



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών

Διευθυντής: Κωνσταντίνος Δ. Παπασπυρίδης, *Καθηγητής ΕΜΠ*

ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΠΟΛΥΟΛΕΦΙΝΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΩΤΣΙΟΠΟΥΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Δ. ΠΑΠΑΣΠΥΡΙΔΗΣ

(ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ)

ΑΘΗΝΑ 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πρόκειται για μια μελέτη με θέμα την ανακύκλωση των πολυολεφινών εφαρμόζοντας ως μέθοδο απορρύπανσης την Τεχνική Στερεάς Κατάστασης (Solid State Treatment). Επιβλέπων καθηγητής της παρούσας εργασίας ήταν ο Κ. Δ. Παπασπυρίδης, τον οποίο και ευχαριστώ ιδιαίτερα για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στην ομάδα του. Προσωπικές ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στην επίκουρο καθηγήτρια Σ. Βουγιούκα για την αδιάκοπη υποστήριξη που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδάκτορα Σ. Παλκοπούλου για την άψογη συνεργασία που είχαμε, την καθοδήγηση και τις χρήσιμες συμβουλές της, συμβάλλοντας έτσι στην επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δ. Κορρέ, για τη βοήθειά του σε κρίσιμα στάδια της πειραματικής διαδικασίας, διευκολύνοντας την προσπάθειά μου. Τέλος, ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στους συνεργάτες από το ερευνητικό κέντρο “Centre Technique de la Conservation des Produits Agricoles, CTCPA” στη Γαλλία, για την συνεισφορά τους στην παρούσα εργασία.

Κωτσιοπούλου Γεωργία

Αθήνα, Φεβρουάριος 2017

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iv
ABSTRACT	vi
Κεφάλαιο 1: «Εισαγωγή στις πολυολεφίνες»	1
1.1 Γενικά Στοιχεία	1
1.2 Πολυαιθυλένιο (Polyethylene - PE)	1
1.2.1 Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene – HDPE)	2
1.2.2 Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene – LDPE)	5
1.2.3 Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Linear Low Density Polyethylene – LLDPE)	7
1.3 Πολυπροπυλένιο (Polypropylene – PP)	9
1.4 Ιδιότητες Φράγματος Πολυολεφινών για τη χρήση τους σε συσκευασία τροφίμων	13
Κεφάλαιο 2: «Ανακύκλωση Πολυμερών»	17
2.1 Γενικά Στοιχεία	17
2.2 Πρωτογενής Ανακύκλωση	19
2.3 Δευτερογενής Ανακύκλωση	19
2.4 Τριτογενής Ανακύκλωση	21
2.5 Τεταρτογενής Ανακύκλωση	22
Κεφάλαιο 3: «Ανακύκλωση πολυμερών προς συσκευασία τροφίμων»	25
3.1 Πηγές μολυντών στα υλικά συσκευασιών	25
3.2 Μέθοδοι ανακύκλωσης πολυμερών προς συσκευασία τροφίμων	25
3.2.1 Μελέτη ανακύκλωσης PET προς συσκευασία τροφίμων	26
3.2.2 Διαφορές μεταξύ του PET και των πολυολεφινών	29
Κεφάλαιο 4: «Μέθοδοι ανάλυσης»	34
4.1 Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector, GC-FID)	34
4.2 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Phase Chromatography, HPLC)	36
4.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	40
Κεφάλαιο 5: «Επιμόλυνση πολυολεφινών (Challenge test)»	45
5.1 Εισαγωγή	45
5.2 Υλικά	45

5.2.1	Πολυπροπυλένιο (Polypropylene, PP).....	45
5.2.2	Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene, LDPE)	46
5.2.3	Methyl Stearate	46
5.2.4	Tripalmitin	47
5.2.5	Uvitex-OB.....	47
5.3	Ενσωμάτωση μολυντών στις πολυολεφίνες.....	49
Κεφάλαιο 6: «Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας».....		52
6.1	Εισαγωγή στις μεθόδους απορρύπανσης	52
6.2	Στάδια διεργασίας απορρύπανσης.....	53
6.2.1	Έκπλυση πολυμερών (Hot washing step – Step 1).....	53
6.2.2	Εκβολή πολυμερών (Extrusion – Step 2A).....	53
6.2.3	Τεχνική Στερεάς Κατάστασης (Solid State Treatment – Step 2B & Step 3).....	55
6.2.4	Κονιορτοποίηση πολυμερικών κόκκων (Pulverization)	60
6.3	Μελέτη παραμέτρων SST	61
6.3.1	Παράμετροι που επηρεάζουν τη θερμική τεχνική στερεάς κατάστασης (SST).....	61
6.3.2	Επίδραση της θερμοκρασίας (T).....	63
6.3.3	Επίδραση του μεγέθους/κοκκομετρίας του πολυμερούς	66
Κεφάλαιο 7: «Αποτελέσματα».....		69
7.1	Εισαγωγή.....	69
7.2	Ανάλυση συγκέντρωσης μολυντών.....	69
7.2.1	Παράμετρος της θερμοκρασίας.....	70
7.2.2	Παράμετρος του μεγέθους σωματιδίων	74
7.3	Προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων	77
7.3.1	Επίδραση της θερμοκρασίας.....	77
7.3.2	Επίδραση του μεγέθους σωματιδίων	80
Κεφάλαιο 8: «Γενικά Συμπεράσματα και Συγκεντρωτικοί Πίνακες Αποτελεσμάτων».....		84
8.1	Γενικά Συμπεράσματα.....	84
8.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	85
8.3	Συγκεντρωτικοί πίνακες αποτελεσμάτων.....	86

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πολυολεφίνες αποτελούν την πιο εμπορική κατηγορία πολυμερών, με πολυάριθμες εφαρμογές ιδιαίτερα στη συσκευασία των τροφίμων. Ωστόσο, οι πλαστικές συσκευασίες είναι διαπερατές από διάφορες ουσίες, οι οποίες ενδεχομένως να μεταναστεύσουν από το πολυμερές προς το τρόφιμο με αποτέλεσμα να το επιμολύνουν. Η διάχυση επιβλαβών ουσιών από τις πολυμερικές συσκευασίες προς τα τρόφιμα αποτελεί ένα πολύ σημαντικό ζήτημα της σημερινής εποχής, για αυτό το λόγο αναπτύσσονται καινοτόμες μέθοδοι ανακύκλωσης των πολυμερικών υλικών. Αρχικά, οι τεχνικές απορρύπανσης αφορούσαν την ανακύκλωση του πολυερεθφαλικού αιθυλεστερά (poly-ethylene terephthalate – PET) και στη συνέχεια τα αποτελέσματα των μελετών αυτών συσχετίστηκαν με τις πολυολεφίνες. Όμως, λόγω των διαφορών που παρουσιάζονται ανάμεσα στις δύο κατηγορίες πολυμερών, ο συσχετισμός αυτός θα πρέπει να ελέγχεται.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας υπήρξε η μελέτη της τεχνικής στερεάς κατάστασης (Solid State Treatment – SST), είτε αυτούσιας είτε σε συνδυασμό με το βοηθητικό στάδιο της εκβολής, ως μέθοδο ανακύκλωσης των πολυολεφινών. Κατά τη μελέτη της τεχνικής στερεάς κατάστασης, στόχος ήταν η αποτελεσματική απομάκρυνση των συγκεκριμένων μολυντών, οι οποίοι είχαν ενσωματωθεί στα πολυμερικά υλικά κατά τη διάρκεια των challenge tests. Παράλληλα, εξετάστηκαν οι παράμετροι της διεργασίας και η επίδρασή τους στην απόδοση απορρύπανσης. Στον πρώτο κύκλο πειραμάτων αξιολογήθηκε η επίδραση της παραμέτρου της θερμοκρασίας, υποβάλλοντας τα υλικά σε διαφορετικές θερμοκρασίες διεξαγωγής SST και επιλέχθηκε η «βέλτιστη». Στη συνέχεια, εφαρμόζοντας τη «βέλτιστη» θερμοκρασία για κάθε πολυμερές, μελετήθηκε η επίδραση της κοκκομετρίας των πολυμερών στην απόδοση της τεχνικής.

Μετά το πέρας των πειραματικών σταδίων ανακύκλωσης των πολυολεφινών τα δείγματα αναλύθηκαν ως προς την εναπομείνασα συγκέντρωση των μολυντών στη μάζα τους και εκτιμήθηκε η απόδοση απορρύπανσης που επιτεύχθηκε. Επιπλέον, τα δείγματα ελέγχθηκαν ως προς τις θερμικές τους ιδιότητες προκειμένου να αξιολογηθεί εάν οι διάφορες επιμέρους διεργασίες στις οποίες υποβλήθηκαν τα υλικά μετέβαλλαν το σημείο τήξης και τον βαθμό κρυσταλλικότητάς τους.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας παρατηρείται η διαφοροποίηση της απορρύπανσης των πολυολεφινών σε σύγκριση με το PET. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν έχουν μελετηθεί για την περίπτωση του PET δίνοντας καλή απόδοση απορρύπανσης του. Οι πολυολεφίνες δεν εμφάνισαν την ίδια απόδοση αποδεικνύοντας έτσι ότι απαιτείται η επιμέρους εξέταση τους. Τα συμπεράσματα που εξάγονται δίνουν έναυσμα για περαιτέρω μελέτη της τεχνικής

SST ως μέθοδο απορρύπανσης των πολυολεφινών, και προτείνονται βελτιώσεις για μελλοντικές έρευνες.

ABSTRACT

Polyolefins are the most commercial polymers, with numerous applications, especially as a food packaging material. However, plastic packaging is permeable to various substances, which may migrate from the polymer towards the food, resulting in its contamination. The diffusion of harmful substances from polymeric packaging towards the food is a very important issue nowadays. For that reason unconventional recycling methods are developed for polymeric materials. Initially, the decontamination techniques concerned the recycling of polyethylene terephthalate (PET) and these surveys' data correlated to polyolefins. However, due to the existence of notable differences between the two categories of polymers this correlation should be examined.

The purpose of the present study is the research of Solid State Treatment (SST) technique, either as a single step or combined with the extrusion step, as recycling method of polyolefins. During the study of Solid State Treatment, the goal was the effective removal of contaminants, which have been incorporated into the polymers during challenge tests. Meanwhile, were examined the parameters of this method and their impact on the decontamination efficiency. In the first set of experiments, the parameter of temperature was evaluated by subjecting the materials to different temperatures of SST, and then the optimal temperature was defined. Afterwards, we studied the effect of particle size on the method's efficiency by applying the optimal temperature.

After the experimental steps of recycling, the samples were analyzed for the residual concentration of the contaminants and we evaluated the decontamination efficiency, which was accomplished. Furthermore, the samples were checked for its thermal properties, in order to come to a conclusion whether the various processes modified the melting point and the crystallization degree of the polymers.

The decontamination techniques that were used in this survey had already been studied for the case of PET, concluding to efficient results. However, it cannot be stated the same for the case of polyolefins. The results of this study demonstrate that the same techniques don't have the same efficiency, even by applying optimized parameters. The conclusions of this study trigger the further research of SST technique as a decontamination method of polyolefins and some improvements for future survey.

Κεφάλαιο 1: «Εισαγωγή στις πολυολεφίνες»

1.1 Γενικά Στοιχεία

«Πολυολεφίνες» είναι ο γενικός όρος με τον οποίο περιγράφονται το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας - LDPE, γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας - LLDPE, πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας - HDPE και το πολυπροπυλένιο - PP. Οι πολυολεφίνες παράγονται από τον πολυμερισμό προσθήκης, έχοντας ως πρώτες ύλες τα αλκένια ή αλλιώς «ολεφίνες» (με γενικό μοριακό τύπο C_nH_{2n}). Μπορούν να παραχθούν είτε από πετρέλαιο είτε από φυσικό αέριο μέσω του πολυμερισμού, όπου οι μικρές αλυσίδες (μονομερή) ενώνονται παρουσία καταλύτη για να σχηματίσουν μακριές αλυσίδες (πολυμερή)^[1].

1.2 Πολυαιθυλένιο (Polyethylene - PE)

Το πολυαιθυλένιο ή πολυαιθένιο, όπως καλείται συχνά, είναι ίσως το πιο γνωστό πλαστικό στους καταναλωτές και χρησιμοποιείται περισσότερο από κάθε άλλο πολυμερές. Στη σημερινή εποχή το πολυαιθυλένιο παράγεται από το αιθυλένιο, και διάφορες α-ολεφίνες ως συνμονομερή (όπως 1-προπένιο ή προπυλένιο, 1-βουτένιο, 1-εξένιο και 1-οκτένιο). Άλλα συμπολυμερή πολυαιθυλενίου παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας ως συνμονομερή βινυλικό οξύ, οπότε και προκύπτουν βινυλικά οξέα αιθυλενίου. Το αιθυλένιο και οι α-ολεφίνες μπορούν να εξασφαλιστούν σε χαμηλό κόστος από τη διύλιση του πετρελαίου και από άλλες πρώτες ύλες υδρογονανθράκων. Το πολυαιθυλένιο παράγεται σε τρεις βασικές μορφές με ειδοποιό διαφορά την πυκνότητα: LDPE ($< 0,930 \text{ g/cm}^3$), LLDPE (περίπου $0,915\text{-}0,940 \text{ g/cm}^3$) και HDPE (περίπου $0,940\text{-}0,965 \text{ g/cm}^3$). Οι διαφορές στην πυκνότητα προκύπτουν ουσιαστικά από το διαφορετικό βαθμό κρυσταλλικότητάς τους, ο οποίος επηρεάζει και το σημείο τήξης τους. Γενικά, το πολυαιθυλένιο παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα έναντι άλλων πλαστικών: σκληρότητα, υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και καλές ιδιότητες φράγματος όσον αφορά την υγρασία. Αντίθετα, οι ιδιότητες φράγματος που παρουσιάζει για το οξυγόνο και τις οργανικές ουσίες είναι μέτριες. Μια πολύ σημαντική ιδιότητα του πολυαιθυλενίου, η οποία οφείλεται στα σχετικά χαμηλά σημεία τήξεώς του, είναι η ευκολία με την οποία οι συσκευασίες τους μπορούν να σφραγιστούν θερμικά (heat-sealed), για αυτό το λόγο το πολυαιθυλένιο χρησιμοποιείται ευρέως στις συσκευασίες τροφίμων. Αυτές οι ιδιότητες, μαζί με άλλες, όπως διαύγεια και ακαμψία, εξαρτώνται από τα βασικά χαρακτηριστικά του πολυαιθυλενίου: πυκνότητα/κρυσταλλικότητα, μοριακό βάρος και κατανομή μοριακού βάρους^[2,3].

1.2.1 Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene – HDPE)

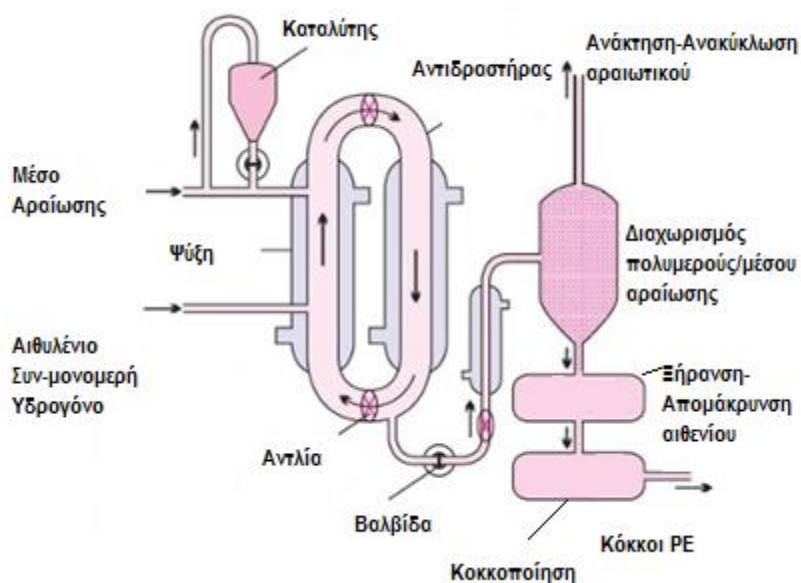
Το HDPE χαρακτηρίζεται από πυκνότητα μεγαλύτερη ή ίση του $0,941 \text{ g/cm}^3$. Το HDPE έχει μικρό βαθμό διακλαδώσεων και κατά συνέπεια ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις και μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό. Είναι ημιδιαφανές, σκληρό σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης (-60°C), μπορεί να παραχθεί με πολλές μεθόδους, έχει χαμηλό κόστος και καλή αντοχή στα χημικά.

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες HDPE ^[3,4,5,6]

Ιδιότητες HDPE	Τιμές
Αντοχή σε εφελκυσμό	~ 31,7 Mpa
Αντοχή σε κρούση (Notched Izod impact strength)	0,694 J/cm
Θερμικός συντελεστής διαστολής	$100-220 * 10^{-6}$
Σημείο τήξης	126-131° C
Πυκνότητα	0,941-0,965 g/cm^3
Βαθμός κρυσταλλικότητας	70-90%

Το HDPE μπορεί να παραχθεί μέσω τριών τύπων διεργασιών. Όλες λαμβάνουν χώρα σε σχετικά χαμηλές πιέσεις (10-80 atm) με την παρουσία καταλύτη Ziegler-Natta ή ανόργανου καταλύτη. Για την παρασκευή του HDPE χρησιμοποιούνται κυρίως δύο τύποι καταλυτών. Ο πρώτος είναι «Ziegler-Natta οργανομεταλλικός καταλύτης» (τιτάνιο με αλκύλιο του αλουμινίου) και ο δεύτερος ανόργανη ένωση, γνωστή και ως καταλύτης Phillips-type. Ένα γνωστό παράδειγμα είναι το οξείδιο του χρωμίου (VI) σε σίλικα (silica)^[2].

Η πρώτη διεργασία είναι γνωστή ως «Slurry Process». Σε αυτή την διεργασία, ο καταλύτης Ziegler-Natta, ο οποίος βρίσκεται σε μορφή κόκκων, αναμειγνύεται με υδρογονάνθρακα σε υγρή μορφή (για παράδειγμα εξάνιο ή ισοβουτάνιο), που δρα ως αραιωτικό. Ένα μίγμα υδρογόνου και αιθυλενίου οδηγείται υπό πίεση στον αντιδραστήρα και το αιθυλένιο πολυμερίζεται σε HDPE. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρα με συνεχή ανάδευση του μίγματος .

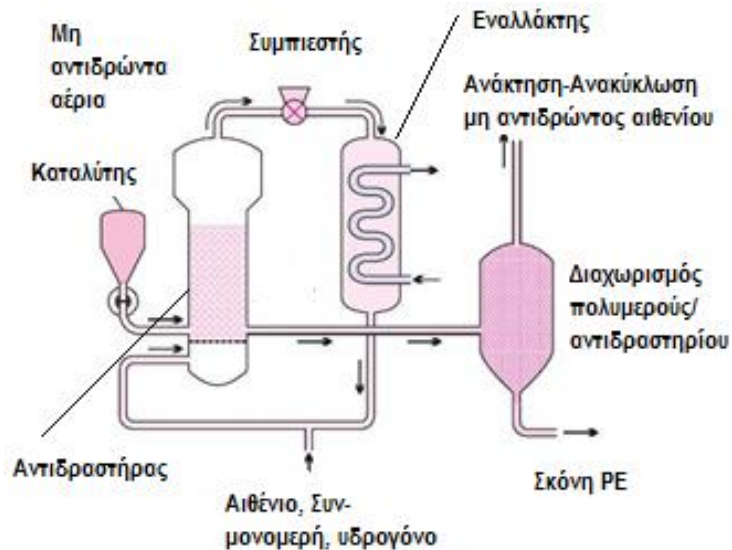


Εικόνα 1.1: Παραγωγή HDPE μέσω “Slurry Process”^[2]

Ανοίγοντας μια βαλβίδα λαμβάνεται το προϊόν και ο διαλύτης εξατμίζεται από το πολυμερές, στο οποίο έχει απομείνει ο καταλύτης. Υδατμοί ρέουν μαζί με άζωτο μέσω του πολυμερούς και αντιδρούν με τα καταλυτικά κέντρα, καταστρέφοντάς τα. Υπολείμματα του καταλύτη, τιτάνιο (IV) και οξείδια του αλουμινίου, παραμένουν σε ελάχιστο ποσοστό στο πολυμερές.

Η δεύτερη μέθοδος αναφέρεται ως «Διεργασία Διαλύματος» (Solution Process), περιλαμβάνει τη διέλευση του αιθυλενίου και του υδρογόνου υπό πίεση σε διάλυμα καταλύτη Ziegler-Natta με υδρογονάνθρακα (C₁₀ ή C₁₂ αλκάνιο). Το πολυμερές λαμβάνεται με τον ίδιο τρόπο όπως στην πρώτη μέθοδο^[2].

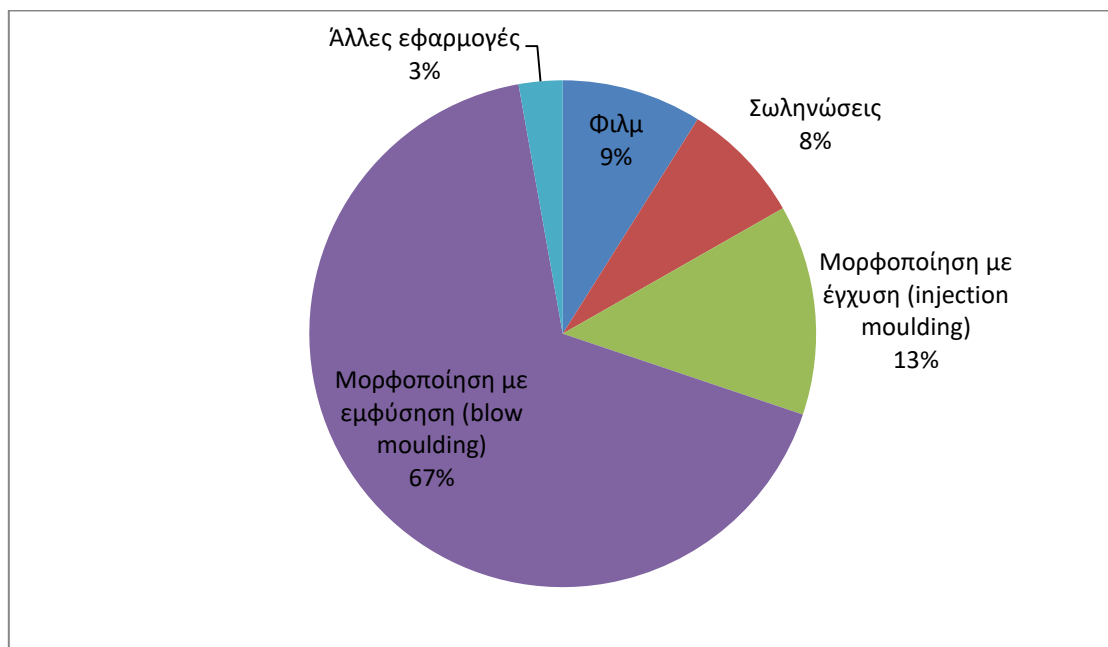
Τέλος, υπάρχει και η διεργασία της αέριας φάσης (Gas Phase Process), όπου μίγμα αιθυλενίου και υδρογόνου διέρχονται από καταλύτη Phillips σε αντιδραστήρα στερεής κλίνης. Το αιθυλένιο πολυμερίζεται για να σχηματίσει κόκκους HDPE, οι οποίοι απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα όταν ανοίξει η βαλβίδα^[2].



Εικόνα 1.2: Παραγωγή HDPE μέσω διεργασίας διαλύματος (Solution Process)^[2]

Στη σημερινή εποχή, οι σύγχρονες εγκαταστάσεις περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερους αντιδραστήρες σε σειρά, όπου ο καθένας λειτουργεί σε ελαφρώς διαφορετικές συνθήκες.

Το πολυαιθυλένιο έχει μια ευρεία γκάμα εφαρμογών. Το HDPE συνήθως μορφοποιείται σε καλούπια ή με την τεχνική της έγχυσης και χρησιμοποιείται για την παρασκευή δοχείων για οικιακά χημικά, όπως καθαριστικά. Επιπλέον, εκβάλλεται με σκοπό την παραγωγή σωληνώσεων.



Διάγραμμα 1.1: Κύριες Εφαρμογές-Χρήσεις του HDPE^[2]

Μέσω της διεργασίας παραγωγής φιλμ παρασκευάζονται οι συσκευασίες τροφίμων και οι σακούλες. Επιπλέον, από την χύτευση με έγχυση σε καλούπια παράγονται σκουπιδοτενεκέδες και

κιβώτια, ενώ μέσω μορφοποίησης με φύσημα τα μπουκάλια απορρυπαντικών και τροφίμων. Τέλος, μέσω της μορφοποίησης με εκβολή παρασκευάζονται οι σωληνώσεις του νερού.



Εικόνα 1.3: Σωληνώσεις πολυαιθυλενίου

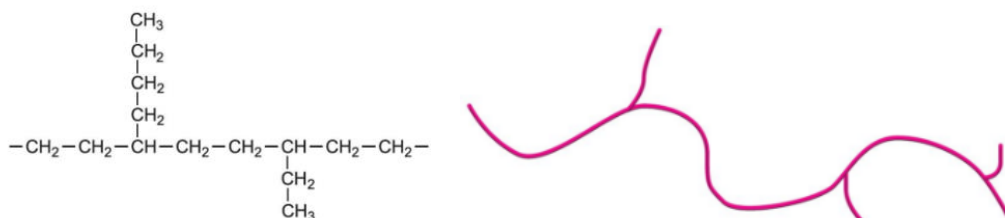
Στα αντικείμενα που κατασκευάζονται από HDPE υπάρχει ένα ενδεικτικό σήμα, που υποδηλώνει το πολυμερές και ότι το αντικείμενο είναι κατάλληλο για ανακύκλωση.



Εικόνα 1.4: Σήμανση στα αντικείμενα που παρασκευάζονται από HDPE ^[3]

1.2.2 Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene – LDPE)

Ένα σύνηθες μόριο πολυμερούς περιέχει 4000-40000 άτομα άνθρακα με πολλές, μικρές διακλαδώσεις.



Εικόνα 1.5: Δομή LDPE

Υπάρχουν περίπου 20 διακλαδώσεις ανά 1000 άτομα άνθρακα. Η σχετική μοριακή μάζα και ο βαθμός των διακλαδώσεων επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες του LDPE. Οι διακλαδώσεις επηρεάζουν το βαθμό της κρυσταλλικότητας και κατά συνέπεια την πυκνότητα του πολυμερούς. Γενικά, το LDPE είναι άμορφο, διαφανές και κατά 50% κρυσταλλικό. Οι διακλαδώσεις του εμποδίζουν τα μόρια να έρθουν σε στενή επαφή και για αυτό έχει χαμηλή πυκνότητα.

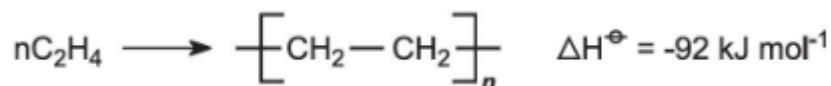
Το LDPE χαρακτηρίζεται από εύρος πυκνοτήτων μεταξύ 0,910-0,940 g/cm³. Έχει υψηλό ποσοστό μικρών και μεγάλων διακλαδώσεων, το οποίο σημαίνει ότι οι αλυσίδες δεν διαμορφώνονται σε κρυσταλλική δομή. Έτσι, αναπτύσσονται ασθενέστερες διαμοριακές δυνάμεις, αφού οι δυνάμεις διπόλου-επαγόμενου διπόλου είναι ασθενέστερες. Αυτό κατά συνέπεια οδηγεί και σε μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό και σε αυξημένη ελαστικότητα. Το αυξημένο ποσοστό διακλαδώσεων με μακριές αλυσίδες, προσδίδει στο τηγμένο LDPE μοναδικά ρεολογικά χαρακτηριστικά και αντοχή τήγματος (melt strength), που το καθιστούν κατάλληλο εφαρμογές εκβολής ή έγχυσης με φύσημα^[3].

Πίνακας 1.2: Ιδιότητες LDPE^[3,4,6]

Ιδιότητες LDPE	Τιμές
Αντοχή σε εφελκυσμό	12,4-15,2 MPa
Αντοχή σε κρούση (Notched Izod impact strength)	Δεν παρατηρείται θραύση
Θερμικός συντελεστής διαστολής	100-220*10 ⁻⁶
Σημείο τήξης	105-120° C
Σημείο ναλώδους μετάπτωσης	-125° C
Πυκνότητα	0,910-0,940 g/cm ³
Βαθμός κρυσταλλικότητας	45-55%

Το LDPE είναι ημι-άκαμπτο, ημι-διαφανές, πολύ σκληρό, ανθεκτικό στα χημικά, εμφανίζει χαμηλή απορρόφηση σε νερό και μπορεί να παραχθεί με πολλές μεθόδους ενώ το κόστος του είναι χαμηλό.

Η διαδικασία για την παραγωγή του LDPE λαμβάνει χώρα κάτω από πολύ υψηλή πίεση (1000-3000 atm) και μέτριες θερμοκρασίες (147-297°C), όπως μπορεί να προβλεφθεί από την παρακάτω αντίδραση.



Η αντίδραση περιγράφει ένα πολυμερισμό ριζών και ο εκκινητής που χρησιμοποιείται είναι είτε μικρή ποσότητα οξυγόνου, είτε οργανικό υπεροξείδιο. Το αιθυλένιο (με καθαρότητα 99,9%) συμπυκνώνεται και οδηγείται στον αντιδραστήρα μαζί με τον εκκινητή. Στη συνέχεια το τηγμένο πολυαιθυλένιο που παράγεται, αφαιρείται από τον αντιδραστήρα, εκβάλλεται και κοκκοποιείται.

Το LDPE μπορεί να μορφοποιηθεί με διάφορες τεχνικές και η κάθε μια να παράγει ξεχωριστά αντικείμενα. Γενικά, όλα τα αντικείμενα που προκύπτουν από LDPE διαθέτουν μια σήμανση, η οποία παρουσιάζεται παρακάτω.



Εικόνα 1.6: Σήμανση στα αντικείμενα που παρασκευάζονται από LDPE ^[3]

Μέσω της παραγωγής φιλμ κατασκευάζονται κολλητικές ταινίες LDPE, αλλά και επενδύονται τα χάρτινα μπουκάλια γάλατος. Από τη χύτευση με έγχυση παράγονται μπουκάλια και κάδοι, ενώ από την τεχνική έγχυσης με φύσημα λαμβάνονται συμπιεστά μπουκάλια (“squeezeable bottles”). Τέλος, η μορφοποίηση του LDPE με εκβολή μας προσφέρει τις επενδύσεις των καλωδίων και εύκαμπτες σωληνώσεις νερού.

1.2.3 Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Linear Low Density Polyethylene – LLDPE)

Το LLDPE έχει πολλές εφαρμογές. Όμως λόγω της υψηλής πίεσης που απαιτείται για την παραγωγή του έχει υψηλό κόστος. Η πυκνότητα του πολυμερούς μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό των μονομερών που χρησιμοποιούνται. Τόσο το ποσοστό των μονομερών, όσο και το είδος τους (1-βουτένιο, 1-εξένιο ή 1-οκτένιο) επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου πλαστικού. Η δομή του πολυμερούς είναι κυρίως γραμμική. Αυτή η δομή δίνει στο πολυμερές πολύ καλύτερη ελαστικότητα και αντοχή χωρίς την χρήση πλαστικοποιητών. Αυτό καθιστά το LLDPE ιδανικό υλικό για την παραγωγή φιλμ. Συγκριτικά με το LDPE, το LLDPE έχει υψηλότερη αντοχή

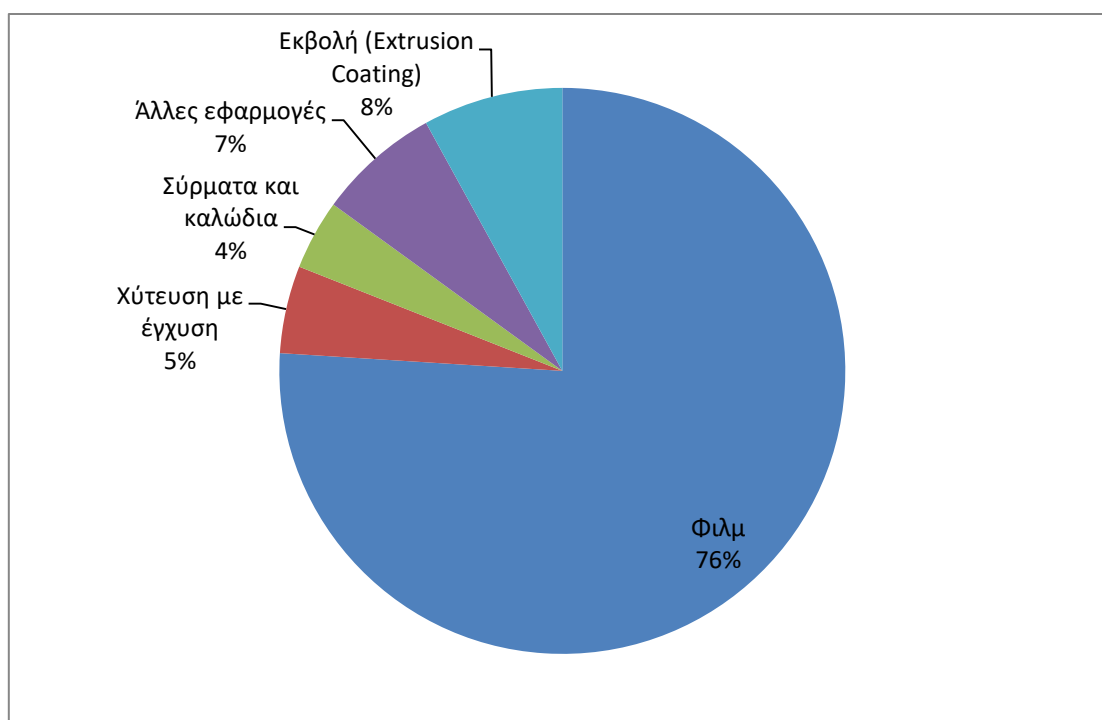
σε εφελκυσμό και μεγαλύτερη αντίσταση σε ρηγμάτωση. Ακόμα, είναι εύκαμπτο, με καλή αντίσταση στα χημικά και καλές ηλεκτρικές ιδιότητες^[3].

Πίνακας 1.3: Ιδιότητες LLDPE ^[3]

Ιδιότητες LLDPE	Τιμές
Ποκνότητα	0,915-0,926 g/cm ³
Βαθμός κρυσταλικότητας	30-45%
Σημείο τήξης	112-124° C

Συνήθως το LLDPE παράγεται μέσω των διεργασιών είτε αέριας φάσης (gas phase reaction), είτε μέσω «slurry process», συμπολυμερίζοντας αιθυλένιο με ένα ή περισσότερα α-ολεφινικά μονομερή, υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης (συνήθως 2-7,5 MPa) και σε θερμοκρασίες μέχρι 250°C παρουσία καταλύτη (όπως για παράδειγμα Ziegler-Natta). Τα μονομερή πολυμερίζονται τυχαία και σχηματίζονται μικρές διακλαδώσεις ανά μερικά άτομα άνθρακα κατά μήκος των γραμμικών αλυσίδων^[3].

Το LDPE ή το LLDPE προτιμώνται για χρήση σε συσκευασίες και για ηλεκτρική μόνωση.

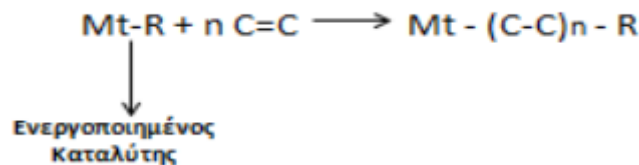


Διάγραμμα 1.2: Εφαρμογές-Χρήσεις του LDPE και LLDPE^[2]

1.3 Πολυπροπυλένιο (Polypropylene – PP)

Το PP είναι μια θερμοπλαστική, γραμμική πολυολεφίνη, η οποία προκύπτει από τον πολυμερισμό μορίων προπυλενίου ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$). Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για να παρασκευαστεί το ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο, τα συμπολυμερή και τα μίγματα, είναι τα εξής μονομερή: προπυλένιο (προπένιο), αιθυλένιο (αιθένιο) και 1-βουτένιο. Τα σημεία βρασμού των τριών αυτών αερίων είναι $-47,7^\circ\text{C}$, $-102,4^\circ\text{C}$ και $-6,5^\circ\text{C}$ αντίστοιχα^[7]. Το πολυπροπυλένιο θεωρείται το δεύτερο σε σπουδαιότητα πολυμερές προσθήκης μετά το πολυαιθυλένιο. Μερικές από τις βασικότερες ιδιότητες του είναι η ανθεκτικότητά του στα οξέα, τις ανόργανες ενώσεις και τα αλκάλια, καθώς επίσης και στις οργανικές ενώσεις, με εξαίρεση τους υγρούς υδρογονάνθρακες και τα χλωριούχα παράγωγα.

Ο πολυμερισμός του πολυπροπυλενίου γίνεται με χρήση καταλύτη για τη σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων. Τα απαραίτητα συστατικά για τον πολυμερισμό του προπυλενίου είναι τρία: ο καταλύτης, ο συγκαταλύτης και ο παράγοντας στερεοκανονικότητας. Συγκεκριμένα, ο συγκαταλύτης (ο οποίος είναι ένα αλκύλιο του αλουμινίου) ενεργοποιεί τον καταλύτη προκειμένου να αρχίσει ο πολυμερισμός.



Επιπλέον, ο παράγοντας στερεοκανονικότητας προστίθεται στην αντίδραση για τον έλεγχο του προσανατολισμού των μονομερών προς την ίδια κατεύθυνση, με αποτέλεσμα την αύξηση της κανονικότητας και της κρυσταλλικότητας του προϊόντος.

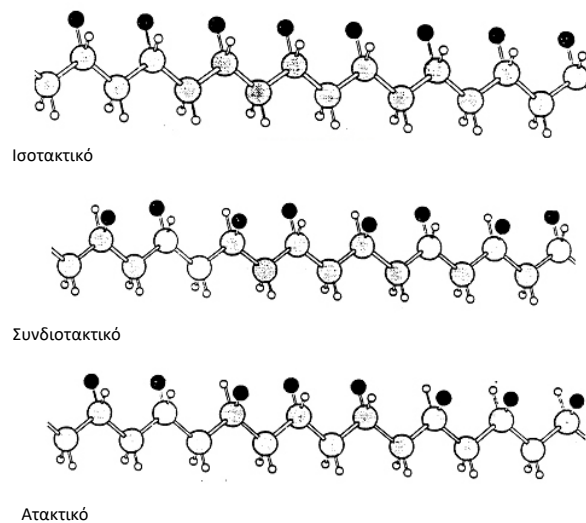
Το τελικό προϊόν αυτού του τύπου πολυμερισμού, είναι ένα ημικρυσταλλικό στερεό με καλές φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Είναι διαφανές, σχετικά σκληρό, έχει υψηλό σημείο τήξεως, χαμηλή πυκνότητα και σχετικά καλή αντοχή στην κρούση. Οι ιδιότητές του μπορούν να τροποποιηθούν με την αλλαγή της τακτικότητας του πολυμερούς, του μέσου μοριακού βάρους των αλυσίδων ή με την προσθήκη συνμονομερούς (π.χ αιθυλενίου).

Σε αντίθεση με το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο έχει τρεις βασικές πολυμερικές μορφές: ισοτακτικό, συνδιοτακτικό και ατακτικό. Αυτές οι διαφορετικές μορφές προκύπτουν επειδή, εν αντιθέσει με την πρώτη ύλη του πολυαιθυλενίου που είναι το αιθυλένιο $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, η πρώτη ύλη

του πολυπροπυλενίου είναι το προπένιο $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2$, όπου υπάρχει μια μεθυλομάδα (CH_3) στη θέση του υδρογόνου. Στην ισοτακτική μορφή του πολυπροπυλενίου η μεθυλομάδα βρίσκεται στην ίδια πλευρά την πολυμερικής αλυσίδας ανά 2 άτομα άνθρακα. Στην συνδιοτακτική μορφή, η μεθυλομάδα προσκολλάται ανά 2 άτομα άνθρακα σε διαφορετική πλευρά της αλυσίδας (εναλλάξ). Τέλος, στην ατακτική μορφή η μεθυλομάδα καταλαμβάνει τυχαίες θέσεις. Οι τρεις βασικές μορφές του πολυπροπυλενίου εμφανίζονται σχηματικά στην Εικόνα 1.7^[7].

Το πολυπροπυλένιο είναι ένα γραμμικό πολυμερές με μερική ή καθόλου ακορεστότητα. Ωστόσο, η ομάδα μεθυλίου που διαθέτει και η θέση της μπορεί να μεταβάλλει τις ιδιότητες του πολυμερούς με ποικίλους τρόπους.

- Μπορεί να προκαλέσει επιπρόσθετη ακαμψία στην αλυσίδα και κατά συνέπεια να αυξήσει το σημείο τήξης του πολυμερούς (T_m)
- Μπορεί να αλληλεπιδράσει με τη μοριακή συμμετρία, μειώνοντας την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, συνεπώς και το σημείο τήξης του^[8].



Εικόνα 1.7: Οι τρεις βασικές μορφές του πολυπροπυλενίου

Τα ομοπολυμερή πολυπροπυλενίου που προορίζονται για εμπορική χρήση είναι κυρίως ισοτακτικά (με την ατακτική μορφή να βρίσκεται σε ποσοστό μικρότερο από 5%) και είναι ημικρυσταλλικά στερεά με υψηλό μοριακό βάρος. Η αντοχή που παρουσιάζουν στην κρούση είναι μέτρια, αλλά η αντοχή τους σε εφελκυσμό και η ακαμψία τους είναι εξαιρετικές. Η καταλληλότητα της ισοτακτικής μορφής του πολυπροπυλενίου ως πλαστικό εμπορικής χρήσης για συσκευασίες τροφίμων και άλλες εφαρμογές οφείλεται στην ημικρυσταλλική του φύση. Το πολυπροπυλένιο συνδιοτακτικού τύπου είναι λιγότερο κρυσταλλικό από το ισοτακτικό και βρίσκει περιορισμένες εφαρμογές, κυρίως ως ελαστομερές. Τέλος, η ατακτική μορφή, η οποία είναι άμορφη και

κολλώδης, χρησιμοποιείται ως «κολλητικό θερμού τήγματος» (hot-melt adhesive), αλλά έχει λίγες άλλες εφαρμογές^[7].

Μερικές από τις βασικές ιδιότητες του παρουσιάζει το πολυπροπυλένιο είναι η ημι-ακαμψία, ημιδιαφάνεια, καλή χημική αντίσταση, σκληρότητα, καλή αντοχή σε κόπωση και καλή θερμική αντίσταση. Το πολυπροπυλένιο δεν εμφανίζει ρηγμάτωση κατόπιν κόπωσης (stress-cracking problems) και προσφέρει εξαιρετική ηλεκτρική και χημική αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες. Αν και οι ιδιότητες του PP έχουν ορισμένες ομοιότητες με αυτές του πολυαιθυλενίου, έχουν και συγκεκριμένες διαφορές. Αυτές περιλαμβάνουν την χαμηλότερη πυκνότητα, το υψηλότερο σημείο τήξης του PP (περίπου 160°C) σε σχέση με το PE (περίπου 110°C), μεγαλύτερη ακαμψία και σκληρότητα^[9].

Πίνακας 1.4: Ιδιότητες ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου ^[7,8,9]

Ιδιότητες PP	Τιμές
Πυκνότητα	0,905 g/cm ³
Σημείο τήξης	160° C
Αντοχή σε εφελκυσμό	33 MPa
Επιμήκυνση κατά τη θραύση	150%
Σκληρότητα (“R” Κλίμακα)	90
Θερμικός συντελεστής διαστολής	100-150 *10 ⁻⁶

Πίνακας 1.5: Αντοχή του πολυπροπυλενίου στα διάφορα χημικά ^[9]

Χημικά	Αντίσταση
Αραιό οξύ	Πολύ καλή
Αραιά αλκάλια	Πολύ καλή
Λάδια και γράσα	Μέτρια (εξαρτάται)
Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες	Χαμηλή
Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	Χαμηλή
Αλογονομένοι υδρογονάνθρακες	Χαμηλή
Αλκοόλες	Πολύ καλή

Αρχικά, για την παρασκευή του πολυπροπυλενίου, η οποία ξεκίνησε τις δεκαετίες του 1960-1970, γινόταν χρήση καταλυτών πρώτης και δεύτερης γενιάς. Επιπλέον, χρησιμοποιούνταν διαλύτες, συνήθως βουτάνιο, επτάνιο ή εξάνιο, οι οποίοι χρησίμευαν για την μεταφορά του PP εκτός του αντιδραστήρα, για τη διάλυση των παραπροϊόντων της αντίδρασης (κολλώδες ατακτικό PP που μπορεί να κολλήσει στον εξοπλισμό), για την απενεργοποίηση του καταλύτη και την απομάκρυνσή του από τον αντιδραστήρα.

Η σύγχρονη μέθοδος παραγωγής PP ονομάζεται «Μέθοδος Spheripol» και ανήκει στην κατηγορία του πολυμερισμού μάζας. Η ειδοποιός διαφορά με την παλαιότερη μέθοδο, είναι η αντικατάσταση των διαλυτών από το ίδιο το μονομερές (δηλαδή το προπυλένιο) και η χρήση προηγμένων καταλυτών (από τον Karl Ziegler) σε υπόστρωμα τιτανίου (Ti). Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τον Giulio Natta και για αυτό τον λόγο είναι γνωστή ως Ziegler-Natta^[8].

Αυτό που χρησιμοποιείται περισσότερο στο εμπόριο σήμερα είναι το κρυσταλλικό πολυπροπυλένιο, διότι είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές χαμηλού ειδικού βάρους και ικανοποιητικής αντίστασης σε χημικά αντιδραστήρια και μηχανική καταπόνηση. Επίσης, είναι ελαφρύ, βάφεται με ευχέρεια, ανθίσταται στο ηλεκτρικό ρεύμα και δίνει πλήθος χυτών αντικειμένων. Μερικές από τις διάφορες καθημερινές εφαρμογές που χρησιμοποιείται το πολυπροπυλένιο είναι η συσκευασία νερού, τροφίμων και φαρμάκων, τα ιατρικά εμφυτεύματα και σκεύη, οι εφαρμογές ύδρευσης, θέρμανσης και αποχέτευσης, τα παιδικά παιχνίδια, και στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Πίνακας 1.6: Χρήσεις-Εφαρμογές του PP^[9]

Τύπος	Προϊόν
Χύτευση	Εξαρτήματα αυτοκινητοβιομηχανίας, λέμβοι ιστιοπλοΐας, κλπ.
Ίνες	Χαλιά, ρούχα, κλπ
Φιλμ	Διαξονικά προσανατολισμένο φιλμ (OPP)
Αφρός	Διαρθρωτικός/Κατασκευαστικός αφρός, συσκευασία χαμηλής πυκνότητας

Στα αντικείμενα που παράγονται από πολυπροπυλένιο υπάρχει η παρακάτω σήμανση έτσι ώστε να διευκολύνεται η ανακύκλωσή τους^[10].



Εικόνα 1.8: Σήμανση στα αντικείμενα που παρασκευάζονται από πολυπροπυλένιο (PP)

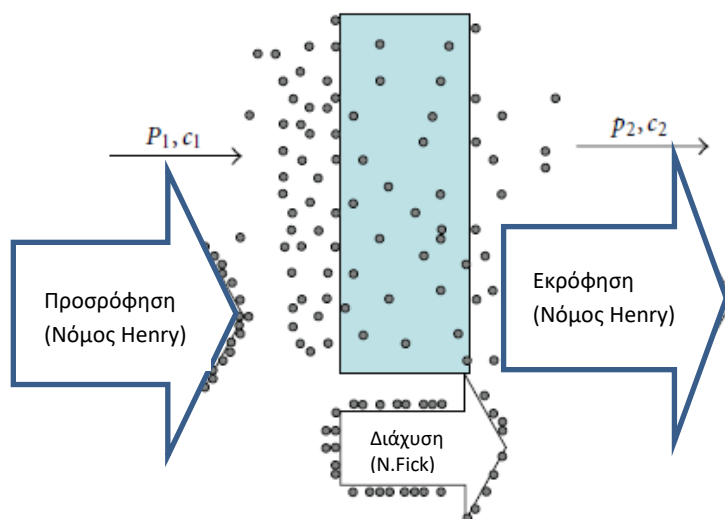


Εικόνα 1.9: OPP/BOPP φιλμ (από την αρχική μορφή του μέχρι το τελικό προϊόν)

1.4 Ιδιότητες Φράγματος Πολυολεφινών για τη χρήση τους σε συσκευασία τροφίμων

Σε αντίθεση με τα γυάλινα ή μεταλλικά υλικά συσκευασιών, οι πλαστικές συσκευασίες είναι διαπερατές σε διαφορετικό βαθμό από μικρά μόρια, όπως αέρια, υδρατμούς, οργανικές ενώσεις και σε άλλες ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους, όπως αρώματα, γεύσεις και πρόσθετα που βρίσκονται στα τρόφιμα. Ως συνέπεια των ιδιοτήτων φράγματος κάθε πολυμερούς, η μεταφορά των ουσιών ποικίλλει από χαμηλά επίπεδα ως υψηλά. Η συμπεριφορά που εμφανίζουν αυτές οι ουσίες ως προς τη διαλυτότητα/διάχυση/διαπερατότητα μέσω των πολυμερικών φιλμ έχει γίνει ολοένα και πιο σημαντική τα τελευταία χρόνια, ειδικά στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων, όπου πρέπει να αποφεύγεται η μόλυνση από το εξωτερικό περιβάλλον και ο «χρόνος ζωής» των συσκευασμένων τροφίμων ελέγχεται με τη χρήση τεχνικών «τροποποιημένης ατμόσφαιρας στη συσκευασία» (Modified Atmosphere Packaging - MAP). Οι διαδικασίες παρασκευής, τροποποίησης και συσκευασίας μπορούν να επηρεάσουν τις τελικές ιδιότητες των πολυμερών, ιδίως αυτές που αφορούν τα πολυμερή ως φράγματα. Οι ιδιότητες φράγματος σχετίζονται άμεσα με τη δομή του πολυμερούς, όπως βαθμό κρυσταλλικότητας, λόγω των κρυσταλλικών προς τις άμορφες περιοχές, τη φύση του πολυμερούς, θερμική και μηχανική κατεργασία, τις χημικές ομάδες που είναι παρούσες στο πολυμερές (αν είναι πολικές ή όχι) και το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Ακόμα έχει αποδειχτεί ότι η διάχυση των αερίων μειώνεται εάν προσανατολιστούν οι μακρομοριακές

αλυσίδες. Η επιλογή του κατάλληλου πολυμερούς για την εκάστοτε συσκευασία είναι ιδιαίτερα κρίσιμη, καθώς θα πρέπει να εμφανίζει επαρκείς ιδιότητες φράγματος για τα αέρια που χρησιμοποιούνται στις τεχνικές MAP (π.χ O_2 , N_2 , CO_2). Οι υδρατμοί και το οξυγόνο είναι οι δύο κυριότερες διαπερατές ουσίες που μελετώνται στις εφαρμογές των συσκευασιών, επειδή μπορούν να μεταφερθούν από το εσωτερικό ή εξωτερικό περιβάλλον μέσω της συσκευασίας από πολυμερή, και να επιδράσουν αρνητικά στην ποιότητα του προϊόντος και στο «χρόνο ζωής» του. Για παράδειγμα, η βελτίωση των ιδιοτήτων φράγματος όσον αφορά το οξυγόνο είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς το οξυγόνο προάγει μηχανισμούς υποβάθμισης των τροφίμων, όπως διαβρωτικά φαινόμενα, οξείδωση και μετατροπή των οργανοληπτικών ιδιοτήτων. Επιπρόσθετα, η σύσταση του συσκευασμένου φαγητού (pH, περιεχόμενο σε λίπος, αρωματικές ενώσεις) ενδεχομένως να επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της απορρόφησης των υλικών συσκευασίας, ενώ οι περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία, και για ορισμένα πολυμερή και η σχετική υγρασία, μπορούν επίσης να επηρεάσουν τις ιδιότητες φράγματος^[11].



Εικόνα 1.10: Μηχανισμός εισχώρησης αερίων ή υδρατμών μέσω του πλαστικού φιλμ^[11]

Γενικά ισχύει ότι όσο η πυκνότητα αυξάνεται, η αντοχή και η ακαμψία των πολυμερικών φιλμ αυξάνεται, όμως η διαπερατότητά τους μειώνεται. Οι πολυολεφίνες όπως το HDPE παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες φράγματος όσον αφορά την υγρασία αλλά είναι ιδιαίτερα διαπερατές από υδρογονάνθρακες^[12].

Γενικά, όπως προαναφέρθηκε και στις ιδιότητες του πολυαιθυλενίου, το πολυαιθυλένιο ήταν το πρώτο πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε και χρησιμοποιείται ευρέως στις συσκευασίες. Η αυξημένη χρήση του σε αυτόν τον τομέα, οφείλεται στις πολύ καλές ιδιότητες φράγματος που παρουσιάζει όσον αφορά την υγρασία. Όμως δεν εμφανίζει την ίδια αποτελεσματικότητα αν εξετάσουμε το

οξυγόνο και τις οργανικές ουσίες. Όταν απαιτούνται καλές ιδιότητες φράγματος ως προς το οξυγόνο, τότε ενσωματώνεται ένα στρώμα αλουμινοχαρτου. Τέτοιου είδους εύκαμπτες συσκευασίες χρησιμοποιούνται για τον καφέ, όπου αυτή η δομή πάλι λειτουργεί ως φράγμα αλλά από την αντίθετη πορεία, καθώς διασφαλίζει ότι τα αρώματα του καφέ θα διατηρηθούν ανέπαφα. Σε ειδικά υλικά συσκευασιών που αποτελούνται από πολλά στρώματα, το πολυαιθυλένιο συνδυάζεται με χαρτόνι και αλουμίνιο μέσω εκβολής. Ένα τυπικό παράδειγμα αποτελεί η συσκευασία για τους χυμούς μακράς διάρκειας και τα γάλατα. Το χαρτόνι παρέχει ακαμψία και σκληρότητα, ενώ το αλουμίνιο δρα σαν φράγμα οξυγόνου, και εξασφαλίζει την ασφάλεια και την ποιότητα του προϊόντος καθ' όλη την παραμονή του στα ράφια^[3].

Όσον αφορά το πολυπροπυλένιο, όπως προαναφέρθηκε και στις χρήσεις του, μια ευρέως γνωστή εφαρμογή του είναι για την παραγωγή φιλμ, γνωστά και ως OPP (oriented polypropylene) ή BOPP (biaxially oriented polypropylene), από τα οποία παράγονται οι συσκευασίες τροφίμων. Οι ιδιότητες φράγματος των BOPP για τα αέρια (οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα) βελτιώνονται με την προσθήκη επικαλύψεων και με πολυστρωματικές δομές. Γενικά, τα φιλμ OPP εμφανίζουν καλές ιδιότητες φράγματος ενάντια στην απώλεια των αρωμάτων των τροφίμων, αλλά όπου κρίνεται αναγκαίο οι βιομηχανίες προχωρούν στις βελτιώσεις που προαναφέρθηκαν. Τα πολυβινυλικά συμπολυμερή (PVdC), τα ακρυλικά και η αιθυλενοβινυλική αλκοόλη (EVOH) είναι οι κύριες ρητίνες που χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν τις ιδιότητες φράγματος. Βελτίωση των ιδιοτήτων φράγματος για τα αέρια αλλά και την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) μπορεί να επιτευχθεί τροποποιώντας την επιφάνεια με αλουμίνιο. Για ορισμένες χρήσεις όπου τα τρόφιμα αναδίδουν υγρασία, όπως για παράδειγμα στις φρέσκιες σαλάτες, στις επιφάνειες των φιλμ προστίθενται αφυγραντικοί παράγοντες για να αποφευχθεί η συμπύκνωση της υγρασίας και η μεταφορά της στα προϊόντα^[7].

Πίνακας 1.7: Ιδιότητες φράγματος PE, PP κατά τη χρήση τους ως συσκευασίες τροφίμων^[13]

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	PE	PP
Διάδοση αερίου (mm/100cm ² , 24h, 25° C)	O ₂ :500	O ₂ :160
	N ₂ :180	N ₂ :20
	CO ₂ :2700	CO ₂ :540
Απορρόφηση H ₂ O (%)	<0,01	<0,05
Διάδοση υδρατμών (g/cm ² , 24h, 37.8°C, R.H.90%)	1-1,5	0,25

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] H.V. Boeing. Polyolefins: Structure and Properties. Elsevier Publishing Company, 1966
- [2] <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyethene.html>
- [3] P. Tice. Packaging Materials. 4. Polyethylene for Food Packaging Applications. ILSI Europe. Report Series. 2003
- [4] Typical Properties of Polyethylene. WS Hampshire Inc, IAPD Member
- [5] <http://www.gplastics.com/pdf/hdpe.pdf>
- [6] <http://www.plasticmoulding.ca/polymers/polyethylene.htm>
- [7] P. Tice. Packaging Materials. 3. Polypropylene as a Packaging Material for Foods and Beverages. ILSI Europe. Report Series. 2002
- [8] Ο. Οικονομίδου. Προσομοίωση της μηχανικής ανακύκλωσης πολυολεφινών με επαναλαμβανόμενη ανακύκλωση σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. Μεταπτυχιακή εργασία, ΕΜΠ, 2012
- [9] C. Hindle. Polypropylene. Article. British Plastics Federation (BPF) (<http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pp.aspx>)
- [10] <http://www.plasticmoulding.ca/polymers/polypropylene.htm>
- [11] V. Siracusa. Food Packaging Permeability Behaviour: A Report. Review Article. Hindawi Publishing Company, International Journal of Polymer Science, Volume 2012
- [12] V.L Lazić, J. Budinski-Simendić, J.J Gvozdenović, B. Simendić. Barrier Properties of Coated and Laminated Polyolefin Films for Food Packaging. Acta Physica Polonica A. 11th Annual Conference of the Materials Research Society of Serbia, YUCOMAT. 2009
- [13] S. Allahvaysi. Polypropylene in the industry of food packaging. Iran (http://cdn.intechopen.com/pdfs/37229/InTech-Polypropylene_in_the_industry_of_food_packaging.pdf)

Κεφάλαιο 2: «Ανακύκλωση Πολυμερών»

2.1 Γενικά Στοιχεία

Τα πολυμερή κατέχουν μεγάλο ποσοστό των βιομηχανικών και οικιακών στερεών απορριμμάτων. Συγκεκριμένα για τα πλαστικά απορρίμματα αν και αποτελούν μόνο το 5-8% κ.β του συνόλου των απορριμμάτων, το ποσοστό αυτό αυξάνεται βαθμιαία λόγω της ραγδαίας αύξησης της χρήσης των πολυμερών σε διάφορα πεδία εφαρμογών. Επιπρόσθετα, τα πλαστικά απορρίμματα έχουν πολύ μεγαλύτερη κατ' όγκο αναλογία (έως 30%) δεδομένης της χαμηλής τους πυκνότητας και του γεγονότος ότι συνήθως συναντώνται υπό μορφή ποικίλων αντικειμένων. Ακόμη, στη μεγάλη τους πλειοψηφία δεν βιοαποικοδομούνται, οπότε προκαλούν μόνιμη ρύπανση στο περιβάλλον, ενώ έχουν σχετικά μικρή διάρκεια χρήσης. Συνεπώς, αφού μειωθεί κατά το δυνατόν ο όγκος τους, η ανακύκλωση αποτελεί την μόνη αξιόπιστη και αποτελεσματική μέθοδο διαχείρισης πλαστικών απορριμμάτων, συμβάλλοντας στην εξοικονόμηση πρώτων υλών και ενέργειας καθώς και στην προστασία του περιβάλλοντος^[1,2].

Οι βασικοί στόχοι της ανακύκλωσης είναι η διάσωση των αποθεμάτων ενέργειας και υλικών, η μείωση των στερεών δημοτικών απορριμμάτων (ΣΔΑ) και η μείωση της ρύπανσης. Επιπλέον, θα πρέπει μέσω της ανακύκλωσης να αξιοποιείται πλήρως το οικονομικό δυναμικό των υλικών και να αποφέρει κάποιο οικονομικό κέρδος^[3].

Για να επιτευχθεί η ανακύκλωσή τους είναι βολικό να κατηγοριοποιηθούν αυτά τα υπολείμματα (scrap) σε αυτά που δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε κάποια εφαρμογή (pre-application) και σε αυτά που χρησιμοποιήθηκαν ήδη (post-application). Η πρώτη κατηγορία υπολειμμάτων περιλαμβάνει μόνο υλικά που παράγονται σε μια βιομηχανική μονάδα (είτε μονάδα πολυμερισμού, είτε μονάδα μορφοποίησης του πολυμερούς σε κάποιο τελικό προϊόν). Όμως υπάρχουν συσσωρευμένες μεγάλες ποσότητες πολυμερών ως υπολείμματα από προϊόντα τα οποία αν και έχουν παρασκευαστεί παραμένουν στην βιομηχανία και αποτελούν την δεύτερη κατηγορία υπολειμμάτων.

Γενικά, στην πρώτη κατηγορία (pre-application) τα υπολείμματα αποτελούνται από ένα μοναδικό υλικό, εφόσον προέρχονται εντός μιας μονάδας όπου μπορεί να ελεγχθεί η ταυτότητα, η καθαρότητα και η ομοιογένειά τους. Πρόκειται για πολυμερή από αντιδράσεις πολυμερισμού, τα οποία απορρίπτονται επειδή δεν ανταποκρίνονται στις αυστηρές προδιαγραφές (χρώμα, κατανομή μοριακού βάρους κτλ) που απαιτούνται στην εκάστοτε εφαρμογή ή για πολυμερή από διεργασίες μορφοποίησης (π.χ έγχυση), τα οποία παραμένουν τηγμένα μέσα στις στενές κοιλότητες των καλουπιών. Εν αντιθέσει, τα άλλα υπολείμματα (post-application) είναι συνήθως μίγμα διαφόρων

πλαστικών, μολυσμένο με σκόνη και άλλα υπολείμματα. Για αυτό το λόγο η ανακύκλωσή των τελευταίων είναι και πιο δύσκολη. Το συγκεκριμένο scrap καταλήγει στο ρεύμα των στερεών αποβλήτων, από όπου και αποβάλλεται. Το μεγαλύτερο ποσοστό scrap αυτής της κατηγορίας προέρχεται από τα υλικά συσκευασίας (όπως μπουκάλια PET ή πολυολεφινών). Για να είναι επιτυχής η ανακύκλωσή του, πρέπει το πολυμερικό μέρος του scrap να διαχωριστεί από το ρεύμα των απορριμμάτων, πριν από τη συλλογή τους^[4].

Από την παραπάνω ανάλυση συμπεραίνεται ότι υπάρχουν εκατοντάδες τύποι πλαστικών απορριμμάτων, οι οποίοι μπορούν να ενταχθούν σε τέσσερις γενικές κατηγορίες:

- Ανεξάρτητα είδη πλαστικών υλικών υπό τη μορφή scrap, που μπορούν να επανεισαχθούν στην παραγωγική διαδικασία από την οποία παρήχθησαν
- Ανεξάρτητα είδη πλαστικών που 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 απαιτήσεις των τελικών εφαρμογών.
- Μίγματα πλαστικών απορριμμάτων με γνωστή σύσταση, ουσιαστικά ελεύθερα από μη-πλαστικές προσμίξεις.
- Τυχαία συλλεγμένα οικιακά απορρίμματα, τα οποία εμπεριέχουν μη-πλαστικά υλικά^[2]

Για το λόγο ότι υπάρχουν πολλές κατηγορίες πλαστικών απορριμμάτων ανάλογα με την προέλευση, την ομοιογένεια, την καθαρότητα, την ποιότητα ή την πολυπλοκότητά τους, για κάθε μία επιλέγεται η καταλληλότερη μέθοδος ανακύκλωσης και αξιοποίησης των πολυμερών. Γενικά, οι τεχνολογίες ανακύκλωσης μπορούν να συνοψιστούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- Τεχνολογίες Μηχανικής Ανακύκλωσης
- Τεχνολογίες Χημικής Ανακύκλωσης Τροφοδοσίας
- Τεχνολογίες Ανάκτησης Ενέργειας

Όμως υπάρχει και μια διαφορετική κατηγοριοποίηση σύμφωνα με το ASTM D-5033-90^[3]:

- Πρωτογενής Ανακύκλωση ή εσωτερική ή ανακύκλωση κλειστού βρόγχου
- Δευτερογενής Ανακύκλωση ή μετά τη χρήση ή φυσική-μηχανική ανακύκλωση
- Τριτογενής ή Χημική Ανακύκλωση
- Τεταρτογενής Ανακύκλωση ή θερμική ανακύκλωση με ανάκτηση ενέργειας

2.2 Πρωτογενής Ανακύκλωση

Στην συγκεκριμένη κατηγορία, τα υλικά που ανακυκλώνονται είναι τα scrap που προέρχονται απευθείας από τη βιομηχανική μονάδα και δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε κάποια εφαρμογή (pre-application). Στην πρωτογενή ανακύκλωση το ανακυκλωμένο scrap είτε αναμιγνύεται με παρθένο υλικό είτε χρησιμοποιείται ως υλικό δεύτερης κατηγορίας. Κατά την πρωτογενή ανακύκλωση πραγματοποιείται ανατροφοδότηση ελαττωματικών προϊόντων, τεμαχιδίων και υπολειμμάτων παραγωγής κατευθείαν στη μονάδα μορφοποίησης. Τα ελαττωματικά προϊόντα, που αποτελούν το 8-9% της παραγωγής, μπορεί να έχουν ελαττώματα στη σύνθεση ή στη μορφή τους. Αν το ελάττωμα είναι στη μορφή ή πρόκειται για τεμαχίδια, τότε το προϊόν τεμαχίζεται και ανατροφοδοτείται στη μηχανή μορφοποίησης μαζί με το παρθένο πολυμερές. Αν το ελάττωμα είναι στη σύνθεση, τότε χρησιμοποιούνται τεχνικές ανακύκλωσης ανάμεικτων πλαστικών. Η ανακύκλωση γίνεται επί τόπου και άμεσα από τις βιομηχανίες παραγωγής των πλαστικών προϊόντων, δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα, έχει χαμηλές απαιτήσεις και σε γενικές γραμμές προσφέρει σημαντικά οικονομικά οφέλη. Τα μεγάλα εξάλλου πλεονεκτήματα στην περίπτωση της πρωτογενούς ανακύκλωσης είναι ότι ο παραγωγός γνωρίζει ακριβώς τη σύνθεση και την ποιότητα του προς ανακύκλωση (επαναχρησιμοποίηση) πλαστικού υπολείμματος καθώς επίσης και το γεγονός ότι το πλαστικό υπόλειμμα είναι προσαρμοσμένο στις απαιτήσεις της αρχικής εφαρμογής που θα επαναχρησιμοποιηθεί πχ. 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. Όμως, βασικό πρόβλημα της πρωτογενούς ανακύκλωσης είναι ότι κατά την επεξεργασία ή κατά την προηγούμενη χρήση το πλαστικό μπορεί να υφίσταται χημικές αντιδράσεις και μηχανική καταπόνηση που επιδρούν στις τελικές του ιδιότητες. Για παράδειγμα οι πολυολεφίνες αντιδρούν με το οξυγόνο κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες ή σε υπεριώδη ακτινοβολία^[2,3,5].

2.3 Δευτερογενής Ανακύκλωση

Η δευτερογενής ανακύκλωση αφορά κυρίως τα πλαστικά προϊόντα που μετά τη χρήση τους απορρίπτονται, δηλαδή αφορά τα μετακαταναλωτικά scrap (post-application). Υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις της δευτερογενούς ανακύκλωσης, οι οποίες εξαρτώνται κυρίως από τις αγορές απορρόφησης των ανακυκλωμένων υλικών αλλά και από τη φύση και τη σύσταση του ρεύματος απορριμμάτων προς ανακύκλωση. Σύμφωνα με την πρώτη προσέγγιση είναι επιτακτικό να διαχωριστούν τα πλαστικά από τις διάφορες προσμίξεις και ακολούθως να καταταγούν σε

κατηγορίες. Η κατηγοριοποίηση και ο διαχωρισμός γίνεται με διάφορες μεθόδους που εξαρτώνται από το σχήμα, την πυκνότητα, τις επιφανειακές ιδιότητες και την εκλεκτική διάλυση. Ορισμένες μέθοδοι είναι: διαχωρισμός με αέρα, με φυγοκέντριση, με επίπλευση-καταβύθιση και με εκλεκτική διάλυση. Μετέπειτα τα κατηγοριοποιημένα πλαστικά θα ανακυκλωθούν σε προϊόντα ανταγωνιστικά των παρθένων ή των πρωτογενώς ανακυκλωθέντων υλικών. Μια τυπική πορεία ανακύκλωσης σύμφωνα με την παραπάνω μέθοδο, περιγράφεται από την προσεχή εικόνα:



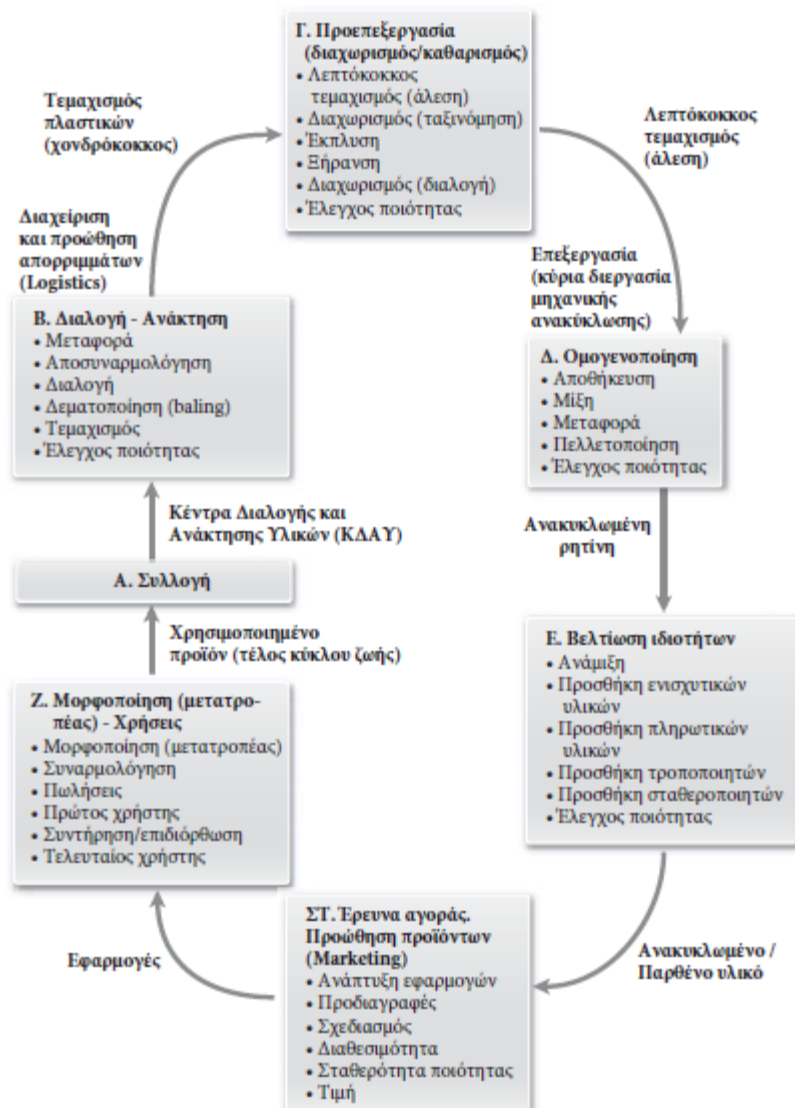
Εικόνα 2.1: Στάδια δευτερογενούς ανακύκλωσης (με διαχωρισμό προσμίξεων)^[5]

Αντίθετα, σύμφωνα με τη δεύτερη υπάρχουσα προσέγγιση, τα πλαστικά δεν διαχωρίζονται από τις προσμίξεις και ανακυκλώνονται ως μίγμα. Για αυτό το λόγο η μέθοδος αυτή αποτελεί ένα μεταβατικό στάδιο από την απόρριψη και την τριτογενή ανακύκλωση προς την πρωτογενή. Το μίγμα των πλαστικών απορριμμάτων ομογενοποιείται με τεχνολογία τήγματος, οπότε προκύπτει το σημαντικό πλεονέκτημα της ευελιξίας ως προς την ποιότητα και τη σύσταση τροφοδοσίας. Το κυριότερο όμως μειονέκτημα είναι η ασυμβατότητα των ποικίλων πλαστικών λόγω των θερμοδυναμικών τους διαφορών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών που προκύπτουν από μίγματα πλαστικών να είναι υποβαθμισμένες^[2].

Για να καταστούν τα πλαστικά απορρίμματα κατάλληλα για μορφοποίηση απαιτείται μια σειρά διεργασιών. Έτσι η «μηχανική» ή αλλιώς δευτερογενής ανακύκλωση, για να είναι υψηλής απόδοσης θα πρέπει να ακολουθηθούν με ακρίβεια τα διάφορα στάδια επεξεργασίας, ώστε τα κλάσματα να είναι καθαρά και κατάλληλου μεγέθους για την ανάμιξη με το παρθένο υλικό. Τα διάφορα στάδια δευτερογενούς ανακύκλωσης που διακρίνονται είναι τα εξής ^[6]:

- Συλλογή
- Διαλογή-Ανάκτηση
- Προ-επεξεργασία (Διαχωρισμός-Καθαρισμός)
- Ομογενοποίηση

- Βελτίωση ιδιοτήτων
- Έρευνα αγοράς-Σχεδιασμός-Προώθηση
- Μορφοποίηση (μετατροπέας) – Χρήσεις



Εικόνα 2.2: Παρουσίαση των επιμέρους σταδίων της δευτερογενούς ανακύκλωσης^[6]

2.4 Τριτογενής Ανακύκλωση

Με τον όρο τριτογενής ανακύκλωση εννοούνται οι διεργασίες, κατά τις οποίες τα πλαστικά υλικά μετατρέπονται στις χημικές πρώτες ύλες από τις οποίες προήλθαν 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. Η τριτογενής ανακύκλωση χωρίζεται σε χημική και θερμική. Κατά την χημική τριτογενή ανακύκλωση «σπάνε» τα πολυμερή (αποπολυμερισμός) σε μονομερή με χημικές αντιδράσεις. Οι κύριες αντιδράσεις είναι η μεθανόλυση, η υδρόλυση και η γλυκόλυση. Στη συνέχεια τα μονομερή καθαρίζονται και επαναπολυμερίζονται. Αυτή η τεχνική

αφορά κυρίως τα πολυμερή συμπίκνωσης (πολυεστέρες, πολυαμίδια, πολυουρεθάνες). Αντίθετα, κατά τη θερμική τριτογενή ανακύκλωση, ο αποπολυμερισμός πραγματοποιείται με πυρόλυση ή καταλυτική πυρόλυση και λαμβάνονται πετροχημικά προϊόντα. Για παράδειγμα, κατά την πυρόλυση πολυολεφινών περίπου το 50% του υλικού ανακτάται σε υγρή μορφή (πετρέλαιο), το υπόλοιπο 50% αφορά αέρια καύσιμα, όπως μεθάνιο, αιθυλένιο, προπυλένιο και βουτυλένιο, όπου το 40% των αερίων αυτών χρησιμοποιείται για τη θέρμανση της διεργασίας, ενώ σε ποσοστό 0.2-10% παράγονται τέφρα και πληρωτικά υλικά.

Το βασικό 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. Όμως, με την τριτογενή ανακύκλωση σπαταλιέται η προστιθέμενη αξία του πολυμερούς, που αποτελεί το 50% της συνολικής του αξίας^[2,3].

2.5 Τεταρτογενής Ανακύκλωση

Η τεταρτογενής ανακύκλωση πρόκειται για αποτέφρωση των πλαστικών, προκειμένου να ανακτηθεί ενέργεια. Τα πλαστικά απορρίμματα, λόγω της μεγάλης θερμογόνου δύναμης που διαθέτουν, συγκρίσιμης με αυτή των συμβατικών καυσίμων, είναι κατάλληλα για αποτέφρωση με σκοπό την παραγωγή θερμότητας και ενέργειας. Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες κατηγορίες ανακυκλώσεων (δευτερογενής, τριτογενής), κατά την τεταρτογενή ανακύκλωση ανακτάται όλο το ενεργειακό φορτίο που περιέχουν τα πλαστικά απορρίμματα ως παράγωγα πετρελαίου, κι όχι μέρος του. Τα πλαστικά μπορούν να συναποτεφρωθούν (συν-καούν) με τα άλλα αστικά απορρίμματα ή σε ανεξάρτητες μονάδες αποτέφρωσης πλαστικών απορριμμάτων. Όμως, η ανάκτηση της ενέργειας που περικλείουν τα πολυμερή μέσω της καύσης τους παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα. Το πρώτο αφορά την απόδοση της καύσης σε ενέργεια, καθώς μόνο το 30% είναι δυνατό να ανακτηθεί. Επίσης, τα προϊόντα της καύσης περιλαμβάνουν ουσίες που προκαλούν έντονα φαινόμενα ρύπανσης και η ίδια η καύση δεν είναι αυτάρκης διεργασία. Οι κλίβανοι αποτέφρωσης λειτουργούν συνήθως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 850°C για να μην δημιουργούνται διοξίνες. Προκειμένου η καύση να είναι οικονομική και αυτοσυντηρούμενη θα πρέπει να πληρούνται κάποιες προδιαγραφές, όπως η υγρασία των απορριμμάτων να είναι μικρότερη από 50%, το ποσοστό των καυσίμων υλικών να ξεπερνά το 25% και τα μη καύσιμα να μην ξεπερνούν το 60%. Όμως, στην Ελλάδα η μέση σύσταση των απορριμμάτων δεν εμπίπτει σε αυτές τις προδιαγραφές για αυτό και όπως προαναφέρθηκε η καύση δεν είναι αυτάρκης. Επιπλέον, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της καύσης, οι σύγχρονες μονάδες βελτιώνουν τις εγκαταστάσεις αποτέφρωσης χρησιμοποιώντας μαζικούς αποτεφρωτήρες καύσης, ή αποτεφρωτήρες ρευστοστερεάς κλίνης. Απαραίτητος κρίνεται ο σχεδιασμός της σχάρας

αποτέφρωσης, ορίζοντας την θερμοκρασία της στους 400°C ενώ η θερμοκρασία του φούρνου κυμαίνεται στους 200-1000°C. Πολύ σημαντικός παράγοντας που θα πρέπει να ρυθμιστεί είναι και η παροχή του αέρα καύσης, ο οποίος μπορεί και να προθερμανθεί. Οι μονάδες καύσης των πλαστικών απορριμμάτων εξοπλίζονται και με συστήματα διαχείρισης και κυκλοφορίας απαερίων (συστήματα υγρής κατακράτησης, απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων, κυκλώνες, φίλτρα κ.α) έτσι ώστε να επιτυγχάνεται και διαρκής έλεγχος εκπομπής των διοξινών. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι μείωσης της εκπομπής των διοξινών. Η παρουσία του θείου αποτελεί τον πρώτο τρόπο, καθώς απενεργοποιεί τον καταλύτη παραγωγής των διοξινών. Ακόμα, θερμοκρασίες ανώτερες των 850°C στους αποτεφρωτήρες δεν ευνοούν την ανάπτυξη των διοξινών. Τέλος, πλεόνασμα οξυγόνου (8-10%) και άνθρακα (ενεργό κωκ) στα απαέρια μειώνει τόσο το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) όσο και τις διοξίνες^[3,6].

Για να θεωρηθεί επιτυχημένη η διεργασία της ανακύκλωσης των πολυμερών, είναι απαραίτητο να πληρούνται οι παρακάτω σημαντικές προδιαγραφές^[2,4] :

- Θα πρέπει να υπάρχει διαθέσιμη συνεχόμενη και σταθερή πηγή παροχής scrap
- Είναι αναγκαία η ανάπτυξη μεθόδων συλλογής και διαχωρισμού των απορριμμάτων (sorting)
- Θα πρέπει να υπάρχει διαθέσιμη τεχνολογία για τον καθαρισμό και εξευγενισμό του scrap
- Θα πρέπει να υπάρχει διαθέσιμη αγορά για να απορροφήσει τα ανακυκλωμένα προϊόντα
- Είναι απαραίτητη η ανάπτυξη προτύπων για τον έλεγχο της ποιότητας των ανακυκλωμένων υλικών
- Η χρήση του ανακυκλωμένου scrap θα πρέπει να παρέχει κάποιο οικονομικό πλεονέκτημα απέναντι στη χρήση του παρθένου υλικού, άρα είναι απαραίτητη η εύρεση οικονομικών μεθόδων ανακύκλωσης

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κ.Δ. Παπασπυρίδη, Ι.Γ. Πουλάκη, Χ.Ν. Καρτάλη. Τεχνολογίες ανακύκλωσης πλαστικών υλικών. Άρθρο. Πυρφόρος. 1999
- [2] Κ.Δ. Παπασπυρίδη. Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών. Εκδόσεις ΕΜΠ. Αθήνα 2014
- [3] Α. Γκότσης. Ανακύκλωση Πλαστικών. Πολυτεχνείο Κρήτης. 2010
(http://users.isc.tuc.gr/~gotsis/Alexandros_D._Gotsis/Other/Entries/2010/1/2_Recycling_in_Chania_files/recycling_1.pdf)
- [4] W.L. Hawkins. Recycling of Polymers. Review Article No.14. Encyclopedia of Materials Science and Engineerin. Pergamon Press. 1986
- [5] Χ. Χουρδάκη. Ανακύκλωση για παραγωγή υψηλής ποιότητας πολυπροπυλενίου από υπόλειμμα βιομηχανικής παραγωγής. Διπλωματική Εργασία. ΕΜΠ. Αθήνα 2013
- [6] Ε. Μπόκαρης. Τεχνολογία Ανακύκλωσης Πλαστικών. Εκδόσεις Ζήτη. 2012

Κεφάλαιο 3: «Ανακύκλωση πολυμερών προς συσκευασία τροφίμων»

Τα πολυμερή κατέχουν μεγάλο ποσοστό του συνολικού όγκου των απορριμμάτων, για αυτό και κρίνεται αναγκαία η ανακύκλωσή τους. Μια από τις βασικές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται πολυμερή είναι οι συσκευασίες τροφίμων. Όσο η αγορά της συσκευασίας «ανθίζει» και εξελίσσεται, τόσο η απαίτηση σε ανακυκλώσιμα συσκευαστικά υλικά αυξάνεται. Ένας πολύ συχνός παράγοντας που επιφέρει την μόλυνση (contamination) στις διάφορες συσκευασίες, είναι η ακατάλληλη χρήση τους μετά το πέρας του αρχικού «κύκλου ζωής» τους, αυτόν για τον οποίο προορίζονταν. Ένα απλό παράδειγμα, αποτελεί η αποθήκευση προϊόντων που δεν αποτελούν βρώσιμες ουσίες σε δοχεία που σκοπός τους ήταν να συσκευάσουν τρόφιμα.

3.1 Πηγές μολυντών στα υλικά συσκευασιών

Οι κύριες πηγές μολυντών που συναντώνται στα υλικά συσκευασιών και απομακρύνονται με τεχνολογίες ανακύκλωσης έχουν χωριστεί στις παρακάτω κατηγορίες:

- i. Τυχαίοι μολυντές που προκύπτουν από την ακατάλληλη επαναχρησιμοποίηση των συσκευασιών. Τέτοιο μολυντές δεν μπορούν να ελεγχθούν γιατί η ταυτότητα και η συχνότητα εμφάνισής τους είναι απρόβλεπτες.
- ii. Ουσίες που χρησιμοποιούνται κατά τις διεργασίες συλλογής και ανακύκλωσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα απορρυπαντικά, τα οποία δεν έχουν απομακρυνθεί πλήρως από το ανακυκλωμένο πλαστικό.
- iii. Προϊόντα αποδόμησης του πολυμερούς ή πρόσθετα πλαστικών (π.χ σταθεροποιητές)^[1]

3.2 Μέθοδοι ανακύκλωσης πολυμερών προς συσκευασία τροφίμων

Προκειμένου να διασφαλιστεί ότι το τελικό προϊόν δεν περιέχει μολυντές που κατά την επαφή του με τα τρόφιμα θα μεταναστεύσουν, η διαδικασία της ανακύκλωσης πρέπει να περιλαμβάνει ένα κρίσιμο στάδιο απορρύπανσης. Κάθε πολυμερές εμφανίζει μοναδική συμπεριφορά ως προς την επιμόλυνση και την απορρύπανσή του, η οποία εξαρτάται από φυσικές διεργασίες: ρόφηση (επιμόλυνση), διάχυση και μετανάστευση (απελευθέρωση προς το τρόφιμο). Αυτές οι ιδιότητες σχετίζονται με τη δομή και την πολικότητα του πολυμερούς.

Η απόδοση απορρύπανσης μιας διαδικασίας ανακύκλωσης μπορεί να εκτιμηθεί ποσοτικά με τη βοήθεια ειδικά σχεδιασμένων τεστ, τα οποία αποκαλούνται «challenge tests», τα οποία μιμούνται όσο το δυνατόν καλύτερα την τεχνολογία ανακύκλωσης που εξετάζεται. Σε αυτά τα challenge tests, τα πλαστικά εμπλουτίζονται με ορισμένους μολυντές (surrogates/ contaminants) και στη συνέχεια

υποβάλλονται σε ανακύκλωση, σε μια μονάδα ανακύκλωσης ή σε μια πιλοτική μονάδα. Οι μολυντές που χρησιμοποιούνται πρέπει να έχουν ένα εύρος μοριακού βάρους και πολικότητα που να αντιπροσωπεύουν τους πιθανούς μολυντές που βρίσκονται στα πολυμερικά υλικά προς ανακύκλωση και είναι επιβλαβείς (contaminants of concern). Η απόδοση της απορρύπανσης ή η αποτελεσματικότητα της ανακύκλωσης καθορίζονται μέσω ανάλυσης της υπολειμματικής συγκέντρωσης των μολυντών στο πλαστικό αφού αυτό υποβληθεί σε όλα τα στάδια ανακύκλωσης.

3.2.1 Μελέτη ανακύκλωσης PET προς συσκευασία τροφίμων

Από τα πρώτα πολυμερή που μελετήθηκαν και αναπτύχθηκαν μέθοδοι ανακύκλωσής τους ήταν το πολυτερεφθαλικό αιθυλένιο (poly(ethylene terephthalate) – PET). Η εξέλιξη αυτή επιτρέπει τον καθαρισμό μετα-καταναλωτικού PET, έτσι ώστε να χρησιμοποιηθεί σε συσκευασίες τροφίμων. Όμως όπως είναι γνωστό, τα πλαστικά αλληλεπιδρούν με οργανικά χημικά. Το ποσοστό της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τις ιδιότητες φράγματος του πολυμερούς (διάχυση), οι οποίες καθορίζουν και τον κίνδυνο επιμόλυνσης των τροφίμων. Για το λόγο αυτό, οι μέθοδοι ανακύκλωσης για την παραγωγή ανακυκλωμένου PET, που προορίζεται για συσκευασίες τροφίμων, θα πρέπει να περιλαμβάνουν στάδια που θα καθαρίζουν σε βάθος το πολυμερές και θα απομακρύνουν ουσίες που πηγάζουν είτε από την αρχική χρήση του υλικού είτε από την επαναχρησιμοποίησή του.

Όλες οι συμβατικές μέθοδοι ανακύκλωσης του PET περιλαμβάνουν πλύσιμο του υλικού προκειμένου να μειωθεί η επιφανειακή μόλυνση και να απομακρυνθούν τυχόν εξωτερικές ακαθαρσίες. Σε αυτό το στάδιο ως πρόσθετα χρησιμοποιούνται υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) σε συγκεντρώσεις 2-3%, αλλά και απορρυπαντικά. Ωστόσο οι εφαρμοζόμενες θερμοκρασίες και οι συγκεντρώσεις των προσθέτων δεν είναι αρκετά υψηλές ώστε να αποπολυμερίσουν τον πολυεστέρα και να απομακρύνουν οργανικές ουσίες που έχουν απορροφηθεί από το πολυμερές. Ακόμα και ο συνδυασμός των σταδίων της επανάτηξης (re-melting) και επανεκβολής (re-extrusion) των πλυμένων υλικών δεν προσδίδουν την απαραίτητη καθαρότητα στο τελικό προϊόν ^[2].

Μια επιπλέον τεχνική με την οποία το ανακυκλωμένο PET μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων είναι η επικάλυψή του από στρώμα παρθένου πολυμερούς. Η επικάλυψη λειτουργεί ως φράγμα και μειώνει την μετανάστευση των πιθανών μολυντών από το κύριο στρώμα ανακυκλωμένου PET να τοποθετείται σε επαφή με το τρόφιμο. Η μέθοδος αυτή όμως παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών (υψηλότερες από το σημείο τήξης του πολυμερούς) που εφαρμόζονται κατά την παραγωγή φύλλων ή μπουκαλιών PET, οι τιμές των συντελεστών διάχυσης είναι μεγάλες, με αποτέλεσμα τη μετανάστευση των

μολυντών από το στρώμα ανακυκλωμένου υλικού προς το παρθένο. Στη σημερινή εποχή η εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου ανακύκλωσης είναι περιορισμένη, καθώς αποτελεί μια ακριβή και αργή διαδικασία ^[2].

Δύο ακόμα τεχνικές ανακύκλωσης αφορούν τον αποπολυμερισμό είτε της επιφάνειας είτε της μάζας του πολυμερούς. Στην πρώτη περίπτωση, οι κόκκοι PET επιστρώνονται με NaOH, θερμαίνονται και η επιφάνεια υδρολύεται σε αιθυλενογλυκόλη και τερεφθαλικό νάτριο, τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται εφαρμόζοντας υψηλές θερμοκρασίες και πλύσιμο με νερό. Στην δεύτερη περίπτωση, λαμβάνει χώρα μερικός αποπολυμερισμός του πολυμερούς κατόπιν θέρμανσης του PET μαζί με αιθυλενογλυκόλη. Μέσω της γλυκόλυσης που πραγματοποιείται «σπάνε» οι εστερικές ομάδες και σχηματίζονται πολυεστερικά oligομερή. Οι μολυντές συνυπάρχουν με τα oligομερή ως προσμείξεις/ακαθαρσίες και απομακρύνονται μέσω της διαδικασίας επαναπολυμερισμού^[2].

Μια καινοτόμα κατηγορία μεθόδων ανακύκλωσης που αναπτύχθηκε και βρίσκει ευρεία εφαρμογή είναι οι λεγόμενες υπερ-καθαρές μέθοδοι (super-clean), κατά τη διάρκεια των οποίων εφαρμόζονται επιπρόσθετα στάδια καθαρισμού στα ήδη ανακυκλωμένα, από συμβατικές μεθόδους, υλικά. Συγκεκριμένα, περιλαμβάνουν^[3]:

- Πλύσιμο και Ξήρανση
- Εκβολή πολυμερούς
- Τεχνική Στερεάς Κατάστασης (Solid State Treatment - SST) (εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών και κενού)

Η υψηλή θερμοκρασία (περίπου 200°C) είναι απαραίτητη καθώς θα πρέπει να αυξηθεί η κινητικότητα των μολυντών μέσα στην πολυμερική μήτρα, έτσι ώστε να μπορέσουν να διαχυθούν στην επιφάνεια του κόκκου ή της νιφάδας PET. Επιπρόσθετα, εφαρμόζεται κενό ή ρεύμα φέροντος αερίου με σκοπό την απομάκρυνση του μολυντή όταν φτάσει στην επιφάνεια του πολυμερούς.

Ανάλογα με τη διαδοχή των επιμέρους σταδίων διακρίνονται δύο επιμέρους εκδοχές της μεθόδου super-clean, οι οποίες διαφέρουν ως προς τη χρονική διάρκεια του σταδίου της απορρύπανσης. Σε περίπτωση που η εκβολή προηγείται του βασικού σταδίου απορρύπανσης (SST), απαιτούνται 6-20 ώρες για την ανακύκλωση του πολυμερούς σε θερμοκρασίες 180-220°C. Η μεγάλη διάρκεια οφείλεται στο γεγονός ότι οι μολυντές πρέπει να διανύσουν μεγάλες αποστάσεις προκειμένου να φτάσουν στην επιφάνεια του κόκκου. Μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνικής αποτελεί η ομοιογένεια μεγέθους κόκκων και η ομοιόμορφη κατανομή των μολυντών στη μάζα του πολυμερούς, λόγω της

εκβολής. Αντίθετα, αν εφαρμοστεί πρώτα το στάδιο απορρύπανσης ο χρόνος μειώνεται σε 1-2 ώρες καθώς οι μολυντές βρίσκονται ήδη στην επιφάνεια του πολυμερούς.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της μεθόδου ανακύκλωσης και των επιμέρους σταδίων ορίστηκαν τα λεγόμενα “challenge tests”. Κατά τη διάρκεια των challenge tests, οργανικά μόρια με διάφορες χημικές και φυσικές ιδιότητες ενσωματώνονται στο PET, το οποίο στη συνέχεια υποβάλλεται στη διαδικασία ανακύκλωσης, η οποία πρέπει να αξιολογηθεί. Τα επίπεδα επιμόλυνσης θα πρέπει να είναι τόσο υψηλά ώστε να επιτρέπουν την ανάλυση των υπολειμματικών συγκεντρώσεων των μολυντών στο ανακυκλωμένο και «καθαρό» PET, και όχι υπερβολικά υψηλά ώστε να επηρεάζουν αρνητικά την απόδοση απορρύπανσης και να δυσχεραίνουν της διεργασίες επεξεργασίας του πολυμερούς. Συνεπώς, έχει οριστεί ένα επιθυμητό εύρος ως προς τα επίπεδα επιμόλυνσης στα εκάστοτε challenge tests, το οποίο είναι μεταξύ 250-1000 mg/kg PET ενός μολυντή (surrogate). Η επιμόλυνση μπορεί να πραγματοποιηθεί εμβαπτίζοντας μπουκάλια PET ή κόκκους πολυμερούς σε διάλυμα για κάθε μολυντή ορισμένης συγκέντρωσης για 14 μέρες στους 40°C ή σε διάλυμα μίγματος μολυντών. Ωστόσο αυτή η μέθοδος αποδείχτηκε χρονοβόρα, με υψηλή παραγωγή χημικών αποβλήτων. Για το λόγο αυτό προτιμάται η χρήση μίγματος μολυντών σε υψηλότερες θερμοκρασίες (50°C) και για λιγότερο χρόνο (7 μέρες). Στη συνέχεια το επιμολυσμένο PET οδηγείται στις διατάξεις ανακύκλωσης. Μερικοί μολυντές, οι οποίοι χρησιμοποιούνται στα challenge tests για το PET σύμφωνα με τον οργανισμό EFSA (European Food Safety Authority) είναι: τολουένιο (92 g/mol), χλωροβενζόλιο (113 g/mol), φαινυλοκυκλοεξένιο (160 g/mol), βενζοφαινόνη (182 g/mol), lindane (291 g/mol), methyl stearate (298 g/mol)^[3].

Για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των τεχνικών ανακύκλωσης και της ασφάλειας του ανακυκλωμένου προϊόντος για την χρήση του σε συσκευασίες τροφίμων αναπτύχθηκαν ορισμένα κριτήρια. Αρχικά, ορίζεται ο βαθμός επιμόλυνσης, ο οποίος ανέρχεται στα 3 mg/kg PET για κάθε μολυντή. Αυτή η τιμή αναφοράς προκύπτει από έρευνα της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Το σενάριο που επικρατεί όταν το ανακυκλωμένο PET προορίζεται για γενική χρήση, περιλαμβάνει: ένα μωρό που ζυγίζει 5 κιλά και καταναλώνει κάθε μέρα 0,75 λίτρα νερό, το οποίο προέρχεται από μπουκάλι κατασκευασμένο από 100% ανακυκλωμένο PET. Έτσι συμπεραίνουμε ότι η μέγιστη συγκέντρωση μιας ουσίας στο νερό, η οποία θα διασφάλιζε ότι η ημερήσια έκθεση δεν θα υπερέβαινε τα 0,0025 μg/kg bw/day, είναι 0,017 μg/ kg τροφίμου. Ωστόσο, η τιμή της μετανάστευσης που υπολογίζεται μέσω των μοντέλων διάχυσης είναι μεγαλύτερη από την πραγματική κατά 5-100 φορές (ο βαθμός υπερτίμησης εξαρτάται από τη διάχυση των μολυντών στο PET και από το μοριακό τους βάρος) και ισούται με 0,1 μg/kg. Για ενηλίκους και παιδιά, η πραγματική συγκέντρωση της εκάστοτε ουσίας θα είναι αντίστοιχα 0,75 και 0,15 μg/kg τροφίμου. Η μέγιστη επιτρεπτή ημερήσια έκθεση

ορίζεται στα 0,0025 µg/kg bw/day. Ακόμα, μέσω του challenge test υπολογίζεται η απόδοση απορρύπανσης (Eff %). Συνεπώς, η τελική συγκέντρωση μολυντών μετά τη μέθοδο απορρύπανσης, C_{res} (residual concentration) υπολογίζεται από τη σχέση: $C_{res} = 3 \text{ (mg/kg PET)} * (1 - \text{Eff}\%)$. Παράλληλα, μέσω μοντέλων διάχυσης, τα οποία λαμβάνουν υπόψη τους τα μέγιστα όρια έκθεσης σε χημικά, εκτιμάται η συγκέντρωση C_{mod} , που ορίζεται ως η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του κάθε μολυντή στην τελική συσκευασία. Οι μολυντές θεωρούνται επιβλαβείς και άξιοι αναφοράς όταν η διάχυσή τους υπερβαίνει τις προαναφερθείσες τιμές^[1,4]. Τέλος, η συγκέντρωση C_{mod} υπολογίζεται μέσω των παρακάτω εξισώσεων^[5]:

$$C_{mod} = \frac{m_{f,tmax}}{2S \times d_p} \left(1 + \frac{V_p}{V_f \times K_{fp}} \right) \sqrt{\frac{\pi}{D_p \times t}} \quad (\text{Εξίσωση 3.1})$$

Όπου $m_{f,tmax}$: μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση μεταναστευούσης ουσίας στο τρόφιμο σε χρόνο t (π.χ 0,1 µg/kg), S : επιφάνεια επαφής, d_p : πυκνότητα πολυμερούς, V_f : όγκος τροφίμου, V_p : όγκος πολυμερούς, K_{fp} : διαχωριστική ικανότητα του μολυντή μεταξύ του πολυμερούς και του τροφίμου, D_p : συντελεστής διάχυσης του μολυντή στο πολυμερές, που υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.2.

$$D_p^* = 10^{-4} \exp \left[A_p^* - 0.1351 M_r^{2/3} + 0.003 M_r - \frac{R \cdot 10454}{R \cdot T} \right] \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (\text{Εξίσωση 3.2})$$

Όπου $A_p^* = A_p^* - \frac{\tau}{T}$, M_r : μοριακό βάρος μολυντή (Dalton), T : θερμοκρασία (K), A_p^* : παράμετρος διάχυσης εξαρτώμενη από το πολυμερές, τ : ενέργεια ενεργοποίησης (K) (παράμετρος εξαρτώμενη από το πολυμερές), 10454: ενέργεια ενεργοποίησης αναφοράς (K)

Όταν $C_{res} < C_{mod}$ τότε το ανακυκλωμένο υλικό θεωρείται ασφαλές για χρήση σε συσκευασίες τροφίμων^[1,4].

3.2.2 Διαφορές μεταξύ του PET και των πολυολεφινών

Τις περισσότερες φορές τα αποτελέσματα που ανακτήθηκαν από τις μελέτες για την ανακύκλωσή του PET, προεκτείνονται και χρησιμοποιούνται λανθασμένα και για τις πολυολεφίνες. Όμως το PET και οι πολυολεφίνες παρουσιάζουν ορισμένα χαρακτηριστικά που τα διαφοροποιούν ως προς τις συνθήκες ανακύκλωσης ή απορρύπανσής τους. Αρχικά, το PET είναι ένα υαλώδες πολυμερές σε θερμοκρασία δωματίου και στην πλειοψηφία των συνθηκών που χρησιμοποιείται. Σε αντίθεση, οι πολυολεφίνες είναι «ελαστικές» (rubbery) και παρουσιάζουν όχι τόσο καλές ιδιότητες φράγματος. Ο συντελεστής διάχυσης μιας δεδομένης ένωσης είναι μικρότερος στο PET από ότι είναι στις πολυολεφίνες, έτσι η πιθανή μετανάστευση των απορροφημένων μολυντών είναι πολύ χαμηλότερη

στο PET. Συγκεκριμένα, ο συντελεστής διάχυσης μολυντή με μοριακό βάρος περίπου 200 g/mol στους 23°C κυμαίνεται μεταξύ 10^{-14} - 10^{-12} m²/s στο PP και στο LDPE, ενώ στο PET ισούται με 10^{-17} m²/s. Μελέτες έχουν δείξει ότι για δεδομένο πολυμερές, ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται αυξανόμενου του μοριακού βάρους του μολυντή. Για το λόγο αυτό στα challenge tests του PET δεν επιλέγονται μολυντές με πολύ μεγάλο μοριακό βάρος, καθώς η μετανάστευση τέτοιων μορίων στο PET είναι χαμηλή και δεν παρουσιάζει ενδιαφέρον. Συνεπώς, ο μολυντής με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος στα challenge tests του PET είναι το methyl stearate (298 g/mol). Οι διαφορετικοί συντελεστές διάχυσης μεταξύ των πολυολεφινών και του PET δεν επηρεάζουν μόνο τη μετανάστευση των μολυντών αλλά και τη διαδικασία επιμόλυνσης των πολυμερικών υλικών. Ο υψηλός συντελεστής διάχυσης των πολυολεφινών διευκολύνει την επιμόλυνσή τους και θα πρέπει να οδηγεί σε υψηλή απορρύπανσή τους ^[6,7].

Σε αντίθεση με challenge tests του PET, στις πολυολεφίνες θα πρέπει το φάσμα μοριακών βαρών να είναι πιο ευρύ. Αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε ανακυκλωμένες πολυολεφίνες ανίχνευσαν πολυάριθμες ουσίες, οι οποίες δεν περιέχονταν στα παρθένα υλικά και μπορούν να θεωρηθούν ως πιθανοί μολυντές. Η πλειοψηφία των μολυντών πιθανόν να σχηματίστηκε κατά την αποικοδόμηση των πολυμερών όταν αυτά υποβλήθηκαν σε διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ανακύκλωσής τους. Άλλες ενώσεις που ανιχνεύτηκαν, όπως ορισμένου μοριακού βάρους αλκόολες, εστέρες και κετόνες, προέρχονται συνήθως από υλικά που δεν χρησιμοποιούνται σε συσκευασίες τροφίμων. Συνεπώς, η ακατάλληλη επαναχρησιμοποίηση των υλικών μπορεί να οδήγησε στην αύξηση του αριθμού και της συγκέντρωσης των μολυντών. Συμπερασματικά, η μόλυνση των πολυολεφινών προέρχεται από αποδομήσιμα πρόσθετα, από ολιγομερή ή από ακατάλληλη χρήση των υλικών. Ο μολυντής με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος που εντοπίστηκε κατά τη διάρκεια μελέτης ήταν ο σταθεροποιητής Irganox® 1010 με μοριακό βάρος 1178 g/mol^[8]. Για το λόγο αυτό στα challenge tests των πολυολεφινών θα πρέπει να ενσωματώνονται και να εξετάζονται μολυντές με μοριακά βάρη, πιθανώς έως και 1000 g/mol ^[8,9,10].

Μια ακόμα σημαντική διαφορά μεταξύ του PET και των πολυολεφινών που επηρεάζει τη διάχυση των μολυντών στη μάζα τους και κατά συνέπεια την ανακύκλωσή τους είναι η πολικότητα. Οι πολυολεφίνες έχουν καλή συγγένεια με άπολες ενώσεις, όπως οι υδρογονάνθρακες, και συνήθως η διαλυτότητα πολικών μορίων στη μάζα των πολυολεφινών είναι χαμηλή. Πολυμερή αυτής της κατηγορίας αποτελούν θερμοδυναμικά φράγματα, όχι όμως ενάντια στις πολικές ενώσεις. Αντίθετα, τα πολικά πολυμερή όπως το PVC και το PET έχουν καλή συγγένεια με ένα ευρύ φάσμα ενώσεων διαφορετικής πολικότητας. Λόγω ότι σε συνήθη θερμοκρασία τα πολυμερή αυτά είναι

υαλώδη, η διάχυση οποιουδήποτε μορίου μέσα στη μάζα τους είναι πολύ αργή. Υαλώδη πολυμερή με μέτρια έως υψηλή πολικότητα ανήκουν στην κατηγορία των κινητικών φραγμάτων ^[11].

Εξαιτίας των διαφορών των πολυολεφινών με το PET και με βάση τα διατιθέμενα μοντέλα διάχυσης έχει βρεθεί ότι για ένα δεδομένο μοριακό βάρος, η κρίσιμη συγκέντρωση των μολυντών είναι κατά δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη στο PET από ότι στο PP ^[1].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. Palkopoulou, C. Joly, A. Feigenbaum, C.D Papaspyrides, P. Dole. Critical review on challenge tests to demonstrate decontamination of polyolefins intended for food contact applications. *Trends in Food Science and Technology*. 49. 110-120. 2016
- [2] F.Welle. Twenty years of PET bottle to bottle recycling- An overview. *Resources, Conservation and Recycling*. 55. 2011
- [3] R.Franz, F.Bayer, F.Welle. Guidance and criteria for safe recycling of post consumer polyethylene terephthalate (PET) into new food packaging applications. Project report. European commission. 2003
- [4] EFSA. Scientific opinion on the criteria to be used for safety evaluation of a mechanical recycling process to produce recycled PET intended to be used for manufacture of materials and articles in contact with food. *EFSA Journal*. 2011
- [5] C.Simoneau. Applicability of generally recognised diffusion models for the estimation of specific migration in support of EU Directive 2002/72/EC. JRC Scientific and Technical Reports. EUR 24514 EN 2010. 2010
- [6] P. Dole, A. Feigenbaum, C. De la Cruz, S. Pastorelli, P. Paseiro, T. Hankemeier, Y.Voulzatis, S.Aucejo, P.Saillard, C.Papaspyrides. Typical diffusion behavior in packaging polymers-application to functional barriers. *Food Additives and Contaminants*. 23(2). 202-211. 2006
- [7] F. L Bayer. Polyethylene terephthalate (PET) recycling for food contact applications: testing, safety and technologies- A global perspective. *Food Additives and Contaminants*. 19. 111-134. 2002
- [8] C. Nerin, J. Salafranca, C. Rubio, J. Cacho. Multicomponent recycled plastics: considerations about their use in food contact applications. *Food Additives and Contaminants*. 15(7). 842-854. 1998
- [9] W. Camacho, S. Karlsson. Quality-determination of recycled plastic packaging waste by identification of contaminants by GC-MS after microwave assisted extraction (MAE). *Polymer Degradation and Stability*. 71. 123-134. 2001

- [10] F. Welle. Post-consumer contamination in high-density polyethylene (HDPE) milk bottles and the design of a bottle-to-bottle recycling process. *Food Additives and Contaminants*. 22(10). 999-1011. 2005
- [11] A. Feigenbaum, P. Dole, S. Aucejo, D. Dainelli, C. Dela Cruz Garcia, T. Hankemeier, et al. Functional barriers: properties and evaluation. *Food Additives and Contaminants*. 22(10). 956-967. 2005

Κεφάλαιο 4: «Μέθοδοι ανάλυσης»

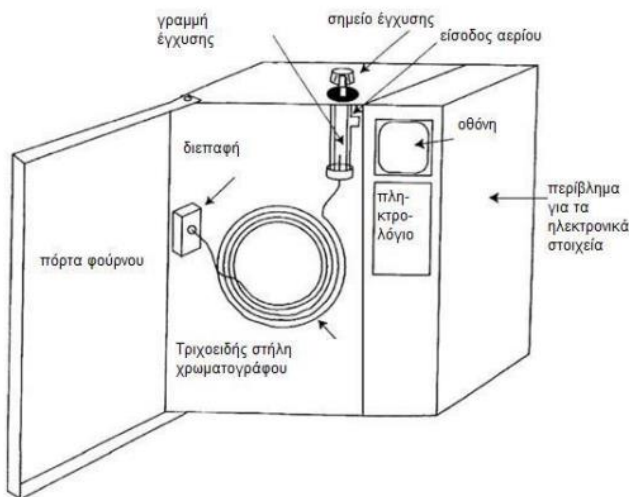
Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να εξεταστεί η απορρύπανση των πολυολεφινών από διάφορους μολυντές (contaminants) που έχουν ενσωματωθεί στη μάζα του πολυμερούς. Προκειμένου να επιτευχθεί ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του εκάστοτε μολυντή τόσο στα αρχικά δείγματα, όσο και στα δείγματα που παραλήφθηκαν από τις πειραματικές διαδικασίες χρησιμοποιούνται οι μέθοδοι ανάλυσης της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή φλόγας ιονισμού (GC-FID) και της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC). Επιπλέον, για να χαρακτηριστούν τα υλικά χρησιμοποιήθηκε και μια θερμική μέθοδος ανάλυσης, η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC. Στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου θα γίνει η περιγραφή της αρχής λειτουργίας των προαναφερθεισών μεθόδων ανάλυσης.

4.1 Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector, GC-FID)

Με τον όρο χρωματογραφία αναφερόμαστε σε ένα πλήθος μεθόδων ανάλυσης και τεχνικών διαχωρισμού, που βασίζονται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής φάσης και μιας στατικής φάσης. Στην αέρια χρωματογραφία (GC) η κινητή φάση είναι αέρια, ενώ η στατική φάση μπορεί να είναι στερεό υλικό ή συνήθως μη πτητικό υγρό το οποίο είτε επικαλύπτει το εσωτερικό της στήλης είτε είναι προσροφημένο σε στερεά σωματίδια. Μέσω της αέριας χρωματογραφίας επιτυγχάνεται τόσο ο ποιοτικός όσο και ο ποσοτικός προσδιορισμός ουσιών σε μίγματα, ακόμη και όταν τα φυσικά τους χαρακτηριστικά διαφέρουν ελάχιστα. Είναι μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική, της οποίας οι εφαρμογές ξεκινούν το 1940 με αναλύσεις ελαφρών κλασμάτων πετρελαίου. Ορισμένα από τα χαρακτηριστικά της που της έδωσαν μεγάλη ώθηση ήταν η ευαισθησία, η ταχύτητα, ο μεγάλος αριθμός πληρωτικών υλικών, η ευελιξία της και η δυνατότητα αυτοματισμού. Η μέθοδος όμως εμφανίζει και έναν περιορισμό. Επειδή ο διαχωρισμός συμβαίνει στην αέρια φάση, τα στερεά και υγρά δείγματα πρέπει πρώτα να αεριοποιηθούν. Οι ενώσεις που αναλύονται με GC, πρέπει να είναι θερμικά σταθερές και με ικανοποιητική πτητικότητα^[1,2].

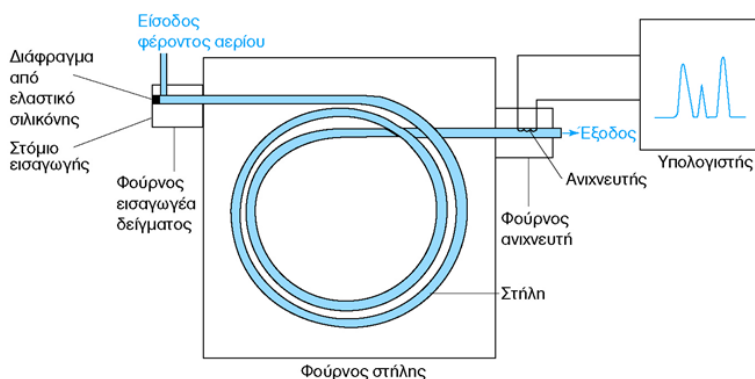
Ένας αέριος χρωματογράφος αποτελείται από την εξής οργάνολογία: τον εισαγωγέα δείγματος, τη στήλη και τον ανιχνευτή. Τη διάταξη συμπληρώνουν το φέρον αέριο και το σύστημα επεξεργασίας των δεδομένων. Η ανάλυση αρχίζει με την εισαγωγή μικρής ποσότητας δείγματος σε υγρή ή αέρια μορφή. Ο ρόλος του εισαγωγέα είναι διπλός: αφενός για να εξατμίσει το δείγμα, αφετέρου για να αναμίξει τα συστατικά του δείγματος ομοιόμορφα με την κινητή φάση (φέρον αέριο). Όταν το δείγμα εξατμιστεί παρασύρεται στη στήλη. Από την έξοδο της στήλης, η κινητή φάση περνά από τον ανιχνευτή πριν την τελική έξοδο στην ατμόσφαιρα^[1].

Στην αέρια χρωματογραφία ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με κριτήριο την πτητικότητα των συστατικών του μίγματος, δηλαδή τα συστατικά διαχωρίζονται λόγω των εκλεκτικών προσροφήσεων μεταξύ της στατικής φάσης και της αέριας κινητής φάσης μέσα στη στήλη της χρωματογραφίας. Ακόμα, μέσα στη στήλη κυκλοφορεί φέρον αέριο, το οποίο ανάλογα με τις ανάγκες της ανάλυσης μπορεί να είναι ήλιο, υδρογόνο, αργό ή άζωτο.



Εικόνα 4.1: Βασικά τμήματα του αέριου χρωματογράφου^[3]

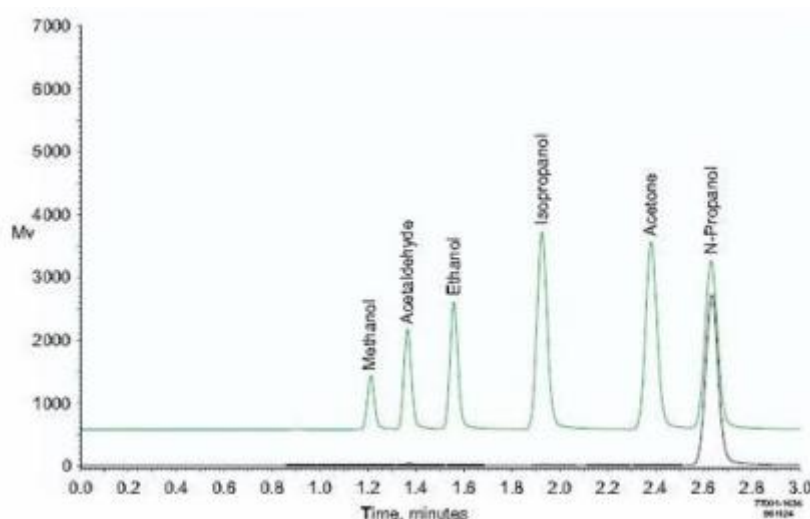
Η αναγνώριση των συστατικών που απαρτίζουν μια ουσία, δηλαδή η ποιοτική ανάλυση, πραγματοποιείται αξιολογώντας τον χρόνο κατακράτησης του αγνώστου δείγματος σε σύγκριση με ένα πρότυπο. Ως χρόνος κατακράτησης ορίζεται το συνολικό χρονικό διάστημα, στο οποίο παραμένει μέσα στην στήλη ένα συστατικό. Η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιείται από την ολοκλήρωση της περιοχής που καταλαμβάνει η κορυφή του εκάστοτε συστατικού και από την εύρεση του εμβαδού αυτής. Στη γραμμική περιοχή συγκεντρώσεων το εμβαδόν της κορυφής είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του αναλύτη^[2,3].



Εικόνα 4.2: Διάταξη αέριας χρωματογραφίας^[2]

Στην παρούσα εργασία η μέθοδος GC χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση του μολυντή στεατικός μεθυλεστέρας (methyl stearate) και του tripalmitin. Ως ανιχνευτής επιλέχτηκε «ανιχνευτής φλόγας ιονισμού» (Flame Ionization Detector/ FID).

Ο ανιχνευτής FID είναι κατάλληλος για αναλύσεις οργανικών ουσιών. Οι οργανικές ουσίες καθώς εισέρχονται στον ανιχνευτή καίγονται δημιουργώντας φορτισμένα σωματίδια (ιόντα και ηλεκτρόνια). Έτσι δημιουργείται ένα ρεύμα μικρής έντασης μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, στα οποία υπάρχει διαφορά τάσης 100-300V. Ο καυστήρας είναι το ένα ηλεκτρόδιο. Το άλλο ηλεκτρόδιο είναι φορτισμένο θετικά και συλλέγει το ρεύμα που δημιουργείται. Το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε μετρήσιμη διαφορά δυναμικού. Η ευαισθησία του FID είναι υψηλή 10^{-13} g/s, αλλά η μέθοδος είναι καταστροφική για το δείγμα^[1].



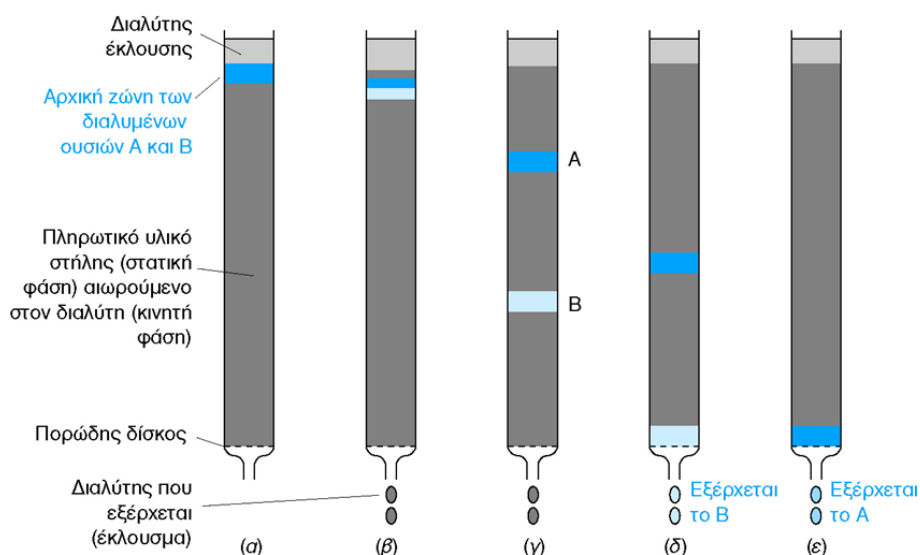
Εικόνα 4.3: Τυπικό χρωματογράφημα GC: απόκριση (Mv) συναρτήσει του χρόνου ^[4]

4.2 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Phase Chromatography, HPLC)

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) είναι μια μέθοδος ανάλυσης και τεχνική διαχωρισμού που βασίζεται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής φάσης, που είναι υγρή, και μιας στατικής φάσης. Τη στατική φάση αποτελεί η στήλη, η οποία είναι πληρωμένη από μικρά πορώδη σωματίδια (πληρωτικά υλικά), που συνήθως έχουν διάμετρο 3-5μm.

Η θεωρητική ανάπτυξη της HPLC στηρίχθηκε στις βασικές αρχές της υγρής χρωματογραφίας, ενώ η ανάπτυξη της οργανολογίας της βασίστηκε στις αρχές της αέριας χρωματογραφίας (GC). Βασικό χαρακτηριστικό της είναι η χρήση αντλιών υψηλής πίεσης.

Αρχικά, το μίγμα που εξετάζεται, εισάγεται με ένεση στην παροχή εισόδου της στήλης όπου και αραιώνεται με την κινητή φάση που διέρχεται από αυτή. Τα διάφορα συστατικά του μίγματος ωθούνται προς το κάτω μέρος της στήλης μαζί με την κινητή φάση χρησιμοποιώντας αντλίες υψηλής πίεσης. Όμως τα συστατικά κινούνται πιο αργά από την κινητή φάση λόγω της ανάσχεσης. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η έξοδός τους από την στήλη σε διαφορετικούς χρόνους και συνεπώς επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός και ο προσδιορισμός τους. Συγκεκριμένα, τα συστατικά διαχωρίζονται μεταξύ τους εξαιτίας της πλήρωσης της στήλης, αφού υφίστανται διάφορες χημικές και φυσικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων και των σωματιδίων πλήρωσης. Για αυτό το λόγο, αν η στατική φάση έχει επιλεγεί ορθά, τα συστατικά του μίγματος διέρχονται ανομοιόμορφα από τη στήλη. Για να κατανοήσουμε καλύτερα τον τρόπο με τον οποίο λειτουργεί η μέθοδος HPLC αρκεί να παρατηρήσουμε την παρακάτω εικόνα. Σε αυτήν, οι διαλυμένες ουσίες που επιθυμούμε να διαχωρίσουμε είναι οι Α και Β. Όμως η διαλυμένη ουσία Α εμφανίζει μεγαλύτερη συγγένεια προς τη στατική φάση σε σχέση με την ουσία Β, οπότε παραμένει περισσότερο χρόνο στη στήλη.

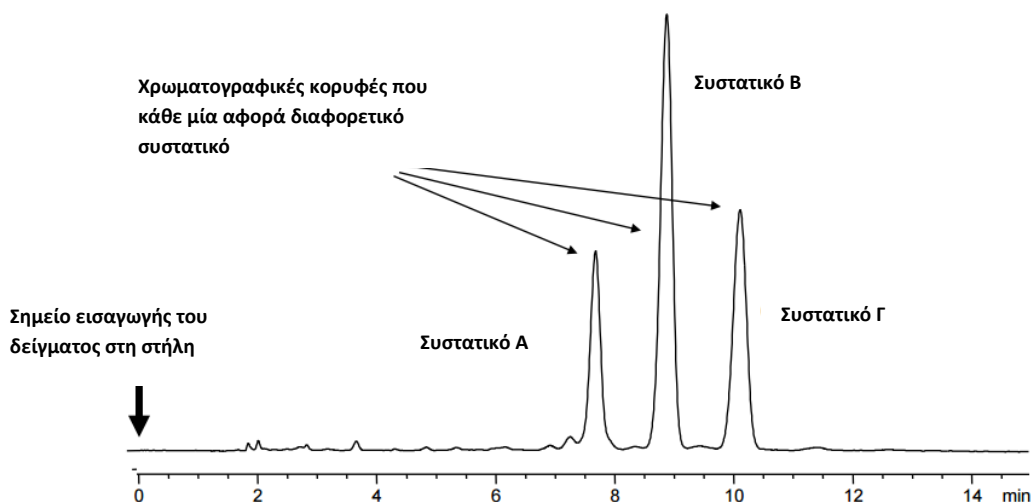


Εικόνα 4.4: Διαδικασία διαχωρισμού ουσιών με τη μέθοδο HPLC – Η ουσία Α έχει μεγαλύτερη συγγένεια με τη στατική φάση από ότι η ουσία Β, για αυτό και εξέρχεται σε μεγαλύτερο χρόνο από τη στήλη ^[2]

Πλέον τα διαχωρισμένα συστατικά ανιχνεύονται στην έξοδο της στήλης από τον ανιχνευτή, ο οποίος μετρά την συγκέντρωσή τους. Κατόπιν, ο ανιχνευτής δίνει σήμα στον καταγραφέα προκειμένου να διαμορφώσει το χρωματογράφημα.

Το σταθερό σήμα (base line) που λαμβάνεται και παρουσιάζεται από τον καταγραφέα στην έξοδο της στήλης, αντιστοιχεί στην παρουσία μόνο κινητής φάσης. Κατά την έξοδο κάθε διαχωρισμένου πλέον συστατικού, καταγράφεται η αντίστοιχη κορυφή (peak) που αποτελεί και τον χρόνο ανάσχεσης του συστατικού. Σε σταθερές χρωματογραφικές συνθήκες, ο χρόνος ανάσχεσης κάθε ουσίας αποτελεί και το κριτήριο για τον ποιοτικό προσδιορισμό της. Το εμβαδόν ανάμεσα στην

κορυφή και την βασική γραμμή (base line) είναι γραμμικά ανάλογο με την συγκέντρωση του συστατικού που ανιχνεύεται και απομονώνεται. Η ανάλυση πολλών πρότυπων διαλυμάτων δίνει την πρότυπη χαρακτηριστική καμπύλη για κάθε ουσία, σχεδιασμένη σε διάγραμμα του εμβαδού κορυφής (peak area) σε σχέση με την συγκέντρωση. Από αυτή την καμπύλη, είναι δυνατό, να υπολογιστούν οι άγνωστες συγκεντρώσεις των συστατικών του μίγματος που εισέρχεται στη στήλη, μετρώντας το εμβαδόν της κάθε κορυφής^[5,6].



Εικόνα 4.5: Τυπικό χρωματογράφημα από HPLC ανάλυση^[6]

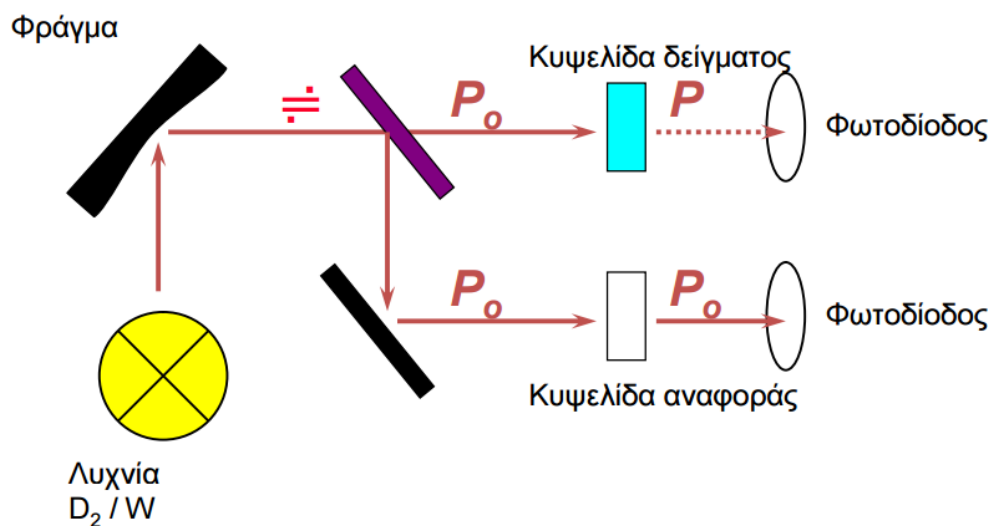
Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας η μέθοδος HPLC με ανιχνευτή υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση του μολυντή Uvitex OB στα δείγματα που λήφθηκαν από τις πειραματικές διαδικασίες.

Ο ανιχνευτής UV-Vis είναι φασματοφωτόμετρο με μικροκυψελίδα ροής στο τέλος της στήλης. Οι ανιχνευτές UV-Vis διακρίνονται σε τέσσερις τύπους.

- i. Σταθερού μήκους κύματος ακτινοβολίες: αποτελείται από απλό φωτόμετρο φίλτρου και μετρά απορρόφηση σε σταθερό μήκος κύματος της ακτινοβολίας UV (συνήθως στα 254 nm)
- ii. Πολλαπλών σταθερών μηκών κύματος ακτινοβολίες: χρησιμοποιούνται φίλτρα με δυνατότητα επιλογής περισσότερων μηκών κύματος UV-Vis
- iii. Μεταβαλλόμενου μήκους κύματος ακτινοβολίες: Πλήρες φασματοφωτόμετρο με μονοχρώματα για την επιλογή οποιουδήποτε μήκους κύματος στο UV-Vis
- iv. Σειράς φωτοδιοδίων (Photo-Diode-Array, PDA)

Η ευαισθησία του ανιχνευτή UV-Vis εξαρτάται από τη μοριακή απορροφητικότητα των συστατικών. Συνήθως χρησιμοποιείται για να ανιχνεύσει συγκεντρώσεις στην περιοχή 0,01 µg/mL,

είναι σχετικά φθηνός (τύποι i, ii) και ανεπηρέαστος σε μεταβολές της θερμοκρασίας. Αποκρίνεται σε μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων, αλλά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί με διαλύτες κινητής φάσης που απορροφούν ισχυρά στο UV, ούτε σε διαχωρισμούς συστατικών που δεν απορροφούν στο UV^[7].



Εικόνα 4.6: Οπτικό σύστημα ανιχνευτή απορρόφησης UV-VIS ^[7]

Μια από τις επιμέρους κατηγορίες υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης είναι και η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (Size exclusion chromatography, SEC) ή διάχυσης πηκτής (Gel permeation chromatography, GPC), όπου ο διαχωρισμός γίνεται με βάση το σχήμα και το μέγεθος των μορίων των προσδιοριζόμενων ενώσεων και βρίσκει εφαρμογές στην ανάλυση και το χαρακτηρισμό των ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους. Χρησιμοποιεί πορώδη υλικά για το διαχωρισμό μορίων διαφορετικού μεγέθους. Τα υλικά της στατικής φάσης είναι υδρόφοβες πηκτές, συνήθως, ρητίνες από συμπολυμερισμό πολυστυρενίου-διβινυλοβενζολίου, ενώ ως κινητή φάση χρησιμοποιούνται διάφοροι οργανικοί διαλύτες. Ο διαχωρισμός των συστατικών καθορίζεται από τους όγκους μέσα στη στήλη διαχωρισμού.

Στήλη SEC χρησιμοποιήθηκε κατά την HPLC ανάλυση στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Μια στήλη SEC με πορώδες υλικό πλήρωσης χαρακτηρίζεται από τρία διαφορετικά είδη όγκων:

- i. Όγκος Α: αποτελεί τον κενό χώρο και καταλαμβάνεται από την υγρή κινητή φάση ανάμεσα στα σωματίδια της στατικής φάσης
- ii. Όγκος Β: αποτελεί την υγρή φάση μέσα στους πόρους της στατικής φάσης
- iii. Όγκος Γ: αποτελεί τον όγκο της στερεάς στατικής φάσης

Όλα τα μόρια έχουν πρόσβαση στον όγκο Α, ενώ κανένα στον όγκο Γ. Η πρόσβαση στον όγκο Β εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων και τις διαστάσεις των πόρων. Τα μόρια μεγάλου μεγέθους

δε μπορούν να διεισδύσουν στους πόρους του υλικού πλήρωσης και εξέρχονται με τον όγκο Α. Τα μεσαίου μεγέθους μόρια μπορούν να διεισδύσουν, μερικώς, στους πόρους, ενώ τα μικρού μεγέθους εισέρχονται πλήρως. Η στήλη επιλέγεται με βάση το μέγεθος των σωματιδίων και τις χημικές ιδιότητες των συστατικών που θα διαχωριστούν. Το υλικό πλήρωσης είναι, συνήθως, πηκτές οργανικής σύστασης με διαφορετική κατανομή μεγέθους πόρων. Όσο μικρότερο το εύρος κατανομής, τόσο μεγαλύτερη η εκλεκτικότητα της στατικής φάσης. Η εκλεκτικότητα της στατικής φάσης εξαρτάται και από τον ολικό όγκο των πόρων^[8].

4.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης ανήκει στην κατηγορία των θερμικών αναλύσεων. Σύμφωνα με την ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry), η θερμική ανάλυση ορίζεται ως «ένα σύνολο τεχνικών, κατά τις οποίες μετρώνται οι φυσικές ή χημικές ιδιότητες μιας ουσίας ή μίγματος ουσιών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε θερμοκρασιακό πρόγραμμα υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα»^[1]. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα μπορεί να περιλαμβάνει θέρμανση ή ψύξη με καθορισμένο ρυθμό ή διατήρηση του δείγματος σε σταθερή θερμοκρασία ή οποιαδήποτε εναλλαγή αυτών. Η ατμόσφαιρα που βρίσκεται το δείγμα μπορεί να είναι περιβάλλον αδρανούς αερίου, οξειδωτική ατμόσφαιρα, δραστικό αέριο ή κενό. Γενικά, οι θερμοαναλυτικές τεχνικές προσφέρονται για επίλυση μεγάλου μέρους αναλυτικών προβλημάτων λόγω της μεγάλης ποικιλίας τους και της δυνατότητας να συνδυαστούν τόσο μεταξύ τους όσο και με άλλες τεχνικές.

Οι θερμοαναλυτικές τεχνικές γνωρίζουν σήμερα ευρύτατη διάδοση στην ανάλυση και τον χαρακτηρισμό υλικών, καθώς επίσης και στον ποιοτικό έλεγχο και τον έλεγχο διεργασιών. Τα υλικά που εξετάζονται είναι κυρίως πολυμερή, κεραμικά, τρόφιμα, κράματα και φαρμακευτικά υλικά. Επίσης οι τεχνικές αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μελέτη πρόδρομων ουσιών, καθώς και για τον καθορισμό άριστων συνθηκών σε διεργασίες σύνθεσης νέων υλικών^[1].

Η DSC είναι μια θερμιδομετρική τεχνική, στην οποία καταγράφονται ενεργειακές μεταβολές σε σχέση με τη θερμοκρασία του δείγματος. Η αρχή της DSC βασίζεται στην μέτρηση των διαφορών ροής θερμότητας μεταξύ ενός δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς σε σχέση με τη θερμοκρασία του δείγματος, ενώ υποβάλλονται σε καθορισμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η τεχνική DSC ανακαλύφθηκε από το Boersma το 1955.

Με βάση την οργανολογία διακρίνουμε δύο τύπους DSC:

- i. Την DSC αντιστάθμισης ενέργειας (power compensated DSC)

ii. Την DSC ροής θερμότητας (heat flow DSC) ^[1]

Κατά την ανάλυση DSC καταγράφεται ουσιαστικά το ποσό θερμότητας που απαιτείται για να διατηρείται η ίδια θερμοκρασία στο δείγμα και σε ένα κατάλληλο δείγμα αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα, σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται κατάλληλες κυψελίδες, όπου η μία περιέχει το δείγμα και η άλλη, «κυψέλη αναφοράς», είναι συνήθως κενή. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου (N_2) και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια μέσω θερμοστοιχείων. Τα δύο καψίδια διαφέρουν ως προς το περιεχόμενο και επομένως αυτό με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς^[9].

Με την τεχνική αυτή μπορεί να μετρηθεί σημαντικός αριθμός φυσικών ή χημικών αλλαγών σε ένα πολυμερές. Ενδόθερμες και εξώθερμες διεργασίες καταγράφονται ως κορυφές στα αντίστοιχα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα εμβαδά εκφράζουν την απορροφούμενη ή εκλυόμενη θερμότητα αντίστοιχα, η οποία ανάγεται στη μάζα του δείγματος που έχει χρησιμοποιηθεί. Σε αυτές τις αλλαγές περιλαμβάνονται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η θερμοκρασία (T_c) και ενθαλπία κρυσταλλώσεως (ΔH_c), η θερμοκρασία (T_m) και η ενθαλπία τήξης (ΔH_m) των κρυσταλλικών πολυμερών και η θερμοκρασία θερμικής διάσπασης (T_d). Επίσης μπορούν να μελετηθούν χημικές αλλαγές λόγω αντιδράσεων πολυμερισμού ή αντιδράσεων σκλήρυνσης. Οι θερμοκρασίες αυτές προσδιορίζουν τις θερμικές ιδιότητες ενός πολυμερούς και συσχετίζονται με τις τεχνικές παραγωγής και επεξεργασίας των πολυμερών καθώς και με το σχεδιασμό του τελικού προϊόντος^[9].

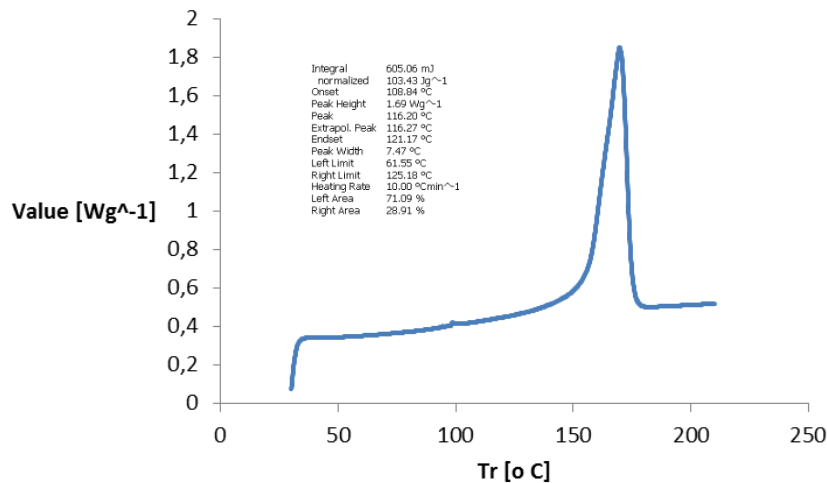
Η τήξη αποτελεί μια θερμική μετάπτωση πρώτης (1^{ns}) τάξης, η οποία είναι ενδόθερμη και αφορά μόνο τις κρυσταλλικές περιοχές των πολυμερών. Επομένως, ο υποδοχέας του πολυμερούς απορροφάει περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς. Η διαφορά αυτή ανιχνεύεται από αισθητήρα, ο οποίος ξεκινάει μεγαλύτερη ροή ρεύματος μέσω του θερμοστοιχείου. Η αλλαγή αυτή στο ηλεκτρικό ρεύμα εντοπίζεται και οδηγεί σε δημιουργία κορυφής στο αντίστοιχο γράφημα όπου παριστάνεται η ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία^[10].

Μέσω του υπολογισμού του εμβαδού της τήξης του δείγματος, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ενθαλπίας τήξης (ΔH_f), η οποία είναι ανάλογη της κρυσταλλικής μάζας του δείγματος. Συνεπώς, είναι δυνατός και ο προσδιορισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά μάζα με τη βοήθεια της παρακάτω εξίσωσης.

$$X_m = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_o} \times 100 \text{ (Εξίσωση 4.1)}$$

Όπου ΔH_f : απορροφούμενη ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος ή ενθαλπία τήξης του δείγματος (J/g) και ΔH_o : ενθαλπία τήξης του αντίστοιχου ολοκρυσταλλικού υλικού (J/g)^[9].

Ένα παράδειγμα DSC γραφήματος που λήφθηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων της εργασίας είναι το παρακάτω, στο οποίο παρατηρείται μόνο κορυφή τήξης, οπότε και εφαρμόζεται η Εξίσωση 4.1 για τον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας.

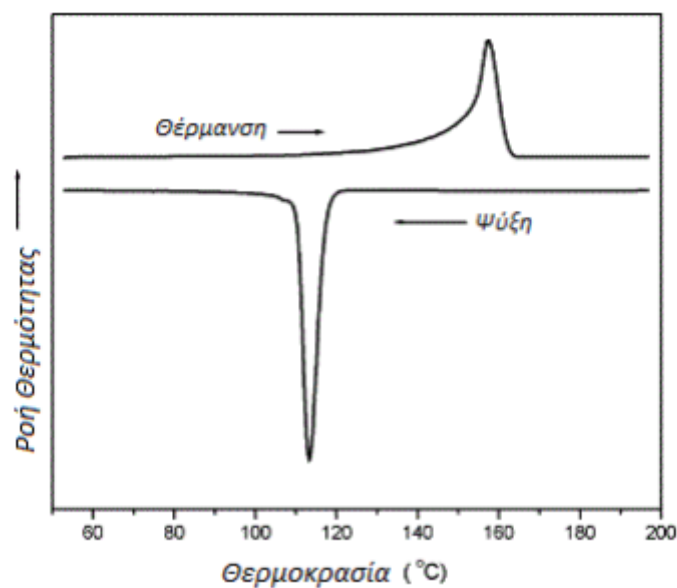


Εικόνα 4.7: Γράφημα DSC πολυπροπυλενίου (PP)

Στην περίπτωση που το δείγμα που αναλύουμε υφίσταται πριν την τήξη κρυστάλλωση κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, τότε δεν εφαρμόζεται η Εξίσωση 4.1 προκειμένου να υπολογιστεί ο βαθμός κρυσταλλικότητάς του, αλλά η Εξίσωση 4.2.

$$X_m = \frac{(\Delta H_f - \Delta H_c)}{\Delta H_o} \times 100 \text{ (Εξίσωση 4.2)}$$

Όπου ΔH_c : η εκλυόμενη ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος ή ενθαλπία κρυστάλλωσης του δείγματος κατά την ανάλυση DSC (J/g).



Εικόνα 4.8: Γράφημα DSC που περιλαμβάνει θέρμανση (τήξη) και ψύξη (κρυστάλλωση) του πολυμερούς ^[11]

Οι αναλύσεις των δειγμάτων που ήταν απαραίτητες για τα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή μοντέλου DSC 1 STARe της εταιρείας Mettler, Toledo.



Εικόνα 4.9: Συσκευή DSC 1 STARe της Mettler Toledo

Οι αναλύσεις DSC των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να συμπεράνουμε αν μεταβλήθηκαν ορισμένα κρίσιμα χαρακτηριστικά των πολυμερών (LDPE, PP) ύστερα από τις κατεργασίες στις οποίες τα υποβάλλαμε. Συγκεκριμένα, σκοπός ήταν να παρατηρηθεί αν υπήρξε ή όχι μεταβολή στο σημείο τήξης τους (T_m) καθώς και στο βαθμό κρυσταλλικότητάς τους (X_c), ύστερα από τη θερμική καταπόνησή τους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και ύστερα από την εκβολή ή την κονιορτοποίησή τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Α. Παππά. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας. Εκδόσεις ΕΜΠ
- [2] Δ. Στεργίου. Εκχύλιση, Χρωματογραφία (GC, HPLC). Παρουσίαση στα πλαίσια του μαθήματος Αναλυτική Χημεία-Ενόργανη Ανάλυση, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- [3] Γ. Μαργελιώτης. Δειγματοληψία και ανάλυση πρισσών σε παραγόμενα αέρια από αεριοποίηση βιομάζας. Διπλωματική εργασία. ΕΜΠ. 2011
- [4] <http://chemicalinstrumentation.weebly.com/gc.html>
- [5] Α.Μ. Τόκας. Ανάπτυξη υμενίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂) με την μέθοδο sol-gel, χαρακτηρισμός και φωτοκαταλυτική συμπεριφορά. Διπλωματική εργασία. ΕΜΠ. 2014
- [6] HPLC Basics: Fundamentals of Liquid Chromatography. Presentation. Courtesy of Agilent Technologies, Inc.
(http://polymer.ustc.edu.cn/xwxx_20/xw/201109/P020110906263097048536.pdf)
- [7] Μ.Κουμπάρης. Κεφ.20Γ Υγροχρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)
http://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/PHARM173/%CE%A0%CE%91%CE%A1%CE%91%CE%94%CE%9F%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3/%CE%9A%CE%95%CE%A6.20%CE%93_%CE%A5%CE%93%CE%A1%CE%97%20%CE%A7%CE%A1%CE%A9%CE%9C%CE%91%CE%A4%CE%9F%CE%93%CE%A1%CE%91%CE%A6%CE%99%CE%91.pdf
- [8] Β.Σαμανίδου. Κεφάλαιο 11: Χρωματογραφικές τεχνικές στη βιοανάλυση
https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/3676/1/02_chapter_11.pdf
- [9] Κ.Δ Παπασπυρίδης. Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών. Σύγγραμμα Εργαστηριακών Ασκήσεων 8^{ου} εξαμήνου. Εκδόσεις ΕΜΠ. 2014
- [10] Σ. Παλκοπούλου. Σύνθεση και μελέτη αλάτων ημιαρωματικών πολυαμιδίων. Διπλωματική εργασία. ΕΜΠ. 2012
- [11] Χ. Χουρδάκη. Ανακύκλωση για παραγωγή υψηλής ποιότητας πολυπροπυλενίου από υπόλειμμα βιομηχανικής παραγωγής. Διπλωματική εργασία. ΕΜΠ. 2013

Κεφάλαιο 5: «Επιμόλυνση πολυολεφινών (Challenge test)»

5.1 Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετηθεί και να αξιολογηθεί η χρήση θερμικών τεχνικών (thermal treatment) ως τεχνολογίες απορρύπανσης των πολυολεφινών (LDPE, PP). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η τεχνική στερεάς κατάστασης (Solid-state treatment- SST) τόσο αυτούσια όσο και σε συνδυασμό με εκβολή. Για την επίτευξη των παραπάνω σκοπών ήταν απαραίτητη η επιμόλυνση των πολυολεφινών με συγκεκριμένους μολυντές. Η περιγραφή της διαδικασίας θα γίνει στη συνέχεια του κεφαλαίου.

5.2 Υλικά

Για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δύο πολυολεφίνες, πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) και πολυπροπυλένιο (PP) τα οποία επιμολύνθηκαν με τρεις διαφορετικούς μολυντές (surrogates), methyl stearate, Uvitex-OB και tripalmitin.

5.2.1 Πολυπροπυλένιο (Polypropylene, PP)

Η ποιότητα του PP που χρησιμοποιήθηκε ήταν ομοπολυμερές, με εμπορική ονομασία Morlen HP456J (Lyondell Basell, CAS No. 9003-07-0). Πρόκειται για υλικό σε μορφή κόκκων, άοσμο και υπό-λευκό. Η θερμοκρασία τήξης του κυμαίνεται στους 160-163°C. Το πολυπροπυλένιο είναι αδιάλυτο στο νερό και εμφανίζει καλές μηχανικές ιδιότητες. Ο ρυθμός ροής τήγματος (Melt Flow Rate, MFR) είναι ίσος με 3,4 g/10min (230° C/ 2,16 kg). Οι θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς αναφέρονται στον Πίνακα 5.1 ^[1,2].

Πίνακας 5.1: Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες PP Morlen HP456J^[1,2]

Ιδιότητα	Τιμή
Σημείο τήξης	160-163° C
Πυκνότητα	0,89-0,91 g/cm ³
Τάση εφελκυσμού	1500 MPa
Θερμοκρασία ανάφλεξης	> 400° C
Θερμοκρασία αποσύνθεσης	> 300° C

5.2.2 Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene, LDPE)

Το πολυαιθυλένιο που χρησιμοποιήθηκε παράγεται από την εταιρεία DOW με ονομασία LDPE 410E. Έχει πυκνότητα ίση με $0,925 \text{ g/cm}^3$ και θερμοκρασία τήξης μεταξύ των $170\text{-}195^\circ \text{ C}$. Οι θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς αναφέρονται στον Πίνακα 5.2 ^[3].

Πίνακας 5.2: Θερμικές και μηχανικές ιδιότητες LDPE 410 E^[3]

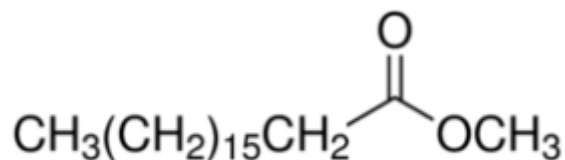
Ιδιότητα	Τιμή
Σημείο τήξης	170-195° C
Πυκνότητα	0,925 g/cm ³
Τάση εφελκυσμού	20 MPa
Συντελεστής τριβής	0,6-0,8
Δείκτης ροής τήγματος (Melt flow index, MFI)	2 g/10 min (190° C/ 2,16 kg)

Τα δύο πολυμερικά υλικά επιμολύνθηκαν ώστε στη συνέχεια να εξεταστεί η απορρόπηση συγκεκριμένων μορίων (Challenge Tests), όπως προαναφέρθηκε (Κεφάλαιο 3). Σε αυτή τη διαδικασία, κρίσιμο στάδιο αποτελεί η επιλογή των μολυντών που θα ενσωματωθούν στη μάζα του πολυμερούς, καθώς πρέπει να αποτελούν αντιπροσωπευτικά δείγματα των μολυντών που περιέχονται στην πραγματικότητα στις συσκευασίες τροφίμων. Επιπρόσθετα, για την κάθε κατηγορία πολυμερών είναι απαραίτητο να επιλέγονται μολυντές με συγκεκριμένο εύρος μοριακών βαρών. Για τις πολυολεφίνες επιλέγονται μολυντές με μεγαλύτερο μοριακό βάρος συγκριτικά με αυτούς που επιλέγονται για το PET, λόγω των διαφορετικών ιδιοτήτων φράγματος των πολυολεφινών. Οι πολυολεφίνες είναι θερμοδυναμικά φράγματα, με καλή συγγένεια σε άπολες ενώσεις, όπως οι υδρογονάνθρακες, και υψηλό συντελεστή διάχυσης, ενώ είναι μη διαπερατές από πολικές ενώσεις. Το methyl stearate, το μόριο με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος στα challenge tests του PET ^[4,5], αποτελεί το μικρότερο μόριο με το οποίο θα επιμολυνθούν οι πολυολεφίνες. Ακόμα, γίνεται χρήση κυκλικών μορίων, όπως είναι το Uvitex OB, καθώς εμφανίζουν εντονότερη παρεμπόδιση κατά τη διάχυσή τους λόγω της μη γραμμικότητάς (Κεφάλαια 1 και 3)^[4]. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε και ένα αρκετά μεγάλο μόριο, το tripalmitin, αφού υπάρχουν αναφορές σχετικά με τη μετανάστευση ακόμα και μεγαλύτερων μορίων (μοριακού βάρους μέχρι 1178 g/mol) στις πολυολεφίνες^[6].

5.2.3 Methyl Stearate

Το methyl stearate ή αλλιώς methyl octadecanoate (Acros Organics, CAS No.112-61-8) έχει χημικό τύπο $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$ και μοριακό βάρος ίσο με $298,51 \text{ g/mol}$. Το προϊόν διατίθεται σε μορφή

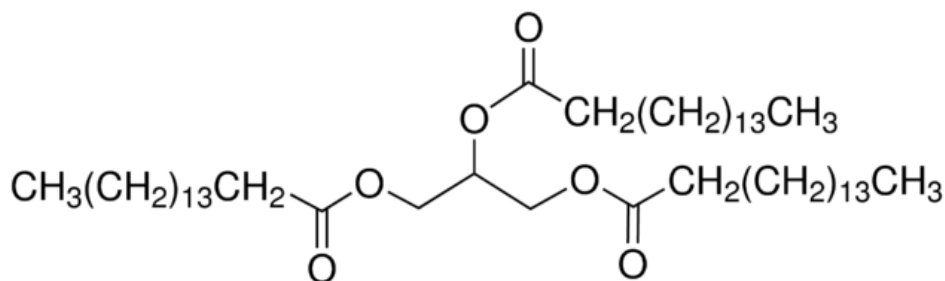
παχύρευστου μπεζ υγρού όπου η οσμή του παραπέμπει σε γράσο. Το σημείο ζέσης του παρατηρείται στους 215° C για πίεση 15 mmHg, ενώ το σημείο τήξης του κυμαίνεται μεταξύ 37-39° C. Σε θερμοκρασίες άνω των 112° C είναι πιθανόν να παρατηρηθεί ανάφλεξη του. Η πυκνότητά του ανέρχεται στα 0,8360 g/cm³ [7].



Εικόνα 5.1: Χημική φόρμουλα methyl stearate

5.2.4 Tripalmitin

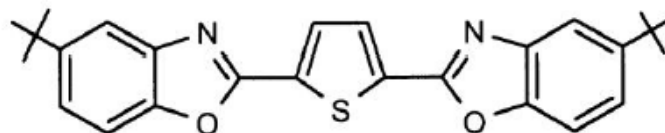
Το tripalmitin (Sigma-Aldrich, CAS No.555-44-2), έχει τα εξής ονόματα: 1,2,3-Propanetriol tris(hexadecanoate), Glyceryl tripalmitate. Ο χημικός τύπος του tripalmitin είναι C₅₁H₉₈O₆ και ανήκει στην οικογένεια των τριγλυκεριδίων. Το προϊόν είναι στερεό με μοριακό βάρος ίσο με 807,34 g/mol και σημείο τήξης στους 66° C. Η πυκνότητά του σε θερμοκρασία 70° C είναι 0,8752 g/cm³ [8,9].



Εικόνα 5.2: Χημική φόρμουλα tripalmitin

5.2.5 Uvitex-OB

Το Uvitex-OB (Alfa Aesar, CAS No. 7128-64-5) αποτελεί εμπορική ονομασία και η χημική του ονομασία είναι 2,2'-(2,5-thiophenediyl)bis(5-tert-butylbenzoxazole) ενώ ο χημικός του τύπος C₂₆H₂₆N₂O₂S.



Εικόνα 5.3: Δομή της ένωσης Uvitex OB

Αποτελεί πρόσθετο για την αύξηση της φωτεινότητας (Optical Brightener) και λεύκανσης κατά το φθορισμό (Fluorescent Whitening Agent). Το Uvitex OB είναι ανθεκτικό στη θέρμανση, ευδιάλυτο σε διαλύτες και χημικά σταθερό κατά το φθορισμό. Συνήθως χρησιμοποιείται για να εξουδετερώσει την κίτρινη απόχρωση των πολυμερών και να τους προσδώσει λευκότερη εμφάνιση. Οι παράγοντες λεύκανσης, όπως το Uvitex OB, δρουν απορροφώντας την υπεριώδη ακτινοβολία, τροποποιώντας το μήκος κύματός της και εν συνεχεία εκπέμποντας το απορροφημένο φως ως μπλε φθορίζον φως με μήκος κύματος μεταξύ 400-500 nm. Πέρα όμως από τις βασικές αυτές χρήσεις το Uvitex OB μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως ιχνηθέτης σε διάφορες εφαρμογές και ως παράγοντας λεύκανσης σε θερμοπλαστικά υλικά, σε επιχρίσματα, μελάνια εκτύπωσης χρωστικές ουσίες, τεχνητές ίνες, λίπη και έλαια. Αυτή η μορφή λεπτής σκόνης είναι ιδανική για εφαρμογές μεταξοτυπίας, όπου κρίνεται επιτακτική η απόφραξη του εξοπλισμού προκειμένου να αυξηθεί η παραγωγή, αλλά και στα βερνίκια όπου είναι απαραίτητη η αποτελεσματική διασπορά όπως και η ομαλή επίστρωση.

Το προϊόν Uvitex OB διατίθεται σε κιτρινωπή ή πρασινωπή σκόνη. Έχει μοριακό βάρος ίσο με 431 g/mol και σημείο τήξης που κυμαίνεται μεταξύ 192-208° C. Η πυκνότητά του είναι ίση με 1,26 g/cm³, ενώ η ένωση αρχίζει να αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες άνω των 350° C^[10].

Πίνακας 5.3: Συγκεντρωτικός πίνακας των τριών μολυντών ^[7, 8, 9, 10]

	Methyl stearate	Uvitex OB	Tripalmitin
Χημικός τύπος	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	C ₅₁ H ₉₈ O ₆
Δομή μορίων			
Μοριακό βάρος (g/mol)	298,51	431	807,34

5.3 Ενσωμάτωση μολυντών στις πολυολεφίνες

Γενικά, οι τεχνολογίες που ασχολούνται με την ανακύκλωση πολυολεφινών θα πρέπει να μελετούν και να λαμβάνουν υπόψη τους αρχικά την τεχνική διαλογής και το χαρακτηρισμό των αρχικών προϊόντων, και στη συνέχεια την τεχνολογία απορρύπανσης μαζί με τις κρίσιμες παραμέτρους. Σε πιλοτική κλίμακα αυτό λαμβάνει χώρα μέσω challenge tests, όπου επιλέγονται οι κατάλληλοι μολυντές για εξέταση, επιμολύνονται τα παρθένα πολυμερικά υλικά με συγκεκριμένη ποσότητα των μολυντών αυτών και στη συνέχεια ελέγχονται οι διεργασίες απορρύπανσης για την αποτελεσματικότητά τους στην απομάκρυνση των συγκεκριμένων μορίων.

Μέχρι στιγμής τα challenge tests που έχουν αναπτυχθεί και έχουν εφαρμοστεί για τις πολυολεφίνες βασίζονται στα δεδομένα από τις πολυάριθμες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για το PET [11,12]. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε λανθασμένα συμπεράσματα καθώς χρησιμοποιούνται για τις πολυολεφίνες μολυντές με το ίδιο εύρος μοριακών βαρών όπως αυτοί για το PET. Οι ιδιότητες φράγματος αλλά και η δομή των πολυολεφινών δεν ταυτίζονται με του PET. Για το λόγο αυτό, όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκαν μολυντές με μεγαλύτερα μοριακά βάρη.

Για την ενσωμάτωση των μολυντών στα πολυμερή χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του masterbatch, δηλαδή ενσωματώθηκε αρχικά μεγαλύτερη ποσότητα των τριών μορίων στα πολυμερή και στη συνέχεια έγινε «αραιώσή» τους. Η τεχνική αυτή βοηθά ώστε να δημιουργηθεί ένα όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφο τελικό προϊόν και να μειωθεί αντίστοιχα η όποια απώλεια των τριών μορίων. Συγκεκριμένα, δημιουργήθηκε μίγμα με τους τρεις μολυντές σε κατάλληλες ποσότητες, που αναδεύτηκε μηχανικά με αντίστοιχη ποσότητα πολυμερών ώστε να προκύψουν συγκεντρώσεις περίπου 6500-7000 ppm για το κάθε πολυμερές. Στη συνέχεια, το μίγμα οδηγείται σε εκβολέα (extruder). Σε δεύτερο στάδιο, και πάλι με τη χρήση εκβολέα, το ήδη επιμολυσμένο με μεγάλες συγκεντρώσεις μολυντών μίγμα (Μίγμα Α) αναμειγνύεται μηχανικά μαζί με παρθένο πολυμερές, προκειμένου να αραιωθεί και η τελική συγκέντρωση των μολυντών να μειωθεί περίπου στο 5% της αρχικής. Η διαδικασία αυτή έλαβε χώρα σε βιομηχανική κλίμακα ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη ομοιομορφία σε συγκεντρώσεις μολυντών.

Κατόπιν, οι κόκκοι που παρασκευάζονται από τον εκβολέα μετασχηματίζονται με εργαστηριακή υδραυλική πρέσα σε φιλμ των 100 μm, και κατάλληλη ποσότητα των φιλμ εκχυλίζεται σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο (DCM) για 2 νύχτες στους 40° C. Τέλος, το εκχύλισμα στο οποίο έχουν μεταναστεύσει οι ποσότητες των μολυντών, οδηγείται προς ανάλυση. Συγκεκριμένα, η ανάλυση των ενώσεων methyl stearate και tripalmitin πραγματοποιήθηκε σε GC-FID ενώ η ανάλυση για την ένωση Uvitex-OB σε HPLC UV/fluο (Κεφάλαιο 4).

Η ενσωμάτωση των μολυντών στα πολυμερή καθώς και οι αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν στο ερευνητικό κέντρο “Centre Technique de la Conservation des Produits Agricoles, CTCPA” στη Γαλλία.

Τα πειραματικά αποτελέσματα από τη διαδικασία ενσωμάτωσης των μολυντών στα πολυμερή συνοψίζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 5.4: Αρχικές ποσότητες (ppm) των μολυντών στο Μίγμα Α

	Methyl Stearate (ppm)	Uvitex (ppm)	Tripalmitin (ppm)
LDPE	7579 ± 60	6360 ± 747	7049 ± 727
PP	7700 ± 191	5249 ± 224	6850 ± 251

Πίνακας 5.5: Τελικές ποσότητες (ppm) των μολυντών, μετά την αραίωση, στο εκάστοτε πολυμερές

	Methyl Stearate (ppm)	Uvitex (ppm)	Tripalmitin (ppm)
LDPE	396 ± 14	370 ± 21	297 ± 15
PP	429 ± 20	359 ± 40	336 ± 34

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Safety Data Sheet , Moplen HP456J, Lyondell Basell, Revision 28.02.2008
- [2] Product Specification, Moplen HP456J, Lyondell Basell
<http://resimport.com.br/media/arquivos/basell-pp-homo-rafia-hp456j-mi-3-4.pdf>
- [3] Technical Information Sheet , LDPE 410E, DOW, Revision 04.08.2011
- [4] A. Feigenbaum, P. Dole, S. Aucejo, D. Dainelli, C. Dela Cruz Garcia, T. Hankemeier. Functional barriers: properties and evaluation. Food Additives and Contaminants, 22(10), 956-967, 2005
- [5] F. L Bayer. Polyethylene terephthalate (PET) recycling for food contact applications: testing, safety and technologies- A global perspective. Food Additives and Contaminants, 19, 111-134, 2002
- [6] C. Nerin, J. Salafranca, C. Rubio, J. Cacho. Multicomponent recycled plastics: considerations about their use in food contact applications. Food Additives and Contaminants, 15(7), 842-854, 1998
- [7] Safety Data Sheet, Methyl stearate, mixture of homologs, Acros Organics, Date of revision 20.03.2013
- [8] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/234710?lang=en®ion=GR>
- [9] Material Safety Data Sheet, Tripalmitin MSDS, ScienceLab.com, Revision 21.05.2013
- [10] Product Data Sheet, Benetex OB Plus, Mayzo, Revision 27.07.2010
- [11] EFSA. Scientific opinion on the criteria to be used for safety evaluation of a mechanical recycling process to produce recycled PET intended to be used for manufacture of materials and articles in contact with food. EFSA Journal, 9(7), 2011
- [12] J. Félix, P. Alfaro, C. Nerín. Pros and cons of analytical methods to quantify surrogate contaminants from the challenge test in recycled polyethylene terephthalate. Analytica Chimica Acta. 687(1), 67-74, 2011

Κεφάλαιο 6: «Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας»

6.1 Εισαγωγή στις μεθόδους απορρύπανσης

Στο σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας διπλωματικής εργασίας βοήθησαν ορισμένες έρευνες, οι οποίες ασχολήθηκαν με τις μεθόδους απορρύπανσης των πολυολεφινών. Αρχικά, ένα στάδιο το οποίο μελετήθηκε ως προς την επίδρασή του στην απορρύπανση των πολυολεφινών είναι το πλύσιμο των πολυμερικών κόκκων με θερμό νερό (hot washing step). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η απορρύπανση μπουκαλιών γάλατος HDPE και εξετάστηκαν δύο επιμέρους τεχνικές πλυσίματος, οι οποίες εφαρμόστηκαν διαδοχικά. Η πρώτη περιελάμβανε πλύσιμο των πολυμερών προς ανακύκλωση με ζεστό νερό και ξήρανση, ενώ η δεύτερη, η οποία ήταν και η πιο κρίσιμη, πλύσιμο με NaOH (caustic washing) για 60 λεπτά στους 90°C^[3]. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της εκβολής ως προς την αποτελεσματικότητα απορρύπανσης^[1,2]. Οι Scarolla και Angell, χρησιμοποίησαν μετα-καταναλωτικές πολυολεφίνες και ο Hallaji ανακυκλωμένες πολυολεφίνες από συσκευασίες απορρυπαντικών, μαλακτικών και καλλυντικών. Και στις δύο περιπτώσεις η εκβολή πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες μεταξύ 180-240°C^[1,2]. Σε μια ακόμα μελέτη, που χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά δοχεία όπως μπουκάλια γάλατος, η διαδικασία απορρύπανσης που περιγράφεται, βασίζεται στη μείωση του μεγέθους των κόκκων των πολυμερών. Αυτή η μείωση μεγέθους επιτρέπει την ευκολότερη διάχυση των πτητικών μολυντών με χρήση φέροντος αερίου θερμοκρασίας 80-100°C^[4]. Τέλος, αναπτύχθηκε μια μέθοδος για την ανακύκλωση πολυολεφινών για τη μετατροπή τους από απορρίμματα συσκευασιών σε υλικά συσκευασιών τροφίμων. Τα βασικά τρία στάδια της συγκεκριμένης μεθόδου είναι^[5]:

- Στάδιο προ-απορρύπανσης: οι πλυμένοι κόκκοι πολυμερών υποβάλλονται σε θερμοκρασίες 90°C υπό κενό 3-5 mbar για 30 λεπτά
- Κρίσιμο στάδιο απορρύπανσης: οι κόκκοι υποβάλλονται σε θερμοκρασίες 120°C υπό κενό 1-2 mbar για 45 λεπτά (διεργασία στερεάς κατάστασης – Solid State Treatment/SST)
- Εκβολή με σύστημα εξαέρωσης (220-230°C)

Οι παραπάνω αναφορές αποτέλεσαν τα θεμέλια για το σχεδιασμό του βασικού κορμού των πειραμάτων που ακολουθήθηκαν στην παρούσα εργασία με σκοπό την απορρύπανση των πολυολεφινών.

6.2 Στάδια διεργασίας απορρύπανσης

6.2.1 Έκπλυση πολυμερών (Hot washing step – Step 1)

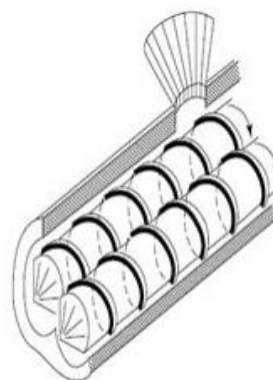
Προκειμένου να πραγματοποιηθεί το στάδιο της πλύσης των κόκκων των πολυμερών χρησιμοποιήθηκε ποτήρι ζέσεως, απιονισμένο νερό και σύστημα ανάδευσης πάνω σε θερμαντική πλάκα RCT basic IKA®-WERKE.

Συγκεκριμένα, στο ποτήρι ζέσης προστέθηκε το νερό και θερμάνθηκε έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία 90°C. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας πέρα από τα θερμοστοιχεία της θερμαντικής πλάκας, χρησιμοποιήθηκε και θερμόμετρο, έτσι ώστε να καταγραφεί η πραγματική θερμοκρασία του νερού. Παράλληλα, ζυγίστηκαν 700 g από το εκάστοτε πολυμερές. Όταν η θερμοκρασία ανήλθε στο επιθυμητό σημείο, προστέθηκε η ποσότητα του πολυμερούς. Ακολούθησε ανάδευση για 10 λεπτά στους 90°C και κατόπιν παραλήφθηκαν οι πλυμένοι κόκκοι πολυμερών, οι οποίοι οδηγήθηκαν προς ξήρανση σε φούρνο αέρα (Memmert) στους 80°C για 4 ώρες.

Τα πολυμερή που παραλήφθηκαν μετά από το συγκεκριμένο στάδιο πήραν το κωδικό όνομα LDPE-Step 1 και PP-Step 1, αντίστοιχα. Η ονομασία Step 1 υποδηλώνει ότι το υλικό έχει υποβληθεί μόνο στο στάδιο του πλυσίματος σε υψηλή θερμοκρασία (hot washing step).

6.2.2 Εκβολή πολυμερών (Extrusion – Step 2A)

Η εκβολή των πολυολεφινών (LDPE, PP) πραγματοποιήθηκε σε έναν δικόχλιο ομόστροφο εκβολέα Haake (Rheomex PTW16p, Thermo Fischer Scientific Inc). Οι κοιλίες του εκβολέα έχουν διάμετρο 16 mm ο καθένας και ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο του κοιλία L/D είναι ίσος με 25:1. Ο εκβολέας μπορεί να επεξεργαστεί από 200 g μέχρι 5 kg υλικού ανά ώρα.



Εικόνα 6.1: Δικόχλιος ομόστροφος εκβολέας Haake (Rheomex PTW16p, Thermo Fischer Scientific Inc.)

Το σύστημα της εκβολής ελέγχεται με τη βοήθεια ενός λογισμικού της εταιρείας Haake. Από το λογισμικό ρυθμίζεται η θερμοκρασία της κάθε ζώνης, δηλαδή της ζώνης τροφοδοσίας, της ζώνης τήξης, και της ζώνης δοσιμετρίας καθώς επίσης και η θερμοκρασία της κεφαλής. Επίσης καταγράφεται η πίεση στη μήτρα μορφοποίησης, ο ρυθμός τροφοδοσίας, η ταχύτητα περιστροφής των κοχλίων (rpm) (που ρυθμίζεται από αντίστοιχο διακόπτη που βρίσκεται στον εκβολέα) και η ροπή που αναπτύσσεται στους κοχλίες (N/m).

Το προϊόν τήκεται, συμπιέζεται και εξέρχεται μέσω της μήτρας εκβολής κυλινδρικού σχήματος. Μετά την έξοδο από τη μήτρα ακολουθεί ψύξη του εκβαλλόμενου πολυμερούς, η οποία γίνεται με τη βοήθεια ενός υδατόλουτρου. Τέλος, το προϊόν της εκβολής, που έχει τη μορφή «μακαρονιών», κόβεται σε κόκκους με τη βοήθεια του κοκκοποιητή (Brabender). Πριν από την έναρξη κάθε κύκλου εκβολής γίνεται προσεκτικός καθαρισμός του εκβολέα, όπου εκβάλλεται μια αρχική ποσότητα πολυμερούς που απορρίπτεται, προκειμένου να εξαλειφθούν τυχόν υπολείμματα άλλων πολυμερών.



Εικόνα 6.2: Κοκκοποιητής Brabender

Στον εκβολέα προστέθηκαν σταδιακά 450 g pellets πολυμερών (LDPE, PP) από το Step 1. Η ταχύτητα περιστροφής του κοχλία ορίστηκε στα 50 rpm και ρυθμίστηκαν οι θερμοκρασίες στις διάφορες ζώνες του εκβολέα σύμφωνα με τον Πίνακα 6.1. Οι θερμοκρασίες επιλέχθηκαν με βάση βιβλιογραφικές αναφορές^[5] που αφορούν τη χρήση εκβολέα για απορρύπανση και ήταν υψηλότερες από τις θερμοκρασίες τήξης των πολυμερών για να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία απομάκρυνσης των μολυντών.

Πίνακας 6.1: Συνθήκες εκβολής που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία

	LDPE	PP
Θερμοκρασία Τροφοδοσίας (°C)	210	215
Θερμοκρασία Ζώνης Συμπίεσης 1 (°C)	210	215
Θερμοκρασία 1^{ης} ανάμειξης (°C)	220	230
Θερμοκρασία Ζώνης Συμπίεσης 2 (°C)	220	230
Θερμοκρασία 2^{ης} ανάμειξης (°C)	230	250
Θερμοκρασία Μήτρας (°C)	230	250

Τα πολυμερή που παράχθηκαν μετά την εκβολή πήραν το κωδικό όνομα LDPE-Step 2A και PP-Step 2A. Η ονομασία Step 2A υποδηλώνει ότι το υλικό αυτό έχει περάσει από δύο επιμέρους στάδια κατεργασίας: το στάδιο του πλυσίματος (Step 1 - Hot washing step) και το στάδιο της εκβολής (Step 2A - Extrusion).

6.2.3 Τεχνική Στερεάς Κατάστασης (Solid State Treatment – Step 2B & Step 3)

Το κρίσιμο στάδιο της ανακύκλωσης πολυолеφινών είναι η Τεχνική Στερεάς Κατάστασης - ΤΣΚ (Solid State Treatment -SST). Για τη διεξαγωγή του χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες στερεής κατάστασης σταθερής κλίνης, στους οποίους εφαρμόζεται σταθερή ροή αζώτου. Οι δύο αντιδραστήρες αποτελούν τμήμα του φούρνου αέρα MRC (Model No. 1445-2).



Εικόνα 6.4: Φούρνος MRC 1445-2



(α)



(β)

Εικόνα 6.5: (α) Εσωτερικό διάταξης χωρίς αντιδραστήρες (β) με συνδεδεμένους τους αντιδραστήρες

Ο κάθε αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας από ανοξείδωτο χάλυβα με μήκος 120 mm και εσωτερική διάμετρο 12,5 mm. Το πολυμερές συγκρατείται στο κύριο σώμα του αντιδραστήρα με τη βοήθεια πορώδους μεταλλικού φίλτρου (frit), το οποίο τοποθετείται σε κάθε άκρο του κύριου σώματος. Γίνεται χρήση πλαστικών δακτυλίων από Teflon, για τη στεγανοποίηση του αντιδραστήρα. Οι αντιδραστήρες στερεώνονται σε κάθετη θέση με τη βοήθεια μεταλλικού στηρίγματος. Το σύστημα SST στο οποίο πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα της παρούσας εργασίας συνδέεται με κύρια παροχή αζώτου (N_2) (καθαρότητας 99,999%), μέσω μεταλλικού εύκαμπτου σωλήνα, ο οποίος εισέρχεται στο θάλαμο από την πίσω πλευρά του φούρνου. Προκειμένου η θερμοκρασία του αζώτου να είναι ίση με τη θερμοκρασία της αντίδρασης όταν εισέρχεται στο σύστημα των αντιδραστήρων, έχει κατασκευαστεί σπείρωμα στον σωλήνα εισόδου, ώστε το άζωτο να διανύει μεγαλύτερη διαδρομή και έτσι να προλαβαίνει να αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία. Μέσα στο θάλαμο, ο σωλήνας οδηγείται σε σωλήνωση που ισοκατανέμει την ροή αζώτου στους δύο επιμέρους αντιδραστήρες. Το φέρον αέριο N_2 ρέει στον κάθε αντιδραστήρα με φορά από τον πυθμένα του προς την κορυφή του. Στην κορυφή, ο αντιδραστήρας συνδέεται με μεταλλικό σωλήνα που καταλήγει εξωτερικά του θαλάμου σε ροόμετρο για τη μέτρηση του N_2 , γεγονός που βοηθά στην ανίχνευση διαρροών.



Εικόνα 6.6: Αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν

Η ροή του φέροντος αζώτου είναι σταθερή και ελεγχόμενη κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και ρυθμίζεται με τη βοήθεια τριών ροομέτρων αερίων (ball rheometer).

- Ροόμετρο εισόδου: Kytola Instruments EK-2LR, εύρος ροής: 0-1,2 L/min
- Ροόμετρο εξόδου 1^{ου} αντιδραστήρα: Dwyer RMA-12-SSV, εύρος ροής: 0-0,5 L/min
- Ροόμετρο εξόδου 2^{ου} αντιδραστήρα: Cole Parmer Chicago FM 112-02, εύρος ροής: 0-0,7 L/min

Λόγω έλλειψης δεδομένων για την κλίμακα του ροομέτρου του 2^ο αντιδραστήρα, ήταν απαραίτητο να πραγματοποιηθεί η βαθμονόμησή του, καθώς οι συνθήκες των πειραμάτων όριζαν ότι παροχή εισόδου του N₂ θα έπρεπε να ισοκατανεμηθεί στους δύο αντιδραστήρες. Συγκεκριμένα, για τα πειράματα ρυθμίστηκε η παροχή του αζώτου στη μέγιστη δυνατή σύμφωνα με τα πειραματικά διαθέσιμα μέσα, δηλαδή στο 1 L/min (εξαιτίας του εύρους ροής των ροομέτρων εξόδου). Συνεπώς, η ροή του αζώτου στον εκάστοτε αντιδραστήρα ήταν 0,5 L/min.

Για τη βαθμονόμηση του ροομέτρου εξόδου 2^{ου} αντιδραστήρα κλείστηκε η παροχή του 1^{ου} αντιδραστήρα, ώστε όλη η ροή αζώτου που οριζόταν στην είσοδο να καταγράφεται από το ροόμετρο του 2^{ου} αντιδραστήρα που εξεταζόταν. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για ορισμένες τιμές παροχών, όπου καταγράφηκε η ένδειξη του προς βαθμονόμηση οργάνου και λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα βαθμονόμησης ροομέτρου Cole Parmer Chicago FM 112-02

Ροόμετρο εισόδου (L/min)	Ένδειξη ροομέτρου Cole Parmer
0,1	62
0,2	72
0,3	97
0,4	106
0,45	121
0,5	130
0,6	143
0,7	150

Από τα παραπάνω δεδομένα βρέθηκε η εξίσωση της γραμμής τάσης, η οποία είναι:

$$y = -62,304 x^2 + 206,98 x + 38,52 \quad (\text{Εξίσωση 6.1})$$

όπου y: η ένδειξη του ροομέτρου Cole Parmer, x: η ένδειξη του ροομέτρου εισόδου

Συνεπώς, για παροχή αζώτου 0,5 L/min στον 2^ο αντιδραστήρα θα πρέπει η ένδειξη του ροομέτρου να είναι περίπου στο 130. Και αντίστοιχα με βάση την Εξίσωση 6.1, υπολογίστηκαν οι ενδείξεις του ροομέτρου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

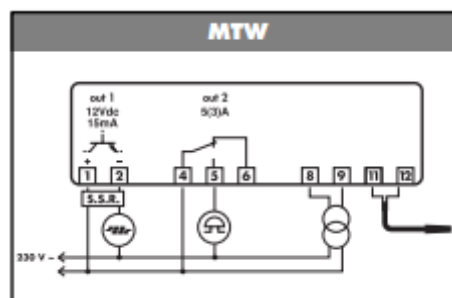


Εικόνα 6.7: Διάταξη ροομέτρων

Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του πειράματος πέρα από τα θερμοστοιχεία που διαθέτει ο φούρνος SST, συνδέεται στην πειραματική διάταξη και ηλεκτρονικός θερμοστάτης (Lae MTW 12) για μεγαλύτερη εγκυρότητα καταγραφής της θερμοκρασίας στο περιβάλλον του θαλάμου.



(α)



(β)

Εικόνα 6.8: (α) Ηλεκτρονικός θερμοστάτης Lae MTW 12 (β) διάγραμμα συνδεσμολογίας θερμοστάτη

Πριν τη διεξαγωγή του εκάστοτε πειράματος πραγματοποιείται διαδικασία βαθμονόμησης του φούρνου, καθώς παρατηρούνται αποκλίσεις μεταξύ της θερμοκρασιακής ένδειξης που ορίζεται αρχικά στο σύστημα και της πραγματικής θερμοκρασίας του περιβάλλοντος στο οποίο πραγματοποιείται το πείραμα, και η οποία καταγράφεται από τον ηλεκτρονικό θερμοστάτη. Η διαδικασία βαθμονόμησης διαρκεί όσο το πείραμα, δηλαδή 4 ώρες, και καταγράφεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα η διαφορά της θερμοκρασίας που ορίσαμε στο φούρνο με τη θερμοκρασία που καταγράφεται από τα θερμοστοιχεία. Κατά τη βαθμονόμηση δεν παρέχεται άζωτο στο σύστημα. Αυτό το στάδιο είναι ιδιαίτερα κρίσιμο, καθώς η τεχνική απορρύπανσης που εφαρμόστηκε είναι στερεάς κατάστασης (solid state) και συγχρόνως τα πειράματα πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες πολύ κοντά στο σημείο τήξης των πολυμερών. Συνεπώς, η θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα δεν θα πρέπει να υπερβεί καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου θέρμανσης την επιθυμητή τιμή που έχει οριστεί.

Μετά τη λήξη του πειράματος, απομακρύνονται οι αντιδραστήρες από το φούρνο, αφήνοντας κατά τη διάρκεια αποσυναρμολόγησης ανοιχτή την παροχή αζώτου. Όταν οι αντιδραστήρες ψυχθούν επαρκώς, παραλαμβάνονται τα πολυμερή και φυλάσσονται αρχικά σε ξηραντήρα, ώστε να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας όσο τα δείγματα είναι ακόμα θερμά. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετούνται στο ψυγείο έτσι ώστε να αποφευχθεί η αποικοδόμηση των μολυντών που ενδεχομένως να περιέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το συγκεκριμένο μέτρο αφορά τον

μολυντή tripalmitin, ο οποίος αποικοδομείται σε συνθήκες περιβάλλοντος και θα πρέπει να φυλάσσεται σε θερμοκρασίες κάτω από 0°C^[6].

6.2.4 Κονιορτοποίηση πολυμερικών κόκκων (Pulverization)

Μία παράμετρος, η οποία εξετάστηκε ως προς την επίδρασή της στην τεχνική στερεάς κατάστασης ήταν το μέγεθος των κόκκων των πολυμερών. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων κονιορτοποιήθηκαν δύο ποιότητες από το εκάστοτε πολυμερές. Η πρώτη αφορούσε τους κόκκους πολυμερών που προέρχονταν μόνο από το στάδιο του πλυσίματος (Step 1), και η δεύτερη κόκκους πολυμερών που είχαν περάσει και από το στάδιο του πλυσίματος αλλά και της εκβολής (Step 2A). Για τη λειοτρίβηση των κόκκων χρησιμοποιήθηκε το όργανο Pulverisette 14 της εταιρείας Fritsch.

Αρχικά, το όργανο τίθεται σε λειτουργία και ακολουθεί προσθήκη ποσότητας υγρού αζώτου, προκειμένου να ψυχθεί το σύστημα λειοτρίβησης (σύστημα κοπής και διαχωρισμού των κόκκων) και να αποφευχθεί η τήξη των πολυμερών λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που θα αναπτυχθούν κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Ακολουθεί σταδιακή προσθήκη των κόκκων εναλλάξ με προσθήκη υγρού αζώτου. Εξαιτίας της ελαστικότητας και της πιο έντονης τήξης του PP παρεμβλήθηκε ένα επιπλέον στάδιο για το συγκεκριμένο πολυμερές. Συγκεκριμένα, οι κόκκοι PP καταβυθίστηκαν σε ποσότητα υγρού αζώτου, ώστε να ψυχθούν, προτού οδηγηθούν στον κονιορτοποιητή. Η συνολική ποσότητα που κονιορτοποιήθηκε ήταν 10 g από την κάθε ποιότητα πολυμερών. Οι παράμετροι που ορίστηκαν στο όργανο αναφέρονται στον επόμενο πίνακα.

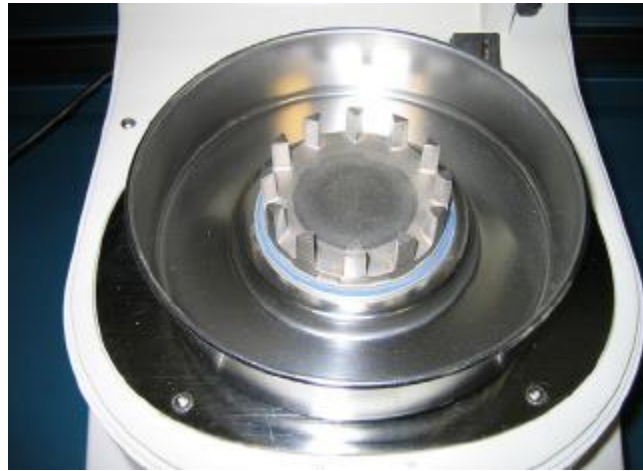
Πίνακας 6.2: Παράμετροι λειτουργίας του κονιορτοποιητή

	LDPE	PP
Διάτρηση δαχτυλιδιού (mm)	0,5	0,5
Ταχύτητα περιστροφής (x 1000 rpm)	14	17

Μετά τη λειοτρίβησή τους τα δείγματα, σε μορφή πούδρας πλέον, οδηγήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης όπου παρέμειναν για 4 ώρες στους 80°C. Μετά το πέρας των 4 ωρών τα δείγματα κοσκινίστηκαν χρησιμοποιώντας κόσκινα με διάτρηση 300, 500 μm ώστε να συλλεχθούν οι ποσότητες πολυμερών που ήταν απαραίτητες για τη συνέχεια των πειραμάτων.



(α)



(β)

Εικόνα 6.3: (α) Εξωτερική όψη Pulverisette 14, FRITSCH (β) δοχείο συλλογής του οργάνου

6.3 Μελέτη παραμέτρων SST

6.3.1 Παράμετροι που επηρεάζουν τη θερμική τεχνική στερεάς κατάστασης (SST)

Η θεωρία της θερμικής τεχνικής στερεάς κατάστασης παρουσιάζει ορισμένα κοινά σημεία με τη θεωρία του πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (Solid State Polymerization, SSP). Ο SSP περιλαμβάνει τόσο χημικές αντιδράσεις όσο και φυσικές διεργασίες, και για αυτό καθορίζεται από τέσσερα κρίσιμα στάδια και τις σχετικές παραμέτρους που επηρεάζουν το κάθε ένα. Ωστόσο η θερμική τεχνική στερεάς κατάστασης (SST) που εφαρμόστηκε ως μέθοδος απορρύπανσης των πολυολεφινών διαφέρει σημαντικά από τον SSP, καθώς δεν πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις στη διάρκειά της. Αντίθετα, τα κρίσιμα στάδια της τεχνικής είναι δύο και αφορούν την διάχυση των μολυντών στην επιφάνεια (surface diffusion) και τη μάζα του πολυμερούς (interior diffusion). Τα στάδια καθώς και οι παράμετροι της κάθε μεθόδου αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.4: Κρίσιμα στάδια και παράμετροι SST σε σύγκριση με τον SSP ^[7]

SSP		SST	
Στάδια	Παράμετροι	Στάδια	Παράμετροι
Χημική αντίδραση	Θερμοκρασία, Καταλύτης	Εσωτερική διάχυση μολυντών (interior diffusion)	Μέγεθος σωματιδίων, Θερμοκρασία, Ροή αερίου
Διάχυση ακραίων δραστηκών ομάδων	Θερμοκρασία, Μοριακό βάρος, Κρυσταλλικότητα	Επιφανειακή διάχυση μολυντών (surface diffusion)	Ροή αερίου, Θερμοκρασία, Μέγεθος σωματιδίων
Εσωτερική διάχυση παραπροϊόντων (interior diffusion)	Μέγεθος σωματιδίων, Θερμοκρασία, Ροή αερίου, καταλύτης		
Επιφανειακή διάχυση παραπροϊόντων (surface diffusion)	Ροή αερίου, Θερμοκρασία, μέγεθος σωματιδίων		

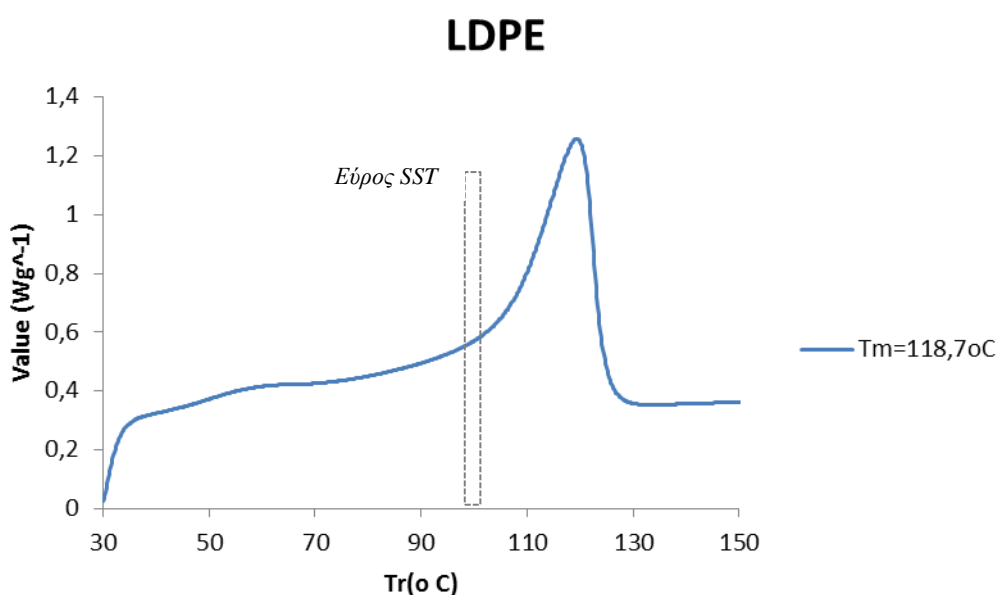
Μελέτες έχουν αναφέρει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση στις τιμές διάχυσης και ότι αλλαγές στη θερμοκρασία επηρεάζουν την κινητικότητα των μολυντών στις πολυολεφίνες, ακόμα και θερμοκρασίες μικρότερες από το σημείο τήξης του πολυμερούς. Ακόμα, έχει διατυπωθεί ότι η αποτελεσματικότητα των σταδίων απορρύπανσης βασίζεται στην κοκκομετρία των πολυμερικών υλικών ^[8,9].

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.4 η θερμοκρασία αποτελεί παράμετρο που επηρεάζει όλα τα κρίσιμα στάδια της τεχνικής SST. Η θερμοκρασία επηρεάζει το ρυθμό διάχυσης των μολυντών τόσο στη μάζα του πολυμερούς, όσο και στην επιφάνειά του. Για το κάθε πολυμερές εφαρμόστηκε η τεχνική SST σε διαφορετικές θερμοκρασίες ώστε να επιλεγεί η «άριστη» θερμοκρασία στην οποία επιτεύχθηκε υψηλότερη απόδοση απορρύπανσης και δεν παρατηρήθηκε τήξη των πολυμερών. Όσον αφορά την παράμετρο του φέροντος αερίου, η επιλογή της τιμής της παραμέτρου βασίστηκε στις δυνατότητες του εργαστηριακού εξοπλισμού. Προκειμένου η παράμετρος της θερμοκρασίας να μην αλληλεπιδρά με το στάδιο της επιφανειακής διάχυσης, ορίστηκε η μέγιστη δυνατή ροή αζώτου, η οποία με δεδομένο τον εργαστηριακό εξοπλισμό ήταν 0,5 L/min. Συνεπώς, η περαιτέρω μελέτη της συγκεκριμένης παραμέτρου κρίθηκε αδύνατη. Η δεύτερη παράμετρος που εξετάστηκε ήταν το μέγεθος των σωματιδίων, που αποτελεί την πιο κρίσιμη παράμετρο του

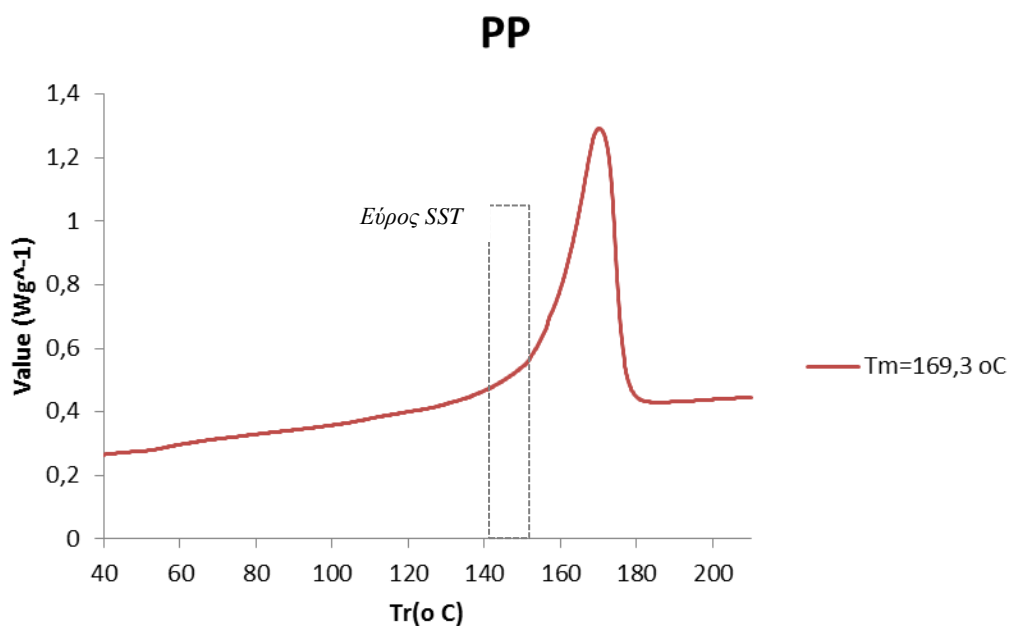
σταδίου της εσωτερικής διάχυσης. Στο νέο κύκλο πειραμάτων, η ροή αζώτου παρέμεινε σταθερή στη μέγιστη τιμή, για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, ενώ σταθερή παρέμεινε και η θερμοκρασία που βελτιστοποιήθηκε για το κάθε πολυμερές στο προηγούμενο στάδιο. Σε αυτές τις σταθερές συνθήκες, τη μεταβλητή παράμετρο αποτέλεσε το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς πέρα από πολυμερή σε κόκκους (δύο ποιότητες, πριν και μετά την εκβολή των πολυμερών) μελετήθηκε η απόδοση απορρύπανσης σε κοκκομετρία 300 μm και 500 μm .

6.3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας (T)

Σύμφωνα με τη θεωρία της τεχνικής στερεάς κατάστασης, τα πολυμερή πρέπει να διατηρούν τη στερεή φάση τους και να αποφεύγεται η τήξη τους^[7]. Για αυτό το λόγο, πριν την έναρξη των πειραμάτων κρίθηκε αναγκαίο να πραγματοποιηθεί ανάλυση DSC στα επιμολυσμένα πολυμερή ώστε να προσδιοριστεί με ακρίβεια το σημείο έναρξης του φαινομένου της τήξης (Onset), το σημείο τήξης (T_m) και να εκτιμηθεί το ανώτατο θερμοκρασιακό όριο εφαρμογής της τεχνικής. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε, προέβλεπε θέρμανση των υλικών από τους 30° στους 210°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και ροή αζώτου 20 ml/min. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρατίθενται στα διαγράμματα 6.1 και 6.2.



Διάγραμμα 6.1: Διάγραμμα ανάλυσης DSC του LDPE και εύρος εφαρμογής της τεχνικής SST



Διάγραμμα 6.2: Διάγραμμα ανάλυσης DSC για το PP και εύρος εφαρμογής της τεχνικής SST

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα ανάλυσης DSC

	LDPE	PP
Σημείο τήξης, T_m (°C)	118,7	169,3
Onset (°C)	103,2	155,7
Βαθμός κρυσταλλικότητας, X_c (%)	29	41

Οι θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα επιλέχθηκαν έτσι ώστε να μην υπερβαίνουν το σημείο έναρξης του φαινομένου της τήξης (Onset), αλλά να βρίσκονται όσο το δυνατόν πιο κοντά σε αυτό προκειμένου να είναι πιο αποτελεσματική η διάχυση των μολυντών και κατά συνέπεια η απορρύπανση των πολυολεφινών.

Η διάρκεια των πειραμάτων ορίστηκε στις 4 ώρες, μετρώντας από τη στιγμή που η θερμοκρασία στο θάλαμο αποκτούσε την επιθυμητή τιμή. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα καταγραφόταν η θερμοκρασία που αναγραφόταν στο φούρνο αλλά και στο θερμοστάτη και στο τέλος υπολογιζόταν η μέση τιμή των τιμών αυτών. Καθ' όλη τη διάρκεια της θέρμανσης, η ροή αζώτου ήταν σταθερή (0,5 L/min), εξαλείφοντας την επίδραση της επιφανειακής διάχυσης στην απόδοση απορρύπανσης.

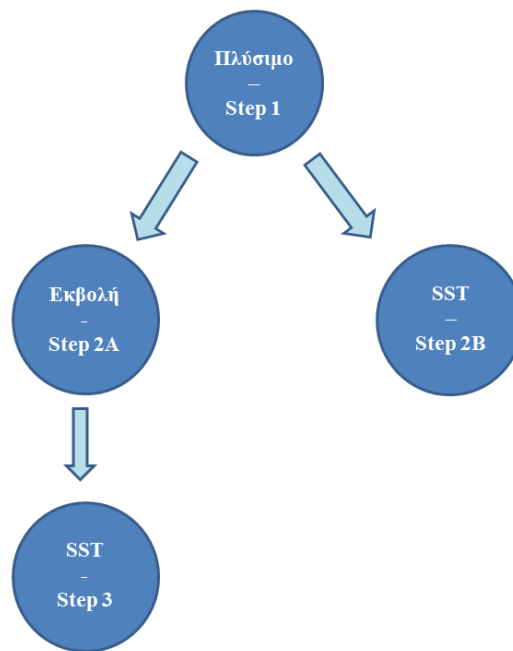
Τα δείγματα που προέρχονταν μόνο από το στάδιο του πλυσίματος (Step 1) προσθέτονταν στον 1^ο αντιδραστήρα της διάταξης, ενώ τα δείγματα που είχαν υποστεί και το βοηθητικό στάδιο της εκβολής (Step 2A) στον 2^ο αντιδραστήρα, ώστε να γίνει παράλληλη θέρμανσή τους και να διεξαχθεί η διεργασία SST για τις δύο ποιότητες σε ακριβώς παρόμοιες συνθήκες. Οι αντιδραστήρες πληρώνονταν με 1,5 gr από κάθε δείγμα. Σε αυτόν τον πρώτο κύκλο πειραμάτων τα πολυμερή που εξετάστηκαν βρίσκονταν σε μορφή κόκκων σφαιρικής διατομής (Step 1) ή κυλινδρικής διατομής (Step 2A). Η μέση διάμετρος των κόκκων σφαιρικής διατομής ήταν 3900 μm, ενώ των κόκκων που προέκυψαν από το στάδιο της εκβολής 2300 μm.

Η θέρμανση του LDPE πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες: 98,8°C, 102,1°C και 105,1°C. Αντίστοιχα, η θέρμανση του PP πραγματοποιήθηκε στις θερμοκρασίες 141,6°C, 152,8°C και 155,2°C. Οι συνθήκες των πειραμάτων συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 6.6: Συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων για βελτιστοποίηση του παράγοντα T

	LDPE			PP		
Χρονική διάρκεια θέρμανσης (h)	4			4		
Ροή αζώτου (L/min)	0,5			0,5		
Διάμετρος κόκκων (μm)	3900	2300		3900	2300	
Θερμοκρασία (°C)	98,8	102,1	105,1	141,6	152,8	155,2

Αφού εφαρμόστηκε η τεχνική SST, τα δείγματα κατανεμήθηκαν ανάλογα με τα στάδια απορρύπανσης από τα οποία είχαν περάσει. Τα πολυμερή στα οποία εφαρμόστηκε μόνο η τεχνική SST αποτελούν την 1^η κατηγορία (Step 2B). Την 2^η κατηγορία (Step 3) αποτελούν τα υλικά που υπέστησαν και το ενδιάμεσο στάδιο της εκβολής σε συνδυασμό με την τεχνική SST. Συνολικά από αυτόν τον κύκλο πειραμάτων παραλήφθηκαν 12 διαφορετικά δείγματα, τα οποία αναλύθηκαν ως προς την τελική συγκέντρωση των μολυντών στη μάζα τους.



Εικόνα 5.9: Σχηματική παρουσίαση των επιμέρους σταδίων και των δειγμάτων που προκύπτουν

Κατά την εκτέλεση των τριών θερμοκρασιακών πειραμάτων για κάθε πολυμερές, παρατηρήθηκε η συμπεριφορά των πολυμερών και εκτιμήθηκε ποια από τις τρεις θερμοκρασίες αποτελεί τη βέλτιστη δυνατή που θα μπορούσε να εφαρμοστεί ώστε να βελτιστοποιηθεί στη συνέχεια η παράμετρος της κοκκομετρίας.

6.3.3 Επίδραση του μεγέθους/κοκκομετρίας του πολυμερούς

Για να εκτιμηθεί αν το μέγεθος των κόκκων του πολυμερούς συμβάλει στην αποτελεσματική απορρύπανση των πολυμερών, λειοτριβήθηκαν πριν την εφαρμογή της τεχνικής SST (δηλαδή πριν από Step 2B και Step 3). Κατόπιν, συγκρίθηκαν οι συγκεντρώσεις των μολυντών στα πολυμερή τριών διαφορετικών κοκκομετριών σε κοινή, σταθερή θερμοκρασία και ροή αζώτου. Για το κάθε πολυμερές χρησιμοποιήθηκε η θερμοκρασία που είχε επιλεγθεί από τον προηγούμενο κύκλο πειραμάτων.

Η κάθε κατηγορία δειγμάτων είτε με είτε χωρίς να έχουν περάσει από το στάδιο της εκβολής (σφαιρικοί και κυλινδρικοί κόκκοι αντίστοιχα), λειοτριβήθηκε, κοσκινίστηκε και παρελήφθησαν πούδρες κοκκομετρίας 300 και 500 μm .

Πίνακας 6.9: Συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων για βελτιστοποίηση παραμέτρου μεγέθους κόκκων

	LDPE				PP			
Χρονική διάρκεια θέρμανσης (h)	4				4			
Ροή αζώτου (L/min)	0,5				0,5			
Προέλευση κόκκων	Πλύσιμο				Πλύσιμο			
	Πλύσιμο&Εκβολή				Πλύσιμο&Εκβολή			
Διάμετρος κόκκων (μm)	3900	2300	500	300	3900	2300	500	300

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L.S. Scarola, R.G.Jr. Angell. Post-consumer recycled plastics. International Bureau, Patent: WO 97/16478. 1997
- [2] K. Hallaji. Process of production PCR pellets. International Bureau, Patent: WO 2011/068717 A1. 2011
- [3] F. Devlieghere, B. De Meulenaer, J. Demyttenaere, A. Huygherbaert. Evaluation of recycled HDPE milk bottles for food applications. Food Additives and Contaminants. 15(3). 1998
- [4] W.D. Hayward. Method of decontamination of polyolefins. International Bureau, Patent: WO 2011/106250 A1. 2011
- [5] F. Welle. WRAP research report: Develop a food grade HDPE recycling process. The waste & resources action programme. 2005
- [6] Material Safety Data Sheet, Tripalmitin MSDS, ScienceLab.com, Revision 21.05.2013
- [7] C.D Papaspyrides, S. N. Vouyiouka. Solid State Polymerization. Wiley. 2009
- [8] N.E. Schlotter, P.Y. Furlan. A review of small molecule diffusion in polyolefins. Polymer 33(16). 1992
- [9] S. Palkopoulou, C. Joly, A. Feigenbaum, C.D. Papaspyrides, P. Dole. Critical review on challenge tests to demonstrate decontamination of polyolefins intended for food contact applications. Trends in Food Science & Technology 49. 2016

Κεφάλαιο 7: «Αποτελέσματα»

7.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης της συγκέντρωσης των μολυντών στη μάζα των πολυολεφινών μετά την εφαρμογή της τεχνικής στερεάς κατάστασης. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με αέρια χρωματογραφία (GC-FID) και υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC/UV-Vis). Από τα αποτελέσματα των αναλύσεων εκτιμάται η απόδοση απορρύπανσης που επιτεύχθηκε εφαρμόζοντας την τεχνική SST και επιχειρείται ο προσδιορισμός εκείνης της παραμέτρου (θερμοκρασία, μέγεθος σωματιδίων) που ασκεί την μεγαλύτερη επίδραση στη διεργασία. Επίσης, από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) εξετάζεται η επίδραση των συνθηκών της τεχνικής SST στις θερμικές ιδιότητες των πολυολεφινών.

7.2 Ανάλυση συγκέντρωσης μολυντών

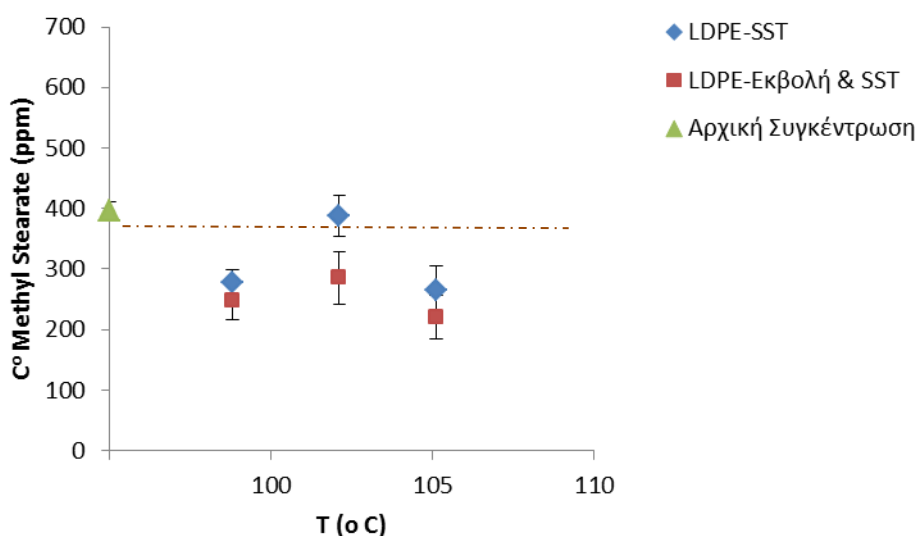
Η μέτρηση της συγκέντρωσης του methyl stearate και του tripalmitin πραγματοποιήθηκε σε σύστημα GC-FID (Clarus 500, Perkin Elmer Instruments) με στήλη Rtx-5 (DB5 – 30m * 0,32 mm, crossbond 5% diphenyl – 95% dimethyl polysiloxane, RESTEK U.S., Agilent Technologies). Το σύστημα ελέγχεται μέσω λογισμικού Logiciel TotalChrom (Perkin Elmer, Waltham, US). Κατά την ανάλυση εισήχθηκε όγκος 5μL και το δείγμα θερμάνθηκε από τους 80°C στους 300°C, με ρυθμό 6 °C/min, και ροή ηλίου 2 mL/min. Η θερμοκρασία στην έγχυση για να επιτευχθεί η αεριοποίηση του δείγματος ήταν 270°C. Αντίστοιχα, η μέτρηση της συγκέντρωσης του Uvitex OB πραγματοποιήθηκε με χρήση συστήματος HPLC (Phenogel column, 5μm, 50 Å, 300 mm × 7,8 mm, Phenomenex), βοηθητική στήλη SEC (50 × 7,8 mm) για σταθερή ροή τετραϋδροφουρανίου (THF) 1mL/min στους 24°C. Τα δείγματα φωτομετρήθηκαν με ανιχνευτή UV-Vis με λ_{\max} 230nm (Κεφάλαιο 4).

Κατά τη διάρκεια των πρώτων αναλύσεων παρατηρήθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις του tripalmitin με υψηλές τιμές σφαλμάτων τόσο στο πολυαιθυλένιο, όσο και στο πολυπροπυλένιο μετά την εφαρμογή της τεχνικής απορρύπανσης. Το γεγονός αυτό πιθανότατα να οφείλεται σε αποικοδόμηση του μορίου λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που εφαρμόστηκαν τόσο κατά το challenge test όσο και στην εφαρμογή των διεργασιών απορρύπανσης. Λόγω της ευκολίας αποικοδόμησης που παρουσιάζει το tripalmitin, η περαιτέρω ανάλυσή του στα επόμενα δείγματα κρίθηκε άσκοπη. Συνεπώς, η απόδοση απορρύπανσης εκτιμήθηκε μόνο ως προς το methyl stearate (298,51 g/mol) και το Uvitex OB (431 g/mol).

7.2.1 Παράμετρος της θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην αποτελεσματικότητα της τεχνικής SST ως μέθοδο απορρύπανσης πολυολεφινών, εξετάστηκε θερμαίνοντας τα πολυμερικά υλικά, υπό μορφή κόκκων, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες με σταθερή ροή αζώτου και για σταθερό χρόνο παραμονής στο φούρνο (Κεφάλαιο 6). Στη συνέχεια, τα ληφθέντα δείγματα αναλύθηκαν ως προς τη συγκέντρωσή τους στους μολυντές methyl stearate και Uvitex OB.

Οι συγκεντρώσεις των μολυντών στα δείγματα LDPE συναρτήσει της θερμοκρασίας καταγράφεται σχηματικά στα Διαγράμματα 7.1 και 7.2.

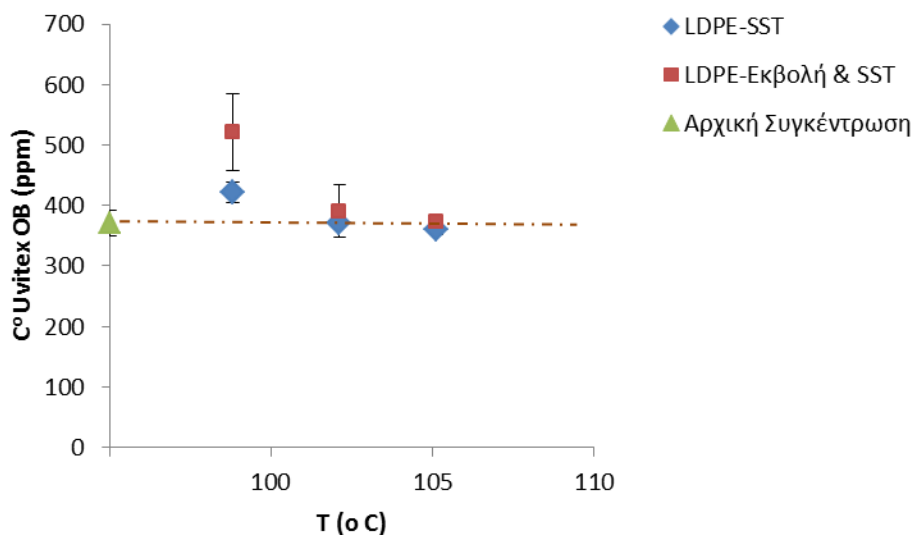


Διάγραμμα 7.1: Διάγραμμα συγκέντρωσης methyl stearate συναρτήσει της θερμοκρασίας στα δείγματα LDPE

Μετά την εφαρμογή της τεχνικής SST, είτε αυτούσιας είτε σε συνδυασμό με το βοηθητικό στάδιο της εκβολής, παρατηρείται ότι μικρό ποσοστό του μολυντή methyl stearate έχει διαφύγει. Συγκεκριμένα, η απόδοση απορρύπανσης φτάνει σε μέγιστο ποσοστό 44% για τα δείγματα που θερμάνθηκαν στους 105,1°C. Το ποσοστό αυτό όμως δεν είναι επαρκές για να χαρακτηριστεί η τεχνική SST αποτελεσματική ως μέθοδος απορρύπανσης. Αντιπαραβάλλοντας τα δείγματα στα οποία εφαρμόστηκε αυτούσια η τεχνική SST με αυτά στα οποία εφαρμόστηκε συνδυαστικά εκβολή, μια γενική παρατήρηση η οποία μπορεί να γίνει είναι ότι ο συνδυασμός των δύο σταδίων απορρύπανσης οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα.

Επιπρόσθετα, η άνοδος της θερμοκρασίας φαίνεται να ευνοεί την απομάκρυνση του methyl stearate. Εξαιρεση αποτελούν τα δείγματα σε θερμοκρασία 102,1°C, για τα οποία η συγκέντρωση του μολυντή είναι υψηλότερη συγκριτικά με την συγκέντρωση στους 98,8°C. Η ασυνέχεια των αποτελεσμάτων μπορεί να οφείλεται σε πειραματικά σφάλματα λόγω της μικρής τάξης συγκεντρώσεων (ppm), είτε λόγω της χρονικής περιόδου που παρεμβλήθηκε μεταξύ των δύο

αναλύσεων. Στους 105,1°C λαμβάνονται τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα, για την εγκυρότητα των οποίων διατηρείται επιφύλαξη, καθώς η θερμοκρασία βρίσκεται πάνω από το Onset της τήξης (103,2°C) του LDPE. Συνεπώς, έχει ήδη ξεκινήσει το φαινόμενο της τήξης, γεγονός που αντιτίθεται στη θεωρία της τεχνικής στερεάς κατάστασης.

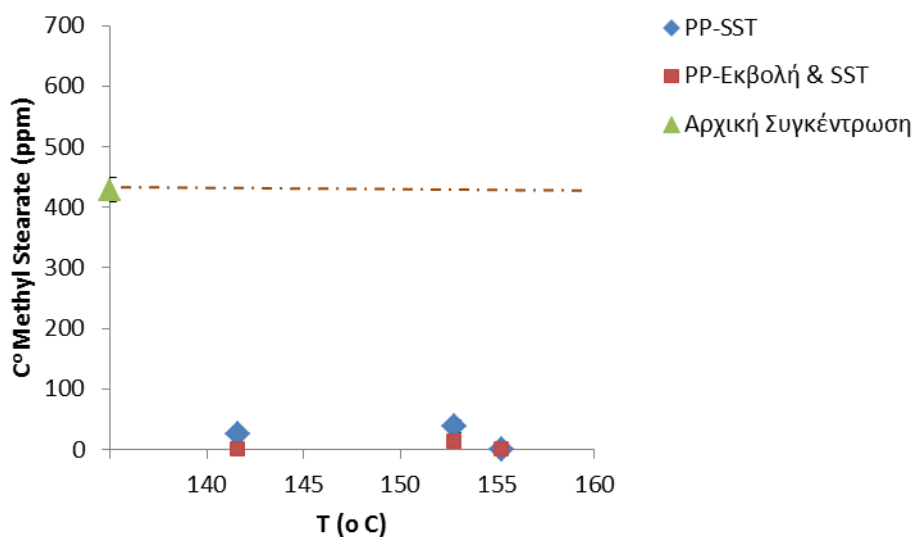


Διάγραμμα 7.2: Διάγραμμα συγκεντρώσεως Uvitex συναρτήσει της θερμοκρασίας στα δείγματα LDPE

Μελετώντας τα αποτελέσματα για το Uvitex OB, συμπεραίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται να μην επιδρά στην απομάκρυνση του μολυντή. Από το παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές ότι οι συγκεντρώσεις του Uvitex παραμένουν στο ίδιο επίπεδο με την αρχική συγκέντρωση που ενσωματώθηκε κατά τα challenge tests και παρατηρούνται υψηλές τιμές σφαλμάτων (έως ± 63 ppm). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί είτε σε πειραματικά σφάλματα κατά την ανάλυση ή σε πιθανή ανομοιογένεια του υλικού που δημιουργήθηκε κατά τα challenge tests σε βιομηχανική κλίμακα. Ακόμα οι συγκεκριμένες συγκεντρώσεις του Uvitex αποτελούν απόδειξη του φαινομένου εγκλωβισμού του μορίου (trapping effect). Ο μολυντής εγκλωβίζεται στις κρυσταλλικές περιοχές του πολυμερούς κατά τη διεργασία επιμόλυνσης του υλικού (challenge test). Κατά την τεχνική SST, που χαλαρώνουν οι αλυσίδες του πολυμερούς, το μόριο «απεγκλωβίζεται» με αποτέλεσμα να εμφανίζονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του κατά την εκχύλιση του πολυμερούς σε DCM. Συνεπώς, ακόμα και στους 98,8°C φαίνεται η πραγματική συγκέντρωση του Uvitex μετά τον εγκλωβισμό.

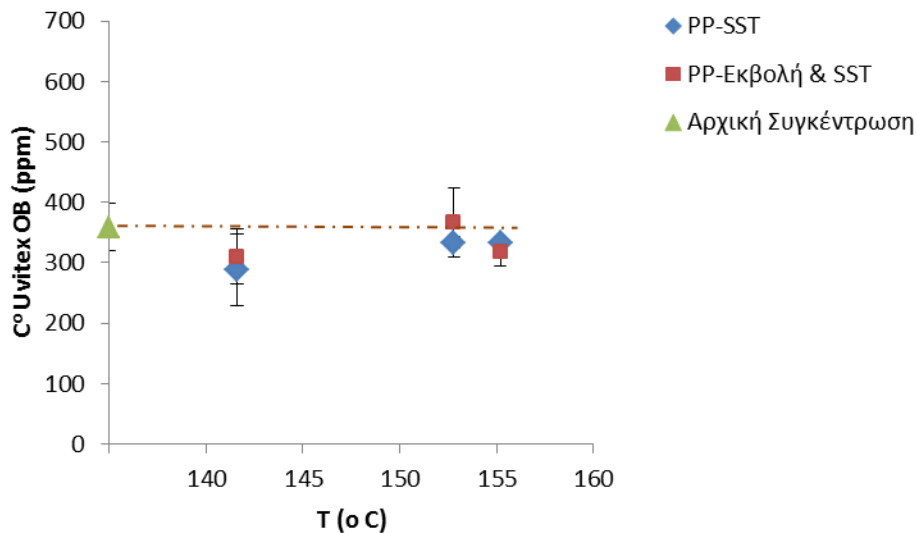
Συμπεραίνεται ότι για ίδια δείγματα και ίδιες συνθήκες επιβολής, το methyl stearate εμφανίζει μεγαλύτερη τάση διάχυσης από ότι το Uvitex OB κατά το SST στην περίπτωση LDPE. Η διαφορά αυτή ήταν αναμενόμενη λόγω του διπλάσιου μοριακού βάρους και της δομής του Uvitex OB, η οποία παρεμποδίζεται περισσότερο στερεοχημικά.

Στη συνέχεια μελετάται η απόδοση της τεχνικής SST ως μέθοδος απορρύπανσης στα δείγματα PP για τις τρεις θερμοκρασίες που εφαρμόστηκαν και αποδίδονται τα γραφήματα της συγκέντρωσης των μολυντών στα δείγματα PP συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 7.3: Διάγραμμα συγκέντρωσης methyl stearate συναρτήσει της θερμοκρασίας στα δείγματα PP

Μέσα από το Διάγραμμα 7.3 φαίνεται επακριβώς η αποτελεσματικότητα της μεθόδου απορρύπανσης σε όλες τις εφαρμοζόμενες θερμοκρασίες και ανεξάρτητα από το αν εφαρμόστηκε SST αυτούσια ή σε συνδυασμό με εκβολή. Μελετώντας τα δείγματα τα οποία υποβλήθηκαν μόνο σε SST, καθώς αποτελεί το κρίσιμο στάδιο και χρίζει ερευνητικού ενδιαφέροντος, υπολογίζεται η απόδοση απορρύπανσης 93,8%, 91,1%, 99,7% στους 141,6, 152,8 και 155,2°C αντίστοιχα. Λόγω του υψηλότερου σημείου τήξης του PP σε σχέση με το LDPE, ήταν δυνατόν να εφαρμοστούν εξ' αρχής υψηλότερες θερμοκρασίες που ευνόησαν την απομάκρυνση του μολυντή με το μικρότερο μοριακό βάρος, και επομένως την υψηλότερη πτητικότητα. Ωστόσο, παρατηρείται μικρή αύξηση της απόδοσης απορρύπανσης όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Επιπλέον, συγκρίνοντας κανείς τα διαγράμματα συγκέντρωσης του methyl stearate στα δείγματα LDPE και PP αντιλαμβάνεται ότι στα τελευταία, τα σφάλματα είναι κατά πολύ μικρότερα έως και μηδενικά. Συγκεκριμένα, για το δείγμα που προέρχεται από εκβολή και SST στους 155,2°C η συγκέντρωση του μολυντή είναι 0,25 ppm και η τιμή του σφάλματος $\pm 0,1$ ppm.



Διάγραμμα 7.4: Διάγραμμα συγκέντρωσης Uvitex OB συναρτήσει της θερμοκρασίας στα δείγματα PP

Όσον αφορά το Uvitex OB, όπως και στα δείγματα LDPE έτσι και στα δείγματα PP η παράμετρος της θερμοκρασίας δεν παρουσίασε καμία επίδραση για τη μέθοδο και κατά συνέπεια για την απόδοση απορρύπανσης. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία, η συγκέντρωση του μολυντή παρέμεινε στα ίδια επίπεδα με την αρχική συγκέντρωση, συνυπολογίζοντας και τα σφάλματα που προκύπτουν. Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης επιτεύχθηκε στους 141,6°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία ανιχνεύτηκαν $288,5 \pm 60,1$ ppm Uvitex OB στο δείγμα PP που προήλθε μόνο από SST.

Συμπεραίνεται ότι η τεχνική SST υπήρξε αποτελεσματική ως μέθοδος απομάκρυνσης του methyl stearate από τα δείγματα PP, αλλά δεν παρουσίασε τα ίδια θετικά αποτελέσματα και για το Uvitex OB.

Από τις τρεις θερμοκρασίες που εφαρμόστηκαν για κάθε πολυμερές στον προηγούμενο κύκλο πειραμάτων επιλέχθηκε εκείνη στην οποία το εκάστοτε πολυμερές παρουσίαζε την καλύτερη συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, εκτιμήθηκε ποια θερμοκρασία αποτελεί τη βέλτιστη δυνατή που θα μπορούσε να εφαρμοστεί, στα πειράματα με τη μειωμένη κοκκομετρία, χωρίς να αντιτίθεται στη θεωρία της τεχνικής στερεάς κατάστασης.

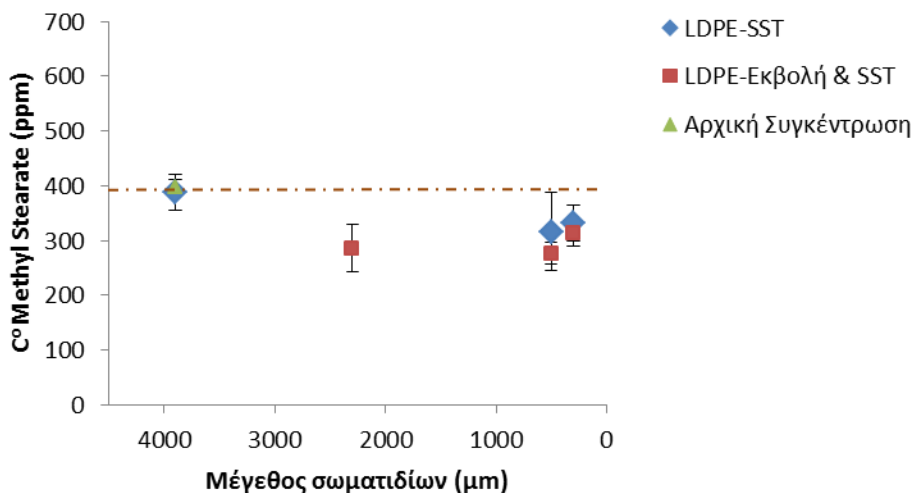
Για το PP, η θερμοκρασία που επιλέχθηκε ήταν η μέγιστη που εφαρμόστηκε, δηλαδή 155,2° C. Για το LDPE, μολονότι για τη μέγιστη θερμοκρασία υπήρχε η προοπτική να επιφέρει καλύτερη απόδοση απορρύπανσης, δεν επιλέχθηκε αυτή καθώς βρισκόταν στην περιοχή όπου έχει ήδη ξεκινήσει το φαινόμενο της τήξης (μεγαλύτερη της θερμοκρασίας Onset του LDPE). Συνεπώς, η θερμοκρασία που επιλέχθηκε ήταν οι 102,1° C.

Πίνακας 7.1: Θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για να πραγματοποιηθούν τα πειράματα μειωμένης κοκκομετρίας

LDPE	T=102,1° C
PP	T=155,2° C

7.2.2 Παράμετρος του μεγέθους σωματιδίων

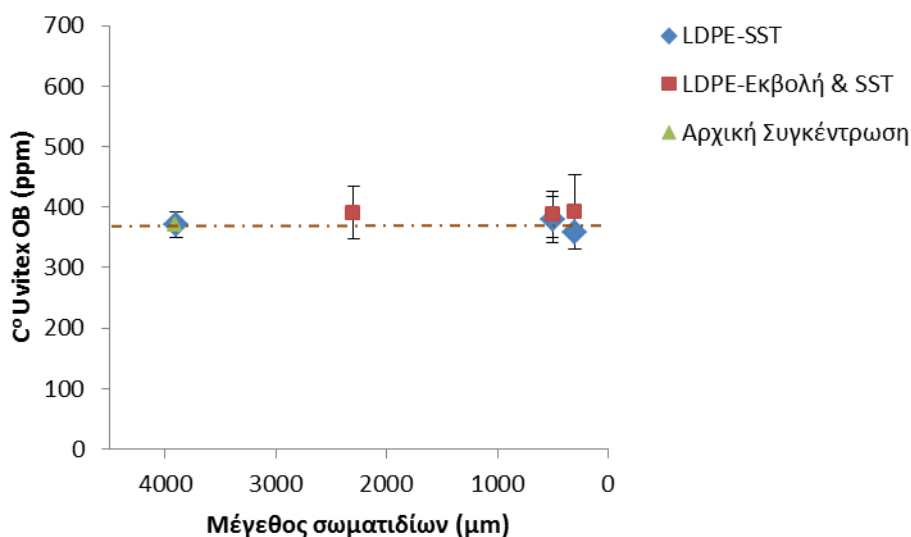
Στον επόμενο κύκλο πειραμάτων, για κάθε πολυμερές εφαρμόζοντας σταθερή θερμοκρασία, ροή αζώτου και χρόνο παραμονής στο θάλαμο πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα για τα δείγματα μειωμένης κοκκομετρίας 300 και 500 μm. Ακολούθησε ανάλυση των συγκεντρώσεων των μολυντών στη μάζα του πολυμερούς, οι οποίες συγκρίθηκαν με αυτές που προέκυψαν για την επιλεγμένη θερμοκρασία από τον προηγούμενο κύκλο πειραμάτων, όπου οι αρχικές κοκκομετρίες ήταν 3900μm και 2300μm, για τα δείγματα που εφαρμόστηκε αποκλειστικά SST και σε συνδυασμό με εκβολή αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 7.5: Διάγραμμα συγκέντρωσης methyl stearate συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων LDPE για T=102,1°C

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 7.5, η μείωση της κοκκομετρίας δεν επέφερε σημαντική και αξιοσημείωτη μείωση της συγκέντρωσης του methyl stearate στα δείγματα LDPE. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι ενώ η θερμοκρασία των πειραμάτων μειωμένης κοκκομετρίας (300,500 μm) ορίστηκε στους 102,1°C, στην πραγματικότητα η μέση θερμοκρασία στο θάλαμο του φούρνου επιτεύχθηκε 100,5°C, λόγω ανεπιθύμητης διαρροής του αζώτου. Το γεγονός αυτό πιθανόν να αποτελεί αίτιο της μειωμένης απόδοσης απορρύπανσης. Επιπλέον, για τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε εκβολή, συνδυαστικά με την τεχνική SST, παρατηρούνται ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα, με μέγιστη παρατηρούμενη απόδοση απορρύπανσης 30,2% για κοκκομετρία LDPE

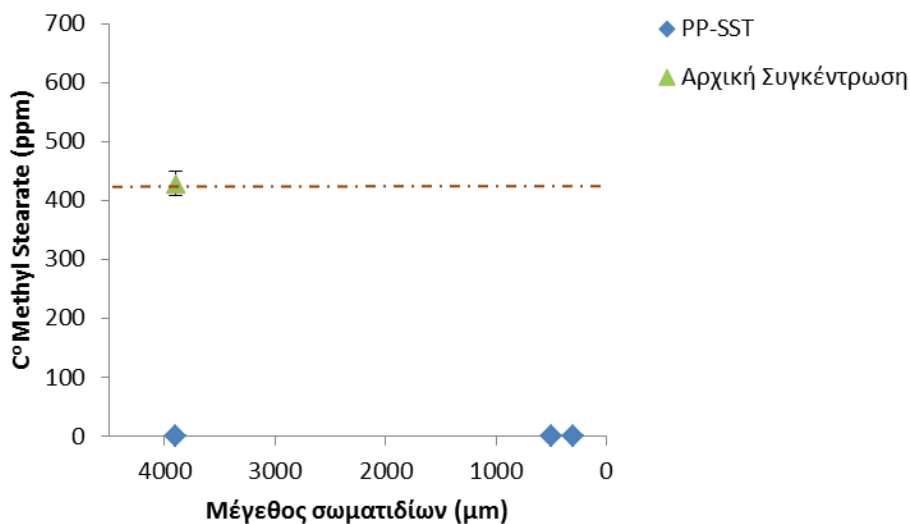
500μm. Ωστόσο, το ποσοστό αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η τεχνική SST στους 102,1°C παρέμεινε αναποτελεσματική ακόμα και όταν χρησιμοποιήθηκαν πούδρα αντί για κόκκος πολυμερών.



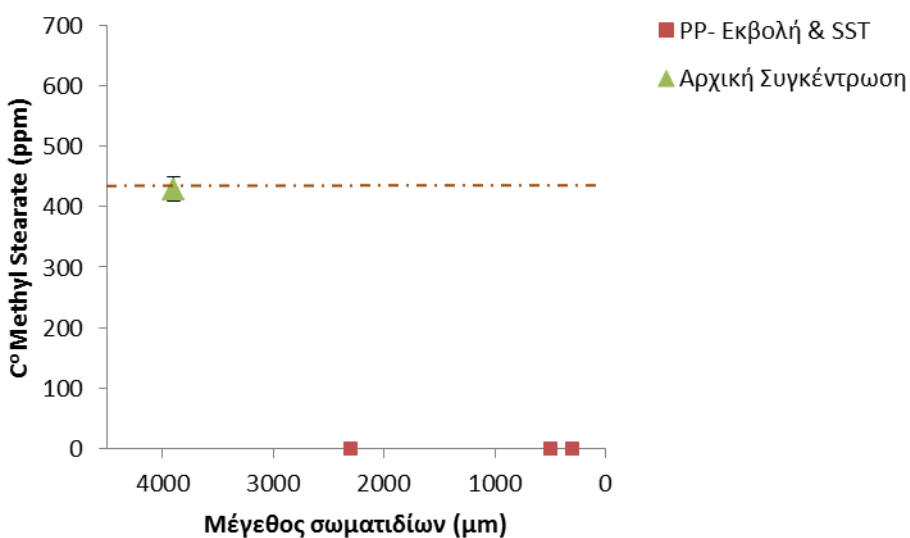
Διάγραμμα 7.6: Διάγραμμα συγκέντρωσης Uvitex OB συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων LDPE για T=102,1°C

Μελετώντας κανείς το παραπάνω διάγραμμα, καταλήγει στο συμπέρασμα ότι η μείωση της κοκκομετρίας δεν επηρέασε την απόδοση της τεχνικής SST ως μέθοδο απορρύπανσης. Το Uvitex OB δεν παρουσίασε την τάση να απομακρυνθεί από το LDPE και οι συγκεντρώσεις του στα διάφορα δείγματα παρέμειναν αμετάβλητες. Επίσης, παρατηρούνται υψηλές τιμές σφαλμάτων. Συγκεκριμένα, στο δείγμα Step 3, κοκκομετρίας 300 μm το σφάλμα ανέρχεται στα ±60,8 ppm. Οι υψηλές τιμές σφαλμάτων μπορεί να οφείλονται είτε σε σφάλματα κατά την ανάλυση είτε σε ανομοιομορφία του υλικού λόγω διεξαγωγής των challenge tests σε βιομηχανική κλίμακα. Μια ακόμη αιτία πιθανόν να είναι ο εγκλωβισμός του μολυντή (trapping effect) σε περιοχές κοντά στις κρυσταλλικές.

Στη συνέχεια μέσω των παρακάτω διαγραμμάτων διατυπώνονται γραφικά οι συγκεντρώσεις των μολυντών στα δείγματα PP μειωμένης κοκκομετρίας.



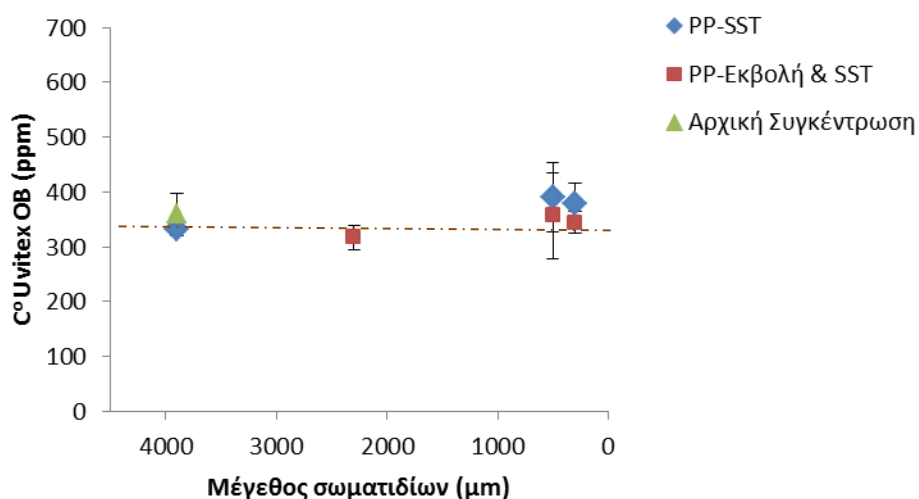
(α)



(β)

Διάγραμμα 7.7α, β: Διάγραμμα συγκέντρωσης methyl stearate συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων PP για T=155,2°C (α) με SST (β) με εκβολή και SST

Αναλύοντας τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι η τεχνική SST υπήρξε αποτελεσματική ως μέθοδος απορρύπανσης των δειγμάτων PP από το methyl stearate ακόμη και χωρίς την μείωση κοκκομετρίας. Ο μολυντής είχε καταφέρει να διαφύγει και στην περίπτωση που το πολυμερές είχε τη μορφή κόκκων. Για τα δείγματα Step 2B η μέγιστη απόδοση απορρύπανσης (100%) επιτεύχθηκε με κοκκομετρία 300 μm (ελάχιστη), ενώ για τα δείγματα Step 3 με κοκκομετρία 500 μm (μειωμένη), δηλαδή και στις δύο περιπτώσεις, με περαιτέρω μείωση της κοκκομετρίας από την αρχική.



Διάγραμμα 7.8: Διάγραμμα συγκέντρωσης Uvitex OB συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων PP για $T=155,2^{\circ}\text{C}$

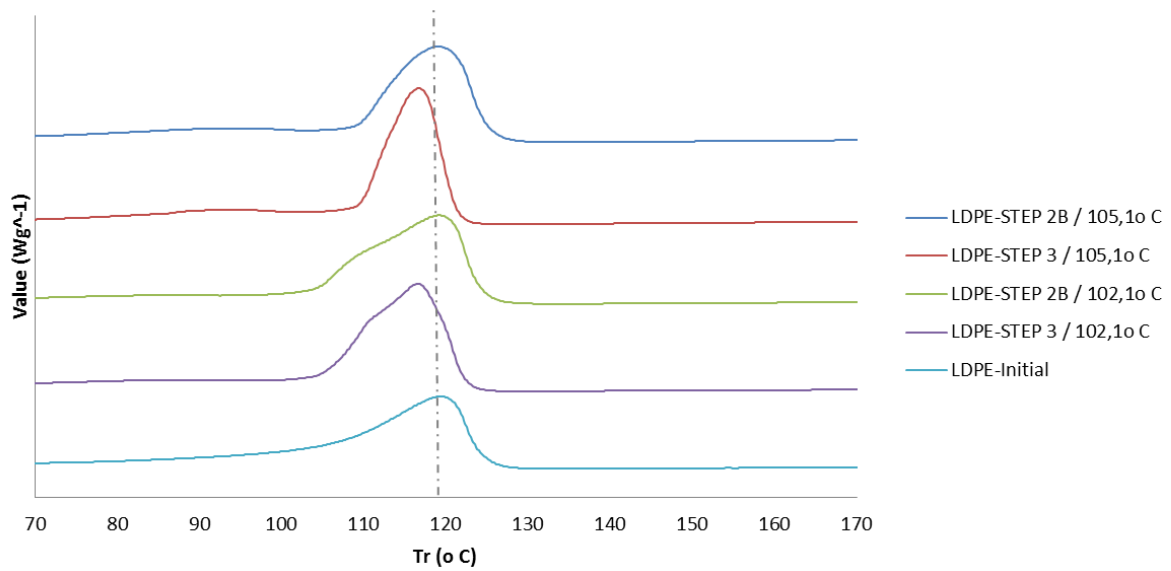
Από το Διάγραμμα 7.8 είναι φανερό πλέον ότι η μείωση της κοκκομετρίας δεν ευνοεί την απορρύπανση της πολυολεφίνης το τον μολυντή Uvitex OB. Το Uvitex παραμένει στη μάζα του πολυμερούς ακόμα και αφότου μειωθεί η κοκκομετρία, έχοντας συγκέντρωση περίπου ίση με την αρχική (359 ppm) και υψηλές τιμές σφαλμάτων. Συγκεκριμένα, για δείγμα Step 2B, κοκκομετρίας 500μm η τιμή του σφάλματος ανέρχεται στα $\pm 63,27$ ppm και πιθανόν να οφείλεται σε ανομοιογένεια του υλικού κατά τα challenge tests ή σε πειραματικά λάθη κατά την ανάλυση ή στο φαινόμενο του εγκλωβισμού του μολυντή (trapping effect).

7.3 Προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων

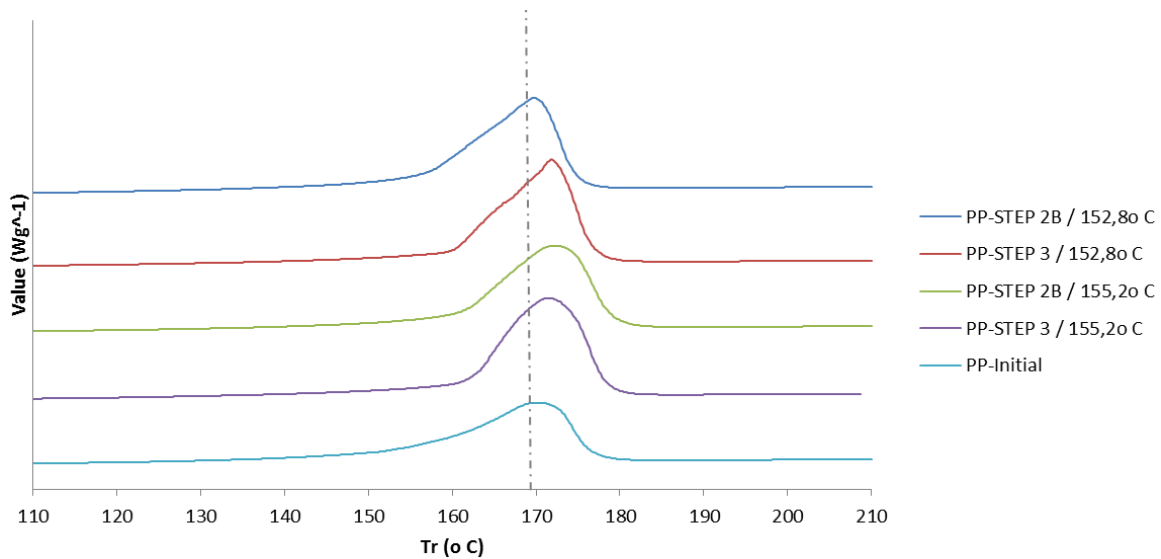
Τα δείγματα που λήφθηκαν και από τους δύο κύκλους πειραμάτων οδηγήθηκαν προς ανάλυση DSC προκειμένου να προσδιοριστούν οι θερμικές ιδιότητές τους, όπως σημείο τήξης και κρυσταλλικότητα, και να μελετηθεί εάν η εκβολή, η τεχνική SST ή η μείωση της κοκκομετρίας τους, τις επηρέασαν. Η μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε προέβλεπε θέρμανση των πολυμερών από τους 30°C μέχρι τους 210°C , με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και ροή αζώτου 20 ml/min.

7.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρατεθούν τα διαγράμματα DSC για τα δύο πολυμερικά υλικά, τα οποία υποβλήθηκαν σε τεχνική SST (αυτούσια ή σε συνδυασμό με εκβολή) σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης θα εκτιμηθεί η επίδραση του παράγοντα της θερμοκρασίας στις θερμικές ιδιότητες των υλικών.



Διάγραμμα 7.9: Διάγραμμα DSC για τα δείγματα LDPE στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας ως παράμετρος SST



Διάγραμμα 7.10: Διάγραμμα DSC για τα δείγματα PP στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας ως παράμετρος SST

Τα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC, στην οποία υποβλήθηκαν τα δείγματα LDPE και PP. Οι θερμικές ιδιότητες των υλικών, όπως αυτές υπολογίστηκαν κατά την ανάλυση DSC, παρατίθενται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 7.2: Θερμικές ιδιότητες δειγμάτων LDPE, PP που υποβλήθηκαν σε τεχνική SST σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες

Δείγμα	T εφαρμογής SST (°C)	T _m (°C)	X _c (%)
LDPE			
Αναφοράς	-	118,7	29,4
Step 2B - SST	102,1	118,4	36,4
Step 3 – Εκβολή & SST		116,1	36,1
Step 2B - SST	105,1	118,1	38,4
Step 3 – Εκβολή & SST		116,2	35,9
PP			
Αναφοράς	-	169,3	40,8
Step 2B - SST	152,8	168,9	48,7
Step 3 – Εκβολή & SST		171,1	48,3
Step 2B - SST	155,2	171,3	48,6
Step 3 – Εκβολή & SST		170,6	50,5

Για τον υπολογισμό της κρυσταλλικότητας χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0(1-\phi)} \quad (\text{Εξίσωση 7.1})$$

ΔH_f : απορροφούμενη ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος ή ενθαλπία τήξης του δείγματος (J/g) που υπολογίζεται από την ανάλυση DSC

ΔH_0 : ενθαλπία τήξης του αντίστοιχου ολοκρυσταλλικού υλικού (J/g) που βρέθηκε βιβλιογραφικά. Για το LDPE η τιμή είναι ίση με 288 J/g, ενώ για το PP 207 J/g^[1,2].

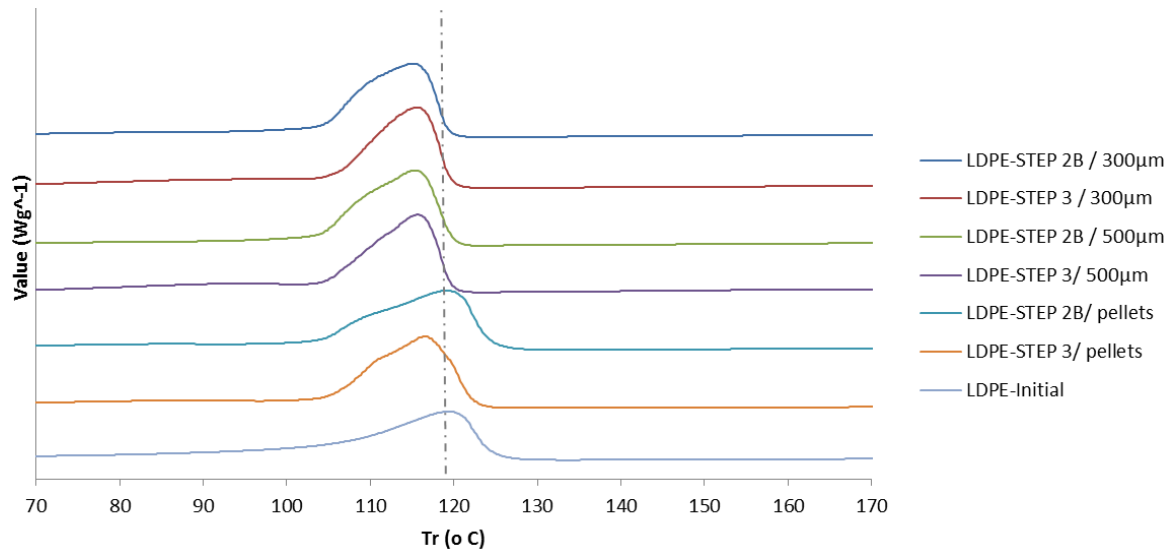
ϕ : σύνολο των μολυντών σε 1 g πολυμερούς ($= 9 \cdot 10^{-4}$)

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC παρατηρείται ελάχιστη μεταβολή ($\pm 2^\circ\text{C}$) του σημείου τήξης των πολυμερών μετά την εφαρμογή της τεχνικής SST. Συνεπώς, η αύξηση της θερμοκρασίας και η εκβολή των πολυμερών δεν επηρέασαν το σημείο τήξης των υλικών. Ωστόσο, ο βαθμός κρυσταλλικότητας επηρεάστηκε ελάχιστα από την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την εφαρμογή του SST, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.2. Συγκεκριμένα, στη μέγιστη εφαρμοζόμενη θερμοκρασία

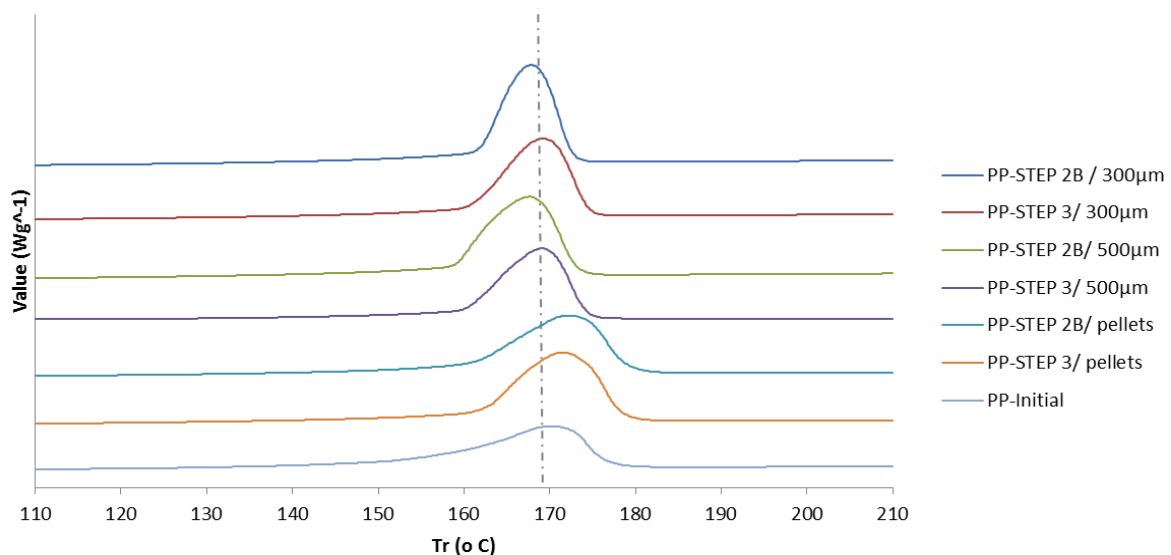
για το κάθε πολυμερές, ο βαθμός κρυσταλλικότητας είχε αυξηθεί κατά 9% για το LDPE και 9,7% για το PP.

7.3.2 Επίδραση του μεγέθους σωματιδίων

Τα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC, στην οποία υποβλήθηκαν τα δείγματα διαφορετικής κοκκομετρίας LDPE και PP μετά την εφαρμογή της τεχνικής SST στις επιλεγμένες θερμοκρασίες, 102,1°C και 155,2°C αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.11: Διάγραμμα DSC για τα δείγματα LDPE ($T=102,1^{\circ}\text{C}$) στα οποία μελετήθηκε η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων ως παράμετρος SST



Διάγραμμα 7.12: Διάγραμμα DSC για τα δείγματα PP ($T=155,2^{\circ}\text{C}$) στα οποία μελετήθηκε η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων ως παράμετρος SST

Οι θερμικές ιδιότητες των υλικών, όπως αυτές υπολογίστηκαν κατά την ανάλυση DSC, παρατίθενται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 7.3: Θερμικές ιδιότητες δειγμάτων LDPE, PP διαφορετικής κοκκομετρίας που υποβλήθηκαν σε τεχνική SST σε σταθερή θερμοκρασία

Δείγμα	Κοκκομετρία (μm)	T _m (°C)	X _c (%)
LDPE (T=102,1°C)			
Αναφοράς	3900	118,7	29,4
Step 2B - SST	3900	118,4	36,4
Step 3 – Εκβολή & SST	2300	116,1	36,1
Step 2B - SST	500	114,9	34,8
Step 3 – Εκβολή & SST	500	115,4	37,6
Step 2B - SST	300	114,7	35,6
Step 3 – Εκβολή & SST	300	115,2	37,8
PP (T=155,2° C)			
Αναφοράς	3900	169,3	40,8
Step 2B - SST	3900	171,3	48,6
Step 3 – Εκβολή & SST	2300	170,6	50,5
Step 2B - SST	500	166,9	49,8
Step 3 – Εκβολή & SST	500	168,7	43,4
Step 2B - SST	300	167,3	47,4
Step 3 – Εκβολή & SST	300	168,8	47,1

Ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας έγινε από την Εξίσωση 7.1, με χρήση βιβλιογραφικών αναφορών^[1,2] σχετικά με την ενθαλπία τήξης των αντίστοιχων ολοκρυσταλλικών υλικών (J/g).

Όπως παρατηρείται από τα δεδομένα του Πίνακα 7.3 η μείωση της κοκκομετρίας επέφερε μικρή μείωση του σημείου τήξης των υλικών. Για το LDPE στα δείγματα Step 2B, κοκκομετρίας 300 μm το σημείο τήξης μειώθηκε κατά 4°C, ενώ στο PP κατά 2°C. Οι αντίστοιχοι βαθμοί κρυσταλλικότητας των δειγμάτων δεν μεταβλήθηκαν σημαντικά κατά τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται μικρές αυξομειώσεις των τιμών, με τη μεγαλύτερη

διαφορά να εντοπίζεται για το δείγμα PP, Step 3, κοκκομετρίας 2300 μ m, για το οποίο ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξήθηκε κατά 9,7%.

Γενικά, από τα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι διεργασίες στις οποίες υποβλήθηκαν τα πολυμερικά υλικά δεν επηρέασαν αξιοσημείωτα τις θερμικές τους ιδιότητες. Η εκβολή, η τεχνική SST σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και η μείωση της κοκκομετρίας των πολυμερών δεν μετέβαλλαν τη δομή και την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων ανάμεσα στις γειτονικές αλυσίδες, συνεπώς δεν κατάφεραν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης στη μάζα του πολυμερούς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M.R. Lanfranconi, V.A. Alvarez, C.J. Perez. Isothermal crystallization of gamma irradiated LDPE in the presence of oxygen. *Radiation Physics and Chemistry* 111. 2015
- [2] M. Rezaei Abadchi, A. Jalali-Arani. Crystallization and melting behavior of polypropylene (PP) in (vulcanized nanoscale polybutadiene rubber powder/PP) polymer-nanocomposites. *Thermochimica Acta* 617. 2015
- [3] S.N. Vouyiouka, E.K. Karakatsani, C.D. Papaspyrides. Solid State Polymerization. *Progress in Polymer Science* 30, 2005

Κεφάλαιο 8: «Γενικά Συμπεράσματα και Συγκεντρωτικοί Πίνακες Αποτελεσμάτων»

8.1 Γενικά Συμπεράσματα

Μελετώντας τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις των δειγμάτων προέκυψαν ορισμένα συμπεράσματα σχετικά με την αποτελεσματικότητα της τεχνικής SST ως μέθοδος απορρύπανσης των πολυολεφινών είτε αυτούσιας (Step 2B) είτε σε συνδυασμό με εκβολή (Step 3).

Η τεχνική SST, αυτούσια, αποδείχτηκε 100% αποτελεσματική ως μέθοδος απορρύπανσης των δειγμάτων PP από τον μολυντή με το μικρότερο μοριακό βάρος, methyl stearate. Ακόμα, και στην μικρότερη θερμοκρασία που εφαρμόστηκε για το PP (141,6°C) παρατηρείται σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του μολυντή από τη μάζα του πολυμερούς (απόδοση απορρύπανσης 94%). Ωστόσο, η τεχνική δεν παρουσίασε τα ίδια θετικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση του ίδιου μολυντή από τα αντίστοιχα δείγματα LDPE. Η μέγιστη απόδοση απορρύπανσης που υπολογίστηκε είναι ίση με 44% για δείγμα LDPE, κατά το Step 3 στους 105,1°C. Αυτό οφείλεται κυρίως στο χαμηλότερο σημείο τήξης του LDPE που δεν επέτρεψε την εφαρμογή υψηλότερων θερμοκρασιών που θα διευκόλυναν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων με αποτέλεσμα τη διαφυγή του μολυντή.

Αντίστοιχα για το Uvitex OB, η χρήση της τεχνικής SST υπήρξε μη αποτελεσματική ως μέθοδος απορρύπανσης των δύο πολυολεφινών (LDPE, PP). Τόσο η αύξηση της θερμοκρασίας, όσο και ο συνδυασμός του σταδίου της εκβολής δεν επηρέασαν την απόδοση της τεχνικής, έτσι ο μολυντής παρέμεινε στη μάζα των πολυμερών. Επιπρόσθετα, κατά τις αναλύσεις του Uvitex παρατηρήθηκαν υψηλές τιμές σφαλμάτων, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε πειραματικά σφάλματα κατά την ανάλυση, σε ανομοιογένεια του υλικού κατά τα challenge tests ή στο φαινόμενο του εγκλωβισμού του μολυντή (trapping effect) κοντά στις κρυσταλλικές περιοχές του πολυμερούς, το οποίο εμποδίζει την εκχύλιση του.

Η παράμετρος του μεγέθους των σωματιδίων δεν επηρέασε σημαντικά την απόδοση απορρύπανσης. Η μείωση της κοκκομετρίας, στην περίπτωση του PP, διευκόλυνε ελάχιστα την απομάκρυνση του μολυντή που από τη φύση του παρουσίαζε τάση διάχυσης από το πολυμερές (methyl stearate), ενώ δεν επηρέασε καθόλου τον δεύτερο (Uvitex OB).

Συνεπώς, από τις παραμέτρους SST που εξετάστηκαν, η θερμοκρασία προέκυψε ως η σημαντικότερη και πιο κρίσιμη. Συγκεκριμένα, αυξάνοντας την θερμοκρασία SST, παρατηρείται

αύξηση της απόδοσης απορρύπανσης. Επιπροσθέτως, ο συνδυασμός του SST με προγενέστερη εκβολή του πολυμερούς βελτίωσε σε μικρό βαθμό την απόδοση της απορρύπανσης.

Επιπλέον, η εφαρμογή της τεχνικής SST και της εκβολής δεν μετέβαλλε αξιοσημείωτα τις θερμικές ιδιότητες των πολυμερών. Παρατηρήθηκε ωστόσο μικρή αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας SST.

Καθώς οι πολυολεφίνες εμφανίζουν υψηλότερο συντελεστή διάχυσης συγκριτικά με το PET, αναμενόταν να επιτευχθεί μερική απομάκρυνση του μεγαλύτερου μοριακού βάρους μολυντή (Uvitex OB). Ωστόσο από τα αποτελέσματα είναι εμφανές ότι το Uvitex δεν απομακρύνθηκε από τις δύο πολυολεφίνες. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι συνθήκες των τεχνικών απορρύπανσης που προτείνονται με βάση τα δεδομένα του PET δεν μπορούν να εφαρμοστούν πλήρως στις πολυολεφίνες, για τις οποίες οι πιθανοί μολυντές έχουν πιο μεγάλο εύρος μοριακών βαρών.

8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα, προτείνονται κάποιες βελτιώσεις για τη μελλοντική εφαρμογή της τεχνικής SST ως μέθοδος απορρύπανσης των πολυολεφινών.

Αρχικά, κρίνεται σκόπιμο η μελέτη να επικεντρωθεί στην απορρύπανση PP, λόγω της δυνατότητας εφαρμογής υψηλότερων θερμοκρασιών που διευκολύνουν τη διαδικασία απορρύπανσης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας από τα δείγματα PP απομακρύνθηκε ο μολυντής με το μικρότερο μοριακό βάρος και την απλούστερη δομή. Σε επόμενο στάδιο, θα ήταν χρήσιμο να μεταβληθούν ορισμένες συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, έτσι ώστε να μελετηθεί και η απορρύπανση μεγαλύτερου μοριακού βάρους μορίων και διαφορετικής πολικότητας. Ενδιαφέρον θα είχε να παρακολουθηθεί εάν ο χρόνος διεξαγωγής του κρίσιμου σταδίου (χρόνος εφαρμογής SST) αποτελεί κρίσιμη παράμετρο στη διαδικασία απορρύπανσης. Αύξησή του ενδεχομένως να πρόσφερε τον απαραίτητο χρόνο ακόμα και σε μεγαλύτερου μοριακού βάρους μόρια να απομακρυνθούν. Τέλος, η ροή του αζώτου είναι μια παράμετρος, η οποία είναι απαραίτητο να μελετηθεί σε επόμενες έρευνες. Έχει ήδη διατυπωθεί βιβλιογραφικά ότι η ροή του φέροντος αερίου επηρεάζει την επιφανειακή διάχυση του μολυντή. Συγκεκριμένα, αύξηση της ταχύτητας ροής μπορεί να μειώσει την αντίσταση που βρίσκει ο μολυντής κατά την διάχυσή του από την επιφάνεια του πολυμερούς προς την μάζα του αερίου. Στις παρούσες εργαστηριακές συνθήκες η ροή του αζώτου δεν επιδεχόταν αύξηση στον συγκεκριμένο εργαστηριακό εξοπλισμό, και η ταχύτητά του κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα (0,5 L/min).

8.3 Συγκεντρωτικοί πίνακες αποτελεσμάτων

Στους παρακάτω συγκεντρωτικούς πίνακες παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων στα διάφορα δείγματα LDPE, PP που λήφθηκαν από τους δύο κύκλους πειραμάτων.

Πίνακας 8.1: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων για τα δείγματα LDPE

LDPE						
Δείγμα	Κοκκομετρία (μm)	Τ εφαρμογής SST (°C)	C° Methyl stearate (ppm)	C° Uvitex OB (ppm)	T _m (°C)	X _c (%)
Αναφοράς	3900	-	396 ± 14,43	370 ± 21,05	118,7	29,4
Step 2B - SST	3900	98,8	278,5 ± 20,51	422 ± 16,97	-	-
Step 3 – Εκβολή & SST	2300		248 ± 31,11	521,5 ± 62,93	-	-
Step 2B - SST	3900	102,1	388 ± 33,77	372 ± 1,54	118,4	36,4
Step 3 – Εκβολή & SST	2300		286 ± 43,13	391 ± 42,97	116,1	36,1
Step 2B - SST	3900	105,1	265 ± 41,32	359 ± 7,30	118,1	38,4
Step 3 – Εκβολή & SST	2300		221 ± 36,31	372 ± 11,89	116,2	35,9
Step 2B - SST	500	102,1	317 ± 72,36	379 ± 38,16	114,9	34,8
Step 3 – Εκβολή & SST	500		277 ± 18,93	388 ± 38,68	115,4	37,6
Step 2B - SST	300	102,1	332 ± 32,62	359 ± 4,16	114,7	35,6
Step 3 – Εκβολή & SST	300		313 ± 22,81	392 ± 60,75	115,2	37,8

Πίνακας 8.2: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων για τα δείγματα PP

PP						
Δείγμα	Κοκκομετρία (μm)	T εφαρμογής SST (°C)	C° Methyl stearate (ppm)	C° Uvitex OB (ppm)	T _m (°C)	X _c (%)
Αναφοράς	3900	-	429 ± 20,14	359 ± 39,62	169,3	40,8
Step 2B - SST	3900	141,6	26,5 ± 4,95	288,5 ± 60,10	-	-
Step 3 – Εκβολή & SST	2300		0 ± 0	310,5 ± 44,55	-	-
Step 2B - SST	3900	152,8	38 ± 11,28	333 ± 9,47	168,9	48,7
Step 3 – Εκβολή & SST	2300		13 ± 1,28	366 ± 57	171,1	48,3
Step 2B - SST	3900	155,2	1,17 ± 1,02	332 ± 3,54	171,3	48,6
Step 3 – Εκβολή & SST	2300		0,25 ± 0,11	317 ± 22,57	170,6	50,5
Step 2B - SST	500	155,2	0,92 ± 0,09	390 ± 63,27	166,9	49,8
Step 3 – Εκβολή & SST	500		0 ± 0	357 ± 78,20	168,7	43,4
Step 2B - SST	300	155,2	0,08 ± 0,12	378 ± 38,73	167,3	47,4
Step 3 – Εκβολή & SST	300		0,23 ± 0,32	344 ± 19,19	168,8	47,1

