



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΣΥΜΒΑΤΟΠΟΙΗΣΗΣ
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕ ΜΙΓΜΑΤΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΩΝ
ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΓΙΑ ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΚΡΙΣΙΜΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**

Εμμανουήλ Χατζηγιαννάκης

Επίβλεψη: Π.Α. Ταραντίλη
Επίκ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2012

στον Παππού μου,

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Κα Ταραντίλη Πετρούλα για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας και τη συνεχή καθοδήγησή της κατά την εκπόνησή της. Ακόμη, ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην υποψήφια διδάκτορα Μαριάννα Τριάντου για την ανεκτίμητη βοήθειά της, και φυσικά την ανεξάντλητη υπομονή της, ειδικά κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων, καθώς και όλα τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, και ιδιαίτερα τους υποψήφιους διδάκτορες Σώζοντα Βασιλάκο και Θάνο Πορφύρη για την συνεχή ενθάρρυνσή τους και την παροχή ιδιαίτερα χρήσιμων συμβουλών. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή Κο Καρώνη Δημήτριο και τον υποψήφιο διδάκτορα Κο Δεληγιάννη Αλέξανδρο για την συνεργασία και τη βοήθεια στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, καθώς και τον Κο Κορρέ Δημήτριο για τη βοήθειά του κατά την εκπόνηση των πειραμάτων DSC και TGA.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη μηχανισμών συμβατοποίησης νανοσυνθέτων με μίγματα μηχανολογικών πολυμερών (ABS/PC) για αναβάθμιση κρίσιμων, ρεολογικών, μηχανικών και θερμικών, ιδιοτήτων. Επίσης, σκοπός ήταν η λήψη μέσω των πραγματοποιηθέντων πειραμάτων συμπερασμάτων σχετικά με τις δυνατότητες ανακύκλωσης μιγμάτων ABS/PC προερχόμενων από απορρίμματα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ).

Τα ABS και PC συναντώνται σε υψηλά ποσοστά στα ΑΗΗΕ, ενώ όταν αναμιγνύονται συνδυάζονται οι καλές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες του PC με την επεξεργασιμότητα του ABS. Όμως, η μηχανική ανακύκλωση των πολυμερών έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση ορισμένων ιδιοτήτων τους, κυρίως λόγω της θερμοοξειωτικής αποδόμησης που λαμβάνει χώρα. Έτσι, για να αναβαθμιστούν οι ιδιότητες των πολυμερικών μιγμάτων ABS/PC εξετάστηκε η χρήση δύο προσθέτων, του συμβατοποιητή ABS-g-MAH και της οργανικά τροποποιημένης ορυκτής αργίλου Cloisite 30B.

Μετά την πραγματοποίηση της εκβολής και την κοκκοποίηση των μιγμάτων, τα δείγματα των διαφόρων συστάσεων ABS/PC (100/0, 70/30, 50/50 και 30/70 w/w) εξετάστηκαν ως προς τη δομή και τη μορφολογία τους μέσω XRD, SEM και DSC, ενώ ταυτόχρονα εξετάστηκαν οι μηχανικές (πειράματα εφελκυσμού), οι ρεολογικές (MFI) και οι θερμικές ιδιότητές τους (TGA, μέτρηση ανώτερης θερμογόνου δύναμης), με σκοπό τη συσχέτιση των μικροσκοπικών ιδιοτήτων με τις εμφανισθείσες μακροσκοπικές.

Η μερική συμβατότητα των δύο πολυμερών, για την οποία δόθηκαν ενδείξεις μέσω της ανάλυσης με DSC, επιβεβαιώθηκε και μέσω SEM. Συγκριτικά, όσον αφορά τη μορφολογία των πολυμερικών μιγμάτων, η προσθήκη Cloisite 30B φαίνεται να έχει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το ABS-g-MAH, γεγονός που αποδεικνύει τη συμβατοποιητική δράση που έχει ο οργανικά τροποποιημένη ορυκτή άργιλος.

Η συνδυασμένη δράση της οργανικά τροποποιημένης ορυκτής αργίλου ως συμβατοποιητή και μέσου ενίσχυσης είχε ως αποτέλεσμα την αναβάθμιση της πλειοψηφίας των ιδιοτήτων των εξετασθέντων μιγμάτων ABS/PC. Συγκεκριμένα, η προσθήκη Cloisite 30B είχε ως αποτέλεσμα την βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό και του μέτρου ελαστικότητας, καθώς και την αύξηση του ιξώδους των μιγμάτων.

Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες, η συνολική βελτίωση που παρατηρήθηκε, μετά την προσθήκη Cloisite 30B, μπορεί πιθανώς να αποδοθεί: (α) στο «φαινόμενο φράγματος», η ισχυροποίηση του οποίου εξαρτάται από το βαθμό διασποράς των πλακιδίων του OMMT και (β) από την αλλαγή του μηχανισμού θερμικής αποδόμησης, αφού μέσω των πειραμάτων TGA παρατηρήθηκε ότι τα νανοσύνθετα των πλούσιων σε PC μιγμάτων αποδομούνται σε δύο διακριτά στάδια. Τα δεδομένα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων, η οποία πραγματοποιείται μέσω αλλαγής του μηχανισμού αποδόμησης και της εμφάνισης του «φαινομένου φράγματος», πιθανώς να βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ορυκτής αργίλου με το PC, καθώς και στην προστασία των νησίδων του PC από τα πλακίδια της ορυκτής αργίλου που έχουν συγκεντρωθεί στη διεπιφάνεια των ABS/PC. Η καλύτερη θερμική σταθερότητα των μιγμάτων επαληθεύθηκε και μέσω των πειραμάτων μέτρησης της ανώτερης θερμογόνου δύναμης.

Αντίθετα, η προσθήκη του ABS-g-MAH δεν είχε κάποια ιδιαίτερη επίδραση στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των μιγμάτων, αλλά απλά μία μικρή αύξηση στο ιξώδες τους. Επίσης, η δράση των ABS-g-MAH και Cloisite 30B δεν είναι αθροιστική, αφού η προσθήκη συμβατοποιητή στα νανοσύνθετα δε βελτίωσε, αλλά μάλλον υποβάθμισε, τις ιδιότητές τους.

Συμπερασματικά, η οργανικά τροποποιημένη ορυκτή άργιλος Cloisite 30B κρίνεται ως καλύτερο πρόσθετο σε σχέση με το ABS-g-MAH, αφού η συνδυασμένη της δράση ως συμβατοποιητή και μέσο ενίσχυσης είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση βελτιωμένων ιδιοτήτων, κυρίως μηχανικών και θερμικών, στη πλειοψηφία των πολυμερικών μιγμάτων που εξετάστηκαν.

Τέλος, βάση των παραπάνω συμπερασμάτων κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική η διαχείριση ενός μέρους των προερχόμενων από ΑΗΗΕ πολυμερών μέσω μηχανικής ανακύκλωσης των μιγμάτων τους, με ταυτόχρονη προσθήκη προσθέτων τέτοιων ώστε να καθίσταται δυνατή η περαιτέρω χρήση τους σε ανάλογες με τις αρχικές εφαρμογές. Όμως, η ανομοιογένεια του πλαστικού κλάσματος των ΑΗΗΕ και οι προσμίξεις που αυτά περιέχουν καθιστούν απαραίτητο το συνδυασμό διαφόρων μεθόδων διαχείρισης τους. Έτσι, παρόλο που η ανώτερη θερμογόνου δύναμή των μιγμάτων ABS/PC είναι μικρότερη αυτής που παρουσιάζουν τα πλαστικά αστικά απορρίμματα, η καύση αποτελεί μία καλή εναλλακτική λύση για την ολοκληρωμένη διαχείρισή τους.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (ΑΗΗΕ)	3
1.1. Εισαγωγή	3
1.2. Σύσταση των ΑΗΗΕ	8
1.3. Αρχές εναλλακτικής διαχείρισης ΑΗΗΕ	10
1.3.1. Ανάλυση κύκλου ζωής του ΗΗΕ	10
1.3.2. Διευρυμένη ευθύνη του παραγωγού	12
1.3.3. Οδηγία της ΕΕ για τα ΑΗΗΕ	13
1.3.4. Οδηγία RoHs της ΕΕ	15
1.4. Η ανακύκλωση ΑΗΗΕ στην Ελλάδα	15
1.4.1. Νομικό πλαίσιο	16
1.4.2. Σύστημα διαχείρισης των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα	18
1.4.3. Συμπεράσματα - Προτάσεις	23
Βιβλιογραφία 1 ^ο Κεφαλαίου	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΑΗΗΕ ΚΑΙ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΑΗΗΕ	29
2.1. Εισαγωγή	29
2.2. Ανακύκλωση ΑΗΗΕ	29
2.2.1. Αποσυναρμολόγηση	30
2.2.2. Αναβάθμιση – διεργασίες μηχανικής ανακύκλωσης ΑΗΗΕ	32
2.3. Ανακύκλωση πλαστικών από ΑΗΗΕ	33
2.3.1. Μηχανική ανακύκλωση	37
2.3.2. Χημική ανακύκλωση	40
2.3.3. Καύση με ανάκτηση ενέργειας	42
2.4. Συμπεράσματα	44
Βιβλιογραφία 2 ^ο Κεφαλαίου	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ, ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ	47
3.1. Εισαγωγή	47
3.2. ABS	47
3.2.1. Σύσταση του ABS	47
3.2.2. Ανακύκλωση ABS	49
3.3. PC	52
3.3.1. Σύσταση του PC	52
3.3.2. Ανακύκλωση PC	53
3.4. Μίγματα ABS/PC	54
3.4.1. Μορφολογία των μιγμάτων ABS/PC	56
3.4.2. Ρεολογικές ιδιότητες μιγμάτων ABS/PC	57
3.4.3. Μηχανικές ιδιότητες μιγμάτων ABS/PC	59
3.4.3.1. Αντοχή στον εφελκυσμό	59
3.4.3.2. Επιμήκυνση στη θραύση	60

3.4.3.3. Αντοχή στην κρούση	61
3.5. Ανακύκλωση μιγμάτων ABS/PC	62
3.6. Συμβατοποίηση μιγμάτων ABS/PC	63
3.7. Νανοσύνθετα μιγμάτων ABS/PC	68
Βιβλιογραφία 3 ^{ου} Κεφαλαίου	75

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ **81**

4.1 Εισαγωγή	81
4.2. Πρώτες ύλες	82
4.2.1. ABS	82
4.2.2. PC	82
4.2.3. ABS-g-MAH	83
4.2.4. Cloisite 30B	83
4.3. Πειραματικές διατάξεις	84
4.3.1. Δικόχλιο σύστημα εκβολή	84
4.3.2. Κοκκοποιητής	87
4.3.3. Έγχυση	88
4.3.4. Υδραυλική πρέσα	92
4.3.5. XRD	93
4.3.6. DSC	95
4.3.7. TGA	98
4.3.8. Εφέλκυσμός	99
4.3.9. MFI	102
4.3.10. SEM	103
4.3.11. Μέτρηση ανώτερης θερμογόνου δύναμης	103

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ **106**

5.1. Δικόχλιο σύστημα εκβολής	106
5.2. MFI	128
5.3. XRD	133
5.4. SEM	142
5.5. DSC	148
5.6. TGA	155
5.7. Εφέλκυσμός	172
5.8. Ανώτερη θερμογόνος δύναμη	182
5.9. Συμπεράσματα	187
Βιβλιογραφία 5 ^{ου} Κεφαλαίου	194

1

Διαχείριση αποβλήτων από απορρίμματα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)

1.1. Εισαγωγή

Η βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΗΗΕ) είναι ένας σχετικά νέος, ταχέως αναπτυσσόμενος τεχνολογικός τομέας, ο οποίος χαρακτηρίζεται από έλλειψη αειφορικής συμπεριφοράς τόσο κατά την παραγωγή, όσο και κατά τη χρήση και την τελική διαχείριση των προϊόντων που παράγει. Το γεγονός αυτό είναι λογικό, αφού ο ΗΗΕ έχει ορισμένα χαρακτηριστικά όπως μικρό χρόνο ζωής, βελτιωμένες επιδόσεις, αλλά παράλληλα μειωμένο κόστος ανά γενιά προϊόντος, ενώ απαιτείται μια πληθώρα υλικών για την κατασκευή του (μέταλλα, πλαστικά, γυαλί κλπ.), πολλά εκ των οποίων είναι επικίνδυνα (Hester, Harrison, 2009). Επίσης, ορισμένα είδη ΗΗΕ, τα οποία πριν από μερικά χρόνια θεωρούνταν ηλεκτρικός εξοπλισμός (π.χ. ψυγεία), πλέον με την εισαγωγή προγραμματίσιμων μικροεπεξεργαστών μετατρέπονται σε ηλεκτρονικό εξοπλισμό, γεγονός που επιβάλλει άλλο τρόπο διαχείρισής τους όταν ολοκληρωθεί ο κύκλος χρήσης τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι σήμερα το 98% των επεξεργαστών δε συναντάται σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές, αλλά σε οικιακές συσκευές και παιδικά παιχνίδια (Balakrishnan et al., 2007). Όλοι αυτοί οι παράγοντες δυσχεραίνουν την εφαρμογή ενός σχεδίου αειφορίας, το οποίο θα καθορίζει όλο τον κύκλο ζωής των προϊόντων, αλλά ταυτόχρονα το καθιστούν απαραίτητο.

Σύμφωνα με το Υπουργείο Περιβάλλοντος και Κλιματική Αλλαγής, ως ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός ορίζεται ο εξοπλισμός του οποίου η ορθή λειτουργία εξαρτάται από ηλεκτρικά ρεύματα ή ηλεκτρομαγνητικά πεδία και ο εξοπλισμός για την παραγωγή, τη μεταφορά και τη μέτρηση των ρευμάτων και πεδίων αυτών και ο οποίος έχει σχεδιασθεί για να λειτουργεί υπό ονομαστική τάση μέχρι 1000 V εναλλασσομένου ρεύματος και μέχρι 1500 V συνεχούς ρεύματος (www.minenv.gr/anakyklosi/v.menu/ahhe/ahhe.html).

Όταν τα προϊόντα που υπάγονται στην κατηγορία αυτή φτάσουν στο τέλος κύκλου χρήσης τους, μετατρέπονται σε απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ). Τα ΑΗΗΕ, σύμφωνα με την αντίστοιχη Οδηγία του Κοινοβουλίου και της Επιτροπής της ΕΕ (Οδηγία 2002/96/ΕΚ), χωρίζονται στις εξής δέκα κατηγορίες:

1. Μεγάλες οικιακές συσκευές (Μεγάλες συσκευές ψύξης, ψυγεία, καταψύκτες, άλλες μεγάλες συσκευές χρησιμοποιούμενες για ψύξη, διατήρηση και αποθήκευση τροφίμων, πλυντήρια ρούχων, στεγνωτήρια ρούχων, πλυντήρια πιάτων, συσκευές μαγειρικής, ηλεκτρικές κουζίνες, ηλεκτρικά μάτια, φούρνοι μικροκυμάτων, άλλες μεγάλες συσκευές χρησιμοποιούμενες για μαγείρεμα και άλλες

επεξεργασίες τροφίμων, ηλεκτρικές θερμάστρες, ηλεκτρικά θερμαντικά σώματα (ηλεκτρικά καλοριφέρ), άλλες μεγάλες συσκευές χρησιμοποιούμενες για θέρμανση χώρων, κρεβατιών, καθισμάτων, ηλεκτρικοί ανεμιστήρες, συσκευές κλιματισμού, άλλα είδη εξοπλισμού αερισμού, απαγωγής αερίων και κλιματισμού)

2. Μικρές οικιακές συσκευές (Ηλεκτρικές σκούπες, σκούπες χαλιών, άλλες συσκευές καθαριότητας, συσκευές χρησιμοποιούμενες για ράψιμο, πλέξιμο, ύφανση και άλλες κλωστοϋφαντουργικές εργασίες, ηλεκτρικά σίδερα και άλλες συσκευές για το σιδέρωμα, το μαγγάνισμα και εν γένει τη φροντίδα των ρούχων, φρυγανιέρες, συσκευές τηγανίσματος (φριτέζες), μύλοι, καφετιέρες και συσκευές ανοίγματος ή σφραγίσματος περιεκτών ή συσκευασιών, ηλεκτρικά μαχαίρια, συσκευές κοπής και στεγνώματος μαλλιών, βουρτσίσματος δοντιών, ξυρίσματος, μασάζ και άλλες συσκευές περιποίησης του σώματος, ρολόγια και εξοπλισμός μέτρησης, αναγραφής ή καταγραφής χρόνου, ζυγαριές)

3. Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών (Μεγάλοι υπολογιστές (mainframes), μεσαίοι υπολογιστές (mini computers), μονάδες εκτύπωσης, προσωπικοί υπολογιστές (συμπεριλαμβανομένων των κεντρικών μονάδων επεξεργασίας (CPU), των ποντικών, των οθονών και των πληκτρολογίων), φορητοί υπολογιστές (lap-top) (συμπεριλαμβανομένων των CPU, των ποντικών, των οθονών και των πληκτρολογίων), υπολογιστές τσέπης (notebook), υπολογιστές χειρός (notepad), εκτυπωτές, φωτοαντιγραφικά μηχανήματα, ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές γραφομηχανές, αριθμομηχανές τσέπης και επιτραπέζιες, άλλα προϊόντα και είδη εξοπλισμού για τη συλλογή, αποθήκευση, επεξεργασία, παρουσίαση ή διαβίβαση πληροφοριών με ηλεκτρονικά μέσα, τερματικά και συστήματα χρηστών, συσκευές τηλεομοιοτυπίας (Φαξ), τηλέτυπα, τηλέφωνα, τηλεφωνικές συσκευές επί πληρωμή, ασύρματα τηλέφωνα, κινητά τηλέφωνα, συστήματα τηλεφωνητών και άλλα προϊόντα και είδη εξοπλισμού για τη μετάδοση ήχου, εικόνων ή άλλων πληροφοριών με τηλεπικοινωνιακά μέσα)

4. Καταναλωτικά είδη (Ραδιόφωνα, τηλεοράσεις, κάμερες μαγνητοσκόπησης (βιντεοκάμερες), μαγνητοσκόπια (συσκευές αναπαραγωγής εικόνας), συσκευές ηχογράφησης υψηλής πιστότητας, ενισχυτές ήχου, μουσικά όργανα και άλλα προϊόντα και είδη εξοπλισμού για την εγγραφή ή αναπαραγωγή ήχου ή εικόνων, συμπεριλαμβανομένων των σημάτων ή άλλων τεχνολογιών διανομής ήχου και εικόνας με άλλα πλιν των τηλεπικοινωνιακών μέσα)

5. Φωτιστικά είδη (Φωτιστικά για λαμπτήρες φθορισμού, ευθείς λαμπτήρες φθορισμού, λαμπτήρες φθορισμού μικρών διαστάσεων, λαμπτήρες εκκενώσεως υψηλής έντασης, συμπεριλαμβανομένων των λαμπτήρων νατρίου υψηλής πίεσης και των λαμπτήρων αλογονούχων μετάλλων, λαμπτήρες νατρίου χαμηλής πίεσης, άλλος φωτιστικός εξοπλισμός και εξοπλισμός προβολής ή ελέγχου του φωτός πλιν των λαμπτήρων πυράκτωσης, οικιακά φωτιστικά σώματα (μονόφωτα, πολύφωτα, φωτιστικά γραφείου κ.ά.)

6. Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία (Τρυπάνια, πριόνια, ραπτομηχανές, εξοπλισμός για την τόννευση, τη λείανση, την επίστρωση, το τρόχισμα, το πριόνισμα, το κόψιμο, τον τεμαχισμό, τη διάτμηση, τη διάτρηση, τη διάνοιξη οπών, τη μορφοποίηση, την κύρτωση και άλλες παρόμοιες επεξεργασίες ξύλου, μετάλλου και άλλων υλικών, εργαλεία για τη στερέωση με βίδες, καρφιά ή κοινωμάτια και την αφαίρεσή τους και για παρόμοιες χρήσεις, εργαλεία για συγκολλήσεις εν γένει και παρόμοιες χρήσεις, εξοπλισμός ψεκασμού, επάλειψης, διασποράς ή άλλης επεξεργασίας υγρών ή αέριων ουσιών με άλλα μέσα, εργαλεία κοπής χόρτου ή άλλων εργασιών κηπουρικής)

7. Παιχνίδια, εξοπλισμός ψυχαγωγίας και αθλητισμού (Ηλεκτρικά τραίνα ή αυτοκινητοδρόμια, φορητές κονσόλες βίντεο παιχνιδιών, βιντεοπαιχνίδια, υπολογιστές για ποδηλασία, καταδύσεις, τρέξιμο, κωπηλασία, κλπ., αθλητικός εξοπλισμός με ηλεκτρικά ή ηλεκτρονικά κατασκευαστικά στοιχεία, κερματοδέκτες τυχερών παιχνιδιών)

8. Ιατροτεχνολογικές συσκευές (Ακτινοθεραπευτικός εξοπλισμός, καρδιολογικός εξοπλισμός, συσκευές αιμοκάθαρσης, συσκευές πνευμονικής οξυγόνωσης, εξοπλισμός πυρηνικής ιατρικής, ιατρικός εξοπλισμός για in-vitro διάγνωση, συσκευές ανάλυσης, καταψύκτες.

9. Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου (Ανιχνευτές καπνού, συσκευές θερμορύθμισης, θερμοστάτες, συσκευές μέτρησης, ζύγισης ή προσαρμογής για οικιακή ή εργαστηριακή χρήση, άλλα

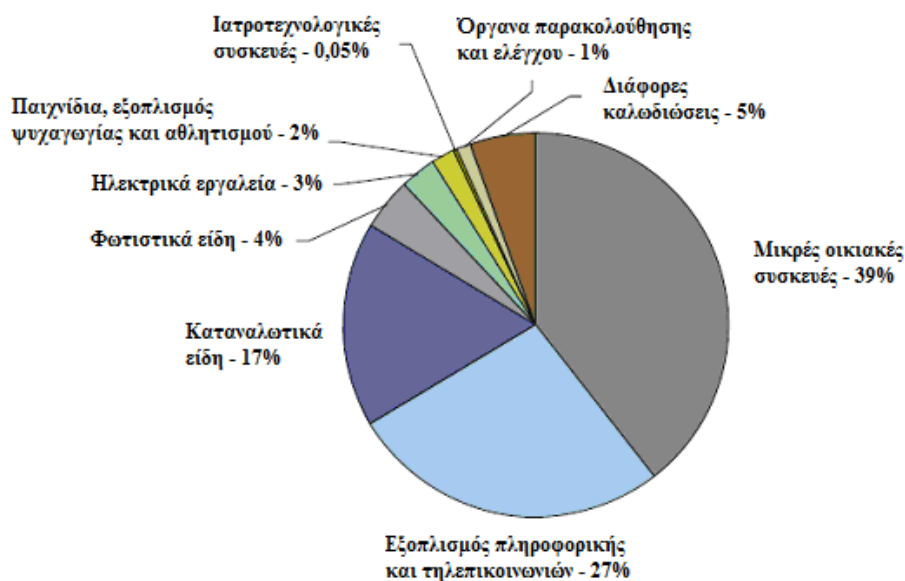
όργανα παρακολούθησης και ελέγχου χρησιμοποιούμενα σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις (π.χ. σε ταμπλώ ελέγχου))

10. Συσκευές αυτόματης διανομής (Συσκευές αυτόματης διανομής θερμών ποτών, συσκευές αυτόματης διανομής θερμών ή ψυχρών φιαλών ή μεταλλικών δοχείων, συσκευές αυτόματης διανομής στερεών προϊόντων, συσκευές αυτόματης διανομής χρημάτων, κάθε είδους συσκευές αυτόματης διανομής οποιουδήποτε προϊόντος)



Σχήμα 1.1. Με σκοπό την ανάδειξη του προβλήματος της διαχείρισης των ΑΗΗΕ, πρόσφατα, στην Αγγλία, κατασκευάστηκε ο “RSA WEEE Man”, ένα έργο τέχνης κατασκευασμένο εξ ολοκλήρου από ΑΗΗΕ. Ζυγίζοντας 3,3 t και με ύψος 7m αναπαριστά τη μέση ποσότητα ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών προϊόντων που απορρίπτει ο μέσος Ευρωπαίος καθ’όλη τη διάρκεια ζωής του (Hester, Harrison, 2009).

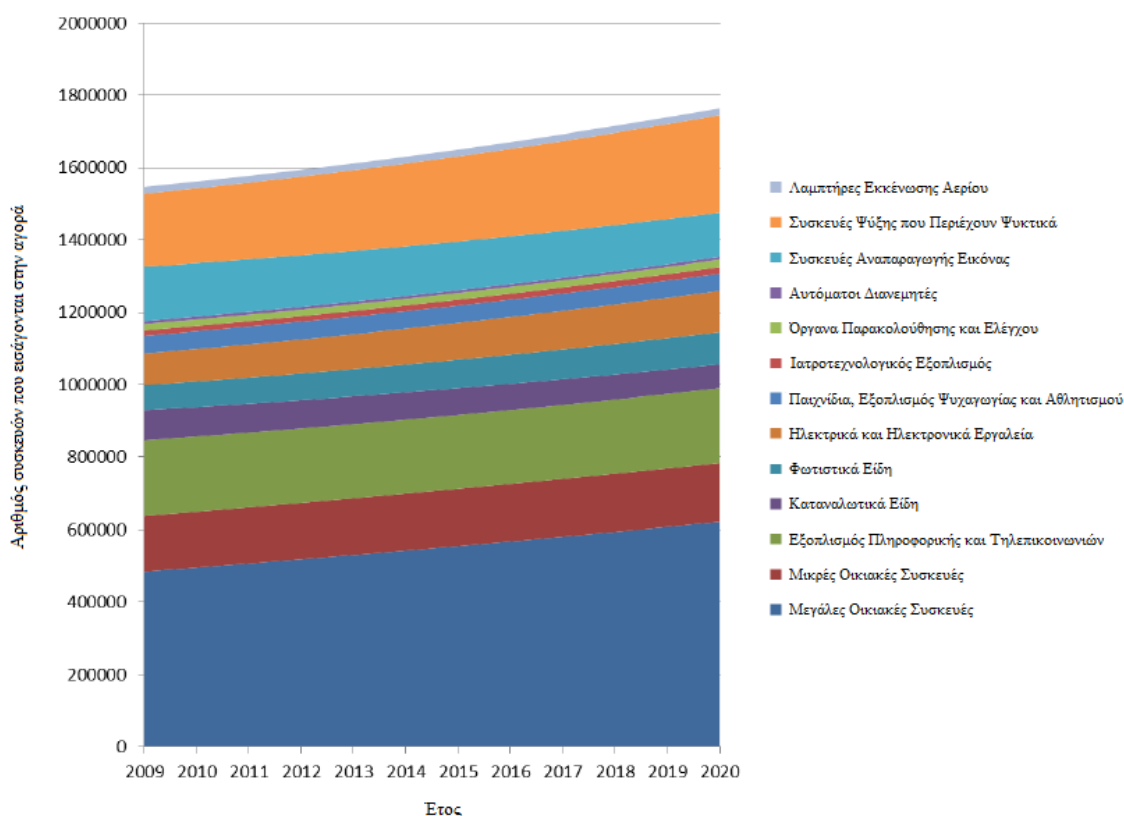
Τα ποσοστά της κάθε κατηγορίας ΑΗΗΕ παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 1.2. Οι πηγές προέλευσης των ΑΗΗΕ (WRAP, 2009)

Οι Bridgewater και Anderson (2003), πρότειναν την απλοποίηση των δέκα παραπάνω κατηγοριών, τόσο γιατί οι διαφορές μεταξύ ορισμένων κατηγοριών του ΗΗΕ δεν είναι τέτοιες που να δικαιολογούν την ξεχωριστή διαλογή και διαχείρισή τους, αλλά και επειδή μια τέτοια κατηγοριοποίηση αυξάνει σημαντικά τα βήματα που πρέπει να παρθούν ώστε να ανακυκλωθούν τελικά τα ΑΗΗΕ. Οι πέντε αυτές κατηγορίες είναι οι εξής:

1. *Εξοπλισμός ψύξης.* Απαιτεί εξειδικευμένη διαχείριση σύμφωνα με τους κανονισμούς ODS.
2. *Άλλες μεγάλες οικιακές συσκευές.* Αποτελούνται κατά μεγάλο ποσοστό από μέταλλα και μπορούν να επαναπεξεργαστούν από κοινού.
3. *Εξοπλισμός περιέχων CRTs.* Η κατηγορία αυτή πρέπει να διαχειρίζεται ξεχωριστά λόγω των ζητημάτων υγείας και ασφάλειας που προκύπτουν κατά την ανακύκλωσή τους.
4. *Γραμμικοί και φορητοί φθορίζοντες σωλήνες.* Για την αποφυγή μόλυνσης των υπόλοιπων ΑΗΗΕ.
5. *Όλα τα υπόλοιπα ΑΗΗΕ.* Δεν υπάρχουν τεχνικοί ή νομοθετικοί λόγοι, οι οποίοι εμποδίζουν τη διαχείριση των απορριμμάτων αυτών ως μία κατηγορία.

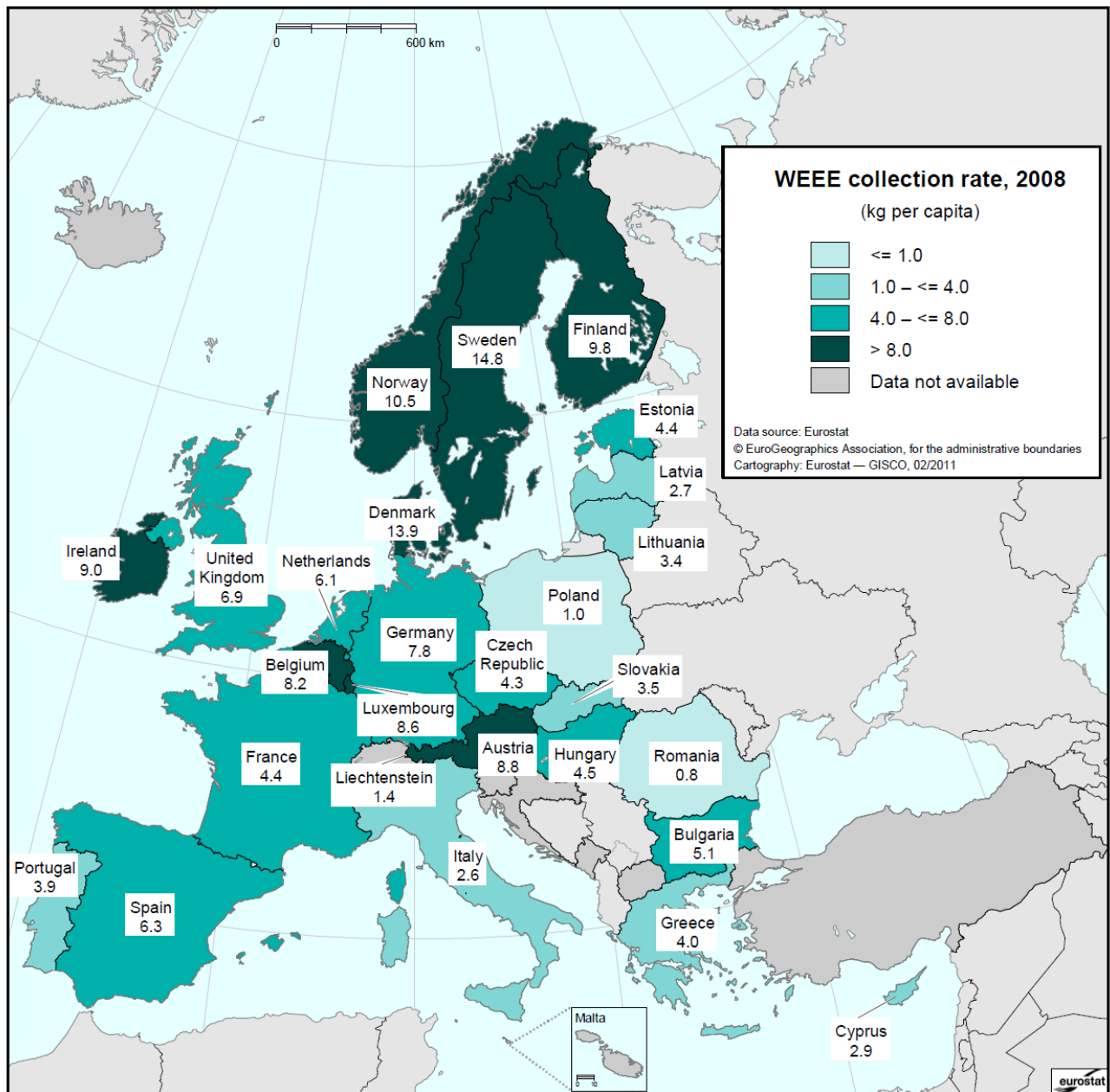


Σχήμα 1.3. Οι ποσότητες ΗΗΕ που εισήχθησαν την περίοδο 2009-2010 και προβλεφθείσες ποσότητες που πρόκειται να εισαχθούν την περίοδο 2011-2020 στην αγορά του Ηνωμένου Βασιλείου (WRAP, 2011)

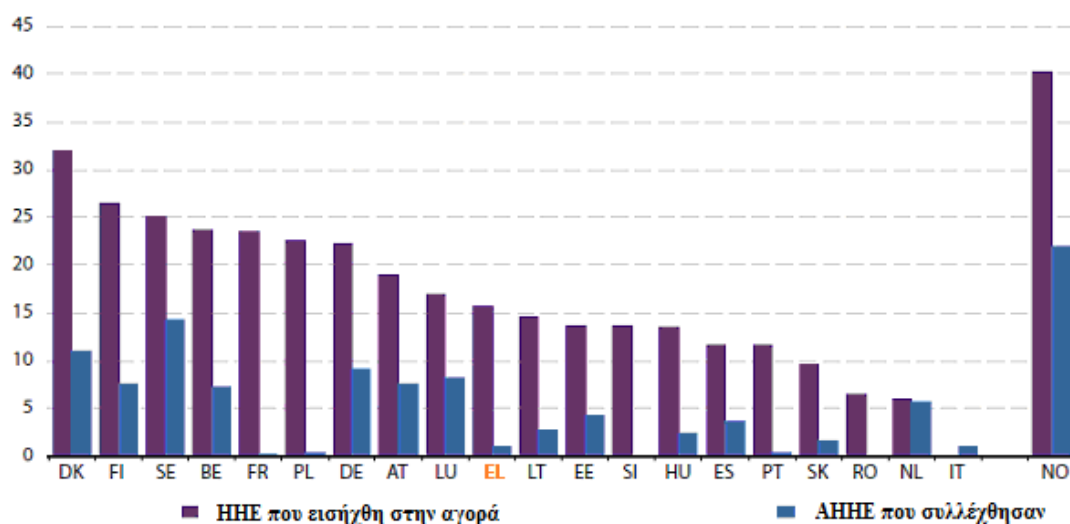
Διεθνώς, τα ΑΗΗΕ συνιστούν το 8% του συνόλου των παραγόμενων αστικών αποβλήτων, ποσοστό που συνεχώς αυξάνεται λόγω της εισόδου νέων προϊόντων μικρού

χρόνου ζωής στην μέχρι τώρα μη κορεσμένη αγορά ΗΗΕ (The Economist, 2005). Στην Ευρώπη αναμένεται μια ετήσια αύξηση στα ΑΗΗΕ της τάξης του 3-5% (Hischier et al., 2005).

Στην Ελλάδα η ετήσια παραγωγή ΑΗΗΕ οικιακής προέλευσης υπολογίζεται μεταξύ 190.000 και 200.000 τόνων, με τα παραγόμενα ΑΗΗΕ να ισοδυναμούν κατά μέσο όρο με 18 Kg ανά κάτοικο ετησίως (www.minenv.gr/anakyklosi/v.menu/ahhe/ahhe.html). Από αυτά, το 2010 συλλέχθηκαν περίπου 4 Kg ανά κάτοικο ετησίως (Eurostat, 2011).



Σχήμα 1.4. Οι ποσότητες ΑΗΗΕ (σε kg ανά κάτοικο) που συλλέγονται ετησίως στις διάφορες χώρες της ΕΕ. (Eurostat, 2011)



Σχήμα 1.5. Ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός που εισήχθη στην αγορά και τα αντίστοιχα απόβλητα που συλλέχθηκαν (kg ανά κάτοικο) το 2006 στις διάφορες χώρες της ΕΕ (Eurostat, 2009)

1.2. Σύσταση των ΑΗΗΕ

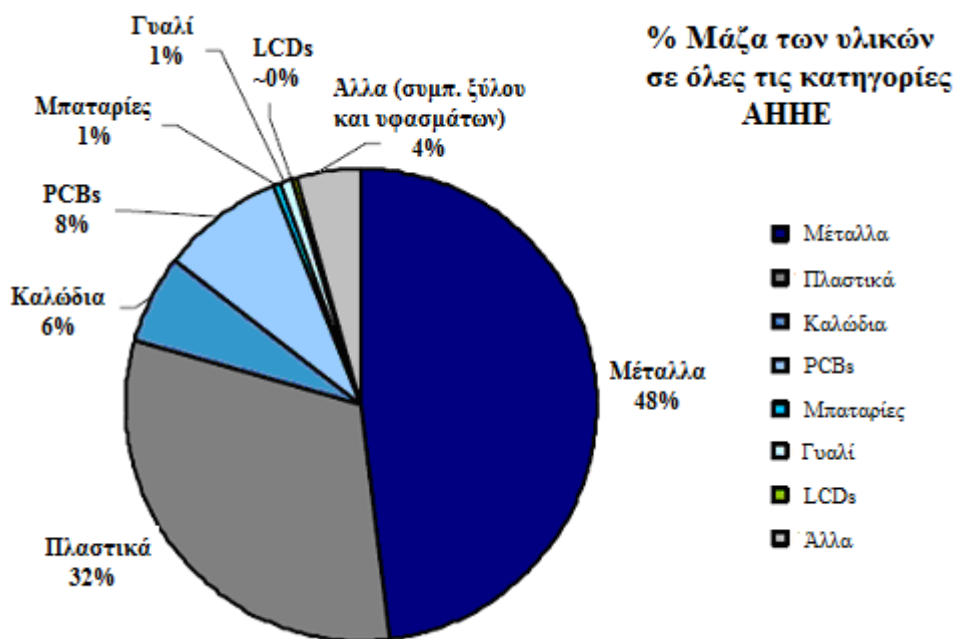
Τα ΑΗΗΕ χαρακτηρίζονται από ανομοιογένεια και πολυπλοκότητα ως προς τα υλικά και τα διάφορα μέρη τους. Για παράδειγμα οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές περιέχουν περισσότερες από 1000 ουσίες (π.χ. χλωριούχες και βρωμιούχες οργανικές ενώσεις, μέταλλα, βιολογικά ενεργές ενώσεις, πολυμερή, πρόσθετα πλαστικών κ.ά.), πολλές εκ των οποίων αποτελούν «επικίνδυνες ουσίες» (Tsobanoglous, Kreith, 2002). Έτσι, για να επιτευχθεί ένα αποτελεσματικό και περιβαλλοντικά φιλικό σύστημα ανακύκλωσης είναι σημαντικό να κατανοηθούν τα φυσικά χαρακτηριστικά της ροής των αποβλήτων, καθορίζοντας ποια υλικά είναι ακριβά και αξίζει να ανακτηθούν και ποια είναι επικίνδυνα και πρέπει να διαχειριστούν αναλόγως.

Η επιλογή της καταλληλότερης τεχνολογίας ανακύκλωσης καθορίζεται δηλαδή κατά κύριο λόγο από τη σύσταση των ΑΗΗΕ, η ετερογένεια των οποίων γίνεται εντονότερη όχι μόνο λόγω της τεχνολογικής ανάπτυξης, αλλά και σε ορισμένες περιπτώσεις λόγω μερικής εφαρμογής των υφιστάμενων διεθνών και ευρωπαϊκών οδηγιών. Άλλωστε, δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μόνο ανάμεσα στις δέκα κατηγορίες ΑΗΗΕ, αλλά ακόμη και σε προϊόντα τα οποία μπορεί να ανήκουν στην ίδια κατηγορία (Dalrymple et al. 2007). Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η ραγδαία μετάβαση από τις βασισμένες σε CRT τηλεοράσεις σε αυτές που χρησιμοποιούν την τεχνολογία των LCD. Βέβαια, ακόμη και όταν κύρια κατασκευαστικά υλικά κάποιων συσκευών ΗΗΕ είναι ίδια, μπορεί να υπάρχουν διαφορές σχετιζόμενες με την οδηγία Απαγόρευσης Επικίνδυνων Ουσιών της ΕΕ (RoHS) (βλ. υποκεφάλαιο 1.3.2). Το γνωστότερο τέτοιο παράδειγμα είναι η σταδιακή μετάβαση των βασισμένων σε μόλυβδο κραμάτων συγκόλλησης σε άλλα, μη μολυβδόχα, και η οποία για ορισμένες κατηγορίες ΗΗΕ ολοκληρώθηκε το 2006. Η εφαρμογή της οδηγίας αυτής δεν έχει επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τη διαχείριση των συσκευών μεγάλης διάρκειας ζωής, όπως τηλεοράσεις, αφού αυτές δεν

έχουν εισαχθεί ακόμη στο ρεύμα των ΑΗΗΕ, αλλά των συσκευών βραχέως κύκλου ζωής, όπως τα κινητά, στα οποία έχει ελαττωθεί σημαντικά η χρήση καδμίου, υδραργύρου και εξασθενούς χρωμίου, αλλά και βρωμιούχων επιβραδυντών καύσης, τα τελευταία χρόνια. (Dalrymple et al. 2007)

Οι περισσότεροι τύποι ΗΕΕ περιέχουν πλαστικά διαφόρων τύπων και αναλογιών, γεγονός που έχει καταστήσει απαραίτητο τον περιορισμό των χρησιμοποιούμενων πλαστικών ώστε να διευκολυνθεί η πιο αποτελεσματική ανακύκλωσή τους. Τα πλαστικά τα οποία χρησιμοποιούνται συχνότερα στις συσκευές ΗΗΕ είναι το συμπολυμερές του ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS), τα πολυανθρακικά (PC), μείγματα των δύο παραπάνω πλαστικών (PC/ABS), πολυστυρένιο υψηλής αντοχής στην κρούση (HIPS) και μείγματα του πολυφαινυλενοξειδίου (PPO) (Tsobanoglous, Kreith, 2002). Η σύσταση των πλαστικών των ΑΗΗΕ και η διαχείρισή τους αναλύονται εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο.

Η σύσταση του συνόλου των ΑΗΗΕ φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, ενώ παρακάτω περιγράφεται η σύσταση της κάθε κατηγορίας ξεχωριστά. Οι εμφανείς διαφορές στη σύσταση σε κάθε κατηγορία ΑΗΗΕ είναι αυτές που καθιστούν αδύνατη τη διαχείρισή τους ως ενιαίο κλάσμα αποβλήτων.



Σχήμα 1.6. Η σύσταση των ΑΗΗΕ (WRAP, 2009)

Επίσης, ο ΗΗΕ τις περισσότερες φορές περιέχει ένα μεγάλο αριθμό επικίνδυνων ουσιών, όπως βαρέα μέταλλα (π.χ. υδράργυρο, κάδμιο, μόλυβδο, κλπ.), επιβραδυντές καύσης (π.χ. πενταβρωμοφαινόλη, πολυβρωμιούχους διφαινυλαιθέρες PBDEs,

τετραβρωμοδιφαινόλη-A TBBPA, κλπ.) και άλλες ουσίες, λόγω της παρουσίας των οποίων, τα ΑΗΗΕ θεωρούνται γενικά επικίνδυνα απόβλητα, τα οποία, αν δεν διαχειριστούν σωστά, μπορεί να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον (Tsydenova, Bengtsson, 2011].

1.3. Αρχές εναλλακτικής διαχείρισης ΑΗΗΕ

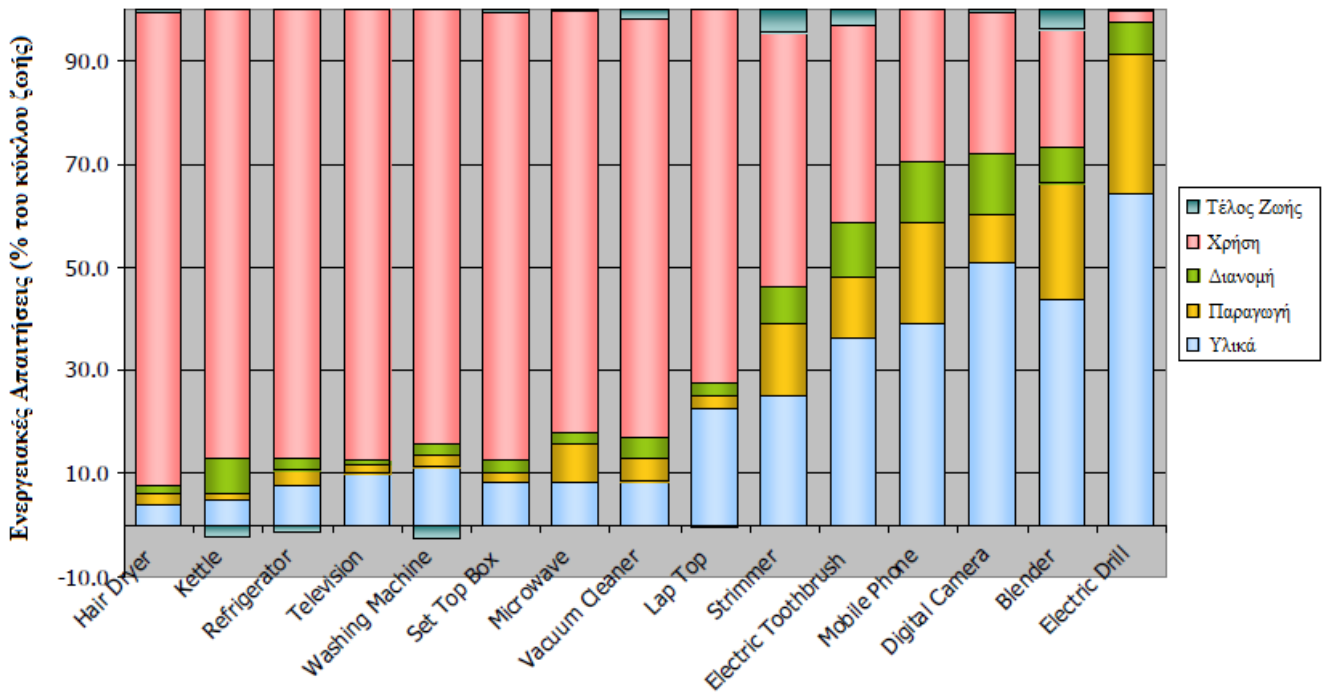
Οι γενικές αρχές της εναλλακτικής διαχείρισης είναι οι εξής (Σκορδίλης, 2012):

- Η αρχή της πρόληψης δημιουργίας αποβλήτων
- Η αρχή της επαναχρησιμοποίησης (κατά προτεραιότητα σε σχέση με την ανακύκλωση και την ανάκτηση ενέργειας)
- Η αρχή της αξιοποίησης (ανάκτηση υλικών και ενέργειας)
- Η αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει»
- Η αρχή της ευθύνης όλων των εμπλεκόμενων φορέων, δημοσίων και ιδιωτικών
- Η αρχή της δημοσιότητας

1.3.1. Ανάλυση Κύκλου Ζωής του ΗΗΕ

Η ανάλυση κύκλου ζωής (life cycle assessment – LCA) είναι ένα εργαλείο ποσοτικοποίησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλεί ένα προϊόν καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του (Nielsen, Wenzel, 2002), ιδιαίτερα χρήσιμο κατά τον σχεδιασμό νέων προϊόντων ΗΗΕ. Μέσω υπολογισμού των επικίνδυνων χημικών ουσιών που παράγονται ή χρησιμοποιούνται και της ενεργειακής κατανάλωσης που απαιτείται σε κάθε στάδιο του κύκλου ζωής ενός προϊόντος, επιτυγχάνεται ο αειφορικός σχεδιασμός (eco-design) νέων, «πράσινων» προϊόντων ΗΗΕ, κατασκευασμένων με τέτοιο τρόπο ώστε (Goosey, 2004) (Chiang et al., 2011):

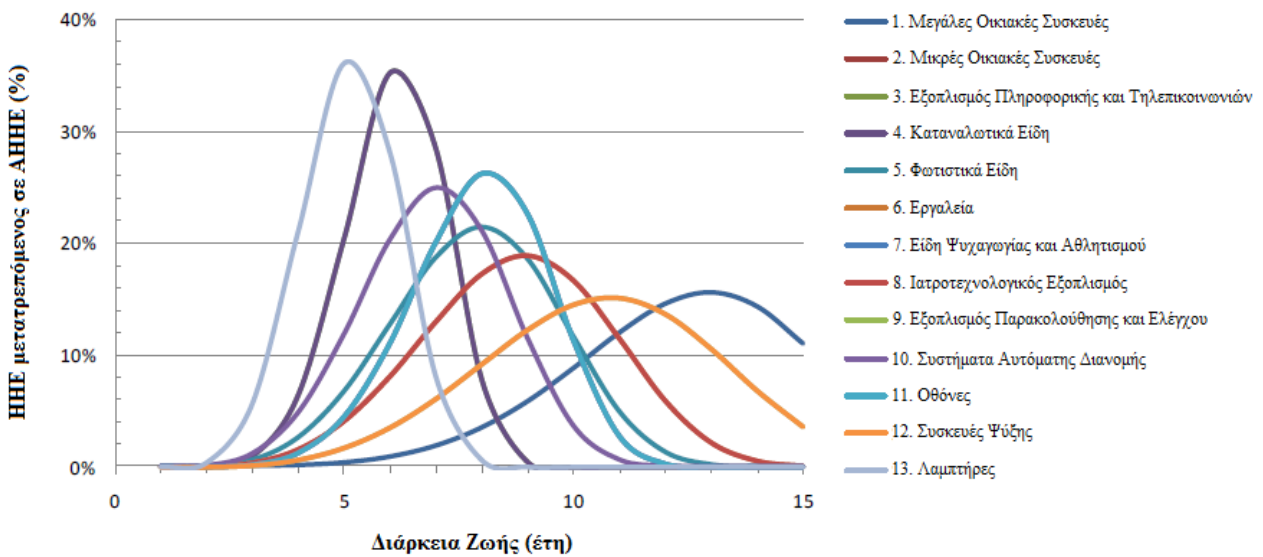
- (α) να ακολουθούν τις οδηγίες RoHS και WEEE της ΕΕ, οι οποίες αναλύονται παρακάτω, ως προς τα υλικά με τα οποία κατασκευάζονται και τις επικίνδυνες ουσίες τις οποίες πιθανώς περιέχουν,
- (β) να είναι ασφαλή και ενεργειακά αποδοτικά κατά τη χρήση τους,
- (γ) να επιτρέπουν την κατά το δυνατόν ευκολότερη επισκευή, αναβάθμιση ή επαναχρησιμοποίησή τους, και
- (δ) να επιτρέπουν την εύκολη αποσυναρμολόγηση και ανακύκλωσή τους.



Καταναλωτικά Ηλεκτρονικά Προϊόντα

Σχήμα 1.7. Ενεργειακές απαιτήσεις (% του κύκλου ζωής) ανά μονάδα προϊόντος (WRAP, 2010)

Αν και οι περισσότερες αναλύσεις κύκλου ζωής δίνουν περισσότερη βαρύτητα στην τελική διαχείριση του προϊόντος ΗΗΕ (Yung et al. 2011), οι Brandstotter et al (2004), ανέλυσαν κατά πόσο είναι δυνατόν να μειωθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των ηλεκτρονικών προϊόντων αυξάνοντας τη διάρκεια ζωής τους, προτείνοντας μάλιστα τρόπους αύξησής της για συγκεκριμένα ηλεκτρονικά προϊόντα.



Σχήμα 1.8. Κατανομή της διάρκειας ζωής (σε έτη) των διάφορων κατηγοριών ΗΗΕ (WRAP, 2011)

Η ιδιαίτερα μικρή διάρκεια ζωής, κυρίως του ηλεκτρονικού εξοπλισμού, αποτελεί σύμφωνα με τον Cooper (2005) το κυριότερο ζήτημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί από τις εταιρείες παραγωγής ΗΗΕ. Η διάρκεια ζωής των προϊόντων ΗΗΕ φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα.

1.3.2. Διευρυμένη ευθύνη του παραγωγού

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει υπάρξει μία αύξηση στον αριθμό των περιβαλλοντικών πολιτικών και νομοθεσιών, οι οποίες έχουν ως στόχο τον επανασχεδιασμό προϊόντων ΗΗΕ, τον έλεγχο της παραγωγής και λειτουργίας τους και την τελική διαχείριση των ΑΗΗΕ, βάση των συμπερασμάτων που λαμβάνονται μέσω της ανάλυσης κύκλου ζωής, όπως αυτή παρουσιάστηκε παραπάνω.

Τα αναπτυχθέντα νομικά πλαίσια και οι εφαρμοζόμενες πολιτικές, είναι όλες σχεδόν βασισμένες στις αρχές της διευρυμένης ευθύνης του παραγωγού - ΔΕΠ (extended producer responsibility – EPR) (Norom, Osibanjo, 2008). Η ΔΕΠ είναι μία μέθοδος εισαγωγής αρχών αειφορικής ανάπτυξης στο παγκόσμιο εμπόριο, βασισμένη σε μία διεθνή περιβαλλοντική νομική αρχή, γνωστή ο «ο ρυπαίνων πληρώνει» (Kibert, 2004).

Ο Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ) ορίζει την ΔΕΠ ως «μία προσέγγιση περιβαλλοντικής πολιτικής κατά την οποία η ευθύνη του παραγωγού για ένα προϊόν του επεκτείνεται στο μετακαταναλωτικό στάδιο του κύκλου ζωής του, συμπεριλαμβανομένης της τελικής διάθεσής του». (Widmer et al. 2005). Σύμφωνα με τον Lindhqvist (2000) η ΔΕΠ είναι «μία πολιτική η οποία έχει ως στόχο την προώθηση περιβαλλοντικών βελτιώσεων σε όλο τον κύκλο ζωής των προϊόντων μέσω επέκτασης των ευθυνών των παραγωγών σε όλον αυτό τον κύκλο και ιδιαίτερα στα στάδια της επιστροφής, της ανάκτησης και της τελικής διάθεσης των προϊόντων».

Η πολιτική της ΔΕΠ, όπως ειπώθηκε και παραπάνω, βασίζεται στην αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει» και χαρακτηρίζεται από μετατόπιση της ευθύνης και του κόστους της διαχείρισης ενός προϊόντος από τους φορείς της τοπικής αυτοδιοίκησης στους παραγωγούς, οι οποίοι συμπεριλαμβάνουν το κόστος επεξεργασίας και διάθεσης στην τιμή των παραγόμενων προϊόντων, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που αυτά έχουν (Wildmer et al. 2005). Η ΔΕΠ θεωρείται από τον ΟΟΣΑ και την ΕΕ ως ένας από τους πιο πολλά υποσχόμενους τρόπους καταπολέμησης των αυξανόμενων ποσοτήτων αποβλήτων και της ρύπανσης, οι στόχοι της οποίας είναι (Langrona, 2002):

- α) Η πρόληψη και μείωση των αποβλήτων
- β) Η επαναχρησιμοποίηση προϊόντων
- γ) Η αύξηση της χρήσης ανακυκλωμένων υλικών κατά την παραγωγή νέων προϊόντων
- δ) Η μείωση της κατανάλωσης φυσικών πόρων

- ε) Η εσωτερίκευση του περιβαλλοντικού κόστους στις τιμές των προϊόντων, και
- στ) Η ανάκτηση ενέργειας όταν η καύση κριθεί η καταλληλότερη μέθοδος για την τελική διαχείριση των προϊόντων

Σύμφωνα με τον Fishbein (2002) και τον Kibert (2004) ένα αποτελεσματικό σύστημα ΔΕΠ, έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- α) Επικεντρώνεται συγκεκριμένα στα απόβλητα που παράγονται από προϊόντα που βρίσκονται στο τέλος του κύκλου ζωής τους
- β) Ορίζει ξεκάθαρα ποια είναι η οικονομική ευθύνη του παραγωγού ως προς την συλλογή, την μεταφορά και την ανακύκλωση των προϊόντων που βρίσκονται στο τέλος του κύκλου ζωής τους
- γ) Θέτει ουσιαστικούς στόχους για την συλλογή και ανακύκλωση τέτοιων προϊόντων
- δ) Διαφοροποιεί την ανακύκλωση από άλλες διαθέσιμες τεχνολογίες όπως είναι η καύση με ανάκτηση ενέργειας
- ε) Περιλαμβάνει μηχανισμούς ελέγχου και επιβολής, αλλά και αξιολόγησης του προγράμματος
- στ) Παρέχει στους παραγωγούς κίνητρα για το σχεδιασμό προϊόντων βασισμένων στην επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωσή τους
- ζ) Παρέχει στους καταναλωτές κίνητρα να επιστρέψουν τα χρησιμοποιημένα προϊόντα τους
- η) Καθιστά υποχρεωτική τη δημοσίευση των μέτρων που λαμβάνονται και των στόχων που επιτυγχάνονται στους καταναλωτές

1.3.3. Οδηγία της ΕΕ για τα ΑΗΗΕ

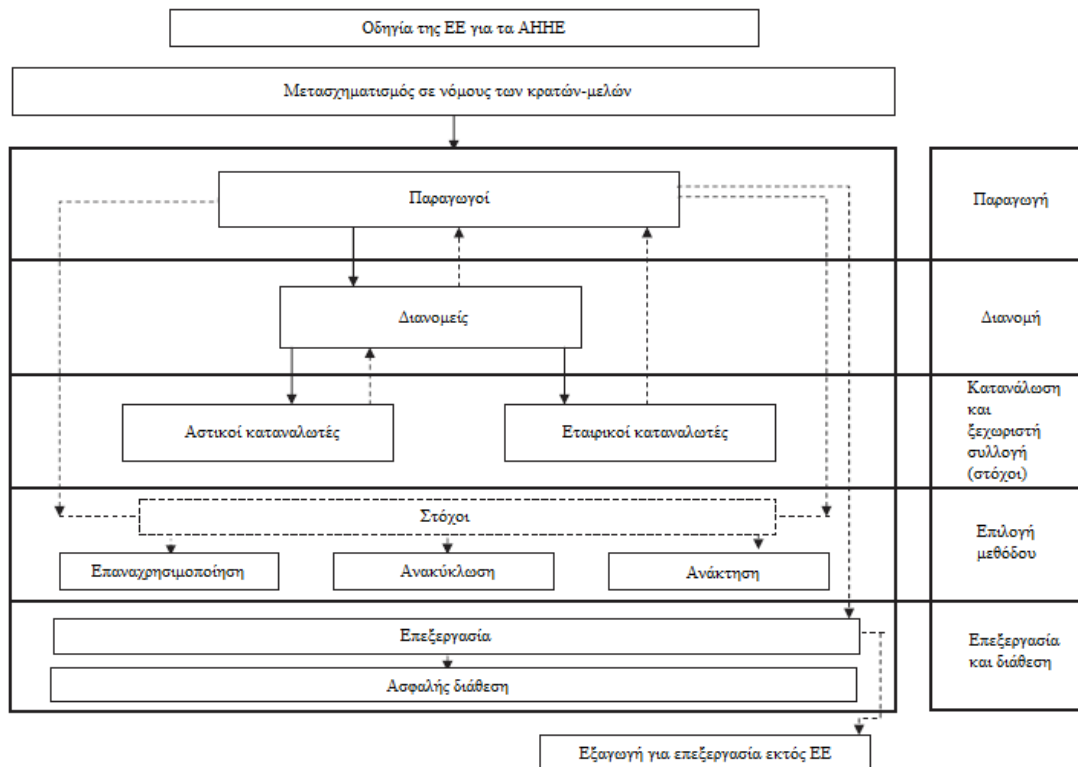
Η Οδηγία για τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού εξοπλισμού της ΕΕ (WEEE Directive) έχει ως σκοπό τον έλεγχο της διάθεσης των ΑΗΗΕ, καθορίζοντας το ποσοστό που οδηγείται σε χώρους ταφής και το ποσοστό που ανακτάται ή ανακυκλώνεται (Οδηγία 2002/96/ΕΚ). Αποτελεί δηλαδή μία προσπάθεια ελαχιστοποίησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που απορρέουν από τη διαχείριση των ΑΗΗΕ και βασίζεται στην αρχή της διευρυμένης ευθύνης του παραγωγού. Η συγκεκριμένη Οδηγία χωρίζει τα ΑΗΗΕ στις δέκα κατηγορίες που αναλύθηκαν προηγουμένως (βλ.υποκεφάλαιο 1.1), θέτοντας μάλιστα στόχους ανακύκλωσης για την κάθε μία ξεχωριστά.

Οι βασικοί στόχοι της Οδηγίας για τα ΑΗΗΕ είναι οι εξής (Hester, Harrison, 2009):

- Ξεχωριστή συλλογή των ΑΗΗΕ (4kg ανά κάτοικο ετησίως)
- Επεξεργασία σύμφωνη με την υπάρχουσα ευρωπαϊκή νομοθεσία
- Καθορισμός ποσοστιαίων στόχων όσον αφορά την ανάκτηση και ανακύκλωση υλικών από ΑΗΗΕ

- Υπεύθυνος για το κόστος συλλογής είναι πλέον ο παραγωγός
- Δυνατότητα από εταιρείες να αναλάβουν ένα μέρος ή όλο το κόστος συλλογής
- Οι μεταπωλητές είναι υποχρεωμένοι να αναλαμβάνουν την απόσυρση προϊόντων που έχουν φτάσει στο τέλος του κύκλου ζωής τους
- Παροχή της δυνατότητας στους καταναλωτές να επιστρέφουν ΑΗΗΕ χωρίς κάποια οικονομική επιβάρυνση

Έτσι, με την εισαγωγή οδηγιών και απαιτήσεων, όπως είναι ο περιβαλλοντικά φιλικός σχεδιασμός προϊόντων με σκοπό τη διευκόλυνση της επαναχρησιμοποίησης και της ανακύκλωσης, η οδηγία για τα ΑΗΗΕ έχει ως στόχο τη βελτίωση όλων των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα καθ'όλο τον κύκλο ζωής του ΗΗΕ, μέσω κινητοποίησης όλων των εμπλεκομένων φορέων (παραγωγών, καταναλωτών και εταιριών ανακύκλωσης).



Σχήμα 1.9. Απλοποιημένη επισκόπηση της οδηγίας της ΕΕ για τα ΑΗΗΕ (Ongodo et al., 2011)

Βέβαια, η καταλυμένη από την Οδηγία αυτή βελτίωση στη διαχείριση των ΑΗΗΕ ήταν μάλλον μερική. Επτά χρόνια μετά την έναρξη εφαρμογής της, μόνο το 1/3 του συνόλου των ΑΗΗΕ διαχειρίζεται σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία, ενώ το 1/2 του συνόλου των ΑΗΗΕ είναι άγνωστο που καταλήγει. Έτσι η ΕΕ ήδη εξετάζει μετατροπές στο υφιστάμενο νομικό πλαίσιο διαχείρισης των ΑΗΗΕ. Όμως, αν και στις αρχές του 2011 τα μέλη του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου ψήφισαν σχεδόν ομόφωνα

υπέρ της αύξησης των ποσοστών ΑΗΗΕ που είναι υποχρεωτικό να υπόκεινται σε εναλλακτική διαχείριση, οι αντιδράσεις των κατασκευαστών και των μεταπωλητών ήταν τέτοιες που επέβαλαν την αναβολή της θέσπισης των κανονισμών, με ορισθέντα μάλιστα χρόνο έναρξης εφαρμογής τους για την ανατολική Ευρώπη το 2020 (The Economist, 2011).

1.3.4. Οδηγία RoHs της ΕΕ

Η Οδηγία «Περιορισμού της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού» (RoHS) περιλαμβανόταν αρχικά στο κείμενο της Οδηγίας για τα ΑΗΗΕ, αλλά στη συνέχεια αφαιρέθηκε και σήμερα υπάρχει ως μια αυτόνομη οδηγία που συμπληρώνει την Οδηγία για τα ΑΗΗΕ. Βασικός στόχος της είναι η προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος μέσω του περιορισμού της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών, όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο, το εξασθενές χρώμιο, τα πολυβρωμιούχα διφαινύλια και ορισμένοι πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες. Σύμφωνα με την RoHS τα όρια συγκέντρωσης των απαγορευθείσων ουσιών είναι 0,1% κ.β. εκτός από το κάδμιο για το οποίο είναι 0,01% (RoHS Regulation, 2007).

Η οδηγία RoHS είχε, και εξακολουθεί να έχει σημαντικό αντίκτυπο στους κατασκευαστές, τους πωλητές, τους διανομείς και τους ανακυκλωτές του ΗΗΕ και καλύπτει όλες τις κατηγορίες προϊόντων που περιγράφονται στην οδηγία ΑΗΗΕ, εκτός από τις κατηγορίες των ιατρικών οργάνων και των οργάνων παρακολούθησης και ελέγχου. Οι παραγωγοί πρέπει να διασφαλίζουν ότι τα προϊόντα που διατίθενται στην Ευρωπαϊκή αγορά δεν περιέχουν τις απαγορευμένες ουσίες και ότι συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις της οδηγίας. Σε περίπτωση που ένας παραγωγός έχει διαπιστωθεί ότι διέθεσε προϊόντα που περιέχουν απαγορευμένες ουσίες στην Ευρωπαϊκή αγορά, μπορεί να υποχρεωθεί να τα αποσύρει (www.bpf.co.uk).

Αν και η οδηγία RoHS εφαρμόζεται μόνο σε προϊόντα τα οποία διατίθενται σε αγορές των κρατών μελών της ΕΕ, ενθάρρυνε την υιοθέτηση σχετικών κανονισμών σε διάφορες άλλες χώρες εκτός ΕΕ, όπως για παράδειγμα στην Κίνα και την Νορβηγία (Fisher et al. 2000).

1.4. Η Ανακύκλωση ΑΗΗΕ στην Ελλάδα

Τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού έχουν προσδιοριστεί από την Κοινοτική και την Εθνική μας νομοθεσία ως ρεύμα αποβλήτων προτεραιότητας, λόγω της επικινδυνότητάς τους, της ταχείας αύξησης του όγκου τους και των σημαντικών επιπτώσεων που προκαλεί η παραγωγή του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού στο περιβάλλον, εξ αιτίας της υψηλής κατανάλωσης ενέργειας.

Η ετήσια παραγωγή ΑΗΗΕ οικιακής προέλευσης στη χώρα μας υπολογίζεται μεταξύ 190.000 και 200.000 τόνων. Τα παραγόμενα ΑΗΗΕ ισοδυναμούν κατά μέσο όρο με 18 Kg ανά κάτοικο ετησίως (www.minenv.gr/anakyklosi/v.menu/ahhe/ahhe.html). Το 2010 συλλέχθηκαν 46.337,41 τόνοι (Ανακύκλωση ΑΕ, 2011) σε ένα σύνολο 207.000 τόνων (Σκορδίλης, 2012), δηλαδή περίπου 4 kg άνα κάτοικο ετησίως, υπερκαλύπτοντας οριακά τους στόχους που τέθηκαν από την ΕΕ, με το μεγαλύτερο μέρος του ρεύματος των ΑΗΗΕ να εξακολουθεί να καταλήγει σε ΧΥΤΑ ή σε παράνομες και ανεξέλεγκτες χωματερές. Το συνολικό κόστος της διαχείρισης των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα ξεπερνά τα 30 εκατ. ευρώ ετησίως (Achillas et al., 2011).

Πίνακας 1. Ανάλυση των παραγόμενων υλικών (% w/w) που προέκυψαν το 2010 μετά την επεξεργασία της κάθε επιμέρους κατηγορίας ΑΗΗΕ (Εταιρικό έντυπο ανακύκλωσης ΑΕ)

Κατηγορία ΑΗΗΕ	Σιδηρούχο Κλάσμα (tn)	Μη Σιδηρούχο Κλάσμα (tn)	Γυαλί (tn)	Πλαστικό (tn)	Η/Μ Μέρη (tn)	Λοιπά (tn)	Σύνολο
1. Μεγάλες οικιακές συσκευές	58,3%	5,1%	0,6%	7,0%	12,5%	16,6%	100%
2. Μικρές οικιακές συσκευές	25,7%	6,8%	0,8%	29,8%	11,7%	25,3%	100%
3. Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών	33,2%	3,8%	12,8%	18,0%	11,4%	20,8%	100%
4. Καταναλωτικά είδη	13,1%	1,4%	35,5%	13,0%	3,8%	32,0%	100%
5. Φωτιστικά είδη	17,3%	15,9%	51,6%	3,9%	2,3%	8,9%	100%
6. Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία	30,6%	11,9%	-	5,4%	40,0%	12,2%	100%
7. Παιχνίδια και εξοπλισμός ψυχαγωγίας και αθλητισμού	19,7%	1,8%	11,3%	13,5%	1,3%	52,5%	100%
8. Ιατροτεχνολογικά προϊόντα	34,4%	35,0%	0,0%	4,0%	13,8%	12,7%	100%
9. Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου	53,3%	0,9%	0,0%	24,5%	8,3%	13,1%	100%
10. Συσκευές αυτόματης διανομής	44,5%	3,8%	0,1%	11,5%	39,8%	10,5%	100%
<i>Ανάλυση παραγόμενων υλικών στο σύνολο</i>	<i>45,5%</i>	<i>4,5%</i>	<i>8,3%</i>	<i>10,6%</i>	<i>10,9%</i>	<i>20,1%</i>	<i>100%</i>

1.4.1. Νομικό Πλαίσιο

α) Νόμος 2939/2001 (ΦΕΚ 179 Α) «Συσκευασίες και εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων – Ίδρυση Εθνικού Οργανισμού Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και άλλων Προϊόντων (ΕΟΕΔΣΑΠ) και άλλες διατάξεις».

Στην Ελλάδα, ο νόμος 2939/2001 (ΦΕΚ 179 Α), τέθηκε σε ισχύ στις 6/8/2001 με απώτερο σκοπό την (κατά προτεραιότητα) πρόληψη δημιουργίας στερεών αποβλήτων, την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίησή τους, την ανάκτηση ενέργειας, καθώς επίσης και τη χωρίς προβλήματα τελική διάθεσή τους, στη βάση της αρχής «ο ρυπαίνων πληρώνει». Ο ΕΟΕΣΔΑΠ υπάγεται στον έλεγχο του Υπουργείου Περιβάλλοντος και Κλιματικής Αλλαγής (ΥΠΕΚΑ) και σκοπός του είναι ο σχεδιασμός και η εφαρμογή πολιτικής για την εναλλακτική διαχείριση συσκευασιών και άλλων προϊόντων, άρα κατά συνέπεια και των ΑΗΗΕ. Παράλληλα, επιδιώκεται η βελτίωση των περιβαλλοντικών επιδόσεων όλων των φορέων που συμμετέχουν στον κύκλο ζωής των ΗΗΕ (βιομηχανίες/ βιοτεχνίες που παράγουν/ διαθέτουν/ εισάγουν ΗΗΕ, παραγωγοί/ διακινητές ΗΗΕ, καταναλωτές, διαχειριστές/ ανακυκλωτές αποβλήτων, οργανισμοί τοπικής αυτοδιοίκησης (ΟΤΑ) και γενικότερα η Ελληνική πολιτεία). Εντούτοις, ο εν λόγω νόμος δε θέτει ποσοτικούς στόχους στην εναλλακτική διαχείριση των ΑΗΗΕ, εστιάζοντας αποκλειστικά στις συσκευασίες και παραπέμποντας σε επακόλουθα Προεδρικά Διατάγματα (ΠΔ) για το σύνολο των άλλων προϊόντων στα οποία περιλαμβάνονται και τα είδη ΗΗΕ (Αντωνόπουλος et al. 2007).

β) Προεδρικό Διάταγμα 117/2004 (ΦΕΚ 82 Α, 5-3-2004) «*Μέτρα, όροι και πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού σε συμμόρφωση με τις διατάξεις των Οδηγιών 2002/95 «σχετικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού» και 2002/96 «σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)» του Συμβουλίου της 8^{ης} Δεκεμβρίου 2003*».

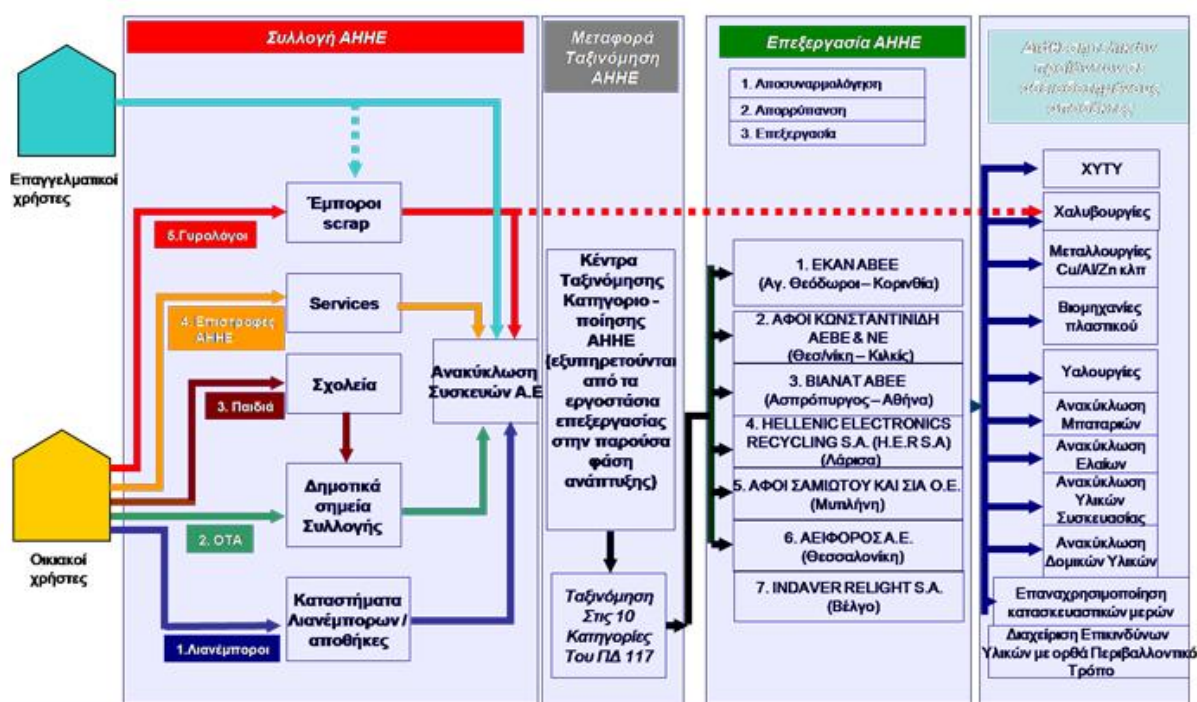
Το ΠΔ 117/04, ενσωματώνει τις Οδηγίες 2002/96/ΕΚ και 2002/95/ΕΚ στο εθνικό δίκαιο. Ως παραγωγός ΗΗΕ, ορίζεται οποιοδήποτε πρόσωπο πωλεί ή κατασκευάζει αντίστοιχο εξοπλισμό ή τον μεταπωλεί ή τον εξάγει σε κράτος μέλος της ΕΕ. Οι νομοθετικές ρυθμίσεις που διέπουν την εναλλακτική διαχείριση ΑΗΗΕ συγκεντρώνονται παρακάτω:

- Οι παραγωγοί ΗΗΕ υποχρεούνται να οργανώνουν συστήματα ή να συμμετέχουν σε συστήματα εναλλακτικής διαχείρισης ΑΗΗΕ, αναλαμβάνοντας το κόστος της συλλογής, μεταφοράς και επεξεργασίας ΑΗΗΕ.
- Οι τελικοί χρήστες των διάφορων ειδών ΗΗΕ έχουν την υποχρέωση να επιστρέφουν χωρίς οικονομική επιβάρυνση τα ΑΗΗΕ σε σημεία συλλογής.
- Οι διανομείς, κατά την παροχή νέου προϊόντος, οφείλουν με σχέση ένα προς ένα, να παραλαμβάνουν χωρίς επιβάρυνση τον αποσυρόμενο εξοπλισμό, ο οποίος είναι ισοδύναμου τύπου και εκπληρώνει τις ίδιες λειτουργίες με τον παρεχόμενο εξοπλισμό.
- Όλα τα συλλεγμένα ΑΗΗΕ, πλην των εξοπλισμών που επαναχρησιμοποιούνται, οφείλουν να μεταφέρονται σε εγκεκριμένες εγκαταστάσεις επεξεργασίας για την αξιοποίησή τους.

γ) Προεδρικό Διάταγμα 15/2006 (ΦΕΚ 12 Α, 3-2-2006) «Τροποποίηση του Προεδρικού Διατάγματος 117/2004, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2003/108 «για την τροποποίηση της οδηγίας 2002/96 σχετικά με τα απόβλητα ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)» του Συμβουλίου της 8^{ης} Δεκεμβρίου 2003».

1.4.2. Σύστημα διαχείρισης των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα

Η εναλλακτική διαχείριση των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα ξεκίνησε πρακτικά τον Ιούνιο του 2004 με την έγκριση του εθνικής εμβέλειας συλλογικού συστήματος «Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε.» (ΦΕΚ 905 Β', 17.6.2004). Το σύστημα αυτό αποτελεί ουσιαστικά τον μόνο φορέα εναλλακτικής διαχείρισης ΑΗΗΕ, αφού η εταιρεία Φωτοκύκλωση ΑΕ, της οποίας το σύστημα ανακύκλωσης εγκρίθηκε το 2009 (ΦΕΚ 317 Β', 20.2.2009), διαχειρίζεται ένα πολύ μικρό μέρος των παραγόμενων ΑΗΗΕ, ίσο με 160t φωτιστικών και 30t λαμπτήρων ετησίως (Σκορδίλης, 2012).



Σχήμα 1.10. Παρούσα κατάσταση της ροής των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα (<http://www.electrocycle.gr>)

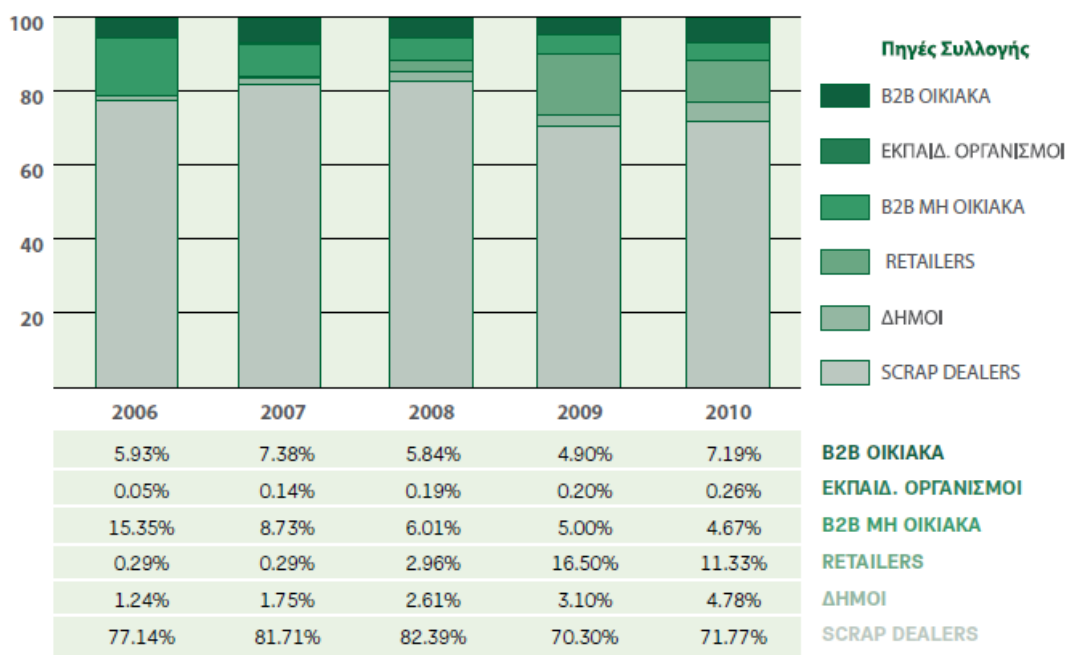
Το σύστημα της Ανακύκλωσης Συσκευών ΑΕ λειτουργεί με βάση την αρχή της μη επιδίωξης κερδών και έχει ως κύριο σκοπό την επίτευξη των εθνικών στόχων ως προς την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ. Μέτοχος της εταιρείας είναι σχεδόν εξ ολοκλήρου η εταιρεία συμμετοχών Ανακύκλωση Συσκευών Συμμετοχική Α.Ε., η οποία περιλαμβάνει στο μετοχικό της κεφάλαιο με ίσα μερίδια τις μεγαλύτερες εταιρείες όλων των κλάδων

του ΗΗΕ (BSH Οικιακές Συσκευές ΑΒΕ, Άλφα Γκρίσιν ΑΕΕ, Γ.Ε. Δημητρίου ΑΕΒΕ, Osram ΑΕΕ, Γουίρπουλ Ελλάς ΑΕΒΕ, FG Europe ΑΒΕ, Φίλιπς Ελλάς ΑΕΒΕ, Havels Sylvania ΑΕΕΕ, Siemens ΑΕ). (Εταιρικό Έντυπο Ανακύκλωσης ΑΕ, 2011)

Η Ανακύκλωση Συσκευών ΑΕ είναι υπεύθυνη για την οργάνωση και τον έλεγχο του συνόλου του προγράμματος εναλλακτικής διαχείρισης. Ειδικότερα:

α) οργάνωση και λειτουργία του συλλογικού συστήματος εναλλακτικής διαχείρισης ΑΗΗΕ (συλλογή, μεταφορά, επεξεργασία ΑΗΗΕ και ευαισθητοποίηση της κοινής γνώμης).

Η συλλογή των ΑΗΗΕ γίνεται σε μέσω ενός εκτεταμένου δικτύου συλλογής 8500 σημείων σε όλη την Ελλάδα. Το μεγαλύτερο μέρος της συλλογής, όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα, προέρχεται από εμπόρους παλαιών μετάλλων, οι οποίοι είναι αποδέκτες της συλλογής των γυρολόγων. Γεγονός που επιτρέπει τη διαφυγή μεγάλων ποσοτήτων ΑΗΗΕ προς τις χαλυβουργίες, χωρίς προηγουμένως την περιβαλλοντικά απαραίτητη προεπεξεργασία.

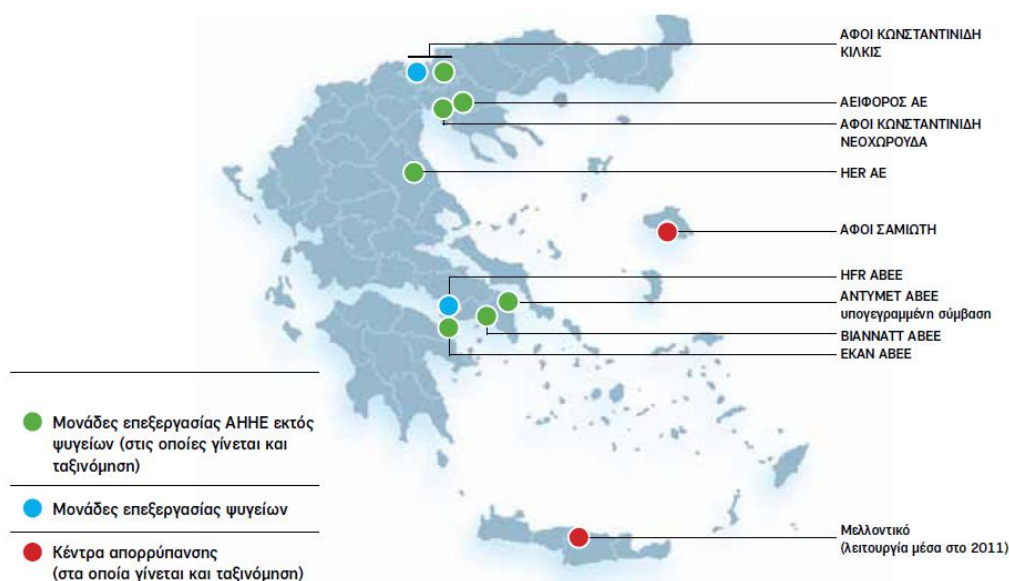


Σχήμα 1.11. Διαχρονική μεταβολή της συμμετοχής των διάφορων πηγών στη συλλογή ΑΗΗΕ στην Ελλάδα (Εταιρικό Έντυπο Ανακύκλωσης ΑΕ, 2011)

Άλλη μία σημαντική πηγή είναι οι επιχειρήσεις και οι οργανισμοί που αποσύρουν είτε επαγγελματικά μηχανήματα είτε πάγιο ΗΗΕ. Βέβαια, τη μεγαλύτερη δυναμική έχουν οι αλυσίδες λιανικής πώλησης, οι οποίες μάλιστα αντίθετα με τους δήμους έχουν αυξήσει κατά πολύ τα τελευταία χρόνια την ποσότητα των ΑΗΗΕ που συλλέγουν. Από τους συμβεβλημένους με το σύστημα δήμους πραγματοποιείται ένα μικρό μέρος της

συλλογής μέσω των container και των κάδων μικροσυσκευών που τοποθετούνται στους χώρους τους.

Αφού συλλεχθούν, τα ΑΗΗΕ οδηγούνται στα κέντρα παραλαβής ή προσωρινής αποθήκευσης και στη συνέχεια στις μονάδες επεξεργασίας μέσω ενός οργανωμένου δικτύου μεταφοράς, με 30 συμβεβλημένες αδειοδοτημένες εταιρείες μεταφοράς ΑΗΗΕ. Η επεξεργασία των ΑΗΗΕ πραγματοποιείται σε 8 μονάδες επεξεργασίας στην Ελλάδα, ενώ οι λάμπες φθορισμού εξάγονται στη Γερμανία. Το μεγαλύτερο μέρος της ανακύκλωσης των ΑΗΗΕ γίνεται στην μονάδα της ΕΚΑΝ ΑΒΕΕ, η οποία έχει ετήσια δυναμικότητα 30000t και βρίσκεται στο Αγίους Θεοδώρους Κορινθίας.



Σχήμα 1.12. Κέντρα ταξινόμησης και μονάδες επεξεργασίας ΑΗΗΕ (Εταιρικό Έντυπο Ανακύκλωσης ΑΕ, 2011)

Επιγραμματικά, τα στάδια που ακολουθούνται είναι τα εξής (www.ekanrecycling.gr):

- Ταξινόμηση των συσκευών σε κατηγορίες και υποκατηγορίες, σύμφωνα με το ισχύον ΠΔ 117/2004.
- Ζύγιση και την προσωρινή αποθήκευση των συσκευών σε κατάλληλους χώρους.
- Απορρύπανση των συσκευών, δηλαδή την απομάκρυνση των υλικών ή των στοιχείων που θεωρούνται επικίνδυνα για το περιβάλλον όπως CFC's, πυκνωτές, μπαταρίες, μελάνια κ.λπ.
- Συσκευασία και προσωρινή αποθήκευση σε κατάλληλα διαμορφωμένους χώρους.
- Τελική αποσυναρμολόγηση των συσκευών και την ανάκτηση όλων των προς αξιοποίηση υλικών.
- Επεξεργασία των συσκευών που έχουν απορρυπανθεί ή στοιχείων συσκευών σε σύγχρονη γραμμή ανάκτησης υλικών, που περιλαμβάνει: (α) τεμαχιστή (shredder) ή αποσυναρμολογητή (ripper) (β) σταθμούς διαλογής, (γ) ενδιάμεσους διαχωριστές τύπου ταινίας ηλεκτρομαγνήτη, δονητικής τράπεζας και ΖΖ αεροδιαχωριστές, (δ)

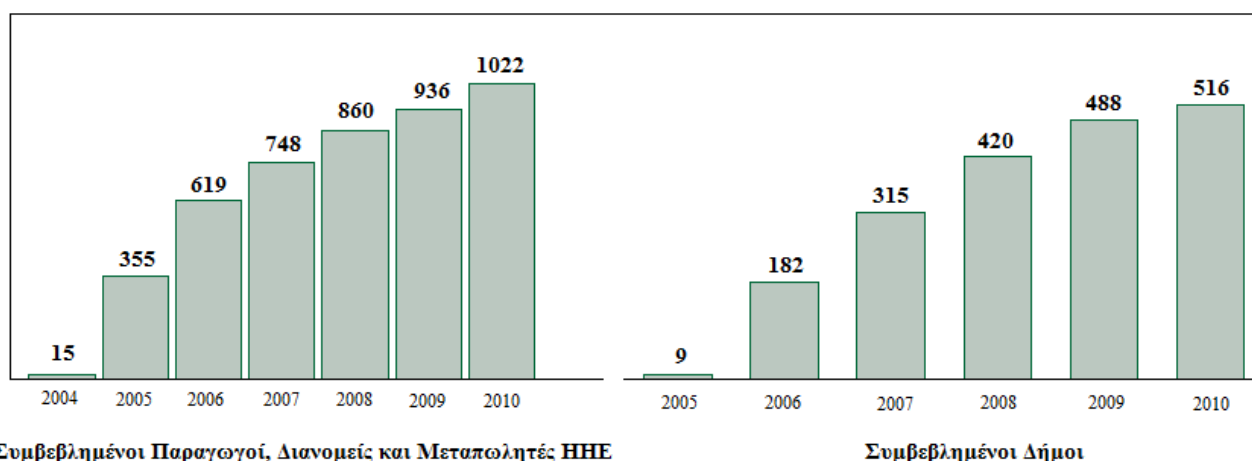
κοκκοποιητή (granulator), (ε) τελικούς διαχωριστές τύπου μαγνητικού τυμπάνου, eddy current, induction system και optical system.

- Συσκευασία, ζύγιση και αποθήκευση των αξιοποιήσιμων υλικών (σιδηρούχα μέταλλα, αλουμίνιο, μέταλλα όλων των τύπων, κινητήρες, πλαστικά, γυαλιά).

Αντίστοιχες διεργασίες, αλλά σε μικρότερη κλίμακα και λιγότερο εκσυγχρονισμένες, ακολουθούνται και στις υπόλοιπες μονάδες επεξεργασίας ΑΗΗΕ, με τα επικίνδυνα υλικά που προέρχονται από τα ΑΗΗΕ να αποθηκεύονται και να διαχειρίζονται περαιτέρω από κατάλληλα αδειοδοτημένες εταιρείες και τα υπολείμματα της επεξεργασίας να προωθούνται προς υγειονομική ταφή σε αδειοδοτημένους ΧΥΤΑ/ΧΥΤΥ.

β) εξασφάλιση δυνατότητας προσχώρησης μέσω συμβάσεων στο συλλογικό σύστημα των υπόχρεων διαχειριστών ειδών ΗΕΕ και εξασφάλιση της συνεργασίας με τους ενδιαφερόμενους Οργανισμούς Τοπικής Αυτοδιοίκησης μέσω συμβάσεων

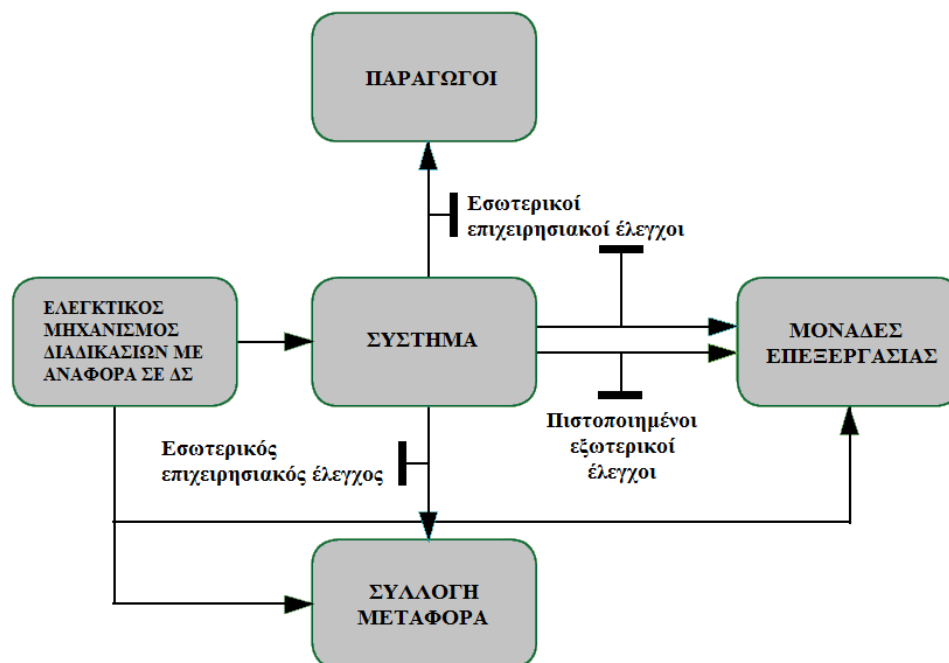
Στο τέλος του 2010, ήταν συμβεβλημένες με το σύστημα εναλλακτικής διαχείρισης 1022 επιχειρήσεις που δραστηριοποιούνται στην παραγωγή, εισαγωγή και μεταπώληση ΗΗΕ. Με την συμμετοχή τους στην Ανακύκλωση Συσκευών ΑΕ, οι επιχειρήσεις αυτές εκπληρώνουν τις υποχρεώσεις που τους επιβάλλει ο Νόμος 2939/2001 και το Προεδρικό Διάταγμα 117/2004 (βλ. υποκεφάλαιο 1.4.1). Οι συμβεβλημένοι Δήμοι ανέρχονταν σε 516 (πριν την μεταρρύθμιση του Καλλικράτη), αριθμός που αντιστοιχεί σε 8,3 εκατομύρια κατοίκους (Εταιρικό Έντυπο Ανακύκλωσης ΑΕ, 2011). Οι Δήμοι είναι υπεύθυνοι για τον καθορισμό του σημείου της περιφέρειάς τους στο οποίο θα γίνεται η συλλογή των ΑΗΗΕ, ενώ τις συλλεχθείσες ποσότητες τις μεταπωλούν στην Ανακύκλωση Συσκευών ΑΕ στην τιμή των 40 ευρώ/τόνο (Παραοικονομου et al., 2006).



Σχήμα 1.13. Διαχρονική μεταβολή των συμβεβλημένων με το σύστημα εναλλακτικής διαχείρισης ΑΗΗΕ εταιρειών που δραστηριοποιούνται στην αγορά ΗΗΕ και των αντίστοιχων Δήμων (Εταιρικό Έντυπο Ανακύκλωσης ΑΕ, 2011)

γ) αποτελεσματικό έλεγχο του συστήματος της εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΗΗΕ, καθώς και του κόστους της και ανάληψη ευθύνης για την εναλλακτική διαχείριση των ΑΗΗΕ

Ο ελεγκτικός μηχανισμός του συστήματος εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΗΗΕ παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Σχήμα 1.14. Ο ελεγκτικός μηχανισμός του συλλογικού συστήματος εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα (Εταιρικό Έντυπο Ανακύκλωσης ΑΕ, 2011)

Σημαντικό κομμάτι του συστήματος εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΗΗΕ αποτελούν συγκεκριμένες αποκλεισμένες κοινωνικές ομάδες και οι γυρολόγοι, οι οποίοι αφού συλλέξουν τα ΑΗΗΕ, τα πωλούν σε εμπόρους μετάλλων με σκοπό την μετέπειτα τροφοδότηση των χαλυβουργιών με σιδηρούχα μέταλλα. Εκτός από τα διαφυγόντα κέρδη που προκαλεί αυτή η παράκαμψη του επίσημου συστήματος εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΗΗΕ, η άμεση τροφοδοσία των χαλυβουργιών με μέταλλα προερχόμενα από ΑΗΗΕ μέσω εμπόρων μετάλλων ενέχει και σοβαρούς κινδύνους για το περιβάλλον και την υγεία των εργαζομένων (Besiou et al., 2012). Έτσι, σύμφωνα με τους Παραοικονομου et al (2009), είναι σημαντικό οι κοινωνικές αυτές ομάδες να ενταχθούν επισήμως στο σύστημα εναλλακτικής διαχείρισης, γεγονός που μπορεί να συμβεί μόνο αν τους δοθεί κάποιο οικονομικό κίνητρο για την παράδοση κατευθείαν των ΑΗΗΕ που συλλέγουν σε κάποιο επίσημο σημείο συλλογής. Ο αποκλεισμός των ομάδων αυτών από το σύστημα διαχείρισης, κρίνεται, σύμφωνα με τους ίδιους συγγραφείς, ασύμφορος, αφού μπορεί να τις οδηγήσει σε άλλες παράνομες δραστηριότητες. Τέλος, απαραίτητη κρίνεται η ένταξη των εμπόρων μετάλλων στο σύστημα, καθώς και ο αυστηρότερος έλεγχός τους (Besiou et al., 2012).

Πίνακας 2: Τέλη ανακύκλωσης του Συλλογικού Συστήματος Εναλλακτικής Διαχείρισης ΑΗΗΕ για κάθε κατηγορία (Αντωνόπουλος et al., 2007)

A/A	Κατηγορίες ΑΗΗΕ	Τέλη ανακύκλωσης (€/t)
1	Μεγάλες οικιακές συσκευές	85,72
2	Μικρές οικιακές συσκευές	95,81
3	Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών	302,55
4	Καταναλωτικά είδη	148,75
5	Φωτιστικά είδη	0,120 (ανά τεμάχιο)
6	Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία (εξαριουμένων των σταθερών βιομηχανικών εργαλείων)	121,02
7	Παιχνίδια και εξοπλισμός ψυχαγωγίας και αθλητισμού	181,52
8	Ιατροτεχνολογικά προϊόντα (εξαριουμένων των εμφυτεύσιμων και μολυσμένων)	59,5
9	Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου	181,52
10	Συσκευές αυτόματης διανομής	90,76

Το **συνολικό κόστος** της εναλλακτικής διαχείρισης των ΑΗΗΕ στην Ελλάδα, όπως ειπώθηκε και παραπάνω υπολογίζεται σε περισσότερα από 30 εκατ. ευρώ ετησίως (Achillas et al., 2011), ενώ το 2006 ήταν μόλις 8.424.900 ευρώ (Αντωνόπουλος et al., 2007). Το μεγαλύτερο μέρος του κόστους αυτού καλύπτεται από τις εισφορές που υποχρεούνται να καταβάλουν ετησίως οι συμβεβλημένοι με το σύστημα παραγωγή ειδών ΗΗΕ. Από 1^η Φεβρουαρίου 2005 ισχύουν οι τιμές ανά κατηγορία ΑΗΗΕ που παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Μάλιστα, η υποχρέωση καταβολής των χρηματικών εισφορών επιβάλλεται από 1^η Ιουλίου 2004, ανεξάρτητα από το χρόνο προσχώρησης του παραγωγού στο σύστημα (Αντωνόπουλος et al., 2007)

1.4.3. Συμπεράσματα – Προτάσεις βελτίωσης του συστήματος εναλλακτικής διαχείρισης ΑΗΗΕ

Παρόλο που από το 2004, όταν και εγκρίθηκε το πρόγραμμα εναλλακτικής διαχείρισης, έχει επιτευχθεί μία σημαντική αύξηση των ποσοτήτων των ΑΗΗΕ που ανακυκλώνονται, είναι σημαντικό να ληφθούν ορισμένα μέτρα μέσω των οποίων οι συλλεχθείσες ποσότητες ΑΗΗΕ θα αυξηθούν περαιτέρω. Έτσι, σύμφωνα με τον Α.Σκορδίλη (2012), Γενικό Διευθυντή του ΕΟΕΔΣΑΠ, ορισμένα μέτρα που πρέπει να ληφθούν είναι:

- Επικαιροποίηση των επιχειρησιακών σχεδίων και έλεγχος όλων των εγκεκριμένων συστημάτων

- Δημιουργία Μητρώου Παραγωγών
- Καθιέρωση όρων και προϋποθέσεων λειτουργίας των εγκαταστάσεων ανακύκλωσης ΑΗΗΕ
 - Καλύτερη συνεργασίας του συλλογικού συστήματος εναλλακτικής διαχείρισης ΑΗΗΕ με τους ΟΤΑ
 - Ευαισθητοποίηση – πληροφόρηση του κοινού

Επίσης σημαντικό είναι, σύμφωνα με τους Achilles et al (2010), να διευρυνθεί περισσότερο η πληθυσμιακή κάλυψη που παρέχει το δίκτυο εναλλακτικής διαχείρισης, η οποία αυτή τη στιγμή είναι 86,7% (Αντωνόπουλος et al., 2007). Η διεύρυνση αυτή, της οποίας το προτεινόμενο σχέδιο παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα, θα πρέπει να γίνεται αφού συνεκτιμηθεί το κόστος μεταφοράς και συλλογής και θα περιλαμβάνει νέα σημεία συλλογής και αποθήκευσης, καθώς και νέες μονάδες ανακύκλωσης. Αποτέλεσμα ενός τέτοιου σχεδιασμού δε θα είναι μόνο η αύξηση των συλλεχθέντων ΑΗΗΕ, αλλά και η μείωση του συνολικού κόστους του συστήματος εναλλακτικής διαχείρισης, γεγονός που στη συνέχεια μπορεί να επιφέρει ακόμη και μειώσεις στις τιμές του ΗΗΕ, λόγω των μειωμένων εισφορών που θα απαιτείται να καταβάλουν οι συμβεβλημένοι στο σύστημα παραγωγοί. (Achillas et al., 2011)



Σχήμα 1.15. Προτεινόμενη λειτουργία νομαρχιακών σταθμών ενδιάμεσης αποθήκευσης (ρόμβοι) και περιφερειακών σταθμών ενδιάμεσης αποθήκευσης, με τις ροές ΑΗΗΕ (α) από νομαρχιακούς σταθμούς ενδιάμεσης αποθήκευσης προς περιφερειακούς σταθμούς ενδιάμεσης αποθήκευσης και (β) από σταθμούς ενδιάμεσης αποθήκευσης προς τις 2 μονάδες επεξεργασίας ΑΗΗΕ. Οι ροές από νομαρχιακούς σταθμούς ενδιάμεσης αποθήκευσης «μερικής κάλυψης» δίνονται με διακεκομμένη γραμμή. Οι νομοί χωρίς προτεινόμενο νομαρχιακό σταθμό ενδιάμεσης αποθήκευσης γραμμοσκιάζονται. Το σύστημα αναφέρεται στην περίοδο πριν την μεταρρύθμιση Καλλικράτη (Αντωνόπουλος et al., 2007)

Βιβλιογραφία 1^ο Κεφαλαίου

Achillas C., Vlachokostas C., Moussiopoulos N., Banias G., 2010, *Decision support system for the optimal location of electrical and electronic waste treatment plants : A case study in Greece*, Waste Management, Vol.30, pp 870-879

Achillas C., Vlachokostas C., Moussiopoulos N., Perkoulidis G., Banias G., Mastropavlos M., 2011, *Electronic waste management cost : a scenario-based analysis for Greece*, Waste Management and Research, Vol. 29, Iss.9, pp 963-972

Αντωνόπουλος Γ., Καραγιαννίδης Α., Σκορδάς Α., 2007, *Αποτύπωση του Ελληνικού συλλογικού εναλλακτικού συστήματος διαχείρισης ΑΗΗΕ*, διαθέσιμο στην ιστοσελίδα [http:// aix.meng.auth.gr/pruwe/web/diafora.../paper_dresdi_weee_final.doc](http://aix.meng.auth.gr/pruwe/web/diafora.../paper_dresdi_weee_final.doc)

Balakrishnan R.B., Anand K.P., Chiya A.B. ,2007, *Electrical and electronic waste: a global environmental problem*, Waste Management and Research, Vol.25, pp 307-315

Besiou M., Georgiadis P., Van Wassenhove L.N., 2012, *Official recycling and scavengers: Symbiotic or conflicting?*, European Journal of Operational Research, Vol. 218, pp 563-576

Brandstotter M., Knoth R., Kopacek B., Kopacek P., 2004, *Case study pf a printed-wire-board concerning (re-)design for environment*, IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol.27, Iss.1, pp 26-32

Bridgwater E, Anderson C. ,2003,, *CA site WEEE capacity in the UK: an assessment of the capacity of civic amenity sites in the United Kingdom to separately collect waste electrical and electronic equipment*, Network Recycling

Chiang T.A., Che Z.H., Wang T.T.,2011, *A design for environment methodology for evaluation and improvement of derivative consumer electronic product development*, Journal of Systems Science and Systems Engineering, Vol.20, Iss.3, pp 260-274

Cooper T., 2005, *Slower consumption: reflections on product life spans and the 'throwaway society'*, Journal of Industrial Ecology, Vol.9, Iss.1-2, pp 51-67

Darlymple I., Wright N., Kellner R., Bains N., Geraghty K., Goosey M., Lightfoot L., 2007, *An intergrated approach to electronic waste (WEEE) recycling*, Circuit World, Vol.33, Iss.2, pp 52-58

Department for Business, Enterprise and Regualtory Reform, 2007, *RoHS Regulations; Government Guidance Notes*, διαθέσιμο στην ιστοσελίδα <http://www.berr.goc.uk/files/file40576.pdf>

Εταιρικό έγγραφο της εταιρίας Ανακύκλωση Συσκευών ΑΕ, 2011, διαθέσιμο στην ιστοσελίδα http://www.electrocycle.gr/electrocycle_company/

- Eurostat, 2009, *Environmental Statistics and Accounts in Europe*, pp. 130
- Fishbein B.K., 2002, End-of-life management of electronics abroad, Waste in the wireless world: the challenge of cell phones, New York, INFORM Inc.
- Fisher M., Biancaniello J., Kingsbury T., Headley L., 2000, *Ten facts to know about plastics from consumer electronics*, American Plastics Council (APC)
- Goosey M., 2004, *End of life electronics legislation – an industry perspective*, Circuit World, Vol. 30, No 2, pp 41-15
- Hester R.E, Harrison R.M. ,2009, *Electronic Waste Management*, Issues in Environmental Science and Technology, Vol. 27, RSC Publishing
- Hischier R. Wauger P, Gaughhofer J. ,2005, *Does WEEE recycling make sense from an environmental perspective? The environmental impacts of the Swiss take-back and recycling systems for waste electrical and electronic equipment (WEEE)*, Environmental Impact Assessment Review, Vol.25, pp 525-539
- Kibert N.C., 2004, *Extended producer responsibility: a tool for achieving sustainable development*, Journal of Land Use and Environmental Law, Vol.19, pp 503-523
- Langrova V., 2002, *Comparative analysis of EPR programmes for small consumer batteries: a case study of the Netherlands, Switzerland and Sweden*, IIIIEE Report 2002, Vol.9
- Lindhqvist T., Lifset R., 2003, *Can we take the concept of individual producer responsibility from theory to practice?.* Journal of Industrial Ecology, Vol.7, Iss.2, pp 3-6
- Nielsen P.H., Wenzel H., 2002, *Intergration of environmental aspects in product development: a stepwise procedure based on quantitative life cycle assessment*, Journal of Cleaner Production, Vol.10, Iss.3, pp 247-257
- Nnorom I.C., Osibanjo O., 2008, *Overview of electronic waste (e-waste) management practices and legislations, and their poor applications in the developing countries*, Resources, Conservation and Recycling, Vol.52, pp 843-858
- Νόμος 2939/2001 (06/08/2001) «Συσκευασίες και εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών και άλλων προϊόντων - ίδρυση Εθνικού Οργανισμού Εναλλακτικής Διαχείρισης Συσκευασιών και Άλλων Προϊόντων (ΕΟΕΔΣΑΠ) και άλλες διατάξεις», Εφημερίδα της Κυβερνήσεως Νο Α179.
- Οδηγία 2002/96/ΕΚ του Ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του συμβουλίου της 27ης Ιανουαρίου 2003 σχετικά με τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού
- Ongondo F.O., Williams I.D., Cherrett T.J., 2011, *How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes*, Waste Management, Vol.31, pp 714-730

Papaoikonomou A., Koutoulakis E., Kungolos A., 2006, *Alternative management of waste of electrical and electronic equipment in Greece*, WIT Transactions on Ecology and the Environment, Vol.98, pp 3-10

Papaoikonomou K., Kipouros S., Kungolos A., Somakos L., Aravossis K., Antonopoulos I., Karagiannidis A., 2009, *Marginalised social groups in contemporary waste management within social enterprises investments: a case study in Greece*, Waste Management, Vol.29, pp 1754-1759

Προεδρικό Διάταγμα 117 (05/03/2004) «Μέτρα και όροι για την εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού και τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών στα είδη αυτά - Πρόγραμμα για την εναλλακτική διαχείρισή τους», Εφημερίδα της Κυβερνήσεως Νο Α82.

Σκορδίλης Α., 2012, *Η εναλλακτική διαχείριση των αποβλήτων στην Ελλάδα*, Παρουσίαση στην ημερίδα «Η Ολοκληρωμένη Διαχείριση των Στερεών Αποβλήτων ως Μοχλός Κοινωνικής Ανάπτυξης». Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://portal.tee.gr/portal/page/portal/SCIENTIFIC_WORK/EKDILOSEIS_P/EPISTHMONIKES_EVENTS/DIAXIRISI%20STEREON%20APOVLITON

The Economist, 2005, *Give us your tired computers*, Issue 29.1.2005, p51

The Economist, 2011, *Electronic waste: Garbage in, garbage out*, Apr 24th 2011, διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://www.economist.com/blogs/babbage/2011/04/electronic_waste

Tsedenova O., Bengtsson M., 2011, *Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment*, Waste Management, Vol.31, pp 45-58

Tsobanoglous G., Kreith F., 2002, *Handbook of Solid Waste Management*, 2nd Edition, McGraw-Hill

Yung W.K.C., Chan H.K., So J.H.T., Wong D.W.C., Choi A.C.K., Yue T.M., 2011, *A life-cycle assessment for eco-redesign of a consumer electronic product*, Journal of Engineering Design, Vol.22, Iss.2, pp 69-85

Wildmer R. Oswald-Krapf H., Sinha-Khetriwal A., Schnellmann M., Boni H., 2005, *Global perspectives on the e-waste*, Environmental Impact Assessment Review, Vol.25, pp436-458

WRAP, 2009, *Compositional Analysis of Kerbside Collected Small WEEE-Final Report*, pp.14

WRAP, 2009, *Compositional Analysis of Kerbside Collected Small WEEE-Final Report*, pp.18

WRAP, 2010, *Environmental Assessment of Consumer Electronic Products*, A review of high volume consumer electrical products through Lifecycle Assessments, to compare their relative environmental impacts and identify future trends, pp. 21

WRAP, 2011, *Market Flows of Electronic Products and WEEE Materials*, A model to estimate EEE products placed on the market and coming to the end of useful life. Summary data findings for 2009-2020, pp 8

Ηλεκτρονικές πηγές:

Υπουργείο Περιβάλλοντος και Κλιματικής Αλλαγής:
<http://www.minenv.gr/anakyklosi/v.menu/ahhe/ahhe.html>

Eurostat:
<http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/waste/data/wastestreams/weee>

British Plastics Federation: www.bpf.co.uk

2

Ανακύκλωση ΑΗΗΕ και πλαστικών από ΑΗΗΕ

2.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στις τεχνολογίες ανακύκλωσης ΑΗΗΕ, καθώς και μια ανάλυση και σύγκριση των πιθανών μεθόδων διαχείρισης των προερχόμενων από ΑΗΗΕ πλαστικών.

2.2. Ανακύκλωση ΑΗΗΕ

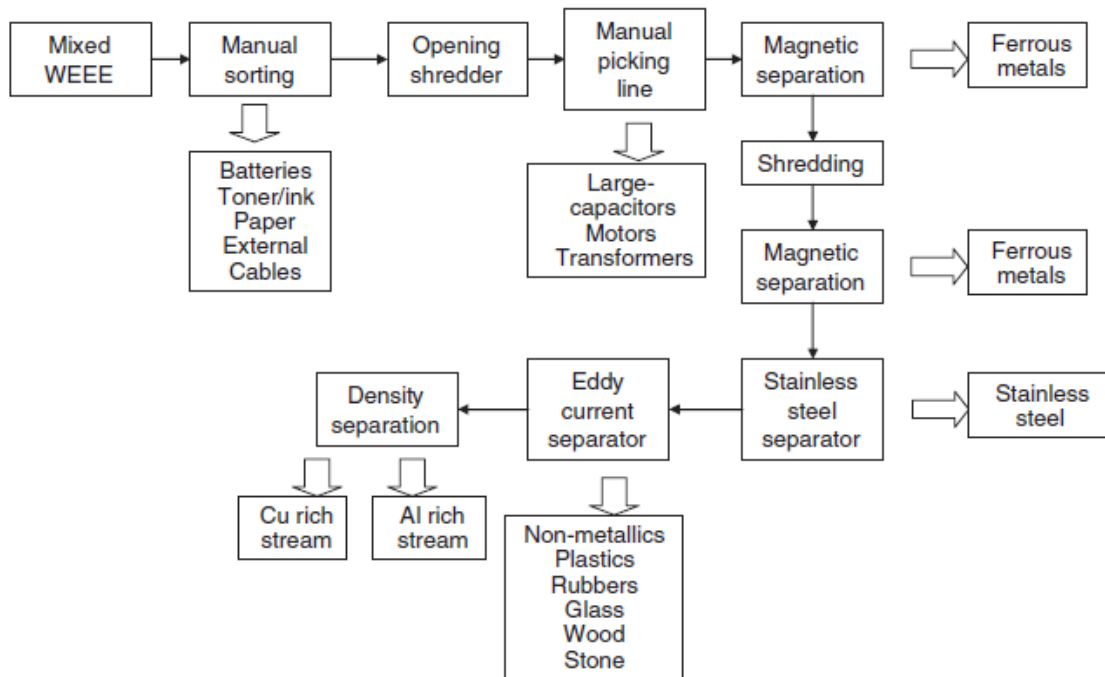
Η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ μπορεί σε γενικές γραμμές να χωριστεί στα εξής κύρια στάδια (Cui, Frossberg, 2003):

(α) Αποσυναρμολόγηση, κατά την οποία δίνεται ιδιαίτερη βάση στην απομάκρυνση των επικίνδυνων και πολύτιμων συστατικών.

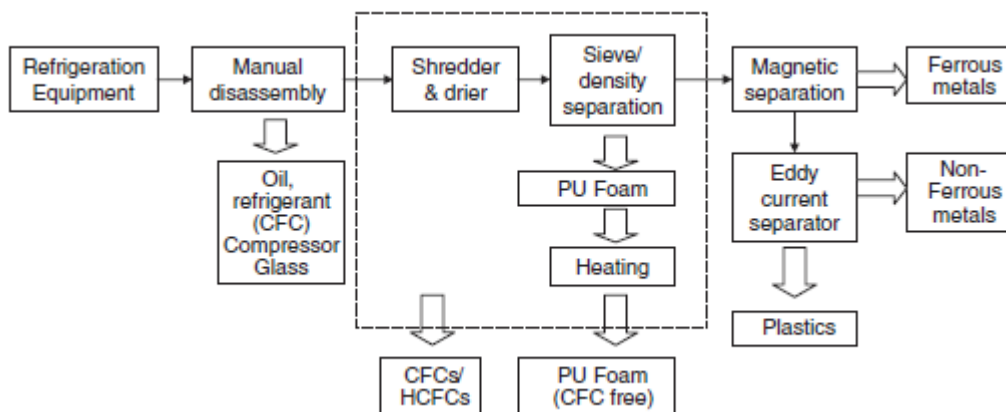
(β) Αναβάθμιση, κατά την οποία χρησιμοποιούνται μηχανικές και φυσικές διεργασίες και/ή μεταλλουργικές διεργασίες για την υποβάθμιση του μεγέθους και το διαχωρισμό των επιθυμητών υλικών. Σκοπός του συγκεκριμένου σταδίου είναι η προετοιμασία των υλικών για το στάδιο της δύλισης.

(γ) Δύλιση (refining). Κατά το τελευταίο στάδιο, τα ανακτημένα υλικά επιστρέφουν στον κύκλο ζωής τους.

Τα στάδια αυτά, τις περισσότερες φορές διαφέρουν αναλόγως των τύπων ΑΗΗΕ που πρόκειται να διαχειριστούν, αφού όπως ειπώθηκε στο 1^ο κεφάλαιο, η μεγαλύτερη ίσως δυσκολία κατά τη διαχείριση των ΑΗΗΕ είναι η ανομοιογένεια των αποβλήτων αυτών, με αποτέλεσμα ιδιαίτερες δυσκολίες κατά την ανακύκλωσή τους, οι οποίες αναλύονται παρακάτω. Μία τυπική διεργασία ανακύκλωσης μεικτών ΑΗΗΕ παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.1. Έτσι, αντίθετα με τις μικρές ηλεκτρικές συσκευές, η ανακύκλωση μεγάλων ηλεκτρικών συσκευών, όπως ψυγείων και ηλεκτρικών κουζινών (λευκά είδη), είναι σχετικά απλούστερη (Badu et al., 2007). Μία τυπική διεργασία ανακύκλωσης ψυκτικών συσκευών παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.2.



Σχήμα 2.2.1. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής μιας μονάδας ανακύκλωσης μεικτών ΑΗΗΕ (Kell, 2009)



Σχήμα 2.2.2. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής μιας μονάδας ανακύκλωσης ψυκτικών συσκευών (Kell, 2009)

2.2.1. Αποσυναρμολόγηση

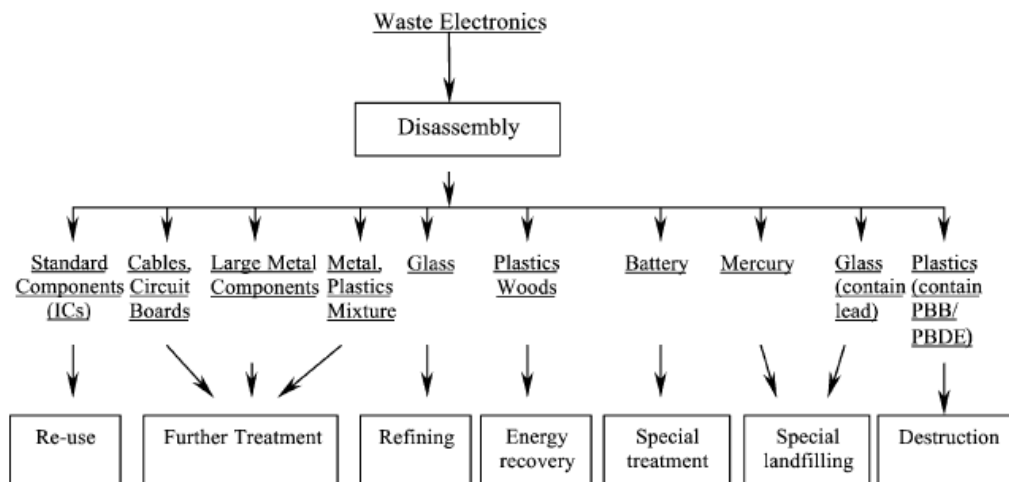
Η αποσυναρμολόγηση μπορεί να χωριστεί (α) στη μερική αποσυναρμολόγηση, κατά την οποία απομακρύνεται, μέσω συστηματικής προσέγγισης, κάποιο συστατικό, μέρος ή ομάδα μερών ενός προϊόντος και (β) στην πλήρη αποσυναρμολόγηση, κατά την οποία λαμβάνει χώρα πλήρης διαχωρισμός όλων των μερών ενός προϊόντος (Gungor, Gupta, 2002).

Κατά την ανακύκλωση ΑΗΗΕ, η επιλεκτική αποσυναρμολόγηση αποτελεί μία απαραίτητη διεργασία, αφού: (α) επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση συστατικών του ΗΗΕ, (β) η απομάκρυνση των επικίνδυνων μερών (Πίνακας 2.2.2.1) του ΗΗΕ κρίνεται

απαραίτητη, και (γ) συνηθίζεται να απομακρύνονται τα συστατικά με την ιδιαίτερα υψηλή αξία, όπως οι πλακέτες κυκλωμάτων (PCBs), τα καλώδια και τα μηχανολογικά πολυμερή, ώστε να διευκολύνεται η περαιτέρω ανάκτηση των υπόλοιπων υλικών (Cui, Forssberg, 2003).

Πίνακας 2.2.1.1. Τα κυριότερα επικίνδυνα συστατικά των ΑΗΗΕ (Cui, Forssberg, 2003)	
Υλικά και μέρη	Περιγραφή
Μπαταρίες	Περιέχουν βαρέα μέταλλα, όπως μόλυβδο, υδράργυρο και κάδμιο
Σωλήνες καθοδικών ακτινών (CRTs)	Περιέχουν μόλυβδο και έχουν μία φθορίζουσα επικάλυψη
Μέρη που περιέχουν υδράργυρο (π.χ διακόπτες)	Περιέχεται σε θερμοστάτες, ανιχνευτές, διακόπτες, καθώς και σε κινητά τηλέφωνα και ιατροτεχνολογικό εξοπλισμό
Μέρη που περιέχουν αμιάντο	Πρέπει να απομακρύνονται και να διαχειρίζονται ξεχωριστά
Μελάνια εκτυπωτών και μελανοταινίες	Πρέπει να απομακρύνονται
Πλάκες κυκλωμάτων	Περιέχουν κάδμιο
Πυκνωτές που περιέχουν πολυχλωριομένα διφαινύλια	Πρέπει να απομακρύνονται και να διαχειρίζονται ξεχωριστά
Οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCDs)	Οι οθόνες υγρών κρυστάλλων με επιφάνεια μεγαλύτερη των 100cm ² πρέπει να απομακρύνονται και να διαχειρίζονται ξεχωριστά
Πλαστικά που περιέχουν αλλογονούχους επιβραδυντές καύσης	Κατά την καύση τα πλαστικά που περιέχουν τέτοιους επιβραδυντές παράγουν τοξικές ουσίες
Εξοπλισμός που περιέχει αέρια ψύξης (CFCs, HFCs, HCFCs)	Τα αέρια αυτά πρέπει να εξάγονται και στη συνέχεια να καταστρέφονται ή να ανακυκλώνονται
Λαμπτήρες εκκένωσης αερίου	Πρέπει να αφαιρείται ο υδράργυρος που περιέχουν

Στις περισσότερες μονάδες ανακύκλωσης ΑΗΗΕ χρησιμοποιείται η χειρονακτική αποσυναρμολόγηση, και όχι η αυτοματοποιημένη. Ένα παράδειγμα μιας τέτοιας διεργασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.2.1, όπου την αποσυναρμολόγηση και το διαχωρισμό των διαφόρων συστατικών ακολουθεί διαφορετική μέθοδος διαχείρισης. Οι κυριότεροι παράγοντες που εμποδίζουν την εμπορική εφαρμογή της αυτόματης αποσυναρμολόγησης είναι (Cui, Forssberg, 2003): (α) οι πάρα πολλοί τύποι προϊόντων ΗΗΕ, (β) η ποσότητα προϊόντων ΗΗΕ ίδιου τύπου είναι μικρή, (γ) ο σχεδιασμός των προϊόντων ΗΗΕ δεν είναι τέτοιος ώστε να διευκολύνει την αυτόματη αποσυναρμολόγηση, (δ) γενικά προβλήματα κατά την εφοδιαστική διαχείριση των επιστρεφόμενων προϊόντων ΗΗΕ, και (ε) οι μη σταθερή ροή των επιστρεφόμενων προϊόντων ΗΗΕ.



Σχήμα 2.2.1.1. Η διεργασία ανακύκλωσης που αναπτύχθηκε από την Ragn-Sells Elektronikertvinning AB, όπου παρουσιάζονται τα δέκα κλάσματα στα οποία διαχωρίζονται τα ΑΗΗΕ μετά από χειρονακτική αποσυναρμολόγηση, καθώς και οι μέθοδοι διαχείρισης που χρησιμοποιούνται συνήθως για το εκάστοτε συστατικό (Cui, Forssberg, 2003)



Σχήμα 2.2.1.2. Χειρονακτική αποσυναρμολόγηση ΑΗΗΕ (Kell, 2009)

2.2.2. Αναβάθμιση - Διεργασίες μηχανικής ανακύκλωσης ΑΗΗΕ

Το στάδιο της αναβάθμισης συνήθως χωρίζεται σε δύο στάδια, την υποβάθμιση του μεγέθους των διαφόρων συστατικών και στη συνέχεια το διαχωρισμό τους, μέσω μηχανικών/φυσικών και/ή μεταλλουργικές διεργασιών. Διάφορες τεχνικές ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων, βασισμένες σε μεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες έχουν αρχίσει να αντικαθίστανται με πιο εύχρηστες και περιβαλλοντικά

φιλικότερες φυσικές διεργασίες διαχωρισμού. Άλλες μέθοδοι για το διαχωρισμό των υλικών είναι η καύση και η δύλιση, κατά την οποία τα μέταλλα ανακτώνται μετά την καύση των εύφλεκτων υλικών και η χημική ανακύκλωση, κατά την οποία τα πολύτιμα μέταλλα απομακρύνονται μέσω χημικών διεργασιών. Παράδειγμα τέτοιας μεθόδου είναι η απομάκρυνση του χρυσού και του αργύρου από τις πλάκες κυκλωμάτων.

Οι μηχανικές διεργασίες είναι ιδανικές για την ανακύκλωση ΑΗΗΕ, γιατί επιτρέπουν την ανάκτηση όλων των υλικών, συμπεριλαμβανομένων και των πλαστικών. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, μετά την αποσυναρμολόγηση και την απομάκρυνση των επικίνδυνων συστατικών του ΗΕΕ, τα υπολειπόμενα υλικά υποβαθμίζονται σε μέγεθος μέσω κοκκοποιητών και κοπήρων. Στη συνέχεια, μέσω μιας ποικιλίας τεχνικών διαχωρισμού (screening, διαχωρισμός βάση μεγέθους, μαγνητικός διαχωρισμός) τα σωματίδια διαχωρίζονται σε ομογενή κλάσματα. Οι κυριότερες τεχνικές που χρησιμοποιούνται κατά το στάδιο του διαχωρισμού είναι οι eddy current separation, corona electrostatic separation και jigging, οι οποίες αναπτύχθηκαν για την ανακύκλωση scrap αυτοκινήτων, καλωδίων και δομικών υλικών, αντιστοίχως, και πλέον έχουν προσαρμοστεί ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ανακύκλωση ΑΗΗΕ (Badu et al., 2007).

2.3. Ανακύκλωση πλαστικών από ΑΗΗΕ

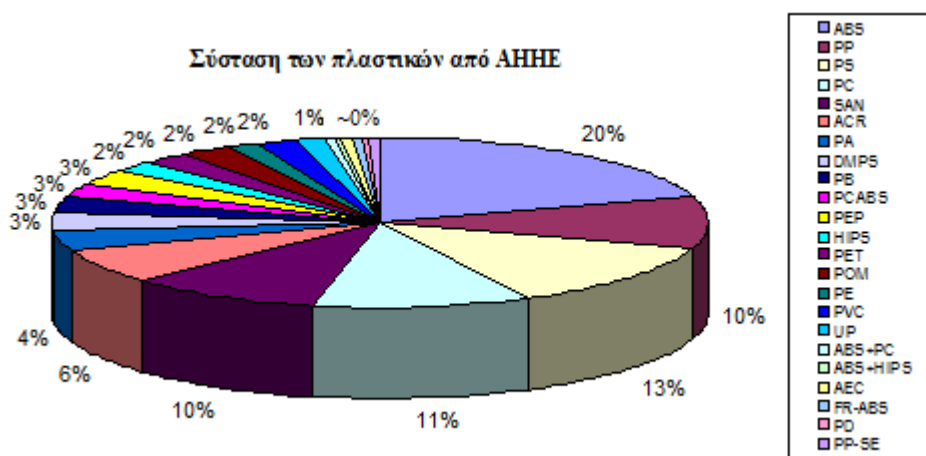
Στα υποκεφάλαια 1.2 και 1.3.1, αναλύθηκαν η μέση σύσταση των ΑΗΗΕ και η ισχύουσα ευρωπαϊκή νομοθεσία (Οδηγία 2002/96/EC), αντίστοιχα. Από τα δύο αυτά υποκεφάλαια καθίσταται σαφές ότι η επίτευξη των στόχων για 50-75% ανακύκλωση και 70-80% ανάκτηση, αναλόγως της κατηγορίας ΑΗΗΕ, δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί μόνο με την ανακύκλωση των περιεχόμενων στα ΑΗΗΕ μετάλλων και γυαλιού. Η υψηλή συγκέντρωση, περίπου 32% wt (WRAP, 2009), των διαφόρων τύπων πλαστικών στα ΑΗΗΕ καθιστά απαραίτητη την ανακύκλωση τους προκειμένου να επιτευχθούν οι ορισθέντες στόχοι (Schlummer et al., 2007) (Achilias et al., 2009).

Βέβαια, η ανακύκλωση πλαστικών προερχόμενων από ΑΗΗΕ ενέχει δύο σοβαρές δυσκολίες. Πρώτον, τα ΑΗΗΕ περιέχουν 10-15 διαφορετικούς τύπους πολυμερών, με μέγιστη αναλογία περίπου 20% (Badu et al., 2007) (Schlummer et al., 2006) (Σχήμα 2.2.1). Το γεγονός αυτό καθιστά ιδιαίτερα ακριβή και δύσκολη τη μηχανική ανακύκλωσή τους, αφού η ασυμβατότητα ορισμένων πολυμερών και οι προσμίξεις που πιθανώς περιέχουν έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υποβαθμισμένων ιδιοτήτων στα παραγόμενα υλικά. Δεύτερον, τα πλαστικά από ΑΗΗΕ μπορεί να περιέχουν οργανικές και ανόργανες επικίνδυνες ουσίες, κυρίως μέταλλα, μερικά εκ των οποίων βαρέα, βρωμιούχους επιβραδυντές καύσης, όπως πολυβρωμιούχους αιθυλαιθέρες (PBDE) και πολυβρωμιούχα διαφαινύλια (PBB) (Schlummer et al., 2007). Παρόλο που ορισμένες από αυτές τις ουσίες έχουν απαγορευτεί μέσω της οδηγίας RoHs, εξακολουθούν να περιέχονται στον προς ανακύκλωση ΑΗΗΕ, αφού πολλά προϊόντα που έχουν φτάσει στο τέλος της ζωής τους είτε παρήχθησαν πριν να τεθεί σε ισχύ η Οδηγία RoHs, είτε

προέρχονται από χώρες όπου ισχύει διαφορετική νομοθεσία και η σύστασή τους είναι δύσκολο να ελεγχθεί. Επίσης, οι Wager et al. (2012) αναφέρουν ότι τα πλαστικά από ΑΗΗΕ περιέχουν βρωμιούχους και φωσφορούχους επιβραδυντές καύσης, οι οποίοι δεν απαγορεύονται από την Οδηγία RoHs. Το 30% των πλαστικών ΗΕΕ περιέχει επιβραδυντές καύσης και το 12% βρωμιούχους επιβραδυντές καύσης. Οι κύριες κατηγορίες προϊόντων στις οποίες χρησιμοποιούνται επιβραδυντές καύσης είναι οι τηλεοράσεις, οι οθόνες των υπολογιστών, οι κεντρικές μονάδες των Η/Υ και οι πλάκες κυκλωμάτων. Μερικά πλαστικά μέρη στα φωτοτυπικά μηχανήματα και στους εκτυπωτές, και ειδικότερα στους εκτυπωτές laser, μπορεί να περιέχουν επιβραδυντές καύσης, λόγω της πιθανότητας εμφάνισης σε αυτούς πηνίων (sprike) υψηλών θερμοκρασιών. Τα πλαστικά που χρησιμοποιούνται στο βιομηχανικό ηλεκτρικό εξοπλισμό επίσης συχνά περιέχουν επιβραδυντές καύσης λόγω των υψηλών τάσεων στις οποίες λειτουργούν.

Τέλος, τόσο τα περιέχοντα μέταλλα, όσο και οι βρωμιούχοι επιβραδυντές καύσης, καθιστούν ακόμη και την καύση των πλαστικών από ΑΗΗΕ δύσκολη, αφού κατά τις διεργασίες αυτές η παρουσία τους σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί στο σχηματισμό ιδιαίτερος τοξικών βρωμιούχων διοξινών και φουρανίων (Schlummer et al., 2007).

Πίνακας 2.3.1. Ποσοστά πλαστικών από ΑΗΗΕ (WRAP, 2009)	
ABS	0,199074
PP	0,101852
PS	0,125
PC	0,106481
SAN	0,097222
ACR	0,064815
PA	0,041667
DMPS	0,032407
PB	0,027778
PCABS	0,027778
PEP	0,027778
HIPS	0,023148
PET	0,023148
POM	0,023148
PE	0,018519
PVC	0,018519
UP	0,013889
ABS+PC	0,00463
ABS+HIPS	0,00463
AEC	0,00463
FR-ABS	0,00463
PD	0,00463
PP-SE	0,00463

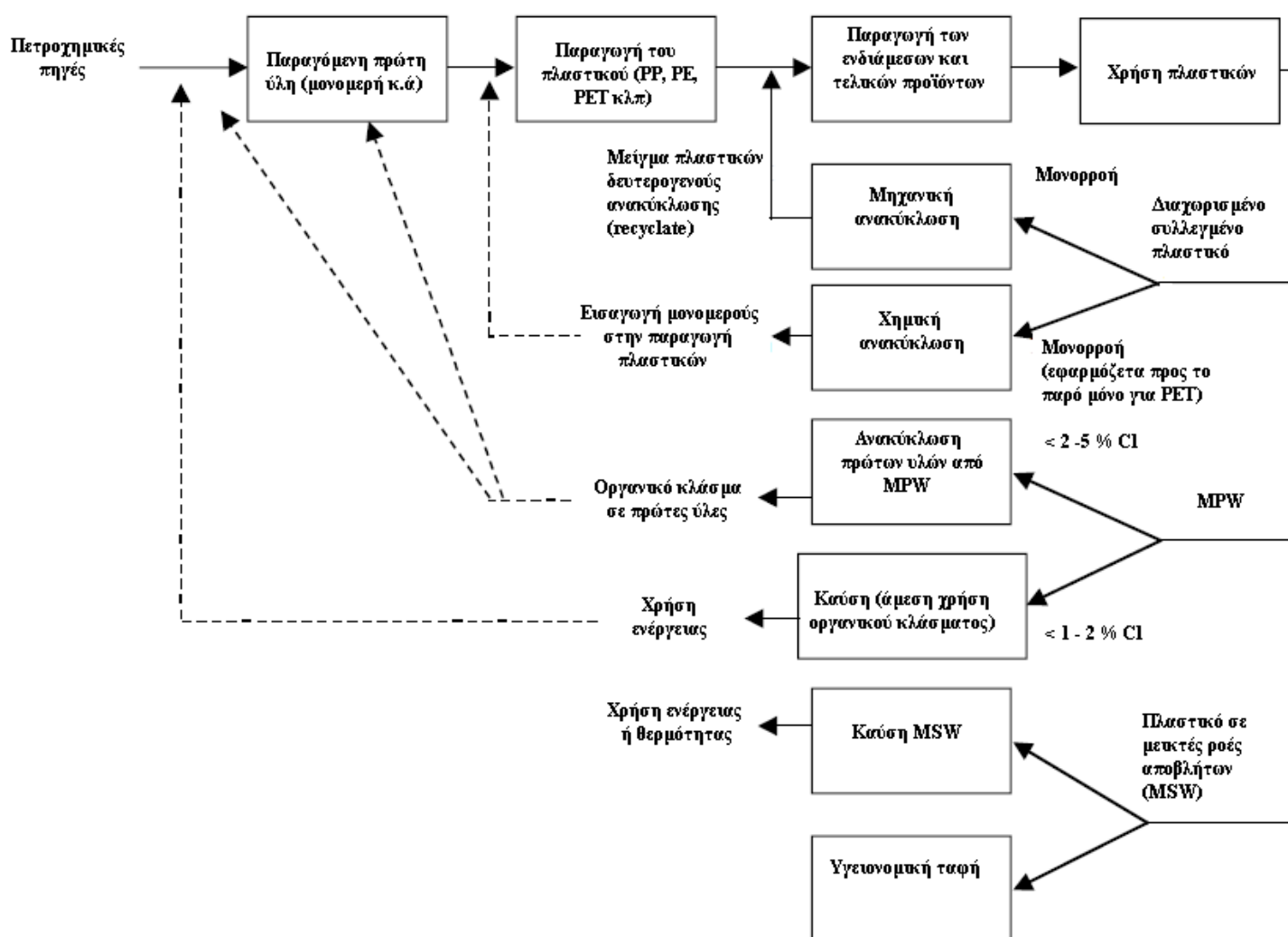


Σχήμα 2.3.1. Η μέση σύσταση των πλαστικών που περιέχονται στο σύνολο των ΑΗΗΕ (WRAP, 2009)

(4) **Ανακύκλωση πρώτων υλών (feedstock recycling)** ονομάζεται η ανακύκλωση μετά από αλλαγή στη χημική δομή, με τα παραγόμενα υλικά να χρησιμοποιούνται απαραίτητα σε διαφορετική, από την αρχική τους, εφαρμογή

(5) Η ανακύκλωση με **ανάκτηση ενέργειας** περιλαμβάνει την εκμετάλλευση της περιεχόμενης στα υλικά ενέργειας, συνήθως με τη χρήση διεργασιών καύσης

Ο κύκλος ζωής των πολυμερών, καθώς και οι συνηθέστερες μέθοδοι διαχείρισής τους μετά το τέλος χρήσης τους, παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2.3, ενώ η εφαρμογή της κάθε μεθόδου κατά την ανακύκλωση πλαστικών προερχόμενων από ΑΗΗΕ αναλύεται στα επόμενα υποκεφάλαια.



Σχήμα 2.3.3. Σχηματική παρουσίαση των αλυσίδων παραγωγής των υλικών που σχετίζονται με τα πλαστικά, από την αρχική παραγωγή τους μέχρι τη διάθεσή ή την ανακύκλωσή τους (Tukker, 2002)

Συγκεκριμένα για τα προερχόμενα από ΑΗΗΕ πλαστικά, σύμφωνα με τον Mark (2006), για τη συνολική διαχείριση των πολυμερών αυτών απαιτείται ο συνδυασμός της

μηχανικής ανακύκλωσης, της χημικής και feedstock ανακύκλωσης, καθώς και της ανάκτησης ενέργειας, αφού η εξ ολοκλήρου διαχείριση μέσω μηχανικής ανακύκλωσης, αν και πλέον είναι δυνατή μέσω των διαθέσιμων τεχνολογιών αιχμής, είναι ιδιαίτερα ακριβή και δύσκολη, σε σημείο που να μην αποτελεί την περιβαλλοντικά ορθότερη λύση στο πρόβλημα της διαχείρισης των αποβλήτων αυτών.

Επίσης, σε ένα τεχνικό δελτίο των ευρωπαϊκών κατασκευαστών πλαστικών ειδών (PlasticsEurope, 2005), προτείνεται επίσης ο συνδυασμός διαφόρων μεθόδων ανακύκλωσης ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή ισορροπία μεταξύ του κόστους και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Μάλιστα, εξετάζονται ως προς την αειφορία και το κόστος τους οι διάφορες μέθοδοι ανακύκλωσης για διάφορες κατηγορίες ΑΗΗΕ (Σχήμα 2.3.4).

2.3.1. Μηχανική ανακύκλωση

Η μηχανική ανακύκλωση των προερχόμενων από ΑΗΗΕ πλαστικών πρακτικά περιορίζεται στα πολυμερή τα οποία διαχωρίζονται κατά τη χειρονακτική αποσυναρμολόγηση και τα οποία κατά κύριο λόγο δεν περιέχουν επιβραδυντές καύσης (Schlummer et al., 2006).

Σημαντικό βήμα πριν από τη μηχανική ανακύκλωση είναι η αφαίρεση των επικαλύψεων και των βαφών, οι οποίες αν δεν απομακρυνθούν πλήρως προκαλούν υποβάθμιση των ιδιοτήτων των παραγόμενων υλικών (Badu et al., 2007). Οι διάφορες διεργασίες που χρησιμοποιούνται προς το παρόν δεν παρέχουν πλήρως ικανοποιητικά αποτελέσματα, αφού παρόλη την ιδιαίτερη προσοχή που πρέπει να δίνεται κατά τον έλεγχο των διεργασιών αυτών, παρατηρούνται αποδομήσεις στο πολυμερικό υπόστρωμα, οι οποίες μειώνουν την αξία μεταπώλησης των ανακυκλωμένων πολυμερών.

Οι χρωματικές επικαλύψεις από τα πλαστικά συνήθως απομακρύνονται με απλό grinding, σε ορισμένες περιπτώσεις υποβοηθούμενο από κρυογονικές μεθόδους, οι οποίες διευκολύνουν την διεργασία απελευθέρωσης και παρεμποδίζουν την επανακατακάλυψη των αφαιρεμένων υλικών στο πολυμερικό υπόστρωμα. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και τεχνικές abrasion, οι οποίες όμως δεν είναι εφαρμόσιμες σε υποβαθμισμένα σε μέγεθος πλαστικά. Τέλος, σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται και χημικές διεργασίες, κατά τις οποίες χρησιμοποιούνται διάφοροι διαλύτες. Παράδειγμα τέτοιας μεθόδου είναι η απομάκρυνση της επικάλυψης των CD, η οποία εφαρμόζεται ευρέως (Badu et al., 2007).

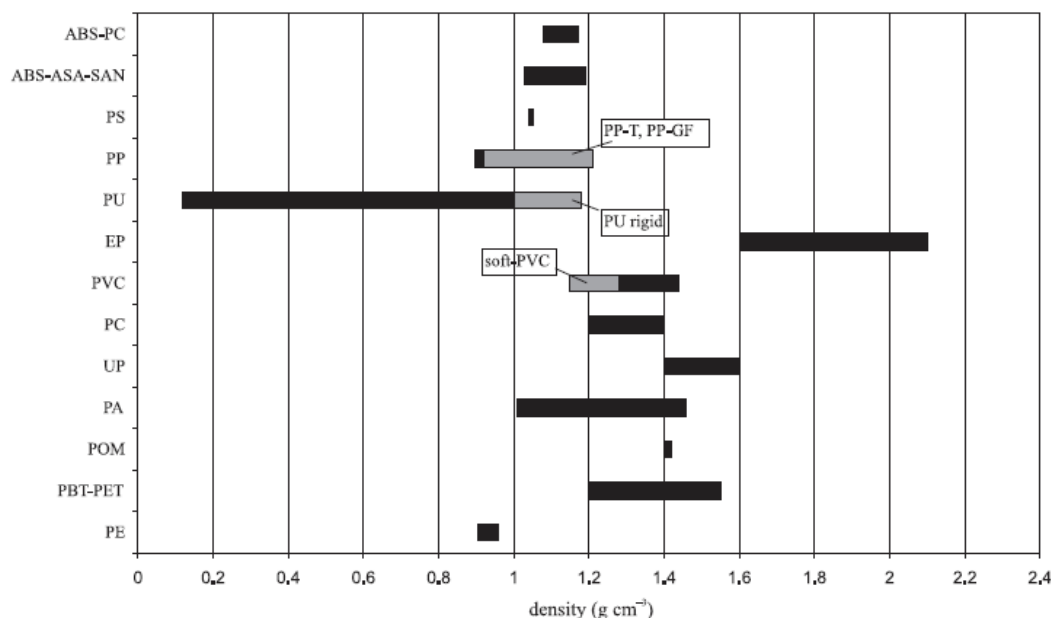
Εκτός από την απομάκρυνση των προσθέτων, απαραίτητος είναι και ο διαχωρισμός των πολυμερών. Παρόλο που η κύρια κατηγορία πολυμερών που συναντώνται στα ΑΗΗΕ είναι τα στυρενικά πολυμερή (PS, HIPS, ASA, SAN, ABS), η ανακύκλωσή τους ως μίγμα είναι σπανίως αποδοτική, αφού παρουσιάζουν ασυμβατότητες μεταξύ τους, με



Σχήμα 2.3.4. Συγκριτικά διαγράμματα της σχέσης κόστους – περιβαλλοντικών επιπτώσεων των διαφόρων μεθόδων διαχείρισης συγκεκριμένων προϊόντων ΗΗΕ (ηλεκτρικός βραστήρας, κινητό τηλέφωνο και τηλεόραση). Παρατηρείται ότι αναλόγως της σύστασης των ΑΗΗΕ, προτείνεται ως αποτελεσματικότερη διαφορετική μέθοδος διαχείρισης. Χαρακτηριστικό είναι ότι η πλούσια σε πολύτιμα μέταλλα σύσταση του κινητού τηλεφώνου επιτρέπει τη χρήση τεχνολογιών όχι ιδιαίτερα φιλικών στο περιβάλλον, οι οποίες όμως επιτρέπουν την πλήρη ανάκτηση αυτών των ακριβών υλικών (PlasticsEurope, 2005).

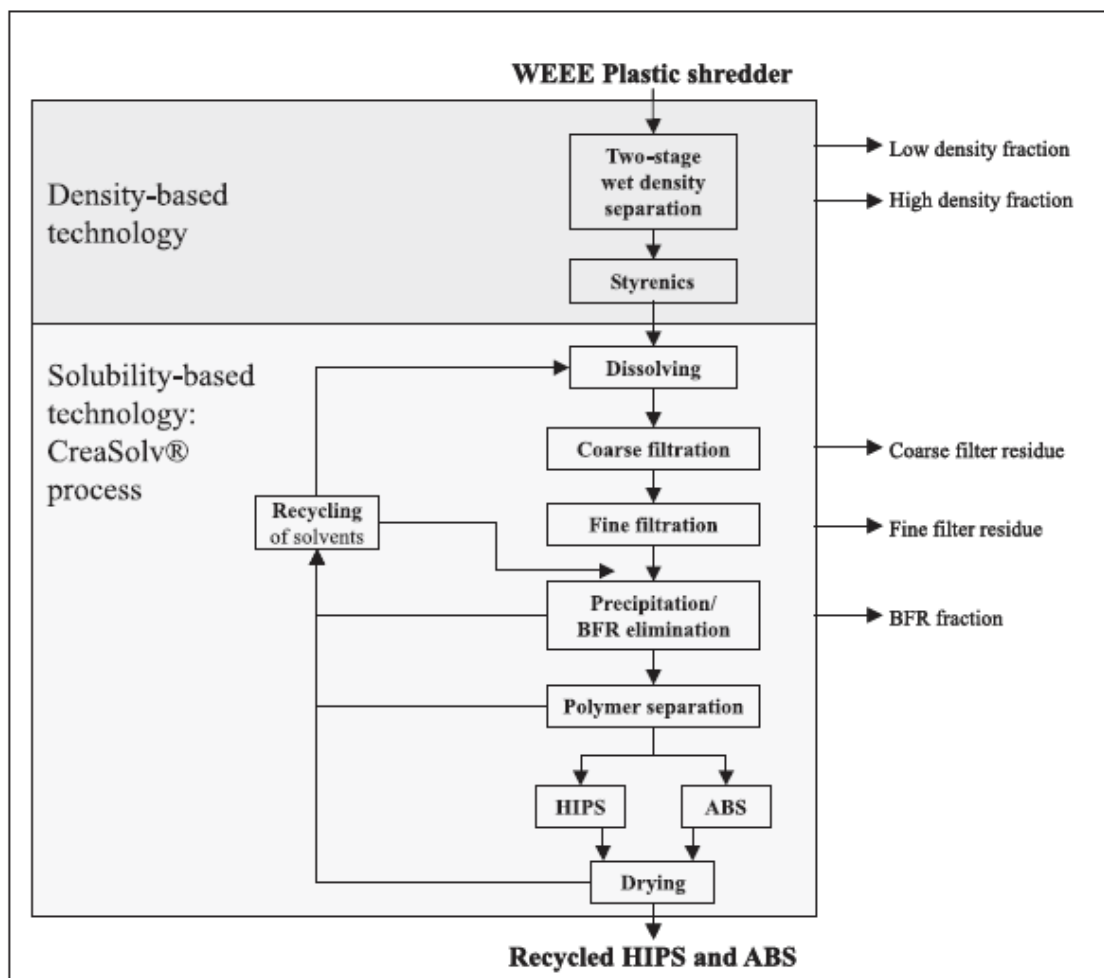
αποτέλεσμα την εμφάνιση υποβαθμισμένων μηχανικών ιδιοτήτων στα τελικά υλικά (Schlummer et al., 2006).

Ο διαχωρισμός των πολυμερών γίνεται είτε μέσω φασματοσκοπίας NIR είτε μέσω επαναλαμβανόμενων διαχωρισμών βάση της πυκνότητας. Οι πυκνότητες των κύριων πολυμερών που συναντώνται στα ΑΗΗΕ παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2.5.



Σχήμα 2.3.5. Οι πυκνότητες των κυριότερων πολυμερών που συναντώνται στα ΑΗΗΕ. Το εύρος πυκνοτήτων του PS αναφέρεται τόσο στο απλό όσο και στο υψηλής αντοχής στην κρούση πολυστυρένιο HIPS (Schlummer et al., 2006)

Βέβαια, παρόλο που η μηχανική ανακύκλωση μέχρι στιγμής εφαρμόζεται στα πολυμερή τα οποία προέρχονται από τα διακριτά κομμάτια του ΑΗΗΕ, έχει εξεταστεί η δυνατότητα μηχανικής ανακύκλωσης των πολυμερών που προέρχονται από το κλάσμα των κοπτήρων. Μέσω μιας χημικής διεργασίας βασισμένης στην επιλεκτική εκχύλιση και την διάλυση/επανακαταβύθιση, της CreaSoln, είναι δυνατή η απομόνωση των HIPS και ABS. Κατά τη διεργασία αυτή απομακρύνονται τα ίχνη των μετάλλων που περιέχονται στα πολυμερή, καθώς και άλλα οργανικά πρόσθετα που πιθανώς περιέχουν, όπως οι βρωμιούχοι επιβραδυντές καύσης (Schlummer et al., 2006). Το διάγραμμα ροής της διεργασίας CreaSoln παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.6. Βέβαια, παρόλο που τα ανακτώμενα πολυμερή εμφάνιζαν υψηλή καθαρότητα και ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, η διεργασία αυτή δεν έχει εφαρμοστεί ακόμη λόγω του υψηλού της κόστους.



Σχήμα 2.3.6. Η διεργασία CreaSolv, κατά την οποία μετά από ένα διαχωρισμό δύο σταδίων βασισμένο στην πυκνότητα, το κλάσμα της μέσης πυκνότητας των στυρενικών πολυμερών υπόκειται στην διεργασία CreaSolv (Schlummer et al., 2006)

Ο διαχωρισμός των πλαστικών ΑΗΗΕ μέσω διάλυσης/επανακαταβύθισης, με απώτερο σκοπό τη μηχανική ανακύκλωση καθαρών κλασμάτων πολυμερών, έχει εξεταστεί και από τους Achilias et al. (2009). Οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν τη συγκεκριμένη τεχνική είναι, σύμφωνα με τους ερευνητές, ο τύπος του διαλύτη/μη διαλύτη, η θερμοκρασία διάλυσης, η συγκέντρωση των πολυμερών, η αναλογία διαλύτη/μη διαλύτη και ο χρόνος διάλυσης. Οι παράμετροι αυτές πρέπει να βελτιστοποιούνται ώστε να ελαχιστοποιείται η αποδόμηση του πολυμερούς, το κόστος και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Αν και με τη χρήση της μεθόδου αυτής ελήφθησαν πολυμερή υψηλής καθαρότητας, η διάλυση/επανακαταβύθιση έχει το σημαντικό μειονέκτημα ότι χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες, πολλές φορές τοξικών, διαλυτών.

2.3.2. Χημική ανακύκλωση

Λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των πλαστικών από ΑΗΗΕ, η μηχανική ανακύκλωση, κυρίως μέσω επανεπεξεργασίας τήγματος, είναι, όσον αφορά τουλάχιστον το ανομοιογενές κλάσμα που προέρχεται από τους κοπτήρες, μία ακριβή

και πολύπλοκη διεργασία. Για το λόγο αυτό έχει εξεταστεί από διάφορους ερευνητές (Day et al., 1999) (Achilias et al., 2009) (Zhong et al., 2012) (Liu et al., 2011) (Font et al., 2011) (Peng et al., 2011) η προοπτική της χημικής ανακύκλωσης μιγμάτων πολυμερών προερχόμενων από ΑΗΗΕ, αλλά και μεμονωμένων πολυμερών, όπως του PC.

Η κυριότερη μέθοδος χημικής ανακύκλωσης που έχει εξετασθεί για τη διαχείριση μιγμάτων πολυμερών προερχόμενων από ΑΗΗΕ είναι η πυρόλυση. Η πυρόλυση περιλαμβάνει την αποδόμηση των πολυμερικών υλικών μέσω θέρμανσης σε μεσαίες θερμοκρασίες (450-750° C) απουσία οξυγόνου (συνήθως σε ατμόσφαιρα αζώτου), με σκοπό την ανάκτηση πολύτιμων προϊόντων (π.χ. μονομερών ή υγρού κλάσματος καυσίμων) (Achilias et al., 2009) (Tange, Drohmann, 2005).

Οι Day et al. (1999) εξέτασαν την πυρόλυση καθαρών ABS, PC και πολυοξυμεθυλενίου (POM), καθώς και τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζονται τα προϊόντα της πυρόλυσης από την παρουσία του PVC και οξειδίων χαλκού. Κατά την πυρόλυση όλων των πολυμερών παρατηρήθηκαν εκτός από τα μονομερή και άλλα παραπροϊόντα, σε ορισμένες περιπτώσεις επιθυμητά λόγω της υψηλής τους αξίας, ενώ η συγκέντρωση της αέριας φάσης ήταν μάλλον μικρή. Όμως, η παρουσία του PVC οδηγεί στη δημιουργία HCl, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της αποδόμησης των ευαίσθητων σε οξέα πολυμερών και την παραγωγή διαφορετικών προϊόντων μετά την πυρόλυση. Αν και η επίδραση των οξειδίων χαλκού στα προϊόντα της αποδόμησης στα συγκεκριμένα πειράματα ήταν μικρή, γενικά σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές θεωρείται ότι τα οξείδια χαλκού και σιδήρου που είναι παρόντα ως επιμολύνσεις στα πλαστικά ΑΗΗΕ μεταβάλλουν την συμπεριφορά κατά την αποδόμηση των πλαστικών.

Οι Achilias et al. (2009) εξέτασαν την πυρόλυση του PC ως μέθοδο διαχείρισης του προερχόμενου από CD πλαστικού κλάσματος. Το αέριο κλάσμα μετά της πυρόλυσης αποτελείτο κυρίως από CO και CO₂, ενώ το υγρό από διάφορες φαινολικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένου και του μονομερούς δισφαινόλη-A. Σύμφωνα με τους συγγραφείς η πυρόλυση είναι μία πολλά υποσχόμενη διεργασία για τη διαχείριση των προερχόμενων από ΑΗΗΕ πλαστικών.

Οι Peng et al. (2011), οι οποίοι εξέτασαν την πυρόλυση μίγματος πλαστικών προερχόμενων από παλιές τηλεοράσεις, αναφέρουν ότι μέσω πυρόλυσης υπάρχει η δυνατότητα απομάκρυνσης των πτητικών βρωμιούχων ενώσεων, οι οποίες είναι αποτέλεσμα της παρουσίας βρωμιούχων επιβραδυντών καύσης στα πλαστικά, αφού αποδομούνται σε θερμοκρασίες μικρότερες από τα πολυμερή. Με τον τρόπο αυτό, τα προϊόντα της πυρόλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ασφάλεια ως καύσιμη ύλη λόγω της μεγάλης θερμογόνου δύναμης που παρουσιάζουν. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η άμεση καύση των προερχόμενων από ΑΗΗΕ πλαστικών δεν είναι προσηγοφόρα, αφού η παρουσία των βρωμιούχων επιβραδυντών καύσης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία επικίνδυνων ενώσεων του βρωμίου, όπως υδροβρωμίου,

διβενζοδιοξινών και διβενζοφουρανίων, ουσίες που εκτός από περιβαλλοντική μόλυνση προκαλούν και διάβρωση του εξοπλισμού.

Οι Aston και Arnold (2011) χρησιμοποιώντας την ανάλυση κύκλου ζωής συνέκριναν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της πυρόλυσης με την καύση με ανάκτηση ενέργειας ή θερμότητας και την υγειονομική ταφή. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η πυρόλυση αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη μέθοδο για τη διαχείριση των προερχόμενων από ΑΗΗΕ μιγμάτων πλαστικών. Η σύγκριση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των διάφορων μεθόδων παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα και γίνεται βάση των επιπτώσεων της πυρόλυσης, η οποία σε όλες τις κατηγορίες έχει την τιμή 100%.

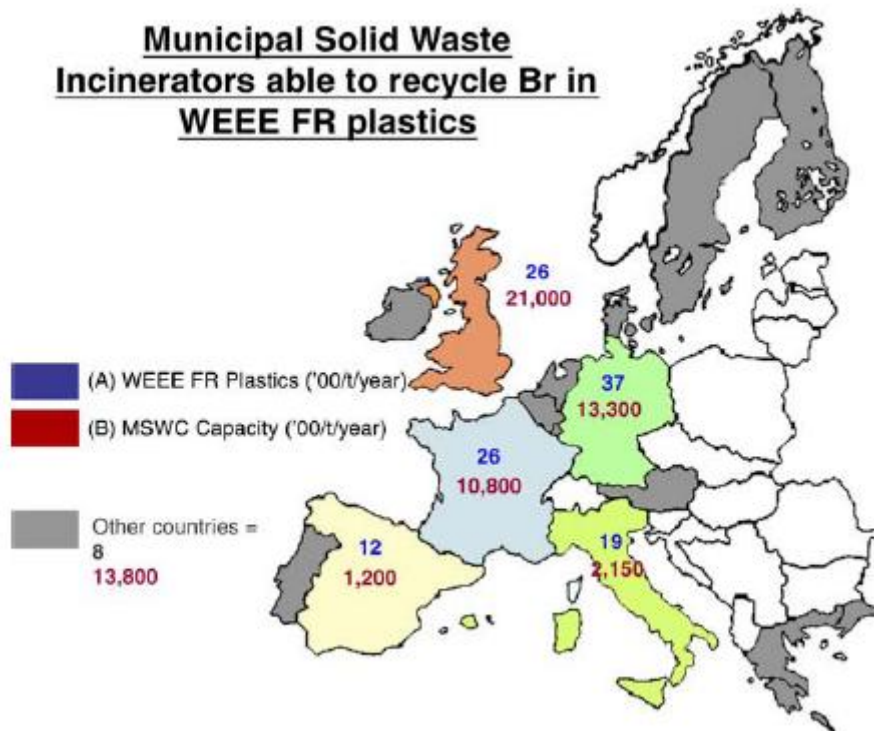
Κατηγορία επιπτώσεων	Καύση	Πυρόλυση	Υγειονομική ταφή
Κλιματική αλλαγή – βραχυχρόνιες	240 - 400%	100%	40%
Κλιματική αλλαγή – μακροχρόνιες	170 - 280%	100%	130%
Ακτινοβολία	-220 - 35%	100%	46%
Απόθεση άνθρακα	14%	100%	350%
Αβιοτική εξάντληση	-270 - -40%	100%	20%

Εκτός από την πυρόλυση, για την ανακύκλωση του PC, έχουν εξετασθεί διάφορες άλλες μέθοδοι, όπως αλκοόλυση, υδρόλυση και μεθανόλυση παρουσία ιονικού υγρού σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, με σκοπό την ανάκτηση του μονομερούς δισφαινόλη-Α, το οποίο μέσω θερμικής πυρόλυσης ανακτάται σε μικρές συγκεντρώσεις (Liu et al., 2010) (Liu et al., 2011). Όμως οι μέθοδοι αυτές δεν έχουν εφαρμοστεί ακόμη σε βιομηχανική κλίμακα, αφού εκτός από τη πολυπλοκότητά τους, υπάρχουν και τα μειονεκτήματα της αδυναμία επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών, της διάβρωσης του εξοπλισμού και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Άλλη μία μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί είναι η οξειδωση με υπερκίσιμο ρευστό (Tange, Drohmann, 2005).

2.3.3. Καύση με ανάκτηση ενέργειας

Μόνο ένα μικρό μέρος των προερχόμενων από ΑΗΗΕ πλαστικών διαχειρίζεται αυτή τη στιγμή μέσω καύσης. Τα πλαστικά αυτά, τα οποία εμφανίζουν θερμογόνο δύναμη της τάξης του 18-46 MJ/kg (Schlummer et al., 2007), μπορούν με ασφάλεια να προστεθούν στα μικτά στερεά απορρίμματα που οδηγούνται για καύση με σκοπό την ανάκτηση ενέργειας (Tange, Drohmann, 2005).

**Municipal Solid Waste
Incinerators able to recycle Br in
WEEE FR plastics**



Σχήμα 2.2.3.1. Μονάδες καύσης στην Ευρώπη ικανές να διαχειριστούν τα περιέχοντα βρώμιους επιβραδυντές καύσης πλαστικά ΑΗΗΕ (Tange, Drohmann, 2005)

Σε πιλοτικές εφαρμογές τα πλαστικά από ΑΗΗΕ προστίθεντο σε συγκεντρώσεις έως και 20% wt και εξετάζονταν τα παραγόμενα απαέρια και οι πιθανότητες διάβρωσης του εξοπλισμού. Η προσθήκη σε τέτοιες συγκεντρώσεις, καθώς και η παρουσία πλαστικών που περιέχουν βρώμιο δεν επηρέασε ιδιαίτερα τις τελικές τιμές των διαφόρων ρύπων, μετά την επεξεργασία μέσω της κατάλληλης απορρυπαντικής τεχνολογίας, διατηρώντας τες εντός των επιτρεπτών ορίων. Τα ανόργανα συγκεντρωνόντουσαν στην ιπτάμενη τέφρα η οποία μπορεί ευχερώς να απομακρυνθεί, ενώ το παραγόμενο υδροβρώμιο και το ελεύθερο βρώμιο δεσμευόταν μέσω πλυντρίδων και μπορούσε στη συνέχεια να διαχειριστεί αναλόγως (Tange, Drohmann, 2005). Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν και οι Vehlow et al. (2000) σε πειράματα πιλοτικής κλίμακας, κατά τα οποία προστέθηκαν πλαστικά από ΑΗΗΕ σε συγκέντρωση έως και 12% wt σε μικτά στερεά απόβλητα.

Αντιθέτως, οι Schlummer et al. (2007) υποστηρίζουν ότι η από κοινού καύση πλαστικών ΑΗΗΕ με μικτά στερεά απόβλητα ενέχει πολλές δυσκολίες, κυρίως λόγω της παρουσίας του βρωμίου στα πρώτα. Οι διεργασίες καύσης θα πρέπει να λειτουργούν στις βέλτιστες συνθήκες και να χρησιμοποιούνται τεχνολογίες αιχμής για την ψύξη των απαερίων, ώστε να αποτρέπεται η σύνθεση αλλογονούχων διοξεινίων και φουρανίων. Άλλον ένα πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπίζεται είναι η αεριοποίηση επικίνδυνων μετάλλων, όπως ο μόλυβδος και το αντιμόνιο. Επίσης, σύμφωνα με τους συγγραφείς, σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να αποφεύγεται η από κοινού καύση των προερχόμενων από ΑΗΗΕ πλαστικών με RDF.

2.4. Συμπεράσματα

Όπως καθίσταται εμφανές από τα προηγούμενα υποκεφάλαια, η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ και των πλαστικών που περιέχονται σε αυτά είναι μία ιδιαίτερα πολύπλοκη και ακριβή διεργασία, η οποία ακόμη αναπτύσσεται τεχνολογικά. Η ανομοιογένεια και οι προσμίξεις που έχουν τόσο τα ΑΗΗΕ, όσο και τα πλαστικά από ΑΗΗΕ, έχουν ως αποτέλεσμα την αδυναμία διαχείρισής τους (α) ως ενιαίο κλάσμα και (β) με μία μόνο μέθοδο διαχείρισης.

Η αποσυναρμολόγηση είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση των επικίνδυνων και ακριβών μερών και την αφαίρεση των μεγάλων κομματιών πλαστικού, τα οποία εν συνεχεία πιθανώς να μπορούν να διαχειριστούν με μηχανική ανακύκλωση. Όμως ακόμη και στο στάδιο της αποσυναρμολόγησης παρατηρείται μία επιτακτική ανάγκη βελτίωσης των χρησιμοποιούμενων μεθόδων, η οποία πρέπει απαραίτητως να συνδυαστεί με έναν περιβαλλοντικά ορθότερο και απλούστερο σχεδιασμό των προϊόντων ΗΕΕ. Τέλος, όσον αφορά τα πλαστικά ΑΗΗΕ, θα πρέπει να διερευνηθούν πλήρως όλες οι πιθανές μέθοδοι διαχείρισής τους, ώστε να προταθεί ο καλύτερος συνδυασμός τους, αφού λόγω των προσμίξεων και της ανομοιογένειάς τους καθίσταται σαφές ότι δεν μπορεί να δοθεί λύση στο πρόβλημα της διαχείρισής τους με την εφαρμογή μίας μόνο «ιδανικής» μεθόδου ανακύκλωσης.

Βιβλιογραφία 2^ο Κεφαλαίου

Achilias D.S. Antonakou E.V., Koutsokosta E., Lappas A.A., 2009, *Chemical recycling of polymers from waste electric and electronic equipment*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 114, pp 212-221

Alston S.M., Arnold J.C., 2011, *Environmental impact of pyrolysis of mixed WEEE plastics part 2: Life cycle assessment*, Environmental Science and Technology, Vol. 45, pp 9386-9392

Badu B.R., Parande A.K., Basha C.A., 2007, *Electrical and electronic waste: a global environmental problem*, Waste Management and research, Vol. 25, pp 307-318

Cui J., Forssberg E., 2003, *Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review*, Journal of Hazardous Materials B99, pp 243-263

Day M., Cooney J.D., Touchette-Barrette C., Sheehan S.E., 1999, *Pyrolysis of mixed plastics used in the electronics industry*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 52, pp 199-224

Font R., Molto J., Egea S., Conesa J.A., 2011, *Thermogravimetric kinetic analysis and pollutant evolution during the pyrolysis and combustion of mobile phone case*, Chemosphere, Vol. 85, pp 516-524

Gungor A., Gupta S.M., 2002, *Diassembly line in product recovery*, International Journal of Production Research, Vol. 40, Issue 11, pp 2569-2589

Kell D., 2009, *Recycling and recovery*, in Electronic Waste Management, Hester R.E., Harrison R.M. (Ed.), Issues in Environmental Science and Technology, Vol. 27, Royal Society of Chemistry, pp 91-110

Liu F., Li L., Yu S., Cui X., Ge X., 2010, *Environmentally benign methanolysis of polycarbonate to recover bisphenol A and dimethyl carbonate in ionic liquids*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 174, pp 872-875

Liu F., Li L., Yu S., Cui X., Ge X., 2011, *Methanolysis of polycarbonate catalysed by ionic liquid [Bmin][Ac]*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 189, pp 249-254

Mark F.E., 2006, *The characteristics of plastics-rich waste streams from end-of-life electrical and electronic equipment*, Technical Report, PlasticsEurope, available online at: www.plasticseurope.org

Martinho G., Pires A., Saraiva L., Ribeiro R., 2012, *Compositition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling*, Waste Management, Vol.32, Issue 6, pp 1213-1217

Peng S., Huang Y., Chen L., Xie M., Huang H. Liang C., Li L., 2011, *Controlled pyrolysis of waste TV housing plastic added brominated flame retardants*, 2011

International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, IEEE proceedings, pp 2023-2026

PlasticsEurope, 2005, *Final Report: Eco-efficiency of electrical and electronic equipment (WEEE): end-of-life options*, available online at: www.plasticseurope.org

Schlummer M., Maurer A., Leitner T., Spruzing W., 2006, *Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE)*, Waste Management and Research, Vol. 24, pp 573-583

Schlummer M., Gruber L., Maurer A., Wolz G., val Eldik R., 2007, *Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management*, Chemosphere, Vol. 67, pp 1866-1876

Tange L., Drohmann D., 2005, *Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants – from legislation to separate treatment – thermal processes*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 88, pp 35-40

Tukker A., 2002, *Plastics Waste - Feedstock Recycling, Chemical Recycling and Incineration*, Rapra Review Reports, Vol.13, No.4, Rapra Technology Ltd

Vehlow J., Bergfeldt B., Jay K., Seifert H., Wanke T., Mark F.E., 2000, *Thermal treatment of electrical and electronic waste plastics*, Waste Management and Research, Vol. 18, pp 131-140

Wager P.A., Schlupe M., Muller E., Gloor R., 2012, *RoHS regulated substances in mixed plastics from waste electrical and electronic equipment*, Environmental Science and Technology, Vol. 46, pp 628-635

WRAP, 2009, *Compositional Analysis of Kerbside Collected Small WEEE-Final Report*, pp.26

Zhong Y., Peng P., Huang W., 2012, *Transformation of tetrabromobisphenol A in the presence of different solvents and metals*, Chemosphere, Vol. 87, pp 1141-1148

3

Ιδιότητες πολυμερών και των μιγμάτων τους, πρόσθετες ουσίες και νανοσύνθετα

3.1. Εισαγωγή

Τα μίγματα πολυμερών αποτελούν περίπου το 36 wt% της συνολικής κατανάλωσης πολυμερών, και το μέρος της αγοράς που καταλαμβάνουν αυξάνει συνεχώς (Utracki, 2002). Αν και η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των πολυμερικών μιγμάτων είναι μία δύσκολη διαδικασία, λόγω της πολυπαραμετρικότητας των συστημάτων αυτών, καθίσταται απαραίτητη λόγω της απαίτησης παρουσίασης συγκεκριμένων ιδιοτήτων με το κατά δυνατόν μικρότερο κόστος.

Μία τέτοια ευκαιρία εκμετάλλευσης συγκεκριμένων ιδιοτήτων από μηχανικά πολυμερή, όπως είναι το ABS και το PC, πραγματοποιείται κατά τη μηχανική ανακύκλωση μιγμάτων ABS/PC, η οποία μόλις πρόσφατα άρχισε να χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα (Economist, 2010). Πάντως, η αυξημένη κατανάλωση του ABS, η οποία οδήγησε στην πρόσφατη μετάβασή του από μηχανικό πολυμερές, σε εμπορικό (commodity polymer) (Oepen, Gottschalek, 2011), δεν συνδυάστηκε με την ανάπτυξη συγκεκριμένων μεθόδων μηχανικής ανακύκλωσης, όπως ισχύει για τα υπόλοιπα, ευρέως χρησιμοποιούμενα εμπορικά πολυμερή.

Στο κεφάλαιο αυτό επιχειρείται μία ανάλυση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των ABS, PC και των μιγμάτων τους, καθώς και της χρήσης διαφόρων προσθέτων, κυρίως συμβατοποιητών και ορυκτής αργίλου, για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους.

3.2. ABS

3.2.1. Σύσταση του ABS

Το συμπολυμερές του ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS) είναι ένα άμορφο θερμοπλαστικό πολυμερές, του οποίου η βιομηχανική παραγωγή ξεκίνησε το 1956 (Cha, 2006). Το ABS είναι ένα διαφασικό υλικό με μικρά σωματίδια ελαστομερούς του πολυβουταδιενίου να είναι διεσπαρμένα στη κύρια φάση του SAN (Seelig, Van der Giessen, 2007)

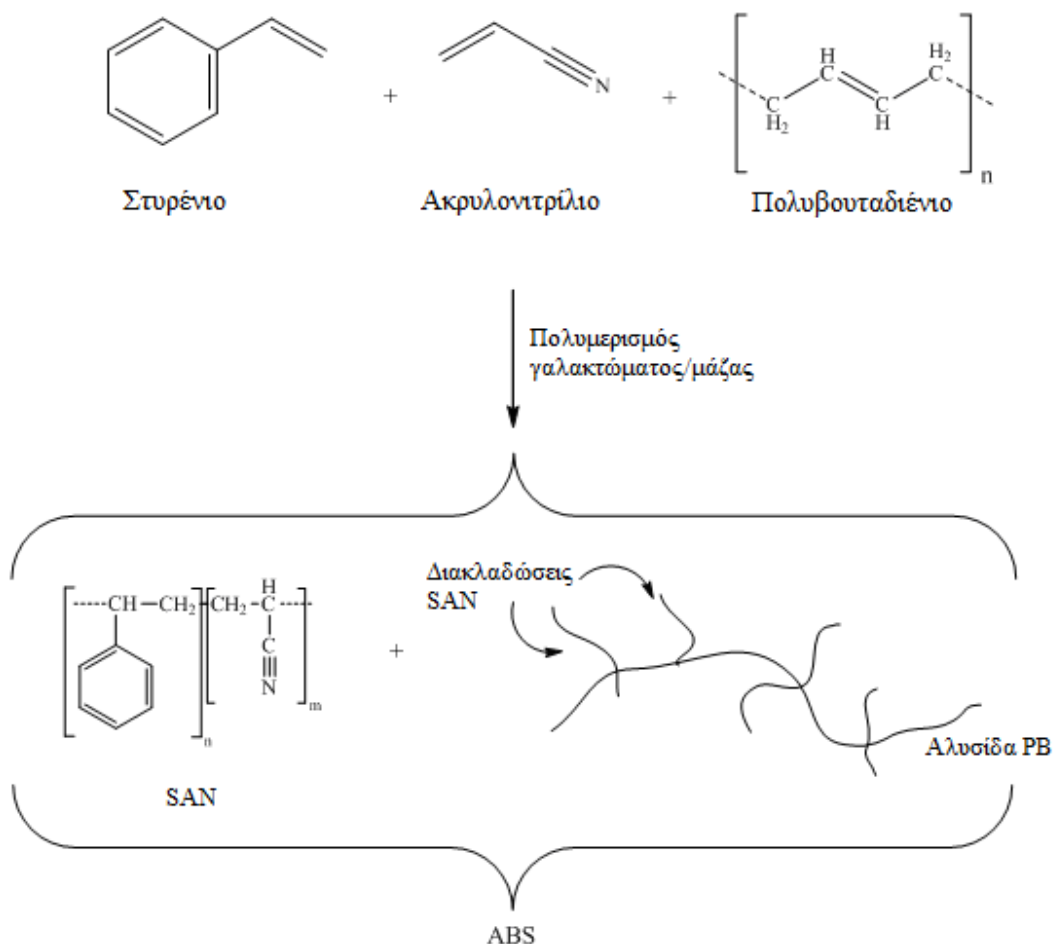
(α) Στυρένιο

(β) Ακρυλονιτρίλιο

(γ) Βουταδιένιο

Σχήμα 3.2.1. Τα μονομερή με τα οποία παράγεται το ABS

Το ABS παράγεται κυρίως μέσω πολυμερισμού γαλακτώματος ή μάζας (Cha, 2006) του στυρενίου και του ακρυλονιτρίλιου, παρουσία ενός ελαστομερούς, συνήθως του πολυβουταδιενίου, με το προϊόν της αντίδρασης αυτής να είναι ένα μίγμα του συμπολυμερούς SAN και του εμβολιασμένου στο πολυβουταδιένιο SAN (Σχήμα 3.2.2). Στη συνέχεια, το μίγμα αυτό μπορεί να αναμιχθεί περαιτέρω με κάποια ποσότητα SAN (O'dian, 2004).



Σχήμα 3.2.2. Η παραγωγή του ABS

Το ABS σε γενικές γραμμές παρασκευάζεται με σύσταση 21-27% ακρυλονιτρίλιο, 12-25% βουταδιένιο και 54-63% στυρένιο, με το στυρένιο να βελτιώνει την επεξεργασιμότητα, τη στιλπνότητα και τη σκληρότητα του υλικού, το βουταδιένιο την

αντοχή στην κρούση, την ολκιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες και την ευκαμψία του και το ακρυλονιτρίλιο την χημική του αντίσταση, την αντίσταση στη γήρανση, την ακαμψία και την στιλπνότητά του (Platt, 2003) (Cha, 2006).

Τα κυριότερα μειονεκτήματά του είναι η χαμηλή αντίσταση στους διαλύτες, στην ακτινοβολία και η χαμηλή θερμική του αντοχή.

Η παραγωγή του ABS παγκοσμίως ήταν 7.283 εκ. τόνοι το 2010 και αναμένεται να αυξηθεί κατά 3% μέχρι το 2013/2014 (Oepen, Gottschalk, 2011). Αποτελεί το μεγαλύτερο κλάσμα, περίπου 40%, του συνόλου των μηχανολογικών πολυμερών που χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές (Platt, 2003).

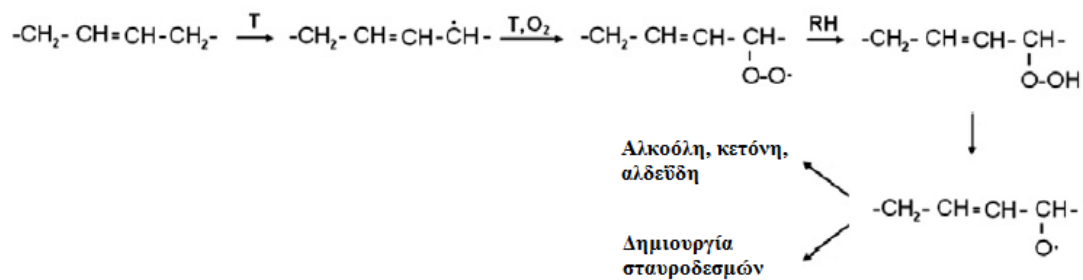
Η τιμή του ABS από τη δεκαετία του 1990 έχει ακολουθήσει μία καθοδική τάση και κυμαινόταν στα 1.350 – 1.550 € ανά τόνο το 2002 (Platt, 2003), γεγονός που το καθιστά ένα από τα καλύτερα ισορροπημένα μηχανικά πολυμερή όσον αφορά τη σχέση τιμής-ιδιοτήτων (Scaffaro et al., 2012).

3.2.2. Ανακύκλωση ABS

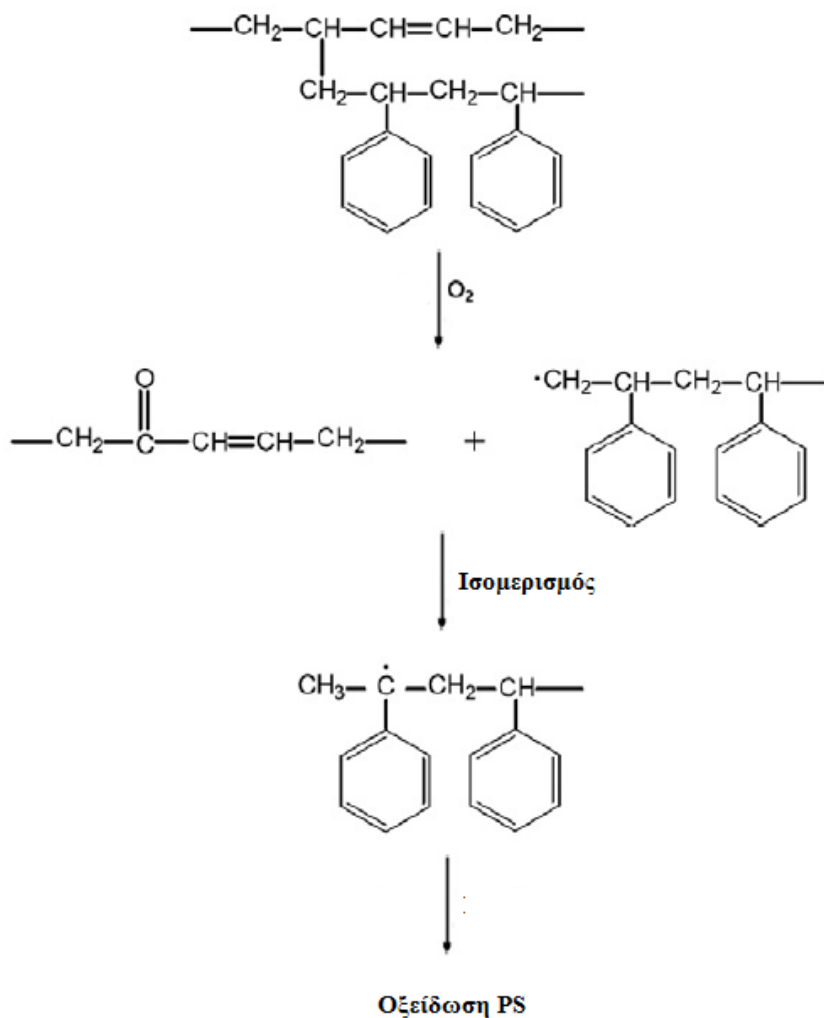
Κατά την ανακύκλωση του ABS, όπως και όλων των άλλων πολυμερών, ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστεί είναι η υποβάθμιση των ιδιοτήτων του ανακυκλωμένου υλικού, λόγω της θερμικής ιστορίας τους. Τόσο η καταλυόμενη από το περιβάλλον γήρανση, όσο και η προκαλούμενη από την επανεπεξεργασία θερμοοξειδωτική αποδόμηση του υλικού, μπορούν να προκαλέσουν δραματικές αλλαγές στην μοριακή δομή του πολυμερούς, επηρεάζοντας μακροσκοπικά τις μηχανικές και ρεολογικές του ιδιότητες (Scaffaro et al., 2012).

Ο μηχανισμός της θερμοοξειδωτικής αποδόμησης του ABS εξετάστηκε διεξοδικά από τους Tiganis et al. (2002) και αποτελεί σημαντική παράμετρο κατά την ανακύκλωση όχι μόνο του ABS, αλλά και των μιγμάτων ABS/PC. Στο ABS, η αντικατάσταση του υδρογόνου από το οξυγόνο, μέσω αντίδρασης απόσπασης, είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκή, λόγω της παρουσίας τριτοταγώς υποκατεστημένων ατόμων άνθρακα στη φάση του πολυβουταδιενίου. Εκτός από την αποδόμηση του πολυβουταδιενίου, είναι πιθανό να λαμβάνει χώρα και αποδόμηση της φάσης του SAN (Scaffaro et al., 2012) (Tiganis et al., 2002). Οι δύο αυτές αντιδράσεις αποδόμησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.3.

(α) Φάση του πολυβουταδιενίου



(β) Σημεία εμβολιασμού των SAN-PB



Σχήμα 3.2.3. Ο μηχανισμός αποδόμησης του ABS (Scaffaro et al., 2012)

Η επίδραση της επανεπεξεργασίας και των περιβαλλοντικών συνθηκών στις ιδιότητες του ανακυκλωμένου ABS έχει εξεταστεί από διάφορους ερευνητές, τα αποτελέσματα των οποίων αρκετές φορές δεν συμφωνούν μεταξύ τους, γεγονός που, μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική σύσταση του εκάστοτε ABS (Boronat et al., 2008) και στις διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας (Boldizar, Moller, 2003) (Arnold et al., 2009).

Οι Karahaliou και Tarantili (2009) δεν παρατήρησαν κάποια υποβάθμιση στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού μετά από πέντε κύκλους επεξεργασίας. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην πραγματοποίηση δύο παράλληλων δράσεων, της θερμοοξειδωτικής αποδόμησης και της δημιουργίας σταυροδεσμών (Σχήμα 3.2.3.α), με την μία να αναιρεί την επίδραση της άλλης, και οι οποίες αναλύθηκαν παραπάνω. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν οι Perez et al. (2010), οι οποίοι μετά από δέκα κύκλους επεξεργασίας και επιταχυνόμενη γήρανση, παρατήρησαν απλά μία μικρή μείωση στην αντοχή στην κρούση, με την αντοχή στον εφελκυσμό και τις ρεολογικές ιδιότητες να μένουν ανεπηρέαστες.

Αντιθέτως, οι Bai et al (2007), παρατήρησαν σημαντική μείωση της αντοχής στην κρούση και μια μικρή μείωση στην αντοχή στον εφελκυσμό, μετά από έναν δεύτερο κύκλο επεξεργασίας, ανεξαρτήτως εντατικότητάς της. Μάλιστα, οι Bai et al (2007) απέδωσαν την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του ABS τόσο στην αποδόμηση της φάσης του πολυβουταδιενίου, όσο και στην αποδέσμευση πτητικών ουσιών μικρού μοριακού βάρους (ολιγομερών και προσθέτων) λόγω της θέρμανσης.

Σε ειδικές περιπτώσεις, αυτή η έκλυση πτητικών αερίων χαμηλού μοριακού βάρους κατά την επεξεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών στο πολυμερές, τα οποία υποβαθμίζουν σε μεγάλο βαθμό τις τελικές ιδιότητες του υλικού (Arnold et al., 2009). Όμως, τα κενά αυτά μειώνονται αισθητά όταν εντατικοποιούνται οι συνθήκες επεξεργασίας και όταν χρησιμοποιείται κενό στον εκβολέα, αφού διευκολύνεται η αποδέσμευση των πτητικών αερίων από το πολυμερικό μίγμα.

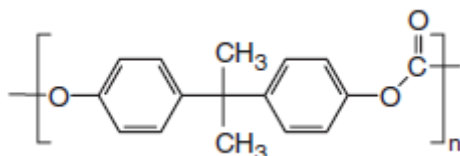
Παρόμοια αποτελέσματα με τους Bai et al. (2007) αναφέρουν και οι Scaffaro et al. (2012), οι οποίοι μετά από τρεις κύκλους επεξεργασίας παρατήρησαν, υποβάθμιση έως και 30% της αντοχής στην κρούση και μικρή υποβάθμιση της αντοχής στον εφελκυσμό, ενώ παράλληλα το ιξώδες και η επιμήκυνση στη θραύση παρέμειναν πρακτικά αμετάβλητα.

Οι Boldizar και Moller (2003) αναφέρουν ότι η συνδυασμένη επιταχυνόμενη γήρανση και επεξεργασία του ABS προκαλεί μεγάλη υποβάθμιση στις μηχανικές του ιδιότητες. Μεμονωμένα όμως, η επιμήκυνση στη θραύση αυξήθηκε μετά τον δεύτερο κύκλο επεξεργασίας και μειώθηκε μετά τα πειράματα γήρανσης. Οι ίδιοι ερευνητές υποστηρίζουν μάλιστα ότι η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού συμβαίνει εξαιτίας κυρίως φυσικών αλλαγών στο πολυμερές, οι οποίες είναι αναστρέψιμες και άρα οι αρχικές ιδιότητες του υλικού μπορούν να ανακτηθούν μετά από επανεπεξεργασία στις σωστές συνθήκες. Αντιθέτως, οι χημικές αλλαγές (οξειδωση, σπάσιμο αλυσίδων και δημιουργία σταυροδεσμών), οι οποίες είναι μη αναστρέψιμες, λαμβάνουν χώρα σε μικρότερο βαθμό και δεν επηρεάζουν ιδιαίτερα τις τελικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

3.3. PC

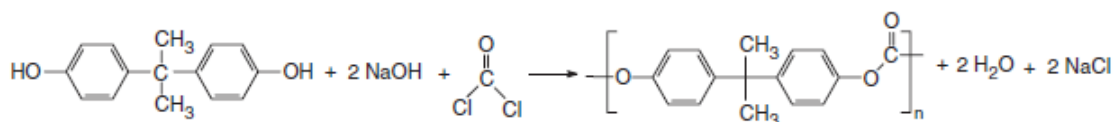
3.3.1. Σύσταση του PC

Πολυανθρακικά (polycarbonate – PC) ονομάζονται οι πολυεστέρες του ανθρακικού οξέος με αλειφατικές ή αρωματικές διυδροξυενώσεις, οι οποίες έχουν όλες ως κοινό χαρακτηριστικό την ύπαρξη του ανθρακικής ομάδας (–O–(C=O)–O–). Ο πιο γνωστός τύπος πολυανθρακικών είναι το προερχόμενο από δισφαινόλη Α PC (BPA-PC), το οποίο αποτελεί και την πρώτη ύλη του συνόλου σχεδόν των πολυανθρακικών που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή ΗΗΕ (Sybert et al., 2006). Το BPA-PC είναι ένα άμορφο, μηχανικό θερμοπλαστικό, το οποίο παρήχθη σε βιομηχανική κλίμακα για πρώτη φορά το 1958 (Platt, 2003). Λόγω της υψηλής αντοχής στην κρούση και στον εφελκυσμό, της διαφάνειας και της υψηλής θερμικής αντοχής που παρουσιάζει, χρησιμοποιείται σε ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών. Άλλο ένα χαρακτηριστικό του είναι το μεγάλο ιξώδες που εμφανίζει σε κατάσταση τήγματος (Sybert et al., 2006).



Σχήμα 3.3.1. Η χημική δομή των βασισμένων σε δισφαινόλη Α πολυανθρακικών

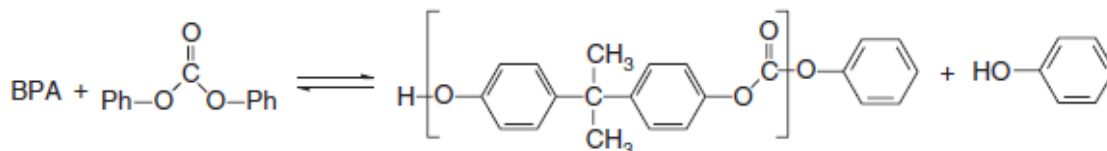
Τα αρωματικά πολυανθρακικά, όπως το BPA-PC, παράγονται μέσω αντίδρασης μιας δισφαινόλης με παράγωγα του ανθρακικού οξέος, όπως το φωσγένιο, το δισφωσγένιο, εστέρες του ανθρακικού οξέος και εστέρες του χλωροφορμικού οξέος. Η πιο σημαντική διεργασία παραγωγής αρωματικών πολυανθρακικών είναι η «διεπιφανειακή διεργασία» (interfacial process), η οποία αναπτύχθηκε αρχικά από την Bayer, κατά την οποία λαμβάνει χώρα συμπίκνωση της δισφαινόλης Α με φωσγένιο, παρουσία καυστικού νατρίου, ώστε να δεσμεύεται το παραγόμενο υδροχλωρικό οξύ. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε κάποιο διφασικό μέσο, συνήθως μείγμα διχλωρομεθανίου-νερού (Sybert et al., 2006).



Σχήμα 3.3.2. Η παραγωγή BPA-PC μέσω της «διεπιφανειακής διεργασίας» (Sybert et al., 2006)

Άλλη μία μέθοδος παραγωγής BPA-PC, η οποία άρχισε να χρησιμοποιείται στα τέλη της δεκαετίας του '80 είναι η διεργασία μετεστεροποίησης τήγματος (melt transesterification process). Κατά τη διεργασία αυτή, η δισφαινόλη Α συμπυκνώνεται με ανθρακικό διφαινόλιο σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις. Η αντίδραση καταλύεται από κάποια βάση και οδηγεί σε μεγάλα μοριακά βάρη μέσω της απομάκρυνσης της φαινόλης. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία των μονομερών, των ολιγομερών και των παραγόμενων

πολυμερών σε κατάσταση τήγματος (Sybert et al., 2006). Η μέθοδος αυτή έχει αρχίσει να κερδίζει έδαφος σε σχέση με την παλαιότερη «διεπιφανειακή διεργασία», αφού το κόστος της απαιτούμενης βιομηχανικής εγκατάστασης είναι μικρότερο και είναι περιβαλλοντικά φιλικότερη (Platt, 2003).



Σχήμα 3.3.3. Η παραγωγή BPA-PC μέσω της διεργασίας μετεστεροποίησης τήγματος (Sybert et al., 2006)

Η τιμή του BPA-PC εμφανίζει, όπως και αυτή του ABS, μία τάση μείωσης και το 2002 κυμαινόταν μεταξύ 2.600-2.800 € ανά τόνο (Platt, 2003). Βέβαια, εξακολουθεί να είναι ένα σχετικά ακριβό μηχανικό πολυμερές, γεγονός που καθιστά την ανακύκλωσή του ιδιαίτερα προσοδοφόρα (Perez et al., 2010).

3.3.2. Ανακύκλωση PC

Η επίδραση της επανεπεξεργασίας στις ιδιότητες των ανακυκλωμένων υλικών, όπως ειπώθηκε και παραπάνω, εξαρτάται κυρίως από το θερμικό και μηχανικό περιβάλλον που αναπτύσσεται κατά την επεξεργασία και το οποίο περιλαμβάνει την θερμοκρασία, το ρυθμό ροής, τον χρόνο παραμονής, τις αναπτυσσόμενες τάσεις και την πίεση. Συγκεκριμένα για το PC, κάποιες άλλες παράμετροι που επίσης επηρεάζουν την επίδραση που θα έχει η επεξεργασία στις τελικές ιδιότητές του είναι η παρουσία υγρασίας, το μέσο μοριακό του βάρος και η φύση των προσθέτων που περιέχονται στο προς ανακύκλωση υλικό (Liu et al., 2000)(Abbas, 1980).

Η υποβάθμιση ορισμένων εκ των μηχανικών ιδιοτήτων του PC σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τη σταδιακή μείωση του μέσου μοριακού βάρους του PC, αυξανόμενου του αριθμού των κύκλων επεξεργασίας (Abbas, 1980), η οποία μάλιστα σύμφωνα με τους Liu et al. (2000) είναι γραμμική.

Η μείωση του ιξώδους κατά την επανεπεξεργασία του PC αναφέρεται σε πολλές επιστημονικές εργασίες (Abbas, 1980,) (Eguiazabal, Nazabal, 1989) (Liu et al., 2000) (Gupta et al., 2008) (Chrysostomou, Hashemi, 1996) (Feller, Bourmaud, 2003) (Perez et al., 2010), και μπορεί να σχετιστεί με την μείωση του μέσου μοριακού βάρους, η οποία οφείλεται σε αντιδράσεις σχάσης των πολυμερικών αλυσίδων.

Σύμφωνα με τους Eguiazabal και Nazabal (1988), το PC όταν εκτίθεται σε θερμότητα, απουσία υγρασίας, μπορεί να αντιδράσει με δύο τρόπους: (α) υπό κενό υπάρχει η τάση δημιουργίας σταυροδεσμών, ενώ (β) σε μονωμένο δοχείο υπό κενό, λαμβάνει χώρα σπάσιμο των πολυμερικών αλυσίδων. Τόσο οι προαναφερθέντες ερευνητές, όσο και οι Abbas (1980) και Liu et al. (2000), παρατήρησαν ότι η σύσταση του PC μετά την

επανεπεξεργασία ήταν η ίδια με την αρχική, γεγονός που αποκλείει την πραγματοποίηση άλλων αντιδράσεων αποδόμησης.

Δύο ακόμη παράμετροι που επηρεάζουν σημαντικά τον ρυθμό αποδόμησης του PC κατά την επεξεργασία, όπως ειπώθηκε και παραπάνω, είναι η ύπαρξη προσθέτων και υγρασίας. Αν και οι Gupta et al. (2008) παρατήρησαν ότι η προσθήκη δύο συγκεκριμένων επιβραδυντών καύσης δεν επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του ανακυκλωμένου PC, σε γενικές γραμμές, πρόσθετες ουσίες ή ακαθαρσίες στο πολυμερές είναι πιθανό να ενεργοποιήσουν ή να καταλύσουν διεργασίες αποδόμησης (Abbas, 1980) (Perez et al., 2010). Επίσης, σύμφωνα με τους Perez et al., (2010), ακόμη και η ελάχιστη ποσότητα υγρασίας στο πολυμερές μπορεί να προκαλέσει και να επιταχύνει την αποδόμηση του πολυμερούς κατά την επεξεργασία, κυρίως μέσω αντιδράσεων υδρόλυσης.

Όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες του ανακυκλωμένου PC, η επανεπεξεργασία προκαλεί αλλαγή του χρώματος του πολυμερούς, η οποία οφείλεται στην αποδόμηση του υλικού, καθώς επίσης και στο ότι το σπάσιμο των αλυσίδων οδηγεί σε αύξηση του ελεύθερου χώρου στο πολυμερές, διευκολύνοντας την κίνηση των αλυσίδων και την σταθεροποίηση λιγότερο προσανατολισμένων μοριακών δομών (Liu et al., 2000).

Εκτός από τις ρεολογικές και οπτικές ιδιότητες, η αποδόμηση του πολυμερούς, επηρεάζει και ορισμένες από τις μηχανικές του ιδιότητες. Η πλειοψηφία των ερευνών δείχνει ότι η μείωση του μέσου μοριακού βάρους του PC μειώνει σημαντικά την αντοχή στην κρούση, αλλά δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου την αντοχή στον εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας (Perez et al., 2010) (Chrysostomou, Hashemi, 1996) (Gupta et al., 2008) (Feller, Bourmaud, 2003) (Eguiazabal, Nazabal, 1989). Αντιθέτως, οι Liu et al. (2000) δεν παρατήρησαν σημαντικές μεταβολές σε καμία μηχανική ιδιότητα μετά από 8 κύκλους επεξεργασίας. Βέβαια, κατά την εκτίμηση τέτοιων πειραματικών αποτελεσμάτων, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη τόσο η διαφορετική σύσταση του κάθε υλικού, όσο και οι διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας.

3.4. Μίγματα ABS/PC

Ως πολυμερικό μίγμα ορίζεται το μίγμα τουλάχιστον δύο μακρομοριακών ουσιών, στο οποίο η συγκέντρωση των συστατικών αυτών είναι μεγαλύτερη του 2 wt% (Utracki, 2002).

Η παραγωγή πολυμερικών μιγμάτων έχει ως σκοπό (α) την παροχή υλικών με τις επιθυμητές ιδιότητες σε χαμηλές τιμές, (β) την επιμήκυνση της απόδοσης ορισμένων μηχανικών πολυμερών, (γ) τη βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων (π.χ. της αντοχής στην κρούση ή της αντίστασης σε διαλύτες) σε διάφορα πολυμερή, και (δ) την κατά το δυνατόν συμφέρουσα διαχείριση βιομηχανικών ή/και αστικών αποβλήτων μέσω της μηχανικής ανακύκλωσης (Utracki, 2002).

Τα μίγματα ABS/PC χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες εμπορικές εφαρμογές ως μηχανικά θερμοπλαστικά (Feyz et al., 2010), λόγω των ιδιοτήτων που τα χαρακτηρίζουν. Αναπτύχθηκαν για να συνδυαστούν οι πολύ καλές ιδιότητες του PC (υψηλή ανθεκτικότητα, θερμική σταθερότητα και καλές μηχανικές ιδιότητες), με αυτές του ABS (αντοχή στην κρούση, στιλπνότητα), αλλά και για να βελτιωθεί η επεξεργασιμότητα του PC, η οποία, λόγω του υψηλού ιξώδους του, είναι ιδιαίτερα δυσχερής (Balakrishnan et al., 1998).

Βέβαια, εκτός από την ανάπτυξη υλικών με συνδυασμένες, βελτιωμένες ιδιότητες, οι τεχνικές ανάμιξης έχουν χρησιμοποιηθεί και για την ανακύκλωση πολυμερών (Balart et al., 2005). Αν και δεν είναι απαραίτητο το ανακυκλωμένο υλικό να παρουσιάζει τις ίδιες ιδιότητες με το παρθένο, είναι σημαντικό να υπάρχει μία ισορροπία ανάμεσα στις ιδιότητες και στην επεξεργασιμότητα, γεγονός που θα επιτρέψει την αναβάθμιση και την επαναχρησιμοποίηση του.

Ένα πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί κατά την παραγωγή των πολυμερικών μιγμάτων είναι αυτό της μη αναμιξιμότητας των επιμέρους συστατικών τους. Τα μη αναμίξιμα πολυμερή, όταν αναμιγνύονται, συνήθως παρουσιάζουν υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες και μη σταθερή μορφολογία κατά την επεξεργασία τους. Ως αναμίξιμα ορίζονται τα πολυμερικά μίγματα τα οποία είναι ομογενή σε μοριακό επίπεδο και των οποίων η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης είναι $\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$ και η παράγωγός της είναι θετική $\partial \Delta G_m / \partial \phi > 0$, όπου ϕ είναι το κλάσμα όγκου της διεσπαρμένης φάσης (Utracki, 2002) (Higgins et al., 2010). Πρακτικά, είναι μίγματα πολυμερών τα οποία παρουσιάζουν ομοιογένεια έως και το μοριακό επίπεδο και δεν εμφανίζουν κανένα διαχωρισμό φάσεων (Karger-Kocsis, Fakirov, 2005). Αντίθετα, ως μη αναμίξιμα ορίζονται τα πολυμερικά μίγματα για τα οποία ισχύει $\Delta G_m \approx \Delta H_m > 0$. Η δεύτερη κατηγορία, αυτή δηλαδή των μη αναμιξιμων πολυμερικών μιγμάτων αποτελεί και τον κανόνα στα μίγματα πολυμερών (Utracki, 2002) (Higgins et al., 2010). Στην περίπτωση αυτή, είτε το μέγεθος των διεσπαρμένων περιοχών δεν είναι το βέλτιστο, είτε η έλλειψη αναμιξιμότητας μεταξύ των δύο φάσεων έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη αδύναμων διεπιφανειακών τάσεων, προκαλώντας, μακροσκοπικά, υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες (Karger-Kocsis, Fakirov, 2005). Σύμφωνα με τους Utracki (2002) και τους Karger-Kocsis και Fakirov (2005), ο όρος συμβατότητα (compatibility) και συμβατό πολυμερικό μίγμα (compatible blend) είναι αδόκιμοι και δεν θα έπρεπε να χρησιμοποιούνται, αφού δεν υποδηλώνουν θερμοδυναμική αναμιξιμότητα, αλλά απλά την ύπαρξη μακροσκοπικής ομοιογένειας και καλύτερων ιδιοτήτων συγκριτικά με τα μεμονωμένα πολυμερή.

Μία λύση στα προβλήματα που προκύπτουν από τη μη αναμιξιμότητα των πολυμερών αποτελεί η συμβατοποίηση, η διεργασία δηλαδή τροποποίησης των διεπιφανειακών χαρακτηριστικών ενός μη αναμιξιμου πολυμερικού μίγματος, η οποία οδηγεί στην μείωση του συντελεστή διεπιφανειακής τάσης και στη σταθεροποίηση της επιθυμητής μορφολογίας (Utracki, 2002) (Ajji, Utracki, 1996). Η διεργασία αυτή οδηγεί στη δημιουργία ενός συμβατοποιημένου μίγματος πολυμερών, ενός πολυμερικού

κράματος. Για την περιγραφή των μη αναμίξιμων ή μερικώς αναμίξιμων πολυμερικών μιγμάτων, τα οποία έχουν συμβατοποιηθεί θεωρείται, στην αγγλική ορολογία, σωστότερη η χρήση του όρου πολυμερικό κράμα (polymer alloy), αλλά στην παρούσα εργασία προτιμήθηκε για την περιγραφή του ο όρος συμβατοποιημένο μίγμα, ο οποίος συναντάται συχνότερα στη βιβλιογραφία. Η περιγραφή των διαδικασιών συμβατοποίησης, συγκεκριμένα για τα μίγματα ABS/PC, αναλύεται παρακάτω, στο υποκεφάλαιο 3.6.

Η πολυπλοκότητα των μιγμάτων ABS/PC είναι μεγάλη και άρα οι τελικές ιδιότητες του υλικού εξαρτώνται από πολλές παραμέτρους. Τέτοιες είναι οι αναλογίες των δύο πολυμερών, οι συνθήκες της εκβολής, τα μοριακά χαρακτηριστικά των δύο πολυμερών, το ποσοστό της κάθε φάσης στο συμπολυμερές του ABS, η καταπόνηση που έχει υποστεί το υλικό κατά τη χρήση του, ο αριθμός των κύκλων επεξεργασίας, τυχόν συμβατοποίηση των δύο πολυμερικών φάσεων και οι ρεολογικές ιδιότητες των επιμέρους πολυμερών (Tan et al., 2006). Η επίδραση των παραμέτρων αυτών στην μορφολογία των μιγμάτων ABS/PC και άρα και στις τελικές ιδιότητες τους, καθώς και οι διάφορες μέθοδοι βελτίωσής τους, κυρίως μέσω συμβατοποίησης, αναλύονται παρακάτω.

3.4.1 Μορφολογία των μιγμάτων ABS/PC

Η μορφολογία των μιγμάτων ABS/PC είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως τον τύπο του ABS, το εξοπλισμό με τον οποίο γίνεται η επεξεργασία, τη θερμοκρασία και την ταχύτητα στην οποία πραγματοποιείται, το λόγο ιζωδών και την αναλογία των πολυμερών. Η μορφολογία των μιγμάτων PC/ABS επηρεάζεται επίσης από: α) τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις, β) την αποδόμηση του PC και γ) διαφορετική συρρίκνωση των συστατικών. Η έλλειψη διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του PC και του ABS έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση τραχείας μορφολογίας στο πολυμερικό μίγμα. Το πρόβλημα αυτό, στις εμπορικές διεργασίες επιλύεται μέσω της προσθήκης ενός συμβατοποιητή ή ενός συμπολυμερούς. Τα μέρη τα οποία αποδομούνται κατά την επεξεργασία, αφήνουν πίσω τους κενά, στα οποία παρατηρείται συγκέντρωση των τάσεων όταν επιβάλλεται φορτίο στο υλικό. Οι διαφορές στη συρρίκνωση των πολυμερών προκαλούν διεπιφανειακά κενά, τα οποία μπορούν να αποφευχθούν κι αυτά με τη χρήση ενός συμβατοποιητή (Balakrishnan et al., 1998).

Οι Balart et al. (2006), οι οποίοι εξέτασαν τη μορφολογία μιγμάτων ανακυκλωμένου από ΑΗΗΕ ABS/PC (20/80 w/w και 80/20 w/w). Στο μίγμα 20/80 w/w η φάση του ABS εμφανίζεται ως ανοιχτόχρωμες, μικρής διαμέτρου σφαίρες, οι οποίες φαίνεται να έχουν ενωθεί με φυσικό τρόπο με το PC, επηρεάζοντας μάλιστα τη μορφολογία του. Το γεγονός αυτό είναι, σύμφωνα με τους συγγραφείς, ένδειξη ότι μπορεί να επιτευχθεί συμβατοποίηση των δύο πολυμερών (στην συγκεκριμένη αναλογία) χωρίς την προσθήκη συμβατοποιητή.

Ομοίως, ο Wong (2003), κατά την εξέταση των ιδιοτήτων μιγμάτων PC/ABS (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 w/w), παρατήρησε μέσω SEM ότι όταν το μίγμα των

PC/ABS περιέχει 30 wt% PC, η διεσπαρμένη φάση του PC στη συνεχή φάση του ABS δεν είναι ομοιογενώς κατανεμημένη και παρουσιάζει αυξομειώσεις στο μέγεθος των σωματιδίων της, ορισμένα εκ των οποίων έχουν ιδιαίτερα μεγάλο μέγεθος (μάλλον λόγω συσσωμάτωσης). Αντίθετα, στα μίγματα ABS/PC σύστασης 30/70 w/w, η διεσπαρμένη φάση του ABS παρουσίαζε καλύτερη ομοιογένεια στο μέγεθος και στην κατανομή, γεγονός που συμφωνεί με την αύξηση της αντοχής στην κρούση που παρατηρήθηκε στα μίγματα όπου η επικρατούσα φάση ήταν αυτή του PC.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η προσθήκη συμβατοποιητή στα μίγματα ABS/PC επηρεάζει σημαντικά τη μορφολογία των πολυμερικών φάσεων. Η επίδραση αυτή αναλύεται παρακάτω, στο υποκεφάλαιο 3.6.

3.4.2. Ρεολογικές ιδιότητες μιγμάτων ABS/PC

Η μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των πολυμερικών μιγμάτων είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού αποτελεί σημαντική παράμετρο κατά την βελτιστοποίηση των διεργασιών μορφοποίησής τους. Ένας συνήθης κύκλος μορφοποίησης με έκχυση περιλαμβάνει: (α) την τήξη του πολυμερούς, (β) την εκβολή του πολυμερούς στο καλούπι, (γ) την ψύξη του παραγόμενου προϊόντος και (δ) την απόρριψη του υλικού. Σε πολλές διεργασίες, το βήμα της ψύξης μπορεί να αποτελέσει έως και το 75% του συνολικού χρόνου του κύκλου μορφοποίησης. Έτσι, τις περισσότερες φορές οι προσπάθειες αύξησης της παραγωγικότητας και της μείωσης του χρόνου του κύκλου μορφοποίησης επικεντρώνονται στην μείωση του χρόνου ψύξης (Pham et al., 2000).

Η χρήση πολυμερών με χαμηλό ιξώδες μπορεί να οδηγήσει σε μία σημαντική μείωση του χρόνου ψύξης, κυρίως λόγω της δυνατότητας πραγματοποίησης της εκβολής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με ταυτόχρονη αποφυγή της εφαρμογής υψηλών διατμητικών τάσεων (Pham et al., 2000). Επίσης, σύμφωνα με τους Khan et al. (2005), η βελτίωση της επεξεργασιμότητας μπορεί να συσχετιστεί με την εξοικονόμηση ενέργειας κατά την επεξεργασία των πολυμερικών μιγμάτων.

Σε γενικές γραμμές τα μίγματα ABS/PC παρουσιάζουν χαμηλότερο ιξώδες σε σχέση με αυτό του καθαρού PC, με τις όποιες εξαιρέσεις να υπάρχουν να οφείλονται κυρίως στις διαφορετικές συστάσεις του ABS και του PC και στις διαφορετικές αναλογίες με τις οποίες αναμιγνύονται τα δύο πολυμερή. Επίσης, σύμφωνα με τους Pastorini και Nunes (2002), το ιξώδες των πολυμερικών μιγμάτων μειώνεται αυξάνοντας το ρυθμό διάτμησης, ιδιότητα που αποτελεί χαρακτηριστικό των ψευδοπλαστικών υλικών. Επίσης, παρατηρήθηκε μείωση του ιξώδους σε μίγματα ABS/PC 65/35 %w/w, συγκριτικά με αυτό του καθαρού PC, γεγονός που σύμφωνα με τους συγγραφείς οφείλεται στη μείωση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων λόγω διατμητικής παραμόρφωσης μεταξύ των μορίων του ABS και του PC.

Ομοίως, μείωση του ιξώδους με την προσθήκη του ABS στο PC παρατήρησαν και οι Khan et al. (2005). Μόνη εξαίρεση αποτελούσαν τα μίγματα που περιείχαν 15 wt%

ABS, τα οποία παρουσίασαν ιξώδες παρόμοιο με αυτό του καθαρού PC. Μία πιθανή αιτία για τη μείωση του ιξώδους με την προσθήκη του ABS μπορεί να είναι σύμφωνα με τους συγγραφείς, οι πιο αδύναμες μοριακές εμπλοκές που δέχονται τα μόρια του PC από τα μόρια του ABS.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα των Balakrishnan et al. (1998), τα μίγματα PC/ABS με έως και 65 wt% PC έχουν μικρότερο ιξώδες από το καθαρό ABS. Σε ποσοστό PC 75 wt% το ιξώδες γίνεται ίσο με αυτό του ABS. Αυτό το χαρακτηριστικό χαμηλό ιξώδες που παρουσιάζουν τα μίγματα PC/ABS μπορεί να οφείλεται στους παρακάτω λόγους: i) πλαστικοποίηση, ii) αποδόμηση του PC από μεταλλικά άλατα παρόντα στο ABS, και iii) αδύναμες διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις. Η πλαστικοποιητική δράση που έχει το ABS οφείλεται σε χαμηλού μοριακού βάρους κλάσματα που ενδεχομένως περιέχει, τα οποία διεισδύουν ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες του PC, μειώνοντας τις διεπιφανειακές δυνάμεις και επιτρέποντας άρα την ελεύθερη κίνηση των αλυσίδων αυτών. Τα μεταλλικά άλατα τα οποία είναι παρόντα στο ABS αποδομούν το PC, όταν βρίσκεται σε κατάσταση τήγματος.

Οι Wu et al. (1993) παρατήρησαν επίσης, ότι η παρουσία του ABS (με ποσοστό σε πολυβουταδιένιο 18%) σε συγκέντρωση ακόμη και 20 %wt είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση στα πολυμερικά μίγματα ιξώδους σαφώς μικρότερου σε σχέση με αυτό του καθαρού PC. Σε συγκεντρώσεις ABS μεγαλύτερες του 35% wt, τα πολυμερικά μίγματα εμφάνιζαν ιξώδες παρόμοιο με αυτό του ABS ή ακόμη και μεγαλύτερο.

Σημαντική παράμετρος κατά τη μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των μιγμάτων ABS/PC αποτελεί η σύσταση του ABS και συγκεκριμένα το ποσοστό του πολυβουταδιενίου που περιέχει.

Σύμφωνα με τους Tan et al. (2006), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα ABS/PC διαφόρων συστάσεων (30/70, 50/50, 70/30 %w/w) χρησιμοποιώντας δέκα διαφορετικούς τύπους ABS με ποσοστό PB από 10 έως 60%, το ιξώδες των μιγμάτων ABS/PC μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του πολυβουταδιενίου στο ABS. Μάλιστα, σε αρκετές περιπτώσεις, για ABS με υψηλή περιεκτικότητα σε PB, παρατηρείται ιξώδες μικρότερο από του καθαρού PC, ακόμη και στα μίγματα σύστασης ABS/PC 30/70 %w/w. Τέλος, από τους ίδιους ερευνητές προτείνεται κατά την παραγωγή μιγμάτων ABS/PC η χρήση ABS με ποσοστό σε πολυβουταδιένιο ίσο με 30%, αφού με τη συγκεκριμένη σύσταση ABS επιτυγχάνεται η καλύτερη δυνατή ισορροπία μεταξύ των μηχανικών ιδιοτήτων και της επεξεργασιμότητας.

Επίσης, οι Nigam et al., (2005), εξέτασαν μίγματα PC/ABS διαφόρων συστάσεων (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100 %w/w) για δύο τύπους ABS (το ένα με 16,5% πολυβουταδιένιο και το άλλο 30%). Και στην περίπτωση αυτή, το ιξώδες μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του ABS στο πολυμερικό μείγμα, ενώ παραμένει σχετικά αμετάβλητο για τα μίγματα με 50% wt και 30% wt ABS. Σύμφωνα με τους Nigam et al. (2005), η σταδιακή μείωση του ιξώδους με την αύξηση της συγκέντρωσης του ABS οφείλεται στη χαμηλή αναμιξιμότητα των δύο πολυμερικών φάσεων και στην

έλλειψη αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους, η οποία μάλιστα γίνεται πιο αισθητή όσο αυξάνεται το ποσοστό του πολυβουταδιενίου στο ABS.

Τέλος, οι Wu et al. (1993) παρατήρησαν ότι η χρήση PC με μεγάλο μέσο μοριακό βάρος, και άρα χαμηλότερο ιξώδες, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους των σταθερής σύστασης πολυμερικών μιγμάτων που εξέτασαν.

3.4.3. Μηχανικές ιδιότητες μιγμάτων ABS/PC

3.4.3.1. Αντοχή στον εφελκυσμό

Σημαντικότερη παράμετρος καθορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των μιγμάτων ABS/PC είναι η αναλογία με την οποία αναμιγνύονται τα δύο πολυμερή. Ο προσδιορισμός της βέλτιστης αναλογίας ανάμιξης, τόσο όσον αφορά τη επίτευξη των βέλτιστων ιδιοτήτων όσο και της καλύτερης ισορροπίας μεταξύ κόστους-ιδιοτήτων, εξαρτάται φυσικά και από τις υπόλοιπες παραμέτρους, όπως αυτές αναφέρθηκαν επιγραμματικά παραπάνω.

Οι Khan et al. (2005), μετά την εξέταση μιγμάτων ABS/PC διαφόρων συστάσεων (0%, 15%, 30%, 50%, 70%, 85%, 100% wt ABS), παρατήρησαν ότι η αντοχή στον εφελκυσμό ακολουθεί τον κανόνα των μιγμάτων, εμφανίζοντας μείωση αυξανόμενης της συγκέντρωσης του ABS. Αντίστοιχα, γραμμική μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό, η οποία ακολουθεί τον κανόνα των μιγμάτων, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του ABS, παρατήρησαν και οι Chun et al. (1991), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα ABS/PC συστάσεων 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100 % w/w, με χαμηλό ποσοστό πολυβουταδιενίου στο ABS, της τάξης του 18%. Οι Suarez et al. (1984), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα ABS/PC διαφόρων συστάσεων (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100% wt), αναφέρουν και αυτοί σταδιακή μείωση της αντοχής στον εφελκυσμό αυξανόμενου του ποσοστού του ABS, η οποία εμφανίζει μικρές αρνητικές αποκλίσεις από τον κανόνα των μιγμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι Suarez et al. (1984) είναι οι μόνοι στο σύνολο των ερευνητών που αναφέρθηκαν που χρησιμοποίησαν μονοκόχλιο σύστημα εκβολής για την ανάμιξη των δύο πολυμερών, γεγονός που φάνηκε να επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες του πολυμερικού μίγματος.

Σημαντική παράμετρος της αντοχής στον εφελκυσμό, αλλά και όλων των μηχανικών ιδιοτήτων γενικότερα, είναι η σύσταση του ABS και συγκεκριμένα το ποσοστό του πολυβουταδιενίου που περιέχεται σε αυτό. Σε γενικές γραμμές, διατηρώντας σταθερές όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους (συνθήκες επεξεργασίας, αναλογίες πολυμερών, σύσταση του PC κλπ), η αύξηση του ποσοστού του πολυβουταδιενίου στο πολυμερικό μείγμα έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της αντοχής στον εφελκυσμό, χωρίς όμως να παρουσιάζονται ιδιαίτερες αποκλίσεις από τον κανόνα των μιγμάτων αυξανόμενης της συγκέντρωσης του ABS στο πολυμερικό μίγμα.

Ο Wong (2003), εξετάζοντας την επίδραση δύο διαφορετικών τύπων ABS στις ιδιότητες του τελικού μίγματος, αναφέρει ότι η αντοχή στον εφελκυσμό εμφανίζει μια σταδιακή μείωση αυξανόμενης της συγκέντρωσης του ABS ανεξαρτήτως του ποσοστού του ABS σε πολυβουταδιένιο. Όμως, τα μίγματα που περιείχαν ABS με χαμηλό ποσοστό σε πολυβουταδιένιο παρουσιάζουν μικρότερη υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους και μεγαλύτερες τιμές αντοχής στον εφελκυσμό σε όλο το εύρος των αναλογιών ABS/PC, συγκριτικά με τα μίγματα με ABS πλούσιο σε πολυβουταδιένιο. Ανάλογα αποτελέσματα αναφέρουν και οι Nigam et al. (2005), οι οποίοι παρατήρησαν σε όλο το εύρος των αναλογιών μικρές θετικές αποκλίσεις από τον κανόνα των μιγμάτων για τα μίγματα που περιείχαν ABS με 16,5% πολυβουταδιένιο και μικρές αρνητικές αποκλίσεις για αυτά που περιείχαν ABS με 30% πολυβουταδιένιο. Τέλος, οι Tan et al. (2006), εξέτασαν την επίδραση που έχει το ποσοστό του πολυβουταδιενίου σε μίγματα ABS/PC 30/70, 50/50 και 70/30 wt%, χρησιμοποιώντας δέκα διαφορετικούς τύπους ABS με συγκέντρωση σε PB από 10 έως 55%. Σε όλα τα μίγματα ABS/PC παρατηρήθηκε επίσης σταδιακή μείωση της αντοχής στον εφελκυσμό αυξανόμενου του ποσοστού του πολυβουταδιενίου.

Αντίθετα με τη σύσταση του ABS, το μοριακό βάρος του PC δεν φαίνεται να επηρεάζει ιδιαίτερα την αντοχή στον εφελκυσμό. Οι Wu et al. (1993), μετά τη χρήση έξι τύπων PC, διαφορετικού μοριακού βάρους, δεν παρατήρησαν ιδιαίτερες διαφορές στην αντοχή στον εφελκυσμό των μιγμάτων ABS/PC 65/35 % wt.

3.4.3.2. Επιμήκυνση στη θραύση

Όσον αφορά την επιμήκυνση στη θραύση, τόσο οι Suarez et al. (1984), όσο και οι Nigam et al. (2005) παρατήρησαν σταδιακή μείωσή της με την προσθήκη ABS έως και 50 %wt, συγκέντρωση στην οποία η ιδιότητα αυτή παρουσίαζε ελάχιστο. Για συγκεντρώσεις του ABS μεγαλύτερες του 50 %wt παρατηρήθηκε μία αύξηση, χωρίς όμως να επιτυγχάνεται η επιμήκυνση στη θραύση του καθαρού PC. Οι Khan et al. (2005) επίσης παρατήρησαν σημαντική υποβάθμιση της επιμήκυνσης στη θραύση των μιγμάτων ABS/PC συγκρινόμενη με αυτή του καθαρού PC. Όμως, στη συγκεκριμένη περίπτωση το ελάχιστο εμφανιζόταν για ABS 15 %wt.

Η σύσταση του ABS, σύμφωνα με τους Nigam et al. (2005), δεν επηρεάζει την συμπεριφορά της επιμήκυνσης στη θραύση μεταβαλλόμενης της σύστασης των πολυμερικών μιγμάτων, αφού ανεξαρτήτως του τύπου του ABS, η επιμήκυνση στη θραύση εμφάνιζε ελάχιστο στα 50 %wt ABS. Όμως, τα μίγματα ABS/PC που περιείχαν ABS με αυξημένο ποσοστό πολυβουταδιενίου (30%), παρουσίασαν μεγαλύτερες τιμές επιμήκυνσης στη θραύση σε όλο το εύρος των συστάσεων των πολυμερικών μιγμάτων.

Τέλος, οι Wu et al. (1993), οι οποίοι εξέτασαν την επίδραση του μέσου μοριακού βάρους του PC στις ιδιότητες των μιγμάτων ABS/PC 35/65 %wt, χρησιμοποιώντας έξι διαφορετικούς τύπους PC, παρατήρησαν σε όλα σχεδόν τα μίγματα ίδια τιμή επιμήκυνσης στη θραύση. Μόνη εξαίρεση αποτελούσε η χρήση PC με ιδιαίτερα μεγάλο

μέσο μοριακό βάρος, σαφώς μεγαλύτερο από αυτό του PC που χρησιμοποιείται στις συνήθεις τεχνολογικές εφαρμογές. Στην περίπτωση αυτή, το ιδιαίτερα υψηλό μέσο μοριακό βάρος είχε ως αποτέλεσμα την επίτευξη ιδιαίτερα μεγάλης επιμήκυνσης στη θραύση συγκριτικά με τα υπόλοιπα μίγματα πολυμερών.

3.4.3.3. Αντοχή στην κρούση

Αντίθετα με την αντοχή στον εφελκυσμό, η αντοχή στην κρούση δε φαίνεται να ακολουθεί τον κανόνα των μιγμάτων. Οι Suarez et al. (1984) παρατήρησαν ότι τα μίγματα ABS/PC παρουσίαζαν παρόμοια αντοχή στην κρούση με αυτή του καθαρού ABS, για συγκεντρώσεις PC έως και 50 %wt, συγκέντρωση μετά την οποία παρατηρήθηκε μια ραγδαία αύξηση μέχρι την τιμή που παρουσιάζει το καθαρό PC. Ομοίως, οι Nigam et al. (2005), παρατήρησαν σχεδόν σταθερή αντοχή στην κρούση, στα επίπεδα του καθαρού ABS, για συγκεντρώσεις PC έως και 50 %wt, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του PC είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακή βελτίωσή της, πλησιάζοντας τις τιμές που εμφανίζει το καθαρό PC. Παρόμοια πειραματικά αποτελέσματα αναφέρουν και οι Chun et al. (1991), οι οποίοι αναφέρουν ότι η αντοχή στην κρούση των μιγμάτων ABS/PC δεν μεταβάλλεται συγκριτικά με το καθαρό ABS για συγκεντρώσεις PC έως και 10 %wt, τιμή μετά την οποία επίσης αυξάνεται απότομα.

Αντιθέτως, οι Khan et al. (2005) παρατήρησαν ότι η αντοχή στην κρούση των μιγμάτων ABS/PC παραμένει σταθερή σε όλο σχεδόν το εύρος των αναλογιών των πολυμερών και ίση με την αντοχή στην κρούση που παρουσιάζει το καθαρό ABS. Μόνη εξαίρεση αποτελούν τα μίγματα ABS/PC 30/70 %w/w, τα οποία εμφανίζουν μια μικρή βελτίωση στην αντοχή στην κρούση.

Η σύσταση του ABS επίσης επηρεάζει σημαντικά την αντοχή στην κρούση των μιγμάτων ABS/PC. Οι Tan et al. (2006), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα ABS/PC διαφόρων συστάσεων (30/70, 50/50 και 70/30 %w/w) και τη μεταβολή των ιδιοτήτων τους με τη χρήση δέκα διαφορετικών τύπων ABS με ποσοστό πολυβουταδιενίου από 10 έως 60%, παρατήρησαν ότι η αντοχή στην κρούση βελτιώνεται σταδιακά αυξανόμενου του ποσοστού του πολυβουταδιενίου στο ABS. Όμως, τόσο οι Tan et al. (2006), όσο και ο Wong (2003), αναφέρουν ότι η μεταβολή της σύστασης του ABS, επηρεάζει διαφορετικά το κάθε πολυμερικό μίγμα, και άρα η επίδραση που θα έχει η αύξηση του ποσοστού του πολυβουταδιενίου σε αυτό εξαρτάται και από την αναλογία στην οποία βρίσκονται τα δύο πολυμερή.

Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν και οι Nigam et al. (2005), με την αντοχή στην κρούση των μιγμάτων που περιείχαν ABS με ποσοστό πολυβουταδιενίου 30% να είναι σε όλο το εύρος των συστάσεων μεγαλύτερη από αυτή που παρουσίαζαν τα μίγματα που περιείχαν ABS με ποσοστό πολυβουταδιενίου 16,5%.

Τέλος, οι Wu et al. (1993), οι οποίοι εξέτασαν τις ιδιότητες μιγμάτων ABS/PC 35/65 %w/w χρησιμοποιώντας έξι διαφορετικούς τύπους PC, αναφέρουν ότι όσο μεγαλύτερο

είναι το μέσο μοριακό βάρος του PC, τόσο μεγαλύτερη αντοχή στην κρούση παρουσιάζουν τα πολυμερικά μίγματα.

3.5 Ανακύκλωση μιγμάτων ABS/PC

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα κατά την ανακύκλωση μιγμάτων PC/ABS είναι η ιδιαίτερη ευαισθησία που εμφανίζει η φάση του βουταδιενίου του ABS στην θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση, η οποία λαμβάνει χώρα τόσο κατά την διάρκεια χρήσης του υλικού όσο και κατά την επεξεργασία του. Η αποικοδόμηση της φάσης του ελαστομερούς έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της συμβατότητας μεταξύ του PC και του ABS και τη συγκέντρωση των τάσεων στη φάση του SAN (Balart et al. 2005), με αποτέλεσμα κυρίως την μεγάλη υποβάθμιση στην αντοχή στην κρούση του υλικού (Liu, Bertilsson, 1999). Οι μηχανισμοί της αποδόμησης τόσο του ABS όσο και του PC αναπτύχθηκαν στα υποκεφάλαια 3.2.2 και 3.3.2, αντίστοιχα. Στο υποκεφάλαιο αυτό αναλύεται η επίδραση της ανακύκλωσης στις τελικές ιδιότητες των μιγμάτων ABS/PC, ενώ οι μέθοδοι βελτίωσης των ιδιοτήτων των, ανακυκλωμένων ή μη, μιγμάτων, μέσω προσθήκης συμβατοποιητών και ορυκτής αργίλου, αναλύονται παρακάτω, στα υποκεφάλαια 3.6 και 3.7.

Αξίζει να σημειωθεί ότι πρόβλημα της θερμοοξειδωτικής αποικοδόμησης εντείνεται στα μίγματα ABS/PC συγκριτικά με τα μεμονωμένα πολυμερή, λόγω της αδυναμίας χρήσης αντιοξειδωτικών στα συγκεκριμένα πολυμερικά μίγματα. Σύμφωνα με τους X.Liu και H.Bertilsson (1999), η προσθήκη τέτοιων προσθέτων είναι ασύμφορη, αφού λόγω της μη αναμιξιμότητας τους με το μείγμα των ABS και PC, τείνουν να παραμένουν στη διεπιφάνεια των δύο πολυμερικών φάσεων, υποβαθμίζοντας σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Άλλο ένα πρόβλημα κατά την ανακύκλωση μιγμάτων ABS/PC είναι αυτό της μερικής αναμιξιμότητας που εμφανίζουν τα δύο πολυμερή. Σύμφωνα με τους Balart et al. (2005), οι περιοχές του SAN δεν είναι πλήρως αναμίξιμες με αυτές που είναι πλούσιες σε PC και η έλλειψη πρόσφυσης μεταξύ των δύο αυτών φάσεων μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Οι Balart et al. (2005), οι οποίοι εξέτασαν ABS και PC προερχόμενα από ΑΗΗΕ, παρατήρησαν υποβάθμιση στις τελικές μηχανικές ιδιότητες (αντοχή στην κρούση και στον εφελκυσμό) των πολυμερικών μιγμάτων συγκριτικά με τα παρθένα υλικά, η οποία όμως δεν είναι τόσο σημαντική ώστε να εμποδίζεται η χρήση τους ως μηχανολογικά πολυμερή. Σε συγκεντρώσεις PC της τάξεως του 20 – 80% wt, παρατηρήθηκε πολύ μεγάλη υποβάθμιση των ιδιοτήτων, συγκριτικά με τα παρθένα πολυμερικά μίγματα, πρόβλημα το οποίο, σύμφωνα με τους συγγραφείς μπορεί να επιλυθεί μέσω της προσθήκης συμβατοποιητών ή οργανικά τροποποιημένης ορυκτής αργίλου. Αντιθέτως, τα μίγματα ABS/PC που περιείχαν PC σε συγκέντρωση 10 – 20% wt εμφανίζουν ορισμένα πλεονεκτήματα: (α) δεν εμφανίζουν υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες σε

σχέση με τα παρθένα πολυμερικά μίγματα, (β) η συνθήκες επεξεργασίας που απαιτούνται είναι παρόμοιες με τα υπόλοιπα στυρενικά πολυμερή, και (γ) η σύσταση αυτή αντικατοπτρίζει την αναλογία με την οποία συναντώνται τα ABS και PC στα ΑΗΗΕ, και η οποία είναι περίπου 4:1.

Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν και οι Tarantili et al. (2010), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα ABS/PC διαφόρων αναλογιών (0, 20, 50, 80 και 100% wt ABS) και τις ιδιότητές τους μετά τον 2^ο κύκλο επεξεργασίας. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, η εισαγωγή του PC στο ABS προκαλεί αύξηση της αναλογίας των φάσεων πλαστικού/ελαστομερούς, επηρεάζοντας έτσι τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των φάσεων και μεταβάλλοντας τη μορφολογία του συστήματος, με αποτέλεσμα διαφορετικές ρεολογικές και μηχανικές ιδιότητες. Τα περισσότερα από τα μίγματα παρουσίασαν ρεολογική συμπεριφορά παρόμοια με το PC με μόνη εξαίρεση να αποτελεί το μίγμα που περιέχει 20 wt% ABS, το οποίο παρουσίασε ιδιαίτερα αυξημένο MFI και άρα σαφώς καλύτερη επεξεργασιμότητα. Η διαφοροποίηση αυτή στα ρεολογικά χαρακτηριστικά, αποδίδεται στο ότι το ABS, και η περιέχουσα σε αυτό φάση του πολυβουταδιενίου, δρα σε αυτή την συγκέντρωση ως πλαστικοποιητής για το PC. Επίσης, παρατηρήθηκε υποβάθμιση της αντοχής στον εφελκυσμό και της επιμήκυνσης στη θραύση, συγκριτικά με τα παρθένα πολυμερικά μίγματα, αλλά και βελτίωση του μέτρου ελαστικότητας. Έτσι, όπως και οι Balart et al. (2005), και οι Tarantili et al. (2010) θεωρούν πως είναι δυνατή η παραγωγή πολυμερικών μιγμάτων από ανακυκλωμένα ABS και PC, αφού συνδυάζουν την καλή επεξεργασιμότητα και τις ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες με το χαμηλό κόστος παραγωγής.

Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες των ανακυκλωμένων μιγμάτων ABS/PC, οι Khan et al. (2007), εξέτασαν αρκετά διεξοδικά τη θερμική σταθερότητα τέτοιων μιγμάτων, προερχόμενων σε ορισμένες περιπτώσεις από ΑΗΗΕ. Σύμφωνα με τα πειράματα που πραγματοποίησαν, η χρήση ανακυκλωμένου ABS δεν επηρέασε ιδιαίτερα τις θερμικές ιδιότητες των μιγμάτων. Βέβαια, επισημαίνεται πως η σύσταση του ABS πιθανότατα είναι διαφορετική, γεγονός που δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Ελάχιστες αποκλίσεις στις θερμικές ιδιότητες παρατηρήθηκαν και με την αντικατάσταση του παρθένου PC από ανακυκλωμένο. Σε γενικές γραμμές η μεγαλύτερη συγκέντρωση του PC έχει ως αποτέλεσμα βελτίωση όλων των θερμικών ιδιοτήτων (χρόνου τήξης, χρόνου ανάφλεξης, διάρκεια καύσης και απώλεια μάζας).

3.6. Συμβατοποίηση μιγμάτων ABS/PC

Συμβατοποίηση ονομάζεται η διεργασία τροποποίησης των διεπιφανειακών χαρακτηριστικών ενός μη αναμίξιμου πολυμερικού μίγματος, η οποία οδηγεί στη μείωση του συντελεστή διεπιφανειακής τάσης και στη σταθεροποίηση της επιθυμητής μορφολογίας (Utracki, 2002) (Ajji, Utracki, 1996). Οι στόχοι της συμβατοποίησης είναι τρεις: (α) η ρύθμιση της διεπιφανειακής τάσης και άρα η δημιουργία του επιθυμητού βαθμού διασποράς, (β) η βελτιστοποίηση της μορφολογίας που παράγεται κατά τη

μορφοποίηση του μίγματος πολυμερών και η σταθεροποίησή της και (γ) η ενίσχυση της πρόσφυσης μεταξύ των φάσεων σε στερεά κατάσταση, η οποία καταλύει τη μεταφορά των τάσεων, βελτιώνοντας την απόδοση του υλικού (Utracki, 2002).

Οι διεργασίες συμβατοποίησης των μιγμάτων πολυμερών μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες (Ajji, Utracki, 1996) (Utracki, 2002) (Ajji, 2003):

(1) Διεργασίες προσθήκης (i) μιας μικρής ποσότητας (0,5 – 2% wt) ενός τρίτου συστατικού το οποίο είναι αναμίξιμο και με τις δύο φάσεις (συνδιαλύτης), (ii) μιας μικρής ποσότητας (0,5 – 2% wt) ενός συμπολυμερούς, του οποίου το ένα μέρος είναι αναμίξιμο με τη μία φάση και το άλλο με τη δεύτερη φάση, και (iii) μιας μεγάλης ποσότητας ($\leq 35\%$ wt) ενός πολυμερούς με μορφολογία φλοιού-πυρήνα, το οποίο δρα συνδυαστικά τόσο συμβατοποιώντας το πολυμερικό μείγμα, όσο και βελτιώνοντας την αντοχή του στην κρούση.

(2) Διεργασίες συμβατοποίησης μέσω αντίδρασης, κατά τις οποίες χρησιμοποιούνται στρατηγικές όπως: (i) trans-αντιδράσεις, (ii) σχηματισμός μετά από αντίδραση εμβολιασμένων και αδρομερών συμπολυμερών ή συμπολυμερών τα οποία περιέχουν σταυροδεσμούς, (iii) σχηματισμός δομών ενωμένων μέσω ιοντικών δεσμών, και (iv) ανάμιξη υπό την επίδραση συγκεκριμένων χημικών και μηχανικών δυνάμεων, η οποία μπορεί να οδηγήσει στη σχάση αλυσίδων και στην αναδιάταξή τους, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο συμπολυμερή.

Τα μίγματα ABS/PC χαρακτηρίζονται από μερική αναμιξιμότητα (Tjong, Meng, 2000) (Wildes et al. 1999) (Lim et al., 2008) (Santana et al., 1998) (Balart et al., 2006). Βέβαια, οι Balakrishnan et al. (1998) τα χαρακτηρίζουν ως μη αναμίξιμα. Τα μίγματα αυτά αποτελούνται από ένα σύστημα $N = n \cdot (n - 1) / 2 = 3$ διεπιφανειών, το οποίο χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερη πολυπλοκότητα λόγω της παρουσίας της ελαστομερούς φάσης τους πολυβουταδιενίου. Σύμφωνα με τους Wildes et al. (1999) και τους Lim et al. (2008), η σχετικά ευνοϊκή αλληλεπίδραση μεταξύ του PC και του SAN καθιστά δυνατή την παραγωγή μιγμάτων ABS/PC χωρίς απαραίτητα την προσθήκη συμβατοποιητή, γεγονός που επαληθεύεται από την πλειοψηφία της βιβλιογραφίας, όπως αυτή παρουσιάστηκε στα υποκεφάλαια 3.4 και 3.5. Έτσι, λόγω της σχετικά ευνοϊκής αλληλεπίδρασης, οι δύο φάσεις των πολυμερών μπορούν να διασπαρθούν καλά η μία στην άλλη και η πρόσφυση μεταξύ των δύο φάσεων είναι καλή. Όμως, τα μίγματα ABS/PC χαρακτηρίζονται από αστάθεια στη μορφολογία τους και παρουσιάζουν σε υψηλές θερμοκρασίες σχετικά γρήγορη συσσωμάτωση φάσεων (Wildes et al., 1999) (Lim et al., 2008). Οπότε, τόσο για την περαιτέρω βελτίωση της μορφολογίας των μιγμάτων αυτών, όσο και για την σταθεροποίησή της απαιτείται η προσθήκη διαφόρων συμβατοποιητών.

Στην πλειοψηφία τους, οι μέθοδοι συμβατοποίησης των μιγμάτων ABS/PC ανήκουν κυρίως στην κατηγορία διεργασιών συμβατοποίησης μέσω αντίδρασης, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί core-shell πολυμερή σε μεγάλες συγκεντρώσεις, καθώς και άλλες διεργασίες προσθήκης.

Συνηθέστερος συμβατοποιητής για τα μίγματα ABS/PC είναι το εμβολιασμένο με μαλεϊκό ανυδρίτη ABS (ABS-g-MAH), το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως συμβατοποιητής και στην παρούσα εργασία. Σύμφωνα με τους Qi et al. (2004) και του Ma et al. (2006), η αντίδραση εμβολιασμού του μαλεϊκού ανυδρίτη λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο στη φάση του πολυβουταδιενίου. Ο επικρατέστερος τρόπος λειτουργίας του ABS-g-MAH είναι ότι η συμβατοποίηση γίνεται μετά από χημική αντίδραση των ανυδρικών ομάδων του με τις τερματικές υδροξυλομάδες του PC (Balakrishnan et al. 1998) (Cecere et al. 1990) (Zhang et al. 2001) (Tjong, Meng, 2000) (βλ. Σχήμα 3.6.1). Μάλιστα, η αντίδραση της εστεροποίησης μπορεί να ενισχυθεί αυξάνοντας το βαθμό του εμβολιασμού (grafting degree) του μαλεϊκού ανυδρίτη στο ABS (Zhang et al. 2001).

Σχήμα 3.6.1. Η αντίδραση εστεροποίησης μεταξύ των ανυδρικών ομάδων του μαλεϊκού ανυδρίτη και των τερματικών υδροξυλομάδων του PC, η οποία λαμβάνει χώρα στην διεπιφάνεια των δύο πολυμερών

Αντιθέτως, οι Elmaghor et al. (2004), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα PC/ABS-g-MAH, υποστήριξαν ότι μία αντίδραση εστεροποίησης είναι μάλλον αδύνατο να λάβει χώρα μέσα στο μικρό χρόνο πραγματοποίησης της εκβολής και εξήγησαν την αυξημένη συμβατότητα του τελικού μίγματος βάση μιας ειδικής μορφολογίας που παρατήρησαν, κατά την οποία ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου είχε αναπτυχθεί, λόγω της παρουσίας του μαλεϊκού ανυδρίτη, ανάμεσα στις υποβαθμισμένες σε μέγεθος διεσπαρμένες στο PC νησίδες του ABS.

Πάντως, η προσθήκη του ABS-g-MAH είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της μορφολογίας των μιγμάτων ABS/PC, μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης, λόγω ανάπτυξης ισχυρότερων διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων (Balakrishnan et al., 1998) (Zhang et al. 2001) (Elmaghor et al., 2004).

Συγκεκριμένα, οι Zhang et al. (2001), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα ABS/PC 70/30 w/w, παρατήρησαν (μετά την επεξεργασία για την απομάκρυνση του PC) πιο τραχεία επιφάνεια και μεγάλες τρύπες στην φάση του ABS, χαρακτηριστικά χαμηλών διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων. Αντιθέτως, στα μίγματα ABS-g-MAH/ABS/PC 10/60/30 w/w παρατηρήθηκαν μικρές τρύπες, καλά κατανεμημένες στην επιφάνεια του ABS, αποτέλεσμα καλών διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει, σύμφωνα με τους συγγραφείς, ότι το ABS-g-MAH σε συγκέντρωση 10 wt% αποτελεί καλό συμβατοποιητή για τα μίγματα ABS/PC.

Επίσης, σύμφωνα με τους Elmaghor et al. (2004), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα PC/ABS-g-MAH, το μέγεθος των νησίδων του ABS στο PC (σε αναλογίες PC/ABS-g-MAH μικρότερες του 1/0,75) δεν επηρεάζεται από το βαθμό εμβολιασμού του μαλεϊκού ανυδρίτη στο ABS. Όμως, με αύξηση της συγκέντρωσης του ABS-g-MAH παρατηρήθηκε συνένωση των νησίδων, αφού σε αναλογία PC/ABS 1/0,75 άρχισε να δημιουργείται ένα δίκτυο ενωμένων νησίδων, το οποίο οι συγγραφείς αποδίδουν στην ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλομάδων του PC και του μαλεϊκού ανυδρίτη. Βέβαια η εμφάνιση ενός τέτοιου φαινομένου εξαρτάται και από τη σύσταση του ABS (στη συγκεκριμένη περίπτωση περιείχε ακρυλονιτρίλιο 25 wt% και πολυβουταδιένιο 17 wt %).

Οι Balakrishnan et al. (1998) παρατήρησαν μέσω SEM πιο λεία επιφάνεια στα μίγματα PC-ABS-g-MAH, γεγονός που αποδίδεται στις ισχυρότερες διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις και στην καλύτερη συμβατοποίηση που επιτεύχθηκε με την αντικατάσταση του ABS με ABS-g-MAH. Η καλύτερη συμβατοποίηση οφείλεται, σύμφωνα με τους Balakrishnan et al., στη χημική αντίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ των ανυδρικών ομάδων του ABS-g-MAH και του τερματικών ομάδων OH του PC. Επίσης, οι ισχυρές διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση μεταξύ των διεσπαρμένων σωματιδίων, με αποτέλεσμα την σταθεροποίηση της λείας μορφολογίας κατά την επεξεργασία στους 200-230° C.

Τέλος, σύμφωνα με τους Wildes et al. (1999), η φάση του PC ναί μεν είναι σχετικά καλά διεσπαρμένη στη φάση του ABS στα μίγματα ABS/PC 70/30 w/w και 50/50 w/w, αλλά η μορφολογία αυτή είναι ασταθής και μπορεί να αναδιοργανωθεί κατά τη μορφοποίηση, πρόβλημα που μπορεί να επιλυθεί με την προσθήκη ενός συμβατοποιητή.

Η βελτίωση της μορφολογίας των πολυμερικών μιγμάτων είχε ως αποτέλεσμα, μακροσκοπικά, τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Οι Zhang et al. (2001) παρατήρησαν μία πολύ μεγάλη βελτίωση στην αντοχή στην κρούση των

μιγμάτων ABS/PC (με συγκέντρωση PC από 0 -80 wt%) όταν προστίθετο ABS-g-MAH σε συγκέντρωση 10 wt%, ενώ η αντοχή στον εφελκυσμό βελτιώθηκε ελάχιστα. Αντίστοιχα, οι Balakrishnan et al. (1998) επίσης παρατήρησαν σημαντική βελτίωση στην αντοχή στην κρούση με την προσθήκη του ABS-g-MAH. Όσον αφορά τις ρεολογικές ιδιότητες, η προσθήκη του ABS-g-MAH έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους του πολυμερικού μίγματος, κυρίως λόγω των ισχυρότερων διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των φάσεων των πολυμερών (Balakrishnan et al., 1998).

Εκτός από το ABS-g-MAH έχει χρησιμοποιηθεί μία πληθώρα άλλων συμβατοποιητών, κυρίως δραστικών συμβατοποιητών (reactive compatibilizers), χωρίς όμως να έχει επικρατήσει η χρήση κάποιου ως βέλτιστη, τουλάχιστον όσον αφορά τη συνολική απόδοση του υλικού.

Οι Tjong και Meng (1999) χρησιμοποίησαν 5% PP-g-MAH και 0,5, 1 και 2 phr εποξειδική ρητίνη για τη συμβατοποίηση μιγμάτων ABS/PC συγκέντρωσης 10-40 wt% σε ABS. Ο συνδυασμός και των δύο αυτών συμβατοποιητών είχε ως αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά του ABS στη φάση του PC και τη βελτίωση τόσο της αντοχής στην κρούση όσο και της αντοχής στον εφελκυσμό στα μίγματα ABS/PC 30/70 w/w. Όμως, ο συγκεκριμένος συνδυασμός συμβατοποιητών αδυνατούσε να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες μιγμάτων που περιείχαν ABS σε συγκέντρωση μεγαλύτερη του 30 wt%.

Οι Liu και Bertilsson (1999) εξέτασαν τις μηχανικές ιδιότητες μιγμάτων ABS/PC διαφόρων αναλογιών και πως αυτές μεταβάλλονται με την προσθήκη διαφόρων συμβατοποιητών (SMA, MBS, PMMA). Η προσθήκη 5phr MBS σε μίγματα ABS/PC 30/70 w/w και 50/50 w/w και μεν βελτίωσε σημαντικά την αντοχή στην κρούση του υλικού, αλλά δεν επηρέασε τις υπόλοιπες μηχανικές ιδιότητες. Επιπλέον, αν και οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν ότι η προσθήκη 10% PMMA ως συμβατοποιητή (παρουσία MBS και SMA) βελτίωσε σημαντικά όλες τις μηχανικές ιδιότητες των παραπάνω μιγμάτων (αντοχή σε εφελκυσμό, επιμήκυνση στη θραύση και αντοχή στην κρούση), οι Jin et al. (1998) παρατήρησαν ότι η συμβατοποίηση μιγμάτων ABS/PC με 3phr PMMA είχε ως αποτέλεσμα μια μικρή αύξηση της αντοχής στην κρούση. Επίσης οι Rybnicek et al. (2008), αναφέρουν ότι σε μίγματα ABS/PC σταθερής σύστασης ίσης με 25/75 w/w, η προσθήκη 5-10% PMMA είχε ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της αντοχής στην κρούση, κυρίως λόγω ανομοιογενειών που είναι παρούσες στη φάση του PMMA. Παράλληλα, η αντοχή στον εφελκυσμό και η επιμήκυνση στη θραύση παρέμειναν σταθερές.

Όμοια αποτελέσματα όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες των μιγμάτων ABS/PC αναφέρουν και οι Umemura et al. 2007, οι οποίοι παρατήρησαν ότι η προσθήκη ολιγομερούς του PC σε χαμηλές συγκεντρώσεις (έως 1 wt%) σε μίγματα ABS/PC δεν είχε ως αποτέλεσμα την καλύτερη συμβατοποίηση των δύο πολυμερών, αφού παρατηρήθηκε αύξηση της απόστασης μεταξύ των δύο T_g . Όμως το ολιγομερές του PC λειτούργησε ως πλαστικοποιητής, βελτιώνοντας σημαντικά την επιμήκυνση στη

θραύση και την αντοχή στην κρούση και διατηρώντας σταθερή την αντοχή στον εφελκυσμό.

Οι Wildes et al. (1999) με την προσθήκη 1% SAN-amine ως δραστικό συμβατοποιητή σε μίγματα PC/ABS 70/30 w/w παρατήρησαν σημαντική σταθεροποίηση της μορφολογίας στο πολυμερικό μείγμα, παρόλο που σύμφωνα με τους συγγραφείς, είναι δυνατή η καλή διασπορά του ABS στο PC χωρίς την προσθήκη συμβατοποιητή. Οι μηχανικές ιδιότητες του συμβατοποιημένου μίγματος ήταν οι ίδιες με αυτές του αρχικού για τα λεπτά (3,18mm) δείγματα, όμως στα μίγματα πάχους 6,35mm παρατηρήθηκε μία σημαντική βελτίωση της αντοχής στην κρούση, η οποία οφείλεται στην παρεμπόδιση του σχηματισμού λόγω συσσωμάτωσης μεγάλων περιοχών ABS διεσπαρμένων στο PC.

Παρόμοιο συμβατοποιητή, δηλαδή ένα συμπολυμερές με λειτουργική ομάδα αμίνης, χρησιμοποίησαν και οι Lim et al. (2008). Μετά την εισαγωγή του συγκεκριμένου συμβατοποιητή σε συγκέντρωση 3% σε μίγματα ABS/PC 40/60 w/w, παρατηρήθηκε καλύτερη διασπορά των σωματιδίων του ABS στη φάση του PC και βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ των δύο φάσεων των πολυμερών.

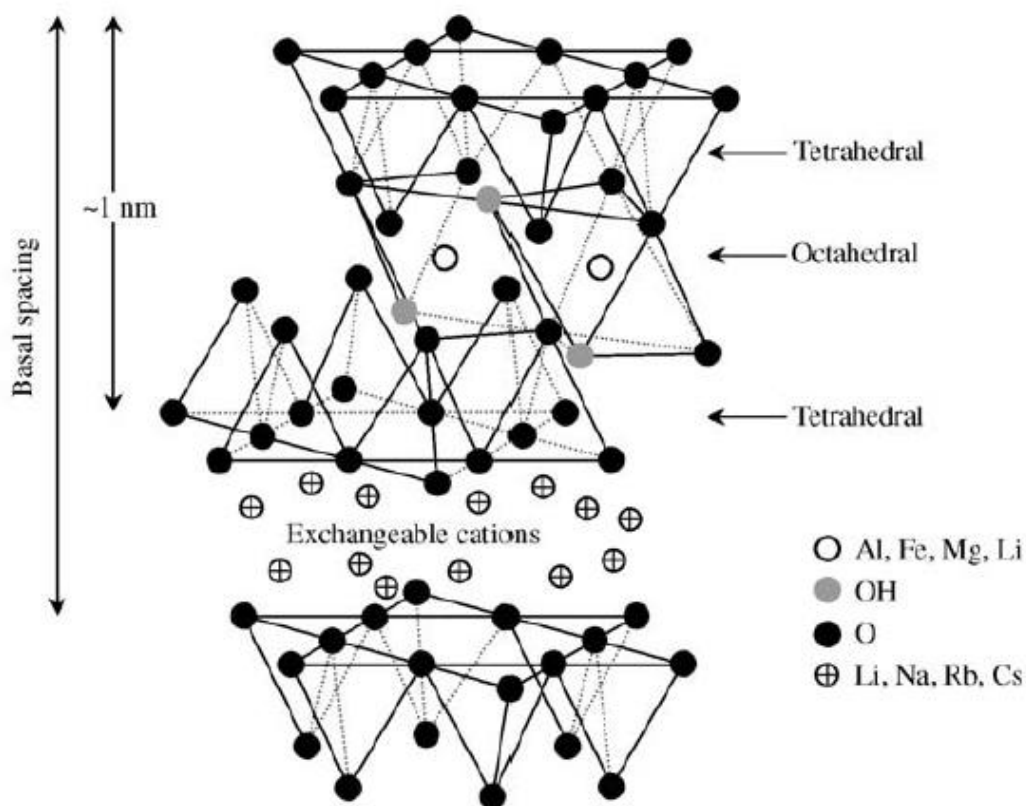
Τέλος, οι Chiang και Tzeng (1997), εξέτασαν τη συμβατοποίηση μιγμάτων ABS/PC 20/80 w/w με την προσθήκη συμπολυμερούς του μεθακρυλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (MBS), ethylene-vinyl acetate (EVA) και styrene-maleic anhydride (SMA) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Παρατηρήθηκε ότι μόνο η προσθήκη MBS (μέχρι 3phr) είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής στην κρούση, με την προσθήκη EVA να τη μειώνει και την προσθήκη SMA να μην την επηρεάζει.

3.7 Νανοςύνθετα μιγμάτων ABS/PC

Τα πολυμερικά νανοςύνθετα, στα οποία το μέσο ενίσχυσης είναι η ορυκτή άργιλος, είναι μία νέα κατηγορία υλικών, η οποία έχει αρχίσει να αναπτύσσεται ταχύτατα τα τελευταία χρόνια λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων τους, μηχανικών και θερμικών, συγκριτικά με τα απλά πολυμερή (Ma et al., 2006). Μάλιστα, εκτός από μέσα ενίσχυσης, τα νανოსωματίδια της ορυκτής αργίλου, πολλές φορές μπορεί να συνεισφέρουν στη συμβατοποίηση μιγμάτων μη αναμιξιμων πολυμερών, με αποτέλεσμα την περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων τους (Chen, Evans. 2011). Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω λειτουργιών της ορυκτής αργίλου είναι ιδιαίτερα σημαντικός κατά την ανακύκλωση μιγμάτων πολυμερών, κατά την οποία η απουσία αναμιξιμότητας και η υποβάθμιση των υλικών προκαλούν υποβάθμιση των τελικών ιδιοτήτων των ανακυκλωμένων πολυμερικών μιγμάτων.

Τα πιο διαδεδομένα ορυκτά αργίλου που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή νανοσυνθέτων ανήκουν στην οικογένεια των 2:1 φυλλοπυριτικών. Η κρυσταλλική τους δομή αποτελείται από δισδιάστατα στρώματα που περιλαμβάνουν ένα οκταεδρικό φύλλο αργιλίου ή μαγνησίου συνδεδεμένο με δύο τετράεδρα πυριτίας. Το πάχος κάθε

πλακιδίου είναι περίπου 1nm, ενώ οι πλευρικές διαστάσεις κυμαίνονται μεταξύ 30nm μέχρι και μερικά μm (Σχήμα 3.7.1) (Okamoto, 2003).



Σχήμα 3.7.1. Η κρυσταλλική δομή των 2:1 φυλλοπηριτικών (Okamoto, 2003)

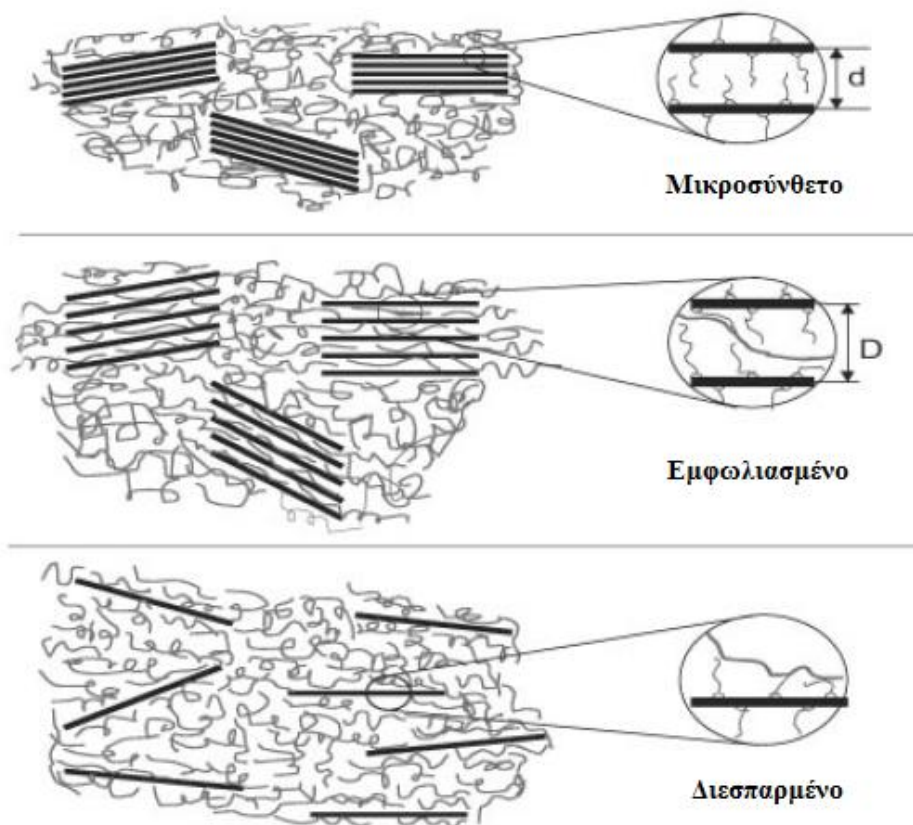
Η δομή του νανοσυνθέτου που θα παραχθεί εξαρτάται από την πολικότητα των πολυμερών, τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερών και της οργανικής τροποποίησης της ορυκτής αργίλου και από τις συνθήκες και τη μέθοδο επεξεργασίας (μέθοδοι επί τόπου πολυμερισμού, μέθοδοι διείσδυσης πολυμερούς ή προπολυμερούς από διάλυμα και μέθοδοι τήγματος) (Okamoto, 2003). Οι πιθανοί τύποι δομών αναλύονται παρακάτω και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.7.2.

(i) Το πολυμερές δεν μπορεί να διεισδύσει μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων, οπότε λαμβάνονται μικροσύνθετα με διαχωρισμένες φάσεις και ιδιότητες ανάλογες με αυτές των συμβατικών συνθέτων.

(ii) Όταν κάποιες πολυμερικές αλυσίδες διεισδύσουν ανάμεσα στα αργιλικά πλακίδια προκύπτουν διογκωμένα ή εμφωλιασμένα νανοσύνθετα (intercalated nanocomposites). Η δομή αυτή χαρακτηρίζεται από τακτική πολυστρωματική δομή αποτελούμενη από εναλλασσόμενα πολυμερικά και ανόργανα στρώματα.

(iii) Τα αργιλικά πλακίδια διασπείρονται πλήρως και ομοιόμορφα στην πολυμερική μήτρα και σχηματίζονται διεσπαρμένες δομές (exfoliated nanocomposites).

(iv) Τα αργιλικά πλακίδια συσσωματώνονται εξαιτίας των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων.



Σχήμα 3.7.2. Τύποι νανοσυνθέτων κατά την ανάμιξη πολυμερών και ορυκτής αργίλου (Κοο, 2006)

Συχνά, για να βελτιωθεί η συμβατότητα της ορυκτής αργίλου με τις διάφορες πολυμερικές μήτρες, εφαρμόζονται επιφανειακές οργανικές τροποποιήσεις με στόχο η αρχικά υδρόφιλη επιφάνειά τους να μετατραπεί σε οργανόφιλη. Η επιφανειακή τροποποίηση γίνεται με αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής. Τα ενυδατωμένα ιόντα Na^+ και K^+ , τα οποία βρίσκονται στο ενδιάμεσο διάστημα των στρωμάτων των αργιλικών ορυκτών, εναλλάσσονται με οργανικά κατιόντα π.χ. με κατιόντα αλκυλαμμωνίου $\text{R}^+ \text{NH}_3^+$, όπου το R είναι συνήθως μία μεγάλη αλειφατική αλυσίδα (Okamoto, 2003)

Συγκεκριμένα για τα μίγματα ABS/PC, η παραγωγή διεσπαρμένης δομής, τουλάχιστον μέσω μεθόδων τήγματος, είναι πολύ δύσκολη, λόγω του υψηλού ιξώδους που παρουσιάζουν τα πολυμερή σε κατάσταση τήγματος (Lee, Han, 2003) και των ισχυρών ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των στρωμάτων της ορυκτής αργίλου, οι οποίες παρεμποδίζουν τη διάνοιξή τους (Lim et al., 2010). Έτσι, τις περισσότερες φορές (Si et al, 2006) (Wang et al., 2003) (Feyz et al., 2010a) (Feyz et al., 2010b) (Zong et al., 2004) παράγεται εμφωλιασμένη δομή ή μεικτή εμφωλιασμένη/ διεσπαρμένη δομή.

Η συμβατοποιητική δράση που έχει σε ορισμένες περιπτώσεις η οργανικά τροποποιημένη ορυκτή άργιλος έχει ιδιαίτερη σημασία για τα μίγματα ABS/PC, τα

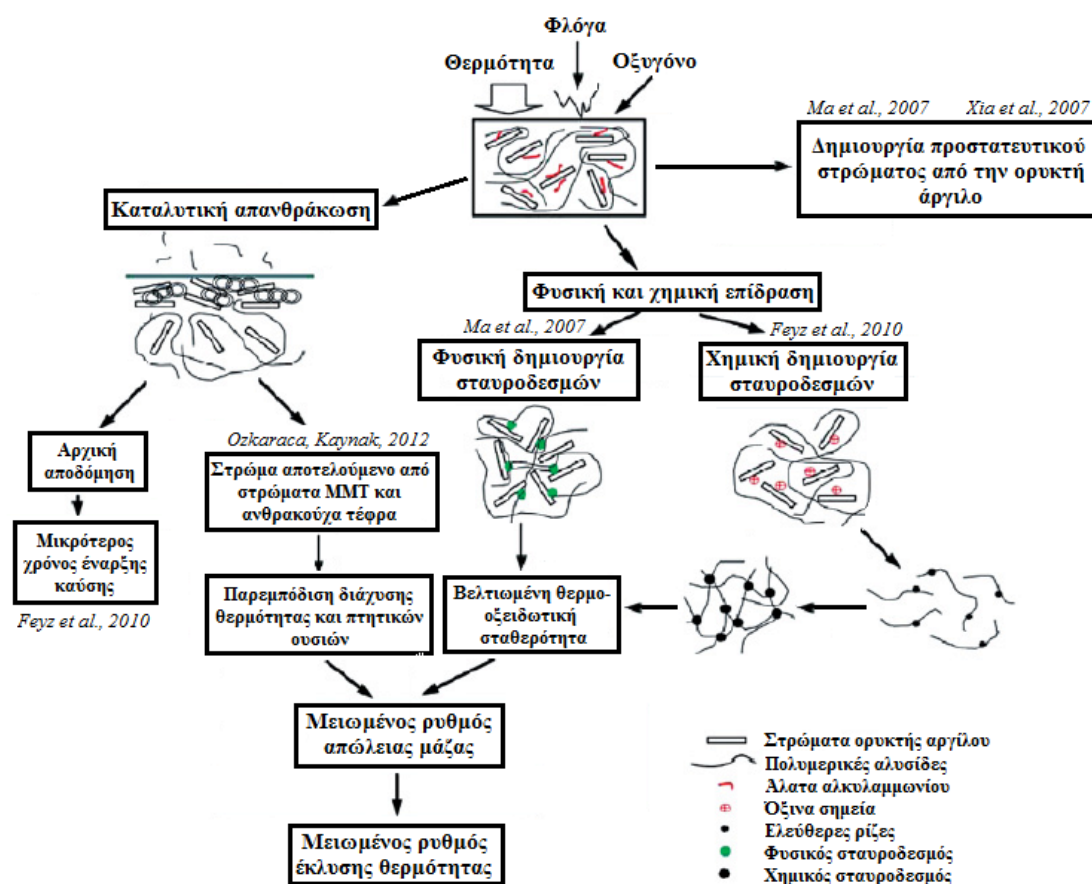
οποία όπως αναλύθηκε παραπάνω παρουσιάζουν μερική αναμιξιμότητα. Σύμφωνα με τους Si et al. (2006), κατά τις διεργασίες ανάμιξης, η ορυκτή άργιλος διανοίγεται από τις πολυμερικές αλυσίδες, οι οποίες έλκονται στις επιφάνειές της μέσω ελκτικών δυνάμεων αρκετά ισχυρών ώστε να υπερνικηθεί η εντροπικά μη ευνοϊκή διάνοιξη. Με τον τρόπο αυτό, τα στρώματα της ορυκτής άργιλου, τα οποία είναι συγκεντρωμένα στην διεπιφάνεια των πολυμερικών φάσεων, μετατρέπονται σε πολύ αποτελεσματικά μέσα πυρήνωσης, προσροφώντας τις πολυμερικές αλυσίδες που είναι παρούσες στην μεγάλη τους επιφάνεια. Πρακτικά, τα στρώματα της ορυκτής άργιλου λειτουργούν ως σημεία εμβολιασμού, μειώνοντας τις διεπιφανειακές τάσεις μεταξύ των πολυμερικών φάσεων και το μέγεθος της εκάστοτε διεσπαρμένης φάσης, ακριβώς όπως θα έκανε και ένα αδρομερές συμπολυμερές χρησιμοποιούμενο ως συμβατοποιητής.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι παρόλο που η παραπάνω δράση του OMMT είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή ανεξαρτήτως των τύπων των πολυμερών που καθορίζουν την εκάστοτε επιφάνεια (Si et al., 2006), τόσο το ABS, και συγκεκριμένα η φάση του SAN που περιέχεται σε αυτό, όσο και το PC παρουσιάζουν θετικές αλληλεπιδράσεις με το OMMT (Si et al., 2006), και ειδικότερα με το Cloisite 30B, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή νανοσυνθέτων στην παρούσα εργασία. Σύμφωνα με τους Lee και Han (2003), η κινητήρια δύναμη που οδηγεί τη διάνοιξη των στρωμάτων του Cloisite 30B από της αλυσίδες του PC είναι η δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου μεταξύ των καρβονυλομάδων του PC και των υδροξυλομάδων της οργανικής τροποποίησης. Μάλιστα, οι Lee και Han (2003) παρατήρησαν καλύτερη διασπορά την ορυκτής άργιλου στη φάση του PC μετά την οργανική τροποποίηση της επιφάνειας της πρώτης και μέσω FTIR απέδειξαν την δημιουργία των δεσμών υδρογόνου.

Αντίστοιχα, οι νιτριλομάδες που περιέχονται στις αλυσίδες του SAN αλληλεπιδρούν με τις υδροξυλομάδες της οργανικής τροποποίησης της ορυκτής άργιλου (Ambre et al., 2009) (Lim et al., 2010), προσφέροντας την κινητήρια δύναμη για τη διεϊσδυση των αλυσίδων του SAN εντός των στρωμάτων της ορυκτής άργιλου. Επίσης, σύμφωνα με τους Ambre et al. (2009), υπάρχει και μια μικρή πιθανότητα δημιουργίας δεσμών υδρογόνου μεταξύ των νιτριλομάδων του SAN και της οργανικής τροποποίησης της ορυκτής άργιλου. Μάλιστα, οι Lim et al. (2010), οι οποίοι συνέκριναν τις ιδιότητες νανοσυνθέτων του ABS χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικούς τύπους OMMT, ένας εκ των οποίων ήταν το Cloisite 30B, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ του ABS και του Cloisite 30B είναι θερμοδυναμικά πιο ευνοϊκή και είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλότερης αντοχής στον εφελκυσμό στα νανοσύνθετα που το περιείχαν συγκριτικά με τα νανοσύνθετα που περιείχαν τους δύο άλλους τύπους OMMT.

Βέβαια, παρόλο που μεμονωμένα και τα δύο πολυμερή παρουσιάζουν θετικές αλληλεπιδράσεις με το OMMT, οι Wang et al. (2003), οι οποίοι εξέτασαν νανοσύνθετα μιγμάτων ABS/PC και οργανικά τροποποιημένης άργιλου, παρατήρησαν ότι τα στρώματα του OMMT ήταν διεσπαρμένα κυρίως στη φάση του ABS. Επίσης, σύμφωνα με τους Ma et al. (2006), η χρήση συμβατοποιητή, και συγκεκριμένα του ABS-g-MAH, μπορεί να προκαλέσει τη διασπορά των στρωμάτων του OMMT ακόμη και στη φάση

συγκεκριμένα για το πολυπροπυλένιο. Παρακάτω, αναλύονται οι διάφοροι αυτοί μηχανισμοί, όπως αναφέρονται στη συγκεκριμένη βιβλιογραφία.



Σχήμα 3.7.3. Συνδυασμένη επίδραση της οργανικά τροποποιημένης αργίλου στη θερμική σταθερότητα των νανοσυνθέτων ABS/PC

Σύμφωνα με τους Feyz et al. (2010), η προσθήκη ορυκτής αργίλου σε μίγματα ABS/PC έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση τόσο του μέγιστου ρυθμού έκλυσης θερμότητας όσο και του ρυθμού απώλειας μάζας, γεγονός που σημαίνει διαφορετικό τρόπο αποδόμησης της τηγμένης, αλλά και της αέριας φάσης, σε σχέση με τα απλά μίγματα ABS/PC. Η παρατηρηθείσα μείωση της κορυφής του μέγιστου ρυθμού έκλυσης θερμότητας οφείλεται στην καθυστέρηση της διεργασίας θερμο-οξειδωτικής αποδόμησης. Παρατηρήθηκε επίσης ταχύτερη έναρξη και μικρότερος χρόνος καύσης. Σε γενικές γραμμές, σύμφωνα με τους συγγραφείς, η θερμο-οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων βελτιώθηκε σημαντικά με την προσθήκη ορυκτής αργίλου.

Επίσης, οι Ma et al., σε δύο έρευνές τους (2006, 2007), ανέλυσαν τη συμπεριφορά των νανοσυνθέτων του ABS και του ABS-g-MAH κατά την καύση. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, τα πτητικά εύφλεκτα προϊόντα που σχηματίζονται από την πυρόλυση των πολυμερών έχουν την τάση να διαφεύγουν από το δείγμα στιγμιαία. Κατά τη διαφυγή τους, προκαλούν μετανάστευση της αργίλου στην επιφάνεια του δείγματος, γεγονός που ενδέχεται να επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό καύσης του δείγματος. Αν τα επίπεδα της αργίλου είναι καλά διεσπαρμένα στο πολυμερές και συγκεντρώνονται στην

επιφάνεια του δείγματος κατά την καύση, είναι αναμενόμενο να αυξηθεί η συγκέντρωση του οξυγόνου στην επιφάνεια του δείγματος και να μειωθεί αυτή του CO₂. Αυτή η μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου οφείλεται στην σταδιακή επικράτηση της αργίλου ως το κύριο συστατικό της επιφάνειας του υλικού. Επίσης, σε θερμοκρασία 200-250° C ο μοντμοριλλονίτης αποδομείται στα συστατικά του SiO₂ και Al₂O₃·SiO₂, τα οποία έχουν πολύ μικρότερη επιφανειακή ενέργεια σε σχέση με το Al₂O₃. Μία σχηματική περιγραφή του φαινομένου δίνεται στο Σχήμα 5.8.3.

Τέλος, οι Ozkaraca και Kaynak (2012) αποδίδουν τη βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων του ABS, σε ένα αντίστοιχο «barrier effect» με αυτό που περιγράφηκε παραπάνω, με τη διαφορά ότι το στρώμα που παρεμποδίζει την έξοδο των εύφλεκτων πτητικών αερίων και την διάχυση της θερμότητας είναι κυρίως ανθρακούχο.

Βιβλιογραφία 3^ο Κεφαλαίου

Abbas K.B., 1980, *Reprocessing of thermoplastics. II. Polycarbonate*, Polymer Engineering and Science, Vol. 20, No. 5, pp 376-382

Ajji A., 2002, *Interphase and compatibilization by addition of a compatibilizers*, in Polymer Blends Handbook, Vol. 1, Utracki L.A. (Ed.), Kluwer Academic Publishers, 2002

Ambre A., Jagtap R., Dewagan B., 2009, *ABS nanocomposites containing modified clay*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 28, No. 3, pp 343-352

Arnold J.C., Alston S., Holder A., 2009, *Void formation due to gas evolution during the recycling of Acrylonitrile-Butadiene Styrene copolymer (ABS) from waste electrical and electronic equipment (WEEE)*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 94, pp 692-700

Bai X., Isaac D.H., Smith K., 2007, *Reprocessing acrylonitrile-butadiene-styrene plastics: Structure-property relationships*, Polymer Engineering and Science, Vol. 47, pp 120-130

Balakrishnan S., Neelakantan N.R., Saheb D.N., Jog J.P., 1998, *Rheological and morphological behaviour of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS*, Polymer, Vol.39, No. 23, pp 5765-5771

Balart R., Lopez J., Garcia D., Salvador M.D., 2005, *Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends*, European Polymer Journal, Vol.41, pp 2150-2160

Balart R., Sanchez L., Lopez J., Jimenez A., 2006, *Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene mixtures from waste electric and electronic equipment*, Polymer Degradation and Stability, Vol.91, pp 527-534

Boldizar A., Moller K., 2003, *Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 81, pp 359-366

Boronat T., Segui V.J., Peydro M.A., Reig M.J., 2009, *Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 209, pp 2735-2745

Cecere A., Greco R., Ragosta G., Scarinzi G., Tagliatela A., 1990, *Rubber toughened polybutylene terephthalate: influence of processing on morphology and impact properties*, Polymer, Vol. 31, pp 1239-1244

Cha J., 2006, *Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resin*, in Engineering Plastics Handbook, Margolis J.M. (Ed.), McGraw-Hill

Chen B., Evans J.R.G., 2011, *Mechanical Properties of Polymer-Blend Nanocomposites with Organoclays: Polystyrene/ABS and High Impact Polystyrene/ABS*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol. 49, pp 443-454

Chiang W.Y., Tzeng G.L., 1997, *Effect of the Compatibilizers on Flame-Retardant Polycarbonate (PC)/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Alloy*, Journal of Polymer Science, Vol. 65, pp 795-805

Chun J.H., Maeng K.S., Suh K.S., 1991, *Miscibility and synergistic effect of impact strength in polycarbonate/ABS blends*, Journal of Material Science, Vol. 26, pp 5347-5352

Chrysostomou A., Hashemi S., 1996, *Influence of reprocessing on properties of polycarbonate*, Journal of Material Science, Vol. 31, pp 5573-5582

Economist, 2010, *The Economist announces the first of the 2010 Innovation Award winners*, September 19th, available on line at <http://www.economistconferences.co.uk/press-release/economist-announces-first-2010-innovation-award-winners>, accessed at 3/8/2012

Eguiazabal J.I., Nazabal J., 1989, *Effect of reprocessing on the properties of bisphenol-A polycarbonate*, European Polymer Journal, Vol. 25, No. 9, pp 891-893

Elmaghor F., Zhang L., Fan R., Li H., 2004, *Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS*, Polymer, Vol.45, pp 6719-6724

Feller J.F., Bourmaud A., 2003, *Rheological and calorimetric properties of recycled bisphenol A poly(carbonate)*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 82, pp 99-104

Feyz E., Jahani Y., Esfandeh M., Ghafelehbashi M., Jafari S.H., 2010, *Study of the viscoelastic properties of PC/ABS blend containing triphenyl phosphate and nanoclay and its correlation with morphology*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 118, pp 1796-1804

Feyz E., Jahani Y., Esfandeh M., 2010, *Comparison of the Effect of Organoclay, Triphenylphosphate, and a Mixture of Both on the Degradation and Combustion Behaviour of PC/ABS Blends*, Macromolecular Symposia, Vol. 298, pp 130-137

Gupta R.K., Stajduhar E., Statler D., 2008, *Flame retardancy of polycarbonate upon repeated recycling*, Journal of Fire Sciences, Vol. 26, pp 331- 350

Higgins J.S., Lipson J.E.G., White R.P., 2010, *A simple approach to polymer mixture miscibility*, Philosophical Transactions of the Royal Society A, Vol. 368, pp 1009-1025

Jin D.W., Shon K.H., Jeong H.M., Kim B.K., 1998, *Compatibility Enhancement of ABS/Polycarbonate Blends*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.69, pp 533-542

Karahaliou E.K., Tarantili P.A., 2009, *Stability of ABS compounds subjected to repeated cycles of extrusion processing*, Polymer Engineering and Science, Vol. 49, No. 11, pp 2269-2275

Karger-Kocsis J., Fakirov S., 2005, *Polymer blends containing thermoplastic elastomers of the condensation and addition types*, in Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers, Fakirov S. (Ed.), Wiley-VCH Verlag, 2005, pp 440

- Khan M.M.K., Liang R.F., Gupta R.K., Agarwal S., 2005, *Rheological and mechanical properties of ABS/PC blends*, Korea-Australia Rheology Journal, Vol. 17, No. 1, pp. 1-7
- Khan M.M.K., Hilado C.J., Agarwal S., Gupta R.K., 2007, *Flammability Properties of Virgin and Recycled Polycarbonate (PC) and Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Recovered from End-of-Life Electronics*, J Polym Environ, Vol. 15, pp 188-194
- Koo J.H., 2006, *Polymer nanocomposites: Processing, characterization and applications*, McGraw-Hill Nanoscience and Technology Series, McGraw-Hill
- Lee K.M., Han C.D., 2003, *Effect of hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate/organoclay nanocomposites*, Polymer, Vol. 44, pp 4573-4588
- Lim J.C., Cho K.Y., Park J.K., 2008, *Weld line characteristics of PC/ABS blend. II. Effect of reactive compatibilizers*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, pp 3632-3643
- Lim S.K., Hong E.P., Song Y.H., Park B.J., Choi H.J., Chin I.J., 2010, *Preparation and interaction characteristics of exfoliated ABS/organoclay nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, Vol. 50, pp 504-512
- Liu Z.Q., Cunha A.M., Yi X.S., Bernardo A.C., 2000, *Key properties to understand the performance of polycarbonate reprocessed by injection molding*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 77, pp 1393-1400
- Liu X., Bertilsson H., 1999, *Recycling of ABS and ABS/PC Blends*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.74, pp 510-515
- Ma H., Xiu Z., Tong L., Gu A., Fang Z., 2006, *Studies of ABS-g-MAH/clay nanocomposites: Morphologies, thermal stability and flammability properties*, Polymer Degradation and Stability, Vol.91, pp 2951-2959
- Ma H., Tong L., Xu Z., Fang Z., 2007, *Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability*, Polymer Degradation and Stability, Vol., 92, pp 1429-1445
- Mittal V., 2010, *Optimization of polymer nanocomposites properties*, Wiley-VCH Verlag, pp 201
- Nigam I., Nigam D., Mathur G.N., 2005, *Effect of Rubber Content of ABS on Properties of PC/ABS Blends. I. Rheological, Mechanical and Thermal Properties*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 44, pp 815-832
- Odian G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4th Edition, Wiley-Interscience, pp 530
- Oepen S., Gottschmack A., 2011, *Styrene copolymers (ABS, ASA, SAN, MABS, and ABS blends)*, Kustoffe International, Vol. 10, pp 22-26
- Okamoto M., 2003, *Polymer/Layered silicate nanocomposites*, Rapra Review Reports, Vol. 14, No. 7

- Ozkaraca A.C., Kaynak C., 2012, *Contribution of nanoclays to the performance of traditional flame retardants in ABS*, Polymer Composites, Vol. 33, pp 420-429
- Pastorini M.T., Nunes R.C.R., 2002, *Rheological Characterization of ABS, PC and their Blends through the Interpretation of Torque Rheometer Data*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 41, No 1, pp 161-169
- Perez J.M., Vilas J.L., Laza J.M., Arnaiz S., Mijangos F., Bilbao E., Rodriguez M., Leon L.M., 2010, *Effect of reprocessing and accelerated ageing on thermal and mechanical polycarbonate properties*, Journal of Material Processing Technology, Vol. 210, pp 727-733
- Pham H.T., Weckle C.L., Cerase J.M., 2000, *Rheology enhancement in PC/ABS blends*, Advanced Materials, Vol. 12, No. 23, pp 1881-1885
- Platt D.K., 2003, *Engineering and high performance plastics*, Rapra Technology Limited
- Qi R., Qian J., Chen Z., Jin X., Zhou C., 2004, *Modification of acrylonitrile-butadiene-styrene Terpolymer by graft copolymerization with maleic anhydride in the melt. II. Properties and phase behavior*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, pp 2834-2839
- Qin H., Zhang S., Zhao C., Hu G., Yang M., 2005, *Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene*, Polymer, Vol. 46, pp 8386-8395
- Rubnicek J., Lach R., Lapcikova M., Steidl J., Krulis Z., Grellmann W., Slouf M., 2008, *Increasing recyclability of PC, ABS, and PMMA: Morphology and fracture behaviour of binary and ternary blends*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 109, pp 3210-3223
- Santana O.O., Maspocho M.L., Martinez A.B., 1998, *Polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: miscibility and interfacial adhesion*, Polymer Bulletin, Vol. 41, pp 721-728
- Scaffaro R., Botta L., Di Benedetto G., 2012, *Physical properties of virgin-recycled ABS blends: Effect of post-consumer content and of reprocessing cycles*, European Polymer Journal, Vol. 48, pp 637-648
- Si M., Araki T., Ade H., Kilcoyne A.L.D., Fisher R., Sokolov J.C., Rafailovich M.H., 2006, *Compatibilizing bulk polymer blends by using organoclays*, Macromolecules, Vol. 39, pp 4793-4801
- Suarez H., Barlow J.W., Paul D.R., 1984, *Mechanical Properties of ABS/polycarbonate blends*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 29, pp 3253-3259
- Sybert P., De Rudder J., Rosenquist N., Sapp B., 2006, *Polycarbonates*, in *Engineering Plastics Handbook*, Margolis J.M. (Ed.), McGraw-Hill

- Tan Z.Y., Xu X.F., Sun S.L., Zhou Y.H., Zhang H.X., Han Y., 2006, *Influence of rubber content in ABS in wide range on the mechanical properties and morphology of PC/ABS blends with different composition*, Polymer Engineering and Science, Vol. 46, pp 1476-1484
- Tarantili P.A., Mitsakaki A.N., Petoussi M.A., 2010, *Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE)*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, pp 405-410
- Tessier R., Lafranche E., Krawczak P., 2012, *Development of novel melt-compounded starch-grafted polypropylene/polypropylene-grafted maleic anhydride/organoclay ternary hybrids*, eXPRESS Polymer Letters, Vol. 6, No. 11, pp 937-952
- Tjong S.C., Meng Y.Z., 2000, *Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends*, European Polymer Journal, Vol. 36, pp 123-129
- Tiganis B.E., Burn L.S., Hill A.J., 2002, *Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 76, pp 425-434
- Umamura T., Kim S., Leong Y.W., Ogazi O.B., Yamada K., Hamada H., 2007, *Dynamic Mechanical, thermal and fracture toughness properties of PC/ABS blend system with incorporation of PC-oligomer*, ANTEC 2007, pp 2375-2377
- Utracki L.A., Ajji A., 1996, *Interphase and compatibilization of polymer blends*, Polymer Engineering and Science, Vol. 36, No. 12, pp 1574-1585
- Utracki L.A., 2002, *Compatibilization of polymer blends*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 80, pp 1008-1016
- Utracki L.A., 2002, *Thermodynamics of polymer blends*, in Polymer Blends Handbook, Vol. 1, Utracki L.A. (Ed.), Kluwer Academic Publishers, 2002
- Wang S., Hu Y., Wang Z., Yong T., Chen Z., Fan W., 2003, *Synthesis and characterization of polycarbonate/ABS/montmorillonite nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, Vol.80, pp 157-161
- Wildes G., Keskkula H., Paul D.R., 1999, *Fracture characterization of PC/ABS blends: effect of reactive compatibilization, ABS type and rubber concentration*, Polymer, Vol.40, pp 7089-7107
- Wildes G.S., Harada T., Keskkula H, Paul D.R., Janarthanan V., Padwa D.R., 1999, *Compatibilization of PC/ABS Blends using an amine functional SAN*
- Wong A.C.Y., 2003, *Polycarbonate effects on selected mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene (PC/ABS) binary blending systems*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 42, No 2, pp 171-180
- Wu J.S., Shen S.C., Chang F.C., 1993, *Effect of polycarbonate molecular weight on polymer blends of polycarbonate and ABS*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 50, pp 1379-1389

Xia Y., Jian X., Li J., Wang X., Xu Y., 2007, *Synergistic effect of montmorillonite and intumescent flame retardant in flame retardance enhancement of ABS*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 46, pp 227-232

Zong R., Hu Y., Wang S., Song L., 2004, *Thermogravimetric evaluation of PC/ABS/montmorillonite nanocomposite*, Polymer Degradation and Stability, Vol 83, pp 423-428

Zhang X., Chen Y., Zhang Y., Peng Z., Zhang Y., Zhou W., 2001, *Effects of ABS-g-MAH on Mechanical Properties and Compatibility of ABS/PC Alloy*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.81, pp 831-836

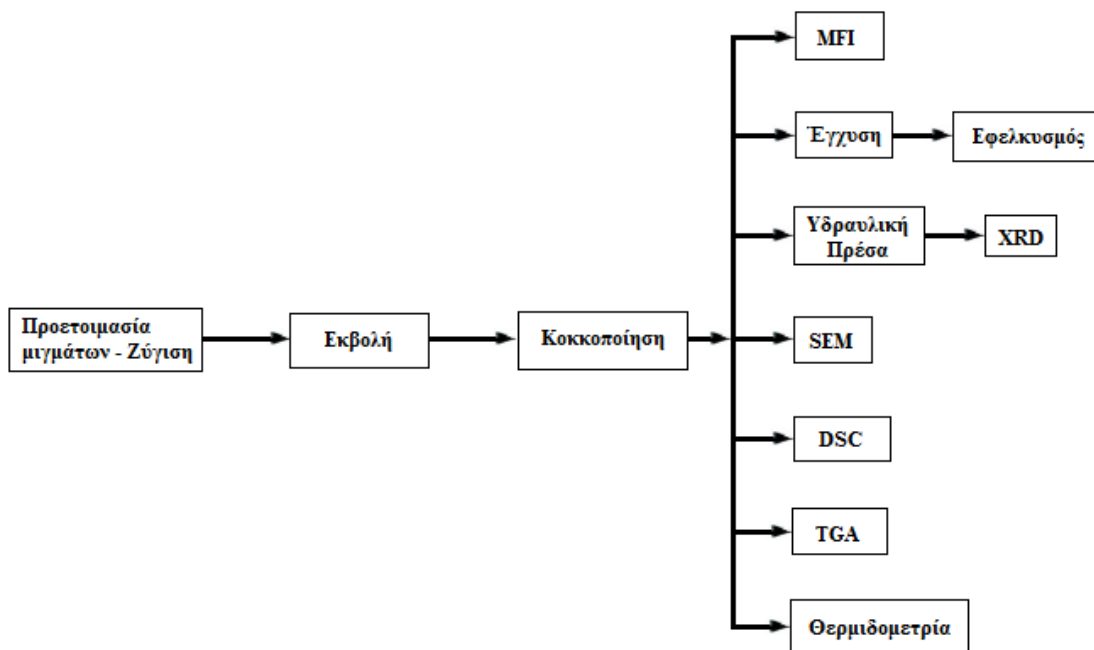
4

Πειραματική Μεθοδολογία

4.1. Εισαγωγή

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται συνοπτικά οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο καθώς και οι συνθήκες με τις οποίες έγινε η παραγωγή και ο χαρακτηρισμός των νανοσυνθέτων υλικών. Το σύνολό τους μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε δύο βασικά σύνολα: α) *Μηχανήματα παραγωγής νανοσυνθέτων*, όπου είναι το δικόχλιο σύστημα εκβολής, το σύστημα κοκκοποίησης, το σύστημα της μορφοποίησης με έγχυση και η υδραυλική πρέσα, β) *Συσκευές χαρακτηρισμού νανοσυνθέτων*, όπου βρίσκεται η συσκευή της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), η θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA), η μηχανή εφελκυσμού, το σύστημα μέτρησης ροής τήγματος (MFI) και η ανάλυση μέσω SEM.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και η χρησιμοποιηθείσες μέθοδοι παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 4.1.1).



Σχήμα 4.1.1. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας

4.2. Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

4.2.1. ABS

Το ABS που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των πρότυπων μιγμάτων ABS/PC έχει την εμπορική ονομασία Terluran GP-35 και παράγεται από την εταιρεία BASF. Οι κυριότερες ιδιότητές του, όπως δίνονται από την BASF, παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 4.2.1.1).

Πίνακας 4.2.1.1. Οι κυριότερες ιδιότητες του ABS Terluran GP-35			
Ιδιότητες του προϊόντος στους 23° C	Μέθοδος	Μονάδες	Τιμές
Πυκνότητα	ISO 1183	kg/m ³	1040
Ρυθμός ροής τήγματος (MFR)	ISO 1133	g/10min	34
Tensile modulus	ISO 527-1/-2	MPa	2300
Yield stress, 50mm/min	ISO 527-1/-2	MPa	44
Yield strain, 50mm/min	ISO 527-1/-2	%	2,4
Nominal strain at break, 50mm/min	ISO 527-1/-2	%	12
Charpy impact strength (23° C)	ISO 179/1eU	kJ/m ²	125
Izod notched impact strength (23° C)	ISO 180/A	kJ/m ²	22

4.2.2. PC

Το PC που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των πρότυπων μιγμάτων ABS/PC έχει την εμπορική ονομασία Macrolon 2805 και παράγεται από την εταιρεία Bayer Material Science. Πρόκειται για ένα γραμμικό, μέσου ξώδους, υψηλών αποδόσεων θερμοπλαστικό, παραγόμενο κυρίως μέσω μορφοποίησης με έγχυση. Οι κυριότερες ιδιότητές του, όπως δίνονται από την Bayer, παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 4.2.2.1).

Πίνακας 4.2.2.1. Οι κυριότερες ιδιότητες του PC Macrolon 2805			
Ιδιότητες του προϊόντος στους 23° C	Μέθοδος	Μονάδες	Τιμές
Πυκνότητα	D 792	g/cm ³	1,20
Ρυθμός ροής τήγματος (MFR)	D 1238	g/10min	10
Tensile stress at yield	D 638	MPa	65
Tensile stress at break	D 638	MPa	70
Tensile elongation at yield	D 638	%	6
Tensile elongation at break	D 638	%	115
Tensile modulus	D 638	GPa	2,4
Izod notched impact strength (23° C)	D 256	J/m	908

4.2.3. ABS-g-MAH

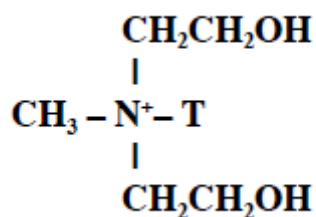
Το ABS-g-MAH που χρησιμοποιήθηκε ως συμβατοποιητής των μιγμάτων ABS/PC έχει την εμπορική ονομασία GPM400AB και παράγεται από την εταιρεία Ningbo Nengzhiguang New Materials Technology Co., Ltd. Ορισμένες από τις ιδιότητές του, καθώς και ορισμένες ιδιότητες των μιγμάτων ABS/PC στα οποία έχει χρησιμοποιηθεί παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 4.2.3.1).

Πίνακας 4.2.3.1. Οι κυριότερες ιδιότητες του ABS-g-MAH GPM400AB			
Ιδιότητες του προϊόντος	Μονάδες	Τιμές	
Δείκτης ροής τήγματος Βαθμός εμβολιασμού	g/10min %	0,5-0,8 1,5-1,8	
Εξετασθείσα ιδιότητα	Μονάδες	PC/ABS (70/30)	PC/ABS/ GPM400AB (70/30/10)
Αντοχή στον εφελκυσμό	MPa	59,47	56,70
Επιμήκυνση στη θραύση	%	16,11	25,72
Αντοχή στην κρούση, notched	3,2mm kJ	8,78	54,28

4.2.4. Cloisite 30B

Η οργανικά τροποποιημένη ορυκτή άργιλος με την ονομασία Cloisite 30B, που παράγεται από την εταιρεία Southern Clay Products είναι ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης που έχει υποστεί οργανική τροποποίηση. Με την τροποποίηση αυτή προστίθεται σε αυτόν ένα τετραδραστικό άλας αμμωνίου (Σχήμα 4.2.4.1). Μερικές από τις ιδιότητες, όπως τις δίνει η εταιρία παραγωγής, για το Cloisite 30B δίνονται στον Πίνακα 4.2.4.1.

Πίνακας 4.2.4.1. Ιδιότητες του Cloisite 30B									
Οργανική τροποποίηση	Συγκέντρωση τροποποίησης	% υγρασία	% απώλεια βάρους στην ανάφλεξη	Μέγεθος ξηρών μορίων			Πυκνότητα		
				10% μικρότερο από:	50% μικρότερο από:	90% μικρότερο από:	Ακατέργαστο σώμα, lbs/ft ³ :	Συμπιεσμένο σώμα, lbs/ft ³ :	Πυκνότητα g/cc
MT ₂ EtOT	90 meq/100gr clay	< 2 %	23,5 %	2μm	6μm	13μm	14,25	22,71	1,98



Σχήμα 4.2.4.1. Μοριακή δομή της οργανικής τροποποίησης του Cloisite 30B. **T** είναι αλειφατική αλυσίδα μεγάλου μήκους (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14).

4.3. Πειραματικές διατάξεις

4.3.1. Δικόχλιο σύστημα εκβολής

Η εκβολή είναι μια διαδικασία μορφοποίησης των θερμοπλαστικών πολυμερών, η οποία χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από τις βιομηχανίες μέχρι τις εργαστηριακές εφαρμογές για την ανάπτυξη της τεχνολογίας και της τεχνογνωσίας. Για βιομηχανικές εφαρμογές μορφοποίησης συνήθως χρησιμοποιούνται συστήματα μονού κοχλίου, διότι δεν απαιτούνται υψηλές ικανότητες ανάμιξης. Ενώ για εφαρμογές όπου απαιτείται η ανάμιξη δύο ή περισσότερων συστατικών, χρησιμοποιείται σύστημα δικόχλιου εκβολέα. Σε ένα τέτοιο σύστημα έγινε η παραγωγή όλων των δοκιμίων για την παρούσα εργασία.

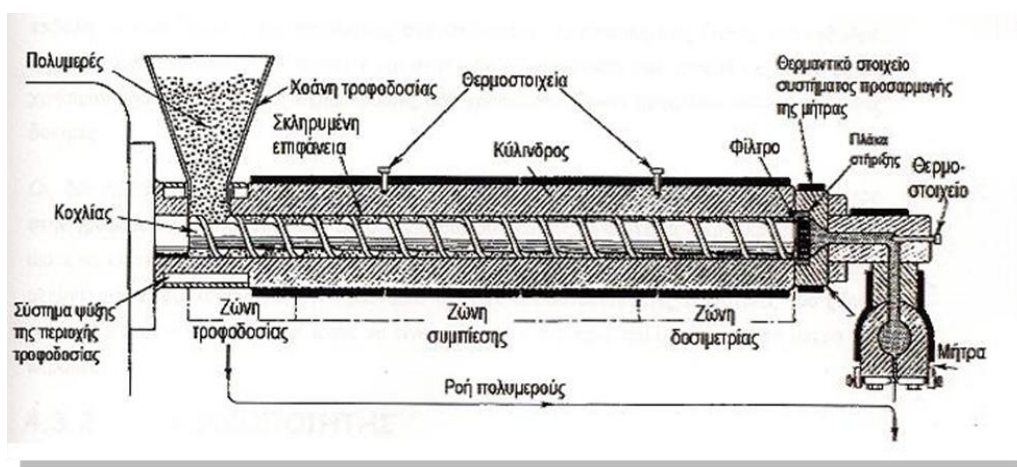
Πιο συγκεκριμένα το σύστημα του εργαστηρίου ήταν δικόχλιο, μοντέλο Haake PTW 16, όπου οι παράλληλοι κοχλίες του περιστρέφονται μέσα σε ειδικό κύλινδρο. Τα χαρακτηριστικά των κοχλίων είναι ότι περιστρέφονται ομόστροφα, είναι τμηματικοί (διαφορετική κλίση και πλάτος ανά βήμα) και τέλος είναι συμπλεκόμενοι (δηλ. οι σπείρες του ενός εισέρχονται στις σπείρες το άλλου).



Σχήμα 4.3.1.1. Δικόχλιο σύστημα εκβολής Haake PTW 16.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των κοχλίων του εκβολέα είναι: μήκος $L=400\text{mm}$, διάμετρος $D=16\text{mm}$ και ο λόγος μήκος/διάμετρο είναι $L/D=25$. Οι στροφές ανά λεπτό που γυρνάνε οι κοχλίες ποικίλουν ανάλογα με την εφαρμογή. Στα πειράματά μας χρησιμοποιήθηκαν οι 30, 100 και 200 στροφές/λεπτό (rpm). Οι τιμές αυτές και βιβλιογραφικά αποτελούν τις περιοχές χαμηλών, μεσαίων και υψηλών διατμητικών τάσεων που αναπτύσσονται μέσα στον κοχλία.

Στην επόμενη εικόνα εμφανίζεται το σχεδιάγραμμα ενός δικόχλιου συστήματος εκβολής. Σε αυτή φαίνεται η πορεία του υλικού (στην εργασία αυτή είναι μίγμα πολυμερών) που ξεκινά από τον τροφοδότη, στον οποίο και μπαίνει υπό την μορφή κόκκων, στην συνέχεια εισέρχεται στη ζώνη τροφοδοσίας όπου ξεκινά η θέρμανσή του, έπειτα περνά από την ζώνη συμπίεσης και τέλος στην ζώνη δοσιμετρίας από την οποία και καταλήγει στην μήτρα μορφοποίησης.



Σχήμα 4.3.1.2. Σχηματική απεικόνιση της τομής του συστήματος εκβολής.

Σημαντικός παράγοντας στην διαδικασία της εκβολής είναι το θερμοκρασιακό προφίλ των ζωνών του εκβολέα. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.3.1.2 ο κύλινδρος χωρίζεται σε 5 θερμοκρασιακές ζώνες, στις οποίες αποθηκεύονται οι επιθυμητές θερμοκρασίες. Κατά την διάρκεια όλων των διαδικασιών εκβολής χρησιμοποιήθηκαν σταθερές θερμοκρασίες, οι οποίες είναι σχετικά χαμηλές έτσι ώστε να μην υποβαθμίζεται το πολυμερές.

Οι συνθήκες εκβολής, παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες. αρχικά για τα απλά μίγματα ABS/PC και τα νανοσύνθετά τους (Πίνακας 4.3.1.1) και στη συνέχεια για τα νανοσύνθετα των συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC (Πίνακας 4.3.1.2)

Πίνακας 4.3.1.1. Συνθήκες εκβολής των μιγμάτων ABS/PC και των ναοσυνθέτων τους										
Cloisite 30B (phr)	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)						Ταχύτητα στρέψης κοχλίας (rpm)	Εισαγωγή τροφοδότη	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή κενού
	1 ^η	2 ^η	3 ^η	4 ^η	5 ^η	6 ^η				
ABS/PC (50/50 w/w)										
0	240	235	235	230	230	225	200	Ναι	50-55	Ναι
1	240	235	235	230	230	225	200	Ναι	50-55	Ναι
2	240	235	235	230	230	225	200	Όχι	-	Ναι
3	240	235	235	230	230	225	200	Όχι	-	Ναι
ABS/PC (30/70 w/w)										
0	260	255	255	250	250	245	200	Ναι	50-55	Ναι
1	260	255	255	250	250	245	200	Όχι	-	Ναι
2	260	255	255	250	250	245	200	Όχι	-	Όχι
3	260	255	255	250	250	245	200	Όχι	-	Ναι
ABS/PC (70/30 w/w)										
3	230	215	215	210	210	205	200	Όχι	50-55	Ναι
ABS										
3	190	195	195	200	200	205	200	Όχι	50-55	Ναι

Πίνακας 4.3.1.2. Συνθήκες εκβολής των συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC και των ναοσυνθέτων τους											
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)						Ταχύτητα στρέψης κοχλίας (rpm)	Εισαγωγή τροφοδότη	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή κενού
		1 ^η	2 ^η	3 ^η	4 ^η	5 ^η	6 ^η				
ABS/PC (70/30 w/w)											
5	0	230	215	215	210	210	205	200	Ναι	40	Ναι
5	2	230	215	215	210	210	205	200	Όχι	-	Ναι
10	0	230	215	215	210	210	205	200	Ναι	35	Ναι
10	2	230	215	215	210	210	205	200	Όχι	-	Ναι
ABS/PC (50/50 w/w)											
5	0	240	235	235	230	230	225	200	Ναι	40-45	Ναι
5	2	240	235	235	230	230	225	200	Όχι	-	Ναι
10	0	240	235	235	230	230	225	200	Ναι	35-40	Ναι
10	2	240	235	235	230	230	225	200	Όχι	-	Ναι
ABS/PC (30/70 w/w)											
5	0	260	255	255	250	250	245	200	Ναι	45-50	Ναι
5	2	260	255	255	250	250	245	200	Όχι	-	Ναι
10	0	260	255	255	250	250	245	200	Ναι	45	Ναι
10	2	260	255	255	250	250	245	200	Όχι	-	Ναι

Κατά την προανάμιξη των απλών πολυμερικών μιγμάτων ζυγίστηκαν συνολικά 600g μίγματος πολυμερών. Οι επιμέρους ποσότητες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.3.1.3).

Πίνακας 4.3.1.3. Οι ποσότητες των πολυμερών που ζυγίστηκαν κατά την προανάμιξη			
Μίγματα ABS/PC	ABS (g)	PC (g)	
70/30 w/w	420	180	
50/50 w/w	300	300	
30/70 w/w	180	420	
με 5% ABS-g-MAH	ABS (g)	PC (g)	ABS-g-MAH (g)
70/30 w/w	399	171	30
50/50 w/w	285	285	30
30/70 w/w	171	399	30
με 10% ABS-g-MAH	ABS (g)	PC (g)	ABS-g-MAH (g)
70/30 w/w	378	162	60
50/50 w/w	270	270	60
30/70 w/w	162	378	60

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του Cloisite 30B που προστέθηκε ακολουθήθηκε η εξής μεθοδολογία:

Στα 100g πολυμερούς → 1g ανόργανο (1phr)

Στα 600 g πολυμερούς → 6 g ανόργανο

Εφόσον το Cloisite 30B περιέχει οργανική τροποποίηση σε ποσοστό 23,5%, η συνολική μάζα της ανόργανης ύλης είναι $6/0,765=7,8431g$. Η ίδια μεθοδολογία ακολουθείται όταν η ποσότητα του Cloisite 30B είναι 2, 3 ή 4phr.

4.3.2. Κοκκοποιητής

Το υλικό από τον εκβολέα βγαίνει στην μορφή μακαρονιού. Αυτή η μορφή δεν είναι εύχρηστη για την περαιτέρω μορφοποίηση – επεξεργασία του υλικού (π.χ.: έγχυση). Συνεπώς πρέπει το υλικό να ξανακοπεί σε κόκκους, όπως η αρχική του μορφή. Αυτό επιτυγχάνεται με το σύστημα κοκκοποίησης, το οποίο απεικονίζεται στην Εικόνα 4.3.2.1 και προμηθευτής του είναι η εταιρία Brabender Co. Αυτό το μηχάνημα αποτελείται από ένα περιστροφικό κύλινδρο πάνω στον οποίο είναι προσαρτημένα μαχαίρια που κόβουν το υλικό. Το κομμένο υλικό έχει την μορφή μικρών κόκκων (granules) και μετά τη συλλογή του μπορεί να ανατροφοδοτηθεί σε διαδικασίες μόρφωσης. Η μέγιστη ταχύτητα με την οποία μπορεί να περιστρέφεται ο κύλινδρος κοπής είναι 15m/min.



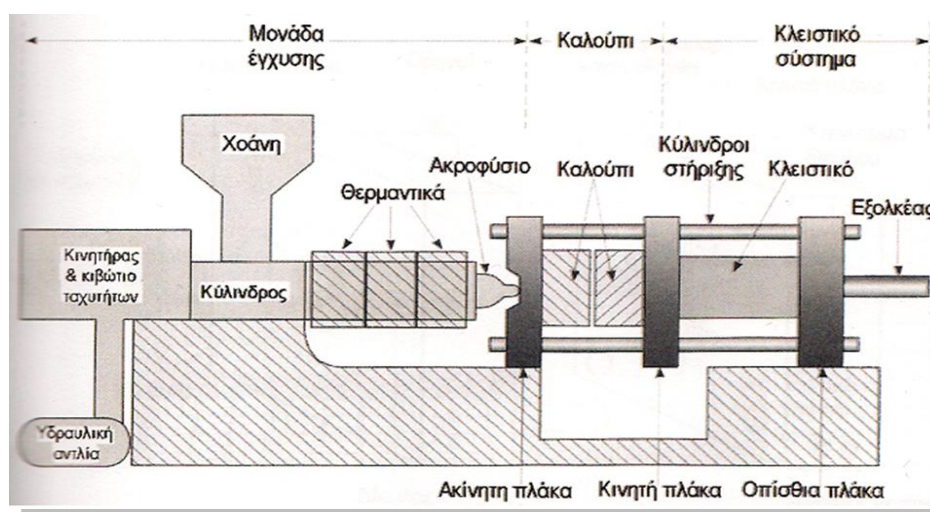
Σχήμα 4.3.2.1. Κοκκοποιητής της εταιρίας Brabender Co.

4.3.3. Έγχυση

Η μορφοποίηση με έγχυση είναι μια τεχνική που εφαρμόζεται σε βιομηχανικό επίπεδο διότι έχει την δυνατότητα να παράγει μεγάλες ποσότητες υλικών, με το επιθυμητό σχήμα, σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Το σχήμα των κομματιών που παράγονται, καθώς και ο αριθμός τους, εξαρτώνται από την γεωμετρία του καλουπιού μορφοποίησης.

Τα κύρια μέρη μιας μονάδας έγχυσης είναι:

1. Η μονάδα έγχυσης
2. Το καλούπι
3. Το κλειστικό σύστημα.

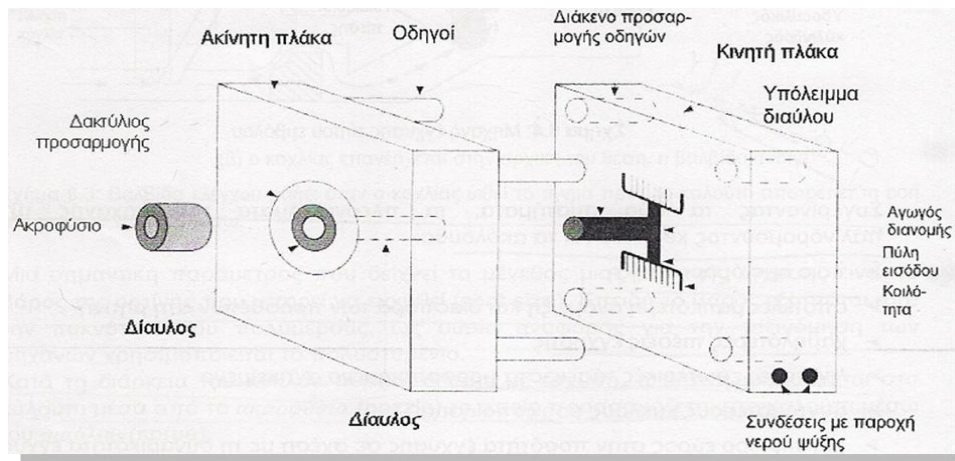


Σχήμα 4.3.3.1. Σχηματική απεικόνιση της μηχανής έγχυσης.

Η βασική πορεία που ακολουθεί το υλικό κατά την διαδικασία της έγχυσης είναι: τροφοδότηση κόκκων στην χοάνη τροφοδοσίας, τήξη του υλικού, πλήρωση του καλουπιού και αποκόλληση του δοκιμίου από το καλούπι.

Στην μονάδα έγχυσης βρίσκεται η χοάνη, μέσα στην οποία τοποθετείται το υλικό, υπό μορφή κόκκων. Στην συνέχεια το υλικό λιώνει με την βοήθεια των θερμαντικών στοιχείων και τροφοδοτείται στον κοχλία. Ο κοχλίας έχει παρόμοια δομή με αυτήν ενός συστήματος εκβολής. Δηλαδή υπάρχουν τρεις ζώνες: ζώνη τροφοδοσίας, συμπίεσης και δοσιμετρίας. Οι τυπικές τιμές του λόγου L/D είναι από 12:1 έως 20:1. Ο κοχλίας έχει την δυνατότητα να περιστρέφεται για να μεταφέρει το υλικό στο εμπρόσθιο μέρος του και παράλληλα να μετακινείται κατά τον άξονά του, ώστε να τροφοδοτεί και να συμπιέζει το υλικό στο καλούπι.

Το καλούπι μορφοποίησης αποτελείται από δύο μέρη, το κινητό και το ακίνητο, στα οποία είναι χαραγμένη η μορφή του δοκιμίου που επιθυμείτε (κοιλότητα μορφοποίησης).



Σχήμα 4.3.3.2. Μορφολογία καλουπιού μορφοποίησης της μηχανής έγχυσης.

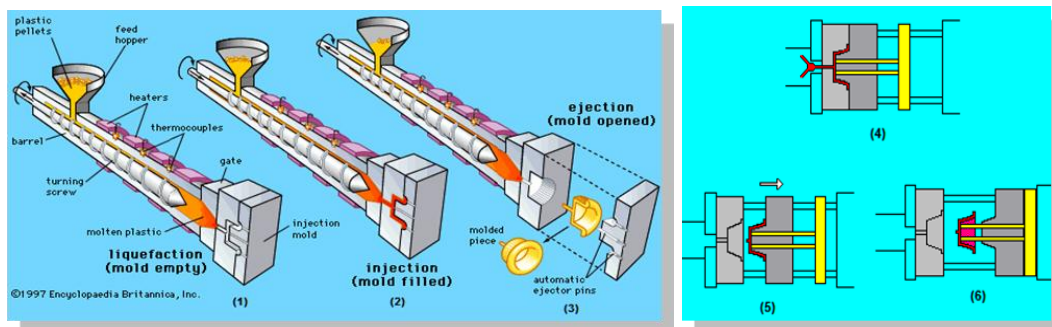
Όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα η κοιλότητα μορφοποίησης του καλουπιού και το ακροφύσιο επικοινωνούν μέσω ενός διαύλου. Μέσα από τον διάυλο το τήγμα διοχετεύεται μέσω των αγωγών διανομής στις κοιλότητες μορφοποίησης. Το ακροφύσιο θερμαίνεται από τον κύλινδρο του κοχλίου, σε αυτό το σημείο γίνεται και η αποκοπή του τελικού προϊόντος κατά την ψύξη του. Το σχήμα της κοιλότητας μορφοποίησης επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο πλήρωσης και τις διαστάσεις του τελικού προϊόντος. Ο αγωγός έγχυσης συνδέεται με την κοιλότητα μορφοποίησης μέσω της πύλης εισόδου. Ο σχεδιασμός αυτής, αποτελεί σημαντικό μέρος του καλουπιού καθώς θα πρέπει να επιτρέπει την ομαλή ροή του τήγματος στο καλούπι αλλά και να είναι εύκολη η αποκοπή των προϊόντων από τους αγωγούς μετά την μορφοποίησή τους. Οι αγωγοί διανομής του τήγματος πρέπει να έχουν το απαραίτητο μέγεθος ώστε να διασφαλίζεται η ομαλή ροή του τήγματος προς τις κοιλότητες μορφοποίησης. Εάν για παράδειγμα οι αγωγοί έχουν μικρή διάμετρο και μεγάλο μήκος τότε θα παρατηρηθεί η στερεοποίηση του πολυμερικού τήγματος με αποτέλεσμα την μη ορθή πλήρωση του καλουπιού μορφοποίησης. Αντίθετα αν έχει μεγάλη διάμετρο, θα πρέπει να εγχυθεί μεγαλύτερη ποσότητα υλικού για την πλήρωση του καλουπιού, οπότε θα αυξηθεί και ο χρόνος του κύκλου μορφοποίησης. Στην περίπτωση όπου το καλούπι μορφοποίησης έχει παραπάνω από μία κοιλότητες τότε οι αγωγοί θα πρέπει να είναι έτσι σχεδιασμένοι ώστε να γίνεται ομοιόμορφα η πλήρωση των καλουπιών.

Όταν έχει γίνει η τήξη του πολυμερούς και η έγχυσή του στο καλούπι, πρέπει να επέλθει και η αποβολή του από αυτό. Η εξώλκευση του προϊόντος γίνεται με την βοήθεια των εξωλκείων. Οι εξωλκείς είναι ένα σύστημα προσαρμοσμένο στο καλούπι, το οποίο αποτελείται από βελόνες οι οποίες και ωθούν το προϊόν έξω από την κοιλότητα μορφοποίησης.

Το κλειστικό σύστημα ασκεί την απαραίτητη πίεση ώστε να μην υπάρχουν διαρροές του τήγματος, από την περιοχή επαφής των δύο τμημάτων του καλουπιού μορφοποίησης, τόσο κατά την διάρκεια της έγχυσης όσο και μετά από αυτήν και μέχρι την ψύξη του υλικού.

Συμπερασματικά ένας τυπικός κύκλος μορφοποίησης με έγχυση αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια:

1. Τροφοδότηση του υλικού στην χοάνη τροφοδοσίας
2. Περιστροφή κοχλία και τήξη του πολυμερούς
3. Σταματά η περιστροφή του κοχλία και κινείται προς το μέρος του καλούπιού, κάνοντας έγχυση του υλικού στο καλούπι
4. Επιστροφή του κοχλία στην αρχική του θέση και παράλληλα ψύχεται το υλικό στο καλούπι



Σχήμα 4.3.3.3. Τα στάδια της λειτουργίας του συστήματος έγχυσης: 1) τήξη του πολυμερούς και προώθηση του στο εμπρόσθιο μέρος του κυλίνδρου (περιστροφή του κοχλία), 2) πλήρωση του καλούπιού με το τήγμα του πολυμερούς μέσω της κίνησης του κοχλία προς το καλούπι, 3) άνοιγμα του καλούπιού και συλλογή του τελικού προϊόντος, 4) το καλούπι κατά την πλήρωση του. 5) άνοιγμα του καλούπιού μετά την ολοκλήρωση της πλήρωσης και 6) αποβολή του δείγματος με την βοήθεια των εξολκέων.

Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία της έγχυσης είναι:

- Η θερμοκρασία του τήγματος.
- Η θερμοκρασία του καλούπιού.
- Η πίεση έγχυσης.
- Η χρονική διάρκεια του κάθε σταδίου.

Κατά την παραγωγή προϊόντων με την διαδικασία της έγχυσης πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και άλλες παράμετροι των υλικών. Για παράδειγμα η πυκνότητα των πολυμερών μεταβάλλεται με την θερμοκρασία και την πίεση. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία του πολυμερούς, η πυκνότητά του είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν που έχει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Άρα εάν η παραγωγή του προϊόντος γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις τότε είναι αναμενόμενη η 'συρρίκνωση' του προϊόντος κατά την μετάβαση του στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όσο περισσότερο διατηρείται υψηλή η πίεση έγχυσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του υλικού που επιτρέπεται να εισέλθει στην κοιλότητα μορφοποίησης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να είναι πιο συμπαγές και με καλύτερη επιφάνεια το τελικό προϊόν, αλλά περιορίζεται και το φαινόμενο της μεταβολής των διαστάσεων του κατά την ψύξη.

Έχει παρατηρηθεί πως σχεδόν σε όλα τα θερμοπλαστικά πολυμερή, που έχουν μορφοποιηθεί με έγχυση, υπάρχει μια ανισοτροπία στις μηχανικές τους ιδιότητες. Αυτή οφείλεται στον προσανατολισμό που παρουσιάζουν τα παραγόμενα δείγματα λόγω της ροής του τήγματος μέσα στις κοιλότητες μορφοποίησης. Όσο μεγαλύτερο προσανατολισμό παρουσιάζει ένα πολυμερές τόσο μεγαλύτερη είναι και η ανισοτροπία του. Ο προσανατολισμός εξαρτάται από τις διατμητικές τάσης, τον ρυθμό ψύξης και από τα ροϊκά πεδία που αναπτύσσονται. Μια ακόμα παράμετρος είναι η θερμοκρασία του τήγματος. Χαμηλή θερμοκρασία τήγματος συνεπάγεται υψηλό ιξώδες και αυτό έχει σαν συνέπεια την αύξηση των διατμητικών τάσεων στο πολυμερές. Αυτή η αύξηση των τάσεων επάγει με την σειρά της την αύξηση του προσανατολισμού κατά την διεύθυνση της ροής του τήγματος. Το ίδιο αποτέλεσμα λαμβάνεται εάν έχουμε γρήγορους ρυθμούς έγχυσης.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μηχανή έγχυσης ARBURG 221K ALLROUNDER. Η συγκεκριμένη συσκευή αποτελείται από παλινδρομούν κοχλία διαμέτρου 25mm και δύναμη κλειστικού 350kN. Η διαδικασία της έγχυσης γίνεται αυτοματοποιημένα μέσω λογισμικού και οι παράμετροι της έγχυσης επιλέγονται από τον χειριστή. Υπάρχει επίσης και επιλογή χειροκίνητης χρήσης της συσκευής. Οι συνθήκες της συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα. Η συγκεκριμένη διάταξη έγχυσης δεν είναι εργαστηριακού αλλά βιομηχανικού επιπέδου. Οι συνθήκες εκβολής που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 4.3.3.1 Συνθήκες εκβολής των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους								
Cloisite 30B (phr)	Θερμοκρασία ζωνών μηχανής έγχυσης (°C)					Πίεση έγχυσης (8 ccm) (bar)	Πίεση έγχυσης (10 ccm) (bar)	Πίεση συμπίεσης (bar)
	1η	2η	3η	4η	5η			
ABS								
0	260	260	260	260	265	1000	1150	500
1	260	260	260	260	265	1000	1150	500
2	260	260	260	260	265	1000	1150	500
3	260	260	260	260	265	1000	1150	500
4	260	260	260	260	265	1000	1150	500
ABS/PC (70/30 w/w)								
0	260	260	260	260	265	1000	1150	500
1	260	260	260	260	265	1000	1150	500
2	260	260	260	260	265	1000	1150	500
3	260	260	260	260	265	1000	1150	500
4	260	260	260	260	265	1000	1150	500
ABS/PC (50/50 w/w)								
0	260	260	260	260	265	1250	1400	800
1	260	260	260	260	265	1250	1400	800
2	260	260	260	260	265	1250	1400	800
3	260	260	260	260	265	1250	1400	800
ABS/PC (30/70 w/w)								
0	260	260	260	260	265	1250	1400	800
1	260	260	260	260	265	1250	1400	800
2	260	260	260	260	265	1250	1400	800
3	260	260	260	260	265	1250	1400	800
PC								
0	280	280	285	285	290	1650	1800	500

Πίνακας 4.3.3.2 Συνθήκες εκβολής των συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους											
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)						Ταχύτητα στρέψης κοχλία (rpm)	Εισαγωγή τροφοδότη	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή κενού
		1 ^η	2 ^η	3 ^η	4 ^η	5 ^η	6 ^η				
ABS/PC (70/30 w/w)											
5	0	230	215	215	210	210	205	200	Ναι	40	Ναι
5	2	230	215	215	210	210	205	200	Όχι	-	Ναι
10	0	230	215	215	210	210	205	200	Ναι	35	Ναι
10	2	230	215	215	210	210	205	200	Όχι	-	Ναι
ABS/PC (50/50 w/w)											
5	0	240	235	235	230	230	225	200	Ναι	40-45	Ναι
5	2	240	235	235	230	230	225	200	Όχι	-	Ναι
10	0	240	235	235	230	230	225	200	Ναι	35-40	Ναι
10	2	240	235	235	230	230	225	200	Όχι	-	Ναι
ABS/PC (30/70 w/w)											
5	0	260	255	255	250	250	245	200	Ναι	45-50	Ναι
5	2	260	255	255	250	250	245	200	Όχι	-	Ναι
10	0	260	255	255	250	250	245	200	Ναι	45	Ναι
10	2	260	255	255	250	250	245	200	Όχι	-	Ναι



Σχήμα 4.3.3.4. Μονάδα έγχυσης τύπου ARBURG 221K ALLROUNDER.

4.3.4. Υδραυλική πρέσα

Με την υδραυλική πρέσα εκτελείται η μορφοποίηση των κόκκων των νανοσυνθέτων σε μορφή λεπτών μεμβρανών, οι οποίες προορίζονται για την ανάλυση XRD. Η μορφοποίηση γίνεται υπό πίεση και θερμοκρασία. Η συσκευή αποτελείται από δύο θερμαινόμενες πλάκες, όπου η άνω πλάκα κινείται με την βοήθεια υδραυλικού συστήματος. Ο έλεγχος της πρέσσας είναι χειροκίνητος και η θέρμανση των πλακών γίνεται μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων και είναι ανεξάρτητη για κάθε πλάκα. Τέλος η ψύξη των πλακών γίνεται μέσω κυκλώματος νερού.

Η θερμοκρασία των πλακών ήταν 205°C. Η διαδικασία για την δημιουργία των μεμβρανών περιελάμβανε τα εξής βήματα:

1. Τοποθέτηση 3g του δείγματος (νανοσύνθετο σε μορφή κόκκων) ανάμεσα σε αντικολλητικά φύλλα από τεφλόν.
2. Το υλικό μαζί με τα φύλλα τοποθετείται ανάμεσα από τις θερμαινόμενες πλάκες, όπου και παραμένει για ένα λεπτό, ώστε να γίνει τήγμα ο όγκος του υλικού.
3. Στην συνέχεια μετακινούνται οι πλάκες και συμπιέζουν το τήγμα του νανοσυνθέτου ανάμεσα στα φύλλα του τεφλόν για 30 δευτερόλεπτα.
4. Τέλος το υλικό αφαιρείται από την πρέσσα και από τα προστατευτικά φύλλα του τεφλόν.



Σχήμα 4.3.4.1. Υδραυλική πρέσσα.

4.3.5. XRD

Με την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων X λαμβάνεται η πληροφορία για την μικροδομή των υλικών που μελετώνται. Στα νανοσύνθετα πολυολεφινών με ενίσχυση πυριτικής αργίλου λαμβάνεται η πληροφορία για την δομή της πυριτικής αργίλου στο εσωτερικό της μήτρας.

Στην τεχνική αυτή το προς μέτρηση δοκίμιο είναι σε μορφή λεπτού φύλλου. Η μέτρηση βασίζεται στο φαινόμενο όπου μια μονοχρωματική ακτινοβολία ακτίνων X, με γνωστό μήκος κύματος λ , προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου που μελετάται και περιθλάται σε γωνία θ . Η μέτρηση που λαμβάνεται είναι η ένταση της ακτινοβολίας των ακτίνων συναρτήσει της γωνίας περίθλασης.

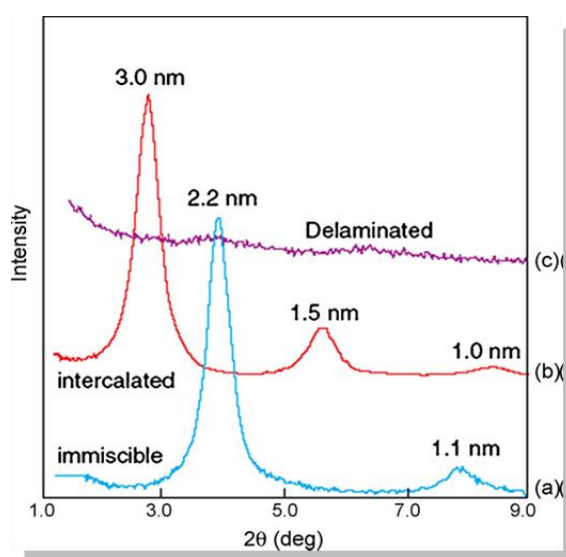
Στα υλικά που μελετώνται στην παρούσα εργασία, μέσω της τεχνικής αυτής υπολογίζεται το διάκενο μεταξύ των επιπέδων της πυριτικής αργίλου μέσω της εξίσωσης του Bragg:

$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta \quad (\text{εξ. 4.3.5.1})$$

όπου: $n=0,1,2,3\dots$, λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας και d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του υλικού που μελετάται.

Από τα φάσματα της μεθόδου αυτής μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την μικροδομή του νανოსυνθέτου. Ακόμα κάνοντας την κατάλληλη βαθμονόμηση, μέσω της έντασης, μπορεί να εκτιμηθεί το ποσοστό της κάθε δομής μέσα στα νανοσύνθετα.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των νανοσύνθετων αυτής της εργασίας ήταν το μοντέλο 5000 Diffractometer της εταιρίας Siemens.



Σχήμα 4.3.5.1. Χαρακτηριστικό φάσμα περίθλασης ακτίνων X σε νανοσύνθετο με ενίσχυση πυριτικής αργίλου. Μπλε καμπύλη: καθόλου διάνοιξη, Κόκκινη καμπύλη: εμφωλιασμένη δομή (intercalated) και Μωβ καμπύλη: αποφολιωμένη δομή των στρωμάτων της ενίσχυσης (exfoliated - delaminated).



Σχήμα 4.3.5.2. Συσκευή περίθλασης ακτίνων X τύπου 5000 Diffractometer.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων ήταν: τοποθέτηση του δείγματος σε γυάλινο δειγματοφορέα, ο οποίος στην συνέχεια μπήκε στην βάση της συσκευής XRD. Η μέτρηση του φάσματος εκτελέστηκε σε γωνίες από 2 έως 10 μοίρες. Το αποτέλεσμα της ήταν η λήψη ενός φάσματος το οποίο περιείχε κορυφές που αντιστοιχούσαν στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο 001 της αργίλου, όπου η ένταση της κορυφής καθώς και η γωνία εμφάνισης της συσχετίζονται με την δομή που είχε η άργιλος μέσα στην πολυμερική μήτρα.

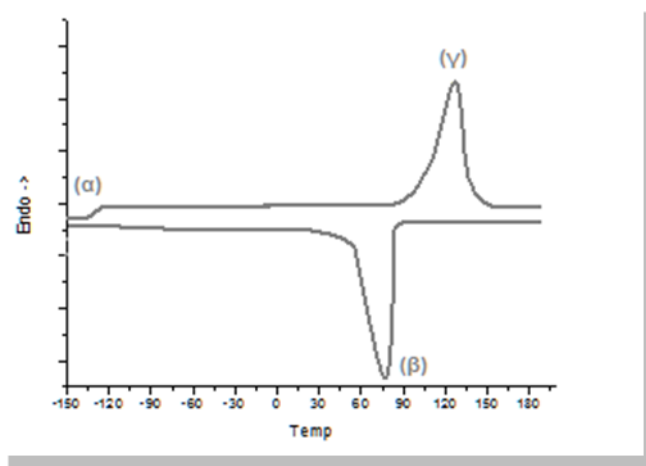
4.3.6. DSC

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι μια τεχνική που προσδιορίζει τις θερμικές ιδιότητες των υλικών που μελετώνται. Σε μια μέτρηση DSC λαμβάνεται ένα διάγραμμα ροής θερμότητας προς την θερμοκρασία.

Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου σε πολυμερικά υλικά είναι αρκετά συνηθισμένη και εφαρμόσιμη. Και σε πολυολεφίνες, όπως και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, έχει εφαρμοστεί για να διερευνηθούν οι θερμικές μεταπτώσεις τους. Πιο συγκεκριμένα γίνεται ο προσδιορισμός των θερμοκρασιών τήξης (T_m), υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και κρυστάλλωσης (T_c). Ένα τυπικό φάσμα DSC παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα. Αυτές οι θερμοκρασίες καθορίζουν και τις αλλαγές φάσεων στα πολυμερικά υλικά. Επειδή η πολυολεφίνες είναι ημικρυσταλλικά υλικά και το μέγεθος των κρυστάλλων στο εσωτερικό τους ποικίλει, παρατηρείται μια θερμοκρασιακή περιοχή τήξης και κρυστάλλωσης. Το μέγιστο και το ελάχιστο αυτών των περιοχών καθορίζει την T_m και T_c , αντίστοιχα.

Η κορυφή της καμπύλης τήξης δείχνει την θερμοκρασία στην οποία το μεγαλύτερο ποσοστό του πολυμερούς τήκεται. Το πλάτος της καμπύλης τήξης του πολυμερούς δείχνει την κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων που υπάρχουν μέσα στο δείγμα. Μια κορυφή μεγαλύτερου πλάτους πιθανώς να σημαίνει πως οι κρύσταλλοι του πολυμερούς έχουν μικρότερο μέγεθος από αυτούς που θα είχε το πολυμερές εάν εμφάνιζε πιο οξεία καμπύλη. Το εμβαδόν της καμπύλης τήξης δείχνει την ενέργεια που απαιτείται για να γίνει το πολυμερές από στερεό τήγμα. Όσο μεγαλύτερο εμβαδόν τόσο πιο δύσκολη είναι η τήξη του πολυμερούς και αντίστροφα.

Η κορυφή της καμπύλης κρυστάλλωσης δείχνει την θερμοκρασία στην οποία το μεγαλύτερο ποσοστό του πολυμερούς κρυσταλλώνεται από την κατάσταση του τήγματος. Το εμβαδόν της καμπύλης τήξης είναι ανάλογο της ενθαλπίας κρυστάλλωσης. Όσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδόν τόσο πιο δύσκολη είναι η κρυστάλλωση του πολυμερούς και αντίστροφα.



Σχήμα 4.3.6.1. Τυπικό φάσμα DSC ημικρυσταλλικού πολυμερούς που παρουσιάζει α) θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Glass transition), β) θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Crystallization), γ) θερμοκρασία τήξης (melting point).

Όπως παρατηρούμε και στο σχήμα 3.1, η τήξη του πολυμερούς είναι μια ενδόθερμη διαδικασία, δηλαδή για να γίνει η τήξη του πολυμερούς απαιτείται ενέργεια ενώ αντίθετα η κρυστάλλωση του πολυμερούς είναι εξώθερμη διαδικασία. Αυτές οι δύο φάσεις αναπαριστούνται με κορυφές σε ένα φάσμα DSC και η υαλώδης μετάπτωση παρουσιάζεται με ένα σκαλοπάτι στην καμπύλη της ανάλυσης.

Κατά την διαδικασία της μέτρησης η συσκευή θερμαίνει το δείγμα μέσα σε ειδικό φούρνο, με ρυθμό που καθορίζεται από τον χρήστη. Το εύρος των θερμοκρασιών είναι από -170°C μέχρι μερικές εκατοντάδες βαθμούς πάνω από το μηδέν. Η ψύξη των δοκιμίων σε θερμοκρασίες -170°C επιτυγχάνεται με την βοήθεια υγρού αζώτου.

Το δείγμα που θα μετρηθεί τοποθετείται μέσα σε καψίδιο αλουμινίου το οποίο σφραγίζεται. Η μάζα του δείγματος πρέπει να είναι γνωστή και μικρότερη από 10mg. Στην συνέχεια τοποθετείται το δείγμα μέσα στον φούρνο μαζί με το καψίδιο αναφοράς, το οποίο είναι πάλι ένα αλουμινένιο καψίδιο μόνο που είναι κενό εσωτερικά. Μέσα στον χώρο του φούρνου δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή κάποιου

αδρανούς αερίου. Σε κάθε καψίδιο αλλά και μέσα στον φούρνο υπάρχουν αισθητήρια όργανα τα οποία μετράνε και είναι υπεύθυνα για την διατήρηση του ρυθμού θέρμανσης/ψύξης και της θερμοκρασίας των δοκιμίων.

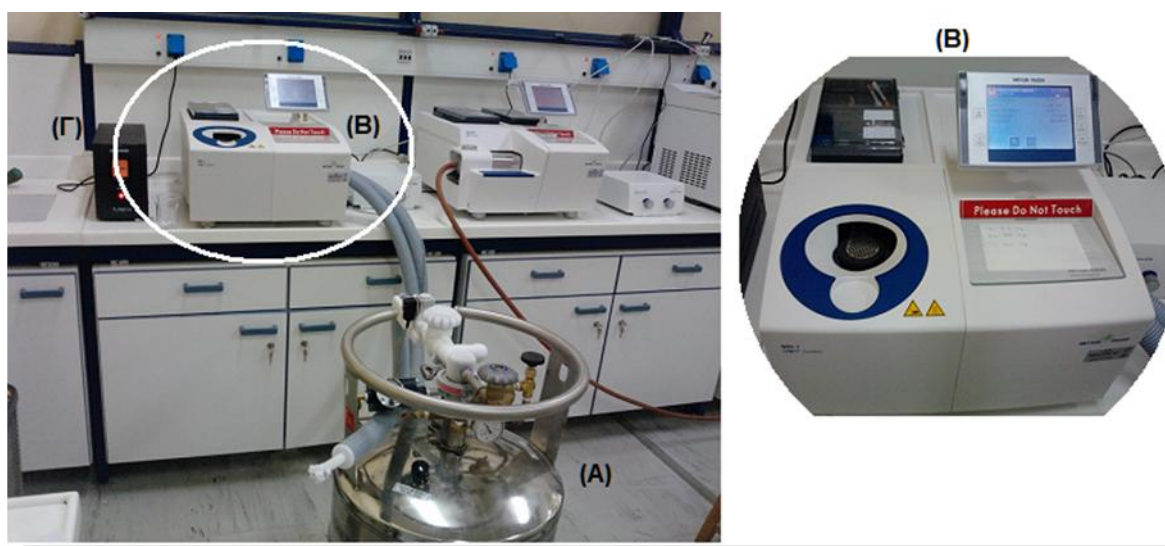
Ο κύκλος της μεθόδου DSC που εκτελέστηκε για την μέτρηση των πολυμερικών μιγμάτων και των νανοσυνθέτων της εργασίας αποτελούταν από τα παρακάτω βήματα:

1. θέρμανση από την θερμοκρασία δωματίου (30°C) στους 250°C με ρυθμό $+10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, με σκοπό την ομογενοποίηση του δείγματος κατά την τήξη του και την εξάλειψη της θερμικής ιστορίας του υλικού,
2. παραμονή για 3 λεπτά στους 200°C ,
3. ψύξη στους 30°C με ρυθμό $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
4. και τέλος θέρμανση από τους 30 στους 250°C με ρυθμό $+10^{\circ}\text{C}$.

Τα δείγματα είχαν μάζα 8-10mg και η ροή του αζώτου σε όλα τα πειράματα ήταν 10ml/min.

Από τα δεδομένα που παίρνουμε από αυτήν την τεχνική προσδιορίστηκε η θερμοκρασία τήξης, κρυστάλλωσης, υαλώδους μετάπτωσης καθώς και η ενθαλπία τήξης και κρυστάλλωσης. Από το θερμοκρασιακό εύρος (ΔT) της κορυφής τήξης και κρυστάλλωσης μπορούμε να έχουμε μια άποψη για τη διαφοροποίηση στο μέγεθος των κρυστάλλων του δείγματός μας.

Η συσκευή DSC του εργαστηρίου ήταν της εταιρίας Hellamco, μοντέλο METTLER TOLEDO (STARe System).



Σχήμα 4.3.6.2. Πειραματική διάταξη DSC: Α) Σύστημα ψύξης, για παροχή υγρού αζώτου, Β) κύρια μονάδα DSC (φούρνος και πίνακας ελέγχου), Γ) Σύστημα σταθεροποίησης ηλεκτρικής τάσης.

4.3.7. TGA

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis) είναι μια τεχνική μέτρησης με την οποία προσδιορίζονται τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά οξείδωσης και αποδόμησης των δειγμάτων που εξετάζονται. Κατά την εξέταση των δειγμάτων με την τεχνική TGA το δείγμα θερμαίνεται και παράλληλα μετράται το βάρος του κατά την διάρκεια της θέρμανσής του. Η θέρμανση του δοκιμίου γίνεται κυρίως υπό σταθερό ρυθμό θέρμανσης και το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανή).

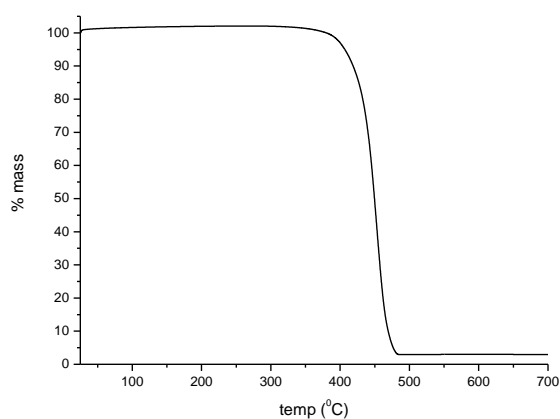
Η συσκευή αποτελείται από έναν φούρνο, μέσα στον οποίο υπάρχει ένας ζυγός ακριβείας. Τα δείγματα μπαίνουν μέσα σε πυρίμαχα κεραμικά δοχεία, τα οποία στην συνέχεια τοποθετούνται μέσα στον ζυγό του φούρνου. Έπειτα ξεκινάει η θέρμανση του φούρνου και η συνεχής μέτρηση του βάρους του δοκιμίου.

Το αποτέλεσμα αυτής της μέτρησης είναι μία καμπύλη της % απώλειας βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία του δείγματος.

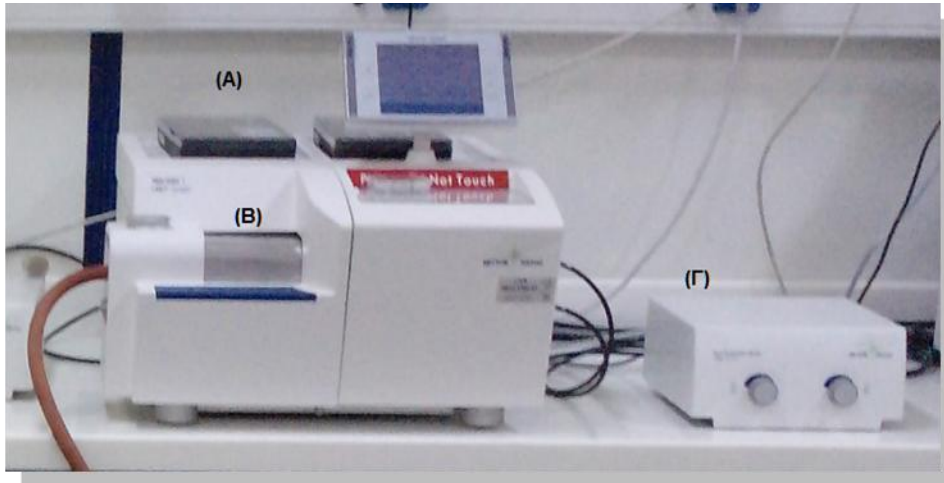
Η μέτρηση TGA είναι ευρέως εφαρμόσιμη σε δείγματα πολυμερών για τον προσδιορισμό του βαθμού αποικοδόμησης τους συναρτήσει της θερμοκρασίας που εφαρμόζεται σε αυτά.

Στις μετρήσεις των δειγμάτων μετρήθηκε το βάρος του δείγματος και τοποθετήθηκε σε ειδικό κεραμικό δοχείο (pan). Το δοχείο στην συνέχεια μπήκε μέσα στο φούρνο της συσκευής και ξεκίνησε η διαδικασία της μέτρησης. Η μέθοδος ξεκινάει από τη θερμοκρασία των 25⁰C και φτάνει στους 800⁰C με ρυθμό θέρμανσης 10⁰C/min και παράλληλη διοχέτευση αδρανούς αερίου αζώτου με παροχή 10ml/min. Τα δείγματα είχαν μάζα 8-10mg.

Η συσκευή TGA που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των δειγμάτων ήταν της εταιρίας Hellamco, μοντέλο METTLER TOLEDO (STARe System).



Σχήμα 4.3.7.1. Τυπικό διάγραμμα TGA για μίγμα πολυμερών από πολυολεφίνες.

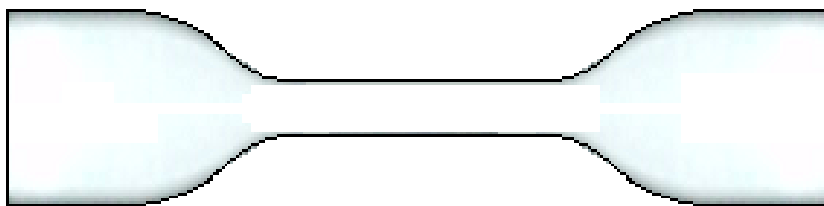


Σχήμα 4.3.7.2. Σύστημα TGA που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο. Α) Κεντρική μονάδα, Β) φούρνος, Γ) ρυθμιστής αερίων.

4.3.8. Εφελκυσμός

Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι μια διαδικασία προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Ο εφελκυσμός είναι η διαδικασία με την οποία το δοκίμιο που εξετάζεται τανύζεται και παράλληλα μετρώνται κάποιες μηχανικές του ιδιότητες. Μερικές από αυτές είναι το μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus), η τάση θραύσης, το όριο διαρροής, η μέγιστη παραμόρφωση κ.α.

Τα δοκίμια του εφελκυσμού πρέπει να έχουν συγκεκριμένη γεωμετρία, η οποία ακολουθεί το πρότυπο ASTM D638-03 και την λαμβάνουμε υπόψη μας στους υπολογισμούς των διαφόρων ιδιοτήτων του υλικού μετά την μέτρησή του. Η πιο συνηθισμένη γεωμετρία είναι αυτή του σχήματος 3.3. Οι διαστάσεις του δοκιμίου ποικίλουν και καθορίζονται από το πρότυπο το οποίο ακολουθείται κατά την μέτρηση.



Σχήμα 4.3.8.1. Τυπικό δοκίμιο εφελκυσμού κατά τις προδιαγραφές του ASTM D638-03.

Η μηχανή εφελκυσμού είναι της εταιρίας Instron (μοντέλο: 4466) και αποτελείται από δύο αρπάγες (ή σφικτήρες), στις οποίες και σταθεροποιείται το δοκίμιο για να μετρηθεί, όπου η μία είναι σταθερά τοποθετημένη και η άλλη κινείται με την βοήθεια μοτέρ. Η κίνησή είναι κατακόρυφη και μπορεί είτε να απομακρύνεται η μια από την άλλη (δοκιμή εφελκυσμού) είτε να πλησιάζει (δοκιμή θλίψης). Η δύναμη και η ταχύτητα με την οποία κινείται η αρπάγη καθορίζεται μέσω προγράμματος από τον χρήστη. Η

μηχανή του εφελκυσμού συνοδεύεται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο υπάρχει το κατάλληλο λογισμικό για τον υπολογισμό των διαφόρων ιδιοτήτων των δοκιμίων καθώς και για την εισαγωγή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δοκιμίων.

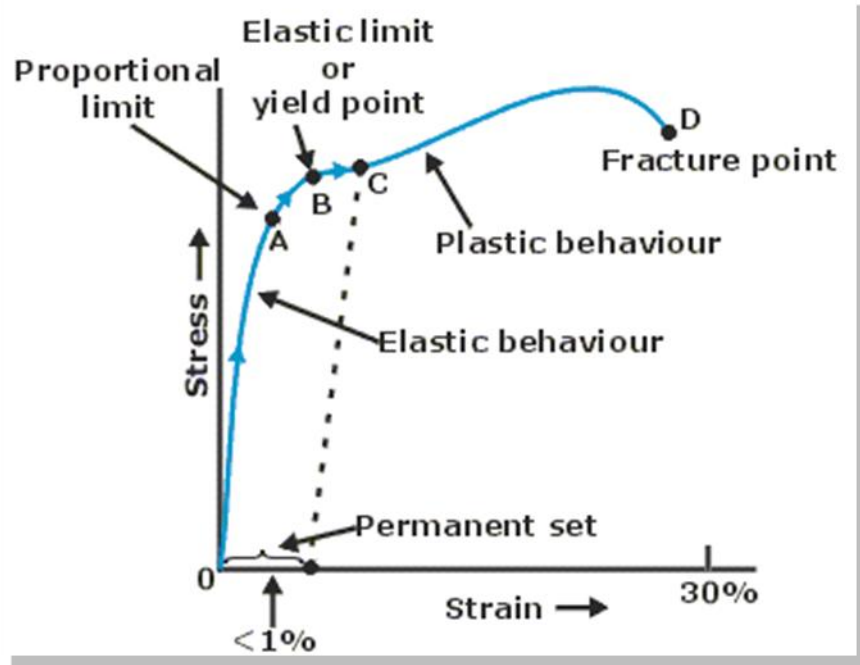
Το αποτέλεσμα της μέτρησης αυτής είναι ένας αναλυτικός πίνακας με τα στοιχεία των μετρήσεων και τα ανάλογα διαγράμματα τάσης παραμόρφωσης για το δοκίμιο που μετρήθηκε.



Σχήμα 4.3.8.2. Μηχανή εφελκυσμού Instron. Α) κεντρική μονάδα Instron, Β) ηλεκτρονικός υπολογιστής καταγραφής και χειρισμού της μηχανής.

Τα δοκίμια που μορφοποιήθηκαν με έγχυση υποβλήθηκαν σε δοκιμή εφελκυσμού τουλάχιστον μετά από μια ημέρα, για να μπορέσουν να σταθεροποιηθούν οι διαστάσεις τους. Αυτό έγινε διότι κατά την παραγωγή τους τα δοκίμια ήταν σε υψηλή θερμοκρασία και όταν ψύχονται είναι πιθανό να μην ολοκληρωθεί το φαινόμενο της συστολής τους, με συνέπεια την διαφοροποίηση στις διαστάσεις τους. Σε όλα τα δοκίμια εκτελέστηκε η δοκιμή του εφελκυσμού. Για κάθε εξεταζόμενο δοκίμιο εκτελέστηκαν 8 δοκιμές εφελκυσμού για να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Τα δοκίμια

τοποθετήθηκαν στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και εξασκήθηκε εφελκυστική τάση μέχρι την θραύση τους. Η ταχύτητα των αρπάγων ήταν 50 mm/min. Από την διαδικασία αυτή λήφθηκε το διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης των δοκιμίων και οι τιμές για τις διάφορες μηχανικές ιδιότητες των υλικών (όπως: μέτρο ελαστικότητας, αντοχή σε θραύση, όριο διαρροής κ.α.).



Σχήμα 4.3.8.3. Τυπικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης: 0-A) Ελαστική συμπεριφορά, B) σημείο διαρροής, C-D) πλαστική συμπεριφορά, D) σημείο θραύσης – αστοχίας.



Σχήμα 4.3.8.4. Πραγματοποίηση πειραμάτων εφελκυσμού με τη συγκεκριμένη συσκευή Instron

4.3.9. MFI

Η διαδικασία της μέτρησης του δείκτη ροής τήγματος (Melt Flow Index) είναι μια μέθοδος που εφαρμόζεται στα πολυμερή για τον προσδιορισμό του ρυθμού της ροής τους.

Για την μέτρηση του δείκτη MFI το πολυμερές τοποθετείται σε ένα θερμαινόμενο κυλινδρικό δοχείο, όπου και τήκεται. Σε αυτό τοποθετείται ένα έμβολο (άνω πλευρά) και στην άλλη υπάρχει μια διατομή μέσα από την οποία θα γίνει η εκβολή του τήγματος. Το έμβολο πιέζει με σταθερό βάρος το τήγμα, το οποίο αρχίζει να ρέει από την μήτρα. Η μήτρα έχει προκαθορισμένο μήκος και διάμετρο. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα κόβεται το υλικό που εκβάλλεται και μετράται το βάρος του. Από τον μέσο όρο των βαρών που μετρήθηκαν, υπολογίζεται ο δείκτης ροής τήγματος εκφραζόμενος σε g/10min.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο ήταν το μοντέλο 4004 KAYENEES της εταιρίας DYNISCO CO. Το πρότυπο που ακολουθήθηκε για τις μετρήσεις ήταν το ASTM 1238.



Σχήμα 4.3.9.2. Συσκευή μέτρησης δείκτη ροής τήγματος.

4.3.10. SEM

Για την εξέταση της μορφολογίας των επιφανειών των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους χρησιμοποιήθηκε ανάλυση με SEM. Η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Δοκίμια ABS/PC όλων των εξεταζομένων αναλογιών και των νανοσυνθέτων τους με 2 phr, που μορφοποιήθηκαν με έγχυση, θραύστηκαν σε υγρό άζωτο. Στη συνέχεια, έγινε κοπή του δοκιμίων ώστε να παραληφθεί η επιφάνεια θραύσης τους. Κατόπιν, στα μίγματα ABS/PC 70/30 και 50/50 w/w και στα νανοςύνθετά τους με 2 phr Cloisite 30B έγινε κατεργασία με διάλυμα NaOH ώστε να απομακρυνθεί η φάση του PC. Συγκεκριμένα, τα δείγματα αυτά εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα NaOH 30 w/v για 30 min στους 105 °C. Στα μίγματα ABS/PC 30/70 w/w και στα νανοςύνθετά τους με 2 phr έγινε κατεργασία με διάλυμα που περιείχε 5 gr Cr₂O₃, 120 ml H₂SO₄ και 30 ml H₂O για 30 min στους 85 °C, ώστε να απομακρυνθεί η φάση του ABS. Όλα τα δείγματα ξεπλύθηκαν με θερμό, απιονισμένο νερό στους 80° C για 30 min. Τέλος, έγιναν πλύσεις με απιονισμένο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθησε η επιχρύσωση για 105 sec της επιφάνειας θραύσης.

Η συσκευή SEM που χρησιμοποιήθηκε ήταν η FEI Quanta 200.

4.3.11. Μέτρηση ανώτερης θερμογόνου δύναμης

Ο υπολογισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης έγινε με βάση το ASTM D-5865. Ως Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) ορίζεται το ποσό θερμότητας το οποίο εκλύεται κατά την καύση της μονάδας βάρους του άνθρακα, υπό σταθερό όγκο, εντός όλμου θερμοδομέτρου, παρουσία οξυγόνου υπό αρχική πίεση 20-40 atm, τελική θερμοκρασία 20-30°C και με προϊόντα καύσης τέφρα, νερό σε υγρή κατάσταση και CO₂, SO₂ και N₂ σε αέρια κατάσταση. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, η οποία έχει την εμπορική ονομασία Parr 6400 και παράγεται από την εταιρεία Parr.



Σχήμα 4.3.11.1. Πειραματική διάταξη μέτρησης Α.Θ.Δ.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι το οξυγόνο και μία ποσότητα πολυμερούς. Το οξυγόνο που χρησιμοποιείται για την καύση δεν πρέπει να έχει καύσιμες ύλες. Μόνο το οξυγόνο παρασκευασμένο από υγρό αέρα, καθαρότητας πάνω από 99,5% πρέπει να χρησιμοποιείται. Το συνολικό ποσό που περιέχεται στον όλμο δεν πρέπει να είναι λιγότερο από 5g ανά g δείγματος.

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα:

- Όλμος καύσης: Πρέπει να κατασκευάζεται από υλικά που δεν επηρεάζονται από τη διαδικασία της καύσης και να σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε όλα τα υγρά προϊόντα της καύσης να ανακτώνται πλήρως με το καθάρισμα της εσωτερικής επιφάνειας. Δεν πρέπει να υπάρχει διαρροή αερίων κατά τη διάρκεια του τεστ και ο όλμος πρέπει να αντέχει υδροστατική πίεση της τάξης των 20Μρα.

- Δοχείο θερμοδόμετρου: Είναι ένα μεταλλικό δοχείο το οποίο είναι καλυμμένο με εσωτερική επίστρωση και με τις εξωτερικές επιφάνειες πολύ καλά γυαλισμένες. Μέσα στο δοχείο αυτό βυθίζεται πλήρως ο όλμος καύσης και γεμίζεται με απεσταγμένο νερό. Το νερό του δοχείου αναδεύεται αρκετά και με σταθερή ταχύτητα, ώστε να δίνονται κανονικά οι ενδείξεις του θερμομέτρου, κατά το χρόνο όπου η θερμοκρασία ανεβαίνει γρήγορα. Συνεχής ανάδευση για 10 λεπτά δεν θα αυξάνει τη θερμοκρασία του θερμοδόμετρου πάνω από 0,01°C.

- Κάδος θερμοδόμετρου: Αποτελείται από διπλό τοίχωμα και μέσα από αυτό τοποθετείται το δοχείο θερμοδόμετρου για να προστατεύεται από ρεύματα αέρα. Η απόσταση των τοιχωμάτων του δοχείου από τον κάδο πρέπει να είναι περίπου 10mm, για να εμποδιστεί η διάδοση της θερμότητας. Η ανάδευση του νερού πρέπει να γίνεται με ομοιόμορφο ρυθμό και ελάχιστες θερμοκρασιακές μεταβολές.

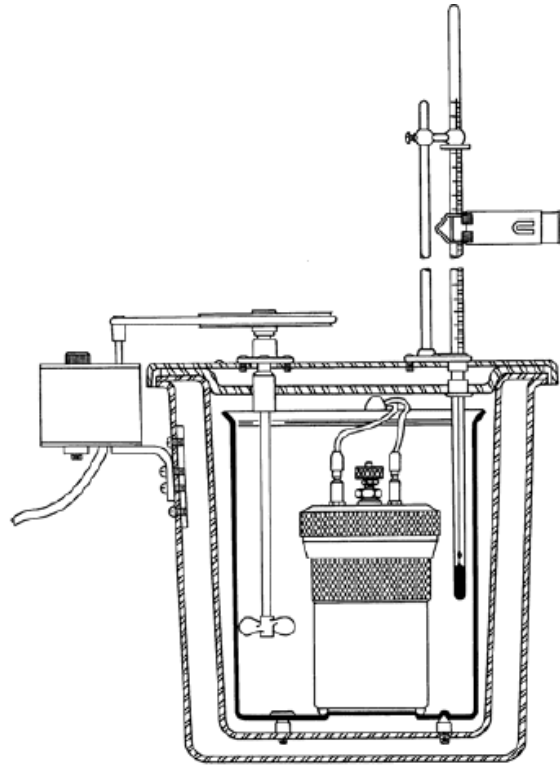
- Θερμόμετρο: Τα θερμόμετρα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμοκρασίας στο θερμοδόμετρο και στον κάδο είναι υγρά θερμόμετρα τα οποία προσαρμόζονται στις απαιτήσεις της ASTM και ελέγχονται για την ακρίβειά τους.

- Σύρμα ανάφλεξης: Χρησιμοποιείται σύρμα μήκους περίπου 16-20mm και πάχους 0,16mm σιδερένιο (τομής No 34B) ή από κράμα νικελίου-χρωμίου. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σύρμα από πλατίνα ή παλλάδιο διαμέτρου 0,10mm (τομής No 38B), το οποίο παρέχει σταθερή ποιότητα ενέργειας.

- Συσσωρευτής ανάφλεξης: Ο συσσωρευτής παρέχει 6-16 V εναλλασσόμενου ή συνεχούς ρεύματος στα σύρμα ανάφλεξης. Χρησιμοποιείται επίσης αμπερόμετρο ή ειδικό φως για να δείχνει τη διέλευση ρεύματος.

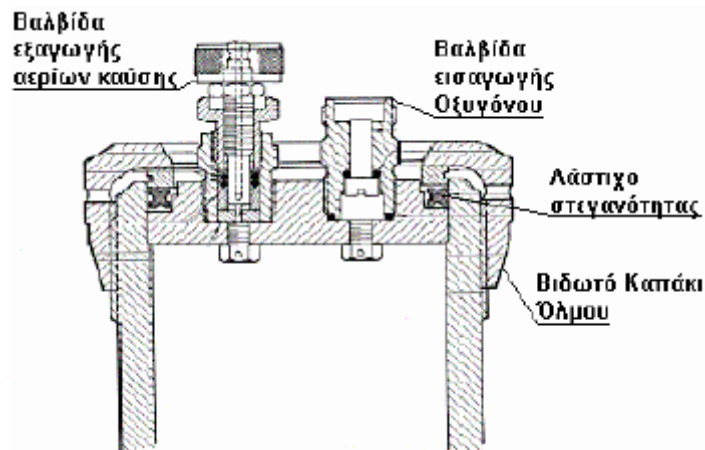
- Ζυγός: Για τη ζύγιση των δειγμάτων χρησιμοποιείται ζυγός με ευαισθησία 0,0001g ο οποίος πρέπει να ελέγχεται περιοδικά.

- Ρεύμα ανάφλεξης: Χρησιμοποιείται συσσωρευτής ή μετασχηματιστής με ηλεκτρεγερτική δύναμη μικρότερη των 12 V.



Σχήμα 4.3.11.2. Τομή της συσκευής του θερμιδόμετρου.

Ο χώρος διεξαγωγής του πειράματος πρέπει να είναι προστατευμένος από ρεύματα αέρα και να διατηρείται σε ομοιόμορφη θερμοκρασία για τον απαιτούμενο χρόνο για τον υπολογισμό. Η συσκευή πρέπει επίσης να προστατεύεται από το φως του ήλιου και την ακτινοβολία.



Σχήμα 4.3.11.3. Τομή πάνω μέρους όλμου

5

Αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων

5.1. Δικόχλιο σύστημα εκβολής

Οι συνθήκες εκβολής των, συμβατοποιημένων ή μη, μιγμάτων PC/ABS, καθώς και των νανοσυνθέτων τους, παρουσιάστηκαν στο υποκεφάλαιο 4.3.1. Η επιλογή του κατάλληλου θερμοκρασιακού εύρους και της ταχύτητας στρέψης του κοχλία έγινε μετά από δοκιμές, ώστε να επιτυγχάνεται η κατά το δυνατόν συνεχής και ομαλή λειτουργία του εκβολέα.

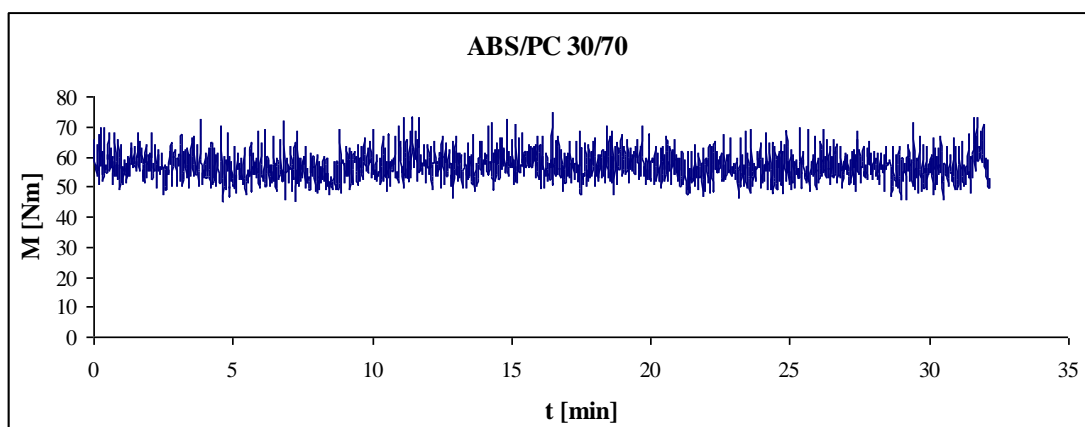
Σύμφωνα με τους Khan et al. (2007), οι συνηθέστερες θερμοκρασίες εκβολής των ABS και PC είναι 200° και 300° C αντιστοίχως. Η εύρεση του ιδανικότερου θερμοκρασιακού προφίλ για την παραγωγή μιγμάτων ABS/PC είναι σημαντική ώστε α) να ολοκληρωθεί η τήξη των κόκκων του πολυμερούς και β) να μην αποδομηθούν λόγω υψηλής θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία της επεξεργασίας θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να περιορίζεται η θερμο-οξειδωτική αποδόμηση της ευαίσθητης φάσης του πολυβουταδιενίου, η οποία επηρεάζει σημαντικά τις τελικές ιδιότητες του υλικού (Tarantili et al., 2010).

Άλλη μία παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επεξεργασία νανοσυνθέτων πολυμερικών μιγμάτων είναι η συμπεριφορά της οργανικά τροποποιημένης αργίλου στο επιλεγθέν θερμοκρασιακό εύρος. Σύμφωνα με τους Xie et al. (2001), η μερική αποδόμηση της οργανικής τροποποίησης του OMMT λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200° C και μπορεί να επηρεάσει τις τελικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου. Οι Filippi et al. (2011) παρατήρησαν ότι κατά τη θέρμανση Cloisite 30B σε αδρανή ατμόσφαιρα ή σε κενό, λαμβάνει χώρα απώλεια μάζας από το OMMT και μείωση της διαστρωματικής απόστασης (d) σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 180° C. Όμως, σύμφωνα με τους συγγραφείς, η αποδόμηση αυτή, παρατηρείται σε χρόνους επεξεργασίας πολύ μεγαλύτερους από αυτούς που απαιτούνται για την επεξεργασία πολυμερικών νανοσυνθέτων.

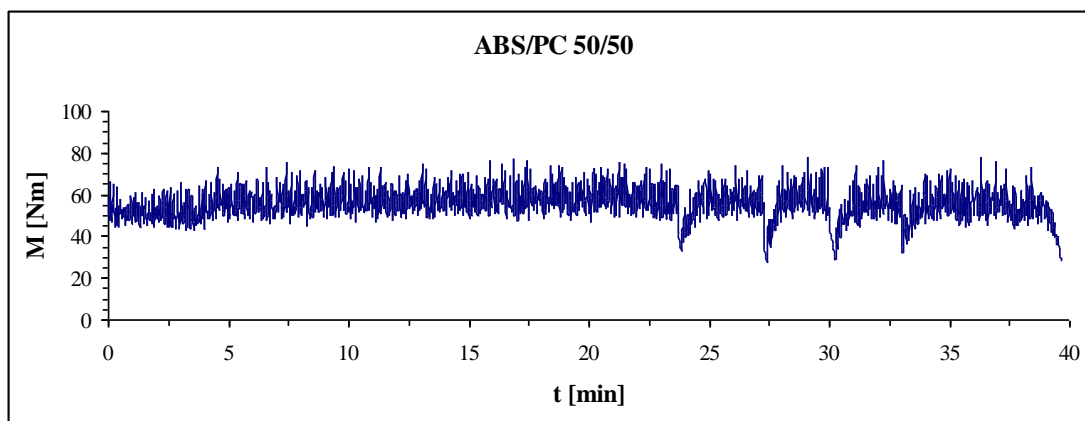
Η χρήση κενού είναι επίσης σημαντική κατά την επεξεργασία των μιγμάτων αυτών, κυρίως λόγω της υγροσκοπικότητας που παρουσιάζουν τόσο το ABS όσο και το PC (Schwartz, Goodman, 1982). Επίσης, κατά την επεξεργασία πολυμερικών μιγμάτων προερχόμενων από ΑΗΗΕ που περιέχουν ABS, παρατηρείται ορισμένες φορές δημιουργία κενών στο παραγόμενο υλικό. Τα κενά αυτά οφείλονται στην εκτενή έκλυση πτητικών αερίων χαμηλού μοριακού βάρους κατά την επεξεργασία, λόγω της παρουσίας ολιγομερών και διαφόρων προσθέτων στο πολυμερικό μίγμα (Bai et al.,

2007). Σύμφωνα με τους Arnold et al. (2009), τα κενά αυτά, τα οποία υποβαθμίζουν σε μεγάλο βαθμό τις τελικές ιδιότητες του υλικού, μειώνονται αισθητά όταν εντατικοποιούνται οι συνθήκες επεξεργασίας και όταν χρησιμοποιείται κενό στον εκβολέα, αφού διευκολύνεται η αποδέσμευση των πτητικών αερίων από το πολυμερικό μίγμα.

Στα διαγράμματα που παρατίθενται παρακάτω παρουσιάζεται η μεταβολή της ροπής στρέψης του κοχλίου (M) και της πίεσης στη μήτρα, συναρτήσει του χρόνου. Η ροπή είναι μία ένδειξη της αντίστασης που συναντά ο κοχλίας κατά την επεξεργασία του υλικού.



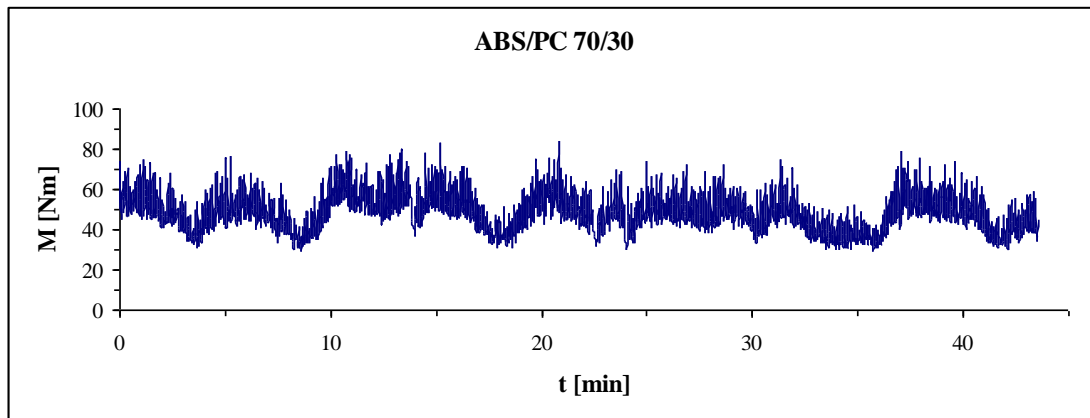
Σχήμα 5.1.1. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 30/70 %wt



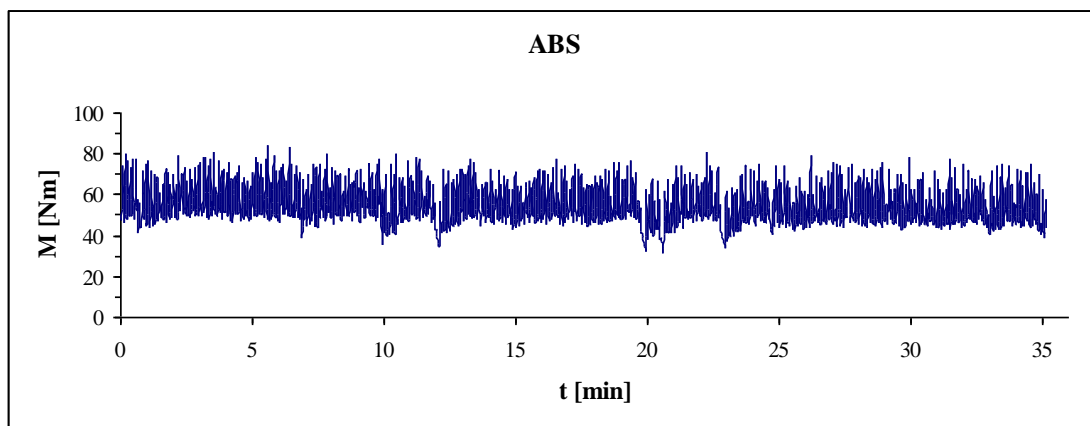
Σχήμα 5.1.2. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 50/50 %wt

Συγκριτικά, η αυξημένη αναλογία των πολυμερικών μιγμάτων σε PC δυσχέρανε την επεξεργασία, οδηγώντας στην αύξηση της απαιτούμενης θερμοκρασίας. Αντίθετα, η προσθήκη του ABS-g-MAH είχε ως αποτέλεσμα μία μικρή βελτίωση της επεξεργασιμότητας, η οποία αντικατοπτρίστηκε με μία μικρή μείωση της θερμοκρασίας σε όλες τις ζώνες του εκβολέα. Ιδιαίτερες δυσκολίες παρουσιάστηκαν κατά την επεξεργασία των νανοσυνθέτων, αφού η ορυκτή άργιλος, εκτός από τις ειδικές

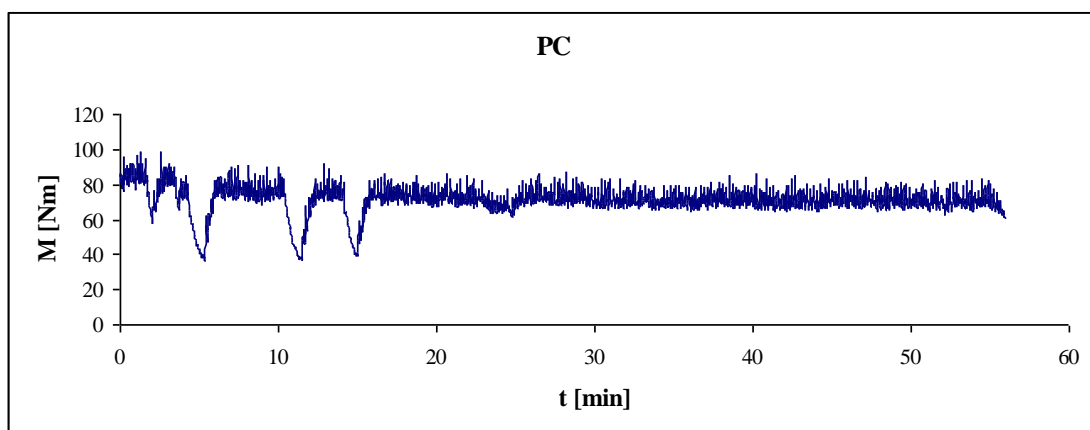
συνθήκες ασφαλείας που απαιτούνται κατά τη χρήση της, επικαθόταν στον εξοπλισμό με αποτέλεσμα την αδυναμία χρήσης του τροφοδότη.



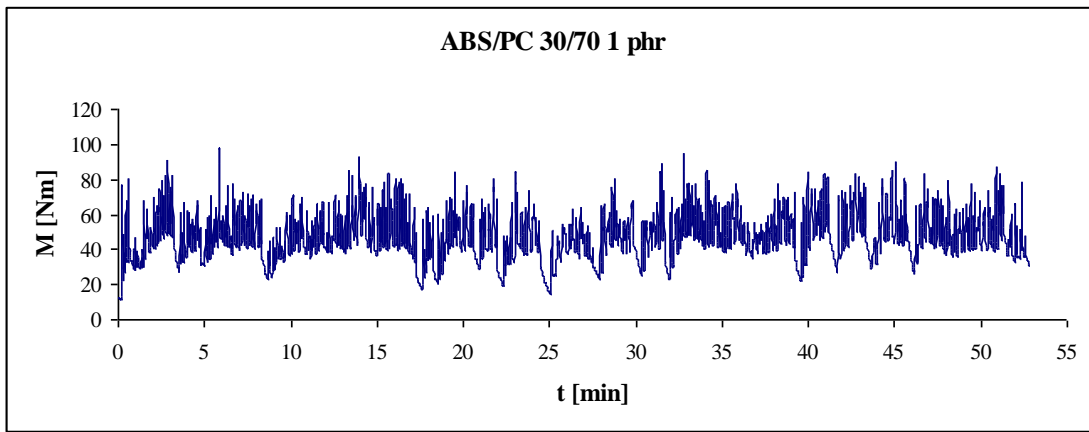
Σχήμα 5.1.3. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 70/30 %wt



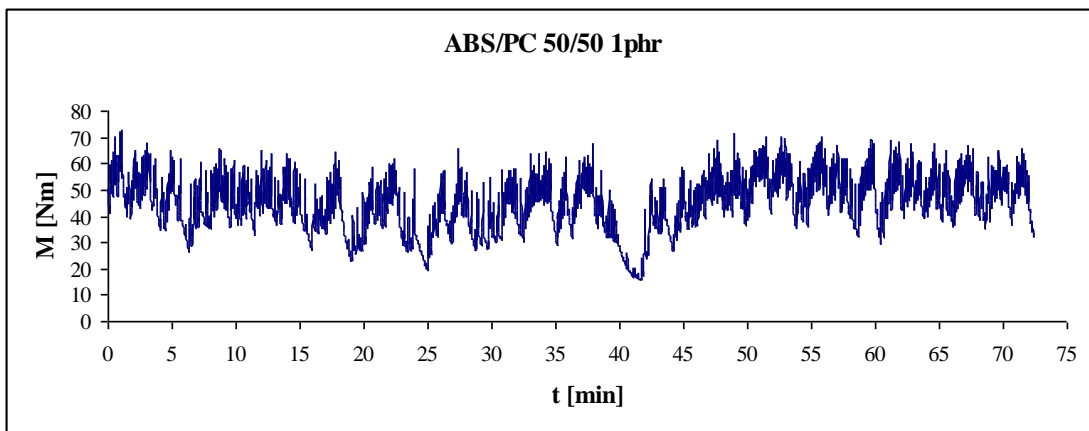
Σχήμα 5.1.4. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για καθαρό ABS



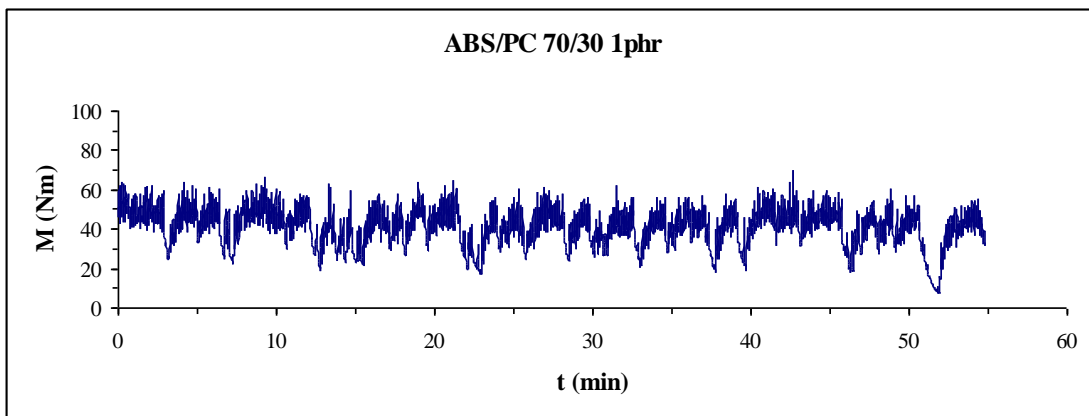
Σχήμα 5.1.5. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για καθαρό PC



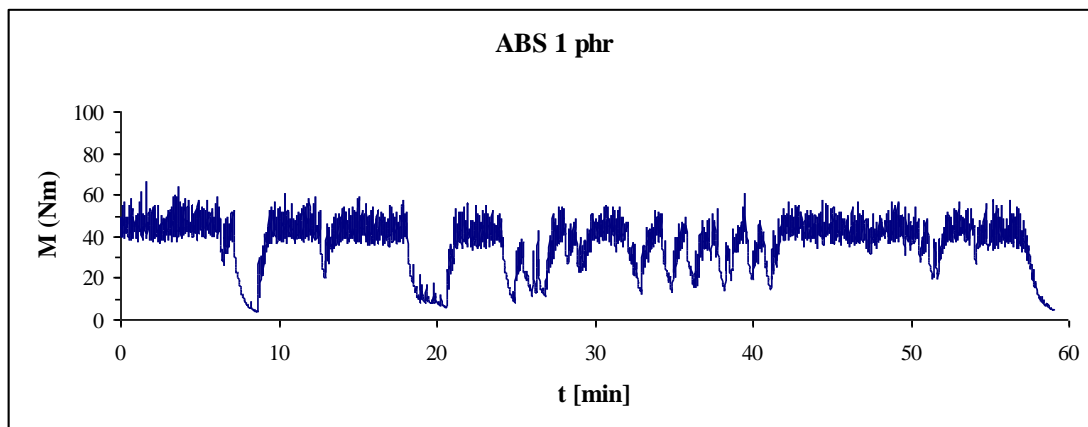
Σχήμα 5.1.5. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 30/70 %wt με 1phr Cloisite 30B



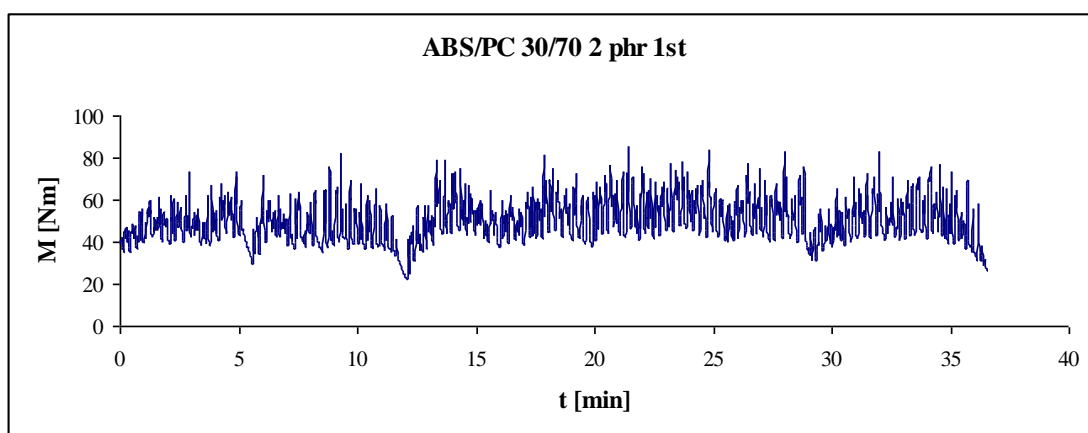
Σχήμα 5.1.5. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 50/50 %wt με 1phr Cloisite 30B



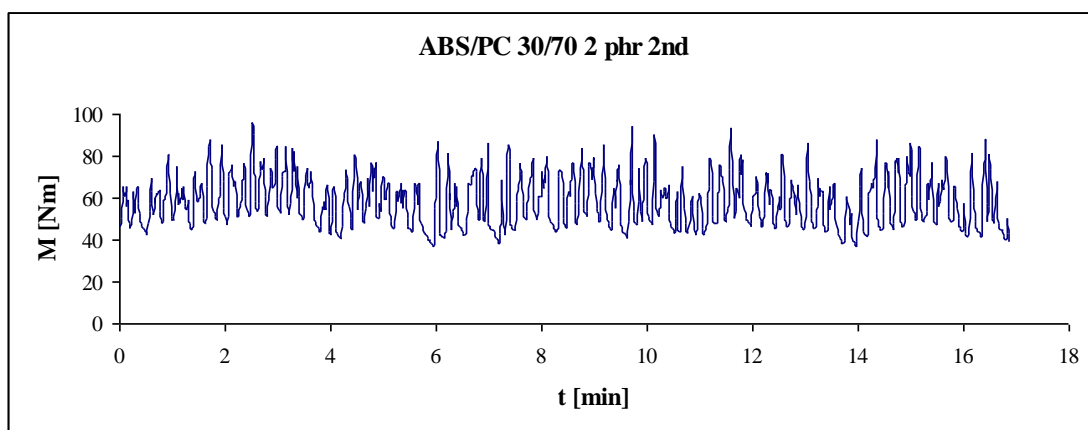
Σχήμα 5.1.6. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 70/30 %wt με 1phr Cloisite 30B



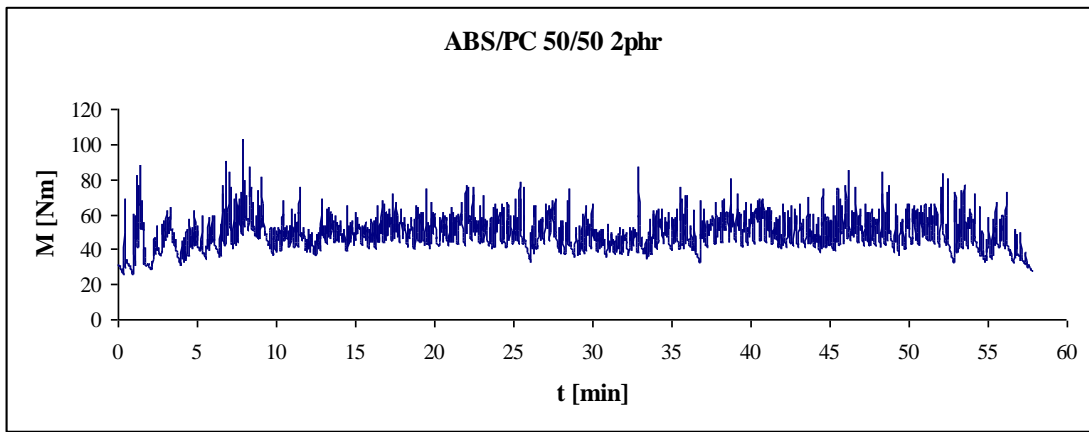
Σχήμα 5.1.7. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για καθαρό ABS με 1phr Cloisite 30B



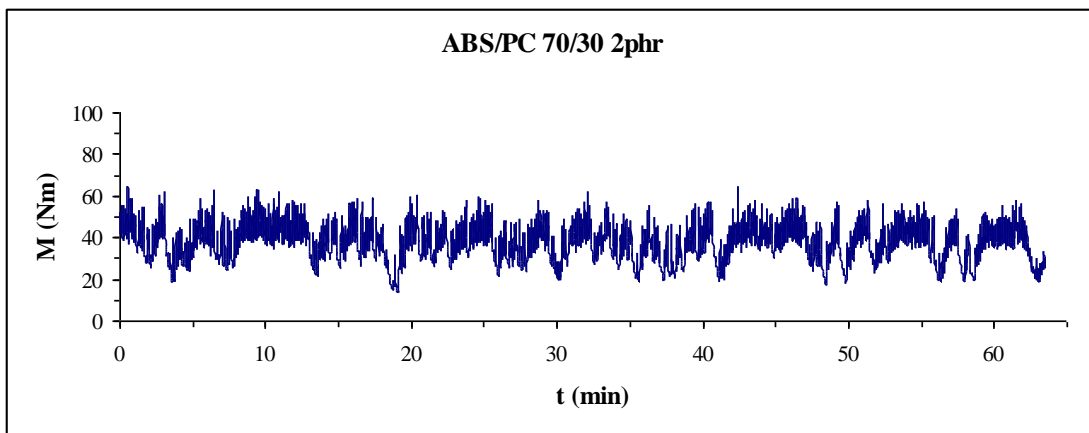
Σχήμα 5.1.8. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 30/70 %wt με 2phr Cloisite 30B (1^ο μέρος)



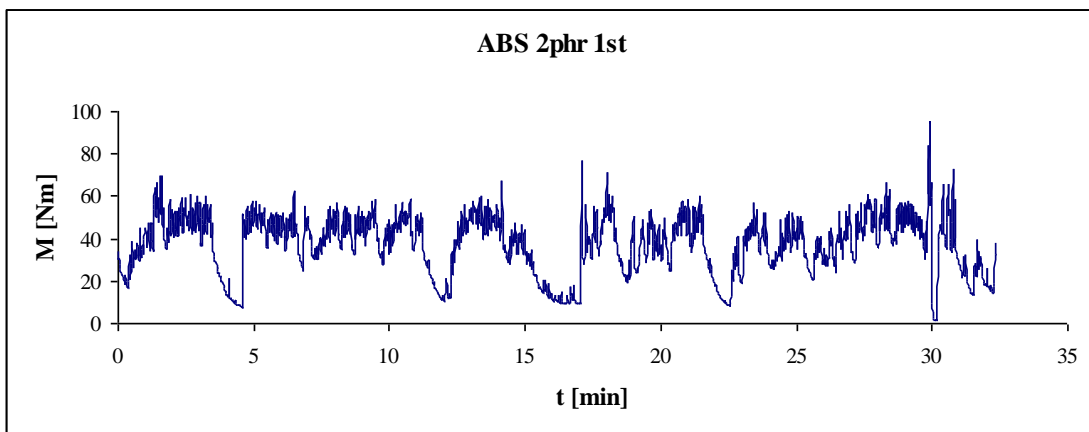
Σχήμα 5.1.9. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 30/70 %wt με 2phr Cloisite 30B (2^ο μέρος)



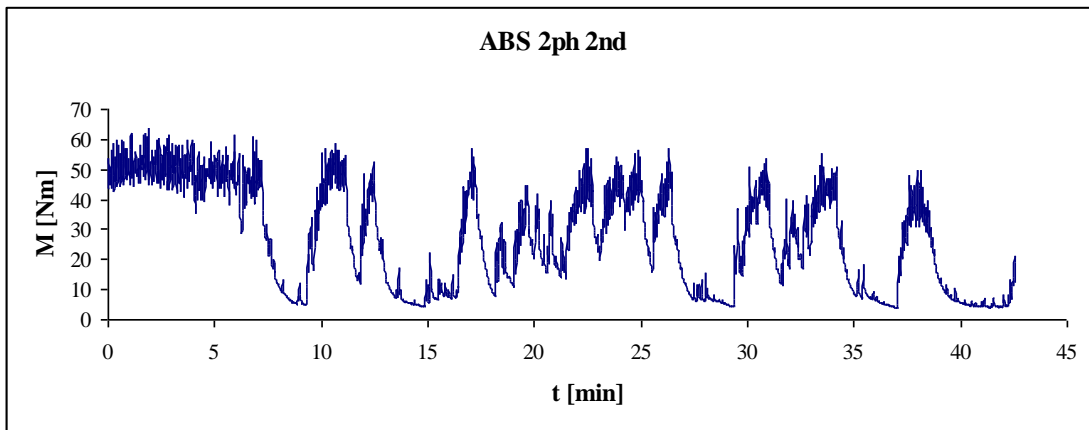
Σχήμα 5.1.10. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 50/50 %wt με 2phr Cloisite 30B



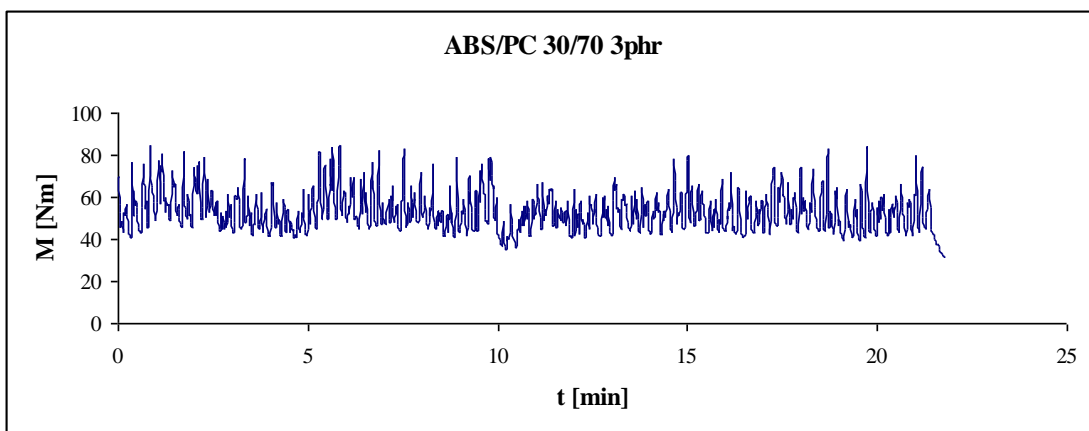
Σχήμα 5.1.11. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 70/30 %wt με 2phr Cloisite 30B



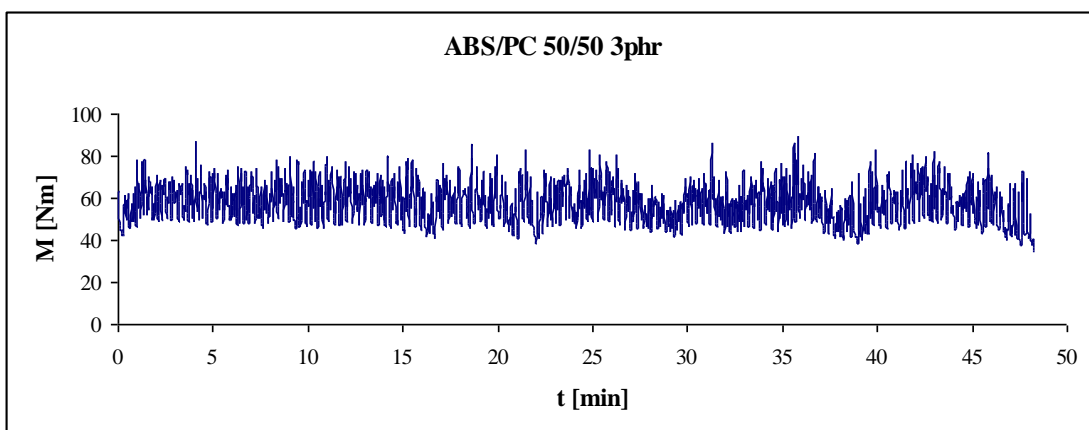
Σχήμα 5.1.12. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για καθαρό ABS με 2phr Cloisite 30B (1^ο μέρος)



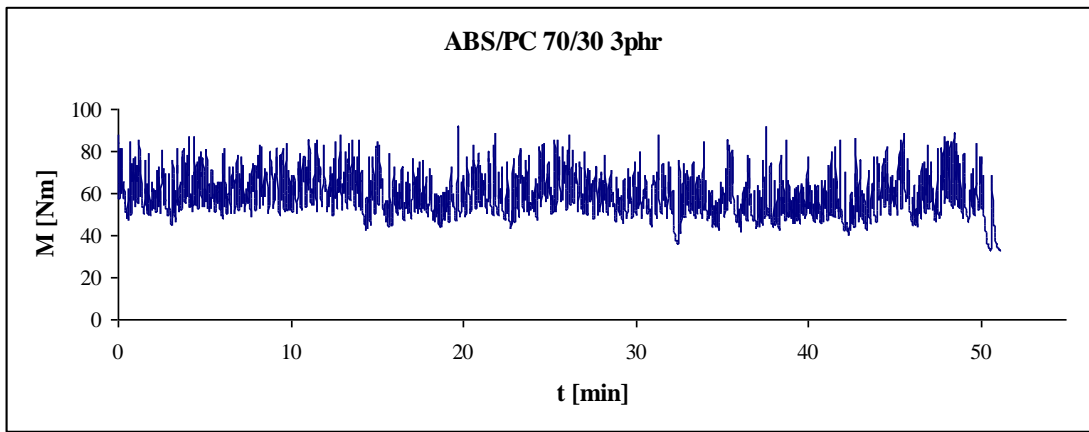
Σχήμα 5.1.13. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για καθαρό ABS με 2phr Cloisite 30B (2^ο μέρος)



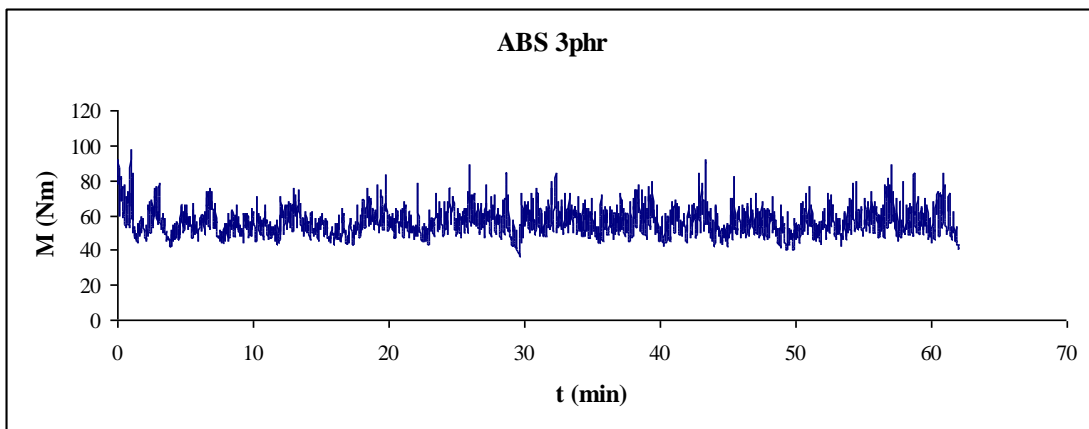
Σχήμα 5.1.14. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 30/70 %wt με 3phr Cloisite 30B



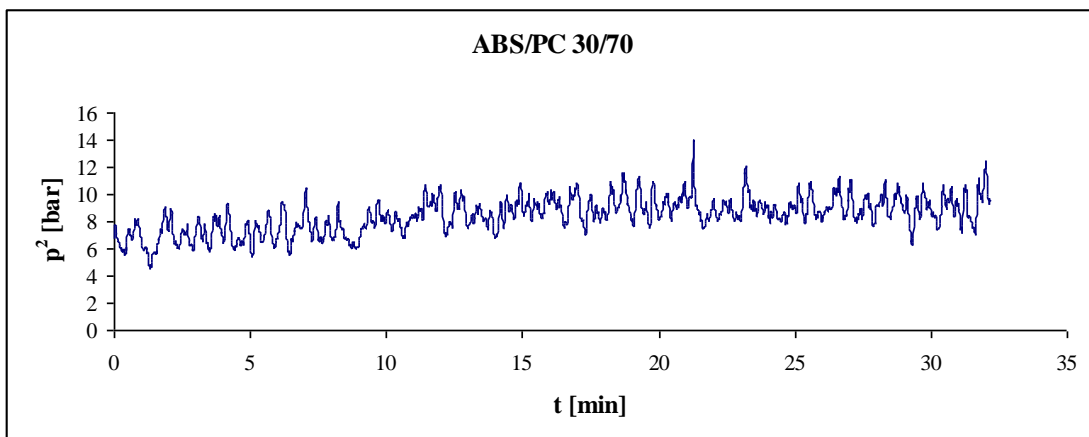
Σχήμα 5.1.15. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 50/50 %wt με 3phr Cloisite 30B



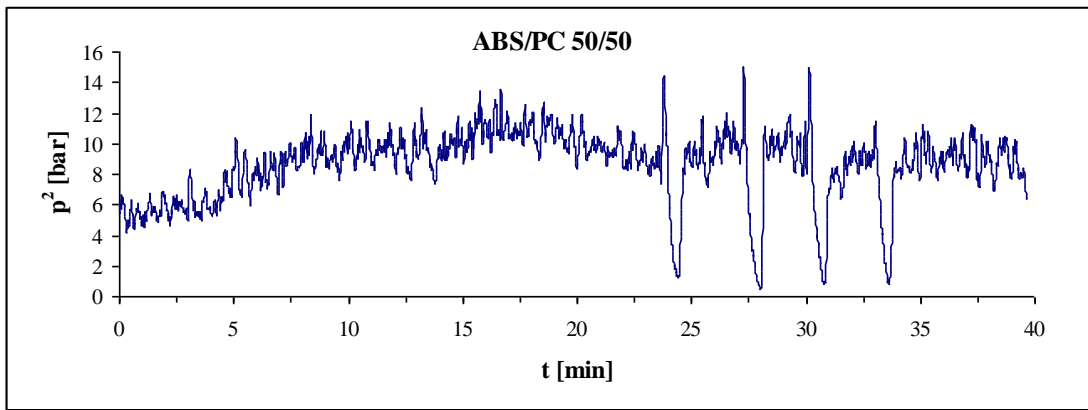
Σχήμα 5.1.16. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 70/30 %wt με 3phr Cloisite 30B



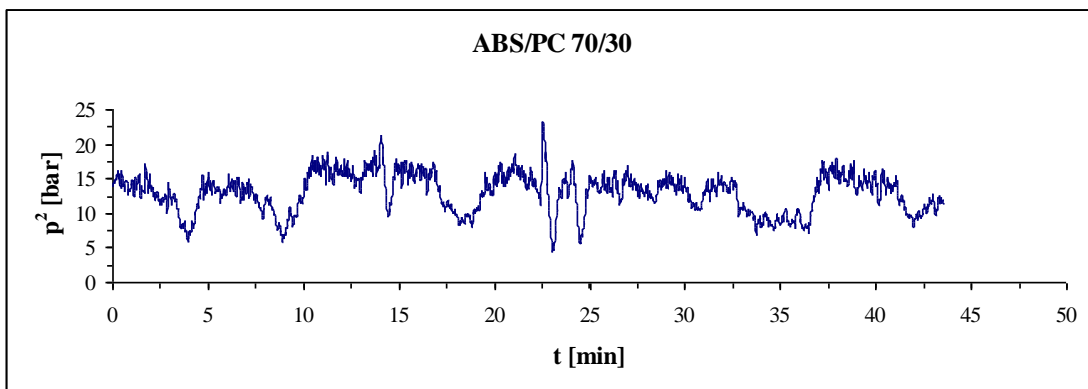
Σχήμα 5.1.17. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για καθαρό ABS με 3phr Cloisite 30B



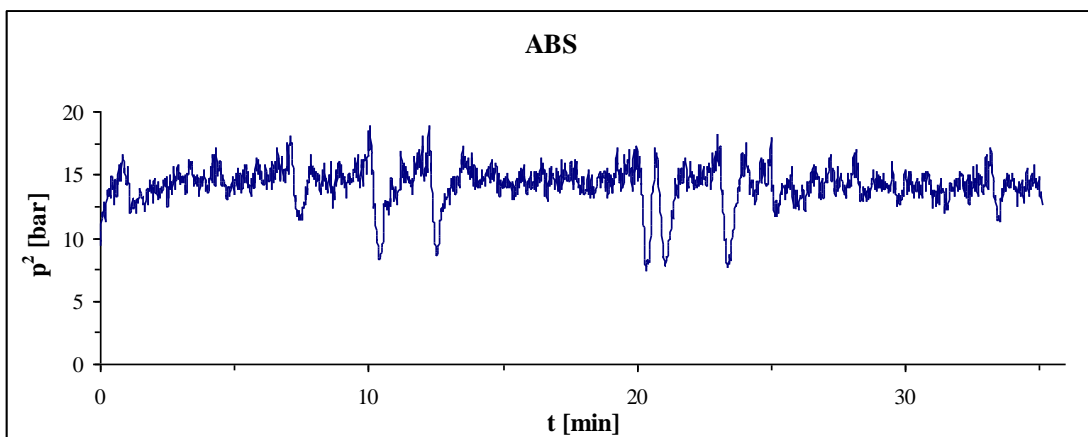
5.1.18. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 30/70 %wt



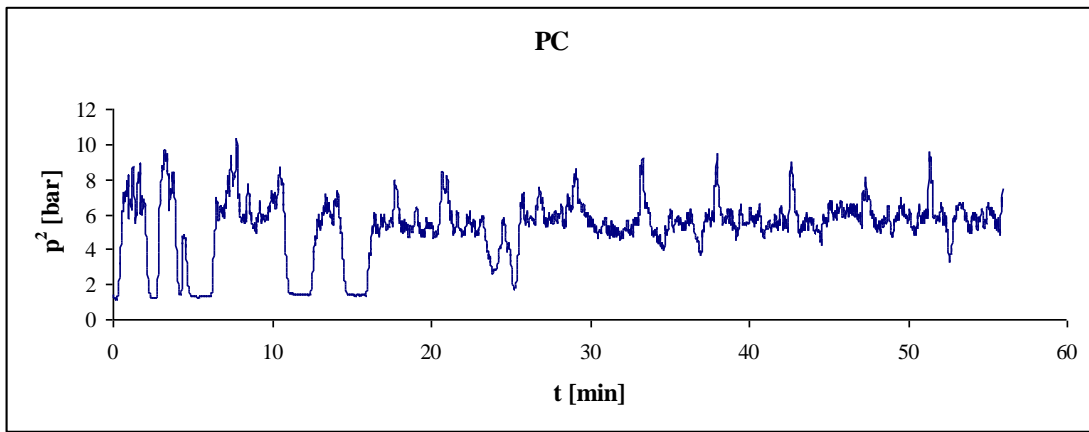
5.1.19. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 50/50 %wt



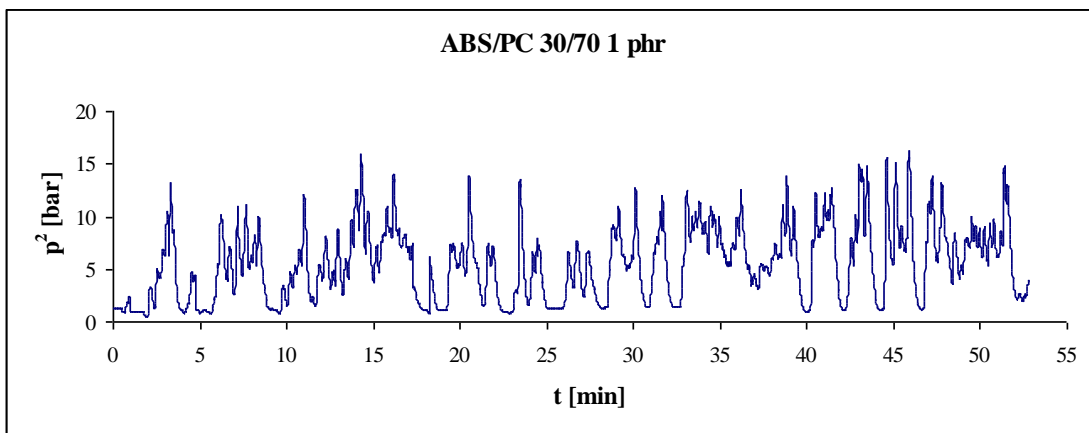
5.1.20. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 70/30 %wt



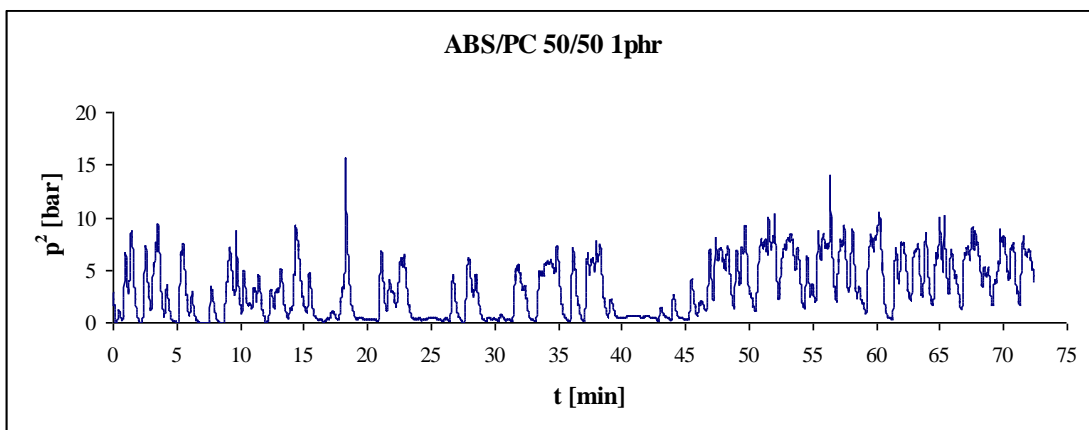
5.1.21. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για καθαρό ABS



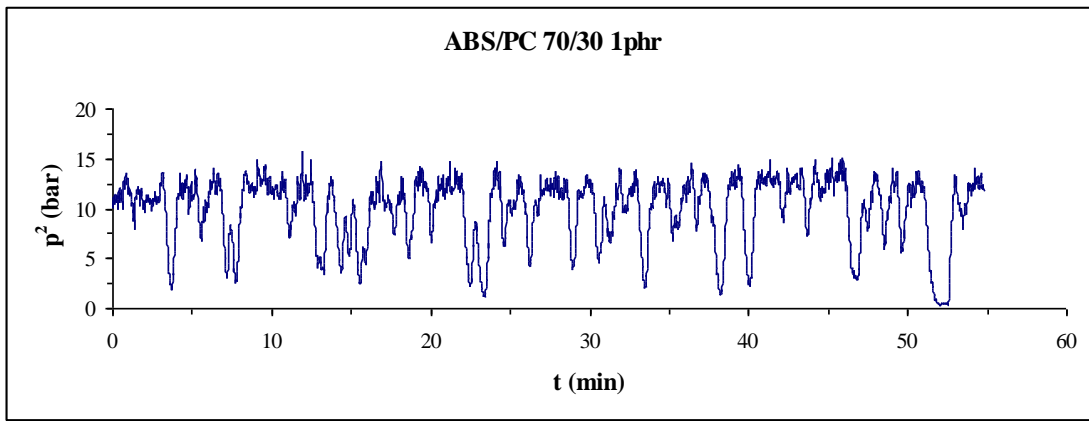
5.1.22. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσσει του χρόνου για καθαρό PC



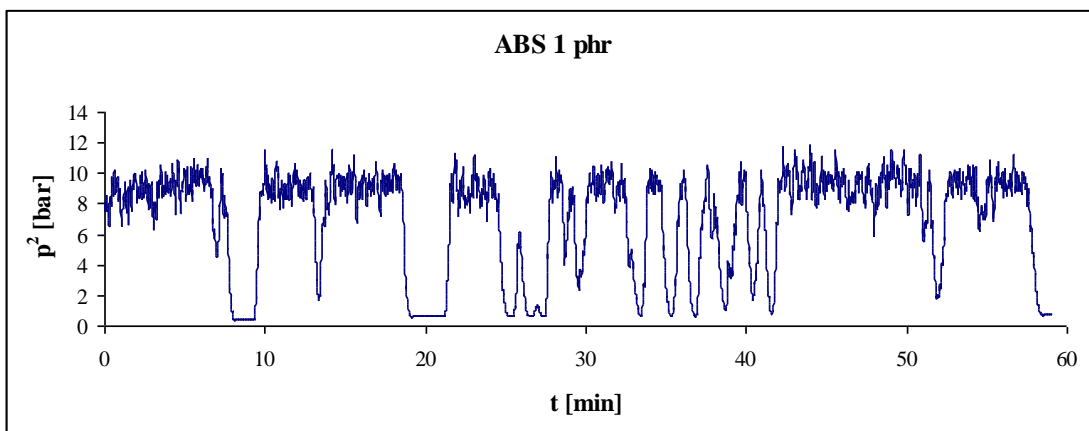
5.1.23. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσσει του χρόνου για ABS/PC 30/70 %wt με 1phr Cloisite 30B



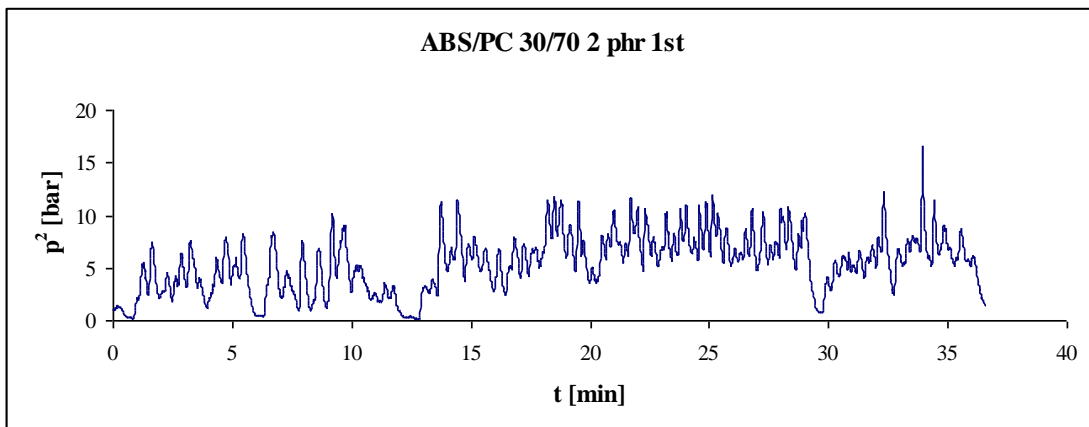
5.1.24. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσσει του χρόνου για ABS/PC 50/50 %wt με 1phr Cloisite 30B



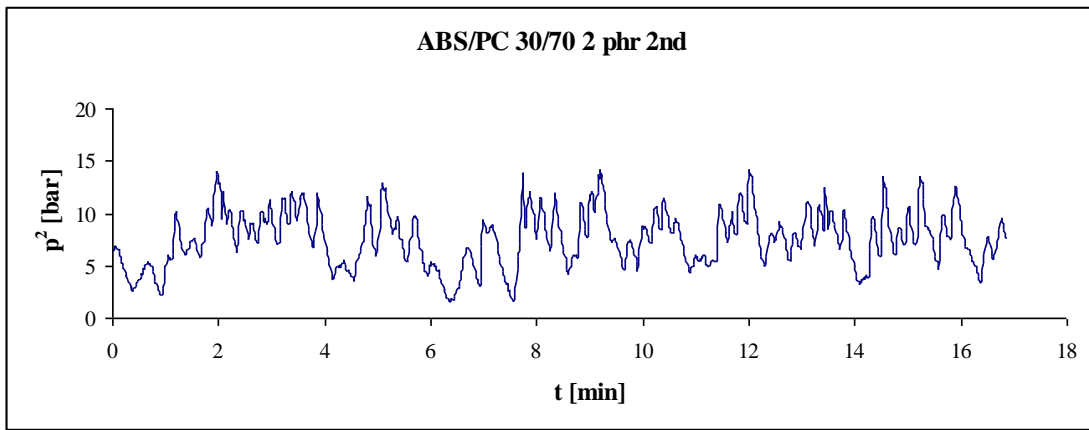
5.1.25. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσσει του χρόνου για ABS/PC 70/30 %wt με 1phr Cloisite 30B



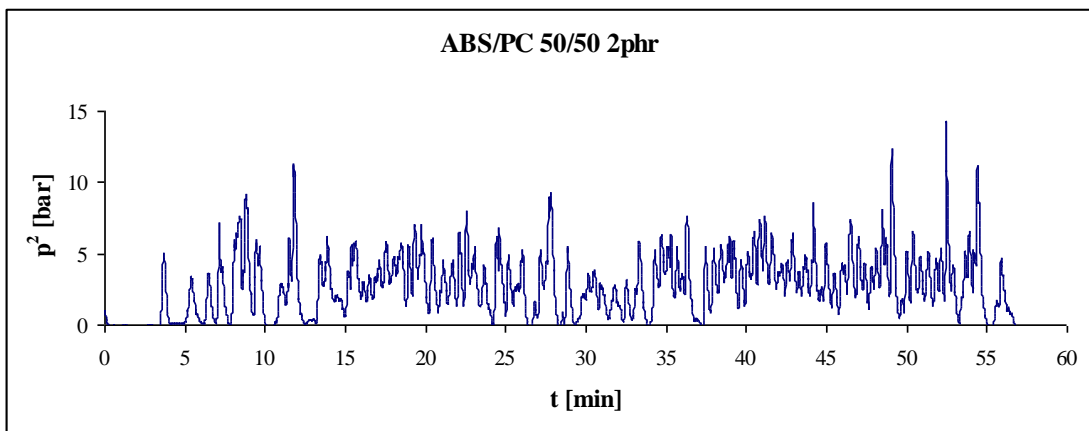
5.1.26. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσσει του χρόνου για καθαρό ABS με 1phr Cloisite 30B



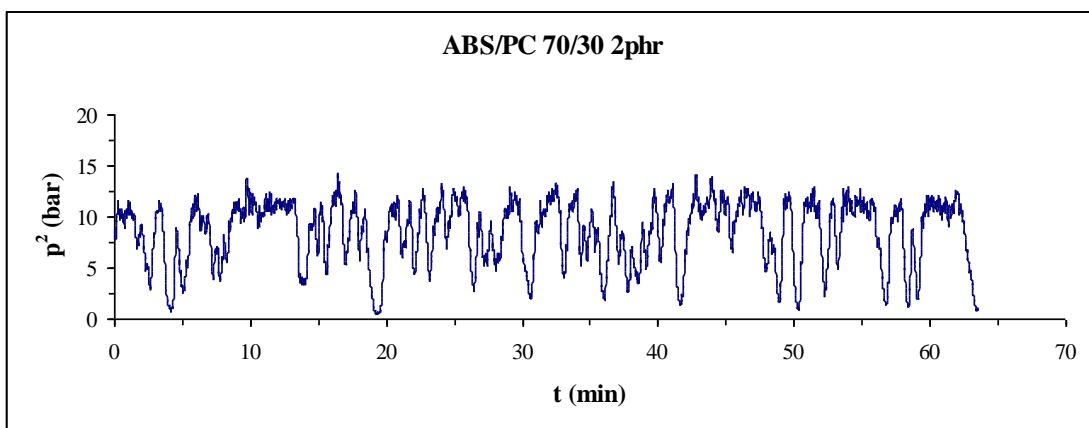
5.1.27. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσσει του χρόνου για ABS/PC 30/70 %wt με 2phr Cloisite 30B (1^ο μέρος)



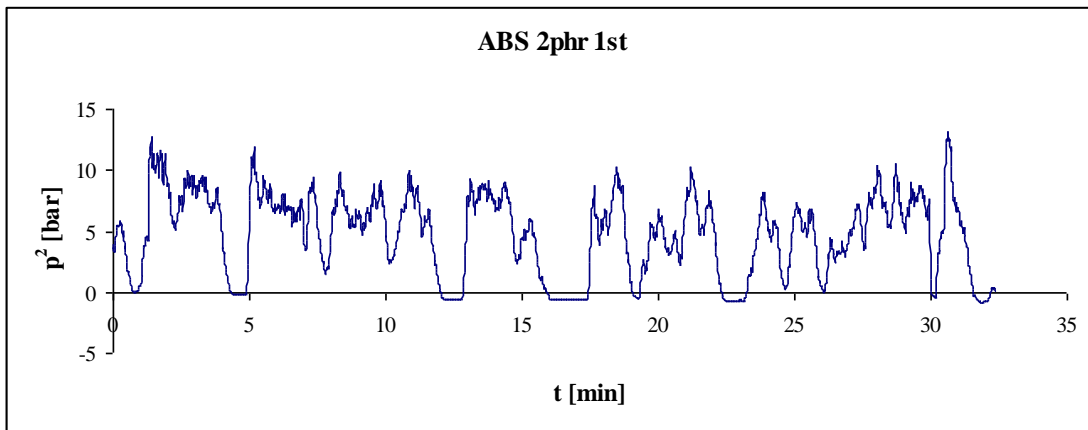
5.1.28. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 30/70 %wt με 2phr Cloisite 30B (2^ο μέρος)



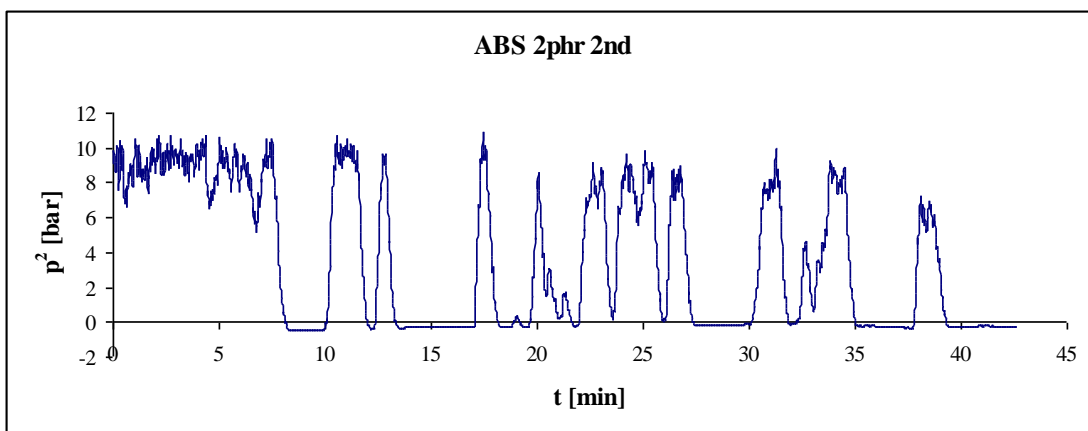
5.1.29. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 50/50 %wt με 2phr Cloisite 30B



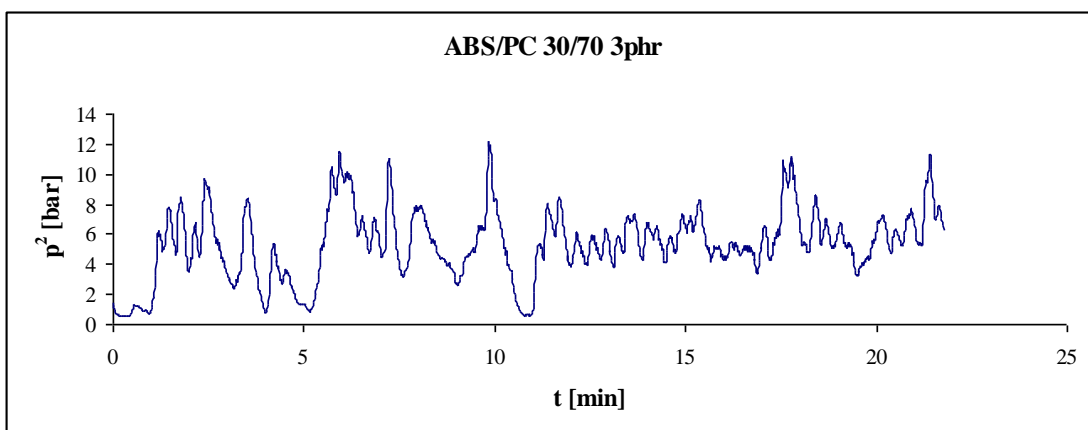
5.1.30. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 70/30 %wt με 2phr Cloisite 30B



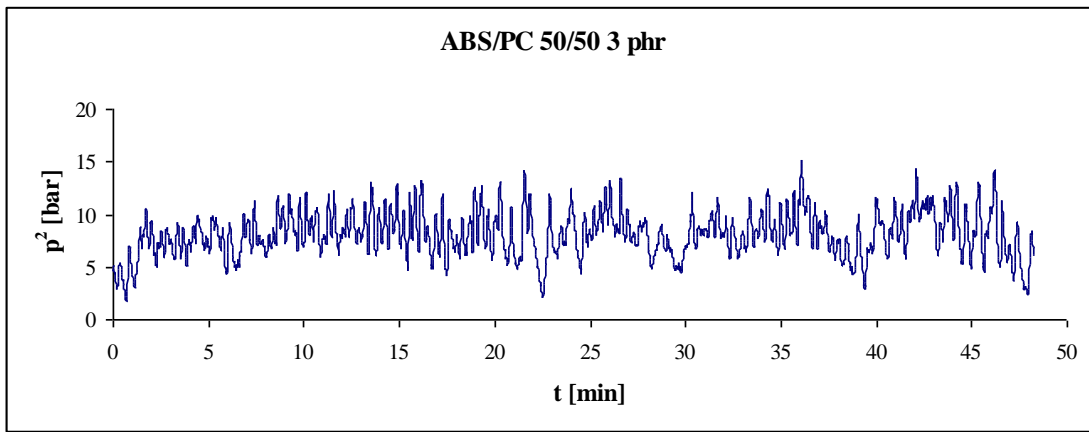
5.1.31. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσσει του χρόνου για καθαρό ABS με 2phr Cloisite 30B (1^ο μέρος)



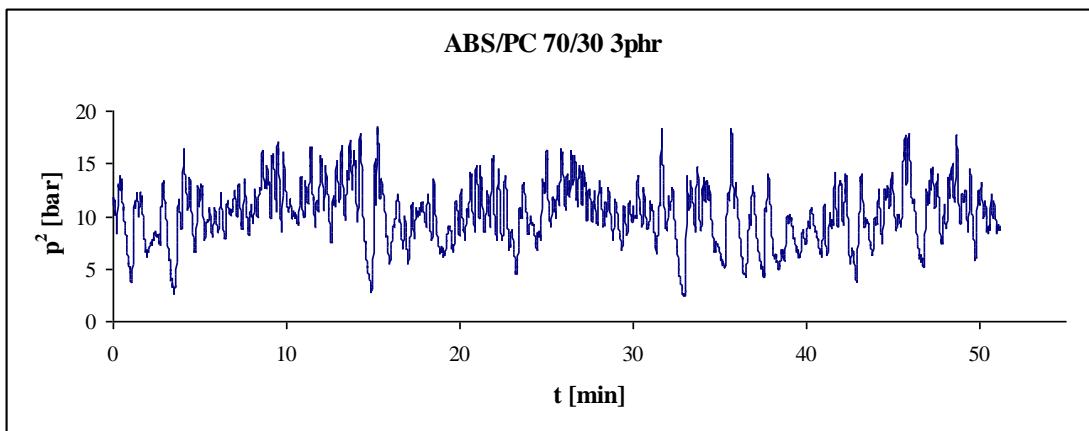
5.1.32. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσσει του χρόνου για καθαρό ABS με 2phr Cloisite 30B (2^ο μέρος)



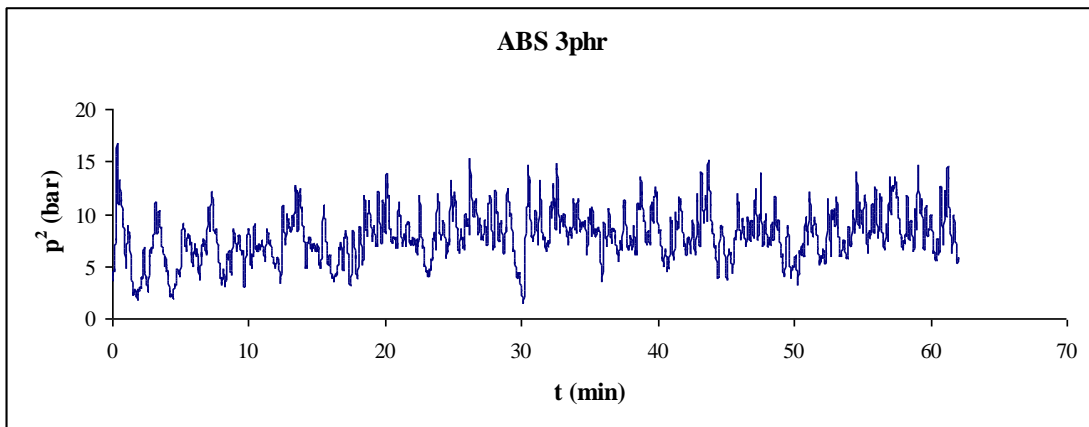
5.1.33. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσσει του χρόνου για ABS/PC 30/70 %wt με 3phr Cloisite 30B



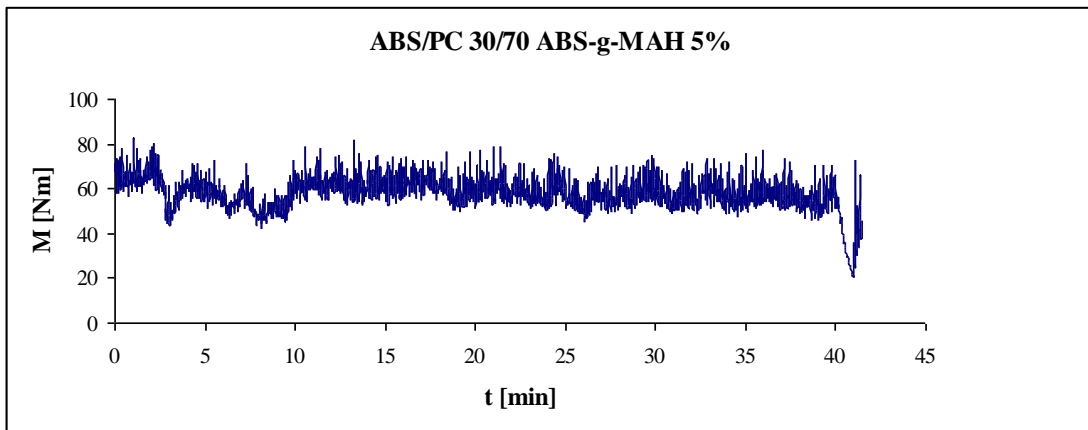
5.1.34. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 50/50 %wt με 3phr Cloisite 30B



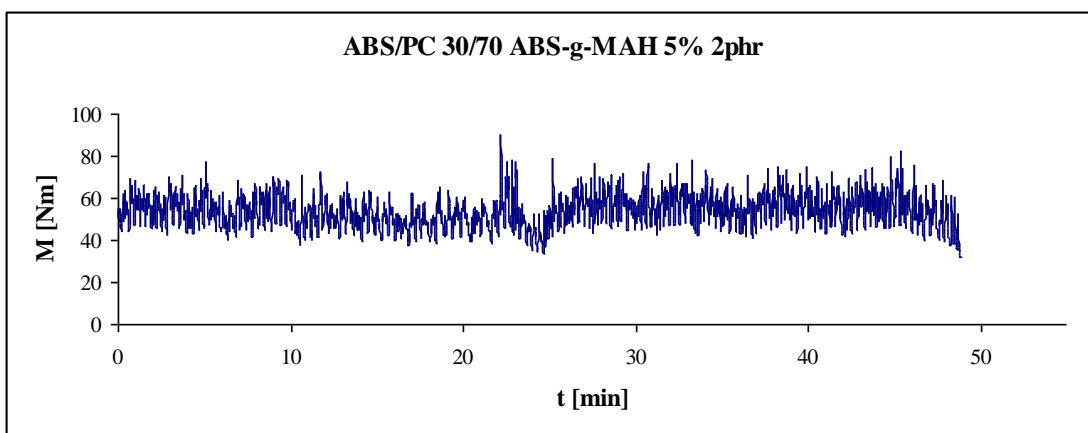
5.1.35. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 70/30 %wt με 3phr Cloisite 30B



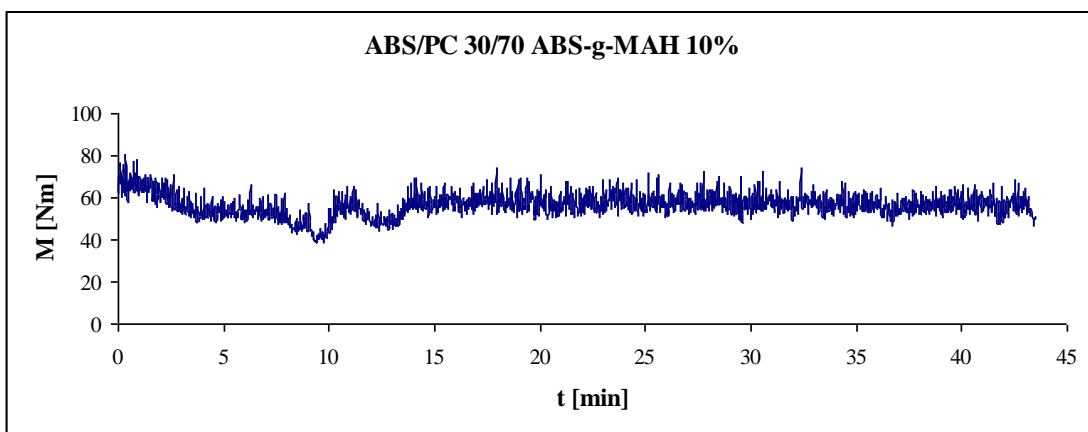
5.1.36. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για καθαρό ABS με 3phr Cloisite 30B



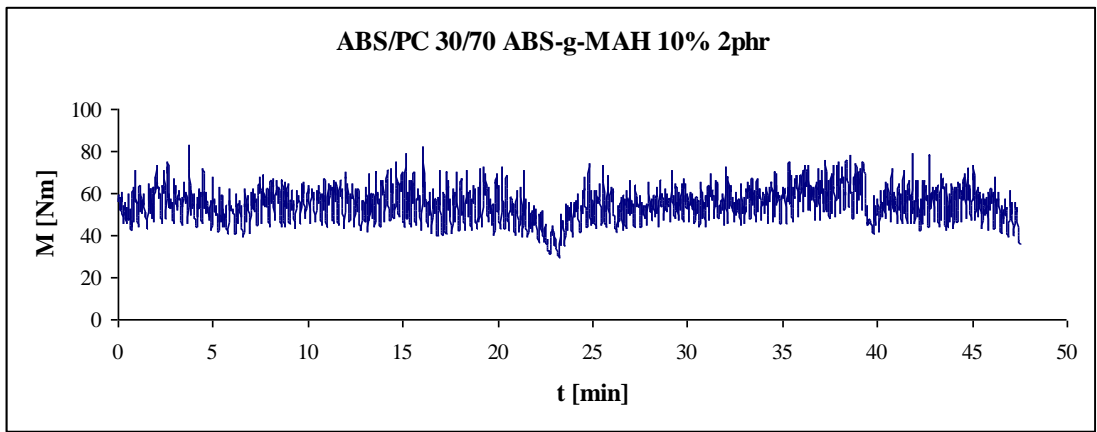
Σχήμα 5.1.37. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 30/70 με 5% ABS-g-MAH



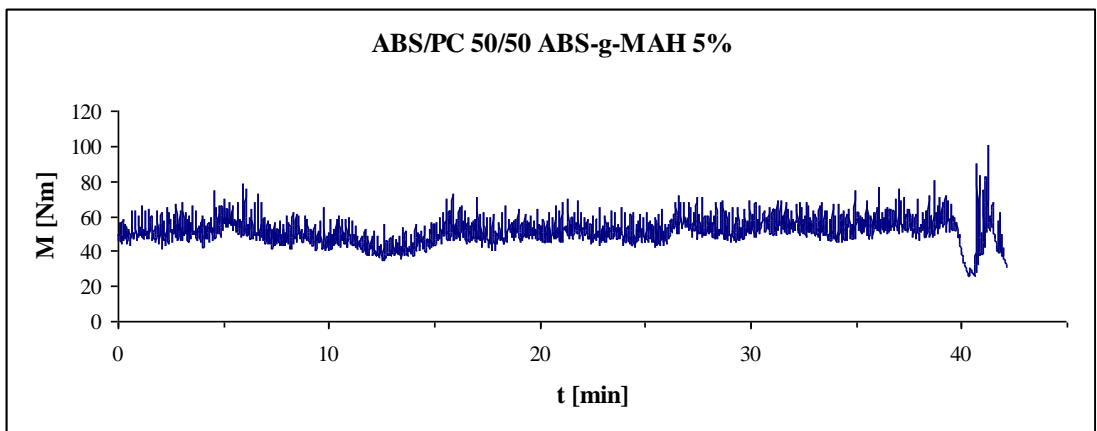
Σχήμα 5.1.38. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 30/70 με 5% ABS-g-MAH και 2phr Cloisite 30B



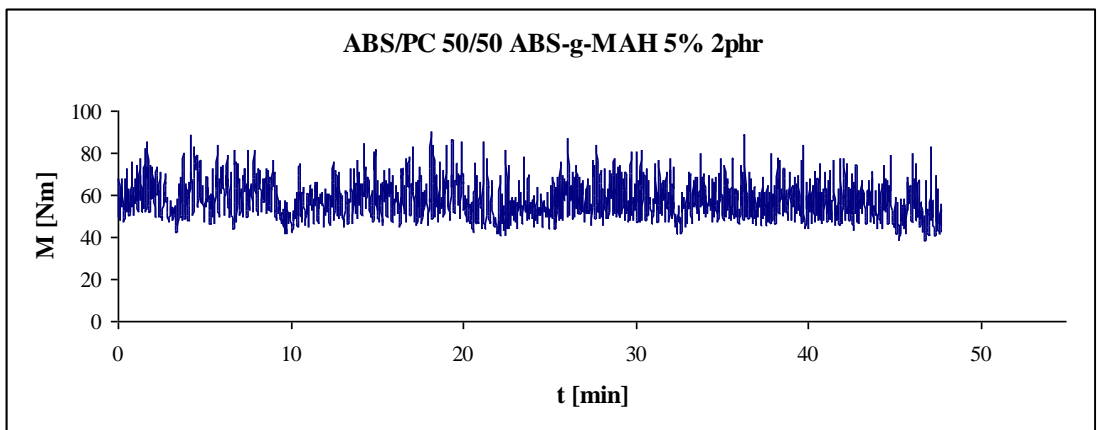
Σχήμα 5.1.39. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 30/70 με 10% ABS-g-MAH



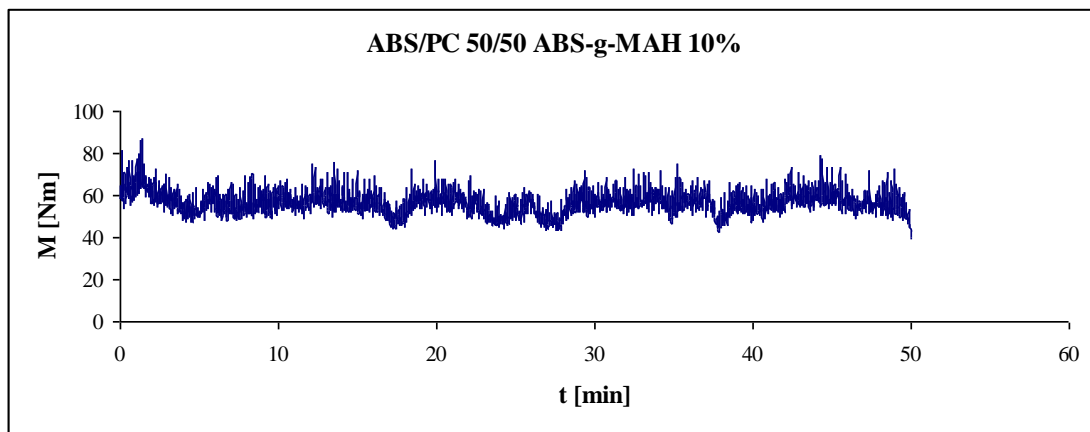
Σχήμα 5.1.40. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 30/70 με 10% ABS-g-MAH και 2phr Cloisite 30B



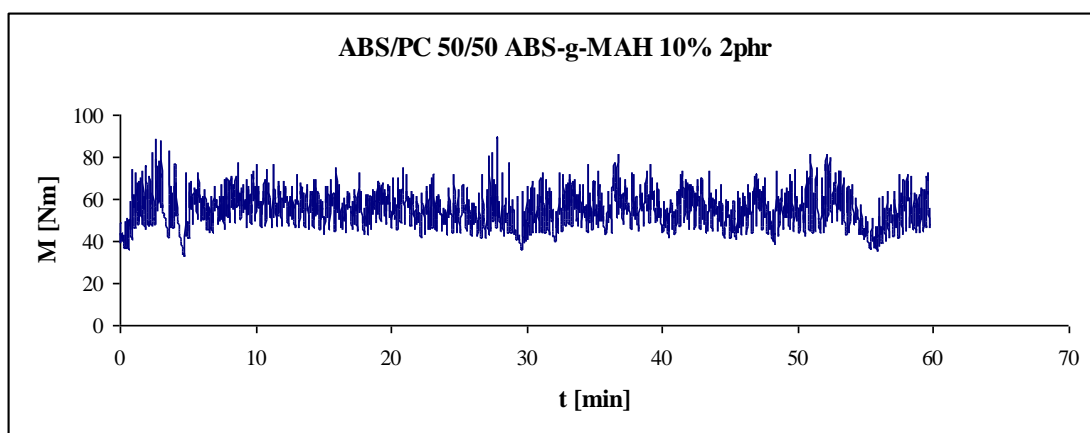
Σχήμα 5.1.41. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 50/50 με 5% ABS-g-MAH



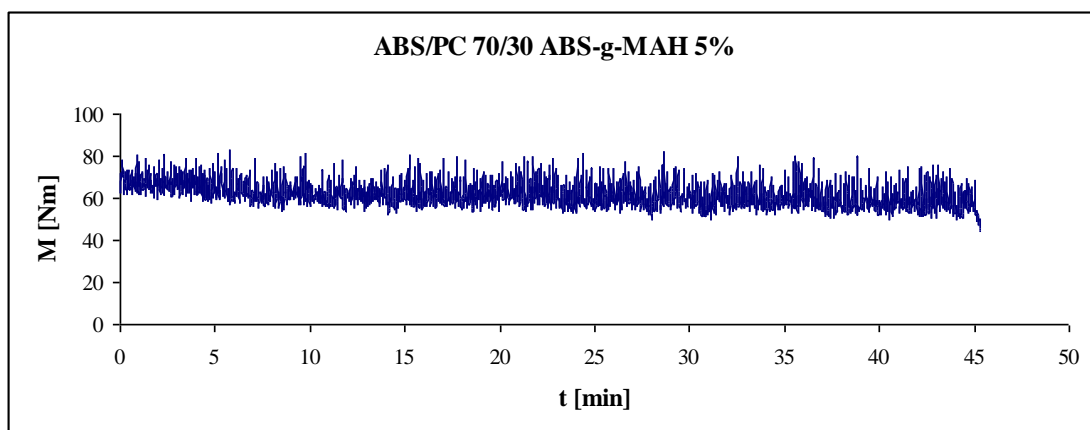
Σχήμα 5.1.42. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 50/50 με 5% ABS-g-MAH και 2phr Cloisite 30B



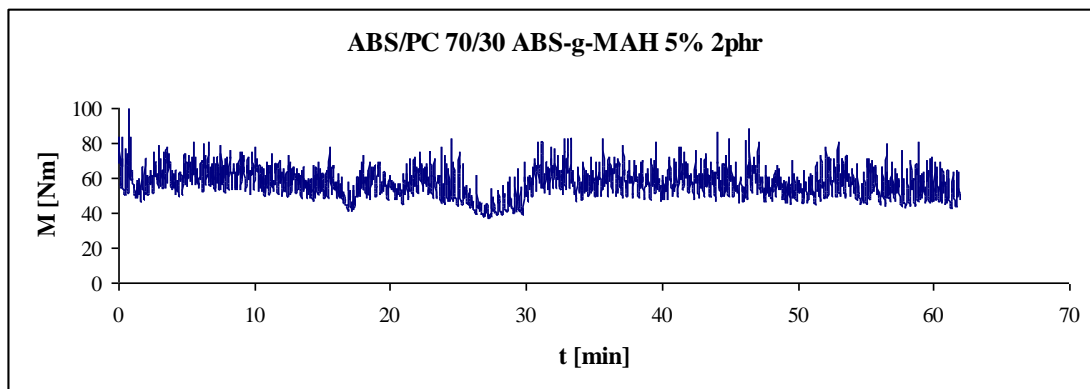
Σχήμα 5.1.43. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 50/50 με 10% ABS-g-MAH



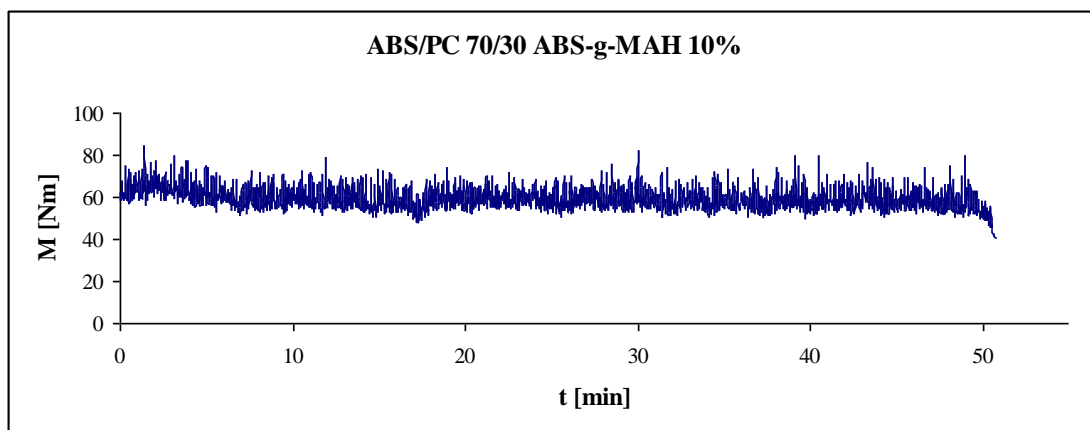
Σχήμα 5.1.44. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 50/50 με 10% ABS-g-MAH και 2phr Cloisite 30B



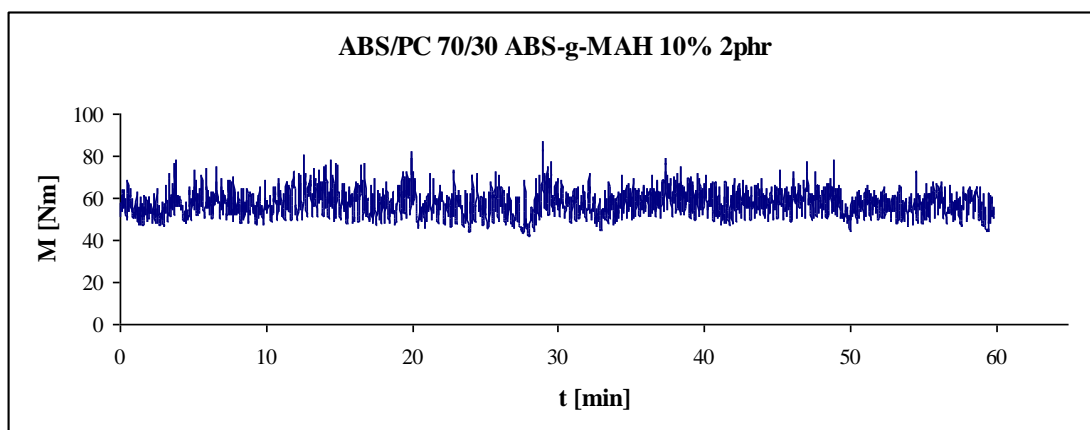
Σχήμα 5.1.45. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 70/30 με 5% ABS-g-MAH



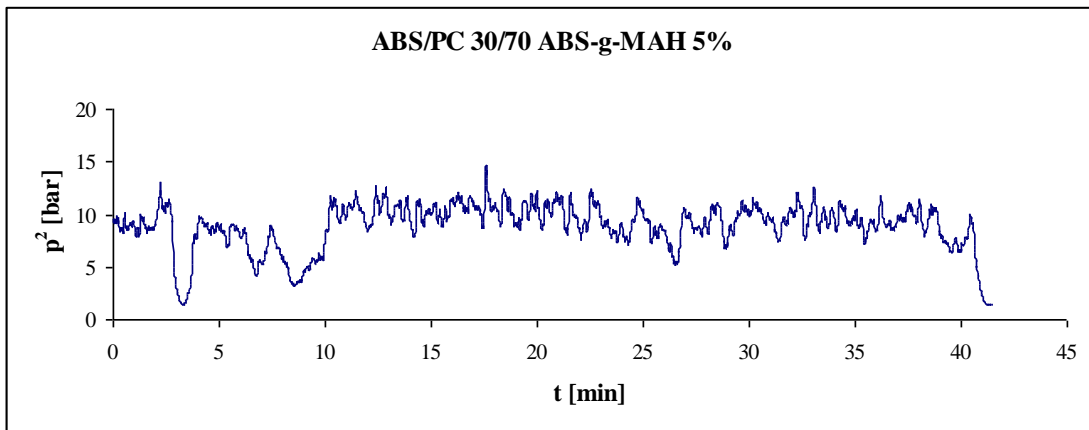
Σχήμα 5.1.46. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 70/30 με 5% ABS-g-MAH και 2phr Cloisite 30B



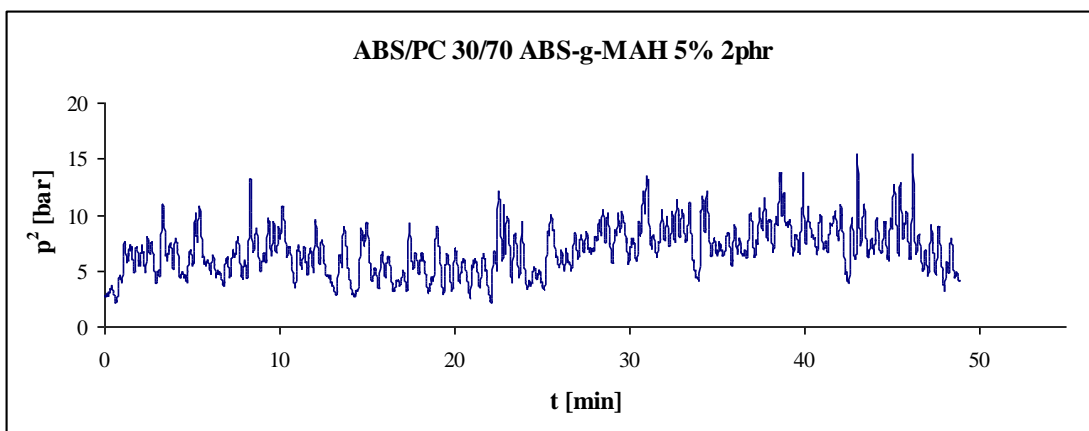
Σχήμα 5.1.47. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 70/30 με 10% ABS-g-MAH



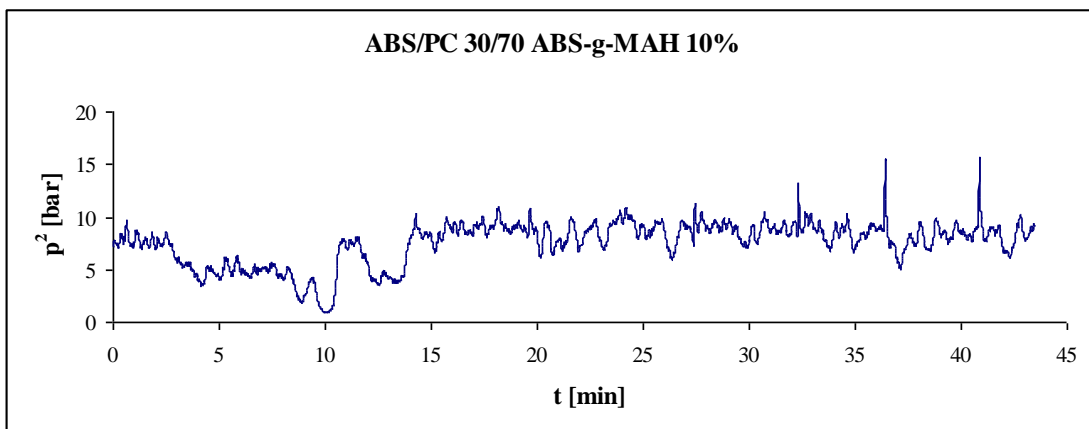
Σχήμα 5.1.48. Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για μίγμα ABS/PC 70/30 με 10% ABS-g-MAH και 2phr Cloisite 30B



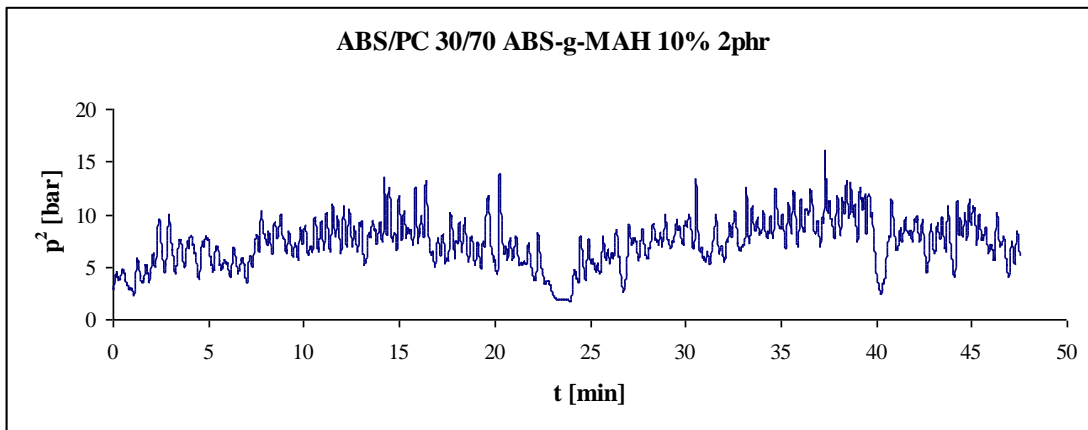
5.1.49. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 30/70 %wt με 5% ABS-g-MAH



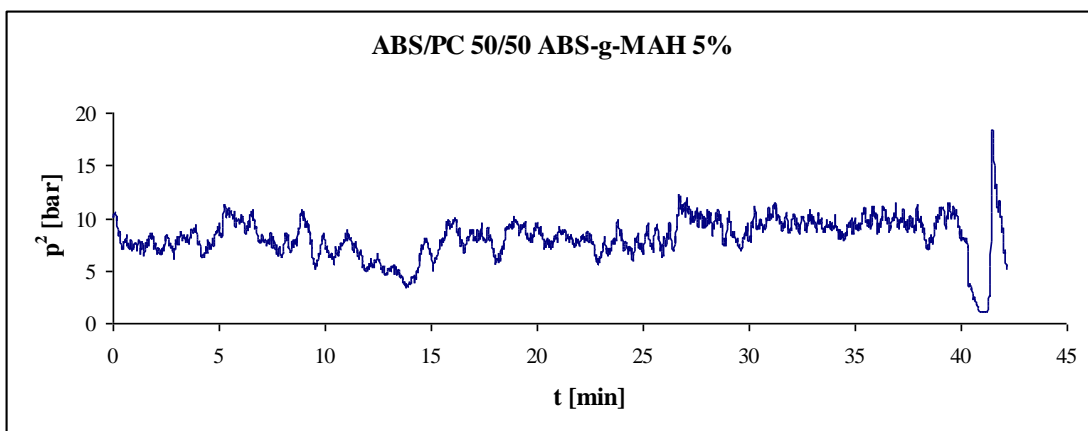
5.1.50. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 30/70 %wt με 5% ABS-g-MAH και 2phr Cloisite 30B



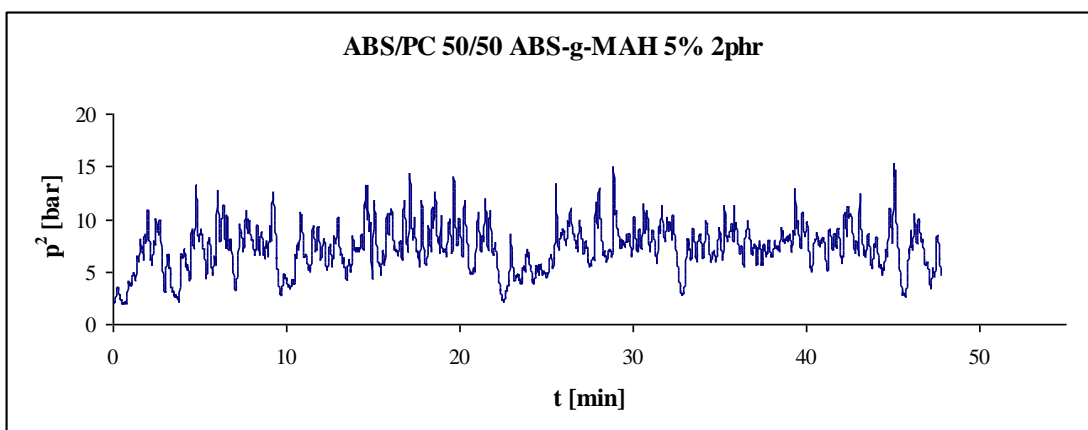
5.1.51. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 30/70 %wt με 10% ABS-g-MAH



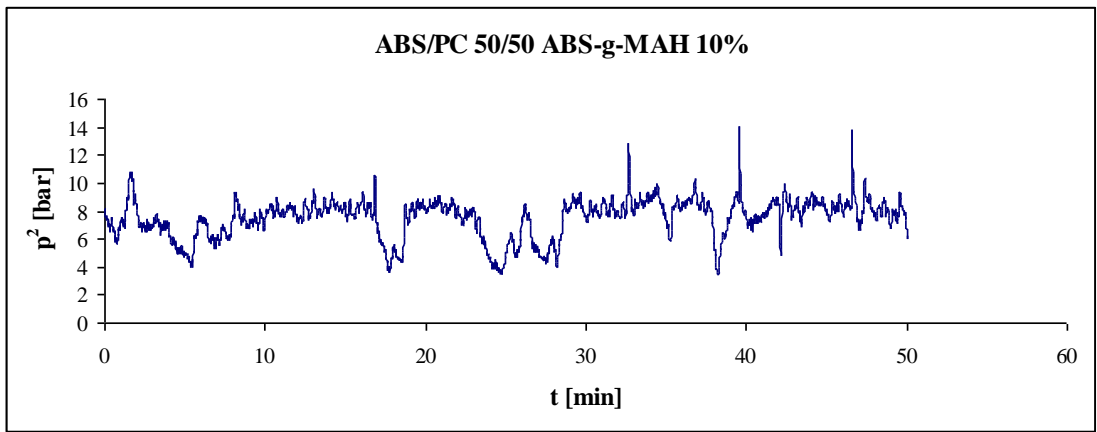
5.1.52. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 30/70 %wt με 10% ABS-g-MAH και 2phr Cloisite 30B



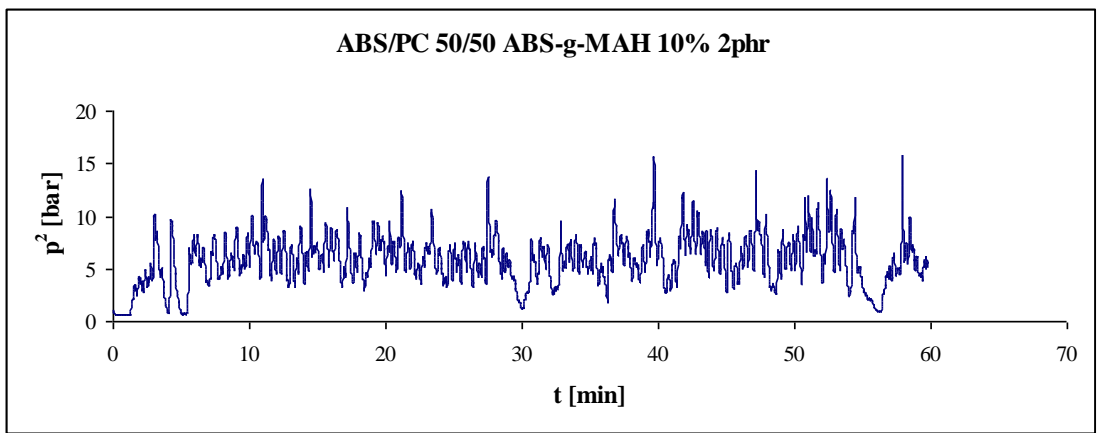
5.1.53. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 50/50 %wt με 5% ABS-g-MAH



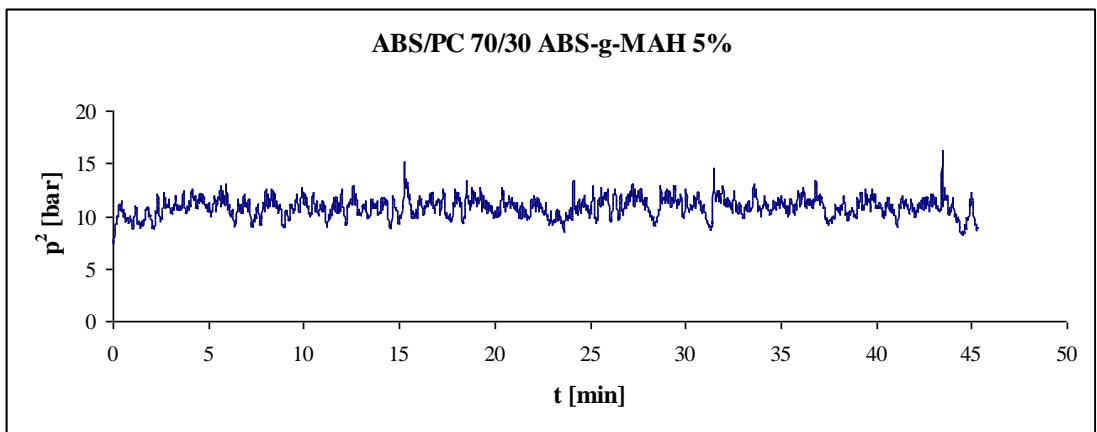
5.1.54. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 50/50 %wt με 5% ABS-g-MAH και 2phr Cloisite 30B



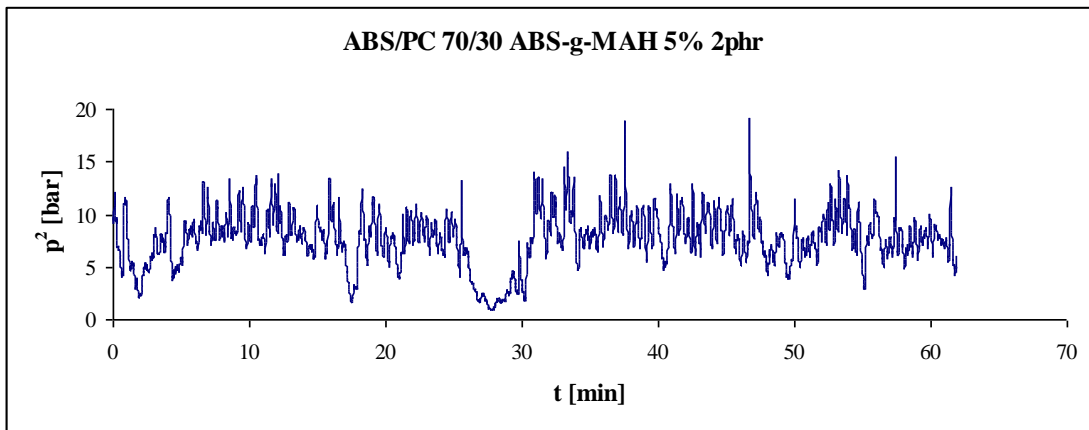
5.1.55. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 50/50 %wt με 10% ABS-g-MAH



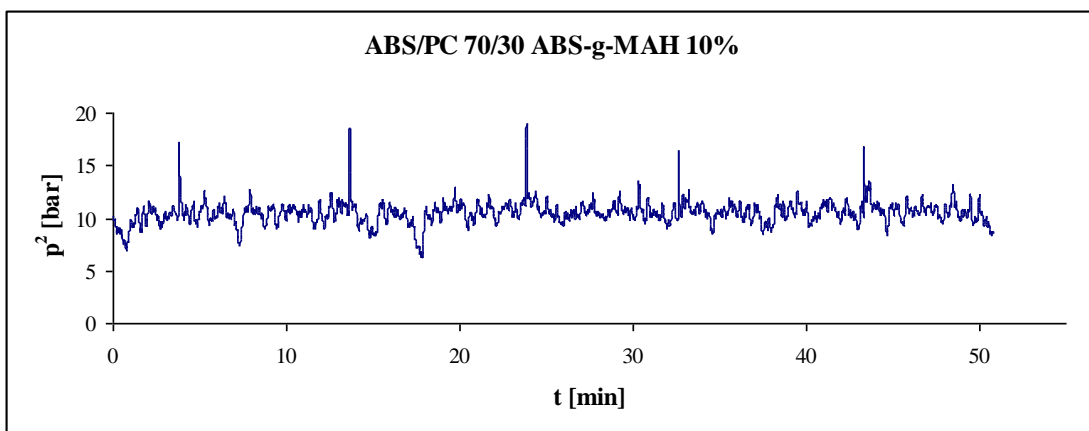
5.1.56. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 50/50 %wt με 10% ABS-g-MAH και 2phr Cloisite 30B



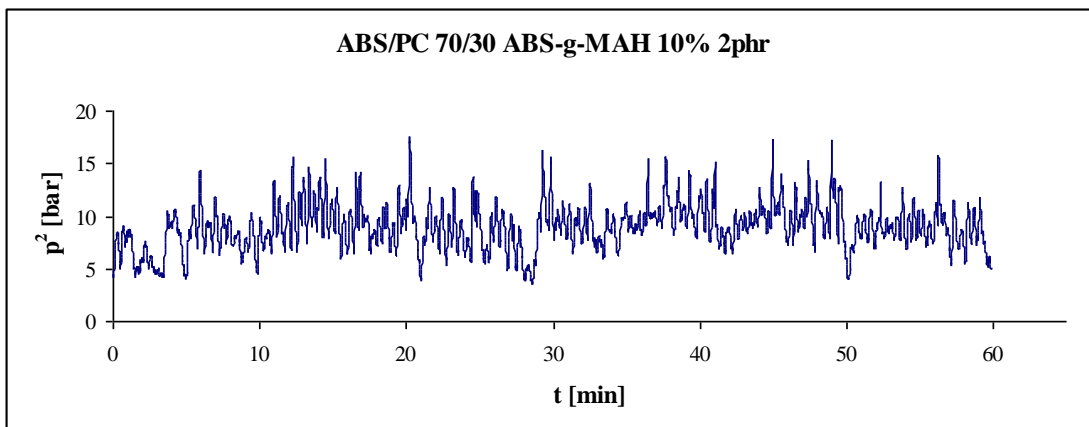
5.1.57. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 70/30 %wt με 5% ABS-g-MAH



5.1.58. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 70/30 %wt με 5% ABS-g-MAH και 2phr Cloisite 30B



5.1.59. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 70/30 %wt με 10% ABS-g-MAH

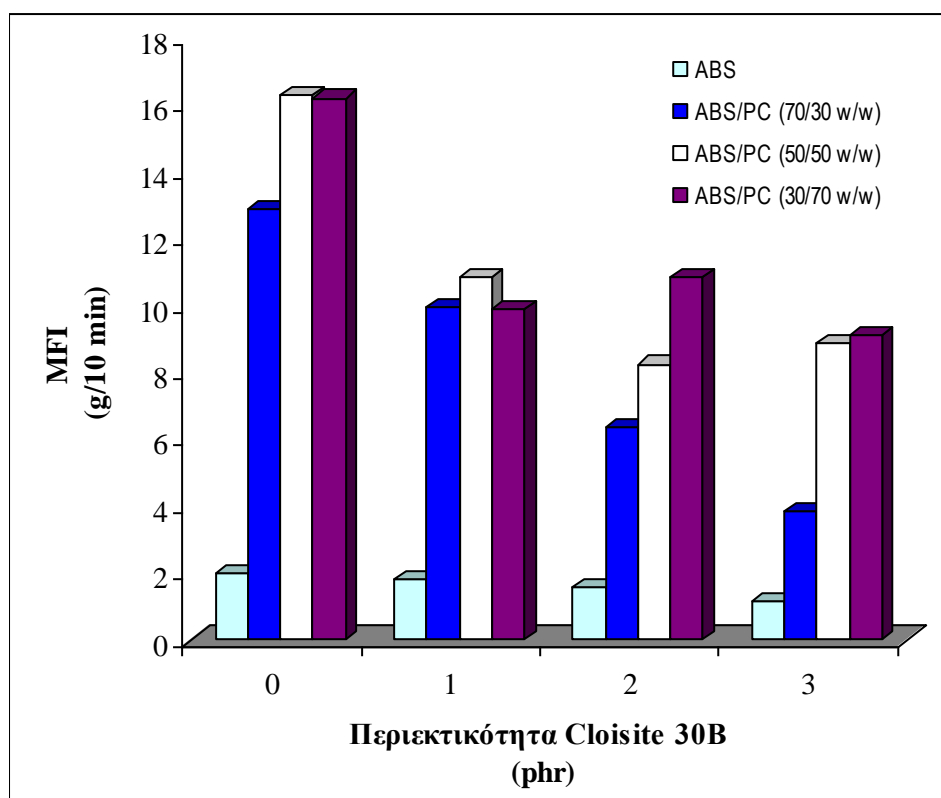


5.1.60. Διάγραμμα πίεσης της μήτρας κατά την εκβολή συναρτήσει του χρόνου για ABS/PC 70/30 %wt με 10% ABS-g-MAH και 2phr Cloisite 30B

5.2. MFI

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων MFI που πραγματοποιήθηκαν στα μίγματα ABS/PC και των ναοσυνθέτων τους, καθώς επίσης η παρουσίασή τους σε ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα με σκοπό την ευχερέστερη σύγκρισή τους. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στο υποκεφάλαιο 4.3.9.

Cloisite 30B	Πίνακας 5.2.1. Αποτελέσματα μετρήσεων MFI (g/10 min) των μιγμάτων ABS/PC και των ναοσυνθέτων τους			
	ABS (200 °C, 5 kg)	ABS/PC		
		70/30 w/w (260 °C, 2.160 kg)	50/50 w/w (260 °C, 2.160 kg)	30/70 w/w (260 °C, 2.160 kg)
0	2.00±0.16	12.91±0.42	16.30±0.39	16.22±0.56
1	1.80±0.09	9.94±0.32	10.85±0.33	9.88±0.46
2	1.57±0.11	6.36±0.46	8.25±0.34	10.88±0.51
3	1.15±0.04	3.83±0.50	8.88±0.49	9.13±0.45
PC (260 °C, 2.160 kg)	5.76±0.55			
ABS (260 °C, 5 kg)	21.52±0.75			



Σχήμα 5.2.1. Τιμές MFI των διαφόρων μιγμάτων ABS/PC και των ναοσυνθέτων τους και πως αυτός επηρεάζεται αλλάζοντας τη σύσταση των μιγμάτων και την περιεκτικότητα σε Cloisite 30B

Από τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, όπως αυτά παρουσιάστηκαν συγκεντρωτικά στον παραπάνω πίνακα και στο αντίστοιχο διάγραμμα, μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

α) Οι τιμές MFI των μιγμάτων, όταν σε αυτά δεν έχει προστεθεί οργανικά τροποποιημένη άργιλος, βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές MFI του ABS και του PC, εμφανίζοντας αποκλίσεις από τον κανόνα των μιγμάτων. Γενικά η προσθήκη ABS στο PC έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του MFI, τη μείωση δηλαδή του ιξώδους, και άρα τη βελτίωση της επεξεργασιμότητας των μιγμάτων σε σχέση με το καθαρό PC.

Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με αντίστοιχα των Pastorini, και Nunes (2002), οι οποίοι παρατήρησαν μείωση του ιξώδους σε μίγματα ABS/PC 65/35, συγκριτικά με αυτό του καθαρού PC, γεγονός που σύμφωνα με τους συγγραφείς οφείλεται στη μείωση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων λόγω διατμητικής παραμόρφωσης (shear deformation) μεταξύ των μορίων του ABS και του PC. Ομοίως, μείωση του ιξώδους με την προσθήκη του ABS στο παρατήρησαν και οι Khan et al. (2005). Μόνη εξαίρεση αποτελούσαν τα μίγματα που περιείχαν 15 wt% ABS, τα οποία παρουσίασαν ιξώδες παρόμοιο με αυτό του καθαρού PC. Μία πιθανή αιτία για τη μείωση του ιξώδους με την προσθήκη του ABS μπορεί να είναι σύμφωνα με τους συγγραφείς, αποδυνάμωση των μοριακών εμπλοκών που επιδρούν στα μόρια του PC από τα μόρια του ABS.

Σύμφωνα με τους Tarantili et al. (2010), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα ABS/PC διαφόρων αναλογιών (0,20,50,80,100) και τις ιδιότητές τους μετά τον 2^ο κύκλο επεξεργασίας, η εισαγωγή του PC στο ABS προκαλεί αύξηση της αναλογίας των φάσεων πλαστικού/ελαστομερούς, επηρεάζοντας έτσι τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των φάσεων και μεταβάλλοντας τη μορφολογία του συστήματος, με αποτέλεσμα διαφορετικές ρεολογικές ιδιότητες. Τα περισσότερα από τα μίγματα παρουσίασαν ρεολογική συμπεριφορά παρόμοια με το PC με μόνη εξαίρεση να αποτελεί το μίγμα που περιέχει 20 wt% ABS, το οποίο παρουσίασε ιδιαίτερα αυξημένο MFI και άρα σαφώς καλύτερη επεξεργασιμότητα. Η διαφοροποίηση αυτή στα ρεολογικά χαρακτηριστικά, αποδίδεται στο ότι το ABS, και η περιέχουσα σε αυτό φάση του πολυβουταδιενίου, δρα σε αυτή την συγκέντρωση ως πλαστικοποιητής για το PC.

Επίσης, τα πειραματικά αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τους Nigam et al., (2005), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα PC/ABS διαφόρων συστάσεων (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100 w/w) για δύο τύπους ABS (το ένα με 16,5% πολυβουταδιένιο και το άλλο 30%). Επίσης, στα συγκεκριμένα πειράματα παρατηρήθηκε ότι το ιξώδες μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό του ABS στο πολυμερικό μίγμα, ενώ παραμένει σχετικά αμετάβλητο για τα μίγματα με 50 %wt και 30%wt ABS. Σύμφωνα με τους Nigam et al. (2005), η σταδιακή μείωση του ιξώδους με την αύξηση της συγκέντρωσης του ABS οφείλεται στη χαμηλή αναμιξιμότητα των δύο πολυμερικών φάσεων και στην έλλειψη αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους, η οποία μάλιστα γίνεται πιο αισθητή όσο αυξάνεται το ποσοστό του πολυβουταδιενίου στο ABS.

Τέλος, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα των Balakrishnan et al. (1998), τα μίγματα PC/ABS με έως και 65 wt% PC έχουν μικρότερο ιξώδες από το καθαρό ABS. Σε ποσοστό PC 75 wt% το ιξώδες γίνεται ίσο με αυτό του ABS. Αυτό το

χαρακτηριστικό χαμηλό ιξώδες που παρουσιάζουν τα μίγματα PC/ABS μπορεί να οφείλεται στους παρακάτω λόγους: i) πλαστικοποίηση, ii) αποδόμηση του PC από μεταλλικά άλατα παρόντα στο ABS, και iii) αδύναμες διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις. Η πλαστικοποιητική δράση που έχει το ABS οφείλεται σε χαμηλού μοριακού βάρους κλάσματα που ενδεχομένως περιέχει, τα οποία διεισδύουν ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες του PC, μειώνοντας τις διεπιφανειακές δυνάμεις και επιτρέποντας άρα την ελεύθερη κίνηση των αλυσίδων αυτών. Τα μεταλλικά άλατα τα οποία είναι παρόντα στο ABS είναι γνωστό ότι αποδομούν το PC, όταν βρίσκεται σε κατάσταση τήγματος (παραπομπή στο κείμενο).

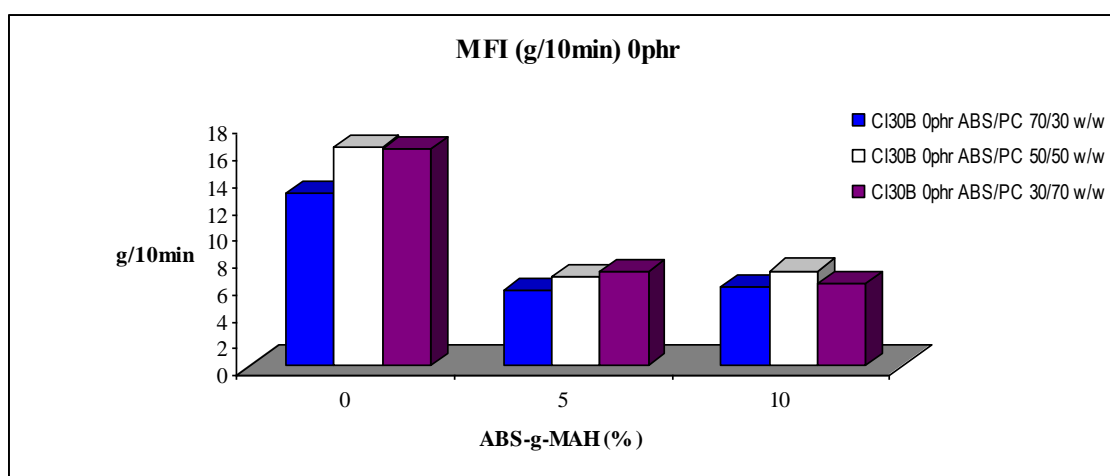
Φυσικά, η ρεολογική συμπεριφορά των μιγμάτων ABS/PC δεν εξαρτάται μόνο από τις αναλογίες των δύο πολυμερών, αλλά και από άλλες παραμέτρους, όπως η επεξεργασία και οι τύποι του ABS και του PC, οπότε δεν είναι ιδιαίτερα ασφαλές να εξαχθούν συμπεράσματα βάσει άλλων επιστημονικών ερευνών.

β) Η προσθήκη της οργανικά τροποποιημένης αργίλου, τόσο σε καθαρό ABS, όσο και στα μίγματα ABS/PC, είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση του MFI (και άρα την αύξηση του ιξώδους), αυξανόμενης της συγκέντρωσης του Cloisite 30B στο πολυμερικό μίγμα. Μόνη εξαίρεση στη συμπεριφορά αυτή αποτελούν ABS/PC και 30/70 w/w με 2phr Cloisite 30B και 50/50 με 3 phr Cloisite 30B, τα οποία αποκλίνουν από αυτή την ανοδική πορεία του ιξώδους. Χαρακτηριστικά μεγάλη τιμή ιξώδους εμφανίζει το μίγμα ABS/PC 70/30 με 3 phr Cloisite 30B, του οποίου το MFI ήταν αισθητά μικρότερο ακόμη και από αυτό το καθαρού PC.

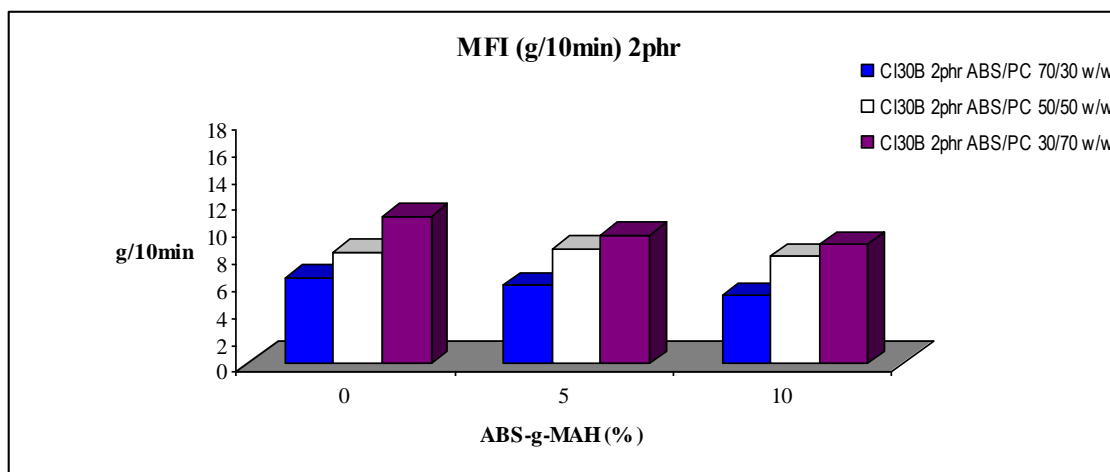
Οι Ma et al. (2007), παρατήρησαν και αυτοί σημαντική αύξηση του ιξώδους των πολυμερών με την προσθήκη οργανικά τροποποιημένης αργίλου. Στα νανοσύνθετα ABS-g-MAH η αύξηση αυτή γινόταν πιο αισθητή όσο αυξανόταν η θερμοκρασία, γεγονός που σύμφωνα με τους συγγραφείς αποδίδεται στην ικανότητα της ορυκτής αργίλου να παρεμποδίζει την κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων πιο αποτελεσματικά κατά τη θερμική αποδόμηση. Παρατηρήθηκε επίσης σταδιακή μείωση του ιξώδους με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 180 στους 220° C, θερμοκρασία μετά την οποία το ιξώδες παρέμενε σχετικά σταθερό, λογικά λόγω δημιουργίας σταυροδεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, τα επίπεδα της ορυκτής αργίλου λειτουργούν ως φυσικά σημεία δημιουργίας σταυροδεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων MFI που πραγματοποιήθηκαν στα συμβατοποιημένα με ABS-g-MAH μίγματα ABS/PC και των νανοςυνθέτων τους. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται και σε μορφή διαγράμματος ώστε να καταστεί ευχερέστερη η σύγκρισή τους.

Πίνακας 5.2.2. Αποτελέσματα μετρήσεων MFI (g/10 min) των συμβατοποιημένων με ABS-g-MAH μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους					
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	ABS/PC			
		100/0 w/w (200 °C, 5 kg)	70/30 w/w (260 °C, 2.160 kg)	50/50 w/w (260 °C, 2.160 kg)	30/70 w/w (260 °C, 2.160 kg)
0	0	2.00±0.16	12.91±0.42	16.30±0.39	16.22±0.56
	2	1.57±0.11	6.36±0.46	8.25±0.34	10.88±0.51
5	0	1.79±0.04	5.61±0.36	6.66±0.50	7.05±0.37
	2	1.37±0.02	5.77±0.41	8.48±0.34	9.52±0.40
10	0	1.58±0.03	5.85±0.44	7.1±0.50	6.11±0.18
	2	1.27±0.02	5.00±0.27	7.89±0.39	8.8±0.34
vABS-g-MAH (270 °C, 5 kg)		5.45±0.33			



Σχήμα 5.2.2. Δείκτης MFI των, συμβατοποιημένων και μη, μιγμάτων ABS/PC και πως αυτός επηρεάζεται αλλάζοντας τη σύσταση των μιγμάτων και την περιεκτικότητα σε ABS-g-MAH



Σχήμα 5.2.3. Δείκτης MFI των, συμβατοποιημένων και μη, μιγμάτων ABS/PC παρουσία 2phr Cloisite 30B και πως αυτός επηρεάζεται αλλάζοντας τη σύσταση των μιγμάτων και την περιεκτικότητα σε ABS-g-MAH

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα, αλλά και από τα σχήματα 5.2.2 και 5.2.3 είναι τα εξής:

α) Το ABS-g-MAH έχει αισθητά χαμηλότερο ιξώδες από το καθαρό ABS, όμως το γεγονός αυτό δε μπορεί να γενικευθεί με ασφάλεια, αφού τα δύο υλικά προέρχονται από διαφορετικό κατασκευαστή και άρα περιέχουν σε διαφορετικές αναλογίες τις φάσεις του πολυβουταδιενίου και του SAN. Επίσης δεν είναι γνωστός ο βαθμός εμβολιασμού (grafting degree) του ABS με μαλεϊκό ανυδρίτη.

Ωστόσο, σύμφωνα και με τα πειραματικά αποτελέσματα των Qi et al. (2004), οι οποίοι συνέκριναν τις ρεολογικές ιδιότητες του ABS με ABS-g-MAH διαφόρων βαθμών εμβολιασμού, το MFI του ABS-g-MAH είναι μεγαλύτερο από αυτό του ABS. Το γεγονός αυτό αποδίδεται σύμφωνα με τους συγγραφείς: i) στην αποδόμηση ορισμένων πολυμερικών αλυσίδων κατά την επεξεργασία του ABS με μαλεϊκό ανυδρίτη και ii) στην πιθανή παρουσία μαλεϊκού ανυδρίτη που δεν έχει αντιδράσει στο πολυμερές, ο οποίος παρουσιάζει λιπαντική δράση. Παρατηρήθηκε, τέλος, από τους ίδιους ερευνητές ότι η αύξηση του MFI είναι σχεδόν γραμμική με τη συγκέντρωση του MAH.

β) Τα μίγματα ABS/ABS-g-MAH εμφάνισαν μικρότερο MFI σε σχέση με το καθαρό ABS, το οποίο μάλιστα μειώνεται περαιτέρω με αύξηση της περιεκτικότητας σε ABS-g-MAH. Αυτή η μείωση του MFI, παρόλο που το ABS-g-MAH παρουσιάζει μικρότερο ιξώδες από το ABS, ίσως να μπορεί να αποδοθεί στις ισχυρότερες διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται στα μίγματα αυτά.

γ) Η προσθήκη συμβατοποιητή ABS-g-MAH 5% στα μίγματα ABS/PC έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του MFI και άρα την αύξηση του ιξώδους τους. Η αύξηση της περιεκτικότητας του ABS-g-MAH σε 10% δεν επηρεάζει ιδιαίτερα το ιξώδες των μιγμάτων, αφού στα μίγματα 70/30 και 50/50 αυξάνεται ελάχιστα, ενώ στο 30/70 μειώνεται ελάχιστα.

Υψηλότερο ιξώδες στα μίγματα PC/ABS-g-MAH σε σχέση με αυτά των PC/ABS παρατήρησαν και οι Balakrishnan et al. (1998), οι οποίοι απέδωσαν το γεγονός αυτό στις ισχυρότερες διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις που παρουσιάζουν τα πρώτα.

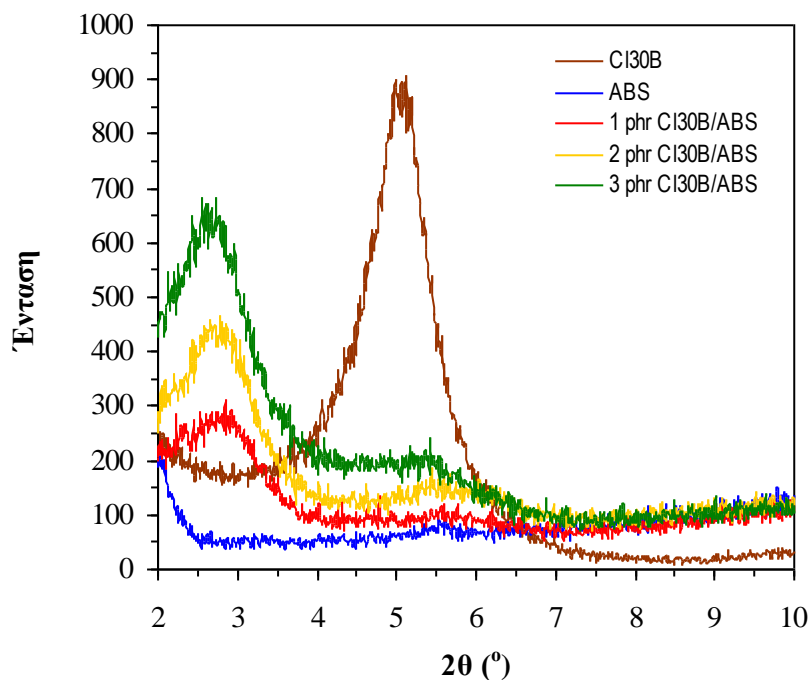
δ) Η προσθήκη 2phr Cloisite 30B στα πολυμερικά μίγματα προκάλεσε αύξηση του MFI και άρα μείωση του ιξώδους σε όλα τα μίγματα εκτός από το ABS/PC 70/30 με 10% ABS-g-MAH.

Το γεγονός αυτό, παρόλο που οι Ma et al. (2007) αναφέρουν σημαντική αύξηση του ιξώδους του νανοσυνθέτου ABS-g-MAH σε σχέση με το απλό ABS-g-MAH λόγω της ικανότητας της ορυκτής αργίλου να παρεμποδίζει την κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων, πιθανόν να οφείλεται στην όχι και τόσο καλή συμβατοποίηση που επιτεύχθηκε, καθώς και πιθανόν στην ενίσχυση των μηχανικών αποδόμησης κατά την επεξεργασία λόγω της παρουσίας της οργανικά τροποποιημένης αργίλου.

5.3. XRD

Όπως αναλύθηκε και στο υποκεφάλαιο 4.3.5., η ανάλυση με διάθλαση ακτινών X, XRD, προσφέρει πληροφορίες σχετικά με τις αλλαγές στη διαστρωματική απόσταση της αργίλου κατά το σχηματισμό των νανοσυνθέτων, καθώς και στη διασπορά της OMMT στη φάση των πολυμερών.

Παρακάτω παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διάφορα διαγράμματα XRD όλων των μη συμβατοποιημένων πολυμερικών μιγμάτων, καθώς και των νανοσυνθέτων τους.



Σχήμα 5.3.1. Συγκεντρωτικό διάγραμμα XRD για Cloisite 30B, καθαρό ABS και για νανοσύνθετα ABS με περιεκτικότητα σε Cloisite 30B 1, 2 και 3 phr

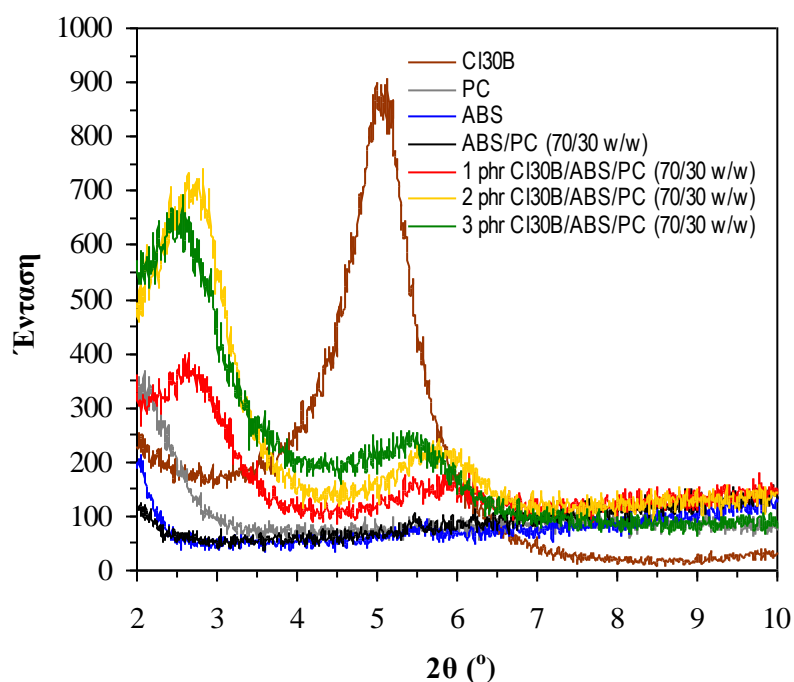
Πίνακας 5.3.1. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του XRD για το ABS και τα νανοσύνθετά του			
	2θ (°)	d (nm)	Ένταση
ABS	19,82	4,48	300
1 phr ABS/Cloisite 30B	2,82	31,27	277
2 phr ABS/Cloisite 30B	2,7	32,75	438
3 phr ABS/Cloisite 30B	2,67	33,13	639
Cloisite 30B	5,05	17,47	869

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.3.1, τα νανοσύνθετα του ABS παρουσιάζουν μια μετατόπιση σε χαμηλότερες γωνίες 2θ, γεγονός που σύμφωνα με διάφορους ερευνητές (Zong et al., 2004, Wang et al., 2003, Ma et al., 2006) αποδίδεται σε αύξηση της διαστρωματικής απόστασης στην ορυκτή άργιλο και άρα τη δημιουργία εμφωλιασμένης δομής. Συγκεκριμένα, στα νανοσύνθετα του ABS παρατηρείται αύξηση της

διαστρωματικής απόστασης αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε Cloisite 30B. Οι διαφορετικές εντάσεις που παρουσιάζουν τα νανοσύνθετα για τις διάφορες περιεκτικότητες σε Cloisite 30B μπορεί με κάποια επιφύλαξη να αποδοθεί σε διαφορές στην έκταση του επιτυγχανόμενου εμφωλιασμού. Όσο μικρότερη η ένταση της κορυφής, τόσο καλύτερα διεσπαρμένα είναι τα επίπεδα της αργίλου στη πολυμερική φάση. Η απουσία κορυφής στο καθαρό ABS είναι αναμενόμενη, αφού πρόκειται για άμορφο πολυμερές.

Αντιθέτως με τους Ambre et al. (2009) και Chen και Evans (2011), στα διαγράμματα XRD των νανοσυνθέτων του ABS η δεύτερη μικρότερη κορυφή (ώμος) που παρατηρήθηκε ήταν χαμηλής έντασης, γεγονός που σημαίνει ότι σχεδόν όλα τα επίπεδα της ορυκτής αργίλου εμφανίζουν εμφωλιασμένη δομή. Η κορυφή αυτή αποδόθηκε και από τις δύο ερευνητικές ομάδες στην παρουσία ετεροδομών στην άργιλο λόγω των οργανικών και ανόργανων επιπέδων, με τους τελευταίους να την αποδίδουν μάλιστα σε συσσωματώματα της θερμικά επεξεργασμένης ορυκτής αργίλου.

Οι Ambre et al. (2009) ανέλυσαν επίσης τη διαδικασία με την οποία πραγματοποιείται η διάνοιξη της δομής της οργανικά τροποποιημένης ορυκτής αργίλου από τις πολυμερικές αλυσίδες. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, οι ομάδες νιτριλίου των αλυσίδων του SAN, ενδεχομένως να αλληλεπιδρούν με τα υδροξύλια που βρίσκονται στην επιφάνεια των στρωμάτων της ορυκτής αργίλου με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η εισχώρηση των πολυμερικών αλυσίδων εντός της διαστρωματικής απόστασης και άρα η δημιουργία εμφωλιασμένης ή διεσπαρμένης δομής. Υπάρχει επίσης μία μικρή πιθανότητα δημιουργίας δεσμών υδρογόνου μεταξύ των νιτριλικών ομάδων του SAN και των αμμωνιακών κατιόντων της ορυκτής αργίλου.



Σχήμα 5.3.2. Συγκεντρωτικό διάγραμμα XRD για Cloisite 30B, καθαρό ABS και PC, μίγμα ABS/PC 70/30 w/w και τα διάφορα νανοσύνθετα του μίγματος αυτού με περιεκτικότητα σε Cloisite 30B 1, 2 και 3 phr

Πίνακας 5.3.2. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του XRD για το μίγμα ABS/PC 70/30 w/w και τα νανοσύνθετά του						
	1 ^η Κορυφή			2 ^η Κορυφή		
	2θ (°)	d (nm)	Ένταση	2θ (°)	d (nm)	Ένταση
ABS/PC 70/30 w/w	-	-	-	-	-	-
ABS/PC 70/30 w/w με 1 phr Cloisite 30B	2,634	33,51332	368	-	-	-
ABS/PC 70/30 w/w με 2 phr Cloisite 30B	2,689	32,82418	697	5,718	15,4448	216
ABS/PC 70/30 w/w με 3 phr Cloisite 30B	2,481	35,58475	634	5,431	16,26001	239

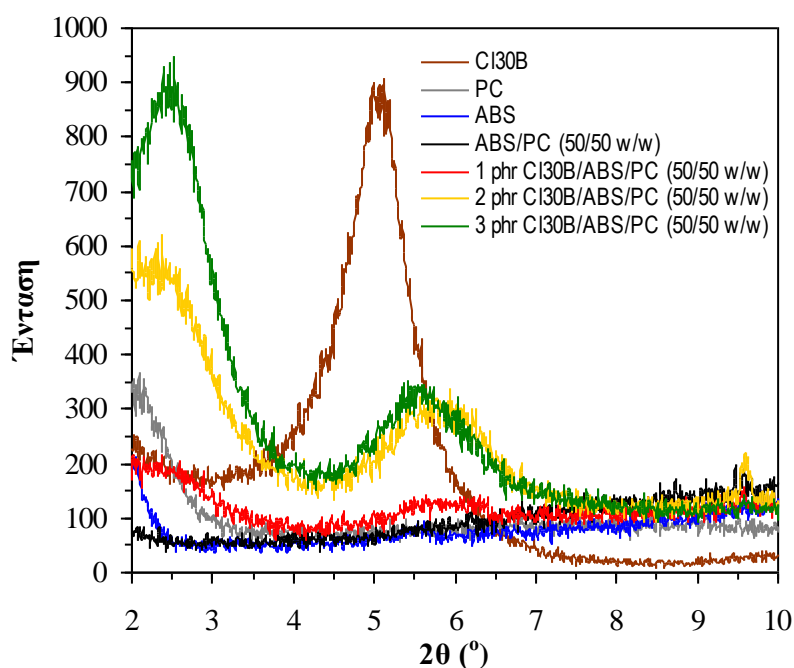
Ομοίως με το προηγούμενο διάγραμμα, στο 5.3.2 παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών των διάφορων πολυμερικών μιγμάτων σε χαμηλότερες γωνίες, ένδειξη δημιουργίας εμφωλιασμένης δομής. Η διαστρωματική απόσταση στα νανοσύνθετα των μιγμάτων ABS/PC 70/30 w/w είναι μεγαλύτερη για περιεκτικότητα σε Cloisite 30B ίση με 3phr και παρουσιάζει ελάχιστο για περιεκτικότητα ίση με 2phr. Επίσης, παρατηρείται αύξηση της έντασης των κορυφών αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε Cloisite 30B, γεγονός που πιθανώς να σημαίνει αδυναμία καλής διασποράς των στιβάδων της ορυκτής αργίλου στις πολυμερικές φάσεις όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή του. Η ιδιαίτερα μειωμένη ένταση και το αυξημένο εύρος που παρουσιάζει η κορυφή του νανοσύνθετου με περιεκτικότητα 1phr μπορεί σύμφωνα με τους Ma et al. (2006) να αποδοθεί στην ύπαρξη μικτής εμφωλιασμένης/δισπαρμένης δομής.

Τέλος, τα συγκεκριμένα νανοσύνθετα εμφανίζουν μία δεύτερη, σαφώς μικρότερης έντασης, κορυφή σε μεγαλύτερες γωνίες από αυτές της αργίλου. Το γεγονός αυτό, που γίνεται εντονότερο στα νανοσύνθετα των μιγμάτων ABS/PC 50/50 w/w, ίσως να μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία μιας δεύτερης δομής, μικροσύνθετης, με μικρότερη μάλιστα διαστρωματική απόσταση από το καθαρό Cloisite 30B, η οποία συνυπάρχει με την κυριαρχούσα εμφωλιασμένη. Αντίστοιχα συμπεράσματα, από τους Ambre et al. (2009) και Chen και Evans (2011) αναλύθηκαν παραπάνω.

Σύμφωνα με τους Wang et al. (2003), το ύψος των διαστρωματικών αποστάσεων μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό σε PC, αφού μέσω TEM παρατηρήθηκε ότι το OMMT διασπείρεται κατά κύριο λόγο στην φάση του ABS. Έτσι, μικρότερη αναλογία σε ABS, οδηγεί σε συνωστισμό της ορυκτής αργίλου στη φάση του ABS, με αποτέλεσμα οι αλυσίδες του πολυμερούς να μην μπορούν να διεισδύσουν ανάμεσα στις στιβάδες της. Η αιτιολόγηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με το γεγονός ότι όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του νανοσυνθέτου σε Cloisite 30B τόσο μεγαλύτερη είναι η ένταση των δεύτερων αυτών κορυφών, όμως τα νανοσύνθετα του μίγματος με τη μεγαλύτερη αναλογία σε PC, του ABS/PC 30/70 w/w εμφάνισαν κορυφές μετατοπισμένες σε χαμηλότερες γωνίες συγκριτικά με τα νανοσύνθετα των υπόλοιπων μιγμάτων, καθώς επίσης και κορυφές μάλλον χαμηλής έντασης και μεγάλου πλάτους

(σχήμα 5.3.4), γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διασπορά της ορυκτής αργίλου στο μίγμα αυτό ήταν μάλλον καλύτερη.

Άλλο ένα χαρακτηριστικό της δεύτερης αυτής κορυφής των νανοσυνθέτων των μιγμάτων 70/30 w/w είναι ότι εμφανίζεται σε ίδιες γωνίες με τις αντίστοιχες δεύτερες κορυφές των νανοσυνθέτων του ABS. Το γεγονός αυτό, το οποίο παρατηρήθηκε και από τους Chen και Evans (2011), αποτελεί, σύμφωνα με τους ίδιους συγγραφείς, ένδειξη ότι η διασπορά της οργανικά τροποποιημένης αργίλου πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο στη φάση του ABS.

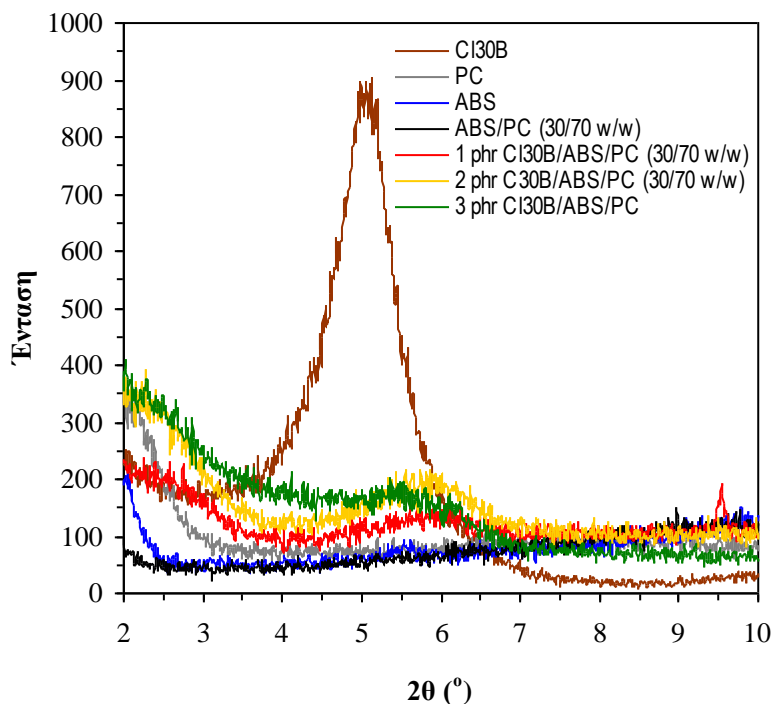


Σχήμα 5.3.3. Συγκεντρωτικό διάγραμμα XRD για Cloisite 30B, καθαρό ABS και PC, μίγμα ABS/PC 50/50 w/w και τα διάφορα νανοσύνθετα του μίγματος αυτού με περιεκτικότητα σε Cloisite 30B 1, 2 και 3 phr

Πίνακας 5.3.3. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του XRD για το μίγμα ABS/PC 50/50 w/w και τα νανοσύνθετά του			
	2θ (°)	d (nm)	Ένταση
ABS/PC (50/50 w/w)	-	-	-
1 phr Cloisite 30B/ABS/PC (50/50 w/w)	2,324	37,991	190
2 phr Cloisite 30B/ABS/PC (50/50 w/w)	2,373	37,206	551
3 phr Cloisite 30B/ABS/PC (50/50 w/w)	2,463	35,837	888

Τα αποτελέσματα XRD για τα νανοσύνθετα των μιγμάτων ABS/PC 50/50 w/w συμπίπτουν σε γενικές γραμμές με αυτά των νανοσυνθέτων με ABS/PC 70/30 w/w. Βέβαια, οι εντάσεις τόσο της πρώτης, όσο και της δεύτερης κορυφής διαφέρουν αρκετά στα δύο πολυμερικά μίγματα. Στα μίγματα ABS/PC 50/50 w/w παρατηρείται μεγαλύτερη μετατόπιση της γωνίας 2θ σε χαμηλότερες τιμές και άρα εντονότερα εμφωλιασμένες δομές, όπως φαίνεται και από την αύξηση της διαστρωματικής

απόστασης, η οποία μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των νανოსύνθετων σε Cloisite 30B. Επίσης, η κορυφή του νανοσυνθέτου που περιέχει 3phr Cloisite 30B εμφανίζει ιδιαίτερα μεγάλη ένταση, πλησιάζοντας τα επίπεδα της καθαρής οργανικά τροποποιημένης ορυκτής αργίλου. Αντιθέτως, η ιδιαίτερα χαμηλή ένταση του νανοσυνθέτου περιεκτικότητας 1phr Cloisite 30B, πιθανώς να συνεπάγεται μικτή εμφωλιασμένη/διεσπαρμένη δομή.

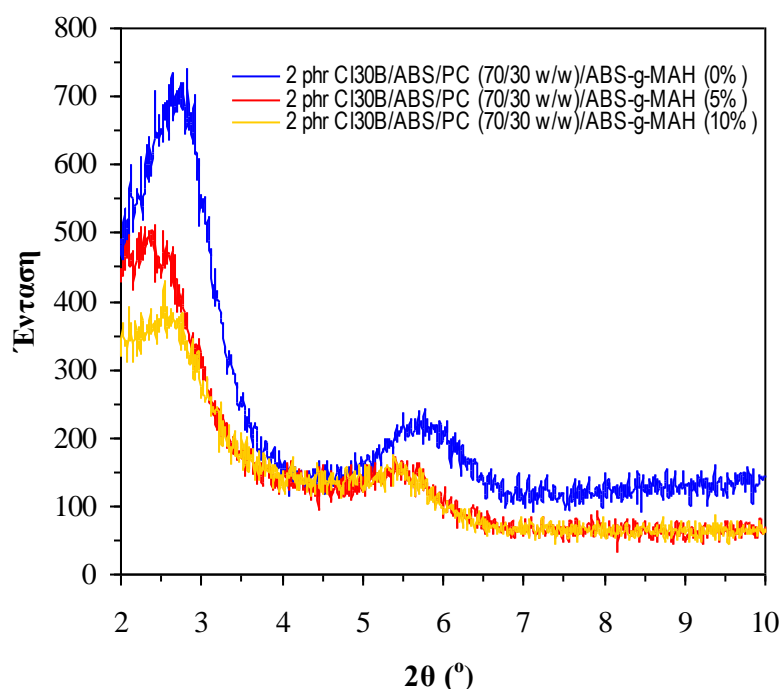


Σχήμα 5.3.4. Συγκεντρωτικό διάγραμμα XRD για Cloisite 30B, καθαρό ABS και PC, μίγμα ABS/PC 30/70 w/w και τα διάφορα νανοσύνθετα του μίγματος αυτού με περιεκτικότητα σε Cloisite 30B 1, 2 και 3 phr

Ομοίως με το προηγούμενο διάγραμμα, στο 5.3.2 παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών των διάφορων πολυμερικών μιγμάτων σε ακόμη χαμηλότερες γωνίες, ένδειξη δημιουργίας εμφωλιασμένης δομής. Χαρακτηριστικό των διαγραμμάτων XRD των νανοσυνθέτων των μιγμάτων ABS/PC 30/70 w/w είναι ότι για όλες τις συγκεντρώσεις σε Cloisite 30B εμφανίζονται, όσο μπορεί να φανεί από το διάγραμμα, κορυφές χαμηλής έντασης και μεγάλου πλάτους, και άρα έχει μάλλον επιτευχθεί καλύτερη διασπορά της ορυκτής αργίλου σε σχέση με τα νανοσύνθετα των υπόλοιπων πολυμερικών μιγμάτων. Επίσης, η ένταση της δεύτερης κορυφής είναι εξίσου μειωμένη και μετατοπισμένη σε μεγαλύτερες γωνίες, πλησιάζοντας την κορυφή του καθαρού Cloisite 30B.

Παρακάτω παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διάφορα διαγράμματα XRD όλων των, συμβατοποιημένων και μη, πολυμερικών μιγμάτων, καθώς και των περιεκτικότητας 2phr σε Cloisite 30B νανοσυνθέτων τους.

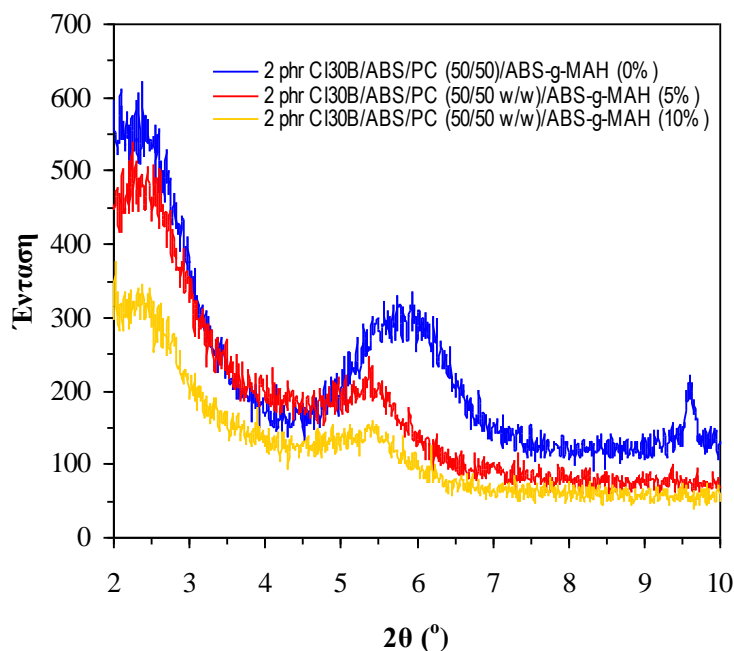
Πίνακας 5.3.4. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του XRD για τα νανοσύνθετα των, συμβατοποιημένων και μη, μιγμάτων ABS/PC										
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	ABS/PC								
		2θ (°)			d (nm)			Ένταση		
		70/30	50/50	30/70	70/30	50/50	30/70	70/30	50/50	30/70
0	2	2,69	2,37	-	32,82	37,21	-	697	551	-
5%	2	2,32	2,36	2,42	38,02	37,35	36,43	490	481	204
10%	2	2,56	2,36	-	34,55	37,4	-	382	320	-



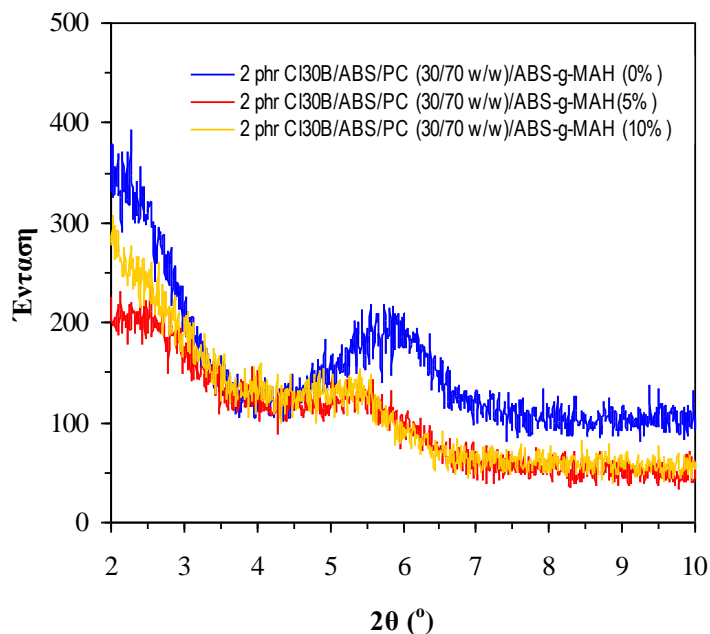
Σχήμα 5.3.5. Συγκεντρωτικό διάγραμμα XRD για τα νανοσύνθετα του μίγματος ABS/PC 70/30 w/w και τα αντίστοιχα συμβατοποιημένα με 5% και 10% ABS-g-MAH νανοσύνθετα

Στα νανοσύνθετα του μίγματος ABS/PC 70/30 w/w περιεκτικότητας 2phr σε Cloisite 30B παρατηρείται μία μετατόπιση της κορυφής σε χαμηλότερες γωνίες 2θ, καθώς και σταδιακή μείωση της έντασής τους, όταν αυτά συμβατοποιούνται με 5% ή 10% ABS-g-MAH. Η διασπορά των στρωμάτων της ορυκτής αργίλου βελτιώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση του συμβατοποιητή στο πολυμερικό μίγμα. Η δεύτερη κορυφή που παρουσιάζουν τα νανοσύνθετα αυτά μετατοπίζεται σε χαμηλότερες γωνίες και εμφανίζει μικρότερη ένταση, γεγονός που σημαίνει ότι η δεύτερη, συνυπάρχουσα με την κυριαρχούσα εμφωλιασμένη, μικροσύνθετη δομή, συναντάται στα συμβατοποιημένα νανοσύνθετα σε μικρότερη συχνότητα. Η μικροσύνθετη δομή των νανοσυνθέτων δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του ABS-g-MAH στα πολυμερικά μίγματα.

Αντιθέτως, στα νανοσύνθετα των συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC 50/50 w/w (Σχήμα 5.3.6) δεν εμφανίζεται σημαντική μετατόπιση των κορυφών σε χαμηλότερες γωνίες 2θ , αλλά απλά μια μείωση της έντασής τους, ανάλογη της συγκέντρωσης σε ABS-g-MAH. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και από τους H.Ma et al. (2006), οι οποίοι απέδωσαν τη μειωμένη αυτή ένταση στη δημιουργία στο ABS-g-MAH μικτής εμφωλιασμένης/διεσπαρμένης δομής. Η δεύτερη κορυφή, η οποία χαρακτηρίζει τη μικροσύνθετη δομή του νανοσυνθέτου, συμπεριφέρεται όπως και στα νανοσύνθετα των συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC 70/30 w/w, με μόνη διαφορά ότι φαίνεται να εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ABS-g-MAH στο πολυμερικό μίγμα.



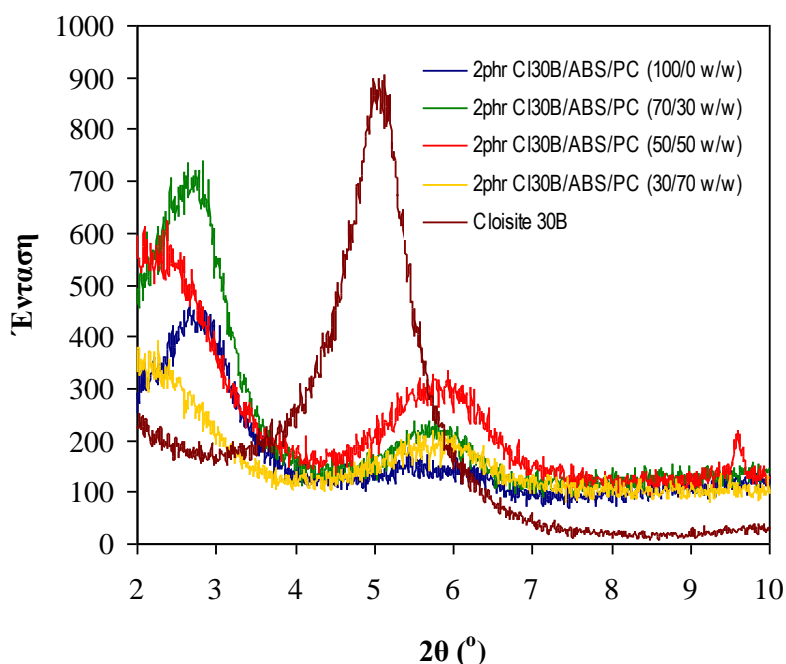
Σχήμα 5.3.6. Συγκεντρωτικό διάγραμμα XRD για τα νανοσύνθετα του μίγματος ABS/PC 50/50 w/w και τα αντίστοιχα συμβατοποιημένα με 5% και 10% ABS-g-MAH νανοσύνθετα



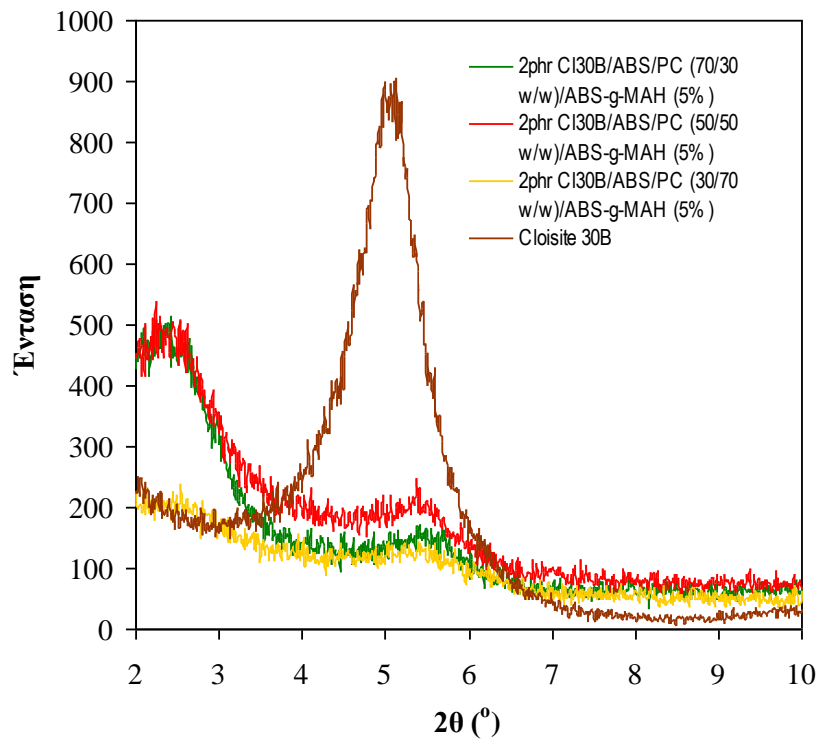
Σχήμα 5.3.7. Συγκεντρωτικό διάγραμμα XRD για τα νανοσύνθετα του μίγματος ABS/PC 30/70 w/w και τα αντίστοιχα συμβατοποιημένα με 5% και 10% ABS-g-MAH νανοσύνθετα

Στα νανοςύνθετα των συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC 30/70 w/w παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής σε χαμηλότερη γωνία μόνο στο συμβατοποιημένο με 5% ABS-g-MAH νανοςύνθετο. Αντιθέτως, στο συμβατοποιημένο με 10% ABS-g-MAH η κορυφή μετατοπίζεται σε μεγαλύτερη γωνία, εμφανίζοντας όμως μικρότερη ένταση. Η δεύτερη κορυφή μειώνεται αισθητά τόσο σε γωνία όσο και σε ένταση με την προσθήκη συμβατοποιητή, γεγονός που υποδεικνύει ελαχιστοποίηση της μικροσύνθετης δομής στα νανοςύνθετα αυτά. Όμως, όπως και στα νανοςύνθετα των συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC 70/30 w/w, η κορυφή αυτή παραμένει σταθερή αυξανόμενης της συγκέντρωσης σε ABS-g-MAH.

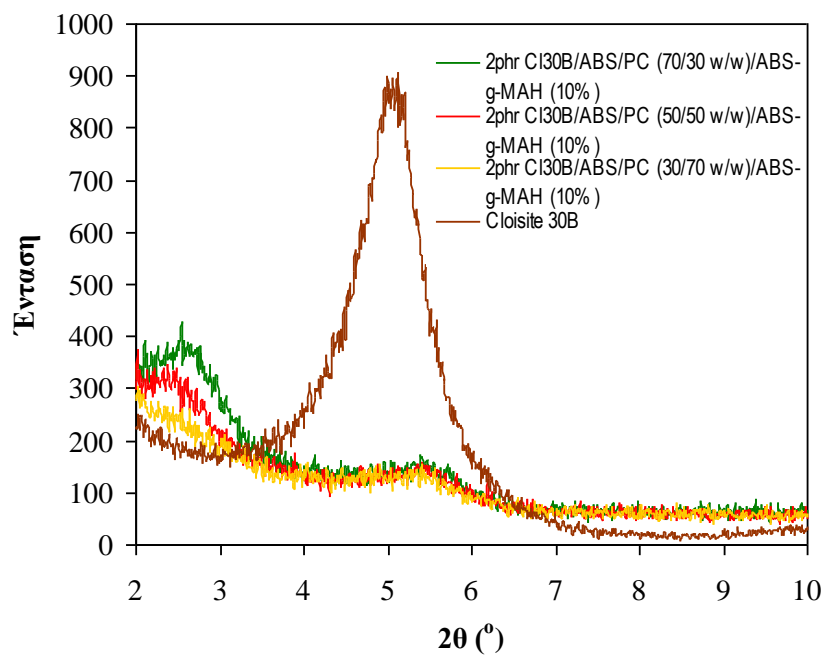
Παρακάτω παρατίθενται τα συγκριτικά διαγράμματα XRD των, συμβατοποιημένων και μη, μιγμάτων μεταβαλλόμενων των αναλογιών τους σε πολυμερή. Στα απλά, μη συμβατοποιημένα, μίγματα ABS/PC (Σχήμα 5.3.8) παρατηρείται μετατόπιση σε μικρότερη γωνία και χαμηλότερη ένταση των κύριων κορυφών αυξανόμενης της συγκέντρωσης σε PC. Η δεύτερη κορυφή, η οποία αφορά τη μικροσύνθετη δομή του νανοσυνθέτου, είναι σχεδόν η ίδια για τα μίγματα ABS/PC 70/30 w/w και 30/70 w/w, ενώ αυξάνει λίγο ως προς την έντασή της στα νανοςύνθετα των μιγμάτων 50/50 w/w. Μείωση της γωνίας εμφάνισης της κύριας κορυφής παρατηρήθηκε και στα συμβατοποιημένα μίγματα ABS/PC (Σχήματα 5.3.9 και 5.3.10), στα οποία μάλιστα τόσο η κύρια όσο και η δεύτερη κορυφή εμφανίζουν ιδιαίτερα μειωμένες εντάσεις.



Σχήμα 5.3.8. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των νανοσυνθέτων μιγμάτων ABS/PC, όλων των συστάσεων



Σχήμα 5.3.9. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των νανοσυνθέτων, των συμβατοποιημένων με 5% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC, όλων των συστάσεων



Σχήμα 5.3.10. Συγκριτικό διάγραμμα XRD των νανοσυνθέτων, των συμβατοποιημένων με 10% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC, όλων των συστάσεων

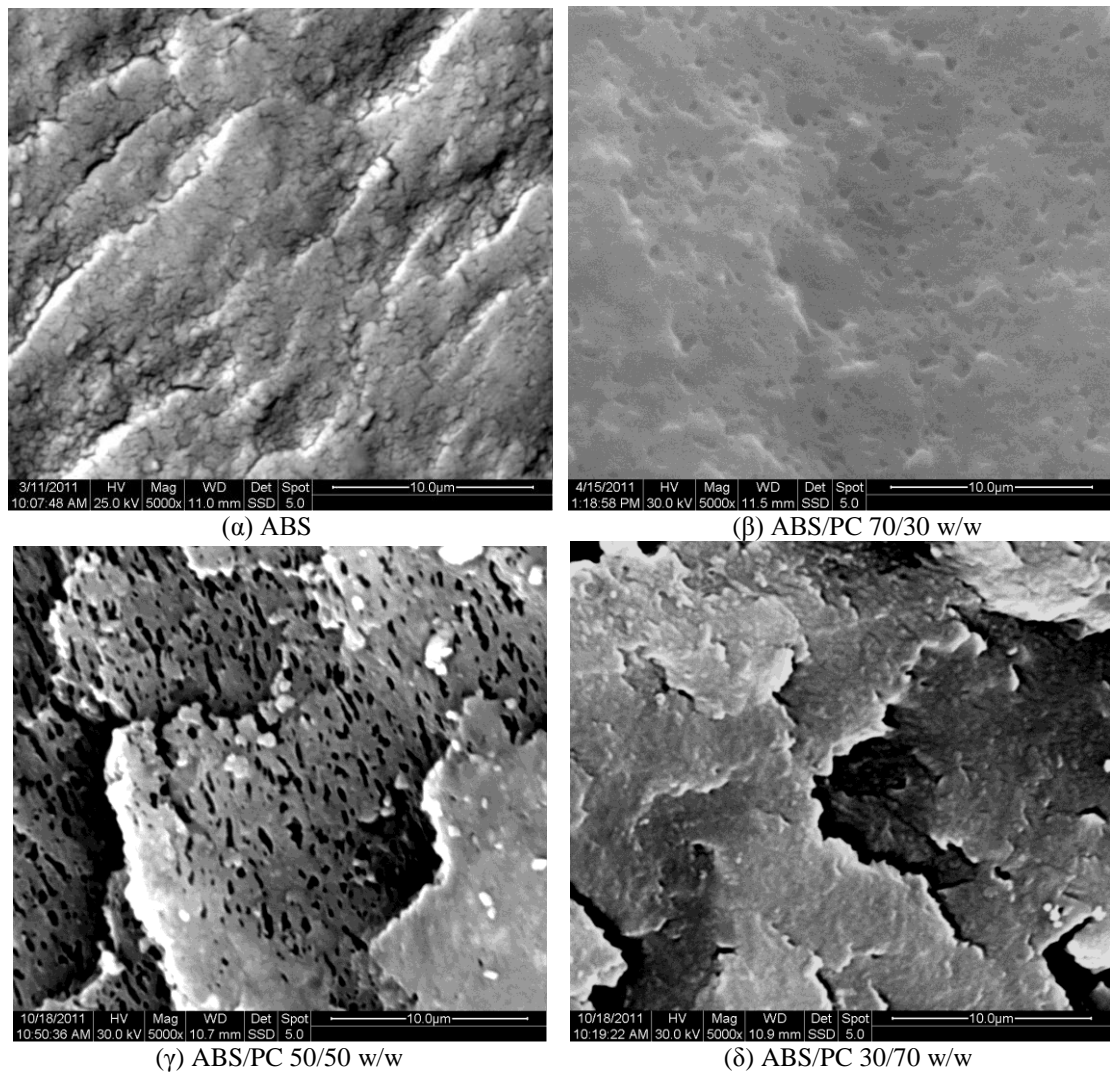
5.4. SEM

Η ανάλυση μέσω SEM προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την επιτυγχανόμενη συμβατοποίηση των διάφορων πολυμερικών μιγμάτων που παρήχθησαν. Αποτελεί μια πολύ σημαντική τεχνική, η οποία βοηθά τη σύνδεση των μικροσκοπικών ιδιοτήτων των πολυμερών, και κυρίως της μορφολογίας των επιφανειών τους, με τις μακροσκοπικές, ρεολογικές, μηχανικές και θερμικές, ιδιότητες.

Η μορφολογία των μιγμάτων ABS/PC είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως τον τύπο του ABS, το εξοπλισμό με τον οποίο γίνεται η επεξεργασία, τη θερμοκρασία και την ταχύτητα στην οποία πραγματοποιείται, το λόγο ιξωδών και την αναλογία των πολυμερών. Η μορφολογία των μιγμάτων PC/ABS επηρεάζεται επίσης από: α) τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις, β) την αποδόμηση του PC, και γ) διαφορετική συρρίκνωση των συστατικών. Η έλλειψη διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του PC και του ABS έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση τραχείας μορφολογίας στο πολυμερικό μίγμα. Το πρόβλημα αυτό, στις εμπορικές διεργασίες επιλύεται μέσω της προσθήκης ενός συμβατοποιητή ή ενός συμπολυμερούς. Τα μέρη τα οποία αποδομούνται κατά την επεξεργασία, αφήνουν πίσω τους κενά, στα οποία παρατηρείται συγκέντρωση των τάσεων όταν επιβάλλεται φορτίο στο υλικό. Οι διαφορές στη συρρίκνωση των πολυμερών προκαλούν διεπιφανειακά κενά, τα οποία μπορούν να αποφευχθούν κι αυτά με τη χρήση ενός συμβατοποιητή (Balakrishnan et al., 1998).

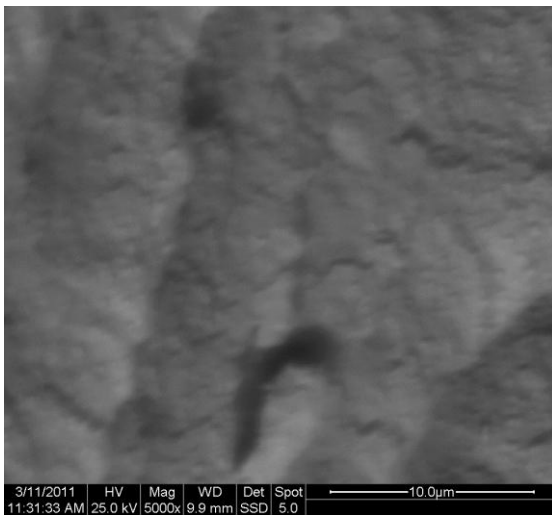
Παρακάτω, παρουσιάζονται οι εικόνες SEM για τα διάφορα, μη συμβατοποιημένα μίγματα ABS/PC. Αξίζει να σημειωθεί πως τουλάχιστον στα μίγματα ABS/PC 70/30 w/w και 50/50 w/w παρατηρείται μερική συμβατοποίηση των πολυμερικών μιγμάτων, αφού στην επιφάνεια τους εμφανίζονται κενά διάφορων μεγεθών, καλά διεσπαρμένα στη φάση του ABS. Υπενθυμίζεται ότι η διεσπαρμένη στο ABS φάση του PC απομακρύνθηκε ακολουθώντας την κατεργασία που αναλύθηκε στο υποκεφάλαιο 4.3.10, αφήνοντας κενά στην επιφάνεια του ABS. Η σχετικά καλή συμβατοποίηση που παρουσιάζουν τα μίγματα ABS/PC είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση καλών μηχανικών ιδιοτήτων συγκριτικά με τα αντίστοιχα συμβατοποιημένα μίγματα (βλ. υποκεφάλαιο 5.7).

Η μερική αναμιξιμότητα που παρουσιάζουν τα μίγματα ABS/PC παρατηρήθηκε και από τους Balart et al. (2006), οι οποίοι εξέτασαν τη μορφολογία μιγμάτων ανακυκλωμένου από ΑΗΗΕ ABS/PC (20/80 w/w και 80/20 w/w). Στο μίγμα 20/80 w/w η φάση του ABS εμφανίζεται ως ανοιχτόχρωμες, μικρής διαμέτρου σφαίρες, οι οποίες φαίνεται να έχουν ενωθεί με φυσικό τρόπο με το PC, επηρεάζοντας μάλιστα τη μορφολογία του. Το γεγονός αυτό είναι, σύμφωνα με τους συγγραφείς, ένδειξη ότι μπορεί να επιτευχθεί συμβατοποίηση των δύο πολυμερών (στην συγκεκριμένη αναλογία) χωρίς την προσθήκη συμβατοποιητή.

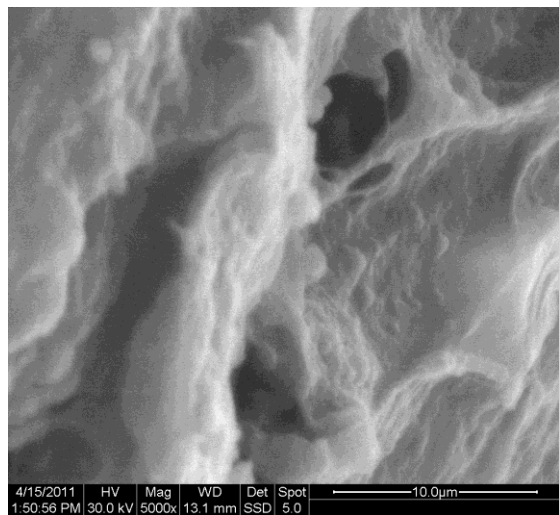


Σχήμα 5.4.1. Οι εικόνες SEM ($\times 5000$) για τα μη συμβατοποιημένα, μίγματα ABS/PC

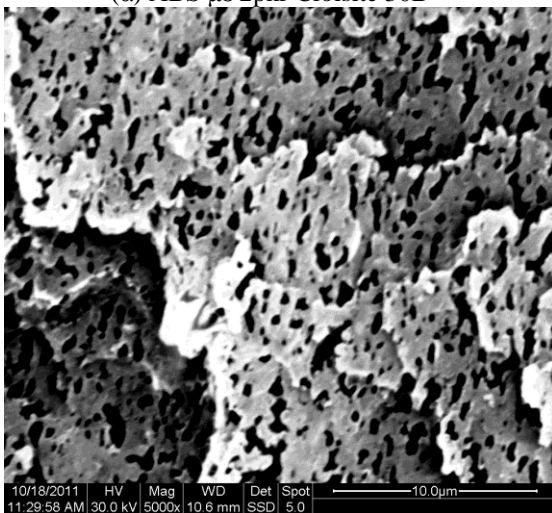
Ομοίως, ο Wong (2003), κατά την εξέταση των ιδιοτήτων μιγμάτων PC/ABS (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 w/w), παρατήρησε μέσω SEM ότι όταν το μίγμα των PC/ABS περιέχει 30 wt% PC, η διεσπαρμένη φάση του PC στη συνεχή φάση του ABS δεν είναι ομοιογενώς κατανομημένη και παρουσιάζει αυξομειώσεις στο μέγεθος των σωματιδίων της, ορισμένα εκ των οποίων έχουν ιδιαίτερα μεγάλο μέγεθος (μάλλον λόγω συσσωμάτωσης). Αντίθετα, στα μίγματα ABS/PC σύστασης 30/70 w/w, η διεσπαρμένη φάση του ABS παρουσίαζε καλύτερη ομοιογένεια στο μέγεθος και στην κατανομή, γεγονός που συμφωνεί με την αύξηση της αντοχής στην κρούση που παρατηρήθηκε στα μίγματα όπου η επικρατούσα φάση ήταν αυτή του PC. Δυστυχώς, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.4.1 (γ), συμπεράσματα σχετικά με τη μορφολογία των μιγμάτων ABS/PC 30/70 w/w, δεν είναι δυνατό να ληφθούν λόγω της μη εμφάνισης νησίδων στις αντίστοιχες εικόνες SEM υπό τη συγκεκριμένη μεγέθυνση.



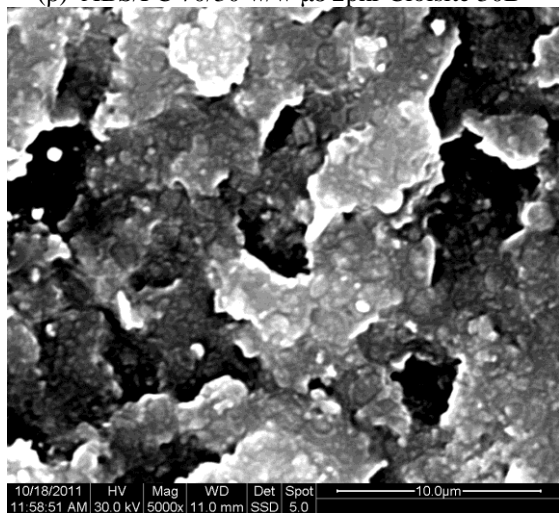
(α) ABS με 2phr Cloisite 30B



(β) ABS/PC 70/30 w/w με 2phr Cloisite 30B



(γ) ABS/PC 50/50 w/w με 2phr Cloisite 30B

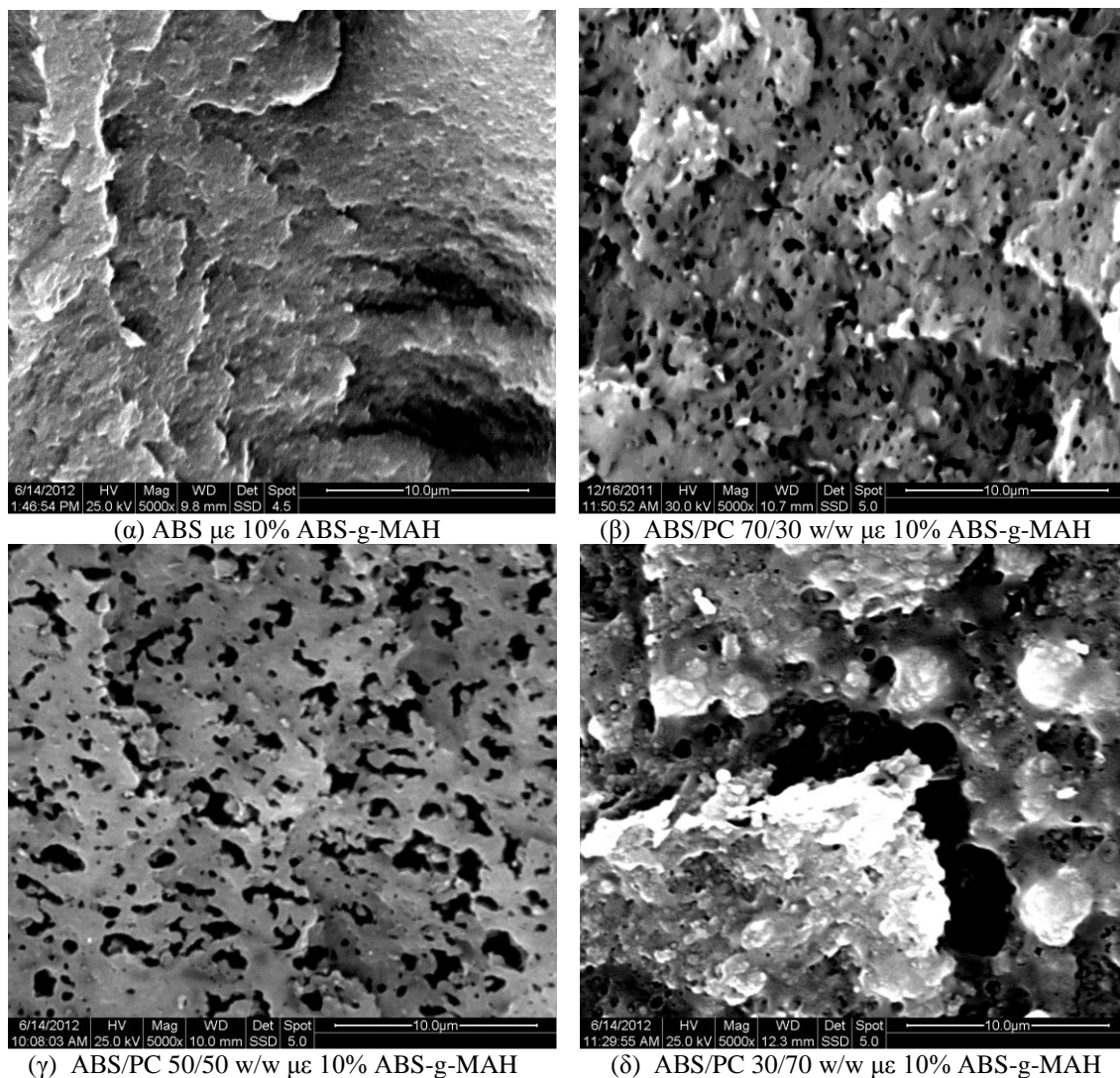


(δ) ABS/PC 30/70 w/w με 2phr Cloisite 30B

Σχήμα 5.4.2. Οι εικόνες SEM (x5000) για τα μη συμβατοποιημένα, νανοςύνθετα μίγματα ABS/PC

Από το σχήμα 5.4.2. φαίνεται ότι η προσθήκη Cloisite 30B επηρεάζει σημαντικά τη μορφολογία της επιφάνειας των δύο πολυμερών, αν και ασφαλή συμπεράσματα είναι δύσκολο να παρθούν λόγω της ποιότητας των εικόνων. Όσον αφορά το νανοςύνθετο του μίγματος ABS/PC 50/50 w/w, του οποίου η εικόνα είναι πιο καθαρή, παρατηρείται σε γενικές γραμμές καλύτερη διασπορά των νησίδων του PC, οι οποίες μάλιστα παρουσιάζουν πλέον πιο κυκλικές δομές και ομοιογένεια ως προς το μέγεθός τους. Αυτή η καλύτερη διασπορά και η μείωση του μεγέθους των διεσπαρμένων νησίδων είναι σύμφωνη με την άποψη των Chen και Evans (2011), ότι η οργανικά τροποποιημένη άργιλος πιθανώς να λειτουργεί και ως συμβατοποιητής στα πολυμερικά μίγματα. Σύμφωνα με τους Zhang et al. (2001), η τραχύτητα που εμφανίζουν οι πολυμερικές επιφάνειες και η εμφάνιση μεγάλων κενών σε αυτές, είναι χαρακτηριστικό της παρουσίας αδύναμων διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα της εργασίας αυτής, αφού η αυξημένη τραχύτητα που εμφανίζουν τα νανοςύνθετα μίγματα ABS/PC 70/30 w/w και 30/70 w/w μεταφράστηκε μακροσκοπικά σε μειωμένη επιμήκυνση στη θραύση (βλ. υποκεφάλαιο 5.7). Αντιθέτως, τα νανοςύνθετα μίγματα ABS/PC 50/50 w/w, τα οποία δεν εμφανίζουν μεταβολές ως προς την τραχύτητα της επιφάνειας τους συγκριτικά με τα αντίστοιχα

απλά μίγματα, παρουσιάζουν βελτίωση στην επιμήκυνση στη θραύση, το οποίο ίσως να είναι μεταξύ άλλων και απόρροια της καλύτερης συμβατοποίησης που επετεύχθη.



Σχήμα 5.4.3. Οι εικόνες SEM ($\times 5000$) για τα συμβατοποιημένα με wt 10% ABS-g-MAH μίγματα ABS/PC

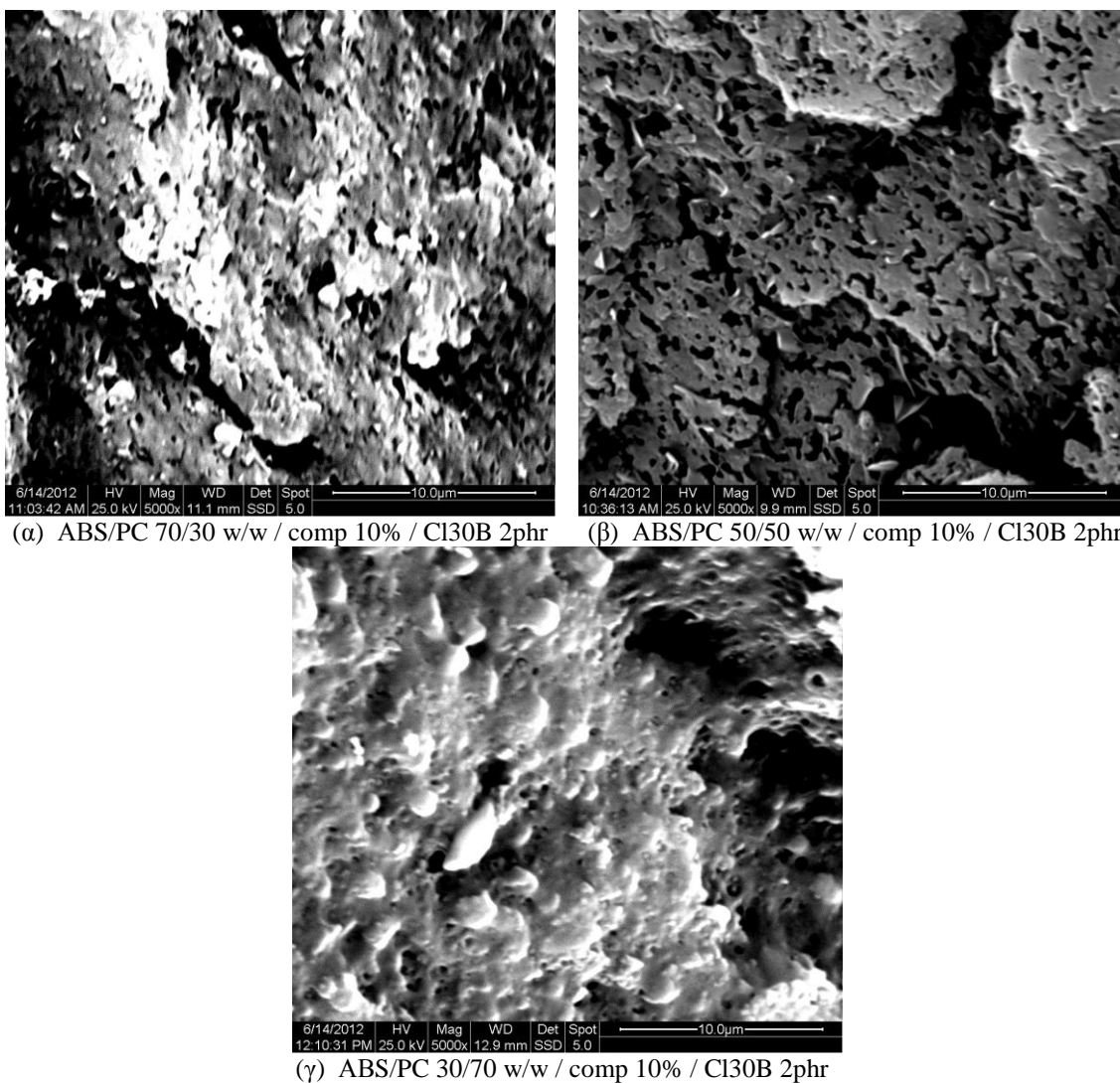
Η επίτευξη καλύτερης συμβατοποίησης των πολυμερικών μιγμάτων με τη χρήση ABS-g-MAH καθίσταται εμφανής στο σχήμα 5.4.3 (β). Αν συγκριθεί η εικόνα αυτή με την αντίστοιχη 5.4.1 (β) του μη συμβατοποιημένου μίγματος, παρατηρείται ότι τα κενά, που είναι τώρα καλύτερα διεσπαρμένα στην επιφάνεια του ABS παρουσιάζουν ομοιογένεια ως προς το μέγεθός τους. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα των Zhang et al. (2001), αφού στα μίγματα ABS/PC 70/30 w/w (μετά την επεξεργασία για την απομάκρυνση του PC) παρατηρήθηκε πιο τραχεία επιφάνεια και μεγάλες τρύπες στην φάση του ABS, χαρακτηριστικά χαμηλών διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων. Αντιθέτως, στα μίγματα ABS-g-MAH/ABS/PC 10/60/30 w/w παρατηρήθηκαν μικρές τρύπες, καλά κατανομημένες στην επιφάνεια του ABS, αποτέλεσμα καλών διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει, σύμφωνα με τους συγγραφείς, ότι το ABS-g-MAH σε συγκέντρωση 10 wt% αποτελεί καλό συμβατοποιητή για τα μίγματα ABS/PC.

Βέβαια, όσον αφορά τα μίγματα ABS/PC 50/50 w/w, φαίνεται ότι η προσθήκη Cloisite 30B είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη βελτίωση στη μορφολογία των πολυμερικών επιφανειών συγκριτικά με την προσθήκη του συμβατοποιητή. Τα νανοσύνθετα των μιγμάτων της συγκεκριμένης σύστασης παρουσιάζουν καλύτερη διασπορά φάσεων, με της νησίδες του PC να παρουσιάζουν ομοιομορφία ως προς το μέγεθος και το σχήμα τους. Αντιθέτως τα μίγματα 50/50 w/w με 10% ABS-g-MAH ναι μεν παρουσιάζουν καλύτερη μορφολογία σε σχέση με τα μη συμβατοποιημένα μίγματα, αλλά οι νησίδες του PC έχουν ακόμη σχετικά μεγάλο μέγεθος, πιθανώς λόγω της συσσωμάτωσης που λαμβάνει χώρα λόγω των ακόμη αδύναμων διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων.

Σύμφωνα με τους Elmaghor et al. (2004), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα PC/ABS-g-MAH, το μέγεθος των νησίδων του ABS στο PC (σε αναλογίες PC/ABS-g-MAH μικρότερες του 1/0,75) δεν επηρεάζεται από το βαθμό εμβολιασμού του μαλεϊκού ανυδρίτη στο ABS. Όμως, με αύξηση της συγκέντρωσης του ABS-g-MAH παρατηρήθηκε συνένωση των νησίδων, αφού σε αναλογία PC/ABS 1/0,75 άρχισε να δημιουργείται ένα δίκτυο ενωμένων νησίδων, το οποίο οι συγγραφείς αποδίδουν στην ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλομάδων του μαλεϊκού ανυδρίτη. Βέβαια η εμφάνιση ενός τέτοιου φαινομένου εξαρτάται και από τη σύσταση του ABS (στη συγκεκριμένη περίπτωση περιείχε ακριλονιτρίλιο 25 wt% και πολυβουταδιένιο 17 wt %).

Οι Balakrishnan et al. (1998) παρατήρησαν μέσω SEM πιο λεία επιφάνεια στα μίγματα PC-ABS-g-MAH, γεγονός που αποδίδεται στις ισχυρότερες διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις και στην καλύτερη συμβατοποίηση που επιτεύχθηκε με την αντικατάσταση του ABS με ABS-g-MAH. Η καλύτερη συμβατοποίηση οφείλεται, σύμφωνα με τους Balakrishnan et al., στη χημική αντίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ των ανυδρικών ομάδων του ABS-g-MAH και του τερματικών ομάδων OH του PC. Σύμφωνα με τους Chen et al (βλ. παραπομπή στο κείμενο), οι ισχυρές διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις παρεμποδίζουν τη συσσωμάτωση μεταξύ των διεσπαρμένων σωματιδίων, με αποτέλεσμα την σταθεροποίηση της λείας μορφολογίας κατά την επεξεργασία στους 200-230° C.

Τέλος, σύμφωνα με τους Wildes et al. (1999), η φάση του PC ναι μεν είναι σχετικά καλά διεσπαρμένη στη φάση του ABS στα μίγματα ABS/PC 70/30 w/w και 50/50 w/w, αλλά η μορφολογία αυτή είναι ασταθής και μπορεί να αναδιοργανωθεί κατά τη μορφοποίηση, πρόβλημα που μπορεί να επιλυθεί με την προσθήκη ενός συμβατοποιητή.



Σχήμα 5.4.4. Οι εικόνες SEM (x5000) για τα συμβατοποιημένα με wt 10% ABS-g-MAH νανოსύνθετα των μιγμάτων ABS/PC

Η συνδυασμένη προσθήκη συμβατοποιητή και οργανικά τροποποιημένης αργίλου δεν φαίνεται να βελτιώσει περαιτέρω τη μορφολογία των πολυμερικών μιγμάτων (Σχήμα 5.4.4). Συγκεκριμένα, στα συμβατοποιημένα νανοςύνθετα των μιγμάτων ABS/PC 50/50 w/w, των οποίων οι εικόνες SEM παρουσιάζουν καλύτερη ανάλυση, παρατηρείται μία μικρή υποβάθμιση της μορφολογίας συγκριτικά με τα μη συμβατοποιημένα νανοςύνθετα των μιγμάτων της ίδιας σύστασης.

Συμπερασματικά, η προσθήκη τόσο της οργανικά τροποποιημένης αργίλου, όσο και του συμβατοποιητή, φαίνεται να επηρέασε τη μορφολογία των πολυμερικών φάσεων, βελτιώνοντας τη διασπορά και μειώνοντας το μέγεθος των διεσπαρμένων νησίδων στη συνεχή φάση του κυρίαρχου πολυμερούς. Όμως, το Cloisite 30B φαίνεται πως μάλλον είναι αποτελεσματικότερο στη βελτίωση της μορφολογίας συγκριτικά με το ABS-g-MAH. Η συσχέτιση αυτής της βελτίωσης στη δομή του πολυμερούς με τις εμφανιζόμενες μακροσκοπικές ιδιότητες αναλύεται στα παρακάτω υποκεφάλαια.

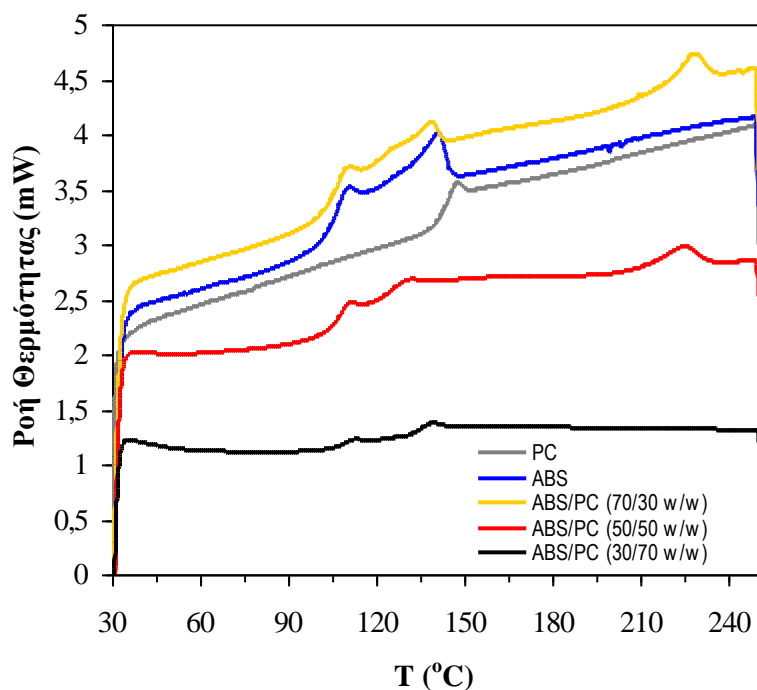
5.5. DSC

Η ανάλυση με DSC πραγματοποιήθηκε, όπως ειπώθηκε στο υποκεφάλαιο 4.3.11, με σκοπό τη λήψη συμπληρωματικών με αυτά του SEM συμπερασμάτων σχετικά με την συμβατοποίηση των πολυμερικών μιγμάτων. Η εμφάνιση ενός T_g σημαίνει πλήρη συμβατοποίηση του πολυμερικού μίγματος (Nigam et al., 2005) (Tarantili et al., 2010), ενώ η εμφάνιση δύο T_g που συγκλίνουν συγκριτικά με αυτά των καθαρών ABS και PC σημαίνει μερική συμβατοποίηση του πολυμερικού μίγματος (Zhang et al., 2001) (Tarantili et al., 2010) (Nigam et al., 2005) (Balart et al., 2005). Βέβαια, σύμφωνα με τους Balart et al.(2005), η μετατόπιση των T_g είναι απλά μια ένδειξη του μεγέθους της συμβατοποίησης και δε θα πρέπει να συσχετίζεται απόλυτα με αυτή, αφού μπορεί να εξηγηθεί μέσω φυσικών φαινομένων. Το πολυμερές με το χαμηλό T_g θα αυξήσει σταδιακά το T_g του με την προσθήκη ενός δεύτερου πολυμερούς, αφού θα περικλείει τις υψηλού T_g πολυμερικές αλυσίδες του δεύτερου πολυμερούς. Το αντίστροφο θα ισχύσει για το πολυμερές με το υψηλό T_g .

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μετρήσεις των T_g τόσο για τα μη συμβατοποιημένα πολυμερικά μίγματα και τα νανοσύνθετά τους, όσο και για τα συμβατοποιημένα με 5% και 10% wt ABS-g-MAH. Επίσης, παρατίθενται τα αντίστοιχα συγκριτικά διαγράμματα DSC ώστε να καθίσταται σαφέστερη η μετατόπιση των T_g .

Πίνακας 5.5.1. Τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης T_g (°C) των μη συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους							
Cloisite 30B (phr)	ABS	ABS/PC					
		70/30 w/w		50/50 w/w		30/70 w/w	
0	105.03±0.09	105.30±0.32	-	106.35±0.21	124.35±0.56	108.31±0.10	134.19±0.82
1	105.74±0.11	105.68±0.17	124.37±0.45	106.52±0.12	129.26±0.71	107.81±0.32	135.74±0.73
2	105.01±0.09	105.33±0.39	124.31±0.53	106.16±0.08	127.59±0.01	107.80±0.09	134.47±0.43
3	106.61±0.11	104.93±0.69	125.59±0.24	105.80±0.58	125.98±0.20	107.77±0.13	135.93±0.74
PC	142.77±0.04						

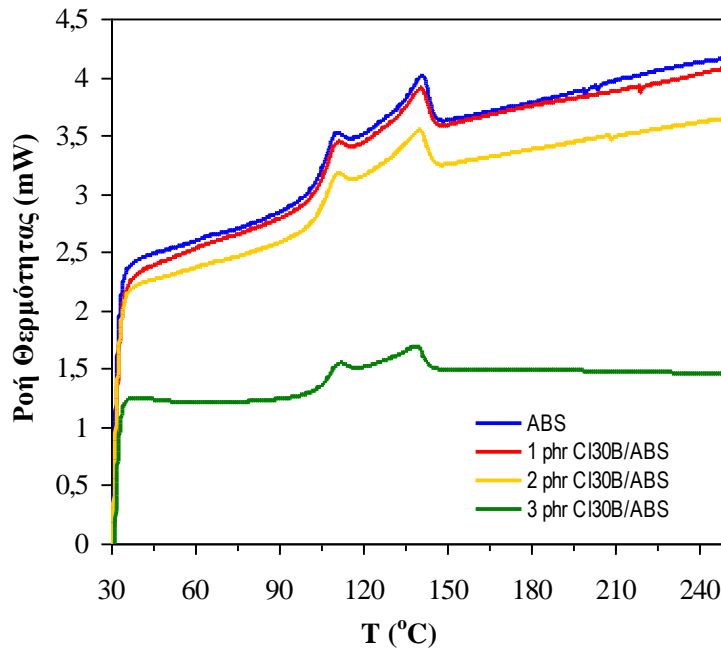
Όσον αφορά τα απλά, μη συμβατοποιημένα μίγματα, ABS/PC, την καλύτερη συμβατοποίηση παρουσιάζει το μίγμα ABS/PC 70/30 w/w, του οποίου το διάγραμμα DSC εμφανίζει ένα μόνο T_g στους 105,3° C. Αντιθέτως, τα μίγματα 50/50 w/w και 30/70 w/w εμφανίζουν δύο T_g , με αυτό που αντιστοιχεί στο ABS να έχει αυξηθεί συγκριτικά με το T_g του καθαρού ABS και αυτό που αντιστοιχεί στο PC να έχει μειωθεί. Γενικά, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του PC στο πολυμερικό μίγμα, τόσο αυξάνει η απόσταση των δύο T_g . Η μεγαλύτερη μείωση του T_g του PC σε σχέση με την παρατηρηθείσα αύξηση του T_g του ABS αποδίδεται από τους Tarantili et al. (2010) στην πλαστικοποιητική δράση που προκαλεί στο PC η παρούσα στο ABS φάση του πολυβουταδιενίου. Η συμβατοποίηση των μιγμάτων δηλαδή δυσχεραίνεται για αυξημένες αναλογίες σε PC. Τα διαγράμματα DSC παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο διάγραμμα 5.5.1.



Σχήμα 5.5.1. Συγκριτικό διάγραμμα DSC των καθαρών ABS και PC, καθώς και των μιγμάτων τους

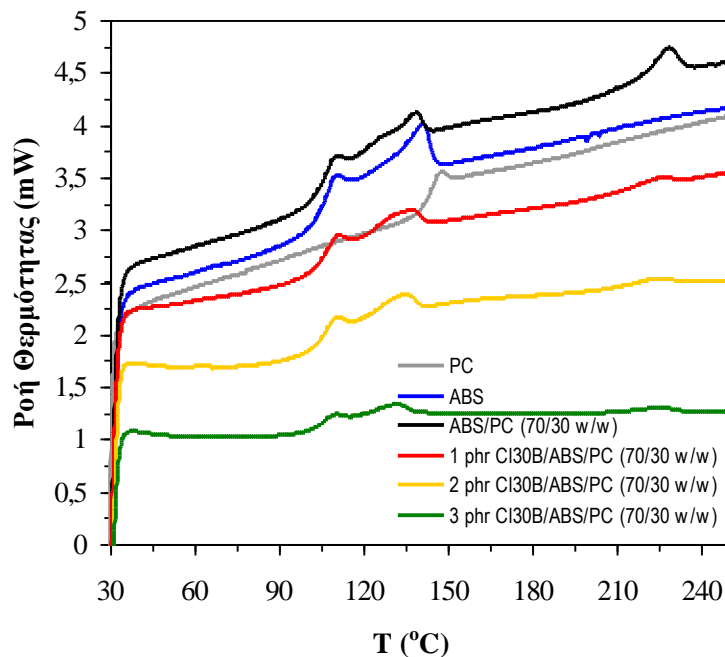
Παρόμοια αποτελέσματα, δηλαδή σύγκλιση των T_g των πολυμερικών μιγμάτων ή ακόμη και εμφάνιση ενός T_g σε μίγματα ABS/PC αυξημένης αναλογίας σε ABS, έχουν αναφερθεί από διάφορους ερευνητές. Από τους Tarantili et al. (2010) εξετάστηκαν μίγματα ABS/PC διαφόρων αναλογιών (0,20,50,80,100) και οι ιδιότητες τους μετά τον 2^ο κύκλο επεξεργασίας. Για τις αναλογίες 20/80 w/w και 80/20 w/w εμφανίστηκε ένα T_g , ενώ στις υπόλοιπες παρατηρήθηκε σύγκλιση των T_g , γεγονός που υποδεικνύει μερική συμβατοποίηση των μιγμάτων. Επίσης, από τους Balart et al. (2005) αναφέρεται η εμφάνιση δύο T_g σε όλο το εύρος των αναλογιών ABS/PC που εξετάστηκαν, γεγονός που σύμφωνα με τους συγγραφείς υποδεικνύει μια σχετική αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών και άρα μερική αναμιξιμότητα. Οι παρατηρηθείσες αλλαγές στο T_g του ABS ήταν της τάξης των 10^ο C, ενώ του PC ήταν περίπου 20^ο C.

Από τους Nigam et al. (2005) εξετάστηκαν μίγματα PC/ABS διαφόρων συστάσεων (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100 w/w) για δύο τύπους ABS (το ένα με 16,5% πολυβουταδιένιο και το άλλο με 30%). Σε όλα τα μίγματα PC/ABS παρουσιάστηκαν δύο T_g . Ομοίως με τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, τόσο τα T_g του PC, όσο και του ABS μειώνονταν όσο αυξανόταν το ποσοστό του ABS στο μίγμα. Ενώ, η διαφορά μεταξύ των T_g μειωνόταν όσο αυξανόταν το ποσοστό του ABS, γεγονός που επίσης παρατηρείται και στα παρόντα αποτελέσματα. Συμπερασματικά, σύμφωνα με τους συγγραφείς, λαμβάνουν χώρα αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο πολυμερικών φάσεων.

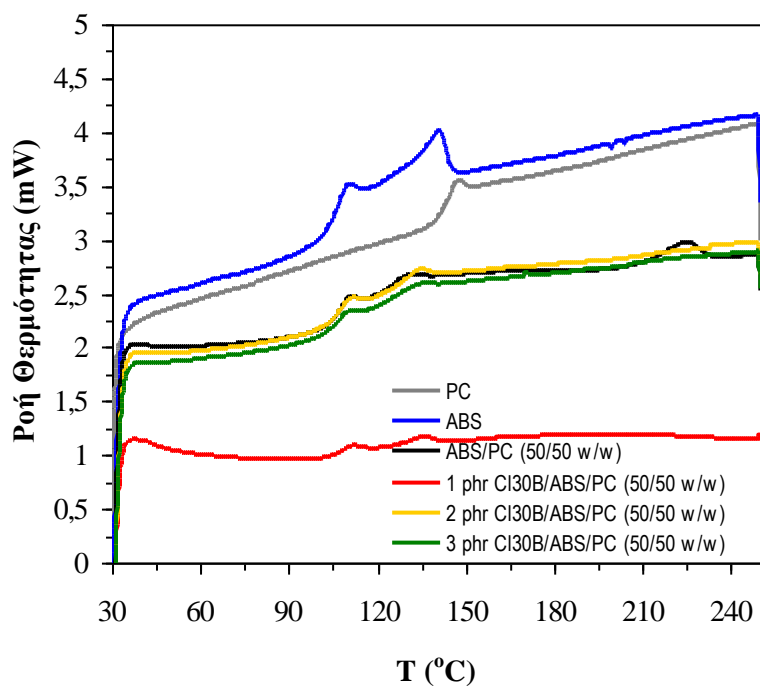


Σχήμα 5.5.2. Συγκριτικό διάγραμμα DSC του καθαρού ABS και των νανοσυνθέτων του

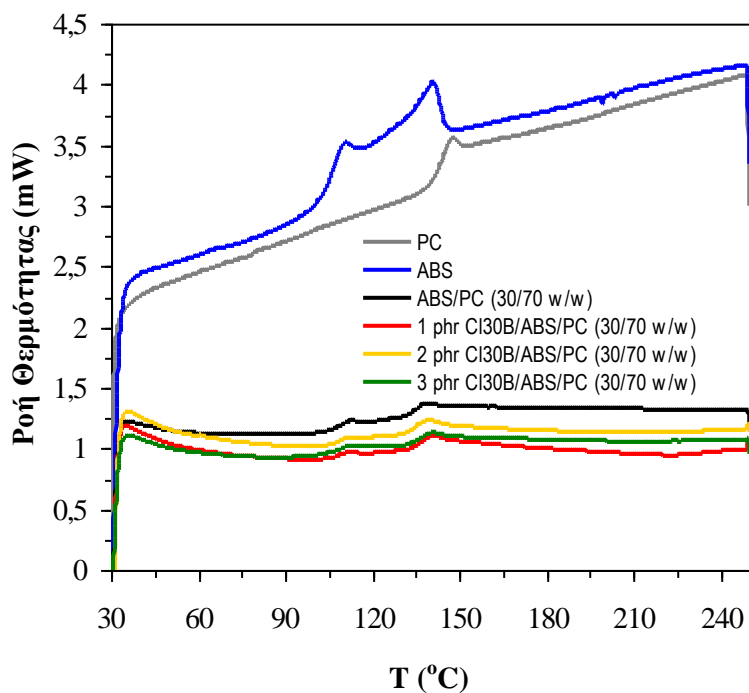
Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.5.2, το διάγραμμα DSC του καθαρού ABS εμφανίζει δύο κορυφές, με την πρώτη ($105,03^{\circ}\text{C}$) να αποτελεί το σημείο ναλώδους μετάπτωσης. Η δεύτερη κορυφή λογικά οφείλεται στην αντίδραση οξείδωσης του πολυβουταδιενίου του ABS, η οποία, σύμφωνα με μελέτες των Duh et al. (2010), λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περίπου 151°C . Το αυξημένο T_g που παρουσιάζουν τα νανοσύνθετα του ABS οφείλεται, σύμφωνα με τους Ma et al. (2007), στην ικανότητα της ορυκτής αργίλου να παρεμποδίζει την κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων κατά τη θερμική αποδόμηση.



Σχήμα 5.5.3. Συγκριτικό διάγραμμα DSC των καθαρών ABS και PC, καθώς και των μγμάτων ABS/PC 70/30 w/w και των νανοσυνθέτων τους



Σχήμα 5.5.4. Συγκριτικό διάγραμμα DSC των καθαρών ABS και PC, καθώς και των μιγμάτων ABS/PC 50/50 w/w και των νανοσυνθέτων τους



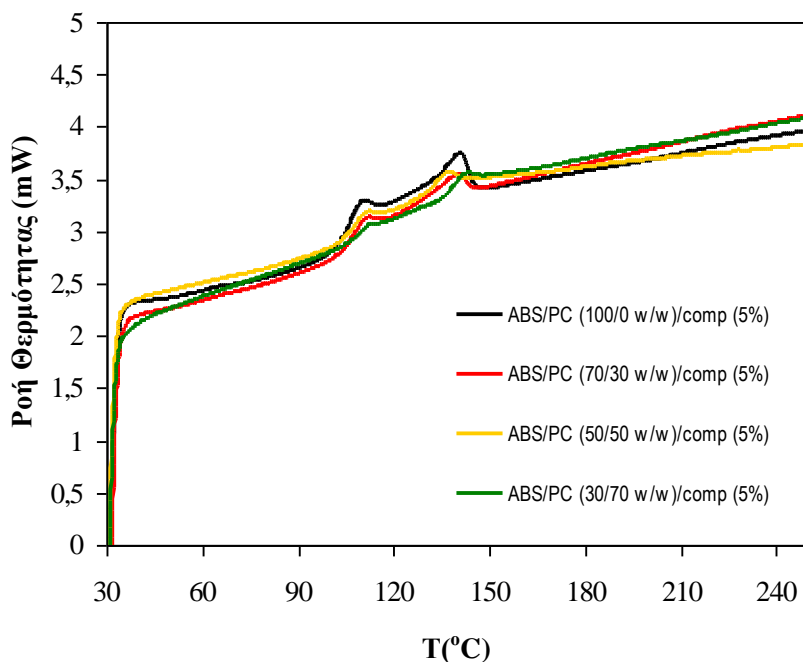
Σχήμα 5.5.5. Συγκριτικό διάγραμμα DSC των καθαρών ABS και PC, καθώς και των μιγμάτων ABS/PC 30/70 w/w και των νανοσυνθέτων τους

Οι Chen και Evans (2011) πρότειναν ότι, σε ορισμένες περιπτώσεις, η οργανικά τροποποιημένη άργιλος λειτουργεί ως συμβατοποιητής των πολυμερικών μιγμάτων, αφού όταν προστίθεται παρατηρούνταν μειώσεις στο μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων. Έτσι, αν και σε γενικές γραμμές, η προσθήκη Cloisite 30B στα

πολυμερικά μίγματα είχε ως αποτέλεσμα βελτίωση της επιτυγχανόμενης συμβατοποίησης, όπως παρατηρήθηκε μέσω SEM, κάτι τέτοιο δεν καθίσταται σαφές από τα πειράματα DSC. Συγκεκριμένα, το μίγμα ABS/PC 70/30 w/w εμφανίζει δύο T_g , με μόνο ένα εκ των οποίων να είναι μετρήσιμο, όπως και τα νανοσύνθετά του. Όμως, η απόσταση των T_g διευρύνεται αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε ορυκτή άργιλο. Ομοίως, αύξηση της απόστασης μεταξύ των δύο T_g εμφανίζεται και στα νανοσύνθετα των μιγμάτων ABS/PC 50/50 w/w και 30/70 w/w. Ιδιαίτερος φαίνεται να επηρεάζεται το T_g του PC στα νανοσύνθετα των 50/50 w/w, στο οποίο παρατηρείται μια μετατόπιση της τάξης των 2-4° C, όταν προστίθενται 1 ή 2 phr Cloisite 30B. Οι απομακρύνσεις των σημείων υαλώδους μετάπτωσης, δεν πρέπει απαραίτητως να λαμβάνονται ως αποδείξεις της αύξησης της ασυμβατότητας των δύο πολυμερών, αλλά απλώς ως ενδείξεις των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ της οργανικά τροποποιημένης ορυκτής αργίλου και των δύο πολυμερών.

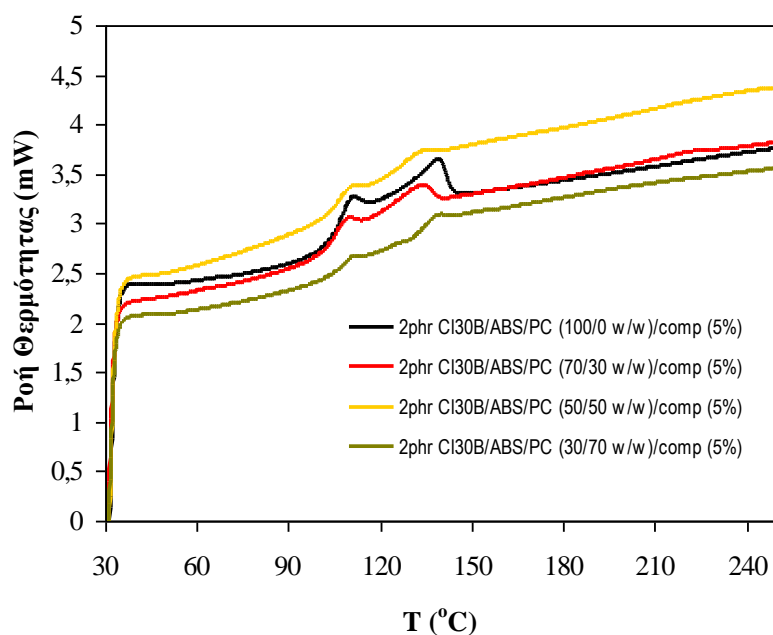
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης των, συμβατοποιημένων και μη, μιγμάτων ABS/PC, καθώς και των νανοσυνθέτων τους.

Πίνακας 5.5.2. Τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης των συμβατοποιημένων με 5% και 10% wt ABS-g-MAH μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους								
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Σημεία υαλώδους μετάπτωσης, T_g (°C)						
		ABS/PC						
		100/0 w/w	70/30 w/w		50/50 w/w		30/70 w/w	
0	0	105.03 ±0.09	105.30 ±0.32	-	106.35 ±0.21	124.35 ±0.56	108.31 ±0.10	134.19 ±0.82
	2	105.01 ±0.09	105.33 ±0.39	124.31 ±0.53	106.16 ±0.08	127.59 ±0.01	107.80 ±0.09	134.47 ±0.43
5	0	105.08 ±0.20	105.83 ±0.65	132.95 ±1.05	106.31 ±0.59	131.55 ±0.21	107.29 ±0.59	137.40 ±0.93
	2	106.07 ±0.14	104.49 ±0.46	124.97 ±0.79	105.24 ±0.11	126.03 ±0.28	106.96 ±0.20	134.45 ±0.60
10	0	104.78 ±0.06	105.41 ±0.08	129.63 ±0.19	106.21 ±0.23	130.87 ±1.06	107.06 ±0.37	136.10 ±0.08
	2	105.77 ±0.17	104.72 ±0.39	125.34 ±0.04	106.80 ±0.69	135.7 ±1.22	106.81 ±0.25	134.49 ±0.34
vABS-g-MAH		108.84±0.18						

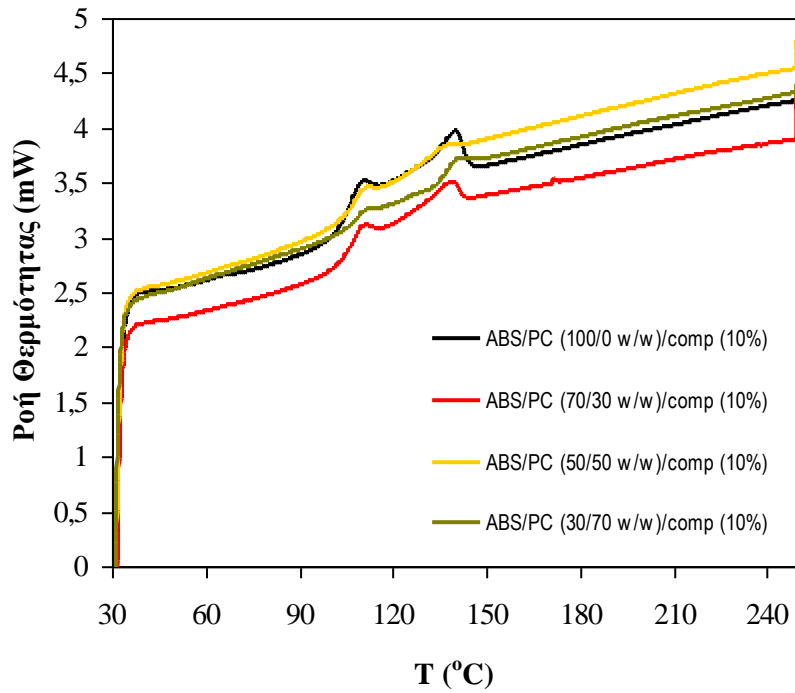


Σχήμα 5.5.6. Συγκριτικό διάγραμμα DSC των, συμβατοποιημένων με 5% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC

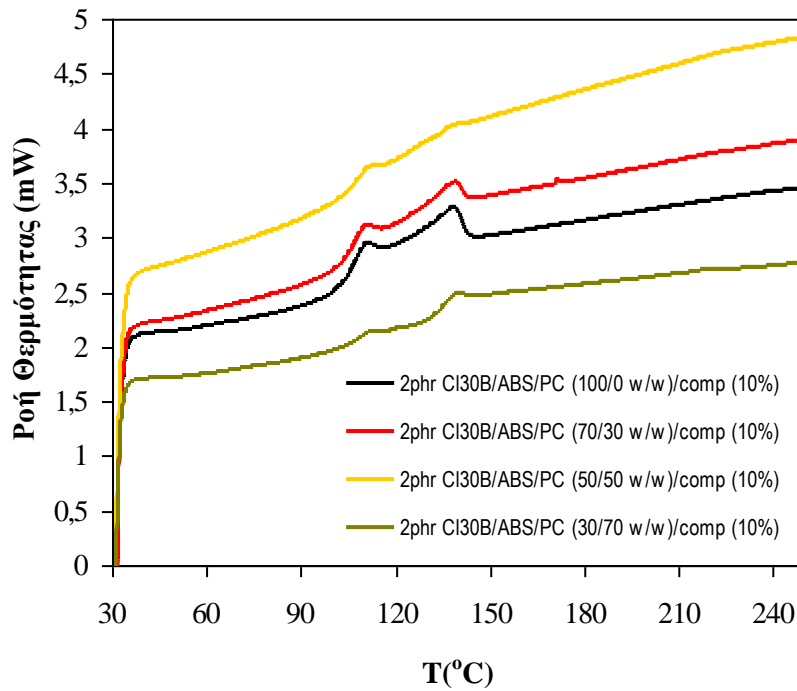
Από τον πίνακα 5.5.2 καθίσταται σαφές ότι η προσθήκη ABS-g-MAH ως συμβατοποιητή, σε οποιαδήποτε εκ των δύο συγκέντρωση, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόστασης των δύο T_g που εμφανίζουν τόσο τα συμβατοποιημένα πολυμερικά μίγματα όσο και τα νανοσύνθετά τους. Βέβαια, στα τελευταία, η αύξηση της απόστασης είναι σαφώς μικρότερη από αυτή που παρατηρείται στα χωρίς Cloisite 30B μίγματα. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τα αντίστοιχα των Zhang et al. (2001), οι οποίοι παρατήρησαν περαιτέρω μείωση της απόστασης μεταξύ των δύο T_g με την προσθήκη 10 wt% ABS-g-MAH σε μίγματα ABS/PC 70/30 w/w.



Σχήμα 5.5.7. Συγκριτικό διάγραμμα DSC των νανοσύνθετων των, συμβατοποιημένων με 5% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC



Σχήμα 5.5.8. Συγκριτικό διάγραμμα DSC των, συμβατοποιημένων με 10% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC



Σχήμα 5.5.9. Συγκριτικό διάγραμμα DSC των νανοσύνθετων των, συμβατοποιημένων με 10% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC

5.6. TGA

Η ανάλυση με TGA μας προσφέρει πληροφορίες σχετικά με τη θερμική σταθερότητα των μιγμάτων ABS/PC, συμβατοποιημένων και μη, και των νανοσυνθέτων τους. Μέσω των διαφόρων μεγεθών που μετρούνται (θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, θερμοκρασία εμφάνισης του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης και υπόλειμμα) και των ποιοτικών χαρακτηριστικών των διαγραμμάτων TGA (διεργασία ενός ή δύο βημάτων), λαμβάνονται συμπεράσματα σχετικά με τη συμπεριφορά του υλικού κατά τη θέρμανση και τις θερμικές ιδιότητές του.

Παρακάτω παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των αναλύσεων TGA συγκεντρωτικά σε πίνακες, αρχικά για τα μη συμβατοποιημένα μίγματα ABS/PC και τα νανοςύνθετά τους.

Πίνακας 5.6.1. Οι θερμοκρασίες έναρξης αποδόμησης (<i>Onset degradation temperature, T_{onset} ($^{\circ}C$)</i>) των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους				
Cloisite 30B (phr)	ABS/PC (w/w)			
	100/0	70/30	50/50	30/70
0	401.57±1.14	408.32±0.81 432.70	410.98±1.34 453.02	416.84±1.12 473.33
1	402.43±0.48	408.14±0.67	411.75±0.43	417.21±0.18
2	402.16±0.84	407.08±0.17	412.88±0.90	414.15±1.50
3	400.73±0.37	404.61±0.81	409.80±0.40	413.69±0.71
PC	503.8±0.79			

Από τον πίνακα 5.6.1. μπορούν να ληφθούν τα εξής συμπεράσματα:

(α) Η προσθήκη ABS στο PC σε αναλογία 30/70, έχει ως αποτέλεσμα την απότομη μείωση του T_{onset} από την αντίστοιχη τιμή του καθαρού PC. Αυξανόμενη της συγκέντρωσης του ABS η μείωση του T_{onset} είναι πλέον σταδιακή. Το γεγονός αυτό έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των Nigam et al. (2005) και Balart et al. (2006), με τους πρώτους μάλιστα να παρατηρούν ότι η μείωση στην T_{onset} ήταν μεγαλύτερη στα τα μίγματα που περιείχαν ABS με ποσοστό πολυβουταδιενίου 30% συγκριτικά με αυτά που περιείχαν ABS με ποσοστό πολυβουταδιενίου 16,5%.

(β) Αυξανόμενη της περιεκτικότητας σε Cloisite 30B η T_{onset} των νανοσυνθέτων παρουσιάζει μικρές αποκλίσεις (της τάξης των 1-2 $^{\circ}$ C) από αυτή των χωρίς ορυκτή άργιλο πολυμερικών μιγμάτων. Όμοια αποτελέσματα παρουσιάστηκαν και από τους Zong et al. (2004) και Wang et al. (2003), οι οποίοι επίσης δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές στην T_{onset} των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους.

Πίνακας 5.6.2. Οι θερμοκρασίες στις οποίες εμφανίζεται ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης (<i>Maximum reaction rate temperature, T_{max} (°C)</i>) για τα μίγματα ABS/PC και τα νανοςύνθετά τους					
Cloisite 30B (phr)	ABS/PC (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	
0	423.64±0.23	434.49±1.67 453.53	434.65±0.84 473.39	438.68±0.16 493.25	-
1	425.37±0.65	432.09±0.46	432.84±1.62	438.97±0.35	511.64±2.09
2	425.34±0.23	430.16±0.31	434.99±0.72	438.01±1.72	510.47±0.01
3	422.28±0.81	428.89±0.71	433.56±1.65	438.2±0.97	507.29±0.71
PC	523.03±0.33				

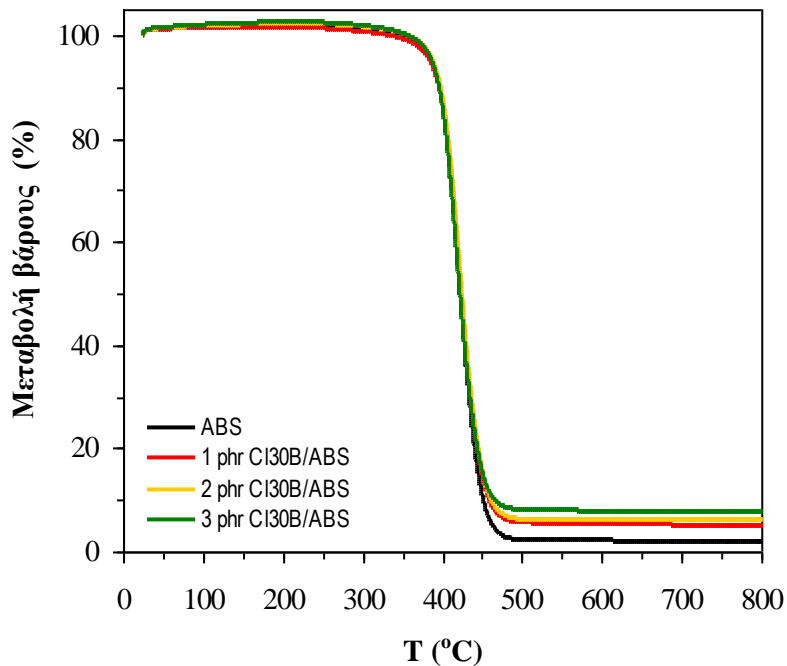
Αντίθετα με την T_{onset} , η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης, παρουσιάζει μία σταδιακή μείωση αυξανόμενης της αναλογίας των πολυμερικών μιγμάτων σε ABS. Η εμφάνιση δύο T_{max} στα νανοςύνθετα των μιγμάτων ABS/PC 30/70 w/w οφείλεται στην εμφάνιση «σκαλοπατιού» στο διάγραμμα TGA και άρα στη θερμική αποδόμηση σε δύο στάδια, χαρακτηριστικό που αναλύεται εκτενέστερα παρακάτω. Επίσης, η T_{max} μεταβάλλεται ιδιαίτερα όταν στα μίγματα ABS/PC προστίθεται Cloisite 30B. Η παρατηρηθείσα αύξηση του T_{max} σημαίνει και καλύτερη θερμική σταθερότητα των πλούσιων σε PC πολυμερικών μιγμάτων.

Πίνακας 5.6.3. Το υπόλειμμα (<i>residue</i>) (wt %) των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους μετά τη θέρμανση				
Cloisite 30B (phr)	ABS/PC (w/w)			
	100/0	70/30	50/50	30/70
0	1.71±0.14	6.47±0.02 8.91	11.34±0.22 14.25	14.69±1.23 19.59
1	3.45±0.68	7.51±0.15	12.43±1.61	16.59±0.70
2	3.89±0.40	9.13±0.37	12.64±1.79	16.78±1.61
3	3.83±1.41	10.35±0.84	12.96±1.39	16.34±1.00
PC	27.59±0.12			

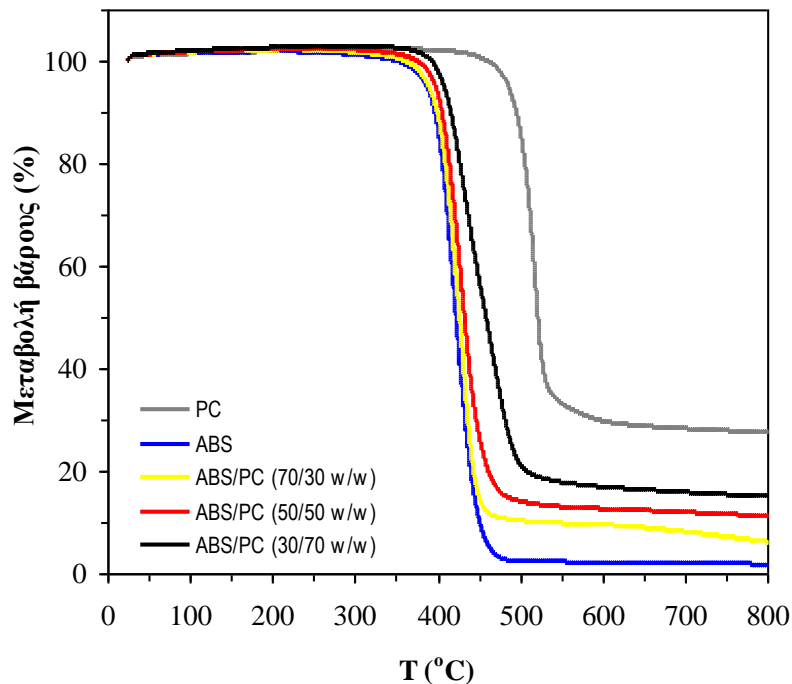
Η εμφάνιση στα νανοςύνθετα μεγαλύτερου ποσοστού wt% υπολείμματος είναι λογική, αφού στα μίγματα ABS/PC έχει προστεθεί σε συγκεντρώσεις 1,2 και 3phr Cloisite 30B. Αντίστοιχες αυξήσεις, της τάξεως του 2-3%, παρατήρησαν επίσης οι Zong et al. (2004) και οι Wang et al. (2003).

Η αύξηση της θερμοκρασίας εμφάνισης του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, ενώ το υπόλειμμα μετά τη θέρμανση δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερα αν ληφθεί υπόψη η προσθήκη της ορυκτής αργίλου, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρατηρηθείσα βελτιωμένη θερμική σταθερότητα δεν οφείλεται τόσο στην προστασία της καύσιμης ύλης από την ορυκτή άργιλο. Αντιθέτως, σύμφωνα με τους Wang et al. (2003), τα διεσπαρμένα στο πολυμερικό μίγμα νανοσωματίδια της ορυκτής αργίλου ενδεχομένως να μεταβάλουν τη διεργασία αποδόμησης του πολυμερούς, δυσχεραίνοντας τη μεταφορά θερμότητας εντός της δομής του πολυμερούς.

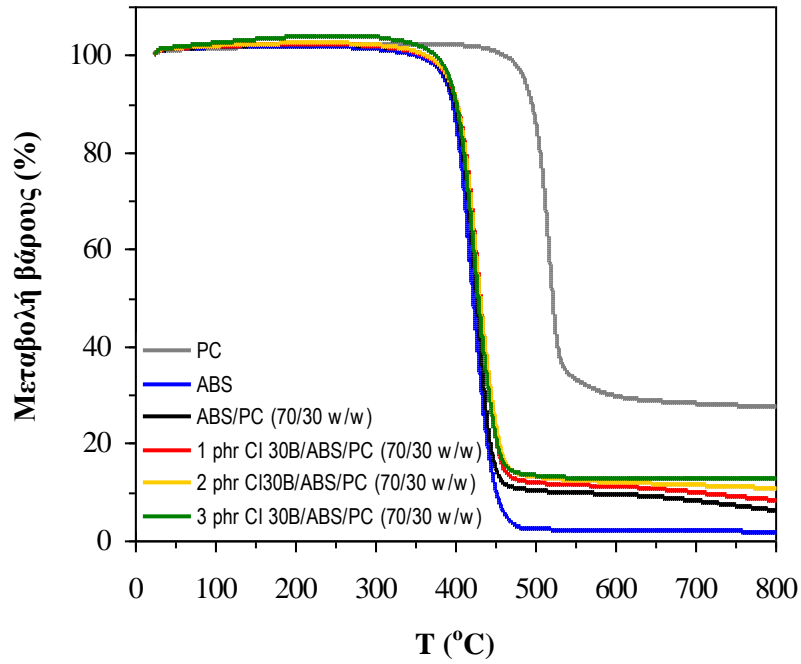
Εκτός από τις θερμικές ιδιότητες των πολυμερικών μιγμάτων και των νανοσυνθέτων τους είναι σημαντικό να ληφθούν και συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της διεργασίας αποδόμησης. Για το λόγο αυτό παρατίθενται παρακάτω τα συγκριτικά διαγράμματα TGA των μιγμάτων ABS/PC όλων των αναλογιών και τα νανοσύνθετα των μιγμάτων αυτών για τις διάφορες περιεκτικότητες σε Cloisite 30B.



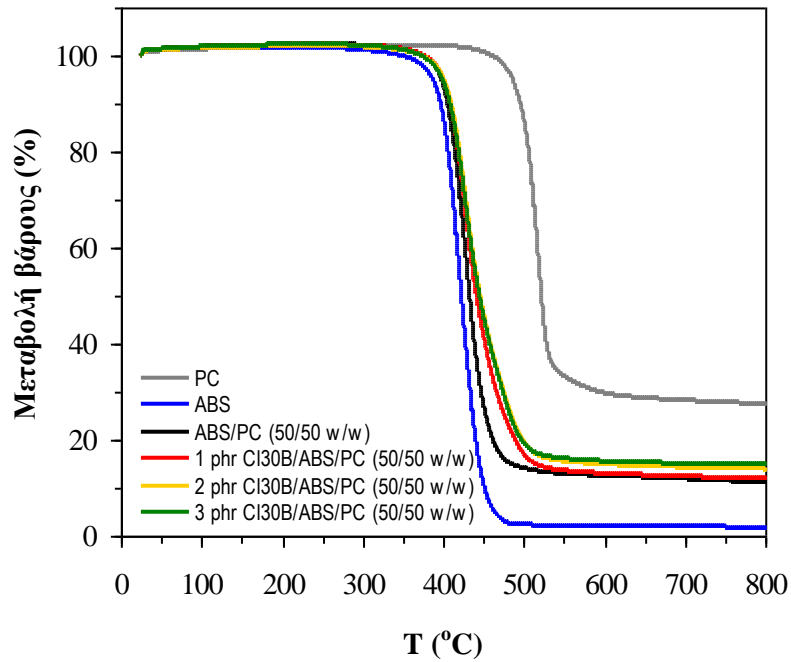
Σχήμα 5.6.1 Συγκριτικό διάγραμμα TGA του καθαρού ABS και των νανοσυνθέτων του



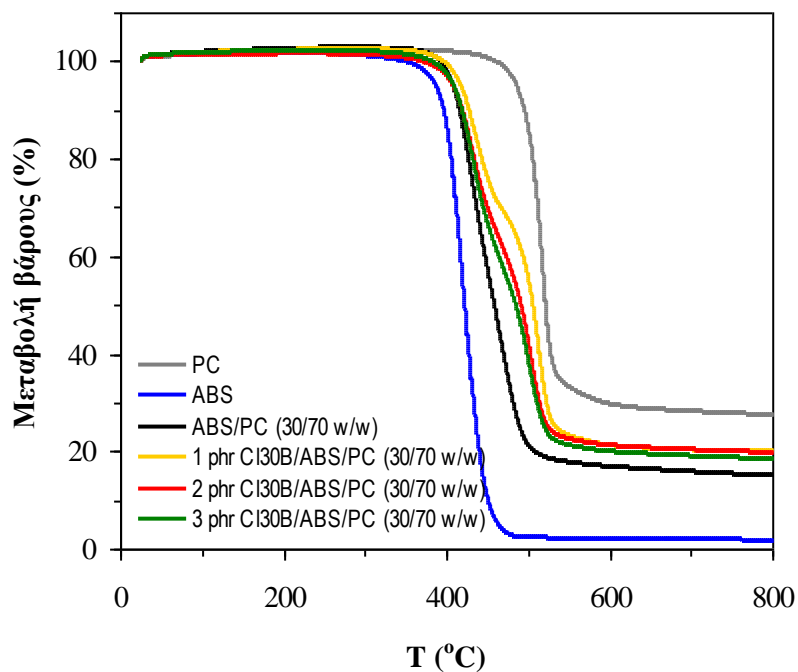
Σχήμα 5.6.2. Συγκριτικό διάγραμμα TGA των καθαρών ABS και PC και των μιγμάτων ABS/PC όλων των συστάσεων



Σχήμα 5.6.3. Συγκριτικό διάγραμμα TGA των καθαρών ABS και PC, των μιγμάτων ABS/PC 70/30 w/w και των νανοσυνθέτων τους

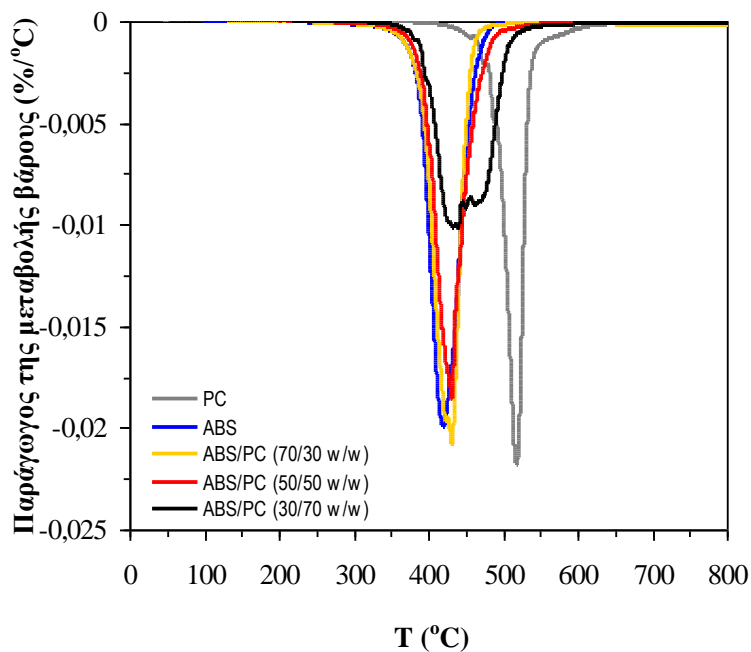


Σχήμα 5.6.4. Συγκριτικό διάγραμμα TGA των καθαρών ABS και PC, των μιγμάτων ABS/PC 50/50 w/w και των νανοσυνθέτων του



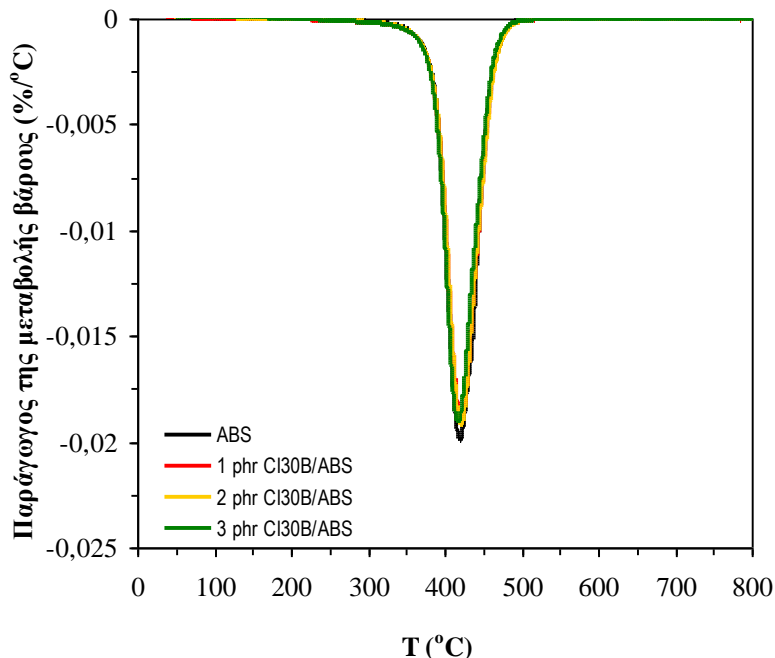
Σχήμα 5.6.5. Συγκριτικό διάγραμμα TGA των καθαρών ABS και PC, των μιγμάτων ABS/PC 30/70 w/w και των νανοσυνθέτων τους

Σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τον μηχανισμό της αποδόμησης προσφέρουν τα διαγράμματα της παραγώγου της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 5.6.6. Συγκριτικό διάγραμμα DTG των καθαρών ABS και PC, καθώς και των διαφόρων αναλογιών μιγμάτων τους

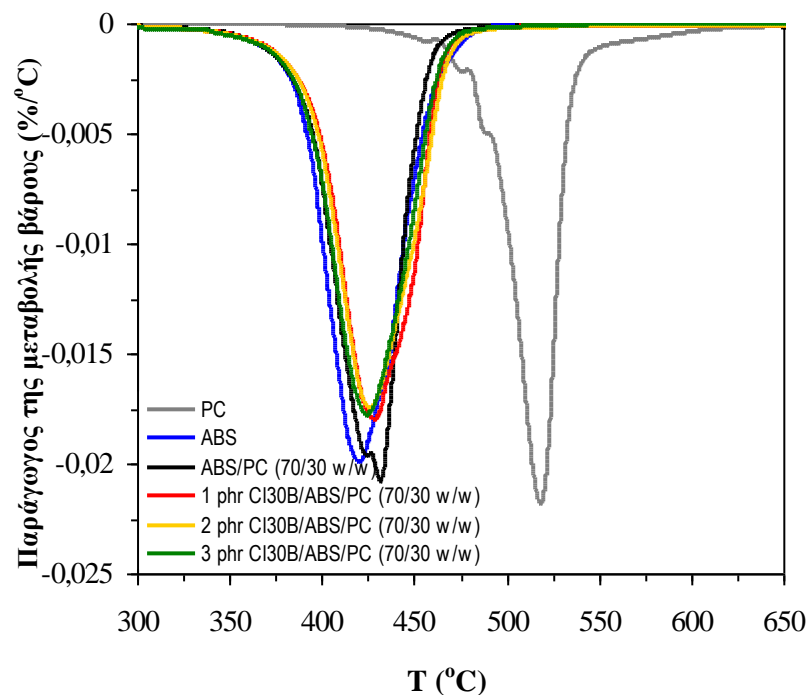
Από το διάγραμμα 5.6.6 παρατηρείται ότι η αποδόμηση όλων σχεδόν των μιγμάτων ABS/PC πραγματοποιείται σε ένα στάδιο. Μόνη εξαίρεση αποτελούν τα νανοσύνθετα των μιγμάτων ABS/PC 30/70 w/w, των οποίων τα διαγράμματα DTG εμφανίζουν έναν «ώμο», γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διεργασία της αποδόμησης πραγματοποιείται στη συγκεκριμένη περίπτωση σε δύο βήματα.



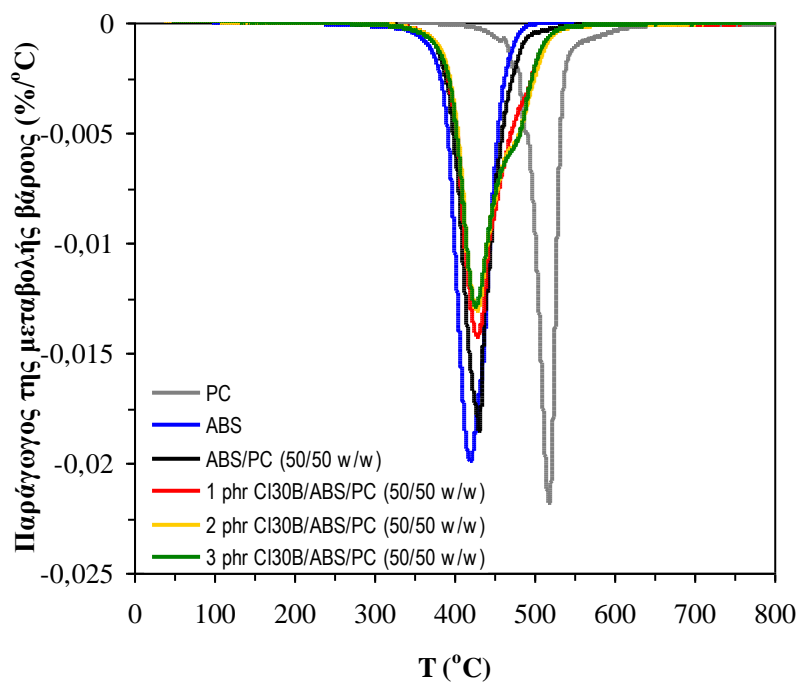
Σχήμα 5.6.7. Συγκριτικό διάγραμμα DTG του καθαρού ABS και των νανοσυνθέτων του

Η εμφάνιση του «ώμου» στα διαγράμματα DTG των μιγμάτων ABS/PC 30/70 w/w γίνεται ακόμη εντονότερη με την προσθήκη του Cloisite 30B (σχήμα 5.6.10). Μάλιστα, η δεύτερη κορυφή φαίνεται να συμπίπτει απόλυτα ως προς το θερμοκρασιακό εύρος εμφάνισής της με την αντίστοιχη κορυφή του καθαρού PC. Έτσι, καθίσταται σαφές ότι, τουλάχιστον στα συγκεκριμένα μίγμα ABS/PC, λαμβάνουν χώρα ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της οργανικά τροποποιημένης αργίλου και των πολυμερών, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την πραγματοποίηση της αποδόμησης σε δύο διακριτά στάδια.

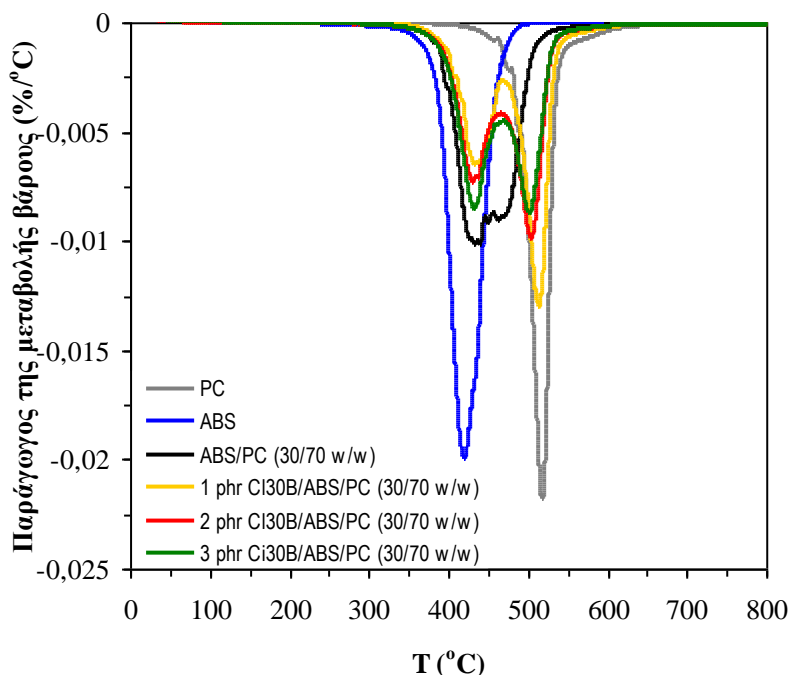
Επίδραση στο μηχανισμό αποδόμησης, φαίνεται να έχει η οργανικά τροποποιημένη άργιλος και στα μίγματα ABS/PC 50/50 w/w, αν και σε μικρότερο βαθμό σε συγκριτικά με αυτή που είχε στα 30/70 w/w. Μέσω του σχήματος 5.6.9 παρατηρείται μία αύξηση του εύρους της κορυφής κατά την προσθήκη 1 και 2 phr Cloisite 30B, με τις δύο κορυφές πλέον να καλύπτουν ένα μέρος της αντίστοιχης του καθαρού PC, ενώ όταν η περιεκτικότητα της ορυκτής αργίλου αυξηθεί σε 3phr εμφανίζεται ένα «σκαλοπάτι» στο αντίστοιχο διάγραμμα DTG. Αντιθέτως, η προσθήκη Cloisite 30B στα μίγματα ABS/PC 70/30 w/w δεν φαίνεται να επηρεάζει ιδιαίτερα το μηχανισμό θερμικής αποδόμησης των συγκεκριμένων μιγμάτων (σχήμα 5.6.8).



Σχήμα 5.6.8. Συγκριτικό διάγραμμα DTG των καθαρών ABS και PC, των μιγμάτων ABS/PC 70/30 w/w, καθώς και των νανοσυνθέτων των τελευταίων



Σχήμα 5.6.9. Συγκριτικό διάγραμμα DTG των καθαρών ABS και PC, των μιγμάτων ABS/PC 50/50 w/w, καθώς και των νανοσυνθέτων των τελευταίων



Σχήμα 5.6.10. Συγκριτικό διάγραμμα DTG των καθαρών ABS και PC, των μιγμάτων ABS/PC 30/70 w/w, καθώς και των νανοσυνθέτων των τελευταίων

Σύμφωνα με τους Feyz et al. (2010), η αποδόμηση των μιγμάτων ABS/PC 35/65 w/w είναι μία διεργασία ενός βήματος, ενώ όταν σε αυτά προστίθεται 2% οργανικά τροποποιημένη άργιλος, η διεργασία γίνεται δύο βημάτων. Η εμφάνιση του «σκαλοπατιού» στα διαγράμματα TGA για τα νανοσύνθετα μίγματα, αποδίδεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ της αργίλου και των πολυμερών, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές στη θερμική σταθερότητα των μιγμάτων.

Σύμφωνα με τους ίδιους συγγραφείς, ο μηχανισμός της θερμικής αποδόμησης των μιγμάτων ABS/PC περιλαμβάνει πολλές περίπλοκες διεργασίες, όπως η υδρόλυση και η θερμική αποδόμηση, κάθε μία εκ των οποίων κυριαρχεί σε διαφορετικό στάδιο της συνολικής διεργασίας. Στην καμπύλη TGA του νανοσυνθέτου, παρατηρείται μια πολύ μικρή απώλεια μάζας στους 200° C, η οποία σχετίζεται με τη θερμική αποδόμηση του αλκυλ-αμμωνιακού άλατος της αργίλου. Η αποδόμηση αυτή προκαλεί καθυστέρηση της θερμικής αποδόμησης του νανοσυνθέτου, η οποία πραγματοποιείται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης, συγκριτικά με τα απλά μίγματα ABS/PC.

Παρακάτω παρατίθενται συγκεντρωτικά σε πίνακες τα πειραματικά αποτελέσματα των αναλύσεων TGA για τα συμβατοποιημένα με ABS-g-MAH μίγματα ABS/PC και τα νανοσύνθετά τους.

Πίνακας 5.6.4. Οι θερμοκρασίες έναρξης αποδόμησης (<i>Onset degradation temperature, T_{onset}</i>) (°C) των συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους					
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	ABS/PC (w/w)			
		100/0	70/30	50/50	30/70
0	0	401.57±1.14	408.32±0.81	410.98±1.34	413.43±2.57
	2	402.16±0.84	407.08±0.17	412.88±0.90	414.15±1.50
5	0	398.18±0.96	404.38±0.62	411.43±1.10	414.16±0.16
	2	398.80±0.99	404.19±0.18	406.75±0.33	411.57±0.05
10	0	398.72±0.68	403.30±0.01	411.83±1.48	414.93±1.95
	2	399.73±0.05	404.93±0.17	407.45±1.27	410.09±0.99
vABS-g-MAH		404.71±1.60			

Η προσθήκη του ABS-g-MAH ως συμβατοποιητή επιδρά, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 5.6.4, διαφορετικά αναλόγως της σύστασης των μιγμάτων ABS/PC. Έτσι, για το καθαρό ABS και το μίγμα ABS/PC 70/30 w/w, παρατηρείται μία σημαντική μείωση (2-4° C) της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης με την προσθήκη συμβατοποιητή. Η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης παραμένει σχεδόν σταθερή για το καθαρό ABS αυξάνοντας την περιεκτικότητά του συμβατοποιητή, ενώ για το μίγμα ABS/PC 70/30 w/w μειώνεται περαιτέρω. Αντιθέτως, στα μίγματα 50/50 w/w και 30/70 w/w, η προσθήκη ABS-g-MAH προκαλεί μία μικρή αύξηση, της τάξης του ενός βαθμού, στη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης.

Κοινή για όλες τις αναλογίες μιγμάτων είναι η επίδραση που έχει η συνδυασμένη προσθήκη Cloisite 30B και ABS-g-MAH στη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης. Οι παρατηρηθείσες θερμοκρασίες έναρξης αποδόμησης των νανοσυνθέτων των συμβατοποιημένων μιγμάτων είναι μικρότερες κατά 2-3° C των αντίστοιχων νανοσύνθετων των μη συμβατοποιημένων μιγμάτων. Όμως, ενώ στα συμβατοποιημένα μίγματα ABS/PC 50/50 w/w και 30/70 w/w η προσθήκη Cloisite 30B είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης, στα συμβατοποιημένα μίγματα 100/0 w/w και 70/30 w/w, η ίδια προσθήκη προκάλεσε αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης κατά περίπου 1° C. Φυσικά, παρόλη τη μικρή αυτή αύξηση, οι μετρηθείσες τιμές ήταν χαμηλότερες αυτών που εμφάνισαν τα νανοσύνθετα των μη συμβατοποιημένων πολυμερικών μιγμάτων.

Πίνακας 5.6.5. Οι θερμοκρασίες στις οποίες εμφανίζεται ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης (<i>Maximum reaction rate temperature, T_{max}</i>) (°C) για τα συμβατοποιημένα μίγματα ABS/PC και τα νανοσύνθετά τους						
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	ABS/PC (w/w)				
		100/0	70/30	50/50	30/70	
0	0	423.64±0.23	434.49±1.67	434.65±0.84	438.68±0.16	-
	2	425.34±0.23	430.16±0.31	434.99±0.72	438.01±1.72	510.47±0.01
5	0	420.88±0.75	425.57±0.02	435.51±0.91	437.06±2.00	-
	2	422.99±0.43	427.23±0.06	431.99±0.31	436.84±0.27	502.19±1.10
10	0	422.80±0.80	424.19±0.71	435.11±0.63	438.99±1.04	-
	2	423.11±0.30	429.30±0.04	432.50±2.22	438.28±0.43	496.41±0.65
vABS-g-MAH		441.39±0.81				

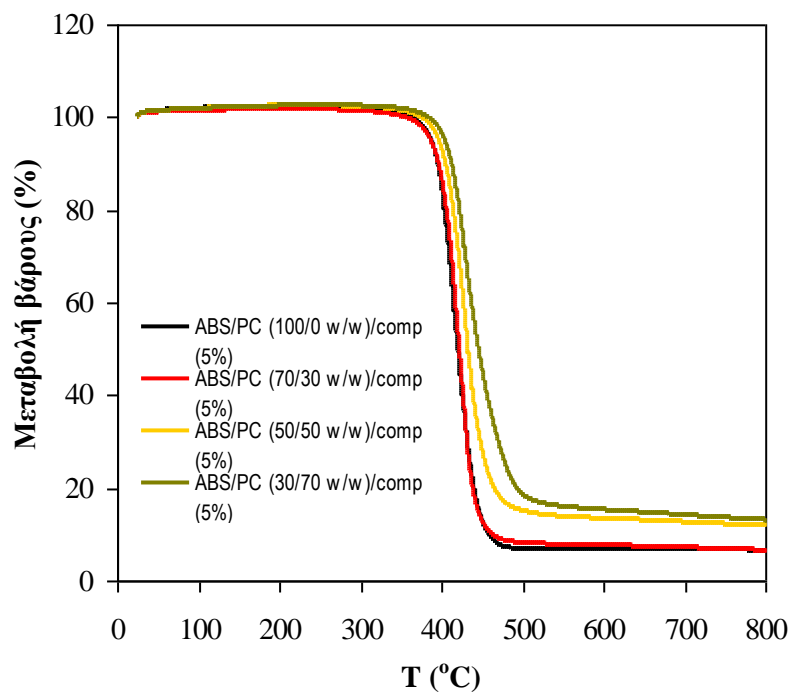
Η προσθήκη συμβατοποιητή είχε ομοίως διαφορετική επίδραση στο κάθε πολυμερικό μίγμα όσον αφορά τη θερμοκρασία εμφάνισης του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Στο καθαρό ABS και στο μίγμα ABS/PC 70/30 w/w είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωσή της, ενώ στα μίγματα 50/50 w/w και 30/70 w/w, αν ληφθεί υπόψη το παρουσιαζόμενο σφάλμα, παραμένει σχεδόν σταθερή. Επίσης, η προσθήκη της οργανικά τροποποιημένης αργίλου στα συμβατοποιημένα πολυμερικά μίγματα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασία εμφάνισης στο καθαρό ABS και στο μίγμα 70/30 w/w, και τη μείωσή της στα μίγματα 50/50 w/w και 30/70 w/w.

Πίνακας 5.6.6. Το υπόλειμμα (<i>residue</i>) (wt %) των συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους μετά τη θέρμανση					
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	ABS/PC (w/w)			
		100/0	70/30	50/50	30/70
0	0	1.71±0.14	6.47±0.02	11.34±0.22	14.69±1.23
	2	3.89±0.40	9.13±0.37	12.64±1.79	16.78±1.61
5	0	6.33±0.22	6.53±0.15	11.89±0.08	13.70±0.66
	2	4.28±0.08	8.79±1.13	14.40±0.73	15.34±0.94
10	0	6.16±0.21	8.35±1.04	10.06±1.76	13.14±1.66
	2	3.82±1.29	8.39±0.75	11.21±0.86	14.88±0.11
vABS-g-MAH		2.59±0.67			

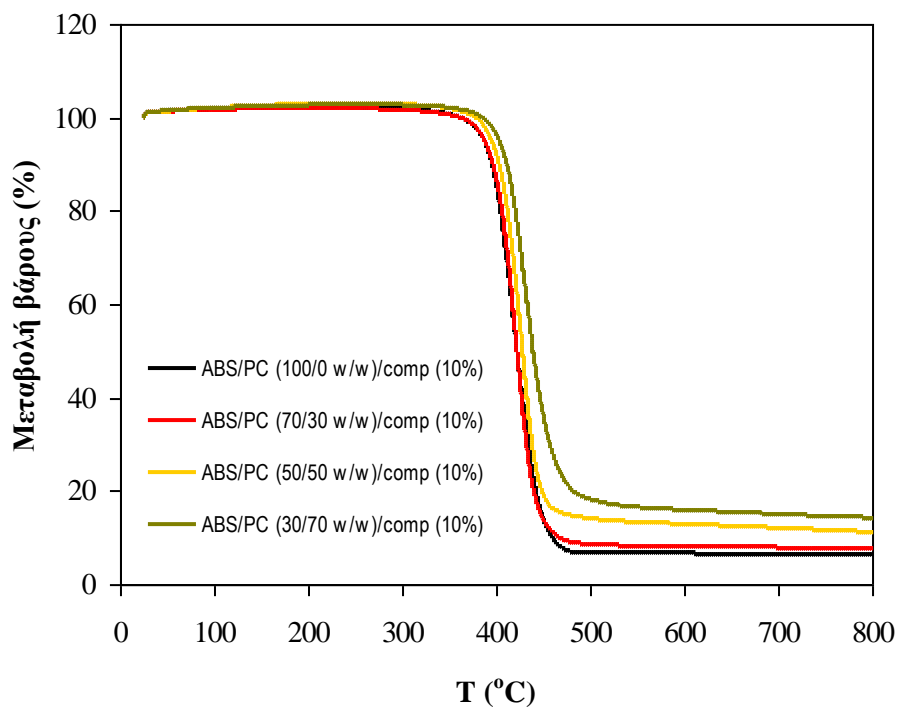
Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά των πλούσιων σε ABS μιγμάτων σε σχέση με τα μίγματα ABS/PC 50/50 w/w και 30/70 w/w που παρατηρήθηκε παραπάνω φαίνεται να ισχύει και για το υπόλειμμα μετά τη θέρμανση των συμβατοποιημένων μιγμάτων και των νανοσυνθέτων τους. Η μεγάλη αύξηση που εμφανίζει το υπόλειμμα με την προσθήκη ABS-g-MAH στο καθαρό ABS, μειώνεται αισθητά αυξανόμενης της συγκέντρωσης των πολυμερικών μιγμάτων σε PC, με τα μίγματα 50/50 w/w και 30/70 w/w να εμφανίζουν μια μικρή μείωση της τάξεως του 1% στο υπόλειμμα συγκριτικά με τα αντίστοιχα, μη συμβατοποιημένα, μίγματα.

Αντιθέτως, η προσθήκη συμβατοποιητή στα νανοσύνθετα του καθαρού ABS δεν επηρέασε ιδιαίτερα το υπόλειμμα που εμφάνισαν. Όμως, παρατηρήθηκε μια αύξηση του υπολείμματος με την προσθήκη Cloisite 30B στα συμβατοποιημένα μίγματα, με το ποσοστό το υπολείμματος να παραμένει χαμηλότερο συγκριτικά με το αντίστοιχο των νανοσυνθέτων των μη συμβατοποιημένων μιγμάτων.

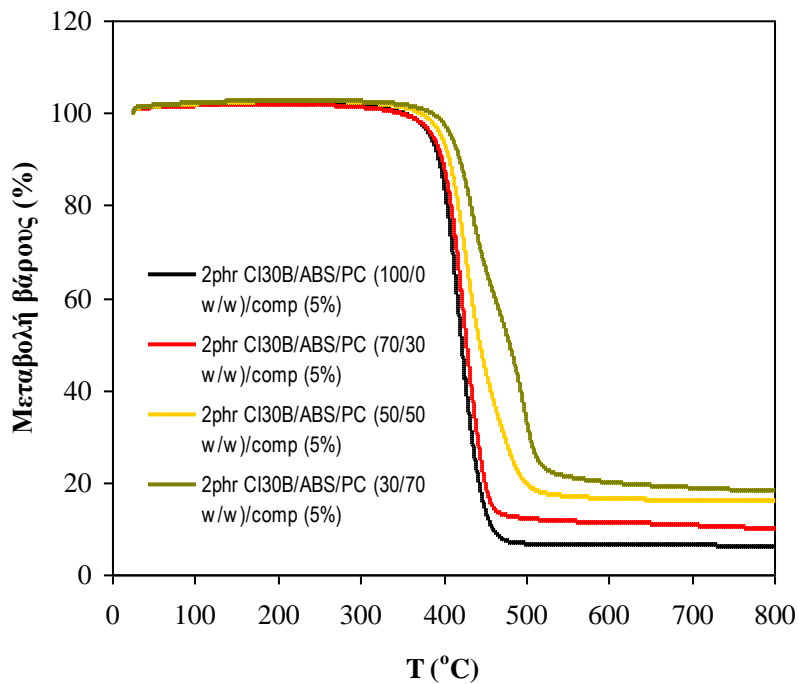
Παρακάτω παρατίθενται τα συγκριτικά διαγράμματα TGA των διάφορων πολυμερικών μιγμάτων, συμβατοποιημένων και μη, καθώς και των νανοσυνθέτων τους, ώστε να καταστεί ευχερέστερα σαφής η διαφορετική επίδραση που είχε η προσθήκη συμβατοποιητή μεταβαλλόμενης της αναλογίας των ABS/PC.



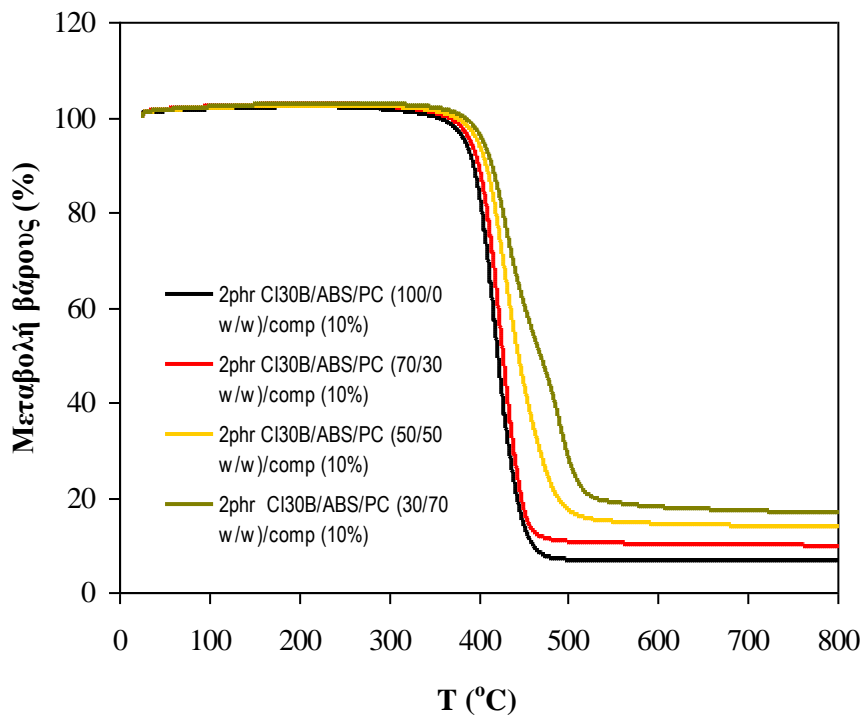
Σχήμα 5.6.11. Συγκριτικό διάγραμμα TGA των, συμβατοποιημένων με 5% ABS-gMAH, μιγμάτων ABS/PC



Σχήμα 5.6.12. Συγκριτικό διάγραμμα TGA των, συμβατοποιημένων με 10% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC



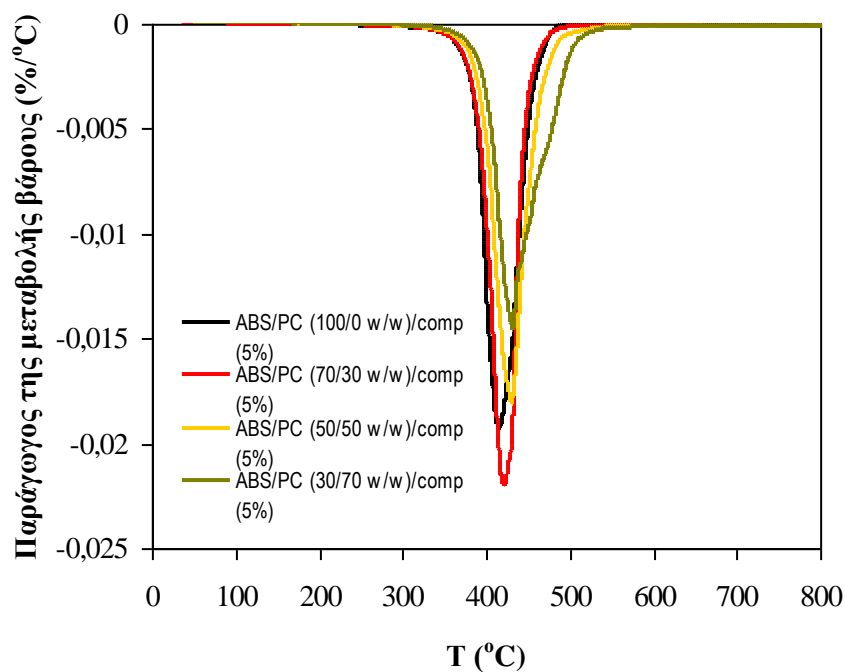
Σχήμα 5.6.13. Συγκριτικό διάγραμμα TGA των νανοσυνθέτων των, συμβατοποιημένων με 5% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC



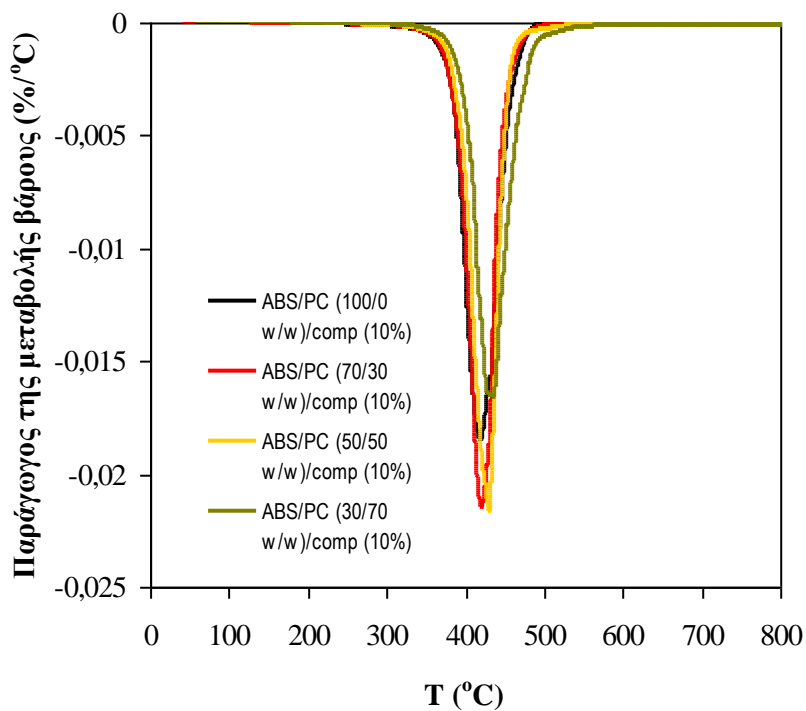
Σχήμα 5.6.14. Συγκριτικό διάγραμμα TGA των νανοσυνθέτων των, συμβατοποιημένων με 10% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα DTG των συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους. Μέσω σύγκρισής τους καθίσταται σαφές ότι η προσθήκη συμβατοποιητή, σε οποιαδήποτε εκ των δύο αναλογία, δεν επηρεάζει ιδιαίτερα το μηχανισμό της καύσης, με μόνη εξαίρεση να αποτελούν τα

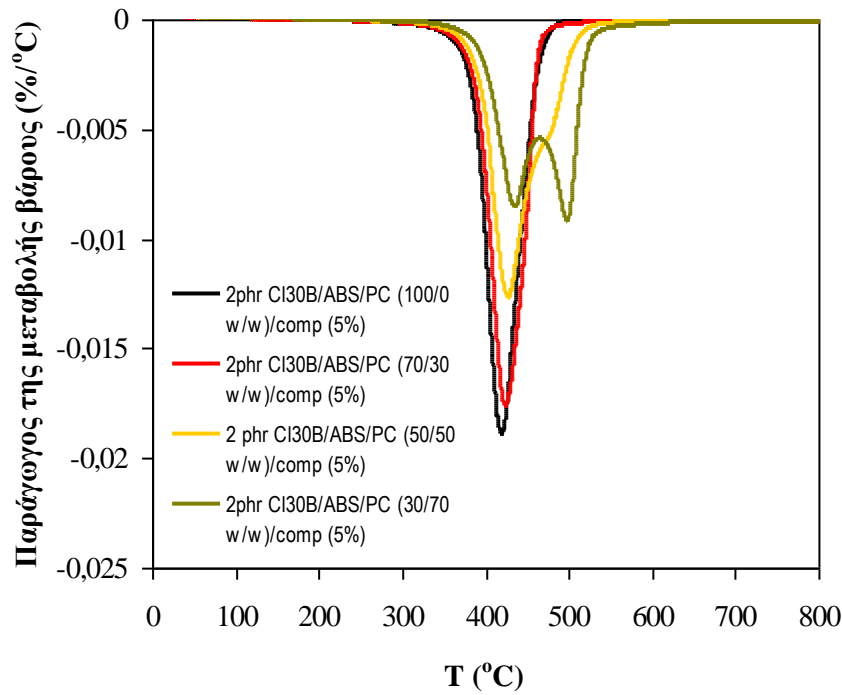
συμβατοποιημένα μίγματα ABS/PC 30/70 w/w, τα οποία πλέον δεν εμφανίζουν «σκαλοπάτι».



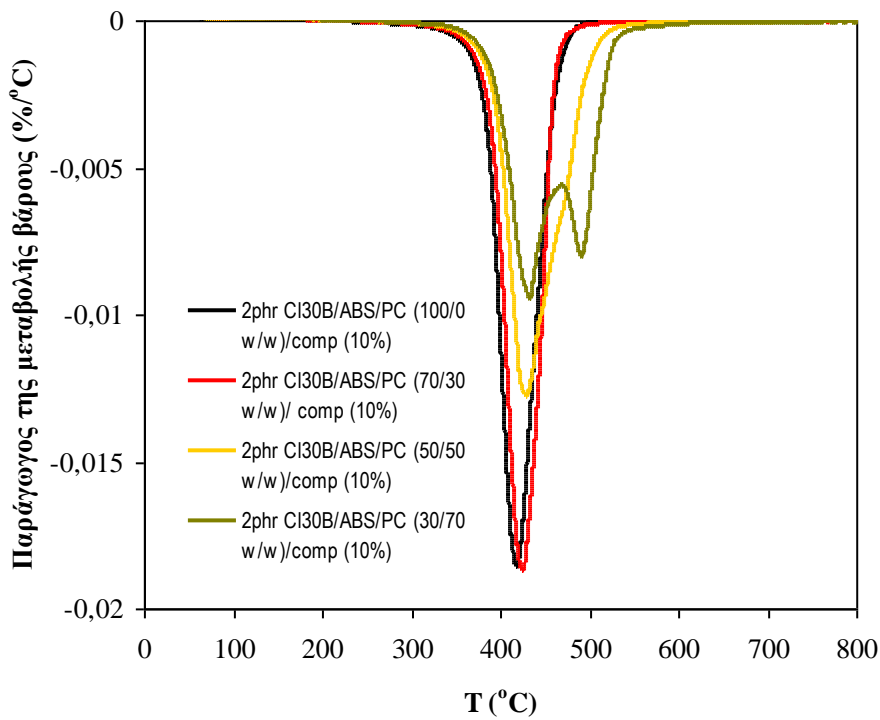
5.6.15. Συγκριτικό διάγραμμα DTG των, συμβατοποιημένων με 5% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC



5.6.16. Συγκριτικό διάγραμμα DTG των, συμβατοποιημένων με 10% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC

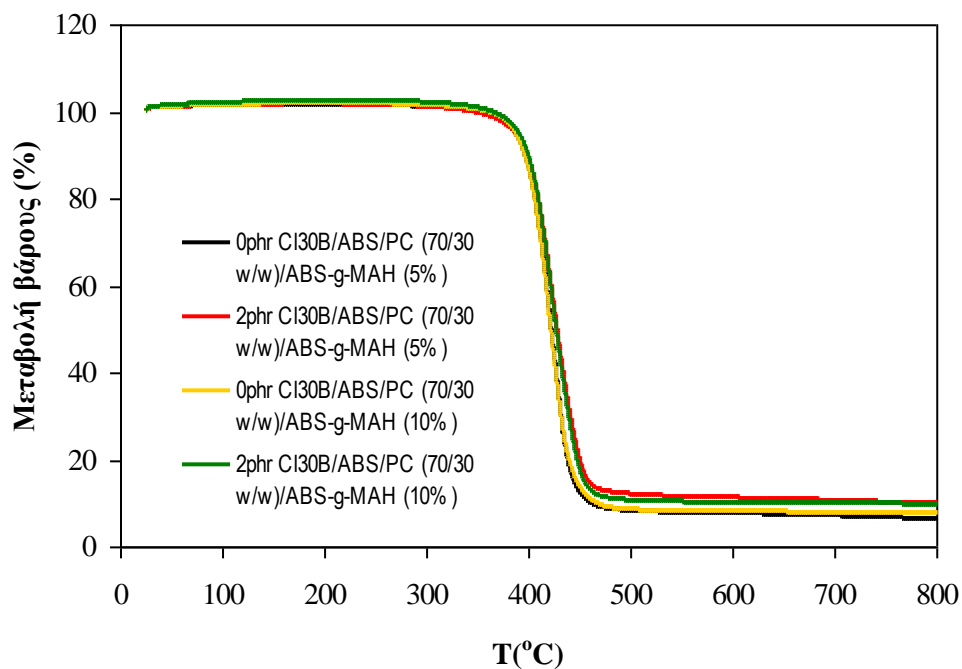


Σχήμα 5.6.17. Συγκριτικό διάγραμμα DTG των νανοσυνθέτων των, συμβατοποιημένων με 5% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC

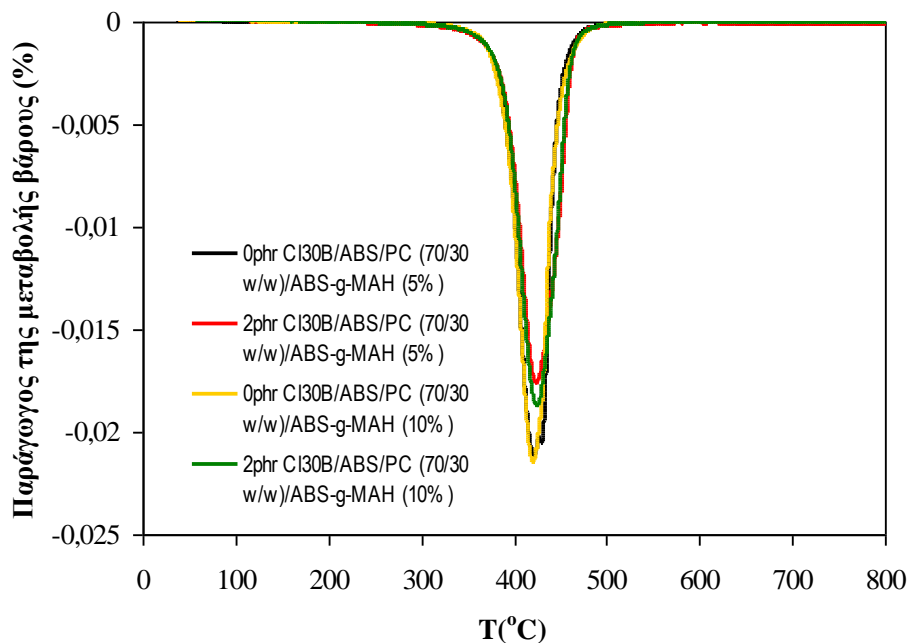


Σχήμα 5.6.18. Συγκριτικό διάγραμμα DTG των νανοσυνθέτων των, συμβατοποιημένων με 10% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC

Παρακάτω παρατίθενται συγκριτικά διαγράμματα TGA και DTG για σταθερή σύσταση, μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα σε Cloisite 30B και ABS-g-MAH ώστε να αναλυθεί η επίδραση των δύο αυτών προσθέτων στα διάφορα συστάσεων μίγματα.



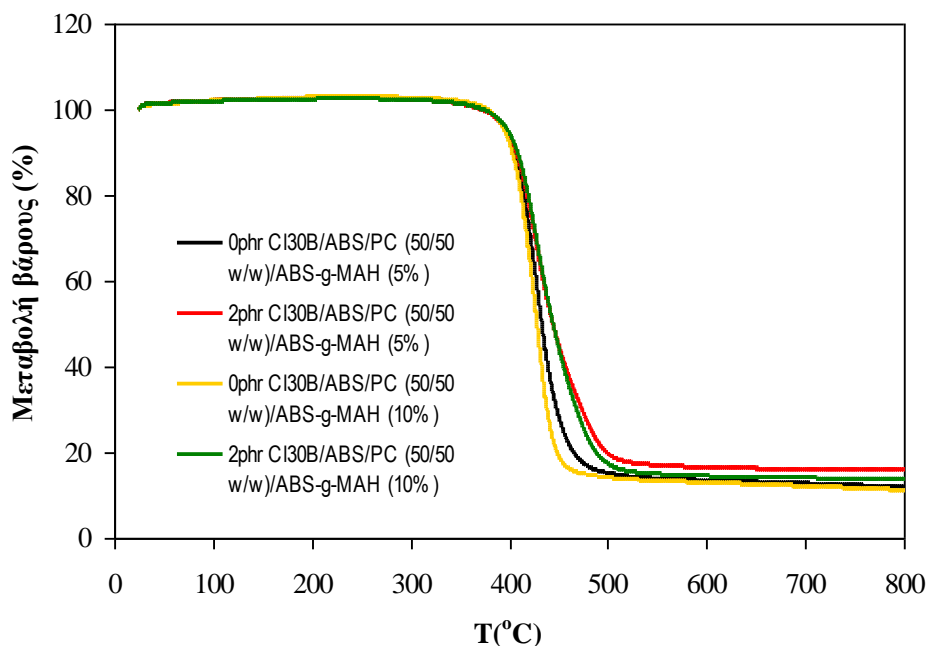
Σχήμα 5.6.19. Συγκριτικό διάγραμμα TGA για σταθερή σύσταση μίγματος ABS/PC 70/30 w/w, μεταβαλλόμενης της συγκέντρωσης σε ABS-g-MAH και Cloisite30B



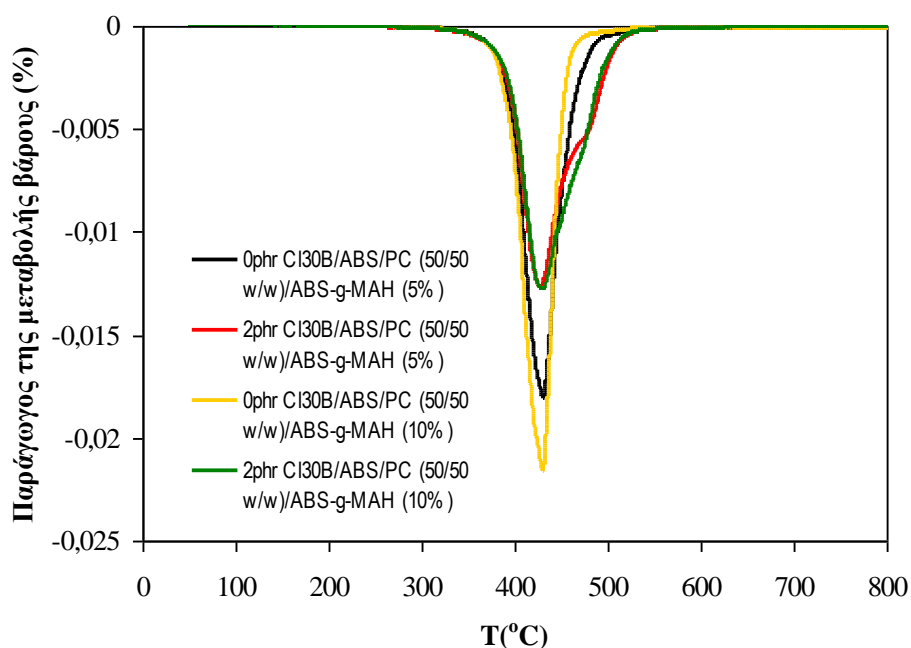
Σχήμα 5.6.20. Συγκριτικό διάγραμμα DTG για σταθερή σύσταση μίγματος ABS/PC 70/30 w/w, μεταβαλλόμενης της συγκέντρωσης σε ABS-g-MAH και Cloisite30B

Η προσθήκη των προσθέτων, όπως φαίνεται από τα σχήματα 5.6.19 και 5.6.20 δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τα πλούσια σε ABS μίγματα 70/30 w/w, αφού μόνη διακριτή διαφορά είναι η αύξηση του υπολείμματος μετά την προσθήκη του Cloisite 30B. Αντιθέτως, στα μίγματα 50/50 w/w με την προσθήκη του Cloisite 30B αρχίζει να παρατηρείται ένα όμως στα διαγράμματα DTG και λιγότερο απότομη μείωση του

βάρους στα διαγράμματα TGA, η οποία, όπως ειπώθηκε και παραπάνω λογικά οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις του OMMT με τη φάση του PC, η οποία οδηγεί στην αλλαγή του μηχανισμού καύσης.



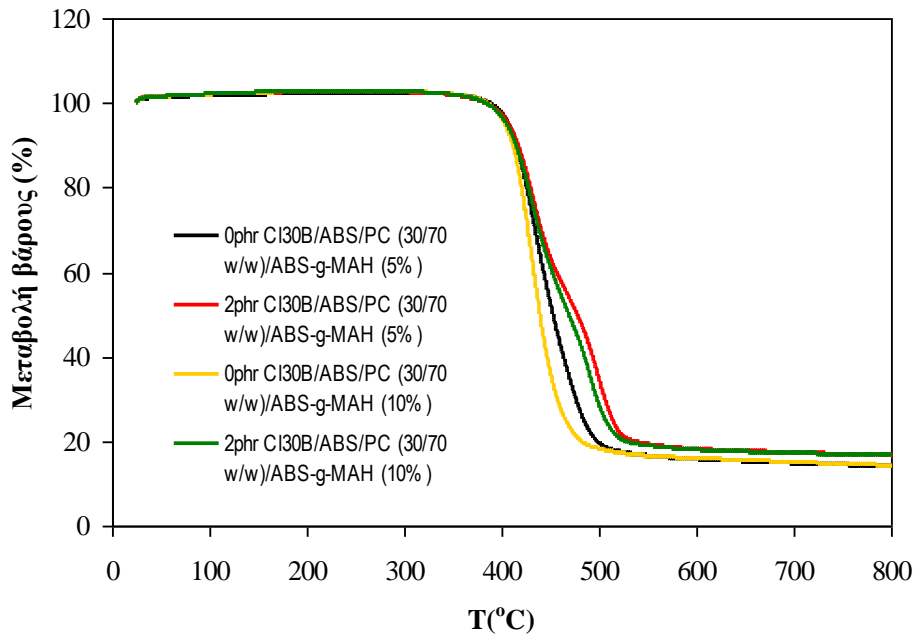
Σχήμα 5.6.21. Συγκριτικό διάγραμμα TGA για σταθερή σύσταση μίγματος ABS/PC 50/50 w/w, μεταβαλλόμενης της συγκέντρωσης σε ABS-g-MAH και Cloisite30B



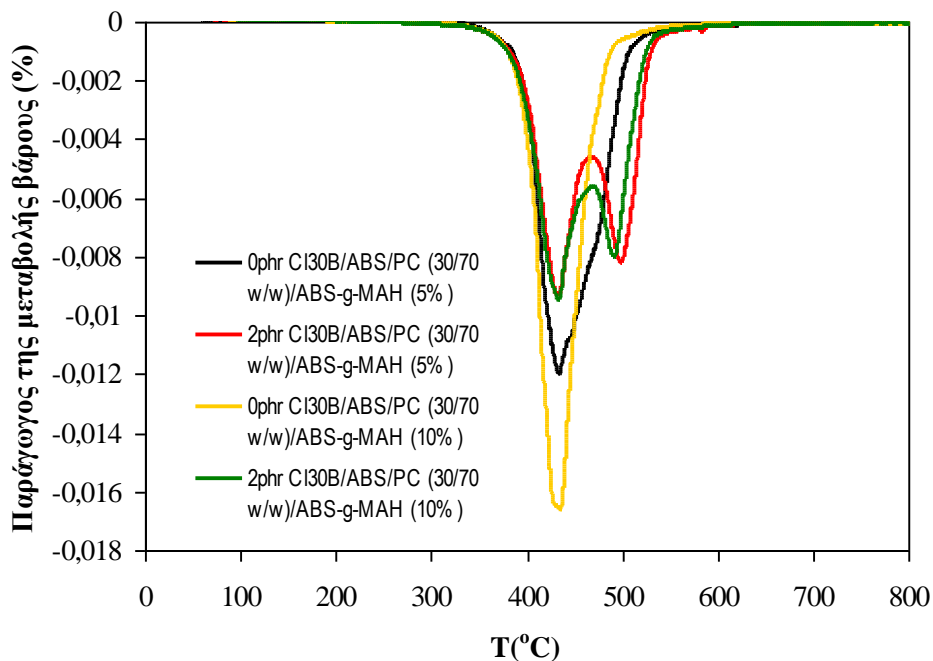
Σχήμα 5.6.22. Συγκριτικό διάγραμμα DTG για σταθερή σύσταση μίγματος ABS/PC 50/50 w/w, μεταβαλλόμενης της συγκέντρωσης σε ABS-g-MAH και Cloisite30B

Στα μίγματα ABS/PC 30/70 w/w, η προαναφερθείσα μεταβολή του μηχανισμού καύσης γίνεται εντονότερη, αφού πλέον εμφανίζονται στο διάγραμμα DTG δύο κορυφές, με τη δεύτερη να συμπίπτει με το θερμοκρασιακό εύρος της αποδόμησης του PC. Αν και στα νανοσύνθετα η προσθήκη ABS-g-MAH δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τη

θερμική σταθερότητα του υλικού, στα απλά συμβατοποιημένα μίγματα, η αύξηση της συγκέντρωσής του είχε ως αποτέλεσμα την πραγματοποίηση της αποδόμησης σε ένα διακριτό στάδιο, με την κορυφή του διαγράμματος DTG να παρουσιάζει μικρό εύρος. Το γεγονός αυτό είναι ένδειξη του ότι το ABS-g-MAH δε βελτιώνει τις θερμικές ιδιότητες του υλικού.



Σχήμα 5.6.23. Συγκριτικό διάγραμμα TGA για σταθερή σύσταση μίγματος ABS/PC 30/70 w/w, μεταβαλλόμενης της συγκέντρωσης σε ABS-g-MAH και Cloisite30B



Σχήμα 5.6.24. Συγκριτικό διάγραμμα DTG για σταθερή σύσταση μίγματος ABS/PC 50/50 w/w, μεταβαλλόμενης της συγκέντρωσης σε ABS-g-MAH και Cloisite30B

5.7. Εφελκυσμός

Τα πειράματα του εφελκυσμού είναι σημαντικά κατά την εξέταση των μιγμάτων ABS/PC όχι μόνο για τον έλεγχο των μηχανικών ιδιοτήτων των ανακυκλωμένων αυτών υλικών και την εύρεση των εφαρμογών στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν, αλλά και για τη σύνδεση των μικροσκοπικών ιδιοτήτων, και κυρίως της μορφολογίας των πολυμερικών φάσεων και της επιτυγχανόμενης συμβατοποίησης, με τις μακροσκοπικές, και συγκεκριμένα την αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο Young και την επιμήκυνση στη θραύση.

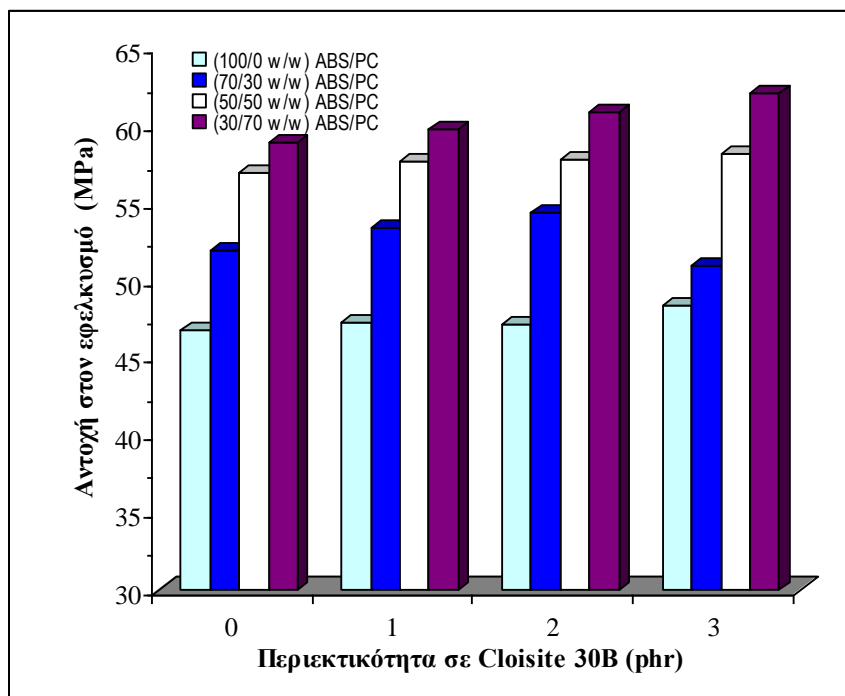
Παρακάτω παρατίθενται συγκεντρωτικά σε πίνακες και σε συγκριτικά διαγράμματα οι εξετασθείσες μηχανικές ιδιότητες των, μη συμβατοποιημένων, μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους.

Πίνακας 5.7.1. Η αντοχή στον εφελκυσμό (<i>Tensile strength</i>) (MPa) των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους				
Cloisite 30B (phr)	ABS/PC			
	100/0 w/w	70/30 w/w	50/50 w/w	30/70 w/w
0	46.77±0.22	51.96±0.62 52.16	57.00±0.80 55.75	58.87±0.43 59.34
1	47.22±0.45	53.45±0.35	57.73±0.21	59.82±0.72
2	47.19±0.43	54.37±0.47	57.80±0.51	60.91±0.48
3	48.39±0.53	50.90±1.40	58.23±1.05	62.08±0.01
PC	64.72±0.52			

Στα μίγματα ABS/PC εμφανίζεται γενικά μία σταδιακή βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό αυξανόμενης της αναλογίας των πολυμερών σε PC. Οι τιμές της αντοχής στον εφελκυσμό βρίσκονται ανάμεσα στις αντίστοιχες των καθαρών ABS και PC. Όμοια αποτελέσματα, δηλαδή υποβαθμισμένη αντοχή στον εφελκυσμό σε σχέση με το καθαρό PC, η οποία σε γενικές γραμμές ακολουθεί τον κανόνα των μιγμάτων, αναφέρουν επίσης οι Tarantili et al. (2010), οι Khan et al. (2005) και οι Balart et al. (2005), οι οποίοι μάλιστα την αποδίδουν στους εξής λόγους: α) κατά την επεξεργασία και χρήση του ABS λαμβάνει χώρα θερμο-οξειδωτική αποδόμηση της ευαίσθητης φάσης του πολυβουταδιενίου, και β) η μερική αναμιξιμότητα των δύο πολυμερών, με τις περιοχές του SAN να μην είναι πλήρως αναμιξιμες με αυτές που είναι πλούσιες σε PC και να παρουσιάζουν έτσι μειωμένη σύμφυση, επηρεάζει αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Οι Nigam et al. (2005), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα PC/ABS διαφόρων συστάσεων (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100 w/w) για δύο τύπους ABS (το ένα με 16,5% πολυβουταδιένιο και το άλλο 30%) παρατήρησαν και αυτοί σταδιακή μείωση της αντοχής στον εφελκυσμό αυξανόμενης της αναλογίας σε ABS, η οποία μάλιστα ήταν μεγαλύτερη για όλες τις συστάσεις των μιγμάτων που περιείχαν ABS με μεγάλο ποσοστό πολυβουταδιενίου. Οι αποκλίσεις από τον κανόνα των μιγμάτων ήταν πολύ μικρές, και σύμφωνα με τους συγγραφείς, μέσω της σχέσης αυτής μπορεί να παραβλεφθεί με σχετικά μεγάλη ασφάλεια η αντοχή στον εφελκυσμό μιγμάτων

ABS/PC, στα οποία το ποσοστό του πολυβουταδιενίου είναι μικρό. Η υποβάθμιση της αντοχής στον εφελκυσμό και οι σημαντικές αποκλίσεις από τον κανόνα των μιγμάτων που παρουσίασε όλο το εύρος μιγμάτων PC/ABS με υψηλό ποσοστό πολυβουταδιενίου (30 wt%), είναι αποτέλεσμα χαμηλής διεπιφανειακής αναμιξιμότητας μεταξύ των δύο πολυμερικών φάσεων.



Σχήμα 5.7.1. Η αντοχή στον εφελκυσμό των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους για διάφορες περιεκτικότητες σε Cloisite 30B

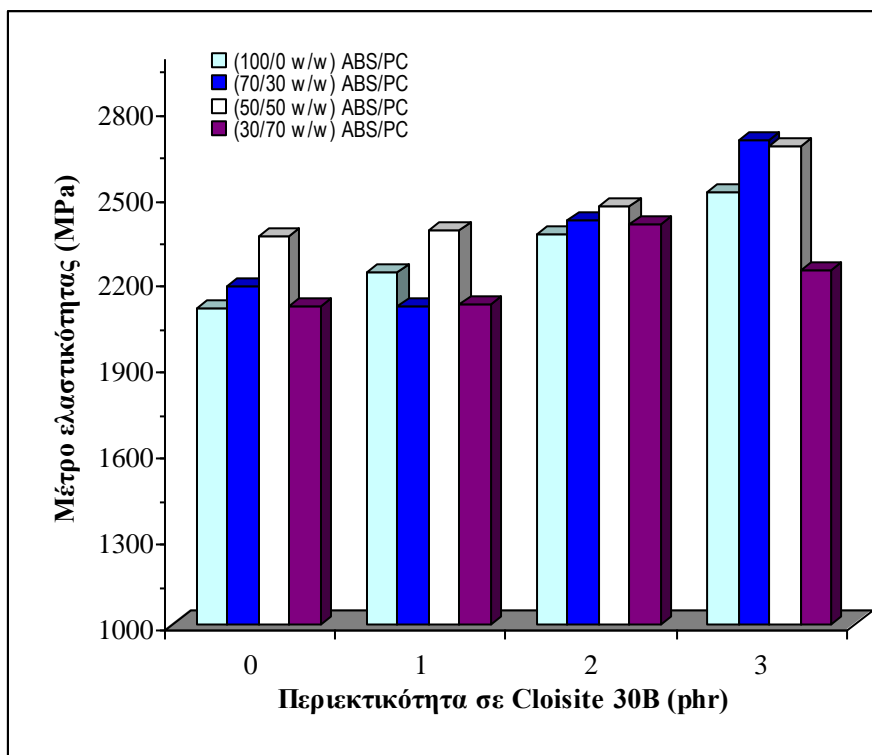
Όπως ήταν αναμενόμενο, η αύξηση της περιεκτικότητας σε Cloisite 30B προκαλεί βελτίωση της αντοχής στον εφελκυσμό. Μόνη εξαίρεση αποτελεί το νανοσύνθετο με περιεκτικότητα 3phr Cloisite 30B του μίγματος ABS/PC 70/30 w/w, το οποίο, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.7.1 παρουσιάζει μειωμένη αντοχή στον εφελκυσμό συγκριτικά με όλα τα υπόλοιπα νανοσύνθετα του συγκεκριμένου πολυμερικού μίγματος. Λογικά, η υποβάθμιση αυτή οφείλεται στο ότι δεν επιτεύχθηκε καλή συμβατοποίηση του νανοσύνθετου μίγματος ABS/PC 70/30 w/w.

Αντίθετα με την αντοχή στον εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας (Young) δεν βελτιώνεται σταδιακά, αυξανόμενης της αναλογίας σε PC, αλλά εμφανίζει τις μέγιστες τιμές του για σύσταση ABS/PC 50/50 w/w. Επίσης, όπως είναι λογικό, βελτιώνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του πολυμερικού μίγματος σε Cloisite 30B. Χαρακτηριστικό των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στις φάσεις του ABS και του PC είναι το γεγονός ότι το μέτρο ελαστικότητας και των τριών πολυμερικών μιγμάτων είναι μεγαλύτερο από τα αντίστοιχα των καθαρών ABS και PC.

Ο Wong (2003) εξέτασε τις ιδιότητες μιγμάτων PC/ABS (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 w/w) και τη μεταβολή των ιδιοτήτων τους με τη χρήση δύο διαφορετικών τύπων

ABS, διαφορετικής σύστασης σε SAN και πολυβουταδιένιο. Το μέτρο Young για τον ένα τύπο του ABS αυξανόταν σταδιακά με αύξηση της συγκέντρωσης του PC, ενώ για τον άλλο τύπο του ABS, μειώθηκε δραματικά με την προσθήκη PC, ακόμη και σε ποσοστό της τάξης του 20 wt%. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει τη μεγάλη σημασία που έχει για την επίτευξη καλής συμβατοποίησης η επιλογή του σωστού τύπου ABS.

Πίνακας 5.7.2. Το μέτρο ελαστικότητας (<i>Young's modulus</i>) (MPa) των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους				
Cloisite 30B (phr)	ABS/PC			
	100/0 w/w	70/30 w/w	50/50 w/w	30/70 w/w
0	2105.42±70.44	2181.15±103.40 2053.79	2358.99±27.36 2019.37	2113.00±69.16 1984.95
1	2230.01±18.55	2108.78±129.46	2378.53±74.91	2115.76±20.45
2	2366.98±42.09	2409.35±33.45	2458.351±149.30	2399.69±104.32
3	2513.62±67.51	2693.86±25.48	2669.73±41.04	2237.99±98.85
PC	1933.32±87.28			

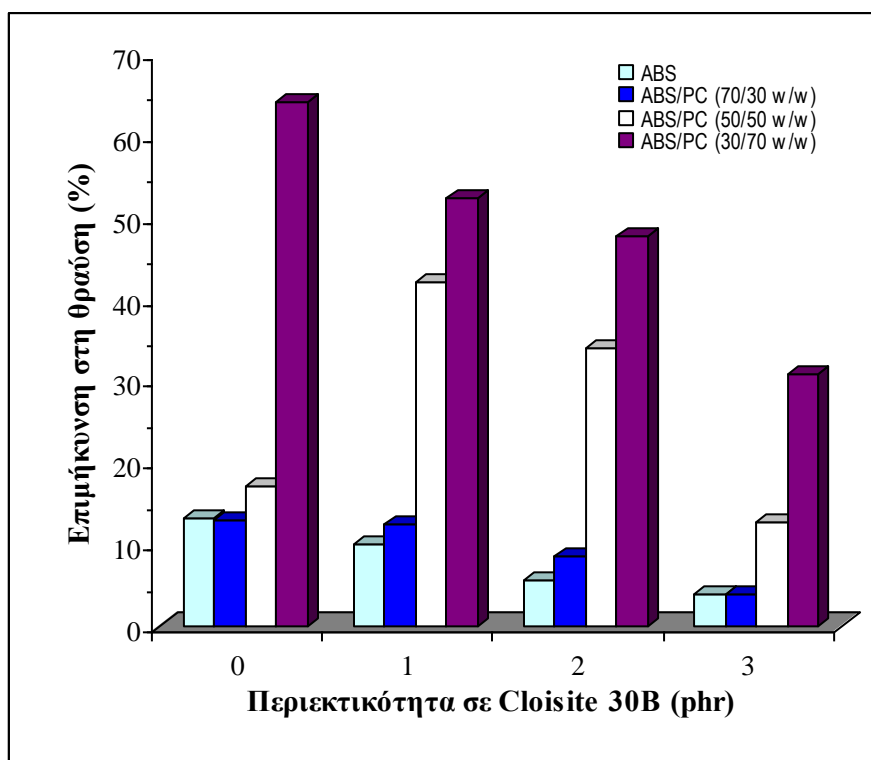


Σχήμα 5.7.2. Το μέτρο ελαστικότητας *Young* των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους για διάφορες περιεκτικότητες σε Cloisite 30B

Η επιμήκυνση στη θραύση, όσον αφορά τα απλά μίγματα ABS/PC, παρουσίασε μία μεγάλη βελτίωση (από το 17,04% στο 64,22%) όταν αυξήθηκε το ποσοστό του PC από 50% σε 70%. Όπως αναμενόταν, η επιμήκυνση στη θραύση μειωνόταν όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα σε Cloisite 30B. Η αυξημένη τιμή που παρουσιάζεται στο νανοσύνθετο με 1phr Cloisite 30B του μίγματος ABS/PC 50/50 w/w, συγκριτικά με το χωρίς ορυκτή άργιλο αντίστοιχο μίγμα, λογικά οφείλεται στην ελλιπή συμβατοποίηση του τελευταίου. Οι πειραματικές τιμές της επιμήκυνσης στη θραύση παρατίθενται στον

πίνακα 5.7.3 και παρουσιάζονται επίσης με τη μορφή συγκριτικού διαγράμματος στο σχήμα 5.7.2.

Πίνακας 5.7.3. Η επιμήκυνση στη θραύση (<i>Tensile strain at break</i>) (%) των μιγμάτων ABS/PC και των ναοσυνθέτων τους				
Cloisite 30B (phr)	ABS/PC			
	100/0 w/w	70/30 w/w	50/50 w/w	30/70 w/w
0	13.21±3.15	13.04±1.22 16.02	17.04±3.58 17.89	64.22±13.30 19.76
1	10.03±1.27	12.44±0.80	42.05±4.19	52.29±21.76
2	5.67±1.46	8.68±1.54	33.94±5.11	47.81±25.06
3	3.95±0.57	3.82±0.72	12.69±2.07	30.91±4.89
PC	22.57±3.04			



Σχήμα 5.7.3. Η επιμήκυνση στη θραύση των μιγμάτων ABS/PC και των ναοσυνθέτων τους για διάφορες περιεκτικότητες σε Cloisite 30B

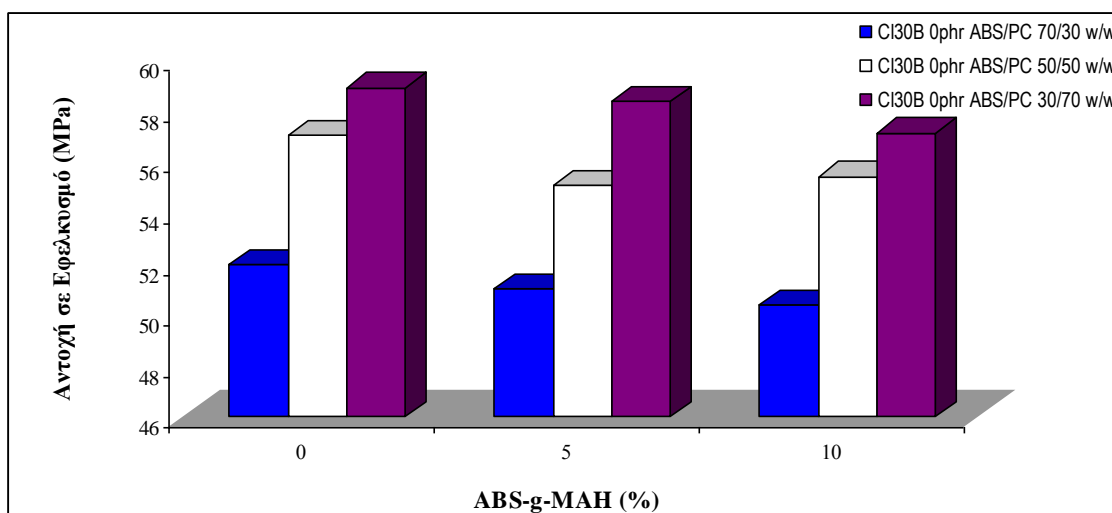
Αξίζει να σημειωθεί, ότι σύμφωνα με διάφορες άλλες έρευνες (Nigam et al., 2005, Tarantili et al. 2010, Balart et al. 2005, Khan et al. 2005), αναμενόταν σε όλο το εύρος των μιγμάτων ABS/PC μια υποβάθμιση της επιμήκυνσης στη θραύση συγκριτικά με αυτή του PC. Μάλιστα, οι Nigam et al. (2005), οι οποίοι εξέτασαν μίγματα PC/ABS διαφόρων συστάσεων (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100 w/w) για δύο τύπους ABS (το ένα με 16,5% πολυβουταδιένιο και το άλλο 30%), παρατήρησαν ότι η επιμήκυνση στη θραύση μειωνόταν σταδιακά μέχρι την εμφάνιση ελαχίστου για 50 wt% ABS, και για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ABS αυξανόταν εκ νέου σταδιακά. Επίσης, τα μίγματα που περιείχαν ABS με αυξημένο ποσοστό σε πολυβουταδιένιο παρουσίαζαν σε όλο το εύρος των συστάσεων μεγαλύτερη επιμήκυνση στη θραύση.

Ομοίως, οι Khan et al. (2005) παρατήρησαν ότι η επιμήκυνση στη θραύση παρουσιάζει μία απότομη μείωση με την προσθήκη 10 wt% ABS, μέγιστο για 30 wt% ABS και μετά μειώνεται σταδιακά σε τιμές αντίστοιχες αυτές των μιγμάτων με 10 wt% ABS. Η μείωση της επιμήκυνσης στη θραύση αποδίδεται και από τις δύο ερευνητικές ομάδες στη χαμηλή αναμιξιμότητα των δύο πολυμερών και στις μειωμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο πολυμερικών φάσεων, οι οποίες μειώνονται περαιτέρω με αύξηση του ποσοστού του πολυβουταδιενίου.

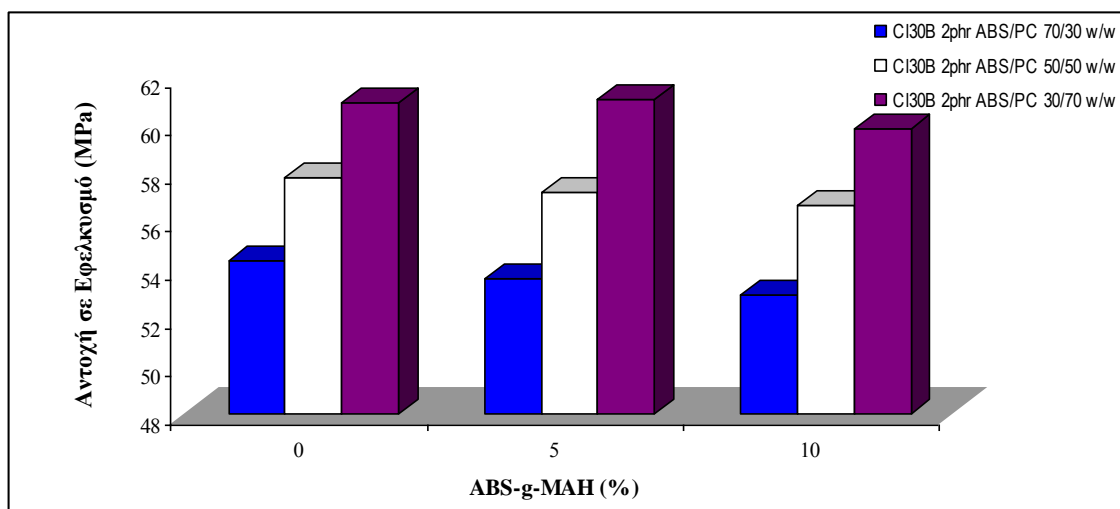
Παρακάτω παρατίθενται συγκεντρωτικά σε πίνακες και σε συγκριτικά διαγράμματα οι εξετασθείσες μηχανικές ιδιότητες των, συμβατοποιημένων με 5% και 10% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους.

Πίνακας 5.7.4. Η αντοχή στον εφελκυσμό (<i>Tensile strength</i>) (MPa) των, συμβατοποιημένων με ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους					
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	ABS/PC			
		100/0 w/w	70/30 w/w	50/50 w/w	30/70 w/w
0	0	46.77±0.22	51.96±0.62	57.00±0.80	58.87±0.43
	2	47.19±0.43	54.37±0.47	57.80±0.51	60.91±0.48
5	0	46.50±0.67	51.02±0.21	55.05±0.46	58.34±0.92
	2	49.53±0.38	53.62±0.04	57.17±1.07	61.01±0.91
10	0	46.94±0.33	50.37±0.66	55.40±0.38	57.10±0.42
	2	49.02±0.43	52.93±0.26	56.63±0.23	59.85±0.61

Μέσω του πίνακα 5.7.4 παρατηρείται γενικά μία τάση μείωσης στις τιμές της αντοχής στον εφελκυσμό που εμφανίζουν τα συμβατοποιημένα μίγματα ABS/PC και τα νανοσύνθετα τους συγκριτικά με τα αντίστοιχα μη συμβατοποιημένα. Αυξανόμενης μάλιστα της συγκέντρωσης σε ABS-g-MAH από 5 % σε 10%, η μείωση αυτή γίνεται πιο αισθητή.



Σχήμα 5.7.4.. Η αντοχή σε εφελκυσμό των, συμβατοποιημένων και μη, μιγμάτων ABS/PC για διάφορες περιεκτικότητες ABS-g-MAH

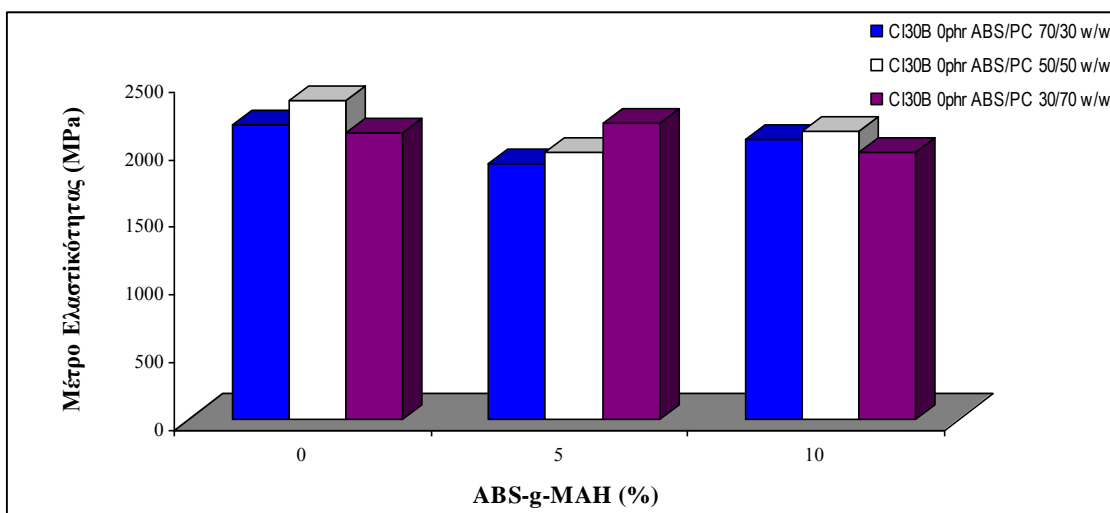


Σχήμα 5.7.5.. Η αντοχή σε εφελκυσμό των, συμβατοποιημένων και μη, νανοσύνθετων μιγμάτων ABS/PC για διάφορες περιεκτικότητες ABS-g-MAH

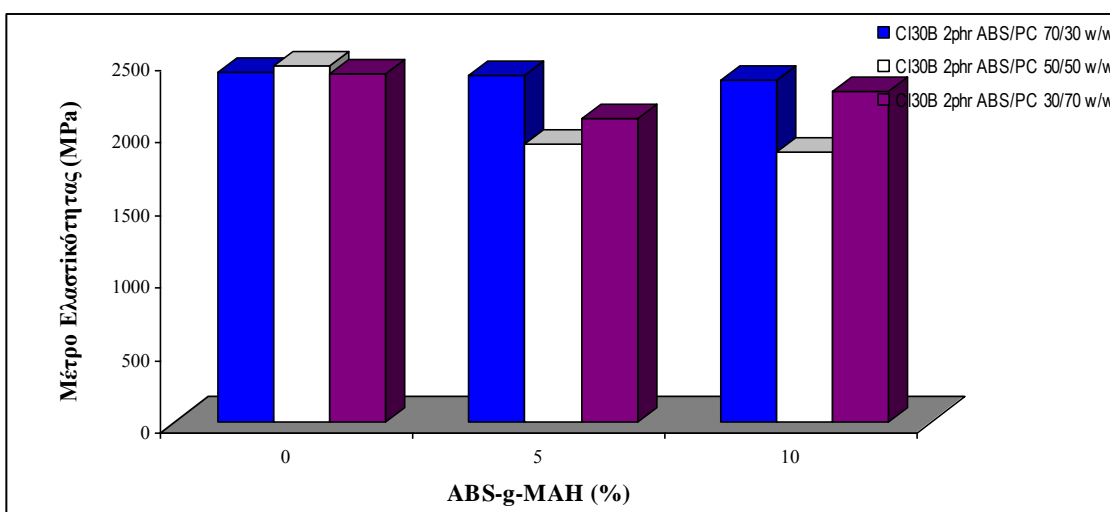
Όπως η αντοχή στον εφελκυσμό, έτσι και το μέτρο ελαστικότητας Young, μειώνεται σε όλα σχεδόν τα μίγματα ABS/PC και τα νανοσύνθετά τους με την προσθήκη ABS-g-MAH. Η μείωση αυτή όμως δεν γίνεται πιο εμφανής αυξανόμενης της συγκέντρωσης σε συμβατοποιητή, αλλά παρουσιάζει αυξομειώσεις, αναλόγως της σύστασης του πολυμερικού μίγματος και της περιεκτικότητας σε Cloisite 30B. Για παράδειγμα, όταν αυξάνεται το ποσοστό του PC στα μίγματα ABS/PC για 5% ABS-g-MAH και 0phr Cloisite 30B, παρατηρείται μία σταδιακή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Αντιθέτως, όταν η συγκέντρωση του ABS-g-MAH αυξηθεί σε 10%, το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει μέγιστη τιμή για το μίγμα ABS/PC 50/50 w/w.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	ABS/PC			
		100/0 w/w	70/30 w/w	50/50 w/w	30/70 w/w
0	0	2105.42±70.44	2181.15±103.40	2358.99±27.36	2113.00±69.16
	2	2366.98±42.09	2409.35±33.45	2458.35±149.30	2399.62±104.32
5	0	2007.57±73.31	1886.24±51.76	1977.94±9.48	2183.58±71.60
	2	2251.50±71.10	2387.24±43.17	1915.83±139.61	2090.13±62.99
10	0	1911.94±73.98	2069.70±3.57	2123.38±68.97	1977.60±28.28
	2	2324.70±16.81	2355.51±31.11	1861.08±19.56	2274.89±100.81

Η προσθήκη συμβατοποιητή σε οποιαδήποτε συγκέντρωση στα νανοσύνθετα μίγματα ABS/PC έχει και στις δύο περιπτώσεις ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ελάχιστης τιμής για το μίγμα ABS/PC 50/50 w/w. Επίσης, όλες οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας που εμφανίζουν τα νανοσύνθετα των συμβατοποιημένων πολυμερικών μιγμάτων είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των μη συμβατοποιημένων μιγμάτων.



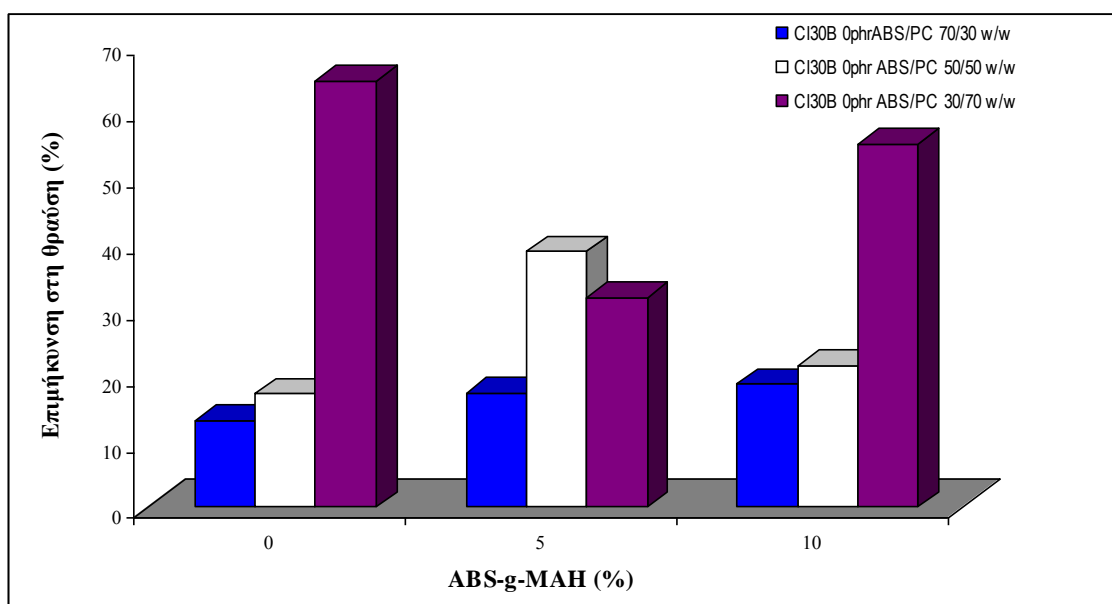
Σχήμα 5.7.6.. Το μέτρο ελαστικότητας των, συμβατοποιημένων και μη, μιγμάτων ABS/PC για διάφορες περιεκτικότητες ABS-g-MAH



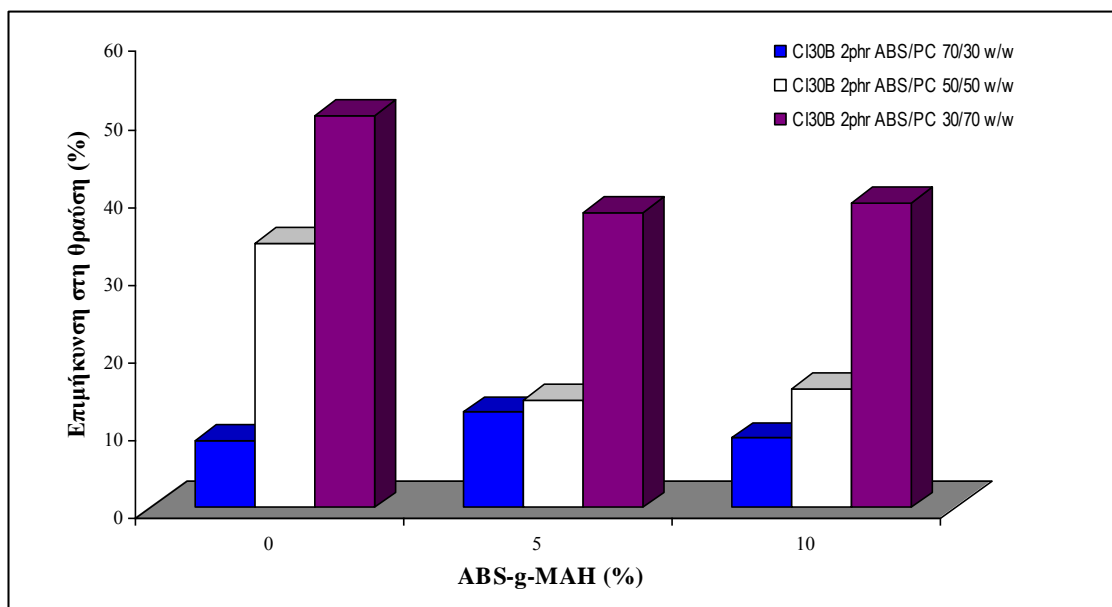
Σχήμα 5.7.7. Το μέτρο ελαστικότητας των, συμβατοποιημένων και μη, νανοσύνθετων μιγμάτων ABS/PC για διάφορες περιεκτικότητες ABS-g-MAH

Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.7.6, η προσθήκη του ABS-g-MAH είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιμήκυνσης στη θραύση μόνο στην περίπτωση των μιγμάτων ABS/PC 70/30 w/w. Αντιθέτως, για τα μίγματα 50/50 w/w και 30/70 w/w, οι τιμές της επιμήκυνσης στη θραύση είναι αισθητά χαμηλότερες από αυτές των μη συμβατοποιημένων μιγμάτων. Στα νανοσύνθετα των μιγμάτων αυτών, η επιμήκυνση στη θραύση μειώνεται απότομα με την προσθήκη 5% ABS-g-MAH, ενώ για συγκέντρωση ABS-g-MAH 10% αυξάνεται ελάχιστα, παραμένοντας πάντα κατά πολύ μικρότερη της αντίστοιχης τιμής που εμφανίζουν τα νανοσύνθετα των μη συμβατοποιημένων μιγμάτων.

Πίνακας 5.7.6. Η επιμήκυνση στη θραύση (<i>Tensile strain at break</i>) (%) των, συμβατοποιημένων με ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους					
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	ABS/PC			
		100/0 w/w	70/30 w/w	50/50 w/w	30/70 w/w
0	0	13.21±3.15	13.04±1.22	17.04±3.58	64.22±13.30
	2	5.67±1.46	8.68±1.54	33.94±5.11	50.38±27.04
5	0	19.33±2.03	17.18±3.47	38.54±9.48	31.62±6.49
	2	7.14±1.16	12.29±1.12	13.8±6.48	37.89±4.38
10	0	18.73±4.56	18.57±6.12	21.27±4.04	54.78±16.96
	2	8.20±1.73	8.94±0.60	15.23±2.40	39.13±3.11



Σχήμα 5.7.8.. Η επιμήκυνση στη θραύση των, συμβατοποιημένων και μη, μιγμάτων ABS/PC για διάφορες περιεκτικότητες ABS-g-MAH



Σχήμα 5.7.9. Η επιμήκυνση στη θραύση των, συμβατοποιημένων και μη, νανοσύνθετων μιγμάτων ABS/PC για διάφορες περιεκτικότητες ABS-g-MAH

Συμπερασματικά, αν συνυπολογιστεί η κατά τη βιβλιογραφία αναμενόμενη σημαντική βελτίωση στην αντοχή στην κρούση (Elmaghor et al., 2004, Balakrishnan et al., 1998, Zhang et al., 2001) (βλ. υποκεφάλαιο 3.6), μηχανική ιδιότητα που δεν εξετάστηκε στα συγκεκριμένα πειράματα, η προσθήκη 5% ή 10% ABS-g-MAH έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση ορισμένων μηχανικών ιδιοτήτων όπως η επιμήκυνση στη θραύση και η αντοχή στην κρούση, χωρίς να υποβαθμίζονται ιδιαίτερα η αντοχή στον εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας.

Επίσης, κατά τη βιβλιογραφική αναζήτηση καθίσταται σαφές ότι ιδανικός συμβατοποιητής για τα μίγματα ABS/PC όσον αφορά τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες δεν έχει αναφερθεί ακόμη. Οι Liu και Bertilsson (1999) εξέτασαν τις μηχανικές ιδιότητες μιγμάτων ABS/PC διαφόρων αναλογιών και πως αυτές μεταβάλλονται με την προσθήκη διαφόρων συμβατοποιητών (SMA, MBS, PMMA). Η προσθήκη 5phr MBS σε μίγματα ABS/PC 30/70 w/w και 50/50 w/w και μεν βελτίωσε σημαντικά την αντοχή στην κρούση του υλικού, αλλά δεν επηρέασε τις υπόλοιπες μηχανικές ιδιότητες. Επιπλέον, αν και οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν ότι η προσθήκη 10% PMMA ως συμβατοποιητή (παρουσία MBS και SMA) βελτίωσε σημαντικά όλες τις μηχανικές ιδιότητες των παραπάνω μιγμάτων (αντοχή σε εφελκυσμό, επιμήκυνση στη θραύση και αντοχή στην κρούση), οι Jin et al. (1998) παρατήρησαν ότι η συμβατοποίηση μιγμάτων ABS/PC με 3phr PMMA είχε ως αποτέλεσμα την απλά μια μικρή αύξηση της αντοχής στην κρούση.

Όμοια αποτελέσματα όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες των μιγμάτων ABS/PC αναφέρουν και οι Umemura et al. 2007, οι οποίοι παρατηρούν ότι η προσθήκη ολιγομερούς του PC σε χαμηλές συγκεντρώσεις (έως 1 wt%) σε μίγματα ABS/PC δεν είχε ως αποτέλεσμα την καλύτερη συμβατοποίηση των δύο πολυμερών, αφού παρατηρήθηκε αύξηση της απόστασης μεταξύ των δύο T_g . Όμως το ολιγομερές του PC λειτούργησε ως πλαστικοποιητής, βελτιώνοντας σημαντικά την επιμήκυνση στη θραύση και την αντοχή στην κρούση και διατηρώντας σταθερή την αντοχή στον εφελκυσμό.

Οι Wildes et al. (1999) με την προσθήκη 1% SAN-amine ως αντιδρώντα συμβατοποιητή σε μίγματα PC/ABS 70/30 w/w παρατήρησαν σημαντική σταθεροποίηση της μορφολογίας στο πολυμερικό μίγμα, παρόλο που σύμφωνα με τους συγγραφείς, είναι δυνατή η καλή διασπορά του ABS στο PC χωρίς την προσθήκη συμβατοποιητή. Οι μηχανικές ιδιότητες του συμβατοποιημένου μίγματος ήταν οι ίδιες με αυτές του αρχικού για τα λεπτά (3,18mm) δείγματα, όμως στα μείγματα πάχους 6,35mm παρατηρήθηκε μία σημαντική βελτίωση της αντοχής στην κρούση, η οποία οφείλεται στην παρεμπόδιση του σχηματισμού λόγω συσσωμάτωσης μεγάλων περιοχών ABS διεσπαρμένων στο PC.

Από τους Tjong και Meng (2000) εξετάστηκε η δυνατότητα συμβατοποίησης μιγμάτων PC/ABS (10,20,30,40% ABS) με την προσθήκη 5% PP-g-MAH και 0,5, 1 και 2 phr εποξειδική ρητίνη. Παρατηρήθηκε αύξηση της αντοχής στον εφελκυσμό σε όλα

τα μίγματα πολυμερών μετά την προσθήκη των συμβατοποιητών, αλλά και γραμμική μείωση της αντοχής στον εφελκυσμό όσο αυξανόταν το ποσοστό του ABS, ενώ η αναλογία με την μεγαλύτερη αντοχή στον εφελκυσμό ήταν η PC/ABS 70/30 με 5% PP-g-MAH και 2phr εποξειδική ρητίνη. Η σκληρότητα των μιγμάτων βελτιωνόταν αισθητά όσο αυξανόταν η συγκέντρωση του ABS. Η αντοχή στην κρούση βελτιώθηκε επίσης σημαντικά με την προσθήκη των συμβατοποιητών, εμφανίζοντας μέγιστη τιμή για PC/ABS 70/30 w/w με 5% PP-g-MAH και 2phr εποξειδική ρητίνη. Βέβαια, παρατηρήθηκε αναποτελεσματικότητα του PP-g-MAH στη συμβατοποίηση μιγμάτων με συγκέντρωση ABS μεγαλύτερη του 40 wt%.

Οι Chiang και Tzeng (1997), εξέτασαν τη συμβατοποίηση μιγμάτων ABS/PC 20/80 w/w με την προσθήκη συμπολυμερούς του μεθακρυλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (MBS), ethylene-vinyl acetate (EVA) και styrene-maleic anhydride (SMA) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Παρατηρήθηκε ότι μόνο η προσθήκη MBS (μέχρι 3phr) είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής στην κρούση, με την προσθήκη EVA να τη μειώνει και την προσθήκη SMA να μην την επηρεάζει.

5.8. Ανώτερη θερμογόνος δύναμη

Η μέτρηση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης αποτελεί μία σημαντική αναλυτική τεχνική για τον χαρακτηρισμό των μιγμάτων ABS/PC, η οποία βοηθά στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη διαχείριση του πλαστικού κλάσματος των ΑΗΗΕ με μεθόδους διαφορετικές της μηχανικής ανακύκλωσης.

Στην συνέχεια παρατίθενται συγκεντρωτικά σε πίνακες οι τιμές, κανονικοποιημένες και μη, της ανώτερης θερμογόνου δύναμης για τα μίγματα ABS/PC και τα νανοσύνθετα τους.

Πίνακας 5.8.1. Ανώτερη θερμογόνος δύναμη (<i>Gross Calorific Value, GCV</i>) (cal/g υλικού) των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους, των παρθένων PC και ABS, καθώς και του PC που έχει υποστεί εκβολή				
Cloisite 30B (phr)	ABS/PC (w/w)			
	100/0	70/30	50/50	30/70
0	10129	9809 (9777)	8517 (9543)	8077 (9308)
1	10105	9870	8463	7836
2	10040	9797	8270	7712
3	9385	8523	8083	7296
εκβαλόμενο PC	8956			
παρθένο PC	7694			
παρθένο ABS	9539			

Πίνακας 5.8.3. Κανονικοποιημένη ανώτερη θερμογόνο δύναμη (cal/g οργανικού υλικού) των μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους, των παρθένων PC και ABS, καθώς και του PC που έχει υποστεί εκβολή				
Cloisite 30B (phr)	ABS/PC (w/w)			
	100/0	70/30	50/50	30/70
0	10129	9809 (9777)	8517 (9543)	8077 (9308)
1	10206	9968	8548	7914
2	10240	9992	8434	7865
3	9664	8777	8324	7513
εκβαλλόμενο PC	8956			
παρθένο PC	7694			
παρθένο ABS	9539			

Όπως φαίνεται από τους παραπάνω πίνακες, τα μίγματα ABS/PC παρουσιάζουν μειωμένη ανώτερη θερμογόνο δύναμη αυξανόμενης της αναλογίας σε PC. Οι μετρηθείσες τιμές, παρουσιάζουν μάλιστα σημαντική θετική απόκλιση από τον κανόνα των μιγμάτων (οι προβλεπόμενες μέσω του κανόνα των μιγμάτων τιμές παρατίθενται εντός παρενθέσεων). Παρατηρούνται επίσης διαφορές ανάμεσα στην ανώτερη θερμογόνο δύναμη των παρθένων υλικών και αυτών που έχουν υποστεί εκβολή. Τόσο το καθαρό PC, όσο και το καθαρό ABS παρουσιάζουν μειωμένη κατά 600-700 cal/g ανώτερη θερμογόνο δύναμη συγκριτικά με αυτή των πολυμερών που έχουν υποστεί εκβολή, η οποία μάλιστα είναι μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες τιμές που έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τους Walters et al. (2001), οι ανώτερη θερμογόνο δύναμη για το ABS και το PC είναι 39,84 kJ/g και 31,53 kJ/g αντίστοιχα, ενώ από τα συγκεκριμένα πειράματα προέκυψε 42,41 kJ/g για το ABS και 37,499 kJ/g για το PC. Οι Othman et al. (2009) αναφέρουν ακόμη μικρότερες τιμές ανώτερης θερμογόνο δύναμης, της τάξης των 35,159 kJ/g για το ABS και 26,495 kJ/g, απόδειξη ότι η ανώτερη θερμογόνο δύναμη εξαρτάται από τον τύπο του πολυμερούς. Επίσης, τα νανοσύνθετα των πολυμερικών μιγμάτων εμφανίζουν μικρότερη ανώτερη θερμογόνο δύναμη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους σε Cloisite 30B, ιδιότητα που αποδίδεται είτε στην αλλαγή του μηχανισμού καύσης (Feyz et al., 2010), είτε στο «barrier effect» (Ma et al., 2006), το οποίο αναλύθηκε στο υποκεφάλαιο 5.6.

Σύμφωνα με τους Feyz et al. (2010), η προσθήκη ορυκτής αργίλου σε μίγματα ABS/PC έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση τόσο του μέγιστου ρυθμού έκλυσης θερμότητας όσο και του ρυθμού απώλειας μάζας, γεγονός που σημαίνει διαφορετικό τρόπο αποδόμησης της τηγμένης, αλλά και της αέριας φάσης, σε σχέση με τα απλά μίγματα ABS/PC. Η παρατηρηθείσα μείωση της κορυφής του μέγιστου ρυθμού έκλυσης θερμότητας οφείλεται στην καθυστέρηση της διεργασίας θερμο-οξειδωτικής αποδόμησης. Παρατηρήθηκε επίσης ταχύτερη έναρξη και μικρότερος χρόνος καύσης. Σε γενικές γραμμές, σύμφωνα με τους συγγραφείς, η θερμο-οξειδωτική σταθερότητα των μιγμάτων βελτιώθηκε σημαντικά με την προσθήκη ορυκτής αργίλου.

Επίσης, οι Khan et al. (2007), εξέτασαν αρκετά διεξοδικά την καύση μιγμάτων ABS/PC προερχόμενων σε ορισμένες περιπτώσεις από ΑΗΗΕ. Σύμφωνα με τα

πειράματα που πραγματοποίησαν, η χρήση ανακυκλωμένου ABS δεν επηρέασε ιδιαίτερα τις θερμικές ιδιότητες των μιγμάτων. Βέβαια, επισημαίνεται πως η σύσταση του ABS πιθανότατα είναι διαφορετική, γεγονός που δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Ελάχιστες αποκλίσεις στις θερμικές ιδιότητες παρατηρήθηκαν και με την αντικατάσταση του παρθένου PC από ανακυκλωμένο. Σε γενικές γραμμές η μεγαλύτερη συγκέντρωση του PC έχει ως αποτέλεσμα βελτίωση της όλων των θερμικών ιδιοτήτων (χρόνου τήξης, χρόνου ανάφλεξης, διάρκεια καύσης και απώλεια μάζας).

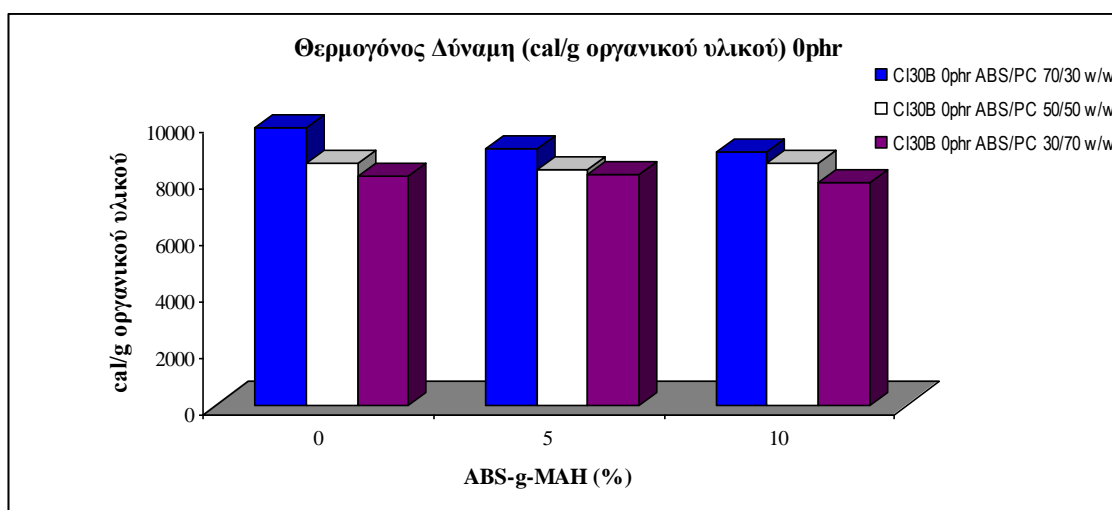
Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται συγκεντρωτικά οι τιμές, κανονικοποιημένες και μη, της ανώτερης θερμογόνου δύναμης για τα συμβατοποιημένα μίγματα ABS/PC και τα νανοσύνθετά τους.

Πίνακας 5.8.3. Ανώτερη θερμογόνος δύναμη (<i>Gross Calorific Value, GCV</i>) (cal/g υλικού) των, συμβατοποιημένων και μη, μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους, καθώς και του καθαρού ABS-g-MAH					
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	ABS/PC (w/w)			
		100/0	70/30	50/50	30/70
0	0	10129	9809	8517	8077
	2	10040	9797	8270	7712
5	0	9521	9060	8307	8143
	2	8979	8538	8153	7817
10	0	9599	8940	8528	7829
	2	8438	9106	8368	8061
παρθένο ABS-g-MAH		9270			

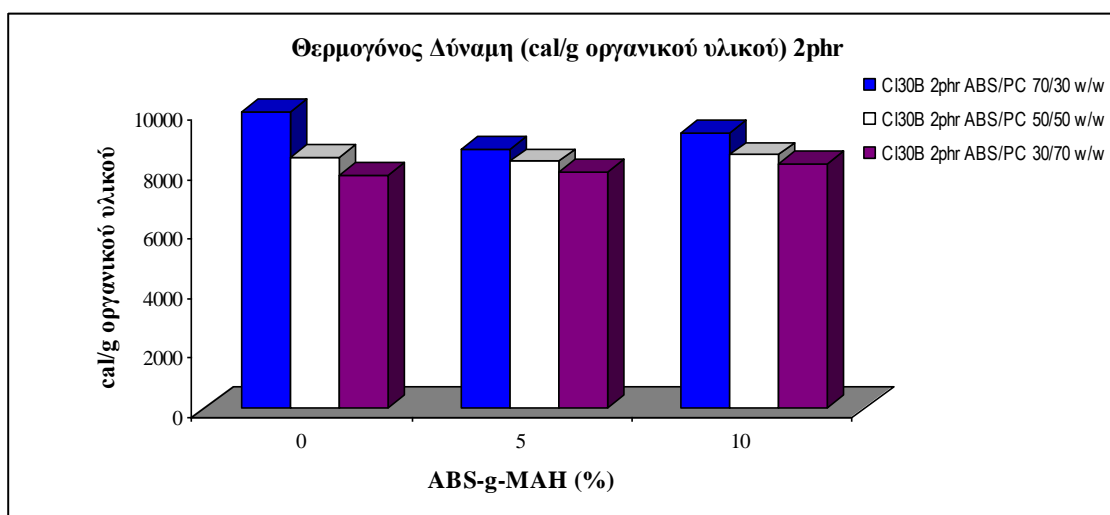
Πίνακας 5.8.4. Κανονικοποιημένη ανώτερη θερμογόνος δύναμη (cal/g οργανικού υλικού) των, συμβατοποιημένων και μη, μιγμάτων ABS/PC και των νανοσυνθέτων τους, καθώς και του καθαρού ABS-g-MAH					
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	ABS/PC (w/w)			
		100/0	70/30	50/50	30/70
0	0	10129	9809	8517	8077
	2	10240	9992	8434	7865
5	0	9521	9060	8307	8143
	2	9158	8708	8315	7972
10	0	9599	8940	8528	7829
	2	8606	9287	8534	8221
παρθένο ABS-g-MAH		9270			

Στα συμβατοποιημένα μίγματα παρατηρείται μία μικρή μείωση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης, σε σχέση με τα αντίστοιχα μη συμβατοποιημένα, γεγονός που λογικά οφείλεται στην παρουσία του ABS-g-MAH στο μίγμα, το οποίο έχει μικρότερη ανώτερη θερμογόνου δύναμη σε σχέση με το ABS. Στα νανοσύνθετα των συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC παρατηρούνται δύο διαφορετικές συμπεριφορές. Η προσθήκη 2phr Cloisite 30B στα συμβατοποιημένα με 5% ABS-g-MAH πολυμερικά

μίγματα είχε ως αποτέλεσμα μία σημαντική μείωση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης σε όλο το εύρος αναλογιών των πολυμερών. Αντιθέτως, η ίδια προσθήκη Cloisite 30B στα μίγματα που είχαν συμβατοποιηθεί με 10% ABS-g-MAH προκάλεσε μια μικρή αύξηση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης. Αυτή η αύξηση της θερμογόνου δύναμης λογικά οφείλεται στη χειρότερη συμβατοποίηση που επιτεύχθηκε και η οποία είχε ως αποτέλεσμα την χειρότερη προστασία της οργανικής ύλης, και κυρίως της ευαίσθητης φάσης του πολυβουταδιενίου, από την ορυκτή άργιλο.



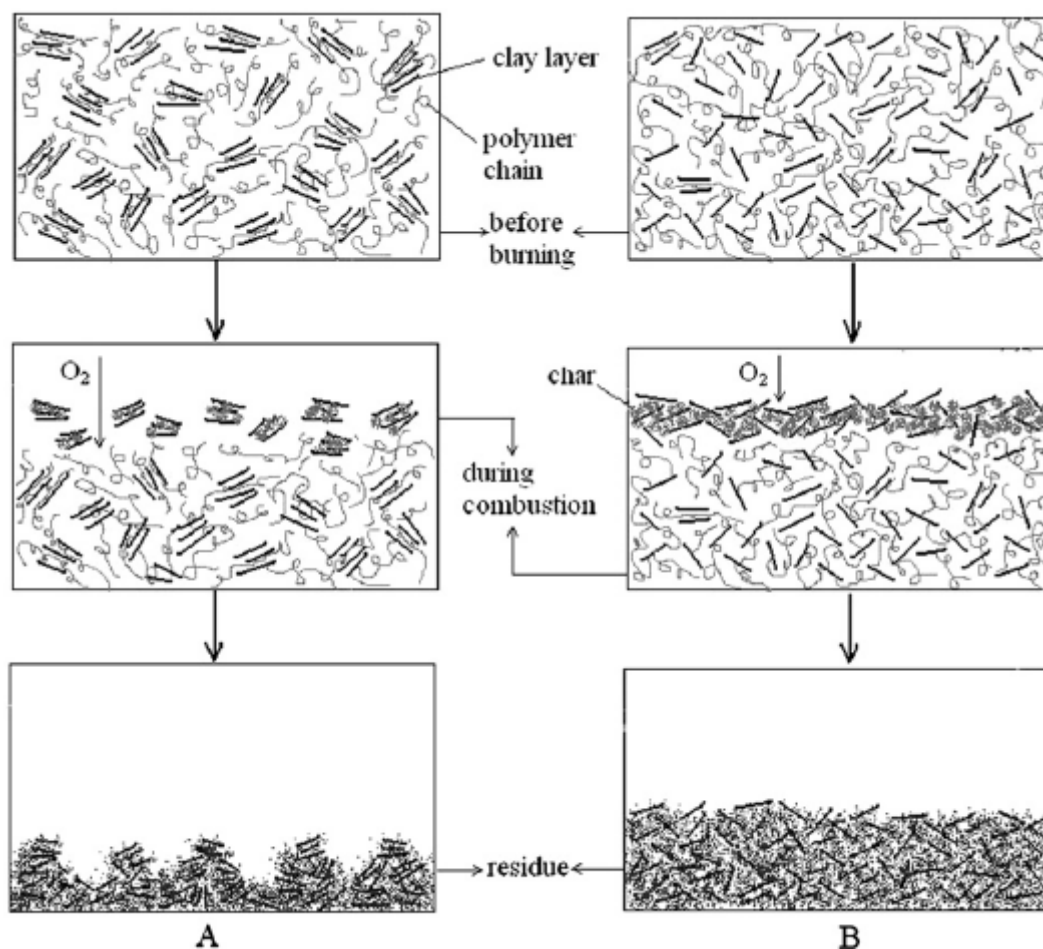
Σχήμα 5.8.1. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (κανονικοποιημένη) των, συμβατοποιημένων και μη, μιγμάτων ABS/PC για διάφορες περιεκτικότητες ABS-g-MAH



Σχήμα 5.8.2. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (κανονικοποιημένη) των νανοσύνθετων των, συμβατοποιημένων και μη, μιγμάτων ABS/PC για διάφορες περιεκτικότητες ABS-g-MAH

Οι Ma et al., σε δύο έρευνές τους (2006, 2007) ανέλυσαν τη συμπεριφορά των νανοσυνθέτων του ABS και του ABS-g-MAH κατά την καύση. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, τα πτητικά εύφλεκτα προϊόντα που σχηματίζονται από την πυρόλυση των πολυμερών έχουν την τάση να διαφεύγουν από το δείγμα στιγμιαία. Κατά τη διαφυγή τους, προκαλούν μετανάστευση της αργίλου στην επιφάνεια του δείγματος, γεγονός που ενδέχεται να επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό καύσης του δείγματος. Αν τα επίπεδα

της αργίλου είναι καλά διεσπαρμένα στο πολυμερές και συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του δείγματος κατά την καύση, είναι αναμενόμενο να αυξηθεί η συγκέντρωση του οξυγόνου στην επιφάνεια του δείγματος και να μειωθεί αυτή του CO₂. Αυτή η μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου οφείλεται στην σταδιακή επικράτηση της αργίλου ως το κύριο συστατικό της επιφάνειας του υλικού. Επίσης, σε θερμοκρασία 200-250° C ο μοντμοριλλονίτης αποδομείται στα συστατικά του SiO₂ και Al₂O₃. SiO₂, τα οποία έχουν πολύ μικρότερη επιφανειακή ενέργεια σε σχέση με το Al₂O₃. Μία σχηματική περιγραφή του φαινομένου δίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5.8.3. Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης που έχει η παρουσία της ορυκτής αργίλου κατά την καύση πολυμερικών μιγμάτων στα οποία εμφανίζεται (Α) εμφωλιασμένη δομή και (Β) διεσπαρμένη δομή (H.Ma et al., 2007)

Καταλήγοντας, η ανώτερη θερμογόνος δύναμη παρουσιάζεται ιδιαίτερα μειωμένη στα νανοςύνθετα των μιγμάτων ABS/PC, ενώ όταν η ορυκτή άργιλος είναι διεσπαρμένη στην πολυμερική φάση, τότε βελτιώνονται περαιτέρω οι θερμικές ιδιότητες του υλικού και η ανώτερη θερμογόνος δύναμη εμφανίζει ακόμη χαμηλότερη τιμή. Επίσης, όλες οι τιμές της ανώτερης θερμογόνου δύναμης ήταν μεγαλύτερες από την αντίστοιχη τιμή που δίνουν οι Othman et al. (2009) για το κλάσμα των πλαστικών που προέρχονται από ΑΗΗΕ και η οποία ήταν 7375 cal/g. Βέβαια, η καύση των μιγμάτων ABS/PC κρίνεται μάλλον ασύμφορη, όχι μόνο επειδή η μέση ανώτερη θερμογόνος δύναμη των πλαστικών αποβλήτων που οδηγούνται προς καύση κυμαίνεται

από 18000-38000 cal/g (Kiran et al., 2000), αλλά και επειδή όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2, η μηχανική ανακύκλωση, ειδικά όσον αφορά τα μηχανολογικά πολυμερή, αποτελεί μια πολύ πιο περιβαλλοντικά φιλική λύση.

5.9. Συμπεράσματα

Η μηχανική ανακύκλωση των προερχόμενων από ΑΗΗΕ, μιγμάτων ABS και PC, είναι μία τεχνολογική μέθοδος διαχείρισης πλαστικών, η οποία μόλις πρόσφατα βρήκε βιομηχανική εφαρμογή (Economist, 2010), αφού ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστεί κατά την ανακύκλωση πολυμερών γενικά είναι αυτό της εμφάνισης υποβαθμισμένων ιδιοτήτων, κυρίως μηχανικών, συγκριτικά με τα παρθένα πολυμερή, η οποία οφείλεται στην καταπόνηση που δέχονται κατά τη διάρκεια χρήσης τους και κατά την επανεπεξεργασία. Οι Balart et al. (2005), οι Pastorini και Nunes (2002), οι Liu και Bertilsson (1999) και οι Tarantili et al. (2010) αναφέρουν ότι η υποβάθμιση των ιδιοτήτων των ανακυκλωμένων μιγμάτων ABS/PC δεν είναι τόσο σημαντική ώστε να παρεμποδίζεται η επαναχρησιμοποίησή τους ως μηχανολογικά πολυμερή, ακόμη και σε εφαρμογές ανάλογων απαιτήσεων με τις αρχικές.

Όμως, η ανακύκλωση μιγμάτων πολυμερών προερχόμενων από ΑΗΗΕ παραμένει μία δύσκολη διεργασία, κυρίως λόγω της μη σταθερής σύστασης των αποβλήτων, των προσμίξεων που αυτά μπορεί να περιέχουν και την εγγενή πολυπλοκότητα που παρουσιάζουν τα πολυμερικά αυτά συστήματα, η οποία καθιστά δυσχερή την παραγωγή υλικών με τις βέλτιστες δυνατές ιδιότητες.

Έτσι, τα τελευταία χρόνια εξετάζεται η χρήση κατάλληλων προσθέτων για τη βελτίωση των ιδιοτήτων και τη σταθεροποίηση διαφόρων ανακυκλωμένων πολυμερών και μιγμάτων τους, ακόμη και των εμπορικών πολυμερών ευρείας χρήσης, όπως το PP (Tri Phuong et al., 2008) και το PET (Srither, Turng, 2011), ή μικτών πλαστικών αποβλήτων (Jonna, Lyons, 2005). Στα πλαίσια της τάσης αυτής εξετάστηκε η δυνατότητα προσθήκης συμβατοποιητή (ABS-g-MAH) και οργανικά τροποποιημένης ορυκτής αργίλου (Cloisite 30B) για την παραγωγή πρότυπων μιγμάτων ABS/PC διαφόρων συστάσεων.

Επιγραμματικά, η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων στοχεύει (α) στην εύρεση της βέλτιστης σύστασης των μιγμάτων ABS/PC, καθώς και των νανοσυνθέτων τους, (β) στη σύγκριση των ιδιοτήτων των συμβατοποιημένων και των νανοσύνθετων μιγμάτων ABS/PC και στην αξιολόγηση των προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και του συνδυασμού τους, (γ) την επεξήγηση των δράσεων που λαμβάνουν χώρα σε μικροσκοπικό επίπεδο ορισμένων μακροσκοπικά παρατηρηθέντων φαινομένων, (δ) τη σύγκριση των συμπερασμάτων που εξήχθησαν με τα αντίστοιχα άλλων ερευνητών, (ε) την αξιολόγηση της μηχανικής ανακύκλωσης των μιγμάτων ABS/PC ως μέθοδο

διαχείρισης των, προερχόμενων από ΑΗΗΕ, πολυμερών αυτών και (δ) την αξιολόγηση της καύσης ως μέθοδο διαχείρισης των προερχόμενων από ΑΗΗΕ πολυμερών.

Όσον αφορά τη δομή και τη μορφολογία των, συμβατοποιημένων και μη, πολυμερικών μιγμάτων και των νανοσυνθέτων τους, μέσω XRD παρατηρήθηκε ότι τα νανοςύνθετα των μιγμάτων ABS/PC παρουσιάζουν μεγαλύτερης έκτασης εμφωλιασμό αυξανόμενης της αναλογίας του PC στο εξεταζόμενο σύστημα. Το γεγονός αυτό αποτελεί μία πρώτη ένδειξη της ευνοϊκής αλληλεπίδρασης που έχει το Cloisite 30B με το PC. Η διασπορά και διάνοιξη των πλακιδίων της ορυκτής αργίλου γινόταν δυσχερέστερη αυξανόμενης της συγκέντρωσης του Cloisite 30B. Επίσης, η προσθήκη συμβατοποιητή δεν επηρέασε σημαντικά τη διαστρωματική απόσταση μεταξύ των στιβάδων της ορυκτής αργίλου, αλλά διευκόλυνε τη διάνοιξη μεγαλύτερου ποσοστού της, αφού η μικροσύνθετη δομή, η οποία ήταν παρούσα σε μικρό βαθμό στα νανοςύνθετα των μη συμβατοποιημένων μιγμάτων, σχεδόν απουσιάζει μετά την προσθήκη του ABS-g-MAH.

Ιδιαίτερα σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία των φάσεων των πολυμερικών μιγμάτων ελήφθησαν από την ανάλυση μέσω SEM. Η μερική συμβατότητα των δύο πολυμερών, για την οποία δόθηκαν ενδείξεις μέσω της ανάλυσης με DSC, επιβεβαιώθηκε και μέσω SEM. Στα εξετασθέντα μίγματα ABS/PC η προσθήκη του ABS-g-MAH σε συγκέντρωση 10% δεν είχε κάποια ιδιαίτερη επίδραση στη μορφολογία της επιφάνειας τομών των πολυμερών σε σχέση με τα απλά μίγματα, και συγκεκριμένα όσον αφορά τη διασπορά των νησίδων της υπολείπουσας φάσης και τη μείωση του μεγέθους τους (Σχήμα 5.4.3) σε σχέση με τα απλά μίγματα ABS/PC. Ειδικά στα μίγματα ABS/PC 50/50 w/w με 10% ABS-g-MAH, παρατηρείται συσσωμάτωση των διεσπαρμένων σωματιδίων της φάσης του PC και ανομοιογένεια στο μέγεθός τους. Συγκριτικά, η προσθήκη OMMT φαίνεται να έχει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τον συμβατοποιητή. Συγκεκριμένα, στα μίγματα ABS/PC 50/50 w/w η προσθήκη 2phr Cloisite 30B είχε ως αποτέλεσμα την ισχυροποίηση των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων και τη μείωση των διεπιφανειακών τάσεων, αφού η φάση του PC είναι καλύτερα διεσπαρμένη στη συνεχή φάση του ABS, με τις νησίδες της να παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιογένεια ως προς το μέγεθός και το σχήμα τους. Το γεγονός αυτό συμφωνεί με την άποψη των Si et al. (2006) και Chen και Evans (2011), οι οποίοι υποστήριξαν ότι η οργανικά τροποποιημένη άργιλος έχει συμβατοποιητική δράση όταν προστίθεται σε μίγματα πολυμερών στα οποία παρουσιάζει θετικές αλληλεπιδράσεις με τουλάχιστον ένα από αυτά. Η δράση αυτή στη συγκεκριμένη περίπτωση αποδίδει καλύτερα αποτελέσματα συμβατοποίησης σε σχέση με το ABS-g-MAH. Τέλος, η συνδυασμένη προσθήκη ABS-g-MAH και OMMT δεν φάνηκε να επηρεάζει θετικά τη μορφολογία των πολυμερικών φάσεων (Σχήμα 5.4.4), γεγονός που αποδεικνύει ότι ο συγκεκριμένος συμβατοποιητής με το Cloisite 30B δεν παρουσιάζουν συνεργιστική δράση.

Όσον αφορά τις ρεολογικές ιδιότητες των πολυμερικών μιγμάτων, τα μίγματα ABS/PC 50/50 w/w και 30/70 w/w, δηλαδή αυτά που είναι πλούσια σε PC, παρουσιάζουν παρόμοιο ιξώδες μεταξύ τους, σε αντίθεση με τα μίγματα ABS/PC 70/30

w/w, τα οποία παρουσιάζουν ένα σχετικά υψηλότερο ιξώδες. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι Nigam et al. (2005) επίσης παρατήρησαν σχεδόν σταθερό ιξώδες στα μίγματα ABS/PC 50/50 w/w και 30/70 w/w. Αν και μέσω των εικόνων SEM (Σχήμα 5.4.1) είναι δύσκολο να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με την αναμιξιμότητα των πολυμερικών φάσεων στην εκάστοτε σύσταση, η παρατήρηση μικρότερου ιξώδους στο σύνολο των απλών μιγμάτων ABS/PC σε σχέση με τα καθαρά ABS και PC μπορεί να συσχετιστεί με τις αδύναμες διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μερικώς αναμίξιμων φάσεων των ABS και PC. Απόδειξη της ισχυροποίησης των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μετά την προσθήκη ABS-g-MAH, πιθανώς λόγω της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στο μαλεϊκό ανυδρίτη και το PC (Elmaghor et al., 2005) ή μιας αντίδρασης εστεροποίησης μεταξύ των ανυδρικών ομάδων του ABS-g-MAH και των τερματικών υδροξυλομάδων του PC (Balakrishnan et al., 1998), αποτελεί και η σημαντική αύξηση του ιξώδους μετά την προσθήκη του συμβατοποιητή. Η αύξηση αυτή δεν μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά, με βάση τον κανόνα των μιγμάτων, στην προσθήκη ενός τρίτου πολυμερούς με υψηλότερο από το ABS ιξώδες. Επίσης, παρατηρείται ότι ιξώδες των μιγμάτων ABS/PC όλων των εξεταζόμενων αναλογιών παραμένει σταθερό ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του ABS-g-MAH στο πολυμερικό μίγμα.

Ομοίως, η προσθήκη OMMT στα μη συμβατοποιημένα μίγματα ABS/PC είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους τους, το μέγεθος της οποίας όμως εξαρτάται από την αναλογία των πολυμερών. Έτσι, στα μίγματα 70/30 w/w η αύξηση της συγκέντρωσης της OMMT είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση του ιξώδους. Αντίθετα, τα μίγματα 50/50 w/w και 30/70 w/w εμφανίζουν, αντιστοίχως, μέγιστο και ελάχιστο ιξώδες σε συγκέντρωση OMMT ίση με 2phr, με τις αυξομοιώσεις του MFI να μην είναι ιδιαίτερα μεγάλες. Όμως, η διαφορετική επίδραση που έχει το Cloisite 30B στα μίγματα των διαφόρων συστάσεων καταδεικνύει τη σημασία της που έχει η διασπορά και η έκταση του εμφωλιασμού της ορυκτής αργίλου στις εμφανιζόμενες ρεολογικές ιδιότητες. Η παρατηρηθείσα αύξηση του ιξώδους στα πολυμερικά μίγματα μπορεί να αποδοθεί στην ικανότητα παρεμπόδισης της κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων από την ορυκτή άργιλο, όπως προτείνεται από τους Ma et al. (2007), καθώς και από την ανάπτυξη ισχυρότερων διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων συγκριτικά με τα καθαρά πολυμερικά μίγματα, γεγονός που επαληθεύεται από την παρατήρηση μέσω SEM (Σχήμα 5.4.2) καλύτερης μορφολογίας στα νανοσύνθετα των μιγμάτων ABS/PC. Αυτή η βελτίωση της διασποράς των φάσεων αποτελεί ένδειξη της συμβατοποιητικής δράσης που μπορεί να έχει η οργανικά τροποποιημένη ορυκτή άργιλος στα πολυμερικά μίγματα, ιδιότητα που έχει προταθεί από τους Chen και Evans (2011) και Si et al. (2006).

Τέλος, η προσθήκη συμβατοποιητή, ανεξαρτήτως συγκέντρωσής του, στα νανοσύνθετα των πολυμερικών μιγμάτων είχε διαφορετική επίδραση στο ιξώδες αναλόγως της σύστασης των μιγμάτων. Έτσι, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.2.3, στα πλούσια σε PC μίγματα ABS/PC (50/50 w/w και 30/70 w/w) παρατηρείται μία μικρή μείωση του ιξώδους, ενώ στα πλούσια στα μίγματα ABS/PC 70/30 w/w και στο καθαρό ABS παρατηρείται μία τάση αύξησης του ιξώδους.

Η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν κατά τη μηχανική ανακύκλωση πολυμερών και η οποία τις περισσότερες φορές επιλύεται μέσω της προσθήκης διαφόρων προσθέτων. Στα μίγματα ABS/PC παρατηρήθηκε βελτίωση της αντοχής στον εφελκυσμό και της επιμήκυνσης στη θραύση αυξανόμενης της αναλογίας σε PC, ενώ το μέτρο ελαστικότητας εμφανίζει μέγιστο για συστάσεις ABS/PC 50/50 w/w. Συγκεκριμένα για την επιμήκυνση στη θραύση, όσον αφορά τα απλά μίγματα ABS/PC, αναμενόταν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Nigam et al., 2005) (Tarantili et al., 2010) (Balart et al., 2005) (Khan et al., 2005) μικρότερη επιμήκυνση στη θραύση σε σχέση με το καθαρό PC. Όμως, τα μίγματα ABS/PC 30/70 w/w εμφανίζουν ιδιαίτερα βελτιωμένη την ιδιότητα αυτή, ακόμη και σε σύγκριση με το καθαρό PC.

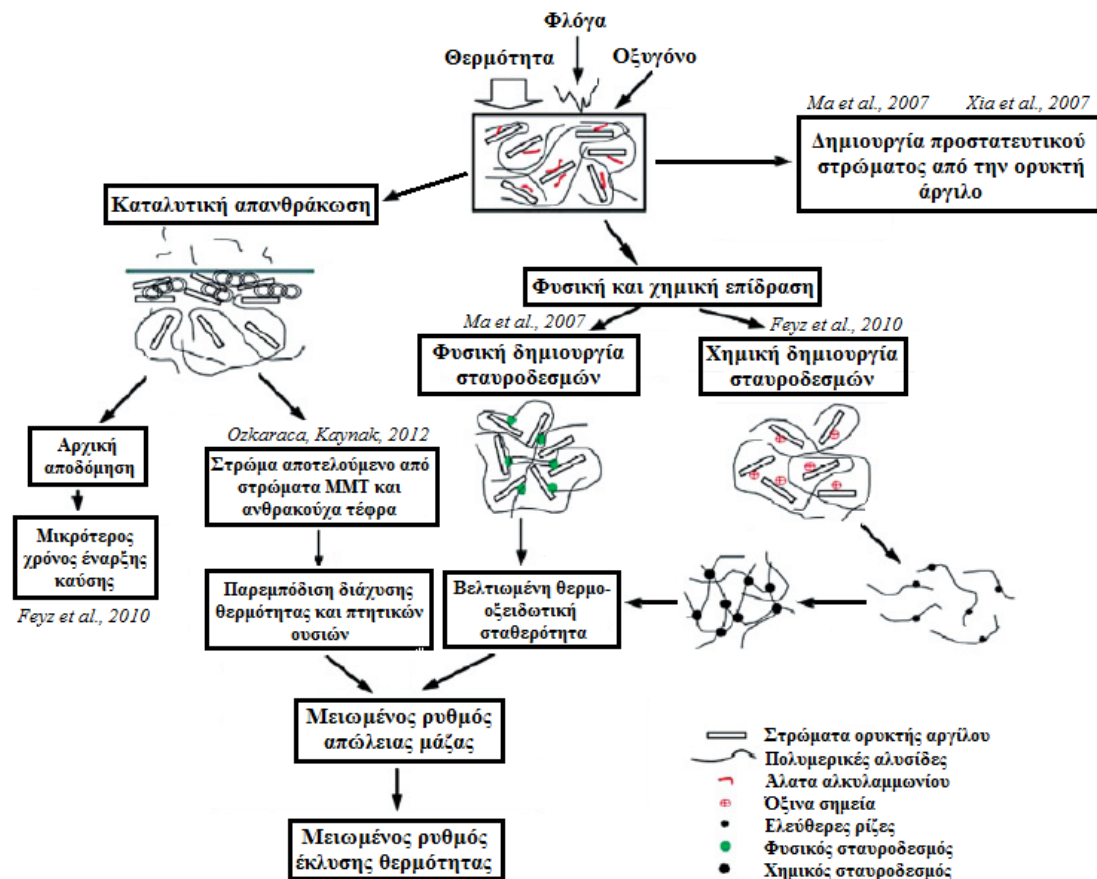
Συνολικά παρατηρήθηκε μία σημαντική βελτίωση στην αντοχή στον εφελκυσμό και στο μέτρο ελαστικότητας με την προσθήκη του Cloisite 30B, γεγονός που αποτελεί απόδειξη της ενισχυτικής ικανότητας της ορυκτής άργιλος. Όμως, η βελτίωση των διαφόρων ιδιοτήτων σε διαφορετικό βαθμό αναλόγως της σύστασης είναι ένδειξη των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων που έχει η οργανικά τροποποιημένη άργιλος με τις πολυμερικές φάσεις που συμμετέχουν στο μίγμα, και οι οποίες συμβάλλουν στη διαμόρφωση των τελικών μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών.

Αντιθέτως, η προσθήκη ABS-g-MAH είχε ως αποτέλεσμα μία τάση μείωσης στο σύνολο των μηχανικών ιδιοτήτων, με μόνη εξαίρεση τη μεγάλη αύξηση που παρατηρήθηκε στην επιμήκυνση στη θραύση των, συμβατοποιημένων με 5% ABS-g-MAH, μιγμάτων ABS/PC 50/50 w/w. Συνυπολογιζόμενης της αναμενόμενης από το σύνολο της βιβλιογραφίας βελτίωσης της αντοχής στην κρούση με την προσθήκη ABS-g-MAH, ο συμβατοποιητής αυτός ίσως να κρίνεται ικανοποιητικός, συγκριτικά με τους υπόλοιπους που έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί για τα μίγματα ABS/PC (βλ. υποκεφάλαιο 5.7). Όμως, η συνδυασμένη προσθήκη συμβατοποιητή και OMMT δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα, αφού παρατηρήθηκαν μειωμένες τιμές στο σύνολο των μηχανικών ιδιοτήτων συγκριτικά με τα νανοσύνθετα των μη συμβατοποιημένων μιγμάτων ABS/PC.

Αντίθετα με το ABS-g-MAH, η προσθήκη του OMMT βελτίωσε σημαντικά όλες τις θερμικές ιδιότητες όλων των εξεταζομένων πολυμερικών μιγμάτων. Η βελτίωση αυτή εμφανίζεται κυρίως στα πλούσια σε PC μίγματα. Συγκεκριμένα, στα διαγράμματα TGA των απλών μιγμάτων ABS/PC 30/70 w/w παρατηρήθηκε μετά την προσθήκη Cloisite 30B η μετατροπή του εμφανιζόμενου «ώμου» σε διακριτή δεύτερη κορυφή, η οποία εμφανίζεται στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος με αυτή του καθαρού PC. Αντιθέτως, η ορυκτή άργιλος δε φαίνεται να επιδρά στη θερμική συμπεριφορά του υλικού στις χαμηλές θερμοκρασίες, στις οποίες αρχικά αποδομείται το πολυβουταδιένιο και εν συνεχεία η φάση του SAN, αφού η T_{onset} δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα. Τα δεδομένα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων, η οποία πραγματοποιείται πιθανώς μέσω αλλαγής του μηχανισμού αποδόμησης (Feyz et al., 2010) και της εμφάνισης του «φαινομένου φράγματος» (Ma et al., 2006) (Ozkaraca,

Kaynak, 2012), πιθανώς να βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ορυκτής αργίλου με το PC, καθώς και στην προστασία των νησίδων του PC από τα πλακίδια της ορυκτής αργίλου που έχουν συγκεντρωθεί στη διεπιφάνεια των ABS/PC. Βέβαια, η εμφάνιση καλύτερης διασποράς και μεγαλύτερης έκτασης εμφωλιασμού της ορυκτής αργίλου στα μίγματα ABS/PC 30/70 w/w, όπως παρατηρήθηκε μέσω του XRD, αναμενόταν να προκαλέσει ισχυροποίηση του «φαινομένου φράγματος», αλλά στη συγκεκριμένη περίπτωση ο μηχανισμός βελτίωσης των θερμικών ιδιοτήτων των μιγμάτων ABS/PC είναι μάλλον συνδυαστικός των προαναφερθέντων φαινομένων (Σχήμα 5.9.1).

Η συνολική βελτίωση στις θερμικές ιδιότητες των μιγμάτων ABS/PC με την προσθήκη Cloisite 30B, εκφράστηκε κυρίως με μία αύξηση του υπολείμματος, η οποία ήταν της τάξης του 1,5-2% για όλα τα μη συμβατοποιημένα μίγματα. Παρόλο που, όπως ειπώθηκε και παραπάνω, το ABS-g-MAH δε βελτίωσε ιδιαίτερα τις θερμικές ιδιότητες των μιγμάτων ABS/PC, και υποβάθμισε αυτές των νανοσυνθέτων τους, όταν προστέθηκε, ανεξαρτήτως συγκέντρωσης, στο καθαρό ABS παρατηρήθηκε μία αύξηση του υπολείμματος της τάξης του 2%. Επίσης, παρατηρήθηκε μία μικρή αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης T_{onset} στα πλούσια σε PC πολυμερικά μίγματα, η οποία πιθανώς να οφείλεται στην ικανότητα των διεσπαρμένων πλακιδίων να προστατεύουν ακόμη και τη φάση του πολυβουταδιενίου του ABS-g-MAH, γεγονός που προτάθηκε και από τους Ma et al. (2006).



Σχήμα 5.9.1. Συνδυασμένη επίδραση της οργανικά τροποποιημένης αργίλου στη θερμική σταθερότητα των νανοσυνθέτων ABS/PC

Ο διαφορετικός μηχανισμός καύσης και η εμφάνιση του «φαινομένου φράγματος» στα νανοσύνθετα των μιγμάτων ABS/PC παρατηρήθηκαν και κατά τα πειράματα μέτρησης της ανώτερης θερμογόνου δύναμης, με την αύξηση της συγκέντρωσης σε Cloisite 30B να έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση της ΑΘΔ. Η μικρή μείωση της ΑΘΔ με την προσθήκη συμβατοποιητή, πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι το ABS-g-MAH έχει μικρότερη ΑΘΔ από το ABS. Τέλος, και στα πειράματα αυτά, παρατηρήθηκε υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας, η οποία συνδυάζεται με αύξηση της ΑΘΔ, με τη συνδυασμένη προσθήκη συμβατοποιητή και Cloisite 30B. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρείται συμφωνία σε μεγάλο ποσοστό με τα πειραματικά αποτελέσματα που σχετίζονται με τις θερμικές ιδιότητες των μιγμάτων ABS/PC και αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Feysz et al., 2010) (Ma et al., 2006) (Ma et al., 2007) (Ozkaraca, Kaynak, 2012) (Xia et al., 2007).

Συμπερασματικά, η καύση ως μέθοδος διαχείρισης των προερχόμενων από ΑΗΗΕ πολυμερών κρίνεται ασύμφορη, αφού τόσο τα μίγματα ABS/PC παρουσιάζουν σαφώς μικρότερη ΑΘΔ συγκριτικά με το μέσο κλάσμα πλαστικών που οδηγείται προς καύση (Kiran et al., 2000), ενώ επίσης, όπως αναλύθηκε στο 2^ο Κεφάλαιο, η μηχανική ανακύκλωση, ειδικά για τα μηχανολογικά πολυμερή, κρίνεται πιο συμφέρουσα. Βέβαια, ο αριθμός των κύκλων επεξεργασίας επιδρά στις ιδιότητες των πολυμερών, ακόμη κι αν στη συγκεκριμένη περίπτωση πρόκειται για μηχανολογικά πολυμερή, με εφαρμογές μικρής διάρκειας ζωής. Όμως ακόμη και στην περίπτωση αυτή, κατά την οποία δηλαδή η καύση θα αποτελούσε το τέλος του κύκλου ζωής των υλικών αυτών, η παρουσία προσθέτων, όπως επιβραδυντών καύσης, και προσμίξεων (κυρίως μετάλλων), καθιστά δυσχερή τη διαχείρισή τους μέσω τεταρτογενούς ανακύκλωσης.

Αντιθέτως, η μηχανική ανακύκλωση μιγμάτων ABS/PC κρίνεται συμφέρουσα, ιδιαίτερα μετά τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους με την προσθήκη κατάλληλων μέσων ενίσχυσης, όπως στην περίπτωση μας το Cloisite 30B. Η ορυκτή άργιλος, μέσω της ταυτόχρονης δράσης της ως μέσο ενίσχυσης και συμβατοποιητή, καθιστά δυνατή τη χρήση μιγμάτων από ανακυκλωμένα ABS/PC σε εφαρμογές αντίστοιχων απαιτήσεων με τις αρχικές, ειδικά όταν τα μίγματα αυτά είναι πλούσια σε PC, και αποτελεί μία καλή και οικονομική λύση κατά τη μηχανική ανακύκλωση μιγμάτων, όπου πρόσθετα όπως αντιοξειδωτικά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν λόγω της συγκέντρωσής τους στη διεπιφάνεια των πολυμερικών φάσεων, η οποία οδηγεί σε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων (Liu, Bertilsson, 1999). Η επιλογή της σύστασης των μιγμάτων ABS/PC θα πρέπει να γίνεται βάση των απαιτήσεων της εφαρμογής στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν. Έτσι, σε εφαρμογές όχι ιδιαίτερα υψηλών απαιτήσεων, κρίνεται συμφέρουσα η χρήση μιγμάτων πλούσιων σε ABS, όπου η προσθήκη PC σε μικρές αναλογίες, έχει ως αποτέλεσμα την αντιστάθμιση της υποβάθμισης των ιδιοτήτων του ABS λόγω της αποδόμησης της ευαίσθητης φάσης του πολυβουταδιενίου. Οι συστάσεις αυτές, εκτός από το ότι έχουν το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους, αντικατοπτρίζουν και την αναλογία με την οποία συναντώνται τα ABS και PC στα ΑΗΗΕ, και η οποία σύμφωνα με τους Balart et al. (2005) είναι περίπου 4:1. Αντίθετα, σε εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων ή σε εφαρμογές στις οποίες η θερμική σταθερότητα του υλικού είναι ιδιαίτερα σημαντική, προτείνεται η χρήση μιγμάτων ABS/PC πλούσιων σε PC.

Σημαντική είναι και η περαιτέρω μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων των μιγμάτων ABS/PC και ο προσδιορισμός της ακριβούς λειτουργίας του Cloisite 30B στο μηχανισμό καύσης των υλικών αυτών. Τα μίγματα ABS/PC χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ΗΗΕ, στις οποίες οι απαιτήσεις σε θερμικές ιδιότητες είναι ιδιαίτερα αυξημένες και η παρούσα αυστηρή ευρωπαϊκή και διεθνής νομοθεσία απαγορεύει τη χρήση συγκεκριμένων επιβραδυντών καύσης, που εμπεριέχουν βαρέα μέταλλα στη σύστασή τους. Έτσι, η χρήση OMMT για την αναβάθμιση των ιδιοτήτων πλαστικών που συναντώνται σε ΑΗΗΕ αποτελεί μία οικονομικά συμφέρουσα τεχνολογία μηχανικής ανακύκλωσης που δίνει πολλές προοπτικές στην επαναχρησιμοποίησή τους.

Βιβλιογραφία 5^ο Κεφαλαίου

Ambre A., Jagtap R., Dewangan B., 2009, *ABS Nanocomposites Containing Modified Clay*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 28, No. 3, pp 343-352

Arnold J.C., Alston S., Holder A., 2009, *Void formation due to gas evolution during the recycling of Acrylonitrile-Butadiene Styrene copolymer (ABS) from waste electrical and electronic equipment (WEEE)*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 94, pp 692-700

Bai X., Isaac D.H., Smith K., 2007, *Reprocessing of acrylonitrile-butadiene-styrene plastics: structure-property relationships*, Polymer Engineering Science, Vol. 47, pp 120-130

Balakrishnan S., Neelakantan N.R., Saheb D.N., Jog J.P., 1998, *Rheological and morphological behaviour of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS*, Polymer, Vol.39, No. 23, pp 5765-5771

Balakrishnan S., Neelakantan N.R., 1999, *Blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS: fracture mechanics*, Journal of Materials Science, Vol.34, pp 5181-5185

Balart R., Lopez J., Garcia D., Salvador M.D., 2005, *Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends*, European Polymer Journal, Vol.41, pp 2150-2160

Balart R., Sanchez L., Lopez J., Jimenez A., 2006, *Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene mixtures from waste electric and electronic equipment*, Polymer Degradation and Stability, Vol.91, pp 527-534

Chiang W.Y., Tzeng G.L., 1997, *Effect of the Compatibilizers on Flame-Retardant Polycarbonate (PC)/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Alloy*, Journal of Polymer Science, Vol. 65, pp 795-805

Chen B., Evans J.R.G., 2011, *Mechanical Properties of Polymer-Blend Nanocomposites with Organoclays: Polystyrene/ABS and High Impact Polystyrene/ABS*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol. 49, pp 443-454

Duh Y.S., Ho T.C., Chen J.R., Kao C.S., 2010, *Study of exothermic oxidation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resin powder with application to ABS processing safety*, Polymers, Vol. 2, pp 174-187

Elmaghor F., Zhang L., Fan R., Li H., 2004, *Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS*, Polymer, Vol.45, pp 6719-6724

Feyz E., Jahani Y., Esfandeh M., 2010, *Comparison of the Effect of Organoclay, Triphenylphosphate, and a Mixture of Both on the Degradation and Combustion Behaviour of PC/ABS Blends*, Macromolecular Symposia, Vol. 298, pp 130-137

- Filippi S., Paci M., Polacco G., Dintcheva N.T., Magagnini P., 2011, *On the interlayer spacing collapse of Cloisite 30B organoclay*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 96, pp 823-892
- Jin D.W., Shon K.H., Jeong H.M., Kim B.K., 1998, *Compatibility Enhancement of ABS/Polycarbonate Blends*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.69, pp 533-542
- Jonna S., Lyons J., 2005, *Processing and properties of cryogenically milled post-consumer mixed plastic waste*, Polymer Testing, Vol. 24, Issue 4, pp 428-434
- Khan M.M.K., Liang R.F., Gupta R.K., Agarwal S., 2005, *Rheological and mechanical properties of ABS/PC blends*, Korea-Australia Rheology Journal, Vol. 17, No. 1, pp. 1-7
- Khan M.M.K., Hilado C.J., Agarwal S., Gupta R.K., 2007, *Flammability Properties of Virgin and Recycled Polycarbonate (PC) and Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Recovered from End-of-Life Electronics*, J Polym Environ, Vol. 15, pp 188-194
- Kiran N., Ekinçi E., Snape C.E., 2000, *Recycling of plastic wastes via pyrolysis*, Resources, Conservation and Recycling, Vol. 29, pp 273-283
- Liu X., Bertilsson H., 1999, *Recycling of ABS and ABS/PC Blends*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.74, pp 510-515
- Ma H., Xu Z., Tong L., Gu A., Fang Z., 2006, *Studies of ABS-g-MAH/clay nanocomposites: Morphologies, thermal stability and flammability properties*, Polymer Degradation and Stability, Vol.91, pp 2951-2959
- Ma H., Tong L., Xu Z., Fang Z., 2007, *Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability*, Polymer Degradation and Stability, Vol., 92, pp 1429-1445
- Nigam I., Nigam D., Mathur G.N., 2005, *Effect of Rubber Content of ABS on Properties of PC/ABS Blends. I. Rheological, Mechanical and Thermal Properties*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 44, pp 815-832
- Othman N., Sidek L.M., Basri N.E.A., Yunus M.N.M., 2009, *Electronic plastic waste management in Malaysia: The potential of waste to energy conversion*, Proceeding of ICEE 2009 3rd International Conference on Energy and Environment, Malaysia, pp 337-342
- Pastorini M.T., Nunes R.C.R., 2002, *Rheological Characterization of ABS, PC and their Blends through the Interpretation of Torque Rheometer Data*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 41, No 1, pp 161-169
- Schwartz S., Goodman, S., 1982, *Plastics Materials and Processes*, Van Nostrand Reinhold Company Inc. p.547
- Srithep Y., Turng L.S., 2011, *Solid and microcellular recycled poly(ethylene terephthalate) (PET) blends with chain extenders (CE) and nanoclay*, Annual Technical Conference – ANTEC, Conference Proceedings, Vol. 3, pp 2145-2151

- Tarantili P.A., Mitsakaki A.N., Petoussi M.A., 2010, *Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE)*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, pp 405-410
- Tjong S.C., Meng Y.Z., 2000, *Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends*, *European Polymer Journal*, Vol. 36, pp 123-129
- Tri Phuong N., Gilber V., Chuong B., 2008, *Preperation of recycled polypropylene/organophilic modified layered silicates nanocomposites part I: The recycling process of polypropylene and the mechanical properties of recycled polypropylene/organoclay nanocomposites*, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 27, Issue 18, pp 1983-2000
- Umemura T., Kim S., Leong Y.W., Ogazi O.B., Yamada K., Hamada H., 2007, *Dynamic Mechanical, thermal and fracture toughness properties of PC/ABS blend system with incorporation of PC-oligomer*, ANTEC 2007, pp 2375-2377
- Walters R.N., Hackett S.M., Lyon R.E., 2001, *Heats of combustion of high temperature polymers*
- Wang S., Hu Y., Wang Z., Yong T., Chen Z., Fan W., 2003, *Synthesis and characterization of polycarbonate/ABS/montmorillonite nanocomposites*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.80, pp 157-161
- Wildes G., Keskkula H., Paul D.R., 1999, *Fracture characterization of PC/ABS blends: effect of reactive compatibilization, ABS type and rubber concentration*, *Polymer*, Vol.40, pp 7089-7107
- Wildes G.S., Harada T., Keskkula H, Paul D.R., Janarthanan V., Padwa D.R., 1999, *Compatibilization of PC/ABS Blends using an amine functional SAN*
- Wong A.C.Y., 2003, *Polycarbonate effects on selected mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene (PC/ABS) binary blending systems*, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 42, No 2, pp 171-180
- Xie W., Gao Z., Liu K., Pan W.P., Vaia R., Hunter D., Singh A., 2001, *Thermal Characterization of organically modified montmorillonite*, *Thermochimica Acta*, Vol 367-368, pp 339-350
- Yazdi M.J., Sullivan P.L., 2009, *Determination of Dual Glass Transition Temperatures of a PC/ABS Blend Using Two TMA Modes*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 96, No. 1, pp 7-14
- Zhang X., Chen Y., Zhang Y., Peng Z., Zhang Y., Zhou W., 2001, *Effects of ABS-g-MAH on Mechanical Properties and Compatibility of ABS/PC Alloy*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.81, pp 831-836
- Zong R., Hu Y., Wang S., Song L., 2004, *Thermogravimetric evaluation of PC/ABS/montmorillonite nanocomposite*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol 83, pp 423-428