ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Μελέτη σταθεροποιητών ακτινοβολίας και θερμικών σταθεροποιητών σε πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE, LLDPE)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Λούντζης Κωνσταντίνος

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

ΑΘΗΝΑ 2022

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά τα ακαδημαϊκό έτη 2018-2022 και περιλαμβάνει την ενσωμάτωση διαφορετικών συστημάτων προσθέτων ακτινοβολίας/θερμότητας (UV/heat) σε πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) και γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) καθώς και την απόδοσή τους σε πειράματα επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης.

Θα ήθελα πολύ, σε αυτό το σημείο, να ευχαριστήσω όλα τα άτομα που με στήριξαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής. Αρχικά, ευχαριστώ θερμά την Αναπλ. Καθηγήτρια Σταματίνα Βουγιούκα για την ανάθεση της εργασίας και την ευκαιρία να συνεργαστώ με την ερευνητική της ομάδα, καθώς και για την αμέριστη βοήθεια και υποστήριξη που μου παρείχε, κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας, με στόχο να βγάλουμε το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να τονίσω ότι η εργασία μου δε θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί χωρίς τη βοήθεια του Δρ. Αθανάσιου Πορφύρη, καθώς με καθοδήγησε και μου έδινε λύσεις σε όλα τα προβλήματα και δυσκολίες που αντιμετώπισα στην εκτέλεση των πειραμάτων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ, οφείλω σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών για τη βοήθεια όποτε τη χρειάστηκα αλλά και για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας που είχαμε καθ' όλα τη διάρκεια εργασίας μου σε αυτό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον φίλο και συμφοιτητή μου Κωνσταντίνο που με στήριξε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου και στην οικογένεια μου που μου έδινε τη δυνατότητα να έχω αμέριστο χρόνο να ασχολούμαι με την διπλωματική εργασία και τη σχολή μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ....1

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ....2

ΠΕΡΙΛΗΨΗ....4

ABSTRACT....6

1.ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ....8

1.1. ΤΥΠΟΙ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ....8

1.1.1. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (HDPE)....9

1.1.2. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (LDPE)....10

1.1.2. ΓΡΑΜΜΙΚΟ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (LLDPE)....11

1.1.3. ΆΛΛΟΙ ΤΥΠΟΙ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ....11

1.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ....12

1.2.1. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ....13

1.2.2. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ....14

1.2.3. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ....15

1.3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ....15

1.3.1. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΥΨΗΛΗΣ ΚΑΙ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ....16

1.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ....18

1.4.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ LDPE....18

1.4.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ LLDPE....18

1.4.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ HDPE....19

1.5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ....19

2. ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΟΙ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ....20

2.1. ΑΥΤΟ-ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ....21

2.2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΡΑΣΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ 23
2.2.1. ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ 23
2.2.2 Δευτερογενή ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ 24
2.3. ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ 25
2.3.1. ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ 25
2.3.2 ΘΕΡΜΙΚΟΙ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ 29
2.4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ 31
2.5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 34
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 35
3.1. ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 35
3.2. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ 35
3.3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 37
3.4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 38
3.4.1. ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΘΡΜΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ 38
3.4.2.ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ) 39
3.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 42
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ 44
4.1. ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ 44
4.2. Θερμοσταθμική ανάλυση 60
4.3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 63
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ 64
5.1. ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΛΥΤΕΡΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ 64
5.2. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ 66
6.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ TGA 67
7.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ 70

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια έρευνας του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, με στόχο την ταυτόχρονη σταθεροποίηση πολυολεφινών έναντι στην ακτινοβολία και τη θερμότητα. Συγκεκριμένα, δόθηκε έμφαση στην αναζήτηση κατάλληλων σταθεροποιητών υπεριώδους ακτινοβολίας (UV stabilizers). Μελετήθηκε η θερμική γήρανση των σταθεροποιημένων και μη πολυμερών, μέσω της επίδρασης της στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των υλικών, ούτως ώστε να γίνει σε επόμενο στάδιο η προσθήκη επιβραδυντών καύσης (Flame retardants) και να μελετηθεί η συνέργεια ή τυχόν ανταγωνιστική δράση μεταξύ των διαφορετικών τύπων των προσθέτων.

Οι πολυολεφίνες, όπως το πολυαιθυλένιο είναι μία από τις πιο εμπορικές κατηγορίες πολυμερών, της οποίας τα πολυμερή είναι κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως η συσκευασία, και ο κατασκευαστικός κλάδος. Η ευρεία χρήση τους ιδιαίτερα σε εξωτερικές εφαρμογές συνεπάγεται ότι έρχονται αντιμέτωπα με την αλληλεπίδρασή τους με τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Πρόκειται για αρκετά φωτο-ευαίσθητα υλικά μέσω αντιδράσεων «αυτο-οξείδωσης». Άρα χρειάζεται να μελετηθεί ο τρόπος με τον οποίο θα γίνουν τα υλικά αυτά ανθεκτικά στη θέρμανση και την υπεριώδη ακτινοβολία. Για την ενίσχυση τους, ενσωματώνονται στις πολυολεφίνες πρόσθετα όπως οι σταθεροποιητές υπεριώδους ακτινοβολίας, που σκοπό έχουν να επιβραδύνουν τη διεργασία της φωτο-οξείδωσης μέσω φυσικών ή χημικών διεργασιών.

Ως προς τους σταθεροποιητές, μελετήθηκαν τρεις (3) βασικές κατηγορίες σταθεροποιητών υπεριώδους ακτινοβολίας: οι απορροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας (UV absorbers, UV-A), οι χρωστικές με δράση έναντι της θερμότητας και της υπεριώδους ακτινοβολίας (pigments) και τέλος οι σταθεροποιητές φωτός παρεμποδισμένης αμίνης (Hindered Amine Light Stabilizers-HALS). Οι απορροφητές ακτινοβολίας και οι χρωστικές έχουν παρεμφερή τρόπο δράσης και συγκεκριμένα απορροφούν την επιβλαβή ακτινοβολία UV, διεγείρονται και εκπέμπουν την απορροφούμενη ενέργεια ως θερμότητα. Με αυτόν τον τρόπο περιορίζεται ως ένα βαθμό η αλληλεπίδραση με το

υπεριώδες και αναστέλλεται μερικώς η φωτο-οξείδωση της πολυμερικής αλυσίδας. Από την άλλη πλευρά, τα HALS βασίζονται σε στερικά παρεμποδισμένες πιπεριδίνες ή πιπεραζίνες. Τόσο τα παράγωγα αμίνης όσο και οι νιτροξυλ-αιθέρες των HALS παράγουν νιτροξυλικές ρίζες ($NO^{\bullet}$) τα οποία μπορούν να απορροφήσουν τις ελεύθερες αλκυλικές ρίζες δίνοντας αμινο-αιθέρες οι οποίοι, με τη σειρά τους, αντιδρούν με τις υπεροξειδικές ρίζες, αναστέλλοντας έτσι την φωτο-οξείδωση.

Ως προς τα πολυμερή, εξετάστηκαν 3 διαφορετικοί τύποι πολυαιθυλενίου, δύο ποιότητες πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) με διαφορετική πυκνότητα διακλαδώσεων, το LDPE-A που είναι προϊόν αυτόκλειστού αντιδραστήρα και το LDPE-T που είναι προϊόν αυλωτού αντιδραστήρα, και ένα γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE). Πραγματοποιήθηκε η μελέτη της θερμικής γήρανσης των τριών ποιοτήτων πολυαιθυλενίου με στόχο τα υλικά αναφοράς να συγκριθούν με τα αντίστοιχα σταθεροποιημένα υλικά. Η εξέλιξη της γήρανσης (100°C, 365 ημέρες) καταγράφηκε μέσω αλλαγών στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών και συγκεκριμένα στην αντοχή στον εφελκυσμό.

Για το χρονικό διάστημα της μελέτης, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στην αντοχή εφελκυσμού, ενώ η ποσοστιαία επιμήκυνση των δειγμάτων παρουσιάζει αύξηση κάτι το οποίο δε συμφωνεί με τη βιβλιογραφία. Τέλος το μέτρο ελαστικότητας αποδείχθηκε η πιο ευαίσθητη ιδιότητα αφού εντός μικρού χρονικού διαστήματος παρουσιάζει απότομη αύξηση και μετά μία σταθεροποίηση με ήπια ανοδική τάση. Βασιζόμενοι στην εξέλιξη του μέτρου ελαστικότητας, παρατηρήθηκε ότι τα υλικά τείνουν να γίνουν πιο ψαθυρά, γεγονός που ίσως φανερώνει ανάπτυξη σταυροδεσμών.

Λέξεις κλειδιά: Πολυολεφίνες, Πολυαιθυλένιο, Σταθεροποιητές υπεριώδους ακτινοβολίας, HALS, απορροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας, φωτοοξείδωση, αυτοξείδωση, επιταχυνόμενη θερμική γήρανση.

ABSTRACT

This diploma thesis was carried out as part of a research project, conducted by the Laboratory of Polymer Technology of the National Technical University of Athens (NTUA), aiming at the simultaneous stabilization of polyolefins against radiation and heat, without antagonistic action between the stabilizers. More specifically, emphasis was placed on search of the suitable UV stabilizers. The thermal ageing of the stabilized and un-stabilized polymers was studied, through the effects on the mechanical and thermal properties of the materials, in order to add at a later stage flame retardants and study their synergism.

Polyolefins, like polyethylene (PE) are one of the most commercial polymer category (commodity polymers) and are suitable for a wide variety of applications like packaging, transportation, storage and construction. Their broad use especially in outdoor conditions underlines their interaction with environmental conditions, like UV light and heat . PEs are generally photosensitive materials due to a self-catalyzed reaction which is known as auto-oxidation. So, we need to find a way our materials be more resistant to heat and UV radiation. Consequently, their stabilization against radiation and heat is mandatory. Commercial additives such as UV/heat stabilizers, aim at inhibiting the photo-oxidation reaction through physical or chemical ways.

These commercial additives are divided in 3 main categories: UV absorbers (UV-A), pigments and Hindered Amine Light Stabilizers (HALS). UV-As and pigments exhibit similar mechanism of action, i.e., they absorb the harmful UV light and diffuse the absorbed energy as heat in order to limit the interaction of the UV light with the polymer lattice. On the other hand, HALS are based on stearic hindered piperidines or piperazines, which both as amine derivatives and/or amino-ethers of HALS produce nitroxides which quench alkyl radicals to amino-ethers which, in turn, react to peroxy radicals, thus offering stabilization .

Regarding to the polymers used, three different types of polyethelenes were used, i.e., two types of LDPE, LDPE-A, produced in an autoclave reactor and LDPE-T, produced in a tubular reactor, and LLDPE. Thermal ageing of these three PE grades at 100 ° C for 365 days was performed, and the neat reference materials with the corresponding stabilized ones were compared in terms of mechanical properties..

For the period of the study, no significant changes in tensile strength (σ_{max}) were observed, while the elongation at break (ε_{max}) of the samples showed an increasing trend, in contrast to the literature . Finally, the modulus of elasticity (*E*) proved to be the most sensitive and accurate property, since within a short period of time it showed a sharp increase and then a stabilization with a gentle increasing trend. Based on the variation of *E,* a tension to embrittlement or even cross-linking can be considered.

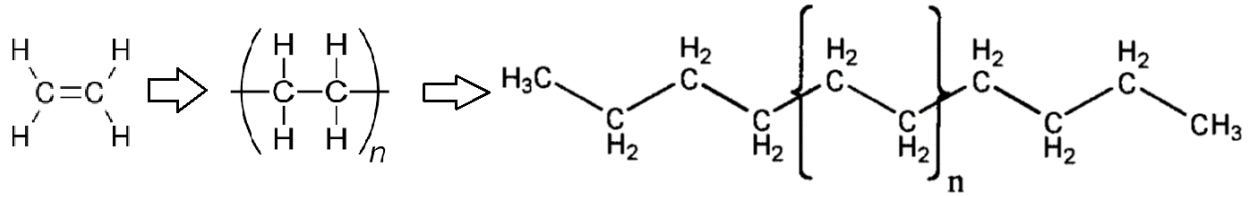
Key words: Polyolefins, Polyethylene, UV stabilizers, HALS, UV absorbers, photoxidation, selfoxidation, Oven ageing.

1.ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

1.1. ΤΥΠΟΙ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

Το πολυαιθυλένιο (PE) παράχθηκε για πρώτη φορά το 1933 από τον Reginald Gibson και τον Eric Fawcett στη βρετανική βιομηχανική μονάδα Imperial Chemical Industries (ICI). Είναι η πιο συχνή μορφή πολυολεφίνης και αποτελείται από μία αλυσίδα ζυγού αριθμού ομοιοπολικά συνδεδεμένων ατόμων άνθρακα με ένα ζευγάρι ατόμων υδρογόνου συνδεδεμένο στο κάθε άτομο άνθρακα, ενώ η αλυσίδα τερματίζεται με μία μεθυλομάδα. Η δομή του παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.

Οι χημικά καθαρές ρητίνες πολυαιθυλενίου αποτελούνται από αλκάνια με χημικό τύπο $C_{2n}H_{(4n+2)}$, όπου n, ο βαθμός πολυμερισμού, δηλαδή, ο αριθμός των μονομερών που πολυμερίζονται και σχηματίζουν την αλυσίδα. Το μήκος των αλυσίδων του πολυαιθυλενίου ποικίλει και έχει τεράστιο εύρος ο βαθμός πολυμερισμού αυτών, συχνότερα μεταξύ 100 και 250.000 ή και παραπάνω. Παράλληλα το μοριακό βάρος των αλυσίδων μπορεί να είναι από 14.000 g/mol μέχρι και 3.500.000 g/mol. Σε μικρά μοριακά βάρη (ολιγομερή με βαθμό πολυμερισμού μεταξύ 8 και 100) παρουσιάζει χαρακτηριστικά εύπλαστου στερεού κάτι το οποίο δεν είναι συχνό στα πλαστικά. Παρά την απλή του δομή, το πεδίο χρήσης του πολυαιθυλενίου είναι πολύπλοκο και με ευρύ φάσμα τύπων και πολλών διαφορετικών διαδικασιών παρασκευής, οι οποίες προσφέρουν τη δυνατότητα μιας ευέλικτης κατασκευής γκάμας προϊόντων. [1]

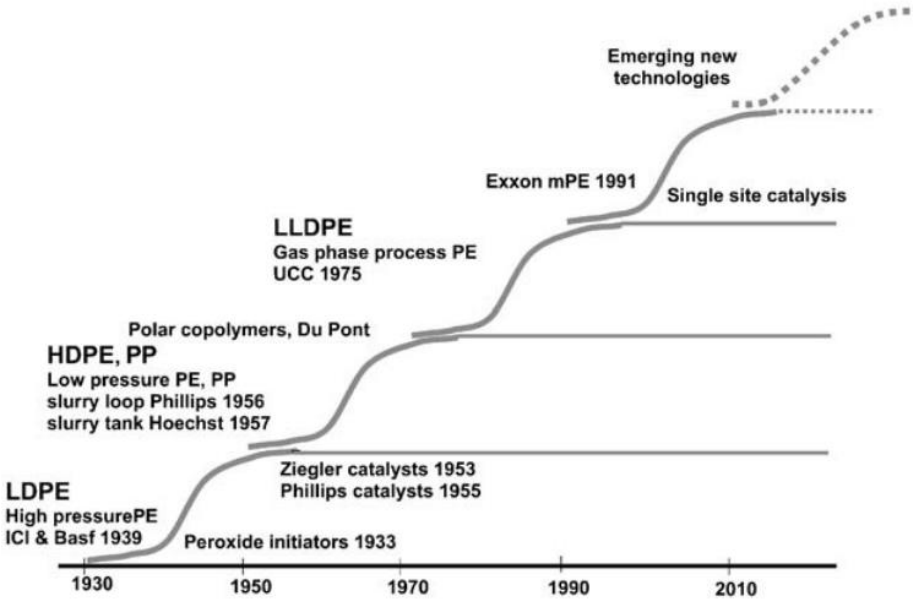


Εικόνα 1.1: Δομή αιθυλενίου και πολυαιθυλενίου. [1]

Το πολυαιθυλένιο είναι ένα υλικό που παρά την ανακάλυψη από το 1933 έχει πολλές δυνατότητες οι οποίες ακόμα δεν έχουν ανακαλυφθεί. [3] Παράλληλα η παγκόσμια ζήτηση του αυξάνεται όλο και περισσότερο, με την παγκόσμια αγορά του να κυμαίνεται στα 180 δισεκατομμύρια δολάρια για το 2020 [2]. Με την αυξανόμενη ζήτηση, το ίδιο το υλικό έχει γίνει τεχνικά πιο εξελιγμένο και με όλο και πιο εξειδικευμένες χρήσεις.

Αξιοποίηση των τελευταίων ευρημάτων στην επιστήμη πολυμερών έχουν οδηγήσει σε νέους καταλύτες και καινοτόμες διεργασίες, που έχουν καταστήσει δυνατές τις απαιτούμενες βελτιώσεις στις ιδιότητες των υλικών, και σε πολλές περιπτώσεις τη μείωση του κόστους παραγωγής. [3]

Ένας πολύ καλός τρόπος για να ταξινομηθεί το πολυαιθυλένιο είναι με βάση την πυκνότητα (μεταξύ 855 και 1000 kg/m^3) του υλικού, με την κάθε κατηγορία να έχει δικές της μηχανικές, ρεολογικές και φυσικές ιδιότητες. Οι βασικοί και πλέον χρησιμοποιούμενοι τύποι πολυαιθυλενίου είναι τρείς: Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene, HDPE), πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene, LDPE) και γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE). Παρόλα' αυτά υπάρχουν και άλλοι τύποι, όπως, το πολυαιθυλένιο μέσης πυκνότητας (Medium Density Polyethylene, MDPE) και το πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας (Very Low Density Polyethylene, VLDPE). [3]



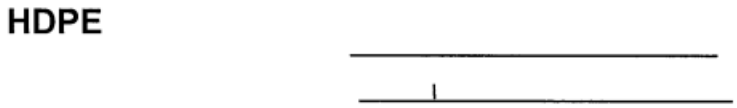
Διάγραμμα 1.1: Η σιγμοειδής χρονική πορεία του πολυαιθυλενίου [3]

1.1.1. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (HDPE)

Τύπος πολυαιθυλενίου με γραμμική αλυσίδα χωρίς (ή με ελάχιστες) διακλαδώσεις, με πυκνότητα που κυμαίνεται μεταξύ 940 και 975 kg/m^3, αυξημένη κρυσταλλικότητα, ενώ

για την παραγωγή του, χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες συν-μονομερούς (0-2.5 wt-%). [2]

Το HDPE χρησιμοποιείται σε προϊόντα και συσκευασίας, όπως κανάτες γάλακτος, μπουκάλια απορρυπαντικών, δοχεία βουτύρου, δοχεία απορριμμάτων και σωλήνες νερού. Το ένα τρίτο όλων των παιχνιδιών κατασκευάζονται από HDPE. [1]

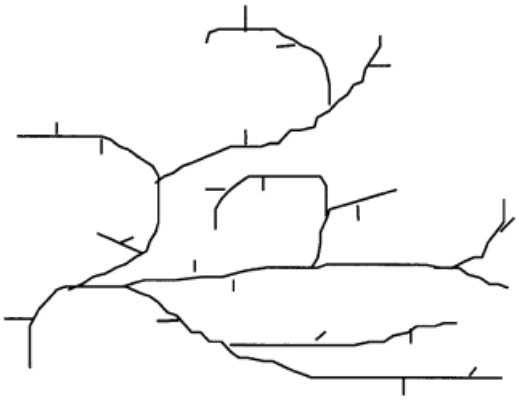


Εικόνα 1.2: Δομή HDPE μακρομορίου [3]

1.1.2. ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (LDPE)

Η διαφορά του τύπου αυτού από το HDPE είναι πως η αλυσίδα του έχει πολλές διακλαδώσεις, 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 είναι προϊόν πολυμερισμού αιθυλενίου με ελεύθερες ρίζες, κατά τον οποίο πραγματοποιούνται διαμοριακές αντιδράσεις μεταφοράς μεταξύ ενός ενεργού και ενός ανενεργού μακρομορίου. Η πυκνότητα του LDPE έχει εύρος 910-930 kg/m^3, ενώ δεν περιέχει κάποιο συν-μονομερές [3]

Το LDPE χρησιμοποιείται τόσο για σωληνώσεις, άκαμπτα δοχεία όσο και για εφαρμογές πλαστικής μεμβράνης όπως πλαστικές σακούλες και μεμβράνες.[1]



LDPE

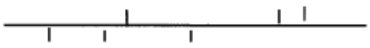
Εικόνα 1.2: Δομή LDPE μακρομορίου [3]

1.1.2. ΓΡΑΜΜΙΚΟ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (LLDPE)

Χαρακτηρίζεται από πιο στενή κατανομή μοριακών βαρών και από μικρού μήκους διακλαδώσεις, σε σύγκριση με το LDPE. Είναι αποτέλεσμα συμπολυμερισμού αιθυλενίου με α-ολεφίνες (συν-μονομερή), συνήθως σε ποσοστό 5-12 wt%, ενώ, η πυκνότητά του κυμαίνεται από 915 έως 930 kg/m^3 [3]

Το LLDPE χρησιμοποιείται στη συσκευασία, κυρίως ως φιλμ για σακούλες. [1]

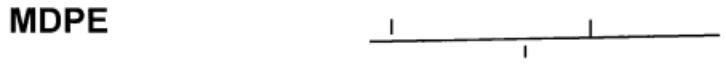
LLDPE/LDLPE



Εικόνα 1.3: Δομή LLDPE μακρομορίο/υμορίου. [3]

1.1.3. ΆΛΛΟΙ ΤΥΠΟΙ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

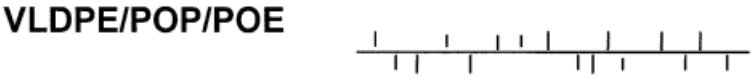
Το Πολυαιθυλένιο Μέσης Πυκνότητας (MDPE) είναι ένα μίγμα HDPE και LDPE/LLDPE. Η αλυσίδα του είναι γραμμική με διακλαδώσεις από αυτές του HDPE αλλά λιγότερες από του LDPE και LLDPE. Η πυκνότητα του έχει εύρος 930- 940 kg/m^3, ενώ για την παραγωγή του χρησιμοποιούνται ποσότητες συν-μονομερούς (2,5-5,0wt%). [3] Το MDPE χρησιμοποιείται συνήθως σε σωλήνες αερίου και εξαρτήματα, σάκους, μεμβράνη συρρίκνωσης, φιλμ συσκευασίας, σακούλες μεταφοράς και πώματα βιδών. [1]



Εικόνα 1.4: Δομή MDPE μακρομορίου [3]

Η αλυσίδα του Πολυαιθυλένιου Πολύ Χαμηλής Πυκνότητας {VLDPE} είναι γραμμική με πάρα πολλές μικρές διακλαδώσεις. Η πυκνότητα του έχει εύρος 860- 915 kg/m^3, ενώ για την παραγωγή του χρησιμοποιούνται ποσότητες συν-μονομερούς (10,0-35,0wt-%). [3]

Τα VLDPEs χρησιμοποιούνται για εύκαμπτους σωλήνες και σωληνώσεις, σακούλες πάγου και κατεψυγμένου φαγητού, συσκευασίες τροφίμων και περιτυλίγματα, καθώς και σε πρόσθετα βελτίωσης της αντοχής στην κρούση (impact modifiers) όταν αναμιγνύονται με άλλα πολυμερή. [1]



Εικόνα 1.5: Δομή VLDPE μακρομορίου [3]

1.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

Το πολυαιθυλένιο είναι ημικρυσταλλικό πολυμερές το οποίο έχει εξαιρετική χημική και μηχανική αντοχή, καλή αντοχή στη φθορά, καθώς και ένα ευρύ φάσμα χαρακτηριστικών ανάλογα τη δομή και το μοριακό βάρος. Παρουσιάζει τόσο υψηλή χημική αντοχή, ώστε να χρησιμοποιείται ως και στον τομέα της βιολογίας, αφού έχει καλή αντίσταση στους οργανικούς διαλύτες, σε παράγοντες απολίπανσης και ηλεκτρολυτικής προσβολής. Είναι ανθεκτικό σε διαλύτες όπως το νερό, τα οξέα και τα αλκάλια. Είναι ανθεκτικότερο στην κρούση και αντοχή στον εφελκυσμό σε σχέση με το πολυπροπυλένιο, ενώ χαμηλότερες είναι οι θερμοκρασίες επεξεργασίας και μορφοποίησής του. Είναι ένα ελαφρύ υλικό και παρουσιάζει μικρά ποσοστά απορρόφησης υγρασίας. [4]

Οι μηχανικές και θερμικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου, όντας ένα ιξωδοελαστικό υλικό, εξαρτώνται από τη δομή, το μοριακό βάρος και την κατανομή αυτού, την

κρυσταλλικότητα, τον τύπο, την ποσότητα συν-μονομερούς, της θερμοκρασίας καθώς και της πίεσης. Όσον αφορά τον πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας σημαντικό ρόλο για τη δομή του παίζουν οι διακλαδώσεις της κύριας αλυσίδας. [4]

1.2.1. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ

Η πυκνότητα του πολυαιθυλενίου εξαρτάται από δύο βασικούς παράγοντες: πρώτον τη διαδικασία πολυμερισμού από την οποία παράχθηκε και δεύτερον τη θερμική ιστορία κάθε δείγματος. Αποτελεί μία από τις βασικότερες ιδιότητες του υλικού, καθώς από αυτήν εξαρτώνται όλες σχεδόν οι υπόλοιπες ιδιότητες του υλικού. Για το λόγο αυτό, είναι η βάση με την οποία γίνεται ο διαχωρισμός του πολυαιθυλενίου σε βαθμίδες. Θεωρείται πως ένα κρυσταλλικό δείγμα έχει πυκνότητα 1 g/cm^3, ενώ ένα 100% άμορφο δείγμα είναι 0,85 g/cm^3. [4]

Το πολυαιθυλένιο χαρακτηρίζεται ως ημικρυσταλλικό υλικό, καθώς μπορεί να κρυσταλλωθεί, κάτι όμως που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως οι διακλαδώσεις, το ποσοστό συν-μονομερών, δομικές αστοχίες κ.ά.. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυαιθυλενίου είναι βασικός παράγοντας για τις περισσότερες ιδιότητες του υλικού κάτω από το σημείο τήξης του. [4]

Η κρυσταλλικότητα είναι μία συνάρτηση του αριθμού των κλάδων κατά μήκος της κύριας αλυσίδας. Όσες περισσότερες διακλαδώσεις έχει το υλικό τόσο μειώνεται και η ευχέρεια κρυστάλλωσης , αφού το υλικό γίνεται πιο ανομοιόμορφο. Σε εξαιρετικά υψηλό βαθμό διακλάδωσης, το υλικό είναι πρακτικά άμορφο. Το LDPE έχει περίπου δύο διακλαδώσεις ανά εκατό άτομα άνθρακα και κρυσταλλικότητα κοντά στο 50%. Οι συνθήκες πολυμερισμού μπορούν να αλλάξουν τον βαθμό διακλάδωσης και επομένως και τη κρυσταλλικότητα, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 35 και 75%. Στο HDPE μπορεί να υπάρχουν από περίπου 0,5 έως καμία διακλάδωση ανά εκατό άτομα άνθρακα και η κρυσταλλικότητα είναι κοντά στο 90%.

Η σχέση μεταξύ πυκνότητας και κρυσταλλικότητας είναι η εξής:

$x_c = \frac{d_c(d-d_a)}{d(d_c-d_a)}$, όπου,

x_c , η κρυσταλλικότητα επί τοις εκατό κατά βάρος,

d_c , η κρυσταλλική πυκνότητα στη δεδομένη θερμοκρασία,

d_a , είναι η άμορφη πυκνότητα (0,85 g / cm^3),

d, η πυκνότητα.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας και κρυσταλλικής δομής εξαρτάται από τη θερμική ιστορία. Η ταχεία ψύξη από την κατάσταση τήγματος έχει ως αποτέλεσμα ένα σκληρό και διαυγές προϊόν, και εμποδίζεται η ανάπτυξη κρυστάλλων, ενώ η βραδεία ψύξη οδηγεί σε ένα εύθραυστο και αδιαφανές προϊόν, λόγω της ανάπτυξης κρυσταλλικών περιοχών. Η αυξημένη κρυσταλλικότητα αυξάνει τη σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας, την αντοχή, την τριβή, την αντοχή στη φθορά, την αντίσταση σε ερπυσμό, τις ιδιότητες φραγμού, τη συρρίκνωση και την πυκνότητα. Όταν η κρυσταλλικότητα είναι χαμηλή τότε ευνοείται η δυνατότητα επεξεργασίας του υλικού, η διαφάνεια, η οικονομικότερη επεξεργασία τήγματος και η ικανότητα θερμοδιαμόρφωσης. [4]

1.2.2. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το πολυαιθυλένιο είναι ένα υλικό αρκετά ανθεκτικό σε θερμοκρασίες δωματίου, με κύριο χαρακτηριστικό να καθίσταται ψαθυρό όταν αυτό ψύχεται. Το σημείο ψαθυρότητας εξαρτάται από τη γραμμομοριακή μάζα και τις διακλαδώσεις του υλικού. Όσο υψηλότερη είναι η μάζα και όσο πιο πολλές οι διακλαδώσεις τόσο πιο χαμηλό είναι το σημείο ψαθυρότητας. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει και η μέθοδος παρασκευής του υλικού.

Το πολυαιθυλένιο είναι πολυμερές το οποίο παρουσιάζει δύο σημεία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Οι δύο μεταβάσεις χαμηλής θερμοκρασίας είναι απόρροια της κίνησης των μη περιορισμένων και περιορισμένων άμορφων τμημάτων, αλλά λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητας των υλικών, αυτές οι τιμές έχουν μικρή τεχνολογική σημασία και συνήθως δίνεται σημασία μόνο στη μία από τις δύο και κυμαίνεται περίπου στους -110°C.

Η ειδική θερμότητα του πολυαιθυλενίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία και παρουσιάζει υψηλότερες τιμές από τα άλλα θερμοπλαστικά. Τα υλικά χαμηλής πυκνότητας έχουν τιμή περίπου 2,3 Jg^{-1} σε θερμοκρασία δωματίου. [5]

1.2.3. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Αν και το πολυαιθυλένιο έχει χαμηλό T_g, λόγω της κρυσταλλικής φάσης, μπορεί και διατηρεί τη μηχανική του αντοχή σε ένα σχετικά μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Η πιο σημαντική μηχανική ιδιότητα του πολυαιθυλενίου είναι το μέτρο ελαστικότητας, το οποίο αυξάνεται γραμμικά σε σχέση με την αύξηση της πυκνότητας του υλικού και επηρεάζεται άμεσα από τη θερμοκρασία. [5]

Η αντοχή στο σημείο διαρροής (yield stress), η αντοχή σε εφελκυσμό (tensile strength) και η επιμήκυνση στη θραύση (strain at break) του πολυαιθυλενίου είναι ιδιότητες ιδιαίτερα σημαντικές και αντιπροσωπεύουν τη μέγιστη τάση που μπορεί να δεχτεί το υλικό στη γραμμική περιοχή παραμόρφωσης, ενώ στην πλαστική περιοχή τη μέγιστη τάση θραύσης και το ποσοστό παραμόρφωσης πολυαιθυλενίου το οποίο εφελκύεται. [5]

Η πυκνότητα και το μοριακό βάρος είναι ανάλογο της αντοχής σε εφελκυσμό, ενώ η θερμοκρασία λειτουργεί αντίστροφα. Η αντοχή σε κρούση, ορίζεται ως η ποσότητα ενέργειας που μπορεί να καταβάλει το πολυαιθυλένιο πριν υπάρξει μόνιμη παραμόρφωση του, και αυθαίρετα θεωρείται, η περιοχή κάτω από την καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης. Η αντοχή στην πρόσκρουση αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους. [5]

Πίνακας 1.1: Μηχανικές ιδιότητες των 3 βασικών εμπορικών τύπως πολυαιθυλενίου. [8][9]

Τύπος πολυμερούς	Πυκνότητα ρ (g/cm^3)	Μέτρο Young (GPa)	Μέγιστη τάση εφελκυσμού (MPa)	Επιμήκυνση στο σπάσιμο (%)
LDPE	0.915-0.93 [8]	0.14-0.3 [8]	7-17 [8]	200-400 [8]
LLDPE	0.94-0.97 [8]	0.7-0.14 [8]	20-46 [8]	100-1000 [8]
HDPE	0.87-0.963 [9]	0.14-1.57 [9]	7.93-45.5 [9]	8-1100 [9]

1.3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

Το πολυαιθυλένιο παράγεται μέσω αλυσωτού πολυμερισμού του αιθυλενίου (C_2H_4). Ο αλυσωτός πολυμερισμός πραγματοποιείται μέσω ταχύτατων αντιδράσεων διαδοχικής προσθήκης ενός μορίου μονομερούς τη φορά σε μια αναπτυσσόμενη αλυσίδα πολυμερούς. Διακρίνονται τρία διαδοχικά στάδια αντίδρασης αλυσωτού πολυμερισμού:

1. η έναρξη ή διέγερση,

2. η πρόοδος,

3. ο τερματισμός. [6]

Κατά την έναρξη του πολυμερισμού, ο διεγέρτης αντιδρά με το μονομερές και δημιουργείται ένα ενεργό κέντρο. Στη συνέχεια, το ενεργό κέντρο παραμένει συνδεδεμένο σε μια αυξανόμενη μακροαλυσίδα, στην οποία πραγματοποιούνται διαδοχικές προσθήκες μονομερών μέσω αντιδράσεων προόδου. Στο στάδιο της προόδου, το μοριακό βάρος αυξάνεται αμέσως και δεν αποτελεί συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης. Ο πολυμερισμός διακόπτεται μέσω αντιδράσεων τερματισμού, κατά τις οποίες τα ενεργά κέντρα μετατρέπονται σε ανενεργά είδη [6]

1.3.1. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΥΨΗΛΗΣ ΚΑΙ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

Στις μέρες μας έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνολογίες διεργασιών υψηλής πίεσης και χαμηλής πίεσης με σκοπό την παραγωγή διαφορετικών ποιοτήτων πολυαιθυλενίου. Το 2001 χρησιμοποιούνταν τεχνικές υψηλής πίεσης για την παραγωγή περίπου 20 εκατομμυρίων τόνων πολυαιθυλενίου, ενώ για την παραγωγή περίπου 45 εκατομμυρίων τόνων χρησιμοποιήθηκαν τεχνολογίες χαμηλής πίεσης. Το 2000, το 32% της παγκόσμιας ικανότητας πολυαιθυλενίου εκτιμήθηκε ότι προορίζεται για την παραγωγή LDPE, το 31% για HDPE και το 37% για LLDPE. [3]

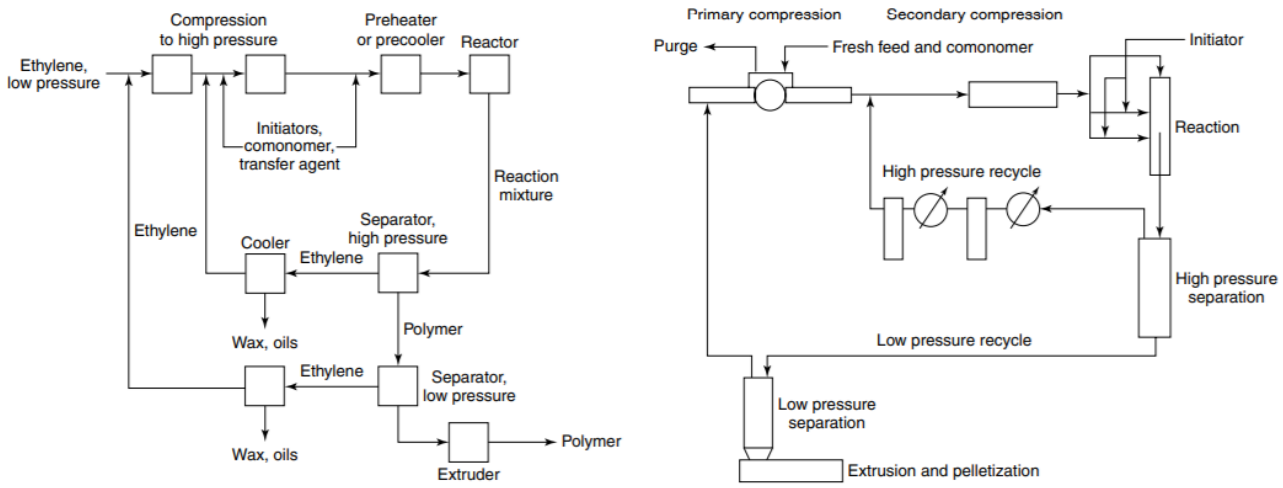
1.3.2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ LDPE-A ΚΑΙ LDPE-T

Υπάρχουν σημαντικές διαφορές στη δομή των ρητινών LDPE που κατασκευάζονται από τους αυλωτούς (tubular) αντιδραστήρες (LDPE-T) συνεχούς ροής και τους αυτόκλειστους (autoclave) αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (LDPE-A). Η μεγαλύτερη διαφορά είναι στον τύπο και το επίπεδο διακλάδωσης της μακριάς αλυσίδας. Όπως φαίνεται στην εικόνα 7, σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα το πολυαιθυλένιο έχει πιο «θαμνώδεις»

Εικόνα 1.6: Δομή LDPE-A (a) και LDPE-T (b). [7]

διακλαδώσεις από ότι όταν παράγεται σε αυλωτό αντιδραστήρα. Αυτό συμβαίνει λόγω του υψηλότερου επιπέδου ανάμειξης σε κάθε στάδιο του αντιδραστήρα (εικόνα 8). Οι ελεύθερες ρίζες έχουν περισσότερες ευκαιρίες να αντιδράσουν και να τερματίσουν με άλλα μόρια πολυμερούς στον αυτόκλειστο. Αντίθετα, στον σωληνωτό αντιδραστήρα, υπάρχει σχετικά μικρή ανάμειξη κατά τη ροή του μίγματος μέσα στον αντιδραστήρα. Ως εκ τούτου, μόλις ξεκινήσει ένας κλάδος μακράς αλυσίδας, είναι πιθανό να συνεχίσει να αναπτύσσεται παρά να αλληλεπιδράσει με ένα άλλο μόριο πολυμερούς για να τερματιστεί. [7]

Η διαφορά αυτή μεταξύ των δύο κατηγοριών LDPE είναι πολύ δύσκολο να ποσοτικοποιηθεί και να μετρηθεί. Φασματοσκοπικά, οι μακριές αλυσίδες δεν μπορούν να διακριθούν από τη κύρια αλυσίδα του πολυμερούς. Υπάρχουν επίσης μερικές διαφορές όσον αφορά την εξώθηση και τις φυσικές ιδιότητες που δημιουργούνται από τη διαφορά στο μήκος των διακλαδώσεων. Το LDPE-A τείνει να είναι πιο διαυγές σε σχέση με το LDPE-T , λόγω των μικρότερων σφαιρουλιτών που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία της κρυστάλλωσής του.[7]



Εικόνα 1.7: Διάγραμμα ροής διεργασίας αυλωτού αντιδραστήρα αριστερά και διάγραμμα ροής αυτόκλειστου αντιδραστήρα δεξιά. [7]

1.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

Λαμβάνοντας υπόψη τη μεγάλη ποικιλία τύπων και ποιοτήτων PE που έχουν παρασκευασθεί μέχρι τώρα, δεν θα πρέπει να αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι το PE αυτή τη στιγμή κυριαρχεί στη βιομηχανία πολυμερών.

Τα χαρακτηριστικά του PE που οδηγούν στην ευρεία χρήση του είναι τα εξής:

- Χαμηλό κόστος.
- Εύκολη επεξεργασία.
- Εξαιρετικές ηλεκτρο-μονωτικές ιδιότητες.
- Εξαιρετική χημική αντοχή.
- Ανθεκτικότητα και ευελιξία ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ικανοποιητική διαύγεια λεπτών μεμβρανών.
- Άοσμο και μη τοξικό.

1.4.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ LDPE

Οι κύριες εφαρμογές LDPE είναι σάκοι βαρέως τύπου, σακούλες απορριμμάτων, σακούλες μεταφοράς, φιλμ συρρίκνωσης για συσκευασία τροφίμων, φιλμ για την οικοδομική βιομηχανία, για γεωργικές εφαρμογές και για γενικές συσκευασίες. Η αυξημένη χρήση έως και 20% καουτσούκ αιθυλενοπροπυλενίου, είναι μια εξέλιξη που δίνει σε σκευάσματα φιλμ LDPE βελτιωμένη αντοχή χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλότερη αντοχή σε κρούση των μιγμάτων σε σύγκριση με το αντίστοιχο μη αναμεμειγμένο LDPE. Τα VLDPE, με τις πολύ καλές ιδιότητες πρόσκρουσης σε χαμηλή θερμοκρασία, και χρησιμοποιείται στις συσκευασίες κατεψυγμένων τροφίμων.

1.4.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ LLDPE

Το LLDPE κατέχει σήμερα μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς σε σύγκριση με το LDPE. Οι εγκαταστάσεις πολυμερισμού για LLDPE είναι φθηνότερες στην κατασκευή, πιο εύκολες στη λειτουργία και συντήρηση, έχουν χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις και είναι πιο ευέλικτες από τις εγκαταστάσεις υψηλής πίεσης. Για αυτούς τους λόγους το κόστος παραγωγής μειώνεται. Επίσης, υπάρχουν ορισμένα τεχνικά πλεονεκτήματα, καθώς τα φιλμ από LLDPE έχουν υψηλότερη αντοχή σε κρούση και σε εφελκυσμό. Τα υλικά LLDPE

παρουσιάζουν χαμηλότερη στιλπνότητα, είναι λιγότερο κατάλληλα για μεμβράνη συρρίκνωσης και έχουν μικρότερη δυνατότητα θερμοσυγκόλλησης.

1.4.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ HDPE

Το φιλμ HDPE χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για σακούλες κηπουρικής, λαχανικών, σκουπιδιών και βαθειάς κατάψυξης. Ένας άλλος σημαντικός τομέας χρήσης του HDPE, είναι οι σωληνώσεις, όπως σωληνώσεις νερού και αερίου οικιακής χρήσης, γεωργικές σωληνώσεις και, σε μικρότερο βαθμό σωλήνες μελανιού για στυλό.

1.5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] A. Peacock. Introduction. In: Handbook of polyethylene. Baytown, Texas, 2000.

[2] https://www.businesswire.com/news/home/20200529005206/en/Global-Polyethylene-Market-Report-2020-Impact-of-COVID-19-Trends-Developments-Competitive-Landscape-Analysis---ResearchAndMarkets.com

[3] H. Knuuttila, A. Lehtinen, A. Nummila-Pakarinen. Advanced Polyethylene Technologies- Controlled Material Properties. In: Advances in Polymer Science. 2004.

[4] Vasile C, Pascu M. Properties. In: Practical Guide to Polyethylene, 2005.

[5] M. Gilbert. Polyethylene. In: Brydson's Plastics Materials. Eigth edition. 2017.

[6] Σ. Βουγιούκα. Διεργασίες πολυμερισμού, αλυσωτός πολυμερισμός. In: Σημειώσεις του μαθήματος <<Μηχανική Πολυμερών>>. Αθήνα, 2014.

[7] Herman F.. Ethylene Polymers, LDPE. In: Encyclopedia of polymer science and technology. 3rd edition. John Wiley & Sons.

[8] https://www.matweb.com/search/datasheet_print.aspx?matguid=bcd1ad1e1a7445aca5321d26f00bdf12.

[9] James M. Mechanical Properties. In: Physical properties of polymers handbook. 2nd Edition. 2007.

2. ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΟΙ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ

Πολλά από τα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούμε στις μέρες μας είναι τοποθετημένα σε εξωτερικούς χώρους, όντας εκτεθειμένα στην ηλιακή ακτινοβολία, τη ζέστη, την υγρασία και τη ρύπανση. Η έκθεση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη γήρανση των υλικών αυτών, με άμεση συνέπεια την υποβάθμιση των μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων τους (weathering changes) και κατ' επέκταση τη μείωση του χρόνου ζωής τους. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτές οι αλλαγές συμβαίνουν μετά από μια σύντομη έκθεση ενός πολυμερικού προϊόντος σε στοιχεία της φύσης που υποβαθμίζουν την ποιότητα και την αντοχή του. Πολλά προϊόντα, όπως για παράδειγμα, τα καλλυντικά είναι σχεδιασμένα με τέτοιο τρόπο ώστε να προστατεύουν την επιφάνεια κάποιου άλλου υλικού (δέρμα) από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Έτσι λοιπόν και στα πολυμερή, χωρίς την κατάλληλη προσθήκη κατάλληλου σταθεροποιητή προκύπτει βραχύτερος χρόνος ζωής. Ένας σταθεροποιητής έχει συγκεκριμένο σκοπό και λόγο ύπαρξης μέσα σε ένα υλικό και για το λόγο αυτό στην πλειοψηφία των περιπτώσεων προστίθενται σε συνδυασμό, είτε επειδή όλες οι διαφορετικές λειτουργίες τους είναι απαραίτητες για την προστασία των συγκεκριμένων υλικών, είτε επειδή μαζί ενισχύουν τις δράσεις ο ένας του άλλου που είναι κοινώς γνωστό ως συνέργεια. [1]

Η ανάπτυξη αντιοξειδωτικών και σταθεροποιητών ξεκίνησε στις αρχές του εικοστού αιώνα ως εμπειρική επιστήμη. Η πρόοδος στην τεχνολογία σταθεροποίησης κατέστη δυνατή μέσω της κατανόησης των υποκείμενων μηχανισμών της οξείδωσης πολυμερών. [2]

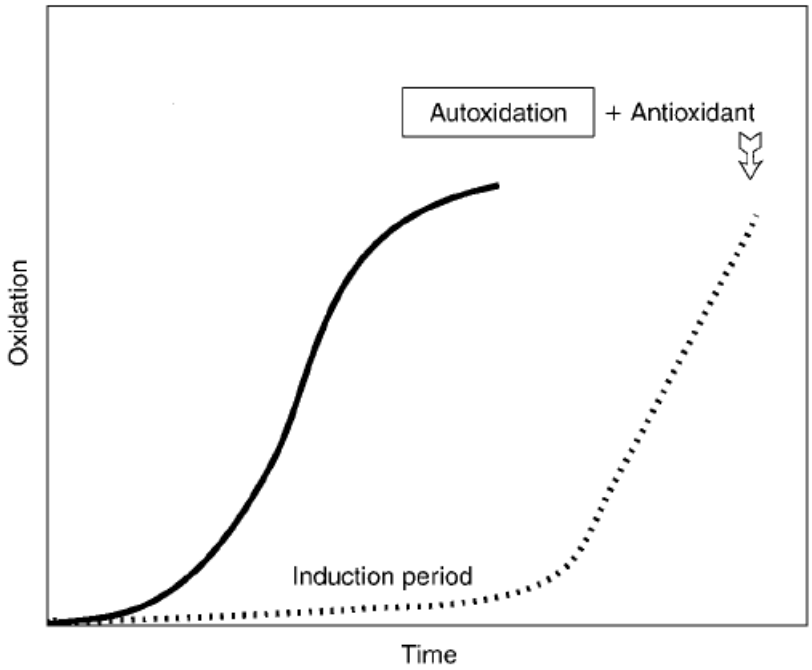
Αν και τα αντιοξειδωτικά και οι σταθεροποιητές χρησιμοποιούνται συνήθως σε χαμηλές συγκεντρώσεις (γενικά <1%), αποτελούν βασικά συστατικά για τη σύνθεση πολυμερών. Η συνεχής ανάπτυξη των αγορών πολυμερών έχει εξασφαλίσει παράλληλη αύξηση της ζήτησης για αντιοξειδωτικά και σταθεροποιητές, ειδικά στα πολυμερή με κύριες εφαρμογές σε συστήματα συσκευασίας, κατασκευών, αυτοκινήτων, ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συστημάτων. [2]

Πρέπει να τονιστεί ότι η χρησιμοποίηση διάφορων προσθέτων δεν μπορεί να εξαλείψει τις χημικές αυτές αλλοιώσεις, αλλά μπορεί να τις επιβραδύνει. Η εξάλειψη των

αντιδράσεων αποικοδόμησης είναι δυνατή μόνο με την αλλαγή της χημικής δομής του μακρομορίου, με την εισαγωγή δηλαδή σταθερότερων ομάδων. [3]

2.1. ΑΥΤΟ-ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα οργανικά πολυμερή είναι όπως προαναφέραμε εκτεθειμένα και ευπαθή στην επίδραση του μοριακού οξυγόνου, σε μια αντίδραση η οποία αυτοκαταλύεται, την οποία αποκαλούμε «αυτοοξείδωση». Είναι μια αντίδραση οξείδωσης, η οποία ξεκινάει με βραδύ ρυθμό, που ακολουθείται από μια βαθμιαία αύξηση του ρυθμού της (λόγω της συγκέντρωσης υδροϋπεροξειδίων, ROOH), και τελικά μειώνεται, σχηματίζοντας μια σιγμοειδή καμπύλη. Η διάρκεια της περιόδου επαγωγής μπορεί να παραταθεί με την παρουσία αντιοξειδωτικών μέσων και σταθεροποιητών. [1]



Διάγραμμα 2.1: Σιγμοειδής χρονική πορεία της οξείδωσης (αριστερά), οξείδωση παρουσία αντιοξειδωτικού (δεξιά). [1]

Η οξείδωση των πολυμερών έχει πολλές ομοιότητες με τη θεωρία της αυτοοξείδωσης των υδρογοναθράκων, η οποία περιλαμβάνει μια σειρά στοιχειωδών αντιδράσεων. Τα υδροϋπεροξείδια, που σχηματίστηκαν κατά την αυτοοξείδωση των πολυμερών, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο. Η παρουσία τους είναι συνδεδεμένη με εκκίνηση περαιτέρω αντιδράσεων οξείδωσης, μεταβολές στο μοριακό βάρος και σε άλλες ιδιότητες των

πολυμερών, οδηγώντας, τελικά, σε απώλεια ιδιοτήτων και καταστροφική φθορά του προϊόντος. [1]

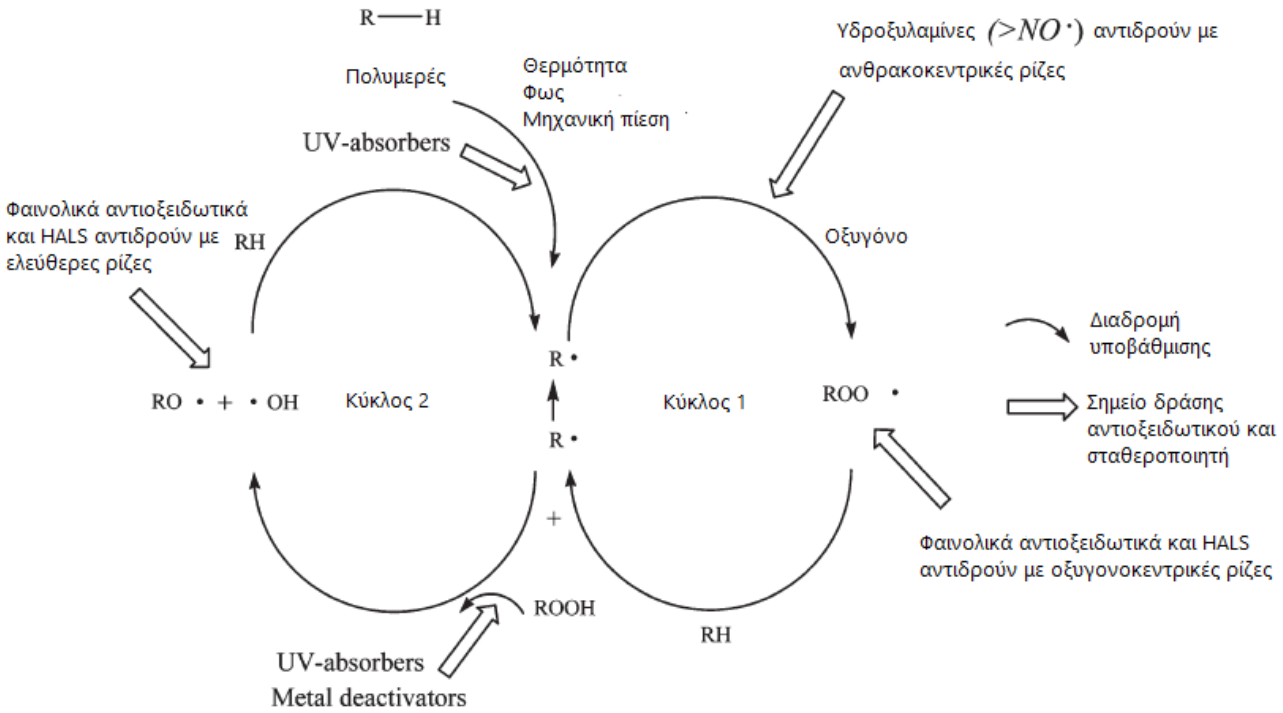
Ο βασικότερος μηχανισμός με τον οποίο δρα η αυτοοξείδωση παρουσιάζεται παραπάνω στην εικόνα 9. Σύμφωνα με την εικόνα η οξείδωση χωρίζεται σε 4 στάδια: Την έναρξη, την πρόοδο, την διακλάδωση αλυσίδων και τον τερματισμό. Στην έναρξη, (αντίδραση 1a & 1b, εικόνα 9) το πολυμερές αυτοοξειδώνεται είτε λόγω της θερμότητας είτε λόγω του φωτός. Στην πρόοδο, περιλαμβάνεται η αντίδραση του οξυγόνου με τις αλκυλικές μακρορίζες, οδηγώντας στο σχηματισμό μακροριζών αλκυλοϋπεροξυλίων (αντίδραση 2) και έχει πολύ υψηλό ρυθμό. Έπειτα ακολουθεί η απομάκρυνση ενός μορίου υδρογόνου από άλλο μακρομόριο, καταλήγοντας στο σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων, που αποτελούν το πρώτο μοριακό προϊόν της αλυσιδωτής διεργασίας οξείδωσης (αντίδραση 3). Τα μόρια υδροϋπεροξειδίων που μας δίνονται στο στάδιο της προόδου μπορούν να υποστούν ομόλυση υπό την επίδραση της θερμότητας, του φωτός ή μεταλλικών ιόντων, παράγοντας αλκοξειδικές μακρορίζες και υδροξύλια (αντιδράσεις 4a, 4b & 4c). Οι δύο αυτές ρίζες αποσπούν ένα υδρογόνο από ένα άλλο μακρομόριο, οδηγώντας σε νέες αλκυλικές μακρορίζες (αντιδράσεις 5a), οι οποίες συνεχίζουν την αλυσιδωτή αντίδραση. Οι αλκοξειδικές ρίζες δύναται μα αντιδράσουν περαιτέρω όπως για παράδειγμα β-σχάση (αντίδραση 5b & 6), η οποία θα οδηγούσε σε σχάση της μακρομοριακής αλυσίδας και τη δημιουργία νέων ριζών. Αυτές οι αλυσωτές αντιδράσεις αποτελούν αι το στάδιο της διάκλάδωσης των αλυσίδων. [1]

Για να τερματιστεί ή διεργασία απαιτείται η πραγματοποίηση αντιδράσεων συνδυασμού ή αυτοοξειδαναγωγής ανάμεσα στα προϊόντα της προόδου. Αν στις συνθήκες έχουμε κορεσμό σε οξυγόνο τότε επικρατεί η αντίδραση 7 (που οδηγεί στην δημιουργία διυπεροξειδίων, καρβονυλικών ενώσεων και αλκοολών), ενώ, αν έχουμε έλλειψη σε οξυγόνο επικρατούν οι αντιδράσεις 8-10 (όπου οδηγούν και σε διακλαδώσεις, άρα δεν μεταβάλλεται το μοριακό βάρους του πολυμερούς).

Εικόνα 2.1: Μηχανισμός οξείδωσης πολυμερών. [1]

2.2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΡΑΣΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ

Όπως γίνεται αντιληπτό η βλαβερή διεργασία της αυτοοξείδωσης χρειάζεται να περιοριστεί, με σκοπό της διατήρηση των ιδιοτήτων, και την μεγάλη διάρκεια ζωής του πολυμερούς. Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες αντιοξειδωτικών: τα πρωτεύοντα (primary) και τα δευτερεύοντα (secondary).



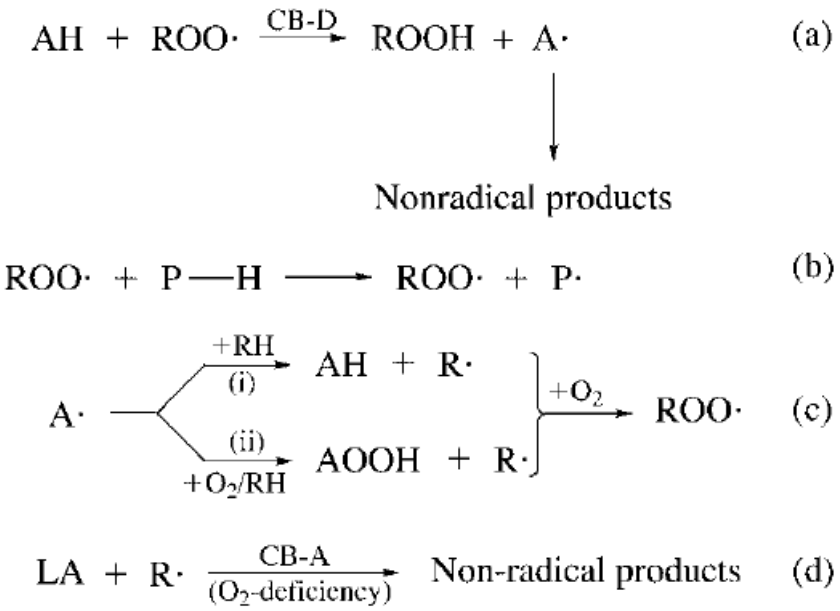
Εικόνα 2.2: Εικονική αναπαράσταση αυτοοξείδωσης και σημεία δράσης διάφορων προσθέτων. [2]

2.2.1. ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ

Τα πιο συχνά αντιοξειδωτικά βασίζονται σε στερικά παρεμποδισμένες φαινόλες (sterical hindered phenols), όπως η 2,6-δι-τριτ-βουτυλ-4-μεθυλφαινόλη. Αυτή η κατηγορία αντιοξειδωτικών διακόπτει τον πρώτο κύκλο της διεργασίας της αυτοοξείδωσης, αναστέλλοντας τη δημιουργία αλκοξειδικών (alkoxy) και περοξειδικών (peroxy) ριζών, προσφέροντας ένα εξωτερικό υδρογόνο το οποίο είναι πιο εύκολα αποσπώμενο από αυτό της αλυσίδας του πολυμερούς. Η υψηλή ικανότητα των φαινολικών ενώσεων να αναστέλλουν τη δημιουργία των υπεροξειδικών ριζών οφείλεται τόσο στην οξύτητα τους (ικανότητα να δωρίζονται τα πρωτόνια) όσο και στα απομακρυσμένα p-ηλεκτρόνια, κοινό χαρακτηριστικό των αρωματικών δακτυλίων. Φαινόλες, όπως η βιταμίνη-Ε είναι επίσης γνωστό ότι είναι αποτελεσματικά αντιοξειδωτικά για πολυολεφίνες. Οι

παρεμποδισμένες φαινόλες παρέχουν προστασία στο πολυμερές τόσο κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες όσο και στην τελική εφαρμογή ως μακροπρόθεσμος θερμικός σταθεροποιητής (long-term thermal stabilizer).

Από την άλλη πλευρά υπάρχουν και τα αντιοξειδωτικά που αντί να προσφέρουν εξωτερικό υδρογόνο, είναι δέκτες υδρογόνου, οξειδώνοντας αλκυλικές ρίζες σε μια στοιχειομετρική αντίδραση και ως εκ τούτου είναι αποτελεσματικές μόνο σε συνθήκες με έλλειψη οξυγόνου.



Εικόνα 2.3: Αντιδράσεις πρωταρχικών αντιοξειδωτικών. Το AH είναι δότης υδρογόνο, ενώ το LA είναι δέκτης υδρογόνου. [1]

2.2.2 Δευτερογενή ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΚΑΙ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ

Τα δευτερογενή αντιοξειδωτικά (διακόπτουν τον δεύτερο οξειδωτικό κύκλο αποτρέποντας ή αναστέλλοντας τη δημιουργία ελεύθερων ριζών. Οι τάξεις των φωσφορωδών ενεργούν ως δευτερεύοντες αντιοξειδωτικά που αποσυνθέτουν ασταθή υδροϋπεροξείδια πριν από την ομολυτική διάσπαση τους σε αδρανή και σταθερή προϊόντα. Έτσι, μετατρέπονται στην αντίστοιχη αλκοόλη, ενώ τα υδροϋπεροξείδια οξειδώνεται ταυτόχρονα σε φωσφορικά άλατα. τα φωσφορώδη ανταγωνίζονται αποτελεσματικά με τη θερμόλυση των ομάδων υδροϋπεροξειδίου και συνεπώς

καταστέλλουν αποτελεσματικά τον σχηματισμό αλκοξειδικών και υδροξειδικών ριζών στον δεύτερο κύκλο της αυτοοξείδωσης.

Είναι μια αποτελεσματική πρακτική να χρησιμοποιούνται φωσφορώδη σε συνδυασμό με φαινολικά αντιοξειδωτικά, όπου το συνεργιστικό μίγμα αναστέλλει αποτελεσματικά και τους δύο κύκλους αυτό-οξείδωσης 1 και 2, όπως φαίνεται στην εικόνα 10, λόγω των διαφορετικών και συμπληρωματικών μηχανισμών σταθεροποίησης.

2.3. ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ

2.3.1. ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

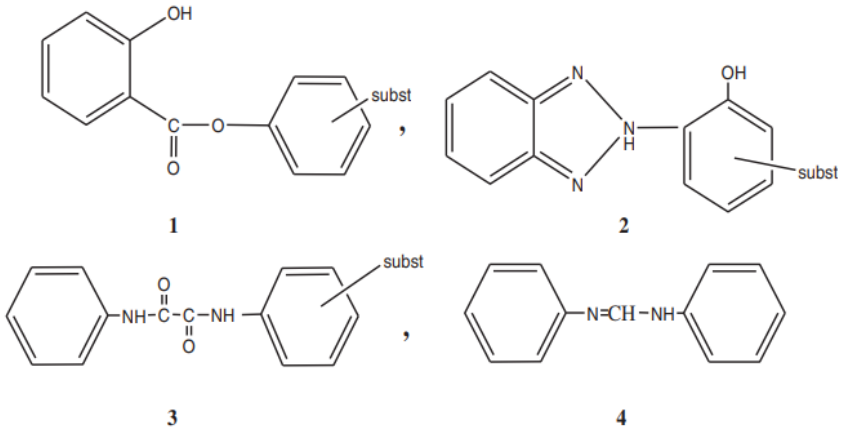
Τα πολυμερή με μεγάλη εμπορική σημασία, όπως το PE και το PP, είναι πολύ ευαίσθητα στις εξωτερικές καιρικές συνθήκες λόγω της παρουσίας ακαθαρσιών που απορροφούν το φως, ιδιαίτερα ειδών που περιέχουν οξυγόνο. Οι σταθεροποιητές ακτινοβολίας πρέπει να είναι φωτοσταθεροί, δηλαδή να είναι σταθεροί στο υπεριώδες φως, να αντέχουν σε συνεχείς περιόδους έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία χωρίς να καταστραφούν πρόωρα. [1]

Η κατηγοριοποίηση των σταθεροποιητών υπεριώδους ακτινοβολίας βάσεις της φύσης τους αλλά όχι τη λειτουργία τους είναι:

- Οργανικοί απορροφητές ακτινοβολίας (βενζιμιδαζόλες, βενζοφαινόνες, βενζοτριαζίνες, βενζοτριαζόλες, βενζοξαξινόνες, παράγωγα καμφοράς, κυανοακρυλικά διβενζοϋλομεθάνια, εποξειδωμένα έλαια, σαλικυλικά),
- Χρωστικές, pigments (Carbon black)
- Ίνες,
- Παρεμποδισμένες Αμίνες (μονομερικοί σταθεροποιητές, Ολιγομερείς και πολυμερικοί σταθεροποιητές παρεμποδισμένων αμινών)
- Δευτερογενείς σταθεροποιητές (φαινολικά, αντιοξειδωτικά, φωσφορώδη & φωσφονικά, θειοσυνεργιστικές αμίνες, οπτικά λαμπριντικά)
- Μίγματα σταθεροποιητών. [4]

2.3.1.1. ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΕΣ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ

Ο μηχανισμός προστασίας των απορροφητών υπεριώδους ακτινοβολίας βασίζεται ουσιαστικά στην ικανότητά τους να απορροφούν την επιβλαβή ακτινοβολία UV και να διαχέουν την απορροφούμενη ενέργεια ως θερμότητα, έτσι ώστε το υπεριώδες φως να μην πυροδοτεί φωτο-οξείδωση στην πολυμερική αλυσίδα. [2]



Εικόνα 2.4: Παραδείγματα απορροφητών υπεριώδους ακτινοβολίας. [9]

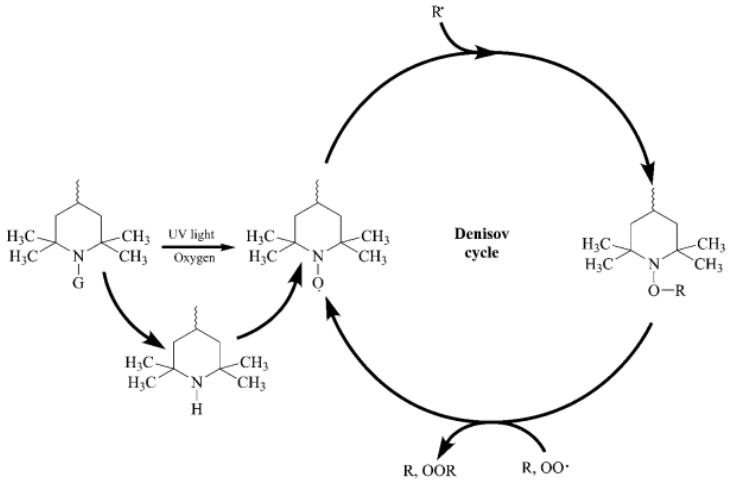
Οι χρωστικές υπεριώδους ακτινοβολίας έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την προστασία των πολυμερών από την επιβλαβή επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το carbon black, στο οποίο οι φωτο-αντιοξειδωτικές ιδιότητες, σχετίζονται με τη χημική του δομή. Το carbon black έχει μια εξαιρετικά συμπυκνωμένη δομή αρωματικού δακτυλίου με μικρές ποσότητες φαινολικών, κετονικών, καρβοξυλικών λειτουργιών και σχετικά υψηλή συγκέντρωση ριζών «οξυλίου» που σταθεροποιούνται στο συζευγμένο σύστημα. Αυτά τα δομικά χαρακτηριστικά δίνουν στο μαύρο άνθρακα την ικανότητά του να διώχνει τις ελεύθερες ρίζες. [1]

2.3.1.2 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕς ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΜΕΝΩΝ ΑΜΙΝΩΝ

Οι HALS βασίζονται σε στερικά παρεμποδισμένες πιπεριδίνες ή πιπεραζίνες. Οι κύριοι εκπρόσωποι είναι παράγωγα του 2,2,6,6-τετραμεθυλπιπεριδίνη ή N-υποκατεστημένα μόρια (αλκύλια, αλκοξέα, και ακυλοξέα). [5] Η υψηλή αποτελεσματικότητα του HALS αποδίδεται συνήθως σε συνδυασμό ενός πολύπλοκου συνόλου αντιδράσεων. [6] Τόσο τα παράγωγα αμίνης όσο και αμινοαιθέρες του HALS παράγουν νιτροξείδια τα οποία

μπορούν να παρεμποδίσουν τις αλκυλικές ρίζες για να δώσουν αμινοαιθέρες οι οποίοι, με τη σειρά τους, μπορούν να αντιδράσουν με υπεροξειδικές ρίζες για να καταστρέψουν τις τελευταίες. [7] Οι ρίζες αμινοξυλίου μπορούν να αναγεννηθούν από αυτές τις αλκοξειδικές αμίνες καθώς αντιδρούν με τις υπεροξειδικές ρίζες. [6]

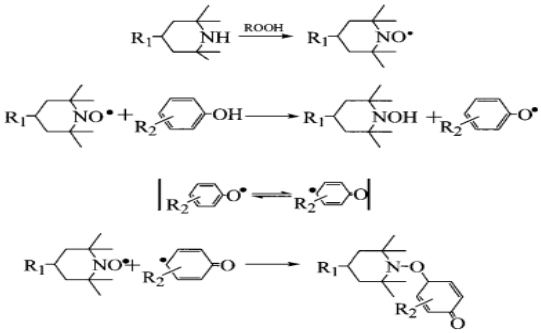
Η υπεροχή των HALS έναντι άλλων κατηγοριών σταθεροποιητών οφείλεται στο γεγονός ότι τα υπόλοιπα πρόσθετα έχουν κακή απόδοση σε λεπτές τομές όπως μεμβράνες, ταινίες, φύλλα και ίνες, καθώς απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις απορροφητών υπεριώδους



Εικόνα 2.5: Μηχανισμός δράσης HALS. [5]

ακτινοβολίας και επαρκές πάχος του πολυμερούς προτού πραγματοποιηθεί αρκετή απορρόφηση για την αποτελεσματική επιβράδυνση της φωτοαποικοδόμησης αλλά συμβάλλουν επίσης στη μακροχρόνια θερμική σταθερότητα (οξείδωση) του πολυμερούς. [5]

Τα HALS έχουν εξαιρετικές λειτουργίες, αλλά δημιουργούν και ορισμένα προβλήματα. Πρώτον, το HALS μπορεί να αλληλεπιδράσοyn με πολύπλοκους τρόπους με άλλα πολυμερικά πρόσθετα και μπορεί να εμφανίσουν ανταγωνισμούς σε ορισμένες περιπτώσεις. Για παράδειγμα, τα φαινολικά αντιοξειδωτικά και τα HALS χρησιμοποιούνται σε πολλά είδη πολυμερών υλικών, αλλά μερικές φορές παρουσιάζουν ανταγωνισμό. Ο ανταγωνιστικός μηχανισμός περιλαμβάνει την κατανάλωση μιας φαινόλης από το HALS NO που αφαιρεί το υδρογόνο. Από την άλλη πλευρά, η απενεργοποίηση και των δύο προσθέτων μπορεί να συμβεί με τη σύζευξη του HALS NO με μια ρίζα φαινοξύ. [8]



Εικόνα 2.6: Εικόνα 13: Αντίδραση HALS με φενολικά αντιοξειδωτικά. [8]

Δεύτερον, τα HALS είναι βασικά μόρια, επομένως απενεργοποιούνται από όξινες ενώσεις και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για υλικά όπως τα πολυανθρακικά που υδρολύονται παρουσία βασικού καταλύτη. [8]

2.3.1.3. ΛΟΙΠΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΩΝ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Βαφές διεγερμένης κατάστασης

Μία από τις πρώτες ιδέες πέρα από την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας ήταν να σβήσει τις διεγερμένες καταστάσεις των χρωμοφόρων που απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία, οδηγώντας σε σχηματισμό ριζών. Εάν η ενέργεια μπορούσε να μεταφερθεί σε ένα μόριο και να διαλυθεί ακίνδυνα, δεν θα σχηματίζονταν ρίζες. Τα χημικά άλατα νικελίου έχει αναφερθεί ότι δρουν κυρίως ως διεγερμένα κατασταλτικά. [5]

Διασπάστες υδροϋπεροξειδίων

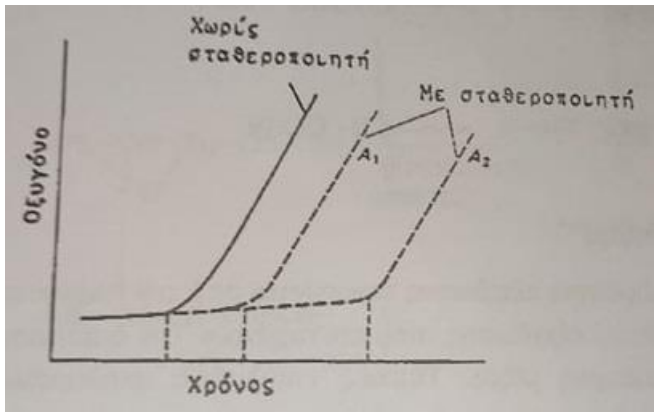
Τα υδροϋπεροξείδια βρέθηκαν να είναι ένα βασικό χρωμοφόρο που απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία και ένα ενδιάμεσο στους θερμικούς και φωτο-οξειδωτικούς μηχανισμούς πολλών πολυμερών. Η αναγωγή του υδροϋπεροξειδίου σε μια σταθερή αλκοόλη προτού θερμολυθεί ή φωτολυθεί σε θραύσματα ριζών αναγνωρίστηκε ότι είναι πολύ ευεργετική για τη σταθεροποίηση του πολυμερούς. Τα φωσφορώδη, τα διθειοκαρβαμικά νικέλια, τα διθειοφωσφονικά άλατα του κοβαλτίου, τα αμιδοθειοφωσφορικά και τα θειοδιφαινολικά νικέλια είναι όλα ικανά να αποσυνθέτουν υδροϋπεροξείδια και παρέχουν σημαντική ποσότητα σταθεροποιητικής δράσης του φωτός. [1]

Αδρανοποιητές ελευθέρων ριζών

Η αντίδραση με τις ρίζες που παράγονται από τις διεγερμένες καταστάσεις πριν αντιδράσουν με το οξυγόνο ή η αντίδραση με τις ρίζες υπεροξειδίου πριν αφαιρέσουν ένα υδρογόνο από το πολυμερές θα ήταν σίγουρα ευεργετική για τη διαδικασία σταθεροποίησης [1]

2.3.2 ΘΕΡΜΙΚΟΙ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ

Η σταθεροποίηση των πολυμερών έναντι της επίδρασης της θερμοκρασίας απαιτείται τόσο για την πρόληψη της μηχανο-θερμικής οξείδωσης στο στάδιο της επεξεργασίας (σταθεροποιητές επεξεργασίας τήγματος- melt processing stabilizers) όσο και για την παροχή προστασίας κατά τη διάρκεια της χρήσης (μακροχρόνιοι θερμικοί σταθεροποιητές- long term heat stabilizers). Τέλος, η θερμική σταθερότητα των πολυμερών που έχουν ανακυκλωθεί, πρέπει να διατηρηθεί και να ενισχυθεί με πρόσθετη σταθεροποίηση για περαιτέρω επανεπεξεργασία και τελική χρήση (σταθεροποιητές ανακύκλωσης- recycling stabilizers). [5]



Διάγραμμα 2.2: Ποσότικο διάγραμμα απεικόνισης της επίδρασης σταθεροποιητών στην θερμική αποικοδόμηση, [3]

2.3.2.1. MELT PROCESSING STABILIZERS

Κατά την επεξεργασία του πολυμερούς σε έναν κοχλιωτό εκβολέα (extruder) ή έναν εσωτερικό αναμεικτήρα προκαλούνται διεργασίες αποικοδόμησης συμπεριλαμβανομένων, τη μηχανική σχάση της μακροαλυσίδας του πολυμερούς και το σχηματισμό μακροριζών. [5]

Σε έναν εκβολέα, όπου το οξυγόνο έχει χαμηλή συγκέντρωση, οι ρίζες αλκυλίου παίζουν σημαντικό ρόλο και εμπλέκονται στον τερματισμό της διαδικασίας αυτοοξείδωσης. Ωστόσο, τόσο οι ρίζες αλκυλίου όσο και οι ρίζες αλκυλυπεροξειδίου (alkylperoxide) σχηματίζονται σε τήγματα πολυμερών, και απόρροια αυτού είναι, αντιοξειδωτικά να μπορούν να αφαιρέσουν τις μακρορίζες (μηχανισμός δράσης πρωτευόντων αντιοξειδωτικών) και να καταστρέψουν τα υδροϋπεροξείδια (δευτερεύοντα αντιοξειδωτικά). [5]

Η επιλογή των σταθεροποιητών εξαρτάται από:

- τη δομή και ικανότητα οξείδωσης του βασικού πολυμερούς,
- τη θερμοκρασία εξώθησης/επεξεργασίας,
- το ρυθμό εφαρμογής μηχανικής καταπόνησης,
- το είδος και τη ποσότητα των ατελειών στη δομή και των ακαθαρσιών και
- το στόχο απόδοσης των εφαρμογών τελικής χρήσης. [5]

Όσο αναφορά τις πολυολεφίνες, λόγω των μεγάλων δομικών διαφορών που παρατηρείται μεταξύ των διαφορετικών πολεμερικών τύπων οδηγούμαστε σε πολύ διαφορετικά επίπεδα οξειδωσης. Το PP, για παράδειγμα, είναι πολύ ευαίσθητο στην οξείδωση και δεν μπορεί να υποστεί επεξεργασία χωρίς επαρκή σταθεροποίηση. [5]

Το HDPE είναι λιγότερο ευαίσθητο στην οξείδωση από το PP και κανονικά απαιτούνται χαμηλότερες συγκεντρώσεις αντιοξειδωτικών, ενώ το LDPE (επεξεργασμένο περίπου στους 200°C) είναι πιο σταθερό και μπορεί ανάλογα την εφαρμογή μπορεί να επεξεργαστεί χωρίς την προσθήκη αντιοξειδωτικού. Σε αντίθεση με το PS, τα μείγματα και τα συμπολυμερή στυρενίου τροποποιημένου καουτσούκ (π.χ. HIPS, ABS, SAN) είναι πολύ ευαίσθητα στην οξείδωση κατά την επεξεργασία και απαιτούν σημαντικά επίπεδα σταθεροποιητών κατά την επεξεργασία τήγματος. [5]

Το PVC, από την άλλη πλευρά, είναι πολύ ευαίσθητο στην παρουσία δομικών ελαττωμάτων και ακαθαρσιών που συμβάλλουν αποτελεσματικά στην έναρξη της οξείδωσης και στη δημιουργία χρώματος και διαβρωτικού HCl. Συνεπώς, η κατάλληλη σταθεροποίηση είναι απαραίτητη. [5]

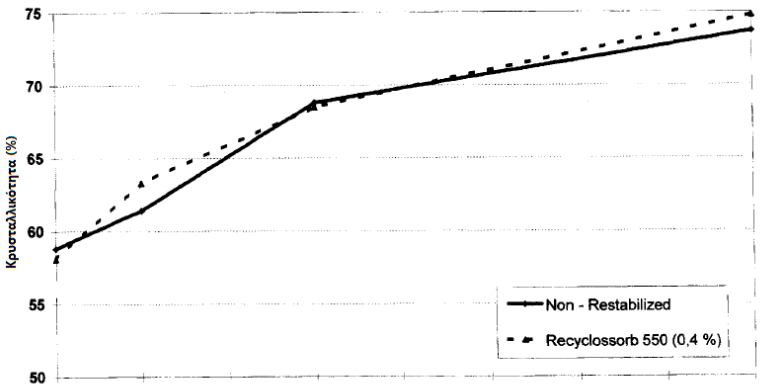
2.3.2.2. LONG-TERM THERMAL STABILIZERS

Υπό κανονικές συνθήκες μακροχρόνιας θερμικής οξείδωσης, οι ρίζες αλκυλυπεροξειδίου είναι σε μεγάλη περίσσεια έναντι των ριζών αλκυλίου. Οι παρεμποδισμένες φαινόλες και οι αρωματικές αμίνες (CB-D) είναι πολύ αποτελεσματικοί αναστολείς αυτών των ριζών και ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται ως μακροπρόθεσμοι σταθεροποιητές. Στην πράξη, χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με αποικοδομητές υπεροξειδίου όπως οι φωσφορικοί εστέρες. Επίσης, τα περισσότερα αντιοξειδωτικά που περιέχουν θείο, ειδικά τα διθειολικά μέταλλα, είναι πολύ καλοί και αποτελεσματικοί μακροπρόθεσμοι θερμικοί σταθεροποιητές όπως και σταθεροποιητές επεξεργασίας τήγματος, δράση η οποία είναι άμεση συνέπεια της εξαιρετικής αποτελεσματικότητας τους απέναντι σε υδροϋπεροξείδια. Παρόλα αυτά, η αποτελεσματικότητα των διθειολικών αντιοξειδωτικών, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαλυτότητά τους στο πολυμερές. [5]

2.4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Κρυσταλλικότητα

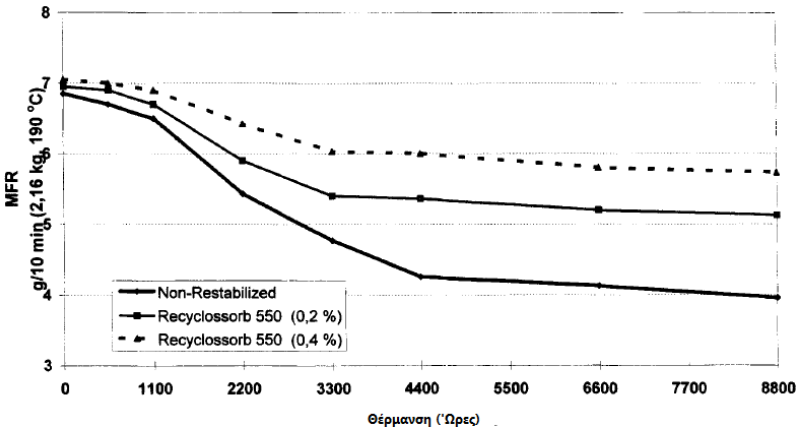
Με την επίδραση θερμότητας σε ένα πολυμερές δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές στην κρυσταλλικότητα ενός σταθεροποιημένου και ενός μη σταθεροποιημένου πολυμερούς. Υπάρχουν βέβαια και μερικά σημεία όπου μπορούν να παρατηρηθούν διαφορές οι οποίες οφείλονται στο φαινόμενο ανόπτησης (annealing effect) και οδηγεί σε μερική αύξηση της κρυσταλλικότητας η οποία οφείλεται στον επαπροσανατολισμό των μορίων που οδηγεί στη δημιουργία μεγαλύτερων κρυστάλλων. [10]



Διάγραμμα 2.3: Σύγκριση κρυσταλλικότητας σταθεροποιημένου και μη σταθεροποιημένου HDPE. [10]

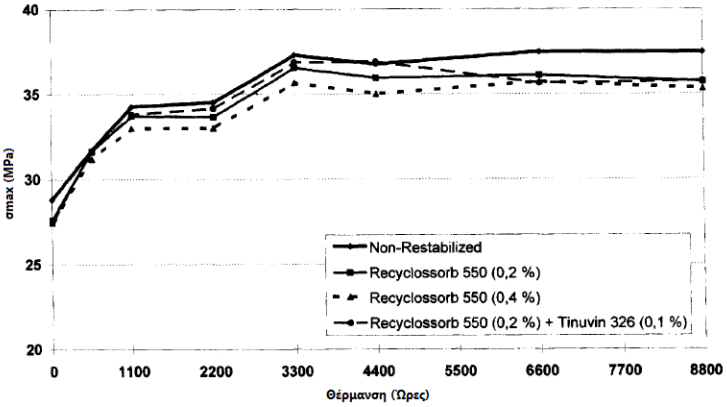
Ρεολογικές ιδιότητες

Ο δείκτης ροής τήγματος (MFR), ειδικά στα αρχικά στάδια θέρμανσης μειώνεται. Αυτό αποτελεί συνέπεια της θερμικής οξείδωσης και οδηγεί σε φαινόμενα διασταύρωσης μακροαλυσίδων (crosslinking phenomena). Η μείωση του δείκτη στα μη σταθεροποιημένα υλικά είναι ακόμα μεγαλύτερη και αυτό γιατί τα συστήματα σταθεροποίησης προλαμβάνουν το "crosslinking", αποδεικνύοντας έτσι ότι η σταθεροποίηση ενός πολυμερούς εξασφαλίζει τη μακροχρόνια προστασία του υλικού. [10]



Διάγραμμα 2.4: Μεταβολή MFR HDPE συναρτήσει της διάρκειας θέρμανσης σε σταθεροποιημένο και μη υλικό. [10]

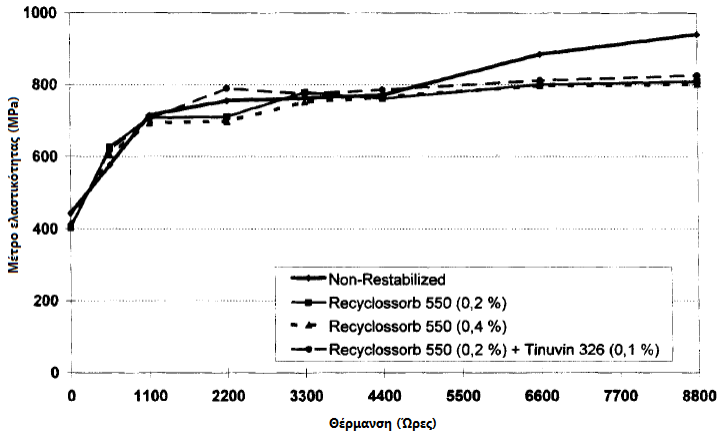
Μηχανικές ιδιότητες



Διάγραμμα 2.5: Αντοχή σε εφελκυσμό HDPE συναρτήσει των ωρών θέρμανσης. [10]

Λόγω των φαινομένων ανόπτησης (annealing) που προαναφέρθηκαν, παρατηρείται αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό, που οφείλεται στην αυξημένη κρυσταλλικότητα και πυκνότητα. Παρ 'όλα αυτά , τα φαινόμενα διασταύρωσης (crosslinking) , καθιστούν το υλικό πιο ψαθυρό, επομένως το μη σταθεροποιημένο υλικό παρουσιάζει τις υψηλότερες

τιμές αντοχής σε εφελκυσμό. Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας, η αύξηση του είναι περίπου ίδια. [10]



Διάγραμμα 2.6: Μέτρο ελαστικότητας HDPE συναρτήσει ωρών θέρμανσης. [10]

2.5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Herman F. Stabilization, LDPE. In: Encyclopedia of polymer science and technology. 3rd Edition. John Wiley & Sons

[2] C. Wilén, R. Pfaendner. Improving weathering resistance of flame-retarded polymers. Journal of Applied Polymer SCIENCE. 2013; 129:925-944.

[3] Π. Ταραντίλη, Α. Γ. Ανδρεόπουλος. Σταθεροποίηση Πολυμερών. In: Σημείωσεις μαθήματος ¨ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΙΙ¨. Αθήνα, 2018.

[4] G. Wypych, UV stabilizers, In: Handbook of UV degradation. 3rd edition. Toronto 2020.

[5] Herman F. UV Stabilizers. In: Encyclopedia of polymer science and technology. 3rd Edition. John Wiley & Sons

[6] S. Beißmann, Klemens Grabmayer, G. Wallner, D. Nitsche, W. Buchberger.Analytical evaluation of the performance of stabilization systems for polyolefinic materials. Part II: Interactions between hindered amine light stabilizers and thiosynergists. Polymer Degradation and Stability. 2014; 110: 509-517.

[7] Step EN, Turro NJ, Gande ME, Klemchuk PP. Mechanism of polymer stabilization by hindered-amine light stabilizers (hals) e model investigations of the interaction of peroxy-radicals with hals amines and amino ethers. Macromolecules 1994;27:2529-39.

[8] Ohkatsu, Y. Search for Unified Action Mechanism of Hindered Amine Light Stabilizers. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2008;51(4), 191–204.

[9] E. Yousif, R. Haddad. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. SpringerPlus, 2013;2(1), 398.

[10] C. N. Kartalis, C. D. Papaspyrides, R. Pfaendner, K. Hoffmann, H. Herbst. Recycled and restabilized HDPE bottle crateds: Retention of critical properties after heat ageing. Polymer engineering and science. 2001;41: 771-781.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια έρευνας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών ΕΜΠ και, σκοπός της ήταν η επίδραση δύο κατηγοριών εμπορικών σταθεροποιητών:

• σταθεροποιητές υπεριώδους ακτινοβολίας (UV stabilizers) και

• θερμικοί σταθεροποιητές (thermal stabilizers),

σε τρεις διαφορετικές ποιότητες πολυαιθυλενίου LDPE-A, LDPE-T και LLDPE). Στόχος της εργασίας ήταν η ενίσχυση των πολυμερών ως προς την θερμική καταπόνηση παράλληλα με τη σταθερότητά τους στην υπεριώδη ακτινοβολία, χωρίς αυτό να επηρεάσει τις ιδιότητες αλλά και το συνολικό κόστος του υλικού.

Κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, μελετήθηκε η διακύμανση των μηχανικών ιδιοτήτων κατά τη θερμική γήρανση στους 100°C για 365 ημέρες, μεταξύ των 3 διαφορετικών τύπων πολυαιθυλενίων. Εκτός από τα 3 υλικά αναφοράς με ή χωρίς την παρουσία χρωστικής αιθάλης (Carbon Black/CB), επιπλέον αναπτύχθηκαν 3 διαφορετικές συστάσεις προσθέτων (formulations) ανά ποιότητα PE επίσης με ή χωρίς CB. Επομένως παρασκευάστηκαν 15 διαφορετικές κατηγορίες δειγμάτων αποσκοπώντας στη μελέτη πιθανών μεταβολών στις ιδιότητες εφελκυσμού των δειγμάτων όπως το μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus), η αντοχή σε εφελκυσμό (σ_{max}) και η μέγιστη επιμήκυνση (ε_{max}). Επιπλέον των μηχανικών ιδιοτήτων μελετήθηκε και η θερμική σταθερότητα των γηρασμένων δειγμάτων μέσω θερμο-σταθμικής ανάλυσης (TGA).

3.2. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

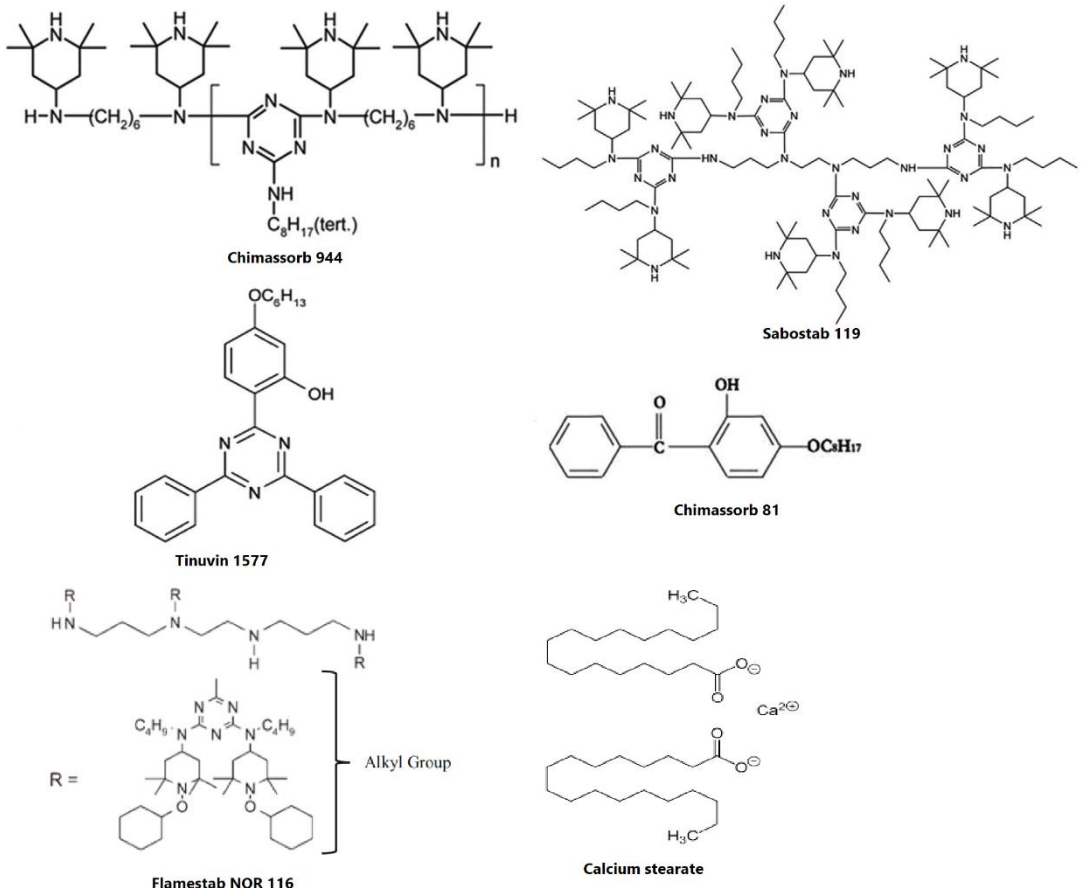
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι πολυαιθυλενίου: δύο ποιότητες πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE-A και LDPE-T) και μία γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE), της εταιρίας Qapco. Η ονομασία LDPE-A αναφέρεται σε LDPE, που παράχθηκε σε αυτόκλειστο (autoclave) αντιδραστήρα και αντίστοιχα η ονομασία LDPE-T, σε LDPE, που προέρχεται από αυλωτό (tubular) αντιδραστήρα. Και τα δύο πολυμερή παραλήφθηκαν σε μορφή κόκκων και

μετατράπηκαν σε σκόνη μέσω κρυογενικής άλεσης (cryo-milling) από την Weaver Trading Company στη Νότια Αφρική.

Πίνακας 3.1: Πρώτες ύλες PE και οι βασικές ιδιότητές τους. [2] [3]

Ποιότητα Πολυαιθυλενίου	**Πυκνότητα (kg/m^3)**	**T_m (^{0}C)**	**MFR (g/10min)**
LDPE-A	920	109	0.3
LDPE-T	923	112	0.3
LLDPE	918	122	1.0

Στην μελέτη των υλικών χρησιμοποιήθηκαν 7 διαφορετικά εμπορικά πρόσθετα. Το στεατικό ασβέστιο (Ca-St) χρησιμοποιήθηκε ως λιπαντικό στον εκβολέα κατά την εκβολή του πολυμερούς και προήλθε από την Global Lab Supplies W.L.L.. Το Carbon Black χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική με δράση σταθεροποιητή απέναντι στην υπεριώδη ακτινοβολία και προερχόταν από την Cabot Corporation. Δύο από τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ως σταθεροποιητές έναντι στην ακτινοβολία είναι με οι παρεμποδισμένες αμίνες (HALS), το Chimmasorb 944 και το Sabostab 119 τα οποία

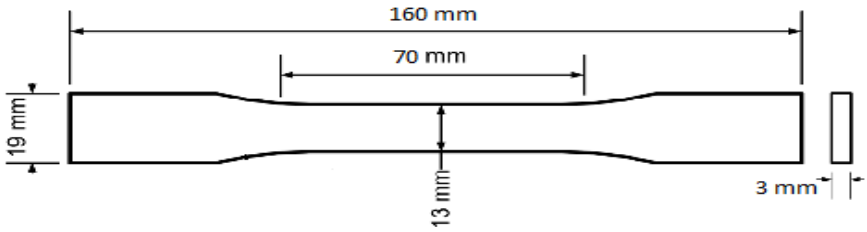


Εικόνα 3.1: Δομή προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν. [3], [4]

προέρχονταν από τις BASF και Sabo αντίστοιχα. Από την BASF προήλθαν δύο ακόμα πρόσθετα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως απορροφητές υπεριώδους ακτινολίας, το Chimassorb 81 και το Tinuvin 1577. Τέλος το Flamestab NOR 116 είναι κυρίως επιβραδυντής καύσης αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως σταθεροποιητής απέναντι στο φως και τη θερμότητα και προήλθε και αυτό από την BASF. Η δομή των παραπάνω προσθέτων παρουσιάζεται παραπάνω (Εικόνα 15).

3.3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα συστήματα σταθεροποίησης υπεριώδους ακτινοβολίασ/θερμότητας περιείχαν συνολικά 0,55-5,45 wt% πρόσθετα (Πίνακες 3 και 4). Η προ-ανάμιξη των προσθέτων στο εκάστοτε πολυμερές διεξήχθη αρχικά μέσω εικοσάλεπτης ανάμιξης σε σάκους των καθορισμένων ποσοτήτων LDPE σε σκόνη και των επιλεγμένων προσθέτων (bag mixing). Στη συνέχεια η ενσωμάτωση των προσθέτων στην πολυμερική μήτρα (melt compounding) έγινε σε δικόχλιο εκβολέα (twin screw extruder) KETSE 20/40 EC (αριθ. μοντέλου 838106) για την τήξη των μιγμάτων πολυμερούς/προσθέτων με ταχύτητα 90 rpm και με θερμοκρασίες ζώνης 175–185–180–175–170 °C από τη χοάνη τροφοδοσίας προς τη μήτρα, ενώ νερό σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιήθηκε για ψύξη των εκβληθέντων υλικών. Το εξωθημένο μίγμα στη συνέχεια κοκκοποιήθηκε σε κατάλληλη συσκευή pelletizer. Τα δείγματα εφελκυσμού παρασκευάστηκαν με έγχυση (injection molding) χρησιμοποιώντας τη μηχανή έγχυσης ARBURG All-Rounder 570 C, σε εύρος θερμοκρασίας 180–215 °C. Τα δείγματα δοκιμής εφελκυσμού παράγονται με διαστάσεις 63,5 mm μήκος × 12,7 mm πλάτος × 3 mm πάχος (πρότυπο ASTM D256), ενώ τα δείγματα εφελκυσμού σε σχήμα dogbone με διαστάσεις 160 mm μήκος × 13 mm πλάτος (στο λαιμό) × πάχος 3 mm (πρότυπο ISO 527). Τα δοκίμια των υλικών αναφοράς (χωρίς σταθεροποιητές παρασκευάστηκαν απευθείας με έγχυση [2] .



Εικόνα 3.2: Δοκίμιο dog-bone που υπέστη επιταχυνόμενη θερμική γήρανση και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για δοκιμή σε εφελκυσμό. [1]

Πίνακας 2.2: Συστήματα σταθεροποίησης που δοκιμάστηκαν σε πολυαιθυλένια: Σε όλα τα συστήματα χρησιμοποιήθηκε στεατικό ασβέστιο ως λιπαντικό σε ποσοστό 0,05%.

Σύστημα σταθεροποίησης	Flamestab NOR116 (%)	Chimassorb 81 (%)	Chimassorb 944 (%)	Sabostab 119 (%)	Tinuvin 1577 (%)
UV-1	5,0	-	-	-	-
UV-2	5,0	0,1	-	-	-
UV-3	-	0,1	0,1	-	-
UV-8	-	-	-	0,1	0,1

Πίνακας 3.3: Συστήματα σταθεροποίησης που δοκιμάστηκαν σε πολυαιθυλένια με Carbon Black. *: Σε όλα τα συστήματα χρησιμοποιήθηκε στεατικό ασβέστιο ως λιπαντικό σε ποσοστό 0,05%.

Σύστημα σταθεροποίησης	Flamestab NOR116 (%)	Chimassorb 81 (%)	Chimassorb 944 (%)	Sabostab 119 (%)	Tinuvin 1577 (%)	Carbon Black (%)
UV-1CB	5,0	-	-	-	-	0,3
UV-2CB	5,0	0,1	-	-	-	0,3
UV-3CB	-	0,1	0,1	-	-	0,3
UV-8CB	-	-	-	0,1	0,1	0,3

3.4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

3.4.1. ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΘΡΜΙΚΗ ΓΗΡΑΝΣΗ

Η μακροχρόνια έκθεση σε συνθήκες αυξημένης θερμοκρασίας επιδρά αρνητικά στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, καθώς και στην επιφανειακή μορφολογία του λόγω θερμικής υποβάθμισης. Γενικά, καθώς αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης, παρατηρείται αύξηση της κρυσταλλικότητας, στο μοριακό βάρος, στην σχάση της αλυσίδας, στις ρίζες υδροξυλίου και περισσότερες επιφανειακές ρωγμές, ενώ παράλληλα μειώνεται η συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών και του άμορφου περιοχών. [5]

Τα δοκίμια εφελκυσμού (dog-bones), τόσο των παρθένων πολυολεφινών, LDPE-A, LDPE-T και LLDPE με ή χωρίς carbon black και όλων των συστημάτων σταθεροποίησης,

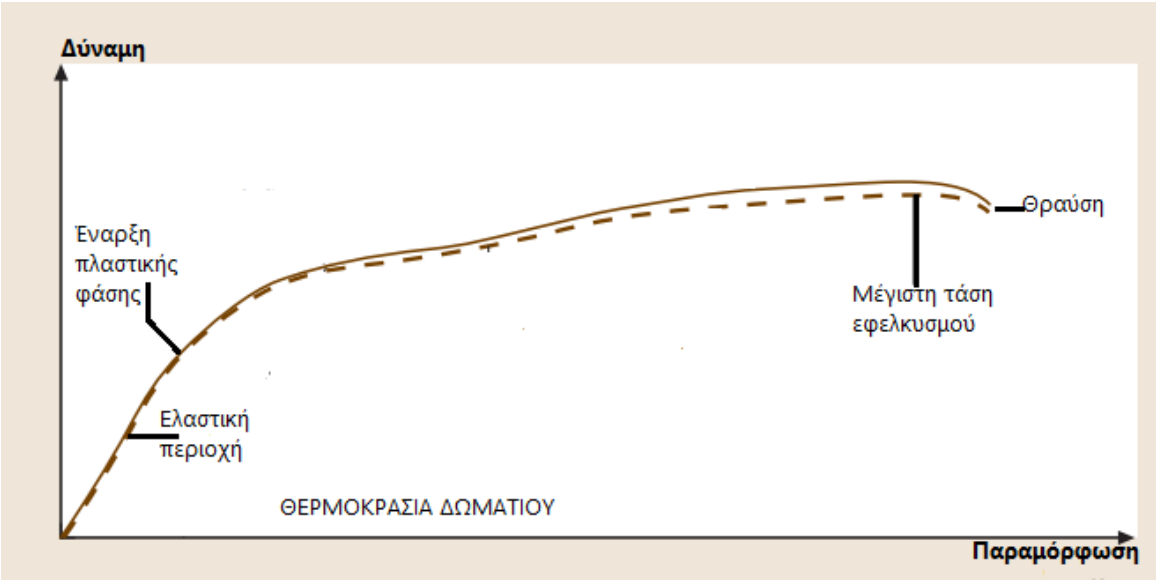
υπέστησαν επιταχυνόμενη θερμική γήρανση σε φούρνο κυκλοφορίας αέρα, στους 100°C, για 365 ημέρες, στο διάστημα των οποίων πραγματοποιήθηκαν ενδιάμεσες δειγματοληψίες, στις 0, 30, 60, 90, 120, 150, 240 και 300 ημέρες, ώστε να μελετηθεί η επίδραση της θερμότητας στη γήρανση των πολυμερών. Για κάθε δειγματοληψία μετρήθηκαν 5 δοκίμια εφελκυσμού.

3.4.2.ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ)

Οι μηχανικές ιδιότητες υπολογίσθηκαν μέσω δοκιμών αντοχής στον εφελκυσμό (tensile test). Η σημασία αυτών των δοκιμών είναι πολύ μεγάλη είναι βασικό μέσο ώστε να επιλεχθεί το κατάλληλο υλικό για κάποια εφαρμογή της μηχανικής. Συχνά, οι ιδιότητες εφελκυσμού αναφέρονται στις προδιαγραφές ενός υλικού, με σκοπό την απόδειξη της ποιότητας του. [6]

Η αντοχή σε εφελκυσμό είναι από τις πιο σημαίνουσες ιδιότητες μεταξύ των μηχανικών ιδιοτήτων ενός πολυμερούς. Η αντοχή εκτιμάται είτε από τη μέγιστη τάση εφελκυσμού ( )Αντοχή εφελκυσμού είτε από την τάση πλαστικής παραμόρφωσης. [6]

Η δοκιμή εφελκυσμού πραγματοποιείται σε δείγματα όπου διαθέτει μία περιοχή με μικρότερη διατομή (ενεργό μήκος), ώστε η πλαστική παραμόρφωση να προκύπτει σε αυτό το κομμάτι και όχι οπουδήποτε στο υλικό. Τα άκρα με μεγαλύτερη διατομή σφίγγονται από τα άκρα του οργάνου έτσι ώστε να μην έχουμε φαινόμενα ολίσθηση του



Διάγραμμα 3.1: Ποιοτική απεικόνιση μίας τυπικής δοκιμής σε εφελκυσμό ενός θερμοπλαστικού. [7]

δοκιμίου, και τότε το όργανο σταδιακά επιμηκύνει το δείγμα με σταθερό ρυθμό επιμήκυνσης (elongation speed) μέχρι τη θραύση του δείγματος. [7]

Η τάση (σ) ορίζεται ως: [7]

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

,όπου F: η δύναμη εφελκυσμού και

A_0:εμβαδόν διατομής δοκιμίου.

Η παραμόρφωση (ε) ορίζεται ως: [7]

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

,όπου, ΔL: το ενεργό μήκος του δοκιμίου και

L_0: το αρικό μήκος του δοκιμίου.

Το μέτρο ελαστικότητας ή Young (E) ορίζεται ως: [7]

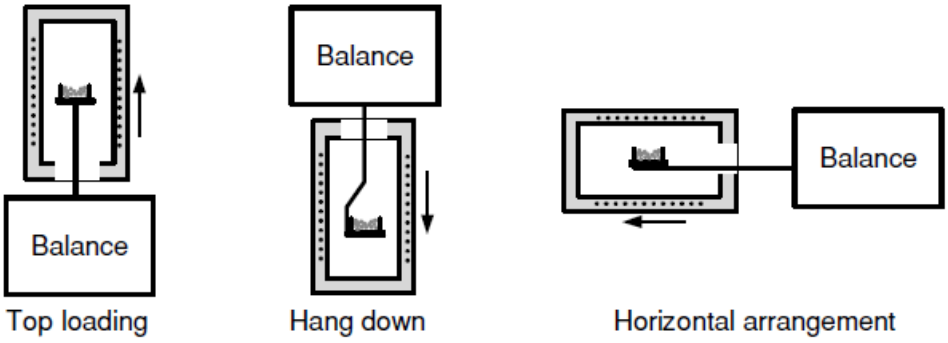
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των δύο διαφορετικών τύπων LDPE, των LDPE-A και LDPE-T, κατά την επιταχυνόμενη θερμική τους γήρανση σε φούρνο με κυκλοφορία αέρα, για χρονικό διάστημα έως και 365 ημερών. Η αρχική απόσταση μεταξύ των αρπάγων ήταν 105 mm (ενεργό μήκς), και η ταχύτητα εφελκυσμού των δοκιμίων ήταν 50 mm/min. Τα δείγματα είχαν μήκος 160 mm, ενώ στην περιοχή του ενεργού μήκους, το πλάτος ήταν 13 mm και το πάχος 3 mm.

3.4.3. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (TGA)

Η θερμο-σταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis) είναι η τεχνική που καταγράφει τη μεταβολή της μάζας ενός δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η καρδιά του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μέσα στο φούρνο και για το λόγο

αυτό το όργανο καλείται θερμοζυγός (Thermobalance). Τρεις τύποι θερμοζυγών υπάρχουν όπως φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα:



Εικόνα 3.4: Τύποι θερμοζυγών. [8]

Στην επιστήμη των πολυμερών χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας των υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Τα αντίστοιχα πειράματα χρησιμοποιούνται για να διερευνηθεί κάθε διεργασία που έχει σαν αποτέλεσμα αλλαγή στο βάρος του δείγματος, όπως η θερμική διάσπαση, η οξείδωση, οι αντιδράσεις με αέρια, ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε υγρασία ή διαλύτη, ο προσδιορισμός πτητικών ουσιών (όπως πλαστικοποιητές) κτλ. [8]

Κατά θερμοσταθμική ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία κτλ.) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Σε ένα τυπικό διάγραμμα παρουσιάζεται η αλλαγή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας και ο αριθμός μεταβολής του βάρους. Η αρχική αλλαγή βάρους σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι συνήθως αποτέλεσμα εκρόφησης διαλύτη, όπως παραδείγματος χάρει απώλειας υγρασίας γύρω στους 100 °C. Η αποικοδόμηση του πολυμερούς που ακολουθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να είναι ενός ή περισσοτέρων σταδίων. Ως θερμοκρασία αποικοδόμησης ορίζεται συχνά η θερμοκρασία όπου παρατηρείται η μέγιστη μεταβολή βάρους, και το σημείο αυτό καθορίζεται εύκολα από το γράφημα της πρώτης παραγώγου της μεταβολής βάρους ως προς τη θερμοκρασία. [8]

Η θερμοσταθμική ανάλυση αποτελεί ένα εργαλείο για την παρακολούθηση αντιδράσεων πολυμερισμού, όπου το παραπροϊόν είναι πτητικό και απομακρύνεται από την

αντιδρώσα μάζα στη θερμοκρασία της δοκιμής. Πρόκειται δηλαδή για έναν αντιδραστήρα σε μικρή κλίμακα, όπου η εξέλιξη της αντίδρασης παρακολουθείται μέσω σταθμικού προσδιορισμού της συγκέντρωσης του σχηματιζόμενου παραπροϊόντος, το οποίο απομακρύνεται από την αντιδρώσα μάζα οδηγώντας σε ελάττωση αυτής. Το γράφημα της μάζας του δείγματος ή της ποσοστιαίας σχετικής απώλειας σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης παρέχει πληροφορίες για την μετατροπή και το ρυθμό αντίδρασης. [8]

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. Τέλος, σημαντική είναι και η πρόληψη για διόρθωση των μετρήσεων λόγω της αλλαγής της πυκνότητας του αερίου καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται (boyancy effect). Ουσιαστικά η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μία μείωση της πυκνότητας του φέροντος αερίου και αυτό αποτυπώνεται σε αυξημένη μέτρηση κατά τη ζύγιση. [8] Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε ως θερμοζυγός το όργανο όπου οι μετρήσεις έγιναν σε περιβάλλον αζώτου και με ρυθμό θέρμανσης 20 ˚C/min.

3.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Ανδρονοπούλου Α., Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης πολυολεφινών και επίδραση επιβραδυντών καύσης, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ: Αθήνα 2018.

[2] A. S. Luyt, S. A. Gasmi, S. S. Malik, R. M. Aljindi, M. Ouederni, S. N. Vouyiouka, A. D. Porfyris, R. Pfaendner, C. D. Papaspyrides. Artificial weathering and accelerated heat aging studies on low-density polyethylene (LDPE) produced via autoclave and tubular process technologies. eXPRESS Polymer Letters 2021;15 (2) 121–136.

[3] A. Porfyris, Adriaan S. Luyt, S. Gasmi, S. Malik, Reem M. Aljindi, Mabrouk OuedernI, S. Vouyiouka, R. Pfaendner, C. Papaspyrides. Enhancing the UV/heat stability of LLDPE irrigation pipes via different stabilizer formulations. SPE Polymers. 2021;1–15.

[4] S. Dikmen Kucuk, H. Gerengi, Y. Guner. The effect of Flamestab NOR 116 on EPDM-based Automotive sealing profiles. Journal of Rubber Research. 2018; 21. 209-223.

[5] Jong-Il Weon. Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe. Polymer Degradation and Stability. 2010; 95. 14-20.

[6] Davis JR, Tensile Testing, ASM International, Ohio,2004.

[7] Czichos H, Saito T, Smith L. Springer Handbook of Materials Measurement Methods, Springer Science+Business Media, 2006.

[8] Παπασπυρίδης Κ. Εργαστηριακός οδηγός Μαθημάτως ''Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών''. Αθήνα, 2019.

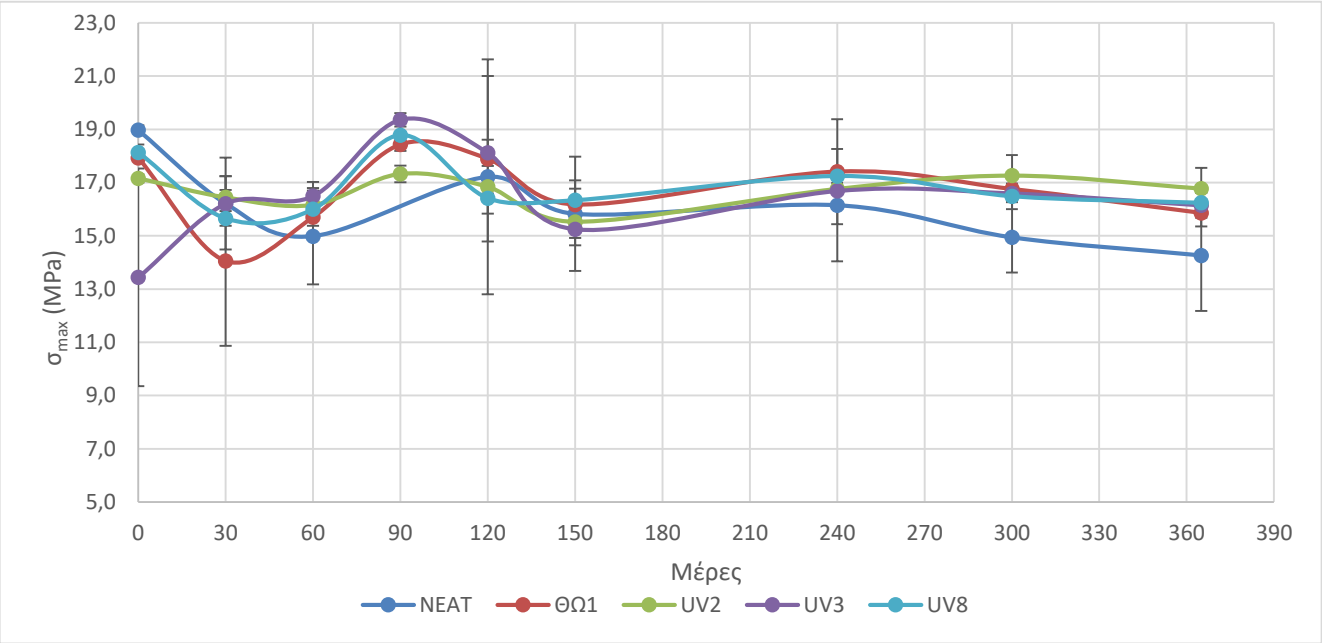
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ

Μέγιστη τάση εφελκυσμού

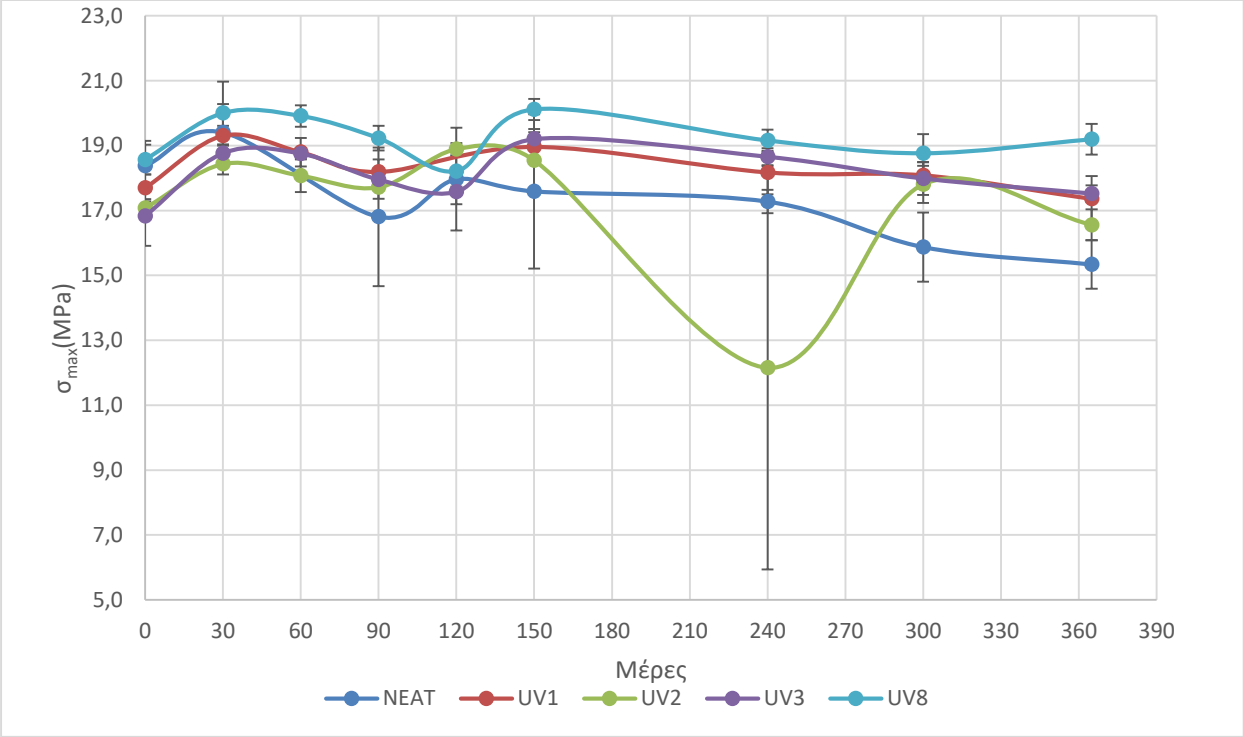
Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα της μεταβολής της μέγιστης τάσης εφελκυσμού κατά τη διάρκεια ενός έτους.

Διάγραμμα 4.1: Διαγραμματική απεικόνιση μέσων όρων μέγιστης εφελκυστικής τάσης LDPE-A with Carbon Black.



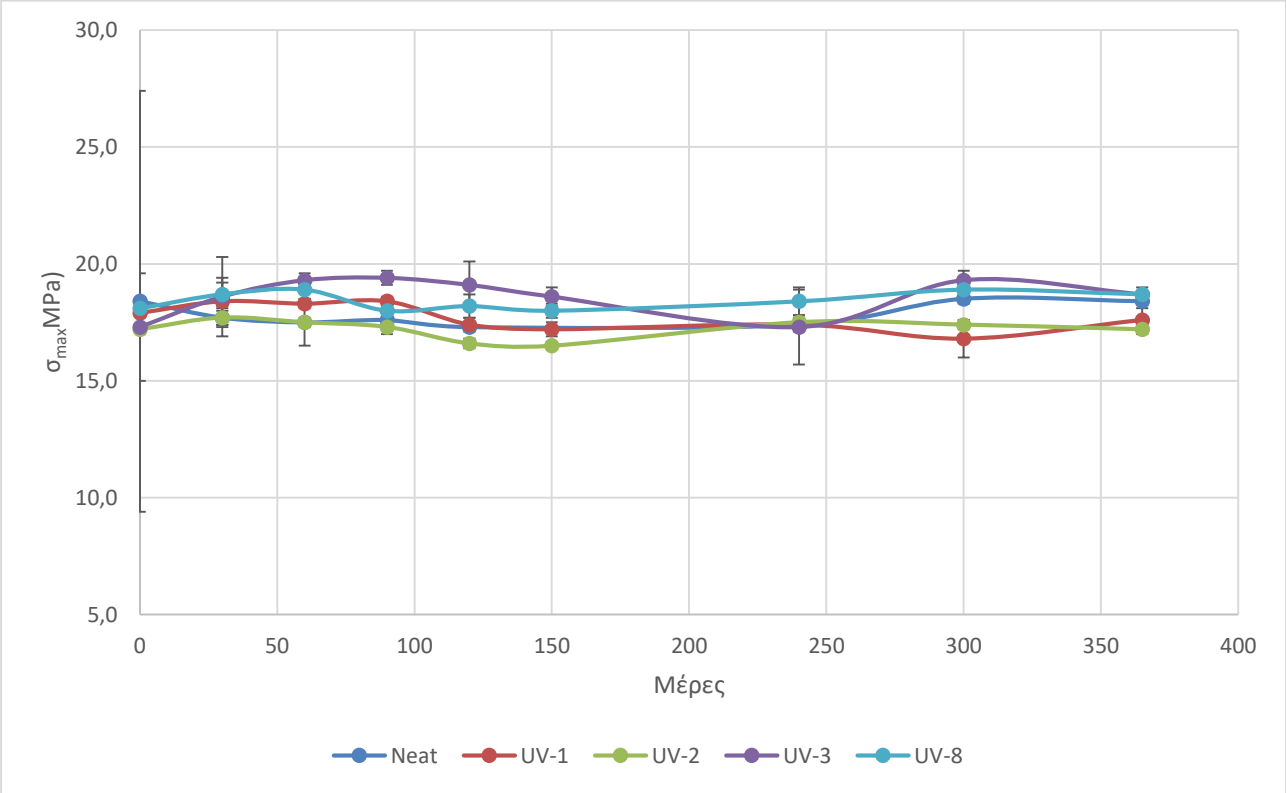
Στο παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε ότι το μη σταθεροποιημένο υλικό (Neat) έχει την υψηλότερη μέγιστη εφελκυστική τάση σε σχέση με τα σταθεροποιημένα. Τόσο το μη σταθεροποιημένο όσο και τα σταθεροποιημένα υλικά (με εξαίρεση το σύστημα βελτιστοποίησης UV-3) παρουσιάζουν μία μείωση της μέγιστης τάσης εφελκυσμού στις 30 ημέρες μεταξύ 5-20%, στις 90 ημέρες υπάρχει μία αύξηση που για την περίπτωση LDPE-A/CB/UV-8 φτάνει το 4,5% σε σχέση με την αρχική τιμή. Τελικώς το μη σταθεροποιημένο υλικό έχει μία πτώση 24% επί της αρχικής τιμής σε αντίθεση με τα σταθεροποιημένα υλικά τα οποία κυμαίνονται μεταξύ 2-10%. Αντίθετα, στην περίπτωση LDPE-A/CB/UV-3 βλέπουμε ότι η μέγιστη τάση εφελκυσμού αυξάνεται έως τις 90 ημέρες σε ποσοστό 34% και μετά σταθεροποιείται σε τιμή υψηλότερη σε σχέση με την αρχική τιμή 20%.

Διάγραμμα 4.2: Διαγραμματική απεικόνιση μέσων όρων μέγιστης εφελκυστικής τάσης LDPE-T with Carbon Black.



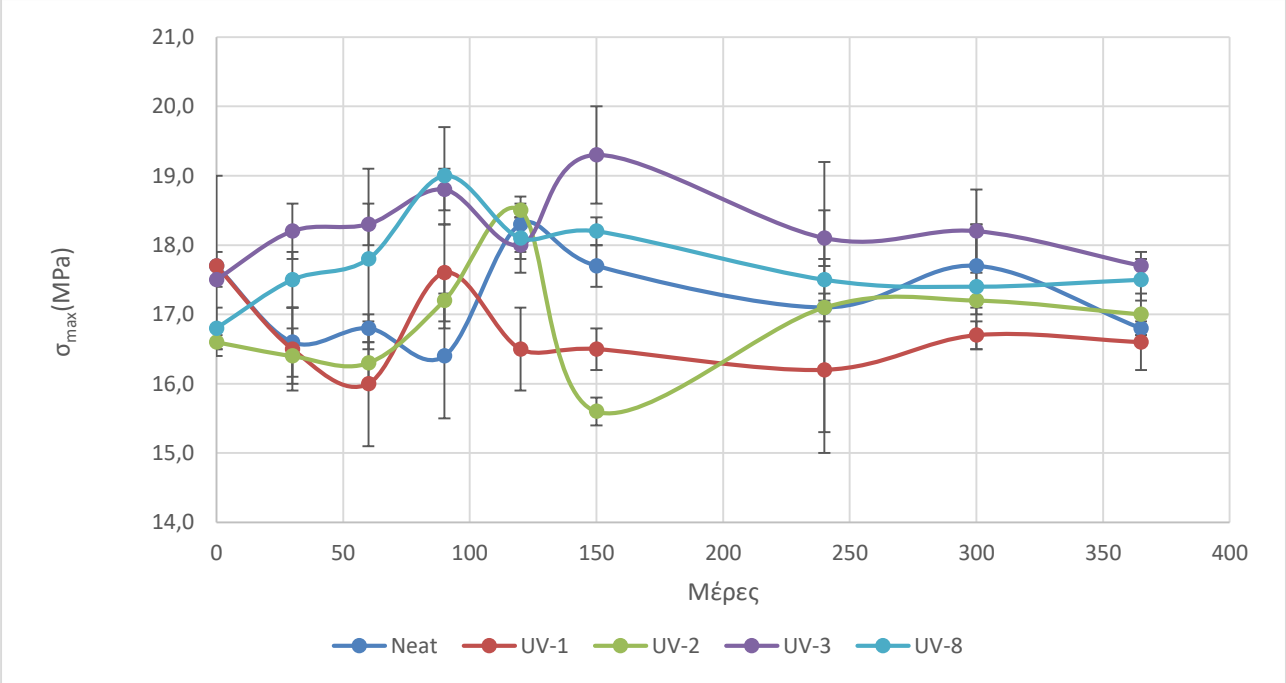
Στο συγκεκριμένο διάγραμμα φαίνεται το μη σταθεροποιημένο υλικό ότι αρχικά έχει από τις υψηλότερες τιμές τάσης μαζί με το σύστημα LDPE-T/CB/UV-8. Έπειτα στις 30 ημέρες γήρανσης παρουσιάζει αύξηση 5% ενώ μετέπειτα σταδιακά μειώνεται καταλήγοντας στον 1 χρόνο γήρανσης η μέγιστη εφελκυστική τάση να έχει μειωθεί κατά 16%. Η τιμή του υλικού LDPE-T/CB/UV-1 έχοντας αυξηθεί κατά 10% στις 30 ημέρες και τελικώς παρουσιάζει μία πτώση κατά 2%. Στη περίπτωση του LDPE-T/CB/UV-2 παρατηρείται μία ραγδαία πτώση 30% στις 240 ημέρες η η οποία όμως στην ολοκλήρωση της γήρανσης είναι 3%. Αντίθετα με τα υπόλοιπα υλικά, τόσο το LDPE-T/CB/UV-3 και LDPE-T/CB/UV-8 η μέση τιμή της μέγιστης εφελκυστικής τάσης αυξήθηκε κατά 4% και 3% αντίστοιχα.

Διάγραμμα 4.3: Διαγραμματική απεικόνιση μέσων όρων μέγιστης εφελκυστικής τάσης LDPE-T.



Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι τα υλικά είχαν σταθερή συμπεριφορά κατά την θερμική γήρανση αφού σε καμία περίπτωση δεν υπήρξε αυξομείωση μεγαλύτερη του 10%. Στην περίπτωση του καθαρού υλικού LDPE-T η πιο υψηλή μέγιστη εφελκυστική τάση στα 18,4 MPa. Κατά τη διάρκεια της θερμικής γήρανσης το υλικό παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις χωρίς όμως η τιμή να μειώνεται περισσότερο από 6% της αρχικής ενώ τελικώς αρχική και τελική τιμή ήταν η ίδια. Το υλικό LDPE-T/UV-3 στις 30 ημέρες παρουσιάζει αύξηση 7,5% σε σχέση με την αρχική του τιμή και μετέπειτα ακολουθεί μία σταθερή πορεία κατά τη διάρκεια της γήρανσης καταλήγοντας να έχει αυξηθεί κατά 8% σε σχέση με την αρχή. Κατά τον ίδιο τρόπο λειτούργησε και το σύστημα βελτιστοποίησης UV-8 με τη μόνη διαφορά πως στο συγκεκριμένο υλικό η μέγιστη εφελκυστική τάση διακυμαινόταν περίπου 4% άνω της αρχικής της τιμής.

Διάγραμμα 4.4: Διαγραμματική απεικόνιση μέσων όρων μέγιστης εφελκυστικής τάσης LDPE-A.



Βλέπουμε ότι στο παραπάνω διάγραμμα το καθαρό υλικό τη χρονική στιγμή t=0 έχει μαζί με το υλικό LDPE-A/UV-1 την υψηλότερη τιμή μέγιστης εφελκυστικής τάσης. Το μη βελτιστοποιημένο υλικό έχει μία πτώση της τάξης του 6% σε σχέση με την αρχική τιμή η οποία πτώση παραμένει μέχρι τις 120 ημέρες όπου η μέγιστη τάση παρουσιάζει αύξηση 4% σε σχέση με την αρχική τιμή και στο πέρας της θερμικής γήρανσης παρατηρείται μείωση 5%. Το υλικό LDPE-A/UV-1 φαίνεται πως ενώ αρχικά στις 60 μέρες παρουσιάζει μείωση της μέγιστης τάσης εφελκυσμού κατά 10% τελικά αυτή σταθεροποιείται από τις 90 μέρες και ύστερα κοντά στην τελική τιμή της που είναι μειωμένη κατά 6% από την αρχική. Τα υλικά LDPE-A/UV-3 και LDPE-A/UV-8 παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά κατά τη γήρανση τους έχοντα αυξημένες τιμές κατά 7% και 13% αντίστοιχα ώστε μετέπειτα με μία πτώση αυτής να καταλήγουν να έχουν τις υψηλότερες τάσεις αυξημένες κατά 1,5% και 5% αντίστοιχα από τις αρχικές τους τιμές.

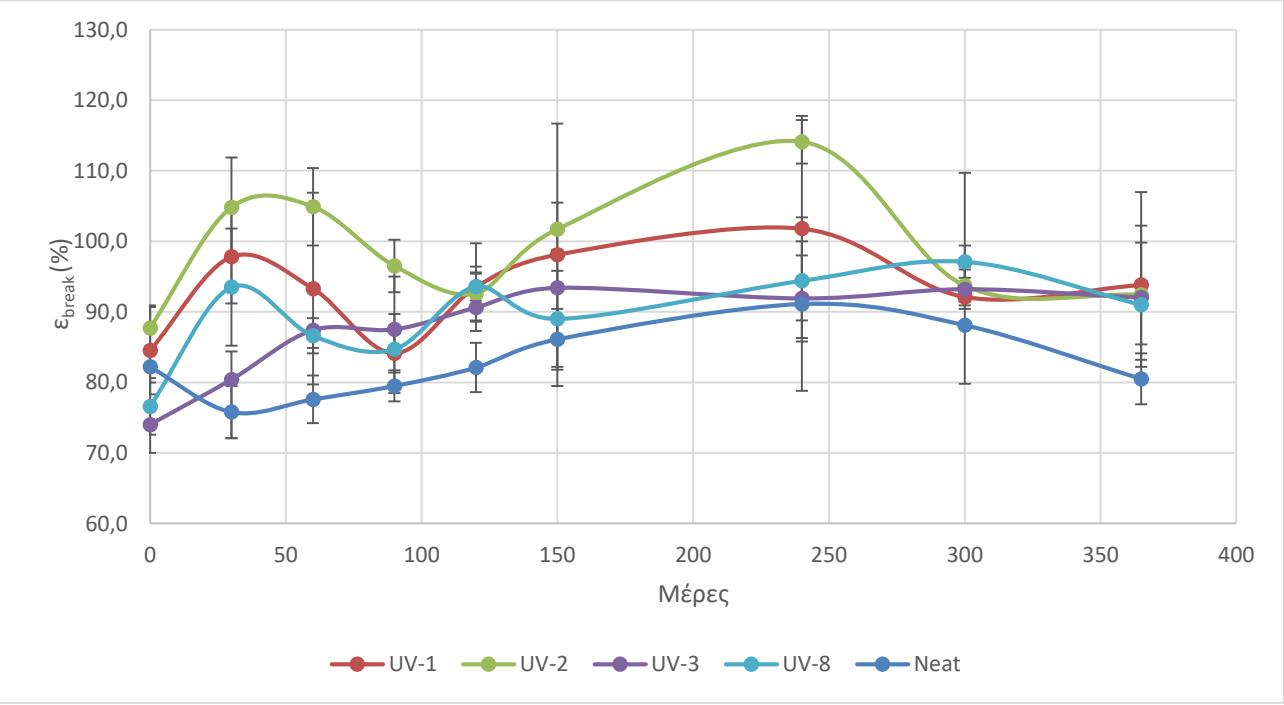
Από τα παραπάνω διαγράμματα διαφαίνεται πως τα συστήματα βελτιστοποίησης τη χρονική στιγμή t=0, τη στιγμή δηλαδή που τα υλικά δεν έχουν ακόμα δεχθεί θερμική γήρανση καταβάζουν τη τιμής της μέγιστης τάσης εφελκυσμού καθώς, πέραν της

περίπτωσης του υλικού LDPE-T/CB έχουν την υψηλότερη μέγιστη εφελκυστική τάση σε σχέση με τα αντίστοιχα βελτιστοποιημένα. Μεταξύ των μη σταθεροποιημένων υλικών, την υψηλότερη αρχική τιμή παρουσιάζει το υλικό LDPE-T/CB. Βλέποντας τις τιμές των μέσων όρων (από το παράρτημα Β) και τα διαγράμματα για τη χρονική στιγμή t=0 διαφαίνεται και η τάση τα συστήματα με παρουσία Carbon Black να έχουν την πιο έντονη μείωση, με το σύστημα βελτιστοποίησης UV-3 να παρουσιάζει στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τις μεγαλύτερες μειώσεις, 30% για το LDPE-A/CB/UV-3 και 9% για την περίπτωση LDPE-T/CB/UV-3

Κατά τη διάρκεια της θερμικής γήρανσης παρατηρούμε ότι τα συστήματα βελτιστοποίησης όπου δεν εμπεριέχουν Carbon Black παρουσιάζουν μία σχετικά πιο σταθερή πορεία της τιμής της αντοχής σε εφελκυσμό. Συγκεκριμένα η τιμή για όλα τις περιπτώσεις υλικών έχει αυξομειώσεις οι οποίες όμως είναι σχετικά χαμηλές ποσοστιαία αντίθετα με τα συστήματα βελτιστοποίησης με Carbon Black τα οποία παρουσιάζουν υψηλότερες ακόμα αυξομειώσεις. Από αυτό εύκολα συμπαιρένουμε ότι τα πρώτα συστήματα είναι πιο αποδοτικά όσον αφορά την αντοχή σε εφελκυσμό καθώς σε αυτά τα συστήματα τα υλικά παρουσιάζει μια πιο σταθερή συμπεριφορά.

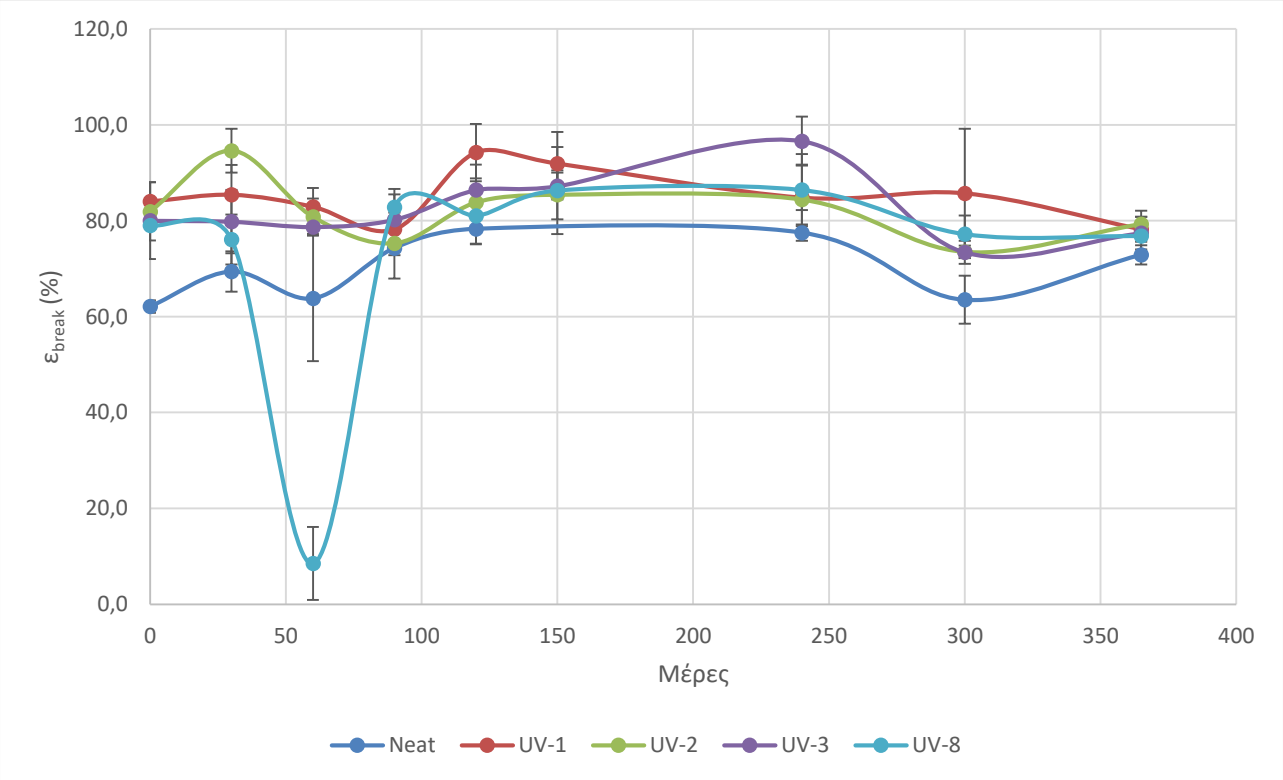
Επιμήκυνση κατά τη θραύση

Διάγραμμα 4.5: Διαγραμματική απεικόνιση ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση LDPE-A.



Στο παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε ότι τη χρονική στιγμή t=0 τα σταθεροποιημένα υλικά LDPE-A/UV-1 και LDPE-A/UV-2 παρουσιάζουν υψηλότερη ποσοστιαία επιμήκυνση σε σχέση με το καθαρό υλικό, το οποίο αντίστοιχα παρουσιάζει υψηλότερη από τα LDPE-A/UV-3 και LDPE-A/UV-8. Φαίνεται πως το μη σταθεροποιημένο υλικό αρχικά μειώνει το ποσοστό επιμήκυνσης του κατά 8% ενώ τα σταθεροποιημένα το αυξάνουν σε ένα εύρος μεταξύ 8% και 22%. Μετέπειτα κάνει καμπύλη ανόδου και καθόδου με μέγιστη αύξηση 10% από το αρχικό ποσοστό καταλήγοντας όμως να είναι 2% μειωμένο από το αρχικό. Η ποσοστιαία επιμήκυνση κατά τη θραύση στο υλικό LDPE-A/UV-3 παρατηρείται μία σταθερή αυξητική πορεία μέχρι τις 150 ημέρες όπου έχει αυξηθεί κατά 26% σε σχέση με την αρχική της τιμή και έπειτα σταθεροποιείται καταλήγοντας αυξημένο κατά 24%. Γενικά στο πέρας της θερμικής γήρανσης όλα τα σταθεροποιημένα υλικά παρουσιάζουν αύξηση της ποσοστιαίας επιμήκυνσης (11% το LDPE-A/UV-1, 5% το LDPE-A/UV-2 και 19% το LDPE-A/UV-8) .

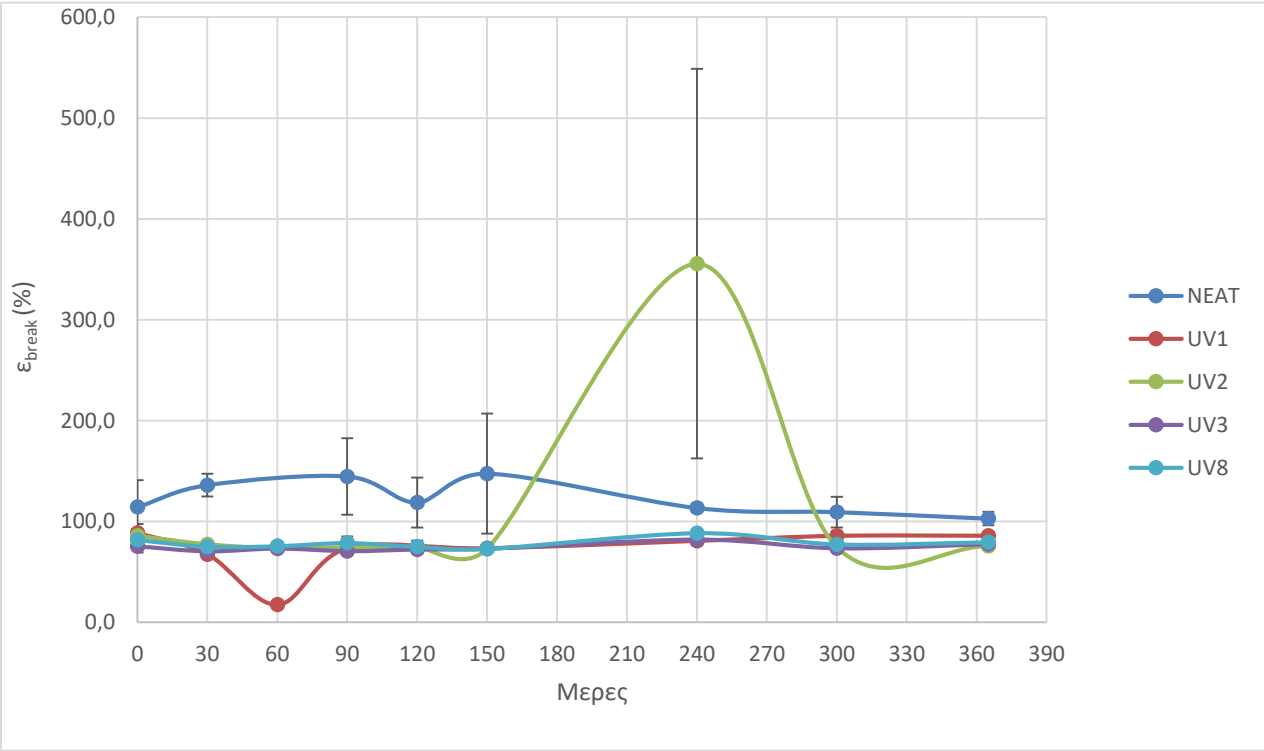
Διάγραμμα 4.6: Διαγραμματική απεικόνιση ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση LDPE-T.



Το διάγραμμα βλέπουμε πως τα συστήματα βελτιστοποίησης λειτουργούν αυξάνοντας την ποσοστιαία επιμήκυνσης του υλικού για τη χρονική στιγμή t=0 αφού το καθαρό υλικό έχει τη χαμηλότερη επιμήκυνση από όλα. Γενικά το ποσοστό επιμήκυνσης του καθαρού

υλικού έχει αυξητικές τάσεις σε σχέσεις με την αρχική του τιμή φτάνοντας στις 120 ημέρες αυτό να έχει αυξηθεί κατά 26% από σταθεροποιείται και καταλήγει να παρουσιάζει αύξηση κατά 18%. Το υλικό LDPE-T/UV-8 παρουσιάζει μία σχετικά σταθερή ποσοστιαία επιμήκυνση κατά τη διάρκεια της θερμικής γήρανσης η οποία καταλήγει στη μείωση κατά 3% από την αρχική τιμή με εξαίρεση μία πολύ απότομη μετάπτωση στις 60 μέρες κατά 90% σε σχέση με την αρχική τιμή. Η τυπική απόκλισης του μέσου όρου των μετρήσεων καθιστά αυτή την τιμή αναξιόπιστη.

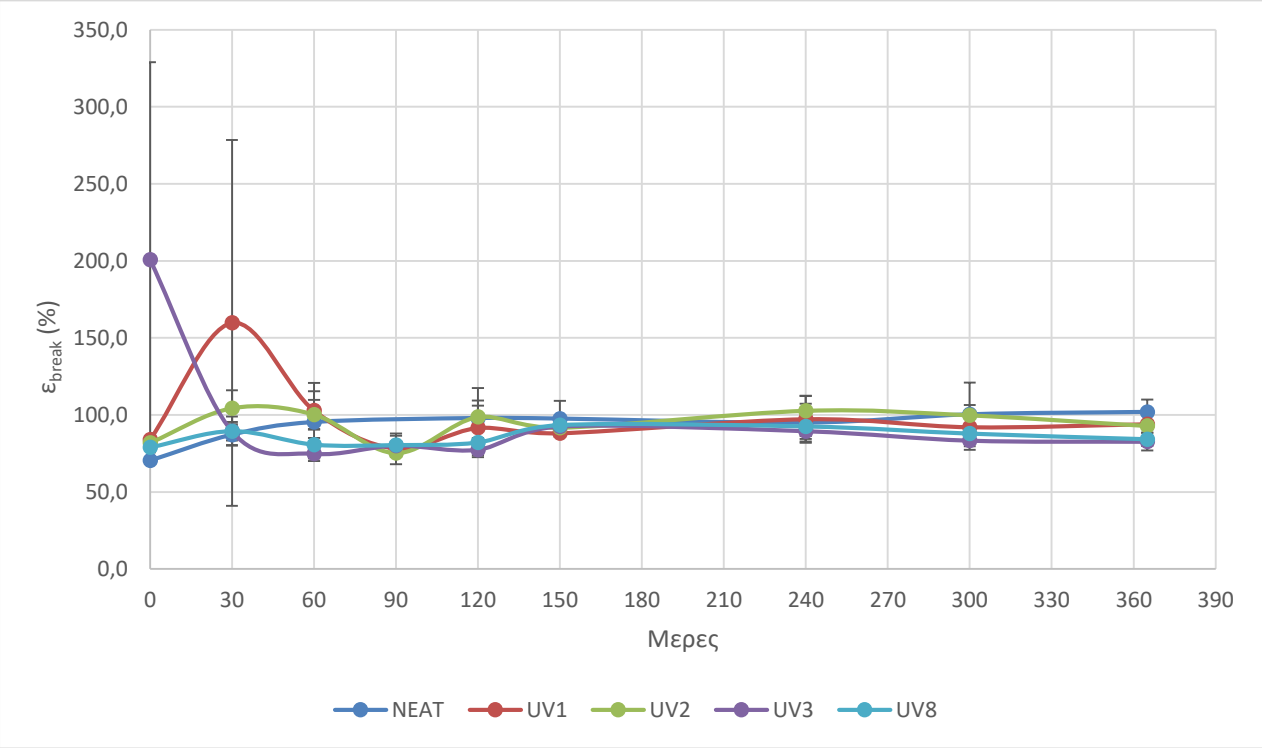
Διάγραμμα 4.7: Διαγραμματική απεικόνιση ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση LDPE-T with Carbon Black.



Στο παραπάνω διάγραμμα πριν ξεκινήσει η θερμική γήρανση δείχνει ότι το καθαρό υλικό έχει τη μεγαλύτερη ποσοστιαία επιμήκυνση κατά τη θραύση. Τα υλικά με εξαίρεση μία πτώση του ποσοστού επιμήκυνσης κατά 80% και για το LDPE-T/CB/UV-1 και κατά 315% του LDPE-T/CB/UV-2 έχουν τιμές αποδεκτές. Το καθαρο υλικό ενώ στις 30 αυξάνει το ποσοστό του κατά 10% και στις 150 μέρες κατά 30% σε σχέση με το αρχικό καταλήγει στο

τέλος της θερμικής γήρανσης να είναι μειωμένο κατά 10%. Τα συστήματα βελτιστοποίησης CB/UV-1, CB/UV-2, CB/UV-8 παρουσιάζουν μία σαφώς μικρότερη πτώση της ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση περίπου στο 3%.

Διάγραμμα 4.8: Διαγραμματική απεικόνιση ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση LDPE-A with Carbon Black.



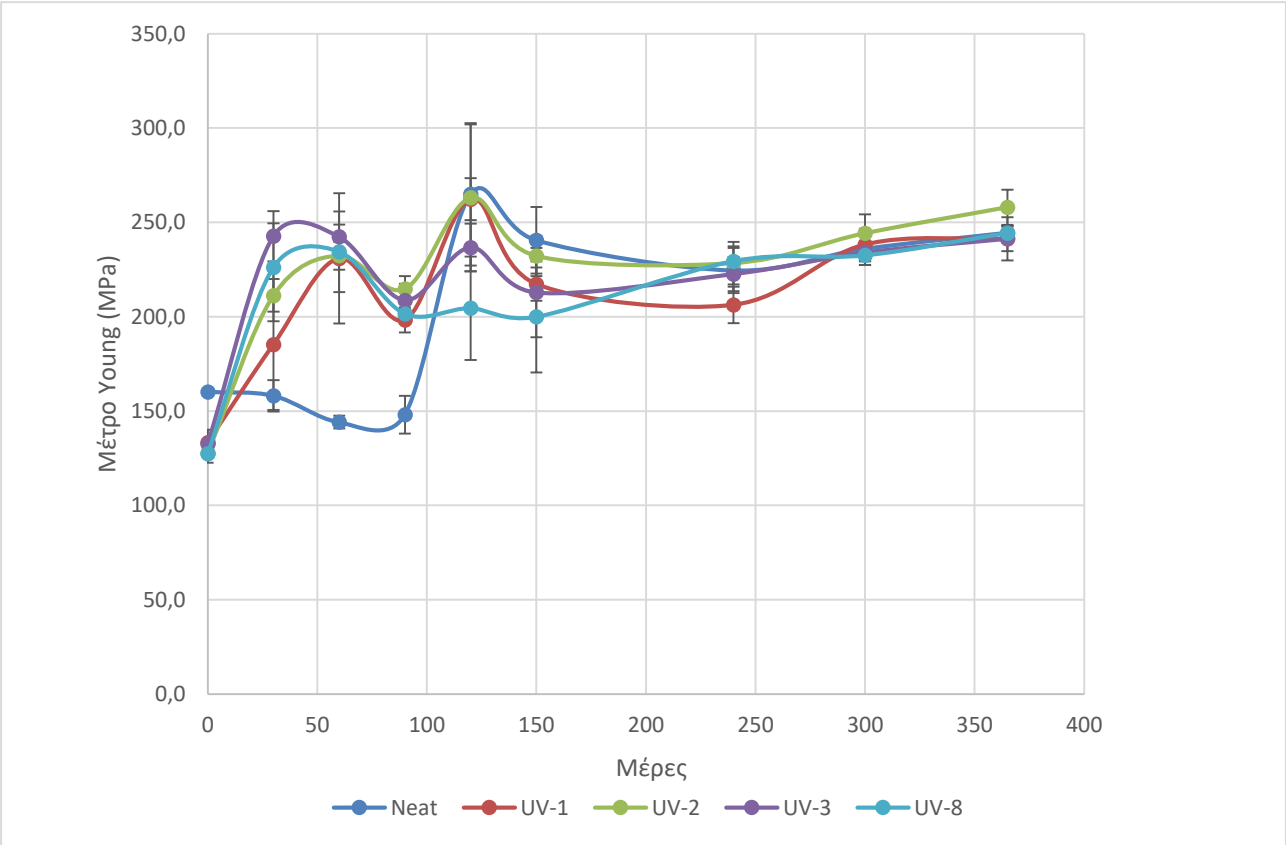
Στο παρακείμενο διάγραμμα φαίνεται ότι το ποσοστό επιμήκυνσης του καθαρού υλικού είναι χαμηλότερο από το αντίστοιχο των σταθεροποιημένων υλικών για τη χρονική στιγμή t=0. Παρατηρείται ότι το καθαρό υλικό έχει μεγάλη αύξη από τις 30 πρώτες κιόλας μέρες σε ποσοστό αυξημένο κατά 24% σε σχέση με την αρχική τιμή, ποσοστό που σταδιακά αυξάνεται και φτάνει στο τέλος της θερμικής γήρανσης να είναι κατά 45%. Το υλικό LDPE-A/CB/UV-3 παρουσιάζει ραγδαία πτώση μετά τη μηδενική χρονική στιγμή της τάξης του 56% το οποίο μετέπειτα παραμένει σχετικά σταθερό αφού η τελική τιμή του ποσοστού είναι κατά 58% μικρότερη. Στην περίπτωση του LDPE-A/CB/UV-1 παρατηρείται το υλικό με την υψηλότερη τιμή ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά την θραύση ενώ στις 30 ημέρες θερμικής γήρανσης, μία ραγδαία αύξηση του ποσοστού της τάξης του 90% συμβαίνει. Μετέπειτα, η τιμή του ποσοστού διακυμαίνεται σε σχέση με το αρχικό και καταλήγει αυξημένη κατά 12%.

Στην περίπτωση της ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση η κατάσταση είναι σαφώς πιο περίπλοκη σε σχέση με την αντοχή στον εφελκυσμό. Το αναμενόμενο αποτέλεσμα από τη βιβλιογραφία μας ήταν μία σχετική μείωση του ποσοστού η οποία θα ήταν μεγαλύτερη με την διάρκεια της θερμικής γήρανσης που θα έκανε το υλικό πιο ψαθυρό, κάτι όμως το οποίο όπως φαίνεται για τη αρχική στιγμή επιβεβαιώνεται μόνο για τις περιπτώσεις LDPE-A/UV-3 και LDPE-A/UV-8 και ίσως για το υλικό LDPE-T παρουσία Carbon Black στα συστήματα βελτιστοποίησης όπου και στα 4 συστήματα η μείωση του ποσοστού ήταν μεταξύ 23% και 35%.

Στην πορεία της θερμικής γήρανσης όπως προαναφέρθηκε αναμενόταν μία σταδιακή μείωση του ποσοστού επιμήκυνσης. Αναμενόταν μία πολύ διαφορετική συμπεριφορά των υλικών από αυτή που λάβαμε, καθώς κατά τη διάρκεια της θερμικής γήρανσης παρατηρούνται φαινόμενα διασταυρώσεων και crosslinking που καθιστούν το υλικό πιο ψαθυρό και έτσι το ποσοστό επιμήκυνσης μειώνεται.[1]

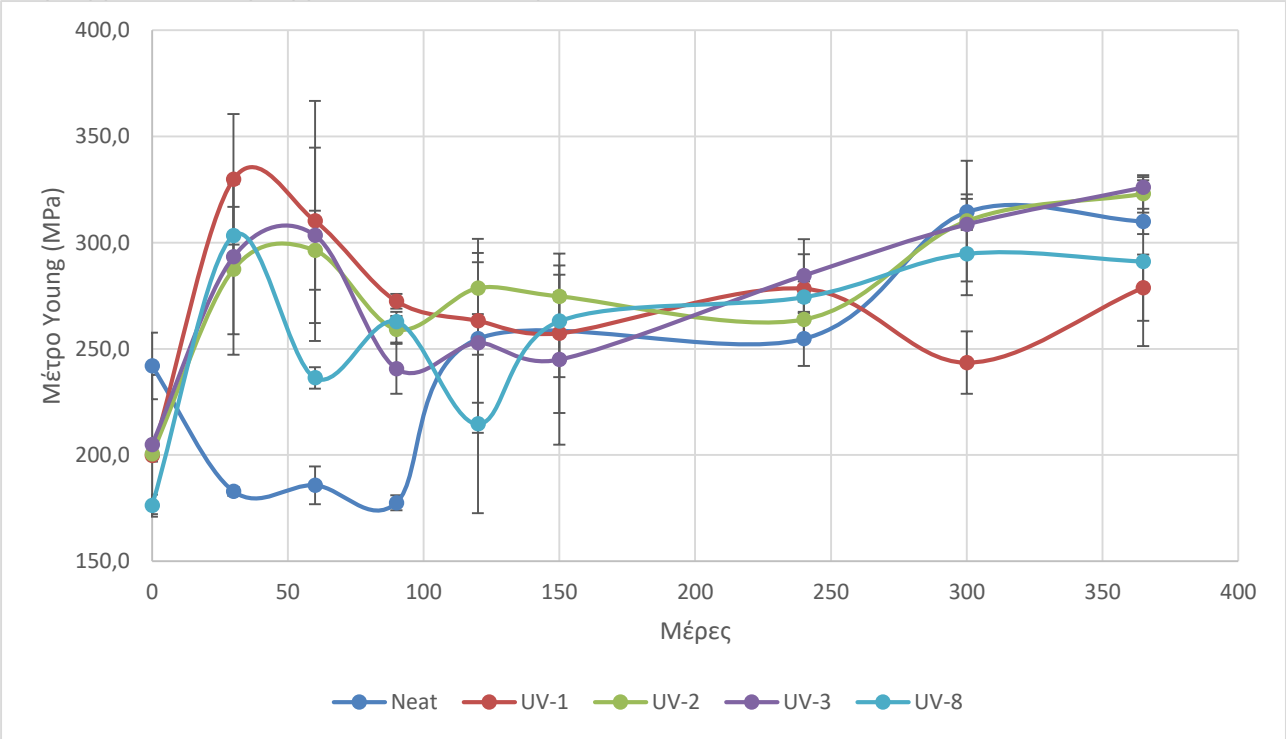
Μέτρο ελαστικότητας

Διάγραμμα 4.9: Διαγραμματική απεικόνιση μέτρου ελαστικότητάς LDPE-A.



Στο πιο πάνω διάγραμμα φαίνεται πως το καθαρό υλικό τη χρονική στιγμή t=0 έχει το μικρότερο μέτρο ελαστικότητας ενώ όταν αρχίζει η θερμική γήρανση του οδηγείται σε μείωση μέχρι τις 60 μέρες μέχρι 10%. Έπειτα, παρουσιάζει μέγιστο στις 150 μέρες όπου έχει αυξηθεί κατά 65% σε σχέση με την αρχική τιμή και μετά από μία μερική μείωση σταθεροποιείται κοντά στην τελική τιμή η οποία είναι 50% υψηλότερη από την αρχική. Τα σταθεροποιημένα υλικά παρουσιάζουν δύο κορυφές στις 30 και 120 ημέρες όπου μετά σταθεροποιούνται στις τελικές τους τιμές, οι οποίες είναι 80%-100% μεγαλύτερες από την αρχική τους τιμή. Με εξαίρεση το υλικό LDPE-A/UV-2 τα υπόλοιπα υλικά έχουν τελικό μέτρο ελαστικότητας χαμηλότερο από αυτό του καθαρού υλικού, ενώ το LDPE-A/UV-2 έχει μέτρο ελαστικότητας υψηλότερο κατά 14 MPa.

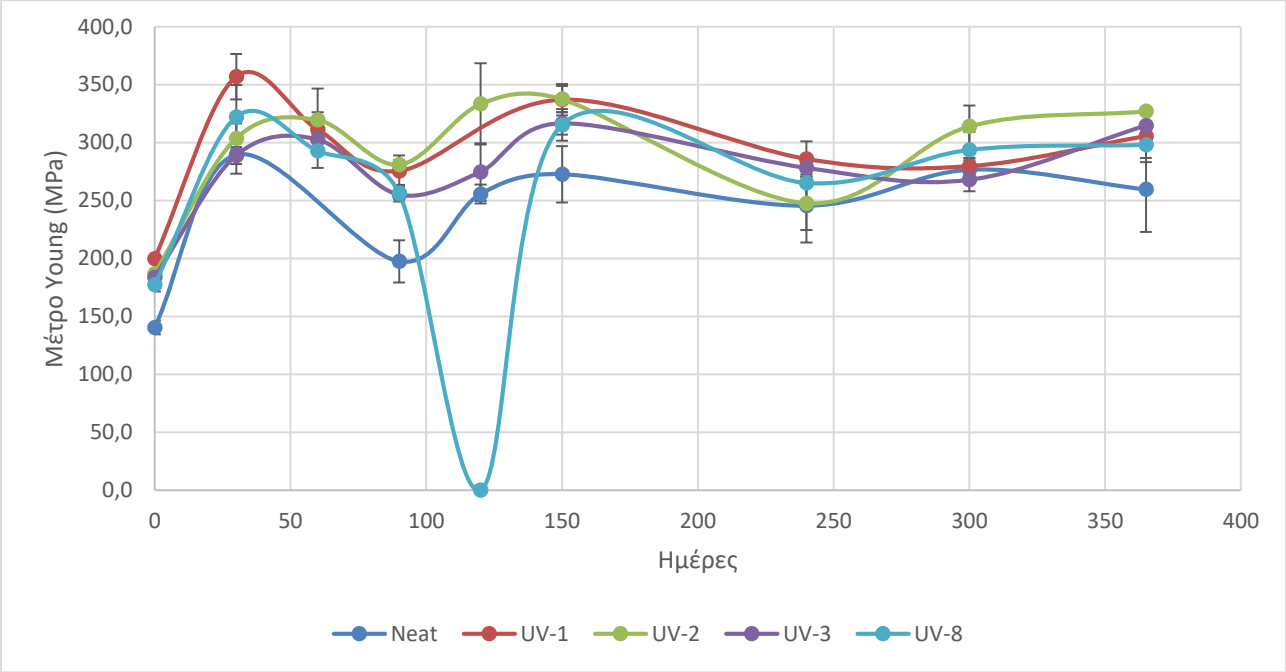
Διάγραμμα 4.10: Διαγραμματική απεικόνιση μέτρου ελαστικότητάς LDPE-T.



Και στο συγκεκριμένο διάγραμμα την μηδενική χρονική στιγμή το καθαρό υλικό έχει το υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τα σταθεροποιημένα υλικά και παρουσιάζει πτώση στο μέτρο ελαστικότητας μέχρι τις 90 μέρες, παρόλα αυτά μετέπειτα δε δείχνει να σταθεροποιείται η τιμή του και έχει αυξητική τάση μέχρι το τέλος της θερμικής γήρανσης όπου το μέτρο ελαστικότητας έχει αυξηθεί κατά 70 MPa (30%). Τα υπόλοιπά υλικά στο συγκεκτριμένο διάγραμμα παρουσιάζουν μία κορυφή στις 30 ημέρες γήρανσης η οποία

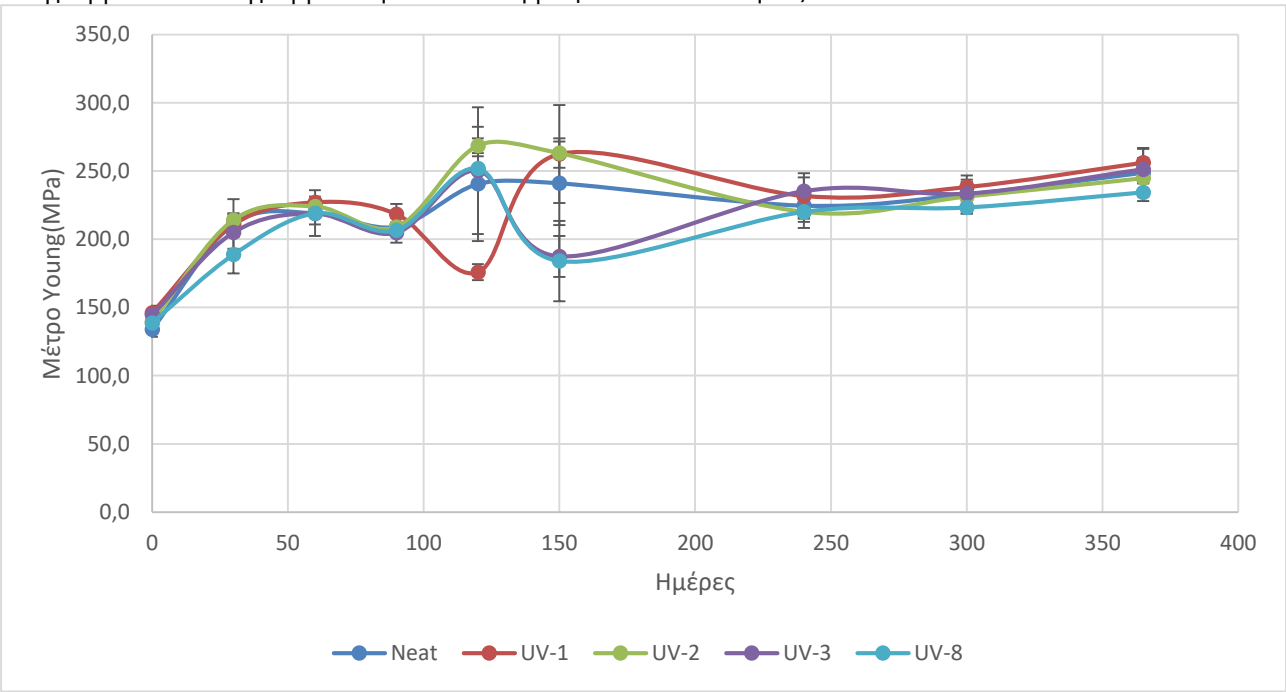
ακολουθείται από μία σταθερή ανοδική πορεία που βρίσκει το LDPE-T/UV-3 να έχει το υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας αυξημένο 60%.

Διάγραμμα 4.11: Διαγραμματική απεικόνιση μέτρου ελαστικότητάς LDPE-T with Carbon Black.



Σε αντίθεση με τα προηγούμενα δύο διαγράμματα στο συγκεκριμένο τα υλικά ακολουθούν πανομοιότυπη πορεία μεταξύ τους. Το καθαρό υλικό ξεκινά με το μικρότερο μέτρο ελαστικότητας κάνοντας δύο κορυφές στις 30 και στις 150 μέρες με αύξηση 105% και 95% αύξηση σε σχέση με την αρχική του τιμή. Στη συνέχεια καταλήγει μετά από ένα χρόνο γήρανσης να έχει αυξημένο μέτρο ελαστικότητας, αν και πάλι το χαμηλότερο εν συγκρίσει με τα σταθεροποιημένα υλικά, κατά 85%. Το υλικό LDPE-T/CB/UV-2 παρουσιάζει ποσοστό αύξησης 63% και 80% στις αντίστοιχες κορυφές των 30 και 150 ημερών και το υψηλότερο τελικό μέτρο ελαστικότητας της τάξης των 327 MPa (αυξημένο κατά 75% σε σχέση με την αρχική τιμή).

Διάγραμμα 4.12: Διαγραμματική απεικόνιση μέτρου ελαστικότητάς LDPE-A with Carbon Black.



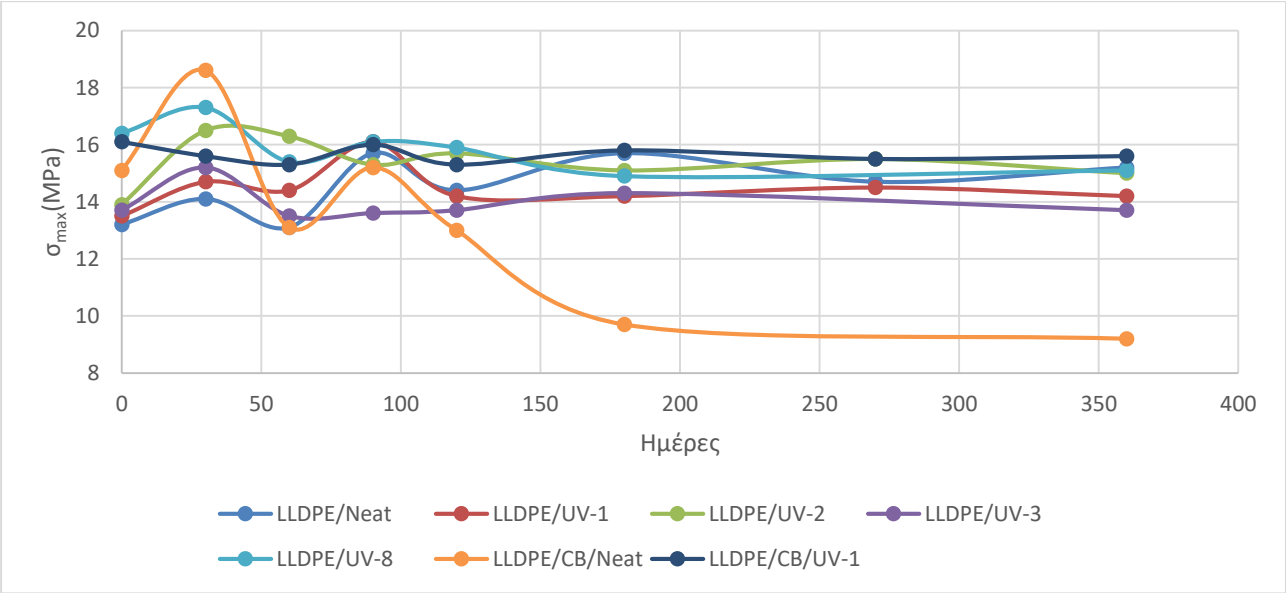
Στο συγκεκριμένο διάγραμμα το καθαρό υλικό έχει τη χαμηλότερη τιμή τη χρονική στιγμή τ=0 ενώ στη συνέχει παρουσιάζει σταδιακή αύξηση η οποία σταθεροποιείται μετά το πέρας των 120 ημερών γήρανσης (80% αυξημένο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με την αρχική τιμή) όπου και σταθεροποιείται μέχρι το πέρας της γήρανσης παρουσιάζοντας αύξηση 85%. Τα υλικά LDPE-A/CB/UV-3 και LDPE-A/CB/UV-8 παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά αφού μετά από μία κορυφή του μέτρου ελαστικότητας στις 120 ημέρες (αύξηση 73% και 81% αντίστοιχα) κάνει μία πτώση στις 150 ημέρες και έπειτα έχουν μόνιμα ανοδική τάση που τελικώς φτάνει 73% και 69% αντίστοιχα σε σχέση με τις αρχικές τιμές του μέτρου ελαστικότητας. Παρομοίως με το καθαρό υλικό, το LDPE-A/CB/UV-2 παρουσιάζουν αυξημένο κατά 72% στις 120 ημέρες θερμικής γήρανσης όπου μετέπειτα σταθεροποιείται και καταλήγει αυξημένο κατά 75%.

Το μέτρο ελαστικότητας είναι μία από τις πιο βασικές μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού. Στην μελέτη μας τη χρονική στιγμή τ=0 παρατηρείται ότι η πλειοψηφία των συστημάτων βελτιστοποίησης οδηγεί σε μείωση του μέτρου ελαστικότητας σε σύγκριση με το μη

βελτιστοποιημένο υλικό με εξαίρεση να αποτελούν οι περιπτώσεις των LDPE-A/CB και LDPE-T/CB όπου εκεί το μέτρο αυξάνεται.

Κατά τη διάρκεια της θερμικής γήρανσης θεωρητικά θα έπρεπε να είχαμε μία αύξηση του μέτρου ελαστικότητας κάτι το οποίο συνέβη σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις. Τόσο τα αριστοποιημένα όσο και τα μη αριστοποιημένα υλικά παρουσίασαν αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, με την αύξηση όμως των βελτιστοποιημένων υλικών να είναι υψηλότερη ποσοστιαία από αυτή των μη μόνο στην περίπτωση του LDPE-A όπου στην συνταγή LDPE-A/UV-2 φτάνει και σε διπλάσιο ποσοστό. Από τα παραπάνω διαγράμματα και τους μέσους όρους από το ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β παρατηρήθηκε ότι τα υλικά απλά και μόνο από την προσθήκη των προσθέτων χωρίς την έκθεση στην θέρμανση μεταβάλλουν αρκετά τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών.

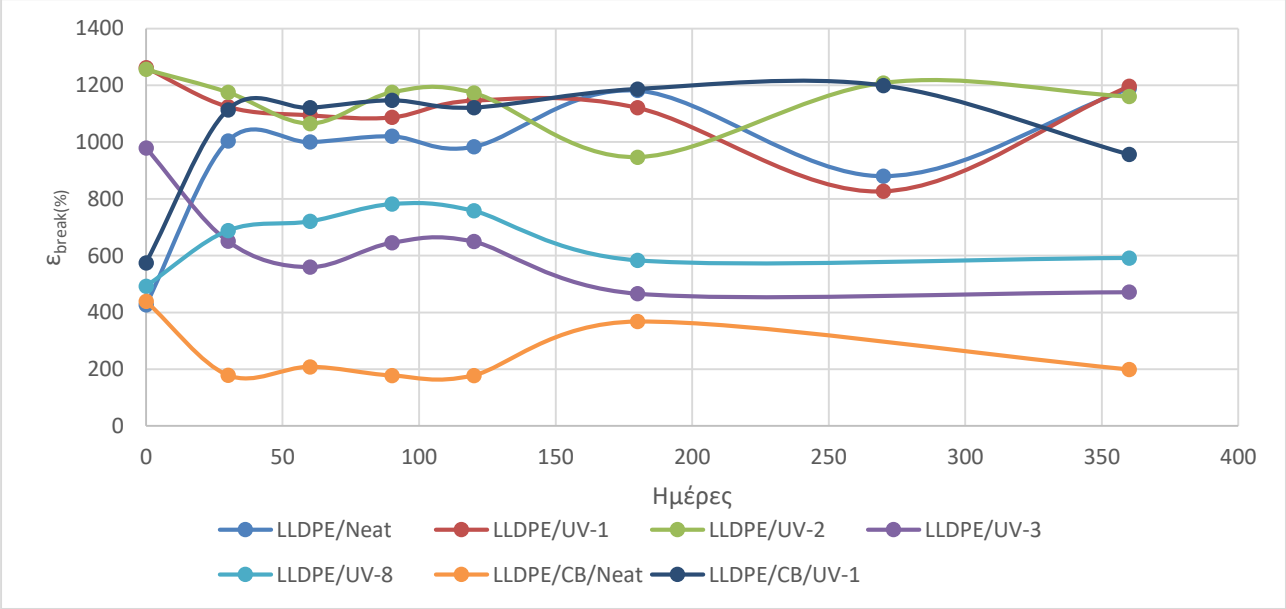
Διάγραμμα 4.13: Διαγραμματική απεικόνιση μέγιστης εφελκυστικής τάσης LLDPE και LLDPE/CB.



Στο διάγραμμα της μέγιστης τάσης εφελκυσμού βλέπου πως τα δύο καθαρά υλικά ακολουθούν αντίθετες πορείες μεταξύ τους. Από τη μία το LLDPE/CB/Neat ξεκινάει με την 3η υψηλότερη τιμή μέγιστης τάσης από όλα τα υλικά της ομάδας υλικών ενώ παρουσιάζει κάνοντας μία κορυφή τι τιμής στις 30 ημέρες όπου έχει αυξηθεί κατά 23%, ακολουθώντας στη συνέχεια πτωτική πορεία καταλήγει να έχει τη χαμηλότερη τιμή μετά το πέρας της θερμικής γήρανσης μειωμένη κατά 40% από την αρχική. Αντίθετα το LLDPE/Neat ξεκινάει έχοντας τη χαμηλότερη τιμή, καταλήγει στο τέλος να έχει από τις υψηλότερες τιμές

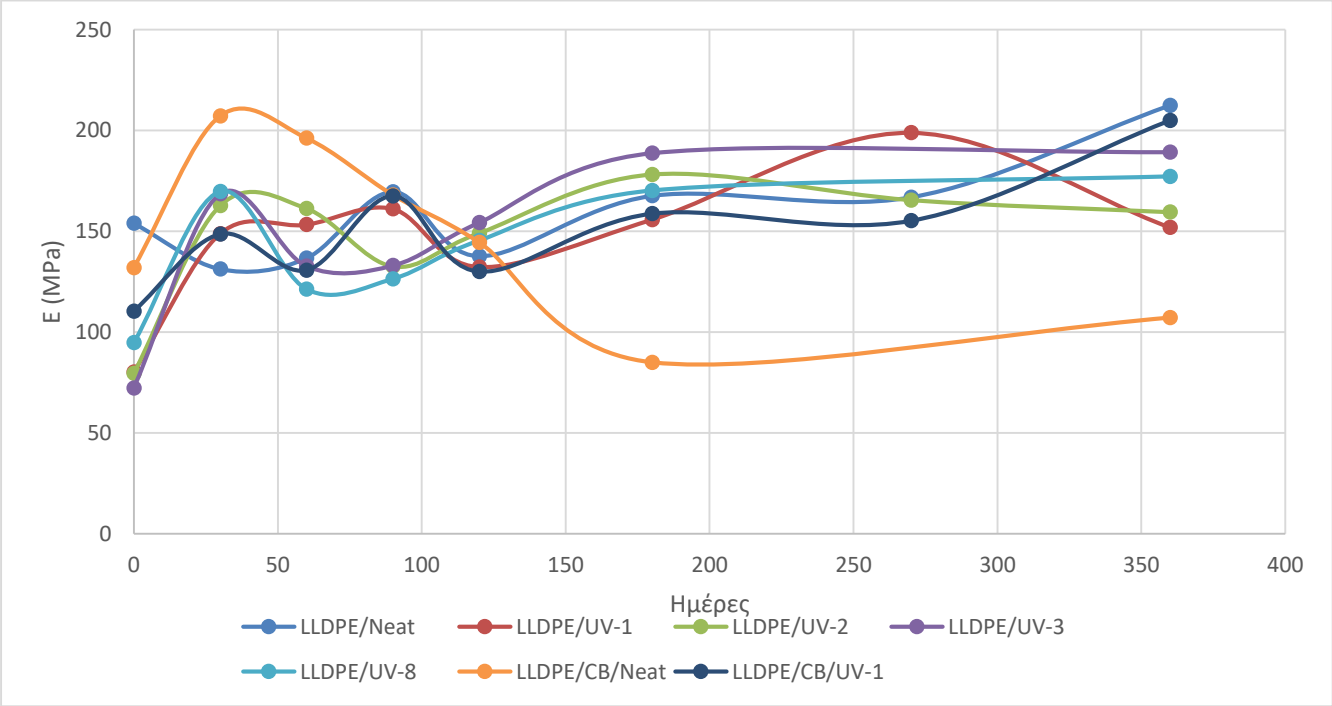
μέγιστης τάσης εφελκυσμού αυξημένη κατά 15%. Η συνολική εικόνα των σταθεροποιημένων δειγμάτων είναι πως τα υλικά έχουν σταθερή σχετικά τάση συγκρίνοντας αρχικές και τελικές τιμές. Συγκεκριμένα μεγαλύτερη αύξηση σημείωσε το LLDPE/UV-2 κατά 8% και μικρότερη μείωση το LLDPE/UV-8 της τάξης του 8%. Τα υπόλοιπα δείγματα κυμαίνονταν σε μία διαφορά μεταξύ -3% έως +3%.

Διάγραμμα 4.14: Διαγραμματική απεικόνιση ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση LLDPE και LLDPE/CB.



Βλέπουμε πως το καθαρό LLDPE/CB βρίσκεται από την αρχή ως το τέλος στη χαμηλότερη τιμή επιμήκυνσης κατά τη διάρκεια της θερμικής γήρανσης. Το μη σταθεροποιημένο LLDPE έχοντας παρόμοια συμπεριφορά με τα LLDPE/UV-8 και LLDPE/CB/UV-1, κάνοντας μία άνοδο στις 30 ημέρες θερμικής γήρανσης με αύξηση κατά 135%, 40% και 95% αντιστοίχως. Έπειτα η συμπεριφορά τους σταθεροποιείται και καταλήγουν με τιμές αυξημένες κατά 180%, 20 και 65%. Από την τα υλικά LLDPE/UV-2 και LLDPE/UV-1 παρουσιάζουν την υψηλότερη επιμήκυνση τόσο αρχικά όσο και τελικά με μία ελαφριά πτώση της τιμής της κατά 5% και 7% αντίστοιχα, διαγράφοντας μία σταθερή συμπεριφορά κατά τη διάρκεια της θερμική γήρανσης δίχως μεγάλες διακυμάνσεις.

Διάγραμμα 4.15: Διαγραμματική απεικόνιση μέτρου ελαστικότητας LLDPE και LLDPE/CB.



Η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας μας υποδεικνύει ότι τα υλικά γίνονται πιο σκληρά στις περιπτώσεις των LDPE-A with carbon Black και LDPE-T with carbon Black ενώ στις περιπτώσεις μείωσης τα υλικά γίνονται πιο μαλακά. Αν εξαιρεθεί το LLDPE γενικότερα βλέπουμε από τις μετρήσεις μας στην ποσοστιαία επιμήκυνση και στο μέτρο ελαστικότητας να επιβεβαιώνεται αυτό που μας λέει η θεωρία πως το LDPE-T είναι γενικότερα σκληρότερο υλικό.

Παρακάτω παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή για τις τρεις βασικές μηχανικές ιδιότητες που μετρήθηκαν συγκρίνοντας τις αρχικές και τις τελικές της κάθε κατηγορίας.

Πίνακας 4.19: Ποσοστιαίες μεταβολές αρχικης και τελικής τιμής των μηχανικών ιδιοτήτων.

Μέγιστη εφελκυστική τάση (%)					
	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
LDPE-A	-5,1	-6,2	2,4	1,1	4,2
LDPE-T	0,0	-1,7	0,0	8,1	3,3
LLDPE	15,2	5,2	7,9	0,0	-7,9
LLDPE/ CB	-39,1	-3,1			
LDPE-T/ CB	-16,8	-1,7	-2,9	4,2	3,2
LDPE-A/CB	-24,7	-11,2	-2,3	20,1	-10,5
Ποσοστιαία επιμήκυνση κατά τη θραύση (%)					

	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
LDPE-A	-2,1	-10,7	5,4	24,3	18,8
LDPE-T	17,4	-6,9	-3,2	-3,2	-2,8
LLDPE	178,8	-5,2	-7,6	-51,9	20,2
LLDPE/ CB	-54,8	66,3			
LDPE-T/ CB	10,1	-3,3	-11,7	2,8	-2,7
LDPE-A/CB	44,7	11,9	13,4	-58,8	6,7
		Μέτρο ελαστικότητας (%)			
	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
LDPE-A	52,6	81,0	101,9	81,8	91,8
LDPE-T	28,2	39,6	61,1	59,1	65,2
LLDPE	37,3	89,6	100,6	161,8	87,1
LLDPE/ CB	-18,8	85,7			
LDPE-T/ CB	85,1	53,0	75,1	71,3	68,1
LDPE-A/CB	85,9	75,4	75,1	73,7	69,1

Από τον Πίνακα 23 καταλαβαίνουμε ότι όλα τα υλικά δεν έχουν δεχθεί έντονη υποβάθμιση κατά της διάρκεια του έτους όπου εκτέθηκαν σε θέρμανση η μέγιστη τάση εφελκυσμού και η ποσοστιαία επιμήκυνση έχουν μικρές διακυμάνσεις και μεταβολές. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του LDPE-A with Carbon Black παρατηρείται μία αύξηση της ποσοστιαίας επιμήκυνσης της τάξης του 13,4% παρόλα αυτά η αντοχή σε εφελκυσμό παραμένει σε σχεδόν ίδια επίπεδα με αυτά πριν την θερμική γήρανση. Η βιβλιογραφία μας λέει ότι έπρεπε τα να είχαμε πολύ διαφορετική συμπεριφορά των υλικών, καθώς περιμέναμε αυξήσεις σε σ_{max} και E, ενώ η ποσοστιαία επιμήκυνση έπρεπε να μειωθεί αρκετά καθώς κατά τη θερμική γήρανση εμφανίζεται έντονα φαινόμενα crosslinking (διασταυρώσεων των μακροαλυσίδων)[1]. Αντιθέτως έχουμε είτε περίπου σταθερή αντοχή σε εφελκυσμό είτε μεγάλες μειώσεις στην τιμή της, κάτι το οποίο ισχύει και στην ποσοστιαία επιμήκυνση ενώ όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας παρατηρούνται μεγάλες αυξήσεις. Μια πιθανή εξήγηση μπορεί να είναι το γεγονός ότι τα καθαρά πολυμερή προ-σταθεροποιήθηκαν από τον κατασκευαστή με 1000 ppm πρωτογενών αντιοξειδωτικών, που προφανώς σάρωναν τις σχηματιζόμενες ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται κατά την έκθεση στη θερμότητα, προστατεύοντας έτσι το πολυμερές έναντι της θερμότητας[3].

Διακρίνουμε ότι η πιο σταθερή ιδιότητα είναι η μέγιστη τάση εφελκυσμού ενώ η πιο ευαίσθητη είναι το μέτρο Young. Παρατηρούμε ότι από τον πρώτο κιόλας μήνα το μέτρο αυξάνεται απότομα ενώ ύστερα από αυτή την απότομη αύξηση οι τιμές έχουν μικρές διακυμάνσεις και μία μικρή ανοδική τάση. Αυτό μπορούμε να το αποδώσουμε στην ανόπτηση.

Τόσο από τα διαγράμματα όσο και από τους πίνακες γίνεται εμφανές ότι το υλικό LLDPE τόσο με όσο και χωρίς το Carbon Black είναι αυτό το οποίο έχει τις μεγαλύτερες μεταβολές στις ιδιότητες του, μεταξύ των καθαρών υλικών και των σταθεροποιημένων. Αυτές οι μεταβολές φτάνουν ακόμα και το 835% όσον αφορά τη ποσοστιαία επιμήκυνση κατά τη θραύση αλλά όσο αυξάνεται η χρονική διάρκεια της έκθεσης στη θερμότητα τόσο αυτές μεταβάλλονται ελάχιστα και με μία μικρή πτωτική πορεία.

4.2. Θερμοσταθμική ανάλυση

Έχοντας κάνει πρώτα τις μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων είδαμε ότι δε χρειάζεται να κάνουμε μετρήσεις μόνο για υλικά που έδειξαν καλές μηχανικές ιδιότητες σε σημεία όπου ανιχνεύθηκε κάτι περίεργο με σκοπό την εξοικονόμηση χρόνου και όγκου πληροφοριών. Έτσι θεωρήθηκε κατάλληλο να γίνουν μετρήσεις για τρία υλικά: LDPE-A without Carbon Black, LDPE-A with Carbon Black και LDPE-T with Carbon. Οι εικόνες που πήραμε από τις μετρήσεις δίνονται στο τέλος της εργασίας στο κεφάλαιο 6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν παρελήφθησαν τα παρακάτω δεδομένα:

Πίνακας 4.20: Μετρήσεις TGA για το LDPE-A.

	m (mg)			**ΔH (Jg^{-1})**			**$T_{5\%}$ (°C)**		
Ημέρες	0	60	120	0	60	120	0	60	120
Neat (99,95% LDPE-A)	19,5	13,3	16,9	58,6	52,7	41,5	432,1	437,4	424,4
UV-3 (99,75% LDPE-A)	18,8	17,7	18,4	58,0	17,7	18,4	431,8	442,0	432,2
	T_m (°C)			**T_d (oC)**			**Residue (%)**		
Ημέρες	0	60	120	0	60	120	0	60	120

Neat (99,95% LDPE-A)	121,1	121,6	126,4	473,2	474,5	471,2	0,3	0,7	0,4
UV-3 (99,75% LDPE-A)	120,8	125,3	126,5	473,1	478,1	472,5	0,8	1,0	1,0

Πίνακας 4.21: Μετρήσεις TGA για το LDPE-A with Carbon Black.

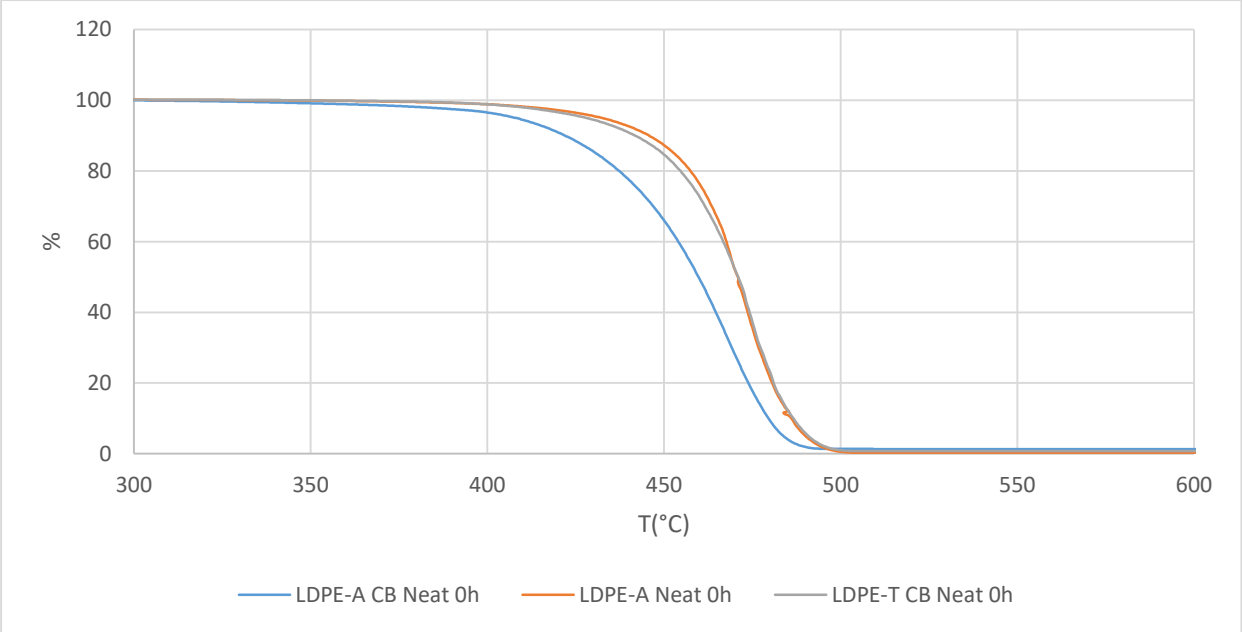
	m (mg)				**ΔH (Jg^{-1})**				**$T_{5\%}$ (°C)**			
Ημέρες	0	30	120	365	0	30	120	365	0	30	120	365
Neat (99,95% LDPE-A)	7,7	13,0	15,5	18,7	63,7	45,9	37,6	45,5	410,1	439,1	441,5	440,4
UV-3 (99,75% LDPE-A)	17,3	11,0	20,0	11,6	58,6	43,7	40,0	36,0	424,7	437,9	444,6	432,8
	T_m (°C)				**T_d (oC)**				**Residue (%)**			
Ημέρες	0	60	120	365	0	60	120	365	0	60	120	365
Neat (99,95% LDPE-A)	114,6	120,9	126,5	127,1	467,7	478,5	481,8	475,1	1,3	1,9	0,8	1,7
UV-3 (99,75% LDPE-A)	121,4	123,4	126,9	125,5	473,7	477,5	477,9	476,8	0,8	3,0	1,4	1,5

Πίνακας 4.22: Μετρήσεις TGA για το LDPE-T with Carbon Black.

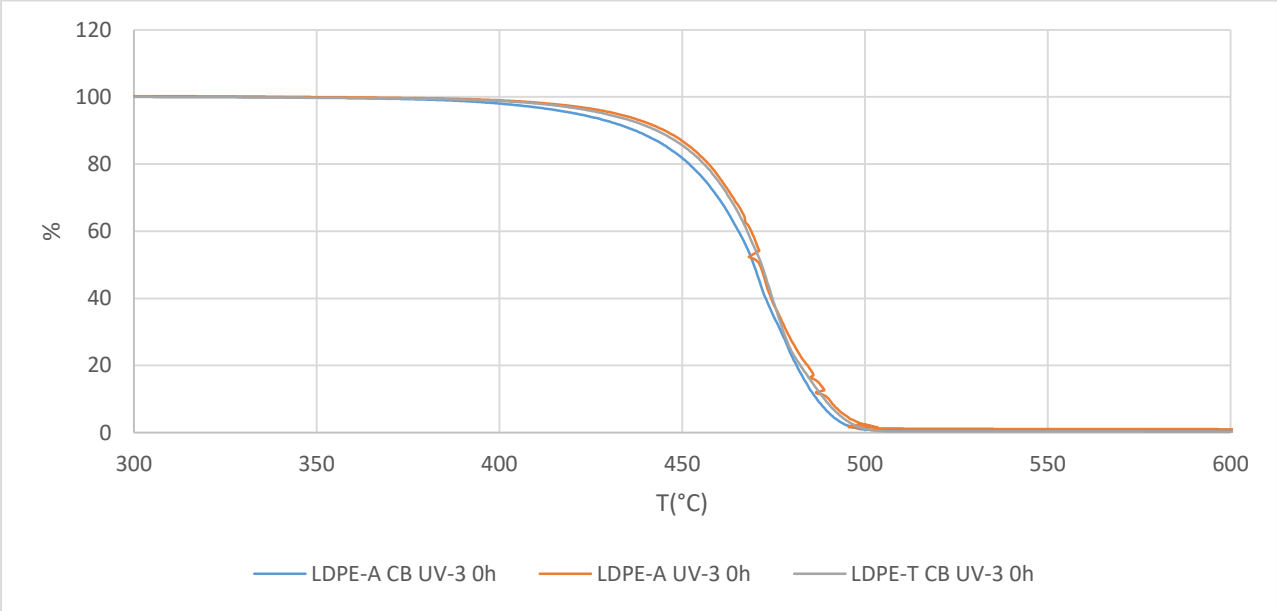
	m (mg)				**ΔH (Jg^{-1})**				**$T_{5\%}$ (°C)**			
Ημέρες	0	30	90	365	0	30	90	365	0	30	90	365
Neat (99,95% LDPE-T)	17,7	15,4	8,9	19,0	63,0	47,9	59,0	34,9	428,7	437,4	430,2	439,1
UV-3 (99,75% LDPE-T)	21,7	8,0	12,6		51,4	53,7	46,5		431,1	430,8	414,5	
	T_m (°C)				**T_d (oC)**				**Residue (%)**			
Ημέρες	0	60	90	365	0	60	90	365	0	60	90	365
Neat (99,95% LDPE-T)	123,2	129,5	126,7	133,2	474,6	481,1	478,2	474,1	0,8	1,3	1,9	1,1

UV-3 (99,75% LDPE-T)	122,7	122,7	125,1	473,6	478,5	474,3	0,2	1,3	0,3	

Από τις μετρήσεις του θερμοζυγού ανά δευτερόλεπτο προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα ποσοστού μάζας δείγματος- θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 4.19 Διάγραμμα TGA για τα καθαρά υλικά πριν την θερμική γήρανση.



Διάγραμμα 4.20: Διάγραμμα TGA για τα υλικά με τη φόρμουλα UV-3 πριν την θερμική γήρανση.

Από τους παραπάνω πίνακες και διαγράμματα είναι ξεκάθαρο το γεγονός ότι οι τιμές της θερμοκρασίας $T_{d5\%}$ για τα υλικά LDPE-A και LDPE-T with Carbon Black πριν τοποθετηθούν

στο φούρνο για θέρμανση είναι παρεμφερείς (432-431 °C και 428-431 °C αντίστοιχα για τα υλικά) ενώ για το LDPE-A with Carbon Black έχουμε μία διαφορά της τάξεως των 14 °C (410- 424 °C για παρθένο και UV-3 υλικό αντίστοιχα). Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στην χημική αντίδραση των σταθεροποιητών με τις φωτοευαίσθητη φάση των πολυμερικών αλυσίδων, μειώνει τη συγκέντρωση πιθανών ελευθέρων ριζών, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την διάδοση της οξείδωσης αυξάνοντας έτσι της θερμοκρασία αποικοδόμησης του υλικού άρα καθιστώντας το θερμικά σταθερότερο.[2]

Αντίθετα με την θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης $T_{d5\%}$, η θερμοκρασία αποικοδόμησης T_d βλέπουμε ότι παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη με το LDPE-T with Carbon Black να έχει σχετικά χαμηλότερη και ενώ η διαφορά δεν είναι σημαίνουσα φαίνεται η τάση να είναι πιο σταθερό θερμικά το LDPE-A. Τέλος, αξίζει να σημειώσουμε ότι το LDPE-A UV-3 σε αντίθεση με τα άλλα δύο υλικά Δδιαφαίνεται να είναι καλύτερα θερμικά σταθεροποιημένο αφού παρουσιάζει τις υωηλότερες τιμές θερμοκρασίας $T_{d5\%}$ σε σχέση με τα αλλά και σε σύγκριση με το αντίστυοιχο παρθένο υλικό.

4.3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Kartalis C. N., Papaspyrides C. D., Pfaendner R., Hoffmann K., Herbst H.: Recycled and restabilized HDPE bottle crates: Retention of critical properties after heat aging. Polymer Engineering and Science, 2001;41, 771–781.

[2] M. Babaghayou, A. Mourad A. Ochoa, F. Beltrán, N. Cherupurakal. Study on the thermal stability of stabilized and unstabilized low-density polyethylene flms. Polymer Bulletin, 2020.

[3] A. S. Luyt, S. A. Gasmi, S. S. Malik, R. M. Aljindi, M. Ouederni, S. N. Vouyiouka, A. D. Porfyris, R. Pfaendner, C. D. Papaspyrides. Artificial weathering and accelerated heat aging studies on low-density polyethylene (LDPE) produced via autoclave and tubular process technologies. eXPRESS Polymer Letters 2021;15, 121–136.

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

5.1. ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΛΥΤΕΡΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ

Από τη μελέτη μας στην υποβάθμιση των υλικών μέσω θερμικής γήρανσης μπορούν να εξαγούν εξής συμπεράσματα:

- Συγκρίνοντας τα μη σταθεροποιημένα υλικά μεταξύ τους παρατηρούμε ότι όσον αφορά τη διαφοροποίηση του κάθε υλικού σε σχέση με τη τελική τιμή της αντοχής σε εφελκυσμό, μόνο το LLDPE παρουσιάζει αύξηση καθώς και το LDPE-T παραμένει σταθερό. Η μεγαλύτερη πτώση της τιμής παρατηρείται στο LLDPE/CB και το LDPE-A/CB. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αναμενόταν άνοδος της συγκεκριμένης ιδιότητας επομένως, εύκολα συμπεραίνεται ότι τα καθαρά υλικά παρουσία Carbon Black απέχουν περισσότερο από το προσδοκούμενο σε σχέση με τα καθαρά υλικά χωρίς Carbon Black.
  Σχετικά με τη ποσοστιαία επιμήκυνση κατά τη θραύση όλα τα υλικά εκτός LDPE-A παρουσιάζουν αύξηση του ποσοστού. Το αναμενόμενο αποτέλεσμα από τη βιβλιογραφία μας ήταν μία σχετική μείωση του ποσοστού η οποία θα ήταν μεγαλύτερη με την διάρκεια της θερμικής γήρανσης που θα έκανε το υλικό πιο ψαθυρό, κάτι όμως το οποίο όπως φαίνεται για τη αρχική στιγμή επιβεβαιώνεται μόνο για τις περιπτώσεις LDPE-A, ενώ τα χειρότερα υλικά φαίνονται να είναι τα LLDPE και LLDPE/CB αφού παρουσιάζουν την πιο απόμακρη από τα αναμενόμενα συμπεριφορά. Παράλληλα το σύστημα που βελτιστοποίησης που ανά
  Η μόνη ιδιότητα όπου όλα τα υλικά, με εξαίρεση το ΛΛΔΠΕ, όπου παρουσιάζουν το αποτέλεσμα που αναμενόταν είναι το μέτρο ελαστικότητας το οποίο έπρεπε να αυξηθεί άρα κατά τη διάρκεια της θερμική γήρανσης έγιναν πιο σκληρά, με το υλικό LLDPE να έχει την μεγαλύτερη τιμή.
- Προσπαθώντας να θεωρηθεί ένα υλικό ως το καλύτερο, ή το αυτό που αντέδρασε πιο ορθά θα πρέπει αρχικά να συγκριθούν τα υλικά σαν κατηγορίες και στη συνέχεια η συνταγές μεταξύ τους. Το LLDPE υλικό έχει αποκλειστεί για τους λόγους που έχουν προαναφερθεί, και από τη συμπεριφορά των υλικών με παρουσία Carbon Black σε σχέση με την αντοχή σε εφελκυσμό καταλήγουμε στο

συμπέρασμα πως τα καλύτερα υλικά να είναι το LDPE-T και LDPE-A. Μεταξύ τους από την σύγκριση των μέτρων ελαστικότητας επιβεβαιώνεται η διαφορά μεταξύ πολυαιθυλενίων που έχουν παραχθεί σε αυλωτό και κυλινδρικό αντιδραστήρα, ότι το LDPE-T είναι πιο σκληρό υλικό. Παράλληλα το σύστημα μεπου απείχε λιγότερο από τα αναμενόμενα και άρα αποδεικνύει ότι λειτούργησε πιο αποτελεσματικά ήταν η UV-3. Επομένως τα υλικά LDPE-A/UV-3 και LDPE-T/UV-3 θεωρούνται ως τα υλικά που επηρρεάστηκαν λιγότερο από τη θερμική γήρανση.

- Μία παρατήρηση που μπορεί εξαχθεί είναι πως τα υλικά δεν αντέδρασαν όπως ακριβώς αναμενόταν από την βιβλιογραφία, καθώς αναμένονταν αυξήσεις σε σ_{max} και E, ενώ η ποσοστιαία επιμήκυνση έπρεπε να μειωθεί αρκετά καθώς κατά τη θερμική γήρανση όπου τα υλικά μας εκτέθηκαν μέσα σε φούρνο με θερμοκρασία 100 °C για ένα χρόνο λόγω του φαινομένου των διασταυρώσεων που εμφανίζεται. Κάτι τέτοιο δε συνέβη αφού παρατηρείται σταθερή αντοχή σε εφελκυσμό, ενώ μεγάλες μειώσεις προέκυψαν στην τιμή της ποσοστιαία επιμήκυνσης (ε_{max}) ενώ όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας παρατηρούνται μεγάλες αυξήσεις. Παρόλα αυτά όμως τα σταθεροποιημένα υλικά είχαν μικρότερη απόκλιση σε σύγκριση με τα μη σταθεροποιημένα, κάτι το οποίο μας δίνει τη δυνατότητα να θεωρούμε τα συστήματα βελτιστοποίησης πετυχημένα,. Πιθανές αιτίες της απόκλισης μας μπορεί να είναι το γεγονός ότι τα καθαρά πολυμερή προ-σταθεροποιήθηκαν από τον κατασκευαστή με 1000 ppm πρωτογενών αντιοξειδωτικών, που προφανώς απορροφούσαν τις σχηματιζόμενες ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται κατά την έκθεση στη θερμότητα, προστατεύοντας έτσι το πολυμερές έναντι της θερμότητας, καθώς και το πάχος των δειγμάτων, που ήταν σχετικά μεγάλο οπότε εμπόδιζε τη γήρανση των υλικών.
- Το LLDPE σαν υλικό δεν είχε τόσο καλή συμπεριφορά καθώς η μεγάλη του επιμήκυνση και η παραμόρφωση του κατά τους εφελκυσμούς αλλοίωσαν τις μετρήσεις και δεν επέτρεψαν την μελέτη όλων των συστημάτων βελτιστοποίησης για να μπορεί να εξαχθεί βέβαιο συμπέρασμα για το κατά πόσο το υλικό βελτιώθηκε από τις συνταγές που δοκιμάστηκαν. Επίσης βλέποντας

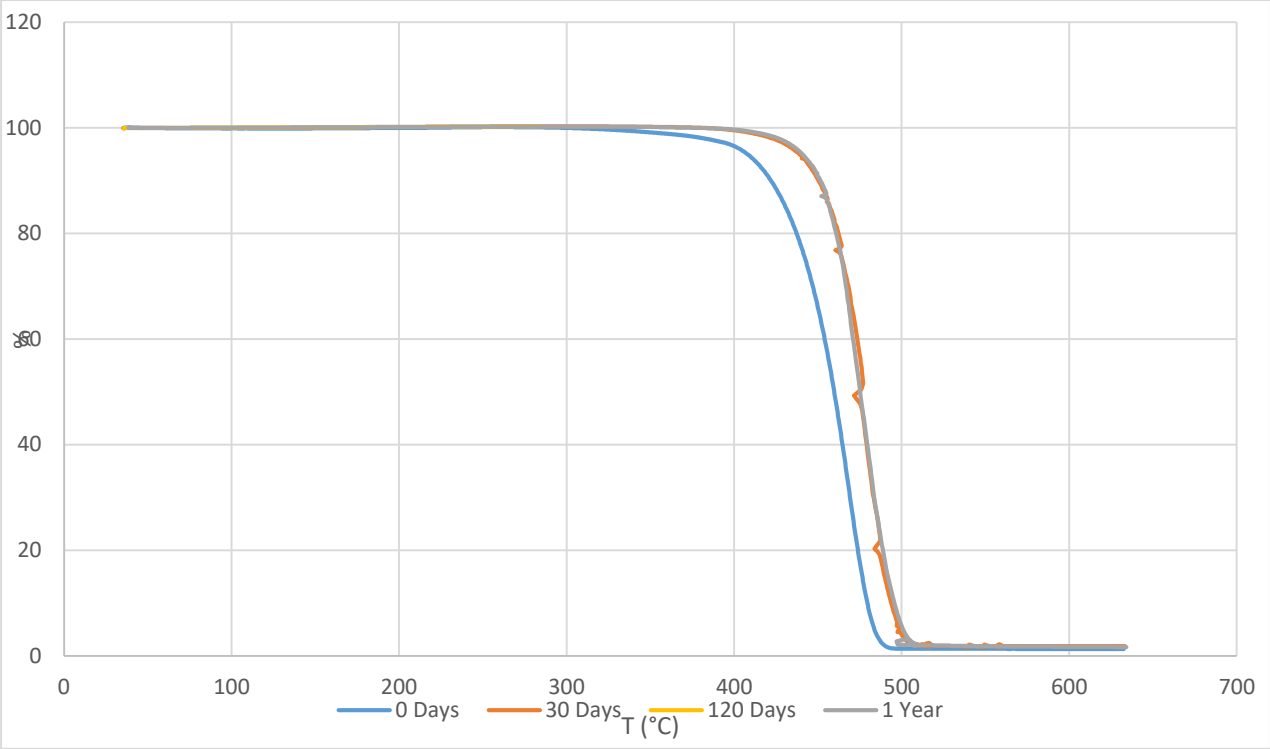
αυτές τις ανωμαλίες στους εφελκυσμούς, αποφασίσθηκε να μην μελετηθεί θερμικά για οικονομία χρόνου.

- Από τη θερμική μελέτη που κάναμε στις 3 κατηγορίες υλικών αποδεικνύεται αυτό που προαναφέρθηκε, πως τα υλικά δεν επηρεάστηκαν σε μεγάλο βαθμό. Μία πιθανή αιτία ίσως είναι το πάχος των δοκιμίων γήρανσης (3mm) το οποίο είναι σχετικά μεγάλο ώστε να παρατηρηθούν τα αποτελέσματα της οξείδωσης σε γρήγορο χρονικό διάστημα. Αν τα δοκίμια ήταν λεπτότερα (<2mm) οι συνέπειες της γήρανσης θα εμφανίζονταν γρηγορότερα.

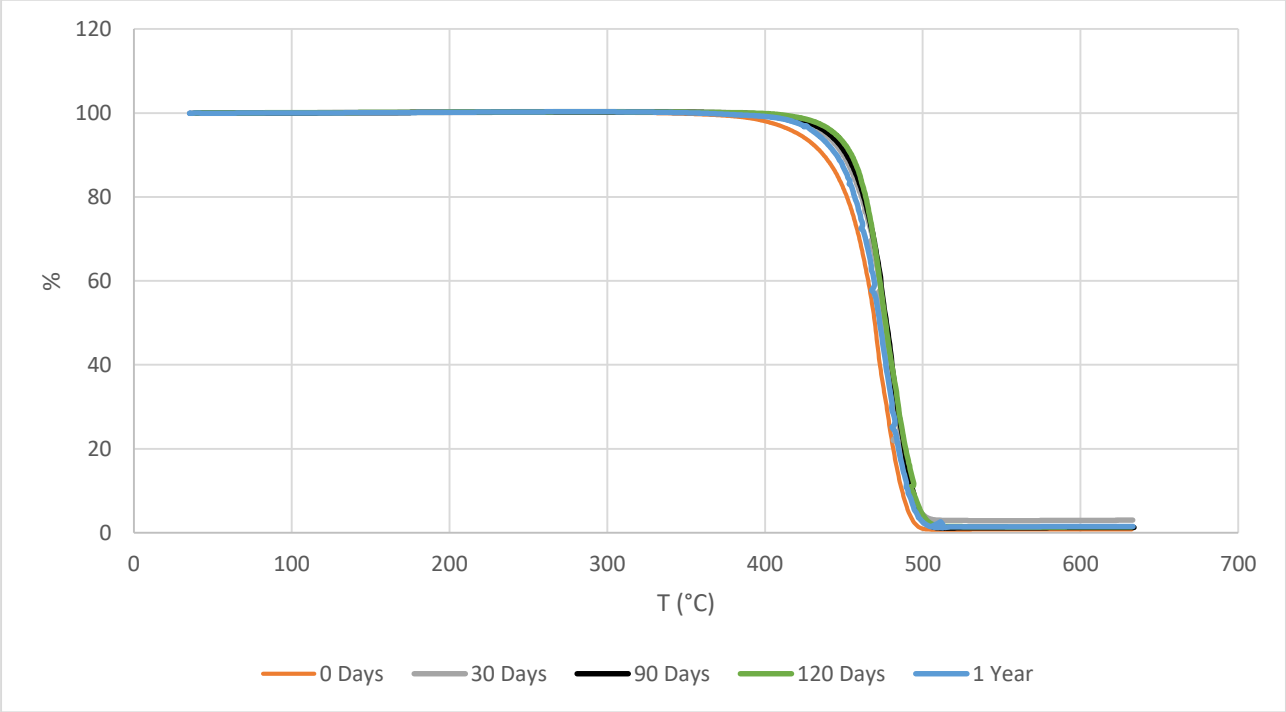
5.2. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Μελέτη σταθεροποιητών ακτινοβολίας και θερμικών σταθεροποιητών υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.
- Σύγκριση μελετών μεταξύ της επίδρασης της υπεριώδους ακτινοβολίας και της θέρμανσης.
- Μελέτη της θερμικής ρεολογικής σταθερότητας του πολυαιθυλενίου μέσω του δείκτη MFI και DSC.
- Δημιουργία νέων συνταγών όπου θα συνυπάρχουν επιβραδυντές καύσεις και σταθεροποιητές υπεριώδους ακτινοβολίας με σκοπό τη μέγιστη σταθεροποιήση των υλικών.

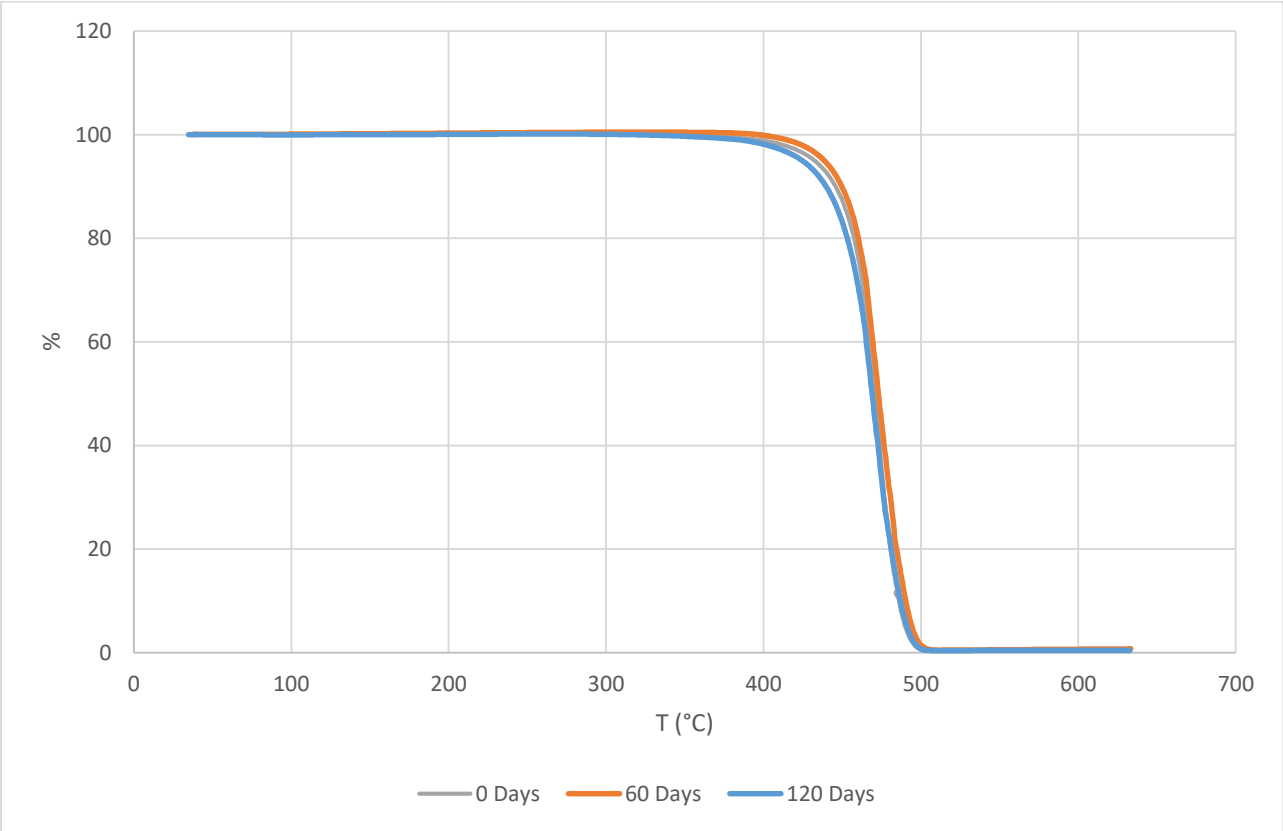
6.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ TGA



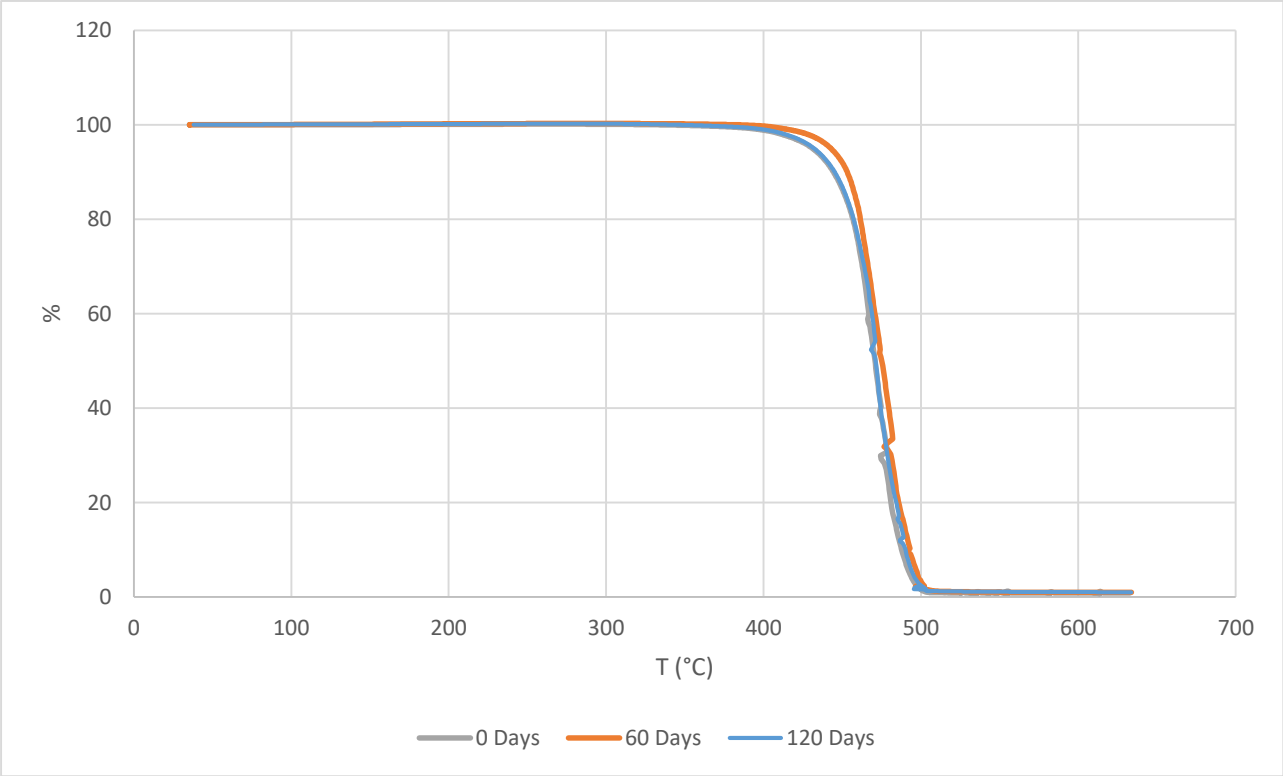
Διάγραμμα Α.1: Διάγραμμα TGA για το LDPE-A with Carbon Black Neat για 0, 30, 120 και 365 μέρες.



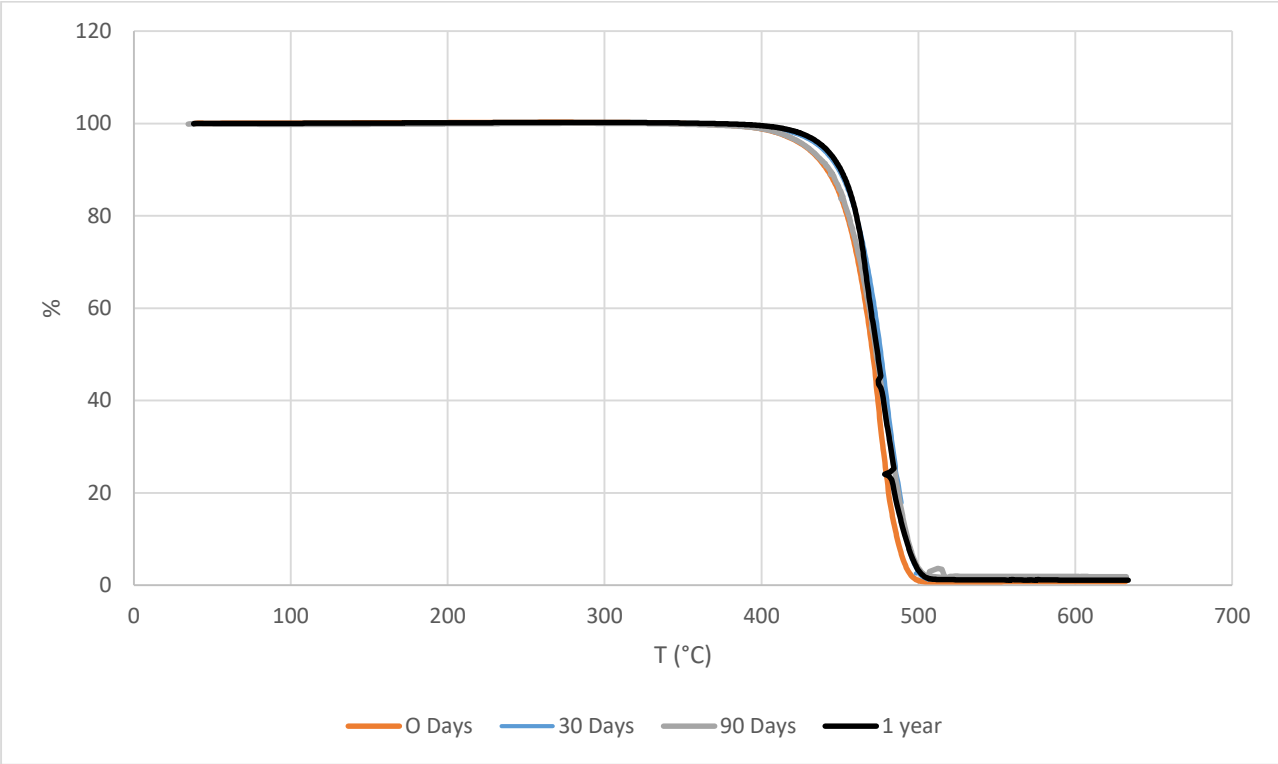
Διάγραμμα Α.2: Διάγραμμα TGA για το LDPE-A with Carbon Black UV-3 για 0, 30, 120 και 365 μέρες.



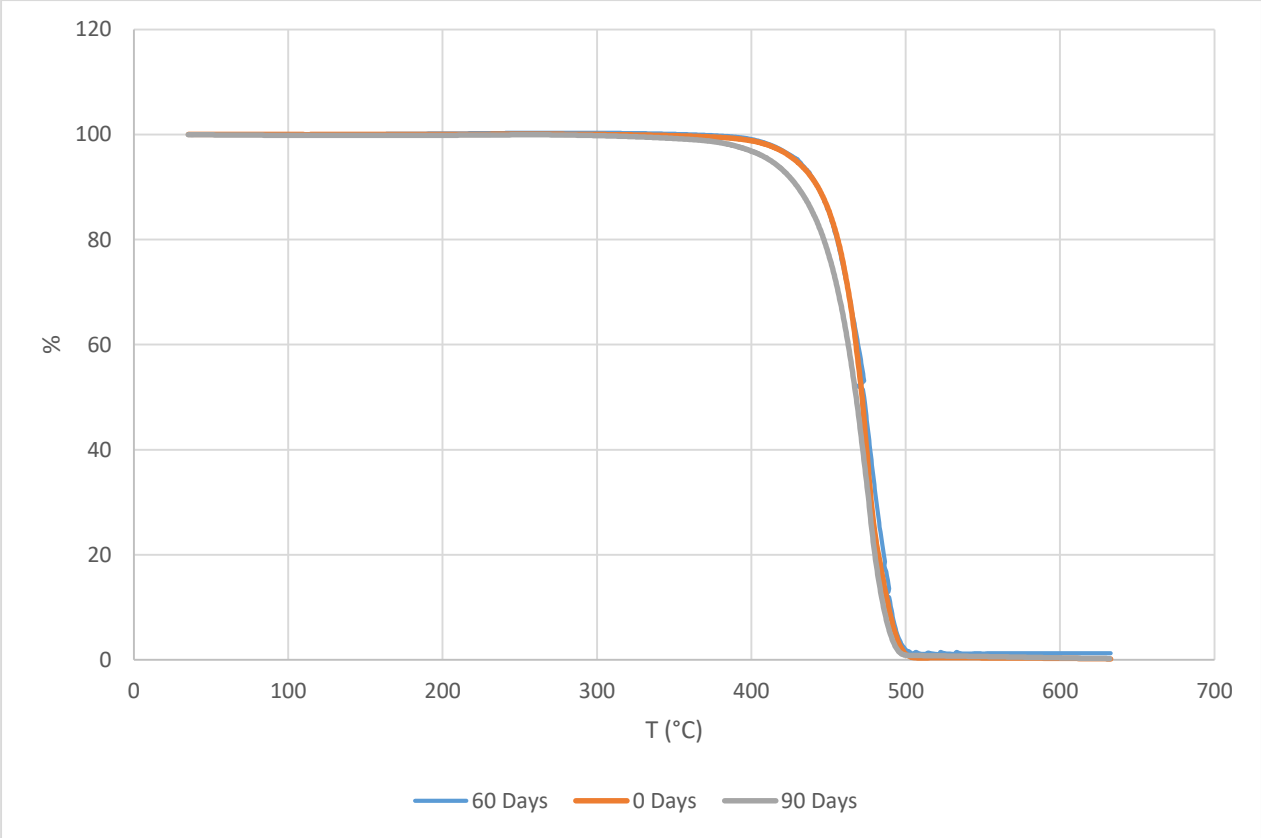
Διάγραμμα Α.3: Διάγραμμα TGA για το LDPE-A Neat για 0, 60 120 μέρες μέρες.



Διάγραμμα Α.4: Διάγραμμα TGA για το LDPE-A UV-3 για 0, 60 120 μέρες μέρες.



Διάγραμμα Α.5:Διάγραμμα TGA για το LDPE-T with Carbon Black Neat για 0, 30, 90 και 365 μέρες.



Διάγραμμα Α.6:Διάγραμμα TGA για το LDPE-T with Carbon Black UV-3 για 0, 30, και 90 μέρες.

7.ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Παρακάτω παρατίθενται οι μέσοι όροι της μέγιστης τάσης εφελκυσμού που παρελήφθησαν από κάθε τετράδα εφελκυσμών δειγμάτων σε κάθε χρονική στιγμή και σύσταση για όλους τους τύπους πολυαιθυλενίου.

Πίνακας Β.1: Μέσοι όροι μέγιστης τάσης εφελκυσμού (MPa) LDPE-A.

Days	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
0	17,7 ± 0,2	17,7 ± 1,3	16,6 ± 0,1	17,5 ± 0,1	16,8 ± 0,3
30	16,6 ± 0,5	16,5 ± 0,6	16,4 ± 0,4	18,2 ± 0,4	17,5 ± 0,4
60	16,8 ± 0,2	16,0 ± 0,9	16,3 ± 0,3	18,3 ± 0,3	17,8 ± 1,3
90	16,4 ± 0,9	17,6 ± 0,7	17,2 ± 0,4	18,8 ± 0,3	19,0 ± 0,7
120	18,3 ± 0,4	16,5 ± 0,6	18,5 ± 0,1	18 ± 0,4	18,1 ± 0,3
150	17,7 ± 0,3	16,5 ± 0,3	15,6 ± 0,2	19,3 ± 0,7	18,2 ± 0,2
240	17,1 ± 2,1	16,2 ± 0,9	17,1 ± 0,2	18,1 ± 0,4	17,5 ± 0,3
300	17,7 ± 0,6	16,7 ± 0,2	17,2 ± 0,2	18,2 ± 0,6	17,4 ± 0,9
365	16,8 ± 0,1	16,6 ± 0,4	17,0 ± 0,3	17,7 ± 0,2	17,5 ± 0,3

Πίνακας Β.2: Μέσοι όροι μέγιστης τάσης εφελκυσμού (MPa) LDPE-T.

Days	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
0	18,4 ± 9,0	17,9 ± 0,2	17,2 ± 0,2	17,3 ± 2,3	18,1 ± 0,3
30	17,7 ± 0,3	18,4 ± 1,0	17,7 ± 0,4	18,6 ± 1,7	18,7 ± 0,5
60	17,5 ± 1,0	18,3 ± 0,2	17,5 ± 0,2	19,3 ± 0,3	18,9 ± 0,4
90	17,6 ± 0,3	18,4 ± 0,2	17,3 ± 0,3	19,4 ± 0,3	18,0 ± 0,1
120	17,3 ± 0,1	17,4 ± 0,3	16,6 ± 0,2	19,1 ± 1,0	18,2 ± 0,5
150	- -	17,2 ± 0,3	16,5 ± 0,1	18,6 ± 0,4	18,0 ± 0,3
240	17,4 ± 0,1	17,4 ± 0,3	17,5 ± 0,3	17,3 ± 1,6	18,4 ± 0,6
300	18,5 ± 0,2	16,8 ± 0,8	17,4 ± 0,2	19,3 ± 0,4	18,9 ± 0,2
365	18,4 ± 0,1	17,6 ± 0,5	17,2 ± 0,2	18,7 ± 0,3	18,7 ± 0,1

Πίνακας Β.3: Μέσοι όροι μέγιστης τάσης εφελκυσμού (MPa) LLDPE.

Days	Neat			UV-1			UV-2			UV-3			UV-8		
0	13,2	±	0,3	13,5	±	0,2	13,9	±	0,3	13,7	±	0,1	16,4	±	0,6
30	14,1	±	1,8	14,7	±	1,1	16,5	±	0,3	15,2	±	0,5	17,3	±	0,8
60	13,1	±	1,3	14,4	±	0,2	16,3	±	0,8	13,5	±	1,1	15,4	±	0,3
90	15,7	±	0,4	16,1	±	3,0	15,3	±	0,4	13,6	±	0,7	16,1	±	1,2
120	14,4	±	0,2	14,2	±	0,7	15,7	±	0,4	13,7	±	0,2	15,9	±	1,1
180	15,7	±	0,2	14,2	±	0,4	15,1	±	1,6	14,3	±	1,5	14,9	±	0,3
270	14,7	±	0,6	14,5	±	0,5	15,5	±	1,4	-	-	-	-	-	-
360	15,2	±	0,3	14,2	±	0,6	15,0	±	0,9	13,7	±	1,1	15,1	±	0,6

Πίνακας Β.4: Μέσοι όροι μέγιστης τάσης εφελκυσμού (MPa) LLDPE with Carbon Black.

Days	Neat			UV-1			UV-2			UV-3			UV-8		
0	15,1	±	0,3	16,1	±	0,9				15,4	±	0,2	16,2	±	0,3
30	18,6	±	0,4	15,6	±	1,3	15,0	±	0,4	14,7	±	1,3	15,7	±	0,2
60	13,1	±	2,8	15,3	±	0,0	16,2	±	1,3	15,3	±	0,4	15,1	±	0,6
90	15,2	±	0,8	16,0	±	0,9	15,8	±	0,8	14,8	±	0,9	17,3	±	0,4
120	13,0	±	2,2	15,3	±	1,0									
180	9,7	±	1,8	15,8	±	0,5	15,7	±	0,8						
270	-			15,5	±	0,8	15,5	±	0,5						
360	9,2	±	0,8	15,6	±	0,9	15,5	±	0,4						

Πίνακας B.5: Μέσοι όροι μέγιστης τάσης εφελκυσμού (MPa) LDPE-T with Carbon Black.

Days	**Neat**			**UV-1**			**UV-2**			**UV-3**			**UV-8**		
0	18,4	±	0,8	17,7	±	0,4	17,1	±	0,3	16,8	±	0,9	18,6	±	0,5
30	19,4	±	0,9	19,3	±	0,3	18,4	±	0,3	18,8	±	0,1	20,0	±	1,0
60				18,8	±	0,4	18,1	±	0,5	18,8	±	0,2	19,9	±	0,3
90	16,8		2,1	18,2	±	0,4	17,7	±	0,4	18,0	±	0,2	19,2	±	0,4
120	18,0	±	1,6				18,9	±	0,2	17,6	±	0,4	18,2	±	0,5
150	17,6	±	2,4	19,0	±	0,3	18,5	±	0,9	19,2	±	0,3	20,1	±	0,3
240	17,3	±	0,4	18,2	±	0,7	12,2	±	6,2	18,7	±	0,3	19,2	±	0,3
300	15,9	±	1,1	18,1	±	0,4	17,8	±	0,6	18,0	±	0,5	18,8	±	0,6
365	15,3	±	0,7	17,4	±	0,7	16,6	±	0,5	17,5	±	0,3	19,2	±	0,5

Πίνακας B.6: Μέσοι όροι μέγιστης τάσης εφελκυσμού (MPa) LDPE-A with Carbon Black.

Days	Neat			UV-1			UV-2			UV-3			UV-8		
0	19,0	±	0,2	17,9	±	0,2	17,2	±	0,2	13,4	±	4,1	18,1	±	0,3
30	16,2	±	1,7	14,1	±	3,2	16,4	±	0,8	16,2	±	0,5	15,7	±	0,3
60	15,0	±	1,8	15,7	±	0,3	16,2	±	0,5	16,5	±	0,5	16,0	±	0,4
90				18,4	±	0,2	17,3	±	0,3	19,4	±	0,3	18,8	±	0,4
120	17,2	±	4,4	17,9	±	3,1	16,8	±	0,2	18,1	±	0,5	16,4	±	0,6
150	15,8	±	2,1	16,2	±	0,9	15,5	±	0,9	15,2	±	0,3	16,3	±	0,4
240	16,1	±	2,1	17,4	±	2,0	16,8	±	0,7	16,7	±	0,4	17,2	±	0,3
300	14,9	±	1,3	16,8	±	0,2	17,3	±	0,8	16,6	±	0,6	16,5	±	0,2
365	14,3	±	2,1	15,9	±	0,5	16,8	±	0,8	16,1	±	0,5	16,2	±	0,4

Παρακάτω παρατίθενται οι μέσοι όροι την επιμήκυνσης κατά την θραύσης που παρελήφθησαν από κάθε τετράδα εφελκυσμών δειγμάτων σε κάθε χρονική στιγμή και σύσταση για όλους τους τύπους πολυαιθυλενίου.

Πίνακας B.7: Μέσοι όροι ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση LDPE-A.

Days	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
0	82,2 ± 2,2	84,5 ± 6,2	87,7 ± 3,2	74,0 ± 3,4	76,6 ± 4,0
30	75,8 ± 3,7	97,8 ± 6,6	104,8 ± 7,1	80,4 ± 4,0	93,5 ± 8,3
60	77,6 ± 3,4	93,3 ± 13,6	104,9 ± 5,5	87,4 ± 0,5	86,6 ± 2,5
90	79,5 ± 2,2	84,1 ± 5,6	96,5 ± 3,7	87,5 ± 7,5	84,7 ± 3,3
120	82,1 ± 3,5	93,5 ± 6,2	92,6 ± 3,8	90,6 ± 4,8	93,6 ± 2,0
150	86,1 ± 4,3	98,1 ± 18,6	101,7 ± 3,8	93,4 ± 5,4	89,0 ± 6,8
240	91,1 ± 12,3	101,8 ± 16,0	114,1 ± 3,1	91,9 ± 6,1	94,4 ± 5,6
300	88,1 ± 8,3	92,1 ± 1,7	93,7 ± 2,3	93,2 ± 16,5	97,1 ± 2,3
365	80,5 ± 3,6	93,8 ± 8,4	92,4 ± 1,8	92,0 ± 15,0	91,0 ± 8,8

Πίνακας B.8: Μέσοι όροι ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση LDPE-T.

Days	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
0	62,1 ± 1,3	84,0 ± 4,0	81,9 ± 1,3	80,0 ± 8,0	79,0 ± 3,1
30	69,4 ± 4,2	85,4 ± 6,2	94,6 ± 4,6	79,8 ± 6,6	76,1 ± 5,2
60	63,8 ± 13,1	82,9 ± 3,9	80,8 ± 3,8	78,7 ± 1,4	8,5 ± 7,6
90	74,3 ± 1,5	78,2 ± 3,5	75,3 ± 7,4	80,2 ± 6,4	82,8 ± 2,7
120	78,3 ± 3,2	94,2 ± 6,0	83,8 ± 5,0	86,4 ± 5,3	81,0 ± 5,8
150		91,9 ± 6,6	85,4 ± 5,1	87,2 ± 2,8	86,3 ± 9,1
240	77,5 ± 1,7	84,8 ± 6,9	84,4 ± 2,2	96,6 ± 5,1	86,4 ± 7,5
300	63,5 ± 5,0	85,7 ± 13,5	73,5 ± 1,3	73,4 ± 2,4	77,2 ± 3,9
365	72,9 ± 2,0	78,2 ± 2,6	79,3 ± 2,8	77,4 ± 3,4	76,8 ± 4,1

Πίνακας B.9: Μέσοι ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση LLDPE.

Days	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
0	426,3 ± 27,2	1262,0 ± 37,4	1256,0 ± 66,8	979,6 ± 39,7	492,4 ± 191,4
30	1004,1 ± 20,3	1124,7 ± 80,2	1175,5 ± 33,8	651,1 ± 22,4	688,1 ± 28,5
60	1000,5 ± 42,7	1094,8 ± 64,3	1065,3 ± 180,3	560,0 ± 164,4	720,4 ± 33,9
90	1020,6 ± 40,8	1087,1 ± 122,0	1175,0 ± 46,8	645,5 ± 77,9	781,4 ± 126,9
120	983,8 ± 88,4	1146,5 ± 46,5	1173,1 ± 38,1	649,6 ± 126,7	757,7 ± 115,0
180	1181,7 ± 55,6	1121,2 ± 52,6	946,9 ± 291,4	466,4 ± 148,1	583,3 ± 24,4
270	880,4 ± 21,5	826,9 ± 214,5	1208,5 ± 72,0		
360	1188,5 ± 101,4	1196,3 ± 78,2	1160,2 ± 85,0	471,5 ± 135,7	591,7 ± 37,7

Πίνακας B.10: Μέσοι όροι ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση LLDPE with Carbon Black.

Days	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
0	439,5 ± 13,0	574,9 ± 247,9		990,0 ± 30,0	1024,0 ± 17,0
30	179,0 ± 15,7	1113,7 ± 38,4	1123,9 ± 23,2	698,6 ± 210,6	874,2 ± 44,1
60	208,2 ± 19,8	1120,8 ± 53,0	1143,0 ± 21,7	823,9 ± 47,2	845,6 ± 118,3
90	177,6 ± 13,3	1146,7 ± 49,1	1121,5 ± 23,1	730,3 ± 145,4	882,9 ± 36,7
120	178,0 ± 7,4	1121,4 ± 25,1			
180	367,7 ± 139,1	1186,8 ± 47,7	1140,2 ± 71,6		
270		1199,0 ± 30,0	1139,7 ± 78,6		
360	198,8 ± 68,5	956,2 ± 30,3	918,0 ± 82,7		

Πίνακας B.11: Μέσοι όροι ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση LDPE-T with Carbon Black.

Days	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
0	114,4 ± 26,7	88,7 ± 8,9	85,7 ± 3,7	75,4 ± 6,1	81,6 ± 2,0
30	136,0 ± 11,4	67,4 ± 2,5	77,4 ± 1,0	70,4 ± 4,5	74,9 ± 5,4
60		17,5 ± 0,5	73,3 ± 2,2	73,2 ± 2,3	75,6 ± 3,8
90	144,6 37,9	73,4 ± 1,7	74,3 ± 2,1	70,6 ± 3,7	78,6 ± 6,5
120	118,8 ± 24,8		74,7 ± 3,7	72,3 ± 2,4	74,9 ± 6,0
150	147,4 ± 59,5	73,4 ± 2,9	73,1 ± 3,0	73,0 ± 3,1	72,8 ± 3,5
240	113,4 ± 4,3	80,7 ± 4,0	355,5 ± 193,1	82,0 ± 4,0	88,4 ± 1,4
300	109,3 ± 15,3	85,7 ± 4,4	74,4 ± 3,3	73,5 ± 3,3	77,3 ± 4,3
365	102,9 ± 6,7	85,8 ± 3,5	75,7 ± 2,6	77,5 ± 4,4	79,4 ± 2,5

Πίνακας B.12: Μέσοι όροι ποσοστιαίας επιμήκυνσης κατά τη θραύση LDPE-A with Carbon Black.

Days	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
0	70,4 ± 1,6	84,0 ± 4,0	81,9 ± 1,3	200,9 ± 128,1	79,0 ± 3,1
30	87,2 ± 6,7	159,8 ± 118,7	104,4 ± 11,6	89,4 ± 6,0	89,5 ± 9,5
60	95,4 ± 25,4	102,9 ± 12,4	100,3 ± 9,4	74,9 ± 3,1	80,8 ± 4,3
90		78,2 ± 3,5	75,3 ± 7,4	80,2 ± 6,4	80,5 ± 7,6
120	98,0 ± 19,5	91,6 ± 17,8	98,7 ± 7,3	77,5 ± 4,8	82,2 ± 2,8
150	97,6 ± 11,5	88,2 ± 1,4	91,8 ± 5,8	92,6 ± 3,0	93,4 ± 4,0
240	95,0 ± 12,3	97,3 ± 15,3	102,7 ± 9,5	89,5 ± 3,2	92,6 ± 8,1
300	100,4 ± 20,6	92,1 ± 1,7	99,8 ± 6,6	83,4 ± 6,1	87,9 ± 3,3
365	101,9 ± 8,1	94,0 ± 2,0	92,9 ± 1,4	82,7 ± 5,7	84,3 ± 4,4

Παρακάτω παρατίθενται οι μέσοι όροι του μέτρου ελαστικότητας κατά την θραύσης που παρελήφθησαν από κάθε τετράδα εφελκυσμών δειγμάτων σε κάθε χρονική στιγμή και σύσταση για όλους τους τύπους πολυαιθυλενίου.

Πίνακας Β.13: Μέσοι όροι μέτρου ελαστικότητας (MPa) LDPE-A.

Days	Neat			UV-1			UV-2			UV-3			UV-8		
0	160,2	±	2,2	133,4	±	6,7	127,8	±	5,1	132,7	±	2,3	127,4	±	1,9
30	158,1	±	8,3	185,3	±	34,7	211,2	±	13,6	242,7	±	13,3	226,1	±	23,4
60	144,1	±	3,4	230,9	±	34,5	2323,0	±	7,4	242,3	±	6,5	234,4	±	21,4
90	148,1	±	10,0	198,3	±	6,6	214,7	±	6,8	208,7	±	8,8	201,5	±	2,9
120	264,9	±	37,7	262,3	±	11,1	263,0	±	38,9	236,7	±	12,6	204,5	±	27,4
150	240,5	±	17,7	217,3	±	8,8	232,2	±	10,7	212,8	±	23,7	199,9	±	29,5
240	224,5	±	11,9	206,3	±	9,7	228,4	±	11,3	222,6	±	9,1	229,4	±	7,9
300	236,0	±	8,6	238,2	±	8,5	244,2	±	10,1	234,0	±	4,7	232,5	±	5,0
365	244,5	±	3,3	241,4	±	6,7	258,0	±	9,4	241,3	±	11,4	244,3	±	1,6

Πίνακας Β.14: Μέσοι όροι μέτρου ελαστικότητας (MPa) LDPE-T.

Days	Neat			UV-1			UV-2			UV-3			UV-8		
0	241,9	±	15,7	199,7	±	2,9	200,5	±	1,7	204,9	±	32,8	176,2	±	5,2
30	182,9	±	2,1	329,8	±	30,8	287,4	±	40,2	293,3	±	36,4	303,3	±	13,6
60	185,7	±	8,9	310,2	±	56,5	296,4	±	18,6	303,5	±	41,3	236,3	±	5,0
90	177,5	±	3,5	272,4	±	3,5	259,2	±	6,3	240,6	±	11,7	262,8	±	4,6
120	254,7	±	7,5	263,2	±	38,6	278,6	±	12,2	252,8	±	42,3	214,6	±	42,0
150		±		257,3	±	37,5	274,7	±	1,9	244,9	±	40,0	263,0	±	26,3
240	254,7	±	12,7	278,3	±	23,3	263,8	±	8,4	284,5	±	10,0	274,3	±	7,5
300	314,4	±	8,4	243,5	±	14,7	310,2	±	28,4	308,6	±	12,0	294,7	±	19,5
365	310,0	±	5,9	278,8	±	15,6	323,0	±	8,8	326,0	±	3,3	291,1	±	39,8

Πίνακας B.15: Μέσοι όροι μέτρου ελαστικότητας (MPa) LLDPE.

Days	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
0	154,0 ± 10,0	80,1 ± 8,9	79,5 ± 7,6	72,3 ± 4,8	94,7 ± 0,8
30	131,3 ± 26,4	148,8 ± 16,4	162,7 ± 6,9	168,6 ± 7,3	169,7 ± 3,1
60	136,7 ± 12,2	153,3 ± 8,5	161,3 ± 4,3	132,7 ± 2,6	121,3 ± 6,7
90	169,6 ± 10,1	161,1 ± 4,5	132,6 ± 4,8	133,0 ± 6,0	126,4 ± 4,9
120	137,7 ± 5,0	132,3 ± 12,9	149,1 ± 3,0	154,3 ± 8,2	145,4 ± 6,8
180	167,6 ± 8,3	155,8 ± 5,4	178,2 ± 32,3	188,8 ± 6,6	170,2 ± 7,5
270	166,9 ± 14,0	198,9 ± 12,4	165,5 ± 9,9		
360	212,5 ± 15,1	151,9 ± 11,4	159,5 ± 8,3	189,3 ± 9,7	177,2 ± 3,4

Πίνακας B.16: Μέσοι όροι μέτρου ελαστικότητας (MPa) LLDPE with Carbon Black.

Days	Neat	UV-1	UV-2	UV-3	UV-8
0	132,0 ± 13,0	110,4 ± 11,0		96,6 ± 8,7	104,0 ± 5,0
30	207,2 ± 18,8	148,6 ± 12,0	130,4 ± 4,6	136,8 ± 3,3	136,5 ± 7,8
60	196,2 ± 25,6	130,7 ± 9,8	123,7 ± 6,5	118,4 ± 1,5	117,5 ± 6,0
90	168,0 ± 17,7	167,5 ± 7,5	132,2 ± 8,4	124,7 ± 5,1	120,8 ± 8,8
120	144,5 ± 13,7	130,0 ± 7,3			
180	85,0 ± 19,0	158,7 ± 4,6	169,5 ± 13,1		
270		155,2 ± 8,0	145,9 ± 18,0		
360	107,2 ± 12,3	205,0 ± 13,2	188,8 ± 23,8		

Πίνακας B.17: Μέσοι όροι μέτρου ελαστικότητας (MPa) LDPE-T with Carbon Black.

Days	Neat			UV-1			UV-2			UV-3			UV-8		
0	140,2	±	5,8	199,7	±	2,6	186,7	±	1,3	183,7	±	4,5	177,3	±	5,8
30	289,4	±	16,2	356,9	±	19,6	303,7	±	12,8	288,7	±	7,3	322,0	±	27,9
60				311,4	±	14,9	319,5	±	27,2	302,5	±	11,3	292,7	±	14,6
90	197,5	±	18,2	275,5	±	13,4	280,9	±	4,0	254,9	±	3,6	256,3	±	7,1
120	255,6	±	8,2				333,3	±	35,1	274,6	±	24,9	FALSE	±	4,2
150	272,7	±	24,3	337,0	±	13,5	337,5	±	11,3	316,5	±	9,7	315,3	±	13,7
240	245,5	±	31,6	285,8	±	15,2	247,6	±	23,1	278,1	±	5,5	265,1	±	18,3
300	276,5	±	8,3	279,6	±	7,2	314,0	±	18,0	267,8	±	9,8	293,6	±	15,9
365	259,5	±	36,7	305,5	±	22,3	327,0	±	2,3	314,6	±	9,5	298,0	±	11,2

Πίνακας B.18: Μέσοι όροι μέτρου ελαστικότητας (MPa) LDPE-A with Carbon Black.

Days	Neat			UV-1			UV-2			UV-3			UV-8		
0	133,8	±	5,3	146,0	±	3,8	139,8	±	3,8	144,6	±	6,5	138,6	±	0,9
30	211,3	±	18,2	210,6	±	7,6	214,1	±	4,9	205,0	±	3,2	188,7	±	13,8
60	219,2	±	16,8	227,0	±	4,2	224,1	±	5,3	218,8	±	7,8	219,0	±	1,8
90	209,2	±	6,3	218,4	±	7,4	209,0	±	2,0	204,8	±	7,4	206,5	±	3,5
120	240,5	±	41,9	175,9	±	5,9	268,6	±	5,4	250,3	±	46,5	251,8	±	9,1
150	241,1	±	30,6	262,4	±	35,9	263,1	±	10,7	187,5	±	15,0	184,0	±	29,4
240	224,7	±	11,9	231,7	±	16,7	220,1	±	4,2	235,2	±	10,2	220,1	±	11,7
300	232,9	±	7,6	238,2	±	8,5	231,3	±	12,5	233,4	±	8,7	223,3	±	4,4
365	248,8	±	17,5	256,1	±	10,7	244,8	±	3,3	251,2	±	8,5	234,4	±	6,4