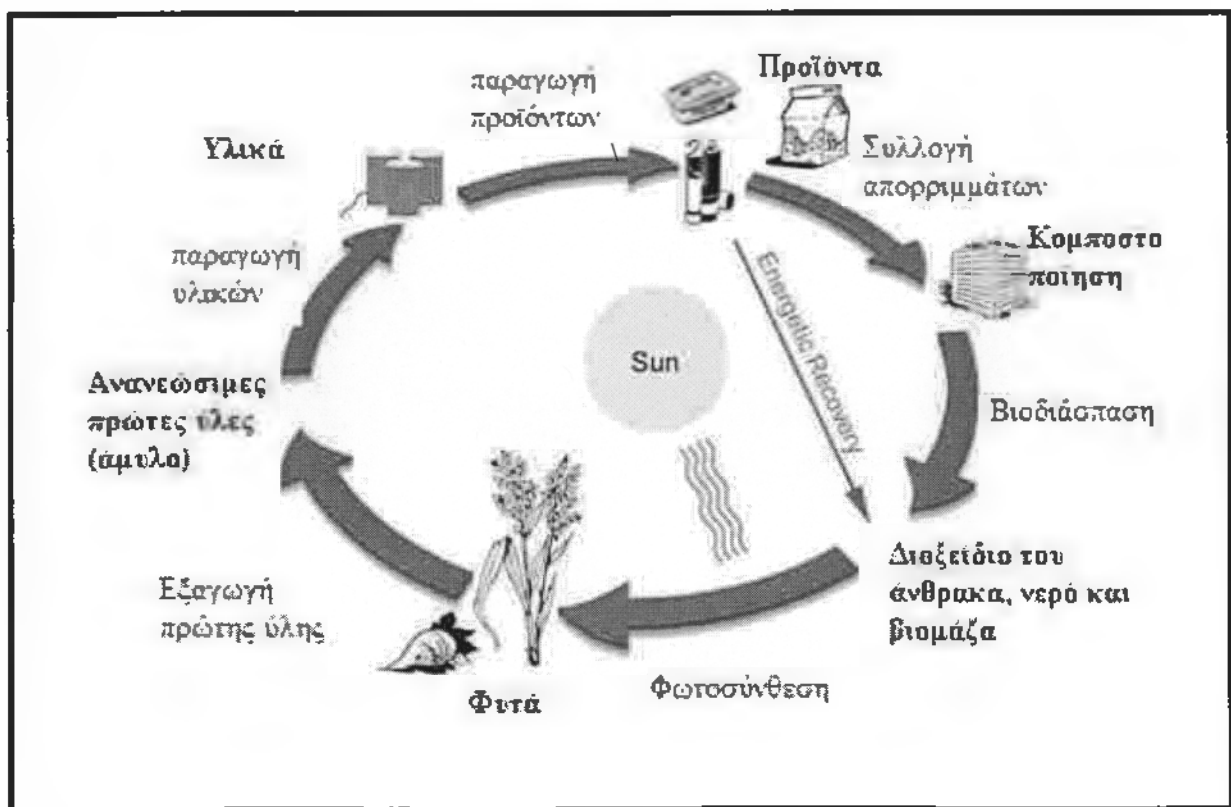


Εικόνα 2.1 Σήμα κομποστοποίησης στα προϊόντα



## 2.4.ΚΥΚΛΟΣ ΖΩΗΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

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 (Εικ.2.2 )



Εικόνα 2.2 Κύκλος ζωής βιοδιασπώμενων πολυμερών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες

## 2.5. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

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

- Φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή (τα οποία ενδιαφέρουν την εργασία αυτή)
- Συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή

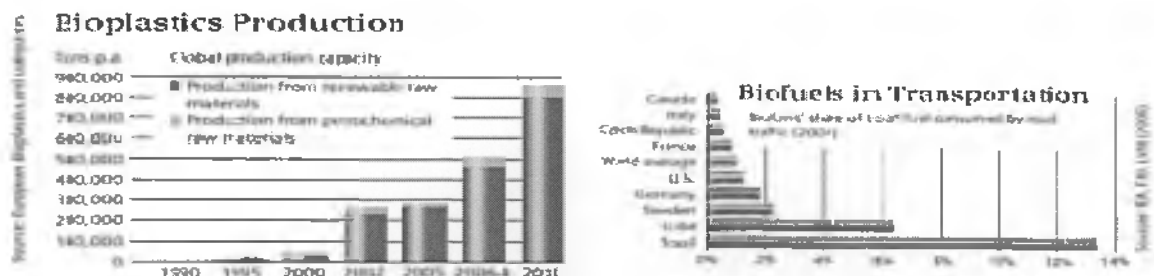
Τα συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή χωρίζονται στα πολυμερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και στα πολυμερή που προέρχονται από πετροχημικές πρώτες ύλες.

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 ζυμώνσεων (PHAs).

Ένας άλλος τρόπος κατάταξης των βιοδιασπώμενων πολυμερών είναι σε πέντε κατηγορίες ανάλογα την προέλευση 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) [10].

## 2.6. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Αρχικά οι εφαρμογές των βιοδιασπώμενων πολυμερών παρέμεναν περιορισμένες εξαιτίας της υψηλής τιμής τους. Σήμερα, η τιμή τους είναι ανταγωνιστική με αυτή των κοινών πλαστικών, για το λόγο αυτό οι εφαρμογές τους έχουν επεκταθεί σε αρκετούς τομείς, και μάλιστα ευρείας κατανάλωσης(Εικ.2.3)



Εικόνα 2.3 Διακύμανση της παραγωγής βιοπλαστικών στην πάροδο του χρόνου

Ενδεικτικά, η τιμή μίγματος αμύλου και συνθετικού βιοδιασπώμενου πολυμερούς (mater-bi) το 2006 έφτανε τα 1.25- 4 ευρώ/ κιλό όταν η τιμή του PET ήταν 0.5-1.25 ευρώ/ κιλό. Γενικά τα βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι κατάλληλα για εφαρμογές των οποίων καλύπτουν τις απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας και γενικά μειώνουν τις επιπτώσεις σε περιβαλλοντικό και κοινωνικό επίπεδο, σε σχέση με άλλα πλαστικά υλικά<sup>[7]</sup>.

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:

- Ιατρικά/ οδοντιατρικά εμφυτεύματα
- Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό
- Αποκατάσταση ιστών
- Αγροτικά προϊόντα, μεμβράνες
- Προϊόντα φαγητού μιας χρήσεως, πλαστικά ποτήρια/πιάτα, σακούλες
- Συσκευασίες τροφίμων
- Προστατευτικά αφρώδη υλικά για συσκευασίες
- Σακούλες σκουπιδιών/νοσοκομείου
- Προϊόντα προσωπικής υγιεινής μιας χρήσεως
- Υφάσματα, ρουχισμό
- Αυτοκινητοβιομηχανία

Με την ανάπτυξη διαφόρων ειδών υλικών με διαφορετικές δομές, ιδιότητες και μηχανισμούς βιοδιάσπασης, αναπτύσσεται ένα μεγάλο εύρος πιθανών εφαρμογών. Ανάμεσα σε αυτές περιλαμβάνονται και εφαρμογές των οποίων η ανακύκλωση δεν είναι εφικτή, επομένως η βιοδιάσπαση είναι συμφέρουσα, όπως για παράδειγμα κάποιες συσκευασίες τροφίμων<sup>[7]</sup>.

## 2.7 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά μπορεί να είναι μία νέα πρόταση για τον τρόπο διαχείρισης των απορριμμάτων και της επίλυσης του προβλήματος της μόλυνσης του περιβάλλοντος, η χρήση τους όμως μπορεί να εμπεριέχει σημαντικούς κινδύνους. Ένα από τα μειονεκτήματα που είναι πιθανό να δημιουργηθούν είναι το γεγονός ότι τα συστήματα διαχείρισης, κομποστοποίησιμων απορριμμάτων είναι ανεπαρκή. Τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά, κατά τη διάσπασή τους στους χώρους υγειονομικής ταφής παράγουν μεθάνιο και με τον τρόπο αυτό συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Για το διαχωρισμό των βιοδιασπώμενων πολυμερών από τα συνθετικά πλαστικά χρησιμοποιούνται τεχνολογίες όπως η υπέρυθη ακτινοβολία.

Επιπλέον, τα βιοδιασπώμενα πολυμερή από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες συμβάλουν στην επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου διότι μετατρέπουν τον άνθρακα των πετροχημικών πρώτων υλών σε διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα κατά τη βιοδιάσπασή τους. Ακόμη τα παραπροϊόντα από τη διάσπαση των πλαστικών, όπως χρώματα, καταλύτες, πλαστικοποιητές, εφόσον δεν είναι βιοδιασπώμενα, είναι πιθανό να μεταφερθούν στο περιβάλλον και να ρυπαίνουν τους οργανισμούς οι οποίοι είναι εκτεθειμένοι σε αυτά<sup>171</sup>. Το φαινόμενο των ρύπων στο περιβάλλον είναι δύσκολο να εξαλειφθεί εξαιτίας του γεγονότος ότι και τα βιοδιασπώμενα πλαστικά χρειάζονται χρόνο για να απορροφηθούν από το περιβάλλον. Υπάρχει μάλιστα το ενδεχόμενο το φαινόμενο να ενταθεί από την πεποίθηση ότι τα βιοδιασπώμενα υλικά «εξαφανίζονται» αμέσως.

Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα που μπορεί να δημιουργηθεί αφορά στα θαλάσσια ύδατα. Η μόλυνση των υδάτων με πλαστικά, βιοδιασπώμενα και μη, είναι πιθανό να οδηγήσει στο θάνατο των θαλάσσιων ειδών, τα όποια καταναλώνουν πλαστικά κομμάτια θεωρώντας ότι πρόκειται για τροφή. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να περιοριστεί από τη χρήση βιοδιασπώμενων πλαστικών τα οποία όταν βρεθούν σε θαλάσσιο περιβάλλον μεταφέρονται στον πυθμένα εξαιτίας του βάρους τους. Παράλληλα, τα βιοδιασπώμενα πλαστικά από νάυλο συντελούν στον ευτροφισμό εξαιτίας της χρήσης λιπασμάτων.

Η τιμή ορισμένων βιοδιασπώμενων πλαστικών είναι ακόμα αρκετά υψηλότερη από την τιμή των συμβατικών, εξαιτίας της δαπανηρής ερευνάς και ανάπτυξης που απαιτείται αλλά και εξαιτίας της μικρής κλίμακας παραγωγής τους. Μία άλλη ένσταση που πιθανόν να προκύψει είναι το γεγονός ότι συγκεκριμένα είδη βιοπλαστικών παράγονται μέσω γενετικά τροποποιημένων βακτηρίων και φυτών. Επίσης, υπάρχει έλλειψη πρωτοκόλλων και πιστοποιήσεων παγκόσμιας αποδοχής, που επιβραδύνει την αναγνώρισή και χρήση τους από

το κοινό ενώ δεν έχουν δοθεί ακόμα τα κατάλληλα κίνητρα για την προώθηση των «φιλικών» προς το περιβάλλον πλαστικών.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΦΥΣΙΚΑ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

#### 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όλα τα φυσικά παράγωγα μπορούν να διασπαστούν από την ίδια την φύση. Τα πολυμερή που προέρχονται από ζωντανούς οργανισμούς, χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο εδώ και χιλιάδες χρόνια, αν και μέχρι τον προηγούμενο αιώνα δεν ήταν γνωστή η σύστασή τους. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, αυτά που παράγονται απευθείας από τη φύση και εκείνα που προκύπτουν με χημική επεξεργασία και προέρχονται είτε από ανανεώσιμες είτε από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Μπορεί να είναι φυτική προέλευσης όπως το ξύλο, το βαμβάκι, το μετάξι, το άμυλο, ζωικής προέλευσης όπως η χιτίνη και το κολλαγόνο και μικροβιακής προέλευσης, όπως τα PHAs. Στα φυσικά πολυμερή ανήκουν όλα τα πολυμερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και απαντώνται στη φύση. Παρόλα αυτά, δεν είναι τα πολυμερή που παράγονται από τη φύση βιοδιασπώμενα.

Για την παραγωγή των πολυμερών από τα φυτά έχουν ερευνηθεί δύο μέθοδοι. Η πρώτη βασίζεται σε ζυμώσεις όπου μέσα από τη χρήση μικροοργανισμών επέρχεται διάσπαση των οργανικών συστατικών απουσία οξυγόνου. Η διαδικασία αυτή σήμερα μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω γενετικά τροποποιημένων μικροοργανισμών. Από την άλλη η δεύτερη μέθοδος χρησιμοποιεί τα ίδια τα φυτά ως «εργοστάσιο» παραγωγής του βιοπλαστικού. Τα πιο κοινά φυσικά πολυμερή είναι οι πολυσακχαρίτες (χιτίνη/χιτοσίνη, κυτταρίνη, άμυλο) και οι πρωτεΐνες (κολλαγόνο). Η βιοδιάσπαση των φυσικών πολυμερών εξαρτάται από την πολυπλοκότητα της δομής και τις συνθήκες που επικρατούν στο συγκεκριμένο περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται. Τα φυσικά βιοδιασπώμενα πολυμερή που μελετιούνται στην εργασία αυτή και θα αναλυθούν εκτενέστερα είναι τα πολυμερή με βάση το άμυλο.

## 3.2. ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΑΜΥΛΟ

### 3.2.1. Εισαγωγή

Ένα φυσικό πολυμερές που έχει χρησιμοποιηθεί από τη βιομηχανία των πλαστικών τα τελευταία χρόνια και έχει καλές προοπτικές στο χώρο των βιοδιασπώμενων πλαστικών είναι το άμυλο<sup>[11]</sup>. Εξαιτίας της αφθονίας του αμύλου στη φύση και του γεγονότος ότι αποτελεί μία ανανεώσιμη πρώτη ύλη, τα πλαστικά που έχουν ως πρώτη ύλη το άμυλο είναι από τα πιο διαδεδομένα στο χώρο των βιοδιασπώμενων πλαστικών, ενώ συγχρόνως αποτελούν μια οικονομική εναλλακτική λύση έναντι των κοινών πλαστικών, ενισχύοντας τη φιλοσοφία της αειφόρου σχεδίασης και ανάπτυξης. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή με βάση το άμυλο διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες<sup>[7]</sup>:

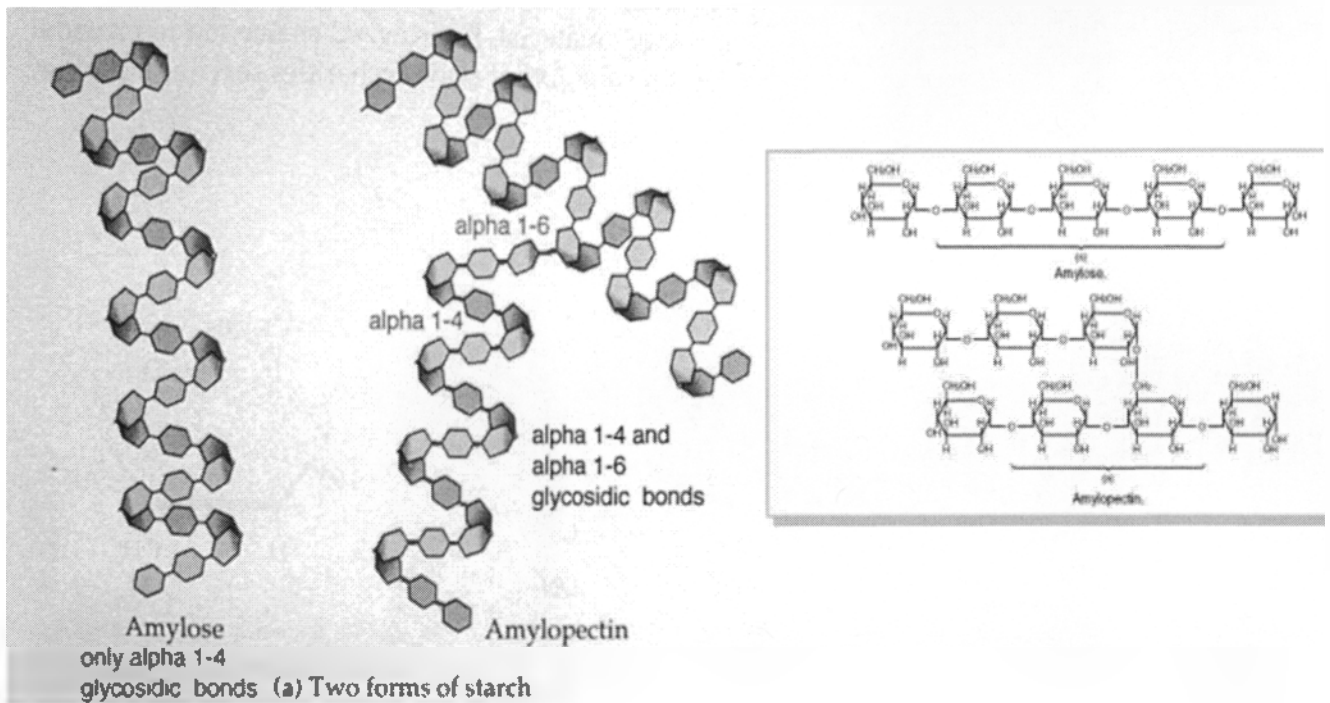
- Τα μίγματα αμύλου με συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή (συνθετικούς αλειφατικούς πολυεστέρες, πολυβινυλική αλκοόλη)
- Το θερμοπλαστικό άμυλο

### 3.2.2. Θερμοπλαστικό άμυλο

Το άμυλο για να πάρει την τελική του μορφή ως θερμοπλαστικό απαιτεί την χρήση και άλλων προσθέτων. Όταν θερμαίνεται με νερό και πλαστικοποιητή και μορφοποιείται μέσω εκβολής ή χύτευση, μετατρέπεται σε υγρό με υψηλό ιξώδες. Με θέρμανση πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης το άμυλο παύει να έχει στερεή μορφή. Τα θερμοπλαστικά προϊόντα από άμυλο περιλαμβάνουν στη σύνθεσή τους άμυλο σε ποσοστό τουλάχιστον 70%. Συνήθως αναμιγνύεται με άλλα υλικά έτσι ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες. Τα θερμοπλαστικά προϊόντα από άμυλο μορφοποιούνται με τον ίδιο τρόπο που μορφοποιούνται και τα συνθετικά θερμοπλαστικά, μαλακώνουν με τη θέρμανση και μορφοποιούνται με εκβολή ή χύτευση, ενώ εξαιτίας των ομάδων υδροξυλίου αναμιγνύονται με άλλα μακρομόρια, σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου<sup>[11]</sup>.

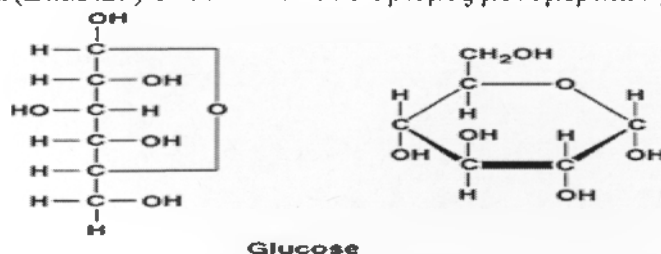
## Σύσταση

Το άμυλο παράγεται από τα φυτά κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης και λειτουργεί ως μέσο αποθήκευσης ενέργειας (υδατάνθρακας). Το άμυλο είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης αποτελούμενος από επαναλαμβανόμενες μονάδες γλυκόζης. Είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές αποθηκευμένο σε κόκκους στα φυτά και αποτελείται από δύο τύπους μορίων, την αμυλόζη (20-30 %) και την αμυλοπικτίνη (70-80%)<sup>[3]</sup>. Η αμυλόζη είναι ένα γραμμικό πολυμερές ενώ η αμυλοπικτίνη διακλαδισμένο (Εικ.3.1 ).



**Εικόνα 3.1.** Μόρια αμυλόζης και αμυλοπικτίνης

Και τα δύο αυτά μόρια αποτελούνται από μονάδες γλυκόζης. Στην αμυλόζη οι δεσμοί με τα άτομα οξυγόνου δημιουργούνται συνεχόμενα στην ίδια αλυσίδα ενώ στην αμυλοπικτίνη αντιστοιχεί ένα σημείο διακλάδωσης σε κάθε 20 μονομερικές μονάδες. Η αμυλόζη έχει χαμηλότερο μοριακό βάρος από την αμυλοπικτίνη, αλλά εκτεταμένη δομή, ενώ η αμυλοπικτίνη έχει μεγάλα και συμπαγή μόρια<sup>[12]</sup>. Γενικότερα το άμυλο έχει τη μορφή  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (Εικ.3.2. ) όπου “n” είναι ο αριθμός μονομερικών μονάδων γλυκόζης<sup>[3]</sup>.



**Εικόνα 3.2.** Μονομερική μονάδα αμύλου



Το άμυλο έχει μορφή μικρών κόκκων και με κατάλληλη επεξεργασία μετατρέπεται σε πρώτη ύλη για πλαστικά προϊόντα. Η επεξεργασία αποσκοπεί στον περιορισμό του υδρόφιλου χαρακτήρα του αμύλου. Η μορφοποίηση του αμύλου σε πλαστικά προϊόντα πραγματοποιείται με τις συνήθεις μεθόδους χύτευσης και εκβολής<sup>[2]</sup>.

### Ιδιότητες

Τα πλαστικά με βάση το άμυλο είναι ψαθυρά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $T_g = 75-150^{\circ}\text{C}$ ). Με την προσθήκη πλαστικοποιητών η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μειώνεται και το υλικό γίνεται άκαμπτο στις συνήθεις θερμοκρασίες<sup>[13]</sup>. Το μέτρο ελαστικότητας του θερμοπλαστικού αμύλου παίρνει τιμές μεταξύ 0,3-, 9 GPa ανάλογα με το είδος και την προέλευση, ενώ με το πέρασμα του χρόνου το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται<sup>[13]</sup>. Το άμυλο ως πρώτη ύλη έχει μειονεκτήματα όπως ο υδρόφιλος χαρακτήρας και η ψαθυρότητα, τα οποία αντιμετωπίζονται με την ανάμειξη του αμύλου με συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν πολυμερή με ιδιότητες που περιορίζουν κυρίως τον υδρόφιλο χαρακτήρα του αμύλου, διατηρώντας το πλεονέκτημα της πλήρους βιοδιάσπασης.

#### 3.2.3 Βιοδιάσπαση

Για να θεωρείται ένα θερμοπλαστικό υλικό με βάση το άμυλο βιοδιασπώμενο, το ποσοστό σε άμυλο θα πρέπει να ξεπερνά το 60%. Όσο πιο μεγάλο το ποσοστό του αμύλου τόσο πιο βιοδιασπώμενο θεωρείται ένα πολυμερές. Όταν το ποσοστό αμύλου είναι μικρότερο του 60%, το πολυμερές διασπάται σε μικρότερες μονάδες αλλά δεν φτάνει σε πλήρη βιοδιάσπαση. Η βιοδιάσπαση του αμύλου οφείλεται κυρίως στα άτομα οξυγόνου που συνδέουν τις μονομερικές μονάδες και στο άτομο οξυγόνου που βρίσκεται σε κάθε μονομερές. Η βιοδιάσπαση προκύπτει από τη δράση ενζύμων στα μόρια γλυκόζης του πολυμερούς που οδηγεί σε μείωση του μήκους της αλυσίδας και αποδόμηση των μονάδων σακχάρου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΕΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΑΜΥΛΟ

#### 4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πλαστικά από άμυλο είναι ιδιαίτερα διαδεδομένα στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων, κυρίως εξαιτίας του χαμηλού κόστους (το 2004 ένα κιλό στοίχιζε περίπου 1-4 ευρώ το κιλό)<sup>[14]</sup>. Από θερμοπλαστικό άμυλο παράγονται προϊόντα κυρίως σε μορφή μεμβράνης, όπως συσκευασίες φαγητού, σακούλες σούπερ-μάρκετ, με το πλεονέκτημα ότι μετά την χρήση τους θάβονται στο χώμα και μετά από ένα καθορισμένο διάστημα διασπώνται. Επιπλέον το θερμοπλαστικό άμυλο μορφοποιείται σε αφρώδη προϊόντα και συσκευασίες φαγητού οι οποίες θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν το αφρώδες πολυστηρένιο (PS) σε πολλές εφαρμογές διατηρώντας τις επιθυμητές ιδιότητες του<sup>[7,15]</sup>. Τομείς εφαρμογών είναι προϊόντα μιας χρήσης σε νοσοκομεία, μεμβράνες συσκευασίας, σακούλες, αφρώδεις συσκευασίες, σε οικιακά προϊόντα μιας χρήσης και σε παιχνίδια<sup>[16]</sup>.

Υπολογίζεται ότι το 30-40% των πλαστικών χρησιμοποιείται στη συσκευασία, και περίπου το μισό από αυτό το ποσοστό χρησιμοποιείται στη συσκευασία τροφίμων<sup>[3]</sup>. Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά παρουσιάζονται ως εναλλακτική λύση στη συσκευασία των 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. Επιπλέον τα πλαστικά από άμυλο είναι εξαιρετικά εύθραυστα. Το άμυλο από μόνο του δεν μπορεί να δώσει υλικά με ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες (υψηλό ποσοστό επιμήκυνσης, εφελκυσμό και ελαστικότητα) έτσι το πολυμερές βγαίνει εύθραυστο και θαμπό. Αυτά και άλλα παρόμοια προβλήματα βελτιώνονται με την χρήση πλαστικοποιητών.

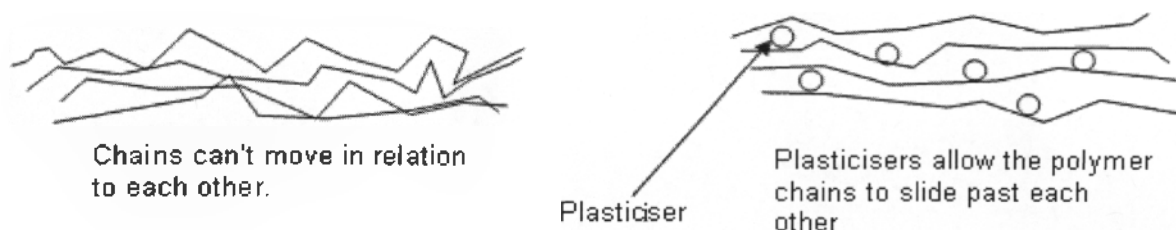
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

## ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΟΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ

### 5.1 Οι πλαστικοποιητές γενικότερα

Οι πλαστικοποιητές είναι μία σημαντική κατηγορία μικρών μορίων τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως στις βιομηχανίες πολυμερών ως πρόσθετα. Ο πρωταρχικός ρόλος τους είναι να βελτιώνουν την ελαστικότητα, το ποσοστό διαστολής και τη δυνατότητα για επεξεργασία του πολυμερούς. Επίσης, επηρεάζει το πόσο διαυγές είναι το πολυμερές, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τη συμπεριφορά του στη φωτιά και την αντίσταση του στη φυσική φθορά [17].

Οι πλαστικοποιητές διασπείρονται και παρεμβάλλονται ανάμεσα στις αλυσίδες των πολυμερών διαταράσσοντας τους δεσμούς υδρογόνου και διαλύοντας την αλυσίδα του πολυμερούς (Εικ. 5.1), γεγονός που όχι μόνο αυξάνει την ελαστικότητα, αλλά επιπλέον αυξάνει και την διαπερατότητα του υλικού σε υδρατμούς και αέρια<sup>[18]</sup>.



Εικόνα 5.1. Δράση πλαστικοποιητών

## 5.2..Χρήση βιοδιασπώμενων πλαστικοποιητών σε βιοπολυμερή

Το ενδιαφέρον για τη χρήση φυσικών βιοδιασπώμενων πλαστικοποιητών όλο και αυξάνεται. Τέτοιοι πλαστικοποιητές έχουν χαμηλή τοξικότητα και μετανάστευση ενώ παράλληλα παρουσιάζουν συμβατότητα με διάφορα πλαστικά, ρετσίνα, καουτσούκ, και ελαστομερή και μπορούν να υποκαταστήσουν τη χρήση συμβατικών πλαστικοποιητών, όπως φθαλικές ενώσεις και άλλους συνθετικούς συμβατικούς πλαστικοποιητές που προσελκύουν την αγορά παράλληλα με την παγκόσμια τάση προς την χρήση των βιοπολυμερών.

Το νερό είναι ο κύριος διαλύτης στη τεχνολογία των φυσικών πολυμερών. Τα μόρια του μειώνουν την  $T_g$  και αυξάνουν τον ελεύθερο όγκο των βιοϋλικών, με αποτέλεσμα το νερό να θεωρείται πλαστικοποιητής.

Σε αντίθεση όμως με το νερό, οι πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνται πιο πολύ είναι πολυόλες, μονό- δι- και ολιγοσακχαρίτες. Οι πολυόλες έχει βρεθεί πως είναι πιο αποτελεσματικές στην πλαστικοποίηση υδρόφιλων πολυμερών. Η γλυκερόλη ήταν σχεδόν συστηματικά ενσωματωμένη στα πιο υδροκολλοειδή<sup>4</sup> φιλμ. Η γλυκερόλη είναι όντως ένα υψηλά υδροσκοπικό μόριο το οποίο γενικά προστίθεται στα διαλύματα για τον σχηματισμό των φιλμ για να εμποδίσουν την ευθραυστότητα του<sup>[17]</sup>.

### 5.3. Πλαστικοποιητές και βιοπολυμερή με βάση το άμυλο.

Βιοπολυμερή που έχουν ως βάση το άμυλο δίνουν συνήθως προϊόντα σκληρά, ελαστικά και διαφανή. Τα προϊόντα αυτά είναι ανθεκτικά στα λίπη και στα έλαια. Ωστόσο εξαιτίας της υδρόφιλης φύσης τους, δεν είναι ανθεκτικά σε υδρατμών. Υδρόφιλα συστατικά όπως οι πολυόλες (γλυκερόλη και σορβιτόλη) χρησιμοποιούνται συνήθως σε αμυλούχα προϊόντα. Ωστόσο μερικά σάκχαρα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να βελτιώσουν τις μηχανικές και τις περιοριστικές τους ιδιότητες. Ωστόσο, ο η ευθραυστότητα  $s$  του υλικού περιορίζει την ανάπτυξη του.

Ένας ιδανικός πλαστικοποιητής για βιοπολυμερή με βάση το άμυλο θα πρέπει να προσδίδει στο τελικό προϊόν ελαστικότητα. Η κρυστάλλωση της γλυκερόλης αποτελεί μεγάλη επιρροή στις μηχανικές ιδιότητες του βιοπολυμερούς. Οι αλλαγές στην κρυσταλλικότητα ήταν καθαρά συσχετισμένες με το αρχικό ποσό πλαστικοποιητή και τη μετανάστευση υγρασίας στην διάρκεια του χρόνου.

Η αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερόλης στη σύσταση ενός βιοπολυμερούς μειώνει την δυνατότητα εφελκυσμού και αυξάνει τη διαλυτότητα του στο νερό, την περιεκτικότητα σε υγρασία και την δυνατότητα επιμήκυνση του μέχρι τη θραύση. Ένας συμβιβασμός μεταξύ των μηχανικών ιδιοτήτων και της ελαστικότητας, για να παραμείνει χαμηλή η διαλυτότητα του στο νερό, είναι η χρήση 5-10% γλυκερόλης στο τελικό στάδιο μίξης. Συγκέντρωση γλυκερόλης μικρότερη του 3% δίνει προϊόντα εύθραυστα, ενώ σε συγκέντρωση άνω του 12% παρατηρήθηκε ο σχηματισμός δύο φάσεων στην επιφάνεια του προϊόντος<sup>[17]</sup>.

---

3 Οι πολυόλες είναι σάκχαρο-αλκοόλες ή υδρογονωμένοι υδατάνθρακες. Στα τρόφιμα, οι πολυόλες χρησιμοποιούνται κυρίως ως γλυκαντική ουσία που υποκαθιστά τη ζάχαρη · εκπληρώνουν και άλλες τεχνολογικές λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένων των δράσεων τους ως διογκωτικοί, γαλακτωματοποιητικοί, πηκτικοί, γυαλιστικοί και αντισυγκολλητικοί παράγοντες.

4 Υδροκολλοειδή είναι μακρομοριακές οργανικές ενώσεις, που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν πολλά μόρια νερού, με αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους δηλ. την αύξηση της πηκτικότητας στο προϊόν.

5 Ευθραυστότητα είναι η ιδιότητα των υλικών να θραύονται όταν καταπονούνται. Τα υλικά που θραύονται εύκολα τα λέμε εύθραυστα και χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευθραυστότητα. Αντίθετα, τα υλικά που αντέχουν σε καταπονήσεις χωρίς να σπάνε χαρακτηρίζονται από μικρή ευθραυστότητα.

ΜΕΡΟΣ Β΄  
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

## 6.1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκαν δοκιμές που αφορούν την πρακτική εφαρμογή της παρασκευής βιοδιασπώμενων πλαστικών από διάφορους τύπους αμύλου. Χρησιμοποιήθηκαν άμυλο καλαμποκιού, ρυζιού, πατάτας και σιταριού.

### 6.1.1 Υλικά

- Άμυλο καλαμποκιού
- Άμυλο πατάτας
- Άμυλο ρυζιού
- Άμυλο σιτάρι
- Ζάχαρη
- Οξικό οξύ
- Ξύδι κόκκινο
- Νερό απιονισμένο
- Μέλι
- Γλυκερίνη

### 6.1.2 Όργανα

- Γυάλινη ράβδος
- Ποτήρι ζέσεως
- Πλάκα θέρμανσης
- Ογκομετρικοί κύλινδροι
- Ζυγό
- Αντικολλητική επιφάνεια
- Ψυγείο
- Κατάψυξη

## 6.2. ΜΕΘΟΔΟΙ

Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο επαναλήψεις στη βασική μέθοδο παρασκευής βιοπλαστικού με βάση το άμυλο. Κάθε πειραματική διαδικασία που εφαρμόστηκε επαναλήφθηκε για τέσσερεις διαφορετικούς τύπους αμύλου. Τα άμυλα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονταν από καλαμπόκι, σιτάρι, πατάτα και ρύζι.

### 6.2.1 Βασική μέθοδος

Αρχικά αναμιγνύονται 15g αμύλου και 40ml απιονισμένου νερού σε ποτήρι ζέσεως των 250ml. Στη συνέχεια προστίθονται 7g γλυκερίνη και 7g οξικού οξέος στο διάλυμα. Ακολούθησε ανάδευση και θέρμανση. Το αρχικό διάλυμα που προέκυψε ήταν αδιαφανές ενώ όσο θερμαινόταν γινόταν πιο διαφανές και πιο παχύρευστο. Το διάλυμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία 130°C υπό συνεχής ανάδευση. Όταν το διάλυμα γινόταν παχύρευστο και σχεδόν διαφανές σταματούσε η θέρμανση και το διάλυμα τοποθετείτο σε αντικολητική επιφάνεια ή φόρμα έως να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, να στεγνώσει και να στερεοποιηθεί.

### 6.2.2. Παρασκευή δειγμάτων απουσίας γλυκερίνης

Μετά την παρασκευή δειγμάτων με την βασική μέθοδο έγινε επανάληψη της διαδικασίας ακολουθώντας την ίδια ακριβώς μεθοδολογία με την διαφορά ότι στο διάλυμα δεν είχε προστεθεί γλυκερίνη. Οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ίδιες με εκείνες της βασικής μεθόδου.

### 6.2.3. Παρασκευή δειγμάτων με 14γρ. γλυκερίνης

Εφαρμόστηκε η βασική μέθοδο με τροποποίηση στην ποσότητα της γλυκερίνης. Στη δοκιμασία αυτή η ποσότητα της γλυκερίνης που προστέθηκε αντιστοιχούσε σε 15g ενώ οι ποσότητες οξικού οξέος, αμύλου και απιονισμένου νερού παρέμειναν οι ίδιες



## 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 7.1. Προϊόντα βασικής μεθόδου

Έπειτα από εφαρμογή της βασικής μεθόδου παρασκευής βιοπολυμερών λήφθηκαν τα πρώτα δείγματα βιοπολυμερών.

#### 7.1.1 Βιοπολυμερή από άμυλο πατάτας

Τα βιοπολυμερή που παρήχθησαν στην περίπτωση αυτή είναι διάφανα αρκετά ελαστικά αλλά δεν έδωσαν συνεκτική μορφή. Μόλις στέγνωσε πλήρως το δείγμα είχε δημιουργήσει ρωγμές με αποτέλεσμα το δείγμα που λήφθηκε να είναι κομματάκια μικρότερα των 7εκ..



Εικόνα 7.1 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση το άμυλο πατάτας

#### 7.1.2. Βιοπολυμερή από άμυλο ρυζιού

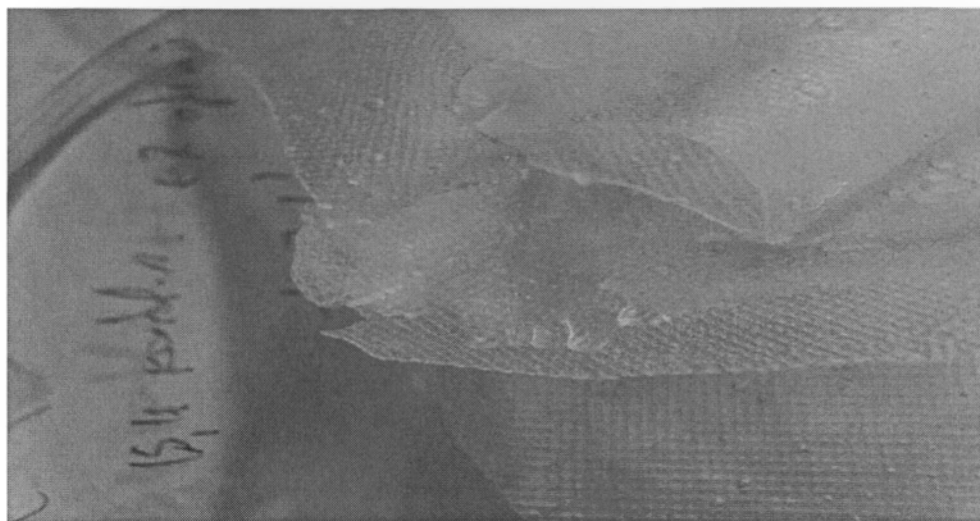
Στην περίπτωση αυτή τα δείγματα που παρήχθησαν ήταν ημιδιαφανή αρκετά ελαστικά. Τα δείγματα ήταν συνεκτικά και δεν σπάνε εύκολα.



Εικόνα 7.2. Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση το άμυλο ρυζιού.

### 7.1.3. Βιοπολυμερή από άμυλο καλαμποκιού

Τα δείγματα που προέκυψαν στην περίπτωση αυτή είναι παρόμοια με εκείνα που παρήχθησαν από το άμυλο του ρυζιού με διαφοροποίηση ότι το φιλμ από άμυλο ρυζιού είναι λιγότερο διαφανές.



Εικόνα 7.3 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση το άμυλο καλαμποκιού

### 7.1.4. Βιοπολυμερή από άμυλο σιταριού

Στην περίπτωση αυτή το δείγμα που προέκυψε ήταν λίγο πιο θολό σε σχέση με τα δείγματα του καλαμποκιού και του ρυζιού. Ήταν ελαστικό αλλά σε περιοχές που το πάχος του δείγματος ήταν πιο μικρό είχαμε σπασίματα ενώ σε περιοχές με μεγαλύτερο πάχος το δείγμα ήταν συνεκτικό.



Εικόνα 7.4 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση το άμυλο σιταριού

## 7.2. Προϊόντα χωρίς προσθήκη γλυκερίνης

Η εφαρμογή αυτή εφαρμόστηκε με στόχο να μελετηθεί η μορφή και τα χαρακτηριστικά του υλικού χωρίς την χρήση της γλυκερίνης που στην συγκεκριμένη περίπτωση δρα ως πλαστικοποιητής.

### 7.2.1. Βιοπολυμερή από άμυλο πατάτας

Το πολυμερές αυτό δεν έδωσε συνεκτική μορφή αλλά μικρά κομμάτια τα οποία έσπαγαν εύκολα. Ήταν άκαμπτο και διαφανές



Εικόνα 7.5 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση το άμυλο πατάτας χωρίς χρήση γλυκερίνης

### 7.2.2. Βιοπολυμερή από άμυλο ρυζιού

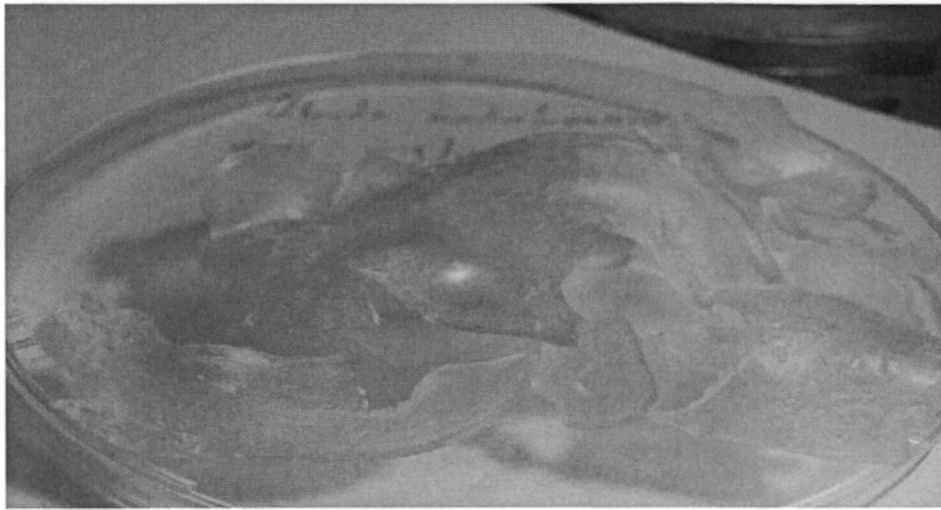
Στην περίπτωση του πολυμερούς από ρύζι το προϊόν που προέκυψε έδωσε κομμάτια μεγαλύτερου μεγέθους. Όπως και στην περίπτωση της πατάτας το υλικό που προέκυψε ήταν σκληρό. Το δείγμα που λήφθηκε αποτελείτο από λεπτά φύλλα τα οποία έσπαγαν εύκολα.



Εικόνα 7.6 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση το άμυλο ρυζιού χωρίς χρήση γλυκερίνης

### 7.2.3 Βιοπολυμερή από άμυλο καλαμποκιού

Το καλαμπόκι έδωσε κομμάτια μεγέθους ανάλογο των δειγμάτων που παρήχθησαν από άμυλο ρυζιού. Τα δείγματα αυτά ήταν λίγο πιο θαμπά από αυτά του ρυζιού και έσπαγαν λίγο πιο δύσκολα.



Εικόνα 7.7 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση το άμυλο καλαμποκιού χωρίς χρήση γλυκερίνης

### 7.2.4 Βιοπολυμερή από άμυλο σιταριού

Το δείγμα ήταν ακόμα πιο θαμπό από αυτό του καλαμποκιού. Η σκληρότητα του κυμαινόταν στα ίδια επίπεδα με εκείνη του καλαμποκιού, ενώ το μέγεθος των δειγμάτων ήταν λίγο πιο μικρό σε σχέση με του καλαμποκιού αλλά αρκετά πιο μεγάλο σε σχέση με την πατάτα.



Εικόνα 7.8. Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο σιταριού χωρίς χρήση γλυκερίνης

### 7.3. Προϊόντα με 14gr γλυκερίνης

#### 7.3.1 Βιοπολυμερή από άμυλο πατάτας

Τα πολυμερή αυτά ήταν πολύ πιο ελαστικά σε σχέση με τα δείγματα των προηγούμενων δοκιμών, ωστόσο κόβονται εύκολα. Το δείγμα πάλι αποτελείτο από κομμάτια χωρίς να έχει δώσει συνεκτική μορφή. Το δείγμα ήταν διαφανές.



Εικόνα 7.9 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο πατάτας με 14gr γλυκερίνη

#### 7.3.2 Βιοπολυμερή από άμυλο ρυζιού

Το προϊόν είχε μορφή μεμβράνης η οποία είναι εύκαμπτη, διάφανη και παρουσίαζε μια ελαφριά αντίσταση στο σκίσιμο.



Εικόνα 7.10 Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο ρυζιού με 14gr. γλυκερίνη

### 7.3.3. Βιοπολυμερή από άμυλο καλαμποκιού

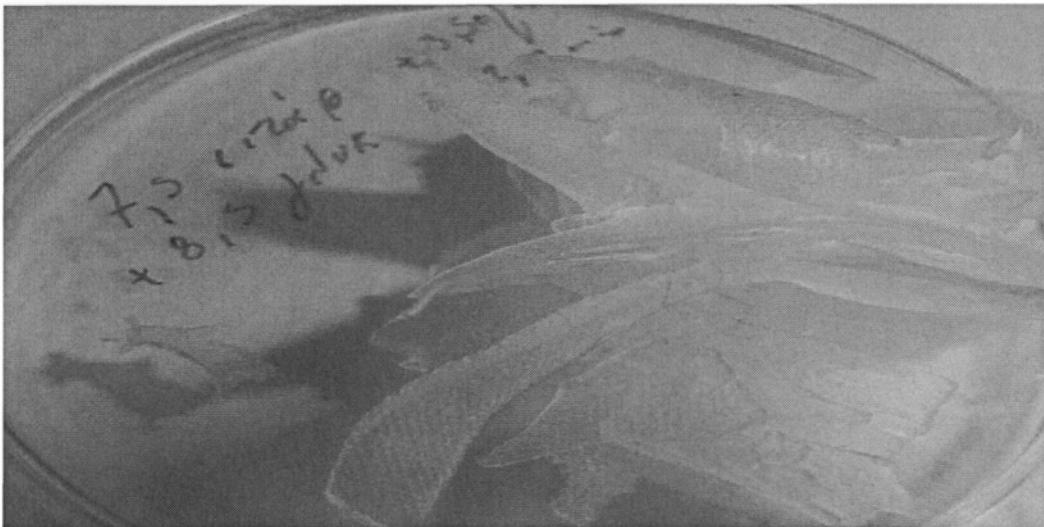
Όπως ο ρύζι έτσι και το πολυμερές που προλθε από το άμυλο του καλαμποκιού δίνει προϊόν με μορφή χοντλής μεμβράνης. Είναι λίγο πιο θαμπό σε σχέση με την διαφάνεια των δύο προηγούμενων υλικών, εύκαμπτο και σκίζεται λίγο πιο δύσκολα.



**Εικόνα 7.11** Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο καλαμποκιού με 14gr γλυκερίνη

### 7.3.4 Βιοπολυμερή από άμυλο σιταριού

Το προϊόν αυτό δεν έδωσε συνεκτική μορφή, ωστόσο τα κομμάτια του δείγματος ήταν μεγαλύτερα από εκείνα της πατάτας. Το προϊόν είναι το λιγότερο διαφανές σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα, εύκαμπτο αλλά σκίζεται σχετικά εύκολα.



**Εικόνα 7.12** Τμήματα βιοπολυμερούς με βάση άμυλο σιταριού με 14gr γλυκερίνη

## Συμπεράσματα- Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μακροσκοπική σύγκριση σε βιοπολυμερή που μπορούν να παραχθούν από τέσσερεις διαφορετικούς τύπους αμύλου. Σκοπός ήταν να παρατηρηθεί ο διαφορετικός τρόπος αλληλεπίδρασης, των διαφόρων τύπων αμύλου με τα υπόλοιπα βασικά συστατικά για την δημιουργία του βιοπολυμερούς. Παρατηρείται πως κάποια βασικά μακροσκοπικά χαρακτηριστικά, όπως η διαφάνεια και η συνεκτικότητα εξελίσσονται ανάλογα με το είδος του αμύλου που χρησιμοποιείται και την αναλογία των συστατικών. Αυξομειώσεις στην ποσότητα της γλυκερίνης επηρεάζουν χαρακτηριστικά όπως η ελαστικότητα, η συνεκτικότητα και η σκληρότητα.

Στον Πίνακα που ακολουθεί δίνονται συγκεντρωτικά οι παρατηρήσεις για κάθε βιοπολυμερές που παρήχθη καθώς και οι διαφοροποιήσεις κατά την παρασκευή τους.

**Πίνακας 1.1** Πίνακας αποτελεσμάτων των δειγμάτων

ΕΙΔΟΣ ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	ΔΙΑΦΑΝΙΑ	ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ
Άμυλο πατάτας + 7γρ. γλυκερίνη	διαφανές	μέτρια ελαστικό	Καθόλου συνεκτικά	μέτρια σκληρότητα
Άμυλο ρυζιού + 7γρ.γλυκερίνη	Μέτρια διαφανές	Αρκετά ελαστικά	Αρκετά συνεκτικά	Μικρή σκληρότητα
Άμυλο καλαμποκιού + 7γρ, γλυκερίνη	Λίγο διαφανές	Αρκετά ελαστικά	Αρκετά συνεκτικά	Μικρή σκληρότητα
Άμυλο σιταριού +7γρ. γλυκερίνη	Λίγο διαφανές	Αρκετά ελαστικά	Αρκετά συνεκτικά	Μικρή σκληρότητα
Άμυλο πατάτας χωρίς γλυκερίνη	διαφανές	Καθόλου ελαστικό	Δεν ήταν συνεκτικό	Αρκετά σκληρό
Άμυλο ρυζιού χωρίς γλυκερίνη	Μέτρια διαφανές	Καθόλου ελαστικό	Μικρή συνεκτικότητα	Αρκετά σκληρό
Άμυλο καλαμποκιού χωρίς γλυκερίνη	Μέτρια διαφανές	Καθόλου ελαστικό	Μικρή συνεκτικότητα	Αρκετά σκληρό
Άμυλο σιταριού χωρίς γλυκερίνη	Λίγο διαφανές	Καθόλου ελαστικό	Μικρή συνεκτικότητα	Αρκετά σκληρό
Άμυλο πατάτας + 14γρ. γλυκερίνη	διαφανές	Πολύ ελαστικό	Μέτρια συνεκτικότητα	Λίγο σκληρό
Άμυλο ρυζιού + 14γρ.γλυκερίνη	Μέτρια διαφανές	Πολύ ελαστικό	Αρκετά συνεκτικά	Λίγο σκληρό
Άμυλο καλαμποκιού + 14γρ, γλυκερίνη	Μέτρια διαφανές	Πολύ ελαστικό	Αρκετά συνεκτικά	Λίγο σκληρό
Άμυλο σιταριού +14γρ. γλυκερίνη	Λίγο διαφανές	Μέτρια ελαστικό	Μέτρια συνεκτικό	Λίγο σκληρό

Η παρούσα διπλωματική εργασία μπορεί να αποτελέσει βάση για τη μελέτη των ιδιοτήτων που μπορούν να παρουσιάσουν βιοπολυμερή από διαφορετικούς τύπους αμύλου. Μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να περικλείει πειράματα με περισσότερες τροποποιήσεις στις αναλογίες των συστατικών, έρευνα για την θερμοαντοχή του υλικού, για αντοχή σε διάτμηση και εφελκυσμό, καθώς και διαφορετικούς τρόπους μορφοποίησης για την



ελαχιστοποίηση των ατελειών των δοκιμών. Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία πρόκειται για ένα υλικό με πολλές δυνατότητες. Είναι εύκολο στην παρασκευή του και το κόστος του είναι χαμηλό.

## Βιβλιογραφία

[1] <http://www.european-bioplastics.org>

[2] <http://www.iopp.org/files/public/BerkeschShellieMSUBiodegradablePlastic.pdf>

[3] M. Kolybaba, L.G. Tabil, S.Panigrahi, W.J. Crerar, T. Powell, B. Wang, Biodegradable Polymers: Past, Present and Future, CSAE/ASAE Annual Intersectional Meeting, North Dakota, USA, Paper Number: RRV03-0007, 2003

[4] Δ. Παντελής, Μη μεταλλικά τεχνικά υλικά (Δομή-ιδιότητες- τεχνολογία-εφαρμογές), Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 1996

[5] W. Callister, Jr, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, εκδόσεις Τζιόλα, 2000

[6] <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/polymers.htm>

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

[8] R. Leaversuch, Biodegradable Polyesters: Packaging Goes Green, *Plastics Technology* 48 (2002), 66-79

[9] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/polymers.htm>

[10] <http://www.bpiworld.org/Files/Article/ArtXRU8ov.pdf>

[11] EPIC (environment and plastics industry council), Biodegradable Polymers: A review, 2000

[12] A. Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball, Starch granules: structure and biosynthesis, *International Journal of Biological Macromolecules* 23(1998), 85-112

[13] R. A. de Gaaf, A. P. Karman, L. P. B. M. Janssen, Material Properties and Glass Transition Temperatures of Different Thermoplastic Starches After Extrusion Processing, *Starch* 55 (2003), 80-86

[14] M. Avella, J. J. Vlieger, M. E. Errico, S. Fischer, P. Vacca, M. Grazia Volpe, Biodegradable starch/clay nanocomposites films for food packaging applications, *Food Chemistry* 93 (2005), 467-474

[15] <http://www.european-bioplastics.org>

[16] <http://www.materbi.com/>

[17] M.G.A.Viera, M. A. Silva, L.O. Santos, M. M. Beppu, Natural- based plasticizers and biopolymer films: A review, *European Polymer Journal* 47 (2011), 254-263

[18] N. Gontard, S. Guilbert, and J. L. Cuq, Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *J. Food Sci.*, 58 (1993) 206-211