ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΦΙΛΜ ΛΟΓΩ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΟΥΣΑΘΑΝΑΣ ΜΑΤΘΑΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Καθηγήτρια

Ε.ΚΟΝΤΟΥ-ΔΡΟΥΓΚΑ

ΑΘΗΝΑ, 2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμότατα την καθηγήτρια μου Ευαγγελία Κοντού για τον πολύτιμο χρόνο που προσέφερε για την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας και για την εμπιστοσύνη και υπομονή που επέδειξε μιας και πολλές φορές δεν ήμουν διαθέσιμος λόγω δουλειάς.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

Εισαγωγικά 5

Κεφάλαιο 1ο : Γενικές Πληροφορίες περί Πλαστικών 6

1.1 Μόλυνση του Περιβάλλοντος 6

1.2 Αντιμετώπιση Απορριμμάτων 6

1.3 Ανακύκλωση 8

1.4 Πλαστικά 8

1.5 Βιοδιασπώμενα 9

Κεφάλαιο 2ο : Γήρανση Υλικών 10

2.1 Φυσική γήρανση υλικών 10

2.2 Γήρανση σε Θαλασσινό Νερό 11

2.3 Τεχνητή Γήρανση και Φούρνος Suntest 13

2.3.1 Τεχνητή Γήρανση 13

2.3.1.1 Υπεριώδης ακτινοβολία 13

2.3.1.2 Υγρασία 14

2.3.1.3 Θερμότητα 14

2.3.2 Φούρνος Γήρανσης SUNTEST CPS 14

2.3.2.1 Περιγραφή της Μηχανής 15

Κεφάλαιο 3ο : Πειραματικές μέθοδοι 19

3.1 Πείραμα Εφελκυσμού 19

3.2 Πείραμα Ερπυσμού 23

Κεφάλαιο 4ο: Είδη Πολυμερών 24
4.1 PET 24
4.1.1 Ιστορία του PET 24
4.1.2 Το PET 25
4.1.3 Μέθοδοι παραγωγής 26
4.2 Mater-B 28
4.2.1 Μίγματα αμύλου με συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή 29
4.3 PAPE 31
4.3.1 Το πολυαιθυλένιο (PE) 31
4.3.2 Το Πολυαμίδιο (PA) 31
4.3.3 Διεργασία Χύτευσης 32
4.4 Πολυαιθυλένιο Υψηλής Πυκνότητας - HDPE 35
4.4.2 Παρασκευή Του Πολυαιθυλενίου Υψηλής Πυκνότητας (HDPE) 38
Κεφάλαιο 5ο : Πειραματική Διαδικασία 39
Κεφάλαιο 6ο : Αποτελέσματα 44
Κεφάλαιο 7ο : Συμπεράσματα 76
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 78

ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της υποβάθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερικών φιλμ και συγκεκριμένα τα PET, PA/PE, Mater-B και HDPE μετά από την καταπόνησή τους από την διαδικασία φυσικής και τεχνητής γήρανσης. Συγκεκριμένα τα αποτελέσματα που μελετάμε από μηχανικής άποψης είναι αυτά που λαμβάνουμε από τον εφελκυσμό και ερπυσμό των αντίστοιχων γηρασμένων και αγήραστων υλικών.

Η διπλωματική εργασία απαρτίζεται από εφτά κεφάλαια. Στο 1^{ο} κεφάλαιο αναλύουμε το θέμα της λανθασμένης διαχείρισης των απορριμμάτων, το οποίο οδήγησε στην μόλυνση του περιβάλλοντος. Για την αντιμετώπιση λοιπόν του προβλήματος έρχονται να πάρουν θέση τα βιοδιασπώμενα στον τομέα των πλαστικών και γενικότερα η ανακύκλωση.

Στο 2^{ο} κεφάλαιο παραθέτουμε την ικανότητα που έχει η φύση να ανακυκλώνει τα υλικά. Αν και μακροπρόθεσμη και χρονοβόρα αυτή η διαδικασία ήταν αποτελεσματική μέχρι τον προηγούμενο αιώνα. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται φυσική γήρανση. Για ερευνητικούς λόγους, θέλοντας να μελετήσουμε τις μηχανικές ιδιότητες και την βιοδιάσπαση των στοιχείων χωρίς να χρειάζεται να περιμένουμε την φύση, δημιουργήσαμε συσκευές που προσομοιάζουν την φυσική γήρανση αλλά με πιο γρήγορους ρυθμούς. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται τεχνητή γήρανση.

Στο 3^{ο} κεφάλαιο μελετάμε τους τρόπους που θα αναδείξουν αλλαγές στις μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού μετά το πέρας κάποιου χρονικού διαστήματος φυσικής ή τεχνητής γήρανσης. Τέτοιου τύπου μετρήσεις είναι ο εφελκυσμός και ο ερπυσμός.

Στο 4^{ο} κεφάλαιο περιέχονται πληροφορίες σχετικά με τα πολυμερή που μελετήσαμε. Τα Mater-B, PET, PAPE και HDPE αποτελούν τέσσερα από τα πλέον διαδεδομένα σε μορφή φιλμ πολυμερών.

Στο 5^{ο} κεφάλαιο αναλύουμε τη πειραματική διαδικασία, την προετοιμασία και την εκτέλεση, με σκοπό την εξαγωγή και μελέτη αποτελεσμάτων.

Στο 6^{ο} παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που πήραμε από το κάθε υλικό. Τα υλικά, μετά από φυσική και τεχνητή γήρανση, για να μελετήσουμε τις μηχανικές τους ιδιότητες, και συγκεκριμένα σε εφελκυσμό και ερπυσμό.

Κεφάλαιο 1^{ο} : Γενικές Πληροφορίες περι Πλαστικών

1.1 Μόλυνση του Περιβάλλοντος

Μόλυνση του περιβάλλοντος ονομάζουμε την ρύπανση διαφόρων βιολογικών συστατικών των φυσικών στοιχείων του πλανήτη ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας. Ταξινομείται σε διάφορες γνωστές κατηγορίες οπως η μόλυνση του αέρα, των υδάτων και του εδάφους. Οι αιτίες μόλυνσης είναι αναρίθμητες. Η χρήση του μεγάλου αριθμού φυτοφαρμάκων, η δημιουργία πολλών εργοστασίων χωρίς την εφαρμογή καταλλήλων μέτρων προστασίας και η μη-ανακύκλωση τόνων απορριμμάτων προερχόμενα κυρίως από τις μεγαλουπόλεις είναι οι κυριότερες. Έτσι λοιπόν λαμβάνονται διάφορα μέτρα αντιμετώπισης και περιορισμού του προβλήματος, Το ISO 14000 αποτελεί ένα πρότυπο για την προστασία του περιβάλλοντος. Μέσω αυτού αναπτύσσονται στρατηγικές πρόβλεψης που έχουν να κάνουν με την προστασία του περιβάλλοντος[14].

1.2 Αντιμετώπιση Απορριμμάτων

Τα απορρίμματα αποτελούν σήμερα ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά ζητήματα της χώρας μας. Το γεγονός αυτό δεν σημαίνει ότι σε άλλες χώρες του πλανήτη δεν αντιμετωπίζονται παρόμοια προβλήματα. Το ζήτημα των απορριμμάτων γεννάται τις τελευταίες δεκαετίες λόγο της αλματώδους αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού. Πράγματι ο πληθυσμός της γης από 1 δις. στις αρχές του 19^{ου} αιώνα έχει φτάσει σήμερα τα 8 δις.

Η τακτική λοιπόν που μέχρι πρόσφατα ακολουθούταν,σχετικά με την διάθεση των απορριμμάτων ήταν η εύρεση ενός χώρου, τις χωματερές, στον οποίο πετάγονταν ανεξάρτητα από τον τύπο του οικοσυστήματος, τη μορφολογία του χώρου και το υδρολογικό υπόστρωμα. Εκεί τα απορρίμματα είτε καίγονταν, με στόχο την μείωση του όγκου τους, είτε καλύπτονταν με χώμα. Αυτές οι μέθοδοι εκτός της μεγάλης επιβάρυνσης που έχουν στο ήδη υπάρχον πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι και μη αποτελεσματικές. Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται υλικά τα οποία συναντάμε στις χωματερές και ο χρόνος αποσύνθεσης τους[14].

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1: Υλικά που συναντάμε στις χωματερές και χρόνος αποσύνθεσης τους

Χαρτί/Εφημερίδα	2-4 εβδομάδες
Φλούδες πορτοκαλιού/μπανάνας	2-5 εβδομάδες
Φύλλα φυτών	1-3 μήνες
Βαμβακερό ύφασμα	1-5 μήνες
Σχοινί	3-14 μήνες
Ραβδί από μπαμπού	1-3 χρόνια
Μάλλινο ύφασμα	1 χρόνος
Αποτσίγαρα	1-5 χρόνια
Χαρτί με επίστρωση πλαστικού	5 χρόνια
Πλαστική σακούλα	10-20 χρόνια
Πάνα μωρού	10-20 χρόνια
Πλαστικό ποτήρι	250 χρόνια
Πλαστικό μπουκάλι	> 450 χρόνια
Υλικά από νάιλον	30-40 χρόνια
Αλουμινένια κουτιά	80-500 χρόνια
Τενεκεδάκι κονσέρβας	100 χρόνια
Γυαλί	άγνωστο > 500 χρόνια

1.3 Ανακύκλωση

Ανακύκλωση απορριμμάτων, με βάση τον ορισμό, είναι η διαδικασία με την οποία επαναχρησιμοποιείται εν μέρη ή ολικά οτιδήποτε αποτελεί έμμεσα ή άμεσα αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας και το οποίο στην μορφή που είναι δεν αποτελεί πλέον αγαθό για τον άνθρωπο. Στην διαδικασία αυτή συνήθως τα απορρίμματα μετατρέπονται σε πρώτες ύλες από τις οποίες παράγονται νέα αγαθά.

Για να φτάσουν όμως τα απορρίμματα στις ειδικές εγκαταστάσεις ανακύκλωσης μεγάλο μερίδιο ευθύνης έχουν οι πολίτες. Εκτός από την προσπάθεια που πρέπει να γίνει στην αλλαγή του καταναλωτικού προτύπου, ο πολίτης καλείται επίσης να διαχωρίσει σε κατηγορίες τα υπολείμματα που καταλήγουν στα απορρίμματα ώστε να διευκολυνθεί η επεξεργασία τους. Μόλις γίνει ο διαχωρισμός οι πολίτες τοποθετούν τα απορρίμματα στους ειδικούς κάδους ανακύκλωσης και από εκεί με τα απορριμματοφόρα πηγαίνουν στα Ειδικά Σημεία Διαχείρισης Απορριμμάτων όπου θα γίνει η επεξεργασία τους[14].

1.4 Πλαστικά

Το πλαστικό εκτός του γεγονότος ότι απαιτεί τον περισσότερο χρόνο για να διασπαστεί, είναι και το υλικό με την μέγιστη χρησιμότητα στις μέρες μας. Οπότε συμπεραίνουμε ότι θα έπρεπε να είναι και το υλικό με το μέγιστο ποσοστό ανακύκλωσης. Δυστυχώς, λόγω της ποικιλίας φυσικών και χημικών ιδιοτήτων που διαθέτουν και της πολυπλοκότητας της διαδικασίας ανακύκλωσης τους, την κάνει οικονομικά μη-συμφέρουσα[16].

1.5 Βιοδιασπώμενα

Τα λεγόμενα βιοδιασπώμενα ή βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά (biodegradable polymers) έκαναν την εμφάνισή τους στην αγορά πριν περίπου 40 χρόνια. Υπάρχει η πεποίθηση ότι τα βιοδιασπώμενα πολυμερικά υλικά θα μειώσουν την ανάγκη για παραγωγή συνθετικών πλαστικών σε χαμηλό κόστος, δημιουργώντας θετικά αποτελέσματα τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά. Η βιοδιάσπαση των πλαστικών δεν εξαρτάται μόνο από την πρώτη ύλη παραγωγής τους, αλλά και από τη χημική δομή τους. Για το λόγο αυτό τα βιοδιασπώμενα πλαστικά μπορεί να προέρχονται από φυσικά ή από συνθετικά πολυμερή.
Τα «περιβαλλοντικά διασπώμενα πολυμερή» χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με το μηχανισμό διάσπασής τους, οι οποίες είναι οι εξής:

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

Τα υδρο-βιοδιασπώμενα πολυμερή διασπώνται μέσω υδρόλυσης, είναι εκείνα που περιέχουν άμυλο ή παράγωγά του σε υψηλό ποσοστό. Τα φωτο-διασπώμενα πολυμερή διασπώνται μόνο με την επίδραση ηλιακής ακτινοβολίας. Τα φωτο- βιοδιασπώμενα πολυμερή, αντιθέτως, δεν απαιτούν τη συνεχή παρουσία φωτός. Η τεχνολογία τους βασίζεται στην προσθήκη μικρής ποσότητας «διασπαστή» ο οποίος εισαγόμενος στο πλαστικό κατά τη διαδικασία παραγωγής της πρώτης ύλης αλλάζει τη συμπεριφορά του πλαστικού. Τα φωτο-βιοδιασπώμενα πλαστικά, αφού εκτεθούν για κάποιο διάστημα στον ήλιο, ακόμη και με την ταφή, θα αποικοδομηθούν με την βοήθεια βακτηρίων και μυκήτων καθώς προηγούμενα ο «διασπαστής» έχει διασπάσει τα μακρομόρια του πλαστικού σε άλλα μικρότερα. Τα βιοδιαβρώσιμα πολυμερή διασπώνται από φυσικούς παράγοντες, κυρίως παρουσία μικροοργανισμών, και μπορεί να περιλαμβάνει διαδικασίες όπως η διάλυση στο νερό. Τα περιβάλλοντα διάσπασης των φωτο-διασπώμενων και βιοδιαβρώσιμων πολυμερών διαφέρουν και για το λόγο αυτό δεν ανήκουν στην κατηγορία των βιοδιασπώμενων πολυμερών[5][7].

Κεφάλαιο 2^{ο} : Γήρανση Υλικών

2.1 Φυσική γήρανση υλικών

Είναι γνωστό εδώ και αρκετά χρόνια ότι τα άμορφα υλικά δεν βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Ως σταθεροποιημένα υγρά έχουν υψηλότερη εντροπία, όγκο κτλ από ότι έχουν στην κατάσταση ισορροπίας. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης η μοριακή κινητικότητα δεν είναι μηδέν αλλά υπάρχει μια σταδιακή και βαθμιαία προσέγγιση στην ισορροπία. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται φυσική γήρανση και αλλάζει αρκετές από τις ιδιότητες του υλικού. Στην πραγματικότητα η φυσική γήρανση είναι μια συνέχεια της υαλοποίησης σε θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης. Επομένως θα επηρεάζει όλες εκείνες τις ιδιότητες που εξαρτώνται από την θερμοκρασία και υφίστανται δραματικές αλλαγές στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Κατά την διάρκεια της γήρανσης το υλικό υαλοποιείται, γίνεται πιο δύσκαμπτο και εύθραυστο, και μειώνονται σταδιακά οι τάσεις ερπυσμού, χαλάρωσης καθώς και οι διηλεκτρικές σταθερές. Στις μέρες μας γίνεται ευρεία χρήση πολυμερών υλικών σε πληθώρα κατασκευών, οι οποίες είναι εκτιθέμενες στο φυσικό περιβάλλον. Η μακροπρόθεσμη έκθεση ενός πολυμερούς ή σύνθετου υλικού στο περιβάλλον οδηγεί στην αλλαγή των αρχικών του ιδιοτήτων. Η διαδικασία αυτή της υποβάθμισης – γήρανσης των υλικών μπορεί να εμφανιστεί με διάφορους μηχανισμούς και μορφές. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να δρουν ταυτόχρονα, ανταγωνιστικά ή συνεργατικά, γεγονός που εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τα μηχανικά φορτία που ασκούνται στο υλικό.

Από τους πιο βασικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες υποβάθμισης είναι η έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία, τη θερμότητα και το νερό. Οι συντελεστές αυτοί προκαλούν μεταβολές στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Το φώς προκαλεί χαρακτηριστικές μεταβολές τόσο στις οπτικές ιδιότητες των χρωστικών, που τα πολυμερή περιέχουν, όσο και στις φυσικοχημικές ιδιότητες των ίδιων των πολυμερών.

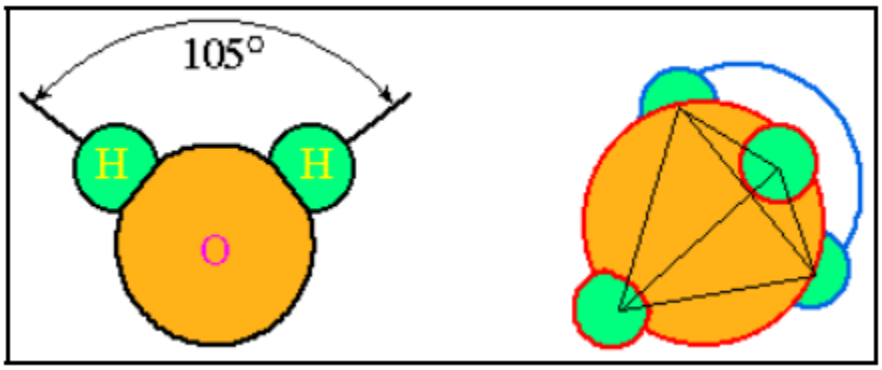
Μία άλλη σημαντική παράμετρος που είναι δυνατόν να επιδράσει δυσμενώς στις ιδιότητες των χρωμάτων είναι η υγρασία. Το νερό στην ατμόσφαιρα οφείλεται στους υδρατμούς, τη βροχή ή το λιώσιμο των πάγων και του χιονιού. Με αυτό το τρόπο, το νερό αυτό είναι πιθανό να απορροφηθεί ή να διαπεράσει το στρώμα της πολυμερικής επιφάνειας[5][14].

2.2 Γήρανση σε Θαλασσινό Νερό

Το θαλασσινό νερό είναι ένα σύνθετο διάλυμα διαλυμένων μετάλλων, ιχνοστοιχείων και αλάτων. Η φύση του ωκεάνιου νερού είναι όμοια με αυτή του αποσταγμένου νερού, με τη μόνη διαφορά ότι η σύσταση του ωκεάνιου νερού μεταβάλλεται από :

1. την επίδραση των θαλάσσιων οργανισμών στο νερό
2. την επίδραση των γεωλογικών σχηματισμών που περιβάλλουν το παγκόσμιο ωκεανό.

Το νερό είναι η μόνη ουσία στο πλανήτη Γη που βρίσκεται ταυτόχρονα και στις τρεις φάσεις της ύλης, δηλ. τη στερεά (με τη μορφή του πάγου), την υγρή (με τη μορφή του νερού) και την αέρια (με τη μορφή των υδρατμών). Η χημική σύσταση του νερού του προσδίδει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και μοναδικές ιδιότητες που θα μελετήσουμε στη συνέχεια. Το νερό αποτελείται από δύο άτομα θετικά φορτισμένου υδρογόνου (τοποθετημένα σε γωνία 105ο μεταξύ τους) και ένα μόνο άτομο αρνητικά φορτισμένου οξυγόνου. Τα ηλεκτρόνια των ατόμων υδρογόνου βρίσκονται τοποθετημένα ελαφρά προς τη πλευρά του ατόμου οξυγόνου, αφήνοντας τα πρωτόνια των ατόμων υδρογόνου μερικώς εκτεθειμένα. Η διάταξη αυτή έχει σαν αποτέλεσμα το μόριο του νερού να παρουσιάζει ελαφρά ηλεκτρική πολικότητα και να συμπεριφέρεται σαν ηλεκτρικό δίπολο .



Εικόνα 2.1 : (Αριστερά) Διάταξη ατόμου οξυγόνου (O) και δυο ατόμων υδρογόνου (H) στο μόριο νερού. Η γωνία μεταξύ των θετικά φορτισμένων ατόμων είναι 105° , η οποία είναι πολύ κοντά στη γωνία ενός τετραέδρου. (Δεξιά) Αλληλοεπίδραση δυο μορίων νερού στη τετραεδρική διάταξη ενός δεσμού υδρογόνου.

Αυτή η μοριακή πολικότητα έχει σαν αποτέλεσμα την υψηλή διηλεκτρική σταθερά του νερού (δηλ. την δυνατότητα να αντιστέκεται σε εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία), και την υψηλή διαλυτική ικανότητα. Το νερό είναι ικανό να διαλύει τις περισσότερες ουσίες από κάθε άλλο υγρό[12][14].

Εικόνα 2.2: Χρόνος Αποσύνθεσης υλικών σε θαλασσινό νερό.

2.3 Τεχνητή Γήρανση και Φούρνος Suntest

2.3.1 Τεχνητή Γήρανση

Η τεχνητή γήρανση των υλικών είναι η διαδικασία κατά την οποία δημιουργούνται εικονικές συνθήκες θέρμανσης, κραδασμών και φωτισμού με σκοπό να επιταχύνουμε την φυσική γήρανση των υλικών. Η χρησιμοποίηση αυτής της μεθόδου γίνεται με σκοπό να καθοριστούν οι αλλαγές των ιδιοτήτων των υλικών και οποιεσδήποτε δομικές αλλαγές σε συντομότερο χρονικό διάστημα σε σχέση με την φυσική γήρανση, συνήθως σε εργαστήρια κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της διάρκειας ζωής ενός υλικού όταν δεν είναι διαθέσιμα τα δεδομένα για τον χρόνο ζωής του. Για την παρακολούθηση των παραπάνω αλλαγών κατά την διάρκεια της τεχνητής γήρανσης, το υλικό υφίσταται είτε αντιπροσωπευτικά επίπεδα τάσης για μακροχρόνια περίοδο, είτε ασυνήθιστα υψηλές τάσεις με σκοπό την επιτάχυνση των φαινομένων της φυσικής γήρανσης, είτε τάσεις που εκ προθέσεως προκαλούν αστοχίες στο υλικό. Τα πολυμερή υλικά για παράδειγμα συνήθως υφίστανται αυξημένες θερμοκρασίες έτσι ώστε να προκαλέσουμε την διάσπαση των χημικών τους δεσμών. Επίσης το υλικό αλλά και η διάταξη που χρησιμοποιούμε για τα πειράματα της τεχνητής γήρανσης μπορούν να εκτεθούν σε γρήγορες αλλά ελεγχόμενες αλλαγές θερμοκρασίας, πίεσης και υγρασίας, όπως για παράδειγμα συνθήκες θέρμανσης ή ψύξης μπορούν να προσομοιώσουν την επίδραση της μέρας ή της νύχτας για κάποιο χρονικό διάστημα.

2.3.1.1 Υπεριώδης ακτινοβολία

Ως πηγή φωτός χρησιμοποιούνται λάμπες που φθορίζουν υπεριώδη ακτινοβολία (200-400 nm). Η κατασκευή των συγκεκριμένων λαμπτήρων δε καθιστά δυνατό για αυτούς να προσομοιάσουν όλο το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας, παρά μόνο τη βλαβερή υπεριώδη περιοχή του ηλιακού φάσματος. Παρόλο που μόνο το 5 % της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στη γη αποτελεί την υπεριώδη ακτινοβολία, αυτή και μόνο είναι υπεύθυνη για τις αξιοσημείωτες αλλαγές που προκαλούνται στα πολυμερή. Υπάρχουν τριών ειδών λαμπτήρων που φθορίζουν υπεριώδη ακτινοβολία: οι λάμπες FS-40 και UVB-313 που παράγουν φως με μέγιστη απόδοση τα 313 nm και οι λάμπες UVA-340, που παράγουν φάσμα αρκετά όμοιο με αυτό του φυσικού φωτός μιας και διαμορφώνεται από μήκη κύματος της περιοχής UVA, αλλά και μία μικρή ποσότητα μηκών κύματος της περιοχής UVB. Συνήθως γίνεται επιλογή των 300 nm ως ελάχιστο μήκος κύματος της ακτινοβολίας και αυτό επειδή η υπεριώδης ακτινοβολία μικρότερου μήκους κύματος (UVC) απορροφάται από το όζον της ατμόσφαιρας και δε φτάνει στη γη ή φτάνει σε πολύ μικρό ποσοστό. Η ενέργεια των φωτονίων της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ανάλογη με την ενέργεια των ομοιοπολικών δεσμών των πολυμερών (290-460 KJ/mol). Έτσι τα υπεριώδη φωτόνια που απορροφώνται από τα πολυμερή οδηγούν σε φωτοξειδωτικές αντιδράσεις που προκαλούν την υποβάθμιση του υλικού. Οι διαδικασίες αυτές ουσιαστικά μπορεί να προκαλέσουν είτε σχάση της μοριακής αλυσίδας είτε περαιτέρω πολυμερισμό. Και στις δυο περιπτώσεις παρατηρείται υποβάθμιση του υλικού.

2.3.1.2 Υγρασία

Η υγρασία μπορεί να προσομοιωθεί με ψεκασμό νερού, συμπύκνωμα, ομίχλη ή εμβάπτιση. Εκτός, όμως από την διαδικασία της ύγρανσης πραγματοποιείται και η αντίστροφη διαδικασία, η ξήρανση. Η τελευταία επιτυγχάνεται με εξάτμιση του νερού, που υπάρχει στο θάλαμο σε μορφή υδρατμών, γεγονός που οδηγεί στην συρρίκνωση της πολυμερικής επιφάνειας. Η διεργασία της υποβάθμισης που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των δειγμάτων εξαρτάται από τη διαπερατότητά της, καθώς και από τον χρόνο επαφής που απαιτείται για να αρχίσει η διείσδυση του νερού. Ανάλογα με την συσκευή της επιταχυνόμενης γήρανσης που χρησιμοποιείται μπορεί να αυξηθεί η έκθεση σε υγρασία, είτε αυξάνοντας τον αριθμό των ξηρών/υγρών κύκλων, είτε αυξάνοντας τον χρόνο έκθεσης στην υγρασία.

2.3.1.3 Θερμότητα

Στη υποβάθμιση λόγω φωτοχημικών μηχανισμών σημαντικό ρόλο παίζει η θερμοκρασία και το θερμικό περιβάλλον. Το θερμικό περιβάλλον περιλαμβάνει εξωτερικούς παράγοντες όπως είναι η περιβάλλουσα θερμοκρασία, οι καταστάσεις σκιάς, η κάλυψη των σύννεφων, η συμπύκνωση και οι καταστάσεις του ανέμου. Η υποβάθμιση των επικαλυπτικών (επιφανειακών στρωμάτων όπως για παράδειγμα χρωστικές ουσίες) συμβαίνει ταχύτερα σε αυξημένες θερμοκρασίες, ενώ η διακύμανση της θερμοκρασίας οδηγεί στην άσκηση δυνάμεων διαστολής και συστολής σε αυτά. Ως επακόλουθο είναι η δημιουργία ρωγμών, ξεφλούδισμα ακόμα και απώλεια πρόσφυσης στην επιφάνεια του επικαλυπτικού. Επιπλέον, η αυξημένη θερμοκρασία επιπλέον επιταχύνει τη δράση των υπόλοιπων παραμέτρων της επιταχυνόμενης γήρανσης (υπεριώδη ακτινοβολία και υγρασία).

2.3.2 Φούρνος Γήρανσης SUNTEST CPS

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η συσκευή SUNTEST CPS με στόχο την επιβολή συνθηκών επιταχυνόμενης γήρανσης.

Η ακτινοβολία ΧΕΝΟΝ, το σύστημα φίλτρων και το παραβολικό σχήμα του πειραματικού θαλάμου παρέχουν αποτελέσματα σε καλή συσχέτιση με το εξωτερικό περιβάλλον.

Μπορούμε να επισημάνουμε εφτά σημαντικά χαρακτηριστικά:

1. Η κατανομή της ακτινοβολίας(ΧΕΝΟΝ), παρόμοια με το φυσικό φως του ηλίου, κάνει τα πειραματικά αποτελέσματα συγκρίσιμα με αυτά που λαμβάνουν χώρα σε εξωτερικό περιβάλλον της Φλόριντα.
2. Η σταθερή ακτινοβολία που επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ελεγχόμενη ακτινοβολία μας δίνει επαληθευμένα αποτελέσματα. Εκ του ονόματος, επίσης, φαίνεται ότι η ακτινοβολία είναι ελεγχόμενη (CPS=Controlled Power System).

3. Η ακτινοβολία κυμαίνεται από 765 W/m^2 και 400 W/m^2 (max UV για λ<800nm) και παραμένει στην επιλεγμένη τιμή.
4. Μείωση του χρόνου εκτέλεσης της πειραματικής διαδικασίας χάρης την UV ακτινοβολία.
5. Δυνατότητα τρισδιάστατου ελέγχου του δείγματος.
6. Αποτελεί μια οικονομική πειραματική διαδικασία, χωρίς λειτουργικά έξοδα.
7. Η συσκευή έχει κατασκευαστεί για να μεταφέρεται και να καλύπτει τον ελάχιστο δυνατό χώρο.

2.3.2.1 Περιγραφή της συσκευής SUNTEST CPS

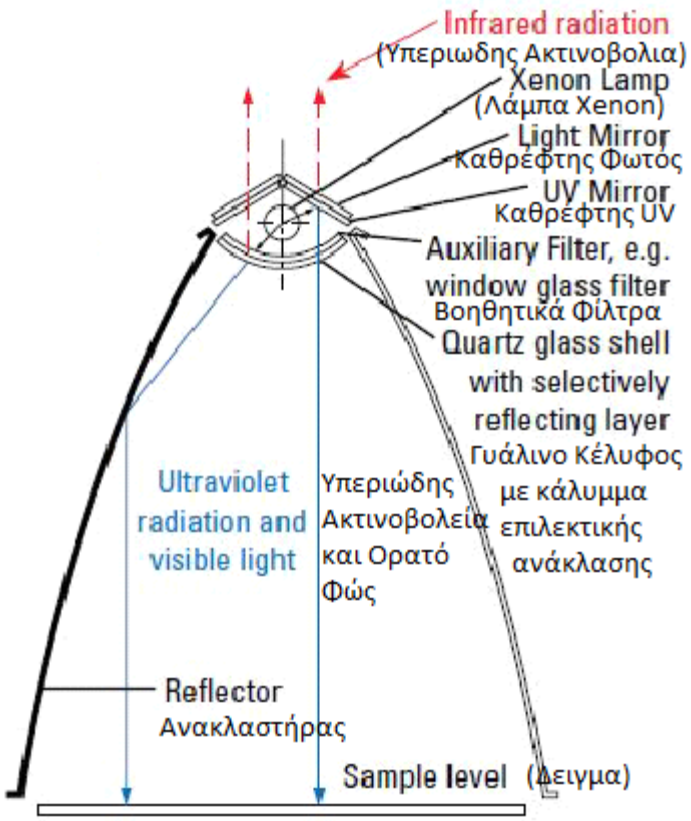
Όπως προ είπαμε η ακτινοβολία της συσκευής κυμαίνεται από 765 W/m^2 και 400 W/m^2 (max UV για λ<800nm) με μέγιστο φιλτράρισμα των ακτινών UV και λ<800nm.

Η θερμοκρασία στο επίπεδο δείγμα είναι γύρω στους 45 βαθμούς Κελσίου στην μέγιστη εκπομπή ακτινοβολίας. Για δείγματα, τα οποία είναι ευάλωτα στις υψηλές θερμοκρασίες , μπορούμε να μειώσουμε την θερμοκρασία του θαλάμου απλά μειώνοντας την ένταση της ακτινοβολίας.

Η μονάδα βύθισης επιτρέπει την ενυδάτωση του δείγματος. Με την βοήθεια του προγράμματος βύθισης μπορούμε να επιλέξουμε την περίοδο ενυδάτωσης από 1 ως 999 λεπτά. Η λειτουργία ροής της αντλίας μας επιτρέπει την βέλτιστη κυκλοφορία του νερού.

Το παραβολικό κάτοπτρο συμβάλει στην ομοιόμορφη κατανομή της ακτινοβολίας σε όλη την επιφάνεια του υλικού. Η ζωή μιας λυχνίας ΧΕΝΟΝ είναι 1500 λειτουργικές ώρες.

Επιλέγοντας επιπλέον φίλτρα κατασκευασμένα από ειδικό υπεριώδες γυαλί μπορεί να αλλάξει η διακύμανση της UV-ακτινοβολίας.



Εικόνα 2.3 : Σχεδιάγραμμα του εσωτερικού για την μηχανή τεχνητής γήρανσης SunTest.

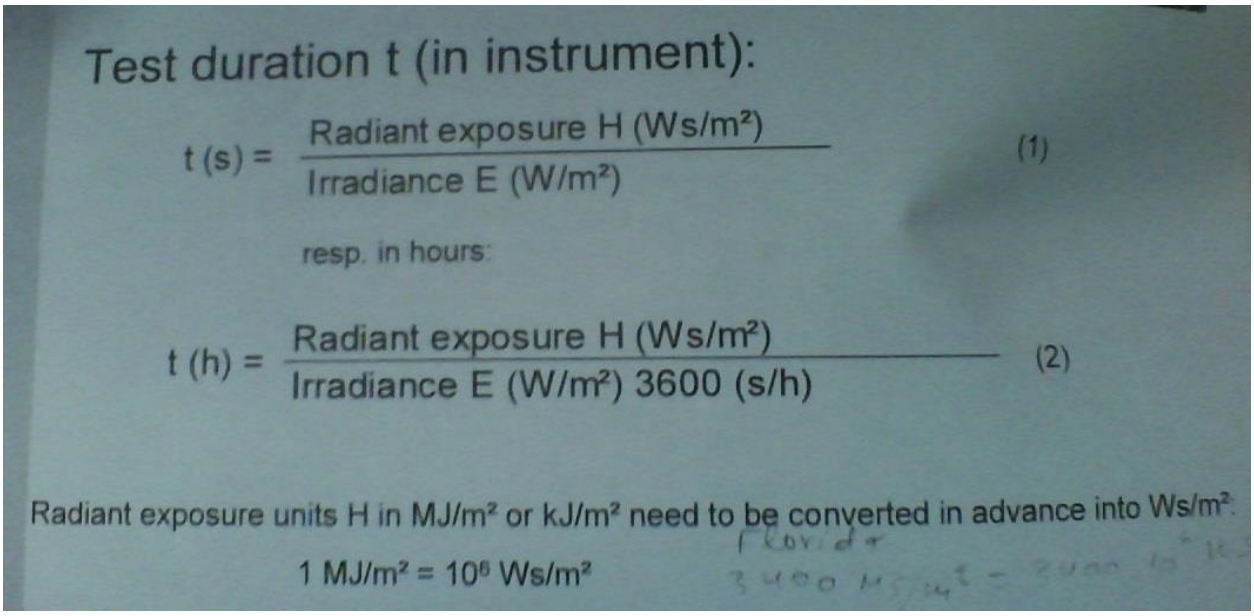
Οι διακυμάνσεις της ηλιακής ακτινοβολίας-UV είναι ο κυρίως λόγος της φωτοαποικοδόμισης των υλικών. Γι' αυτό, οι μετρήσεις στα όργανα για επιταχυνόμενη γήρανση εκτελούνται στη διακύμανση 295-400nm UV και 295-800nm UV+ορατό φως.Οι θερμοκρασιακές μετρήσεις που παίρνουμε είναι αποτελέσματα της συνολικής ακτινοβολίας[11].

TYPICAL CLIMATES: AVERAGE RADIANT EXPOSURE PER YEAR (conversion between the different spectral ranges according to CIE TC 20-1972)					
UNIT / REGION	Langley	295-3000 nm Global J/m²	295-800 nm UV + visible J/m²	295-400 nm UV J/m²	340 nm J/m²nm
Florida	140 kLy	5850 MJ/m²	3400 MJ/m²	355 MJ/m²	3,2 MJ/m²nm
Arizona	190 kLy	8000 MJ/m²	4600 MJ/m²	440 MJ/m²	4,4 MJ/m²nm
Central Europe	85 kLy	3550 MJ/m²	2050 MJ/m²	215 MJ/m²	1,9 MJ/m²nm
Southern France (Sanary)	120 kLy	5000 MJ/m²	2900 MJ/m²	300 MJ/M²	2,7 MJ/m²nm

Πίνακας 2.1 : Μέση έκθεση ακτινοβολίας τον χρόνο σε διάφορες περιοχές του πλανήτη. Ανάλογα με το μήκος κύματος που επιλέγουμε, κυμαίνεται και το μέγεθος της ακτινοβολίας που ασκειται στο δοκιμιο.

Example : Central Europe – Xenon Instrument			
Wavelength Ranges:	300 nm-800 nm	300 nm-400 nm	340 nm
Central Europe Radiant Exposure (see table)	2050 MJ/m²	215 MJ/m²	1,90 MJ/m²nm
Xenon Instrument Irradiance	550 W/m²	60 W/m²	0,51 W/m²nm

Εικόνα 2.4 : Τιμές Ακτινοβολίας στην κεντρική Ευρώπη και της μηχανής Xenon.



Test duration t (in instrument):

$$t\,(s) = \frac{\text{Radiant exposure H (Ws/m}^2\text{)}}{\text{Irradiance E (W/m}^2\text{)}} \qquad (1)$$

resp. in hours:

$$t\,(h) = \frac{\text{Radiant exposure H (Ws/m}^2\text{)}}{\text{Irradiance E (W/m}^2\text{) 3600 (s/h)}} \qquad (2)$$

Radiant exposure units H in MJ/m² or kJ/m² need to be converted in advance into Ws/m².

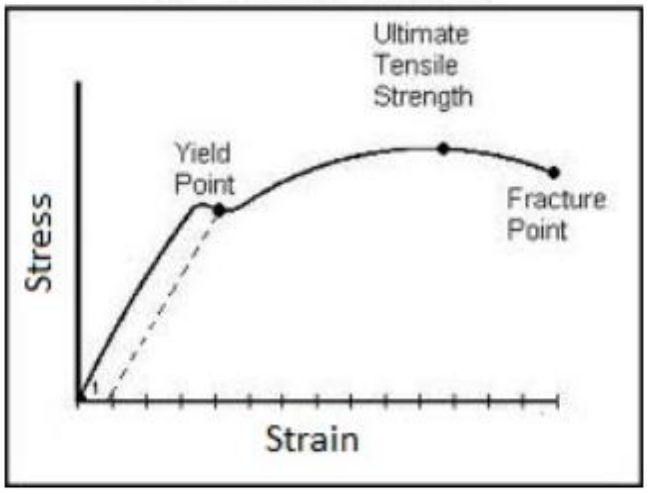
$1\ MJ/m^2 = 10^6\ Ws/m^2$

Εικόνα 2.5 : Εξίσωση υπολογισμού του χρόνου παραμονής του υλικού στον φούρνο τεχνητής γήρανσης ώστε να αντιστοιχεί στην φυσική γήρανση του ενός χρόνου.

Κεφάλαιο 3ο : Πειράματα για τον έλεγχο μηχανικής συμπεριφοράς και εξάρτησης από το χρόνο

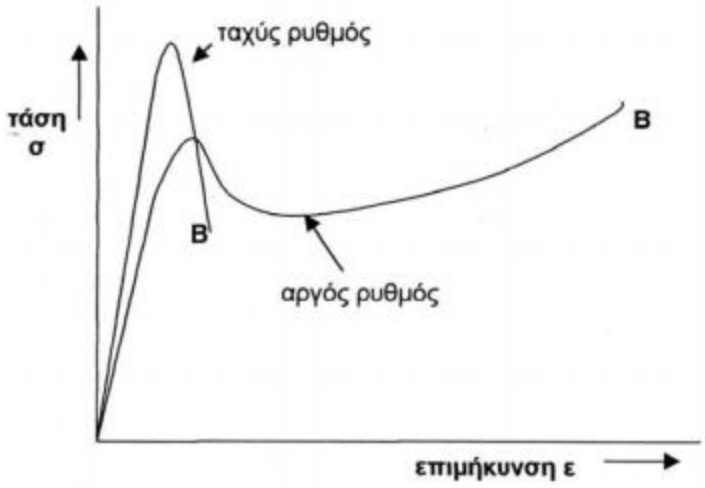
3.1 Πείραμα Εφελκυσμού

Μία από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες δοκιμές της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυμερών είναι η δοκιμή εφελκυσμού (tensile test). Η δοκιμή αυτή μας δίνει τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης (σ–ε). Μία τέτοια δοκιμή προσδιορίζει την ικανότητα του υλικού να αντέχει σε δυνάμεις που τείνουν να το εκτείνουν και το βαθμό στο οποίο το υλικό έχει εκταθεί ή παραμορφωθεί πριν τη θραύση του. Υπάρχει ένα πλήθος παραγόντων που επηρεάζουν τη μορφή ενός διαγράμματος τάσης – παραμόρφωσης. Μερικοί από αυτούς είναι η θερμοκρασία, ο ρυθμός επιμήκυνσης, η προϊστορία του υλικού, η γεωμετρία του δοκιμίου, η εξωτερική πίεση και το περιβάλλον. Ένα τέτοιο διάγραμμα είναι χρήσιμο μόνο όταν είναι πλήρως καθορισμένοι οι προηγούμενοι παράγοντες. Σε μια διάταξη εφελκυσμού, τα άκρα των δοκιμίων συγκρατούνται από δύο ειδικούς σφιγκτήρες (αρπάγες), οι οποίοι απομακρύνονται μεταξύ τους με απόλυτα ελεγχόμενη ταχύτητα, επιβάλλοντας έτσι ελεγχόμενο ρυθμό παραμόρφωσης του δοκιμίου. Πάνω στο δοκίμιο είναι προσαρμοσμένο ένα επιμηκυνσιόμετρο για τον ακριβή έλεγχο της παραμόρφωσης του δοκιμίου. Στο σχήμα που ακολουθεί (Διάγρ.3.1) φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης (σ–ε) ενός πολυμερούς. Στις χαμηλές παραμορφώσεις, η καμπύλη σ-ε είναι ευθεία γραμμή. Η περιοχή αυτή ονομάζεται γραμμική ελαστική περιοχή του υλικού. Από την κλίση της γραμμής αυτής προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας (Young Modulus) Ε του υλικού. Μετά από εκείνη την περιοχή ακολουθεί η μη γραμμική ελαστική περιοχή. Η καμπύλη αυτή εμφανίζει ένα μέγιστο στο σημείο(Yield Point). Το σημείο αυτό ονομάζεται σημείο διαρροής, η αντίστοιχη τάση σY καλείται τάση διαρροής (yield strength) ενώ η αντίστοιχη παραμόρφωση επιμήκυνση διαρροής (elongation at strength). Μετά το σημείο διαρροής το υλικό συνεχίζει να παραμορφώνεται με τάση μικρότερη της σY, με την εμφάνιση στένωσης ή λαιμού στο δοκίμιο. Αυτή η περιοχή ονομάζεται περιοχή λαίμωσης. Μετά την περιοχή λαίμωσης το δοκίμιο παραμορφώνεται υπό σταθερή σχεδόν τάση. Στην περιοχή αυτή το υλικό συμπεριφέρεται κατά κάποιο τρόπο, σαν εύκολα παραμορφώσιμο ή εύπλαστο, παρά το γεγονός ότι δεν θερμαίνεται εξωτερικά. Το φαινόμενο αυτό καλείται ψυχρή έλαση (cold drawing). Σε μεγάλες παραμορφώσεις η τάση αυξάνει συνήθως και πάλι μέχρι το τελικό σημείο θραύσης(fracture point). Η τάση στο σημείο θραύσης ονομάζεται τάση θραύσης ή αντοχή σε εφελκυσμό (tensile or ultimate strength) και η παραμόρφωση επιμήκυνση κατά τη θραύση (elongation at break).



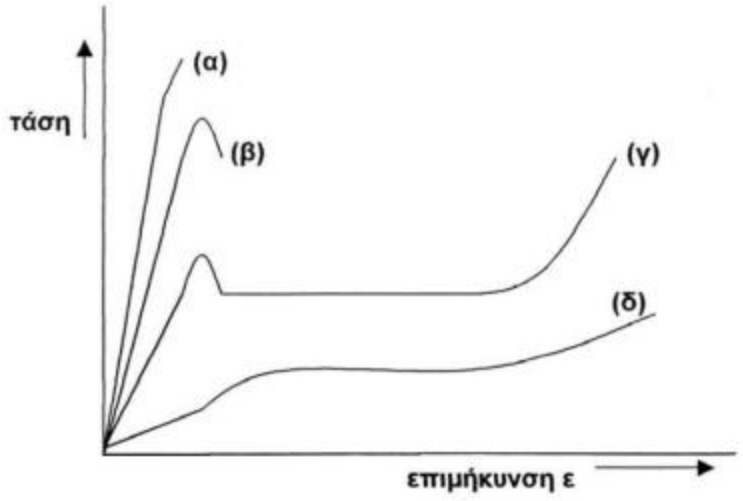
Διάγραμμα 3.1 : Τάσης – παραμόρφωσης όπου απεικονίζονται τα σημεία διαρροής (yield point), θραύσης (fracture point) και τιμή μέγιστης τάσης.

Σε ένα ελαστικό στερεό, ο ρυθμός που επιβάλλουμε την παραμόρφωση σε μια δοκιμή εφελκυσμού, δεν επηρεάζει την απόκριση του υλικού, όμως στην περίπτωση ιξωδοελαστικού υλικού (όπως είναι τα πολυμερή), μία μόνο δοκιμή εφελκυσμού με ένα συγκεκριμένο ρυθμό παραμόρφωσης, δεν αρκεί για την εκτίμηση της μηχανικής συμπεριφοράς ενός πολυμερούς. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η διαφορετική συμπεριφορά που παρουσιάζει ένα μη πλαστικοποιημένο PVC για δύο ρυθμούς παραμόρφωσης: έναν υψηλό (μεγαλύτερο από 1 mm/s), και έναν χαμηλό (μικρότερο από 0,05 mm/s). Το υλικό συμπεριφέρεται εντελώς διαφορετικά στις δύο αυτές συνθήκες δοκιμής. Στην περίπτωση του χαμηλού ρυθμού, το υλικό εμφανίζει μία σημαντική επιμήκυνση πριν τη θραύση του. Παρόλα αυτά και στις δύο περιπτώσεις το υλικό εμφανίζει στο διάγραμμά του ένα μέγιστο σημείο, το σημείο διαρροής.



Διάγραμμα 3.2 : Δυο καμπύλες τάσης παραμόρφωσης για διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης για PVC

Δύο καμπύλες τάσης παραμόρφωσης για διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης για PVC Με τον όρο τελικές μηχανικές ιδιότητες εννοούμε μια σειρά από ιδιότητες των πολυμερών με κυριότερες: το φαινόμενο της διαρροής (yielding), της λαίμωσης (necking), της ψυχρής έλασης (cold drawing), τη θραύση (fracture) και την κόπωση (fatique). Είναι γνωστό πως η συμπεριφορά ενός πολυμερούς επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία και το ρυθμό παραμόρφωσης. Γι αυτό και το διάγραμμα φορτίου–επιμήκυνσης μεταβάλλεται καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται ο τρόπος εξάρτησης από την θερμοκρασία για σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης.



Διάγραμμα 3.3 : (α) ψαθυρή θραύση

(β)Σημείο διαρροής και πλαστική

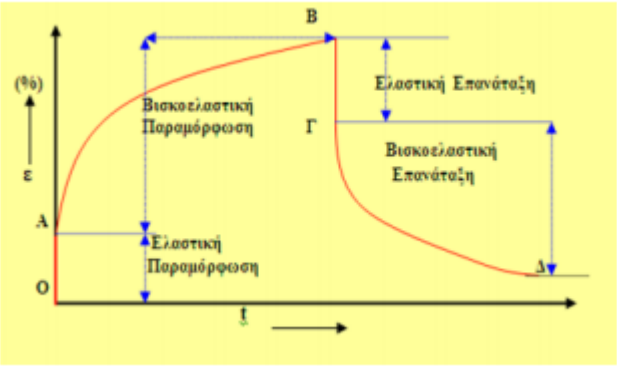
(γ)Λαίμωση και ψυχρή έλαση

(δ)Ελαστοελαστική συμπεριφορά

Στις χαμηλές θερμοκρασίες, το φορτίο αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την επιμήκυνση μέχρι του σημείου θραύσης του δοκιμίου, της φαίνεται στην καμπύλη (α). Η επιμήκυνση στο σημείο θραύσης διατηρείται γενικά σε πολύ χαμηλά επίπεδα, τυπικές τιμές της είναι κάτω του 10%. Στην περίπτωση αυτή το υλικό εμφανίζει ψαθυρή θραύση. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, το υλικό εμφανίζει ένα μέγιστο στην καμπύλη φορτίου (καμπύλη β), γνωστό ως σημείο διαρροής ή σημείο ενδώσεως ή όριο ελαστικότητας. Μετά από αυτό το σημείο, ακολουθεί η θραύση του υλικού με σχετικά χαμηλές επιμηκύνσεις, γύρω στο 10-20%. Σε ορισμένες περιπτώσεις, πριν τη θραύση, το υλικό εμφανίζει μία στένωση της διατομής του, γνωστή ως λαίμωση. Η θραύση σε αυτήν την περίπτωση αναφέρεται ως πλαστική ή ελατή θραύση. Το σημαντικότερο στην συμπεριφορά αυτή είναι ότι το πολυμερές, πέραν του σημείου διαρροής, υφίσταται μια μη αντιστρεπτή ή πλαστική παραμόρφωση. Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες, υπό ορισμένες συνθήκες, η λαίμωση σταθεροποιείται το υλικό εμφανίζει μια σκλήρυνση λόγω επιμήκυνσης, οδηγώντας έτσι σε ψυχρή έλαση του υλικού (καμπύλη γ). Στην περίπτωση αυτή η επιμηκύνσεις είναι σημαντικές της τάξεως του 100% και το υλικό αναφέρεται και πάλι ως ελατό. Τέλος, σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, το υλικό εμφανίζει μία ομοιόμορφη παραμόρφωση χωρίς σημεία διαρροής και η θραύση εμφανίζεται σε πολύ υψηλές επιμηκύνσεις (καμπύλη δ). Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη στην περίπτωση των άμορφων πολυμερών πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως (περιοχή ελαστοελαστικότητας) ενώ οι ασκούμενες τάσεις διατηρούνται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα[10][14]

3.2 Πείραμα Ερπυσμού

Ιξωδοελαστικός ερπυσμός (creep) ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο η παραμόρφωση της υλικού αυξάνεται εκθετικά με την πάροδο του χρόνου, υπό συνθήκες σταθερής φόρτισης του υλικού και σταθερής θερμοκρασίας. Ο ερπυσμός χωρίζεται σε τρία στάδια: τον πρωτογενή ή μεταβατικό ερπυσμό, τον δευτερογενή ή σταθερής κατάστασης και τον τριτογενή, μετά το πέρας του οποίου επέρχεται η τελική αστοχία / διάρρηξη του υλικού. Παρατηρείται σε όλα τα υλικά και τα άμορφα πολυμερή (πλαστικά, ελαστομερή) είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην παραμόρφωση ερπυσμού. Ένα υλικό που εμφανίζει σημαντικό ερπυσμό, είναι ακατάλληλο για εφαρμογές όπου απαιτείται διαστατική σταθερότητα, αλλά και στις εφαρμογές όπου ο ερπυσμός είναι ανεκτός, η εκτίμησή του είναι απαραίτητη για τη σωστή επιλογή και σχεδιασμό των διάφορων υλικών και διεργασιών. Ο ιξωδοελαστικός ερπυσμός των πολυμερικών υλικών, μπορεί να είναι σημαντικός ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου και υπό μέτρια επίπεδα τάσης. Συνδεδεμένο με το πρόβλημα του ερπυσμού είναι και το πρόβλημα της ανάκτησης της παραμόρφωσης. Όταν η τάση αφαιρείται, υπάρχει μία ακαριαία ανάκτηση της ελαστικής παραμόρφωσης σ/Ε και στη συνέχεια ο ρυθμός ερπυσμού μηδενίζεται, οπότε δεν υπάρχει πρόσθετη ανάκτηση[10][14]



Διάγραμμα 3.4 :Τυπική καμπύλη ερπυσμού-ανάκτησης πολυμερούς

Κεφάλαιο 4ο: Είδη Πολυμερών

4.1 PET

4.1.1 Ιστορία του PET

Το 1930 οι ερευνητές μίας αγγλικής χημικής εταιρείας προσπαθούσαν να πραγματοποιήσουν μία αντίδραση ανάμεσα στο αιθυλένιο και την βενζαλδεϋδη σε υψηλές πιέσεις.

Στο τέλος της αντίδρασης, είχε παραχθεί 1 γραμ. άσπρου κηρώδους στερεού από το αιθυλένιο (η βενζαλδεύδη είχε παραμείνει αναλλοίωτη). Ακολούθησαν πολλές προσπάθειες και πολλές εκρήξεις στους αντιδραστήρες, μέχρι να επιτευχθεί η παρασκευή ικανοποιητικής ποσότητας του νέου αυτού προϊόντος, που ήταν το πολυαιθυλένιο. Κανείς δεν πρόβλεψε τότε την τεράστια ανάπτυξη της χρήσης του νέου αυτού προϊόντος, που η παραγωγή του το 1939 ήταν 100 τόννοι και σήμερα εκατομμύρια τόννοι ετησίως.

Εικόνα 4.1 : Χρήση του PET στην καθημερινότητα

4.1.2 Το PET

Το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) ή ο εστέρας του (PETE) είναι ένα πολυμερές συμπύκνωσης από τα μονομερή αιθανοδιόλη (γλυκόλη – μία διαλκοόλη) και τερφθαλικό διμεθυλεστέρα (διεστέρα).

Τα δύο αυτά μονομερή αντιδρούν σε μία αντίδραση μετεστεροποίησης, παράγοντας ένα πολυεστέρα. Οι ίνες του PET κυκλοφορούν στο εμπόριο με το όνομα Dacron. Επίσης μία μορφή PET είναι το σκληρότερο γνωστό πολυμερές και χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή φακών για οπτικά είδη.

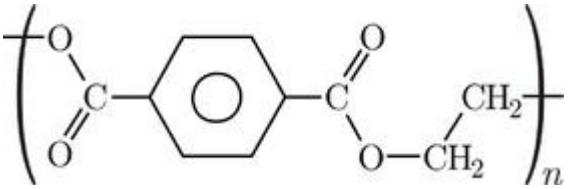
Η μεγαλύτερη όμως εφαρμογή σήμερα είναι αναμφισβήτητα στην παρασκευή πλαστικών φιαλών και δοχείων στη βιομηχανία τροφίμων.

Οι λόγοι που οδήγησαν στην πλήρη επικράτηση του PET σαν υλικού συσκευασίας στα τρόφιμα είναι οι παρακάτω ιδιότητές του, που το καθιστούν σχεδόν αναντικατάστατο:

Πλήρης διαφάνεια. Οι συσκευασίες PET προσφέρουν καθαρότητα και μηδενική μετανάστευση που έχει σαν αποτέλεσμα την καλύτερη δυνατή κατάσταση του συσκευασμένου προϊόντος (Το PET είναι σύμφωνο με όλους τους διεθνείς κανονισμούς).

Ασφάλεια. Το PET είναι άθραυστο και επιτρέπει την ασφαλή διακίνηση και αποθήκευση των προϊόντων χωρίς προβλήματα.
Ικανότητα φραγής. Το PET έχει πολύ χαμηλή διαπερατότητα σε οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό διατηρώντας έτσι τα προϊόντα σε άριστη κατάσταση και συμβάλλοντας στη διατήρηση της διάρκειας ζωής.

Ελαφρό βάρος και υψηλή μηχανική αντοχή. Οι περιέκτες που παράγονται έχουν μικρό βάρος και λεπτό τοίχωμα πράγμα που ουσιαστικά σημαίνει οικονομία κλίμακας στο κόστος μεταφοράς και καλύτερη ικανότητα τοποθέτησης στα ράφια των σημείων λιανικής πώλησης. Επιπλέον λόγω της υψηλής μηχανικής αντοχής είναι δυνατή η στοίβαξη σε μεγάλο ύψος όπως και με τα άλλα υλικά.



Ευελιξία διαμόρφωσης. Το PET μπορεί να δώσει περιέκτες σχεδόν οποιασδήποτε μορφής, χρώματος και διαμέτρου καλύπτοντας έτσι ακόμα και ανάγκες ειδικού σχεδιασμού που είναι αδύνατη ή ασύμφορη σε άλλα υλικά.

Ανακύκλωση. Το PET αποτελείται από τα τρία ίδια στοιχεία με το χαρτί (άνθρακα, οξυγόνο & υδρογόνο) και δεν περιέχει τοξικές ύλες. Όταν καίγεται παράγει διοξείδιο του άνθρακα και νερό χωρίς τοξικά κατάλοιπα. Είναι πλήρως ανακυκλώσιμο αφού μπορεί να καθαρισθεί, να κοπεί σε νιφάδες και να χρησιμοποιηθεί εκ νέου για παραγωγή πλαστικών αντικειμένων. Το ανακυκλωμένο PET χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή προϊόντων με μεγάλη διάρκεια ζωής όπως δίσκοι εστιατορίων, πλαστικά παιχνίδια, καθίσματα γηπέδων, πλαστικά χαλιά κλπ. Βάσει των διεθνών συμφωνιών έχει κωδικό σήμανσης ανακύκλωσης τον αριθμό 1.

4.1.3 Μέθοδοι παραγωγής

Οι περιέκτες PET παράγονται με μηχανές δύο ειδών.

Μηχανές ενός σταδίου (One-step, hot preform method)

Η λειτουργία της μηχανής αυτής περιλαμβάνει όλες τις φάσεις επεξεργασίας από κόκκο PET σε έτοιμο περιέκτη. Το πρόπλασμα εξέρχεται από το καλούπι έγχυσης και στη συνέχεια ενώ είναι ακόμα ζεστό προωθείται στο φυσητό καλούπι για να παραχθεί ο περιέκτης. Η μέθοδος αυτή έχει ως πλεονέκτημα το γεγονός ότι τα προπλάσματα δεν αποθηκεύονται και έτσι αποφεύγονται προβλήματα φθοράς (γρατζουνιές, χτυπήματα κλπ) αλλά από την άλλη πλευρά έχει το μειονέκτημα της χαμηλής ταχύτητας παραγωγής. Οι μηχανές τέτοιου τύπου προτιμώνται για μικρομεσαίες παραγωγές.

Μηχανές δύο σταδίων (Two-step, cold preform method)

Η λειτουργία περιλαμβάνει δύο μηχανές. Στην πρώτη που είναι η μηχανή έγχυσης (Injection) παράγονται τα προπλάσματα τα οποία στη συνέχεια αποθηκεύονται. Η δεύτερη μηχανή, που είναι η φυσητική (blowing) τα προπλάσματα αναθερμαίνονται και στη συνέχεια παράγονται οι περιέκτες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος αυτή, προτιμάται στις μεγάλες παραγωγές αφού οι φυσητικές μηχανές φθάνουν σε πολύ μεγάλες αποδόσεις.

Η διαδικασία παραγωγής του PET σε μηχανές δύο σταδίων αποδίδεται στα παρακάτω βήματα:

Ξήρανση του PET:
Το PET απορροφά υγρασία από την ατμόσφαιρα. Για το λόγο αυτό το υλικό θα πρέπει να ξηρανθεί πριν την επεξεργασία με ξηραντήρα (dehumidifyer).

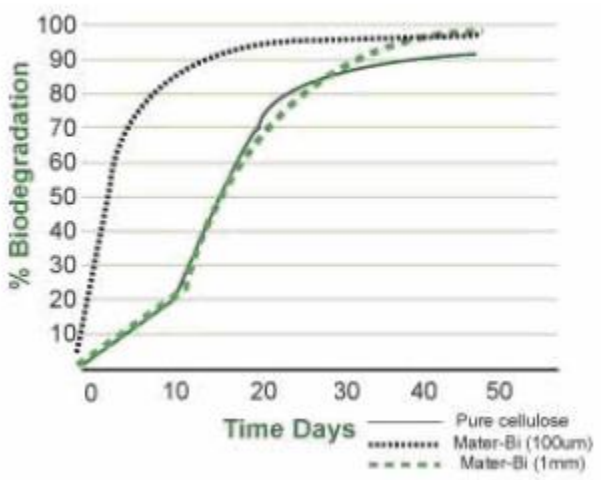
Πλαστικοποίηση του PET:
Το ξηραμένο υλικό σε κόκκο συμπιέζεται και θερμαίνεται σε κοχλία περιστροφής.
Έγχυση προπλάσματος:
Το υλικό, που έχει θερμανθεί και συμπιεσθεί, εγχύεται στην κοιλότητα του καλουπιού και ψύχεται σε πολύ σύντομο χρόνο παράγοντας το πρόπλασμα (preform). Το πρόπλασμα εξάγεται από το καλούπι και είναι έτοιμο για περαιτέρω επεξεργασία.
Θέρμανση προπλάσματος:
Η βέλτιστη κατανομή της θερμοκρασίας στο πρόπλασμα (perform) επιτυγχάνεται με κατάλληλη ρύθμιση των υπερύθρων λυχνιών στο φούρνο έτσι ώστε το perform να είναι έτοιμο για διαδικασία παραγωγής.
Διαμόρφωση περιέκτη PET:

Το θερμό preform με τη βοήθεια αέρα εκτείνεται σε όλη την επιφάνεια ενός καλουπιού με συγκεκριμένο σχήμα. (με τον τρόπο αυτό προσανατολίζονται οι κρύσταλλοι και αυξάνεται η αντοχή του PET). Το PET θερμαίνεται σε τέτοια θερμοκρασία όπου τα μόρια της αλυσίδας του έχουν τη δυνατότητα να εκτυλιχθούν, και όχι να σπάσουν κατά την έκταση, και να προσανατολισθούν με έκταση. Η έκταση του υλικού είναι διαξονική και ομοιογενής. Τα μόρια του προσανατολισμένου PET έχουν την ικανότητα να ενεργούν ομαδικά και όχι ατομικά δίνοντας έτσι τη δυνατότητα στον παραγόμενο περιέκτη να έχει λεπτό τοίχωμα, αυξημένη ικανότητα μηχανικής αντοχής, διαπερατότητας και χημικής αντίστασης.
Εξέλαση περιέκτη:
Το τελικό προϊόν εκβάλλεται από το καλούπι[17][18].

4.2 Mater-B

Το Mater-B είναι ένα πολυμερές με βάση το άμυλο το οποίο παράγεται από την εταιρία Novamont. Προκύπτει ως μίγμα αμύλου με συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή, συνήθως PCL ή και PVOH, σε ποσοστό 40% περίπου. Ως θερμοπλαστικό υλικό (πρώτη ύλη) παρουσιάζει πυκνότητα 1.3 g/cm3 και μέτρο ελαστικότητας 0.2-3 GPa .

Μορφοποιείται χρησιμοποιώντας τις συνήθεις μεθόδους χύτευσης και εκβολής και έχει δυνατότητα εκτύπωσης με κοινά μελάνια χωρίς τη ανάγκη να προηγηθεί επεξεργασία. Είναι διαθέσιμο σε μορφή κόκκων και χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών, όπως μεμβράνες με την ίδια κατεργασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεμβρανών από κοινό LDPE, θερμοσκληρυνόμενα και χυτά αντικείμενα, καθώς και αφρώδη προστατευτικά και συσκευασίες. Σε μορφή μεμβράνης παρουσιάζει διαφάνεια, σε χυτά αντικείμενα δίνει την αίσθηση του ξύλου ενώ επιδέχεται χρωματικούς συνδυασμούς. Το πιο γνωστό προϊόν από Mater-B είναι οι σακούλες BioBag. Το Mater-B είναι πιστοποιημένο με το ευρωπαϊκό πρότυπο κομποστοποίησης και βιοδιάσπασης EN 13432 . Διασπάται πλήρως σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό και βιομάζα σε 3-6 μήνες (Διαγρ. 4.1)[3][19].



Διάγραμμα 4.1 :Ρυθμός βιοδιάσπασης Mater-Bi για δυο πάχη μεμβράνης συγκρινόμενης με μεμβράνη κυτταρίνης πάχους 1mm

4.2.1 Μίγματα αμύλου με συνθετικά βιοδιασπώμενα πολυμερή

Το άμυλο έχει κάποιους περιορισμούς εξαιτίας της ιδιότητας να απορροφά μεγάλες ποσότητες νερού. Για το λόγο αυτό αναμιγνύεται με συνθετικούς βιοδιασπώμενους πολυεστέρες, όπως το PCL και το PLA. Περίπου το 50% του συνθετικού πολυεστέρα μπορεί να αντικατασταθεί από άμυλο. Με τον τρόπο αυτό βελτιώνονται οι ιδιότητες εξαιτίας του πολυεστέρα και η τιμή μένει σε χαμηλά επίπεδα, εξαιτίας της χαμηλότερης τιμής του αμύλου σε σχέση με τους συνθετικούς πολυεστέρες. Με τη μίξη αμύλου και πολυγαλακτικού οξέος βελτιώνεται η διαλυτότητα στο νερό του μίγματος, αφού το PLA είναι υδρόφοβο. Η προσθήκη αμύλου στην πολυκαπρολακτόνη (PCL) έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής στον εφελκυσμό του μίγματος, σε σχέση με το PCL, τη μείωση της αντοχής στη θραύση και του μέτρου ελαστικότητας. Το μίγμα αμύλου και PCL έχει θερμοκρασία τήξης περίπου στους 60 °C ενώ σε θερμοκρασία περίπου 40 °C αρχίζει και μαλακώνει, γεγονός που περιορίζει τις εφαρμογές του μίγματος . Το άμυλο μορφοποιείται επίσης σε αφρώδες υλικό. Κατά την παραγωγή του αφρώδους υλικού, το άμυλο αναμιγνύεται με νερό και εξωθείται σε υψηλή θερμοκρασία, περίπου 150-180 °C. Το νερό στη συνέχεια αποβάλλεται και μορφοποιείται ο αφρός με τη βοήθεια πλαστικοποιητή και κάποιου άλλου πολυμερούς (PVOH) για βελτίωση των ιδιοτήτων του αφρώδους αμύλου. Η πολυβινυλική αλκοόλη (PVOH) αποτελεί ξεχωριστή κατηγορία υδατοδιαλυτών, βιοδιασπώμενων πολυμερών. Χαρακτηρίζεται από υψηλή υδατοδιαλυτότητα και όταν αναμιγνύεται με άμυλο προκύπτουν πλήρως βιοδιασπώμενα πολυμερή που 82 διασπώνται σε δύο φάσεις, αρχικά με υδρόλυση και στη συνέχεια με βιοδιάσπαση των μορίων σακχάρου μέσω ενζύμων . Από μίγμα αμύλου και πολυβινυλικής αλκοόλης παράγεται υλικό για συσκευασίες τροφίμων που επιτυγχάνει άμεση διαλυτότητα στο νερό με την εμπορική ονομασία Mater-b από την εταιρία Novamont . Άλλα εμπορικά διαθέσιμα βιοδιασπώμενα πλαστικά με βάση το άμυλο είναι τα: Bioplast, Biopar, Sorona (για ίνες), Plantic και το Ecoflex, το οποίο αποτελεί μίγμα αμύλου και αρωματικού αλιφατικού πολυεστέρα . Το άμυλο αναμιγνύεται επίσης με κεραμικά υλικά (άργιλο) για τη δημιουργία βιοδιασπώμενων μεμβρανών για τη συσκευασία τροφίμων [13][20].

Εικόνα 4.2 :Βιοδιασπώμενη συσκευασία τροφίμων κατασκευασμένη από το Mater-B

4.3 PAPE

Το PAPE στην ουσία είναι πλαστικό το οποίο προέρχεται από την ένωση, με διαδικασία που θα αναλύσουμε παρακάτω, δυο επιμέρους πολυμερών, του πολυαιθυλενίου(PE) και του πολυαμιδίου (PA).

4.3.1 Το πολυαιθυλένιο (PE)

Το πολυαιθυλένιο ή αλλιώς πολυαιθένιο είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πλαστικό παγκοσμίως, με την ετήσια παραγωγή του ανα τον κόσμο να φτάνει τους 80 μετρικούς τόνους. Η κύρια χρήση του είναι για πακετάρισμα ηλεκτρικών συσκευών.

Πρόκειται για ενα θερμοπλαστικό πολυμερές που προέρχεται απο τον πολυμερισμό του αιθυλενίου (μονομερές) το οποίο έχει μοριακό τύπο C2H4. Κάθε μόριο αιθυλενίου (ή αιθενίου) αποτελείται απο δυο ρίζες μεθυλίου (CH2) που συνδέονται με εναν διπλό δεσμό.

Γενικά το πολυαιθυλένιο εμφανίζει υψηλή χημική αντοχή, δεν είναι ηλεκτρικά αγώγιμο και δεν διαλύεται σε θερμοκρασία δωματίου λόγω της κρυσταλλικότητας του. Συνήθως διαλύεται σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες ή χλωριομένους διαλύτες. Τέλος όταν αποτεφρώνεται, καίγεται παράγωντας μια χαρακτηριστική μπλε φλόγα και έχει χαρακτηριστική οσμή παραφίνης[14].

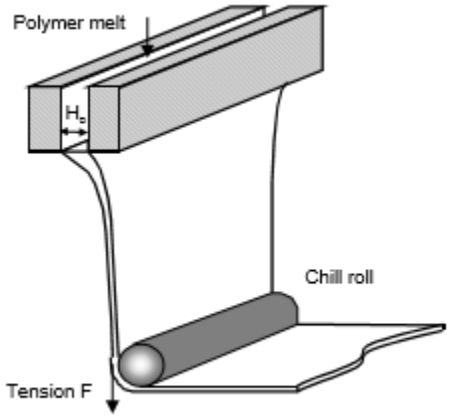
4.3.2 Το Πολυαμιδιο (PA)

Ένα πολυαμίδιο (polyamide) είναι ένα μακρομόριο με επαναλαμβανόμενες μονάδες συνδεμένες με αμιδικούς δεσμούς. Τα πολυαμίδια υπάρχουν και φυσικά και τεχνητά. Παραδείγματα φυσικά εμφανιζόμενων πολυαμιδίων είναι οι πρωτεΐνες, όπως το μαλλί και το μετάξι. Τεχνητά κατασκευασμένα πολυαμίδια μπορούν να παραχθούν μέσω πολυμερισμού σταδιακής ανάπτυξης ή σύνθεσης στερεής φάσης δίνοντας υλικά όπως το νάιλον, αραμίδια και πολυασπαρτικό νάτριο.

Το νάιλον παρασκευάζεται από επαναλαμβανόμενες μονάδες συνδεμένες με αμιδικούς δεσμούς και αναφέρεται συχνά ως πολυαμίδιο (PA). Το νάιλον ήταν το πρώτο εμπορικά πετυχημένο συνθετικό θερμοπλαστικό πολυμερές. Υπάρχουν δύο συνήθεις τρόποι παραγωγής νάιλον για εφαρμογές ινών. Στη μια προσέγγιση, τα μόρια με μια καρβοξυλομάδα (-COOH) σε κάθε άκρο αντιδρούν με μόρια που περιέχουν αμινομάδα (-NH2) σε κάθε άκρο. Το τελικό νάιλον ονομάζεται με βάση τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που χωρίζει τις δύο καρβοξυλομάδες και τις δύο αμινομάδες. Αυτές σχηματίζονται σε μονομερή ενδιάμεσης μοριακής μάζας, που έπειτα αντιδρούν για να σχηματίσουν μεγάλες πολυμερείς αλυσίδες[14].

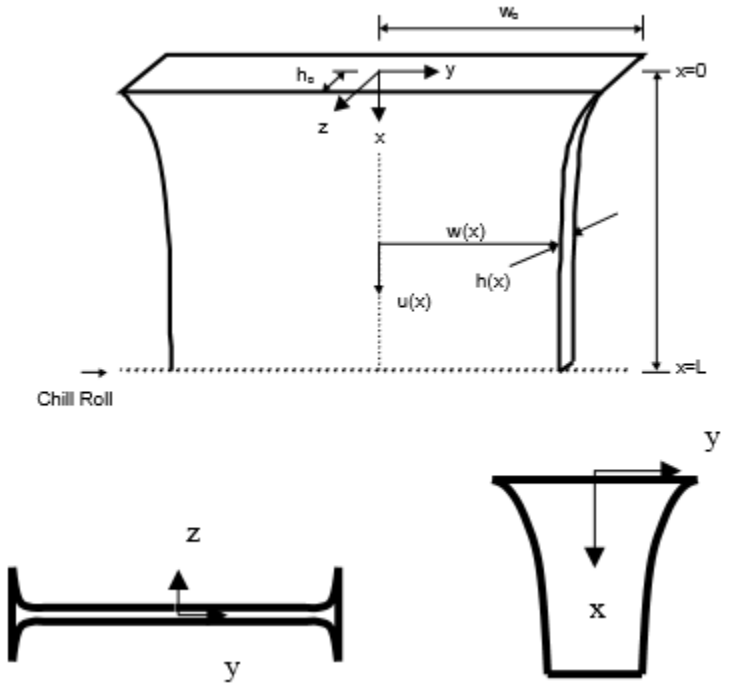
4.3.3 Διεργασία Χύτευσης

Η διεργασία χύτευσης πολυμερικών φύλλων χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πλαστικών για την παραγωγή λεπτών πλαστικών φύλλων και φιλμ. Η διεργασία παρουσιάζεται σχηματικά στην παρακάτω Εικόνα 4.3.



Εικόνα 4.3 : Σχηματική παράσταση της διεργασίας χύτευσης φύλλων. Το πολυμερικό τήγμα εκβάλλεται μέσα από επίπεδη ορθογώνια μήτρα και ελάσσεται με κυλίνδρους στο κάτω μέρος. Έτσι υφίσταται επίπεδη παραμόρφωση λόγω των δυνάμεων έλασης των κυλίνδρων.

Το πολυμερικό τήγμα εκβάλλεται συνεχώς μέσα από μια λεπτή σχισμή ή επίπεδη ορθογώνια μήτρα εκβολής και ελάσσεται πιο κάτω από κυλίνδρους ψύξης με μεγαλύτερη ταχύτητα απ' ό,τι η ταχύτητα εκβολής. Ο λόγος της ταχύτητας έλασης προς την ταχύτητα εκβολής λέγεται λόγος έλασης (draw ratio, DR). Κατόπιν το φιλμ υπόκειται σε πρόσθετες επεξεργασίες, όπως διαξονικός εφελκυσμός ή θερμομόρφωση, προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητές του (π.χ., η αντοχή του φιλμ και η ικανότητα τεντώματος).
Στη βιομηχανική πρακτική, προσφυσάται εγκάρσια στο φιλμ αέρας με σκοπό να ψύξει το φιλμ και να μειώσει την αστάθειά του.
Ένα κοινό πρόβλημα που παρατηρείται σε αυτή τη διεργασία έχει να κάνει με το στράβωμα των άκρων του φιλμ, που θυμίζει κατσάρωμα (curling) και αναφέρεται σαν φαινόμενο σχηματισμού χαντρών (edge-bead effect). Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.4 . Στην πραγματικότητα το φιλμ γίνεται παχύτερο στα άκρα απ' ό,τι στο κέντρο, το δε πάχος των άκρων παρουσιάζει ημιτονοειδή αυξομείωση στην κατεύθυνση της έλασης. Για το λόγο αυτό αποκόπτονται τα άκρα του φιλμ πριν από οποιαδήποτε περαιτέρω επεξεργασία. Άλλο πρόβλημα που παρατηρείται στη διεργασία χύτευσης πολυμερικών φύλλων αναφέρεται σαν φαινόμενο σχηματισμού λαιμού (neck-in effect), όπου το πλάτος του φιλμ μειώνεται λόγω αύξησης της ταχύτητάς του στην κατεύθυνση έλασης. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.4.



Εικόνα 4.4 :Σχηματική παράσταση των διάφορων προβλημάτων που παρουσιάζονται στη διεργασία χύτευσης πολυμερικών φύλλων. (α) Ορισμός συντεταμένων και μεγεθών στον τρισδιάστατο χώρο. (β) Το **φαινόμενο σχηματισμού χαντρών (edge-bead effect)** που αυξάνει το πάχος στις άκρες του φύλλου. (γ) Το **φαινόμενο σχηματισμού λαιμού (neck-in effect)** που μειώνει το πλάτος του φύλλου.

Οι κύριες ιδιότητες των φύλλων και φιλμ είναι διαφάνεια, αντοχή, ευκαμψία, και πολύ μεγάλος λόγος πλάτους (πλάτος ή μήκος προς πάχος του φιλμ) που να φθάνει περίπου το 1000. Για μη επεξεργασμένα φιλμ, οι ταχύτητες λειτουργίας κυμαίνονται από 120 m/min έως 400 m/min, ενώ αν το φιλμ υπόκειται σε διαξονικό προσανατολισμό, οι ταχύτητες κυμαίνονται από 280 m/min έως 350 m/min. Ο όρος φιλμ αναφέρεται σε πάχη φύλλου μικρότερα από 250 μm, ενώ ο όρος φύλλο αναφέρεται για μεγαλύτερα πάχη. Τυπικές τιμές πάχους κυμαίνονται από 10 μm έως 2500 μm, ενώ οι πλευρικές διαστάσεις κυμαίνονται από 40 έως 320 cm.

Η παραγωγή γενικά των πολυμερικών φύλλων διέπεται από τρία στάδια: (α) εκβολή, (β) χύτευση, και (γ) σταθεροποίηση. Λαμβάνοντας υπόψη το πάχος του φιλμ, διαχωρίζουμε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

1. Λεπτό φιλμ, πάχους 10 έως 50 μm.

2. Παχύτερο χυτευμένο φιλμ ή φύλλο, πάχους 100 έως 400 μm.

3. Φύλλο για θερμομόρφωση, πάχους 200 έως 2500 μm.

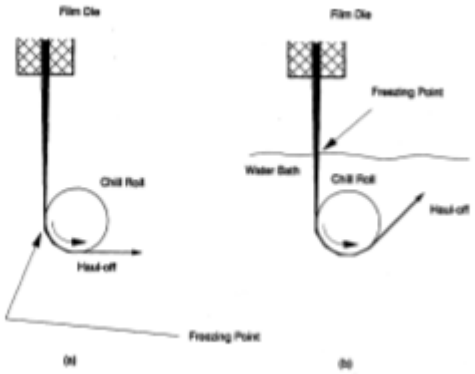
Οι πρώτες δύο κατηγορίες παράγονται με κύλινδρο ψύξης που είναι επιχρισμένος με χρώμιο ή σε υδατόλουτρο, ενώ η τρίτη κατηγορία παράγεται μ ε ειδικό κύλινδρο ψύξης. Τυπικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται στη χύτευση φύλλων είναι το πολυπροπυλένιο (PP), πολυαιθυλένιο (PE), πολυεστέρας (PET), και πολυαμίδιο (νάυλον-PA).

Οι τυπικοί βιομηχανικοί στόχοι της διεργασίας είναι:

• Μείωση του σχηματισμού χαντρών για να επιτευχθεί αντίστοιχη μείωση της αποκοπής τους και επομένως του χαμένου υλικού.

• Αύξηση της ταχύτητας έλασης χωρίς να αυξηθεί η αστάθεια του φιλμ. Η βιομηχανία χρησιμοποιεί για την επίτευξη του σκοπού αυτού αεροκοπτήρα (air-knife) ή, όπως λέγεται, συσκευή εξαφάνισης συντονισμού έλασης (draw-resonance eliminator). Ο αεροκοπτήρας είναι πίδακας αέρα υψηλής ταχύτητας, που προσφυσάται με δύναμη στο μέσο της απόστασης μεταξύ μήτρας εκβολής και κυλίνδρων έλασης. Αυτό προκαλεί απόσβεση του συντονισμού έλασης και οδηγεί σε μείωση της αστάθειας της διεργασίας.

Επειδή η διεργασία φυλλοποίησης (όπως και η προηγούμενη διεργασία ινοποίησης) αφορά την παραγωγή πολύ λεπτών φύλλων, ένα μεγάλο πρόβλημα αφορά την ευστάθεια της διεργασίας, την παραγωγή δηλ. φύλλων ή φιλμ που δεν σχίζονται κατά τη διάρκεια της έλασης. Με τον όρο «σχίση» εννοούμε την παραγωγή ασταθούς πολυμερικού φύλλου που εμφανίζεται είτε σαν ένα ασυνεχές υλικό είτε κυρίως σαν υλικό με αυξομειώσεις στο πάχος και στο πλάτος του. Επομένως ένα μεγάλο πρόβλημα της διεργασίας που δεν έχει ακόμα επιλυθεί ικανοποιητικά είναι το πρόβλημα της ευστάθειας, δηλ. της ανάπτυξης κριτηρίων λειτουργίας για την ευσταθή παραγωγή φύλλων.
Όταν το πολυμερικό τήγμα εκβάλλεται προς φυλλοποίηση στον αέρα και ψύχεται όταν έρχεται σε επαφή με τον κύλινδρο έλασης, τότε
η διεργασία λέγεται χύτευση με κυλίνδρους ψύξης (chill-roll casting) (Εικόνα 4.5 α). Όταν το πολυμερικό τήγμα εισέρχεται σε λουτρό νερού ψύξης όπου είναι βυθισμένος ο κύλινδρος έλασης, τότε η διεργασία λέγεται χύτευση με υδατόλουτρο (waterbath casting) (Εικόνα 4.5 β). Και στις 2 περιπτώσεις, η ψύξη επέρχεται σε συγκεκριμένο σημείο με γνωστή ταχύτητα, την ταχύτητα έλασης[1][2][14].



Εικόνα 4.5 :Σχηματική παράσταση των διάφορων τρόπων χύτευσης πολυμερικών φύλλων. (α) Χύτευση με κυλίνδρους ψύξης (chill-roll casting). (β) Χύτευση με υδατόλουτρο (waterbath casting).

4.4 Πολυαιθυλένιο Υψηλής Πυκνότητας - HDPE

Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) είναι χημικώς το πλησιέστερο σε δομή με το καθαρό πολυαιθυλένιο (PE). Λόγω του πολύ χαμηλού ποσοστού διακλαδώσεων, το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας μερικές φορές αναφέρεται και ως γραμμικό πολυαιθυλένιο (LPE).

Παρασκευάζεται με καταλύτες Ziegler-Natta, καταλύτες χρωμίου (μέθοδος Phillips) ή μεταλλοκένια. Τα προϊόντα που λαμβάνονται έχουν εξαιρετικά μικρό ποσοστό διακλαδώσεων, μεγάλη πυκνότητα (μεγαλύτερη από 0.941 g/cm 3), υψηλή κρυσταλλικότητα και καλή μηχανική αντοχή.

		Πυκνότητα (g/cm^3)
πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας	HDPE	≥0.941
πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	LDPE	0.910 – 0.940
γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	LLDPE	0.915 – 0.925
πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας	VLDPE	0.890 – 0.925
πολυαιθυλένιο μεσαίας πυκνότητας	MDPE	0.926 – 0.940
διακλαδισμένο πολυαιθυλένιο	XPE	0.310 – 0.350
πολυαιθυλένιο πολύ υψηλού μοριακού βάρους	UHMWPE	0.930 – 0.935

Πίνακας 4.1 :Βασικοί τύποι πολυαιθυλενίου

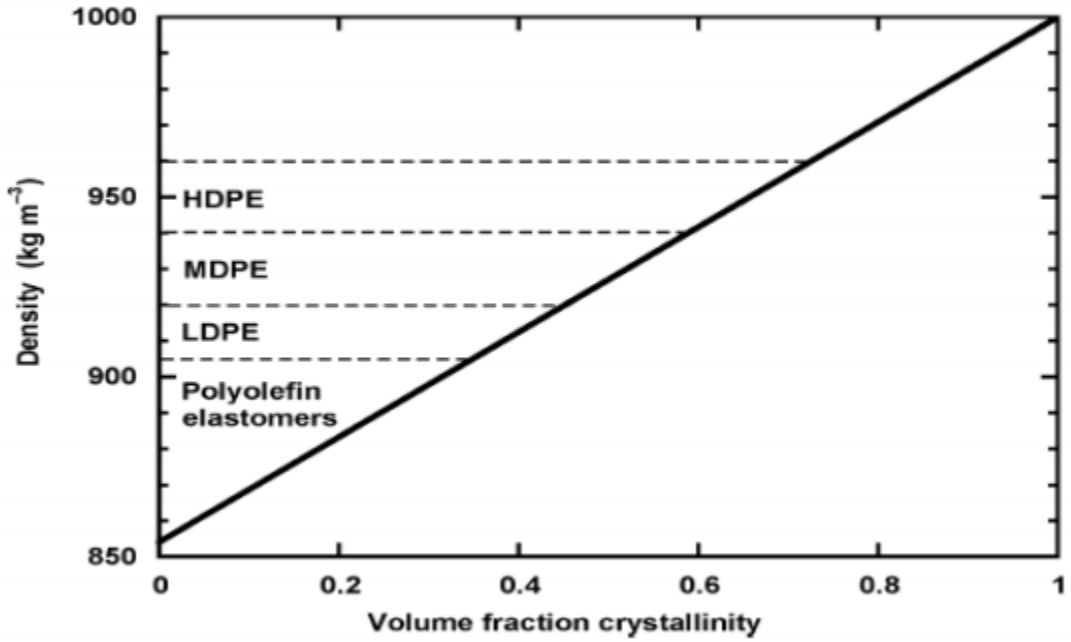
Με ένα εξαιρετικά χαμηλό ποσοστό διακλαδώσεων να παρεμποδίζουν την οργάνωση του, μπορεί να επιτευχθεί ένας υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας, οδηγώντας σε υψηλή πυκνότητα (σε σχέση με άλλους τύπους πολυαιθυλενίου). Ορισμένες ρητίνες αυτού του τύπου συμπολυμερίζονται με μια πολύ μικρή συγκέντρωση σε αλκένια-1, προκειμένου να μειωθεί ελαφρώς το ποσοστό κρυσταλλικότητας.

Το HDPE είναι πιο άκαμπτο και σκληρό υλικό από το LDPE, με μοριακό βάρος κάτω από 300.000 g/mol. Έχει υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, τέσσερις φορές εκείνη του LDPE, υψηλή αντοχή σε συμπίεση και εξαιρετική αντοχή στην κρούση. Το HDPE έχει άριστη συμπεριφορά στη μορφοποίηση και οι ιδιότητες του διατηρούνται ακόμη και σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Το HDPE εμφανίζει αντίσταση σε ρηγμάτωση και πολύ καλή χημική αντίσταση σε διαβρωτικά μέσα (με εξαίρεση τα ισχυρά οξέα σε αυξημένες θερμοκρασίες). Ορισμένοι υδρογονάνθρακες προκαλούν μόνο επιφανειακή φθορά σε μέτρια θερμοκρασία. Η υγρασία και το νερό δεν το επηρεάζουν, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές εμβάπτισης σε γλυκό και αλμυρό νερό. Είναι ελαφρύ και μη τοξικό υλικό.
Το HDPE ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις της αμερικανικής διοίκησης τροφίμων και φαρμάκων (FDA) για εφαρμογές σε άμεση επαφή με τρόφιμα. Είναι επίσης αποδεκτό από το υπουργείο γεωργίας των ΗΠΑ (USDA), το εθνικό ίδρυμα επιστημών (NSF), και το καναδικό τμήμα γεωργίας.
Από το HDPE παρασκευάζονται δοχεία συσκευασίας και αποθήκευσης τροφίμων, πλαστικοί σωλήνες μεταφοράς νερού, δοχεία απορριμμάτων, πλαστικά παιχνίδια, προϊόντα για χρήση σε γεωργικές εφαρμογές.
Το HDPE Unival έχει αναπτυχθεί για την κατασκευή μπουκαλιών με εμφύσηση σε καλούπι, διάφορους περιέκτες, και βιομηχανικά δοχεία. Έχουν εξαιρετική ακαμψία, υψηλή ανθεκτικότητα σε ρωγμάτωση υπό τάση, υψηλή αντοχή στην κρούση και στην επίδραση θερμοκρασιών. Χρησιμοποιούνται για την παραγωγή φιαλών έως 20 γαλόνια σε περιεκτικότητα, που χρησιμοποιούνται ως περιέκτες βιομηχανικών χημικών προϊόντων οικιακής χρήσης, προϊόντων

περιποίησης και καλλυντικών, φαρμακευτικών προϊόντων, και προϊόντων διατροφής, όπως γάλα, χυμό και νερό.

Η μορφοποίησή του με εμφύσηση σε καλούπι έχει εφαρμογές, όπως σε μπουκάλια, δοχεία συσκευασίας, ντεπόζιτα καυσίμων αυτοκινήτων, παιχνίδια και είδη οικιακής χρήσης, οι οποίες αντιπροσωπεύουν πάνω από το 27% της παγκόσμιας ζήτησης. Η μορφοποίησή του σε μεμβράνες και φύλλα περιλαμβάνουν χρήσεις στη συσκευασία, σάκους απορριμμάτων, σακούλες, και βιομηχανικές επενδύσεις. Η μορφοποίησή του με έγχυση σε καλούπι οδηγεί σε προϊόντα που χρησιμοποιούνται σε κιβώτια, παλέτες, δοχεία συσκευασίας, οικιακών ειδών και παιχνίδια. Η μορφοποίηση με εξώθηση συνήθως χρησιμοποιείται για την κατασκευή σωλήνων, επικαλύψεων συρμάτων και καλωδιακής μόνωσης.

Το HDPE έχει, παράλληλα, ορισμένα μειονεκτήματα. Είναι ευαίσθητο στη ρωγμάτωση υπό τάση, έχει μικρότερη ακαμψία σε σύγκριση με το πολυπροπυλένιο (PP), υψηλή συρρίκνωση καλουπιού και φτωχή αντοχή σε υπεριώδη ακτινοβολία. Είναι διαθέσιμο σε μία σταθεροποιημένη μορφή, που έχει καλύτερη αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία, αλλά η αντοχή σε εφελκυσμό και η επιμήκυνση στη θραύση μειώνονται σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο HDPE. Επίσης, με θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να εκλύουν επικίνδυνες αναθυμιάσεις και όταν καίγεται σχηματίζεται πυκνός καπνός. Η σκόνη μπορεί να είναι ερεθιστική για τα μάτια, το δέρμα και το αναπνευστικό σύστημα.



Διάγραμμα 4.2 : Διάγραμμα για την σχέση πυκνότητας και κρυσταλλικότητας

4.4.2 Παρασκευή του Πολυαιθυλενίου Υψηλής Πυκνότητας (HDPE)

Η παραγωγή HDPE με πολυμερισμό προσθήκης και καταλύτη μεταλλικών οξειδίων απαιτεί:

• θερμοκρασία περίπου 300 ‘^C

• 1 ατμόσφαιρα πίεση

• καταλύτη μεταλλικών οξειδίων βασισμένο στο αλουμίνιο.

Ο καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ποικίλους τρόπους συμπεριλαμβανομένων των σταθερών κλινών, διαδικασιών μετακινούμενων-κλινών, ρευστών κλινών ή πηλού.

• το μονομερές αιθυλένιο τροφοδοτείται με παραφίνη ή κυκλοπαραφίνη. Μετά από τον πολυμερισμό το πολυμερές σώμα (πολυαιθυλένιο) ανακτάται με την ψύξη ή με αεριοποίηση του διαλύτη

Η παραγωγή πολυαιθυλενίου από πολυμερισμό συντονισμού απαιτεί:

• θερμοκρασία από 50-75

• μικρή πίεση

• στους καταλύτες συντονισμού προετοιμάζεται ως κολλοειδής απόσβεση από ένα αντιδρών αλκύλιο αλουμινίου και χλωρίδιο τιτανίου (TiCU) σε έναν διαλύτη, συνήθως επτάνιο (CvHie)

• το πολυμερές παίρνει τη μορφή σκόνης ή κόκκων που είναι αδιάλυτοι στο μίγμα αντίδρασης. Όταν ο πολυμερισμός ολοκληρώνεται, ο καταλύτης καταστρέφεται με την προσθήκη νερού ή αλκοόλης στο μίγμα αντίδρασης. Το πολυμερές σώμα (πολυαιθυλένιο) φιλτράρεται έπειτα ή υποβάλλεται σε φυγοκέντριση, πλένεται και ξηραίνεται[15].

Κεφάλαιο 5ο : Πειραματική Διαδικασία

Παρακάτω παρουσιάζεται μια σειρά πειραμάτων, φυσικής και τεχνητής γήρανσης, σε τέσσερα είδη πολυμερικών φιλμ. Τα πολυμερικά φιλμ είναι τα ακόλουθα:

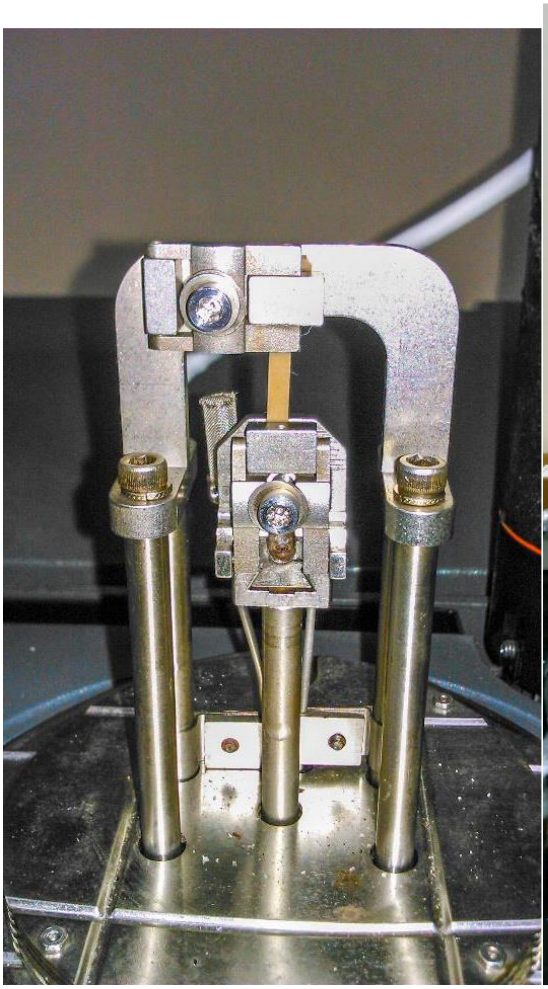
α) Mater-B

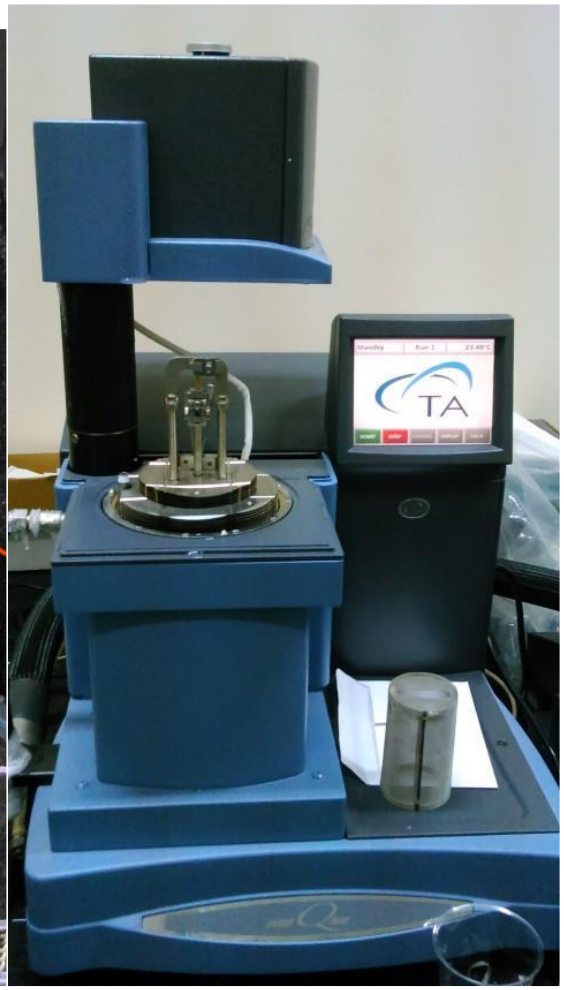
β) PAPE

γ) PET

δ)HDPE
HDPE είναι τα δυο εμπορικά φιλμ που έχουμε διαλέξει από τις συσκευασίες μεταφοράς γνωστών αλυσίδων super market.

Οι δοκιμές ερπυσμού έγιναν στη συσκευή DMA, Q800 TA Instruments, όπως παρουσιάζεται ακολούθως.





Οι δοκιμές εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν με συσκευή Instron 1121, σε θερμοκρασία δωματίου.

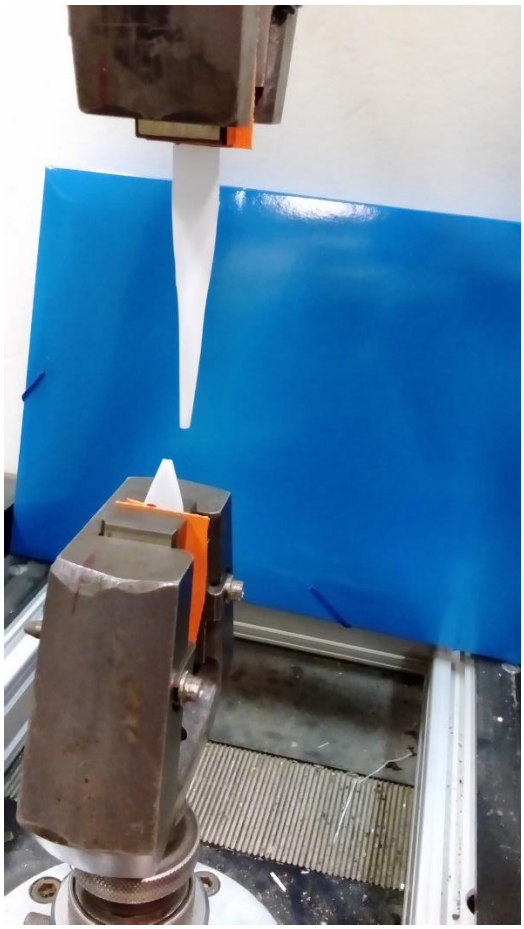
Τα υλικά, γηρασμένα και αγήραστα, καταπονήθηκαν σε εφελκυσμό και ερπυσμό. Οι πρώτες μετρήσεις έλαβαν χώρα τον Φεβρουάριο του 2016 με τα πολυμερή να είναι όπως τα προμηθευτήκαμε από το εμπόριο, αγήραστα.
Ακολούθησε η τοποθέτηση των υλικών σε λεκάνη γεμάτη με θαλασσινό νερό με σκοπό την φυσική φθορά τους και στην συνέχεια την παρακολούθηση τους σε καταστάσεις εφελκυσμού και ερπυσμού. Αυτή η διαδικασία διήρκησε ένα χρόνο, με χρονικό διάστημα μεταξύ των εκάστοτε μετρήσεων τους έξι μήνες.
Για την τεχνητή γήρανση, τοποθετήσαμε τα υλικά μέσα στον φούρνο γήρανσης SunTest CPS. Προσθέσαμε θαλασσινό νερό για να προσομοιάσουμε τις συνθήκες περιβάλλοντος. Ρυθμίζουμε το μηχάνημα στο επιθυμητό μήκος κύματος. Στην δική μας περίπτωση, το διάστημα είναι από 295 έως 800nm, το οποίο αντιπροσωπεύει την UV ακτινοβολία του ηλίου όπως και το ορατό φως. Από τις εξισώσεις που παραθέσαμε παραπάνω για τον φούρνο SunTest υπολογίζουμε τον χρόνο που θα χρειαστεί να εκθέσουμε τα πολυμερή στον λαμπτήρα. Μια μεταβλητή είναι η ετήσια ακτινοβολία που αντιστοιχεί στην περιοχή που βρισκόμαστε. Επειδή ανήκει στην ίδια περιοχή ακτινοβολίας με την Φλόριντα, παίρνουμε τα δεδομένα της Φλόριντα.

Κατά τον εφελκυσμό, κόψαμε τα πολυμερή, γηρασμένα και αγήραστα, σε ταινίες, δοκίμια, πλάτους ~10mm και μήκους 200mm. Η συσκευή εφελκυσμού περιλαμβάνει δύο αρπάγες, όπου στερεώνονται τα δοκίμια. Για να αποφύγουμε οποιαδήποτε τυχόν φθορά στο υλικό από τις αρπάγες, τα περιβάλουμε με πολυμερικό φιλμ και τα τοποθετούμε ορίζοντας το ελεύθερο μήκος τους, την απόσταση της μιας αρπάγης από την άλλη, στα 100mm. Η ταχύτητα εφελκυσμού ορίζεται στα 50mm/min. Οι μετρήσεις μεταδίδονται απευθείας στον υπολογιστή και μελετώνται με το πρόγραμμα LabVIEW.

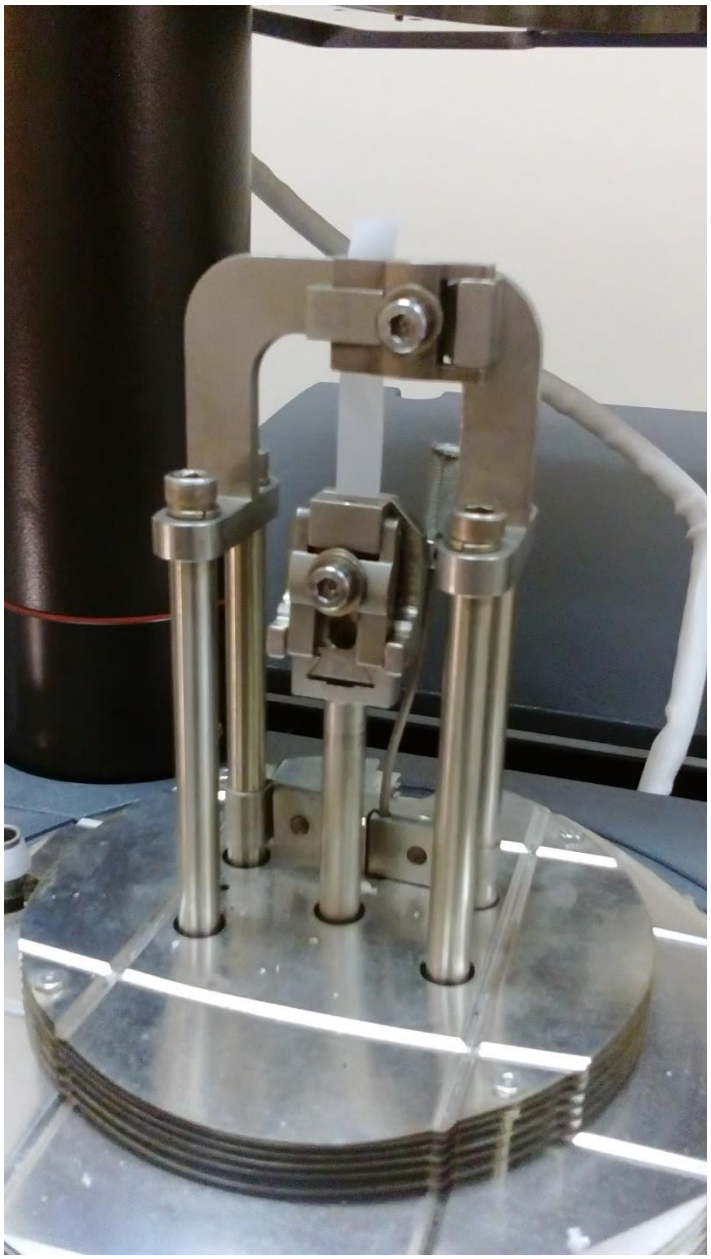
Κατά τον ερπυσμό, κόβουμε τα δοκίμια σε λωρίδες πλάτους 6mm και ελεύθερου μήκους 20mm. Τοποθετούμε τα φιλμ προσεκτικά στους σφιγκτήρες του μηχανήματος, εν μέρη δύσκολο λόγω του μικροσκοπικού τους μεγέθους. Οι εντολές στο μηχάνημα του ερπυσμού, αντίθετα με του εφελκυσμού, δίνονται όλες μέσω του υπολογιστή. Έτσι ρυθμίζοντας την τάση που επιθυμούμε, δίνουμε την εντολή στο μηχάνημα να ξεκινήσει. Η διαδικασία διαρκεί 35 λεπτά, από τα οποία στα πρώτα 15 ασκείται σταθερή τάση και στα υπόλοιπα 20 δίνεται χρόνος στο αντικείμενο να αποφορτιστεί και να καταλήξει στην τελική του κατάσταση.

Εικόνα 5.1 :Διαδικασία κατά την οποία έχουμε τοποθετήσει το φιλμ στις αρπάγες μαζί με το προστατευτικό χαρτί και τις έχουμε σφίξει, έτοιμοι να ξεκινήσουμε (Mater-B).

Εικόνα 5.2 :Εικόνα μεγάλης παραμόρφωσης που έχει υποστεί ένα πολυμερικό φιλμ, σε κατάσταση ψυχρής ροής (cold drawing), και ενώ οδηγείται στη θραύση (PAPE).



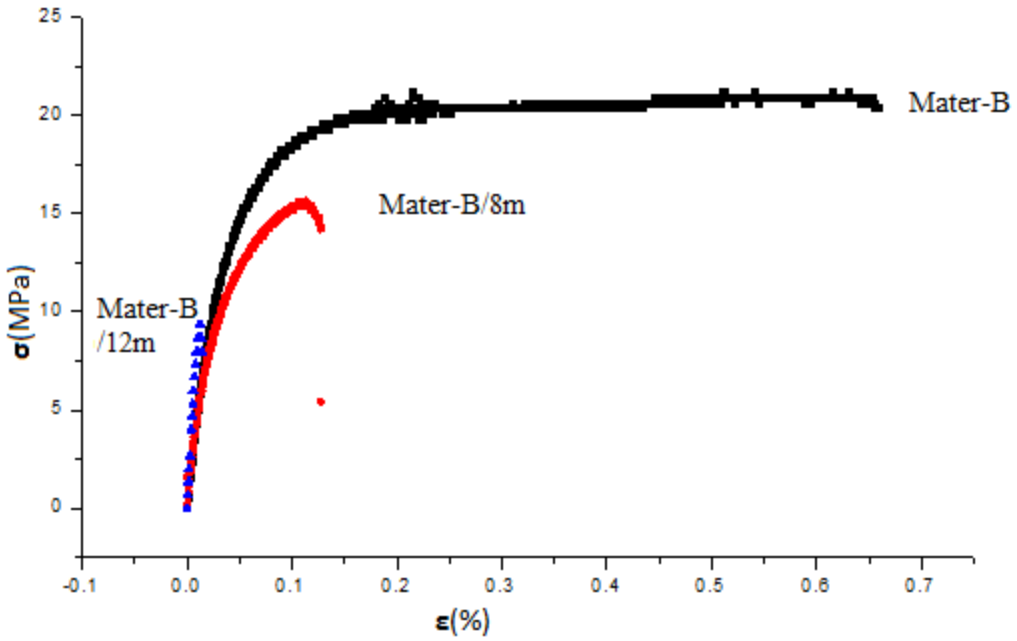
Εικόνα 5.3 :Επήλθε θραύση (Mater-B). Τέλος της διαδικασίας.



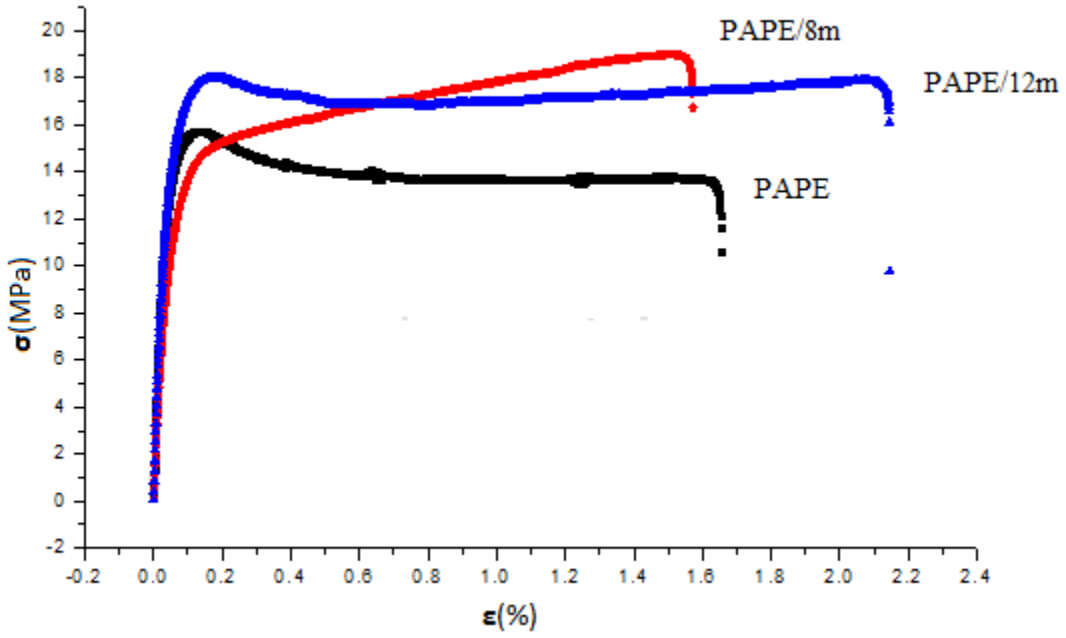
Εικόνα 5.4 :Προσεκτικά τοποθετημένο το δοκίμιο στις δαγκάνες του μηχανήματος, έτοιμο να ξεκινήσει ο ερπυσμός.

Κεφάλαιο 6ο : Αποτελέσματα

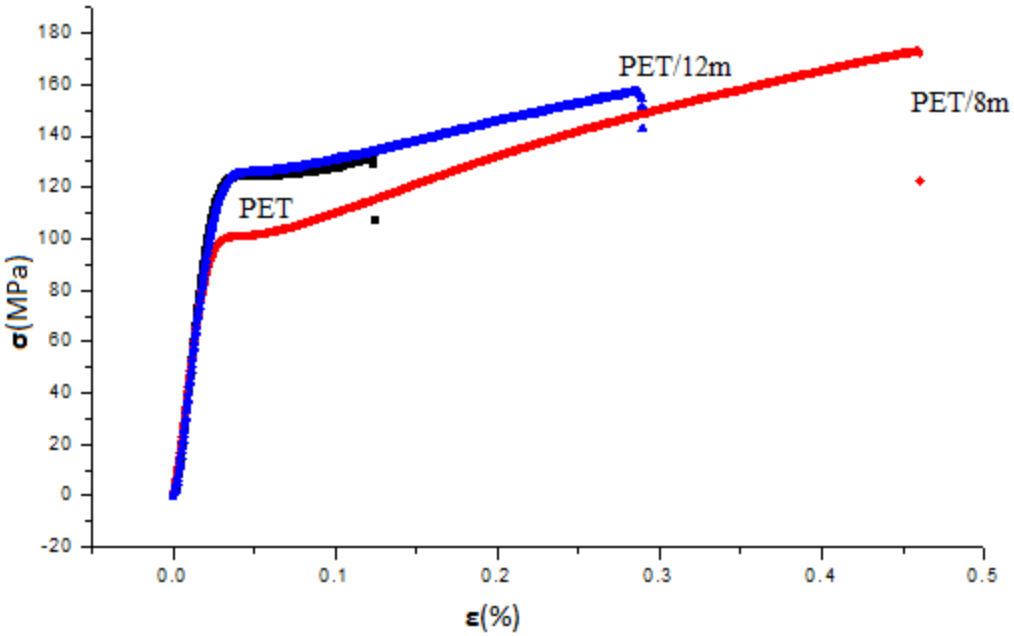
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων από τα πειράματα των υλικών σε συνθήκες εφελκυσμού υπο φυσικές συνθήκες γήρανσης.



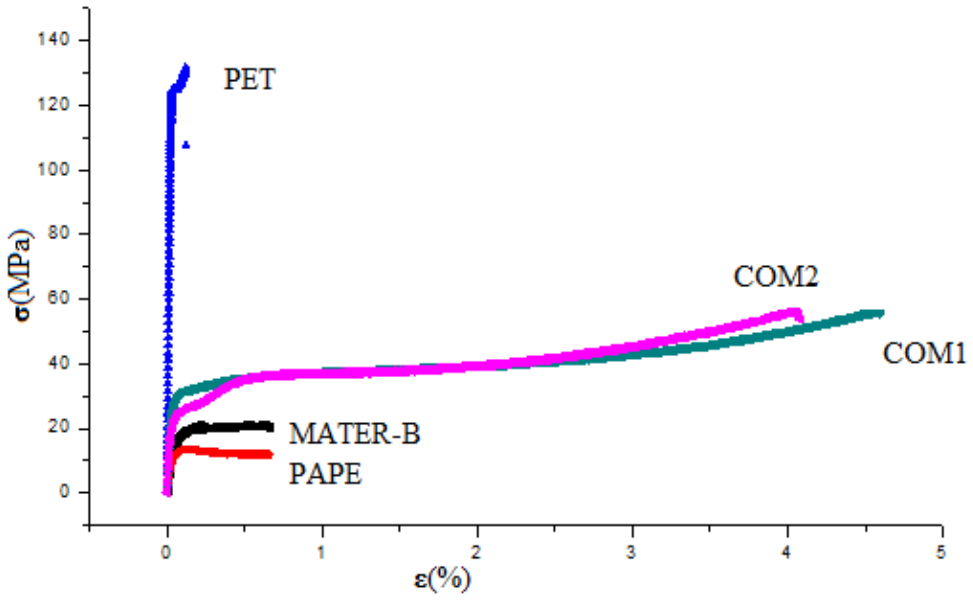
Διάγραμμα 6.1 : Το στοιχείο Mater-B υπο συνθήκες εφελκυσμού τον Φεβρουάριο(αγήραστο) και Σεπτέμβριο του 2016, μετά από οχτώ μήνες γήρανσης και Φεβρουάριο του 2017, μετά από ένα χρόνο γήρανσης.



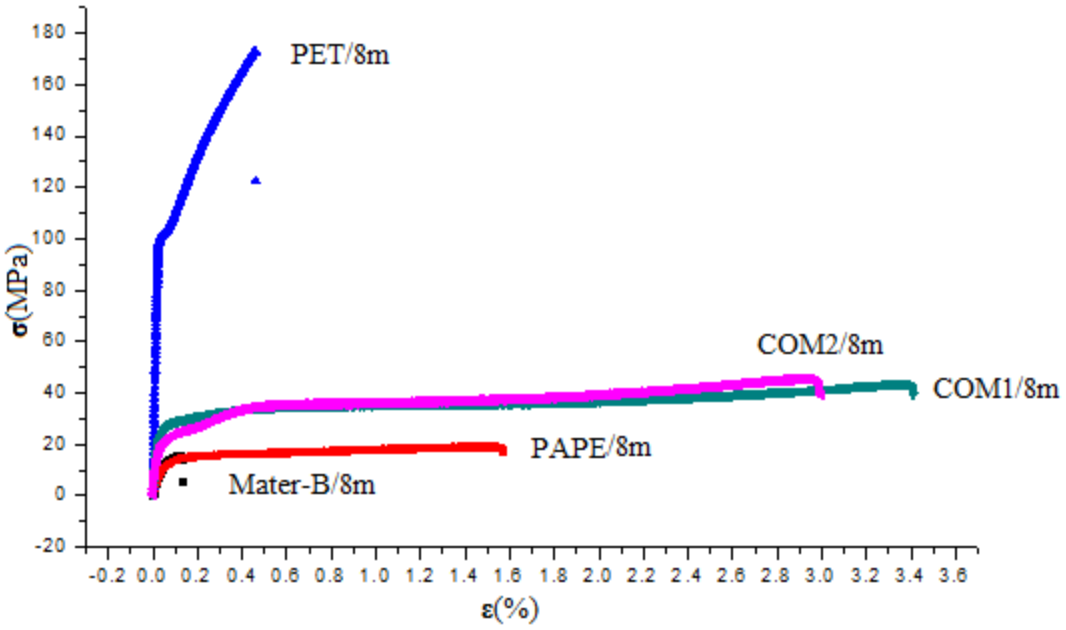
Διάγραμμα 6.2 Το υλικό PaPe σε συνθήκες εφελκυσμού τον Φεβρουάριο(αγήραστο) και Σεπτέμβριο του 2016, μετά από οχτώ μήνες γήρανσης και Φεβρουάριο του 2017, μετά από ένα χρόνο γήρανσης.



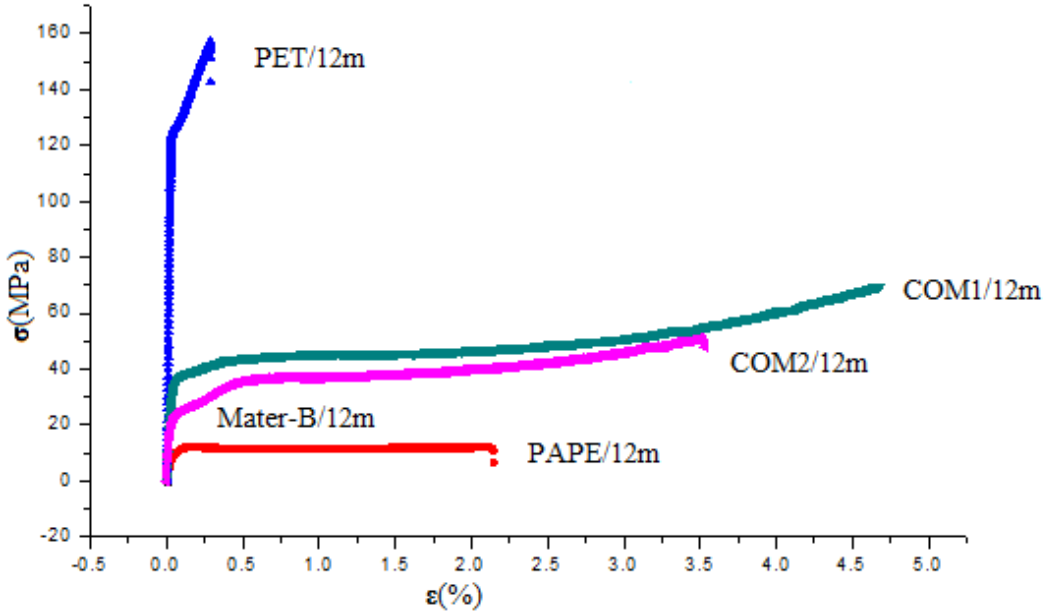
Διάγραμμα 6.3 : Το πολυμερές Pet σε συνθήκες εφελκυσμού τον Φεβρουάριο(αγήραστο) και Σεπτέμβριο του 2016, μετά από οχτώ μήνες γήρανσης και Φεβρουάριο του 2017, μετά από ένα χρόνο γήρανσης.



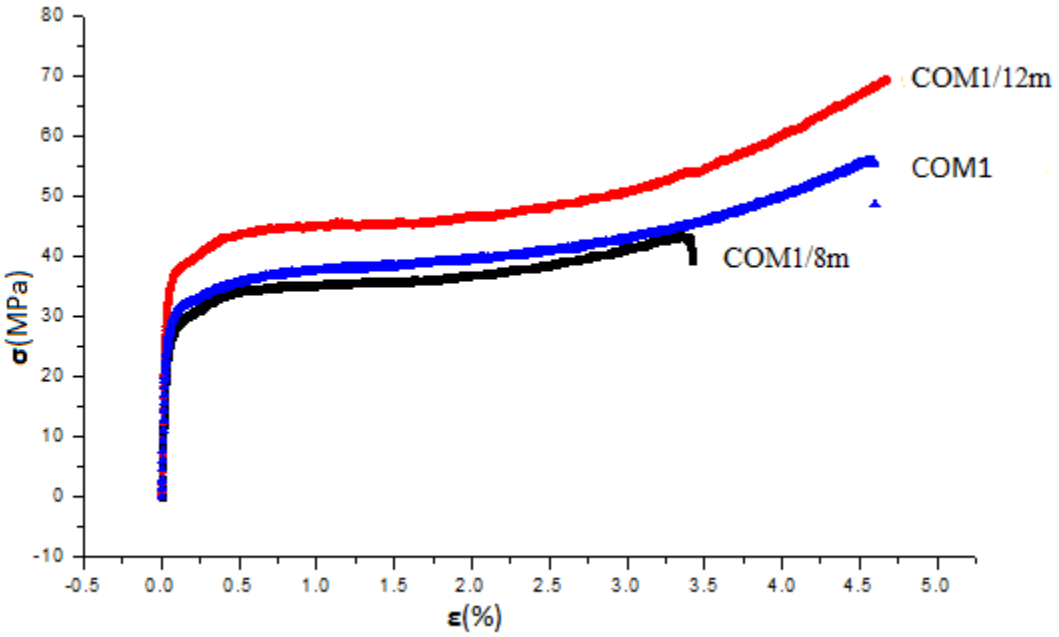
Διάγραμμα 6.4 : Το Pet αποτελεί ανθεκτικότερο ως προς την τάση ενώ τα υπόλοιπα, Mater-Bi , PaPe, COM1 και COM2 έχουν την ιδιότητα να παραμορφώνονται, με τα COM1 και COM2 να αυξάνονται εως και τέσσερις φορές το μέγεθος τους.



Διάγραμμα 6.5: Το Pet παραμένει ανθεκτικότερο ως προς την τάση ενώ το Mater-B έχει εμφανώς υποστεί την μεγαλύτερη επιρροή από το πέρας οχτώ μηνών γήρανσης.

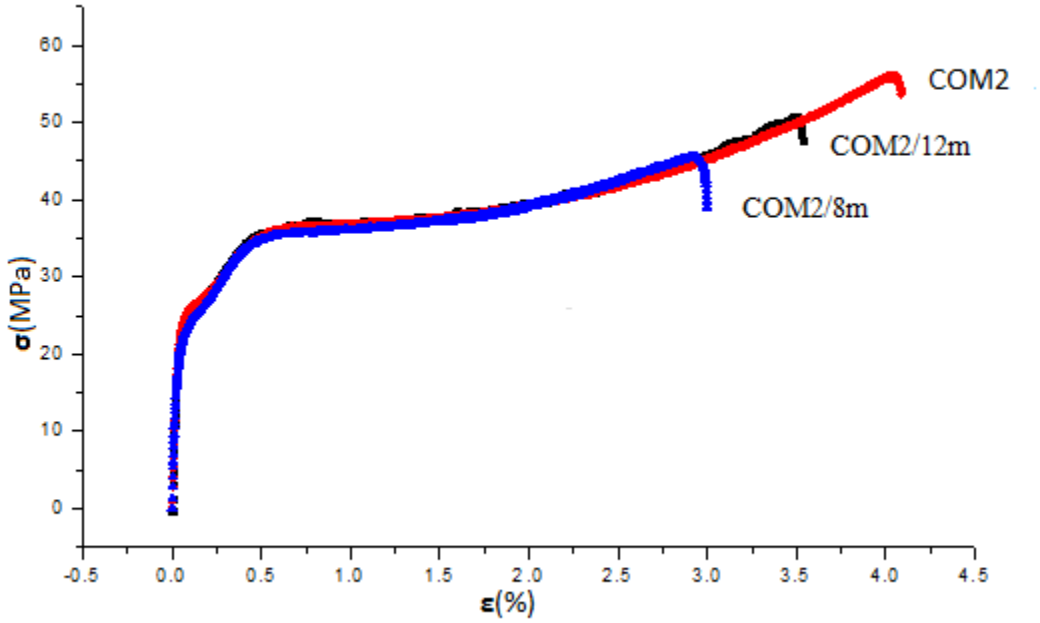


Διάγραμμα 6.6: Το Pet, ακόμα και μετά από ένα χρόνο γήρανσης, παραμένει το ανθεκτικότερο, ενώ το Mater-B βρίσκεται ένα στάδιο πριν την πλήρη διάσπαση. Στα υπόλοιπα τρία υλικά παρατηρούμε ελάχιστες αλλαγές.



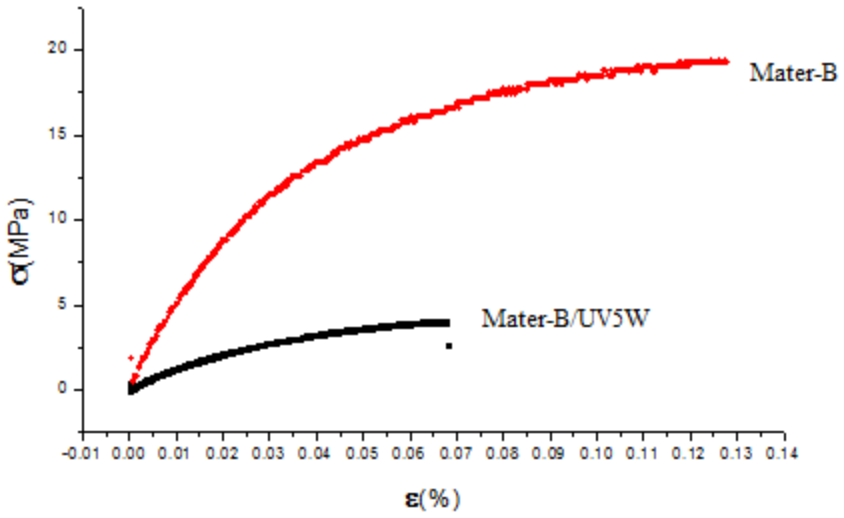
.

Διάγραμμα 6.7 : Το 1^{ο} εμπορικό φίλμ σε συνθήκες εφελκυσμού τον Φεβρουάριο(αγήραστο) και Σεπτέμβριο του 2016, μετά από οχτώ μήνες γήρανσης και Φεβρουάριο του 2017, μετά από ένα χρόνο γήρανσης.

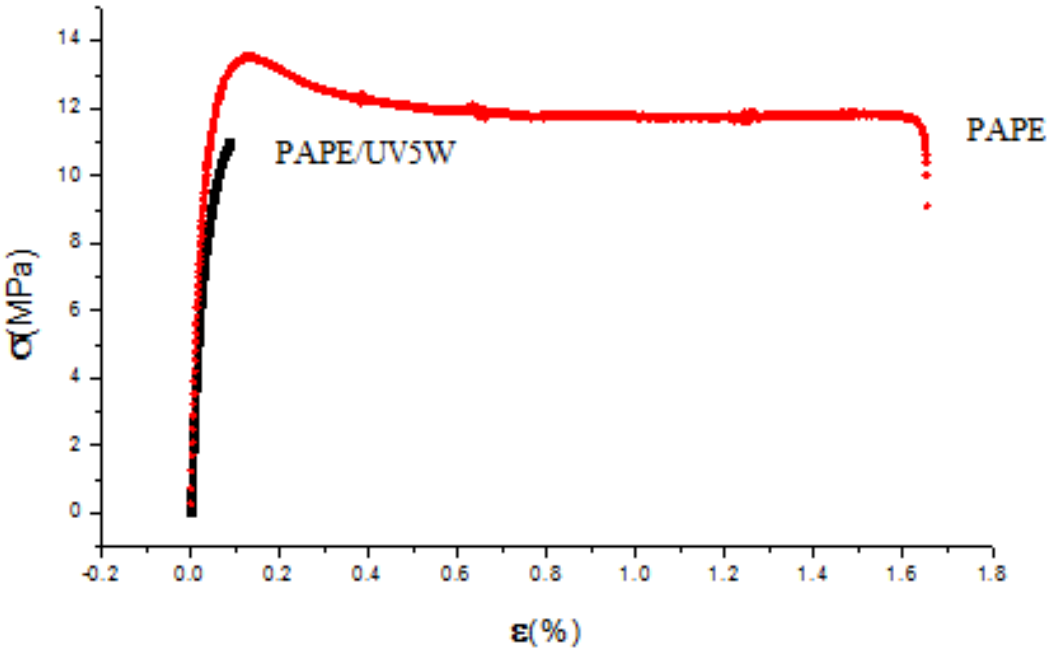


Διάγραμμα 6.8 : Το 2^{ο} εμπορικό φίλμ σε συνθήκες εφελκυσμού Φεβρουάριο(αγήραστο) και Σεπτέμβριο του 2016, μετά από οχτώ μήνες γήρανσης και Φεβρουάριο του 2017, μετά από ένα χρόνο γήρανσης.

Παρακάτω ακολουθούν τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης από τα δοκίμια μετά την τεχνητή γήρανση.

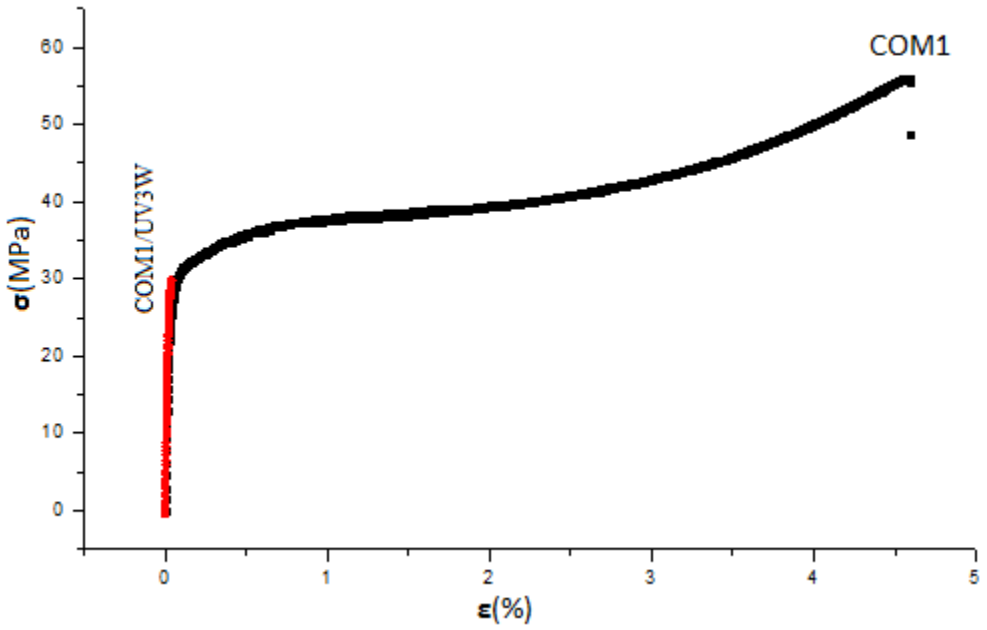


Διάγραμμα 6.9 : Το στοιχείο Mater-B υπο συνθήκες εφελκυσμού τον Φεβρουάριο του 2016 (Mater-B) και μετά από πέντε ημέρες στον φούρνο επιταχυνόμενης γήρανσης (Mater-B/UV5W).

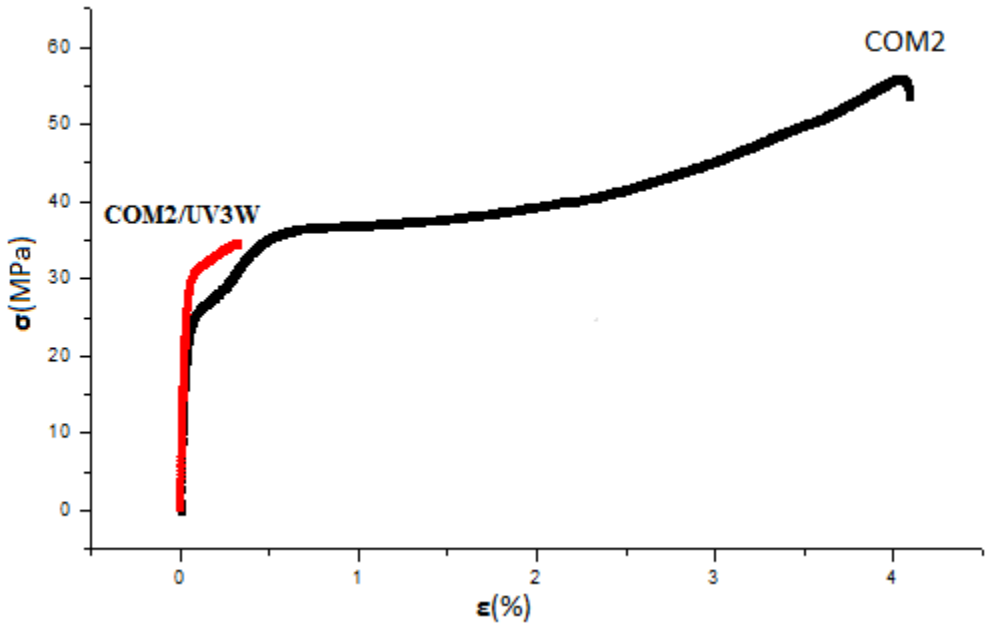


Διάγραμμα 6.10 : Το στοιχείο PaPe υπο συνθήκες εφελκυσμού τον Φεβρουάριο του 2016 (PAPE) και μετά από πέντε ημέρες στον φούρνο SUNTEST (PAPE/UV5W).

Το πολυμερές Pet υπέστη την μεγαλύτερη φθορά από τα τρία προαναφερθέντα δοκίμια με αποτέλεσμα, κατά την προσπάθεια εφελκυσμού του να σπάσει αμέσως.



Διάγραμμα 6.11 : Το 1° εμπορικό φιλμ υπο συνθήκες εφελκυσμού τον Φεβρουάριο του 2016 (COM1) και μετά από τρεις ημέρες στον φούρνο SUNTEST (COM1/UV3W).



Διάγραμμα 6.12 : Το 2° εμπορικό φιλμ υπο συνθήκες εφελκυσμού τον Φεβρουάριο του 2016 (COM2) και μετά από τρεις ημέρες στον φούρνο SUNTEST (COM2/UV3W).

Ο ακόλουθος πίνακας παραθέτει το μέτρο ελαστικότητας, την τάση διαρροής, την τάση και παραμόρφωση θραύσης των υλικών που εξετάσαμε παραπάνω κατά τον εφελκυσμό τους.

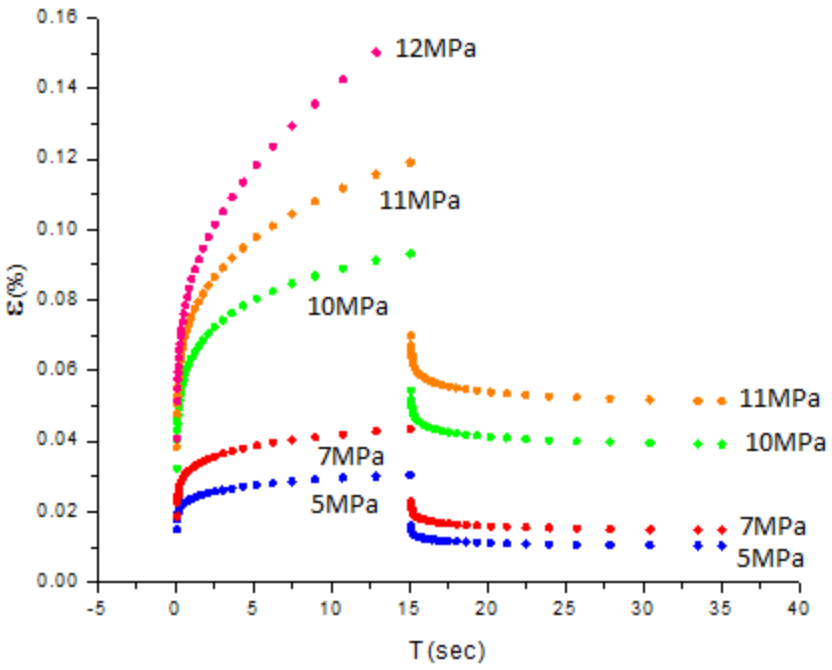
		E ~ (GPa)	σ_δ (MPa)	σ_θ (MPa)	ε_θ (%)
2	Mater-B	~0.614	19.7	20.9	0.659
3	Mater-B/8m	~0.55	-	15.6	0.114
4	Mater-B/12m	~0.132	-	9.31	0.13
5	Mater-B/UV5W	~0.15	-	15.6	0.068
6	PAPE	~0.575	13.5	11.62	1.63
7	PAPE/8m	~0.388	15.0212	19.001	1.528
8	PAPE/12m	~0.337	12.01	11.92	2.109
9	PAPE/UV5W	~0.438	-	11.02	0.09
10	PET	~4.175	124.6	131.5	0.1234
11	PET/8m	~3.95	99.7248	172.39	0.4602
12	PET/12m	~3.466	125.16	157.158	0.286
13	COM1	~0.923	30.72	56.001	4.554
14	COM1/8m	~1.302	25.73	43.398	3.381
15	COM1/12m	~0.984	36.64	69.31	4.647
16	COM1/UV3W	~1.343	-	29.8	0.04
17	COM2	~0.849	24.97	55.97	4.016
18	COM2/8m	~0.902	24.567	45.59	2.94
19	COM2/12m	~0.246	25.5	50.74	3.484
20	COM2/UV3W	~1.489	28.99	34.63	0.3268

Πίνακας 6.1 : Αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών στον εφελκυσμό.

Στα ακόλουθα διαγράμματα θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα των πολυμερών όπως προέκυψαν από τον ερπυσμό τους σε διάφορες τιμές τάσεων. Τα διαγράμματα είναι παραμόρφωσης συναρτήση του χρόνου.

Στους πίνακες είναι καταγεγραμμένες οι αριθμητικές τιμές μέγιστης παραμόρφωσης (ε_{max}) και παραμένουσας παραμόρφωσης (ε_π) .

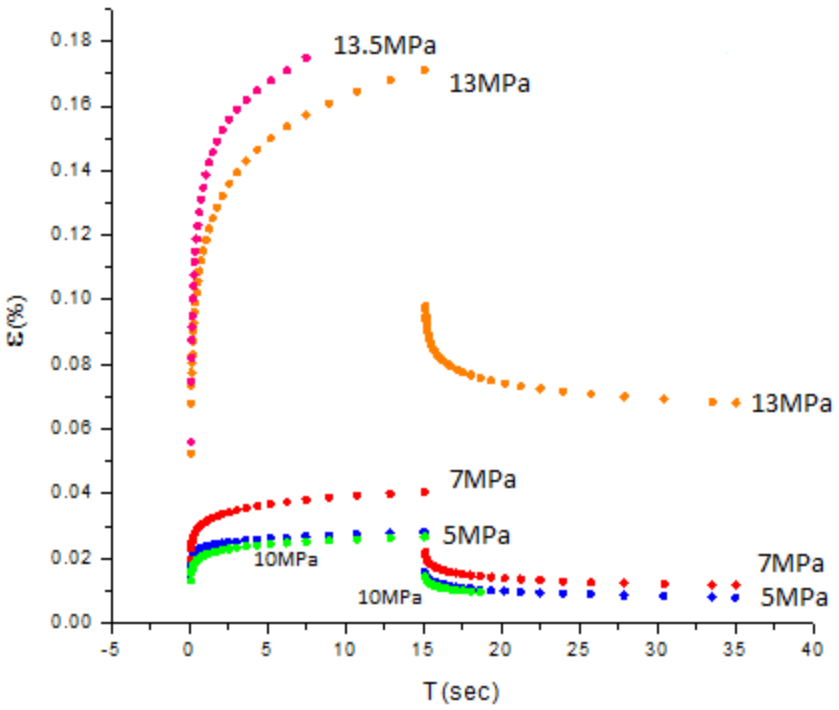
Τα πολυμερή μετά την τεχνητή γήρανση που υπέστησαν στον φούρνο SunTest βιοδιασπάστηκαν σε βαθμό που καθιστούσε αδύνατη τη διαδικασία του ερπυσμού.



Διάγραμμα 6.13 : Το δοκίμιο Mater-Bi τον Φεβρουάριο του 2016 (αγήραστο)

Mater-B	ε_{max}(%)	ε_{π} (%)
5mpa	0.03	0.01027
7mpa	0.04345	0.01468
10mpa	0.09311	0.03905
11mpa	0.11906	0.05122
12mpa	0.15024	-

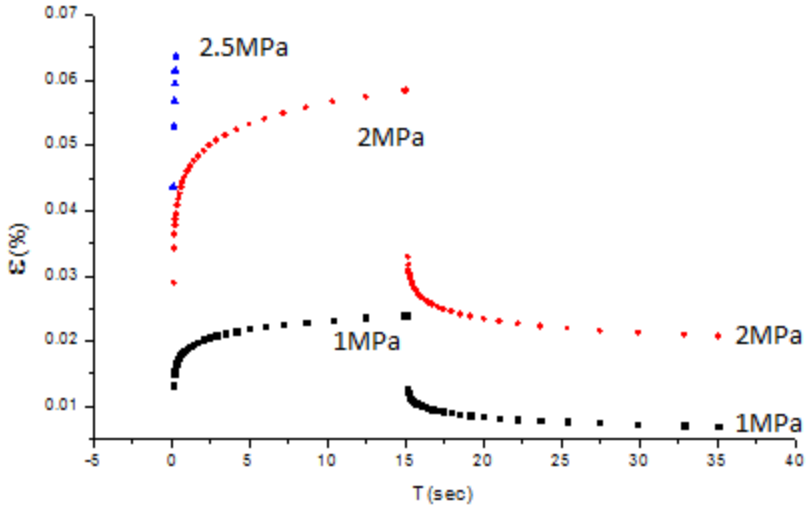
Πίνακας 6.2 : ε_{max} και ε_{π} του mater-bi



Διάγραμμα 6.14 : Το δοκίμιο Mater-B τον Σεπτέμβριο του 2016

Mater-B/8m	ε_{max} (%)	ε_{π} (%)
5mpa	0.02805	0.0079
7mpa	0.04054	0.01169
10mpa	0.02671	0.00949
13mpa	0.17113	0.06817
13.5mpa	0.17493	-

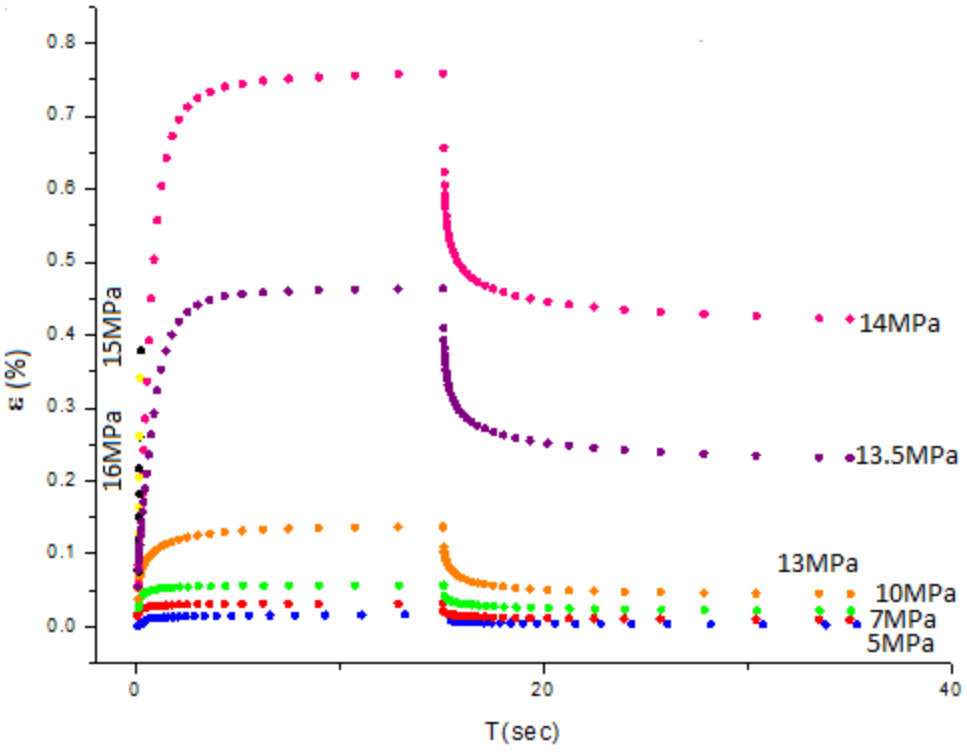
Πίνακας 6.3: ε_{max} και ε_{π} του Mater-Bi μετά από οχτώ μήνες γήρανσης.



Διάγραμμα 6.15 : Το υλικό Mater-B τον Φεβρουάριο του 2017

Mater-B/12m	ε_{max}(%)	ε_{π} (%)
1MPa	0.0239	0.007
2MPa	0.0584	0.02
2.5MPa	0.063	-

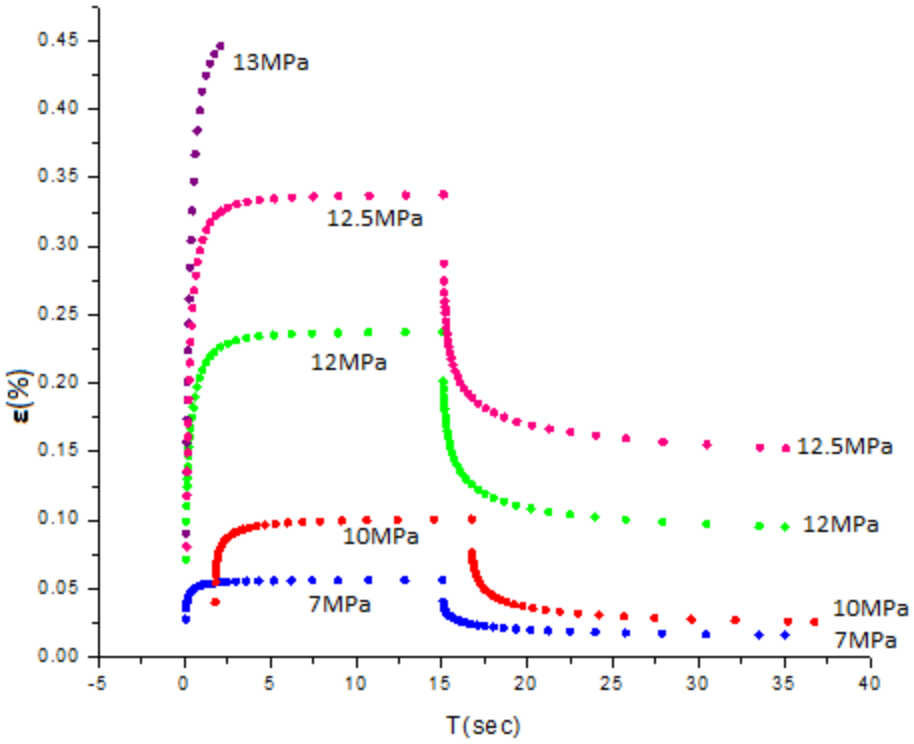
Πίνακας 6.4: ε_{max} και ε_{π} του Mater-B μετά από ένα χρόνο γήρανσης.



Διάγραμμα 6.16 : Το δοκίμιο PaPe τον Φεβρουάριο του 2016 (αγήραστο)

PAPE	ε_{max} (%)	ε_{π} (%)
5mpa	0.01626	0.00275
7mpa	0.03173	0.00972
10mpa	0.05656	0.02161
13mpa	0.13688	0.04481
13.5mpa	0.46393	0.23138
14mpa	0.75878	0.42188
15mpa	0.37833	0.37833
16mpa	0.34165	-

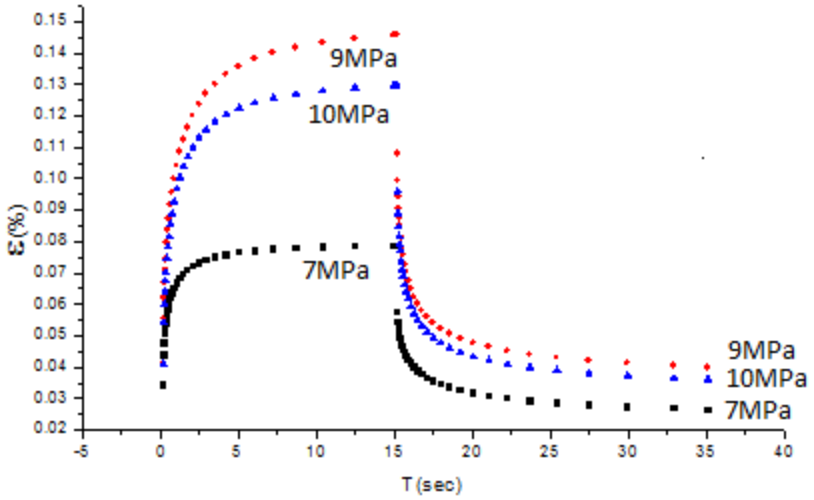
Πίνακας 6.5: ε_{max} και ε_{π} του PaPe τον Φεβρουάριο του 2016 (αγήραστο)



Διάγραμμα 6.17 : Το πολυμερές PaPe τον Σεπτέμβριο του 2016

PAPE/8m	ε_{max}(%)	ε_{π} (%)
7mpa	0.05613	0.01605
10mpa	0.10068	0.02548
12mpa	0.2374	0.09495
12.5mpa	0.33771	0.1521
13mpa	0.4463	-

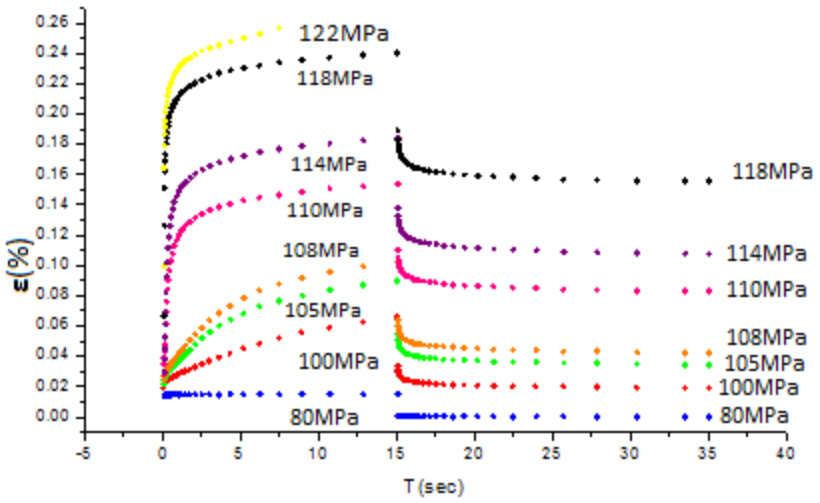
Πίνακας 6.6: ε_{max} και ε_{π} του PaPe μετά από οχτώ μήνες γήρανσης.



Διάγραμμα 6.18 : Το υλικό PaPe τον Φεβρουάριο του 2017

PAPE/12m	ε_{max}(%)	ε_{π} (%)
7MPa	0.078	0.0268
9MPa	0.1459	0.0401
10MPa	0.1296	0.0362

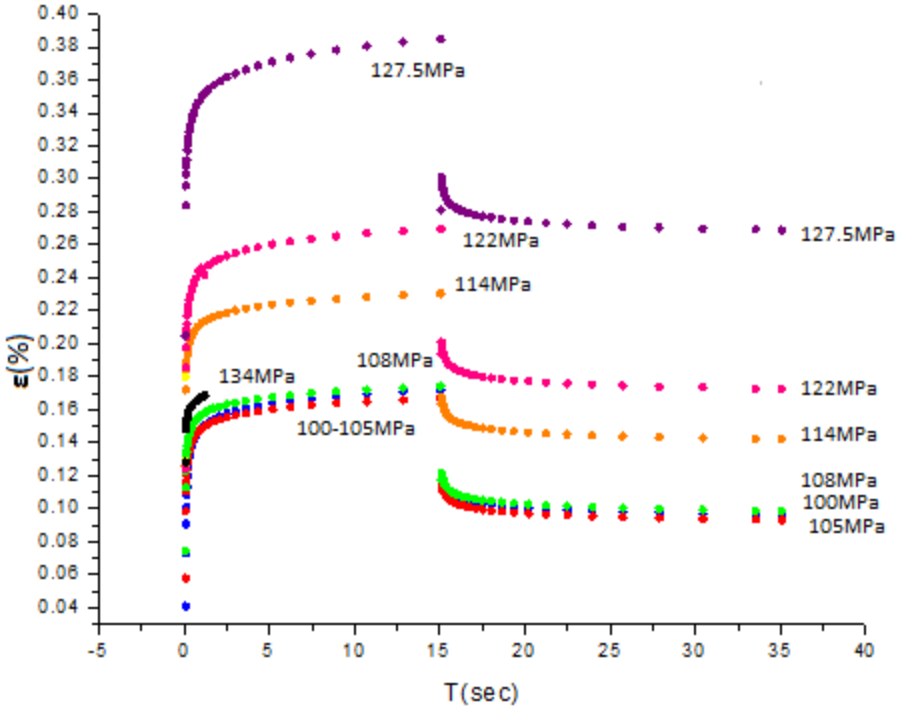
Πίνακας 6.7: ε_{max} και ε_{π} του PaPe μετά από ένα χρόνο γήρανσης.



Διάγραμμα 6.19 : Το δοκίμιο Pet τον Φεβρουάριο του 2016 (αγήραστο)

PET	ε_{max}(%)	ε_{π} (%)
80mpa	0.01501	1.55E-4
100mpa	0.06568	0.01902
105mpa	0.08994	0.03448
108mpa	0.10234	0.04212
110mpa	0.15381	0.08272
114mpa	0.1842	0.10749
118mpa	0.24019	0.15524
122mpa	0.2565	-

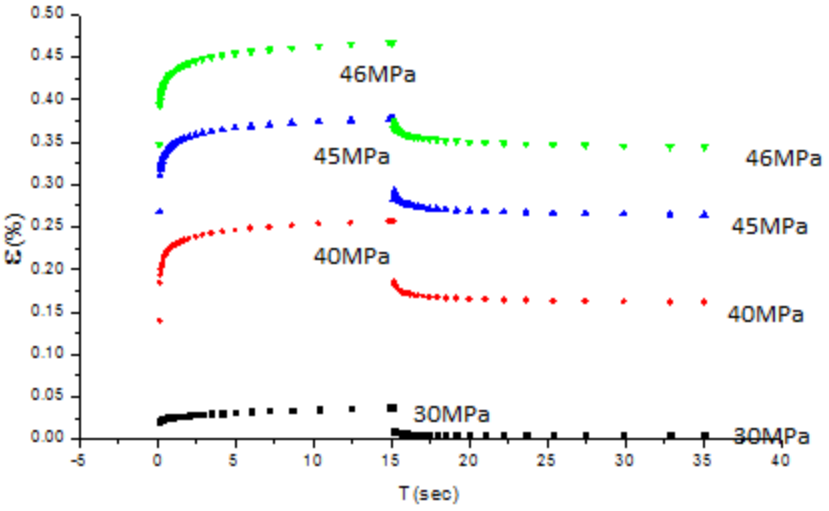
Πίνακας 6.8: ε_{max} και ε_{π} του Pet τον Φεβρουάριο του 2016 (αγήραστο)



Διάγραμμα 6.20 : Το πολυμερές Pet τον Σεπτέμβριο του 2016

PET/8m	ε_{max}(%)	ε_{π} (%)
100mpa	0.17202	0.01027
105mpa	0.16679	0.01468
108mpa	0.17414	0.03905
114mpa	0.23033	0.05122
118mpa	0.1797	0.15024
122mpa	0.26951	0.17254
127.5mpa	0.38474	0.26883
134mpa	0.16855	-

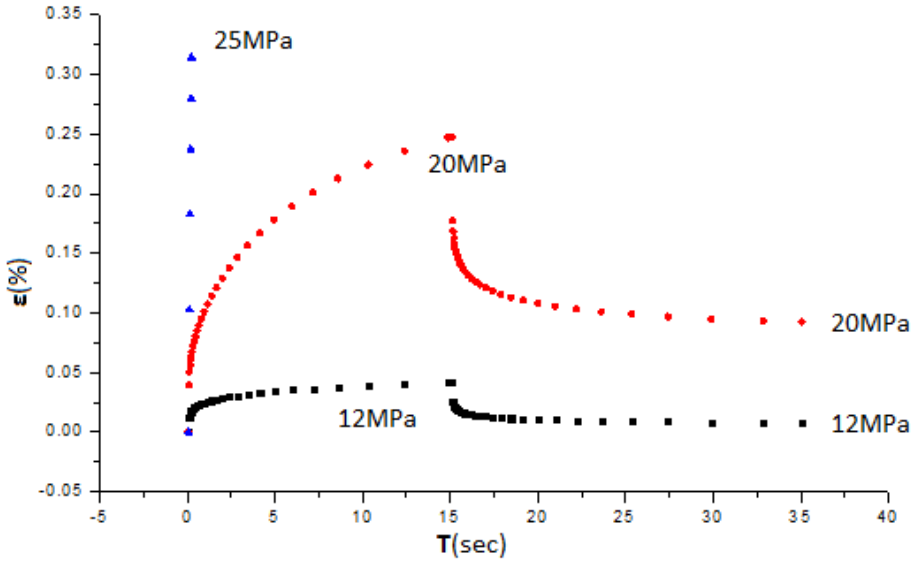
Πίνακας 6.9: ε_{max} και ε_{π} του Pet μετά από οχτώ μήνες γήρανσης.



Διάγραμμα 6.21 : Το υλικο Pet μετά από ένα χρόνο γήρανσης.

PET/12m	ε_{max} (%)	ε_{π} (%)
30MPa	0.0377	0.0044
40MPa	0.257	0.161
45MPa	0.3776	0.264
46MPa	0.467	0.344

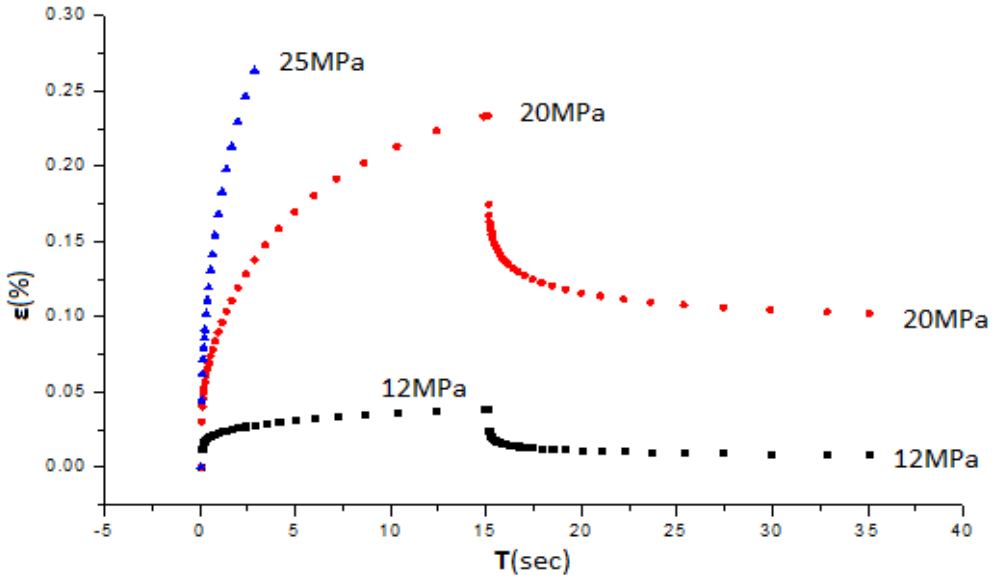
Πίνακας 6.10: ε_{max} και ε_{π} του Pet τον Φεβρουάριο του 2017



Διάγραμμα 6.22 : Το εμπορικό φίλμ COM1 τον Φεβρουάριο του 2016 (αγήραστο)

1	COM1	ε_{max} (%)	ε_{π} (%)
2	12MPa	0.042	0.008
3	20MPa	0.247	0.092
4	25MPa	0.313	-
5			

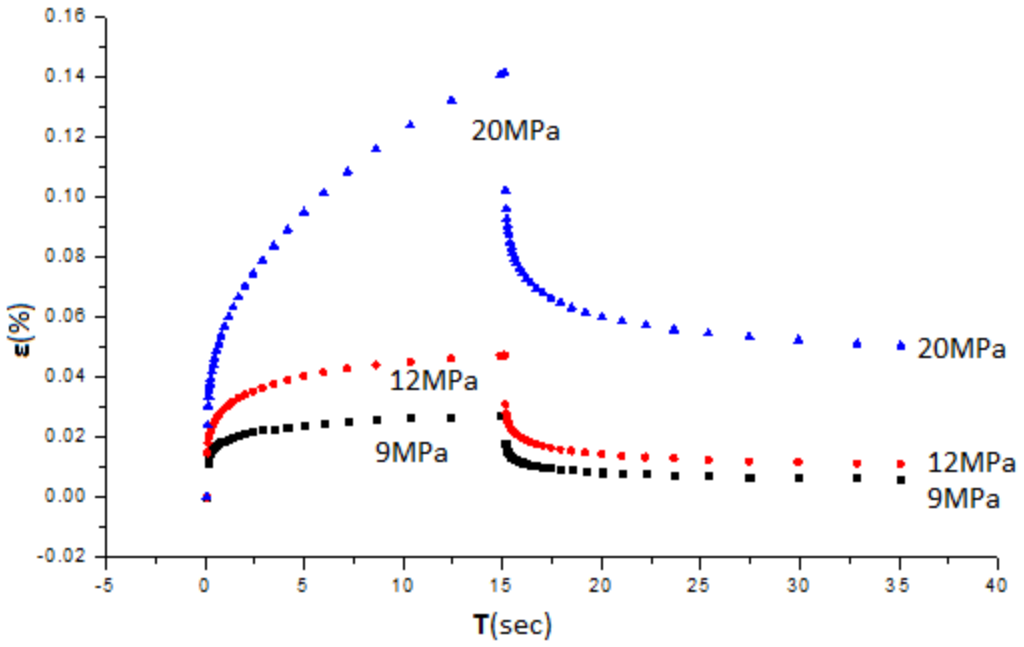
Πίνακας 6.11: ε_{max} και ε_{π} του COM1 τον Φεβρουάριο του 2016 (αγήραστο)



Διάγραμμα 6.23 : Το πολυμερές COM1 τον Σεπτέμβριο του 2016

1	**COM1/8m**	ε_{max} (%)	ε_{π} (%)
2	12MPa	0.0391	0.0089
3	20MPa	0.234	0.102
4	25MPa	0.263	-
5			

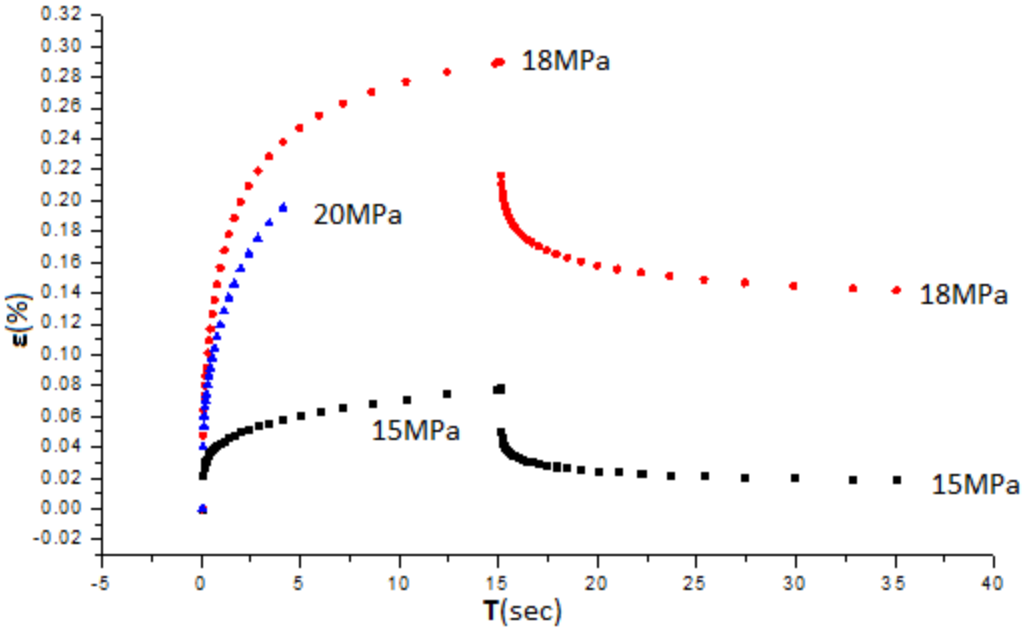
Πίνακας 6.12: ε_{max} και ε_{π} του COM1 μετά από οχτώ μήνες γήρανσης.



Διάγραμμα 6.24 : Το υλικό COM1 τον Φεβρουάριο του 2017

1	**COM1/12m**	ε_{max} (%)	ε_{π} (%)
2	9MPa	0.0275	0.0062
3	12MPa	0.0473	0.0111
4	20MPa	0.1415	0.0505
5			

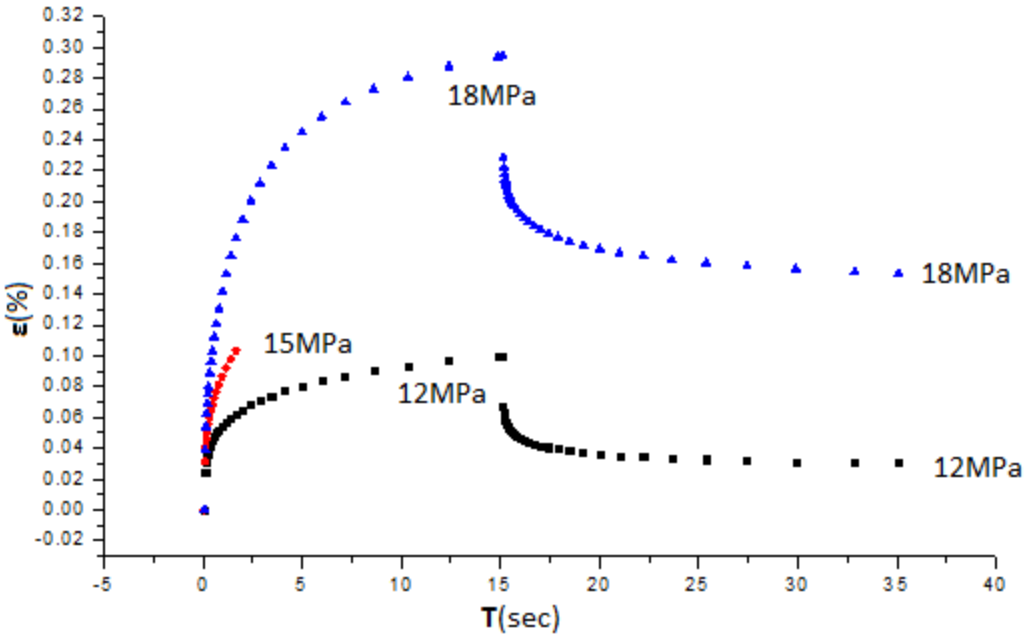
Πίνακας 6.13: ε_{max} και ε_{π} του COM1 μετά από ένα χρόνο γήρανσης.



Διάγραμμα 6.25 : Το εμπορικό φίλμ COM2 τον Φεβρουάριο του 2016 (αγήραστο)

1	**COM2**	ε_{max} (%)	ε_{π} (%)
2	15MPa	0.078	0.0189
3	18MPa	0.2896	0.1416
4	20MPa	0.195	-
5			

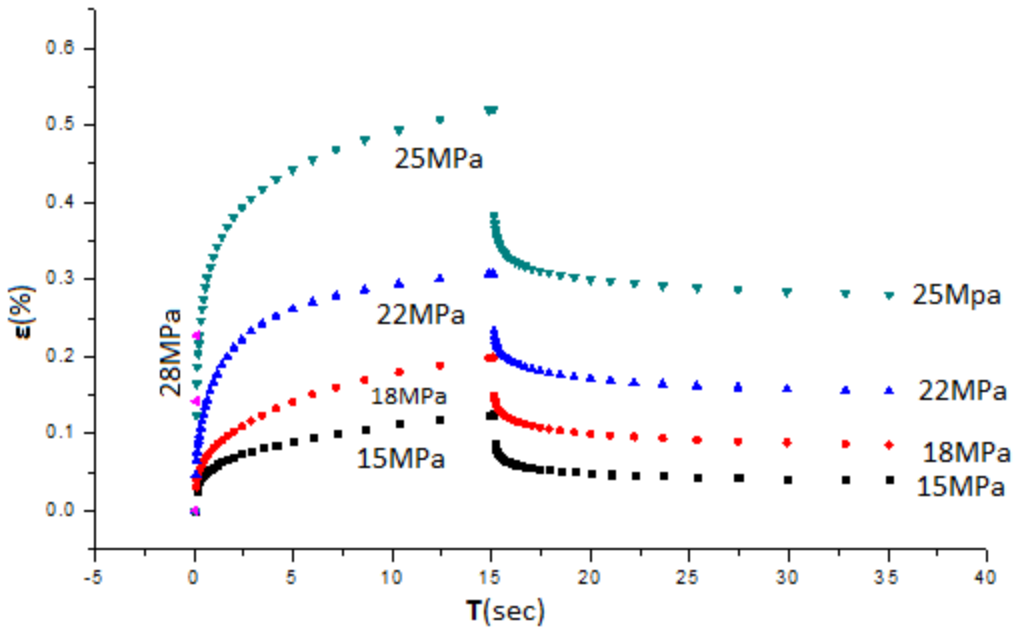
Πίνακας 6.14: ε_{max} και ε_{π} του COM2 τον Φεβρουάριο του 2016 (αγήραστο)



Διάγραμμα 6.26 : Το πολυμερές COM2 τον Σεπτέμβριο του 2016

1	**COM2/8m**	ε_{max} (%)	ε_{π} (%)
2	12MPa	0.1001	0.0306
3	15MPa	0.103	-
4	18MPa	0.295	0.1532
5			

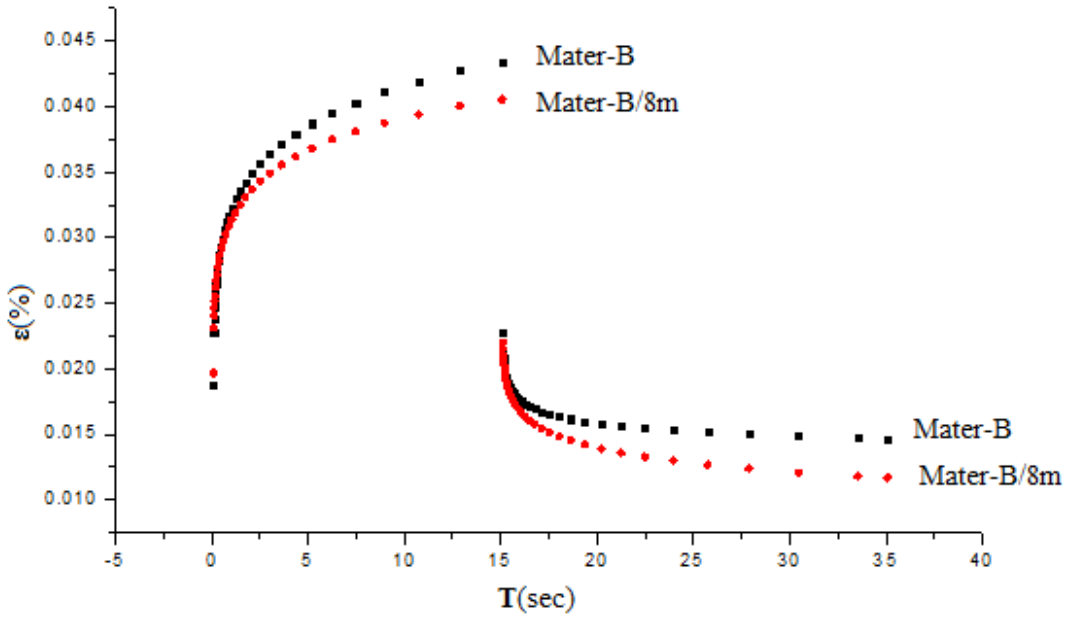
Πίνακας 6.15: ε_{max} και ε_{π} του COM2 μετά από οχτώ μήνες γήρανσης.



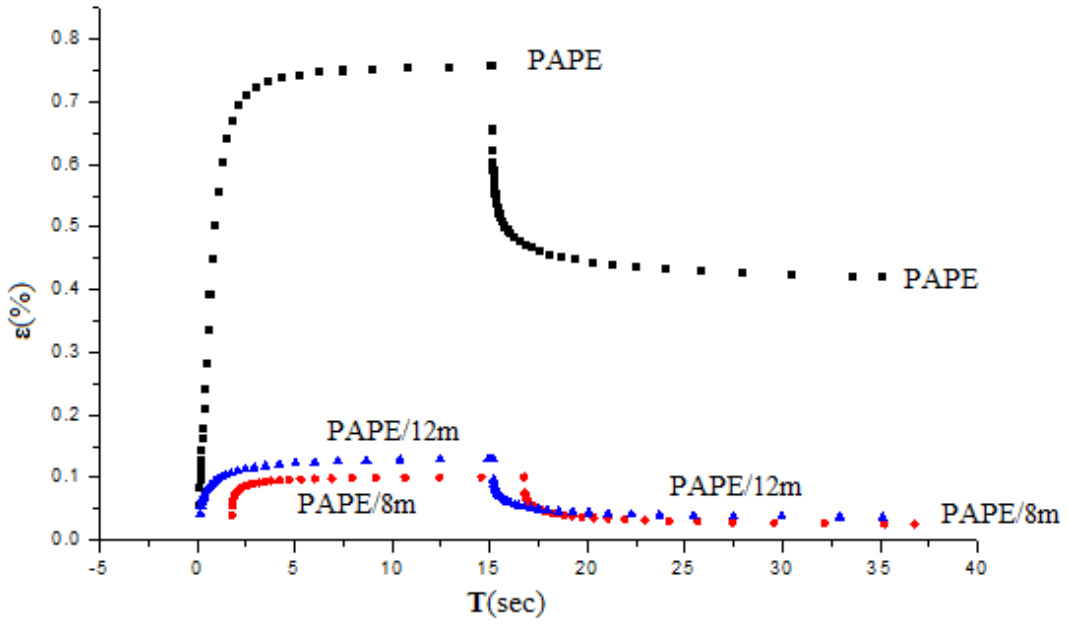
Διάγραμμα 6.27 : Το υλικό COM2 τον Φεβρουάριο του 2017

1	**COM2/12m**	ε_{max} (%)	ε_{π} (%)
2	15MPa	0.1255	0.0401
3	18MPa	0.1988	0.0855
4	22MPa	0.3069	0.1546
5	25MPa	0.521	0.28
6	28MPa	0.2268	-
7			
8			

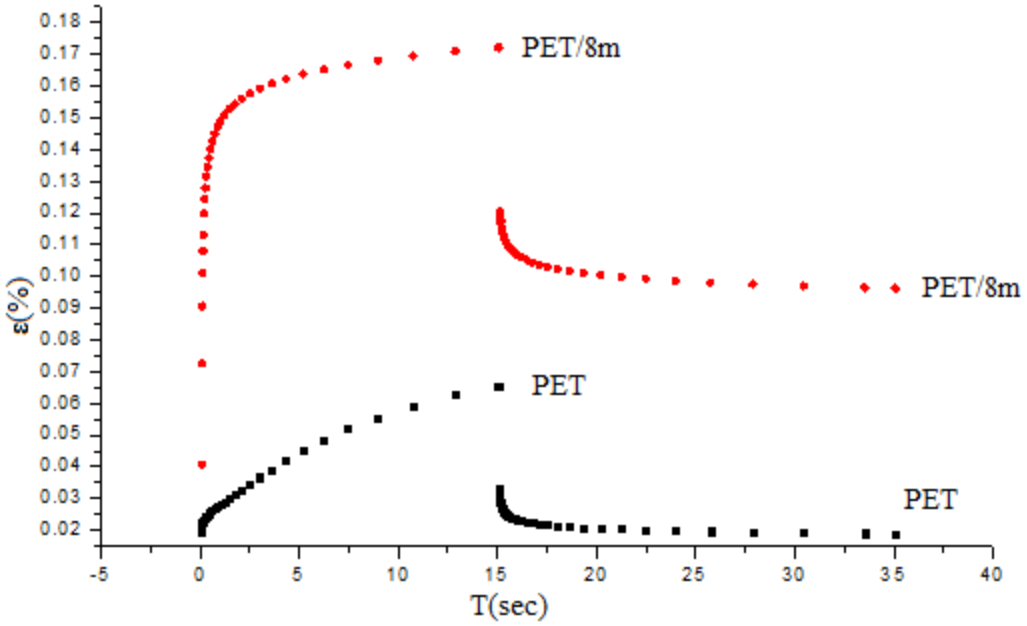
Πίνακας 6.16: ε_{max} και ε_{π} του COM2 μετά από ένα χρόνο γήρανσης.



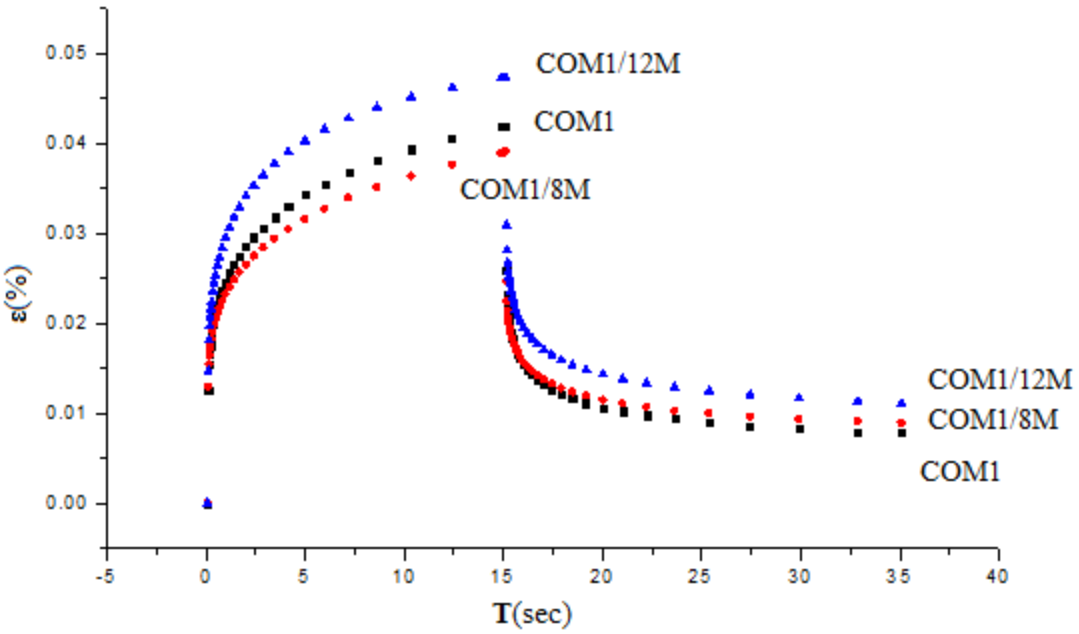
Διάγραμμα 6.28 : Το παραπάνω διάγραμμα παραθέτει την σύγκριση κατά τον ερπυσμό σε ένταση 7 MPa μεταξύ του αγήραστου Mater-B και μετά το πέρας οχτώ μηνών.



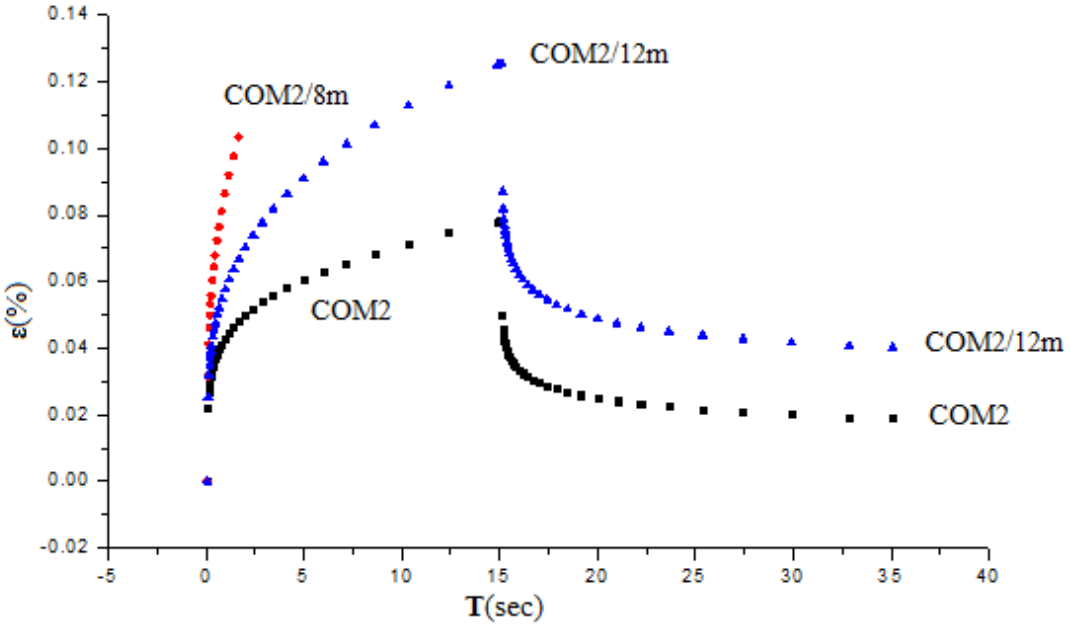
Διάγραμμα 2.29 : Συγκριτικό διάγραμμα για το στοιχείο PAPE κατά τον ερπυσμό σε ένταση 10 MPa για τις τρεις φάσεις γήρανσης του.



Διάγραμμα 2.30 : Ερπυσμός του υλικού PET στα 100MPa για το αγήραστο και γερασμένο οχτώ μηνών.



Διάγραμμα 2.31 : Συγκριτικό διάγραμμα για το πολυμερές COM1 σε ένταση 12MPa για τις τρεις φάσης γήρανσης του.



Διάγραμμα 2.31 : Το εμπορικό φιλμ COM2 κατά τον ερπυσμό του στα 15 MPa στις τρεις φάσεις γήρανσης του.

Κεφάλαιο 7ο : Συμπεράσματα

Αρχικά, θα σχολιάσουμε τα αποτελέσματα που λάβαμε μετά την δοκιμή εφελκυσμού και ερπυσμού των αγήραστων δοκιμίων. Όπως παρατηρούμε από τα διαγράμματα, το υλικό Pet αποτελεί το πιο ανθεκτικό και γερό από τα τέσσερα είδη πολυμερών που μελετήσαμε. Τα υπόλοιπα παρότι δεν είχαν την ίδια αντοχή σε υψηλές τάσεις, παρουσίασαν μεγάλη ελαστικότητα, γεγονός που τους επέτρεψε, σε χαμηλές τάσεις, να μεταβάλουν σε μεγάλο ποσοστό το μήκος τους. Λιγότερο ανθεκτικό και ελαστικό εκ των υπολοίπων αποτελεί το Mater-Bi. Όπως αναφέραμε και παραπάνω, η προσθήκη αμύλου στην σύνθεση του Mater-Bi έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της αντοχής του στον εφελκυσμό.

Μετά από επτά μήνες στο θαλασσινό νερό, εκτελούμε πάλι περάματα εφελκυσμού και ερπυσμού. Όπως ήταν λογικό, τα πολυμερή έχουν υποκύψει στην γήρανση λόγο του θαλασσινού νερού. Θα περιμέναμε, βέβαια, πιο δραματικές αλλαγές μετά από τόσους μήνες, μιας και τα υλικά είναι βιοδιασπώμενα. Το μόνο που δεν μας διέψευσε είναι το Mater-bi, μιας και η προσθήκη αμύλου του δίνει την ιδιότητα να απορροφά το νερό και έτσι να αυξάνεται η υδατοδιαλυτότητα του.

Μετά από ένα χρόνο, όλα τα πολυμερή δείχνουν, οπτικά, φθαρμένα και έτοιμα να διαλυθούν. Όλα εκτός από το Pet, το οποίο δεν έδειχνε καμία αλλαγή. Κατά την μηχανική ανάλυση των σωμάτων, βέβαια, παρατηρούμε ότι οι αλλαγές σε όλα τα υλικά είναι ελάχιστες. Όπως και πριν πέντε μήνες, το Mater-Bi έχει, σχεδόν πλήρως, βιοδιασπαστεί και μετά βίας μελετήσαμε την αντοχή του στον εφελκυσμό και τον ερπυσμό.

Αντιθέτως με τα αποτελέσματα που λάβαμε από την φυσική γήρανση των πολυμερών στο θαλασσινό νερό, τα σωματίδια παρουσίασαν τεράστιες αλλαγές μετά από μια εβδομάδα στον φούρνο τεχνητής γήρανσης Suntest. Σύμφωνα με τις εξισώσεις που προαναφέραμε για τον υπολογισμό της αντιστοίχισης ενός χρόνου στο εξωτερικό περιβάλλον με τον χρόνο παραμονής τους στον φούρνο, βρήκαμε ότι τα δοκίμια έπρεπε να παραμείνουν ένα μήνα. Τα δεδομένα αυτά βέβαια αναφέρονται στην τεχνητή γήρανση των δοκιμίων μόνο υπό το φως της λάμπας Xenon. Η δικιά μας προσθήκη της βύθισης των σωμάτων στο θαλασσινό νερό οδήγησε σε μια αλυσιδωτή αντίδραση και επιτάχυνση σε μεγαλύτερο βαθμό της γήρανσης. Συνδυάσαμε δηλαδή την UV ακτινοβολία, την βύθιση στο θαλασσινό νερό και την αύξηση της θερμοκρασίας λόγο του κλειστού περιβάλλοντος. Μετά από μια εβδομάδα τα δοκίμια είναι έτοιμα. Τα εμπορικά φιλμ COM1 και COM2 χρειάστηκαν λιγότερο χρόνο, 3 μέρες. Τα υλικά, βέβαια, αντέδρασαν διαφορετικά κάτω από τις συνθήκες του φούρνου Suntest σε σύγκριση με την φυσική γήρανση σε θαλασσινό νερό, που τα είχαμε τοποθετημένα εσωτερικά, χωρίς την επίδραση της ακτινοβολίας UV. Για το Pet κατέστη αδύνατος ο εφελκυσμός του και όλα τα υλικά ήταν αδύνατο να μελετηθούν στον ερπυσμό. Τα συμπεράσματα που ήταν εμφανή οπτικά, επιβεβαιώνονται και από τα διαγράμματα του εφελκυσμού.

Παρουσιάζοντας και στατιστικά τις μεταβολές που υπέστησαν τα δοκίμια, παραθέτουμε τις ποσοστιαιες μεταβολές του μέτρου ελαστικότητας του κάθε πολυμερικού φιλμ.
Το υλικό Mater-B, τους πρώτους οχτώ μήνες παρουσίασε μείωση 11.2% , ενώ στην συνέχεια 78.6%
Στο δοκίμιο PAPE παρατηρήσαμε μείωση 33.6% στα μέσα της χρονικής περιόδου του πειράματος. Παρόλα αυτά η αλλαγή στην συνέχεια ήταν μόλις 8.8% χαμηλότερη από την προηγούμενη, δηλαδή 42.4%.
Για το πολυμερές PET έχουμε την μικρότερο, όπως προείπαμε αλλαγή, με μόλις 6.3% μείωση αρχικά, και στην συνέχεια 16.9%.
Τα δυο εμπορικά φιλμ COM1 και COM2 παρουσίασαν κάποιες αυξομειώσεις στο μέτρο ελαστικότητας τους με την μέγιστη των διαφορών να φτάνει ~10%. Από την ευρύτερη εικόνα όμως των διαγραμμάτων και αποτελεσμάτων παρατηρούμε ότι δεν παρουσίασαν κάποια σταθερή υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους, με αποτέλεσμα να συμπεράνουμε ότι αποτελούν ανθεκτικότερα στην γήρανση.
Συμπεράνουμε, λοιπόν, ότι από όλα τα υλικά, αυτό που χάνει πρώτο τις μηχανικές του ιδιότητες και βιοδιασπάτε γρηγορότερα από τα άλλα, είναι το Mater-Bi. Ανθεκτικότερο στις υψηλές τάσεις και στις συνθήκες γήρανσης, προέκυψε το Pet.

Βιβλιογραφία

[1] "A Study of Tubular Film Blowing Process", Ph.D. Thesis, Polytech. Inst. New York, NY, USA, 1984.

[2] "Study of the Stability of the Film Casting Process", Polym. Eng. Sci., 1996.

[3]''Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών'', Κ. Παναγιώτου, Θεσσαλονίκη 2000.

[4]''Βιοδιασπώμενα Πολυμερή Εφαρμογές και Θερμομηχανικές Ιδιότητες'',Ε. Γιώτη, Αθήνα 2009

[5]''Biodegradability of Polymers—Mechanisms and Evaluation Methods,'' Handbook of Biodegradable Polymers, C. Bastiolli, Ed., Rapra Techology Limited, UK (2005)

[6] http://www.materbi.com/

[7] ''Biodegradable starch/clay nanocomposites films for food packaging applications'', Food Chemistry 93 (2005)

[8] www.european-bioplastics.org

[9] ''Biodegradable Polyesters: Packaging Goes Green'', Plastics Technology 48 (2002)

[10] ''Mechanical properties of polymers and composites'', 2nd edition, Marcell Dekkerv, 1994

[11] http://atlas-mts.com/products/product-detail/pid/237/ SUNTEST CPS+

[12] ''Plastics: Materials and Processing'' A. Brent Strong, Pearson Prentice Hall

[13] ''Βιοδιασπομενα Πολυμερη με βαση το αμυλο'' Ζωτου Αθηνα.

[14] https://el.wikipedia.org/wiki/

[15] ‘’Market Study: Polyethylene – HDPE’’, Ceresana Research. May 2012

[16] ‘’Biodegradability of Plastics’’ *International Journal of Molecular Science*

[17] www.napcor.com/PET/whatispet.html

[18] www.pslc.ws/macrog/pet.htm

[19] www.novamont.com/eng/mater-bi

[20] materbi.com/