



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***Πυρανθεκτικοί και Σταθεροί σε Ηλιακή
Ακτινοβολία Σωλήνες Προστασίας Καλωδίων
Τύπου HFLS με βάση το PP***

Αυξέντης Βαφειάδης

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Σταματίνα Ν. Βουγιούκα

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2022

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, στα πλαίσια προπτυχιακών σπουδών στη Σχολή των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος του 2021-2022. Αντικείμενο μελέτης ήταν η ανάπτυξη κατάλληλων συστάσεων με βάση το πολυπροπυλένιο για κατασκευή πυρανθεκτικών σωλήνων προστασίας καλωδίων σε εξωτερικούς χώρους.

Αρχικά, περισσότερο απ' όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια το Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Κα Σταματίνα Ν. Βουγιούκα, επιβλέπουσα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής, αλλά και για την καθοδήγηση και συμπαράσταση που παρείχε σε εμένα και σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου καθόλο το διάστημα που βρισκόμουν εκεί.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Αθανάσιο Πορφυρή, για την άψογη συνεργασία τόσο κατά την εκπόνηση των εργαστηριακών πειραμάτων όσο και κατά την συγγραφή της διπλωματικής μου εργασίας. Ήταν τιμή μου που δούλεψα ένα ολόκληρο εξάμηνο μαζί του και του είμαι πραγματικά ευγνώμων για την καθοδήγηση, τις γνώσεις, τη βοήθεια και την υπομονή που μου έδειξε και πρόσφερε. Ελπίζω να είναι ικανοποιημένος με την βοήθεια που του πρόσφερα και να συνείσφερα με τον δικό μου τρόπο έστω και στο ελάχιστο, στην δική του έρευνα.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στην τριμελή εξεταστική επιτροπή για τον χρόνο που διέθεσαν για την κριτική ανάγνωση της εργασίας μου.

Ακόμη, οφείλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών μου με την παρουσία τους δημιούργησαν ένα εξαιρετικά ευχάριστο κλίμα, κάνοντας την εκπόνηση της διπλωματικής σε μεγάλο βαθμό διασκεδαστική. Πραγματικά ο καιρός πέρασε πολύ γρήγορα και πιστεύω πως το στοιχείο αυτό της οικογένειας που επικρατούσε βοήθησε στο να βγει ένα πολύ καλό αποτέλεσμα.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω από τις ευχαριστίες ένα από τα πιο σημαντικά κομμάτια στη ζωή κάθε ανθρώπου, τα αγαπημένα του πρόσωπα. Η οικογένεια και οι φίλοι μου, και πιο συγκεκριμένα ορισμένα άτομα που είναι μαζί μου επί καθημερινή βάση, ήταν και είναι ο λόγος που κατάφερα να ολοκληρώσω επιτυχώς τις σπουδές μου. Η συμπαράσταση και η ενθάρρυνση που μου πρόσφεραν και προσφέρουν καθημερινά ήταν και είναι πολύτιμη, και γι' αυτό θα ήθελα να τους ευχαριστήσω για όλα.

Περιεχόμενα

Πρόλογος / Ευχαριστίες	i
Περιεχόμενα	iii
Κατάλογος Πινάκων	vi
Κατάλογος Διαγραμμάτων	vii
Κατάλογος Εικόνων	x
Περίληψη	xiii
Abstract.....	xv
Κεφάλαιο 1: Πολυπροπυλένιο	1
1.1. Εισαγωγή	1
1.2. Ιδιότητες Πολυπροπυλενίου.....	1
1.3. Εφαρμογές Πολυπροπυλενίου.....	3
Κεφάλαιο 2: Οξείδωση-Αυτοοξείδωση Πολυπροπυλενίου και Σταθεροποιητές	5
2.1. Κύκλος οξειδωτικής υποβάθμισης Πολυμερών	5
2.2. Αντιοξειδωτικά.....	8
2.3. Σταθεροποιητές ακτινοβολίας	9
2.4. Παρεμποδισμένες Αμίνες (Hindered Amine Light Stabilizers – HALS).....	11
Κεφάλαιο 3: Επιβραδυντές Καύσης- Flame Retardants (FRs).....	13
3.1. Εισαγωγή	13
3.2. Μηχανισμοί λειτουργίας επιβραδυντών καύσης	13
3.2.1. Σύστημα Στερεής φάσης - Διογκούμενης φάσης (Intumescent Flame Retardant).....	14
3.2.2. Μηχανισμός Αέριας Φάσης (Gas Phase)	16
3.2.3. Παραδείγματα Μηχανισμών επιβραδυντών καύσης	17
3.2.4. HALS ως επιβραδυντές καύσης.....	21
3.2.5. Αλληλεπίδραση HALS και Επιβραδυντών καύσης	23

Κεφάλαιο 4: Σκοπός της Εργασίας	25
4.1. Σύστημα PP/PP-IFR/PP-NOR116/PP-IFR-NOR116	25
Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος	28
5.1. Πρώτες ύλες - Αντιδραστήρια	28
5.1.1. Παρεμποδισμένες αμίνες (HALS)	28
5.1.2. Επιβραδυντές Καύσης- Flame retardants (FRs)	30
5.2. Πειραματική διαδικασία	32
5.2.1. Εκβολή Δικόχλιου Συστήματος	34
5.2.2. Μορφοποίηση - Θερμοπρέσσα	36
5.2.3. Μορφοποίηση με Έγχυση (Injection)	37
5.3. Χαρακτηρισμός Πρώτων υλών και Προϊόντων	39
5.3.1. Δοκιμή UL94V – Προσδιορισμός Πυρανθεκτικότητας	39
5.3.2. Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)	41
5.3.3. Μηχανικές ιδιότητες	42
5.3.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	45
5.3.5. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	46
5.3.6. Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	49
5.3.7. Γήρανση	50
Κεφάλαιο 6: Χαρακτηρισμός Συστάσεων πριν την Γήρανση	51
6.1. Πίνακες Συστάσεων που οδηγήθηκαν προς χαρακτηρισμό	51
6.2. Χαρακτηρισμός συστάσεων με μηχανισμό στερεάς φάσης (FR3)	54
6.2.1. Θερμικές Ιδιότητες	54
6.2.2. Έλεγχος Πυρανθεκτικότητας (UL94)	58
6.2.3. Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)	61
6.2.4. Μηχανικές ιδιότητες	63
6.3. Χαρακτηρισμός συστάσεων με μηχανισμό στερεάς-αέριας φάσης (FR22)	

6.3.1.	Θερμικές Ιδιότητες.....	65
6.3.2.	Έλεγχος Πυρανθεκτικότητας (UL94)	67
6.3.3.	Ρυθμός ροής Τήγματος (MFR).....	68
6.3.4.	Μηχανικές ιδιότητες.....	69
6.4.	Χαρακτηρισμός συστάσεων με μηχανισμό αέριας φάσης (FR29)	71
6.4.1.	Θερμικές Ιδιότητες.....	71
6.4.2.	Έλεγχος Πυρανθεκτικότητας (UL94)	73
6.4.3.	Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR).....	77
6.4.4.	Μηχανικές ιδιότητες.....	78
6.5.	Βελτιστοποίηση Αντοχής στην κρούση FR3 και FR22	80
6.5.1.	Θερμικές Ιδιότητες.....	80
6.5.2.	Έλεγχος Πυρανθεκτικότητας (UL94)	83
6.5.3.	Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR).....	88
6.5.4.	Μηχανικές ιδιότητες.....	90
Κεφάλαιο 7: Γήρανση και Χαρακτηρισμός Συστάσεων μετά από αυτήν .95		
7.1.1.	Γήρανση συστάσεων με μηχανισμό στερεάς φάσης (FR3)	97
7.1.2.	Γήρανση FR22	105
7.1.3.	Γήρανση FR29.....	113
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα – Μελλοντική Έρευνα.....123		
8.1.	Συμπεράσματα.....	123
8.2.	Μελλοντική Έρευνα.....	124
Βιβλιογραφία		126
Παράρτημα.....		130

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν	28
Πίνακας 2: Συστάσεις με μηχανισμό Στερεάς Φάσης (FR3)	33
Πίνακας 3: Συστάσεις με μηχανισμό Στερεάς-Αέριας Φάσης (FR22)	33
Πίνακας 4: Συστάσεις με μηχανισμό Αέριας Φάσης (FR29)	34
Πίνακας 5: Κριτήρια Χαρακτηρισμού Πυρανθεκτικότητας	40
Πίνακας 6: Συστάσεις δειγμάτων αναφοράς	51
Πίνακας 7: Συστάσεις με μηχανισμό Στερεάς φάσης (FR3)	52
Πίνακας 8: Συστάσεις με μηχανισμό Στερεάς-Αέριας φάσης (FR22).....	52
Πίνακας 9: Συστάσεις με μηχανισμό Αέριας φάσης (FR29)	53
Πίνακας 10: Διάφορες δοκιμές συστάσεων αέριας φάσης	53
Πίνακας 11: Τιμές θερμοκρασίας έναρξης οξείδωσης για τα αναγραφόμενα δείγματα	54
Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων	94
Πίνακας 13: Συστάσεις που τοποθετήθηκαν στο φούρνο για θερμική γήρανση	95
Πίνακας 14: Συγκεντρωτικός πίνακας μεταβολών κατάταξης πυρανθεκτικότητας και μετρήσεων εφελκυσμού μετά τις 60 ημέρες θερμικής γήρανσης	122

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: DSC δειγμάτων FR3 με διάφορα HALS για εύρεση της OOT	55
Διάγραμμα 2: Σύγκριση OOT συστάσεων με βάση το FR3 σε σχέση με το PP.....	56
Διάγραμμα 3: TGA συστάσεων με βάση το FR3 σε σχέση με το PP.....	57
Διάγραμμα 4: Πυρανθεκτικότητα FR3 και υλικών FR3 + HALS	58
Διάγραμμα 5: Πυρανθεκτικότητα για 1ο και 2ο πέρασμα απο εκβολή FR3 + NOW XP	59
Διάγραμμα 6: Πυρανθεκτικότητα με και χωρίς την χρωστική στο FR3 + NOW XP	60
Διάγραμμα 7: Ρυθμός ροής τήγματος FR3 και FR3 + HALS.....	61
Διάγραμμα 8: Σύγκριση ρυθμών ροής τήγματος σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR3.....	62
Διάγραμμα 9: Σύγκριση αντοχής κρούσης ανάμεσα σε παρθένο PP και συστάσεων με βάση το FR3.....	63
Διάγραμμα 10: Σύγκριση αντοχής σε εφελκυσμό του παρθένου PP και των συστάσεων με βάση το FR3.....	64
Διάγραμμα 11: Σύγκριση OOT συστάσεων με βάση το FR22 σε σχέση με το PP.....	65
Διάγραμμα 12: TGA συστάσεων με βάση το FR22 σε σχέση με το PP.....	66
Διάγραμμα 13: Πυρανθεκτικότητα FR22 και FRUV22.....	67
Διάγραμμα 14: Σύγκριση ρυθμών ροής τήγματος σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR22.....	68
Διάγραμμα 15: Σύγκριση αντοχής σε κρούση του παρθένου PP και των συστάσεων με βάση το FR22.....	69
Διάγραμμα 16: Σύγκριση αντοχής εφελκυσμού σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR22.....	70
Διάγραμμα 17: Σύγκριση OOT συστάσεων με βάση το FR29 σε σχέση με το PP.....	71
Διάγραμμα 18: TGA συστάσεων με βάση το FR29 σε σχέση με το PP.....	72
Διάγραμμα 19: Πυρανθεκτικότητα FR29 μετά από 1ο και 2ο πέρασμα από τον εκβολέα.....	73
Διάγραμμα 20: Πυρανθεκτικότητα FR29	75
Διάγραμμα 21: Πυρανθεκτικότητα FRUV29.....	76
Διάγραμμα 22: Σύγκριση ρυθμών ροής τήγματος σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR29.....	77

Διάγραμμα 23: Σύγκριση αντοχής κρούσης σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR29.....	78
Διάγραμμα 24: Σύγκριση ρυθμών ροής τήγματος σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR29.....	79
Διάγραμμα 25: Σύγκριση DSC FR3 με και χωρίς ενισχυτικό κρούσης	81
Διάγραμμα 26: Σύγκριση DSC FR22 με και χωρίς ενισχυτικό κρούσης.....	81
Διάγραμμα 28: Σύγκριση TGA FR22 με και χωρίς ενισχυτικό κρούσης.....	82
Διάγραμμα 27: Σύγκριση TGA FR3 με και χωρίς ενισχυτικό κρούσης.....	82
Διάγραμμα 29: Επιρροή 2% Impact Modifier στην πυρανθεκτικότητα του FR3..	83
Διάγραμμα 30: Επιρροή 2% Impact Modifier στην πυρανθεκτικότητα του FR22	84
Διάγραμμα 31: Επιρροή 5% Impact Modifier στην πυρανθεκτικότητα του FR22	85
Διάγραμμα 32: Πυρανθεκτικότητα FRUV3IM και FRUV22IM (large scale)	87
Διάγραμμα 33: Σύγκριση ρυθμών ροής τήγματος σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR3, μαζί με το Impact Modifier.....	88
Διάγραμμα 34: Σύγκριση ρυθμών ροής τήγματος σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR22, μαζί με το Impact Modifier.....	89
Διάγραμμα 35: Επίδραση του ενισχυτικού στην αντοχή κρούσης για το FRUV3IM	90
Διάγραμμα 36: Επίδραση του ενισχυτικού στην αντοχή κρούσης για το FRUV22IM.....	91
Διάγραμμα 37: Επίδραση του ενισχυτικού στην αντοχή εφελκυσμού για το FRUV3IM	92
Διάγραμμα 38: Επίδραση του ενισχυτικού στην αντοχή εφελκυσμού για το FRUV22IM.....	93
Διάγραμμα 39: Πυρανθεκτικότητα των δειγμάτων πριν την Γήρανση	96
Διάγραμμα 40: Πυρανθεκτικότητα δειγμάτων FRUV3 μετά την Γήρανση	97
Διάγραμμα 41: Πυρανθεκτικότητα δειγμάτων FRUV3IM μετά την Γήρανση	99
Διάγραμμα 42: Σχέση του σ_{max} ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR3	101
Διάγραμμα 43: Σχέση του ϵ (%) ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR3	102

Διάγραμμα 44: Σχέση του E ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR3	103
Διάγραμμα 45: Πυρανθεκτικότητα δειγμάτων FRUV22 μετά την Γήρανση	105
Διάγραμμα 46: Πυρανθεκτικότητα δειγμάτων FRUV22IM μετά την Γήρανση ..	107
Διάγραμμα 47: Σχέση του σ_{max} ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR22.....	109
Διάγραμμα 48: Σχέση του ϵ (%) ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR22.....	110
Διάγραμμα 49: Σχέση του E ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR22.....	111
Διάγραμμα 50: Πυρανθεκτικότητα δειγμάτων FR29 μετά την Γήρανση	113
Διάγραμμα 51: Πυρανθεκτικότητα δειγμάτων FRUV29 μετά την Γήρανση	115
Διάγραμμα 52: Σχέση του σ_{max} ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR29.....	117
Διάγραμμα 53: Σχέση του ϵ (%) ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR29.....	118
Διάγραμμα 54: Σχέση του E ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR29.....	119

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Μονομερές Πολυπροπυλενίου	1
Εικόνα 2: Τακτικότητα Πολυπροπυλενίου	2
Εικόνα 3: Κύκλος Οξειδωτικής Υποβάθμισης Πολυμερών	6
Εικόνα 4: Κύκλοι αυτοοξειδωσης πολυμερών και τα σημεία τοποθέτησης διάφορων πρόσθετων [7]	8
Εικόνα 5: irganox 1010 (Πρωτογενή Αντιοξειδωτικό)	9
Εικόνα 6: irgafos 168 (Δευτερογενή Αντιοξειδωτικό)	9
Εικόνα 7: Chimassorb 81 (UV Absorber)	10
Εικόνα 8: Μηχανισμός Απορροφητών ακτινοβολίας	10
Εικόνα 9: Μοντέλο δράσης HALS [7]	12
Εικόνα 10: Αντίδραση APP με PER [33]	15
Εικόνα 11: Αντίδραση APP με MEL [14]	15
Εικόνα 12: Θερμόλυση Νιτροξυλαιθέρα [20]	22
Εικόνα 13: Εξάρτηση αντοχής του συστήματος πολυμερούς από την αλληλεπίδραση με τα FR και τα πρόσθετα σταθεροποίησης ακτινοβολίας [7] ...	24
Εικόνα 14: Δείκτης κιτρινίσματος [3]	26
Εικόνα 15: Αντοχή σε εφελκυσμό (A) και κρούση (B) [3]	27
Εικόνα 16: NOR 116 [22]	29
Εικόνα 17: Hostavin NOW XP	30
Εικόνα 18: Πολυφωσφορικό Αμμώνιο (APP)	31
Εικόνα 19: Πολυ-[2,4-(πιπεραζινο-1,4-υλ)-6-(μορφολινο-4-υλ)-1,3,5-τριαζίνη] [25]	31
Εικόνα 20: Aflammit PCO900	32
Εικόνα 21: Δικόχλιος Εκβολέας	35
Εικόνα 22: Διαδικασία Παρασκευής δειγμάτων με θερμική συμπίεση	37
Εικόνα 23: Διαδικασία Έγχυσης [27]	38
Εικόνα 24: Μηχάνημα Έγχυσης που διατίθεται στο εργαστήριο	39
Εικόνα 25: Προσδιορισμός Πυρανθεκτικότητας	40
Εικόνα 26: Μηχάνημα MFR που διατίθεται στο εργαστήριο	42
Εικόνα 27: Μηχάνημα μέτρησης αντοχής σε κρούση	43
Εικόνα 28: Μηχάνημα μέτρησης αντοχής σε εφελκυσμό	44
Εικόνα 29: Στάδια δείγματος στα σημεία της γραφικής παράστασης	44

Εικόνα 30: Θερμοκρασία Έναρξης Οξειδωσης PP.....	48
Εικόνα 31: Μηχάνημα DSC (στα αριστερά) και TGA (στα δεξιά) που διατίθενται στο εργαστήριο	48
Εικόνα 32: Μηχάνημα FT-IT που διατίθεται στο εργαστήριο	50
Εικόνα 33: Δείγματα FR3 + UV119 μετά την καύση	58
Εικόνα 34: Δείγματα FR3 + 944 μετά από καύση.....	58
Εικόνα 35: Δείγματα FR3 + NOWXP μετά την καύση.....	59
Εικόνα 36: Δείγματα FRUV3 μετά την καύση	61
Εικόνα 37: Δείγματα FR3 + HALS μετά την καύση	61
Εικόνα 38: Δείγματα FRUV22 μετά την καύση	67
Εικόνα 39: Δείγματα FR22 μετά την καύση	67
Εικόνα 40: Δείγματα FR29 1 ^ο πέρασμα μετά την καύση.....	73
Εικόνα 41: Δείγματα FR29 2 ^ο πέρασμα μετά την καύση	74
Εικόνα 42: Δείγματα FRUV29 μετά την καύση	76
Εικόνα 43: Δείγματα FR3 + 2% Impact Modifier μετά την καύση	83
Εικόνα 44: Δείγματα FR22 + 2% Impact Modifier μετά την καύση	84
Εικόνα 45: Δείγματα FR22 + 5% Impact Modifier μετά την καύση.....	86
Εικόνα 46: Εσωτερικό φούρνου, τοποθέτηση δειγμάτων	96
Εικόνα 47: Δείγματα καύσης FRUV3 μετά από 20d γήρανσης.....	98
Εικόνα 48: Δείγματα καύσης FRUV3 μετά από 10d γήρανσης.....	98
Εικόνα 49: Δείγματα καύσης FRUV3 μετά από 60d γήρανσης.....	98
Εικόνα 50: Δείγματα καύσης FRUV3 μετά από 40d γήρανσης.....	98
Εικόνα 51: Δείγματα καύσης FRUV3IM μετά από 10d γήρανσης	100
Εικόνα 52: Δείγματα καύσης FRUV3IM μετά από 20d γήρανσης	100
Εικόνα 53: Δείγματα καύσης FRUV3IM μετά από 40d γήρανσης	100
Εικόνα 54: Δείγματα καύσης FRUV3IM μετά από 60d γήρανσης	100
Εικόνα 55: Δοκίμια FRUV3 στις 40 μέρες γήρανσης	104
Εικόνα 56: Δοκίμια PPyellow στις 60 μέρες γήρανσης.....	104
Εικόνα 57: Δοκίμια FRUV3IM στις 60 μέρες γήρανση	104
Εικόνα 58: Δείγματα καύσης FRUV22 μετά από 10d γήρανσης.....	106
Εικόνα 59: Δείγματα καύσης FRUV22 μετά από 20d γήρανσης.....	106
Εικόνα 60: Δείγματα καύσης FRUV22 μετά από 40d γήρανσης.....	106
Εικόνα 61: Δείγματα καύσης FRUV22 μετά από 60d γήρανσης.....	106

Εικόνα 62: Δείγματα καύσης FRUV22IM μετά από 20d γήρανσης.....	108
Εικόνα 63: Δείγματα καύσης FRUV22IM μετά από 10d γήρανσης.....	108
Εικόνα 64: Δείγματα καύσης FRUV22IM μετά από 60d γήρανσης.....	108
Εικόνα 65: Δείγματα καύσης FRUV22IM μετά από 40d γήρανσης.....	108
Εικόνα 66: Δοκίμια FRUV22IM στις 40 μέρες γήρανσης	112
Εικόνα 67: Δοκίμια FRUV22IM στις 60 μέρες γήρανσης	112
Εικόνα 68: Δείγματα καύσης FR29 μετά από 10d γήρανσης	114
Εικόνα 69: Δείγματα καύσης FR29 μετά από 20d γήρανσης	114
Εικόνα 70: Δείγματα καύσης FR29 μετά από 60d γήρανσης	114
Εικόνα 71: Δείγματα καύσης FR29 μετά από 40d γήρανσης	114
Εικόνα 72: Δείγματα καύσης FRUV29 μετά από 20d γήρανσης.....	116
Εικόνα 73: Δείγματα καύσης FRUV29 μετά από 10d γήρανσης.....	116
Εικόνα 74: Δείγματα καύσης FRUV29 μετά από 60d γήρανσης.....	116
Εικόνα 75: Δείγματα καύσης FRUV29 μετά από 40d γήρανσης.....	116
Εικόνα 76: Δοκίμια FR29 πριν την γήρανση (0d).....	120
Εικόνα 77: Δοκίμια FR29 στις 10 μέρες γήρανσης	120
Εικόνα 78: Δοκίμια FR29 στις 60 μέρες γήρανσης	121
Εικόνα 79: Δοκίμια FRUV29 στις 60 μέρες γήρανσης	121

Περίληψη

Στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής, ήταν η ανάπτυξη κατάλληλων συστάσεων με βάση το πολυπροπυλένιο (PP) για κατασκευή σωλήνων προστασίας καλωδίων σε εξωτερικούς χώρους. Το πολυπροπυλένιο αποτελεί ένα πολυμερές ευρείας χρήσης με αποτέλεσμα να βρίσκει εφαρμογές σε διάφορους τομείς της καθημερινότητας μας. Για την εφαρμογή του σε σωλήνες προστασίας ηλεκτρολογικού υλικού, το πολυπροπυλένιο οφείλει να εμφανίζει υψηλή πυρανθεκτικότητα, την οποία ωστόσο δεν έχει, μιας και ανήκει στην κατηγορία των εύφλεκτων πολυμερών, ενώ παράλληλα είναι ευαίσθητο σε αντιδράσεις οξείδωσης (θερμική οξείδωση, φωτοοξείδωση, αυτοοξείδωση) που σε συνθήκες περιβάλλοντος το υποβαθμίζουν σε μεγάλο βαθμό. Εξαιτίας των παραπάνω αδυναμιών, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη υποσχόμενων συνδυασμών εμπορικών προσθέτων και πολυπροπυλενίου για την βελτίωση του, έτσι ώστε το υλικό να είναι ικανό να χρησιμοποιηθεί για τον προοριζόμενο στόχο. Για την βελτίωση της πυρανθεκτικότητας χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι επιβραδυντές καύσης ως πρόσθετα, ενώ για την αντιμετώπιση της οξείδωσης χρησιμοποιήθηκαν εμπορικοί σταθεροποιητές ακτινοβολίας-θερμότητας. Οι επιβραδυντές καύσης που επιλέχθηκαν αποτελούν πρόσθετα ελεύθερα αλογονούχων ενώσεων, τα οποία δρουν με μηχανισμό στερεάς ή αέριας φάσης (Exolit AP422 (APP), PPM Triazine HF, PCO 900 Aflammit), ενώ οι σταθεροποιητές ακτινοβολίας που εξετάστηκαν αποτελούν παρεμποδισμένες αμίνες (Flamestab NOR116, Hostavin NOW XP). Για κάθε σύσταση προσδιορίστηκε η πυρανθεκτικότητα κατά την δοκιμή UL94 V, ο ρυθμός ροής τήγματος (melt flow rate, MFR) και οι μηχανικές ιδιότητες, με το κύριο ενδιαφέρον να στρέφεται στην αντοχή στη κρούση και στον εφελκυσμό.

Δύο συστάσεις πάρθηκαν έτοιμες από προηγούμενη διπλωματική εργασία με σκοπό την βελτίωση τους όσο αφορά τις μηχανικές τους ιδιότητες, εφόσον η πυρανθεκτικότητα τους κρίθηκε ικανοποιητική. Η μία από αυτές λειτουργεί με μηχανισμό στερεάς φάσης (FR3), ενώ η άλλη με ένα συνδυασμό των δύο μηχανισμών (στερεάς και αέριας φάσης, FR22). Ο μηχανισμός στερεάς φάσης απαιτεί μεγάλη ποσότητα προσθέτων σε σχέση με αυτόν της αέριας, γι' αυτό το λόγο και οι μηχανικές ιδιότητες των συγκεκριμένων συστάσεων αποκλίνουν

αρκετά από το παρθένο πολυπροπυλένιο. Έτσι ενσωματώθηκε ενισχυτικό κρούσης σε συγκεκριμένο ποσοστό (Vistamaxx 6102 FL της Exxon Mobil) για την επίλυση της ατέλειας που δημιουργήθηκε με την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης, χωρίς όμως να επηρεάζει αρνητικά την ήδη καλή πυρανθεκτικότητα των συστάσεων. Παράλληλα αναπτύχθηκε ακόμη μία σύσταση η οποία καταστέλλει την διαδικασία της καύσης με μηχανισμό αέριας φάσης (FR29), γεγονός που προσέφερε πολύ καλύτερα αποτελέσματα όσο αφορά τις μηχανικές ιδιότητες. Η πυρανθεκτικότητα ήταν ικανοποιητική για όλες τις συστάσεις, αλλά προφανώς ο μηχανισμός στερεάς φάσης, αποδίδει καλύτερα, αφού περιέχει περισσότερη ποσότητα σε πρόσθετα επιβραδυντών καύσης. Όσο αφορά τους σταθεροποιητές ακτινοβολίας, οι συστάσεις FR22 και FR29 περιέχουν παρεμποδισμένη αμίνη (NOR116) που λειτουργεί και ως επιβραδυντής καύσης σε αντίθεση με την FR3, στην οποία προστέθηκε αναγκαστικά διαφορετικός σταθεροποιητής ακτινοβολίας για την βελτίωση της ευαισθησίας του υλικού στις αντιδράσεις οξειδωσης, με σκοπό την επέκταση της διάρκειας ζωής του τελικού υλικού.

Αφού, ολοκληρώθηκαν οι απαραίτητοι έλεγχοι και οι συστάσεις έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα πυρανθεκτικότητας και μηχανικών ιδιοτήτων, πραγματοποιήθηκε παραγωγή υλικού σε μεγαλύτερη κλίμακα (3 kg) για κάθε μία από υποσχόμενες συστάσεις μαζί με την προσθήκη χρωστικής (PP11944) και δημιουργήθηκαν τα κατάλληλα δείγματα, έτσι ώστε να περάσουν από το τελικό στάδιο ελέγχου, την θερμική γήρανση. Μέσω του συγκεκριμένου σταδίου παρατηρείται η απόδοση των σταθεροποιητών στο υλικό, εξετάζοντας την μεταβολή της πυρανθεκτικότητας και της αντοχής προς τον εφελκυσμό της κάθε σύστασης για 10, 20, 40 και 60 μέρες θερμικής γήρανσης σε θερμοκρασία 110 °C. Μετά το πέρας των 60 ημερών παρατηρήθηκε πως σε γενικές γραμμές οι υποσχόμενες συστάσεις, διατήρησαν την καλή πυρανθεκτικότητα τους αλλά και τις μηχανικές τους ιδιότητες, επιτυγχάνοντας έτσι τον στόχο της συγκεκριμένης διπλωματικής.

Abstract

The initial objective of this thesis was the development of suitable polypropylene-based compositions for use in the manufacture of outdoor cable protection tubes. Polypropylene as a widely used polymer finds applications in various areas of our daily life, but for the creation of our desired product, polypropylene must possess a strong fire and corrosion resistance areas where it lags behind, since it belongs in the category of flammable polymers, while at the same time being sensitive to any form of oxidation (i.e. thermal oxidation, photo-oxidation, auto-oxidation) factors which in external environmental conditions would degrade the product to a greater extent. Thus we were tasked with developing promising combinations between polypropylene and certain commercial additives to overcome the previously mentioned deficiencies of the original polymer. In order to reduce flammability, flame-retardants were used as additives, while to combat oxidation commercial radiation-thermal stabilizers were used. The flame-retardant chosen (i.e. Exolit AP422 (APP), PPM Triazine HF, PCO 900 Aflammit) are halogen-free compounds, which act by a condensed or gas phase mechanism, while the radiation stabilizers used were hindered amines (i.e. Flamestab NOR116, Hostavin NOW XP). For each composition created, the fire resistance, determined by the test UL94 V, the melt flow index (MFR) and the mechanical properties with the main focus on impact and tensile strength, were examined.

In the experiments two of the compositions used were based upon the finding of an earlier study with the goal to improve them as far as their mechanical properties are concerned, since their fire resistance was deemed satisfactory. One of them works with a condensed phase mechanism (FR3), while the other with a combination of the two mechanisms (i.e. condensed and gas phase, FR22). The condensed phase mechanism requires a larger amount of flame retardants additives compared to that of the gas phase, which is why the mechanical properties of those specific compositions deviate quite a bit from neat polypropylene. Thus, an impact modifier (i.e. Vistamaxx 6102 FL by Exxon Mobil) was incorporated in the compositions at a certain percentage, without adversely affecting their already good fire resistance. At the same time, another composition (FR29) was developed which suppresses the combustion process with a gas phase

mechanism, allowing for much better results in terms of its mechanical properties. The fire resistance was satisfactory in all the compositions, with the condensed phase mechanism composition performing better, since contained a bigger amount of flame retardant additives. Regarding the radiation-thermal stabilizers, in the FR22 and FR29 composition a hindered amine (NOR116) that also acts as a flame retardant was already present where in the FR3, a different radiation stabilizer was added to improve the durability of the material to oxidation reactions, in order to extend the life of the finished material.

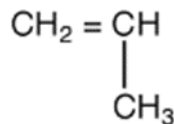
After the necessary tests were completed and good fire resistance and mechanical properties were achieved, a pigment (PP11944) was added to every promising composition followed by the manufacture of a large portion of material (3 kg) for each one, then the appropriate samples were created, so that they can move into the final control stage which is thermal aging. Through this specific stage, the performance of the stabilizers in the material is observed, examining the changes in fire resistance and tensile strength of every composition after being in thermal aging for 10, 20, 40 and 60 days. After the completion of the final controlling stage, we found that in general the compositions had maintained their good fire resistance and also their mechanical properties after being subjected to 60 days of thermal aging, thus achieving the initial objective of this thesis.

Κεφάλαιο 1: Πολυπροπυλένιο

1.1. Εισαγωγή

Το πολυπροπυλένιο αποτελεί ένα θερμοπλαστικό πολυμερές. Θερμοπλαστικά είναι τα πολυμερή, που έχουν την δυνατότητα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το σημείο τήξης τους, να τήκονται και να στερεοποιούνται κατά την ψύξη. Το συγκεκριμένο πολυμερές προέρχεται από το προπυλένιο (Εικόνα 1) και σχηματίζεται μέσω μιας καταλυτικής διαδικασίας σύνδεσης των προαναφερόμενων μονομερών, που ονομάζεται πολυμερισμός προσθήκης [1].

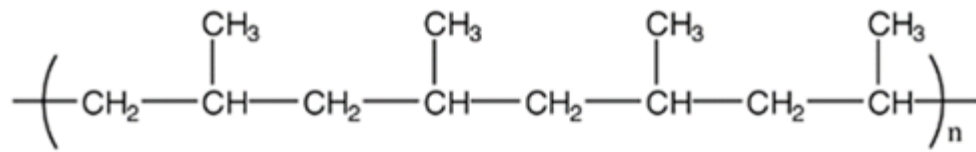
Η ανακάλυψη του πολυπροπυλενίου, έφερε επανάσταση στην αγορά λόγω της χαμηλής του τιμής και της δυνατότητας του να μορφοποιείται αρκετά εύκολα, παράγοντες που το καθιστούν μέχρι και σήμερα το πιο διαδεδομένο σε χρήση θερμοπλαστικό [1].



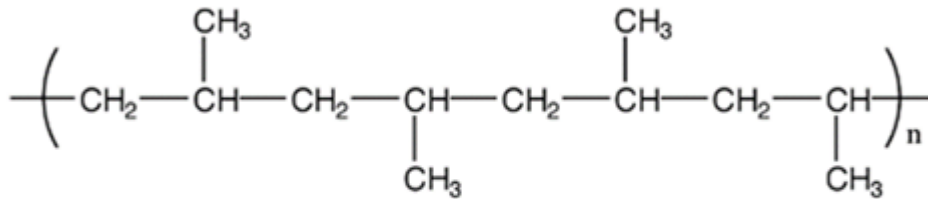
Εικόνα 1: Μονομέρες Πολυπροπυλενίου

1.2. Ιδιότητες Πολυπροπυλενίου

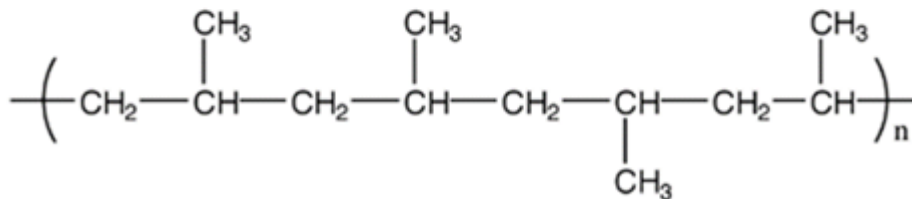
Το μακρομόριο του πολυπροπυλενίου μπορεί να περιέχει από 10000-20000 ομάδες μονομερών και η στερική διάταξη των μεθυλίων αυτών των μονομερών επηρεάζουν τις ιδιότητες του. Ανάλογα με το που βρίσκονται τα μεθύλια, το πολυπροπυλένιο χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες. Αν όλα τα μεθύλια βρίσκονται στην ίδια πλευρά ονομάζεται ισοτακτικό (i-PP), αν εναλλάσσεται η πλευρά όπου βρίσκονται ονομάζεται συνδιοτακτικό (s-PP), ενώ αν βρίσκονται με τυχαία σειρά τότε ονομάζεται ατακτικό (a-PP) [2].



Ισοτακτικό Πολυπροπυλένιο



Συνδιοτακτικό Πολυπροπυλένιο



Ατακτικό Πολυπροπυλένιο

Εικόνα 2: Τακτικότητα Πολυπροπυλενίου

Τα προσανατολισμένα προς την ίδια κατεύθυνση μεθύλια δίνουν στην αλυσίδα μια ελικοειδή δομή στο χώρο με αποτέλεσμα να αναγκάζει το i-PP να κρυσταλλώνεται σε ένα σκληρό και άκαμπτο υλικό (βαθμός κρυστάλλωσης 40-60%), το οποίο τήκεται στους 440 βαθμούς Κ. Το s-PP είναι και αυτό κρυσταλλικό με βραδύτερο ρυθμό κρυστάλλωσης, ενώ το a-PP έχει εντελώς τυχαία δομή και δεν κρυσταλλώνεται. Οι παράμετροι και οι ιδιότητες του PP, όπως ο βαθμός κρυσταλλικότητας, η θερμοκρασία τήξης, η αντοχή σε εφελκυσμό, η ακαμψία, η σκληρότητα αυξάνονται με την ενίσχυση της ισοστατικής φύσης του PP.

Μόνο το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο έχει τις απαραίτητες ιδιότητες για την κατασκευή σωλήνων προστασίας και γι' αυτό οι παρακάτω ιδιότητες αναφέρονται σε αυτό [2]. Το πολυπροπυλένιο διαθέτει ποικίλα πλεονεκτήματα, όσο αφορά τις ιδιότητες του. Η χαμηλή πυκνότητα του, η σχετικά υψηλή θερμοκρασία τήξης του και η χημική του αδράνεια σε αραιωμένες βάσεις και οξέα το καθιστούν πρωταγωνιστή για πολλές εφαρμογές μεγάλης διάρκειας [1]. Άλλες ιδιότητες, που αποτελούν δυνατά σημεία του συγκεκριμένου πολυμερούς

είναι, η υψηλή αντοχή στην κάμψη λόγω της ημικρυσταλλικής φύσης του, η καλή του αντοχή στην κόπωση και στην κρούση, η ολισθηρή του επιφάνεια, η ανθεκτικότητα στην απορρόφηση υγρασίας αλλά και η ηλεκτρική μονωτική ικανότητα που διαθέτει [2]. Επιπλέον το πολυπροπυλένιο θεωρείται ένα εξαιρετικά ευέλικτο υλικό, γεγονός που του παραχωρεί την δυνατότητα να εμφανίζει ποικιλομορφία στη δομή και τις ιδιότητες του, αλλά και να συνδυάζεται με πληρωτικά, ενισχυτικά και άλλα υλικά για την εξαγωγή πολυπροπυλενίου με ενισχυτικές ιδιότητες [1][2].

1.3. Εφαρμογές Πολυπροπυλενίου

Οι εξαιρετικές μηχανικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες, το καθιστούν ιδανικό για αρκετές εφαρμογές στην καθημερινότητα μας. Το χαμηλό ειδικό του βάρος σε συνδυασμό με την ανθεκτικότητα του σε χημικά, λεκέδες και την υγρασία το καθιστούν απαραίτητο στην βιομηχανία ινών [1]. Από αυτό, παρασκευάζονται τεχνητές αθλητικές επιφάνειες, ίνες για σχοινιά και κορδόνια, υποστρώματα χαλιών, σάκοι συσκευασίας και πολλά άλλα [1][2]. Επιπρόσθετα η μονωτική ικανότητα του στον ηλεκτρισμό του επιτρέπει να χρησιμοποιείται για την παρασκευή φιλμ και μεμβρανών με σκοπό την επικάλυψη και την επένδυση ηλεκτρικών καλωδίων και συσκευών [1].

Η σκληρότητα που διαθέτει το πολυπροπυλένιο σε σχέση με άλλα υλικά όπως το πολυστυρένιο αλλά και το χαμηλό ειδικό του βάρος – χαμηλή πυκνότητα, του δίνουν την δυνατότητα να σχηματίζει ανθεκτικότερα δοχεία και όχι μόνο, μικρότερου βάρους στο ίδιο πάχος και σχήμα [1]. Αυτό ευνοεί πολύ τις αυτοκινητοβιομηχανίες οι οποίες τείνουν να μειώνουν το συνολικό βάρος των αυτοκινήτων με απώτερο σκοπό την εξοικονόμηση χρημάτων από καύσιμα. Έτσι το πολυπροπυλένιο βρίσκει αρκετές εφαρμογές στον τομέα αυτό, για την κατασκευή δεξαμενών ψυγείου, θηκών μπαταριών, αγωγών κλιματιστικού, προφυλακτήρων και καλυμμάτων προφυλακτήρων, καλυμμάτων τιμονιού, εξαρτημάτων δεξαμενών υγρών φρένων και πολλών ακόμη αντικειμένων [1][2].

Το σπίτι επιπρόσθετα είναι ένας χώρος που συναντάμε πληθώρα ειδών που παρασκευάζονται από πολυπροπυλένιο. Για παράδειγμα, κάδοι απορριμμάτων,

κιβώτια αποθήκευσης μπουκαλιών, παιχνίδια, συσκευασίες μπουκαλιών, αποσκευές, βιντεοκασέτες και πολλά ακόμη [2].

Γενικώς, βρίσκει εφαρμογή και στον κλάδο της ιατρικής για την παρασκευή ιατρικών και εργαστηριακών εργαλείων, αλλά και στον τομέα του ρουχισμού [1]. Όπως είναι φανερό είναι ένα πολύ εύχρηστο πολυμερές παρ'όλα αυτά δεν διαθέτει μόνο θετικά στοιχεία. Ορισμένες ανεπιθύμητες για συγκεκριμένες χρήσεις ιδιότητες, του το αποτρέπουν από το να χρησιμοποιηθεί, και έτσι ο συνδυασμός του με πρόσθετα υλικά για την βελτίωση αυτών, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω είναι απαραίτητος.

Οι ανεπιθύμητες ιδιότητες του πολυπροπυλενίου οι οποίες εξετάζονται και πρέπει να ξεπεραστούν για το σκοπό που προορίζεται είναι η ευφλεκτικότητα του, η ευαισθησία του στην αποικοδόμηση υπεριώδους ακτινοβολίας και η ευαισθησία στην οξείδωση [3].

Κεφάλαιο 2: Οξείδωση-Αυτοοξείδωση Πολυπροπυλενίου και Σταθεροποιητές

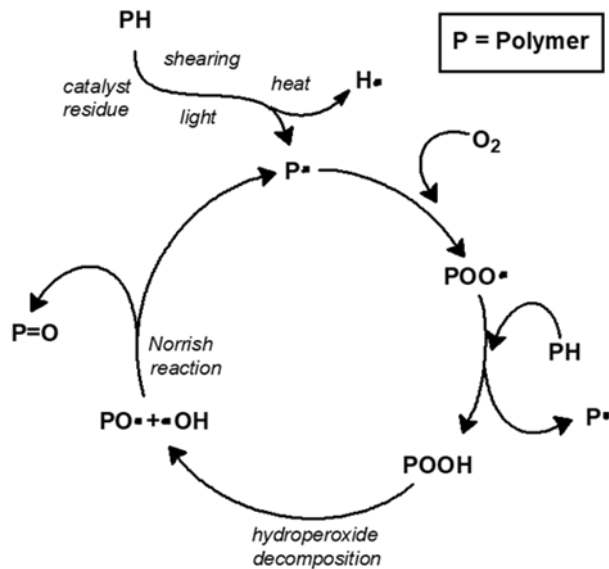
2.1. Κύκλος οξειδωτικής υποβάθμισης Πολυμερών

Τα πολυπροπυλένιο όπως και τα περισσότερα θερμοπλαστικά πολυμερή, μπορεί να οξειδωθεί από διάφορους παράγοντες ή ακόμη και να αυτοοξειδωθεί. Η αρχή της οξείδωσης, μπορεί να οφείλεται στην υπεριώδη ακτινοβολία (φωτοοξείδωση), στην θερμότητα (θερμική οξείδωση) ή ακόμη και στην ακτινοβολία γ . Το φαινόμενο αυτό καθίσταται ένας από τους λόγους για τους οποίους το πολυμερές υποβαθμίζεται με αποτέλεσμα τη δραστική απώλεια των μηχανικών του ιδιοτήτων, την έντονη φθορά και γήρανση του, την αλλοίωση του χρώματός του και την μεταβολή των φυσικών του ιδιοτήτων [4][5].

Η κύρια μορφή οξείδωσης που εξετάζεται είναι αυτή που προκαλείται από την υπεριώδη ακτινοβολία ή/και την θερμότητα, μιας και το πολυπροπυλένιο είναι ευαίσθητο σε αυτές και προορίζεται κυρίως για εξωτερικές εφαρμογές, όπου θα εκτίθεται στον ήλιο για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η ευαισθησία που έχει το πολυπροπυλένιο και πολλά άλλα πολυμερή οφείλεται κυρίως σε ακαθαρσίες κατά την παραγωγή και την επεξεργασία τους που δρουν ως εκκινητές για τον αρχικό σχηματισμό των ριζών, μιας και τα καθαρά πολυμερή δεν απορροφούν ακτινοβολία στο μήκος κύματος του ήλιου. Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται κυρίως από ομάδες υδροϋπεροξειδίου, καρβονυλίου καθώς και μεταλλικά άλατα από υπολείμματα καταλύτη που χρησιμοποιείται κατά την διάρκεια του πολυμερισμού [6][7].

Κατά την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας (300-400 nm), μεταφέρεται στην πλευρική αλυσίδα του πολυμερούς υψηλή ενέργεια ικανή να οδηγήσει στην σχάση των δεσμών δημιουργώντας έτσι ελεύθερες μακρορίζες ($R\bullet$) [5]. Οι ρίζες αυτές, όταν αντιδράσουν με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας σχηματίζουν ρίζες υπεροξειδίου ($ROO\bullet$), οι οποίες αφαιρούν ένα άτομο υδρογόνου από την αλυσίδα του πολυμερούς δίνοντας σαν προϊόν υδροϋπεροξύλιο ($ROOH$) και μία νέα μακρόριζα ($R\bullet$). Τα συγκεκριμένα προϊόντα είναι ευαίσθητα στην φωτόλυση δίνοντας αλκοξυλικές ($RO\bullet$) και υδροξυλικές ($OH\bullet$) ρίζες που συνεισφέρουν στην δημιουργία νέων ριζών πολυμερούς μέσω

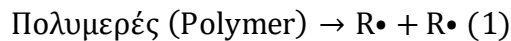
αφαίρεσης υδρογόνου [5][6][7][8]. Παράλληλα η αλκοξυλική ρίζα (alkoxy radical) μπορεί να δημιουργήσει και μια ακυλοκετόνη μαζί με νέα μακρόριζα [5][6][7][8].



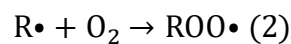
Εικόνα 3: Κύκλος Οξειδωτικής Υποβάθμισης Πολυμερών

Μηχανισμός οξειδωτικής Υποβάθμισης Πολυμερών

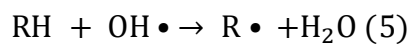
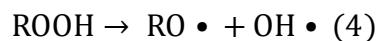
Έναρξη (Chain initiation)

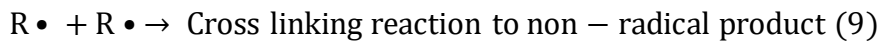
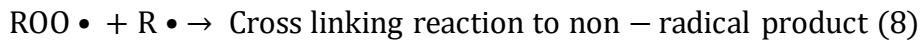


Πρόοδος (Chain propagation)



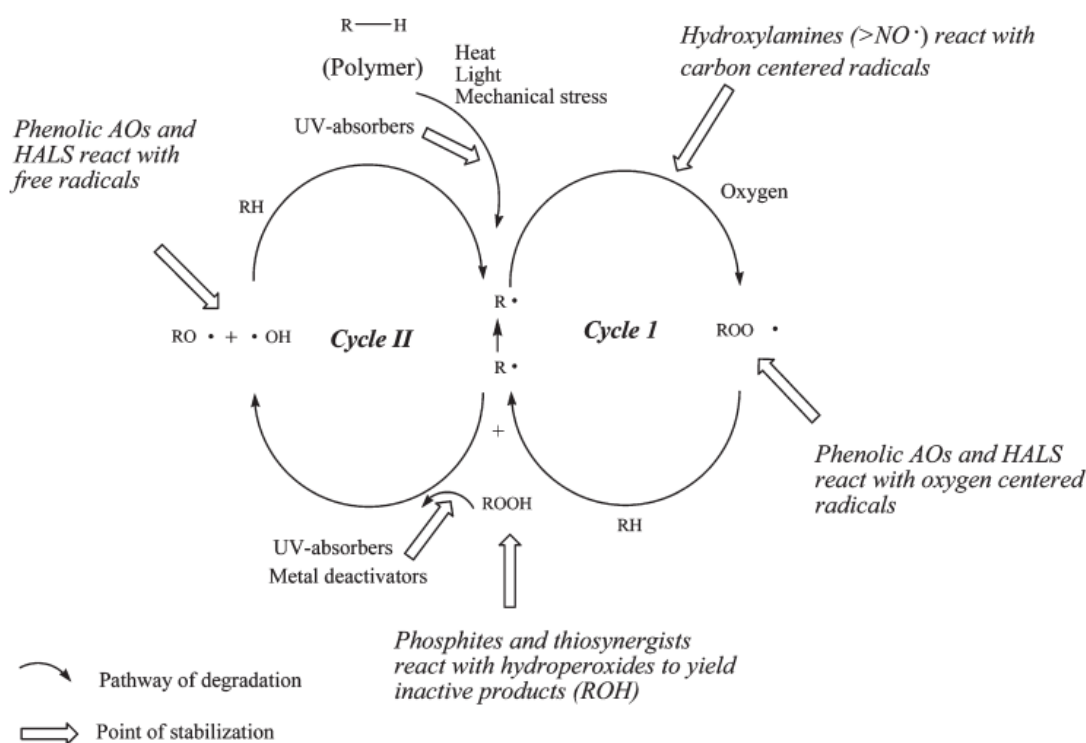
Διακλάδωσης (Chain branching)



Τερματισμός (Termination)

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 3 οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται κυκλικά, γεγονός που σημαίνει πως όσο δημιουργούνται νέες ρίζες η οξείδωση και κατ' επέκταση η υποβάθμιση του πολυμερούς θα συνεχίζεται ακατάπαυστα. Έτσι για να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο αυτό θα πρέπει να ενσωματωθούν πρόσθετα για τον περιορισμό του μηχανισμού οξείδωσης, πέραν των διαδεδομένων αντιοξειδωτικών που περιέχονται πλέον σε κάθε πολυμερές παραγωγής για την εν μέρη αναστολή της αυτοοξείδωσης του.

Για την καλύτερη κατανόηση και την ακριβή τοποθέτηση των προσθέτων ο κύκλος υποβάθμισης των πολυμερών μπορεί να διακριθεί σε δύο ξεχωριστούς κύκλους (Εικόνα 4). Στον πρώτο κύκλο αποικοδόμησης, παρατηρείται η δημιουργία ελευθέρων ριζών ακολουθούμενη από αντιδράσεις διάδοσης που οδηγούν στον σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων ($ROO\bullet$) και ειδών καρβονυλίου κετόνης. Στον δεύτερο κύκλο, οι ενεργές ρίζες και το οξυγόνο πυροδοτούν την αποικοδόμηση του πολυμερούς, ενώ τα σχηματιζόμενα υδροϋπεροξειδία και τα είδη κετόνης επιταχύνουν την διαδικασία της φωτοοξείδωσης [7].



Εικόνα 4: Κύκλοι αυτοοξειδωσης πολυμερών και τα σημεία τοποθέτησης διάφορων πρόσθετων [7]

2.2. Αντιοξειδωτικά

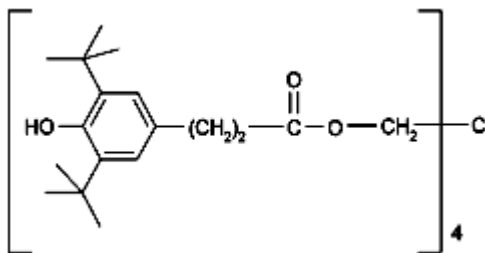
Τα αντιοξειδωτικά χωρίζονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα πρωτογενή βασίζονται κυρίως σε παρεμποδισμένες φαινόλες (hindered phenols), οι οποίες διακόπτουν τον πρώτο και τον δεύτερο κύκλο αποικοδόμησης, σαρώνοντας τις άλκοξυ (RO•) και τις υπεροξειδικές (ROO•) ρίζες που σχηματίζονται, προσφέροντας ένα εξωτερικά και πιο εύκολα αποσπώμενο υδρογόνο από αυτά, αντί από το πολυμερές. Κατά αυτόν τον τρόπο οι ρίζες αυτές εξουδετερώνονται με αποτέλεσμα να μην συνεχίζει η αλυσωτή αντίδραση της αυτοοξειδωσης. Εκτός από τα πρωτογενή αντιοξειδωτικά οι στεατικά παρεμποδισμένες αμίνες (hindered amines) μπορούν να δράσουν και ως θερμικός σταθεροποιητής, παρέχοντας και προστασία στο πολυμερές από τις υψηλές θερμοκρασίες [7].

Τα δευτερογενή αντιοξειδωτικά είναι κυρίως φωσφίτες (phosphites), οι οποίοι έχουν την ικανότητα να αποσυνθέτουν τα ασταθή υδροϋπεροξειδία (ROOH) πριν την διάσπαση τους σε μη αντιδραστικά και στερεά προϊόντα. Έτσι,

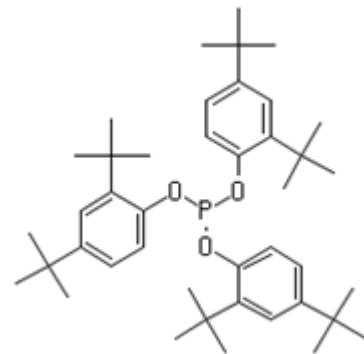
μετατρέπονται στην αντίστοιχη αλκοόλη με την οποία ο αποικοδομητής υδροϋπεροξειδίου οξειδώνεται ταυτόχρονα σε φωσφορικό άλας (phosphate). Οι φωσφίτες (phosphite) επίσης ανταγωνίζονται αποτελεσματικά την θερμόλυση των ομάδων υδροϋπεροξειδίου (ROOH) και επομένως καταστέλλουν αποτελεσματικά τον σχηματισμό άλκοξυ (RO•) και ύδροξυ (OH•) ριζών στον δεύτερο κύκλο αποικοδόμησης. Παράλληλα ορισμένες οργανικές ενώσεις θείου μπορούν επίσης να παίξουν σημαντικό ρόλο ως αποικοδομητές του υδροϋπεροξειδίου (ROOH) [7].

Η χρήση αντιοξειδωτικών γίνεται σε συνδυασμό και των δύο κατηγοριών, πρωτογενών και δευτερογενών για την αναστολή και των δύο κύκλων αποικοδόμησης του πολυμερούς.

Παραδείγματα πρωτογενών και δευτερογενών αντιοξειδωτικών υπάρχουν πολλά στο εμπόριο. Ένα από αυτά είναι το *irganox 1010* (πρωτογενή) και ένα άλλο το *irgafos 168* (δευτερογενή).



Εικόνα 5: *irganox 1010* (Πρωτογενή Αντιοξειδωτικό)

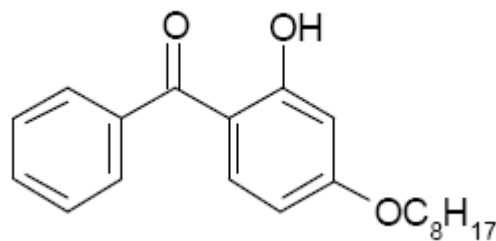


Εικόνα 6: *irgafos 168* (Δευτερογενή Αντιοξειδωτικό)

2.3. Σταθεροποιητές ακτινοβολίας

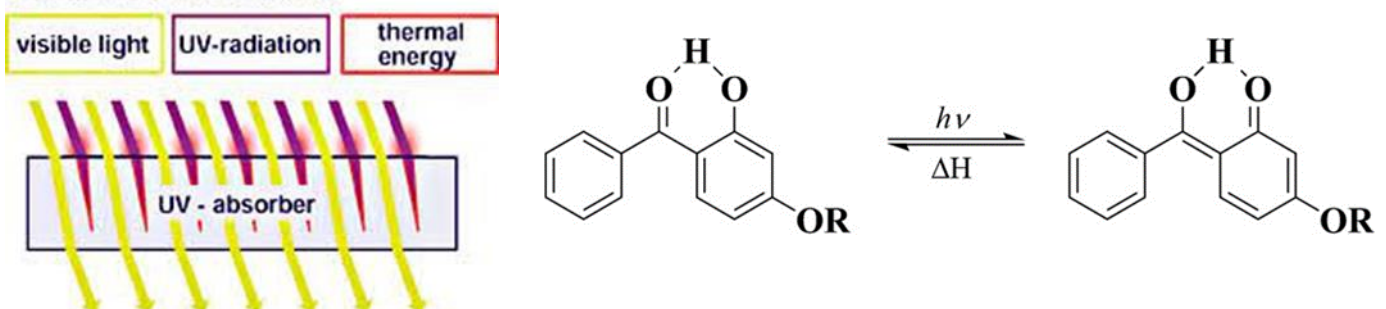
Οι κυριότερες κατηγορίες των σταθεροποιητών ακτινοβολίας είναι τρεις με τα συστήματα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας (UV Absorbers) να είναι η πρώτη. Τα συγκεκριμένα πρόσθετα έχουν την ικανότητα να απορροφούν επιλεκτικά την προσπίπτουσα υπεριώδη ακτινοβολία, εμποδίζοντας την έτσι να φτάσει στο πολυμερές και να δημιουργήσει ρίζες για την έναρξη της φωτοοξείδωσης [5][7]. Μερικά παραδείγματα απορροφητών ακτινοβολίας είναι

οι βενζοφαινόνες, βενζοτριάζόλες, κινναμάτες και υδροξυφαινυλοτριάζίνες [7]. Μια βενζοφαινόνη που συναντάται στην αγορά είναι το Chimassorb 81 (Εικόνα 7). Η δεύτερη κατηγορία είναι τα συστήματα μεταφοράς ενέργειας – απενεργοποίησης (Energy Transfer Agents), τα οποία επαναφέρουν τα διεγερμένα μόρια της πολυμερικής αλυσίδας στην αρχική τους μη-διεγερμένη και σταθερή κατάσταση [5]. Τέλος υπάρχουν και οι στερικά παρεμποδισμένες αμίνες (Hindered Amine Light Stabilizers – HALS) οι οποίες θα μας απασχολήσουν περισσότερο στην συγκεκριμένη μελέτη, ενσωματώνοντας ορισμένες στο πολυπροπυλένιο με σκοπό την βελτίωση της ευαισθησίας του στην υπεριώδη ακτινοβολία. Η συγκεκριμένη κατηγορία προσθέτων λειτουργεί ως παρεμποδιστικό στην δημιουργία ελευθέρων ριζών αλλά και έχει την ικανότητα να διασπά τις δραστικές υπεροξειδικές ρίζες σε μη ενεργά προϊόντα [5].



Εικόνα 7: Chimassorb 81 (UV Absorber)

how do UV-absorbers work ?

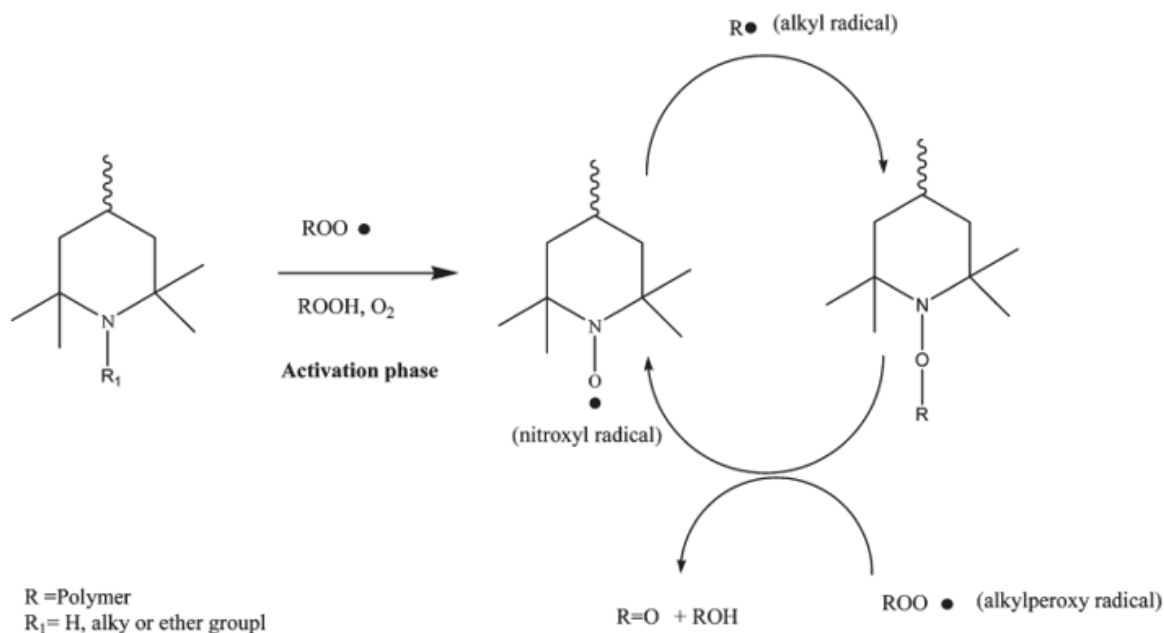


Εικόνα 8: Μηχανισμός Απορροφητών ακτινοβολίας

2.4. Παρεμποδισμένες Αμίνες (Hindered Amine Light Stabilizers – HALS)

Οι παρεμποδισμένες αμίνες (hindered amines,HALS) είναι ολιγομερείς ή πολυμερικές, ενώσεις που βασίζονται κυρίως σε πιπερδίνες ή πιπεραζίνες (πιο συγκεκριμένα παράγωγα τετραμεθυλπιπερδίνης) και προστίθενται σε διάφορες πολυολεφίνες για την προστασία τους από την φωτοοξείδωση, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Τα HALS δεν απορροφούν ακτινοβολία όπως τους απορροφητές ακτινοβολίας και υπερισχύουν έναντι αυτών μιας και βρίσκουν αποτελεσματική εφαρμογή σε λεπτές επιφάνειες όπως ίνες, φιλμ και ταινίες, πράγμα στο οποίο οι απορροφητές ακτινοβολίας (UV absorbers) υστερούν [7]. Οι σταθεροποιητές HALS μπορούν να παρατείνουν την διάρκεια ζωής των πολυολεφίνων σε εξωτερικές εφαρμογές και ειδικά αυτών με ευαισθησία στην θερμότητα και την υπεριώδη ακτινοβολία για σημαντικό χρονικό διάστημα, γι' αυτό και καθίστανται απαραίτητες [6]. Η αποτελεσματικότητά τους αυτή οφείλεται στην ικανότητα απενεργοποίησης και ριζικής δέσμευσης που διακατέχουν.

Πιο αναλυτικά τα HALS αντιδρούν με τις υπεροξυ ($\text{ROO}\cdot$) ρίζες που σχηματίζονται κατά την οξείδωση του πολυμερούς και τα υδροϋπεροξειδία, σύνδεση που ευνοείται λόγω της υψηλής βασικότητας των σταθεροποιητών αυτών. Έτσι σχηματίζονται ρίζες νιτροξυλίου ($\text{NO}\cdot$), οι οποίες δρουν ως σαρωτές ριζών για την αναστολή της αποικοδόμησης των πολυμερών [7][9]. Οι ρίζες νιτροξυλίου αντιδρούν με αλκυλικές ρίζες ($\text{R}\cdot$) σχηματίζοντας αλκυλοξυαμίνες οι οποίες με την σειρά τους έχουν την δυνατότητα να αντιδράσουν περαιτέρω με ρίζες ($\text{ROO}\cdot$), δίνοντας ως προϊόντα σταθεροποιημένες ενώσεις όπως $\text{R}=\text{O}$, ROH αλλά και αναγεννώντας τη ρίζα νιτροξυλίου για την συνέχεια του κύκλου αυτού, εν ονόματι κύκλου Denisov (Εικόνα 4) [6][7][9].



Εικόνα 9: Μοντέλο δράσης HALS [7]

Εκτός από την ικανότητα τους να αποτρέπουν την φωτοοξείδωση δρουν και ως θερμικοί σταθεροποιητές κατά την επεξεργασία και την χρήση των πολυολεφίνων στις οποίες ενσωματώνονται, όπως και άλλοι σταθεροποιητές ακτινοβολίας που αναφέρθηκαν παραπάνω. Εκτός από το πλεονέκτημα αυτής της επιπλέον δράσης που διακατέχουν, ένα ακόμη προτέρημα τους είναι πως η αποτελεσματικότητά τους επιτυγχάνεται σε πολύ χαμηλά ποσοστά τους σε σχέση με το πολυμερές στο οποίο προστίθενται με αποτέλεσμα να μην επηρεάζουν τόσο τις μηχανικές του ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την διαδικασία σταθεροποίησης όπως φαίνεται και από την Εικόνα 4 ανάγεται αντί να καταναλώνεται (η ρίζα νιτροξυλίου NO• αναγεννάται) [7].

Τα NOR, ουσιαστικά είναι παράγωγα των παρεμποδισμένων αμίνων (HALS) με βάση το νιτροξύλιο και συνήθως αναφέρονται σε σταθερούς αλειφατικούς νιτροξυλαιθέρες. Οι συγκεκριμένοι σταθεροποιητές έχουν και αυτοί την δυνατότητα να εισέλθουν στο κύκλο Denison και να επιβραδύνουν την οξειδωτική αλυσίδα με την σάρωση των ριζών του πολυμερούς αλκυλίου πριν τον σχηματισμό του ασταθές υδροϋπεροξειδίου όπως φαίνεται στην Εικόνα 4 [7].

Κεφάλαιο 3: Επιβραδυντές Καύσης- Flame Retardants (FRs).

3.1. Εισαγωγή

Ένα από τα μειονεκτήματα του πολυπροπυλενίου, όπως ήδη αναφέρθηκε είναι η ευφλεκτικότητα του. Το συγκεκριμένο ελάττωμα του πρέπει να ξεπεραστεί με την ενσωμάτωση πρόσθετων επιβραδυντών καύσης. Γενικώς εκτός από το πολυπροπυλένιο, τα πλαστικά είναι κυρίως βασικά στερεά καύσιμα, άρα έχουν τον κίνδυνο με την καύση τους να προκαλέσουν πυρκαγιές γι' αυτό και πρέπει να γίνονται ανθεκτικά στην φωτιά [10].

Οι επιβραδυντές καύσης είναι μία από τις ταχύτερα αναπτυσσόμενες κατηγορίες προσθέτων και έχουν την δυνατότητα να καταστείλουν πυρκαγιές ή την εξάπλωση μίας φλόγας, είτε φυσικά, είτε χημικά σε στερεή, υγρή ή αέρια φάση [7]. Ένα από τα πιο εδραιωμένα συστήματα επιβραδυντών καύσης είναι αυτά με βάση αλογόνο και κυρίως το βρώμιο. Τα συγκεκριμένα FRs απελευθερώνουν ρίζες βρωμίου στην ζώνη φωτιάς κατά την καύση του πολυμερούς δημιουργώντας έτσι τοξικά αέρια τα οποία είναι επιβλαβή για το περιβάλλον αλλά και τον άνθρωπο [7], γι' αυτό και υπάρχει συγκεκριμένη περιεκτικότητα στην οποία θεωρούνται ασφαλή. Εξαιτίας αυτού κρίθηκε αναγκαία η εύρεση νέων πρόσθετων FR τα οποία θεωρούνται περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον όπως αυτά με βάση τον φώσφορο. Τα πιο κλασσικά συστήματα επιβραδυντών καύσης βασίζονται κυρίως σε αλογόνα, φώσφορο, πυρίτιο, άζωτο ή ανόργανα πρόσθετα (ένυδρα μέταλλα και νανοσύνθετα) που χρησιμοποιούνται μόνα τους ή με συνεργιστικές ενώσεις [7][10].

3.2. Μηχανισμοί λειτουργίας επιβραδυντών καύσης

Ένα σημαντικό ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί, είναι το πώς αυτά τα πρόσθετα έχουν την δυνατότητα να καταστέλλουν την εξάπλωση της φλόγας κατά την καύση του πολυμερούς. Οι επιβραδυντές καύσης δρουν κυρίως με δύο μηχανισμούς. Ο πρώτος μηχανισμός αναφέρεται στην στερεή φάση όπου εξετάζεται η υποπερίπτωση των διογκωμένων συστημάτων (Intumescent Fire Retardant-IFR) και ο σχηματισμός απανθρακώματος (char). Ο δεύτερος μηχανισμός είναι αυτός της αέριας φάσης (gas phase), και προφανώς υπάρχει

και ο συνδυασμός των δύο. Ανάλογα με τον μηχανισμό αλλά και το είδος του επιβραδυντή καύσης που θα χρησιμοποιηθεί για την αυτό-σβεση του πολυπροπυλενίου, η συγκέντρωση που απαιτείται για να έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα διαφέρει σημαντικά. Οι επιβραδυντές καύσης που λειτουργούν με μηχανισμό διογκωσης χρειάζονται μεγαλύτερη αναλογία με το πολυμερές, γύρω στο 20-30%, ενώ αυτά με την αέρια φάση 5-10% [11][12].

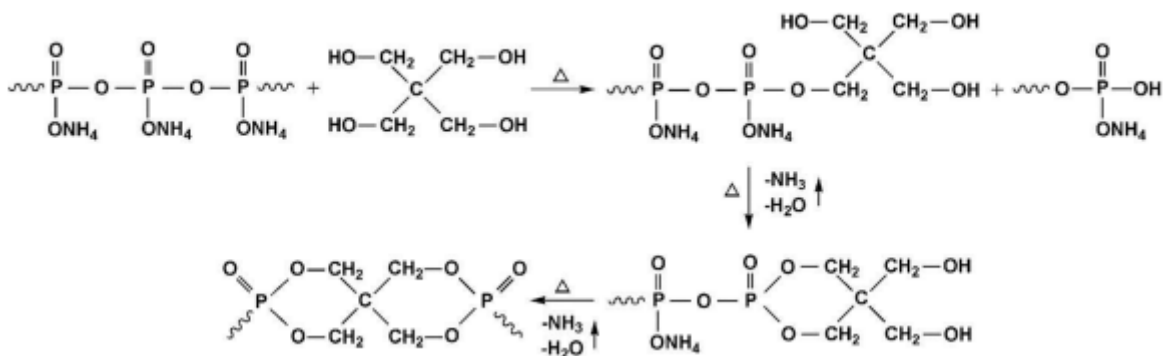
3.2.1. Σύστημα Στερεής φάσης - Διογκούμενης φάσης (*Intumescent Flame Retardant*)

Το *Intumescent* προέρχεται από την λατινική λέξη *intumescence* που μεταφράζεται ως διογκώνω. Ο μηχανισμός ενός διογκούμενου επιβραδυντή καύσης αναφέρεται στο σχηματισμό διογκωμένου απανθρακόματος όταν το υλικό θερμαίνεται πέρα από μία κρίσιμη θερμοκρασία, το οποίο λειτουργεί ως εξαιρετικό φράγμα μόνωσης κατά την μεταφορά θερμότητας και μάζας μεταξύ της συμπυκνωμένης φάσης και της αέριας φάσης. Δηλαδή προστατεύει το υποκείμενο υλικό χωρίς να επιτρέπει την θερμότητα να μεταπηδήσει στο άκαυστο μέρος του υλικού [11][13].

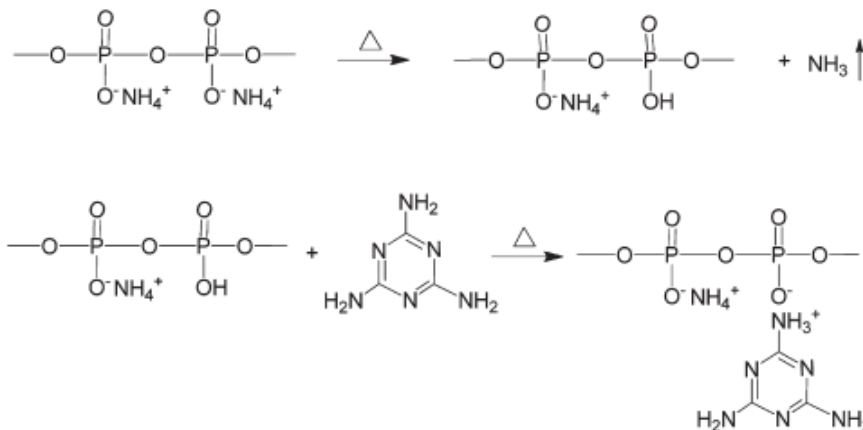
Ένας επιβραδυντής καύσης για να λειτουργεί με τον μηχανισμό αυτό και να θεωρείται IFR οφείλει να περιέχει ορισμένα συστατικά. Αυτές οι ενώσεις μπορούν να προσφέρονται και από ένα σύστημα επιβραδυντών καύσης, τα οποία θα συμπληρώνουν το ένα το άλλο. Μια από αυτές είναι ένα ανόργανο οξύ, το οποίο πρέπει να είναι είτε ελεύθερο, είτε σχηματιζόμενο κατά την θέρμανση με κατάλληλη ένωση, παράγοντα αφυδάτωσης που προάγει την απανθράκωση. Αυτές οι ενώσεις μπορεί να είναι οξέα (φωσφορικό, θειικό, βορικό), άλατα αμμωνίου (φωσφορικά, πολυφωσφορικά, θειικά), αμίνη, φωσφορικό αμίδιο (ουρία, γουανυλουρία, μελαμίνη), οργανοφωσφορικές ενώσεις (φωσφορικό τρικρεσύλιο, φωσφορικός αλκυλεστέρας) και πολλά άλλα. Επιπλέον τα FRs αυτά, πρέπει να διαθέτουν πολυϋδρικές ενώσεις, πλούσιες σε άνθρακα (*carbon rich polyhydric compounds*), ικανές να παρέχουν το προϊόν της απανθράκωσης. Ενώσεις με την ικανότητα αυτή είναι το άμυλο, δεξτρίνη, σορβιτόλη, πενταερυθριτόλη, ρητίνες φαινόλης, ρητίνες φορμαλδεΰδης και άλλες. Τέλος μια οργανική αμίνη ή αμίδιο που απελευθερώνει άκαυστα αέρια για την εμφύσηση του απανθρακόματος σε αφρώδη δομή, όπως για παράδειγμα

ουρία, ρητίνες ουρεαφορμαλδεΐδης, μελαμίνη, πολυαμίδια, δικυανδιαμίδιο και άλλα [11].

Το κλασικότερο σύστημα επιβραδυντών καύσης που χρησιμοποιείται και που λειτουργεί με μηχανισμό διόγκωσης περιλαμβάνει πολυφωσφορικό αμμώνιο (APP), πενταερυθρίτολη (PER) και μελαμίνη (MEL). Η κάθε μια ένωση παίζει τον δικό της ρόλο μέσα στο σύστημα για να την αποτελεσματικότητα του συστήματος. Το πολυφωσφορικό αμμώνιο παίζει τον ρόλο της πηγής οξέος (acid source), η πενταερυθρίτολη είναι η πηγή του άνθρακα (carbon source) και η μελαμίνη είναι ο παράγοντας διόγκωσης (πηγή αερίων gas/sprumific source) [14]. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζεται η αντίδραση του πολυφωσφορικό αμμώνιο (APP) με το πενταερυθρίτολη (PER) (Εικόνα 10) και του APP με την μελαμίνη (MEL) (Εικόνα 11) κατά την επίδραση του μηχανισμού διόγκωσης .



Εικόνα 10: Αντίδραση APP με PER [33]



Εικόνα 11: Αντίδραση APP με MEL [14]

3.2.1.1. Παράγοντες που επηρεάζουν τις χημικές αντιδράσεις απανθρακώματος

Ακόμη ένα ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί, είναι το ποιοι παράγοντες ελέγχουν και επηρεάζουν τις χημικές αντιδράσεις που καταλήγουν σε απανθράκωση. Οι συντελεστές αυτοί μπορεί να είναι χημικοί, φυσικοί, θερμοί ή μορφολογικοί [15]. Μερικοί από αυτούς είναι η χημική δομή και η μορφολογία που έχει το εν λόγω πολυμερές, η θερμοκρασία αποσύνθεσης των πολυμερών και των επιβραδυντών καύσης, η αλληλεπίδραση με άλλα πρόσθετα, συνεργιστικά και πληρωτικά και οι συνθήκες της αντίδρασης, όπως η περιεκτικότητα σε νερό-υγρασία, η διαθεσιμότητα σε οξυγόνο και το pH. Επιπλέον σημαντικό ρόλο παίζει και η διασπορά των προσθέτων, η αντιδραστικότητα του επιβραδυντή καύσης και η κατάσταση οξείδωσης του κύριου στοιχείου στον επιβραδυντή (Για παράδειγμα του φωσφόρου – σε φωσφορικά FRs) [15].

3.2.2. Μηχανισμός Αέριας Φάσης (Gas Phase)

Ο μηχανισμός αέριας φάσης συνήθως είναι περισσότερο επιβλαβής από αυτό της διόγκωσης, λόγω της τοξικότητας του καπνού και των αερίων που παράγονται. Αυτό βέβαια δεν ισχύει πάντα μίας και τα παραπάνω αντανακλούν ανάλογα με το υλικό που καίγεται και τις συνθήκες της φλόγας [16]. Ο κύριος μηχανισμός της αέριας φάσης περιλαμβάνει την αραίωση του αδρανούς αερίου στην απελευθέρωση άκαυστων ατμών κατά την καύση, αραίωση της παροχής οξυγόνου στην φλόγα ή της συγκέντρωσης του καυσίμου κάτω από το όριο ευφλεκτικότητας. Έτσι επιδρούν κυρίως τα πρόσθετα υδροξειδίου μετάλλων και ανθρακικών [16]. Υπάρχει και η ριζική αντίδραση όπου περιλαμβάνει την αποσύνθεση του επιβραδυντή καύσης υπό συνθήκες καύσης, έχοντας ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ριζών, οι οποίες δεσμεύουν τις ρίζες $H\cdot$ και $OH\cdot$. Οι δύο ρίζες αυτές διατηρούνται κατά την καύση και είναι βασικές για τον πολλαπλασιασμό της φλόγας. Απομακρύνοντας ή δεσμεύοντας λοιπόν τις συγκεκριμένες ρίζες καταφέρνουν να τερματίσουν τις εξώθερμες αντιδράσεις του κύκλου καύσης, προστατεύοντας έτσι το πολυμερές [16][17].

3.2.3. Παραδείγματα Μηχανισμών επιβραδυντών καύσης

3.2.3.1. Παράδειγμα Στερεής - Διογκωμένης Φάσης (Intumescent)

Σύστημα APP + Triazine

Ένα σύστημα επιβραδυντών καύσης το οποίο αποτελείται από πολυφωσφορικό αμμώνιο (ammonium polyphosphate, APP) (Εικόνα 18) που έχει ως βάση τον φώσφορο και την Τριαζίνη (Εικόνα 19) δρα μέσω του μηχανισμού διογκούμενου συστήματος. Η Τριαζίνη προσφέρει στο σύστημα τις πολυϋδρικές ενώσεις πλούσιες σε άνθρακα (carbon rich polyhydric compounds), ενώ το APP δίνει στο σύστημα αέρια και οξύ. Στους 250 °C το APP διασπάται σε υδροφωσφορικό οξύ μαζί με αμμωνία. Το φωσφορικό οξύ αντιδρά μαζί με την μία Triazine που υπάρχει ως συνεργιστικό δημιουργώντας μέσω εστεροποίησης μια επικάλυψη εστέρα στο πολυμερές το οποίο είναι ενσωματωμένο. Ο εστέρας αυτός καίγεται και μαζί με την ήδη υπάρχουσα αμμωνία φτιάχνει μια επίστρωση στο πολυμερές, το λεγόμενο απανθράκωμα, σταματώντας έτσι την φλόγα.

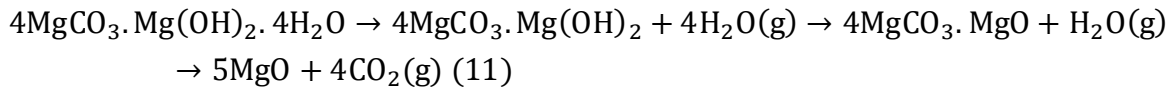
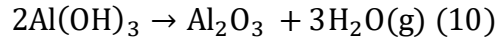
Το σύστημα αυτό προτιμάται από το κλασικό σύστημα διογκούμενου μηχανισμού (APP+PER+MEL) καθώς το σύστημα που βασίζεται σε πολυφωσφορικό αμμώνιο και μελαμίνη εμφανίζει υδρολυτική αστάθεια και αντιδραστικότητα απέναντι στο πολυμερές κάνοντας τα ανίκανα για ορισμένες εφαρμογές, οι οποίες απαιτούν έκθεση τους στο νερό (π.χ σε εξωτερικό χώρο με κακές καιρικές συνθήκες) [10].

3.2.3.2. Παραδείγματα Αέριας Φάσης (Gas Phase)

Ανάλογα με την χημική φύση του προσθέτου ο τρόπος αναστολής της φλόγας μπορεί να διαφέρει. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω υπάρχουν δύο γενικοί τρόποι δράσης των επιβραδυντών καύσης στην αέρια φάση [16].

Πρόσθετα υδροξειδίου μετάλλων και ανθρακικών.

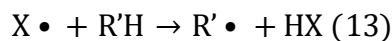
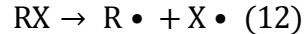
Τα πρόσθετα αυτά κατά την καύση παθαίνουνε θερμική αποσύνθεση (ενδόθερμο φαινόμενο), παράγοντας μεγάλες ποσότητες μη εύφλεκτων αερίων (νερό και διοξείδιο του άνθρακα), όπως φαίνεται στις δύο πιο κάτω χημικές αντιδράσεις [16].



Τα συγκεκριμένα συστήματα επιβραδυντών καύσης δεν προτιμώνται καθώς η συγκέντρωση που απαιτείται είναι πολύ αυξημένη, γύρω στο 50%. Γενικώς προτιμώνται συστήματα με μηχανισμό διόγκωσης καθώς οι συγκεντρώσεις που απαιτούνται είναι σαφώς μικρότερες [34].

Επιβραδυντές καύσης που περιέχουν αλογόνο (RX).

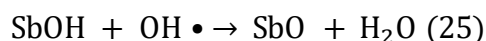
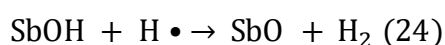
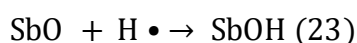
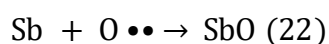
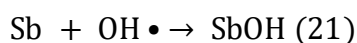
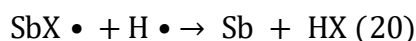
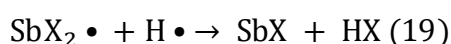
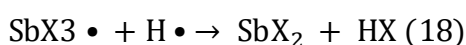
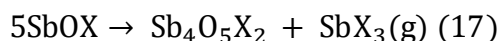
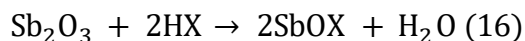
Τα αλογονούχα FRs δρουν ριζικά δεσμεύοντας τις ρίζες του υδρογόνου ($\text{H}\cdot$) και του υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) όπως φαίνονται στις πιο κάτω αντιδράσεις .



Αυτό που προδίδει την επιβραδυντική δράση είναι το HX, το οποίο αντικαθίσταται με το λιγότερο αντιδραστικό $\text{X}\cdot$ και αναγεννάται από την χημική εξίσωση (13) [16]. Η αντιστοιχία στην αποτελεσματικότητα των αλογόνων είναι $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} \approx \text{I}$.

Πολλές φορές τα αλογονούχα FRs συνδυάζονται με διάφορα συνεργιστικά όπως το οξείδιο του αντιμονίου (Sb_2O_3), το οποίο λειτουργεί στην αέρια φάση διευκολύνοντας την μεταφορά του αλογόνου και του αντιμονίου στην αέρια φάση για την αναστολή της φλόγας. Το οξείδιο αυτό μετατρέπεται σε πτητικό είδος, ενεργώντας ως σαρωτής ριζών που βοηθά με την σειρά του στην διακοπή του κύκλου καύσης [16]. Τα συγκεκριμένα FRs θεωρούνται πλέον ανεπιθύμητα, λόγω των βλαβερών εκπομπών αλογόνου στην ατμόσφαιρα. Τα τελευταία

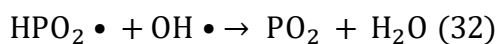
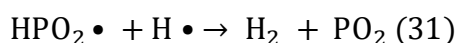
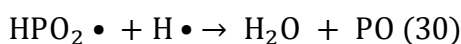
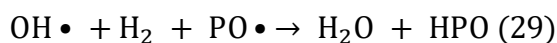
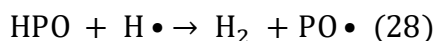
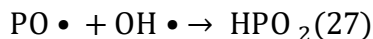
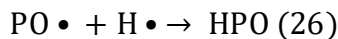
χρόνια η Ευρωπαϊκή Ένωση αναζητά μη αλογονούχες λύσεις (Halogen Free) για επιβραδυντές καύσης και συνεχώς μειώνεται το επιτρεπτό όριο αλογόνου σε σύστημα αυτόσβεσης. Αυτή τη στιγμή για ηλεκτρολογικές εφαρμογές επιτρέπεται συγκέντρωση αλογόνου χαμηλότερη των 1500 ppm (0.15)% (EN50642).



Επιβραδυντές καύσης με ενώσεις φωσφόρου.

Επιβραδυντές καύσης με βάση τον φώσφορο όπως φάνηκε μπορούν να δράσουν και με μηχανισμό διόγκωσης. Γενικά οι φωσφορικοί επιβραδυντές καύσης ανάλογα με την χημική φύση δρουν με διαφορετικό μηχανισμό. Για παράδειγμα φωσφορικοί επιβραδυντές καύσης όπως το φωσφορικό τριφαινύλιο (Triphenyl phosphite) λειτουργούν με μηχανισμό αέριας φάσης, ενώ άλλα φωσφορικά FRs που ενσωματώνονται κυρίως σε εποξειδικές ρητίνες εμφανίζουν αποτελεσματικότητα στην αναστολή φλόγας με μηχανισμό διόγκωσης όταν συγκρίνονται με φωσφονικά, φωσφινικά και οξειδία φωσφίνης [12]. Η αποτελεσματικότητα των επιβραδυντών αυτών στην αέρια φάση, προϋποθέτει την πτητικότητα των ενώσεων που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση του πολυμερούς στα οποία είναι ενσωματωμένα [18].

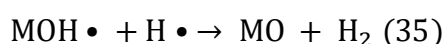
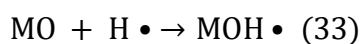
Ο μηχανισμός είναι παρόμοιος με αυτών των αλογονούχων επιβραδυντών καύσης FR.



Οι ρίζες $PO \bullet$ και $HPO_2 \bullet$ πιστεύεται πως είναι οι βασικοί αναστολείς της φλόγας [16][18].

Μεταλλικές ενώσεις

Τέλος, ορισμένες μεταλλικές ενώσεις δρουν μέσω μηχανισμού αέριας φάσης, έχοντας την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως απορροφητές ριζών για την αναστολή της φλόγας. Λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο με τα παραπάνω παραδείγματα, με μόνη διαφορά την παραγωγή λιγότερου καπνού και τοξικών αερίων σε σχέση με τους αλογονούχους επιβραδυντές καύσης, γεγονός που ισχύει και για τους φωσφορικούς επιβραδυντές καύσης [16][17].



3.2.4. HALS ως επιβραδυντές καύσης

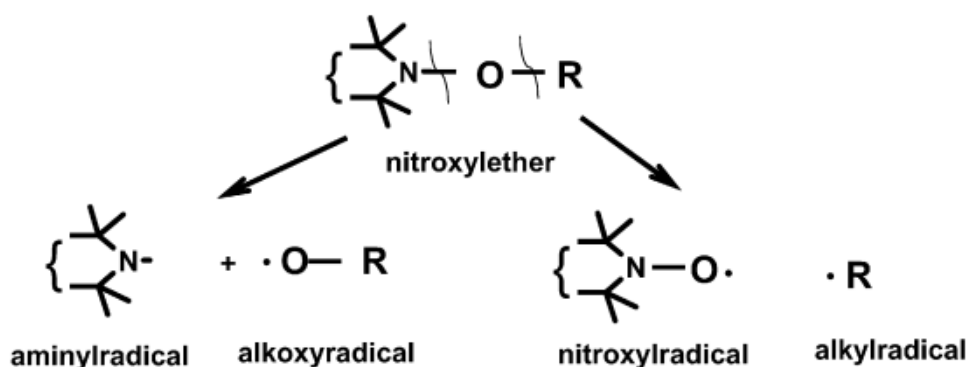
Οι στερικά παρεμποδισμένες αμίνες εκτός από την παροχή σταθερότητας κατά της υπεριώδης ακτινοβολίας στις πολυολεφίνες έχει αποδειχθεί πως διαθέτουν διπλό όφελος ως πρόσθετα. Έχει παρατηρηθεί πως διαθέτουν επιπλέον κάποια επιβράδυνση φλόγας σε ίνες, μεμβράνες και όχι μόνο, κάνοντας τα έτσι να λειτουργούν ως συνεργιστικά FR προσθέτων. Η ικανότητα τους αυτή πιστεύεται πως βασίζεται στον σχηματισμό είτε ριζών αλκυλίου ($R\bullet$) και νιτροξυλίου ($NO\bullet$), είτε αλκοξυλίου ($RO\bullet$) και αμινυλίου ($RN\bullet$) κατά την διάρκεια της θερμόλυσης τους, οι οποίες διακόπτουν και καταστέλλουν τη διαδικασία καύσης των ελευθέρων ριζών που δημιουργούνται όταν η πολυολεφίνη πάρει φωτιά [19].

3.2.4.1. NORs- νιτροξυλαιθέρες ως επιβραδυντές καύσης

Τα συγκεκριμένα HALS παρουσιάζουν ικανότητα επιβραδυντών καύσης και ως μονάδες, δηλαδή όχι μόνο ως συνεργιστικά με άλλα FR πρόσθετα. Παρόλα αυτά αρκετές φορές χρειάζονται ενίσχυση για την παραλαβή απαραίτητων προτύπων κατά τις δοκιμές των επιβραδυντών. Η δράση των NOR ως FR βασίζεται στον σχηματισμό των ίδιων ριζών που σχηματίζονται κατά την θερμόλυση και των υπόλοιπων HALS (Εικόνα 12). Η επιβραδυντική ιδιότητα των NOR εξαρτάται από την θερμική σταθερότητα του, το μοριακό βάρος του NOR και των υποκαταστατών του και τέλος τις αμέτρητες αντιδράσεις ριζών που δημιουργούνται κατά την αποσύνθεση του [20].

Κατά το πρώιμο στάδιο της καύσης το πολυπροπυλένιο αποσυνθέτεται μέσω β-σχάσης παράγοντας ελεύθερες ρίζες αλκυλίου ($R\bullet$) υπό την επίδραση θερμότητας και οξυγόνου της ατμόσφαιρας [3][14]. Ο νιτροξυλαιθέρας παράλληλα παράγει τις αναμενόμενες ρίζες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Στην αέρια φάση οι ρίζες ($NO\bullet$) δεσμεύουν τις ρίζες αλκυλίου ($R\bullet$) και τις υπέροξυ ρίζες ($ROO\bullet$), οι οποίες θα μπορούσαν να προκαλέσουν αντιδράσεις αλυσιδωτής σχάσης, μειώνοντας έτσι την απελευθέρωση καπνού και εμποδίζοντας την επιστροφή θερμότητας στην μήτρα [3]. Επιπρόσθετα οι ρίζες αυτές εμπλέκονται στις χημικές αντιδράσεις ελευθέρων ριζών κατά την διάρκεια της καύσης μειώνοντας την συγκέντρωσή τους, μετατρέποντας τις σε σταθερές κετόνες και αλκοόλες [14]. Στην συμπυκνωμένη φάση, ρίζες που παράγονται κατά την θερμόλυση των NOR και κυρίως οι ρίζες νιτροξυλίου που έχουν την ικανότητα

παγίδευσης ριζών, συνεισφέρουν στην βελτιωμένη ποιότητα και δομή του απανθρακώματος [14]. Πιο συγκεκριμένα μπορεί να βελτιώσει το ιξώδες τήγματος των συμπυκνωμένων φάσεων, να σταθεροποιήσει την ανάπτυξη των κυττάρων, να αποτρέψει την συγχώνευση των κυττάρων και να οδηγήσει στη στρώση απανθρακώματος με καλύτερες ιδιότητες μόνωσης [14]. Επίσης οι ρίζες νιτροξυλίου μπορούν να δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες των μακρομορίων καθυστερώντας την αποικοδόμηση του πολυπροπυλενίου. Από την άλλη βέβαια η υπερβολική ποσότητα NOR μπορεί να έχει το αντίθετο αποτέλεσμα μιας και οι ρίζες αμινυλίου και αλκοξειδίου είναι υπερβολικά δραστικές, επιταχύνοντας έτσι την αποικοδόμηση του PP. Γι' αυτό τον λόγο πρέπει να εξετάζεται η βέλτιστη ποσότητα προσθέτων για τον σκοπό που χρειάζονται [3].



Εικόνα 12: Θερμόλυση Νιτροξυλαιθέρα [20]

3.2.4.2. NOR Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

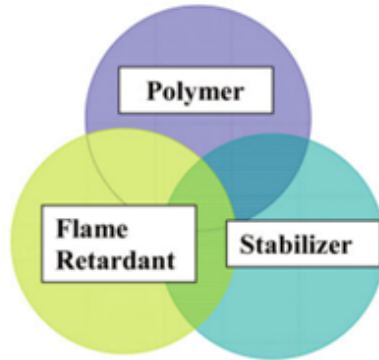
Οι νιτροξυλαιθέρες εκτός από τις ιδιότητες που έχουν ως επιβραδυντές καύσης και ως σταθεροποιητές ακτινοβολίας, διαθέτουν ορισμένα επιπλέον θετικά που τους καθιστούν πολύ σημαντικούς. Αρχικά, αποτελούν πρόσθετα εύκολα προς επεξεργασία καθώς έχουν την δυνατότητα να επεξεργάζονται με τήξη. Επιπλέον χρησιμοποιούνται σε πολύ χαμηλές ποσότητες με αποτέλεσμα να μην εξασθενούν καθόλου τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των πολυμερών στα οποία ενσωματώνονται [20]. Ένα ακόμα θετικό είναι πως έχουν καλή αντοχή στην θερμότητα και διαθέτουν ικανότητα κατά της μετανάστευσης [21].

Από την άλλη πλευρά έχουν πολύπλοκη δομή και διαδικασία σύνθεσης πράγμα που ανεβάζει το κόστος κατασκευής και αγοράς τους [21]. Δεν μπορούν επεξεργαστούν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 250 °C και προκαλούν στάξιμο στο ενσωματωμένο πολυμερές κατά την καύση του [20][21].

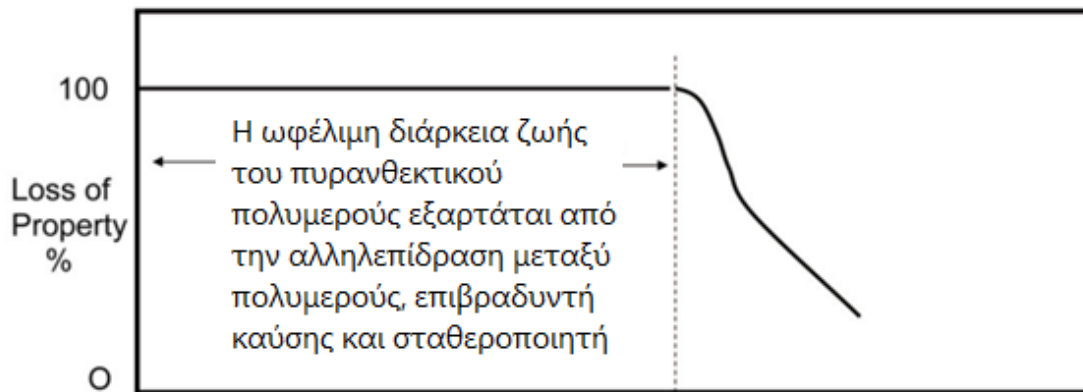
3.2.5. Αλληλεπίδραση HALS και Επιβραδυντών καύσης

Ένα σύστημα Πολυμερούς, Επιβραδυντή καύσης και Σταθεροποιητή ακτινοβολίας (HALS), χρειάζεται να βρίσκεται σε αρμονία για να λειτουργήσει σωστά. Το ένα μέλος του συστήματος μπορεί αυτόματα να επηρεάσει το άλλο είτε θετικά είτε αρνητικά. Παραδείγματος χάριν ένας βρωμιούχος επιβραδυντής καύσης σε συνδυασμό με ένα NOR-HALS ενισχύεται, μιας και οι ρίζες του νιτροξυλαιθέρα που παράγονται κατά την θερμόλυση του διευκολύνουν την απελευθέρωση του βρωμίου από το βρωμιούχο επιβραδυντή ενισχύοντας την κατασβεστική του δράση απέναντι στην φλόγα. Εν αντιθέτως οι επιβραδυντές καύσης με βάση το αλογόνο και φωσφορούχες ενώσεις δημιουργούν θερμικά και φωτοχημικά όξινα είδη έχοντας ως αποτέλεσμα την κατώτερη σταθερότητα στην UV ακτινοβολία του όλου συστήματος και στην χειρότερη την ολική απενεργοποίηση των HALS που συμμετέχουν σε αυτό [3]. Για παράδειγμα οι επιβραδυντές καύσης με βάση τον φώσφορο υδρολύονται κατά την διάρκεια διάβρωσης του πολυμερούς, δίνοντας πολυφωσφορικά οξέα που επηρεάζουν αρνητικά τα HALS μέσω πρωτονίωσης [7]. Επιπρόσθετα μπορεί να υπάρξει και άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ του πολυμερούς και του επιβραδυντή καύσης λόγω κακής συμβατότητας και διαλυτότητας ή μια αλληλεπίδραση μεταξύ FR και πρόσθετων σταθεροποίησης, όπως η προσρόφηση και η εκρόφηση σταθεροποιητών και αντιοξειδωτικών στην επιφάνεια πλήρωσης με την χρήση επιβραδυντών καύσης με βάση πληρωτικό, έχοντας ως αποτέλεσμα την μείωση την φωτοσταθερότητας του συστήματος. Τέλος ορισμένοι τύποι επιβραδυντών καύσης μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα στην ανθεκτικότητα και τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερικών υλικών ως αποτέλεσμα της αντιδραστικότητας τους με άλλα πρόσθετα όπως τους σταθεροποιητές [7].

a) Αλληλεπίδραση



b) Ανθεκτικότητα πυρανθεκτικού πολυμερούς



Χρόνος έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία/θερμότητα/υγρασία

Εικόνα 13: Εξάρτηση αντοχής του συστήματος πολυμερούς από την αλληλεπίδραση με τα FR και τα πρόσθετα σταθεροποίησης ακτινοβολίας [7]

Κεφάλαιο 4: Σκοπός της Εργασίας

Ο σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής ήταν η ενίσχυση του πολυπροπυλενίου με τα κατάλληλα εμπορικά πρόσθετα, έτσι ώστε να βελτιωθούν οι απαραίτητες ιδιότητες του και να παρασκευαστεί ένα πυρανθεκτικό και σταθερό προς την ακτινοβολία PP, με σκοπό την δημιουργία σωλήνων προστασίας καλωδίων. Υπάρχουν αρκετές μελέτες στο συγκεκριμένο θέμα, με την εξέταση διαφόρων πρόσθετων για την βελτίωση του PP. Παρακάτω παρουσιάζεται μια παρόμοια μελέτη [3] με την προσθήκη επιβραδυντών καύσης και παρεμποδισμένων αμίνων στο PP, μαζί με τα υποσχόμενα αποτελέσματα της.

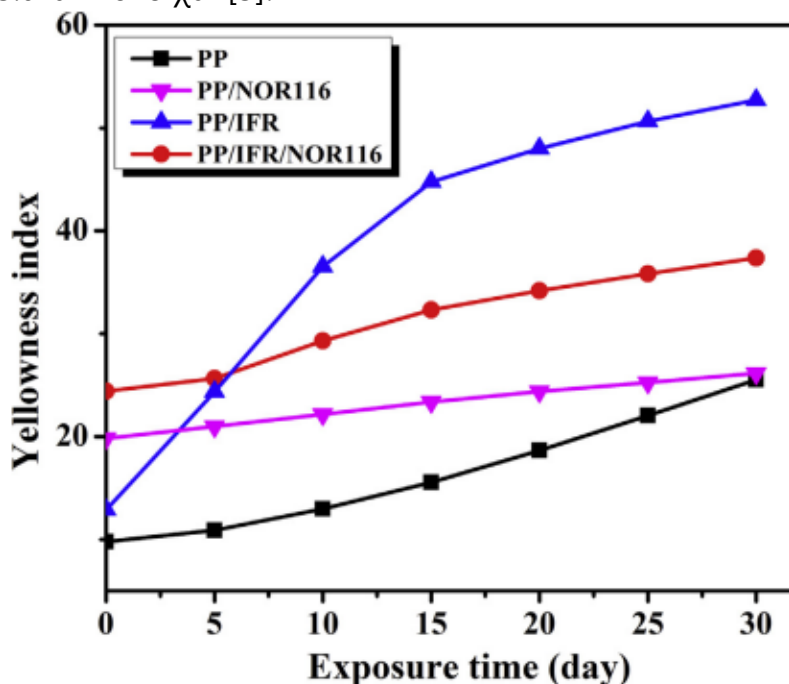
4.1. Σύστημα PP/PP-IFR/PP-NOR116/PP-IFR-NOR116

Βιβλιογραφικά βρέθηκε η μελέτη του H. Xie, X. Lai et al με τίτλο «Effect and mechanism of N-alkoxy hindered amine on the flame retardancy, UV aging resistance and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene», όπου αξιολογείται η διαφορά ανάμεσα σε ένα σκέτο πολυπροπυλένιο, σε ένα πολυπροπυλένιο με σκέτο επιβραδυντή καύσης (Intumescent Flame Retardant – APP/PER) και σε ένα πολυπροπυλένιο με σύστημα επιβραδυντή καύσης και μιας παρεμποδισμένης αμίνης.

Για την αξιολόγηση της επιβράδυνσης φλόγας πραγματοποιήθηκαν δοκιμές περιοριστικού δείκτη οξυγόνου LOI (Low Oxygen Index) και κατακόρυφης καύσης UL94. Το σκέτο PP είχε τιμή LOI μόνο 18.0% και κατατάχτηκε στην κατηγορία NC (not classified) μιας και κήκε ολοκληρωτικά και εκτός χρονικών περιθωρίων. Με την προσθήκη 0.5 wt% NOR116 η τιμή LOI αυξήθηκε στο 19.0% πράγμα που υποδεικνύει και την επιβραδυντική δράση των προσθέτων NOR-HALS. Όταν προστέθηκε 25.0 wt% IFR η τιμή LOI αυξήθηκε στο 31.0% και η δοκιμή UL94 ταξινομήθηκε σε V1. Με την προσθήκη και των 2 πρόσθετων για αντικατάσταση μέρους του IFR (0.5 wt% NOR116) παρατηρήθηκε μέγιστη τιμή LOI στα 35.0% και UL94, V0 που είναι η βέλτιστη κατηγορία. Με την περαιτέρω αύξηση του NOR παρατηρήθηκε μείωση της τιμής LOI και κατηγορίας V2 κατά την κατακόρυφη καύση. Οπότε μετά από κάποια συγκέντρωση και μετά τα δύο πρόσθετα δρουν κάπως ανταγωνιστικά γι' αυτό και πρέπει να υπάρχει μια

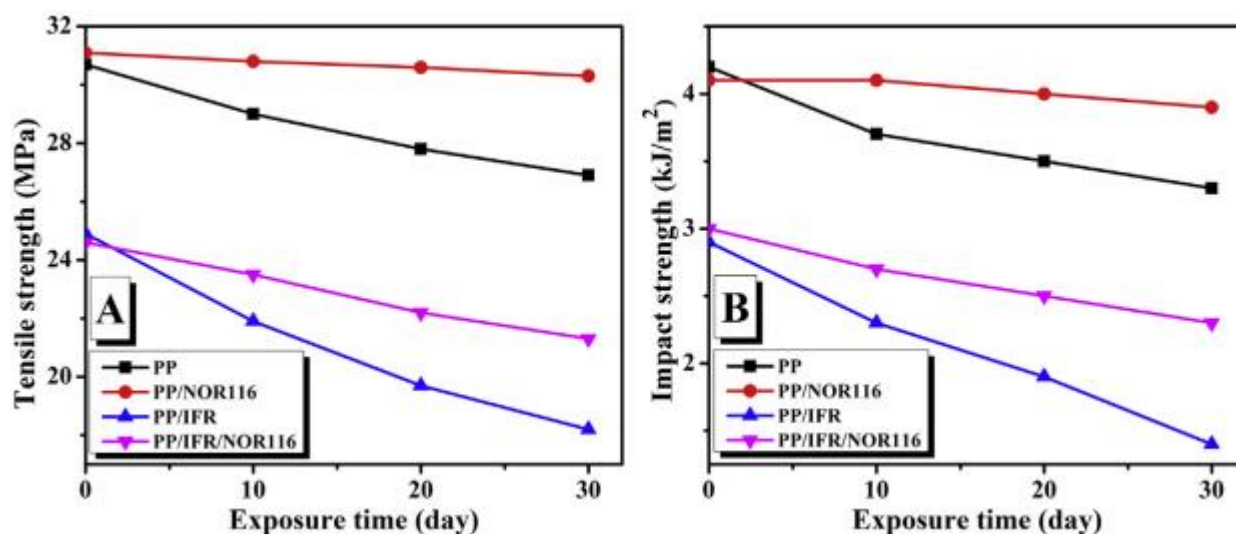
αρμονία ανάμεσα σε επιβραδυντή καύσης, σταθεροποιητή ακτινοβολίας και πολυμερές όπως προαναφέραμε [3].

Επιπλέον για την ορθή αξιολόγηση της επίδρασης της αλκοξυ παρεμποδισμένης αμίνης (NOR116) στην αντοχή στην γήρανση από υπεριώδη ακτινοβολία μετρήθηκαν ο δείκτης κιτρινίσματος (Yellow Index – YI) (Εικόνα 14) και οι μηχανικές ιδιότητες (Εικόνα 15) των τριών συστάσεων PP. Η ποσότητα του προσθέτου HALS που εξετάζεται είναι στο 0.5% wt, για να μην επηρεάζει αρνητικά τον επιβραδυντή καύσης [3]. Ο δείκτης κιτρινίσματος είναι ένας αριθμός που υπολογίζεται από φασματοφωτομετρικά δεδομένα που περιγράφει την αλλαγή στο χρώμα ενός δείγματος δοκιμής από διαυγές η λευκό σε κίτρινο. Πριν την φαινομενική γήρανση των υλικών, δηλαδή την έκθεσή τους σε υπεριώδη ακτινοβολία για 30 μέρες, το YI των PP, PP/NOR116, PP/IFR και PP/IFR/NOR116 ήταν 9.8, 19.8, 12.9 και 24.4 αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, μετά τις 30 μέρες επεξεργασίας με υπεριώδη ακτινοβολία οι συγκεκριμένες τιμές μεταβλήθηκαν ανάλογα. Το YI του PP/IFR και του παρθένου PP που δεν περιέχουν την παρεμποδισμένη αμίνη αυξήθηκαν κατά 39.9 και 15.7 αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι το IFR χειροτερεύει την αντοχή σε γήρανση υπεριώδους ακτινοβολίας του καθαρού PP. Ωστόσο, τα υλικά PP/NOR 116 και PP/IFR/NOR116 που περιείχαν το NOR116 είχαν αύξηση των τιμών YI τους μόνο κατά 6.3 και 13.0 αντίστοιχα [3].



Εικόνα 14: Δείκτης κιτρινίσματος [3]

Στην εξέταση των μηχανικών ιδιοτήτων όπως βρέθηκε από την έρευνα η προσθήκη του επιβραδυντή καύσης πριν τις 30 μέρες γήρανσης, χειροτέρεψε την αντοχή σε εφελκυσμό και κρούση του πολυπροπυλενίου σε αντίθεση με την προσθήκη του NOR116. Μετά το πέρας των 30 ημερών, η αντοχή σε εφελκυσμό και κρούση του PP/IFR μειώθηκε κατά 26.9% και 51.7% αντίστοιχα, ενώ του σκέτου PP κατά 12.4% και 21.4%, γεγονός που απέδειξε περαιτέρω ότι το IFR επηρέασε αρνητικά την αντοχή στην γήρανση από υπεριώδη ακτινοβολία του PP. Εν αντιθέτως η αντοχή σε εφελκυσμό και κρούση του PP/NOR116 μειώθηκαν μόνο 2.6% και 4.9 αντίστοιχα και του PP/IFR/NOR116 κατά 13.4% και 23.3% [3].



Εικόνα 15: Αντοχή σε εφελκυσμό (A) και κρούση (B) [3]

Είναι φανερό πως η παρεμποδισμένη αμίνη λειτουργεί σε μεγάλο βαθμό θετικά κατά της αντοχής σε υπεριώδη ακτινοβολία του σκέτου PP, μίας και αυτός είναι ο σκοπός της και έχει την δυνατότητα παράλληλα να ανακουφίσει εν μέρη την αρνητική επίδραση που έχει σε αυτό ο επιβραδυντής καύσης.

Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος

5.1. Πρώτες ύλες - Αντιδραστήρια

Η εύρεση των κατάλληλων συστάσεων αποτελεί ένα κομμάτι αρκετών δοκιμών με πολλά αντιδραστήρια-πρόσθετα. Στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) παρουσιάζονται τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν για τις συστάσεις που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα κατά τον χαρακτηρισμό τους. Οι συστάσεις αυτές συνολικά καλύπτουν όλους τους μηχανισμούς επιβράδυνσης καύσης, καθώς υπάρχει μια που λειτουργεί με μηχανισμό στερεάς φάσης και πιο συγκεκριμένα μηχανισμό διόγκωσης, μία που λειτουργεί με συνδυασμό στερεάς-αέριας φάσης και μία που είναι ξεκάθαρα αέριας φάσης.

Πίνακας 1: Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν

Βασική Πολυολεφίνη	Σταθεροποιητές Ακτινοβολίας-Θερμότητας (HALS)	Επιβραδυντές Καύσης (FRs)	Χρωστική	Ενισχυτικό κρούσης
PP ISPLEN PB131N5E	Flamestab NOR116	Exolit AP422 (APP)	PP11944	Vistamaxx 6102 FL της Exxon Mobil
	Hostavin NOW XP	PPM Triazine HF		
		PCO 900 Aflammit		

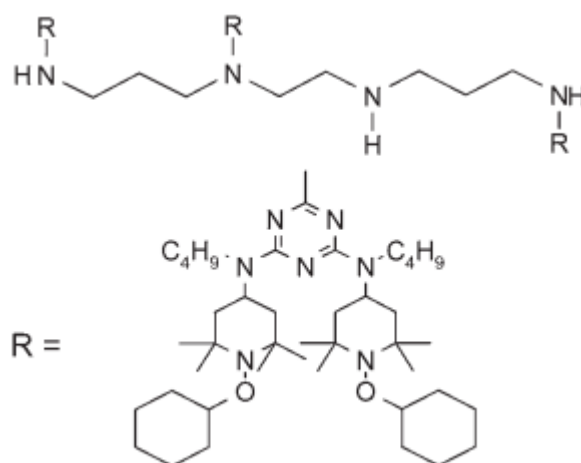
5.1.1. Παρεμποδισμένες αμίνες (HALS)

5.1.1.1. Flamestab NOR 116

Το Flamestab NOR 116 αποτελεί ένα μη αλογονούχο, χαμηλής βασικότητας πρόσθετο που έχει την δυνατότητα να δρα ως επιβραδυντής καύσης σε εφαρμογές πολυολεφίνης (ίνες και λεπτές μεμβράνες και ταινίες), σε συγκεντρώσεις ιδιαίτερα χαμηλές (0.5-1.5%). Είναι ένα μονομερές N-άλκοξυ παρεμποδισμένης αμίνης που παρέχει επίσης φωτεινή και θερμική σταθερότητα στο πολυμερές και παρουσιάζει χαμηλή αλληλεπίδραση με όξινα είδη που προέρχονται από διάφορες ενώσεις όπως φυτοφάρμακα και αλογονούχα προϊόντα. Επιπρόσθετα παρουσιάζει εξαιρετική συμβατότητα με τα διάφορα

πολυμερή, έχει υψηλή αντοχή στην εκχύλιση, είναι επεξεργάσιμο σε τήξη και δεν υποβαθμίζει ιδιαίτερα τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς με το οποίο συνδέεται. Δεν δρα ανταγωνιστικά με άλλα HALS, όπως κάποιοι επιβραδυντές καύσης και έχει την δυνατότητα να συνδυάζεται με αυτά για την περαιτέρω βελτίωση της σταθερότητας της υπεριώδους ακτινοβολίας του τελικού προϊόντος [22].

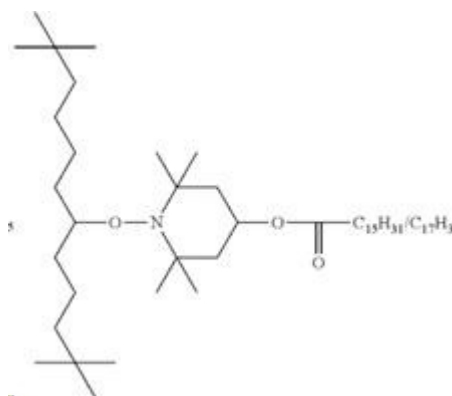
Το πρόσθετο αυτό είναι σε κοκκία χρώματος υπόλευκο και η χημική του δομή είναι η παρακάτω [22].



Εικόνα 16: NOR 116 [22]

5.1.1.2. Hostavin NOWXP

Το Hostavin NOW XP είναι ένας μη αλογονούχος επιβραδυντής καύσης, το οποίο παρέχει χρωματική και θερμική σταθερότητα στην πολυολεφίνη που ενσωματώνεται, πέρα από προστασία στην υπεριώδη ακτινοβολία. Πρόκειται για ένα αμινοαιθέρα που ανήκει στην κατηγορία των HALS και που είναι συμβατός με τα περισσότερα πλαστικά. Συνιστάται ιδιαίτερα για πολυπροπυλένιο καθώς μπορεί να υποστεί επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Η χημική του φύση επιτρέπει μια ομοιόμορφη κατανομή κατά την επεξεργασία η οποία δεν επηρεάζει τις οργανοληπτικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Συνήθως το ποσοστό στο οποίο ενσωματώνεται είναι πολύ μικρό 0.1-0.5% και στην αγορά εμφανίζεται ως υπόλευκο ή ελαφρώς κίτρινο μικρό-χάπι [23].

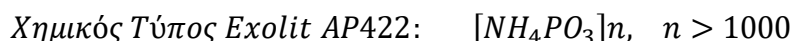


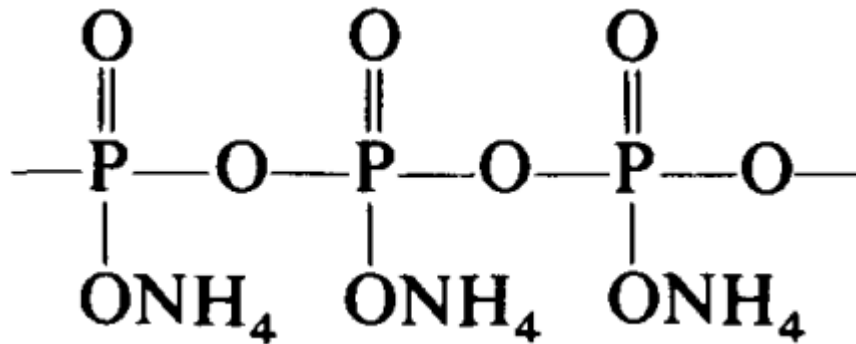
Εικόνα 17: Hostavin NOW XP

5.1.2. Επιβραδυντές Καύσης– Flame retardants (FRs)

5.1.2.1. Exolit AP 422 (APP)

Το Exolit AP 422 είναι ένα μη αλογονούχο, βιοδιασπώμενο πρόσθετο που αποτελείται από χαμηλής κοκκομετρίας πολυφωσφορικό αμμώνιο. Ανήκει στην κατηγορία των φωσφορικών αλάτων (phosphates). Είναι μη υγροσκοπικό, μη εύφλεκτο και συναντάται σε μορφή λευκής σκόνης. Το συγκεκριμένο πρόσθετο χρησιμοποιείται σε συστήματα για τον έλεγχο της φωτιάς, του καπνού και της τοξικότητας κατά την καύση μια πολυολεφίνης. Λόγω της υψηλής του θερμικής σταθερότητας είναι απαραίτητο συστατικό σε συστήματα επιβράδυνσης φλόγας πολυολεφινών, και ιδιαίτερα του πολυπροπυλενίου και συνήθως τοποθετείται γύρω στο 15-20%. Ο μηχανισμός με τον οποίο επιδρά είναι διογκούμενης φάσης (intumescent). Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος για να λειτουργήσει ο συγκεκριμένος μηχανισμός, πρέπει να υπάρχουν 3 κατηγορίες ορισμένων ενώσεων σε ένα σύστημα, και το συγκεκριμένο πρόσθετο δρα ως δότης ανόργανων οξέων που είναι μία από αυτές τις κατηγορίες [24].



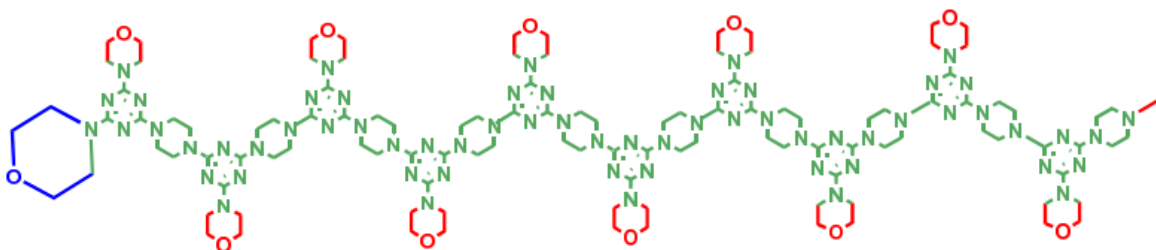


Εικόνα 18: Πολυφωσφορικό Αμμώνιο (APP)

5.1.2.2. PPM Triazine HF

Η Πολυ-[2,4-(πιπεραζινο-1,4-υλ)-6-(μορφολινο-4-υλ)-1,3,5-τριαζίνη] ή πιπεραζίνη (PPM Triazine HF) είναι ένα δευτερογενές πολυμερικό πρόσθετο, που δρα ως επιβραδυντής καύσης. Χρησιμοποιείται ως συνεργιστικό αζώτου σε συστήματα επιβράδυνσης φλόγας που λειτουργούν με μηχανισμό διόγκωσης. Το συγκεκριμένο πρόσθετο λειτουργεί ως πηγή ανθρακικών ενώσεων για την σωστή λειτουργία του μηχανισμού διόγκωσης. Είναι ιδανικό για συστήματα που περιέχουν πολυπροπυλένιο, εμφανίζεται σαν υπόλευκη κρυσταλλική σκόνη στην αγορά και συνήθως η φόρτωση του είναι γύρω στο 20-25% [25].

Χημικός Τύπος PPM Triazine HF: $[C_{11}H_{16}N_{60}]_n \cdot C_4H_9NO$, $n > 1000$



Εικόνα 19: Πολυ-[2,4-(πιπεραζινο-1,4-υλ)-6-(μορφολινο-4-υλ)-1,3,5-τριαζίνη] [25]

5.1.2.3. PCO 900 Aflammit

Το Aflammit PCO 900 είναι ένας οργανικός επιβραδυντής καύσης με βάση το φώσφορο και συγκεκριμένα ένας κυκλικός φωσφορικός εστέρας. Ανήκει στην κατηγορία των φωσφονικών προσθέτων (phosphonates) και περιέχει 24 % φώσφορο και συνιστάται για ευρεία γκάμα πολυμερών και ειδικά για πολυπροπυλένιο μιας και είναι κατάλληλο για επεξεργασία μέχρι και τους 280 °C. Εμφανίζεται υπό μορφή λευκής λεπτής σκόνης και συνήθως τοποθετείται σε συστήματα σε ποσοστό 5-10%, έτσι ώστε να καθιστά αποτελεσματικό FR [26].



Εικόνα 20: Aflammit PCO900

5.2. Πειραματική διαδικασία

Ο σκοπός των πειραμάτων ήταν η εύρεση των απαραίτητων συστάσεων από συνδυασμένα πρόσθετα επιβραδυντών καύσης και σταθεροποιητών ακτινοβολίας σε ισοτακτικό πολυπροπυλένιο με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός πολυμερικού υλικού με ικανότητα σβέσης φωτιάς σε περίπτωση καύσης του και αντοχής στην υπεριώδη ακτινοβολία, μίας και προορίζεται για εξωτερικές εφαρμογές. Η ανάμειξη και η ενσωμάτωση των προσθέτων στη πολυμερική μήτρα πολυπροπυλενίου πραγματοποιήθηκε μέσω εκβολής δικόχλιου συστήματος (twin-screw extrusion). Στην συνέχεια οι παραχθείσες συστάσεις (compounds) μορφοποιήθηκαν με θερμική συμπίεση (compression molding) και με έγχυση (injection molding) για την παρασκευή δοκιμίων πυρανθεκτικότητας και μηχανικών ιδιοτήτων αντίστοιχα. Τα δοκίμια από τις πιο υποσχόμενες συστάσεις (compounds) διατηρήθηκαν σε φούρνο για ορισμένο χρονικό διάστημα (Γήρανση), μετά το οποίο εξετάζονται ξανά όσον αφορά την πυρανθεκτικότητα τους και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Στις επόμενες υποπαραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζεται η αναλυτική

περιγραφή του κάθε σταδίου που πραγματοποιήθηκε καθώς και οι συνθήκες που επικρατούσαν κατά την διάρκεια αυτού.

Πίνακας 2: Συστάσεις με μηχανισμό Στερεάς Φάσης (FR3)

ΣΤΣΤΑΣΕΙΣ	ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ		ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ- ΘΕΜΟΤΗΤΑΣ		ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΟ ΚΡΟΥΣΗΣ	ΣΥΝΟΛΟ (wt%)
	PPM Triazine HF	Exolit AP 422	Hostavin NOW XP (HALS)	PP 11944 (ΧΡΩΣΤΙΚΗ)		
FR3	6.25	18.75	-	-	-	25
FRUV3	6.25	18.75	0.25	3.5	-	28.75
FRUV3IM	6.25	18.75	0.25	3.5	2	30.75

Πίνακας 3: Συστάσεις με μηχανισμό Στερεάς-Αέριος Φάσης (FR22)

ΣΤΣΤΑΣΕΙΣ	ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ		ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ- ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ		ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΟ ΚΡΟΥΣΗΣ	ΣΥΝΟΛΟ (wt%)
	PPM Triazine HF	Exolit AP 422	Flamestab NOR 116 (HALS)	PP 11944 (ΧΡΩΣΤΙΚΗ)		
FR22	4.75	14.25	1	-	-	20
FRUV22	4.75	14.25	1	3.5	-	23.5
FRUV22IM	4.75	14.25	1	3.5	2	25.5

Πίνακας 4: Συστάσεις με μηχανισμό Αέριας Φάσης (FR29)

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ	ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ-ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ		ΣΥΝΟΛΟ (wt%)
	Aflammit PCO 900	Flamestab NOR 116 (HALS)	PP11944 (ΧΡΩΣΤΙΚΗ)	
FR29	10	1	-	11
FRUV29	10	1	3.5	14.5

5.2.1. Εκβολή Δικόχλιου Συστήματος

Η ενσωμάτωση – ανάπτυξη των επιβραδυντών καύσης και των σταθεροποιητών υπεριώδους ακτινοβολίας στην μήτρα του πολυπροπυλενίου πραγματοποιήθηκε μέσω εκβολής με δικόχλιο εκβολέα. Ο συγκεκριμένος εκβολέας είναι μοντέλο HAAKE Rheomex PTW16 της εταιρίας ThermoFisher και στο μηχανικό κομμάτι του διαθέτει κινητήρα Rheodrive 4. Το μοντέλο αυτό έχει μήκος 400 mm και διάμετρο 16 mm ($L/D=25$), με τους κοχλίες του να είναι ομόστροφοι, συμπλεκόμενοι και τμηματικοί (co-rotating, intermeshing, segmented), έχοντας διάφορα τμήματα μεταφοράς και ανάμειξης (transporting and kneading elements). Κατά το μήκος του κυλίνδρου του εκβολέα διακρίνονται πέντε επί μέρους ηλεκτρονικά θερμοστατούμενες ζώνες ($T_{s1} - T_{s5}$), με ακόμη μία (T_{s6}) να βρίσκεται στην μήτρα κυκλικής διατομής (strand die, 2mm, 45°) του δικόχλιου εκβολέα η οποία διαθέτει επιπλέον και αισθητήρα πίεσης (pressure transducer). Ο εκβολέας επιπρόσθετα κατέχει συγκεκριμένο λογισμικό Rheomex OS που παρακολουθεί και καταγράφει όλες τις παραμέτρους του κατά την διάρκεια μίας εκβολής. Οι παράμετροι που καταγράφονται είναι οι θερμοκρασίες ζωνών (T_s), η πίεση (P), η ροπή (M), οι στροφές (n) και η τροφοδοσία.

Οι εκβολές κατά την διάρκεια των πειραμάτων της συγκεκριμένης διπλωματικής είχαν εύρος θερμοκρασιών από 190 – 220 °C με βήμα αύξησης 10 βαθμών σε κάθε ηλεκτρονικά μετρούμενη ζώνη. Δηλαδή το θερμοκρασιακό προφίλ που

ακολουθήθηκε ήταν $190\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 200\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 200\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 210\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 210\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ από την τροφοδοσία προς την μήτρα (feed to die). Οι στροφές που εξετάστηκαν ήταν 80 και 50 rpm ανάλογα με την ευκολία επεξεργασίας της πολυμερικής μήτρας μαζί με τα πρόσθετα.

Η κλίμακα παραγωγής των συστάσεων πυρανθεκτικού πολυπροπυλενίου ήταν αρχικά 250g, μέχρι να βρεθούν οι ιδανικές για την προσθήκη και των σταθεροποιητών ακτινοβολίας. Όταν το ολικό σύστημα ήταν επιτυχές (PP-HALS-FR) πραγματοποιούταν μεγάλη παραγωγή 3 kg. Πριν την εκβολή πραγματοποιείται προ-ανάμιξη (bag mixing) του i-PP με τα απαραίτητα πρόσθετα (FR, HALS ή και τα δύο) και εν συνεχεία γίνεται προσθήκη της εκάστοτε προ-αναμειγμένης σύστασης απαθείας στο χωνί τροφοδοσίας (feed hopper). Το εκ βληθέν υλικό ψύχεται κατά την έξοδό του από την μήτρα σε υδατόλουτρο και κατόπιν κοκκοποιείται σε ειδική συσκευή κοκκοποίησης (pelletizer). Ανάλογα με το μορφολογία του κάθε πρόσθετου η ανάμιξη πρέπει να είναι διαφορετική, και πολλές φορές χρειάζεται και δεύτερο πέρασμα από τον εκβολέα. Τέλος πραγματοποιείται ξήρανση του υλικού στους $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ υπό κενό για 12 ώρες.



Εικόνα 21: Δικόχλιος Εκβολέας

5.2.2. Μορφοποίηση - Θερμοπρέσσα

Για τη μορφοποίηση χρησιμοποιείται η θερμοπρέσσα. Η συγκεκριμένη τεχνική εφαρμόζεται για την δημιουργία όλων των δοκιμών που προορίζονται για δοκιμή πυρανθεκτικότητας (UL94 test). Το καλούπι που μπαίνει στην θερμοπρέσσα έχει τετραγωνικό σχήμα διαστάσεων 150x150 mm και είναι φτιαγμένο από χυτοσίδηρο. Το πάχος του αλλάζει ανάλογα με την στεφάνη που ενσωματώνεται σε αυτό. Για τις δοκιμές πυρανθεκτικότητας UL94 χρειάζεται συγκεκριμένο πάχος δοκιμών γι' αυτό και κατασκευάστηκε ειδική στεφάνη πάχους 1.6 mm, η οποία και χρησιμοποιήθηκε. Η θερμοπρέσσα αποτελείται από δύο ηλεκτρικά θερμαινόμενες πλάκες (άνω και κάτω), μεταξύ των οποίων τοποθετείται το καλούπι. Επιπλέον διαθέτει ένα υδραυλικό σύστημα συμπίεσης λαδιού με δυνατότητα συμπίεσης μέχρι και 200 bar αλλά και ένα σύστημα ψύξης με σωλήνες νερού οι οποίοι ενώνονται με την άνω και κάτω πλάκα της θερμοπρέσσας.

Η θερμοκρασία των πλακών ρυθμίζεται μετά από αρκετές δοκιμές στους 220 °C (άνω) και 190 °C (κάτω), ώστε να παραληφθεί άρτιο τετράγωνο δοκίμιο με λείες επιφάνειες χωρίς φουσαλίδες και ρωγμές. Το κοκκοποιημένο σύστημα του πολυμερούς με τα πρόσθετα μπαίνει στο καλούπι σε ποσότητα 30-40 γραμμαρίων, αναλόγως το ποσοστό σε πρόσθετα που διαθέτει. Όσο μεγαλύτερο αυτό το ποσοστό τόσα περισσότερα γραμμάρια χρειάζονται. Επιπλέον μαζί με το υλικό από πάνω και από κάτω τοποθετείται τεφλόν για να ξεκολλήσει το πλακάκι ευκολότερα μετά το πέρας της διεργασίας. Εφόσον οι πλάκες φθάσουν στην επιθυμητή θερμοκρασία το καλούπι καλύπτεται χωρίς πίεση και θερμαίνεται για περίπου 5-7 λεπτά αναλόγως, μέχρι την τήξη των κόκκων. Κατόπιν εφαρμόζεται σταδιακά πίεση 200 bar για τα επόμενα 10 λεπτά με αποτέλεσμα το καλούπι να σφραγίζεται πλήρως, ώστε το τήγμα να εξωθηθεί και να καλύψει πλήρως την κοιλότητα του καλουπιού. Τέλος το καλούπι ψύχεται από το σύστημα ψύξης διαπερνώντας κρύο νερό από τις πλάκες μέχρι η θερμοκρασία να φθάσει γύρω στους 50 °C. Η ψύξη διαρκεί περίπου 10 λεπτά, μέχρι το υλικό να στερεοποιηθεί τελείως. Το καλούπι ανοίγεται και παραλαμβάνεται το τετράγωνο πλακάκι διαστάσεων 150x150x1.6 mm, το οποίο κόβεται για την παραλαβή δοκιμών UL94. Από κάθε πλακάκι που κατασκευάζεται παραλαμβάνονται 11-12 δοκίμια διαστάσεων 125x13x1.6 mm.

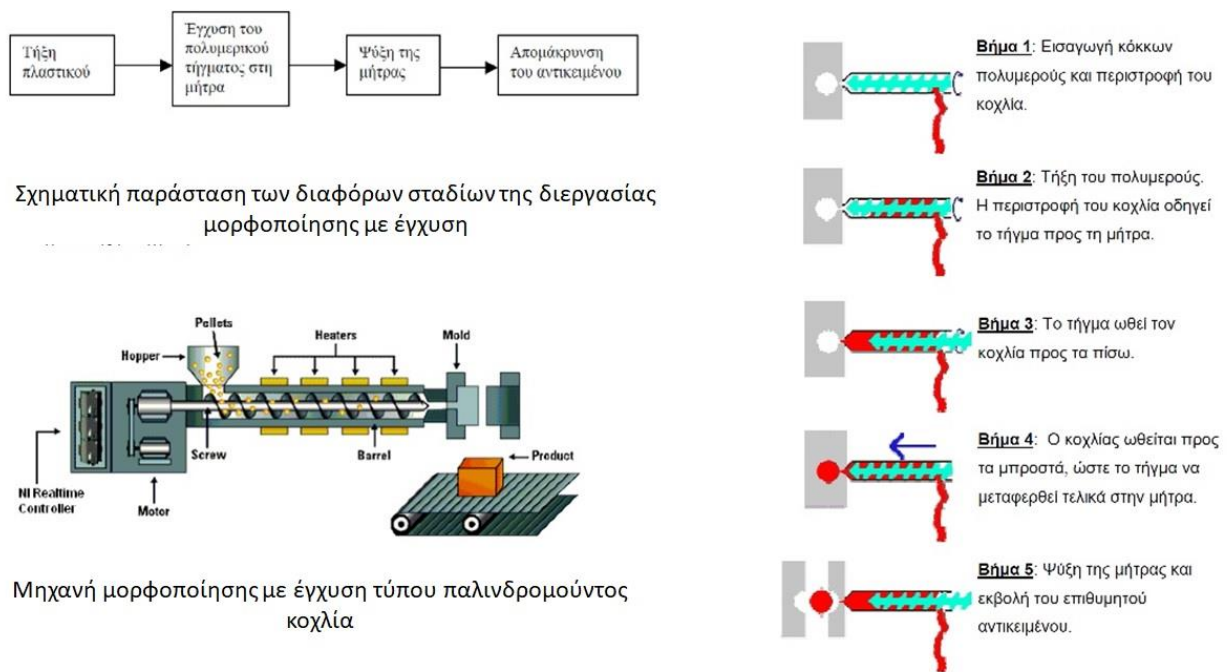


Εικόνα 22: Διαδικασία Παρασκευής δειγμάτων με θερμική συμπίεση

5.2.3. Μορφοποίηση με Έγχυση (Injection)

Η διεργασία μορφοποίησης πολυμερικών τηγμάτων με έγχυση αποτελεί μια από τις πιο συνηθισμένες τεχνικές μορφοποίησης πλαστικών μέχρι και σήμερα, λόγω της τρομερής ευχρηστίας, της ευελιξίας και του ολικού βιομηχανικού όγκου πλαστικών που παράγονται από αυτή. Κόκκοι ή σκόνη τοποθετούνται στην τροφοδοσία της μηχανής έγχυσης, η οποία τήκει το πολυμερές που παραλαμβάνει, το αναμιγνύει και το εξωθεί στην ανάλογη μήτρα (καλούπι), έτσι ώστε να πάρει το επιθυμητό σχήμα. Η μήτρα αποτελείται από δύο τμήματα ένα κινητό και ένα ακίνητο. Όταν το πολυμερές ψυχθεί και σταθεροποιηθεί στην μήτρα, τότε το κινητό μέρος της απωθεί το αντικείμενο ξεκολλώντας το από το ακίνητο μέρος και ελευθερώνοντας το. Η μέθοδος αυτή είναι ιδανική για την κατασκευή αντικειμένων με τεράστια ποικιλία σχημάτων και λεπτομερειών.

Μια πιο κοινή μορφή μηχανής έγχυσης, είναι αυτή που διαθέτει παλινδρομούντο κοχλίας (reciprocating screw). Αυτού του τύπου μηχανή έγχυσης χρησιμοποιήθηκε και στο εργαστήριο για κατασκευή δοκιμών μηχανικών ιδιοτήτων. Ο κοχλίας στο συγκεκριμένο σύστημα έχει την ευθύνη να τήξει και να αναμίξει το υλικό της τροφοδοσίας. Για αυτό τον σκοπό, ρυθμίζονται κατάλληλα οι θερμοκρασίες στις τέσσερις ζώνες του κοχλίας και στο ακροφύσιο ανάλογα με το πολυμερές προς μορφοποίηση. Στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου οι θερμοκρασίες αυτές ρυθμίστηκαν στους 200-210 °C. Επιπρόσθετα ο κοχλίας ως παλινδρομούντος κινείται ολόκληρος προς τα εμπρός για την έγχυση του υλικού στην μήτρα, ενώ η βαλβίδα ασφαλείας δεν επιτρέπει την ροή τηγμένου υλικού προς τα πίσω. Η μηχανή έγχυσης που χρησιμοποιήθηκε είναι Allrounder 221K της εταιρείας Arburg και φαίνεται και στην Εικόνα 24 [27].



Εικόνα 23: Διαδικασία Έγχυσης [27]



Εικόνα 24: Μηχάνημα Έγχυσης που διατίθεται στο εργαστήριο

5.3. Χαρακτηρισμός Πρώτων υλών και Προϊόντων

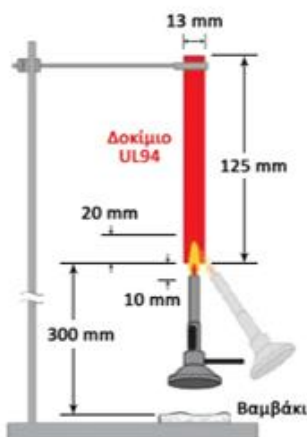
Οι παραγόμενες συστάσεις (comounds) περνάνε από μια σειρά εργαστηριακών ελέγχων με σκοπό την εξέταση και την συμπεριφορά ορισμένων ιδιοτήτων τους. Οι κύριες δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν την πυρανθεκτικότητα των συστάσεων, το ρυθμό ροής τήγματος και τις μηχανικές ιδιότητες τους. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεκριμένοι έλεγχοι, μαζί με τις συνθήκες που επικρατούσαν κατά την διάρκεια αυτών.

5.3.1. Δοκιμή UL94V – Προσδιορισμός Πυρανθεκτικότητας

Η δοκιμή αυτή πραγματοποιείται με σκοπό τον άμεσο προσδιορισμό της πυρανθεκτικότητας των παραγόμενων συστάσεων [28]. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό κατασκευάζονται ορθογώνια δοκίμια διαστάσεων $125 \times 13 \times 1.6$ mm³ από τις τετραγωνικές πλάκες που δημιουργήθηκαν μέσω της θερμοπρέσσας, τα οποία τοποθετούνται κατακόρυφα (vertical) σε απόσταση 30 cm από την βάση της διάταξης και αναφλέγονται με μπλε φλόγα φυσικού αερίου θερμικής ισχύος 37 MJ/m³ και ύψους 2 cm. Η ανάφλεξη του δοκιμίου πραγματοποιείται σε 2 στάδια. Αρχικά το προς εξέταση δοκίμιο έρχεται σε επαφή με την φλόγα για 10 δευτερόλεπτα, απομακρύνοντας το από αυτή μετά

το πέρας του συγκεκριμένου χρόνου. Καταγράφεται ο χρόνος (t_1 , 1st after-flame time) από την απομάκρυνση του δοκιμίου από την φλόγα έως τον τερματισμό της καύσης και επαναλαμβάνεται η διαδικασία για δεύτερη φορά όπου καταγράφεται εκ νέου ο χρόνος αυτός (t_2 , 2nd after-flame time).

Με βάση το πρότυπο UL94V, το υλικό χαρακτηρίζεται ως V0, V1 ή V2 ανάλογα με το άθροισμα των χρόνων καύσης (t_1+t_2 , total burning time) που καταγράφηκε ανά δοκίμιο και με το αν παρατηρήθηκε στάξιμο φλεγόμενων σωματιδίων, τα οποία άναψαν το βαμβάκι που τοποθετείται κάτω από το δοκίμιο. Μία μέτρηση απαιτεί την καύση 5 δοκιμίων, ενώ η ασφαλής κατάταξη ενός υλικού κατά UL94 απαιτεί την καύση δύο πεντάδων (10 δοκίμια). Το πρότυπο αυτό εκτός από την πυρανθεκτικότητα έχει την δυνατότητα να αναδείξει και την ομογένεια του υλικού, δίνοντας ένα στοιχείο για πιθανή ανάγκη δεύτερου περάσματος του κοκκοποιημένου υλικού από τον εκβολέα για καλύτερη ομογενοποίηση. Η διάταξη και τα κριτήρια κατάταξης που ορίζει το πρότυπο φαίνονται στην παρακάτω Εικόνα 25 και στον Πίνακας 5. Οποιοδήποτε από τα κριτήρια δεν πληρείται για κάποιο εξεταζόμενο υλικό, αυτό αμέσως θεωρείται εκτός κατάταξης (non classified, NC), ακόμα και αν παρουσιάσει αυτόσβεση.



Εικόνα 25: Προσδιορισμός Πυρανθεκτικότητας

Πίνακας 5: Κριτήρια Χαρακτηρισμού Πυρανθεκτικότητας

Πυρανθεκτικότητα UL 94 V			
Κριτήρια Χαρακτηρισμού	V-0	V-1	V-2
Χρόνος καύσης κάθε μεμονωμένου δοκιμίου (s) (μετά από 1 ^η και 2 ^η εφαρμογή φλόγας)	≤ 10	≤ 30	≤ 30
Συνολικός χρόνος καύσης (s) (10 εφαρμογές φλόγας)	≤ 50	≤ 250	≤ 250
Χρόνος καύσης και afterglow time μετά και από την 2 ^η εφαρμογή φλόγας (s)	≤ 30	≤ 60	≤ 60
Στάξιμο δοκιμίων που καίγονται (ανάφλεξη βαμβακιού)	OXI	OXI	NAI
Καύση μέχρι σφικτήρα συγκράτησης (τα δείγματα κάηκαν εντελώς)	OXI	OXI	NAI

5.3.2. Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)

Ο ρυθμός ροής τήγματος είναι μια τεχνική χαρακτηρισμού που δίνει πληροφορίες για το ιξώδες τήγματος του υλικού σε μία δεδομένη θερμοκρασία. Ουσιαστικά παριστάνει τα πόσα γραμμάρια υλικού ρέουν σε διάρκεια 10 λεπτών. Οι μεταβολές στο MFR ενός πολυμερούς συσχετίζονται έμμεσα και αντιστρόφως ανάλογα με την μεταβολή του μοριακού βάρους του υλικού (ψαλιδισμός αλυσίδων – chain scission ή αντιδράσεις διασταυρώσεων crosslinking) [29]. Για την μέτρηση αυτή, ορισμένη ποσότητα πολυμερούς (~4g) προστίθεται σε ένα θερμαινόμενο κύλινδρο συγκεκριμένης διατομής, λιώνει και με την ταυτόχρονη εφαρμογή κατάλληλου βάρους εξωθείται μέσω μιας κυλινδρικής μήτρας διαμέτρου 2mm. Κάθε 1 λεπτό ή κάθε 30 δευτερόλεπτα κόβεται η ποσότητα του πολυμερούς που εξωθείται από την μήτρα ούτως ώστε στο τέλος να πραγματοποιηθούν 9 κοψίματα. Τα 9 κομμάτια του πολυμερούς ζυγίζονται και το βάρος τους σε γραμμάρια ανάγεται σε χρονικό διάστημα 10 λεπτών, ώστε να προσδιοριστεί το MFR του υλικού σε g/10 min. Η ποσότητα του πολυμερούς που προστίθεται και το αν η κάθε κοπή θα πραγματοποιηθεί σε 1 λεπτό ή 30 δευτερόλεπτα, εξαρτάται από το πόσο μεγάλο MFR αναμένεται. Όσο πιο λεπτόρρευστο το υλικό τόσο μεγαλύτερη ποσότητα χρειάζεται και οι κοπές πρέπει να πραγματοποιούνται συντομότερα.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο ήταν μοντέλου Dynisco 4004 της KAYENESS με βάση το πρότυπο EN ISO 1133-1 (Εικόνα 26) και οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν ακολουθούν το πρότυπο του PP (EN ISO 19069-1). Σταθερή θερμοκρασία στους 230 °C, χρόνος τήξης 6 min και εφαρμογή βάρους 2,16 kg.

Πριν την οποιαδήποτε μέτρηση πραγματοποιήθηκε μία για το παρθένο πολυπροπυλένιο, προσδιορίζοντας έτσι μια τιμή αναφοράς, με βάση την οποία έγινε αξιολόγηση της επεξεργασιμότητας όλων των συστάσεων του πυρανθεκτικού PP που περιείχε και επιπλέον πρόσθετα όπως HALS και σε κάποιες περιπτώσεις βελτιωτικά μηχανικών ιδιοτήτων (impact modifier).



Εικόνα 26: Μηχάνημα MFR που διατίθεται στο εργαστήριο

5.3.3. Μηχανικές ιδιότητες

Οι δύο κύριες μηχανικές ιδιότητες που εξετάζονται είναι η αντοχή σε κρούση και στον εφελκυσμό. Για το παρθένο πολυπροπυλένιο αναφοράς, αλλά και για τις πιο υποσχόμενες συστάσεις, πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο της έγχυσης που αναφέρθηκε παραπάνω δείγματα εφελκυσμού και κρούσης διαστάσεων $(115 \times 6 \times 2.2 \text{ mm}^3)$ και $(80 \times 10 \times 4) \text{ mm}^3$ αντίστοιχα, από το σύστημα που διατίθεται στο εργαστήριο και από τη εταιρία EBETAM. Η αντοχή στην κρούση εξετάστηκε κατά Izod με βάση το πρότυπο ISO180 (Plastics - Determination of Izod impact strength), ενώ η αντοχή σε εφελκυσμό σύμφωνα με το πρότυπο ISO527 (Plastics - Determination of tensile properties).

5.3.3.1. Αντοχή σε Κρούση

Πιο συγκεκριμένα η μηχανή που χρησιμοποιήθηκε για την δοκιμή στην κρούση ήταν Instron Wolpert PW5 (Εικόνα 27). Η μηχανή αυτή διαθέτει σφύρα (pendulum) ενέργειας 22 J, και έχει τη δυνατότητα μέτρησης τόσο κατά Izod (διατομή κάθετη στη φορά κρούσης) όσο και κατά Charpy (διατομή παράλληλη στη φορά κρούσης). Μέσω του συγκεκριμένου εργαστηριακού ελέγχου προσδιορίζεται η δυναμική ενέργεια στην διατομή που απορροφάται από την προσπίπτουσα σφύρα και οδηγεί στην θραύση του. Το δοκίμιο διαστάσεων

80mm x 10mm x 4.2 mm (μήκος x πλάτος x πάχος), σημαδεύεται στην μέση ακριβώς, το μισό είναι στερεωμένο, ενώ το υπόλοιπο μισό είναι αυτό που δέχεται το κτύπημα από την σφύρα. Σύμφωνα με το πρότυπο που ακολουθείται υπάρχουν 3 είδη θραύσης με τα οποία χαρακτηρίζεται το κάθε δοκίμιο. Η πλήρης θραύση (complete break) όπου το δείγμα σπάει σε 2 κομμάτια, η μερική θραύση (partial break) όπου το δείγμα σπάει αλλά όχι εντελώς και η μη θραύση (non break) όπου παραμορφώνεται χωρίς να σπάσει.

Όπως αναφέρθηκε οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν κατά Izod σε δοκίμια χωρίς εγκοπή (unnotched). Πριν από κάθε μέτρηση η σφύρα αφήνεται ελεύθερη να εκτελέσει μία αιώρηση, χωρίς δέγματο προς μέτρηση, με σκοπό την καταγραφή τυχών απωλειών δυναμικής ενέργειας λόγω αντίστασης του αέρα (E_0). Στην συνέχεια η σφύρα επανατοποθετείται στην αρχική της θέση και το προς μέτρηση δείγμα εισέρχεται στο μηχάνημα σε κάθετη ως προς τη φορά της σφύρας θέση, με την πλαϊνή του πλευρά να την κοιτάζει. Η σφύρα αφήνεται ελεύθερη και χτυπώντας το δοκίμιο απεικονίζεται και ταυτόχρονα καταγράφεται η ενέργεια E που απορροφήθηκε κατά την κρούση σε J στο αναλογικό όργανο της συσκευής. Τέλος το δοκίμιο απομακρύνεται και παρατηρείται οπτικά ποιο είδος θραύσης επετεύχθη.

Η αντοχή στην κρούση κατά Izod σε kJ/m^2 υπολογίζεται από την Εξίσωση 1, όπου E_c η διορθωμένη δυναμική ενέργεια σε J ($E-E_0$), h το πλάτος του δοκιμίου σε mm και b το πάχος του δοκιμίου σε mm. Για κάθε ποιότητα PP μετρήθηκαν 10 δοκίμια.

$$\alpha_{iW} = \frac{E_c}{h \times b} \times 10^3 \quad (1)$$



Εικόνα 27: Μηχάνημα μέτρησης αντοχής σε κρούση

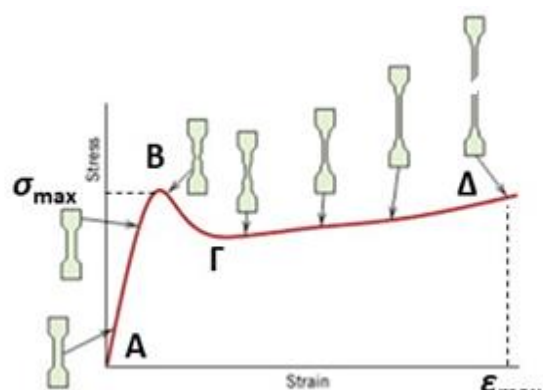
5.3.3.2. Αντοχή σε εφελκυσμό

Η δοκιμή της αντοχής σε εφελκυσμό πραγματοποιήθηκε με την συσκευή Instron 4466 (Εικόνα 28) του, η οποία έχει μέγιστο εφελκυστικό φορτίο 10 kN. Κατά τον εργαστηριακό αυτό έλεγχο, εφελκύεται ένα δοκίμιο με συγκεκριμένη ταχύτητα (mm/min) και ταυτόχρονα καταγράφεται η τάση που δέχεται και η παραμόρφωση που παθαίνει κάθε στιγμή από το λογισμικό Bluehill του οργάνου. Στο λογισμικό τοποθετούνται και οι διαστάσεις (μήκος, πλάτος, πάχος) του κάθε δοκιμίου έτσι ώστε τα αποτελέσματα να προσαρμοστούν ανάλογα. Πιο συγκεκριμένα το δοκίμιο χαράζεται και τοποθετείται ανάλογα έτσι ώστε να έχει το ίδιο μήκος με την αρχική απόσταση μεταξύ των αρπαγών, δηλαδή 64 mm και ταχύτητα με την οποία εφελκύεται είναι 50 mm/min.

Το αποτέλεσμα της εφελκυστικής δοκιμής είναι η καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης που καταγράφονται κάθε χρονική στιγμή (Εικόνα 29). Παρατηρούνται 2 περιοχές στην γραφική, το τμήμα ΑΒ που απεικονίζει την ελαστική περιοχή και το τμήμα ΓΔ που παρουσιάζει την πλαστική περιοχή. Το σημείο Β είναι το σημείο διαρροής, ενώ το σημείο Δ το σημείο θραύσης. Από τις καμπύλες αυτές μπορεί να προσδιοριστεί, η μέγιστη τάση (σ_{max}) στο σημείο διαρροής Β, η μέγιστη επιμήκυνση (ϵ_{max}) στο σημείο Δ, ενώ από την κλίση της ευθείας ΑΒ να υπολογιστεί το μέτρο ελαστικότητας Ε του υλικού. Μετρήθηκαν αρκετά δοκίμια για κάθε σύσταση πολυπροπυλενίου και ο υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας έγινε σε τιμές παραμόρφωσης 1-2%.



Εικόνα 28: Μηχάνημα μέτρησης αντοχής σε εφελκυσμό



Εικόνα 29: Στάδια δείγματος στα σημεία της γραφικής παράστασης

Να σημειωθεί πως πριν κάθε μέτρηση και για την μέτρηση της αντοχής σε κρούση άλλα και του εφελκυσμού, οι διαστάσεις του κάθε δοκιμίου ελέγχονταν και καταγράφονταν, για την αποφυγή σφαλμάτων που πραγματοποιήθηκαν κατά την παραγωγή τους από την μορφοποίηση με έγχυση.

Εκτός από τους παραπάνω εργαστηριακούς ελέγχους που αναφέρθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν κάποια επιπλέον εργαλεία, για τον χαρακτηρισμό των πρώτων υλών και των προϊόντων. Ο λόγος γίνεται για την θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και την υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR). Η Κάθε μια από τις πιο πάνω τεχνικές συμβάλουν με το δικό τους τρόπο, έτσι ώστε να υπάρχει μια πλήρης εικόνα για τις πρώτες ύλες και τις συστάσεις που παρασκευάστηκαν και επιλέχθηκαν.

5.3.4. Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetric analysis, TGA) είναι μία τεχνική κατά την οποία καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται (συνήθως γραμμικά με το χρόνο). Η ατμόσφαιρα παίζει καθοριστικό ρόλο και μπορεί να είναι οξειδωτική, αδρανής ή αντιδραστική [30]. Το δείγμα το οποίο τοποθετείται μέσα στο μηχάνημα του TGA είναι πολύ μικρό, έως και 50 mg με σκοπό την αποφυγή οποιοδήποτε σφαλμάτων μπορούν να προκύψουν λόγω θερμικών συνιστωσών.

Το TGA αποτελεί βασικότατο εργαλείο στην συγκεκριμένη μελέτη μιας και αποτελεί τον βασικό πυλώνα μελέτης και αξιολόγησης της θερμικής σταθερότητας των πολυμερικών προϊόντων και όχι μόνο. Αποτελεί τεχνική που επιπλέον δίνει ένδειξη για την ομοιογένεια των παραγόμενων συστάσεων, αλλά και πρόρρησης της αντιπυρικής τους συμπεριφοράς. Η συσκευή που διαθέτει το εργαστήριο είναι Mettler Toledo TGA/DSC 1 HT (Εικόνα 31) και το θερμοκρασιακό εύρος που εφαρμόστηκε ήταν 30 έως 800 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Η όλη διαδικασία έλαβε δράση σε ατμόσφαιρα αζώτου,

ελεγχόμενης ροής 10 mL/min. Το άζωτο χρησιμοποιείται για την σταδιακή και ελεγχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας.

Αποτέλεσμα της θερμοσταθμικής ανάλυσης είναι καμπύλες απώλειας μάζας ως προς την θερμοκρασία, από τις οποίες παραλαμβάνεται και αξιολογείται η θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης. Η συγκεκριμένη θερμοκρασία ορίστηκε η θερμοκρασία απώλειας μάζας 5% κ.β ($T_{5\%}$). Επιπρόσθετα αξιολογείται και η θερμοκρασία στον μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης (T_d) και το τελικό στερεό υπόλειμμα στους 800 °C (R %). Όλες οι μετρήσεις TGA επαναλαμβάνονται εις διπλούν.

5.3.5. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

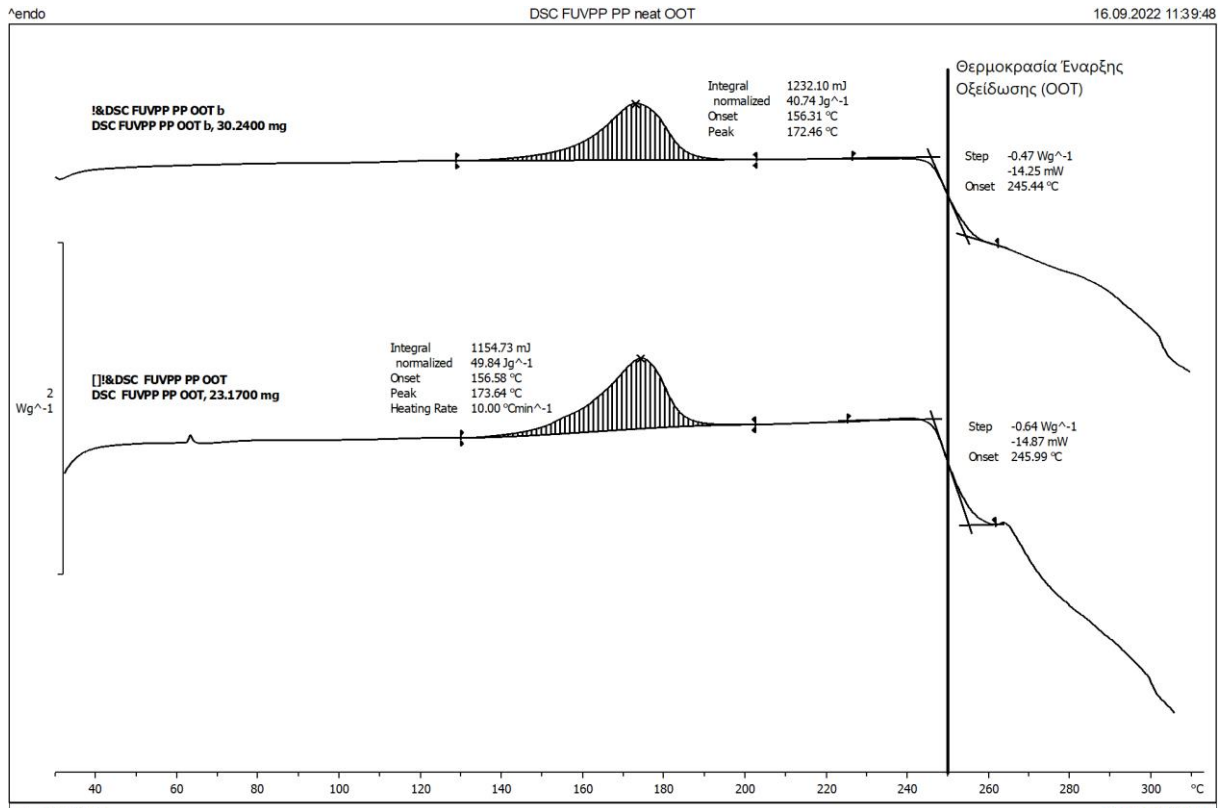
Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), αποτελεί και αυτή με την σειρά της ιδιαίτερα σημαντική καθώς συμπεριλαμβάνεται στις βασικότερες μεθόδους για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Η συσκευή αυτή, σαρώνει μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά το πως αποκρίνεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται η ψύχεται. Η μέθοδος με την οποία δουλεύει βασίζεται στην μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και μία ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν και οι δύο υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή και ψύξης. Το διαφορικό θερμιδόμετρο έχει τη δυνατότητα να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας που απαιτείται, κατά την αλλαγή φάσης ή κατά την διάρκεια μίας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο υλικό ώστε να διατηρηθεί σταθερή η θερμοκρασία του [30].

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι DSC, η DSC αντιστάθμισης ισχύος (power compensated DSC) και η DSC ροής θερμότητας (heat flux) [30][31]. Οι μετρήσεις στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Mettler Toledo DSC 1, η οποία είναι τύπου ροής θερμότητας (Εικόνα 31) και το θερμοκρασιακό προφίλ που ακολουθήθηκε περιλάμβανε κύκλο θέρμανσης – ψύξης – θέρμανσης από τους 30 έως τους 210 °C με ρυθμό θέρμανσης – ψύξης 10 °C/min σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου ροής 20 mL/min.

Από τις παραληφθείσες καμπύλες προσδιορίστηκαν και αξιολογήθηκαν τα σημεία τήξης πρώτης και δεύτερης θέρμανσης (T_m^1 , T_m^2) και οι αντίστοιχες ενθαλπίες τήξης (ΔH_m^1 , ΔH_m^2), καθώς και το σημείο κρυστάλλωσης κατά την ψύξη (T_c) και η αντίστοιχη ενθαλπία κρυστάλλωσης υπόψηκτου τήγματος (ΔH_c) για όλα τα πολυμερικά δείγματα. Για τον υπολογισμό του ποσοστού κρυσταλλικότητας (X_c , %) των πολυμερικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η θεωρητική τιμή του ολοκρυσταλλικού ισοτακτικού πολυπροπυλενίου (iPP, $\Delta H^0 = 209 \text{ J/g}$) [35].

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H^0 (1 - \varphi)} 100 \quad (2)$$

Για τα δείγματα των συστάσεων πυρανθεκτικού PP, τα οποία περιέχουν ποσοστά άτηκτων προσθέτων γίνεται η αναγωγή στην πραγματική μάζα του πολυμερούς σύμφωνα με την Εξίσωση 2 όπου ΔH η προσδιορισθείσα τιμή ενθαλπίας κατά την ανάλυση DSC και φ το κλάσμα μάζας των προσθέτων στη μετρούμενη σύσταση πυρανθεκτικού PP ($\varphi = 0 - 0.25$). Όλες οι μετρήσεις DSC επαναλαμβάνονται εις διπλούν. Επιπρόσθετα μετά την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης (μόνα τους) και των προσθέτων που σταθεροποιούν την ακτινοβολία (και τα δυο μαζί), το DSC χρησιμοποιείται και για την εύρεση της θερμοκρασίας έναρξης της οξειδωσης (oxidation onset temperature). Το εύρος θερμοκρασίας γι' αυτό τον σκοπό τέθηκε από τους 30 – 300 °C, υπό ροή αέρα 50 mL/min από αέρα φιάλης [36] και είναι ένα καλό στοιχείο για την αντοχή του υλικού στην θερμική αποικοδόμηση.



Εικόνα 30: Θερμοκρασία Έναρξης Οξειδωσης PP



Εικόνα 31: Μηχάνημα DSC (στα αριστερά) και TGA (στα δεξιά) που διατίθενται στο εργαστήριο

5.3.6. Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η συγκεκριμένη τεχνική εφαρμόζεται για τον χημικό χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Η αποτελεσματικότητα της ικανότητας αυτής, βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μίας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλές στάθμες δόνησης ή/και περιστροφής. Τα υπέρυθρα φάσματα που δίνει το FTIR διακρίνονται σε δύο διαφορετικές περιοχές. Την περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων που εμφανίζεται σε μήκη κύματος $4000-1400\text{ cm}^{-1}$ και την περιοχή αποτυπώματος στα $1400-400\text{ cm}^{-1}$. Στον σχηματισμό της πρώτης περιοχής οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης, που προκύπτουν από την δόνηση ομάδων με δύο μόνο άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της δύναμης που τα συνδέει. Σε αυτή επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων μόνο. Από την άλλη στην περιοχή του αποτυπώματος, οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με δονήσεις ολόκληρου του μορίου (αμοιβαία επίδραση των ατόμων μεταξύ τους) και λόγω αυτού γίνεται ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου [32].

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι Bruker Alpha II, η οποία φέρει επιπλέον δειγματοφορέα αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR) (Εικόνα 32). Λόγω αυτού είναι εφικτή η απευθείας μέτρηση στην εκάστοτε μορφολογία του δείγματος, είτε δηλαδή σε μορφή σκόνης (διάφορα πρόσθετα), είτε σε μορφή κόκκου (pellet) για τα πολυμερικά δείγματα. Η κάθε μέτρηση περιλαμβάνει 16 σαρώσεις (scans) από 4000 έως 400 cm^{-1} με ρυθμό σάρωσης 4 cm^{-1} . Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με το λογισμικό OPUS. Τα παραληφθέντα φάσματα χρησιμοποιήθηκαν είτε για την ταυτοποίηση ενώσεων (πρώτη ύλη, επιβραδυντές καύσης, σταθεροποιητές ακτινοβολίας) είτε για την επιβεβαίωση της ενσωμάτωσης των προσθέτων στην πολυμερική μήτρα και την ομοιογένεια των παρασκευασθέντων συστάσεων.



Εικόνα 32: Μηχάνημα FT-IT που διατίθεται στο εργαστήριο

5.3.7. Γήρανση

Υπάρχουν αρκετά είδη γήρανσης, παρόλα αυτά στο εργαστήριο εξετάστηκε η θερμική γήρανση, τοποθετώντας τα κατάλληλα δείγματα από κάθε σύσταση μέσα σε φούρνο στους 110 °C. Σκοπός του συγκεκριμένου ελέγχου, είναι να παρατηρηθεί η συμπεριφορά των υλικών μετά την γήρανση, ως προς την πυρανθεκτικότητα (test UL94) και την αντοχή στο εφελκυσμό. Τα δείγματα παρέμειναν στον φούρνο για διάστημα 10, 20, 40 και 60 ημερών και πριν από κάθε δειγματοληψία δημιουργήθηκαν με τις κατάλληλες μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω, 5 δοκίμια δοκιμής UL94 και 5 δοκίμια εφελκυσμού ανά σύσταση.

Κεφάλαιο 6: Χαρακτηρισμός Συστάσεων πριν την Γήρανση

Οι συστάσεις που τελικά οδηγήθηκαν σε ολοκληρωτικό χαρακτηρισμό ήταν αυτές που παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα κυρίως κατά την εξέταση της πυρανθεκτικότητας. Οι συστάσεις που λειτουργούν με μηχανισμό στερεάς (FR3) και στερεάς-αέριας φάσης (FR22) πάρθηκαν από προηγούμενη διπλωματική ως υποσχόμενες συστάσεις, ενώ επιπλέον βρέθηκε και μία νέα σύσταση που λειτουργεί με μηχανισμό αέριας φάσης (FR29) όπως ήδη αναφέρθηκε.

Ο χαρακτηρισμός των συστάσεων πέρα από την πυρανθεκτικότητα, περιλάμβανε διαφορετικά εργαστηριακά πειράματα που αναφέρθηκαν και στο πειραματικό μέρος. Αξιολογήθηκε ο ρυθμός ροής τήγματος MFR, οι μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε εφελκυσμό και κρούση), η θερμοκρασία έναρξης της οξειδωσης μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και οι θερμοκρασίες $T_{5\%}$ (θερμοκρασία απώλειας μάζας 5% κ.β) και T_d (θερμοκρασία στον μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης) μέσω της θερμοσταθμικής ανάλυση (TGA).

6.1. Πίνακες Συστάσεων που οδηγήθηκαν προς χαρακτηρισμό

Όπως και στο πειραματικό μέρος, έτσι και εδώ στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι συστάσεις που οδηγήθηκαν για χαρακτηρισμό, αλλά και τα υλικά αναφοράς με τα οποία έγινε η σύγκρισή τους.

Πίνακας 6: Συστάσεις δειγμάτων αναφοράς

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	Πολυπροπυλένιο PP	PP 11944 (ΧΡΩΣΤΙΚΗ)	ΣΥΝΟΛΟ (wt%)
i-PP	100	0	100
i-PPyellow	96.5	3.5	100

Πίνακας 7: Συστάσεις με μηχανισμό Στερεάς φάσης (FR3)

ΣΤΣΤΑΣΕΙΣ	ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ		ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ- ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ		ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΟ ΚΡΟΥΣΗΣ	ΣΥΝΟΛΟ (wt%)
	PPM Triazine HF	Exolit AP 422	Hostavin NOW XP (HALS)	PP 11944 (ΧΡΩΣΤΙΚΗ)		
FR3	6.25	18.75	-	-	-	25
FRUV3	6.25	18.75	0.25	3.5	-	28.75
FRUV3IM	6.25	18.75	0.25	3.5	2	30.75

Πίνακας 8: Συστάσεις με μηχανισμό Στερεάς-Αέριος φάσης (FR22)

ΣΤΣΤΑΣΕΙΣ	ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ		ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ- ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ		ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΟ ΚΡΟΥΣΗΣ	ΣΥΝΟΛΟ (wt%)
	PPM Triazine HF	Exolit AP 422	Flamestab NOR 116 (HALS)	PP 11944 (ΧΡΩΣΤΙΚΗ)		
FR22	4.75	14.25	1	-	-	20
FRUV22	4.75	14.25	1	3.5	-	23.5
FRUV22IM	4.75	14.25	1	3.5	2	25.5

Πίνακας 9: Συστάσεις με μηχανισμό Αέριας φάσης (FR29)

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ	ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ-ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ		ΣΥΝΟΛΟ (wt%)
	Aflammit PCO 900	Flamestab NOR 116 (HALS)	PP11944 (ΧΡΩΣΤΙΚΗ)	
FR29	10	1	-	11
FRUV29	10	1	3.5	14.5

Οι συστάσεις που λειτουργούν με μηχανισμό στερεάς, στερεάς-αέριας φάσης πάρθηκαν έτοιμες από προηγούμενη μελέτη όπως ήδη αναφέρθηκε. Για την κατάληξη στη σύσταση που λειτουργεί με αέρια φάση, έγιναν περαιτέρω δοκιμές διαφορετικών συστάσεων με τα ίδια πρόσθετα οι οποίες όμως δεν εμφάνισαν ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά την πυρανθεκτικότητα και απορρίφθηκαν.

Πίνακας 10: Διάφορες δοκιμές συστάσεων αέριας φάσης

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ	ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ- ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ	ΣΥΝΟΛΟ (wt%)	ΚΑΤΑΤΑΞΗ UL94
	Aflammit PCO 900	Flamestab NOR 116 (HALS)		
FR29	10	1	11	5V0 5V0
FR30	10.5	1.5	12	2V2/3V0 4V2/1V0
FR32	12	2	14	4V0/1V2 3V0/2V2
FR33	8.5	1.5	10	3V0/2V2 2V0/3V2

Παρόλο που όλες οι συστάσεις σβήνουν την φλόγα, σύμφωνα με την βιβλιογραφία [12], ο συνδυασμός των συγκεκριμένων προσθέτων δίνει κατάταξη κατά τον έλεγχο της πυρανθεκτικότητας με δοκιμή UL94, V0, γι' αυτό και επιλέχθηκε η FR29.

6.2. Χαρακτηρισμός συστάσεων με μηχανισμό στερεάς φάσης (FR3)

Πριν την ανάλυση των ιδιοτήτων, για κάθε σύσταση είναι σημαντικό να αιτιολογηθεί η επιλογή του Hostavin now XP ως σταθεροποιητή ακτινοβολίας στο FR3. Το Hostavin NOW XP επιλέχθηκε ανάμεσα από άλλους δύο σταθεροποιητές ακτινοβολίας, το Chimassorb 944 και το Sabo STAB UV119, μίας και εμφάνισε καλύτερα αποτελέσματα στις δοκιμές θερμοκρασίας έναρξης οξείδωσης, UL94 και ρυθμό ροής τήγματος. Βελτίωσε ορισμένες αδυναμίες του FR3 που δημιουργήθηκαν με την προσθήκη των επιβραδυντών καύσης σε σχέση με το παρθένο πολυπροπυλένιο.

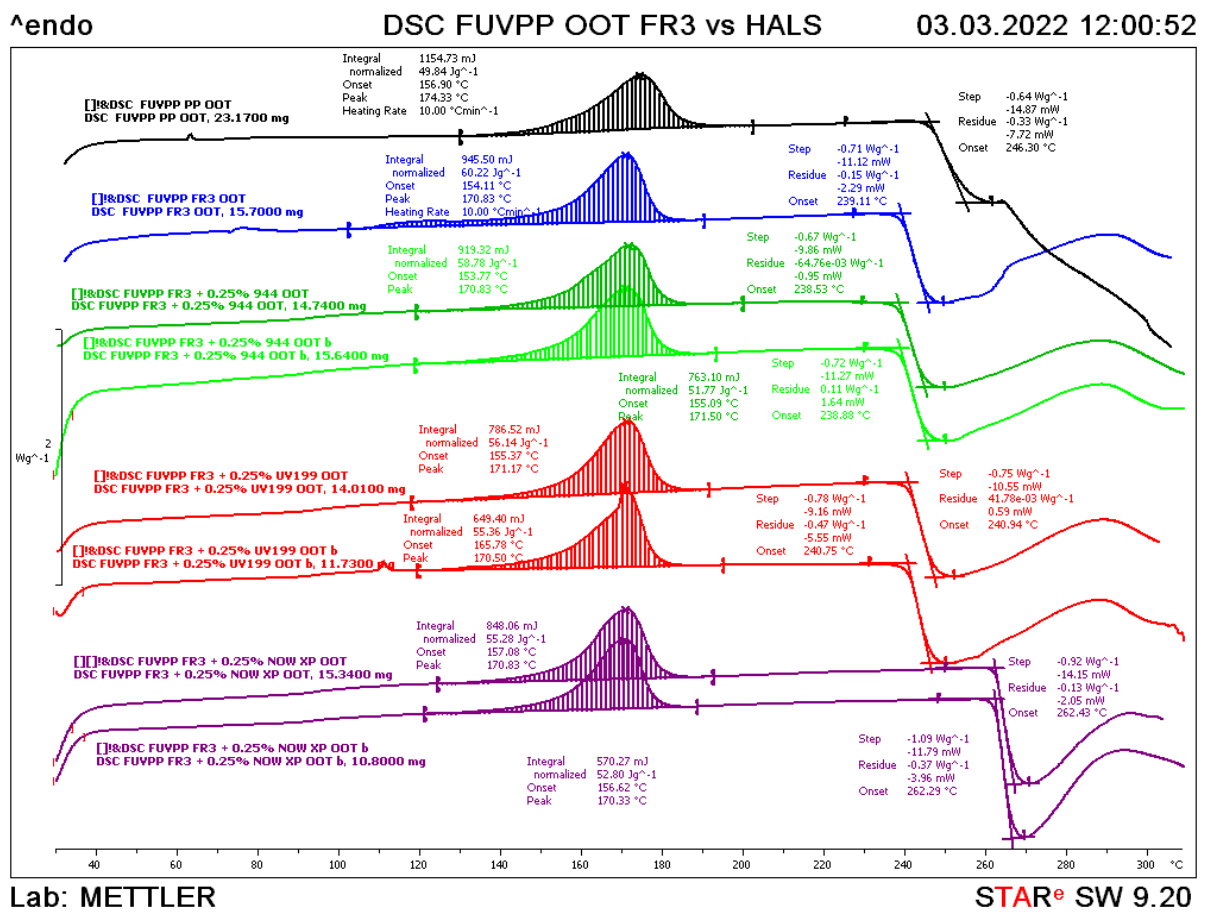
6.2.1. Θερμικές Ιδιότητες

Η θερμοκρασία έναρξης οξείδωσης η οποία βρέθηκε μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), είναι βασική παράμετρος μιας και δίνει την πρώτη εντύπωση για την ανθεκτικότητα ενός υλικού στην θερμική οξείδωση, άρα παρουσιάζει μία αρχική ένδειξη της αποτελεσματικότητας του σταθεροποιητή ακτινοβολίας-θερμότητας.

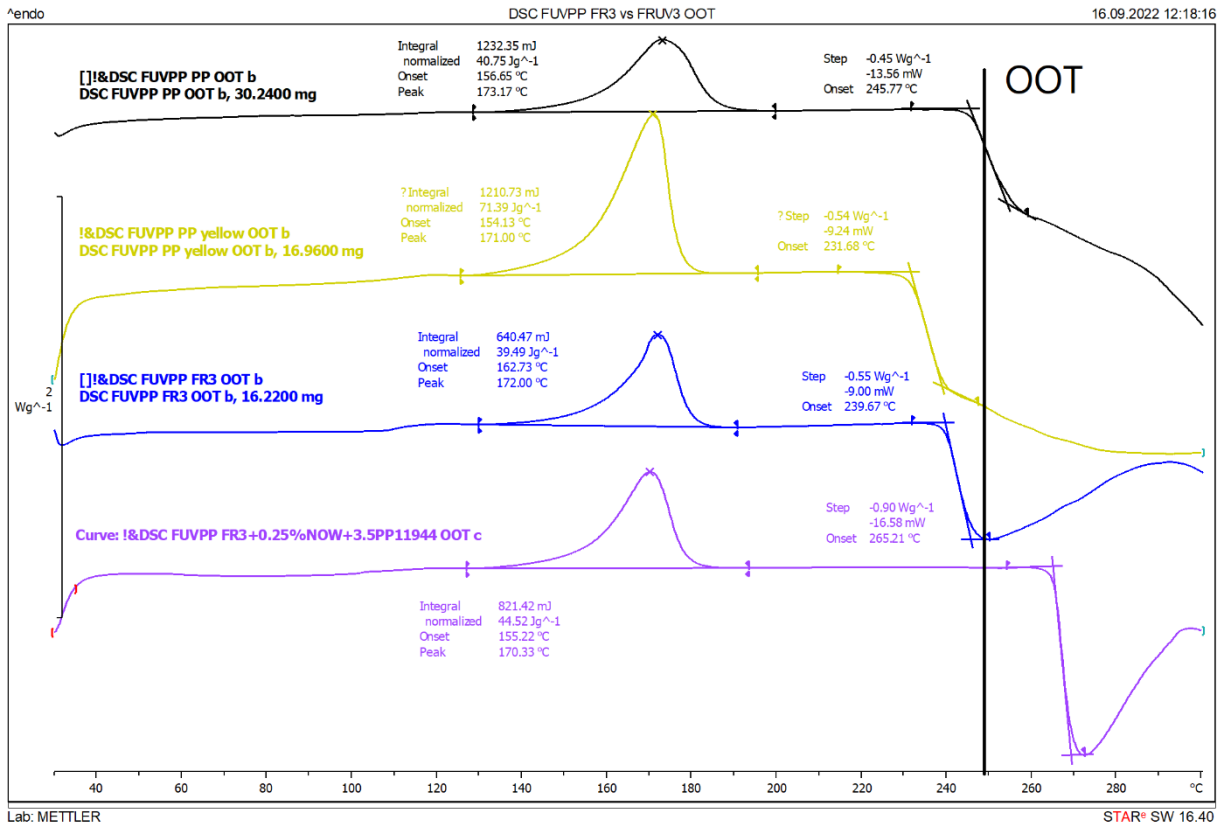
Πίνακας 11: Τιμές θερμοκρασίας έναρξης οξείδωσης για τα αναγραφόμενα δείγματα

Υλικά	OOT (°C)
PP ISPLEN PB131N5E	245.7 ± 0.4
FR3	239.1 ± 0.6
FR3 + 0.25 wt% Chimassorb 944	238.7 ± 0.6
FR3 + 0.25 wt% Sabo STAB UV119	240.8 ± 0.4
FR3 + 0.25 wt% Hostavin now XP	262.4 ± 0.3

Η προσθήκη των επιβραδυντών καύσης, μείωσε την θερμοκρασία έναρξης της οξείδωσης πιο κάτω από την τιμή του παρθένου πολυπροπυλενίου. Με την προσθήκη των σταθεροποιητών ακτινοβολίας, παρατηρήθηκε πως την μεγαλύτερη αύξηση είχε το υλικό με Hostavin NOW XP και η θερμοκρασία έναρξης οξείδωσης δεν βελτιώθηκε απλώς, αλλά ξεπέρασε και αυτή του παρθένου. Αρά το υλικό ενισχύθηκε ακόμα περισσότερο και αντέχει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από το παρθένο (μεγαλύτερη αντοχή στην θερμική οξείδωση).

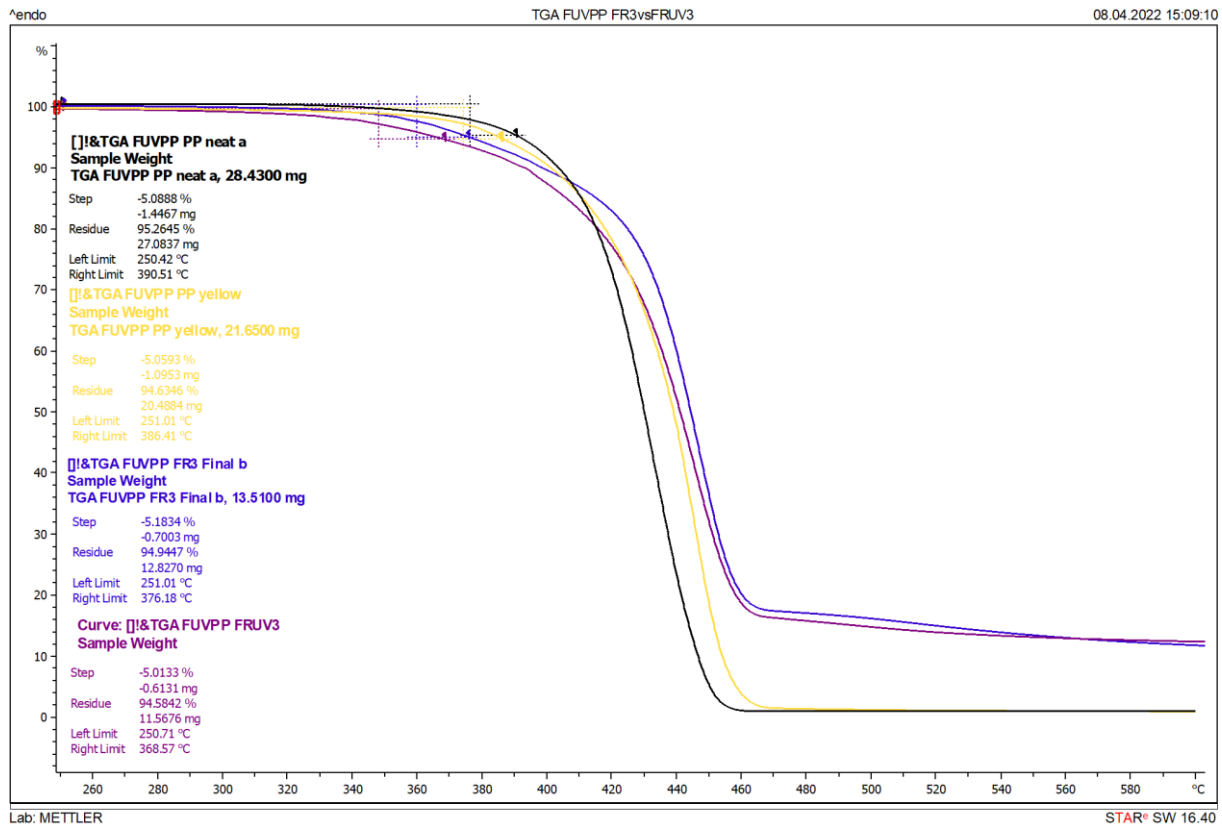


Διάγραμμα 1: DSC δειγμάτων FR3 με διάφορα HALS για εύρεση της OOT



Διάγραμμα 2: Σύγκριση OOT συστάσεων με βάση το FR3 σε σχέση με το PP

Τα δείγματα συγκρίνονται πάντα με σκέτο πολυπροπυλένιο και με προπυλένιο με χρωστική, μίας και όλα τα δείγματα χρωματίζονται με κίτρινη χρωστική. Η χρωστική που χρησιμοποιείται είναι η PP11944 (3.5 wt%), η οποία αποτελεί ένα συμπύκνωμα οργανικών και ανόργανων χρωστικών σε φορέα ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου με MFR=25 g/10min. Γενικά οι χρωστικές ενσωματώνονται εκτός για λόγους αισθητικής και για την απορρόφηση της ακτινοβολίας καθώς λειτουργούν ως απορροφητές (UV Absorbers), παρόλα αυτά η συγκεκριμένη χρωστική δεν είναι σχεδιασμένη για τον συγκεκριμένο σκοπό. Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 1, έτσι και στο Διάγραμμα 2 παρατηρείται η σημαντική αύξηση της έναρξης θερμοκρασίας οξείδωσης και επιπλέον φαίνεται πως η προσθήκη της χρωστικής δεν επηρεάζει την OOT.

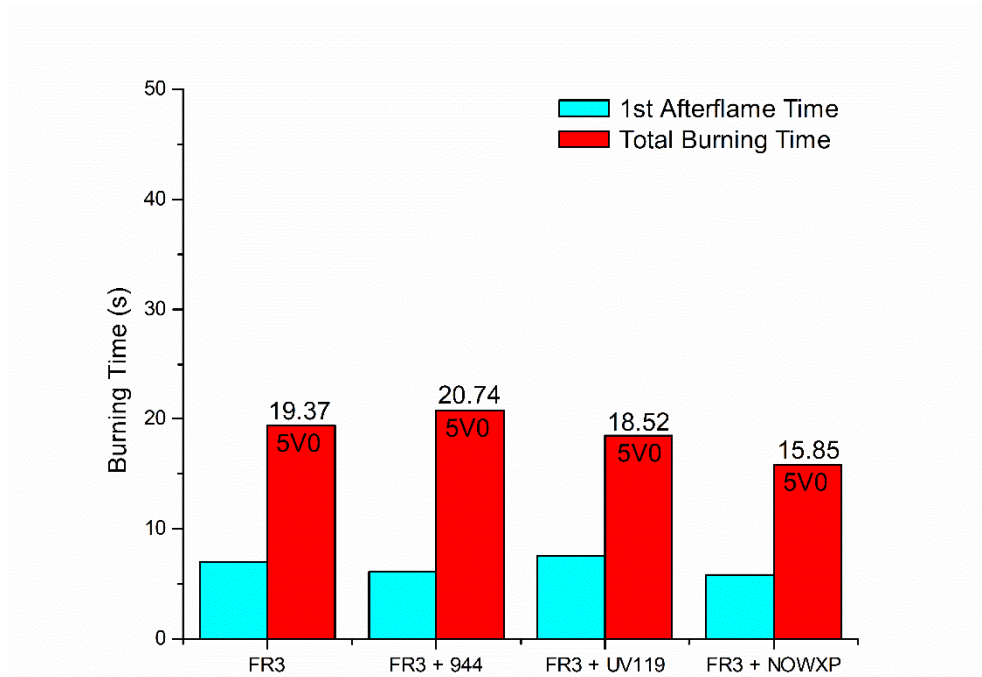


Διάγραμμα 3: TGA συστάσεων με βάση το FR3 σε σχέση με το PP

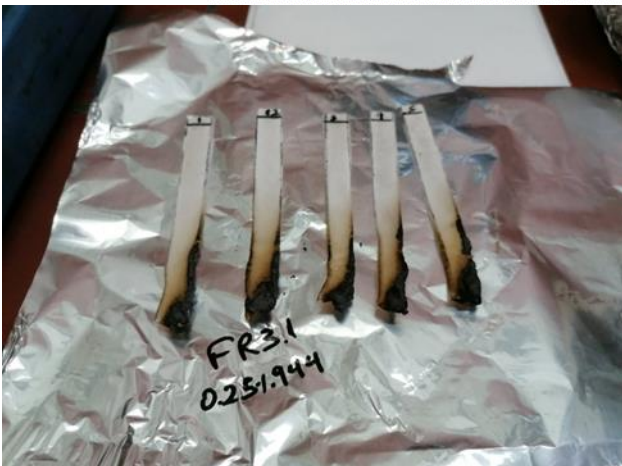
Από το Διάγραμμα 3 φαίνεται πως η $T_{5\%}$ μειώνεται λόγω της δράσης των προσθέτων σε σχέση με το παρθένο πολυπροπυλένιο. Ο κύριος λόγος του συγκεκριμένου φαινομένου είναι η συμμετοχή του APP που παράγει αμμωνία. Η T_d , από την άλλη αυξάνεται σε σχέση με το παρθένο πράγμα που φαίνεται μιας και οι γραφικές των συστάσεων FR ξεπερνάνε αυτές του PP και ανοικοδομούνται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως οι συστάσεις FR3 και FRUV3 λειτουργούν με μηχανισμό στερεάς φάσης και πιο συγκεκριμένα διογκούμενης φάσης, δημιουργώντας έτσι θερμικά σταθερό απανθράκωμα (char). Επιπλέον εξαιτίας αυτού, το υπόλειμμα παρουσιάζεται εξαιρετικά αυξημένο σε σχέση με το παρθένο πολυπροπυλένιο.

6.2.2. Έλεγχος Πυρανθεκτικότητας (UL94)

Παράλληλα με τα παραπάνω κατά την εξέταση της πυρανθεκτικότητας το υλικό με το πρόσθετο NOW XP μείωσε ακόμη περισσότερο τον συνολικό χρόνο καύσης του σκέτου FR3 σε σχέση με τα άλλα πρόσθετα, πράγμα που δείχνει την καλή συμβατότητα των επιβραδυντών καύσης με τον σταθεροποιητή ακτινοβολίας, αλλά και την εν μέρει χρήση του ως συνεργιστικό επιβραδυντή καύσης.



Διάγραμμα 4: Πυρανθεκτικότητα FR3 και υλικών FR3 + HALS



Εικόνα 34: Δείγματα FR3 + 944 μετά από καύση

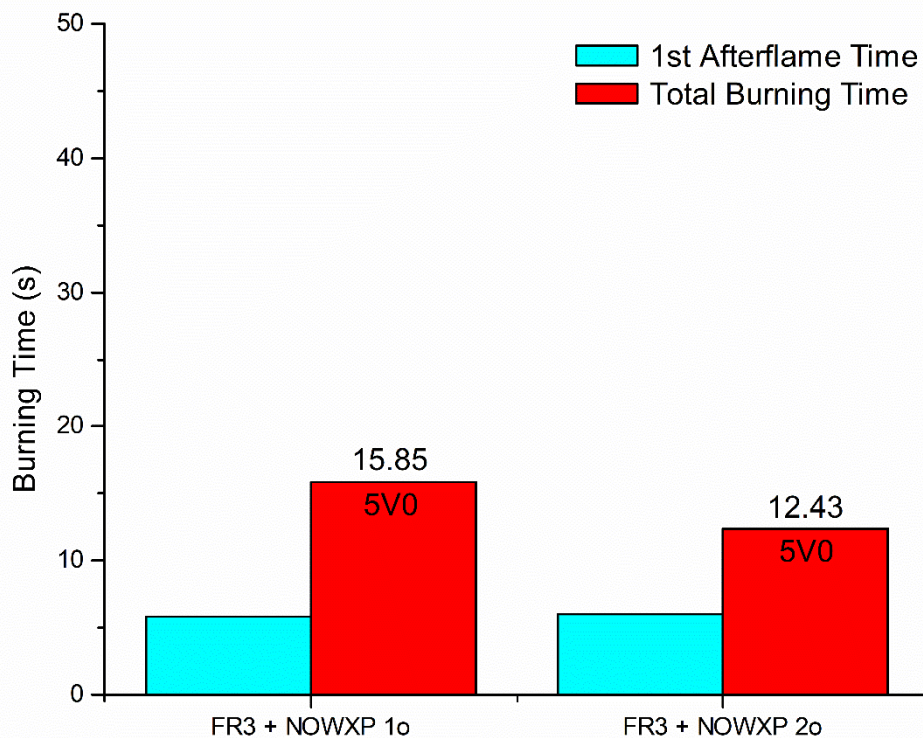


Εικόνα 33: Δείγματα FR3 + UV119 μετά την καύση



Εικόνα 35: Δείγματα FR3 + NOWXP μετά την καύση

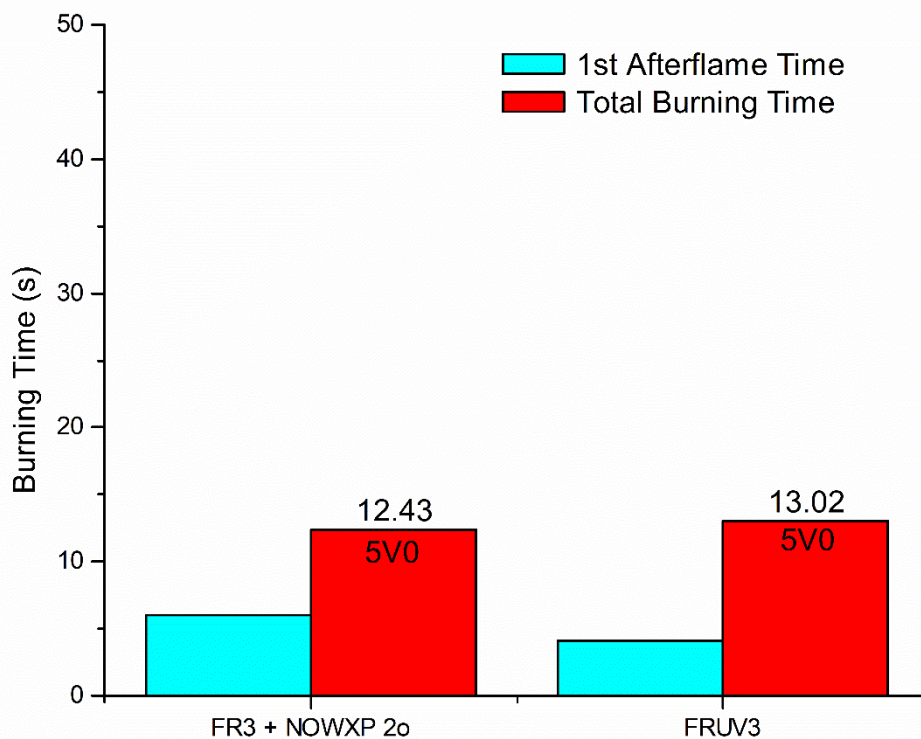
Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε και ένα δεύτερο πέρασμα του κοκκοποιημένου υλικού (FR3 + NOW XP), για να εξεταστεί αν η περαιτέρω ομογενοποίηση επηρεάζει σημαντικά την πυρανθεκτικότητα.



Διάγραμμα 5: Πυρανθεκτικότητα για 1ο και 2ο πέρασμα απο εκβολή FR3 + NOW XP

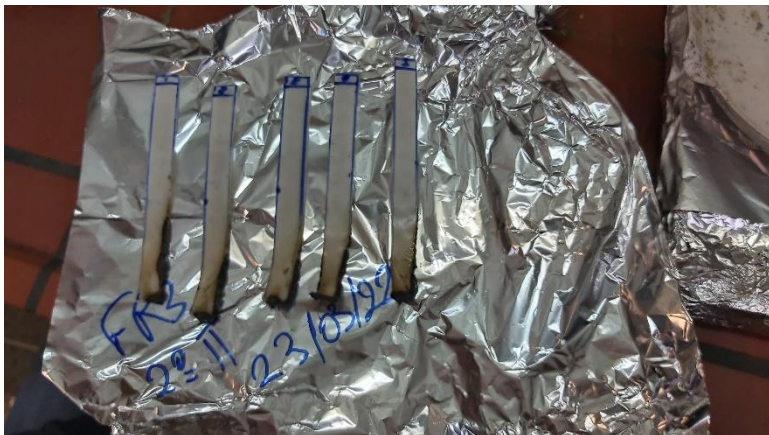
Μετά την δεύτερη εκβολή ο χρόνος καύσης μειώνεται ελάχιστα και η κατηγορία UL94 παραμένει V0, άρα το δεύτερο πέρασμα του υλικού από τον εκβολέα, δεν έπαιξε τόσο σημαντικό ρόλο.

Έπειτα όπως αναφέρθηκε ήδη στις συστάσεις προστίθεται και χρωστική ουσία, έτσι πρέπει να εξεταστεί αν αυτή επηρεάζει την πυρανθεκτικότητα.



Διάγραμμα 6: Πυρανθεκτικότητα με και χωρίς την χρωστική στο FR3 + NOW XP

Το FRUV3 είναι αυτό που περιέχει και την παρεμποδισμένη αμίνη αλλά και την χρωστική και γι' αυτή την σύσταση πραγματοποιήθηκε μεγάλη παραγωγή (3 kg). Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκε μέτρηση δύο πεντάδων δοκιμών, όπου και οι δύο πεντάδες έδωσαν V0 ως αποτέλεσμα. Η χρωστική φαίνεται πως δεν επηρεάζει αρνητικά το υλικό με τον επιβραδυντή καύσης και την παρεμποδισμένη αμίνη.



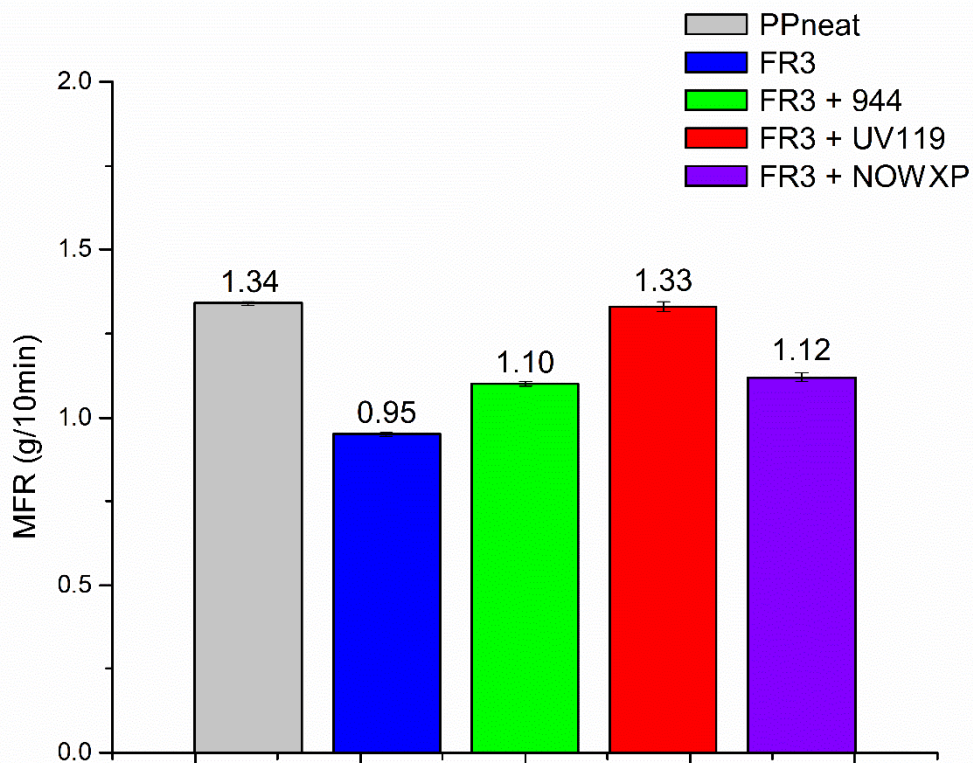
Εικόνα 37: Δείγματα FR3 + HALS μετά την καύση



Εικόνα 36: Δείγματα FRUV3 μετά την καύση

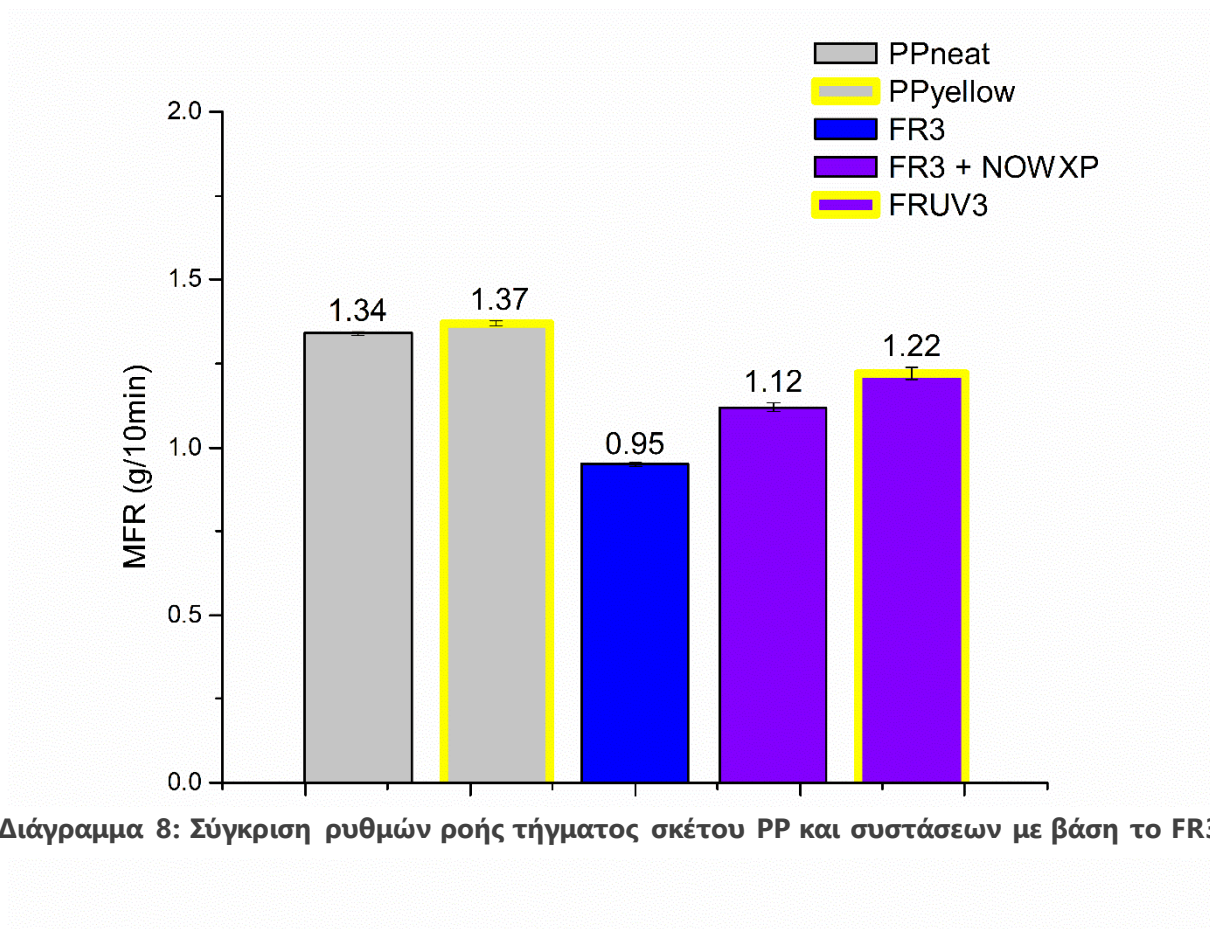
6.2.3. Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)

Μετά την πυρανθεκτικότητα εξετάστηκε και η επίδραση της παρεμποδισμένης αμίνης στο πυρανθεκτικό PP. Το NOWXP βελτίωσε και τον ρυθμό ροής τήγματος του FR3, φέρνοντας τον κοντύτερα σε αυτό του παρθένου.



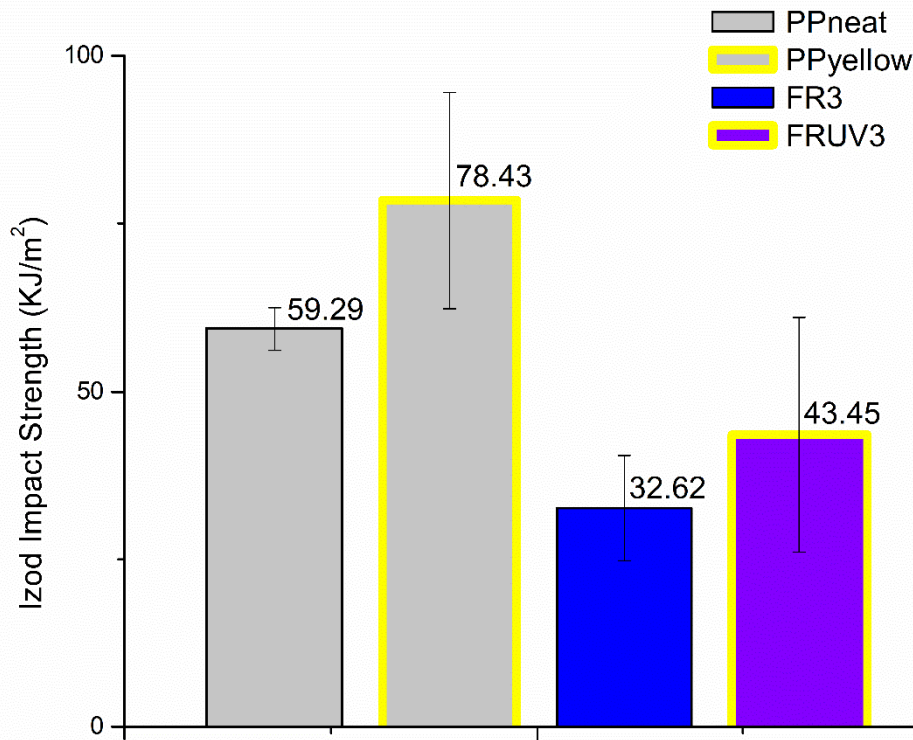
Διάγραμμα 7: Ρυθμός ροής τήγματος FR3 και FR3 + HALS

Στην συνέχεια για την σύγκριση των υπόλοιπων παραγόντων αφού το υλικό έχει χρωματιστεί με χρωστική, προστίθεται ίδια ποσότητα χρωστικής σε παρθένο δείγμα πολυπροπυλενίου, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί ως δείγμα αναφοράς. Όπως είναι φανερό η προσθήκη της χρωστικής δεν επηρέασε σημαντικά το ρυθμό ροής τήγματος. Παρατηρήθηκε μία μικρή αύξηση η οποία καθίσταται λογική, μιας και το masterbatch της χρωστικής περιέχει υψηλό-ρευστό PP, γεγονός που αυξάνει το MFR. Η τιμή του MFR του FRUV3 είναι πιο κοντά στο σκέτο παρθένο υλικό, πράγμα επιθυμητό.



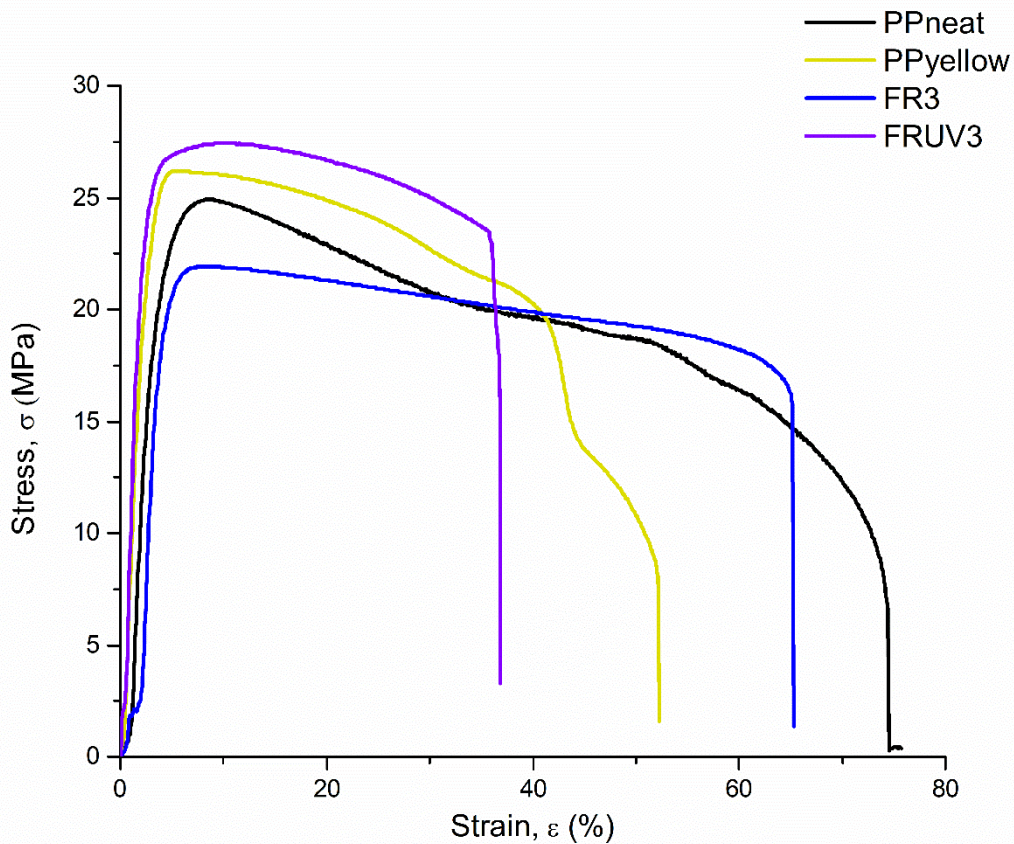
6.2.4. Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες που εξετάστηκαν ήταν η αντοχή στη κρούση και στον εφελκυσμό.



Διάγραμμα 9: Σύγκριση αντοχής κρούσης ανάμεσα σε παρθένο PP και συστάσεων με βάση το FR3

Η σύσταση FR3 παρατηρείται πως υποβαθμίζει αρκετά την αντοχή σε κρούση σε σχέση με το παρθένο πολυπροπυλένιο. Η προσθήκη χρωστικής στο σκέτο πολυπροπυλένιο βελτίωσε την αντοχή σε κρούση, πράγμα που συνέβη και στο FRUV3. Παρόλα αυτά η αντοχή στην κρούση του συγκεκριμένου υλικού παραμένει πολύ χαμηλότερη από του παρθένου με και χωρίς την χρωστική.



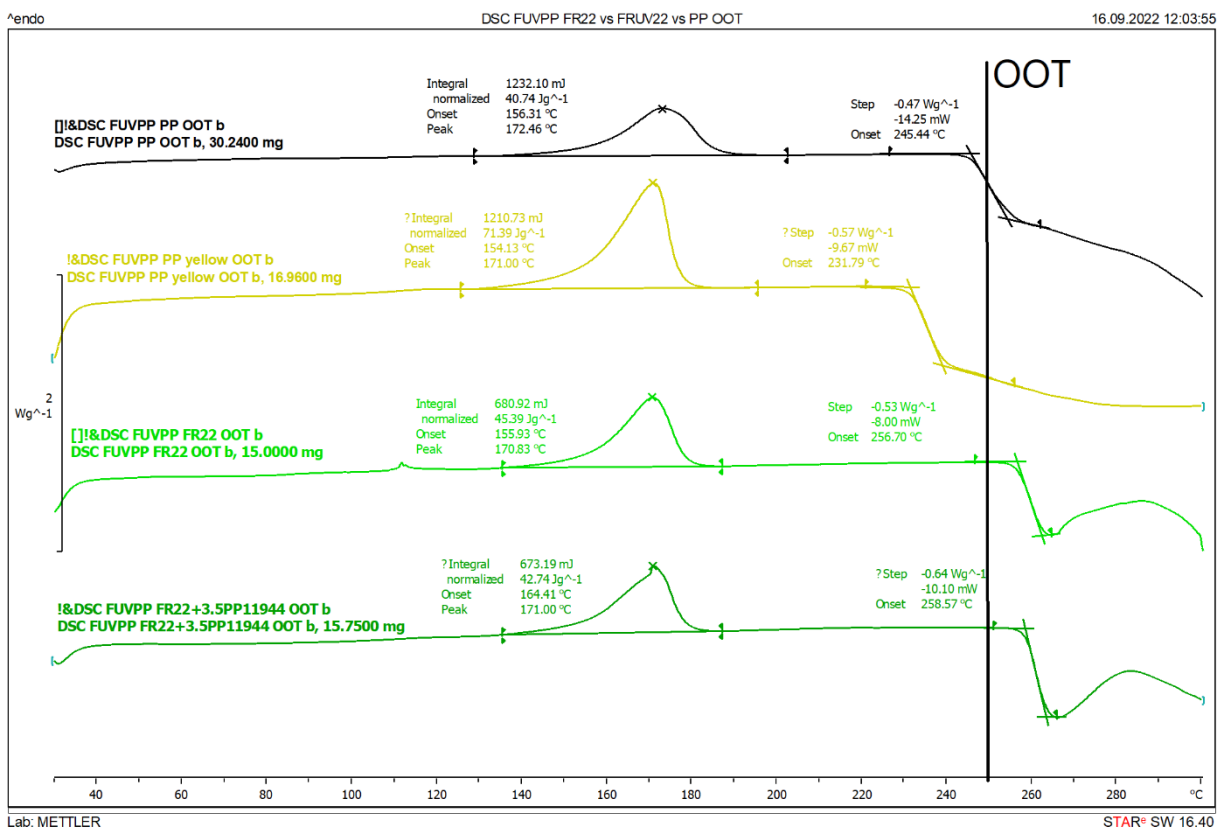
Διάγραμμα 10: Σύγκριση αντοχής σε εφελκυσμό του παρθένου PP και των συστάσεων με βάση το FR3

Από το Διάγραμμα 10 της αντοχής σε εφελκυσμό φαίνεται πως με την προσθήκη της χρωστικής μειώνεται η επιμήκυνση στην θραύση (% strain) του υλικού και η μέγιστη τάση που δέχεται (stress) αυξάνεται αποκλίνοντας το αρκετά από το παρθένο πολυπροπυλένιο. Η επιμήκυνση στην τάση φαίνεται να μειώνεται μόνο και μόνο με την προσθήκη της χρωστικής στο παρθένο, οπότε είναι λογικό με την προσθήκη περαιτέρω προσθέτων σε τέτοιο μεγάλο ποσοστό να μειώνει την συγκεκριμένη τιμή ακόμη περισσότερο. Οι τιμές της μέγιστης τάσης και της επιμήκυνσης στην θραύση για κάθε υλικό φαίνονται στο Πίνακα Παραρτήματος 1.

6.3. Χαρακτηρισμός συστάσεων με μηχανισμό στερεάς-αέριας φάσης (FR22)

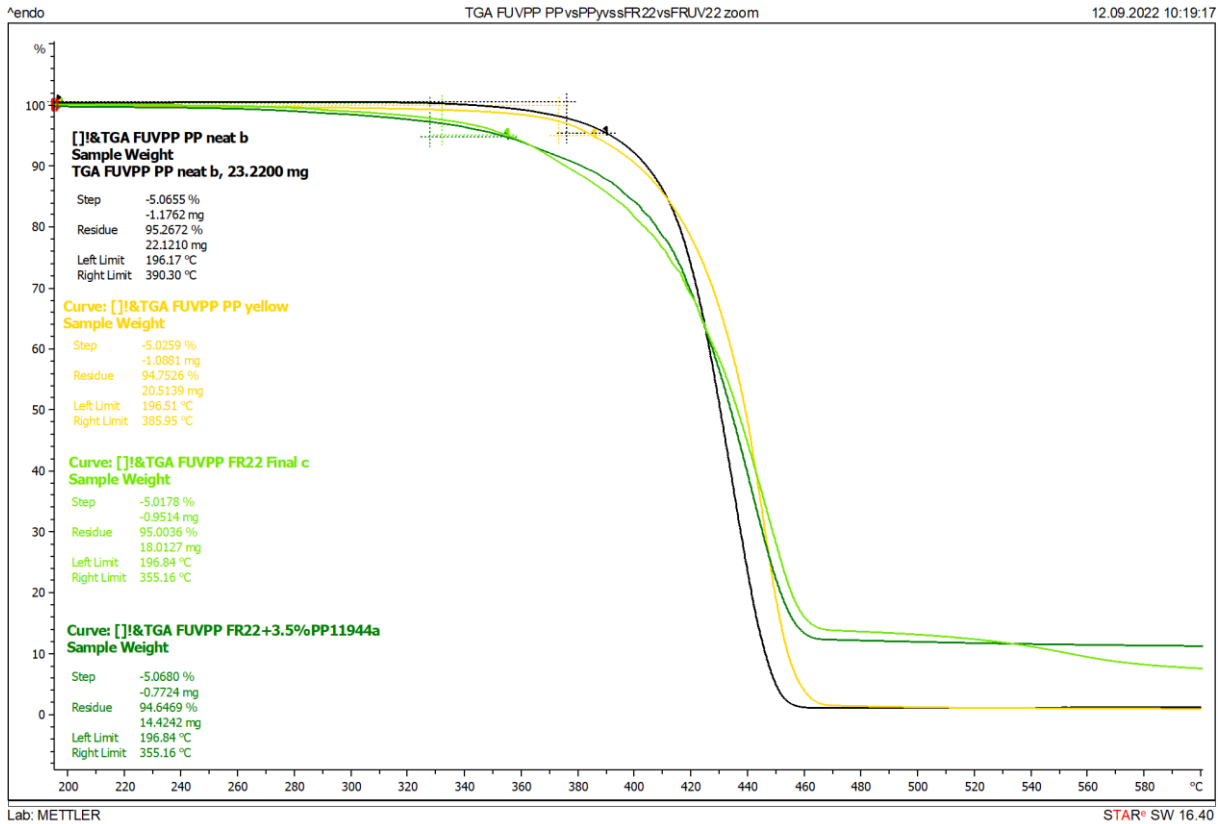
Το FR22 δεν λειτουργεί εντελώς με μηχανισμό στερεάς φάσης, όπως το FR3 το οποίο έχει αναγκαστικά ποσοστό μεγαλύτερο από το 25 wt%. Σε αυτή την σύσταση προστίθεται NOR116 με σκοπό την μείωση του ποσοστού σε μικρότερο από 25 wt%. Το NOR προσδίδει στο σύστημα εν μέρη μηχανισμό αέριας φάσης, κάνοντας το σύστημα να λειτουργεί και με τους δύο μηχανισμούς.

6.3.1. Θερμικές Ιδιότητες



Διάγραμμα 11: Σύγκριση OOT συστάσεων με βάση το FR22 σε σχέση με το PP

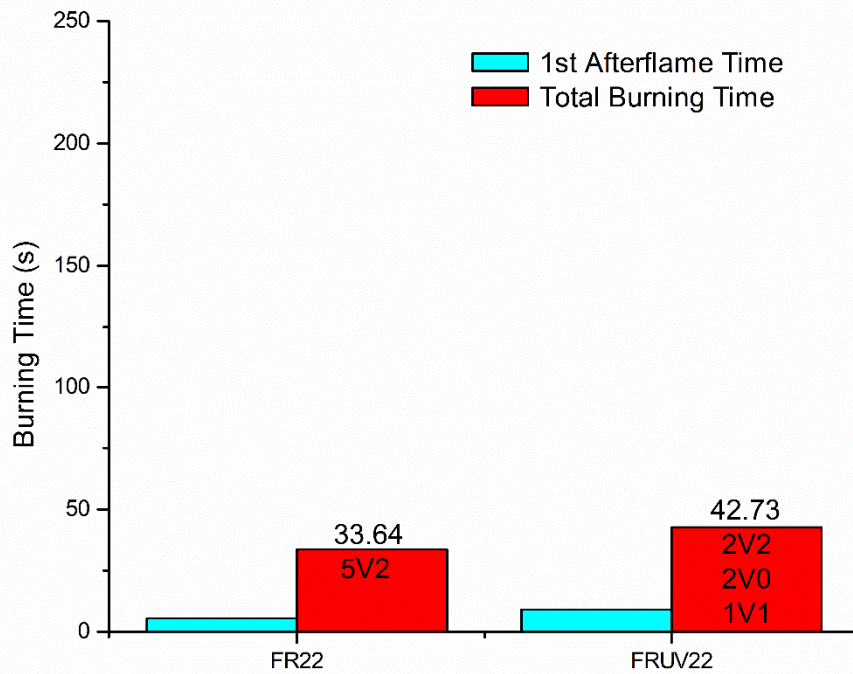
Το NOR116 όπως αναφέρθηκε αποτελεί παρεμποδισμένη αμίνη, πράγμα το οποίο φαίνεται από το διάγραμμα του DSC μιας και βελτιώνει την OOT (Διάγραμμα 11). Η θερμοκρασία έναρξης της οξείδωσης όπως αναφέραμε αποτελεί την πρώτη ένδειξη για την αντίσταση του υλικού στην θερμική οξείδωση, έτσι με την προσθήκη του NOR116 δεν κρίνεται απαραίτητη η προσθήκη περαιτέρω σταθεροποιητών ακτινοβολίας-θερμότητας.



Διάγραμμα 12: TGA συστάσεων με βάση το FR22 σε σχέση με το PP

Από το Διάγραμμα 12 φαίνεται επίσης πως η $T_{5\%}$ μειώνεται λόγω της δράσης των προσθέτων σε σχέση με το παρθένο πολυπροπυλένιο όπως και στο FR3. Ο κύριος λόγος του συγκεκριμένου φαινομένου είναι και πάλι η συμμετοχή του APP αλλά και του NOR116 που παράγουν αμμωνία και που περιέχεται μέσα στο FR22. Η T_d από την άλλη αυξάνεται σε σχέση με το παρθένο επειδή οι συστάσεις με βάση το FR22 λειτουργούν και αυτές εν μέρη με μηχανισμό διογκωμένης φάσης, δημιουργώντας έτσι θερμικά σταθερό απανθράκωμα (char). Τέλος εξαιτίας αυτού παρατηρείται και εξαιρετικά αυξημένο υπόλειμμα σε σχέση με το παρθένο πολυπροπυλένιο.

6.3.2. Έλεγχος Πυρανθεκτικότητας (UL94)



Διάγραμμα 13: Πυρανθεκτικότητα FR22 και FRUV22



Εικόνα 39: Δείγματα FR22 μετά την καύση

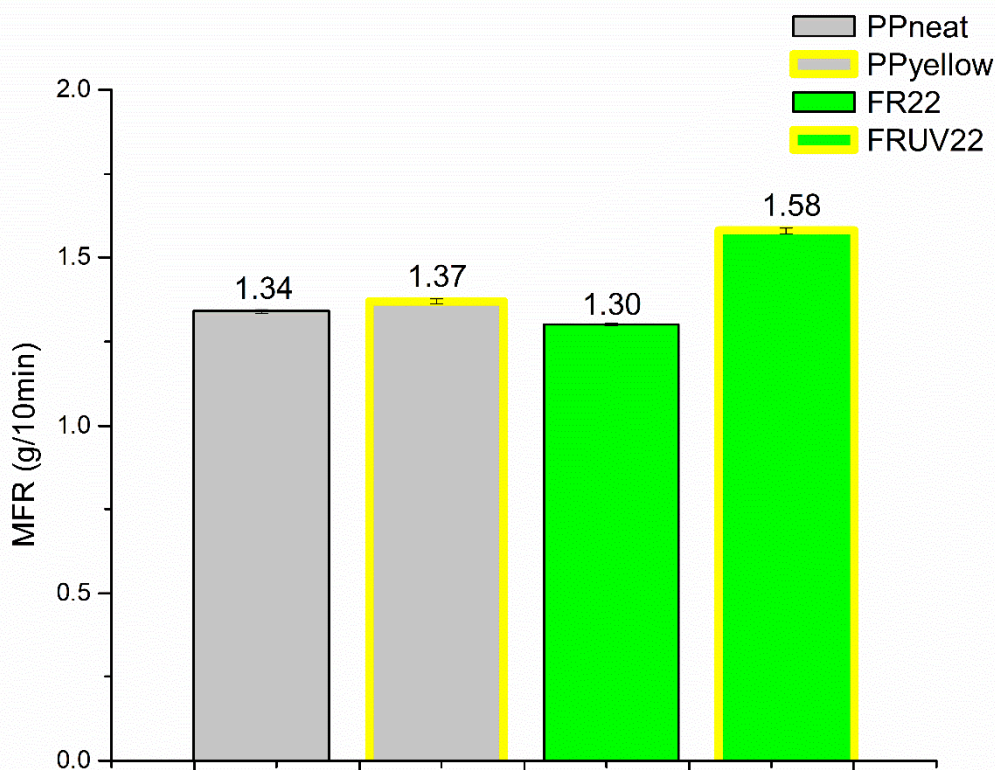


Εικόνα 38: Δείγματα FRUV22 μετά την καύση

Στο υλικό προστέθηκε χρωστική και πραγματοποιήθηκε μεγάλη παραγωγή του (3 kg). Υλοποιήθηκαν, 2 πεντάδες μετρήσεων από δείγματα για κάθε ένα μια από τις συστάσεις (με και χωρίς χρωστική), και παρατηρήθηκε αύξηση στο συνολικό χρόνο καύσης. Παρόλα αυτά η κατάταξη παρέμεινε η ίδια, V2. Το NOR116 που περιέχεται μέσα στις συγκεκριμένες συστάσεις προκαλεί στάξιμο κατά την καύση του υλικού ικανό να ανάψει το βαμβάκι που τοποθετείται κατά την κάθε

μέτρηση. Λόγω αυτού σύμφωνα με τα κριτήρια του UL94 (Πίνακας 5: Κριτήρια Χαρακτηρισμού Πυρανθεκτικότητας) κατατάσσεται στην κατηγορία V2. Η κατηγορία της κάθε πεντάδας δειγμάτων κατά την καύση καθορίζεται από την χειρότερη κατάταξη πάντα, δηλαδή παρότι που εμφανίστηκαν ορισμένα V0 και V1 η κατάταξη παραμένει V2.

6.3.3. Ρυθμός ροής Τήγματος (MFR)

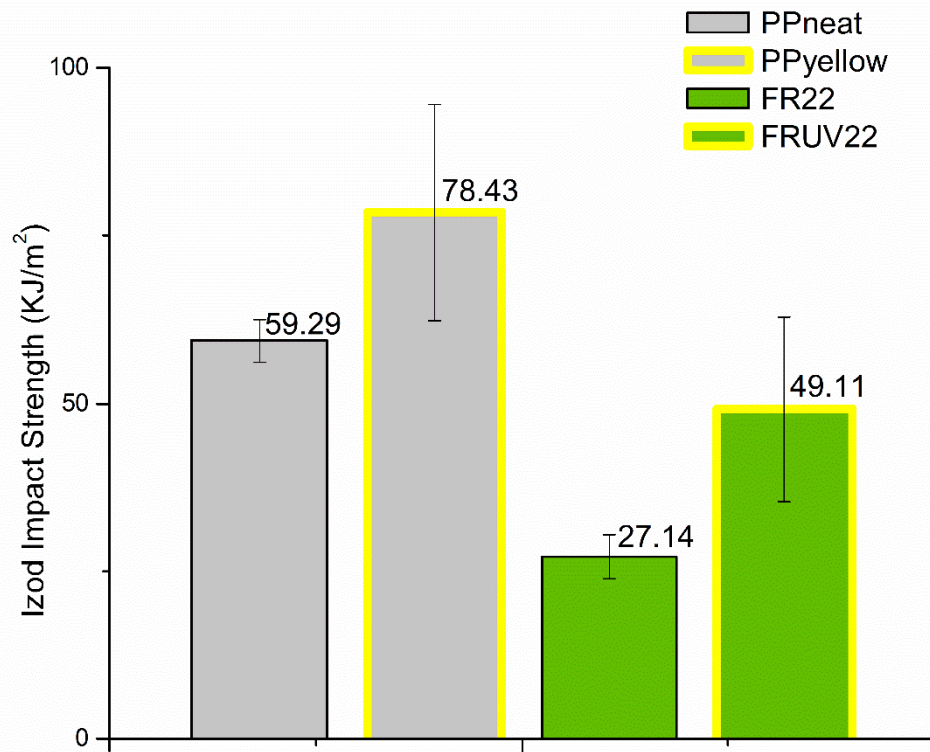


Διάγραμμα 14: Σύγκριση ρυθμών ροής τήγματος σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR22

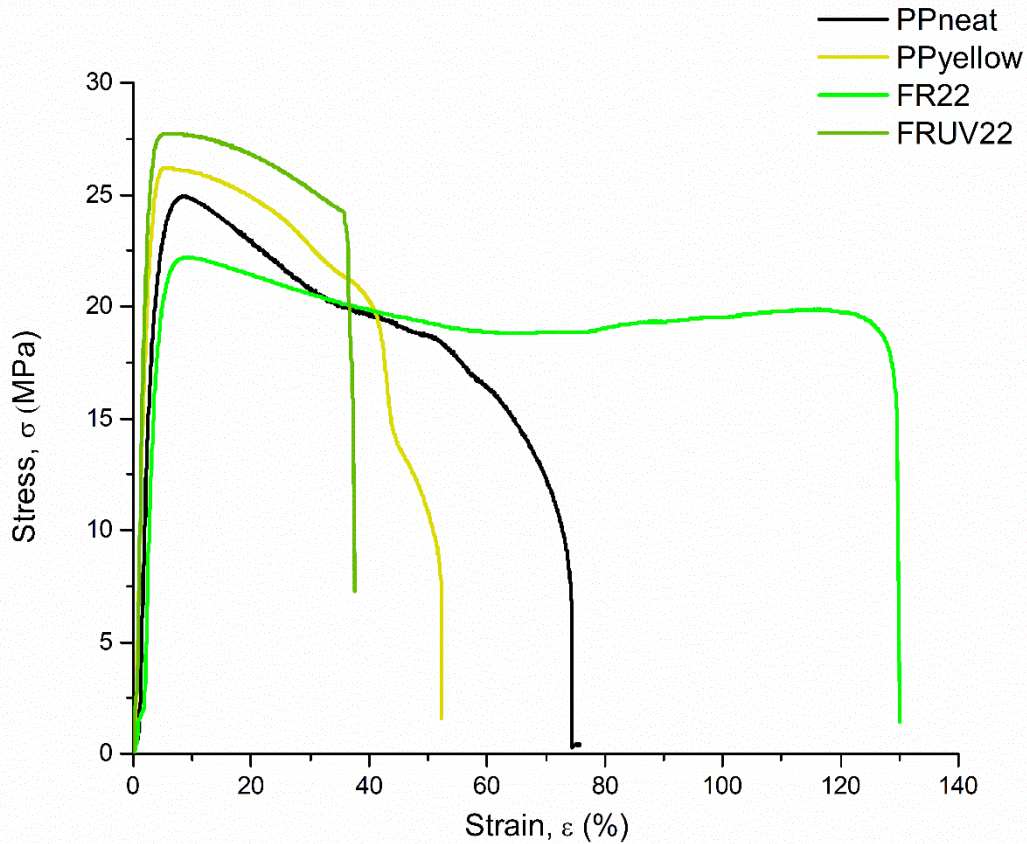
Ο ρυθμός ροής τήγματος φαίνεται να είναι αρκετά κοντά με το παρθένο και αυξάνεται αρκετά ξεπερνώντας τον με την προσθήκη χρωστικής στο σκέτο FR22, πράγμα που παρατηρήθηκε και στον έλεγχο του ρυθμού ροής τήγματος για το FR3. Η αύξηση αυτή πιθανών να οφείλεται στον ίδιο λόγο, δηλαδή την ποσότητα του υψηλό-ρευστού πολυπροπυλενίου που βρίσκεται μέσα στην χρωστική, αλλά και στο πρόσθετο NOR116, το οποίο από μόνο του είναι αρκετά λεπτόρρευστο.

6.3.4. Μηχανικές ιδιότητες

Η αντοχή σε κρούση όπως και στο FR3 είναι υποδεέστερη σε σχέση με το παρθένο πολυπροπυλένιο και ακόμα και με την προσθήκη της χρωστικής, παραμένει σε αρκετά χαμηλά επίπεδα.



Διάγραμμα 15: Σύγκριση αντοχής σε κρούση του παρθένου PP και των συστάσεων με βάση το FR22



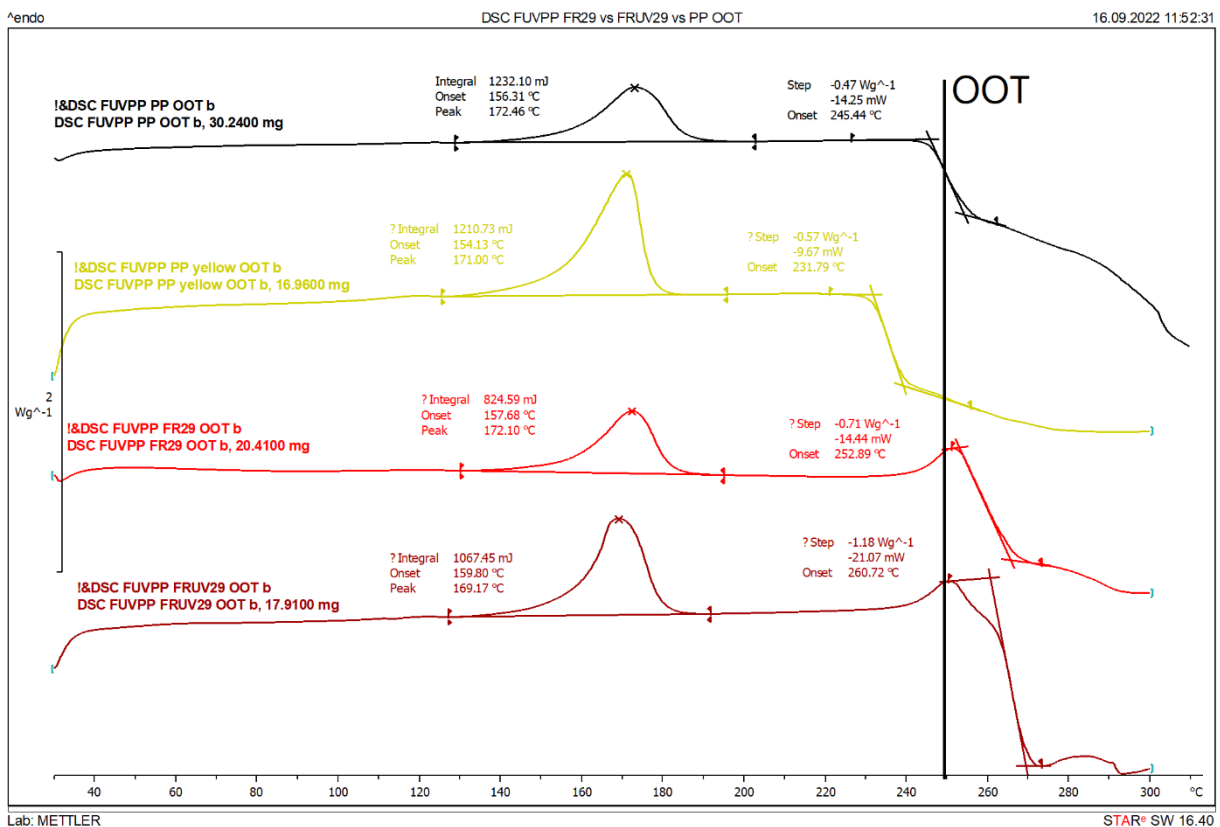
Διάγραμμα 16: Σύγκριση αντοχής εφελκυσμού σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR22

Όπως και το FR3, έτσι και στο FR22 παρατηρείται αύξηση της μέγιστης τάσης που δέχεται το υλικό (stress) και μείωση στην επιμήκυνση στη θραύση (% strain) σε σχέση με το πολυπροπυλένιο. Όπως αναφέρθηκε η χρωστική μείωσε το % strain και στο παρθένο πολυπροπυλένιο, οπότε παίζει σημαντικό ρόλο στην μείωση που παρατηρείται. Οι τιμές της μέγιστης τάσης και της επιμήκυνσης στην θραύση για κάθε υλικό φαίνονται στο Πίνακας Παραρτήματος 1.

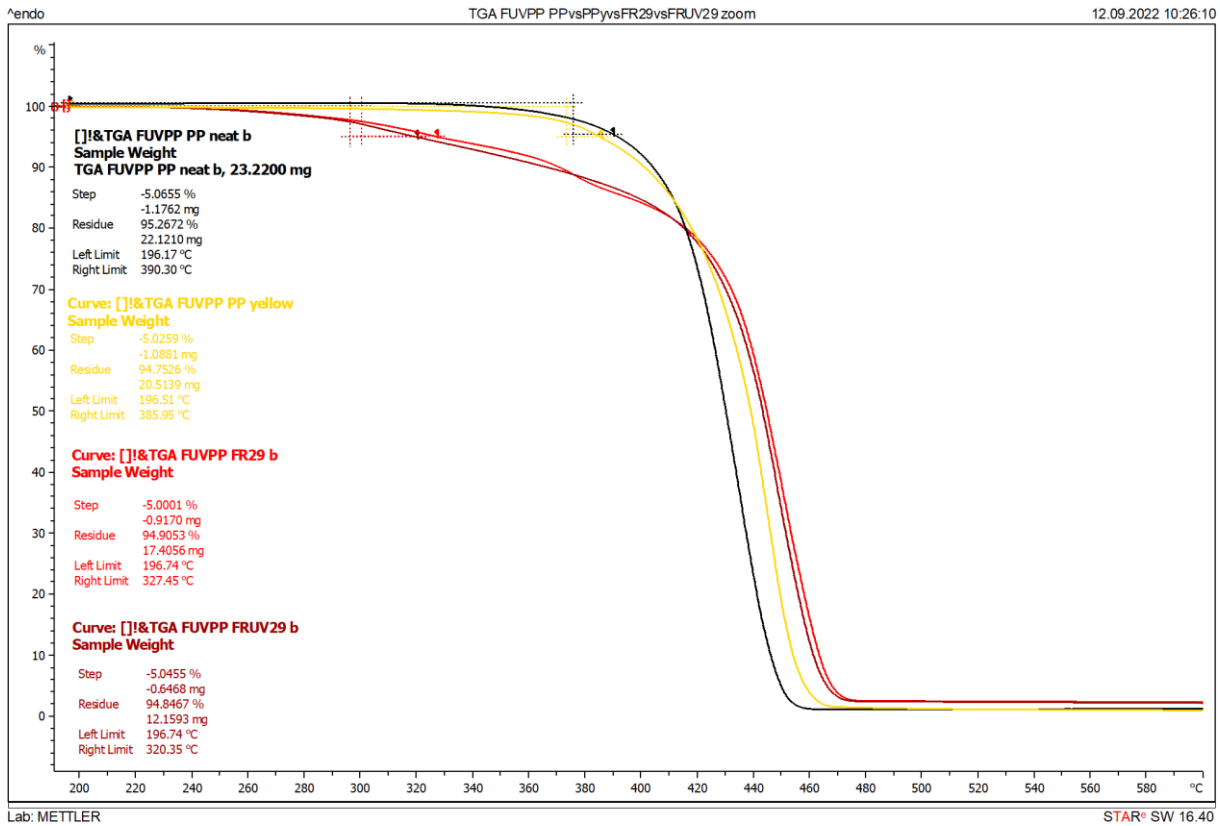
6.4. Χαρακτηρισμός συστάσεων με μηχανισμό αέριας φάσης (FR29)

6.4.1. Θερμικές Ιδιότητες

Όπως και το FR22 το FR29 περιέχει NOR116, το οποίο λειτουργεί ως σταθεροποιητής ακτινοβολίας και παράγει ρίζες που επιβραδύνουν την οξείδωση του υλικού. Λόγω αυτού η τιμή της θερμοκρασίας έναρξης της Οξείδωσης είναι μεγαλύτερη από το παρθένο πολυπροπυλένιο, άρα δεν χρειάζεται περαιτέρω προσθήκη HALS.



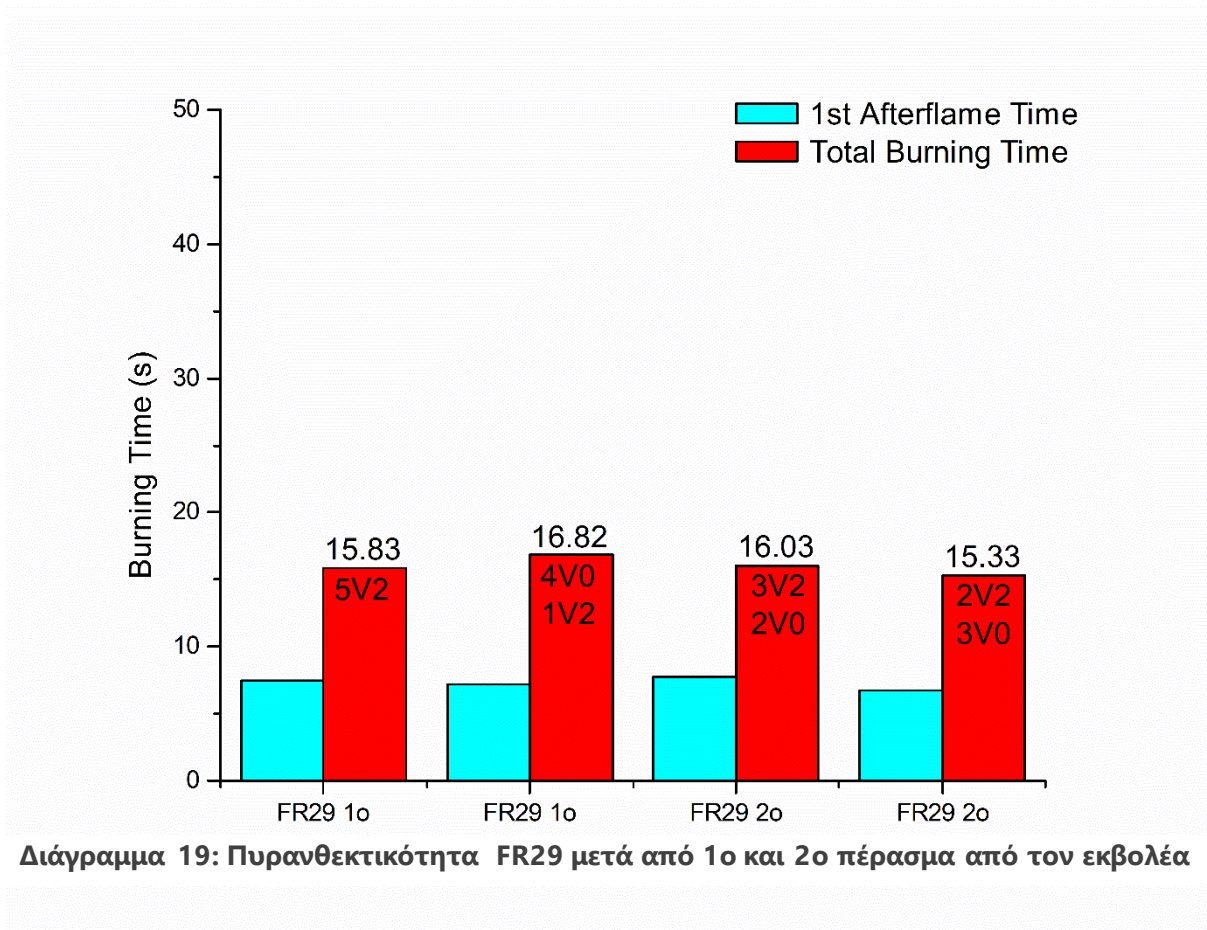
Διάγραμμα 17: Σύγκριση OOT συστάσεων με βάση το FR29 σε σχέση με το PP



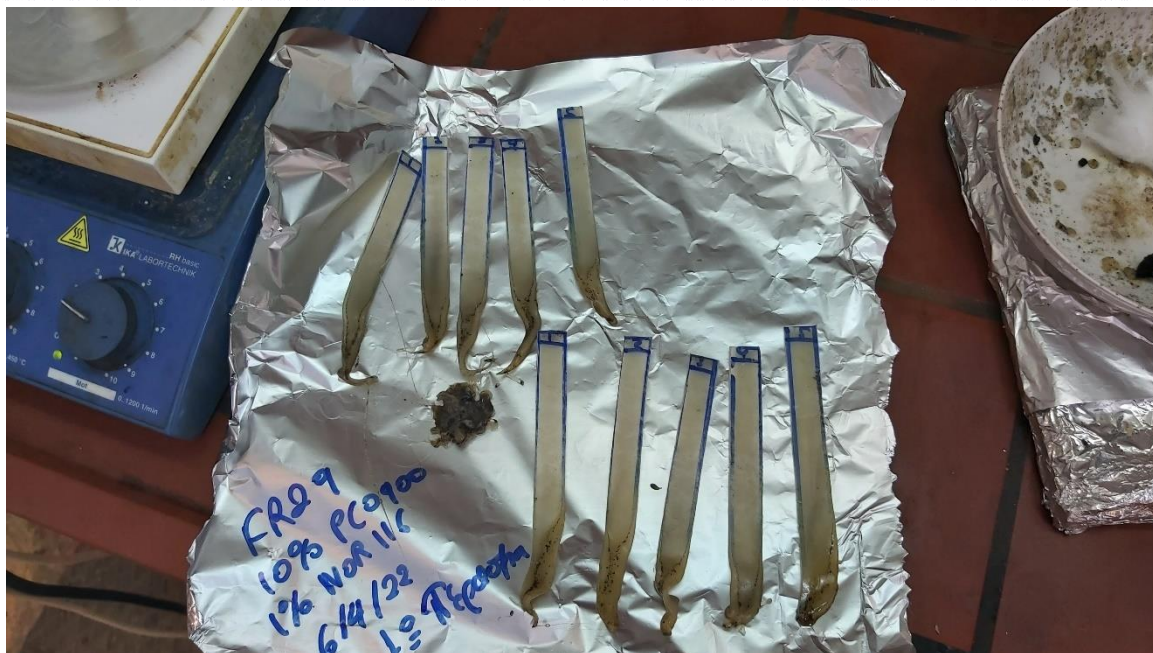
Διάγραμμα 18: TGA συστάσεων με βάση το FR29 σε σχέση με το PP

Το $T_{5\%}$ μειώνεται όπως και στις προηγούμενες συστάσεις, και η μείωση αυτή οφείλεται στο NOR116 όπως και στο FR22 διότι απελευθερώνει αμμωνία. Σε αντίθεση όμως με το FR3 και FR22 στην συγκεκριμένη περίπτωση στο FR29 παρατηρείται αποικοδόμηση ενός σταδίου και πολύ χαμηλό υπόλειμμα, κοντά σε αυτό του παρθένου πολυπροπυλενίου, μίας και οι συστάσεις με βάση αυτό λειτουργούν με μηχανισμό αέριας φάσης, χωρίς την δημιουργία απανθρακόματος (char) στα δοκίμια καύσης, πράγμα που φαίνεται και από την Εικόνα 40, Εικόνα 41 και Εικόνα 42.

6.4.2. Έλεγχος Πυρανθεκτικότητας (UL94)



Διάγραμμα 19: Πυρανθεκτικότητα FR29 μετά από 1ο και 2ο πέρασμα από τον εκβολέα

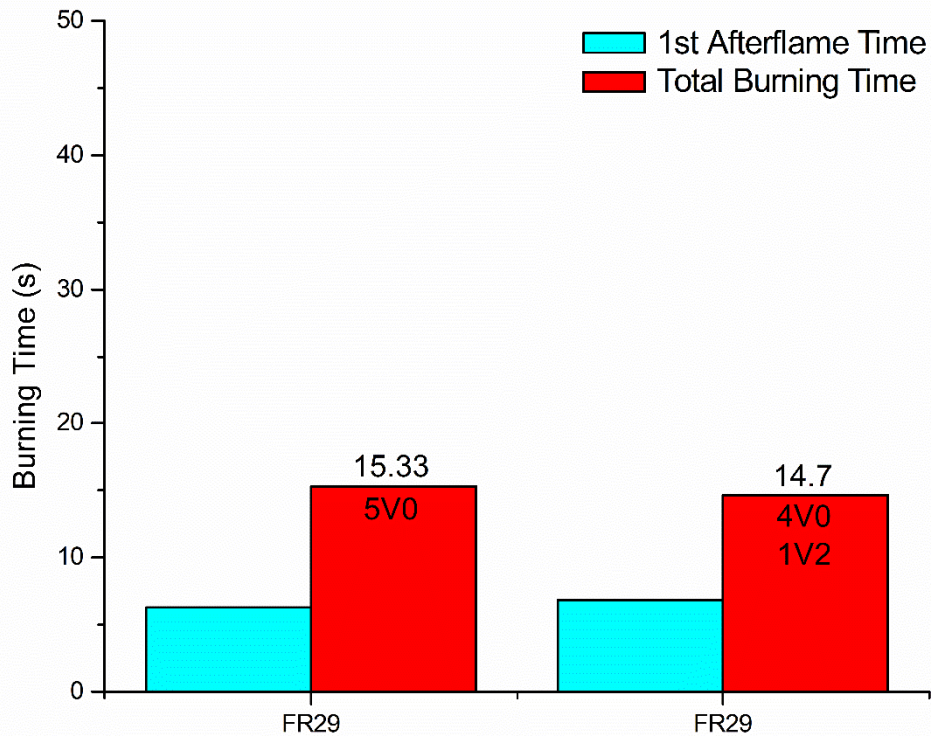


Εικόνα 40: Δείγματα FR29 1^ο πέρασμα μετά την καύση



Εικόνα 41: Δείγματα FR29 2^ο πέρασμα μετά την καύση

Η κατάταξη που πάρθηκε δεν ήταν η αναμενόμενη μίας και ορισμένες φορές το βαμβάκι άναβε φωτιά, κατατάσσοντας το στην κατηγορία V2, παρόλο που οι τελικοί χρόνοι καύσης παρέμεναν κάτω από 30 δευτερόλεπτα. Εξετάστηκε η ομογένεια, αν παίζει κάποιο ρόλο, περνώντας το από τον εκβολέα δεύτερη φορά. Ωστόσο τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια και ο χρόνος καύσης δεν μεταβλήθηκε επίσης.

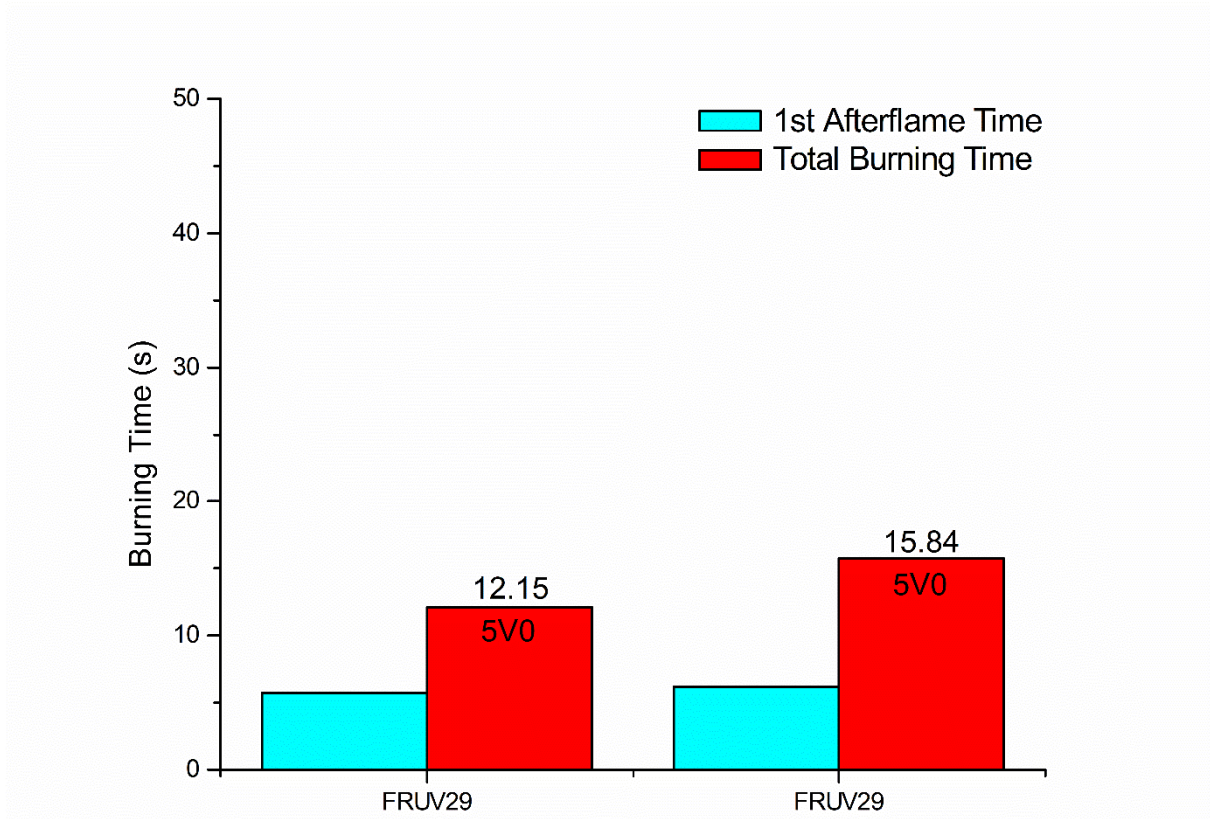


Διάγραμμα 20: Πυρανθεκτικότητα FR29

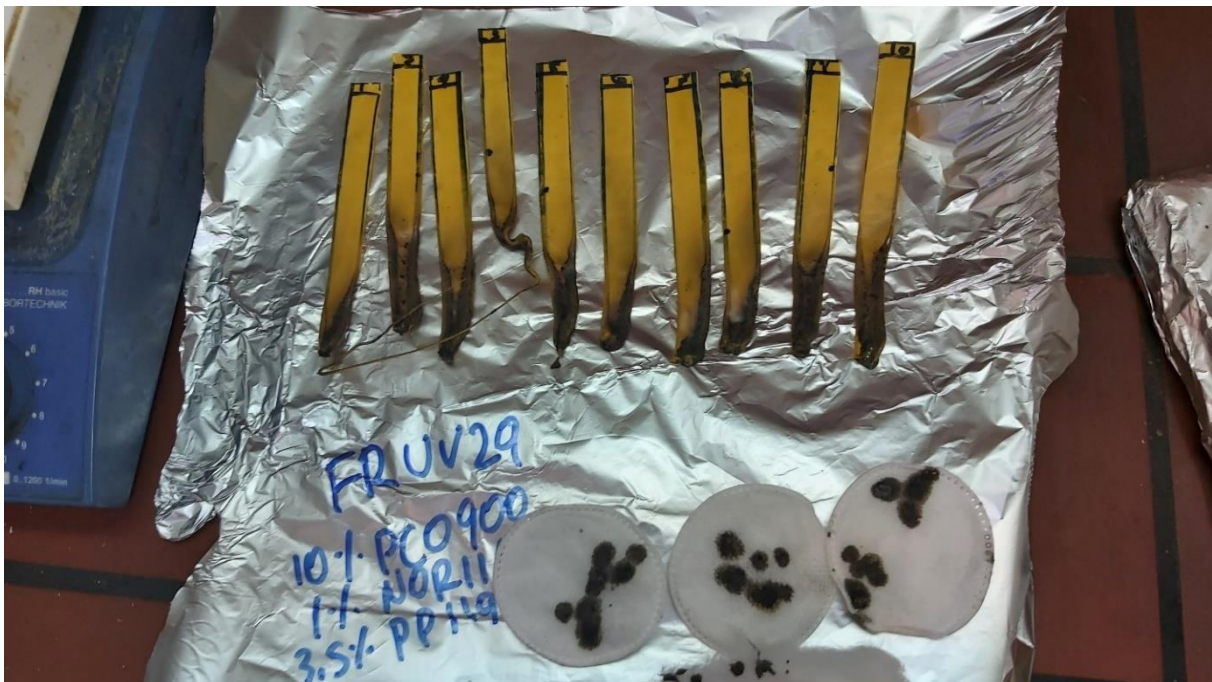
Εξαιτίας των συγκεκριμένων αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα προσδιορισμού της πυρανθεκτικότητας για την συγκεκριμένη σύσταση.

Η κατάταξη στην μία πεντάδα δειγμάτων ήταν V0, ενώ στην άλλη βρέθηκε ένα V2, κάνοντας έτσι την κατάταξη να είναι όλη V2. Ουσιαστικά το φαινόμενο του ανάμματος του βαμβακιού είναι σχετικά τυχαίο. Οι χρόνοι καύσης παρέμειναν στα ίδια επίπεδα.

Τέλος προστέθηκε και η χρωστική στην συγκεκριμένη σύσταση και πραγματοποιήθηκε μεγάλη παραγωγή της (3 kg). Παρατηρήθηκε πως οι χρόνοι καύσης, παρέμειναν στα ίδια επίπεδα, όμως η κατηγοριοποίηση της πυρανθεκτικότητας φαίνεται να βοηθήθηκε μίας και οι δύο πεντάδες δειγμάτων έδωσαν 5V0.

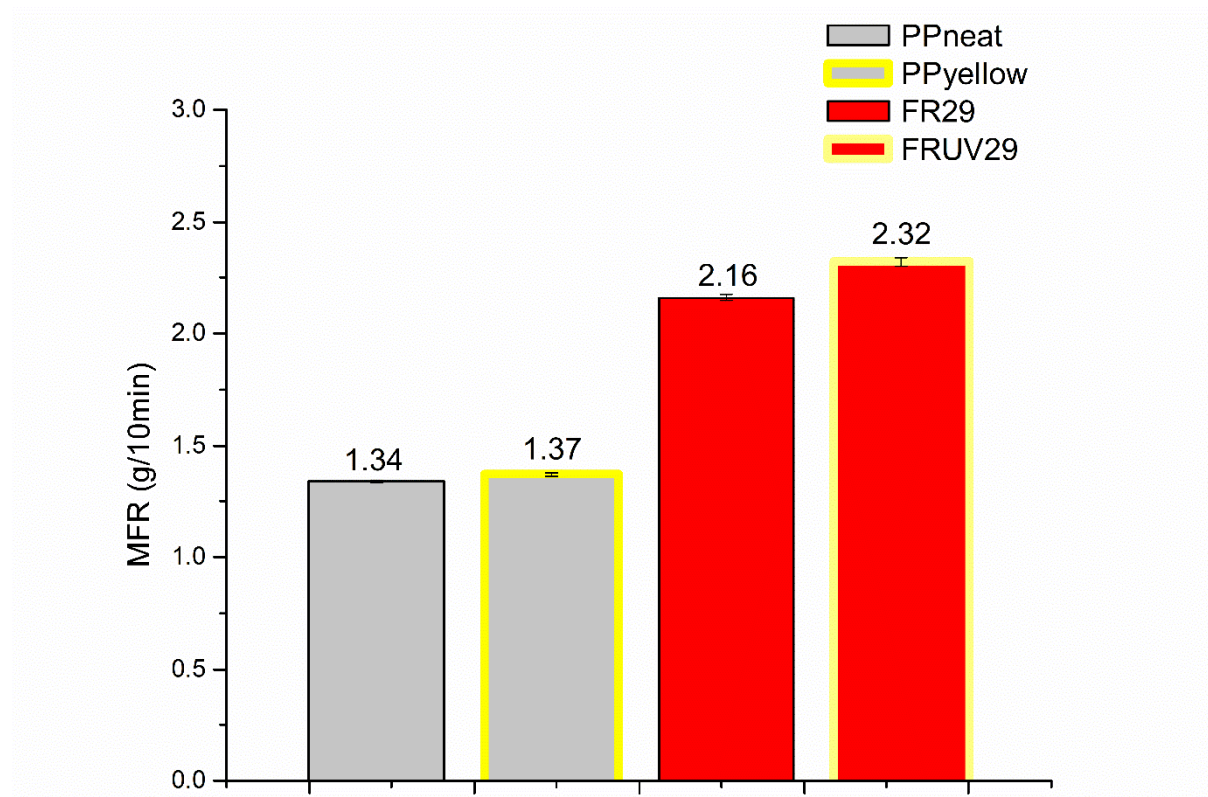


Διάγραμμα 21: Πυρανθεκτικότητα FRUV29



Εικόνα 42: Δείγματα FRUV29 μετά την καύση

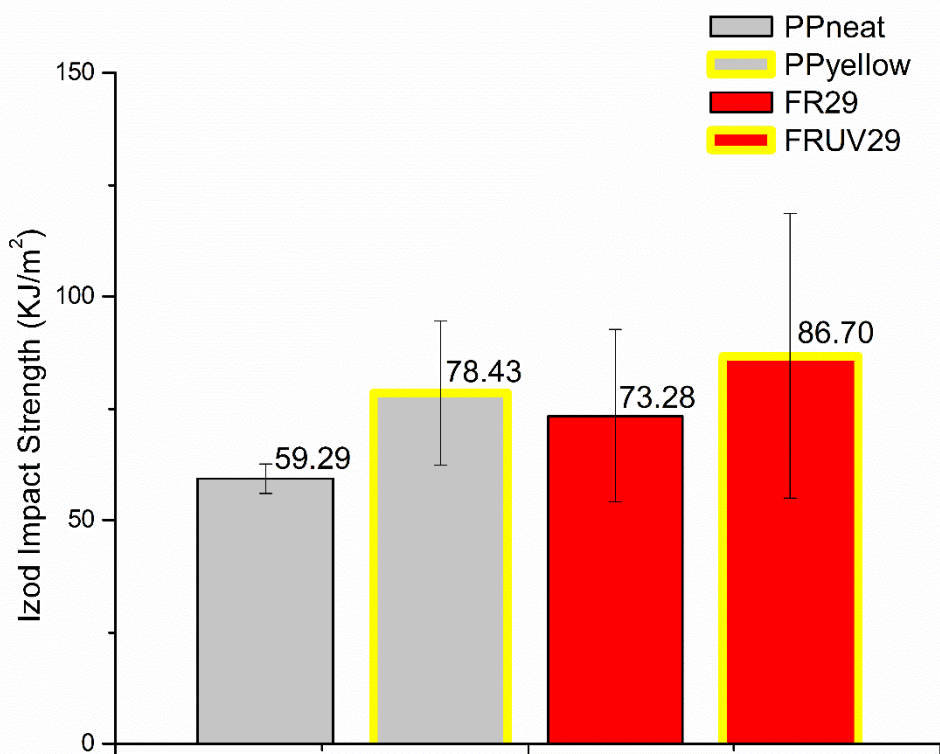
6.4.3. Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)



Διάγραμμα 22: Σύγκριση ρυθμών ροής τήγματος σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR29

Ο ρυθμός ροής τήγματος το FR29 είναι μεγαλύτερος από το παρθένο πολυπροπυλένιο όπως και στο FR22. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται στο NOR116, το οποίο είναι λεπτόρρευστο σαν υλικό αλλά και την χρωστική. Με την προσθήκη της χρωστικής, παρατηρείται αύξηση και στα δύο υλικά όπως διαπιστώθηκε και από τις προηγούμενες συστάσεις. Η αύξηση αυτή δεν είναι απαγορευτική κατά την επεξεργασία και μορφοποίηση του υλικού με σκοπό την παραγωγή σωλήνων προστασίας καλωδίων.

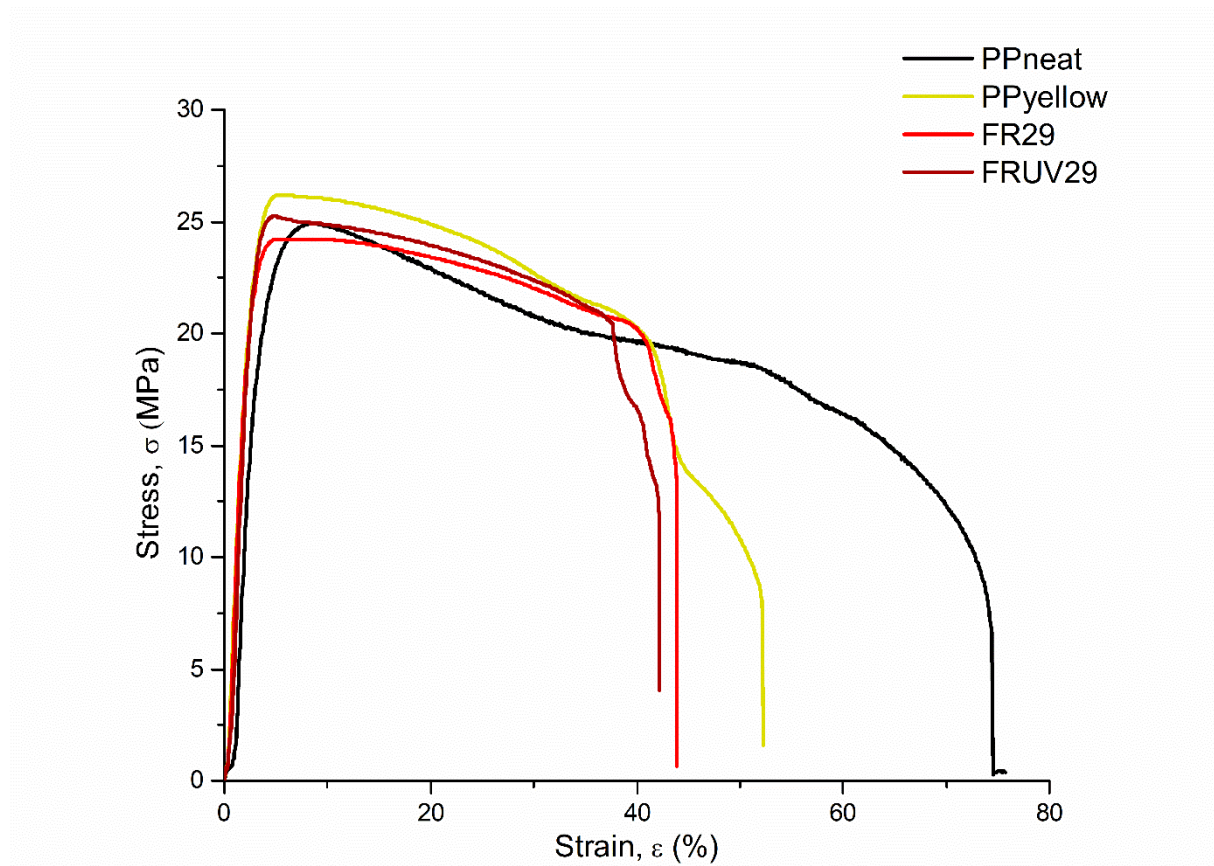
6.4.4. Μηχανικές ιδιότητες



Διάγραμμα 23: Σύγκριση αντοχής κρούσης σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR29

Η μειονεκτική συμπεριφορά των συστάσεων με βάση το FR3 και FR22 όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες τους και κυρίως την αντοχή στην κρούση, οδήγησε στην ανάγκη δημιουργίας μίας νέας σύστασης. Αυτός ήταν και ο λόγος που δημιουργήθηκε η σύσταση FR29. Η μειονεκτική θέση που βρίσκονται τα άλλα δύο υλικά, οφείλεται στην μεγάλη ποσότητα προσθέτου που διαθέτουν. Έτσι χρησιμοποιήθηκε το Aflammit PCO900, το οποίο σε συνδυασμό με το NOR116, δρα στην αέρια φάση, με αποτέλεσμα να χρειάζεται και λιγότερο ποσοστό σε σχέση με τις άλλες 2 συστάσεις. Η διαφορά αυτή (σχεδόν το μισό ποσοστό σε πρόσθετα), οδήγησε όντως σε ενίσχυση της αντοχής της κρούσης στο νέο υλικό όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 23, καθώς το FR29 παρουσιάζει καλή αντοχή στην κρούση, ακόμη καλύτερη και από το παρθένο

πολυπροπυλένιο με και χωρίς την χρωστική. Παρόλα αυτά παρουσιάζει επίσης μεγαλύτερο σφάλμα.



Διάγραμμα 24: Σύγκριση ρυθμών ροής τήγματος σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR29

Η αντοχή στον εφελκυσμό ανάμεσα σε FR29 και FRUV29 είναι πάρα πολύ κοντά. Επιπλέον τα δύο αυτά υλικά βρίσκονται σχεδόν ακριβώς πάνω στην γραφική του PPyellow, οπότε σε σύγκριση με τις προηγούμενες συστάσεις, εμφανίζουν και καλύτερη συμπεριφορά στην αντοχή τους στον εφελκυσμό. Οι τιμές της μέγιστης τάσης και της επιμήκυνσης στην θραύση για κάθε υλικό φαίνονται στο Πίνακα Παραρτήματος 1.

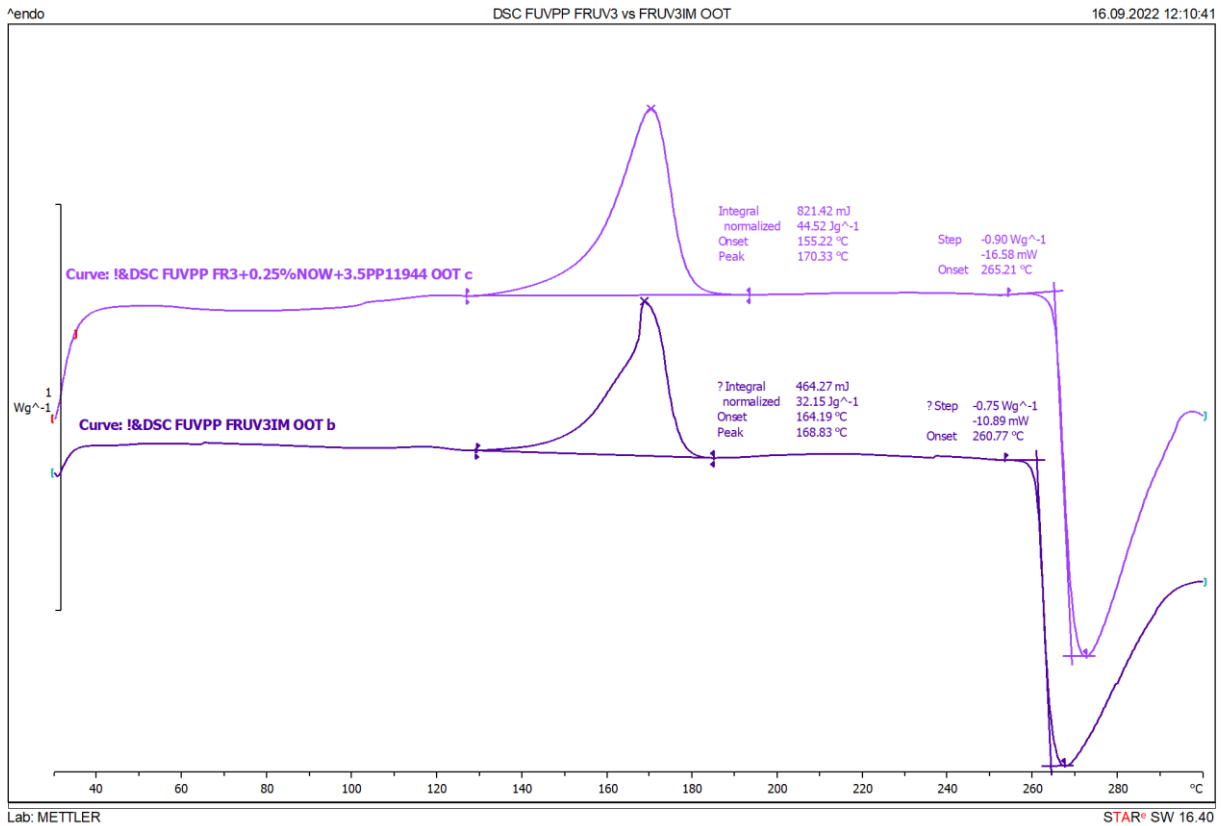
6.5. Βελτιστοποίηση Αντοχής στην κρούση FR3 και FR22

Δεν φτάνει μόνο η παρασκευή μιας νέας υποσχόμενης σύστασης, πρέπει να βρεθεί τρόπος βελτίωσης και των προηγούμενων συστάσεων. Όπως αναφέρθηκε η χαμηλή αντοχή στην κρούση που διαθέτουν οι συστάσεις με βάση το FR3 και FR22 είναι λογική μιας και περιέχουν αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό σε πρόσθετα σε σχέση με αυτές με βάση το FR29 (Σχεδόν Διπλάσια). Όπως αναφέρθηκε το FR3, λειτουργεί με μηχανισμό διόγκωσης και το FR22 εν μέρη με το ίδιο μηχανισμό, σε αντίθεση με το FR29 που δρα εξολοκλήρου με μηχανισμό αέρια φάσης, γι' αυτό και απαιτούν μεγαλύτερο ποσοστό σε πρόσθετα.

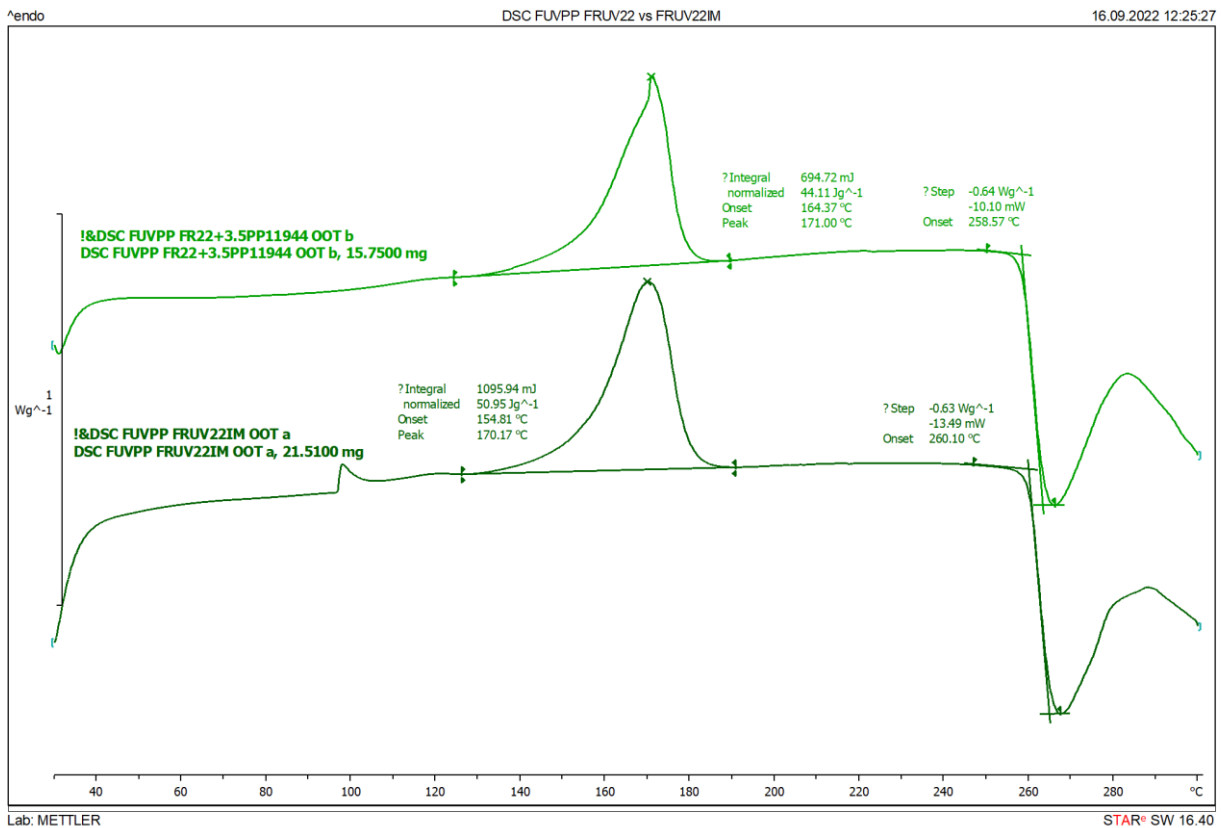
Εξαιτίας της παραπάνω παρατήρησης κρίθηκε αναγκαία η προσθήκη ενός ενισχυτικού κρούσης (impact modifier) μέσα στις συστάσεις των δύο συγκεκριμένων υλικών. Το συγκεκριμένο ενισχυτικό κρούσης (impact modifier) που χρησιμοποιείται (Πίνακας 6) αποτελείται από ισοτακτικό πολυπροπυλένιο με τυχαία κατανομή αιθυλενίου [37] και αρχικά έγινε δοκιμή προσθήκης 2 wt% και αργότερα 5 wt% από αυτόν στο FRUV3 εξετάζοντας την επιρροή που είχε στην πυρανθεκτικότητα, πριν την επανεξέταση των μηχανικών ιδιοτήτων.

6.5.1. Θερμικές Ιδιότητες

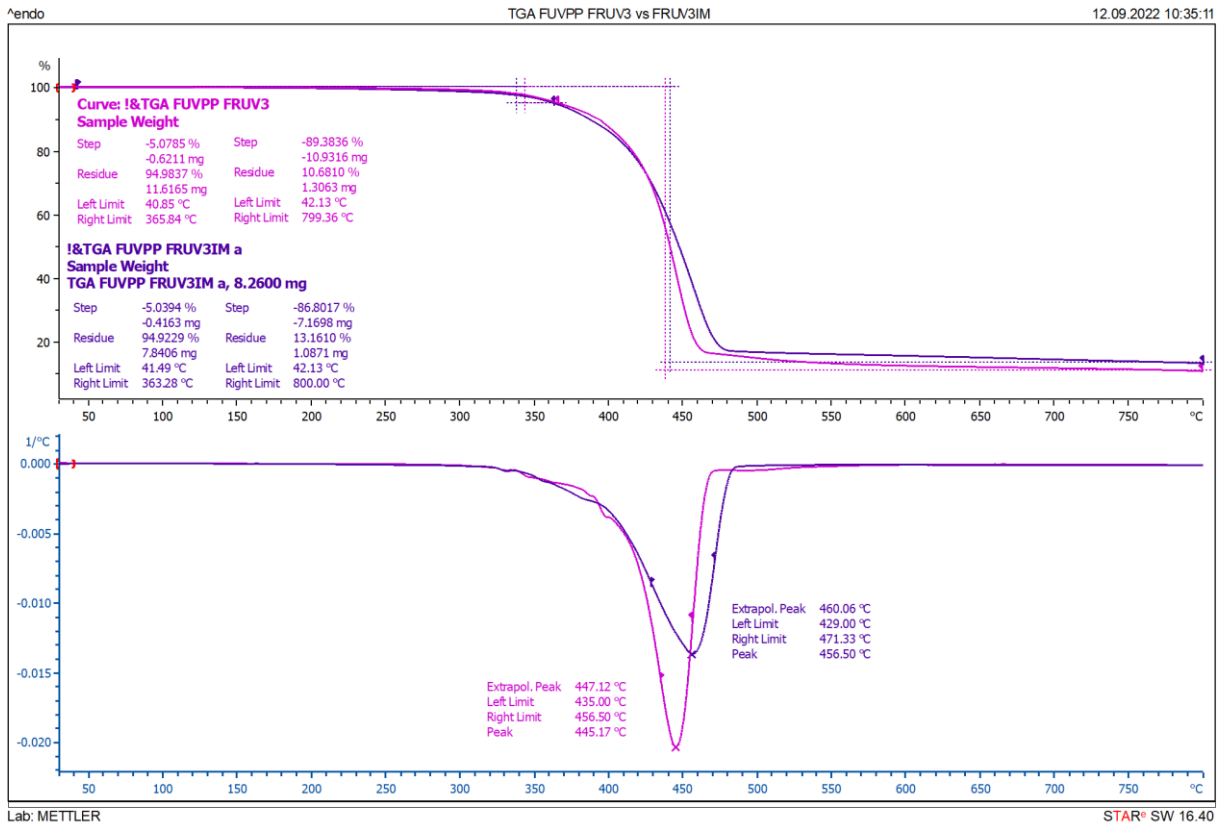
Το ενισχυτικό κρούσης δεν επηρεάζει την θερμοκρασία έναρξης οξείδωσης σε καμία από τις 2 συστάσεις. Η θερμοκρασία εξακολουθεί να είναι μεγαλύτερη από αυτή του παρθένου πολυπροπυλενίου, που είναι και επιθυμητό. Τα TGA δεν φαίνονται να επηρεάζονται σημαντικά ούτε αυτά, με την προσθήκη του ενισχυτικού κρούσης.



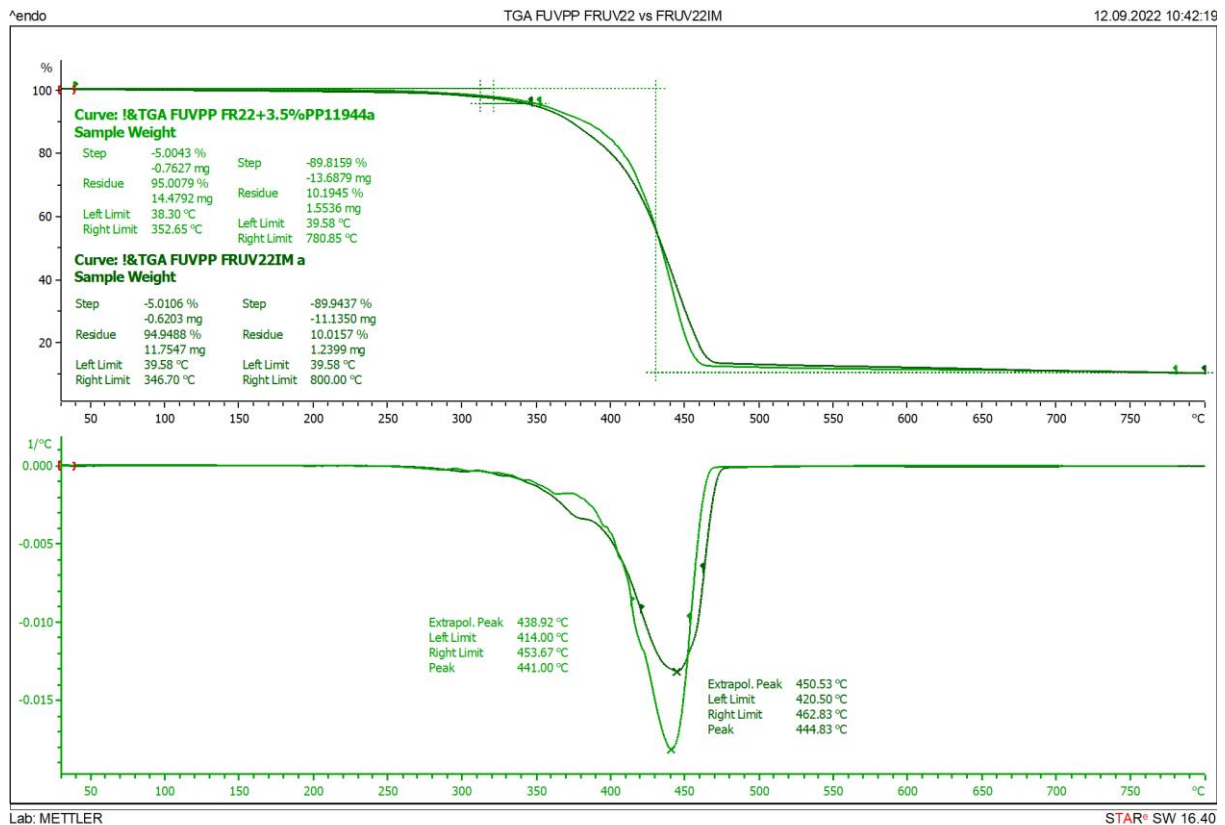
Διάγραμμα 25: Σύγκριση DSC FR3 με και χωρίς ενισχυτικό κρούσης



Διάγραμμα 26: Σύγκριση DSC FR22 με και χωρίς ενισχυτικό κρούσης

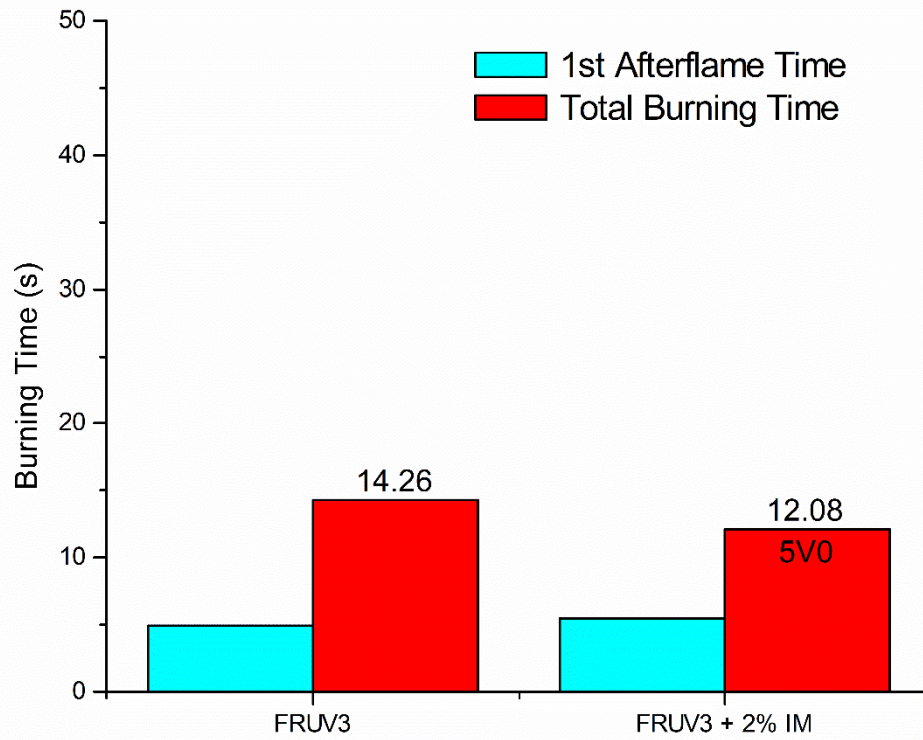


Διάγραμμα 28: Σύγκριση TGA FR3 με και χωρίς ενισχυτικό κρούσης



Διάγραμμα 27: Σύγκριση TGA FR22 με και χωρίς ενισχυτικό κρούσης

6.5.2. Έλεγχος Πυρανθεκτικότητας (UL94)

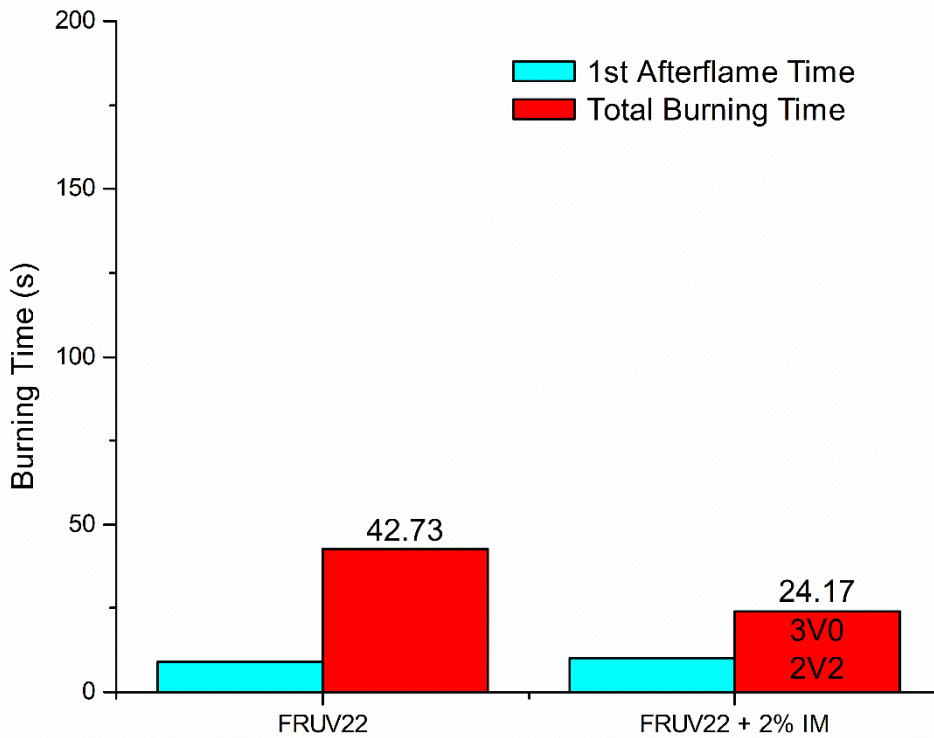


Διάγραμμα 29: Επιρροή 2% Impact Modifier στην πυρανθεκτικότητα του FR3



Εικόνα 43: Δείγματα FR3 + 2% Impact Modifier μετά την καύση

Η προσθήκη του 2 wt% ενισχυτικού κρούσης μείωσε ελάχιστα τον χρόνο καύσης και διατήρησε την κατάταξη του UL94 που είχε και το υλικό χωρίς αυτόν, V0. Έτσι δοκιμάστηκε και στο FR22.



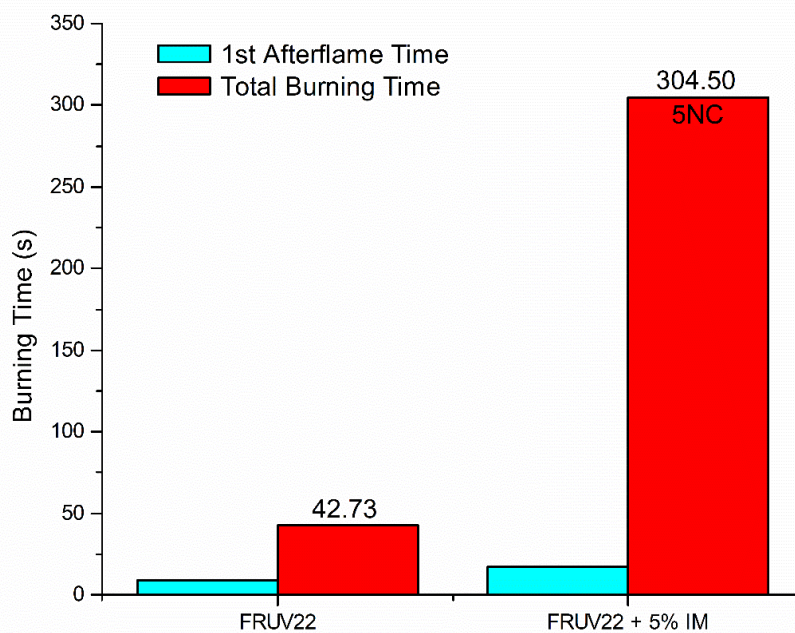
Διάγραμμα 30: Επιρροή 2% Impact Modifier στην πυρανθεκτικότητα του FR22



Εικόνα 44: Δείγματα FR22 + 2% Impact Modifier μετά την καύση

Όπως και στην σύσταση με μηχανισμό στερεής φάσης, έτσι και εδώ δεν επηρεάστηκε αρνητικά η πυρανθεκτικότητα του FRUV2. Οι χρόνοι καύσης μειώθηκαν και εμφανίστηκαν και ορισμένα δείγματα κατάταξης V0, αν και η τελική κατηγορία είναι V2 μίας και υπάρχουν δείγματα που την εμφάνισαν. Έστω και ένα δείγμα να έχει χειρότερη κατηγορία, αυτή είναι που καθορίζει το τελικό υλικό. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το V2 είναι το αναμενόμενο για τους λόγους που ήδη αναφέρθηκαν.

Το 2 wt% ενισχυτικού κρούσης, δεν επηρέασε αρνητικά την πυρανθεκτικότητα, έτσι επιχειρήθηκε η δοκιμή προσθήκης και 5 wt% στο FR22.



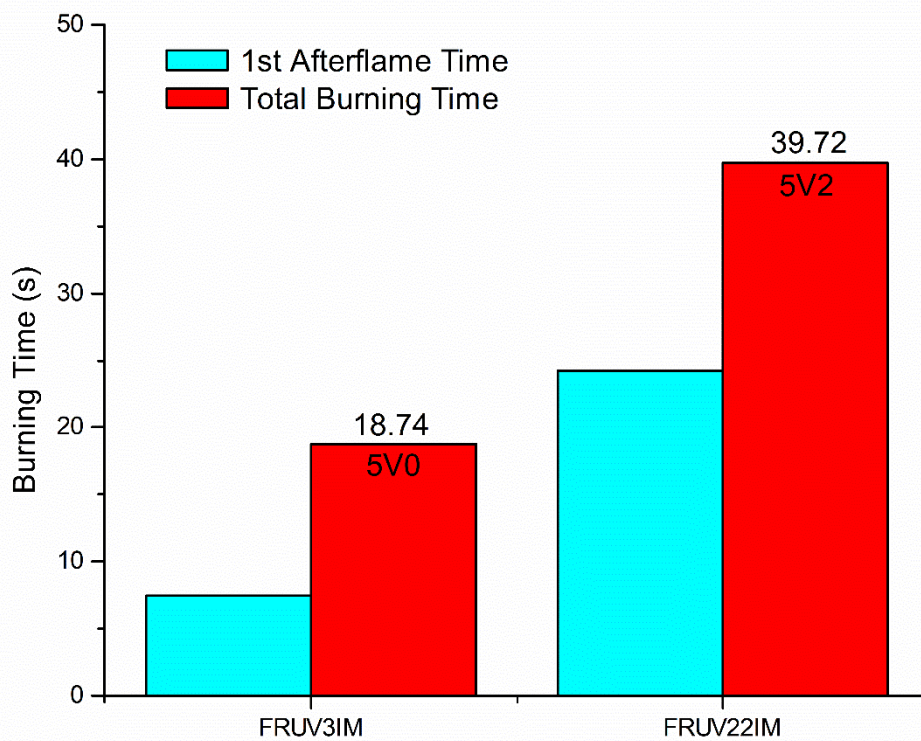
Διάγραμμα 31: Επιρροή 5% Impact Modifier στην πυρανθεκτικότητα του FR22



Εικόνα 45: Δείγματα FR22 + 5% Impact Modifier μετά την καύση

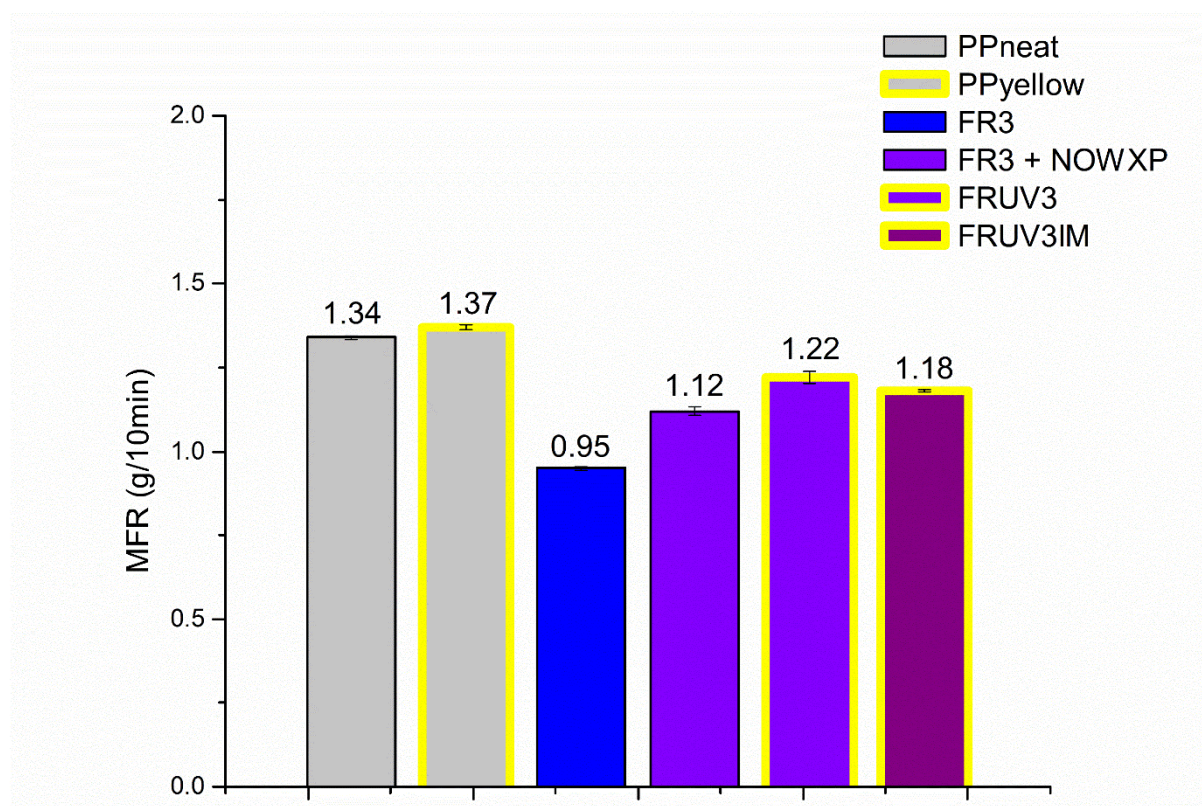
Η προσθήκη του ενισχυτικού κρούσης στο 5 wt%, κατέστρεψε την καλή συμπεριφορά που είχε το υλικό στην πυρανθεκτικότητα. Οι χρόνοι καύσεις αυξήθηκαν κατά πολύ, και τα όλα δείγματα καήκαν ολοκληρωτικά, κατατάσσοντας τα στην κατηγορία not classified. Εξαιτίας αυτού, δεν εξετάστηκε η συγκεκριμένη ποσότητα ενισχυτικού κρούσης στο FR3, και κρατήθηκε η αρχική ποσότητα που δοκιμάστηκε.

Αφού βρέθηκε έτσι το απαραίτητο ποσοστό ενισχυτικού κρούσης έγινε μεγάλη παραγωγή των συστάσεων με το ενισχυτικό (3 Kg) αυτών και πραγματοποιήθηκε ακόμη ένας έλεγχος της πυρανθεκτικότητας με τα πιο κάτω αποτελέσματα.



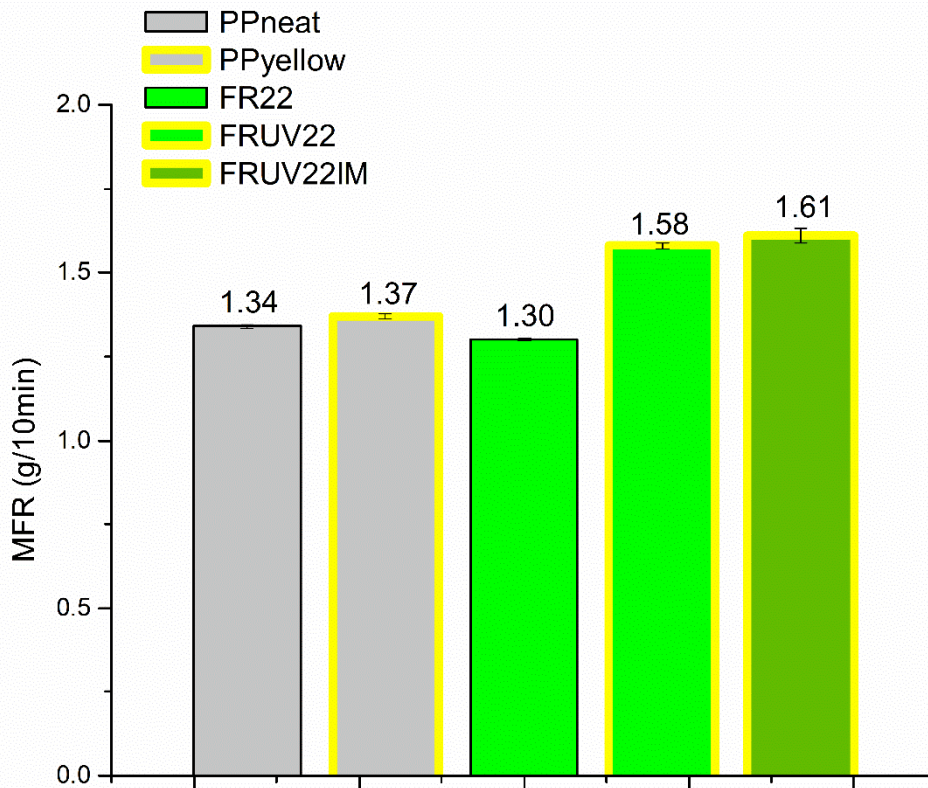
Διάγραμμα 32: Πυρανθεκτικότητα FRUV3IM και FRUV22IM (large scale)

6.5.3. Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)



Διάγραμμα 33: Σύγκριση ρυθμών ροής τήγματος σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR3, μαζί με το Impact Modifier

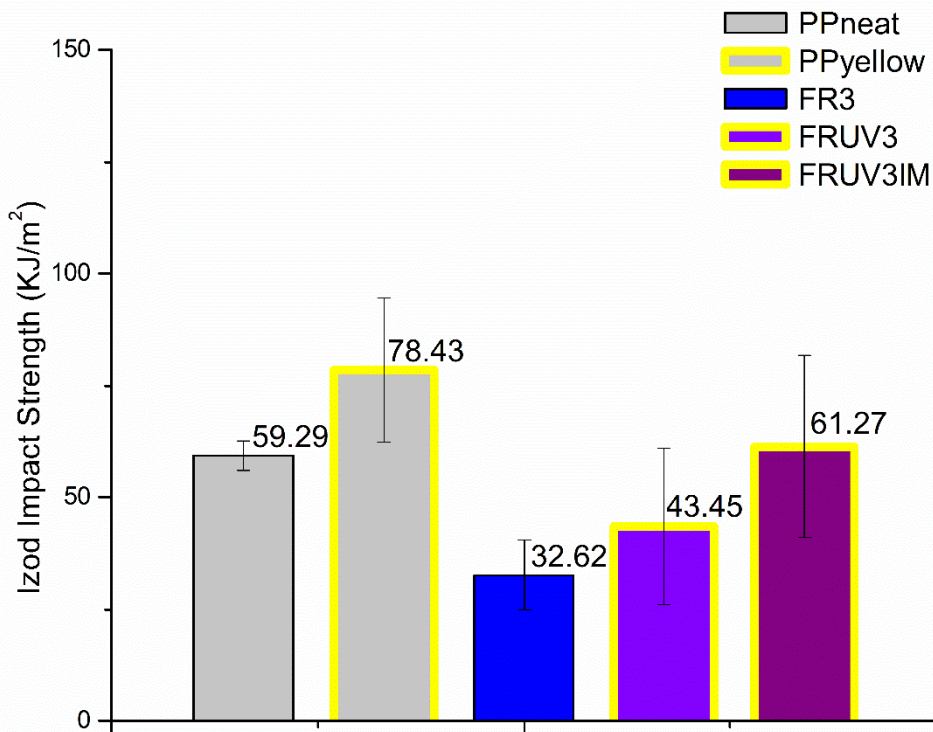
Η προσθήκη του ενισχυτικού κρούσης ρίχνει λίγο τον ρυθμό ροής τήγματος, παρόλα αυτά παραμένει στα ίδια επίπεδα με τις υπόλοιπες συστάσεις του FR3 χωρίς αυτόν και είναι και πολύ κοντά και στο παρθένο πολυπροπυλένιο με και χωρίς χρωστική .



Διάγραμμα 34: Σύγκριση ρυθμών ροής τήγματος σκέτου PP και συστάσεων με βάση το FR22, μαζί με το Impact Modifier

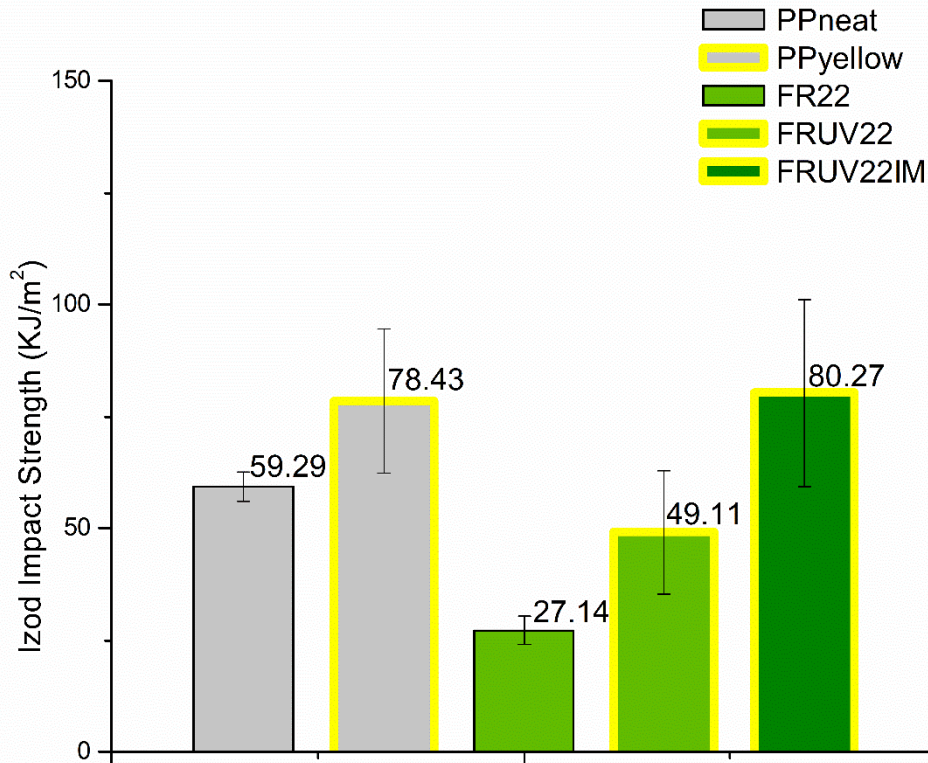
Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται μικρή αύξηση του ρυθμού ροής τήγματος με την προσθήκη του ενισχυτικού κρούσης. Η αύξηση αυτή δεν είναι σημαντική, οπότε θεωρείται πως το ενισχυτικό δεν επηρέασε καθόλου το τελικό αποτέλεσμα.

6.5.4. Μηχανικές ιδιότητες



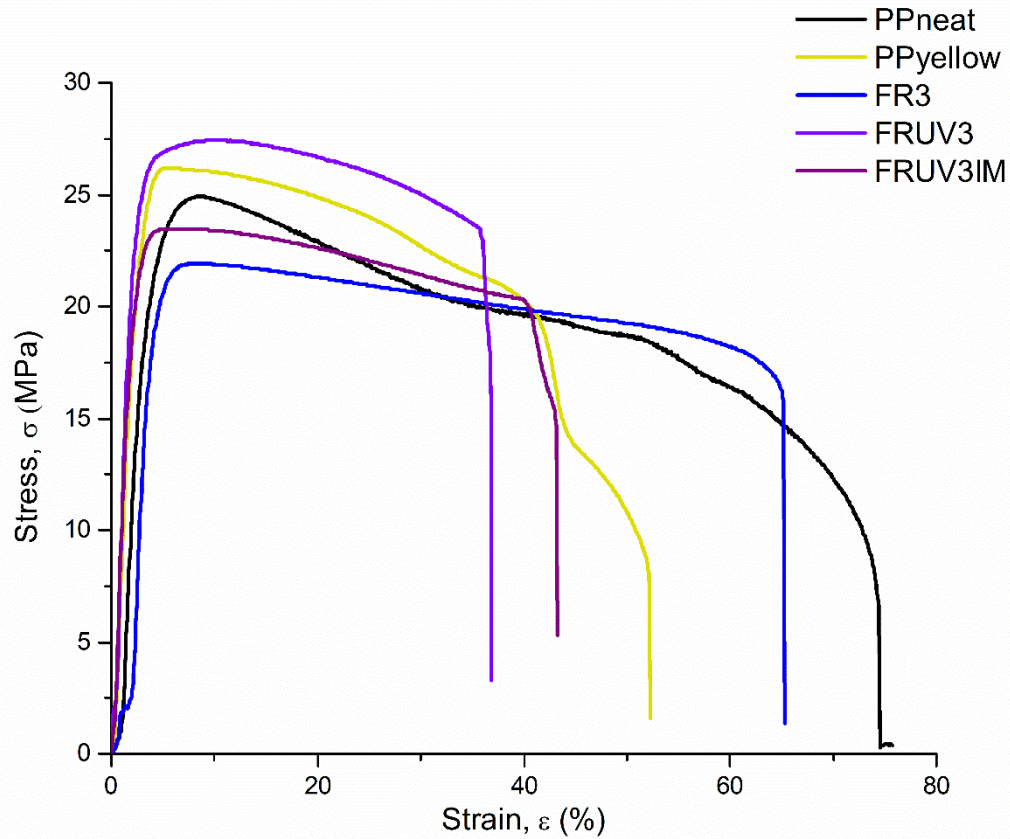
Διάγραμμα 35: Επίδραση του ενισχυτικού στην αντοχή κρούσης για το FRUV3IM

Όπως είναι εμφανές το ενισχυτικό κρούσης όντως βελτίωσε την αντοχή στην κρούση του FRUV3, αυξάνοντας την αρκετά, περνώντας ακόμη και αυτή του παρθένου πολυπροπυλενίου. Άρα όντως το 2% ενισχυτικό κρούσης ήταν αρκετό για την βελτίωση της, χωρίς να χαλάσει την συμπεριφορά που είχε το υλικό κατά τον προσδιορισμό της πυρανθεκτικότητας.



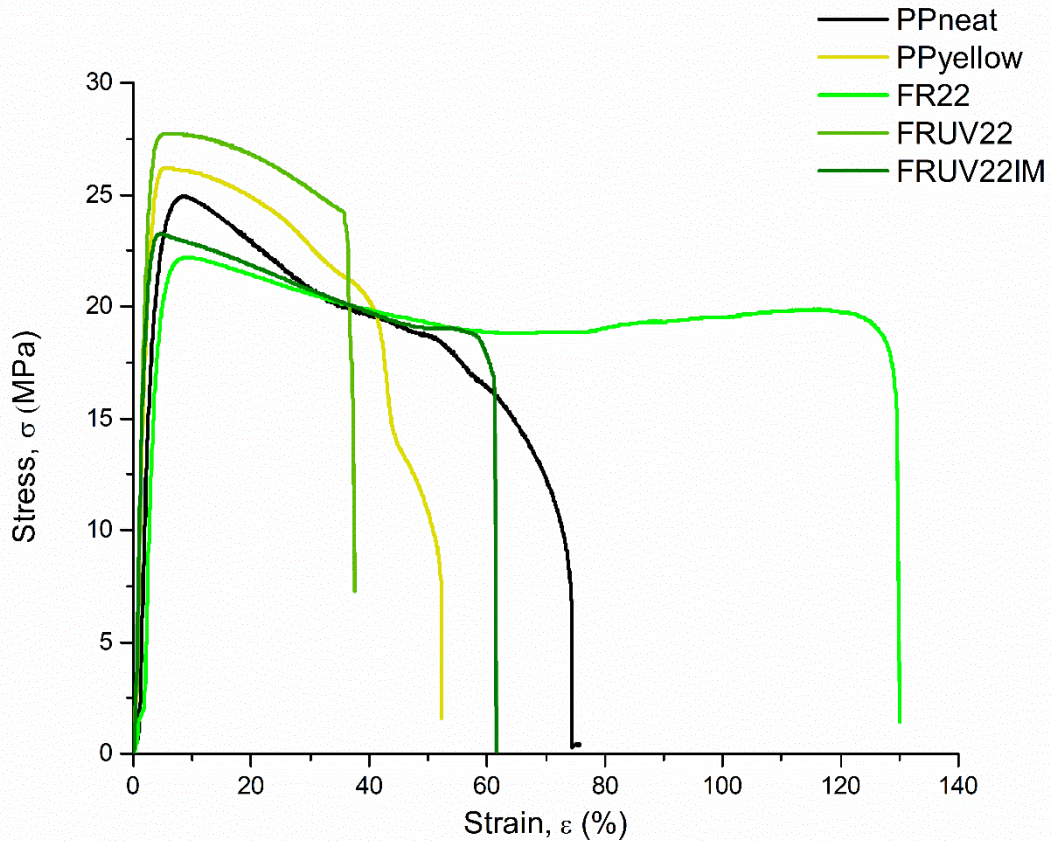
Διάγραμμα 36: Επίδραση του ενισχυτικού στην αντοχή κρούσης για το FRUV22IM

Στο FR22 όπως και στο FR3, αυξήθηκε η αντοχή στην κρούση με την προσθήκη του. Σε αυτή την περίπτωση η αύξηση ήταν αρκετά περισσότερα ξεπερνώντας και το παρθένο πολυπροπυλένιο αλλά και το βαμμένο παρθένο πολυπροπυλένιο. Άρα και σε αυτή την περίπτωση το 2% ενισχυτικού κρούσης ήταν αρκετό για την βελτίωση της αντοχής, χωρίς να χαλάσει την συμπεριφορά που είχε το υλικό κατά το προσδιορισμό της πυρανθεκτικότητας.



Διάγραμμα 37: Επίδραση του ενισχυτικού στην αντοχή εφελκυσμού για το FRUV3IM

Η προσθήκη του ενισχυτικού κρούσης, παρατηρήθηκε πως είχε επιρροή και στην αντοχή προς εφελκυσμό μιας και η επιμήκυνση στην θραύση (% strain) αυξήθηκε με την προσθήκη του και έφτασε πολύ κοντά σε αυτή του πολυπροπυλενίου με την χρωστική. Οι τιμές της μέγιστης τάσης και της επιμήκυνσης στην θραύση για κάθε υλικό φαίνονται στο Πίνακα Παραρτήματος 1.



Διάγραμμα 38: Επίδραση του ενισχυτικού στην αντοχή εφελκυσμού για το FRUV22IM

Η προσθήκη του ενισχυτικού κρούσης παρατηρήθηκε πως είχε επιρροή και στην αντοχή προς εφελκυσμό όπως και στο FR3 μιας και το % strain αυξήθηκε με την προσθήκη του ξεπερνώντας και το πολυπροπυλένιο με την χρωστική. Οι τιμές της μέγιστης τάσης και της επιμήκυνσης στην θραύση για κάθε υλικό φαίνονται στο Πίνακα Παραρτήματος 1.

Παρακάτω παρουσιάζονται μαζεμένα όλα τα αποτελέσματα των συστάσεων πριν την Θερμική γήρανση

Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	UL94 Class	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	E (GPa)	Impact Strength (KJ/m ²)	MFR (g/10min)	OOT (°C)	Total (wt%)
PP	-	25.14	75.9 ± 11.6	1.1 ± 0.0	59.29	1.34	245.77	0
PPyellow	-	26.65 ± 0.50	51.50 ± 1.60	1.26 ± 0.10	78.43	1.37	231.68	3.5
FR3	V0	20.91	66.2 ± 20.8	1.30 ± 0.10	32.62	0.95	239.10	25
FRUV3	V0	26.92 ± 0.88	40.61 ± 4.61	1.65 ± 0.23	43.45	1.22	265.21	28.75
FRUV3IM	V0	24.14 ± 0.43	40.99 ± 4.45	1.49 ± 0.18	61.27	1.18	260.77	30.75
FR22	V2	21.03	121.8 ± 41.6	1.1 ± 0.1	27.14	1.30	256.70	20
FRUV22	V2	27.07 ± 0.78	40.80 ± 4.32	1.65 ± 0.09	49.11	1.58	258.57	23.5
FRUV22IM	V2	24.06 ± 0.75	49.77 ± 10.28	1.43 ± 0.10	80.27	1.61	260.10	25.5
FR29	V0	24.44 ± 0.40	47.63 ± 4.29	1.33 ± 0.04	73.28	2.16	252.89	11
FRUV29	V0	24.66 ± 0.47	46.93 ± 4.10	1.33 ± 0.08	86.70	2.32	260.72	14.5

Κεφάλαιο 7: Γήρανση και Χαρακτηρισμός Συστάσεων μετά από αυτήν

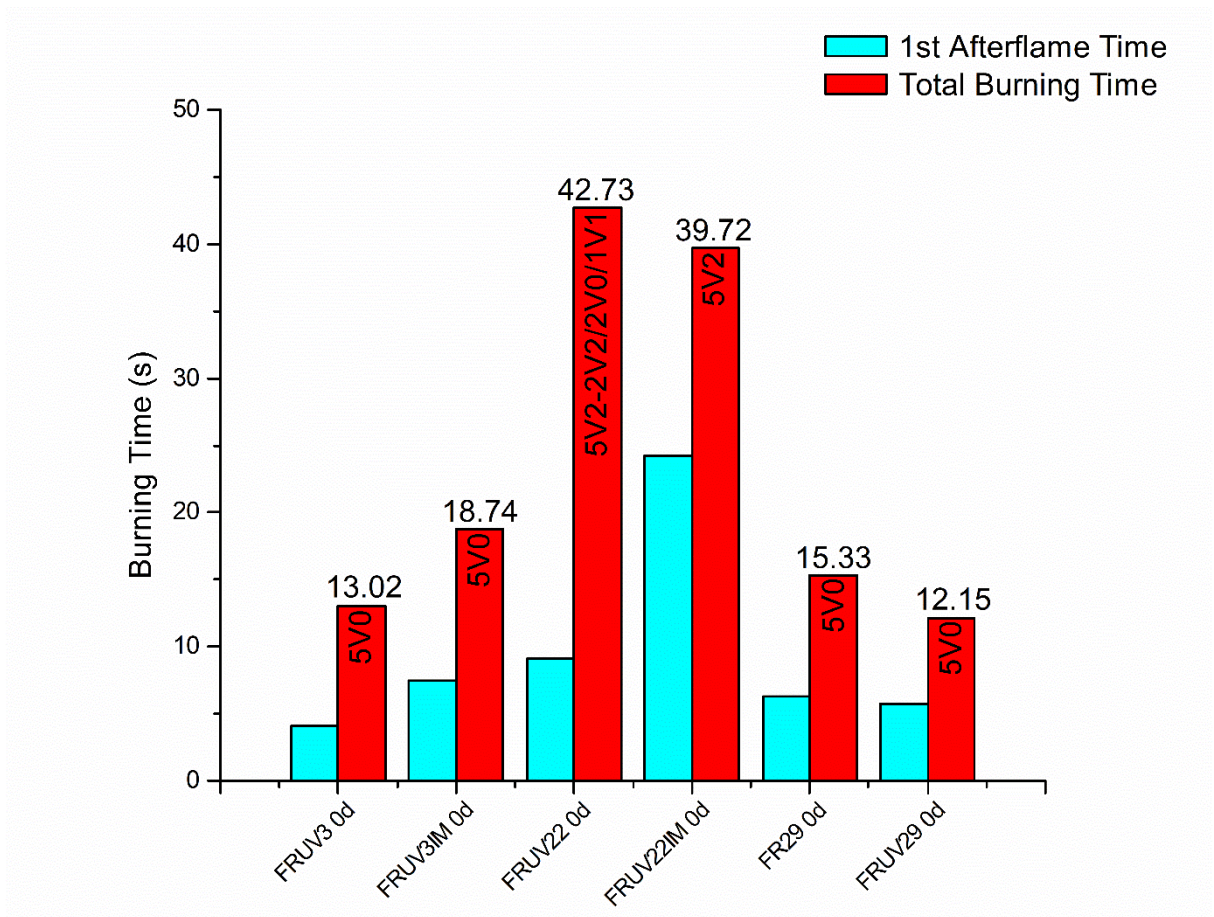
Από την μεγάλη παραγωγή των συστάσεων όπως ήδη αναφέρθηκε παρασκευάστηκαν τα κατάλληλα δοκίμια πυρανθεκτικότητας και αντοχής σε εφελκυσμό και τοποθετήθηκαν μέσα στο φούρνο, με στόχο την θερμική γήρανσή τους, όπως φαίνεται στην Εικόνα 46. Από κάθε σύσταση δημιουργήθηκαν 5 δοκίμια πυρανθεκτικότητας και 5 αντοχής σε εφελκυσμό για κάθε χρονικό όριο που τέθηκε. Δηλαδή συνολικά τοποθετήθηκαν στον φούρνο 40 δοκίμια για κάθε σύσταση για διάστημα 10, 20, 40 και 60 ημερών συνολικά. Οι συστάσεις που τοποθετήθηκαν για θερμική γήρανση και λειτουργούν με μηχανισμό στερεάς φάσης, ήταν η FRUV3 και η FRUV3IM. Με μηχανισμό στερεάς αέριας φάσης η FRUV22 και FRUV22IM και με μηχανισμό αέριας φάσης η FR29 και η FRUV29. Ουσιαστικά δεν συμπεριλήφθηκαν οι συστάσεις που πάρθηκαν από την προηγούμενη μελέτη, χωρίς τα περαιτέρω πρόσθετα για την βελτίωση των θερμικών αλλά και των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Επιπλέον, δείγματα χρωματισμένου PP, προορίστηκαν για γήρανση για να χρησιμοποιηθούν ως δείγματα αναφοράς. Όλες οι συστάσεις φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 13, τα δείγματα στο φούρνο στη Εικόνα 46 και όλες οι μετρήσεις μετά τις αναμενόμενες μέρες γήρανσης στους πίνακες του παραρτήματος.

Πίνακας 13: Συστάσεις που τοποθετήθηκαν στο φούρνο για θερμική γήρανση

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ			ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ-ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ			ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΟ ΚΡΟΥΣΗΣ	ΣΥΝΟΛΟ (wt%)
	PPM Triazine HF	Exolit AP 422	Aflammit PCO 900	Hostavin NOW XP	Flamestab NOR 116	PP 11944 (ΧΡΩΣΤΙΚΗ)		
PPyellow	-	-	-	-	-	3.5	-	3.5
FRUV3	6.25	18.75	-	0.25	-	3.5	-	28.75
FRUV3IM	6.25	18.75	-	0.25	-	3.5	2	30.75
FRUV22	4.75	14.25	-	-	1	3.5	-	23.5
FRUV22IM	4.75	14.25	-	-	1	3.5	2	25.5
FR29	-	-	10	-	1	-	-	11
FRUV29	-	-	10	-	1	3.5	-	14.5

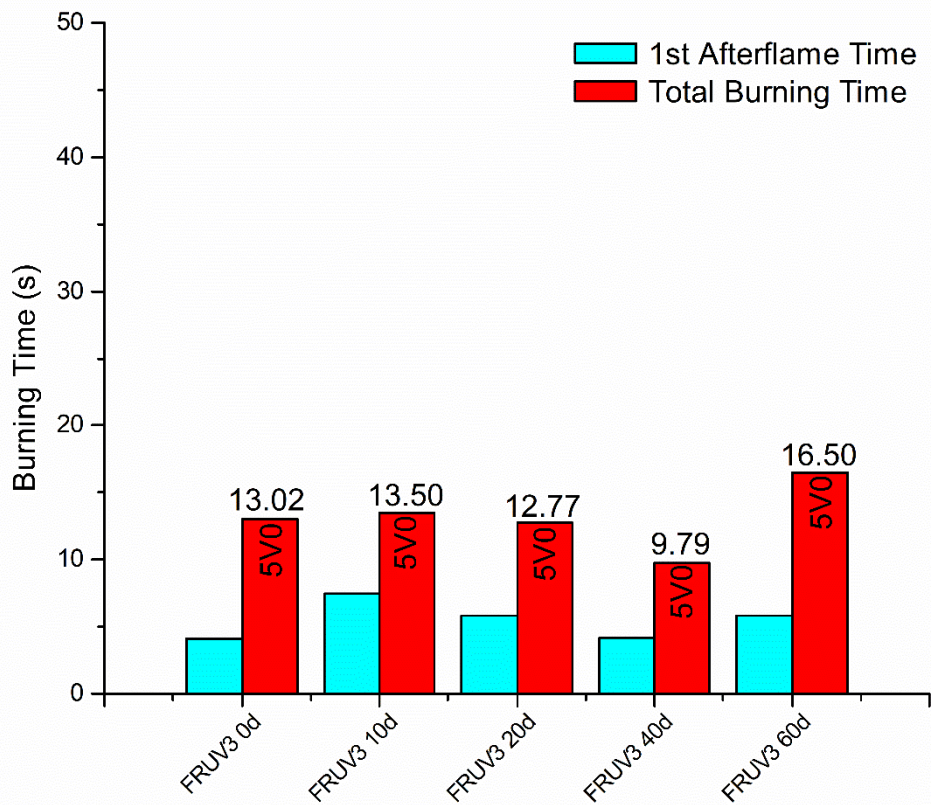


Εικόνα 46: Εσωτερικό φούρνου, τοποθέτηση δειγμάτων



Διάγραμμα 39: Πυρανθεκτικότητα των δειγμάτων πριν την Γήρανση

7.1.1. Γήρανση συστάσεων με μηχανισμό στερεάς φάσης (FR3)

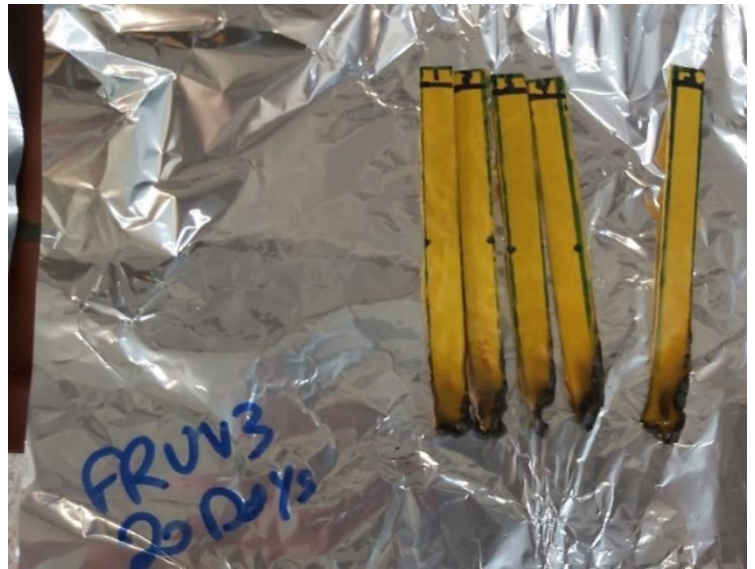


Διάγραμμα 40: Πυρανθεκτικότητα δειγμάτων FRUV3 μετά την Γήρανση

Η Πυρανθεκτικότητα του FRUV3 κατά το πέρασμα των ημερών στην θερμική γήρανση παρατηρήθηκε πως δεν επηρεάστηκε. Οι χρόνοι καύσης παρέμειναν πάνω κάτω στα ίδια επίπεδα και η κατάταξη δεν μεταβλήθηκε. Όλα τα δείγματα έβγαλαν 5V0.



Εικόνα 48: Δείγματα καύσης FRUV3 μετά από 10d γήρανσης



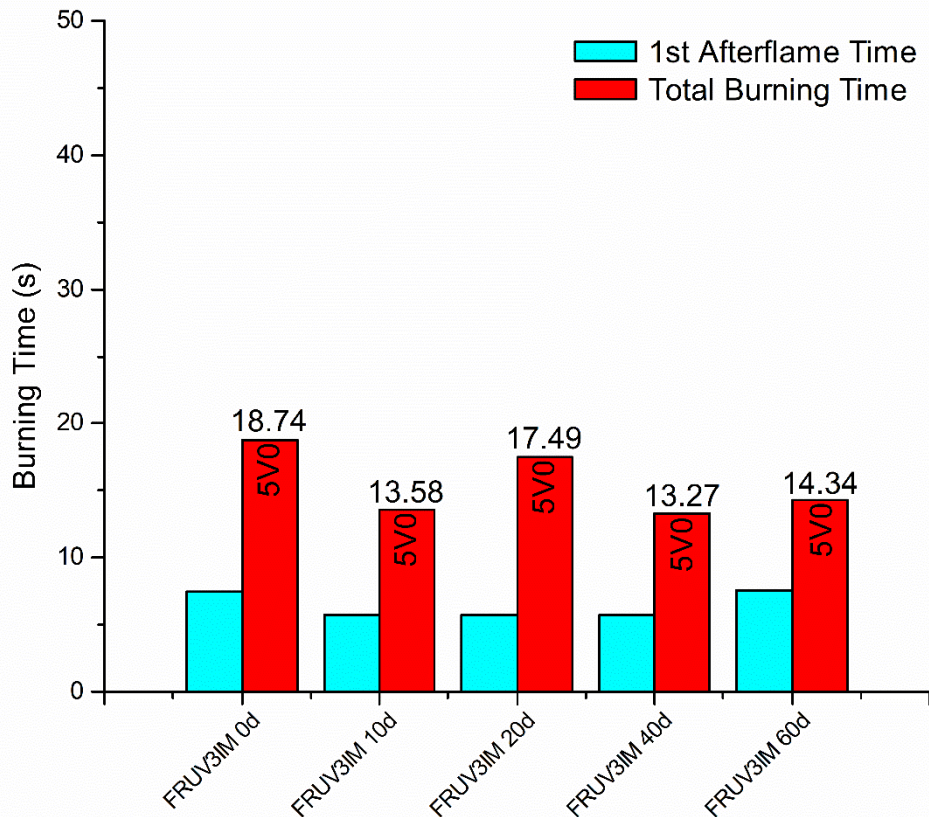
Εικόνα 47: Δείγματα καύσης FRUV3 μετά από 20d γήρανσης



Εικόνα 50: Δείγματα καύσης FRUV3 μετά από 40d γήρανσης



Εικόνα 49: Δείγματα καύσης FRUV3 μετά από 60d γήρανσης



Διάγραμμα 41: Πυρανθεκτικότητα δειγμάτων FRUV3IM μετά την Γήρανση

Όπως και στο σκέτο FRUV3, έτσι και στο FRUV3IM, το οποίο περιέχει το ενισχυτικό κρούσης, έβγαλε πολύ κοντινά αποτελέσματα κατά τον προσδιορισμό της πυρανθεκτικότητας. Οι χρόνοι καύσης έχουν πολύ μικρές διαφορές μεταξύ τους και σε όλα τα δείγματα η κατάταξη είναι η ίδια με αυτή πριν το πέρας της γήρανσης (V0). Και στις δύο περιπτώσεις το NOW XP διατήρησε την πυρανθεκτικότητα καθόλη την διάρκεια της γήρανσης, πράγμα που δεν συμβαίνει από προηγούμενη διπλωματική στο FR3.



Εικόνα 51: Δείγματα καύσης FRUV3IM μετά από 10d γήρανσης



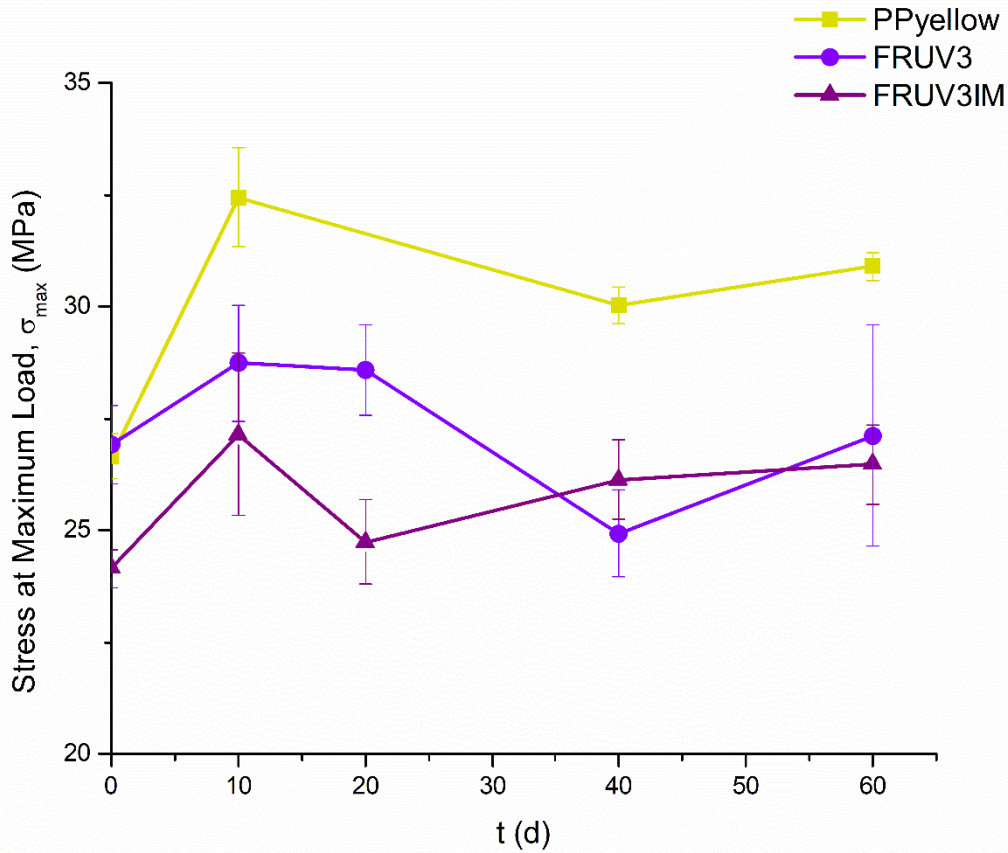
Εικόνα 52: Δείγματα καύσης FRUV3IM μετά από 20d γήρανσης



Εικόνα 53: Δείγματα καύσης FRUV3IM μετά από 40d γήρανσης

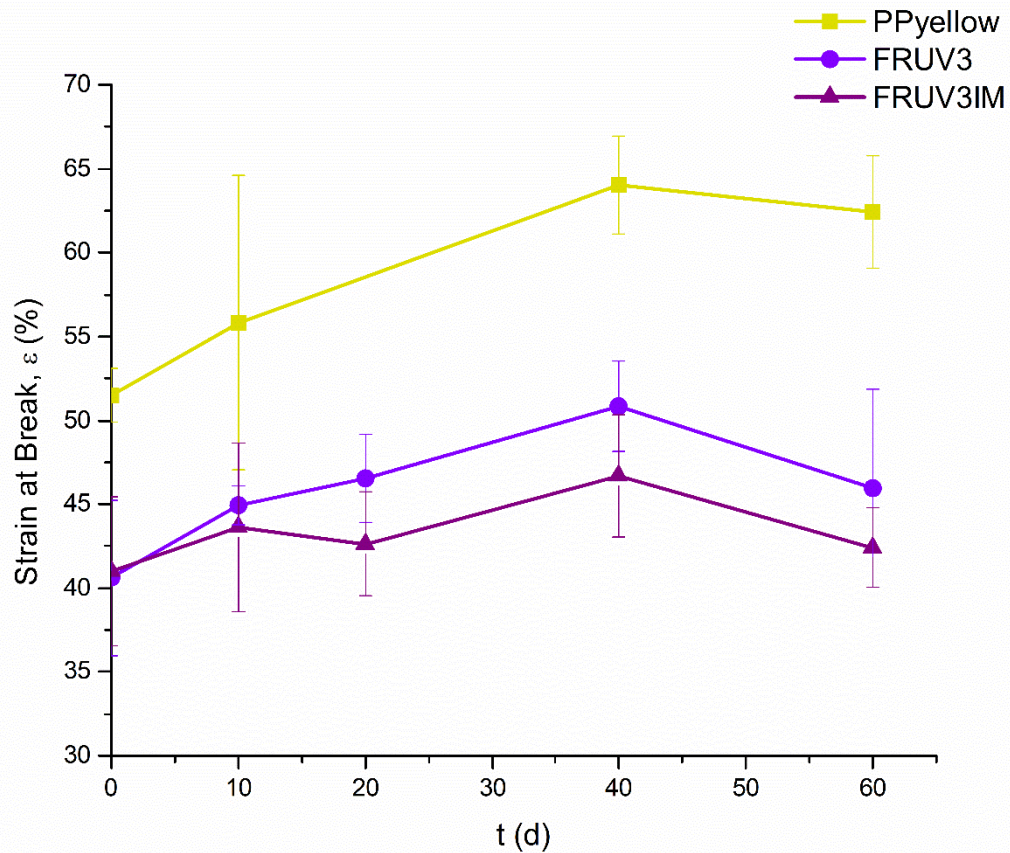


Εικόνα 54: Δείγματα καύσης FRUV3IM μετά από 60d γήρανσης



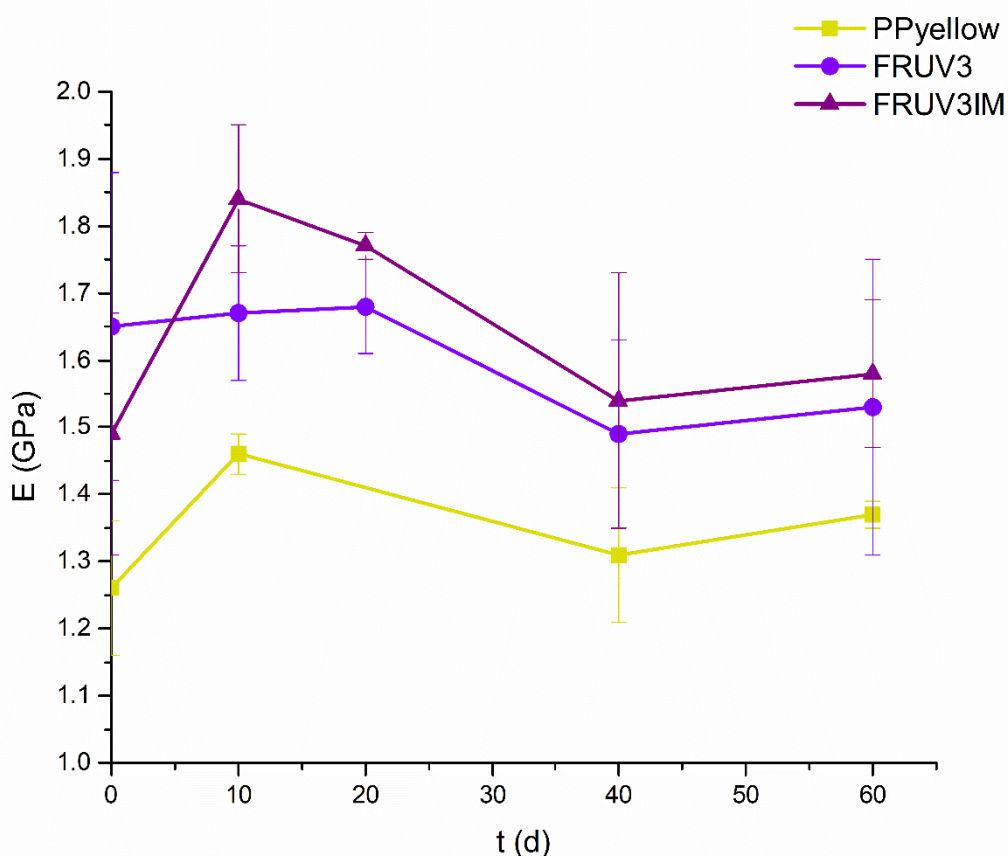
Διάγραμμα 42: Σχέση του σ_{\max} ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR3

Το PPyellow κατά το πέρας των 60 μερών γήρανσης υπέστη αύξηση 15.9% στην μέγιστη τάση που δέχεται. Το FRUV3 υπέστη αύξηση μόνο 0.70 %, ενώ το FRUV3IM 9.65%. Παρατηρείται πως η αύξηση στα 2 υλικά που περιέχουν την παρεμποδισμένη αμίνη, είναι μικρότερη, άρα όντως διατήρησαν την συγκεκριμένη ιδιότητα καλύτερα από το βαμμένο παρθένο πολυπροπυλένιο μετά το πέρας της γήρανσης.



Διάγραμμα 43: Σχέση του ε (%) ως προς τις μέρες Γήρασης για δείγματα με βάση το FR3

Η επιμήκυνση ε (%) στο σημείο που σπάει το δοκίμιο, φαίνεται πως αυξήθηκε αρκετά μετά το πέρας των 60 μερών για το βαμμένο πολυπροπυλένιο (10.93%). Όπως και στην μέγιστη τάση που δέχονται τα υλικά έτσι και εδώ η αύξηση των FRUV3 και FRUV3IM ήταν σαφώς μικρότερη, 5.36% και 1.41% αντίστοιχα. Οπότε η θερμική γήρανση δεν υποβάθμισε τα υλικά.



Διάγραμμα 44: Σχέση του E ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR3

Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας παρατηρείται αύξηση 8.73% στο PPyellow, μείωση 7.27% στο FRUV3 και αύξηση 6.04% στο FRUV3IM. Από τα δύο διαγράμματα (Διάγραμμα 43, Διάγραμμα 44) δεν παρατηρείται έντονη ευθραυστότητα (embrittlement) σε κανένα υλικό μέχρι τις 60 μέρες θερμικής γήρανσης, μίας και σε κανένα δεν παρουσιάστηκε ταυτόχρονη αύξηση E (μέτρο ελαστικότητας) και μείωση ϵ (επιμήκυνση κατά την θραύση) που υποδεικνύει την αύξηση της ψαθυρότητας ενός υλικού. Το FRUV3IM πάει καλύτερα από τα 3 εφόσον διατηρεί καλύτερα τις μηχανικές του ως προς E και ϵ .

Τα δείγματα FRUV3 και FRUV3IM που προορίζονται για εφελκυσμό μετά τις 40 μέρες παρουσίασαν χρωματική αλλαγή η οποία έγινε εντονότερη με το πέρασμα και των 60 ημερών. Το χρώμα τους έγινε πιο σκούρο, σε αντίθεση με το παρθένο βαμμένο πολυπροπυλένιο στο οποίο δεν παρατηρήθηκε κάποια χρωματική αλλαγή μετά το τέλος των 60 ημερών θερμικής γήρανσης. Να σημειωθεί πως τα δοκίμια όλα με χρωστική είχαν ακριβώς το ίδιο χρώμα πριν την γήρανση, το οποίο φαίνεται και από την Εικόνα 46 που απεικονίζει τα δείγματα μέσα στο φούρνο. Προφανώς η μεταβολή του χρώματος στην FRUV3 και FRUV3IM, οφείλεται στην παρουσία των προσθέτων.



Εικόνα 56: Δοκίμια PPyellow στις 60 μέρες γήρανσης

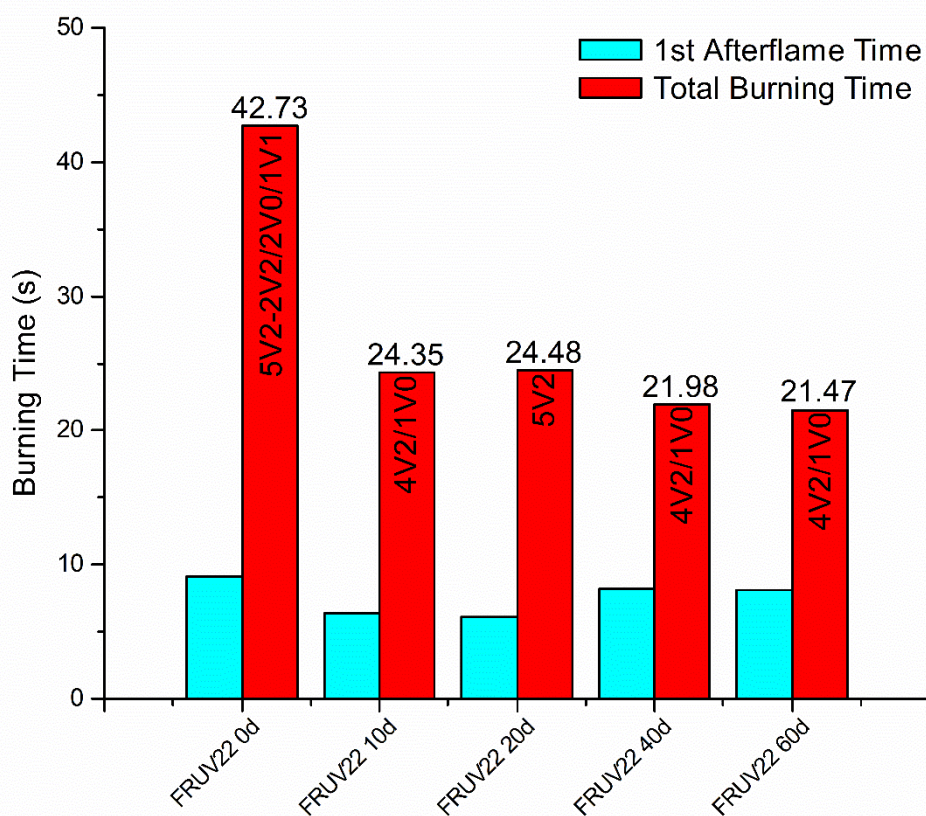


Εικόνα 55: Δοκίμια FRUV3 στις 40 μέρες γήρανσης



Εικόνα 57: Δοκίμια FRUV3IM στις 60 μέρες γήρανση

7.1.2. Γήρανση FRU22



Διάγραμμα 45: Πυρανθεκτικότητα δειγμάτων FRU22 μετά την Γήρανση

Με το πέρας των ημερών κατά την θερμική γήρανση, όχι μόνο δεν επηρεάστηκε αρνητικά η ευφλεκτικότητα του FRU22, αλλά παρατηρήθηκε και μείωση του χρόνου καύσης. Η κατηγορία που κατατάσσονται τα δείγματα εξακολουθεί να είναι V2, όχι διότι ξεπερνάτε ο απαραίτητος χρόνος, αλλά διότι ανάβει το βαμβάκι κατά τον έλεγχο της πυρανθεκτικότητας. Κάποια δείγματα εμφάνισαν και V0, πράγμα όμως που δεν επηρεάζει την τελική κατάταξη, μιας και όπως αναφέρθηκε πολλές φορές στα πέντε δείγματα, η χειρότερη κατηγορία είναι αυτή που μετράει για όλα.



Εικόνα 58: Δείγματα καύσης FRUV22 μετά από 10d γήρανσης



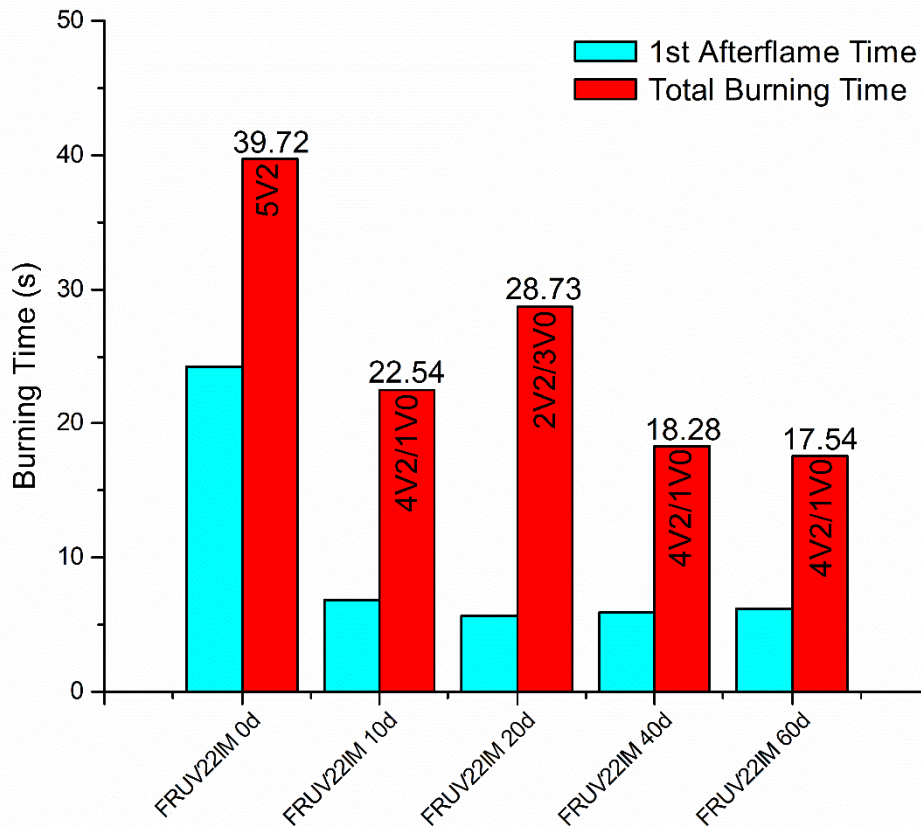
Εικόνα 59: Δείγματα καύσης FRUV22 μετά από 20d γήρανσης



Εικόνα 60: Δείγματα καύσης FRUV22 μετά από 40d γήρανσης



Εικόνα 61: Δείγματα καύσης FRUV22 μετά από 60d γήρανσης



Διάγραμμα 46: Πυρανθεκτικότητα δειγμάτων FRUV22IM μετά την Γήρανση

Παρόμοια συμπεράσματα εξάγονται και από το Διάγραμμα 46 των FRUV22IM, καθώς η κατηγορία καύσης παρέμεινε η ίδια και οι χρόνοι καύσης μειώθηκαν σχετικά με το πέρας των ημερών σε σχέση με τον χρόνο καύσης πριν την γήρανση. Το NOR116 διατήρησε επιτυχώς την πυρανθεκτικότητα των συστάσεων αυτών κατά το πέρας της θερμικής γήρανσης.



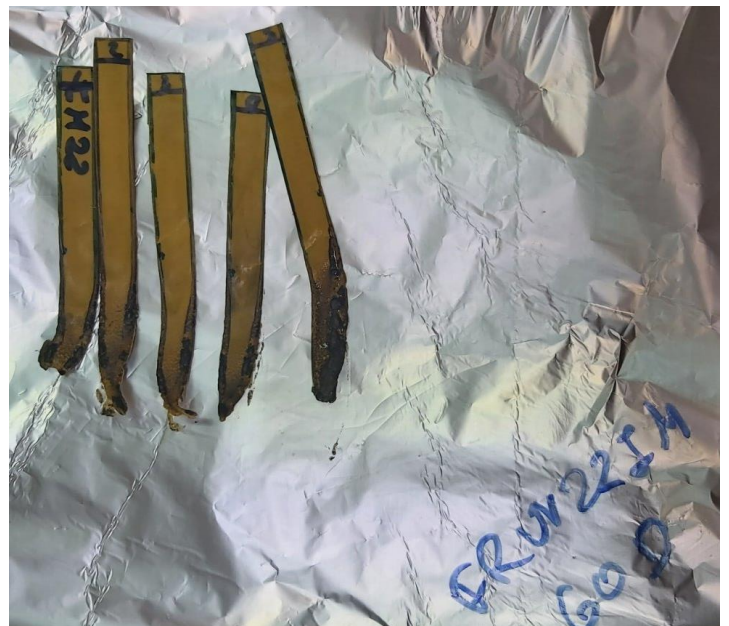
Εικόνα 63: Δείγματα καύσης FRUV22IM μετά από 10d γήρανσης



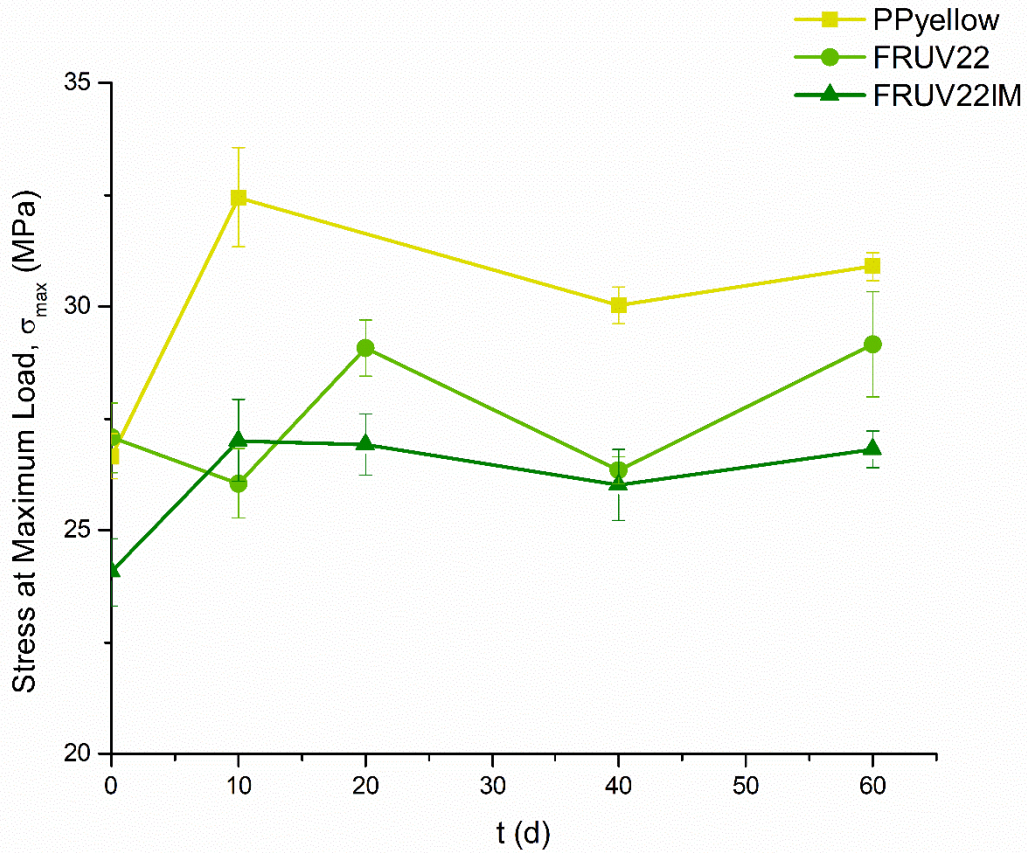
Εικόνα 62: Δείγματα καύσης FRUV22IM μετά από 20d γήρανσης



Εικόνα 65: Δείγματα καύσης FRUV22IM μετά από 40d γήρανσης

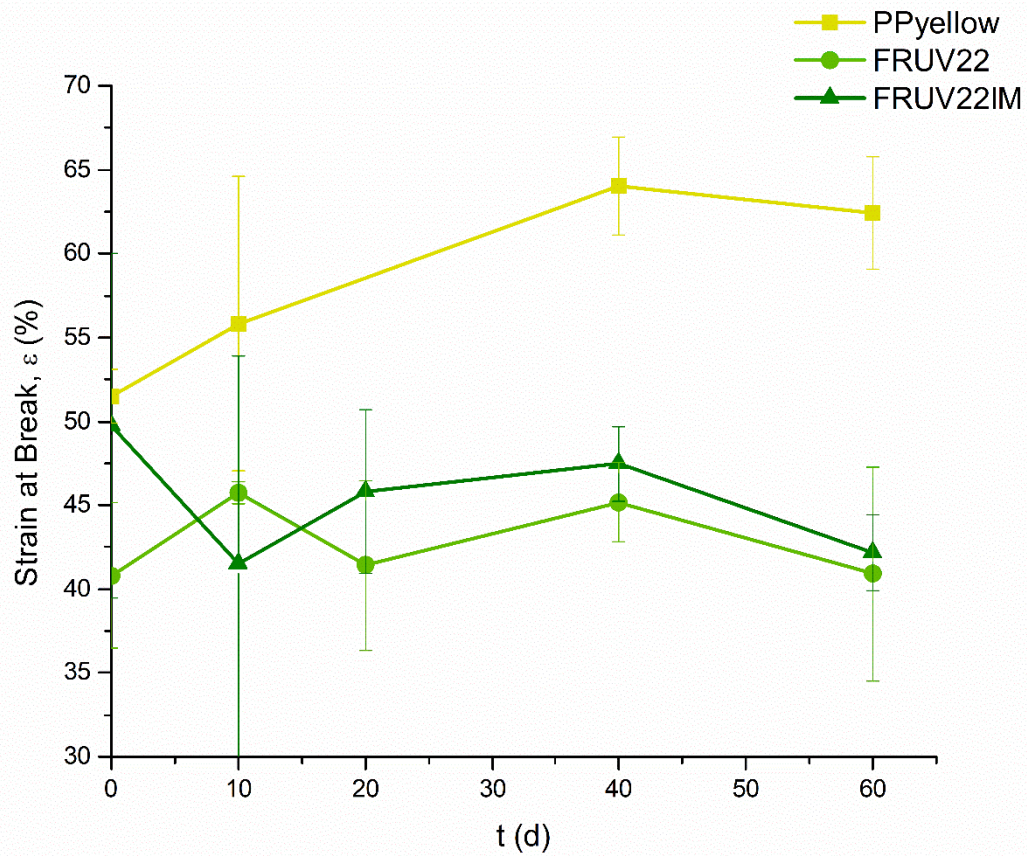


Εικόνα 64: Δείγματα καύσης FRUV22IM μετά από 60d γήρανσης



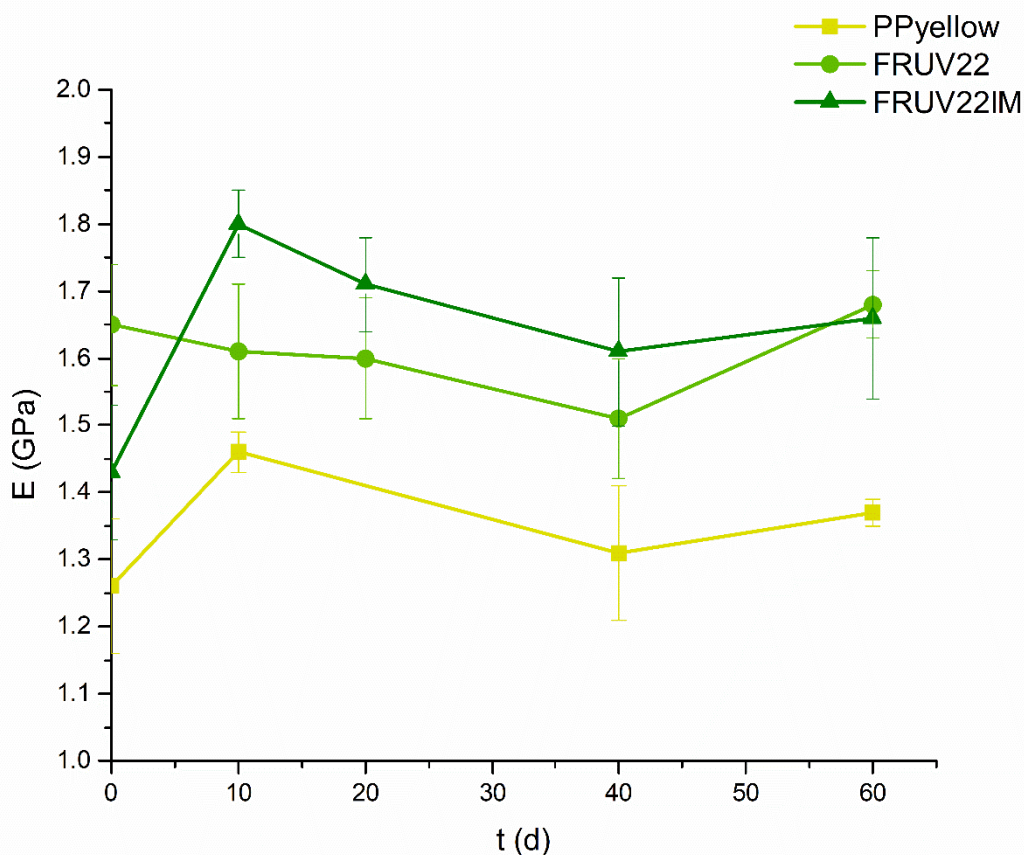
Διάγραμμα 47: Σχέση του σ_{\max} ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR22

Η μέγιστη τάση αυξάνεται κατά 15.91% μετά το πέρας των 60 ημερών θερμικής γήρανσης στο PPyellow. Στα υλικά FRUV22 και FRUV22IM, παρατηρήθηκε επίσης αύξηση κατά 7.68% και 11.39% αντίστοιχα. Η αύξηση στα υλικά που περιέχουν τον σταθεροποιητή είναι μικρότερη, διατηρούν δηλαδή την συγκεκριμένη ιδιότητα καλύτερα από το χρωματισμένο παρθένο πολυπροπυλένιο.



Διάγραμμα 48: Σχέση του ε (%) ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR22

Η επιμήκυνση ε (%) στο σημείο που σπάει το δοκίμιο, φαίνεται πως αυξήθηκε αρκετά μετά το πέρας των 60 μερών για το βαμμένο πολυπροπυλένιο (10.93%). Σε αντίθεση με αυτό, το FRUV22 υπέστη αύξηση μόνο 0.1% , ενώ για το FRUV22IM μειώθηκε η επιμήκυνση κατά 7.62%.



Διάγραμμα 49: Σχέση του E ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR22

Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας παρατηρείται αύξηση 8.73% στο PPyellow, αύξηση μόλις 1.81% στο FRUV22 και αύξηση 16.08% στο FRUV22IM. Από τα δύο διαγράμματα (Διάγραμμα 48, Διάγραμμα 49) παρατηρείται έντονη ευθραυστότητα (embrittlement) στο FRUV22IM μέχρι τις 60 μέρες θερμικής γήρανσης, μίας και παρουσιάστηκε αύξηση E (μέτρο ελαστικότητας) και μείωση ϵ (επιμήκυνση κατά την θραύση), γεγονός που υποδεικνύει την τάση για αύξηση της ψαθυρότητας του συγκεκριμένου υλικού, χωρίς βεβαία να σημαίνει πως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Το FRUV22 πάει καλύτερα από τα 3 εφόσον διατηρεί καλύτερα τις μηχανικές του ως προς E και ϵ , παρουσίασε την μικρότερη αύξηση και στα δύο.

Τα δείγματα FRUV22 και FRUV22IM που προορίζονται για εφελκυσμό μετά τις 40 μέρες παρουσίασαν και αυτά χρωματική αλλαγή η οποία έγινε εντονότερη με το πέρασμα και των 60 ημερών. Το χρώμα τους έγινε πιο σκούρο, όχι όμως στον βαθμό του FRUV3 και του FRUV3IM. Η μεταβολή αυτή προφανώς οφείλεται στα πρόσθετα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.

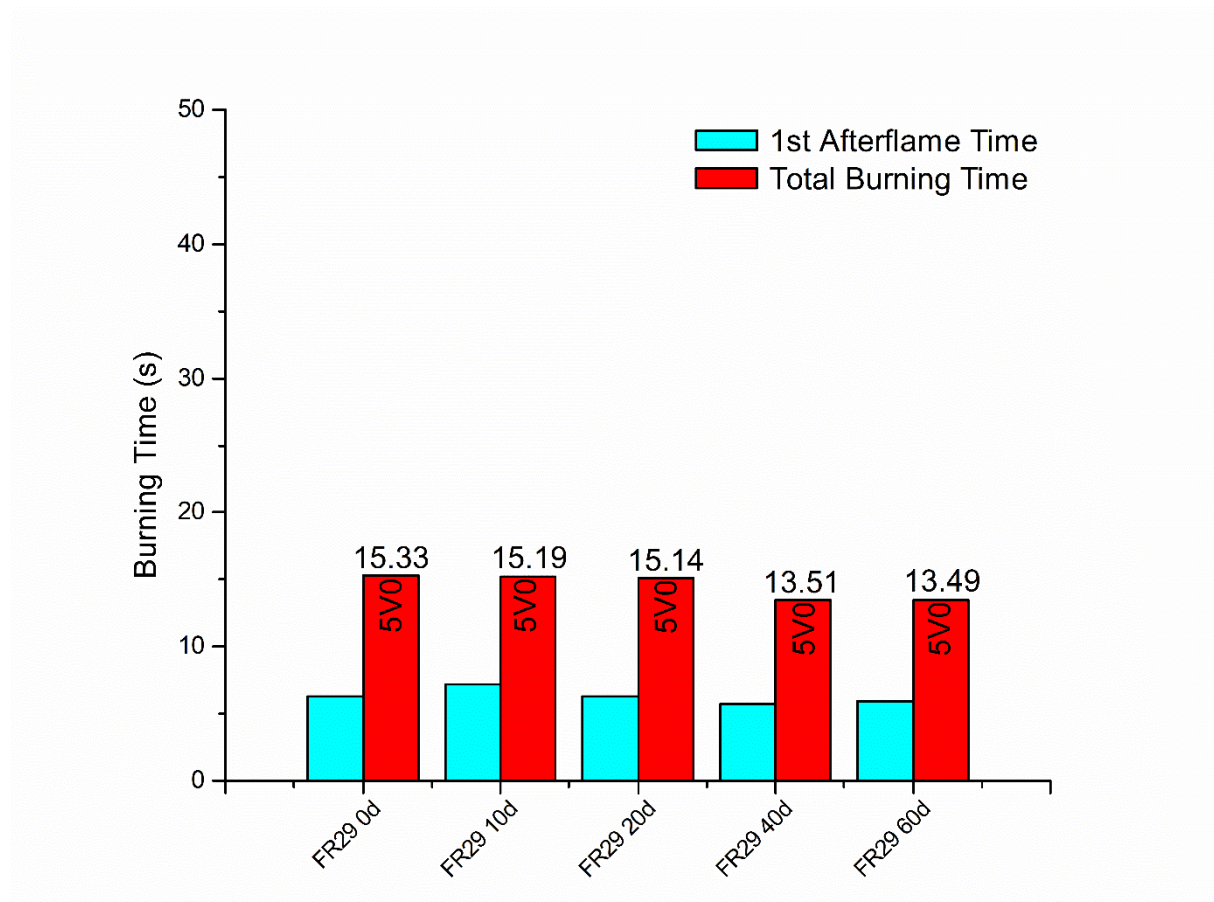


Εικόνα 66: Δοκίμια FRUV22IM στις 40 μέρες γήρασης



Εικόνα 67: Δοκίμια FRUV22IM στις 60 μέρες γήρασης

7.1.3. Γήρανση FR29



Διάγραμμα 50: Πυρανθεκτικότητα δειγμάτων FR29 μετά την Γήρανση

Όπως και στις άλλες υποσχόμενες συστάσεις, έτσι και εδώ δεν παρουσιάστηκε επιρροή της θερμικής γήρανσης στην ευφλεκτικότητα του υλικού και η κατάταξη της πυρανθεκτικότητας παραμένει V0 για όλα τα δείγματα.



Εικόνα 68: Δείγματα καύσης FR29 μετά από 10d γήρασης



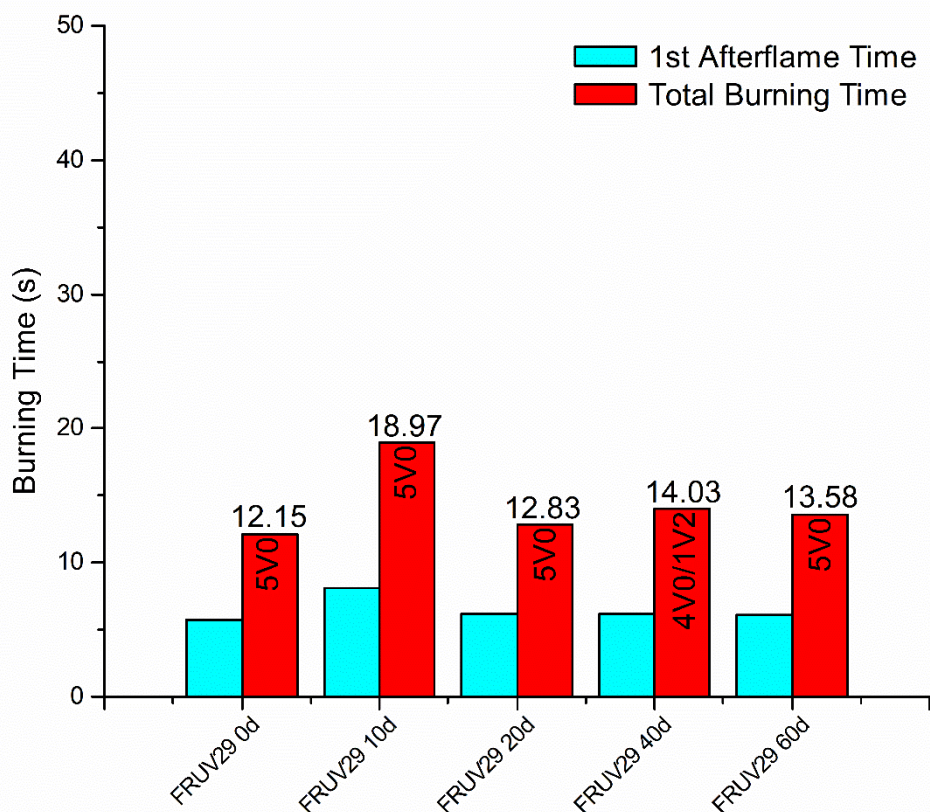
Εικόνα 69: Δείγματα καύσης FR29 μετά από 20d γήρασης



Εικόνα 71: Δείγματα καύσης FR29 μετά από 40d γήρασης



Εικόνα 70: Δείγματα καύσης FR29 μετά από 60d γήρασης



Διάγραμμα 51: Πυρανθεκτικότητα δειγμάτων FRUV29 μετά την Γήρανση

Όπως και σε όλα τα δείγματα η χρωστική δεν επηρεάζει την ευφλεκτικότητα, ούτε αρχικά, ούτε μετά το πέρασμα των 60 ημερών θερμικής γήρανσης. Οι χρόνοι καύσης παραμένουν πολύ κοντά μεταξύ τους και η κατηγορία της πυρανθεκτικότητας στην οποία κατατάσσονται τα δείγματα δεν έχει μεταβληθεί. παραμένουν V0. Το NOR116, διατήρησε και εδώ όπως και το FRUV22 και FRIV22IM, την καλή πυρανθεκτικότητα του υλικού και μετά το πέρας της θερμικής γήρανσης.

Η μόνη διαφορά που παρατηρήθηκε σε σχέση με τις άλλες υποσχόμενες συστάσεις, είναι πως στο FR29 και FRUV29 μετά τις 40μέρες θερμικής γήρανσης κατά την καύση του παρατηρήθηκε στάξιμο πολυμερούς μετά το σβήσιμο της φλόγας, χάνοντας ορισμένη ποσότητα υλικού.



Εικόνα 73: Δείγματα καύσης FRUV29 μετά από 10d γήρανσης



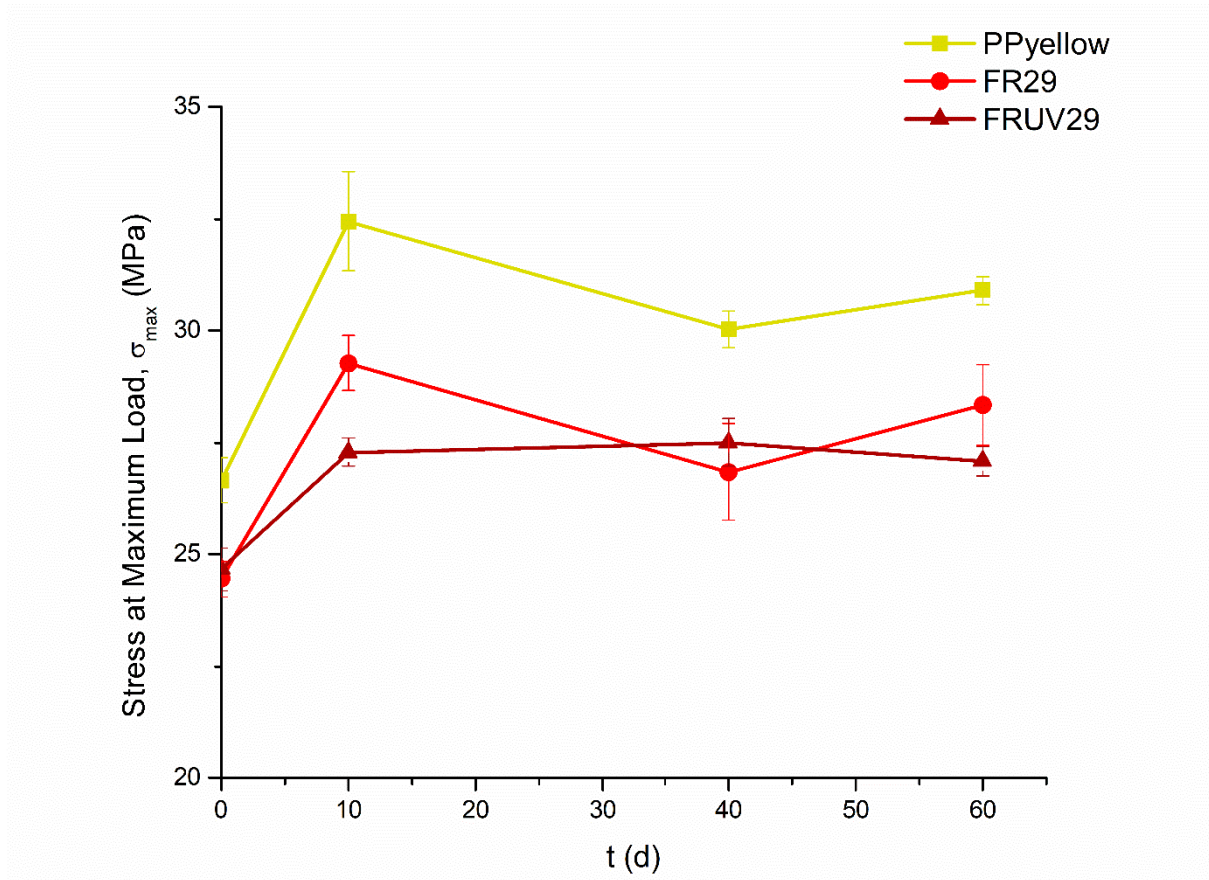
Εικόνα 72: Δείγματα καύσης FRUV29 μετά από 20d γήρανσης



Εικόνα 75: Δείγματα καύσης FRUV29 μετά από 40d γήρανσης

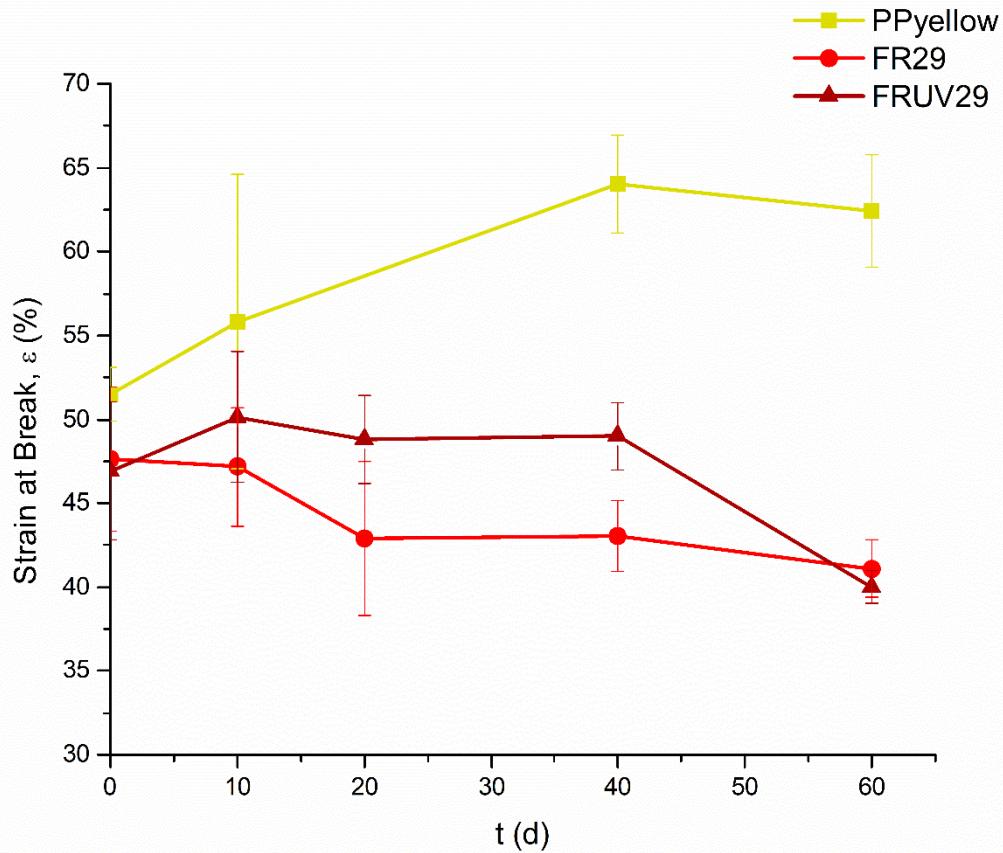


Εικόνα 74: Δείγματα καύσης FRUV29 μετά από 60d γήρανσης



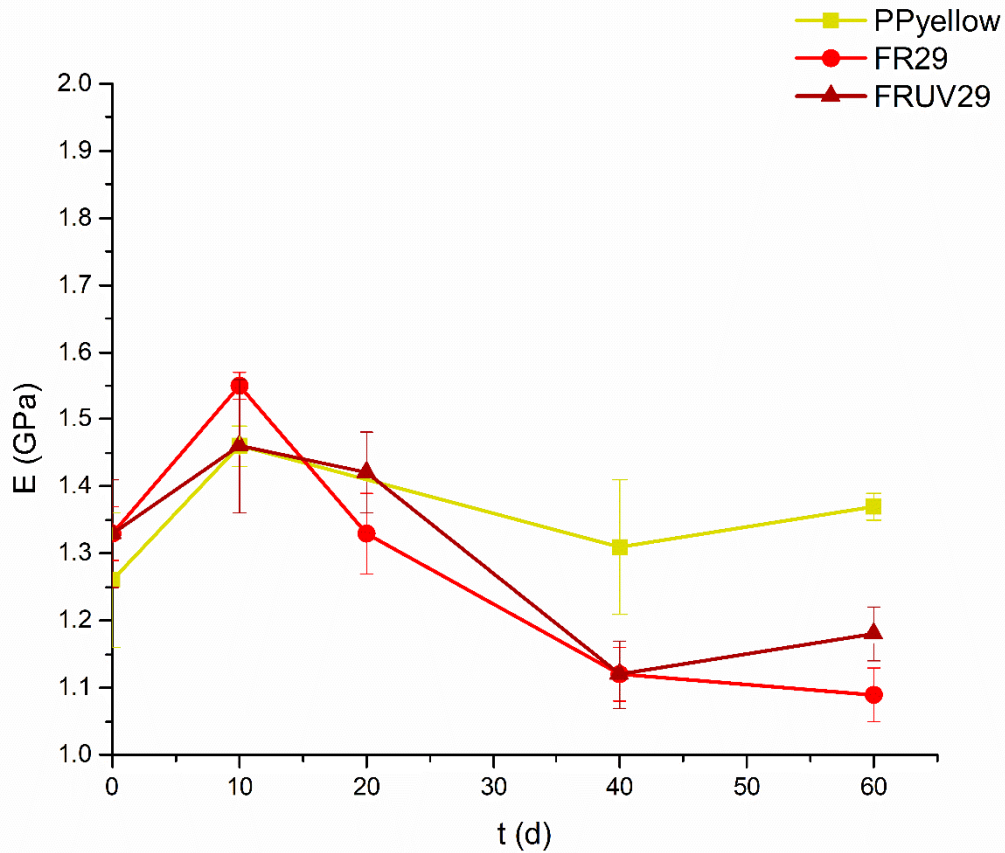
Διάγραμμα 52: Σχέση του σ_{\max} ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR29

Η μέγιστη τάση αυξάνεται κατά 15,91% μετά το πέρας των 60 ημερών θερμικής γήρανσης στο PPyellow. Στα υλικά FR29 και FRUV29, παρατηρήθηκε επίσης αύξηση κατά 13,95% και 8,88% αντίστοιχα. Η αύξηση στα υλικά που περιέχουν τον σταθεροποιητή είναι μικρότερη, διατηρούν δηλαδή την συγκεκριμένη ιδιότητα καλύτερα από το βαμμένο παρθένο πολυπροπυλένιο.



Διάγραμμα 53: Σχέση του ε (%) ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR29

Η επιμήκυνση ε (%) στο σημείο που σπάει το δοκίμιο, φαίνεται πως αυξήθηκε αρκετά μετά το πέρας των 60 μερών για το βαμμένο πολυπροπυλένιο (10.93%). Εν αντιθέτως το FR29 και το FRUV29 παρουσίασαν και τα δύο μείωση της επιμήκυνσης τους κατά το πέρας των 60 ημερών, με ποσοστά 6.52% και 6.93% αντίστοιχα.



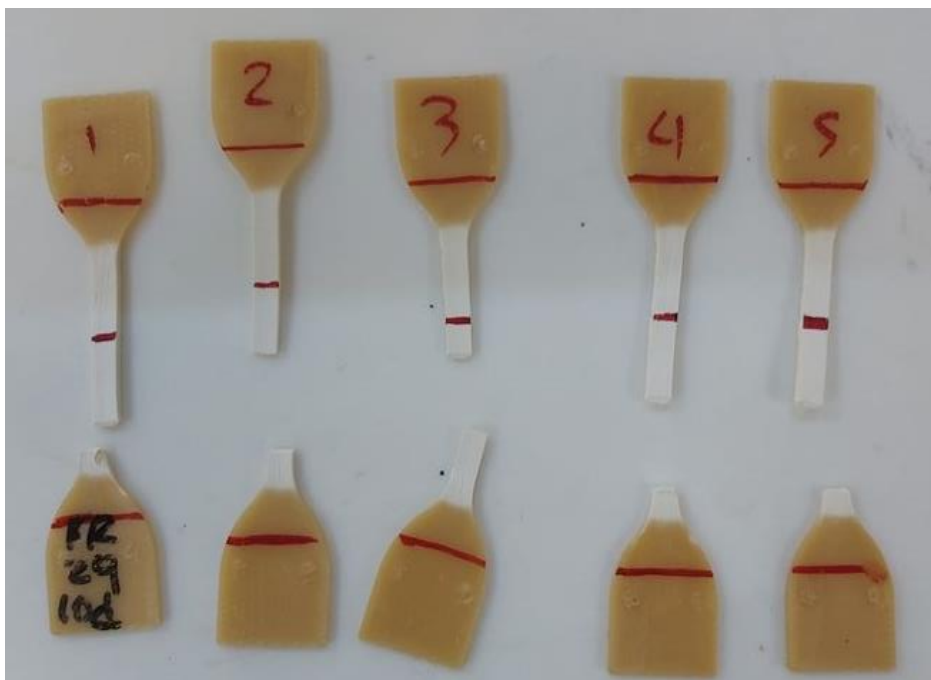
Διάγραμμα 54: Σχέση του E ως προς τις μέρες Γήρανσης για δείγματα με βάση το FR29

Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας παρατηρείται αύξηση 8.73% στο PPyellow μετά τις 60 μέρες θερμικής γήρανσης, παρόλα αυτά στο FR29 και FRUV29 παρουσιάστηκε μείωση της τάξης του 18.05% και 11.28% αντίστοιχα. Τα δύο αυτά υλικά παρουσίαζαν στοιχεία ψαθυρότητας με την μείωση της επιμήκυνσης που δέχονται κατά την θραύση, όμως το μέτρο ελαστικότητας μειώθηκε και αυτό οπότε δεν παρατηρείται έντονη ευθραυστότητα (embrittlement) στα υλικά αυτά, μιας και το μέτρο ελαστικότητας έπρεπε να αυξάνεται.

Οι συστάσεις με βάση το FR29 παρουσίασαν χρωματική αλλαγή κυρίως στα δείγματα που δεν περιείχαν χρωστική, δηλαδή στο FR29 και όχι στο FRUV29 από τις πρώτες μέρες της θερμικής γήρανσης. Το χρώμα των δοκιμίων έγινε αρκετά πιο σκούρο σε σχέση με αυτό πριν την έναρξη της γήρανσης. Το FRUV29 σκούρινε ελάχιστα.



Εικόνα 76: Δοκίμια FR29 πριν την γήρανση (0d)



Εικόνα 77: Δοκίμια FR29 στις 10 μέρες γήρανσης



Εικόνα 78: Δοκίμια FR29 στις 60 μέρες γήρασης



Εικόνα 79: Δοκίμια FRUV29 στις 60 μέρες γήρασης

Μετά το πέρας των μετρήσεων των μηχανικών ιδιοτήτων διαπιστώνεται πως οι συστάσεις δεν έχουν φθάσει σε σημείο να γεράσουν σημαντικά. Οι συστάσεις αντέχουν ακόμα περισσότερο χρόνο στις συνθήκες θερμικής γήρανσης, οπότε για το δεδομένο χρόνο οι συστάσεις θεωρούνται αρκετά σταθεροποιημένες. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μετρήσεις της γήρανσης μετά το πέρας των 60 ημερών.

Πίνακας 14: Συγκεντρωτικός πίνακας μεταβολών κατάταξης πυρανθεκτικότητας και μετρήσεων εφελκυσμού μετά τις 60 ημέρες θερμικής γήρανσης

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	UL94 Class	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	E (GPa)
PPyellow	-	↑ 15.91%	↑ 10.93	↑ 8.73
FRUV3	V0	↑ 0.70%	↑ 5.36	↓ 7.27
FRUV3IM	V0	↑ 9.65%	↑ 1.41	↑ 6.04
FRUV22	V2	↑ 7.68%	↑ 0.1	↑ 1.81
FRUV22IM	V2	↑ 11.39%	↓ 7.62	↑ 16.08
FR29	V0	↑ 13.95%	↓ 6.52	↓ 18.05
FRUV29	V0	↑ 8.88%	↓ 6.93	↓ 11.28

Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα – Μελλοντική Έρευνα

8.1. Συμπεράσματα

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής ήταν η ανάπτυξη πυρανθεκτικών και σταθερών σε ηλιακή ακτινοβολία συστάσεων πολυπροπυλενίου για την παρασκευή σωλήνων προστασίας καλωδίων. Για την επίτευξη του συγκεκριμένου σκοπού χρησιμοποιήθηκε το πολυπροπυλένιο ως βάση και με την προσθήκη εμπορικών πρόσθετων, δημιουργήθηκαν συστάσεις με καλή πυρανθεκτικότητα και αντίσταση στην οξείδωση, ιδιότητες στις οποίες το παρθένο πολυπροπυλένιο υστερεί. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν επιβραδυντές καύσης (Exolit AP422 (APP), PPM Triazine HF, PCO 900 Aflammit), σταθεροποιητές ακτινοβολίας και θερμότητας (Flamestab NOR116, Hostavin NOW XP), ενισχυτικό κρούσης (Vistamaxx 6102 FL της Exxon Mobil) και χρωστική (PP11944).

Εξετάστηκαν δύο συστάσεις ικανοποιητικές ως προς την πυρανθεκτικότητα που είχαν σχεδιαστεί από προηγούμενη διπλωματική εργασία. Η μία από αυτές λειτουργεί με μηχανισμό στερεής φάσης (FR3), ενώ η άλλη με συνδυασμό στερεής και αέριας φάσης (FR22). Οι συγκεκριμένες συστάσεις παρόλη την καλή πυρανθεκτικότητα τους, εμφάνισαν αδυναμία στις μηχανικές τους ιδιότητες (κυρίως στην αντοχή κρούση) σε σχέση με το παρθένο πολυπροπυλένιο, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των επιβραδυντών καύσης που περιέχουν (20-25%). Το συγκεκριμένο πρόβλημα επιλύθηκε με την ενσωμάτωση ενισχυτικού κρούσης σε ποσοστό 2 wt%, το οποίο βρέθηκε να μην επηρεάζει αρνητικά την ήδη καλή πυρανθεκτικότητα των υλικών.

Εκτός από τις μηχανικές ιδιότητες έγινε και επιτυχημένη σταθεροποίηση των συγκεκριμένων συστάσεων με την ενσωμάτωση παρεμποδισμένων αμίνων (HALS), ως σταθεροποιητές ακτινοβολίας και θερμότητας με σκοπό την επιβράδυνση της οξείδωσης του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, η σύσταση που λειτουργεί με μηχανισμό στερεάς φάσης απαιτούσε την ενσωμάτωση των συγκεκριμένων εμπορικών προσθέτων, γι' αυτό και προστέθηκε σε αυτή το NOW XP, εμφανίζοντας αισθητά αποτελέσματα, βλέποντας την άμεση αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης οξείδωσης (OOT) μέσω της Διαφορική

Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC). Από την άλλη η FR22 που ενεργεί με μηχανισμό στερεάς-αέριας φάσης, περιέχει το NOR116 που εμφανίζει διπλή δραστικότητα, ως επιβραδυντής καύσης και ως σταθεροποιητής ακτινοβολίας-θερμότητας, γι' αυτό και σε αυτή, δεν προστέθηκε επιπλέον σταθεροποιητής (OOT ήδη μεγαλύτερη από παρθένο πολυπροπυλένιο).

Παράλληλα δημιουργήθηκε και μία νέα σύσταση (FR29) που λειτουργεί εξολοκλήρου με μηχανισμό αέριας φάσης. Η εύρεση της σύστασης αυτής έγινε με σκοπό την μείωση του ποσοστού των προσθέτων στο σύστημα, μίας και οι επιβραδυντές καύσης που λειτουργούν με μηχανισμό αέριας φάσης, είναι αποτελεσματικοί σε μικρότερα ποσοστά από αυτούς της στερεάς φάσης. Εξαιτίας αυτού παρατηρήθηκε πως η συγκεκριμένη σύσταση είχε και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις άλλες δύο, χωρίς την προσθήκη του ενισχυτικού κρούσης.

Όλες οι συστάσεις στην τελική τους μορφή χρωματίστηκαν με χρωστική και παράχθηκαν σε μεγάλη κλίμακα (3 kg), και δημιουργήθηκαν τα απαραίτητα δοκίμια πυρανθεκτικότητας και αντοχής σε εφελκυσμό για την τοποθέτησή τους στο φούρνο θερμικής γήρανσης. Η γήρανση ολοκληρώθηκε επιτυχώς για το διάστημα των 60 ημερών, όπου παρατηρήθηκε πως όλες οι συστάσεις διατήρησαν την καλή πυρανθεκτικότητά τους και τις μηχανικές τους ιδιότητες.

8.2. Μελλοντική Έρευνα

Ο κλάδος των επιβραδυντών καύσης και των σταθεροποιητών ακτινοβολίας, διαθέτει τεράστιες προοπτικές για την μελέτη και ανάπτυξη του θέματος της συγκεκριμένης διπλωματικής σε εκτενέστερο επίπεδο. Αρχικά υπάρχει η δυνατότητα ανάπτυξης περαιτέρω συστάσεων πυρανθεκτικού προπυλενίου, με την χρήση και δοκιμή περισσότερων συνδυασμών εμπορικών προσθέτων (επιβραδυντών καύσης και σταθεροποιητών ακτινοβολίας-θερμότητας). Επιπρόσθετα η θερμική γήρανση μπορεί να πραγματοποιηθεί για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και τα δείγματα μετά από αυτή να περάσουν από επιπλέον χαρακτηρισμούς και όχι μόνο από έλεγχο πυρανθεκτικότητας και αντοχής σε εφελκυσμό. Πιο συγκεκριμένα θα μπορούσε να γίνει εξέταση του ρυθμού ροής τήγματος (MFR) των δειγμάτων ή ακόμη και των κορυφών που εμφανίζονται

από την γήρανση με την χρήση FTIR. Παράλληλα με αυτά μπορεί να μελετηθεί και η δομή των υλικών μετά την γήρανση μέσω ηλεκτρικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλλά και η επιρροή του χρώματος σε περίπτωση που τα δείγματα χρωματίζονταν με διαφορετική χρωστική ουσία.

Τέλος, αφού τα δείγματα προορίζονται για εξωτερικό κυρίως χώρο, μπορεί να πραγματοποιηθεί επίσης έλεγχος της συμπεριφοράς των υλικών σε συνθήκες φωτογήρανσης με σκοπό τη παρατήρηση της συμπεριφοράς τους υπό τις ακτίνες υπεριώδους ακτινοβολίας με την χρήση λάμπας UV και δοκιμή του δείκτη κιτρινίσματος (yellow index) μετά από αυτή. Έτσι θα εξεταστεί ακόμη περισσότερο και η δράση των σταθεροποιητών ακτινοβολίας-θέρμανσης (HALS), που χρησιμοποιήθηκαν στην συγκεκριμένη διπλωματική.

Βιβλιογραφία

- [1] H. A. Maddah, «Polypropylene as a Promising Plastic: A Review,» American Journal of Polymer Science, 2016.
- [2] D. Tripathi, «Introduction,» in Practical Guide to Polypropylene, Rapra Technology Limited, 2002.
- [3] H. Xie, X. Lai, R. Zhou, H. Li, Y. Zhang, X. Zeng and J. Guo, «Effect and mechanism of N-alkoxy hindered amine on the flame retardancy, UV aging resistance and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene,» Elsevier Ltd, 2015.
- [4] D. Vaillant, J. Lacoste and G. Dauphin, «The oxidation mechanism of polypropylene: contribution of ¹³C-NMR spectroscopy,» Elsevier Science Limited, 1994.
- [5] P. C. Himenez και T. P. Lodge, σε Χημεία Πολυμερών.
- [6] D. Feldman, «Polymer Weathering: Photo-Oxidation,» Journal of Polymers and Environment, 2002.
- [7] C. E. Wilen και R. Pfaendner, «Improving Weathering Resistance of Flame-Retarded Polymers,» Journal of Applied Polymer Science, 2013.
- [8] P. Gijssman, J. Hennekens and D. Tummers, «The mechanism of action of hindered amine light stabilizers,» DSM N.V., 1993.
- [9] J. Sedlar, J. Marchal and J. Petruj, «Photostabilising mechanisms of HALS: A critical Review,» Applied Science Publishers Ltd, 1982.
- [10] B. L. Kaul, «PPM Triazines: Light-weight organo-polymeric universal fire and flame retardant synergists,» Rubber Fibers Plastics, 2016.
- [11] D. Enescu, A. Frache, M. Lavaselli, O. Monticelli and F. Marino, «Novel phosphorous-nitrogen intumescent flame retardant system. Its effects on flame retardancy and thermal properties of polypropylene,» Elsevier Ltd, 2012.
- [12] T. Tirri, M. Aubert, H. Aziz, Y. Brusentsev, W. Pawelec and C. E. Wilen, «Sulfenamides in synergistic combination with halogen free flame retardants in polypropylene,» Elsevier Ltd, 2019.
- [13] M. E. Üreyen, E. Kaynak and G. Yüksel, «Flame-retardant effects of cyclic phosphonate with HALS and fumed silica in polypropylene,» Journal of Applied Polymer Science, 2019.

- [14] K. Cao, S.-I. Wu, S.-I. Qiu, Y. Li and Z. Yao, «Synthesis of N Alkoxy Hindered Amine Containing Silane as a Multifunctional Flame Retardant Synergist and Its Application in Intumescent Flame Retardant Polypropylene,» American Chemical Society, 2012.
- [15] B. ScharTEL, B. Perret, B. Dittrich, M. Ciesielski, J. Kramer, P. Muller, V. Altstadt, L. Zang and M. Doring , «Flame Retardancy of Polymers: The Role of Specific Reactions in the Condensed Phase,» Macromolecular Journals, 2016.
- [16] K. A. Salmeia, J. Fage, S. Liang and S. Gaan, «An Overview of Mode of Action and Analytical Methods for Evaluation of Gas Phase Activities of Flame Retardants,» Polymers 2015, 7, 504-526, 2015.
- [17] [L. H. Pham, H. D. Nguyen, J. Kim and D. Hoang, «Thermal Properties and Fire Retardancy of Polypropylene/Wood Flour Composites Containing Eco-friendly Flame Retardants,» Fibers and Polymers, 2019.
- [18] B. ScharTEL, «Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development?,» Materials 2010, 3, 4710-4745, 2010.
- [19] D. Marney, L. J. Russell and T. M. Stark, «The influence of an N-alkoxy HALS on the decomposition of a brominated fire retardant in polypropylene,» Elsevier Ltd, 2008.
- [20] R. Pfaendner, «Nitroxyl radicals and nitroxylethers beyond stabilization: radical generators for efficient polymer modification,» Elsevier Masson SAS, 2006.
- [21] J. Liu, H. Wu, M. Sun, S. Su, B. Yan and L. Tang, «Fire-retardant synergy of tris(1-methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)phosphite and aluminum hypophosphite/melamine hydrobromide in polypropylene,» J Vinyl Addit Technol. 2021;27:108–118, 2020.
- [22] BASF, «Flamestab NOR 116,» TI/EVF 1033 e, 4057 Basel, Switzerland, 2015.
- [23] «SpecialChem-Polymer Additives,» Clariant, 5 February 2019. [Web]. Available: <https://polymer-additives.specialchem.com>. [Access 14 August 2022].

- [24] «Clariant,» Clariant, 14 July 2022. [Web]. Available: <https://www.clariant.com>. [Access 14 August 2022].
- [25] Kaul, «MCA® PPM Triazine HF,» TECHNOLOGIES GmbH, Biel-Benken Switzerland.
- [26] «SpecialChem-Polymer Additives,» Thor, 5 August 2022. [Web]. Available: <https://polymer-additives.specialchem.com>. [Access 14 August 2022].
- [27] «Χύτευση με έγχυση (injection molding),» [Web]. Available: <http://chimikoergastirio.blogspot.com/>. [Access 11 August 2022].
- [28] ANSI/UL94, «Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances,» 2001.
- [29] C. Tsenoglou, C. N. Kartalis, C. D. Papaspyrides and R. Pfaender, in Modeling the role of stabilizing additives during melt recycling of high-density polyethylene, Applied Polymer Science, 2001, pp. 80(12):2207-2217.
- [30] P. Gabbott, in Principles and Applications of Thermal Analysis, blackwell, 2008.
- [31] T. Hatakeyama and F. X. Quinn, σε Thermal Analysis: Fundamentals and applications to Polymer Science, 1995.
- [32] Α. Δ. Πορφύρης, «Ανάπτυξη Καινοτόμων Πολυμερικών Δομών Μηχανισμού Συμπύκνωσης. Διδακτορική Διατριβή,» Αθήνα, 2017.
- [33] W. Wang, Y. Peng, W. Zhang and J. Li, «Effect of Pentaerythritol on the Properties of Wood- Flour/Polypropylene/Ammonium Polyphosphate Composite System,» August 2015. [Web]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/281743293>. [Access 26 August 2022].
- [34] J. Z. Liang, J. Q. Feng, C. P. Tsui, C. Y. Tang, D. F. Liu, S. D. Zhang and W. F. Huang, «Mechanical properties and flame-retardant of PP/MRP/Mg(OH)₂/Al(OH)₃ composites,» Elsevier Ltd, 2014.
- [35] Propylene Polymers in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. WILEY. DOI: 10.1002/0471440264. pp: 287-358.
- [36] Focke, W. W., & van der Westhuizen, I. J Therm Anal Calorim, 2010, pp99:285-293. doi: 10.1007/s10973-009-0097-1

[37] Vistamaxx™6102FL, ExxonMobil, 01 January 2017 [Web]. Available: exxonmobilchemical.com. [Access 10 September 2022].

Παράρτημα

Πίνακας Παραρτήματος 1: Μετρήσεις από αντοχή σε εφελκυσμό των δειγμάτων πριν την Γήρανση

0d	PPyellow	FRUV3	FRUV3IM	FRUV22	FRUV22IM	FR29	FRUV29
σ_{\max} (MPa)	26.65 ± 0.50	26.92 ± 0.88	24.14 ± 0.43	27.07 ± 0.78	24.06 ± 0.75	24.44 ± 0.40	24.66 ± 0.47
ϵ_{\max} (%)	51.50 ± 1.60	40.61 ± 4.61	40.99 ± 4.45	40.80 ± 4.32	49.77 ± 10.28	47.63 ± 4.29	46.93 ± 4.10
E (GPa)	1.26 ± 0.10	1.65 ± 0.23	1.49 ± 0.18	1.65 ± 0.09	1.43 ± 0.10	1.33 ± 0.04	1.33 ± 0.08

Πίνακας Παραρτήματος 2: Μετρήσεις από αντοχή σε εφελκυσμό των δειγμάτων μετά από 10 μέρες Γήρανση

10d	PPyellow	FRUV3	FRUV3IM	FRUV22	FRUV22IM	FR29	FRUV29
σ_{\max} (MPa)	32.44 ± 1.10	28.74 ± 1.30	27.14 ± 1.82	26.04 ± 0.78	27.00 ± 0.91	29.27 ± 0.61	27.28 ± 0.32
ϵ_{\max} (%)	55.81 ± 8.79	44.93 ± 1.15	43.62 ± 5.00	45.74 ± 0.68	41.52 ± 12.40	47.16 ± 3.55	50.14 ± 3.88
E (GPa)	1.46 ± 0.03	1.67 ± 0.10	1.84 ± 0.11	1.61 ± 0.10	1.8 ± 0.05	1.55 ± 0.02	1.46 ± 0.10

Πίνακας Παραρτήματος 3: Μετρήσεις από αντοχή σε εφελκυσμό των δειγμάτων μετά από 20 μέρες Γήρανση

20d	PPyellow	FRUV3	FRUV3IM	FRUV22	FRUV22IM	FR29	FRUV29
σ_{\max} (MPa)		28.58 ± 1.01	24.74 ± 0.95	29.07 ± 0.62	26.91 ± 0.69	26.84 ± 1.08	27.49 ± 0.53
ϵ_{\max} (%)		46.55 ± 2.60	42.62 ± 3.11	41.42 ± 5.05	45.84 ± 4.88	42.86 ± 4.59	48.81 ± 2.62
E (GPa)		1.68 ± 0.07	1.77 ± 0.02	1.60 ± 0.09	1.71 ± 0.07	1.33 ± 0.06	1.42 ± 0.06

Πίνακας Παραρτήματος 4: Μετρήσεις από αντοχή σε εφελκυσμό των δειγμάτων μετά από 40 μέρες Γήρανση

40d	PPyellow	FRUV3	FRUV3IM	FRUV22	FRUV22IM	FR29	FRUV29
σ_{\max} (MPa)	30.04 ± 0.41	24.93 ± 0.96	26.13 ± 0.88	26.34 ± 0.31	26.01 ± 0.80	28.33 ± 0.91	27.08 ± 0.32
ϵ_{\max} (%)	64.02 ± 2.89	50.81 ± 2.69	46.68 ± 3.65	45.19 ± 2.34	47.46 ± 2.21	43.05 ± 2.11	48.98 ± 1.99
E (GPa)	1.31 ± 0.1	1.49 ± 0.14	1.54 ± 0.19	1.51 ± 0.09	1.61 ± 0.11	1.12 ± 0.04	1.12 ± 0.05

Πίνακας Παραρτήματος 5: Μετρήσεις από αντοχή σε εφελκυσμό των δειγμάτων μετά από 60 μέρες Γήρανση

60d	PPyellow	FRUV3	FRUV3IM	FRUV22	FRUV22IM	FR29	FRUV29
σ_{\max} (MPa)	30.89 ± 0.32	27.11 ± 2.47	26.47 ± 0.89	29.15 ± 1.18	26.80 ± 0.40	27.85 ± 0.22	26.85 ± 0.44
ϵ_{\max} (%)	62.43 ± 3.34	45.97 ± 5.89	42.40 ± 2.36	40.90 ± 6.35	42.15 ± 2.44	41.11 ± 1.73	40.00 ± 0.99
E (GPa)	1.37 ± 0.02	1.53 ± 0.22	1.58 ± 0.11	1.68 ± 0.05	1.66 ± 0.12	1.09 ± 0.04	1.18 ± 0.04