



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, *Καθηγητής ΕΜΠ*

ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΚΑΙ
ΑΣΤΙΚΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ
ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΜΕΣΩ ΕΚΒΟΛΗΣ
ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χριστίδης Σάββας

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ: ΒΟΥΓΙΟΥΚΑ ΣΤΑΜΑΤΙΝΑ
(ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ)

ΑΘΗΝΑ 2015

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πρόκειται για μία μελέτη με θέμα την ανακύκλωση πολυπροπυλενίου με την μέθοδο της εκβολής αντιδρώντος συστήματος.

Η εργασία αυτή έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κατά το ακαδημαϊκό έτος 2014-2015. Επιβλέπουσα ήταν η επίκουρη καθηγήτρια Σταματίνα Βουγιούκα, την οποία και ευχαριστώ ιδιαίτερα για την ουσιώδη καθοδήγηση και βοήθεια που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον διευθυντή του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών κύριο καθηγητή Κωνσταντίνο Παπασπυρίδη όπως επίσης και τον κύριο καθηγητή Ιωάννη Ζιώμα.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδάκτορα και φίλη μου Στέλλα Παλκοπούλου, για τη συνεργασία, την πολύτιμη καθοδήγησή της, τις χρήσιμες συμβουλές της για την πειραματική εργασία, αλλά και την άμεση υποστήριξή της σε κάθε επίπεδο, συμβάλλοντας ιδιαίτερος στην ομαλή εκπόνηση αυτής της εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, την Ιωάννα, την Μαρία, την Αλίκη, την Μαριάννα, τον Θάνο, για το φιλικό περιβάλλον που δημιούργησαν σε όλη την περίοδο παραμονής μου στο εργαστήριο αυτό.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε φίλους και μέλη της οικογένειάς μου που με στήριξαν και με ενθάρρυναν κατά τη φοίτησή μου στη σχολή. Τους ευχαριστώ για τη συμπαράσταση που μου χάρισαν με κάθε δυνατό τρόπο.

Αθήνα, Ιούνιος 2015

Σάββας Χριστίδης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT.....	6
Κεφάλαιο 1: Πολυπροπυλένιο.....	8
1.1 Γενικά στοιχεία για το πολυπροπυλένιο	8
1.2 Παραγωγή πολυπροπυλενίου.....	10
1.3 Ιδιότητες πολυπροπυλενίου	13
1.3.1 Φυσικές και Μηχανικές Ιδιότητες πολυπροπυλενίου.....	13
1.3.2 Χημικές Ιδιότητες	20
1.4 Εφαρμογές πολυπροπυλενίου	20
1.4.1 Παραγωγή Φιλμ.....	21
1.4.2 Παραγωγή Φύλλων.....	22
1.4.3 Χύτευση με Έγχυση.....	22
Κεφάλαιο 2: Ανακύκλωση πλαστικών.....	26
2.1 Ανακύκλωση και Πολυμερή	26
2.2 Πρωτογενής Ανακύκλωση.....	27
2.2.1 Διαδικασία.....	28
2.3 Δευτερογενής ανακύκλωση	29
2.4 Τριτογενής ανακύκλωση.....	32
2.5 Τεταρτογενής ανακύκλωση	33
Κεφάλαιο 3 - Τεχνικές Ανάλυσης και χαρακτηρισμού.....	36
3.1 Δείκτης Ροής Τήγματος (MFI).....	36
3.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differentialscanningcalorimetry - DSC).....	37
Κεφάλαιο 4 – Εκβολή αντιδρώντος συστήματος.....	41
4.1 Τεχνικές Μορφοποίησης Πολυμερικών Υλικών.....	41
4.1.1 Μορφοποίηση με Εκβολή	43
4.2 Εκβολή Αντιδρώντος Συστήματος.....	46
4.3 Εφαρμογές Εκβολής Αντιδρώντος Συστήματος.....	47
4.4 Εφαρμογές σε πολυμερή	50
4.4.1 Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET).....	50
4.4.2 Πολυαιθυλένιο (PE).....	51
Κεφάλαιο 5 – Εκβολή αντιδρώντος συστήματος σε PP.....	55
5.1. Θερμοοξειδωτική Αποικοδόμηση.....	55
5.2. Ελεγχόμενη Αποικοδόμηση Πολυμερών.....	56
5.3. Βιβλιογραφικές αναφορές για χρήση παρα-Βενζοκινόνης (p-BQ) και υπεροξειδίου του ισοπροπυλοβενζενίου (DCP) σε PP	57
Κεφάλαιο 6 : Υλικά και αντιδραστήρια.....	61
6.1 Πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν	61
6.2. Αντιδραστήρια	63
Κεφάλαιο 7 : Εφαρμογή εκβολής αντιδρώντος συστήματος σε βιομηχανικό υπόλειμμα PP.....	66
7.1 Υλικό PP1	66
7.2 Υλικό PP2 – Από εφαρμογές χύτευσης με έγχυση.....	72
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα	75

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το πολυπροπυλένιο (PP) είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές με καλές φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Οι κυριότερες ιδιότητες του είναι μεγάλη ακαμψία, χαμηλή πυκνότητα υλικού και αντίσταση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Προσφέρει επίσης καλή αντοχή σε κρούση, χημική αντίσταση, σκληρότητα υλικού, διαφάνεια για χρήση σε συσκευασία και ευκολία στην κατεργασία και στη μορφοποίησή του.

Οι ιδιότητες αυτές το καθιστούν ιδιαίτερα σημαντικό πολυμερές καθώς βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς τομείς. Το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται ευρέως σε συσκευασίες τροφίμων, σε ιατρικές εφαρμογές, στην αυτοκινητοβιομηχανία αλλά και σε αντικείμενα γενικής χρήσης όπως σακούλες, μπουκάλια, πάματα, καρέκλες. Η συνεχώς, όμως, αυξανόμενη ζήτηση προϊόντων πολυπροπυλενίου οδηγεί σε αύξηση του όγκου των αντίστοιχων απορριμμάτων. Το γεγονός αυτό καθιστά αναγκαία την ανακύκλωση των πλαστικών αυτών απορριμμάτων και την αξιοποίησή τους για την παραγωγή προϊόντων υψηλής ποιότητας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά του πολυπροπυλενίου για μεταβολή των ρεολογικών του ιδιοτήτων μέσω εκβολής αντιδρώντος συστήματος. Συγκεκριμένα επιδιώχθηκε η ανακύκλωση βιομηχανικού υπολείμματος PP από εφαρμογές παραγωγής φιλμ για την αξιοποίησή του όχι αποκλειστικά σε κλειστού κύκλου (closed-loop) εφαρμογές, αλλά και σε άλλου είδους μορφοποιήσεις του υλικού. Στην συνέχεια επιδιώχθηκε και η ανακύκλωση αστικού υπολείμματος PP από εφαρμογές έγχυσης, το οποίο παρουσίαζε σχετικά υψηλότερο αρχικό δείκτη ροής τήγματος(MFI) από το βιομηχανικό υπόλειμμα.

Γενικά, η οξειδωση, που αποτελεί το πρόβλημα για την επαναχρησιμοποίηση του υλικού σε κλειστού τύπου εφαρμογές, εξελίσσεται μέσω επαναλαμβανόμενων, διαδοχικών αντιδράσεων, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν μέχρι την ολική υποβάθμιση της ποιότητας του πολυμερούς. Ένας γενικός μηχανισμός θερμοοξειδωτικής αποδόμησης, που ισχύει και στην περίπτωση του PP, είναι ηθερμομηχανική σπάση των πολυμερικών αλυσίδων, η οποία οφείλεται αποκλειστικά σε συνθήκες αποθήκευσης και διεργασίες μορφοποίησης, τόσο κατά το πρώτο όσο και κατά το δεύτερο κύκλο ζωής της ανακύκλωσης του υλικού.

Η εφαρμογή της ανακύκλωσης εκβολής αντιδρώντος συστήματος περιλαμβάνει τήξη πολυμερούς σε εκβολέα παρουσία αντιδραστηρίων τα οποία έχουν σκοπό, μέσω των αντιδράσεών τους με τις πολυμερικές αλυσίδες, να αυξήσουν το υποβαθμισμένο μοριακό βάρος και να βελτιώσουν τις ιδιότητες του πολυμερούς. Τα αντιδραστήρια, που χρησιμοποιήθηκαν για την συγκεκριμένη εκβολή αντιδρώντος συστήματος ήταν (1) το υδροξείδιο του ισοπροπυλοβενζενίου (DCP) που λειτουργεί ως εκκινητής, δηλαδή δημιουργεί ρίζες στην πολυμερική αλυσίδα, (2) η παρα-βενζοκινόνη (p-BQ), της οποίας η δράση σχετίζεται με το να συνδέσει τις δημιουργημένες ελεύθερες ρίζες

μεταξύ τους. Το αντιδραστήριο αυτό, που ονομάζεται επιμηκυντής αλυσίδας (chainextender), βοηθάει στην ένωση των ριζών και στη δημιουργία διακλαδώσεων μεταξύ των αλυσίδων. Επίσης χρησιμοποιήθηκε και σταθεροποιητής Irg568[®], ο οποίος είχε ως στόχο την δέσμευση μέρους του συνόλου των δημιουργημένων ελεύθερων ριζών. Εξετάστηκαν διάφορες συνταγές των ουσιών αυτών κατά την εκβολή αντιδρώντος συστήματος με στόχο τη μείωση του δείκτη ροής τήγματος (MFI) και επομένως την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς.

Συμπερασματικά, διαπιστώθηκε ότι η εφαρμογή της εκβολής αντιδρώντος συστήματος είναι εφικτή για το PP, παρά το γεγονός ότι η ευρεία χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής ανακύκλωσης αφορά κυρίως πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού, όπως PET και PA 66. Ειδικότερα, απεδείχθη ότι η χρήση ποσότητας επιμηκυντή (p-BQ) 1 phr σε συνδυασμό με 0,05 phr DCP και 0,1% Irg568[®] οδήγησε σε σημαντική μείωση του MFI (αύξηση μοριακού βάρους) στην περίπτωση του αστικού υπολείμματος PP από εφαρμογές έγχυσης, όπου το απόρριμμα παρουσίαζε αρχικά υψηλή τιμή δείκτη τήγματος. Ως προς την πρακτική εφαρμογή της τεχνικής, προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα με τη χρήση ξηρής προανάμειξης του πολυμερούς με τα αντιδραστήρια, καθώς και με την ξήρανση του εκβληθέντος υλικού, ώστε να απομακρύνονται υγρασία και τυχόν υπολειπόμενες ποσότητες αντιδραστηρίων. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ο απαιτούμενος χρόνος αντίδρασης στο εσωτερικό του εργαστηριακού εκβολέα, που χρησιμοποιήθηκε βρέθηκε ικανοποιητικός ήδη από τον πρώτο κύκλο εκβολής, γεγονός που είναι ενθαρρυντικό για την εφαρμογή της τεχνικής σε πιλοτικά ή βιομηχανικά συστήματα εκβολής όπου οι χρόνοι παραμονής είναι υψηλότεροι.

ABSTRACT

Polypropylene (PP) is a semicrystalline polymer with good physical, mechanical and thermal properties. Higher stiffness at lower density and resistance to higher temperatures are the key properties. PP offers good impact strength, chemical resistance, hardness, transparency for use in packaging and it can be referred as an easily constructed material, characterized by good processibility in processes as injection moulding and extrusion.

These properties make PP especially important as it finds applications in many fields. PP is widely used not only in food packaging, medical applications, automotive industry but also in objects of everyday life such as bags, bottles or chairs. However, the growing demand of polypropylene's products increases the volume of the corresponding waste. This makes urgent the recycling of plastic waste and its use for the production of high quality products.

This thesis studied the rheological melt behavior of polypropylene during reactive extrusion recycling. Specifically, the recycling of scrap from PP film production applications was pursued for the utilization not only in closed-loop recycling, but also in open-loop. The recycling of domestic waste PP from injection applications was also intended, and the relevant waste grade exhibited higher melt flow index (MFI) than scrap PP from films.

Generally, the thermooxidation, which is a problem for the reuse of the material in the closed-type applications, proceeds by repeated, sequential reactions which can lead to the complete deterioration of the quality of the polymer. A general mechanism of thermooxidative degradation, also in the case of PP, is the cleavage of the polymeric chains, occurring during processing, storage and service life.

The reactive extrusion recycling includes remelting of the polymer waste in an extruder, in the presence of reagents which intend, through their reaction with the polymer chains, to improve the molecular weight and thus the properties of the polymer. The reagents used for the specific reactive extrusion system was (1) hydroxide isopropylbenzene (DCP) that functions as an initiator, that generates radicals in the polymeric chain, (2) the p-benzoquinone (p-BQ), called chain extender, whose activity is related to link the generated free radicals together and potentially to induce branching between the chains. Also the processing stabilizer Irg568[®] was used, which aimed to thermally protect the polymer upon reprocessing. Different formulations of these substances during reactive extrusion were used in order to reduce the melt flow index (MFI) and thus to increase the molecular weight of the polymer.

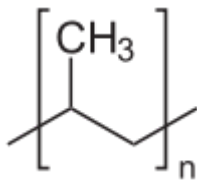
In conclusion, it was found that the application of extrusion reaction system is feasible for the PP, despite the widespread use of the technique for mostly recycling step polymerization polymers such as PET and PA 66. In particular, it was proved that the usage of extender (p-BQ) 1 phr in combination with 0,05 phr DCP and 0,1% Irg568[®] led to a significant reduction of MFI (molecular weight increase) in the case of urban

residue PP from infusion applications, which had initially high value of melt index. As far as the practical application of this process is concerned, satisfactory results were obtained using a dry premix of the polymer with reagents, and by drying the extruded material, in order to remove moisture and any remaining amounts of reagents. Finally, it is worth noting that the required reaction time inside the lab extruder was found satisfactory since the first cycle extrusion, which is encouraging for the application of this technique in pilot or industrial extrusion systems where residence times are higher.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1: Πολυπροπυλένιο

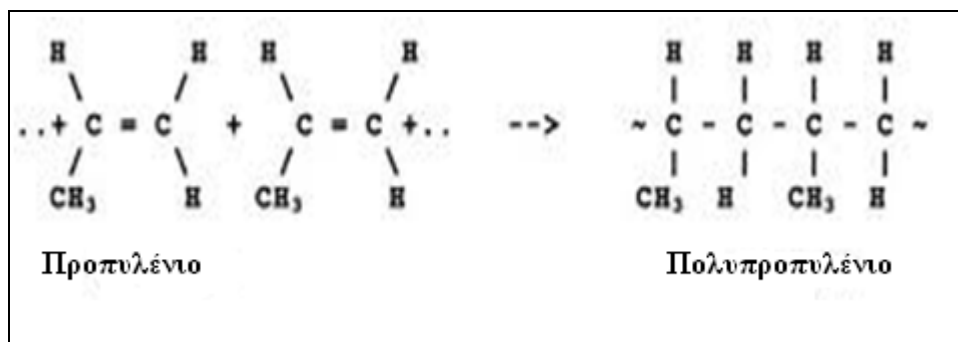
Το πολυπροπυλένιο είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές, το οποίο χρησιμοποιείται σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων της συσκευασίας, της κλωστοϋφαντουργίας (π.χ σχοινιά, ενδύματα, χαλιά),σε πλαστικά μέρη και σε επαναχρησιμοποιούμενα δοχεία διάφορων τύπων, εργαστηριακό εξοπλισμό, μεγάφωνα και εξαρτήματα αυτοκινήτων. Παρασκευάζεται από το προπυλένιο (μονομερές) και παρουσιάζει τραχύτητα στην επιφάνεια όπως επίσης και αντοχή σε διάφορους χημικούς διαλύτες, οξέα και βάσεις. Το 2008 η παγκόσμια αγορά πολυπροπυλενίου είχε όγκο 45,1 εκατομμύρια τόνους, η οποία οδήγησε σε κύκλο εργασιών περίπου €47.400.000.000[1].



Εικόνα 1.1:Δομή πολυπροπυλενίου

1.1 Γενικά στοιχεία για το πολυπροπυλένιο

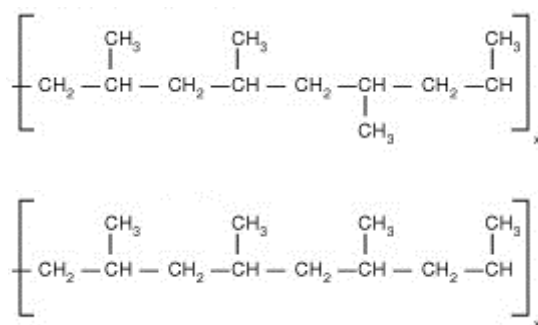
Ο πολυμερισμός του πολυπροπυλενίου γίνεται με χρήση καταλύτη για τη σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων (Εικόνα 1.1.1). Το τελικό προϊόν αυτού του τύπου πολυμερισμού είναι ένα ημικρυσταλλικό στερεό με καλές φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Είναι διαφανές, σχετικά σκληρό, έχει υψηλό σημείο τήξης, χαμηλή πυκνότητα και σχετικά καλή αντοχή στην κρούση.



Εικόνα 1.1.1:Πολυμερισμός προπυλενίου

Οι ιδιότητές του μπορούν να τροποποιηθούν με την αλλαγή της τακτικότητας του πολυμερούς, του μέσου μοριακού βάρους των αλυσίδων ή με την προσθήκη συνμονομερούς (π.χ. αιθυλενίου). Ο πιο συνηθισμένος τύπος πολυπροπυλενίου είναι το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (i-PP) (Εικόνα 1.1.2). Ένας άλλος τύπος πολυπροπυλενίου είναι το ατακτικό μη κρυσταλλοποιήσιμο πολυπροπυλένιο (a-PP),

που έχει υποβαθμισμένες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες μαλακή και κολλώδη υφή, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη σε κόλλες και ζελατίνες και προκύπτει ως παραπροϊόν της αντίδρασης παραγωγής του ισοτακτικού πολυπροπυλενίου.



Εικόνα 1.1.2: Δομές ισοτακτικού (πάνω) και ατακτικού (κάτω) πολυπροπυλενίου

Το πολυπροπυλένιο μπορεί να διαχωριστεί όχι μόνο ως προς τη δομή του (κρυσταλλική ή μη) και τη στερεοϊσομέρειά του αλλά και ως προς τις δομικές μονάδες που το απαρτίζουν. Έτσι έχουμε το ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο (HPP) το οποίο αποτελείται αποκλειστικά από μονομερή πολυπροπυλενίου, το συμπολυμερές PP (random copolymer-RCP) το οποίο εκτός από μονομερή πολυπροπυλενίου περιέχει και 1-8% μονομερών αιθυλενίου και τέλος το συμπολυμερές PP (impact copolymer-ICP) το οποίο αποτελείται κατά 45-65% από μονομερή αιθυλενίου.

Το ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο (Εικόνα 1.1.3) είναι αυτό που χρησιμοποιείται περισσότερο. Ως ημικρυσταλλικό υλικό έχει κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Το ποσοστό ύπαρξης της κάθε φάσης στο υλικό εξαρτάται από τις συνθήκες πολυμερισμού (θερμοκρασία, πίεση, καταλύτης), από τα δομικά και τα στερεοχημικά χαρακτηριστικά των πολυμερικών αλυσίδων, αλλά και από τις συνθήκες υπό τις οποίες το πολυμερές πήρε την τελική του μορφή (ίνες-κόκκοι-φίλμ) μέσω έγχυσης, εκβολής ή θερμομόρφωσης. Η μη κρυσταλλική ή αλλιώς άμορφη περιοχή του πολυπροπυλενίου αποτελείται και από ισοτακτικό αλλά και από ατακτικό πολυπροπυλένιο. Το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο, εφόσον είναι κρυσταλλοποιήσιμο, κάποια στιγμή θα κρυσταλλωθεί στο βαθμό βέβαια που το επιτρέπει η διάταξη των μοριακών αλυσίδων [2].



Εικόνα 1.1.3: Ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο

Πλεονεκτήματα

Το πολυπροπυλένιο είναι πολύ διάσημο σαν υψηλού όγκου πλαστικό εμπόρευμα. Συγχρόνως αποτελεί ένα χαμηλού κόστους πλαστικό. Οι κυριότερες ιδιότητες του είναι μεγάλη ακαμψία, χαμηλή πυκνότητα υλικού και αντίσταση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον το πολυπροπυλένιο προσφέρει καλή αντοχή σε κρούση, καλή χημική αντίσταση, καλή σκληρότητα υλικού, διαφάνεια για χρήση σε συσκευασία και ευκολία στην κατεργασία και στη μορφοποίησή του. Κάποιες ιδιότητες του πολυπροπυλενίου σε σύγκριση με άλλα πολυμερή φαίνονται στον Πίνακα 1.1.1.

Πίνακας 1.1.1: Σύγκριση μη μορφοποιημένου πολυπροπυλενίου με άλλα πολυμερή

Ιδιότητα	PP	LDPE	HDPE	HIPS	PVC	ABS
Κάμψη (GPa)	1.5	0.3	1.3	2.1	3.0	2.7
Εφελκυσμός (MPa)	33	10	32	42	51	47
Ειδική πυκνότητα (g/cm ³)	0.905	0.92	0.96	1.08	1.4	1.05
Ειδικό μέτρο ελαστικότητας (GPa)	1.66	0.33	1.35	1.94	2.14	2.57

Μειονεκτήματα

Από την άλλη πλευρά, το πολυπροπυλένιο εμφανίζει σημαντικά μεγαλύτερη συρρίκνωση, αυξημένη θερμική διαστολή και χαμηλότερη αντοχή στην κρούση σε σύγκριση με άλλα υλικά συσκευασίας. Επίσης το πολυπροπυλένιο δεν παρουσιάζει ικανοποιητική συμπεριφορά στην υπεριώδη ακτινοβολία και στην οξειδωση παρουσία ορισμένων μετάλλων, όπως ο χαλκός. Όπως κάθε ημικρυσταλλικό υλικό έτσι και το πολυπροπυλένιο καταπονείται κατά τον ερπυσμό υπό ένα διαρκές φορτίο σε σύγκριση με άλλα πλαστικά συσκευασίας. Άλλα μειονεκτήματα του πολυπροπυλενίου είναι ότι είναι δύσκολο στη διάλυση και στη συγκόλλησή του, δεν είναι εύφλεκτο και έχει χαμηλή αντίσταση στην ακτινοβολία. Παρ'όλα αυτά τα περισσότερα μειονεκτήματα μπορούν να παρακαμφθούν είτε τελείως είτε σε μεγάλο βαθμό με, συνετό σχεδιασμό και σωστή επεξεργασία.. Το πολυπροπυλένιο δεν είναι επιβλαβές για την υγεία όμως μπορεί να αποδώσει πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) στον περιβάλλοντα αέρα κατά την επεξεργασία του σε υψηλή θερμοκρασία.

Πίνακας 1.1.2: Σύγκριση μη μορφοποιημένου πολυπροπυλενίου με άλλα πολυμερή

Ιδιότητα	PP	LDPE	HDPE	HIPS	PVC	ABS
Συρρίκνωση (%)	1.9	3.0	3.0	0.5	0.4	0.6
Θερμική Διαστολή (*10 ⁻⁵)	10	20	12	7	6	8

1.2 Παραγωγή πολυπροπυλενίου

Το πολυπροπυλένιο σχηματίζεται μέσω μιας αντίδρασης πολυμερισμού κατά την οποία σχηματίζεται μια μακριά μοριακή αλυσίδα, η οποία αποτελείται από μονομερή μόρια προπυλενίου, κυρίως με χρήση καταλυτών. Ο τύπος και η φύση των καταλυτών ασκούν τεράστια επιρροή στον πολυμερισμό. Καθώς οι καταλύτες έγιναν πιο αποδοτικοί, η παραγωγή πολυπροπυλενίου έγινε καθαρότερη και πιο ευέλικτη. Η δε διαδικασία παραγωγής έγινε απλούστερη και πιο αποδοτική.

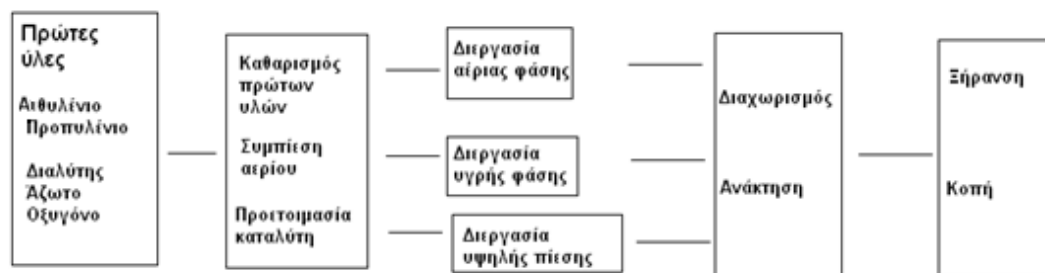
Το πολυπροπυλένιο ανήκει στην οικογένεια ρητινών που παράγονται από πολυμερισμό προπυλενίου. Παράγεται είτε μέσω του μηχανισμού ελευθέρων ριζών, είτε μέσω συγκεκριμένης διαδικασίας που εμπλέκει καταλύτη. Όπως έχει ήδη προαναφερθεί είναι ένα σκληρό και τραχύ υλικό το οποίο μπορεί να βρεθεί υπό την μορφή ομοπολυμερούς, συμπολυμερούς ή τυχαίου πολυμερούς.

Διεργασίες παραγωγής

Σήμερα υπάρχουν πολλές διεργασίες παραγωγής πολυπροπυλενίου με μερικές γενικές ομοιότητες. Ωστόσο, οι διεργασίες εξελίσσονται συνεχώς. Έτσι κάποιες ιδιαιτερότητες ενδέχεται να είναι αρκετά διαφορετικές, με αποτέλεσμα η παρακάτω περιγραφή και οι γραφικές απεικονίσεις να λειτουργούν ως παράδειγμα και όχι ως κάτι που σχετίζεται με μια συγκεκριμένη υπάρχουσα μονάδα παραγωγής PP[3].

Γενική διαδικασία πολυμερισμού

Οι ομοιότητες μεταξύ των διεργασιών ακολουθούν ένα γενικό μοτίβο πολυμερισμού ολεφινών, το οποίο φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 1.2.1.



Εικόνα 1.2.1: Πολυμερισμός Ολεφινών

Μελετώντας το σχήμα από αριστερά παρατηρείται ότι οι πρώτες ύλες και τα πρόσθετα πρέπει να καθαρίζονται όπως επίσης πρέπει να παρασκευάζεται και ο καταλύτης. Επίσης, σε περίπτωση υψηλών πιέσεων (πράγμα που δεν ισχύει για το PP), το αέριο πρέπει να συμπιέζεται σε διαδοχικά στάδια. Ο πολυμερισμός του πολυπροπυλενίου λαμβάνει χώρα είτε σε αέρια φάση (ρευστοποιημένη κλίνη ή αντιδραστήρασανάμειξης) είτε σε υγρή φάση (σε μορφή γέλης ή διαλύματος). Τα σωματίδια πολυμερούς στην συνέχεια διαχωρίζονται από τα ακόμα υπάρχοντα μονομερή και πρόσθετα, έπειτα τεμαχίζονται, ξεραίνονται και συσκευάζονται. Τα

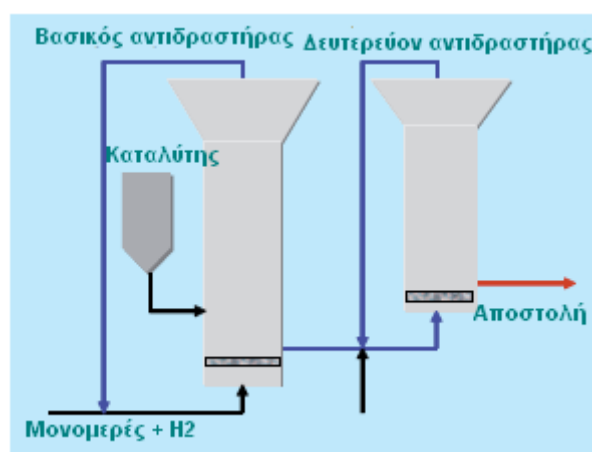
μονομερή και τα πρόσθετα, τα οποία ανακτώνται, επιστρέφουν εκ νέου στην διεργασία[3].

Πολυμερισμός αέριας φάσης

Στον πολυμερισμό αέριας φάσης (Εικόνα 1.2.2) το προπυλένιο έρχεται σε επαφή με στερεό καταλύτη, ο οποίος είναι πλήρως διεσπαρμένος σε μια αναδευόμενη κλίνη ξηρού πολυμερούς σκόνης. Δύο διαφορετικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την εκτέλεση της παραπάνω αντίδρασης:

1. Στην διεργασία ρευστοποιημένης κλίνης το μονομερές ρέει μέσω μιας διάτρητης πλάκας διανομής στον πυθμένα του αντιδραστήρα, όπου ταχεία κυκλοφορία του αερίου εξασφαλίζει ρευστοποίηση και αφαίρεση θερμότητας. Πολυμερές, το οποίο δεν έχει αντιδράσει διαχωρίζεται από τα σωματίδια του υπόλοιπου πολυμερούς στην κορυφή του αντιδραστήρα και ανακυκλώνεται. Οι μονάδες ρευστοποιημένης κλίνης έχουν την δυνατότητα παραγωγής μιας μεγάλης ποικιλίας πολυπροπυλενίου. Με μια ειδική τροποποίηση, μπορεί να συνδεθεί ένας δεύτερος αντιδραστήρας σε σειρά με τον πρώτο για την επίτευξη συμπολυμερισμού.
2. Η διεργασία αναδευόμενης κλίνης χρησιμοποιεί έναν οριζόντιο ή κάθετο αντιδραστήρα με διαμερίσματα, μέσα στα οποία η κλίνη των σωματιδίων πολυμερούς αναταράσσεται με λεπίδες ανάδευσης.

Η τεχνολογία πολυμερισμού αέριας φάσης είναι οικονομική και ευέλικτη και μπορεί να αφομοιώσει μια μεγάλη ποικιλία καταλυτών. Είναι κατά πολύ η πιο συνήθης διεργασία που εφαρμόζεται στις μοντέρνες μονάδες παραγωγής πολυπροπυλενίου.



Εικόνα 1.2.2: Πολυμερισμός σε αέρια φάση.

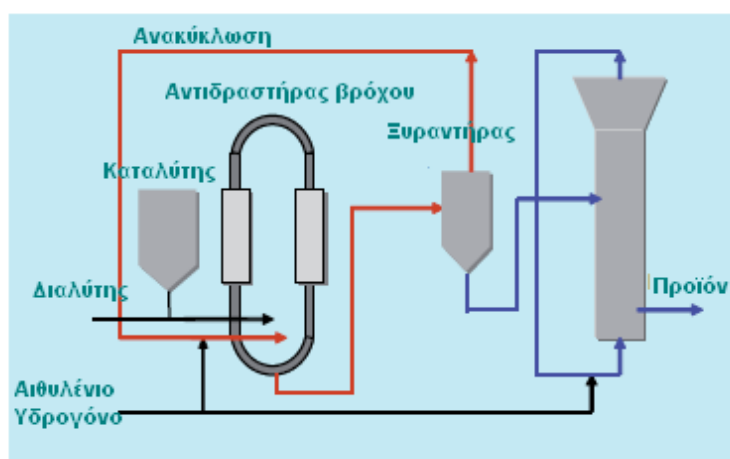
Πολυμερισμός υγρής φάσης

Στις διεργασίες υγρής φάσης ο καταλύτης και τα σωματίδια πολυμερούς τίθενται σε αιώρηση μέσα σε έναν διαλύτη, συνήθως έναν ελαφρύ ή βαρύ υδρογονάνθρακα. Οι διεργασίες υπερκρίσιμου πολυμερισμού τήγματος χρησιμοποιούν υπερκρίσιμο προπάνιο ως αραιωτικό.

Οι διεργασίες τήγματος διεξάγονται σε αντιδραστήρες βρόχου με τον διαλύτη να κυκλοφορεί, σε αντιδραστήρες πλήρους ανάμειξης με διαλύτη υψηλού σημείου βρασμού ή σε μια «υγρή πισίνα» (liquidpool), όπου ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα σε έναν αναβράζοντα ελαφρύ διαλύτη. Μια μεγάλη ποικιλία καταλυτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτές τις διεργασίες. Οι διεργασίες σε διάλυμα απαιτούν, σε ένα τελικό στάδιο, τον καθαρισμό του διαλύτη.

Ο υπερκρίσιμος πολυμερισμός στην ανακυκλοφορία τήγματος παρέχει πλεονεκτήματα (όπως μεγαλύτερη παραγωγικότητα, βελτιωμένες ιδιότητες προϊόντος) σε σύγκριση με τον υποκρίσιμο πολυμερισμό.

Προχωρημένες διεργασίες συνδυάζουν έναν αντιδραστήρα βρόχου με έναν ή δύο αντιδραστήρες αέριας φάσης, τοποθετημένοι σε σειρά, όπου η δεύτερη φάση της αντίδρασης λαμβάνει χώρα στους αντιδραστήρες αέριας φάσης. Για δίτροπα πολυμερή, χαμηλά μοριακά βάρη σχηματίζονται στον αντιδραστήρα βρόχου, ενώ υψηλά μοριακά βάρη επιτυγχάνονται στον αντιδραστήρα αέριας φάσης [3].



Εικόνα 1.2.3: Πολυμερισμός σε υγρή φάση.

1.3 Ιδιότητες πολυπροπυλενίου

1.3.1 Φυσικές και Μηχανικές Ιδιότητες πολυπροπυλενίου

- Πυκνότητα

Η τυπική πυκνότητα του πολυπροπυλενίου είναι 0.9 g/cm^3 και είναι ελαφρύτερο σε σύγκριση με τα υπόλοιπα θερμοπλαστικά που χρησιμοποιούνται ευρέως. Ως εκ τούτου με χρήση πολυπροπυλενίου μπορούν να κατασκευαστούν περισσότερα αντικείμενα για δεδομένο βάρος πολυμερούς. Το πολυμεθυλοπεντάνιο, ένα εμπορικό διαθέσιμο, ημικρυσταλλικό, διαφανές θερμοπλαστικό έχει μικρότερη πυκνότητα (0.83 g/cm^3) από το πολυπροπυλένιο. Σε αντίθεση με το πολυαιθυλένιο, όπου αλλαγές στο βαθμό κρυσταλλικότητας οδηγούν σε σχετικά μεγάλες αλλαγές στην πυκνότητα,

η πυκνότητα του πολυπροπυλενίου αλλάζει ελάχιστα σε ολόκληρο το εύρος των ομοπολυμερών και συμπολυμερών. Ωστόσο, η πυκνότητα των συμπολυμερών είναι σχετικά χαμηλότερη από αυτή των ομοπολυμερών.

- **Θερμικές Ιδιότητες**

Σε αντίθεση με τα μέταλλα, τα πλαστικά είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στις αλλαγές της θερμοκρασίας. Οι μηχανικές, ηλεκτρικές και χημικές ιδιότητες των πλαστικών δεν μπορούν να υπολογιστούν χωρίς να είναι γνωστή η θερμοκρασία στην οποία έχουν γίνει οι μετρήσεις. Οι θερμικές ιδιότητες ενός πολυμερούς καθορίζουν αν θα χρησιμοποιηθεί το υλικό σε εφαρμογές χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας. Τυπικές εφαρμογές χαμηλής θερμοκρασίας είναι σε μέρη ψυγείων και σε συσκευασίες φαγητού προορισμένες για συντήρηση σε ψύξη. Οι εφαρμογές όπου οι ιδιότητες υψηλής θερμοκρασίας του πολυπροπυλενίου έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η αποστείρωση, κυρίως με ατμό, οι συσκευασίες για φούρνο μικροκυμάτων, κάποια μέρη πλυντηρίων και πλυντηρίων πιάτων.

Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και θερμοκρασία τήξης

Οι μηχανικές ιδιότητες του πολυπροπυλενίου εξαρτώνται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία τα μακρομόρια είναι ακίνητα. Καθώς το πολυμερές θερμαίνεται ορισμένες μακρομοριακές περιοχές γίνονται όλο και περισσότερο ευκίνητες. Στη θερμοκρασία μετάπτωσης το υλικό αλλάζει από υαλώδη σκληρή κατάσταση σε πιο μαλακή κατάσταση επειδή ορισμένα μοριακά τμήματα γίνονται περισσότερο ευκίνητα. Ένα πολυμερές σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης συμπεριφέρεται σαν ένα μαλακό όγκιμο υλικό ενώ κάτω από αυτή τη θερμοκρασία το υλικό είναι σκληρό και υαλώδες. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης υπολογίζεται χρησιμοποιώντας Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimeter - DSC). Το πολυπροπυλένιο έχει τις εξής θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης:

- Δεύτερης τάξης θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης περίπου στους $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, (προβλέπεται). Η πραγματική τιμή μπορεί να παρατηρηθεί ανάμεσα στους 0 και $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ανάλογα με το ρυθμό/συχνότητα της θέρμανσης.
- Κρυσταλλικό σημείο τήξης ανάμεσα στους $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, ανάλογα με το βαθμό και το ρυθμό ή τη συχνότητα θέρμανσης.
- Θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης σε αργή ψύξη ανάμεσα στους $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $135\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Η θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης είναι αρκετά σημαντική για την χύτευση με έγχυση. Από τη στιγμή που η θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης του πολυπροπυλενίου είναι ανάμεσα στους $115\text{ }^{\circ}\text{C}$, και $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, το μεγαλύτερο μέρος της κρυστάλλωσης συμβαίνει κατά τη διάρκεια της ψύξης του αντικειμένου στη μήτρα. Η συνιστώμενη θερμοκρασία της μήτρας είναι στην περιοχή των 20 με $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, και αυτό επιτρέπει την να περιοριστεί η στρέβλωση και να βελτιωθεί η σταθερότητα των διαστάσεων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Επιπλέον το πολυπροπυλένιο συνεχίζει να

κρυσταλλώνεται μετά την επεξεργασία με ρυθμό που μεταβάλλεται με μεταβολή των συνθήκες χύτευσης [1].

Σημείο μαλάκυνσης (Softeningpoint)

Η θερμοκρασία μαλάκυνσης αναφέρεται σε υλικά που δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο τήξης, όπως είναι τα πλαστικά. Στο εργαστήριο υπολογίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία ένα επίπεδο άκρο μίας βελόνας με κυκλική περιοχή διατομής 1 mm², θα διεισδύσει σε ένα θερμοπλαστικό δείγμα σε βάθος 1 mm κάτω από ένα καθορισμένο φορτίο συνήθως 10N ή 50N ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται, με ένα επιλεγμένο ρυθμό ομοιόμορφης αύξησης της θερμοκρασίας.

Το σημείο μαλάκυνσης του πολυπροπυλενίου βρίσκεται μεταξύ των 90-95°C. Πάνω από το σημείο μαλάκυνσης, το υλικό γίνεται προοδευτικά πιο μαλακό. Η πρακτική εφαρμογή του σημείου μαλακύνσης περιορίζεται στον έλεγχο της ποιότητας και στο χαρακτηρισμό του υλικού. Ωστόσο, αυτό λαμβάνεται ως μια πρόχειρη εκτίμηση της μέγιστης θερμοκρασίας για την απομάκρυνση του αντικειμένου από τη μηχανή χύτευσης με έγχυση.

Θερμοκρασία Θραύσης

Σε χαμηλές θερμοκρασίες όλα τα πλαστικά τείνουν να γίνονται άκαμπτα και συνεπώς πιο εύθραυστα. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων μειώνεται σε μεγάλο βαθμό. Η θερμοκρασία θραύσης ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία το 50% των δειγμάτων που ελέγχθηκαν δείχνουν ψαθυρή αστοχία κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες κρούσης. Οι τιμές θερμοκρασίας θραύσης διαφορετικών τάξεων πολυπροπυλενίου φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1.3.1.1: Θερμοκρασία θραύσης διαφορετικών ειδών πολυπροπυλενίου

Ποιότητα Πολυπροπυλενίου	Θερμοκρασία Θραύσης (°C)
Ομοπολυμερές (Homopolymer)	5 με 15
Συμπολυμερές (Random copolymer)	-10 με 15
Σύνθετο συμπολυμερές (Block copolymer)	-40 με 10

Χάρη στη συγκριτικά υψηλότερη θερμοκρασία θραύσης του πολυπροπυλενίου η χρήση του σε περιβάλλον χαμηλής θερμοκρασίας θα πρέπει να διεξάγεται προσεκτικά, συγκρινόμενη με τα υπόλοιπα διαθέσιμα θερμοπλαστικά.

Ειδική Θερμότητα

Η ειδική θερμότητα του πολυπροπυλενίου είναι χαμηλότερη του πολυαιθυλενίου και μεγαλύτερη του πολυστυρενίου. Ως εκ τούτου η ικανότητα πλαστικοποίησης μίας μηχανής στην οποία χρησιμοποιείται πολυπροπυλένιο είναι χαμηλότερη από αυτή στην οποία χρησιμοποιείται πολυστυρένιο. Η ικανότητα πλαστικοποίησης ορίζεται ως η ποσότητα του υλικού η οποία μπορεί να τηχθεί και να πλαστικοποιηθεί σε ένα κοχλία σε δεδομένο χρόνο και σε δεδομένη μηχανή έγχυσης.

Ειδική θερμότητα είναι μία θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία τήξης. Ωστόσο, μια σημαντική αύξηση στην ειδική θερμότητα παρατηρείται κοντά στο σημείο τήξης λόγω της μερικής κρυσταλλικής φύσης του πολυμερούς. Η ειδική θερμότητα του τήγματος πολυμερούς είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Η ειδική θερμότητα, ή ακριβέστερα η ενθαλπία του υλικού ελέγχει την ψύξη του αντικειμένου στο καλούπι και κατά κύριο λόγο το σχεδιασμό των ψυκτικών καναλιών στο καλούπι. Η απαίτηση θερμότητας για ψύξη ενός αντικειμένου από πολυπροπυλένιο μπορεί να υπολογιστεί από γράφημα. Για να επιτευχθούν ταχύτεροι κύκλοι πρέπει να εξεταστούν οι απαιτήσεις για ψύξη στο καλούπι από την αρχή. Το σύστημα ψύξης πρέπει να εξισορροπεί τη ροή θερμότητας για να διασφαλίσει την ομοιόμορφη ψύξη και την ελαχιστοποίηση των τάσεων που προκαλούν την συρρίκνωση και την παραμόρφωση. Άλλες θερμικές ιδιότητες του PP δίδονται στον Πίνακα 1.3.1.2.

Πίνακας 1.3.1.2: Θερμικές Ιδιότητες Πολυπροπυλενίου

Ιδιότητα	Τιμή
Ειδική θερμότητα (J/g °C) σε 23 °C	1.68
Ειδική θερμότητα (J/g °C) σε 100 °C	2.10
Θερμική αγωγιμότητα σε 20 °C (W/m K)	0.22
Συντελεστής γραμμικής διαφορικής διαστολής (/°C) 20–60 °C	10*10 ⁻⁵
60-100 °C	15*10 ⁻⁵
100-140 °C	21*10 ⁻⁵

Θερμική Αγωγιμότητα

Η χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα του πολυπροπυλενίου και των άλλων πλαστικών συγκρινόμενη με αυτή των μετάλλων προστατεύει έναντι εξωτερικών αλλαγών της θερμοκρασίας και έτσι το πολυπροπυλένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές μόνωσης. Ωστόσο, η χρήση του PP, εκτός αν είναι σε μορφή αφρού, ως πρωταρχικό μονωτικό υλικό είναι μάλλον περιορισμένη (λόγω υψηλού κόστους). Το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται για τη συσκευασία τροφίμων που διατηρούνται σε ψύξη λόγω της καταλληλότητας του σε αυτό το πεδίο εφαρμογών και όχι την καταλληλότητάς του ως μονωτικό υλικό. Η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα περιορίζει τους κύκλους παραγωγής και μπορεί να οδηγήσει σε ψύξη σε πυκνά τμήματα, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε παραμόρφωση του αντικειμένου. Παρόμοια με άλλες πλαστικές ύλες, η αγωγιμότητα του πολυπροπυλενίου είναι μία συνάρτηση της πυκνότητας. Το αφρώδες πολυπροπυλένιο έχει χαμηλότερη αγωγιμότητα από το μη αφρώδες [1].

Θερμική Διαστολή

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής ορίζεται ως η κλασματική μεταβολή του μήκους ή του όγκου ενός υλικού για μοναδιαία αλλαγή της θερμοκρασίας. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής στα πλαστικά είναι σημαντικά μεγαλύτερος από αυτόν των μετάλλων σε βαθμό περίπου 6-10 φορές. Αυτή η διαφορά του συντελεστή θερμικής διαστολής μπορεί να οδηγήσει σε εσωτερικές πιέσεις και σε δημιουργία τάσεων στο

υλικό. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε πρόωρη αστοχία. Εξαιτίας της θερμικής διαστολής το πολυπροπυλένιο παρουσιάζει σημαντική μεταβολή όγκου κατά την τήξη. Επίσης, συρρικνώνεται 1-2% κατά τη χύτευση κάτι που θα πρέπει να υπολογίζεται κατά τον σχεδιασμό του τελικού προϊόντος.

- **Μηχανικές ιδιότητες**

Οι μηχανικές ιδιότητες του πολυπροπυλενίου εξαρτώνται από τις συνθήκες χρήσης του και είναι επηρεασμένες από το μοριακό βάρος. Σύμφωνα με γενικές παρατηρήσεις, αύξηση του μοριακού βάρους κρατώντας όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές, οδηγεί σε μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό, της ακαμψίας, της σκληρότητας, του σημείου θραύσης αλλά παράλληλα σε αύξηση της αντοχής σε κρούση. Η επίδραση αυτή του μοριακού βάρους στις ιδιότητες του πολυπροπυλενίου είναι αντίθετη με τη συμπεριφορά σχεδόν όλων των άλλων γνωστών εμπορικών πλαστικών.

Βραχυπρόθεσμες Μηχανικές Ιδιότητες

Μία δοκιμή εφελκυσμού φανερώνει ότι η εφελκυστική δύναμη αυξάνει με την αύξηση της επιμήκυνσης, μέχρι ένα μέγιστο σημείο. Μετά από αυτό η δύναμη μειώνεται δηλαδή το υλικό μπορεί να επιμηκυνθεί περαιτέρω με μικρότερη δύναμη. Αυτό συνοδεύεται από μια σημαντική μείωση της διατομής του δοκιμίου. Όταν αυτή η μείωση έχει επεκταθεί σε όλο το μήκος του δείγματος, η δύναμη αυξάνει πάλι μέχρι την επιμήκυνση θραύσης. Η δεύτερη αύξηση της αντίστασης σε εφελκυσμό οφείλεται στο μερικό προσανατολισμό των μακρομορίων ο οποίος ενισχύει μηχανικά το υλικό. Αυτή η τυπική συμπεριφορά του πολυπροπυλενίου είναι παρόμοια με άλλα όλκιμα πλαστικά. Οι μηχανικές ιδιότητες τυχαίων συμπολυμερών είναι χαμηλότερες από αυτές των ομοπολυμερών με ίδιο μοριακό βάρος ή κοινό δείκτη ροής τήγματος.

Αντοχή σε κρούση

Η πτώση της αντοχής σε κρούση σε θερμοκρασίες γύρω από το 0 εξηγείται επαρκώς από το γεγονός ότι η δεύτερης τάξης θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου είναι -10°C . Αρκετές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της αντοχής σε κρούση του πολυπροπυλενίου. Ωστόσο καμία από τις μεθόδους δεν προβλέπει ικανοποιητικά την απόδοση κάτω από τις συνθήκες της τελικής χρήσης.

Η αντοχή σε κρούση ενός αντικειμένου εξαρτάται από την μοριακή δομή του πολυπροπυλενίου που χρησιμοποιείται και από τη μορφολογία που προκύπτει μετά την επεξεργασία του. Οποιαδήποτε αλλαγή στην γεωμετρία του τελικού αντικειμένου έχει τεράστια επίδραση στην σκληρότητά του. Η αντοχή σε κρούση του υλικού αυξάνεται με το μοριακό βάρος, αλλά παρατηρείται πιο έντονη αύξηση ανάλογα με το μονομερές. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για την βελτίωση της αντοχής σε κρούση του πολυπροπυλενίου είναι η ενσωμάτωση ενός ελαστικού συμπολυμερούς.

Η σκληρότητα αυξάνει με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ελαστομερές υλικό και με μετάβασή του υλικού από όλκιμο σε ψαθυρό σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Ένας από τους σημαντικότερους λόγους αστοχίας του πολυπροπυλενίου είναι η ψαθυρότητά του σε χαμηλές θερμοκρασίες. Προκαλείται κυρίως από την λανθασμένη επιλογή του είδους του πολυπροπυλενίου, ιδιαίτερα με χρήση ομοπολυμερών στη θέση συμπολυμερών πολυπροπυλενίου ή με επιλογή λανθασμένων υλικών κατά την επεξεργασία μορφοποίησης.

Ερπυσμός (Creep)

Το πολυπροπυλένιο είναι ένα ιξωδοελαστικό υλικό και όπως όλα τα άλλα θερμοπλαστικά υλικά εμφανίζει ερπυσμό. Ερπυσμός είναι η παραμόρφωση η οποία εμφανίζεται με εφαρμογή πίεσης. Η έκτασή της εξαρτάται από το μέγεθος και την φύση της πίεσης, τη θερμοκρασία και το χρόνο για τον οποίο η πίεση εφαρμόζεται. Για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, το πολυπροπυλένιο υφίσταται παραμόρφωση ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου ή ακόμα και υπό σχετικά χαμηλή πίεση. Μετά το τέλος της εφαρμογής της πίεσης το δοκίμιο ανακτά περισσότερο ή λιγότερο από το αρχικό του σχήμα ανάλογα με το χρόνο που εφαρμόστηκε η πίεση και το μέγεθός της. Η ανακτήσιμη παραμόρφωση είναι γνωστή και ως ελαστική παραμόρφωση ενώ η μόνιμη παραμόρφωση είναι γνωστή και ως πλαστική παραμόρφωση.

Όσον αφορά τα συμπολυμερή, το είδος και ο δείκτης ροής τήγματος επηρεάζουν επίσης τον ερπυσμό του υλικού. Οι διάφορες ποιότητες συμπολυμερών πολυπροπυλενίου έχουν σημαντικά χαμηλότερο συντελεστή ερπυσμού σε σύγκριση με αντίστοιχες ποιότητες ομοπολυμερών. Το πολυπροπυλένιο έχει ένα παρόμοιο μέτρο ελαστικότητας με το υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE). Ωστόσο, η αντοχή του σε ερπυσμό είναι βελτιωμένη. Για αντίστοιχο χρονικό διάστημα υπό όμοιο φορτίο το μέτρο του ερπυσμού του πολυπροπυλενίου είναι μεγαλύτερο από αυτό του υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου. Σε γενικές γραμμές, η αντίσταση σε ερπυσμό ενός άμορφου πλαστικού είναι καλύτερη από την αντίστοιχη των ημικρυσταλλικών πολυμερών, όπως το πολυπροπυλένιο και το πολυαιθυλένιο. Η αντίσταση σε ερπυσμό του πολυπροπυλενίου μπορεί να βελτιωθεί με προσθήκη πληρωτικών.

- **Ηλεκτρικές Ιδιότητες**

Το πολυπροπυλένιο είναι ηλεκτρικός μονωτής. Οι τυπικές ηλεκτρικές ιδιότητές του ορίζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συχνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος. Γενικά το πολυπροπυλένιο δείχνει εξαιρετικά υψηλή ειδική αντίσταση, χαμηλή διηλεκτρική σταθερά και αμελητέο συντελεστή ισχύος. Οι ηλεκτρικές του ιδιότητες είναι ανεξάρτητες του δείκτη ροής τήγματος και του μοριακού του βάρους. Ωστόσο ορισμένα πρόσθετα και πληρωτικά υλικά μπορεί να έχουν δυσμενή επίδραση στις ηλεκτρικές ιδιότητες. Περαιτέρω χαμηλές τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς μπορούν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας πολυπροπυλένιο σε διαφορετική μορφή.

Πίνακας 1.3.1.3: Ηλεκτρικές ιδιότητες πολυπροπυλενίου σε σύγκριση με άλλα πολυμερή

Ιδιότητα	PP	LDPE	HDPE
Αντίσταση (Ω cm)	10^{17}	10^{16}	10^{17}
Διηλεκτρική αντοχή (MV/m)	28	27	22
Διηλεκτρική σταθερά σε 1kHz	2.28	2.3	2.3
Συντελεστής διάχυσης σε 1kHz	0.0001	0.0003	0.0005

Τυπικές ηλεκτρικές εφαρμογές του πολυπροπυλενίου είναι σε μόνωση ηλεκτρικών καλωδίων, και κυρίως σε τηλεφωνικές συνδέσεις. Άλλες λειτουργικές απαιτήσεις για αυτή την εφαρμογή είναι υψηλή αντοχή σε κρούση σε χαμηλή θερμοκρασία και θερμική σταθερότητα κατά την επαφή με χαλκό. Επιπλέον, με την όλο και αυξανόμενη χρήση των οπτικών ινών, η ηλεκτρική εφαρμογή του PP είναι περιορισμένη.

- **Οπτικές Ιδιότητες**

Οι κόκκοι του πολυπροπυλενίου είναι λευκοί και ημιδιαφανείς. Ωστόσο, η τελική εμφάνιση του υλικού μπορεί να είναι πολύ διαφοροποιημένη και να κυμαίνεται από σκληρό, αρκετά άκαμπτο, ελαφρώς χρωματισμένο, γυαλιστερό, εύκαμπτο ή διάφανο φιλμ. Βέργες κατασκευασμένες από το φυσικό χρώμα ομοπολυμερούς είναι ημιδιαφανείς, ανάλογα με το πάχος και την λοιπή επεξεργασία και τα χαρακτηριστικά του υλικού.

Διαφάνεια

Η διαφάνεια μπορεί να οριστεί ως η κατάσταση η οποία επιτρέπει την αντίληψη των αντικειμένων μέσα ή πέρα από το δείγμα. Συχνά αξιολογείται ως το κλάσμα του προσπίπτοντος φωτός που συνήθως διαβιβάζεται με απόκλιση μικρότερη από 0.1 από την πρωταρχική κατεύθυνση της δέσμης. Ένα υλικό με καλή διαφάνεια θα έχει υψηλή διαπερατότητα και χαμηλή ορατότητα. Διαπερατότητα είναι η αναλογία του μεταδιδόμενου φωτός προς το προσπίπτον φως και είναι συμπληρωματική της ανάκλασης.

Το άχρωμο πολυπροπυλένιο είναι διαφανές ανά τμήματα και μορφή του τελικού προϊόντος. ανάλογα με τη μορφή του προϊόντος, μπορεί να είναι διαφανές ή αδιαφανές με βάση το βαθμό και τις συνθήκες επεξεργασίας. Τα ομοπολυμερή μπορούν να μετατραπούν σε διαφανές φιλμ με καλές οπτικές ιδιότητες. Η σκέδαση του φωτός που οφείλεται στο σχηματισμό της κρυσταλλικής δομής συχνά ελαχιστοποιείται.

Η διαφάνεια των αντικειμένων πολυπροπυλενίου μπορεί να βελτιωθεί χρησιμοποιώντας κατάλληλα καλούπια ή μήτρες που παρέχουν επιφάνεια με πολύ καλό φινίρισμα. Περαιτέρω βελτιώσεις μπορούν να γίνουν με την επιλογή των συνθηκών επεξεργασίας έτσι ώστε να περιορίζουν τον σχηματισμό των σφαιρουλιτών, π.χ., ταχεία ψύξη, χαμηλό σημείο τήξεως και χαμηλή θερμοκρασία

καλουπιού. Ωστόσο, η χαμηλή θερμοκρασία του καλουπιού θα μειώσει την στιλπνότητα της επιφάνειας.

Θολότητα

Μερικές φορές, ένα πολυμερές μπορεί να έχει μία θολή ή γαλακτώδη εμφάνιση, γενικά γνωστή ως ομίχλη. Συχνά μετράται ως η ποσότητα του φωτός που αποκλίνει περισσότερο από 2,5 μοίρες από την κατεύθυνση πορείας που διαβιβάζεται. Η θολότητα αυτή είναι συχνά το αποτέλεσμα επιφανειακών ατελειών. Χάρη στις πρόσφατες εξελίξεις στην κατασκευή μηχανημάτων για παραγωγή φύλλων με δύο γραμμές ψύξης, οι οποίες γυαλίζουν και τις δύο πλευρές του φύλλου πολυπροπυλενίου, αποκτούνται τελικά προϊόντα πολυπροπυλενίου με χαμηλή θολότητα και υψηλή γυαλάδα.

Ιδιότητες Επιφάνειας

Αν και το πολυπροπυλένιο μπορεί να χαραχτεί με μεταλλική αιχμή, η σκληρότητα του είναι αυξημένη κάτι που διακρίνει γενικότερα τις πολυολεφίνες.

Η σκληρότητα ορίζεται ως η αντίσταση ενός υλικού σε παραμόρφωση, και συγκεκριμένα σε μόνιμη παραμόρφωση, εσοχές ή ξύσιμο. Η σκληρότητα είναι μια σχετική έννοια και δεν πρέπει να συγγέεται με τη φθορά και την τριβή των πλαστικών. Για παράδειγμα, το πολυστυρένιο έχει υψηλή σκληρότητα, αλλά χαμηλή αντοχή στην τριβή. Πολλές δοκιμές έχουν επινοηθεί για τη μέτρηση της σκληρότητας. Ωστόσο, οι δοκιμές Rockwell και Durometer χρησιμοποιούνται πιο συχνά.

Με την δοκιμή Rockwell μετράται η διείσδυση ενός δείκτη καθώς το φορτίο που εφαρμόζεται ένα σταθερό φορτίο το οποίο στη συνέχεια αυξάνεται, και στο τέλος πάλι μειώνεται. Οι τιμές σκληρότητας παρίστανται με γράμματα. Συγκεκριμένα, κατά Rockwell η αύξουσα σειρά σκληρότητας είναι R, L, M, E και K, με το K να αναπαριστά την τιμή με την μεγαλύτερη σκληρότητα. Η δοκιμή σκληρότητας Durometer βασίζεται στην διείσδυση ενός καθορισμένου δείκτη αναγκαστικά στο υλικό κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται δύο τύποι μετρητών, ο τύπος A για μαλακά υλικά και ο Δ για σκληρότερα [1].

1.3.2 Χημικές Ιδιότητες

Το πολυπροπυλένιο ανθίσταται ικανοποιητικά στα οξέα, τα αλκάλια καθώς και τις ανόργανες ενώσεις. Ανθίσταται επίσης και στις οργανικές ενώσεις με εξαίρεση τους υγρούς υδρογονάνθρακες καθώς και τα χλωριούχα παράγωγα.

1.4 Εφαρμογές πολυπροπυλενίου

Το πολυπροπυλένιο λόγω των ιδιοτήτων που διαθέτει χρησιμοποιείται σε ποικίλες εφαρμογές. Αφού η τιμή της πυκνότητας του είναι μόλις 0.9 g/cm^3 , είναι ελαφρύτερο από το νερό και ελαφρύτερο από το πολυαιθυλένιο κάτι που σημαίνει ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές που απαιτούν πλαστικό υλικό χαμηλής πυκνότητας. Οι μηχανικές και θερμικές του ιδιότητες επιπλέον το διαχωρίζουν από τις άλλες πολυολεφίνες και επιτρέπουν τη χρήση του, παραδείγματος χάρη στην κατασκευή μπουκαλιών που προορίζονται να περιέχουν πολύ ζεστά υγρά.

Το πολυπροπυλένιο, παρουσιάζοντας εξαιρετική επίσης χημική συμπεριφορά, είναι κατάλληλο για τη χρήση σε εφαρμογές που απαιτούν έγκριση από τους κανονισμούς της FDA (Food and Drug Administration) όπως είναι η συσκευασία τροφίμων και ορισμένες ιατρικές εφαρμογές, τόσο συσκευασίας όσο και μεταφοράς. Μπορεί επίσης να συμπολυμεριστεί με άλλα μονομερή ή να αναμειχθεί με άλλα πολυμερή, αποκτώντας τις επιθυμητές ιδιότητες για την παραγωγή προϊόντων συγκεκριμένων εφαρμογών. Όλα αυτά βρίσκονται σε συνδυασμό με το ότι το μονομερές του PP είναι σχετικά φτηνό και ευκόλως διαθέσιμο δικαιολογώντας το γεγονός ότι το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο σε εφαρμογές στην καθημερινή ζωή [4].

1.4.1 Παραγωγή Φιλμ

Ένα μεγάλο ποσοστό πολυπροπυλενίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή φιλμ μέσω της διαδικασίας των εκβολών. Εξ ορισμού, το πάχος του φιλμ είναι λιγότερο από 0.25 mm . Υπάρχουν δύο κατηγορίες φιλμ: τα cast και τα oriented.

Cast φιλμ: Κατά τη διαδικασία παραγωγής χυτού φιλμ, το πολυπροπυλένιο εξωθείται από έναν εκβολέα, μέσω της κατάλληλης μήτρας σε λουτρό ψύξης και το προκύπτον φιλμ παραλαμβάνεται από εξοπλισμό περιέλιξης. Το πάχος του φιλμ κυμαίνεται μεταξύ 0.025 και 0.1 mm . Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του χυτού φιλμ είναι η στιλπνότητα της επιφάνειάς του. Για την παραγωγή χυτού φιλμ χρησιμοποιούνται εξίσου ομοπολυμερή και συμπολυμερή PP. Το MFI κυμαίνεται συνήθως στην τιμή των 8 g/10min . Τα συμπολυμερή δίνουν ελαφρώς πιο μαλακό και ανθεκτικό φιλμ. Τα φιλμ αυτά μετατρέπονται σε τσάντες, σε προστατευτικά φύλλα και σε πάνες για βρέφη μιας χρήσεως (εξωτερική μη πορώδης επιφάνεια).

Oriented φιλμ: Δύο μέθοδοι χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή oriented φιλμ, η διαδικασία με ψύξη σε λουτρό και με ψύξη σε αέρα. Και στις δύο διαδικασίες χρησιμοποιείται ομοπολυμερές με μικρό MFI, της τιμής των 3 g/10min . Πολλές φορές χρησιμοποιείται τυχαίο συμπολυμερές για καλύτερη θερμική σταθερότητα. Το oriented έχει εξαιρετική καθαρότητα και στιλπνότητα. Οι κύριες εφαρμογές του oriented είναι στις ευέλικτα μορφολογικά συσκευασίες. Σημαντική χρήση του γίνεται στη συσκευασία τροφίμων όπου το oriented φιλμ χρησιμοποιείται σε μία ή περισσότερες στρώσεις στην κατασκευή πολυστρωματικών συσκευασιών. Το oriented φιλμ χρησιμοποιείται κυρίως για τη συσκευασία ήδη μαγειρεμένων φαγητών. Παρέχει αντίσταση στην υγρασία και έτσι διατηρεί τα φαγητά φρέσκα και τραγανά.

Ένα συγκεκριμένο είδος oriented φιλμ γνωστό και ως οπάκ φιλμ χρησιμοποιείται για την συσκευασία προϊόντων όπως ζαχαρωτών, σοκολατών και σαπουνιών αλλά και στη συσκευασία αναψυκτικών. Το οπάκ φιλμ παράγεται με την διαδικασία με ψύξη σε λουτρό από πολυπροπυλένιο, στο οποίο προστίθεται ως συμπολυμερές ένα μη συμβατό πολυμερές.

1.4.2 Παραγωγή Φύλλων

Τα φύλλα πολυπροπυλενίου έχουν πάχος περισσότερο από 0.25 mm (κάτω από αυτή την τιμή το προϊόν θεωρείται φιλμ) με συνηθέστερη τιμή το 1 mm. Η ρητίνη εκβάλλεται από κατάλληλη μήτρα και στη συνέχεια ψύχεται. Κατά τη διαδικασία της ψύξης τυλίγεται σε κυλίνδρους ή κόβεται ή μεταφέρεται κατευθείαν σε θερμομορφωτικό μηχάνημα.

Η κυριότερη εφαρμογή των φύλλων πολυπροπυλενίου είναι η παραγωγή θερμομορφωτικών δοχείων για την κατασκευή άκαμπτων συσκευασιών. Θα έπρεπε να τονιστεί όμως ότι το πολυπροπυλένιο επειδή είναι ημικρυσταλλικό πολυμερές δεν είναι τόσο ιδανικό για την θερμομορφωτική διαδικασία όσο είναι το πολυστυρένιο. Για το λόγο αυτό, η θερμομορφωτική διαδικασία έχει τροποποιηθεί έτσι ώστε να εκμεταλλεύεται τα πλεονεκτήματα του πολυπροπυλενίου.

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της ρητίνης του πολυπροπυλενίου είναι ότι αντιστέκεται στο σχισμό με παρουσία λιπαρών προϊόντων, όπως για παράδειγμα η μαργαρίνη, σε αντίθεση με το πολυστυρένιο. Επίσης έχει χαμηλότερο ειδικό βάρος από το πολυστυρένιο επιτρέποντας έτσι την κατασκευή ελαφρύτερων δοχείων. Επιπλέον το PP υπερτερεί έναντι του PS στο γεγονός ότι δεν προκαλεί προβλήματα υγείας κατά τη χρήση και επεξεργασία του.

1.4.3 Χύτευση με Έγχυση

Η έγχυση χρησιμοποιείται για την παραγωγή διακριτών αντικειμένων με πολύπλοκο σχήμα και με εξωτερική επιφάνεια που χαρακτηρίζεται από ποικιλία στην υφή της. Υπολογίζεται ότι το ένα τρίτο των θερμοπλαστικών μορφοποιούνται με έγχυση η ευρεία χρήση της οποίας οφείλεται στην πολύ καλή επαναληψιμότητα των τελικών αντικειμένων καθώς επίσης και στην δυνατότητα αυτοματοποίησης της διεργασίας που επιφέρει υψηλή απόδοση σε χαμηλό κόστος [6]. Κατά την έγχυση το πολυπροπυλένιο τήκεται και εξωθείται σε μήτρα που αποτελείται από δύο τμήματα: ένα κινητό κι ένα ακίνητο. Όταν το πολυμερές ψυχθεί και στερεοποιηθεί τότε το κινητό μέρος της μήτρας απομακρύνεται και το αντικείμενο ελευθερώνεται. Με τη μέθοδο αυτή κατασκευάζονται αντικείμενα με τεράστια ποικιλία σχημάτων και με πολλές λεπτομέρειες.

Είδη οικιακής χρήσης και άκαμπτα δοχεία συσκευασίας

Πολλά από αυτά τα είδη που χρησιμοποιούμε καθημερινά παράγονται μέσω θερμομορφωτικής διαδικασίας αλλά και μέσω χύτευσης με έγχυση. Για προϊόντα όπως δοχεία αποθήκευσης φαγητού ή δοχεία νερού προτιμότερη διαδικασία είναι η έγχυση επειδή μπορεί να αποδώσει περισσότερα σχήματα (κυκλικά, τετράγωνα) στα προϊόντα αυτά. Σε προϊόντα όπως για παράδειγμα δοχεία που χρησιμοποιούνται στο μπάνιο και οι δύο διαδικασίες οδηγούν σε ίδια αποτελέσματα.

Καπάκια και πώματα

Το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή πωμάτων μπουκαλιών και δοχείων αλλά και για την κατασκευή «σφραγισμένων» πωμάτων όπως για παράδειγμα η σκανδάλη των σπρέυ. Σε γενικές γραμμές χρησιμοποιείται ομοπολυμερές. Το MFI ποικίλλει από 2.5 μέχρι 20 g/10min. Πρέπει να σημειωθεί ότι κάποια πώματα πολυπροπυλενίου για δοχεία αναψυκτικών παράγονται μέσω μίας διαδικασία χύτευσης διαφορετικής από την έγχυση [5].

Αντικείμενα γενικής χρήσης

Αντικείμενα όπως βαλίτσες, τραπέζια και καρέκλες εξωτερικού χώρου, καθίσματα γηπέδου, παγοθήκες, κινητά ψυγεία, μπότες για το σκι παράγονται από πολυπροπυλένιο ή από σύνθετα πολυπροπυλενίου.

Ιατρικές εφαρμογές

Μία μεγάλη ιατρική εφαρμογή του πολυπροπυλενίου είναι οι ατομικές εμπορικές σύριγγες οι οποίες παράγονται μέσω της διαδικασίας της έγχυσης από ομοπολυμερές ή από τυχαίο συμπολυμερές. Το MFI είναι περίπου 25 g/10min. Στην εφαρμογή αυτή η ικανότητα του πολυπροπυλενίου να αποστειρώνεται με ακτίνες γάμμα είναι σημαντική και μέρος της τεχνολογίας αυτής περιλαμβάνει κατάλληλη σταθεροποίηση σε μικροβιολογικούς παράγοντες.

Οι δειγματοφορείς που χρησιμοποιούνται στην ιατρική, τα μικρά δοχεία που περιέχουν χάπια και οι κάψουλες παράγονται σχεδόν αποκλειστικά από PP μέσω έγχυσης. Το MFI κυμαίνεται στις τιμές των 12-20g/10min [7].

Αυτοκίνητα

Το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία. Συνήθως κυριαρχούν τα συμπολυμερή. Μία από τις αρχικές χρήσεις του πολυπροπυλενίου στα αυτοκίνητα ήταν σε μέρη της μπαταρίας. Στην εφαρμογή αυτή, που υπάρχει εδώ και 25 χρόνια, προέκυψε συμπολυμερές από χύτευση με έγχυση, μαύρου χρώματος, που αντικατέστησε το μαύρο σκληρό καουτσούκ. Μία άλλη χρήση του πολυπροπυλενίου που υφίσταται εδώ και χρόνια στα αυτοκίνητα είναι στον κλιματισμό δηλαδή στους αγωγούς του αέρα οι οποίοι συνήθως δεν είναι εξωτερικά ορατοί. Τα πτερύγια του ανεμιστήρα διαφόρων τύπων παρασκευάζονται από πολυπροπυλένιο το οποίο συνήθως περιέχει ταλκ.

Λόγω της ανάγκης να μειωθεί το βάρος των αυτοκινήτων, πολλά μέρη του που προερχόντουσαν από βαριά υλικά π.χ. μέταλλο αντικαταστάθηκαν από πολυπροπυλένιο. Σήμερα, πολλά στοιχεία του αυτοκινήτου εσωτερικά και εξωτερικά κατασκευάζονται από πολυπροπυλένιο. Το σημαντικό πλεονέκτημά του έναντι των άλλων θερμοπλαστικών είναι η πυκνότητά του, με τιμή 0.9 g/ml [8].

Στο εσωτερικό του αυτοκινήτου, οι πόρτες, οι κολώνες, και οι κονσόλες κατασκευάζονται από πολυπροπυλένιο. Χρησιμοποιούνται διαφορετικά είδη ρητίνης ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις αλλά η επιλογή είναι συνήθως συμπολυμερές. Συχνότερα τα μέρη αυτά παράγονται έχοντας ήδη ενσωματωμένο χρώμα αν και κάποιες φορές τα μέρη αυτά χρωματίζονται μετά για να ταιριάζει καλύτερα το χρώμα με το εσωτερικό και έτσι να έχει καλύτερη συνολική εμφάνιση. Επίσης προτιμάται γενικότερα ρητίνη που είναι λιγότερο στιλπνή γιατί έτσι μειώνονται οι αντανακλάσεις έχοντας σαν αποτέλεσμα τα μέρη αυτά να φαίνονται λιγότερο «πλαστικά». Στις εφαρμογές πολυπροπυλενίου στο εσωτερικό του αυτοκινήτου χρησιμοποιούνται συμπολυμερή με MFI 20-35 g/10min[5].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Tripathi D., Practical Guide to Polypropylene, 2002.
- [2] Οικονομίδου Ουρανία, Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, Ε.Μ.Π.
«Προσομοίωση της μηχανικής ανακύκλωσης πολυολεφινών με επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση σε δικόγλιο σύστημα εκβολής», Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2012.
- [3] © Siemens AG Case Study "Process Analytics in Polypropylene Plants." N.p., Dec. 2007.
- [4] Statistics Handbook, British Plastic Federation, UK 1996
- [5] Hough M.C., Dolbey R., The Plastics Compendium, Volume 1:Key Properties and Sources, Rapra Technology Limited, UK 1991
- [6] Βουγιούκα Σ., Μηχανική Πολυμερών, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012
- [7] HarutunKarian, Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, 2003
- [8] Giannelis E.P. Polymer-layered silicate nanocomposite: synthesis, properties, and applications. ApplOrganometalChem 12:675–680, 1998.

Κεφάλαιο 2: Ανακύκλωση πλαστικών

Η διαρκώς αυξανόμενη ποσότητα των αποβλήτων, η έναρξη της ενεργειακής κρίσης και η περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση της κοινής γνώμης αποτέλεσαν τα κύρια αίτια ενεργοποίησης και παρέμβασης της κοινωνίας μας στον τομέα διαχείρισης των αποβλήτων.

Είναι γνωστό ότι η υπερκατανάλωση αγαθών οδήγησε σε αξιοσημείωτη ελάττωση των φυσικών αποθεμάτων σε πρώτες ύλες και σε πηγές ενέργειας. Συγχρόνως, η παραγωγή απορριμμάτων αυξήθηκε δραματικά, δημιουργώντας προβλήματα συλλογής, μεταφοράς και διάθεσής τους κατά τρόπο περιβαλλοντικά αναπόδεικτο.

2.1 Ανακύκλωση και Πολυμερή

Όσον αφορά τα πλαστικά απορρίμματα πρέπει να επισημανθεί ότι αν και αποτελούν το 5-8% κ.β. του συνόλου των απορριμμάτων, το ποσοστό αυτό αυξάνει βαθμιαία λόγω της ραγδαίας αύξησης της χρήσης των πολυμερών σε διάφορα πεδία εφαρμογών. Επιπρόσθετα τα πλαστικά απορρίμματα έχουν πολύ μεγαλύτερη κατ'όγκον αναλογία (έως και 40%, δεδομένης της χαμηλής τους πυκνότητας και του γεγονότος ότι συνήθως συναντώνται υπό την μορφή κοίλων αντικειμένων. Ακόμη στη μεγάλη τους πλειοψηφία δεν βιοαποικοδομούνται (εξαιρέση αποτελούν αυτά που έχουν εσωτερικούς δεσμούς αλειφατικούοξέως στην κύρια άλυσο), οπότε προκαλούν μόνιμη ρύπανση στο περιβάλλον, ενώ έχουν σχετικά μικρή διάρκεια χρήσης.

Ενώ λοιπόν αναντίρρητα προκύπτει η ανάγκη της ανακύκλωσης των πλαστικών απορριμμάτων, πρέπει να επισημανθεί ότι η εφαρμογή μεθόδων ανακύκλωσης στην πράξη προϋποθέτει την αντιμετώπιση ουσιαστικών προβλημάτων, όπως:

- 1) Η ανάπτυξη μεθόδων συλλογής και διαχωρισμού των απορριμμάτων.
- 2) Η εύρεση οικονομικών μεθόδων ανακύκλωσής τους.
- 3) Η ανάπτυξη αγορών ικανών να απορροφήσουν τα τελικά προϊόντα.
- 4) Η ανάπτυξη προτύπων για τον έλεγχο της ποιότητας των ανακυκλωμένων υλικών.

Είναι χαρακτηριστικό ότι το 1990 καταναλώθηκαν στην Δυτική Ευρώπη 24 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών, από τα οποία μόνον ένα ποσοστό της τάξης του 20% έχει ανακυκλωθεί. Αντίστοιχα στις Η.Π.Α., μόνο 11% του συνόλου της μάζας των πλαστικών φιαλών και δοχείων ανακυκλώθηκε κατά το 1991, σημειώνοντας πάντως αύξηση από το 7% του 1990 [8].

Υπάρχουν εκατοντάδες διαφορετικοί τύποι πλαστικών απορριμμάτων, αλλά για την απλοποίηση της μελέτης τους μπορούν να ενταχθούν σε τέσσερις κατηγορίες:

- i. Ανεξάρτητα είδη πλαστικών υλικών υπό την μορφή scrap, τα οποία μπορούν να επανεισαχθούν στην παραγωγική διαδικασία από την οποία παρήχθησαν.
- ii. Ανεξάρτητα είδη πλαστικών, τα οποία έχουν υποστεί μόλυνση (contamination), οπότε δεν είναι δυνατή η εισαγωγή τους στην παραγωγική διαδικασία από την οποία παρήχθησαν. Απαιτείται λοιπόν να υποβληθούν σε περαιτέρω κατεργασίες, η έκταση των οποίων εξαρτάται από τις τελικές τους εφαρμογές.
- iii. Μίγματα πλαστικών απορριμμάτων με γνωστή σύσταση, ουσιαστικά ελεύθερα από μη-πλαστικές προσμίξεις.
- iv. Τυχαία συλλεγμένα ή οικιακά απορρίμματα, τα οποία εμπεριέχουν μη-πλαστικά υλικά.

Από την άλλη πλευρά πέντε είναι κυρίως οι μέθοδοι διαχείρισης πλαστικών απορριμμάτων:

1. Απόρριψη σε χωματερές, με ή χωρίς προηγούμενη επεξεργασία.
2. Πρωτογενής ανακύκλωση.
3. Δευτερογενής ανακύκλωση.
4. Τριτογενής ανακύκλωση.
5. Τεταρτογενής ανακύκλωση [8].

2.2 Πρωτογενής Ανακύκλωση

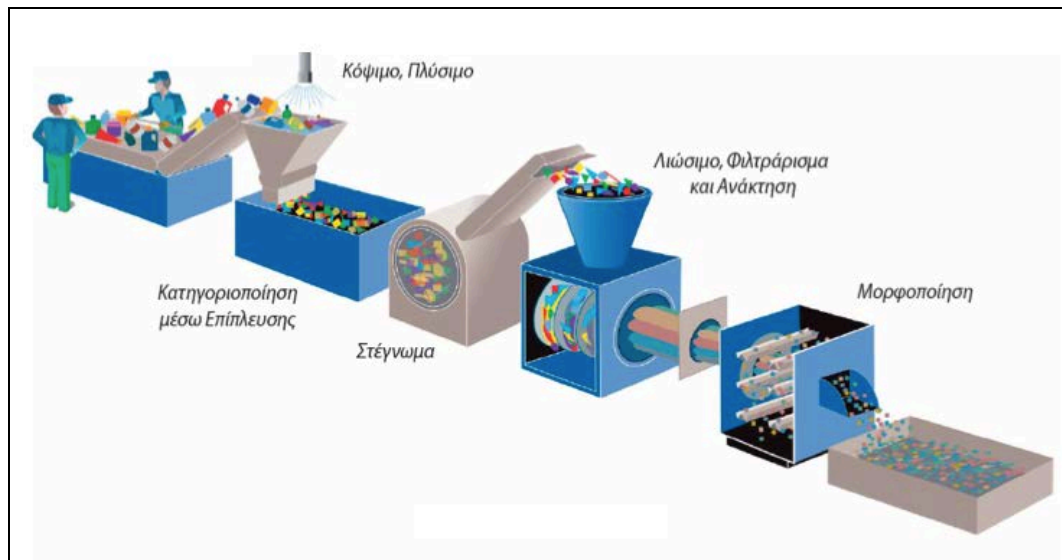
Η πρωτογενής ανακύκλωση περιλαμβάνει τη μηχανική ανακύκλωση πλαστικών απορριμμάτων που προκύπτουν από τις διαδικασίες βιομηχανικής επεξεργασίας και παραγωγής τελικών προϊόντων. Τέτοιου είδους απορρίμματα που συνήθως αποκαλούνται βιομηχανικά απόβλητα (production scrap/postindustrial) είναι τα υπολείμματα από διαδικασίες επεξεργασίας και μορφοποίησης καθώς και υλικό που προκύπτει κατά την έναρξη ή τον τερματισμό της λειτουργίας μηχανημάτων μορφοποίησης. Στη συγκεκριμένη κατηγορία μηχανικής ανακύκλωσης οι τεχνολογίες αξιοποίησης προσβλέπουν συνήθως στην επαναναχρησιμοποίηση των υπολειμμάτων αυτών στις διαδικασίες από τις οποίες προέκυψαν είτε με την ανάμιξή τους σε κάποιο ποσοστό με παρθένο υλικό είτε με νέα ξεχωριστή επεξεργασία. Οι τεχνολογίες αυτές εφαρμόζονται άμεσα από τις βιομηχανίες παραγωγής των πλαστικών προϊόντων, δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερα προβλήματα, έχουν χαμηλές απαιτήσεις και σε γενικές γραμμές προσφέρουν σημαντικά οικονομικά οφέλη [2]. Τα μεγάλα εξάλλου πλεονεκτήματα στην περίπτωση της πρωτογενούς ανακύκλωσης είναι ότι ο παραγωγός γνωρίζει ακριβώς τη σύνθεση και την ποιότητα του προς ανακύκλωση πλαστικού υπολείμματος καθώς επίσης και το γεγονός ότι το πλαστικό υπόλειμμα είναι προσαρμοσμένο στις απαιτήσεις της αρχικής εφαρμογής που θα επαναναχρησιμοποιηθεί π.χ. περιέχει τα κατάλληλα πρόσθετα, όπως χρώματα και σταθεροποιητές, σε μικρότερο βαθμό και καλύπτει τις περισσότερες προδιαγραφές της εφαρμογής. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η πρωτογενής ανακύκλωση αποτελεί την οικονομικότερη, την ευκολότερα εφαρμόσιμη, την αποδοτικότερη και

την οικολογικά φιλικότερη επιλογή αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων. Για τους λόγους αυτούς εφαρμόζεται εκτεταμένα σήμερα [1].

2.2.1 Διαδικασία

Η συνηθισμένη πρακτική για τα απορρίματα παραγωγής είναι η ανάμειξή τους σε μικρά ποσοστά με παρθένο υλικό, ώστε η επίδρασή τους στην τελική ποιότητα του προϊόντος να είναι αμελητέα. Τα ποσοστά αυτά ανέρχονται συνήθως στο 20-25% κ.β.. Εναλλακτικά, είναι δυνατή η επανεπεξεργασία τους σε ποσοστό 100% συνήθως σε δευτερογενείς εφαρμογές, που οι απαιτήσεις ποιότητας του υλικού είναι υποβαθμισμένες. Στη συγκεκριμένη περίπτωση στόχος παραμένει η μετατροπή των καθαρών υπολειμμάτων σε τελικά προϊόντα με χαρακτηριστικά και ιδιότητες ισοδύναμες ή σχεδόν ισοδύναμες με αυτές των προϊόντων από παρθένο υλικό. Η νέα επεξεργασία των υπολειμμάτων παραγωγής μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις διαφορετικές επιλογές: κλειστού κύκλου (closedlooprecycling), ανοιχτού κύκλου (openlooprecycling) διεργασία ή τη διεργασία κοινής αξιοποίησης [1]:

- Η κλειστού κύκλου επεξεργασία περιλαμβάνει την ανατροφοδότηση του υπολείμματος πίσω στην παραγωγική διαδικασία από την οποία προήλθε με ανάμειξη του με το παρθένο υλικό. Το πλεονέκτημα αυτής της επιλογής είναι ότι γίνεται άμεση επαναχρησιμοποίηση των υπολειμμάτων χωρίς επιπλέον κόστος χειρισμών. Βέβαια καταγράφονται και οι περιορισμοί της χρησιμοποίησης συγκεκριμένου τύπου πλαστικού και το ότι η ανάμειξη με το παρθένο υλικό γίνεται σε χαμηλή σχετικά αναλογία.
- Στην περίπτωση της ανοιχτού κύκλου επανεπεξεργασίας το πλαστικό απόρριμμα συλλέγεται, αποθηκεύεται και χρησιμοποιείται σε επόμενη φάση. Έτσι όμως απαιτούνται επιπλέον διαδικασίες χειρισμών, αποθήκευσης ανάλογα με το μέγεθος, τον τύπο, το σχήμα και το χρώμα των υπολειμμάτων. Το μεγάλο πλεονέκτημα της ανοικτού τύπου επανεπεξεργασίας είναι ότι παρέχει μεγαλύτερη ευελιξία και εναλλακτικές δυνατότητες για αποτελεσματική χρησιμοποίηση των απορριμμάτων παραγωγής.
- Η περίπτωση της κοινής αξιοποίησης των υπολειμμάτων παραγωγής αναφέρεται σε μονάδες ανακύκλωσης που λειτουργούν ανεξάρτητα και μπορούν να λαμβάνουν υλικό από πολλές πηγές, π.χ. από διαφορετικές παραγωγικές μονάδες ή και διαφορετικές βιομηχανίες πλαστικών. Η διαδικασία είναι παραλλαγή της ανοιχτού κύκλου επεξεργασίας, υπάρχει όμως επιπλέον κόστος μεταφοράς στην τελική μονάδα αξιοποίησης. Στο σημείο αυτό εμφανίζεται κίνδυνος της μόλυνσης των υπολειμμάτων με ξένα υλικά ή προσμίξεις κατά τη μεταφορά, την αποθήκευση ή την ανάμειξη.



Εικόνα 2.2.1.1: Τυπική πορεία μηχανικής ανακύκλωσης

Τέλος μια εναλλακτική προσέγγιση πρωτογενούς ανακύκλωσης που τα τελευταία χρόνια εφαρμόζεται με επιτυχία είναι η μηχανική χρησιμοποίηση του προς ανακύκλωση υλικού στην παραγωγή πολυστρωματικών προϊόντων όπου το ανακυκλωμένο υλικό συμμετέχει ως εσωτερικό στρώμα προσφέροντας βέβαια σημαντική μείωση του κόστους. Παράλληλα με τον τρόπο αυτό αποφεύγονται προβλήματα λόγω υποβαθμισμένων ιδιοτήτων του ανακυκλωμένου υλικού ή προβλήματα μόλυνσεων από προσμίξεις που αυτό περιέχει. Τέτοιου είδους εφαρμογές αφορούν πλαστικά μπουκάλια, είδη συσκευασίας, πλαστικά φιλμ κ.ά.. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση χρήσης πολυολεφινών σε τριστρωματικές φιάλες από HDPE όπου το ανακυκλωμένο υλικό συμμετέχει ως εσωτερικό στρώμα σε ποσοστό 25%. Το στρώμα αυτό προστατεύεται αποτελεσματικά τόσο εξωτερικά όσο και εσωτερικά από παρθένα στρώματα που εμποδίζουν τη μετανάστευση (migration) από το υλικό αυτό στο προϊόν. Ωστόσο στις περιπτώσεις αυτές πρέπει να ελέγχονται ιδιαίτερα τα φαινόμενα διάχυσης από και προς το κάθε προϊόν [3].

2.3 Δευτερογενής ανακύκλωση

Η κατηγορία αυτή αναφέρεται στη μηχανική ανακύκλωση καταναλωτικών πλαστικών προϊόντων που μετά τη χρήση (κύκλο ζωής) τους απορρίπτονται τυχαία είτε μεμονωμένα είτε ως μίγμα στο ρεύμα των στερεών απορριμμάτων. Στην περίπτωση αυτή ανήκουν δύο κλασσικές κατηγορίες πλαστικών απορριμμάτων:

- Ανεξάρτητα είδη πλαστικών απορριμμάτων που προκύπτουν μετά τον ωφέλιμο κύκλο χρήσης τους από καλά καθορισμένες και διακριτές εφαρμογές.
- Μίγματα πλαστικών απορριμμάτων τα οποία περιέχουν πιθανώς και μη-πλαστικές προσμίξεις και γενικά άγνωστη σύσταση.

1^η κατηγορία απορριμμάτων:

Η ανακύκλωση των πλαστικών της πρώτης κατηγορίας είναι η περισσότερο απλή και ευκολότερα εφαρμόσιμη καθώς η συλλογή τους είναι εύκολη ενώ παράλληλα δεν απαιτούνται οι επίπονες και δαπανηρές διαδικασίες διαχωρισμού και κατηγοριοποίησης που ισχύουν στις περιπτώσεις των μιγμάτων. Παράλληλα, οι διαδικασίες ανακύκλωσης αυτής της κατηγορίας πλαστικών απορριμμάτων έχουν αναγνωριστεί ως η μόνη κατηγορία ανακύκλωσης κλειστού κύκλου (ClosedLoopRecycling) αφού βασικός στόχος παραμένει η επανααναχρησιμοποίηση των απορριμμάτων αυτών στις εφαρμογές από τις οποίες προέκυψαν. Εναλλακτικά και εφόσον η ποιότητα του πλαστικού απορρίμματος κρίνεται υποβαθμισμένη είναι δυνατόν να επιλεγεί η ανακύκλωση του σε δευτερεύουσες εφαρμογές.

Η επανεπεξεργασία των πλαστικών απορριμμάτων από διακριτές εφαρμογές με στόχο την επιστροφή τους στην εφαρμογή από την οποία προέκυψαν είναι εφικτή με τον ίδιο μηχανολογικό εξοπλισμό που εφαρμόζεται στα παρθένα υλικά αλλά αφού προηγουμένως εξασφαλιστεί η αναβάθμιση της ποιότητάς τους. Τυπικά παραδείγματα απορριμμάτων αυτής της κατηγορίας είναι τα ανεξαρτήτου τύπου πλαστικά απορρίμματα που συλλέγονται από διακριτές καταναλωτικές εφαρμογές (welldefined, post-consumer, polymerwastes):

- Πλαστικές φιάλες
- Πλαστικά κύπελλα και άλλα είδη συσκευασίας, κυρίως από πολυαιθυλένιο (PE)
- Μπαταρίες και προφυλακτήρες αυτοκινήτων από πολυπροπυλένιο, διάφορα πλαστικά εξαρτήματα αυτοκινήτων
- Προϊόντα συσκευασίας από πολυστυρένιο
- Φύλλα θερμοκηπίων και συσκευασιών από πολυαιθυλένιο
- Πλαστικά προϊόντα μεγάλου όγκου όπως βαρέλια και πλαστικά κιβώτια, πλαστικά έπιπλα όπως πλαστικά τραπέζια, καρέκλες κτλ.
- Πλαστικά είδη από ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Κατά τη μηχανική ανακύκλωση αυτής της κατηγορίας πλαστικών απορριμμάτων και πριν να εφαρμοστεί οποιαδήποτε προσπάθεια επανεπεξεργασίας του πλαστικού απορρίμματος είναι απαραίτητο να προηγηθούν κάποια σημαντικά στάδια προκατεργασίας τα οποία συνήθως περιλαμβάνουν:

- Συλλογή και καθαρισμό του από ξένες ή πλαστικές προσμίξεις.
- Ασφαλή αποθήκευση, καθώς οι συνθήκες και η διάρκεια αποθήκευσης μπορούν να επηρεάσουν τη χημική δομή του πλαστικού απορρίμματος
- Μείωση του μεγέθους με τη χρήση ειδικών συσκευασιών (κυρίως σπαστήρων και κοκκοποιητών), ώστε να είναι εφικτή η περαιτέρω επεξεργασία.
- Ομογενοποίηση που εξασφαλίζει σταθερή παροχή (ποιότητα) κατά τη νέα επεξεργασία.
- Προσδιορισμό-Ανάλυση της ποιότητας του ώστε να επιλεγεί η βέλτιστη χρήση για το ανακυκλωμένο προϊόν.

- Προσπάθεια αναβάθμισης της ποιότητας του ώστε να επιλεγεί η βέλτιστη χρήση για το ανακυκλωμένο προϊόν.

Μετά την παραπάνω προκατεργασία, το προς ανακύκλωση ρεύμα είναι έτοιμο για νέα επεξεργασία και την παραγωγή των τελικών ανακυκλωμένων προϊόντων. Η νέα επεξεργασία περιλαμβάνει συνήθως ανάτηξη και μορφοποίηση του υλικού με τη χρήση του κλασσικό μηχανολογικού εξοπλισμού. Αυτό είναι και ένα από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της ανακύκλωσης αυτής της κατηγορίας αφού δεν απαιτείται επιπλέον εξοπλισμός ούτε ειδικές εγκαταστάσεις και επομένως το κόστος περιορίζεται σημαντικά [4]. Σημαντικό εξάλλου στάδιο μετά την επανεπεξεργασία και μορφοποίηση του ανακυκλωμένου προϊόντος είναι η αξιολόγηση των χαρακτηριστικών του ιδιοτήτων για να διαπιστωθεί η δυνατότητα επιστροφής του στην αρχική εφαρμογή.

Βασικό πρόβλημα της μηχανικής ανακύκλωσης αυτών των απορριμμάτων και το οποίο θα λαμβάνεται σταθερά υπόψη είναι ότι κατά την αρχική επεξεργασία και κατά την προηγούμενη χρήση τους τα πλαστικά αυτά έχουν υποστεί χημικές μεταβολές συνήθως λόγω διαδικασιών οξειδωσης. Οι μεταβολές αυτές επιδρούν στις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες και γενικά υποβαθμίζουν την ποιότητά τους. Το αποτέλεσμα είναι τα ανακυκλωμένα προϊόντα που προκύπτουν λόγω υποβαθμισμένης ποιότητας να μην πληρούν τις προϋποθέσεις «επιστροφής» στην αρχική τους εφαρμογή. Για τους λόγους αυτούς είναι επιβεβλημένη η αξιολόγηση και πιθανή αναβάθμιση της ποιότητας του προς ανακύκλωση πλαστικού απορρίμματος ώστε να μπορούν να επιτευχθούν οι στόχοι της επιτυχούς επαναχρησιμοποίησης [5].

2^η κατηγορία απορριμμάτων

Στην πράξη, οι τεχνολογίες αυτής της κατηγορίας αποβλέπουν στο διαχωρισμό ενός μίγματος πλαστικών απορριμμάτων στους διαφορετικούς τύπους πλαστικών που το αποτελούν με στόχο στη συνέχεια την μηχανική αξιοποίηση τους ως αυτόνομα υλικά. Οι περισσότερο διαδεδομένες από αυτές τις τεχνολογίες διαχωρισμού στηρίζονται στις φυσικοχημικές διαφορές των πλαστικών απορριμμάτων μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα στηρίζονται σε διαφορές στην πυκνότητα, στο σχήμα, στο χρώμα, στις ηλεκτρικές, στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, καθώς και την εκλεκτική διάλυση τους σε οργανικούς διαλύτες. Ο επιτυχημένος διαχωρισμός επηρεάζει αποφασιστικά την καθαρότητα και την ποιότητα του ανακυκλωμένου προϊόντος.

Οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή της τεχνολογίας διαχωρισμού και ανακύκλωσης των πλαστικών απορριμμάτων είναι οι εξής:

- Η πολυπλοκότητα του μίγματος δηλαδή ο αριθμός και η συγκέντρωση των διαφορετικών συστατικών που αποτελούν το μίγμα.
- Το μέγεθος και το φυσικό σχήμα των πλαστικών απορριμμάτων.
- Η ποιότητα των προς ανακύκλωση πλαστικών απορριμμάτων.

- Η φύση και η συγκέντρωση των ξένων, δηλαδή μη πλαστικών προσμίξεων.

Οι πιο γνωστές και ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες διαχωρισμού μιγμάτων από πλαστικά απορρίμματα είναι [4]:

- Διαχωρισμός με χειροδιαλογή
- Διαχωρισμός με βάση το χρώμα
- Διαχωρισμός με ρεύμα αέρα
- Διαχωρισμός με ρομποτική
- Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός
- Διαχωρισμός με εφαρμογή αναλυτικών μεθόδων
- Διαχωρισμός με αναγνώριση κωδικών
- Διαχωρισμός με βάση πυκνότητες
- Τεχνολογίες θερμικού διαχωρισμού
- Διαχωρισμός με χρήση διαλυτών

2.4 Τριτογενής ανακύκλωση

Η τριτογενής ή χημική ανακύκλωση τροφοδοσίας συνεπάγεται τη μετατροπή του αρχικού πλαστικού απορρίμματος στις χημικές πρώτες ύλες από τις οποίες προήλθε και οι οποίες μπορούν εκ νέου να χρησιμοποιηθούν είτε για την παραγωγή νέων πολυμερών ή άλλων χημικών προϊόντων είτε για ενεργειακή εκμετάλλευση πχ καύσιμες ύλες. Το μεγάλο πλεονέκτημα της τριτογενούς ανακύκλωσης είναι ότι τα χημικά προϊόντα που προκύπτουν είναι ισοδύναμα με παρθένα υλικά αφού με τον τύπο αυτό της ανακύκλωσης δεν υπάρχουν προβλήματα υποβάθμισης. Το σημαντικό μειονέκτημα της χημικής ανακύκλωσης εντοπίζεται στη σπατάλη της προστιθέμενης αξίας των πλαστικών η οποία χάνεται κατά τον αποπολυμερισμό και ανέρχεται στο 50% περίπου της συνολικής τους αξίας. Υπάρχουν πολλές τεχνολογίες τριτογενούς ανακύκλωσης που διακρίνονται κυρίως βάση της τεχνικής που εφαρμόζεται για την αποσύνθεση της πολυμερικής αλυσίδας, κοινώς ονομαζόμενη ως αποπολυμερισμός. Οι πιο γνωστές τεχνολογίες τριτογενούς ανακύκλωσης είναι οι ακόλουθες [6]:

- Αεριοποίηση (Gasification): μετατροπή μιγμάτων πλαστικών σε αέριο σύνθεσης μέσω υψηλής θερμοκρασίας και ειδικών καταλυτών.
- Αποπολυμερισμός/αποικοδόμηση (Depolymerization/Degradation): θερμο/μηχανικές διαδικασίες διάσπασης της πολυμερικής αλυσίδας σε μικρότερου μοριακού βάρους αλυσίδες οι οποίες χρησιμοποιούνται από την αρχή για την επαναδημιουργία παρθένων πλαστικών.
- Γλυκόλυση (Glycolysis): μερικό σπάσιμο των πολυμερικών αλυσίδων παρουσία γλυκολών σε μονομερή προϊόντα.
- Διύλιση (Refinery Recycling): σε μονάδες διύλισης τα πλαστικά απορρίμματα μετατρέπονται σε ελαφρά χημικά προϊόντα συγκρίσιμα με αυτά που προκύπτουν από κλασσικές μονάδες διύλισης πετρελαίου.

- Ηλεκτροκινητική αναγέννηση (Electrokinetic Recovery): χρήση ηλεκτρικού τόξου για τη μετατροπή των πλαστικών απορριμμάτων σε χρήσιμα βιομηχανικά αέρια.
- Καταλυτική διάσπαση (Cracking): αποσύνθεση πλαστικών σε μια συνεχή διεργασία με τη χρήση καταλυτών η οποία οδηγεί στην παραγωγή ελαφρών οργανικών ενώσεων.
- Μεθανόλυση (Methanolysis): πλήρης διάσπαση της πολυμερικής αλυσίδας παρουσία μεθανόλης για την παραλαβή συγκεκριμένου τύπου χημικών.
- Πυρόλυση (Pyrolysis): αποικοδόμηση των πλαστικών απορριμμάτων σε έλαια και αέρια με διαδικασία θέρμανσης απουσία οξυγόνου και σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Υδρογόνωση (Hydrogenation): προσθήκη υδρογόνου σε υδρογονάνθρακες με σκοπό τη δημιουργία παρθένων χημικών προϊόντων υψηλής αξίας.
- Υδρόλυση (Hydrolysis): παρουσία ατμών πλήρης μετατροπή των πολυμερικών αλυσίδων σε μονομερή δομικά υλικά ικανά προς νέο πολυμερισμό.

Μερικές από τις παραπάνω τεχνολογίες χημικής ανακύκλωσης εφαρμόζονται ήδη αποτελεσματικά για την αξιοποίηση των πλαστικών απορριμμάτων.

2.5 Τεταρτογενής ανακύκλωση

Τεταρτογενή ανακύκλωση ονομάζουμε την ανακύκλωση που σκοπό έχει την ανάκτηση ενέργειας μέσω της καύσης των πλαστικών απορριμμάτων. Όπως έχει αναφερθεί τα πλαστικά διαθέτουν υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο καθιστώντας τα πολύτιμη πηγή ενέργειας. Η επιλογή αυτή κρίνεται ως αποτελεσματικότερος τρόπος μείωσης του όγκου των οργανικών υλικών που διαφορετικά θα κατέληγαν σε κάποια χωματερή. Η «λευκή ενέργεια» όπως ονομάζεται η θερμότητα από την καύση των πλαστικών μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στην εξοικονόμηση καυσίμων υλών. Το μεγάλο πλεονέκτημα είναι ότι με την καύση αποφεύγονται όλες εκείνες οι πολυδάπανες διαδικασίες διαχωρισμού των πλαστικών απορριμμάτων. Είναι χαρακτηριστικό ότι σε πολλές χώρες υπάρχουν μονάδες καύσης αστικών απορριμμάτων σαν εναλλακτική λύση στην ταφή.

Στις πιο συνηθισμένες διατάξεις καύσης τα απορρίμματα καίγονται σε ειδικά καμίνια, κλιβάνους, τα οποία συνήθως έχουν κυλινδρικό σχήμα. Ο χρόνος παραμονής είναι περίπου 60 λεπτά και η θερμοκρασία από 800 έως 1200°C. Για περιβαλλοντικούς λόγους όλες οι μονάδες καύσης πρέπει να είναι εφοδιασμένες με ειδικά φίλτρα καθαρισμού των καυσαερίων ώστε να μην επιβαρύνουν την ατμόσφαιρα γεγονός φυσικά που αυξάνει το κόστος εγκατάστασης. Ακόμα ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται για τα βαριά μέταλλα όπως το κάδμιο και ο υδράργυρος τα οποία συμπαρασύρονται με τα καυσαέρια και αποτελούν τοξικές και επικίνδυνες ενώσεις [1]. Οι σύγχρονες τεχνολογίες στον τομέα της καύσης πλαστικών και γενικά των οικιακών απορριμμάτων περιλαμβάνουν ειδικά συστήματα καυστήρων ρευστοποιημένης κλίνης με τα οποία επιτυγχάνεται αποδοτική καύση και υψηλά ποσοστά ανάκτησης

της ενέργειας. Παράλληλα κατά την έξοδο των καυσαερίων χρησιμοποιούνται τελευταίας γενιάς συστήματα καθαρισμού τα οποία μπορούν να περιορίσουν σημαντικά τους παραγόμενους τοξικούς αέριους ρύπους.

Σήμερα η καθαρή και αποτελεσματική καύση πλαστικών απορριμμάτων αποτελεί αναμφίβολα μια εναλλακτική λύση αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων και ειδικά στις περιπτώσεις που οποιαδήποτε προσπάθεια μηχανικής ανακύκλωσης είναι ανέφικτη είτε τεχνολογικά είτε οικονομικά. Συστηματική έρευνα αναπτύσσεται τα τελευταία χρόνια με στόχο οι τεχνολογίες τεταρτογενούς ανακύκλωσης να βελτιωθούν και στο μέλλον αναμένεται ότι θα προσφέρουν ακόμα καθαρότερη και φτηνότερη «λευκή ενέργεια» [7]. Παρ'όλα αυτά η επιλογή της τεταρτογενούς ανακύκλωσης κρύβει και κάποια μειονεκτήματα όπως:

- Στην καλύτερη περίπτωση η ανάκτηση ενέργειας από πλαστικές ύλες ανέρχεται στο 70-80% του συνολικού ενεργειακού περιεχομένου που έχει καταναλωθεί κατά την παρασκευή τους, ενώ στην πράξη η ανάκτηση δεν ξεπερνάει το 30-40%. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αδυναμία ανάκτησης του ποσού της ενέργειας που καταναλώθηκε κατά το τελικό στάδιο πολυμερισμού, δηλαδή κατά την επεξεργασία και την τελική μορφοποίηση των πλαστικών προϊόντων.
- Η παραγωγή ενέργειας μέσω της καύσης των πλαστικών απορριμμάτων δεν είναι αυτόνομη δηλαδή απαιτεί επιπλέον ποσότητες εναλλακτικών καυσίμων για την σταθερή και αξιόπιστη παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρισμού.
- Η τεταρτογενής ανακύκλωση πλαστικών απορριμμάτων μπορεί να χαρακτηριστεί ως ιδιαίτερα ευάλωτη μέσα στα οποία συμπεριλαμβάνονται και τοξικά αέρια.

Βιβλιογραφία

- [1] Καρτάλης Χ., Ανακύκλωση πλαστικών υλών, Εφαρμογή Ανάτηξης/Ανασταθεροποίησης σε απορρίμματα πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου, Διδακτορική Διατριβή, Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2001.
- [2] H.Zweifel, Stabilization of Polymeric Materials, Springer- Verlag, Berlin, Germany 1998.
- [3] G. Graff, Modern plastics International, Mapleston, P. 1993.
- [4] Πουλάκης, Ι., Ανάκτηση πλαστικών υλών από στερεά απορρίμματα, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1998.
- [5] Pospisil J., Sitek F.A., Pfaender, R.. Upgrading of recycled plastics by restabilization – An overview. Polymer Degradation & Stability, 48;3:351-358. 1995.
- [6] R.D. Leaversuch, Modern Plastics International, pp. 26, July 1991.
- [7]. AMPE Publications, Separated mixed plastics Waste as Fuel Source, Summary Report, Brussels 1997.
- [8] Ανδρεόπουλος Α.Γ., Ταραντίλη Π.Α., Σημειώσεις μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2008.

Κεφάλαιο 3 - Τεχνικές Ανάλυσης και χαρακτηρισμού

Για τον χαρακτηρισμό των προϊόντων που ελήφθησαν από τις πειραματικές διεργασίες στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε χρήση ποικίλων μεθόδων ανάλυσης. Οι συγκεκριμένες μέθοδοι χρησιμοποιούνται ευρέως για τον χαρακτηρισμό των πολυολεφινών, και εν προκειμένω του πολυπροπυλενίου. Για τη διαπίστωση της μεταβολής του μοριακού βάρους και των μεταβολών στη ροή τήγματος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του δείκτη ροής τήγματος (MeltFlowIndex-MFI). Στην συνέχεια του κεφαλαίου αυτού θα γίνει περιγραφή της λειτουργίας τόσο του δείκτη ροής τήγματος (MFI) όσο και της διαφορική θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential scanning calorimetry - DSC).

3.1 Δείκτης Ροής Τήγματος (MFI)

Μία διαδεδομένη πρακτική πρόρρησης της ρεολογικής συμπεριφοράς που επιδεικνύουν τα πολυμερή κατά την κατεργασία, είναι ο προσδιορισμός του δείκτη ροής του τήγματός τους (MFI), ιδιότητας άμεσα σχετιζόμενης με τη μοριακή τους δομή. Εκφράζει την ποσότητα σε γραμμάρια του τήγματος που εξέρχεται, σε χρονικό διάστημα δέκα λεπτών, από θερμαινόμενο κυλινδρικό τριχοειδή σωλήνα, συγκεκριμένων διαστάσεων, υπό την επενέργεια καθορισμένης πίεσης. Όσο περισσότερο παχύρρευστο είναι το τήγμα του πολυμερούς, τόσο μικρότερη τιμή λαμβάνει το MFI. Με τη χρήση ροομέτρου εκβολής προσδιορίζεται ο ρυθμός ροής τήγματος (MFI) θερμοπλαστικού υλικού μέσω διαφράγματος καθορισμένων διαστάσεων και σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Η τιμή του δείκτη ροής τήγματος αποτελεί ένα μέτρο για την ικανότητα ροής του θερμοπλαστικού υλικού και είναι κατά προσέγγιση αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους του [1].

Ως ρεολογία ορίζεται η επιστήμη που μελετά την παραμόρφωση και ροή της ύλης υπό την επίδραση μιας εξωτερικής δύναμης ή συστήματος δυνάμεων. Τα τήγματα πολυμερών είτε ακολουθούν τη ρεολογία του νευτωνικού προτύπου (σε πολύ χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης) είτε αποκλίνουν σημαντικά οπότε εντάσσονται στην κατηγορία των μη νευτονικών ρευστών.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ρεολογική συμπεριφορά των τήγματων πολυμερών είναι: το μοριακό βάρος, η θερμοκρασία και η πίεση. Ειδικότερα η αύξηση του μοριακού βάρους οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους τήγματος και μάλιστα κατά τη σχέση

$$\log \eta_0 = 3.4 \log \overline{M_w} + K$$

όπου η_0 το ιξώδες που αντιστοιχεί σε μηδενικό ρυθμό διάτμησης και K εμπειρική σταθερά που εξαρτάται από τη φύση του πολυμερούς και τη θερμοκρασία. Η παραπάνω εξίσωση ισχύει για τις τιμές μοριακού βάρους μεγαλύτερες μιας κρίσιμου τιμής M_{cr} και για σχετικά μονοδιάσπαρτα δείγματα ($\overline{M_w} > 2 \overline{M_n}$)



Εικόνα 3.1.1: Συσκευή MFI

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε (Εικόνα 3.1.1), αποτελείται από ένα χαλύβδινο κύλινδρο εκβολής ο οποίος καταλήγει σε διάφραγμα και θερμαίνεται από δύο κυλινδρικές ηλεκτρικές αντιστάσεις. Το πολυμερές φορτώνεται στον κύλινδρο και μετά προσαρμόζεται ένα έμβολο που φέρει καθορισμένο βάρος.

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Επιλέγονται συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως ώστε οι ρυθμοί ροής να κυμαίνονται μεταξύ 0.15 και 50 g/10 min. Στη συνέχεια καθαρίζεται το εσωτερικό του κυλίνδρου, τοποθετείται το διάφραγμα και φορτώνονται περίπου 5.5g υλικού. Τοποθετείται το έμβολο και το βάρος και προθερμαίνονται για 6-8 λεπτά πριν αρχίσει η χρονομέτρηση. Απομακρύνεται η ποσότητα που εκβάλλεται αρχικά με σκοπό στη συνέχεια που είναι περισσότερο ομοιόμορφο το δείγμα να συλλέγεται η ποσότητα που εκβάλλεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Μετά τη συλλογή των δειγμάτων καθαρίζεται η συσκευή και τα δείγματα ζυγίζονται. Το βάρος πολλαπλασιάζεται με τον ανάλογο παράγοντα μετατροπής έτσι ώστε οι μετρήσεις να είναι σε μονάδες g/10 min [2].

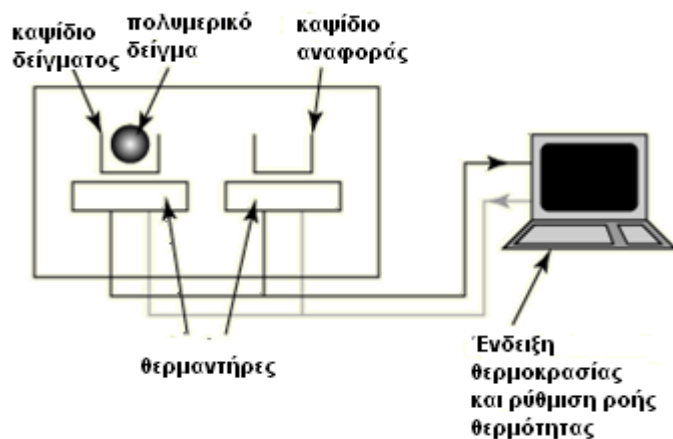
3.2. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential scanning calorimetry - DSC)

Η αρχή της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) βασίζεται στη μέτρηση των διαφορών ροής θερμότητας μεταξύ ενός δείγματος και μίας ουσίας αναφοράς σε σχέση με τη θερμοκρασία του δείγματος, ενώ υποβάλλονται σε καθορισμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η μέθοδος DSC ανακαλύφθηκε από το Boersma το 1955 [3]. Κατά την ανάλυση με DSC, το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς θερμαίνονται σε ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφεται συνεχώς η θερμοκρασία, ο χρόνος της ανάλυσης και το θερμικό περιεχόμενο που απαιτείται για να κρατηθούν το δείγμα και η αναφορά στην ίδια θερμοκρασία. Μείωση ή αύξηση της ενέργειας που δίνεται για αυτό το σκοπό στο δείγμα αντιστοιχεί στην εμφάνιση φυσικών ή χημικών φαινομένων [4].



Εικόνα 3.2.1: Συσκευή DSC της MettlerToledo .

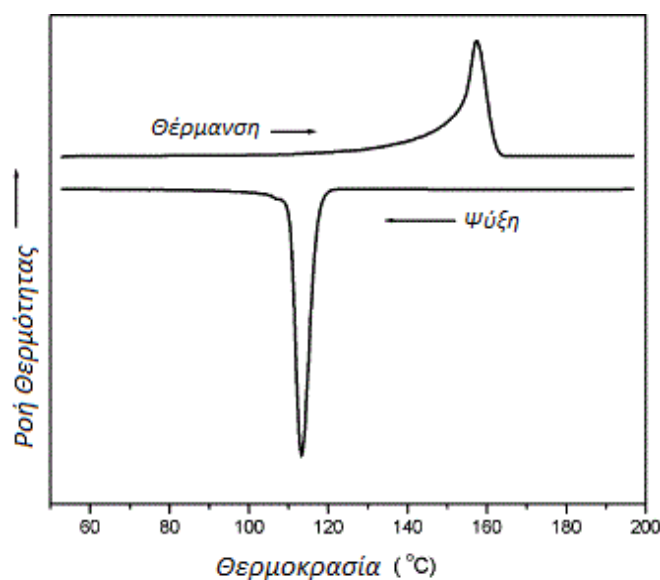
Όσον αφορά τα πολυμερή, η DSC αποτελεί μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών τους μεταπτώσεων. Επιπλέον, επιτρέπει τον προσδιορισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού τμήματος σε ένα πολυμερικό δείγμα. Σχετικά με την πειραματική διαδικασία, σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.6. Το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς που φέρεται προς ανάλυση, ενώ το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό. Συνήθως τα δείγματα έχουν μάζα από 5-10 mg. Γίνεται χρήση αερίου (N_2), με σκοπό την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στο περιβάλλον του δείγματος. Ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο ρυθμό θέρμανσης. Τα δύο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο, επομένως το καψίδιο που περιέχει το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς.



Εικόνα 3.2.2: Γενική μορφή διάταξης DSC [6].

Πιο συγκεκριμένα, η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από αισθητήρα, ο οποίος ξεκινάει μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω του θερμοστοιχείου. Η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα εντοπίζεται και οδηγεί σε δημιουργία κορυφής στο αντίστοιχο γράφημα. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μετά την πρώτη

τήξη το δείγμα υποβαλλόταν σε ψύξη (κρυστάλλωση) κάτι που έδειχνε την θερμοκρασία κρυστάλλωσής του και στην συνέχεια υποβαλλόταν ξανά σε τήξη με σημείο τήξης αυτή τη φορά χαμηλότερο από αυτό της πρώτης τήξης. Ένα τυπικό γράφημα της πρώτης τήξης και κρυστάλλωσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.2.3, όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία [5].



Εικόνα 3.2.3: Τυπικό θερμογράφημα DSC [10].

Το εμβαδόν κάτω από την κορυφή μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τις μεταβολές της ενθαλπίας (ΔH) που λαμβάνουν χώρα. Κατά την τήξη παρατηρείται ενδόθερμη κορυφή, η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο της ποσότητας κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές. Έτσι, αν η ενθαλπία τήξης ενός τέλει κρυσταλλικού πολυμερούς είναι γνωστή (ΔH_f), το ποσοστό κρυσταλλικότητας (x_c) δίνεται από τη σχέση :

$$x_c = \frac{\Delta H^{polymer}}{\Delta H_f} * 100\% \quad (\text{Εξίσωση 3.1})$$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κοίλαρης Π., Οικολογική προσέγγιση τεχνολογικής αναβάθμισης πολυμερών συμπύκνωσης, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009.
- [2] Παπασπυρίδης Κ., Επιλογή εργαστηριακών ασκήσεων κατεύθυνσης πολυμερών, Εκδ. Ε.Μ.Π., Αθήνα 2009.
- [3] Παππά, Α. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές Μέθοδοι, Φασματομετρία Μάζας. Εκδ. Ε.Μ.Π.. Αθήνα 2004.
- [4] Συλλογική Έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις. Εκδ. Ε.Μ.Π.. 3η έκδοση. Αθήνα 2009.
- [5] Αντιμισάρη, Μ. Ανάπτυξη Ημιαρωματικών Δομών. Διπλωματική Εργασία. Ε.Μ.Π. Αθήνα 2011.

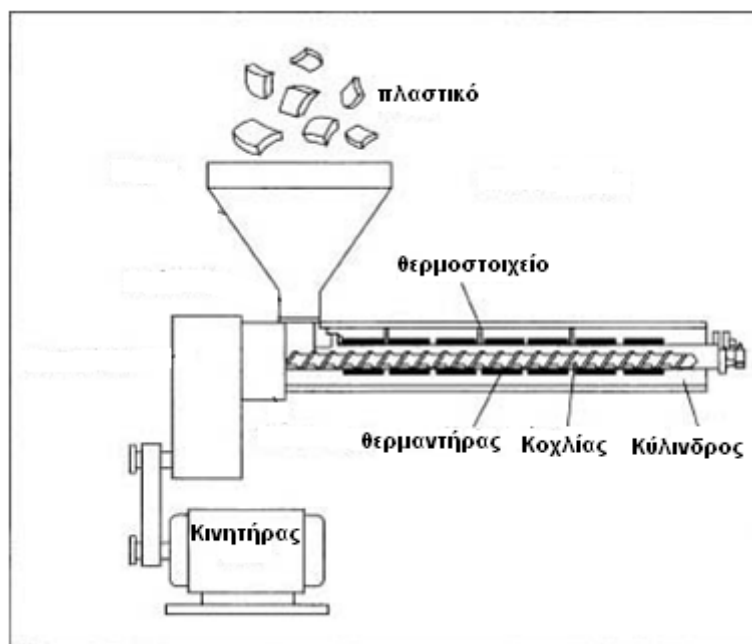
Κεφάλαιο 4 – Εκβολή αντιδρώντος συστήματος

4.1 Τεχνικές Μορφοποίησης Πολυμερικών Υλικών

Η ολοένα και αυξανόμενη χρήση των πλαστικών οφείλεται στην ευκολία μορφοποίησής τους, στο χαμηλό τους βάρος, στην ανθεκτικότητά τους όταν έρχονται σε επαφή με χημικές ουσίες ή/και με νερό, στις καλές θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητές τους καθώς και στο σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής τους. Ανάλογα με τη γεωμετρία του τελικού προϊόντος ακολουθείται η κατάλληλη μέθοδος για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος.

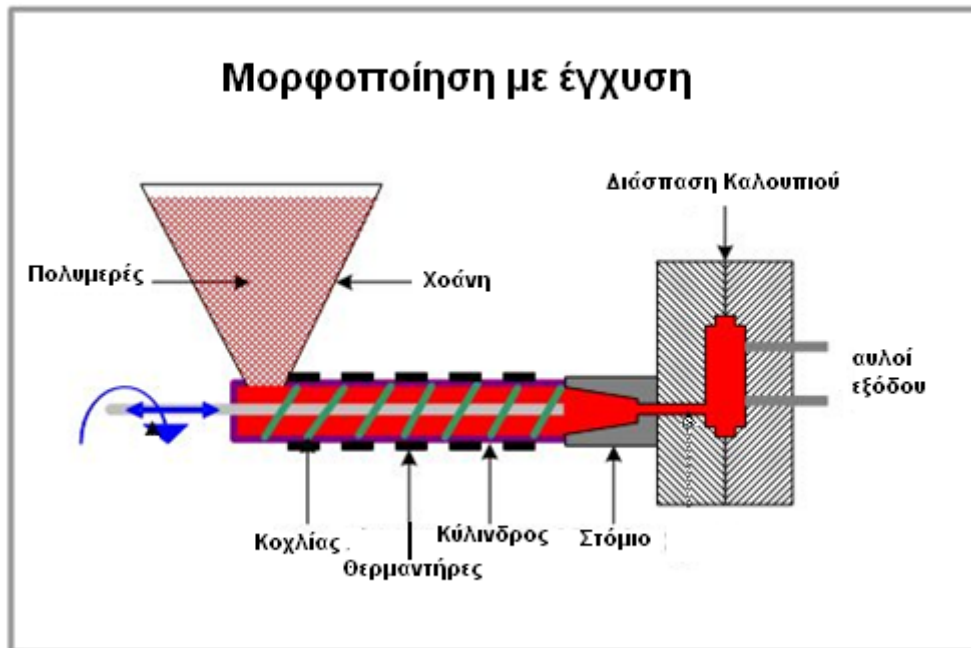
Οι πιο συνηθισμένες τεχνικές μορφοποίησης των πολυμερών συνίστανται στις εξής:

- **Μορφοποίηση με εκβολή (Extrusion).** Σε αυτή την τεχνική, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.1.1, το πολυμερές εισάγεται στη μηχανή με τη μορφή νιφάδων θερμαίνεται και στη συνέχεια περνά μέσα από τους κοχλίες όπου γίνεται πιο ομογενές και καταλήγει σε καλούπι όπου παίρνει την επιθυμητή μορφή.



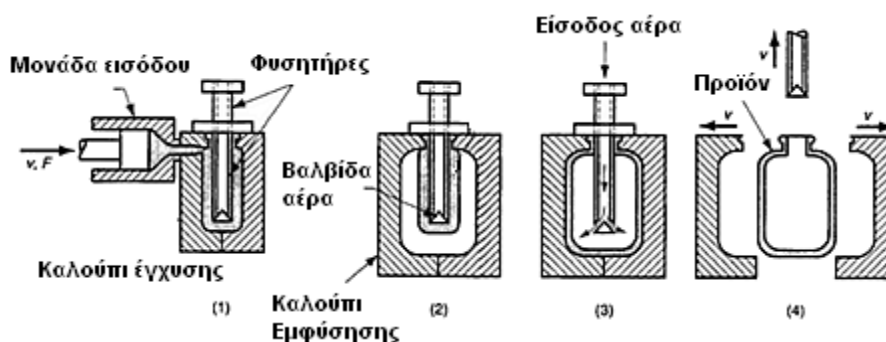
Εικόνα 4.1.1: Τυπική συσκευή εξώθησης

- **Μορφοποίηση με έγχυση (Injectionmolding).** Αποτελεί την ευρύτερα χρησιμοποιούμενη τεχνική μορφοποίησης θερμοπλαστικών σε ασυνεχείς μορφές. Κατά αυτήν ένα θερμοπλαστικό πολυμερές εισάγεται με τη μορφή νιφάδων ή σκόνης όπου θερμαίνεται και τήκεται. Στη συνέχεια, το ρευστό πλέον θερμοπλαστικό εγχύεται υπό υψηλή πίεση μέσω κατάλληλου ακροφυσίου στο ψυχρό καλούπι όπου ψύχεται και στερεοποιείται.



Εικόνα 4.1.2 : Διάταξη μορφοποίησης με έγχυση

- Μορφοποίηση με εμφύσηση (Blowmolding).** Η τεχνική της εμφύσησης χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την παραγωγή γυάλινων φιαλών και επεκτάθηκε η χρήση της για πλαστικές φιάλες ή γενικά κοίλα αντικείμενα. Σε αυτήν, το τήγμα του πολυμερούς διέρχεται μέσω κυλινδρικής μήτρας εκβολής για την παραγωγή ενός κυλινδρικού προμορφώματος (parison). Καθώς ο σωλήνας του προμορφώματος κατέρχεται, ένα εκμαγείο κλείνει τα άκρα του έτσι ώστε στο ένα άκρο του να έχει διεισδύσει ένα ακροφύσιο αέρα. Η εμφύσηση του αέρα μέσω του ακροφυσίου εξογκώνει το προμόρφωμα εξαναγκάζοντάς το να πάρει το σχήμα της κοιλότητας του εκμαγείου.



Εικόνα 4.1.3 : Διαδικασία μορφοποίησης με εμφύσηση

Κατά καιρούς γίνονται προσπάθειες να χρησιμοποιηθούν σε συγκεκριμένες εφαρμογές πλήρως ανακυκλωμένα πλαστικά, οι περισσότερες από τις οποίες όμως καταλήγουν να χρησιμοποιούν ανακτημένα υλικά προερχόμενα από ελεγχόμενη διαδικασία επαναμορφοποίησης δυο ή τριών κύκλων και να προσθέτουν σε αυτά μεγάλες ποσότητες πρωτογενούς πρώτης ύλης [1, 7].

4.1.1 Μορφοποίηση με Εκβολή

Από τη φύση της η εκβολή είναι ιδανική τεχνική για τη συνεχή παραγωγή πλαστικών προϊόντων με ομοιόμορφη διατομή. Με απλή αλλαγή της μήτρας εκβολής, ο ίδιος εκβολέας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεγάλης ποικιλίας διατομών. Η επιτυχημένη παραγωγή τέτοιων προϊόντων εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τον καλό σχεδιασμό της μήτρας, κάτι το οποίο δεν είναι εύκολο.

Μετά την έξοδο από τη μήτρα, το προϊόν ψύχεται αμέσως συνήθως σε επιμηκνήδατόλουτρα. Το μήκος του υδατόλουτρου εξαρτάται από το εκβαλλόμενο υλικό. Μετά την ψύξη ακολουθεί η κοπή και η αποθήκευση του προϊόντος.

Μέσω της εκβολής είναι δυνατή και η παραγωγή λεπτών φύλλων και φιλμ. Στην παραγωγή φιλμ, η τεχνική η οποία εφαρμόζεται είναι η πορεία εμφύσησης πεπιεσμένου αέρα. Ο αέρας παραμορφώνει τον αρχικό λεπτό κυλινδρικό σωλήνα που εξέρχεται από τη μήτρα προς μια κυλινδρική μορφή μεγαλύτερης διαμέτρου. Ένα εξωτερικό ρεύμα αέρος που διαβιβάζεται περιμετρικά στον κύλινδρο ψύχει το λεπτό φύλλο. Ο κύλινδρος φράσσεται στο άλλο άκρο του με κυλίνδρους δίπλωσης κι έλξης. Το διπλωμένο φύλλο συλλέγεται στη συνέχεια με μορφή ρολών, συσκευάζεται και αποθηκεύεται [1, 2].

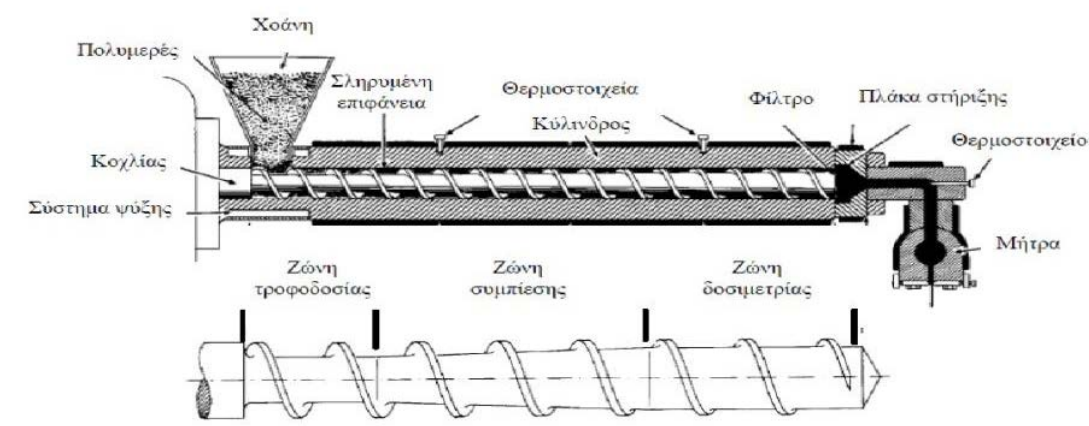
Η μορφοποίηση με εμφύσηση αέρα χρησιμοποιείται και για την παραγωγή πλαστικών φιαλών. Το τήγμα του πολυμερούς διέρχεται μέσω κυκλικής μήτρας εκβολής για την παραγωγή ενός κυλινδρικού προμορφώματος. Καθώς ο σωλήνας του προμορφώματος κατέρχεται, η μήτρα κλείνει τα άκρα της έτσι ώστε στο ένα άκρο του να διεισδύσει ένα ακροφύσιο αέρα. Η εμφύσηση του αέρα μέσω του ακροφυσίου εξογκώνει το προμόρφωμα εξαναγκάζοντάς το να πάρει το σχήμα της κοιλότητας της μήτρας.

Η διεργασία εκβολής ινών χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πλαστικών για την παραγωγή συνθετικών ινών κατάλληλων για ύφανση που έχουν μονοαξονικό προσανατολισμό. Η διεργασία αυτή καλείται ινοποίησητήγματος, καθώς το ρευστό πολυμερικότήγμα εκβάλλεται συνεχώς από μήτρα εκβολής, συνήθως με κυλινδρικό στόμιο, και ακολούθως έρχεται σε επαφή με μικρούς κυλίνδρους έλασης, όπου ελάσσεται, επιμηκύνεται και οδεύει προς περιτύλιξη [2].

Μονοκόχλιος Εκβολέας

Περίπου το 60% των πλαστικών παγκοσμίως μορφοποιούνται με τη μέθοδο της εκβολής και στα αντίστοιχα προϊόντα ανήκουν οι σωλήνες, οι ράβδοι, τα φιλμ, οι ίνες, τα καλώδια για ηλεκτρικές εφαρμογές κτλ [2].

Ο μονοκόχλιος εκβολέας είναι μια διάταξη τήξης, ανάμειξης και προώθησης του πολυμερούς μέσω μιας μήτρας μορφοποίησης, χρησιμοποιώντας έναν περιστρεφόμενο κοχλία μέσα σε ένα κύλινδρο. Απαρτίζεται από τέσσερα μέρη, συγκεκριμένα το σύστημα μετάδοσης κίνησης, το σύστημα μεταφοράς θερμότητας και ελέγχου θερμοκρασίας, το κύριο σώμα, και τη μήτρα εκβολής. Το σύστημα κίνησης περιλαμβάνει ένα ηλεκτροκινητήρα, ο οποίος περιστρέφει τον κοχλία, και ένα κιβώτιο ταχυτήτων ή μειωτήρα για τον έλεγχο των στροφών. Το σύστημα μεταφοράς θερμότητας και ελέγχου θερμοκρασίας αποτελείται από θερμαντικά και ψυκτικά στοιχεία, θερμοστοιχεία καθώς και ένα σύστημα ψύξης της τροφοδοσίας· τα θερμοστοιχεία συνδέονται με ρυθμιστές θερμοκρασίας, οι οποίοι ενεργοποιούν εναλλάξ τα θερμαντικά και ψυκτικά στοιχεία, ώστε η θερμοκρασία του κύριου σώματος να διατηρείται σταθερή. Το κύριο σώμα συνίσταται από ένα χαλύβδινο κύλινδρο εντός του οποίου περιστρέφεται ένας κοχλίας [1, 6].



Εικόνα 4.1.1.1 : Διάταξη μονοκόχλιου εκβολέα

Πιο αναλυτικά, το πολυμερές (ή μίγμα αυτού με πρόσθετα) υπό μορφή κόκκων, σκόνης ή νιφάδων κατεβαίνει από τη χοάνη τροφοδοσίας στο άνοιγμα μεταξύ του περιστρεφόμενου κοχλία και του θερμαινόμενου κυλίνδρου. Το πολυμερές μεταφέρεται προς τα εμπρός, συμπιέζεται και τήκεται, και τελικά υπό μορφή τήγματος περνά μέσα από τη μήτρα εκβολής όπου παίρνει το κατάλληλο σχήμα πριν εξέλθει και σταθεροποιηθεί με ψύξη στην ατμόσφαιρα [2].

Το μήκος ενός κοχλία συνηθίζεται να αναφέρεται ως ο αριθμός των διαμέτρων του ή με τον αδιάστατο λόγο L/D , όπου L το μήκος του κοχλία και D η διάμετρος του. Για τα θερμοπλαστικά ο λόγος L/D κυμαίνεται από 20 έως 32 ενώ για τα ελαστομερή είναι πολύ μικρότερος και κυμαίνεται από 4 μέχρι και 7. Η διάμετρος του κοχλία ποικίλει, με τιμές κάτω των 20 mm στους εργαστηριακούς εκβολείς ενώ στους βιομηχανικούς η διάμετρος μπορεί να φτάσει και στα 750 mm. Γενικά, όσο αυξάνεται το μήκος του κοχλία τόσο αυξάνει και η απόδοση της εγκατάστασης ανά μονάδα

καταναλισκόμενης ισχύος καθώς και η ομοιομορφία του τήγματος και η ακρίβεια των διαστάσεων του εξερχόμενου προϊόντος [1].

Σε κάθε κοχλία επομένως, διακρίνουμε τρεις ζώνες :

Ζώνη τροφοδοσίας, μεταφοράς δηλαδή στερεών. Η λειτουργία της ζώνης αυτής συνίσταται στην προθέρμανση του πολυμερούς και στη μεταφορά του στην επόμενη ζώνη. Ο σχεδιασμός αυτού του τμήματος του κοχλία είναι σημαντικός δεδομένου ότι το ποσό του υλικού που φτάνει στη ζώνη δοσιμετρίας θα πρέπει να είναι αρκετό ώστε να μην υπάρχουν κενές περιοχές στη ζώνη, όχι όμως τόσο ώστε να υπερφορτώνεται η ζώνη.

Ζώνη συμπίεσης ή τήξης πολυμερούς. Εδώ πραγματοποιείται τήξη του πολυμερούς λόγω θέρμανσης από τα θερμαντικά στοιχεία αλλά και λόγω διάτμησης που προκαλεί η κίνηση του κοχλία.

Ζώνη δοσιμετρίας από όπου το τήγμα προωθείται στη μήτρα. Σ' αυτή τη ζώνη το τήγματομογενοποιείται έτσι ώστε με ομοιόμορφη σύσταση, θερμοκρασία και πίεση να οδηγείται με σταθερή παροχή προς τη μήτρα εκβολής [2].

Δικόχλιος Εκβολέας

Σε πολλές πρακτικές εφαρμογές, ο μονοκόχλιος εκβολέας είναι ανεπαρκής. Για το λόγο αυτό υπάρχει σήμερα μια διαρκώς αυξανόμενη χρήση μιας άλλης κατηγορίας εκβολέων, των εκβολέων δίδυμου κοχλία ή απλούστερα, των δικόχλιων εκβολέων. Στους εκβολείς αυτούς περιστρέφονται δύο παράλληλοι κοχλίες μέσα σε κατάλληλα σχεδιασμένο κύλινδρο.

Οι δικόχλιοι εκβολείς είναι πολύ πιο ευέλικτες μηχανές σε σχέση με τους μονοκόχλιους καθώς παρουσιάζουν μια σειρά από πλεονεκτήματα, όπως:

- Αυξημένη παροχή σε χαμηλό αριθμό στροφών
- Βελτιωμένο έλεγχο της εξώθησης του υλικού για ευρεία περιοχή συνθηκών λειτουργίας
- Μειωμένη απώλεια ενέργειας λόγω ιξώδους θερμότητας
- Ικανότητα κατεργασίας δύσκολων να τροφοδοτηθούν υλικών
- Αυξημένη αποτελεσματικότητα στην ανάμειξη και
- Χαμηλότερες απαιτήσεις σε ισχύ.

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία δικόχλιων εκβολέων. Η πρώτη διαφοροποίηση γίνεται από το αν οι κοχλίες περιστρέφονται κατά την ίδια φορά ή την αντίθετη, οπότε τους διακρίνουμε σε ομόστροφους και σε ετερόστροφους. Η δεύτερη διαφοροποίηση γίνεται με βάση το αν οι σπείρες του ενός κοχλία εισχωρούν στην εγκλυφή του άλλου κοχλία, οπότε τους διακρίνουμε σε εφραπτόμενους κοχλίες ή συμπλεκόμενους κοχλίες αντίστοιχα. Μια άλλη διάκριση γίνεται με βάση το αν οι κοχλίες είναι ενιαίοι ή τμηματικοί. Ο ενιαίος κοχλίας είναι ένα σώμα ενώ ο τμηματικός αποτελείται από

διάφορα ανεξάρτητα τμήματα, τα οποία συναρμολογούνται πάνω σε κατάλληλους άξονες.

Ο μηχανισμός με τον οποίο κινείται το υλικό στο εσωτερικό ενός δικόχλιουεκβολέα εξαρτάται από τις σχεδιαστικές λεπτομέρειες των κοχλιών του. Γενικά, σε εκβολέα με ετερόστροφους κοχλίες, το υλικό διατέμενεται και συμπιέζεται με έναν μηχανισμό όμοιο με εκείνον της κυλίνδρωσης, δηλαδή το υλικό συνθλίβεται ανάμεσα σε δύο ετερόστροφους κυλίνδρους.

Το πλείστο των πολυμερών κατεργάζονται με εκβολή. Ορισμένα πολυμερή κατεργάζονται δύο ή περισσότερες φορές με εκβολέα : Την πρώτη φορά, αμέσως μετά τον αντιδραστήρα πολυμερισμού, εκβάλλονται μέσω ειδικών μητρών για την παραγωγή «κορδονιών», τα οποία, αφού ψυχθούν, τεμαχίζονται με ειδική κοπτική διάταξη (pelletizer) και δίνουν κόκκους, που είναι η συνηθέστερη μορφή με την οποία προωθούνται στην αγορά τα πολυμερή και, ιδιαίτερα, τα μίγματά τους. Τη δεύτερη φορά κατεργάζονται στον εκβολέα για την μορφοποίησή τους στο τελικό προϊόν. Την τρίτη φορά κατεργάζονται, όταν το πολυμερές ανακυκλώνεται προς παραγωγή νέων κόκκων και ούτω καθεξής [1].

4.2 Εκβολή Αντιδρώντος Συστήματος

Είναι πλέον κοινός τόπος ότι η ριζική επίλυση του προβλήματος της διαχείρισης των αποβλήτων μπορεί να επιτευχθεί μόνο μέσω αειφόρων προσεγγίσεων. Ως τέτοιες δεν μπορούν να λογίζονται η καύση και γενικότερα οι συγγενείς τεχνολογίες θερμικής επεξεργασίας, λόγω των σοβαρών μειονεκτημάτων που παρουσιάζουν. Κατά συνέπεια, αντί της καύσης πρέπει να προτιμάται, όπου βεβαία είναι τεχνικά εφικτή, η μηχανική ανακύκλωση δεδομένου ότι διατηρεί την αξία του υλικού χωρίς να συνεπάγεται την έκλυση τοξικών αερίων. Βασική προϋπόθεση, βεβαίως, ώστε η μηχανική ανακύκλωση να καταστεί η κύρια επιλογή διαχείρισης των πλαστικών απορριμμάτων, αποτελεί η ανάπτυξη αποδοτικών τεχνολογιών. Σε αυτές συγκαταλέγεται η τεχνολογία ανάτηξης-ανασταθεροποίησης, η προσθήκη δηλαδή ουσιών, σταθεροποιητών, οι οποίες περιορίζουν την αποδόμηση του υλικού τόσο κατά την επεξεργασία όσο και κατά τη μετέπειτα ζωή του. Ωστόσο, στην περίπτωση των πλαστικών που έχουν υποστεί έντονη φθορά, η διεξαγωγή της εν λόγω διαδικασίας είναι αναποτελεσματική. Για παράδειγμα, όταν η σχάση των πολυμερικών αλυσίδων που έχει τελεστεί είναι εκτενής, η επιστροφή του απορρίμματος στην εφαρμογή από την οποία προήλθε δεν μπορεί να επιτευχθεί μέσω τη εκ νέου προσθήκης σταθεροποιητών.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, απαιτείται ανάκτηση του απολεσθέντος μοριακού βάρους του πλαστικού και αύξηση της αντοχής τήγματος, ώστε το απόρριμμα να μπορεί να αποτελέσει την πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων αυξημένης προστιθέμενης αξίας. Η ενίσχυση της αντοχής τήγματος είναι αναγκαία, ειδικότερα όταν το πολυμερές πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή προϊόντων, η μορφοποίηση των οποίων περιλαμβάνει εμφύσηση, διόγκωση, θέρμανση με πίεση

(θερμομόρφωση) ή νηματοποίηση. Στα πλαίσια αυτά, απαιτείται η ανάδειξη και η τεκμηρίωση νέων, εναλλακτικών μεθόδων εκτός της ανάτηξης-ανασταθεροποίησης.

Εμπεριστατωμένες μελέτες έχουν δείξει ότι η μοριακή αναδόμηση των πλαστικών μπορεί να διεξαχθεί εντός ενός εκβολέα με ενσωμάτωση δραστικών ενώσεων, των επιμηκυντών αλυσίδας (chainextenders). Η συγκεκριμένη μέθοδος, γνωστή ως εκβολή αντιδρώντος συστήματος (reactive extrusion), εμφανίζει πληθώρα πλεονεκτημάτων, που την καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστική και βασίζονται σε κριτήρια είτε οικονομικά είτε ευκολίας ελέγχου της αντίδρασης και της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Μέσω της συγκεκριμένης διαδικασίας γίνεται ευκολότερα ο έλεγχος φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας, καθώς και μειώνεται η αποικοδόμηση του υλικού εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας, γεγονός που εμφανίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό σε αντίστοιχη περίπτωση σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Πρόκειται για διεργασία συνεχούς έργου, στα πλαίσια της οποίας η μοριακή τροποποίηση του πολυμερούς τελείται παράλληλα με τη μορφοποίηση προς τελικά προϊόντα. Μάλιστα οι συνθήκες κάτω από τις οποίες οι αντιδράσεις αναδόμησης οδεύουν ευχερώς, μπορούν να διαμορφωθούν απλά ρυθμίζοντας τις παραμέτρους λειτουργίας του εκβολέα. Χρησιμοποιώντας εκβολείς που διαθέτουν σύστημα απαερίωσης, είναι δυνατή, επιπλέον, η απομάκρυνση των πτητικών προϊόντων και των συστατικών που δεν αντέδρασαν. Η πρακτική αυτή βελτιώνει την ποιότητα του παραγόμενου υλικού και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στους συμβατικούς, διαλείποντος έργου, αντιδραστήρες. Επίσης, σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνικές διαλύματος, η εν λόγω μέθοδος επιτρέπει τη μοριακή τροποποίηση των πολυμερών, ακόμα και εκείνων υψηλού ιξώδους, δίχως να είναι απαραίτητη η χρήση διαλυτών, γεγονός που την καθιστά αφενός οικονομικότερη και αφετέρου περιβαλλοντικά φιλικότερη [9].

Έχουν εντοπιστεί, βεβαίως, και κάποιοι περιορισμοί στη χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής, ο βασικότερος εκ των οποίων είναι ότι, λόγω του σχετικά μικρού χρόνου παραμονής του πολυμερούς εντός του εκβολέα, μόνο ταχείες αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα. Αποκλείονται, επιπλέον οι έντονα εξώθερμες αντιδράσεις διότι δεν μπορούν να τεθούν ευχερώς υπό θερμικό έλεγχο. Επιπλέον, η συγκεκριμένη μέθοδος δεν ενδείκνυται για την κατεργασία ιδιαίτερα λεπτόρρευστων πολυμερικώντηγμάτων, καθώς στην προκειμένη περίπτωση δε μπορεί να εξασφαλίσει σταθερή και αδιάλειπτη παροχή-εξώθηση προϊόντος. Επίσης, η μεταφορά της από εργαστηριακή σε βιομηχανική κλίμακα είναι πιθανό να παρουσιάζει προβλήματα, για παράδειγμα, λόγω του μεγαλύτερου λόγου όγκου/επιφάνειας των συσκευών που χρησιμοποιούνται στη δεύτερη περίπτωση, η απαγωγή της θερμότητας συνήθως είναι δυσχερέστερη, με ενδεχόμενο αποτέλεσμα την εμφάνιση θερμών σημείων στο παραγόμενο υλικό και διακυμάνσεων στο ιξώδες του. Ο περιορισμός αυτός καθώς και όλοι οι προηγούμενοι θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τον πειραματικό σχεδιασμό των εργαστηριακών μελετών, ώστε η εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα να καθίσταται όσο το δυνατόν πιο ευχερής [10].

4.3 Εφαρμογές Εκβολής Αντιδρώντος Συστήματος

Έχει διαπιστωθεί ότι ποικίλες αντιδράσεις μπορούν να διεξαχθούν αποδοτικά στα πλαίσια της εκβολής. Κυριότερες είναι οι αντιδράσεις: α) πολυμερισμού μάζας, β) ενοφθαλμισμού και προσθήκης δραστικών ομάδων (functionalization), γ) συμπολυμερισμού, δ) ελεγχόμενης υποβάθμισης και ε) σύζευξης (coupling) και ανάπτυξης διακλαδώσεων/διασταυρώσεων.

Αντιδράσεις πολυμερισμού. Μέσω των αντιδράσεων αυτής της κατηγορίας λαμβάνονται υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή από μονομερή ή/και ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους (προπολυμερή). Συχνά, διενεργούνται παρουσία μικρής ποσότητας διαλύτη, στον οποίο το μονομερές είναι διαλυτό ενώ το σχηματιζόμενο πολυμερές μπορεί και να παραμένει αδιάλυτο. Σε κάθε περίπτωση, πάντως, η αύξηση του ιξώδους κατά μήκος του κυλίνδρου είναι ραγδαία (τυπικά, ανέρχεται από 50 Pa·s σε τιμές ανώτερες των 1000Pa·s), γεγονός που ενίοτε δυσχεραίνει την ομοιόμορφη θέρμανση του αντιδρώντος μείγματος και υπαγορεύει τη διεξαγωγή του πολυμερισμού στην υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία. Προς επίτευξη υψηλής μετατροπής, κατά την παραγωγή πολυμερών σταδιακού πολυμερισμού, απαιτείται επίσης η απομάκρυνση των (πτητικών) παραπροϊόντων. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται εκβολείς που επιτρέπουν την απαερίωση του τήγματος πριν την εξώθησή του στη μήτρα. Επιπροσθέτως, για να εξασφαλιστεί η αυστηρή στοιχειομετρική αναλογία των αντιδρώντων, συνήθως αυτά προσάγονται στον εκβολέα υπό μορφή τήγματος ή αφού έχει προηγηθεί η διάλυσή τους. Η πρακτική αυτή έχει εφαρμοστεί επιτυχώς για τη σύνθεση πολυαιθεριμιδίων από ανυδρίτες και αρωματικές αμίνες. Εκτός από σταδιακού πολυμερισμού πολυμερή, έχει αποδειχτεί ότι, διά της εκβολής, μπορούν να παραχθούν και πολυμερή αλυσωτού πολυμερισμού, όπως το πολυβουταδιένιο και ο πολυ(μεθακρυλικόςμεθυλεστέρας). Είναι απαραίτητη, όμως, η εισαγωγή πτητικών αδρανών ουσιών (πέραν των μονομερών), ώστε να αποσοβηθεί η υπερβολική ανύψωση της θερμοκρασίας που θα προκαλούσαν οι έντονα εξώθερμες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, οι ουσίες αυτές εξατμίζονται εντός του εκβολέα, ψύχοντας το τήγμα.

Αντιδράσεις ενοφθαλμισμού και προσθήκης δραστικών ομάδων. Οι εν λόγω αντιδράσεις πραγματοποιούνται μεταξύ πολυμερών και μονομερών (ή μειγμάτων μονομερών) ικανών να ενοφθαλμίσουν πλευρικά μόρια ή να προσκολληθούν δραστικές ομάδες στις πολυμερικές αλυσίδες. Τοιουτοτρόπως, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του πολυμερούς ρυθμίζονται κατά το δοκούν, αναβαθμίζοντας τη χρησιμότητά του. Σε αντιδράσεις ενοφθαλμισμού υπόκεινται ως επί το πλείστον οι πολυολεφίνες, επιζητώντας τη βελτίωση τη συνάφειάς τους με μέταλλα, ορυκτά, ίνες γυαλιού ή άλλα πολυμερή. Η έναρξη της αντίδρασης πραγματοποιείται με μία πράξη διέγερσης, απότοκη της οποίας είναι η δημιουργία ενεργών κέντρων (ελευθέρων ριζών) κατά μήκος των μακρομορίων. Συνήθεις διεγέρτες είναι τα υπεροξειδία, ενώ ο μαλεϊκόξανυδρίτης αποτελεί ίσως το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μονομερές που εισάγεται στην πολυμερική αλυσίδα, αντιδρώντας με τα άρτι σχηματισθέντα ενεργά κέντρα. Η επιτυχής έκβαση της διεργασίας επιτάσσει την εντατική ανάμειξη των αντιδρώντων, ειδάλλως είναι πολύ πιθανή η διεξαγωγή ομοπολυμερισμού εις βάρος της προσθήκης των πλευρικών μορίων. Επιβάλλεται επίσης κατάλληλη ρύθμιση της θερμοκρασίας, ώστε να αποτραπεί η πρόωγη διάσπαση του διεγέρτη άρα και η

πρόωρη δημιουργία ριζών (πριν επιτευχθεί ικανοποιητική ανάμειξη), η οποία οδηγεί στην αποδόμηση του πολυμερούς. Πέραν του ενοφθαλμισμού, οι πολυολεφίνες μπορούν να υποβληθούν εντός ενός εκβολέα και σε αντιδράσεις προσθήκης δραστικών ομάδων, συνηθέστερη εκ των οποίων είναι η αλογόνωση.

Αντιδράσεις συμπολυμερισμού. Ως αντιδράσεις συμπολυμερισμού ονομάζονται αυτές που λαμβάνουν χώρα μεταξύ δύο ή περισσότερων πολυμερών, προς τη δημιουργία ενός τυχαίου, συσταδικού ή ενοφθαλμισμένου συμπολυμερούς. Σε αντίθεση με εκείνες της προηγούμενης κατηγορίας, οι συγκεκριμένες αντιδράσεις τελούνται εν τη πλήρη απουσία μονομερών. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οδεύουν διά της συνένωσης των δραστικών ομάδων των συμμετεχόντων πολυμερών. Με αυτόν τον τρόπο, το συμπολυμερές που παράγεται, εμφανίζει μοριακό βάρος σχεδόν ίσο με το άθροισμα των μοριακών βαρών των ομοπολυμερών από τα οποία προέκυψε. Κατά κανόνα, παρουσιάζει επίσης τις καλύτερες από τις ιδιότητες των μητρικών πολυμερών. Ωστόσο, για να αντιδράσουν αποδοτικά τα πολυμερή, στον περιορισμένο χρόνο που διαθέτουν μέσα στον εκβολέα, απαιτείται συχνή παρουσία έντονα δραστικών ομάδων στα μόριά τους. Η απαίτηση αυτή πληρείται, λόγω χάρη, στην περίπτωση PET και κατάλληλα τροποποιημένου συμπολυμερούς αιθυλενίου-οξικού βινυλίου (ethylene-vinylacetate copolymer, EVA) και η αντίδρασή τους ευοδώνει την παραγωγή ενός προϊόντος, το οποίο, εκτός των άλλων, χαρακτηρίζεται από εκπληκτική αντοχή στην κρούση. Η απευθείας συνένωση των δραστικών ομάδων δεν είναι βεβαίως η μόνη οδός για την παρασκευή συμπολυμερών στα πλαίσια της εκβολής. Ο συμπολυμερισμός μπορεί να διεξαχθεί, επιπλέον, μέσω ενός μηχανισμού δύο σταδίων, στο πρώτο εκ των οποίων πραγματοποιείται η μοριακή σχάση των ομοπολυμερών και στο δεύτερο ο συνδυασμός τους. Εντούτοις, πλην ελάχιστων εξαιρέσεων, τα προϊόντα που λαμβάνονται δεν προσφέρονται προς χρήση.

Αντιδράσεις σύζευξης και ανάπτυξης διακλαδώσεων/διασταυρώσεων. Οι αντιδράσεις της εν λόγω κατηγορίας διεξάγονται μεταξύ πολυμερών και, μικρού μοριακού βάρους, ενώσεων οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να συζευγνύουν τις πολυμερικές αλυσίδες ή/και να προωθούν την ανάπτυξη διακλαδώσεων ή διασταυρώσεων μεταξύ τους. Στην περίπτωση των πολυμερών συμπίκνωσης, όπως οι πολυεστέρες και τα πολυαμίδια, χρησιμοποιούνται πολυδραστικές ενώσεις, γνωστές ως επιμηκυντές αλυσίδας, οι οποίες κατά την εκβολή, αντιδρούν ταχύτατα με τις ακραίες ομάδες δύο ή περισσότερων μακρομορίων, προξενώντας τη σύνδεσή τους. Επέρχεται συνεπώς αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς και κατ' επέκταση αναβάθμιση των ιδιοτήτων του. Ουσίες που κατορθώνουν να διαδραματίσουν ικανοποιητικά το ρόλο του επιμηκυντή αλυσίδας είναι κυρίως οι οξυζολίνες, τα εποξειδία, οι ισοκυανικοί εστέρες και οι ανυδρίτες. Ορισμένα τυπικά παραδείγματα ενώσεων, που έχουν επιστρατευτεί για τη μοριακή αναδόμηση του PET, παρατίθενται στην επόμενη ενότητα. Στην περίπτωση των πολυμερών προσθήκης χρησιμοποιούνται, βεβαίως, ενώσεις διαφορετικού τύπου, οι οποίες επικεντρώνουν τη δράση τους όχι τόσο στη σύζευξη των μακρομορίων όσο στη δημιουργία διασταυρώσεων μεταξύ τους. Οι ενώσεις αυτές δεν αλληλεπιδρούν με τις ακραίες ομάδες των αλυσίδων, αλλά με τις δραστικές ομάδες που ενδεχομένως υπάρχουν κατά μήκος τους [6].

4.4 Εφαρμογές σε πολυμερή

4.4.1 Πολυ(τερεφθαλικόςαιθυλεστέρας) (PET)

Για την περίπτωση του PET, έχουν γίνει διάφορες αναφορές στην επιμήκυνση της αλυσίδας του με σκοπό την ποιοτική αναβάθμιση του υλικού, που περιγράφονται και στη συνέχεια. Οι επιμηκυντές αλυσίδας είναι ουσίες, οι οποίες προκαλούν τη συνένωση των μορίων του πολυμερούς, αντιδρώντας ταχύτατα με τις ακραίες τους ομάδες.

Οι πρώτες προσπάθειες εξεύρεσης αποδοτικών επιμηκυντών αλυσίδας για την ποιοτική αναβάθμιση του PET χρονολογούνται ήδη από τις αρχές του 1970. Τα χημικά είδη, όπως ο τερεφθαλικόςδιδαιθυλεστέρας, ο ανθρακικός διφαιθυλεστέρας και ο οξαλικός διφαιθυλεστέρας, που προτάθηκαν αρχικά, παρότι τελεσφορούν στην αύξηση του μοριακού βάρους, οδηγούν εν γένει στην παραγωγή υψηλού σημείου ζέσεως παραπροϊόντων (π.χ. ανθρακικός αιθυλεστέρας, φαινόλη), η απομάκρυνση των οποίων από το πολυμερές είναι συνήθως δυσεπίτευκτη.

Αργότερα, ωστόσο, αναδείχθηκαν αρκετοί επιμηκυντές αλυσίδας προσθετικού τύπου (additivetypechainextenders), οι οποίοι συζευγνύουν τα μακρομόρια του PET χωρίς τη δημιουργία ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Αναλόγως του είδους των ακραίων ομάδων του PET με τις οποίες επιλέγουν κατά πρώτο λόγο να αντιδράσουν, οι επιμηκυντές αλυσίδας προσθετικού τύπου διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: σε αυτούς που προτιμούν τις καρβοξυλικές και σε εκείνους που προκρίνουν τις υδροξυλικές ομάδες.

Οι οξαζολίνες υπάγονται στην πρώτη κατηγορία. Τα εποξείδια συνιστούν ένα ακόμη είδος ενώσεων, η χρήση των οποίων αποτελεί ως επί το πλείστον ασφαλή οδό για τη μοριακή αναδόμηση του PET. Τα εποξείδια υπάγονται στην πρώτη κατηγορία επιμηκυντών αλυσίδας, αντιδρούν δηλαδή κατά προτίμηση με τις καρβοξυλικές ομάδες του PET, χωρίς ωστόσο να αποκλείεται η σύνδεσή τους με τις ακραίες ομάδες υδροξυλίου. Εξίσου αποτελεσματικοί με τα εποξείδια είναι και οι ισοκυανικοί εστέρες. Οι εν λόγω ενώσεις προξενούν τη σύζευξη των μακρομορίων, και επομένως την αύξηση του μοριακού βάρους, του PET, αντιδρώντας πρωτίστως με τις ακραίες υδροξυλικές του ομάδες. Πιθανή είναι, βεβαίως, και η αντίδρασή τους με τις ακραίες ομάδες καρβοξυλίου. Οι ανυδρίτες αποτελούν την τελευταία από τις οικογένειες ουσιών, στις οποίες έχουν κυρίως αναζητηθεί επιμηκυντές αλυσίδας. Ιδιαίτερα τελεσφόρος έχει αποδειχθεί ο πυρομελλιτικόςδιανυδρίτης (PMDA). Πρόκειται για μία τετραδραστική ένωση, η αντίδραση της οποίας με τις ακραίες υδροξυλικές ομάδες του PET ολοκληρώνεται με τη δημιουργία αστεροειδών σχηματισμών. Με τον τρόπο αυτό, αυξάνεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς και ενισχύεται η αντοχή τήγματος, καθιστώντας εφικτή τη μορφοποίηση ακόμη και με εμφύσηση. Ο πυρομελλιτικόςδιανυδρίτης είναι δραστικότερος των οξαλοζινών, ενώ, σε αντίθεση με τους ισοκυανικούς εστέρες, δεν επιφέρει χρωματικές μεταβολές στο προϊόν.

Υπερτερεί, επίσης, έναντι των εποξειδίων, καθώς παρουσιάζει συγκριτική δυσχέρεια στο σχηματισμό πηκτώματος (gel) [8, 11-12].

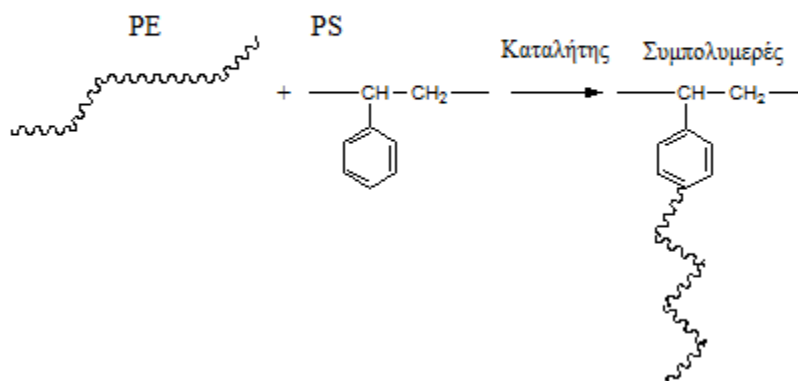
4.4.2. Πολυαιθυλένιο (PE)

Οι Jiaqietal. υποστηρίζουν, μέσα από την πειραματική τους έρευνα, ότι η ανάπτυξη σταυροδεσμών (crosslinking) για το υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE) είναι μία μέθοδος για την αναβάθμιση των ιδιοτήτων του υλικού, κατά την ανακύκλωσή του. Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος ανάπτυξης σταυροδεσμών στο μόριο του πολυαιθυλενίου είναι η χρήση υπεροξειδίων, που δρουν ως εκκινητές αντιδράσεων διασταύρωσης. Ωστόσο, συχνά στο ανακυκλωμένο πολυαιθυλένιο, εμπεριέχεται και μικρή ποσότητα πολυπροπυλενίου, το οποίο παρουσία των υπεροξειδίων, αποδομείται. Συνεπώς, οι Jiaqietal. μελέτησαν την επίδραση του υπεροξειδίου του κουμενίου, ή διαφορετικά του υπεροξειδίου του ισοπροπυλοβενζολίου, σε μείγμα πολυαιθυλενίου με πολυπροπυλένιο. Η ενσωμάτωση του υπεροξειδίου έγινε με εκβολή αντιδρώντος συστήματος [13].

Τα μόρια του πολυαιθυλενίου τείνουν να δημιουργήσουν σταυροδεσμούς, την ίδια στιγμή όπου λαμβάνει χώρα η αποδόμηση του πολυπροπυλενίου και δημιουργούνται μικρού μήκους αλυσίδες με ελεύθερες ρίζες. Οι ελεύθερες αυτές ρίζες ενώνονται με τις ρίζες που έχουν δημιουργηθεί στο μακρομόριο του πολυαιθυλενίου και παράγεται το συμπολυμερές PE-g-PP. Οι διασταυρώσεις που αναπτύσσονται αυξάνουν το μοριακό βάρος.

Επιπλέον, οι Lambra&Druz εξέτασαν τον σχηματισμό διασταυρώσεων (crosslinking) με χρήση ολιγομερών πολυαιθυλενίου σε συνδυασμό με συμπολυμερές στυρενίου με μαλεϊκόανυδρίτη στη φάση τήγματος [14]. Ο Gale έκανε πειράματα για την παραγωγή πολυαιθυλενίου με αναπτυγμένες διασταυρωμένες αλυσίδες με απευθείας έγχυση σιλανίου κατά την εκβολή αντιδρώντος συστήματος [15].

Τέλος οι Sunetal. εξέτασαν τη συμβατοποίηση πολυμερών και συγκεκριμένα ερευνήθηκε η παραγωγή συμπολυμερών πολυολεφινών με πολυστυρένιο. Μέσω μονοκόχλιου εκβολέα πραγματοποιήθηκε επί τόπου συμβατοποίηση πολυολεφινών/πολυστυρενίου/ $AlCl_3$ /στυρενίου, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις, που αφορούν το πολυαιθυλένιο [16].



Εικόνα 4.4.2.1 : Αντιδράσεις συμβατοποίησης πολυαιθυλενίου/πολυστυρενίου

Αντίστοιχα βιβλιογραφικά στοιχεία υπάρχουν και για την περίπτωση του PP (Κεφάλαιο 5). Πάνω στη συγκεκριμένη βιβλιογραφία βασίστηκαν τα πειράματα της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Παναγιώτου, Κ. Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών. 2η έκδοση. Θεσσαλονίκη. 2000
- [2] Βουγιούκα, Σ. Σημειώσεις του μαθήματος «Μηχανική Πολυμερών». Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας IV : Σύνθεση και Ανάπτυξη Βιομηχανικών Διαδικασιών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Αθήνα. 2012
- [3] Καρτάλης, Χ. Ανακύκλωση πλαστικών υλών, Εφαρμογή Ανάτηξης/Ανασταθεροποίησης σε απορρίματα πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου. Διδακτορική Διατριβή. Σχολή Χημικών Μηχανικών. Ε.Μ.Π.. Αθήνα. 2001
- [4] Χουρδάκη, Χ. Ανακύκλωση για Παραγωγή Υψηλής Ποιότητας Πολυπροπυλενίου από Υπόλειμμα Βιομηχανικής Παραγωγής. Διπλωματική Εργασία. Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.. Τομέας IV : Σύνθεση και Ανάπτυξη Βιομηχανικών Διαδικασιών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Αθήνα. 2013
- [5] Acierno, D., Curto, D., La Mantia, F., Valenza, A. Flow properties of low density/linear low density polyethylenes. *PolymerEngineeringandScience*. 1986. 26;1:28-33
- [6] Κοίλαρης, Π. Οικολογική προσέγγιση τεχνολογικής αναβάθμισης πολυμερών συμπύκνωσης. Διδακτορική Διατριβή. Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.. Αθήνα. 2009
- [7] Κανελλοπούλου, Γ. Επίδραση της επαναμορφοποίησης στις ιδιότητες ανακτημένης ύλης από πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο. Μεταπτυχιακή Εργασία. Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών στην «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών». Πάτρα. Οκτώμβριος 2008
- [8] Wadekar, S., Agarwal, U., Boon, W., Nadkarni, V., Papaspyrides, C., Vouyiouka, S. Solid state polymerization. John Wiley & Sons Inc. Hoboken. USA. 2009
- [9] Tzoganakis, C. Reactive extrusion of polymers: A review. *Advances in Polymer Technology*. John Wiley & Sons Inc. 1989. 9:4:321-330
- [10] Moad, G. The synthesis of polyolefin graft copolymer by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*. Elsevier Science. 1998. 24:81-142
- [11] Awaja, F., Pavel, D. Recycling of PET. *European Polymer Journal*. 2005. 41:1453-1477

- [12] Shima, T., Urasaki, T., Oka, I. Improved process for polycondensation of highmolecular-weight poly(ethylene terephthalate) in the presence of acid derivatives. *Advances in Chemistry Series*. 1973. 128: 183-207
- [13] Sun, Y., Willemse, R., Liu, T., Baker, W. In situ compatibilization of polyolefin and polystyrene using Friedel-Crafts alkylation through reactive extrusion. *Polymer*. 1998. 39:11:2201-2208
- [14] Szamborski, E.C. In-situ acrylic modification of nylon 6. *Am ChemSocDiv Org Coat PlastChemPrepr*. 1977. 37:17-24
- [15] Lambla, M., Killis, A., Magnin, H. Reactions de condensation interpolymeriques a l' etatfondu. *Eur. Polym. Journal*. 1979. 15:489-495
- [16] Gale, G. *Proc. Annual Technology. Conference SPE*. 2. 1984
- [17] Tzoganakis, C. Reactive extrusion of polymers: A review. *Advances in Polymer Technology*. John Wiley & Sons Inc. 1989. 9:4:321-330

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 5 – Εκβολή αντιδρώντος συστήματος σε PP

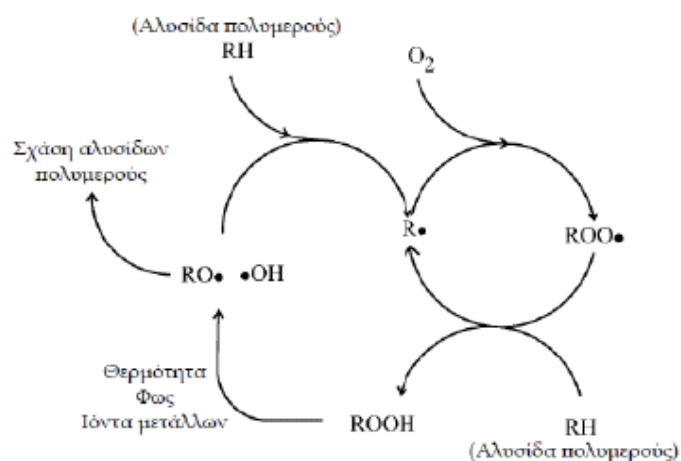
Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά βιομηχανικού και αστικού υπολείμματος πολυπροπυλενίου για μεταβολή των ρεολογικών του ιδιοτήτων μέσω εκβολής αντιδρώντος συστήματος. Οι λόγοι χρήσης της συγκεκριμένης τεχνικής καθώς και οι τρόποι και οι συνθήκες χρήσης της περιγράφονται παρακάτω.

5.1. Θερμοοξειδωτική Αποικοδόμηση

Γενικά, η οξείδωση εξελίσσεται μέσω επαναλαμβανομένων, διαδοχικών αντιδράσεων, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν μέχρι την ολική υποβάθμιση της ποιότητας του πολυμερούς. Ένας γενικός μηχανισμός θερμοοξειδωτικής αποδόμησης, που ισχύει και στην περίπτωση του PP, απεικονίζεται στην Εικόνα 5.1.1, και περιλαμβάνει το σχηματισμό ενεργών ριζών, οι οποίες μεταβάλλουν τη μακρομοριακή δομή του πολυμερούς. Τη δημιουργία των ριζών ευνοούν επίσης τα ιόντα των μετάλλων, που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες κατά τη σύνθεση των πολυμερών και απομένουν μετά το πέρας της. Ειδικότερα, υπό την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας και των διατμητικών τάσεων, συνθήκες στις οποίες διεξάγεται η επεξεργασία των πλαστικών, οι πολυμερικές αλυσίδες (RH) αποσυντίθενται παράγοντας ελεύθερες ρίζες (R·). Οι ρίζες αντιδρούν με το διαθέσιμο οξυγόνο ακόμα και μέσα στις μηχανές επεξεργασίας, δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες (ROO·), οι οποίες αλληλεπιδρούν με τα πολυμερικά μόρια προς το σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων (ROOH) και νέων μακρομοριακών ριζών (R·). Τα ασταθή υδροϋπεροξειδία αποσυντίθενται στη συνέχεια σε αλκοξειδικές (RO·) και υδροξειδικές (·OH) ρίζες. Οι υδροξειδικές ρίζες μπορούν να αποσπάσουν υδρογόνο από τις πολυμερικές αλυσίδες σχηματίζοντας νερό και νέες ρίζες. Στον αντίποδα, οι αλκοξειδικές ρίζες υφίστανται σχάση προς μικρότερα μόρια, που περιλαμβάνουν ομάδες καρβονυλίου, και προς νέες ελεύθερες ρίζες χαμηλότερου πλέον μοριακού βάρους. Ο τερματισμός της διεργασίας οξείδωσης μπορεί να επιτευχθεί απενεργοποιώντας τις ελεύθερες ρίζες μέσω της προσθήκης πρωτογενών ή δευτερογενών αντιοξειδωτικών [1].

Στην περίπτωση που το προς ανακύκλωση υλικό περιλαμβάνει μόνο υπόλειμμα (βιομηχανικό ή αστικό), αυτό έχει υποστεί υποβάθμιση κατά τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας και αναμένεται να αποικοδομηθεί περαιτέρω κατά τον δεύτερο κύκλο, ο οποίος συνιστά και την ανακύκλωση του. Με άλλα λόγια, η αποικοδόμηση και η θερμομηχανική υποβάθμιση της ποιότητας συνδέεται με τη θερμομηχανική σχάση των πολυμερικών αλυσίδων του PP, η οποία οφείλεται αποκλειστικά σε συνθήκες

αποθήκευσης και διεργασίες μορφοποίησης, τόσο κατά το πρώτο όσο και κατά το δεύτερο κύκλο ζωής της ανακύκλωσης του υλικού [2].



Εικόνα 5.1.1. : Απεικόνιση της θερμοοξειδωτικής αποδόμησης του πολυπροπυλενίου

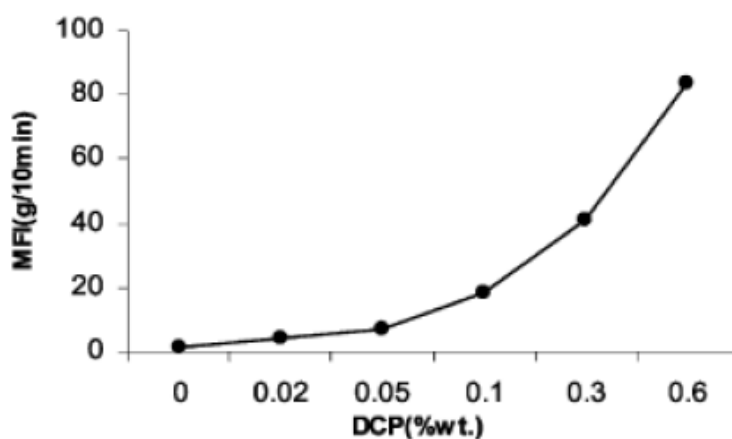
5.2. Ελεγχόμενη Αποικοδόμηση Πολυμερών

Επιδιώκοντας την παραγωγή προϊόντων συγκεκριμένων προδιαγραφών, τα πολυμερή υποβάλλονται συχνά σε ελεγχόμενη υποβάθμιση, υπόκεινται δηλαδή σε αντιδράσεις που οδηγούν στη σχάση των αλυσίδων τους και επομένως στη μείωση του μοριακού τους βάρους. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, συνήθως πρακτική αποτελεί η υποβολή του πολυμερούς σε κύκλο ή κύκλους εκβολής. Με τον τρόπο αυτό, το πολυμερές υφίσταται θερμομηχανική αποικοδόμηση, ως απόρροια των δυσμενών συνθηκών, υψηλής θερμοκρασίας και ισχυρών διατμητικών τάσεων που επικρατούν εντός του εκβολέα.

Η υποβάθμισή του μπορεί να εντατικοποιηθεί κάνοντας χρήση ουσιών, ικανών να επιτείνουν τη σχάση των μακρομορίων. Για παράδειγμα, ο πολυ(τερεφθαλικόςαιθυλεστέρας) (PET) αποικοδομείται εκτεταμένα με προσθήκη αιθυλενογλυκόλης. Δραματική ελάττωση του μοριακού βάρους του PET προκαλεί επίσης το υδροξείδιο του αργιλίου, λόγω του ύδατος που απελευθερώνει κατά τη θέρμανσή του στα πλαίσια της εκβολής. Η παρουσία ύδατος, και μάλιστα η απευθείας εισαγωγή του στον εκβολέα, έχει αποδειχθεί αποτελεσματική και για την υποβάθμιση του πολυαμιδίου 6,6. Στην περίπτωση του PP, ουσίες που δύνανται να φέρουν εις πέρας αυτή την αποστολή είναι τα υπεροξειδία. Παρακάτω (Υποκεφάλαιο 5.3), παρουσιάζονται κάποια βιβλιογραφικά παραδείγματα και υπάρχουν αναφορές για την ελεγχόμενη αποικοδόμηση και μείωση του δείκτη ροής τήγματος μέσω εκβολής αντιδρώντος συστήματος για την περίπτωση του PP.

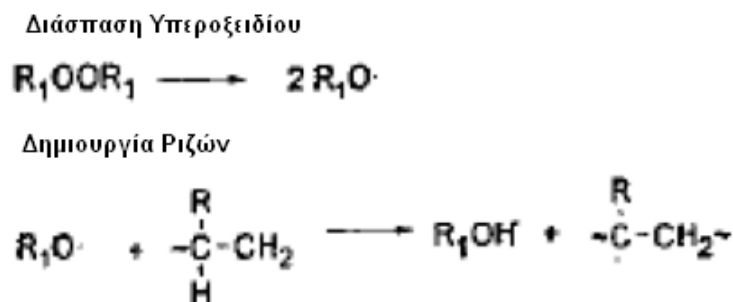
5.3. Βιβλιογραφικές αναφορές για χρήση παρα-Βενζοκινόνης (p-BQ) και υπεροξειδίου του ισοπροπυλοβενζενίου (DCP) σε PP

Η μέθοδος της εκβολής αντιδρώντος συστήματος για την περίπτωση του πολυπροπυλενίου έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες περιπτώσεις. Παράδειγμα αποτελούν δοκιμές που έχουν γίνει για έλεγχο της αποικοδόμησης PP. Η χρήση υπεροξειδίων για την ελεγχόμενη αποικοδόμηση του PP αποτελεί πλέον αναγνωρισμένη μέθοδο. Σε έρευνα τους οι AziziandGhasemi [3] χρησιμοποίησαν αποκλειστικά υδροξείδιο του ισοπροπυλοβενζενίου (isopropylbenzeneperoxide-dicumylperoxide, DCP) σε παρθένο πολυπροπυλένιο, με αποτέλεσμα, μετά από αποικοδόμησή του, την αύξηση του δείκτη MFI με αύξηση της περιεκτικότητας του υπεροξειδίου (Εικόνα 5.3.1). Η αντίδραση ενσωμάτωσης του υπεροξειδίου στο πολυπροπυλένιο πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακής κλίμακας ομόστροφοδικόχλιοεκβολέα με πέντε ζώνες θέρμανσης. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ με θερμοκρασίες 175-180-190-205-205 °C και 175-180-195-210-220-205 °C και δύο διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής των κοχλιών του εκβολέα 30 και 70 rpm [3].



Εικόνα 5.3.1: Επίδραση περιεκτικότητας DCP σε πολυπροπυλένιο στο δείκτη MFI [3]

Με βάση τη συγκεκριμένη βιβλιογραφία, οι πιθανές αντιδράσεις σχάσης πολυμερικής αλυσίδας παρουσία υπεροξειδίου εμφανίζονται στο Εικόνα 5.3.2.

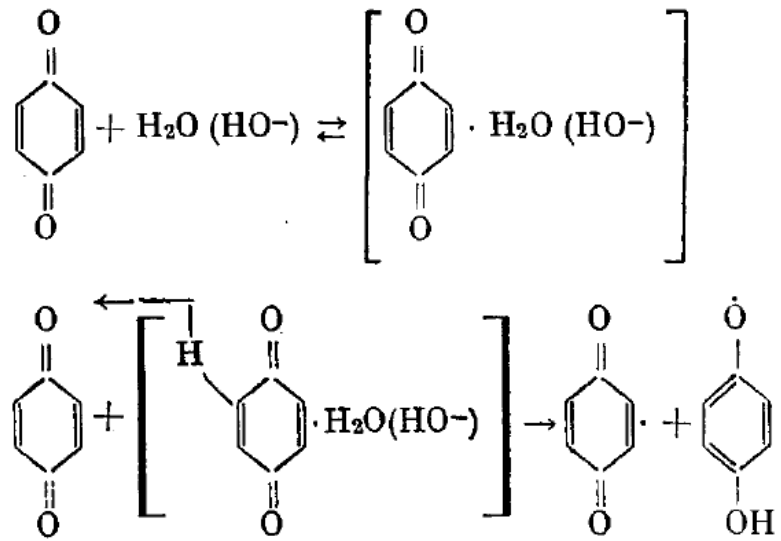


Εικόνα 5.3.2: Διάσπαση πολυμερικού μορίου παρουσία υπεροξειδίου (DCP) [3]

Η Εικόνα 5.3.2 δείχνει τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη σχάση πολυμερικών αλυσίδων. Κατά το πρώτο στάδιο των αντιδράσεων αυτών, διασπάται το μόριο του υπεροξειδίου δημιουργώντας ενεργές ρίζες. Κατά τη δεύτερη αντίδραση, οι ενεργές αυτές ρίζες δεσμεύουν ένα άτομο υδρογόνου που συνδέεται με άνθρακα της πολυμερικής αλυσίδας, δημιουργώντας ενεργή ρίζα στο πολυμερές. Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι υπεύθυνη και για την περαιτέρω σχάση των πολυμερικών αλυσίδων, σύμφωνα και με το κύκλο αποικοδόμησης (Εικόνα 5.1.1).

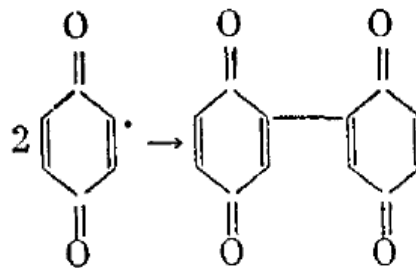
Σε μία άλλη περίπτωση, έχει μελετηθεί η εκβολή αντιδρώντος συστήματος για την αύξηση του μοριακού βάρους του παρθένου υλικού πολυπροπυλενίου, μέσω αναδόμησης των αλυσίδων του. Στην εργασία τους οι Kim&Kim χρησιμοποίησαν, μεταξύ άλλων μορίων, την παρα-Βενζοκινόνη (p-BQ) για το σκοπό αυτό. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε p-BQ σε συγκεντρώσεις 0.2, 0.5 και 1 phr σε συνδυασμό και με DCP σε συγκεντρώσεις 0.01 και 0.05 phr. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν ήταν ότι η χρήση p-BQ διατηρούσε σταθερή τόσο την σκληρότητα όσο και την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PP ενώ αύξανε την θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ο δείκτης ροής τήγματος του PP παρουσίαζε μείωση όταν η p-BQ χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με DCP σε υψηλές συγκεντρώσεις [4]. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι πιθανώς το DCP ως υπεροξείδιο δρα ως εκκινητής για τη δημιουργία ριζών στην πολυμερική αλυσίδα (Εικόνα 5.3.2) και η p-BQ, ως επιμηκυντής αλυσίδας, αντιδρά και συνδέει τις ενεργές αυτές ρίζες μεταξύ τους.

Επίσης σε μια ερευνητική εργασία των Razimovetal, περιγράφεται ο διττός ρόλος την p-BQ, η οποία μπορεί να λειτουργεί τόσο ως επιμηκυντής πολυμερικών αλυσίδων όσο και ως εκκινητής, ο οποίος έχει την δυνατότητα να δημιουργήσει ελεύθερες ρίζες στις πολυμερικές αλυσίδες[5]. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.3.3, η p-BQ παρουσία υγρασίας, έχει τη δυνατότητα να δημιουργήσει ελεύθερες ενεργές ρίζες.



Εικόνα 5.3.3: Δημιουργία ελευθέρων ριζών (παρουσία υγρασίας)

Αντίστοιχα, οι ελεύθερες αυτές ρίζες μπορούν είτε να ενεργοποιήσουν ελεύθερες ρίζες στην πολυμερική αλυσίδα, είτε να συνδεθούν μεταξύ τους δημιουργώντας ένα διπλό μόριο βενζοκινόνης (Εικόνα 5.3.4).



Σχήμα 5.3.4: Επιμήκυνση αλυσίδας

Με βάση την παραπάνω βιβλιογραφική έρευνα, έγιναν διάφορες αντίστοιχες δοκιμές αλλά στην περίπτωση της συγκεκριμένης διπλωματικής ερευνητικής εργασίας, σε βιομηχανικό υπόλειμμα PP. Τα παρακάτω κεφάλαια αναλύουν τόσο την πειραματική διαδικασία όσο και τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Schwarzenbach, K. Antioxidants in Plastics. Additive Handbook. 1984
- [2] Zweifel, H. Stabilization of Polymeric Materials. Springer-Verlag, Berlin. 1998
- [3] Azizi, H., Ghasemi, I. Reactive extrusion of polypropylene: production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation. Polymer Testing. 2004. 23:137-143
- [4] Kim, B., Kim, K. Cross-linking of polypropylene by peroxide and multifunctional monomer during reactive extrusion. Advances in Polymer Technology. 1993. 12:3:263-269
- [5] Razimov, A.V., Bekmashi, F.T., and Liogon, B.I. Thermal polymerization of p-benzoquinone. Azerbaijan S.S.R. Academy of Sciences 1974.

Κεφάλαιο 6 : Υλικά και αντιδραστήρια

6.1 Πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν

Το PP που χρησιμοποιήθηκε στην διπλωματική αυτή εργασία αποτελεί δείγμα από βιομηχανικό υπόλειμμα PP. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά υλικά που στο εξής θα αναφέρονται ως PP1 και PP2 (Πίνακας 6.1.1). Η προέλευση των υλικών είναι από διεργασίες παραγωγής φιλμ και από διεργασίες μορφοποίησης με έγχυση, αντίστοιχα. Με βάση την προέλευσή τους έχουν και αντίστοιχα ρεολογικά χαρακτηριστικά όπως εμφανίζονται στον Πίνακα 6.1.1.

Πίνακας 6.1.1 : Χαρακτηριστικά βιομηχανικού υπολείμματος PP

Υλικό	Φωτογραφία	MFI(g/10min)
PP1		5.12 ±0.05
PP2		25.86±4.39

Η επεξεργασία των υλικών πραγματοποιήθηκε από την εταιρεία PlastiKO® και περιλάμβανε τα εξής βήματα για κάθε δείγμα:

Για το PP1:

- Θρυμματισμός μέσω θραυστήρα
- Θρυμματισμός μέσω σπαστήρα
- Καθαρισμός επιφανειών με πλύσιμο
- Αφύγραση
- Συμπύκνωση
- Κοκκοποίηση με άντληση κενού για την αφαίρεση πτητικών συστατικών
- Συσκευασία για αποστολή

Για το PP2:

- Θρυμματισμός μέσω θραυστήρα

- Θρυμματισμός μέσω σπαστήρα
- Καθαρισμός επιφανειών με πλύσιμο
- Αφύγρανση
- Συμπύκνωση

Το υλικό PP2 περάστηκε επίσης από μονοκόχλιοεκβολέα (στροφές: 50 rpm, θερμοκρασία: 210°C σε όλες τις ζώνες) εντός του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών και έπειτα τεμαχίστηκε ούτως ώστε να παραληφθεί σε επιθυμητή μορφή.

Παρακάτω (πίνακας 6.1.2) παρουσιάζεται η μεταβολή του MFI κατά το πέρασμα του υλικού PP1 από πολλαπλούς κύκλους εκβολής. Δεν έγινε αντίστοιχη διαδικασία για το PP2 καθώς το υψηλό αρχικό MFI του θα καθιστούσε την διαδικασία πρακτικά αδύνατη λόγω του υψηλού ιξώδους που θα παρουσίαζε το υλικό.

Πίνακας 6.1.2 :Πέρασμα υλικού PP1 από πολλαπλούς κύκλους εκβολής

Κύκλος εκβολής	MFI (g/10min)
0	5.12 ± 0.04
1 ^{ος}	6.52 ± 0.03
2 ^{ος}	7.38 ± 0.02
3 ^{ος}	9.27 ± 0.67

Αυτή η αύξηση του MFI οφείλεται στην θερμική και μηχανική καταπόνηση που υφίσταται το υλικό κατά το πέρασμά του από τους κύκλους εκβολής. Αυτά τα δύο είδη καταπονήσεων που ασκούνται (θερμική και μηχανική) προκαλούν το φαινόμενο της σχάση αλυσίδων (chainscission) με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των αντοχών του υλικού και την μείωση του ιξώδους του τήγματός του. Έτσι αυξάνεται και το MFI του υλικού καθώς στον ίδιο χρόνο ρέει περισσότερη ποσότητα τήγματος. Η μέγιστη τιμή εμφανίζεται κατά τον τρίτο κύκλο εκβολής και είναι 9.27 g/10min, που είναι περίπου 4 g/10min υψηλότερη από το αρχικό υλικό. Συγκεκριμένα, όταν η τιμή MFI του υλικού μετά την επεξεργασία του εμφανίζεται με μεγαλύτερη διαφορά από 2 μονάδες του δείκτη MFI (2 g/10min) σε σχέση με το αρχικό υλικό μπορεί να θεωρηθεί υπολογίσιμη διαφορά ρεολογικών ιδιοτήτων.



Εικόνα 6.1.1 : Δικόχλιος εργαστηριακής κλίμακας εκβολέας

Οι συνθήκες στις οποίες έγιναν οι παραπάνω εκβολές συνοψίζονται παρακάτω:

- Δικόχλιος εργαστηριακός εκβολέας (L/D: 25:1)
- Θερμοκρασιακές Ζώνες Εκβολέα: 210 °C και στις 6 ζώνες
- Ταχύτητα Περιστροφής Κοχλία : 50 rpm

Αυτές οι συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν και για όλες τις εκβολές που έγιναν μετέπειτα.

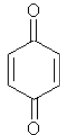

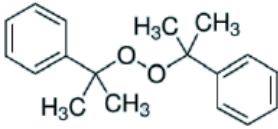

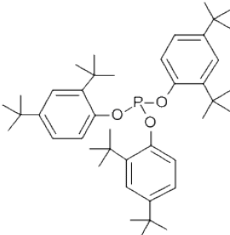
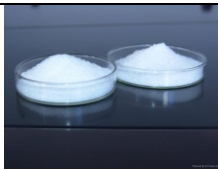
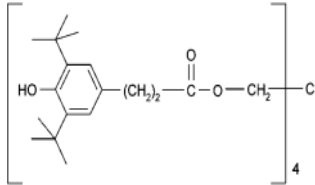
6.2. Αντιδραστήρια

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση που αναφέρεται στο **Κεφάλαιο 5**, τα υλικά αυτά επεξεργάστηκαν και μορφοποιήθηκαν μέσω εκβολής αντιδρώντος συστήματος. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικά αντιδραστήρια όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.1.

Τα αντιδραστήρια αυτά χρησιμοποιήθηκαν σε διαφορετικές αναλογίες και συνθήκες εκβολής και προανάμειξης, όπως θα παρουσιαστεί στο **Κεφάλαιο 7**. Τα αρχικά υλικά χαρακτηρίστηκαν και εξετάστηκαν χωρίς την προσθήκη αντιδραστηρίων. Στη συνέχεια έγινε ενσωμάτωση του κάθε αντιδραστηρίου μόνο του με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση τους στο PP ξεχωριστά και να γίνουν πιο αντιληπτές οι αντιδράσεις που πιθανώς πραγματοποιούνται. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των υλικών αναφοράς χρησιμοποιούνται για να πιστοποιηθεί η απόδοση των συστημάτων εκβολής που εφαρμόστηκαν.

Οι σταθεροποιητές Irgafos 168[®] και Irganox 1010[®] χρησιμοποιήθηκαν ως μείγμα (Irg568[®]) σε ποσότητα 0.1 % w/w. Η αναλογία του κάθε σταθεροποιητή σε αυτό το μείγμα ήταν: 80% Irgafos 168[®] και 20% Irganox 1010[®]. Στα πειράματα που ακολούθησαν το μείγμα σταθεροποιητών αναφέρεται ως Irg568[®].

Πίνακας 6.2.1: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν

Αντιδραστήρια	Χημικός τύπος	Μορφή	Χαρακτηριστικά
παρα-Βενζοκινόνη (p-benzoquinone - p-BQ)			T _m : 115 °C T _b : Υψηλό
Υδροξείδιο του ισοπροπυλοβενζενίου (Dicumylperoxide - DCP)			T _m : 38-41 °C T _b : 130 °C
Irgafos 168®			T _m : 134-186°C T _b : Υψηλό
Irganox 1010®			T _m : 110-125°C T _b : Υψηλό

Τα αντιδραστήρια αυτά χρησιμοποιήθηκαν σε διαφορετικές αναλογίες και συνθήκες εκβολής και προανάμειξης, όπως θα παρουσιαστεί στο **Κεφάλαιο 7**. Τα αρχικά υλικά χαρακτηρίστηκαν και εξετάστηκαν χωρίς την προσθήκη αντιδραστηρίων. Στη συνέχεια έγινε ενσωμάτωση του κάθε αντιδραστηρίου μόνο του με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση τους στο PP ξεχωριστά και να γίνουν πιο αντιληπτές οι αντιδράσεις που πιθανώς πραγματοποιούνται. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των υλικών αναφοράς χρησιμοποιούνται για να πιστοποιηθεί η απόδοση των συστημάτων εκβολής που εφαρμόστηκαν.

Αντίστοιχα, για την ευκολία της σύγκρισης αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκαν κάποιες εκβολές μόνο με DCP και μόνο με p-BQ.

Αρχικά PP αναμείχθηκε με DCP σε συγκέντρωση 0.05 phr και έπειτα με p-BQ σε συγκέντρωση 1phr , μέσω ξηρής ανάμειξης. Οι δύο αυτές συγκεντρώσεις επιλέχθηκαν ως χαρακτηριστικές για τις συγκεντρώσεις που στη συνέχεια εξετάστηκαν στην εκβολή αντιδρώντος συστήματος.

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των υλικών αναφοράς παρουσιάζονται συλλογικά στον Πίνακα 6.2.2.

Πίνακας 6.2.2 : Ρεολογικά χαρακτηριστικά των υλικών αναφοράς

Συγκέντρωση DCP (phr)	Συγκέντρωση p-BQ (phr)	Κύκλος εκβολής	MFI (g/10min)
0.05	-	1 ^{ος}	12.60 ±0.07
-	1	1 ^{ος}	5.47 ±0.04

Όσον αφορά την χρήση του DCP, παρατηρείται μια απότομη αύξηση στην τιμή του MFI της τάξεως των 7 g/10min. Αυτή η μεταβολή έρχεται σε συμφωνία σε όσα αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5) σχετικά με την δράση του DCP ως εκκινητήσε εκβολή αντιδρώντος συστήματος.

Σχετικά με την χρήση της p-BQ παρατηρείται ελάχιστη μείωση του MFI, ο οποία πρακτικώς θεωρείται αμελητέα. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στο ότι για να δράσει η p-BQ ως επιμηκυντής αλυσίδων είναι απαραίτητη η παρουσία ελεύθερων ριζών στο πολυμερές, οι οποίες δημιουργούνται με την δράση του υπεροξειδίου (DCP). Ωστόσο, βιβλιογραφικά έχει αναφερθεί ότι το συγκεκριμένο μόριο παρουσιάζει έναν διττό ρόλο, δηλαδή μπορεί να δράσει και ως επιμηκυντής αλυσίδων και να δημιουργήσει ελεύθερες ρίζες στο πολυμερές. Κάτι που δεν παρατηρείται σε μεγάλο βαθμό στο δικό μας υλικό.

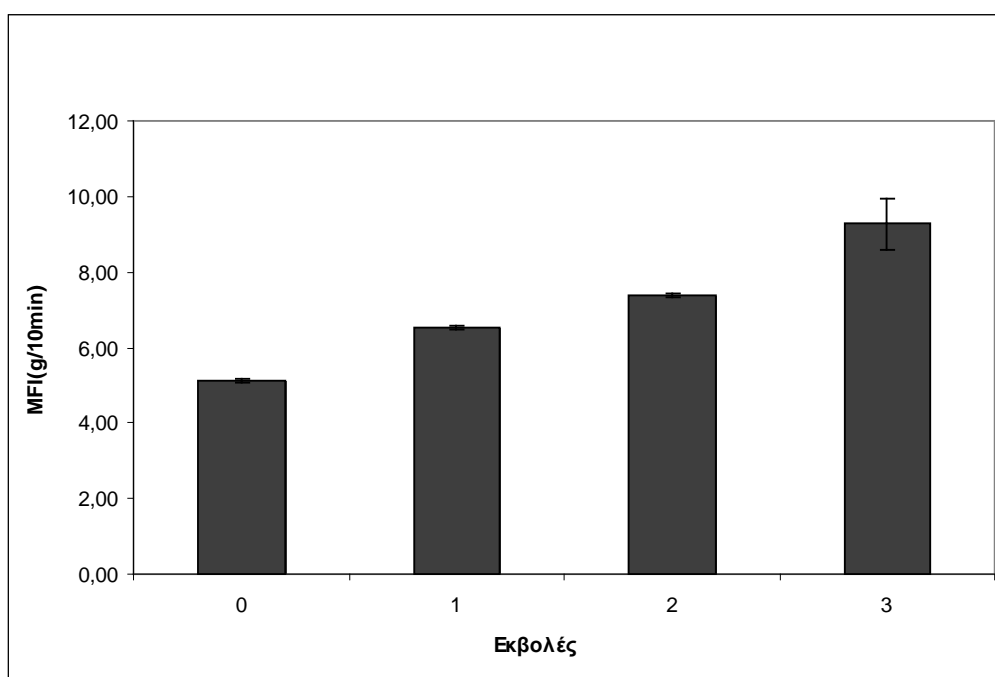
Κεφάλαιο 7 : Εφαρμογή εκβολής αντιδρώντος συστήματος σε βιομηχανικό υπόλειμμα PP

7.1 Υλικό PP1

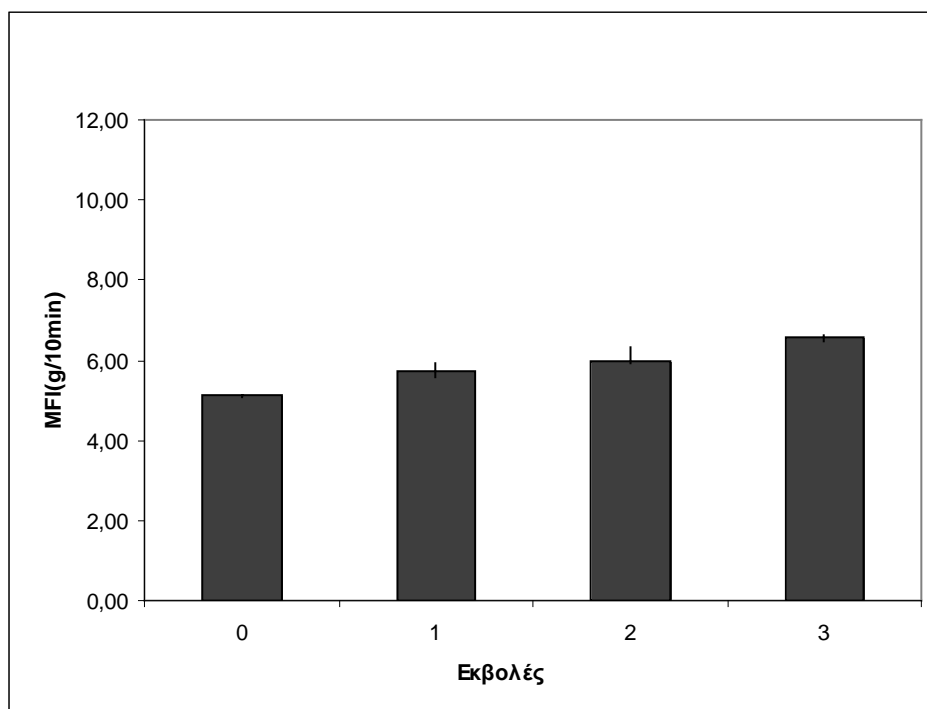
7.1.1 Πολλαπλοί κύκλοι εκβολής

Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε ξηρή ανάμειξη του υλικού PP1 με 1 phr-p-BQ, 0.01 phrDCP και 0.1% Irg568[®] (σταθεροποιητής), με σκοπό να περαστεί το μείγμα από 3 κύκλους εκβολής ούτως ώστε να δοθεί στο σύστημα ο κατάλληλος χρόνος αντίδρασης.

Μετά από κάθε εκβολή, το υλικό ελεγχόταν σε μηχανή μέτρησης δείκτης ροής τήγματος (MFI) με σκοπό να παρατηρηθούν οι ρεολογικές μεταβολές που υπέστη. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο γράφημα 7.1.1.2. Επίσης παρατίθεται για λόγους σύγκρισης και το γράφημα 7.1.1.1 στο οποίο παρουσιάζεται η μεταβολή του MFI σε παρθένο υλικό PP-1, για 3 κύκλους εκβολής.



Γράφημα 7.1.1.1: Πολλαπλοί κύκλοι εκβολής στο υλικό PP-1



Γράφημα 7.1.1.2: Υλικό PP-1 μετά από εκβολή με *p-BQ*, DCP και σταθεροποιητές

Από τα παραπάνω γραφήματα παρατηρείται ότι το MFI μειώνεται με την προσθήκη των αντιδραστηρίων κατά το πέρασμα των κύκλων εκβολών. Συγκεκριμένα, κατά τον τρίτο κύκλο εκβολής υπάρχει μια διαφορά στο MFI της τάξεως των 2g/10 min μεταξύ του μείγματος και του παρθένου υλικού, πράγμα που δηλώνει ότι το υλικό έχει σταθεροποιηθεί σε κάποιο βαθμό. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στην δράση και των τριών αντιδραστηρίων πάνω στο υλικό, που χρησιμοποιούνται. Συγκεκριμένα, το DCP δημιουργεί τις ελεύθερες ρίζες πάνω στο πολυμερές, πάνω στις οποίες προσδένεται η *p-BQ* ως επιμηκυντής αλυσίδων. Ταυτόχρονα, ο σταθεροποιητής καλύπτει οποιεσδήποτε ατέλειες έχει το υλικό, οι οποίες προέκυψαν πριν γίνει απόρριμμα, κατά τον χρόνο χρήσης του.

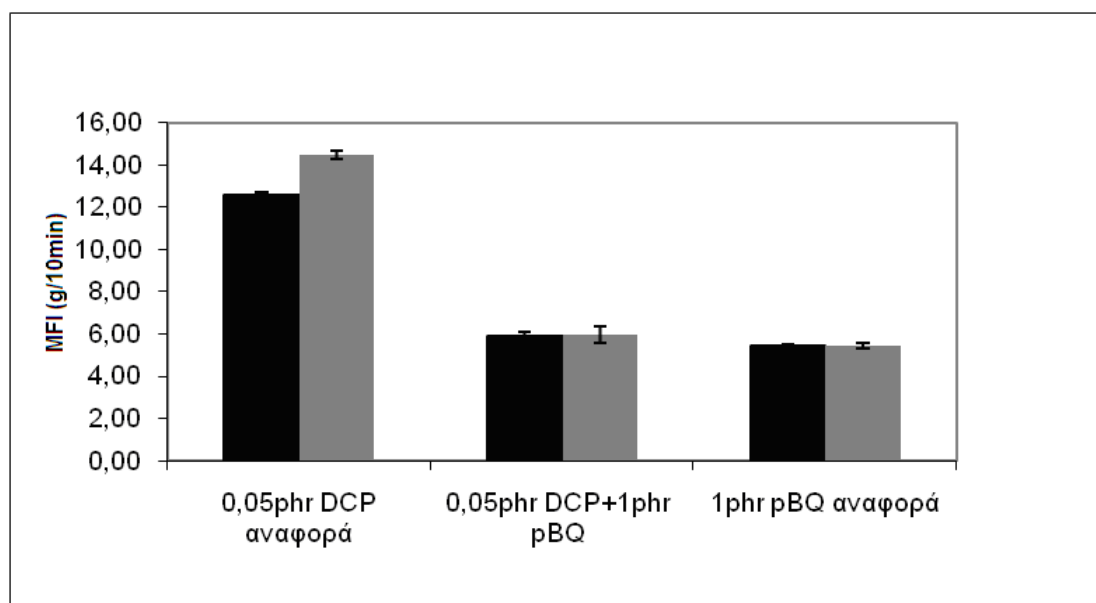
7.1.2 Χρήση αντιδρώντων μέσω διαλύματος και μέσω ξηρής ανάμειξης

Με σκοπό να βελτιστοποιηθεί η προ-ανάμειξη των αντιδραστηρίων με το πολυμερές μας, δοκιμάστηκαν δύο μέθοδοι με τις οποίες επιτεύχθηκε ομογένεια. Κατά την πρώτη μέθοδο, έγινε ξηρή ανάμειξη των αντιδραστηρίων και στη συνέχεια μηχανική ανάδευσή τους ενώ κατά την δεύτερη μέθοδο ποσότητα αντιδραστηρίων διαλύεται σε οργανικό διαλύτη (δίχλωρομεθάνιο) και έπειτα το διάλυμα περιχύνεται σε κατάλληλη ποσότητα πολυμερικού υλικού. Το σύστημα υλικό – διαλύτης αναδεύεται και αφήνεται για 24 ώρες σε απαγωγό με σκοπό την εξάτμιση του δίχλωρομεθανίου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται τα αντιδραστήρια να παραμένουν στην εξωτερική επιφάνεια του πολυμερούς. Τα αντιδρώντα συστήματα στα οποία εφαρμόστηκαν οι παραπάνω μέθοδοι ομοιογενείας ήταν τα εξής:

- Τα υλικά αναφοράς που αντέδρασαν με ένα από τα αντιδραστήρια
- PP-1 με προσθήκη 1 phrp-BQ και 0.05 phrDCP

Μέσω των δοκιμών αυτών, και μετά από μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των τελικών υλικών μέσω χρήσης της μεθόδου MFI, καταλήξαμε στην πιο σωστή μέθοδο προ-ανάμειξης των αντιδραστηρίων με το πολυμερές, όπως παρουσιάζεται στη συνέχεια του υποκεφαλαίου.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα:



Γράφημα 7.1.2.1: Επίδραση της ομοιογένειας μέσω διάλυσης των αντιδραστηρίων και μέσω ξηρής ανάμειξής αυτών με το υλικό. Οι μαύρες μπάρες αντιστοιχούν σε υλικό που υπέστη ξηρή ανάμειξη με τα αντιδρώντα πριν την εκβολή και οι γκρι μπάρες αντιστοιχούν διάλυση των αντιδραστηρίων σε οργανικό διαλύτη και μετέπειτα περίχυσή του στο υλικό

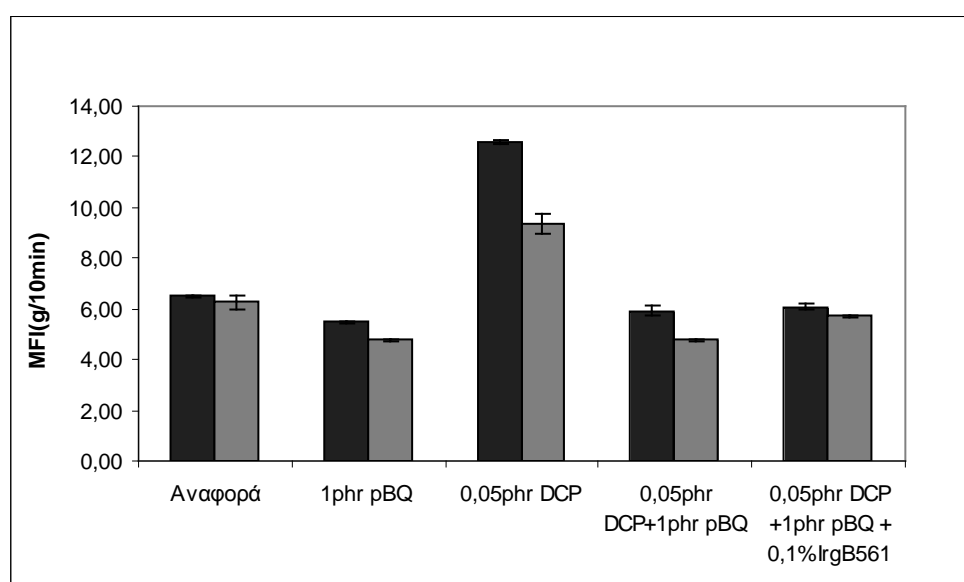
Σύμφωνα με το παραπάνω γράφημα, οι διαφορές στην ρεολογική συμπεριφορά μεταξύ των μεθόδων ξηρής ανάμειξης των αντιδραστηρίων και της διάλυσής της σε διχλωρομεθάνιο είναι πρακτικά αμελητέες καθώς σε κάθε περίπτωση που μελετήθηκε δεν ξεπέρασε το 1 g/ 10 min. Αυτό το αποτέλεσμα είναι πιθανόν να οφείλεται στην κοκκομετρία της p-BQ. Λόγω του ότι οι κόκκοι p-BQ είναι αρκετά μικροί (σε μορφή πούδρας) επιτυγχάνεται ικανοποιητική ομογένεια με την μέθοδο της ξηρής ανάμειξης δίχως πρακτικά να είναι αναγκαία η διάλυση της p-BQ σε κάποιον οργανικό διαλύτη. Επομένως η χρήση διαλύτη, ο οποίος μπορεί να είναι τόσο οικονομικά όσο και περιβαλλοντικά επιζήμιος, μπορεί να αποφευχθεί.

7.1.3 Ξήρανση του υλικού μετά την αντίδραση

Σε ένα επόμενο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε ξήρανση του υλικού μετά την εκβολή την οποία υπέστη. Η ξήρανση έγινε σε φούρνο στους 100°C για 24h. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε ξήρανση στα παρακάτω αντιδρώντα συστήματα έπειτα από εκβολή:

- Παρθένουλικό PP-1(αναφορά)
- Υλικό PP-1 με προσθήκη 1 phr pBQ
- Υλικό PP-1 με προσθήκη 0.05 phr DCP
- Υλικό PP-1 με προσθήκη 1 phr pBQ και 0.05 phr DCP
- Υλικό PP-1 με προσθήκη 1 phr pBQ και 0.05 phr DCP και 0.1% IrgB561®

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα, όπου απεικονίζεται και η ρεολογική συμπεριφορά των αντίστοιχων αντιδρώντων συστημάτων δίχως ξήρανση μετά την εκβολή, για λόγους σύγκρισης.



Γράφημα 7.1.3.1: Επίδραση της ξήρανσης στην ρεολογική συμπεριφορά των αντιδρώντων συστημάτων. Οι μαύρες μπάρες αντιστοιχούν σε υλικό χωρίς ξήρανση και οι γκρι σε υλικό με ξήρανση στους 100°C για 24 ώρες.

Από το παραπάνω γράφημα παρατηρείται ότι τα συστήματα στα οποία έχει επέλθει ξήρανση παρουσιάζουν χαμηλότερο MFI σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δίχως ξήρανση. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στην αφαίρεση ορισμένων πτητικών συστατικών από το υλικό κατά την ξήρανση, τα οποία έχουν γενικά την ιδιότητα να αυξάνουν το MFI του υλικού (όπως πχ το DCP).

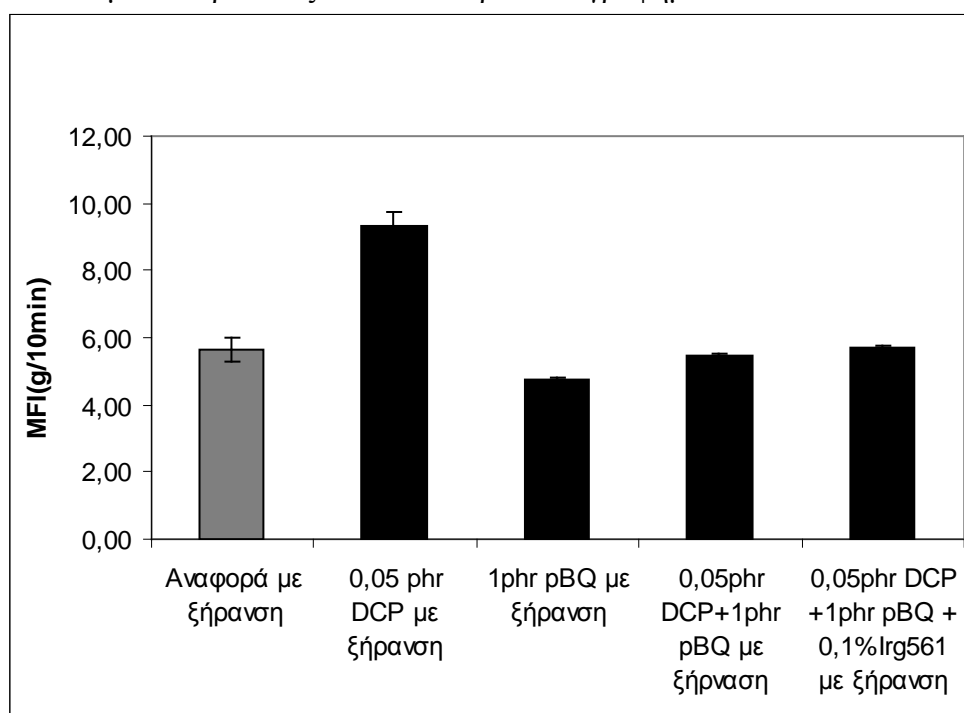
7.1.4 Χρήση διαφόρων συνδυασμών των παραπάνω αντιδρώντων

Κλείνοντας τον κύκλο πειραμάτων για το υλικό με μικρό MFI (PP-1) έγινε μια ανασκόπηση των αποτελεσμάτων για να δειχθεί ποιά αναλογία αντιδρώντων παρουσιάζει το μικρότερο MFI και επομένως σταθεροποιεί περισσότερο το

βιομηχανικό υπόλειμμα, το οποίο μελετάται. Για τον λόγο αυτόν, και σύμφωνα με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις παραπάνω παραγράφους, η ανασκόπηση περιλαμβάνει τις περιπτώσεις αντιδρώντων συστημάτων, τα οποία έχουν υποστεί ξήρανση για 24 ώρες στους 100°C και χρησιμοποιήθηκε ξηρή ανάμειξη για να επιτευχθεί ομοιογένεια της p-BQ με το υλικό. Τα αντιδρώντα συστήματα είναι τα εξής:

- Παρθένουλικό PP-1 (αναφορά)
- Υλικό PP-1 με προσθήκη 0.05 phrDCP
- Υλικό PP-1 με προσθήκη 1 phrp-BQ
- Υλικό PP-1 με προσθήκη 1 phrp-BQ και 0.05 phrDCP
- Υλικό PP-1 με προσθήκη 1 phrp-BQ και 0.05 phrDCP και 0,1% IrgB561[®] (σταθεροποιητής)

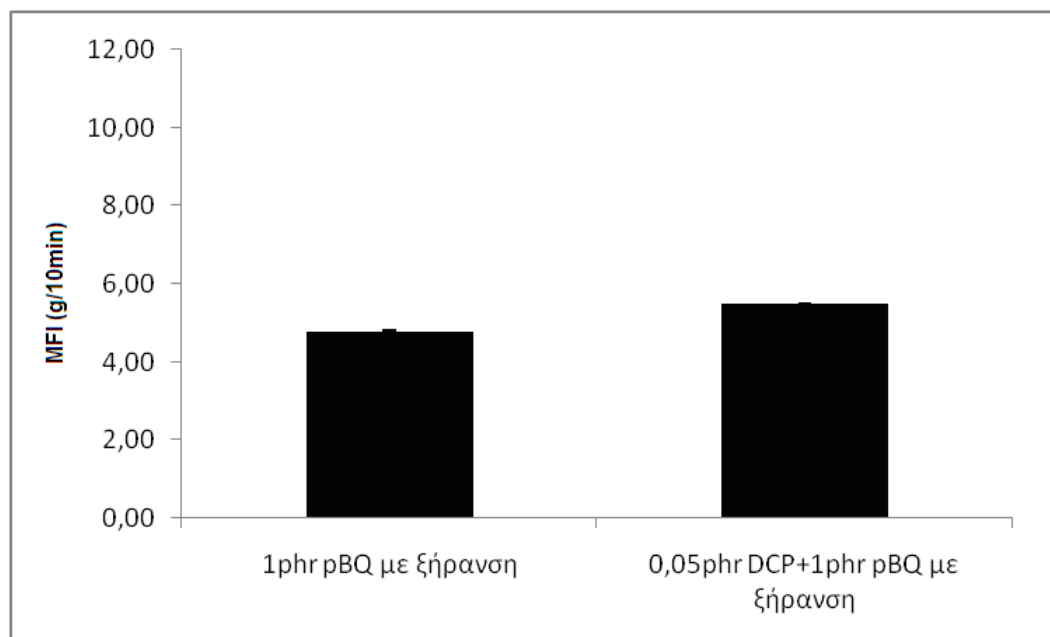
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα:



Γράφημα 7.1.4.1: Χρήση αντιδρώντων συστημάτων σε υλικό PP-1

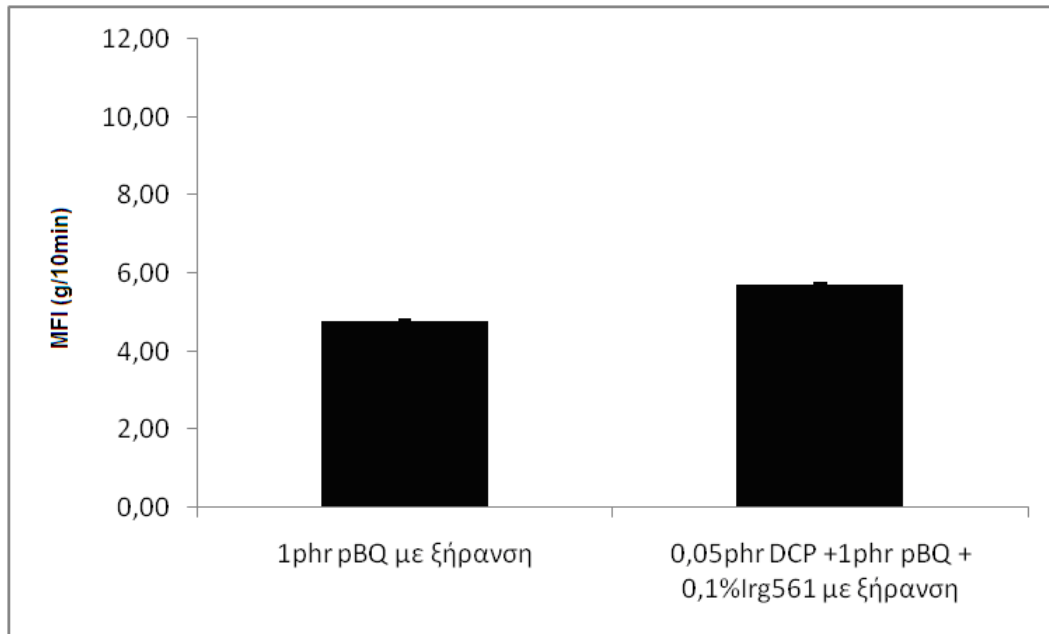
Παρατηρείται ότι η χρήση της p-BQ δίχως την προσθήκη σταθεροποιητών ή υπεροξειδίου DCP τείνει να μειώσει το MFI περισσότερο από κάθε άλλη αναλογία που χρησιμοποιήθηκε. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται σε αυτό που αναφέρεται στην εργασία των A.V.Razimovetal, για την οποία γίνεται αναφορά στο κεφάλαιο 5, σύμφωνα με τους οποίους η p-BQ έχει την δυνατότητα τόσο να λειτουργεί ως επιμηκυντής αλυσίδων όσο και ως δημιουργός ελεύθερων ριζών στο πολυμερές, οι οποίες λειτουργούν ως σημείο πρόσδεσης των επιμηκυντών.

Αυτή η συγκεκριμένη δράση της p-BQ τονίζεται αν απομονώσουμε τα αποτελέσματα της δράσης της ως το μοναδικό αντιδρών που επιδρά πάνω στο υλικό, σε σύγκριση με τον συνδυασμό της με DCP. Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η εξής σύγκριση.



Γράφημα 7.1.4.2: Σύγκριση χρήσης p-BQ μόνο, σε σχέση με συνδυασμό της με DCP.

Η χρήση του DCP γίνεται προκειμένου να δημιουργηθούν οι κατάλληλες θέσεις πάνω στις αλυσίδες του πολυμερούς με σκοπό να προσδεθεί πάνω σε αυτές ο επιμηκυντής αλυσίδων (p-BQ), με σκοπό την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς, με αποτέλεσμα την βελτίωση των ιδιοτήτων του. Ωστόσο το γεγονός ότι το MFI του υλικού που αντέδρασε μόνο με p-BQ είναι ελαφρώς χαμηλότερο από το αντίστοιχο σε συνδυασμό με DCP, υποδεικνύει ότι η p-BQ λόγω της χημικής δομής του μπορεί να λειτουργήσει και ως υπεροξειδίο, δημιουργώντας τις ελεύθερες ρίζες πάνω στις οποίες η ίδια προσδένεται. Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η σύγκριση της χρήσης μόνο p-BQ σε σχέση με την χρήση της σε συνδυασμό με DCP και το μείγμα σταθεροποιητών.



Γράφημα 7.1.4.3: Σύγκριση χρήσης p-BQ μόνο, σε σχέση με συνδυασμό της με DCP και μείγμα σταθεροποιητών.

Από το παραπάνω γράφημα φαίνεται πως η χρήση του μείγματος σταθεροποιητών δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές στην ρεολογική κατάσταση του υλικού επομένως δεν επηρεάζεται η παρατήρηση που έγινε πριν για τον διπλό ρόλο της p-BQ. Γενικά όσον αφορά το υλικό PP1 οι μεταβολές στην τιμή του MFI ήταν πολύ μικρές έως αμελητέες.

7.2 Υλικό PP2 – Από εφαρμογές έγχυσης

Εφαρμόστηκε εκβολή αντιδρώντος συστήματος και σε υλικό το οποίο είχε υψηλό αρχικό MFI (**21.26 g/10min**), το οποίο είναι επίσης βιομηχανικό υπόλειμμα. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε το παρόν υλικό ήταν να προσδιοριστεί εάν και πόσο η συγκεκριμένη διεργασία εκβολής αντιδρώντος συστήματος μπορεί να βελτιώσει ένα υλικό υψηλού MFI καθώς στο υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων (PP-1 με αρχικό MFI **5.12g/10min**) οι διαφορές που προέκυψαν ήταν σχετικά μικρές.

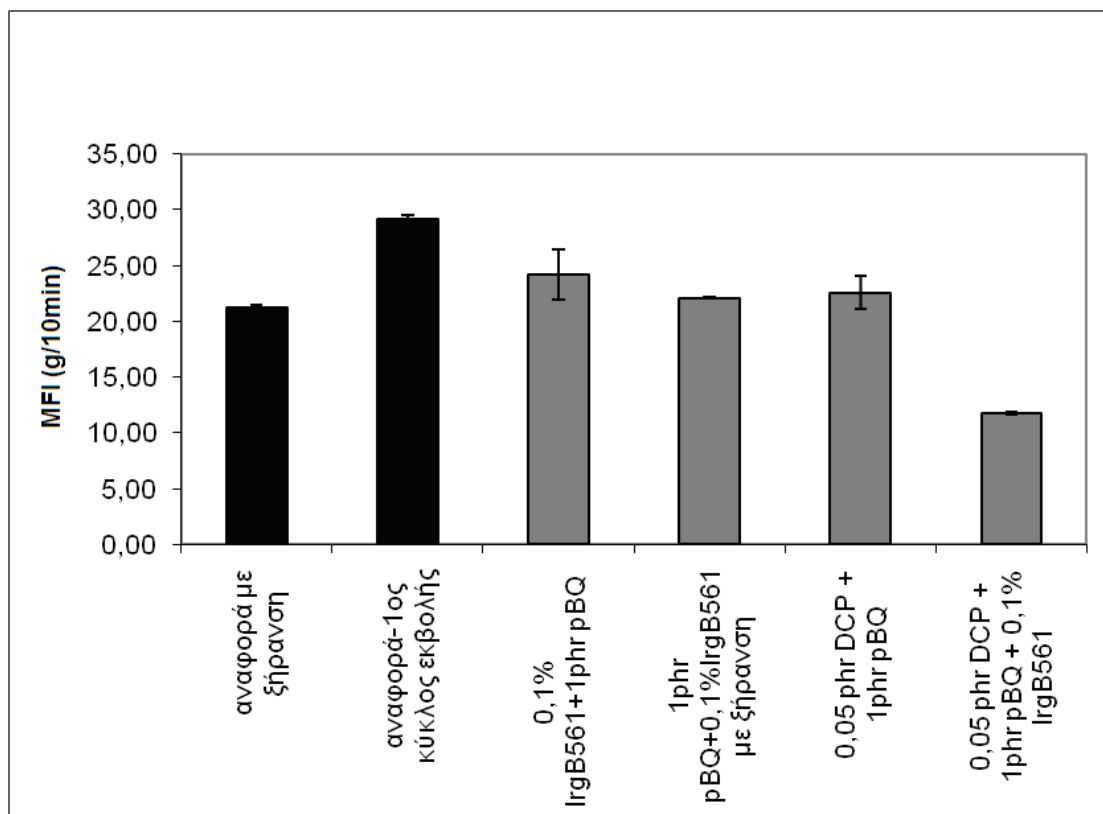
7.2.1 Χρήση διαφόρων συνδυασμών των παραπάνω αντιδρώντων

Η σειρά πειραμάτων που υποβλήθηκε το υλικό PP-2 περιλάμβανε τους εξής συνδυασμούς:

- Παρθένο υλικό PP-2 (αναφορά) με ξήρανση στους 100°C για 24 ώρες.
- Παρθένο υλικό PP-2 (αναφορά) περασμένο από έναν κύκλο εκβολής.
- Υλικό PP-2 με προσθήκη 0.1% IrgB561[®] και 1phr p-BQ.

- Υλικό PP-2 με προσθήκη 0.1% IrgB561[®] και 1phrp-BQ ξήρανση στους 100°Cγια 24 ώρες.
- Υλικό PP-2 με προσθήκη 0.05 phrDCPκαι 1 phrp-BQ.
- Υλικό PP-2 με προσθήκη 0.05 phrDCP, 1 phrp-BQκαι 0.1% IrgB561[®].

Από τον έλεγχο του δείκτη ροής τήγματος προέκυψε το παρακάτω γράφημα στο οποίο παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα για το συγκεκριμένο υλικό:



Γράφημα 7.2.1.1:Χρήση αντιδρώντων συστημάτων σε υλικό PP-2

Από το γράφημα προκύπτει ότι η χρήση των τριών αντιδραστηρίων ταυτόχρονα στο σύστημα εκβολής έχει την δυνατότητα να μειώσει την τιμή του MFIέως και 10 g/10min. Με αυτόν τον τρόπο προκύπτει ότι η χρήση του συγκεκριμένου συνδυασμού έχει την ικανότητα τόσο να σταθεροποιήσει το αρχικό υλικό όσο και, ενδεχομένως, να το βελτιώσει ρεολογικά. Από χημικής σκοπιάς αυτό δικαιολογείται πιθανώς ως εξής. Ο σταθεροποιητής Irg568[®] έχει την ικανότητα να εξουδετερώνει τυχόν ελεύθερες ρίζες που παρουσιάζει το υλικό της χρήσης του πριν γίνει υπόλειμμα. Σε ένα επόμενο στάδιο η μικρή ποσότητα υπεροξειδίου που χρησιμοποιείται (0,05 phrDCP) δημιουργεί τις απαραίτητες ελεύθερες ρίζες στις πολυμερικές αλυσίδες στις οποίες προσδένεται ο επιμηκυντής αλυσίδας, δηλαδή η p-

Βενζοκινόνη αυξάνοντας έτσι το μοριακό βάρος του πολυμερούς και βελτιώνοντας τις ρεολογικές του ιδιότητες.

Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα

Στους παρακάτω δύο πίνακες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τα δύο υλικά αντίστοιχα (Πίνακας 8.1 και 8.2).

Πίνακας 8.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρεολογικού χαρακτηρισμού για το υλικό PPI

Δείγμα	Κύκλοςεκβολής	Τεχνική Προανάμειξης		Ξήρανση (24 h στους 100°C)
		Ξηρή Ανάμειξη	Εξάτμιση διαλύτη αντιδραστηρίων	
Αναφοράς	1 ^{ος}	5.12 ± 0.05		-
		5.63 ± 0.36		+
	2 ^{ος}	6.52 ± 0.03		-
		6.25 ± 0.25		+
	3 ^{ος}	7.38 ± 0.03		-
		6.62 ± 0.05		+
	4 ^{ος}	9.28 ± 0.68		-
		10.15 ± 0.52		+
0.05 phr DCP	1 ^{ος}	12.60 ± 0.07	14.17 ± 0.17	-
		9.34 ± 0.38	14.39 ± 0.21	+
1 phr p-BQ	1 ^{ος}	5.47 ± 0.05	5.44 ± 0.12	-
		4.77 ± 0.02	5.07 ± 0,6	+
0.1% Irg568 [®]	1 ^{ος}	5.33 ± 0.00		-
0.05 phr DCP + 1 phr p-BQ	1 ^{ος}	5.92 ± 0.19	5.98 ± 0.38	-
		5.48 ± 0.02	5.92 ± 0.24	+
	1 ^{ος} (230°C)	5.95 ± 0.38		-
		5.89 ± 0.05		+
1 phr p-BQ + 0.1% Irg568 [®]	1 ^{ος}		4.78 ± 0.04	-
			4.76 ± 0.33	+
0.05 phr DCP + 1 phr p-BQ + 0.1% Irg568 [®]	1 ^{ος}	6.06 ± 0.12		-
		5.76 ± 0.03		+
	2 ^{ος}	6.89 ± 0.03		-
		5.96 ± 0.02		+
	3 ^{ος}	6.48 ± 0.10		-
		6.57 ± 0.21		+

Πίνακας 8.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρεολογικού χαρακτηρισμού του υλικού PP2

Δείγμα	Ξήρανση (24h στους 100°C)	
	-	+
Αναφοράς	22.43 ±0.46	21.27 ±0.03
1phr p-BQ + 0.1% Irg568 [®]	24.22 ±2.26	22.11 ±0.08
0.05 phr DCP + 1 phr p-BQ + 0.1% Irg568 [®]	22.60 ±1.45	11.79 ±0.09
Ως τεχνική προανάμειξης χρησιμοποιήθηκε για όλα τα δείγματα ξηρή ανάμειξη		

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψαν ποικίλα συμπεράσματα που αφορούν τις διάφορες παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων:

Οι δύο διαφορετικές τεχνικές προανάμειξης συγκρίνονται μετά από εφαρμογή τους στο υλικό PP1. Σε υλικά που χρησιμοποιούνται μίγματα αντιδραστηρίων, μπορεί να παρατηρηθεί από τα αποτελέσματα του Πίνακα 8.1, ότι μεταξύ των τιμών MFI με τις δύο τεχνικές προανάμειξης οι διαφορές είναι αρκετά μικρές για να χαρακτηριστεί κάποια από τις δύο τεχνικές πιο αποδοτική. Όπως προαναφέρθηκε κατά την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας τα αντιδραστήρια για να προαναμειχθούν με τον όγκο του PP διαλύονταν σε πτητικό διαλύτη (συγκεκριμένα διχλωρομεθάνιο – DCM) και στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμιζόταν σε συνθήκες περιβάλλοντος αφήνοντας τα αντιδραστήρια διεσπαρμένα στην επιφάνεια του πολυμερούς. Σκοπός της συγκεκριμένης μεθόδου αποτέλεσε η αποτελεσματικότερη ομοιογένεια των υλικών πριν την εκβολή αντιδρώντος συστήματος. Αφού η συγκεκριμένη διαδικασία προανάμειξης δεν επέφερε αξιοσημείωτη διαφορά αποτελεσμάτων, η ξηρή ανάμειξη κρίνεται προτιμότερη τεχνική προανάμειξης, τόσο για οικονομικούς όσο και περιβαλλοντολογικούς λόγους.

- Σε αντίθεση με την τεχνική προανάμειξης, αξιοσημείωτα αποτελέσματα παρουσίασαν τα δείγματα πριν και μετά την ξήρανσή τους στους 100°C για 24h. Παρατηρείται ότι η ξήρανση του υλικού στους 100°C για 24 ώρες έχει την τάση να μειώνει το MFI του υλικού, επομένως να αυξάνει το ιξώδες του υλικού, και σε μερικές περιπτώσεις αυτή η μείωση είναι αρκετά αισθητή, όπως πχ. στην περίπτωση χρήσης μόνο του εκκινητή DCP στο υλικό PP1. Σύμφωνα και με αντίστοιχη βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5) πιθανόν το αποτέλεσμα αυτό να οφείλεται στην απομάκρυνση των μη αντιδρώντων αντιδραστηρίων από την μάζα του

πολυμερούς με αποτέλεσμα να προσφέρεται πολύ καλύτερη συνοχή και ομοιογένεια στο δείγμα. Η θερμοκρασία που πραγματοποιείται η ξήρανση είναι αρκετά υψηλή που να βοηθά την απομάκρυνση αυτή και να "καθαρίζει" το υλικό από τις εναπομείναντες ουσίες μετά την εκβολή.

- Αξιολογώντας τα αντιδραστήρια ξεχωριστά, η χρήση αποκλειστικά DCP στο υλικό έχει την τάση να αυξάνει σε μεγάλο βαθμό την τιμή του MFI. Το DCP δρώντας ως εκκινητής δημιουργεί ελεύθερες ρίζες στο πολυμερές με αποτέλεσμα τη σχάση των αλυσίδων και την αύξηση του ιξώδους του τελικού δείγματος.
- Οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται λόγω της δράσης του DCP θα πρέπει να συνδεθούν με τον επιμηκυντή αλυσίδα, δηλαδή στη συγκεκριμένη περίπτωση από μόρια πάρα-βενζοκινόνης. Η σύνδεση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τόσο την σταθεροποίηση όσο και τη ρεολογική βελτίωση του υλικού, λόγω της αύξησης του μήκους της μακροαλυσίδα. Για το υλικό PP1, που ακόμα και πριν την εκβολή αντιδρώντος συστήματος χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλό δείκτη MFI, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η χρήση αποκλειστικά της πάρα-βενζοκινόνης στο υλικό έχει μια ελαφρά τάση να μειώνει το MFI του. Κάνοντας ανασκόπηση στη δημοσίευση των Razimov et al. (Κεφάλαιο 5) υπάρχει πιθανότητα η πάρα-βενζοκινόνη να δρα και ως εκκινητής, δημιουργώντας από μόνη της ελεύθερες ρίζες στις αλυσίδες του πολυμερούς. Στη συνέχεια, η δράση της ως επιμηκυντής αλυσίδα βοηθά στη σύνδεση μεταξύ των ελευθέρων αυτών ριζών. Τόσο η μικρή διαφορά στις τιμές MFI (που δεν ξεπερνά την τιμή των 2g/10min) όσο και τα αποτελέσματα της χρήσης p-BQ χωρίς εκκινητή DCP στο υλικό PP2 (Πίνακας 8.2), δείχνουν ότι ακόμα και να μπορεί να λειτουργήσει η βενζοκινόνη συγχρόνως και ως εκκινητής, κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στις συγκεκριμένες συνθήκες. Η χρήση p-BQ, σε συνδυασμό μόνο με το μείγμα σταθεροποιητών εμφάνισε μεγαλύτερη τιμή MFI για το υλικό PP2, αν και με μικρή διαφορά με το υλικό αναφοράς. Για το λόγο αυτό, στο υλικό με αρχικά υψηλό MFI, PP2, έγινε και περαιτέρω μελέτη του συστήματος των τριών αντιδραστηρίων (εκκινητής, DCP-επιμηκυντής αλυσίδων, p-BQ- μείγμα σταθεροποιητών, Irg568[®]).
- Ο συνδυασμός των δύο αντιδραστηρίων (εκκινητή και επιμηκυντή αλυσίδα) στο PP1 δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές στην ρεολογία του υλικού. Συγκεκριμένα η χρήση p-BQ και DCP παρουσιάζει μια αύξηση κατά 0.8 g/10 min, ενώ η χρήση μείγματος σταθεροποιητών (Irg 568[®]) και p-BQ παρουσιάζει μια μείωση της τάξης των 0.5 g/10 min. Η χρήση και των τριών αντιδραστηρίων ταυτόχρονα πρακτικά δεν επέφερε καμία αισθητή μεταβολή στην τιμή MFI του υλικού αναφοράς για το δείγμα PP1.
- Σε αντίθεση, χρησιμοποιώντας ένα υλικό υψηλού αρχικού MFI όπως το PP2, παρατηρήθηκε ότι η χρήση δύο αντιδραστηρίων, του εκκινητή DCP και του μείγματος σταθεροποιητών Irg568[®], δεν επέφερε αισθητή μεταβολή στο δείκτη MFI. Μόνο με χρήση του συστήματος και των τριών αντιδραστηρίων (DCP, p-BQ και Irg568[®]) ταυτόχρονα στο υλικό PP2 παρουσίασε μια αισθητή και αξιοσημείωτη μείωση του MFI της τάξης των 11 g/10 min, γεγονός που οδηγεί στο

συμπέρασμα ότι το ιξώδες του υλικού αυξήθηκε σε μεγάλο βαθμό, κάνοντας το κατάλληλο για ποικίλες εφαρμογές, όπως η ινοποίηση. Συμπερασματικά, θα μπορούσε να λεχθεί ότι η χρήση του συγκεκριμένου συστήματος εκβολής αντιδρώντος συστήματος παρουσιάζει αισθητά αποτελέσματα σε υλικά τα οποία έχουν σχετικά υψηλό αρχικό MFI (χαμηλό ιξώδες και ήδη αποικοδομημένη δομή) και όχι τόσο σε υλικά με αρχικά υψηλό ιξώδες.