



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης πολυολεφινών και επίδραση επιβραδυντών καύσης

Ανδρονοπούλου Άννα

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Κ. Δ. Παπασπυρίδης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2018

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2017-18. Πρόκειται για μία μελέτη με θέμα τη θερμική αποικοδόμηση πολυολεφινών και την επίδραση σε αυτή, επιβραδυντών καύσης.

Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους, που με βοήθησαν καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, χωρίς τους οποίους δε θα ήταν δυνατή η περάτωσή της. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Παπασπυρίδη για την ανάθεση της εργασίας, αλλά και την ευκαιρία συνεργασίας με την ερευνητική του ομάδα. Θερμές ευχαριστίες οφείλω στην Επικ. Καθηγήτρια κα. Σταματίνα Βουγιούκα για την πολύτιμη βοήθεια και συνεχή καθοδήγηση, που μου προσέφερε, πάντα με στόχο την επίτευξη του βέλτιστου δυνατού αποτελέσματος. Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη για την καθοδήγηση και την υποστήριξη του κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, αλλά και τη βοήθειά του σε οποιαδήποτε δυσκολία προέκυπτε κατά την εκπόνησή τους.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτριο Κορρέ και την Υποψήφια Διδάκτορα Γεωργιάννα Αθανασούλια για την πολύτιμη βοήθειά τους στην εξοικείωσή μου με τον εργαστηριακό εξοπλισμό. Ευχαριστώ, ακόμη, όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας, που μου παρείχαν καθ'όλη τη διάρκεια εργασίας μου σε αυτό.

Τέλος, δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για τη στήριξη και τη συμπαράστασή τους σε όλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στη σχολή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια έρευνας του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, με στόχο την ταυτόχρονη σταθεροποίηση πολυολεφινών έναντι της καύσης και της ακτινοβολίας/θερμότητας, χωρίς να εκδηλώνονται ανταγωνιστικές δράσεις μεταξύ των προσθέτων και παράλληλα να παρατείνεται η απόδοση των επιβραδυντών καύσης. Πιο συγκεκριμένα, στην παρούσα φάση της έρευνας, έμφαση δόθηκε στην αναζήτηση και ενσωμάτωση κατάλληλων επιβραδυντών καύσης (flame retardants, FRs): μελετήθηκε η θερμική αποικοδόμηση των πολυμερών και η επίδραση σε αυτή έξι (6) διαφορετικών συνταγών FRs. Επιπλέον, εξετάστηκε η θερμική γήρανση των μη σταθεροποιημένων πολυμερών, ώστε στη συνέχεια να αξιολογηθεί η ενσωμάτωση σταθεροποιητών ακτινοβολίας ή/και θερμικών σταθεροποιητών (UV/heat stabilizers).

Οι πολυολεφίνες, όπως το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP) αποτελούν εμπορικά πολυμερή, τα οποία είναι κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε πολλούς τομείς, όπως αυτοί της συσκευασίας, των μεταφορών, των κατασκευών, αλλά και σε οικιακό εξοπλισμό. Ταυτόχρονα, οι πολυολεφίνες είναι εύφλεκτα υλικά, καθώς, λόγω της δομής τους, που συνίσταται από άτομα άνθρακα και υδρογόνου, αποτελούν πηγή καυσίμου για την έναρξη και την εξάπλωση πυρκαγιάς, θέτοντας σε κίνδυνο την ανθρώπινη ζωή και περιουσία. Για την ενίσχυση της πυρανθεκτικότητάς τους, ενσωματώνονται σε αυτές πρόσθετα, οι λεγόμενοι «επιβραδυντές καύσης», που σκοπό έχουν τη μείωση της ευφλεκτότητας του πολυμερούς, επεμβαίνοντας με χημικό ή φυσικό τρόπο στη διεργασία της καύσης.

Ως προς τους επιβραδυντές καύσης, εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία διογκούμενα συστήματα FRs (intumescent flame retardants, IFRs) και αλκοξυαμίνες. Τα IFRs περιλαμβάνουν μια όξινη πηγή (π.χ. φωσφορικό οξύ), που με την επίδραση της θερμότητας, αφυδατώνει μια ανθρακούχο ένωση (π.χ. πολυόλη), σχηματίζοντας μια απανθρακωμένη στοιβάδα, η οποία στη συνέχεια διαστέλλεται από ένα μέσο διόγκωσης (π.χ. αμμωνία). Το διογκωμένο αυτό απανθράκωμα δρα ως φυσικό εμπόδιο στην μεταφορά θερμότητας και μάζας από την πολυμερική μήτρα στην αέρια φάση, και αντίστροφα, εμποδίζοντας, έτσι, την αυτοσυντηρούμενη καύση. Οι αλκοξυαμίνες παράγουν ελεύθερες ρίζες, οι οποίες παρεμποδίζουν τις οξειδωτικές δράσεις στην αέρια φάση.

Ως προς τα πολυμερή, εξετάστηκαν τρεις (3) ποιότητες πολυαιθυλενίου: δύο (2) δείγματα πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας, LDPE, όπου το LDPE-A είναι προϊόν αυτόκλειστου και το LDPE-T,

προϊόν αυλωτού αντιδραστήρα, και ένα (1) δείγμα γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας, LLDPE. Επιπλέον, εξετάστηκε και ένα (1) δείγμα συμπολυμερούς πολυπροπυλενίου – πολυαιθυλενίου (PP). Η μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης των υλικών αυτών με και χωρίς επιβραδυντές καύσης πραγματοποιήθηκε μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), σε περιβάλλον αέρα και αζώτου. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας δεδομένα TGA, υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , της αποικοδόμησης, μέσω δύο κινητικών μεθόδων, αυτών του Kissinger και των Flynn – Wall – Ozawa (FWO). Από τη μελέτη των παρθένων υλικών, έγινε αντιληπτή η μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα του PE, σε σχέση με το PP, ενώ συζητήθηκαν οι διαφορές της αποικοδόμησης σε αδρανείς (άζωτο) και οξειδωτικές (αέρας) συνθήκες. Επίσης, υπήρξε ικανοποιητική προσαρμογή των δύο κινητικών μεθόδων, στον υπολογισμό της E_a .

Η ενσωμάτωση έξι (6) διαφορετικών συνταγών επιβραδυντών καύσης οδήγησε σε διαφοροποιήσεις κατά τη θερμική αποικοδόμηση των πολυμερών στο TGA, ως προς τις θερμικές ιδιότητες (θερμοκρασία έναρξης αποικοδόμησης, $T_{d5\%}$, θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποικοδόμησης, T_d , στερεό υπόλειμμα), αλλά και ως προς την προσαρμογή των μοντέλων στις υπολογισθείσες τιμές E_a . Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μετατόπιση των θερμοκρασιών $T_{d5\%}$ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός, που αποδίδεται στην πρώιμη αποικοδόμηση των λιγότερο θερμικά σταθερών FRs. Ταυτόχρονα, όμως, σημειώθηκε αύξηση των θερμοκρασιών T_d , καθώς και του στερεού υπολείμματος της αποικοδόμησης. Το στερεό αυτό υπόλειμμα συνδέεται με το διογκωμένο και θερμικά σταθερότερο απανθράκωμα, που σχηματίζεται κατά τη δράση του IFR. Το απανθράκωμα παρεμποδίζει τη διεργασία της αποικοδόμησης, γεγονός που δικαιολογεί και την αύξηση των θερμοκρασιών T_d . Ταυτόχρονα, λόγω των πολλών σταδίων αποικοδόμησης, που παρατηρήθηκαν στο TGA, κατά τη μελέτη των υλικών με FRs, κατέστη δυνατός ο υπολογισμός των τιμών E_a , μόνο με τη χρήση της κινητικής μεθόδου Kissinger.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της θερμικής γήρανσης των δύο (2) ποιοτήτων πολυαιθυλενίου, LDPE-A και LDPE-T, με στόχο τα υλικά αναφοράς να συγκριθούν με τα αντίστοιχα σταθεροποιημένα υλικά στην επόμενη φάση της έρευνας. Η εξέλιξη της γήρανσης (100°C, 75 ημέρες) καταγράφηκε μέσω αλλαγών στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών και στο δείκτη ροής τήγματος (MFI). Για το χρονικό διάστημα της μελέτης, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στην αντοχή εφελκυσμού και στη μέγιστη επιμήκυνση των δύο πολυμερών, σημειώθηκε, όμως, μείωση του MFI, κατά 87% για το LDPE-A και 40% για το LDPE-T – γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία διακλαδώσεων (cross-linking), κατά τη γήρανση του πολυμερούς.

Λέξεις κλειδιά: Πολυολεφίνες, Πολυαιθυλένιο, Επιβραδυντές καύσης, Διογκούμενα συστήματα επιβραδυντών καύσης, Αλκοξυαμίνες, Ενέργεια ενεργοποίησης, Kissinger, Flynn – Wall – Ozawa, Επιταχυνόμενη θερμική γήρανση, Θερμική αποικοδόμηση, Θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση

ABSTRACT

This diploma thesis was carried out as part of research project, conducted by the Laboratory of Polymer Technology in the National Technical University of Athens (NTUA), aiming at the simultaneous stabilization of polyolefins against combustion and radiation/heat. More specifically, in the first stage of this research, emphasis was given to the appropriate flame retardants' (FRs) incorporation; the thermal degradation and the effect of six (6) different FR formulations on it was studied. Furthermore, accelerated ageing of the non-stabilized polymers was examined, so as later to evaluate the incorporation of UV/heat stabilizers.

Polyolefins, such as polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are commodity polymers, appropriate for a wide variety of applications in many fields, such as packaging, automotive, construction and house equipment. At the same time, polyolefins, due to their structure, consisting of carbon and hydrogen atoms, are flammable, posing a threat against life and property. In order to enhance their fire resistance, additives, so-called "flame retardants", are incorporated into them so as to reduce the flammability of the polymer by interfering chemically or physically with the combustion process.

As far as flame retardants are concerned, intumescent flame retardants (IFRs) and alkoxyamines were examined. IFRs consist of an acid source (e.g. phosphoric acid), that dehydrates a carbon source (e.g. polyol), forming a charred layer, which is then expanded by a blowing agent (e.g. ammonia). This carbon foam acts as a physical barrier against heat and mass transport phenomena between the solid and the gas phase, thus inhibiting self-sustained combustion. Alkoxyamines produce free radicals, that prevent oxidative reactions in the gas phase.

As far as the polymers are concerned, three (3) polyethylene grades were examined; two (2) low density polyethylene, LDPE, samples, where LDPE-A was manufactured in autoclave and LDPE-T in tubular reactor, and one (1) linear low density polyethylene, LLDPE sample. Also, one (1) sample of polyethylene-polypropylene copolymer (PP) was examined. The study of these materials' thermal degradation, with and without flame retardants took place through thermogravimetric analysis (TGA), under air and nitrogen atmospheres. Specifically, the activation energy of thermal degradation, E_a , was calculated by using TGA data into two kinetic methods, Kissinger and Flynn – Wall – Ozawa (FWO). When studying the virgin materials, higher thermal stability was observed for PE grades vs. PP grade and the differences between thermal (in nitrogen) and thermo-oxidative (in air) degradation were discussed. Furthermore,

satisfactory fitting of the TGA data into the two kinetic methods was observed. Incorporation of six (6) different flame retardants formulations led to differentiations during polymer degradation in TGA, concerning their thermal properties, i.e. onset degradation temperature, $T_{d5\%}$, temperature at the maximum degradation rate, T_d , solid residue, and TGA data fitting in the kinetic methods. More specifically, a shift of $T_{d5\%}$ to lower values was observed in the stabilized grades, caused by the earlier degradation of the less thermally stable FR molecules. At the same time, there was an increase of the T_d values, as well as of the solid residue of degradation. The solid residue is related to the expanded and thermally stable char, occurring during the IFR's action. The char inhibits the degradation process, which explains the increase of the T_d values. Due to the many degradation steps, observed during TGA measurements of FR materials, calculation of E_a was only examined using the Kissinger method.

Finally, accelerated oven ageing of the two (2) LDPE grades, i.e. LDPE-A and LDPE-T was studied, so that the reference materials are compared to the stabilized ones in the next stages of research. The ageing process (100°C, 75 days) was monitored by the changes in the materials' mechanical properties and melt flow index (MFI). During the study, no significant changes were observed regarding tensile strength and elongation at break, but a dramatic decrease of MFI was recorded, i.e. 87% for LDPE-A and 40% for LDPE-T, which can be attributed to cross-linking during polymer ageing.

Key words: Polyolefins, Polyethylene, Flame retardants, Intumescent flame retardants, Alkoxyamines, Activation energy, Kissinger, Flynn – Wall – Ozawa, Accelerated thermal ageing, Thermal degradation, Thermo-oxidative degradation

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	i
Περίληψη	iii
Abstract	vi
Περιεχόμενα	ix
1 Πολυαιθυλένιο	1
1.1 Βασικοί τύποι πολυαιθυλενίου	1
1.2 Παραγωγή πολυαιθυλενίου	3
1.2.1 Διεργασίες πολυμερισμού	4
1.3 Ιδιότητες πολυαιθυλενίου	10
1.3.1 Πυκνότητα	10
1.3.2 Κρυσταλλικότητα	11
1.3.3 Μηχανικές ιδιότητες	12
1.3.4 Αυτοοξειδωση πολυαιθυλενίου	14
1.4 Επεξεργασία και εφαρμογές πολυαιθυλενίου	22
1.5 Βιβλιογραφία	25
2 Επιβραδυντές καύσης	27
2.1 Εισαγωγή	27
2.2 Μηχανισμός καύσης των πολυμερών	27
2.3 Μηχανισμοί επιβράδυνσης καύσης των πολυμερών	30
2.4 Κατηγορίες επιβραδυντών καύσης	32
2.4.1 Διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης καύσης (Intumescent Flame Retardants, IFRs)	33
2.4.2 Αλκοξαμίνες (Alkoxyamines, NOR)	41
2.5 Βιβλιογραφία	43
3 Πειραματικό μέρος	45
3.1 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας	45
3.2 Πρώτες ύλες και προετοιμασία δειγμάτων	46
3.3 Πειραματικές διατάξεις	49
3.3.1 Θάλαμος θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)	49
3.3.2 Επιταχυνόμενη θερμική γήρανση	52
3.4 Χαρακτηρισμός δειγμάτων	53
3.4.1 Δείκτης ροής τήγματος (MFI)	53

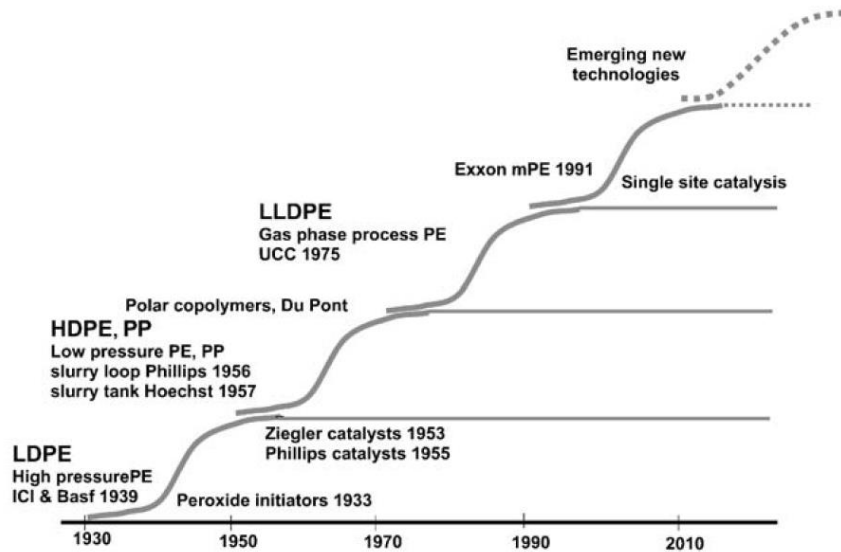
3.4.2	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	55
3.4.3	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	57
3.4.4	Μηχανικές ιδιότητες	58
3.5	Βιβλιογραφία.....	62
4	Θερμική αποικοδόμηση παρθένων πολυμερών και σταθεροποιημένων πολυμερών με επιβραδυντές καύσης σε TGA	63
4.1	Χαρακτηρισμός πρώτων υλών.....	63
4.1.1	Πολυολεφίνες	63
4.1.2	Επιβραδυντές καύσης	66
4.2	Μελέτη θερμικής και θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης.....	75
4.2.1	Κινητική θερμικής και θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης	75
4.2.2	Παρθένα πολυμερή.....	79
4.2.3	Επίδραση επιβραδυντών καύσης στη θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση.....	89
4.3	Βιβλιογραφία.....	99
5	Μελέτη θερμικής γήρανσης LDPE	101
5.1	Χαρακτηρισμός των δοκιμών πριν την επιταχυνόμενη θερμική γήρανση (ημέρα 0).....	102
5.2	Επιταχυνόμενη θερμική γήρανση των δοκιμών.....	103
5.3	Βιβλιογραφία.....	109
6	Συμπεράσματα	111
6.1	Θερμική και θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση πολυολεφινών	111
6.2	Επιταχυνόμενη θερμική γήρανση LDPE.....	113
Παράρτημα Α	Διαγράμματα TGA των LDPE-A, LDPE-T και LLDPE με ενσωματωμένους επιβραδυντές καύσης, FR1-6 στους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης	115
Παράρτημα Β	Τιμές θερμοκρασιών στο μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας (T_d) στο TGA για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.	124
Παράρτημα Γ	Διαγράμματα τάσης – επιμήκυνσης (stress – strain) των LDPE-A και LDPE-T κατά τη διάρκεια της επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης (0, 5, 10, 15, 20, 45, 60 και 75 ημέρες)	126
Παράρτημα Δ	Μηχανικές ιδιότητες των LDPE-A και LDPE-T κατά τη διάρκεια της επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης (0, 5, 10, 15, 20, 45, 60 και 75 ημέρες)	130

1 ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Το πολυαιθυλένιο (PE) παράχθηκε για πρώτη φορά το 1933 από τους Reginald Gibson και Eric Fawcett στη βρετανική βιομηχανική μονάδα, Imperial Chemical Industries (ICI). Ανήκει στην κατηγορία των πολυολεφινών, καθώς είναι το προϊόν αλυσωτού πολυμερισμού του αιθυλενίου, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, και η επαναλαμβανόμενη δομική του μονάδα είναι $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Παράγεται υπό χαμηλές ή υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, με την παρουσία διαφορετικών καταλυτών, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Μάλιστα, η διεργασία πολυμερισμού παίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του προϊόντος, καθώς μπορεί να αποδώσει διαφορετική δομή στο μόριο του πολυμερούς (μικρές ή μεγάλες, πυκνές ή πιο αραιές διακλαδώσεις). Για το λόγο αυτό, το πολυαιθυλένιο αποτελεί ένα υλικό με πληθώρα εφαρμογών και είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή παγκοσμίως [1].

1.1 ΒΑΣΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

Νέες μεγάλες βελτιώσεις στην τεχνολογία παραγωγής του πολυαιθυλενίου προέκυπταν ανά διαστήματα 20 ετών. Καινοτομίες καταλυτών και διεργασιών κατέστησαν δυνατό τον καλύτερο έλεγχο της δομής του πολυμερούς, επομένως και των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Στις μέρες μας, ο πολυμερισμός του αιθυλενίου μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό πολλές διαφορετικές συνθήκες, έχοντας ως αποτέλεσμα διαφορετικούς τύπους πολυαιθυλενίου, με διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Οι δομικές παράμετροι που επηρεάζουν τις βασικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου είναι: ο τύπος, η ποσότητα και η διασπορά του συμπολυμερούς/ των συμπολυμερών και των διακλαδώσεων, το μέσο μοριακό βάρος και η κατανομή μοριακών βαρών.



Σχήμα 1.1: Σιγμοειδής καμπύλη ανάπτυξης της τεχνολογίας παραγωγής πολυαιθυλενίου [2]

Οι διαφορετικές ποιότητες πολυαιθυλενίου ταξινομούνται σε κατηγορίες ανάλογα με την πυκνότητά τους, η οποία μπορεί θεωρητικά να έχει εύρος από 855 έως 1000 kg/m³, αλλά στις ποιότητες που είναι διαθέσιμα στο εμπόριο, η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 865 και 970 kg/m³. Καθεμιά από αυτές τις κατηγορίες διαθέτει διαφορετικές θερμικές, φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες. Συμπολυμερισμός του αιθυλενίου με α-ολεφίνες χρησιμοποιείται για τη μείωση της κρυσταλλικότητας και της πυκνότητας του γραμμικού πολυμερούς σε ένα επιθυμητό επίπεδο, κατάλληλο για την εκάστοτε εφαρμογή. Οι βασικοί τύποι πολυαιθυλενίου είναι οι εξής [2]:



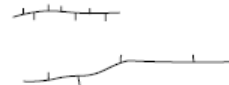
- Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene, HDPE): Αν η αλυσίδα του πολυμερούς είναι γραμμική και δεν περιλαμβάνει διακλαδώσεις, τότε πρόκειται για πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene, HDPE). Ο τύπος αυτός πολυαιθυλενίου παρουσιάζει έντονη κρυσταλλικότητα, με πυκνότητες 940-975 kg/m³, ενώ για την παραγωγή του χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες συν-μονομερούς (0-2.5 wt-%) [2].
- Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene, LDPE): Διαφέρει από το HDPE, καθώς η αλυσίδα του είναι σε υψηλό βαθμό διακλαδωμένη, διαθέτοντας μεγάλο μήκος (long-chain branching, LCB), καθώς και μικρού μήκους αλυσίδες (short-chain branches, SCB). Μάλιστα, οι μεγάλοι μήκους αλυσίδες μπορούν να έχουν ίδιο μήκος με την κύρια αλυσίδα. Ο τύπος αυτός πολυμερούς αποτελεί προϊόν πολυμερισμού αιθυλενίου με ελεύθερες ρίζες, κατά τον οποίο συμβαίνουν διαμοριακές αντιδράσεις

μεταφοράς ανάμεσα σε ένα ενεργό και ένα ανενεργό μακρομόριο [3]. Η πυκνότητα του LDPE έχει εύρος 910-930 kg/m³, ενώ δεν περιέχει κάποιο συν-μονομερές [2].

- Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE):
Διαφέρει από το LDPE, καθώς χαρακτηρίζεται από πιο στενή κατανομή μοριακών βαρών και από μικρού μήκους διακλαδώσεις. Παράγεται από τον συμπολυμερισμό αιθυλενίου με α-ολεφίνες (συν-μονομερή), συνήθως σε ποσοστό 5-12 wt-%. Η πυκνότητά του κυμαίνεται από 915 έως 930 kg/m³ [4].

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τύποι πολυαιθυλενίου για τους οποίους γίνεται λόγος:

Πίνακας 1.1: Τύποι πολυαιθυλενίου

Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας	HDPE	
Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	LDPE	
Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	LLDPE	

1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

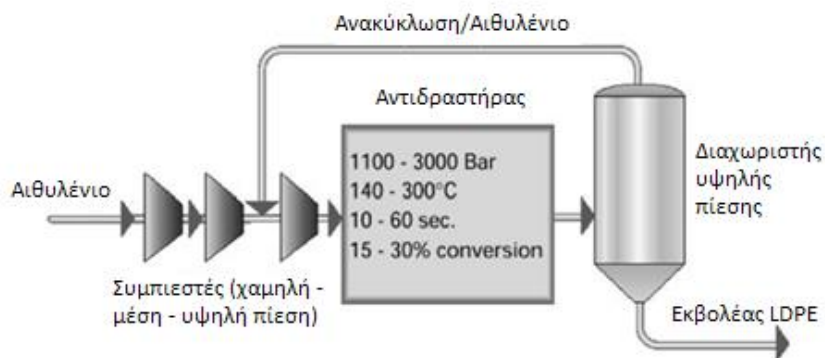
Το πολυαιθυλένιο παράγεται μέσω αλυσωτού πολυμερισμού του αιθυλενίου. Ο αλυσωτός πολυμερισμός πραγματοποιείται μέσω ταχύτατων αντιδράσεων διαδοχικής προσθήκης ενός μορίου μονομερούς τη φορά σε μια αναπτυσσόμενη αλυσίδα πολυμερούς. Διακρίνονται τρία διαδοχικά στάδια αντίδρασης αλυσωτού πολυμερισμού:

1. η έναρξη ή διεγερση
2. η πρόοδος
3. ο τερματισμός

Κατά την έναρξη του πολυμερισμού, ο διεγέρτης αντιδρά με το μονομερές και δημιουργείται ένα ενεργό κέντρο. Στη συνέχεια, το ενεργό κέντρο παραμένει συνδεδεμένο σε μια αυξανόμενη μακροαλυσίδα, στην οποία πραγματοποιούνται διαδοχικές προσθήκες μονομερών μέσω αντιδράσεων προόδου. Στο στάδιο της προόδου, το μοριακό βάρος αυξάνεται αμέσως και δεν αποτελεί συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης. Ο πολυμερισμός διακόπτεται μέσω αντιδράσεων τερματισμού, κατά τις οποίες τα ενεργά κέντρα μετατρέπονται σε ανενεργά είδη [3].

1.2.1 Διεργασίες πολυμερισμού

Στις μέρες μας, έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες διεργασίες υψηλής και χαμηλής πίεσης για την παραγωγή διαφορετικών ποιοτήτων πολυαιθυλενίου. Το 2001, περίπου 20 εκατομμύρια τόνοι πολυαιθυλενίου παράχθηκαν από διεργασίες υψηλής πίεσης, ενώ 45 εκατομμύρια τόνοι, από διεργασίες χαμηλής πίεσης. Το 2000, 32% της παγκόσμιας παραγωγής πολυαιθυλενίου ανήκε στην κατηγορία του LDPE, 31% σε αυτήν του HDPE και 37% σε αυτήν του LLDPE [2].



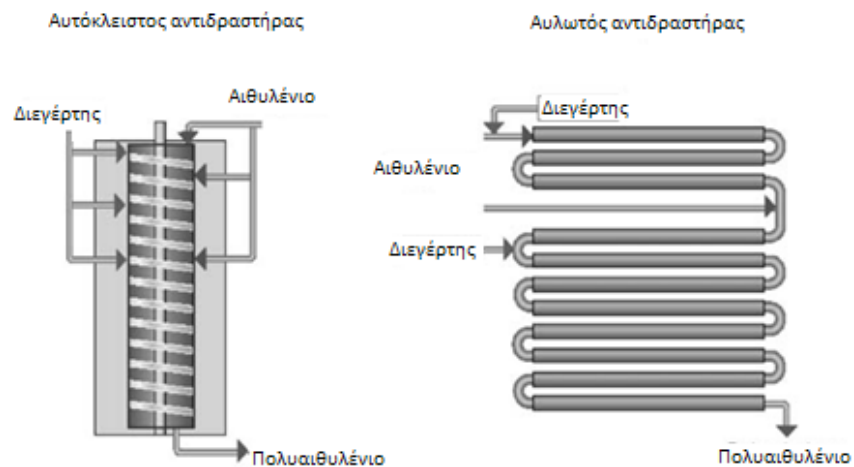
Σχήμα 1.2: Διάγραμμα ροής της διεργασίας παραγωγής PE υπό υψηλή πίεση [2]

1.2.1.1 Διεργασίες υψηλής πίεσης

Ο πολυμερισμός του διακλαδωμένου πολυαιθυλενίου αναπτύχθηκε, όπως προαναφέρθηκε, από την ICI το 1933. Η ανάπτυξη διεργασιών παραγωγής πολυαιθυλενίου με διεγέρτη ελεύθερων

ριζών υπό υψηλή πίεση, κατά τα τέλη της δεκαετίας του 1930 ήταν η βάση της βιομηχανίας των πολυολεφινών.

Το υψηλής πίεσης LDPE (High Pressure LDPE, HP-LDPE) μπορεί να παραχθεί σε δύο ειδών αντιδραστήρες. Ο πρώτος είναι ένα αυτόκλειστο δοχείο (autoclave reactor), με συνεχή ροή και ανάδευση, που αναπτύχθηκε από την ICI, και ο δεύτερος, ένας αυλωτός αντιδραστήρας (tubular reactor), που αναπτύχθηκε από τη BASF [2].



Σχήμα 1.3: Αυτόκλειστος (autoclave) και αυλωτός (tubular) αντιδραστήρας [2]

Ο πρώτος αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο, με λόγο ύψους προς διάμετρο από 4:1 έως 18:1, και έναν αναδευτήρα, που εκτείνεται σε όλο το ύψος του, από την κορυφή μέχρι τη βάση του. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα υπάρχουν διαφράγματα, που καθορίζουν διαφορετικές ζώνες αντίδρασης, με διαφορετική θερμοκρασία και σημεία εισαγωγής διεγέρτη. Ο αναδευτήρας προκαλεί ανάδευση σε κάθε ζώνη, χωρίς, όμως να υπάρχει ανάδευση μεταξύ διαφορετικών ζωνών αντίδρασης. Η πίεση διατηρείται σταθερή μέσω μιας ρυθμιστικής βαλβίδας.

Οι αυλωτοί αντιδραστήρες είναι σωλήνες μεγάλου μήκους (από 0.5 έως 1.5 km), με παχιά τοιχώματα, με μανδύες ψύξης. Σε αντίθεση με τον αυτόκλειστο αντιδραστήρα, όπου η πίεση διατηρείται σταθερή, η πίεση στο αυλωτό αντιδραστήρα μεταβάλλεται κατά το μήκος του. Η πίεση ελέγχεται από μια βαλβίδα που ανοίγει περιοδικά. Αυτό προκαλεί διακυμάνσεις της πίεσης στον αντιδραστήρα. Οι διακυμάνσεις αυτές είναι ευνοϊκές για τη διεργασία, καθώς βοηθούν στην αποφυγή της συσσώρευσης πολυμερούς στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και τη

βελτιστοποίηση της απαγωγής θερμότητας από αυτόν. Αιθυλένιο, διεγέρτες, υπεροξειδία ή οξυγόνο μπορούν να εισαχθούν, είτε στην είσοδο, είτε πλευρικά στον αντιδραστήρα, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος [5].

Εκτός των σχεδιαστικών διαφορών των δύο αντιδραστήρων, οι διεργασίες που ακολουθούνται είναι όμοιες. Απαιτούνται υψηλές πιέσεις, 1100-3000 bar και θερμοκρασίες 140-300°C. Οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος μπορούν να ελεγχθούν από την πίεση, από το θερμοκρασιακό προφίλ στον αντιδραστήρα και την προσθήκη ρυθμιστών (chain-transfer agents) [2]. Οι ρυθμιστές καθιστούν δυνατή τη δημιουργία διακλαδώσεων στο μακρομόριο, μέσω αντιδράσεων μεταφοράς (chain-transfer reactions) [3]. Καθαρό αιθυλένιο εισάγεται στον αντιδραστήρα, ενώ δε χρησιμοποιείται κάποιος διαλύτης. Ελεύθερες ρίζες (διεγέρτες), όπως οξυγόνο και υπεροξειδία χρησιμοποιούνται για την έναρξη του πολυμερισμού, ο οποίος είναι μια ισχυρά εξώθερμη και ταχεία αντίδραση. Ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα κυμαίνεται μεταξύ 10 και 60 sec, με μετατροπή 15-25% για τον αυτόκλειστο αντιδραστήρα και 20-40% για το αυλωτό αντιδραστήρα [2].

Όπως προαναφέρθηκε, το μοριακό βάρος στον αυτόκλειστο, αλλά και το αυλωτό αντιδραστήρα μπορεί να ελεγχθεί από την πίεση, τη θερμοκρασία και την προσθήκη ρυθμιστών. Η πίεση και η θερμοκρασία καθορίζουν την κατανομή του μοριακού βάρους και το ποσοστό μεγάλων και μικρών διακλαδώσεων. Οι ρυθμιστές, όμως, είναι αυτοί που έχουν τον πρωταρχικό έλεγχο του μοριακού βάρους [5].

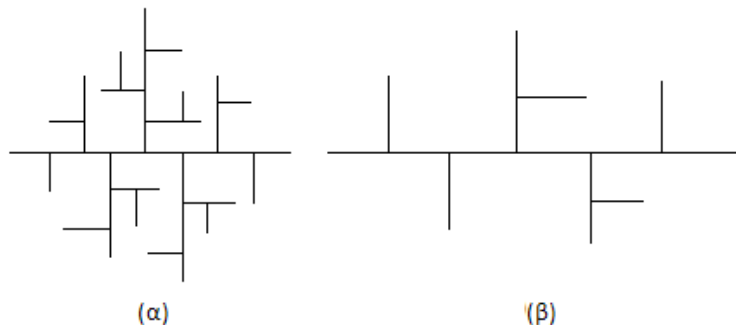
Ένας σημαντικός παράγοντας στην παραγωγή του πολυαιθυλενίου είναι η απαγωγή της θερμότητας από τον αντιδραστήρα, καθώς ο πολυμερισμός του αιθυλενίου είναι μια ισχυρά εξώθερμη αντίδραση, καθώς από αυτή παράγεται θερμότητα περίπου 3.35 kJ/g. Συγκριτικά, η θερμότητα που παράγεται από τον πολυμερισμό του στυρενίου είναι περίπου 0.66 kJ/g. Γενικά, δύο είναι οι τρόποι απαγωγής θερμότητας του πολυμερισμού:

1. από τα τοιχώματα των αντιδραστήρων και
2. από το αιθυλένιο, που δεν έχει αντιδράσει, το οποίο ψύχεται και επιστρέφει στον αντιδραστήρα.

Δεδομένου ότι ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα σε υψηλές πιέσεις, τα τοιχώματα του αντιδραστήρα θα πρέπει να έχουν αρκετά μεγάλο πάχος. Συνεπώς, όσον αφορά τον αυτόκλειστο

αντιδραστήρα, η απαγωγή της θερμότητας από τα τοιχώματα δεν θα είναι αρκετά αποτελεσματική και σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται ο δεύτερος τρόπος, που αναφερθηκε. Στους αυλωτούς αντιδραστήρες μπορούν να προστεθούν μανδύες ψύξης [2]. Η χρήση μανδύων ψύξης επιτρέπει πιο αποτελεσματική απαγωγή της θερμότητας, σε σχέση με την ανακυκλοφορία μονομερούς στον αυτόκλειστο αντιδραστήρα, γεγονός που διακαίολογεί και την υψηλότερη μετατροπή αιθυλενίου στους αυλωτούς αντιδραστήρες ανά πέρασμα [5].

Υπάρχουν ορισμένες διαφορές στη δομή του LDPE που παράγεται από αυτόκλειστους και από αυλωτούς αντιδραστήρες. Η μεγαλύτερη διαφορά έγκειται στον τύπο και τον αριθμό των μεγάλων διακλαδώσεων (long chain branching). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.4, ο αυτόκλειστος αντιδραστήρας ευνοεί τις πιο κοντές και πυκνές διακλαδώσεις σε σχέση με τον αυλωτό αντιδραστήρα. Αυτό συμβαίνει λόγω της ανάμειξης που υπάρχει σε κάθε ζώνη του αυτόκλειστου. Λόγω της ανάμειξης, οι ελεύθερες ρίζες έχουν σε μεγαλύτερο ποσοστό την ευκαιρία να αντιδράσουν και να δώσουν αντιδράσεις τερματισμού με άλλα μόρια πολυμερούς. Στον αυλωτό αντιδραστήρα δεν υπάρχει ανάδευση, καθώς η ροή των αντιδραστηρίων προωθεί το παραγόμενο πολυμερές κατά μήκος του σωλήνα. Επομένως, όταν ξεκινάει η δημιουργία μιας μεγάλης διακλάδωσης (long-chain branch), είναι μεγαλύτερη η πιθανότητα να συνεχίσει την ανάπτυξή της, και όχι να προχωρήσει σε αντιδράσεις τερματισμού, αλληλεπιδρώντας με άλλα μακρομόρια [5].



Σχήμα 1.4: (α) Προϊόν αυτόκλειστου αντιδραστήρα με 20 μεγάλες διακλαδώσεις, (β) Προϊόν αυλωτού αντιδραστήρα με 7 μεγάλες διακλαδώσεις [5]

Η δομή του μορίου επιλέγεται ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το παραγόμενο πολυμερές. Οι αυτόκλειστοι αντιδραστήρες παράγουν προϊόν κατάλληλο προς εκβολή για τη δημιουργία επιστρώσεων (extrusion coating). Αντίθετα, το προϊόν από αυλωτούς αντιδραστήρες, όπου παράγεται πολυαιθυλένιο με πολύ μικρότερο ποσοστό μεγάλων

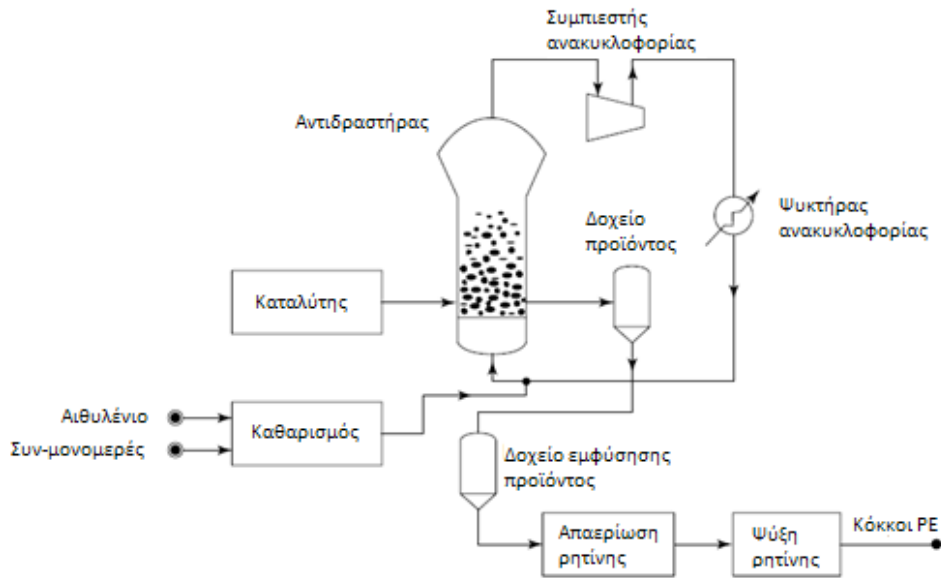
διακλαδώσεων, χρησιμοποιείται για τη μόνωση καλωδίων και συρμάτων, καθώς και σε ορισμένα φιλμ συσκευασίας [2].

Εκτός από μεγάλες διακλαδώσεις, το υψηλής πίεσης LDPE περιλαμβάνει και ένα ποσό μικρών διακλαδώσεων (short-chain branching). Το ποσοστό των διακλαδώσεων αυτών μέσα στο μόριο καθορίζουν την κρυσταλλικότητα και την ακαμψία του στερεού υλικού [2].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα LDPE, τα οποία ονομάστηκαν LDPE-A και LDPE-T. Η ονοματολογία προέκυψε από τον τρόπο παραγωγής του κάθε δείγματος. Συγκεκριμένα, το LDPE-A είναι προϊόν αυτόκλειστου αντιδραστήρα και η κατάληξη -A προέρχεται από το πρώτο γράμμα της αγγλικής λέξης «autoclave», δηλαδή αυτόκλειστο. Το LDPE-T αποτελεί προϊόν αυλωτού αντιδραστήρα και, όμοια με το LDPE-A, η κατάληξη -T προέρχεται από το πρώτο γράμμα της αγγλικής λέξης «tubular», δηλαδή αυλωτός.

1.2.1.2 Διεργασίες χαμηλής πίεσης

Η ανακάλυψη μιας νέας κατηγορίας καταλυτών, από τον Karl Ziegler στις αρχές της δεκαετίας του 1950, ήταν αυτή που επέτρεψε τον πολυμερισμό του αιθυλενίου σε χαμηλές πιέσεις. Οι καταλύτες αυτοί, αποτελούνταν από ένα στοιχείο μετάπτωσης σε ένα υπόστρωμα και έναν κατάλληλο συν-καταλύτη αλκυλίου του αργιλίου. Βέβαια, μέχρι τη δεκαετία του 1970, όπου και ξεκίνησε η βιομηχανική παραγωγή του LLDPE, πιο ευρεία χρήση έβρισκε ένα άλλο είδος καταλυτών, οι καταλύτες της Phillips Petroleum, αποτελούμενοι από μεταλλικά οξείδια. Στις μέρες μας, οι ποιότητες πολυαιθυλενίου, που αποτελούν προϊόντα διεργασιών χαμηλής πίεσης παράγονται από μια ποικιλία διεργασιών, βασισμένων σε διαφορετικούς καταλύτες, ενώ πολλές εταιρίες έχουν αναπτύξει δικές τους τεχνολογίες παραγωγής [2].



Σχήμα 1.5: Πολυμερισμός αιθυλενίου σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης [5]

Οι διεργασίες χαμηλών πιέσεων παραγωγής πολυαιθυλενίου μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες, με βάση τις συνθήκες αντίδρασης στην καθεμία:

1. Διεργασίες διασποράς, στις οποίες αιθυλένιο διαλυμένο σε υδρογοναθρακικό διαλύτη πολυμερίζεται και σχηματίζει στερεά σωματίδια πολυμερούς, διεσπαρμένα στο διαλύτη (**slurry processes**). Η διεργασία αυτή είναι περισσότερο συνδεδεμένη με την παραγωγή HDPE, αλλά η παραγωγή νέων, βελτιωμένων καταλυτών έχει επιτρέψει και την παραγωγή LLDPE. Εφόσον το προϊόν του πολυμερισμού είναι σε στερεά κατάσταση, η διεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο τήξης του πολυμερούς [5].
2. Διεργασίες διαλύματος (**solution processes**), στις οποίες αιθυλένιο σε διαλύτη πολυμερίζεται και παράγεται πολυαιθυλένιο, επίσης διαλυμένο στον ίδιο διαλύτη. Πλεονεκτήματα της διεργασίας αυτής είναι οι μικροί χρόνοι παραμονής που απαιτούνται στον αντιδραστήρα, γεγονός που διευκολύνει τις μεταβολές στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Παρόλα αυτά, καθώς απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (το πολυμερές παράγεται ως τήγμα), αλλά και ανάκτηση του διαλύτη από το τελικό προϊόν, το κόστος της διεργασίας είναι αρκετά υψηλό [5].
3. Διεργασίες σε αέρια φάση (**gas phase processes**), στις οποίες το αιθυλένιο μετατρέπεται σε στερεό πολυμερές, σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης πολυμερών

σωματιδίων (Σχήμα 1.5). Αποτελεί τη διεργασία με το μεγαλύτερο εύρος προϊόντων, όσον αφορά στο μοριακό βάρος και στην πυκνότητα. Χρησιμοποιείται από τη δεκαετία του 1960 για την παραγωγή HDPE, ενώ αργότερα, το 1977, αναπτύχθηκε ο πρώτος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης για την παραγωγή LLDPE. Στις μέρες μας, είναι η πιο διαδεδομένη διεργασία για παραγωγή LLDPE.

Κατά τη διεργασία αυτή, καθαρό αιθυλένιο και συν-μονομερές τροφοδοτούνται συνεχώς στον αντιδραστήρα, ενώ καταλύτης σε στερεά κατάσταση προστίθεται στην κλίνη. Το αέριο ρεύμα ανακύκλωσης έχει πολλαπλή σημασία, καθώς ρευστοποιεί τα σωματίδια του πολυμερούς, ανανεώνει τη ροή των αντιδραστηρίων για πολυμερισμό και απάγει τη θερμότητα της αντίδρασης του πολυμερισμού. Οι θερμοκρασίες στον αντιδραστήρα είναι συνήθως χαμηλότερες από 100°C, ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των σωματιδίων πολυμερούς, και οι πιέσεις είναι περίπου 20 bar [5].

1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

Το πολυαιθυλένιο είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές με άριστη χημική αντίσταση, καλή αντίσταση τη φθορά και ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων (εξαιτίας των διαφορών στη δομή και το μοριακό βάρος του εκάστοτε τύπου πολυαιθυλενίου). Οι ιδιότητές του επιτρέπουν τη διαφοροποίησή του από τα άλλα πολυμερή και καθορίζουν την τελική χρήση των προϊόντων που παράγονται από αυτό. Παρουσιάζει καλή αντίσταση σε οργανικούς διαλύτες, σε παράγοντες απολίπανσης και ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις. Είναι ανθεκτικό στο νερό, στα οξέα, στις βάσεις και στους περισσότερους διαλύτες. Έχει καλύτερη αντοχή στην κρούση, αλλά απαιτεί χαμηλότερες θερμοκρασίες μορφοποίησης από το πολυπροπυλένιο. Έχει χαμηλό βάρος, παρουσιάζει αντίσταση στην παραμόρφωση και χαμηλή απορρόφηση υγρασίας. Οι μηχανικές και θερμικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου, εξαρτώνται από τη δομή, το μοριακό βάρος και την κατανομή του, την κρυσταλλικότητα, τον τύπο και την ποσότητα συν-μονομερούς, τη θερμοκρασία και την τάση που του ασκείται. Οι μεγάλες διακλαδώσεις είναι σημαντικές για τη δομή του χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (LDPE). Το μήκος των μεγάλων διακλαδώσεων αυξάνεται με την αύξηση του μέσου μοριακού βάρους (M_n) του πολυαιθυλενίου.

1.3.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα του πολυαιθυλενίου εξαρτάται από τη διεργασία πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε, αλλά και από τη θερμική ιστορία του κάθε δείγματος. Επηρεάζει τις ιδιότητές

του και αποτελεί τη βασική ιδιότητα για την ταξινόμηση των διαφορετικών τύπων πολυαιθυλενίου. Η πυκνότητα ενός 100% κρυσταλλικού δείγματος θεωρείται ότι είναι 1 g/cm^3 , ενώ αυτή ενός 100% άμορφου δείγματος είναι 0.85 g/cm^3 .

1.3.2 Κρυσταλλικότητα

Το πολυαιθυλένιο είναι ένα πολυμερές που μπορεί να παρουσιάσει κρυσταλλικότητα. Εφόσον οι αλυσίδες μπορεί να είναι «μπερδεμένες» μεταξύ τους ή να παρουσιάζουν ατέλειες (διακλαδώσεις, συν-μονομερή, δομικές ατέλειες, κλπ), η δομή δεν είναι απόλυτα συμμετρική, και επομένως το πολυαιθυλένιο περιγράφεται καλύτερα ως ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Πολλές από τις ιδιότητες του πολυαιθυλενίου και οι περισσότερες από τις ιδιότητές του σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξεως εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το ποσοστό κρυσταλλικότητάς του, το οποίο με τη σειρά του εξαρτάται κυρίως από τον αριθμό των διακλαδώσεων και όχι τόσο από το μήκος τους. Η κρυσταλλικότητα στο πολυαιθυλένιο είναι κυρίως συνάρτηση του αριθμού των διακλαδώσεων κατά μήκος της αλυσίδας. Όσο πιο πολλές διακλαδώσεις παρουσιάζονται, τόσο αυξάνεται η ανομοιομορφία του μακρομορίου και μειώνεται η κρυσταλλικότητα. Σε έναν πολύ μεγάλο βαθμό διακλάδωσης, το πολυαιθυλένιο θα γινόταν ένα άμορφο υλικό. Το LDPE παρουσιάζει περίπου 2 διακλαδώσεις ανά 100 άτομα άνθρακα και κρυσταλλικότητα περίπου 50%. Οι συνθήκες πολυμερισμού μπορεί να μεταβάλουν το ποσοστό διακλαδώσεων και η κρυσταλλικότητα μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 35 και 75%. Στο HDPE μπορεί να υπάρχουν το πολύ 0.5 διακλαδώσεις ανά 100 άτομα άνθρακα, οπότε και η κρυσταλλικότητα μπορεί να κυμαίνεται από 60 έως 90%.

Η κρυσταλλικότητα συνδέεται με την πυκνότητα με την παρακάτω σχέση:

$$X_c = \frac{d_c(d - d_a)}{d(d_c - d_a)} \quad 1$$

όπου X_c είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας, δηλαδή ο αριθμός που εκφράζει το ποσοστό των μακρομορίων που είναι οργανωμένα σε κρυστάλλους, σε ολόκληρο το σύνολο του δείγματος, d είναι η πυκνότητα, d_a είναι η πυκνότητα του άμορφου πολυμερούς (0.85 g/cm^3) και d_c είναι η πυκνότητα του ολοκρυσταλλικού πολυμερούς σε δεδομένη θερμοκρασία [1].

Το ποσοστό κρυσταλλικότητας και η κρυσταλλική δομή εξαρτώνται από τη θερμική ιστορία του υλικού. Ταχεία ψύξη έχει ως αποτέλεσμα ένα σκληρό και καθαρό προϊόν, αφού εμποδίζει το σχηματισμό κρυστάλλων, ενώ η βραδεία ψύξη οδηγεί σε ψαθυρό και αδιαφανές υλικό. Αυξημένη κρυσταλλικότητα αυξάνει τη σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας, την αντίσταση στην τριβή και τη φθορά, την αντίσταση στον ερπυσμό, τις ιδιότητες φράγματος, τη συρρίκνωση και την πυκνότητα. Χαμηλό ποσοστό κρυσταλλικότητας διευκολύνει την επεξεργασία, ενώ προσφέρει καλύτερη διαφάνεια, οικονομικότερη επεξεργασία τήγματος, και καλύτερη θερμομόρφωση [1].

Η κρυσταλλικότητα μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC).

Συγκεκριμένα, αν έχουμε κρυστάλλωση κατά το DSC, ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι:

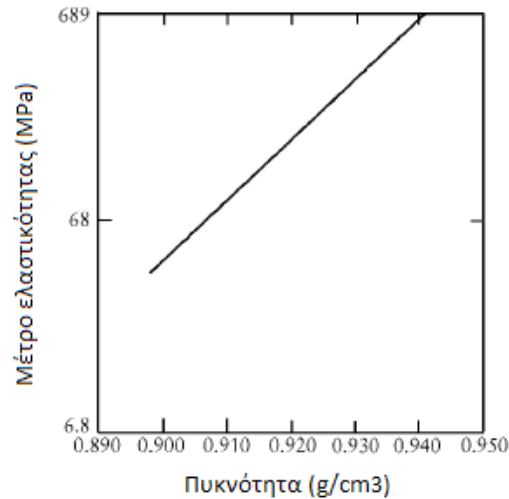
$$X_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{\Delta H_0} \quad 2$$

Όπου ΔH_m , η ενθαλπία τήξης του δείγματος, ΔH_c , η ενθαλπία κρυστάλλωσής του και ΔH_0 , η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού πολυμερούς. Όσον αφορά στο πολυαιθυλένιο, η ενθαλπία τήξης για 100% κρυσταλλικότητα έχει υπολογιστεί να είναι 4.11 kJ/mol [6]. Δεδομένου ότι το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας του πολυμερούς, $-CH_2-$ είναι 14.03 g/mol, η τιμή της ενθαλπίας τήξης, ΔH_0 , υπολογίζεται ίση με 293 J/g. Οι τιμές των ΔH_m και ΔH_c , προκύπτουν από την επεξεργασία του διαγράμματος του DSC του δείγματος.

1.3.3 Μηχανικές ιδιότητες

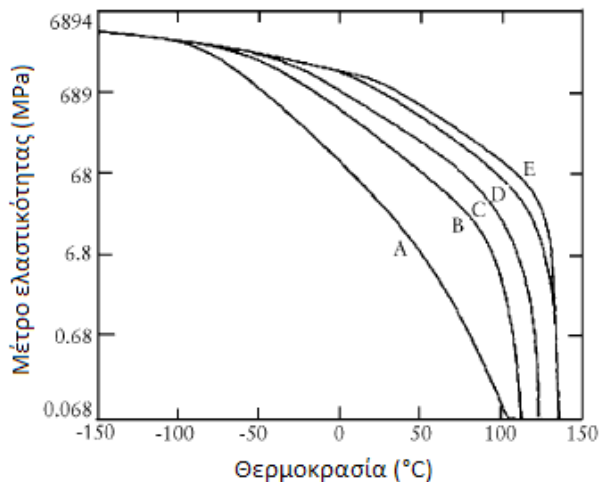
Η παρουσία κρυσταλλικής φάσης δίνει τη δυνατότητα στο πολυαιθυλένιο να διατηρεί τη μηχανική του αντοχή σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, παρά τη χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του. Πιθανώς η πιο σημαντική και αντιπροσωπευτική μέτρηση που μπορεί να γίνει στο πολυαιθυλένιο όσον αφορά τις μηχανικές του ιδιότητες είναι ο προσδιορισμός του μέτρου ελαστικότητας ή αλλιώς της ακαμψίας του. Το μέτρο ελαστικότητας του πολυαιθυλενίου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της πυκνότητας (Σχήμα 1.6) και εξαρτάται από τη θερμοκρασία (Σχήμα 1.7). Είναι φανερό από το Σχήμα 1.7 ότι η ελάττωση του

μέτρου ελαστικότητας του διακλαδωμένου πολυαιθυλενίου με την αύξηση της θερμοκρασίας ακολουθεί μία διαφορετική καμπύλη από αυτή των πολυαιθυλενίων υψηλότερης πυκνότητας.

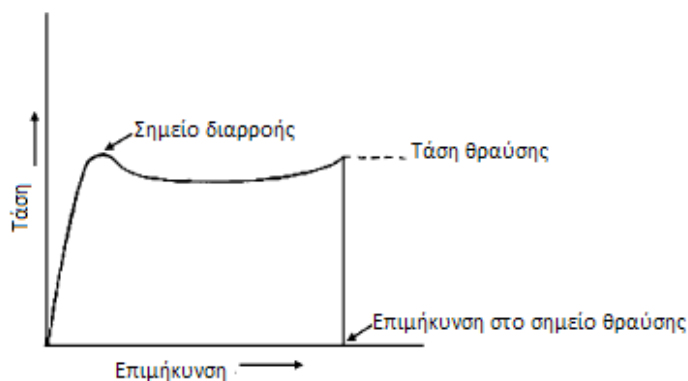


Σχήμα 1.6: Επίδραση της πυκνότητας στο μέτρο ελαστικότητας του πολυαιθυλενίου [1]

Η τάση στο σημείο διαρροής, η αντοχή στον εφελκυσμό και η επιμήκυνση στο σημείο θραύσεως είναι μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές για πρακτικές εφαρμογές. Αντιπροσωπεύουν την μέγιστη τάση που μπορεί να δεχτεί το υλικό, χωρίς να υποστεί πλαστική παραμόρφωση, την τάση θραύσης και το ποσοστό παραμόρφωσης, στο οποίο το πολυαιθυλένιο μπορεί να υποστεί εφελκυσμό, χωρίς να επέλθει θραύση, αντίστοιχα. Τα μεγέθη αυτά προσδιορίζονται από καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8 [1].



Σχήμα 1.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στο μέτρο ελαστικότητας πολυαιθυλενίου, διαφορετικών πυκνοτήτων. A: 0,895 g/cm³, B: 0,918 g/cm³, C: 0,935 g/cm³, D: 0,950 g/cm³, E: 0,968 g/cm³ [1]



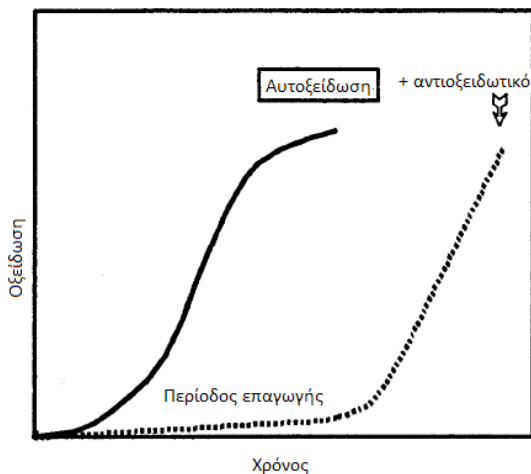
Σχήμα 1.8: Τυπική μορφή καμπύλης τάσεων-επιμηκύνσεων για την περίπτωση κρυσταλλικού ολεφινικού πολυμερούς [1]

1.3.4 Αυτοοξείδωση πολυαιθυλενίου

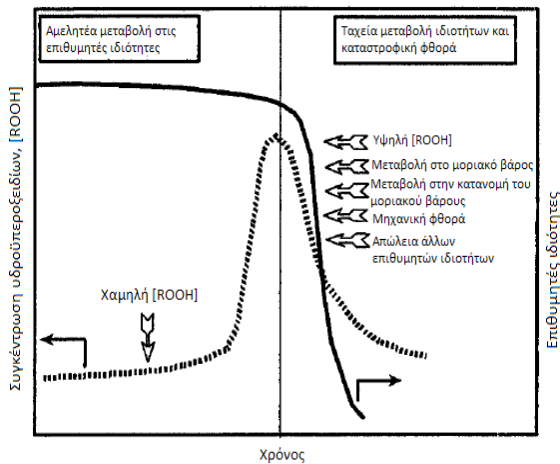
1.3.4.1 Αυτοοξείδωση πολυμερών

Τα συνθετικά οργανικά πολυμερή είναι ευπαθή στην επίδραση του μοριακού οξυγόνου, σε μια αυτοκαταλυόμενη αντίδραση, για αυτό, ο όρος «αυτοοξείδωση» χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια αντίδραση οξείδωσης, η οποία ξεκινάει με βραδύ ρυθμό, πιθανώς με μια μικρή περίοδο επαγωγής, που ακολουθείται από μια βαθμιαία αύξηση του ρυθμού της (λόγω της συσσώρευσης υδροϋπεροξειδίων), ο οποίος, τελικά, μειώνεται, σχηματίζοντας μια σιγμοειδή καμπύλη. Η διάρκεια της περιόδου επαγωγής μπορεί να παραταθεί με την παρουσία

αντιοξειδωτικών μέσων και σταθεροποιητών (Σχήμα 1.10). Η βασική θεωρία για την αυτοοξείδωση των υδρογοναθράκων, η οποία περιλαμβάνει μια σειρά στοιχειωδών αντιδράσεων, είναι όμοια για την οξείδωση των πολυμερών. Τα υδροϋπεροξειδία, που σχηματίστηκαν κατά την αυτοοξείδωση των πολυμερών, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο. Η παρουσία τους είναι συνδεδεμένη με εκκίνηση περαιτέρω αντιδράσεων οξείδωσης, μεταβολές στο μοριακό βάρος και σε άλλες ιδιότητες των πολυμερών, οδηγώντας, τελικά, σε απώλεια ιδιοτήτων και καταστροφική φθορά του προϊόντος (Σχήμα 1.10). Μελέτη της οξείδωσης των πολυμερών, τόσο σε στερεά φάση (π.χ. με χρήση, εξαιτίας της θερμότητας ή της ηλιακής ακτινοβολίας), όσο και σε φάση τήγματος, κατά την επεξεργασία τους, υποδεικνύει ότι αυτή είναι πιο περίπλοκη διαδικασία από την οξείδωση των υγρών υδρογοναθράκων, λόγω εμποδίων, που προκύπτουν από τη διάχυση και τη διαλυτότητα του οξυγόνου, αλλά και από την κρυσταλλικότητα και τη μορφολογία του πολυμερούς. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα του οξυγόνου στα στερεά πολυμερή (για παράδειγμα, στις πολυολεφίνες) δεν είναι πολύ διαφορετική (σχετικά χαμηλότερη), σε σχέση με αυτή στους υγρούς υδρογονάνθρακες, ενώ διάχυσή του στα πολυμερή είναι κατά δύο τάξεις μεγέθους βραδύτερη.



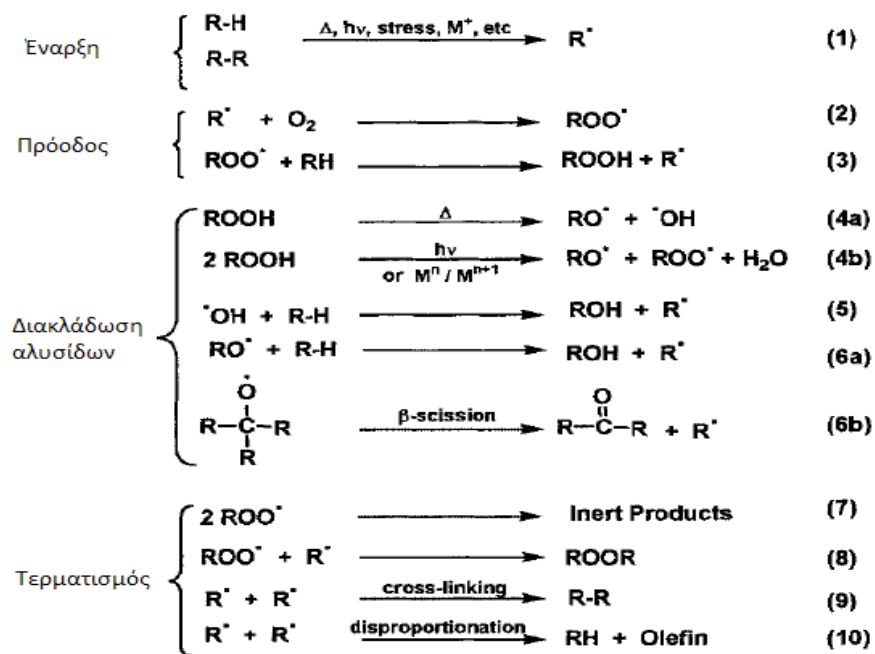
Σχήμα 1.10: Καμπύλες αυτοοξείδωσης, χωρίς και με την επίδραση αντιοξειδωτικού [7]



Σχήμα 1.10: Γενικευμένο σχήμα, που συσχετίζει τη συγκέντρωση υδροϋπεροξειδίων με την απώλεια χρήσιμων ιδιοτήτων [7]

Η διεργασία της αυτοοξείδωσης στα πολυμερή περιλαμβάνει αλυσιδωτές αντιδράσεις ελευθέρων ριζών και αποτελείται από τρία βασικά βήματα: την έναρξη, την πρόοδο και τον τερματισμό. Πολλοί παράγοντες, για παράδειγμα η θερμότητα, η μηχανική καταπόνηση, το φως και οι ακαθαρσίες στην πολυμερική μήτρα συμβάλλουν στο βήμα της έναρξης, οδηγώντας στο

σχηματισμό των πρώτων αλκυλικών μακροριζών (Σχήμα 1.11, αντίδραση 1). Η αντίδραση οξυγόνου – πολυμερούς, γενικά, δεν ευνοείται (πολύ αργή σε μέτριες θερμοκρασίες), τόσο σε θερμοδυναμικό, όσο και σε κινητικό επίπεδο. Μια τέτοια αντίδραση μπορεί να συμβεί σε πολυμερή με πολύ ασταθείς C-H δεσμούς, για να δώσει σταθερές ρίζες αλκυλίων, οι οποίες τερματίζουν, αντί να προωθούν την αλυσιδωτή αντίδραση οξείδωσης.



Σχήμα 1.11: Βασικός μηχανισμός αυτοοξείδωσης [7]

Οι αντιδράσεις προόδου περιλαμβάνουν την πολύ γρήγορη αντίδραση του οξυγόνου με τις αλκυλικές μακρορίζες, οδηγώντας στο σχηματισμό μακροριζών αλκυλοϋπεροξυλίων (αντίδραση 2). Αυτό το βήμα ακολουθείται από απόσπαση ενός μορίου υδρογόνου από άλλο μακρομόριο, καταλήγοντας στο σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων, που αποτελεί το πρώτο μοριακό προϊόν της αλυσιδωτής διεργασίας οξείδωσης (αντίδραση 3). Η αντίδραση περιλαμβάνει τη σχάση ενός C-H δεσμού και, επομένως, απαιτεί υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από την αντίδραση 2. Ο ρυθμός της αντίδρασης 3, η οποία στα περισσότερα πολυμερή, υπό κανονική πίεση οξυγόνου, καθορίζει το συνολικό ρυθμό της οξείδωσης είναι συνάρτηση της ενέργειας διάστασης του

δεσμού C-H (αλλυλικός < βενζυλικός < τριτοταγής < δευτεροταγής < πρωτοταγής άνθρακας, βλ. Πίνακα 1.2), αλλά και της σταθερότητας της αλκυλικής μακρορίζας, που σχηματίζεται. Τα μόρια υδροϋπεροξειδίων, που σχηματίζονται, μπορούν να υποστούν ομόλυση (η ενέργεια διάστασης του δεσμού RO-OH είναι περίπου 175 kJ/mol), υπό την επίδραση της θερμότητας, του φωτός ή μεταλλικών ιόντων, παράγοντας αλκοξυλικές μακρορίζες και υδροξύλια (αντίδραση 4). Οι δύο αυτές ρίζες μπορούν να αποσπάσουν ένα υδρογόνο από ένα άλλο μακρομόριο, οδηγώντας σε νέες αλκυλικές μακρορίζες (αντιδράσεις 5 και 6a), οι οποίες συνεχίζουν την αλυσιδωτή αντίδραση. Οι αλκοξυλικές ρίζες μπορούν να συμμετάσχουν σε περαιτέρω αντιδράσεις, για παράδειγμα β-σπάση (αντίδραση 6b), η οποία θα οδηγούσε σε σπάση της μακρομοριακής αλυσίδας και τη δημιουργία νέων ριζών.

Πίνακας 1.2: Ενέργειες διάστασης δεσμών άνθρακα – υδρογόνου [7]

R-H	D _{R-H} , kJ/mol	Τύπος δεσμού
CH ₂ =CHCH ₂ -H	343	Αλλυλικός
C ₆ H ₅ CH ₂ -H	347	Βενζυλικός
(CH ₃) ₃ C-H	380	Τριτοταγής
(CH ₃) ₂ CH-H	393	Δευτεροταγής
CH ₃ -CH ₂ -H	414	Πρωτοταγής

Τερματισμός της διεργασίας οξειδωσης προκύπτει μέσω αντιδράσεων συνδυασμού ή αυτοοξειδαναγωγής (disproportionation reactions), που συμβαίνουν ανάμεσα στα προϊόντα του βήματος της προόδου. Η φύση του τερματισμού εξαρτάται τόσο από τη δομή του πολυμερούς, όσο και από τη συγκέντρωση του οξυγόνου. Εφόσον η αντίδραση 3 είναι καθοριστική του ρυθμού, οι αλκυλο υπεροξυλο ρίζες είναι το επικρατέστερο είδος, υπό κανονική πίεση του οξυγόνου (κορεσμός σε οξυγόνο), δηλαδή, [ROO*] > [R*], και οι αντιδράσεις τερματισμού προκύπτουν κυρίως μέσω της αντίδρασης 7, οδηγώντας σε διυπεροξειδία, καρβονυλικές ενώσεις και αλκοόλες. Με την έλλειψη επαρκούς ποσότητας οξυγόνου, παρ'όλα αυτά, κυριαρχούν οι

αλκυλικές ρίζες, δηλαδή, $[R^*] > [ROO^*]$, και πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις 8-10, οδηγώντας σε δημιουργία διακλαδώσεων (cross-linking) και μεγαλύτερη μοριακή μάζα (αντίδραση 9) και/ή αυτοοξειδαναγωγή, χωρίς μεταβολές στη μοριακή μάζα. Οι δύο αυτές συνθήκες, που περιγράφηκαν, προκύπτουν στα πολυμερή, κατά τη διάρκεια της ζωής τους, με τον κορεσμό του οξυγόνου να επικρατεί κατά την τελική χρήση του προϊόντος και την έλλειψη οξυγόνου (οξείδωση περιοριζόμενη από τη διάχυση) να προκύπτει κυρίως, κατά την επεξεργασία του πολυμερούς (π.χ. εκβολή), αλλά και σε περιοχές μεγάλης διατομής, όπου ο ρυθμός της οξείδωσης ελέγχεται από τη διάχυση.

Οι μοριακές αυτές μεταβολές οδηγούν σε απώλεια των μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή σε κρούση, αντοχή σε εφελκυσμό, επιμήκυνση), τροποποίηση της μορφής της επιφάνειας (π.χ. σχηματισμός ρωγμών, απώλεια της στιλπνότητας, «ξεφλούδισμα» (“chalking”)), κιτρίνισμα και πρώιμη φθορά [7]. Το Σχήμα 1.13 παρουσιάζει την κυκλική πορεία της οξείδωσης, καθώς και τα αποτελέσματα της παραγωγής συγκεκριμένων προϊόντων, μέσω των διαφορετικών αντιδράσεων της προόδου.

υπό την επίδραση της θερμοκρασίας, επιταχύνοντας τη θερμο-οξειδωση [9]. Μάλιστα, έχει αποδειχθεί ότι η απόσπαση ενός ατόμου H (Σχήμα 1.11, αντίδραση 3) από ένα ακόρεστο μακρομόριο PE δεν είναι μια θερμοδυναμικά εφικτή αντίδραση. Αντίθετα, η ύπαρξη ατελειών στη δομή της αλυσίδας, όπως στην περίπτωση του PE είναι ο διπλός δεσμός, οι οποίες δημιουργούνται, είτε κατά τον πολυμερισμό, είτε κατά την επεξεργασία του πολυμερούς συνδέονται με τη θερμική του αστάθεια. Πιο συγκεκριμένα, η απόσπαση του ατόμου H (αντίδραση 3) από την α-θέση ως προς το διπλό δεσμό είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή [10].

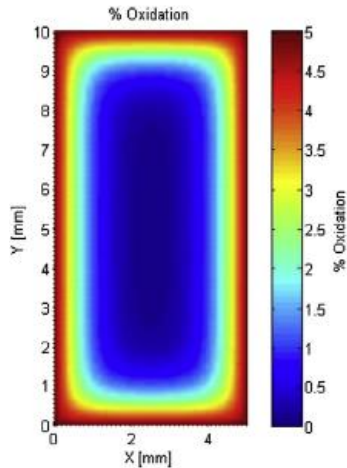
Βαθμός διακλάδωσης

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.2, το άτομο υδρογόνου, που είναι συνδεδεμένο σε τριτοταγές άτομο άνθρακα είναι πιο εύκολο να αποσπαστεί (χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης), σε σχέση με ένα άτομο υδρογόνου σε δευτεροταγές άτομο άνθρακα. Επομένως, όπως και οι αλληλικό C-H δεσμοί, έτσι και οι τριτοταγείς C-H δεσμοί είναι δυνατόν να επηρεάσουν την έναρξη της οξειδωσης. Για παράδειγμα, το πολυπροπυλένιο οξειδώνεται πιο εύκολα από το γραμμικό πολυαιθυλένιο. Σε δημοσίευση [8], έχει αποδειχθεί για το πολυαιθυλένιο, ότι ο ρυθμός οξειδωσης αυξάνεται με την αύξηση του βαθμού διακλάδωσης, ενώ αναφέρεται πως ο μέγιστος ρυθμός οξειδωσης είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση βινυλικών ομάδων, αλλά αυξάνεται αναλόγως με το βαθμό διακλάδωσης. Από την ίδια, όμως, εργασία, προέκυψε ότι η παρουσία διπλών δεσμών επηρεάζει το αρχικό στάδιο της οξειδωσης περισσότερο από το βαθμό διακλάδωσης του μακρομορίου.

Διάχυση

Κατά τη μελέτη της επιταχυνόμενης θερμικής αποικοδόμησης πολυμερών και μεγάλων σε πάχος δειγμάτων, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η επίδραση της οξειδωσης, ελεγχόμενης από τη διάχυση (diffusion limited oxidation, DLO). Το φαινόμενο αυτό μπορεί να συμβαίνει, όταν η επιτάχυνση της αποικοδόμησης δεν οδηγεί μόνο σε πιο γρήγορες χημικές αντιδράσεις, αλλά και σε ανταγωνιστικά φυσικά φαινόμενα. Οι περισσότερες αλυσιδωτές αντιδράσεις αποικοδόμησης εξελίσσονται γύρω από οξειδωτικές, αλλά και αδρανείς συνθήκες αποικοδόμησης. Αυτό συμβαίνει, καθώς η παροχή του οξυγόνου, που καταναλώνεται στην επιφάνεια, είναι περιορισμένη στον κύριο όγκο του δείγματος, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται χωρικά εξαρτώμενες ζώνες αποικοδόμησης [11], όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.13. Αντίθετα, σε

δείγματα με μεγαλύτερη αναλογία επιφάνειας προς όγκο, όπως είναι τα φιλμ και οι ίνες, οι φυσικές ιδιότητες χειροτερεύουν γρηγορότερα κατά την οξείδωση [12].



Σχήμα 1.13: Οξείδωση περιοριζόμενη από τη διάχυση για ένα ελαστομερές νεοπρενίου, υπό συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης, 15 ημέρες στους 125 °C. Το δείγμα παρουσιάζει απουσία οξείδωσης στην κυρίως μάζα, ενώ το αντίθετο συμβαίνει στην επιφάνειά του [11].

Επίδραση της κρυσταλλικότητας

Όσον αφορά στην επίδραση της κρυσταλλικότητας στη θερμική οξείδωση, έχουν παρατηρηθεί τα εξής:

1. Προφανώς, οι συμπαγείς κρυσταλλικές περιοχές δεν μπορούν να διαπεραστούν από το οξυγόνο, καθώς αυτό προσβάλλει τις άμορφες περιοχές. Η εισβολή, λοιπόν, του οξυγόνου στο πολυμερές είναι ανάλογη με το κλάσμα όγκου των άμορφων περιοχών και με την πυκνότητα.
2. Η αυξημένη επίδραση της μορφολογίας στην οξειδωτική συμπεριφορά έχει ως αποτέλεσμα μία έντονη ανομοιομορφία ανάμεσα στις κρυσταλλικές και τις άμορφες περιοχές, ακόμα και όσον αφορά τις κινητικές παραμέτρους των στοιχειωδών αντιδράσεων της οξείδωσης. Παρατηρείται επίσης ανομοιομορφία στην κατανομή της συγκέντρωσης του οξυγόνου, σε τέτοια έκταση, ώστε οι τοπικοί ρυθμοί των χημικών αντιδράσεων να διαφέρουν σε αξιοσημείωτο βαθμό από το μέσο ρυθμό αντίδρασης.
3. Η αύξηση της κρυσταλλικότητας, που μπορεί να παρατηρηθεί στο πολυαιθυλένιο μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό νέων χημικών ομάδων, στη σχάση των αλυσίδων και στη

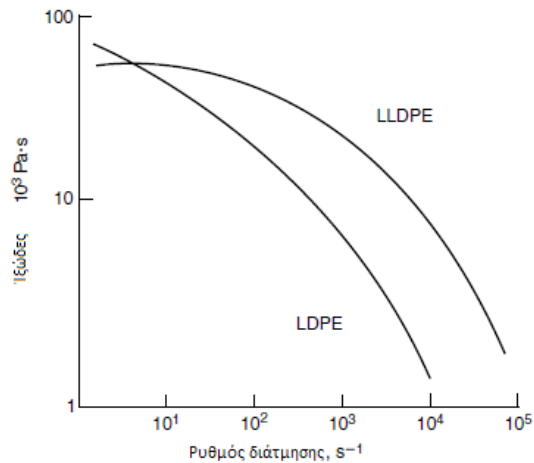
διακλάδωσή τους. Το πολυαιθυλένιο είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί πως συμπεριφέρεται σαν ένα σύστημα με δύο φάσεις, μία τακτική κρυσταλλική φάση διεσπαρμένη σε μία λιγότερο άκαμπτη, άμορφη φάση. Η βαθμιαία αύξηση της κρυσταλλικότητας, που συχνά παρατηρείται, οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των πολικών ομάδων που σχηματίζονται (οξειδωτική κρυστάλλωση) και στη σχάση αλυσίδων, που βρίσκονταν στην άμορφη φάση, χωρίς να έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν κρυστάλλους (για παράδειγμα, λόγω της ύπαρξης διακλαδώσεων) [12].

1.4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

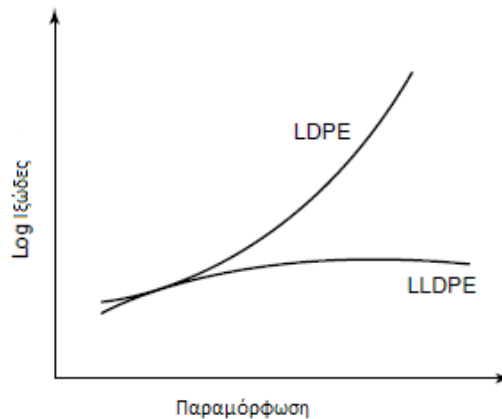
Το LDPE μπορεί να υποστεί επεξεργασία από τις περισσότερες διεργασίες για θερμοπλαστικά πολυμερή. Για την ακρίβεια, αφού το LDPE ήταν η πρώτη πολυολεφίνη, που ξεκίνησε να παράγεται μαζικά για εμπορικούς σκοπούς, η επεξεργασία πολλών άλλων πλαστικών σχεδιάστηκε με βάση τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του LDPE. Για παράδειγμα, οι γραμμές παραγωγής φιλμ με εμφύσηση αναπτύχθηκαν με βάση τα ψευδοπλαστικά χαρακτηριστικά του τήγματος του LDPE, κατά την τήξη και την εκβολή, καθώς και τη σκλήρυνση κατά την παραμόρφωση του LDPE, κατά τα τμήματα της διεργασίας, μετά την εκβολή, στα οποία υπάρχει φύσημα. Συνεπώς, όταν το LLDPE εισήχθη στην παραγωγή φιλμ, στα τέλη της δεκαετίας του 1970, έπρεπε να υπάρξει επανασχεδιασμός της διεργασίας εκβολής με εμφύσηση, έτσι ώστε αυτή να προσαρμοστεί στη διαφορετική ρεολογία του LLDPE.

Η ψευδοπλαστικότητα και η σκλήρυνση κατά την παραμόρφωση αποτελούν ρεολογικά φαινόμενα, τα οποία προκύπτουν κατά την εκβολή και την παρατεταμένη παραμόρφωση, αντίστοιχα. Οι μεγάλες διακλαδώσεις του μορίου του LDPE επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό αυτές τις δύο συμπεριφορές του υλικού. Οι διαφορές την ψευδοπλαστικότητα και τη σκλήρυνση κατά την παραμόρφωση μεταξύ LDPE και LLDPE παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες. Η ψευδοπλαστικότητα είναι όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη ρεολογική συμπεριφορά ενός πολυμερούς σε μία διεργασία εκβολής τήγματος. Τα ψευδοπλαστικά τήγματα πολυμερών παρουσιάζουν μία μείωση του ιξώδους όσο αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης ή όσο μειώνεται η διάμετρος της οπής της μήτρας του εκβολέα. Η παρουσία μεγάλων διακλαδώσεων και η ευρύτερη κατανομή μοριακού βάρους του LDPE συμβάλλουν στην εμφάνιση του φαινομένου της ψευδοπλαστικότητας νωρίτερα στο LDPE, σε σχέση με το LLDPE.

Το αποτέλεσμα είναι ότι κατά την εκβολή, το ιξώδες του τήγματος LDPE είναι πολύ χαμηλότερο από αυτό, ενός τήγματος LLDPE του ίδιου μοριακού βάρους.



Σχήμα 1.14: Συμπεριφορά ιξώδους, υπό διατμητική τάση για LDPE και LLDPE [5]



Σχήμα 1.15: Συμπεριφορά ιξώδους υπό παραμόρφωση για LDPE και LLDPE [5]

Ο κοινά αποδεκτός λόγος για τη διαφορά αυτή στο ιξώδες του τήγματος είναι ότι το μόριο του LDPE, που περιέχει μακριές διακλαδώσεις είναι πιο «σφαιρικό» από ένα μόριο LLDPE, ίδιου βάρους. Τα μόρια του LDPE ρέουν το ένα δίπλα στο άλλο, σε αντίθεση με τα γραμμικά και ανακατεμένα μεταξύ τους μόρια LLDPE. Πρακτικά, αυτό σημαίνει ότι το τήγμα του LDPE θα εξωθηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και απαιτεί λιγότερη ενέργεια ανά κιλό τήγματος.

Η σκλήρυνση κατά τον εφελκυσμό παρατηρείται πιο χαρακτηριστικά στην εκβολή φιλμ με φύσημα. Ένα πολυμερές, που παρουσιάζει αυτή την ιδιότητα, θα γίνει πιο άκαμπτο, όσο εφελκύεται σε μεγαλύτερη έκταση ή σε ταχύτερους ρυθμούς [5].

1.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Vasile C, Pascu M, Practical Guide to Polyethylene, 2005.
- [2] Knuuttila H, Lehtinen A, Nummila-Pakarinen A, «Advanced Polyethylene Technologies - Controlled Material Properties,» *Advances in Polymer Science*, 2004; 169: 13-27.
- [3] Βουγιούκα Σ, Σημειώσεις του μαθήματος "Μηχανική Πολυμερών", Αθήνα, 2014.
- [4] «Ethylene Polymers, LLDPE» *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons: 441-482.
- [5] «Ethylene Polymers, LDPE» *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons: 412-441.
- [6] Wunderlich B, Thermal Analysis, Academic Press, 1990; 417-431.
- [7] Al-Malaika S «Oxidative degradation and stabilisation of polymers» *International Materials Reviews*, 2003; 48: 165-185.
- [8] Hoang EM, Allen NS, Liauw CM, Fontan E, Lafuente P «The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Part 1: Long-term thermal oxidation in the solid state» *Polymer Degradation and Stability*, 2006; 91: 1356-1362.
- [9] Gardette M, Perthue A, Gardette J, Janecska T, Földes E, Pukánszky B, Therias S «Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content» *Polymer Degradation and Stability*, 2013; 98:2383-2390.
- [10] Gryn'ova G, Hodgson JM, Coote ML «Revising the mechanism of polymer autooxidation» *Org. Biomol. Chem.*, 2011; 9:480-490.
- [11] Celina MC, «Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction» *Polymer Degradation and Stability*, 2013; 98: 2419-2429.
- [12] Vasile C, «Degradation and Decomposition», *Handbook of Polyolefins*, 2nd Edition, Marcel Dekker, 2000.

2 ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ

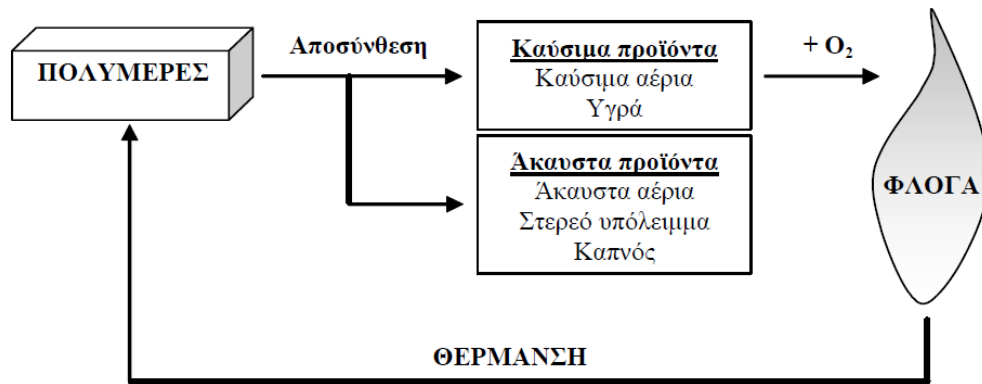
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εξαιτίας της πολυμορφικότητας του πολυαιθυλενίου (HDPE, LDPE, LLDPE και λοιπά) και των ικανοποιητικών ιδιοτήτων, που διαθέτει, όπως είναι οι μηχανικές αντοχές, η ευκολία στην επεξεργασία, η χημική αντίσταση απέναντι σε ισχυρούς διαλύτες, η σχεδόν μηδενική απορρόφηση υγρασίας, κ.ά., το πολυμερές αυτό είναι κατάλληλο για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Οι δυνατότητες χρήσης του εκτείνονται στον τομέα των μεταφορών, των κατασκευών, της ηλεκτρονικής, της συσκευασίας, αλλά και σε οικιακές συσκευές ή ακόμη και σε εργαστηριακό εξοπλισμό [1]. Παρόλα αυτά, ένα σημαντικό πρόβλημα, που προκύπτει από τη χρήση του πολυαιθυλενίου είναι ότι πρόκειται για ένα εύφλεκτο υλικό, καθώς, λόγω της δομής του, που συνίσταται από άτομα άνθρακα και υδρογόνου, αποτελεί πηγή καυσίμου για την έναρξη και την εξάπλωση πυρκαγιάς. Για την ενίσχυση της πυρανθεκτικότητάς του, προστίθενται σε αυτό οι λεγόμενοι «επιβραδυντές καύσης» (flame retardants, FRs), που σκοπό έχουν τη μείωση της ευφλεκτότητας του πολυμερούς, επεμβαίνοντας με χημικό ή φυσικό τρόπο στη διεργασία της καύσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η χρήση επιβραδυντών καύσης για την περιστολή της ευφλεκτότητας του πολυμερούς (με ταυτόχρονη ελάττωση της παραγωγής καπνού και τοξικών αερίων) αποτελεί σημαντικό μέρος της παραγωγής του πλαστικού προϊόντος [2]. Στο κεφάλαιο αυτό, θα γίνει μια σύντομη αναφορά στο μηχανισμό της καύσης των πολυμερών, θα αναλυθούν οι μηχανισμοί επιβράδυνσης καύσης των πολυμερών και ορισμένες κατηγορίες επιβραδυντών καύσης.

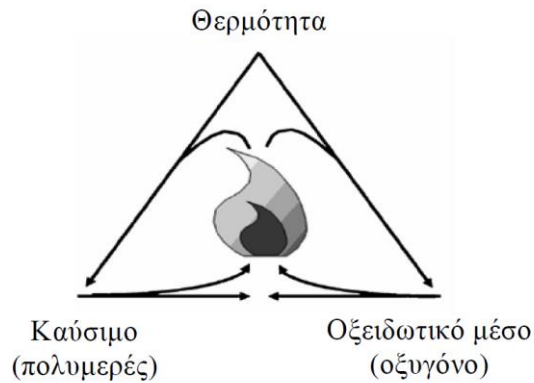
2.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα πολυμερή, λόγω της δομής τους, η οποία χαρακτηρίζεται από την παρουσία κυρίως ατόμων άνθρακα και υδρογόνου, συνιστούν πηγές καυσίμου για την έναρξη και την εξάπλωση πυρκαγιάς. Η καύση τους προϋποθέτει βέβαια τη συμβολή μίας πηγής θερμότητας και ενός οξειδωτικού μέσου, όπως είναι το οξυγόνο του αέρα. Συγκεκριμένα, υπό την επίδραση έντονης θερμότητας, τα πολυμερή αποσυντίθενται προς το σχηματισμό καύσιμων και άκαυστων αερίων, υγρών, αιωρούμενων σωματιδίων (αιθάλη) και ενός στερεού ανθρακούχου υπολείμματος (απανθρακώματα). Τα καύσιμα αέρια (όπως και τα υγρά μετά από την εξάτμισή τους) αναμειγνύονται με το οξυγόνο του αέρα, δημιουργώντας ένα εύφλεκτο μείγμα. Η ανάφλεξη του

μείγματος μπορεί να προκληθεί είτε από ξένο αίτιο (π.χ. από σπινθήρα ή διά επαφής με θερμό αντικείμενο) είτε να συμβεί αυθόρμητα (αυτανάφλεξη) σε υψηλότερη συνήθως θερμοκρασία, όταν έχει ξεπεραστεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης της καύσης. Ακολουθεί το στάδιο της καύσης, κατά το οποίο απελευθερώνεται θερμότητα, μέρος της οποίας προκαλεί την περαιτέρω αποικοδόμηση του υποστρώματος. Αν η θερμότητα αυτή είναι αρκετή για την παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας εύφλεκτων αερίων, γίνεται εφικτή η εξακολούθηση της καύσης χωρίς τη συμβολή της εξωτερικής πηγής (Σχήμα 2.1). Με αυτό τον τρόπο, η φλόγα, ξεκινώντας από την επιφάνεια του υλικού όπου υπάρχει άφθονο οξυγόνο, εισβάλλει βαθμιαία στο εσωτερικό του, επιφέροντας τελικά την πλήρη απανθράκωσή του. Γίνεται, λοιπόν, προφανές ότι για την ανάπτυξη αυτοσυντηρούμενης φωτιάς, θα πρέπει να ικανοποιείται το λεγόμενο «τρίγωνο της καύσης», το οποίο απαιτεί τη συνεισφορά τριών στοιχείων: καύσιμο (εύφλεκτα πτητικά συστατικά, που προέρχονται από τη θερμική αποικοδόμηση ενός πλούσιου σε άνθρακα υποστρώματος), θερμότητα (προσφερόμενη από μια εξωτερική πηγή ή από την εξώθερμη οξειδωτική αποικοδόμηση του καυσίμου) και οξυγόνο (συνήθως από τον ατμοσφαιρικό αέρα) (Σχήμα 2.2) [2].



Σχήμα 2.1: Η πορεία της καύσης των πολυμερών [3]



Σχήμα 2.2: Το τρίγωνο της καύσης [3]

Σε υψηλή θερμοκρασία και περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο, μπορεί να προκληθεί ανάπτυξη διακλαδώσεων ή διασταυρώσεων μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς, μέσω αντιδράσεων συνδυασμού των ριζών, αν και η σχάση των δεσμών είναι αυτή που συνήθως επικρατεί. Μάλιστα, οι δραστικές ρίζες υδρογόνου (H^*), που προκύπτουν από το «ψαλίδισμα» των πολυμερικών αλυσίδων αντιδρούν με το οξυγόνο ($H^* + O_2 \rightarrow OH + O^*$), δημιουργώντας ρίζες υδροξυλίου (OH^*). Η παραγωγή των δραστικών αυτών ριζών είναι μεγάλης σημασίας για την αυτοσυντήρηση της καύσης, καθώς η αντίδραση τους με μονοξείδιο του άνθρακα ($OH^* + CO \rightarrow H^* + CO_2$) είναι έντονα εξώθερμη.

Παρακάτω, αναλύεται ο γενικός μηχανισμός σχηματισμού των δραστικών ριζών κατά τη θερμοοξειδωτική υποβάθμιση των πολυμερών [4].

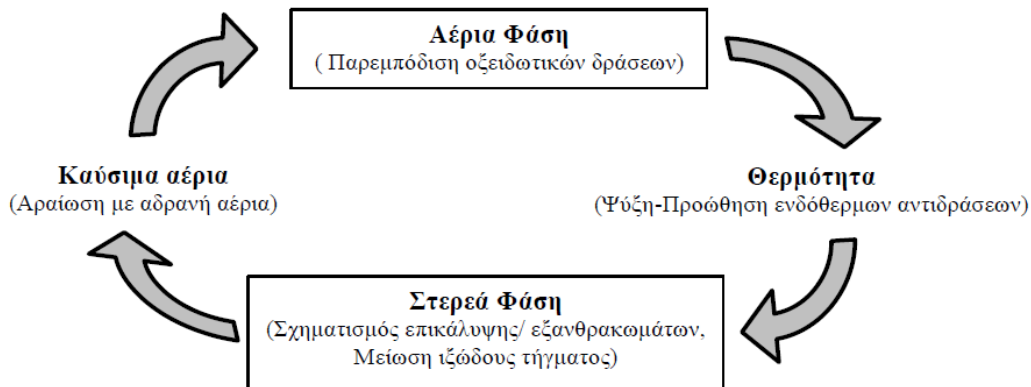
Έναρξη	$RH \rightarrow R^* + H^*$	1
Διακλάδωση	$H^* + O_2 \rightarrow OH + O^*$	2
Πρόοδος	$OH^* + CO \rightarrow H^* + CO_2$	2
Πρόοδος	$OH^* + H_2 \rightarrow H_2O + H^*$	4
Τερματισμός	$H^* + O_2 \rightarrow ^*HO_2$	5

Δεδομένου ότι σε συνθήκες πυρκαγιάς (θερμοκρασία άνω των 400°C), η πυρόλυση πραγματοποιείται πολύ ταχύτερα από ότι η διάχυση του οξυγόνου στο εσωτερικό του υλικού, επικρατεί η άποψη ότι η υποβάθμιση του πολυμερούς του οφείλεται αποκλειστικά στην επίδραση της θερμότητας. Οξειδωτικές αντιδράσεις συμβαίνουν στην αέρια φάση, κοντά στην επιφάνεια του υλικού, μεταξύ των αερίων της αποσύνθεσης και του οξυγόνου, παράγοντας ελεύθερες ρίζες οι οποίες αναφλέγονται.

Απόντος του οξειδωτικού μέσου (πυρόλυση), λαμβάνει χώρα αποπολυμερισμός του υλικού, που διευκολύνεται από την ύπαρξη ασθενών δεσμών ή ατόμων οξυγόνου κατά το μήκος των αλυσίδων, όπως επίσης υπολειμμάτων από παλαιότερες οξειδώσεις. Η σχάση ενός μακρομορίου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω ελευθέρων ριζών ($R_1-CH_2-CH_2-R_2 \rightarrow R_1-CH_2^* + ^*CH_2-R_2$), διαδικασία η οποία μετά την έναρξη της εξελίσσεται αυτοκαταλυτικά. Από τη διάσπαση μιας αλυσίδας είναι δυνατός, ακόμα, ο σχηματισμός δύο σταθερών μορίων ($R_1-CH_2-CH_2-CH_2-R_2 \rightarrow R_1-CH=CH_2 + CH_3-R_2$), το ένα εκ των οποίων εμφανίζει ένα ακόρεστο δεσμό λόγω μετανάστευσης ενός ατόμου υδρογόνου [3].

2.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΣΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα περισσότερα πολυμερή δεν παρουσιάζουν εγγενώς υψηλή πυρανθεκτικότητα. Κατά συνέπεια, είναι αναγκαία η τροποποίησή τους, μέσω της ενσωμάτωσης σε αυτά επιβραδυντών καύσης, δηλαδή ουσιών (ή συστημάτων ουσιών), που θα τα καταστήσουν λιγότερο ρέποντα προς ανάφλεξη ή/και προς καύση. Οι επιβραδυντές καύσης δραστικού τύπου (reactive type) εισάγονται στην πολυμερική αλυσίδα κατά τη σύνθεση των πολυμερών ή σε επόμενη φάση μέσω χημικής αντίδρασης. Στον αντίποδα, οι ουσίες προσθετικού τύπου (additive type), οι οποίες είναι και οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες, αναμειγνύονται με τα πολυμερή και δεν αντιδρούν με αυτά παρά μόνο ενδεχομένως στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την έναρξη πυρκαγιάς. Ανεξάρτητα από τη διαδικασία ενσωμάτωσης, οι επιβραδυντές καύσης γενικά επεμβαίνουν σε κάποιο/α από τα στάδια της καύσης των πολυμερών, με έναν ή περισσότερους από τους τρόπους που αναλύονται ακολούθως. Η στρατηγική, που υιοθετείται σε όλες τις περιπτώσεις επικεντρώνεται στον αποκλεισμό των τριών απαραίτητων συστατικών της φωτιάς, στη διάρρηξη ουσιαστικά του τριγώνου της καύσης (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.3: Μέθοδοι επιβράδυνσης καύσης των πολυμερών [3]

Αναλόγως της φύσης τους, οι επιβραδυντές καύσης παρακωλύουν την καύση των πλαστικών μέσω φυσικών ή/και χημικών δράσεων (Σχήμα 2.3). Στην πρώτη κατηγορία υπάγονται η ακόλουθες δράσεις [3]:

- i. Δημιουργία προστατευτικής επικάλυψης. Το υλικό μονώνεται ενάντια στη θερμότητα, ενώ επίσης παρεμποδίζεται η διάδοση του οξυγόνου και αερίων που παράγονται κατά την αποδόμηση του πολυμερούς.
- ii. Έκλυση άκαυστων αερίων. Προξενείται αραίωση του μείγματος οξυγόνου/καύσιμων αερίων, μειώνοντας την πιθανότητα ανάφλεξης.
- iii. Προώθηση ενδόθερμων αντιδράσεων. Απορροφάται θερμότητα κατά τη διάσπαση του επιβραδυντή καύσης και έτσι επιτυγχάνεται ψύξη του πολυμερούς.

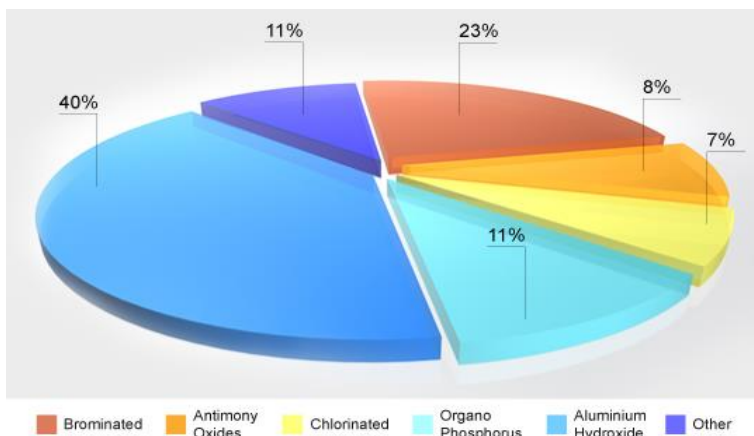
Από την άλλη πλευρά, οι χημικοί τρόποι δράσης είναι:

- i. Παρεμπόδιση των οξειδωτικών δράσεων στην αέρια φάση. Δεσμεύονται οι ελεύθερες ρίζες, με συνέπεια την ελάττωση της θερμοκρασίας του συστήματος και τον περιορισμό της αποδόμησης του πολυμερούς.
- ii. Επιτάχυνση της αποσύνθεσης του πολυμερούς. Μειώνεται το ιξώδες τήγματος και ενισχύεται η ικανότητά του να «στάζει» (drip) κατά την καύση, άρα η διαφυγή του πολυμερούς (καυσίμου) από το μέτωπο της φλόγας καθίσταται ευκολότερη.
- iii. Κατεύθυνση των αντιδράσεων αποδόμησης του πολυμερούς προς τη δημιουργία ανθρακούχου υπολείμματος εις βάρος των καυσίμων αερίων. Σχηματίζεται επίστρωση

που προφυλάσσει το υποκείμενο υλικό από τη θερμότητα και το οξυγόνο, κωλυσιεργώντας ταυτόχρονα την έξοδο των αερίων αποσύνθεσης.

2.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΚΑΥΣΗΣ

Κυρίαρχες ενώσεις που χρησιμοποιούνταν ως επιβραδυντές καύσης είναι οι αλογονούχες (βρωμιούχες και χλωριούχες) σε ποσοστό 30 % (Σχήμα 2.4) [5]. Η διαπίστωση όμως ότι, κατά την αποσύνθεσή τους ευνοείται ο σχηματισμός σταθερών, βιοσυσσωρεύσιμων και τοξικών ενώσεων, όπως είναι οι διοξίνες και τα φουράνια, καθιστά πλέον τη χρήση τους απαγορευτική και την αναζήτηση επιβραδυντών καύσης, φιλικών προς το περιβάλλον, αναγκαία. Η θέσπιση, μάλιστα, μίας σειράς από νόμους, κανονισμούς και ρυθμίσεις σε διεθνές και εθνικό επίπεδο επιβεβαιώνουν την πολιτική βούληση προς αυτήν την κατεύθυνση.



Σχήμα 2.4: Παγκόσμια ζήτηση επιβραδυντών καύσης για το έτος 2010 [5]

Με γνώμονα τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας και την προστασία του περιβάλλοντος, η βιομηχανία έχει στραφεί στη χρήση υδροξειδίων των μετάλλων καθώς και φωσφορούχων και αζωτούχων ενώσεων για την επιβράδυνση της καύσης των πλαστικών. Στην πλειονότητά τους, οι εν λόγω ουσίες καθίστανται αποτελεσματικές σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις, με συνέπεια την αύξηση του κόστους της διεργασίας και την περαιτέρω επιδείνωση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς. Συνεπώς, παρά την απαγόρευση της χρήσης τους, οι αλογονούχες ενώσεις ακόμη και σήμερα καταλαμβάνουν παγκοσμίως σημαντικό μερίδιο της αγοράς, γεγονός που οφείλεται στην αποδοτικότητά τους. Αποσκοπώντας στη βελτίωση της υφιστάμενης κατάστασης, οι προσπάθειες της ακαδημαϊκής κοινότητας έχουν πλέον επικεντρωθεί στην

ανάπτυξη και καθιέρωση εναλλακτικών τεχνολογιών για την ενίσχυση της βραδυκαυστότητας (flame retardancy) των πολυμερών.

Στη συνέχεια, αναλύονται δύο συστήματα επιβράδυνσης καύσης, τα οποία μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία: τα διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης καύσης (IFR) και οι αλκοξυαμίνες (NOR).

2.4.1 Διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης καύσης (Intumescent Flame Retardants, IFRs)

Παρά το γεγονός ότι οι αλογονούχοι επιβραδυντές καύσης παρουσιάζουν μία ισορροπία απόδοσης, εύκολης επεξεργασίας και χαμηλού κόστους, εξαιτίας του κινδύνου, που έχει η χρήση τους απέναντι στο περιβάλλον καθώς και στην ανθρώπινη υγεία, έχει ξεκινήσει η αναζήτηση μη αλογονούχων (halogen-free) επιβραδυντών καύσης. Μία λύση, στην αναζήτηση αυτή, αποτελούν τα διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης (intumescent flame retardants, IFRs). Τα IFR υπόκεινται σε θερμική αποικοδόμηση με την επίδραση της θερμότητας και έτσι σχηματίζεται ένα θερμικά σταθερό, σε μορφή αφρού, υπόλειμμα. Όταν οι ουσίες αυτές προστίθενται σε πολυμερικό υλικό, το οποίο στη συνέχεια καίγεται, παράγουν ένα διογκωμένο απανθράκωμα, το οποίο συσσωρεύεται στην επιφάνεια, ενώ το πολυμερές καταναλώνεται, προσφέροντας μόνωση στο υποκείμενο υλικό και προστατεύοντάς το από τη φλόγα.

Το απανθράκωμα δρα κυρίως ως ένα φυσικό εμπόδιο στη θερμότητα και τη μεταφορά μάζας, μεταξύ της φλόγας και του υλικού που καίγεται. Επομένως, η διεργασία της πυρόλυσης του πολυμερούς, που παράγει καύσιμα πτητικά προϊόντα, τα οποία τροφοδοτούν τη φλόγα μειώνεται, λόγω της ελάττωσης της θερμοκρασίας, η οποία με τη σειρά της προκαλείται από τη μικρότερη παροχή θερμότητας από τη φλόγα. Η διάχυση των πτητικών υλικών στη φλόγα παρεμποδίζεται λόγω της μείωσης της τροφοδοσίας θερμότητας από τη φλόγα. Ακόμη, η διάχυση του οξυγόνου προς την επιφάνεια του πολυμερούς που καίγεται παρεμποδίζεται, επίσης. Αυτή η σειρά γεγονότων μπορεί να οδηγήσει σε διακοπή της αυτοσυντηρούμενης καύσης, λόγω του ότι ελαττώνονται τα προϊόντα, που τροφοδοτούν τη φλόγα.

Επομένως, ο μηχανισμός των διογκούμενων επιβραδυντών καύσης έχει σκοπό τη μείωση του ρυθμού της πυρόλυσης του πολυμερούς, κάτω από το όριο της αυτοσυντηρούμενης καύσης. Αυτό περιορίζει την παραγωγή πτητικών παραπροϊόντων (λόγω πυρόλυσης), ελέγχοντας, έτσι, τις συνέπειες που θα είχε η καύση τους, όπως τη μείωση της ορατότητας, λόγω του καπνού, τη

διάβρωση και την τοξικότητα, λόγω των προϊόντων ατελούς καύσης. Στην περίπτωση των αλογονούχων επιβραδυντών καύσης, τα φαινόμενα αυτά δε μπορούν να περιοριστούν [6].

Επιπροσθέτως, η πρόσφυση του διογκωμένου απανθρακώματος στην επιφάνεια εμποδίζει τη διαρροή καιόμενων υγρών, που παράγονται από την καύση του υλικού, αποφεύγοντας, έτσι, τον κίνδυνο εξάπλωσης της φωτιάς.

Γενικά, τα διογκούμενα συστήματα αποτελούνται από ενώσεις ικανές να προσφέρουν το απανθρακωμένο υπόλειμμα και ενώσεις με σκοπό τη διόγκωσή του, ώστε να αποκτήσει μορφή αφρού. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, τα IFR πρέπει να αποτελούνται από τα εξής τρία συστατικά [6]:

1. ένα ανόργανο οξύ, είτε ελεύθερο, είτε σχηματιζόμενο *in situ*, με εφαρμογή θερμότητας, από κατάλληλη ένωση (όξινο καταλύτης)
2. μία ένωση υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και υδροξύλια (παράγοντας απανθράκωσης ή πηγή άνθρακα) και
3. μια ένωση που περιέχει άζωτο, τυπικά μια αμίνη ή ένα αμίδιο (παράγοντας διόγκωσης).

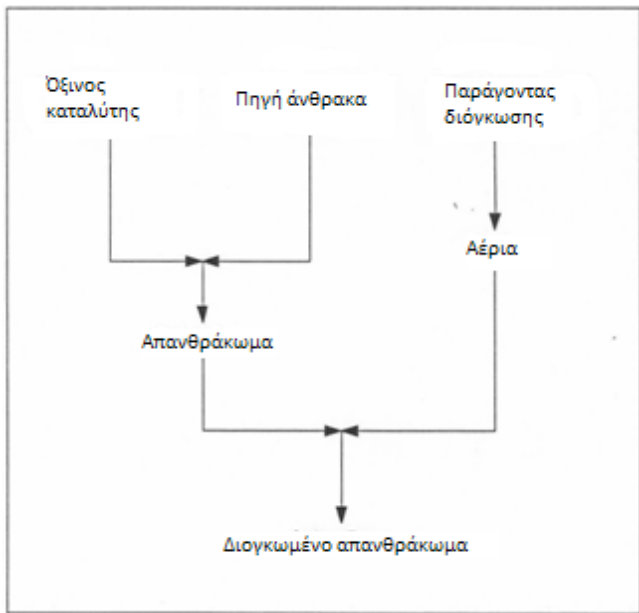
Παραδείγματα τέτοιων ουσιών δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.1: Παραδείγματα συστατικών IFR [6]

Ανόργανη πηγή οξέος
1. Οξέα: Φωσφορικό, Θεικό, Βορικό
2. Άλατα αμμωνίου: Φωσφορικά, Πολυφωσφορικά, Θεικά, Αλογονίδια
3. Αμίνες, Φωσφορικά αμίδια: Ουρία, Μελαμίνη, Προϊόντα αντίδρασης της αμμωνίας και φωσφορικού ανυδρίτη
4. Οργανοφωσφορικές ενώσεις. Φωσφορικό τρικρεζύλιο, Φωσφορικά αλκύλια, Φωσφορικά αλογονοαλκύλια
5. Αμινοθειικά: διθειική <i>p</i> -νιτροανιλίνη
Πολυ-υδροξυλικές ενώσεις
Άμυλο, Δεξτρίνη, Σορβιτόλη, Πενταερυθριτόλη (μονομερές, διμερές, τριμερές), Ρεσορκινόλη, Τριαιθυλενογλυκόλη, Φαινολικές ρητίνες, Μεθυλολο μελαμίνη, Λινέλαιο
Αμίνες/αμίδια
Ουρία, Μεθυλοουρία, Βουτυλουρία, Δικυανοδιαμίδιο, Μελαμίνη, Αμινοακετικό οξύ (γλυκίνη), Ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης, Πολυαμίδια

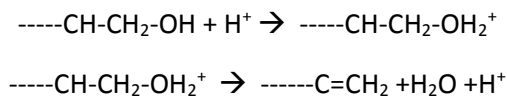
Ο μηχανισμός δράσης των συστημάτων αυτών λειτουργεί ως εξής:

Ο όξινος καταλύτης, με τη βοήθεια της θερμότητας, ευνοεί την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα, δημιουργώντας στρώματα απανθρακώματος. Αδρανή πτητικά αέρια, που απελευθερώνονται από τον παράγοντα διόγκωσης, κατά τη θέρμανση και τη θερμική του αποικοδόμηση, προκαλούν τη διόγκωση του απανθρακώματος, στην οποία μπορεί να συμμετέχει και η θερμική αφυδάτωση και αποικοδόμηση της πηγής άνθρακα. Έχει επίσης, προταθεί ότι η αζωτούχος ένωση μπορεί να καταλύσει την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα. Τελικά, το μη-εύφλεκτο και πορώδες σχηματιζόμενο απανθράκωμα προσφέρει θωράκιση και μόνωση για το υποκείμενο υλικό από τη φλόγα, το οξυγόνο και τη μεταφορά θερμότητας. Συνεπώς, είναι αποτελεσματική η προστασία του πολυμερούς [7].



Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού του διογκωμένου απανθρακώματος

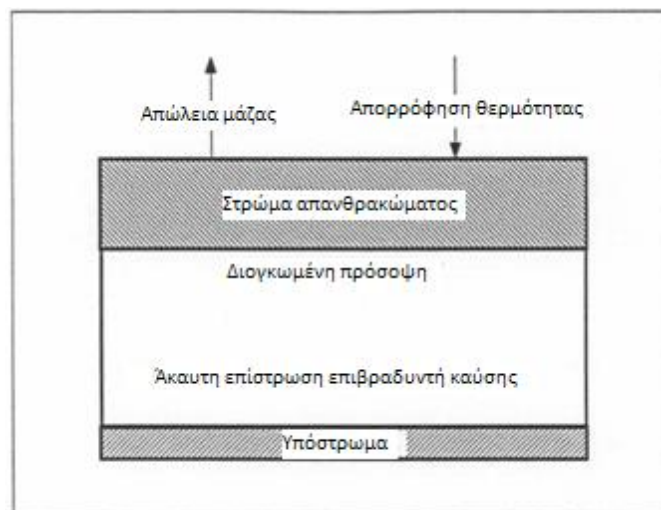
Ο χημικός μηχανισμός της παραγωγής του απανθρακώματος παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Οι αντιδράσεις αυτές αναπαριστούν την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα με τη βοήθεια του όξινου καταλύτη. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή του ----C=CH₂ στις άκρες της αλυσίδας του,

τα οποία συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν το πλούσιο σε άνθρακα υπόλειμμα απανθρακώματος.

Πρέπει να σημειωθεί ότι τυχαία επιλογή ένωσης από καθεμία από τις τρεις κατηγορίες συστατικών των IFR, δεν εξασφαλίζει διόγκωση του μίγματος υπό την επίδραση φλόγας. Τα τρία συστατικά πρέπει να ταιριάζουν στη θερμική τους συμπεριφορά. Για παράδειγμα, θα πρέπει το ανόργανο οξύ να είναι διαθέσιμο για την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα, σε θερμοκρασία χαμηλότερη από εκείνη στην οποία προκύπτει η θερμική αποικοδόμηση ή η εξάτμισή της. Ακόμη, τα πτητικά αέρια του παράγοντα διόγκωσης, θα πρέπει να προκύπτουν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτές στις οποίες προκύπτει η απανθράκωση της πηγής άνθρακα, αλλά χαμηλότερες από τη θερμοκρασία στην οποία στερεοποιείται το τήγμα του απανθρακώματος, ώστε να λάβει χώρα η διόγκωση. Η κατανομή μεγέθους των κελιών του απανθρακώματος είναι επίσης μεγάλης σημασίας, καθώς επηρεάζει την ικανότητα μόνωσης, που αυτό παρέχει. Όσον αφορά στην ενσωμάτωση του διογκούμενου συστήματος στο πολυμερές, το IFR θα πρέπει να είναι ανθεκτικό στις θερμοκρασίες επεξεργασίας και μορφοποίησης του πλαστικού, χωρίς πρώιμη αποικοδόμηση. Τέλος, το πρόσθετο θα πρέπει να μην έχει σημαντικές επιπτώσεις στις επιθυμητές ιδιότητες του πολυμερούς [6].



Σχήμα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών στρωμάτων που δημιουργούνται κατά την καύση ενός υλικού με επίστρωση που περιέχει επιβραδυντή καύσης

2.4.1.1 Πολυμερή που αφήνουν θερμικά σταθερό υπόλειμμα κατά την αποικοδόμησή τους

Για την πρόκληση διόγκωσης στο πολυμερές, θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν η τάση του ίδιου του πολυμερούς να αφήνει θερμικά σταθερό υπόλειμμα (απανθράκωμα), κατά την αποικοδόμησή

του. Σε περίπτωση που αυτό συμβαίνει, το πολυμερές μπορεί να γίνει η πηγή άνθρακα του συστήματος διόγκωσης.

Ένα τυπικό παράδειγμα τέτοιων πολυμερών, αποτελεί η κυτταρίνη, η οποία είναι το πιο διαδεδομένο φυσικό πολυμερές στη Γη. Το μακρομόριό της διαθέτει υδροξύλια (για αυτό αποτελεί την πηγή άνθρακα) και τα στάδια της θερμικής της αποικοδόμησης περιλαμβάνουν την αφυδάτωση των υδρογονανθρακικών τμημάτων και τη συμπύκνωση των ακόρεστων δομών που προκύπτουν από αυτή, η οποία και οδηγεί στη δημιουργία απανθρακώματος. Το απανθράκωμα κυμαίνεται από 6 έως 23% της αρχικής μάζας της κυτταρίνης.

Αν προστεθούν στην κυτταρίνη ένα ανόργανο οξύ και μια αμίνη ή αμίδιο, κατά τη θέρμανση θα προκύψει μίγμα, που θα παρουσιάσει διόγκωση. Για παράδειγμα, η προσθήκη φωσφορικού οξέος αυξάνει την απόδοση της απανθράκωσης.

2.4.1.2 Πολυμερή που δεν αφήνουν θερμικά σταθερό υπολείμμα κατά την αποικοδόμησή τους

Η διόγκωση, που αποτελεί τον πιο φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο επιβράδυνσης καύσης, όπως προαναφέρθηκε, έχει μεγάλο ενδιαφέρον στις περιπτώσεις του πολυαιθυλενίου (PE), του πολυπροπυλενίου (PP) και του πολυστυρενίου (PS), τα οποία συνιστούν το 60% όλων των συνθετικών πολυμερών, που χρησιμοποιούνται σήμερα. Αυτά τα πολυμερή αποικοδομούνται κατά τη θέρμανση, αφήνοντας αμελητέα ποσότητα υπολείμματος.

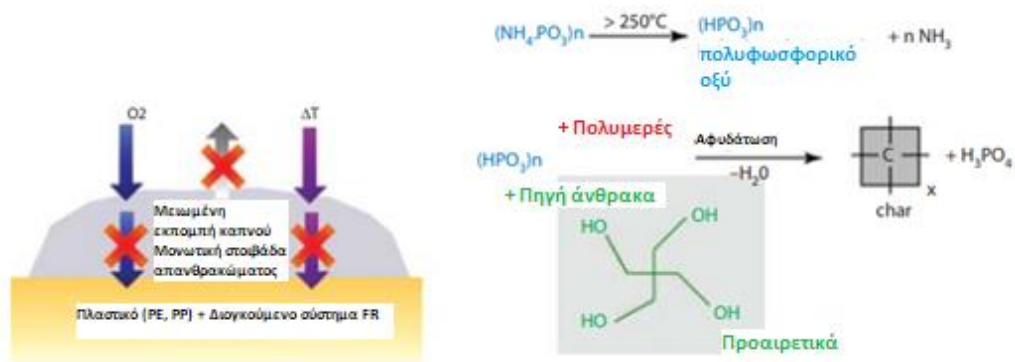
Για την ομάδα αυτή πολυμερών, έχουν αναπτυχθεί IFR, τα οποία ενσωματώνονται στη μάζα τους και έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν ένα διογκωμένο απανθράκωμα στην επιφάνεια του υλικού, όταν αυτό καίγεται. Όμως, εφόσον το σύστημα βρίσκεται στην κυρίως μάζα του πολυμερούς, υπάρχει περίπτωση οι προϋποθέσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω για τη σωστή λειτουργία του IFR να μην επαρκούν. Για παράδειγμα, μίγματα προσθέτων, μπορεί να είναι λιγότερο αποτελεσματικά, όταν είναι διεσπαρμένα στη μάζα του πολυμερούς. Ακόμη, η μεγάλη ποσότητα πτητικών προϊόντων, που παράγεται από τη θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς, μπορεί να έχουν αρνητική αλληλεπίδραση με τη διεργασία διόγκωσης του παραγόμενου απανθρακώματος.

Γενικά, διογκούμενα συστήματα, που ενσωματώνονται στη μάζα του πολυμερούς περιλαμβάνουν μια ένωση του φωσφορικού ή του πολυφωσφορικού οξέος, μία πηγή άνθρακα (πενταερυθριτόλη) και μελαμίνη (τριαζίνη). Περαιτέρω προσπάθειες έχουν γίνει, ώστε να

μειωθεί η πολυπλοκότητα του αντιδρώντος συστήματος, για παράδειγμα με την ανάπτυξη συστήματος δύο αντιδρώντων, μιας ένωσης που περιλαμβάνει το οξύ και μιας ένωσης, που περιλαμβάνει άζωτο (για διόγκωση), η οποία, όμως θα αποτελεί και την πηγή άνθρακα. Ενώ συνήθως η πηγή οξέος είναι το πολυφωσφορικό αμμώνιο (ammonium polyphosphate, APP), τυπικά παραδείγματα του δεύτερου συστατικού είναι: προϊόντα συμπύκνωσης φορμαλδεΐδης με υποκαταστάτη ουρία, προϊόντα αντιδράσεων μεταξύ αρωματικών δισοκυανικών με πενταερυθριτόλη ή μελαμίνη, πολυμερή, που περιέχουν δακτυλίους πιπεραζίνης στην κύρια αλυσίδα, με υποκαταστάτες s-τριαζίνη, ισοκυανουρικό υδροξυ-αλκύλιο, κλπ.

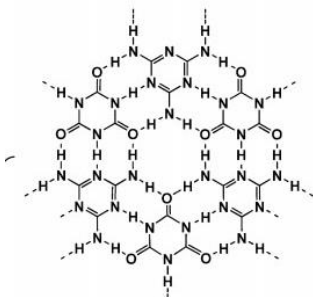
Το ιδανικό θα ήταν η συνένωση των τριών λειτουργιών του συστήματος σε μία ένωση. Η χρήση ενός μόνο προσθέτου ξεπερνά τη δυσκολία, που παρουσιάζεται όταν δύο ή τρία διαφορετικά συστατικά θα πρέπει να διαχυθούν ομοιόμορφα στην πολυμερική μήτρα, ώστε να γίνει ικανοποιητική διόγκωση σε περίπτωση φωτιάς. Αυτή η προσέγγιση, όμως, μπορεί να μειώσει την αποδοτικότητα της επιβράδυνσης καύσης, η οποία γενικά εξαρτάται και από την αναλογία, στην οποία βρίσκονται τα τρία βασικά συστατικά [6].

Τα πρώτα διογκούμενα συστήματα αποτελούνταν από πολυφωσφορικό αμμώνιο, πενταερυθριτόλη και μελαμίνη. Το σύστημα αυτό είναι αποτελεσματικό σε μεγάλες περιεκτικότητες (25-30%), γεγονός το οποίο συνεπάγεται μεγάλο κόστος παραγωγής του διογκούμενου πολυμερούς. Επίσης, εξαιτίας του χαμηλού μοριακού βάρους των ουσιών αυτών, είναι πιθανόν κατά την επεξεργασία του υλικού, να μεταφερθούν στην επιφάνειά του, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης του συστήματος επιβράδυνσης καύσης. Επίσης, η χαμηλή αντοχή στην υγρασία και η χαμηλή απόδοση του συστήματος αυτού στις πολυολεφίνες, οδήγησαν στην ανάπτυξη συστημάτων υψηλού μοριακού βάρους, ολιγομερή ή πολυμερή, τα οποία έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά.

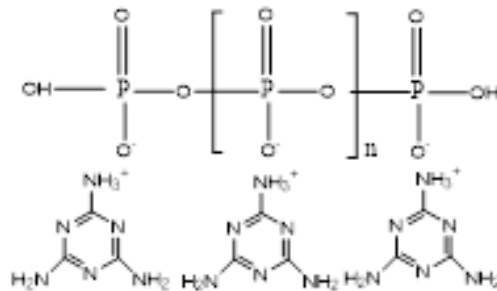


Σχήμα 2.7: Διόγκωση συστήματος PE ή PP, που περιέχει APP [8]

Μεταξύ αυτών των συστημάτων υψηλού μοριακού βάρους, βρίσκονται και τα παράγωγα τριαζίνης, που λειτουργούν σαν πηγὴ άνθρακα στα IFRs. Χαρακτηριστικό τους, είναι οι σταθεροὶ δακτύλιοι τριαζίνης και η εύκολη παραγωγή απανθρακώματος, κατά την καύση [9]. Η ιδιότητα αυτή αποδίδεται στην παρουσία των δακτυλίων τριαζίνης. Χημικοί τύποι ορισμένων επιβραδυντῶν καύσης της κατηγορίας αυτής παρουσιάζονται στα σχήματα, που ακολουθούν:



Σχήμα 2.9: Κυανουρική μελαμίνη (Melapur MC, BASF SE)

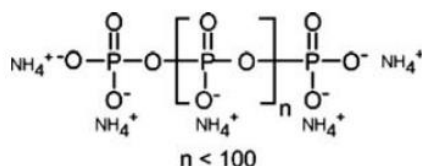


Σχήμα 2.9: Πολυφωσφορική μελαμίνη (Melapur 200, BASF SE)

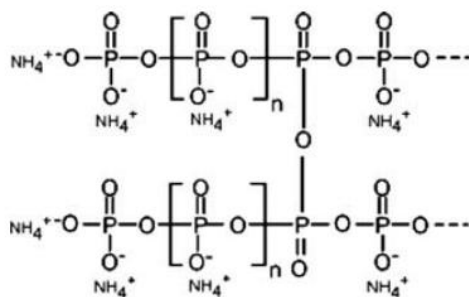
Προσπάθειες ενσωμάτωσης του συστήματος IFR σε LDPE έχουν παραγματοποιηθεί με επιτυχία. Συγκεκριμένα, ο παράγοντας διόγκωσης (μελαμίνη), συνδυασμένος χημικά με την πηγὴ άνθρακα (όπως προτάθηκε και παραπάνω) παρουσίασε συνέργεια με το πολυφωσφορικό αμμώνιο (APP), και μάλιστα σε συγκεκριμένη αναλογία, παρατηρήθηκε και η βέλτιστη λειτουργία του συγκεκριμένου επιβραδυντῆ καύσης. Αυτό συμβαίνει, διότι η μορφολογία του απανθρακώματος εξαρτάται απόλυτα από την αναλογία των δύο συστατικών του επιβραδυντῆ. Συγκεκριμένα, η βέλτιστη αναλογία προσφέρει συμπαγές και ομοιογενές απανθρακώμα. Αξίζει να αναφερθεί ότι

η ενσωμάτωση στο LDPE μόνο μίας από τις δύο παραπάνω ενώσεις είχε πολύ χαμηλότερη απόδοση, σε σχέση με το συνδυασμό τους [10].

Βέβαια, εκτενέστερη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί σε πολυπροπυλένιο [7], [9] [11] [12] [13] [14] [15], για το οποίο έχει παρατηρηθεί ότι δισυστατικά συστήματα APP με ολιγομερή ή πολυμερή πηγή άνθρακα, με ενσωματωμένους δακτυλίους τριαζίνης παρουσιάζουν πολύ καλά αποτελέσματα στην επιβράδυνση καύσης, ενώ ταυτόχρονα μειώνουν αισθητά την ποσότητα και την τοξικότητα του καπνού, που παράγεται από την καύση. Μία εξήγηση, θα μπορούσε να είναι το μεγάλης πυκνότητας απανθράκωμα, που σχηματίζεται από την καύση πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, το οποίο, επίσης, εμποδίζει την απελευθέρωση του καπνού. Όπως τονίστηκε και παραπάνω, η αναλογία των δύο συστατικών παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση του επιβραδυντή.



Σχήμα 2.10: Γραμμικό APP [8]



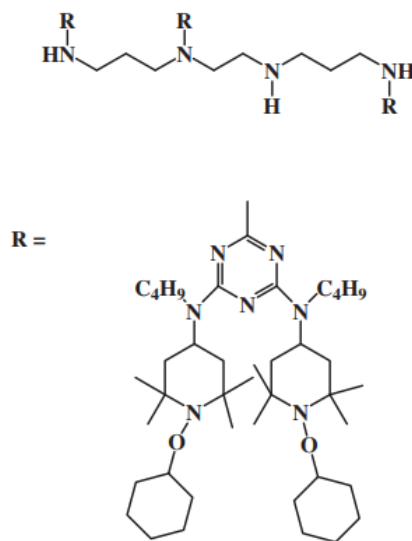
Σχήμα 2.11: Διακλαδωμένο APP, $n > 1000$ [8]

Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν δύο είδη πολυφωσφορικού αμμωνίου, τα APP I και APP II. Το APP I, το οποίο διαθέτει γραμμική αλυσίδα και παρουσιάζει χαμηλή θερμοκρασία αποικοδόμησης (~150°C) και υψηλότερη διαλυτότητα στο νερό από το APP II. Το μοριακό του βάρος είναι <100 g/mol. Αντίθετα, το APP II είναι διακλαδωμένο ή διασταυρωμένο, με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του APP I (>1000 g/mol). Έχει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα (η αποικοδόμησή του ξεκινά περίπου στους 300°C) και χαμηλότερη διαλυτότητα στο νερό [8].

2.4.2 Αλκοξαμίνες (Alkoxyamines, NOR)

Έναν διαφορετικό μηχανισμό λειτουργίας από αυτόν που περιγράφεται παραπάνω, παρουσιάζουν οι αλκοξαμίνες, ως επιβραδυντές καύσης. Οι ενώσεις αυτές σχηματίζουν ελεύθερες ρίζες, κατά την αποικοδόμησή τους. Οι πρώτοι που ανακάλυψαν ότι οι αλκοξαμίνες δρουν ως πιθανοί επιβραδυντές καύσης, χωρίς τη χρήση άλλου επιβραδυντή, ήταν ερευνητές της εταιρίας Ciba Specialty Chemicals. Οι αλκοξαμίνες εισήχθησαν πρώτα ως αδρανείς σταθεροποιητές της UV ακτινοβολίας, με χαμηλή βασικότητα. Τέτοιοι σταθεροποιητές χρησιμοποιούνται σε βερνίκια της αυτοκινητοβιομηχανίας και σε μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στη γεωργία, ώστε να προσφέρουν προστασία απέναντι στη UV ακτινοβολία, ακόμα και κάτω από δύσκολες συνθήκες, όπως είναι η παρουσία φυτοφαρμάκων. Οι αλκοξαμίνες, ακόμα και χωρίς να συνδυαστούν με άλλο επιβραδυντή καύσης, έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικές, για παράδειγμα, σε ίνες και φιλμ πολυπροπυλενίου [16].

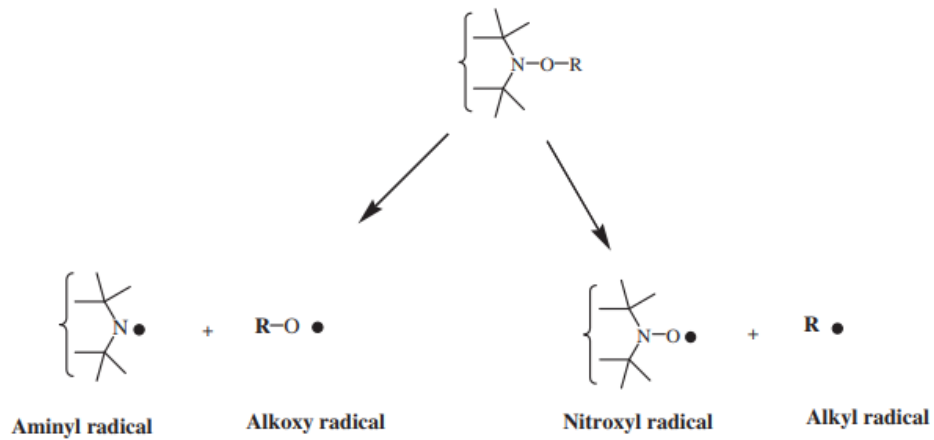
Το πρώτο εμπορικό προϊόν βασισμένο στις αλκοξαμίνες δημιουργήθηκε από τη Ciba (BASF), το 2000, υπό το όνομα Flamestab NOR 116. Έχει αποδειχθεί ότι το προϊόν αυτό προσφέρει επιβράδυνση καύσης σε συγκέντρωση μόνο 0.5% [16].



Σχήμα 2.12: Δομή του Flamestab NOR 116 [16]

Η δραστηριότητα των αλκοξαμινών βασίζεται στη θερμόλυση των νιτροξυλαιθέρων, οδηγώντας στο σχηματισμό, είτε αλκοξυ και αμινυλ ριζών, είτε ριζών αλκυλίου και νιτροξυλίου. Οι αλκοξυ και αμινυλ ρίζες είναι πολύ δραστικές και προκαλούν αποικοδόμηση του πολυπροπυλενίου (και

διασταύρωση του πολυαιθυλενίου). Όμως, συμμετέχουν στις αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, κατά την καύση [16].



Σχήμα 2.13: Θερμόλυση αλκοξαμινών [16]

Πρόσφατα, το Flamestab NOR 116 έχει χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με IFR στο πολυπροπυλένιο. Τα αποτελέσματα δείχνουν συνέργεια μεταξύ των δύο επιβραδυντών, καθώς το πολυμερές παρουσιάζει καλύτερη επιβράδυνση της καύσης, όταν και οι δύο αυτές ενώσεις ενσωματώνονται στη μάζα του, παρά όταν χρησιμοποιούνται χωριστά [17], [18].

2.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Vasile C, Pascu M. Practical Guide to Polyethylene, 2005.
- [2] Kiliaris P, Papaspyrides CD. «Polymers on Fire», *Polymer Green Flame Retardants*, 2014.
- [3] Κοίλιαρης Π. Οικολογική προσέγγιση τεχνολογικής αναβάθμισης πολυμερών συμπύκνωσης. Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ: Αθήνα, 2009.
- [4] Price D, Anthony G, Carty P. Fire retardant materials, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK, 2001.
- [5] European Flame Retardants Association web-site
- [6] Camino G. «Flame retardants: intumescent systems», *Plastics Additives: An A-Z Reference*, Springer, 1997; 297-306.
- [7] Chen Y, Wang Q. «Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches in situ prepared in twin-screw extruder» *Polymer Degradation and Stability*, 2007; 92: 280-291.
- [8] Klatt M. «Nitrogen-based Flame Retardants» *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, Morgan AB, Wilkie CA, Scrivener Publishing LLC, 2014.
- [9] Xinqing S, Yuwen Y, Tao J, Hongqiang Q, Dongyan L. «Synergistic effect between a novel triazine charring agent and ammonium polyphosphate on flame retardancy and thermal behavior of polypropylene» *Polymer Degradation and Stability*, 2014; 105: 12-20.
- [10] Feng C, Liang M, Jiang J, Zhang Y, Huang J, Liu H. «An effective intumescent flame retardancy of LDPE induced by the combination of APP and CNCO-HA» *Applied Polymer Science*, 2016.
- [11] Enescu D, Frache A, Lavaselli M, Monticelli O, Marino F. «Novel phosphorous-nitrogen intumescent flame retardant system. Its effects on flame retardancy and thermal properties of polypropylene» *Polymer Degradation and Stability*, 2013; 98: 297-305.
- [12] Xu M, Chen Y, Qian L, Wang J, Tang S. «Component Ratio Effects of Hyperbranched Triazine Compound and Ammonium Polyphosphate in Flame-Retardant Polypropylene Composites» *Applied Polymer Science*, 2014.
- [13] Xu B, Wu X, Qian L, Qiu Y, Tang S, Xi W, Fang Y. «Intumescent flame-retardant poly(1, 4-butylene terephthalate) with ammonium polyphosphate and a hyperbranched triazine charring-foaming agent: Flame retardancy performance and mechanisms» *Journal of Fire Sciences*, 2017; 1–25.
- [14] Yang R, Ma B, Zhao H, Li J. «Preparation, Thermal Degradation, and Fire Behaviors of Intumescent Flame Retardant Polypropylene with a Charring Agent Containing Pentaerythritol and Triazine». *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
- [15] Gao S, Liu G. «Synthesis of amino trimethylene phosphonic acid melamine salt and its application in flame-retarded polypropylene» *Applied Polymer Science*, 2018.

- [16] Wilén CE, Pfaendner R, «Design and Utilization of Nitrogen Containing Flame Retardants Based on N-Alkoxyamines, Azoalkanes and Related Compounds» *Polymer Green Flame Retardants*, Papaspyrides CD, Kiliaris P. 2014; 267-288.
- [17] Xie H, Lai X, Zhou R, Li H, Zhang Y, Zeng X, Guo J. «Effect and mechanism of N-alkoxy hindered amine on the flame retardancy, UV aging resistance and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene» *Polymer Degradation and Stability*, 2015; 118:167-177.
- [18] Lai X, Qiu J, Li H, Zhou R, Xie H, Zeng X. «Thermal degradation and combustion behavior of novel intumescent flame retardant polypropylene with N-alkoxy hindered amine» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016; 120: 361-370.

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια έρευνας, η οποία διεξάγεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών ΕΜΠ και, η οποία αποσκοπεί στη μελέτη της επίδρασης δύο (2) διαφορετικών ειδών εμπορικών προσθέτων:

- επιβραδυντών καύσης (flame retardants) και
- ενώσεων, που ενισχύουν τη σταθερότητα των πολυμερών απέναντι στη θερμότητα και τη UV ακτινοβολία (UV/heat stabilizers).

σε τρεις (3) εμπορικές ποιότητες πολυαιθυλενίου (δύο (2) δείγματα LDPE, LDPE-A και LDPE-T, και ένα (1) LLDPE). Στόχος είναι η ταυτόχρονη ενίσχυση των πολυμερών ως προς την πυρανθεκτικότητα και τη σταθερότά τους στην ακτινοβολία και τη θερμότητα.

Κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκε, σε πρώτο στάδιο, η θερμική σταθερότητα των τριών (3) ποιοτήτων πολυαιθυλενίου, που προαναφέρθηκαν, και ενός (1) εμπορικού δείγματος συμπολυμερούς πολυπροπυλενίου – πολυαιθυλενίου (PP), χωρίς την ενσωμάτωση κάποιου προσθέτου. Στη συνέχεια, ενσωματώθηκαν έξι (6) διαφορετικές συνταγές επιβραδυντών καύσης στα τρία (3) δείγματα πολυαιθυλενίου και εξετάστηκε η καταλληλότητα της κάθε συνταγής για καθένα από αυτά, από τη βελτίωση ή μη, της θερμικής τους σταθερότητας. Η μελέτη της θερμικής σταθερότητας πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια θερμοζυγού (TGA) και ποσοτικοποιήθηκε μέσω του υπολογισμού της ενέργειας ενεργοποίησης της θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης, με τη χρήση των κινητικών μεθόδων του Kissinger και των Flynn – Wall – Ozawa.

Σε δεύτερο στάδιο, σκοπός είναι η μελέτη της επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης των δύο (2) ποιοτήτων πολυαιθυλενίου, χωρίς την προσθήκη σταθεροποιητών ακτινοβολίας/θερμικών σταθεροποιητών με στόχο στη συνέχεια να αξιολογηθεί η ενσωμάτωση των κατάλληλων προσθέτων. Παρασκευάστηκαν δοκίμια εφελκυσμού (dog – bones) παρθένων δειγμάτων LDPE, η θερμική γήρανση των οποίων, πραγματοποιήθηκε σε φούρνο αέρα (100°C, 75 ημέρες). Η επίπτωση της θερμικής γήρανσης σε αυτά εξεταζόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα, με χαρακτηρισμούς των μηχανικών τους ιδιοτήτων και του δείκτη ροής τήγματος (MFI).

3.2 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις (4) διαφορετικοί τύποι πολυολεφινών: δύο (2) ποιότητες πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE-A και LDPE-T, MFI = 0.3 g/10min), μία (1) γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE, MFI = 1 g/10min), παροχή της εταιρίας Qarco και ένας τύπος συμπολυμερούς πολυπροπυλενίου – πολυαιθυλενίου (random copolymer PP-PE) (PP, MFI = 0.4 g/10min), παροχή της εταιρίας Sabic. Η ονομασία LDPE-A αναφέρεται σε LDPE, που παράχθηκε σε αυτόκλειστο (autoclave) αντιδραστήρα και αντίστοιχα η ονομασία LDPE-T, σε LDPE, που προέρχεται από αυλωτό (tubular) αντιδραστήρα. Τα πολυμερή παρελήφθησαν σε μορφή pellet.

Πίνακας 3.1: Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν

Υλικό	Προμηθευτής	Τύπος	Πυκνότητα (23°C) (kg/m ³)
LDPE-A	Qarco	Ομοπολυμερές	920
LDPE-T	Qarco	Ομοπολυμερές	923
LLDPE	Qarco	Ομοπολυμερές	918
PP	Sabic	Τυχαίο Συμπολυμερές PP-PE	897

Το τυχαίο συμπολυμερές (random copolymer) του PP περιλαμβάνει αλυσίδες, με μικρό ποσοστό αιθυλενίου (~1.5-6%) ή μεγαλύτερες ολεφινικές ομάδες, όπως βουτένιο ή εξένιο, διεσπαρμένες με τυχαίο τρόπο, ανάμεσα στις μονάδες προπυλενίου. Η παρουσία του αιθυλενίου στην πολυμερική αλυσίδα μειώνει την τάση για κρυστάλλωση και έχει ως αποτέλεσμα, βελτίωση της αντοχής στην κρούση, μαλακότερη αίσθηση στην αφή, αντίσταση στην πτύχωση και βελτιωμένη διαύγεια. Ένα ποσοστό της εγγενούς ακαμψίας του ομοπολυμερούς PP θυσιάζεται, λόγω του συμπολυμερισμού. Εξαιτίας της χαμηλότερης κρυσταλλικότητας, τα τυχαία συμπολυμερή παρουσιάζουν χαμηλότερο σημείο τήξης και ειδικό βάρος, σε σχέση με το ομοπολυμερές. Αυτός ο συνδυασμός καθιστά τα συμπολυμερή καταλληλότερα για οικιακά σκεύη, παρασκευασμένα μέσω χύτευσης με έγχυση, καθώς και για θερμομόρφωση, χύτευση με εμφύσηση και παραγωγή φιλμ. Τυχαίο συμπολυμερές, μπορεί, επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αντικατάσταση των PVC, PS και PET στη συσκευασία τροφίμων, αλλά και σε πιο μόνιμες εφαρμογές [1].

Οι επιβραδυντές καύσης, που εξετάζονται, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2, ενώ οι συνταγές των επιβραδυντών, που ενσωματώθηκαν στις τρεις (3) ποιότητες πολυαιθυλενίου (LDPE-A, LDPE-T και LLDPE), στον Πίνακα 3.3. Σε όλες τις περιπτώσεις εξετάστηκαν μη αλογονούχοι επιβραδυντές καύσης, με συνολική κατά βάρος περιεκτικότητα 5-35% wt. Η ενσωμάτωση των επιβραδυντών πραγματοποιήθηκε σε δικόχλιο εκβολέα (extruder-Lab compounder, KETSE 20/40 EC, model 838106, 170-200°C, 70 grm), σε εργαστήριο του Πανεπιστημίου του Κατάρ, με το οποίο το Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών βρίσκεται σε διεπιστημονική συνεργασία.

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά των εμπορικών επιβραδυντών καύσης που χρησιμοποιήθηκαν (όπου FR, επιβραδυντής καύσης (flame retardant), και IFR, διογκούμενος επιβραδυντής καύσης (intumescent flame retardant))

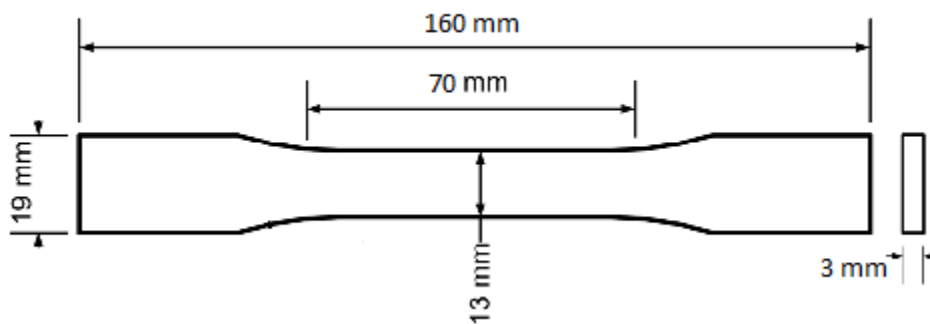
	Χημική δομή	Μορφή	MB (g/mol)	Τήξη (°C)	Απώλεια βάρους TGA (%)
Flamestab NOR 116	Μονομερής Ν-αλκοξυαμίνη →	Λευκοί	2261	108-123	1% (260°C)
	σχηματισμός ριζών (αζωτούχος FR)	κόκκοι			10 % (285°C)
PPM Triazine 765	Μίγμα πολυφωσφορικού αμμωνίου	Λευκή	>2500	Δεν τήκεται (>290°C)	<2 % μέχρι 300°C
	(APP) + PPM triazine HF → μόριο IFR (Αζωτούχο-φωσφορούχο FR)	σκόνη			
PPM Triazine HF	Τριαζίνη → μόριο IFR (αζωτούχος FR)	Λευκή σκόνη	>2500	Δεν τήκεται (>290°C)	<2 % μέχρι 300°C
Exolit AP422	Πολυφωσφορικό αμμώνιο (APP) → πηγή οξέος για IFR	Λευκή σκόνη			5 % (350°C)
					10 % (450°C)
					20 % (550°C)
ADK Stab FP-2200	Αζωτούχο-φωσφορούχο FR (μίγμα) → μόριο IFR	Λευκή σκόνη		Δεν παρατηρείται (< 270°C)	1% (260°C) 5% (285°C)
Charmor DP40	Παράγωγο πενταερυθριτόλης, διμερές → πηγή άνθρακα για IFR	Λευκή σκόνη		222°C	Έναρξη στους 330°C
Charmor PP100	Παράγωγο πενταερυθριτόλης, πολυμερές → πηγή άνθρακα για IFR	Λευκή σκόνη		160-180°C	240°C

Πίνακας 3.3: Σύνθεση συνταγών επιβραδυντών καύσης (% wt), για τις τρεις (3) ποιότητες πολυαιθυλενίου. Όλες οι συνταγές περιέχουν 0.05% wt στεατικό ασβέστιο

	Flamestab NOR116	Triazine 765	Triazine HF	Charmor DP40	Charmor PP100	Exolit AP422	ADK Stab FP2200	Total (% wt)
FR1	5							5
FR2		30						30
FR3			8.75			26.25		35
FR4*							30	30
FR5				7		21	7	35
FR6					7	21	7	35

*0.1% στεατικό ασβέστιο

Όσον αφορά στο κεφάλαιο της μελέτης της επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης των παρθένων LDPE-A και LDPE-T, χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια εφελκυσμού (dog-bones), διαστάσεων 160x13x3, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν στο Πανεπιστήμιο του Κατάρ, μέσω μόρφωσης με έγχυση (injection molding) (Arburg All-rounder 570 C golden edition, 180-215°C).

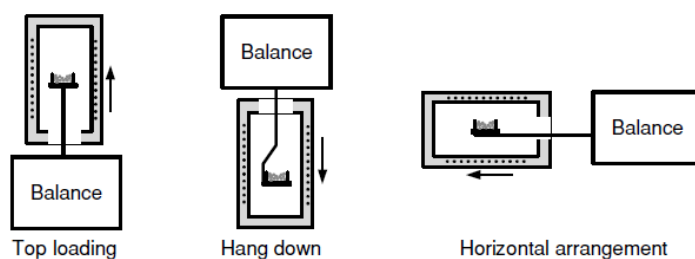


Σχήμα 3.1: Δοκίμιο dog-bone που υπέστη επιταχυνόμενη θερμική γήρανση και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για δοκιμή σε εφελκυσμό

3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.3.1 Θάλαμος θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)

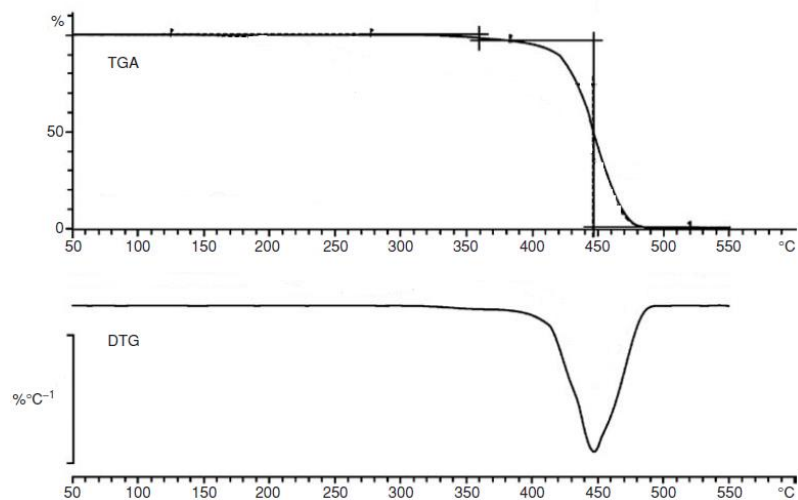
Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) χρησιμοποιήθηκε με στόχο τη μελέτη της θερμικής και θερμο-οξειδωτικής σταθερότητας των πολυμερών με και χωρίς συστήματα επιβραδυντών καύσης. Πρόκειται για τεχνική, που καταγράφει τη μεταβολή της μάζας ενός δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Το κύριο μέρος του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μέσα σε ένα φούρνο και για αυτό το λόγο το όργανο καλείται και θερμοζυγός.



Σχήμα 3.2: Τύποι θερμοζυγών [2]

Η θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης και της θερμικής σταθερότητας των υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Κατά την TG ανάλυση, το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία και λοιπά) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Σε ένα τυπικό διάγραμμα TGA παρουσιάζεται η αλλαγή του βάρους (w) συναρτήσει της θερμοκρασίας και ο ρυθμός μεταβολής του βάρους (dw/dT).

Κατά τη θερμική αποικοδόμηση ενός πολυμερούς, παρατηρείται σημαντική απώλεια μάζας, και μάλιστα, αυτή μπορεί να είναι ενός ή πολλών σταδίων. Συνεπώς, η αποικοδόμηση μπορεί να καταγραφεί μέσω του TGA. Ως θερμοκρασία αποικοδόμησης ορίζεται συχνά η θερμοκρασία, όπου παρατηρείται η μέγιστη μεταβολή βάρους, και το σημείο αυτό καθορίζεται εύκολα από το γράφημα της πρώτης παραγώγου της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας (DTG).



Σχήμα 3.3: Τυπικές καμπύλες TGA και DTG. Η καμπύλη TGA είναι κανονικοποιημένη [2]

Σημαντικές παράμετροι στη θερμοσταθμική ανάλυση είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος [3].

- **Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης**

Η συστηματική απόκλιση μεταξύ της πραγματικής θερμοκρασίας του δείγματος και της μετρούμενης θερμοκρασίας, η οποία εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης, μπορεί να προσδιοριστεί και να διορθωθεί μέσω θερμοκρασιακής βαθμονόμησης του οργάνου. Αυτό γίνεται συνήθως χρησιμοποιώντας καθαρά μέταλλα, τα οποία παρουσιάζουν καλή θερμική αγωγιμότητα. Τα πραγματικά δείγματα, για παράδειγμα τα πολυμερή, παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά ως προς τη θερμική τους αγωγιμότητα. Για το λόγο αυτό, η μετρούμενη θερμοκρασία του δείγματος αναμένεται να εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης, ακόμα και αν το όργανο έχει βαθμονομηθεί σωστά. Η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης δεν είναι σημαντική για τη θερμοκρασία έναρξης, αλλά είναι πιο έντονη για τη θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό της αποικοδόμησης.

Αν εκδηλώνονται χημικές αντιδράσεις, κατά τη θέρμανση του δείγματος, το θερμοκρασιακό εύρος, στο οποίο προκύπτει η αντίδραση, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ρυθμό θέρμανσης. Γενικά, υψηλότεροι ρυθμοί θέρμανσης προκαλούν μετατόπιση των αντιδράσεων σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η επιλογή του ρυθμού θέρμανσης είναι ιδιαίτερα σημαντική, αν προκύπτουν δευτερεύουσες αντιδράσεις, με θερμοκρασίες

έναρξης, οι οποίες διαφέρουν ελάχιστα μεταξύ τους. Αν χρησιμοποιούνται ακατάλληλοι ρυθμοί θέρμανσης, οι αντιδράσεις μπορεί να συμπίπτουν και να είναι μη ανιχνεύσιμες. Είναι, όμως, συχνά δυνατός ο διαχωρισμός διαφορετικών αντιδράσεων επιλέγοντας τους κατάλληλους ρυθμούς θέρμανσης (γενικά χαμηλότερους, αλλά μερικές φορές και υψηλότερους) [2].

- *Επίδραση της ατμόσφαιρας στο φούρνο*

Σε ένα κλειστό σύστημα, η μάζα του δείγματος παραμένει σταθερή και δεν μπορεί να είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Οι θερμοβαρυστρικές μετρήσεις είναι δυνατές μόνο αν το δείγμα είναι ελεύθερο να ανταλλάξει ύλη με το άμεσό του περιβάλλον. Μία σημαντική απαίτηση, είναι λοιπόν η ατμόσφαιρα του αερίου, στο χώρο του δείγματος, να μπορεί να μεταβληθεί, ώστε να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις του πειράματος.

Αρχικά, ένα προστατευτικό αέριο απαιτείται, ώστε να υπάρχει ισορροπία απέναντι σε τυχόν διαβρωτικά αέρια, που μπορεί να σχηματιστούν. Τυπικά, χρησιμοποιούνται ξηρά, αδρανή αέρια, όπως το άζωτο ή το αργό. Δραστικά αέρια, μπορεί να χρησιμοποιηθούν, ώστε να παρατηρηθεί η αλληλεπίδραση των αερίων αυτών με το δείγμα. Παραδείγματα δραστικών αερίων είναι ο αέρας ή το οξυγόνο (οξειδωση) ή το υδρογόνο (κατάλυση, αναγωγή) διαλυμένο σε αργό (συνήθως 4% υδρογόνο με 96% αργό), ώστε να αποφευχθεί η πιθανότητα έκρηξης [2].

- *Μετατροπή αντίδρασης, α*

Με την παραδοχή ότι ένα στάδιο απώλειας μάζας αντιστοιχεί σε μία χημική αντίδραση, η μετατροπή αντίδρασης, α , μπορεί να υπολογιστεί ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, T :

$$\alpha(T) = \frac{\Delta m_T}{\Delta m_{tot}} \quad 1$$

όπου, Δm_T είναι η απώλεια μάζας, σε θερμοκρασία T και Δm_{tot} είναι η μάζα του σταδίου.

Η μετατροπή, υπολογισμένη με αυτό τον τρόπο μπορεί να απεικονιστεί σε διάγραμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τη συνολική διεργασία απώλειας μάζας. Ουσιαστικά,

πρόκειται για μία κανονικοποιημένη παρουσίαση της καμπύλης, που προέκυψε από το πείραμα TGA, η οποία ξεκινάει από το 0 και καταλήγει στο 1 (ή 100%) [2].

Από τέτοιες καμπύλες μετατροπής, είναι δυνατόν να ληφθούν πληροφορίες για την κινητική της αντίδρασης του υπό μελέτη συστήματος, χρησιμοποιώντας κινητικά μοντέλα ή ακόμα και κινητική χωρίς τη χρήση μοντέλου [2].

Στην παρούσα μελέτη, η θερμική και θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση μελετήθηκε μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης σε όργανο Mettler Toledo TGA/DSC 1 HT. Περίπου 15-30 mg δείγματος θερμάνθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 30 – 600°C, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, $\alpha = 5, 10, 15, 20, 25^\circ\text{C}/\text{min}$, σε ατμόσφαιρες αέρα και αζώτου. Ως θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης ορίστηκε η θερμοκρασία, στην οποία είχε σημειωθεί 5% απώλεια βάρους ($T_{d5\%}$), ενώ ως θερμοκρασία αποικοδόμησης (T_d), αυτή στην οποία παρατηρήθηκε ο μέγιστος ρυθμός απώλειας μάζας. Το απανθράκωμα της αποικοδόμησης είναι το ποσοστό της μάζας του δείγματος, που έμεινε ως υπόλειμμα (residue), στους 600°C. Τα παρθένα πολυμερή αναλύθηκαν τόσο σε περιβάλλον αέρα, όσο και σε περιβάλλον αζώτου, ενώ οι καθαροί επιβραδυντές καύσης και τα ενισχυμένα με αυτούς πολυμερή αναλύθηκαν μόνο σε περιβάλλον αέρα.

3.3.2 Επιταχυνόμενη θερμική γήρανση

Τα δοκίμια εφελκυσμού (dog-bones) (Σχήμα 3.1), των παρθένων πολυολεφινών, LDPE-A και LDPE-T, υπέστησαν επιταχυνόμενη θερμική γήρανση σε φούρνο κυκλοφορίας αέρα, στους 100°C, για 75 ημέρες, στο διάστημα των οποίων πραγματοποιήθηκαν ενδιάμεσες δειγματοληψίες, στις 0, 5, 10, 15, 20, 45, 60 και 75 ημέρες, ώστε να μελετηθεί η επίδραση της θερμότητας στην αποικοδόμηση των πολυμερών.

3.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων των πολυολεφινών και τον υπολογισμό ορισμένων σημαντικών μεγεθών, όπως της ενέργειας ενεργοποίησης της αποικοδόμησης, E_a , κρίθηκε αναγκαίος ο προσδιορισμός βασικών ιδιοτήτων, όπως είναι οι ρεολογικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες. Οι ρεολογικές ιδιότητες σχετίζονται άμεσα με το μοριακό βάρος του πολυμερούς και προσδιορίστηκαν από το δείκτη ροής τήγματος (MFI). Οι θερμικές ιδιότητες, δηλαδή η θερμοκρασία αποικοδόμησης, T_d , και το σημείο τήξης, T_m , καθορίστηκαν μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), αντίστοιχα. Τέλος, για την εκτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αντοχής στον εφελκυσμό (tensile tests). Οι μέθοδοι, που αναφέρθηκαν, παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια.

3.4.1 Δείκτης ροής τήγματος (MFI)

Μια διαδεδομένη πρακτική πρόρρησης της ρεολογικής συμπεριφοράς, που επιδεικνύουν τα πολυμερή, κατά την κατεργασία, είναι ο προσδιορισμός του δείκτη ροής τήγματος (MFI), ο οποίος αποτελεί μια ιδιότητα, άμεσα σχετιζόμενη με το μοριακό βάρος. Το MFI μετρά την αντίσταση στη ροή, ενός τήγματος θερμοπλαστικού υλικού, σε ισόθερμες συνθήκες, που ωθείται από συγκεκριμένο φορτίο, μέσω ενός διαφράγματος καθορισμένων διαστάσεων. Πρακτικά, η τιμή του MFI αποτελεί την ποσότητα του υλικού, σε γραμμάρια, που περνάει από το διάφραγμα, σε χρονικό διάστημα 10 λεπτών (g/10min) και είναι κατά προσέγγιση, αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους του. Το αποτέλεσμα της μέτρησης του δείκτη ροής τήγματος είναι ένα σημείο (single-point test), που εκφράζει την αντίσταση στη ροή υπό την επίδραση συγκεκριμένου φορτίου [4], [3].

Οι κυριότεροι παράγοντες, που επηρεάζουν τη ρεολογική συμπεριφορά των τηγμάτων πολυμερών είναι:

1. Το μοριακό βάρος
2. Η θερμοκρασία
3. Η πίεση

Πιο συγκεκριμένα, αύξηση του μοριακού βάρους οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους τήγματος και μάλιστα κατά τη σχέση:

$$\log n_0 = 3.4 \log \overline{M}_w + K$$

2

Όπου n_0 , το ιξώδες, που αντιστοιχεί σε μηδενικό ρυθμό διάτμησης και K , εμπειρική σταθερά, που εξαρτάται από τη φύση του πολυμερούς και τη θερμοκρασία. Η παραπάνω εμπειρική εξίσωση ισχύει για τιμές μοριακού βάρους μεγαλύτερες μιας κρίσιμης τιμής, M_{cr} , και για σχετικά μονοδιάσπαρτα δείγματα ($\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} < 2$).

Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του ελεύθερου όγκου, επομένως και των διαμοριακών αποστάσεων, με αποτέλεσμα τη μείωση του ιξώδους του τήγματος. Από την άλλη πλευρά, επιβολή πίεσης μειώνει τον ελεύθερο όγκο και άρα τη μοριακή ευκινησία, οδηγώντας σε αύξηση του ιξώδους [3].

Για την παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκε ένα ροόμετρο εκβολής (Εικόνα 3.1), το οποίο αποτελείται από έναν χαλύβδινο κύλινδρο εκβολής, που καταλήγει σε διάφραγμα και θερμαίνεται από δύο κυλινδρικές ηλεκτρικές αντιστάσεις. Το πολυμερές φορτώνεται στον κύλινδρο και μετά προσαρμόζεται ένα έμβολο, που φέρει καθορισμένο βάρος. Τα πολυμερή, που μετρήθηκαν, ήταν δείγματα πολυαιθυλενίου, LDPE και LLDPE και ένα δείγμα πολυπροπυλενίου, PP, με συμπολυμερές πολυαιθυλένιο.



Εικόνα 3.1: Συσκευή MFI που χρησιμοποιήθηκε

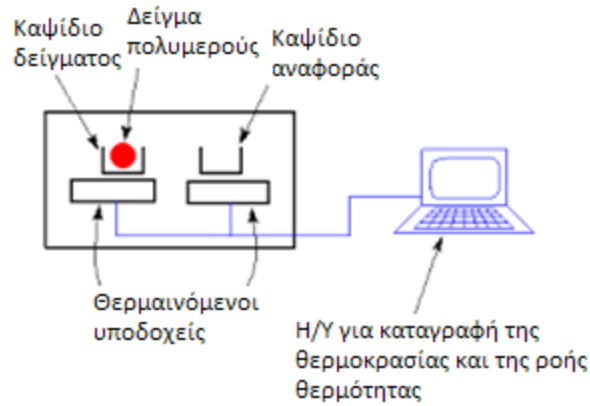
Αρχικά, η θερμοκρασία ορίζεται στο όργανο στους 190°C για όλα τα δείγματα. Στη συνέχεια, φορτώνεται στον κύλινδρο με το διάφραγμα ποσότητα πολυμερούς 3.5 – 5 g. Τοποθετείται το έμβολο και το βάρος, 2.16 kg για τα LDPE και LLDPE και 5 kg για το PP, και στη συνέχεια σφραγίζεται η οπή του διαφράγματος για 6 λεπτά, ώστε να επέλθει τήξη του δείγματος, σε όλο τον όγκο του. Μετά το πέρας των 6 λεπτών, η οπή ελευθερώνεται και αφήνεται να εξωθηθεί το τήγμα, μέχρι η πρώτη χαραγή του εμβόλου να εισέλθει στον κύλινδρο. Το δείγμα, που έχει ήδη εξωθηθεί, απομακρύνεται και στη συνέχεια, συλλέγεται η ποσότητα, που εκβάλλεται, ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Η συλλογή μπορεί να συνεχιστεί, μέχρι να εισέλθει στον κύλινδρο και η τελευταία χαραγή του εμβόλου. Μετά το πέρας της εκβολής του συνόλου του δείγματος, το όργανο καθαρίζεται και ζυγίζονται τα δείγματα, που λήφθηκαν κατά τη μέτρηση. Λαμβάνεται ο μέσος όρος των μαζών των δειγμάτων, *m*, σε γραμμάρια και ανάγεται σε γραμμάρια ανά 10 λεπτά (g/10min), σύμφωνα με τη σχέση:

$$MFI = \frac{m * 600}{t} \text{ g/10min} \quad 3$$

όπου *t*, το χρονικό διάστημα, ανά το οποίο γίνεται η λήψη δείγματος.

3.4.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η διάταξη DSC μελετά τη συμπεριφορά ενός δείγματος πολυμερούς, καθώς αυτό θερμαίνεται, σε ένα θερμοκρασιακό εύρος που ορίζεται από το χρήστη. Πιο συγκεκριμένα, σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται κατάλληλες κυψελίδες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4: η μία περιέχει το δείγμα και η άλλη, η κυψελίδα αναφοράς, είναι συνήθως κενή. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου και οι υποδοχείς αρχίζουν να θερμαίνονται (ή να ψύχονται) με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό. Είναι προφανές ότι το καψίδιο που περιέχει το δείγμα απαιτεί περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Η ισχύς, που προσφέρεται σε κάθε κυψελίδα, ρυθμίζεται, ώστε να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης (ή ψύξης).



Σχήμα 3.4: Διάταξη DSC

Η καμπύλη DSC, που τελικά προκύπτει, αποτελεί τη διαφορά μεταξύ της ενέργειας, που αποδίδεται στην κυψελίδα του δείγματος και στη -συνήθως κενή- κυψελίδα αναφοράς, συναρτήσει του χρόνου ή της θερμοκρασίας. Ο σχεδιασμός αυτός μετράει κατευθείαν τη ροή της θερμότητας σε J/s ή σε mW [3], [2].

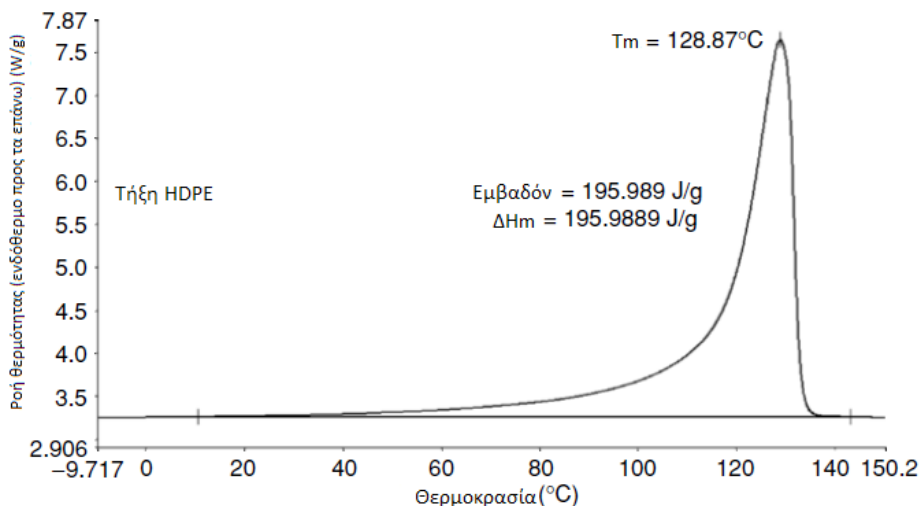
Με την τεχνική αυτή, μπορεί να μετρηθεί σημαντικός αριθμός φυσικών ή χημικών αλλαγών σε ένα πολυμερές. Ενδόθερμες και εξώθερμες διεργασίες καταγράφονται ως κορυφές στα αντίστοιχα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα εμβαδά εκφράζουν την απορροφούμενη ή εκλυόμενη θερμότητα, αντίστοιχα, η οποία ανάγεται στη μάζα του δείγματος, που έχει χρησιμοποιηθεί. Και αυτές τις αλλαγές περιλαμβάνονται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η θερμοκρασία και ενθαλπία κρυσταλλώσεως (T_c και ΔH_c , αντίστοιχα), η θερμοκρασία και η ενθαλπία τήξης (T_m και ΔH_m , αντίστοιχα) κρυσταλλικών πολυμερών και η θερμοκρασία θερμικής αποικοδόμησης (T_d). Επίσης, μπορούν να μελετηθούν χημικές αλλαγές, λόγω αντιδράσεων πολυμερισμού ή αντιδράσεων σκλήρυνσης ρητινών.

Κατά την θέρμανση ενός πολυμερούς, η τήξη αποτελεί μία θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης, η οποία είναι ενδόθερμη και αφορά μόνο στις κρυσταλλικές περιοχές. Επομένως, κατά την ανάλυση DSC, εντοπίζεται κορυφή, κατά την τήξη, λόγω της απότομης αύξησης ροής θερμότητας προς το αναλυόμενο δείγμα. Μέσω του υπολογισμού του εμβαδού της καμπύλης τήξης του δείγματος, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ενθαλπίας τήξης (ΔH_m), η οποία είναι ανάλογη της κρυσταλλικής μάζας του δείγματος. Επομένως, ο προσδιορισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας κατά μάζα προσδιορίζεται ως [3]:

$$x_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \cdot 100\%$$

4

όπου, ΔH_m , η απορροφούμενη ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος ή ενθαλπία τήξης του δείγματος (J/g) και ΔH_0 , η ενθαλπία τήξης του αντίστοιχου ολοκρυσταλλικού υλικού (J/g). Στην περίπτωση του PE, η ΔH_0 είναι ίση με 293 J/g, ενώ στη περίπτωση του PP είναι 207 J/g [5].



Σχήμα 3.5: Γράφημα DSC, που απεικονίζει την τήξη του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) [2]

Στην παρούσα μελέτη, οι αναλύσεις DSC πραγματοποιήθηκαν για την εύρεση του σημείου τήξης και της κρυσταλλικότητας των παρθένων πολυολεφινών. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο DSC 1 της Mettler Toledo. Οι μετρήσεις εκτελέστηκαν με ροή αζώτου, N_2 , (20 mL/min) και υπό τις ακόλουθες συνθήκες:

30 - 190°C, με ρυθμό 10°C/min και παραμονή στους 190°C για 2 min,

190 - 30°C, με ρυθμό 10°C/min και παραμονή στους 30°C για 2 min και

30 - 190°C, με ρυθμό 10°C/min.

3.4.3 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

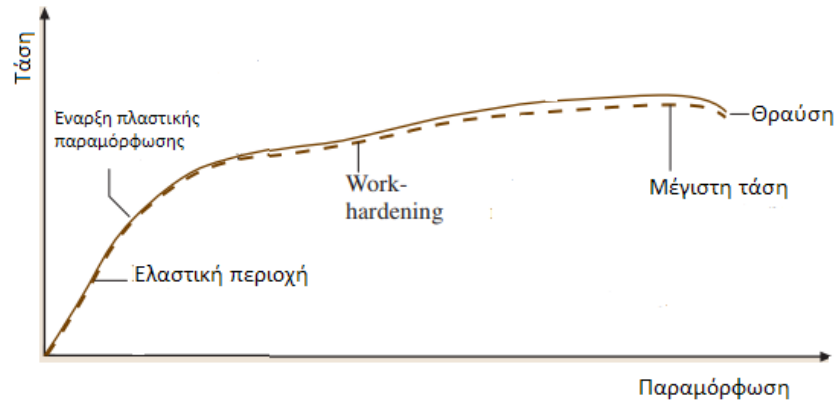
Η οργανολογία της θερμοσταθμικής ανάλυσης αναλύθηκε στην παράγραφο 3.3.1.

Ο χαρακτηρισμός των παρθένων πολυολεφινών πραγματοποιήθηκε μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης σε όργανο Mettler Toledo TGA/DSC 1 HT. Περίπου 15-30 mg δείγματος θερμάνθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 30 – 600°C, στον χαρακτηριστικό ρυθμό θέρμανσης των 10°C/min, τόσο σε περιβάλλον αέρα, όσο και σε περιβάλλον αζώτου. Οι καθαροί επιβραδυντές καύσης και τα ενισχυμένα με αυτούς πολυμερή αναλύθηκαν μόνο σε περιβάλλον αέρα. Ως θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης ορίστηκε η θερμοκρασία, στην οποία είχε σημειωθεί 5% απώλεια βάρους ($T_{d5\%}$), ενώ ως θερμοκρασία αποικοδόμησης (T_d), αυτή στην οποία παρατηρήθηκε ο μέγιστος ρυθμός απώλειας μάζας. Το απανθράκωμα της αποικοδόμησης είναι το ποσοστό της μάζας του δείγματος, που έμεινε ως υπόλειμμα (residue), στους 600°C.

3.4.4 Μηχανικές ιδιότητες

Για την εκτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αντοχής στον εφελκυσμό (tensile tests). Οι δοκιμές αντοχής στον εφελκυσμό πραγματοποιούνται για πολλούς λόγους. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών χρησιμοποιούνται για την επιλογή υλικών για εφαρμογές μηχανικής. Οι ιδιότητες εφελκυσμού συχνά περιλαμβάνονται στις προδιαγραφές του υλικού, για την εξασφάλιση της ποιότητάς του.

Η αντοχή ενός υλικού είναι συχνά το χαρακτηριστικό με τη μεγαλύτερη σημασία. Η αντοχή μπορεί να εκτιμηθεί, είτε από την τάση, που απαιτείται ώστε να προκληθεί πλαστική παραμόρφωση, είτε από τη μέγιστη τάση, που μπορεί να αντέξει το υλικό. Επίσης, σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η ολκιμότητα (ductility) του υλικού, η οποία είναι ένα μέτρο του πόσο μπορεί να παραμορφωθεί, πριν τη θραύση του. Χαμηλή ολκιμότητα, σε μία δοκιμή εφελκυσμού, συχνά παρατηρείται από μικρή αντίσταση στη θραύση, υπό την άσκηση φορτίου [6].



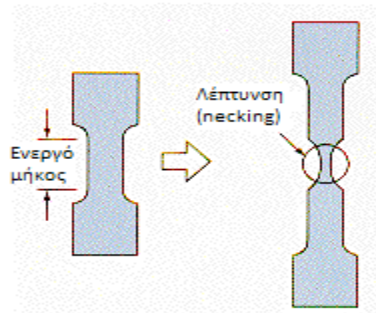
Σχήμα 3.6: Καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης [7]

Η δοκιμή εφελκυσμού πραγματοποιείται σε δείγμα, το οποίο διαθέτει μια περιοχή ελαττωμένης διατομής (Σχήμα 3.1), η οποία είναι γνωστή ως «ενεργό μήκος», ώστε, όπως εξηγείται και παρακάτω, η πλαστική παραμόρφωση, και τελικά η θραύση του δείγματος, να προκύπτει σε αυτό το διάστημα. Τα άκρα, που διαθέτουν μεγαλύτερη διατομή δρύνονται από τις αρπάγες του οργάνου και το δείγμα επιμηκύνεται παράλληλα προς τον μεγαλύτερο σε μήκος άξονά του, με σταθερό ρυθμό.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6, αρχικά, το δείγμα παραμορφώνεται ελαστικά, με γραμμική αναλογία ως προς την ασκούμενη τάση. Σε κάποια τιμή τάσης, ξεκινάει η μη γραμμική και μη αναστρέψιμη παραμόρφωση, δηλαδή η πλαστική παραμόρφωση. Το αναλογικό όριο είναι η δύναμη στην έναρξη της πλαστικής παραμόρφωσης, διαιρεμένη με το εμβαδόν διατομής του δείγματος. Όσο συνεχίζεται η επιμήκυνση του δείγματος στην περιοχή της πλαστικής παραμόρφωσης, αυτό σκληραίνει (work – hardening) και η κλίση της καμπύλης τάσης – επιμήκυνσης αυξάνεται. Σε πολυμερικά δείγματα, αυτό συμβαίνει λόγω προσανατολισμού και επανακρυστάλλωσης των μακρομορίων. Στο σημείο της μέγιστης τάσης, το δείγμα σπάει ή παρουσιάζει αστάθεια στη συνεχόμενη ομοιόμορφη παραμόρφωση. Μία περιοχή του ενεργού μήκους, όπου το δείγμα παρουσιάζει τοπικά λέπτυνση (necking), χαρακτηρίζει την αστάθεια, που περιγράφηκε [7].

Το τυπικό δείγμα (Σχήμα 3.1) για τη δοκιμή στον εφελκυσμό διαθέτει διευρυμένα άκρα ή λαβές, στα οποία εφαρμόζουν οι αρπάγες του οργάνου. Το σημαντικό μέρος του δείγματος είναι το ενεργό μήκος. Η διατομή του ενεργού μήκους είναι μειωμένη, σε σχέση με αυτές των άλλων περιοχών του δείγματος, έτσι ώστε η παραμόρφωση και η θραύση να επέλθει σε αυτή την

περιοχή. Το ενεργό μήκος είναι η περιοχή, στην οποία πραγματοποιούνται οι μετρήσεις και βρίσκεται στο κέντρο της περιοχής με τη μειωμένη διατομή. Οι αποστάσεις μεταξύ των άκρων της περιοχής του ενεργού μήκους και των λαβών του δείγματος πρέπει να είναι αρκετά μεγάλες, ώστε τα διευρυμένα άκρα των λαβών να μην περιορίζουν την παραμόρφωση στο ενεργό μήκος και το ενεργό μήκος θα πρέπει να είναι μεγάλο, σε σχέση με τη διάτομή του. Σε περίπτωση που αυτό δε συμβαίνει, η εφαρμογή τάσης θα είναι πιο περίπλοκη από απλό εφελκυσμό [6].



Σχήμα 3.7: Παράδειγμα εμφάνισης λαιμού (necking), κατά τον εφελκυσμό

Η δοκιμή στον εφελκυσμό, λοιπόν, περιλαμβάνει την τοποθέτηση του δείγματος στο όργανο μέτρησης και στη συνέχεια την εφελκυστική του παραμόρφωση. Η εφελκυστική δύναμη καταγράφεται συναρτήσει της αύξησης του ενεργού μήκους. Τέτοια διαγράμματα θα ήταν μικρής αξίας, αν δεν ήταν κανονικοποιημένα με τις διαστάσεις του δείγματος [6].

Η τάση, σ , ορίζεται ως:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad 5$$

όπου, F , η δύναμη εφελκυσμού και A_0 , το εμβαδόν διατομής του δοκιμίου.

Η παραμόρφωση, ε , ορίζεται ως:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad 6$$

όπου, L_0 , το αρχικό ενεργό μήκος και ΔL , η μεταβολή του ($L - L_0$).

Έτσι, προκύπτει το διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης (Σχήμα 3.6). Το πλεονέκτημα της καμπύλης τάσης – παραμόρφωσης έναντι της καμπύλης δύναμη – επιμήκυνση είναι ότι η πρώτη είναι ανεξάρτητη των διαστάσεων του δείγματος.

Για τα περισσότερα υλικά, το αρχικό τμήμα της καμπύλης $\sigma - \epsilon$ είναι γραμμικό. Η κλίση της γραμμικής αυτής περιοχής ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο Young:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad 7$$

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των δύο διαφορετικών τύπων LDPE, των LDPE-A και LDPE-T, κατά την επιταχυνόμενη θερμική τους γήρανση σε φούρνο με κυκλοφορία αέρα, για χρονικό διάστημα έως και 75 ημερών. Η αρχική απόσταση μεταξύ των αρπάγων ήταν 105 mm, και η ταχύτητα εφελκυσμού των δοκιμίων ήταν 50 mm/min. Τα δείγματα είχαν ύψος 160 mm, ενώ στην περιοχή του ενεργού μήκους, το πλάτος ήταν 13 mm και το πάχος 3 mm.

3.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Tripathi D. Practical Guide to Polypropylene, Rapra, 2002.
- [2] Gabbott P. Principles and Applications of Thermal Analysis, Blackwell Publishing Ltd, 2008.
- [3] Παπασπυρίδης ΚΔ, Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών, Αθήνα, 2014.
- [4] Mark HF. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd Eds, 2, John Wiley & Sons.
- [5] Wunderlich B. Thermal Analysis, Academic Press, 1990; 417-431.
- [6] Davis JR, Tensile Testing, ASM International, Ohio,2004.
- [7] Czichos H, Saito T, Smith L. Springer Handbook of Materials Measurement Methods, Springer Science+Business Media, 2006.

4 ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΠΑΡΘΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ ΣΕ TGA

4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

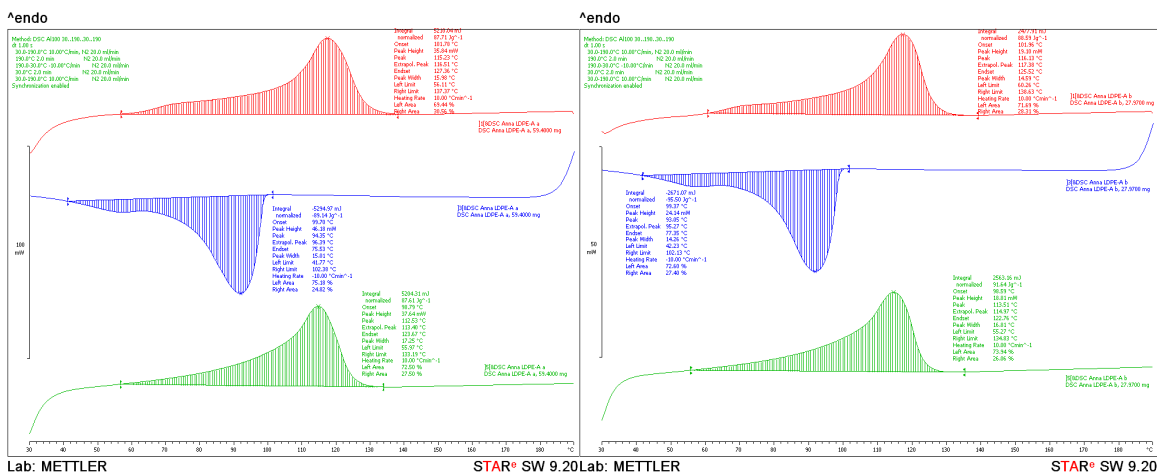
4.1.1 Πολυολεφίνες

Οι πολυολεφίνες, LDPE-A, LDPE-T, LLDPE και PP όπως παραλήφθηκαν σε μορφή pellets, χαρακτηρίστηκαν ως προς τον δείκτη ροής τήγματος (MFI), το σημείο τήξης και την κρυσταλλικότητα, μέσω DSC. Στις επόμενες σελίδες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών αυτών.

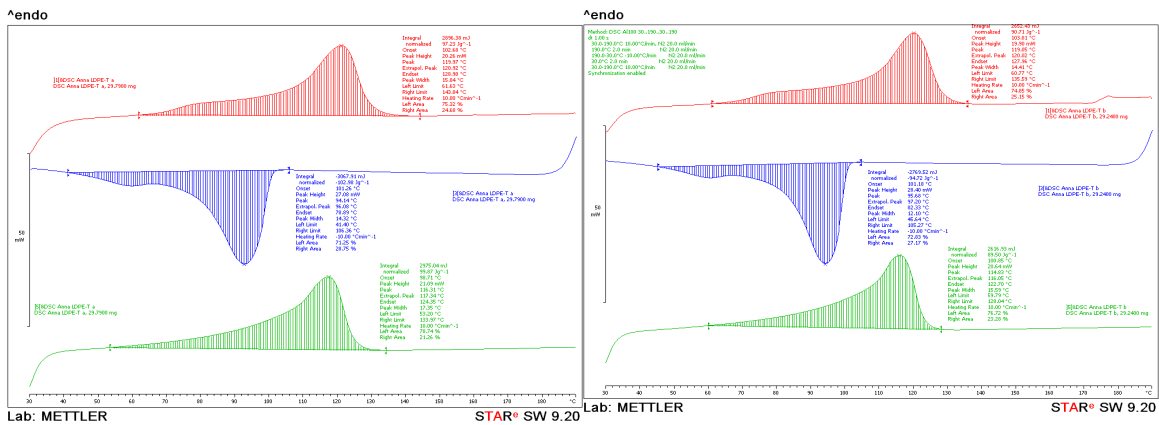
Πίνακας 4.1: MFI που μετρήθηκε για κάθε δείγμα

	LDPE-A	LDPE-T	LLDPE	PP
MFI (g/10min)	0.28±0.01	0.28±0.02	1.01±0.01	0.42±0.05
%RSD	3.98	5.28	1.05	12.07

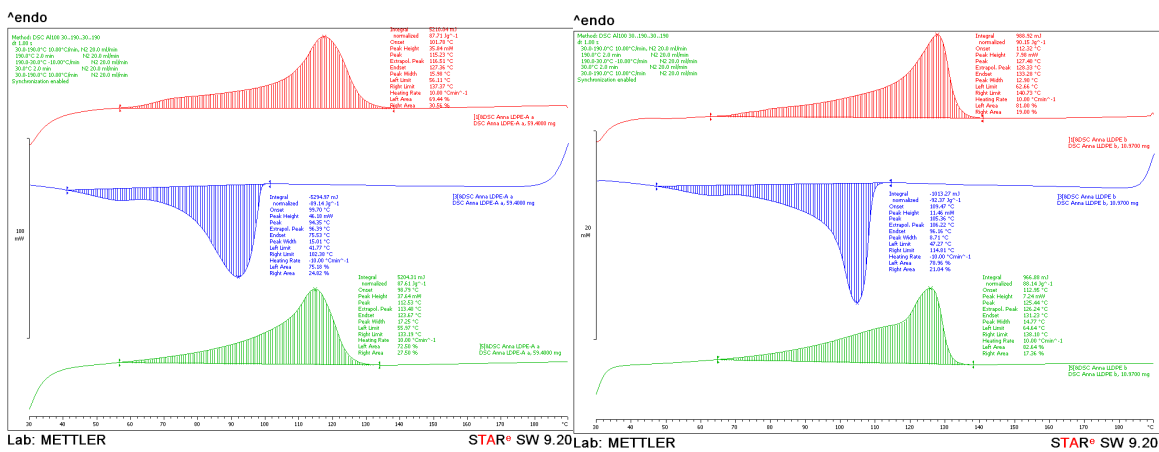
Παρακάτω, φαίνονται τα γραφήματα DSC, που παρελήφθησαν για τα 4 διαφορετικά πολυμερή.



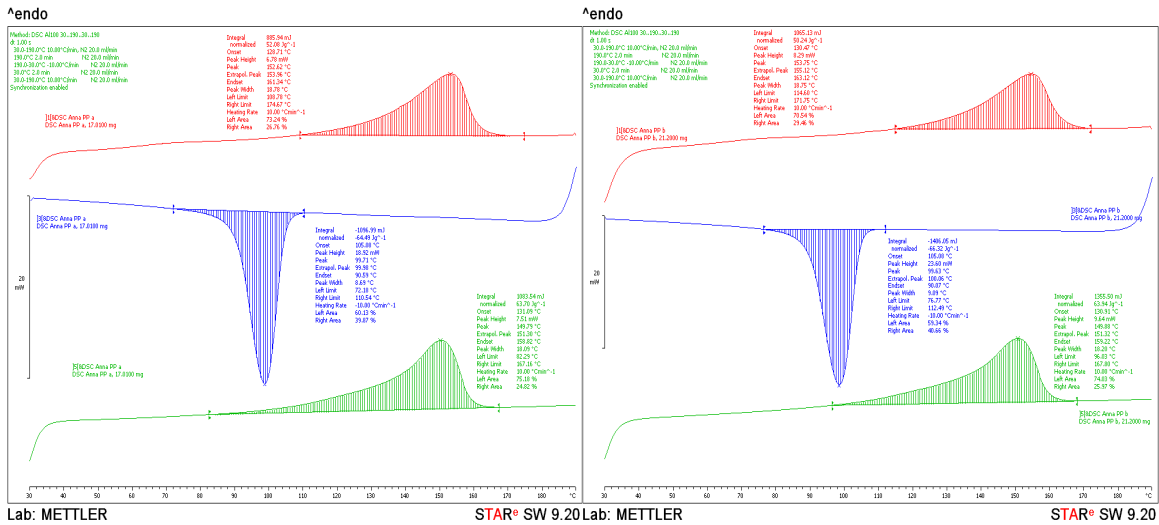
Σχήμα 4.1: Γραφήματα DSC για το LDPE-A



Σχήμα 4.2: Γραφήματα DSC για το LDPE-T



Σχήμα 4.3: Γραφήματα DSC για το LDPE-S



Σχήμα 4.4: Γραφήματα DSC για το PP

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC που περιγράφηκε. Όπου T_c και ΔH_c , η θερμοκρασία και η ενθαλπία κρυστάλλωσης, αντίστοιχα, T_{m1} και ΔH_{m1} , η θερμοκρασία και η ενθαλπία της πρώτης τήξης, T_{m2} και ΔH_{m2} , η θερμοκρασία και η ενθαλπία της δεύτερης τήξης και X_c , X_{m1} και X_{m2} , οι κρυσταλλικότητες μετά την κρυστάλλωση και πριν την πρώτη και τη δεύτερη τήξη αντίστοιχα.

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα αναλύσεων DSC για κάθε δείγμα

	T_c (°C)	ΔH_c (Jg ⁻¹)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (Jg ⁻¹)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (Jg ⁻¹)	X_c (%)	X_{m1} (%)	X_{m2} (%)
LDPE-A	93.7±0.9	-92.3±4.5	115.7±0.6	88.2±0.6	113.0±0.7	89.6±2.9	31.5±0.0	30.1±0.0	30.6±0.0
%RSD	0.98%	4.87%	0.55%	0.71%	0.61%	3.18%	4.87%	0.71%	3.18%
LDPE-T	94.9±1.1	-98.9±5.8	119.5±0.7	94.0±4.6	115.6±1.1	94.7±7.3	33.7±0.0	32.1±0.0	32.3±0.0
%RSD	1.15%	5.91%	0.54%	4.91%	0.91%	7.74%	5.91%	4.91%	7.74%
LLDPE	105.4±0.0	-94.1±2.5	128.1±1.0	89.6±0.8	125.0±0.7	91.3±4.5	32.1±0.0	30.6±0.0	31.2±0.0
%RSD	0.01%	2.66%	0.74%	0.92%	0.54%	4.90%	2.66%	0.92%	4.90%
PP	99.7±0.1	-65.4±1.3	153.2±0.8	51.2±1.3	149.8±0.1	63.8±0.2	24.7±0.0	31.6±0.0	30.8±0.0
%RSD	0.06%	1.98%	0.52%	2.54%	0.04%	0.27%	2.54%	1.98%	0.27%

Παρατηρώντας τον πίνακα, συνειδητοποιούμε ότι το LLDPE παρουσιάζει μεγαλύτερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης από τα LDPE-A και LDPE-T, ενώ μεταξύ των δύο τελευταίων, δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές ως προς τις θερμοκρασίες αυτές. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στους πιο σταθερούς κρυστάλλους, που μπορεί να σχηματίσει το LLDPE, λόγω της γραμμικότητας του μακρομορίου του.

Η μορφή των καμπυλών τήξης και κρυστάλλωσης παίζει σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της δομής των μακρομορίων των πολυμερών αυτών. Και για τα τρία υλικά παρατηρούμε ότι πρόκειται για κορυφές που εκτείνονται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Το γεγονός αυτό είναι τυπικό χαρακτηριστικό ημικρυσταλλικών πολυμερών, λόγω του μεγάλου εύρους μεγεθών, που παρουσιάζουν οι κρυσταλλίτες.

Όσον αφορά στο τυχαίο συμπολυμερές PP, παρατηρείται υψηλότερη θερμοκρασία τήξης (~150°C), σε σχέση με το πολυαιθυλένιο, αλλά χαμηλότερη, σε σχέση με αυτήν του ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου (163°C [1]). Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς οι μακροαλυσίδες του PP είναι γραμμικές, με αποτέλεσμα να έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν οργανωμένη και σταθερή κρυσταλλική δομή, γεγονός που αυξάνει το σημείο τήξης του κρυστάλλου. Όμως, η ύπαρξη αιθυλενίου ανάμεσα στις μονάδες προπυλενίου μειώνει την ομοιομορφία του μακρομορίου, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται περισσότερο ελαττωματικοί κρύσταλλοι, σε σχέση με αυτούς του ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου [1].

4.1.2 Επιβραδυντές καύσης

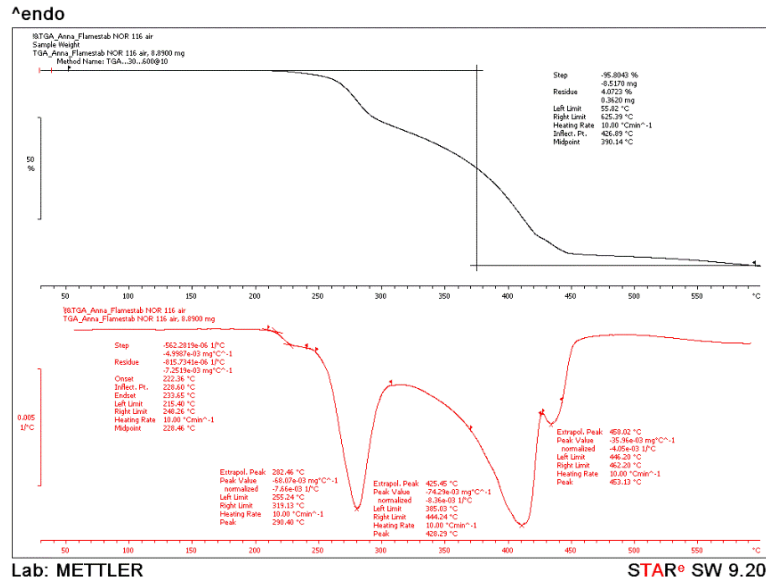
Η θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση των των καθαρών επιβραδυντών εξετάστηκε μέσω της μεθόδου TGA, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, σε ατμόσφαιρα αέρα. Παρακάτω, περιγράφεται με συντομία η σύσταση και ο ρόλος καθενός από τους εμπορικούς επιβραδυντές καύσης, που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία και παρουσιάζεται η αποικοδόμησή τους στο TGA. Σε συνδυασμό με τις πληροφορίες του κεφαλαίου 2, μπορεί κανείς να κατανοήσει τον αναμενόμενο τρόπο λειτουργίας του κάθε προϊόντος.

4.1.2.1 *Flamestab® NOR 116*

Το Flamestab NOR 116, της εταιρίας BASF, για το οποίο έγινε λόγος και στο κεφάλαιο 2, αποτελεί μια μονομερή N-αλκοξαμίνη (N-alkoxy hindered amine, NOR HAS), η οποία δρα ως

επιβραδυντής καύσης, αλλά και ως σταθεροποιητής της UV ακτινοβολίας σε πολυολεφίνες. Δείχνει αποτελεσματικότητα σε ίνες και φιλμ πολυολεφινών, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, της τάξης του 1% [2].

Δρα απενεργοποιώντας τις ελεύθερες ρίζες, παρεμποδίζοντας, έτσι τις οξειδωτικές δράσεις, που συμβαίνουν κατά την καύση.



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα TGA Flamestab NOR 116

Η αποικοδόμηση του Flamestab NOR 116, με ροή αέρα παρουσιάζει τέσσερα στάδια και έχει τα χαρακτηριστικά, που συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα:

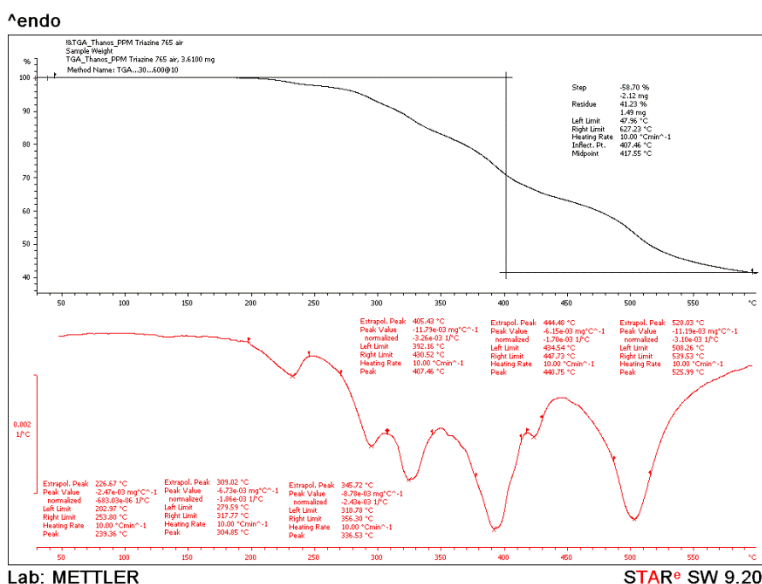
Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά της αποικοδόμησης του Flamestab NOR 116

$T_{d5\%}$ (°C)	T_{di} (°C)	T_{d2} (°C)	T_{d3} (°C)	T_{d4} (°C)	R (%)
262.3	228.5	290.4	428.3	453.1	3.8

Όπου, $T_{d5\%}$, η θερμοκρασία στην οποία το βάρος του δείγματος έχει ελαττωθεί κατά 5%, T_{di} , η θερμοκρασία, στην οποία το στάδιο i παρουσιάζει το μέγιστο ρυθμό της πορείας του ($i=1-4$) και R, το υπόλειμμα (residue) της συνολικής αποικοδόμησης.

4.1.2.2 PPM Triazine 765

Το PPM Triazine 765, της εταιρίας MCA, αποτελεί ένα έτοιμο προς χρήση μείγμα πολυφωσφορικού αμμωνίου, με το προϊόν της ίδιας εταιρίας, PPM Triazine HF, για επιβράδυνση καύσης με διόγκωση. Σε περίπτωση φωτιάς, το πλαστικό υλικό, που περιέχει το προϊόν αυτό, διογκώνεται και σχηματίζει ένα στερεό απανθράκωμα, το οποίο δρα ως φυσικό εμπόδιο εναντίον της φλόγας, το οποίο επίσης, προσφέρει μόνωση από τη θερμότητα της καύσης και μειώνει τη διαπερατότητα στο οξυγόνο [3].



Σχήμα 4.6: Διάγραμμα TGA PPM Triazine 765

Η αποικοδόμηση του PPM Triazine 765 πραγματοποιείται σε 6 στάδια και παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά, που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

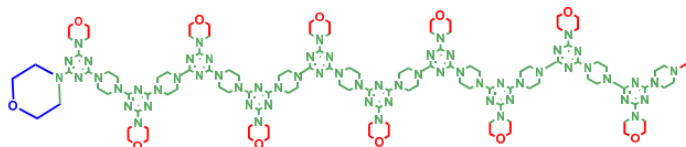
Πίνακας 4.4: Χαρακτηριστικά της αποικοδόμησης του PPM Triazine 765

T _{d5%} (°C)	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	T _{d3} (°C)	T _{d4} (°C)	T _{d5} (°C)	T _{d6} (°C)	R (%)
286.0	239.4	304.9	336.5	407.5	440.8	526.0	41.1

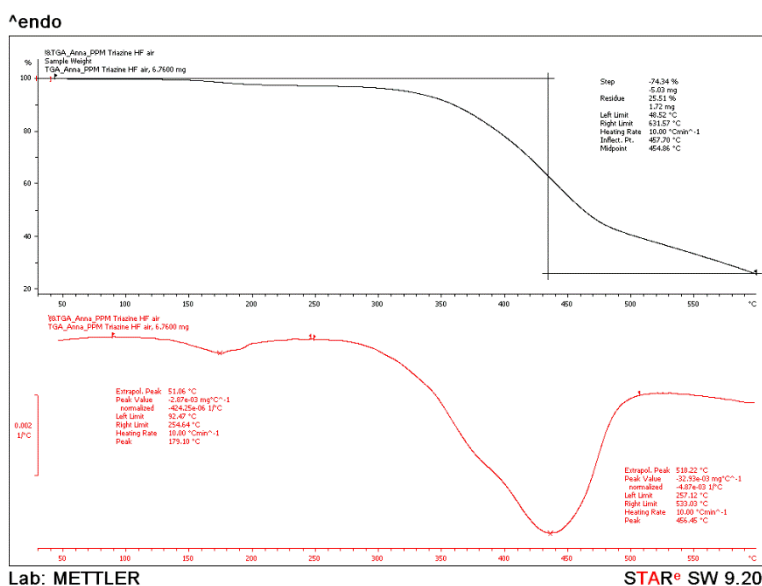
Όπου, T_{d5%}, η θερμοκρασία στην οποία το βάρος του δείγματος έχει ελαττωθεί κατά 5%, T_{di}, η θερμοκρασία, στην οποία το στάδιο i παρουσιάζει το μέγιστο ρυθμό της πορείας του (i=1-6) και R, το υπόλειμμα (residue) της συνολικής αποικοδόμησης.

4.1.2.3 PPM Triazine HF

Το PPM Triazine HF της εταιρίας MCA, αποτελεί ένα πολυμερικό, δευτερεύον συστατικό για συστήματα επιβράδυνσης καύσης με διόγκωση, που περιέχει άζωτο και δρα ως παράγοντας διόγκωσης. Είναι, επίσης, συστατικό του PPM Triazine 765, όπως προαναφέρθηκε. Το μεγάλο του μοριακό βάρος (~2755 g/mol) αποτρέπει τη μετανάστευσή του από την πολυμερική μήτρα [4].



Σχήμα 4.7: Μοριακή δομή του PPM Triazine HF



Σχήμα 4.8: Διάγραμμα TGA PPM Triazine HF

Η αποικοδόμηση του PPM Triazine HF πραγματοποιείται σε 2 στάδια και παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά, που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.5: Χαρακτηριστικά της αποικοδόμησης του PPM Triazine HF

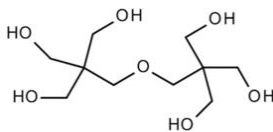
$T_{d5\%}$ (°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)	R (%)
321.7	179.1	456.5	25.4

Όπου, $T_{d5\%}$, η θερμοκρασία στην οποία το βάρος του δείγματος έχει ελαττωθεί κατά 5%, T_{di} , η θερμοκρασία, στην οποία το στάδιο i παρουσιάζει το μέγιστο ρυθμό της πορείας του ($i=1-2$) και R , το υπόλειμμα (residue) της συνολικής αποικοδόμησης.

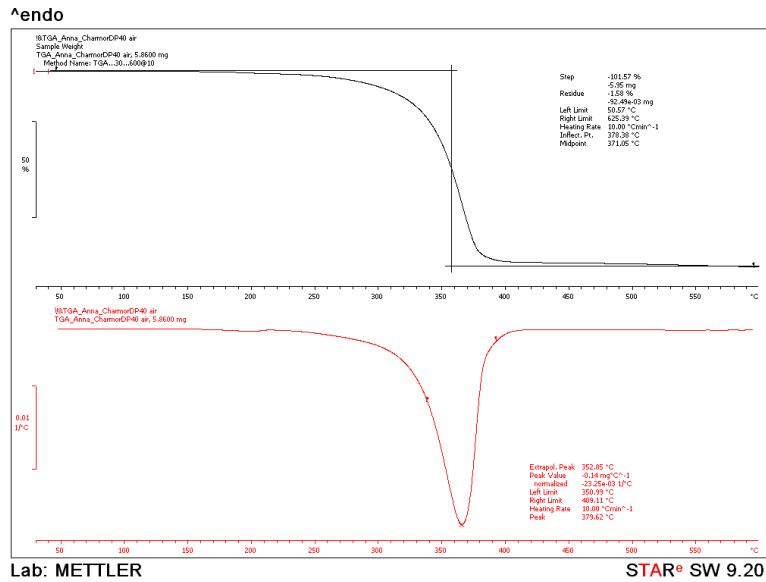
Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία στην οποία το PPM Triazine HF έχει απωλέσει το 5% της μάζας του είναι υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη του PPM Triazine 765. Αυτό συμβαίνει δικαιολογημένα, καθώς όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 2, η ορθή δράση του συστήματος επιβράδυνσης καύσης επιβάλλει, αρχικά, την κατάλυση της αντίδρασης αφυδάτωσης της πηγής άνθρακα από τον όξινο καταλύτη, και σε υψηλότερη θερμοκρασία τη δράση του παράγοντα διόγκωσης, που σε αυτή την περίπτωση είναι το PPM Triazine HF, για τη διόγκωση του απανθρακώματος.

4.1.2.4 Charmor DP 40

Το Charmor DP 40, της εταιρίας Perstorp, αποτελείται, το ελάχιστο, κατά 90% κβ από δι-πενταερυθριτόλη ($C_{10}H_{22}O_7$). Η δι-πενταερυθριτόλη είναι μια αλκοόλη με έξι (6) υδροξυλικές ομάδες, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα. Το προϊόν αυτό, με μοριακό βάρος 254.279 g/mol, έχει το ρόλο της πηγής άνθρακα για διογκώσιμα συστήματα [5].



Σχήμα 4.9: Χημική δομή της δι-πενταερυθριτόλης



Σχήμα 4.10: Διάγραμμα TGA του Charmor DP 40

Η αποικοδόμηση του Charmor DP 40 πραγματοποιείται σε ένα (1) στάδιο και παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά, που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

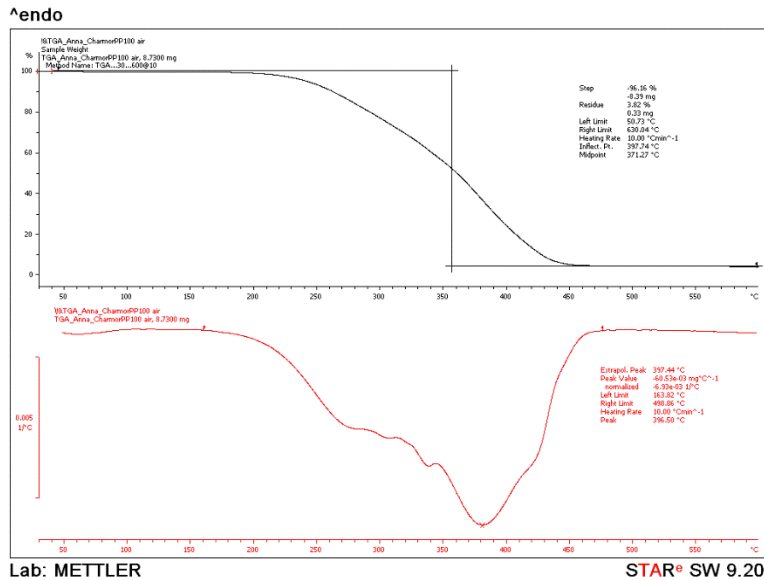
Πίνακας 4.6: Χαρακτηριστικά της αποικοδόμησης του Charmor DP 40

$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C)	R (%)
280.3	379.6	0.0

Όπου, $T_{d5\%}$, η θερμοκρασία στην οποία το βάρος του δείγματος έχει ελαττωθεί κατά 5%, T_d , η θερμοκρασία, στην οποία παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός της αποικοδόμησης και R, το υπόλειμμα (residue) της συνολικής αποικοδόμησης.

4.1.2.5 Charmor PP 100

Το Charmor PP 100, της εταιρίας Perstorp, αποτελεί ένα πολυμερές πενταερυθριτόλης, το οποίο δρα ως πηγή άνθρακα στα διογκώσιμα συστήματα [6].



Σχήμα 4.11: Διάγραμμα TGA του Charmor PP 100

Τα χαρακτηριστικά της αποικοδόμησης του Charmor PP 100 φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.7: Χαρακτηριστικά της αποικοδόμησης του Charmor PP 100

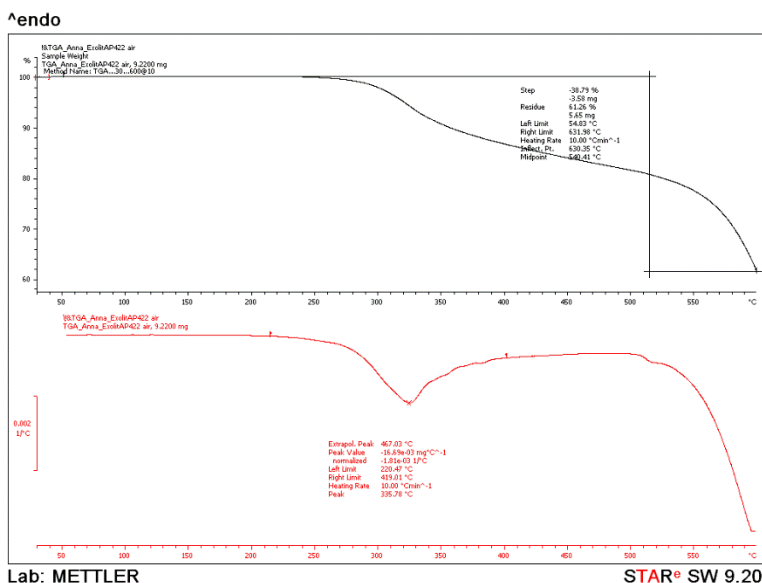
$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C)	R (%)
241.7	396.5	3.8

Όπου, $T_{d5\%}$, η θερμοκρασία στην οποία το βάρος του δείγματος έχει ελαττωθεί κατά 5%, T_d , η θερμοκρασία, στην οποία παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός της αποικοδόμησης και R, το υπόλειμμα (residue) της συνολικής αποικοδόμησης.

Είναι γνωστό ότι το Charmor PP 100 είναι πολυμερές, σε αντίθεση με το Charmor DP 40, το οποίο αποτελεί μια χημική ένωση μεγάλου μοριακού βάρους. Επίσης, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία $T_{d5\%}$ του πρώτου είναι χαμηλότερη από αυτή του δεύτερου, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τη θερμοκρασία T_d . Το γεγονός αυτό υποδεικνύει μεγαλύτερο εύρος αποικοδόμησης του Charmor PP 100 από το Charmor DP 40, όπως, άλλωστε φαίνεται και στα αντίστοιχα διαγράμματα TGA. Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί ότι χωρίς όξινο καταλύτη, οι δύο αυτές πηγές άνθρακα για IFR, δεν δημιουργούν απανθράκωμα, γεγονός που αποτυπώνεται στο ελάχιστο (Charmor PP 100) ή και μηδενικό (Charmor DP 40) υπόλειμμα από την αποικοδόμηση.

4.1.2.6 Exolit AP 422

Το Exolit AP 422, της εταιρίας Clariant, είναι διασταυρωμένο πολυφωσφορικό αμμώνιο (APP), με χημικό τύπο $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n$, $n > 1000$. Χρησιμοποιείται στα διογκώσιμα συστήματα επιβράδυνσης καύσης, ως όξινος καταλύτης, για την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα [7].



Σχήμα 4.12: Διάγραμμα TGA του Exolit AP 422

Μέχρι τους 600°C, η αποικοδόμηση του Exolit AP422 έχει παρουσιάσει ένα (1) ολοκληρωμένο στάδιο. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μια κορυφή στη θερμοκρασία των 335.8°C, η οποία οφείλεται στην απελευθέρωση NH_3 και H_2O , κατά τη θερμική του αποικοδόμηση. Το δεύτερο στάδιο παρατηρείται σε θερμοκρασία υψηλότερη των 500°C και αντιστοιχεί στην απελευθέρωση φωσφορικού, πολυφωσφορικού και μεταφωσφορικού οξέος [8]. Στους 600°C, παρουσιάζει την υψηλότερη ποσότητα υπολείμματος, σε σχέση με τους άλλους επιβραδυντές καύσης. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της αποικοδόμησής του.

Πίνακας 4.8: Χαρακτηριστικά της αποικοδόμησης του Exolit AP 422

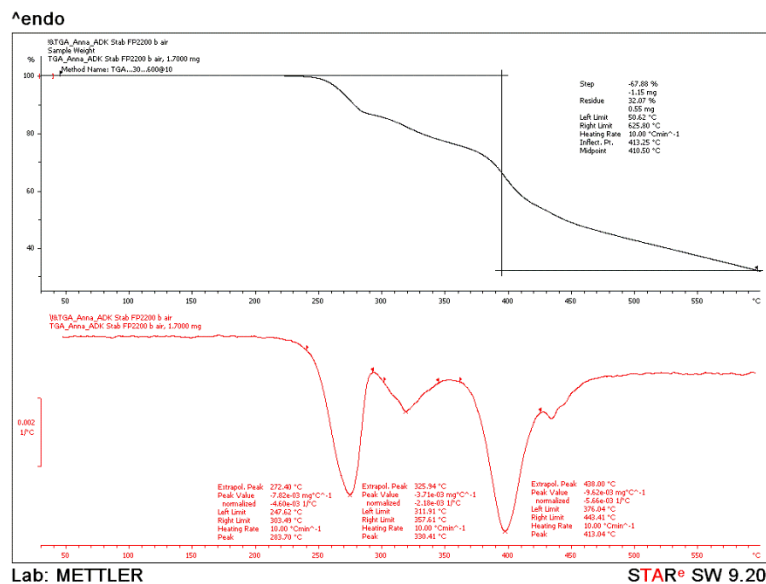
$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C)	R (%)
320.3	335.8	61.3

Όπου, $T_{d5\%}$, η θερμοκρασία στην οποία το βάρος του δείγματος έχει ελαττωθεί κατά 5% και T_d , η θερμοκρασία, στην οποία παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός της αποικοδόμησης.

Όπως αναφέρθηκε και στο 2^ο κεφάλαιο, ο όξινος καταλύτης, θα πρέπει να είναι διαθέσιμος για την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα, σε θερμοκρασία χαμηλότερη από αυτήν στην οποία προκύπτει η θερμική αποικοδόμησή του. Συνεπώς, συγκρίνοντας τις τιμές T_d των Charmor DP 40 και Charmor PP 100, με αυτή του Exolit APP 422, συμπεραίνουμε, σε θεωρητική βάση, ότι και οι δύο αυτές πηγές άνθρακα είναι κατάλληλες για συνδυασμό με το τελευταίο.

4.1.2.7 ADK Stab FP-2200

Το ADK Stab FP2200, της εταιρίας ADEKA, είναι ένας επιβραδυντής καύσης, που παρουσιάζει διόγκωση, βασισμένος στη συνέργεια του συστήματος αζώτου-φωσφόρου. Είναι κατάλληλος για πολυαιθυλένιο υψηλής και χαμηλής πυκνότητας, αλλά και για ομοπολυμερές ή συμπολυμερές πολυπροπυλένιο. Περιέχει κατά 19-23% άζωτο και 16-21% φώσφορο [9].



Σχήμα 4.13: Διάγραμμα TGA του ADK Stab FP2200

Παρατηρείται ότι η αποικοδόμηση του ADK Stab FP2200 πραγματοποιείται σε 3 στάδια, ενώ, μέχρι τους 600°C, μεγάλο ποσοστό του επιβραδυντή έχει μετατραπεί σε θερμικά σταθερό απανθράκωμα.

Πίνακας 4.9: Χαρακτηριστικά της αποικοδόμησης του ADK Stab FP2200

$T_{d5\%}$ (°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)	T_{d3} (°C)	R (%)
265.8	283.7	330.4	413.0	31.8

Όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα, η δεύτερη κορυφή (T_{d2}) βρίσκεται στους 330°C και θα μπορούσε να συσχετισθεί με την απελευθέρωση NH_3 και H_2O , όπως επισημάνθηκε και για την περίπτωση του Exolit AP 422.

4.2 ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟ-ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ

Για τη μελέτη της θερμικής και θερμο – οξειδωτικής αποικοδόμησης των παρθένων (χωρίς πρόσθετο) και των ενισχυμένων με επιβραδυντές καύσης υλικών, πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) στα δείγματα LDPE-A, LDPE-T, LLDPE και PP, σε διαφορετικούς ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας, 5, 10, 15, 20 και 25°C/min, με ροή αέρα και αζώτου. Το εύρος της θερμοκρασίας ήταν 30-600°C. Στη συνέχεια, η ίδια ανάλυση TGA πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον αέρα και για τα υλικά, στα οποία είχαν ενσωματωθεί οι 6 διαφορετικές συνταγές επιβραδυντών καύσης, FR1-FR6.

4.2.1 Κινητική θερμικής και θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης

Μέθοδοι υπολογισμού κινητικών παραμέτρων

Από τα δεδομένα που παρέχει η αποικοδόμηση του υλικού σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο TGA, μπορούν να υπολογιστούν οι κινητικές της παράμετροι, όπως η ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , ο προ-εκθετικός παράγοντας, A και η τάξη, n της αντίδρασης. Ο χειρισμός των δεδομένων, για τον υπολογισμό των παραπάνω μεγεθών, μπορεί να πραγματοποιηθεί με ποικίλες μεθόδους, δύο βασικές από τις οποίες είναι η μέθοδος Kissinger και η μέθοδος Flynn – Wall – Ozawa (FWO). Το πλεονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι ότι δεν απαιτείται η γνώση του μηχανισμού της αντίδρασης για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης [10].

Στις μεθόδους αυτές, οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι οι εξής:

E_a : ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol)

A : προεκθετικός παράγοντας (min^{-1})

n : τάξη αντίδρασης

R : παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : θερμοκρασία (K)

α : βαθμός μετατροπής

t: χρόνος αντίδρασης (s)

q: ρυθμός θέρμανσης (K min⁻¹)

k: σταθερά ταχύτητας, που εξαρτάται από τη θερμοκρασία

Οι κινητικές μέθοδοι που αναπτύσσονται με τη βοήθεια της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) αποτελούν ένα εργαλείο για την κατανόηση των μηχανισμών των φυσικών και χημικών διεργασιών, που συμβαίνουν κατά την αποικοδόμηση των πολυμερών και των προσθέτων τους και έχουν εφαρμοστεί εκτενώς στη βιβλιογραφία [10], [11], [12], [13]. Η βασική υπόθεση των μεθόδων αυτών είναι ότι η εξίσωση του Arrhenius, που συσχετίζει τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης με τη θερμοκρασία, μπορεί να εφαρμοστεί σε μια αντίδραση θερμικής αποικοδόμησης. Για παράδειγμα, για την απλή αντίδραση $A_{\text{solid}} \rightarrow B_{\text{solid}} + C_{\text{gas}}$, η ταχύτητα της αντίδρασης da/dt , μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\frac{da}{dt} = k \cdot f(a) \quad 1$$

όπου $\alpha = \frac{W_i - W_t}{W_i - W_f}$ (W_i , W_t και W_f το αρχικό βάρος, το βάρος τη χρονική στιγμή t και το τελικό βάρος αντίστοιχα) και η συνάρτηση $f(\alpha)$ εξαρτάται από το μηχανισμό αποικοδόμησης του κάθε δείγματος.

Η εξίσωση του Arrhenius έχει την εξής μορφή:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad 2$$

Εξισώνοντας τις (1) και (2), έχουμε:

$$\frac{da}{dt} = Af(\alpha)e^{-E_a/RT} \quad 3$$

Ο ρυθμός θέρμανσης κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση είναι $q = dT/dt$. Επομένως:

$$\frac{da}{dt} = \frac{da}{dT} \frac{dT}{dt} = q \frac{da}{dT} \quad 4$$

Συνδυάζοντας τις (3) και (4), καταλήγουμε στην παρακάτω έκφραση:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{q} f(\alpha) e^{-E_a/RT} \quad 5$$

Όπως προαναφέρθηκε, η συνάρτηση $f(\alpha)$ εξαρτάται από το μηχανισμό αποικοδόμησης του εκάστοτε δείγματος. Η απλούστερη μορφή της που εφαρμόζει στην καμπύλη απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad 6$$

όπου $(1-\alpha)$ είναι η υπολειπόμενη ποσότητα δείγματος στο θερμοζυγό. Συνδυάζοντας τις (5) και (6), έχουμε:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{q} (1 - \alpha)^n e^{-E_a/RT} \quad 7$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι η βάση για την κινητική ανάλυση ενός στερεού υλικού από πειραματικά δεδομένα TGA σε μη ισόθερμες συνθήκες.

Μέθοδος Kissinger (διαφορική μέθοδος)

Η μέθοδος Kissinger [14] συσχετίζει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης σε στερεά κατάσταση με το λογάριθμο του ρυθμού θέρμανσης και τη θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας:

$$\ln\left(\frac{q}{T_m^2}\right) = \left\{ \ln\frac{AR}{E_a} + \ln[n(1 - a_m)^{n-1}] \right\} - \frac{E_a}{RT_m} \quad 8$$

Όπου T_m και a_m η θερμοκρασία και ο βαθμός μετατροπής στο μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας, αντίστοιχα. Για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, τα σημεία με τεταγμένη $\ln\left(\frac{q}{T_m^2}\right)$ και τετμημένη $\frac{1}{T_m}$ σχηματίζουν ευθεία με κλίση ίση με $-\frac{E_a}{R}$, από την οποία προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης, E_a . Το πλεονέκτημα του μοντέλου του Kissinger είναι ότι η E_a μπορεί να

υπολογιστεί χωρίς να είναι απαραίτητη η γνώση του μηχανισμού της αντίδρασης αποικοδόμησης.

Μέθοδος Flynn – Wall – Ozawa (ολοκληρωτική μέθοδος)

Η εξίσωση (7) μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{Ae^{-E_\alpha/RT}}{q} dT \quad 9$$

Ολοκλήρωση της (9) με αρχικές συνθήκες $\alpha=0$ σε $T=T_0$, οδηγεί στην παρακάτω σχέση:

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{q} \int_{T_0}^T e^{-E_\alpha/RT} dT \quad 10$$

Όπου $F(\alpha)$ είναι το ολοκλήρωμα της συνάρτησης του βαθμού μετατροπής, $f(\alpha)$.

Από την εξίσωση (10) και την προσέγγιση του Doyle, το αποτέλεσμα της ολοκλήρωσης μπορεί να απλοποιηθεί ως [15], [16]:

$$\log(q) = -\frac{0.457E_\alpha}{RT} + \left\{ \log \left[\frac{AE_\alpha}{F(\alpha)R} \right] - 2.315 \right\} \quad 11$$

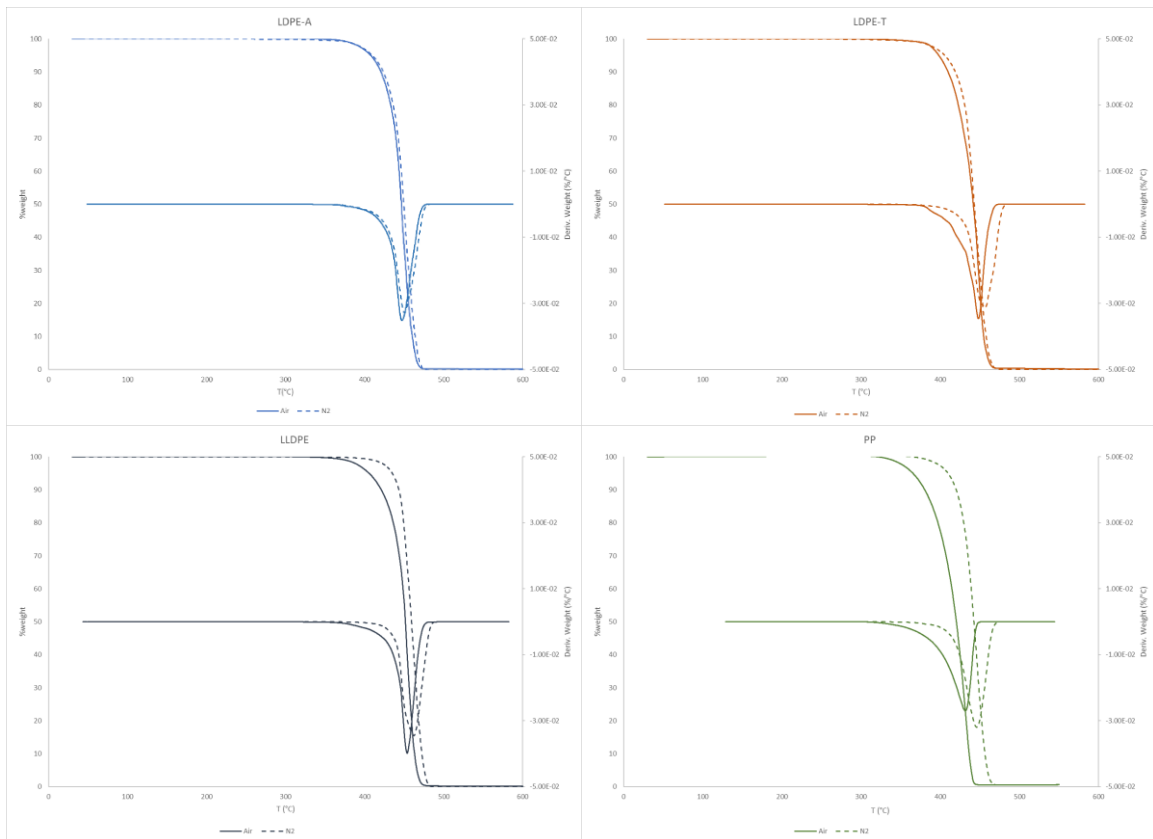
Για συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής α , τα σημεία με τεταγμένη $\log(q)$ και τετμημένη $\frac{1}{T}$ σχηματίζουν ευθεία με κλίση ίση με $-\frac{0.457E_\alpha}{R}$, από όπου και προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης της αποικοδόμησης. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο για ένα πλήθος βαθμών μετατροπής, υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης, που αντιστοιχεί σε κάθε α . Προκειμένου να εφαρμόζεται η μέθοδος για ένα δείγμα, θα πρέπει οι τιμές των E_α που θα υπολογιστούν να είναι παραπλήσιες.

Η ενέργεια ενεργοποίησης της αποικοδόμησης στο TGA αποτελεί μια ένδειξη της θερμικής σταθερότητας του υλικού, που εξετάζεται. Πιο συγκεκριμένα, υψηλή τιμή ενέργειας ενεργοποίησης υποδεικνύει υψηλή θερμική σταθερότητα.

4.2.2 Παρθένα πολυμερή

4.2.2.1 Αποικοδόμηση σε αδρανείς και σε οξειδωτικές συνθήκες

Αρχικά, επιλέγοντας τον χαρακτηριστικό ρυθμό των 10°C/min, θα πρέπει να συγκρίνουμε τις καμπύλες, που λήφθηκαν για τα παρθένα υλικά, σε περιβάλλον αζώτου, με τις αντίστοιχες σε περιβάλλον αέρα. Στη συνέχεια, θα συζητηθούν οι διαφορές των παρθένων, με τα επιβραδυσμένα πολυμερή.



Σχήμα 4.14: Διαγράμματα TGA των LDPE-A, LDPE-T, LLDPE και PP σε περιβάλλον αέρα και σε περιβάλλον

Πίνακας 4.10: Χαρακτηριστικά θερμικής αποικοδόμησης των παρθένων υλικών με ρυθμό 10°C/min σε περιβάλλον αέρα και αζώτου

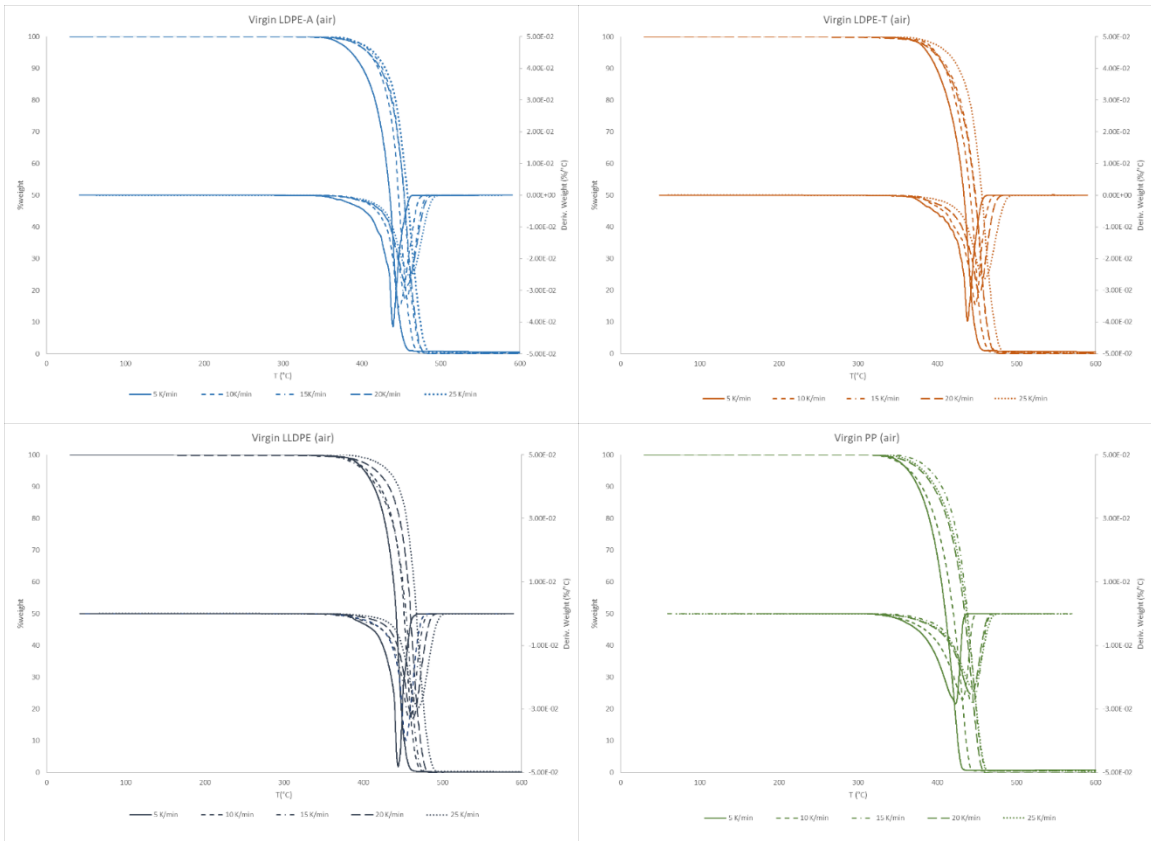
	T _{d5%} (°C)		T _d (°C)		R (%)	
	Αέρας	N ₂	Αέρας	N ₂	Αέρας	N ₂
LDPE-A	407.7	409.7	457.1	460.2	0.2	0.0
LDPE-T	398.2	418.0	460.1	465.9	0.2	0.0
LLDPE	405.5	435.0	464.9	475.5	0.1	0.0
PP	365.3	409.7	441.6	455.2	0.6	0.5

Η μορφή των καμπυλών, τόσο σε αδρανείς (N₂), όσο και σε οξειδωτικές συνθήκες (αέρας), και για τα τέσσερα πολυμερή, φανερώνει αποικοδόμηση ενός σταδίου. Οι θερμοκρασίες T_{d5%}, υπό αδρανείς συνθήκες για τα LDPE-A, LDPE-T, LLDPE και PP είναι αντίστοιχα 410, 418, 435 και 410°C, με μηδενικό, για το PE και 0.5% υπόλειμμα για το PP. Υπό θερμο – οξειδωτικές συνθήκες, παρατηρείται ότι οι αντίστοιχες θερμοκρασίες είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες τιμές (408, 398, 406 και 365°C), ενώ και στις τέσσερις πολυολεφίνες παρατηρήθηκε αύξηση του υπολείμματος. Η μετατόπιση της θερμοκρασίας T_{d5%} σε χαμηλότερη θερμοκρασία έχει ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία [17], [18] και θα εξηγηθεί σε επόμενη παράγραφο.

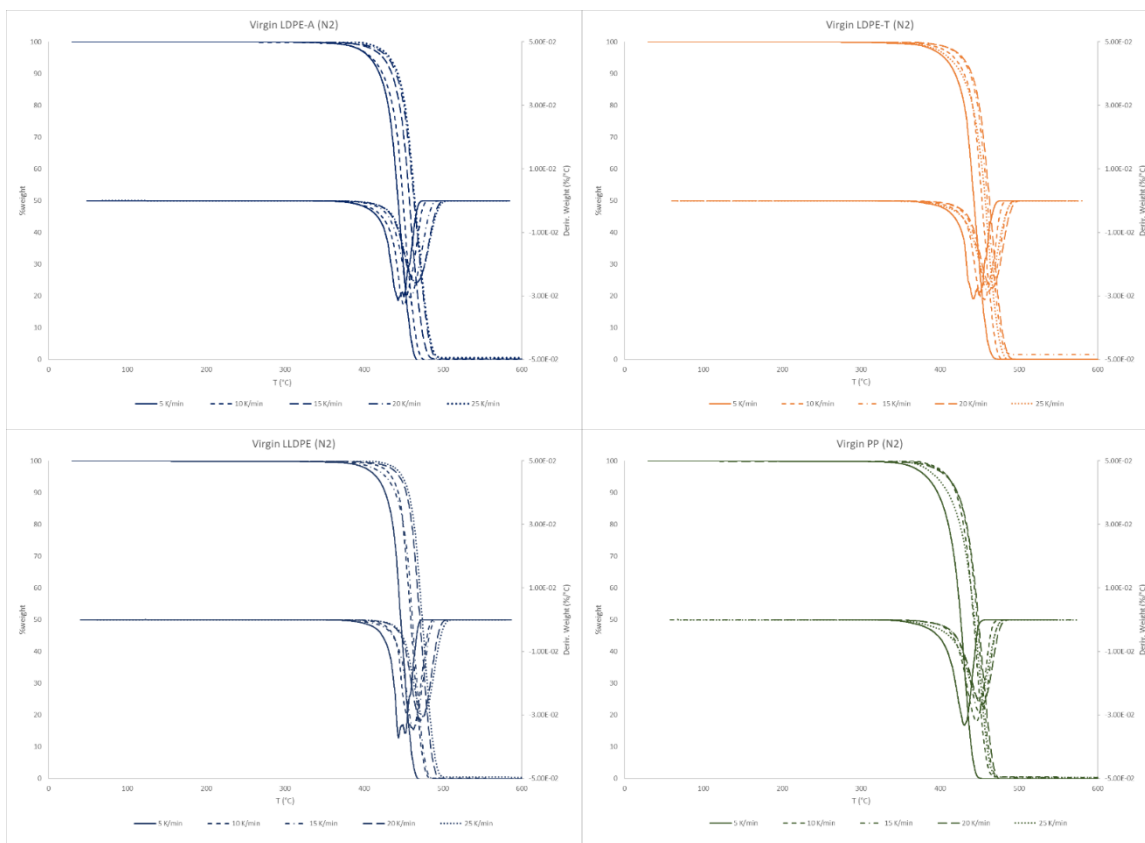
Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί ότι οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης του πολυπροπυλενίου είναι χαμηλότερες από αυτές του πολυαιθυλενίου, γεγονός, που δηλώνει χαμηλότερη θερμική σταθερότητα του πρώτου, σε σχέση με το δεύτερο.

4.2.2.2 Ενέργεια ενεργοποίησης θερμικής και θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης

Για τα υλικά χωρίς πρόσθετο, εφαρμόστηκαν αναλύσεις TGA σε διαφορετικούς ρυθμούς (q= 5, 10, 15, 20, 25 °C/min), σε περιβάλλον αέρα και αζώτου. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκαν οι δυο μέθοδοι, που μόλις αναλύθηκαν, ώστε να γίνει ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης του κάθε υλικού. Στα Σχήματα 4.15 και 4.16, φαίνονται οι καμπύλες TGA, που προέκυψαν κατά την αποικοδόμηση. Παρατηρείται ότι αυξάνοντας το ρυθμό θέρμανσης, q, οι καμπύλες TG μετατοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη χρονική υστέρηση για τη μεταφορά θερμότητας στον όγκο του δείγματος, που εκδηλώνεται αυξάνοντας το ρυθμό θέρμανσης.



Σχήμα 4.15: Καμπύλες TG και DTG για τα LDPE-A, LDPE-T, LLDPE και PP στους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης σε περιβάλλον αέρα

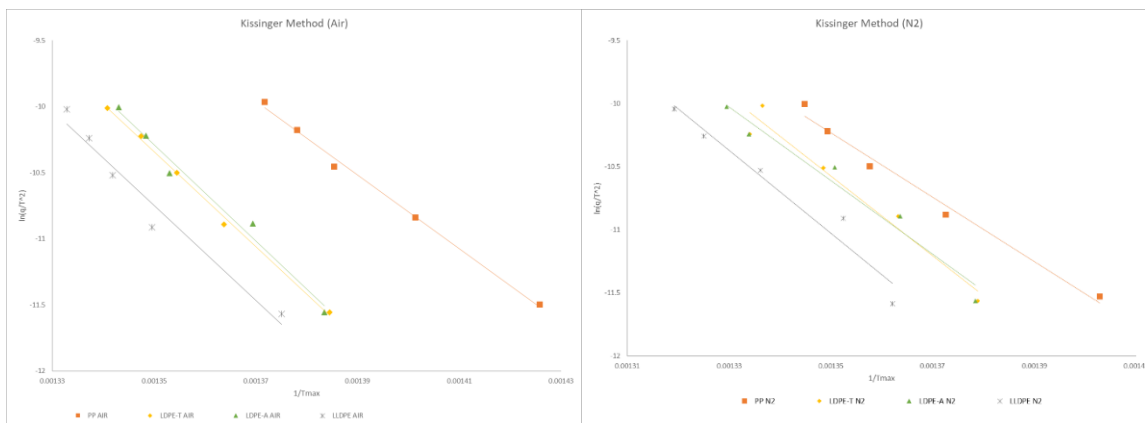


Σχήμα 4.16: Καμπύλες TG και DTG για το LDPE-A, LDPE-T, LLDPE και PP στους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης σε περιβάλλον αζώτου

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, για κάθε πολυμερές, όπως υπολογίστηκαν από τη μέθοδο Kissinger, σε περιβάλλον αέρα και αζώτου. Όπως φαίνεται από τα γραφήματα (Σχήμα 4.17), αλλά και από τις τιμές του R^2 (> 0.95), στον Πίνακα 4.11, υπήρξε ικανοποιητική εφαρμογή της μεθόδου, για όλα τα υλικά, σε αδρανείς, αλλά και σε οξειδωτικές συνθήκες.

Πίνακας 4.11: Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, E_a , που υπολογίστηκαν με τη χρήση της μεθόδου Kissinger

	PP		LDPE-A		LDPE-T		LLDPE	
	Αέρας	N ₂	Αέρας	N ₂	Αέρας	N ₂	Αέρας	N ₂
E_a (kJ/mol)	231	212	303	242	299	263	298	273
R^2	0.995	0.985	0.982	0.962	0.997	0.957	0.962	0.952



Σχήμα 4.17: Διαγράμματα $\ln\left(\frac{q}{T_d^2}\right)$ συναρτήσει $\frac{1}{T_d}$ για τα παρθένα υλικά

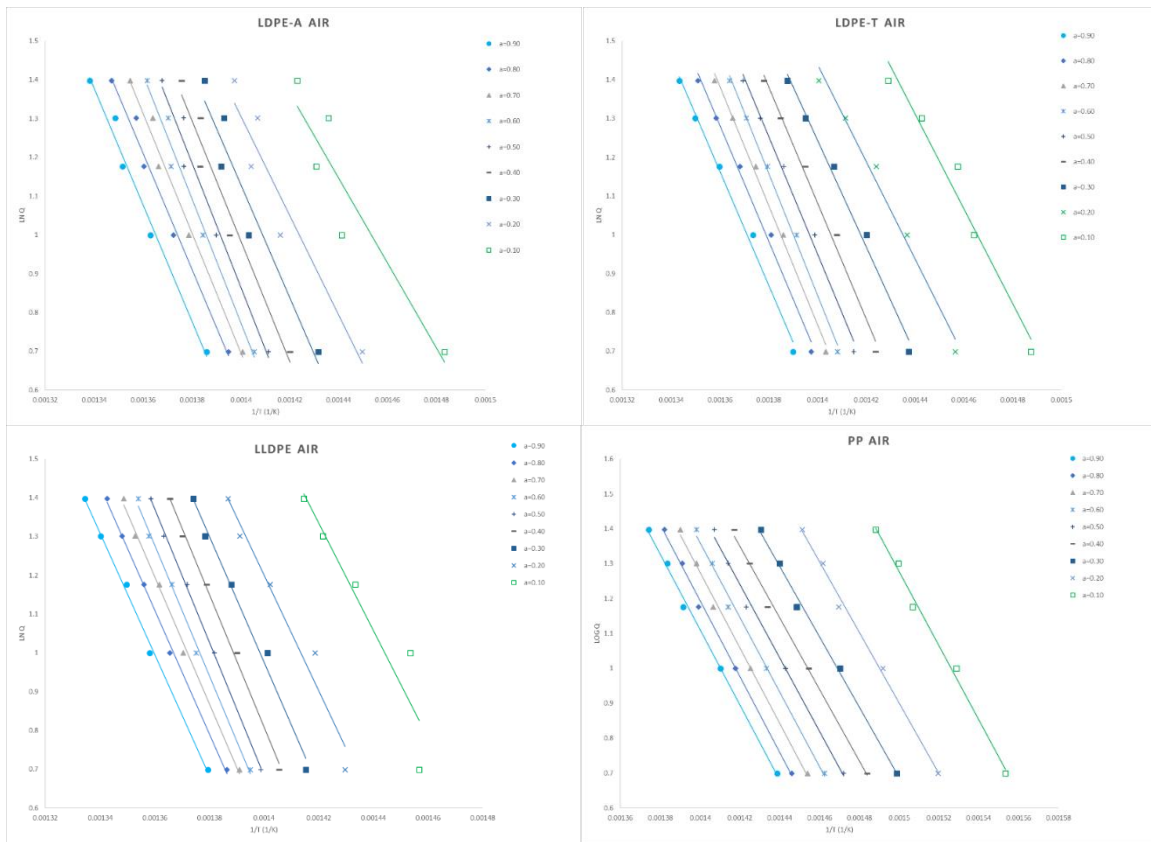
Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για κάθε υλικό, σε περιβάλλον αέρα και αζώτου, με τη μέθοδο FWO, όπως υπολογίστηκαν, για εύρος τιμών $\alpha = 0.3 - 0.9$, με βήμα 0.1. Στα Σχήματα 4.18 και 4.19, παρουσιάζονται οι καμπύλες για απόδοση $\alpha = 0.1 - 0.9$. Όπως φαίνεται, όμως στα διαγράμματα, καλύτερη εφαρμογή στη μέθοδο είχαν οι καμπύλες για απόδοση αντίδρασης 0.3 – 0.9, επομένως οι αντίστοιχες τιμές ενεργειών ενεργοποίησης λήφθηκαν υπόψιν.

Πίνακας 4.12: Τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, E_a , που υπολογίστηκαν με τη χρήση της μεθόδου FWO

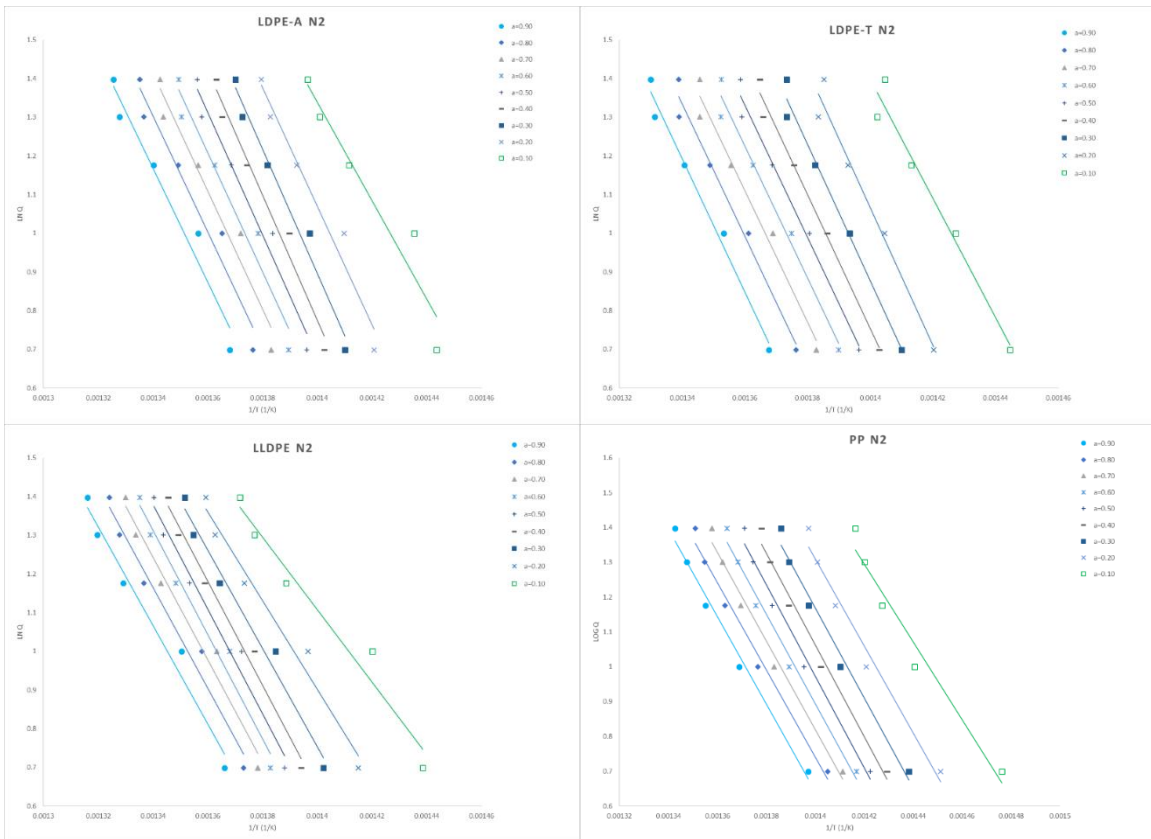
α	PP		LDPE-A		LDPE-T		LLDPE	
	Αέρας	N ₂	Αέρας	N ₂	Αέρας	N ₂	Αέρας	N ₂
0.30	183	235	265	293	228	323	295	232
0.40	187	240	282	295	251	321	311	245
0.50	191	239	292	288	273	314	312	246
0.60	195	234	291	280	276	311	306	245
0.70	197	232	280	277	286	309	298	241
0.80	197	228	272	273	279	309	290	237
0.90	196	228	273	268	270	311	284	232
M.O.	192±6	234±5	279±10	282±10	272±11	313±4	299±11	240±6
%RSD	3%	2%	4%	4%	4%	1%	4%	3%

Στον Πίνακα 4.12, παρατηρείται ότι οι υπολογισμένες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για κάθε υλικό παρουσιάζουν πολύ μικρές τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης (1-4%), επομένως η μέθοδος FWO έχει καλή εφαρμογή για τα συγκεκριμένα υλικά, τόσο σε περιβάλλον αέρα, όσο και σε περιβάλλον αζώτου. Η εφαρμογή του μοντέλου FWO, για τα τέσσερα πολυμερή, φαίνεται

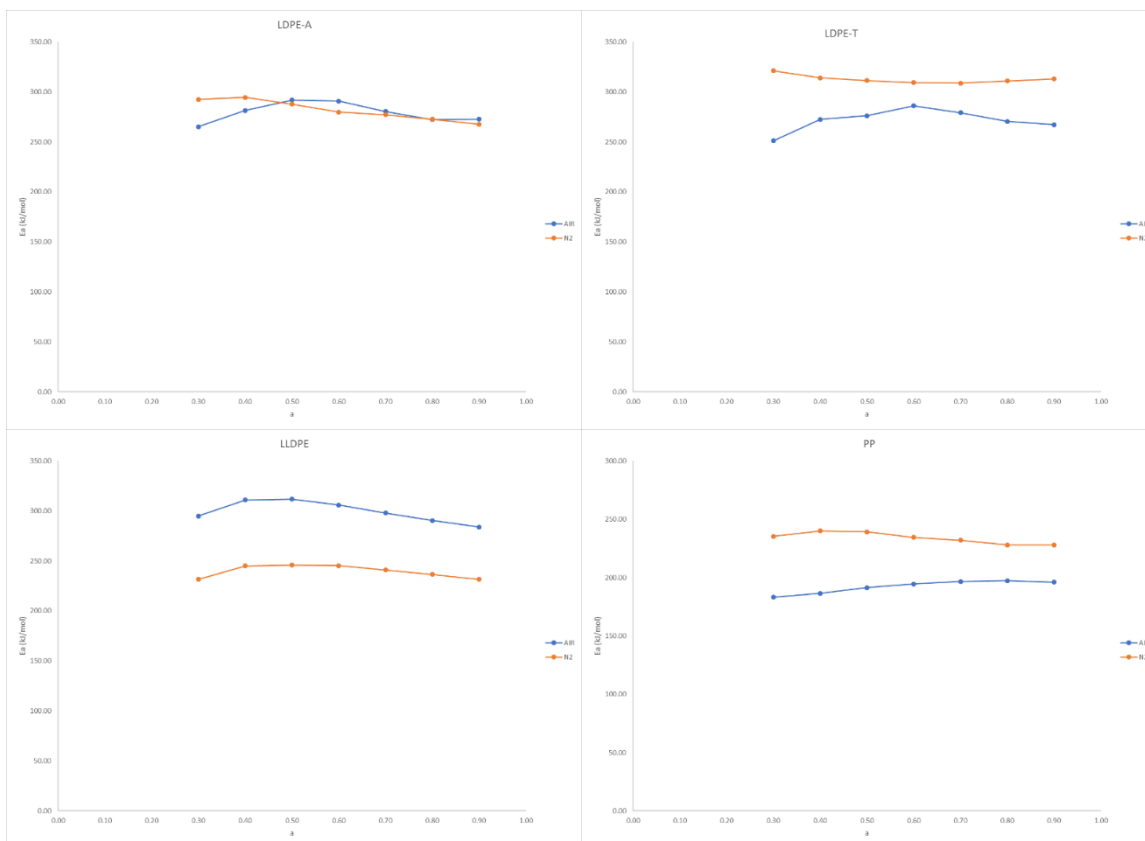
και στο Σχήμα 4.20, στο οποίο παρατηρεί κανείς ότι οι υπολογισμένες τιμές της E_a , στην πορεία της αποικοδόμησης δεν έχουν μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους.



Σχήμα 4.18: Εφαρμογή της μεθόδου FWO στη θερμο – οξειδωτική αποικοδόμηση των LDPE-A, LDPE-T, LLDPE και PP



Σχήμα 4.19: Εφαρμογή της μεθόδου FWO στη θερμική αποικοδόμηση των LDPE-A, LDPE-T, LLDPE και PP

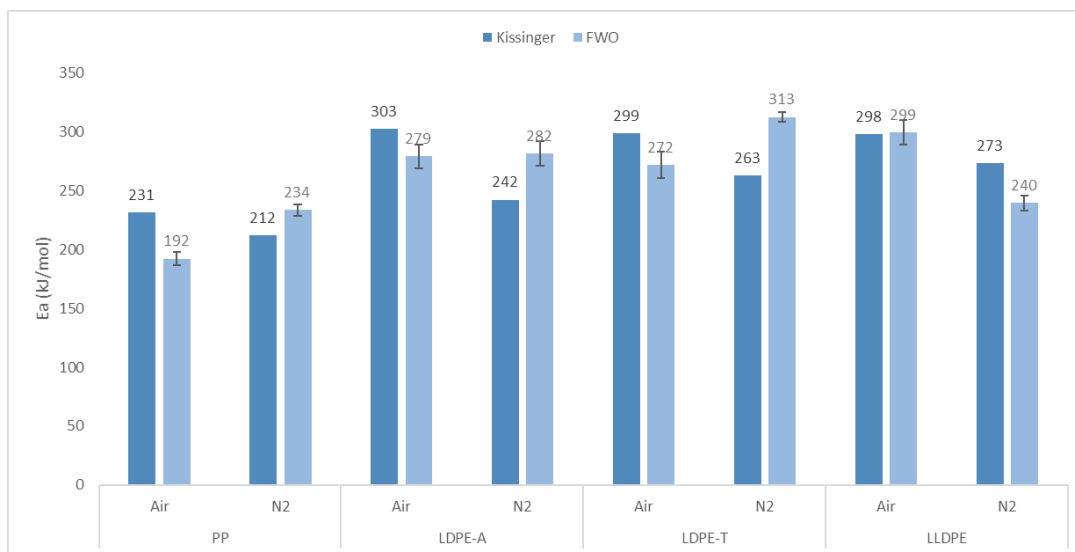


Σχήμα 4.20: Τιμές E_{α} , υπολογισμένες από τη μέθοδο FWO συναρτήσει της μετατροπής, α

Τα αποτελέσματα, που προέκυψαν από τις δύο μεθόδους συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.13: Οι τιμές της E_{α} , που υπολογίστηκαν από τις δύο μεθόδους

		PP		LDPE-A		LDPE-T		LLDPE	
		Αέρας	N ₂	Αέρας	N ₂	Αέρας	N ₂	Αέρας	N ₂
Kissinger	E_{α} (kJ/mol)	231	212	303	242	299	263	298	273
	R ²	0.995	0.985	0.982	0.962	0.997	0.957	0.962	0.952
FWO	E_{α} (kJ/mol)	192±6	234±5	279±10	282±10	272±11	313±4	299±11	240±6
	%RSD	3%	2%	4%	4%	4%	1%	4%	3%

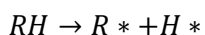


Σχήμα 4.21: Σύγκριση των τιμών της E_a , που υπολογίστηκαν από τις δύο μεθόδους

Με εξαίρεση το LLDPE, παρατηρείται μια τάση των τιμών ενέργειας ενεργοποίησης, υπολογισμένες από τη μέθοδο Kissinger, για αποικοδόμηση σε αέρα, να έχουν μεγαλύτερες τιμές, από αυτές, που υπολογίστηκαν από τη μέθοδο FWO. Βέβαια, σε περιβάλλον αζώτου συμβαίνει το αντίθετο, δηλαδή η μέθοδος FWO παρουσιάζει υψηλότερες τιμές. Επίσης, για τα PP, LDPE-A και LDPE-T, από τη μέθοδο FWO υπολογίστηκαν υψηλότερες τιμές για την αποικοδόμηση σε περιβάλλον αζώτου, σε σχέση με την αποικοδόμηση σε περιβάλλον αέρα. Η διαφορά αυτή έχει ήδη παρατηρηθεί [18] και έγκειται στην παρουσία του οξυγόνου, το οποίο, μειώνει τη θερμική σταθερότητα (T_d) του υλικού.

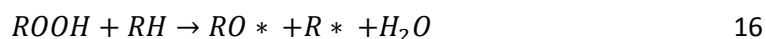
Ο μηχανισμός του αποπολυμερισμού με εκκινητή το οξυγόνο, που περιλαμβάνει το σχηματισμό και την αποικοδόμηση των υδροϋπεροξειδίων είναι κοινώς αποδεκτός, όσον αφορά τη θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση των πολυμερών [17], [18]. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφεται από το ακόλουθο σχήμα αντιδράσεων:

Έναρξη:



12

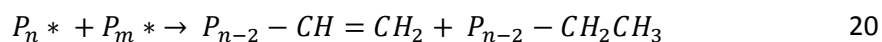
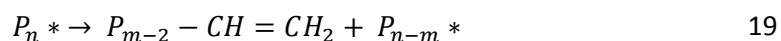
Πρόδος:



Πιο συγκεκριμένα, μετά την απόσπαση του υδρογόνου, Η από το δεσμό R-H (λόγω αύξησης της θερμοκρασίας) το οξυγόνο αντιδρά με τη νέα ελεύθερη ρίζα, R*, παράγοντας μια υπεροξειδική ρίζα, ROO*. Στη συνέχεια, η ιδιαίτερα δραστική ρίζα ROO* αποσπά ένα ασταθές υδρογόνο από άλλο μακρομόριο, RH, σχηματίζοντας ένα υδροϋπεροξείδιο, ROOH, και μια ελεύθερη ρίζα, R*, συνεχίζοντας, έτσι τη διεργασία της αποικοδόμησης του πολυμερούς. Η τελευταία αντίδραση έχει βρεθεί να έχει χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης, περίπου 30 kJ/mol [17], [18]. Η αποικοδόμηση των ROOH (αντίδραση 16) έχει, επίσης, σχετικά χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης, 105 – 125 kJ/mol [18].

Αντίθετα, σε αδρανείς συνθήκες, η αποικοδόμηση βασίζεται στην τυχαία σχάση των αλυσίδων, η οποία ξεκινάει από ασταθή σημεία της αλυσίδας, όπως υπεροξείδια, καρβονύλια, διακλαδώσεις και ακόρεστες δομές, σε υψηλότερες θερμοκρασίες [18]. Βιβλιογραφικά, έχουν υπολογιστεί τιμές E_a θερμικής αποικοδόμησης έως και ~300 kJ/mol για το LDPE [19], ~250 για το PP [18], οι οποίες είναι σε συμφωνία με αυτές που έχουν υπολογιστεί στην παρούσα εργασία. Ο μηχανισμός θερμικής αποικοδόμησης του PE, που προτείνεται είναι ο εξής [20]:





Βέβαια, μέσω της μεθόδου του Kissinger έχει υπολογιστεί και για τα τέσσερα υλικά μεγαλύτερη τιμή E_a , υπό οξειδωτικές συνθήκες. Όμως, η κύρια διαφορά μεταξύ των μεθόδων Kissinger και FWO είναι ότι η πρώτη λαμβάνει υπόψιν μόνο τη θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης, σε αντίθεση με τη FWO, η οποία περιλαμβάνει μεγαλύτερο εύρος της καμπύλης αποικοδόμησης ($\alpha = 0.3 - 0.9$). Επομένως, η μέθοδος FWO μπορεί να θεωρηθεί ως πιο αξιόπιστη.

Όσον αφορά στο LLDPE, παρατηρώντας τον Πίνακα 4.12, βλέπει κανείς ότι διαθέτει τη μεγαλύτερη τιμή E_a από όλα τα υλικά, σε περιβάλλον αέρα, αλλά και από τις μεγαλύτερες τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης (4%). Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει έναν πιο περίπλοκο μηχανισμό θερμο – οξειδωτικής αποικοδόμησης, σε σχέση με τα άλλα υλικά [10], γεγονός, που δικαιολογεί τη μεγαλύτερη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι, ειδικά σε περιβάλλον αέρα, η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης του PP (231 (Kissinger) και 192 (FWO) kJ/mol) είναι αισθητά χαμηλότερη, σε σχέση με αυτή των τριών τύπων PE (~300 kJ/mol). Το γεγονός αυτό είναι σε συμφωνία με τη χαμηλότερη τιμή της θερμοκρασίας αποικοδόμησης του PP, σε σχέση με τα τρία PE, καθώς αποδεικνύει τη μικρότερη θερμική του σταθερότητα από το PE.

4.2.3 Επίδραση επιβραδυντών καύσης στη θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση

Η προσθήκη των συνταγών επιβραδυντών καύσης έγινε μόνο στα δείγματα PE, δηλαδή στα LDPE-A, LDPE-T και LLDPE. Οι έξι (6) αυτές συνταγές (formulations), με τις ονομασίες FR1-6, παρουσιάζονται στην παράγραφο 3.2, στον Πίνακα 3.3. Πέντε (5) από αυτές λειτουργούν με διόγκωση (FR2-FR6) και μία (1), με μηχανισμό ελευθέρων ριζών (FR1). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα FR1, FR2 και FR4 ενσωματώθηκαν στις πολυμερικές μήτρες χωρίς την ανάμειξη άλλου παράγοντα επιβράδυνσης, ενώ τα υπόλοιπα FR (3, 5 και 6) αποτελούνται από δύο (2) ή και τρία (3) συστατικά. Η μελέτη της αποικοδόμησής τους πραγματοποιήθηκε μόνο σε περιβάλλον αέρα. Αυτό συνέβη, ώστε να μελετηθεί κατ'αρχήν η αποικοδόμησή τους στις χειρότερες δυνατές συνθήκες, δηλαδή σε οξειδωτικές, και όχι σε αδρανείς.

4.2.3.1 Αποικοδόμηση σε οξειδωτικές συνθήκες

Τα παρθένα LDPE και LLDPE παρουσίασαν οξειδωτική αποικοδόμηση ενός σταδίου, με ένα εύρος θερμοκρασιών $T_{d5\%}$ 398-408°C και θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό της αποικοδόμησης, T_d , 457-465°C, ενώ το υπόλειμμα, ήταν, όπως προαναφέρθηκε, αμελητέο. Αντίθετα, όσον αφορά στα ενισχυμένα πολυμερή, αυτά έδειξαν διαφορετική συμπεριφορά κατά την αποικοδόμησή τους, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα που ακολουθούν (Σχήματα 4.22 - 4.24). Συγκεκριμένα, η αποικοδόμηση πραγματοποιήθηκε σε περισσότερα του ενός στάδια, ενώ οι θερμοκρασίες έναρξης, $T_{d5\%}$, και μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας, T_d , ήταν μετατοπισμένες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.14.

Πίνακας 4.14: Χαρακτηριστικά θερμικής αποικοδόμησης με ρυθμό 10°C/min σε περιβάλλον αέρα

	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C)	R (%)
LDPE-A	417.5	457.1	0.2
LDPE-A/FR1	393.0	463.5	0.4
LDPE-A/FR2	374.3	471.7	15.2
LDPE-A/FR3	385.2	467.7	10.4
LDPE-A/FR4	355.5	468.5	12.4
LDPE-A/FR5	312.2	473.6	15.5
LDPE-A/FR6	325.2	480.7	18.7
LDPE-T	409.0	460.1	0.2
LDPE-T/FR1	397.2	462.6	0.4
LDPE-T/FR2	377.2	475.2	14.3
LDPE-T/FR3	384.1	470.7	14.0
LDPE-T/FR4	369.9	470.4	13.6
LDPE-T/FR5	331.0	481.0	19.4
LDPE-T/FR6	324.8	481.5	21.2
LLDPE	416.0	464.9	0.1
LLDPE/FR1	398.0	466.2	0.7
LLDPE/FR2	377.1	470.6	13.2
LLDPE/FR3	391.7	472.7	17.2
LLDPE/FR4	377.5	471.6	12.5
LLDPE/FR5	321.3	471.4	12.5
LLDPE/FR6	325.2	474.9	13.6

Οι θερμοκρασίες $T_{d5\%}$ παρατηρούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές των παρθένων υλικών, λόγω της πρώιμης αποικοδόμησης των λιγότερο θερμικά σταθερών προσθέτων. Η

συμπεριφορά αυτή έχει παρατηρηθεί και για άλλα συστήματα πολυαιθυλενίου, ενισχυμένα με επιβραδυντές καύσης, και οφείλεται στη χαμηλότερη σταθερότητα των δεσμών των μορίων των επιβραδυντών καύσης, σε σχέση με τους C-C δεσμούς του πολυαιθυλενίου [21].

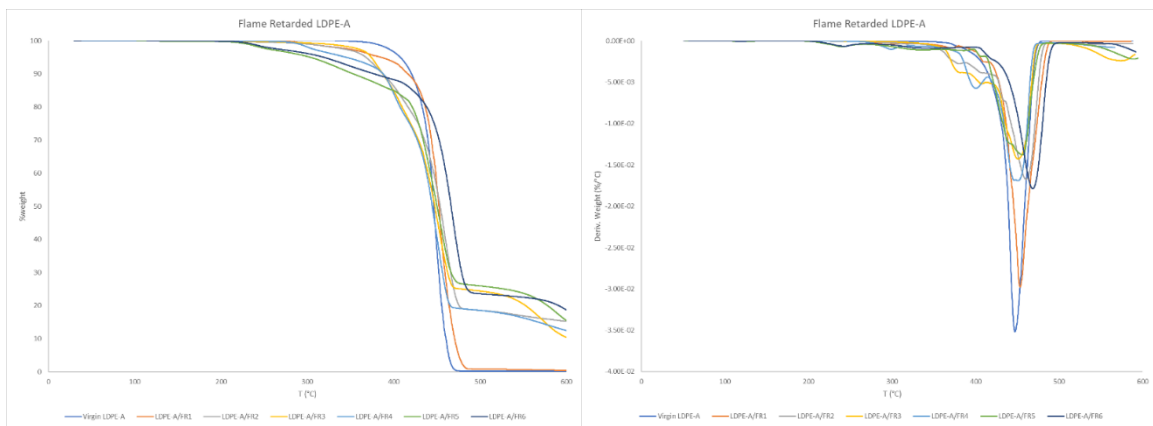
Αντίθετα, οι θερμοκρασίες στο μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας, T_d , είναι μετατοπισμένες προς υψηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που υπογραμμίζει την υψηλότερη θερμική σταθερότητα των ενισχυμένων υλικών. Μάλιστα, ιδιαίτερα στην περίπτωση του FR6, το οποίο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή T_d και για τις τρεις ποιότητες PE, παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας T_d , κατά 20°C για τα δύο LDPE και 10°C για το LLDPE. Αντίστοιχη συμπεριφορά έχει αναφερθεί και για ενισχυμένο με επιβραδυντές καύσης LLDPE, με αύξηση της θερμοκρασίας T_d , κατά 30°C [22].

Οι αυξημένες τιμές της θερμοκρασίας T_d μπορούν να αποδοθούν στο φυσικό εμπόδιο, που δημιουργεί το απανθράκωμα στην επιφάνεια του πολυμερούς, δυσχεραίνοντας, έτσι, τη διάχυση του οξυγόνου στον όγκο του [17]. Η αυξημένη ποσότητα του υπολείμματος, σε σχέση με τα παρθένα υλικά, αλλά και με το FR1, που δε λειτουργεί με μηχανισμό διόγκωσης, μπορεί να αποδοθεί σε αυτό το θερμικά σταθερό απανθράκωμα [21], [22], [10]. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι για τα LDPE-A και LDPE-T, μεγαλύτερη ποσότητα απανθρακώματος δημιουργήθηκε από το FR6, ενώ για το LLDPE, από το FR3.

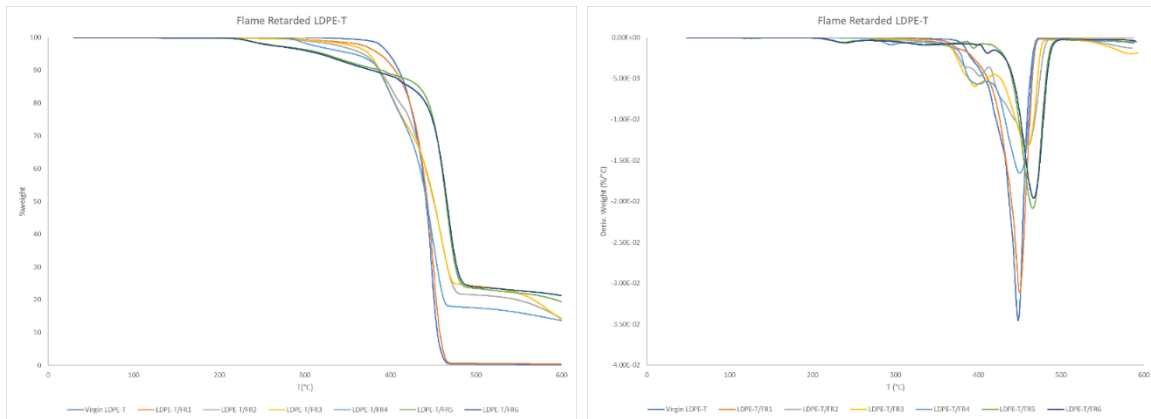
Όπως έχει αναφερθεί και στο 2^ο κεφάλαιο, η αναλογία των συστατικών του IFR παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του προστατευτικού απανθρακώματος που θα δημιουργηθεί κατά την καύση. Συγκεκριμένα, όταν η πηγή άνθρακα βρίσκεται σε μικρή αναλογία, το απανθράκωμα που δημιουργείται παρουσιάζει χειρότερη θερμική σταθερότητα [10]. Όταν όμως, η πηγή άνθρακα βρίσκεται σε πολύ μεγάλη αναλογία, σε σχέση με τον όξινο καταλύτη, λόγω της μη επαρκούς ποσότητας του τελευταίου, μεγάλο ποσοστό της πηγής άνθρακα εξατμίζεται, με αποτέλεσμα τη μικρότερη ποσότητα, αλλά και τη χειρότερη ποιότητα του απανθρακώματος [8], [10]. Στην παρούσα εργασία, τα FR3, FR5 και FR6 περιέχουν διαφορετικές αναλογίες και διαφορετικό τύπο πηγής άνθρακα. Παρατηρήθηκε ότι για τους δύο τύπους LDPE, μεγαλύτερο υπόλειμμα προέκυψε από τους επιβραδυντές FR5 και FR6, με μικρότερη αναλογία πηγή άνθρακα, σε σχέση με το FR3, ενώ το αντίθετο αποτέλεσμα προέκυψε, στην περίπτωση του LLDPE.

Πίνακας 4.15: Σύγκριση συνταγών FR3, FR5 και FR6

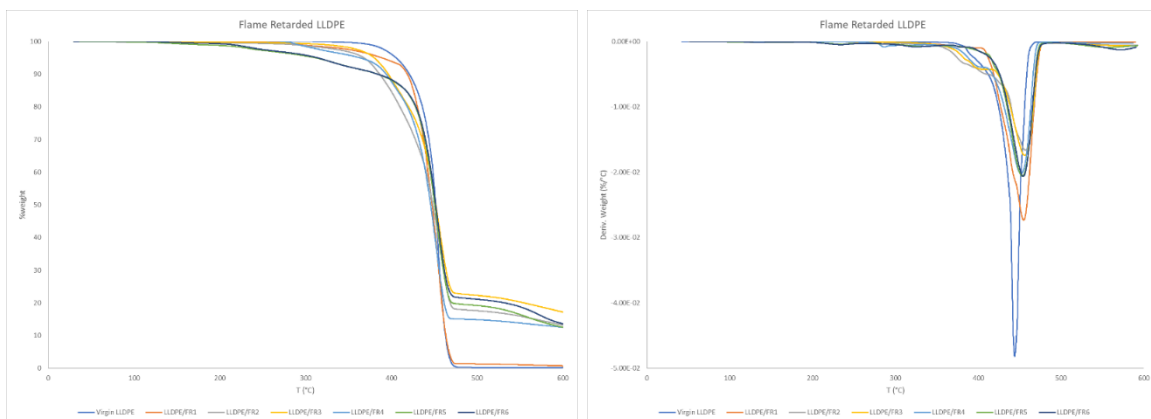
	Συνολική περιεκτ. IFR (% wt)	Πηγή άθρακα/ (APP+ADK)	LDPE-A Υπόλειμμα %	LDPE-T Υπόλειμμα %	LLDPE Υπόλειμμα %
FR-3	35	1:3	10.4	14.0	17.2
FR-5	35	1:4	15.5	19.4	12.5
FR-6	35	1:4	18.7	21.2	13.6



Σχήμα 4.22: Καμπύλες TG και DTG του παρθένου LDPE-A και των LDPE-A/FR1-6, σε περιβάλλον αέρα



Σχήμα 4.23: Καμπύλες TG και DTG του παρθένου LDPE-T και των LDPE-T/FR1-6, σε περιβάλλον αέρα



Σχήμα 4.24: Καμπύλες TG και DTG του παρθένου LLDPE και των LLDPE /FR1-6, σε περιβάλλον αέρα

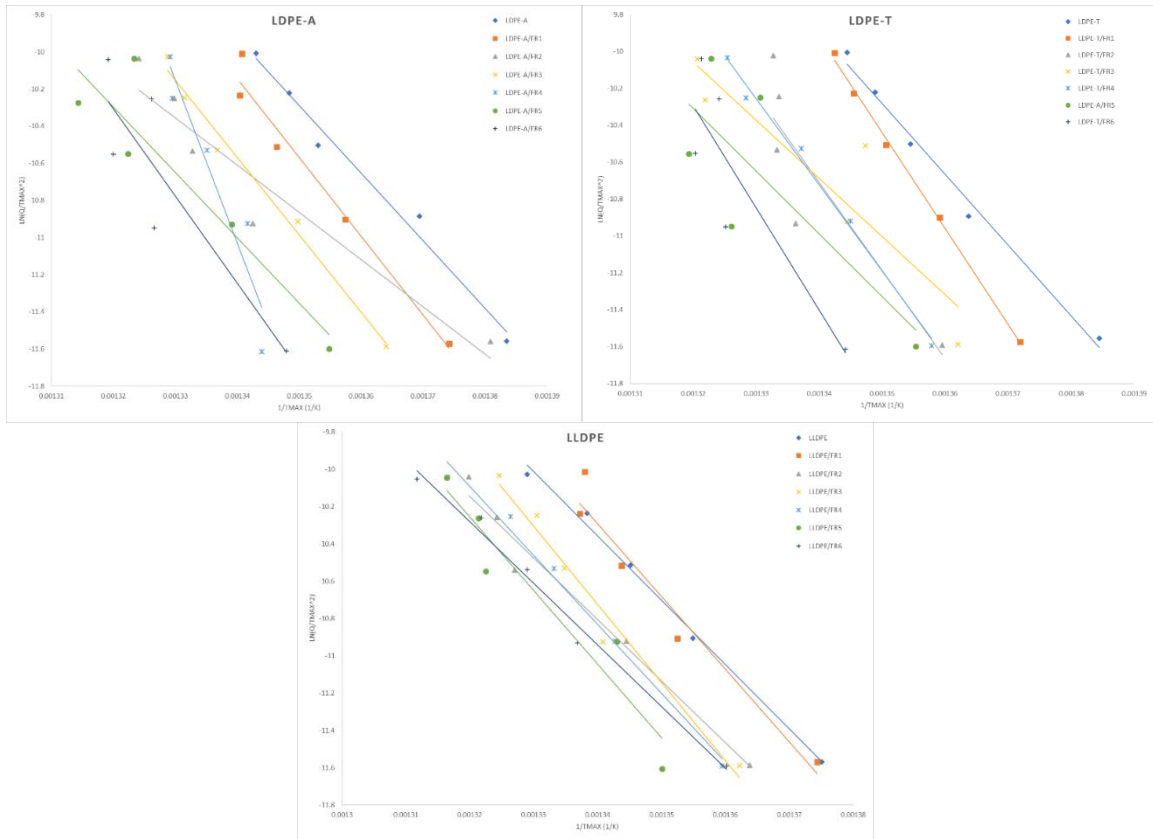
4.2.3.2 Κινητική αποικοδόμησης σε θερμο-οξειδωτικές συνθήκες

Για τα ενισχυμένα με επιβραδυντές καύσης υλικά, εφαρμόστηκαν αναλύσεις TGA σε διαφορετικούς ρυθμούς ($q = 5, 10, 15, 20, 25 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$), σε περιβάλλον αέρα, ώστε να γίνει αντιληπτή η ύπαρξη ή όχι συνεργιστικής δράσης μεταξύ των προσθέτων.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης, E_a , που υπολογίστηκαν για κάθε υλικό, με τη χρήση του μοντέλου του Kissinger, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές R^2 . Στα ενισχυμένα με επιβραδυντές καύσης υλικά, το μοντέλο των FWO δεν είχε εφαρμογή, καθώς οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, αλλά και των συντελεστών συσχέτισης δεν ικανοποιούσαν τις προϋποθέσεις ισχύος του μοντέλου.

Πίνακας 4.16: Τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και του συντελεστή συσχέτισης R^2 , όπως υπολογίστηκαν από την εφαρμογή του μοντέλου του Kissinger, για τα ενισχυμένα με FR πολυμερή

	E_a (kJ/mol)	R^2
LDPE-A	303	0.9823
LDPE-A/FR1	353	0.9714
LDPE-A/FR2	211	0.9167
LDPE-A/FR3	346	0.9874
LDPE-A/FR4	498	0.6825
LDPE-A/FR5	292	0.8607
LDPE-A/FR6	391	0.7822
LDPE-T	319	0.9894
LDPE-T/FR1	432	0.9977
LDPE-T/FR2	397	0.7877
LDPE-T/FR3	262	0.8391
LDPE-T/FR4	388	0.9923
LDPE-T/FR5	282	0.6190
LDPE-T/FR6	461	0.7612
LLDPE	287	0.9945
LLDPE/FR1	324	0.9538
LLDPE/FR2	274	0.9739
LLDPE/FR3	348	0.9728
LLDPE/FR4	308	0.9890
LLDPE/FR5	328	0.9139
LLDPE/FR6	274	0.9873



Σχήμα 4.25: Διαγράμματα $\ln\left(\frac{q}{T_d^2}\right)$ συναρτήσει $\frac{1}{T_d}$ για τα ενισχυμένα με FR πολυμερή

LDPE

Για τα δείγματα LDPE (-A και -T), παρατηρείται ότι οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης, R^2 , δεν είναι τόσο υψηλές, για τα ενισχυμένα δείγματα, όσο για τα παρθένα. Συγκεκριμένα, μόνο τα LDPE-A/FR1, LDPE-A/FR3, LDPE-T/FR1 και LDPE-T/FR4 παρουσιάζουν ικανοποιητική τιμή του συντελεστή ($R^2 > 0.95$). Αυτό εικάζεται πως οφείλεται στα πολλά (πάνω από δύο, στις περισσότερες περιπτώσεις) στάδια, από τα οποία αποτελείται η διεργασία της αποικοδόμησης, που μπορεί να εξαφανίζονται, όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης. Συνεπώς, οι αντίστοιχες τιμές της E_a , που υπολογίστηκαν, δε μπορούν να χαρακτηριστούν ως αξιόπιστες.

Όσον αφορά στα δείγματα, για τα οποία η τιμή του R^2 ήταν ικανοποιητική, αυτά φαίνεται να παρουσίασαν συνεργιστική δράση, αφού η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησής τους ήταν αυξημένη, σε σχέση με αυτή του παρθένου υλικού: 303, 353 και 346 για τα LDPE-A, LDPE-A/FR1

και LDPE-A/FR3 αντίστοιχα και 319, 432 και 388 για τα LDPE-T, LDPE-T/FR1 και LDPE-T/FR4 αντίστοιχα.

Όσον αφορά στα LDPE-A/FR3 και LDPE-T/FR4, η αύξηση αυτή της ενέργειας ενεργοποίησης της θερμο – οξειδωτικής αποικοδόμησης οφείλεται στην καλή θερμική σταθερότητα του απανθρακώματος, το οποίο σχηματίστηκε κατά την καύση του υλικού. Συνεπώς, εμποδίζεται η περαιτέρω αποικοδόμηση της πολυμερικής μήτρας, γεγονός που υποδεικνύει ικανοποιητική δράση του IFR [10].

Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι, ενώ δεν παρουσιάζεται υπόλειμμα, υπολογίζεται υψηλότερη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης της αποικοδόμησης των LDPE-A/FR1 και LDPE-T/FR1, σε σχέση με αυτή που υπολογίστηκε για τα αντίστοιχα παρθένα υλικά. Μάλιστα, έχει βρεθεί ότι στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου και σε αναλογίες 0.5% [23] και 0.3% [24], το Flamestab NOR116 δεν παρουσιάζει επιβράδυνση καύσης, ενώ παρατηρείται συνεργιστική δράση, αν συνδυαστεί με IFR.

LLDPE

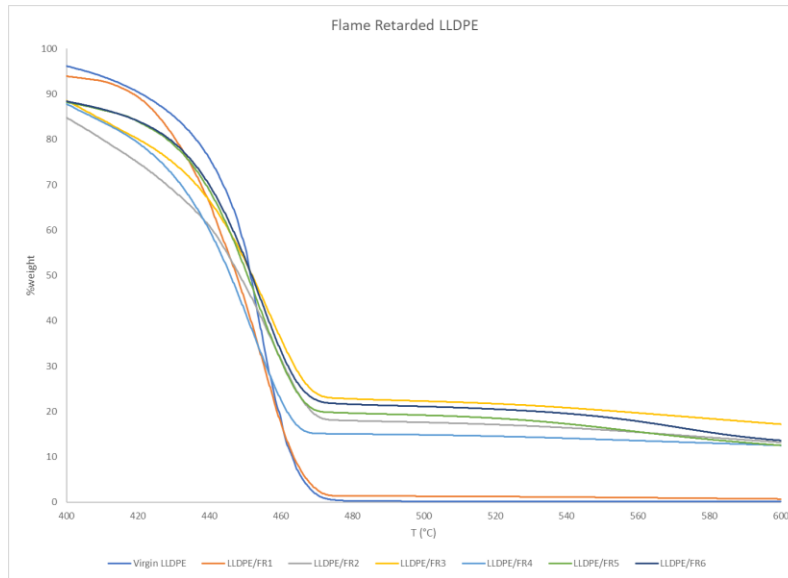
Για την περίπτωση του LLDPE, οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης, R^2 , είναι πολύ ικανοποιητικές, καθώς έχουν όλες τιμή >0.95 , με εξαίρεση το LLDPE/FR5, του οποίου, όμως δεν είναι <0.9 . Τη μεγαλύτερη τιμή E_a παρουσιάζει το δείγμα LLDPE/FR3, με $E_a=348$ kJ/mol, ενώ ακολουθούν τα LLDPE/FR1 ($E_a=324$ kJ/mol), LLDPE/FR4 ($E_a=308$ kJ/mol). Όπως προαναφέρθηκε, το LLDPE/FR3 είναι το δείγμα, που απέδωσε το μεγαλύτερο ποσοστό υπολείμματος απανθρακώματος (17.2%), ανάμεσα στα ενισχυμένα LLDPE. Βέβαια, ενώ και το LLDPE/FR4 απέδωσε σχεδόν ίσο ποσοστό υπολείμματος (12.5%) με τα LLDPE/FR2 και LLDPE/FR6 (13.2% και 13.6% αντίστοιχα), η ενέργεια ενεργοποίησης της αποικοδόμησης των δύο τελευταίων είναι μικρότερη από αυτή του παρθένου LLDPE, γεγονός που συνεπάγεται μη ικανοποιητική επιβράδυνση καύσης. Συνεπώς, είναι κατανοητό ότι το ποσοστό του υπολείμματος δεν είναι ενδεικτικό της ικανοποιητικής λειτουργίας του συστήματος επιβράδυνσης.

Όπως έχει προαναφερθεί, η ποιότητα και η θερμική σταθερότητα του απανθρακώματος είναι μεγάλης σημασίας. Μελετώντας τις καμπύλες αποικοδόμησης των LLDPE/FR1-6, για ρυθμό 10 °C/min, στην περιοχή των 460-600 °C, μετά το πέρας της αποικοδόμησης της πολυμερικής μήτρας

(Σχήμα 4.26), παρατηρείται ότι η μάζα του απανθρακώματος των LLDPE/FR3 και LLDPE/FR4 παραμένει πρακτικά σταθερή, ενώ αυτή του LLDPE/FR6 υπόκειται περαιτέρω θερμική αποικοδόμηση, γεγονός που συνεπάγεται ένα λιγότερο θερμικά σταθερό απανθράκωμα. Επομένως, συνάγεται ότι ο λόγος για τον οποίο το LLDPE/FR6 παρουσίασε μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης αποτελεί η κακή ποιότητα απανθρακώματος, που σχημάτισε.

Όπως έχει αναφερθεί, η αναλογία των συστατικών του IFR είναι καθοριστικός παράγοντας για την ποιότητα του προστατευτικού απανθρακώματος, που σχηματίζεται κατά την καύση. Μικρή αναλογία πηγής άνθρακα θα μπορούσε να οδηγήσει σε απανθράκωμα υποβαθμισμένης θερμικής σταθερότητας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρείται ότι το LLDPE/FR6, με αναλογία πηγής άνθρακα/όξινου καταλύτη 1:4, σχηματίζει λιγότερο θερμικά σταθερό απανθράκωμα από το LLDPE/FR3, με αναλογία πηγής άνθρακα/όξινου καταλύτη 1:3 (Πίνακας 4.15)

Γενικά, αυξάνοντας το ρυθμό θέρμανσης του δείγματος, θα πρέπει η απόδοση του απανθρακώματος να μειώνεται, δηλαδή να παρατηρείται μικρότερη ποσότητα υπολείμματος στο TGA. Στην περίπτωση του LLDPE/FR2 (Παράρτημα Α, Σχήμα Α 14), όμως, συμβαίνει το αντίθετο. Αυξάνοντας το ρυθμό θέρμανσης, σημειώνεται αύξηση στο υπόλειμμα του TGA. Μια εξήγηση για αυτό, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [10], θα μπορούσε να είναι πως το στρώμα του απανθρακώματος, που σχηματίστηκε έχει μειωμένη θερμική σταθερότητα και αποικοδομείται εύκολα σε περιβάλλον αέρα, με μεγαλύτερους χρόνους θέρμανσης. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί τη χαμηλή τιμή E_a , που παρουσιάζει το LLDPE/FR2.



Σχήμα 4.26: Καμπύλες TG των ενισχυμένων LLDPE δειγμάτων, στο θερμοκρασιακό εύρος, στο οποίο παρατηρείται αποικοδόμηση του απανθρακώματος, για κάποια από αυτά

4.3 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

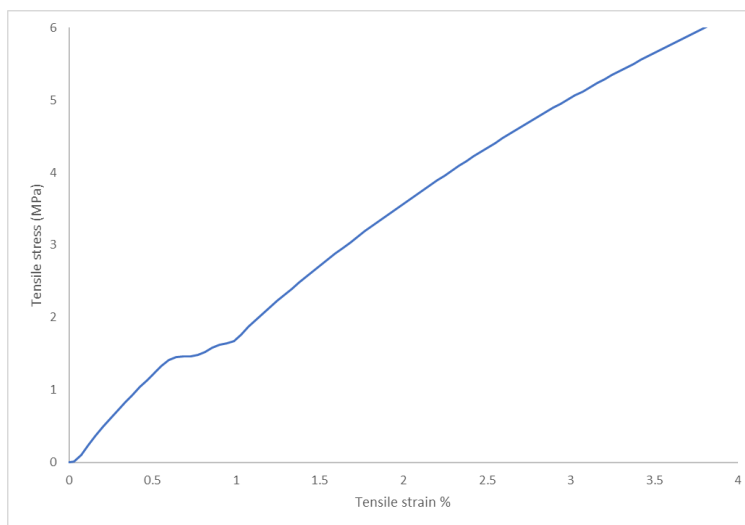
- [1] Tripathi D, Practical Guide to Polypropylene, Rapra, 2002.
- [2] http://tamtranco.com/UserFiles/File/Phu%20Gia/chong%20chay/Flamestab_NOR_116_TDS_1473784900.pdf. [Πρόσβαση 13/07/2018].
- [3] <https://www.mcatechnologies.com/downloads/mcappmtriazin765datasheet.pdf>. [Πρόσβαση 13/07/2018].
- [4] <http://www.mcatechnologies.com/downloads/mcappmtriazinehfdatasheet.pdf>. [Πρόσβαση 13/07/2018].
- [5] https://www.perstorp.com/en/products/charmor_dp40. [Πρόσβαση 13/07/2018].
- [6] https://www.perstorp.com/en/products/charmor_pp100. [Πρόσβαση 13/07/2018].
- [7] <https://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2014/03/18/16/31/Exolit-AP-422>. [Πρόσβαση 13/07/2018].
- [8] Liao S, Deng C, Huang S. "An efficient halogen-free flame retardant for polyethylene: piperazine modified ammonium polyphosphates with different structures" *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016; 34: 1339–1353.
- [9] <http://www.szvinova.com/tupian/201371011142573499.pdf>. [Πρόσβαση 13/07/2018].
- [10] Chen Y, Wang Q. "Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches in situ prepared in twin-screw extruder" *Polymer Degradation and Stability*, 2007; 92: 280-291.
- [11] Chen X, Yu J, Guo S. "Thermal Oxidative Degradation Kinetics of PP and PP/Mg(OH)₂ Flame Retardant Composites" *Journal of Applied Polymer Science*, 2007; 103: 1978-1984.
- [12] Dogan F, Sirin K, Kaya I, Balcan M. "The influence of CaCO₃ filler component on thermal decomposition process of PP/LDPE/DAP ternary blend" *Polymers Advanced Technologies*, 2010; 21: 512-519.
- [13] Turmanova SC, Genieva SD, Dimitrova AS, Vlaev LT. "Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropylene composites" *eXPRESS Polymer Letters*, 2008; 2: 133-146.
- [14] Kissinger HE. "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis" *Analytical Chemistry*, 1957; 29: 1702-1706.
- [15] Flynn JH, Wall L. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry*, 1966; 70: 487-489.
- [16] Ozawa T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965; 38: 1881-1886.
- [17] Lecouvet B, Bourbigot S, Sclavons M, Bailly C. "Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polypropylene/halloysite nanocomposites" *Polymer Degradation and Stability*, 2012; 97: 1745-1754.

- [18] Peterson JD, Vyazovkin S, Wight CA. "Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene)" *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001; 202: 775–784.
- [19] Yee TG, Lin OH, Bindumadhavan K, Doong R. "Unveiling the thermal kinetics and scissoring mechanism of neolaty polyethylene/reduced graphite oxide nanocomposites" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017; 123: 20-29.
- [20] Corrales T, Catalina C, Peinado NS, Allen E, Fontan E. "Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002; 147: 213-224.
- [21] Liang B, Hong X, Zhu M, Gao C, Wang C, Tsubaki N. "Synthesis of novel intumescent flame retardant containing phosphorus, nitrogen and boron and its application in polyethylene." *Polymer Bulletin*, 2015; 72: 2967–2978.
- [22] Makhlof G, Hassan M, Nour M, Abdel-Monem Y, Abdelkhalik A. "Evaluation of fire performance of linear low-density polyethylene containing novel intumescent flame retardant." *J Therm Anal Calorim*, 2017.
- [23] Huali X, Xuejun L, Rimin Z, Hongqiang L, Yajun Z, Xingrong Z, Jianhua G. "Effect and mechanism of N-alkoxy hindered amine on the flame retardancy, UV aging resistance and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene." *Polymer Degradation and Stability*, 2015; 167-177.
- [24] Lai X, Qiu J, Li H, Zhou R, Xie H, Zeng X. "Thermal degradation and combustion behavior of novel intumescent flame retardant polypropylene with N-alkoxy hindered amine" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016; 120: 361-370.

5 ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ LDPE

Τα δοκίμια εφελκυσμού LDPE-A και LDPE-T, που περιγράφονται στην παράγραφο 3.2, στο Σχήμα 3.1, χωρίς την προσθήκη σταθεροποιητών ακτινοβολίας/θερμικών σταθεροποιητών, υπέστησαν επιταχυνόμενη θερμική γήρανση σε φούρνο με κυκλοφορία αέρα, θερμοκρασίας 100°C. Κατά τη διάρκεια της γήρανσης, η οποία είχε συνολική διάρκεια 75 ημερών, μετρήθηκαν οι μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες (αντοχή στον εφελκυσμό και επιμήκυνση μέχρι τη θραύση), καθώς και στο δείκτη ροής τήγματος (MFI). Σε επόμενο στάδιο της έρευνας, θα μελετηθεί η επιταχυνόμενη θερμική γήρανση των σταθεροποιημένων πολυμερών.

Σημείωση: Το μέτρο ελαστικότητας ισοδυναμεί με την κλίση στο αρχικό, γραμμικό διάστημα της καμπύλης τάσης – επιμήκυνσης. Το μέγεθος αυτό υπολογίστηκε για κάθε δείγμα σε διαφορετικό εύρος επιμήκυνσης, καθώς παρατηρήθηκαν ορισμένες διαταραχές στα αρχικά διαστήματα των καμπυλών, λόγω προβλήματος, που εντοπίστηκε στις αρπάγες του οργάνου, που χρησιμοποιήθηκε για τη δοκιμή αντοχής σε εφελκυσμό. Στο Σχήμα 5.1, δίνεται ένα παράδειγμα των διαταραχών αυτών. Για το λόγο αυτό, τα δεδομένα που αντιστοιχούν στο μέγεθος αυτό, αν και παρουσιάζονται στην παρούσα μελέτη, δε μπορούν να χαρακτηρισθούν ως αξιόπιστα. Επομένως, μεγαλύτερη βαρύτητα θα δοθεί στα δεδομένα της μέγιστης τάσης και επιμήκυνσης.



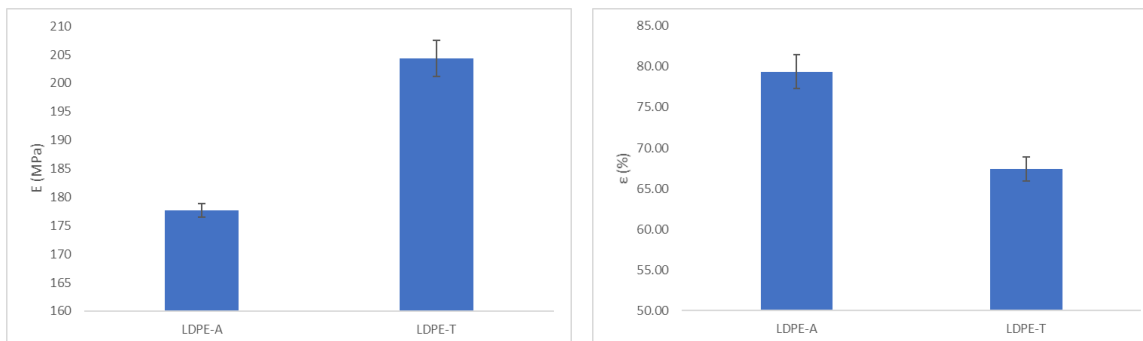
Σχήμα 5.1: Διαταραχές στην καμπύλη τάσης – επιμήκυνσης

5.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ (ΗΜΕΡΑ 0)

Οι δύο ποιότητες πολυαιθυλενίου χαρακτηρίστηκαν ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες και τον δείκτη ροής τήγματος, πριν τη θερμική τους γήρανση. Σύμφωνα με τα δεδομένα, που μετρήθηκαν, για το LDPE-T παρατηρήθηκε μεγαλύτερη τιμή του μέτρου ελαστικότητας, E , (204 MPa) και μικρότερη τιμή μέγιστης επιμήκυνσης, ϵ_{\max} (66%), σε σχέση με το LDPE-A (178 MPa και 79%, αντίστοιχα). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει μια πιο ψαθυρή συμπεριφορά του LDPE-T. Επιπρόσθετα, η αντοχή στον εφελκυσμό (σ_{\max}) κυμαίνεται σε εύρος 17.7-19 MPa, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [1].

Πίνακας 5.1: Ιδιότητες των δοκιμών πριν τη θερμική τους γήρανση (0 ημέρες)

Ιδιότητες	LDPE-A	LDPE-T
σ_{\max} (MPa)	17.7 ± 0.24	19.0 ± 0.18
ϵ_{\max} (%)	79.3 ± 2.1	67.4 ± 1.5
E (MPa)	177.7 ± 1.1	204.3 ± 3.2
MFI (g/10min)	0.15 ± 0.05	0.22 ± 0.01



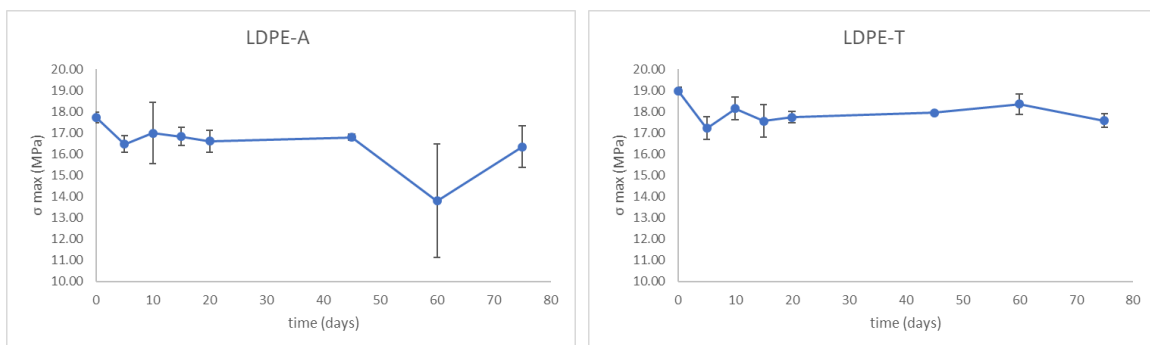
Σχήμα 5.2: Μέτρο ελαστικότητας (αριστερά) και μέγιστη επιμήκυνση (δεξιά) για τα LDPE-A και LDPE-T, πριν τη θερμική τους γήρανση (0 ημέρες)

Όσον αφορά στο δείκτη ροής τήγματος, το LDPE-T παρουσίασε μεγαλύτερη τιμή από το LDPE-A (0.22 και 0.15 g/10min, αντίστοιχα). Είναι ενδιαφέρον, ότι η τιμή του δείκτη ροής τήγματος των πολυμερών πριν την επεξεργασία τους για την παραγωγή των δοκιμών εφελκυσμού (dog-bones), ήταν, όπως έχει αναφερθεί, 0.3 g/10min και για τα δύο υλικά. Από τη μείωση αυτή του

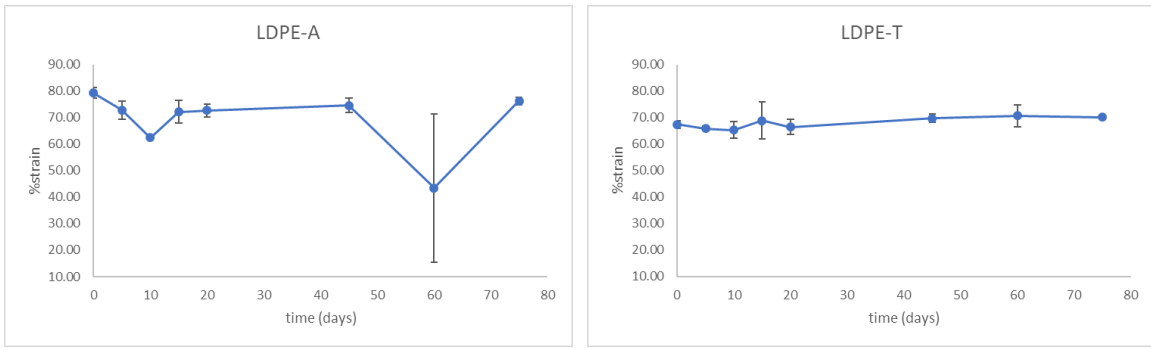
MFI συνάγεται ότι κατά την επεξεργασία έλαβαν χώρα αντιδράσεις διακλάδωσης (cross-linking) μεταξύ των μακρομορίων. Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με τη βιβλιογραφία [2], καθώς λόγω έλλειψης οξυγόνου στις συνθήκες της επεξεργασίας του πολυμερούς (εκβολή και χύτευση) ευνοείται η δημιουργία διακλαδώσεων, σε βάρος της σχάσης των αλυσίδων. Μάλιστα, το LDPE-A παρουσιάζει μεγαλύτερη μείωση της τιμής του MFI, άρα και εντονότερο το φαινόμενο της διακλάδωσης, σε σχέση με το LDPE-T, λόγω της μορφής του μακρομορίου του. Συγκεκριμένα, ως προϊόν αυτόκλειστου αντιδραστήρα διαθέτει εγγενώς μεγαλύτερο αριθμό διακλαδώσεων, από το προϊόν αυλωτού αντιδραστήρα, LDPE-T, επομένως και περισσότερα τριτοταγή άτομα άνθρακα, από τα οποία, όπως έχει τονιστεί στη θεωρία, αποσπάται πιο εύκολα, σε σχέση με τους δευτεροταγείς, ένα άτομο υδρογόνου από τον C-H δεσμό. Δημιουργούνται, λοιπόν, ελεύθερες ρίζες, που τελικά, λόγω έλλειψης οξυγόνου, αντιδρούν μεταξύ τους, δημιουργώντας περαιτέρω διακλαδώσεις.

5.2 ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

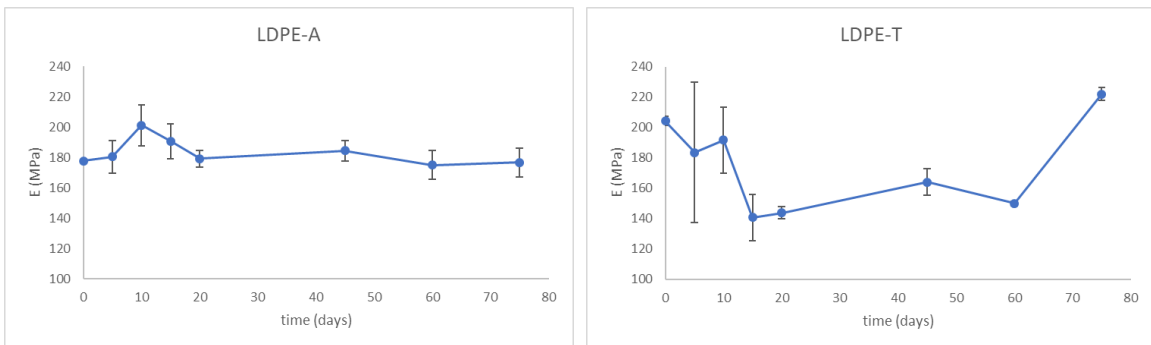
Τα δείγματα, στη συνέχεια, εισήχθησαν σε φούρνο θερμοκρασίας 100°C και πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες μετά από 5, 10, 15, 20, 45, 60 και 75 ημέρες. Τα Σχήματα 5.3 - 5.6 και οι Πίνακες 5.2 και 5.3, παρουσιάζουν τις μεταβολές, λόγω γήρανσης, των δειγμάτων στις μηχανικές τους ιδιότητες και στον δείκτη ροής τήγματος.



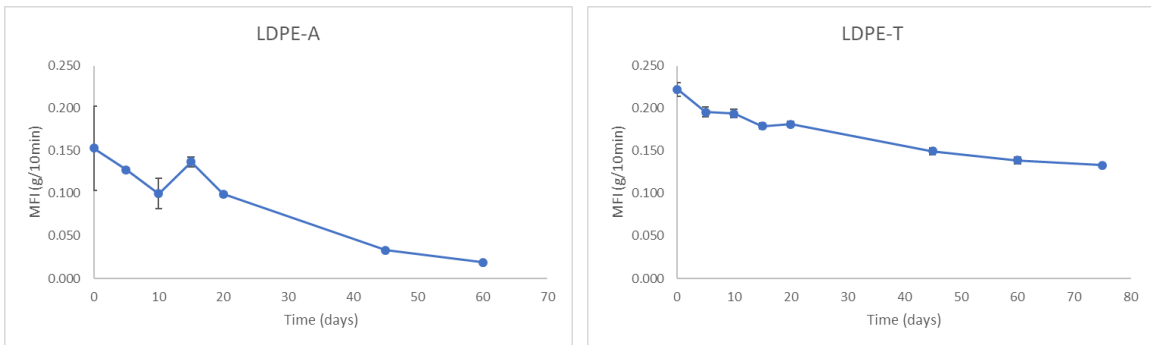
Σχήμα 5.3: Μεταβολή της μέγιστης τάσης εφελκυσμού των LDPE-A και LDPE-T, κατά την επιταχυνόμενη θερμική γήρανση (μη αξιόπιστη μέτρηση στις 60 ημέρες για το LDPE-A)



Σχήμα 5.4: Μεταβολή της μέγιστης παραμόρφωσης των LDPE-A και LDPE-T, κατά την επιταχυνόμενη θερμική γήρανση (μη αξιόπιστη μέτρηση στις 60 ημέρες για το LDPE-A)



Σχήμα 5.5: Μεταβολή του μέτρου ελασικότητας των LDPE-A και LDPE-T, κατά την επιταχυνόμενη θερμική γήρανση



Σχήμα 5.6: Μεταβολή του MFI των LDPE-A και LDPE-T, κατά την επιταχυνόμενη θερμική γήρανση

Πίνακας 5.2: Μηχανικές ιδιότητες LDPE-A και LDPE-T κατά την επιταχυνόμενη θερμική γήρανση

LDPE-A				LDPE-T		
Χρόνος	σ_{\max}	ϵ_{\max}	Μέτρο ελαστικότητας	σ_{\max}	ϵ_{\max}	Μέτρο ελαστικότητας
ημέρες	MPa	%	MPa	MPa	%	MPa
0	17.7 ± 0.2	79.3 ± 2.1	177.7 ± 1.2	19.0 ± 0.2	67.4 ± 1.5	204.3 ± 3.2
5	16.5 ± 0.4	72.8 ± 3.5	180.5 ± 10.7	17.2 ± 0.5	65.8 ± 0.9	183.5 ± 46.3
10	17.0 ± 1.4	62.5 ± 0.6	201.3 ± 13.5	18.2 ± 0.5	65.3 ± 3.2	191.8 ± 21.7
15	16.8 ± 0.4	72.2 ± 4.3	190.8 ± 11.4	17.6 ± 0.8	68.9 ± 7.0	140.8 ± 15.2
20	16.6 ± 0.5	72.7 ± 2.4	179.3 ± 5.4	17.7 ± 0.3	66.5 ± 2.9	143.8 ± 4.1
45	16.8 ± 0.2	74.6 ± 2.8	184.5 ± 6.9	18.0 ± 0.1	69.7 ± 1.5	164.0 ± 8.7
60	13.8 ± 2.7	43.5 ± 28.0	175.0 ± 9.5	18.4 ± 0.5	70.6 ± 4.2	150.0 ± 1.4
75	16.4 ± 1.0	76.2 ± 1.5	176.8 ± 9.4	17.6 ± 0.3	70.1 ± 0.7	222.0 ± 4.3

Πίνακας 5.3: MFI κατά την επιταχυνόμενη θερμική γήρανση

Χρόνος	LDPE-A	LDPE-T
ημέρες	MFI (g/10min)	
0	0.15 ± 0.05	0.22 ± 0.01
5	0.13 ± 0.00	0.20 ± 0.01
10	0.10 ± 0.02	0.19 ± 0.01
15	0.14 ± 0.01	0.18 ± 0.00
20	0.10 ± 0.00	0.18 ± 0.00
45	0.03 ± 0.00	0.15 ± 0.00
60	0.02 ± 0.00	0.14 ± 0.00
75	-	0.13 ± 0.00

Για την περίπτωση του LDPE-A παρατηρείται, τις πρώτες 10 ημέρες, μια μείωση της μέγιστης παραμόρφωσης, ϵ , και του MFI, ενώ ταυτόχρονα αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, E . Μείωση του MFI συνεπάγεται αύξηση του αριθμού των διακλαδώσεων. Οι τρεις αυτές παράμετροι,

λοιπόν, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το υλικό απέκτησε μεγαλύτερη ψαθυρότητα, ενδεχομένως λόγω αύξησης της κρυσταλλικότητάς του. Στις 15 ημέρες, όμως, τα μεγέθη της μέγιστης παραμόρφωσης, του μέτρου ελαστικότητας, και του MFI επανέρχονται στις αρχικές τους τιμές (0 ημέρες). Στο διάστημα των 15 έως 45 ημερών, δεν παρατηρείται αισθητή μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων του LDPE-A, όμως, σημειώνεται μείωση του MFI, δηλαδή περαιτέρω δημιουργία διακλαδώσεων. Μάλιστα, η τιμή του δείκτη ροής τήγματος, που αντιστοιχεί στο δείγμα των 45 ημερών παρουσιάζει σημαντική πτώση από την αρχική τιμή του, στις 0 ημέρες (0.03 g/10min, δηλαδή μείωση κατά 78%). Σύμφωνα με το ISO 1133, η χαμηλότερη μετρούμενη τιμή MFI, θα πρέπει να είναι 0.1 g/10min. Στην περίπτωση, που μετρηθεί μικρότερη τιμή από αυτή, θα πρέπει να αυξηθεί η πίεση στο ροόμετρο εκβολής, δηλαδή το βάρος που τοποθετείται στο έμβολο, και να επαναληφθεί η μέτρηση. Για λόγους σύγκρισης, όμως, στην παρούσα μελέτη, κρατήθηκαν οι ίδιες συνθήκες MFI για όλα τα δείγματα. Στο δείγμα των 60 ημερών, παρατηρήθηκαν πιο έντονες μεταβολές, τόσο στις ιδιότητές του, όσο και στη μορφή της επιφάνειάς του. Αρχικά, παρατηρείται αισθητή μείωση της μέγιστης τάσης, αλλά και της μέγιστης παραμόρφωσης, σε σχέση με τις αρχικές τιμές (22 και 45% αντίστοιχα), με μεγάλες, όμως, τιμές σφάλματος και για τα δύο μεγέθη (19 και 64% RSD, αντίστοιχα). Ταυτόχρονα, μετράται και η χαμηλότερη τιμή του δείκτη ροής τήγματος (0.02 g/10min, δηλαδή, μείωση κατά 87% από την αρχική τιμή, στις 0 ημέρες). Όσον αφορά στην επιφάνεια του δείγματος, έχουν εμφανιστεί ρωγμές πάνω σε αυτή, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.7, γεγονός που εξηγεί και την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. Παρόλα αυτά, στις 75 ημέρες, οι μηχανικές ιδιότητες επιστρέφουν στις αρχικές τιμές τους. Λόγω της χαμηλότερης των ορίων τιμής MFI, που μετρήθηκε στις δύο προηγούμενες δειγματοληψίες, δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις MFI για το δείγμα LDPE-A των 75 ημερών, όμως αναμένεται περαιτέρω πτώση του.



Σχήμα 5.7: LDPE-T και LDPE-A μετά από 60 ημέρες στους 100°C. Είναι εμφανείς οι ρωγμές στην επιφάνεια του δείγματος του LDPE-A.

Η αποικοδόμηση του LDPE-T, στο διάστημα των 75 ημερών, ήταν πιο ήπια από αυτή του LDPE-A. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές της μέγιστης τάσης και της μέγιστης παραμόρφωσης δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτες μεταβολές, μέχρι και τις 75 ημέρες. Όσον αφορά στο MFI, στο διάστημα της γήρανσης, εμφανίζει μια σχεδόν γραμμική ελάττωση, με μικρή κλίση, με τελική τιμή περίπου 40% μικρότερη από την αρχική. Το μέτρο ελαστικότητας του υλικού δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή τις πρώτες 10 ημέρες, ενώ από τις 15 έως και τις 60 ημέρες παραμένει σταθερά μειωμένο, κατά περίπου 30%, από την αρχική του κατάσταση (0 ημέρες). Στην εκτίμηση του μέτρου ελαστικότητας των 75 ημερών, αυτό εμφανίζει αύξηση, και μάλιστα η τιμή του είναι μεγαλύτερη από την αρχική του κατάσταση πριν τη γήρανση. Η μεταβολή αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί σε κρυστάλλωση του υλικού. Τέλος, εν αντιθέσει με το LDPE-A, τα δείγματα που λήφθηκαν στις 60 ημέρες, δεν εμφάνισαν ρωγμές στην επιφάνειά τους (Σχήμα 5.7).

Από τα παραπάνω, γίνεται κατανοητό ότι στο διάστημα των 75 ημερών, το υλικό που καταπονείται περισσότερο είναι το LDPE-A, το οποίο στο πέρας αυτού του διαστήματος παρουσιάζει σημαντικά αυξημένο μοριακό βάρος, ενώ τα δείγματα των 60 ημερών παρουσίασαν ρωγμές. Αντίθετα, το LDPE-T, ενώ φαίνεται να αυξάνεται ο αριθμός των διακλαδώσεών του, εμφανίζει πιο ήπια αποικοδόμηση.

Στο σημείο αυτό, είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψιν και ο βαθμός διακλάδωσης του LDPE, καθώς είναι ένας παράγοντας, που επηρεάζει την αποικοδόμησή του [3]. Όπως έχει προαναφερθεί, το LDPE-A, που εγγενώς περιέχει περισσότερες διακλαδώσεις, άρα και περισσότερους τριτοταγείς άνθρακες είναι πιο ευπαθές στην αποικοδόμηση. Αυτό συμβαίνει, καθώς η αντίδραση

απόσπασης ενός ατόμου υδρογόνου από έναν τριτοταγή άνθρακα, δηλαδή η σχάση του δεσμού $(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$, έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης από την ίδια αντίδραση σε δευτεροταγή άθρακα, δηλαδή η σχάση του δεσμού $(\text{CH}_3)_2\text{CH-H}$ [2]. Η παρουσία περισσότερων διακλαδώσεων στο μόριο του LDPE-A, σε σχέση με το LDPE-T, εικάζεται ότι συνέβαλε στην ταχύτερη αποικοδόμησή του.

Σε βιβλιογραφία [4], όπου έχει πραγματοποιηθεί επιταχυνόμενη θερμική γήρανση σε φιλμ πολυαιθυλενίου, στους 100°C , παρατηρείται δραματική μείωση της μέγιστης τάσης και παραμόρφωσης, σε διάστημα περίπου 400 ωρών. Μάλιστα, οι καμπύλες τάση – χρόνος γήρανσης και παραμόρφωση – χρόνος γήρανσης παρουσιάζουν μια αρχική αύξηση, έως την επίτευξη ενός μεγίστου. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην αρχική δημιουργία διακλαδώσεων του LDPE, ενώ η ελάττωση, που ακολουθεί οφείλεται στη θερμική του οξείδωση. Όμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και από επιταχυνόμενη θερμική γήρανση φιλμ, στους 70°C [5]. Στην παρούσα εργασία, όπου δεν έγινε η χρήση φιλμ, αλλά αρκετά μεγαλύτερων σε πάχος δοκιμίων (3mm), δεν παρατηρείται όμοια συμπεριφορά. Αντίθετα, σημειώνεται μια σχεδόν σταθερή πορεία για το διάστημα των 75 ημερών, και για τα δύο πολυμερή, που εξετάζονται. Εξάγεται, λοιπόν, το συμπέρασμα ότι το πάχος του δείγματος είναι μεγάλης σημασίας, όσον αφορά στη θερμική αποικοδόμηση του LDPE. Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 1.3.4.2, σε δείγματα μεγαλύτερου πάχους, ενδέχεται να εμπλέκονται φαινόμενα μεταφοράς του οξυγόνου, από την επιφάνεια στον κυρίως όγκο [6]. Έτσι, λόγω έλλειψης οξυγόνου, είναι πιθανόν στο εσωτερικό του δείγματος να πραγματοποιείται διακλάδωση (cross-linking) των αλυσίδων. Με αυτό τον τρόπο, δικαιολογείται η συνεχής μείωση της τιμής του MFI, που παρατηρήθηκε, κατά τη διάρκεια της γήρανσης.

5.3 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Mark HF. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd Edition, John Wiley & Sons.
- [2] Al-Malaika S. «Oxidative degradation and stabilisation of polymers» *International Materials Reviews*, 2003; 48: 165-185.
- [3] Corrales T, Catalina C, Peinado NS, Allen E, Fontan E. «Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data» *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002; 147: 213-224.
- [4] Budrugaec P, Segal E. «Changes in the mechanical properties and thermal behaviour of LDPE in response to accelerated thermal aging» *Journal of thermal analysis*, 1998; 53: 801-808.
- [5] El-Awady MM. «Natural Weathering, Artificial Photo-Oxidation, and Thermal Aging of Low Density Polyethylene: Grafting of Acrylic Acid onto Aged Polyethylene Films» *Journal of Applied Polymer Science*, 2003; 87: 2365-2371.
- [6] Celina MC. «Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction» *Polymer Degradation and Stability*, 2013; 98: 2419-2429.

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟ-ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΟΛΕΦΙΝΩΝ

Από τη μελέτη της θερμικής και θερμο – οξειδωτικής αποικοδόμησης στο TGA των LDPE-A, LDPE-T, LLDPE και PP εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα:

- Κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση σε οξειδωτικές συνθήκες, λόγω της παρουσίας του οξυγόνου, η απώλεια μάζας ξεκινάει, αλλά και φτάνει στο μέγιστο ρυθμό της, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, από τις αντίστοιχες της θερμικής αποικοδόμησης σε αδρανείς συνθήκες.
- Το πολυπροπυλένιο αποικοδομείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από το πολυαιθυλένιο, τόσο σε περιβάλλον αέρα, όσο και σε περιβάλλον αζώτου. Το πολυαιθυλένιο είναι, λοιπόν, πιο θερμικά σταθερό από το πολυπροπυλένιο.
- Οι μέθοδοι Kissinger και Flynn – Wall – Ozawa είχαν καλή εφαρμογή στη μελέτη της κινητικής της αποικοδόμησης, και για τα τέσσερα πολυμερή. Οι συντελεστές συσχέτισης παρουσίασαν ικανοποιητικές τιμές ($R^2 > 0.95$) και, όσον αφορά στο μοντέλο FWO, οι διαφορετικές τιμές της E_a , που υπολογίστηκαν δεν είχαν μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους ($RSD \leq 4\%$).

Όσον αφορά στη λειτουργία των επιβραδυντών καύσης, μετά την ενσωμάτωσή τους στα LDPE-A, LDPE-T και LLDPE βρέθηκαν τα εξής αποτελέσματα:

- Οι θερμοκρασίες $T_{d5\%}$ -δηλαδή οι θερμοκρασίες στις οποίες παρατηρείται απώλεια του 5% της αρχικής μάζας του δείγματος- των ενισχυμένων υλικών είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες των υλικών χωρίς πρόσθετο. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη θερμική σταθερότητα των μορίων των προσθέτων, σε σχέση με τα μακρομόρια του πολυαιθυλενίου.
- Οι θερμοκρασίες T_d -δηλαδή οι θερμοκρασίες στο μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας- των ενισχυμένων με επιβραδυντές καύσης πολυμερών είναι μετατοπισμένες σε υψηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με τις αντίστοιχες των παρθένων υλικών. Η συμπεριφορά αυτή δικαιολογείται από το σχηματισμό ενός θερμικά σταθερού πορώδους απανθρακώματος,

κατά την καύση, το οποίο σχηματίζει ένα φυσικό εμπόδιο, που λειτουργεί ως μόνωση στη μεταφορά θερμότητας και μάζας, εμποδίζοντας, έτσι, τη συντήρηση της καύσης.

- Αύξηση της θερμικής σταθερότητας συνδέεται με αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης. Συνεπώς, σωστή λειτουργία του επιβραδυντή καύσης συνεπάγεται αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης της αποικοδόμησης του ενισχυμένου υλικού, σε σχέση με το παρθένο. Για τα δείγματα LDPE, τα LDPE-A/FR1, LDPE-A/FR3, LDPE-T/FR1 και LDPE-T/FR4 παρουσίασαν αυξημένη ενέργεια ενεργοποίησης, σε σχέση με τα αντίστοιχα παρθένα πολυμερή. Τα LDPE-A/FR3 και LDPE-T/FR4 φαίνεται να σχημάτισαν ένα θερμικά σταθερό απανθράκωμα, γεγονός το οποίο αντικατοπτρίζεται και στο υπόλειμμα του TGA (10.3 και 13.6% αντίστοιχα). Το FR1, το οποίο είναι μια αλκοξυαμίνη, εμπλέκεται στις αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών, κατά την καύση, χωρίς να δημιουργεί απανθράκωμα, και παρέχει ικανοποιητική βραδυκαυστότητα (flame retardancy) στις δύο ποιότητες LDPE.

Για την περίπτωση του LLDPE, τα δείγματα που παρουσίασαν αυξημένη ενέργεια ενεργοποίησης ήταν τα LLDPE/FR3, LLDPE/FR1 και LLDPE/FR4. Παρατηρείται ότι το FR1 παρουσιάζει ικανοποιητική δράση και με το LLDPE. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, ενώ τα LLDPE/FR2 και LLDPE/FR6 απέδωσαν σχεδόν ίδιο ποσοστό υπολείμματος, σε σχέση με το LLDPE/FR4 στο TGA, παρουσίασαν χαμηλή τιμή E_a . Συνεπώς, το ποσοστό του υπολείμματος ενδέχεται να μην είναι ενδεικτικό της αποτελεσματικότητας του IFR, αλλά είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψιν και η ποιότητα και η θερμική σταθερότητα του απανθρακώματος, που σχηματίζεται.

Ένας παράγοντας σημαντικός για την ποιότητα του προστατευτικού απανθρακώματος, που σχηματίζεται κατά την καύση, είναι η αναλογία των συστατικών του IFR. Όταν η πηγή άνθρακα βρίσκεται σε μικρή αναλογία, το απανθράκωμα που δημιουργείται παρουσιάζει χειρότερη θερμική σταθερότητα. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται από την περίπτωση του LLDPE. Το LLDPE/FR6, με αναλογία όξινου καταλύτη/πηγής άνθρακα 1:4, σχηματίζει λιγότερο θερμικά σταθερό απανθράκωμα από το LLDPE/FR3, με αναλογία όξινου καταλύτη/πηγής άνθρακα 1:3.

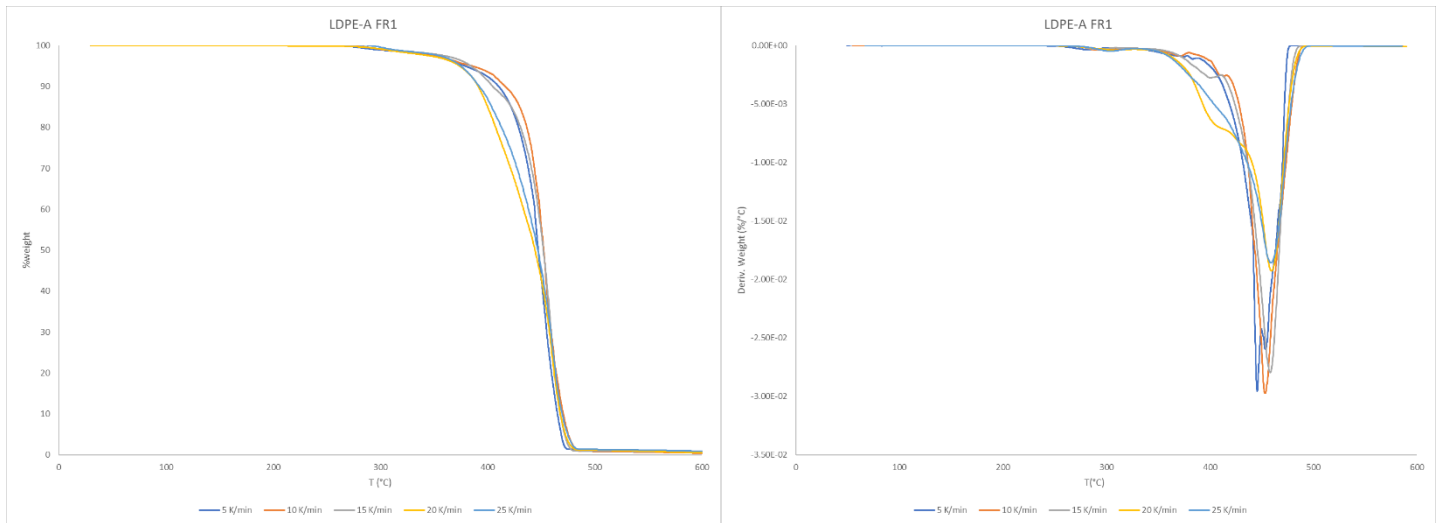
- Η μέθοδος Flynn – Wall – Ozawa δεν ήταν εφαρμόσιμη για τα ενισχυμένα υλικά, λόγω των πολλών σταδίων, που παρουσιάζει η αποικοδόμησή τους. Η μέθοδος Kissinger εφαρμόστηκε σε όλα τα ενισχυμένα LLDPE, πλην ενός, και σε τέσσερα LDPE.

6.2 ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ LDPE

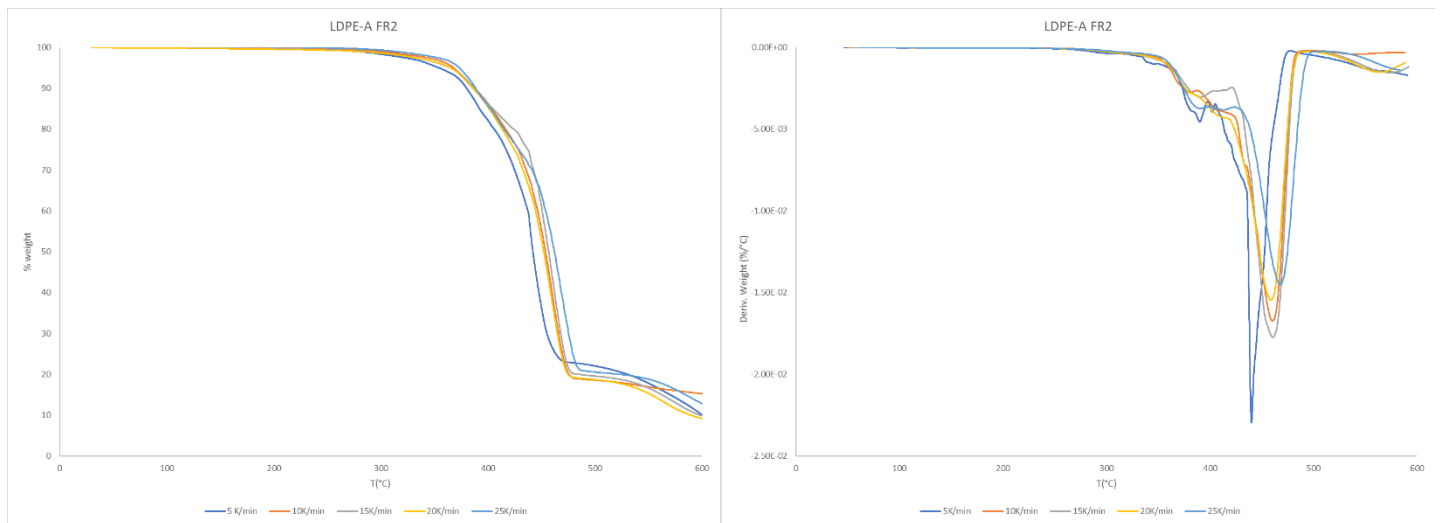
Μετά την επεξεργασία των LDPE-A και LDPE-T για την παραγωγή των δοκιμών εφελκυσμού, την επιταχυνόμενη θερμική τους γήρανση και το χαρακτηρισμό τους, προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Για τα δύο δείγματα LDPE, κατά την επεξεργασία, αλλά και κατά τη γήρανση, παρουσιάστηκε αύξηση του αριθμού των διακλαδώσεων (cross-linking), και επομένως μείωση του MFI. Η μεγαλύτερη αύξηση εκδηλώθηκε για το LDPE-A, και στις δύο περιπτώσεις (επεξεργασία και επιταχυνόμενη θερμική γήρανση). Αυτό συνέβη λόγω των περισσότερων διακλαδώσεων, που εγγενώς περιέχει το LDPE-A, σε σχέση με το LDPE-T. Προφανώς, περισσότερες διακλαδώσεις συνεπάγονται περισσότερα τριτοταγή άτομα άνθρακα, τα οποία είναι λιγότερο σταθερά στη θερμότητα από τα αντίστοιχα δευτεροταγή, επομένως και υποψήφια για το σχηματισμό ελευθέρων ριζών.
Ενδεικτικά, το LDPE-A παρουσίασε ελάττωση του MFI κατά 87% από την αρχική τιμή στο διάστημα των 60 ημερών, έναντι του LDPE-T, με ελάττωση κατά 40%.
- Στο διάστημα των πρώτων 45 ημερών δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μεταβολή στις μηχανικές ιδιότητες των δύο δειγμάτων. Στη δειγματοληψία των 60 ημερών, το LDPE-A παρουσιάζει ρωγμές στην επιφάνειά του και υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του, με την εμφάνιση, όμως, σημαντικού σφάλματος στις τιμές της μέγιστης τάσης και παραμόρφωσης. Παρ'όλα αυτά, το δείγμα του LDPE-A που λήφθηκε στις 75 ημέρες δεν παρουσίασε ρωγμές, αλλά ούτε υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες, σε σχέση με τα δείγματα των πρώτων ημερών. Το LDPE-T φαίνεται να παραμένει ανεπηρέαστο καθ'όλη τη διάρκεια της γήρανσης.
- Το πάχος του δείγματος, που υπόκειται σε επιταχυνόμενη θερμική γήρανση, είναι ένας παράγοντας, που πρέπει να ληφθεί υπόψιν, λόγω της παρουσίας φαινομένων περιορισμένης διάχυσης του οξυγόνου στον όγκο του δείγματος.

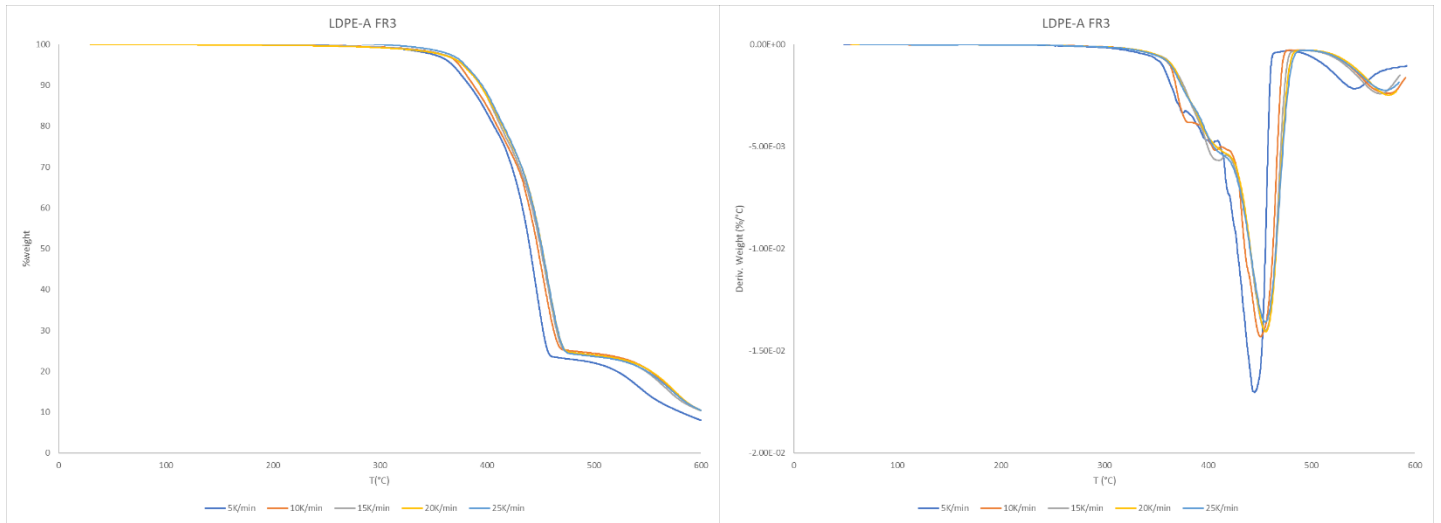
Παράρτημα Α Διαγράμματα TGA των LDPE-A, LDPE-T και LLDPE με ενσωματωμένους επιβραδυντές καύσης, FR1-6 στους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης



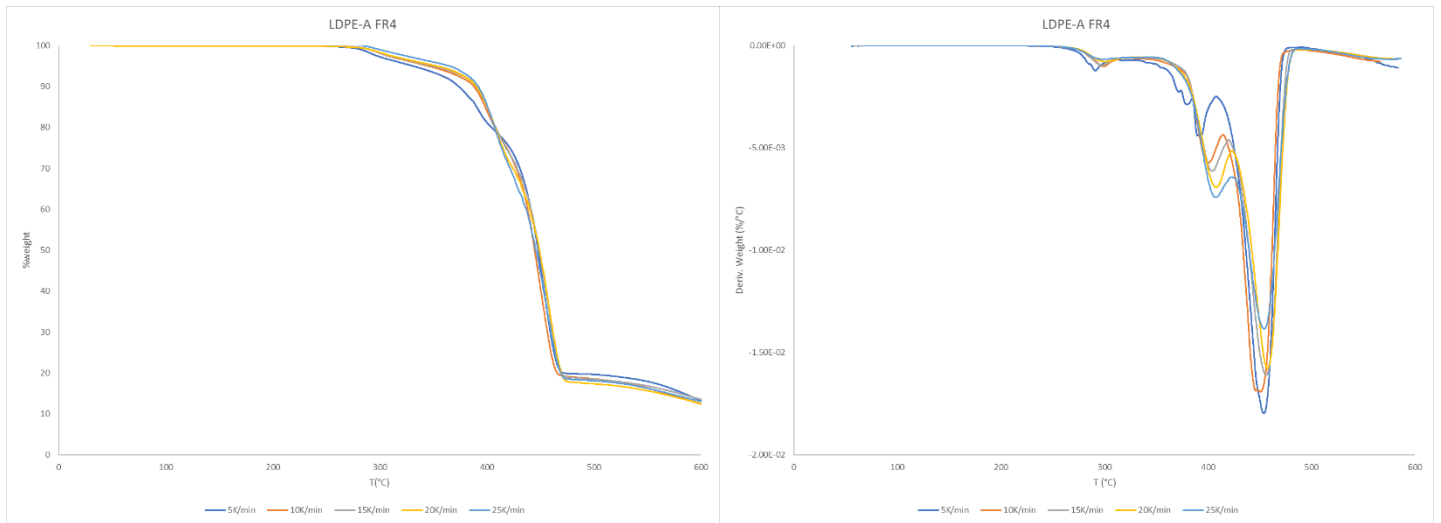
Σχήμα Α 1: LDPE-A/FR1



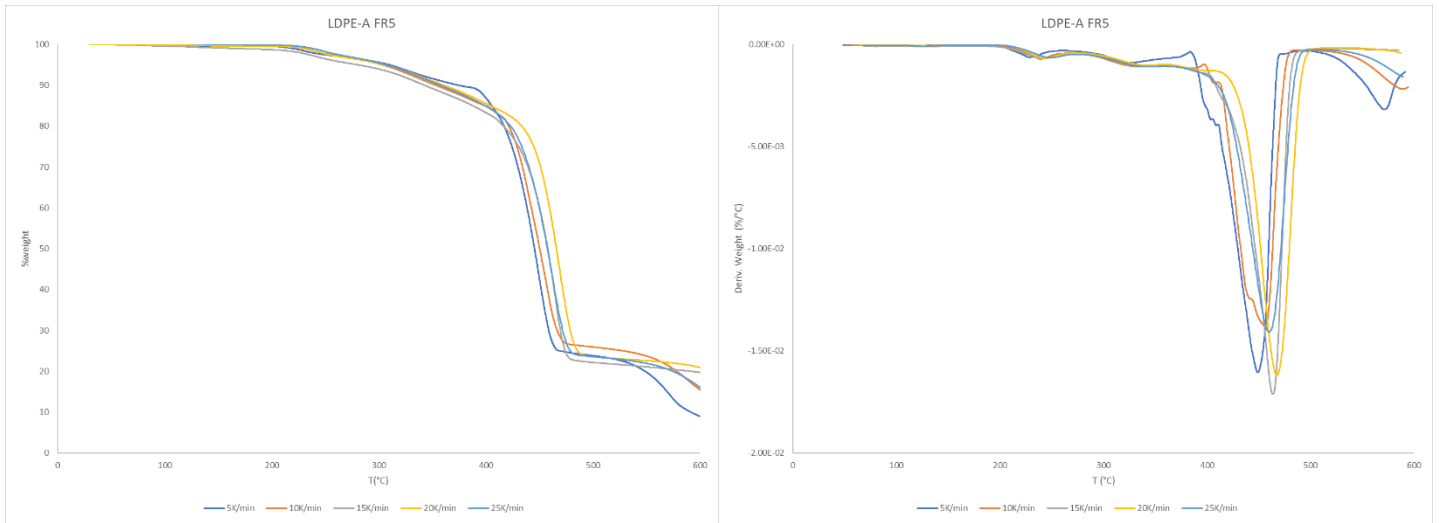
Σχήμα Α 2: LDPE-A/FR2



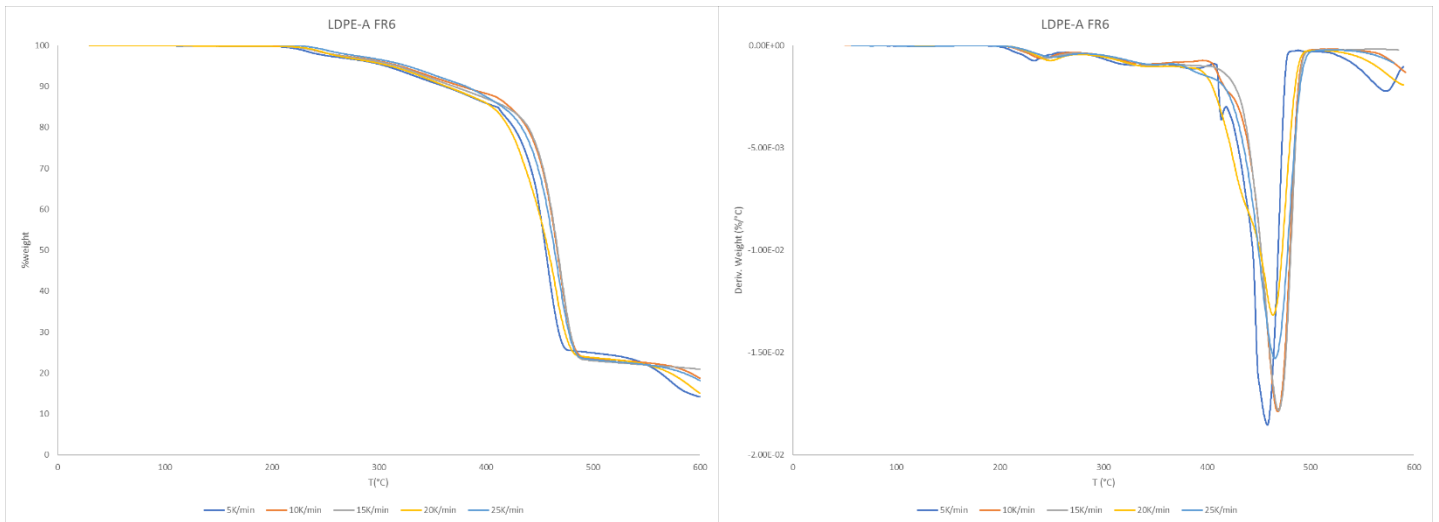
Σχήμα A 3: LDPE-A/FR3



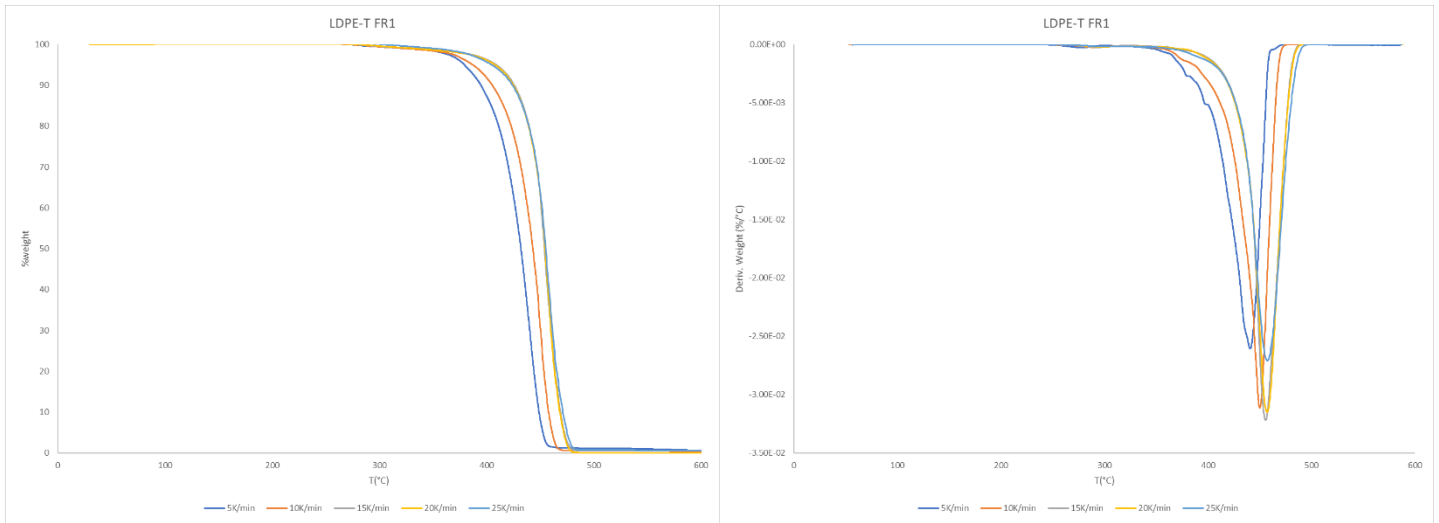
Σχήμα A 4: LDPE-A/FR4



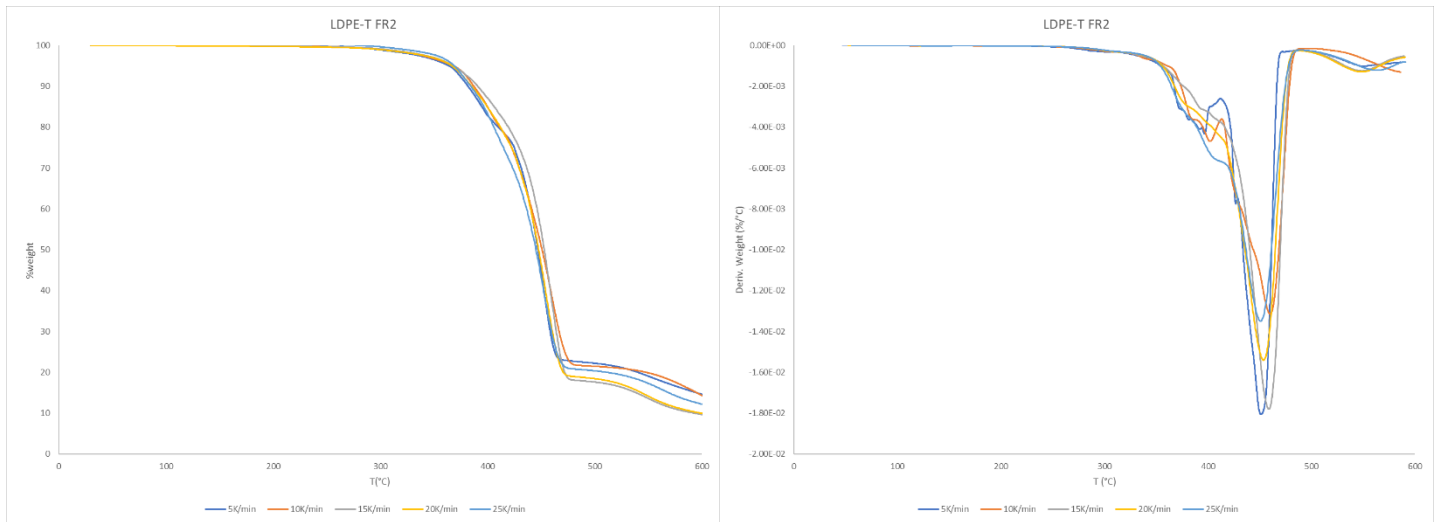
Σχήμα Α 5: LDPE-A/FR5



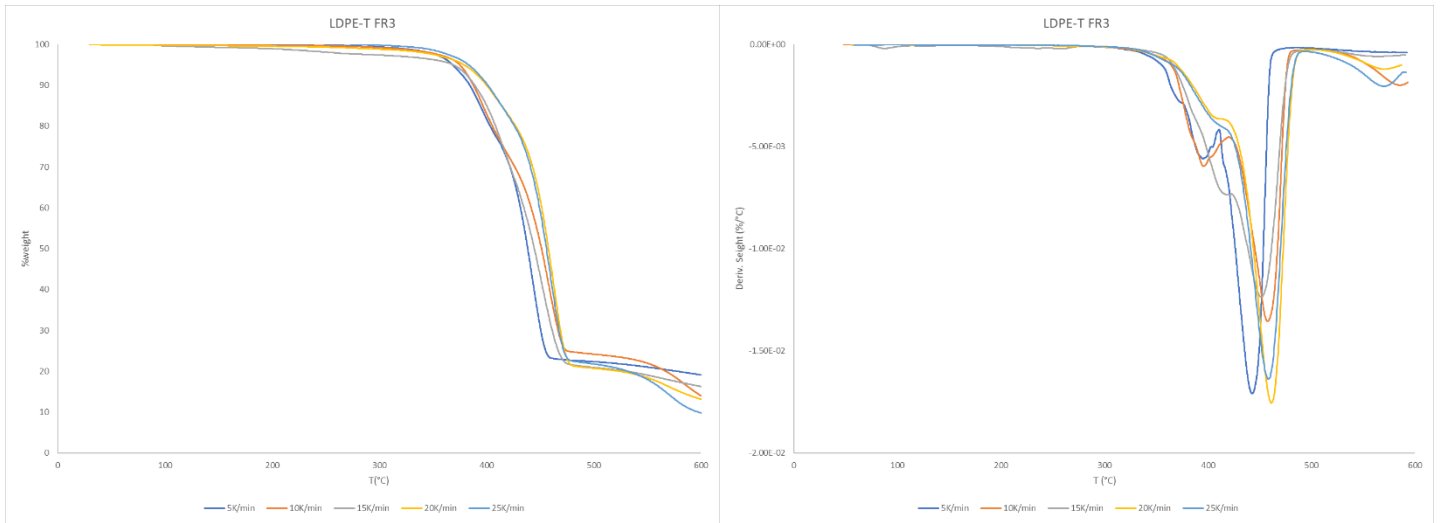
Σχήμα Α 6: LDPE-A/FR6



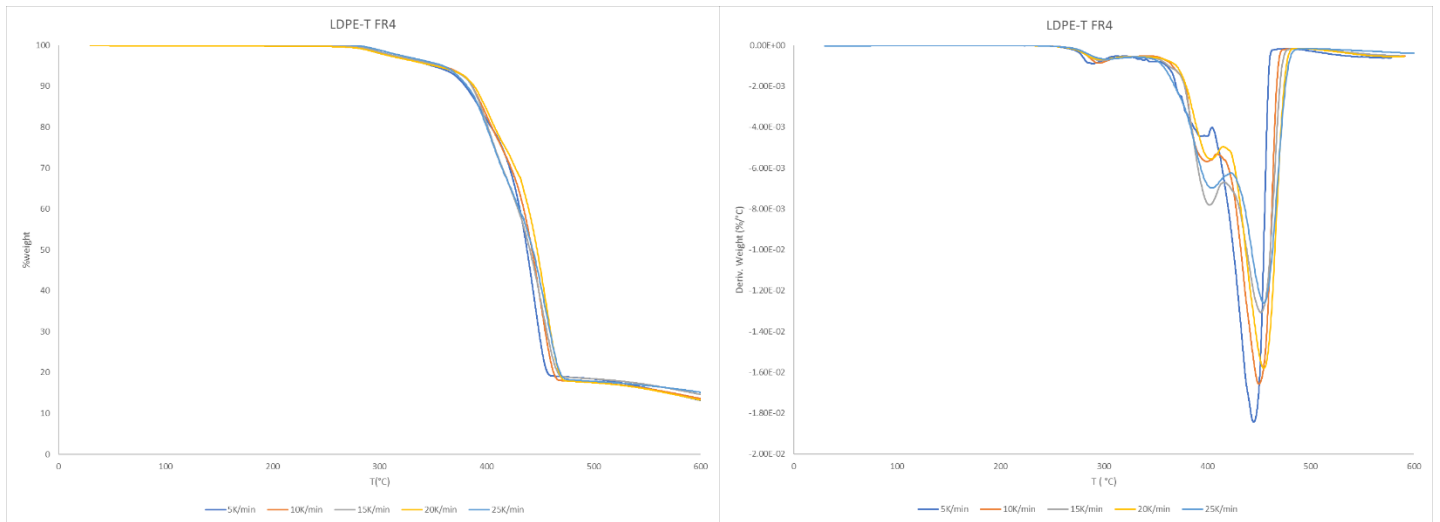
Σχήμα Α 7: LDPE-T/FR1



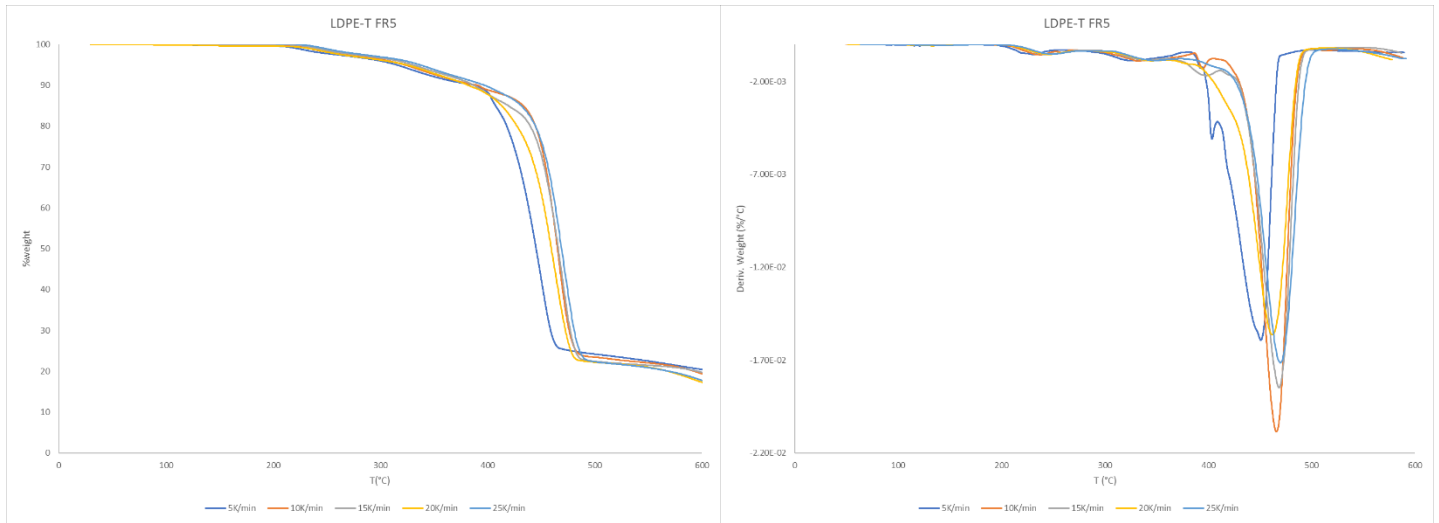
Σχήμα Α 8: LDPE-T/FR2



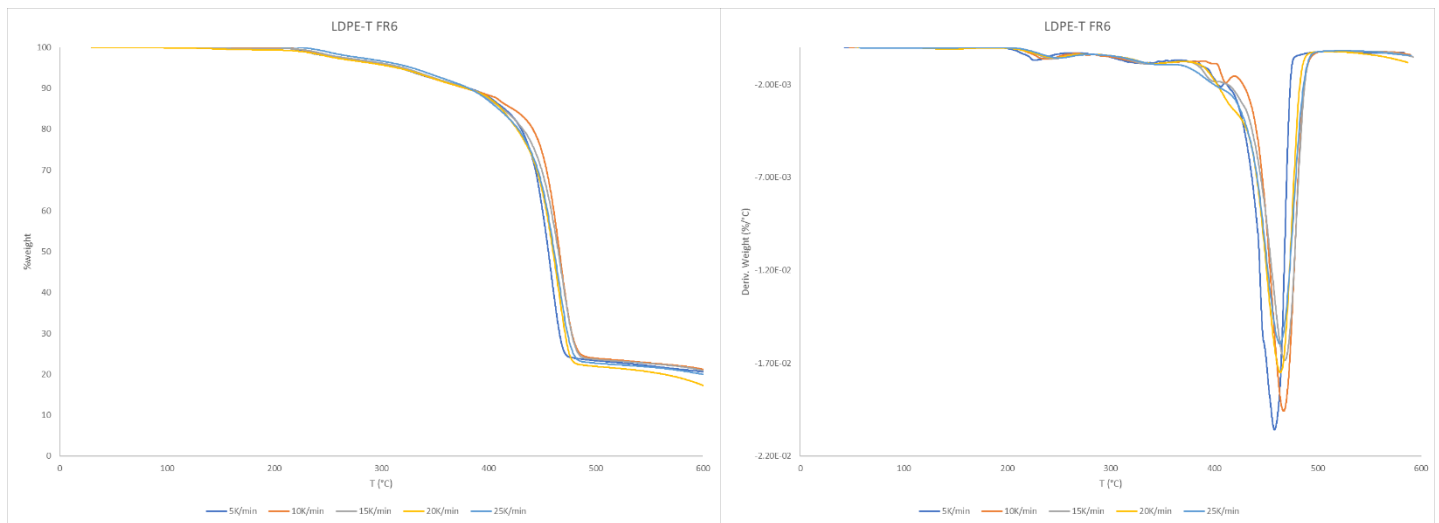
Σχήμα Α 9: LDPE-T/FR3



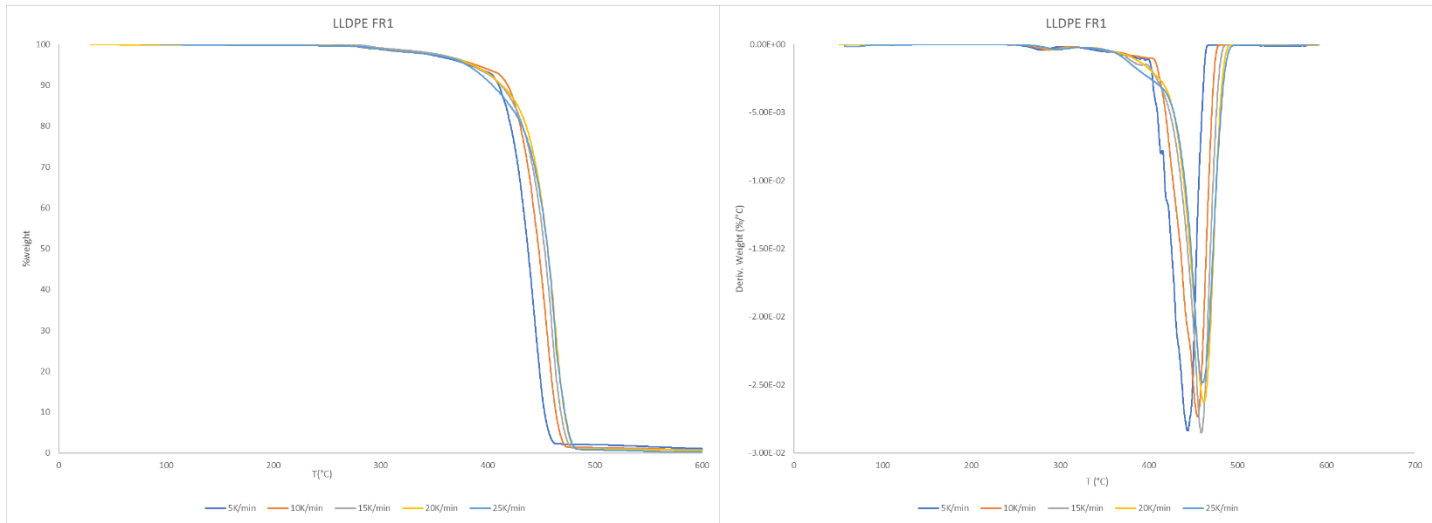
Σχήμα Α 10: LDPE-T/FR4



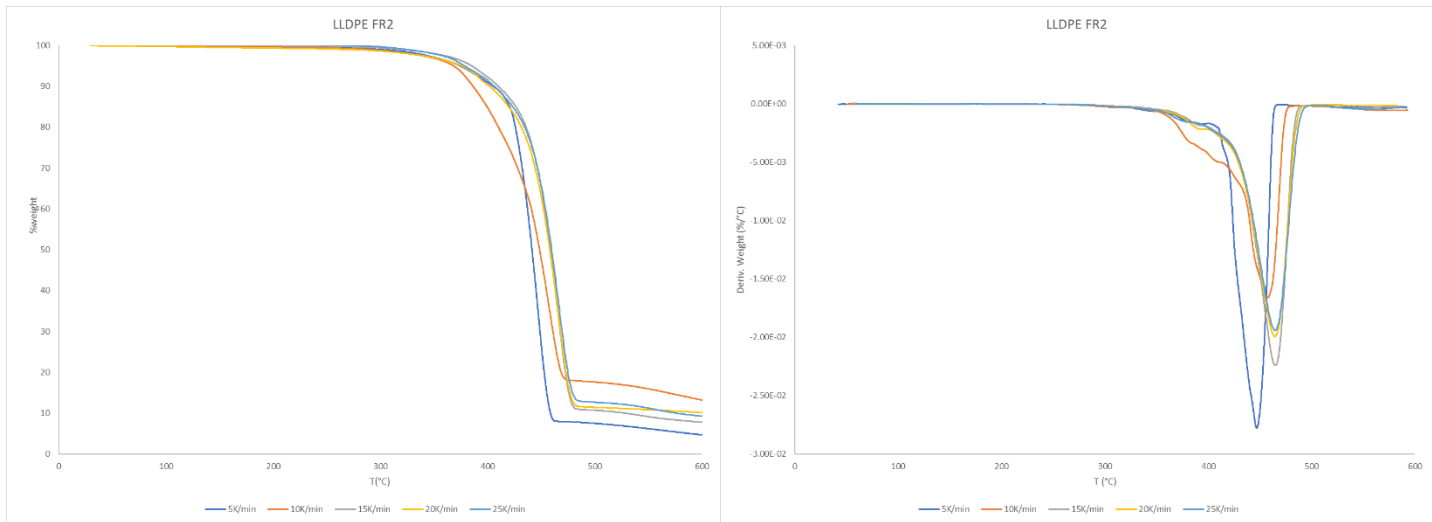
Σχήμα Α 11: LDPE-T/FR5



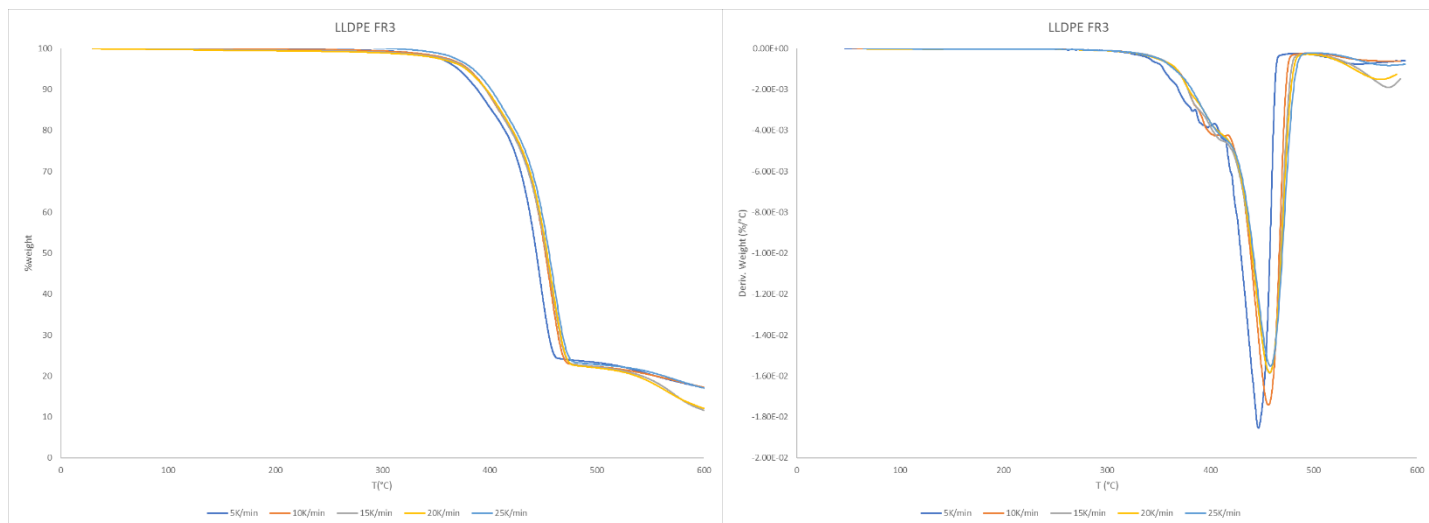
Σχήμα Α 12: LDPE-T/FR6



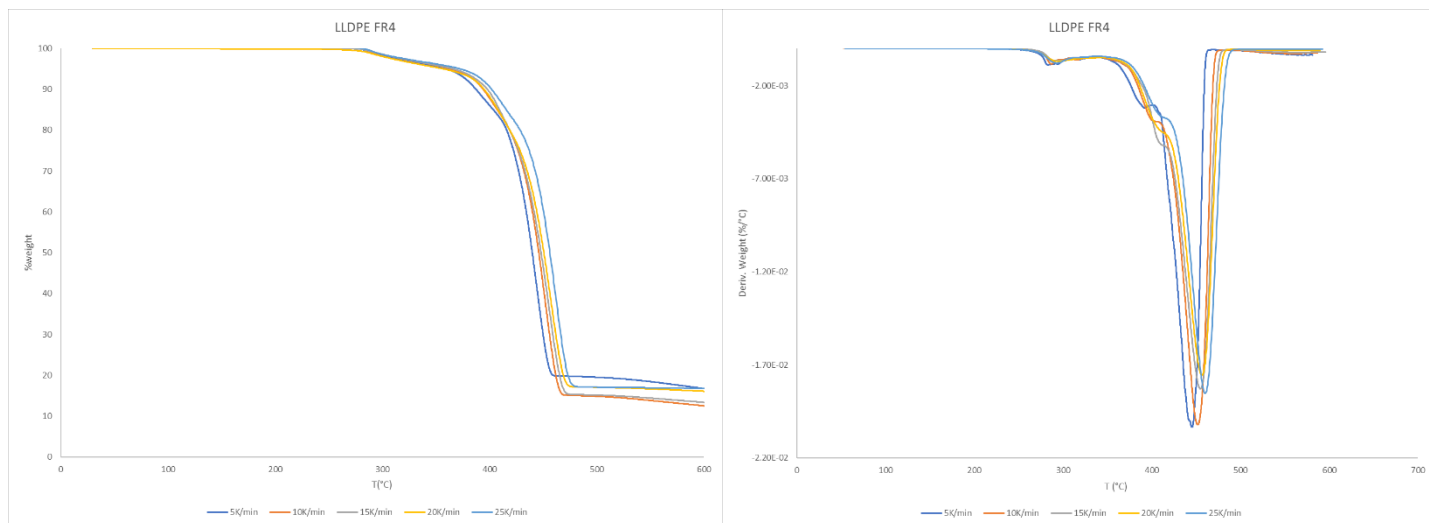
Σχήμα Α 13: LLDPE/FR1



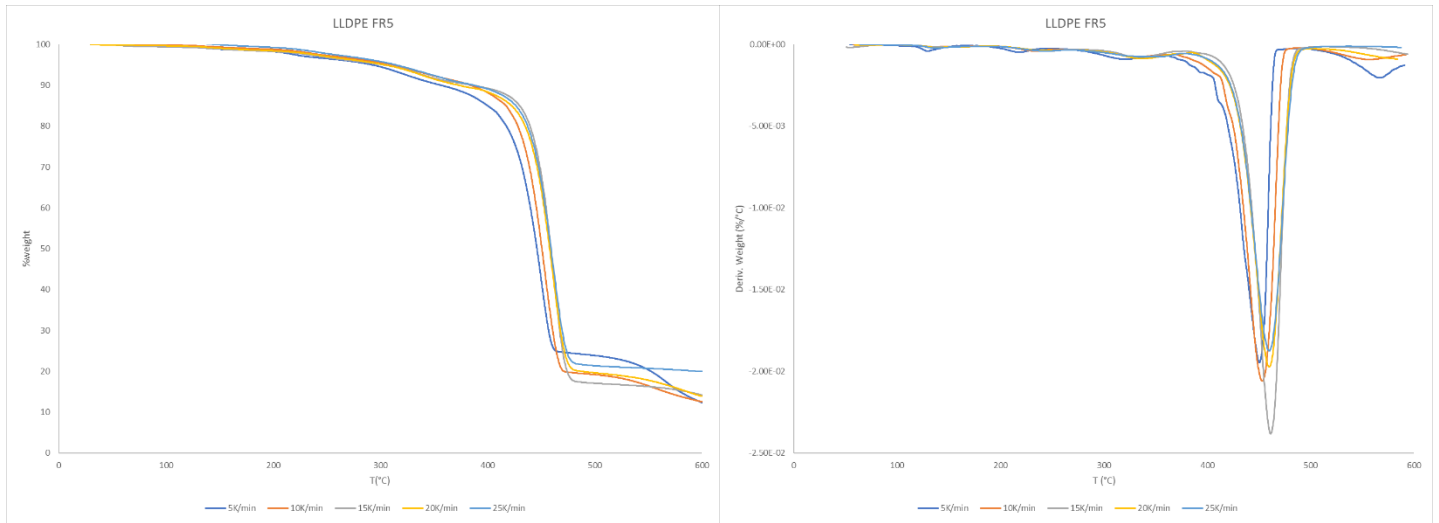
Σχήμα Α 14: LLDPE/FR2



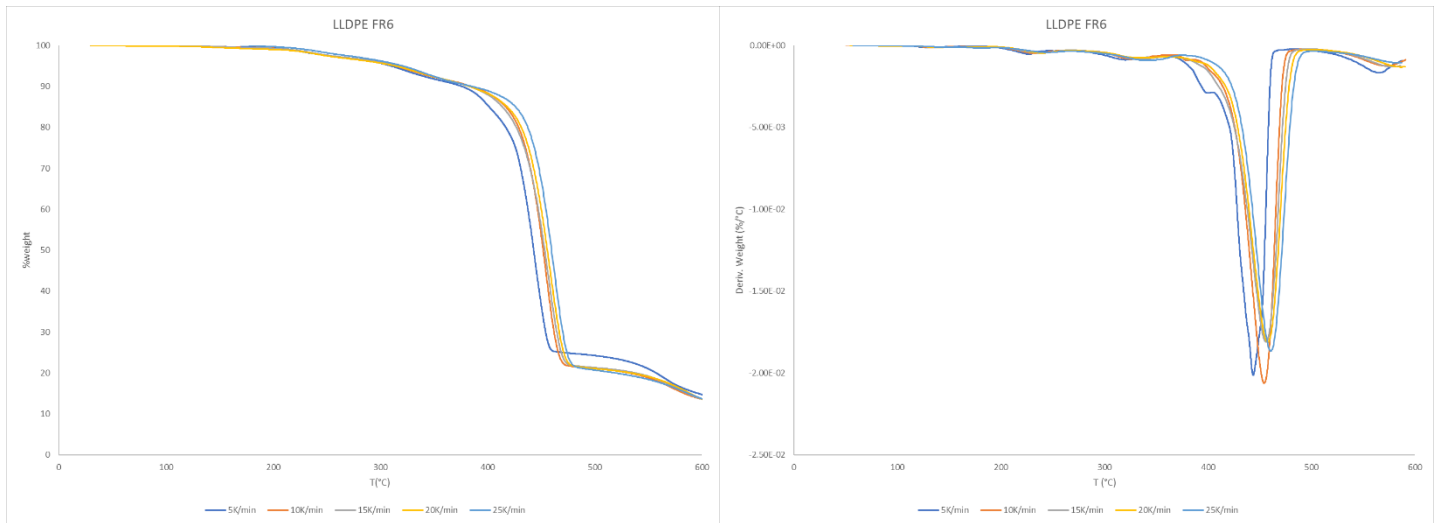
Σχήμα Α 15: LLDPE/FR3



Σχήμα Α 16: LLDPE/FR4



Σχήμα Α 17: LLDPE/FR5



Σχήμα Α 18: LLDPE/FR6

Παράρτημα Β Τιμές θερμοκρασιών στο μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας (T_d) στο TGA για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης.

Παρθένο LDPE-A

LDPE-A q (K/min)	Αέρας T_d (°C)	N ₂
5	449.67	452.3
10	457.1	460.19
15	465.94	467.15
20	468.47	476.51
25	471.42	478.99

LDPE-A με επιβραδυντές καύσης

Ατμ.Αέρα q (K/min)	LDPE-A	LDPE-A/FR1	LDPE-A/FR2	LDPE-A/FR3	LDPE-A/FR4	LDPE-A/FR5	LDPE-A/FR6
	T_d (°C)						
5	449.67	454.56	451.02	459.96	470.93	464.95	468.74
10	457.1	463.52	471.71	467.71	472.21	473.63	480.65
15	465.94	469.6	477.18	474.91	475.84	483.09	484.43
20	468.47	472.87	478.83	477.9	479.02	487.7	480.93
25	471.42	472.7	482.07	479.43	479.22	482.53	484.91

Παρθένο LDPE-T

LDPE-T q (K/min)	Αέρας T_d (°C)	N ₂
5	449.13	452.08
10	460.12	460.4
15	465.13	468.37
20	468.2	476.41
25	470.65	475.02

LDPE-T με επιβραδυντές καύσης

Ατμ.Αέρα q (K/min)	LDPE-T	LDPE-T/FR1	LDPE-T/FR2	LDPE-T/FR3	LDPE-T/FR4	LDPE-T/FR5	LDPE-T/FR6
	T_d (°C)						
5	449.13	455.76	462.38	461.03	463.3	464.67	470.79
10	460.12	462.62	475.22	470.66	470.37	480.97	481.46
15	465.13	467.25	476.87	469.04	474.69	484.84	484.23
20	468.2	470.07	476.69	483.36	479.62	478.36	482.04
25	470.65	471.74	477.2	484.04	481.33	482.79	483.69

Παρθένο LLDPE

LLDPE q (K/min)	Αέρας T _d (°C)	N ₂
5	454.07	460.99
10	464.89	466.24
15	470.27	475.25
20	474.03	481.54
25	479.31	484.85

LLDPE με επιβραδυντές καύσης

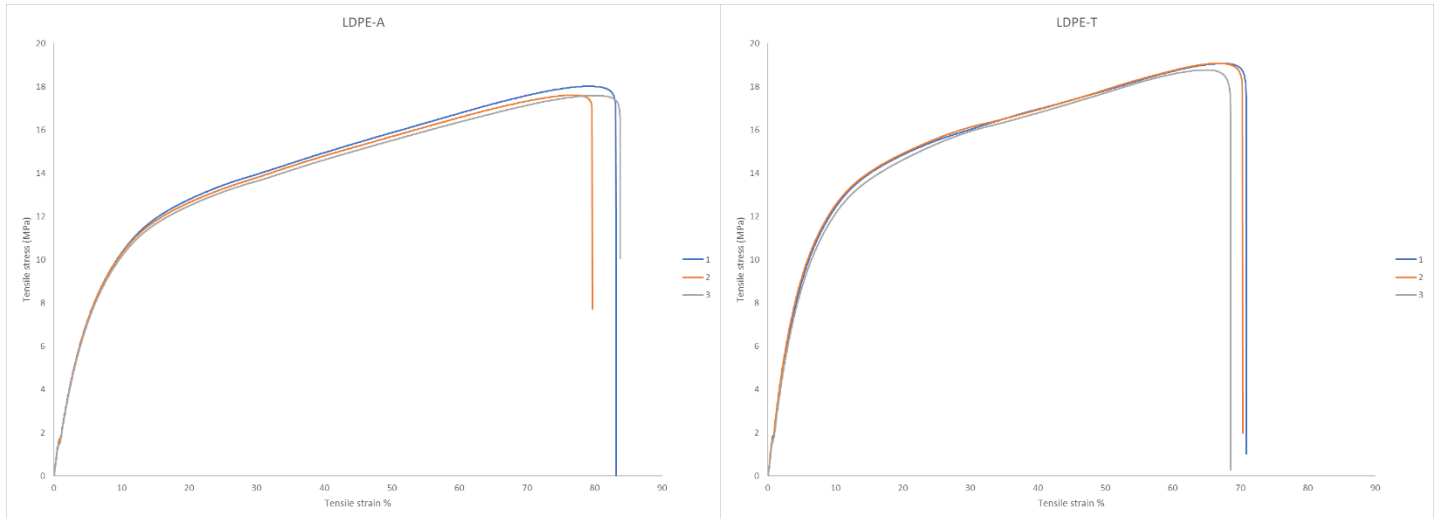
Ατμ.Αέρα q (K/min)	LLDPE	LLDPE/FR1	LLDPE/FR2	LLDPE/FR3	LLDPE/FR4	LLDPE/FR5	LLDPE/FR6
T _d (°C)							
5	454.07	454.44	460.09	460.95	462.43	467.55	462.05
10	464.89	466.22	470.61	472.66	471.61	471.42	474.86
15	470.27	471.04	480.42	476	476.93	482.99	479.31
20	474.03	474.65	482.01	478.45	480.79	483.65	483.39
25	479.31	474.24	484.52	481.79	486.46	486.47	489.19

Παρθένο PP

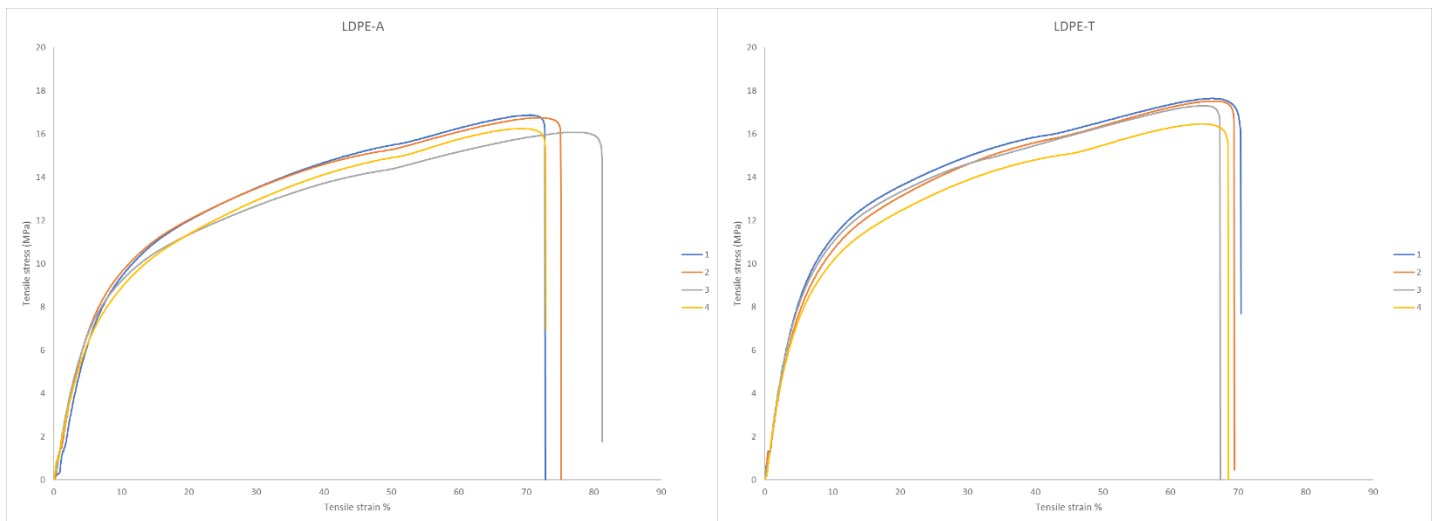
PP q (K/min)	Αέρας T _d (°C)	N ₂
5	428.18	439.68
10	440.44	455.38
15	448.66	463.4
20	452.45	467.93
25	455.85	470.43

*Στο PP δεν ενσωματώθηκαν επιβραδυντές καύσης

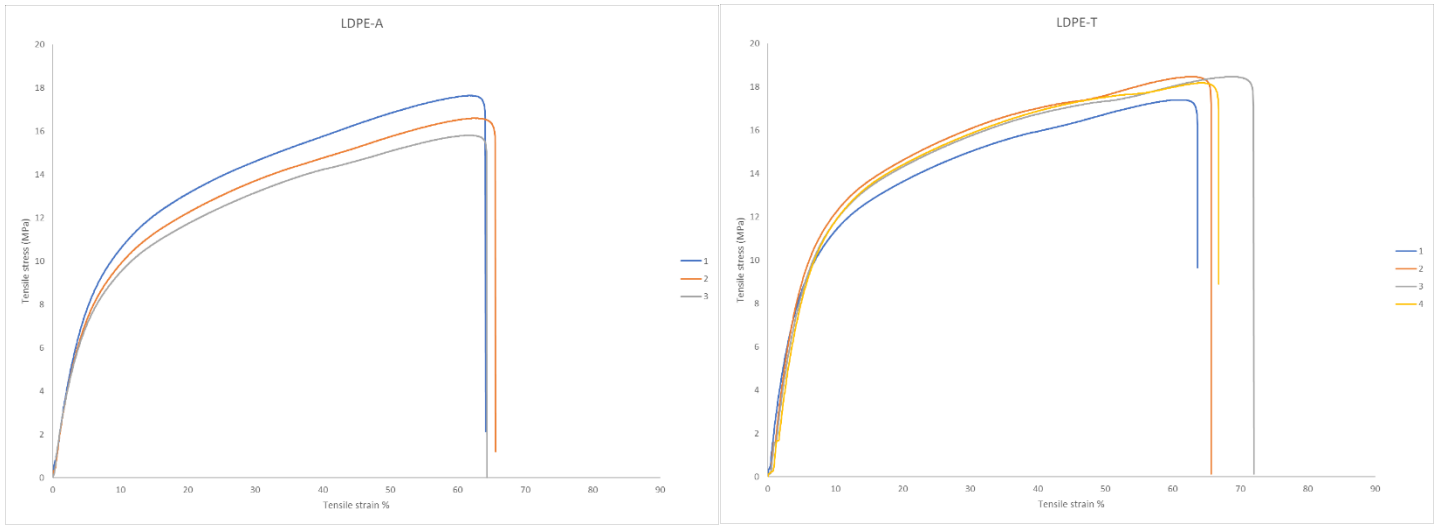
Παράρτημα Γ Διαγράμματα τάσης – επιμήκυνσης (stress – strain) των LDPE-A και LDPE-T κατά τη διάρκεια της επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης (0, 5, 10, 15, 20, 45, 60 και 75 ημέρες)



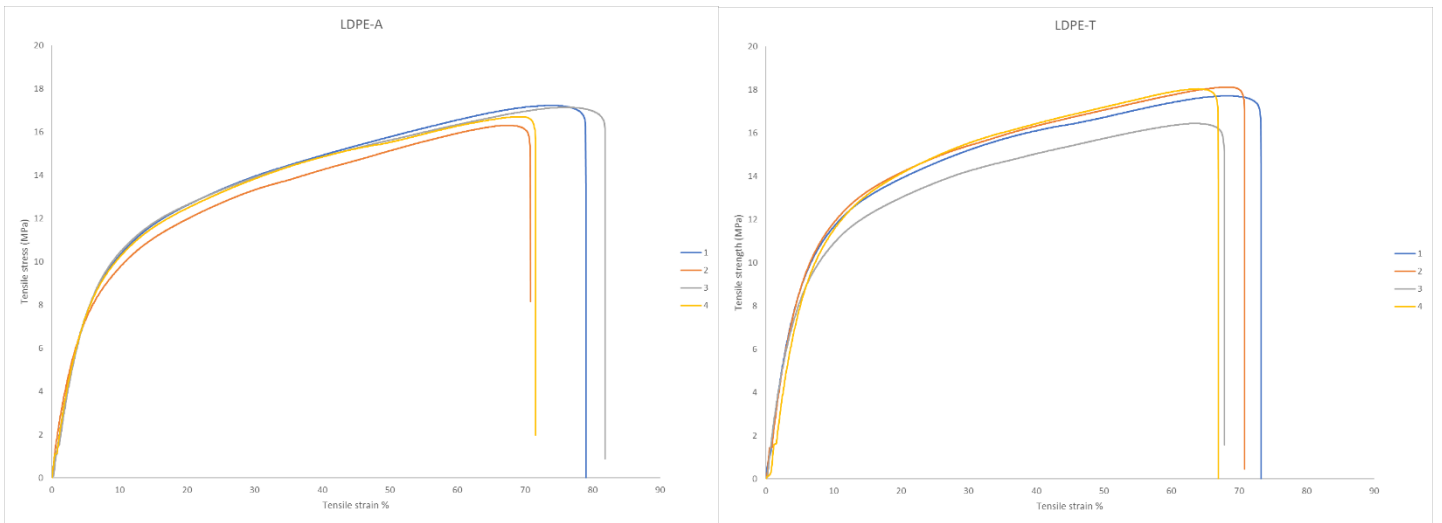
Σχήμα Γ 1: 0 ημέρες



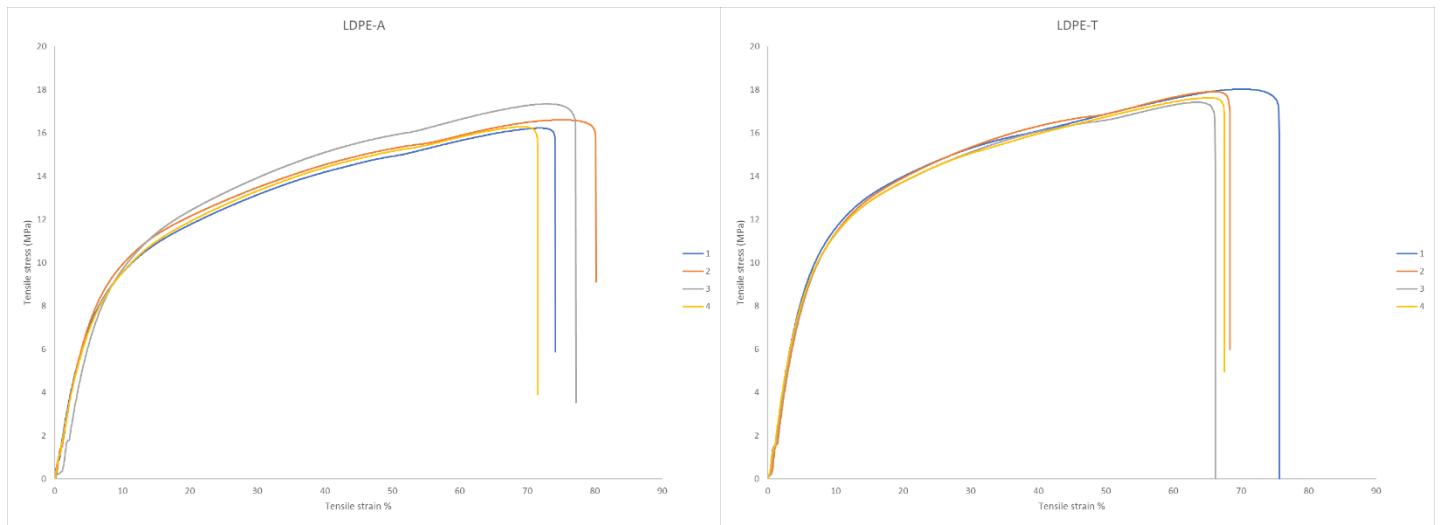
Σχήμα Γ 2: 5 ημέρες



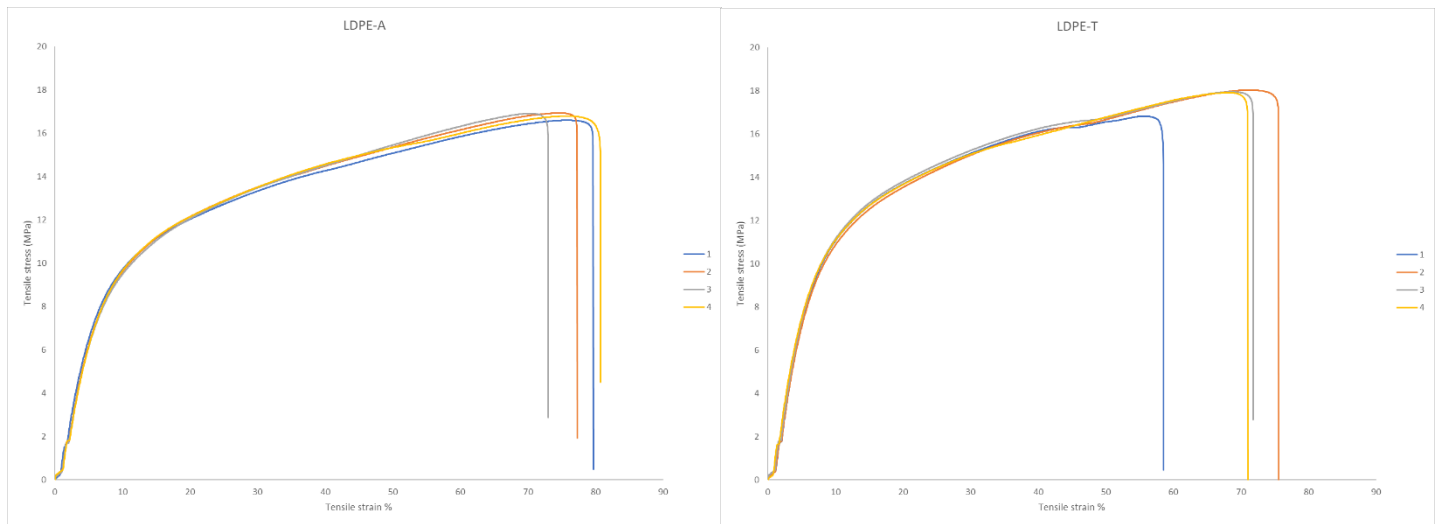
Σχήμα Γ 3: 10 ημέρες



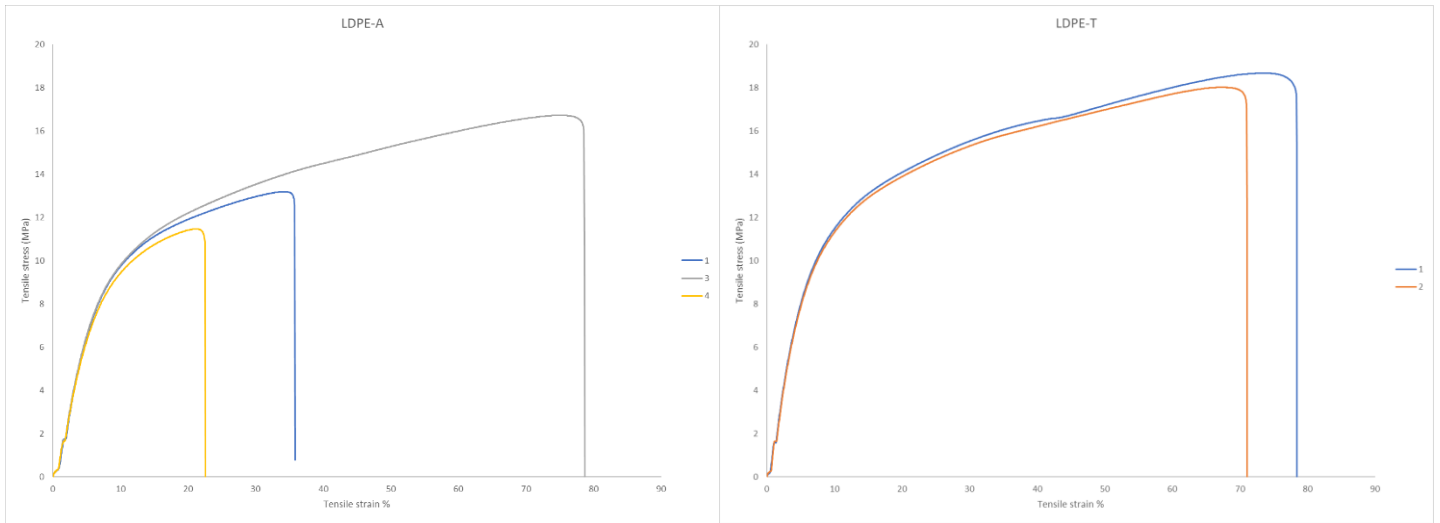
Σχήμα Γ 4: 15 ημέρες



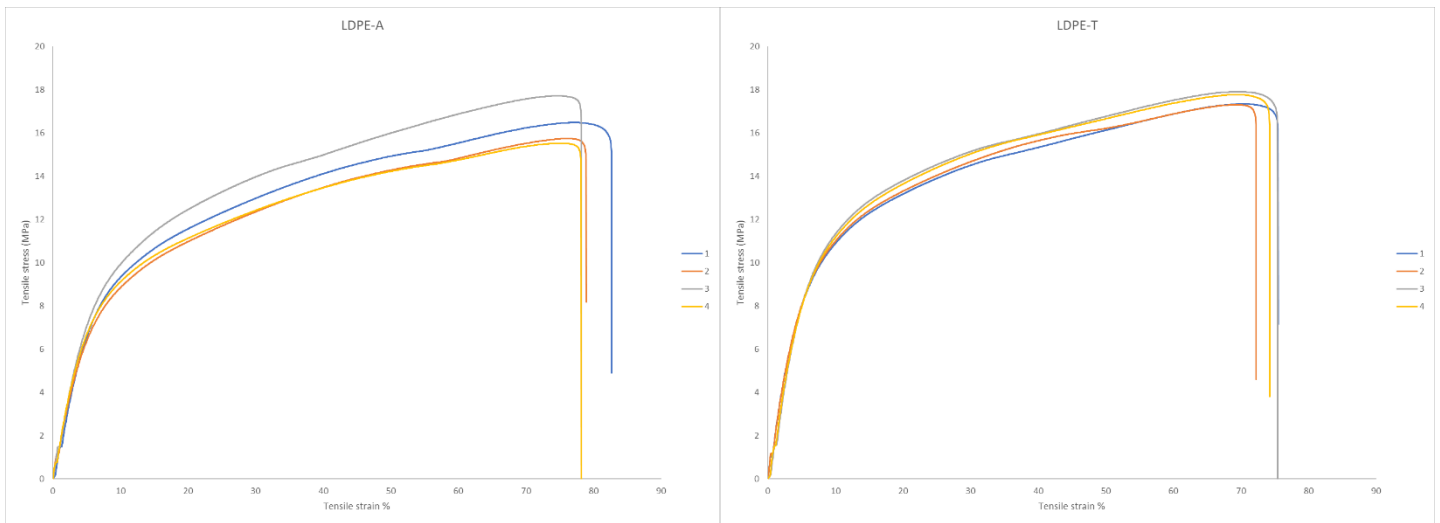
Σχήμα Γ 6: 20 ημέρες



Σχήμα Γ 5: 45 ημέρες



Σχήμα Γ 7: 60 ημέρες



Σχήμα Γ 8: 75 ημέρες

Παράρτημα Δ Μηχανικές ιδιότητες των LDPE-A και LDPE-T κατά τη διάρκεια της επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης (0, 5, 10, 15, 20, 45, 60 και 75 ημέρες)

LDPE-A					LDPE-T			
0 ημέρες								
Δείγμα	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)
1	179.0	1.0-2.2%	18.0	80.0	203.0	1.0-2.0%	19.1	67.9
2	177.0	1.0-2.2%	17.6	77.0	208.0	1.0-2.0%	19.1	68.6
3	177.0	1.0-2.2%	17.6	81.0	202.0	1.0-2.0%	18.8	65.8
M.O.	177.7±1.2		17.7±0.2	79.3±2.1	204.3±3.2		19.0±0.2	67.4±1.5
%rsd	0.6%		1.4%	2.6%	1.6%		0.9%	2.2%
5 ημέρες								
Δείγμα	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)
1	179.0	1.7-2.7%	16.9	71.1	232.0	0.8-1.8%	17.6	66.4
2	175.0	1.3-2.5%	16.7	72.4	213.0	0.9-1.8%	17.5	66.8
3	196.0	0.7-1.3%	16.1	77.9	154.0	0.7-2.0%	17.3	65.1
4	172.0	0.7-1.8%	16.2	69.9	135.0	0.5-2.0%	16.5	65.1
M.O.	180.5±10.7		16.5±0.4	72.8±3.5	183.5±46.4		17.2±0.5	65.8±0.9
%rsd	5.9%		2.4%	4.9%	25.3%		3.1%	1.3%
10 ημέρες								
Δείγμα	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)
1	215.0	0.7-1.7%	18.6	62.4	164.0	0.6-2.3%	17.4	61.6
2	201.0	0.7-1.7%	16.6	63.1	208.0	1.2-2.5%	18.6	65.7
3	188.0	0.7-1.7%	15.8	62.0	185.0	1.4-3.0%	18.5	69.3
4	-	-	-	-	210.0	1.6-3.0%	18.2	64.5
M.O.	201.3±13.5		17.0±1.4	62.5±0.6	191.8±21.7		18.2±0.5	65.3±3.2
%rsd	6.7%		8.5%	0.9%	11.3%		3.0%	4.9%

LDPE-A					LDPE-T			
15 ημέρες								
Δείγμα	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
1	198.0	0.7-2.1%	17.2	74.4	135.0	0.6-2.4%	17.7	78.8
2	177.0	0.7-2.1%	16.3	67.6	144.0	1.0-2.5%	18.1	68.9
3	186.0	1.5-2.5%	17.1	76.9	124.0	0.6-2.0%	16.4	63.8
4	202.0	0.8-2.0%	16.7	69.7	160.0	2.0-3.6%	18.0	64.0
M.O.	190.8±11.4		16.8±0.4	72.2±4.3	140.8±15.2		17.6±0.8	68.9±7.0
%rsd	6.0%		2.5%	5.9%	10.8%		4.4%	10.2%
20 ημέρες								
Δείγμα	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
1	176.0	1.0-2.2%	16.2	72.4	144.0	1.4-3.3%	18.0	70.5
2	186.0	1.3-2.2%	16.6	75.4	149.0	1.4-3.3%	17.9	66.5
3	181.0	2.2-3.3%	17.3	73.6	143.0	1.4-3.3%	17.4	63.6
4	174.0	1.0-2.2%	16.3	69.6	139.0	1.6-3.3%	17.6	65.4
M.O.	179.3±5.4		16.6±0.5	72.7±2.4	143.8±4.1		17.7±0.3	66.5±2.9
%rsd	3.0%		3.1%	3.4%	2.9%		1.5%	4.4%
45 ημέρες								
Δείγμα	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
1	178.0	2.0-3.0%	16.6	76.5	-	-	-	-
2	187.0	2.1-3.0%	16.9	75.1	169.0	2.0-3.6%	18.0	71.5
3	180.0	2.1-3.0%	16.9	70.5	169.0	2.0-3.6%	17.9	69.0
4	193.0	2.3-3.0%	16.8	76.5	154.0	1.7-3.6%	17.9	68.6
M.O.	184.5±6.9		16.8±0.2	74.6±2.8	164.0±8.7		18.0±0.1	69.7±1.5
%rsd	3.7%		0.9%	3.8%	5.3%		0.3%	2.2%
60 ημέρες								
Δείγμα	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
1	186.0	2.0-3.0%	13.2	34.0	149.0	1.6-3.5%	18.7	73.6
2	-	-	-	-	151.0	1.6-3.4%	18.0	67.7
3	170.0	2.0-3.0%	16.7	75.0	-	-	-	-
4	169.0	2.0-3.0%	11.5	21.5	-	-	-	-
M.O.	175.0±9.5		13.8±2.7	43.5±28	150.0±1.4		18.4±0.5	70.6±4.2
%rsd	5.5%		19.4%	64.3%	0.9%		2.6%	6.0%

LDPE-A					LDPE-T			
75 ημέρες								
Δείγμα	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	E (MPa)	εύρος υπολογισμού E	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)
1	180.0	1.3-2.3%	16.5	78.0	218.0	0.8-1.8%	17.3	70.9
2	166.0	1.0-2.0%	15.7	76.7	220.0	0.8-1.8%	17.3	69.6
3	188.0	1.0-2.0%	17.7	74.6	228.0	1.4-2.4%	17.9	70.5
4	173.0	1.0-2.0%	15.5	75.6	222.0	1.2-2.2%	17.8	69.5
M.O.	176.8±9.4		16.4±1.0	76.2±1.5	222.0±4.3		17.6±0.3	70.1±0.7
%rsd	5.3%		6.1%	1.9%	1.9%		1.8%	1.0%

Σημείωση: Στα δείγματα, για τα οποία δεν δίνονται τιμές, η θραύση επήλθε σε σημείο εκτός του ενεργού μήκους του δοκιμίου εφελκυσμού και η μέτρηση κρίθηκε εκτός προδιαγραφής.