



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΣΤΟΧΕΥΜΕΝΕΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΙΠΟΥΡΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ

A.M.: 02104617

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε. ΚΟΝΤΟΥ-ΔΡΟΥΓΚΑ

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΣΤΟΧΕΥΜΕΝΕΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΙΠΟΥΡΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ

A.M.: 02104617

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε. ΚΟΝΤΟΥ-ΔΡΟΥΓΚΑ

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

.....
Κοντού-Δρούγκα Ευαγγελία
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....
Σπιτάς Βασίλειος
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Κεφαλάς Βασίλειος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2015

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω ειλικρινά τις ευχαριστίες μου και την ευγνωμοσύνη μου στην επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής μου εργασίας, κυρία Κοντού-Δρούγκα Ευαγγελία Καθηγήτρια της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την πολύτιμη βοήθεια, τις συμβουλές και την καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κο Σπιτά Βασίλειο και κο Κεφαλά Βασίλειο για τη συμβολή τους ως μέλη της επιτροπής εξέτασης.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κο Γιώργο Ρούσσο και τον κο Βασίλη Τσιντάβη της εταιρίας FLEXOPACK για την παροχή των υλικών και τη συνεργασία και τον Δρ. Γεωργιόπουλο Παναγιώτη για τις συμβουλές και τη μεγάλη βοήθεια κατά την εκτέλεση των πειραμάτων.

Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς την οικογένεια μου για την υπομονή, τη συμπαράσταση και την υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή, παρασκευάσαμε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με σκοπό την οπτική αξιολόγησή τους και την εκτέλεση μετρήσεων και δοκιμών που θα μας επέτρεπαν τη μελέτη των αντιστατικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους. Οι όποιες δοκιμές εκτελέστηκαν και για ένα μείγμα «οδηγό» προκειμένου να συγκρίνουμε και να προσδιορίσουμε την όποια επίδραση και αλλαγή στην συμπεριφορά επέφερε η προσθήκη βελτιωτικών προσθέτων σε αυτό. Το μείγμα «οδηγός» αποτελούταν από 80% πολυαιθυλένιο (LDPE) και 20% από τον μόνιμο αντιστατικό παράγοντα IRGASTAT. Τα βελτιωτικά πρόσθετα ήταν τα LCC 70, AMF 705, FSU 105, F 15 και AO 25 και χρησιμοποιήθηκαν με σταθερή περιεκτικότητα σε κάθε μείγμα που παράχθηκε.

Η εργασία αποτελείται από δυο μέρη. Στο πρώτο μέρος που περιλαμβάνει τα δυο πρώτα κεφάλαια, παρουσιάζονται βασικά στοιχεία για το πολυαιθυλένιο, τα είδη και τις χρήσεις του, με ιδιαίτερη αναφορά στα film πολυαιθυλενίου, στις αντιστατικές τους ιδιότητες και πως αυτές επιτυγχάνονται. Στο δεύτερο και πειραματικό μέρος της εργασίας, παρουσιάζονται η διαδικασία παρασκευής των μειγμάτων, οι μέθοδοι με τις οποίες τα μελετήσαμε, καθώς και τα αποτελέσματα και συμπεράσματα που εξάχθηκαν. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την οπτική αξιολόγηση των μειγμάτων, τη μέτρηση της ειδικής επιφανειακής αντίστασης των παραχθέντων από τα μείγματα φύλλων, δοκιμές εφελκυσμού, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA).

Συμπερασματικά, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν μεγάλη επίδραση των συνθηκών ανάμιξης στις οπτικές ιδιότητες και βελτίωση αυτών με τη χρήση προσθέτων μεμονωμένα και σε ομάδες, μείωση της ειδικής επιφανειακής αντίστασης του φύλλου από το μείγμα «οδηγός» με τη χρήση των προσθέτων και ενίσχυση του αγώγιμου χαρακτήρα των παραχθέντων φύλλων σε υψηλότερα επίπεδα υγρασίας, μείωση του μέτρου ελαστικότητας, της τάσης διαρροής και της τάσης θραύσης κατά την ενσωμάτωση των προσθέτων σε ομάδες των δυο και τριών στο μείγμα «οδηγός» και διατήρηση του μέτρου ελαστικότητας, της τάσης θραύσης και αύξηση της τάσης διαρροής όταν τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται σε ομάδες των τεσσάρων ή όλα μαζί. Επίσης, η χρήση των προσθέτων σε ομάδες οδήγησε σε μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, οριακές μεταβολές στην θερμοκρασία τήξης και διατήρηση ή αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας στην πλειοψηφία των δοκιμών που εξετάστηκαν. Τέλος, στο σύνολο των μειγμάτων που εξετάστηκαν παρατηρήθηκε συνεχής μείωση του μέτρου αποθήκευσης ενώ το μέτρο απωλειών, λόγω της θερμοκρασιακής περιοχής που εστιάσαμε, κατέγραψε σχεδόν αμελητέες τιμές.

ABSTRACT

For this diploma thesis, we prepared polymer matrix composite materials in order to assess their optical properties and perform experimental measurements and tests that will allow us to study their antistatic, thermal and mechanical properties. The experiments were also performed on a “guide” mixture in order to compare and determine any effects or changes in its behavior due to the addition of enhancement additives in it. The “guide” mixture was composed of 80% polyethylene (LDPE) and 20% of the permanent antistatic agent IRGASTAT. The enhancement additives were LCC 70, AMF 705, FSU 105, F 15 and AO 25 and they were used in fixed content in each mixture that was produced.

The thesis consists of two parts. The first part includes chapter one and two where we present the basic elements for polyethylene, its types and uses, with particular reference to polyethylene films, their antistatic properties and how these can be achieved. At the second and experimental part of this study, we present the process of preparing the mixtures, the methods by which we have studied them, the extracted results and the conclusions. The experimental procedure includes the optical assessment of the mixtures, the measurement of surface resistivity of sheets produced by the mixtures, tensile tests, differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA).

In conclusion, the experimental results showed a major influence of the mixing conditions on the optical properties and their improvement by adding the enhancement additives both individually and in groups, reduction of surface resistivity at the “guide” mixture’s produced sheet with the use of these additives and the reinforcement of the conductive character of the produced sheets at higher levels of relative humidity. The results also displayed a reduction of elastic modulus, yield and fracture stress by using the additives in groups of two or three, however when using the additives in groups of four and all together there was no reduction in elastic modulus and fracture stress and was observed an increase of yield stress. The use of additives in groups also led to the reduction of glass transition temperature, slight changes in the melting temperature and a stasis or increase of the degree of cristallinity for the majority of the tested samples. Finally, for all the mixtures that were tested, a continuous reduction of the storage modulus was observed by the increase of temperature, while the loss modulus had negligible values within the same temperature area.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
Είδη και χρήσεις πολυαιθυλενίου	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Ιστορικά στοιχεία	2
1.3 Είδη πολυαιθυλενίου	3
1.4 Η αγορά και οι εφαρμογές του πολυαιθυλενίου	7
1.4.1 Εφαρμογές HDPE	7
1.4.2 Εφαρμογές LDPE.....	8
1.4.3 Εφαρμογές LLDPE	10
1.4.4 Εφαρμογές VLDPE.....	11
1.4.5 Εφαρμογές MDPE	12
1.4.6 Εφαρμογές PEX/XPPE.....	13
1.5 Film πολυαιθυλενίου.....	14
1.5.1 Ιδιότητες Film πολυαιθυλενίου	14
1.5.2 Προβλήματα των film πολυαιθυλενίου	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	17
Αντιστατικές ιδιότητες-πρόσθετα	17
2.1 Σκοπός εργασίας	17
2.2 Η αντιστατικότητα στα film πολυαιθυλενίου	17
2.2.1 Χρήση χωροδικτυώματος	18
2.2.2 Αντιστατικά πρόσθετα.....	18
2.2.2.1 Μεταναστευτικά αντιστατικά πρόσθετα	18
2.2.2.2 Μη μεταναστευτικά αντιστατικά πρόσθετα	19
2.2.3 Σύγκριση χωροδικτυωμάτων και αντιστατικών προσθέτων.....	20
2.3 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν	20
2.3.1 Riblene FC 39	20
2.3.2 Irgastat P18.....	21
2.3.3 Polybatch LCC 70	23
2.3.4 Polybatch AMF 705 HF.....	24
2.3.5 Polybatch FSU 105	25
2.3.6 Polybatch F15	26
2.3.7 Polybatch AO 25	27

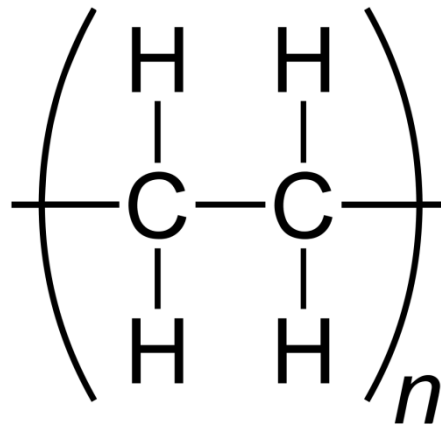
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	29
Εργαστηριακές διατάξεις και πειραματικές μέθοδοι.....	29
3.1 Εργαστηριακές διατάξεις.....	29
3.1.1 Ηλεκτρονικός ζυγός	29
3.1.2 Αναμεικτήρας τύπου “BRABENDER PLASTI-CORDER”	30
3.1.3 Θερμοπρέσσα DAKE	32
3.1.4 Μορφοποίηση δοκιμίων για δοκιμές εφελκυσμού	33
3.1.5 Μετρητής επιφανειακής αντίστασης.....	34
3.2 Δοκιμές Εφελκυσμού (Tensile Test)	36
3.2.1 Μέθοδος.....	36
3.2.2 Διαγράμματα τάσης - παραμόρφωσης.....	38
3.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	41
3.3.1 Μέθοδος.....	41
3.3.2 Θερμόγραμμα DSC	44
3.3.3 Μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας	48
3.4 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA).....	49
3.4.1 Μέθοδος.....	49
3.4.2 Αρχή της ισοδυναμίας χρόνου – θερμοκρασίας.....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	56
Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός.....	56
4.1 Διαδικασία παρασκευής και οπτική αξιολόγηση πολυμερικών μειγμάτων	56
4.1.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	61
4.2 Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφανειακής αντίστασης	62
4.2.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	65
4.3 Δοκιμές εφελκυσμού.....	67
4.3.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	71
4.4 Μετρήσεις DSC	73
4.4.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	75
4.5 Αποτελεσματα και σχολιασμος για DMA	77
4.5.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	79
4.6 Συμπεράσματα	80
Βιβλιογραφία	83

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Είδη και χρήσεις πολυαιθυλενίου

1.1 Εισαγωγή

Το πολυαιθυλένιο παράγεται από την πιο απλή ολεφίνη, το αιθυλένιο, όταν αυτή πολυμεριστεί με τη χρήση διάφορων καταλυτών ή με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. Συναντάται σε διάφορες μορφές, από παχύρευστο υγρό μέχρι και πολύ σκληρό στερεό.



Εικόνα 1: Χημική δομή πολυαιθυλενίου.

Ανάλογα με τη μέθοδο και τις συνθήκες πολυμερισμού το παραγόμενο πολυαιθυλένιο έχει διαφορετική δομή και ιδιότητες. Τα περισσότερα είδη του έχουν εξαιρετική χημική αντίσταση, πολύ καλή αντίσταση στη φθορά και στην κόπωση και μεγαλύτερη αντοχή σε κρούση από άλλα ευρέως διαδεδομένα πολυμερή όπως το πολυπροπυλένιο. Είναι επίσης πολύ ελαφρύ, ανθεκτικό στην χρώση και έχει πολύ μικρά ποσοστά απορρόφησης υγρασίας.

Οι ιδιότητες του πολυαιθυλενίου, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι δεν έχει μεγάλο κόστος παραγωγής και μορφοποίησης, το καθιστούν ένα από τα πιο διαδεδομένα υλικά στην παγκόσμια αγορά. Η χρήση του πλέον συναντάται από απλές μεμβράνες και πλαστικές σακούλες μέχρι οικοδομικά υλικά και σωληνώσεις σε δίκτυα ύδρευσης.



Εικόνα 2: Σφαίρες πολυαιθυλενίου.

1.2 Ιστορικά στοιχεία

Το πολυαιθυλένιο (PE) αποτελεί ίσως το πιο κοινό πολυμερές. Η εξέλιξη του ως ένα αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας μας δεν ήταν ομαλή, καθώς είχε ανακαλυφθεί αρκετές φορές τυχαία, χωρίς να του δοθεί η απαραίτητη σημασία, πολύ πριν τα συνθετικά πολυμερή αποκτήσουν την ευρεία αποδοχή που έχουν μέχρι και στις μέρες μας [1].

Η παρασκευή του πολυαιθυλενίου πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1889 από τον Γερμανό χημικό Hans von Pechmann [2], ωστόσο η πρώτη πρακτικά αξιοποιήσιμη εμφάνιση του έγινε από τους Eric Fawcett και Reginald Gibson το 1933 [3]. Το 1935 ένας άλλος χημικός, ο Michael Perrin, ανέπτυξε μια αναπαραγωγίσιμη σύνθεση υψηλής πίεσης για το πολυαιθυλένιο, η οποία έγινε βάση για το βιομηχανικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene, LDPE) του οποίου η παραγωγή ξεκίνησε το 1939. Ο παγκόσμιος πόλεμος που ακολούθησε, έδωσε μια σημαντική ώθηση στην μαζικότερη παραγωγή του νέου αυτού υλικού, καθώς αυτό προτιμήθηκε έναντι των έως τότε παραδοσιακών μονωτικών υλικών σε καλωδιώσεις ραντάρ και υποβρύχια καλώδια τηλεπικοινωνιών [1],[4].

Η χρησιμοποίηση του πολυαιθυλενίου σε ένα ήδη ευρύ φάσμα προϊόντων και η διαρκώς αυξανόμενη ζήτησή του, έγιναν αφορμή για περαιτέρω έρευνα από διάφορους χημικούς και εταιρίες της εποχής. Το 1951, αναπτύχθηκε ο πρώτος καταλύτης με βάση το τριοξείδιο του χλωρίου που προήγαγε τον πολυμερισμό του αιθυλενίου σε μέτριες θερμοκρασίες και πιέσεις από τους R. Banks και J.P. Hogan [5]. Εν συνεχεία, το 1953, αναπτύχθηκαν οι καταλύτες Ziegler-Natta στο εργαστήριο

του Γερμανού χημικού K. Ziegler. Χρησιμοποιώντας ενώσεις τιτανίου και ζirkονίου σε συνδυασμό με οργανοαργλικές ενώσεις, παρήχθησαν εξαιρετικά δραστικοί ετερογενείς καταλύτες κατάλληλοι για τον πολυμερισμό του αιθυλενίου σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης [1]. Και οι δύο αυτοί καταλύτες οδήγησαν στη δημιουργία του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) και χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στη χημική βιομηχανία.

Η έρευνα για την βελτίωση των ιδιοτήτων και την ικανοποίηση των αναγκών της αγοράς του πολυαιθυλενίου συνεχίστηκαν και τις επόμενες δεκαετίες. Νέες μορφές επεξεργασίας και τύποι πολυαιθυλενίου παρουσιάστηκαν ενώ οι έως τότε υπάρχοντες καταλύτες υπέστησαν αλλαγές και βελτιώσεις, όπως η βελτίωση του καταλύτη Ziegler με την προσθήκη χλωριούχου μαγνησίου τη δεκαετία του 1960. Τη δεκαετία του 1970, οι W. Kaminsky και H. Sinn παρουσίασαν καταλυτικά συστήματα με βάση διαλυτούς στερεοκανονικούς καταλύτες, τις μεταλλοσίνες (metallocene), οι οποίες επέτρεψαν την δημιουργία πολυμερών με βελτιωμένες ιδιότητες αλλά παράλληλα έλυσαν και προβλήματα που εμφάνιζαν οι καταλύτες Ziegler-Natta κατά τη χρήση τους [6].

Πλέον, ο όρος πολυαιθυλένιο περιλαμβάνει ένα μεγάλο εμπορικά διαθέσιμο αριθμό κατηγοριών, ομοπολυμερών και συμπολυμερών, ως αποτέλεσμα χρόνιων ερευνών για τη βελτιστοποίηση και την εξέλιξη του και οι οποίες συνεχίζονται ακόμα και σήμερα.

1.3 Είδη πολυαιθυλενίου

Η κατάταξη ενός πολυμερούς σε μια κατηγορία στηρίζεται στην πυκνότητά του, στο μοριακό βάρος του ή ακόμα και στο είδος των διακλαδώσεων (branching) που παρουσιάζει.

Η πυκνότητα αποτελεί χαρακτηριστικό μέγεθος των διαφόρων τύπων πολυαιθυλενίου. Είναι μια ιδιότητα η οποία δίνει ενδείξεις για το βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς και η οποία μεταβάλλεται ανάλογα με τη μέθοδο του πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του. Το ομοπολυμερές PE γενικά περιγράφεται ως στερεό το οποίο διαθέτει μερικώς άμορφες φάσεις και μερικώς κρυσταλλικές, με πυκνότητα μεταξύ $0,915 \text{ g/cm}^3$ και $0,970 \text{ g/cm}^3$. Η σχετική κρυσταλλικότητα του PE επηρεάζει τις φυσικές του ιδιότητες. Η άμορφη φάση του προσδίδει ελαστικότητα και υψηλή αντοχή σε κρούση ενώ η κρυσταλλική φάση του δίνει σκληρότητα και ικανότητα να μαλακώνει σε υψηλές θερμοκρασίες [7].

Οι βασικότεροι τύποι πολυαιθυλενίου ανάλογα με την πυκνότητα είναι οι εξής:

A. Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας ή γραμμικό πολυαιθυλένιο ή HDPE (High Density Polyethylene)

Ο όρος HDPE χρησιμοποιείται για ομοπολυμερή με πυκνότητες στην περιοχή $0,96 - 0,97 \text{ g/cm}^3$ και για συμπολυμερή αιθυλενίου με α -ολεφίνες (συνήθως 1-βουτάνιο ή 1-εξάνιο), τα οποία έχουν πυκνότητες στην περιοχή $0,94 - 0,958 \text{ g/cm}^3$. Τα HDPE παρασκευάζονται με τη χρήση καταλύτη τύπου Ziegler-Natta σε μεσαίες πιέσεις. Επίσης, με τον όρο HDPE εννοούμε πολυμερή με πολύ υψηλά μοριακά βάρη. Ένα HDPE είναι κρυσταλλικό, ανθεκτικό και σκληρό πολυμερές. Κατ' επέκταση του HDPE, του οποίου η μοριακή αλυσίδα έχει ορισμένες διακλαδώσεις, υπάρχει το πολυαιθυλένιο υπερυψηλού μοριακού βάρους ή UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) του οποίου το μόριο είναι χωρίς διακλαδώσεις και έχει πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος από το HDPE (Εικόνα 3a).

B. Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας ή LDPE (Low Density Polyethylene)

Με τον όρο LDPE αναφερόμαστε σε διακλαδωμένα ομοπολυμερή τα οποία έχουν πυκνότητες στην περιοχή $0,915 - 0,93 \text{ g/cm}^3$ αλλά και σε συμπολυμερή που περιέχουν πολικές ομάδες, ως αποτέλεσμα του συμπολυμερισμού. Τα LDPE γενικώς παρασκευάζονται σε υψηλές πιέσεις με χρήση εναρκτήρων που δεν περιέχουν ρίζες. Τα LDPE περιέχουν σχετικά μεγάλο αριθμό διακλαδώσεων, οι οποίες εκτείνονται από την κύρια αλυσίδα, με αλκυλο-υποκατάστατα των δυο έως οκτώ ατόμων άνθρακα (Εικόνα 3b).

Γ. Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας ή LLDPE (Linear Low Density Polyethylene)

Τα LLDPE είναι μια σημαντική κατηγορία πολυμερών λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που μπορούν να έχουν ανάλογα με την περιεκτικότητα σε συμμοномерές και τη μέθοδο του συμπολυμερισμού. Τα LLDPE γενικά παρασκευάζονται όπως και τα HDPE αλλά χρησιμοποιείται σχετικά μικρό ποσοστό α -ολεφινών (όπως 1-βουτάνιο ή 1-εξάνιο ή 1-οκτένιο) και καταλύτες τύπου Ziegler-Natta ή metallocene. Με τον τρόπο αυτό εισάγονται αρκετές μικρού μήκους διακλαδώσεις στο κατά τα άλλα γραμμικό μόριο, μειώνοντας έτσι την πυκνότητα του τελικού πολυμερούς στην περιοχή $0,915 - 0,93 \text{ g/cm}^3$. Το LLDPE χαρακτηρίζεται από μικρές ή και καθόλου διακλαδώσεις (Εικόνα 3c) οι οποίες αποτρέπουν την συσπείρωση των μοριακών αλυσίδων. Τα κύρια πλεονεκτήματα των LLDPE είναι ότι ο πολυμερισμός τους λαμβάνει χώρα σε ενεργειακά χαμηλές συνθήκες και ότι οι ιδιότητες τους δύναται να μεταβάλλονται με διαφοροποίηση του τύπου και του αριθμού των μονομερών.

Δ. Πολύ χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο ή VLDPE (Very Low Density Polyethylene) ή ULDPE (Ultra Low Density Polyethylene)

Αυτός ο τύπος PE, όπως και το LLDPE, παρασκευάζεται με χρήση καταλυτών τύπου Ziegler-Natta ή metallocene και χρησιμοποιώντας ως συμμομερή α-ολεφίνες (κυρίως 1-βουτάνιο ή 1-εξάνιο ή 1-οκτένιο). Η δομή του χαρακτηρίζεται από υψηλή γραμμικότητα με μικρές διακλαδώσεις και η πυκνότητά του κυμαίνεται από 0,885-0,915 g/cm³. Συγκεκριμένες βαθμίδες του VLDPE, με την εισαγωγή ακόμη μεγαλύτερων συγκεντρώσεων συμμομερών κατά τον πολυμερισμό, παρουσιάζουν τόσο θερμοπλαστικές όσο και ελαστομερικές ιδιότητες. Αυτή η κατηγορία PE ονομάζεται πολυολεφινικά πλαστομερή (POP) ή πολυολεφινικά ελαστομερή (POE). Η πυκνότητα των POP κυμαίνεται στα ίδια όρια με αυτή του VLDPE, ενώ των POE από 0,855-0,885 g/cm³ (Εικόνα 3d).

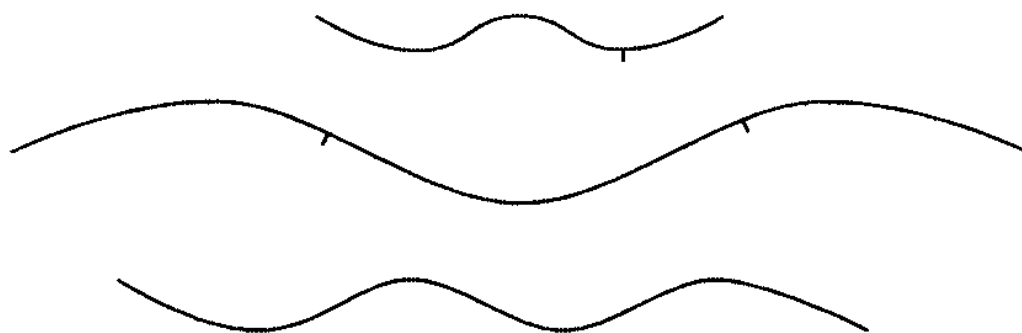
Ε. Μεσαίας πυκνότητας πολυαιθυλένιο ή MDPE (Medium Density Polyethylene) ή MDHDPE (Medium Density High Density Polyethylene)

Το MDPE παράγεται με συμπολυμερισμό αιθυλενίου χρησιμοποιώντας α-ολεφίνες με χρήση καταλυτών τύπου Ziegler-Natta, υποστηριγμένου σε αδρανή υποστρώματα χρωμίου (supported chromium) ή μεταλλοσίνες. Το MDPE δεν μπορεί να παρασκευαστεί όμως με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. Έχει γραμμική δομή παρόμοια με το LLDPE αλλά η περιεκτικότητα σε συμμομερές είναι λιγότερο. Η πυκνότητα του κυμαίνεται από 0.93 - 0.94 g/cm³.

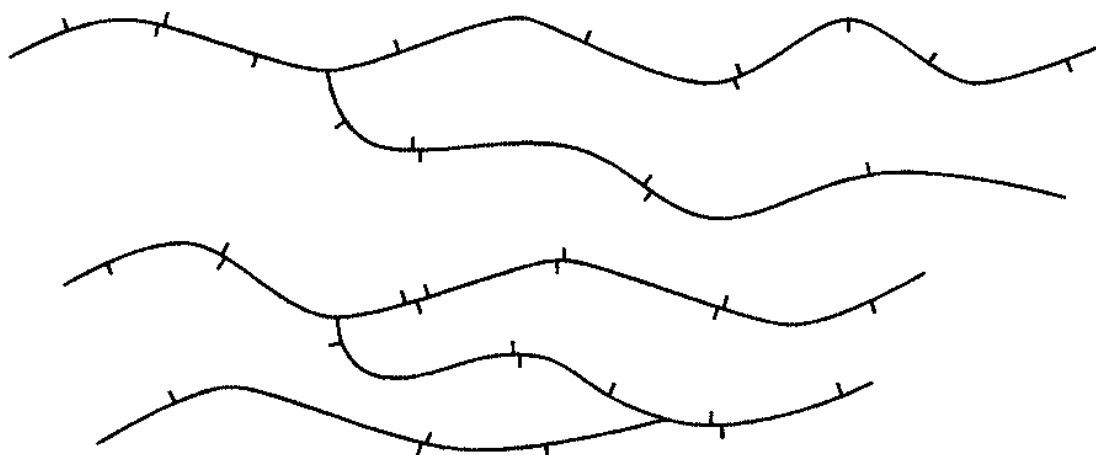
ΣΤ. Διασταυρωμένο πολυαιθυλένιο ή PEX/XLPE (Cross-Linked Polyethylene)

Το πολυαιθυλένιο είναι εκ φύσεως θερμοπλαστικό και έτσι μπορεί να επεξεργαστεί κατ'επανάληψη. Ωστόσο όταν εκτίθεται ή επεξεργάζεται κάτω από μεγάλες θερμοκρασίες χάνει σε ένα βαθμό μέρος των ιδιοτήτων του. Έτσι δημιουργήθηκε η ανάγκη για την παραγωγή του PEX, από χημικά τροποποιημένο πολυαιθυλένιο μέσης ή υψηλής πυκνότητας, έτσι ώστε να συνδέονται ομοιοπολικά οι παρακείμενες αλυσίδες δημιουργώντας ένα είδος τρισδιάστατου δικτυώματος (Εικόνα 3ε). Το πολυμερές αλλάζει από θερμοπλαστικό σε θερμοσκληρυνόμενο και διατηρεί τις επιθυμητές του ιδιότητες κατά την επεξεργασία σε ένα μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών. Η πυκνότητα του PEX είναι λίγο χαμηλότερη από την ρητίνη πολυαιθυλενίου που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του [8].

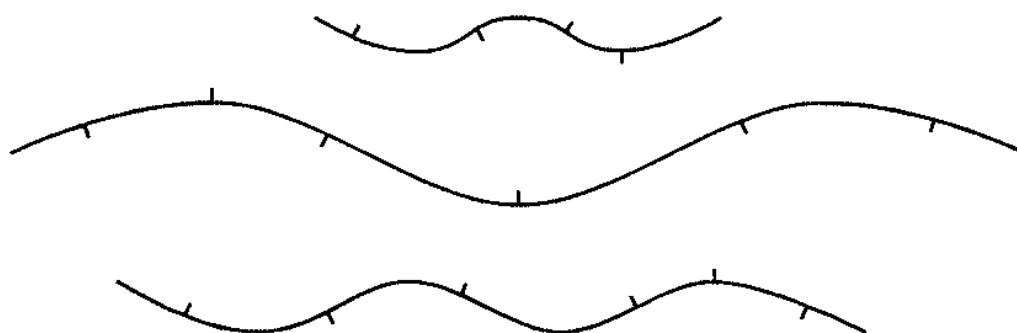
(a)

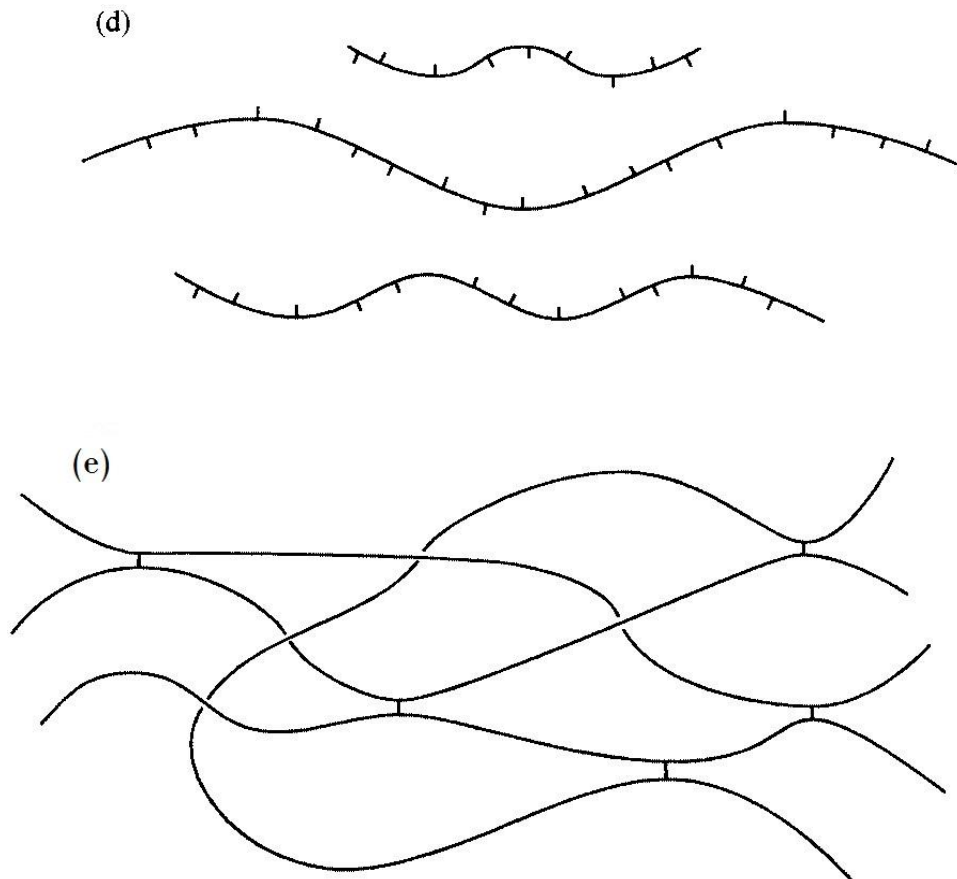


(b)



(c)





Εικόνα 3: Σχηματική παρουσίαση τύπων πολυαιθυλενίου. a) HDPE, b) LDPE, c) LLDPE, d) VLDPE, e) PEX.

1.4 Η αγορά και οι εφαρμογές του πολυαιθυλενίου

Το πολυαιθυλένιο χαρακτηρίζεται από ένα ευρύ φάσμα φυσικών ιδιοτήτων και χρησιμοποιείται σε μια πληθώρα από εφαρμογές. Οι τελευταίες έρευνες στην αγορά δείχνουν ότι το πολυαιθυλένιο είναι το πιο διαδεδομένο πολυμερές και παρουσιάζει ανοδικές τάσεις όσον αφορά την παραγωγή και το τζίρο. Συγκεκριμένα για τα τρία κύρια είδη πολυαιθυλενίου, HDPE, LDPE και LLDPE, οι στατιστικές αναφέρουν ότι για τα έτη 2013-2014 υπήρχαν κέρδη της τάξεως των 30 με 40 δις δολαρίων ενώ για το HDPE μόνο το έτος 2014 κατεγράφησαν κέρδη 62 δις δολαρίων. Αναφέρεται επίσης η ανοδική τάση που παρουσιάζεται τόσο για την παραγωγή όσο και για την κερδοφορία που αναμένεται να φτάσει το 2021 να καταγράφει αύξηση κατά μέσο όρο 4% [9], [10], [11].

1.4.1 Εφαρμογές HDPE

Η γραμμική φύση του HDPE επιτρέπει την ανάπτυξη υψηλών βαθμών κρυσταλλικότητας, η οποία προσδίδει υψηλότερη ακαμψία και χαμηλότερη διαπερατότητα σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους πολυαιθυλενίου. Αυτός ο συνδυασμός το καθιστά κατάλληλο για πολλές μικρές, μεσαίες και μεγάλες

εφαρμογές ως δοχείο υγρών, όπως γάλα και απορρυπαντικά, φιάλες, κάδους και δεξαμενές αποθήκευσης χημικών ουσιών. Η χαμηλή διαπερατότητα, η αντίσταση στην οξείδωση και η ακαμψία είναι επιθυμητά χαρακτηριστικά όσων αφορά σωληνώσεις νερού, αποχετεύσεις και αγωγούς μεταφοράς φυσικού αερίου. Άλλες οικιακές και εμπορικές χρήσεις αφορούν δοχεία αποθήκευσης τροφίμων, κιβώτια, παλέτες, κάδους απορριμμάτων, παιχνίδια και προϊόντα για χρήση στον κατασκευαστικό κλάδο όπως καλωδιώσεις και πλαστικούς σωλήνες [9].



Εικόνα 4: Εμπορικές χρήσεις του HDPE.

1.4.2 Εφαρμογές LDPE

Οι πολυάριθμες μικρές διακλαδώσεις στο LDPE μειώνουν το βαθμό κρυσταλλικότητας του μορφής πολύ κάτω από το HDPE με αποτέλεσμα να

προκύπτει ένα ευέλικτο προϊόν με χαμηλό σημείο τήξης. Οι κύριες εφαρμογές περιλαμβάνουν συσκευασίες για προϊόντα μικρού βάρους και σάκους απορριμμάτων. Χρησιμοποιείται ωστόσο για παραγωγή προϊόντων όπως πάνες, φράγματα ατμών, καλύμματα γεωργικών καλλιεργειών και καλύμματα θερμοκηπίων. Σε μικρότερη κλίμακα βρίσκει εφαρμογή ως μονωτικό καλωδίων και υλικό για κατασκευή εύκαμπτων αγωγών ενώ αξίζει να αναφερθεί ότι η χρήση του στον τομέα των κατασκευών αναμένεται να σημειώσει τη μεγαλύτερη άνοδο μέσα στην επόμενη δεκαετία [10].



Εικόνα 5: Εμπορικές χρήσεις του LDPE.

1.4.3 Εφαρμογές LLDPE

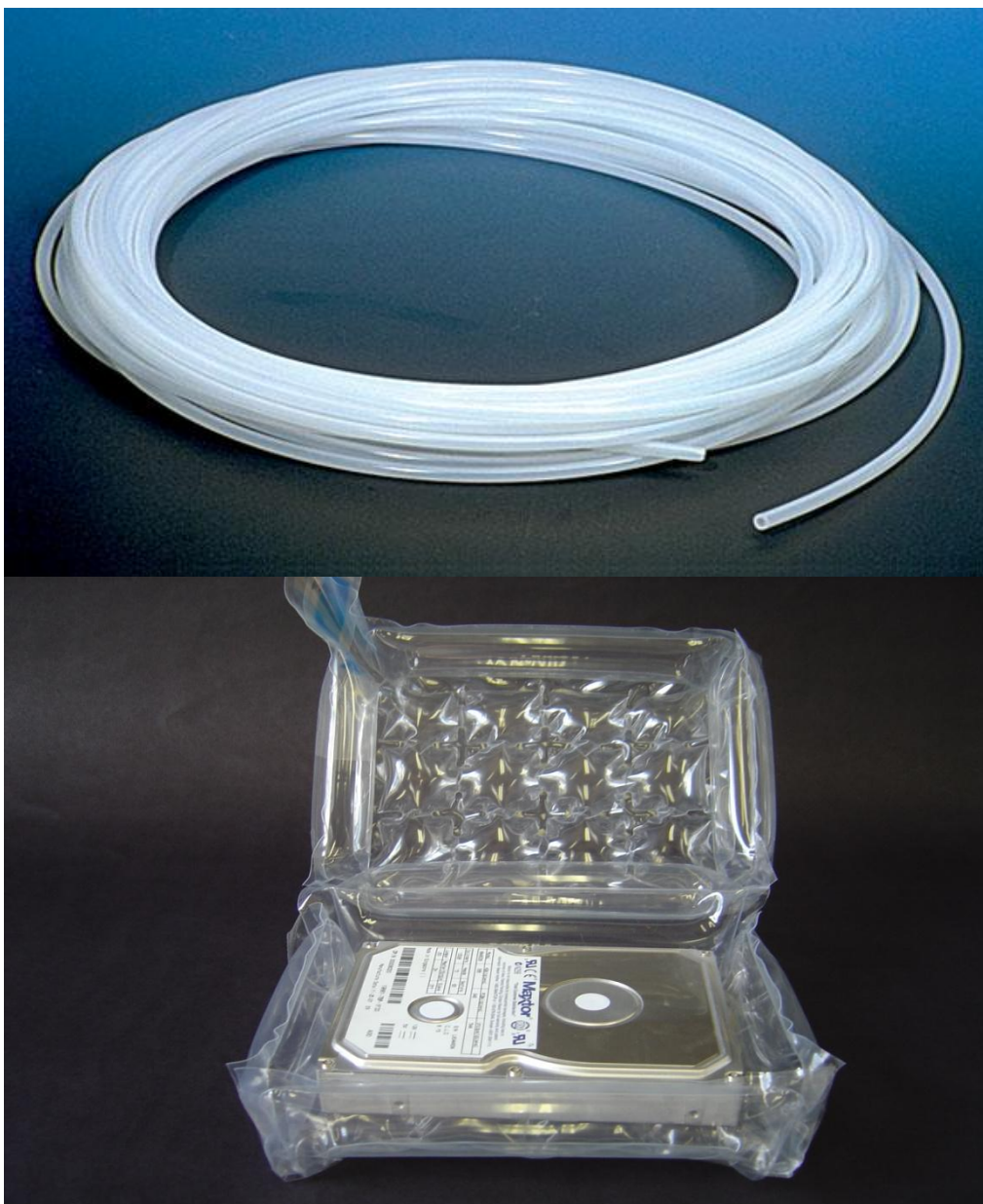
Η πλειοψηφία των LLDPE εμπίπτει στο εύρος πυκνότητας του LDPE και έτσι χρησιμοποιείται σε παρόμοιες εφαρμογές, κυρίως σε δοχεία επεξεργασίας τροφίμων, δεξαμενές αποθήκευσης και κατασκευαστικά φράγματα αυτοκινητόδρομων. Όσον αφορά τον τομέα των film, ο οποίος έχει και το μεγαλύτερο μερίδιο στις εφαρμογές, τα film LLDPE χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά μεγάλη σκληρότητα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για συσκευασίες οπωροκηπευτικών, νωπών και φρέσκων τροφίμων, πλαστικούς οικιακούς κάδους απορριμμάτων αλλά και μπαλόνια μεγάλου υψομέτρου για μετεωρολογικούς και επιστημονικούς σκοπούς [11].



Εικόνα 6: Εμπορικές χρήσεις του LLDPE.

1.4.4 Εφαρμογές VLDPE

Το VLDPE αποτελεί μια υποκατηγορία του LLDPE στην οποία το ποσοστό του συμμονομερούς είναι τόσο υψηλό ώστε να εμποδίζεται σε μεγάλο βαθμό η κρυσταλλοποίηση του υλικού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι συγκεκριμένες ρητίνες να εμφανίζουν μεγάλη διαύγεια και πολύ μικρή ακαμψία. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν διαφάνεια, απαλότητα, έναν ικανοποιητικό βαθμό σκληρότητας και καλή επαναφορά ύστερα από καταπόνηση. Σωληνάκια διαφόρων μεγεθών για υγειονομικές και ιατρικές εφαρμογές, συσκευασίες περιτύλιξης νωπών και κατεψυγμένων τροφίμων και συσκευασίες αποθήκευσης και περιτύλιξης εξαρτημάτων ηλεκτρονικών συσκευών είναι μερικές ενδεικτικές εφαρμογές των ρητινών VLDPE.



Εικόνα 7: Εμπορικές χρήσεις του VLDPE.

1.4.5 Εφαρμογές MDPE

Το MDPE έχει ελαφρώς μικρότερη πυκνότητα από το HDPE ωστόσο η δομή του χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη γραμμικότητα και επομένως οι διαφορετικές ιδιότητες που εμφανίζει, το καθιστούν κατάλληλο για χρήση σε εφαρμογές παραπλήσιες με εκείνες του HDPE που απαιτούν όμως μεγαλύτερη ευελιξία και ελαστικότητα. Κυρίως χρησιμοποιείται στην κατασκευή σωληνώσεων μεσαίας διαμέτρου για μεταφορά φυσικού αερίου. Προτιμάται σε αρκετές περιπτώσεις από αντίστοιχες HDPE σωληνώσεις γιατί όντας περισσότερο ελαστικές μπορούν να παραχθούν σε «ενιαίο» σώμα, αποφεύγοντας έτσι έξοδα για την κατασκευή γωνιών και ενώσεων των διαφόρων τμημάτων που θα χρειαζόταν σε άλλη περίπτωση.



Εικόνα 8: Εμπορικές χρήσεις του MDPE.

1.4.6 Εφαρμογές PEX/XPLE

Εξαιτίας της ιδιαίτερης δομής και των ιδιοτήτων του, το PEX χρησιμοποιείται σε μια πληθώρα εφαρμογών. Η κύρια χρήση του αφορά την παραγωγή διαφόρων μεγεθών σωλήνων σε υδραυλικά συστήματα πόσιμου ή μη νερού. Επίσης βρίσκει εφαρμογή και σε συστήματα θέρμανσης, διανέμοντας μέσω καυστήρα το ζεστό νερό σε επιδαπέδια σώματα θέρμανσης. Το υλικό επιτρέπει την καλή και στεγανή προσαρμογή του με τους διάφορους μεταλλικούς συνδέσμους που απαιτούνται σε τέτοιες εγκαταστάσεις, αντικαθιστώντας έτσι τις συνηθισμένες χάλκινες σωληνώσεις και αποφεύγοντας έξοδα για μεταλλικές γωνίες και ενώσεις μεταξύ των σωλήνων. Επίσης το PEX χρησιμοποιείται στην οδοντοτεχνική ιατρική, στην δημιουργία τεχνητών αρθρώσεων (γόνατο, αστράγαλος, δάχτυλα) για αποκατάσταση ορθοπεδικών ή άλλων προβλημάτων, ως μονωτικό υλικό σε ηλεκτροφόρα καλώδια διαφόρων τάσεων ενώ δεν είναι τόσο συχνή η χρήση του για την παραγωγή film και συσκευασιών όσο των υπόλοιπων ειδών PE [12].



Εικόνα 9: Εμπορικές χρήσεις του PEX/XPLE.

1.5 Film πολυαιθυλενίου

Το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγόμενης ποσότητας πολυαιθυλενίου παγκοσμίως προορίζεται για την παρασκευή film και κυρίως για συσκευασίες διάφορων προϊόντων και τροφίμων. Από τα κύρια είδη πολυαιθυλενίου, αυτά με την μεγαλύτερη ανταπόκριση στη βιομηχανία παραγωγής film είναι τα LDPE, LLDPE και ακολουθεί το HDPE.

Σύμφωνα με μια από τις τελευταίες έρευνες αγοράς για το έτος 2014, το 63% του συνολικά παραγόμενου LDPE χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή film, με το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού, περίπου 45%, να βρίσκει εφαρμογή σε film συσκευασίας και κυρίως για συσκευασίες τροφίμων. Αντιστοίχως για το LLDPE, το 80% της ολικής παραγωγής προορίζεται για παραγωγή film με το αντίστοιχο ποσοστό για τα film συσκευασίας να ανέρχεται στο 70%. Τέλος, για το HDPE, το ποσοστό για παραγωγή film είναι αισθητά μικρότερο και ανέρχεται στο 26% ενώ σε αντίθεση με τα προαναφερθέντα είδη πολυαιθυλενίου, λόγω των ιδιοτήτων του χρησιμοποιείται κυρίως για πιο στιβαρές και ανθεκτικές συσκευασίες [9],[10],[11].

Οι δύο βασικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή film είναι η εκβολή φουσητού film και η εκβολή χυτού film. Και στις δύο μεθόδους, το εκάστοτε πολυμερές εισέρχεται στο θάλαμο του εξωθητή όπου θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες μέχρι την πλήρη τήξη αυτού. Έπειτα, το τηγμένο πολυμερές οδηγείται μέσω μιας λεπτής σχισμής σε ένα καλούπι. Η σχισμή-οδηγός μπορεί να έχει είτε λεπτή ορθογωνική διατομή, όπως στην περίπτωση της χυτής εκβολής, είτε κυκλική, όπως στην περίπτωση της φουσητής εκβολής. Το εξερχόμενο film αποκτά έτσι τη μορφή ενός λεπτού φύλλου ή τη μορφή σωλήνα, η οποία ονομάζεται αλλιώς φούσκα. Και στις δυο περιπτώσεις, αφού το film εξέλθει από το καλούπι, ψύχεται και στη συνέχεια τυλίγεται σε μορφή ρολό γύρω από ένα πυρήνα.

1.5.1 Ιδιότητες Film πολυαιθυλενίου

Οι ιδιότητες που έχει το κάθε film εξαρτώνται από τα μοριακά χαρακτηριστικά της ρητίνης από την οποία προέρχεται αλλά και από τη μέθοδο και τις συνθήκες υπό τις οποίες αυτή έχει κατεργαστεί. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι οι ιδιότητες επηρεάζονται από τις συνθήκες κατεργασίας αλλά μέσα στα όρια που θέτουν τα μοριακά χαρακτηριστικά. Για το λόγο αυτό, τα film από LDPE παρουσιάζουν συνήθως καλύτερες «οπτικές» ιδιότητες και είναι πιο κατεργάσιμα από αντίστοιχα LLDPE ΚΑΙ HDPE, ωστόσο δεν έχουν το ίδιο καλές μηχανικές ιδιότητες. Οι κυριότερες ιδιότητες των PE film περιλαμβάνουν αντοχή στην κρούση, στη διάτρηση και στον εφελκυσμό. Άλλες ιδιότητες όπως η διαύγεια, η στυλνότητα, η διαπερατότητα από υγρασία (νερό), οξυγόνο ή ηλεκτρισμό, η χημική αντίσταση, η αντιοξειδωτική τους ικανότητα και η προσκολλησιμότητα είναι μεν σημαντικές αλλά επιδιώκονται ανάλογα με την εκάστοτε χρήση για την οποία προορίζεται το film.

Τα PE film χρησιμοποιούνται σε αρκετές διαφορετικές εφαρμογές, η πιο βασική όπως είδαμε είναι τα film συσκευασίας. Ανάλογα με το είδος της συσκευασίας, επιδιώκονται και διαφορετικές ιδιότητες. Για τις συνήθεις εμπορικές συσκευασίες χρειάζονται η ελαστικότητα, η σκληρότητα, μια υψηλή αναλογία δύναμης προς βάρος (strength-to-weight ratio) και μια καλή διαπερατότητα έναντι του νερού. Για φορτία μεγαλύτερου βάρους απαιτούνται μεγαλύτερες αντοχές σε εφελκυσμό και κόπωση ενώ για λιγότερο απαιτητικές χρήσεις γίνονται αποδεκτά ακόμη και film μικρότερης πυκνότητας. Για συσκευασίες φρέσκων προϊόντων χρησιμοποιούνται ρητίνες με υψηλή ελαστικότητα, διαύγεια και σχετικά υψηλή διαπερατότητα σε οξυγόνο ώστε να διατηρείται το προϊόν φρέσκο ενώ για χρήση σε χαμηλές θερμοκρασίες (κατεψυγμένα προϊόντα) η χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ορισμένων ρητινών PE ευνοεί την ελαστικότητα και τη σκληρότητα ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για μια επίσης συχνή εφαρμογή, τα film περιτύλιξης, χρειάζεται να είναι άκρως ελαστικά, να προσκολλώνται μεταξύ τους και να έχουν μεγάλες αντοχές σε διάτρηση ώστε να αντέχουν την στενή και έντονη επαφή με το περιεχόμενό τους.

Σε ευρύτερα πλαίσια, τα film πολυαιθυλενίου χρησιμοποιούνται επίσης σε μια πληθώρα βιομηχανικών, κατασκευαστικών και αγροτικών εφαρμογών. Κατά κύριο λόγο, αυτό οφείλεται στην καλή τους συμπεριφορά ως μονωτικό υλικό έναντι της υγρασίας, επιτρέποντας έτσι την εφαρμογή τους σε τοίχους και πατώματα. Τέτοια film, πέραν της υψηλής αντοχής σε διάτρηση πρέπει επίσης να είναι ιδιαιτέρως σκληρά και ανθεκτικά στις τριβές ώστε να μην αλλοιώνονται οι μονωτικές τους ιδιότητες. Επίσης, ιδιαίτερη συμπεριφορά πρέπει να έχουν τα film που συσκευάζουν ηλεκτρονικά ή άλλα παρεμφερή εξαρτήματα καθώς εκτός των συνηθισμένων ιδιοτήτων θα πρέπει να έχουν αυξημένες αντιοξειδωτικές και αντιστατικές ιδιότητες ώστε να αποφεύγονται οι αλλοιώσεις των μεταλλικών μερών που συσκευάζονται αλλά και να προστατεύονται από τα στατικά φορτία.

1.5.2 Προβλήματα των film πολυαιθυλενίου

Ωστόσο, τόσο κατά την παραγωγή όσο και κατά την χρήση των film αυτών, συχνά συναντώνται προβλήματα που οφείλονται είτε σε οποιαδήποτε αστοχία του υλικού είτε στις ιδιαίτερες συνθήκες κάτω από τις οποίες αυτό έχει επεξεργαστεί.

Το σημαντικότερο ίσως από τα προβλήματα αυτά είναι η υποβάθμιση (degradation) που υφίσταται το υλικό και κατ' επέκταση το film. Η υποβάθμιση αυτή μπορεί να προκληθεί από έναν ή περισσότερους περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως η υψηλή θερμοκρασία, το οξυγόνο, το φως, τα άλατα και διάφορα χημικά όπως οξέα και αλκάλια αλλά συνήθως οφείλεται στις δυσχερείς ή ακατάλληλες συνθήκες επεξεργασίας του πολυμερούς. Μια παρατεταμένη επεξεργασία, σε θερμοκρασίες παραπλήσιες της θερμοκρασίας τήξης και

υποβάλλοντας το πολυμερές σε υψηλές μηχανικές καταπονήσεις ευνοεί την υποβάθμιση του πολυμερούς. Το φαινόμενο εντείνεται με την παρουσία οξυγόνου μέσα στο θάλαμο του εκβολέα, το οποίο διαλυόμενο μαζί με το πολυμερές επιταχύνει την θερμοοξειδωτική και θερμομηχανική υποβάθμισή (αλλοίωση) του [13],[14]. Πέραν της επίδρασης στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, η υποβάθμιση επιδρά και στην αισθητική προκαλώντας απώλεια της διαύγειας του film, διχρωμία ή πιο έντονες χρωματικές αποχρώσεις και την εμφάνιση μαύρων στιγμάτων-ατελειών (black spots) που υποδηλώνουν την «καταστροφή» κόκκων του πολυμερούς κατά την επεξεργασία του.

Ένα άλλο πρόβλημα που προκύπτει κατά την παραγωγή των film είναι ο σχηματισμός πηκτώματος (gel formation). Ως πήκτωμα θα μπορούσαμε να ορίσουμε κάθε ορατή ατέλεια ή δυσαρμονία που παρουσιάζεται σε ένα film πολυαιθυλενίου, οργανικής ή μη οργανικής προέλευσης όπως παραδείγματος χάριν χρωστικές ουσίες ή μεταλλικής φύσεως μόρια διεσπαρμένα στο πολυμερές. Τα πηκτώματα αυτά μπορεί να ποικίλουν σε μέγεθος από μικρά και σκληρά μέχρι μεγαλύτερης διαμέτρου μαλακά σωματίδια υψηλού μοριακού βάρους, τα οποία εμφανίζονται με τη μορφή φυσαλίδων στα film. Η παρουσία τους είναι ανεπιθύμητη αφού εκτός της οπτικής αλλοίωσης συχνά προκαλούν και προβλήματα κατά την διαδικασία εξώθησης.

Άλλα προβλήματα που συχνά μπορεί να παρουσιαστούν στα film πολυαιθυλενίου είναι τα φαινόμενα της ολίσθησης (slip) και της προσκόλλησης ή αλλιώς μπλοκαρίσματος (blocking). Λόγω της μοριακής δομής του κάθε είδους πολυαιθυλενίου και των συνθηκών κάτω από τις οποίες αυτά επεξεργάζονται, τα παραγόμενα film παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά όσον αφορά το πόσο ολισθηρή είναι η επιφάνειά τους. Κάποιες ρητίνες, όπως το LDPE, οδηγούν σε film με αρκετά κολλώδη επιφάνεια τα οποία τείνουν να «μπλοκάρουν» και να προσκολλώνται μεταξύ τους ή με άλλες επιφάνειες κάτω από υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις ενώ άλλες, όπως το HDPE, διατηρούν μια πιο σκληρή επιφάνεια η οποία έχει συντελεστή τριβής ίσως χαμηλότερο και από τον επιθυμητό. Και τα δυο αυτά φαινόμενα είναι ανεπιθύμητα καθώς επηρεάζουν τόσο την διαδικασία παραγωγής των film όσο και ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τα οποία επιδιώκουμε να έχουν.

Για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής και την εξάλειψη ατελειών και προβλημάτων τα οποία μπορεί να εμφανίσουν τα film, πέραν της χρήσης όσο το δυνατόν καλύτερου εξοπλισμού, συνίσταται πλέον η χρήση ειδικών προσθέτων (additives). Μερικά από αυτά χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής, την χρησιμότητα των οποίων θα αναλύσουμε στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Αντιστατικές ιδιότητες-πρόσθετα

2.1 Σκοπός εργασίας

Η διπλωματική αυτή εργασία έχει ως αντικείμενο την θεωρητική και πειραματική ανάλυση ενός συγκεκριμένου βιομηχανικού προβλήματος κατά την παραγωγή συσκευασιών με μόνιμες αντιστατικές ιδιότητες.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, μια κύρια εφαρμογή του πολυαιθυλενίου είναι η παραγωγή διαφόρων ειδών συσκευασιών, με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, για την προφύλαξη και αποθήκευση μιας πληθώρας προϊόντων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, ο σκοπός ήταν η σύνθεση ενός πολυμερικού μείγματος, με μόνιμες αντιστατικές ιδιότητες, με βάση χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο και την προσθήκη, σε συγκεκριμένες αναλογίες, βελτιωτικών και ενισχυτικών παραγόντων για την παραγωγή συσκευασιών ηλεκτρονικών ειδών και εξαρτημάτων.

2.2 Η αντιστατικότητα στα film πολυαιθυλενίου

Η πλειονότητα των πολυολεφίνων, συμπεριλαμβανομένων και των ρητινών πολυαιθυλενίου, είναι μη αγώγιμα πολυμερικά μείγματα και ως εκ τούτου δεν μπορούν να μεταδώσουν ηλεκτρικά φορτία.

Οι μονωτικές τους ιδιότητες τα καθιστούν κατάλληλα για ένα πλήθος σχετικών εφαρμογών όπως μονωτικά υλικά σε καλωδιώσεις ρεύματος μεσαίας και υψηλής τάσης. Ωστόσο, οι ιδιότητες αυτές έχουν ως αποτέλεσμα τη συγκέντρωση στατικών ηλεκτρικών φορτίων στην επιφάνεια του πολυμερούς. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει ακόμα και όταν το πολυμερές, υπό τη μορφή film, είναι συσκευασμένο σε ρολό και έτοιμο προς χρήση. Η συσσώρευση στατικών ηλεκτρικών φορτίων, πέραν της προσέλκυσης σκόνης και λοιπών ακαθαρσιών στην επιφάνεια του πολυμερούς, μπορεί να είναι εξαιρετικά επικίνδυνη σε περιβάλλον με υψηλή συγκέντρωση σε οξυγόνο ή άλλες εύφλεκτες ουσίες καθώς είναι συνήθης η εκφόρτιση αυτών με τη μορφή σπινθήρων.

Έτσι λοιπόν, είναι επιτακτική η ανάγκη για βελτίωση και ενίσχυση των αντιστατικών ιδιοτήτων των ρητινών αυτών και κατ'επέκταση των film πολυαιθυλενίου. Οι μέθοδοι με τις οποίες επιδιώκεται το επιθυμητό αποτέλεσμα περιγράφονται στην επόμενη ενότητα.

2.2.1 Χρήση χωροδικτύωματος

Μια συνηθισμένη έως τώρα πρακτική είναι η χρήση συσκευασιών με ενσωματωμένο ένα ευδιάκριτο χωροδικτύωμα (antistatic bags). Η συσκευασία είναι κατασκευασμένη από ένα τυπικό πολυμερικό υλικό κατάλληλο για τέτοιου είδους εφαρμογές, κυρίως πολυαιθυλένιο ή πολυπροπυλένιο, και ως αντιστατική προστασία χρησιμοποιούν ένα μεταλλικό πλέγμα με κύριο συστατικό το αλουμίνιο ή τον σίδηρο. Το μεταλλικό αυτό δικτύωμα είτε αποτυπώνεται πάνω στην επιφάνεια του είτε ενσωματώνεται σε κάποιο από τα εσωτερικά στρώματα του film και δρα ως ασπίδα ενάντια σε εξωτερικά ηλεκτρικά φορτία. Η αποτελεσματικότητα του έχει να κάνει τόσο με το πάχος του όσο και με την ακριβή τοποθέτηση του μέσα στο film και για αυτό το λόγο, ανάλογα με τη δομή τους, οι συσκευασίες χωρίζονται σε έσω-μεταλλικές (metal-in) και έξω-μεταλλικές (metal-out). Οι έσω-μεταλλικές είναι πιο οικονομικές, περισσότερο ανθεκτικές και βρίσκουν μεγαλύτερη απήχηση ως συσκευασίες ευαίσθητων ηλεκτρονικών εξαρτημάτων ενώ οι έξω-μεταλλικές παρέχουν καλύτερη προστασία και είναι πιο ευαίσθητες στην «ανάγνωση» ακόμα και μικρών ηλεκτροστατικών φορτίων.

2.2.2 Αντιστατικά πρόσθετα

Η πιο διαδεδομένη πρακτική όμως είναι η χρήση ειδικών παραγόντων (προσθέτων) για την βελτίωση και ενίσχυση των αντιστατικών ιδιοτήτων των πολυμερικών μειγμάτων. Τα πρόσθετα αυτά χωρίζονται σε εσωτερικής και εξωτερικής χρήσης (βαφή, spray), με τα τελευταία να είναι τα λιγότερο αποτελεσματικά αφού εύκολα «χάνουν» τις ιδιότητές τους αν το πολυμερικό μείγμα ή film εκτεθεί σε δυσμενείς καιρικές συνθήκες ή σε έντονη επαφή με άλλο υλικό.

Τα πρόσθετα εσωτερικής χρήσης αποτελούν τη βασική επιλογή για την βελτίωση και ενίσχυση των αντιστατικών ιδιοτήτων των πολυμερικών μειγμάτων. Όπως δηλώνει και ο χαρακτηρισμός τους, τα πρόσθετα αυτά ενσωματώνονται στην πολυμερική μήτρα μέσω της τήξης στο θάλαμο ανάμιξης του εκβολέα, όπου αναδευόμενα στην κατάλληλη θερμοκρασία και για καθορισμένο χρονικό διάστημα παράγουν ένα ομοιογενές πολυμερικό μείγμα. Χωρίζονται με τη σειρά τους σε δυο κατηγορίες, τα μεταναστευτικά και τα μη μεταναστευτικά πρόσθετα.

2.2.2.1 Μεταναστευτικά αντιστατικά πρόσθετα

Τα μεταναστευτικά αντιστατικά πρόσθετα, λόγω της ασυμβατότητας με το πολυμερές, «μεταναστεύουν» σταδιακά προς την επιφάνεια του πολυμερικού μείγματος δημιουργώντας έτσι ένα ομοιόμορφο στρώμα. Οι παράγοντες αυτοί περιέχουν ένα υδρόφιλο μέρος, το οποίο τείνει προς την επιφάνεια του πολυμερικού μείγματος και απορροφά υγρασία από τον περιβάλλοντα αέρα,

δημιουργώντας έτσι ένα αγώγιμο δίκτυο στο εξωτερικό του πολυμερικού μείγματος και μειώνοντας την επιφανειακή του αντίσταση. Λόγω των ασθενών δεσμών μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και του αντιστατικού παράγοντα, το αγώγιμο αυτό δίκτυο αποκολλάται σταδιακά από την επιφάνεια του πολυμερούς και αντικαθίσταται από νέο δίκτυο αναδυόμενο από το εσωτερικό του μείγματος.

Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η διαδικασία αυτή εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων όπως η συμβατότητα του αντιστατικού παράγοντα και του πολυμερούς, ο βαθμός κρυσταλλικότητας, η χρήση άλλων προσθέτων στο πολυμερικό μείγμα και φυσικά το ποσοστό του αντιστατικού παράγοντα που προστίθεται στο μείγμα.

Τέλος, η μεταναστευτική συμπεριφορά και η αδυναμία δημιουργίας νέων αγώγιμων δικτύων κατατάσσει τους παράγοντες αυτούς στους μη μόνιμους αντιστατικούς παράγοντες [15].

2.2.2.2 Μη μεταναστευτικά αντιστατικά πρόσθετα

Τα μη μεταναστευτικά αντιστατικά πρόσθετα, τα οποία χαρακτηρίζονται και ως μόνιμοι αντιστατικοί παράγοντες, προσδίδουν τις επιθυμητές αντιστατικές ιδιότητες στο πολυμερικό μείγμα με ένα διαφορετικό τρόπο.

Συνήθως είναι πολυμερικής φύσης και αποτελούνται από μακρομόρια πολυαμιδίων και πολυαιθέρα. Όπως και οι μεταναστευτικοί αντιστατικοί παράγοντες, έτσι και τα μόνιμα αντιστατικά πρόσθετα ενσωματώνονται πλήρως στο πολυμερές μέσω της κοινής τους τήξης και ανάδευσης στο θάλαμο ανάμιξης του εκβολέα. Το επιθυμητό αντιστατικό αποτέλεσμα, σε αντίθεση με τα μεταναστευτικά πρόσθετα, εκδηλώνεται σχεδόν αμέσως μετά το τέλος της διεργασίας. Μετά την πλήρη ανάμιξη και ομογενοποίηση του μείγματος, οι αλυσίδες των μακρομορίων δημιουργούν ένα συνεχές αγώγιμο πλέγμα, το οποίο εκτείνεται σε όλη τη μάζα του πολυμερικού μείγματος, επιτρέποντας έτσι την διέλευση ηλεκτρικών φορτίων [16].

Τα συγκεκριμένα πρόσθετα παρουσιάζουν ένα πλήθος συγκριτικών πλεονεκτημάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα μεταναστευτικά. Το αποτέλεσμα είναι άμεσο αφού δεν πραγματοποιείται η μετανάστευση του αγώγιμου δικτύου στην εξωτερική επιφάνεια του film. Επίσης, οι μεγάλες μακρομοριακές αλυσίδες από τις οποίες αποτελείται το πρόσθετο δεν αναλώνονται στην δημιουργία νέων επιφανειακών αγώγιμων πλεγμάτων, δίνοντας έτσι μόνιμο χαρακτήρα στο αντιστατικό αποτέλεσμα που προκύπτει. Είναι επίσης αγνά, καθαρά και θερμικώς σταθερά πρόσθετα ενώ είναι σημαντικό το γεγονός ότι η αποτελεσματικότητά τους δεν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την δέσμευση της υγρασίας του περιβάλλοντος χώρου. Τέλος, λόγω του μόνιμου χαρακτήρα τους, δεν δημιουργούν οποιουδήποτε είδους προβλήματα στην επιφάνεια του film και στην κατεργασιμότητα της, ενώ

μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε υλικά με περισσότερες από μια στρώσεις πολυμερικών film.

2.2.3 Σύγκριση χωροδικτυωμάτων και αντιστατικών προσθέτων

Με βάση τα χαρακτηριστικά και τη σύγκριση των συγκεκριμένων αυτών μεθόδων για την βελτίωση των αντιστατικών ιδιοτήτων ενός film πολυαιθυλενίου έγινε η επιλογή της καλύτερης δυνατής λύσης.

Η χρήση των μεταλλικών χωροδικτυωμάτων παρέχει μεν μακράς διάρκειας αντιστατικές ιδιότητες στα film όμως παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα. Οι αντιστατικές ιδιότητες που προσδίδουν, εκτείνονται κυρίως στην επιφάνεια που καταλαμβάνει το δικτύωμα και όχι στο σύνολο του film. Επίσης, οι πολλαπλές επεξεργασίες τις οποίες χρειάζεται να υποστεί το film για την τοποθέτηση του δικτυώματος, αυξάνουν τόσο την πιθανότητα να παρουσιαστούν σημάδια υποβάθμισης και καταπόνησης του film όσο και το κόστος παραγωγής του τελικού προϊόντος. Εν τέλει, και η οπτική αισθητική δεν είναι η επιθυμητή αφού λόγω του δικτυώματος αλλοιώνονται τα οπτικά χαρακτηριστικά και η διαύγεια του film. Οι μεταναστευτικοί αντιστατικοί παράγοντες δίνουν αρκετά καλά αποτελέσματα, ωστόσο οι αντιστατικές ιδιότητες που αποκτά το film έχουν ισχύ για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και ως εκ τούτου η χρήση τους κρίνεται ανεπαρκής με βάση τις προδιαγραφές της συγκεκριμένης εφαρμογής.

2.3 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Η επιλογή ενός μόνιμου αντιστατικού προσθέτου κρίθηκε η καταλληλότερη για την ενίσχυση των αντιστατικών ιδιοτήτων του παραχθέντος film. Το συγκεκριμένο, καθώς και τα άλλα βελτιωτικά και ενισχυτικά πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρούσα εργασία, περιγράφονται στην ενότητα που ακολουθεί.

2.3.1 Riblene FC 39

Το Riblene FC 39 χρησιμοποιήθηκε ως πολυμερική μήτρα των μειγμάτων που παρήχθησαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

Είναι ένα χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE) με μεγάλο μοριακό βάρος και είναι κατάλληλο για παραγωγή film με τη μέθοδο της εκβολής με εμφύσηση (blown extrusion). Χαρακτηρίζεται από υψηλή αντοχή τήγματος που οδηγεί σε πολύ σταθερή φούσκα κατά τη διάρκεια της εξώθησης. Τα film που παράγονται με κύριο συστατικό το Riblene FC 39 είναι εύκολα θερμοσυστελλόμενα και χαρακτηρίζονται από υψηλή ακαμψία, καλή στιλπνότητα και διαύγεια και γενικότερα καλές μηχανικές και οπτικές ιδιότητες.

Πίνακας 1: Φυσικές ιδιότητες Riblene FC 39

Ιδιότητες	Τιμή (SI)
Πυκνότητα	0,924 g/cm ³
Σημείο τήξης	114 °C



Εικόνα 10: Riblene FC 39.

Το συγκεκριμένο είδος πολυαιθυλενίου είναι εύκολα επεξεργάσιμο χρησιμοποιώντας την τεχνική της εκβολής με εμφύσηση, χρησιμοποιείται ωστόσο και σε άλλες μεθόδους. Η θερμοκρασία τήξης πρέπει να είναι μεταξύ 180 °C και 220 °C και το προτεινόμενο πάχος του παραγόμενου film πρέπει να είναι μεταξύ 40 και 150 μm.

Το Riblene FC 39 διατίθεται σε συσκευασίες των 25 Kg σε μορφή συμπιεσμένου pellet.

2.3.2 Irgastat P18

Το Irgastat P18 είναι το κύριο αντιστατικό πρόσθετο που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των μειγμάτων που θέλαμε να εξετάσουμε. Είναι ένα πολυμερικό σύστημα που αποτελείται από μακρομόρια πολυαμιδίων και πολυαιθέρα. Οι φυσικές του ιδιότητες φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 2: Φυσικές ιδιότητες Irgastat P18, μετρημένες σε film αποκλειστικά από Irgastat P18.

Ιδιότητες	Τιμή
Ειδική επιφανειακή αντίσταση	8*10 ⁷ Ω/sq
Ειδική ηλεκτρική αντίσταση	3*10 ⁸ Ω*cm
Σημείο τήξης	176 °C



Εικόνα 11: IrgastatP18.

Όπως και τα περισσότερα πρόσθετα, το IrgastatP18 ενσωματώνεται στο πολυμερές μέσω της τήξης που λαμβάνει χώρα στο θάλαμο του εκβολέα. Η χρήση του συγκεκριμένου πρόσθετου συνίσταται όταν επιδιώκεται ένα μόνιμο αντιστατικό αποτέλεσμα στο παραγόμενο film. Η (ειδική) ηλεκτρική αντίσταση του πολυμερικού μείγματος μειώνεται μέσω της δημιουργίας ενός σταδιακά αναπτυσσόμενου αγώγιμου δικτύου ινών, το οποίο εξαπλώνεται στο σύνολο της μάζας του μείγματος επιτυγχάνοντας έτσι τις επιθυμητές αντιστατικές ιδιότητες. Επίσης, ο ιδιαίτερα διακριτός και έντονος χαρακτήρας του δικτύου αυτού επιτρέπει την όσο το δυνατόν λιγότερη απαιτούμενη ποσότητα του προσθέτου για την επίτευξη των επιθυμητών αποτελεσμάτων εν συγκρίσει με άλλα παρόμοια πρόσθετα.

Ο μόνιμος χαρακτήρας του αντιστατικού πλέγματος που δημιουργείται είναι το κύριο πλεονέκτημα του συγκεκριμένου πρόσθετου αφού δίνει διάρκεια ζωής στα παραγόμενα film και τις εφαρμογές τους. Παρουσιάζει όμως και άλλα συγκριτικά πλεονεκτήματα. Τα αποτελέσματά του είναι άμεσα και μπορούν να επιτευχθούν τιμές επιφανειακής αντίστασης μέχρι και $10^8 \Omega/\text{cm}^2$ ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής των film, το πάχος τους και την ποσότητα του αντιστατικού παράγοντα που χρησιμοποιείται. Είναι θερμικά σταθερό και δεν επηρεάζεται από την υγρασία αφού είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό ακόμα και σε μικρά επίπεδα σχετικής υγρασίας (<10%), πράγμα που καθιστά αξιόπιστη τη χρήση των παραγόμενων film ακόμα και σε ακραίες εφαρμογές. Είναι επίσης άχρωμο, οπότε μπορεί να συνδυαστεί με διάφορα χρωστικά πρόσθετα, και δεν αναφλέγεται ούτε προκαλεί σπινθηρισμούς. Τέλος, λόγω του μη μεταναστευτικού χαρακτήρα του αντιστατικού δικτύου που δημιουργείται, δεν παρουσιάζονται προβλήματα κατά την παραγωγή των film και δεν αλλοιώνονται οι μηχανικές του ιδιότητες.

Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε μια πληθώρα εφαρμογών όπως σε βιομηχανικές συσκευασίες, συσκευασίες ηλεκτρονικών ειδών, τμήματα μηχανών παραγωγής και πλαστικά σκευάσματα για χρήση σε συνθήκες καθαρού περιβάλλοντος (είδη ιατροφαρμακευτικής περίθαλψης). Ωστόσο, για χρήση σε υπαίθριες εφαρμογές συνίσταται ο έλεγχος της αντοχής του στις ακτινοβολίες UV. Επίσης, η υποβολή του παραγόμενου πολυμερούς σε ακραίες διατμητικές τάσεις ή ο κατόπιν προσανατολισμός του μπορεί να προκαλέσουν διακοπή του αγώγιμου δικτύου και εν τέλει να μειωθεί δραστικά η αποτελεσματικότητά του.

2.3.3 Polybatch LCC 70

Το Polybatch LCC 70 είναι ένα μείγμα διάφορων συμπυκνωμάτων ανθρακικού ασβεστίου που ποικίλουν σε μέγεθος και λευκότητα και πολυαιθυλενίου. Χρησιμοποιείται για παραγωγή film από LLDPE, LDPE, EVA, HDPE και PP.

Πίνακας 3: Φυσικές ιδιότητες Polybatch LCC 70

Ιδιότητες	Τιμή (SI)
Πρόσθετο περιεχόμενο <ul style="list-style-type: none"> • Ανθρακικό ασβέστιο • Πολυαιθυλένιο 	70,0% 30,0%
Ειδικό βάρος	1,70 g/cm ³
Πυκνότητα	950 Kg/m ³
Περιεχόμενη υγρασία	<1500 ppm



Εικόνα 12: Polybatch LCC 70.

Η χρήση του έχει πολλά πλεονεκτήματα καθώς ελαττώνει το φαινόμενο blocking, δίνει καλύτερες ιδιότητες ολίσθησης στο film, αυξάνει την σταθερότητα της φούσκας με τη μέθοδο της εκβολής με εμφύσηση και κατά συνέπεια αυξάνει την

παραγωγικότητα, κυρίως όσον αφορά τα LLDPE film. Επίσης, πετυχαίνουμε καλύτερη θερμική αγωγιμότητα, υψηλότερη ακαμψία, καθαρότερα μηχανήματα εκβολής και ευκολότερη εκτύπωση των film.

Το Polybatch LCC 70 συσκευάζεται σε μορφή συμπιεσμένου pellet σε σακούλες πολυαιθυλενίου των 25 Kg. Αποθηκεύεται σε θερμοκρασίες ως 25 °C μέχρι και 12 μήνες έχοντας μέγιστη δυνατή απόδοση. Θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 25 °C μειώνουν δραματικά την διάρκεια αποθήκευσης του με πιθανή αρνητική επίδραση στην αποδοτικότητά του.

2.3.4 Polybatch AMF 705 HF

Όταν το LLDPE κατεργάζεται από συνηθισμένα μηχανήματα εκβολής film που έχουν σχεδιαστεί για πολυαιθυλένιο LDPE, τότε παρουσιάζονται διάφορα προβλήματα λόγω της ρεολογίας του. Το Polybatch AMF 705 HF βελτιώνει δραματικά τα χαρακτηριστικά εκβολής και διευκολύνει την παραγωγή φυσητών και χυτών film από LLDPE, HDPE ή και από μείγματα με μεγάλο ποσοστό σε LLDPE και LDPE. Το πρόσθετο αυτό εξαλείφει τα προβλήματα θραύσης του τήγματος και μειώνει την πίεση κεφαλής στην παραγωγή φυσητών film από εξοπλισμό εφοδιασμένο με συνηθισμένες στενές μήτρες.

Είναι ιδιαιτέρως κατάλληλο για παραγωγή film που περιέχουν ακόμα και πάνω από 2% περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο ή πάνω από 0,5% σε πρόσθετα anti-blocking.

Πίνακας 4: Φυσικές ιδιότητες του Polybatch AMF 705 HF

Ιδιότητες	Τιμή (SI)
Πυκνότητα	550 Kg/m ³
Περιεχόμενη υγρασία	<1000 ppm



Εικόνα 13: Polybatch AMF 705 HF.

Λόγω του γεγονότος ότι το πρόσθετο αυτό χαμηλώνει την πίεση και την θερμοκρασία τήξης του μείγματος, η κατεργασία είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το οποίο έχει ως αποτέλεσμα σταθερότερη φούσκα με τη μέθοδο της εκβολής με εμφύσηση, πολύ χαμηλότερη υποβάθμιση προϊόντος και αυξημένη παραγωγικότητα λόγω της γρηγορότερης ψύξης του παραγόμενου film.

Το Polybatch AMF 705 HF συσκευάζεται σε μορφή συμπιεσμένου pellet σε σακούλες πολυαιθυλενίου των 25 Kg. Αποθηκεύεται σε θερμοκρασίες ως 25 °C μέχρι και 12 μήνες έχοντας μέγιστη δυνατή απόδοση. Θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 25 °C μειώνουν δραματικά την διάρκεια αποθήκευσης του με πιθανή αρνητική επίδραση στην αποδοτικότητά του.

2.3.5 Polybatch FSU 105

Το Polybatch FSU 105 είναι ένα πρόσθετο που βοηθά στη μείωση της αντίστασης ολίσθησης και της προσκόλλησης (slip/anti-blocking) προσδίδοντας ισορροπημένες επιφανειακές ιδιότητες στην επιφάνεια των LDPE, LLDPE και EVA film. Τα αγνά αμίδια που περιέχει βοηθούν στον έλεγχο της ολίσθησης και σε συνδυασμό με προσεκτικά διασκορπισμένα κομμάτια silica διαφόρων βαθμίδων προσφέρουν βέλτιστες οπτικές ιδιότητες στο film. Το συγκεκριμένο πρόσθετο είναι κατάλληλο όταν η θερμοκρασία κατεργασίας του film δεν ξεπερνά τους 230 °C.

Πίνακας 5: Φυσικές ιδιότητες Polybatch FSU 105

Ιδιότητες	Τιμή (SI)
Πρόσθετο περιεχόμενο	
• Ολεαμίδια	5,0%
• Διοξείδιο του πυριτίου	10,0%
Ειδικό βάρος	0,980 g/cm ³
Πυκνότητα	600 Kg/m ³
Περιεχόμενη υγρασία	<1500 ppm

Λόγω του μεταναστευτικού χαρακτήρα των ολεαμιδίων που περιέχονται σε αυτό το πρόσθετο ενδέχεται να προκληθούν προβλήματα κακής ολίσθησης, προσκόλλησης και χαμηλής στεγανοποίησης αν το πρόσθετο αυτό χρησιμοποιηθεί σε μεγάλες ποσότητες. Έτσι λοιπόν, ανάλογα με την βαθμό ολίσθησης και το βαθμό αντίστασης στην προσκόλληση που θέλουμε να προσδώσουμε στο film, οι προτεινόμενες από τους κατασκευαστές αναλογίες χρήσεις κυμαίνονται από 0,5% έως 2%.



Εικόνα 14: Polybatch FSU 105.

Το Polybatch FSU 105 συσκευάζεται σε μορφή συμπιεσμένου pellet σε σακούλες πολυαιθυλενίου των 25 Kg. Αποθηκεύεται σε θερμοκρασίες ως 25 °C μέχρι και 6 μήνες έχοντας μέγιστη δυνατή απόδοση. Θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 25 °C μειώνουν δραματικά την διάρκεια αποθήκευσης του με πιθανή αρνητική επίδραση στην αποδοτικότητά του.

2.3.6 Polybatch F15

Το Polybatch F15 είναι ένα anti-blocking πρόσθετο και είναι κατάλληλο για film με βασικό συστατικό το πολυαιθυλένιο. Περιέχει φυσικούς “αντικολλητικούς” παράγοντες (natural silica) και προσδίδει τις καλύτερες δυνατές αντικολλητικές και οπτικές ιδιότητες στο παραγόμενο film.

Πίνακας 6: Φυσικές ιδιότητες Polybatch F15

Ιδιότητες	Τιμή (SI)
Πρόσθετο περιεχόμενο <ul style="list-style-type: none"> • Αντικολλητικός παράγοντας 	15%
Ειδικό βάρος	1,01 g/cm ³
Πυκνότητα	600 Kg/m ³
Περιεχόμενη υγρασία	<1500 ppm

Η χρήση του Polybatch F15 στα film αποτρέπει την προσκόλληση που δημιουργείται στα τελευταία στάδια παραγωγής, ρυθμίζει την αντίσταση ολίσθησης και τις αντιστατικές ιδιότητες του film, επιτρέπει το ευκολότερο ξετύλιγμα από τις μηχανές παραγωγής και βελτιώνει την μηχανική του κατεργασιμότητα είτε για περαιτέρω μεταποίησή του είτε για την τελική του χρήση.



Εικόνα 15: Polybatch F15.

Το Polybatch F15 συσκευάζεται σε μορφή συμπιεσμένου pellet σε σακούλες πολυαιθυλενίου των 25 Kg. Αποθηκεύεται σε θερμοκρασίες ως 25 °C μέχρι και 12 μήνες έχοντας μέγιστη δυνατή απόδοση. Θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 25 °C μειώνουν δραματικά την διάρκεια αποθήκευσης του με πιθανή αρνητική επίδραση στην αποδοτικότητά του.

2.3.7 Polybatch AO 25

Το Polybatch AO 25 είναι ένα αντιοξειδωτικό πρόσθετο που βοηθά στη θερμική σταθεροποίηση των LDPE, HDPE, LLDPE και EVA. Το συγκεκριμένο πρόσθετο είναι κατάλληλο για σταθεροποίηση μειγμάτων όταν η θερμοκρασία κατεργασίας του film δεν ξεπερνά τους 280 °C και είναι κατάλληλο για την πλειονότητα των μεθόδων παραγωγής film.

Πίνακας 7: Φυσικές ιδιότητες του Polybatch AO 25

Ιδιότητες	Τιμή (SI)
Ειδικό βάρος	0,930 g/cm ³
Πυκνότητα	550 Kg/m ³
Περιεχόμενη υγρασία	<1500 ppm

Προστίθεται, όπως και τα υπόλοιπα πρόσθετα, στο θάλαμο ανάμιξης του εκβολέα, όπου οι μεγάλες θερμοκρασίες και ο μεγάλος χρόνος παραμονής στο θάλαμο ανάμιξης ενδέχεται να προκαλέσουν προβλήματα όπως υποβάθμιση (degradation), σταυροδεσμούς (cross-linking), σχηματισμό πυκτωμάτων (gel formation), απανθρακωμένα σωματίδια καθώς και πιθανή απώλεια των μηχανικών ιδιοτήτων του μείγματος. Η αναλογία του στο τελικό μείγμα εξαρτάται από την θερμοκρασία και το χρόνο κατεργασίας.



Εικόνα 16: Polybatch AO 25.

Το Polybatch AO 25 συσκευάζεται σε μορφή συμπιεσμένου pellet σε σακούλες των 25 Kg. Σε θερμοκρασίες μέχρι 25 °C αποθηκεύεται μέχρι και 6 μήνες έχοντας μέγιστη δυνατή απόδοση. Θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 25 °C μειώνουν δραματικά την διάρκεια αποθήκευσης του με πιθανή αρνητική επίδραση στην αποδοτικότητά του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Εργαστηριακές διατάξεις και πειραματικές μέθοδοι

3.1 Εργαστηριακές διατάξεις

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής παρασκευάσαμε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας προκειμένου να εκτελέσουμε δοκιμές που θα μας επιτρέψουν τη μελέτη των αντιστατικών και θερμομηχανικών ιδιοτήτων τους. Η παρασκευή των μειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο σύνθετων πολυμερικών υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σε όλες τις διαδικασίες της παρασκευής αυτών, τηρήθηκαν οι κανόνες υγιεινής και τα προβλεπόμενα μέτρα ασφαλείας, με μάσκες για τις σκόνες και τις αναθυμιάσεις των τηγμάτων, γυαλιά προστασίας και ειδικά πυρίμαχα γάντια για την αποφυγή εγκαυμάτων στις διατάξεις υψηλών θερμοκρασιών.

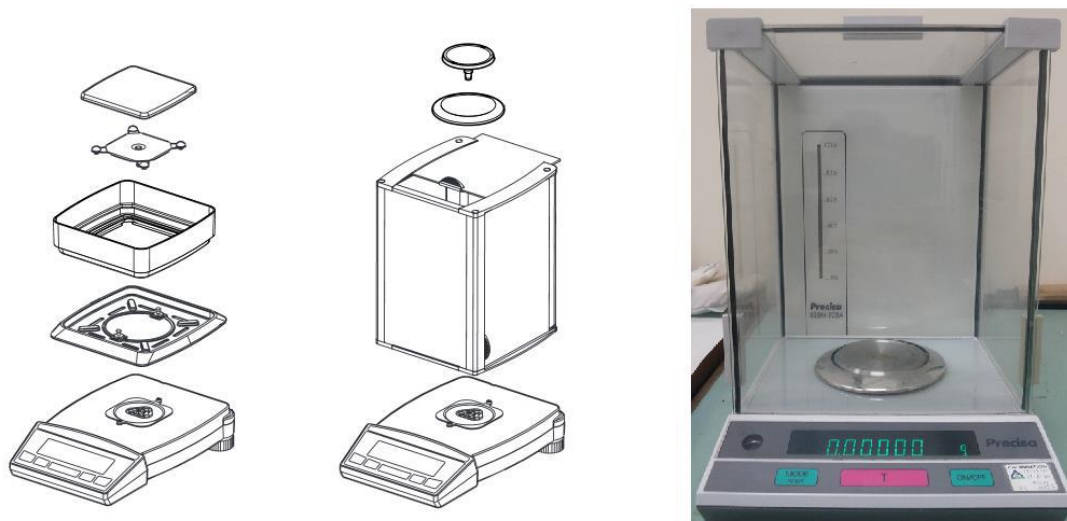
Για την παρασκευή των πολυμερικών μειγμάτων και τη διαμόρφωση των δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εργαστηριακές διατάξεις.

3.1.1 Ηλεκτρονικός ζυγός

Κατά την παρασκευή σύνθετων πολυμερικών υλικών απαιτείται μια υψηλής ποιότητας διάταξη ζύγισης, ώστε να μην υπάρξει ασυμφωνία στις προβλεπόμενες αναλογίες (περιεκτικότητες) του τελικού προϊόντος. Η υψηλή ακρίβεια ζύγισης και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων είναι καθοριστικοί παράγοντες καθώς λάθος στις αναλογίες μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές αλλοιώσεις των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος.

Η ζύγιση των υλικών μας πραγματοποιήθηκε στον ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας “92SM-202A” της ελβετικής εταιρίας “Precisa”. Η υψηλή διακριτική ικανότητα του ζυγού επιτρέπει μετρήσεις υψηλής ακρίβειας πέντε δεκαδικών ψηφίων. Επίσης, ο ζυγός αυτός διαθέτει διάφανα τοιχώματα που περικλείουν το υπό ζύγιση δοκίμιο, προκειμένου να μην επηρεάζεται η τιμή της μέτρησης από εξωτερικούς παράγοντες όπως η υγρασία και η εναπόθεση σκόνης. Στην Εικόνα 17, παρουσιάζονται τα βασικά στοιχεία καθώς και μια πραγματική εικόνα του ηλεκτρονικού ζυγού ακριβείας.

Πριν από τη ζύγιση, τοποθετούμε στον ζυγό το δοχείο (άδειο) που θα χρησιμοποιηθεί για τη τοποθέτηση του υπό ζύγιση υλικού. Μηδενίζουμε την ένδειξη του ζυγού πατώντας το κουμπί “T” (Tare, απόβαρο) προκειμένου να αφαιρεθεί από την επικείμενη μέτρηση το βάρος του σκεύους και ο ζυγός να είναι έτοιμος για μέτρηση.



Εικόνα 17: Βασικά στοιχεία και πραγματική εικόνα του ηλεκτρονικού ζυγού ακριβείας της ελβετικής εταιρίας “Precisa”.

Σημειώνουμε ότι, προκειμένου ο ζυγός να λειτουργεί σωστά, η τοποθέτηση του πρέπει να γίνεται σε ελεύθερη δονήσεων, ακριβώς επίπεδη επιφάνεια. Το επίπεδο οριζοντίωσης του ζυγού ελέγχεται με τη βοήθεια μιας «φουσαλίδας επιπέδου» (αλφάδι), ενώ δύο ειδικά ρυθμιζόμενα πόδια παρέχουν την δυνατότητα αντιστάθμισης των πιθανών μικρών υψομετρικών διαφορών, που ενδεχομένως να υπάρχουν στην επιφάνεια στην οποία είναι τοποθετημένος ο ζυγός. Τα δύο πόδια-βίδες, πρέπει να ρυθμιστούν κατάλληλα ώστε η φουσαλίδα αέρα να βρίσκεται ακριβώς στο κέντρο του γυαλιού παρατήρησης οριζοντίου επιπέδου, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 18.



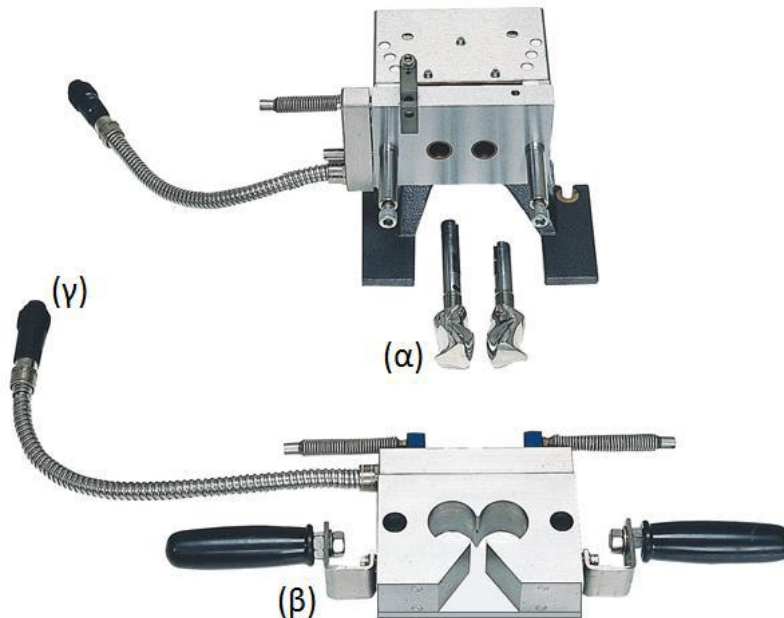
Εικόνα 18: Φουσαλίδα ελέγχου οριζοντίου επιπέδου του ζυγού Precisa. (α) Λάθος και (β) σωστή τοποθέτηση αντίστοιχα.

3.1.2 Αναμεικτήρας τύπου “BRABENDER PLASTI-CORDER”

Με τη χρήση του συγκεκριμένου αναμεικτήρα πραγματοποιείται η ανάμιξη των συστατικών, η τήξη και η ομογενοποίηση του μείγματος, προκειμένου να προκύψει ουσιαστικά το τελικό (σύνθετο) προϊόν.

Ο αναμεικτήρας (αναδευτήρα) είναι τύπου “BRABENDER PLASTI-CORDER” της γερμανικής εταιρίας “ Brabender GmbH & Co.KG”. Τα βασικά στοιχεία του αναμεικτήρα Brabender παρουσιάζονται στην Εικόνα 19. Μια πραγματική, συνολική εικόνα της διάταξης παρουσιάζεται στην Εικόνα 21. Ο αναμεικτήρας Brabender, περιστρέφει τους δύο μεταλλικούς πείρους (κυλίνδρους) (Εικόνα 19 (α)) σε

προκαθορισμένη ταχύτητα περιστροφής (RPM), μέσα στον υποδοχέα εισαγωγής των υλικών που προκύπτει από τα εξαρτήματα της Εικόνας 19 (β). Ο χώρος ανάδευσης έχει όγκο περίπου 35 cm^3 που αντιστοιχεί σε προσθήκη υλικού βάρους περίπου 40 g. Η ακριβής τιμή εξαρτάται φυσικά από το ειδικό βάρος του υπό μελέτη υλικού. Το “παράθυρο” ανάδευσης, στο οποίο προστίθενται τελικά τα υλικά, παρουσιάζεται στην Εικόνα 20, σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας.



Εικόνα 19: Τα βασικά στοιχεία του αναμεικτήρα Brabender. (α) Πείροι ανάδευσης, (β) θάλαμος ανάμιξης και (γ) σωλήνες κυκλοφορίας λαδιού.

Η διαδικασία ανάμιξης απαιτεί την έναρξη της συσκευής τουλάχιστον μισή ώρα νωρίτερα προκειμένου να έχουν επιτευχθεί οι απαιτούμενες θερμοκρασίες ομοιόμορφα σε όλα τα μεταλλικά εξαρτήματα. Η συσκευή θερμαίνει λάδι σε επιλεγμένη θερμοκρασία, το οποίο με τη βοήθεια αντλίας, ρέει από τους σωλήνες που απεικονίζονται στην Εικόνα 19 (γ) στο εσωτερικό όλων των μεταλλικών εξαρτημάτων που έρχονται σε επαφή με το θάλαμο ανάμιξης. Η θερμοκρασία του λαδιού ρυθμίστηκε στους $195 \text{ }^\circ\text{C}$ με αποτέλεσμα οι περαιτέρω χειρισμοί του μηχανήματος να πραγματοποιηθούν με χρήση ειδικών πυρίμαχων γαντιών για την αποφυγή εγκαυμάτων λόγω των υψηλών θερμοκρασιών.



Εικόνα 20: Το “παράθυρο” ανάδευσης, από όπου εισάγονται τα υλικά, σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας.



Εικόνα 21: Συνολική εικόνα του αναμεικτήρα “Brabender Plasti-Corder”.

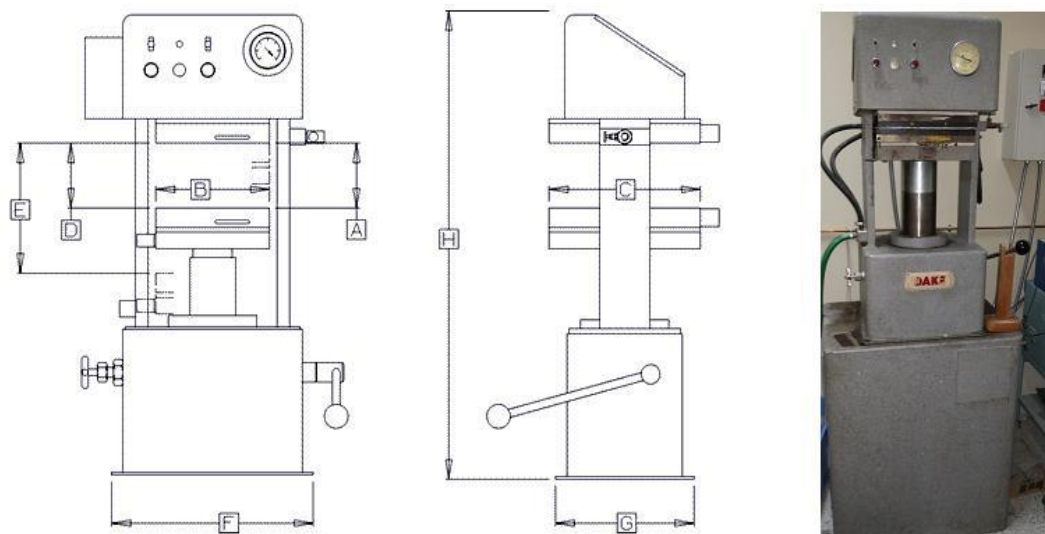
Έχοντας έτοιμες τις πρώτες ύλες, μετά τη διαδικασία της ζύγισης, και αφού ο θάλαμος ανάμιξης του Brabender λάβει την επιθυμητή θερμοκρασία, ενεργοποιούμε τον μηχανισμό ανάδευσης στην επιθυμητή ταχύτητα περιστροφής και είμαστε έτοιμοι για τις διαδικασίες της τήξης, ανάμιξης και ομογενοποίησης του μείγματος. Ο αργός ρυθμός προσθήκης υλικών στο θάλαμο ανάμιξης είναι σημαντικός για τη βέλτιστη τήξη, την αποφυγή συσσωματωμάτων, την καλή τελική ομογενοποίηση και την αποφυγή απωλειών υλικού που θα επηρέαζε τις τελικές αναλογίες ανάμιξης.

3.1.3 Θερμοπρέσσα DAKE

Η αρχική μορφοποίηση των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της θερμοπρέσσας του εργαστηρίου. Η θερμοπρέσσα ήταν της αμερικανικής εταιρίας “DAKE”, με πλάκες τετραγωνικής διατομής πλευράς περίπου 32 cm, μέγιστης

δυνατότητας άσκησης βάρους 50 tn, μέγιστης θερμοκρασίας πλακών στους 315 °C και 7200 Watts ισχύος ανά πίεση. Για τη θέρμανση των πλακών της μηχανής χρησιμοποιείται εξωτερικό σύστημα θερμού λαδιού. Το βασικό σχηματικό διάγραμμα καθώς και μια πραγματική εικόνα της θερμοπρέσσας παρουσιάζονται στην Εικόνα 22.

Για την μορφοποίηση των υλικών προοριζόμενα για τις δοκιμές DSC, DMA και εφελκυσμού ακολουθήθηκαν οι εξής διαδικασίες. Αρχικά, η θερμοκρασία των πλακών της θερμοπρέσσας ρυθμίστηκε στους 124 °C για την άνω πλάκα και 120 °C για την κάτω πλάκα. Το εκάστοτε ομογενοποιημένο από το Brabender μείγμα, τοποθετήθηκε ανάμεσα σε δύο μεταλλικές πλάκες ψεκασμένες με αντικολλητικό που είχαν το ρόλο καλουπιού. Οι δύο μεταλλικές πλάκες με το υλικό τοποθετήθηκαν στην θερμοπρέσσα, όπου και παρέμεναν για διάστημα 24 ωρών και υπό πίεση 12 tn. Η τελική μορφή του υλικού μας ήταν ένα ορθογώνιο φύλλο πάχους περίπου 1 mm.



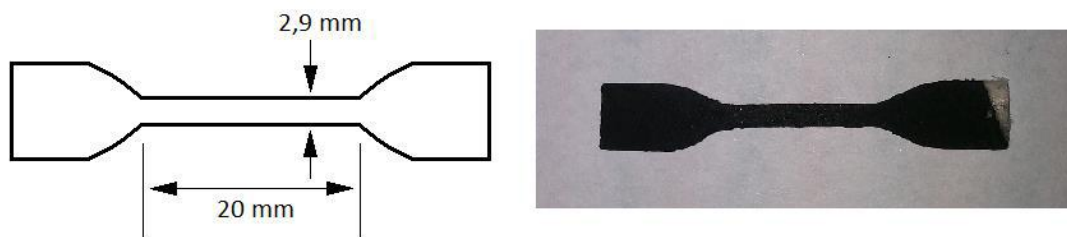
Εικόνα 22: Σχηματικό διάγραμμα και πραγματική εικόνα θερμοπρέσσας.

3.1.4 Μορφοποίηση δοκιμών για δοκιμές εφελκυσμού

Για τις δοκιμές εφελκυσμού, τα υλικά χρειάστηκαν περαιτέρω μορφοποίηση. Η μορφοποίηση αυτή έγινε με τη βοήθεια κοπτικού μηχανήματος (καλίμπρα), που απεικονίζεται στην Εικόνα 23. Για τις δοκιμές αυτές, τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τύπου «dog-bone» και η γεωμετρία τους ήταν πλήρως καθορισμένη από τη μήτρα του κοπτικού εργαλείου (Εικόνα 24).



Εικόνα 23: Κοπτικό μηχάνημα παρασκευής δοκιμίων εφελκυσμού.



Εικόνα 24: Πρότυπες διαστάσεις και πραγματικό δοκίμιο τύπου “dogbone”.

3.1.5 Μετρητής επιφανειακής αντίστασης

Για τον έλεγχο των αντιστατικών ιδιοτήτων των δοκιμίων που παρήχθησαν χρησιμοποιήθηκε ο μετρητής επιφανειακής αντίστασης Trek 152-1 της ομώνυμης εταιρίας. Όλες οι μετρήσεις έγιναν στις εργαστηριακές εγκαταστάσεις της εταιρίας Flexorack. Η Εικόνα 25 παρουσιάζει μια τυπική διάταξη μέτρησης ειδικής επιφανειακής αντίστασης. Αποτελείται από τον μετρητή ειδικής αντίστασης και δυο ομόκεντρα δακτυλικά ηλεκτρόδια (Εικόνα 26). Ο μετρητής είναι ικανός για άμεση μέτρηση της ειδικής επιφανειακής αντίστασης χρησιμοποιώντας διαφορετικές διατάξεις ηλεκτροδίων.

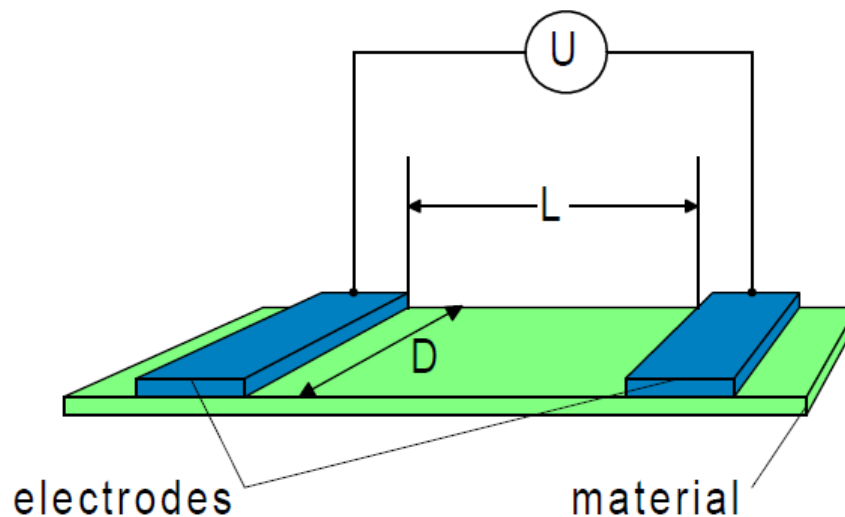


Εικόνα 25: Μετρητής επιφανειακής και ειδικής επιφανειακής αντίστασης



Εικόνα 26: Ομόκεντρο δακτυλικό ηλεκτρόδιο

Ο μετρητής παρέχει μια συνεχή τάση U και μετράει την ένταση I του ρεύματος που διέρχεται μεταξύ των ηλεκτροδίων (Εικόνα 27). Στη συνέχεια, υπολογίζεται η αντίσταση R_s ($R_s = U/I$) και κατά συνέπεια η ειδική αντίσταση ρ_s , η οποία ισούται με το γινόμενο της αντίστασης R_s και ενός συντελεστή που αφορά στη γεωμετρία των ηλεκτροδίων, την απόσταση (L) που έχουν μεταξύ τους και το πλάτος (D) της πλάκας-δοκιμίου. Συνήθως τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα με τέτοιο τρόπο ώστε να απλοποιούν τους υπολογισμούς της ειδικής αντίστασης και ο γεωμετρικός συντελεστής είναι ένας ακέραιος αριθμός.



Εικόνα 27: Βασική διάταξη μέτρησης επιφανειακής και ειδικής επιφανειακής αντίστασης.

Για την αξιοπιστία των μετρήσεων αυτών, είναι πολύ σημαντικό να δοθεί ιδιαίτερη σημασία σε μερικούς επιπλέον παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν τα αποτελέσματα. Η ηλεκτρική αντίσταση κάθε διηλεκτρικού υλικού εξαρτάται από τις διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Κατά συνέπεια, η υγρασία και η θερμοκρασία μπορούν να μεταβάλλουν τις τιμές του μεγέθους αυτού. Για το λόγο αυτό, τα δοκίμια πρέπει να διατηρούνται σε σταθερές περιβαλλοντικές συνθήκες πριν τη διεξαγωγή των μετρήσεων. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι η διασφάλιση της σωστής επαφής των ηλεκτροδίων της μετρητικής διάταξης και του υπό εξέταση δοκιμίου. Τέλος, σημαντικό ρόλο έχει και η τάση που παρέχει ο μετρητής καθώς η αντίσταση που παρουσιάζει το δοκίμιο εξαρτάται τόσο από το μέγεθος της τάσης όσο και από τη χρονική διάρκεια που αυτή εφαρμόζεται στο δοκίμιο [17].

3.2 Δοκιμές Εφελκυσμού (Tensile Test)

3.2.1 Μέθοδος

Συχνά, ένα μορφοποιημένο πολυμερικό αντικείμενο καθίσταται ακατάλληλο για την τελική χρήση για την οποία προορίζεται είτε λόγω υπερβολική παραμόρφωσης είτε λόγω θραύσης. Το υλικό δηλαδή «αστοχεί» στον προορισμό του και για το λόγο αυτό, η υπερβολική παραμόρφωση και η θραύση αναφέρονται συνολικά ως μηχανική αστοχία (failure) του υλικού. Είναι λοιπόν κρίσιμη η κατανόηση των τελικών ιδιοτήτων των πολυμερών και παραγόντων που τις επηρεάζουν για την ασφαλή χρήση των πολυμερών στην πράξη.

Μια από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες δοκιμές της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυμερών είναι η δοκιμή εφελκυσμού (tensile test). Η δοκιμή αυτή μας δίνει τα διαγράμματα τάσης (σ) – παραμόρφωσης (ϵ) προσδιορίζοντας έτσι την ικανότητα του υλικού να αντέχει σε δυνάμεις που τείνουν να το εκτείνουν και το βαθμό στον οποίο το υλικό έχει εκταθεί ή παραμορφωθεί πριν τη θραύση του. Υπάρχει ένα πλήθος παραγόντων που επηρεάζουν τη μορφή ενός διαγράμματος τάσης – παραμόρφωσης, όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός επιμήκυνσης, η προϊστορία του υλικού και η γεωμετρία του δοκιμίου [6]. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητο οι παραπάνω παράγοντες να είναι πλήρως καθορισμένοι.

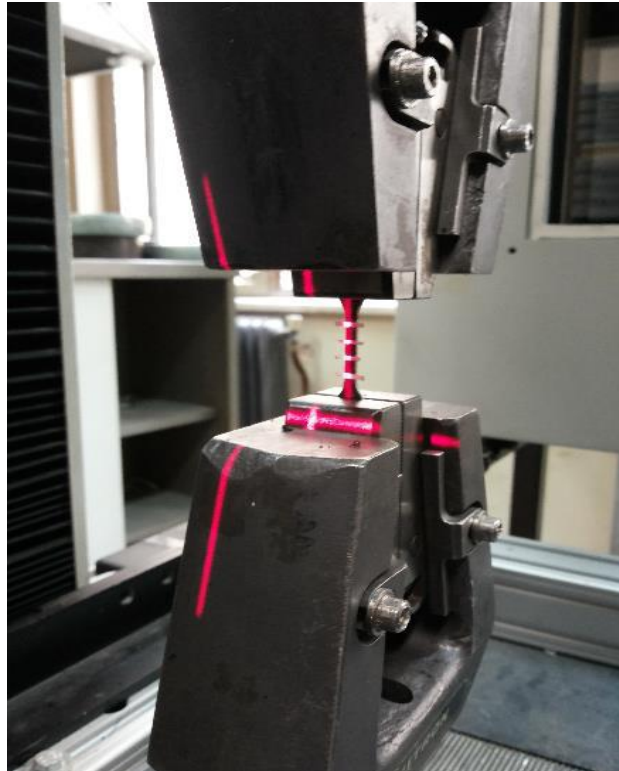
Στη διάταξη εφελκυσμού, τα άκρα των δοκιμίων συγκρατούνται από δύο ειδικούς σφιγκτήρες (αρπάγες ή δαγκάνες), οι οποίοι απομακρύνονται μεταξύ τους με επακριβώς ελεγχόμενη ταχύτητα, επιβάλλοντας έτσι ελεγχόμενο ρυθμό παραμόρφωσης στο δοκίμιο. Μετράται το φορτίο που εφαρμόζεται στο δοκίμιο καθώς επίσης και οι προκαλούμενες επιμηκύνσεις. Χρησιμοποιήθηκε η μηχανή εφελκυσμού της αμερικανικής εταιρίας INSTRON “1121”, μεγίστου φορτίου 10 kN σε θερμοκρασία δωματίου. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στην Εικόνα 28.



Εικόνα 28: Πειραματική διάταξη για τις δοκιμές εφελκυσμού (INSTRON 1121).

Η μέτρηση της παραμόρφωσης γίνεται με τη μέθοδο της μη επαφής κάνοντας χρήση ενός επιμηκυνσιόμετρου λέιζερ (Fiedler Optoelektronik Laser Extensometer). Η μέθοδος αυτή επιτρέπει μεγάλη ακρίβεια μέτρησης χωρίς την ανάγκη επαφής με το δοκίμιο. Μια δέσμη laser σάρωνε κατά μήκος το δοκίμιο, το οποίο πριν τη μέτρηση είχε χρωματιστεί με μαύρο χρώμα και είχε χωριστεί σε ζώνες με τη βοήθεια λευκών λωρίδων με σκοπό τη βελτίωση της διακριτικής του ικανότητας του laser. Ένας ανιχνευτής λάμβανε την ανάκλαση της δέσμης laser από τις λευκές γραμμές, την οποία μετέτρεπε σε ηλεκτρικό σήμα. Από την επεξεργασία αυτού του σήματος ο υπολογιστής έκανε καταμέτρηση της επιμήκυνσης των διαφόρων ζωνών

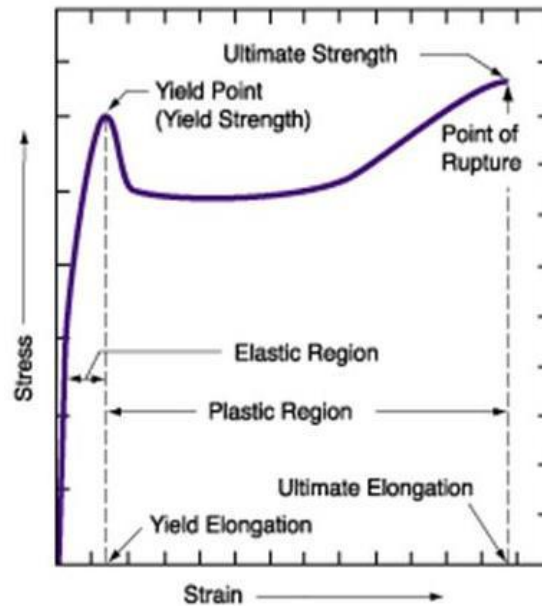
του δοκιμίου με αποτέλεσμα τον ακριβή έλεγχο της παραμόρφωσης του. Στις συγκεκριμένες δοκιμές, σε όλα τα δοκίμια τοποθετήσαμε πάνω τους δυο λευκές λωρίδες χωρίζοντας τα έτσι σε μια παραμορφωσιακή ζώνη. Στην Εικόνα 29 παρουσιάζονται σε μεγέθυνση οι αρπάγες της διάταξης με το συγκρατούμενο δοκίμιο.



Εικόνα 29: Οι αρπάγες της διάταξης εφελκυσμού με το δοκίμιο. Είναι φανερή η δέσμη του laser που σαρώνει την επιφάνεια του δοκιμίου.

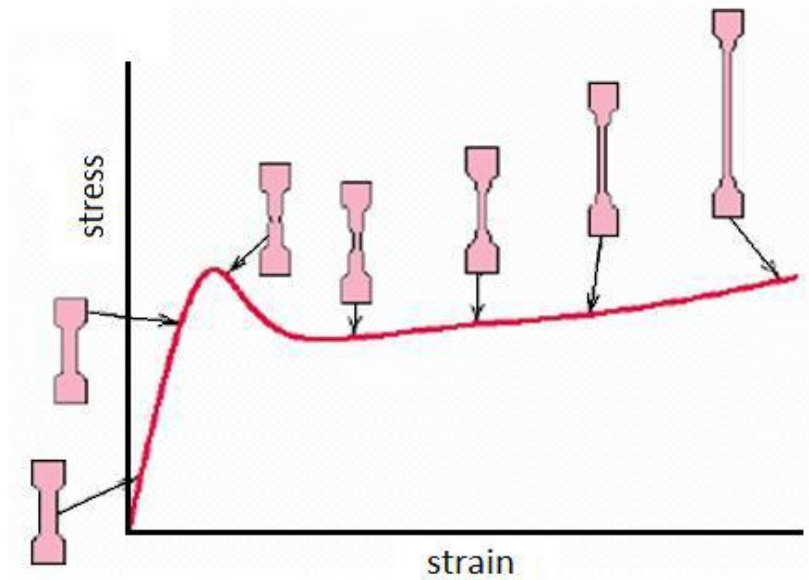
3.2.2 Διαγράμματα τάσης - παραμόρφωσης

Με τα διαγράμματα τάσης (σ) – παραμόρφωσης (ϵ) λαμβάνουμε σημαντικές πληροφορίες για τις μηχανικές ιδιότητες του υπό εξέταση υλικού καθώς προσδιορίζεται η ικανότητα του να αντέχει σε δυνάμεις που τείνουν να το εκτείνουν και ο βαθμός στον οποίο το υλικό έχει εκταθεί ή παραμορφωθεί πριν τη θραύση του. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης (σ - ϵ) πολυμερούς.



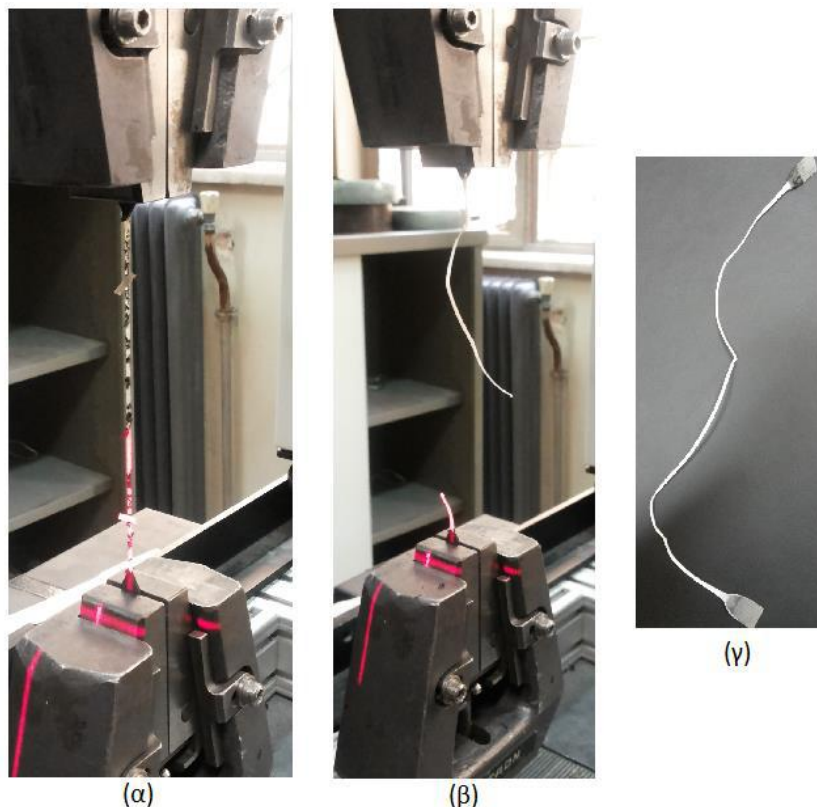
Σχήμα 1: Τυπικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης (σ - ϵ) πολυμερούς.

Όπως βλέπουμε στο διάγραμμα, στις χαμηλές παραμορφώσεις η καμπύλη σ - ϵ είναι σχεδόν ευθεία γραμμή και η περιοχή αυτή ονομάζεται γραμμική ελαστική περιοχή (Elastic Region) του υλικού. Στην περιοχή αυτή το υλικό συμπεριφέρεται σαν τέλειο ελαστικό, υπακούοντας το νόμο του Hooke. Από την κλίση της γραμμής της περιοχής αυτής, προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας (Young modulus) E του υλικού. Στη συνέχεια παρατηρούμε μια μη γραμμική ελαστική περιοχή η οποία καταλήγει σε ένα μέγιστο. Το σημείο αυτό ονομάζεται σημείο διαρροής (yield point) και η αντίστοιχη τάση ονομάζεται τάση διαρροής (yield strength) σ_y . Η παραμόρφωση στο σημείο αυτό ονομάζεται επιμήκυνση διαρροής (elongation at yield). Μετά το σημείο διαρροής το υλικό συνεχίζει να παραμορφώνεται με τάση μικρότερη της σ_y , με την εμφάνιση της στένωσης ή «λαιμού» στο δοκίμιο καθώς μεταβαίνει στην περιοχή λαιμώσης (necking) όπως παριστάνεται στο Σχήμα 2. Στην περιοχή αυτή έχουμε μείωση της εγκάρσιας διατομής σε κάποια περιοχή του υλικού. Υλικό από τις παχύτερες διατομές «μετακινείται» προς την περιοχή λαιμώσης, η οποία σταθεροποιείται και επιμηκώνεται. Η εμφάνιση όμως διαρροής δεν οδηγεί πάντα σε σταθεροποίηση της λαιμώσης, οπότε ακολουθεί θραύση σε μικρές σχετικά επιμηκύνσεις στη στενότερη διατομή της λαιμώσης [6].



Σχήμα 2: Τυπική καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης πολυμερούς υποκείμενου σε ψυχρή έλαση.

Μετά την περιοχή λαίμωσης, το δοκίμιο παραμορφώνεται υπό σχεδόν σταθερή τάση. Το υλικό δηλαδή στην περιοχή αυτή συμπεριφέρεται σαν εύκολα παραμορφώσιμο ή εύπλαστο, παρά το ότι δεν θερμαίνεται εξωτερικά. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ψυχρή έλαση (cold drawing). Η ψυχρή έλαση παρατηρήθηκε στις δοκιμές εφελκυσμού και παρουσιάζεται στην Εικόνα 30.



Εικόνα 30: (α),(γ) Το φαινόμενο της ψυχρής έλασης (cold drawing). (β) Θραύση του δοκιμίου.

Συνεχίζοντας, σε μεγάλες παραμορφώσεις η τάση αυξάνει συνήθως και πάλι μέχρι το τελικό σημείο θραύσης (point of rupture) (Σχήμα 1 – Εικόνα 30(β)). Η τάση στο σημείο αυτό ονομάζεται τάση θραύσης (ultimate tensile strength - UTS), σ_B , και η αντίστοιχη παραμόρφωση ονομάζεται επιμήκυνση κατά τη θραύση (elongation at break). Για ορισμένες εφαρμογές, οι οποίες απαιτούν διαστατική σταθερότητα, σαν κρίσιμη αντοχή του υλικού λαμβάνεται η τάση διαρροής σ_y και όχι η τάση θραύσης σ_B [6].

3.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

3.3.1 Μέθοδος

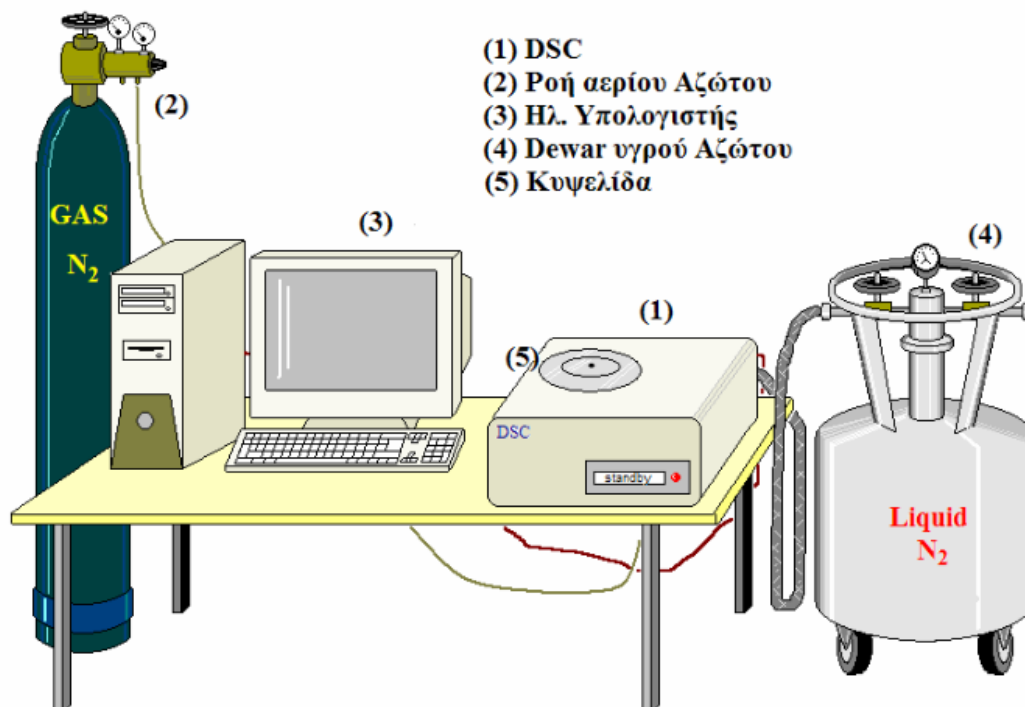
Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC) είναι μια τεχνική θερμικής ανάλυσης (thermal analysis - TA). Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού και φυσικών μετρήσεων με τις οποίες μελετάται γενικά η συμπεριφορά των υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη αυτή εξειδικεύεται στη μέτρηση μιας ιδιότητας που μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Οι ιδιότητες που μελετώνται μπορούν να παρουσιάζουν απότομες και εντυπωσιακές μεταβολές με τη θερμοκρασία, όπως συμβαίνει για παράδειγμα σε αλλαγές φάσης αλλά και μικρές συνεχείς μεταβολές, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με τον συντελεστή θερμικής διαστολής. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης παρουσιάζουν τα εξής γενικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα και πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης.

- Είναι σχετικά απλές, τόσο ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται όσο και ως προς τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας (θέρμανση – ψύξη, γραμμική μεταβολή της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό – μεταβολή σε βήματα κ.α.)
- Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τη φυσική μορφή του δοκιμίου ή το σχήμα του
- Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δοκιμίου, συνήθως 0,1 έως 10 mg
- Η ατμόσφαιρα στην οποία γίνονται οι μετρήσεις μπορεί να επιλεγεί και να μεταβληθεί εύκολα (ατμοσφαιρικός αέρας, κενό, αδρανές αέριο κ.α.)
- Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση μιας μέτρησης εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλλει από μερικά λεπτά μέχρι αρκετές ώρες.

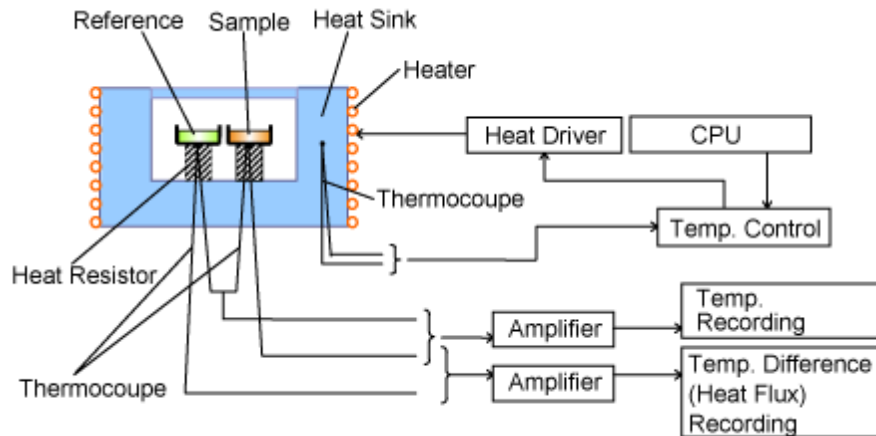
Βασικό μειονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι ότι οι πληροφορίες που προκύπτουν από την ανάλυση των μετρήσεων αφορούν μακροσκοπικά μεγέθη, σε αντιδιαστολή με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές, από τις οποίες προκύπτουν πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο.

Τα παραπάνω πλεονεκτήματα καθιστούν τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης – και εν προκειμένω τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, Differential Scanning Calorimetry (DSC) – ένα ευρύτατα χρησιμοποιούμενο εργαλείο χαρακτηρισμού και μελέτης της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών, τόσο για σκοπούς βασικής έρευνας, όσο και σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας.

Στην τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry - DSC) μετρώνται άμεσα διαφορές θερμότητας μεταξύ ενός αδρανούς υλικού αναφοράς και του δοκιμίου αξιοποιώντας την αρχή της αντιστάθμισης ισχύος (power compensation DSC). Σε μια κυψελίδα βρίσκεται το δοκίμιο και σε μια άλλη το υλικό αναφοράς και οι θερμοκρασίες των δύο μετρώνται ξεχωριστά με δύο θερμοστοιχεία ένα στη βάση της κάθε κυψελίδας. Χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά στοιχεία θέρμανσης (θερμοαντιστάσεις). Η βασική περιγραφή και το σχηματικό διάγραμμα μιας διάταξης DSC φαίνονται στην Εικόνα 31 και το Σχήμα 3 αντίστοιχα.



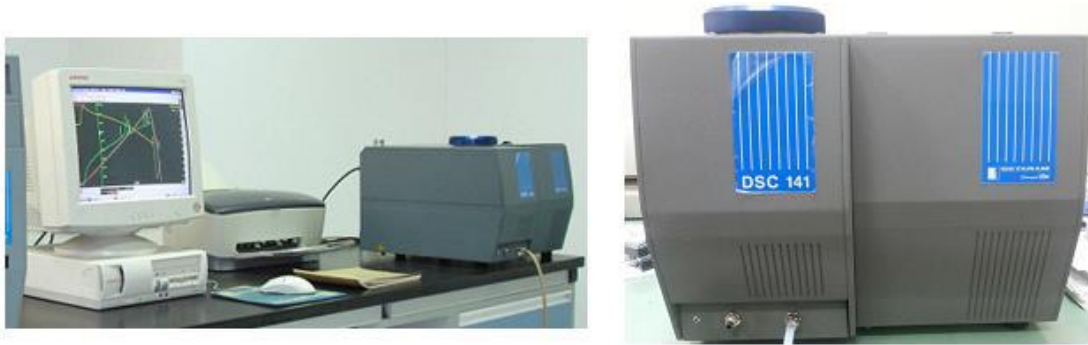
Εικόνα 31: Σχηματική διάταξη DSC .



Σχήμα 3: Σχηματικό διάγραμμα μιας διάταξης DSC.

Η διάταξη DSC μελετά τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα του πολυμερούς κατά τη θέρμανση ή ψύξη, σε μια επιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών. Με βάση την αρχή της αντιστάθμισης ισχύος, η διαφορά θερμοκρασίας ΔT δοκιμίου και υλικού αναφοράς, χρησιμοποιείται ως σήμα εισόδου σε μια μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας που κρατά ίσες τις δύο θερμοκρασίες αυξάνοντας ή μειώνοντας κατάλληλα την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα. Έτσι, το διαφορικό θερμιδόμετρο έχει τη δυνατότητα να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας που απαιτείται, κατά την αλλαγή φάσης ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο υλικό, ώστε αυτό να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ είναι επομένως το σήμα που μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου ή του χρόνου και αντιστοιχεί άμεσα στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο στη διεργασία που μελετάται. Η αρχή της αντιστάθμισης ισχύος, έχει ως συνέπεια τη μεγάλη ευαισθησία της διάταξης που επιτρέπει μετρήσεις ακριβείας με πολύ μικρές ποσότητες δοκιμίου (~10 μg) και αμελητέα μικρή σταθερά χρόνου [18].

Στη διάταξη DSC τα δοκίμια τοποθετούνται σε μονωμένο από το περιβάλλον ειδικό φούρνο, στο εσωτερικό του οποίου ρέει αέριο άζωτο για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας και την αποφυγή οξειδώσεων. Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο "DSC 141" της εταιρίας Setaram (Εικόνα 32). Για την τοποθέτηση του δοκιμίου και του δείγματος αναφοράς στους δύο θερμαινόμενους υποδοχείς, χρησιμοποιούνται σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου (PAN) της μορφής που φαίνεται στην Εικόνα 33. Το ένα καψίδιο αλουμινίου περιέχει το δείγμα πολυμερούς ενώ το άλλο είναι κενό (δοκίμιο αναφοράς). Ο θερμικός ελεγκτής θερμαίνει ή ψύχει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό πρόγραμμα θέρμανσης (ή και ψύξης). Η περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας είναι από 110 K (ψύξη με υγρό άζωτο) μέχρι 1000 K.



Εικόνα 32: Το σύστημα DSC 141 της εταιρίας Setaram.

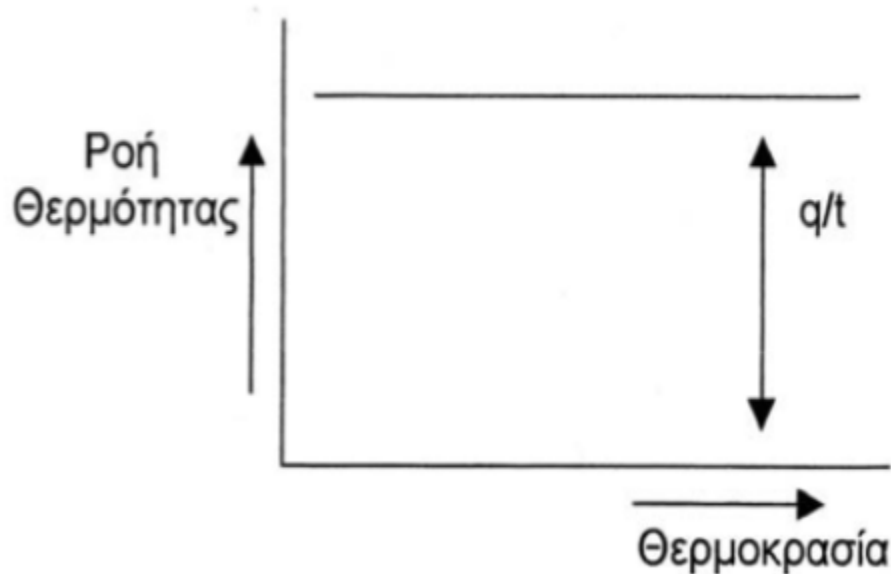


Εικόνα 33: Καψίδια αλουμινίου.

Με τη χρήση του καψιδίου αλουμινίου (PAN) επιτυγχάνεται καλή θερμική επαφή με την πηγή παροχής ισχύος και τους αισθητήρες ελέγχου το συστήματος. Το PAN είναι φτιαγμένο από ειδικής επεξεργασίας αλουμίνιο (Alumina : Al_2O_3) ένα υλικό ειδικό ώστε να αντέχει στις υψηλές θερμοκρασίες και στη χημική διάβρωση. Επιπρόσθετα, η πολύ καλή αγωγιμότητα της αλουμίνας, οδηγεί σε μια όσο το δυνατό καλύτερη διάχυση της θερμότητας ώστε η μεταβολή της θερμοκρασίας να γίνεται σε όλο τον όγκο του υλικού. Η μάζα του υλικού είναι με ακρίβεια προκαθορισμένη, ενώ το PAN παίζει και το ρόλο «σκεύους» ώστε τα δείγματα να μην αφήνουν υπολείμματα στη συσκευή και να είναι έτοιμη για επόμενες μετρήσεις.

3.3.2 Θερμόγραμμα DSC

Όπως αναφέραμε, σε ένα πείραμα DSC μετράμε ακριβώς το πόσο περισσότερη ροή θερμότητας απαιτεί ο υποδοχέας με το πολυμερές σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς και αυτό που λαμβάνουμε είναι ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας q/t ως προς τη θερμοκρασία. Το διάγραμμα αυτό ονομάζεται θερμόγραμμα και είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο διάγραμμα. Όταν αρχίζουμε να θερμαίνουμε τους δύο υποδοχείς το διάγραμμα DSC θα έχει την ακόλουθη μορφή (Σχήμα 4).

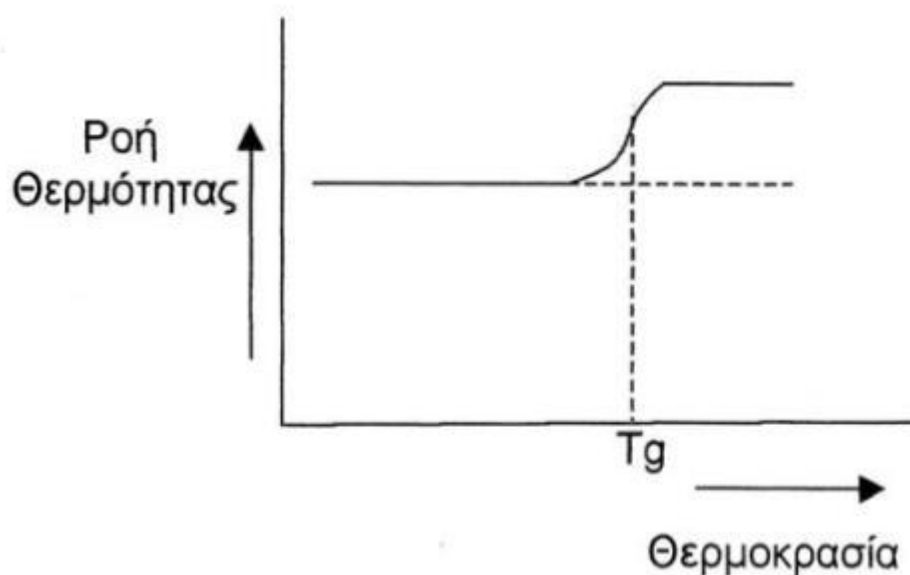


Σχήμα 4: Αρχική μορφή του θερμογράμματος DSC.

Ο ρυθμός θέρμανσης, είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας στη μονάδα του χρόνου $\Delta T/t$. Ο χρήστης της διάταξης, όπως είδαμε παραπάνω, ορίζει το ρυθμό θέρμανσης με τον οποίο η διάταξη DSC θα σαρώσει μια συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή. Διαιρώντας κατά μέλη την ροή θερμότητας με το ρυθμό θέρμανσης παίρνουμε την ειδική θερμότητα του πολυμερούς C_p , δηλαδή:

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p$$

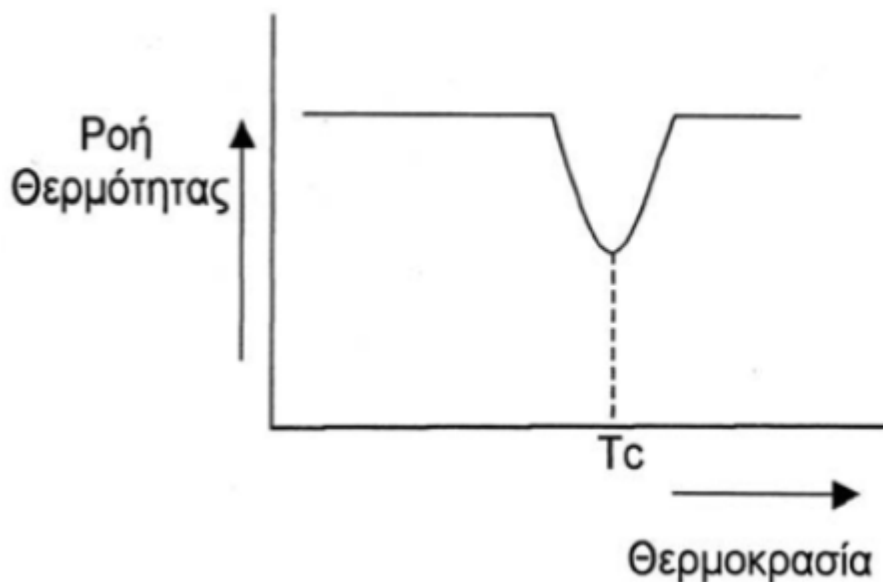
Κατά τη συνέχεια της θέρμανσης των υποδοχέων, μετά από κάποια θερμοκρασία, το διάγραμμα DSC θα μεταβληθεί ως εξής:



Σχήμα 5: Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Η παρατηρούμενη αύξηση στη ροή θερμότητας σημαίνει αύξηση της παρεχόμενης ισχύος στο πολυμερές για να παραμείνει η θερμοκρασία του ίση με αυτή του υλικού αναφοράς και οφείλεται στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς. Στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης έχουμε ακριβώς μια τέτοια απότομη μεταβολή στην ειδική θερμότητα. Έτσι, το διάγραμμα DSC μας υποδεικνύει ποια είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του πολυμερούς που μελετάμε. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5 η μεταβολή δεν είναι εντελώς απότομη αλλά πραγματοποιείται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος. Συνήθως παίρνουμε τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο σημείο καμπής στο διάγραμμα ως την T_g του πολυμερούς [6].

Καθώς συνεχίζουμε τη θέρμανση του πολυμερούς, αν υποθέσουμε ότι είναι κρυσταλλώσιμο, θα φτάσουμε σε μια θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια ώστε να ανασυνταχτεί και από άμορφο να γίνει (ημι)κρυσταλλικό. Η κρυστάλλωση όμως είναι μια εξώθερμη διεργασία. Επομένως, αφού το δείγμα του πολυμερούς παράγει θερμότητα καθώς κρυσταλλώνεται, ο υποδοχέας του απαιτεί λιγότερη εξωτερική ροή θερμότητας για να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης και το διάγραμμα DSC εμφανίζει την ακόλουθη μορφή:

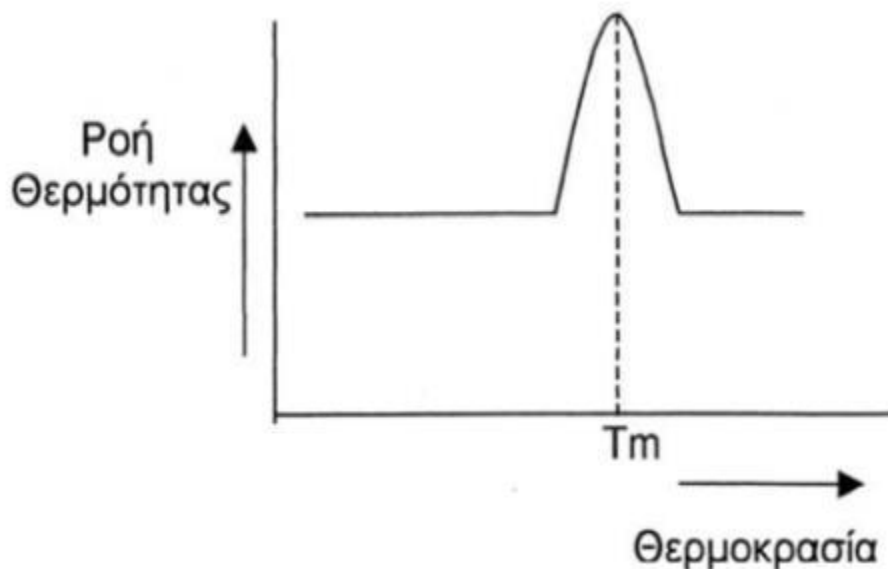


Σχήμα 6: Θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

Η εμφανιζόμενη κοιλότητα (ανεστραμμένη κορυφή) στο διάγραμμα περιέχει σημαντικές πληροφορίες. Η θερμοκρασία στο κατώτατο σημείο της κοιλότητας θεωρείται συνήθως ως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c , του πολυμερούς. Το εμβαδόν της κοιλότητας είναι ανάλογο της λανθάνουσας θερμότητας κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Η σταθερά αναλογίας προκύπτει με κανονικοποίηση (calibration) με τη βοήθεια πρότυπων δειγμάτων των οποίων γνωρίζουμε με ακρίβεια την αντίστοιχη λανθάνουσα θερμότητα. Φυσικά, αν το

πολυμερές δεν είναι κρυσταλλώσιμο δεν θα έχουμε τέτοια κοιλότητα στο διάγραμμα DSC. Η κρυστάλλωση είναι μια θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης.

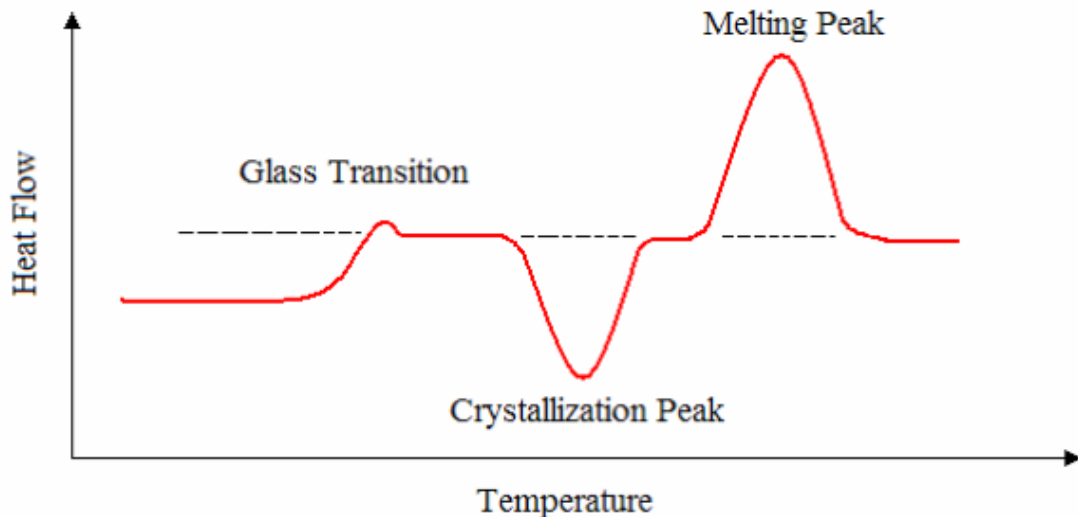
Αν συνεχίσουμε να θερμαίνουμε τους υποδοχείς και πέραν της T_c , θα συναντήσουμε μια άλλη θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης, την τήξη του (ημι)κρυσταλλικού πολυμερούς. Αφού η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, η θερμοκρασία δεν θα ανεβεί πριν τακεί και ο τελευταίος κρύσταλλος. Η τήξη είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς θα απορροφήσει πολύ περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς, προκειμένου να διατηρήσει σταθερό το ρυθμό θέρμανσης και στους δύο υποδοχείς. Αυτή η διαφορά στη ροή θερμότητας εμφανίζεται στο διάγραμμα DSC ως μια κορυφή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7. Η εμφάνιση διπλής κορυφής τήξης μπορεί να οφείλεται στην παρουσία δύο ειδών κρυσταλλιτών διαφορετικής ποιότητας κρυστάλλωσης [18].



Σχήμα 7: Θερμοκρασία τήξης.

Μπορούμε να υπολογίσουμε τη λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερούς μετρώντας το εμβαδόν αυτής της κορυφής. Συνήθως η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ανώτατο σημείο της κορυφής λαμβάνεται ως θερμοκρασία τήξης, T_m , του πολυμερούς.

Αν συνενώσουμε τα παραπάνω τμήματα, η συνολική καμπύλη DSC για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές θα έχει τη μορφή του Σχήματος 8.



Σχήμα 8: Θερμόγραμμα DSC σε ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει τις διεργασίες υαλώδους μετάβασης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης κρυσταλλικότητας.

3.3.3 Μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας

Η μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας ημικρυσταλλικών υλικών είναι ιδιαίτερα σημαντική για πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Η τεχνική DSC, εκτός του ότι μας πληροφορεί για τις θερμοκρασίες που συντελούνται οι θερμικές μεταπτώσεις, μας επιτρέπει και τον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα. Για το σκοπό αυτό θεωρούμε ένα πολύ απλουστευτικό μοντέλο για τη μορφολογία του δοκιμίου, σύμφωνα με το οποίο αυτό αποτελείται από δύο φάσεις με σαφή διαχωριστικά όρια, μια άμορφη και μια κρυσταλλική φάση της οποίας τα χαρακτηριστικά δεν μεταβάλλονται με το βαθμό κρυσταλλικότητας [18]. Επίσης, προϋπόθεση για τον υπολογισμό αυτό είναι η γνώση της λανθάνουσας θερμότητας τήξης του 100% κρυσταλλικού πολυμερούς, $\Delta H_{m, 100\%crystal}$, η οποία για το πολυαιθυλένιο είναι: $\Delta H_{m, 100\%crystal}=293$ J/g. Τώρα μπορεί να γίνει ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερούς X_c ως εξής:

$$X_c = \frac{\Delta H_{m, polymer}}{\Delta H_{m, 100\% crystal}}$$

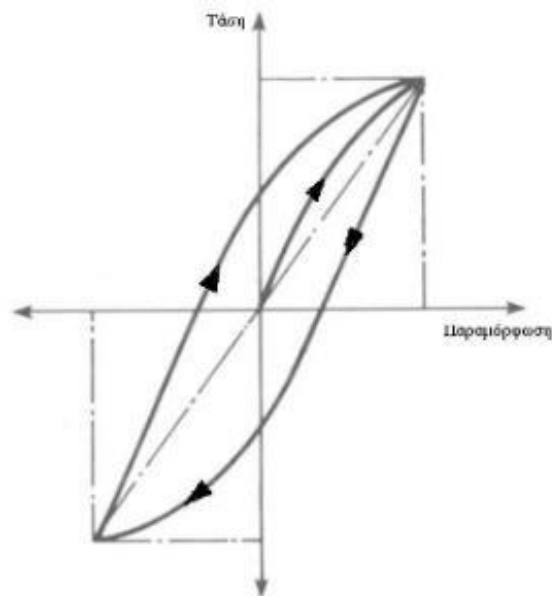
Όπου $\Delta H_{m, polymer}$ και $\Delta H_{m, 100\% crystal}$ οι ενθαλπίες τήξης του δοκιμίου και ενός 100% κρυσταλλικού δοκιμίου του ίδιου υλικού.

3.4 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)

3.4.1 Μέθοδος

Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (Dynamic Mechanical Analysis - DMA) είναι μια τεχνική θερμομηχανικής ανάλυσης των υλικών. Σύμφωνα με τη βασική αρχή αυτών των πειραμάτων το δοκίμιο υπόκειται σε μια ημιτονοειδή μεταβαλλόμενη τάση και ταυτόχρονα γίνεται καταγραφή της προκύπτουσας παραμόρφωσης, η οποία για ένα ιξωδοελαστικό υλικό (όπως είναι γενικά τα πολυμερή) θα μεταβάλλεται επίσης ημιτονοειδώς με το χρόνο, αλλά με διαφορά φάσης.

Οι πληροφορίες που λαμβάνουμε με την δοκιμή DMA αφορούν δυναμικές μηχανικές ιδιότητες, όπως την απόσβεση (damping ή $\tan\delta$), το μιγαδικό μέτρο ελαστικότητας και το ιξώδες. Το μέτρο αποθήκευσης στις μεγάλες συχνότητες ή σε θερμοκρασίες της υαλώδους περιοχής, που δίνει το πείραμα είναι εννοιολογικά ισοδύναμο με εκείνο που προκύπτει από τις παραδοσιακές μηχανικές δοκιμές και αποτελεί μια ένδειξη της αντοχής και της ακαμψίας του υπό εξέταση υλικού. Ένα μέτρο της σκέδασης ενέργειας είναι ο υστερητικός βρόχος (hysteretic loop) που επιδεικνύουν τα σύνθετα υλικά κατά την φόρτιση τους με δυναμικό τρόπο.



Σχήμα 9: Βρόχος υστέρησης αναπτυσσόμενος σε δυναμική εναλλασσόμενη φόρτιση.

Τα πολυμερή αποτελούνται από μεγάλες μοριακές αλυσίδες και έχουν μοναδικές ρεολογικές ιδιότητες, οι οποίες συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά των ελαστικών στερεών και των Νευτώνειων ρευστών. Η μέθοδος DMA συνίσταται στην επιβολή μιας μικρής ημιτονοειδούς τάσης σ σε κατάλληλα διαμορφωμένα δοκίμια σε μια συγκεκριμένη γωνιακή συχνότητα ω και σε θερμοκρασία, με τρόπο ώστε να μην υπερβαίνεται το όριο διαρροής. Η κλασική θεωρία της ελαστικότητας περιγράφει

τις μηχανικές ιδιότητες των ελαστικών στερεών, όπου η τάση είναι ανάλογη της παραμόρφωσης, σε μικρές παραμορφώσεις σύμφωνα με το νόμο του Hooke:

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = E,$$

όπου E το μέτρο ελαστικότητας.

Εδώ, η αντίδραση της τάσης είναι ανεξάρτητη από το ρυθμό παραμόρφωσης. Η κλασική θεωρία της υδροδυναμικής περιγράφει τις ιδιότητες ενός ιξώδους υγρού, για το οποίο η ανταπόκριση της τάσης εξαρτάται από το ρυθμό παραμόρφωσης. Τα πολυμερή αποτελούν μια ενδιάμεση κατάσταση. Είναι ιξωδοελαστικά (viscoelastic) υλικά στα οποία η παραμόρφωση δεν είναι πλήρως επανατάξιμη και αναπτύσσεται ροή. Σε αυτή την περίπτωση η τάση είναι ανάλογη του ρυθμού της παραμόρφωσης ως προς το χρόνο, άρα η ταχύτητα της ροής $\dot{\varepsilon}$ θα δίνεται από τη σχέση:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta},$$

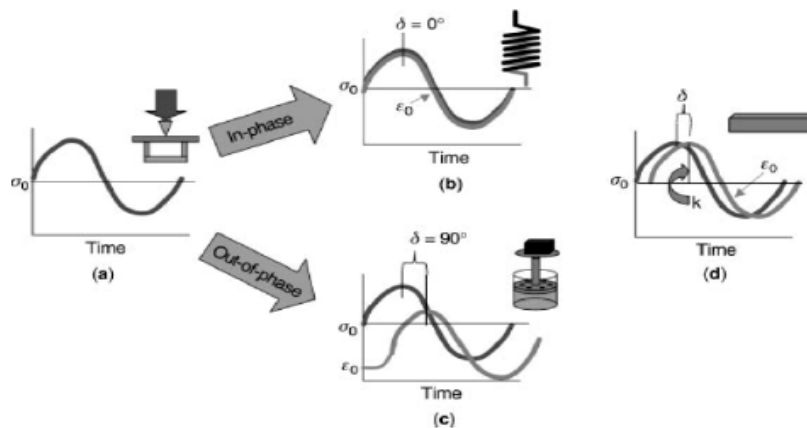
όπου η το ιξώδες.

Αυτή η στερεό-μορφή και υγρό-μορφή συμπεριφορά των πολυμερών μοντελοποιείται μηχανικά με συνδυασμούς ελατηρίων και αμορτισέρ. Η παραμόρφωση θα εμφανίζει μια υστέρηση σε σχέση με την τάση, δηλαδή θα βρίσκεται σε διαφορά φάσης ως προς την τάση κατά μια γωνία δ , με $0 \leq \delta \leq 90^\circ$.

Για ένα τέλειο ελαστικό στερεό, η προκύπτουσα παραμόρφωση θα είναι σε φάση με την τάση και θα δίνεται από το νόμο του Hooke, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10 (b). Τότε, έχουμε $\delta=0$ και δεν υπάρχει υστερητικός βρόχος.

Για ένα τέλειο ιξώδες ρευστό, θα υπάρχει μια καθυστέρηση φάσης 90° , όπως φαίνεται στο Σχήμα 10 (c) και τότε το εμβαδόν του υστερητικού βρόχου γίνεται μέγιστο.

Τα πολυμερή, όπως αναφέρθηκε, εμφανίζουν ιξωδοελαστική συμπεριφορά και έτσι έχουν ενδιάμεσα χαρακτηριστικά με αποτέλεσμα να προκύπτει μια καθυστέρηση φάσης από 0° έως 90° όπως φαίνεται στο Σχήμα 10 (d).



Σχήμα 10: Διαφορά φάσης τάσης - παραμόρφωσης για : (a) τέλειο ελαστικό στερεό, (b) τέλειο ιξώδες ρευστό και (c) ιξωδοελαστικό υλικό.

Θεωρούμε ότι την χρονική στιγμή t επιβάλλεται μια ημιτονοειδής ελαστική παραμόρφωση γωνιακής συχνότητας ω :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

τότε η αναπτυσσόμενη τάση είναι:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \Rightarrow \sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta$$

όπου σ_0 η μέγιστη τάση και ε_0 η παραμόρφωση κατά τη μέγιστη τάση.

Ο πρώτος όρος της παραπάνω σχέσης βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, ενώ ο δεύτερος έχει διαφορά φάσης δ . Αυτό σημαίνει ότι η σχέση τάσεων – παραμορφώσεων περιγράφεται από ένα μέτρο E' που ονομάζεται δυναμικό μέτρο αποθήκευσης και βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, και από ένα μέτρο E'' που ονομάζεται δυναμικό μέτρο απωλειών και έχει διαφορά φάσης δ με την παραμόρφωση. Μπορούμε λοιπόν να γράψουμε :

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$$

όπου

$$E' = \sigma_0 \varepsilon_0 \cos \delta \text{ και } E'' = \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \delta$$

Το μέτρο αποθήκευσης (storage modulus) E' ορίζει την ελαστική ενέργεια παραμόρφωσης που αποθηκεύεται στο δοκίμιο λόγω της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης και αντιπροσωπεύει το ελαστικό μέρος του πολυμερούς. Το μέτρο απωλειών (loss modulus) ορίζει την απώλεια ενέργειας παραμόρφωσης, δηλαδή την ενέργεια που χάνεται λόγω απόσβεσης αναλίσκόμενη σε θερμότητα και αντιπροσωπεύει το ιξώδες μέρος.

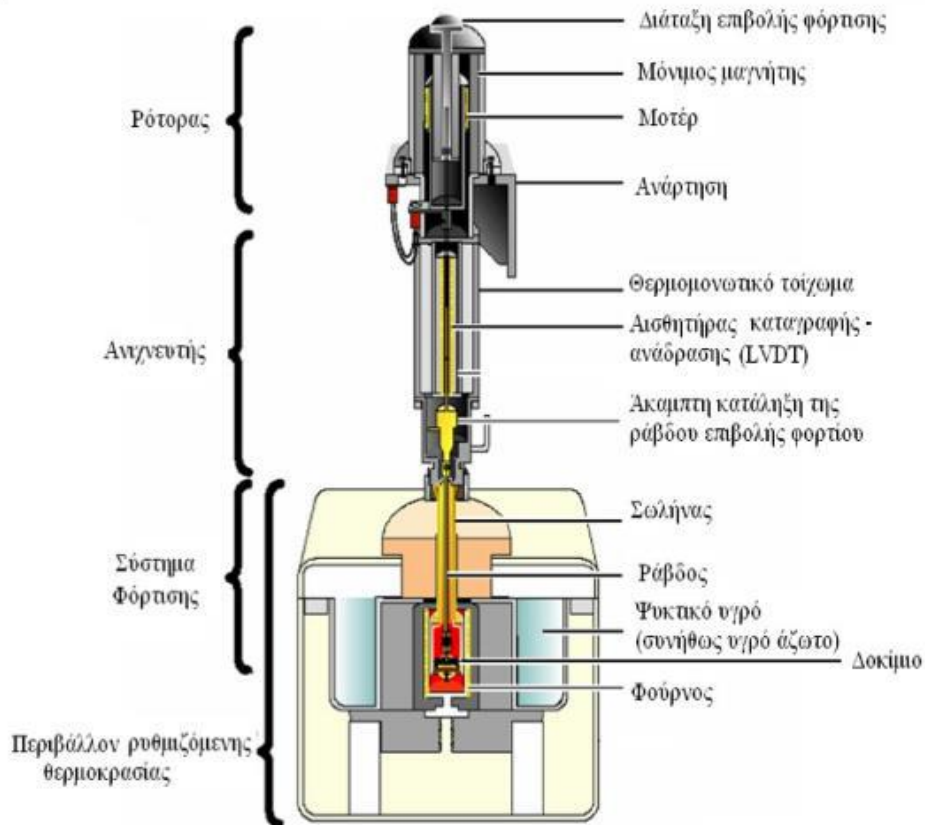
Η διαφορά φάσης δ ορίζεται από τη σχέση :

$$\tan\delta = E''/E'$$

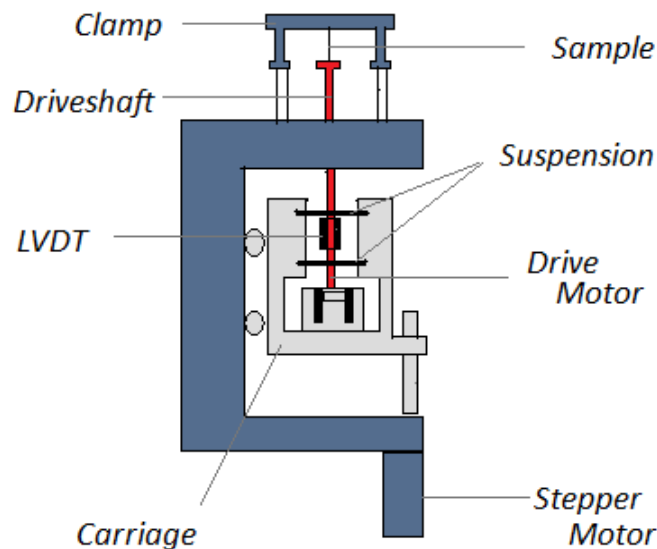
και ονομάζεται συντελεστής απωλειών (loss factor).

Η εύρεση των μέτρων E' και E'' καθώς και του συντελεστή απωλειών παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την ικανότητα απόσβεσης των σύνθετων πολυμερικών υλικών. Το σημαντικότερο στοιχείο που προκύπτει όμως είναι η εκτίμηση της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης, καθώς στη θερμοκρασιακή περιοχή αυτή, η ικανότητα αποθήκευσης πέφτει απότομα και οι απώλειες μεγιστοποιούνται. Όταν $T < T_g$, το υλικό αποθηκεύει ενέργεια και οι απώλειες μειώνονται. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι ο συντελεστής απωλειών εμφανίζει μέγιστο στην περιοχή της T_g . Σάρωση DMA στο πεδίο των θερμοκρασιών είναι η συνήθης διαδικασία για χαρακτηρισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ενός υλικού.

Οι πειραματικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) γίνονται με την επιβολή σημειακού φορτίου σε δοκίμια κατάλληλων διαστάσεων. Τα βασικά στοιχεία της πειραματικής διάταξης DMA παρουσιάζονται στην Εικόνα 34. Τα δοκίμια βρίσκονται σε περιβάλλον ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ώστε να μελετάται η απόκρισή τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Το φορτίο ασκείται στο μέσο των δοκιμίων, εξαναγκάζοντάς τα σε κάμψη τριών σημείων. Η εξάσκηση του φορτίου γίνεται μέσω μεταλλικής ράβδου, η οποία δέχεται κίνηση από μοτέρ ηλεκτρικής ενέργειας. Ένας αισθητήρας (linear variable differential transformer - LVDT) παρεμβάλλεται μεταξύ του μοτέρ και της ράβδου ώστε να καταγράφονται η συχνότητα, το πλάτος της δόνησης και η θερμοκρασία (Εικόνα 35). Ο αισθητήρας αυτός δέχεται και ανάδραση από το μοτέρ, ώστε να διατηρούνται το αρχικό πλάτος και η προεπιλεγμένη συχνότητα δόνησης σταθερά. Η επιπλέον δύναμη που χρειάζεται για να συμβεί αυτό, παρέχει πληροφορία για τον υπολογισμό του μέτρου απωλειών. Η όλη θερμομηχανική διάταξη είναι αυτοματοποιημένη ως προς τις επιθυμητές παραμέτρους (συχνότητα/περίοδος φόρτισης, μέγιστο πλάτος τάσης, θερμοκρασία) [19].



Εικόνα 34: Πειραματική διάταξη δυναμικής μηχανικής ανάλυσης.



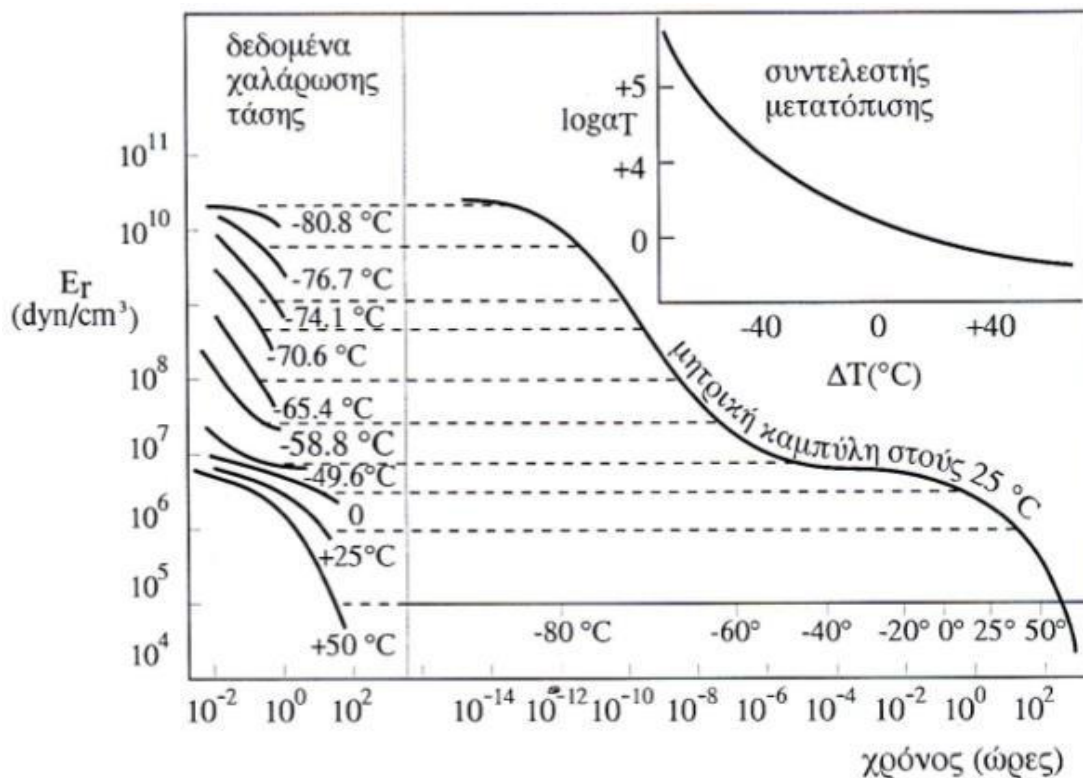
Εικόνα 35: Σχηματικό διάγραμμα του οργάνου της DMA.

3.4.2 Αρχή της ισοδυναμίας χρόνου – θερμοκρασίας

Στα ιεωδοελαστικά υλικά και κατά συνέπεια στα πολυμερή, ο χρόνος και η θερμοκρασία είναι «ισοδύναμα», στο βαθμό που πειραματικά δεδομένα χαλάρωσης τάσης σε μια θερμοκρασία μπορούν να συμπέσουν με δεδομένα σε άλλη θερμοκρασία με απλή μετατόπιση των καμπυλών. Λόγω αυτής της παρατήρησης είναι δυνατόν να μεταφερθούν τα πειραματικά δεδομένα χαλάρωσης

τάσης μιας σειράς θερμοκρασιών σε μια μοναδική καμπύλη που να καλύπτει μια ευρεία περιοχή χρόνου και σε μια θερμοκρασία. Η διαδικασία συνίσταται στη μετατόπιση καμπυλών χαλάρωσης τάσης διαφόρων θερμοκρασιών κατά μήκος του άξονα $\log t$ (t ο χρόνος), μέχρις ότου τμήματα των καμπυλών συμπέσουν έτσι ώστε να σχηματισθεί μια μοναδική συνεχής καμπύλη, γνωστή ως κύρια ή μητρική καμπύλη (master curve).

Ένα παράδειγμα εφαρμογής αυτής της αρχής επαλληλίας χρόνου – θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 11. Το πολυμερές είναι το πολυισοβουτυλένιο. Τα καμπύλα τμήματα αριστερά του σχήματος είναι οι διορθωμένες καμπύλες χαλάρωσης τάσης και ελήφθησαν στις θερμοκρασίες που σημειώνονται δεξιά της κάθε καμπύλης. Η καμπύλη στα δεξιά είναι η μητρική καμπύλη για θερμοκρασία $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ και λαμβάνεται με απλή μετατόπιση των διορθωμένων πειραματικών καμπυλών παράλληλα προς τον άξονα $\log t$ μέχρις ότου όλες συμπέσουν με την καμπύλη των $25\text{ }^\circ\text{C}$ (θερμοκρασία αναφοράς) [6].



Σχήμα 11: Η αρχή της ισοδυναμίας χρόνου – θερμοκρασίας. Τα δεδομένα αφορούν στο πολυισοβουτυλένιο [6].

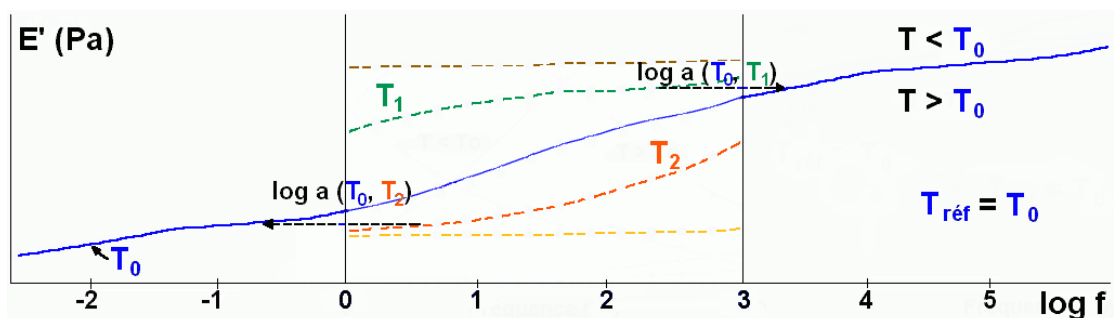
Πριν από την μετατόπιση των πειραματικών καμπυλών χαλάρωσης τάσης ($E_r(t)$ ως προς t) θα πρέπει αυτές να διορθωθούν ως προς τη θερμοκρασία και την πυκνότητα. Μια θερμοκρασία T_0 (K) εκλέγεται ως θερμοκρασία αναφοράς. Έστω ρ_0 η αντιστοιχούσα πυκνότητα του πολυμερούς στη θερμοκρασία αναφοράς. Σε μια άλλη θερμοκρασία T (K) η πυκνότητα του πολυμερούς είναι ρ . Τότε, την διορθωμένη καμπύλη στην θερμοκρασία T α την παίρνουμε με βάση την εξίσωση :

$$E_r(t)_{\text{διορθωμένο}} = \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} = E_r(t)_{\text{πειραματικό}}$$

Ο διορθωτικός συντελεστής μέσα στην παρένθεση είναι συχνά αμελητέος.

Οι διορθωμένες καμπύλες με τον παραπάνω τρόπο μετατοπίζονται, μια κάθε φορά, σε σχέση με την καμπύλη αναφοράς θερμοκρασίας T_0 κατά ένα διάστημα $\log t - \log t_0 = \log a_T$ έτσι ώστε τμήματά τους να συμπέσουν και να σχηματίσουν την μητρική καμπύλη. Ο παράγοντας $a_T = t/t_0$ ονομάζεται συντελεστής μετατόπισης (shift factor) και εμφανίζεται στην πάνω δεξιά γωνία του Σχήματος 11. Άλλες καμπύλες θα μετατοπισθούν προς τα δεξιά και άλλες προς τα αριστερά προκειμένου να σχηματίσουν τη μητρική καμπύλη. Μια μετατόπιση θεωρείται θετική όταν η καμπύλη μετατοπίζεται προς μικρότερους χρόνους κατά το σχηματισμό της μητρικής καμπύλης. Παρατηρούμε ότι, στο Σχήμα 11, ο άξονας των x είναι διπλός, θερμοκρασία και χρόνος. Στο σημείο ακριβώς αυτό στηρίζεται η αρχή της ισοδυναμίας χρόνου – θερμοκρασίας [6].

Η αρχή της ισοδυναμίας ή της επαλληλίας χρόνου – θερμοκρασίας ισχύει φυσικά και στην περίπτωση των δυναμικών μηχανικών μεγεθών. Η τακτική λοιπόν που ακολουθείται για τον προσδιορισμό των μεγεθών αυτών είναι ο προσδιορισμός τους για μια ορισμένη περιοχή συχνοτήτων αλλά σε διάφορες θερμοκρασίες. Στο Σχήμα 12 φαίνεται σε κοινό διάγραμμα το πώς οι πειραματικές καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης E' για διάφορες θερμοκρασίες και σε μια περιοχή συχνοτήτων μπορούν, εφαρμόζοντας την αρχή της επαλληλίας χρόνου – θερμοκρασίας, να μας δώσουν την αντίστοιχη μητρική καμπύλη (master curve) καλύπτοντας έτσι ένα πολύ ευρύτερο φάσμα συχνοτήτων.



Σχήμα 12: Η αρχή κατασκευής master curve για το E' για μια θερμοκρασία αναφοράς T_0 .

Έτσι, η αρχή της ισοδυναμίας χρόνου-θερμοκρασίας και η χρήση της μητρικής καμπύλης (master curve) μας επιτρέπει τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς υλικών σε χρόνους που δεν είναι εφικτό να γίνουν πειράματα (για παράδειγμα μέχρι και 10^{-14} s) ή σε θερμοκρασίες πολύ διαφορετικές από τις θερμοκρασίες των δοκιμών μας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

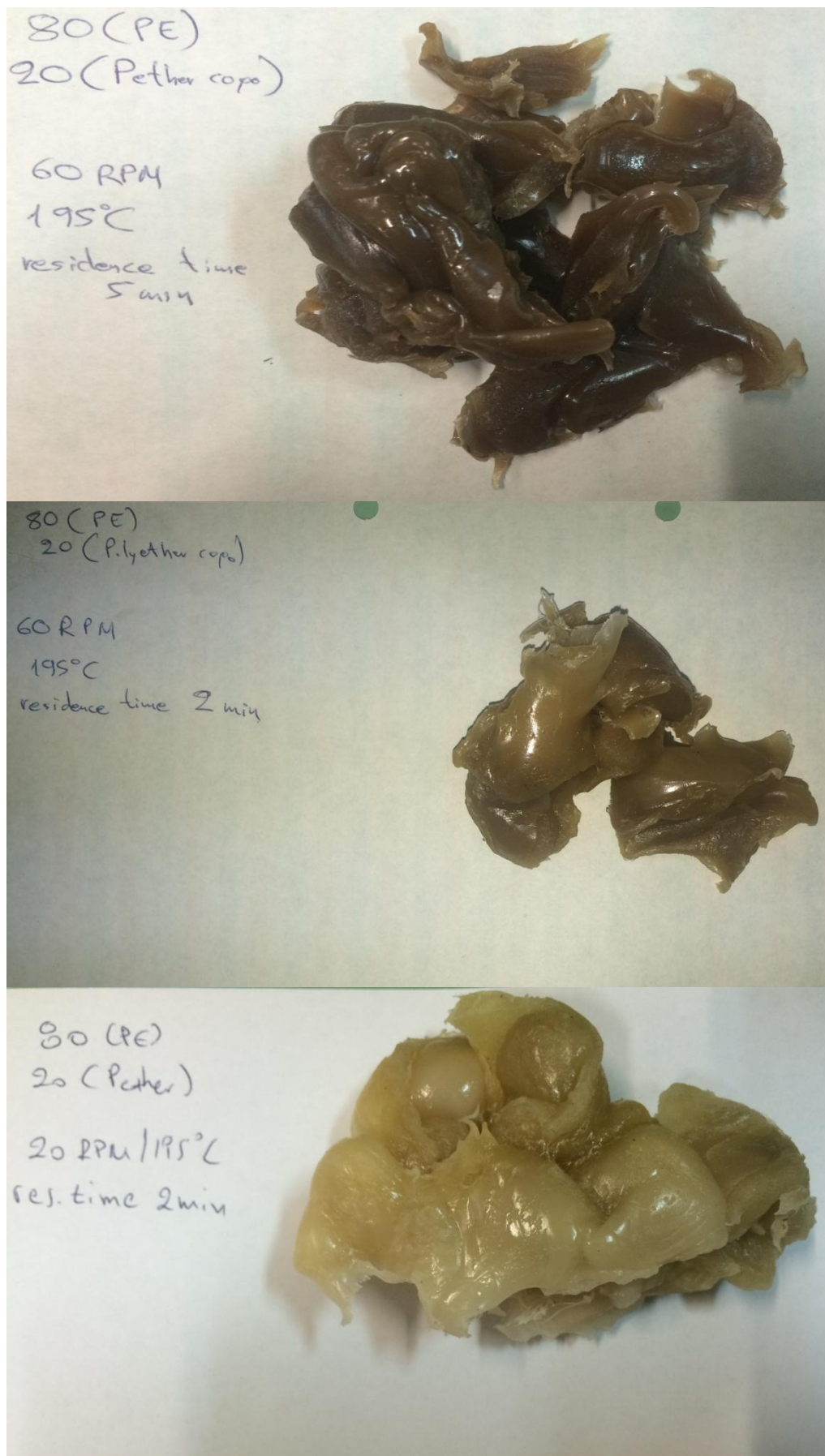
Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός

4.1 Διαδικασία παρασκευής και οπτική αξιολόγηση πολυμερικών μειγμάτων

Τα μείγματα είχαν ως πολυμερική μήτρα το χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE) Riblene FC 39 ενώ ως κύριο συστατικό χρησιμοποιήθηκε ο μόνιμος αντιστατικός παράγοντας Irgastat P18. Ως προϋπόθεση για την παραγωγή των μειγμάτων είχε τεθεί ότι η αναλογία του μόνιμου αντιστατικού παράγοντα θα μένει σταθερή σε ποσοστό 20% σε σχέση με τη μάζα του συνολικού μείγματος, σε όλα τα μείγματα ανεξαιρέτως.

Αρχικά, επιλέξαμε ως συνθήκες ανάμιξης όσο το δυνατόν πλησιέστερες σε αυτές που επικρατούν κατά τη βιομηχανική παραγωγή παρόμοιων μειγμάτων στις εγκαταστάσεις της εταιρίας Flexorack. Η θερμοκρασία λαδιού του αναμεικτήρα Brabender ορίστηκε στους 195 °C, οι στροφές των μεταλλικών πείρων ανάμιξης στις 60 RPM και ο χρόνος παραμονής του μείγματος στο θάλαμο ανάμιξης τα 5 λεπτά.

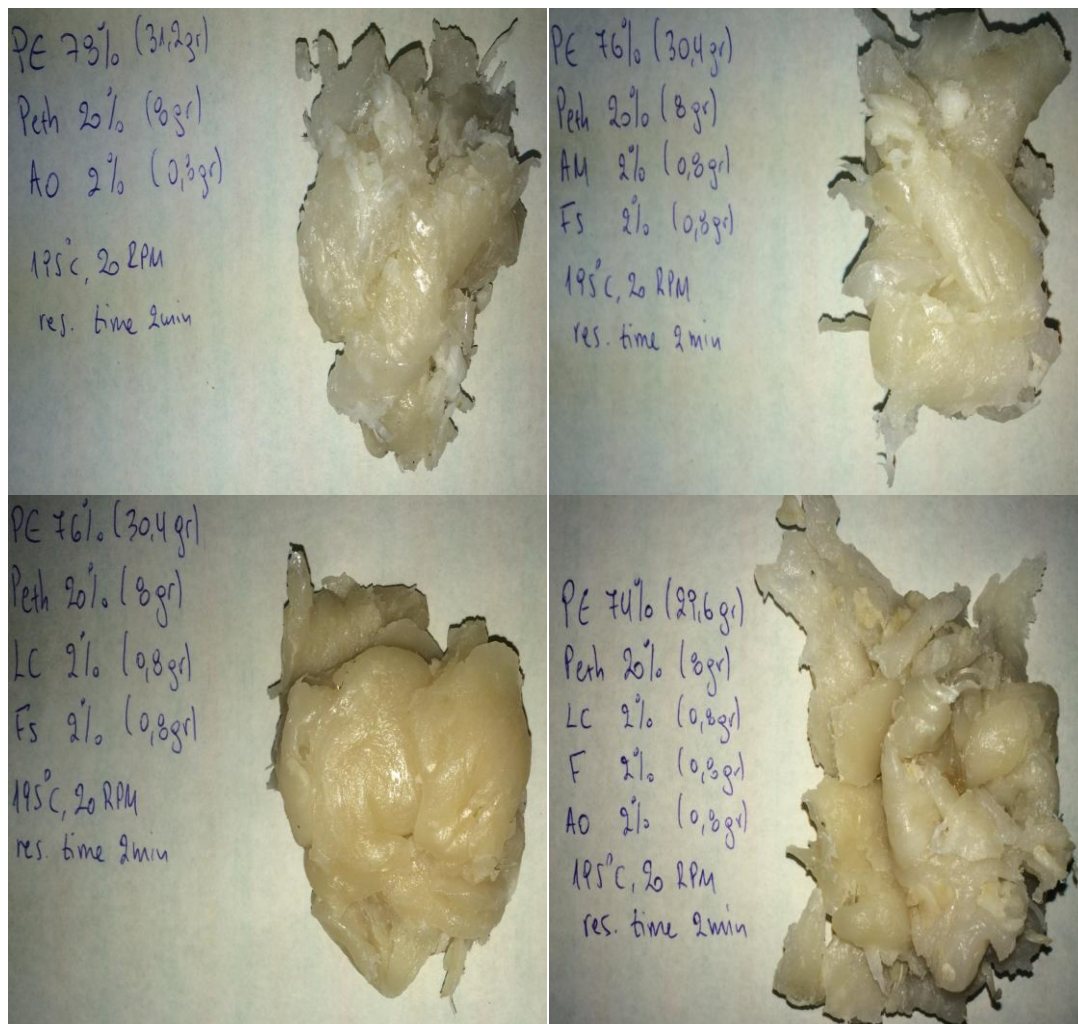
Έτσι λοιπόν παρήγαμε το πρώτο μείγμα, με αναλογίες 80% χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (PE) και 20% μόνιμου αντιστατικού παράγοντα Irgastat (Peth), το οποίο αποτέλεσε και το μείγμα «οδηγό» για τη συνέχεια της διαδικασίας αυτής. Το μείγμα προέκυψε φανερά καταπονημένο με έκδηλα τα σημάδια της οπτικής υποβάθμισης (degradation) και ήταν προφανές ότι από το συγκεκριμένο μείγμα δε θα μπορούσε να παραχθεί film με τις επιθυμητές οπτικές ιδιότητες (λευκότητα, διαύγεια, ομοιοχρωμία). Γνωρίζοντας ότι οι συνθήκες ανάμιξης επηρεάζουν τη σύζευξη των συστατικών και επιδρούν καταλυτικά στην καταπόνηση του μείγματος, αποφασίσαμε να επαναλάβουμε τη διαδικασία με σταθερές στροφές (60 RPM) και για μικρότερο χρόνο παραμονής στο θάλαμο ανάμιξης (2 λεπτά). Το νέο μείγμα εμφάνισε ελαφρώς καλύτερες οπτικές ιδιότητες, ωστόσο και πάλι δεν ήταν το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η διαδικασία έγινε εκ νέου, αυτή τη φορά στις 20 RPM, κρατώντας σταθερή τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής στο θάλαμο ανάμιξης. Το μείγμα αυτό εμφάνισε τη λιγότερη δυνατή οπτική υποβάθμιση στο σύνολο των έως τότε παραχθέντων μειγμάτων και οι συνθήκες αυτές (195 °C, 20 RPM, 2 min) κρίθηκαν οι βέλτιστες για την παραγωγή και τα υπόλοιπων μειγμάτων. Το μείγμα «οδηγός» στις διάφορες συνθήκες ανάμιξης απεικονίζεται στην Εικόνα 36.



Εικόνα 36: Το μείγμα «οδηγός» στις διάφορες συνθήκες ανάμιξης.

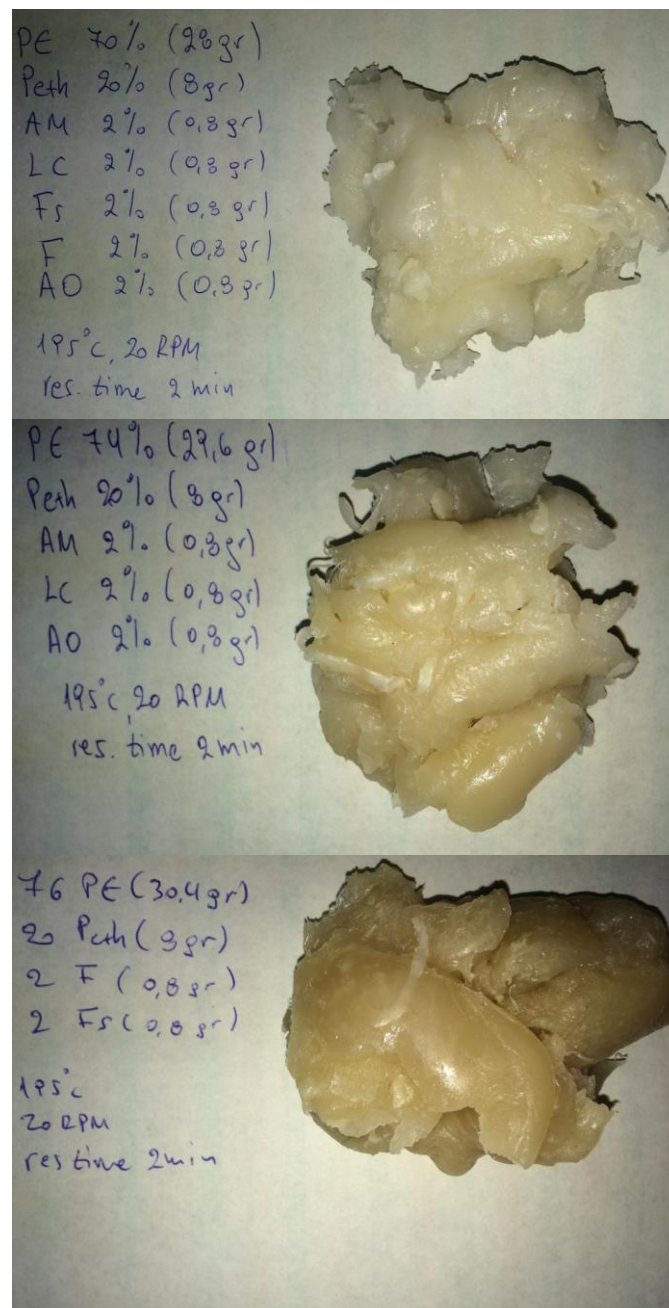
Έπειτα, αποφασίσαμε να προσθέσουμε στο μείγμα «οδηγό» κάθε ένα από τα υπόλοιπα πέντε βελτιωτικά πρόσθετα, σε αναλογία 2% το καθένα, κρατώντας πάντα σταθερό το ποσοστό του Peth στο συνολικό μείγμα και ελαττώνοντας αντίστοιχα το ποσοστό του PE κατά 2% με σκοπό να παρατηρηθεί τυχόν επίδραση ενός μεμονωμένου προσθέτου στις οπτικές ιδιότητες του μείγματος οδηγού. Στη συνέχεια, τα βελτιωτικά πρόσθετα ενσωματώνονταν στο μείγμα «οδηγό» σε ομάδες των δυο, των τριών και των τεσσάρων, μειώνοντας αντιστοίχως το ποσοστό του PE κατά 4%, 6% και 8%. Τέλος, στο μείγμα «οδηγό» προστέθηκαν και τα πέντε βελτιωτικά πρόσθετα μαζί, σε αναλογία 2% έκαστο, παράγοντας έτσι ένα μείγμα με το σύνολο των βελτιωτικών προσθέτων που είχαμε στη διάθεση μας.

Με τη διαδικασία αυτή, και τη χρήση του αναμεικτήρα Brabender, παράχθηκε τελικά η πλειονότητα των πολυμερικών μειγμάτων με βάση τα διαθέσιμα υλικά. Επίσης, παράχθηκε και ένας αριθμός μειγμάτων με διαφορετική αναλογία της ποσότητας του μόνιμου αντιστατικού παράγοντα. Ένα δείγμα των μειγμάτων που παράχθηκαν δίνεται στην Εικόνα 37. Έπειτα, σε συνεργασία με το προσωπικό της εταιρίας Flexorack έγινε μια αξιολόγηση των οπτικών τους ιδιοτήτων.



Εικόνα 37: Δείγμα πολυμερικών μειγμάτων.

Τα κριτήρια αξιολόγησης των οπτικών ιδιοτήτων ήταν η λευκότητα, η ομοιοχρωμία, οι οπτικές δυσαρμονίες (διχρωμίες, μαύρα στίγματα) αλλά και η ομοιογένεια του μείγματος. Με κριτήριο τις ιδιότητες αυτές, τα παραγόμενα μείγματα κατατάχθηκαν σε τρεις κατηγορίες Α, Β, C. Στην κατηγορία Α ανήκουν τα μείγματα που παρουσίασαν τις καλύτερες ιδιότητες, στην κατηγορία Β εκείνα που παρουσίασαν μέτριες ιδιότητες και στην κατηγορία C εκείνα που είχαν κακές οπτικές ιδιότητες. Τέλος, οι χαρακτηρισμοί + και - δηλώνουν μια τάση προς ανώτερη ή κατώτερη κατηγορία αντίστοιχα. Ένα δείγμα από κάθε κατηγορία παρουσιάζεται στην Εικόνα 38.



Εικόνα 38: Κατηγορίες μειγμάτων Α, Β και C.

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται αναλυτικά τα πολυμερικά μείγματα που παράχθηκαν, η ακριβής δοσολογία του κάθε υλικού που χρησιμοποιήθηκε, οι συνθήκες ανάμιξης κατά την παρασκευή του κάθε μείγματος και η τελική κατηγοριοποίηση του. Υπενθυμίζουμε ότι το κάθε μείγμα είχε συνολική μάζα 40 g.

Πίνακας 8: Κατηγοριοποίηση μειγμάτων

Μείγμα οδηγός								
FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	AO 25	Κατηγορία	Συνθήκες ανάμιξης
80%	20%	-	-	-	-	-	C-	60RPM/5min
80%	20%	-	-	-	-	-	C-	60RPM/2min
80%	20%	-	-	-	-	-	C-	20RPM/2min
Μείγματα με 1 πρόσθετο								
FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	AO 25	Κατηγορία	Συνθήκες ανάμιξης
78%	20%	2%	-	-	-	-	B	20RPM/2min
78%	20%	-	2%	-	-	-	B	20RPM/2min
78%	20%	-	-	2%	-	-	B	20RPM/2min
78%	20%	-	-	-	2%	-	A	20RPM/2min
78%	20%	-	-	-	-	2%	A	20RPM/2min
Μείγματα με 2 πρόσθετα								
FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	AO 25	Κατηγορία	Συνθήκες ανάμιξης
82,50%	12,50%	2,50%	2,50%	-	-	-	B-	20RPM/2min
82%	14%	2%	2%	-	-	-	B	20RPM/2min
80%	15%	2,50%	2,50%	-	-	-	B	20RPM/2min
80%	16%	-	-	2%	2%	-	B	20RPM/2min
78%	18%	2%	-	-	2%	-	B	20RPM/2min
78%	18%	2%	-	2%	-	-	C	20RPM/2min
78%	18%	-	2%	-	2%	-	C	20RPM/2min
78%	18%	-	2%	2%	-	-	B	20RPM/2min
76%	20%	2%	2%	-	-	-	B	20RPM/2min
76%	20%	2%	-	2%	-	-	B	20RPM/2min
76%	20%	2%	-	-	2%	-	B+	20RPM/2min
76%	20%	2%	-	-	-	2%	A	20RPM/2min
76%	20%	-	2%	2%	-	-	A	20RPM/2min
76%	20%	-	2%	-	2%	-	A	20RPM/2min
76%	20%	-	2%	-	-	2%	A	20RPM/2min
76%	20%	-	-	2%	2%	-	C	20RPM/2min
76%	20%	-	-	2%	-	2%	A	20RPM/2min
76%	20%	-	-	-	2%	2%	A	20RPM/2min
Μείγματα με 3 πρόσθετα								
FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	AO 25	Κατηγορία	Συνθήκες ανάμιξης
74%	20%	2%	-	-	2%	2%	B+	20RPM/2min

74%	20%	2%	2%	2%	-	-	B	20RPM/2min
74%	20%	2%	2%	-	-	2%	B	20RPM/2min
74%	20%	2%	2%	-	2%	-	A	20RPM/2min
74%	20%	-	2%	2%	2%	-	B+	20RPM/2min
Μείγματα με 4 πρόσθετα								
FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	AO 25	Κατηγορία	Συνθήκες ανάμιξης
72%	20%	2%	2%	2%		2%	A	20RPM/2min
72%	20%	2%	2%		2%	2%	B	20RPM/2min
72%	20%		2%	2%	2%	2%	A	20RPM/2min
72%	20%	2%		2%	2%	2%	A	20RPM/2min
Μείγματα με 5 πρόσθετα								
FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	AO 25	Κατηγορία	Συνθήκες ανάμιξης
70%	20%	2%	2%	2%	2%	2%	A	20RPM/2min

4.1.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Από τη βιομηχανική εμπειρία γνωρίζαμε ότι το κατά την ανάμιξη του Riblene FC 39 LDPE με το κύριο αντιστατικό πρόσθετο Irgastat παρουσιάζονταν έντονα σημάδια οπτικής υποβάθμισης των παραχθέντων μειγμάτων. Ο σκοπός ήταν να προσδιοριστούν οι καταλληλότερες συνθήκες ανάμιξης και ο κατάλληλος συνδυασμός προσθέτων που θα ελαχιστοποιούσε το φαινόμενο αυτό.

Από τις πρώτες δοκιμές φάνηκε η επίδραση των συνθηκών ανάμιξης στην οπτική υποβάθμιση των μειγμάτων (Εικόνα 36), επιβεβαιώνοντας έτσι και τη σχετική βιβλιογραφία. Μείγματα που παράγονται σε υψηλές στροφές και μεγάλο χρόνο ανάμιξης χαρακτηρίζονται από έντονα σκούρο χρώμα εν αντιθέσει με εκείνα που παράγονται σε χαμηλότερες στροφές και για μικρότερο χρόνο παραμονής στο θάλαμο ανάμιξης.

Γενικά σε όλα τα μείγματα παρατηρήθηκε σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό ένα είδος διχρωμίας. Το κυρίως αντιστατικό πρόσθετο, Irgastat, κατά την ανάμιξή του με τα υπόλοιπα υλικά δίνει μια πορτοκαλί απόχρωση στα μείγματα. Η ένταση της απόχρωσης αυτής διαφέρει από μείγμα σε μείγμα αλλά και σε γειτονικές περιοχές του κάθε μείγματος ξεχωριστά. Τις εντονότερες αποχρώσεις παρουσιάζει το μείγμα «οδηγός» και για το λόγο αυτό κατατάχθηκε στην κατηγορία C.

Προσθέτοντας στο μείγμα αυτό κάθε ένα από τα υπόλοιπα διαθέσιμα πρόσθετα ξεχωριστά, παρουσιάστηκαν καλύτερα αποτελέσματα και ειδικότερα όταν χρησιμοποιήθηκαν τα πρόσθετα F15 και AO 25. Χρησιμοποιώντας τα πρόσθετα σε ομάδες των δυο και ελαττώνοντας το ποσοστό του Irgastat περιμέναμε καλύτερα αποτελέσματα, ωστόσο δεν παρουσιάστηκε σχετική βελτίωση. Τα περισσότερα μείγματα κατατάχθηκαν στην κατηγορία B ενώ δυο εξ αυτών στην κατηγορία C.

Όταν το ποσοστό του Irgastat επανήλθε στο 20% τα περισσότερα μείγματα παρουσίασαν καλύτερες οπτικές ιδιότητες, με τα περισσότερα από αυτά να κατατάσσονται στην κατηγορία Α. Μοναδική εξαίρεση το μείγμα που παράχθηκε χρησιμοποιώντας τα πρόσθετα FSU 105 και F 15, το οποίο είχε έντονα τα σημάδια της οπτικής υποβάθμισης.

Χρησιμοποιώντας τα πρόσθετα σε ομάδες των τριών, τα μείγματα παρουσίαζαν εξίσου καλές οπτικές ιδιότητες. Η πλειοψηφία αυτών κατατάσσεται στην κατηγορία Β ενισχύοντας το συμπέρασμα ότι η παρουσία περισσότερων του ενός προσθέτου στο μείγμα «οδηγό» βελτιώνει τις οπτικές του ιδιότητες. Ακόμα καλύτερη εικόνα είχαν τα μείγματα που ενσωμάτωναν τα πρόσθετα σε ομάδες των τεσσάρων καθώς η πλειοψηφία αυτών κατατάσσονται στην κατηγορία Α ενώ το μείγμα που παράχθηκε χρησιμοποιώντας και τα πέντε πρόσθετα εμφάνισε τις καλύτερες οπτικές ιδιότητες από όλα τα μείγματα.

Συμπερασματικά, παρατηρούμε ότι οι συνθήκες ανάμιξης παίζουν καταλυτικό ρόλο στις οπτικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα μείγματα, γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε από την ανάμιξη του μείγματος «οδηγού» σε διαφορετικές συνθήκες. Η παρουσία βελτιωτικών προσθέτων κρίνεται επιτακτική, ωστόσο το κάθε ένα μεμονωμένα δεν βελτιώνει αισθητά το αποτέλεσμα, πέραν των προσθέτων F 15 και AO 25. Οι οπτικές ιδιότητες των μειγμάτων παρουσιάζονται καλύτερες όταν τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται συνδυαστικά παρόλο που υπάρχουν συγκεκριμένοι συνδυασμοί, όπως οι LCC 70-FSU 105, AMF 705-F 15 και FSU 105-F 15, οι οποίοι παρουσιάζουν κακές οπτικές ιδιότητες. Ενδεχομένως αυτό να οφείλεται στις αναλογίες με τις οποίες τα πρόσθετα χρησιμοποιήθηκαν αλλά και σε πιθανή ασυμβατότητα μεταξύ τους, αφού η ασυμβατότητα μεταξύ μεταναστευτικών και μη μεταναστευτικών προσθέτων αναφέρεται στη βιβλιογραφία αλλά συναντάται και στην βιομηχανική παραγωγή μειγμάτων, με αποτέλεσμα την ανομοιόμορφη ανάμιξη και την παρουσία άτηκτων κόκκων, φαινόμενα το οποία παρατηρήθηκαν κατά την παραγωγή των μειγμάτων. Τέλος, αναφέρεται η παρουσία του βελτιωτικού προσθέτου AMF 705 στην πλειοψηφία των μειγμάτων με τις χειρότερες οπτικές ιδιότητες και η παρουσία και των πέντε προσθέτων στο μείγμα που παρουσίασε τις καλύτερες.

4.2 Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφανειακής αντίστασης

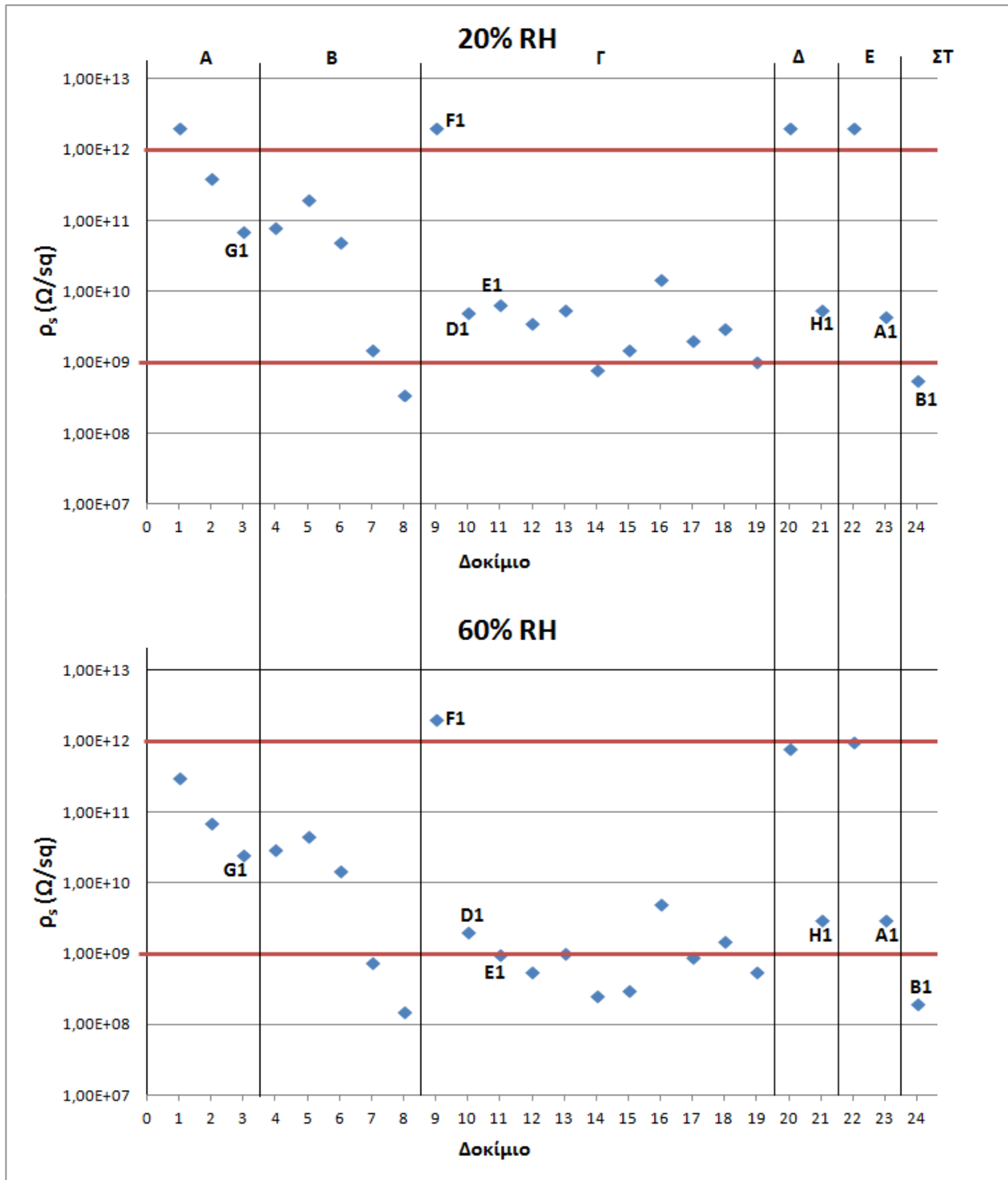
Σε συνεργασία με το εξειδικευμένο προσωπικό της εταιρίας Flexorack αποφασίστηκε η μορφοποίηση ορισμένων χαρακτηριστικών μειγμάτων με τη χρήση της θερμοπρέσσας DRAKE, με σκοπό να μετρηθεί η ειδική επιφανειακή τους αντίσταση.

Τα πρώτα ορθογώνια φύλλα που παρήχθησαν με τη χρήση της θερμοπρέσσας ήταν το μείγμα «οδηγός» και στις τρεις συνθήκες ανάμιξης που δοκιμάστηκαν. Ακολούθησε η παραγωγή ορθογώνιων φύλλων από τα μείγματα που είχαν επιπλέον ένα μόνο από τα διαθέσιμα πρόσθετα, με σκοπό να παρατηρηθεί τυχόν επίδραση ενός μεμονωμένου προσθέτου στις αντιστατικές ιδιότητες του μείγματος οδηγού. Εν συνεχεία, μορφοποιήθηκαν τα μείγματα που ενσωμάτωναν τα πρόσθετα σε ομάδες των δυο, ορισμένα από τα μείγματα που ενσωμάτωναν τα πρόσθετα σε ομάδες των τριών και των τεσσάρων και τέλος, το μείγμα που αποτελείτο και από τα πέντε επιπλέον πρόσθετα.

Για το κάθε ορθογώνιο φύλλο έγιναν δυο μετρήσεις, μια μέτρηση σε σχετική υγρασία 20% και μια σε σχετική υγρασία 60%. Η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή στους 23 °C και στις δυο μετρήσεις. Ως προϋπόθεση για την αποδοχή ή μη του κάθε φύλλου, είχε τεθεί η ειδική επιφανειακή αντίσταση (R) να κυμαίνεται μεταξύ των $1 \times 10^9 \Omega$ και $1 \times 10^{12} \Omega$. Ακολουθεί ο πίνακας με τα αποτελέσματα των μετρήσεων και ένα εποπτικό συνδυαστικό διάγραμμα για τις μετρήσεις σε σχετική υγρασία 20% και 60% στο οποίο με κόκκινες γραμμές απεικονίζονται τα άνω και κάτω όρια της τιμής της ειδικής επιφανειακής αντίστασης. Το διάγραμμα χωρίζεται σε έξι περιοχές Α, Β, Γ, Δ, Ε και ΣΤ ανάλογα με το πλήθος των βελτιωτικών προσθέτων που ενσωματώνονταν κάθε φορά στο μείγμα «οδηγό».

Πίνακας 9: Μετρήσεις ειδικής επιφανειακής αντίστασης

Μείγμα οδηγός (Περιοχή Α)										
Α/Α	FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	ΑΟ 25	Ειδ. επιφ. αντίσταση (Ω/sq)		Συνθ. αναμ.
								20 % RH	60 % RH	
1	80%	20%	-	-	-	-	-	>2xE12	3xE11	60RPM/5min
2	80%	20%	-	-	-	-	-	4xE11	7XE10	60RPM/2min
3 (G1)	80%	20%	-	-	-	-	-	7xE10	2,5xE10	20RPM/2min
Μείγματα με 1 πρόσθετο (Περιοχή Β)										
	FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	ΑΟ 25	Ειδ. επιφ. αντίσταση (Ω/sq)		Συνθ. αναμ.
4	78%	20%	2%	-	-	-	-	8XE10	3xE10	20RPM/2min
5	78%	20%	-	2%	-	-	-	2XE11	4,5xE10	20RPM/2min
6	78%	20%	-	-	2%	-	-	5XE10	1,5xE10	20RPM/2min
7	78%	20%	-	-	-	2%	-	1,5XE9	7,5xE8	20RPM/2min
8	78%	20%	-	-	-	-	2%	3,5xE8	1,5xE8	20RPM/2min
Μείγματα με 2 πρόσθετα (Περιοχή Γ)										
	FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	ΑΟ 25	Ειδ. επιφ. αντίσταση (Ω/sq)		Συνθ. αναμ.
9 (F1)	82,5%	12,5%	2,5%	2,5%	-	-	-	>2xE12	>2xE12	20RPM/2min
10 (D1)	76%	20%	2%	2%	-	-	-	5XE9	2xE9	20RPM/2min
11 (E1)	76%	20%	-	-	2%	2%	-	6,5xE9	9,5xE8	20RPM/2min
12	76%	20%	-	2%	-	2%	-	3,5xE9	5,5xE8	20RPM/2min
13	76%	20%	2%	-	-	-	2%	5,5xE9	1xE9	20RPM/2min
14	76%	20%	-	2%	2%	-	-	8xE8	2,5xE8	20RPM/2min
15	76%	20%	-	2%	-	-	2%	1,5xE9	3xE8	20RPM/2min
16	76%	20%	2%	-	2%	-	-	1,5xE10	5xE9	20RPM/2min
17	76%	20%	-	-	2%	-	2%	2xE9	9xE8	20RPM/2min
18	76%	20%	2%	-	-	2%	-	3xE9	1,5xE9	20RPM/2min
19	76%	20%	-	-	-	2%	2%	1xE9	5,5xE8	20RPM/2min
Μείγματα με 3 πρόσθετα (Περιοχή Δ)										
	FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	ΑΟ 25	Ειδ. επιφ. αντίσταση (Ω/sq)		Συνθ. αναμ.
20	76%	18%	2%	2%	2%	-	-	>2xE12	8xE11	20RPM/2min
21 (H1)	74%	20%	-	2%	2%	2%	-	5,5xE9	3xE9	20RPM/2min
Μείγματα με 4 πρόσθετα (Περιοχή Ε)										
	FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	ΑΟ 25	Ειδ. επιφ. αντίσταση (Ω/sq)		Συνθ. αναμ.
22	77%	15%	2%	2%	2%	2%	-	>2xE12	1xE12	20RPM/2min
23 (A1)	72%	20%	-	2%	2%	2%	2%	4,5xE9	3xE9	20RPM/2min
Μείγματα με 5 πρόσθετα (Περιοχή ΣΤ)										
	FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	ΑΟ 25	Ειδ. επιφ. αντίσταση (Ω/sq)		Συνθ. αναμ.
24 (B1)	70%	20%	2%	2%	2%	2%	2%	5,5xE8	2xE8	20RPM/2min



Διάγραμμα 1: Εποπτικό διάγραμμα τιμών ειδικής επιφανειακής αντίστασης των φύλλων-δοκιμίων.

4.2.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Οι πρώτες μετρήσεις έγιναν πάνω στα ορθογώνια φύλλα που προήλθαν από τη μορφοποίηση του μείγματος «οδηγού» στις τρεις συνθήκες ανάμιξης υπό τις οποίες είχε παραχθεί. Συνδέοντας τις μετρούμενες τιμές της ειδικής επιφανειακής αντίστασης με την αντίστοιχη οπτική υποβάθμιση που είχε υποστεί το κάθε μείγμα,

παρατηρούμε ότι η τιμή της μειώνεται όσο το φαινόμενο της υποβάθμισης εξασθενεί. Έτσι λοιπόν, το τρίτο μείγμα που είχε παραχθεί σε συνθήκες ανάμιξης 20RPM, 195 °C και για χρόνο παραμονής στο θάλαμο ανάμιξης 2 λεπτών, παρουσίασε τις καλύτερες οπτικές ιδιότητες και ταυτόχρονα οι μετρούμενες τιμές της ειδικής επιφανειακής αντίστασης ήταν αισθητά μικρότερες από τις αντίστοιχες των μειγμάτων που παρήχθησαν σε δυσμενέστερες συνθήκες ανάμιξης.

Συνεχίζοντας με τα φύλλα που προήλθαν από μείγματα στα οποία ενσωματώθηκε ξεχωριστά το κάθε βελτιωτικό πρόσθετο, παρατηρούμε μια μείωση της τιμής της ειδικής επιφανειακής αντίστασης και για τα δυο ποσοστά σχετικής υγρασίας. Τα περισσότερα φύλλα παρουσιάζουν τιμές εντός ορίων, με εξαίρεση το φύλλο-δοκίμιο με αύξων αριθμό 8 που ενσωμάτωνε το πρόσθετο AO 25 και οι μετρούμενες τιμές ήταν αισθητά κάτω από το επιτρεπτό όριο ($3,5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$ και $1,5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$ για σχετική υγρασία 20% και 60% αντίστοιχα). Επίσης, οριακή είναι η συμπεριφορά του δοκιμίου που χρησιμοποιείται το πρόσθετο F 15 καθώς η μία εκ των μετρήσεων είναι οριακά εντός ($1,5 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ για σχετική υγρασία 20%) ενώ η άλλη οριακά εκτός ($7,5 \times 10^8 \Omega/\text{sq}$ για σχετική υγρασία 60%).

Στα φύλλα που προήλθαν από μείγματα που συνδύαζαν τα πρόσθετα σε ομάδες των δυο, παρατηρούμε μια περαιτέρω μείωση της τιμής της ειδικής επιφανειακής αντίστασης σε κάθε σειρά μετρήσεων. Για σχετική υγρασία 20% οι μετρούμενες τιμές κυμαίνονται μεταξύ $1 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$ και $1,5 \times 10^{10} \Omega/\text{sq}$ ενώ για σχετική υγρασία 60% οι τιμές πέφτουν ακόμα περισσότερο και κυμαίνονται από $2,5 \times 10^8$ μέχρι $5 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$. Αν και το Irgastat, ως μόνιμος αντιστατικός παράγοντας, δεν εξαρτάται σε τόσο μεγάλο βαθμό από το ποσοστό της σχετικής υγρασίας, φαίνεται ότι αυτή επιδρά αρκετά στην απόδοση του, καθώς οι τιμές σε σχετική υγρασία 60% μετρήθηκαν ως επί το πλείστον εκτός των επιτρεπτών ορίων. Η μείωση που καταγράφουν οι τιμές της ειδικής επιφανειακής αντίστασης οφείλεται εν μέρει στην μείωση του ποσοστού του πολυαιθυλενίου, το οποίο γνωρίζουμε ότι εκ φύσεως είναι ένα μη αγωγικό υλικό, αφού στο φύλλο που ήταν πλουσιότερο σε πολυαιθυλένιο η τιμή της αντίστασης είναι πολύ πιο μεγάλη από όλα τα υπόλοιπα φύλλα. Ωστόσο, η χρήση των προσθέτων φαίνεται ότι επιδρά σταθεροποιητικά στην απόδοση του μόνιμου αντιστατικού παράγοντα Irgastat καθώς, και για τις δυο σειρές μετρήσεων στα αντίστοιχα ποσοστά σχετικής υγρασίας, η τιμή της ειδικής επιφανειακής αντίστασης δεν παρουσιάζει μεγάλες αυξομειώσεις. Τέλος, αρνητικά ξεχωρίζει η συμπεριφορά του συνδυασμού AMF 705-FSU 105 καθώς και οι δυο μετρήσεις έδωσαν τιμές εκτός των επιτρεπτών ορίων.

Στα φύλλα που προήλθαν από μείγματα που συνδύαζαν τα πρόσθετα σε ομάδες των τριών και τεσσάρων, μειώσαμε ελαφρώς το ποσοστό του αντιστατικού παράγοντα και έτσι τα φύλλα απέκτησαν ένα περισσότερο μονωτικό χαρακτήρα, μοιάζοντας σε συμπεριφορά με αυτή του πολυαιθυλενίου. Οι μετρήσεις για τα

φύλλα αυτά έδωσαν τιμές πάνω από τα επιτρεπτά όρια ή πολύ κοντά σε αυτές, όπως στην περίπτωση του δοκιμίου με αύξων αριθμό 20. Ωστόσο όταν το ποσοστό του Irgastat επανήλθε στη βιομηχανική απαίτηση του 20%, τα αποτελέσματα ήταν εντός ορίων, επιβεβαιώνοντας το σταθεροποιητικό χαρακτήρα των προσθέτων καθώς οι τιμές παρουσίασαν ανεπαίσθητη μεταβολή ανεξάρτητα από το ποσοστό της σχετικής υγρασίας. Τέλος, στο φύλλο που προήλθε από το μείγμα που συνδύαζε και τα πέντε πρόσθετα μαζί οι μετρήσεις ήταν αισθητά κάτω από το επιτρεπτό όριο και το ποσοστό υγρασίας δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά το αποτέλεσμα των μετρήσεων.

Σε γενικές γραμμές, η χρήση των προσθέτων μεμονωμένα αλλά και σε ομάδες φαίνεται να μειώνει και τελικά να σταθεροποιεί σε ένα βαθμό τις μετρούμενες τιμές της ειδικής επιφανειακής αντίστασης, ανάλογα και με το ποσοστό της σχετικής υγρασίας. Η μείωση αυτή είναι μεγαλύτερη όταν το ποσοστό σχετικής υγρασίας είναι 60%, όπου τα φύλλα φαίνεται να αποκτούν έναν πιο αγωγίμο χαρακτήρα και η πλειοψηφία αυτών παρουσιάζει τιμές κάτω του επιτρεπτού ορίου. Όσον αφορά τη συμπεριφορά των προσθέτων, τα πρόσθετα με τις περισσότερες παρουσίες σε δοκίμια των οποίων οι μετρούμενες τιμές ήταν εκτός ορίων είναι τα AMF 705 και FSU 105, ενώ και ο μεταξύ τους συνδυασμός είχε τις χαμηλότερες μετρήσεις εν συγκρίσει με τους υπόλοιπους συνδυασμούς ανά ομάδες των δυο προσθέτων.

4.3 Δοκιμές εφελκυσμού

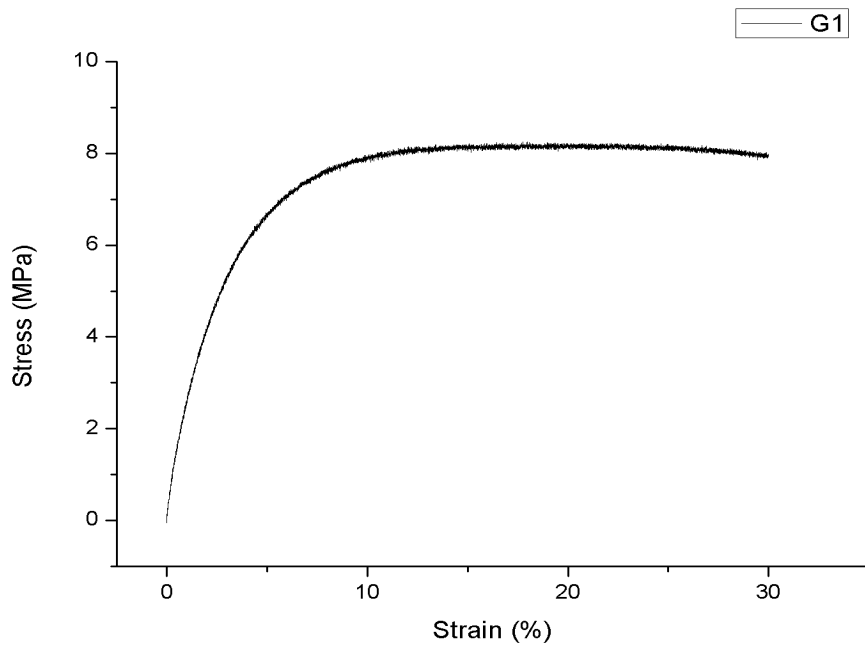
Από τα ορθογώνια φύλλα που παρήχθησαν με τη χρήση της θερμοπρέσσας DRAKE, αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε επτά δείγματα με σκοπό να παρατηρήσουμε τη μηχανική τους συμπεριφορά με δοκιμές εφελκυσμού. Τα μείγματα που επιλέχθηκαν δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 10

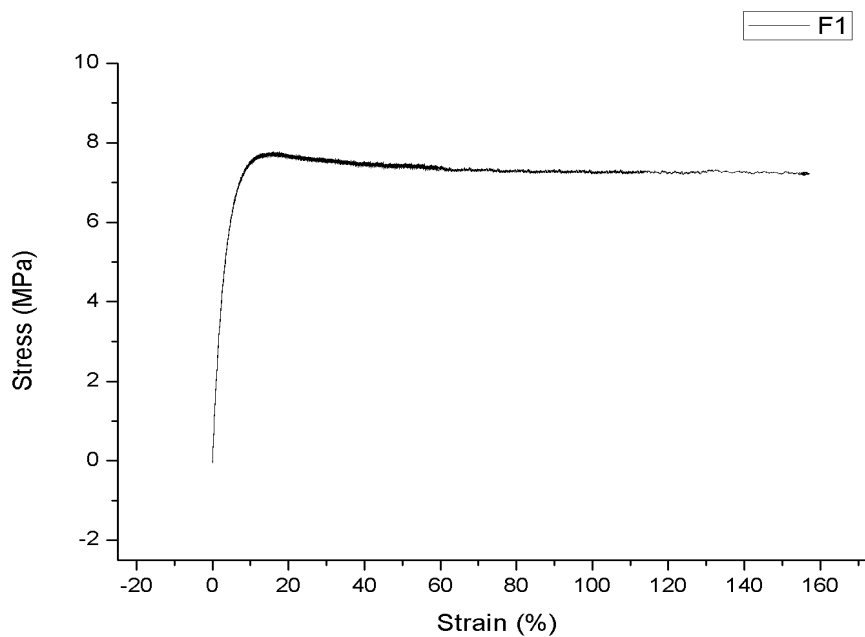
Κωδικός δοκιμίου	FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	AO 25
G1	80%	20%	-	-	-	-	-
F1	82,50%	12,50%	2,50%	2,50%	-	-	-
D1	76%	20%	2%	2%	-	-	-
E1	76%	20%	-	-	2%	2%	-
H1	74%	20%	-	2%	2%	2%	-
A1	72%	20%	-	2%	2%	2%	2%
B1	70%	20%	2%	2%	2%	2%	2%

Από το κάθε υπό μελέτη υλικό κατασκευάσαμε δύο δοκίμια σε σχήμα “dogbone” τυπικών διαστάσεων: ελεύθερο μήκος 20 mm, πάχος 1,1 mm και πλάτος 2,9 mm

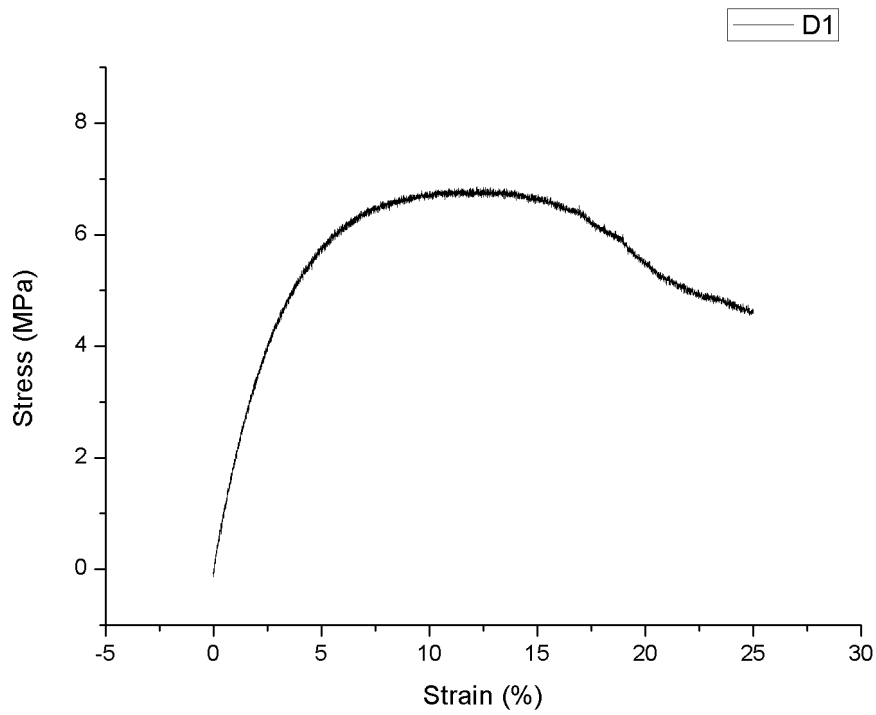
όπως παρουσιάστηκαν στην Εικόνα 24. Σε όλες τις μετρήσεις η ταχύτητα εφελκυσμού ήταν 5,000 mm/min. Ακολουθούν τα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης (σ - ϵ) που προέκυψαν και ο πίνακας με τις μέσες τιμές των ζητούμενων μεγεθών της μηχανικής συμπεριφοράς των δοκιμών.



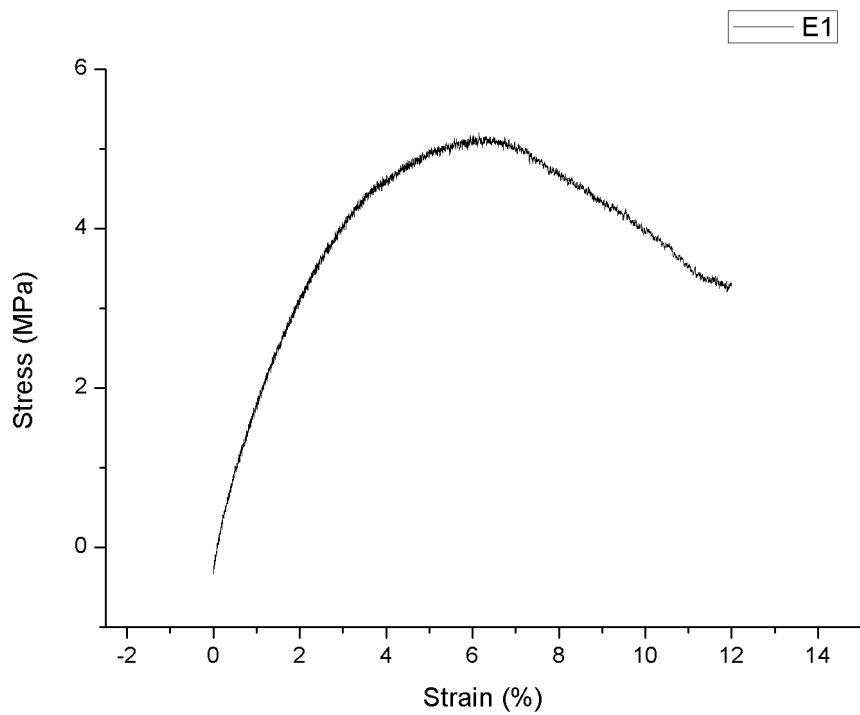
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης (σ - ϵ) δοκιμίου G1.



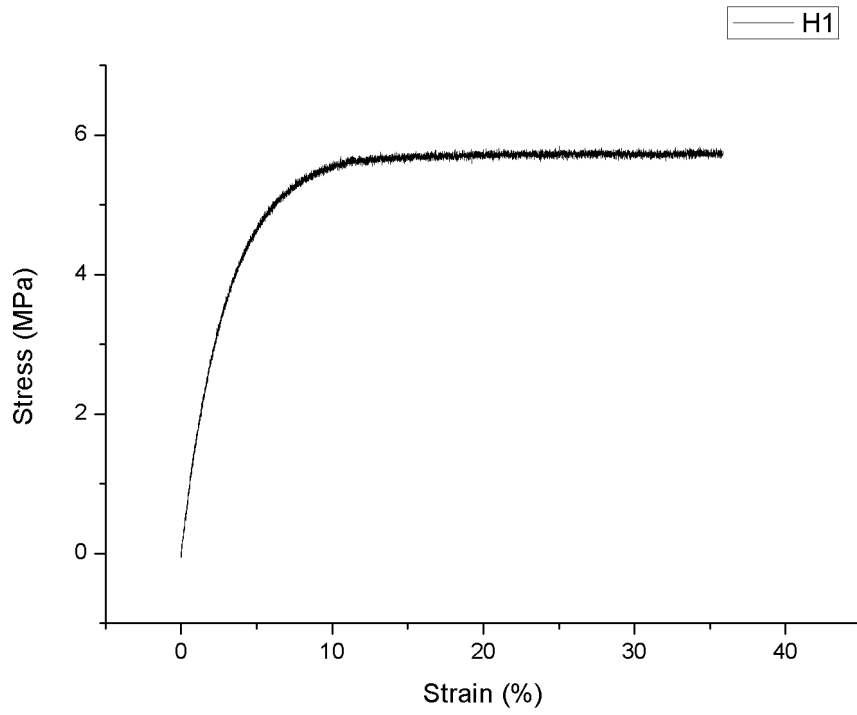
Διάγραμμα 3: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης (σ - ϵ) δοκιμίου F1.



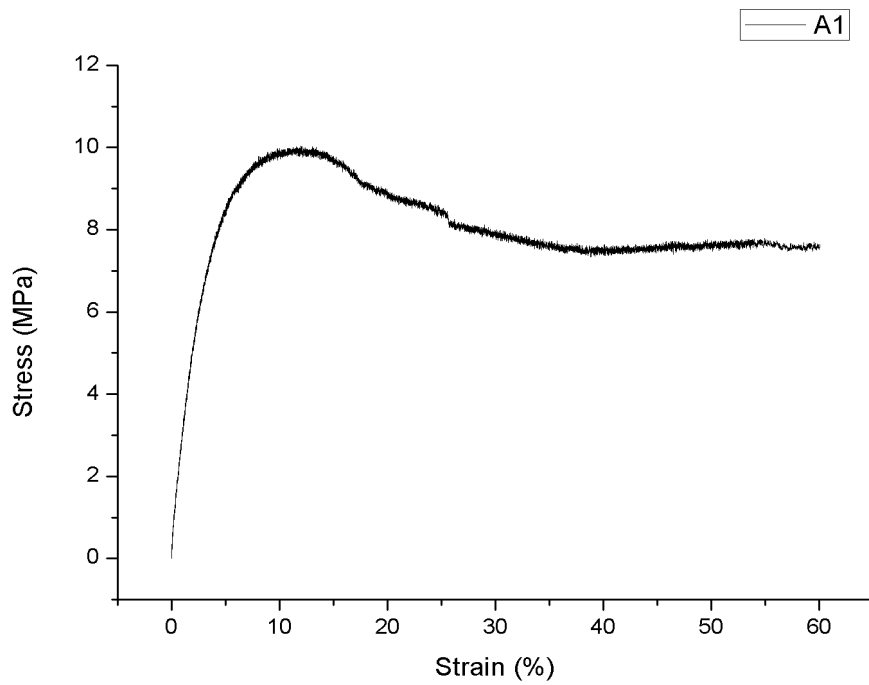
Διάγραμμα 4: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης (σ - ϵ) δοκιμίου D1.



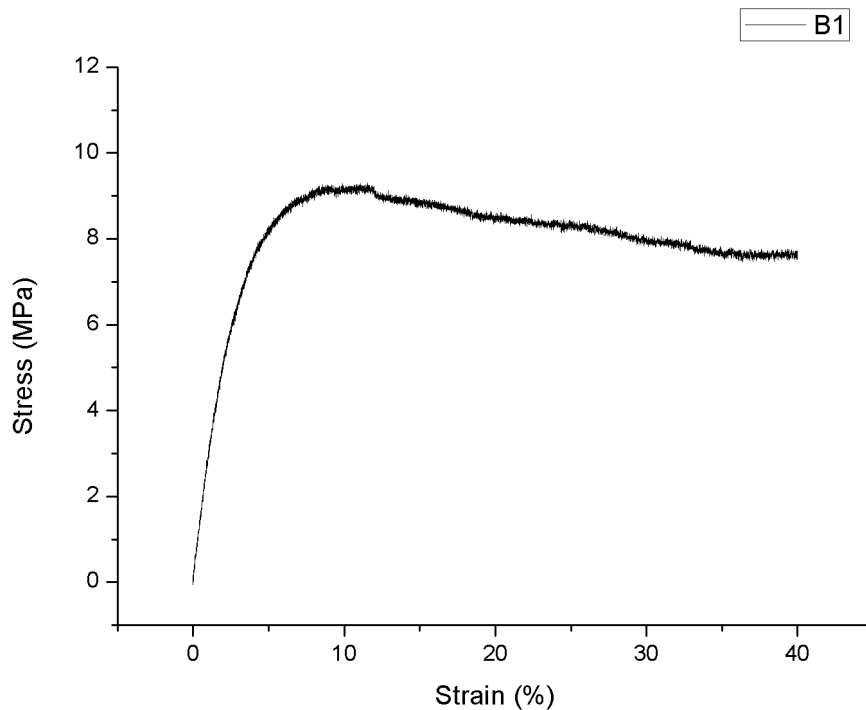
Διάγραμμα 5: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης (σ - ϵ) δοκιμίου E1.



Διάγραμμα 6: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης (σ - ϵ) δοκιμίου H1.



Διάγραμμα 7: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης (σ - ϵ) δοκιμίου A1.



Διάγραμμα 8: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης (σ - ϵ) δοκιμίου B1.

Πίνακας 11

Κωδικός δοκιμίου	Τάση διαρροής σ_{δ} (MPa)	Μεταβολή σ_{δ} (%)	Μέτρο ελαστικότητας E (MPa)	Μεταβολή E (%)	Τάση θραύσης σ_{θ} (MPa)	Παραμόρφωση θραύσης (%)
G1	7,8	-	272	-	7,7	30
F1	7,7	-1,3	225	-17,28	6,1	160
D1	6,25	-19,9	220	-19,11	4,4	25
E1	5,4	-30,77	255	-6,25	5,4	12
H1	6,73	-13,7	200	-26,47	6,7	36
A1	9,95	27,6	263	-3,3	7,8	60
B1	9,22	18,2	275	1,1	7,7	40

4.3.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Από την γραμμική ελαστική περιοχή (Elastic Region) των διαγραμμάτων, όπου το υλικό συμπεριφέρεται σαν γραμμικό ελαστικό υπακούοντας το νόμο του Hooke, λάβαμε μετρήσεις για το μέτρο ελαστικότητας (Young modulus) E του υλικού. Με βάση τις στήλες «Μέτρο ελαστικότητας E» και «Μεταβολή E» του πίνακα, παρατηρούμε ότι έχουμε μείωση του μέτρου ελαστικότητας όταν στο μείγμα «οδηγό» (δοκίμιο G1) προσθέτουμε τα πρόσθετα σε ομάδες των δυο (δοκίμια F1, D1, E1). Η μείωση αυτή φτάνει το 19,11% στο μείγμα που περιέχει τα πρόσθετα AMF 705 και LCC 70 (δοκίμιο D1). Την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζει και το δοκίμιο F1 που αποτελείται από τα ίδια πρόσθετα, ελαφρώς πλουσιότερο σε πολυαιθυλένιο

και αρκετά πιο φτωχό στον κύριο αντιστατικό παράγοντα Irgastat, με μείωση της τάξης του 17,28%. Την μικρότερη μείωση από την κατηγορία αυτή παρουσιάζει το δοκίμιο E1 που περιέχει τα πρόσθετα FSU 105 και F15, με μείωση της τάξης του 6,25%. Την μεγαλύτερη ωστόσο μείωση παρουσιάζει το δοκίμιο H1 που περιέχει τα πρόσθετα AMF 705, FSU 105 και F15, με μείωση της τάξης του 26,47%. Τέλος, στο δοκίμιο A1 που ενσωματώθηκαν στο μείγμα «οδηγό» τέσσερα πρόσθετα, τα AMF 705, FSU 105, F15 και AO 25 η μείωση στο μέτρο ελαστικότητας είναι σχετικά μικρή, της τάξης του 3,3%, ενώ στο μείγμα B1, που ενσωματώθηκαν όλα τα διαθέσιμα πρόσθετα, παρουσιάζεται μια οριακή αύξηση της τάξης του 1,1%.

Η τάση διαρροής σ_δ υπολογίστηκε μετά την γραμμική ελαστική περιοχή, στην ιξωδοελαστική, όπου παρατηρούμε ένα μέγιστο. Το σημείο αυτό ονομάζεται σημείο διαρροής (yield point) και η αντίστοιχη τάση ονομάζεται τάση διαρροής. Με βάση τις στήλες «Τάση διαρροής σ_δ » και «Μεταβολή σ_δ » του πίνακα, παρατηρούμε ότι έχουμε μείωση της τάσης διαρροής όταν στο μείγμα «οδηγό» (δοκίμιο G1) προσθέτουμε τα πρόσθετα σε ομάδες των δυο ή τριών (δοκίμια F1, D1, E1 και H1). Το δοκίμιο F1, ελαφρώς πλουσιότερο σε πολυαιθυλένιο και αρκετά πιο φτωχό στον κύριο αντιστατικό παράγοντα Irgastat, παρουσιάζει μια ανεπαίσθητη μείωση της τάξης του 1,3%. Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται στο δοκίμιο E1, που ενσωματώνει τα πρόσθετα FSU 105 και F15, της τάξης του 30,77% ενώ και ο συνδυασμός των προσθέτων AMF 705 και LCC 70 (δοκίμιο D1) παρουσιάζει μείωση της τάσης διαρροής σε ποσοστό 19,9%. Το δοκίμιο H1, που περιέχει τα πρόσθετα AMF 705, FSU 105 και F15 παρουσιάζει μια μείωση κατά 13,7%. Τέλος, σε αντιστοιχία με το μέτρο ελαστικότητας, υπάρχει μια καλύτερη συμπεριφορά όταν τα πρόσθετα ενσωματώνονται σε ομάδες των τεσσάρων (δοκίμιο A1) και τελικά όλα μαζί (δοκίμιο B1) αφού τα δοκίμια παρουσιάζουν αύξηση της τάσης διαρροής κατά 27,6% και 18,2% αντίστοιχα.

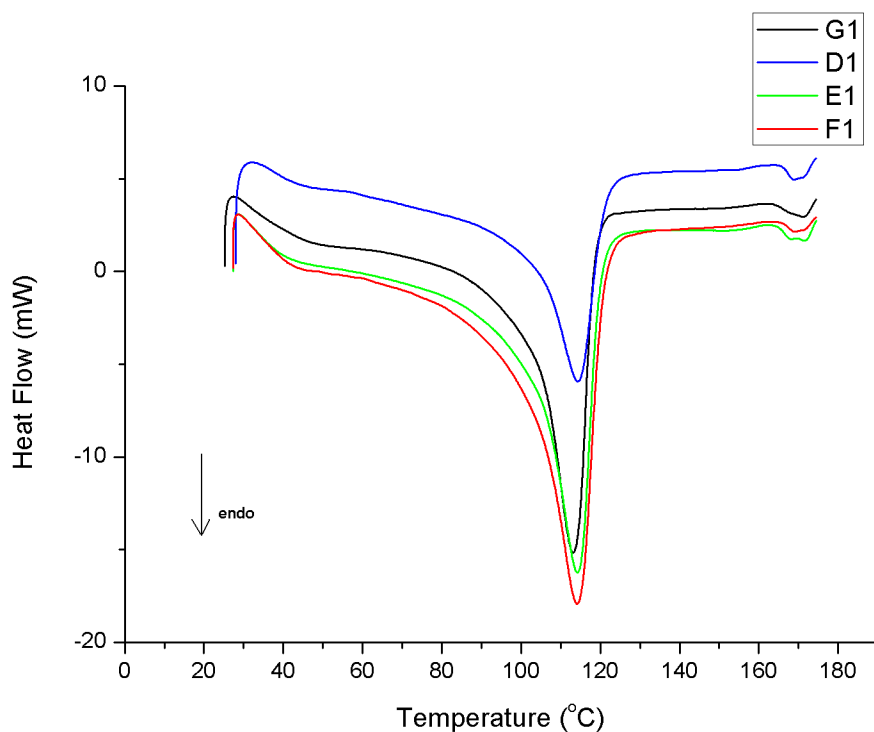
Όσον αφορά την τάση θραύσης, παρατηρούμε μια σχετική μείωση στα δοκίμια που αποτελούνταν από ομάδες των δυο προσθέτων και μια σταδιακή άνοδο στα όταν τα πρόσθετα χρησιμοποιούνταν σε ομάδες των τεσσάρων και τελικά όλα μαζί. Ωστόσο δε μπορούμε να πούμε ότι έχουμε μια συστηματική εξάρτηση της τάσης θραύσης με το είδος των προσθέτων που χρησιμοποιούνταν σε κάθε δοκίμιο αλλά ούτε και με την περιεκτικότητά τους. Για την παραμόρφωση θραύσης, αν και είναι κυρίως ένα στατιστικό μέγεθος, παρατηρούμε ότι κάποια από τα δοκίμια διατηρούν την ολκιμότητα του πολυμερούς πολυαιθυλενίου και κυρίως το, ελαφρώς πλουσιότερο σε πολυαιθυλένιο, δοκίμιο F1 που παρουσίασε παραμόρφωση θραύσης 160%.

4.4 Μετρήσεις DSC

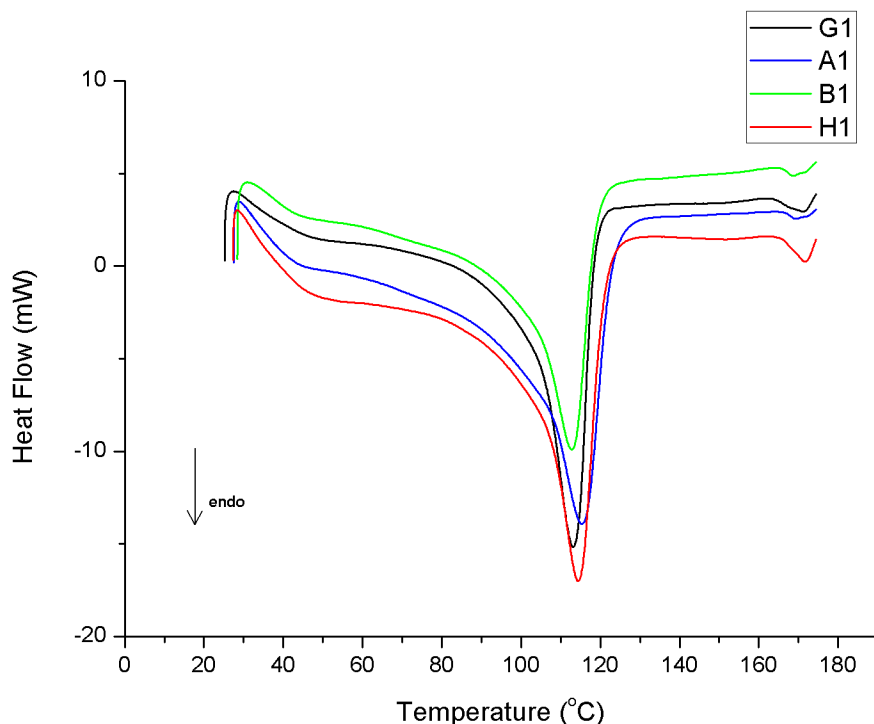
Κατά τη μελέτη της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) επιβάλλαμε στα δοκίμια μας ένα πρόγραμμα σταθερού ρυθμού θέρμανσης 10 °C/min από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι 200 °C. Τα θερμογράμματα που λάβαμε παρατίθενται συγκεντρωτικά προς ευκολία συγκρίσεων στα σχήματα που ακολουθούν. Υπενθυμίζουμε για ευκολία σύγκρισης τα συστατικά και τις αναλογίες των μειγμάτων που επιλέχθηκαν για τις μετρήσεις σε πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 12

Κωδικός δοκιμίου	FC 39	IRGASTAT	LCC 70	AMF 705	FSU 105	F 15	AO 25
G1	80%	20%	-	-	-	-	-
F1	82,50%	12,50%	2,50%	2,50%	-	-	-
D1	76%	20%	2%	2%	-	-	-
E1	76%	20%	-	-	2%	2%	-
H1	74%	20%	-	2%	2%	2%	-
A1	72%	20%	-	2%	2%	2%	2%
B1	70%	20%	2%	2%	2%	2%	2%



Διάγραμμα 9: Συγκεντρωτικό θερμογράμμα DSC για δοκίμια που ενσωμάτωναν πρόσθετα σε ομάδες των δυο.



Διάγραμμα 10: Συγκεντρωτικό θερμογράμμα DSC για δοκίμια που ενσωμάτωναν πρόσθετα σε ομάδες των τριών, τεσσάρων και πέντε.

Με βάση τα παραπάνω θερμογράμματα προκύπτουν οι χαρακτηριστικές τιμές των υλικών όπως παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 13

Δοκίμιο	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	ΔH^* (J/g)	Εύρος περιοχής τήξης ΔT (°C)	Βαθμός κρυσταλλικότητας X_c (%)
G1	49,5	113,12	84,77	105,96	16,8	36,16
F1	45,7	114,47	95,05	115,21	20,97	39,32
D1	46	114,35	78,4	103,16	20,18	35,21
E1	42	114,28	84,11	110,67	18,61	37,77
H1	43	114,48	62,81	84,88	18,25	28,97
A1	44	115,4	86,48	120,11	22	40,1
B1	44	112,87	74,3	106,14	19,14	36,22

Στους πίνακες η διαφορά ενθαλπίας ΔH^* προκύπτει από την ΔH με αναγωγή στο καθαρό βάρος πολυαιθυλενίου και ο βαθμός κρυσταλλικότητας X_c προσδιορίζεται έχοντας γνώση της λανθάνουσας θερμότητας τήξης του 100% κρυσταλλικού πολυμερούς, η οποία για το πολυαιθυλένιο είναι $\Delta H_{m,100\%crystal}=293 \text{ J/g}$, με βάση τη σχέση :

$$X_c = \frac{\Delta H_{m, polymer}}{\Delta H_{m, 100\% crystal}},$$

όπου $\Delta H_{m, polymer}$ και $\Delta H_{m, 100\% crystal}$ οι ενθαλπίες τήξης του δοκιμίου και ενός 100% κρυσταλλικού δοκιμίου πολυαιθυλενίου.

4.4.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Οι μεταβάσεις που παρατηρήσαμε στα παραπάνω διαγράμματα είναι η υαλώδης μετάβαση και η τήξη της κρυσταλλικότητας. Η σύμβαση που έχουμε επιλέξει είναι να θεωρούμε ως ενδόθερμες διεργασίες εκείνες που απεικονίζονται με κορυφές ή βήματα προς τα αρνητικά του ημιάξονα. Γενικά, τα μερικώς κρυσταλλικά πολυμερή αποτελούνται από κρυσταλλικές αλλά και από άμορφες περιοχές. Σε θερμοκρασία δωματίου τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ένα πυκνό «πακετάρισμα» μακρομοριακών αλυσίδων.

Η υαλώδης μετάβαση, η οποία αποτυπώθηκε στα θερμογράμματα ως ένα βήμα στην ειδική θερμότητα, είναι μια κινητική αλλαγή φάσης με ορισμένα χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής φάσης δευτέρας τάξης. Ο κινητικός της χαρακτήρας συνεπάγεται ότι το σύστημα δεν είναι σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας στην υαλώδη φάση και χαλαρώνει με το χρόνο. Για το λόγο αυτό η ενθαλπία στην υαλώδη κατάσταση μειώνεται με το χρόνο όταν το δοκίμιο παραμένει σε θερμοκρασία μικρότερη της T_g . Το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως χαλάρωση ενθαλπίας (Enthalpy Relaxation), ενώ οι αλλαγές που επιτελούνται στη δομή (συμπύκνωση) και στις ιδιότητες (μηχανικές, μεταφοράς, κ.α.) δικαιολογούν τους όρους δομική χαλάρωση και φυσική γήρανση [18]. Κατά την υαλώδη μετάβαση απαιτείται αύξηση της παρεχόμενης ισχύος στο δοκίμιο προκειμένου να παραμείνει η θερμοκρασία του δοκιμίου ίση με αυτή της κυψελίδας αναφοράς, επομένως είναι μια ενδόθερμη διαδικασία. Στα δοκίμια που μελετήθηκαν, η περιοχή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης χαρακτηρίζεται από ένα ασθενές βήμα (ενδόθερμο), χωρίς την εμφάνιση κορυφής. Αυτό είναι συνηθισμένο φαινόμενο για πολυμερή που χαρακτηρίζονται από κρυσταλλικότητα.

Στα δοκίμια που εξετάσαμε, παρατηρούμε μια σχετική αλλαγή στις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και μια τάση για μετατόπιση προς χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς ενσωματώνονται τα πρόσθετα στο μείγμα «οδηγό» (δοκίμιο G1). Χρησιμοποιώντας τα πρόσθετα σε ομάδες των δυο (δοκίμια F1, D1 και E1) έχουμε πτώση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ακόμα και κατά 7,5 °C (δοκίμιο E1) ενώ όταν τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται σε ομάδες των τριών, τεσσάρων και τελικά όλα μαζί, η πτώση αυτή περιορίζεται στους 5,5 °C. Επίσης, η περιεκτικότητα των δοκιμίων σε πολυαιθυλένιο δε φαίνεται να σχετίζεται με την

πτώση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης καθώς αυτή παρατηρείται τόσο στο πλουσιότερο όσο και στο φτωχότερο σε πολυαιθυλένιο δοκίμιο, δοκίμια F1 και B1 αντίστοιχα. Η μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης με την προσθήκη των βελτιωτικών παραγόντων υποδηλώνει μια ασθενή πρόσφυση αυτών με το μείγμα οδηγό. Μια ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά φαίνεται να έχει ο συνδυασμός των προσθέτων LCC 70-AMF 705 (δοκίμια F1, D1) ενώ την χειρότερη ο συνδυασμός FSU 105-F 15 (δοκίμιο E1).

Καθώς θερμαίνουμε περισσότερο τα δοκίμια φτάνουμε στην περιοχή τήξης της κρυσταλλικότητας. Η τήξη είναι μια ενδόθερμη διαδικασία και επομένως αποτυπώνεται ως μια (ή διπλή) ανεστραμμένη κορυφή στα διαγράμματα (\downarrow endo), αφού απαιτείται μεγαλύτερη παροχή ισχύος στην κυψελίδα του δοκιμίου σε σύγκριση με εκείνη του υλικού αναφοράς προκειμένου να παραμείνει ίση η θερμοκρασία τους. Η μορφή της μετάβασης αυτής (μπορεί να εμφανιστεί και παραπάνω από μια κορυφή) και το ποσό της απαιτούμενης ενέργειας, εξαρτώνται από την ποιότητα και την ποσότητα του κρυσταλλωμένου πολυμερούς.

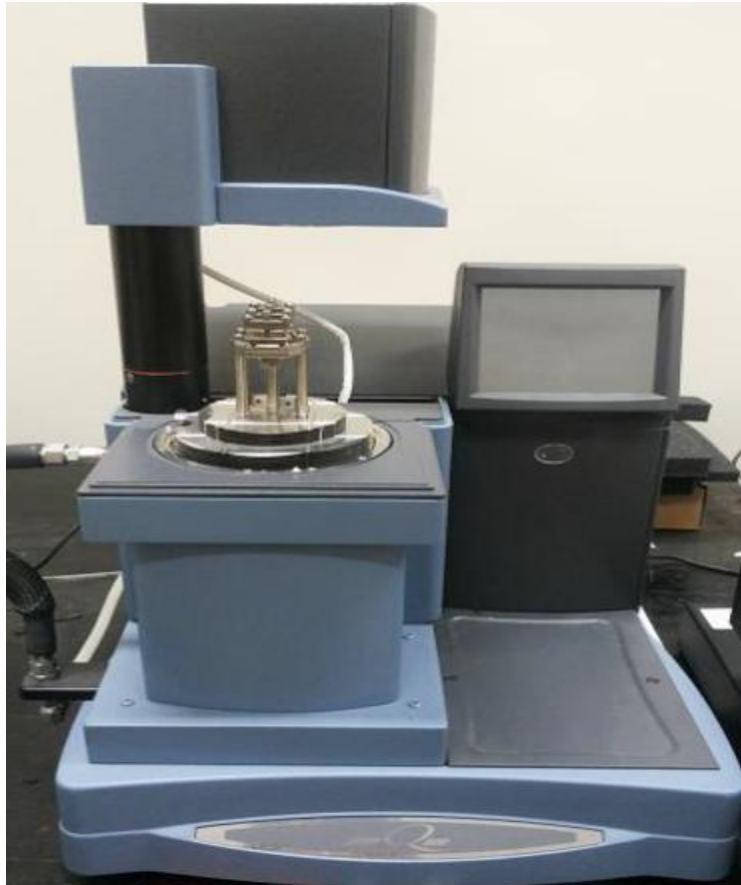
Στα δοκίμια που εξετάσαμε, παρατηρούμε μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας τήξης (περίπου 1 με 2 °C) στα δοκίμια που ενσωμάτωναν τα πρόσθετα σε ομάδες των δυο, τριών και τεσσάρων και μια οριακή πτώση 0,4 °C στο δοκίμιο B1 που αποτελούταν και από τα πέντε πρόσθετα μαζί. Το γεγονός ότι η θερμοκρασία τήξης έχει ανεπαίσθητη διαφορά στα δοκίμια που περιείχαν τα πρόσθετα σε σχέση με το δοκίμιο που προήλθε από το μείγμα «οδηγό» μας δείχνει ότι η προσθήκη αυτή βελτίωσε οριακά (ή τουλάχιστον διατήρησε σταθερή) την ποιότητα των κρυστάλλων του δοκιμίου από το μείγμα οδηγό. Επίσης, παρατηρήθηκε μια αύξηση του εύρους θερμοκρασιών της περιοχής τήξης σε όλα τα δοκίμια που εξετάσαμε. Η αύξηση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, με τη χρήση των προσθέτων, αναπτύχθηκε μια ευρύτερη κατανομή κρυστάλλων διαφορετικού μεγέθους και ποιότητας στις κρυσταλλικές περιοχές του μείγματος οδηγού. Η μεγαλύτερη αύξηση καταγράφεται στο δοκίμιο A1 που ενσωμάτωνε τα τέσσερα πρόσθετα μαζί. Όσον αφορά το βαθμό κρυσταλλικότητας, παρατηρούμε μια αύξηση σε όλα σχεδόν τα δοκίμια, εκτός του δοκιμίου D1 που παρουσιάζει μια μικρή μείωση και του δοκιμίου H1 που παρουσιάζει μια μείωση της τάξης του 19,89%. Σε όλα τα δοκίμια και σε θερμοκρασία γύρω στους 170 με 180 °C, παρατηρούμε μια ενδόθερμη κορυφή που αντιστοιχεί στο σημείο τήξης (175 °C) του κυρίως αντιστατικού παράγοντα Irgastat. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η χρήση των βελτιωτικών προσθέτων δημιούργησε περιοχές με αυξημένη ποσοτικά και ποιοτικά κρυσταλλικότητα στο μείγμα «οδηγό», πέραν του δοκιμίου H1 (που ενσωμάτωνε τα πρόσθετα AMF 705, FSU 105 και F 15) στο οποίο είχαμε μείωση του ποσοστού του κρυσταλλικού υλικού.

4.5 Αποτελέσματα και σχολιασμος για DMA

Οι πειραματικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) πραγματοποιήθηκαν στον δυναμικό μηχανικό αναλυτή “DMA Q800” της αμερικανικής εταιρίας “TA Instruments”. Ο αναλυτής ήταν συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή εφοδιασμένο με ειδικό λογισμικό ανάλυσης των πειραματικών μετρήσεων. Μια πραγματική εικόνα της πειραματικής διάταξης παρουσιάζεται στην Εικόνα 39 . Τα τεχνικά χαρακτηριστικά και οι δυνατότητες του συστήματος DMA παρουσιάζονται στον Πίνακα 14.

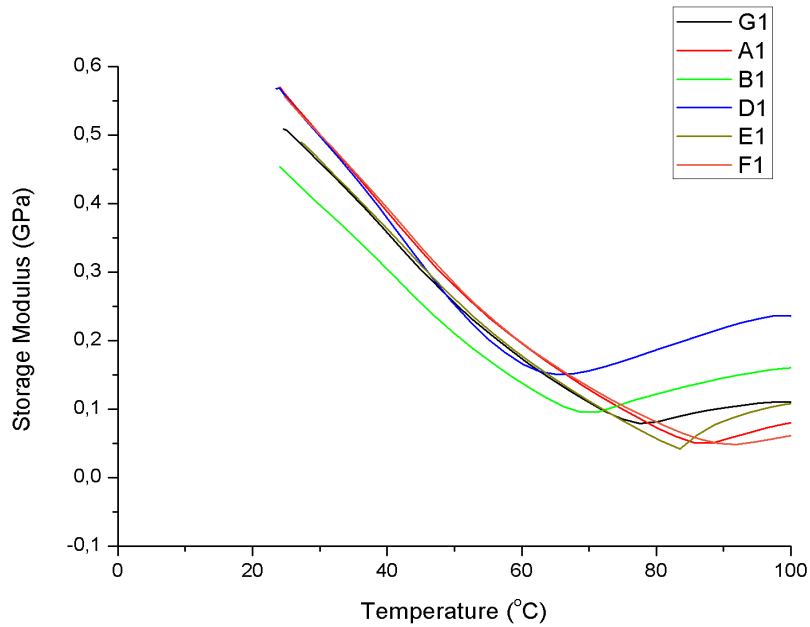
Πίνακας 14

TECHNICAL SPECIFICATIONS	“DMA Q800”	Output Values
Maximum Force	18 N	Storage Modulus
Minimum Force	0.001 N	Loss Modulus
Force Resolution	0.0001 N	Storage/Loss Compliance
Strain Resolution	1 nm	Tan Delta
Modulus Range	103 to 3x10 ¹² Pa	Complex Modulus
Modulus precision	± 1%	Complex/Dynamic Viscosity
tan (delta) Range	0.0001 to 10	Creep Compliance
tan (delta) Sensitivity	0.0001	Relaxation Modulus
tan (delta) Resolution	0.00001	Static/Dynamic Force
Frequency Range	0.01 to 200 Hz	Temperature
Dynamic Sample Deformation Range	± 0.5 to 10,000 μm	Time
Temperature Range	-150 to 600 °C	Stress/Strain
Heating Rate	0.1 to 20 °C	Frequency
Cooling Rate	0.1 to 10 °C	Sample Stiffness
Isothermal Stability	± 0.1 °C	Displacement
Automated Furnace Movement	Yes	
Time/Temperature Superposition Software	Yes	

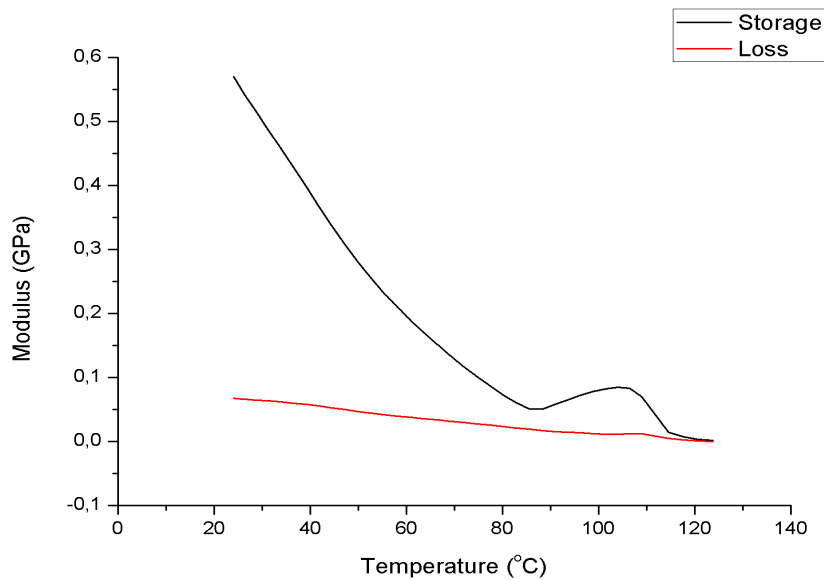


Εικόνα 39: Ο δυναμικός μηχανικός αναλυτής “DMA Q800” της αμερικανικής εταιρίας “TA Instruments”.

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σχήματος ορθογωνίου, με μήκος 17,50 mm, πλάτος 12,65 mm και πάχος 1,10 mm. Η συχνότητα που έγιναν οι μετρήσεις ήταν 1Hz, το εύρος θερμοκρασιών ήταν από 24 έως 130 °C με ρυθμό θέρμανσης 3 °C/min ενώ το εύρος ταλάντωσης ορίστηκε στο 0,1%. Μέσω του λογισμικού ανάλυσης καταγράψαμε τιμές για το μέτρο αποθήκευσης E' και το μέτρο απωλειών E'' . Τα πειραματικά αποτελέσματα του μέτρου αποθήκευσης E' δίνονται συγκεντρωτικά στο διάγραμμα 11, ενώ λόγω της όμοιας συμπεριφοράς του μέτρου απωλειών E'' των δοκιμίων, παρατίθεται ενδεικτικά το διάγραμμα 12 για το δοκίμιο A1.



Διάγραμμα 11: Καμπύλη μέτρου αποθήκευσης E' των υπο εξέταση δοκιμίων.



Διάγραμμα 12: Καμπύλη μέτρου αποθήκευσης E' και απωλειών E'' του δοκιμίου A1.

4.5.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Στο πρώτο διάγραμμα απεικονίζεται η καμπύλη για το μέτρο αποθήκευσης E' των υπό εξέταση δοκιμίων. Σε όλα τα δοκίμια, παρατηρούμε τη συνεχή μείωση του μέτρου E' καθώς η θερμοκρασία αυξάνει. Σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή τα υλικά αρχίζουν να λιώνουν και επομένως δεν είναι μηχανικά ενεργά. Επίσης, δεν παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές όσον αφορά την τιμή του μέτρου E' των δοκιμίων, με τη μεγαλύτερη να είναι 0,57 GPa για το δοκίμιο A1 και τη χαμηλότερη να είναι 0,45 GPa για το δοκίμιο B1, κάτι που αναμενόταν αφού και ο βαθμός κρυσταλλικότητας των δοκιμίων δεν παρουσιάζει επίσης μεγάλες διαφορές. Όσον

αφορά το μέτρο απωλειών E'' , φαίνεται από το διάγραμμα 12 ότι μετά την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης έχει σχεδόν αμελητέα τιμή. Σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή, λόγω του ότι τα υλικά είναι πλέον πολύ μαλακά δεν εμφανίζονται απώλειες ενώ η μέγιστη τιμή των απωλειών καταγράφεται σε θερμοκρασίες μικρότερες από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

4.6 Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή, παρασκευάσαμε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με σκοπό την οπτική αξιολόγησή τους και την εκτέλεση μετρήσεων και δοκιμών που θα μας επέτρεπαν τη μελέτη των αντιστατικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους. Οι όποιες δοκιμές εκτελέστηκαν και για ένα μείγμα «οδηγό» προκειμένου να συγκρίνουμε και να προσδιορίσουμε την όποια επίδραση και αλλαγή στην συμπεριφορά επέφερε η προσθήκη βελτιωτικών προσθέτων σε αυτό. Το μείγμα «οδηγός» αποτελούταν από 80% πολυαιθυλένιο (LDPE) και 20% από τον μόνιμο αντιστατικό παράγοντα Irgastat. Τα βελτιωτικά πρόσθετα ήταν τα LCC 70, AMF 705, FSU 105, F 15 και AO 25 και χρησιμοποιήθηκαν με σταθερή περιεκτικότητα σε κάθε μείγμα που παράχθηκε.

Από την αξιολόγηση των οπτικών ιδιοτήτων των μειγμάτων παρατηρήσαμε την επίδραση που έχουν οι συνθήκες ανάμιξης και η χρήση των βελτιωτικών προσθέτων στις οπτικές ιδιότητες τους. Χαμηλές στροφές και μικρός χρόνος παραμονής στο θάλαμο ανάμιξης του αναμεικτήρα οδηγούν σε μείγματα με μικρότερη οπτική υποβάθμιση. Η χρήση των προσθέτων, κυρίως συνδυαστικά σε ομάδες και σε μικρότερη κλίμακα μεμονωμένα, βελτιώνουν ακόμη περισσότερο τις οπτικές ιδιότητες και παράγουν μείγματα ικανά να καλύψουν τις βιομηχανικές απαιτήσεις. Όσον αφορά συγκεκριμένους συνδυασμούς, ξεχώρισε η αρνητική επίδραση στις οπτικές ιδιότητες των συνδυασμών LCC 70-FSU 105, AMF 705-F 15 και FSU 105-F 15 ενώ άκρως ικανοποιητική κρίνεται η ενσωμάτωση των προσθέτων στο μείγμα «οδηγό» σε ομάδες των τεσσάρων αλλά και όλων μαζί.

Οι μετρήσεις για την ειδική επιφανειακή αντίσταση μας έδωσαν πληροφορίες για τις αντιστατικές ιδιότητες του μείγματος «οδηγού» και την επίδραση που είχαν σε αυτές οι συνθήκες ανάμιξης, η χρήση των προσθέτων και το ποσοστό της σχετικής υγρασίας. Ο μονωτικός χαρακτήρας του μείγματος οδηγού μετριάζεται όσο ελαττώνονται οι στροφές ανάμιξης και ο χρόνος παραμονής στο θάλαμο ανάμιξης. Η χρήση των προσθέτων, τόσο μεμονωμένα όσο και σε ομάδες, μειώνει ακόμη περισσότερο την ειδική επιφανειακή αντίσταση των παραχθέντων από τα μείγματα φύλλων και τη σταθεροποιεί σε αποδεκτά επίπεδα όσον αφορά τη βιομηχανική απαίτηση. Ωστόσο, η αύξηση του ποσοστού υγρασίας δίνει ένα περισσότερο αγώγιμο χαρακτήρα για το σύνολο των φύλλων, οδηγώντας την επιφανειακή

αντίσταση αυτών σε επίπεδα κάτω από το επιθυμητό όριο. Όσον αφορά συγκεκριμένα πρόσθετα, αρνητικά ξεχωρίζουν τα AMF 705 και FSU 105 λόγω της παρουσίας τους στην πλειοψηφία των φύλλων των οποίων οι μετρούμενες τιμές κυμάνθηκαν εκτός ορίων αλλά και των χαμηλών, κάτω του επιτρεπτού ορίου, μετρήσεων του μεταξύ τους συνδυασμού.

Οι δοκιμές εφελκυσμού μας επέτρεψαν τη λήψη πληροφοριών για τις μηχανικές ιδιότητες του μείγματος «οδηγού» και έξι επιπλέον μειγμάτων που συνδύαζαν διαφορετικές ομάδες προσθέτων. Στην πλειοψηφία των μειγμάτων παρατηρήθηκε μείωση του μέτρου ελαστικότητας, με τη μεγαλύτερη (26,47%) να καταγράφεται από το μείγμα που ενσωμάτωνε τα πρόσθετα AMF 705, FSU 105 και F15 (δοκίμιο H1), ενώ το μείγμα που ενσωμάτωνε και τα πέντε πρόσθετα μαζί (δοκίμιο B1) ήταν το μόνο που παρουσίασε μια οριακή αύξηση (1,1%). Η τάση διαρροής παρουσίασε επίσης μείωση όταν τα πρόσθετα χρησιμοποιούνταν σε ομάδες των δυο και τριών, με τη μεγαλύτερη μείωση (30,11%) να παρουσιάζεται για το μείγμα που ενσωμάτωνε τον συνδυασμό FSU 105 και F15 (δοκίμιο E1) ενώ αύξηση είχαμε στα μείγματα που χρησιμοποιήθηκαν τα πρόσθετα σε συνδυασμό των τεσσάρων και τελικώς όλα μαζί (δοκίμια A1 και B1 με αύξηση 27,6% και 18,2% αντίστοιχα). Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσίασε και η τάση θραύσης, με τα μόνα μείγματα τα οποία διατήρησαν την τάση θραύσης που παρουσίασε το μείγμα «οδηγός» να είναι αυτά που χρησιμοποιήθηκαν τα πρόσθετα σε συνδυασμό των τεσσάρων και όλα μαζί (δοκίμια A1 και B1). Όσον αφορά την παραμόρφωση θραύσης, κάποια από τα μείγματα διατήρησαν την ολκιμότητα του πολυμερούς πολυαιθυλενίου και σε μεγαλύτερο βαθμό το πλουσιότερο σε πολυαιθυλένιο μείγμα (δοκίμιο F1 με παραμόρφωση θραύσης 160%).

Από τις δοκιμές διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), παρατηρήσαμε μια μετατόπιση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς τα πρόσθετα ενσωματώνονται σε ομάδες στο μείγμα «οδηγός». Η θερμοκρασία τήξης παρουσίασε οριακές μεταβολές ενώ το εύρος θερμοκρασιών της περιοχής τήξης αυξήθηκε σε όλα τα μείγματα που εξετάστηκαν. Όσον αφορά το βαθμό κρυσταλλικότητας, τα περισσότερα μείγματα διατήρησαν ή αύξησαν το βαθμό κρυσταλλικότητας, εκτός του δοκιμίου H1 που παρουσίασε μια μείωση της τάξης του 19,89%.

Τέλος, από τις δοκιμές της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης πήραμε τιμές για το μέτρο αποθήκευσης E' και το μέτρο απωλειών E'' των μειγμάτων, στη συχνότητα του 1Hz. Σε όλα τα μείγματα, παρατηρήθηκε η συνεχής μείωση του μέτρου E' με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ και η τιμή του παρουσίασε ουσιαστικά πολύ μικρές μεταβολές. Όσον αφορά το μέτρο απωλειών E'' , για το σύνολο των μειγμάτων καταγράφηκαν σχεδόν αμελητέες τιμές κυρίως στη θερμοκρασιακή περιοχή μετά την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Εν κατακλείδι, ένας συνδυασμός βελτιωτικών προσθέτων ο οποίος ικανοποιεί τις βιομηχανικές απαιτήσεις και θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο περαιτέρω βελτίωσης είναι ο συνδυασμός A1. Ο συνδυασμός αυτός αποτελείται από 72% FC 39, 20% IRGASTAT, 2% AMF 705, 2% FSU 105, 2% F15 και 2% AO 25. Παρόλο που ορισμένα από τα πρόσθετα αυτά βρίσκονταν σε μείγματα που δεν παρουσίασαν τις καλύτερες οπτικές ιδιότητες, ο μεταξύ τους συνδυασμός κατηγοριοποιείται ως Α. Επίσης, η τιμή της ειδικής επιφανειακής αντίστασης του συγκεκριμένου συνδυασμού ικανοποιεί τις βιομηχανικές απαιτήσεις και παρουσιάζει μικρή μεταβολή στα επίπεδα υγρασίας που εξετάστηκε. Το μέτρο ελαστικότητας κατέγραψε μικρή απώλεια εν συγκρίσει με το αντίστοιχο του μείγματος οδηγού και η τάση θραύσης διατηρήθηκε στα ίδια επίπεδα ωστόσο αυξήθηκε σημαντικά η τάση διαρροής. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του μείγματος αυτού είναι ο μεγαλύτερος που καταγράφηκε από όλα τα δοκιμαζόμενα μείγματα ενώ παρουσίασε και το υψηλότερο μέτρο αποθήκευσης Ε' στο εύρος θερμοκρασιών που εξετάσαμε.

Βιβλιογραφία

1. Peacock A. J., (2000), "Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications", Marcel Dekker Inc.
2. von Pechmann H., (1898), "Ueber Diazomethan und Nitrosoacylamine", Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
3. Mc Millan F. M., (1979), "The Chain Straighteners", MacMillan Publishing Company, London.
4. Malpass D. B., (2010), "Introduction to Industrial Polyethylene", John Wiley & Sons, Scrivener Publishing.
5. Hoff R., Mathews R.T., (2010), "Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts", John Wiley & Sons.
6. Παναγιώτου Κ., (2000), "Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών", Θεσσαλονίκη.
7. Κοντού Ε., Νιαουνάκης Μ., Σπάθης Γ., (2002), "Thermomechanical Behavior and Morphology of Metallocene Ethylene α -Olefins Copolymer", European Polymer Journal.
8. Narkis M., (1982), "Modern Plastics", p. 47.
9. Ceresana, (2015, March), "Market Study: Polyethylene-HDPE".
10. Ceresana, (2014, October), "Market Study: Polyethylene-LDPE".
11. Ceresana, (2014, November), "Market Study: Polyethylene-LLDPE".
12. Miltz J., Narkis M., (1968), "Polymer vol 9", p. 173.
13. F. Gugumus, (2000), "Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer" 5. Kinetics of hydroperoxide formation, Polym. Degrad. Stabil. 68 (3), pp. 327–336.
14. E. Epacher, E. Fekete, M. Gahleitner, and B. Puk'anszky, (1999), "Chemical reactions during the processing of stabilized PE: 2. Structure/property correlations", Polym. Degrad. Stabil. 63 (3), pp. 499–507.
15. R. Gächter, H. Müller, Eds., (1985), "Plastics Additives Handbook", Munich.
16. Michael Tolinski, (2015), "Additives for Polyolefins: Getting the Most out of Polypropylene, Polyethylene and TPO, 2nd edition", Elsevier Inc.
17. Michael B. Heaney, (1999), "The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook, chapter Electrical Conductivity and Resistivity", CRC Press.
18. Π. Πίσσης, Δ. Παπαδημητρίου, (2002), "Σημειώσεις για το μάθημα Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών", ΕΜΠ.
19. Π. Γεωργιόπουλος, (2010), "Μελέτη υποβάθμισης των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων βιοδιασπώμενου πολυμερούς", Αθήνα.