



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

**Μελέτη αριστοποιημένων συστημάτων
επιβραδυντών καύσης για πολυαιθυλένιο χαμηλής
πυκνότητας**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ουζουνίδου Ευαγγελία

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Βουγιούκα Σταματίνα
(Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.)

ΑΘΗΝΑ 2020

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας Ε.Μ.Π Σταματίνας Βουγιούκα, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2019-20. Πρόκειται για έρευνα που αφορά τη σταθεροποίηση πολυαιθυλενίου έναντι της καύσης και τη μελέτη της κινητικής θερμικής αποικοδόμησης με τη χρήση κινητικών μοντέλων.

Πρώτα απ' όλα, θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π Σταματίνα Βουγιούκα για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας και την ευκαιρία να δουλέψω με την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου. Την ευχαριστώ θερμά για όλη τη βοήθεια και την κατανόηση από την πρώτη μέρα της συνεργασίας μας. Η εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί επιτυχώς χωρίς την καθοδήγηση και το χρόνο που αφιέρωσε ο Δρ. Αθανάσιος Πορφύρης. Η συνεργασία μας στο πλαίσιο της διπλωματικής ήταν μεγάλη μου χαρά, καθώς η επιστημονική κατάρτιση και η εργαστηριακή του εμπειρία με βοήθησαν να μάθω και να εξελιχθώ.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω προς τον Δρ. Δημήτριο Κορρέ, μέλος του Διδακτικού Εργαστηριακού Προσωπικού, για την έμπρακτη βοήθεια και υποστήριξή του. Δε θα μπορούσα να παραλείψω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, και ιδιαίτερα στους υποψήφιους διδάκτορες Χριστίνα Γκουντέλα, Χρήστο Ζωτιάδη, Αγγελική Μυταρά, και Κωνσταντίνα Χρονάκη, για το όμορφο κλίμα και την αρμονική συνεργασία, καθώς οι τελευταίοι μήνες αποτέλεσαν ορόσημο στις σπουδές μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου Ιωάννη Πατρίκαλο και Δημήτριο Κοντοδίνα για την όμορφη συνεργασία μας, την αμοιβαία βοήθεια και συμπαράσταση. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στη Ραφαέλα και σε όλους τους ανθρώπους που ήταν δίπλα μου και με υποστήριξαν στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο έρευνας του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, με στόχο τη σταθεροποίηση πολυαιθυλενίου έναντι της καύσης. Η ενίσχυση της πυρανθεκτικότητας, και μάλιστα με φιλικά προς το περιβάλλον πρόσθετα, αποτελεί τεχνολογία αιχμής για τα πολυμερή, τα οποία αφενός είναι πολύ εύφλεκτα υλικά, και αφετέρου χρησιμοποιούνται ευρέως στον κατασκευαστικό κλάδο, σε εφαρμογές όπως σωληνώσεις, καλώδια, ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά δίκτυα, μονώσεις κ.α.

Το τμήμα της έρευνας που θα αναλυθεί με την παρούσα διπλωματική εργασία αφορά στο κομμάτι της επίδρασης των επιβραδυντών καύσης (Flame Retardants, FRs) και στη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης των δειγμάτων μετά την ενσωμάτωσή τους. Η μελέτη που πραγματοποιείται αποσκοπεί στην εύρεση βέλτιστης συνταγής επιβράδυνσης καύσης που να έχει πρακτική εφαρμογή στην παραγωγή σωλήνων ύδρευσης εσωτερικού χώρου, ώστε να λειτουργήσουν σε περίπτωση οικιακής πυρκαγιάς.

Το πολυαιθυλένιο (PE) αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή παγκοσμίως. Η παρούσα έρευνα πραγματοποιείται για τρεις (3) διαφορετικές ποιότητες πολυαιθυλενίου: γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE), πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας αυτόκλειστου (LDPE-A) και αυλωτού (LDPE-T) αντιδραστήρα. Οι δύο τελευταίοι τύποι LDPE διαφέρουν ως προς τον τύπο και τον αριθμό των διακλαδώσεων (long chain branching). Ενώ διαθέτει πληθώρα ιδιοτήτων που το καθιστούν κατάλληλο σε πολλές εφαρμογές, το πολυαιθυλένιο χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή ευφλεκτότητα. Για το λόγο αυτό διερευνάται η παραγωγή προϊόντων PE με αυξημένη αντίσταση στην καύση, έτσι ώστε να συμμορφώνεται με τα όλο και πιο αυστηρά πρότυπα ασφάλειας που θεσμοθετούνται στον κατασκευαστικό κλάδο.

Οι επιβραδυντές καύσης ποικίλουν ως προς το μηχανισμό δράσης και τη σύστασή τους. Τα αλογονούχα επιβραδυντικά καύσης (Halogenated Flame Retardants, HFRs) λόγω των κινδύνων που ενέχει η χρήση τους, όπως διάβρωση του εξοπλισμού και παραγωγή τοξικών αερίων και καπνού σε περίπτωση πυρκαγιάς, αντικαθίσταται από άλλες

κατηγορίες (Halogen-free Flame Retardants), όπως τα υδροξείδια μετάλλων και οι ενώσεις με βάση το φώσφορο και το άζωτο. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική ήταν τα διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης καύσης (Intumescent Flame Retardants, IFRs), που ανήκουν στην κατηγορία των προσθέτων με βάση φωσφορούχες-αζωτούχες ενώσεις. Ο μηχανισμός των IFRs απαιτεί μία πηγή οξέος, η οποία αποσυντίθεται σε χαμηλή θερμοκρασία παράγοντας ανόργανο οξύ (π.χ. πολυφωσφορικό οξύ), μία πηγή άνθρακα η οποία αντιδρά με το οξύ (αντίδραση εστεροποίησης) παράγοντας ένα προστατευτικό περίβλημα απανθρακώματος (char) και τέλος ένα μέσο διόγκωσης (π.χ. τριαζίνη, αζωτούχος ένωση) το οποίο παράγει αέρια προϊόντα όπως H_2O , NH_3 που προκαλούν τη διαστολή του απανθρακώματος. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται κατά την ανάφλεξη ένα προστατευτικό περίβλημα διογκωμένου απανθρακώματος, το οποίο αποτρέπει την περαιτέρω διείδυση της φλόγας ή/και του οξυγόνου στο υλικό, τερματίζοντας έτσι πρόωρα την καύση. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάπτυξη των έντεκα (11) νέων συνταγών της παρούσας μελέτης είναι: α) συνδυασμός σε διάφορες αναλογίες και περιεκτικότητες μίας εμπορική τριαζίνης (PPM Triazine HF της MCA), μαζί με το εμπορικό πολυφωσφορικό αμμώνιο (Exolit AP422, της Clariant), που στα ακόλουθα κεφάλαια συμβολίζεται ως συνταγή FR3 και β) διαφορετικές περιεκτικότητες του εμπορικού αζωτούχο-φωσφορούχου μίγματος ADK Stab FP2200 της ADEKA, που συμβολίζεται ως συνταγή FR4.

Τα δείγματα υποβάλλονται σε μία πλήρη σειρά χαρακτηρισμών. Υπολογίζεται ο δείκτης ροής τήγματος (MFR) μετά την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης, πραγματοποιείται προσδιορισμός των θερμικών ιδιοτήτων μέσω της θερμο-σταθμικής ανάλυσης (TGA) και της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και τέλος τα υλικά αυτά κατηγοριοποιούνται με βάση τη δοκιμή ευφλεκτότητας UL94 σε πλήρως ή μη αυτοσβενούμενα (self extinguishing). Τέλος μελετάται η κινητική της θερμικής αποικοδόμησης των έντεκα (11) συνταγών πολυαιθυλενίου-επιβραδυντών καύσης με τα ακόλουθα κινητικά μοντέλα: Kissinger, Friedman, Starink.

Η προσθήκη των επιβραδυντών καύσης σε παρθένα πολυμερή αναμένεται να επιφέρει μεταβολή στις θερμικές ιδιότητες του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία έναρξης

αποικοδόμησης ($T_{d5\%}$) ελαττώνεται καθώς ξεκινάει νωρίτερα η αποσύνθεση του προσθέτου, ενώ η θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμού αποικοδόμησης (T_d) αυξάνεται λόγω του σχηματισμού θερμικά σταθερότερου απανθρακώματος και τέλος παραμένει μεγαλύτερη ποσότητα στερεού υπολείμματος καύσης, εφόσον αποτρέπεται η πλήρης αποικοδόμηση (καύση) του υλικού. Οι παρατηρήσεις αυτές επιβεβαιώθηκαν με τη χρήση της θερμο-σταθμικής ανάλυσης TGA. Ακόμα, μέσω της μελέτης DSC διερευνήθηκε η επιρροή των προσθέτων στη θερμοκρασία και ενθαλπία τήξης και έγινε σύγκριση με τα αντίστοιχα παρθένα πολυμερή.

Επίσης, για να είναι λειτουργικά τα πρόσθετα αυτά, ενσωματώνονται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, π.χ. >20% κ.β. επομένως αναμένεται σημαντική μείωση του δείκτη ροής τήγματος των υλικών αυτών.

Η δοκιμή UL94 αποτελεί καθοριστική μέθοδο για την αποτελεσματική ή όχι δράση ενός συστήματος επιβράδυνσης καύσης. Επομένως, δείγματα από τις έντεκα (11) συνταγές μελετώνται υπό δύο (2) διαφορετικές συνθήκες προετοιμασίας των δειγμάτων (conditioning). Τα εν λόγω δοκίμια, λόγω χαμηλού MFR, παρήχθησαν με την τεχνική της θερμής συμπίεσης (πρέσα), ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ομοιογένεια του προσθέτου σε όλη τη μάζα του δοκιμίου. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται ήταν άριστα για τις 10 από τις 11 συνταγές, με τα υλικά να κατηγοριοποιούνται ως V0 κατά UL94 και να χαρακτηρίζονται ως πλήρως αυτεσβενούμενα (self extinguishing).

Το δεύτερο μέρος της παρούσας εργασίας αφορά στη μελέτη της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης συστημάτων επιβραδυντών καύσης με τη χρήση κατάλληλων κινητικών μοντέλων. Λόγω των πολλαπλών σταδίων αποικοδόμησης και της πολυπλοκότητας της διεργασίας μετά την προσθήκη των IFRs, η εύρεση μεθόδου ικανής να προβλέψει αποτελεσματικά την συμπεριφορά των συστημάτων αποτελεί πρόκληση. Συνολικά μελετήθηκαν τρία (3) κινητικά μοντέλα, αυτό του Kissinger, του Friedman, του Starink, ενώ έγινε αναφορά και στη μέθοδο Arshad και Maaroufi χωρίς ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Η κύρια διαφορά μεταξύ της Kissinger και των κινητικών μοντέλων Friedman και Starink είναι ότι η πρώτη λαμβάνει υπόψιν μόνο τη θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό

αποικοδόμησης σε αντίθεση με τις άλλες δύο, οι οποίες περιλαμβάνουν μεγαλύτερο εύρος της καμπύλης αποικοδόμησης καθώς λαμβάνει δεδομένα για εύρος βαθμού μετατροπής από 0.1 έως 0.9. 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, πρέπει οι τιμές των E_α που θα υπολογιστούν να είναι παραπλήσιες. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης (R^2) αξιολογεί την προσαρμογή του κινητικού μοντέλου στα τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης της θερμικής αποικοδόμησης των συστημάτων IFRs. Οι τιμές του R^2 προέκυψαν υψηλές για τις 10 από τις 11 συνταγές, πλην εκείνης που απέτυχε στη δοκιμή UL94, γεγονός πολύ ενθαρρυντικό για την ικανότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς ενός συστήματος επιβράδυνσης καύσης μέσω κινητικής μελέτης.

Λέξεις κλειδιά: Πολυαιθυλένιο, Επιβραδυντές καύσης, Διογκούμενα συστήματα επιβραδυντών καύσης, Θερμική αποικοδόμηση, TGA, Δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94, Κινητικά μοντέλα, Ενέργεια ενεργοποίησης, Kissinger, Friedman, Starink

ABSTRACT

This diploma thesis was carried out in the framework of a research by the Polymer Technology Laboratory, with the aim of polyethylene stabilizing against combustion. Flammability enhancing, and mainly by using environmentally friendly additives, is a cutting-edge technology for polymers, which are both highly flammable materials and widely used in the construction industry in applications such as piping, cables, electrical and electronic networks, insulation etc.

The part of the research that will be presented in the following chapters deals with flame retardants (FRs) and the study of their thermal degradation. This study aims to find the best flame retardants formulation that has practical application in the production of indoor water pipes to act effectively against a domestic fire.

Polyethylene (PE) is one of the most widely used polymers in the world. The present research is carried out on three (3) different grades of polyethylene: linear low-density polyethylene (LLDPE), low density polyethylene of autoclave (LDPE-A) and tubular (LDPE-T) reactor. The last two grades of LDPE differ in the type and number of long chain branching. While it has a variety of properties that make it suitable for many applications, polyethylene is characterized by very high flammability. Therefore, production of PE products with increased flame resistance is investigated, in order to comply with increasingly stringent safety standards established in the construction industry.

Flame retardants vary in their action mechanism and their components. Halogenated Flame Retardants (HFRs) because of high risk in using, such as corrosion of equipment and production of toxic gases and smoke in case of a fire, are replaced by other categories (Halogen-free Flame Retardants), such as metal hydroxides and phosphorus- and nitrogen-based compounds. The category of additives used was intumescent flame retardants (IFRs), belonging to the category of additives based on phosphorous-nitrogen compounds. The mechanism of IFRs requires an acid source which decomposes at low temperature to produce an inorganic acid (e.g. polyphosphoric acid), a carbon source which reacts with the acid (esterification reaction) to produce a protective char layer and finally a blowing agent (e.g. triazine, a nitrogen compound) that produces gases such as H_2O , NH_3 that cause

swelling of char layer. In this way, a protective char layer is created during ignition, which prevents further penetration of the flame and oxygen into the material, thus terminating the combustion prematurely. The additives used for the eleven (11) new flame retardants formulations in this study are: a) combination in different content and ratio of a commercial triazine (MCA PPM Triazine HF), together with commercial ammonium polyphosphate (Exolit AP422, Clariant), which in the following chapters will be symbolized as FR3 and b) different contents of the ADEKA commercial nitrogen-phosphorus blend, ADK Stab FP2200, that will be symbolized as FR4.

The samples are subjected to a complete set of characterizations. Melt flow index (MFR) is calculated after adding the flame retardants, thermal properties are determined by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) and finally these materials are categorized based on the UL94 flammability test, as self-extinguishing or not. Finally, the thermal degradation kinetic of the eleven (11) polyethylene-flame retardants formulations was studied with the following kinetic models: Kissinger, Friedman, Starink.

By adding flame retardants to neat polymers, changes at thermal properties of the material are expected. Specifically, onset degradation temperature ($T_{d5\%}$) decreases as FR's decomposition begins earlier, temperature at maximum degradation rate (T_d) increases due to the existence of thermally stable char and finally a greater amount of solid residue remains, as complete degradation (combustion) of the material is prevented. All these were confirmed using the TGA thermogravimetric analysis. Furthermore, DSC study showed changes in temperature and enthalpy of melting and crystallization of IFRs formulations compared to neat material.

Also, to make these additives functional, they are incorporated at relatively high concentrations, e.g. > 20 wt% therefore, a significant decrease in the melt flow rate (MFR) of these materials is expected.

The UL94 test is a crucial method for the effective or not action of a flame retardant system. Therefore, samples from the eleven (11) formulations are studied under two (2) different pretreatment conditions. These specimens, due to the low MFR, were prepared by

compression molding to achieve the desired homogeneity of the additive throughout the polymer matrix. The results presented were excellent for 10 of the 11 recipes, with the materials classified as V0 by UL94 and labeled as self-extinguishing.

The second part of this thesis deals with the kinetic study of thermal degradation of flame retardants systems by using appropriate kinetic models. Due to the multiple degradation steps and the complexity of the process after the addition of IFRs, finding a method capable of effectively predicting the behavior of the systems is a challenge. In total, three (3) kinetic models were studied: Kissinger, Friedman and Starink method. Arshad and Maaroufi method was also reported without satisfactory results.

The main difference between Kissinger and the other kinetic models is that Kissinger takes into account only the temperature at maximum degradation rate, opposed to the other two methods where the study is applied to a conversion rate range of 0.1 to 0.9. Applying the method to a number of conversions rates, calculates the activation energy (E_{α}) corresponding to each α . In order to apply the method to a sample, E_{α} value of each conversion rate must be similar to the other. The value of R-squared (R^2) evaluates the adaptation of the kinetic model to the results of kinetic study of the thermal degradation of IFRs systems. R^2 values were found to be high for all 10 of the 11 recipes except for the one failed in the UL94 trial, which is very encouraging for the ability to predict the behavior of a kinetic deceleration system.

Keywords: Polyethylene, Flame retardants, Intumescent flame retardants, Thermal degradation, TGA, UL94 flammability test, Kinetic models, Activation energy, Kissinger, Friedman, Starink

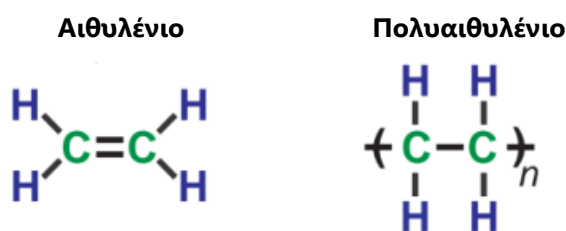
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT	7
1 ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ	12
1.1 Τύποι πολυαιθυλενίου.....	13
1.1.1 Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE).....	14
1.1.2 Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)	14
1.1.3 Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE).....	15
1.2 Ιδιότητες πολυαιθυλενίου	15
1.3 Παραγωγή πολυαιθυλενίου	17
1.3.1 Διαφορές προϊόντος αυτόκλειστου (LDPE-A) με αυλωτού (LDPE-T) αντιδραστήρα	18
1.4 Εφαρμογές πολυαιθυλενίου	22
1.4.1 Εφαρμογές HDPE.....	23
1.4.2 Εφαρμογές LDPE	24
1.4.3 Εφαρμογές LLDPE.....	24
1.5 Βιβλιογραφία	26
2 ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ	28
2.1 Μηχανισμός καύσης πολυμερών	28
2.2 Μηχανισμός δράσης επιβραδυντών καύσης (flame retardants, FRs).....	31
2.3 Κατηγορίες επιβραδυντών καύσης (FRs)	35
2.4 Βιβλιογραφία	40
3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	41
3.1 Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....	41
3.2 Πειραματικές διατάξεις.....	43
3.2.1 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA).....	43
3.2.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	46

3.2.3 Δείκτης ροής τήγματος (MFR)	49
3.2.4 Δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94.....	52
3.3 Πρώτες ύλες – Συνταγές FR συστημάτων.....	55
3.4 Βιβλιογραφία	64
4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	65
4.1 Δείκτης ροής τήγματος (MFR)	65
4.2 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	67
4.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	70
4.4 Δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94.....	73
4.5 Βιβλιογραφία	81
5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ.....	82
5.1 Κινητικά μοντέλα	82
5.1.1 Μέθοδος Kissinger (διαφορική μέθοδος).....	85
5.1.2 Μέθοδος Flynn – Wall – Ozawa (ολοκληρωτική μέθοδος).....	85
5.1.3 Μέθοδος Friedman	87
5.1.4 Μέθοδος Starink.....	87
5.1.5 Μέθοδος Arshad and Maaroufi.....	89
5.2 Εφαρμογή και σύγκριση κινητικών μοντέλων.....	92
5.3 Βιβλιογραφία	100
6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	102
6.1 Μελέτη συστημάτων επιβραδυντών καύσης με θερμικές μεθόδους (TGA, DSC)	102
6.2 Προσδιορισμός MFR και δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94	104
6.3 Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης IFRs συστημάτων με τη χρήση κινητικών μοντέλων ...	105
6.4 Προτεινόμενα τελικά υλικά.....	106
6.5 Μελλοντική έρευνα.....	108

1 ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Το πολυαιθυλένιο (PE) ανήκει στην κατηγορία των πολυολεφινών και αποτελεί το πολυμερές με την απλούστερη μοριακή δομή. Πρόκειται για θερμοπλαστικό πολυμερές το οποίο είναι προϊόν αλυσωτού πολυμερισμού του αιθυλενίου, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, και η επαναλαμβανόμενη δομική του μονάδα είναι $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Το αιθυλένιο, η βασική πρώτη ύλη, είναι ένα άχρωμο αέριο με ελαφρώς γλυκιά οσμή και λαμβάνεται με πυρόλυση αιθανίου ή νάφθας σε υψηλές θερμοκρασίες (περίπου 850°C) [1][2].



Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση των χημικών δομών αιθυλενίου και πολυαιθυλενίου [3]

Η ιστορία του πολυαιθυλενίου ξεκινάει το 1933 με την τυχαία ανακάλυψη του LDPE από τη βρετανική βιομηχανία Imperial Chemical Industries (ICI) κατά τη διάρκεια έρευνας αντιδράσεων αιθυλενίου σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Το πολυαιθυλένιο 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). Χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους παραγωγής, ποικίλους τύπους καταλύτη και συμμοномерούς, μπορεί να παραχθεί ένα ευρύ φάσμα ομοπολυμερών και συμπολυμερών αιθυλενίου. Το πολυαιθυλένιο αποτελεί ένα υλικό με πληθώρα εφαρμογών και είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή παγκοσμίως [1][2].

1.1 Τύποι πολυαιθυλενίου

Οι διαφορετικές ποιότητες πολυαιθυλενίου ταξινομούνται κατά κύριο λόγο βάση του δείκτη τήξης (MI) και της πυκνότητάς τους. Ενώ η τιμή του MI υποδεικνύει το μοριακό βάρος, τη δομή των διακλαδώσεων και την ικανότητα επεξεργασίας της ρητίνης, η πυκνότητα συνδέεται με την κρυσταλλικότητα του προϊόντος, η οποία επηρεάζει τη ρεολογική συμπεριφορά καθώς και την απόδοση ακαμψίας και κρούσης αντικειμένων που παράγονται από αυτές τις ρητίνες PE.

- Πολυαιθυλένιο πολύ υψηλού μοριακού βάρους (Ultra-high-molecular-weight polyethylene, UHMWPE)
- Πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλού μοριακού βάρους (Ultra-low-molecular-weight polyethylene, ULMWPE ή PE-WAX)
- Πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους (High-molecular-weight polyethylene, HMWPE)
- Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High-density polyethylene, HDPE)
- Διασταυρωμένο πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High-density cross-linked polyethylene, HDXLPE)
- Διασταυρωμένο πολυαιθυλένιο (Cross-linked polyethylene, PEX ή XLPE)
- Πολυαιθυλένιο μεσαίας πυκνότητας (Medium-density polyethylene, MDPE)
- Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Linear low-density polyethylene, LLDPE)
- Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low-density polyethylene, LDPE)
- Πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας (Very-low-density polyethylene, VLDPE)
- Χλωριωμένο πολυαιθυλένιο (Chlorinated polyethylene, CPE) [1][3][4][5]

Οι βασικότεροι τύποι πολυαιθυλενίου είναι οι HDPE, LLDPE και LDPE. Θεωρητικά η πυκνότητα του PE έχει εύρος από 855 έως 1000 kg/m³, αλλά στις ποιότητες που είναι διαθέσιμες 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 [6].

1.1.1 Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)

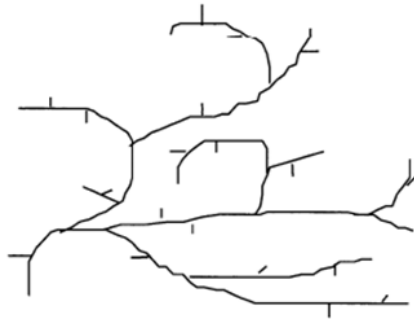
Αν η αλυσίδα του πολυμερούς είναι γραμμική και δεν περιλαμβάνει διακλαδώσεις, τότε πρόκειται για πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene, HDPE). Ο τύπος αυτός πολυαιθυλενίου παρουσιάζει έντονη κρυσταλλικότητα, με πυκνότητες 940-975 kg/m³, ενώ για την παραγωγή του χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες συν-μονομερούς (0-2.5 wt%) [6]. Οι εντελώς γραμμικές αλυσίδες του ευνοούν τον έντονο κρυσταλλικό του χαρακτήρα και έτσι εμφανίζει υψηλότερα σημεία τήξης από 135-145°C.



Σχήμα 1.2: Απεικόνιση πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) [6]

1.1.2 Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)

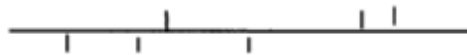
Διαφέρει από το HDPE, καθώς η αλυσίδα του είναι σε υψηλό βαθμό διακλαδωμένη, διαθέτοντας μεγάλου μήκους (long-chain branching, LCB), καθώς και μικρού μήκους αλυσίδες (short-chain branches, SCB). Μάλιστα, οι μεγάλου μήκους αλυσίδες μπορούν να έχουν ίδιο μήκος με την κύρια αλυσίδα. Ο τύπος αυτός πολυμερούς αποτελεί προϊόν πολυμερισμού αιθυλενίου με ελεύθερες ρίζες, κατά τον οποίο συμβαίνουν διαμοριακές αντιδράσεις μεταφοράς ανάμεσα σε ένα ενεργό και ένα ανενεργό μακρομόριο. Η πυκνότητα του LDPE έχει εύρος 910-930 kg/m³, ενώ δεν περιέχει κάποιο συν-μονομερές. Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας έχει σημείο τήξης 110°C [6] [7].



Σχήμα 1.3: Απεικόνιση πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) [6]

1.1.3 Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE)

Το 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 και έχει σημείο τήξης 120-130°C [8].



Σχήμα 1.4: Απεικόνιση γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) [6]

1.2 Ιδιότητες πολυαιθυλενίου

Το πολυαιθυλένιο είναι ένα πολυμερές με άριστη χημική αντίσταση, καλή αντίσταση στη 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 λίπανσης και ηλεκτρολυτικές αντιδράσεις. Είναι ανθεκτικό στο νερό, στα οξέα, στις βάσεις και στους περισσότερους διαλύτες. Χαρακτηρίζεται από υψηλή αντοχή στην κρούση. 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. Υψηλότερο μοριακό βάρος συμβάλει στην αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων, όπως αντοχή στην κρούση, ανθεκτικότητα και δυσκαμψία, ενώ ποιότητες χαμηλότερου μοριακού βάρους βελτιώνουν τη ρεολογική συμπεριφορά του υλικού. Οι μεγάλες διακλαδώσεις είναι σημαντικές για τη δομή του χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου (LDPE) [9].

Το πολυαιθυλένιο είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές, του οποίου η κρυσταλλικότητα εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τον αριθμό των διακλαδώσεων κατά μήκος της αλυσίδας και όχι τόσο από το μήκος τους. Όσο πιο πολλές διακλαδώσεις παρουσιάζονται, τόσο αυξάνεται η ανομοιομορφία του μακρομορίου συνεπώς μειώνεται η κρυσταλλικότητα.

- Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας LDPE παρουσιάζει κρυσταλλικότητα περίπου 50%. Οι συνθήκες πολυμερισμού μπορεί να μεταβάλουν το ποσοστό διακλαδώσεων 35 με 75%.
- Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας HDPE από υψηλότερη κρυσταλλικότητα, σε ποσοστό της τάξης 60 με 90%, καθώς διαθέτει σημαντικά λιγότερες διακλαδώσεις στο μόριό του.

Σε ρητίνη LDPE-LLDPE, με αύξηση της περιεκτικότητας σε γραμμικό LLDPE ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξάνεται, όπως επίσης και η σκληρότητα των κόκκων του τελικού προϊόντος. Ακόμα παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας τήξεως [10].

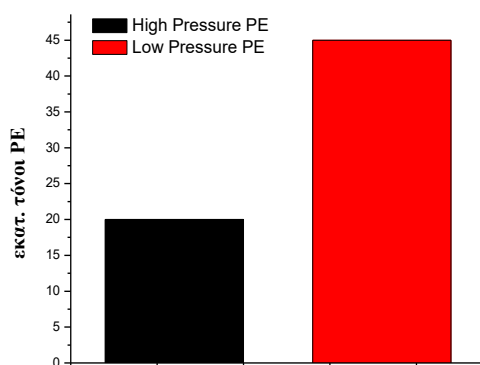
Πολλές από τις ιδιότητες του πολυαιθυλενίου και κυρίως οι ιδιότητές του σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξεως εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το ποσοστό κρυσταλλικότητάς του. Η θερμική καταπόνηση στην οποία είχε υποβληθεί το υλικό επηρεάζει το ποσοστό αυτό. Ταχεία ψύξη έχει ως αποτέλεσμα ένα 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 [3].

1.3 Παραγωγή πολυαιθυλενίου

Το πολυαιθυλένιο μπορεί να παραχθεί με διαφορετικές διεργασίες πολυμερισμού, των οποίων οι συνθήκες παραγωγής και η τεχνολογία διαφέρουν ευρέως και οι οποίες δίνουν προϊόντα με ποικίλες τεχνολογικές ιδιότητες.

Με πολυμερισμό υψηλής πίεσης παράγονται πολυμερή χαμηλής πυκνότητας, όπως το LDPE το οποίο είναι κατάλληλο για διαφανείς μεμβράνες λόγω της ευκαμψίας του. Σε χαμηλές πιέσεις και με χρήση καταλυτών, λαμβάνεται πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), το οποίο χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη αντοχή και ακαμψία και κυρίως επεξεργάζεται με χύτευση με έγχυση. Με συμπολυμερισμό αιθυλενίου και α-ολεφινών, όπως 1-βουτενίου, μπορεί να παραχθεί γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) χωρίς διακλαδώσεις μακράς αλυσίδας, η πυκνότητα του οποίου καλύπτει το εύρος πυκνότητας LDPE και HDPE [4]. Πρόσφατη εξέλιξη αποτελεί η εφαρμογή καταλυτών (metallocene, όπως κατιονικές ομάδες $[Cr_2ZrCH_3]^+$) για την παραγωγή πολυαιθυλενίου (mPE), που υπόσχεται πολύ ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά [11]. Το 2001, περίπου 20 εκατομμύρια τόνοι πολυαιθυλενίου παράχθηκαν από διεργασίες υψηλής πίεσης, ενώ 45 εκατομμύρια τόνοι, από διεργασίες χαμηλής πίεσης [1].



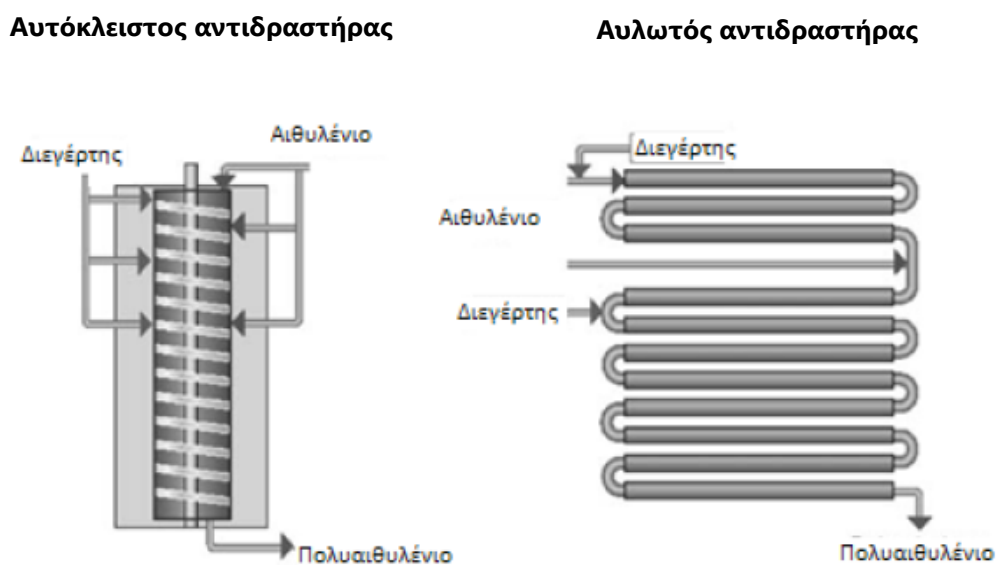
Σχήμα 1.5: Ποσοτική αναπαράσταση παραγωγής πολυαιθυλενίου από διεργασίες υψηλής και χαμηλής πίεσης το 2001 [1]

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, ενώ ο δεύτερος, ένας αντιδραστήρας σε σχήμα σωλήνας (tubular reactor). Περισσότερες λεπτομέρειες για τη λειτουργία των αντιδραστήρων αυτών αναγράφονται στην επόμενη Παράγραφο 1.3.1. Το χαμηλής πίεσης πολυαιθυλένιο μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία διεργασιών, βασισμένων σε διαφορετικούς καταλύτες, ενώ παράλληλα πολλές εταιρίες έχουν αναπτύξει δικές τους τεχνολογίες παραγωγής [8]. Τρεις είναι οι βασικές κατηγορίες παραγωγής πολυαιθυλενίου χαμηλής πίεσης:

- Διεργασία διασποράς (slurry process)
- Διεργασία διαλύματος (solution process)
- Διεργασία σε αέρια φάση (gas phase process) [12]

1.3.1 Διαφορές προϊόντος αυτόκλειστου (LDPE-A) με αυλωτού (LDPE-T) αντιδραστήρα

Το υψηλής πίεσης LDPE (High Pressure LDPE, HP-LDPE) μπορεί να παραχθεί είτε σε αυτόκλειστο δοχείο (autoclave reactor), με συνεχή ροή και ανάδευση, είτε σε αυλωτό αντιδραστήρα (tubular reactor) χωρίς δυνατότητα ανάδευσης [6].



Σχήμα 1.6: Σχηματική απεικόνιση των χημικών δομών αιθυλενίου και πολυαιθυλενίου [3]

Ο πρώτος αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο και έναν αναδευτήρα, που εκτείνεται σε όλο το ύψος του. Με τη χρήση διαφραγμάτων το εσωτερικό του αντιδραστήρα χωρίζεται σε ζώνες, με διαφορετική θερμοκρασία και σημεία εισαγωγής διεγέρτη. Η πίεση διατηρείται σταθερή με τη χρήση ρυθμιστικής βαλβίδας και το περιεχόμενο κάθε ζώνης αντίδρασης υποβάλλεται σε ανάδευση.

Οι αυλωτοί αντιδραστήρες είναι σωλήνες μεγάλου μήκους, με παχιά τοιχώματα και μανδύες ψύξης. Σε αντίθεση με τον αυτόκλειστο αντιδραστήρα, η πίεση ελέγχεται από μια βαλβίδα που ανοίγει περιοδικά και μεταβάλλεται κατά μήκος του. Οι διακυμάνσεις της πίεσης είναι ευνοϊκές για τη διεργασία, καθώς βοηθούν στην αποφυγή της συσσώρευσης πολυμερούς στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και τη βελτιστοποίηση της απαγωγής θερμότητας από αυτόν. Η εισαγωγή των αντιδρώντων σε έναν αυλωτό αντιδραστήρα μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε στην είσοδο, είτε πλευρικά στον αντιδραστήρα, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος [12].

Εκτός των σχεδιαστικών διαφορών των δύο αντιδραστήρων, οι διεργασίες που ακολουθούνται είναι όμοιες. Απαιτούνται υψηλές πιέσεις, 1100-3000 bar και θερμοκρασίες 140-300°C. 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 [6].

Υπάρχουν ορισμένες διαφορές στη δομή του LDPE που παράγεται από αυτόκλειστους και από αυλωτούς αντιδραστήρες. Για χάρη απλούστευσης το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας που παράγεται σε αυτόκλειστο (autoclave) αντιδραστήρα συμβολίζεται ως LDPE-A, ενώ αντίστοιχα το προϊόν αυλωτού (tubular) αντιδραστήρα LDPE-T.

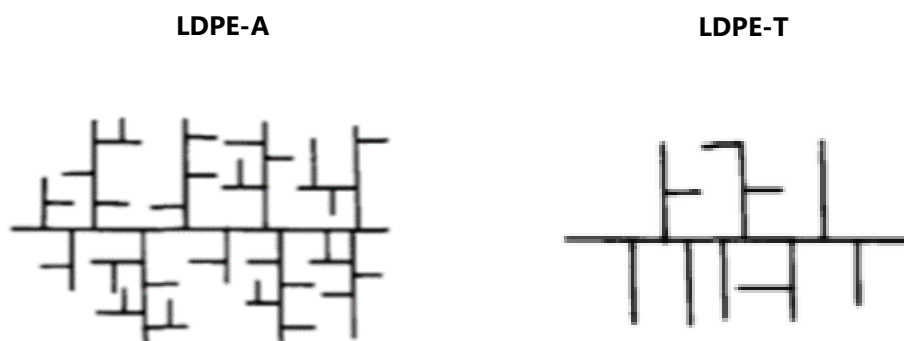
Η μεγαλύτερη διαφορά έγκειται στον τύπο και τον αριθμό των μεγάλων διακλαδώσεων (long chain branching). Ο αυτόκλειστος αντιδραστήρας ευνοεί τη δημιουργία περισσότερων, πιο κοντών και πυκνών μεγάλων διακλαδώσεων σε σχέση με τον αυλωτό αντιδραστήρα. Λόγω της ανάδευσης που πραγματοποιείται στις ζώνες του αντιδραστήρα, οι ελεύθερες ρίζες έχουν σε μεγαλύτερο ποσοστό την ευκαιρία να αντιδράσουν και να δώσουν αντιδράσεις τερματισμού με άλλα μόρια πολυμερούς. Ακόμα το φαινόμενο της ανατροφοδοσίας ψυχρού μονομερούς (backmixing) συμβάλει στη

δημιουργία μικρότερων διακλαδώσεων. Από την άλλη, 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 branching), είναι μεγαλύτερη η πιθανότητα να συνεχίσει την ανάπτυξή της, και όχι να προχωρήσει σε αντιδράσεις τερματισμού, αλληλεπιδρώντας με άλλα μακρομόρια [12].

Καθώς η ποιότητα LDPE-A παράγεται υπό σταθερές συνθήκες σε αντιδραστήρα ιδανικής ανάμειξης, οι μεγάλες και μικρές διακλαδώσεις κατανέμονται τυχαία κατά μήκος των αλυσίδων ανεξαρτήτως μοριακού βάρους. Στη περίπτωση του LDPE-T, αρχικά τα μόρια περνάνε από ζώνη αντίδρασης υπό συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και πίεσης, με αποτέλεσμα να διαμορφώνονται μικρότερα τμήματα διακλαδώσεων. Όταν τα μόρια διέρχονται από ζώνες αντίδρασης υψηλότερων θερμοκρασιών και μετατροπών, διαμορφώνονται μόρια αυξημένου μοριακού βάρους και υψηλότερου αριθμού διακλαδώσεων. Επομένως οι αλυσίδες με μεγάλες διακλαδώσεις που διαμορφώνονται σε περιοχές υψηλής θερμοκρασίας και μετατροπής, διαθέτουν υψηλότερο βαθμό μικρών διακλαδώσεων. Σαν αποτέλεσμα η ποιότητα LDPE-T παρουσιάζει μία στενότερη κατανομή μοριακού βάρους αλλά ευρύτερη κατανομή διακλαδώσεων [13].

Οι μεγάλες διακλαδώσεις αποτελούν σημαντικό χαρακτηριστικό των διάφορων ποιοτήτων πολυαιθυλενίου, καθώς επηρεάζουν τις ρεολογικές και ιξωδοελαστικές ιδιότητές τους. 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 [6].

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 [14].



Σχήμα 1.7: Απεικόνιση long chain branching σε προϊόν αυτόκλειστου (LDPE-A) και αυλωτού (LDPE-T) αντιδραστήρα [13]

Γενικά το μήκος των μεγάλων διακλαδώσεων αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους \bar{M}_n του παρθένου πολυαιθυλενίου. Βέβαια το μέγεθος τους συγκριτικά με συνολικό μέγεθος του μακρομορίου μειώνεται με την αύξηση του \bar{M}_n [13].

Πίνακας 1.1: Διαφορές LDPE-A - LDPE-T [13]

Δομή και Ιδιότητες	LDPE-A	LDPE-T
Μοριακό σχήμα	Σφαιρικό	Γραμμικό
Αλυσίδες	Δομή tree-like branching	Δομή comb-like branching
Αντοχή εφελκυσμού	Χαμηλότερη	Υψηλότερη
Κόστος	Υψηλότερο	Χαμηλότερο
Εφαρμογές	Εκβολή – επιστρώσεις	Φιλμ υψηλής διαύγειας
Κατανομή μοριακών βαρών	Ευρύτερη	Πιο στενή
Κατανομή πυκνοτήτων	Ευρύτερη	Πιο στενή
Κατανομή διακλαδώσεων	Πιο στενή	Ευρύτερη

1.4 Εφαρμογές πολυαιθυλενίου

Λαμβάνοντας υπόψη τη μεγάλη ποικιλία τύπων πολυαιθυλενίου που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα, είναι λογικό επακόλουθο το PE να κυριαρχεί στη βιομηχανία πολυμερών. Τα χαρακτηριστικά εκείνα που δικαιολογούν την ευρεία χρήση του πολυαιθυλενίου μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

1. Χαμηλό κόστος
2. Εύκολη επεξεργασία
3. Εξαιρετικές ιδιότητες ηλεκτρικής μόνωσης
4. Εξαιρετική χημική αντίσταση
5. Αντοχή και ευκαμψία ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες
6. Καλή διαύγεια λεπτών ταινιών
7. Άοσμο και μη τοξικό
8. Χαμηλή διαπερατότητα υδρατμών για χρήση σε ποικίλες εφαρμογές όπως κατασκευαστικές, αγροτικές και εφαρμογές συσκευασίας προϊόντων [9]

Στα παραπάνω θα μπορούσε να προστεθεί το γεγονός πως είναι διαθέσιμη μεγάλη ποσότητα πληροφοριών σχετικά με την επεξεργασία και τις ιδιότητες του πολυαιθυλενίου, όπως επίσης ότι οι ιδιότητές του είναι γνωστές και κατανοητές από το ευρύ κοινό.

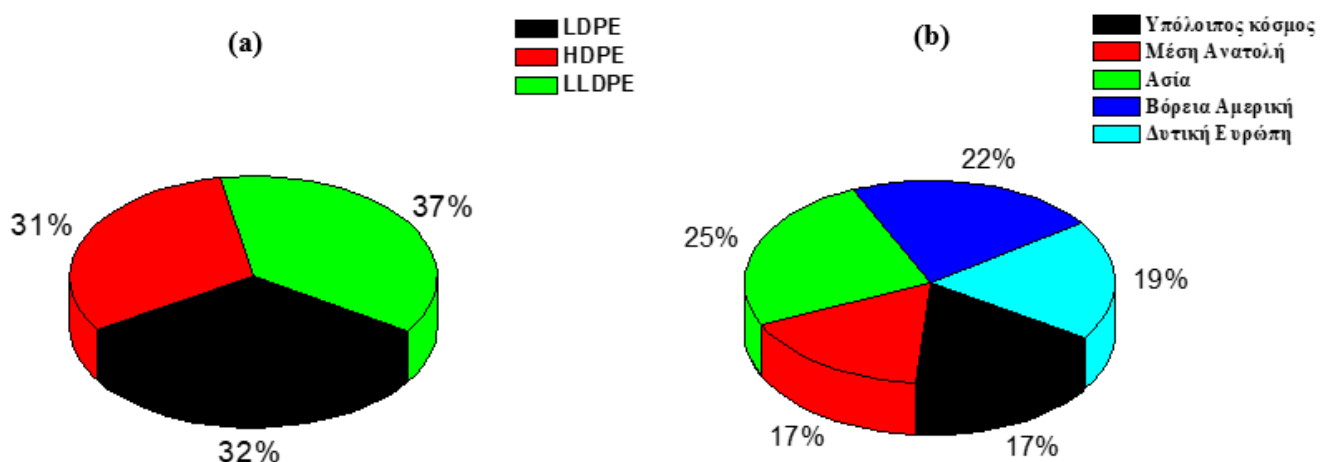
Παρόλα αυτά υπάρχουν και κάποιοι περιορισμοί στη χρήση του πολυαιθυλενίου.

1. Χαμηλό σημείο μαλακοποίησης (softening point)
2. Ευαισθησία στην οξείδωση (ωστόσο το πολυαιθυλένιο αποτελεί καλύτερη επιλογή συγκριτικά με πολλά άλλα πολυμερή)
3. Αδιαφάνεια υλικού
4. Εμφάνιση που μοιάζει με κερί
5. Κακή αντίσταση σε χαράγματα-γρατσουνιές.
6. Έλλειψη ακαμψίας (βέβαια σε άλλες εφαρμογές θα μπορούσε να λειτουργήσει ως πλεονέκτημα)
7. Χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό (με εξαίρεση το προσανατολισμένο UHMWPE)

8. Υψηλή διαπερατότητα αερίου [9]

Σε πολλές εφαρμογές οι ιδιότητες που αναφέρθηκαν παραπάνω δεν αποτελούν σημαντικό περιορισμό, ενώ σε άλλες η κατάλληλη επιλογή πολυμερούς, προσθέτων και συνθηκών επεξεργασίας συμβάλλουν σημαντικά στην αντιμετώπισή τους.

Το 2000, 32% της παγκόσμιας παραγωγής πολυαιθυλενίου ανήκε στην κατηγορία του LDPE, 31% σε αυτήν του HDPE και 37% σε αυτήν του LLDPE [6].



Σχήμα 1.5: (α) Παγκόσμια αγορά πολυαιθυλενίου το 2000 [6]

(β) Γεωγραφική κατανομή παραγωγής πολυαιθυλενίου το 2010 [9]

1.4.1 Εφαρμογές HDPE

Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας HDPE χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για τσάντες και συσκευασίες τροφίμων, απορριμμάτων, για χρήση σε θερμοκρασίες κατάψυξης και στην κατασκευή παιχνιδιών. Ένας άλλος σημαντικός τομέας χρήσης για το HDPE (και κυρίως για τη διασταυρωμένη ποιότητά του HDXLPE) είναι οι σωλήνες ζεστού νερού. Σε μεγάλη κλίμακα χρησιμοποιείται για αγροτικές σωληνώσεις και οικιακούς σωλήνες νερού και αερίου, ενώ σε μικρότερη κλίμακα συναντάται ακόμα και σε μικρά σωληνάκια μελάνης μέσα σε στυλό. Η εφαρμογή σε σωληνώσεις αποτελεί τομέα

με μεγάλο ενδιαφέρον, κυρίως λόγω της ανάπτυξης bimodal HDPE, δηλαδή ρητίνης που συνδυάζει πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους (HMW) και χαμηλού μοριακού βάρους (LMW) για τη βελτίωση της ικανότητας επεξεργασίας και των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού υλικού. Με αυτόν τον τρόπο παρατηρείται μεγαλύτερη αντοχή σε ρωγμές, για σωληνώσεις νερού με διάμετρο μέχρι και 1000 mm και ικανές να αντέχουν πιέσεις 0.6-1.0 MPa. Τέτοιες σωλήνες έχουν χρησιμοποιηθεί για την αντικατάσταση του παλιού δικτύου διανομής πόσιμου νερού από σκυρόδεμα και χυτοσίδηρο [9].

1.4.2 Εφαρμογές LDPE

Οι σημαντικότερες εφαρμογές για αυτή την ποιότητα πολυαιθυλενίου είναι οι πολυμερικές μεμβράνες LDPE, από τις οποίες παρασκευάζονται σακούλες μεταφοράς, σακούλες απορριμμάτων, πλαστικό φιλμ σκευασίας τροφίμων και γενικότερα φιλμ συσκευασίας που χρησιμοποιείται στην οικοδομική βιομηχανία, στη γεωργική και άλλες βιομηχανίες [9].

Μια τεχνική εξέλιξη στον τομέα αυτό είναι η αυξημένη χρήση έως και 20% ρητίνης αιθυλενίου-προπυλενίου σε φιλμ LDPE. Η προσθήκη αυτή δικαιολογείται λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων σε χαμηλές θερμοκρασίες και την υψηλότερη αντοχή σε κρούση των μιγμάτων σε σύγκριση με τα αντίστοιχα παρθένα φιλμ LDPE. Το VLDPE, με τις πολύ καλές ιδιότητες κρούσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρουσιάζει ενδιαφέρον για συσκευασίες κατεψυγμένων τροφίμων [9].

1.4.3 Εφαρμογές LLDPE

Το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας LLDPE κατέχει σήμερα μεγαλύτερο μερίδιο αγοράς σε σύγκριση με το LDPE. Οι μονάδες πολυμερισμού LLDPE είναι φτηνότερες όσον αφορά την κατασκευή τους, είναι πιο εύκολες στη λειτουργία και συντήρηση, έχουν χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις και είναι πιο ευέλικτες από τις εγκαταστάσεις υψηλής πίεσης. Για όλους αυτούς τους λόγους μειώνεται το κόστος παραγωγής LLDPE. Υπάρχουν επίσης ορισμένα τεχνικά πλεονεκτήματα για τον χρήστη,

δεδομένου ότι τα φιλμ από το γραμμικό LLDPE εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή στην κρούση και στη θραύση, μεγαλύτερη αντοχή εφελκυσμού και αντίσταση διάτρησης. Τέτοιες ιδιότητες καθιστούν εφικτή την παραγωγή φιλμ μικρότερου πάχους αλλά με την ίδια μηχανική απόδοση. Τα υλικά LLDPE χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη στιλπνότητα, είναι πιο θολά, δεν είναι κατάλληλα για φιλμ συρρίκνωσης και εμφανίζουν μικρότερο εύρος θερμο-συγκόλλησης [9].

1.5 Βιβλιογραφία

- [1] Patel, Rajen M. Polyethylene. Multilayer Flexible Packaging. William Andrew Publishing, 2016. 17-34.
- [2] Vasile C, Pascu M, Practical Guide to Polyethylene, 2005.
- [3] Kurtz, Steven M. The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement. Elsevier, 2004. 4-5.
- [4] Finlayson, Malcolm F., et al. "Ultra-low molecular weight ethylene polymers." U.S. Patent No. 6,054,544. 25 Apr. 2000.
- [5] Smith, Paul, Piet J. Lemstra, and Henk C. Booi. "Ultradrawing of high-molecular-weight polyethylene cast from solution. II. Influence of initial polymer concentration." Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 1981; 19(5): 877-888.
- [6] Knuuttila H, Lehtinen A, Nummila-Pakarinen A, Advanced Polyethylene Technologies - Controlled Material Properties, Advances in Polymer Science, 2004; 169: 13-27.
- [7] Βουγιούκα Σ, Σημειώσεις του μαθήματος "Μηχανική Πολυμερών", Αθήνα, 2014.
- [8] John Wiley & Sons, "Ethylene Polymers, LLDPE" Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 441-482
- [9] Ronca, Sara. "Polyethylene." Brydson's Plastics Materials. Butterworth-Heinemann, 2017. 247-278.
- [10] Yamaguchi, Masayuki; ABE, Shigehiko. LLDPE/LDPE blends. I. Rheological, thermal, and mechanical properties. Journal of Applied Polymer Science, 1999; 74(13): 3153-3159.
- [11] Bertuccio, Alberto; Vetter, Gerhard. High pressure process technology: fundamentals and applications. Elsevier, 2001.
- [12] John Wiley & Sons, "Ethylene Polymers, LDPE" Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 412-441
- [13] Pandey, G. C.; Singh, B. P.; Kulshreshtha, A. K. Morphological characterization of autoclave and tubular LDPE by high temperature IR spectroscopy. Polymer testing, 1990; 9(5): 341-351.

[14] Budaga, Daniele C.; RUDIN, Alfred. Sizes of long branches in low density polyethylenes. *Journal of applied polymer science*, 1987; 33(1): 87-93.

2 ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ

Η δομή του πολυαιθυλενίου, άτομα άνθρακα και υδρογόνου, το καθιστά ανάμεσα στα πιο εύφλεκτα υλικά, με πολύ υψηλή θερμότητα καύσης και ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας, μέσο χρόνο ανάφλεξης και μικρή απελευθέρωση καπνού. Η επίτευξη παραγωγής προϊόντων πολυαιθυλενίου με αυξημένη αντίσταση στη φλόγα αποτελεί πρόκληση λόγω της υψηλής ευφλεκτότητας του πολυμερούς αυτού. Οι επιβραδυντές καύσης ποικίλουν ως προς το μηχανισμό δράσης τους και την περιεκτικότητά τους σε ενώσεις, επομένως η επιλογή τους εξαρτάται από την εφαρμογή, τα πρότυπα που πρέπει να πληρούνται και την επίδραση του επιλεγμένου επιβραδυντή φλόγας στις συνολικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου [1]. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η χρήση επιβραδυντών καύσης για την αναστολή της ευφλεκτότητας του πολυμερούς δρα με ταυτόχρονη ελάττωση της παραγωγής καπνού και τοξικών αερίων [2].

2.1 Μηχανισμός καύσης πολυμερών

Όταν πολυμερή θερμαίνονται στον αέρα, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αποσύνθεσης που οδηγούν στο σχηματισμό αερίων τα οποία δημιουργούν ένα πορώδες υπόλειμμα. Το γεγονός αυτό διευκολύνει την είσοδο του οξυγόνου του αέρα και προκαλεί επιπλέον αντιδράσεις οξείδωσης στο στερεό υπόστρωμα. Το υπόλειμμα συνήθως περιέχει στερεά σωματίδια με τη μορφή εξανθρακωμάτων, τα οποία αυξάνουν την ποσότητα της θερμότητας που απορροφάται και ενισχύουν την περαιτέρω πυρόλυση του υλικού. Συμβαίνει επομένως μία σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας και τελικά τα αέρια προκαλούν ανάφλεξη και σχηματίζεται φλόγα. Η ανάφλεξη μπορεί να προκληθεί από εξωτερική φλόγα ή να προέλθει από μόνη της (αυτανάφλεξη). Η θερμότητα που παράγεται με την καύση διατηρεί την έναρξη, δίνοντας την απαραίτητη ενέργεια για την πυρόλυση του πολυμερικού υποστρώματος. Στην περίπτωση αυτή το υλικό χαρακτηρίζεται εύφλεκτο (flammable) [2].

Στην περίπτωση που η θερμότητα από την καύση δεν δίνει την απαραίτητη θερμική ενέργεια που οδηγεί σε πυρόλυση του υλικού, καθώς και στη δημιουργία με επαρκή

ρυθμό πτητικών αερίων που να συντηρούν την ανάφλεξη, η φλόγα σβήνει. Σε αυτή την περίπτωση το υλικό χαρακτηρίζεται αυτοσβενούμενο (self-extinguishing).

Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η έναρξη της παραγωγής πτητικών ουσιών από την πυρόλυση και ο επακόλουθος ρυθμός καύσης, εξαρτάται από τη χημική δομή του πολυμερούς και τη σχετική αναλογία των καύσιμων αερίων προϊόντων με το υπάρχον οξυγόνο. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση των καύσιμων αερίων είναι κάτω από το όριο ευφλεκτότητας δε θα συμβεί ανάφλεξη [3].

Η καύση ενός πολυμερούς συνοπτικά διακρίνεται στα ακόλουθα στάδια:

- **Θέρμανση**

Η θερμοκρασία του υλικού ανεβαίνει συνεχώς εξαιτίας της θερμότητας που του παρέχεται και απορροφά από εξωτερική πηγή.

- **Αποσύνθεση**

Κατά το στάδιο αυτό το υλικό αποκτά τη θερμοκρασία αποσύνθεσης και αρχίζει να εκλύει καύσιμα και άκαυστα αέρια, στερεά με τη μορφή εξανθρακωμάτων, υγρά που προέρχονται από την αποσύνθεση του πολυμερούς και αιωρούμενα σωματίδια που αποτελούν τον καπνό.

- **Ανάφλεξη**

Η ανάφλεξη πραγματοποιείται στα εύφλεκτα αέρια με την παρουσία αρκετής ποσότητας οξυγόνου ή οξειδωτικών μέσων και αρχίζει η καύση. Η ανάφλεξη εξαρτάται από την παρουσία εξωτερικής πηγής, όπως είναι μία φλόγα ή ένας σπινθήρας καθώς και από τη θερμοκρασία και τη σύσταση των ελκυσόμενων αερίων. Η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την ανάφλεξη εξαρτάται από τη φύση του πολυμερούς. Το στάδιο της ανάφλεξης επηρεάζεται σημαντικά από τις θερμοκρασίες ανάφλεξης και αυτανάφλεξης, καθώς επίσης και από την οριακή συγκέντρωση οξυγόνου.

- **Καύση**

Η καύση ποσότητας πολυμερούς παράγει θερμότητα, η οποία ανεβάζει τη θερμοκρασία των προϊόντων καθώς και το ρυθμό μετάδοσης θερμότητας.

- **Εξάπλωση**

Προϋπόθεση για την εξάπλωση της καύσης είναι να προκύπτει αρκετή θερμότητα ώστε να φέρει τα γειτονικά υλικά στο στάδιο της καύσης. Αποτελεί επιφανειακό φαινόμενο, καθώς η εξωτερική επιφάνεια του πολυμερούς είναι εκτεθειμένη στη πηγή θερμότητας και στο οξυγόνο του αέρα. Η εξάπλωση χαρακτηρίζεται πολλές φορές από φυσικές μεταβολές του υλικού, όπως συρρίκνωση και τήξη, ενώ μπορεί να εκλύονται μεγάλες ποσότητες καπνού και τοξικών αερίων [3].

Στις περισσότερες περιπτώσεις η ανάφλεξη και η καύση πραγματοποιούνται στην αέρια φάση.

Οι επιβραδυντές καύσης ποικίλουν ως προς το μηχανισμό δράσης, το ποσοστό περιεκτικότητας στο συνολικό μείγμα και τις ενώσεις από τις οποίες αποτελούνται, επομένως για την κατάλληλη επιλογή επιβραδυντή καύσης πρέπει να ληφθούν υπόψη τα ακόλουθα:

- Ευκολία στην ενσωμάτωση του επιβραδυντή φλόγας στη μάζα του πολυμερούς
- Να μη μεταναστεύει από το πολυμερές
- Να μη μεταβάλλει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες
- Ανάλογα την εφαρμογή να είναι άχρωμος
- Να διαθέτει καλή σταθερότητα στο φως
- Να ανθίσταται στη γήρανση και στην υδρόλυση
- Να ενεργοποιείται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από εκείνες της πυρολυτικής διάσπασης του πολυμερούς
- Να μην προκαλεί διάβρωση
- Να στερείται αρνητικών φυσιολογικών επιδράσεων (τοξικότητα)
- Να εκπέμπει χαμηλά επίπεδα καπνού και τοξικών αερίων
- Χαμηλό κόστος [3]

Ο καπνός και τα τοξικά αέρια που παράγονται κατά τη καύση του πολυμερούς χρειάζονται ιδιαίτερη προσοχή, καθώς σε ποσοστό περίπου 80% αυτή είναι η αιτία θανάτου και όχι η ίδια η φωτιά στην περίπτωση εκδήλωσης πυρκαγιάς [3]. Η προσθήκη

ακατάλληλου αντιπυρικού μέσου μπορεί να οδηγήσει στην ατελή καύση του πολυμερούς και στη δημιουργία δηλητηριωδών αερίων και αυξημένης ποσότητας καπνού.



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού καύσης πολυμερών [4]

Συνοπτικά ο μηχανισμός καύσης απαιτεί τρία κύρια στοιχεία:

- Θερμότητα
- Οξειδωτικό μέσο (O₂ από τον αέρα)
- Καύσιμη ύλη, δηλαδή το πολυμερές

2.2 Μηχανισμός δράσης επιβραδυντών καύσης (flame retardants, FRs)

Τα αέρια που προέρχονται από τη θερμική αποσύνθεση των πολυμερών περιέχουν ομάδες C-C ή/και C-H οι οποίες αποτελούν θέσεις για το σχηματισμό ελευθέρων ριζών καθώς και για προσβολή από το οξυγόνο. Η ευκολία της ανάφλεξης και ο ρυθμός διάδοσης της φλόγας εξαρτώνται από την ευκολία σχηματισμού των ριζών OH*.

Η επιβράδυνση ή/και αναστολή της καύσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους:

- Με σχηματισμό προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια του πολυμερούς που είναι εκτεθειμένη στον αέρα, ώστε να μειωθεί η διαπερατότητα από το οξυγόνο και κατ' επέκταση ο ρυθμός των αντιδράσεων οξείδωσης. Το προστατευτικό

περίβλημα μπορεί επίσης να δράσει ως θερμομονωτικό στρώμα στην περίπτωση που παρουσιάζει χαμηλό συντελεστή μεταφοράς θερμότητας. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής πτητικών προϊόντων από την πυρόλυση του υποστρώματος.

- Με αραίωση, καθώς λόγω της αποσύνθεσης αδρανών υλικών και προσθέτων εκλύονται άκαυστα αέρια, τα οποία μειώνουν τη συγκέντρωση του οξυγόνου καθώς και το ρυθμό καύσης. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η θερμοκρασία του υλικού η οποία φτάνει σε επίπεδα χαμηλότερα από τη θερμοκρασία ανάφλεξης με αποτέλεσμα να σταματήσει η διαδικασία της καύσης.
- Με ψύξη που προκαλείται από ενδόθερμες αντιδράσεις που προωθούν κατάλληλες ουσίες που έχουν προστεθεί στο πολυμερές. Το υλικό ψύχεται σε θερμοκρασίες κατώτερες των απαιτούμενων ώστε να γίνει έναρξη της καύσης.
- Με παρεμπόδιση των οξειδωτικών δράσεων μέσω ελευθέρων ριζών ούτως ώστε να μειωθεί ο ρυθμός σχηματισμού των πολύ δραστικών ριζών OH^* . Αυτή η παρεμπόδιση μπορεί να επιτευχθεί είτε με δέσμευση είτε με απενεργοποίηση των ελευθέρων ριζών, κατευθύνοντας τις αντιδράσεις σε προϊόντα που παρουσιάζουν μικρότερη δραστικότητα [3][4].

Παρεμπόδιση της καύσης στην αέρια φάση

Η καύση στην αέρια φάση αποτελεί μια διαδικασία ελευθέρων ριζών:

- $\text{RCH}_3 + \text{}^*\text{OH} \rightarrow \text{RCH}_2^* + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{RCH}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{RCHO} + \text{}^*\text{OH}$
- $2\text{HO}^* + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $\text{H}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^* + \text{}^*\text{O}^*$
- $\text{H}_2 + \text{}^*\text{O}^* \rightarrow \text{HO}^* + \text{H}^*$

Τα στάδια (iv) και (v) θεωρείται ότι αποτελούν τα βασικά βήματα, κατά την καύση, για τη δημιουργία διακλαδώσεων στις μοριακές αλυσίδες. Η δράση των περισσότερων επιβραδυντών καύσης εστιάζεται στην παρεμπόδιση αυτής της καύσης στην αέρια φάση, παράγοντας προϊόντα αποσύνθεσης (στην ίδια θερμοκρασία στην οποία αποσυντίθεται

το πολυμερικό υπόστρωμα), τα οποία παρεμβαίνουν στα στάδια σχηματισμού διακλαδώσεων αλυσίδων κατά την καύση. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται λιγότερο δραστικές ρίζες, οι οποίες παρεμποδίζουν τη διεργασία της καύσης [5].

Οργανοχλωριούχοι και οργανοβρωμιούχοι επιβραδυντές καύσης εκλύουν κατά την αποσύνθεσή τους αέριες ενώσεις υδρογόνου με αλογόνο (HX). Η δράση αυτή συσχετίζεται με τις αντιδράσεις καύσης μέσω της αδρανοποίησης των υψηλής ενέργειας ριζών των διακλαδωμένων αλυσίδων H^* και OH^* :



Οι αντιδράσεις (vi) και (vii) συναγωνίζονται αυτές που συμβαίνουν απουσία αλογόνων. Οι ρίζες των αλογόνων που παράγονται έχουν χαμηλή ενέργεια και δεν είναι ικανές να προωθήσουν την οξειδωτική διαδικασία. Το γεγονός αυτό μειώνει το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας στο πολυμερές και κατ' επέκταση και τον ρυθμό καύσης, οδηγώντας στην εξάλειψη της φλόγας.

Στις περισσότερες περιπτώσεις η ενσωμάτωση στην πολυμερική δομή υψηλής συγκέντρωσης αλογόνων δεν είναι εφικτή. Συνήθως χρησιμοποιείται κάποιο επιπλέον πρόσθετο, με τη μορφή οργανικής ένωσης, η οποία περιέχει σε υψηλή συγκέντρωση κάποιο αλογόνο το οποίο δρα συνεργιστικά και μειώνει την ποσότητα αλογονούχου επιβραδυντή που απαιτείται για να προσδώσει την επιθυμητή επιβράδυνση καύσης στο σύστημα. Παράδειγμα τέτοιας ένωσης αποτελεί το τριοξείδιο του αντιμονίου, το οποίο από μόνο του δεν δρα ως επιβραδυντής καύσης [3].

Επιτάχυνση αντιδράσεων σχηματισμού απανθρακωμάτων

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η καύση του πολυμερούς λαμβάνει χώρα με την καύση των καύσιμων αερίων που εκλύονται κατά τη θερμο-οξειδωτική αποικοδόμηση του πολυμερούς. Παρέμβαση στο μηχανισμό αποικοδόμησης με σκοπό την παραγωγή μικρότερης ποσότητας καύσιμων αερίων και μεγαλύτερης στερεών απανθρακωμάτων θα μπορούσε να συμβάλει στην επιβράδυνση της καύσης του πολυμερούς.

Πολλά επιβραδυντικά καύσης δουν με το συγκεκριμένο τρόπο, προωθώντας αντιδράσεις χαμηλής ενέργειας στη στερεά κατάσταση, οι οποίες οδηγούν σε στερεά με τη μορφή ανθρακούχου υπολείμματος ή απανθρακώματος. Ενώσεις του φωσφόρου δρουν με αυτόν τον τρόπο κατά την επιβράδυνση της καύσης σε πολυμερή που περιέχουν ομάδες υδροξυλίου [3][5].

Σχηματισμός προστατευτικής επικάλυψης

Η επικάλυψη της επιφάνειας του πολυμερούς με συνεχές στρώμα προστατεύει το υλικό από την καύση. Με θέρμανση σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες αυτά τα επικαλυπτικά διογκώνονται αποσυντίθενται σε απανθρακώματα, τα οποία προστατεύουν το πολυμερές από περαιτέρω καύση. Άλλες ενώσεις δρουν ως επιβραδυντικά καύσης δημιουργώντας ένα μονωτικό στρώμα στην επιφάνεια του πολυμερούς, χωρίς απαραίτητα να αυξηθεί το ποσοστό των απανθρακωμάτων. Αυτή η θερμική μόνωση μειώνει τη θερμική αποικοδόμηση και κατά συνέπεια το σχηματισμό καύσιμων αερίων [3].

Αραίωση των πτητικών αέριων προϊόντων

Ο ρυθμός των αντιδράσεων καύσης μπορεί να μειωθεί με μία απλή αραίωση, όπου ο διαλύτης είναι αδρανής ουσία όπως το νερό. Αυτό που απαιτείται είναι μία ένωση η οποία περιέχει και μπορεί να απελευθερώσει ποσότητες νερού στην ίδια θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές διασπάται σε πτητικά αέρια και προϊόντα.

- Ένυδρο οξείδιο του αργιλίου ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)

Το συγκεκριμένο επιβραδυντικό καύσης προσαρμόζεται πολύ καλά σε αυτές τις απαιτήσεις, δεδομένου ότι στη θερμοκρασιακή περιοχή 180-200 °C διασπάται σε οξείδιο του αλουμινίου και νερό (περίπου 35% του βάρους του). Πλεονεκτήματα αυτού του υλικού αποτελούν ότι είναι φτηνό και δεν εκπέμπει τοξικά ή διαβρωτικά αέρια. Παρόλα αυτά το κύριο μειονέκτημα είναι πως απαιτείται να ενσωματωθούν

υψηλές συγκεντρώσεις στο πολυμερές ώστε να προκληθεί σημαντική επιβράδυνση στην καύση του και έτσι μειώνονται έντονα οι ιδιότητες του πολυμερούς.

- Υδροξείδιο του μαγνησίου ($Mg(OH)_2$)

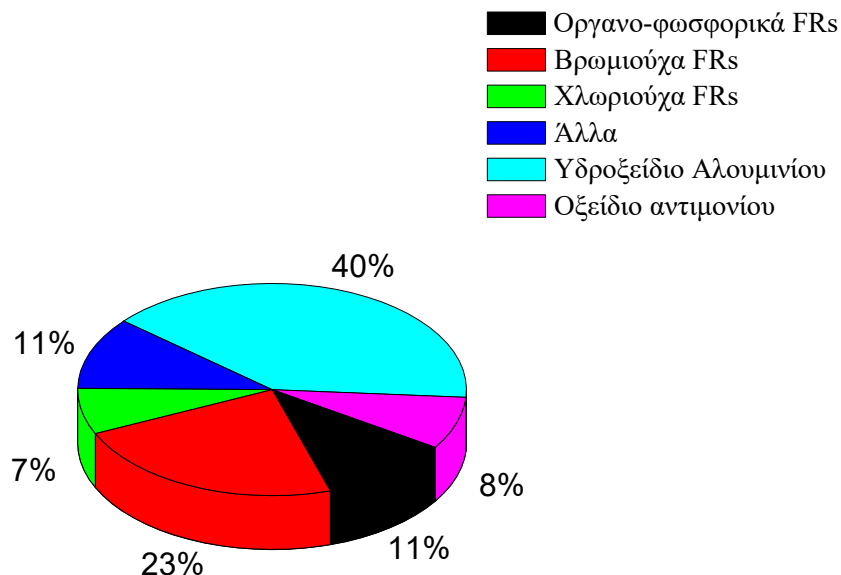
Το υλικό αυτό σε θερμοκρασίες πάνω από 340 °C δίνει νερό σε ποσοστό 31% του βάρους του. Και το συγκεκριμένο πρόσθετο απαιτεί υψηλές συγκεντρώσεις προκειμένου να επιτευχθεί επιβράδυνση καύσης, επομένως και αυτό αν και αποτελεσματικό πρόσθετο αλλοιώνει τον πολυμερικό χαρακτήρα [3].

Απομάκρυνση της θερμότητας λόγω καύσης

Τα πρόσθετα που προαναφέρθηκαν ($Al_2O_3 \cdot H_2O$, $Mg(OH)_2$) επιτυγχάνουν επιβράδυνση καύσης και με ακόμα έναν μηχανισμό: απορροφώντας τη θερμότητα που εκλύεται από την καύση των καύσιμων αερίων καθώς οι αντιδράσεις διάσπασής τους είναι ισχυρά ενδόθερμες διεργασίες. Η απομάκρυνση της θερμότητας διακόπτει τον κύκλο καύσης λόγω μείωσης του ρυθμού πυρόλυσης του πολυμερούς [3][5].

2.3 Κατηγορίες επιβραδυντών καύσης (FRs)

Οι επιβραδυντές καύσης αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό μερίδιο αγοράς των προσθέτων σε πολυμερή. Τα δραστικού τύπου (reactive type) επιβραδυντικά καύσης εισάγονται στην πολυμερική αλυσίδα κατά τη σύνθεση των πολυμερών ή σε επόμενη φάση μέσω χημικής αντίδρασης. Αντίθετα οι ουσίες προσθετικού τύπου (additive type), οι οποίες αποτελούν και την πλειονότητα των FRs, δε δεσμεύονται χημικά στο πολυμερές και αναμειγνύονται με αυτό είτε κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού είτε στο στάδιο μορφοποίησης και ανάμειξης ενός θερμοπλαστικού υλικού. Μόνο κατά την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες ή/και συνθήκες πυρκαγιάς, αυτού του τύπου οι επιβραδυντές καύσης αντιδρούν και επεμβαίνουν σε κάποιο από τα στάδια της καύσης των πολυμερών, με έναν ή περισσότερους από τους μηχανισμούς που αναλύθηκαν παραπάνω [4].



Σχήμα 2.2: Παγκόσμια αγορά επιβραδυντών καύσης (FRs) το 2010 [6]

Κυρίαρχες κατηγορίες συστημάτων επιβραδυντών καύσης αποτελούν:

- **Αλογονούχα επιβραδυντικά καύσης (Halogenated Flame Retardants, HFRs)**

Αποτελούνται από βρωμιούχα ή χλωριούχα συστατικά, χρησιμοποιούνται κυρίως σε συνδυασμό με οξείδιο του αντιμονίου και κατέχουν ακόμα και σήμερα σημαντικό μερίδιο (30%) στην αγορά των επιβραδυντών καύσης. Το κύριο πλεονέκτημά τους είναι πως δρουν αποτελεσματικά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, μικρότερες από 5% κατά βάρος. Δυστυχώς αυτή η κατηγορία προσθέτων παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα, όπως διάβρωση του εξοπλισμού κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, παραγωγή τοξικών αερίων και καπνού σε περίπτωση πυρκαγιάς καθώς και άλλα περιβαλλοντικά ζητήματα. Επομένως, η αντικατάσταση των HFRs με άλλης μορφής επιβραδυντικά φλόγας καθίσταται αναγκαία [7].

- **Ανόργανοι επιβραδυντές καύσης - Υδροξείδια μετάλλων**

Τα υδροξείδια μετάλλων, όπως το αργίλιο και το μαγνήσιο) αποτελούν πολύ σημαντική κατηγορία επιβραδυντών καύσης, με ποσοστό 40% της παγκόσμιας ζήτησης FRs. Ενώ αποτελούν μία φιλική προς το περιβάλλον επιλογή, η ανάγκη χρήσης τους σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις (>50% κ.β.) επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές και ρεολογικές

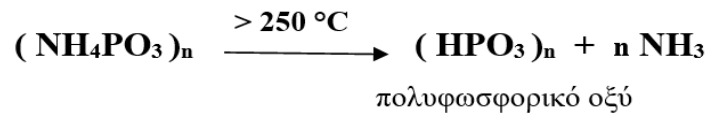
ιδιότητες του πολυμερούς, προκαλώντας προβλήματα και στην ικανότητα επεξεργασίας [7].

- **Διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης καύσης (Intumescent Flame Retardants, IFRs)**

Επιβραδυντικά καύσης με βάση φωσφορούχες-αζωτούχες ενώσεις. Ο μηχανισμός των IFRs απαιτεί τρία στοιχεία:

i. Πηγή Οξέος

Η πηγή οξέος αποσυντίθεται σε χαμηλή θερμοκρασία παράγοντας ανόργανο οξύ (π.χ. φωσφορικό, πολυφωσφορικό οξύ ή μεταφωσφορικό οξύ).

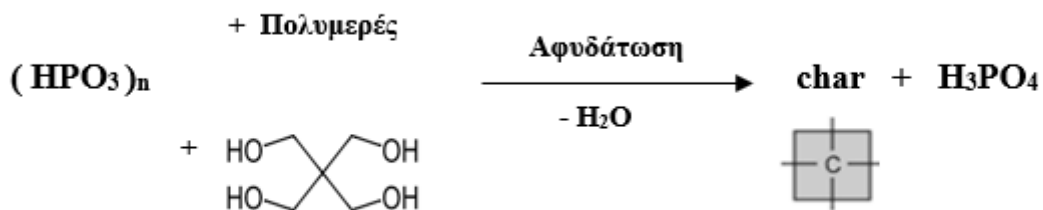


ii. Πηγή άνθρακα

Αντιδρά με το παραγόμενο οξύ (αντίδραση εστεροποίησης) προς παραγωγή απανθρακώματος (char), το οποίο έχει το ρόλο προστατευτικού περιβλήματος. Η πιο τυπική πηγή άνθρακα είναι η πενταερυθριτόλη (PER) και τα παράγωγά της.

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.

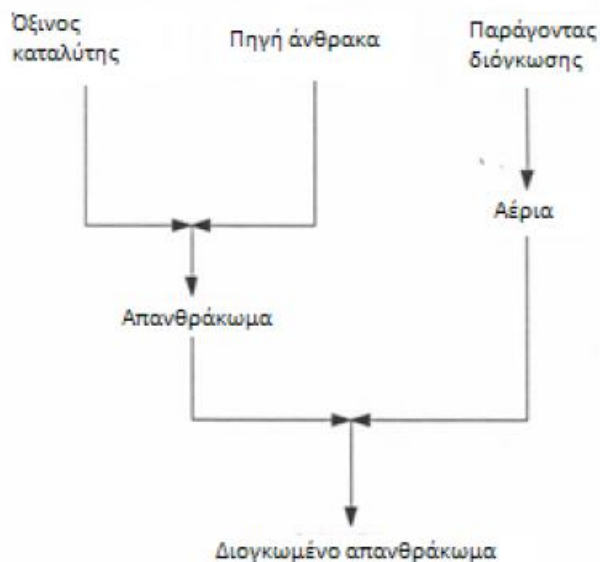
- Αν το πολυμερές αφήνει θερμικά σταθερό υπόλειμμα (απανθράκωμα) κατά την αποικοδόμησή του, χρησιμοποιείται το ίδιο ως πηγή άνθρακα του συστήματος διόγκωσης.
- Αν το πολυμερές κατά την καύση του αφήνει αμελητέα ποσότητα υπολείμματος, όπως για παράδειγμα το πολυαιθυλένιο, πρέπει το IFR σύστημα που θα χρησιμοποιηθεί να περιέχει κάποια ένωση που θα λειτουργήσει ως πηγή άνθρακα [8].



iii. Παράγοντας διόγκωσης

Ο παράγοντας διόγκωσης (π.χ. τριαζίνη, αζωτούχος ένωση) παράγει αέρια προϊόντα όπως H_2O και NH_3 , τα οποία προκαλούν τη διαστολή του απανθρακώματος [9].

Βάση του μηχανισμού συμπυκνωμένης φάσης το διογκωμένο απανθράκωμα που δημιουργείται στην επιφάνεια της πολυμερικής μήτρας, είναι θερμικά σταθερότερο και εμποδίζει την επαφή της με το O_2 και τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης, διακόπτοντας έτσι τη διείδυση της φλόγας βαθύτερα στην πολυμερική μήτρα και εν τέλει τερματίζοντας τη φλόγα [7][8][11][12].



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της δράσης ενός IFR συστήματος

Πρέπει να σημειωθεί ότι τυχαία επιλογή ένωσης από καθεμία από τις τρεις κατηγορίες συστατικών των IFRs, δεν εξασφαλίζει αποτελεσματική επιβράδυνση καύσης. Τα τρία συστατικά πρέπει να ταιριάζουν στη θερμική τους συμπεριφορά, καθώς και με το εφαρμοζόμενο πολυμερές. 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 πολυμερούς, χωρίς πρόωμη αποικοδόμηση. Τέλος, το πρόσθετο θα πρέπει να μην έχει σημαντικές επιπτώσεις στις επιθυμητές ιδιότητες του πολυμερούς.

Το ιδανικό θα ήταν η συνένωση των τριών πηγών που απαιτούνται για ένα IFR σύστημα 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.

Όσον αφορά τη δράση των επιβραδυντών καύσης, πρέπει να ληφθεί ακόμα υπόψιν πως τα μείγματα 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 έχει αρνητική αλληλεπίδραση με τη διεργασία διόγκωσης του παραγόμενου απανθρακώματος [8].

2.4 Βιβλιογραφία

- [1] Pfaendner R, Flame retardants for polyethylene, Handbook of Industrial Polyethylene and Technology. Wiley Publishing Hoboken (USA), 2018; 921-934.
- [2] Kiliaris P, Papaspyrides C.D. «Polymers on Fire», Polymer Green Flame Retardants, 2014.
- [3] Ταραντίλη Π, Αντιπυρρικά πρόσθετα πολυμερών, Σημειώσεις εργαστηριακών ασκήσεων του μαθήματος "Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών II", Αθήνα 2012.
- [4] Κοίλιαρης Π, Οικολογική προσέγγιση τεχνολογικής αναβάθμισης πολυμερών συμπύκνωσης, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ: Αθήνα, 2009
- [5] Price D, Anthony G, Carty P. Fire retardant materials, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK, 2001.
- [6] European Flame Retardants Association web-site. [Πρόσβαση 13/01/2020]
- [7] Wilén, Carl-Eric; Pfaendner, Rudolf. Improving weathering resistance of flame-retarded polymers. Journal of Applied Polymer Science, 2013; 129(3): 925-944.
- [8] Camino G. «Flame retardants: intumescent systems», Plastics Additives: An A-Z Reference, Springer, 1997; 297-306.
- [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] Klatt M. «Nitrogen-based Flame Retardants» Non-Halogenated Flame Retardant Handbook, Morgan AB, Wilkie CA, Scrivener Publishing LLC, 2014.
- [11] 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.
- [12] Luyt, Adriaan Stephanus, et al. Halogen-free flame-retardant compounds. Thermal decomposition and flammability behavior for alternative polyethylene grades. Polymers, 2019; 11(9): 1479.

3.1 Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο έρευνας που διεξάγεται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών ΕΜΠ σε συνεργασία με το Κέντρο Προηγμένων Υλικών (CAM), του Πανεπιστημίου του Κατάρ. Διαφορετικές ποιότητες πολυαιθυλενίου μελετώνται ως προς τη συμπεριφορά τους μετά τη προσθήκη επιβραδυντών καύσης (flame retardants). Στόχος είναι η ενίσχυση των πολυμερών ως προς την πυρανθεκτικότητα. Το τμήμα της έρευνας που θα αναλυθεί με την παρούσα διπλωματική εργασία αφορά στο κομμάτι της επίδρασης των επιβραδυντών καύσης. Η μελέτη που πραγματοποιείται αποσκοπεί στην εύρεση βέλτιστης συνταγής επιβράδυνσης καύσης που να έχει πρακτική εφαρμογή στην παραγωγή σωλήνων ύδρευσης εσωτερικού χώρου, ώστε να λειτουργήσουν σε περίπτωση οικιακής πυρκαγιάς.

Σε προηγούμενη εργασία [1] παρουσιάστηκε η μελέτη της θερμικής σταθερότητας τριών ποιοτήτων πολυαιθυλενίου (LDPE-A, LDPE-T και LLDPE) και ενός εμπορικού δείγματος συμπολυμερούς πολυπροπυλενίου – πολυαιθυλενίου (PP), χωρίς την ενσωμάτωση κάποιου προσθέτου. Το PP αποδείχθηκε θερμικά λιγότερο σταθερό από το PE, επομένως η μελέτη συνεχίστηκε με τις τρεις ποιότητες πολυαιθυλενίου. Στην ίδια εργασία, με τη βοήθεια θερμο-σταθμικής ανάλυσης (TGA) και τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) από την κινητική μέθοδο του Kissinger, διερευνήθηκαν 6 διαφορετικές συνταγές επιβραδυντών καύσης (FR1 – FR6) ανά πολυμερές. Οι συνταγές αυτές περιλάμβαναν αλκοξαμίνες και διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης καύσης (intumescent flame retardants). Η κινητική μελετάται προκειμένου να επιτευχθεί συσχετισμός των αποτελεσμάτων που προκύπτουν για τη θερμική αποικοδόμηση των συστημάτων με την απόδοση των επιβραδυντών καύσης. Από την προκύπτουσα τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) καθώς και το συντελεστή συσχέτισης R^2 προέκυψε το συμπέρασμα πως από τις 6 διαφορετικές συνταγές, η συνταγή FR3 ήταν πιο πολλά υποσχόμενη για τις ποιότητες LDPE-A, LLDPE αντίστοιχα και η συνταγή FR4 για το LDPE-T. Ο συμβολισμός FR3 απευθύνεται σε μίγμα εμπορικής τριαζίνης (PPM Triazine HF της

MCA) με εμπορικό πολυφωσφορικό αμμώνιο (Exolit AP422, της Clariant), ενώ ο συμβολισμός FR4 στο εμπορικό αζωτούχο-φωσφορούχο μίγμα ADK Stab FP2200 της ADEKA. Ακόμα μία κινητική μέθοδος, αυτή των Flynn – Wall – Ozawa (FWO) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης των παρθένων πολυμερών δίνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα και κατά περιπτώσεις μεγαλύτερη ακρίβεια από την Kissinger. Παρόλα αυτά η κινητική FWO στάθηκε ανεπαρκής για τη μελέτη της συμπεριφοράς των δειγμάτων μετά την ενσωμάτωση των επιβραδυντών καύσης, λόγω της πολυπλοκότητας της διεργασίας θερμικής αποικοδόμησης και την ύπαρξη περισσότερων του ενός σταδίου.

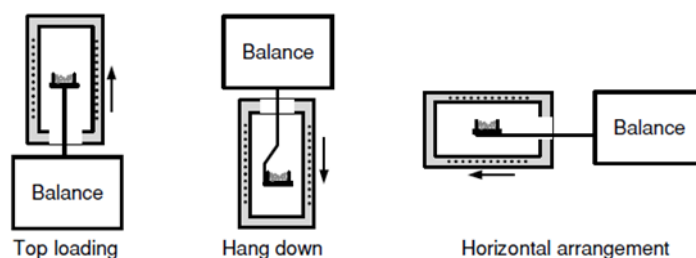
Σε συνέχεια των συμπερασμάτων που προέκυψαν από την προηγούμενη μελέτη, στην παρούσα διπλωματική εργασία σκοπό αποτελεί η βελτιστοποίηση των συνταγών επιβραδυντών καύσης και η εύρεση καταλληλότερου κινητικού μοντέλου, το οποίο θα αποδώσει με μεγαλύτερη ακρίβεια τη διεργασία πολλαπλών σταδίων θερμικής αποικοδόμησης των συστημάτων επιβραδυντών καύσης. Στο πλαίσιο αυτό μελετήθηκαν 11 καινούργιες-βελτιστοποιημένες συνταγές, βασισμένες πάνω στις παλαιότερες FR3 και FR4 που παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Έτσι αναπαρήχθησαν ακριβώς με τον ίδιο τρόπο 3 παλαιότερες συνταγές, μία ανά πολυμερές, ώστε να διερευνηθεί η επαναληψιμότητα των εν λόγω, ενώ αναπτύχθηκαν άλλες 8 νέες συνταγές, 4 για το LDPE-A, 2 για το LDPE-T και 2 για το LLDPE. Σε αυτές μελετήθηκε είτε η επιρροή της συνολικής συγκέντρωσης σε αντιπυρικά πρόσθετα, είτε η αναλογία των επί μέρους συστατικών σε δεδομένη συγκέντρωση. Οι 11 νέες συνταγές χαρακτηρίστηκαν με τις θερμικές μεθόδους TGA, DSC και τη μελέτη τριών κινητικών μεθόδων: κινητικό μοντέλο Kissinger, κινητικό μοντέλο Starink και κινητικό μοντέλο Friedman, προσβλέποντας σε πρόρρηση της πυρανθεκτικότητας ήδη από το στάδιο του χαρακτηρισμού. Επίσης, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός της ρεολογικής συμπεριφοράς των δειγμάτων πολυαιθυλενίου μετά την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης, με τη μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος (MFR), ώστε να διερευνηθεί η επιρροή των προσθέτων αυτών στην επεξεργασιμότητα του τελικού προϊόντος.

Τέλος, με σκοπό τον απόλυτο προσδιορισμό της πυρανθεκτικότητας, παρασκευάστηκαν κατάλληλα δοκίμια των 11 συνταγών και υποβλήθηκαν στη μέθοδο κατακόρυφης καύσης UL94 υπό 2 διαφορετικές συνθήκες προετοιμασίας.

3.2 Πειραματικές διατάξεις

3.2.1 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermo-gravimetric Analysis, TGA) χρησιμοποιήθηκε με στόχο τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των συστημάτων πολυαιθυλενίου με επιβραδυντές 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 θερμο-ζυγός.



Σχήμα 3.1: Τύποι θερμοζυγών [2]

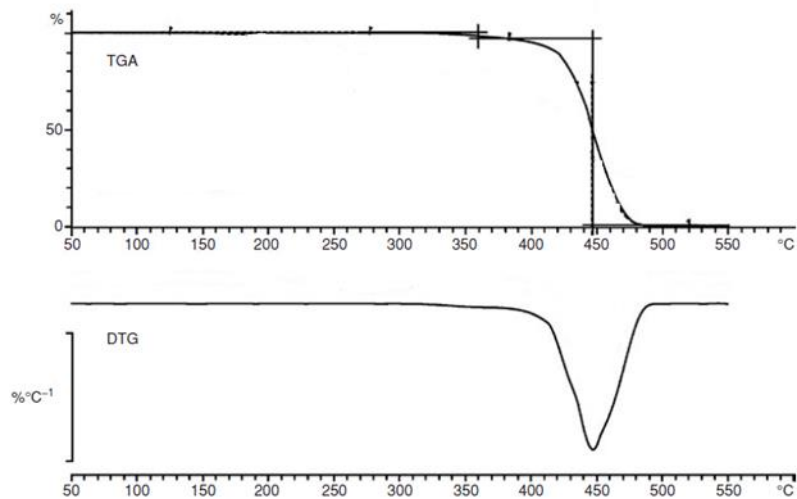
Η θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας των υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Με το TGA είναι δυνατόν να διερευνηθούν κι άλλες διεργασίες κατά τις οποίες παρατηρείται απώλεια βάρους του δείγματος, όπως οξειδώσεις, αντιδράσεις με αέρια, προσδιορισμοί περιεκτικότητας υγρασίας και διαλυτών, προσδιορισμός πτητικών ουσιών (όπως πλαστικοποιητές), και άλλες. Η θερμοσταθμική ανάλυση αποτελεί επίσης εργαλείο για την παρακολούθηση αντιδράσεων πολυμερισμού, όπου το προϊόν είναι πτητικό και απομακρύνεται από την αντιδρώντα μάζα στη θερμοκρασία της δοκιμής.

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 συμβολίζεται με T_d . Το σημείο αυτό καθορίζεται από το σημείο στο οποίο μεγιστοποιείται ο ρυθμός απώλειας μάζας στο γράφημα της πρώτης παραγώγου της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας (DTG).

Σημαντικές παράμετροι στη θερμοσταθμική ανάλυση είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος [2][3].

Στην παρούσα μελέτη, η θερμική αποικοδόμηση μελετήθηκε μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης σε όργανο Mettler Toledo TGA/DSC 1 HT. Περίπου 12-14 mg δείγματος θερμαίνονται σε εύρος θερμοκρασιών 30 – 800°C, σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, $\beta=5, 10, 15, 20, 25^\circ\text{C}/\text{min}$, σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Στην προηγούμενη έρευνα συστημάτων επιβραδυντών καύσης [1] που πραγματοποιήθηκε η θερμική αποικοδόμηση των δειγμάτων μελετήθηκε σε μικρότερο θερμοκρασικό εύρος 30 – 600°C, όμως η μέγιστη θερμοκρασία αποδείχθηκε ανεπαρκής, καθώς το δεύτερο στάδιο (απελευθέρωση φωσφορικού, πολυφωσφορικού και μεταφωσφορικού οξέος) της αποικοδόμησης του πολυφωσφορικού αμμωνίου πραγματοποιείται σε θερμοκρασία υψηλότερη των 600°C. Ο μέγιστος ρυθμός που χρησιμοποιείται είναι $\beta=25^\circ\text{C}/\text{min}$, καθώς για πολύ υψηλή ταχύτητα αντίδρασης τα στάδια της θερμικής αποικοδόμησης των συστημάτων πολυαιθυλενίου-επιβραδυντών καύσης επικαλύπτονται.



Σχήμα 3.2: Τυπικά διαγράμματα TGA, DTG [2]

Από ένα διάγραμμα TGA για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των δειγμάτων απαιτούνται δύο μεγέθη:

- **$T_{d5\%}$** : θερμοκρασία στο 5% της απώλειας μάζας, η οποία ορίζεται ως θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης.

Με την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης αναμένεται μείωση του σημείου $T_{d5\%}$, καθώς ρόλος των IFRs είναι να ξεκινήσουν να αποικοδομούνται νωρίτερα από το παρθένο πολυμερές, σχηματίζοντας ένα προστατευτικό περίβλημα (char) το οποίο καθυστερεί τη διάσπαση της πολυμερικής μήτρας.

- **R (%)**: υπόλειμμα, δηλαδή το απανθράκωμα που δημιουργήθηκε με την αποικοδόμηση του υλικού, το ποσοστό της μάζας του δείγματος που απέμεινε στους 800°C.

Λόγω της υψηλής ευφλεκτικότητας του πολυαιθυλενίου για θερμική αποικοδόμηση παρθένου πολυμερούς μέχρι τους 800°C αναμένεται μηδενικό υπόλειμμα. Με την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης (ADK Stab FP2200, Exolit AP422, PPM Triazine HF) το ποσοστό της μάζας που υπολείπεται αυξάνεται, με τη δημιουργία του θερμικά σταθερότερου προστατευτικού απανθρακώματος.

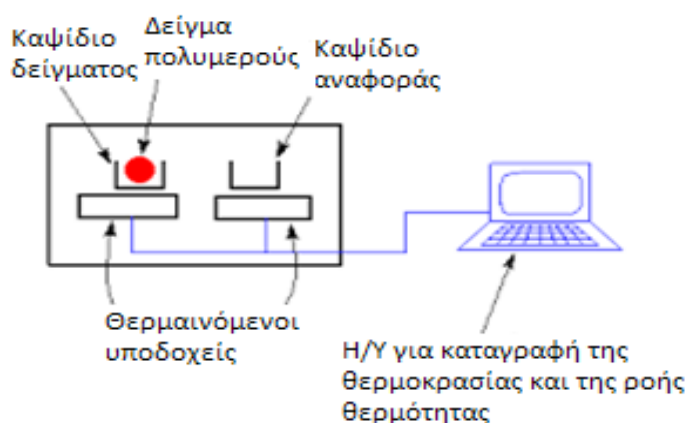
Από ένα διάγραμμα DTG (γράφημα πρώτης παραγώγου της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας) απαιτείται:

- **T_d**: θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας, η οποία ορίζεται ως θερμοκρασία αποικοδόμησης.

Θερμικά πιο σταθερό υλικό συνεπάγεται υψηλότερη θερμοκρασία αποικοδόμησης, επομένως με την προσθήκη των IFRs αναμένεται αύξηση του T_d.

3.2.2 Διαφορική θερμοδομετρία 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 3.3, 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 3.3: Διάταξη DSC [2]

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.

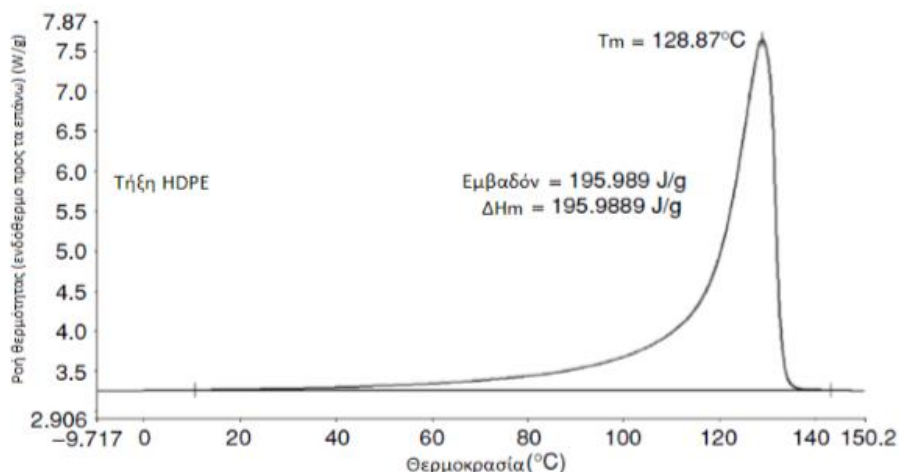
Με την τεχνική αυτή, μπορεί να μετρηθεί σημαντικός αριθμός φυσικών ή χημικών αλλαγών σε ένα πολυμερές. Ενδόθερμες και εξώθερμες διεργασίες καταγράφονται ως κορυφές στα αντίστοιχα γραφήματα DSC και τα αντίστοιχα εμβαδά εκφράζουν την απορροφούμενη ή εκλυόμενη θερμότητα, αντίστοιχα, η οποία ανάγεται στη 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 [2][3].

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 [2]:

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

Όπου, ΔH_m : η απορροφούμενη ενέργεια ανά γραμμάριο δείγματος ή ενθαλπία τήξης του δείγματος (J/g)

ΔH_0 : η ενθαλπία τήξης του αντίστοιχου ολοκρυσταλλικού υλικού (J/g)



Σχήμα 3.4: Γράφημα DSC, που απεικονίζει την τήξη 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 και υπό τις ακόλουθες συνθήκες:

- 30 - 160°C, με ρυθμό 10°C/min και παραμονή στους 160°C για 2 min, (1^η θέρμανση)
- 160 - 30°C, με ρυθμό -10°C/min και παραμονή στους 30°C για 2 min και (ψύξη)
- 30 - 160°C, με ρυθμό 10°C/min (2^η θέρμανση)

Τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν αφορούν μόνο το στάδιο της ψύξης και της 2^{ης} θέρμανσης, καθώς η αρχική θέρμανση των υλικών πραγματοποιείται για λόγους ομοιομορφίας όλων των δειγμάτων, προκειμένου να έχουν υποβληθεί όλα στην ίδια θερμική κατεργασία πριν την μελέτη και έτσι να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματά τους. Πρέπει να ληφθεί ακόμα υπόψιν πως οι επιβραδυντές καύσης που χρησιμοποιούνται (PPM Triazine HF, Exolit AP422, ADK Stab FP2200) είναι άτηκτοι στη θερμοκρασία μελέτης του DSC.

3.2.3 Δείκτης ροής τήγματος (MFR)

Ο δείκτης ροής τήγματος (Melt Flow Rate) είναι ένας πολύ διαδεδομένος εμπειρικός τρόπος αποτίμησης της ρεολογίας του πολυμερούς. Είναι χρήσιμος για την ποιοτική διασφάλιση παραγόμενων ή παραλαμβανόμενων παρτίδων πρώτης ύλης, καθώς η ρεολογική συμπεριφορά είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη μοριακή δομή (μέσου βάρους μοριακό βάρος, τυχόν χημική υποβάθμιση, εισαγωγή σταυροδεσμών) καθώς και την παρουσία προσμίξεων.

Η μέθοδος προσδιορισμού του δείκτη ροής τήγματος (MFR) αποτελεί μία διαδεδομένη πρακτική πρόβλεψη της ικανότητας επεξεργασίας και ελέγχου της ποιότητας των πολυμερών. Η τιμή του δείκτη MFR αποτελεί μέτρο για την ικανότητα ροής ενός θερμοπλαστικού υλικού, είναι κατά προσέγγιση αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους του, ενώ συσχετίζεται άμεσα με το μοριακό του βάρος.

Μετά από ένα συγκεκριμένο χρόνο προθέρμανσης, η ρητίνη εξωθείται μέσω μίας μήτρας με καθορισμένο μήκος και διάμετρο στομίου, κάτω από προκαθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, φορτίου, χρόνου και θέσης εμβόλου. Πρακτικά, η τιμή του δείκτη MFR αποτελεί την ποσότητα του υλικού, σε γραμμάρια, που περνάει από το διάφραγμα, σε χρονικό διάστημα 10 λεπτών (g/10min). Γενικότερα χρησιμοποιείται για υλικά με ταχύτητα ροής τήγματος που κυμαίνεται μεταξύ 0,15 και 50 g/10 min. Για δείγματα με πολύ υψηλό ιξώδες, όπου ο δείκτης MFR λαμβάνει τιμές μικρότερες του 0,1g/10 min η συγκεκριμένη μέθοδος δε συνίσταται [4].

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:

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

Όπου n_0 : το ιξώδες που αντιστοιχεί σε μηδενικό ρυθμό διάτμησης και

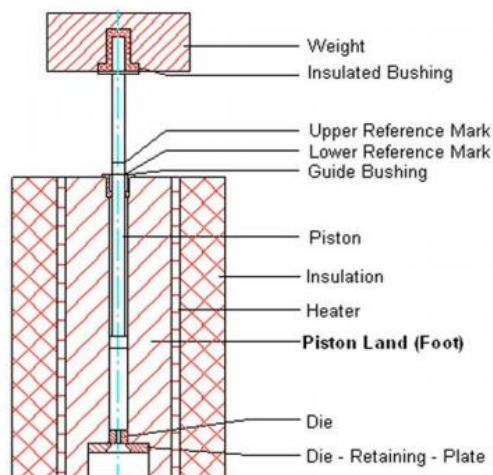
K : εμπειρική σταθερά που εξαρτάται από τη φύση του πολυμερούς και τη θερμοκρασία

\bar{M}_w : το μέσου βάρους μοριακό βάρος

Η παραπάνω εμπειρική εξίσωση ισχύει για τιμές μοριακού βάρους μεγαλύτερες μιας κρίσιμης τιμής, M_{cr} , και για σχετικά μονοδιάσπαρτα δείγματα ($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} < 2$) [4].

Η χημική δομή επηρεάζει την ευκινησία και επομένως τη ροή του τήγματος του πολυμερούς. 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 [5].

Για τη διερεύνηση των ρεολογικών χαρακτηριστικών των τηγμάτων πολυμερών μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικού τύπου ροόμετρα. Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκε ροόμετρο εκβολής (Εικόνα 3.7). Το ροόμετρο εκβολής είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο σε θερμοπλαστικά πολυμερή, κυρίως στη βιομηχανία του πολυαιθυλενίου, ενώ επιτρέπει μεγάλο εύρος μεταβολής ρυθμών διάτμησης.



Σχήμα 3.5: Ροόμετρο εκβολής για τη μέτρηση του δείκτη MFR [6]

Το όργανο αποτελείται από έναν χαλύβδινο κύλινδρο εκβολής, που καταλήγει σε διάφραγμα και θερμαίνεται από δύο κυλινδρικές ηλεκτρικές αντιστάσεις. Το πολυμερές φορτώνεται στον κύλινδρο και στη συνέχεια προσαρμόζεται στην κορυφή έμβολο καθορισμένου βάρους. Επιλέγονται συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (φορτίου) σύμφωνα με τις προδιαγραφές υλικού. Εάν οι συνθήκες μέτρησης δεν είναι γνωστές, επιλέγονται συνθήκες που έχουν ως αποτέλεσμα ρυθμούς ροής μεταξύ 0,15 και 50 g/10 λεπτά.

Αρχικά πραγματοποιείται έλεγχος καθαρότητας στο ροόμετρο εκβολής. Όλες οι επιφάνειες της οπής του κυλίνδρου, της μήτρας και του εμβόλου πρέπει να είναι καθαρές από οποιαδήποτε κατάλοιπα προηγούμενων δοκιμών. Ο καθαρισμός αποτελεί πολύ σημαντική διαδικασία και πρέπει να εκτελείται διεξοδικά, καθώς ο βαθμός καθαρότητας του οργάνου επηρεάζει σημαντικά τη ροή. Επίσης, η διαδικασία αυτή συνίσταται να πραγματοποιείται όταν τα εξαρτήματα της συσκευής είναι ακόμα θερμά. Στη συνέχεια ορίζεται η θερμοκρασία στο όργανο στους 190°C και φορτώνεται στον κύλινδρο με το διάφραγμα ποσότητα πολυμερούς 4 – 5 g. Τοποθετείται το έμβολο και βάρος 2.16 kg και στη συνέχεια σφραγίζεται η οπή του διαφράγματος για 4 λεπτά, ώστε να επέλθει τήξη του δείγματος, σε όλο τον όγκο του. Μετά το πέρας των 4 λεπτών, η οπή ελευθερώνεται και αφήνεται να εξωθηθεί το τήγμα, μέχρι η πρώτη χαραγή (lower reference mark) 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. Παρατηρείται το εκβαλλόμενο τήγμα για τυχόν κενά, φυσαλίδες και ανωμαλίες προκειμένου να επαναληφθεί η μέθοδος [6]. Η συλλογή μπορεί να συνεχιστεί, μέχρι να εισέλθει στον κύλινδρο και η τελευταία χαραγή (upper reference mark) 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:

$$MFR = \frac{m \cdot 600}{t} \text{ g/10min}$$

όπου t : το χρονικό διάστημα ανά το οποίο γίνεται η λήψη δείγματος [4]

3.2.4 Δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94

Το πολυαιθυλένιο αποτελεί ένα από τα πιο εύφλεκτα υλικά. Κατά τη καύση του απελευθερώνεται μεγάλο ποσό θερμότητας, ενώ στο τέλος απομένουν ελάχιστα ή μηδενικά υπολείμματα. Το PE εμφανίζει υψηλή θερμότητα καύσης και χαμηλό δείκτη οξυγόνου (LOI). Ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας είναι από τις σημαντικότερες μεταβλητές που υπολογίζεται κατά τη μελέτη αναφλεξιμότητας των υλικών. Ακόμα μία μέθοδος που μπορεί να προσδιορίζει την ευφλεκτότητα ενός δείγματος είναι η δοκιμή UL94. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό της αντίστασης των πολυμερών στη φλόγα [5].

Η αναφλεξιμότητα των τριών διαφορετικών ποιοτήτων PE αξιολογήθηκε σύμφωνα με τη δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL 94 (ASTM D3801), με τη χρήση κατάλληλων δοκιμίων που παρήχθησαν με θερμή συμπίεση (compression molding), μετά από προετοιμασία των δειγμάτων σε δύο διαφορετικές συνθήκες παραμονής: 48 ώρες στους 23°C με 50% RH και 168 ώρες (7 ημέρες) στους 70°C

Με τη μέθοδο αυτή μετά την υποβολή φλόγας στο δοκίμιο, υπό πρότυπες συνθήκες, καταγράφεται ο χρόνος καύσης (burning time). Βάση του χρόνου αυτού και γενικά της συμπεριφοράς του υλικού στην επιβολή φλόγας, κατατάσσεται το δείγμα σε μία από τις ακόλουθες κατηγορίες: V-0, V-1, V-2 με το V-0 να αντιστοιχεί στην καλύτερη αντίσταση στη φλόγα. Αν τα αποτελέσματα δεν είναι μέσα στις αποδεκτές προδιαγραφές που ορίζει η μέθοδος UL94 το δείγμα χαρακτηρίζεται ως NC (not classified).

Όλη η διαδικασία της δοκιμής με τη μέθοδο UL94 περιλαμβάνει την προετοιμασία της πειραματικής διάταξης, συμπεριλαμβανομένης της βαθμονόμησης, καθώς και τη προετοιμασία του δείγματος, δηλαδή την απομάκρυνση υπολειμμάτων χύτευσης με νυστέρι, τη μέτρηση των διαστάσεων των δοκιμίων και την παραμονή τους στις πρότυπες συνθήκες προετοιμασίας. Η δοκιμή UL94 αξιολογεί τόσο το χρόνο καύσης του δείγματος όσο και το αν στάζει (dripping) το προς εξέταση δοκίμιο.

Διαστάσεις δοκιμίων: 13 x 125 x 1.6 mm

Συνθήκες προετοιμασίας:

- 48 ώρες / 23°C / 50% RH
- 168 ώρες (7 ημέρες) / 70°C

Ύψος φλόγας: 20 mm

Χρόνος εφαρμογής φλόγας: 2 x 10 s

Ο δεύτερος χρόνος εφαρμογής της φλόγας ξεκινάει με την ολοκλήρωση της καύσης από την πρώτη επιβολή φλόγας.

Συνολικά 10 δείγματα (2 σετ των 5) υποβάλλονται στη δοκιμή ανά πάχος. Πέντε από κάθε πάχος ελέγχονται μετά από επεξεργασία 48 ωρών στους 23°C και 50% RH. Πέντε από κάθε πάχος ελέγχονται μετά από παραμονή 7 ημερών στους 70°C.

Το δοκίμιο είναι τοποθετημένο με το μεγάλο άξονα κατακόρυφο και στηρίζεται έτσι ώστε το κάτω άκρο του να βρίσκεται 10 mm πάνω από το σωλήνα Bunsen. Μπλε φλόγα 20 mm εφαρμόζεται στο κέντρο του κάτω άκρου για 10sec. Σε περίπτωση που η καύση σταματήσει μέσα σε 30 δευτερόλεπτα, η φλόγα εφαρμόζεται ξανά για άλλα 10 sec. Εάν τα δείγματα στάζουν, το υλικό που αποσπάται πρέπει να αφήνεται να πέσει σε στρώμα μη επεξεργασμένου χειρουργικού βαμβακιού που τοποθετείται 300 mm κάτω από το δείγμα.



Σχήμα 3.6: Πειραματική διάταξη UL94 Test [7]

Κατηγορία UL94V-0

1. Κανένα δείγμα δε συνεχίζει να καίγεται για πάνω από 10 s μετά την επιβολή φλόγας (και τις 2 φορές)
2. Ο συνολικός χρόνος καύσης (και των 5 δοκιμών) δε ξεπερνά τα 50 s.
3. Σε κανένα δοκίμιο η καύση δε φτάνει μέχρι το πάνω άκρο του σημείου στήριξης (πλήρης καύση δοκιμίου).
4. Σε κανένα δείγμα δε στάζουν φλεγόμενα σωματίδια τα οποία προκαλούν την ανάφλεξη του ξηρού απορροφητικού χειρουργικού βάμβακος που είναι τοποθετημένο κάτω από το δείγμα
5. Σε κανένα δοκίμιο δεν παραμένει καύτρα (glowing combustion) για πάνω από 30 s μετά την απομάκρυνση της φλόγας για δεύτερη φορά [7]

Κατηγορία UL94V-1

1. Κανένα δείγμα δε συνεχίζει να καίγεται για πάνω από 30 sec μετά την επιβολή φλόγας (και τις 2 φορές)
2. Ο συνολικός χρόνος καύσης (και των 5 δοκιμών) δε ξεπερνά τα 250 s
3. Σε κανένα δοκίμιο η καύση δε φτάνει μέχρι το πάνω άκρο του σημείου στήριξης (πλήρης καύση δοκιμίου)
4. Σε κανένα δείγμα δεν στάζουν φλεγόμενα σωματίδια τα οποία προκαλούν την ανάφλεξη του ξηρού απορροφητικού χειρουργικού βάμβακος που είναι τοποθετημένο κάτω από το δείγμα.
5. Σε κανένα δοκίμιο δεν παραμένει καύτρα (glowing combustion) για πάνω από 60 s μετά την απομάκρυνση της φλόγας για δεύτερη φορά [7]

Κατηγορία UL94V-2

1. Κανένα δείγμα δε συνεχίζει να καίγεται για πάνω από 30 s μετά την επιβολή φλόγας (και τις 2 φορές)

2. Ο συνολικός χρόνος καύσης (total burning time) δε ξεπερνά τα 250 sec. για τις 10 δοκιμές που πραγματοποιούνται για κάθε σετ των 5 δοκιμών
3. Σε κανένα δοκίμιο η καύση δε φτάνει μέχρι το πάνω άκρο του σημείου στήριξης (πλήρης καύση δοκιμίου).
4. Μπορεί να υπάρξουν δείγματα που θα στάξουν φλεγόμενα (μικρή χρονική διάρκεια καύσης) σωματίδια, μερικά από τα οποία θα μπορούσαν να προκαλέσουν την ανάφλεξη του ξηρού απορροφητικού χειρουργικού βάμβακος που είναι τοποθετημένο κάτω από το δείγμα
5. Σε κανένα δοκίμιο δεν παραμένει καύτρα (glowing combustion) για πάνω από 60 s μετά την απομάκρυνση της φλόγας για δεύτερη φορά [7]

Πίνακας 3.1: Σύνοψη κριτηρίων κατάταξης στις κατηγορίες V-0, V-1, V-2 της δοκιμής UL94 [7]

Κριτήρια	V-0	V-1	V-2
Χρόνος καύσης δοκιμίου για 1 ^η + 2 ^η επιβολή φλόγας (s)	≤10	≤30	≤30
Συνολικός χρόνος καύσης σετ 5 δοκιμών (s)	≤50	≤250	≤250
Συνολικός χρόνος καύσης δοκιμίου μετά τη 2 ^η επιβολή φλόγας (s)	≤30	≤60	≤60
Το δοκίμιο στάζει	Όχι	Όχι	Ναι
Πλήρης καύση δείγματος (μέχρι το πάνω άκρο στήριξης)	Όχι	Όχι	Όχι

3.3 Πρώτες ύλες – Συνταγές FR συστημάτων

Τα 3 παρθένα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική ήταν προσφορά της εταιρείας QAPCO (Qatar Petroleum Corporation) και παρελήφθησαν σε μορφή pellet. Οι ιδιότητές τους με βάση τα τεχνικά εγχειρίδια του κατασκευαστή (technical data sheets, TDS) φαίνονται στον Πίνακα 3.2:

Πίνακας 3.2: Ιδιότητες παρθένων πολυμερών από τον κατασκευαστή

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	LDPE-A	LDPE-T	LLDPE
Τύπος	Ομοπολυμερές	Ομοπολυμερές	Ομοπολυμερές
M_w	4.4	2.8	2.1
Πυκνότητα (kg/m ³)*	920	923	918
MFR (g/10min)**	0.28	0.28	1

* στους 23°C

** με επιβολή βάρους 2.16 kg, στους 190°C

Καθώς παρατηρούνται διαφορές στη δομή του LDPE ανάλογα με τη διεργασία παραγωγής που ακολουθείται (Παράγραφος 1.3.1), για χάρη απλούστευσης το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας που παράγεται σε αυτόκλειστο (autoclave) αντιδραστήρα θα συμβολίζεται ως LDPE-A, ενώ αντίστοιχα το προϊόν αυλωτού (tubular) αντιδραστήρα LDPE-T.

Οι επιβραδυντές καύσης (IFRs) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική έρευνα προμηθεύτηκαν από τις εταιρείες MCA Technologies GmbH (Ελβετία), Clariant AG (Ελβετία) και ADEKA.

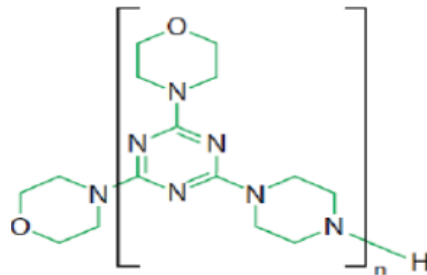
Η ενσωμάτωση των επιβραδυντών πραγματοποιήθηκε σε δικόχλιο εκβολέα (extruder-Lab compounder, KETSE 20/40 EC, model 838106, 170-200°C, 70 rpm), στο εργαστήριο Center for Advanced Materials (CAM), του Πανεπιστημίου του Κατάρ, με το οποίο το Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών βρίσκεται σε διεπιστημονική συνεργασία.

Πίνακας 3.3: Οι επιβραδυντές καύσης (IFRs) που χρησιμοποιήθηκαν στις συνταγές 1-11 [1]

Πρόσθετο	Χημική δομή	Μορφή	MB (g/mol)	Τήξη (°C)	Απώλεια βάρους TGA (%)
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 FP2200	Αζωτούχο-φωσφορούχο FR (μίγμα) → μόριο IFR	Λευκή σκόνη		Δεν παρατηρείται (< 270 °C)	1% (260 °C) 5% (285 °C)

PPM Triazine HF

Το PPM Triazine HF της εταιρείας MCA, αποτελεί ένα πολυμερικό, δευτερεύον συστατικό για συστήματα επιβράδυνσης καύσης με διόγκωση, που περιέχει άζωτο και δρα ως παράγοντας διόγκωσης. Το μεγάλο του μοριακό βάρος (~2755 g/mol) αποτρέπει τη μετανάστευσή του από την πολυμερική μήτρα και είναι αδιάλυτο στο νερό [8].

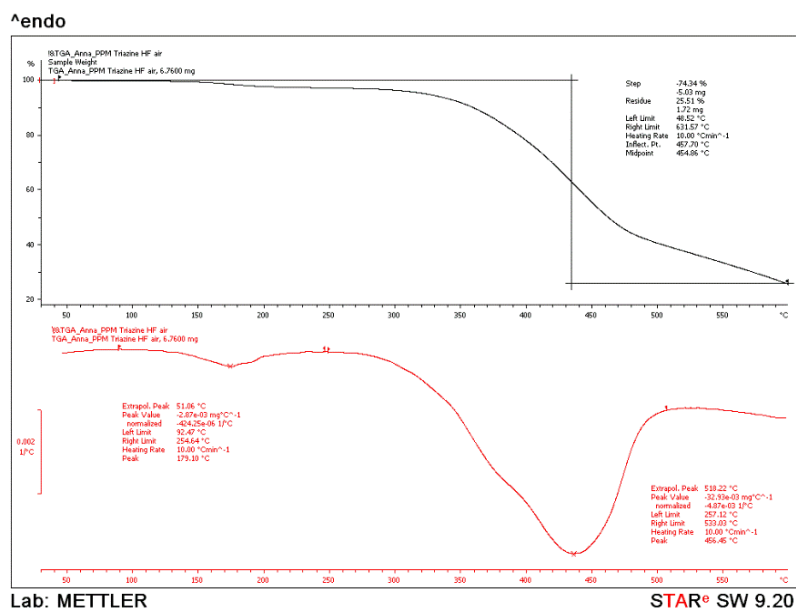


Σχήμα 3.7: Δομή μορίου PPM Triazine HF [9]

Η αποικοδόμηση του PPM Triazine HF πραγματοποιείται σε 2 στάδια και παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά, που παρουσιάζονται στο Πίνακα 3.4:

Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικά αποικοδόμησης του PPM Triazine HF (Αέρας, 600°C) [1]

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



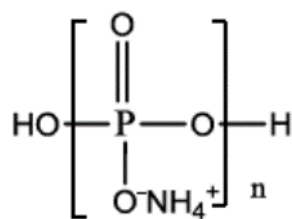
Σχήμα 3.8: Διάγραμμα TGA PPM Triazine HF

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.

Στην περίπτωση πυρκαγιάς σχηματίζεται ένα σταθερό σπογγώδες απανθράκωμα το οποίο προσφέρει θερμική μόνωση, μειώνει τη διαπερατότητα σε οξυγόνο και εμποδίζει το πολυμερικό τήγμα από το να στάξει. Σε αντίθεση με τα κλασικά συστήματα διογκώσεως που απαιτούν την παρουσία πηγής ανόργανου οξέος για σχηματισμό προστατευτικού περιβλήματος, με τη χρήση του προσθέτου PPM Triazine HF αυτό μπορεί να αποφευχθεί. Με αυτόν τον τρόπο αποτρέπεται η υποχρεωτική χρήση φωσφορικών αλάτων τα οποία είναι ευαίσθητα στην ατμοσφαιρική υγρασία και το νερό [8].

Exolit AP422

Το Exolit AP422, της εταιρείας 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 [10]. Το προϊόν είναι σε μεγάλο βαθμό αδιάλυτο στο νερό, πλήρως αδιάλυτο σε οργανικούς διαλύτες, άχρωμο, μη υγροσκοπικό και μη εύφλεκτο [8].



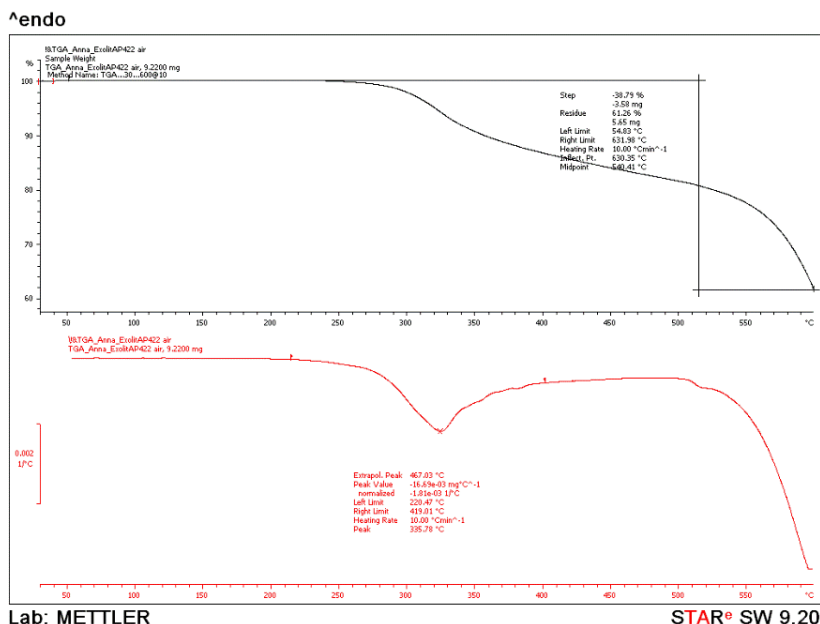
Σχήμα 3.9: Δομή μορίου Exolit AP422 [11]

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. Σε μελέτη θερμικής αποικοδόμησης του Exolit AP422 μέχρι τους 600°C [1], παρατηρείται $T_d = 335.8^\circ\text{C}$, το οποίο οφείλεται στην απελευθέρωση NH_3 και H_2O . Λόγω της απελευθέρωσης φωσφορικού, πολυφωσφορικού και μεταφωσφορικού οξέος το συγκεκριμένο πρόσθετο εμφανίζει δεύτερο στάδιο αποικοδόμησης σε θερμοκρασία

μεγαλύτερη των 500°C. Αυτός είναι ο λόγος που στην παρούσα διπλωματική εργασία η θερμική αποικοδόμηση των συστημάτων επιβραδυντών καύσης μελετήθηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία, μέχρι τους 800°C, για να προλάβει να ολοκληρωθεί και το δεύτερο στάδιο. Το Exolit AP422 διαθέτει συγκριτικά με άλλα πρόσθετα σημαντικά υψηλό υπόλειμμα.

Πίνακας 3.5: Χαρακτηριστικά αποικοδόμησης του Exolit AP422 (Αέρας, 600°C) [1]

$T_{d5\%}$ (°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)	R (%)
320.3	335.8	> 500	61.3



Σχήμα 3.10: Διάγραμμα TGA του Exolit AP422

ADK Stab FP2200

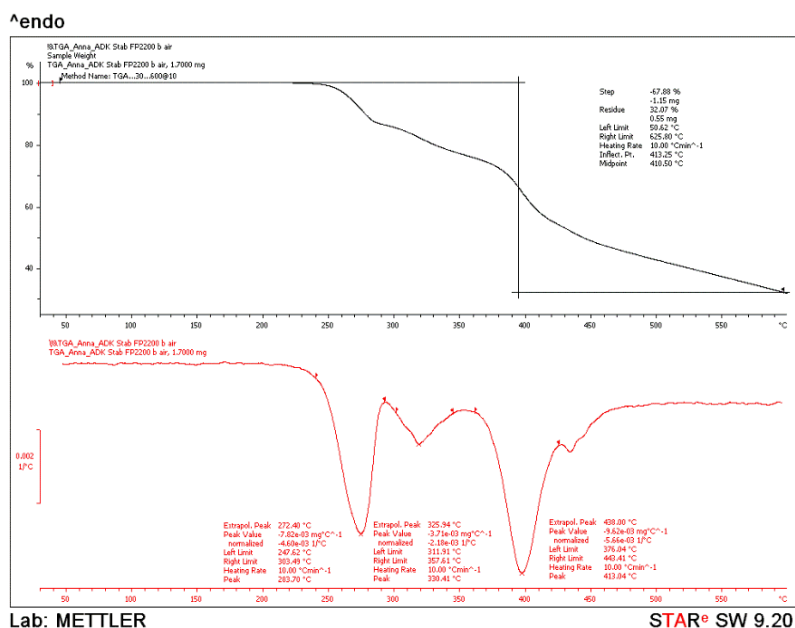
Το ADK Stab FP2200, της εταιρείας ADEKA, είναι ένας επιβραδυντής καύσης, που παρουσιάζει διόγκωση, βασισμένος στη συνέργεια του συστήματος αζώτου-φωσφόρου και χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο σε πολυολεφίνες. Είναι κατάλληλος για πολυαιθυλένιο υψηλής αλλά και χαμηλής πυκνότητας. Η περιεκτικότητά του σε άζωτο και φώσφορο είναι κατά προσέγγιση: 19-23% N₂ και 16-21% P.

Με τη διόγκωση και το σχηματισμό του προστατευτικού περιβλήματος μειώνεται η εκπομπή μαύρου καπνού και μονοξειδίου του άνθρακα κατά την καύση. Το ADK Stab FP2200 είναι κατάλληλο για πολυολεφίνες χαμηλής πυκνότητας αλλά υψηλών μηχανικών αντοχών. Τα υλικά στα οποία χρησιμοποιείται ως πρόσθετα μπορούν να υποβληθούν στις διαδικασίες της έγχυσης και εκβολής σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 230°C. Το πρόσθετο αυτό παρουσιάζει τάση απορρόφησης υγρασίας [12].

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. Η θερμική αποικοδόμηση στους 330°C και θα μπορούσε να συσχετισθεί με την απελευθέρωση NH₃ και H₂O, όπως επισημάνθηκε και στην περίπτωση του Exolit AP 422.

Πίνακας 3.6: Χαρακτηριστικά αποικοδόμησης του ADK Stab FP2200 (Αέρας, 600°C) [1]

$T_{d5\%}$ (°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)	R (%)	$T_{d5\%}$ (°C)
320.3	335.8	> 500	-	61.3



Σχήμα 3.11: Διάγραμμα TGA του ADK Stab FP2200

Συνταγές επιβραδυντών καύσης

Πίνακας 3.7: Σύσταση συνταγών επιβραδυντών καύσης (FR) wt%

Συνταγές	PPM Triazine	Exolit AP422	ADK Stab	Στεατικό Ασβέστιο	Αναλογία CFA	Σύνολο
	HF		FP2200			
	MCA	Clariant	ADEKA			
LDPE-A						
#1	7.5	22.5	-	0.05	1:3	30,05
#2	7	28	-	0.05	1:4	35,05
#3 *	8.75	26.25	-	0.05	1:3	35,05
#4	12	18	-	0.05	2:3	30,05
#5	-	-	35	0.1	-	35,1
LDPE-T						
#6	14	21	-	0.05	2:3	35,05
#7	-	-	40	0.1	-	40,1
#11 *	-	-	30	0.1	-	30,1
LLDPE						
#8	10	30	-	0.05	1:3	40,05
#9	-	-	40	0.1	-	40,1
#10 *	8.75	26.25	-	0.05	1:3	35,05

Οι συνταγές #3 (LDPE-A), #11 (LDPE-T) και #10 (LLDPE) με τον αστερίσκο (*) είναι τα δείγματα που παρήχθησαν με σκοπό τη διερεύνηση της επαναληψιμότητας των συνταγών.

Βάση προηγούμενης μελέτης [1] η συνταγή FR3 ήταν πιο πολλά υποσχόμενη για τις ποιότητες LDPE-A, LLDPE και η συνταγή FR4 για το LDPE-T. Στο πλαίσιο αυτό μελετήθηκαν 11 καινούργιες συνταγές, με διαφοροποιήσεις πάνω στα FR3 και FR4 που παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Το LDPE-A εμφάνισε καλύτερη συμπεριφορά στην προσθήκη επιβραδυντών καύσης και για αυτόν τον λόγο μελετώνται περισσότερες συνταγές για αυτή την ποιότητα πολυαιθυλενίου. Ένα δείγμα (το βέλτιστο της προηγούμενης μελέτης)

για κάθε ποιότητα, ερευνάται ξανά με σκοπό την απόδειξη της αναπαραγωγιμότητας των συνταγών.

Ο επιβραδυντής καύσης PPM Triazine HF αποτελεί τον παράγοντα διόγκωσης του συστήματος λόγω του αζώτου. Καθώς το πολυαιθυλένιο υπάγεται στην κατηγορία πολυμερών που αφήνει αμελητέα ποσότητα υπολείμματος κατά την καύση του και το πρόσθετο PPM Triazine HF διαθέτει μεγάλη αλυσίδα άνθρακα, συμβάλει και ως πηγή άνθρακα του συστήματος στην προσπάθεια απλοποίησης και συνένωσης των συστατικών ενός IFR επιβραδυντή καύσης.

Ο σταθερός δακτύλιος της τριαζίνης χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα λόγω της εύκολης παραγωγής θερμικά σταθερού απανθρακώματος, καθώς και της σημαντικής μείωσης της ποσότητας και της τοξικότητας του καπνού που παράγεται κατά την καύση. Το μεγάλης πυκνότητας απανθράκωμα, που σχηματίζεται από την καύση πάνω στη επιφάνεια του δείγματος, εμποδίζει την απελευθέρωση του καπνού. Επίσης, λόγω του υψηλού μοριακού βάρους του PPM Triazine HF, κατά την επεξεργασία του υλικού δεν υπάρχει κίνδυνος να μεταφερθεί η τριαζίνη στην επιφάνεια με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης του συστήματος επιβράδυνσης καύσης.

Το πολυφωσφορικό αμμώνιο Exolit AP422 αποτελεί τη πηγή οξέος, ενώ η προσθήκη μικρής ποσότητας στεατικού ασβεστίου προσφέρει λίπανση στο σύστημα για την αποτελεσματικότερη ανάμειξη των συστατικών και ομοιογένεια του μείγματος. Στις συνταγές FR3 προστίθεται 0,05% w/w στεατικό ασβέστιο, ενώ στο εμπορικό μείγμα ADK Stab FP2200 η διπλάσια ποσότητα καθώς παρουσιάστηκε μεγαλύτερη δυσκολία στην ανάμειξη του προσθέτου με τα παρθένα πολυμερή.

Η αναλογία CFA που αναφέρεται στον Πίνακα 3.7 πρόκειται για την αναλογία πηγής άνθρακα:όξινου καταλύτη (πηγής οξέος). Πρέπει να επιτευχθεί κατάλληλη αναλογία μεταξύ των δύο, καθώς η πηγή άνθρακα προσφέρει θερμικά σταθερό απανθράκωμα αλλά ο όξινος καταλύτης είναι το στοιχείο που ενεργοποιεί τη θερμική αποικοδόμηση του υλικού σε χαμηλότερη θερμοκρασία συγκριτικά με το παρθένο. Όπως αναφέρθηκε και στη θεωρία, επειδή η αναλογία των συστατικών παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση του επιβραδυντή, μελετήθηκαν διαφορετικές αναλογίες με σκοπό την εύρεση του

βέλτιστου συστήματος επιβράδυνσης καύσης. Συγκεκριμένα, με την επίτευξη της βέλτιστης αναλογίας σχηματίζεται συμπαγές και ομοιογενές απανθράκωμα.

3.4 Βιβλιογραφία

- [1] Ανδρονόπουλου Α., Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης πολυολεφινών και επίδραση επιβραδυντών καύσης, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ: Αθήνα 2018.
- [2] Παπασπυρίδης Κ. Δ., Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων πολυμερών μέσω Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA), Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών, Αθήνα, 2014.
- [3] Gabbott P. Principles and Applications of Thermal Analysis, Blackwell Publishing Ltd, 2008.
- [4] Παπασπυρίδης Κ. Δ., Μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος, Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών, Αθήνα, 2014.
- [5] Mark HF. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd Eds, 2, John Wiley & Sons
- [6] <https://apandales4.files.wordpress.com/2014/02/d1238-370238-1.pdf>.
[Πρόσβαση 20/01/2020]
- [7] https://media.digikey.com/pdf/Other%20Related%20Documents/GC%20Elect/UL_Test_Procedure.pdf. [Πρόσβαση 20/01/2020]
- [8] <http://www.mcatechnologies.com/downloads/mcappmtriazinehfdatasheet.pdf>.
[Πρόσβαση 20/01/2020]
- [9] https://www.lbf.fraunhofer.de/content/dam/lbf/de/documents/AiFVer%C3%B6ffentlichungen/Fachveroeffentlichungen/IPDF%20Fraunhofer%20lbf%20Kuint_2014_8%20S48ff_.pdf. [Πρόσβαση 20/01/2020]
- [10] <https://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2014/03/18/16/31/Exolit-AP-422>.
[Πρόσβαση 20/01/2020]
- [11] Liao, Shi-fu, et al. An efficient halogen-free flame retardant for polyethylene: piperazinemodified ammonium polyphosphates with different structures. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34.11: 1339-1353.
- [12] <http://www.szvinova.com/tupian/201371011142573499.pdf>
[Πρόσβαση 20/01/2020]

4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των 11 συνταγών επιβραδυντών καύσης. Αρχικά μελετάται η ρεολογική συμπεριφορά των τριών ποιοτήτων πολυαιθυλενίου με την προσθήκη FRs με τη χρήση του δείκτη ροής τήγματος (MFR). Ακολουθούν τα αποτελέσματα των θερμικών μεθόδων TGA και DSC, όπου τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως το τη θερμοκρασία αποικοδόμησης, το υπόλειμμα της καύσης, καθώς επίσης ως προς τη θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης και τήξης. Τέλος, αναλύονται τα αποτελέσματα της δοκιμής κατακόρυφης καύσης UL94 η οποία αποτελεί και την πιο αντιπροσωπευτική μέθοδο χαρακτηρισμού των συνταγών επιβραδυντών καύσης ως προς την αναφλεξιμότητά τους και την αντίσταση τους στη φλόγα.

4.1 Δείκτης ροής τήγματος (MFR)

Επειδή ο δείκτης ροής τήγματος δεν αποτελεί μια απόλυτη σταθερά υλικού, πρέπει συγχρόνως να δηλώνεται με ποιο βάρος εμβόλου και σε ποια θερμοκρασία έχει μετρηθεί. Επομένως τα αποτελέσματα που ακολουθούν για τις ποιότητες LDPE-A, LDPE-T και LLDPE αναφέρονται σε MFR:190/2.16, δηλαδή σε συνθήκες μέτρησης $T=190^{\circ}\text{C}$ και επιβολή φορτίου 2.16 kg. Να σημειωθεί επίσης, πως η μέτρηση MFR με ροόμετρο εκβολής δεν προσφέρεται σε τήγματα ρευστών με μεγάλο ιξώδες όπου απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι αναμονής κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Μελετώντας τα αποτελέσματα των αριστοποιημένων συστημάτων επιβραδυντών καύσης, παρατηρήθηκε πως και οι 11 συνταγές εμφάνισαν έντονα μειωμένες τιμές του δείκτη MFI συγκριτικά με τα παρθένα υλικά (Πίνακας 4.1). Σχετικά αναμενόμενο αποτέλεσμα αν αναλογιστούμε την περιεκτικότητα των προσθέτων FR, η οποία κυμαίνεται από 30 έως 40% κατά βάρος το οποίο αποτελεί σχετικά υψηλό ποσοστό, και επιπλέον όλες οι συνταγές περιέχουν ορισμένα πρόσθετα με υψηλότερο σημείο τήξης. Αυτό συνεπάγεται στους 190°C , όπου πραγματοποιείται η μέτρηση του MFI, τα πρόσθετα αυτά να παραμένουν άτηκτα, εμποδίζοντας την ομαλή ροή του υλικού.

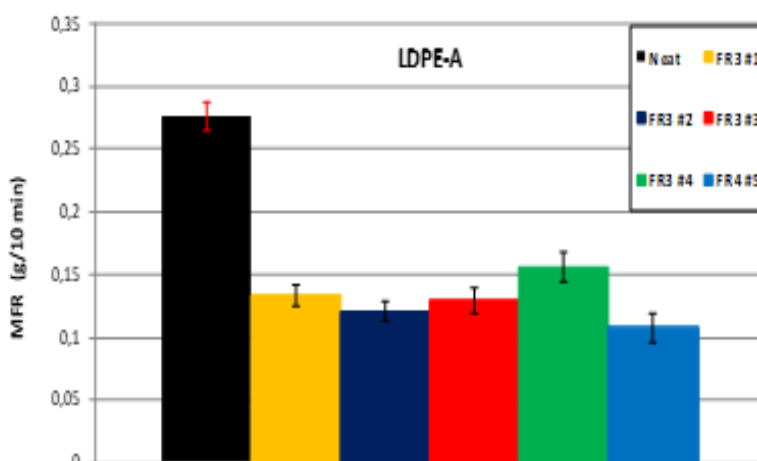
Πίνακας 4.1: Δείκτης MFR:190/2.16 (g /10min) για τα παρθένα πολυαιθυλένια

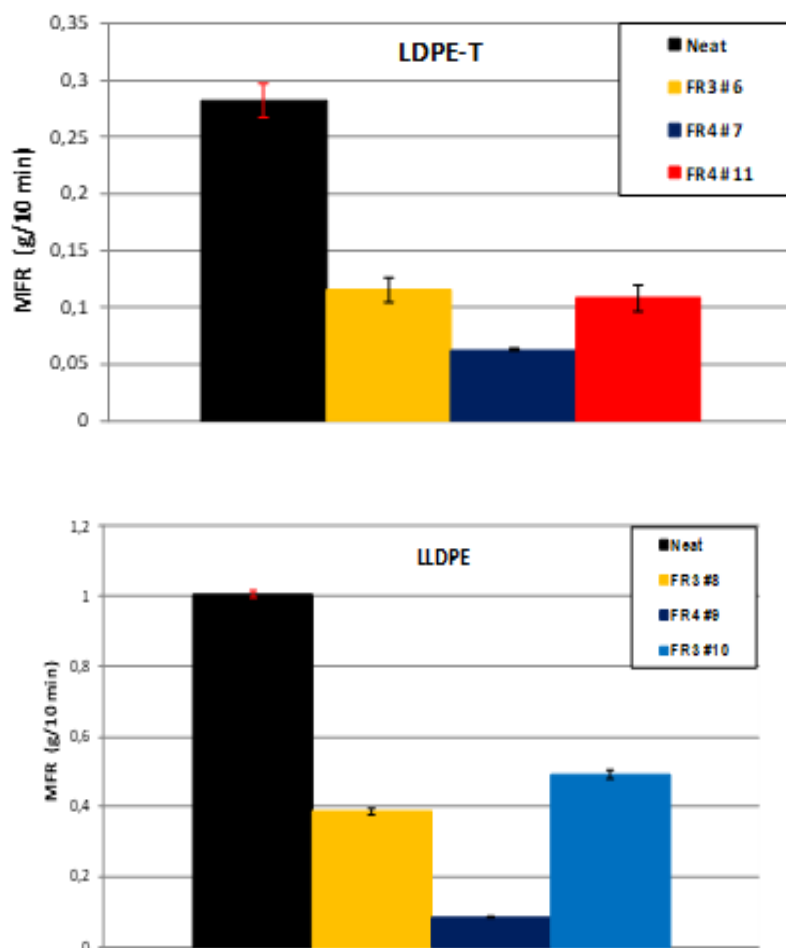
MFR (g / 10min)		
LDPE-A	LDPE-T	LLDPE
0.28	0.28	1

Συγκεκριμένα για την ποιότητα LDPE-A οι τιμές MFR είναι περίπου 0.14 g/10 min παρουσιάζοντας μια μείωση κυμαινόμενη από 33 έως 54%. Αντίστοιχα για το LDPE-T παρατηρείται η ίδια τάση, αλλά με τη μείωση του δείκτη MFR σε μεγαλύτερο ποσοστό 57-79%. Τέλος, όσον αφορά το LLDPE παρατηρείται και πάλι ισχυρή μείωση, της τάξης του 50-91%.

Η χαμηλότερη τιμή δείκτη ροής τήγματος παρατηρείται για τις συνταγές #5 (LDPE-A), #7 (LDPE-T) και #9 (LLDPE), οι οποίες όλες FR4, δηλαδή περιέχουν το εμπορικό πρόσθετο ADK Stab FP2200 και μάλιστα σε αυξημένη συγκέντρωση 35-40%.

Τόσο χαμηλές τιμές MFR αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα για διεργασίες όπως η έγχυση. Παρόλα αυτά για επεξεργασία μέσω άλλων μεθόδων όπως η εκβολή δικόχλιου συστήματος, όπου επικρατούν πολύ υψηλότερες τιμές ροπών και κατ'επέκταση διατμητικών τάσεων, και φυσικά ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το εκάστοτε υλικό θα μπορούσαν επεξεργαστούν αποτελεσματικά αυτές οι χαμηλές τιμές του δείκτη ροής τήγματος.



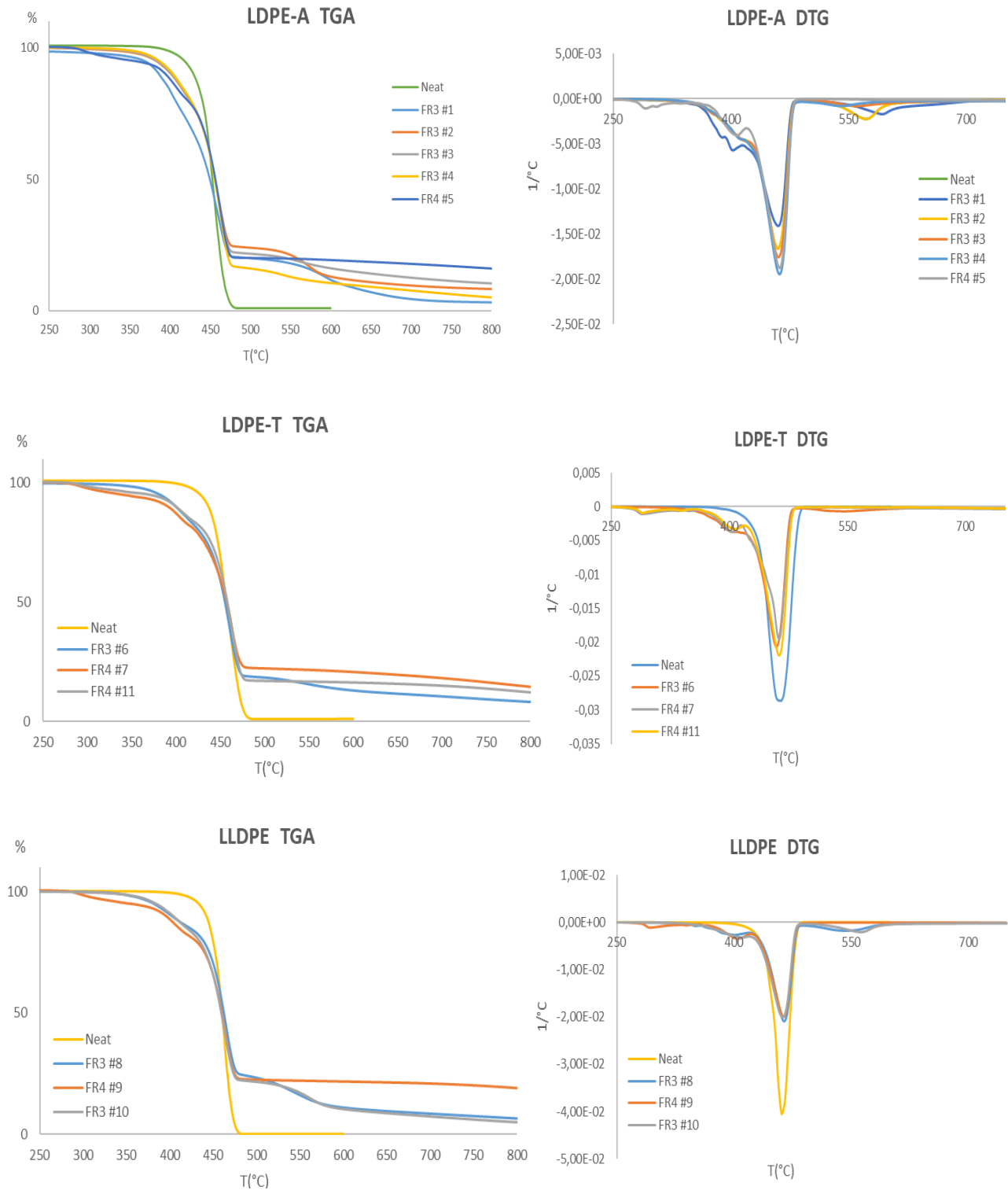


Γράφημα 4.1: Οι τιμές του δείκτη MFR:190/2.16 για τις 11 συνταγές FRs σε σύγκριση με τα παρθένα

4.2 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 4.2 οι τιμές της θερμοκρασίας $T_{d5\%}$ για τις 11 συνταγές επιβραδυντών καύσης μειώθηκαν συγκριτικά με τις αντίστοιχες των παρθένων πολυμερών. Συγκεκριμένα η θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης ($T_{d5\%}$) μειώθηκε 40-70 °C για την ποιότητα LDPE-A, 45-84 °C για το LDPE-T και 49-78 °C για το γραμμικό LLDPE. Η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην αποσύνθεση του πολυφωσφορικού αμμωνίου πάνω από τους 250°C με ταυτόχρονη απελευθέρωση αμμωνίας [1]. Όσον αφορά τη μέγιστη θερμοκρασία αποικοδόμησης T_d , παρατηρείται ελαφριά αύξηση με την προσθήκη των IFRs, της τάξης των 3-8°C, λόγω του σχηματισμού θερμικά σταθερότερων εστέρων [2][3]. Τέλος, το υπόλειμμα R(%) στους 800°C αυξήθηκε για όλες τις συνταγές FRs

σε ποσοστό 3-19% συγκριτικά με το σχεδόν μηδενικό υπόλειμμα της καύσης παρθένων πολυαιθυλενίων [4].

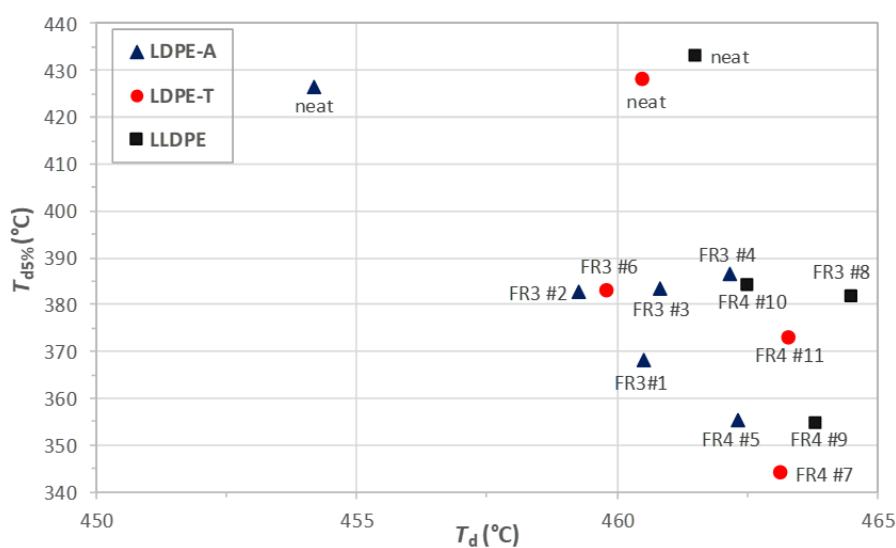


Γράφημα 4.2: Διαγράμματα TGA και DTG για τις 11 συνταγές FRs

Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα TGA μελέτης για τις 11 συνταγές FRs

Συνταγές	$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C)	R (%)
LDPE-A			
Παρθένο	426.5	454.2	0.0
FR3 #1	368.3	460.5	3.1
FR3 #2	382.9	459.2	8.2
FR3 #3	383.5	460.8	10.4
FR3 #4	386.7	462.2	5.1
FR4 #5	355.4	462.3	16.0
LDPE-T			
Παρθένο	427.9	460.5	0.0
FR3 #6	383.0	459.8	8.3
FR4 #7	344.0	463.2	14.6
FR4 #11	372.7	463.3	12.3
LLDPE			
Παρθένο	433.2	461.5	0.0
FR3 #8	381.7	464.5	6.6
FR4 #9	354.9	463.8	19.1
FR3 #10	384.2	462.5	5.0

Όπως είναι φανερό από το Γράφημα 4.3 είναι απόλυτα διακριτός ο διαχωρισμός των παρθένων πολυμερών με τα μείγματα πολυαιθυλενίου-επιβραδυντών καύσης.



Γράφημα 4.3: Συσχέτιση $T_{d5\%}$ - T_d για τις 11 συνταγές FRs και τα παρθένα πολυαιθυλένια

4.3 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα ακόλουθα αποτελέσματα της ανάλυσης DSC που περιγράφηκε:

T_c (°C): η θερμοκρασία κρυστάλλωσης

ΔH_c (J/g): η αντίστοιχη ενθαλπία κρυστάλλωσης

T_m (°C): η θερμοκρασία τήξης

ΔH_m (J/g): η αντίστοιχη ενθαλπία τήξης

Ακόμα υπολογίζεται η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων από τον ακόλουθο τύπο:

$$x = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \cdot 100\%$$

όπου $\Delta H_0 = 293$ J/g για τις τρεις ποιότητες πολυαιθυλενίου (LDPE-A, LDPE-T, LLDPE)

x_c (%): η κρυσταλλικότητα μετά την ψύξη

x_m (%): η κρυσταλλικότητα πριν την τήξη

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε υπό τις ακόλουθες συνθήκες:

- 30 - 160°C, με ρυθμό 10°C/min και παραμονή στους 160°C για 2 min, (1^η θέρμανση)
- 160 - 30°C, με ρυθμό -10°C/min και παραμονή στους 30°C για 2 min και (ψύξη)
- 30 - 160°C, με ρυθμό 10°C/min (2^η θέρμανση)

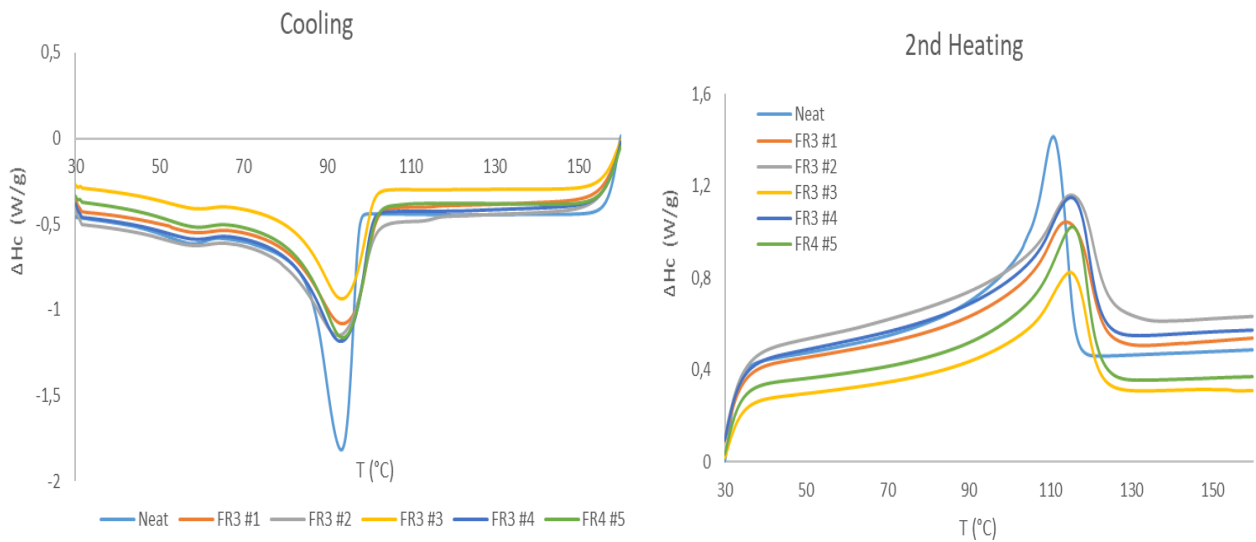
Τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν αφορούν μόνο το στάδιο της ψύξης και της 2^{ης} θέρμανσης, καθώς η αρχική θέρμανση των υλικών πραγματοποιείται για λόγους ομοιομορφίας όλων των δειγμάτων, προκειμένου να έχουν υποβληθεί όλα στην ίδια θερμική κατεργασία πριν την μελέτη και έτσι να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματά τους. Πρέπει να ληφθεί ακόμα υπόψιν πως οι επιβραδυντές καύσης που χρησιμοποιούνται (PPM Triazine HF, Exolit AP422, ADK Stab FP2200) είναι άτηκτοι στη θερμοκρασία μελέτης του DSC.

Πίνακας 4.3: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα DSC μελέτης για τις 11 συνταγές FRs

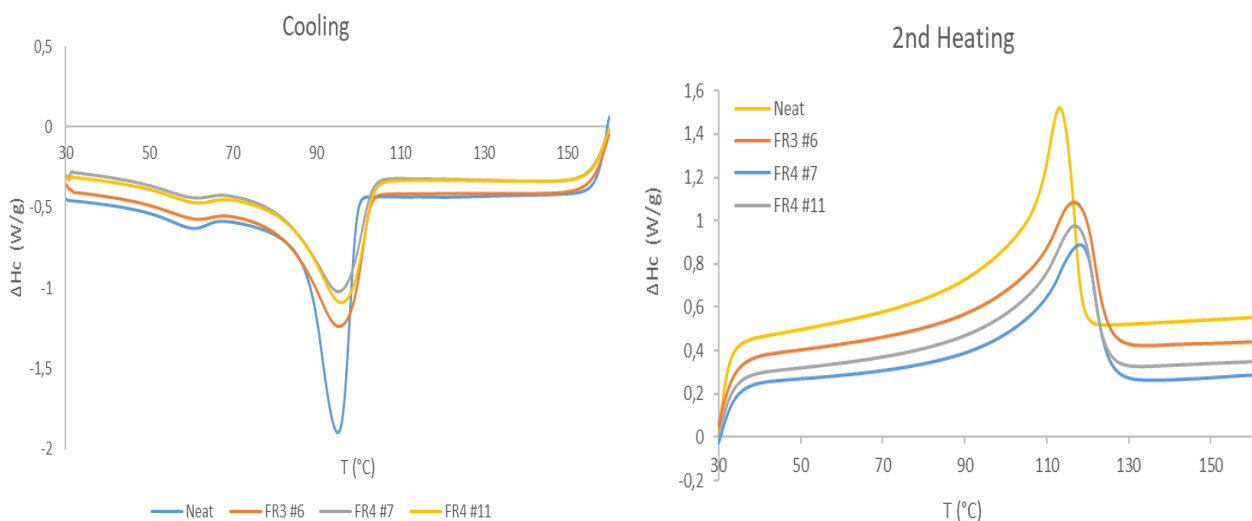
Cooling				2 nd Heating		
Συνταγές	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_m (%)
LDPE-A						
Παρθένο	94.4	-95.5	32.6	110.1	96.1	32.8
FR3 #1	93.8	-82.9	28.3	114.0	71.7	24.5
FR3 #2	92.8	-82.3	28.1	115.2	73.1	25.0
FR3 #3	94.2	-71.4	24.4	114.5	59.8	20.4
FR3 #4	93.3	-85.7	29.3	115.2	74.6	25.4
FR4 #5	93.8	-82.8	28.3	115.5	74.2	25.3
LDPE-T						
Παρθένο	96.1	-96.3	32.9	112.4	97.4	33.2
FR3 #6	95.5	-88.5	30.2	116.7	79.3	27.1
FR4 #7	95.2	-80.2	27.4	118.2	69.8	23.8
FR4 #11	95.8	-84.0	28.7	116.8	79.2	27.0
LLDPE						
Παρθένο	104.4	-90.1	30.8	121.9	93.6	32.0
FR3 #8	105.3	-82.7	28.2	130.8	72.9	24.9
FR4 #9	106.7	-78.2	26.7	129.7	63.7	21.7
FR3 #10	107.0	-78.5	26.8	126.8	61.4	21.0

Τα LDPE-A, LDPE-T και LLDPE πρόκειται για ημικρυσταλλικά πολυμερή με ποσοστό κρυσταλλικότητας περίπου 35%, χωρίς σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ τους. 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 [5].

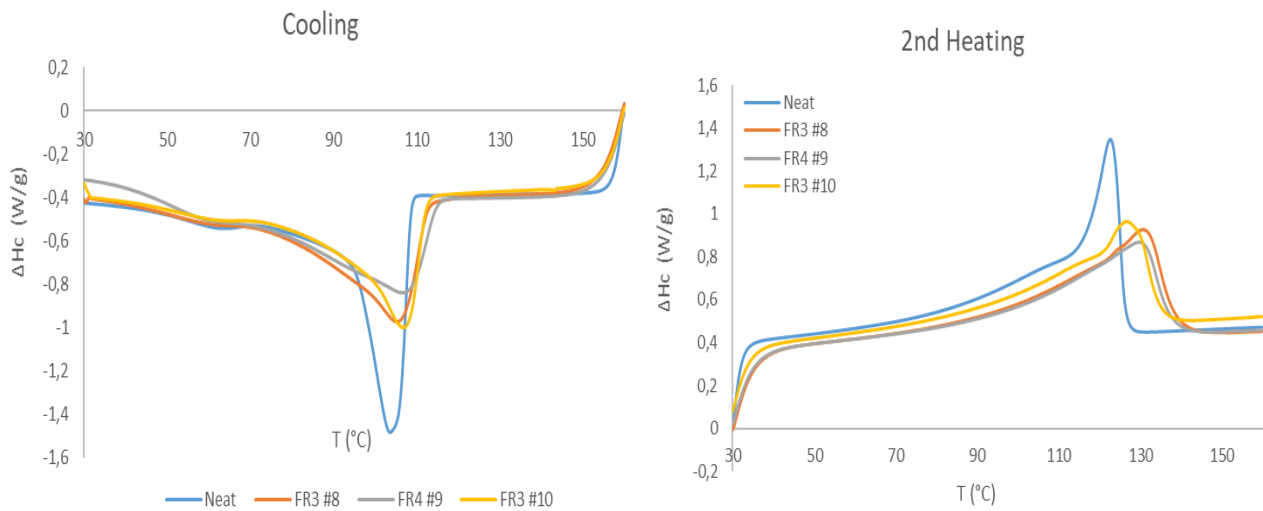
Η κρυσταλλικότητα (X_c , X_m) μειώνεται με την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης, καθώς επηρεάζεται η ομοιομορφία του μακρομορίου και για τις τρεις ποιότητες πολυαιθυλενίου. Στα Γραφήματα 4.3-4.5 παρατηρείται πως και για τις τρεις ποιότητες πολυαιθυλενίου οι κορυφές εκτείνονται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, γεγονός που οφείλεται στον ημικρυσταλλικό χαρακτήρα τους, λόγω του μεγάλου εύρους μεγεθών, που παρουσιάζουν οι κρυσταλλίτες [6].



Γράφημα 4.4: Καμπύλες DSC για ψύξη και 2^η θέρμανση συνταγών LDPE-A



Γράφημα 4.5: Καμπύλες DSC για ψύξη και 2^η θέρμανση συνταγών LDPE-T



Γράφημα 4.6: Καμπύλες DSC για ψύξη και 2^η θέρμανση συνταγών LLDPE

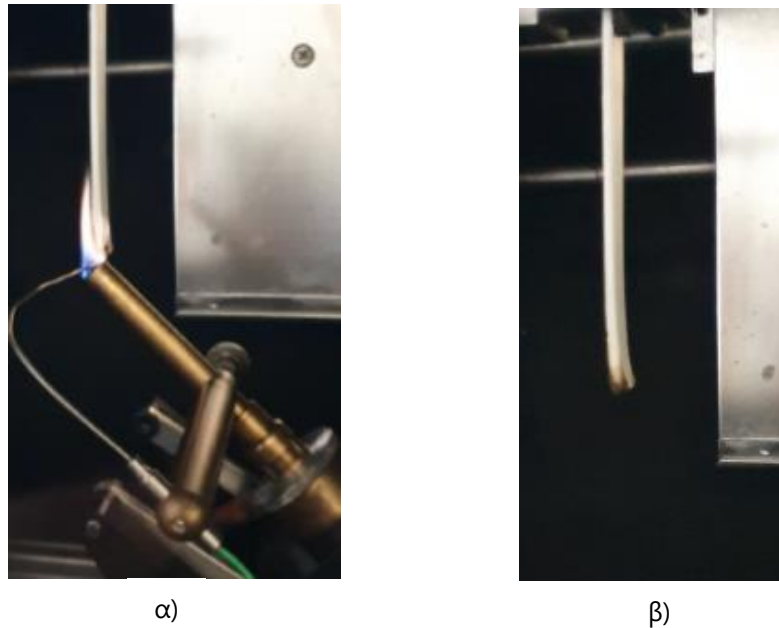
4.4 Δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94

Η δοκιμή UL94 αποτελεί την πιο αντιπροσωπευτική μέθοδο που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό της ευφλεκτότητας των δειγμάτων. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιήθηκε στο γερμανικό Ινστιτούτο Fraunhofer (Fraunhofer Institute for Structural Durability and System Reliability LBF), καθώς διαθέτει πιστοποίηση για τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία. Η δοκιμή έγινε δύο φορές, με την πρώτη προσπάθεια να παρουσιάζει αρκετά απογοητευτικά αποτελέσματα. Οι συνταγές #3, #10 και #11 λόγω επαναληψιμότητας υποβλήθηκαν ξανά στη μέθοδο και συγκρίθηκαν με τις παλιές μετρήσεις (Πίνακας 3.4). Στα αποτελέσματα των παλαιών συνταγών παρουσιάστηκε μεγάλη ανομοιογένεια.

Η ανομοιογένεια που παρατηρήθηκε πιθανώς οφείλεται στη διαδικασία παραγωγής των δοκιμίων. Αρχικά τα δείγματα παρασκευάστηκαν με τη διαδικασία της έγχυσης. Τα παρθένα πολυμερή όμως, έχουν ήδη χαμηλό δείκτη ροής τήγματος, ο οποίος με την ανάμειξη των προσθέτων ελαττώνεται περαιτέρω, με κάποιες συνταγές να έχουν MFR χαμηλότερο και από 0.1 g/10 min. Η διαδικασία της έγχυσης, επομένως, δεν συνίσταται για δείγματα με τόσο υψηλό ιξώδες. Η κακή διασπορά των προσθέτων στην πολυμερή μήτρα κατά το στάδιο της έγχυσης είναι υπαίτια για τη συμπεριφορά των δειγμάτων στη μέθοδο UL94. Τη δεύτερη φορά προς αποφυγήν αυτού του προβλήματος, τα δοκίμια παρασκευάστηκαν με τη διαδικασία χύτευσης με συμπίεση, με αποτέλεσμα την ομογενή

κατανομή των προσθέτων και τα άριστα αποτελέσματα UL94. Όπως παρουσιάζεται παρακάτω, με εξαίρεση τη συνταγή #4 για το LDPE-A, όλα τα δείγματα κατατάσσονται στην κατηγορία UL94V-0.

Εικόνα 4.1: Στιγμιότυπο δοκιμής καύσης UL94 α) κατά την επιβολή φλόγας και β) μετά την απομάκρυνση της φλόγας από το δοκίμιο



Πίνακας 4.4: Σύγκριση παλιών και νέων αποτελεσμάτων UL94

Συνταγή	Πάχος δοκιμίου [mm]	Χρόνος καύσης ανά δοκίμιο [s]					Συνολικός χρόνος καύσης [s]	Το δοκίμιο στάζει	Κατηγορία UL-94V
LDPE-A									
Παλιό FR3	-	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	1.4	Όχι	V-0
#3 (FR3)	2.1 – 2.4	3.1	0.9	0.0	2.3	1.0	7.3	Όχι	V-0
		2.8	6.8	1.7	1.1	2.4	14.8	Όχι	V-0
LDPE-T									
Παλιό FR4	-	V-0	V-0	V-1	NC	NC	232	Όχι	NC
		V-0	V-0	V-0	V-1	NC		Όχι	NC
#11 (FR4)	2.2 – 2.5	0.7	1.1	3.7	0.8	1.6	7.9	Όχι	V-0
		0.0	1.8	0.0	2.4	2.1	6.3	Όχι	V-0
LLDPE									
Παλιό FR3	-	V-0	V-0	V-0	NC	NC	356	Όχι	NC
		NC	NC	NC	NC	NC		Όχι	NC
#10 (FR3)	1.9 – 2.2	7.8	1.0	1.8	1.3	0.0	11.9	Όχι	V-0
		5.4	1.5	1.8	0.8	0.0	9.5	Όχι	V-0

Σε σύγκριση με τις προηγούμενες μετρήσεις, όλα τα δείγματα παρουσιάζουν καλύτερη αντίσταση στη φλόγα. Οπτικά η ομοιογένεια των προς εξέταση δειγμάτων είναι εμφανώς βελτιωμένη, αν και υπάρχουν και κάποιες εξαιρέσεις. Προβλήματα μπορεί να προκύψουν λόγω των αποκλίσεων στο πάχος των δοκιμίων. Το πρότυπο πάχος που συνιστάται για τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι 1,6 mm. Σχεδόν όλα τα δοκίμια είχαν πάχος μεγαλύτερο από 2,0 mm, με διακύμανση $\pm 0.1-0.5$ mm, λόγω της τεχνικής παρασκευής.

Συνθήκες προετοιμασίας δειγμάτων 48 ώρες / 23°C / 50% RH

Στους Πίνακες 3.5-3.7, είναι προφανές ότι επιτυγχάνονται εξαιρετικά αποτελέσματα ευφλεκτότητας ειδικά για τα LDPE-T και LLDPE, όπου όλα τα δοκίμια ανήκουν στην βέλτιστη κατηγορία V0. Όσον αφορά την ποιότητα LDPE-A, για τη συνταγή #1 (FR3 30% 1:3) το ένα σετ δοκιμίων χαρακτηρίστηκε ως NC (λόγω αστοχίας ενός από τα πέντε δείγματα). Επίσης η συνταγή #4 (FR3 30% 2:3) παρουσίασε αστοχία ως προς τον χρόνο καύσης ενώ παράλληλα τα δοκίμια έσταξαν, προδιαγραφές που κατατάξαν τη συνταγή ως NC. Και οι δύο συνταγές του LDPE-A περιείχαν FR3 (Exolit AP422 και PPM Triazine HF) 30%, επομένως πιθανόν το ποσοστό συγκέντρωσης του επιβραδυντή καύσης για τη συγκεκριμένη ποιότητα πολυαιθυλενίου να πρέπει να είναι υψηλότερο. Η αναλογία πηγής άνθρακα προς όξινο καταλύτη 2:3 αστόχησε στη δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94. Προκύπτει λοιπόν το συμπέρασμα πως ενώ η πηγή άνθρακα είναι σημαντική για τη δημιουργία θερμικά σταθερού απανθρακώματος, η ποσότητα όξινου καταλύτη στο πρόσθετο FR πρέπει να επαρκεί προκειμένου να ξεκινήσει σωστά και αποτελεσματικά η δράση των διογκούμενων συστημάτων επιβράδυνσης καύσης.

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα UL94 για τα δείγματα LDPE-A (48 ώρες/23°C/50% RH)

Συνταγή	Πάχος δοκιμίου [mm]	Χρόνος καύσης [s]					Συνολικός χρόνος καύσης [s]	Το δοκίμιο στάζει	Κατηγορία UL-94V
LDPE-A									
FR3 #1	1.7 – 2.1	4.2	0.0	5.0	7.7	3.2	20.1	Όχι	V-0
		6.0	9.7	6.8	96.7	4.9	124.1	Όχι	NC

FR3 #2	2.0 – 2.2	0.0	4.4	5.1	2.0	3.9	14.7	Όχι	V-0
	2.1 – 2.2	0.0	2.7	2.9	1.3	1.6	6.5	Όχι	V-0
FR3 #3	2.2 – 2.3	3.1	0.9	0.0	2.3	1.0	7.3	Όχι	V-0
	2.1 – 2.4	2.8	6.8	1.7	1.1	2.4	14.8	Όχι	V-0
FR3 #4	2.2 – 2.4	101	1.0	11.3	9.2	5.9	128.4	Ναι	NC
	2.1 – 2.4	7.9	134	106	16.5	12.9	277.3	Ναι	NC
FR4 #5	2.1 – 2.5	4.1	0.0	0.0	0.0	1.5	5.0	Όχι	V-0
	2.1 – 2.2	0.0	1.6	0.0	1.4	0.0	3.0	Όχι	V-0

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα UL94 για τα δείγματα LDPE-T (48 ώρες/23°C/50% RH)

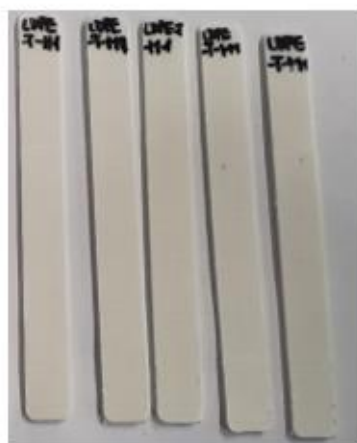
Συνταγή	Πάχος δοκιμίου [mm]	Χρόνος καύσης [s]					Συνολικός χρόνος καύσης [s]	Το δοκίμιο στάζει	Κατηγορία UL-94V
LDPE-T									
FR3 #6	2.1 – 2.6	7.6	5.7	1.3	0.7	2.3	17.6	Όχι	V-0
	2.1 – 2.2	1.2	1.8	1.3	5.6	3.8	13.7	Όχι	V-0
FR4 #7	2.1 – 2.3	0.0	0.0	1.5	0.9	0.9	3.3	Όχι	V-0
	2.2 – 2.3	1.2	0.0	0.0	0.0	0.8	2.0	Όχι	V-0
FR4 #11	2.2 – 2.5	4.0	0.0	1.0	1.8	0.0	6.8	Όχι	V-0
		2.9	0.0	2.4	1.4	2.8	9.5	Όχι	V-0

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα UL94 για τα δείγματα LLDPE (48 ώρες/23°C/50% RH)

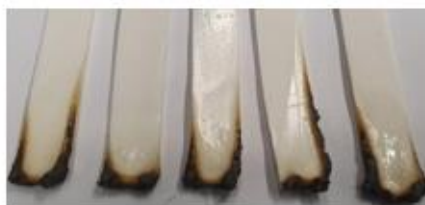
Συνταγή	Πάχος δοκιμίου [mm]	Χρόνος καύσης [s]					Συνολικός χρόνος καύσης [s]	Το δοκίμιο στάζει	Κατηγορία UL-94V
LLDPE									
FR3 #8	2.1 – 2.3	0.9	0.0	0.0	1.9	1.2	4.0	Όχι	V-0
	2.2 – 2.5	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	Όχι	V-0

FR4 #9	1.8 – 2.1	0.0	0.0	0.0	0.7	1.8	2.5	Όχι	V-0
	1.8 – 2.0	1.2	0.0	7.8	0.0	0.8	9.8	Όχι	V-0
FR3 #10	1.9 – 2.2	3.6	0.9	3.4	1.0	0.0	8.9	Όχι	V-0
		0.0	3.7	1.8	3.8	5.2	14.5	Όχι	V-0

Εικόνα 4.2: Ενδεικτικές φωτογραφίες της συμπεριφοράς των δειγμάτων, με εξαίρεση τη συνταγή #4, α) πριν και β) μετά τη δοκιμή καύσης UL94



α)



β)

Συνθήκες προετοιμασίας δειγμάτων 168 ώρες (7 ημέρες) / 70°C

Όσον αφορά τα αποτελέσματα μετά την προετοιμασία των δειγμάτων στους 70°C για 7 ημέρες, όπου τα δοκίμια ήταν πολύ καλά ξηραμένα, παρατηρείται ακόμα μεγαλύτερη βελτίωση. Όλες οι συνταγές κατατάσσονται ξανά στην κατηγορία V0, αλλά σε αυτή την περίπτωση με ακόμα χαμηλότερους χρόνους καύσης. Εξαίρεση αποτελεί ξανά η συνταγή #4 του LDPE-A, όπου τα δοκίμια συνεχίζουν να στάζουν και να παρουσιάζουν υψηλούς χρόνους καύσης. Η συνταγή #1 ενώ δεν κατάφερε να επιτύχει τις προδιαγραφές V0, η απόκλιση οφείλεται στην αστοχία ενός δοκιμίου μόνο και είναι σημαντικά μικρότερη. Επιπλέον είναι πολύ σημαντικό το γεγονός ότι τα συγκεκριμένα πρόσθετα δεν επέδειξαν

καμία υποβάθμιση ή αλλοίωση της συμπεριφοράς τους μετά από έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία για τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα.

Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα UL94 για τα δείγματα LDPE-A (168 ώρες/70°C)

Συνταγή	Πάχος δοκιμίου [mm]	Χρόνος καύσης [s]					Συνολικός χρόνος καύσης [s]	Το δοκίμιο στάζει	Κατηγορία UL-94V
LDPE-A									
FR3 #1	1.7 – 2.1	0.0	0.0	0.0	4.8	0.0	4.8	Όχι	V0
		6.2	1.2	1.9	11.7	7.2	28.2	Όχι	V1
FR3 #2	2.0 – 2.2	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	Όχι	V0
		0.0	3.4	5.6	2.9	4.3	16.2	Όχι	V0
FR3 #3	2.2 – 2.4	0.0	0.9	0.0	0.0	0.4	1.3	Όχι	V0
		0.0	0.3	2.9	0.8	2.3	6.3	Όχι	V0
FR3 #4	2.1 – 2.4	7.5	0.5	2.4	0.7	114	126.0	Ναι	NC
		13.8	4.1	1.9	1.6	98.1	119.5	Ναι	NC
FR4 #5	2.1 – 2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	Όχι	V0
		0.9	0.0	1.2	0.0	0.0	2.1	Όχι	V0

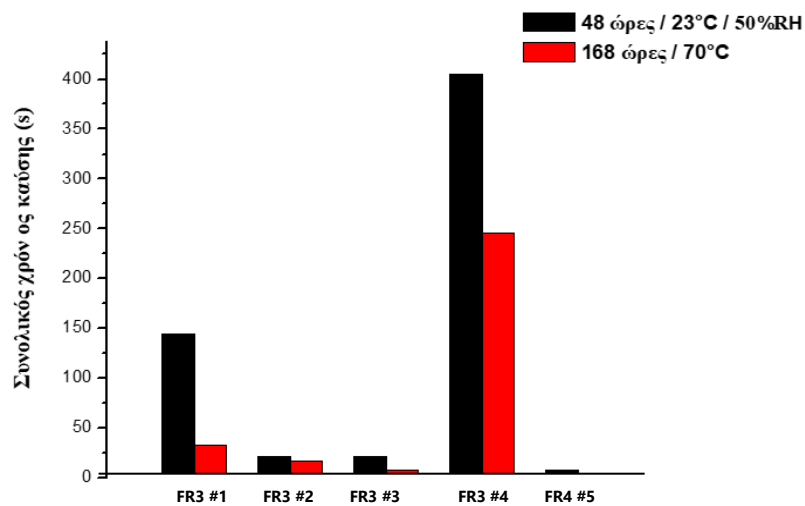
Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα UL94 για τα δείγματα LDPE-T (168 ώρες/70°C)

Συνταγή	Πάχος δοκιμίου [mm]	Χρόνος καύσης [s]					Συνολικός χρόνος καύσης [s]	Το δοκίμιο στάζει	Κατηγορία UL-94V
LDPE-T									
FR3 #6	2.1 – 2.6	0.8	0.0	0.0	0.0	1.8	2.6	Όχι	V-0
		0.0	0.9	0.8	1.3	1.3	4.3	Όχι	V-0
FR4 #7	2.1 – 2.3	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	0.7	Όχι	V-0
		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	Όχι	V-0
FR4 #11	2.2 – 2.5	0.7	1.1	3.7	0.8	1.6	7.9	Όχι	V-0
		0.0	1.8	0.0	2.4	2.1	6.3	Όχι	V-0

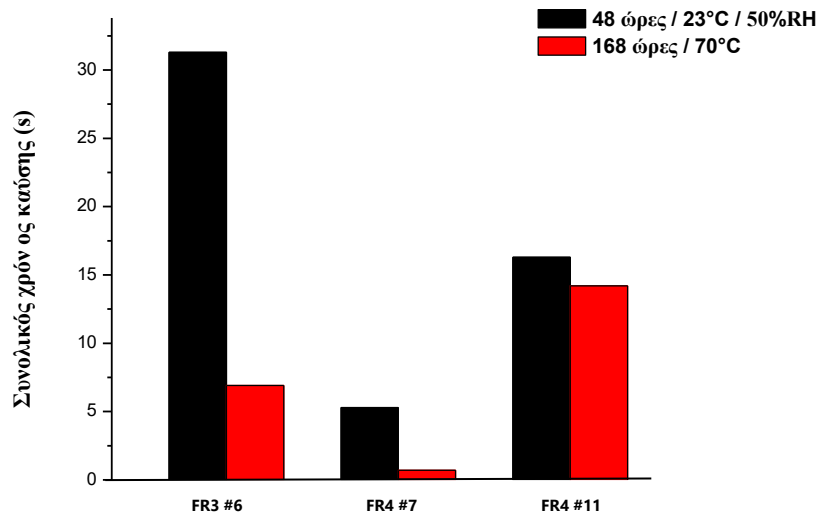
Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα UL94 για τα δείγματα LLDPE (168 ώρες/70°C)

Συνταγή	Πάχος δοκιμίου [mm]	Χρόνος καύσης [s]					Συνολικός χρόνος καύσης [s]	Το δοκίμιο στάζει	Κατηγορία UL-94V
LLDPE									
FR3 #8	1.8 – 2.1	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.7	Όχι	V-0
		0.4	0.7	0.8	0.7	0.6	3.2	Όχι	V-0
FR4 #9	2.1 – 2.5	0.7	1.1	0.0	1.3	1.3	4.3	Όχι	V-0
		3.3	2.8	0.0	0.7	0.0	6.8	Όχι	V-0
FR3 #10	1.9 – 2.2	7.8	1.0	1.8	1.3	0.0	11.9	Όχι	V-0
		5.4	1.5	1.8	0.8	0.0	9.5	Όχι	V-0

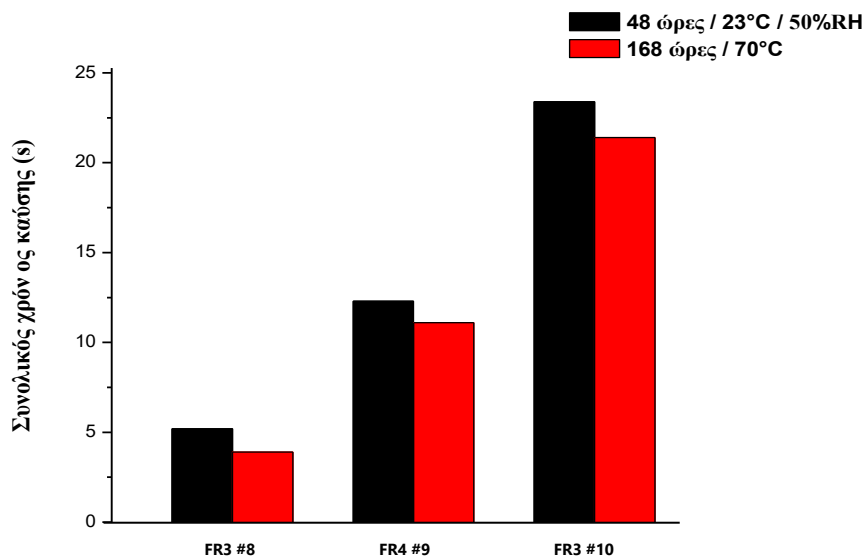
LDPE-A



LDPE-T



LLDPE



Γράφημα 4.5: Σύγκριση συνολικού χρόνου καύσης (για τα 2 σετ των 10 δοκιμίων) στις δύο διαφορετικές συνθήκες προετοιμασίας δειγμάτων

4.5 Βιβλιογραφία

- [1] Levchik, S. V., et al. Mechanism of action of phosphorus-based flame retardants in nylon 6. I. Ammonium polyphosphate. *Fire and Materials*, 1995, 19(1): 1-10.
- [2] Hu, Xiao-Ping; LI, Ya-Lan; Wang, Yu-Zhong. Synergistic effect of the charring agent on the thermal and flame retardant properties of polyethylene. *Macromolecular materials and Engineering*, 2004; 289(2): 208-212.
- [3] Wu, Chuan Shao, et al. Thermal stability of epoxy resins containing flame retardant components: an evaluation with thermogravimetric analysis. *Polymer degradation and stability*, 2002; 78(1): 41-48.
- [4] Luyt, Adriaan Stephanus, et al. Halogen-free flame-retardant compounds. Thermal decomposition and flammability behavior for alternative polyethylene grades. *Polymers*, 2019; 11(9): 1479.
- [5] Molefi, J. A.; Luyt, A. S.; Krupa, I. Comparison of LDPE, LLDPE and HDPE as matrices for phase change materials based on a soft Fischer–Tropsch paraffin wax. *Thermochimica Acta*, 2010; 500(1-2): 88-92.
- [6] Magoń, A.; Pyda, M. Study of crystalline and amorphous phases of biodegradable poly (lactic acid) by advanced thermal analysis. *Polymer*, 2009; 50(16): 3967-3973.

5.1 Κινητικά μοντέλα

Η θερμική αποικοδόμηση των πολυμερών βρίσκεται εδώ και πολλά χρόνια στο επίκεντρο μελετών θερμικής ανάλυσης. Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) αποτελεί μια κοινή μέθοδο για τη μελέτη της κινητικής αποικοδόμησης των πολυμερών. Η κινητική ανάλυση, η οποία συνήθως πραγματοποιείται υπό αδρανείς ή οξειδωτικές συνθήκες, μπορεί να βοηθήσει αποτελεσματικά στην ανίχνευση μηχανισμών αποικοδόμησης καθώς και στην πρόβλεψη της θερμικής σταθερότητας των πολυμερών. Οι στόχοι αυτοί επιτυγχάνονται μόνο με τη χρήση κατάλληλων μεθόδων για την αξιολόγηση της κινητικής συμπεριφοράς των δειγμάτων.

Γενικά η κινητική ανάλυση θερμικά ενεργοποιημένων διεργασιών συμπυκνωμένης φάσης είναι ικανή να προσδιορίσει τις παραμέτρους ενεργοποίησής τους, προκειμένου να αναλυθούν οι μεταβατικές φάσεις και τελικά ο μηχανισμός της διεργασίας. Οι κινητικές παράμετροι έχουν φυσική σημασία στον έλεγχο της εξεταζόμενης διεργασίας και στην πρόβλεψη της θερμικής σταθερότητας και του κύκλου ζωής των υλικών εκτός πειραματικής κλίμακας. Παρόλα αυτά, οι θερμικά ενεργοποιημένες διεργασίες συμπυκνωμένης φάσης είναι γνωστές για την πολυπλοκότητά τους, καθώς ακόμα και φαινομενικά απλές διεργασίες μπορεί να πραγματοποιούνται σε διάφορα στάδια. Επομένως, η θερμική αποικοδόμηση πολυμερών ενδεχομένως απαιτεί την ανάπτυξη σημαντικά πιο πολύπλοκων μοντέλων, συγκριτικά με αυτά που χρησιμοποιούνται ήδη και βασίζονται στην τάξη της αντίδρασης και στο φαινόμενο της αυτό-κατάλυσης.

Προκειμένου να αντιμετωπιστούν προβλήματα που αφορούν την αξιοπιστία του κινητικού μοντέλου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν εμπειρικές μέθοδοι ισομετατροπής (model free isothermal methods), όπου απαιτείται η χρήση δεδομένων πολλαπλών ρυθμών θέρμανσης. Οι μέθοδοι αυτοί επιτρέπουν την εκτίμηση της ενέργειας ενεργοποίησης μιας διεργασίας ως συνάρτηση του βαθμού μετατροπής. Προσφέρουν, επίσης, τη δυνατότητα εκτίμησης της συμπεριφοράς πολύπλοκων αντιδράσεων και

ελαχιστοποιούν τους κινδύνους επιλογής ενός ακατάλληλου κινητικού μοντέλου και εύρεσης λανθασμένων κινητικών παραμέτρων. Χρησιμοποιούνται ευρέως για την εξέταση μη ισόθερμων κινητικών παραμέτρων.

Ο αδιάστατος βαθός μετατροπής (α) μιας θερμικώς διεγερμένης διεργασίας συμπυκνωμένης φάσης μπορεί να οριστεί με τη χρήση θερμο-σταθμικής ανάλυσης (TGA) ως εξής:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

Όπου m_0 : αρχική μάζα αντιδραστηρίου

m_t : μάζα αντιδραστηρίου σε ορισμένη θερμοκρασία (μη ισοθερμοκρασιακή ανάλυση) ή σε ορισμένο χρόνο (ισοθερμοκρασιακή ανάλυση) κατά τη διάρκεια της αντίδρασης

m_∞ : μάζα αντιδραστηρίου στο τέλος της αντίδρασης

Σε διεργασίες συμπυκνωμένης φάσης ο ρυθμός αντίδρασης $\frac{da}{dt}$, που είναι συνάρτηση του α , συμβολίζεται:

$$\frac{da}{dt} = k f(\alpha) \quad (2)$$

Η Εξίσωση (2) είναι η βασική εξίσωση κινητικής για διεργασίες συμπυκνωμένης φάσης. Στην περίπτωση θερμικά διεγερμένων διεργασιών, η τιμή της σταθεράς ταχύτητας k συχνά υποκαθίσταται με την εξίσωση Arrhenius.

Εξίσωση Arrhenius: $k = A \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)$

Το αριστερό μέλος της εξίσωσης $k(T)$ αποτελεί μια σταθερά εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία της αντίδρασης .

Επομένως, η εξίσωση (2) λαμβάνει την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

Ισοδύναμη έκφραση:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,\beta} = -\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,\beta}} + \ln A f(\alpha)$$

Όπου A: ο προ-εκθετικός παράγοντας

E_α : η ενέργεια ενεργοποίησης

$f(\alpha)$: η συνάρτηση του βαθμού μετατροπής (μοντέλο αντίδρασης)

R: η παγκόσμια σταθερά ιδανικών αερίων

Ο παράγοντας A περιγράφει τη συχνότητα σύγκρουσης των σωματιδίων που εμπλέκονται στο σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου και εξαρτάται από τις συνθήκες της αντίδρασης, το σχήμα και το μέγεθος των αντιδρώντων. Η ενέργεια ενεργοποίησης E_α αποτελεί το ενεργειακό εμπόδιο-φράγμα της αντίδρασης, ενώ η σχέση $f(\alpha)$ αποτελεί μια έκφραση του μηχανισμού αντίδρασης.

Με τη χρήση εμπειρικών σχέσεων ισομετατροπής εξετάζεται η μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης με το βαθμό μετατροπής α και συνεπώς η φύση και η πολυπλοκότητα της διεργασίας. Μια διεργασία συμπυκνωμένης φάσης μπορεί να θεωρηθεί προσεγγιστικά ως αντίδραση ενός σταδίου (single step reaction), εάν η μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης με μεταβολή του βαθμού μετατροπής είναι ασήμαντη. Διαφορετικά η αντίδραση χαρακτηρίζεται από πολυπλοκότητα και μία διαδρομή πολλαπλών σταδίων.

Οι μέθοδοι ισομετατροπής μπορούν να είναι ισόθερμες / μη ισόθερμες, διαφορικές / με ολοκληρώματα, γραμμικές και μη γραμμικές. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τέσσερις (4) μέθοδοι που επιλέχθηκαν για τη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης των συστημάτων πολυαιθυλενίου με επιβραδυντές καύσης. Σκοπός είναι η εύρεση κατάλληλου κινητικού μοντέλου, το οποίο θα μπορεί να προβλέψει τη συμπεριφορά των υλικών πριν τη διεξαγωγή δοκιμών, όπως η δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94, που αποτελούν αδιαμφισβήτητα δεδομένα χαρακτηρισμού της αντίστασης του υλικού στη καύση [1][2][3].

5.1.1 Μέθοδος Kissinger (διαφορική μέθοδος)

Ίσως η πιο κλασσική και ευρέως χρησιμοποιούμενη εμπειρική σχέση περιγραφής κινητικού μοντέλου. Η μέθοδος Kissinger [4] συσχετίζει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης σε στερεά κατάσταση με το λογάριθμο του ρυθμού θέρμανσης και τη θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \left\{ \ln\frac{AR}{E_a} + \ln[n(1 - a_m)^{n-1}] \right\} - \frac{E_a}{RT_m} \quad (4)$$

Όπου T_m : η θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας

a_m : ο βαθμός μετατροπής στο μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας

β : ο ρυθμός θέρμανσης

Για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, τα σημεία με τεταγμένη $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ 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.

5.1.2 Μέθοδος Flynn – Wall – Ozawa (ολοκληρωτική μέθοδος)

Η συγκεκριμένη μέθοδος δε θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα διπλωματική εργασία αλλά αναφέρεται καθώς μελετήθηκε στην προηγούμενη έρευνα θερμικής αποικοδόμησης συστημάτων επιβραδυντών καύσης (FRs) [5]. Η ολοκληρωτική μέθοδος Flynn – Wall – Ozawa (FWO) έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα για τη θερμική αποικοδόμηση των παρθένων πολυμερών, αλλά κρίθηκε ακατάλληλη για χρήση στην περίπτωση προσθήκης FRs.

Η έλλειψη ικανότητας αντιμετώπισης της πολύπλοκης διαδικασίας πολλαπλών σταδίων που εμφανίζει η θερμική αποικοδόμηση του συγκεκριμένου συστήματος είναι και ο λόγος απόρριψης της συγκεκριμένης μεθόδου.

Όπως και στη μέθοδο Kissinger, δεν απαιτείται η γνώση του μηχανισμού της αντίδρασης για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης. Η βασική παραδοχή της μεθόδου είναι ότι το μοντέλο αντίδρασης $g(\alpha)$ είναι ανεξάρτητο από το ρυθμό θέρμανσης. Σύμφωνα με αυτή την υπόθεση, το $g(\alpha)$ αποτελεί σταθερό όρο σε ένα δεδομένο βαθμό μετατροπής. Η μέθοδος FWO είναι γνωστή για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης E_α και του παράγοντα συχνότητας A με τη χρήση της προσέγγισης Doyle [7].

Από την Εξίσωση (3) και την προσέγγιση του Doyle, το αποτέλεσμα της ολοκλήρωσης μπορεί να απλοποιηθεί ως [6],[7]:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{Ae^{-E_\alpha/RT}}{\beta} dT \quad (4)$$

Ολοκλήρωση της (4) με αρχικές συνθήκες $\alpha=0$ σε $T=T_0$, οδηγεί στην παρακάτω σχέση:

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_\alpha/RT} dT \quad (5)$$

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

Από την Εξίσωση (5) και την προσέγγιση του Doyle, το αποτέλεσμα της ολοκλήρωσης μπορεί να απλοποιηθεί ως [15][16]:

$$\log(\beta) = -\frac{0.457E_\alpha}{RT} + \left\{ \log \left[\frac{AE_\alpha}{F(\alpha)R} \right] - 2.315 \right\} \quad (7)$$

Για συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής α , τα σημεία με τεταγμένη $\log(\beta)$ 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.

5.1.3 Μέθοδος Friedman

Λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση (3) ακολουθεί γραμμική διαφορική μέθοδος ισομετατροπής, γνωστή ως μέθοδος Friedman [8].

$$\ln\left(\frac{da}{dt}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln[Af(a)]$$

Ακόμα ένα κινητικό μοντέλο όπου δεν απαιτείται η γνώση του μηχανισμού της αντίδρασης για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης. Η αρχή των μεθόδων ισομετατροπής έχει εφαρμοστεί στη διαφορική μέθοδο του Friedman, η οποία εξετάζει την εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης E_a με το βαθμό μετατροπής α .

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ ευθείας με τεταγμένη $\ln\left(\frac{da}{dt}\right)$ και τετμημένη $\frac{1}{T}$.

5.1.4 Μέθοδος Starink

Σε περιπτώσεις θερμικής αποικοδόμησης οργανικών δειγμάτων έχει αποδειχτεί πως η ακρίβεια της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίζεται με τη μέθοδο Starink είναι υψηλότερη από εκείνη των μεθόδων Flynn – Wall – Ozawa και Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [9]. Επομένως, γίνεται προσπάθεια προσαρμογής των αποτελεσμάτων TGA για το σύστημα πολυαιθυλενίου – επιβραδυντών κάυσης βάση της ακόλουθης εξίσωσης:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^s}\right) = C_s - \left(\frac{B E}{R T}\right) \quad (8)$$

όπου τα s , B αποτελούν εμπειρικές παραμέτρους

Από τη Εξίσωση 8 προκύπτουν ακόμα και οι κινητικές εξισώσεις για Flynn – Wall – Ozawa και Kissinger-Akahira-Sunose, με $s = 0$, $B = 0,4567$ για την FWO και $s = 2$, $B = 1$ για την KAS

αντίστοιχα. Για το μοντέλο Starink εμπειρικά έχουν προκύψει οι ακόλουθες τιμές για τις παραμέτρους s , B :

- $s = 1.8$, $B = 1.0037$ [9]
- $s = 1.92$, $B = 1.0008$ [10]

Βιβλιογραφικά προέκυψαν δύο ζευγάρια τιμών για τις παραμέτρους s και B . Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις 10, 11 και μετά από σύγκριση των συντελεστών συσχέτισης (R^2) κάθε εξίσωσης προέκυψε ποια αποδίδει με μεγαλύτερη ακρίβεια.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = C_s - 1.0037\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (9)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = C_s - 1.0008\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (10)$$

Πειραματικά προέκυψε πως η προσαρμογή των αποτελεσμάτων TGA στο κινητικό μοντέλο του Starink απέδωσε υψηλότερους συντελεστές συσχέτισης (R^2) με τη χρήση της Εξίσωσης 9, επομένως χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές 1.8 και 1.0037 για τις παραμέτρους s και B αντίστοιχα.

Για δεδομένο κλάσμα μετατροπής α , τα σημεία $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right)$ έναντι $\frac{1}{T}$ σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης μπορούν να τοποθετηθούν σε ευθεία γραμμή, όπου η κλίση της αντιστοιχεί σε $-1.0037\left(\frac{E_a}{R}\right)$. Επομένως η φαινόμενη ενέργεια νεργοποίησης E_a μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας γραμμής που σχηματίζετε [5].

Η εξίσωση Kissinger (Εξίσωση 4) θα μπορούσε να γραφτεί στην ίδια μορφή με την εξίσωση Starink με $s = 2$ και $B = 1$, αντί για τις τιμές 1.8 και 1.0037 (Εξίσωση 9).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^s}\right) = C_s - \left(\frac{B E}{R T_m}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{\beta}{T_m^{1.8}}\right) = C_s - 1.0037\left(\frac{E}{R T_m}\right)$$

Η διαφορά τους είναι πως στο κινητικό μοντέλο Kissinger χρησιμοποιείται η θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας T_m . Με τη χρήση της μεθόδου Kissinger προκύπτει

μία ενέργεια ενεργοποίησης (E_α) και ένας συντελεστής συσχέτισης (R^2) για κάθε συνταγή που μελετάται. Αντίθετα με τη χρήση της μεθόδου Starink αλλά και της μεθόδου Friedman χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα πέντε διαφορετικών ρυθμών θέρμανσης ($\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$, $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$, $\beta=15^\circ\text{C}/\text{min}$, $\beta=20^\circ\text{C}/\text{min}$, $\beta=25^\circ\text{C}/\text{min}$) και προέκυψε μία τιμή ενέργειας ενεργοποίησης και ένας συντελεστής συσχέτισης για ένα πλήθος βαθμών μετατροπής $0.1 < \alpha < 0.9$. Προκειμένου να εφαρμόζεται η μέθοδος για ένα δείγμα, πρέπει οι τιμές των E_α που θα υπολογιστούν για τους διαφορετικούς ρυθμούς μετατροπής να είναι παραπλήσιες.

5.1.5 Μέθοδος Arshad and Maaroufi

Ένα προηγμένο κινητικό μοντέλο με κύριο πλεονέκτημα την ικανότητα προσομοίωσης τόσο διεργασιών ενός σταδίου (single-step processes) όσο και διεργασιών πολλαπλών σταδίων (multi-step processes). Επίσης το συγκεκριμένο μοντέλο εφαρμόζεται με επιτυχία για ισόθερμες αλλά και μη κινητικές [8][11].

Στηριζόμενοι στην εξίσωση Arrhenius (Εξίσωση i) οι Arshad και Maaroufi χρησιμοποιούν την έκφραση $h(\alpha)$, που αποτελεί συνάρτηση του βαθμού μετατροπής, για την πρόβλεψη του μηχανισμού αντίδρασης πολύπλοκων διαδικασιών στερεάς κατάστασης.

$$h(\alpha) = \frac{\frac{d^2 \alpha}{dt^2}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2} + \frac{\frac{dE}{d\alpha}}{RT} - \frac{\beta \left\{n + \frac{E_\alpha}{RT}\right\}}{T \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)} \quad (11)$$

Όπου $h(\alpha)$: έκφραση συναρτήσεως του βαθμού μετατροπής, η οποία εξαρτάται από το μηχανισμό της αντίδρασης (Εικόνα 1)

α : ο βαθμός μετατροπής

β : ο ρυθμός θέρμανσης

n : αριθμητική σταθερά (συνήθως $0 \leq n \leq 1$)

Αξίζει να σημειωθεί πως η ακρίβεια του μοντέλου αντίδρασης για μία διαδικασία συμπυκνωμένης φάσης εξαρτάται σημαντικά από την παράμετρο n , όταν η ενέργεια ενεργοποίησης E_a αποκτά χαμηλότερη τιμή. Ωστόσο όταν ο παράγοντας $\frac{E_a}{RT}$ αποκτά τιμή ίση ή μεγαλύτερη του 30.2, η επίδραση της παραμέτρου n στο κινητικό μοντέλο είναι ασήμαντο και η εξίσωση (12) έχει την ακόλουθη μορφή:

$$h(\alpha) = \frac{\frac{d^2 \alpha}{dt^2}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2} + \frac{1}{RT} \left[\frac{dE}{d\alpha} - \frac{\beta E_a}{T \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)} \right] \quad (12)$$

Σε περιπτώσεις ισόθερμης κινητικής μελέτης (isothermal kinetics), όπου ισχύει $\beta = dT/dt = 0$, η Εξίσωση 13 απλοποιείται:

$$h(\alpha) = \frac{\frac{d^2 \alpha}{dt^2}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2} + \frac{\frac{dE}{d\alpha}}{RT} \quad (13)$$

Όταν η διεργασία είναι μη-ισόθερμη και πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, η εξίσωση Arshad και Maaroufi λαμβάνει την ακόλουθη μορφή:

$$h(\alpha) = \frac{\frac{d^2 \alpha}{dt^2}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2} - \frac{\beta E}{RT^2 \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}$$

Στην απλούστερη περίπτωση ισόθερμης αντίδρασης ενός σταδίου:

$$h(\alpha) = \frac{\frac{d^2 \alpha}{dt^2}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2}$$

Reaction model	Notation	$f(\alpha)$	$h(\alpha)$	Maxima of $h(\alpha)$ (α_{max})
Reaction order	$RO (n)$	$(1-\alpha)^n$	$-n/(1-\alpha)$	—
Jhonsen Mehl Avrami General Equation	$JMA (m>1)$	$m(1-\alpha)\{-\ln(1-\alpha)\}^{1-1/m}$	$\frac{\left(\frac{1-1/m}{\ln(1-\alpha)}-1\right)}{1-\alpha}$	—
1D-Diffusion	D_1	$1/2\alpha$	$-1/\alpha$	—
2D-Diffusion	D_2	$-1/\ln(1-\alpha)$	$\ln(1-\alpha)^{1-\alpha}$	0.632
3D-Diffusion (Jander's Equation)	D_3	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}}$	$-\frac{2}{3}\left[\frac{1}{1-\alpha} + \frac{1}{2(1-\alpha)^{2/3}\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}}\right]$	0.522
3D-Diffusion (Ginstling Equation)	D_4	$\frac{3}{2\{1-(1-\alpha)^{1/3}-1\}}$	$-\frac{1}{3}\left[\frac{1}{\{1-(1-\alpha)^{1/3}-1\}(1-\alpha)^{4/3}}\right]$	0.581
Šesták Berggren	$SB (m, n)$	$(\alpha)^m(1-\alpha)^n$	$\frac{m}{\alpha} - \frac{n}{1-\alpha}$	—
Power Law (Nucleation)	Pr	$(\alpha)^r$	$\frac{r}{\alpha}$	—

Σχήμα 5.1: Η έκφραση $h(\alpha)$ γνωστών μοντέλων αντίδρασης [11]

Στη παρούσα διπλωματική εργασία για την μελέτη των συστημάτων επιβραδυντών καύσης ακολουθείται όπως έχει αναφερθεί και πρωτίτερα μη-ισόθερμη διεργασία περισσότερων του ενός σταδίου. Επομένως, χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση 13 για τη μέθοδο των Arshad και Maaroufi:

$$h(\alpha) = \frac{\frac{d^2 \alpha}{dt^2}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2} + \frac{1}{RT} \left[\frac{dE}{d\alpha} - \frac{\beta E \alpha}{T \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)} \right]$$

$$\leftrightarrow \frac{\frac{d^2 \alpha}{dt^2}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2} = \frac{\beta E \alpha}{RT^2 \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)} + \left[h(\alpha) - \frac{dE}{RT} \right] \quad (14)$$

Για συγκεκριμένο βαθμό μετατροπής α , τα σημεία με τεταγμένη $\frac{d^2 \alpha}{dt^2}$ και τετμημένη $\frac{1}{T^2} \frac{d\alpha}{dt}$ σχηματίζουν ευθεία με κλίση ίση με $\frac{\beta E \alpha}{R}$, από όπου και προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης της αποικοδόμησης.

Η βαθμός μετατροπής α υπολογίζεται από την Εξίσωση 1:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}$$

Η πρώτη (da/dt) και δεύτερη (d^2a/dt^2) παράγωγος του βαθμού μετατροπής ως προς τον χρόνο, υπολογίζονται προσεγγιστικά με τις σειρές Taylor από τον έμμεσο (Backward Finite Difference) τύπο:

$$f'(x_i) = \frac{f(x_i) - f(x_{i-1})}{h}$$

, όπου h το χρονικό διάστημα Δt μεταξύ 2 διαδοχικών δεδομένων TGA

Δυστυχώς αν και αρκετά υποσχόμενο, στην πράξη το μοντέλο των Arshad και Maaroufi απέδωσε πολύ χαμηλούς συντελεστές συσχέτισης (R^2) και για τις έντεκα (11) συνταγές. Επομένως, το συγκεκριμένο μοντέλο κρίνεται ακατάλληλο για τη κινητική μελέτη συστημάτων πολυαιθυλενίου με επιβραδυντές καύσης.

5.2 Εφαρμογή και σύγκριση κινητικών μοντέλων

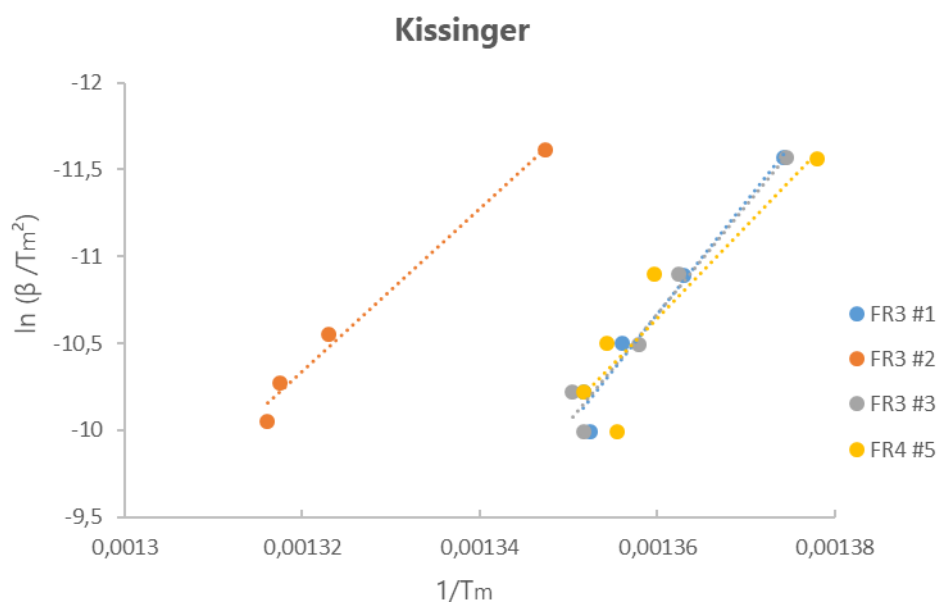
Στην προηγούμενη εργασία για τη μελέτη της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης IFRs συστημάτων χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι Kissinger και Flynn – Wall – Ozawa (FWO). Με τη μέθοδο FWO μελετήθηκαν μόνο τα παρθένα πολυαιθυλένια καθώς, παρόλο που τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου μοντέλου παρουσίασαν μεγαλύτερη ακρίβεια, η πολυπλοκότητα της διεργασίας θερμικής αποικοδόμησης και η ύπαρξη περισσότερων του ενός σταδίου στην περίπτωση ενσωμάτωσης των επιβραδυντών καύσης, κατέστησαν τη μέθοδο αναποτελεσματική. Ακόμα και με τη χρήση του κινητικού μοντέλου Kissinger παρατηρήθηκε κατά περιπτώσεις, μείωση του συντελεστή συσχέτισης R^2 των συνταγών επιβραδυντών καύσης συγκριτικά με τα παρθένα δείγματα. Με τη χρήση της μεθόδου Kissinger προέκυψε ακόμα πως η ενέργεια ενεργοποίησης αυξήθηκε στη μελέτη των συστημάτων πολυαιθυλενίου-επιβραδυντών καύσης [5][12]. Ακολουθεί η προσαρμογή των 11 νέων συνταγών IFRs στα τρία κινητικά μοντέλα που επιλέχθηκαν για την παρούσα μελέτη: Kissinger, Friedman, Starink.

Πίνακας 5.1: Εφαρμογή κινητικού μοντέλου Kissinger στα παρθένα πολυαιθυλένια [5]

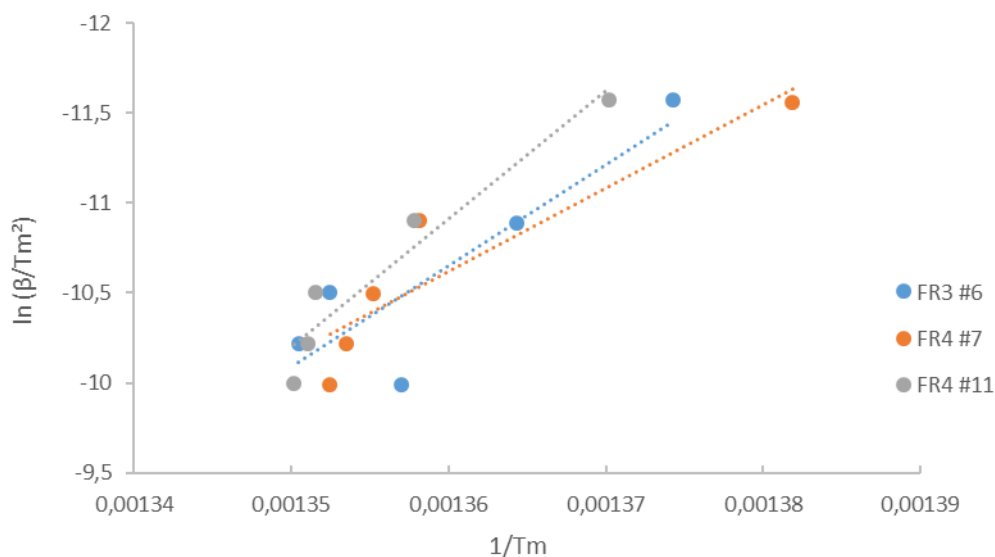
Kissinger			
	LDPE-A	LDPE-T	LLDPE
E_{α} (kJ/mol)	242	263	273
R^2	0.962	0.957	0.952

Όλα τα πειράματα TGA πραγματοποιήθηκαν σε αδρανείς συνθήκες αζώτου (N₂). Τα κινητικά μελετήθηκαν για πέντε (5) διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Ο μέγιστος ρυθμός που χρησιμοποιήθηκε είναι $\beta=25^{\circ}\text{C}/\text{min}$, καθώς για πολύ υψηλή ταχύτητα αντίδρασης τα στάδια της θερμικής αποικοδόμησης επικαλύπτονται και δεν είναι απόλυτα αντιπροσωπευτικά τα δεδομένα που λαμβάνονται από τη θερμοσταθμική ανάλυση TGA.

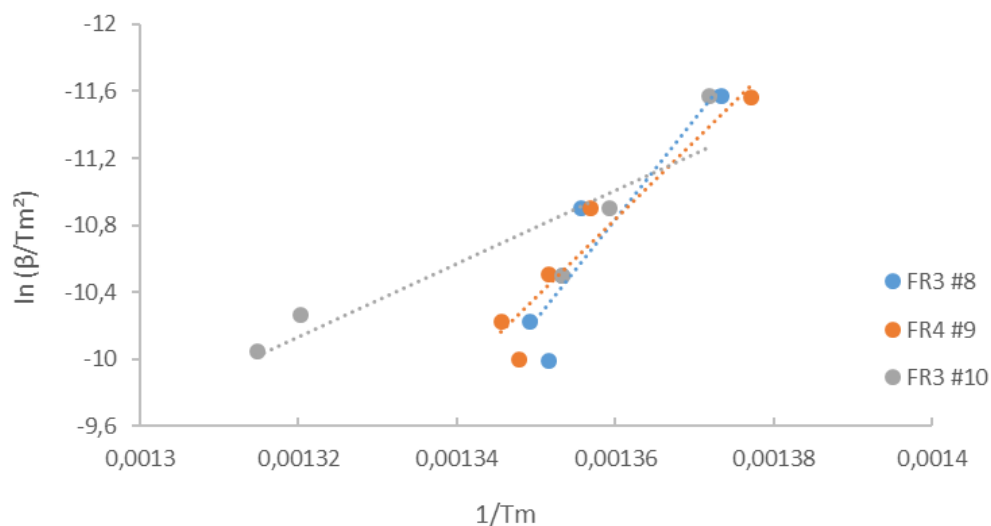
Για τη μέθοδο Kissinger για κάθε συνταγή FR από την κλίση της ευθείας με τεταγμένη $\ln(\beta/T_m^2)$ και τετμημένη $1/T_m$ προκύπτει η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης.



Γράφημα 5.1: Υπολογισμός E_{α} , με τη μέθοδο Kissinger, για την ποιότητα LDPE-A



Γράφημα 5.2: Υπολογισμός E_{α} με τη μέθοδο Kissinger, για την ποιότητα LDPE-T



Γράφημα 5.3: Υπολογισμός E_{α} με τη μέθοδο Kissinger, για την ποιότητα LLDPE

Για τις μεθόδους Friedman και Starink όπως αναφέρθηκε πρωτίτερα υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης για ένα μεγάλο εύρος βαθμών μετατροπής, από $\alpha=0.1$ μέχρι 0.9 . Παρόλα αυτά οι τιμές του R^2 δεν ήταν ικανοποιητικές για πολύ μικρό ($\alpha=0.1$) ή πολύ μεγάλο ($\alpha=0.9$) βαθμό μετατροπής, επομένως για τις περισσότερες συνταγές λαμβάνεται υπόψιν το διάστημα για α από 0.2 ή 0.3 μέχρι 0.8 . Στους ακόλουθους πίνακες παρουσιάζεται ο μέσος όρος E_{α} για το πλήθος των βαθμών μετατροπής και η σχετική τυπική απόκλιση.

Πίνακας 5.2: Οι τιμές της E_{α} που υπολογίστηκαν από τις τρεις μεθόδους για το LDPE-A

LDPE-A								
	Kissinger		Friedman			Starink		
	E_{α} (kJ/mol)	R^2	E_{α} (kJ/mol)	R^2	RSD (%)	E_{α} (kJ/mol)	R^2	RSD (%)
FR3 #1	541	0.968	448	0.961	11	446	0.949	6
FR3 #2	391	0.986	510	0.950	8	506	0.942	2
FR3 #3	520	0.966	461	0.961	2	475	0.930	2
FR3 #4	115	0.185	507	0.762	3	505	0.782	3
FR4 #5	442	0.821	452	0,921	5	455	0,903	1

Η συνταγή #4 παρουσίασε τη μικρότερη τιμή συντελεστή συσχέτισης (R^2). Με τη μελέτη του κινητικού μοντέλου Kissinger το R^2 λαμβάνει τιμή μικρότερη από 0.2, ενώ με τις μεθόδους Friedman και Starink μικρότερη από 0.8. Επομένως παρατηρείται αδυναμία προσαρμογής των δεδομένων που ελήφθησαν από τη θερμική μέθοδο TGA στα κινητικά μοντέλα για τη συγκεκριμένη συνταγή. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς όπως αποδείχτηκε από τη δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94, στη συνταγή #4 (FR3 30% 2:3) το σύστημα επιβράδυνσης καύσης δεν έδρασε αποτελεσματικά και δεν κατάφερε να αυξήσει την πυρανθεκτικότητα του πολυμερούς LDPE-A. Είναι πολύ χρήσιμο να μπορείς να προβλέψεις μια μη αποδοτική συμπεριφορά ενός συστήματος FR χωρίς να απαιτείται η δοκιμή UL94, απλά από τη κινητική μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης του συστήματος.

Πίνακας 5.3: Οι τιμές της E_{α} που υπολογίστηκαν από τις τρεις μεθόδους για το LDPE-T

LDPE-T								
	Kissinger		Friedman			Starink		
	E_{α} (kJ/mol)	R^2	E_{α} (kJ/mol)	R^2	RSD (%)	E_{α} (kJ/mol)	R^2	RSD (%)
FR3 #6	469	0.775	462	0.837	2	477	0.831	2
FR4 #7	384	0.844	368	0.909	9	377	0.932	4

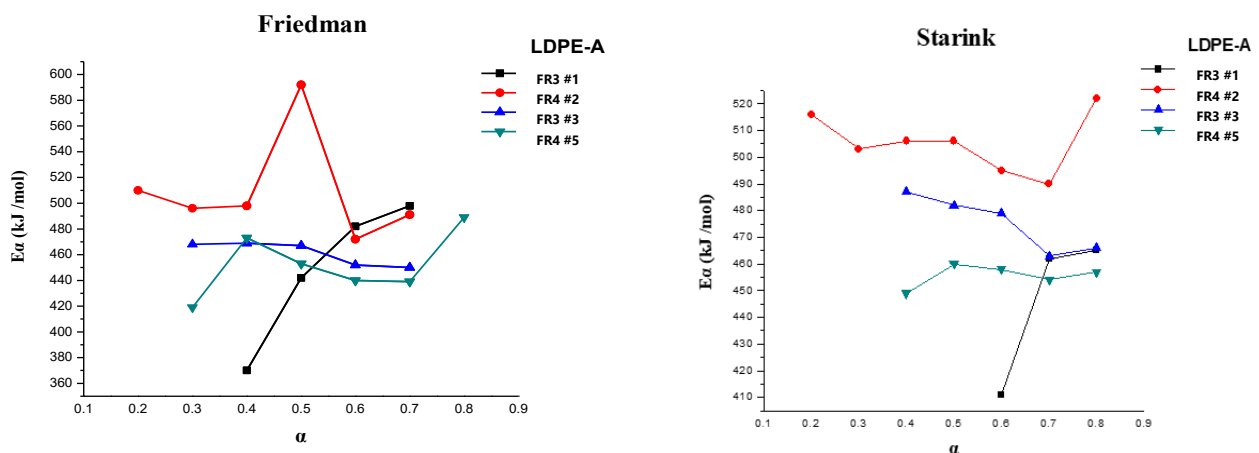
FR4 #11	594	0.927	533	0.928	3	554	0.890	3
----------------	-----	-------	-----	-------	---	-----	-------	---

Πίνακας 5.4: Οι τιμές της E_{α} , που υπολογίστηκαν από τις τρεις μεθόδους για το LLDPE

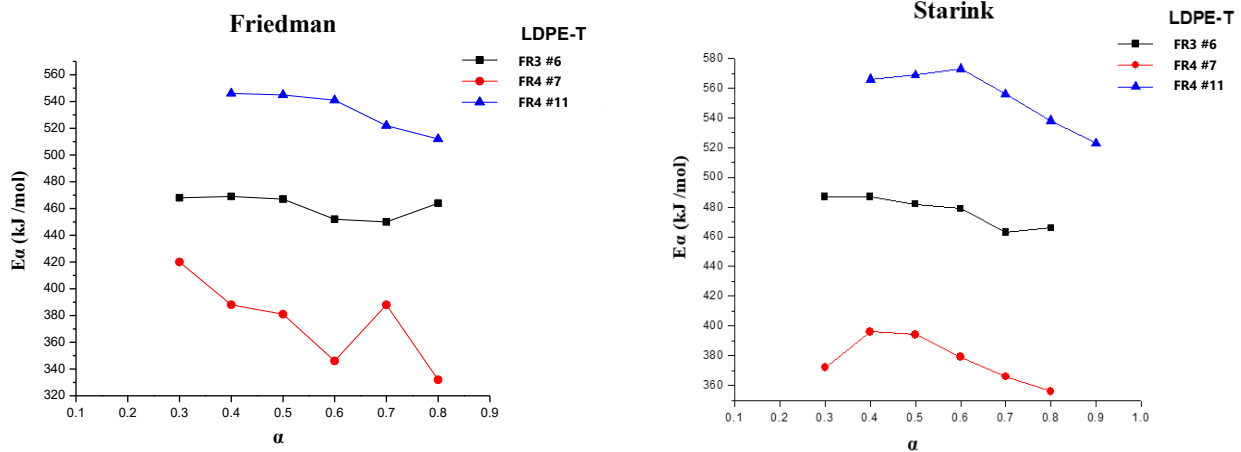
LLDPE								
	Kissinger		Friedman			Starink		
	E_{α} (kJ/mol)	R^2	E_{α} (kJ/mol)	R^2	RSD (%)	E_{α} (kJ/mol)	R^2	RSD (%)
FR3 #8	496	0.848	469	0.868	7	504	0.883	5
FR4 #9	388	0.914	377	0.966	7	393	0.960	3
FR3 #10	181	0.828	458	0.978	8	486	0.963	5

Η κύρια διαφορά μεταξύ της Kissinger και των κινητικών μοντέλων Friedman και Starink είναι ότι η πρώτη λαμβάνει υπόψιν μόνο τη θερμοκρασία στο μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης σε αντίθεση με τις άλλες δύο μεθόδους που μελετήθηκαν, οι οποίες περιλαμβάνουν μεγαλύτερο εύρος της καμπύλης αποικοδόμησης καθώς πραγματοποιείται μελέτη για διαφορετικούς βαθμούς μετατροπής στο διάστημα $0.1 < \alpha < 0.9$.

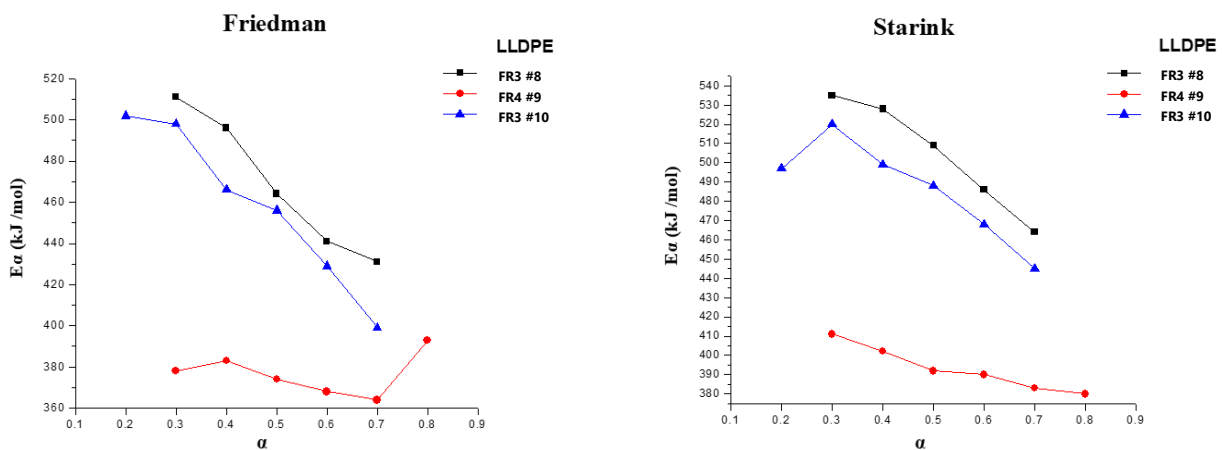
Εφαρμόζοντας τη μέθοδο για ένα πλήθος βαθμών μετατροπής, υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης, που αντιστοιχεί σε κάθε α . Προκειμένου να εφαρμόζεται η μέθοδος για ένα δείγμα, πρέπει οι τιμές των E_{α} που θα υπολογιστούν να είναι παραπλήσιες.



Γράφημα 5.4: Τιμές E_{α} , υπολογισμένες από τις μεθόδους Friedman και Starink, συναρτήσει της μετατροπής α , για την ποιότητα LDPE-A



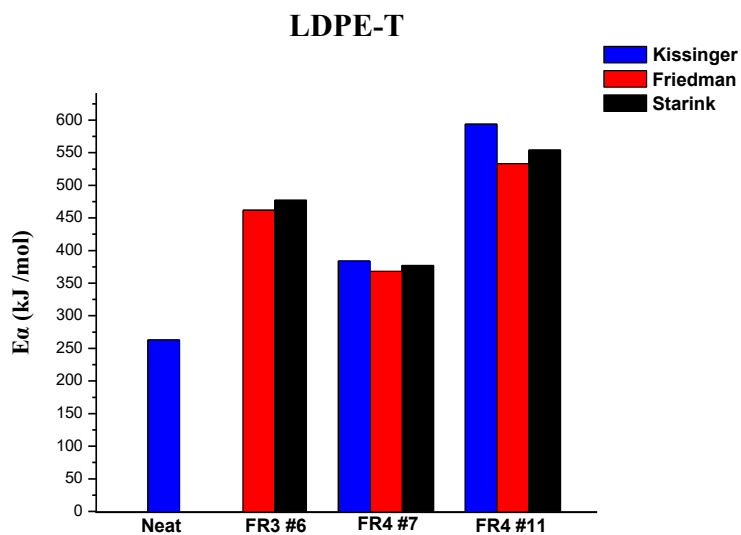
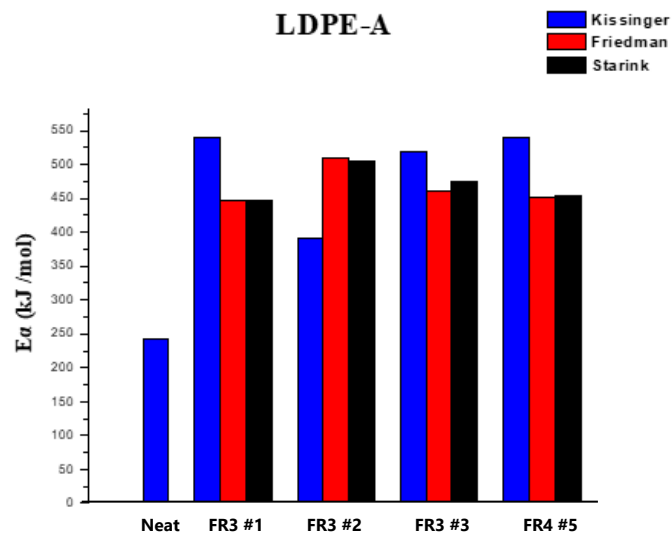
Γράφημα 5.5: Τιμές E_a , υπολογισμένες από τις μεθόδους Friedman και Starink, συναρτήσει της μετατροπής α , για την ποιότητα LDPE-T

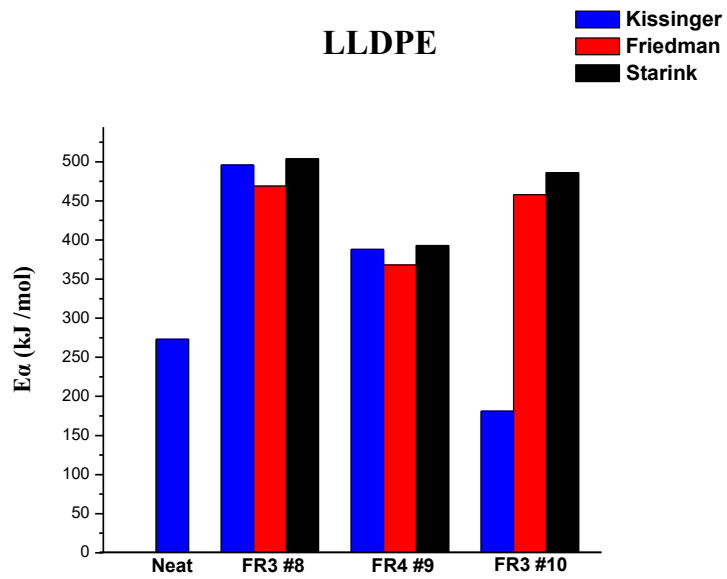


Γράφημα 5.6: Τιμές E_a , υπολογισμένες από τις μεθόδους Friedman και Starink, συναρτήσει της μετατροπής α , για την ποιότητα LLDPE

Στα Γραφήματα 5.4 συγκρίνονται οι τιμές E_a που υπολογίστηκαν από τα τρία διαφορετικά κινητικά μοντέλα: Kissinger (μπλε ράβδοι), Friedman (κόκκινες ράβδοι) και Starink (μαύρες ράβδοι). Για την ποιότητα LDPE-A η συνταγή #4 δεν προστέθηκε στο διάγραμμα, λόγω των χαμηλών συντελεστών συσχέτισης R^2 που υπολογίστηκαν και στα τρία μοντέλα. Για τον ίδιο λόγο παραλήφθηκε για τη μέθοδο Kissinger και η συνταγή #6 της ποιότητας LDPE-T, καθώς χαμηλό R^2 συνεπάγεται πως η τιμή της E_a δεν είναι αντιπροσωπευτική και η θερμική αποικοδόμηση της συνταγής δεν μπορεί να προσαρμοστεί στο συγκεκριμένο μοντέλο.

Συγκριτικά με το παρθένο υλικό, μετά την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνεται. Οι τιμές E_a που υπολογίζονται από τα μοντέλα Friedman και Starink είναι σχεδόν ίσες, ενώ και οι τιμές που προκύπτουν από το μοντέλο Kissinger δεν παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση για 8 από τις 9 συνταγές που συγκρίνονται.





Γράφημα 5.6: Σύγκριση των τιμών της E_a , που υπολογίστηκαν από τα τρία κινητικά μοντέλα

5.3 Βιβλιογραφία

- [1] Peterson, Jeffery D.; Vyazovkin, Sergey; Wight, Charles A. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and Poly (propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001; 202(6): 775-784.
- [2] Vasconcelos, Gibran da Cunha, et al. Evaluation of decomposition kinetics of poly (ether-ether-ketone) by thermogravimetric analysis. *Materials Research*, 2014; 17(1): 227-235.
- [3] Vyazovkin, Sergey, *Thermal and Thermo-oxidative Degradation of Polymers, Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes*. Vyazovkin Sergey, Springer, 2015.
- [4] Kissinger, Homer E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*, 1957; 29(11): 1702-1706.
- [5] Ανδρονούπουλου Α., Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης πολυολεφινών και επίδραση επιβραδυντών καύσης, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ: Αθήνα 2018.
- [6] Flynn JH, Wall L. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry*, 1966; 70: 487-489.
- [7] Ozawa T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965; 38: 1881-1886.
- [8] Arshad, M. A.; Maaroufi, A. K. Recent Progress in Kinetics of Thermal Degradation Mechanisms in Polymer Composites. *MOJ Poly Sci*, 2017; 1(3): 120-125.
- [9] Guida, M. Y., et al. Utilization of Starink approach and Avrami theory to evaluate the kinetic parameters of the pyrolysis of olive mill solid waste and olive mill wastewater. *J Adv Chem Eng*, 2016; 6: 1-8.
- [10] Starink, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta*, 2003; 404(1-2): 163-176.
- [11] Arshad, Muhammad Azeem, et al. Thermal degradation mechanisms of epoxy composites filled with tin particles. *Polymer Composites*, 2017; 38(8): 1529-1540.

[12] Luyt, Adriaan Stephanus, et al. Halogen-free flame-retardant compounds. Thermal decomposition and flammability behavior for alternative polyethylene grades. *Polymers*, 2019; 11(9): 1479.

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η θερμική αποικοδόμηση τριών διαφορετικών ποιοτήτων πολυαιθυλενίου μετά την προσθήκη επιβραδυντών καύσης (Flame Retardants, FRs). Στόχο της εργασίας αποτελεί η σταθεροποίηση του πολυαιθυλενίου έναντι της καύσης και η μελέτη της κινητικής θερμικής αποικοδόμησης με τη χρήση κινητικών μοντέλων. Συγκεκριμένα για την ενίσχυση της πυρανθεκτικότητας των πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης καύσης (Intumescent Flame Retardants, IFRs). Έντεκα (11) συνταγές παρασκευάστηκαν με βάση α) το συνδυασμό σε διάφορες αναλογίες και περιεκτικότητες μίας εμπορική τριαζίνης (PPM Triazine HF της MCA), μαζί με το εμπορικό πολυφωσφορικό αμμώνιο (Exolit AP422, της Clariant) και β) διαφορετικές περιεκτικότητες του εμπορικού αζωτούχο-φωσφορούχου μίγματος ADK Stab FP2200 της ADEKA. Η σύσταση των συνταγών φαίνεται στον Πίνακα 6.1:

Πίνακας 6.1: Σύσταση συνταγών επιβραδυντών καύσης (FR) wt%

Συνταγές	PPM Triazine HF	Exolit AP422	ADK Stab FP2200	Στεατικό Ασβέστιο	Αναλογία CFA	Σύνολο
	MCA	Clariant	ADEKA			
LDPE-A						
#1	7.5	22.5	-	0.05	1:3	30,05
#2	7	28	-	0.05	1:4	35,05
#3	8.75	26.25	-	0.05	1:3	35,05
#4	12	18	-	0.05	2:3	30,05
#5	-	-	35	0.1	-	35,1
LDPE-T						
#6	14	21	-	0.05	2:3	35,05
#7	-	-	40	0.1	-	40,1
#11	-	-	30	0.1	-	30,1
LLDPE						
#8	10	30	-	0.05	1:3	40,05
#9	-	-	40	0.1	-	40,1
#10	8.75	26.25	-	0.05	1:3	35,05

6.1 Μελέτη συστημάτων επιβραδυντών καύσης με θερμικές μεθόδους (TGA, DSC)

Κατά το μηχανισμό δράσης ενός συστήματος IFR, η πηγή οξέος αποσυντίθεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το παρθένο πολυμερές παράγοντας ανόργανο οξύ το οποίο στη συνέχεια θα αντιδράσει με τη πηγή άνθρακα για να δώσει το προστατευτικό

περίβλημα απανθρακώματος. Επομένως, μετά την επεξεργασία των συνταγών επιβραδυντών καύσης με θερμοσταθμική ανάλυση TGA, παρατηρήθηκε μείωση της θερμοκρασίας έναρξης της αποικοδόμησης $T_{d5\%}$, λόγω της νωρίτερης αποσύνθεσης του Exolit AP422 ή της αντίστοιχης φωσφορούχας ένωσης του εμπορικού προσθέτου ADK Stab FP2200. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μείωση 40-70 °C για την ποιότητα LDPE-A και ελαφρώς μεγαλύτερη μείωση για τις ποιότητες LDPE-T (45-84°C) και το γραμμικό LLDPE (49-78°C). Η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας, ή θερμοκρασία αποικοδόμησης T_d αυξάνεται ελαφρώς (3-8°C), λόγω του σχηματισμού θερμικά σταθερότερων απανθρακωμάτων. Τέλος, το υπόλειμμα R(%) αυξάνεται σε όλες τις συνταγές με την προσθήκη επιβραδυντών καύσης λόγω του σχηματισμού του προστατευτικού απανθρακώματος (char). Συγκεκριμένα από το μηδενικό υπόλειμμα της καύσης παρθένου πολυαιθυλενίου μέχρι τους 800°C, η ποιότητα LDPE-A εμφανίζει υπόλειμμα 3-16%, το LDPE-T 8-14% και το LLDPE 5-19% μετά την ενσωμάτωση των επιβραδυντών καύσης.

Ενώ η μελέτη TGA επιβεβαιώνει τις αναμενόμενες μεταβολές των θερμικών ιδιοτήτων ($T_{d5\%}$, T_d , R) και για τις 11 συνταγές FR, η χαμηλότερη τιμή $T_{d5\%}$ ή το μεγαλύτερο ποσοστό υπολείμματος δεν αντιστοιχούν απαραίτητα στην αποτελεσματικότερη συνταγή για κάθε ποιότητα πολυαιθυλενίου. Αυτός είναι ο λόγος που στη συνέχεια έγινε προσπάθεια προσαρμογής των δεδομένων του TGA σε διάφορα κινητικά μοντέλα.

Μετά την επεξεργασία των δειγμάτων με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC, προέκυψε το συμπέρασμα πως η ποιότητα LLDPE, πριν αλλά και μετά την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης, 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 κρυσταλλικότητα του υλικού μειώνεται με την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης και για τις τρεις ποιότητες πολυαιθυλενίου. Τα παρθένα LDPE-A, LDPE-T και LLDPE καθώς πρόκειται για ημικρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν ποσοστό κρυσταλλικότητας περίπου 30-35%. Στην ποιότητα LDPE-A η μείωση της

κρυσταλλικότητας κυμαίνεται από 10-25%, στο LDPE-T 8-17%, ενώ στο γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας μετά την προσθήκη των IFRs η κρυσταλλικότητα μειώνεται 8-13%.

6.2 Προσδιορισμός MFR και δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94

Η προσθήκη επιβραδυντών καύσης σε παρθένες ποιότητες πολυαιθυλενίου (LDPE-A, LDPE-T, LLDPE) μειώνει σημαντικά την τιμή του δείκτη MFR. Ο προσδιορισμός του δείκτη ροής τήγματος πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες $T=190^{\circ}\text{C}$ και επιβολή φορτίου 2.16 kg. Στη θερμοκρασία που έλαβε χώρα η μέτρηση τα IFRs πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν (PPM Triazine HF, Exolit AP422, ADK Stab FP2200), παραμένουν άτηκτα εμποδίζοντας την ομαλή ροή του υλικού. Εκτός από το υψηλό σημείο τήξης των προσθέτων επηρεάζει σημαντικά τη ρεολογική συμπεριφορά του υλικού και η υψηλή συγκέντρωσή τους στο πολυμερές (30-40 wt %). Σημαντικότερη μείωση, της τάξης του 50-91%, σημειώθηκε για το γραμμικό πολυαιθυλένιο LDPE, ενώ αμέσως μετά με μείωση 57-79% επηρεάστηκαν τα δείγματα του LDPE-T. Το προϊόν αυτοκλείστου αντιδραστήρα LDPE-A με το μεγάλο αριθμό μεγάλων διακλαδώσεων στο μακρομόριό του, επηρεάστηκε σε ποσοστό 33-54% από την πτώση του δείκτη MFR με την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης.

Η χαμηλότερη τιμή MFR παρατηρείται για τις συνταγές #5 (LDPE-A), #7 (LDPE-T) και #9 (LLDPE), οι οποίες είναι όλες FR4, δηλαδή περιέχουν το εμπορικό πρόσθετο ADK Stab FP2200 και μάλιστα σε αυξημένη συγκέντρωση 35-40%.

Η δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94 αποτελεί έγκυρη ένδειξη της ευφλεκτότητας ενός υλικού. Αρχικά από τη σύγκριση παλιών (παραγωγή δοκιμών με τη διαδικασία της έγχυσης) και νέων (παραγωγή δοκιμών με τη μέθοδο της θερμής συμπίεσης – πρέσας) δειγμάτων προκύπτει πως η τεχνική χύτευσης με συμπίεση προσφέρει μεγάλη ομοιογένεια και οι συνταγές έφτασαν στο V0. Το συμπέρασμα αυτό οφείλεται στη ρεολογική συμπεριφορά των συστημάτων που μελετώνται, η οποία επιβεβαιώθηκε από το χαμηλό δείκτη ροής τήγματος (MFR).

Όλα τα δείγματα εμφάνισαν εξαιρετική αντίσταση στη φλόγα (κατηγορία V0) με εξαίρεση τις συνταγές #1 (FR3 30% 1:3) και #4 (FR3 30% 2:3) της ποιότητας LDPE-A. Στη συνταγή #1 το ένα σετ χαρακτηρίστηκε ως NC (not classified) λόγω αστοχίας ενός από τα πέντε δοκίμια που υποβλήθηκαν στη μέθοδο. Όσον αφορά τη συνταγή #4 παρουσίασε υψηλή ευφλεκτότητα, με πολύ μεγάλους χρόνους καύσης και χαρακτηρίστηκε ως NC. Και οι δύο συνταγές του LDPE-A περιείχαν FR3 (Exolit AP422 και PPM Triazine HF) 30%, επομένως πιθανόν το ποσοστό συγκέντρωσης του επιβραδυντή καύσης για τη συγκεκριμένη ποιότητα πολυαιθυλενίου να πρέπει να είναι υψηλότερο. Η αναλογία πηγής άνθρακα προς όξινο καταλύτη 2:3 αστόχησε στη δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94. Όπως αναφέρθηκε και στη θεωρία τα συστατικά ενός IFR συστήματος πρέπει να συνδυάζονται στην κατάλληλη αναλογία προκειμένου να δράσει αποτελεσματικά και να επιτευχθεί η επιθυμητή επιβράδυνση καύσης.

Τέλος από τις δύο διαφορετικές συνθήκες προετοιμασίας δειγμάτων, καλύτερα αποτελέσματα παρουσίασαν τα δοκίμια που παρέμειναν σε συνθήκες 70°C για 168 ώρες, έναντι των 48 ωρών σε 23°C με 50% σχετική υγρασία, λόγω της καλύτερης ξήρανσης των δειγμάτων.

6.3 Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης IFRs συστημάτων με τη χρήση κινητικών μοντέλων

Τα κινητικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για να εκφράσουν τη θερμική αποικοδόμηση των συστημάτων επιβράδυνσης καύσης είναι αυτά των Kissinger, Friedman και Starink. Σε όλες τις συνταγές και για τις τρεις ποιότητες πολυαιθυλενίου οι τιμές των E_a που υπολογίστηκαν ήταν πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης των παρθένων υλικών. Η ενέργεια ενεργοποίησης αποτελεί την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να ξεκινήσει η θερμική αποικοδόμηση του συστήματος. Επομένως με την προσθήκη FRs στο παρθένο πολυμερές αυξάνεται ο ενεργειακός φραγμός που απαιτείται προκειμένου να αποικοδομηθεί το υλικό.

Για όλες τις συνταγές που βάση της δοκιμής UL94 χαρακτηρίστηκαν ως πλήρως αυτεσβενούμενες (κατηγορία V0), η τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 βρέθηκε υψηλή. Συγκεκριμένα για την ποιότητα LDPE-A η μέθοδος Kissinger έδωσε πολύ καλή προσαρμογή με $R^2 > 0.95$ και οι μέθοδοι Friedman και Starink $R^2 > 0.9$. Εξαιρέση αποτελεί η συνταγή #4 για την οποία κανένα από τα τρία μοντέλα δεν κατάφερε να περιγράψει τη συμπεριφορά της θερμικής αποικοδόμησης του FR συστήματος, με $R^2 < 0.2$ για το μοντέλο Kissinger και $R^2 < 0.8$ για Friedman, Starink. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικό για την ικανότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς ενός συστήματος επιβράδυνσης καύσης μέσω κινητικής μελέτης, καθώς αυτή ήταν η συνταγή που χαρακτηρίστηκε ως NC (not classified) με τη μέθοδο προσδιορισμού ευφλεκτικότητας UL94.

Για την ποιότητα LDPE-T και τα τρία κινητικά μοντέλα έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα με $R^2 > 0.80$ και πολλές φορές $R^2 > 0.90$. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για το γραμμικό LLDPE. Η μόνη περίπτωση που ο συντελεστής συσχέτισης λαμβάνει τιμή < 0.80 είναι για τη συνταγή FR3 #6 για το LDPE-T.

Καταλήγοντας ο μόνος αξιόπιστος τρόπος να χαρακτηριστεί με ακρίβεια η ευφλεκτότητα ενός δείγματος είναι η δοκιμή κατακόρυφης καύσης UL94. Παρόλα αυτά, προς διευκόλυνση και εξοικονόμηση χρόνου και πόρων θα ήταν πολύ καλά να μπορούσε σε ένα βαθμό να προβλεφθεί η συμπεριφορά της θερμικής αποικοδόμησης των δειγμάτων μέσω κινητικής μελέτης. Από την προσαρμογή των δεδομένων στα μοντέλα Kissinger, Friedman και Starink δεν μπορεί να προκύψει ολοκληρωμένη εικόνα για την πιο αποτελεσματική συνταγή ανά τύπο πολυαιθυλενίου, αλλά πράγματι ο συντελεστής συσχέτισης R^2 εμφάνισε χαμηλή τιμή για τη συνταγή που απέτυχε στη μέθοδο UL94 και το συμπέρασμα αυτό ήταν ιδιαίτερα εμφανές με τη χρήση του μοντέλου Kissinger.

6.4 Προτεινόμενα τελικά υλικά

Σε επόμενο στάδιο των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ταυτόχρονη σταθεροποίηση πολυαιθυλενίου έναντι της καύσης και της ακτινοβολίας/θερμότητας, με την ενσωμάτωση εκτός των συστημάτων

επιβράδυνσης καύσης (FRs) και σταθεροποιητών ακτινοβολίας και θερμικών σταθεροποιητών (UV/heat stabilizers). Επομένως, οι συνταγές που έδρασαν με μεγαλύτερη επιτυχία ως επιβραδυντές καύσης για κάθε ποιότητα πολυαιθυλενίου, αποτελούν τα προτεινόμενα τελικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε επόμενη μελέτη παράλληλα με UV-σταθεροποιητές. Οι συνταγές μαζί με τις ιδιότητές τους και τα κινητικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία συνοψίζονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2: Προτεινόμενες τελικές συνταγές για κάθε ποιότητα πολυαιθυλενίου

Προτεινόμενη Συνταγή	MFR * (g/10min)	Burning Time ** (s)					$T_{d5\%}$ (°C)	T_d (°C)	R (%)
LDPE-A									
FR3 #2	0.12	0.0	4.4	5.1	2.0	3.9	382.9	459.2	8.2
		0.0	2.7	2.9	1.3	1.6			
FR3 #3	0.13	3.1	0.9	0.0	2.3	1.0	383.5	460.8	10.4
		2.8	6.8	1.7	1.1	2.4			
LDPE-T									
FR4 #11	0.11	4.0	0.0	1.0	1.8	0.0	372.7	463.3	12.3
		2.9	0.0	2.4	1.4	2.8			
LLDPE									
FR3 #10	0.49	3.6	0.9	3.4	1.0	0.0	384.2	462.5	5.0
		0.0	3.7	1.8	3.8	5.2			

* με επιβολή βάρους 2.16 kg, στους 190°C

** για συνθήκες προετοιμασίας δειγμάτων 48 ώρες/ 23°C/ 50% RH

Προτεινόμενη Συνταγή	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_m (%)
LDPE-A						
FR3 #2	92.8	-82.3	28.1	115.2	73.1	25.0
FR3 #3	94.2	-71.4	24.4	114.5	59.8	20.4
LDPE-T						
FR4 #11	95.8	-84.0	28.7	116.8	79.2	27.0
LLDPE						
FR3 #10	107.0	-78.5	26.8	126.8	61.4	21.0

Προτεινόμενη Συνταγή	Kissinger		Friedman		Starink	
	E_α (kJ/mol)	R ²	E_α (kJ/mol)	R ²	E_α (kJ/mol)	R ²
LDPE-A						
FR3 #2	391	0.986	510	0.950	506	0.942
FR3 #3	520	0.966	461	0.961	475	0.930
LDPE-T						
FR4 #11	594	0.927	533	0.928	554	0.890
LLDPE						
FR3 #10	181	0.828	458	0.978	486	0.963

6.5 Μελλοντική έρευνα

- Κινητική μελέτη θερμικής αποικοδόμησης σε περιβάλλον αέρα και σύγκριση αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα σε αδρανείς συνθήκες.
- Έκθεση δειγμάτων UL94 σε συνθήκες υψηλής υγρασίας ή/και εμβάπτισης (immersion) και μετά δοκιμή UL94 για να ελεγχθεί αν το νερό επηρεάζει την συμπεριφορά των συγκεκριμένων προσθέτων (leaching of additives).
- Κατασκευή κατάλληλων δοκιμίων για τον προσδιορισμό μηχανικών ιδιοτήτων (εφελκυσμός, κρούση, κάμψη) μετά την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης. Στόχος είναι η διατήρηση των μηχανικών ιδιοτήτων στα επιθυμητά επίπεδα παρά την υψηλή συγκέντρωση των IFRs προσθέτων.
- Δοκιμή νέων συνταγών ακόμα χαμηλότερης συνολικής συγκέντρωσης (π.χ. 20-25% κ.β.) FR προσθέτων. Διερεύνηση σε ποιο σημείο το υλικό χάνει τη συμπεριφορά του ως πλήρως αυτεσβενούμενο (self extinguishing) και δεν ανήκει στην κατηγορία V0 της δοκιμής ευφλεκτότητας UL94.