



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 72

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***Περιβαλλοντική διαχείριση πολυμερικών υλικών
με έμφαση στις τεχνολογίες ανακύκλωσης***

Σοφία Μαμαντάκη



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Σταματίνα Ν. Βουγιούκα

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2023

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας και Σταματίνας Ν. Βουγιούκα. Στόχος της είναι η ανάπτυξη μεθοδολογίας χαρακτηρισμού πολυμερικών αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), με κυρίαρχο συστατικό το πολυπροπυλένιο (PP), κυρίως προερχόμενα από ψυγεία, μικρές οικιακές συσκευές και συσκευές πληροφορικής και τεχνολογίας.

Στη διάρκεια της παραμονής μου εργαστήριο, συνεργάστηκα με τα περισσότερα μέλη, με το καθένα να μου προσφέρει κάτι διαφορετικό. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα Βουγιούκα, η οποία μου εμπιστεύτηκε την έρευνα σε ένα σύγχρονο θέμα και μου έδωσε την ευκαιρία να ενταχθώ στην ομάδα του εργαστηρίου. Με την καθοδήγηση, το ενδιαφέρον, τις γνώσεις και τις δεξιότητες που μου προσέφερε κατάφερα να ολοκληρώσω με επιτυχία τη διπλωματική μου εργασία.

Στη συνέχεια, ένα ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στους υποψήφιους διδάκτορες και υπευθύνους μου, Αγγελική Μυταρά και Χρήστο Παναγιωτόπουλο, για την αναλυτική επεξήγηση του θέματος και όλων των πειραματικών διαδικασιών, αλλά και για την αδιάληπτη παροχή βοήθειας, υποδείξεων και διορθώσεων. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών για την άμεση ανταπόκριση και τη συνεχή βοήθεια σε όλη τη διάρκεια παραμονής μου.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια και τους φίλους μου για όλη την στήριξη κατά την εκπόνηση και συγγραφή της διπλωματικής εργασίας, καθώς και καθ' όλη τη διάρκεια των ακαδημαϊκών μου σπουδών, ιδίως στις Χριστίνα Γαλανοπούλου και Ευδοκία Κυπριώτη, ως συναδέλφους στο ίδιο εργαστήριο που μοιραζόμασταν τα ίδια άγχη. Ευχαριστώ όλους τους παραπάνω που όλα αυτά τα χρόνια δεν έπαψαν να πιστεύουν σε μένα και τις δυνατότητές μου και με ενθάρρυναν πάντα να προχωράω μπροστά, παρά τις όποιες αντιξοότητες.

Περιεχόμενα

Πρόλογος / Ευχαριστίες.....	i
Περιεχόμενα.....	ii
Κατάλογος Πινάκων.....	iv
Κατάλογος Σχημάτων.....	vi
Κατάλογος Εικόνων.....	xiii
Περίληψη.....	xv
Abstract.....	xix
Κεφάλαιο 1: Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)	1
1.1. Ορισμός.....	1
1.2. Σύσταση.....	2
1.2.1. Μέταλλα.....	3
1.2.2. Πλαστικά.....	4
1.2.3. Επικίνδυνες – τοξικές ουσίες.....	6
1.3. Το πρόβλημα της διαχείρισης.....	10
1.4. Βιβλιογραφία.....	13
Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι διαχείρισης ΑΗΗΕ.....	14
2.1. Τεχνικές διαλογής (sorting).....	14
2.2. Τεχνικές ανακύκλωσης πλαστικών ΑΗΗΕ.....	20
2.2.1. Επιλεκτική διάλυση – επανακαταβύθιση.....	21
2.2.2. Ανάτηξη – ανασταθεροποίηση.....	24
2.2.3. Πυρόλυση.....	29
2.2.4. Αεριοποίηση.....	30
2.2.5. Αποτέφρωση.....	31
2.3. Βιβλιογραφία.....	32
Κεφάλαιο 3: Σκοπός διπλωματικής εργασίας.....	34

3.1. Βιβλιογραφία	37
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος.....	38
4.1. Πρώτες ύλες – Αντιδραστήρια	38
4.2. Πειραματική διαδικασία	41
4.2.1. Άλεση για μείωση μεγέθους τεμαχισμένων υλικών (grinding)	41
4.2.2. Εκβολή για ομογενοποίηση δειγμάτων	41
4.3. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και προϊόντων	47
4.3.1. Κατανομή μεγέθους αλεσμένων υλικών.....	47
4.3.2. Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR).....	47
4.3.3. Φασματοσκοπία Υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR).....	49
4.3.4. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	52
4.3.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)	54
4.4. Βιβλιογραφία	56
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα – Συζήτηση	57
5.1. Μείωση μεγέθους δειγμάτων	57
5.2. Ομογενοποίηση	58
5.2.1. Ρεύματα αποβλήτων από ψυγεία.....	59
5.2.2. Ρεύμα αποβλήτων SDA/ICT.....	113
5.3. Θερμομηχανική υποβάθμιση	128
5.4. Σύνοψη αποτελεσμάτων	138
5.5. Βιβλιογραφία	146
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα.....	148
Κεφάλαιο 7: Μελλοντική έρευνα	153

Πίνακας 1.1: Κατηγορίες ΑΗΗΕ σύμφωνα με τη σχετική οδηγία της Ε.Ε [3].	1
Πίνακας 1.2: Κατηγορίες ΑΗΗΕ όπως αναγνωρίζονται σήμερα [2].	2
Πίνακας 1.3: Βασικές εφαρμογές των κύριων πολυμερικών συστατικών ΗΗΕ [1].	5
Πίνακας 1.4: Κυριότερες τοξικές ουσίες των ΑΗΗΕ και επιπτώσεις στον άνθρωπο και το περιβάλλον [2],[6].	8
Πίνακας 2.1: Πολυμερή, ζεύγη διαλυτών/αντι-διαλυτών, θερμοκρασία και ποσοστά ανάκτησης κατά τη διάλυση-επανακαταβύθιση [5].	23
Πίνακας 4.1: Τα ρεύματα πολυμερικών αποβλήτων, προέλευση και τρόπος διαλογής.	38
Πίνακας 4.2: Δοθείσα πολυμερική σύσταση δειγμάτων μέσω NIR.	39
Πίνακας 4.3: Δοθείσες ποσότητες επιμόλυνσης δειγμάτων.	39
Πίνακας 4.4: Ποσοστό PP και PE των δειγμάτων κατόπιν διάλυσης-επανακαταβύθισης.	40
Πίνακας 4.5: Συγκέντρωση ανόργανων συστατικών των δειγμάτων κατόπιν ανάλυσης XRF.	40
Πίνακας 4.6: Θερμοκρασιακά προφίλ με τις θερμοκρασίες σε κάθε ζώνη του εκβολέα.	44
Πίνακας 4.7: Ενδεικτικές βιβλιογραφικές T_g , T_m και $T_{processing}$ πολυμερών [4],[5].	45
Πίνακας 4.8: Συνθήκες διεξαγωγής των διαφόρων κύκλων εκβολής.	46
Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτικός πίνακας μεγέθους δειγμάτων κατόπιν άλεσης.	57
Πίνακας 5.2: Μέση ροπή, πίεση και θερμοκρασία τήξης του CO-PP01RE-SO ανά τα διάφορα προφίλ.	60
Πίνακας 5.3: Μέσο πάχος των φιλμ του CO-PP01RE-SO.	63
Πίνακας 5.4: Χημικές ενώσεις και χαρακτηριστικές δονήσεις που εντοπίστηκαν μέσω ATR-FTIR στο CO-PP01RE-SO [1][2].	68
Πίνακας 5.5: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης DSC του CO-PP01RE-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.	76
Πίνακας 5.6: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης TGA του CO-PP01RE-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.	76

Πίνακας 5.7: Μέση ροπή, πίεση και θερμοκρασία τήξης του CO-PP02RE-SO ανά τα διάφορα προφίλ.	77
Πίνακας 5.8: Μέσο πάχος των φιλμ του CO-PP02RE-SO.	80
Πίνακας 5.9: Χημικές ενώσεις και χαρακτηριστικές δονήσεις που εντοπίστηκαν μέσω ATR-FTIR στο CO-PP02RE-SO [1],[2].	85
Πίνακας 5.10: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης DSC του CO-PP02RE-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.	93
Πίνακας 5.11: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης TGA του CO-PP02RE-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.	93
Πίνακας 5.12: Μέση ροπή, πίεση και θερμοκρασία τήξης του CO-PP03RE-SO ανά τα διάφορα προφίλ.	94
Πίνακας 5.13: Μέσο πάχος των φιλμ του CO-PP03RE-SO.	98
Πίνακας 5.14: Χημικές ενώσεις και χαρακτηριστικές δονήσεις που εντοπίστηκαν μέσω ATR-FTIR στο CO-PP03RE-SO [1],[2].	103
Πίνακας 5.15: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης DSC του CO-PP03RE-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.	112
Πίνακας 5.16: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης TGA του CO-PP03RE-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.	112
Πίνακας 5.17: Μέση ροπή, πίεση και θερμοκρασία τήξης του CO-PP01SD-SO ανά τα διάφορα προφίλ.	114
Πίνακας 5.18: Μέσο πάχος των φιλμ του CO-PP01SD-SO.	116
Πίνακας 5.19: Χημικές ενώσεις και χαρακτηριστικές δονήσεις που εντοπίστηκαν μέσω ATR-FTIR στο CO-PP01SD-SO [1],[2].	122
Πίνακας 5.20: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης DSC του CO-PP01SD-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.	128
Πίνακας 5.21: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης TGA του CO-PP01SD-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.	128
Πίνακας 5.22: Μέσο πάχος των φιλμ στους κύκλους επανεπεξεργασίας του CO-PP01SD-SO.	131
Πίνακας 5.23: Μεταβολή θερμικών ιδιοτήτων του CO-PP01SD-SO μέσω ανάλυσης DSC κατά τους πολλαπλούς κύκλους εκβολής.	134
Πίνακας 5.24: Μεταβολή θερμικών ιδιοτήτων του CO-PP01SD-SO μέσω ανάλυσης TGA κατά τους πολλαπλούς κύκλους εκβολής.	136

Σχήμα 1.1: Ποσοστιαία σύσταση αποβλήτων α) μεγάλων οικιακών συσκευών, β) μικρών οικιακών συσκευών, γ) συσκευών πληροφορικής και ψυχαγωγίας [5]. ...	3
Σχήμα 1.2: Τυπική σύσταση WEEP [4].	4
Σχήμα 1.3: Πολυμερική σύσταση WEEE. Πάνω: μεγάλες ψυκτικές συσκευές, Κάτω: μικρές συσκευές [7].	6
Σχήμα 1.4: Συνολική ετήσια παραγωγή e-waste παγκοσμίως σε εκατομμύρια μετρικούς τόνους (Mt) από το 2014 έως το 2022 [9].	10
Σχήμα 1.5: Ετήσια παγκόσμια κατανομή παραγόμενων e-waste ανά κατηγορία για το έτος 2019 [9].	11
Σχήμα 1.6: Ποσότητες παραγωγής, συλλογής, διαχείρισης και ανάκτησης ΑΗΗΕ στην ΕΕ στο πέρασμα των ετών 2012-2020 σε χίλιους τόνους [11].	11
Σχήμα 5.1: Κατανομή μεγέθους δειγμάτων κατόπιν άλεσης.	57
Σχήμα 5.2: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP01RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.	61
Σχήμα 5.3: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP01RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.	61
Σχήμα 5.4: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP01RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.	61
Σχήμα 5.5: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP01RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.	61
Σχήμα 5.6: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP01RE-SO στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής χωρίς κενό.	63
Σχήμα 5.7: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP01RE-SO στα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής υπό κενό.	63
Σχήμα 5.8: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01RE-SO-HO220.	64
Σχήμα 5.9: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01RE-SO-HO220 degassing.	64
Σχήμα 5.10: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01RE-SO-HO167.	65

Σχήμα 5.11: Μέσος φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01RE-SO-167 degassing.	65
Σχήμα 5.12: Συγκριτικό διάγραμμα ATR-FTIR του CO-PP01RE-SO για το υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.	67
Σχήμα 5.13: Ανάλυση DSC του CO-PP01RE-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.	70
Σχήμα 5.14: Ανάλυση TGA του CO-PP01RE-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.	70
Σχήμα 5.15: Ροή θερμότητας του CO-PP01RE-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.	70
Σχήμα 5.16: Ανάλυση TGA του CO-PP01RE-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.	70
Σχήμα 5.17: Ανάλυση DSC του CO-PP01RE-SO-HO220 degassing σε μία επανάληψη.	71
Σχήμα 5.18: Ανάλυση DSC του CO-PP01RE-SO-HO167 σε τρεις επαναλήψεις.	72
Σχήμα 5.19: Ανάλυση TGA του CO-PP01RE-SO-HO167 σε τρεις επαναλήψεις.	72
Σχήμα 5.20: Ροή θερμότητας του CO-PP01RE-SO-HO167 degassing σε τρεις επαναλήψεις.	72
Σχήμα 5.21: Ανάλυση TGA του CO-PP01RE-SO-HO167 degassing σε τρεις επαναλήψεις.	72
Σχήμα 5.22: Ανάλυση DSC του CO-PP01RE-SO-HO167 degassing σε μία επανάληψη.	73
Σχήμα 5.23: Συγκριτικό διάγραμμα DSC του CO-PP01RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.	75
Σχήμα 5.24: Συγκριτικό διάγραμμα TGA του CO-PP01RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.	75
Σχήμα 5.25: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP02RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.	78
Σχήμα 5.26: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP02RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.	78
Σχήμα 5.27: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP02RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.	78
Σχήμα 5.28: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP02RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.	78

Σχήμα 5.29: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP02RE-SO στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής χωρίς κενό.	80
Σχήμα 5.30: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP02RE-SO στα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής υπό κενό.	80
Σχήμα 5.31: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP02RE-SO-HO220.	81
Σχήμα 5.32: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP02RE-SO-HO220 degassing.	81
Σχήμα 5.33: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP02RE-SO-HO170.	82
Σχήμα 5.34: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP02RE-SO-HO170 degassing.	82
Σχήμα 5.35: Φάσμα ATR-FTIR του CO-PP02RE-SO σε συγκεκριμένο σημείο επιμόλυνσης του φιλμ.	82
Σχήμα 5.36: Συγκριτικό διάγραμμα ATR-FTIR του CO-PP02RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.	84
Σχήμα 5.37: Ανάλυση DSC του CO-PP02RE-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.	87
Σχήμα 5.38: Ανάλυση TGA του CO-PP02RE-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.	87
Σχήμα 5.39: Ροή θερμότητας του CO-PP02RE-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.	87
Σχήμα 5.40: Ανάλυση TGA του CO-PP02RE-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.	87
Σχήμα 5.41: Ανάλυση DSC του CO-PP02RE-SO-HO220 degassing σε μία επανάληψη.	88
Σχήμα 5.42: Ανάλυση DSC του CO-PP02RE-SO-HO170 σε τρεις επαναλήψεις.	89
Σχήμα 5.43: Ανάλυση TGA του CO-PP02RE-SO-HO170 σε τρεις επαναλήψεις.	89
Σχήμα 5.44: Ροή θερμότητας του CO-PP02RE-SO-HO170 degassing σε τρεις επαναλήψεις.	89
Σχήμα 5.45: Ανάλυση TGA του CO-PP02RE-SO-HO170 degassing σε τρεις επαναλήψεις.	89
Σχήμα 5.46: Ανάλυση DSC του CO-PP02RE-SO-HO170 degassing σε μία επανάληψη.	90

Σχήμα 5.47: Συγκριτικό διάγραμμα DSC του CO-PP02RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.	92
Σχήμα 5.48: Συγκριτικό διάγραμμα TGA του CO-PP02RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.	92
Σχήμα 5.49: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP03RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.	95
Σχήμα 5.50: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP03RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.....	95
Σχήμα 5.51: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP03RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.	95
Σχήμα 5.52: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP03RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.	95
Σχήμα 5.53: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP03RE-SO κατόπιν άλεσης και στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής χωρίς κενό.....	97
Σχήμα 5.54: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP03RE-SO στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής υπό κενό και κατόπιν CreaSolv®.....	97
Σχήμα 5.55: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP03RE-SO-HO220.	98
Σχήμα 5.56: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP03RE-SO-HO220 degassing.	98
Σχήμα 5.57: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP03RE-SO-HO167.	99
Σχήμα 5.58: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP03RE-SO-HO167 degassing.	99
Σχήμα 5.59: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP03RE-SO-CR.	99
Σχήμα 5.60: Συγκριτικό διάγραμμα ATR-FTIR του CO-PP03RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό και κατόπιν CreaSolv®....	102
Σχήμα 5.61: Ανάλυση DSC του CO-PP03RE-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις..	105
Σχήμα 5.62: Ανάλυση TGA του CO-PP03RE-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις..	105
Σχήμα 5.63: Ανάλυση DSC του CO-PP03RE-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.....	105
Σχήμα 5.64: Ανάλυση TGA του CO-PP03RE-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.....	105

Σχήμα 5.65: Ανάλυση DSC του CO-PP03RE-SO-HO167 σε τρεις επαναλήψεις.	106
Σχήμα 5.66: Ανάλυση TGA του CO-PP03RE-SO-HO167 σε τρεις επαναλήψεις.	106
Σχήμα 5.67: Ανάλυση DSC του CO-PP03RE-SO-HO167 degassing σε τρεις επαναλήψεις.....	106
Σχήμα 5.68: Ανάλυση TGA του CO-PP03RE-SO-HO167 degassing σε τρεις επαναλήψεις.....	106
Σχήμα 5.69: Ανάλυση DSC του CO-PP03RE-SO-CR σε τρεις επαναλήψεις.	107
Σχήμα 5.70: Ανάλυση TGA του CO-PP03RE-SO-CR σε τρεις επαναλήψεις.	107
Σχήμα 5.71: Συγκριτικό διάγραμμα DSC του CO-PP03RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.	111
Σχήμα 5.72: Συγκριτικό διάγραμμα TGA του CO-PP03RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.	111
Σχήμα 5.73: Συγκριτικό διάγραμμα DSC του CO-PP03RE-SO-CR με τα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.	111
Σχήμα 5.74: Συγκριτικό διάγραμμα TGA του CO-PP03RE-SO-CR με τα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.	111
Σχήμα 5.75: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP01SD-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό. ...	115
Σχήμα 5.76: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP01SD-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.....	115
Σχήμα 5.77: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP01SD-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό. ...	115
Σχήμα 5.78: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP01SD-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.....	115
Σχήμα 5.79: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP01SD-SO στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής χωρίς κενό.	116
Σχήμα 5.80: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP01SD-SO στα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής υπό κενό.	116
Σχήμα 5.81: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01SD-SO-HO220.	117
Σχήμα 5.82: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01SD-SO-HO220 degassing.	117

Σχήμα 5.83: Φάσμα ATR-FTIR του CO-PP01SD-SO στα συγκεκριμένα σημεία πρόσμιξης των φιλμ.....	118
Σχήμα 5.84: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01SD-SO-HO167.	119
Σχήμα 5.85: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01SD-SO-HO167 degassing.	119
Σχήμα 5.86: Συγκριτικό διάγραμμα ATR-FTIR του CO-PP01SD-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.	121
Σχήμα 5.87: Ανάλυση DSC του CO-PP01SD-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.	124
Σχήμα 5.88: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.	124
Σχήμα 5.89: Ανάλυση DSC του CO-PP01SD-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.....	124
Σχήμα 5.90: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.....	124
Σχήμα 5.91: Ανάλυση DSC του CO-PP01SD-SO-HO167 σε τρεις επαναλήψεις.	125
Σχήμα 5.92: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO-HO167 σε τρεις επαναλήψεις.	125
Σχήμα 5.93: Ανάλυση DSC του CO-PP01SD-SO-HO167 degassing σε τρεις επαναλήψεις.....	125
Σχήμα 5.94: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO-HO167 degassing σε τρεις επαναλήψεις.....	125
Σχήμα 5.95: Συγκριτικό διάγραμμα DSC του CO-PP01SD-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.	127
Σχήμα 5.96: Συγκριτικό διάγραμμα TGA του CO-PP01SD-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.	127
Σχήμα 5.97: Μεταβολή του MFR του CO-PP01RE-SO στους διάφορους κύκλους επανεπεξεργασίας.....	130
Σχήμα 5.98: Ανάλυση ATR-FTIR του CO-PP01SD-SO κατά τους πολλαπλούς κύκλους εκβολής.....	132
Σχήμα 5.99: Ανάλυση DSC του CO-PP01SD-SO κατά τους πολλαπλούς κύκλους εκβολής.....	134
Σχήμα 5.100: Μεταβολή κρυσταλλικότητας κατά τη θερμομηχανική υποβάθμιση του CO-PP01SD-SO.....	135

Σχήμα 5.101: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO κατά τους πολλαπλούς κύκλους εκβολής.....	136
Σχήμα 5.102: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO στον 4 ^ο κύκλο επανεπεξεργασίας σε τρεις επαναλήψεις.....	137
Σχήμα 5.103: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO στον 6 ^ο κύκλο επανεπεξεργασίας σε τρεις επαναλήψεις.....	137

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1: Συσσωρευμένα απόβλητα ΗΗΕ [4].	10
Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση ταξινομητή αέρα [2].	16
Εικόνα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση τεχνικής βύθισης-επίπλευσης με παραδείγματα γνωστών πολυμερών [2].	16
Εικόνα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροστατικού διαχωρισμού κατόπιν τριβοηλεκτρικής φόρτισης [2].	18
Εικόνα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση διαλογής μέσω φασματοσκοπικών αισθητήρων [2].	18
Εικόνα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση παραδείγματος μαγνητικού διαχωρισμού [2].	19
Εικόνα 2.6: Δράση σταθεροποιητών στον κύκλο οξείδωσης [11].	26
Εικόνα 2.7: Μηχανισμός φωτοσταθεροποίησης πολυμερών [10].	27
Εικόνα 4.1: α) CO-PP01RE-SO, β) CO-PP02RE-SO, γ) CO-PP03RE-SO, δ) CO-PP01SD-SO.	38
Εικόνα 4.2: Μύλος άλεσης MiniGran Dynisco.	41
Εικόνα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση δικόχλιου συστήματος με ομόστροφους κοχλίες.	44
Εικόνα 4.4: Δικόχλιος εκβολέας HAAKE Rheomex PTW16.	44
Εικόνα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης μέτρησης MFR με ροόμετρο εκβολής [7].	48
Εικόνα 4.6: Όργανο μέτρησης ρυθμού ροής τήγματος.	49
Εικόνα 4.7: Χαρακτηριστικές δονήσεις πολυατομικών μορίων [1].	50
Εικόνα 4.8: Υδραυλική θερμοπρέσα.	51
Εικόνα 4.9: Φασματόμετρο FTIR-ATR.	52
Εικόνα 4.10: Σχηματική αναπαράσταση ανάλυσης DSC [8].	53
Εικόνα 4.11: Όργανο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC.	54
Εικόνα 4.12: Σχηματική αναπαράσταση ανάλυσης TGA [12].	55
Εικόνα 4.13: Όργανο θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA.	55
Εικόνα 5.1: Τα δείγματα μετά την άλεση. Από τα αριστερά προς τα δεξιά: CO-PP01RE-SO, CO-PP02RE-SO, CO-PP03RE-SO, CO-PP01SD-SO.	58

Εικόνα 5.2: Κομμάτι ξύλου ως εμπόδιο της ροής από τη μήτρα του οργάνου μέτρησης MFR.	79
Εικόνα 5.3: Φιλμ του CO-PP02RE-SO με εμφανείς επιμολύνσεις.	82
Εικόνα 5.4: Φιλμ του CO-PP01SD-SO με εμφανείς προσμίξεις.	118

Τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) αποτελούν μια ειδική κατηγορία αποβλήτων, τα οποία χρήζουν εξειδικευμένης διαχείρισης, λόγω της ποικιλόμορφης σύστασής τους. Πιο συγκεκριμένα, απαρτίζονται κυρίως από μέταλλα και πλαστικά, αλλά και από επικίνδυνες ουσίες και πρόσθετα, όπως βαρέα μέταλλα και (βρωμιούχους) επιβραδυντές καύσης. Επιπλέον, η παραγωγή τους ανά τα έτη αυξάνεται με έντονο ρυθμό παγκοσμίως, ενώ οι τεχνολογίες ανακύκλωσης που εφαρμόζονται μέχρι και σήμερα (πυρόλυση, αεριοποίηση, αποτέφρωση) αποσκοπούν σε ανάκτηση προϊόντων και ενέργειας. Αυτές, ωστόσο, ελλοχεύουν κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον λόγω τοξικών εκπομπών. Καθώς το ενδιαφέρον στρέφεται τα τελευταία χρόνια σε πιο βιώσιμες μεθόδους ανακύκλωσης, τεχνολογίες με ελπιδοφόρα αποτελέσματα είναι η επιλεκτική διάλυση-επανακαταβύθιση (CreaSolv®) και η ανάτξη-ανασταθεροποίηση. Πριν την εφαρμογή τους, είναι απαραίτητη η διαλογή των υλικών, με επικρατέστερες μεθόδους τον διαχωρισμό μέσω διαφοράς πυκνότητας, τον διαχωρισμό μέσω αισθητήρων, τον ηλεκτροστατικό διαχωρισμό και τους μαγνητικούς διαχωρισμούς. Παρόλα αυτά, ακόμη και κατόπιν διαλογής εντοπίζονται ποσότητες επιμολύνσεων από πολυμερικά και άλλα υλικά στα τελικά ρεύματα. Επομένως είναι αναγκαία η ανάπτυξη της κατάλληλης μεθοδολογίας χαρακτηρισμού της σύστασης και των ιδιοτήτων των αποβλήτων πριν την εφαρμογή οποιασδήποτε τεχνικής ανακύκλωσης, ώστε αυτή να είναι επιτυχής.

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκαν τέσσερις ποιότητες πλαστικών αποβλήτων διαχωρισμένων από την Ολλανδική εταιρεία ανακύκλωσης ΑΗΗΕ, Coolrec. Τρεις από αυτές προέρχονται από ψυγεία, το CO-PP01RE-SO, το CO-PP02RE-SO και το CO-PP03RE-SO, και μία από μικρές οικιακές συσκευές και συσκευές πληροφορικής και τεχνολογίας (SDA/ICT), το CO-PP01SD-SO. Σε κάθε ποιότητα αποβλήτου έχει εφαρμοσθεί διαφορετική τεχνική διαλογής, σε ένα ή δύο στάδια, από τις οποίες προέκυψε πως το κυρίαρχο συστατικό τους είναι το πολυπροπυλένιο (PP). Ο διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε στην εταιρεία σε βιομηχανική κλίμακα και για τα πρώτα δύο ρεύματα περιελάμβανε διαλογή με

βάση την πυκνότητα (επίπλευση ή καταβύθιση σε νερό) και για επόμενα δύο διαλογή με βάση την πυκνότητα και ηλεκτροστατικό διαχωρισμό.

Απαραίτητη προϋπόθεση για τους χαρακτηρισμούς ήταν η μείωση του μεγέθους των δειγμάτων, επομένως πραγματοποιήθηκε άλεση και, ύστερα, μέσω κοσκίνισης προσδιορίστηκε η κατανομή του. Έτσι, το μέγεθος των νιφάδων σε όλα τα υλικά κατανεμήθηκε σε ποσοστό πάνω από 60 % μεταξύ 2-4 mm και σε ποσοστό 27-37 % μεταξύ 1-2 mm. Ένα πολύ μικρό ποσοστό απέκτησε μέγεθος μικρότερο από 2 mm ή μεγαλύτερο από 4 mm.

Παρά τη μείωση του μεγέθους και την περαιτέρω ξηρή ανάμειξη των υλικών κατά την άλεση, αυτά παρέμειναν ανομοιογενή, επομένως στα πλαίσια της σωστής δειγματοληψίας κρίθηκε απαραίτητη η ομογενοποίησή τους. Για τη διαδικασία της ομογενοποίησης πραγματοποιήθηκε εκβολή σε δικόχλιο εκβολέα, για την οποία μελετήθηκαν διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες και η επίδραση της εφαρμογής κενού. Επιλέχθηκε να διενεργηθούν έξι θερμοκρασιακά προφίλ, από υψηλές σε χαμηλές θερμοκρασίες, μέχρις ότου να είναι εφικτή η παρατήρηση τήγματος. Η ομογενοποίηση αξιολογήθηκε αρχικά με βάση την πειραματική διεξαγωγή των εκβολών και μέσω των καταγεγραμμένων τιμών των παραμέτρων εκβολής (ροπή, πίεση) και τα σφάλματά τους. Μια μικρή σχετική τυπική απόκλιση (RSD), για παράδειγμα, είναι ενδεικτική της εμφάνισης χαμηλών διακυμάνσεων, άρα ομαλής ροής. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν χαρακτηρισμοί, όπως προσδιορισμός του ρυθμού ροής τήγματος (MFR), φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR), διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θερμοσταθμική ανάλυση (TGA). Από τις αναλύσεις αυτές, η ομογενοποίηση αξιολογήθηκε σε πρώτο στάδιο μέσω της επαναληψιμότητας των μετρήσεων, δηλαδή από τις σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD) ή/και την ταύτιση των φασμάτων και καμπυλών. Σε δεύτερο στάδιο εκτιμήθηκε αν η διεργασία της ομογενοποίησης σε υψηλές θερμοκρασίες έχει προκαλέσει επιπλέον υποβάθμιση του εκάστοτε υλικού, μέσω μεταβολής των ρεολογικών και θερμικών ιδιοτήτων και της χημικής του σύστασης.

Στα ρεύματα με υψηλό ποσοστό σε πολυμερικές προσμίξεις (CO-PP03RE-SO) και άλλες επιμολύνσεις (CO-PP02RE-SO) η πειραματική διαδικασία της εκβολής ήταν

δύσκολη, αφού η ροή ήταν ασυνεχής και εντοπίζονταν άτηκτα σημεία στο εκβαλλόμενο προϊόν. Στα πιο καθαρά ρεύματα (CO-PP01SD-SO, CO-PP01RE-SO) η διεργασία ήταν πιο ομαλή, εφόσον στο υλικό δεν παρουσιάζονταν συχνά ασυνέχειες. Η τελική εκτίμηση της ομαλότητας της διεργασίας εξήχθη μέσω των διακυμάνσεων ροπής και πίεσης, από τις οποίες προέκυψε ότι για όλα τα υλικά πλην του CO-PP03RE-SO, ήταν πολύ χαμηλές.

Από τους χαρακτηρισμούς, στα CO-PP01RE-SO, CO-PP02RE-SO και CO-PP01SD-SO το MFR(230, 2,16) προσδιορίσθηκε με RSD < 10 %, καθιστώντας τις μετρήσεις επαναλήψιμες. Να σημειωθεί ότι αυτές διεξήχθησαν μόνο για τα ομογενοποιημένα υλικά, διότι στα αλεσμένα η ροή από τη μήτρα του οργάνου ήταν ασυνεχής. Από την άλλη, στο CO-PP03RE-SO, η μέτρηση του MFR ήταν δυνατή και στο αλεσμένο υλικό, όμως σε όλες τις μετρήσεις το RSD ήταν μεγαλύτερο από 20 %, επομένως ο δείκτης αυτός δε μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτικός της ομογενοποίησης. Σύμφωνα με τις αναλύσεις ATR-FTIR, DSC και TGA, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η ομογενοποίηση θεωρήθηκε πιο επιτυχημένη σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ για το CO-PP03RE-SO ίσως το ιδανικό θερμοκρασιακό προφίλ να είναι κάποιο ενδιάμεσο.

Εξετάζοντας την επίδραση του κενού στην ομογενοποίηση, σε όλα τα υλικά η εκβολή έγινε ομαλότερη, όπως διαπιστώθηκε και μέσω της μείωσης των μέσων τιμών σε ροπές και πιέσεις κατά την εκβολή. Ως προς την επαναληψιμότητα, τα σφάλματα σε όλες τις αναλύσεις ήταν στα ίδια επίπεδα όπως χωρίς κενό ή και χαμηλότερα. Η μοναδική σημαντική βελτίωση αποτυπώθηκε στο CO-PP03RE-SO-HO220 υπό κενό, όπου το MFR απέκτησε RSD=3%.

Κατά τη διερεύνηση της θερμικής υποβάθμισης στην ομογενοποίηση, στο CO-PP01RE-SO δεν παρατηρήθηκε κάποιο ανάλογο φαινόμενο από τις αναλύσεις. Από την άλλη, στο CO-PP02RE-SO παρουσιάστηκε μικρή αύξηση της τιμής του MFR στο υψηλό θερμοκρασιακό προφίλ υπό κενό, δηλαδή 10,2 g/10 min, συγκριτικά με αυτή του ίδιου προφίλ χωρίς κενό, δηλαδή 9,5 g/10 min. Ταυτόχρονα, στο αντίστοιχο φάσμα ATR-FTIR, εμφανίστηκαν νέες μικρές κορυφές που αντιστοιχούν σε προϊόντα υποβάθμισης και από το DSC παρατηρήθηκαν μεταβολές που παραπέμπουν σε σχάση αλυσίδων. Επομένως, θεωρείται ότι αυτό το υλικό παρουσιάζει μια μικρή θερμομηχανική υποβάθμιση

κατά την εκβολή σε υψηλές θερμοκρασίες. Συνεχίζοντας, στο CO-PP03RE-SO εντοπίστηκαν σε όλα τα φάσματα ATR-FTIR κορυφές χημικών προϊόντων υποβάθμισης, ενώ συγκεκριμένα στα υψηλά θερμοκρασιακά προφίλ, σε όλες τις αναλύσεις εκτός του DSC παρουσιάζεται μια πιθανή σχάση αλυσίδων. Συνεπώς, θεωρείται ότι αυτό το υλικό έχει ευαισθησία σε οποιαδήποτε θερμική επεξεργασία, ιδίως με αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος, στο CO-PP01SD-SO το MFR απέκτησε την υψηλότερη τιμή του (11,2 g/10 min) στο υψηλό θερμοκρασιακό προφίλ, στο φάσμα ATR-FTIR του οποίου παρουσιάστηκαν νέες κορυφές μικρής έντασης. Παρόλα αυτά, κατά το DSC και TGA, η θερμική συμπεριφορά του αποβλήτου δε μεταβάλλεται, συνεπώς ίσως έχει επέλθει υποβάθμιση, η οποία όμως δε θεωρήθηκε σημαντική.

Ύστερα από τη διεργασία CreaSolv[®], που εφαρμόσθηκε στο CO-PP03RE-SO από το κέντρο έρευνας IVV Fraunhofer, δεν παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση στην επαναληψιμότητα, παρά μόνο στο MFR (RSD=9 %). Γενικά, η διεργασία φάνηκε να βελτιώνει ελαφρώς τις ιδιότητες του αποβλήτου, απομακρύνοντας κάποια παραπροϊόντα υποβάθμισης, όμως δεν ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική στην απομάκρυνση προσμίξεων.

Η θερμομηχανική καταπόνηση διερευνήθηκε μόνο στο CO-PP01SD-SO με διεξαγωγή έξι κύκλων εκβολής. Έπειτα από τις πολλαπλές εκβολές, σηματοδοτείται υποβάθμιση, ιδίως από τον 4^ο και 6^ο κύκλο, η οποία ωστόσο δεν είναι σημαντική. Συνεπώς, η επανεπεξεργασία ενός τέτοιου αποβλήτου στους 200 °C και μονάχα σε 6 κύκλους, δεν είναι αντιπροσωπευτική του μηχανισμού υποβάθμισής του κατά την επανεπεξεργασία του.

Abstract

Waste of Electrical and Electronic Equipment (WEEE) is a special category of waste that requires specialised management due to its diverse composition. In particular, WEEE is composed mainly of metals and plastics, but also of hazardous substances and additives such as heavy metals and (brominated) flame retardants. In addition, WEEE production is increasing rapidly worldwide over the years, while the recycling technologies that have been applied to date (pyrolysis, gasification, incineration) are aimed at recovering products and energy. These, however, pose risks to human health and the environment due to toxic emissions. As interest has shifted in recent years to more sustainable recycling methods, technologies with promising results include selective dissolution-precipitation (CreaSolv®) and remelting-restabilization. Before their application, it is crucial to sort the polymeric materials by type, the most common methods being density separation, sensor-based separation, electrostatic separation and magnetic separation. However, even after sorting, quantities of contamination from polymers and other materials are detected in the final streams. It is therefore necessary to develop an appropriate methodology to characterize the composition and properties of the waste before any recycling technique can be applied in order to be successful.

In this thesis, four grades of plastic waste separated by the Dutch WEEE recycling company, Coolrec, were studied. Three of them come from refrigerators, CO-PP01RE-SO, CO-PP02RE-SO and CO-PP03RE-SO, and one from small domestic appliances and information and communication technology (SDA/ICT), CO-PP01SD-SO. Each of them has been subjected to a different sorting technique, in one or two steps, which revealed that the predominant component is polypropylene (PP). The separation was performed from the company on an industrial scale and for the first two waste streams it included density separation (sink-float in water) and for the next two density and electrostatic separation.

A prerequisite for the characterizations was to reduce the size of the samples, so grinding was carried out and then, through sieving, its distribution was determined. Thus, the size flakes in all materials was distributed over 60 % between

2-4 mm and 27-37 % between 1-2 mm. A very small percentage had a size of less than 2 mm or more than 4 mm.

Despite the size reduction and the further dry mixing during grinding, the materials remained inhomogeneous, so in the context of proper sampling it was necessary to homogenize them. For the homogenization process, extrusion was carried out, for which different temperature conditions and the effect of vacuum were studied. Six temperature profiles were chosen to be performed, from high to low temperatures, until melt observation was possible. The homogenization was first evaluated by the experimental procedure and through the resulting values of the extrusion parameters (torque, pressure) and their errors. A small relative standard deviation (RSD), for example, is indicative of the occurrence of low variations, hence smooth flow. Then, characterizations were carried out, namely determination of the Melt Flow Rate (MFR), Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric analysis (TGA). Of these, homogeneity was evaluated in the first stage by means of analysis reproducibility, i.e. by relative standard deviations (RSD) and/or from the overlapping of spectra and curves. In a second stage, it was assessed whether the process of homogenization at high temperatures has caused further degradation of each material, through changes in its rheological and thermal properties and chemical composition.

In the streams with a high percentage of polymeric impurities (CO-PP03RE-SO) and other contaminants (CO-PP02RE-SO) the extrusion experimental process was difficult, since the flow was discontinuous and unmelted parts were spotted on the extrudate. In the cleaner streams (CO-PP01SD-SO, CO-PP01RE-SO) the process was smoother, since discontinuities were not frequently present in the material. The final assessment of the process smoothness was extracted through the torque and pressure variations, which were very low for all materials except for CO-PP03RE-SO.

From the characterizations, in CO-PP01RE-SO, CO-PP02RE-SO and CO-PP01SD-SO the MFR(230, 2,16) was determined with $RSD < 10\%$, so the measurements were reproducible. These were only performed for the homogenized materials, because in the grinded materials the flow from the instrument die was discontinuous. On

the other hand, in CO-PP03RE-SO, the measurement of the MFR was possible in the grinded material, but in all results the RSD was greater than 20 %, therefore this index cannot be considered representative of homogenization. According to ATR-FTIR, DSC and TGA analyses, in the majority of cases homogenization was considered more successful at high temperatures, while for CO-PP03RE-SO the ideal temperature profile might be an intermediate one.

When examining the effect of vacuum on homogenization, in all materials the extrusion process became smoother, as it was also found through the reduction of the average values of torque and pressure during extrusion. In terms of reproducibility, the errors in all analyses were at the same levels as without vacuum or even lower. The only significant improvement was shown in CO-PP03RE-SO-HO220 under vacuum, where the MFR gained RSD=3%.

When investigating thermomechanical degradation in homogenization, no such effect was observed in CO-PP01RE-SO from the analyses. On the other hand, CO-PP02RE-SO showed a slight increase in the MFR value in the high temperature profile under vacuum, i.e. 10,2 g/10 min, compared to that of the same profile without vacuum, i.e. 9,5 g/10 min. At the same time, in the corresponding ATR-FTIR spectrum, small new peaks associated with degradation products appeared and changes suggestive of chain scission were observed by DSC. Therefore, it is considered that this material exhibits a slight thermomechanical degradation during extrusion at high temperatures. In CO-PP03RE-SO, peaks of chemical degradation products were detected in all ATR-FTIR spectra, and specifically in the high temperature profiles, all analyses except DSC show possible chain scission reactions. Therefore, it is considered that this material is susceptible to any heat treatment, especially by increasing the temperature. Finally, in CO-PP01SD-SO the MFR reached its highest value (11,2 g/10 min) in the high temperature profile, in the ATR-FTIR spectrum of which new low intensity peaks were presented. However, during DSC and TGA, the thermal behavior of the waste stream did not change, so degradation may have occurred, but it was not considered significant.

After the CreaSolv® process, which was performed to CO-PP03RE-SO by the IVV Fraunhofer research center, no significant improvement in reproducibility was observed, only in MFR (RSD=9 %). In general, the process seemed to slightly

improve the waste properties, by removing some degradation by-products, but it was not particularly effective in removing impurities.

Thermomechanical degradation was investigated only in CO-PP01SD-SO by conducting six extrusion cycles. After multiple extrusions, some degradation is marked, especially from the 4th and 6th cycle, which is however not significant. Therefore, the reprocessing of this type of waste at 200 °C and only in 6 cycles is not representative of the degradation mechanism during reprocessing.

Κεφάλαιο 1: Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)

1.1. Ορισμός

Τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού – ΑΗΗΕ (Waste Electric and Electronic Equipment – WEEE) ή, αλλιώς, e-waste, ορίζονται ως συσκευές τροφοδοτούμενες από μπαταρία ή ηλεκτρικό ρεύμα και τα εξαρτήματα αυτών, τα οποία απορρίπτονται χωρίς πρόθεση επαναχρησιμοποίησης, είτε επειδή δεν πληρούν πλέον τις προϋποθέσεις της αρχικής κατασκευής τους είτε επειδή είναι δυσλειτουργικές [1],[2].

Σύμφωνα με την οδηγία 2002/96/EC της Ευρωπαϊκής Ένωσης [3], τα ΑΗΗΕ πρέπει να διαφοροποιούνται ως προς τη διαχείρισή τους από τα υπόλοιπα στερεά απόβλητα και διακρίνονται σε δέκα βασικές κατηγορίες, που αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα [1].

Πίνακας 1.1: Κατηγορίες ΑΗΗΕ σύμφωνα με τη σχετική οδηγία της Ε.Ε [3].

α/α	Κατηγορία	Ετικέτα	Παραδείγματα
1	Μεγάλες οικιακές συσκευές	LHH ή LDA	Ψυγεία, πλυντήρια, κλιματιστικά
2	Μικρές οικιακές συσκευές	SHH ή SDA	Ηλεκτρικές σκούπες, σίδερο, τοστιέρες
3	Εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών	ICT	Υπολογιστές, εκτυπωτές, τηλέφωνα
4	Καταναλωτικά είδη	CE	Ραδιόφωνα, τηλεοράσεις, βιντεοκάμερες
5	Φωτιστικά είδη και λαμπτήρες	Lighting	Λάμπες, λαμπτήρες
6	Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία	E&E tools	Τρυπάνια, πριόνια, ραπτομηχανές
7	Παιχνίδια, ψυχαγωγικός και αθλητικός εξοπλισμός	Toys	Ηλεκτρονικά παιχνίδια, κονσόλες, εξαρτήματα
8	Ιατροτεχνολογικά προϊόντα	Medical equipment	Αναλυτές κ.ά.
9	Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου	M&C	Θερμοστάτες, ανιχνευτές καπνού
10	Συσκευές αυτόματης διανομής	Dispensers	Διανομείς για σαπούνι, ποτά

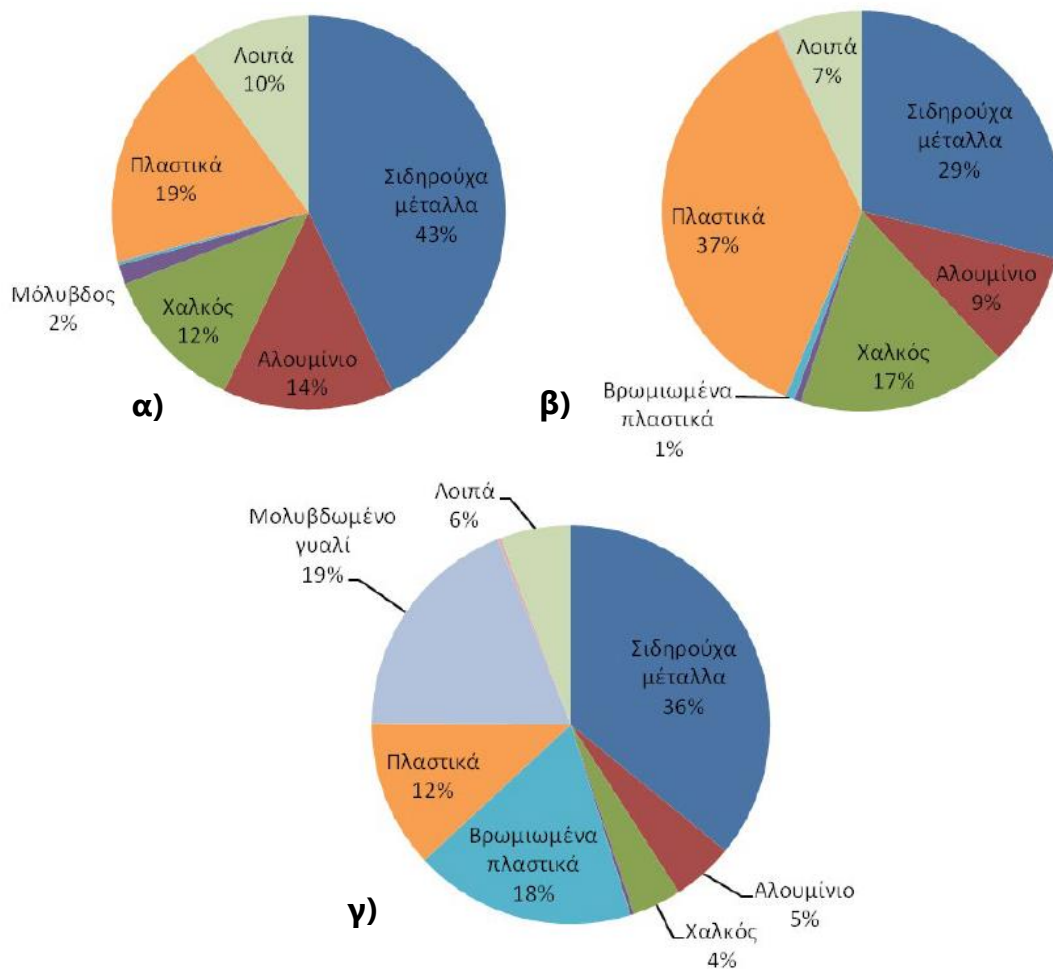
Μια πιο απλοποιημένη κατάταξη των e-waste προτάθηκε από τους Baldé et al. (2015), διακρίνοντάς τα σε έξι κατηγορίες, όπως παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 1.2: Κατηγορίες ΑΗΗΕ όπως αναγνωρίζονται σήμερα [2].

α/α	Κατηγορία	Ετικέτα	Παραδείγματα
1	Εξοπλισμός ανταλλαγής θερμοκρασίας	TEE	Ψυγεία, καταψύκτες, κλιματιστικά
2	Οθόνες και αναμεταδότες	S&M	Τηλεοράσεις, υπολογιστές
3	Λαμπτήρες	LAM	Λαμπτήρες φθορισμού, LED, εκκένωσης
4	Μεγάλου μεγέθους εξοπλισμός	LE	Πλυντήρια, στεγνωτήρια, σόμπες, φωτοβολταϊκά πάνελ Ηλεκτρικές σκούπες, τοστιέρες,
5	Μικρού μεγέθους εξοπλισμός	SE	φούρνοι, παιχνίδια, εργαλεία, κάμερες, ραδιόφωνα, ιατρικές συσκευές
6	Μικρού μεγέθους εξοπλισμός πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών	ICT	Κινητά τηλέφωνα, GPS, αριθμομηχανές τσέπης

1.2. Σύσταση

Τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού αποτελούνται από πολλαπλά διαφορετικά υλικά, με το μεγαλύτερο κλάσμα να ανήκει στα μέταλλα, ενώ ακολουθούν τα πλαστικά σε ένα ποσοστό περίπου 20-30%. Κάποια από τα προαναφερθέντα μπορεί να αποτελούν ή να περιλαμβάνουν επικίνδυνες ουσίες όπως βαρέα μέταλλα (κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος) και επιβραδυντές καύσης (πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες, εξαβρωμοκυκλοδεκάνιο, βρωμιούχο πολυστυρένιο, τετραβρωμοβισφαινόλη). Τέλος, τα ΑΗΗΕ περιέχουν διάφορα πρόσθετα (σταθεροποιητές, πληρωτικά υλικά, χρωστικές), και, σε κάποιες περιπτώσεις, γυαλί, κεραμικά, κ.ά. [1],[4].



Σχήμα 1.1: Ποσοστιαία σύσταση αποβλήτων α) μεγάλων οικιακών συσκευών, β) μικρών οικιακών συσκευών, γ) συσκευών πληροφορικής και ψυχαγωγίας [5].

1.2.1. Μέταλλα

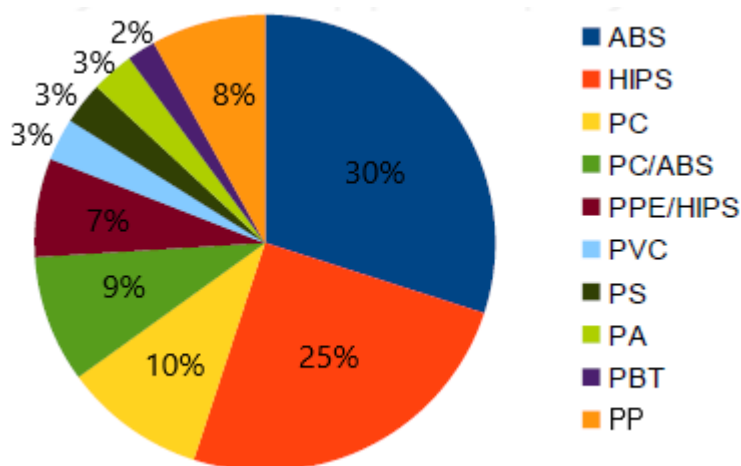
Το μεγαλύτερο ποσοστό στη σύσταση των ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών καταλαμβάνουν τα μέταλλα, τα οποία μπορεί να είναι πολύτιμα μέταλλα ή και μέταλλα ειδικού σκοπού. Λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους αλλά και της αξίας τους, γίνονται διάφορες προσπάθειες ανάκτησής τους από τα απόβλητα τέτοιου τύπου. Συνήθως, η προσοχή των αγορών συγκεντρώνεται γύρω από μέταλλα πέραν του σιδήρου.

Ειδικότερα, η κατασκευή ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού καταναλώνει το 50% της παγκόσμιας παραγωγής ρουθηνίου (Ru) και ινδίου (In) και το 30% του άργυρου (Ag), του χρυσού (Au), του αντιμονίου (Sb) και του κασσίτερου (Sn). Στις ηλεκτρονικές πλακέτες, συγκεκριμένα, περιέχονται πολύτιμα μέταλλα, όπως άργυρος, χρυσός και πλατίνα (Pt), αλλά και χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn) κ.ά.,

με το χαλκό να καταλαμβάνει παραπάνω από το 20% της σύστασης σε μέταλλα, ποσοστό μεγαλύτερο και από εκείνο σε μεταλλεύματα υψηλής ποιότητας. Επιπρόσθετα, για εξειδικευμένα προϊόντα χρησιμοποιούνται διάφορα άλλα υλικά, όπως ίνδιο στις οθόνες LCD, χρυσός, άργυρος και παλλάδιο στις μη οξειδωτικές επαφές των Η/Υ και άργυρος στις κεραίες αναγνώρισης των ραδιοσυχνοτήτων. Τέλος, τα στοιχεία λίθιο (Li), γάλλιο (Ga), τελλούριο (Te), γερμάνιο (Ge) και ρουθίνιο χαρακτηρίζονται ως καινοτόμα μέταλλα στον ηλεκτρονικό εξοπλισμό, καθώς ανταποκρίνονται σε θέματα ασφάλειας, και ανάπτυξης [1],[6].

1.2.2. Πλαστικά

Το πλαστικό κλάσμα των ηλεκτρονικών αποβλήτων ονομάζεται, εν συντομία, WEEP (Waste Electric and Electronic Plastics) και απαρτίζεται από ποικίλα πολυμερικά είδη: στυρενικά (PS, HIPS, ABS, SAN), πολυολεφίνες (HDPE, LDPE, PP), τεχνικά πλαστικά (PC, POM, PUR, PA, PVC) και θερμοσκληρυνόμενα, όπως εποξειδικές ρητίνες [1]. Μια τυπική σύσταση των WEEE σε πολυμερή απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2, ενώ τα κυριότερα πολυμερικά υλικά και οι εφαρμογές τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.3.

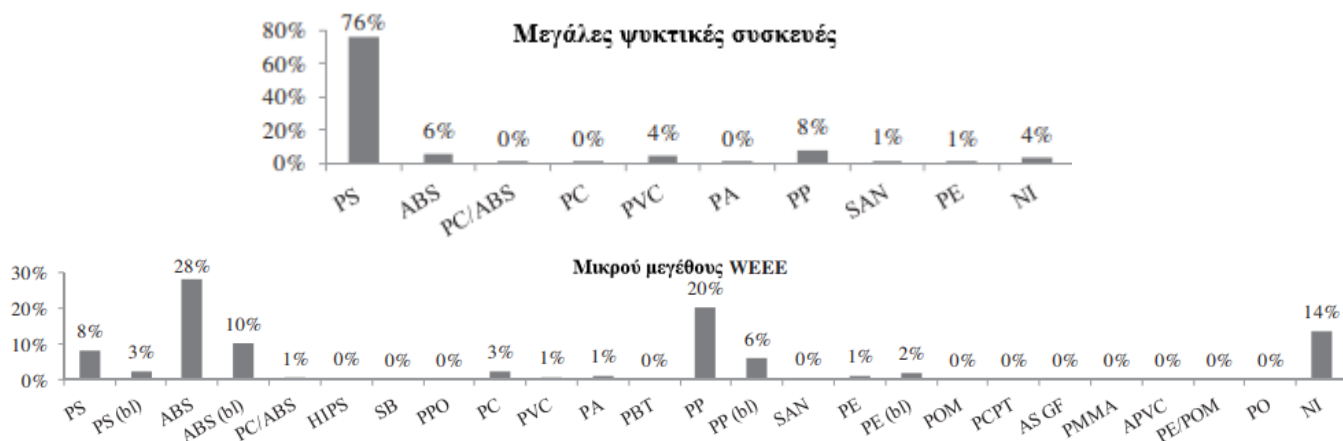


Σχήμα 1.2: Τυπική σύσταση WEEP [4].

Πίνακας 1.3: Βασικές εφαρμογές των κύριων πολυμερικών συστατικών ΗΗΕ [1].

Πολυμερές	Εφαρμογές
ABS (Ακρυλονιτρίλιο-Βουταδιένιο-Στυρένιο)	Περιβλήματα, εσωτερικά μέρη και υλικό χύτευσης εξοπλισμού ICT, τηλεφώνων, μικρών οικιακών συσκευών, φούρνων μικροκυμάτων
PS (Πολυστυρένιο) και HIPS (Πολυστυρένιο Υψηλής Αντοχής)	<ul style="list-style-type: none">• Εξαρτήματα στο εσωτερικό των ψυγείων (επένδυση, ράφια)• Περιβλήματα μικρών οικιακών συσκευών, επεξεργασίας δεδομένων και ηλεκτρονικών ειδών ευρείας κατανάλωσης
PC (Πολυανθρακικό)	<ul style="list-style-type: none">• Περιβλήματα εξοπλισμού ICT και οικιακών συσκευών• Φωτισμός
PP (Πολυπροπυλένιο)	<ul style="list-style-type: none">• Εξαρτήματα στο εσωτερικό πλυντηρίων ρούχων και πιάτων, υλικό χύτευσης μικρών οικιακών συσκευών (καφετιέρες, σίδερα, κ.λπ.)• Εσωτερικά ηλεκτρονικά εξαρτήματα
Εποξειδικές ρητίνες	Πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων (PCBs)
Μίγμα PC/ABS	Περιβλήματα εξοπλισμού ICT και κάποιων μικρών οικιακών συσκευών (π.χ. βραστήρες, ξυριστικές μηχανές)
PPO (Μίγμα HIPS/PPE (πολυφαινυλαιθέρας))	<ul style="list-style-type: none">• Περιβλήματα ηλεκτρονικών συσκευών ευρείας κατανάλωσης (τηλεοράσεις) και οθονών υπολογιστών και ορισμένων μικρών οικιακών συσκευών (π.χ. σεσουάρ μαλλιών)• Εξαρτήματα τηλεοράσεων, υπολογιστών, εκτυπωτών και φωτοαντιγραφικών μηχανημάτων

Βάσει δεδομένων μέχρι το 2012, παρουσιάζεται στα παρακάτω γραφήματα ενδεικτικά η πολυμερική σύσταση σε συγκεκριμένες κατηγορίες ΑΗΗΕ.



Σχήμα 1.3: Πολυμερική σύσταση WEEE. Πάνω: μεγάλες ψυκτικές συσκευές, Κάτω: μικρές συσκευές [7].

Συνολικά, στα WEEE κυριαρχούν το PS, και κυρίως το HIPS, το ABS, τα μίγματα ABS/PC, το PP και το PVC, με αυτά να κατανέμονται στο μεγαλύτερο ποσοστό τους στις μεγάλες ηλεκτρικές συσκευές.

Το κλάσμα αυτό των πλαστικών περιέχει, επιπλέον, πρόσθετα τα οποία ενσωματώνονται στα πολυμερή, με σκοπό την απόκτηση συγκεκριμένων ιδιοτήτων, προϋποθέσεων εμφάνισης για καταναλωτικό σκοπό, βελτιωμένης αντοχής ή και μειωμένου κόστους. Τα πρόσθετα αυτά είναι σταθεροποιητές θερμότητας και ακτινοβολίας, πλαστικοποιητές, ενισχυτικά και πληρωτικά υλικά, χρωστικές και επιβραδυντές καύσης. Οι τελευταίοι περιέχουν αλογόνα και, συνήθως, βρώμιο, οπότε τα πολυμερή με τους συγκεκριμένους επιβραδυντές καλούνται βρωμιωμένα πλαστικά [1].

1.2.3. *Επικίνδυνες – τοξικές ουσίες*

Τα πρόσθετα που αναφέρθηκαν παραπάνω, αποτελούν κύρια πηγή επικίνδυνων ουσιών στα πλαστικά. Πιο συγκεκριμένα, οι σταθεροποιητές που προστίθενται ανήκουν, κυρίως, στα αντιοξειδωτικά, τα οποία απενεργοποιούν τις ελεύθερες ρίζες του πολυμερούς που οξειδώνονται από την ατμόσφαιρα. Τέτοιου είδους πρόσθετα είναι για το PVC οι σταθεροποιητές μολύβδου, μικτών μετάλλων και οργανοκασσίτερου. Επιπροσθέτως, οι πλαστικοποιητές στοχεύουν στην αύξηση της ευελιξίας των υλικών και είναι, κατά κύριο λόγο, φθαλικές ενώσεις και φωσφορικά άλατα, με πιο συχνά χρησιμοποιούμενο τον φθαλικό δις (2-αιθυλεξυλεστέρα) (DEHP). Επιπλέον, οι χρωστικές, για να επιτύχουν την

απόκτηση αποχρώσεων από κίτρινο έως και σκούρο κόκκινο, χρησιμοποιούν ενώσεις του καδμίου, πολλές φορές αναμιγμένες άλλες ουσίες, όπως τον θειούχο ψευδάργυρο (ZnS), το θειϊκό βάριο ($BaSO_4$) και τον θειούχο υδράργυρο (HgS). Όσον αφορά στους επιβραδυντές καύσης, η επιβραδυντική δράση τους οφείλεται στη δέσμευση των ριζών που δημιουργούνται λόγω της υψηλής θερμοκρασίας και τροφοδοτούν τη φωτιά. Γενικά, τα επιβραδυντικά καύσης είναι αλογονωμένες οργανικές ενώσεις όπως το εξαβρωμοκυκλοωδεκάνιο (HBCDD), οργανικές φωσφορούχες ενώσεις, όπως η τριφαινυλο φωσφίνη (TPP) και ειδικές ανόργανες ενώσεις. Άλλες ουσίες αποσυντίθενται με μια ενδόθερμη αντίδραση απελευθερώνοντας νερό, μειώνοντας έτσι τη θερμοκρασία της πυρκαγιάς (π.χ. υδροξείδιο του αργιλίου). Συγκεκριμένα για τα βρωμιούχα επιβραδυντικά, τα κυριότερα είναι: πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (PBDE) και κυρίως, DecaBDE, ενώ τα OctaBDE και PentaBDE έχουν πάψει να παρασκευάζονται από το 2004, το πολυβρωμιούχο διφαινύλιο (PBB), που καταργήθηκε σταδιακά από τα τέλη της δεκαετίας του 1970, το βρωμιούχο πολυστυρένιο και η τετραβρωμοβισφαινόλη Α (TBBPA ή TBBP-A), που χρησιμοποιείται στα PCBs, και δεδομένου ότι είναι χημικά συνδεδεμένο με τη ρητίνη (συνήθως ABS), απελευθερώνεται λιγότερο εύκολα στο περιβάλλον [1],[8].

Ωστόσο, τοξικές ουσίες δεν περιέχονται μόνο στα πολυμερικά πρόσθετα, αλλά εμφανίζονται σε διάφορα τμήματα της συνολικής παραγωγής των ηλεκτρικών συσκευών. Ως χαρακτηριστικότερα παραδείγματα τοξικών συστατικών των ΑΗΗΕ αναφέρονται ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το αρσενικό, το κάδμιο, το σελήνιο και το εξασθενές χρώμιο. Μια πιο γενική εικόνα των επικίνδυνων ουσιών στα ΑΗΗΕ και των επιπτώσεων αυτών δίνεται στον Πίνακα 1.4 [5].

Πίνακας 1.4: Κυριότερες τοξικές ουσίες των ΑΗΗΕ και επιπτώσεις στον άνθρωπο και το περιβάλλον [2],[6].

Ουσία	ΗΗΕ	Επιπτώσεις
Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)	Συμπυκνωτές, μετασχηματιστές	Βιοσυσσώρευση στο περιβάλλον, λόγω μεγάλης ανθεκτικότητας στην αποικοδόμηση, παρέμβαση στο θυρεοειδή και τις οιστρογονικές ορμόνες, μακροχρόνια έκθεση μπορεί να οδηγήσει σε εξασθένηση της λειτουργίας μάθησης και μνήμης, νευροτοξικότητα
Πολυβρωμιωμένα διφαινύλια (PBBs)	Επιβραδυντές καύσης στα πλαστικά	Καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος, ηπατική βλάβη, προώθηση του καρκίνου, βλάβες στο νευρικό σύστημα, αλλαγές στη συμπεριφορά, βλάβες στο ανδρικό και γυναικείο αναπαραγωγικό σύστημα
Πολυχλωριωμένος διφαινυλαιθέρας (PCDP)	Επιβραδυντές καύσης στα πλαστικά	Παρέμβαση στις αυξητικές ορμόνες και τη σεξουαλική ανάπτυξη, επίδραση στα ανοσοποιητικά συστήματα, παρέμβαση στην εγκεφαλική ανάπτυξη στα ζώα
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	Μόνωση συρμάτων και καλωδίων	Κατόπιν καύσης παράγονται χλωριωμένες διοξίνες και φουράνια, τα οποία είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά και τοξικά προς το περιβάλλον ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις
Βάριο (Ba)	Απορροφητικές συνθέσεις σε CRTs, λαμπτήρες φθορισμού	Χαμηλό κάλιο στο αίμα, καρδιακές αρρυθμίες, αναπνευστική ανεπάρκεια, παράλυση, μυϊκές συσπάσεις, αυξημένη αρτηριακή πίεση, γαστρεντερική δυσλειτουργία
Βηρύλλιο (Be)	Κουτιά τροφοδοσίας, φακοί ακτινών Χ, κεραμικά μέρη ηλεκτρονικών συσκευών	Επίδραση σε όργανα όπως το συκώτι, τα νεφρά, η καρδιά, το νευρικό σύστημα, πιθανή ανάπτυξη ευαισθησίας στο βηρύλλιο ή χρόνια ασθένεια του βηρυλλίου στο λεμφικό σύστημα

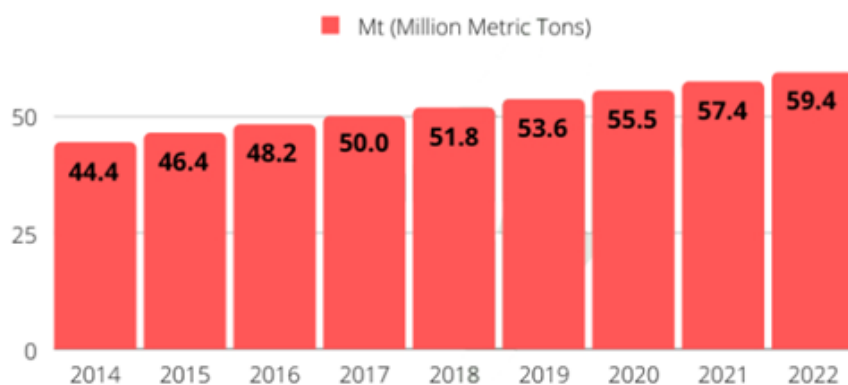
Αμερίκιο (Am)	Ιατρικός εξοπλισμός, ανιχνευτές φωτιάς, ενεργό στοιχείο σε ανιχνευτές καπνού	–
Αρσενικό (As)	Δίοδοι εκπομπής φωτός	–
Κάδμιο (Cd)	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Ni-Cd, στρώμα φθορισμού σε παλιά CRTs, μελάνια και τόνερ εκτυπωτών, ανιχνευτές υπέρυθρων, διακόπτες, κινητά τηλέφωνα	Υψηλή τοξικότητα, βλάβη στα νεφρά και τη δομή των οστών, συσσώρευση στον οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, ενδεχομένη βλάβη και πνευμονικό εμφύσημα
Εξασθενές χρώμιο (Cr(VI))	Ταινίες δεδομένων, δισκέτες, αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις	–
Μόλυβδος (Pb)	CRTs, μπαταρίες, PCBs, οθόνες H/Y, σετ τηλεοράσεων, λαμπτήρες	Εξαιρετικά τοξικό για τον άνθρωπο, τα φυτά και τα ζώα, μη αναστρέψιμες επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα, ιδίως στα παιδιά, συσσώρευση στον οργανισμό με την πάροδο του χρόνου
Λίθιο (Li)	Μπαταρίες λιθίου	Πιθανή πρόκληση ναυτίας, διάρροιας, ζάλης, μυϊκή αδυναμίας και κόπωσης
Υδράργυρος (Hg)	Λαμπτήρες φθορισμού, αλκαλικές μπαταρίες, θερμοστάτες, CRTs, PCBs, αισθητήρες, οθόνες	Εξαιρετικά τοξικός, βλάβη κεντρικού νευρικού συστήματος και νεφρών, αναιμία, μετατροπή σε οργανική μεθυλιωμένη μορφή που είναι ιδιαίτερα βιοσυσσωρευτική
Νικέλιο (Ni)	Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Ni-Cd, ηλεκτρονιοβόλο σε CRTs	Αυξημένος κίνδυνος καρκίνου του πνεύμονα, καρδιαγγειακών και νευρολογικών παθήσεων, αναπτυξιακές ελλείψεις στην παιδική ηλικία, υψηλή αιματολογική πίεση
Σπάνιες γαίες	Φθορίζοντα στρώματα	–
Σελήνιο (Se)	Παλιά φωτοτυπικά μηχανήματα	–
Ψευδάργυρος (Zn) και θειούχος ψευδάργυρος (ZnS)	Εσωτερικό CRTs, μεταλλικές επιστρώσεις, μπαταρίες	Αυξημένος κίνδυνος ανεπάρκειας χαλκού (αναιμία, νευρολογικές ανωμαλίες)
Σκόνη toner	Θήκες τόνερ για εκτυπωτές και φωτοτυπικά	–

1.3. Το πρόβλημα της διαχείρισης

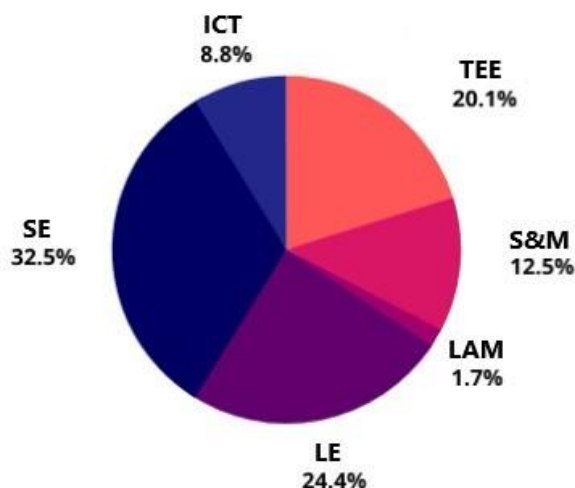


Εικόνα 1.1: Συσσωρευμένα απόβλητα ΗΗΕ [4].

Λόγω της υψηλής ζήτησης των ηλεκτρικών συσκευών, η παραγωγή αποβλήτων ολοένα και αυξάνεται ανά έτος. Ακόμα και στις νεοσύστατα βιομηχανικές χώρες, όπου η διείσδυση στην αγορά ΗΗΕ είναι ακόμη χαμηλή, παρουσιάζονται ταχείς ρυθμοί ανάπτυξης [1]. Η ανοδική τάση της παραγωγής ΑΗΗΕ, με βάση τα πιο πρόσφατα καταγεγραμμένα δεδομένα, γίνεται εμφανής στο Σχήμα 1.4, φανερώνοντας 59,4 Mt αποβλήτων παγκοσμίως για το 2022, ενώ η κατανομή τους ανά κατηγορίες για το 2019 φαίνεται στο Σχήμα 1.5, παρουσιάζοντας προβάδισμα στον μικρού μεγέθους εξοπλισμό [9]. Όσον αφορά στα πλαστικά ΑΗΗΕ, αυτά αποτέλεσαν το 7% του συνολικού παραγόμενου όγκου πλαστικών αποβλήτων παγκοσμίως για το 2021 [10].

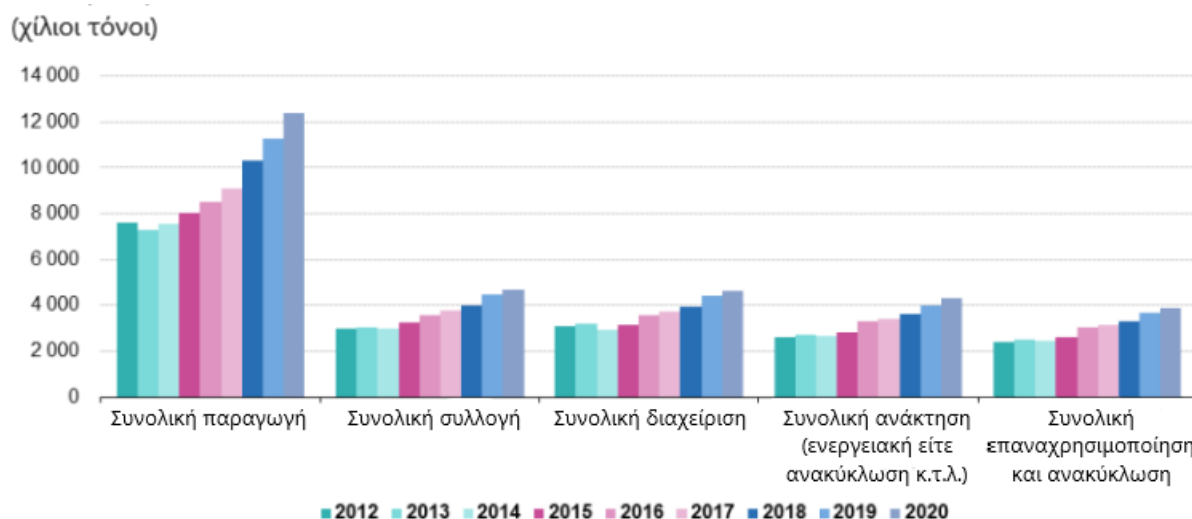


Σχήμα 1.4: Συνολική ετήσια παραγωγή e-waste παγκοσμίως σε εκατομμύρια μετρικούς τόνους (Mt) από το 2014 έως το 2022 [9].



Σχήμα 1.5: Ετήσια παγκόσμια κατανομή παραγόμενων e-waste ανά κατηγορία για το έτος 2019 [9].

Από τα δεδομένα της Eurostat έως το 2020, φαίνεται μεν μια γενική αύξηση στα διαφορετικά βήματα διαχείρισης ανά τα έτη, ωστόσο, η ποσότητα που εν τέλει, ανακυκλώνεται είναι πολύ μικρή συγκριτικά με την παραγόμενη (Σχήμα 1.6). Στην Ελλάδα, μεταξύ των ετών 2017-2019, ο μέσος όρος τέτοιων αποβλήτων που συλλέχθηκαν ως ποσοστό του συνολικού βάρους που τοποθετήθηκε στις αγορές ανήλθε περίπου σε 40%, τιμή λίγο χαμηλότερη από το σύνολο της ΕΕ, που ήταν περίπου 45% [11].



Σχήμα 1.6: Ποσότητες παραγωγής, συλλογής, διαχείρισης και ανάκτησης ΑΗΗΕ στην ΕΕ στο πέρασμα των ετών 2012-2020 σε χίλιους τόνους [11].

Πέρα από τη συνεχή συσσώρευση αποβλήτων ηλεκτρικών συσκευών, βασική πρόκληση αποτελεί η δυνατότητα ανακύκλωσής τους, πρωτίστως, επειδή απαρτίζονται από πολλά διαφορετικά μεταξύ τους υλικά, δηλαδή μέταλλα, γυαλί και πλαστικά, αλλά και λόγω της ύπαρξης πολυμερικών μιγμάτων και προσθέτων. Το γεγονός αυτό καθιστά εξαιρετικά δυσχερή το διαχωρισμό και διαλογή των ΑΗΗΕ και, ταυτόχρονα, πολλές από αυτές τις ουσίες, όπως περιγράφηκε, είναι τοξικές τόσο για τον άνθρωπο όσο για το φυσικό περιβάλλον. Η μεγαλύτερη προσοχή συγκεντρώνεται στα βαρέα μέταλλα, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και τους βρωμιωμένους επιβραδυντές καύσης (PBBs, PBDE κ.ά.), διότι αν πραγματοποιηθεί απόθεση στο περιβάλλον, υγειονομική ταφή ή καύση εκπέμπονται τοξικές ουσίες, όπως βρωμιούχες διοξίνες και φουράνια (PBDD/F). Ακόμα και αν επιτευχθεί ανακύκλωση, το κόστος των διεργασιών καθίσταται τόσο υψηλό, ώστε, να αποτελεί σημαντικό εμπόδιο ως προς την οικονομική της βιωσιμότητα [1],[12].

Παράλληλα, από τα παραγόμενα απόβλητα, αρκετά μικρό ποσοστό παραλαμβάνεται από αρμόδια διαχείριση, όπως τα περιεχόμενα (πολύτιμα) μέταλλα στα ΑΗΗΕ, τα οποία συχνά πωλούνται, εξαιτίας της υψηλής αξίας τους. Επιπλέον, τα απόβλητα μεταφέρονται σε αναπτυσσόμενες χώρες, εξαιτίας της φθηνής διάθεσης, όπου ανειδίκευτοι εργάτες, όπως παλιατζίδικα ή ιδιώτες χαμηλού εισοδήματος, αναφλέγουν τα ηλεκτρονικά απόβλητα, προκειμένου να ανακτήσουν τα μέταλλα από τις στάχτες, δημιουργώντας σημαντικά προβλήματα υγείας στους εργαζόμενους και την κοινότητα που περιβάλλει τους χώρους εργασίας. Εάν θεωρηθεί πως τα συλλεγόμενα απόβλητα δεν έχουν καμία αξία, απορρίπτονται σε χώρους υγειονομικής ταφής ή αποτεφρώνονται, προκαλώντας σοβαρές ζημιές στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία [1],[2],[9].

1.4. Βιβλιογραφία

- [1] A. Buekens, J. Yang. Recycling of WEEE plastics: a review. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2014; 16, 415–434.
- [2] A. Kumar, M. Holuszko, D. C. R. Espinosa. E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resources, Conservation and Recycling*, 2017; 122, 32–42.
- [3] Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE).
- [4] D. S. Achilias, E. V. Antonakou. Chemical and Thermochemical Recycling of Polymers from Waste Electrical and Electronic Equipment. In: *Recycling Materials Based on Environmentally Friendly Techniques*. InTech, 2015.
- [5] Κ. Αμπελιώτης. Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού. In: Κ. Αμπελιώτης, Δ. Σδράλη. *Οικιακή τεχνολογία. Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις*, 2015. <https://hdl.handle.net/11419/3019> (04/05/2023).
- [6] I. M. S. K. Ilankoon, Y. Ghorbani, M. N. Chong, G. Herath, T. Moyo, J. Petersen. E-waste in the international context – A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery. *Waste Management*, 2018; 82, 258–275.
- [7] G. Martinho, A. Pires, L. Saraiva, R. Ribeiro. Composition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling. *Waste Management*, 2012; 32(6), 1213–1217.
- [8] J. Westerdahl, M. Belhaj, T. Rydberg, J. Munthe, R. M. Darbra, A. Àgueda, L. Ziyang. Additives and Other Hazardous Compounds in Electronic Products and Their Waste. *Global Risk-Based Management of Chemical Additives I*, 2011; 57–81.
- [9] A. Ruiz. Latest Global E-Waste Statistics And What They Tell Us, The Roundup, <https://theroundup.org/global-e-waste-statistics/> (04/05/2023).
- [10] Plastics Europe. Plastics – The Facts 2022, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (02/06/2023)
- [11] Eurostat. Waste statistics – electrical and electronic equipment, https://bit.ly/WEEE_processed_in_the_EU (04/05/2023).
- [12] M. Schlummer, A. Mäurer, T. Leitner, W. Spruzina. Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE). *Waste Management*, 2007; 24, 573-583.

2.1. Τεχνικές διαλογής (sorting)

Η διαλογή και ο διαχωρισμός των πολυμερικών αποβλήτων αποτελεί απαραίτητο στάδιο για την ανακύκλωσή τους, αφού κάθε συστατικό κατέχει διαφορετικές ιδιότητες και πρέπει να λάβει συγκεκριμένη προσέγγιση βάσει αυτών. Επομένως, η διαλογή είναι μέρος της προεπεξεργασίας και περιλαμβάνει την (χειρωνακτική) αποσυναρμολόγηση, την αφαίρεση των επικίνδυνων υλικών και το διαχωρισμό των διάφορων ρευμάτων γυαλιού, μετάλλων και πλαστικών. Υλικά που δε δύναται να διαχωρισθούν κατά αυτόν τον τρόπο υπόκεινται σε τεμαχισμό και μηχανικό διαχωρισμό.

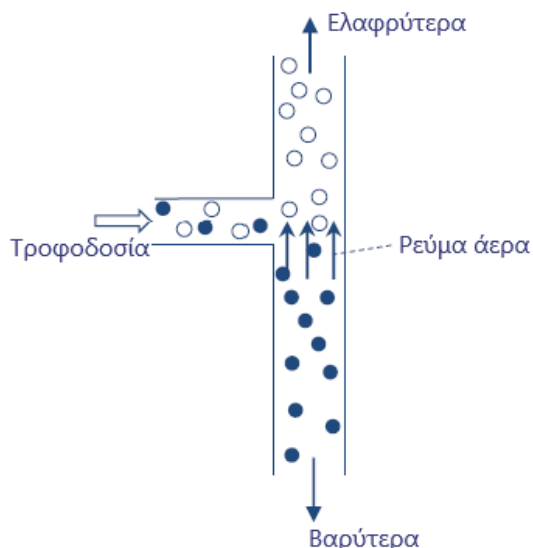
Κατά την αποσυναρμολόγηση απομακρύνονται, αρχικά, επικίνδυνα υλικά από το ρεύμα αποβλήτων και, έπειτα, διαχωρίζονται με το χέρι τα κλάσματα μετάλλων, πλαστικών και γυαλιού. Η επεξεργασία αυτή καθιστά καθαρότερο το υλικό για τυχόν περαιτέρω επεξεργασία, επιτυγχάνοντας, έτσι, πιο αποτελεσματική ανακύκλωση. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή είναι χρονοβόρα, μη ακριβής, ενώ για συσκευές νεότερης τεχνολογίας δυσχεραίνεται και καθίσταται ακατάλληλη.

Ο τεμαχισμός αποσκοπεί στη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων κάθε υλικού για τη μετέπειτα επεξεργασία. Αυτή επιτυγχάνεται μέσω θραύσης των τμημάτων των αποβλήτων με χρήση τεμαχιστών μετάλλων, σφυρόμυλων και μαχαιρόμυλων. Η διεργασία πραγματοποιείται συνήθως αυτοματοποιημένα και με μεγαλύτερη ασφάλεια, όμως πολλές φορές δημιουργείται σκόνη, γεγονός που συνεπάγεται απώλεια υλικού.

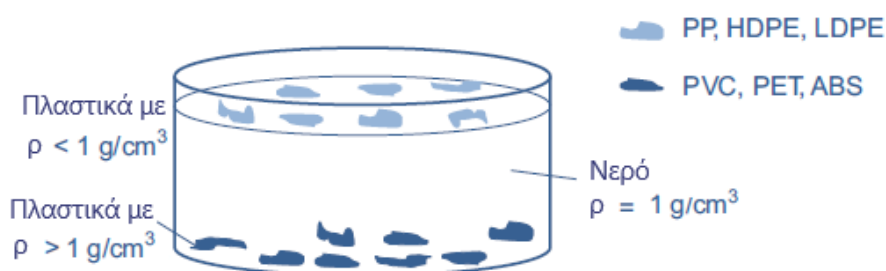
Ο μηχανικός διαχωρισμός είναι το επόμενο στάδιο από τον τεμαχισμό και διεξάγεται μέσω μεθόδων διαφοράς πυκνότητας, (ηλεκτρο)μαγνητικών διαχωρισμών, μέσω αισθητήρων ή και συνδυασμό αυτών. Αυτός ο τρόπος διαλογής χαρακτηρίζεται από υψηλές αποδόσεις και καθαρότητα υλικών προς τελική επεξεργασία [1]. Πιο συγκεκριμένα, πρώτα συνήθως πραγματοποιείται διαχωρισμός μέσω διαφοράς πυκνότητας και διακρίνεται σε τεχνική επί ξηρού μέσω αέρα και με υγρό μέσο, όπως νερό και διαλύτες [2].

Οι τεχνικές επί ξηρού συμπεριλαμβάνουν ταξινομητές αέρα (Εικόνα 2.1), οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την ανάκτηση βασικών μετάλλων, όπως ο χαλκός, ο χρυσός και ο άργυρος από μη μεταλλικά κλάσματα, καθώς επίσης και για την απομάκρυνση ελαφρών ρύπων, όπως σκόνη, μικρά σωματίδια αφρού, χαρτί, σκόνη γυαλιού και φύλλα πολυμερούς από το κύριο ρεύμα πλαστικών αποβλήτων. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, χρησιμοποιούνται αναρροφητήρες, κόσκινα ή αεροκυκλώνες, όπου το ρεύμα αποβλήτων εισέρχεται σε στήλη με ένα ανοδικό ρεύμα αέρα, με αποτέλεσμα τα ελαφρύτερα αντικείμενα να ανεβαίνουν προς τα πάνω ενώ τα βαρύτερα να πέφτουν προς τα κάτω. Η απόδοση της τεχνικής αυτής επηρεάζεται από ποικίλες παραμέτρους, όπως τα μορφολογικά χαρακτηριστικά που αλληλεπιδρούν με την τελική ταχύτητα ενός σωματιδίου. Άλλοι τρόποι διαχωρισμού με αέρα είναι αέριες κλίνες και οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές, μέσω των οποίων ανακτώνται τα άνωθεν μέταλλα, όπως ο χαλκός, ο χρυσός και ο άργυρος.

Σε υγρή φάση, η πιο γνωστή μέθοδος είναι αυτή της βύθισης-επίπλευσης, κατά την οποία τα συστατικά αφήνονται να διαχωρισθούν είτε σε νερό είτε σε κάποιον συγκεκριμένο διαλύτη γνωστής πυκνότητας, ώστε τα υλικά με μικρότερη πυκνότητα να οδηγηθούν στην επιφάνεια, ενώ εκείνα με υψηλότερη στον πυθμένα του δοχείου. Για παράδειγμα, τα περισσότερα μέταλλα έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα πλαστικά και καταβυθίζονται. Όμως, η τεχνική αυτή έχει ως βασικό μειονέκτημα το ότι δεν υπάρχει η ικανότητα διαχωρισμού υλικών με μεταξύ τους παραπλήσιες πυκνότητες, όπως στις πολυολεφίνες (PP, HDPE, LDPE). Ταυτόχρονα, η παρουσία επιμολύνσεων, φυσαλίδων αέρα στην επιφάνεια των πολυμερών, τυχόν αλλοιώσεις και πληρωτικά ή πρόσθετα υλικά στα πολυμερή συχνά επηρεάζουν το αποτέλεσμα, μεταβάλλοντας την πυκνότητα [1],[2].



Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση ταξινομητή αέρα [2].

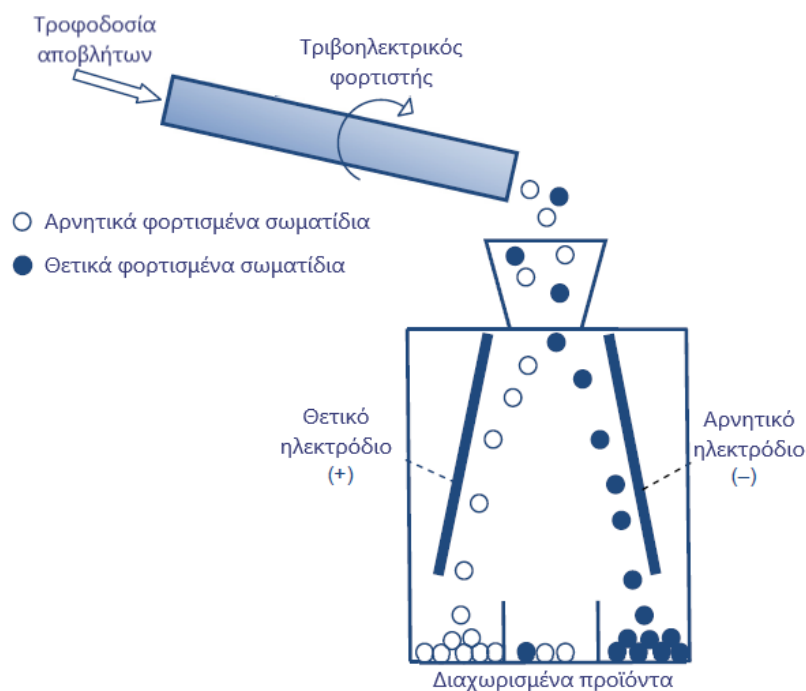


Εικόνα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση τεχνικής βύθισης-επίπλευσης με παραδείγματα γνωστών πολυμερών [2].

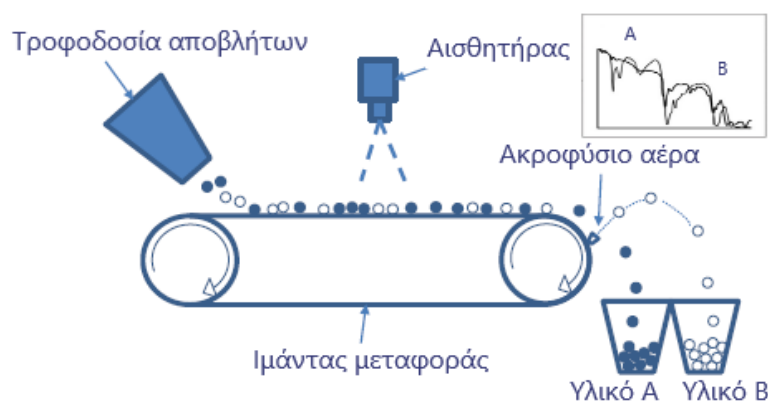
Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται αρκετά οι ηλεκτροστατικές μέθοδοι διαχωρισμού, που αποδίδουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τα σωματίδια, αφού φορτισθούν ηλεκτροστατικά, μπορούν να διακριθούν βάσει της πολικότητάς τους, ανάλογα και με τον εκάστοτε τρόπο φόρτισης. Η πιο καθιερωμένη διάταξη σε μία τέτοια τεχνική διαλογής είναι η χρήση δύο ηλεκτροδίων, το ένα θετικά και το άλλο αρνητικά φορτισμένο (Εικόνα 2.3). Στα πλαστικά, η φόρτιση επιτυγχάνεται μέσω του τριβοηλεκτρικού φαινομένου, σύμφωνα με το οποίο κατόπιν τριβής σωματιδίων με διαφορετικά χαρακτηριστικά, μεταφέρεται φορτίο από την επιφάνεια του ενός πολυμερούς στο άλλο, επιτρέποντας την προσκόλληση σε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια. Βασική προϋπόθεση για τη διεξαγωγή αυτής της μεθόδου είναι τα σωματίδια να είναι στεγνά, ενώ σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν το αποτέλεσμα είναι, πρώτον, το μέγεθος και σχήμα των σωματιδίων, καθώς επιδρούν στην

ικανότητα απόκτησης φορτίου, δεύτερον, η ύπαρξη πληρωτικών και προσθέτων και, τρίτον, η παρουσία επιμόλυνσης στην επιφάνεια των σωμάτων, αφού μπορεί να μεταβάλλει ή να αναστείλει τη φόρτιση [2].

Επιπροσθέτως, στο κομμάτι της διαλογής χρησιμοποιούνται και αισθητήρες (Εικόνα 2.4), κυρίως για ανίχνευση διαφορετικών τύπων πολυμερών, αλλά και για το γυαλί. Οι αισθητήρες αυτοί αφορούν τόσο στο ορατό όσο και στο υπέρυθρο φάσμα ακτινοβολίας, αναλόγως την εκάστοτε τεχνική. Στη φασματοσκοπία ορατού, τα απόβλητα εκτίθενται σε μια δέσμη ορατού φωτός, δηλαδή σε εύρος μήκους κύματος 400-700 nm και μέσω ενός φασματομέτρου, μετράται η ποσότητα της απορροφώμενης ή εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, συγκρινόμενη πάντα με ένα δείγμα αναφοράς που δεν έχει εκτεθεί στη δέσμη. Η ποσότητα αυτή μεταβάλλεται με τη μοριακή δομή και τη φύση των χημικών δεσμών του κάθε συστατικού, καθιστώντας με αυτόν τον τρόπο δυνατό το διαχωρισμό τους. Παρόλα αυτά, αυτή η τεχνική δεν ενδείκνυται ιδιαίτερα για διαλογή πολυμερικών υλικών, παρά μόνο σε πολύ αρχικά στάδια, όπου το μέγεθος και το σχήμα των αντικειμένων είναι διακριτό ή στα τελικά στάδια, όπου πραγματοποιείται ταξινόμηση βάσει χρώματος. Από την άλλη, η φασματοσκοπία υπέρυθρου, και συγκεκριμένα στο εγγύς υπέρυθρο (NIR) (σε εύρος περίπου 700-2500 nm), είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη φασματοσκοπία στο διαχωρισμό πλαστικών. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιεί επίσης μια δέσμη φωτός εντός του προαναφερθέντος φάσματος και μετρά το ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται, όμως σε αυτή την περίπτωση το επιτυγχάνει μέσω ανίχνευσης μοριακών δονήσεων των χημικών δεσμών. Συνεπώς, πλεονεκτεί, εφόσον παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη χημική σύνθεση, τη δομή και τις φυσικές ιδιότητες του δείγματος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό λειτουργικών ομάδων και, άρα για την ανίχνευση συγκεκριμένων ενώσεων. Η βασική της, ωστόσο, αδυναμία είναι στην αναγνώριση σωματιδίων μαύρου ή σκούρου χρώματος, λόγω της πολύ μικρής ανακλαστικότητας της επιφάνειάς τους (άρα πολύ μεγάλη απορρόφηση) σε αυτό το εύρος ακτινοβολίας [1],[2].



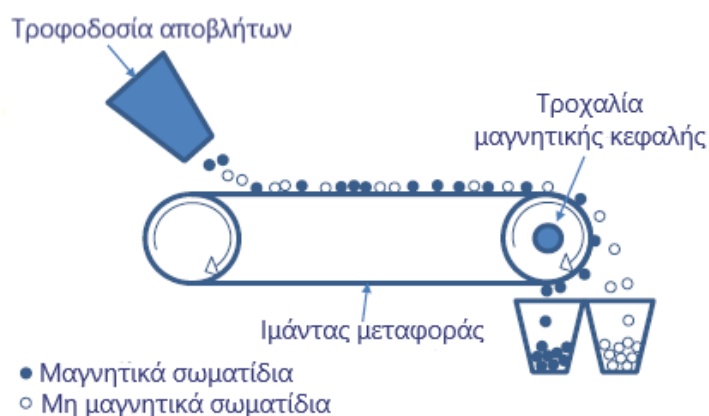
Εικόνα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροστατικού διαχωρισμού κατόπιν τριβοηλεκτρικής φόρτισης [2].



Εικόνα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση διαλογής μέσω φασματοσκοπικών αισθητήρων [2].

Τέλος, τεχνικές που απευθύνονται στη διαλογή μετάλλων από τα πολυμερικά συστατικά είναι ο μαγνητικός διαχωρισμός και ο διαχωρισμός με δινορρέυματα (Εικόνα 2.5). Πιο αναλυτικά, κατά τον μαγνητικό διαχωρισμό, συνήθως τοποθετείται εναέρια κάποια πηγή μαγνητικού πεδίου και καθώς το ρεύμα αποβλήτων περνά από έναν κινούμενο ιμάντα, σιδηρομαγνητικά υλικά, όπως ο σίδηρος, ο χάλυβας και τα μέταλλα σπάνιων γαιών, έλκονται και απομακρύνονται από τα κλάσματα πλαστικού. Ο διαχωρισμός με δινορρέυματα

εφαρμόζεται για την διάκριση μη σιδηρούχων μετάλλων, δηλαδή αλουμινίου και χαλκού από τα υπόλοιπα κλάσματα αποβλήτων. Η αρχή της μεθόδου είναι παρόμοια με του μαγνητικού διαχωρισμού, αλλά προϋποθέτει ανάπτυξη ενός επαγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος μέσω ενός υψηλής ταχύτητας περιστροφικού μαγνητικού συστήματος, το οποίο απωθεί τα αγωγίμα μέταλλα. Τα υπόλοιπα υλικά, όπως τα πλαστικά, το γυαλί και άλλα ξηρά ανακυκλώσιμα υλικά, πέφτουν ελεύθερα πάνω από το περιστρεφόμενο σύστημα, με αποτέλεσμα να διαχωρίζονται από τα απωθούμενα μέταλλα. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας διαχωρισμού με δινορρέυματα εξαρτάται από το μέγεθος των απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται, το οποίο καθορίζεται από την ειδική αγωγιμότητα, τη μάζα, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων, καθώς και από την ένταση και την κατανομή του μαγνητικού πεδίου [2].



Εικόνα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση παραδείγματος μαγνητικού διαχωρισμού [2].

Αφού λοιπόν έχουν προηγηθεί οι κατάλληλες μέθοδοι διαλογής, το κάθε κλάσμα της σύστασης των ΑΗΗΕ οδηγείται προς ανακύκλωση ξεχωριστά, εφαρμόζοντας διαφορετικές τεχνικές, ανάλογα με τις προδιαγραφές και τη ζήτησή τους. Πρέπει να σημειωθεί, βέβαια, ότι ακόμα και μετά το πέρας της όποιας διεργασίας διαλογής, όσο εξειδικευμένη και να είναι, στο τελικό ρεύμα είναι πολύ πιθανό να παραμένουν ακόμα ποσότητες άλλων συστατικών και επιμολύνσεων.

Παρά το γεγονός ότι και τα τρία βασικά συστατικά των ηλεκτρονικών αποβλήτων (μέταλλα, πλαστικά, γυαλί) χρήζουν εξειδικευμένης διαχείρισης, παράγοντες όπως η πολυπλοκότητα των πλαστικών τύπων, η παρουσία επιμολύνσεων και επικίνδυνων προσθέτων, αλλά και η υποβάθμιση κατά τη

διάρκεια του κύκλου ζωής τους, καθιστούν τα πλαστικά ως μεγαλύτερη πρόκληση όσον αφορά στην ανακύκλωσή τους. Για το λόγο αυτόν, στην παρούσα εργασία θα παρουσιαστούν παρακάτω οι τεχνικές ανακύκλωσης που εφαρμόζονται μόνο για το κλάσμα των πλαστικών αποβλήτων ΗΗΕ.

2.2. Τεχνικές ανακύκλωσης πλαστικών ΑΗΗΕ

Όπως για όλα τα είδη πλαστικών αποβλήτων, έτσι και για τα ΑΗΗΕ οι μέθοδοι ανακύκλωσης διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες [3][4][5]:

1. Πρωτογενής ανακύκλωση: αφορά στα πλαστικά απορρίμματα που αποτελούν σκάρτο υλικό (production scrap) εντός του εργοστασίου, τα οποία προκύπτουν από τις διαδικασίες βιομηχανικής επεξεργασίας και παραγωγής και, συνεπώς, δεν έχουν χρησιμοποιηθεί από τους καταναλωτές και δεν έχουν υποβαθμιστεί σε μεγάλο βαθμό. Αξιοποιούνται, λοιπόν, με εκ νέου ανάμιξη με παρθένα υλικά ή επανεπεξεργασία, οπότε η διαδικασία αυτή έχει πολύ χαμηλό κόστος.
2. Δευτερογενής ή Μηχανική ανακύκλωση: εφαρμόζεται σε πλαστικά που έχουν απορριφθεί τυχαία, μεμονωμένα ή ως μίγμα, κατόπιν χρήσης από τους καταναλωτές. Τα απορρίμματα, σε αυτήν την περίπτωση, έπειτα από κάποια τεχνική διαλογής τήκονται και, τελικά, αναμορφώνονται και επαναχρησιμοποιούνται. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται είτε με αρχικό διαχωρισμό του μίγματος είτε με ανακύκλωση ως μίγμα, υπό την προϋπόθεση να είναι γνωστής σύστασης και με απομάκρυνση μη πολυμερικών προσμίξεων. Βασικό μειονέκτημα είναι ότι η ποιότητα του τελικού προϊόντος υποβιβάζεται, καθώς ενδέχεται οι μακρομοριακές αλυσίδες να έχουν επηρεαστεί μετά την έκθεση στις τεχνικές επεξεργασίας και, κατά συνέπεια, τα νέα προϊόντα εφαρμόζονται σε κατώτερες εφαρμογές (downcycling). Η μορφή αυτή ανακύκλωσης, επίσης, χαρακτηρίζεται κοστοβόρα και ενεργειακά απαιτητική. Στα πλαστικά ΑΗΗΕ τεχνικές που υπάγονται σε αυτήν την κατηγορία είναι η επιλεκτική διάλυση – επανακαταβύθιση και η ανάτηξη – ανασταθεροποίηση.
3. Τριτογενής ή Χημική ανακύκλωση: σκοπός της είναι η ανάκτηση πρώτων υλών από τα πλαστικά απόβλητα, δηλαδή αντίστοιχων μονομερών ή άλλων δευτερογενών πολύτιμων υλικών. Αυτό επιτυγχάνεται με διάσπαση των

πολυμερικών αλυσίδων με χημικές ή θερμο-χημικές μεθόδους. Η μορφή αυτή ανακύκλωσης θεωρείται ότι αποδίδει προϊόντα υψηλής ποιότητας, σχεδόν ισοδύναμης των παρθένων υλικών, ωστόσο μειονέκτημα αποτελεί η απώλεια της προστιθέμενης αξίας των πλαστικών κατά τον αποπολυμερισμό. Βασικές θερμο-χημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στα πλαστικά ΑΗΗΕ είναι η πυρόλυση και η αεριοποίηση.

4. Ανάκτηση ενέργειας: μέσω αποτέφρωσης (incineration) τα πολυμερή, λόγω του υψηλού θερμικού τους περιεχομένου, μπορούν να παράγουν ενέργεια. Κατά αυτόν τον τρόπο ελαττώνεται σημαντικά ο όγκος των οργανικών υλικών, που αλλιώς θα κατέληγαν σε χωματερές, με ταυτόχρονη παραγωγή καυσίμου, που συνεπάγεται διατήρηση των πόρων πετρελαίου. Εντούτοις, αν και το ποσό της παραγόμενης ενέργειας είναι αντίστοιχο των κοινών καυσίμων, κατά τη διεξαγωγή της αποτέφρωσης εκπέμπονται επικίνδυνα παραπροϊόντα, δηλαδή τοξικές ουσίες, όπως διοξίνες και φουράνια.

2.2.1. Επιλεκτική διάλυση – επανακαταβύθιση

Η τεχνική αυτή συγκαταλέγεται ταυτόχρονα στις μεθόδους διαλογής και ανακύκλωσης και βασίζεται στις διαφοροποιήσεις των τιμών διαλυτότητας των πολυμερών σε τυπικούς οργανικούς διαλύτες, με αυτές να μεταβάλλονται με τις επικρατούσες συνθήκες. Κατά την εφαρμογή της δύναται να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός πολυμερικών μιγμάτων, αφαίρεση ακαθαρσιών και πρόσθετων και ανάκτηση πολυμερικών μητρών από σύνθετα υλικά. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός συστήματος διαλύτη/μη διαλύτη (αντι-διαλύτη), με τη βοήθεια του οποίου αρχικά διαλύεται επιλεκτικά το εκάστοτε πολυμερές, ώστε να απομακρυνθούν τα υπόλοιπα αδιάλυτα συστατικά, και, στη συνέχεια, καταβυθίζεται και ανακτάται το πολυμερές με ταυτόχρονη απομάκρυνση και αναγέννηση των διαλυτών. Βασικές παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία είναι ο τύπος και η ποσότητα του διαλύτη και του αντιδιαλύτη, η θερμοκρασία, ο χρόνος διάλυσης και η συγκέντρωση των διαφόρων πολυμερών, οι οποίες πρέπει να ρυθμίζονται κατάλληλα, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αποικοδόμηση του πολυμερούς κατά τη διεργασία. Παράλληλα, η επιλογή του ζεύγους διαλύτη/αντιδιαλύτη χρειάζεται να λαμβάνει υπόψη όχι μόνο τις τιμές διαλυτότητας, αλλά και το κόστος, τη διαθεσιμότητα, την τοξικότητα, την οσμή, την πτητικότητα, το ιξώδες και την αναφλεξιμότητα. Όσον αφορά στην

απόδοση της διαδικασίας, η επιλογή γίνεται και με βάση την ολική ανάκτηση του πολυμερούς με παραλαβή αυτού στην επιθυμητή μορφή (κόκκοι, σκόνη) και την ανάκτηση των μιγμάτων διαλυτών κατόπιν κλασματικής απόσταξης. Κάποια παραδείγματα πολυμερών και κατάλληλων μιγμάτων διαλυτών για υψηλό ποσοστό ανάκτησης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1 [3],[5].

Βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει αυτή μέθοδος ανακύκλωσης συγκριτικά με άλλες είναι η μείωση του όγκου των πλαστικών μέσω της διάλυσης και η παραλαβή πολυμερών υψηλής ποιότητας, ανάλογης με παρθένου υλικού, με διατήρηση της προστιθέμενης αξίας τους και σε μορφή κατάλληλη για περαιτέρω επεξεργασία. Επιπλέον, η απομάκρυνση ακαθαρσιών και επιμολύνσεων, με δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των πρόσθετων που διαχωρίζονται, καθώς και οποιουδήποτε ελαττωματικού υλικού που μπορεί να έχει προκύψει από προηγούμενη υποβάθμιση. Επίσης, πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι ο διαχωρισμός του πολυμερούς μπορεί να εφαρμοσθεί ακόμα και σε κλάσματα διαφορετικού μοριακού βάρους και, γενικά, η τροφοδοσία μπορεί να περιλαμβάνει ετερογενή μίγματα διαφορετικών υλικών χωρίς να απαιτείται κάποια πολύπλοκη διαδικασία ταξινόμησής τους, παρά μόνο μείωση του μεγέθους.

Από την άλλη, βασικά μειονεκτήματα αποτελούν το υψηλό ενεργειακό κόστος της διεργασίας και, ιδιαίτερα, της ξήρανσης του πολυμερούς, το υψηλό κόστος των διαλυτών/αντι-διαλυτών, οι οποίοι είναι συχνά τοξικοί, καθώς και το κόστος εξοπλισμού, εξαιτίας της απαίτησης μεγάλων όγκων αντιδραστηρίων. Ακόμα, τα πολυμερικά συστατικά που δε διαλύονται μετατρέπονται σε υπολείμματα χαμηλής αξίας, ενώ, ταυτόχρονα, πολλές φορές παρουσιάζεται απώλεια ποσοτήτων διαλύτη και αντι-διαλύτη [5].

Πίνακας 2.1: Πολυμερή, ζεύγη διαλυτών/αντι-διαλυτών, θερμοκρασία και ποσοστά ανάκτησης κατά τη διάλυση-επανακαταβύθιση [5].

Πολυμερές	Διαλύτης/αντιδιαλύτης	T (°C)	Ανάκτηση (%)
LDPE	Ξυλένιο/εξάνιο	100	98,9
HDPE	Ξυλένιο/εξάνιο	100	98,6
	Ξυλένιο/εξάνιο	100	97,0
PP	Ξυλένιο/εξάνιο	140	98,7
	Τολουένιο/εξάνιο	25	87,7
	Τολουένιο/εξάνιο	50	92,1
PS	Τολουένιο/εξάνιο	100	94,5
	Ξυλένιο/μεθανόλη	25	89,2
	Ξυλένιο/μεθανόλη	50	95,8
	Ξυλένιο/μεθανόλη	100	97,9
EPS	D-λιμονένιο/-	25	98,1
PVC	Διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη	25	91,1
	Διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη	40	98,2
	Τολουένιο/μεθανόλη	25	94,1
	Τολουένιο/μεθανόλη	50	94,6
PET	Βενζυλική αλκοόλη/μεθανόλη	180	99,0
ABS	Διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη	100	96,0
PC	Διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη	50	98,0

Προκειμένου να εξαλειφθεί το μειονέκτημα της τοξικότητας των διαλυτών, στη μέθοδο αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπερκρίσιμα ρευστά (SCF). Δεδομένης της χαμηλής διηλεκτρικής τους σταθεράς, του χαμηλού ιξώδους, του υψηλού συντελεστή μεταφοράς μάζας και της υψηλής τους διαχυτικότητας, τα SCF, συμπεριλαμβανόμενου και του υπερκρίσιμου νερού, αποδίδουν παρόμοια αποτελέσματα με οργανικούς διαλύτες, καθιστώντας τα μία φιλική προς το περιβάλλον προσέγγιση για την ανακύκλωση πλαστικών ΑΗΗΕ. Εκτός αυτού, η εξαφάνιση των ορίων φάσεων μετατρέπει το υπερκρίσιμο νερό σε ένα μέσο που επιτρέπει ταχείες αντιδράσεις. Επιπλέον, οι μοναδικές ιδιότητες των υπερκρίσιμων ρευστών προσδίδουν καλή διαλυτική ικανότητα κατά την οξείδωση, αεριοποίηση, υγροποίηση, διαλυτοποίηση και άλλες οργανικές αντιδράσεις, με πιο σημαντικό το γεγονός ότι σε υπερκρίσιμες συνθήκες τα περισσότερα BFR αποικοδομούνται με ευκολία [6].

Η τεχνική της επιλεκτικής διάλυσης – επανακαταβύθισης βρίσκει, συνήθως, εφαρμογή σε εργαστηριακή κλίμακα, αλλά τα τελευταία χρόνια έχουν εισαχθεί καινοτόμες διαδικασίες και σε πιλοτική κλίμακα, με κυριότερη την CreaSoln®, η οποία αποτελεί πατέντα του ερευνητικού κέντρου IVV Fraunhofer. Η διεργασία αυτή αφορά σε μια επιλεκτική εκχύλιση με συγκεκριμένο μίγμα διαλυτών και εξειδικεύεται στα βρωμιωμένα πλαστικά, αποδίδοντας πολυμερικά προϊόντα υψηλής καθαρότητας, με περιεκτικότητα σε βρώμιο μικρότερη από 0,1% wt, διατηρώντας όλες της ιδιότητες της αρχικής ρητίνης. Αν πριν την διεξαγωγή της έχει προηγηθεί κάποια μορφή μηχανικής διαλογής στο ρεύμα αποβλήτων, όπως βάσει πυκνότητας, αποκτά τη μέγιστη απόδοσή της [5],[7],[8].

Κατά την CreaSoln®, οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν κετόνες, αιθέρες, κυκλοαλκάνια και εστέρες, όπως ο μεθυλεστέρας λιπαρών οξέων (FAME). Αναφορικά με τους αντι-διαλύτες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί νερό και αλκοόλες, ιδίως μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, n-προπανόλη, βουτανόλη ή και μίγματα αυτών [8].

2.2.2. Ανάτηξη – ανασταθεροποίηση

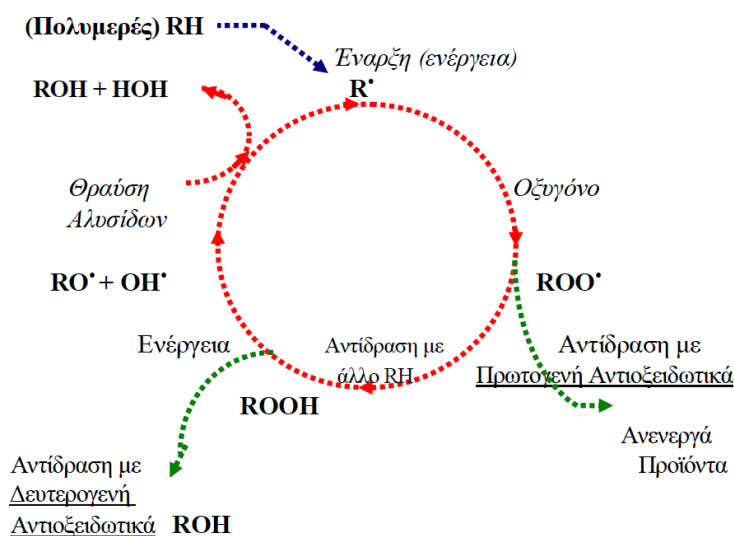
Τα πλαστικά, έχοντας περάσει πρώτα από διαδικασίες διαλογής, για την επαναχρησιμοποίηση αυτών κρίνεται απαραίτητη η ανάτηξη προς εκ νέου μορφοποίηση, ώστε να αποκτήσουν τη μορφή του επιθυμητού προϊόντος. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται μέσω ανάμιξης τήγματος, κατά την οποία τα πολυμερή τοποθετούνται σε μια συσκευή ανάμιξης, συνήθως ένας εκβολέας, όπου πραγματοποιείται τήξη και ταυτόχρονη ομογενοποίηση μέσω της ανάπτυξης διατμητικών τάσεων από την υψηλή θερμοκρασία και την περιστροφή του κοχλίου. Επιλέγεται θερμοκρασία εξώθησης τέτοια ώστε τα πολυμερή να δημιουργήσουν μία ενιαία φάση, πρακτικά δηλαδή η θερμοκρασία χρειάζεται να είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ή/και τήξης των συστατικών. Η μέθοδος αυτή χαίρει ευέλικτου προγραμματισμού με εύκολη και άμεση τροποποίηση των συνθηκών εκβολής και υψηλών ταχυτήτων παραγωγής χωρίς παραπροϊόντα, με αποτέλεσμα να μπορεί να εφαρμοσθεί ευρέως στη βιομηχανία [9].

Τις περισσότερες φορές, ωστόσο, το υλικό έχει υποβαθμισθεί κατά τη διάρκεια του πρώτου κύκλου ζωής του, αλλά και κατά τη διάρκεια της διαλογής, με

αποτέλεσμα να απαιτείται η προσθήκη προσθέτων, προκειμένου να πληροί τις προϋποθέσεις του παραγόμενου ανακυκλωμένου προϊόντος. Συγκεκριμένα, τα πρόσθετα αυτά στοχεύουν στην ανασταθεροποίηση του ανακυκλωμένου υλικού, δηλαδή στην απόκτηση παρόμοιων ή και βελτιωμένων ιδιοτήτων με το παρθένο υλικό κατά τον επόμενο κύκλο ζωής. Τα πρόσθετα αυτά καλούνται σταθεροποιητές και ενσωματώνονται στο υλικό κατά την ανάμιξη. Σκοπός τους είναι η αντιμετώπιση της γήρανσης, η οποία εμφανίζεται στα πολυμερή υπό μορφή αλλαγής χρώματος ή αδιαφάνειας, σκλήρυνσης, ρηγμάτωσης, απώλειας στιλπνότητας και υποβάθμισης μηχανικών ιδιοτήτων κατόπιν έκθεσης στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο, στη θερμότητα, στο ηλιακό φως και ανάπτυξης διατμητικών τάσεων. Επομένως, με βάση τον τρόπο δράσης τους οι σταθεροποιητές διακρίνονται σε αντιοξειδωτικά, απορροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας και πρόσθετα για την προστασία από τη θερμότητα [10].

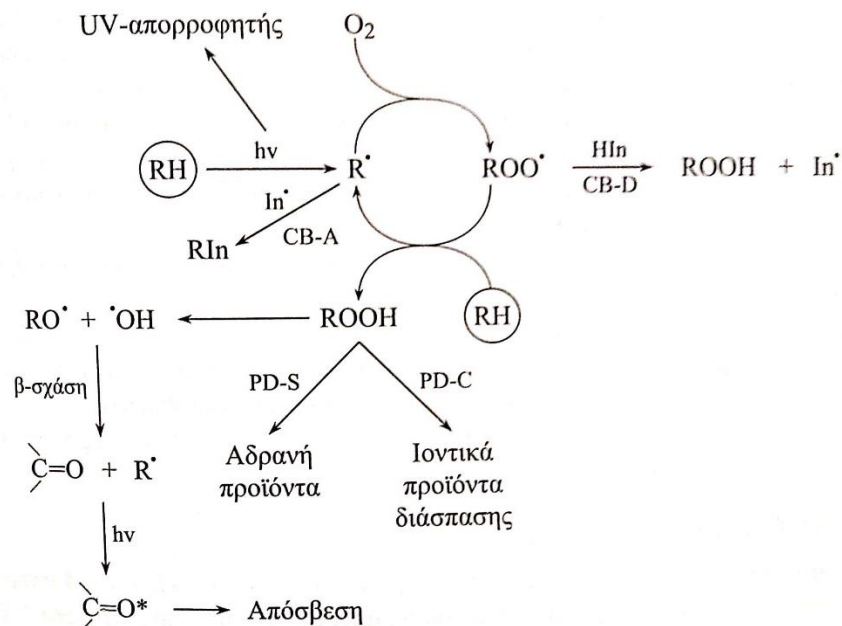
Ειδικότερα, τα αντιοξειδωτικά δρουν ενάντια στην αυτοοξείδωση, κατά την οποία, ελεύθερες ρίζες οδηγούν σε οξειδωτική αποικοδόμηση μέσω αλυσιδωτών αντιδράσεων. Η δημιουργία των ελευθέρων ριζών ανιχνεύεται κατά τον πολυμερισμό, τη μορφοποίηση ή κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής του αντικειμένου, λόγω υπεριώδους ακτινοβολίας, θερμότητας ή διατμητικών τάσεων. Το αποτέλεσμα αυτών είναι η σχάση των αλυσίδων (chain scission) και ο σχηματισμός διασταυρωμένων ή διακλαδωμένων συνδέσεων μεταξύ των μακρομορίων (crosslinking, chain branching), που οδηγούν σε μείωση του μοριακού βάρους. Παρατηρείται επίσης, πολλές φορές, κίτρινο ή καφέ χρώμα που οφείλεται στη δημιουργία καρβονυλίων στις πολυμερικές αλυσίδες. Προκειμένου να επιβραδυνθούν οι αντιδράσεις αυτές, προστίθενται τα αντιοξειδωτικά, τα οποία διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Εν συντομία, τα πρωτογενή παρεμβαίνουν άμεσα στις αντιδράσεις αποικοδόμησης με σχηματισμό αδρανών ενδιάμεσων ή με μείωση των δραστικών ενδιάμεσων και χωρίζονται σε δότες ηλεκτρονίων (παρεμποδισμένες φαινόλες, θειοφαινόλες, δευτεροταγείς αρυλαμίνες κ.ά.) και σε δέκτες (κινόνες κ.ά.). Από την άλλη, τα δευτερογενή δεσμεύουν ή απενεργοποιούν τα παραγόμενα υπεροξειδία, συστατικά με καταλυτική δράση στην αποικοδόμηση και χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τα πρωτογενή. Σε αυτά περιλαμβάνονται ενώσεις τρισθενούς φωσφόρου (φωσφορώδεις εστέρες) και δισθενούς θείου

(θειοεστέρες) [10],[11],[12]. Η επιλογή των κατάλληλων αντιοξειδωτικών γίνεται με βάση την τοξικότητα, τη φυσική μορφή, τη συμβατότητα, την πτητικότητα, τη θερμική σταθερότητα, την ικανότητα εκχύλισης και μετανάστευσης, το χρώμα, την οσμή, αλλά και το κόστος [10].



Εικόνα 2.6: Δράση σταθεροποιητών στον κύκλο οξείδωσης [11].

Άλλη κατηγορία σταθεροποιητών είναι οι απορροφητές υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας και αφορούν στην αντιμετώπιση της φωτοοξείδωσης. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα, όταν υπεριώδης ακτινοβολία διασπά ομοιοπολικούς δεσμούς, δημιουργώντας ελεύθερες ρίζες, οι οποίες, με τη σειρά τους, προκαλούν, μαζί με το οξυγόνο, αλυσιδωτές αντιδράσεις. Τα προαναφερθέντα αντιοξειδωτικά, θα μπορούσαν, επίσης, να δράσουν και σε αυτήν την περίπτωση, όμως προτιμάται μια πιο δραστική λύση, κατά την οποία οι ενώσεις που προστίθενται απορροφούν το μεγαλύτερο μέρος της ακτινοβολίας προτού ξεκινήσει την αποικοδόμηση. Η παρεμπόδιση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με απομάκρυνση ή απορρόφηση της ακτινοβολίας, με απόσβεση των διεγερμένων καταστάσεων των μορίων και με δέσμευση των ελεύθερων ριζών ή/και διάσπαση των υπεροξειδίων, με το τελευταίο να επιτυγχάνεται με αντιοξειδωτικά σταθερά στο φως (photo-antioxidants). Οι διάφοροι φωτοσταθεροποιητές κατατάσσονται σε: πιγμέντα, ο-υδροξυαρωματικές ενώσεις, σύμπλοκα μετάλλων, π-υδροξυβενζοϊκοί εστέρες, αδρανοποιητές οξυγόνου και παρεμποδισμένες αμίνες [10].



Εικόνα 2.7: Μηχανισμός φωτοσταθεροποίησης πολυμερών [10].

Τέλος, οι σταθεροποιητές προστασίας από τη θερμότητα προσφέρουν θερμοοξειδωτική σταθεροποίηση και είναι, ουσιαστικά, σταθεροποιητές αλογονομένων πολυμερών. Τα αλογονούχα βινυλοπολυμερή περιέχουν στη δομή τους χλώριο, όπως το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), εμφανίζουν προβλήματα σταθερότητας κατά την επεξεργασία τους. Πιο αναλυτικά, τα ίδια ή και συμπολυμερή και μίγματα αυτών, ύστερα από θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία αέρα, παρουσιάζουν, παράλληλα με την οξείδωση, απόσπαση μορίων υδροχλωρίου (αφυδροχλωρίωση) από την κύρια πολυμερική αλυσίδα, με ταυτόχρονο σχηματισμό συζυγιακών διπλών δεσμών, ο οποίος συνοδεύεται από χρωματισμό του υλικού. Η μορφή αυτή αποικοδόμησης οδηγεί σε μεταβολές σε φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, άρα ένας σταθεροποιητής θα πρέπει να μπορεί να δεσμεύσει και να εξουδετερώσει το εκλυόμενο HCl, προστατεύοντας συνάμα τις εγκαταστάσεις από διάβρωση [10],[12].

Αν και οι έννοιες της σταθεροποίησης και της ανασταθεροποίησης έχουν τον ίδιο σκοπό, δηλαδή να προστατέψουν το πλαστικό κατά την επεξεργασία του και τη διάρκεια της ζωής του, στην ανασταθεροποίηση η επιλογή και η ποσότητα του σταθεροποιητή εξαρτάται κι από άλλους παράγοντες, όπως είναι η προϊστορία του πλαστικού αποβλήτου, το ποσοστό υποβάθμισης, η ποσότητα σταθεροποιητή από τον προηγούμενο κύκλο ζωής, η συνεργασία των

εναπομεινάντων σταθεροποιητών με τους νέους, η παρουσία προσμίξεων, καθώς και οι απαιτήσεις της εφαρμογής για την οποία προορίζεται το νέο πλαστικό. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως, κατά τη μηχανική ανακύκλωση, η σύσταση των αποβλήτων δεν είναι σταθερή, με αποτέλεσμα η διαδικασία ανασταθεροποίησης να προσαρμόζεται αναλόγως [13].

Να σημειωθεί, βέβαια, ότι για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των ανακυκλωμένων πολυμερών δεν απαιτείται μονάχα η προσθήκη σταθεροποιητών, αλλά και άλλων πρόσθετων με διαφορετική δράση. Αυτά μπορεί να είναι [14]:

1. Πρόσθετα για διευκόλυνση κατά την επεξεργασία (θερμικοί σταθεροποιητές, λιπαντικά, διευκολυντικά ροής, θιξοτροπικά μέσα)
2. Πρόσθετα για τροποποίηση μηχανικών ιδιοτήτων (συμβατοποιητές, πλαστικοποιητές, σκληρυντές, μέσα ενίσχυσης, βελτιωτικά αντοχής σε κρούση)
3. Πρόσθετα για μείωση του κόστους (πληρωτικά υλικά, αραιωτικά)
4. Μέσα τροποποίησης οπτικών ιδιοτήτων (διαλυτές και αδιάλυτες χρωστικές, μέσα πυρήνωσης)
5. Πρόσθετα κατά της γήρανσης (αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητές υπεριώδους, μυκητοκτόνα)
6. Μέσα τροποποίησης επιφανειακών ιδιοτήτων (αντιστατικά, ολισθητικά, αντικολλητικά, μέσα μείωσης φθοράς, μέσα αύξησης πρόσφυσης)
7. Διογκωτικά
8. Αντιπυρικά

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό όλων των πρόσθετων που επιδρά καθ' όλο το χρόνο ζωής των πολυμερών είναι η μετανάστευση από αυτά προς το περιβάλλον ή το χρήστη. Εφόσον η μετανάστευση συνδέεται με τη διάχυση, ελέγχεται κυρίως από τη συμβατότητα, το μέγεθος των μορίων, τις αλληλεπιδράσεις πρόσθετου-πολυμερούς και τη διαμόρφωση των αλυσίδων. Για να αποφευχθεί το φαινόμενο αυτό, θα πρέπει τα πρόσθετα να έχουν χαμηλή τάση ατμών στη θερμοκρασία επεξεργασίας τους, να μη συσσωματώνονται στη μάζα του υλικού και να μην εκχυλίζονται από τους διάφορους διαλύτες με τους οποίους θα έρχεται σε επαφή το πολυμερές. Ένας τρόπος περιορισμού

εμφάνισης τέτοιων φαινομένων στο στάδιο της ανάμιξης είναι η επιτυχημένη ενσωμάτωση των πρόσθετων.

Η ενσωμάτωση επηρεάζεται από τη μορφή και το είδος του πολυμερούς, τα φυσικά χαρακτηριστικά και την αναλογία του πρόσθετου κατά τον απαιτούμενο βαθμό διασποράς του και από τη μορφή του παραγόμενου μίγματος. Η τελική ανάμιξη αξιολογείται έμμεσα από τη μεταβολή των ιδιοτήτων ύστερα από την προσθήκη των επιλεγμένων πρόσθετων [14].

2.2.3. Πυρόλυση

Η πυρόλυση αποτελεί μια μέθοδο θερμοχημικής αποικοδόμησης που διεξάγεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου σε αδρανή ατμόσφαιρα (συνήθως αζώτου), με αποτέλεσμα τα υλικά να διασπώνται σε μικρότερα μόρια. Αυτά μπορεί να είναι μονομερή, καύσιμα και άλλα δευτερεύοντα προϊόντα, δηλαδή υγρό κλάσμα τύπου καυσίμου και στερεός άνθρακας (κάρβουνο). Η υγρή φάση αποκτά ένα εύρος σημείων ζέσεως και περιλαμβάνει μικρή ποσότητα παρασυρόμενου άνθρακα. Χαρακτηρίζεται, ουσιαστικά, ως ανεπεξέργαστο πετρέλαιο και βρίσκει εφαρμογή μονάχα ως καύσιμο θέρμανσης, αλλά αποτελεί πιθανή πρώτη ύλη για την πετροχημική βιομηχανία, καθώς με διύλιση δύναται αύξηση της ποιότητάς του. Παράλληλα, ο στερεός άνθρακας περιέχει υλικά που δεν αποσυντίθενται κατά την πυρόλυση, όπως μέταλλα και σύνθετες ίνες, καθώς και άνθρακα που παράγεται από αντιδράσεις αποπολυμερισμού. Χαρακτηρίζεται ως ένα υλικό αδρανές και, επομένως, κατάλληλο για διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής, αφού τα μέταλλα που υπάρχουν δεν τείνουν να διαρρεύσουν από τη μήτρα άνθρακα στο περιβάλλον [3],[6],[8].

Για τη διεργασία αυτή, βέβαια, κρίνεται απαραίτητη η αφαλογόνωση, επειδή πολλές φορές τα καύσιμα της πυρόλυσης περιέχουν αλογονωμένες οργανικές ενώσεις. Μια πρώτη στρατηγική αφαλογόνωσης είναι η πυρόλυση σε δύο στάδια, η οποία απελευθερώνει υδραλογόνα, ακολουθούμενη από θερμική διάσπαση των υπολειπόμενων πολυμερικών μητρών, παράγοντας προϊόντα πετρελαίου σχεδόν απαλλαγμένα από αλογόνα. Μια δεύτερη στρατηγική αφαιρεί τα οργανικά αλογόνα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης με τη χρήση ζεόλιθων ή άλλων καταλυτών και, τέλος, μια τρίτη στρατηγική είναι η αφαίρεση αλογόνου από τα προϊόντα πυρόλυσης με πιο ειδικές μεθόδους [7].

Μια πιο καινοτόμα προσέγγιση στη διεργασία της πυρόλυσης είναι η προσθήκη καταλυτών, η αποκαλούμενη καταλυτική πυρόλυση. Παρουσία συγκεκριμένων καταλυτών, προσφέρεται η δυνατότητα ελέγχου της επιλεκτικότητας στα επιθυμητά προϊόντα και, συνάμα, μείωση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής της διεργασίας, με θετική επίδραση στην απόδοση και τη σύσταση των τελικών προϊόντων [3],[8].

Άλλες διεργασίες που μπορούν να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα και βιωσιμότητα της διεργασίας αυτής είναι η συμπίεση ογκωδών πρώτων υλών, μέσω εκβολής με κοίλο κοχλία αυξημένης διαμέτρου και μεγάλη ζώνη τροφοδοσίας, επιτρέποντας άμεσο έλεγχο θερμοκρασίας. Μπορεί να τροφοδοτηθεί με υλικά διαφορετικού μεγέθους και πυκνότητας, όπως τα μη διαλυμένα κλάσματα και τα πολυμερικά υπολείμματα εκτός της CreaSolv®, με σκοπό την ομογενοποίηση και συμπίεση και τελικά την παραλαβή υλικού υπό μορφή κόκκων [8].

Η πυρόλυση πλεονεκτεί συγκριτικά με την απευθείας καύση πλαστικών, διότι, πρώτον, η παραγωγή αερίου είναι μειωμένη κατά 5-10 %, και δεύτερον, κατά την καύση σχηματίζονται ρύποι στο υπόλειμμα και μεγάλη ποσότητα τοξικών αερίων διαρρέει στο περιβάλλον, ενώ στην πυρόλυση οι μολυσματικοί παράγοντες δεν διαφεύγουν, εφόσον όλο το σύστημα είναι σφραγισμένο. Τέλος, σχέση με την υγειονομική ταφή και την αποτέφρωση, απαιτεί μικρότερο χώρο και εκπέμπει χαμηλότερη ποσότητα αερίων του θερμοκηπίου [6]. Παρόλα αυτά, βασικό μειονέκτημα της πυρόλυσης είναι ότι πραγματοποιείται σε μικρή κλίμακα, έχοντας ως τροφοδοσία ρεύματα ποικιλόμορφης και πολύπλοκης σύστασης, παρουσία επιβραδυντών καύσης και καταλυτικών μετάλλων. Συνεπώς, αποκτά χαμηλή επιλεκτικότητα σε μονομερή, καταλήγοντας, συνήθως, σε μονομερή ή προϊόντα χαμηλής εμπορικής αξίας που πιο πιθανό είναι να μην πωληθούν ή επαναχρησιμοποιηθούν [3],[7].

2.2.4. Αεριοποίηση

Κατά την αεριοποίηση, η πρώτη ύλη υποβάλλεται σε μια σειρά αντιδράσεων σε περιβάλλον περιορισμένου οξυγόνου εντός αντιδραστήρα υπό ελεγχόμενες συνθήκες, οι οποίες περιλαμβάνουν θερμοκρασίες έως και 1600 °C και πιέσεις έως και 150 bar. Αρχικά, τα απόβλητα υφίστανται ξήρανση και πυρόλυση, όπου

με θέρμανση απελευθερώνεται υγρασία και πτητικά συστατικά. Το προκύπτον στερεό υπόλειμμα, που ονομάζεται κάρβουνο, περιέχει κυρίως άνθρακα. Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει την αντίδραση του άνθρακα με περιορισμένη ποσότητα οξυγόνου ή ατμού, μια διαδικασία γνωστή ως μερική οξείδωση ή αναμόρφωση με ατμό. Κατά αυτόν τον τρόπο, παράγεται συνθετικό αέριο, με κύρια συστατικά H_2 και CO , με παραπροϊόντα CO , H_2O , CH_4 και αιθάλη, αποκτώντας μια μέση προς υψηλή θερμογόνο δύναμη, που μπορεί να αξιοποιηθεί για την παροχή του μεγαλύτερου μέρους της ενέργειας που απαιτεί η διεργασία. Αν το αέριο σύνθεσης που θα παραχθεί είναι υψηλής καθαρότητας, μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη για σύνθεση μεθανόλης. Το κύριο πλεονέκτημα της αεριοποίησης είναι πως τα βρωμιούχα επιβραδυντικά καύσης αποσυντίθενται κατά τη διεξαγωγή της διεργασίας, με ελεγχόμενη παραγωγή βρωμιούχων διοξινών και φουρανίων (PBDDs/PBDFs), καθιστώντας την ως μια πιο οικολογική τεχνολογία για τα ΑΗΗΕ. Ωστόσο, σε σύγκριση με την πυρόλυση απαιτεί υψηλότερη ενεργειακή κατανάλωση [6].

2.2.5. Αποτέφρωση

Η διαδικασία αποτέφρωσης λαμβάνει συνήθως χώρα σε ειδικά σχεδιασμένες εγκαταστάσεις, εξοπλισμένες με θαλάμους ελεγχόμενων συνθηκών θερμοκρασίας, όπου τα απόβλητα υποβάλλονται σε καύση παρουσία οξυγόνου. Η διεργασία αυτή εφαρμόζεται ευρέως στη διαδικασία ανακύκλωσης πλαστικών αποβλήτων, καθώς η θερμότητα που εκλύεται μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή για άλλες διεργασίες, συνήθως υπό μορφή ατμού, ενώ ταυτόχρονα καταφέρνει να μειώσει τον όγκο των απορριμμάτων. Η προκύπτουσα τέφρα, είθισται να συλλέγεται και να διατίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Ωστόσο, η καύση των αποβλήτων απελευθεώνει στο περιβάλλον διάφορους ρύπους, όπως σωματίδια, βαρέα μέταλλα, διοξίνες και φουράνια, ιδίως όταν διεξάγεται ανεξέλεγκτα. Ειδικότερα στα πλαστικά ΑΗΗΕ, κατά την αποτέφρωση εκπέμπονται τοξικά συστατικά, συμπεριλαμβανομένων των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs), των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) και των πολυχλωριωμένων διοξινών (PCDs), τα οποία εντοπίζονται στην ιπτάμενη τέφρα και σε λοιπά υπολείμματα καύσης [6].

Η αποτέφρωση, αν και αποτελεί, αποτελεσματική επιλογή διαχείρισης για ορισμένους τύπους αποβλήτων, θεωρείται γενικά ως η έσχατη λύση, εφόσον έχουν παρακαμφθεί ή αποτύχει οι προσπάθειες μείωσης, επαναχρησιμοποίησης και μηχανικής ή χημικής ανακύκλωσης των πλαστικών e-waste.

Συνολικά, οι τεχνολογίες διαλογής-ανακύκλωσης που εφαρμόζονται μέχρι σήμερα στα πλαστικά, πέραν του γεγονότος ότι συχνά έχουν αρνητικές συνέπειες για το περιβάλλον και την υγεία, καταλήγουν να είναι κοστοβόρες και ενεργοβόρες. Ταυτόχρονα, οι περισσότερες, προς αποφυγή του κόστους, αποσκοπούν στην παραγωγή ενέργειας ή δευτερευόντων προϊόντων κατώτερης αξίας (downcycling).

2.3. Βιβλιογραφία

- [1] A. Kumar, M. Holuszko, D. C. R. Espinosa. E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resources, Conservation and Recycling*, 2017; 122, 32–42.
- [2] S. Serranti, G. Bonifazi. 2 – Techniques for separation of plastic wastes. In: *Use of Recycled Plastics in Eco-efficient Concrete*. Woodhead Publishing, 2019.
- [3] D. S. Achilias, E. V. Antonakou. Chemical and Thermochemical Recycling of Polymers from Waste Electrical and Electronic Equipment. In: *Recycling Materials Based on Environmentally Friendly Techniques*. InTech, 2015.
- [4] Δ. Αχιλιάς. Ανακύκλωση Πολυμερών. In: *Τεχνολογία Πολυμερών*. Γ. Π. Καραγιαννίδης, Ε. Δ. Σιδερίδου, Δ. Σ. Αχιλιάς, Δ. Ν. Μπικιάρης. Εκδόσεις ΖΗΤΗ: 2009, ch. 5.
- [5] Σ. Μάη, Κ. Χρονάκη, Σ. Βουγιούκα, Κ. Παπασπυρίδης. Ανακύκλωση Πλαστικών Υλικών με τη Μέθοδο Επιλεκτικής Διάλυσης – Επανακαταβύθισης. In: *Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων, Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών*. Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2020.
- [6] R. Wang, Z. Xu. Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste Management*, 2014; 34, 1455-1469.
- [7] A. Buekens, J. Yang. Recycling of WEEE plastics: a review. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2014; 16, 415–434.
- [8] F. Ardolino, G. F. Cardamone, U. Arena. How to enhance the environmental sustainability of WEEE plastics management: An LCA study. *Waste management*, 2021; 347-359.

- [9] Δ. Μπικιάρης. Μίγματα Πολυμερών. In: Τεχνολογία Πολυμερών. Γ. Π. Καραγιαννίδης, Ε. Δ. Σιδερίδου, Δ. Σ. Αχιλιάς, Δ. Ν. Μπικιάρης. Εκδόσεις ΖΗΤΗ 2009.
- [10] Γ. Π. Καραγιαννίδης, Ε. Δ. Σιδερίδου, Δ. Σ. Αχιλιάς, Δ. Ν. Μπικιάρης. Πρόσθετα Πολυμερών. In: Τεχνολογία Πολυμερών. Εκδόσεις ΖΗΤΗ 2009.
- [11] Σ. Μάη, Κ. Χρονάκη, Σ. Βουγιούκα, Κ. Παπασπυρίδης. Ανακύκλωση Πλαστικών Υλικών με τη Μέθοδο της Ανάτηξης – Ανασταθεροποίησης. In: Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων, Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών. Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2020.
- [12] Α. Ανδρεόπουλος, Π. Ταραντίλη. Σταθεροποίηση πολυμερών. In: Σημειώσεις μαθήματος «Επεξεργασία Πολυμερών». Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2020.
- [13] Χ. Καρτάλης. Ανακύκλωση πλαστικών υλικών. Εφαρμογή τεχνολογίας Ανάτηξης/Ανασταθεροποίησης σε απορρίμματα πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου. Διδακτορική διατριβή. ΕΜΠ, Αθήνα. 2001.
- [14] Α. Ανδρεόπουλος, Π. Ταραντίλη. Εισαγωγή στην τροποποίηση πολυμερών. In: Σημειώσεις μαθήματος «Επεξεργασία Πολυμερών». Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2020.

Κεφάλαιο 3: Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Καθώς το ποσοστό των παραγόμενων ΑΗΗΕ παγκοσμίως ολοένα και αυξάνεται, το ενδιαφέρον για τη διαχείρισή τους ξεκίνησε να γίνεται εντονότερο στην Ευρώπη αλλά και σε ολόκληρο τον κόσμο. Το κυριότερο πρόβλημα, όπως αναλύθηκε και στα δύο προηγούμενα κεφάλαια, είναι η ποσότητα επικίνδυνων και τοξικών ουσιών, όπως βαρέα μέταλλα και βρωμιούχα επιβραδυντικά καύσης. Ήδη από το 2003, είχε συντεθεί η Ευρωπαϊκή οδηγία RoHS, η οποία αφορά στην απαγόρευση των επικίνδυνων ουσιών στις ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές. Ειδικότερα, έχουν απαγορευθεί έκτοτε δέκα ουσίες: μόλυβδος, κάδμιο, υδράργυρος, εξασθενές χρώμιο, πολυβρωμιωμένα διφαινύλια (PBB) και πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (PBDE), φθαλικός δις(2-αιθυλεξυλ) εστέρας (DEHP), φθαλικός βουτυλοβενζυλεστέρας (BBP), φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP) και φθαλικός διισοβουτυλεστέρας (DIBP) [1]. Χάρη στην οδηγία αυτή από το 2006 και έπειτα οι κατασκευαστές υποχρεούνται να αποδεικνύουν ότι τα προϊόντα τους δεν περιέχουν περισσότερα από τα μέγιστα επιτρεπόμενα επίπεδα συγκεκριμένων στοιχείων και ενώσεων [2]. Εν συνεχεία, το 2004 δημοσιεύθηκε σχετική οδηγία 2002/96/EC της Ε.Ε. σχετικά με τα ΑΗΗΕ, αναφερόμενη στο διαχωρισμό τους από τα υπόλοιπα αστικά στερεά απόβλητα όσον αφορά στη συλλογή τους με ταυτόχρονη κατηγοριοποίησή τους [3].

Ως προς τη διαχείριση, ύστερα από αυτές τις οδηγίες συστάθηκαν διάφοροι οργανισμοί και μη κυβερνητικές οργανώσεις, όπως η Mobile Phone Partnership Initiative (MPPI) το 2002, η StEP Initiative το 2004, το Partnership for Action on Computing Equipment (PACE) το 2006, η National Electronics Product Stewardship Initiative (NEPSI) και το WEEE Forum [4]. Στην Ελλάδα σχετικοί οργανισμοί είναι η Ανακύκλωση Συσκευών Α.Ε και η ΦΩΤΟΚΥΚΛΩΣΗ Α.Ε. [5]. Στόχος αυτών είναι η ευαισθητοποίηση και ενημέρωση του κοινού για το ζήτημα των ΑΗΗΕ, ενώ η δράση τους περιλαμβάνει τη συλλογή και επαναχρησιμοποίηση των υλικών, ωστόσο όχι ιδιαίτερα την ανακύκλωση.

Η συγκεκριμένη εργασία θα επικεντρωθεί στη διαχείριση του πλαστικού κλάσματος, καθώς είναι και εκείνο που παρουσιάζει τις περισσότερες δυσκολίες κατά τη διαχείριση των ΑΗΗΕ. Τα τελευταία χρόνια σημειώνεται μια κλίση προς

ανάπτυξη πιο εξειδικευμένων τεχνολογιών, οι οποίες αποσκοπούν στην ανάκτηση υλικού αντί ενέργειας. Βασική πρόκληση αυτών είναι η σωστή δειγματοληψία και διαλογή/διαχωρισμός των συστατικών, ώστε η διεργασία ανακύκλωσης να είναι πιο αποδοτική. Πρωταρχικό ρόλο στην επίτευξη ανάκτησης όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας χρήσιμων και ασφαλών υλικών λαμβάνει η διαλογή, μέσω μιας κατηγοριοποίησης των συστατικών βάσει συγκεκριμένων ιδιοτήτων τους, όπως έχουν αναλυθεί στο 2.1. Όταν έχει ολοκληρωθεί αυτή η φάση, τα διάφορα υλικά των ΑΗΗΕ οδηγούνται προς την επιλεγόμενη τεχνική ανακύκλωσης. Η επικρατέστερη τεχνική είναι αυτή της επιλεκτικής διάλυσης-επανακαταβύθισης, η οποία χρησιμοποιεί μίγμα διαλύτη/αντι-διαλύτη του πολυμερούς στόχου, τέτοιους ώστε να απομακρύνονται οι προσμίξεις και να ανακτάται το πολυμερές. Παράλληλα, η τεχνική της ανάτηξης-ανασταθεροποίησης είναι ακόλουθη των τεχνικών διαλογής και αφορά στην ενσωμάτωση πρόσθετων για βελτίωση των ιδιοτήτων των ανακυκλωμένων υλικών και στη μετέπειτα μορφοποίησή τους. Το project Horizon2020 (Nontox) ακολούθησε μια τεχνολογία που περιλαμβάνει διαλογή μέσω διαφοράς πυκνότητας και οπτικών ιδιοτήτων, ένα στάδιο διάλυσης-επανακαταβύθισης που ακολουθείται από εκβολή (Modix) και καταλυτική πυρόλυση για τα κλάσματα των υπόλοιπων πλαστικών μη στόχου. Η τεχνική αυτή απέδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα [6].

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού project PRecycling [7] και σκοπός της είναι η ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας δειγματοληψίας και χαρακτηρισμού πολυμερικών αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού υψηλής περιεκτικότητας σε πολυπροπυλένιο (PP). Συγκεκριμένα, θα μελετηθούν τέσσερα διαφορετικά ρεύματα αποβλήτων, εκ των οποίων τα τρία προέρχονται από ψυγεία και το ένα από μικρές οικιακές συσκευές και συσκευές πληροφορικής και τεχνολογίας. Σε καθένα από αυτά έχει εφαρμοσθεί διαλογή, σε ένα ή δύο στάδια, συμπεριλαμβανόμενων των διαχωρισμών πυκνότητας και ηλεκτροστατικών διαχωρισμών. Η δειγματοληψία και ο χαρακτηρισμός των υλικών αυτών είναι ιδιαίτερα δυσχερές, αφού πρόκειται για απόβλητα τα οποία περιέχουν επιμολύνσεις από πολυμερικά είδη και άλλα υλικά, όπως μέταλλα και ξύλο. Προς την επίτευξη των προαναφερθέντων, θα εξετασθεί στην παρούσα εργασία η εφαρμογή της

εκβολής ως μεθόδου για την ομογενοποίηση των ρευμάτων. Η διεργασία θα αξιολογηθεί τόσο ως προς το βαθμό ομογενοποίησης όσο και ως προς την επιλογή όσο το δυνατόν πιο ήπιων συνθηκών για την αποφυγή επιπλέον υποβάθμισης του εκάστοτε υλικού, δηλαδή της περαιτέρω αποδόμησης και αλλοίωσης των ιδιοτήτων του. Ειδικότερα, οι παράμετροι που θα εξετασθούν είναι οι θερμοκρασιακές συνθήκες και η εφαρμογή απαερίωσης (degassing) μέσω κενού. Το πιο επιμολυσμένο υλικό, μάλιστα, θα παραληφθεί προς χαρακτηρισμό κατόπιν εφαρμογής της τεχνικής CreaSoln®, προκειμένου να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητά της έναντι της εκβολής σε ένα τόσο ανομοιογενές υλικό. Η εκτίμηση της δυνατότητας ομογενοποίησης θα πραγματοποιηθεί μέσω της επαναληψιμότητας και των σφαλμάτων μεταξύ των αναλύσεων-μετρήσεων, ενώ εκτίμηση πιθανής υποβάθμισης μέσω εξαγωγής των ρεολογικών και θερμικών ιδιοτήτων, αλλά και των μεταβολών της χημικής σύστασης. Ταυτόχρονα, θα ερευνηθεί αν τα υλικά μετά την ομογενοποίηση πληρούν τις προϋποθέσεις μορφοποίησης προς κατασκευή φίλτρου αντλίας πλυντηρίου.

Τέλος, θα μελετηθεί η θερμομηχανική αντοχή του υλικού με την υψηλότερη καθαρότητα, εφόσον αυτό θα έχει υποδείξει συνάμα την πιο σταθερή συμπεριφορά κατά την ομογενοποίηση, κατόπιν πολλαπλών κύκλων εκβολής. Η αξιολόγηση σε αυτήν την περίπτωση θα πραγματοποιηθεί μέσω των διαφορετικών μεθόδων ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν και μετά την ομογενοποίηση. Σκοπός της μελέτης αυτής είναι η παρατήρηση των ιδιοτήτων του συγκεκριμένου ρεύματος κατά την επανεπεξεργασία του.

3.1. Βιβλιογραφία

- [1] Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS). European Comission, https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/rohs-directive_en (12/06/2023).
- [2] A. Buekens, J. Yang. Recycling of WEEE plastics: a review. J Mater Cycles Waste Manag, 2014; 16, 415–434.
- [3] Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE).
- [4] A. Kumar, M. Holuszko, D. C. R. Espinosa. E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. Resources, Conservation and Recycling, 2017; 122, 32–42.
- [5] EOAN – Ιστοσελίδα Ελληνικού Οργανισμού Ανακύκλωσης, <https://www.eoan.gr/> (17/06/2023).
- [6] F. Ardolino, G. F. Cardamone, U. Arena. How to enhance the environmental sustainability of WEEE plastics management: An LCA study. Waste management, 2021; 347-359.
- [7] Plastics Recycling from and for home appliances, toys and textile. PRecycling, <https://www.precycling-project.eu/> (25/06/2023).

Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος

4.1. Πρώτες ύλες – Αντιδραστήρια

Πρώτες ύλες για τη μελέτη των πλαστικών ΑΗΗΕ ήταν ρεύματα πολυμερικών αποβλήτων, με κυρίαρχο συστατικό το πολυπροπυλένιο, από βιομηχανικά ψυγεία (refrigerators) και από μικρές οικιακές συσκευές-συσκευές πληροφοριών και επικοινωνίας (SDA-ICT), κατόπιν διαλογής με διάφορες μεθόδους. Ελήφθησαν προς επεξεργασία και χαρακτηρισμό τέσσερα υλικά από την Ολλανδική εταιρεία Coolrec, θρυμματισμένα και με γνωστή σύσταση, προσδιορισμένη μέσω NIR.

Πίνακας 4.1: Τα ρεύματα πολυμερικών αποβλήτων, προέλευση και τρόπος διαλογής.

Όνομα δείγματος	CO-PP01RE-SO	CO-PP02RE-SO	CO-PP03RE-SO	CO-PP01SD-SO
Ρεύμα αποβλήτων	Ψυγεία	Ψυγεία	Ψυγεία	Μικρές οικιακές συσκευές/ Συσκευές πληροφοριών και επικοινωνίας (SDA/ICT)
Τρόπος διαλογής	Βάσει διαφοράς πυκνότητας: επίπλευση – καταβύθιση σε νερό	Βάσει διαφοράς πυκνότητας: επίπλευση – καταβύθιση σε νερό	Βάσει διαφοράς πυκνότητας και ηλεκτροστατικός διαχωρισμός	Βάσει διαφοράς πυκνότητας και ηλεκτροστατικός διαχωρισμός



Εικόνα 4.1: α) CO-PP01RE-SO, β) CO-PP02RE-SO, γ) CO-PP03RE-SO, δ) CO-PP01SD-SO.

Η ονομασία των υλικών έχει συγκεκριμένη κωδικοποίηση: CO (Coolrec) ως η εταιρεία προέλευσης των αποβλήτων-PP (polypropylene) ως το κύριο συστατικό αρίθμηση-RE (refrigerators) ή SD (SDA/ICT) ως ρεύμα αποβλήτων-SO (sorted).

Πίνακας 4.2: Δοθείσα πολυμερική σύσταση δειγμάτων μέσω NIR.

Όνομα δείγματος	PP/PE (%)	PS (%)	ABS (%)	PVC (%)	PC (%)	PA (%)	PET (%)	PLA (%)	Άλλα (%)
CO-PP01RE-SO	87,22	12,01	0,50	0,06	0,00	0,11	0,02	0,01	0,07
CO-PP02RE-SO	96,67	2,46	0,39	0,07	0,00	0,01	0,03	0,03	0,34
CO-PP03RE-SO	82,68	8,09	1,74	2,96	3,28	1,09	0,14	0,02	0,00
CO-PP01SD-SO	96,00	3,92	0,02	0,01	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00

Πίνακας 4.3: Δοθείσες ποσότητες επιμόλυνσης δειγμάτων.

Όνομα δείγματος	Ξύλο (%)	Καουτσούκ (%)	PVC (%)	AI (%)	PU (%)	Σύνολο (%)
CO-PP01RE-SO	0,20	0,00	0,10	0,00	0,50	0,75
CO-PP02RE-SO	0,40	0,70	0,00	0,00	0,10	1,20
CO-PP03RE-SO	0,00	0,00	0,80	0,00	0,00	0,83
CO-PP01SD-SO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01

Η σύσταση των δειγμάτων προσδιορίστηκε από την Coolrec κατά τη διαλογή με φασματοσκοπία εγγύς υπέρυθρου. Ως εκ τούτου, είναι πιθανή η ύπαρξη απόκλισης από την πραγματικότητα, κυρίως για τα δείγματα CO-PP01SD-SO και CO-PP02RE-SO, που περιλαμβάνουν πολυμερικά κομμάτια σκούρου ή και μαύρου χρώματος. Επίσης, η ανάλυση επιμόλυνσης πραγματοποιήθηκε σε 120 g του κάθε δείγματος, οπότε είναι αμφίβολη η αντιπροσωπευτικότητά της. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η αναλογία των PP και PE δεν είναι γνωστή σε κανένα ρεύμα, διότι είναι δύσκολος ο διαχωρισμός τους, λόγω των παρόμοιων χαρακτηριστικών τους.

Προκειμένου να υπάρχει μια καλύτερη εικόνα σχετικά με το ποσοστό των προαναφερθέντων πολυμερών, πραγματοποιήθηκε διάλυση-επανακαταβύθιση, τα αποτελέσματα της οποίας αναγράφονται στον Πίνακα 4.4. Ακόμη, στον Πίνακα 4.5 παρατίθεται η συγκέντρωση των ανόργανων συστατικών σε ppm

των αποβλήτων κατόπιν ανάλυσης XRF. Η τελευταία αποτελεί μια μη καταστροφική μέθοδο χαρακτηρισμού των υλικών και βασίζεται στη δημιουργία μιας στενής δέσμης ακτίνων Χ, η οποία προσπίπτει πάνω στο δείγμα και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Η ανάπτυξη της μεθόδου στηρίχτηκε στην οπτική των ακτίνων Χ, που επιτρέπει την αποτελεσματική διέγερση μικρής περιοχής δείγματος, αποδίδοντας μια σημαντική ένταση φθορισμού [1]. Και οι δύο αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν από το κέντρο έρευνας IVV Fraunhofer.

Πίνακας 4.4: Ποσοστό PP και PE των δειγμάτων κατόπιν διάλυσης-επανακαταβύθισης.

Όνομα δείγματος	PP (%)	PE (%)
CO-PP01RE-SO	65	18
CO-PP02RE-SO	62	18
CO-PP03RE-SO	73	4
CO-PP01SD-SO	72	4

Πίνακας 4.5: Συγκέντρωση ανόργανων συστατικών των δειγμάτων κατόπιν ανάλυσης XRF.

Όνομα δείγματος	Mg (ppm)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Ti (ppm)	Br (ppm)	Cl (ppm)	Sb (ppm)
CO-PP01RE-SO	86,70	401,5	4222	6239	762,4	134,4	255,4
CO-PP02RE-SO	51,00	539,4	4216	3007	465,3	539,4	199,3
CO-PP03RE-SO	4894	13013	14254	10743	600,4	1506	113,7
CO-PP01SD-SO	2068	7957	26933	3227	2330	929,4	564,4

Παρατηρείται ότι το CO-PP03RE-SO περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό πολυμερικών προσμίξεων (Πίνακας 4.2) και τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ανόργανα στοιχεία, με κυριότερο το ασβέστιο, που είναι ενδεικτικό της ύπαρξης πληρωτικού υλικού (filler), πιθανότατα ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 . Τη δεύτερη θέση καταλαμβάνει το πυρίτιο, που υποδηλώνει την ύπαρξη ινών γυαλιού (Πίνακας 4.5). Το CO-PP02RE-SO, από την άλλη, περιλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό σε μη πολυμερικές ακαθαρσίες (Πίνακας 4.3). Το πιο καθαρό υλικό φαίνεται εκ πρώτης όψεως να είναι το CO-PP01SD-SO τόσο από άποψης άλλων πολυμερών πέραν του PP και PE όσο και από επιμόλυνσης. Παρόλα αυτά, έχει

μεγάλο ποσοστό ανόργανων συστατικών και ιδίως ασβεστίου, που όπως και προηγουμένως, αποδίδεται στο CaCO_3 .

4.2. Πειραματική διαδικασία

4.2.1. Άλεση για μείωση μεγέθους τεμαχισμένων υλικών (grinding)

Το μέγεθος των τεμαχισμένων κομματιών σε κάθε ρεύμα αποβλήτου κρίθηκε περιοριστικό για τη διεξαγωγή των αναλύσεων, συνεπώς κρίθηκε απαραίτητη η άλεσή τους. Αυτή πραγματοποιήθηκε σε μύλο άλεσης MiniGran της Dynisco σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά την άλεση, μικρές ποσότητες υλικού ρίπτονται σταδιακά από το πάνω μέρος του οργάνου, και, στη συνέχεια, περνάνε στο εσωτερικό, όπου μέσω περιστροφικών κοπτήρων τεμαχίζονται και συλλέγονται.



Εικόνα 4.2: Μύλος άλεσης MiniGran Dynisco.

4.2.2. Εκβολή για ομογενοποίηση δειγμάτων

Στα πλαίσια της ορθής δειγματοληψίας και χαρακτηρισμού των ρευμάτων επιλέχθηκε να γίνει η ομογενοποίηση των ρευμάτων μέσω εκβολής.

Εκβολή ονομάζεται η κατεργασία, κατά την οποία ένα υλικό υποβάλλεται σε συνεχή ροή και εξάγεται μέσω μιας μήτρας, αποκτώντας συγκεκριμένη διατομή και σχήμα. Κατά μήκος του κυλίνδρου του, η θερμοκρασία δεν παραμένει

σταθερή, αλλά μεταβάλλεται, χωρίζοντας, έτσι, τη διεργασία σε ζώνες, με κυριότερες τη ζώνη τροφοδοσίας, τήξης και δοσιμετρίας. Η θερμοκρασία, πέρα από τις ηλεκτρικές αντιστάσεις, μπορεί να αυξάνεται και λόγω της διατμητικών τάσεων του πολυμερούς με τα μεταλλικά μέρη του κυλίνδρου (ιξώδης θερμότητα).

Στη ζώνη τροφοδοσίας το πολυμερές εισάγεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και προωθείται για μόρφωση με ρυθμό κατάλληλο, ώστε να εξασφαλίζεται η ομαλή λειτουργία της επόμενης ζώνης. Αυτή είναι η ζώνη τήξης, όπου το πολυμερές γίνεται πλέον τήγμα μεγάλης πυκνότητας και ομοιόμορφης θερμοκρασίας, υποθέτοντας ότι ο αέρας δεν εγκλωβίζεται εντός του υλικού. Το υλικό περνά από αυτή τη ζώνη στην επόμενη χωρίς ανάπτυξη πίεσης. Τελικά, λοιπόν, στη ζώνη δοσιμετρίας ο κοχλίας λειτουργεί σαν αντλία προμηθεύοντας το προϊόν στην έξοδο του συστήματος με σταθερό ρυθμό ροής και πίεση, η οποία αυξάνεται σταδιακά συναρτήσει του μήκους έως την απαιτούμενη τιμή για εκβολή [2].

Στα διάφορα συστήματα εκβολής περιλαμβάνονται και εκείνα με χρήση περισσότερων του ενός κοχλίων, προκειμένου να παραχθούν προϊόντα με συνεχές μήκος και ταυτόχρονα να επιτευχθεί όσο το δυνατόν καλύτερη ομογενοποίηση [2]. Στους δικόχλιους εκβολείς (twin-screw extruders) οι κοχλίες περιστρέφονται είτε κατά την ίδια φορά είτε κατά την αντίθετη, επομένως διακρίνονται σε ομόστροφους (Εικόνα 4.3) και ετερόστροφους αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση, το υλικό κινείται από τον έναν κοχλία στον άλλον πραγματοποιώντας ένα σχήμα 8 κατά πλάτος του εκβολέα, ενώ στη δεύτερη αυτό συσσωρεύεται διαμέσου των κοχλίων [3]. Αυτό έχει ως συνέπεια, στην περίπτωση των ομόστροφων να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επαφή με το θερμαινόμενο κύλινδρο, μεγαλύτερος χρόνος παραμονής και, άρα, καλύτερη ανάμιξη.

Κρίσιμη παράμετρος για το σχεδιασμό ενός συστήματος εκβολής, κυρίως για θερμοπλαστικά πολυμερή, είναι επιπρόσθετα και ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο του κοχλία (L/D). Με αύξηση του μήκους L αυξάνονται η απόδοση της εγκατάστασης ανά μονάδα καταναλισκόμενης ισχύος, η ομοιομορφία

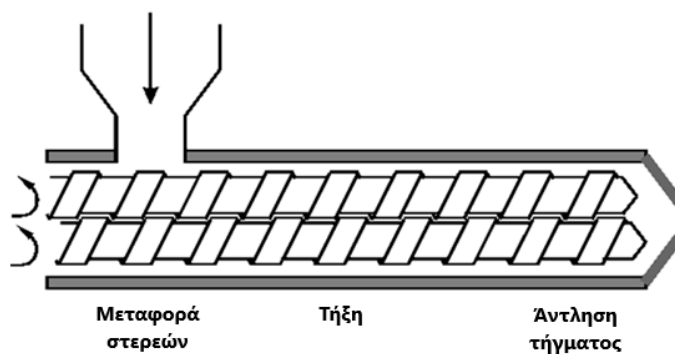
θερμοκρασίας και ιξώδους του τήγματος και η δυνατότητα ακριβούς πρόβλεψης των διαστάσεων του τελικού προϊόντος [2].

Η διεργασία που περιγράφηκε έλαβε χώρα σε δικόχλιο εκβολέα HAAKE Rheomex PTW16 της Thermo Fischer με ομόστροφους κοχλίες, χωρίς φίλτρο στο τήγμα, με λόγο $L/D=25$ και διάμετρο μήτρας ίση με 2 mm. Οι παράμετροι των οποίων η επιρροή εξετάστηκε είναι το θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος των ζωνών του εκβολέα και η ύπαρξη απαερίωσης (degassing) μέσω εφαρμογής κενού.

Αφού ζυγίστηκαν 250 g, το εκάστοτε υλικό τοποθετήθηκε στη χοάνη τροφοδοσίας, αφού πρώτα είχαν ρυθμιστεί οι συνθήκες, δηλαδή οι θερμοκρασίες στα διάφορα σημεία ελέγχου (Πίνακας 4.6), οι στροφές των κοχλίων 80 rpm και η απαερίωση-κενό (ή μη) με σύνδεση αντλίας κενού. Μετά την έξοδο από τη μήτρα, το πολυμερικό μίγμα ψύχθηκε σε υδατόλουτρο και, αφότου ξηράθηκε, κόπηκε σε πελλέτες (pellets) σε κοκκοποιητή (pelletizer).

Όπως φαίνεται, οι θερμοκρασίες ήταν διαφορετικές ανά τα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ που επιλέχθηκε να μελετηθούν, ξεκινώντας από προφίλ υψηλών θερμοκρασιών και, ύστερα, σταδιακά χαμηλότερων. Οι θερμοκρασίες αυτές προσδιορίστηκαν με βάση τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες T_g και T_m των πολυμερών που περιέχονται στα υλικά βάσει του Πίνακα 4.2. Επίσης, ελήφθησαν υπόψιν και οι θερμοκρασίες μορφοποίησης των ίδιων υλικών, όπως εφαρμόζονται στη βιομηχανία. Οι θερμοκρασίες αυτές αναγράφονται στον Πίνακα 4.7.

Το υψηλότερο θερμοκρασιακό προφίλ θεωρήθηκε εναρκτήριο για τη διερεύνηση των συνθηκών, καθώς καλύπτει σχεδόν όλες τις απαιτήσεις για τήξη των διαφόρων πολυμερών στα δείγματα και επιτυχημένη ανάμιξη, με κίνδυνο ωστόσο, την περαιτέρω υποβάθμιση του αποβλήτου. Σταδιακά, λοιπόν, μειώνονταν οι θερμοκρασίες των ζωνών στα επόμενα προφίλ, μέχρις ότου να είναι δυνατή η τήξη του εκάστοτε υλικού. Το χαμηλότερο θερμοκρασιακό προφίλ ήταν εκείνο του οποίου οι θερμοκρασίες ήταν περίπου ίσες με τη θερμοκρασία τήξης των κυρίαρχων συστατικών (PP, PE), όταν αυτά είναι καθαρά.



Εικόνα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση δικόχλιου συστήματος με ομόστροφους κοχλίες.



Εικόνα 4.4: Δικόχλιος εκβολέας HAAKE Rheomex PTW16.

Πίνακας 4.6: Θερμοκρασιακά προφίλ με τις θερμοκρασίες σε κάθε ζώνη του εκβολέα.

Προφίλ	Ts ₁ (°C)	Ts ₂ (°C)	Ts ₃ (°C)	Ts ₄ (°C)	Ts ₅ (°C)	Ts ₆ (°C)
1	230	220	210	210	220	225
2	160	190	190	190	190	190
3	160	180	180	180	180	180
4	160	170	170	170	170	170
5	160	165	165	165	165	165
6	160	165	170	170	167	165

Πίνακας 4.7: Ενδεικτικές βιβλιογραφικές T_g , T_m και $T_{processing}$ πολυμερών [4],[5].

Πολυμερές	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{processing}$ (°C)
PP	-20 – (-5)	165 – 175	230 – 270
PE	-130 (LDPE)	85 – 125 (LDPE)	160 – 260 (LDPE)
	-125 (HDPE)	130 – 140 (HDPE)	200 – 300 (HDPE)
PS	90 – 110	–	180 – 280
ABS	110 – 125	–	200 – 238
PVC	65 – 85	–	180 – 210
PC	140 – 150	–	280 – 320
PA	45 – 60	210 – 265	230 – 320
PET	70 – 80	245 – 265	280 – 320

Το προφίλ 5, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.6, αποτέλεσε το χαμηλότερο θερμοκρασιακά, ωστόσο δεν επετεύχθη πλήρες τήγμα, καθώς το εκβαλλόμενο μίγμα είχε άτηκτα σημεία και αδρή υφή στην επιφάνειά του. Εξαιτίας της συμπεριφοράς αυτής πραγματοποιήθηκε το προφίλ 6, με λίγο υψηλότερες θερμοκρασίες στις ζώνες 3 και 4 που βρίσκονται τα στοιχεία ανάμιξης (kneeding elements) του κοχλίου, τα οποία αυξάνουν τοπικά τις διατμητικές τάσεις λόγω διαφορετικής γεωμετρίας του κοχλίου και διευκολύνουν την ανάμιξη.

Όσον αφορά στις εκβολές υπό κενό, αυτές πραγματοποιήθηκαν για όλα τα υλικά μόνο για το υψηλότερο και χαμηλότερο δυνατό θερμοκρασιακό προφίλ. Σκοπός ήταν να ελεγχθεί η επίδραση του κενού στην αύξηση της ομογενοποίησης και μείωση της θερμομηχανικής υποβάθμισης, μέσω απομάκρυνσης πτητικών παραπροϊόντων, προϊόντων υποβάθμισης και ακαθαρσιών.

Επανεπεξεργασία με πολλαπλούς κύκλους εκβολής

Ένα ανακυκλωμένο πολυμερές για να επαναχρησιμοποιηθεί, θα πρέπει, πρώτα, να εξετασθεί η σταθερότητα της ρεολογικής συμπεριφοράς του και οι ιδιότητές του μετά από θερμομηχανική καταπόνηση. Αυτή συμβαίνει με υποβολή του

υλικού σε διαδοχικές εκβολές με μια πρακτική ισοδυναμία των κύκλων εργαστηριακής εκβολής με έναν βιομηχανικό κύκλο.

Συνεπώς, διεξήχθησαν από μέλη του Εργαστηρίου Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών, Νανοϋλικών, Νανοδιεργασιών και Νανοτεχνολογίας (R-NanoLab) του Ε.Μ.Π. σε δικόχλιο εκβολέα Process 11 (High Performance Polymers) της Thermo Fischer έξι κύκλοι. Από αυτούς ο πρώτος αποτέλεσε, πρακτικά, την ανάμιξη του αλεσμένου υλικού και οι υπόλοιποι την επανεπεξεργασία του με σκοπό τη θερμομηχανική καταπόνηση. Η μελέτη αυτή, πραγματοποιήθηκε για συγκεκριμένο δείγμα, δηλαδή αυτό του οποίου η σύσταση και χαρακτηριστικά απέδωσαν την πιο ικανοποιητική ομογενοποίηση.

Οι συνθήκες διεξαγωγής όλων των εκβολών αναγράφονται στον πίνακα που ακολουθεί. Μετά το πέρας κάθε κύκλου, ποσότητα τήγματος κόπηκε σε pellets και ξηράθηκε υπό αέρα για 1h σε φούρνο στους 75 °C, προτού τεθεί σε επόμενο κύκλο επανεπεξεργασίας.

Πίνακας 4.8: Συνθήκες διεξαγωγής των διαφόρων κύκλων εκβολής.

Κύκλος εκβολής	Μάζα υλικού (g)	Ζώνη 2 (°C)	Ζώνη 3 (°C)	Ζώνη 4 (°C)	Ζώνη 5 (°C)	Ζώνη 6 (°C)	Ζώνη 7 (°C)	Ζώνη 8 (°C)	Στροφές κοχλία (rpm)	Στροφές τροφοδότη (rpm)
1	950	160	190	200	200	200	200	200	185	16
2	700	160	190	200	200	200	200	200	100	28
3	550	160	190	200	200	200	200	200	100	17
4	400	160	190	200	200	200	200	200	100	25
5	200	160	190	200	200	200	200	200	100	24
6	100	160	190	200	200	200	200	200	100	22

4.3. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και προϊόντων

4.3.1. Κατανομή μεγέθους αλεσμένων υλικών

Προκειμένου να υπάρχει μία κλίμακα μεγέθους των υλικών, αφότου κοκκοποιήθηκαν, πραγματοποιήθηκε κοσκίνιση με κόσκινα διαφορετικών διαμέτρων. Συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν 250 g από κάθε αλεσμένο υλικό, ποσότητα η οποία πέρασε από έξι κόσκινα των 4, 2, 1, 0,5, 0,25 και 0,125 mm κατά σειρά, που είχαν επίσης προζυγισθεί. Αφού ανακινηθήκαν, κάθε κόσκινο ζυγίστηκε εκ νέου μαζί με την ποσότητα δείγματος που παρέμεινε σε αυτό, ώστε να προσδιορισθεί η διαφορά μάζας και άρα η μάζα του δείγματος σε κάθε εύρος μεγέθους. Τέλος, υπολογίστηκε και η απώλεια μάζας κατά τη διαδικασία από τη διαφορά των αρχικών γραμμαρίων του δείγματος με το άθροισμα από όλα τα κόσκινα.

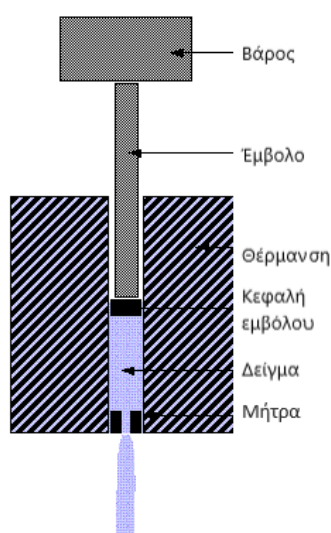
4.3.2. Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)

Ο ρυθμός ροής τήγματος (Melt Flow Rate, MFR) ορίζεται ως η μάζα πολυμερούς που εκρέει εντός 10 min από κύλινδρο εκβολής δεδομένης γεωμετρίας, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και υπό πίεση εμβόλου γνωστού βάρους. Αποτελεί ένα μέτρο της ικανότητας ροής ενός υλικού και μπορεί να μετρηθεί σε ροόμετρα, με πιο διαδεδομένα για θερμοπλαστικά πολυμερή τα ροόμετρα εκβολής [6].

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό ήταν το Kayeness 4004 της Dynisco (Εικόνα 4.6) και οι συνθήκες καθορίστηκαν με βάση το ASTM-D1238, δηλαδή θερμοκρασία 230 °C και βάρος 2,16 kg, άρα εφαρμογή πίεσης 298,2 kPa. Οι παραπάνω συνθήκες που επιλέχθηκαν αφορούν στο πολυπροπυλένιο, καθώς το PP αποτελεί το κυρίαρχο πολυμερές στη σύστασή των δοθέντων δειγμάτων, ενώ, ταυτόχρονα η θερμοκρασία καλύπτει τις απαιτήσεις για τήξη των περισσότερων πολυμερικών συστατικών που περιέχονται σε αυτά για διευκόλυνση της ροής μέσω της μήτρας. Επίσης, ο χρόνος παραμονής ρυθμίστηκε ίσος με 90 s και ο χρόνος κοπής 10 s.

Πρώτα, το όργανο ρυθμίστηκε στις προαναφερθείσες συνθήκες και αφέθηκε να προθερμανθεί στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Στο μεταξύ, από κάθε προφίλ κάθε υλικού ζυγίστηκε ποσότητα ~5 g του δείγματος σε αναλυτικό ζυγό. Μόλις η θερμοκρασία φτάσει στους 230 °C πραγματοποιείται φόρτωση του κυλίνδρου

με το δείγμα, προσαρμόζεται το έμβολο με το βάρος και ξεκινά ο χρόνος μέτρησης. Αφότου το έμβολο φτάσει στη χαραγή, η μέτρηση ξεκινά και το πολυμερές κόβεται ανά 10 s και συλλέγονται όσα τμήματα χρειάζονται μέχρι και την επόμενη χαραγή. Τα τμήματα αφού κρυώσουν ζυγίζονται με ακρίβεια. Τέλος, καθαρίζεται το όργανο, το έμβολο και η μήτρα για επόμενη μέτρηση.



Εικόνα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης μέτρησης MFR με ροόμετρο εκβολής [7].

Κατά κύριο λόγο, διεξήχθησαν τρεις επαναλήψεις, εκτός από συγκεκριμένα προφίλ και δείγματα, στα οποία απαιτήθηκαν παραπάνω, λόγω ανομοιόμορφης ροής που οδηγεί σε μεγάλα πειραματικά σφάλματα. Σκοπός των επαναλήψεων είναι ο προσδιορισμός του σφάλματος μεταξύ των μετρήσεων, ως ένδειξη της ομογενοποίησης κάθε υλικού.

Τα αποτελέσματα ανήχθησαν σε g υλικού ανά 10 min με υπολογισμό του MFR ως εξής:

$$MFR(230, 2, 16) = \frac{600}{t} m_{avg}$$

όπου t ο χρόνος κοπής και m_{avg} η μέση τιμή των μαζών των ζυγισμένων τμημάτων.



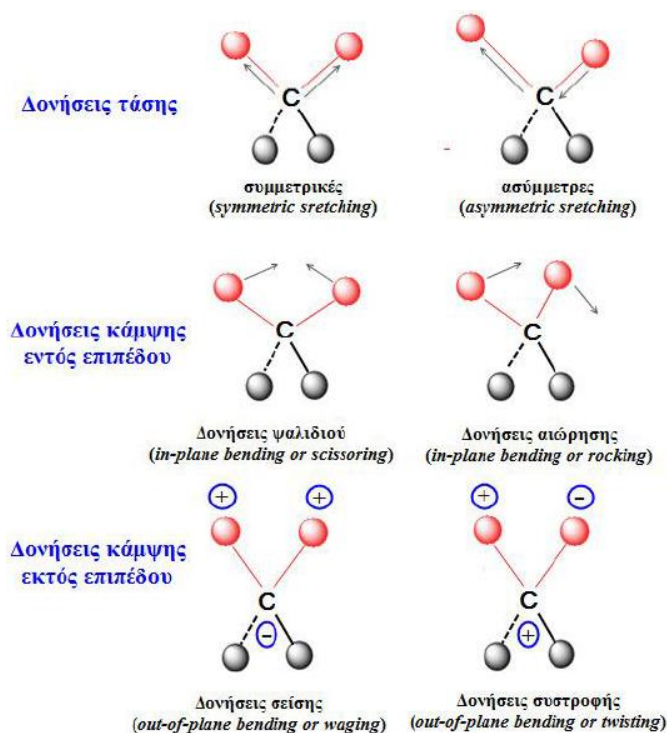
Εικόνα 4.6: Όργανο μέτρησης ρυθμού ροής τήγματος.

4.3.3. Φασματοσκοπία Υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR)

Η μέθοδος ATR-FTIR ανήκει στις φασματοσκοπικές μεθόδους και βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Η προέλευση των απορροφήσεων στο IR φάσμα είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που μπορούν να προκύψουν σε ένα πολυατομικό μόριο μέσω αυτής της αλληλεπίδρασης περιγράφονται συνοπτικά στην Εικόνα 4.7.

Η τεχνική ATR βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής εσωτερικής ανάκλασης, το οποίο λαμβάνει χώρα όταν μία δέσμη ακτινοβολίας εισάγεται από ένα μέσο υψηλής πυκνότητας (δηλαδή με υψηλότερο δείκτη διάθλασης) σε ένα μέσο χαμηλότερης πυκνότητας (χαμηλότερο δείκτη διάθλασης), με το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που ανακλάται να αυξάνεται όσο μεγαλώνει η γωνία πρόσπτωσης αυτής. Ειδικότερα, στα εξαρτήματα αυτά χρησιμοποιείται

ως στοιχείο εσωτερικής ανάκλασης ένας διαφανής κρύσταλλος, με τον οποίο έρχεται σε επαφή το δείγμα. Έπειτα, προσπίπτει σε εκείνον μια δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας και υφίσταται πολλαπλές ανακλάσεις, με αποτέλεσμα να διέρχεται πολλές φορές από το δείγμα, από το οποίο και απορροφάται σε μικρό βάθος (~ 16 μm) εντός του δοκιμίου [1].



Εικόνα 4.7: Χαρακτηριστικές δονήσεις πολυατομικών μορίων [1].

Προκειμένου, επομένως, να είναι πιο αντιπροσωπευτικά τα φάσματα που προκύπτουν, το δείγμα έπρεπε να έχει όσο το δυνατόν καλύτερη επαφή με τον κρύσταλλο του οργάνου, επομένως να έχει επίπεδη και λεπτή επιφάνεια. Παράλληλα, λόγω της μεγάλης ποικιλίας στη σύσταση των πολυμερικών αποβλήτων, με το μεγαλύτερο ποσοστό να είναι το πολυπροπυλένιο, δεν είναι επιθυμητές τυχόν επικαλύψεις του στα άλλα υλικά κατά τη σάρωση. Για το λόγο αυτό, κρίθηκε απαραίτητο τα δείγματα να μετρηθούν σε μορφή φιλμ.

Από το κάθε δείγμα ζυγίστηκαν 200 mg σε ζυγό ακριβείας και κατόπιν τοποθετήθηκαν σε υδραυλική θερμοπρέσα, όπου θερμάνθηκαν από τις πλάκες στους 180 °C για 1 min, συμπιέστηκαν υπό 50 bar στη ίδια θερμοκρασία για 1 min και τελικά, ψύχθηκαν έως θερμοκρασία περιβάλλοντος με παροχή νερού στις πλάκες.



Εικόνα 4.8: Υδραυλική θερμοπρέσα.

Οι μετρήσεις ATR-FTIR- διεξήχθησαν στη συσκευή Alpha II της Bruker Optics Inc. Για τις μετρήσεις, αρχικά ορίστηκαν στο λογισμικό OPUS Software® της συσκευής οι παράμετροι, δηλαδή η καταγραφή της απορρόφησης (Absorbance) της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας στο φάσμα από 4000 έως 400 cm^{-1} με διεξαγωγή 32 σαρώσεων (scans) και ανάλυση (resolution) 4 cm^{-1} . Ακόμη, μέσω του OPUS Software® γίνεται εξομάλυνση των κορυφών που οφείλονται σε περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως για το CO_2 (στην περιοχή 2282-2399 cm^{-1}) και του H_2O (στην περιοχή 1400-1800 and 3667-3996 cm^{-1}).

Η παραπάνω διαδικασία εκτελέστηκε σε κάθε δείγμα σε τρεις επαναλήψεις (r1, r2, r3), δηλαδή κατασκευάστηκαν 3 φιλμ, με μέτρηση τεσσάρων σημείων στο καθένα. Στο κάθε προφίλ η επαναληψιμότητα μεταξύ τριών αναλύσεων προσφέρει ένδειξη ικανοποιητικής ομογενοποίησης, ενώ μεταξύ των δύο ακραίων προφίλ ελέγχεται η πιθανή διαφορά στο βαθμό θερμομηχανικής υποβάθμισης μέσω ανίχνευσης της απορρόφησης των σχετικών παραπροϊόντων.



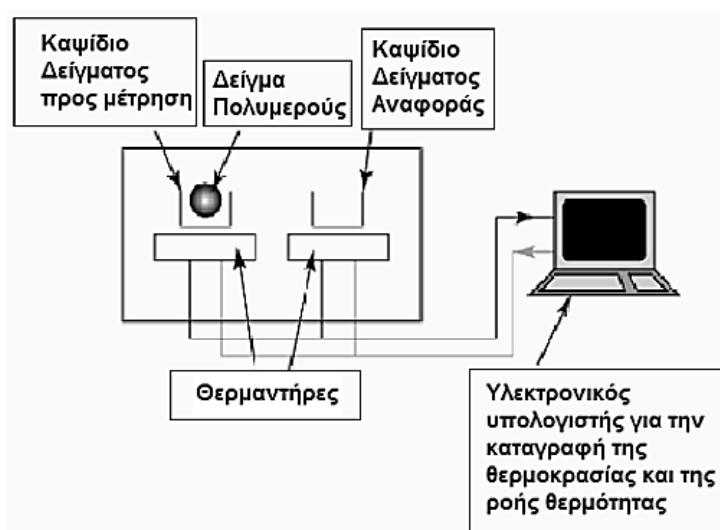
Εικόνα 4.9: Φασματόμετρο FTIR-ATR.

4.3.4. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Σε μία διάταξη Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) μελετάται η συμπεριφορά ενός πολυμερούς μέσω θερμοκρασιακών μεταβολών με σκοπό την εξαγωγή των θερμικών του ιδιοτήτων. Πιο συγκεκριμένα, σε μια ορισμένη θερμοκρασιακή περιοχή καταγράφεται το ποσό θερμότητας που απαιτείται για τη διατήρηση ίδιας θερμοκρασίας μεταξύ του πολυμερούς και ενός δείγματος αναφοράς. Σε ένα όργανο DSC περιλαμβάνεται ένας φούρνος, εντός του οποίου υπάρχουν δύο θερμαινόμενοι υποδοχείς, όπου τοποθετούνται κατάλληλα καψίδια, που το ένα περιέχει το δείγμα και το άλλο παραμένει, συνήθως, κενό. Επικρατεί αδρανής ατμόσφαιρα για αποφυγή οξειδώσεων και η θέρμανση λαμβάνει χώρα στους υποδοχείς μέσω θερμοστοιχείων (Εικόνα 4.10). Λόγω της διαφοράς των καψιδίων ως προς το περιεχόμενο, είναι δυνατή η καταγραφή ενδόθερμων και εξώθερμων διεργασιών, οι οποίες εμφανίζονται ως κορυφές σε γράφημα DSC, δηλαδή τη ροή θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία. Τα εμβαδά των κορυφών αυτών εκφράζουν την απορροφώμενη ή εκλυόμενη διαφορά ενθαλπίας (ΔH). Ταυτόχρονα, γίνεται εμφανής η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης (T_c και ΔH_c), κατά συνέπεια και ο βαθμός κρυσταλλικότητας (x_c), καθώς και η θερμοκρασία και ενθαλπία τήξης (T_m και ΔH_m). Τέλος, μπορούν να ανιχνευθούν τυχόν χημικές αντιδράσεις πολυμερισμού ή σκλήρυνσης [8].

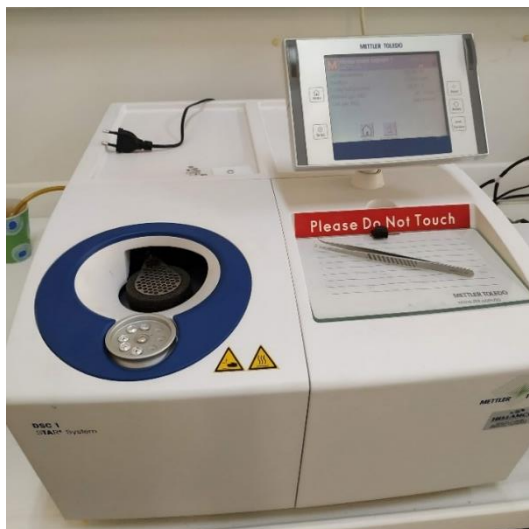
Ο βαθμός κρυσταλλικότητας (x_c %) προσδιορίστηκε από το λόγο της ενθαλπίας κρυστάλλωσης (ΔH_c) κατά την ψύξη προς την αντίστοιχη απαιτούμενη (ΔH_0) όταν το εκάστοτε υλικό είναι ολοκρυσταλλικό. Για το PE η ΔH_0 θεωρείται ίση με 290 J/g, ενώ για το PP ίση με 209 J/g [9],[10],[11].

Για τις αναλύσεις ζυγίστηκαν δείγματα μάζας περίπου 10 mg σε καψίδια αλουμινίου χωρητικότητας 40 μL σε αναλυτικό ζυγό και τοποθετήθηκαν στη συσκευή. Στη συνέχεια, κάθε δείγμα υποβλήθηκε σε κύκλους 1^{ης} θέρμανσης – ψύξης – 2^{ης} θέρμανσης με θερμοκρασίες 30 °C έως 200 °C, 200 °C έως -50 °C και -50 °C έως 200 °C, αντίστοιχα. Ο ρυθμός θέρμανσης ήταν σταθερός ως 10 °C/min. Κατά την 1^η θέρμανση, πραγματοποιείται ουσιαστικά, «διαγραφή» της θερμικής ιστορίας του κάθε δείγματος (από συνθήκες παραγωγής του, ψύξης κλπ.), ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα, κατά την ψύξη πραγματοποιείται η κρυστάλλωση και κατά τη 2^η θέρμανση η εκ νέου τήξη του πολυμερούς.



Εικόνα 4.10: Σχηματική αναπαράσταση ανάλυσης DSC [8].

Οι αναλύσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή DSC 1/700 της Mettler-Toledo και σε περιβάλλον αζώτου παροχής 20 mL/min.



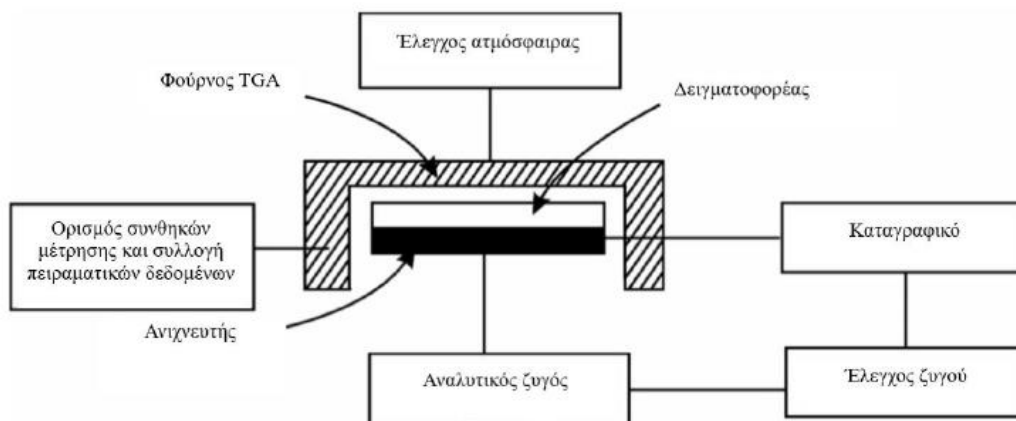
Εικόνα 4.11: Όργανο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC.

4.3.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

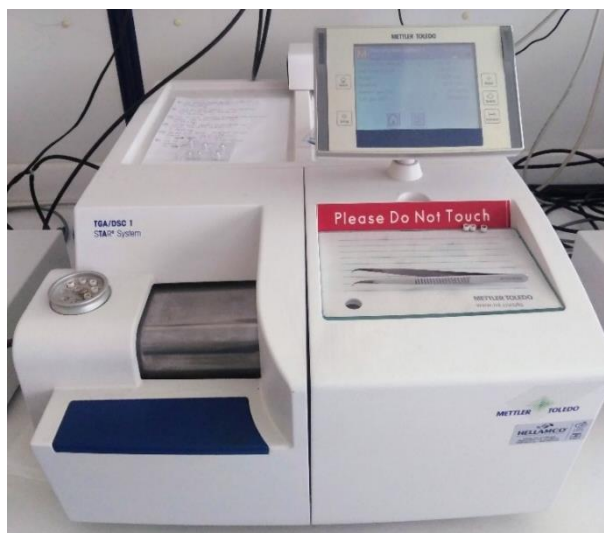
Κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) ένα δείγμα τοποθετείται εντός ενός θερμοζυγού, δηλαδή ενός αναλυτικού ζυγού σε φούρνο, όπου θερμαίνεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες, με συνεχή καταγραφή της μάζας, της θερμοκρασίας και του χρόνου. Σκοπός της ανάλυσης αυτής είναι η μελέτη της θερμικής διάσπασης και σταθερότητας των υλικών μέσω της διερεύνησης διεργασιών που οδηγούν σε αλλαγή βάρους, όπως αποικοδόμηση, οξείδωση, χημικές αντιδράσεις και απομάκρυνση πτητικών ουσιών [8]. Έπειτα από μια ανάλυση TGA, προσδιορίζονται η θερμοκρασία όπου το υλικό εμφανίζει απώλεια 5 % της αρχικής του μάζας ($T_{d,5\%}$), η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας ($T_{d,max}$) και το υπόλειμμα, αντίστοιχα. Ειδικά το πρώτο αποτελεί σημαντικό δείκτη, διότι φανερώνει το σημείο έναρξης της σημαντικής αποδόμησης του υλικού.

Παράμετροι που επηρεάζουν το TGA είναι ο ρυθμός θέρμανσης, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αέριο εντός του οργάνου και η ποσότητα του υπό εξέταση δείγματος. Πρέπει να λαμβάνεται, επίσης, υπόψιν ότι η πυκνότητα του αερίου (συνήθως N_2) μεταβάλλεται κατά τη θέρμανση, επομένως απαιτείται κάποια διόρθωση των μετρήσεων [8].

Για τη διαδικασία αυτή, ζυγίστηκαν τα δείγματα μάζας περίπου 10 mg σε χωνευτήρια αλούμινας χωρητικότητας 70 μL , χωρίς κάλυμμα σε αναλυτικό ζυγό και τοποθετήθηκαν στον υποδοχέα του οργάνου. Στη συνέχεια, κάθε δείγμα θερμάνθηκε από 30 έως 800 $^{\circ}\text{C}$ με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή TGA/DSC HT1 της Mettler-Toledo και σε περιβάλλον αζώτου παροχής 10 mL/min.



Εικόνα 4.12: Σχηματική αναπαράσταση ανάλυσης TGA [12].



Εικόνα 4.13: Όργανο θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA.

4.4. Βιβλιογραφία

- [1] Μ. Κουή, Ε. Χειλάκου, Π. Θεοδωρακάς, Β. Δρίτσα, Ν. Αβδελίδης. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση. In: Μη Καταστρεπτικές και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών. Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα, 2015.
<https://repository.kallipos.gr/handle/11419/6168> (11/04/2023).
- [2] Κ. Παπασπυρίδης. Ανάμιξη και Μορφοποίηση Πολυμερών με Σύστημα Εκβολής. In: Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων, Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών. Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2020.
- [3] Α. Ανδρέουπουλος, Π. Ταραντίλη. Ανάμιξη. In: Σημειώσεις μαθήματος «Επεξεργασία Πολυμερών». Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2020, pp. 91.
- [4] MP, Tg, and Structure of Common Polymers. Perkin Elmer,
https://resources.perkinelmer.com/corporate/cmsresources/images/44-74863tch_mptgandstructureofcommonpolymers.pdf (08/06/2023)
- [5] N. Gaur, R. Choudhary, D. Brunwal, R. Singh, S. Maitra. Degradation of Plastic in Environment and Its Implications with Special Reference to Aromatic Polyesters. Handbook of Environmental Materials Management. 2020.
- [6] Σ. Μάη, Κ. Χρονάκη, Σ. Βουγιούκα, Κ. Παπασπυρίδης. Μέτρηση του Δείκτη Ροής Τήγματος (MFI). In: Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων, Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών. Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2020.
- [7] Wikimedia Foundation. Melt Flow Index. Wikipedia,
https://en.wikipedia.org/wiki/Melt_flow_index (17/06/2013).
- [8] Σ. Βουγιούκα, Μ. Κομιώτου. Θερμική Ανάλυση Πολυμερών. In: Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων, Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών. Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2020. pp. 43-48.
- [9] PE-HD: Polyethylene high density. Netzsch Polymers,
<https://polymers.netzsch.com/Materials/Details/8> (27/05/2023).
- [10] PP (isotactic): Polypropylene, Netzsch Polymers,
<https://polymers.netzsch.com/Materials/Details/11> (27/05/2023).
- [11] S. Saikrishnan, D. Jubinville, C. Tzoganakis, T. H. Mekonnen. Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling, Polymer Degradation and Stability. 2020; 182: 109390.
- [12] C. S. Shivananda. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Silk Fibroin: Characterization and Potential Antibacterial Properties. Doctoral thesis. Mangalore University. India. 2017.

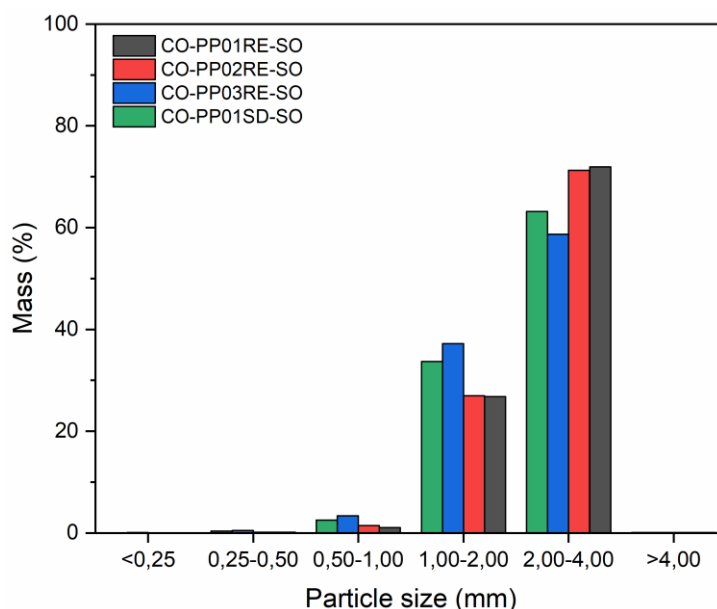
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα – Συζήτηση

5.1. Μείωση μεγέθους δειγμάτων

Ύστερα από τη ζύγιση του περιεχόμενου του κάθε κόσκινου για όλα τα δείγματα, προσδιορίστηκε η επί τοις εκατό μάζα υλικού στα διάφορα εύρη μεγέθους των νιφάδων. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1 και στο Σχήμα 5.1.

Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτικός πίνακας μεγέθους δειγμάτων κατόπιν άλεσης.

Μέγεθος νιφάδων (mm)	Μάζα (%)			
	CO-PP01RE-SO	CO-PP02RE-SO	CO-PP03RE-SO	CO-PP01SD-SO
4,00	0,08	0,12	0,08	0,12
2,00	71,9	71,3	58,7	63,2
1,00	26,8	27,0	37,2	33,7
0,50	1,04	1,44	3,40	2,56
0,25	0,16	0,16	0,52	0,40
<0,25	0,04	0,04	0,12	0,04



Σχήμα 5.1: Κατανομή μεγέθους δειγμάτων κατόπιν άλεσης.

Από τα αποτελέσματα της άλεσης και κοσκίνισης φαίνεται η κατανομή μεγεθών των νιφάδων να είναι παρόμοια για όλα τα δείγματα. Το τελικό μέγεθος των σωματιδίων που οδηγήθηκαν προς επεξεργασία ήταν στο μεγαλύτερο ποσοστό

μεταξύ 2-4 mm (>60%), αρκετά μεταξύ 1-2 mm (27-37%), αλλά αμελητέα ποσότητα απέκτησε μέγεθος μικρότερο των 0,25 mm ή μεγαλύτερο από 4 mm.



Εικόνα 5.1: Τα δείγματα μετά την άλεση. Από τα αριστερά προς τα δεξιά: CO-PP01RE-SO, CO-PP02RE-SO, CO-PP03RE-SO, CO-PP01SD-SO.

Στην κωδικοποίηση των δειγμάτων προστίθεται το -GR (grinded).

5.2. Ομογενοποίηση

Για την αξιολόγηση τόσο του βαθμού δυσκολίας όσο και της επίτευξης ομογενοποίησης, εξετάζονται για κάθε υλικό πολλοί παράγοντες. Αρχικά, αναλύονται οι συνθήκες ροπής και μηχανικής πίεσης και απαερίωσης κατά την εκβολή για την ανάδειξη του βαθμού δυσκολίας και, έπειτα, μέσω της επαναληψιμότητας κατά τους χαρακτηρισμούς φανερώνεται ο βαθμός επίτευξης. Ένας ακόμα παράγοντας που εξετάζεται είναι η περαιτέρω θερμική υποβάθμιση κατά τη διαδικασία ομογενοποίησης ανά τις διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και απαερίωσης ή μη, η οποία προσδιορίζεται επίσης μέσω των χαρακτηρισμών. Ειδικότερα, ο ρυθμός ροής τήγματος (MFR) αποτέλεσε ένδειξη της ρεολογικής συμπεριφοράς των δειγμάτων κατόπιν ανάμιξης, όχι όμως και του μοριακού τους βάρους, αφού δεν πρόκειται για καθαρά παρθένα υλικά. Στην πλειοψηφία των υλικών δεν ήταν εφικτή η μέτρηση αυτού πριν την ανάμιξη, δηλαδή στο αλεσμένο υλικό, λόγω ανομοιομορφίας και ασυνεχούς ροής από τη μήτρα του οργάνου. Με χρήση φασματοσκοπίας ATR-FTIR, DSC και TGA ανιχνεύεται η σύσταση του κάθε υλικού και η ομοιογένειά μεταξύ των επαναλήψεων για τα εκβαλλόμενα υλικά. Τα αποτελέσματα θα αναλυθούν για κάθε υλικό ξεχωριστά.

Στην κωδικοποίηση προστίθενται πλέον τα: -HO (homogenized) θερμοκρασία μήτρας εκβολής του εκάστοτε θερμοκρασιακού προφίλ.

5.2.1. Ρεύματα αποβλήτων από ψυγεία

5.2.1.1. CO-PP01RE-SO

Ανάμιξη

Στο δείγμα αυτό ήταν εφικτή η εκτέλεση και των έξι προφίλ εκβολής του Πίνακα 4.6. Στο προφίλ 5 δεν ήταν εφικτή η οπτική παρατήρηση τήγματος στο εκβαλλόμενο προϊόν, με πολλά άτηκτα σημεία, με αποτέλεσμα η διεργασία εκβολής να διακοπεί νωρίτερα. Για τον λόγο αυτόν, όπως προαναφέρθηκε στο 4.2.1, αναπτύχθηκε το προφίλ 6. Στα υπόλοιπα προφίλ ήταν δυνατή η οπτική παρατήρηση ανάμιξης του υλικού, όμως και σε εκείνα υπήρχαν κάποιες ασυνέχειες στο υλικό και άτηκτα σημεία, με μια μικρή βελτίωση της ευκολίας διεξαγωγής της διαδικασίας με την προσθήκη αντλίας κενού στα προφίλ 1 και 6, σκοπός της οποίας ήταν η απομάκρυνση του αέρα και των πτητικών αερίων που παράγονταν λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας. Η εφαρμογή της απαερίωσης (degassing) μελετήθηκε μόνο για τα προαναφερθέντα προφίλ, έτσι ώστε να υπάρχει μια ένδειξη της επίδρασης του κενού στην ομογενοποίηση κατά τις υψηλότερες και χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι μέσες τιμές, τα σφάλματα και η σχετική τυπική απόκλιση τοις εκατό (RSD%) της ροπής και της πίεσης που αναπτύχθηκε σε κάθε θερμοκρασιακό προφίλ, μαζί με τη θερμοκρασία τήξης που προέκυψε. Στα Σχήματα 5.2 και 5.3 φαίνονται οι μεταβολές της αναπτυσσόμενης ροπής κατά τη διάρκεια της διεργασίας στα προφίλ χωρίς και με κενό αντίστοιχα, ενώ στα Σχήματα 5.4 και 5.5 το ίδιο για τις μεταβολές της πίεσης. Για το CO-PP01RE-SO-HO170 δεν πραγματοποιήθηκε καταγραφή των συνθηκών.

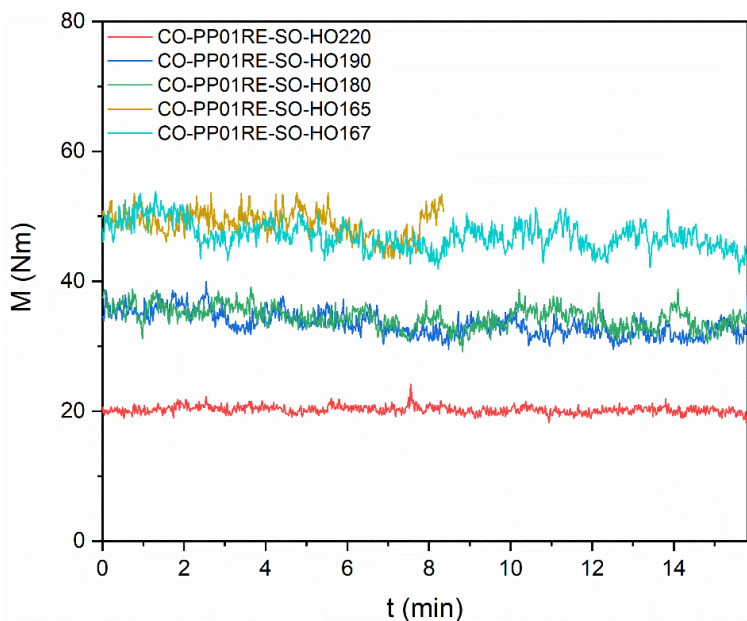
Παρατηρούνται από τον Πίνακα 5.2 μικρά σφάλματα στις τιμές της ροπής, με $RSD < 6\%$. Στις τιμές της πίεσης είναι λίγο μεγαλύτερα, δηλαδή το $RSD = 7-13\%$, όμως δε θεωρούνται πολύ σημαντικά, δηλώνοντας έτσι μια σταθερότητα της ροής. Οι διακυμάνσεις αυτές είναι εμφανείς και στα διαγράμματα. Επιπλέον, οι τιμές των ροπών και της πίεσης δείχνουν να είναι αυξημένες στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες, παρουσιάζοντας έτσι, αναμενόμενα, την εκβολή ως πιο ομαλή σε

υψηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος, διακρίνεται ότι παρά την πιο αποτελεσματική, οπτικά, ανάμιξη στις εκβολές υπό κενό, οι ροπές και οι πιέσεις ήταν ελαφρώς μεγαλύτερες κατά μέση τιμή συγκριτικά με τις αντίστοιχες χωρίς κενό, αλλά με παρόμοιες διακυμάνσεις.

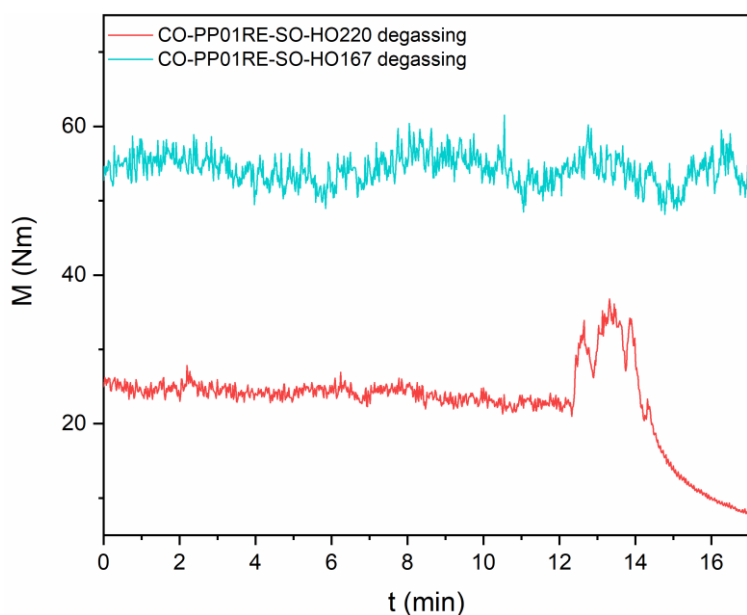
Στα Σχήματα 5.3 και 5.5 διακρίνεται μια έντονη αύξηση στις τιμές της ροπής και της πίεσης στο προφίλ 1 υπό κενό λίγο πριν τον τερματισμό της διεργασίας. Ωστόσο, η αύξηση αυτή δεν οφείλεται απαραίτητα σε ανομοιογένεια του υλικού, στις εκάστοτε συνθήκες ή σε υπέρβαση κάποιου ανώτατου ορίου τιμών, αλλά στο γεγονός ότι υπήρχε ελάχιστη ή μηδενική ποσότητα υλικού προς εξώθηση από τον περιστρεφόμενο κοχλία.

Πίνακας 5.2: Μέση ροπή, πίεση και θερμοκρασία τήξης του CO-PP01RE-SO ανά τα διάφορα προφίλ.

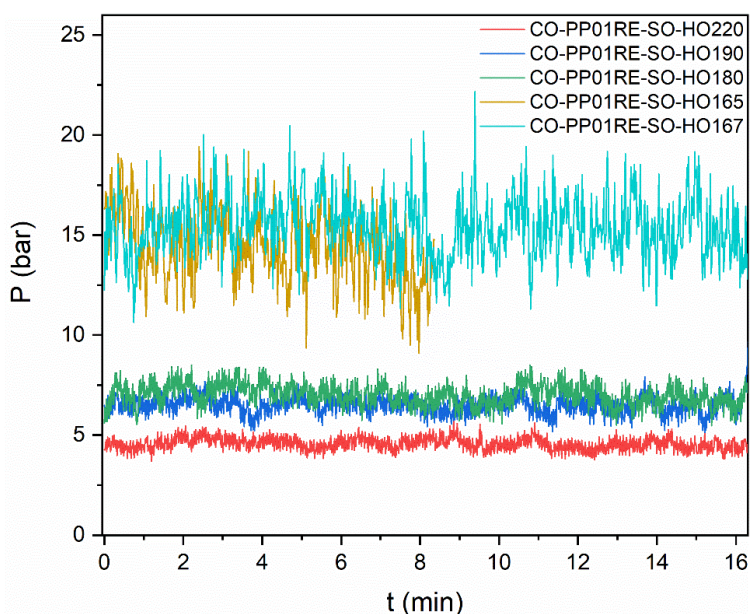
Προφίλ	Συνθήκες εκβολής		
	M_{avg} (N·m)	P_{avg} (bar)	T_{melt} (°C)
CO-PP01RE-SO-HO220	20,2 ± 0,6 (3%)	4,6 ± 0,4 (8%)	238,9 ± 0,6 (0,3%)
CO-PP01RE-SO-HO220 degassing	24,0 ± 1,1 (5%)	6,0 ± 0,4 (7%)	240,8 ± 0,4 (0,2%)
CO-PP01RE-SO-HO190	33,4 ± 1,9 (6%)	6,5 ± 0,5 (8%)	203,2 ± 0,4 (0,2%)
CO-PP01RE-SO-HO180	34,3 ± 1,7 (5%)	7,0 ± 0,6 (9%)	191,2 ± 0,5 (0,3%)
CO-PP01RE-SO-HO170	n.d.	n.d.	n.d.
CO-PP01RE-SO-HO165	49,0 ± 2,1 (4%)	14,5 ± 1,9 (13%)	175,0 ± 0,4 (0,2%)
CO-PP01RE-SO-HO167	46,9 ± 2,2 (5%)	15,4 ± 1,6 (10%)	174,9 ± 0,4 (0,2%)
CO-PP01RE-SO-HO167 degassing	53,8 ± 2,5 (5%)	15,8 ± 1,7 (11%)	176,9 ± 1,7 (1%)



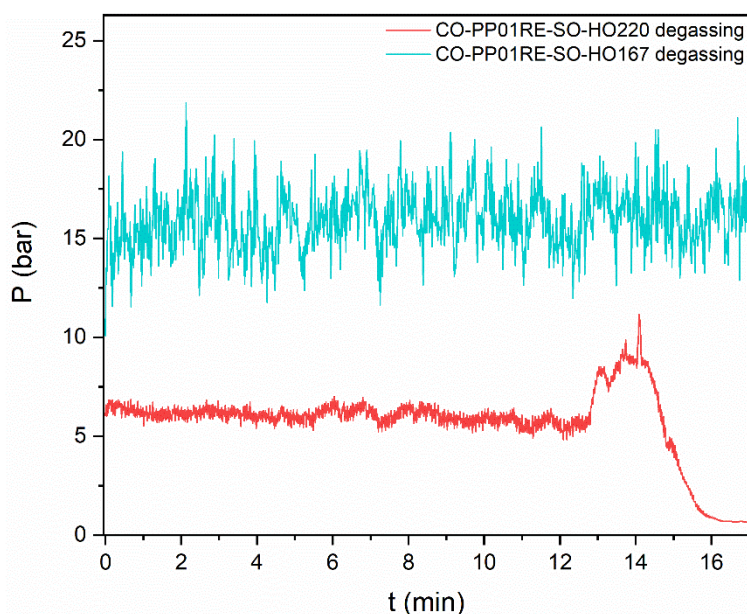
Σχήμα 5.2: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP01RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.



Σχήμα 5.3: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP01RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.



Σχήμα 5.4: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP01RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.

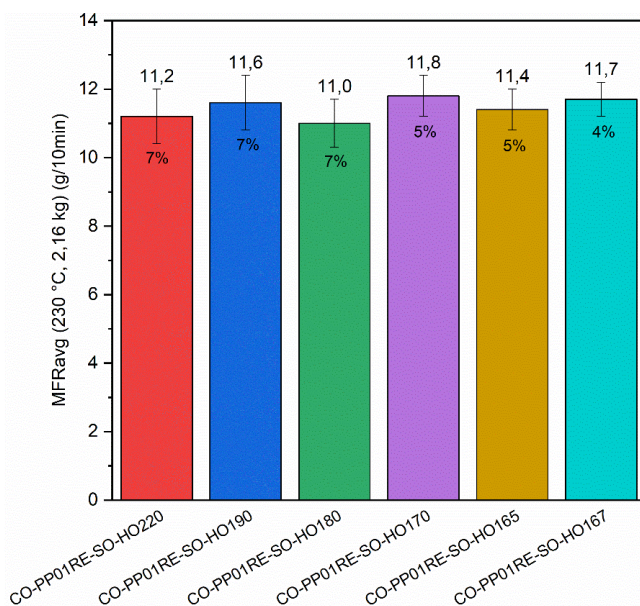


Σχήμα 5.5: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP01RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.

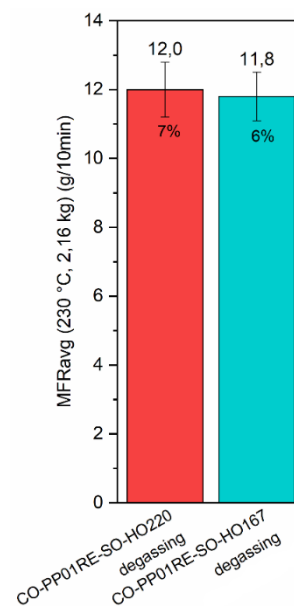
MFR

Ο ρυθμός ροής τήγματος μετρήθηκε σε αυτό το δείγμα μόνο κατόπιν εκβολής, καθώς το αλεσμένο υλικό παρουσίαζε ασυνεχή ροή λόγω ετερογένειας, καθιστώντας τη μέτρησή του αδύνατη. Μετά την ανάμιξη, ο δείκτης αυτός χαρακτηρίζεται ως μετρήσιμος αλλά και αξιόπιστος, διότι τα σφάλματα ήταν μικρά ($RSD \leq 7\%$), γεγονός που δίνει μια πρώτη ένδειξη ομογενοποίησης. Η τιμή του MFR κυμαίνεται από 11,0 έως 11,8 g/10 min στην εκβολή χωρίς κενό (Σχήμα 5.6) και από 11,8 έως 12,0 g/10 min στην εκβολή υπό κενό (Σχήμα 5.7) επομένως η ρεολογική συμπεριφορά του δε διαφοροποιείται σημαντικά με μεταβολή της θερμοκρασίας και με απομάκρυνση αερίων. Ταυτόχρονα, φαίνεται να μην έχει υποστεί υποβάθμιση στις υψηλές θερμοκρασίες ανάμιξης, στην περίπτωση της οποίας το MFR θα είχε πολύ υψηλότερη τιμή. Δηλαδή αν είχε υποβαθμισθεί το PP, οι αλυσίδες του θα είχαν γίνει μικρότερες, με αποτέλεσμα το υλικό να ρέει με μεγαλύτερη ευκολία.

Από τα ορόσημα του προγράμματος PRecycling και βάσει των προδιαγραφών των υλικών που πρόκειται να κατασκευασθούν από πλαστικά απόβλητα ΑΗΗΕ, για την έγχυση προς κατασκευή φίλτρου αντλίας πλυντηρίου το MFR του ανακυκλωμένου PP δεν πρέπει είναι χαμηλότερο από 3,5 g/10 min. Επομένως, το ομογενοποιημένο CO-PP01RE-SO σε κάθε περίπτωση πληροί αυτήν την προϋπόθεση.



Σχήμα 5.6: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP01RE-SO στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής χωρίς κενό.



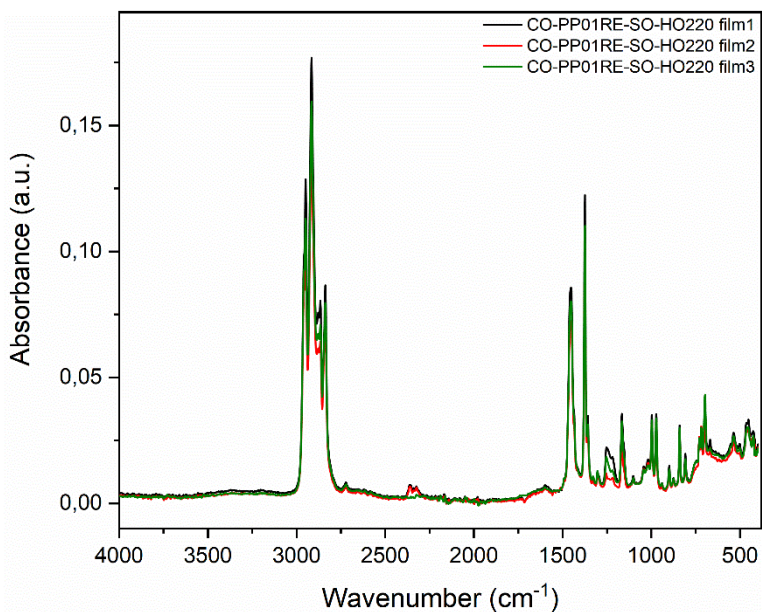
Σχήμα 5.7: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP01RE-SO στα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής υπό κενό.

ATR-FTIR

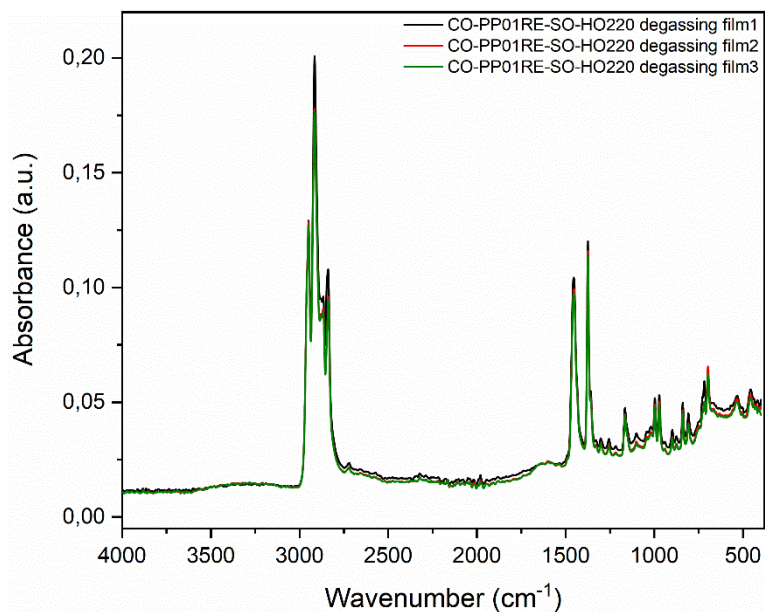
Πίνακας 5.3: Μέσο πάχος των φιλμ του CO-PP01RE-SO.

Προφίλ	Πάχος φιλμ (μm)
CO-PP01RE-SO-HO220	90,7 ± 17,1 (19%)
CO-PP01RE-SO-HO220 degassing	93,2 ± 0,6 (1%)
CO-PP01RE-SO-HO167	98,0 ± 31,1 (32%)
CO-PP01RE-SO-HO167 degassing	93,7 ± 3,9 (4%)

Στο Σχήμα 5.8 παρατίθενται τα μέσα φάσματα που ελήφθησαν από τις τέσσερις μετρήσεις σε καθένα από τα τρία φιλμ στο CO-PP01RE-SO-HO220. Θεωρείται ότι υπάρχει ικανοποιητική επαναληψιμότητα, με ελάχιστες διαφορές ως προς την ένταση ορισμένων κορυφών, εκ των οποίων δύο σε κυματαριθμό περίπου 2300 cm^{-1} δεν εμφανίζονται στο τρίτο φιλμ. Στο αντίστοιχο προφίλ υπό κενό στο Σχήμα 5.9 τα φάσματα φαίνεται να επικαλύπτονται ακόμη περισσότερο, δηλώνοντας πιο μεγάλη επαναληψιμότητα μεταξύ των τριών φιλμ, ως ένδειξη επιτυχημένης ομογενοποίησης.

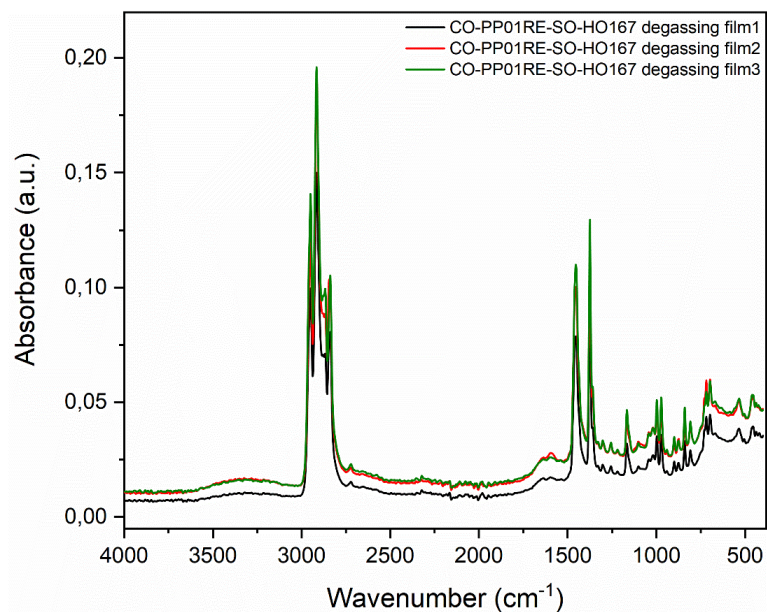
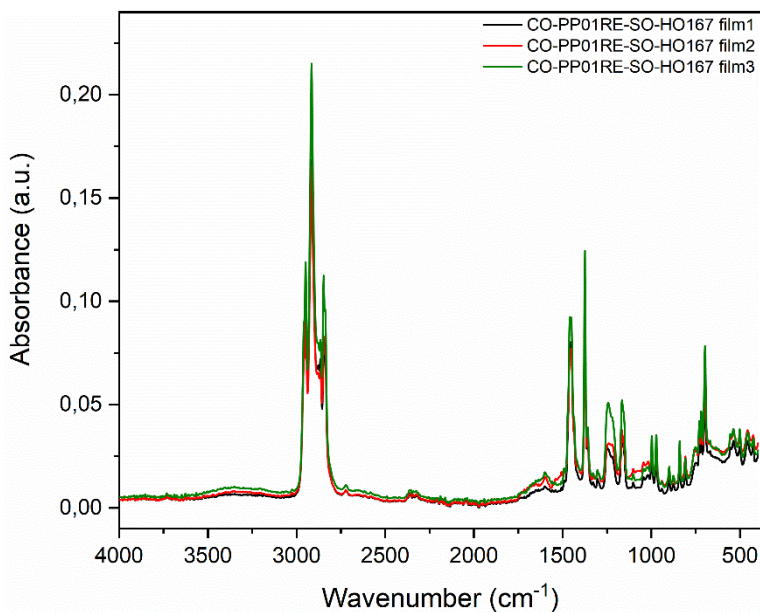


Σχήμα 5.8: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01RE-SO-HO220.



Σχήμα 5.9: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01RE-SO-HO220 degassing.

Στο CO-PP01RE-SO-HO167, στο Σχήμα 5.10, διακρίνονται διαφοροποιήσεις, ιδίως σε κυματαριθμούς μικρότερους από 1700 cm⁻¹, όπου η ένταση των κορυφών του τρίτου φιλμ είναι μεγαλύτερη. Στο ίδιο προφίλ υπό κενό, στο Σχήμα 5.11, παρά την ταύτιση των κυματαριθμών όπου εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές, παρουσιάζεται μια μετατόπιση του φάσματος του πρώτου φιλμ προς χαμηλότερες τιμές απορρόφησης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι το πάχος του συγκεκριμένου φιλμ είναι λίγο μικρότερο σε σχέση με τα άλλα δύο ($89,4 \pm 5,1 \mu\text{m}$), επομένως η διαδρομή αλληλεπίδρασης μεταξύ της ακτινοβολίας και του δείγματος είναι πιο σύντομη, οδηγώντας σε χαμηλότερη απορρόφηση.



Σχήμα 5.10: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01RE-SO-HO167.

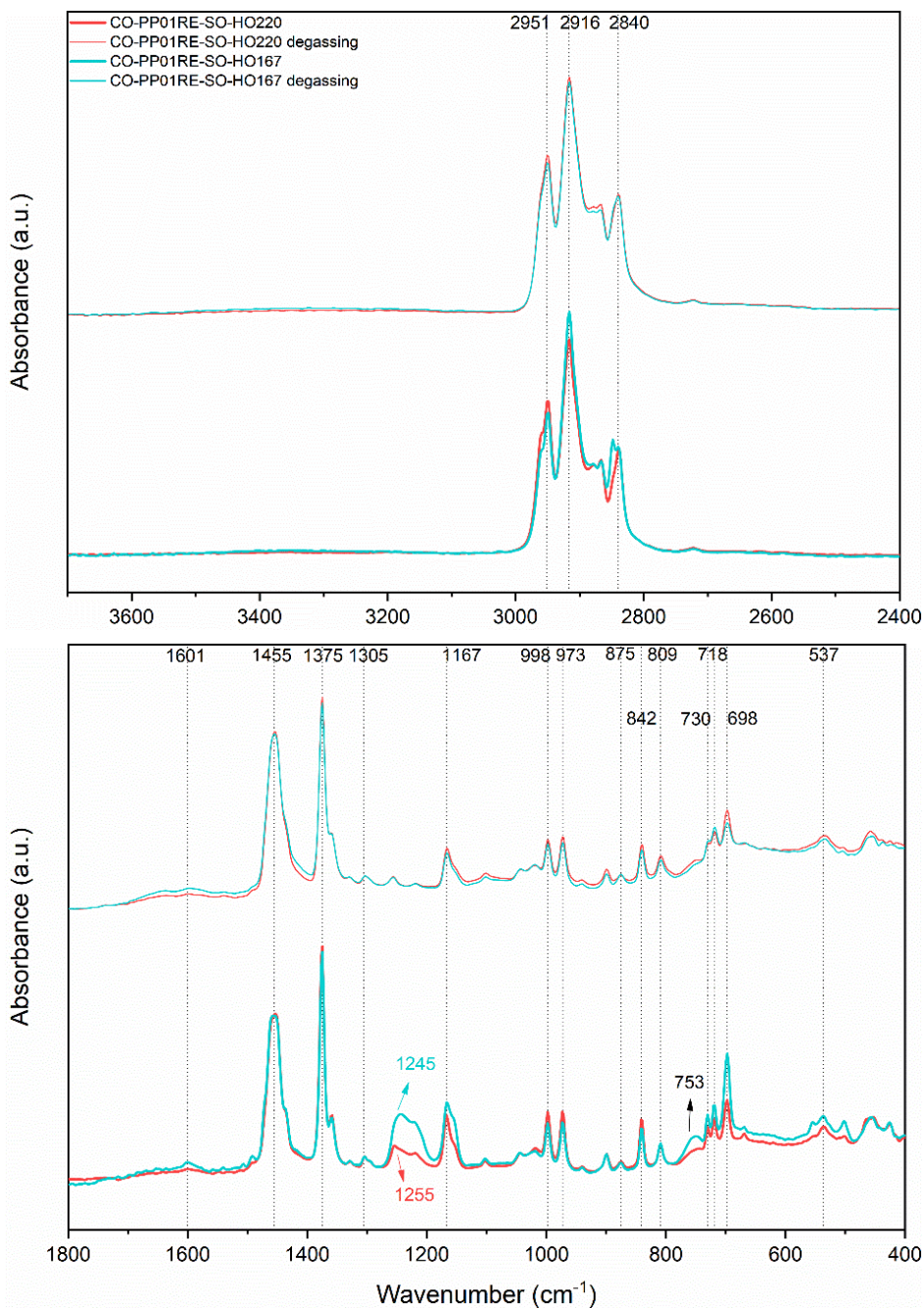
Σχήμα 5.11: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01RE-SO-167 degassing.

Στο Σχήμα 5.12 απεικονίζονται τα μέσα φάσματα και των τριών φιλμ σε κάθε εξεταζόμενο προφίλ. Τα φάσματα έχουν διαχωρισθεί σε κυματαριθμούς από 3700-2400 cm⁻¹ και σε 1800-400 cm⁻¹, ώστε να είναι πιο διακριτές οι διαφορετικές κορυφές. Οι περιοχές που δεν εμφανίζονται στα γραφήματα δεν έδωσαν σημαντικά ευρήματα για το συγκεκριμένο δείγμα.

Οι ταυτοποιημένες κορυφές, οι χαρακτηριστικές δονήσεις και οι χημικές ενώσεις στις οποίες αντιστοιχούν αναγράφονται στον Πίνακα 5.4. Το πλήθος των κορυφών που προκύπτουν από τις χημικές ομάδες του PP αποδεικνύουν ότι είναι το κυρίαρχο συστατικό στο δείγμα, με το PE να καταλαμβάνει τη δεύτερη θέση. Η κορυφή σε 730 cm⁻¹ του PE είναι πιο διακριτή στα προφίλ χωρίς κενό, ενώ η κορυφή σε κυματαριθμό 2916 cm⁻¹ των ασύμμετρων δονήσεων τάσης του -C-H αποκτά την υψηλότερη ένταση σε όλα τα φάσματα, εφόσον αντιστοιχεί ταυτοχρόνως και στο PP και στο PE. Επιπλέον, η κορυφή του ABS στα 753 cm⁻¹ είναι εμφανέστερη στα προφίλ χωρίς κενό και περισσότερο στο χαμηλό προφίλ. Εντοπίζεται, επίσης, μία χαρακτηριστική κορυφή για καθένα από τα CaCO₃ (875 cm⁻¹) και SiO₂ (973 cm⁻¹), η οποία είναι ωστόσο πολύ μικρής έντασης, δηλώνοντας τη μικρή τους συγκέντρωση στο δείγμα όπως επιβεβαιώνεται και από τον Πίνακα 4.5. Η κορυφή σε 1245 cm⁻¹ εμφανίζεται μονάχα στο φάσμα του CO-PP01RE-SO167 και, αντίστοιχα σε 1255 cm⁻¹ στο CO-PP01RE-SO220, αλλά με

χαμηλότερη ένταση. Αυτές οι κορυφές προκύπτουν από τη δόνηση τάσης C-O, η οποία μπορεί να αποδοθεί είτε στην ύπαρξη PET είτε στην δημιουργία προϊόντων υποβάθμισης [2],[3]. Παράλληλα, η περιοχή $1800-1600\text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχεί σε καρβονύλια (C=O) ή και σε διπλούς δεσμούς άνθρακα (C=C), δε δείχνει να μεταβάλλεται μεταξύ των φασμάτων, παρά μόνο παρουσιάζει μια πιο έντονη κορυφή σε 1601 cm^{-1} όταν δεν εφαρμόζεται κενό [3],[4]. Αυτό οφείλεται στο ότι με χρήση αντλίας κενού τα πτητικά παραπροϊόντα έχουν απομακρυνθεί, με αποτέλεσμα η ένταση των κορυφών να μειώνεται.

Συμπερασματικά, δε φαίνεται να έχουν εμφανισθεί νέες κορυφές, πέραν της κορυφής σε 1245 cm^{-1} που αναφέρθηκε νωρίτερα, η οποία όμως δεν αποδίδεται με βεβαιότητα σε προϊόν υποβάθμισης. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται ότι δεν έχουν παραχθεί καινούρια προϊόντα κατά την ανάμιξη και, επομένως, το δείγμα δεν έχει υποστεί σημαντική θερμική υποβάθμιση κατά την επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμη, αφού το υψηλό προφίλ απέδωσε μεγαλύτερη επαναληψιμότητα, θεωρείται ότι η πιο ικανοποιητική ομογενοποίηση επετεύχθη κατά το υψηλό θερμοκρασιακό προφίλ υπό κενό.



Σχήμα 5.12: Συγκριτικό διάγραμμα ATR-FTIR του CO-PP01RE-SO για το υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.

Πίνακας 5.4: Χημικές ενώσεις και χαρακτηριστικές δονήσεις που εντοπίστηκαν μέσω ATR-FTIR στο CO-PP01RE-SO [1][2].

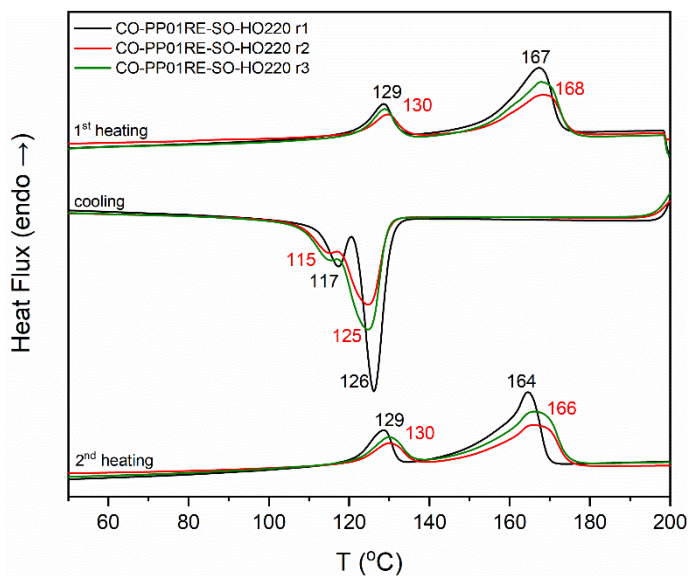
Χημική ένωση	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Χημική ομάδα και χαρακτηριστική δόνηση
PP	2951	-CH ₃ (ασύμμετρη δόνηση τάσης)
	2916	-C-H (δόνηση τάσης)
	2840	-C-H (δόνηση τάσης)
	1455	-CH ₃ (συμμετρική δόνηση κάμψης)
	1375	-CH ₃ (συμμετρική δόνηση κάμψης)
	1167	C-C (ασύμμετρη δόνηση τάσης)
		-CH- (δόνηση σείσης)
		-CH ₃ (δόνηση αιώρησης)
	998	-CH ₃ (δόνηση αιώρησης)
	842	-CH- (δόνηση αιώρησης)
809	C-C (δόνηση τάσης)	
PE	2916	-C-H (δόνηση τάσης)
	1305	-CH ₃ (δονήσεις σείσης και συστροφής)
	730	-CH ₂ - (δόνηση αιώρησης)
	718	-CH ₂ - (δόνηση αιώρησης)
PS	537	Αρωματικός δακτύλιος (δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου)
ABS	753	Αρωματικό CH (δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου), =CH (δόνηση κάμψης)
	698	Αρωματικό CH (δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου)
CaCO ₃	875	C-O από ασβεστίτη
SiO ₂	973	Si-O-(H-H ₂ O) (δόνηση κάμψης)

Θερμικές ιδιότητες

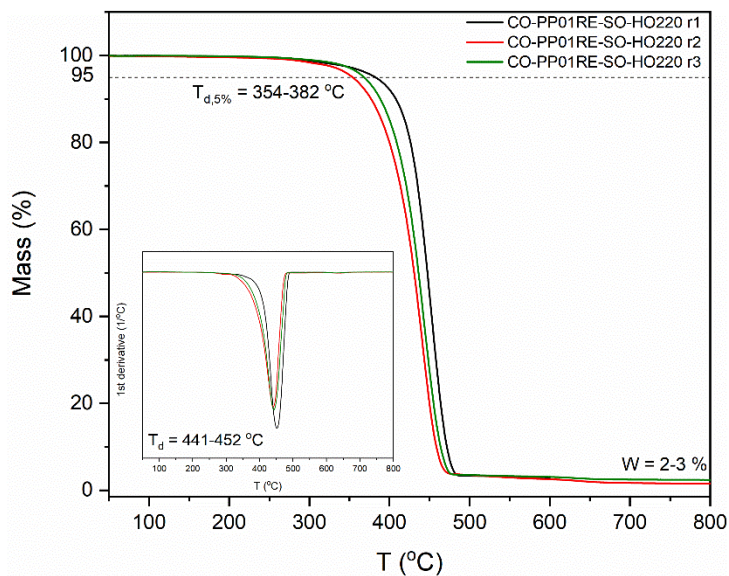
Για τη θερμική ανάλυση των προφίλ υπό κενό αυτού του υλικού κατάφερε να μετρηθεί μόνο μία επανάληψη για το DSC, καθώς αργότερα παρουσίασε βλάβη το όργανο μέτρησης. Επομένως, στο συγκριτικό διάγραμμα θα συμπεριληφθεί η συγκεκριμένη προς εξαγωγή και των θερμικών ιδιοτήτων, ενώ η επαναληψιμότητα θα εξετασθεί από τα θερμογραφήματα της ροής θερμότητας από το TGA. Η ευαισθησία, ωστόσο, του οργάνου TGA ως προς τη θερμότητα είναι μικρή.

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζεται η ανάλυση DSC του CO-PP01RE-SO-HO220. Αναφορικά με την επαναληψιμότητα, οι διαφορές ανάμεσα στις καμπύλες είναι εμφανείς, αφού αποκτούν διαφορετική μορφή. Συγκεκριμένα, στην r1

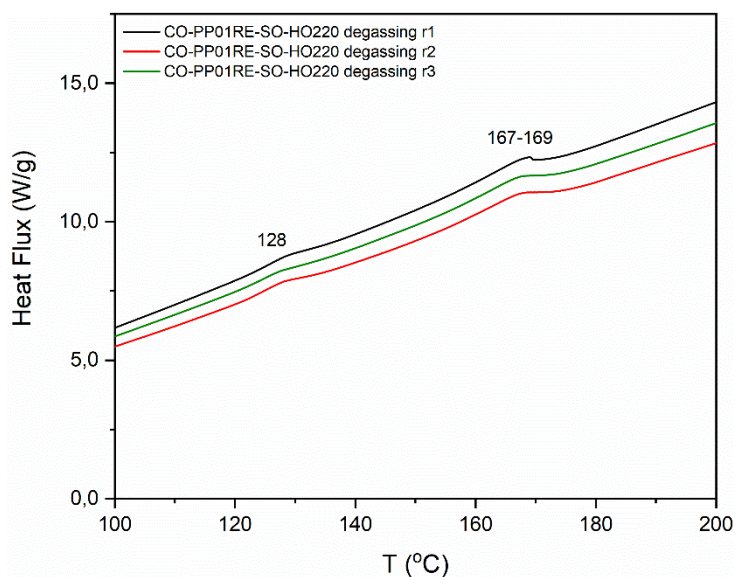
διακρίνεται μια όξυνση των κορυφών κατά την ψύξη. Ταυτόχρονα, οι θερμοκρασίες των δύο κορυφών της r1 εντοπίζονται σε μικρότερες τιμές κατά τη θέρμανση (128 και 165 °C) και σε μεγαλύτερες τιμές κατά την ψύξη (117 και 126 °C), σε σχέση με τις αντίστοιχες των r2 και r3. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ύπαρξη κάποιας ανομοιογένειας ακόμα και μετά την ανάμιξη σε υψηλή θερμοκρασία. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από το Σχήμα 5.14 της αντίστοιχης ανάλυσης TGA, καθώς η καμπύλη της r1 έχει μια μικρή απόκλιση από τις r2 και r3, με ταυτόχρονη διαφοροποίηση και των τιμών των θερμοκρασιών ($T_{d,5\%} = 382$ °C, $T_{d,max} = 452$ °C). Στο ίδιο θερμοκρασιακό προφίλ υπό κενό, στο Σχήμα 5.15, οι καμπύλες δεν αποκλίνουν όσον αφορά στην εμφάνιση των κορυφών, αλλά ελάχιστα όσον αφορά στην τιμή της απορροφώμενης θερμότητας κατά την τήξη. Παράλληλα, στο Σχήμα 5.16 του TGA οι r1 και r2 βρίσκονται αρκετά κοντά, αλλά η r2 διαφοροποιείται ελαφρώς, με την αποικοδόμηση να ξεκινά σε χαμηλότερη θερμοκρασία (344 °C), όπως και ο μέγιστος ρυθμός απώλειας μάζας (432 °C). Ακόμη, το υπόλειμμα κατά τη συγκεκριμένη επανάληψη (1,3%) είναι μικρότερο των άλλων δύο (~3%).



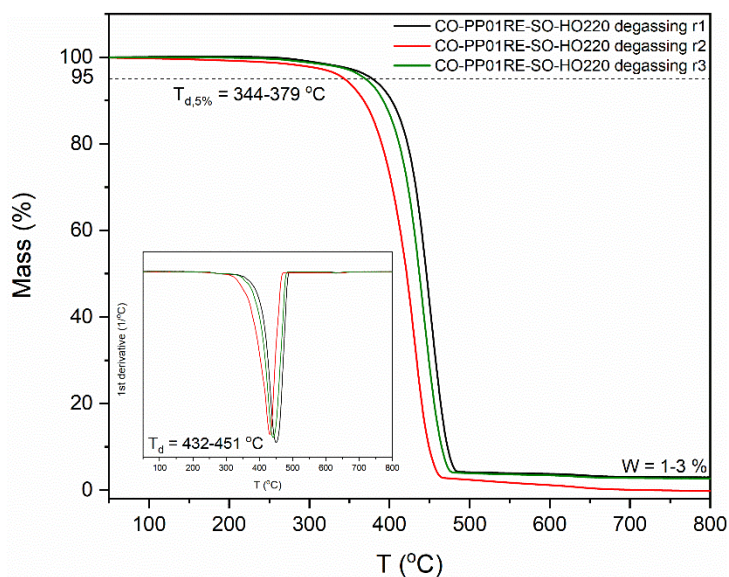
Σχήμα 5.13: Ανάλυση DSC του CO-PP01RE-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.



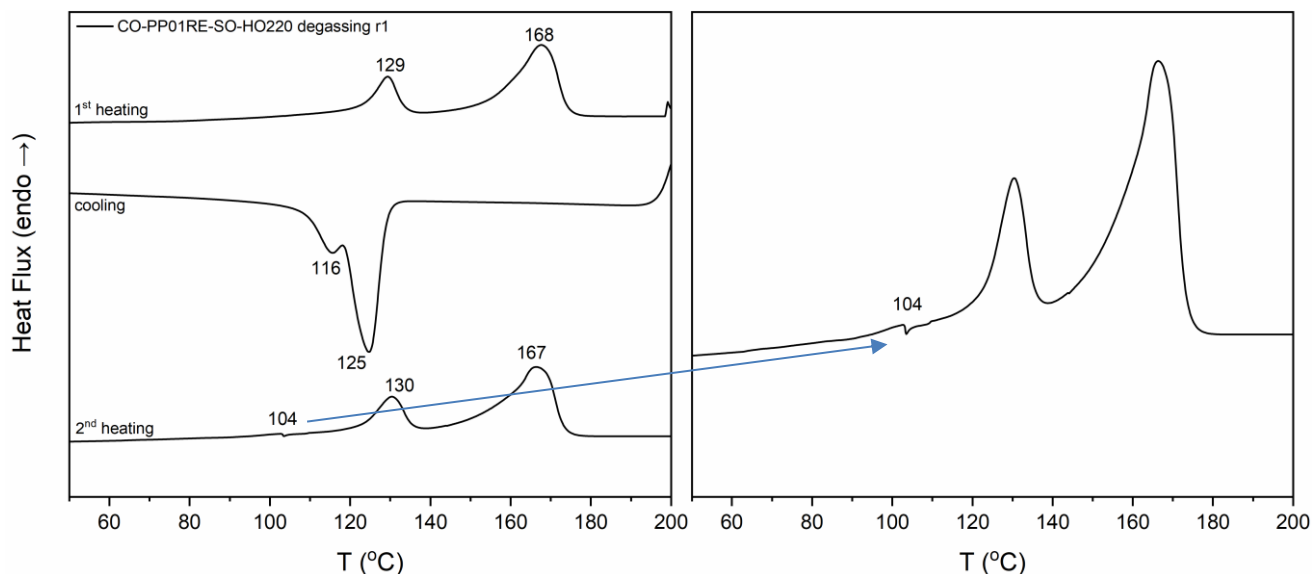
Σχήμα 5.14: Ανάλυση TGA του CO-PP01RE-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.15: Ροή θερμότητας του CO-PP01RE-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.

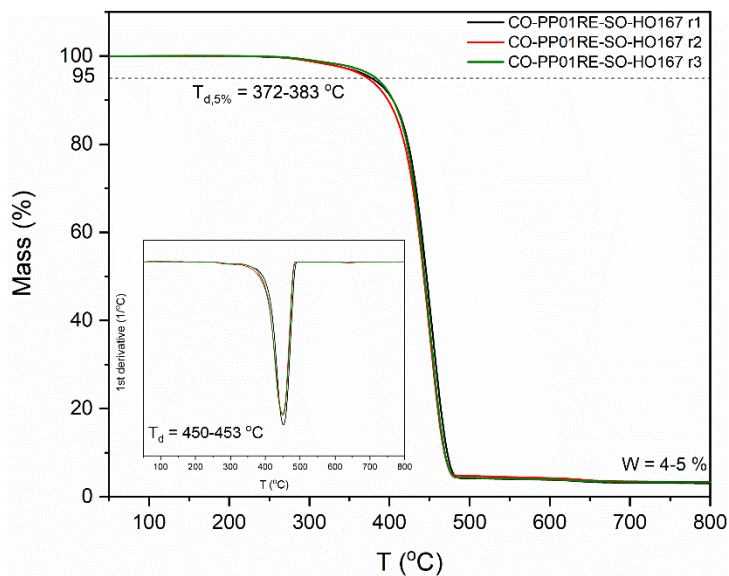
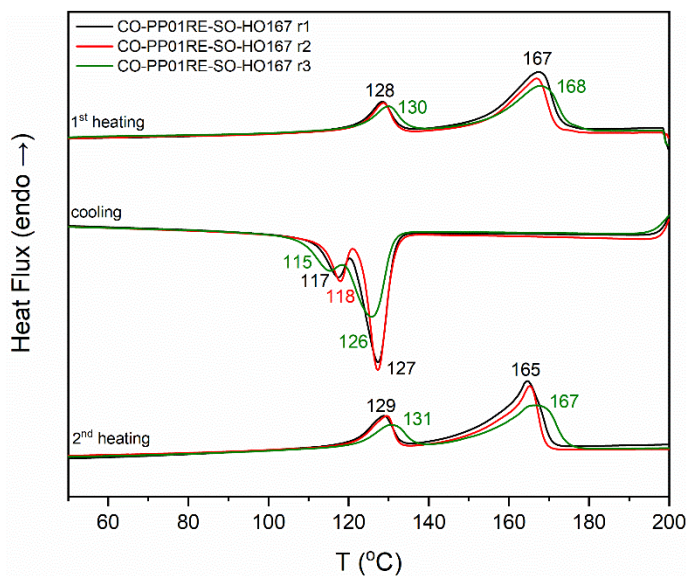


Σχήμα 5.16: Ανάλυση TGA του CO-PP01RE-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.



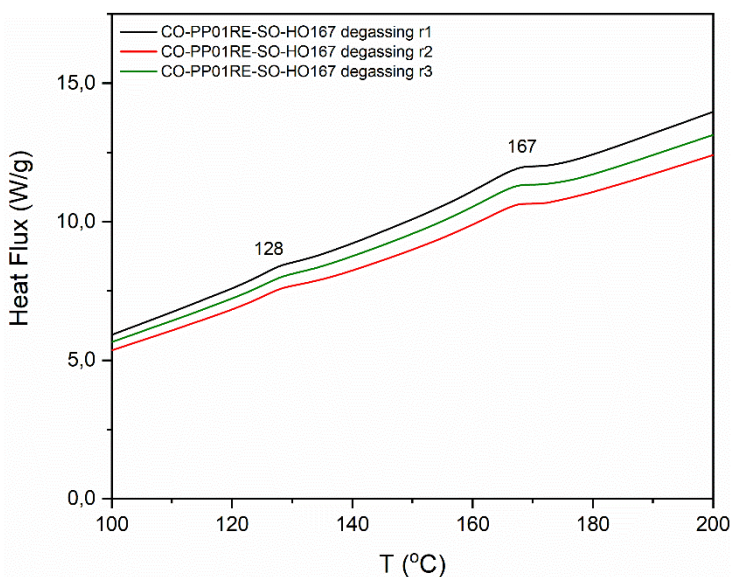
Σχήμα 5.17: Ανάλυση DSC του CO-PP01RE-SO-HO220 degassing σε μία επανάληψη.

Αναφορικά με το CO-PP01RE-SO-HO167, στο Σχήμα 5.18 φαίνεται και πάλι οι καμπύλες να έχουν κάποιες μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους, με εμφανέστερη τη μετατόπιση των δύο κορυφών στην τρίτη επανάληψη. Συγκεκριμένα, κατά τη θέρμανση οι κορυφές εμφανίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (130 και 168 °C), ενώ κατά την ψύξη σε χαμηλότερες (115 και 126 °C), σε σχέση με τις αντίστοιχες των r1 και r2. Ωστόσο, στο Σχήμα 5.19 της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης, υπάρχει σχεδόν πλήρης ταύτιση των τριών επαναλήψεων, δίνοντας ένδειξη ομοιογένειας στη χαμηλή θερμοκρασία. Στο ίδιο προφίλ υπό κενό, στο Σχήμα 5.20, οι τρεις επαναλήψεις ταυτίζονται ως προς την εμφάνιση των κορυφών, με μικρή διαφοροποίηση στην τιμή της ενθαλπίας, η οποία είναι μεγαλύτερη στην r1. Αντίστοιχα, κατά το TGA στο Σχήμα 5.21 υπάρχει η διαφοροποίηση της r1 συγκριτικά με τις r2 και r3 ως προς την αποικοδόμηση ($T_{d,5\%} = 354$ °C, $T_{d,max} = 438$ °C), αλλά ως προς το υπόλειμμα η r3 αποκτά ελαφρώς υψηλότερο (4 %). Επομένως, η εφαρμογή κενού σε αυτό το θερμοκρασιακό προφίλ δε φαίνεται να έχει βελτιώσει σημαντικά την επαναληψιμότητα.

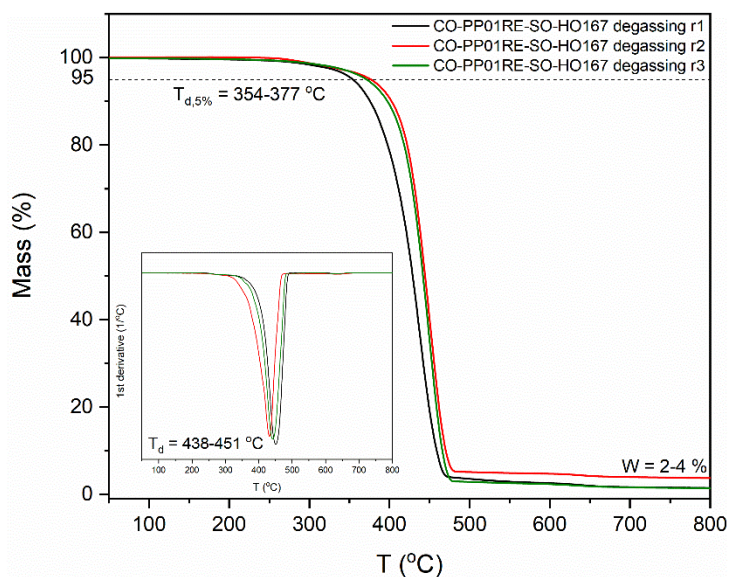


Σχήμα 5.18: Ανάλυση DSC του CO-PP01RE-SO-HO167 σε τρεις επαναλήψεις.

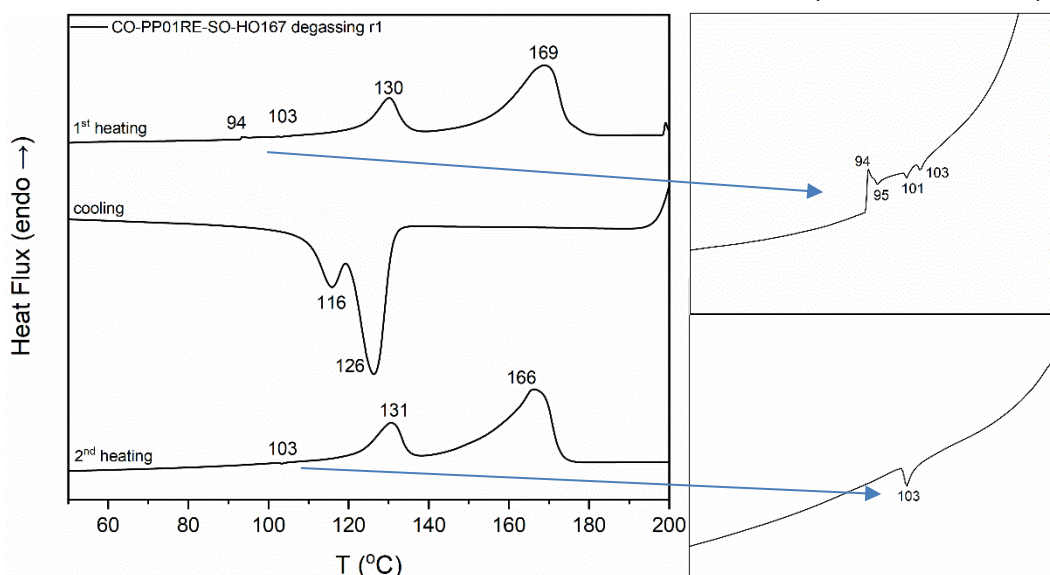
Σχήμα 5.19: Ανάλυση TGA του CO-PP01RE-SO-HO167 σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.20: Ροή θερμότητας του CO-PP01RE-SO-HO167 degassing σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.21: Ανάλυση TGA του CO-PP01RE-SO-HO167 degassing σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.22: Ανάλυση DSC του CO-PP01RE-SO-HO167 degassing σε μία επανάληψη.

Στο Σχήμα 5.23 απεικονίζεται ο μέσος όρος των αναλύσεων DSC για τα εξεταζόμενα θερμοκρασιακά προφίλ και στο αντίστοιχο Σχήμα 5.24 ο μέσος όρος των θερμοσταθμικών αναλύσεων.

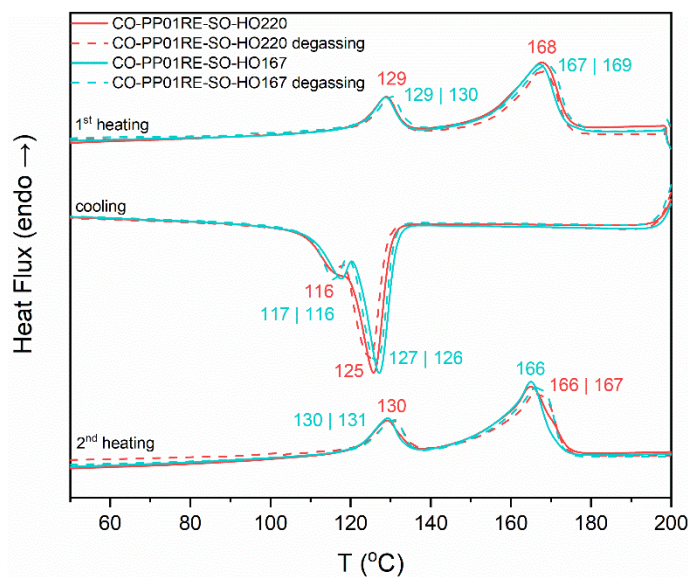
Ως προς τον χαρακτηρισμό του δείγματος, τόσο κατά τη θέρμανση όσο και κατά την ψύξη εμφανίζονται δύο κορυφές, επομένως τα υπόλοιπα συστατικά του δείγματος, που κατείχαν χαμηλές συγκεντρώσεις (<1% wt) δεν είναι ορατά κατά τη θερμική ανάλυση, λόγω της περιορισμένης ευαισθησίας της ακόμα και σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης. Οι κορυφές κατά τη θέρμανση αποδίδονται στο HDPE, το οποίο όταν είναι κρυσταλλικό λαμβάνει $T_m \approx 130$ °C, και στο PP, το οποίο όταν είναι κρυσταλλικό λαμβάνει $T_m \approx 165$ °C. Πιθανότατα στο περιεχόμενο PE υπάρχει και LDPE, εφόσον κατά την ψύξη εμφανίζονται επίσης δύο κορυφές κρυστάλλωσης, που με βάση τη βιβλιογραφία είναι ορατές σε μίγματα PP/LDPE, ενώ στα PP/HDPE συνήθως είναι ορατή μονάχα μία κορυφή. Αυτό συμβαίνει είτε επειδή τα καθαρά PP, HDPE έχουν παραπλήσιες T_c (118 και 116 °C αντίστοιχα), είτε επειδή συγκρυσταλλώνονται, υποδηλώνοντας κάποιο βαθμό συμβατότητας. Ο λόγος που, παρότι τα LDPE, HDPE αποκτούν διαφορετικές θερμοκρασίες τήξης, κατά τη θέρμανση δεν εμφανίζονται τρεις κορυφές ($T_m \approx 110$ °C για το LDPE), είναι ότι κατά το DSC είναι δύσκολος ο διαχωρισμός των κορυφών όταν το HDPE βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό [5],[6],[7]. Χάριν ευκολίας, λοιπόν, όλα τα ευρισκόμενα πολυαιθυλένια θα αναφέρονται ως PE.

Στο Σχήμα 5.17, που αντιστοιχεί σε μία επανάληψη στο υψηλό προφίλ υπό κενό εμφανίζεται μία εξώθερμη κορυφή κατά τη 2^η θέρμανση στους 104 °C, ενώ στο Σχήμα 5.22 του αντίστοιχου χαμηλού προφίλ εμφανίζεται και στην 1^η θέρμανση στους 103 °C, ενώ το πιθανό $T_g=94$ °C και οι κορυφές σε 95 °C και 101 °C δεν αξιολογούνται, αφού δεν παρουσιάζονται και στη 2^η θέρμανση. Η εξώθερμη αυτή κορυφή αποδίδεται σε ψυχρή κρυστάλλωση (cold crystallization), η οποία εμφανίζεται συνήθως όταν το υλικό έχει ψυχθεί ταχύτατα, με αποτέλεσμα να μην έχει προλάβει να κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη. Έτσι, μετά την υαλώδη μετάπτωση (αν αυτή είναι υπαρκτή), όπου οι αλυσίδες αποκτούν κινητικότητα, μικροί κρύσταλλοι σχηματίζονται σε σχετικά μικρές θερμοκρασίες. Η εμφάνιση τέτοιων κορυφών μπορεί να οφείλεται σε οργανικά και δύσκολα κρυσταλλώσιμα υλικά, γεγονός το οποίο μπορεί να αιτιολογηθεί από την ύπαρξη επιμολύνσεων στο δείγμα αυτό (Πίνακας 4.3) [8]. Το γεγονός ότι οι κορυφές αυτές εμφανίζονται μόνο κατόπιν εφαρμογής κενού δηλώνει πως η ομογενοποίηση υπό αυτές τις συνθήκες δίνει μια πιο ξεκάθαρη εικόνα για τη θερμική συμπεριφορά του υλικού. Να σημειωθεί, ωστόσο, ότι οι τελευταίες παρατηρήσεις οφείλονται μόνο σε μία επανάληψη οπότε η αντιπροσωπευτικότητά τους είναι αμφίβολη.

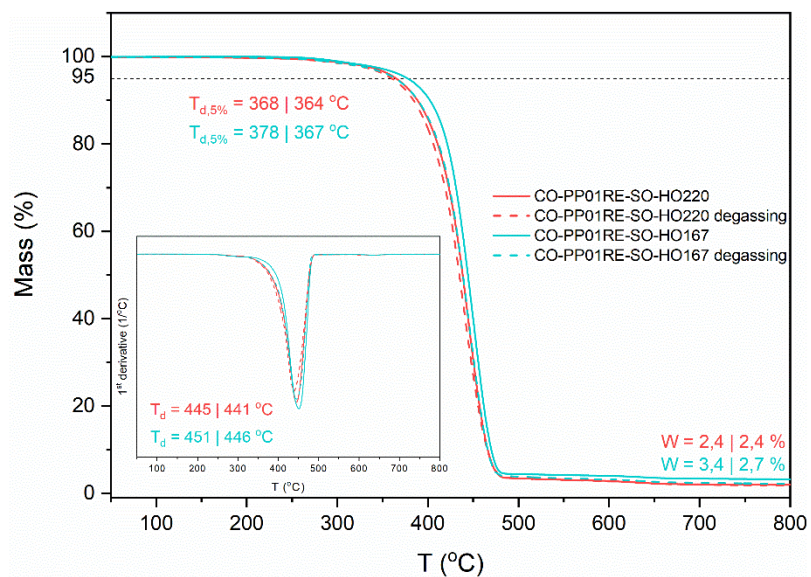
Επιπρόσθετα, στο γράφημα TGA, παρατηρείται πως το δείγμα εμφανίζει αποικοδόμηση σε ένα στάδιο, η οποία ξεκινά γύρω στους 370 °C, με το μέγιστο ρυθμό αυτής να εντοπίζεται γύρω στους 450 °C, ενώ το υπόλειμμα είναι ελάχιστο (2,4-3,4%), δηλώνοντας ότι το ποσοστό ανόργανων υλικών ή υλικών ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες είναι πολύ μικρό.

Συγκρίνοντας τις καμπύλες του DSC, κατά τη θέρμανση, τόσο κατά την 1^η όσο και κατά τη 2^η, δεν αποτυπώνονται αισθητές διαφορές μεταξύ των καμπυλών, με τις κορυφές να εμφανίζονται στις ίδιες θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά, κατά την ψύξη οι κορυφές της κρυστάλλωσης αλληλοεπικαλύπτονται, ιδιαίτερα στο CO-PP01RE-SO-HO220 χωρίς κενό. Η έντασή τους, ωστόσο, που είναι ένδειξη του βαθμού κρυσταλλικότητας είναι παρόμοια (25-28%), δηλώνοντας ότι δεν έχει επέλθει κάποια υποβάθμιση του δείγματος κατά την επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Ταυτόχρονα, στο TGA φαίνεται όλες οι καμπύλες σχεδόν να επικαλύπτονται, δηλώνοντας συνολικά παρόμοια συμπεριφορά του υλικού σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες. Συνεπώς, το δείγμα αυτό δε φαίνεται να

εμφανίζει κάποια υποβάθμιση κατά την επεξεργασία του στις υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.23: Συγκριτικό διάγραμμα DSC του CO-PP01RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.



Σχήμα 5.24: Συγκριτικό διάγραμμα TGA του CO-PP01RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.

Στους Πίνακες 5.5 και 5.6 αναγράφονται όλες οι θερμικές ιδιότητες για τα συστατικά που εντοπίζονται. Οι τιμές χωρίς σφάλμα αντιστοιχούν σε μία επανάληψη.

Βάσει των άνωθεν παρατηρήσεων και των σφαλμάτων από τους πίνακες, θεωρείται ότι για αυτό το ρεύμα, σε γενικές γραμμές, παρατηρείται ικανοποιητική ομογενοποίηση σε υψηλές αλλά και χαμηλές θερμοκρασίες, με τις υψηλές να μην παρουσιάζουν επιπλέον επιβάρυνση στο απόβλητο. Επίσης, η χρήση κενού κατά την ανάμιξη, φαίνεται να επηρεάζει ελαφρώς θετικά τα αποτελέσματα στις θερμικές αναλύσεις, αλλά όχι σε μεγάλο βαθμό, καθώς τα μικρότερα σφάλματα εμφανίζονται στο TGA του χαμηλού προφίλ χωρίς κενό.

Πίνακας 5.5: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης DSC του CO-PP01RE-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.

Προφίλ	T _c (°C)	T _c (PE) (°C)	x _c (PE) (%)	T _m (PE) (°C)	T _c (PP) (°C)	x _c (PP) (%)	T _m (PP) (°C)
CO-PP01RE-SO-HO220	-	116 ± 1	6,8 ± 0,2	130 ± 1	125 ± 1	28,2 ± 3,2	166 ± 1
CO-PP01RE-SO-HO220 degassing	104	116	7,0	130	125	24,7	167
CO-PP01RE-SO-HO167	-	117 ± 1	7,4 ± 1,4	130 ± 1	127 ± 1	25,8 ± 2,3	166 ± 1
CO-PP01RE-SO-HO167 degassing	103	116	8,7	131	126	25,9	166

Πίνακας 5.6: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης TGA του CO-PP01RE-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.

Προφίλ	T _{d,5%} (°C)	T _{d, max} (°C)	Υπόλειμμα (%)
CO-PP01RE-SO-HO220	368 ± 14	445 ± 6	2,4 ± 0,8
CO-PP01RE-SO-HO220 degassing	364 ± 18	441 ± 9	2,4 ± 1,0
CO-PP01RE-SO-HO167	378 ± 5	451 ± 2	3,4 ± 0,2
CO-PP01RE-SO-HO167 degassing	367 ± 12	446 ± 7	2,7 ± 1,2

5.2.1.2. CO-PP02RE-SO

Ανάμιξη

Στο δείγμα αυτό ήταν εφικτή η εκτέλεση μόνο των τεσσάρων προφίλ εκβολής του Πίνακα 4.6, με το 4 να καθίσταται σε αυτήν την περίπτωση το ακραίο χαμηλότερο προφίλ. Ο λόγος που δεν διεξήχθησαν οι εκβολές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ήταν η υπέρβαση του μέγιστου ορίου ροπής του εκβολέα, με αποτέλεσμα να διακοπεί η διεργασία. Συνολικά, όλη η επεξεργασία ανάμιξης του συγκεκριμένου δείγματος παρουσίασε αρκετές δυσκολίες, δηλαδή άτηκτα σημεία στο πολυμερικό προϊόν και ανομοιομορφία ροής, τα οποία οφείλονται στο μεγάλο ποσοστό επιμολύνσεων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3, με κυριότερη την ύπαρξη ξύλου, οι οποίες εμπόδιζαν την έξοδο του υλικού από τη μήτρα. Το φαινόμενο αυτό ήταν πιο σύνηθες στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η χρήση αντλίας κενού προσέδωσε ελάχιστα ομαλότερη διεξαγωγή.

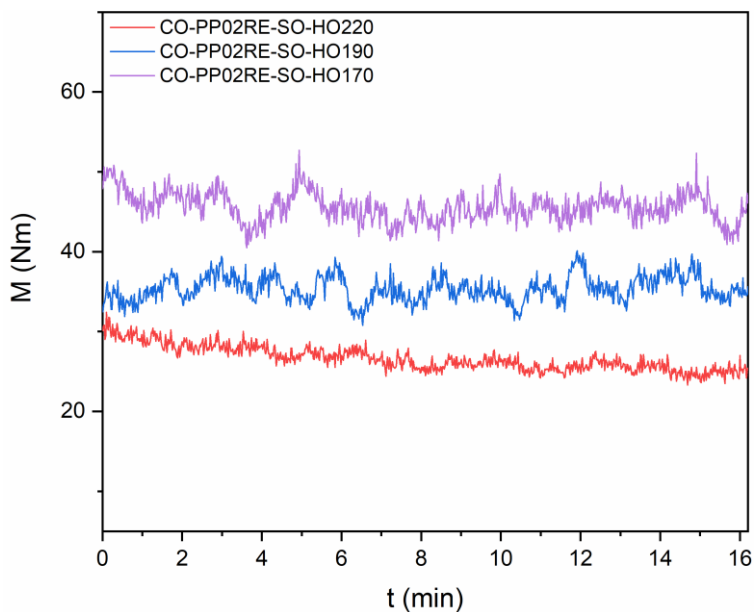
Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι βασικές συνθήκες εκβολής ανά προφίλ. Στα Σχήματα 5.25, 5.26, 5.27 και 5.28 φαίνονται οι μεταβολές της αναπτυσσόμενης ροπής και πίεσης κατά τη διάρκεια της διεργασίας και η

επίδραση της απαερίωσης σε αυτές. Για το CO-PP02RE-SO-HO180 δεν πραγματοποιήθηκε καταγραφή των συνθηκών.

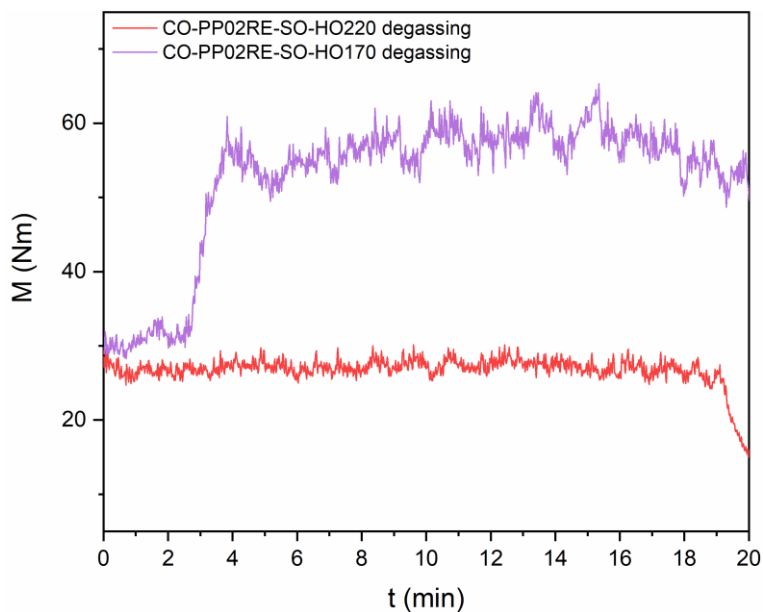
Παρουσιάζονται μικρά σφάλματα στις τιμές των ροπών ($RSD < 6\%$), όπως φαίνεται και από τα Σχήματα 5.25 και 5.26, όπου οι διακυμάνσεις δεν είναι σημαντικές. Οι τιμές αποκτούν αυξητική τάση στα χαμηλότερα θερμοκρασιακά προφίλ, ιδίως στο CO-PP02RE-SO-HO170, όπου $M = 45,6$ Nm και, μάλιστα, με εφαρμογή απαερίωσης η μέση ροπή αυξάνεται ακόμα περισσότερο, δηλαδή στα 56,4 Nm. Αναφορικά με την πίεση, τα σφάλματα είναι μεγαλύτερα από εκείνα της ροπής ($RSD = 7-16\%$), τα οποία είναι εμφανή και στα Σχήματα 5.27 και 5.28 μέσω των διακυμάνσεων των καμπυλών. Όμοια με τις ροπές, η πίεση αυξάνεται κατά μέση τιμή καθώς η θερμοκρασία ανάμιξης μειώνεται, με την τιμή στο CO-PP02RE-SO-HO170 να είναι 12,2 bar, ενώ στο CO-PP02RE-SO-HO170 degassing 13,1 bar. Επομένως, όπως ήταν αναμενόμενο, η ομογενοποίηση και αυτού του υλικού ήταν πιο ομαλή σε υψηλές θερμοκρασίες.

Πίνακας 5.7: Μέση ροπή, πίεση και θερμοκρασία τήξης του CO-PP02RE-SO ανά τα διάφορα προφίλ.

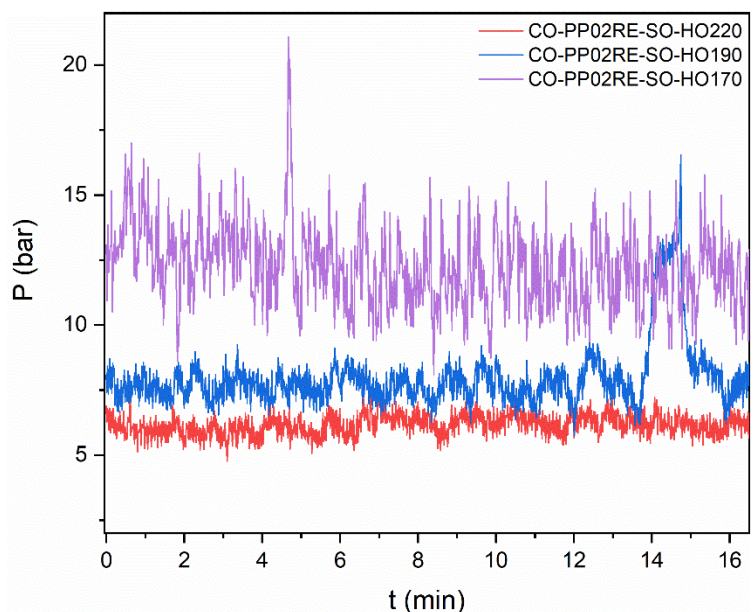
Προφίλ	Συνθήκες εκβολής		
	M_{avg} (N·m)	P_{avg} (bar)	T_{melt} (°C)
CO-PP02RE-SO-HO220	26,6 ± 1,6 (6%)	6,2 ± 0,5 (7%)	239,2 ± 0,4 (0,2%)
CO-PP02RE-SO-HO220 degassing	27,1 ± 1,0 (4%)	6,4 ± 0,6 (10%)	240,6 ± 1,1 (0,4%)
CO-PP02RE-SO-HO190	35,2 ± 1,7 (5%)	7,9 ± 1,2 (16%)	201,7 ± 0,4 (0,2%)
CO-PP02RE-SO-HO180	n.d.	n.d.	n.d.
CO-PP02RE-SO-HO170	45,6 ± 1,9 (4%)	12,2 ± 1,6 (13%)	181,8 ± 0,7 (0,4%)
CO-PP02RE-SO-HO170 degassing	56,4 ± 3,0 (5%)	13,1 ± 1,6 (12%)	181,6 ± 0,7 (0,4%)



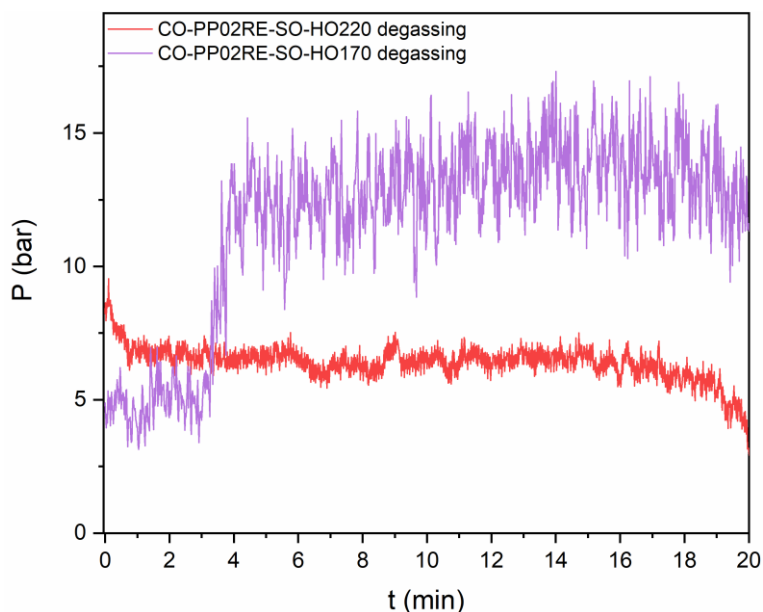
Σχήμα 5.25: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP02RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.



Σχήμα 5.26: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP02RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.



Σχήμα 5.27: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP02RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.



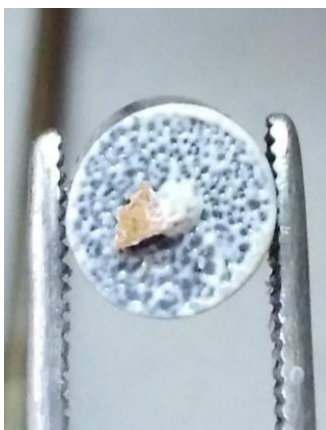
Σχήμα 5.28: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP02RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.

MFR

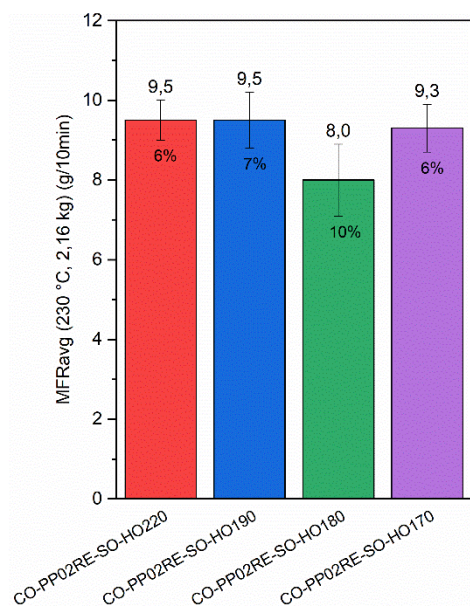
Ο ρυθμός ροής τήγματος μετρήθηκε και σε αυτό το δείγμα μόνο κατόπιν εκβολής, καθώς το αλεσμένο υλικό παρουσίαζε ασυνεχή ροή, κρίνοντας τη μέτρησή του αδύνατη. Μετά την ανάμιξη, ο δείκτης αυτός χαρακτηρίζεται ως

μετρήσιμος αλλά και αξιόπιστος, διότι τα σφάλματα ήταν μικρά ($RSD \leq 10\%$), γεγονός που δίνει μια πρώτη ένδειξη πιθανής παραλαβής ενός ομογενοποιημένου προϊόντος με σταθερή συμπεριφορά. Ωστόσο, υπήρξε ένας μικρός βαθμός δυσκολίας κατά τη διάρκεια κάποιων μετρήσεων, δηλαδή ανομοιόμορφη ροή από τη μήτρα, που οφείλεται στην ποικιλομορφία της σύστασης και στις επιμολύνσεις του δείγματος. Αυτό δικαιολογεί την ύπαρξη του μεγαλύτερου σφάλματος ($RSD = 10\%$) στο CO-PP02RE-SO-HO180. Η τιμή του MFR κυμαίνεται από 8,0 έως 9,5 g/10 min στην εκβολή χωρίς κενό (Σχήμα 5.29) και από 9,3 έως 10,2 g/10 min στην εκβολή υπό κενό (Σχήμα 5.30). Επομένως, η ρεολογική του συμπεριφορά δε διαφοροποιείται σημαντικά με μεταβολή της θερμοκρασίας και με απομάκρυνση αερίων και, ταυτόχρονα, φαίνεται να μην έχει υποστεί υποβάθμιση σε υψηλές θερμοκρασίες ανάμιξης, στην περίπτωση της οποίας θα είχε αποκτήσει πολύ υψηλότερη τιμή. Η μικρή αύξηση από 9,5 σε 10,2 g/10 min του υψηλού προφίλ δίνει το ενδεχόμενο μιας μικρής υποβάθμισης, το οποίο θα αξιολογηθεί μέσω των χαρακτηρισμών.

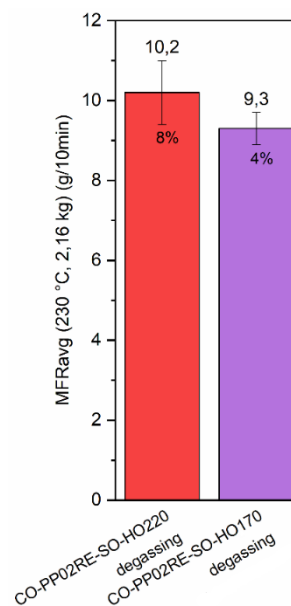
Για την κατασκευή φίλτρου αντλίας πλυντηρίου, το ομογενοποιημένο CO-PP01RE-SO σε κάθε περίπτωση πληροί την προϋπόθεση του $MFR > 3,5$ g/10 min.



Εικόνα 5.2: Κομμάτι ξύλου ως εμπόδιο της ροής από τη μήτρα του οργάνου μέτρησης MFR.



Σχήμα 5.29: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP02RE-SO στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής χωρίς κενό.



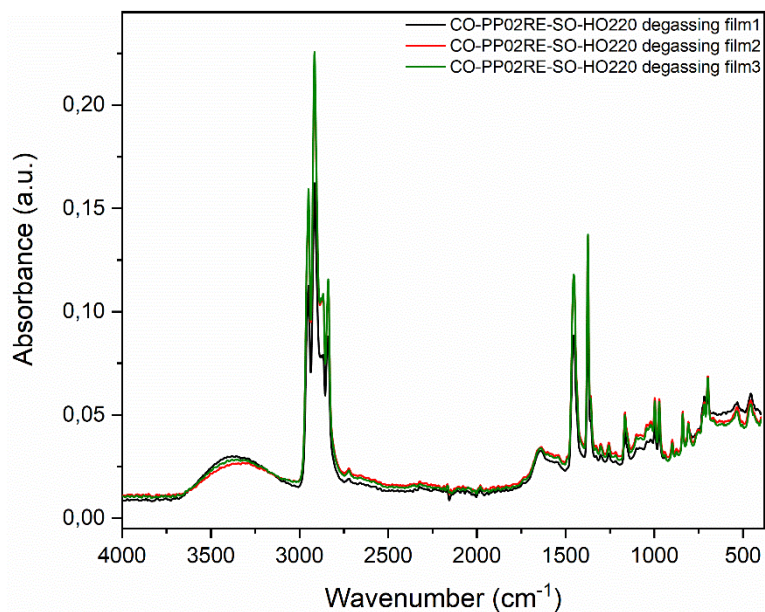
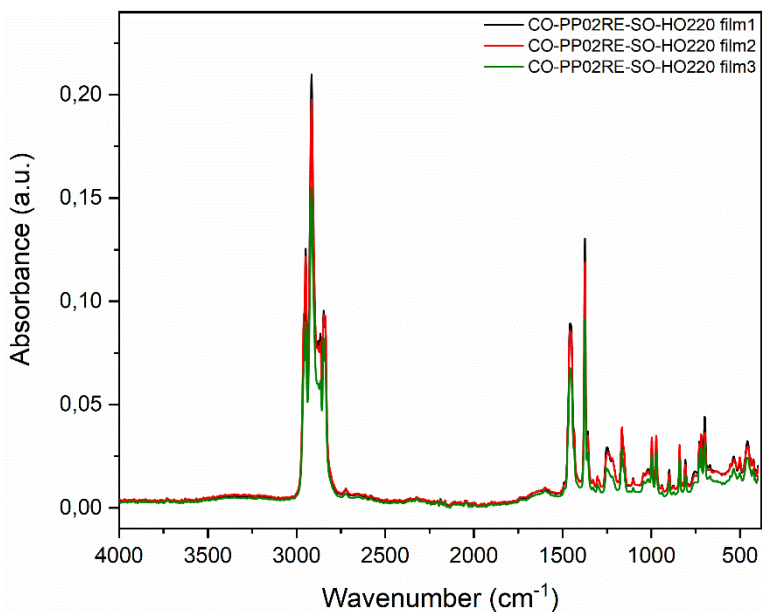
Σχήμα 5.30: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP02RE-SO στα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής υπό κενό.

ATR-FTIR

Πίνακας 5.8: Μέσο πάχος των φιλμ του CO-PP02RE-SO.

Προφίλ	Πάχος φιλμ (μm)
CO-PP02RE-SO-HO220	102,4 ± 13,6 (13%)
CO-PP02RE-SO-HO220 degassing	97,1 ± 8,1 (8%)
CO-PP02RE-SO-HO170	89,8 ± 1,5 (2%)
CO-PP02RE-SO-HO170 degassing	94,3 ± 8,9 (9%)

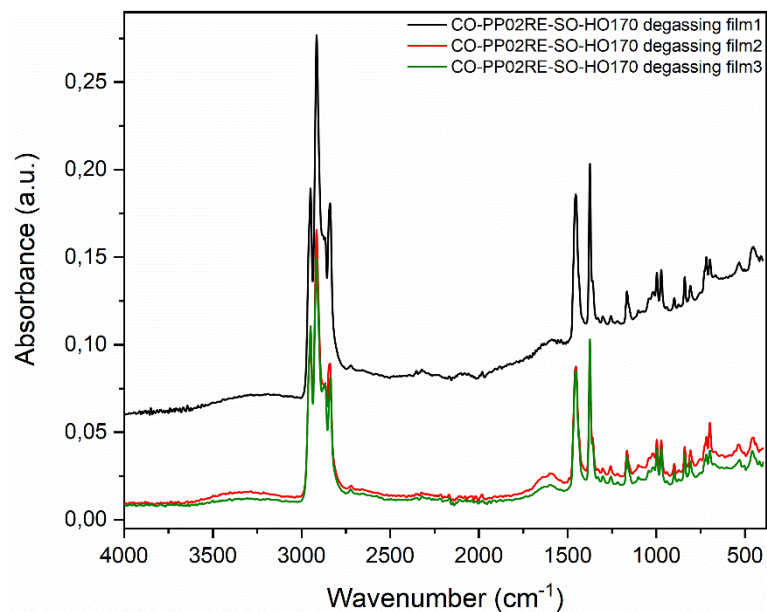
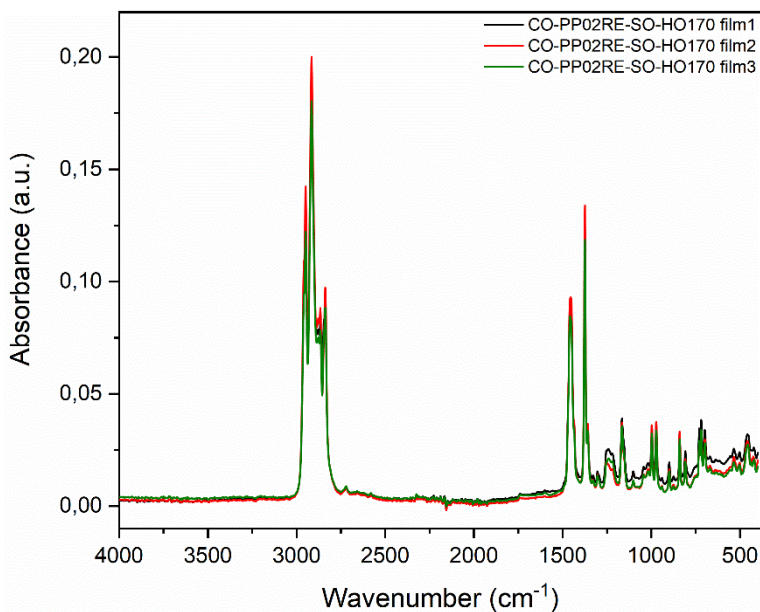
Στο Σχήμα 5.31 παρατίθενται τα μέσα φάσματα σε κάθε ένα από τα τρία φιλμ στο CO-PP02RE-SO-HO220. Θεωρείται ότι υπάρχει ικανοποιητική επαναληψιμότητα, με το μοναδικό φάσμα που διαφοροποιείται ελαφρώς να είναι εκείνο του τρίτου φιλμ, στο οποίο η ένταση των κορυφών είναι μειωμένη. Στο CO-PP02RE-SO-HO220 degassing, στο Σχήμα 5.32, τα φάσματα εμφανίζουν και πάλι μικρές διαφορές μεταξύ τους, καθώς η ένταση των κορυφών του πρώτου φιλμ είναι μικρότερη.



Σχήμα 5.31: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP02RE-SO-HO220.

Σχήμα 5.32: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP02RE-SO-HO220 degassing.

Στο CO-PP02RE-SO-HO170, στο Σχήμα 5.33 τα φάσματα είναι σχετικά επαναλήψιμα, αφού παρουσιάζουν μικρές διαφορές στις κορυφές που εντοπίζονται σε κυματαριθμούς μικρότερους από 1500 cm⁻¹. Στο ίδιο προφίλ υπό κενό, στο Σχήμα 5.34, παρά την ταύτιση των κυματαριθμών όπου εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές, παρουσιάζεται μια μετατόπιση του φάσματος του πρώτου φιλμ προς αρκετά υψηλότερες τιμές απορρόφησης. Ταυτόχρονα, στο ίδιο φιλμ σε κυματαριθμούς μικρότερους από 2000 cm⁻¹ η καμπύλη εμφανίζει μια πιο απότομη αύξουσα συμπεριφορά σε σύγκριση με τις άλλες δύο. Οι διαφορές αυτές μπορεί να οφείλονται στο γεγονός ότι το πάχος του πρώτου φιλμ είναι μεγαλύτερο από τα άλλα δύο ($104,4 \pm 7,2$ μm), επομένως η διαδρομή αλληλεπίδρασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας στο δείγμα είναι μεγαλύτερη, οδηγώντας σε υψηλότερη απορρόφηση.

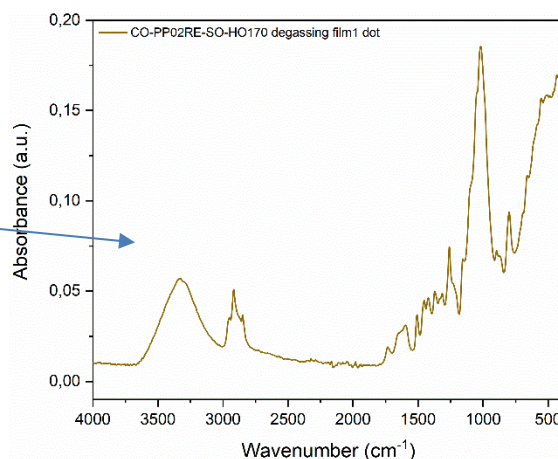


Σχήμα 5.33: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP02RE-SO-HO170.

Σχήμα 5.34: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP02RE-SO-HO170 degassing.



Εικόνα 5.3: Φιλμ του CO-PP02RE-SO με εμφανείς επιμολύνσεις.

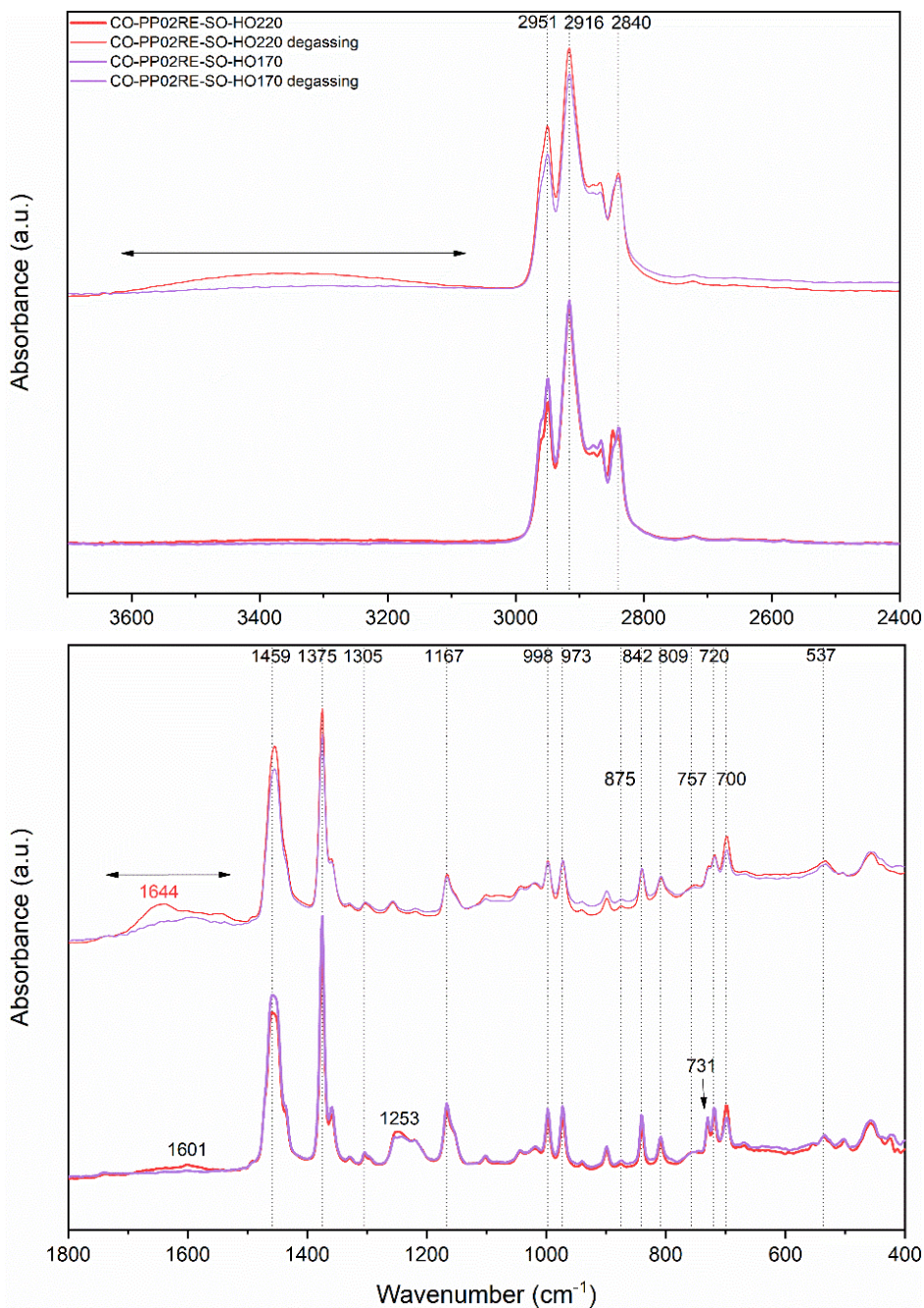


Σχήμα 5.35: Φάσμα ATR-FTIR του CO-PP02RE-SO σε συγκεκριμένο σημείο επιμόλυνσης του φιλμ.

Πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα φιλμ δεν είχαν λεία επιφάνεια, λόγω της ύπαρξης επιμολύνσεων που δεν τήκονται. Συγχρόνως, μικρά τμήματα μη αναμεμιγμένου πλαστικού ήταν διακριτά με ορατή παρατήρηση. Ενδεικτικά, παρατίθενται παρατίθεται παραπάνω (Σχήμα 5.35) το ληφθέν φάσμα ύστερα από μέτρηση μιας διακριτής επιμόλυνσης, που βάσει της βιβλιοθήκης του λογισμικού OPUS Software® αντιστοιχεί σε ξύλο, με χαρακτηριστικές κορυφές της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης. Αυτό είναι ενδεικτικό της σημαντικής επίδρασης που μπορεί να έχει έστω και μικρή ποσότητα πολυμερικών προσμίξεων και άλλων επιμολύνσεων στις αναλύσεις.

Στο Σχήμα 5.36 απεικονίζονται οι μέσοι όροι των φασμάτων και των τριών φιλμ σε κάθε εξεταζόμενο προφίλ με επισήμανση των ευρεθεισών κορυφών, οι οποίες αναγράφονται και στον Πίνακα 5.9. Το πλήθος των κορυφών που προκύπτουν από τις χημικές ομάδες του PP επιβεβαιώνουν και σε αυτό το υλικό ότι είναι το κυρίαρχο συστατικό στο δείγμα, με το PE να καταλαμβάνει τη δεύτερη θέση. Η κορυφή σε 731 cm^{-1} του PE είναι διακριτή μόνο στα προφίλ χωρίς κενό, ενώ η κορυφή του ABS στα 757 cm^{-1} αποκτά πολύ χαμηλή ένταση σε κάθε περίπτωση. Επίσης, εντοπίζεται μία χαρακτηριστική κορυφή για καθένα από τα CaCO_3 και SiO_2 , η οποία είναι ωστόσο πολύ μικρής έντασης, δηλώνοντας τη μικρή τους συγκέντρωση στο δείγμα, όπως επιβεβαιώνεται και από τον Πίνακα 4.5. Η κορυφή σε 1253 cm^{-1} εμφανίζεται μονάχα στο φάσμα των προφίλ χωρίς κενό και προκύπτει από τη δόνηση τάσης C-O, η οποία μπορεί να αποδοθεί είτε στην ύπαρξη PET είτε στην ύπαρξη προϊόντων υποβάθμισης [2],[3]. Ο λόγος που η κορυφή αυτή δε διακρίνεται κατά τις εκβολές υπό κενό είναι ότι με τη χρήση αντλίας κενού τα πτητικά παραπροϊόντα υποβάθμισης απομακρύνονται. Ωστόσο, στα υψηλά θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής, στο εύρος των κυματαριθμών $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή, η οποία είναι ελάχιστα διακριτή χωρίς εφαρμογή κενού, αλλά εντονότερη με εφαρμογή αυτού. Η κορυφή αυτή είναι ενδεικτική της ύπαρξης υδροϋπεροξειδίων (-OOH) ή/και υδροξυλίων (-OH) [3],[4]. Ταυτόχρονα, στα προαναφερθέντα προφίλ η περιοχή $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχεί σε καρβονύλια (C=O) ή και σε διπλούς δεσμούς άνθρακα (C=C), εμφανίζει ευρείες κορυφές, με εκείνη του CO-PP02RE-SO-HO220 να είναι εντονότερη (1644 cm^{-1}), ενώ εκείνη του CO-PP02RE-SO-HO220 degassing είναι χαμηλότερης έντασης (1601 cm^{-1}). Συνεπώς, η ανάμιξη σε υψηλές θερμοκρασίες φαίνεται να επηρεάζει το απόβλητο, εφόσον ανιχνεύονται προϊόντα υποβάθμισης. Η αντίστοιχη τιμή MFR σε αυτό το προφίλ ήταν η μεγαλύτερη, δηλαδή $10,2\text{ g}/10\text{ min}$.

Συμπερασματικά, στο υλικό αυτό η ομογενοποίηση φαίνεται να επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερο βαθμό κατόπιν ανάμιξης σε υψηλές θερμοκρασίες, εφόσον υπάρχει ελαφρώς καλύτερη επαναληψιμότητα. Όμως, η εμφάνιση νέων προϊόντων κατά την ανάλυση υπέδειξε ότι στις θερμοκρασίες αυτές το απόβλητο υποβαθμίζεται. Η εφαρμογή κενού, μάλιστα, αντί να βελτιώσει την ομογενοποίηση, συνεισφέρει παραπάνω στην παρουσία υποβάθμισης.



Σχήμα 5.36: Συγκριτικό διάγραμμα ATR-FTIR του CO-PP02RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.

Πίνακας 5.9: Χημικές ενώσεις και χαρακτηριστικές δονήσεις που εντοπίστηκαν μέσω ATR-FTIR στο CO-PP02RE-SO [1],[2].

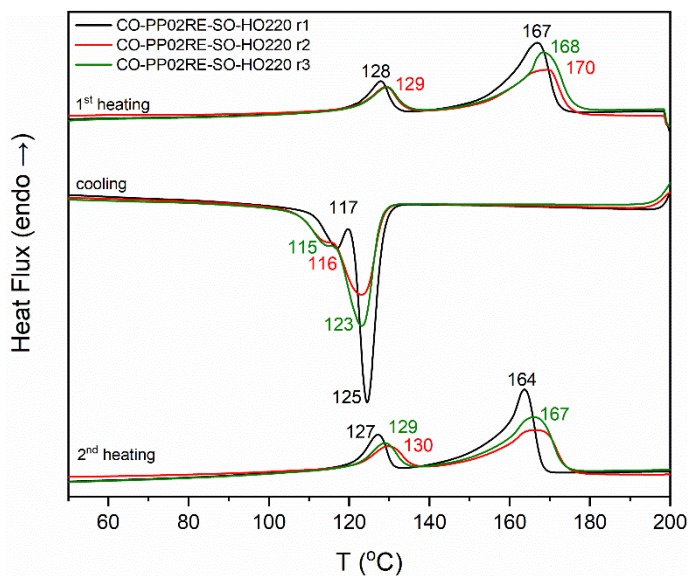
Χημική ένωση	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Χημική ομάδα και χαρακτηριστική δόνηση
PP	2951	-CH ₃ (ασύμμετρη δόνηση τάσης)
	2916	-C-H (δόνηση τάσης)
	2840	-C-H (δόνηση τάσης)
	1375	-CH ₃ (συμμετρική δόνηση κάμψης)
	1167	C-C (ασύμμετρη δόνηση τάσης)
		-CH- (δόνηση σείσης)
		-CH ₃ (δόνηση αιώρησης)
	998	CH ₃ (δόνηση αιώρησης)
	842	-CH- (δόνηση αιώρησης)
	809	C-C (δόνηση τάσης)
PE	2916	-C-H (δόνηση τάσης)
	1459	-CH- (δόνηση κάμψης)
	1305	-CH ₃ (δονήσεις σείσης και συστροφής)
	731	-CH ₂ - (δόνηση αιώρησης)
	720	-CH ₂ - (δόνηση αιώρησης)
PS	537	Αρωματικός δακτύλιος (δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου)
ABS	757	Αρωματικό CH (δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου), =CH (δόνηση κάμψης)
	700	Αρωματικό CH (δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου)
CaCO ₃	875	C-O από ασβεστίτη
SiO ₂	973	Si-O-(H-H ₂ O) (δόνηση κάμψης)

Θερμικές ιδιότητες

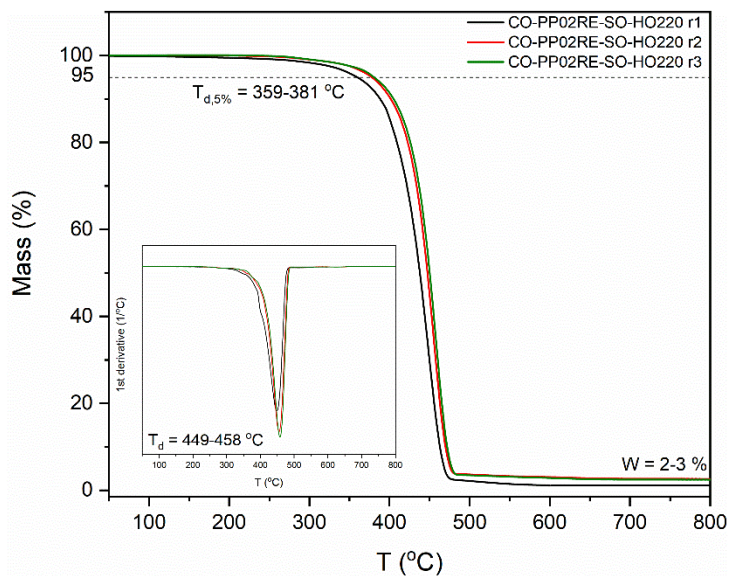
Για τη θερμική ανάλυση των προφίλ υπό κενό αυτού του υλικού κατάφερε να μετρηθεί μόνο μία επανάληψη για το DSC, καθώς αργότερα παρουσίασε βλάβη το όργανο μέτρησης. Επομένως, στο συγκριτικό διάγραμμα θα συμπεριληφθεί η συγκεκριμένη προς εξαγωγή και των θερμικών ιδιοτήτων, ενώ η επαναληψιμότητα θα εξετασθεί από τα θερμογραφήματα της ροής θερμότητας από το TGA. Η ευαισθησία, ωστόσο, του οργάνου TGA ως προς τη θερμότητα είναι μικρή.

Στο Σχήμα 5.37 παρουσιάζεται η ανάλυση DSC στο CO-PP02RE-SO-HO220. Αναφορικά με την επαναληψιμότητα, οι διαφορές ανάμεσα στις καμπύλες είναι αρκετά εμφανείς, περισσότερο μεταξύ των r2 και r3 με την r1. Κατά την ψύξη, οι δύο κορυφές παρουσιάζουν μία όξυνση και οι θερμοκρασίες στις οποίες αντιστοιχούν είναι μεγαλύτερες σε σύγκριση με τις άλλες δύο επαναλήψεις (117 και 125 °C). Από την άλλη, κατά τη 2^η θέρμανση οι κορυφές της r1 εμφανίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των r2 και r3 (127 και 164 °C). Τα παραπάνω υποδηλώνουν ύπαρξη ανομοιογένειας ακόμα και μετά την ανάμιξη σε υψηλή θερμοκρασία. Εντούτοις, στο Σχήμα 5.38 της αντίστοιχης ανάλυσης TGA, οι καμπύλες βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους, με μια μικρή απόκλιση της r1, εφόσον εμφανίζει απώλεια μάζας σε ελαφρώς χαμηλότερη θερμοκρασία ($T_{d,5\%}=359$ °C, $T_{d,max}=449$ °C).

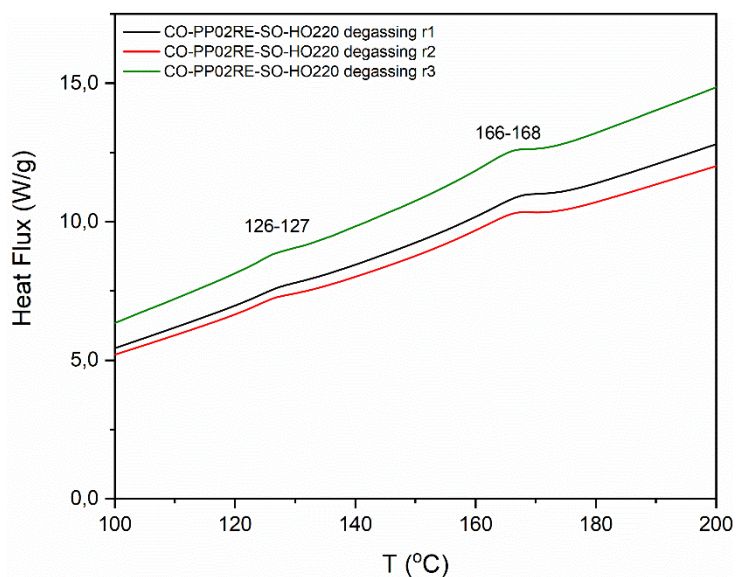
Στο ίδιο θερμοκρασιακό προφίλ υπό κενό, στο Σχήμα 5.39 αποτυπώνονται μικρές διαφορές στη θέση των κορυφών, αλλά η μεγαλύτερη διαφοροποίηση γίνεται ορατή για το ποσό της ενθαλπίας, η οποία είναι μεγαλύτερη για την r3. Αυτό δίνει αμφίβολα συμπεράσματα ως προς την επαναληψιμότητα. Συγχρόνως, στο Σχήμα 5.40 του αντίστοιχου TGA, παρόλο που και κατά τις τρεις επαναλήψεις οι καμπύλες εφάπτονται, δίνοντας ίδια δεδομένα αποικοδόμησης ($T_{d,max}=456-459$ °C), η r3 διαφοροποιείται σημαντικά όσον αφορά στο υπόλειμμα (9%), γεγονός που δηλώνει ότι τα υλικά που δεν απομακρύνονται κατόπιν θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως το περιεχόμενο ξύλο, δεν έχουν κατανεμηθεί ομοιόμορφα στο αναμεμιγμένο υλικό. Για άλλη μία φορά, επιβεβαιώνεται ότι ακόμα και μια μικρή επιμόλυνση μπορεί να αλλάξει σημαντικά το αποτέλεσμα της μέτρησης, ειδικά όταν αυτή χρησιμοποιεί μικρή μάζα δείγματος.



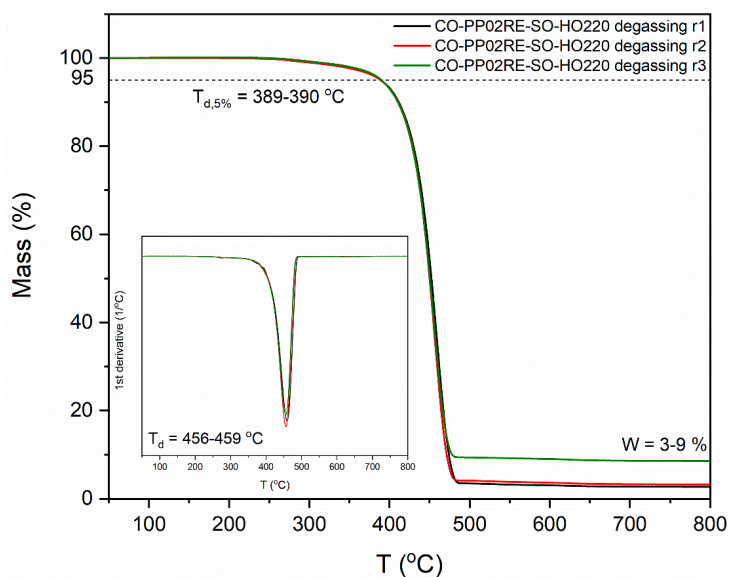
Σχήμα 5.37: Ανάλυση DSC του CO-PP02RE-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.



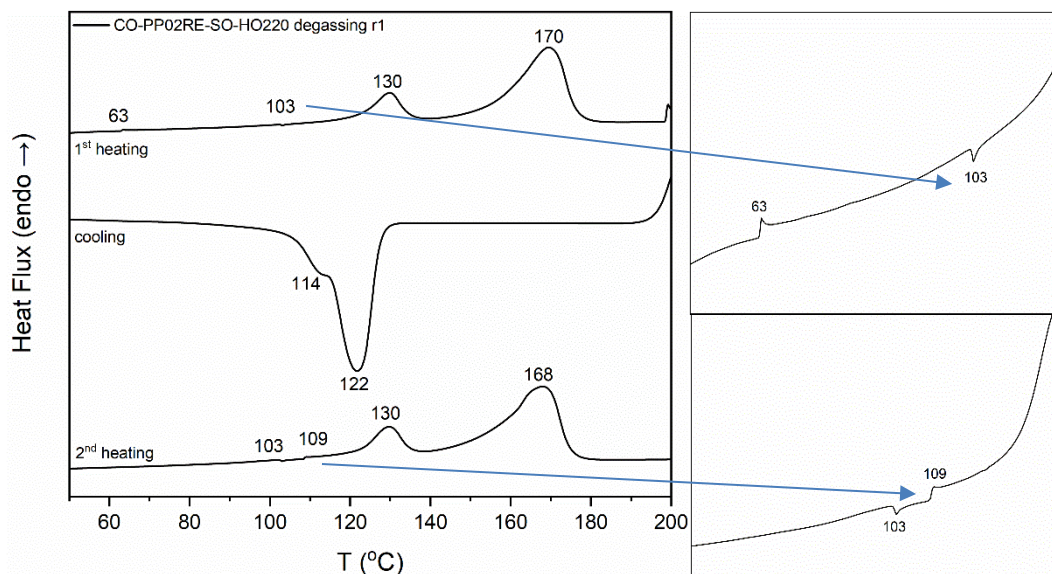
Σχήμα 5.38: Ανάλυση TGA του CO-PP02RE-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.39: Ροή θερμότητας του CO-PP02RE-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.



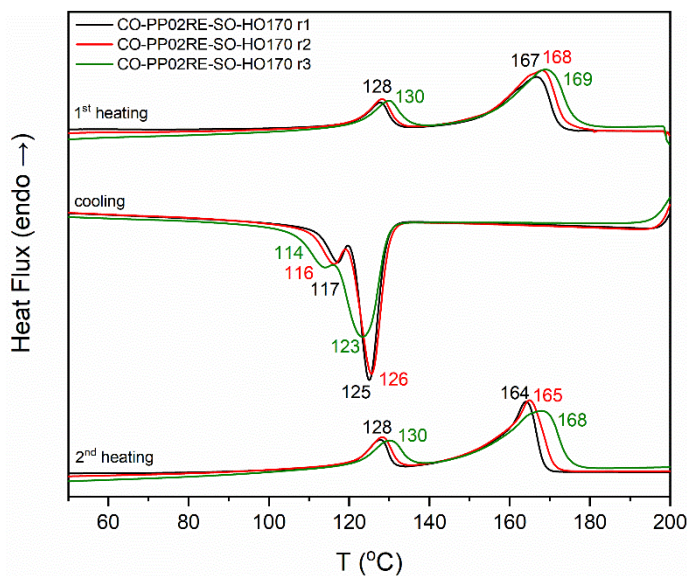
Σχήμα 5.40: Ανάλυση TGA του CO-PP02RE-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.



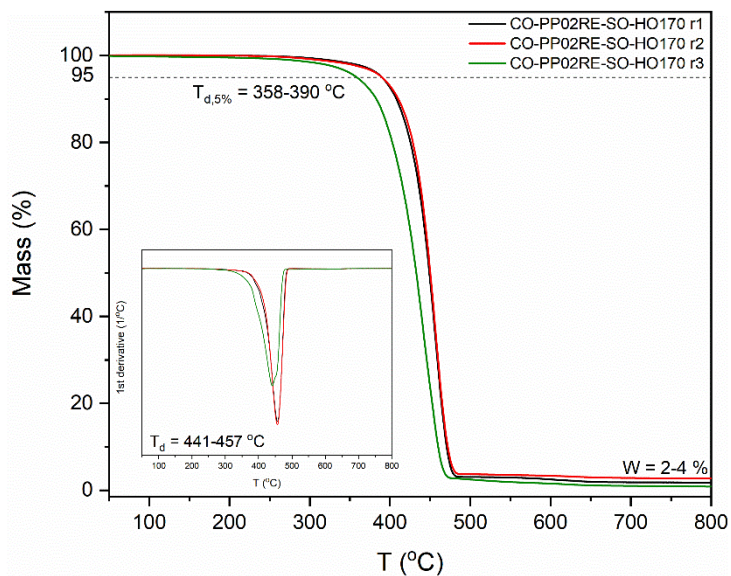
Σχήμα 5.41: Ανάλυση DSC του CO-PP02RE-SO-HO220 degassing σε μία επανάληψη.

Αναφορικά με το χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ χωρίς κενό, στο Σχήμα 5.42, η πιο εμφανής διαφοροποίηση εμφανίζεται στην τρίτη επανάληψη, με ταυτόχρονη μετατόπιση των κορυφών προς υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης κατά τη θέρμανση (130 και 168 °C) και προς χαμηλότερες θερμοκρασίες κρυστάλλωσης κατά την ψύξη (114 και 123 °C). Ταυτόχρονα, οι κορυφές φαίνεται να διευρύνονται, αποκτώντας έτσι υψηλότερη ενθαλπία και κατά συνέπεια οι τιμές της κρυσταλλικότητας είναι αυξημένες σε σύγκριση με αυτές που υπολογίζονται μέσω των r_1 και r_2 . Συγκεκριμένα, $x_c=8,2\%$ για το PE και $x_c=28,8\%$ για το PP. Επίσης, στο Σχήμα 5.43 του TGA, οι καμπύλες είναι αρκετά επαναλήψιμες μεταξύ τους, με μόνη διαφοροποίηση στην r_3 , όπου η αποικοδόμηση ξεκινά λίγο νωρίτερα ($T_{d,5\%}=358$ °C).

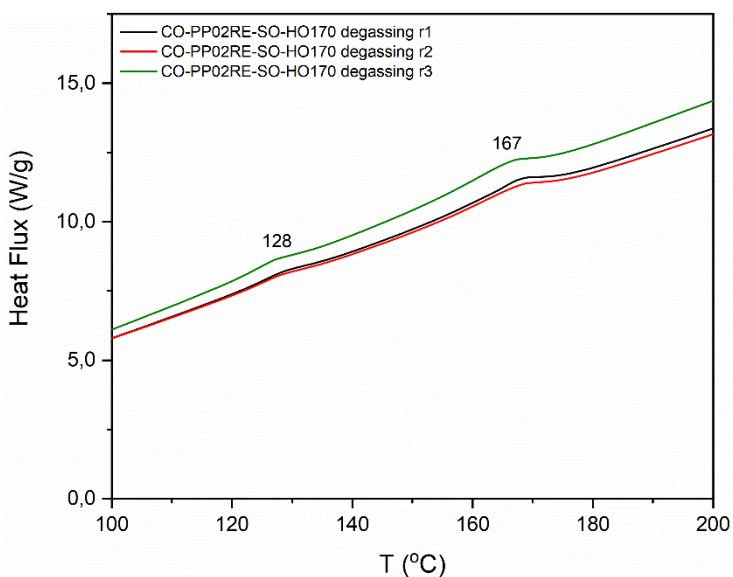
Στο Σχήμα 5.44 του DSC του CO-PP02RE-SO-HO170 degassing, οι καμπύλες των r_1 και r_2 σχεδόν ταυτίζονται, αλλά η r_3 να εμφανίζει μικρή απόκλιση ως προς τις τιμές της ενθαλπίας, οι οποίες είναι υψηλότερες. Στο Σχήμα 5.45 του αντίστοιχου TGA, παρατηρείται ότι κατά την r_1 , η αποικοδόμηση ξεκινά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($T_{d,5\%}=352$ °C) συγκριτικά με τις r_2 και r_3 , αλλά οι διαφορές γίνονται πιο εμφανείς στο διάγραμμα της πρώτης παραγώγου, όπου η κορυφή έχει μικρότερη ένταση ($T_{d,max\%}=445$ °C).



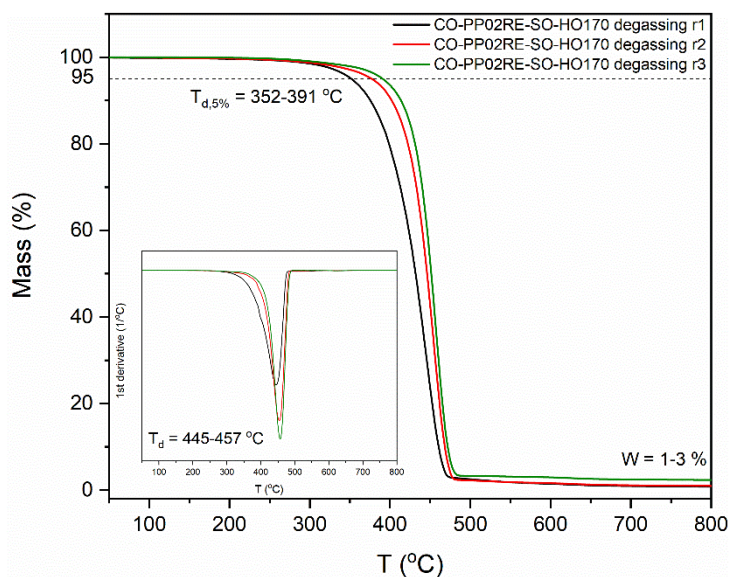
Σχήμα 5.42: Ανάλυση DSC του CO-PP02RE-SO-HO170 σε τρεις επαναλήψεις.



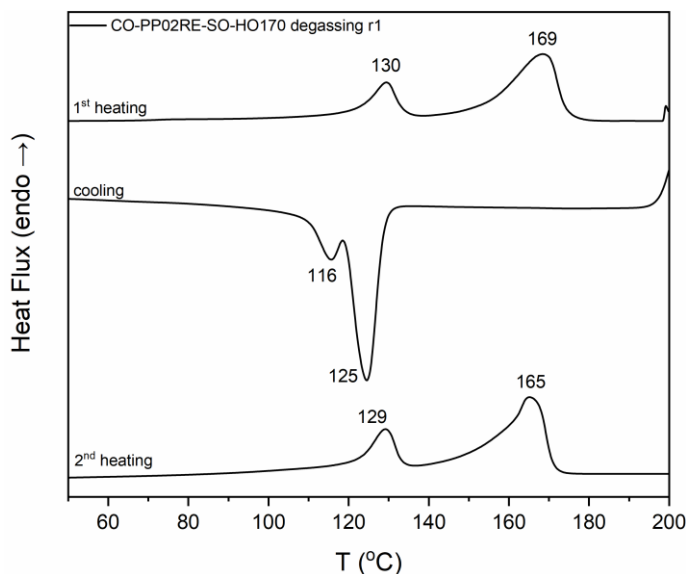
Σχήμα 5.43: Ανάλυση TGA του CO-PP02RE-SO-HO170 σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.44: Ροή θερμότητας του CO-PP02RE-SO-HO170 degassing σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.45: Ανάλυση TGA του CO-PP02RE-SO-HO170 degassing σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.46: Ανάλυση DSC του CO-PP02RE-SO-HO170 degassing σε μία επανάληψη.

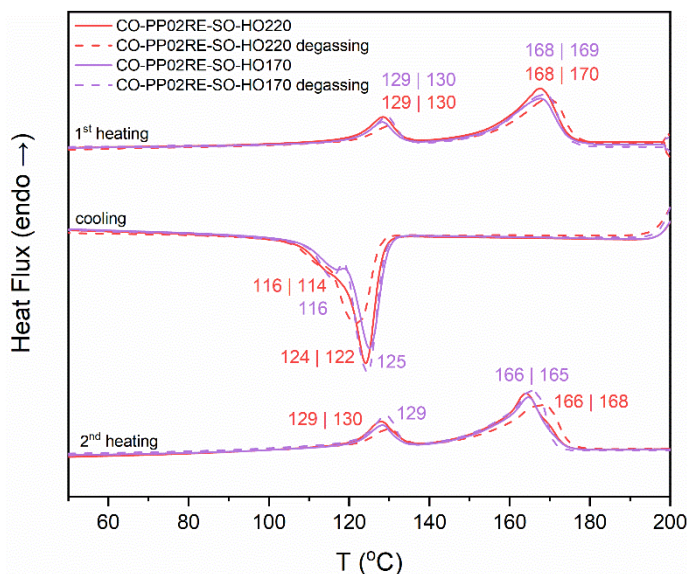
Στα Σχήματα 5.47 και 5.48 απεικονίζονται οι μέσοι όροι των καμπυλών των υψηλών και χαμηλών προφίλ, με ή χωρίς την εφαρμογή κενού σε DSC και TGA αντίστοιχα.

Ως προς τον χαρακτηρισμό του δείγματος, τόσο κατά τη θέρμανση όσο και κατά την ψύξη εμφανίζονται στο DSC δύο κορυφές, οι οποίες, όπως και στο CO-PP01RE-SO, αποδίδονται PP και το PE. Παρατηρείται, όμως, ότι κατά την ψύξη των υψηλών προφίλ, οι κορυφές των δύο συστατικών επικαλύπτονται, ιδίως σε εκείνο υπό κενό. Αυτό οφείλεται στη συγκέντρωση του PE κατά την εκάστοτε ανάλυση. Επιπρόσθετα στην ανάλυση του υψηλού προφίλ υπό κενό (Σχήμα 5.41) διακρίνονται κορυφές, οι οποίες δεν ήταν ορατές στις υπόλοιπες αναλύσεις. Αυτές είναι μια κορυφή υαλώδους μετάπτωσης στους 63 °C, που με βάση τον Πίνακα 4.7 αντιστοιχεί πιθανότατα στο PVC, αλλά δε θεωρείται αξιοσημείωτη, εφόσον δεν εμφανίζεται και κατά τη 2^η θέρμανση. Επίσης, μια κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης διακρίνεται στους 103 °C κατά τη 2^η θέρμανση, ενώ είναι λιγότερο εμφανής κατά την 1^η. Αυτή αποδίδεται στις επιμολύνσεις του Πίνακα 4.3 όπως είχε διαπιστωθεί και στο CO-PP01RE-SO. Τέλος, παρουσιάζεται μια πιθανή T_g στους 109 °C, που αποδίδεται πιθανότατα στο PS ή στο ABS. Να σημειωθεί ότι οι τελευταίες παρατηρήσεις οφείλονται μόνο σε μία επανάληψη οπότε η αντιπροσωπευτικότητά τους είναι αμφίβολη.

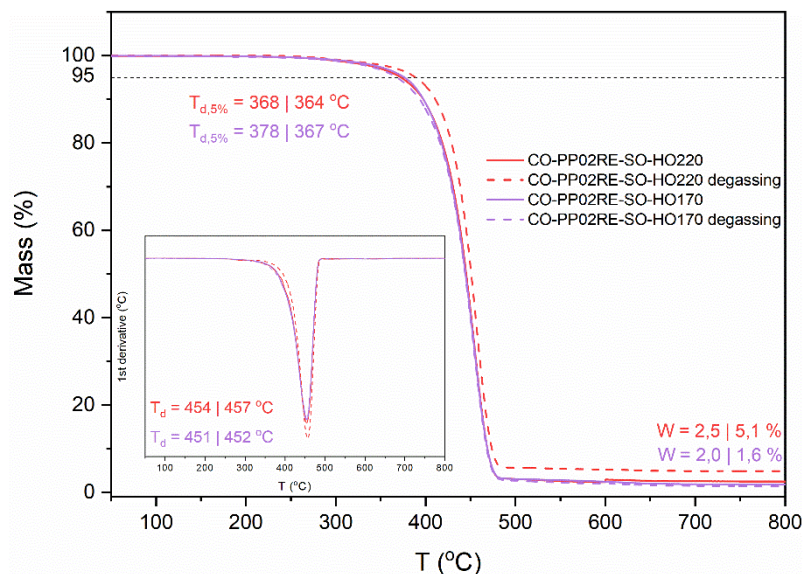
Κατά το TGA, παρατηρείται πως και αυτό το δείγμα εμφανίζει αποικοδόμηση σε ένα στάδιο, η οποία ξεκινά γύρω στους 370 °C, με το μέγιστο ρυθμό αυτής να

εντοπίζεται γύρω στους 450 °C, ενώ το υπόλειμμα είναι ελάχιστο (1,6-5,1%), δηλώνοντας ότι η ύπαρξη ανόργανων υλικών ή υλικών ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες είναι πολύ μικρή.

Συγκρίνοντας τους μέσους όρους, γενικά οι καμπύλες στο DSC φαίνεται να μην εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις, με εξαίρεση την καμπύλη του CO-PP02RE-SO-HO220 υπό κενό, η οποία παρουσιάζει διεύρυνση των κορυφών της τόσο της τήξης όσο και της κρυστάλλωσης αλλά και μείωση της έντασης αυτών. Αναφέρεται βιβλιογραφικά ότι κατά την υποβάθμιση του PP σε μίγματα PP/LDPE, ακόμα κι αν το δεύτερο βρίσκεται σε μικρό ποσοστό, η κορυφή τήξης διευρύνεται και μειώνεται η έντασή της. Αυτό συμβαίνει επειδή δημιουργούνται ολιγομερή λόγω σχάσης αλυσίδων, τα οποία δημιουργούν νέες ατελείς κρυσταλλικές δομές. Στην ίδια μελέτη διαπιστώθηκε, επίσης, πως οι κορυφές τήξης δεν είναι απαραίτητο να έχουν μετατοπισθεί θερμοκρασιακά, καθώς το πάχος των κρυστάλλων των ελασμάτων των μιγμάτων PP και LDPE μπορεί να μην έχει μεταβληθεί σε σχέση με εκείνο των παρθένων πολυμερών. Επιπλέον, η κρυσταλλικότητα και των δύο συστατικών έχει μειωθεί ($x_{c,PE}=5,5\%$, $x_{c,PP}=26,9\%$) με ταυτόχρονη μείωση των θερμοκρασιών ($T_{c,PE}=114\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{c,PP}=122\text{ }^{\circ}\text{C}$), που δηλώνει ότι η ταχύτητα κρυστάλλωσης έχει μειωθεί [7],[9]. Εντούτοις, το γεγονός ότι η συγκεκριμένη καμπύλη έχει προκύψει από μία μόνο επανάληψη, θέτει έναν περιορισμό στο κατά πόσο η εκτίμηση της υποβάθμισης είναι ακριβής. Ταυτόχρονα, στο μέσο όρο των θερμοσταθμικών αναλύσεων φαίνεται όλες οι καμπύλες σχεδόν να επικαλύπτονται, δηλώνοντας συνολικά παρόμοια συμπεριφορά του υλικού σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες. Μια διαφοροποίηση παρατηρείται στο CO-PP02RE-SO-HO220 υπό κενό, όπου παρουσιάζεται μια αύξηση στο υπόλειμμα κατά μέσο όρο (5,1%), όμως αυτό προφανώς οφείλεται στην τρίτη επανάληψη αυτού, όπως είχε παρατηρηθεί από το Σχήμα 5.40.



Σχήμα 5.47: Συγκριτικό διάγραμμα DSC του CO-PP02RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.



Σχήμα 5.48: Συγκριτικό διάγραμμα TGA του CO-PP02RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.

Στους Πίνακες 5.10 και 5.11 αναγράφονται όλες οι θερμικές ιδιότητες για τα συστατικά που εντοπίζονται. Οι τιμές που δεν περιλαμβάνουν σφάλμα αντιστοιχούν σε μία επανάληψη.

Βάσει των άνωθεν παρατηρήσεων και των σφαλμάτων από τους πίνακες, θεωρείται ότι για αυτό το υλικό, σε γενικές γραμμές, επιτυγχάνεται σχετικά καλή ομογενοποίηση σε υψηλές, αλλά και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Όμως, υπάρχει η πιθανότητα οι υψηλές να επιφέρουν επιπλέον επιβάρυνση στο απόβλητο, όπως είχε διαπιστωθεί και μέσω του ATR-FTIR. Επίσης, η χρήση κενού κατά την ανάμιξη, φαίνεται να επηρεάζει τα αποτελέσματα στις θερμικές αναλύσεις, αλλά λόγω έλλειψης επαναλήψεων, η επίδραση εκτιμάται μόνο από το TGA. Εκεί, τα μικρότερα σφάλματα, πέραν αυτών του υπολείμματος, εμφανίζονται στο υψηλό θερμοκρασιακό προφίλ υπό κενό.

Πίνακας 5.10: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης DSC του CO-PP02RE-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.

Προφίλ	T _c (°C)	T _g (°C)	T _c (PE) (°C)	x _c (PE) (%)	T _m (PE) (°C)	T _c (PP) (°C)	x _c (PP) (%)	T _m (PP) (°C)
CO-PP02RE-SO-HO220	-	-	116 ± 1	6,5 ± 0,7	129 ± 1	124 ± 1	29,7 ± 2,1	166 ± 2
CO-PP02RE-SO-HO220 degassing	103	109	114	5,5	130	122	26,9	168
CO-PP02RE-SO-HO170	-	-	116 ± 2	6,2 ± 1,7	129 ± 1	125 ± 1	25,9 ± 2,9	166 ± 2
CO-PP02RE-SO-HO170 degassing	-	-	116	7,7	129	125	28,7	165

Πίνακας 5.11: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης TGA του CO-PP02RE-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.

Προφίλ	T _{d,5%} (°C)	T _{d, max} (°C)	Υπόλειμμα (%)
CO-PP02RE-SO-HO220	373 ± 11	454 ± 5	2,5 ± 0,8
CO-PP02RE-SO-HO220 degassing	389 ± 1	457 ± 2	5,1 ± 3,3
CO-PP02RE-SO-HO170	379 ± 18	451 ± 9	2,0 ± 0,6
CO-PP02RE-SO-HO170 degassing	373 ± 20	452 ± 6	1,6 ± 0,8

5.2.1.3. CO-PP03RE-SO

Ανάμιξη

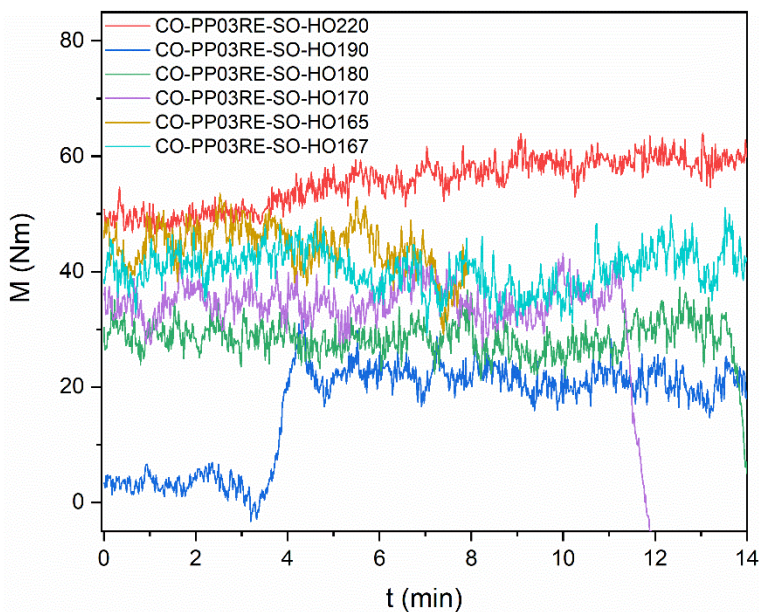
Στο υλικό αυτό πραγματοποιήθηκαν όλα τα προφίλ εκβολής του Πίνακα 4.6. Παρά το γεγονός ότι ήταν εφικτή η διεξαγωγή όλων των προτεινόμενων προφίλ, η διεργασία ανάμιξής του ήταν δυσμενής, εφόσον παρουσιάστηκε μεγάλη ανομοιομορφία στη ροή του εκβαλλόμενου προϊόντος, η οποία ήταν εντονότερη στις υψηλές θερμοκρασίες, και διάφορες ασυνέχειες υλικού και άτηκτα σημεία, τα οποία ήταν περισσότερα στις χαμηλές θερμοκρασίες. Το μοτίβο αυτό οφείλεται στην ποικιλία πολυμερικών συστατικών του CO-PP03RE-SO (Πίνακας 4.2), με το καθένα να παρουσιάζει διαφορετικές T_g και T_m. Πολλές φορές αυτές ήταν υψηλότερες από 230 °C, ιδίως του PS, ABS και PC, τα οποία περιέχονται στο CO-PP03RE-SO σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σύγκριση με τα άλλα υλικά. Επιπλέον, από τον Πίνακα 4.5 διαπιστώθηκε η ύπαρξη πληρωτικού υλικού (CaCO₃), και, γενικότερα, υψηλές συγκεντρώσεις σε ανόργανα στερεά συστατικά, συνεπώς η συσσώρευσή τους πιθανότατα εμπόδιζε τη ροή μέσω της μήτρας. Με την εφαρμογή απαερίωσης η ανάμιξη έλαβε χώρα υπό πιο ομαλές συνθήκες, με πιο εύκολη παραλαβή τελικού προϊόντος.

Στον Πίνακα 5.12 παρατίθενται οι τιμές της ροπής και της πίεσης που αναπτύχθηκε σε κάθε θερμοκρασιακό προφίλ, μαζί με τη θερμοκρασία τήξης που προέκυψε. Στα Σχήματα 5.49 και 5.50 απεικονίζονται οι μεταβολές της αναπτυσσόμενης ροπής κατά τη διάρκεια της διεργασίας στα προφίλ χωρίς και με κενό αντίστοιχα, ενώ στα Σχήματα 5.51 και 5.52 οι μεταβολές της πίεσης.

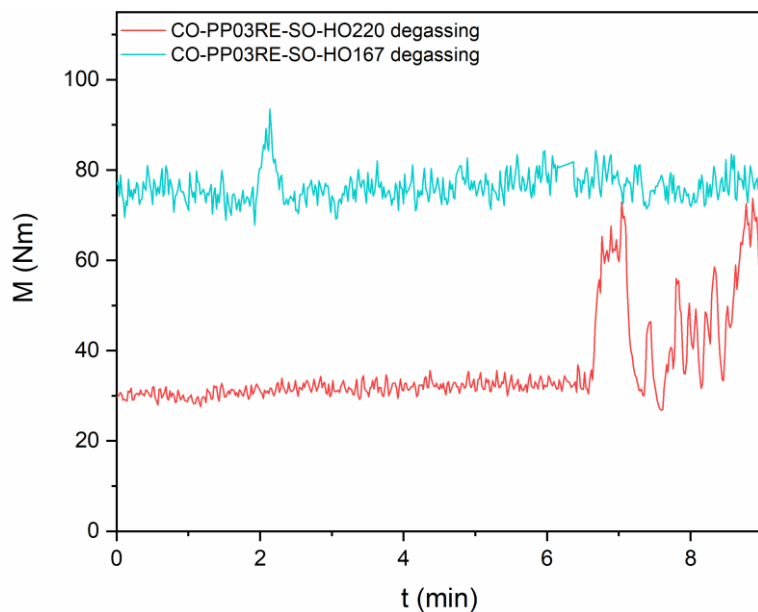
Αναφορικά με τις ροπές, τα σφάλματα είναι εμφανώς πιο αυξημένα συγκριτικά με τα δύο προηγούμενα δείγματα (RSD=9-17%), τα οποία μάλιστα δείχνουν να μειώνονται καθώς οι θερμοκρασίες μειώνονται. Με εφαρμογή απαερίωσης φτάνουν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, δηλαδή 4-5%, που αποτελεί στοιχείο ενδεικτικό μιας πιο ομαλής ροής. Σαν μέση τιμή, δε φαίνεται να ακολουθείται κάποιο μοτίβο, εφόσον η τιμή άλλοτε αυξάνεται και άλλοτε μειώνεται, ανεξαρτήτως θερμοκρασιακού προφίλ και εφαρμογής κενού. Πάντως, στα προφίλ υπό κενό οι ροπές είναι πιο αυξημένες στο χαμηλό, όπως αναμενόταν. Αναφορικά με τις πιέσεις, τα σφάλματα είναι μεγαλύτερα από εκείνα των ροπών (RSD=9-21%) και σαν μέση τιμή, οι υψηλότερες διακρίνονται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες ανάμιξης. Στα Σχήματα 5.51 και 5.52 στις καμπύλες των CO-PP03RE-SO-HO180 και CO-PP03RE-SO-HO167 (με και χωρίς κενό) παρουσιάζονται σημεία όπου υπάρχει απότομη αυξομείωση της πίεσης, που υποδηλώνει τις δυσκολίες κατά τη διάρκεια της διεργασίας λόγω των άτηκτων πολυμερών.

Πίνακας 5.12: Μέση ροπή, πίεση και θερμοκρασία τήξης του CO-PP03RE-SO ανά τα διάφορα προφίλ.

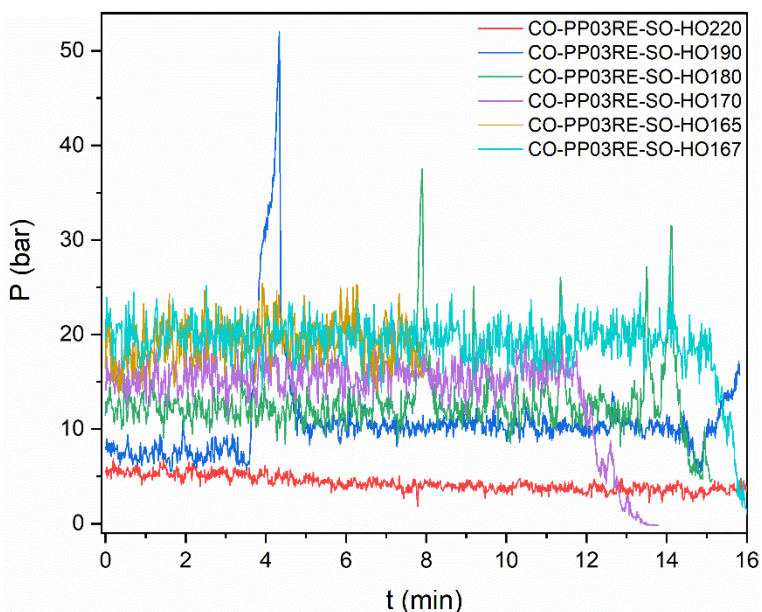
Προφίλ	Συνθήκες εκβολής		
	M_{avg} (N·m)	P_{avg} (bar)	T_{melt} (°C)
CO-PP03RE-SO-HO220	62,0 ± 10,4 (17%)	4,2 ± 0,8 (19%)	240,5 ± 0,6 (0,3%)
CO-PP03RE-SO-HO220 degassing	31,6 ± 1,6 (5%)	6,0 ± 0,7 (11%)	243,9 ± 2,0 (0,8%)
CO-PP03RE-SO-HO190	21,2 ± 3,3 (16%)	9,7 ± 1,7 (18%)	204,6 ± 0,5 (0,3%)
CO-PP03RE-SO-HO180	28,5 ± 2,7 (10%)	12,7 ± 2,7 (21%)	193,3 ± 0,3 (0,2%)
CO-PP03RE-SO-HO170	34,9 ± 3,1 (9%)	15,7 ± 1,6 (10%)	183,4 ± 0,3 (0,2%)
CO-PP03RE-SO-HO165	44,3 ± 4,2 (9%)	19,2 ± 2,3 (12%)	177,5 ± 0,5 (0,3%)
CO-PP03RE-SO-HO167	40,5 ± 3,7 (9%)	19,6 ± 1,8 (9%)	177,4 ± 0,4 (0,2%)
CO-PP03RE-SO-HO167 degassing	76,3 ± 3,2 (4%)	17,2 ± 2,2 (13%)	177,2 ± 0,5 (0,3%)



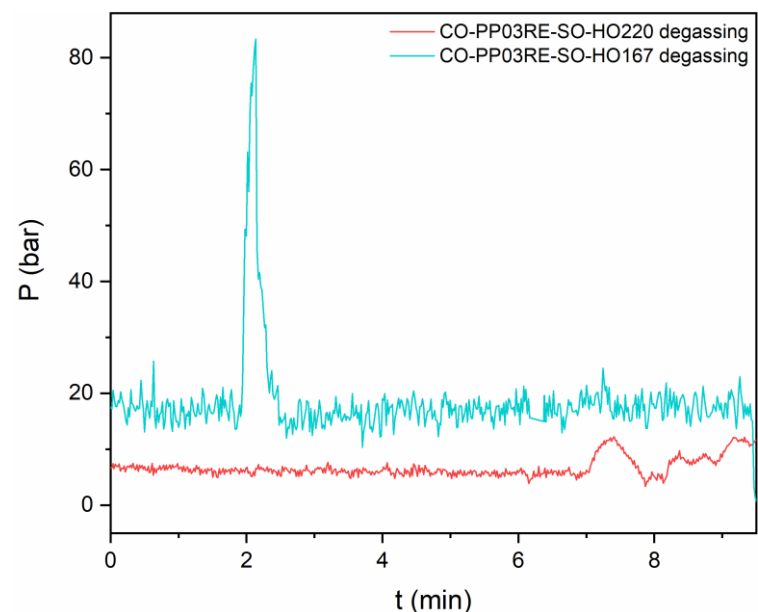
Σχήμα 5.49: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP03RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.



Σχήμα 5.50: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP03RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.



Σχήμα 5.51: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP03RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.



Σχήμα 5.52: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP03RE-SO συναρτήσει του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.

CreaSolv®

Λόγω της ύπαρξης ποικίλων πολυμερικών προσμίξεων, αλλά και ακαθαρσιών παντός τύπου, κρίθηκε απαραίτητος ο καθαρισμός του CO-PP03RE-SO. Στόχος ήταν η απομάκρυνση των προαναφερθέντων και τυχόν προσθέτων και χρωστικών, ώστε να παραμείνει, όσο είναι δυνατόν, μόνο πολυπροπυλένιο. Θα πραγματοποιηθεί μια σύγκριση της επίτευξης επαναληψιμότητας των χαρακτηρισμών χωρίς ταυτόχρονη υποβάθμιση, κατόπιν ομογενοποίησης με εκβολή και καθαρισμού.

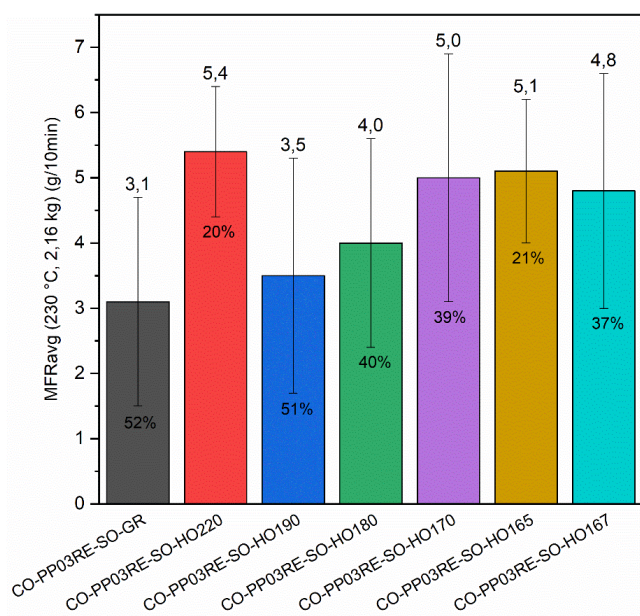
Τον καθαρισμό ανέλαβε το ερευνητικό κέντρο IVV Fraunhofer, πραγματοποιώντας τη διεργασία CreaSolv®, δηλαδή μια μέθοδο επιλεκτικής διάλυσης-επανακαταβύθισης. Το δείγμα παραλήφθηκε σε μορφή σκόνης και στην κωδικοποίησή του προστέθηκε το -CR.

MFR

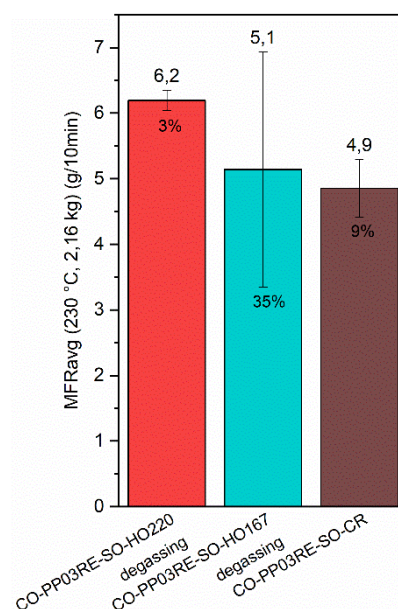
Αυτό το δείγμα ήταν το μόνο στο οποίο ο MFR ήταν μετρήσιμος και προτού εκβολής, στο αλεσμένο υλικό, με τιμή 3,1 g/10 min, αλλά με πολύ υψηλό σφάλμα (RSD=52%). Ακόμα και μετά την ανάμιξη, ωστόσο, ο δείκτης αυτός θεωρείται μη αξιόπιστος, διότι τα σφάλματα πολύ υψηλά (RSD \geq 20%), που δηλώνουν μη σταθερές ρεολογικές ιδιότητες στα διάφορα προφίλ και, επομένως, μη επιτυχή ομογενοποίηση. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, παρατηρήθηκε μεγάλη δυσκολία παραλαβής των τμημάτων, καθώς πολυμερικά είδη που δεν είχαν λιώσει στους 230 °C προκαλούσαν ανομοιόμορφη ροή από τη μήτρα του οργάνου και, κάποιες φορές, οδηγούσαν σε διακοπή αυτής, με αποτέλεσμα να μη λαμβάνεται η μέτρηση. Η ανομοιόμορφη αυτή ροή αιτιολογεί τα υψηλά σφάλματα σε όλα τα προφίλ, εκτός του CO-PP03RE-SO-HO220 υπό κενό, η οποία αποτελεί τη μοναδική μέτρηση που θεωρείται αντιπροσωπευτική, δηλαδή 6,2 g/10 min, καθώς κατέχει RSD=3%. Η τιμή του MFR κυμαίνεται από 3,5 έως 5,4 g/10 min στην εκβολή χωρίς κενό (Σχήμα 5.53) και από 5,1 έως 6,2 g/10 min στην εκβολή υπό κενό (Σχήμα 5.54). Δεν είναι δυνατή η εξαγωγή συμπεράσματος για τη ρεολογική συμπεριφορά και την υποβάθμιση αυτού του υλικού, επειδή οι τιμές λαμβάνουν μεγάλες διακυμάνσεις.

Στο CO-PP03RE-SO-CR, παρόλα αυτά, ο ρυθμός ροής τήγματος ήταν μετρήσιμος και αξιόπιστος, λαμβάνοντας τιμή 4,9 g/10 min με RSD=9%. Η τιμή είναι μειωμένη σε σχέση με αυτή του υψηλού προφίλ υπό κενό. Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί από το γεγονός ότι η μέτρηση του CO-PP03RE-SO-HO220 degassing περιλαμβάνει θέρμανση και τήξη του υλικού δύο φορές σε υψηλή θερμοκρασία, μία κατά την εκβολή και άλλη μία εντός του οργάνου μέτρησης. Αντίθετα, το CO-PP03RE-SO-CR τοποθετήθηκε στο όργανο σε μορφή σκόνης, όπου έλιωσε για πρώτη φορά, οπότε έρεε με πιο αργό ρυθμό.

Σε κάθε περίπτωση, πληρείται η προϋπόθεση του $MFR > 3,5$ g/10 min για τη διεργασία της έγχυσης προς τη μορφοποίηση φίλτρου αντλίας πλυντηρίου, εκτός του αλεσμένου υλικού με $MFR = 3,1$ g/10 min.



Σχήμα 5.53: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP03RE-SO κατόπιν άλεσης και στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής χωρίς κενό.



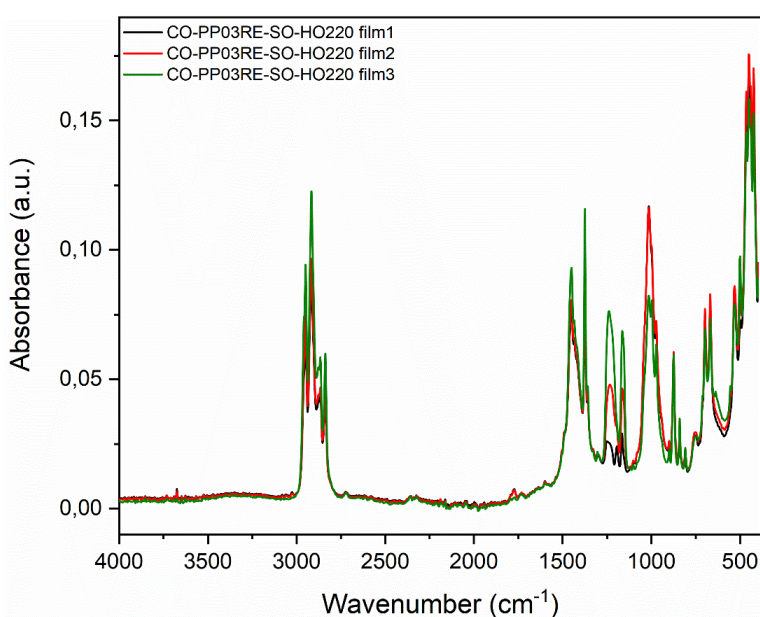
Σχήμα 5.54: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP03RE-SO στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής υπό κενό και κατόπιν CreaSolv®.

ATR-FTIR

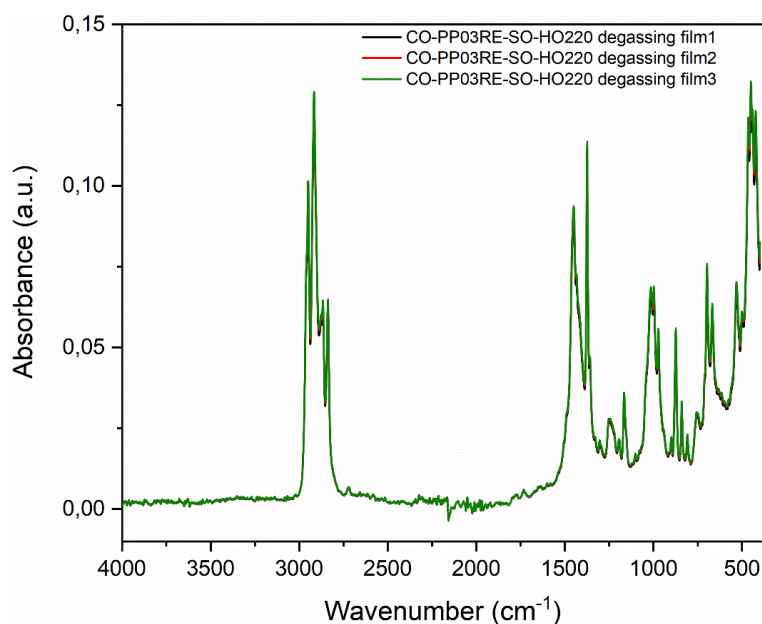
Πίνακας 5.13: Μέσο πάχος των φιλμ του CO-PP03RE-SO.

Προφίλ	Πάχος φιλμ (μm)
CO-PP03RE-SO-HO220	98,5 ± 11,7 (12%)
CO-PP03RE-SO-HO220 degassing	77,0 ± 1,7 (2%)
CO-PP03RE-SO-HO167	99,4 ± 8,1 (8%)
CO-PP03RE-SO-HO167 degassing	75,2 ± 5,8 (8%)
CO-PP03RE-SO-CR	79,1 ± 5,8 (7%)

Στο Σχήμα 5.55 απεικονίζεται το μέσο φάσμα καθενός από τα τρία φιλμ του CO-PP03RE-SO-HO220. Διακρίνονται αρκετές μεταβολές μεταξύ των τριών φασμάτων ως προς την ένταση των κορυφών. Ειδικά σε κυματαριθμούς 1250-1100 cm^{-1} η κορυφές είναι ελάχιστα διακριτές στην r1, ενώ αποκτούν τη μεγαλύτερη ένταση στην r2. Με εφαρμογή κενού (Σχήμα 5.56), από την άλλη, τα φάσματα επικαλύπτονται εντελώς, υποδεικνύοντας επιτυχημένη ομογενοποίηση.



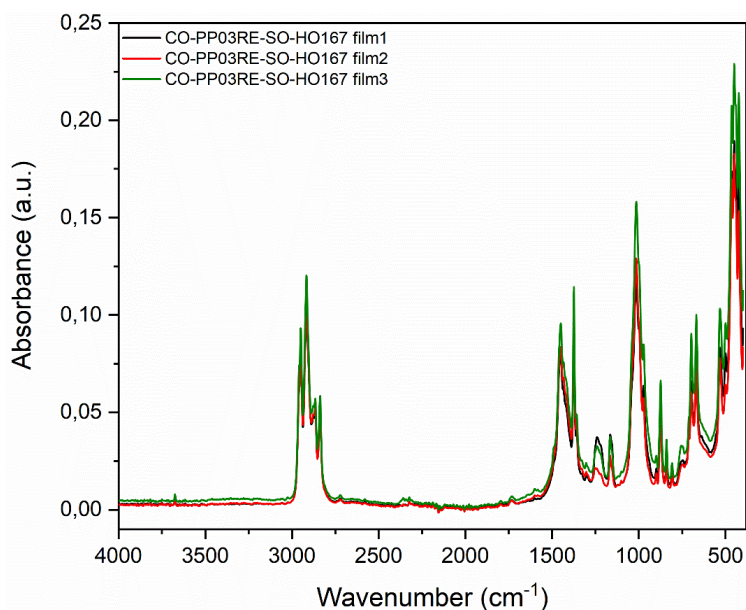
Σχήμα 5.55: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP03RE-SO-HO220.



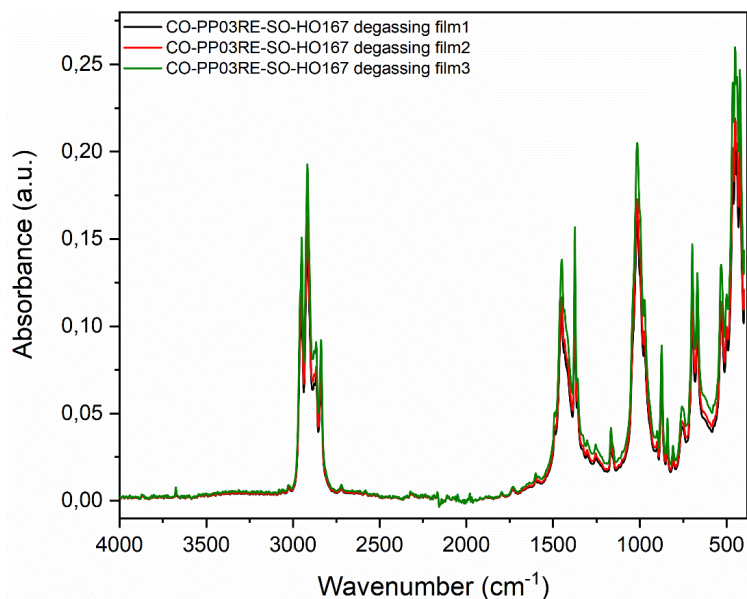
Σχήμα 5.56: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP03RE-SO-HO220 degassing.

Στο Σχήμα 5.57 απεικονίζονται τα μέσα φάσματα του CO-PP03RE-SO-HO167. Διακρίνονται μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ των φασμάτων, οι οποίες αφορούν στην ένταση των κορυφών, αλλά θεωρείται ότι υπάρχει ικανοποιητική

επαναληψιμότητα. Με εφαρμογή κενού (Σχήμα 5.58), τα φάσματα είναι ακόμη πιο επαναλήψιμα.

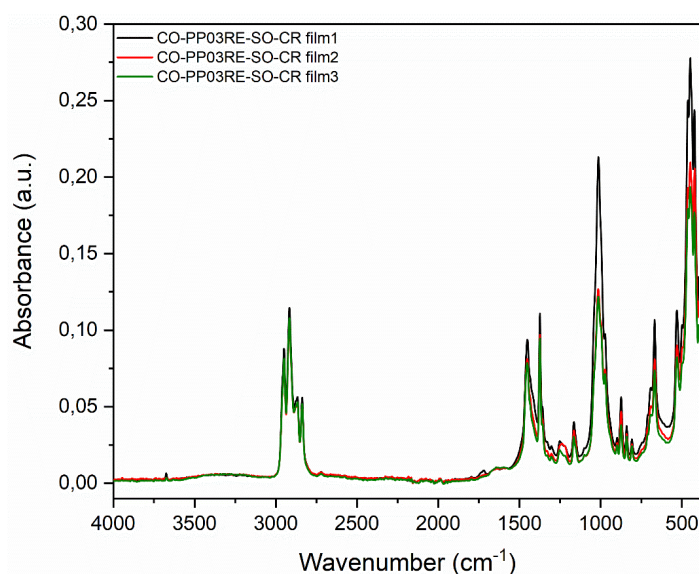


Σχήμα 5.57: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP03RE-SO-HO167.



Σχήμα 5.58: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP03RE-SO-HO167 degassing.

Στο Σχήμα 5.59 αποτυπώνονται τα μέσα φάσματα σε καθένα από τα τρία φιλμ του υλικού κατόπιν καθαρισμού με τη διεργασία CreaSoln®. Φαίνεται να είναι επαναλήψιμα, με μικρές διαφοροποιήσεις σε κυματαριθμούς μικρότερους από 1750 cm⁻¹.



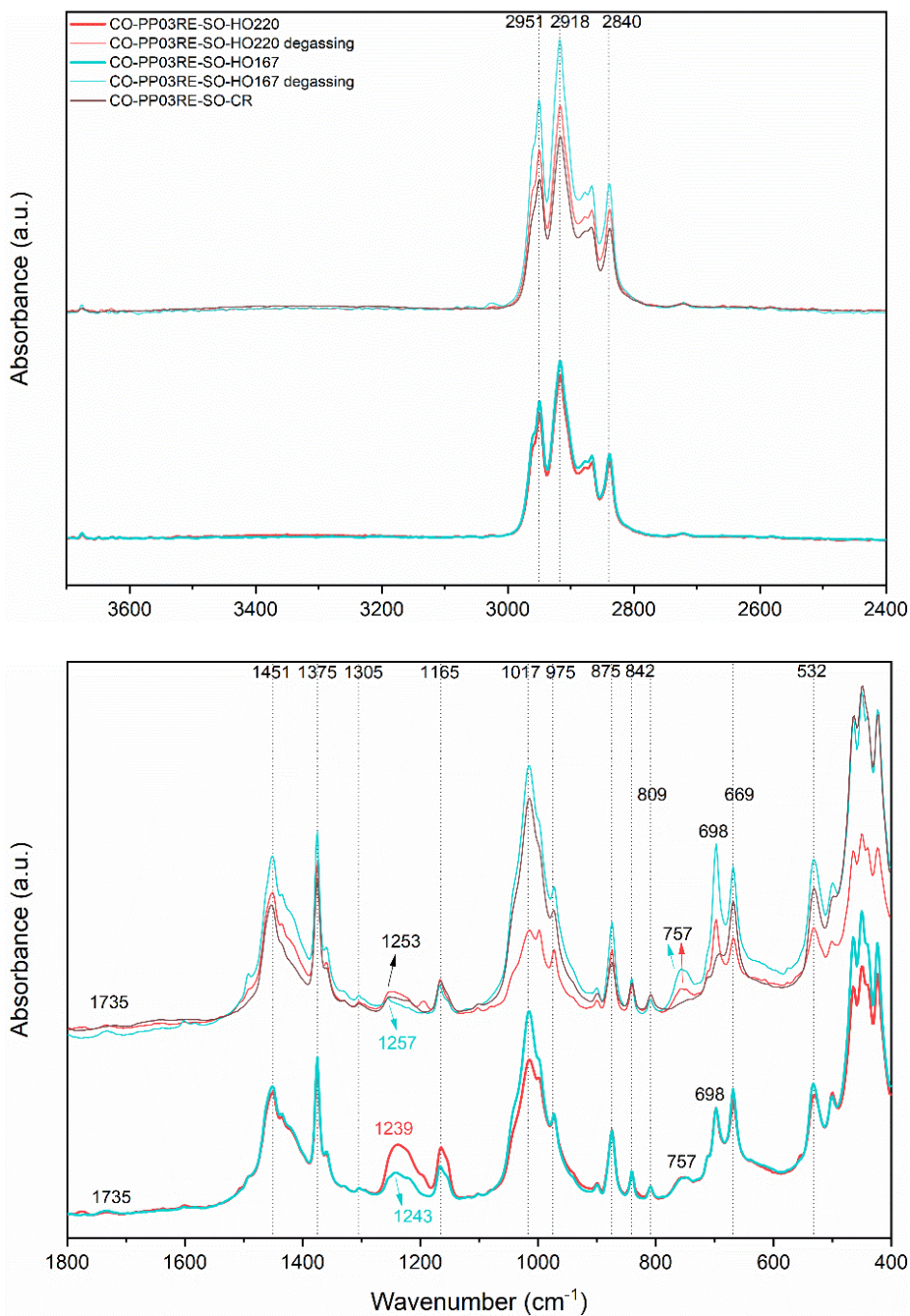
Σχήμα 5.59: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP03RE-SO-CR.

Στο Σχήμα 5.60 γίνεται μία σύγκριση μεταξύ των θερμοκρασιακών προφίλ, επιδεικνύοντας την επίδραση της θερμοκρασίας και του κενού στη χημική σύσταση. Επίσης, συγκρίνεται το CO-PP03RE-SO-CR με τα προφίλ υπό κενό. Οι εντοπισμένες κορυφές αναγράφονται στον Πίνακα 5.14.

Όσον αφορά στις καμπύλες που αντιστοιχούν στα προϊόντα εκβολής, το πλήθος των κορυφών που προκύπτουν από τις χημικές ομάδες του PP επιβεβαιώνουν ότι είναι το κυρίαρχο συστατικό στο δείγμα. Ωστόσο, για το PE κορυφές που εντοπίζονταν στα προηγούμενα ρεύματα, π.χ. $\sim 720\text{ cm}^{-1}$, δεν είναι εμφανείς σε αυτό το υλικό. Η κορυφή σε $\sim 1305\text{ cm}^{-1}$, επίσης, είναι πολύ χαμηλότερης έντασης, που οφείλεται στο χαμηλότερο ποσοστό του PE στο CO-PP03RE-SO, όπως διαπιστώθηκε από τον Πίνακα 4.4. Επιπλέον, εντοπίζεται μία κορυφή για καθένα από τα CaCO_3 και SiO_2 , σε 875 και 975 cm^{-1} , αντίστοιχα, εκ των οποίων η πρώτη είναι πιο έντονη σε σχέση με αυτή στα δύο προηγούμενα ρεύματα. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη συγκέντρωσή του πληρωτικού υλικού στο δείγμα, όπως επιβεβαιώνεται και από τον Πίνακα 4.5. Μια ακόμη έντονη κορυφή, που δεν ήταν εμφανής στα δύο προηγούμενα ρεύματα, διακρίνεται σε κυματαριθμό 1017 cm^{-1} , που προκύπτει πιθανότατα από δόνηση κάμψης εντός επιπέδου αρωματικού CH και αποδίδεται σε PC. Η κορυφή σε $1239\text{-}1253\text{ cm}^{-1}$ και προκύπτει από τη δόνηση τάσης C-O, η οποία μπορεί να αποδοθεί σε πιθανή ύπαρξη προϊόντων υποβάθμισης [2],[3]. Η συγκεκριμένη φαίνεται να είναι εντονότερη στα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό και ιδιαίτερα στο υψηλό. Ενδεχομένως η εφαρμογή κενού απομακρύνει τα πτητικά παραπροϊόντα. Παράλληλα, εντοπίζεται σε όλα τα θερμοκρασιακά προφίλ μια μικρή κορυφή σε κυματαριθμό 1735 cm^{-1} , η οποία είναι ενδεικτική της οξείδωσης καρβονυλίων (C=O). Αυτά αποτελούν προϊόντα υποβάθμισης, επομένως ανεξαρτήτως θερμοκρασίας η οποιαδήποτε επεξεργασία του υλικού αυτού προκαλεί υποβάθμιση, η οποία δε μεταβάλλεται με περαιτέρω αύξηση θερμοκρασίας [4]. Τέλος, αποτυπώνεται γενικότερα μια αύξηση της έντασης των κορυφών στο χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ, ειδικά με εφαρμογή κενού. Συγκεκριμένα, οι χαρακτηριστικές κορυφές του PP σε 2951 , 2918 , 2840 , 1451 και 1375 cm^{-1} έχουν μειωμένη ένταση στα υψηλά θερμοκρασιακά προφίλ, ιδίως υπό κενό, υποδηλώνοντας μια πιθανή σχάση των αλυσίδων του πολυπροπυλενίου [10].

Αναφορικά με το CO-PP03RE-SO-CR, παρά τον καθαρισμό του υλικού, φαίνεται να εντοπίζονται παρόμοιες κορυφές με αυτές των φασμάτων κατόπιν εκβολής. Ωστόσο, η κορυφή σε 757 cm^{-1} δεν εμφανίζεται, ενώ εκείνη σε 698 cm^{-1} είναι δύσκολα διακριτή, υποδεικνύοντας ότι το ABS ενδεχομένως να έχει απομακρυνθεί. Παρόλα αυτά, εντοπίζονται ακόμη οι κορυφές του PS, PC, CaCO_3 και SiO_2 με την ίδια ένταση όπως στα φάσματα χωρίς καθαρισμό. Η κορυφή, βέβαια, της οξείδωσης καρβονυλίων σε 1735 cm^{-1} δεν εμφανίζεται, εφόσον το υλικό δεν έχει υποβληθεί σε θερμική επεξεργασία μέσω εκβολής, άρα δεν εμφανίζονται προϊόντα υποβάθμισης. Εντούτοις, συγκριτικά με τα φάσματα των θερμοκρασιακών προφίλ υπό κενό, η ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών του PP που προαναφέρθηκαν είναι ακόμη πιο μειωμένη από του CO-PP03RE-SO-HO220 degassing. Επομένως, ίσως η CreaSolv® να προκάλεσε σχάση αλυσίδων του πολυμερούς, που όμως δεν επιβεβαιώνεται από την χαμηλότερη τιμή MFR ($4,9\text{ g}/10\text{ min}$) σε σύγκριση με του CO-PP03RE-SO-HO220 degassing ($6,2\text{ g}/10\text{ min}$).

Συμπερασματικά, στο υλικό αυτό η ομογενοποίηση φαίνεται να επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερο βαθμό κατόπιν ανάμιξης σε υψηλές θερμοκρασίες, εφόσον διακρίνεται καλύτερη επαναληψιμότητα. Όμως, η μείωση της έντασης των κορυφών υπέδειξε ότι στις θερμοκρασίες αυτές ενδεχομένως το απόβλητο να υποβαθμίζεται (σχάση αλυσίδων). Η εφαρμογή κενού, μάλιστα, αντί να βελτιώσει την ομογενοποίηση, συνεισφέρει παραπάνω στην παρουσία υποβάθμισης. Ταυτόχρονα, η διεργασία CreaSolv® φάνηκε να μην έχει καταφέρει να καθαρίσει το CO-PP03RE-SO, παρά μόνο στον ελάχιστο βαθμό, ενώ υπάρχει το ενδεχόμενο υποβάθμισης.



Σχήμα 5.60: Συγκριτικό διάγραμμα ATR-FTIR του CO-PP03RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό και κατόπιν CreaSolv®.

Πίνακας 5.14: Χημικές ενώσεις και χαρακτηριστικές δονήσεις που εντοπίστηκαν μέσω ATR-FTIR στο CO-PP03RE-SO [1],[2].

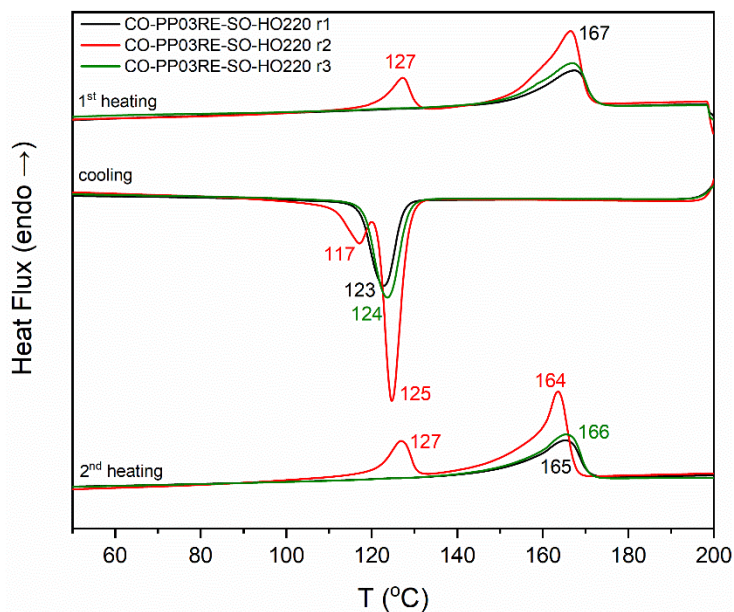
Χημική ένωση	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Χημική ομάδα και χαρακτηριστική δόνηση
PP	2951	-CH ₃ (ασύμμετρη δόνηση τάσης)
	2918	-C-H (δόνηση τάσης)
	2840	-C-H (δόνηση τάσης)
	1459	-CH- (δόνηση κάμψης)
	1375	-CH ₃ (συμμετρική δόνηση κάμψης)
	1165	C-C (ασύμμετρη δόνηση τάσης)
		-CH- (δόνηση σείσης)
		-CH ₃ (δόνηση αιώρησης)
	842	-CH- (δόνηση αιώρησης)
	809	C-C (δόνηση τάσης)
PE	2918	-C-H (δόνηση τάσης)
	1305	-CH ₃ (δονήσεις σείσης και συστροφής)
PS	532	Αρωματικός δακτύλιος (δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου)
ABS	757	Αρωματικό CH (δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου), =CH (δόνηση κάμψης)
	698	Αρωματικό CH (δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου)
PC	1017	Αρωματικό CH (δόνηση κάμψης εντός επιπέδου)
CaCO ₃	875	C-O από ασβεστίτη
SiO ₂	975	Si-O-(H-H ₂ O) (δόνηση κάμψης)

Θερμικές ιδιότητες

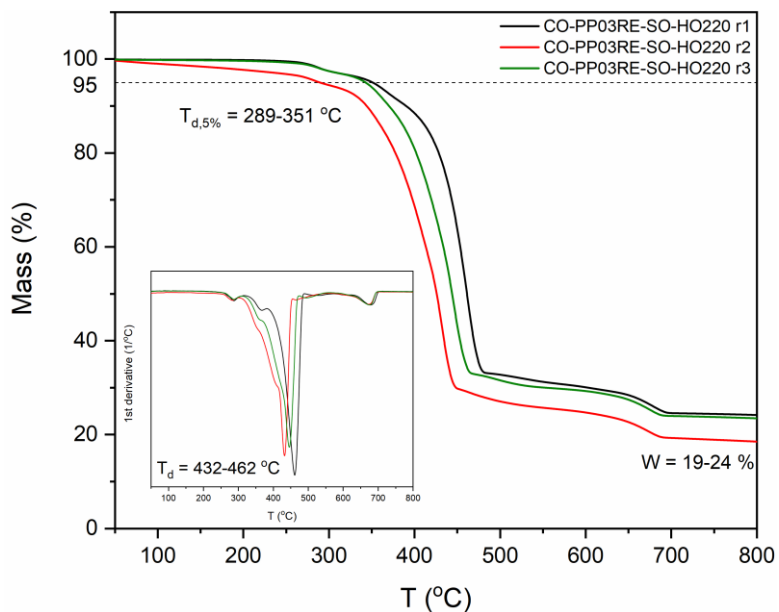
Στο Σχήμα 5.61 παρουσιάζεται η ανάλυση DSC στο CO-PP03RE-SO-HO220. Ενώ οι r2 και r3 είναι επαναλήψιμες, φαίνεται η r1 να αποκλίνει σημαντικά, με κύρια διαφοροποίηση ότι εμφανίζει δύο κορυφές τόσο κατά τη θέρμανση (127 και 164 °C) όσο και κατά την ψύξη (117 και 125 °C), ενώ οι υπόλοιπες εμφανίζουν μονάχα μία κορυφή σε κάθε περίπτωση. Επίσης, οι κορυφές αυτές είναι αρκετά έντονες, δηλαδή απορροφούν υψηλό ποσοστό θερμότητας ($\Delta H_{m,PP}=52,8$ J/g) και κατά την ψύξη, συγκεκριμένα, είναι πιο οξυμένες ($x_{c,PP}=29,1\%$). Παράλληλα, στο Σχήμα 5.62 του TGA για το ίδιο προφίλ, παρατηρείται και πάλι αρκετή ανομοιογένεια, εφόσον οι καμπύλες, όπως και οι ενδεικτικές θερμοκρασίες έχουν πολλές διαφορές μεταξύ τους ($T_{d,5\%}=289-351$ °C).

Στο ίδιο θερμοκρασιακό προφίλ υπό κενό, στο Σχήμα 5.63 του DSC οι αποκλίσεις δείχνουν να έχουν μειωθεί σε μεγάλο βαθμό, ιδίως κατά τη θέρμανση, ενώ μικρές μεταβολές μεταξύ των επαναλήψεων στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης παρατηρούνται κατά την ψύξη ($T_{c,PP}=122-126$ °C). Τα προαναφερθέντα επιβεβαιώνονται και από το Σχήμα 5.64, όπου θεωρείται πως οι τρεις επαναλήψεις δεν εμφανίζουν σημαντικές μεταβολές μεταξύ τους, καθιστώντας τη χρήση αντλίας κενού αποτελεσματική στην επίτευξη ικανοποιητικού βαθμού ομογενοποίησης σε υψηλές θερμοκρασίες ($T_{d,5\%}=346-355$ °C).

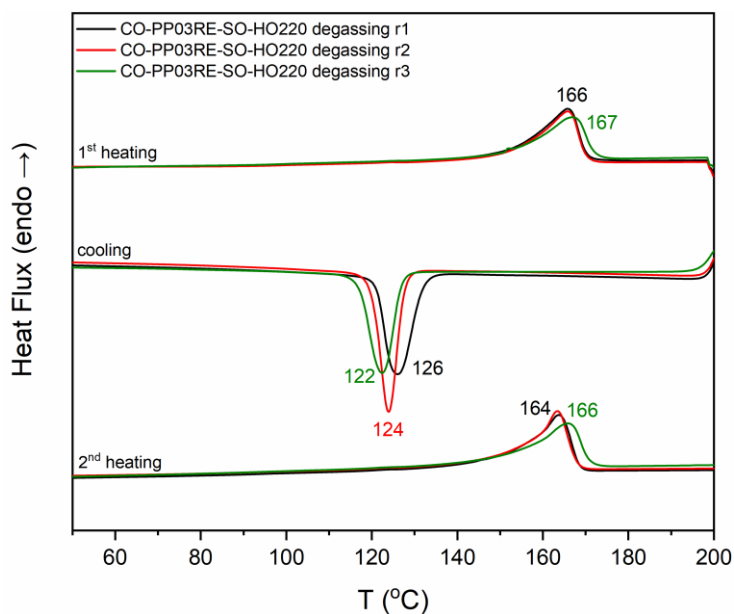
Αναφορικά με το CO-PP03RE-SO-HO167, στο Σχήμα 5.65, η πιο εμφανής διαφοροποίηση εμφανίζεται στην τρίτη επανάληψη, με μετατόπιση των κορυφών προς υψηλότερες T_m κατά τη θέρμανση (165 °C). Συγχρόνως η κορυφή της κρυστάλλωσης κατά την ψύξη έχει χαμηλότερη ένταση, επομένως η κρυσταλλικότητα του PP μειώνεται σε 19,5%. Επιπλέον, εντοπίζεται στην r3 μια υαλώδης μετάπτωση στους 110 °C, τόσο στην 1^η όσο και στη 2^η θέρμανση. Από την άλλη, στο Σχήμα 5.66 του TGA, οι τρεις καμπύλες θεωρούνται επαναλήψιμες, με μια μικρή μείωση του υπολείμματος κατά την πρώτη επανάληψη ($W=21\%$). Στο Σχήμα 5.67 του DSC, διακρίνεται και με την προσθήκη κενού διαφοροποίηση της r3, η οποία, εντούτοις, είναι λιγότερο εμφανής, με εξαίρεση την εμφάνιση μιας εξώθερμης κορυφής (κρυστάλλωσης), στους 137 °C κατά την 1^η θέρμανση. Κατά το αντίστοιχο TGA, ωστόσο, στο Σχήμα 5.68, διακρίνεται μια ταύτιση των τριών επαναλήψεων, ως απόδειξη μιας πιο επιτυχημένης ομογενοποίησης με προσθήκη αντλίας κενού κατά την ανάμιξη.



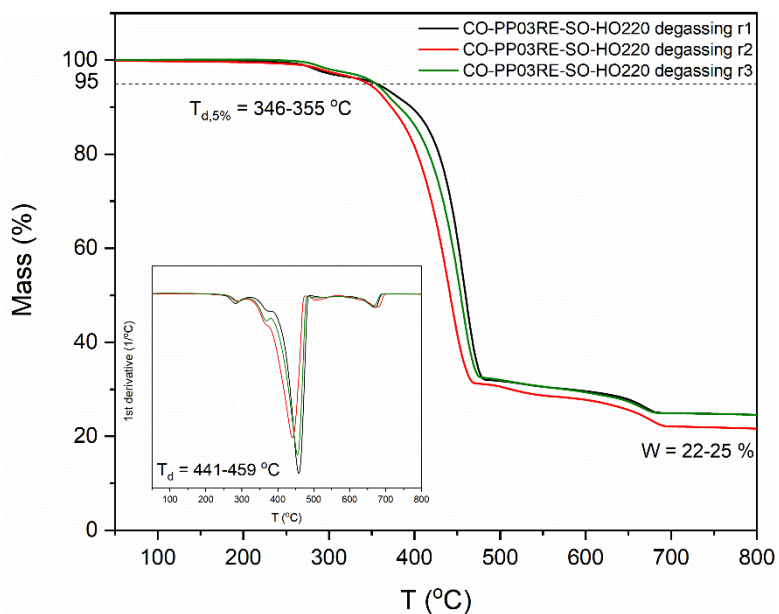
Σχήμα 5.61: Ανάλυση DSC του CO-PP03RE-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.



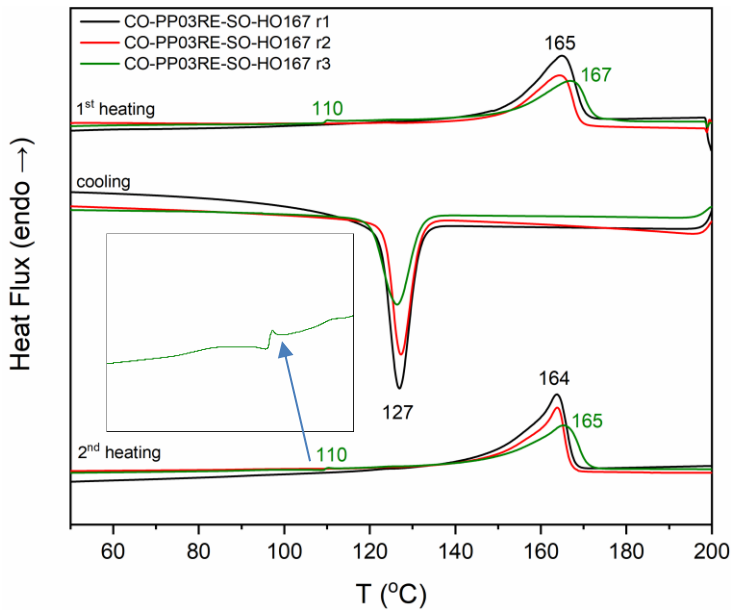
Σχήμα 5.62: Ανάλυση TGA του CO-PP03RE-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.



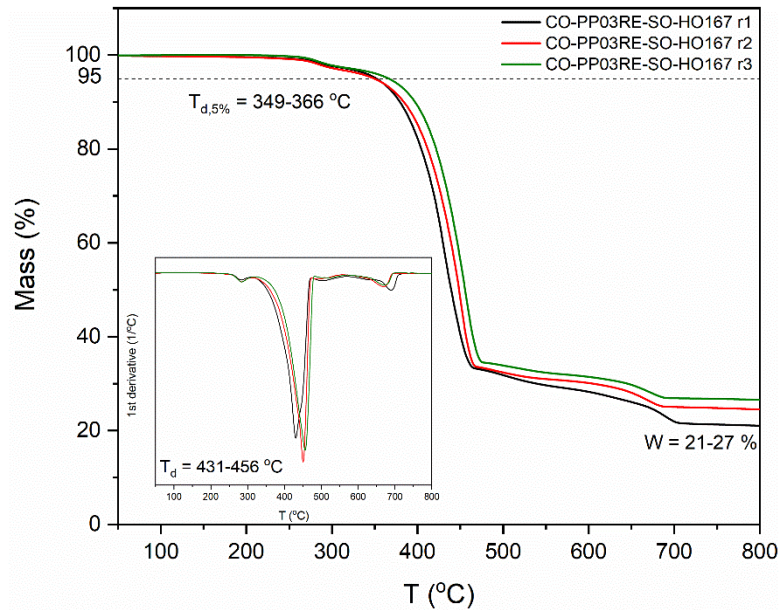
Σχήμα 5.63: Ανάλυση DSC του CO-PP03RE-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.



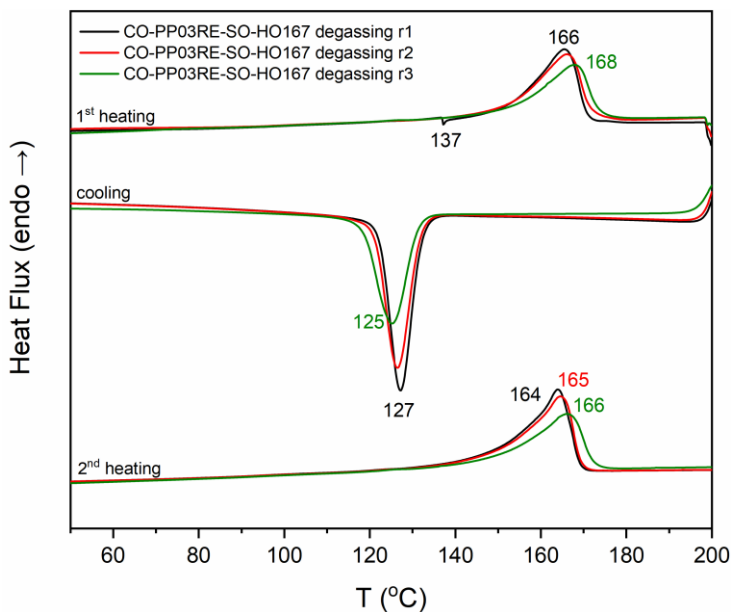
Σχήμα 5.64: Ανάλυση TGA του CO-PP03RE-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.



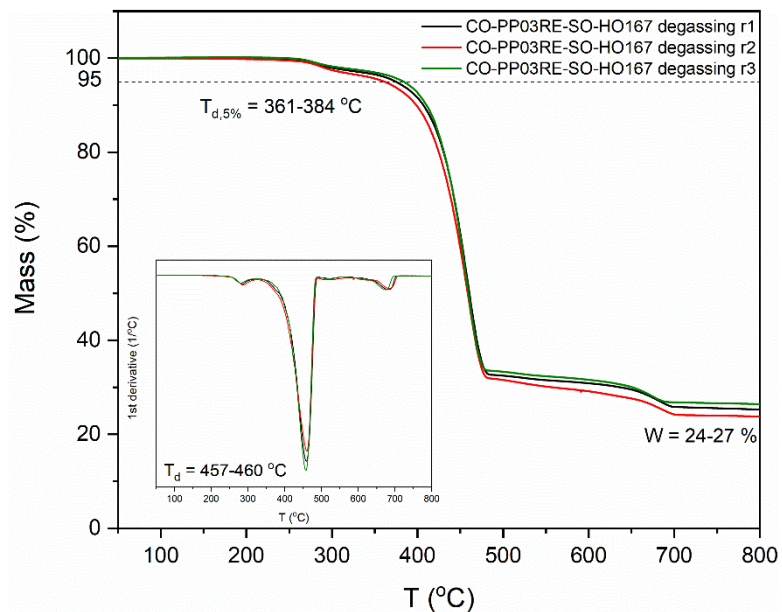
Σχήμα 5.65: Ανάλυση DSC του CO-PP03RE-SO-HO167 σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.66: Ανάλυση TGA του CO-PP03RE-SO-HO167 σε τρεις επαναλήψεις.



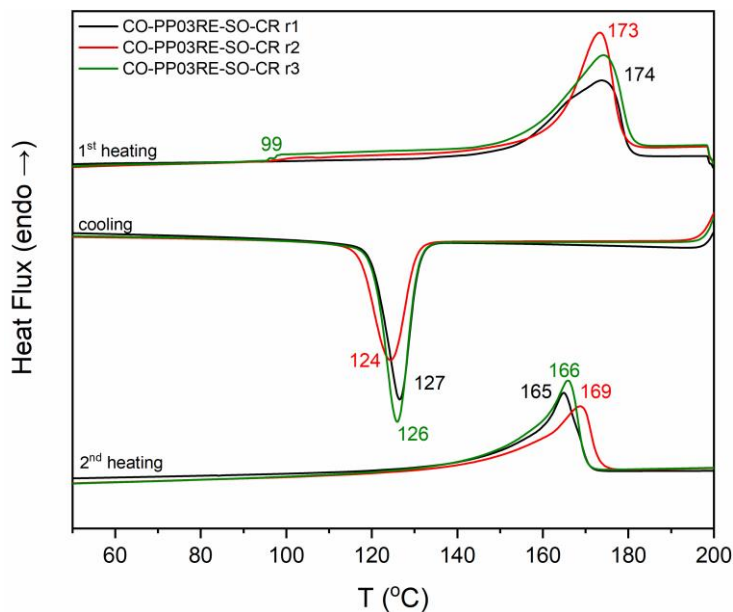
Σχήμα 5.67: Ανάλυση DSC του CO-PP03RE-SO-HO167 degassing σε τρεις επαναλήψεις.



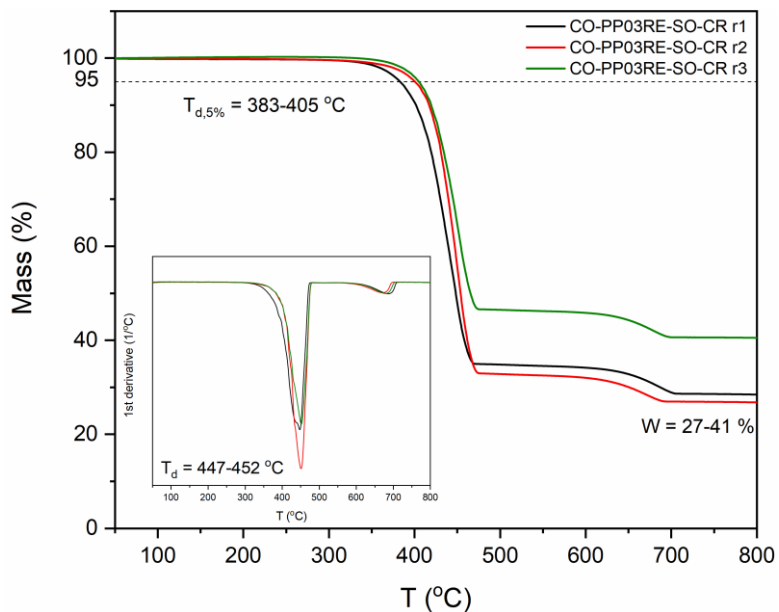
Σχήμα 5.68: Ανάλυση TGA του CO-PP03RE-SO-HO167 degassing σε τρεις επαναλήψεις.

Τέλος, στο Σχήμα 5.69 απεικονίζονται οι τρεις επαναλήψεις DSC του δείγματος κατόπιν της διεργασίας CreaSoln®. Παρά τον καθαρισμό μέσω διαλυτών, η εικόνα ενός καθαρού υλικού δε γίνεται αντιληπτή, καθώς οι καμπύλες δεν είναι επαναλήψιμες. Επίσης, μόνο στην r3 κατά την πρώτη θέρμανση παρουσιάζεται μια υαλώδης μετάπτωση στους 99 °C. Η ανομοιογένεια του CO-PP03RE-SO-CR είναι ορατή και στο Σχήμα 5.70 του TGA, διότι η τρίτη επανάληψη αποκλίνει

σημαντικά από τις r1 και r2, ιδίως ως προς το υπόλειμμα, το οποίο είναι πολύ υψηλότερο, δηλαδή 41% της αρχικής μάζας. Και σε αυτήν την περίπτωση διακρίνεται ο υψηλός βαθμός επίδρασης των επιμολύνσεων κατά την ανάλυση.



Σχήμα 5.69: Ανάλυση DSC του CO-PP03RE-SO-CR σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.70: Ανάλυση TGA του CO-PP03RE-SO-CR σε τρεις επαναλήψεις.

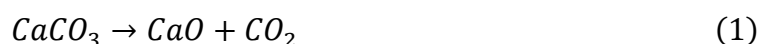
Στο Σχήμα 5.71 απεικονίζεται ο μέσος όρος των αναλύσεων DSC για το υψηλό και χαμηλό προφίλ με ή χωρίς κενό και στο Σχήμα 5.72 ο μέσος όρος των TGA θερμογραφημάτων. Επίσης, στο Σχήμα 5.73 και στο Σχήμα 5.74 παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι μέσοι όροι του υλικού κατόπιν της CreaSoln® συγκριτικά με τα προφίλ με απαερίωση. Θεωρώντας ότι για το συγκεκριμένο δείγμα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την επαναληψιμότητα και την υποβάθμιση αποδίδουν τα προφίλ υπό κενό, το CO-PP03RE-SO-CR θα συγκριθεί μόνο με αυτά, ώστε οι καμπύλες στα συγκεντρωτικά γραφήματα να είναι πιο διακριτές.

Ως προς τον χαρακτηρισμό του δείγματος, τόσο κατά τη θέρμανση όσο και κατά την ψύξη εμφανίζεται στο DSC κατά κύριο λόγο μία κορυφή, η οποία αποδίδεται στο PP. Το PE δεν παρουσιάζει κορυφή, γεγονός που οφείλεται στο χαμηλό ποσοστό του στο δείγμα σε σχέση με το PP και άλλα πολυμερικά υλικά, όπως αναγράφεται στους Πίνακες 4.2 και 4.4. Η μοναδική καμπύλη όπου γίνεται εμφανές το πολυαιθυλένιο είναι κατά την πρώτη επανάληψη του CO-PP03RE-

SO-HO220, που σημαίνει ότι στα συγκεκριμένα 10 mg που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση, υπήρχε συγκεντρωμένο PE, υποδεικνύοντας μη επιτυχή ομογενοποίηση του δείγματος. Ακόμη, κατά την τρίτη επανάληψη του προφίλ 6 χωρίς κενό, εντοπίζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης στους 110 °C, που, βάσει του Πίνακα 4.7 αντιστοιχεί σε PS ή ABS. Σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά, και τα δύο συστατικά περιέχονται σε μεγαλύτερο ποσοστό, οπότε είναι λογική η εμφάνισή τους στη θερμική ανάλυση. Το γεγονός, βέβαια, ότι δεν εμφανίζονται σε καμία άλλη επανάληψη είναι επίσης ενδεικτικό της μεγάλης ανομοιογένειας του δείγματος. Συνεχίζοντας, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (137 °C) που παρουσιάζεται κατά την πρώτη θέρμανση του CO-PP03RE-SO-HO167 degassing, δεν εμφανίζεται και κατά τη 2^η θέρμανση, οπότε πιθανότατα οφείλεται στο ότι οι αλυσίδες καθώς θερμαίνονται, αν αυτό πραγματοποιηθεί με γρήγορο ρυθμό, πριν τηχθούν αποκτούν κινητικότητα και αναδιπλώνονται, εκλύοντας ενέργεια. Τέλος, στο υψηλό θερμοκρασιακό προφίλ, με ή χωρίς κενό, η παρατήρηση της μειωμένης θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (124 °C) σε σύγκριση με το χαμηλό προφίλ (126 °C), ίσως να υποδεικνύει τον εντοπισμό μικρότερης συγκέντρωσης σε HDPE, αφού αύξηση αυτής επιφέρει και αύξηση της T_c του PE σε καθαρά δυαδικά μίγματα PP/HDPE [7]. Ταυτόχρονα, βάσει της αυξημένης ΔH_c του CO-PP03RE-SO-HO220, η κρυσταλλικότητα του PE είναι μεγαλύτερη (29,1%), επειδή σε μήτρα πολυπροπυλενίου η ύπαρξη LDPE ή/και HDPE επιφέρει αύξηση της κρυσταλλικότητας [6].

Αναφορικά με το καθαρισμένο δείγμα, παρατηρείται κατά την ανάλυση η εμφάνιση μίας κορυφής κατά τη θέρμανση και κατά την ψύξη, ενώ η $T_g=99$ °C, που αποδίδεται πιθανότητα σε PS, στην τρίτη επανάληψη, εμφανίζεται μόνο κατά την πρώτη θέρμανση, άρα δε θεωρείται αξιοσημείωτη. Δεδομένου ότι στην πλειοψηφία των προηγούμενων αναλύσεων του ίδιου δείγματος εμφανιζόταν επίσης μία κορυφή, δεν εξάγεται σαφές συμπέρασμα ως προς το αν έχει επιτευχθεί απομάκρυνση του PE. Με βάση και το ATR-FTIR, το ποσοστό του PE μειώθηκε ελάχιστα. Ωστόσο, μια μικρή αύξηση της T_m (167 °C) ίσως αποτελεί ένδειξη μείωσης του περιεχόμενου PE, αφού βιβλιογραφικά μια μείωση του τελευταίου οδηγεί σε αύξηση της T_m του PP σε καθαρά δυαδικά μίγματα PP/PE [11].

Κατά την ανάλυση TGA, παρατηρείται πως το δείγμα εμφανίζει αποικοδόμηση κυρίως σε τρία στάδια, ενώ ανά περιπτώσεις εμφανίζονται και τέσσερα ή πέντε. Το πρώτο στάδιο σε όλες τις αναλύσεις παρουσιάζεται πριν το $T_{d,5\%}$ και γύρω στους 285 °C, άρα η απώλεια μάζας γίνεται σημαντική σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η απώλεια μάζας σε θερμοκρασίες έως 200 °C οφείλονται σε εναπομένονσα υγρασία, υπολειπόμενους διαλύτες, πρόσθετα μικρού μοριακού βάρους, ολιγομερή ή και προϊόντα χημικών αντιδράσεων που εξατμίζονται, όπως το νερό [12]. Τα δύο επόμενα στάδια τοποθετούνται ελάχιστα πριν, ταυτόχρονα ή αμέσως μετά το μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας και κατά συνέπεια, δεν είναι πάντοτε εύκολα διακριτά. Η αποικοδόμηση στο $T_{d,max}$ (446-459 °C) οφείλεται στο πολυμερικό κλάσμα του υλικού, ενώ το τελευταίο στάδιο (671-680 °C) αντιστοιχεί στη θερμική διάσπαση του πληρωτικού υλικού, κυρίως $CaCO_3$, όπως είχε προσδιορισθεί στον Πίνακα 4.5. Η χημική αντίδραση διάσπασης ακολουθείται από παραγωγή αέριου CO_2 , το οποίο απομακρύνεται, οδηγώντας σε απώλεια μάζας [13]:



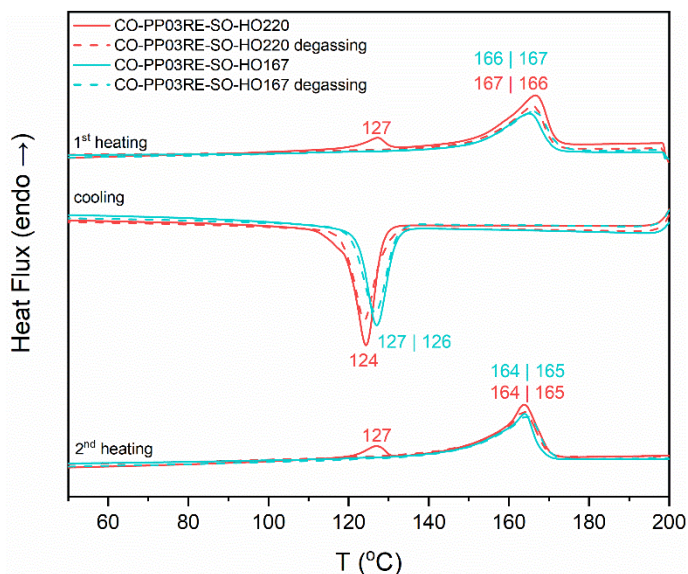
Η ύπαρξη του υλικού πλήρωσης και άλλων ανόργανων σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τα δύο προηγούμενα υλικά, οδηγούν σε αισθητή αύξηση του υπολείμματος της ανάλυσης σε σύγκριση με τα άλλα υλικά (W=22,5-25,4 %). Γενικά, τα διαφορετικά στάδια αποικοδόμησης αποδεικνύουν την ανομοιογένεια του δείγματος, λόγω της ποικιλόμορφης σύστασής του.

Στο καθαρισμένο δείγμα, ενώ θα ήταν αναμενόμενο να έχουν απομακρυνθεί τα διάφορα πρόσθετα, πληρωτικά και ανόργανα υλικά, στο TGA αποτυπώνεται και πάλι ένα δεύτερο στάδιο αποικοδόμησης, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Η βελτίωση που κατάφερε να προσφέρει η διάλυση-επανακαταβύθιση στο CO-PP03RE-SO φαίνεται να είναι η μείωση διάφορων ολιγομερών, πτητικών προϊόντων υποβάθμισης, υγρασίας κ.τ.λ., που επιβεβαιώνεται από τη μείωση των σταδίων απώλειας μάζας σε δύο: ένα για την πολυμερική μάζα και ένα για το υλικό πλήρωσης. Βάσει και του ATR-FTIR, το $CaCO_3$ και το SiO_2 εντοπίστηκαν και στο φάσμα του CO-PP03RE-SO-CR.

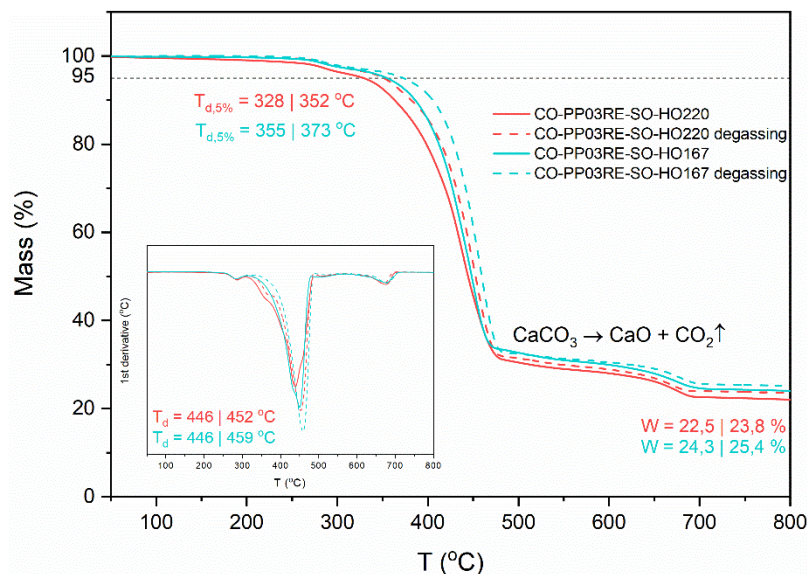
Ως προς την ύπαρξη υποβάθμισης, στο συγκριτικό γράφημα DSC, πέραν της κορυφής που εμφανίζεται στους 127 °C στο CO-PP03RE-SO-HO220 χωρίς κενό,

οι καμπύλες δε διαφοροποιούνται σημαντικά, ειδικά αν ληφθεί υπόψη ότι η απόκλιση αυτή οφείλεται στην πρώτη επανάληψη του συγκεκριμένου προφίλ όπου υπήρχαν δύο κορυφές (Σχήμα 5.61). Μετά το υπολογισμό του μέσου όρου, η κορυφή στο συγκεκριμένο προφίλ στους 117 °C κατά την ψύξη δεν είναι διακριτή. Επιπλέον, όσον αφορά στις κορυφές του PP, παρουσιάζεται στα υψηλά θερμοκρασιακά προφίλ μια μετατόπιση της T_c μικρότερες θερμοκρασίες, δηλαδή 124 °C. Συγχρόνως, παρατηρείται ότι με υπολογισμό του μέσου όρου των καμπυλών δεν εμφανίζονται πλέον οι επιπλέον T_g και T_c κατά τη θέρμανση, που είχαν γίνει ορατές κατά την ανάλυση επαναληψιμότητας των χαμηλών προφίλ. Στο TGA αποτυπώνονται μεταβολές των καμπυλών μεταξύ υψηλών και χαμηλών προφίλ. Ειδικότερα, παρατηρείται ότι η καμπύλη του CO-PP03RE-SO-HO220, παρουσιάζει αποικοδόμηση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($T_{d,5\%}=328$ °C), γεγονός που μπορεί να υποδηλώνει πως πτητικά παραπροϊόντα υποβάθμισης είναι αυξημένα κατά την ανάμιξη σε χαμηλές θερμοκρασίες με ταυτόχρονη εφαρμογή κενού. Συγκεκριμένα, όταν το PP αποικοδομείται παράγει μικρότερες αλυσίδες (ολιγομερή), με αποτέλεσμα να επιτρέπεται η κινητικότητα αυτών με λιγότερη απαίτηση ενέργειας, όπως θερμότητα [9]. Επομένως, η αποικοδόμηση σε χαμηλότερη θερμοκρασία στο TGA, δίνει την πιθανότητα να εμφανίζεται υποβάθμιση κατά την ομογενοποίηση αυτού του δείγματος, όταν αυτή διεξάγεται σε υψηλές θερμοκρασίες.

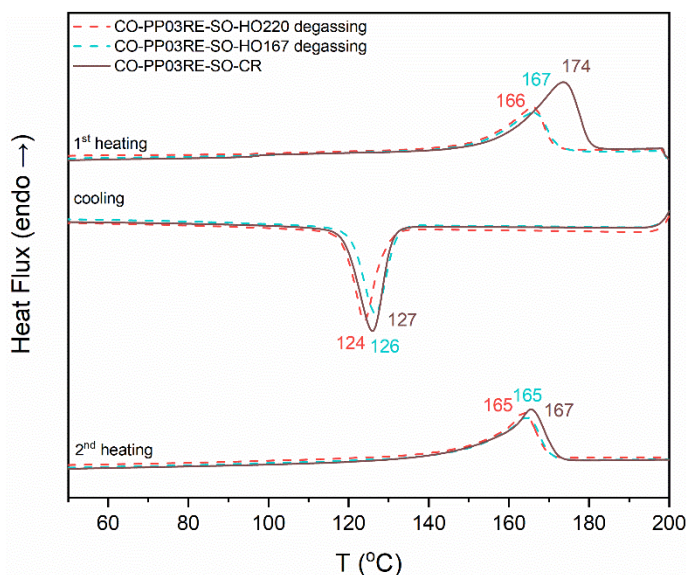
Περνώντας στο CO-PP03RE-SO-CR, στο Σχήμα 5.73 του DSC αποτυπώνεται μια μικρή μετατόπιση των κορυφών προς υψηλότερες θερμοκρασίες ($T_c=127$ °C, $T_m=167$ °C), ωστόσο οι καμπύλες είναι αρκετά παρόμοιες, υποδηλώνοντας πως δεν έχει πραγματοποιηθεί κάποια υποβάθμιση που να συνεπάγεται μείωση κρυσταλλικότητας. Στο Σχήμα 5.74 παρατηρούνται διαφορές στις θερμοκρασίες αποικοδόμησης ($T_{d,5\%}=396$ °C) και περισσότερο στην ποσότητα υπολείμματος ($W=32\%$), δηλαδή μετά τον καθαρισμό το δείγμα έχει λιγότερη απώλεια μάζας, επομένως υλικά ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες είναι αυξημένα. Η διαφοροποίηση, βέβαια, αυτή δεν είναι σίγουρο ότι δίνει κάποια ένδειξη ως προς την υποβάθμιση, εφόσον οφείλεται στην r3 του Σχήματος 5.70.



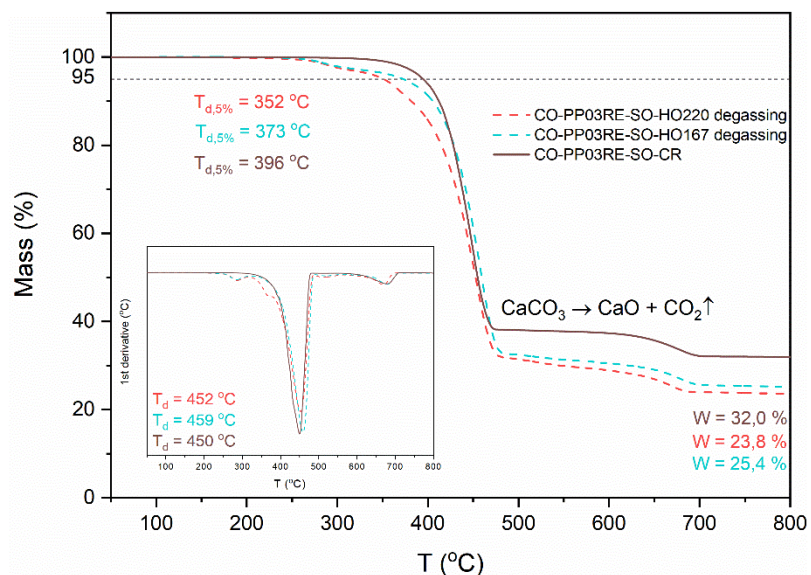
Σχήμα 5.71: Συγκριτικό διάγραμμα DSC του CO-PP03RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.



Σχήμα 5.72: Συγκριτικό διάγραμμα TGA του CO-PP03RE-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.



Σχήμα 5.73: Συγκριτικό διάγραμμα DSC του CO-PP03RE-SO-CR με τα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.



Σχήμα 5.74: Συγκριτικό διάγραμμα TGA του CO-PP03RE-SO-CR με τα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.

Στους Πίνακες 5.15 και 5.16 αναγράφονται όλες οι θερμικές ιδιότητες για τα συστατικά που εντοπίζονται. Οι τιμές που δεν περιλαμβάνουν σφάλμα αντιστοιχούν σε ευρήματα μίας μόνο επανάληψης, ενώ κάποιες τιμές αντιστοιχούν σε δύο από τις τρεις επαναλήψεις.

Βάσει των παραπάνω παρατηρήσεων και των σφαλμάτων από τους πίνακες, θεωρείται ότι για αυτό το δείγμα οι υψηλότερες θερμοκρασίες ανάμιξης δεν καταλήγουν σε πιο ικανοποιητική ομογενοποίηση συγκριτικά με τις χαμηλότερες, ενώ, παράλληλα, υπάρχει η πιθανότητα παραγωγής προϊόντων αποικοδόμησης που γίνονται αντιληπτά από τα πολλαπλά στάδια απώλειας μάζας κατά το TGA. Σε κάθε περίπτωση, η εφαρμογή απαερίωσης προσφέρει πιο ικανοποιητική ομογενοποίηση. Συνολικά, τα πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα αποδίδει η ανάμιξη σε χαμηλές θερμοκρασίες με αντλία κενού, εφόσον τα πτητικά προϊόντα αποικοδόμησης δεν εμφανίζονται στο TGA και η επαναληψιμότητα καθ' όλη τη θερμική ανάλυση είναι εμφανής. Παράλληλα, η CreaSolv® δε δείχνει να αποδίδει αξιοσημείωτη βελτίωση της θερμικής συμπεριφοράς του υλικού τόσο σε σχέση με την επαναληψιμότητα όσο και με την απομάκρυνση προσμίξεων και επιμολύνσεων. Δικαιολογημένα, παρόλα αυτά, δεν είναι υψηλή η αποδοτικότητα της τεχνικής, όταν εφαρμόζεται σε ένα τόσο επιμολυσμένο δείγμα.

Πίνακας 5.15: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης DSC του CO-PP03RE-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.

Προφίλ	T _g (°C)	T _c (PE) (°C)	x _c (PE) (%)	T _m (PE) (°C)	T _c (PP) (°C)	x _c (PP) (%)	T _m (PP) (°C)
CO-PP03RE-SO-HO220	-	117	5,9	127	124 ± 1	23,0 ± 5,5	165 ± 1
CO-PP03RE-SO-HO220 degassing	-	-	-	-	124 ± 2	20,1 ± 0,7	164 ± 1
CO-PP03RE-SO-HO167	110	-	-	-	127 ± 0	20,2 ± 5,2	164 ± 1
CO-PP03RE-SO-HO167 degassing	-	-	-	-	126 ± 1	20,6 ± 1,9	165 ± 1
CO-PP03RE-SO-CR	-	-	-	-	126 ± 1	24,9 ± 2,4	167 ± 2

Πίνακας 5.16: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης TGA του CO-PP03RE-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.

Προφίλ	T _{d1} (°C)	T _{d,5%} (°C)	T _{d2} (°C)	T _{d, max} (°C)	T _{d3} (°C)	T _{d, filler} (°C)	Υπόλειμμα (%)
CO-PP03RE-SO-HO220	286 ± 3	328 ± 34	367	446 ± 15	494	675 ± 3	22,5 ± 2,9
CO-PP03RE-SO-HO220 degassing	288 ± 4	352 ± 5	369	452 ± 9	508	671 ± 5	23,8 ± 1,7
CO-PP03RE-SO-HO167	284 ± 0	355 ± 9	-	446 ± 13	504 ± 16	676 ± 12	24,3 ± 2,7
CO-PP03RE-SO-HO167 degassing	284 ± 3	373 ± 11	-	459 ± 1	-	680 ± 5	25,4 ± 1,3
CO-PP03RE-SO-CR	-	396 ± 12	-	450 ± 2	-	679 ± 8	32,0 ± 7,5

5.2.2. Ρεύμα αποβλήτων SDA/ICT

5.2.2.1. CO-PP01SD-SO

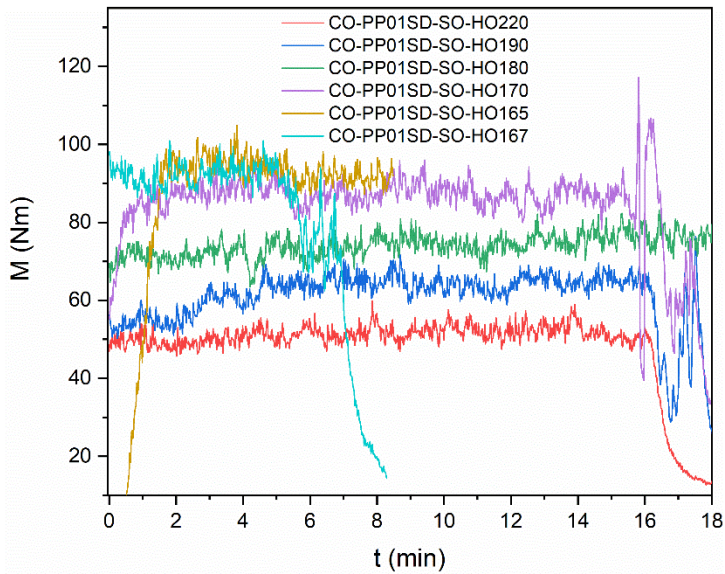
Ανάμιξη

Στο δείγμα αυτό ήταν εφικτή η εκτέλεση και των έξι προφίλ εκβολής του Πίνακα 4.6. Η όλη διαδικασία χαρακτηρίστηκε ομαλή κατά τη διεξαγωγή της, πέραν κάποιων μικρών δυσκολιών όπως η εμφάνιση ανομοιομορφίας στη ροή και ασυνεχειών στο εκβαλλόμενο υλικό, οι οποίες όμως ήταν ελάχιστες. Μάλιστα, με προσθήκη αντλίας κενού, η διεργασία διευκολύνθηκε ακόμα παραπάνω. Η συμπεριφορά αυτή ήταν αναμενόμενη, λόγω της καθαρότητας του δείγματος, ενώ οι όποιες δυσχέρειες οφείλονται σε τυχόν μικρή συσσώρευση κάποιας πολυμερικής πρόσμιξης συνοδευόμενη από σωματίδια πληρωτικού υλικού και άλλων ανόργανων από τον Πίνακα 4.5.

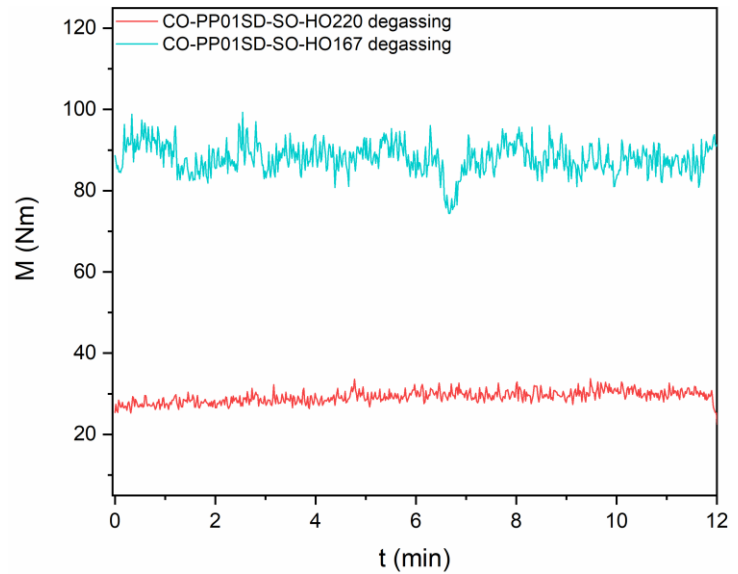
Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι συνθήκες εκβολής. Αναφορικά με τις ροπές (Σχήμα 5.75, Σχήμα 5.76), παρουσιάζονται μικρά σφάλματα ($RSD < 7\%$), γεγονός που δηλώνει σταθερότητα ροής κατά τη διεργασία. Ωστόσο, σαν μέση τιμή η ροπή αυξάνεται όσο οι θερμοκρασίες μειώνονται, υποδεικνύοντας την αρνητική επίδραση των άτηκτων πολυμερών στο εκβαλλόμενο προϊόν. Με εφαρμογή κενού η διαδικασία διευκολύνεται σημαντικά, εφόσον η τιμή της αναπτυσσόμενης ροπής μειώνεται, ιδίως στο υψηλό θερμοκρασιακό προφίλ, όπου αποκτά τη μικρότερη τιμή της ($29,2 \pm 9,5 \text{ Nm}$). Αναφορικά με τις πιέσεις (Σχήμα 5.77, Σχήμα 5.78), παρατηρούνται επίσης μικρά σφάλματα ($RSD < 11\%$) και ως προς τη μέση τιμή, οι πιέσεις είναι μικρότερες στις υψηλές θερμοκρασίες. Η εφαρμογή απαερίωσης δίνει, και αυτήν την περίπτωση, μείωση της αντίστοιχης τιμής.

Πίνακας 5.17: Μέση ροπή, πίεση και θερμοκρασία τήξης του CO-PP01SD-SO ανά τα διάφορα προφίλ.

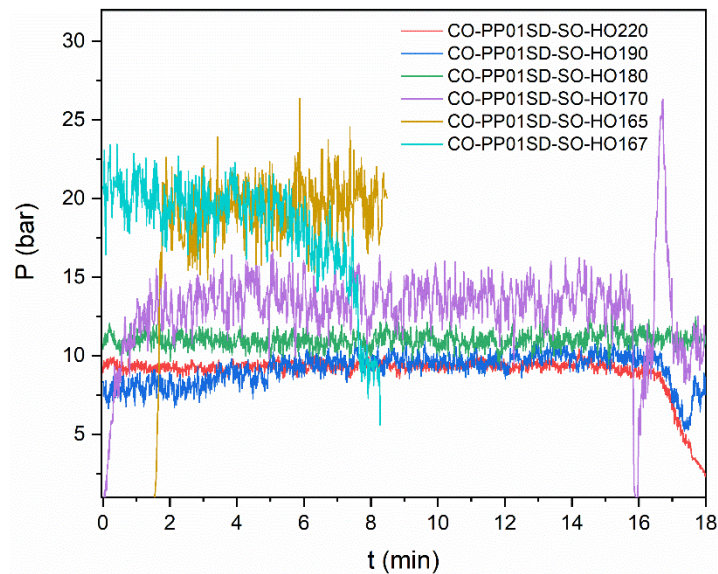
Προφίλ	Συνθήκες εκβολής		
	M_{avg} (N·m)	P_{avg} (bar)	T_{melt} (°C)
CO-PP01SD-SO-HO220	51,2 ± 2,2 (4%)	9,3 ± 0,3 (3%)	240,6 ± 0,5 (0,2%)
CO-PP01SD-SO-HO220 degassing	29,2 ± 9,5 (5%)	6,7 ± 0,3 (5%)	238,7 ± 0,4 (0,2%)
CO-PP01SD-SO-HO190	62,4 ± 4,3 (7%)	9,3 ± 0,9 (9%)	204,9 ± 1,1 (0,5%)
CO-PP01SD-SO-HO180	74,2 ± 3,2 (4%)	11,0 ± 0,5 (5%)	193,5 ± 0,6 (0,3%)
CO-PP01SD-SO-HO170	87,0 ± 5,7 (7%)	13,4 ± 1,3 (10%)	181,9 ± 0,7 (0,4%)
CO-PP01SD-SO-HO165	93,4 ± 3,2 (3%)	19,5 ± 1,8 (9%)	177,3 ± 0,9 (0,5%)
CO-PP01SD-SO-HO167	92,0 ± 3,3 (4%)	19,0 ± 2,0 (11%)	176,5 ± 0,4 (0,2%)
CO-PP01SD-SO-HO167 degassing	87,7 ± 4,2 (5%)	18,3 ± 1,6 (9%)	175,3 ± 0,6 (0,3%)



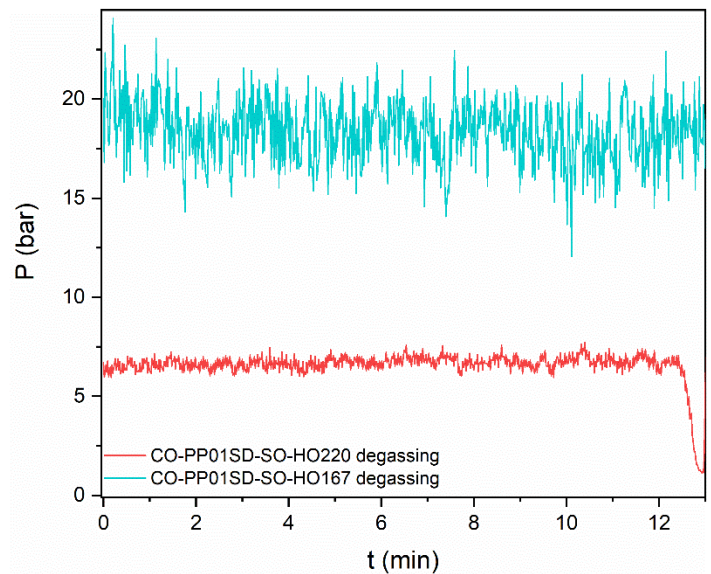
Σχήμα 5.75: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP01SD-SO συναρτήσεϊ του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.



Σχήμα 5.76: Μεταβολή της ροπής κατά την εκβολή του CO-PP01SD-SO συναρτήσεϊ του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.



Σχήμα 5.77: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP01SD-SO συναρτήσεϊ του χρόνου στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ χωρίς κενό.



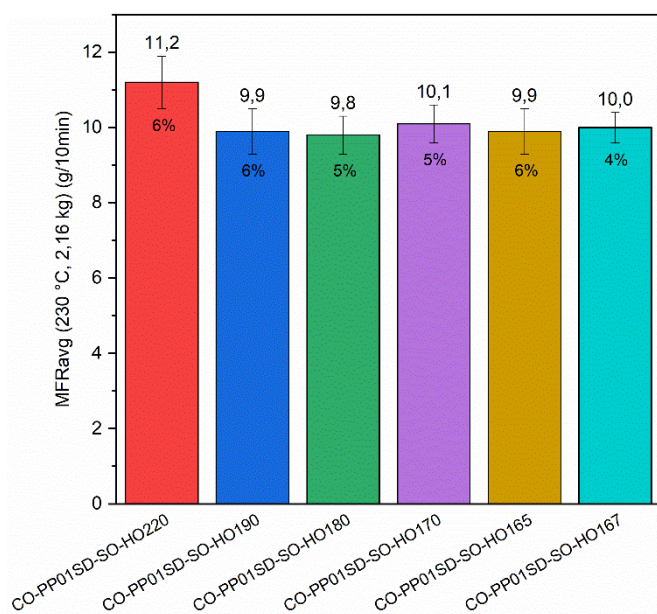
Σχήμα 5.78: Μεταβολή της πίεσης κατά την εκβολή του CO-PP01SD-SO συναρτήσεϊ του χρόνου στα θερμοκρασιακά προφίλ υπό κενό.

MFR

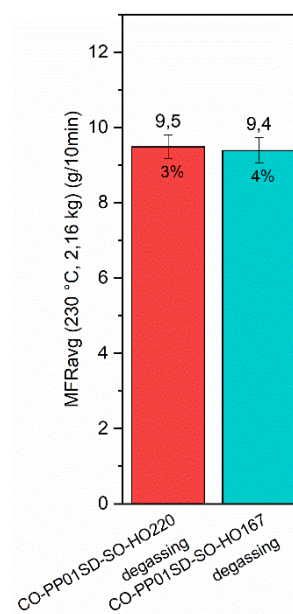
Ο MFR μετρήθηκε και σε αυτό το υλικό μόνο κατόπιν εκβολής, καθώς το αλεσμένο υλικό παρουσίαζε ασυνεχή ροή. Μετά την ανάμιξη, ο δείκτης αυτός χαρακτηρίζεται ως μετρήσιμος αλλά και αξιόπιστος, διότι τα σφάλματα ήταν μικρά ($RSD \leq 6\%$), γεγονός που δίνει μια πρώτη ένδειξη ομογενοποίησης. Η τιμή

του MFR κυμαίνεται από 9,8 έως 11,2 g/10 min στην εκβολή χωρίς κενό (Σχήμα 5.79) και από 9,4 έως 9,5 g/10 min στην εκβολή υπό κενό (Σχήμα 5.80), επομένως με εφαρμογή κενού ο MFR δείχνει να μειώνεται. Γενικά, η ρεολογική του συμπεριφορά δε διαφοροποιείται σημαντικά με μεταβολή της θερμοκρασίας και με απομάκρυνση αερίων, με μία μικρή αύξηση στο προφίλ 1 χωρίς κενό, συνεπώς υπάρχει μια πιθανότητα υποβάθμισης σε υψηλή θερμοκρασία, η οποία θα αξιολογηθεί με βάση τους χαρακτηρισμούς.

Σε κάθε περίπτωση πληρείται η προϋπόθεση του $MFR > 3,5$ g/10 min για τη μορφοποίηση προς φίλτρο αντλίας πλυντηρίου.



Σχήμα 5.79: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP01SD-SO στα διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής χωρίς κενό.



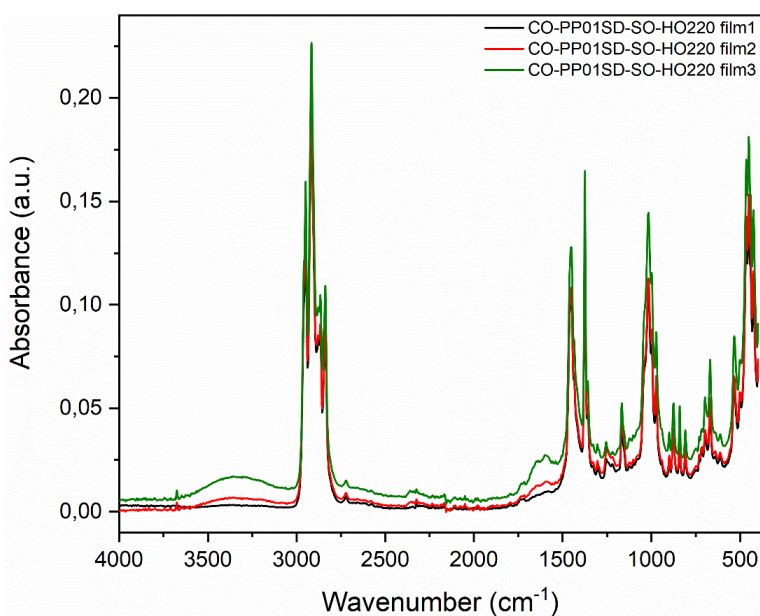
Σχήμα 5.80: Ρυθμός ροής τήγματος του CO-PP01SD-SO στα θερμοκρασιακά προφίλ εκβολής υπό κενό.

ATR-FTIR

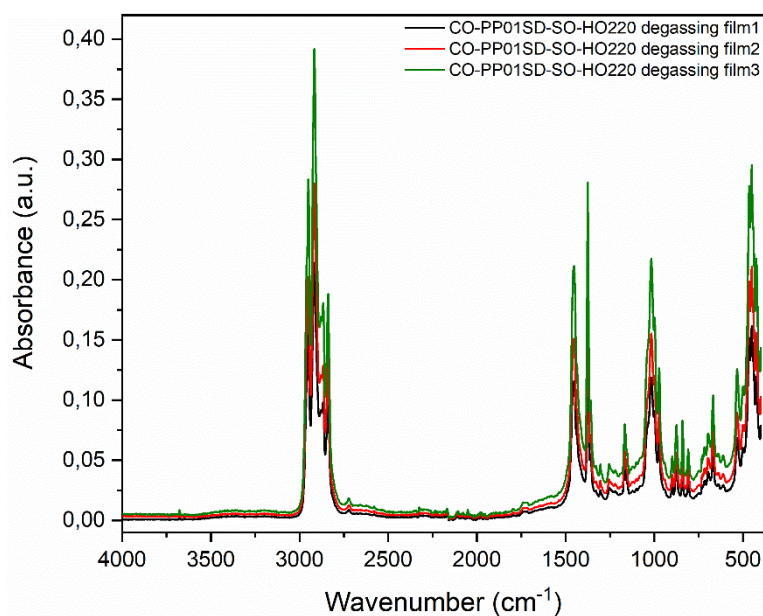
Πίνακας 5.18: Μέσο πάχος των φιλμ του CO-PP01SD-SO.

Προφίλ	Πάχος φιλμ (μm)
CO-PP01SD-SO-HO220	109,9 ± 28,5 (26%)
CO-PP01SD-SO-HO220 degassing	82,2 ± 9,2 (11%)
CO-PP01SD-SO-HO167	76,4 ± 2,1 (3%)
CO-PP01SD-SO-HO167 degassing	74,5 ± 3,5 (5%)

Στο Σχήμα 5.55 απεικονίζονται τα μέσα φάσματα των φιλμ του CO-PP01SD-SO-HO220. Τα φάσματα δε θεωρούνται επαναλήψιμα, εφόσον διαφέρουν ως προς την ένταση των κορυφών, αλλά ταυτόχρονα εμφανίζονται στο δεύτερο και τρίτο φιλμ κορυφές που δεν ήταν εμφανείς στο πρώτο. Αυτές ανήκουν σε παραπροϊόντα υποβάθμισης σε $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ και $1750-1500\text{ cm}^{-1}$ και είναι εντονότερες στο τρίτο φιλμ. Από την άλλη, με εφαρμογή κενού (Σχήμα 5.82) η επαναληψιμότητα έχει βελτιωθεί σημαντικά, καθώς οι μοναδικές μικρές διαφοροποιήσεις ως προς την ένταση των κορυφών εμφανίζονται σε κυματαριθμούς μικρότερους από 1750 cm^{-1} .

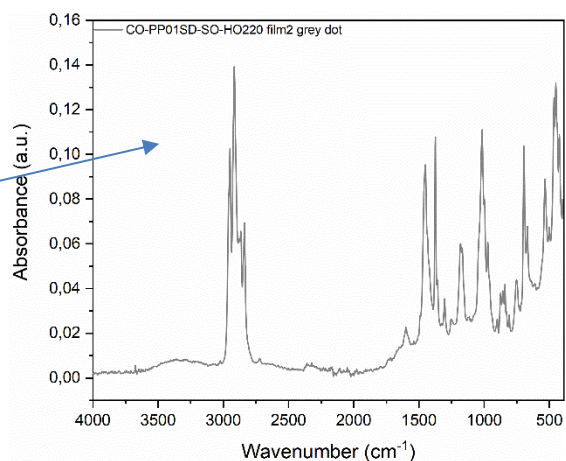
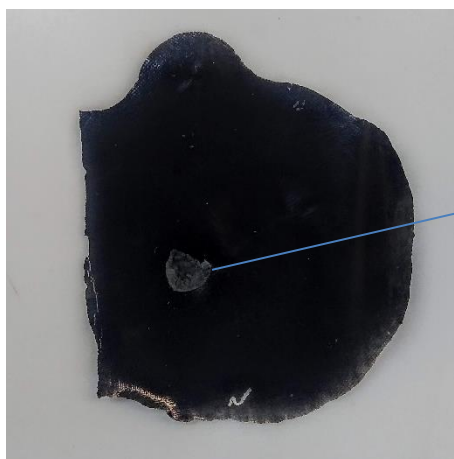
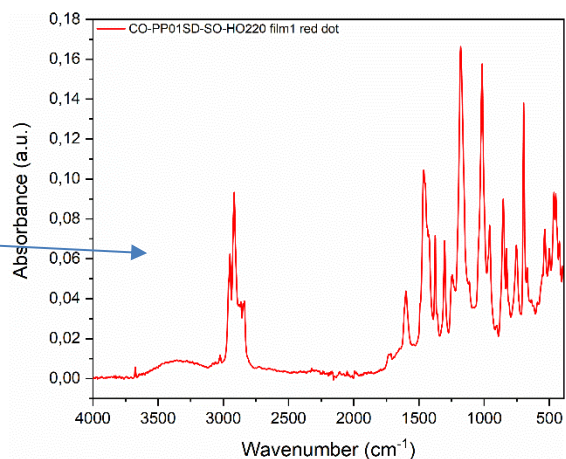


Σχήμα 5.81: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01SD-SO-HO220.



Σχήμα 5.82: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01SD-SO-HO220 degassing.

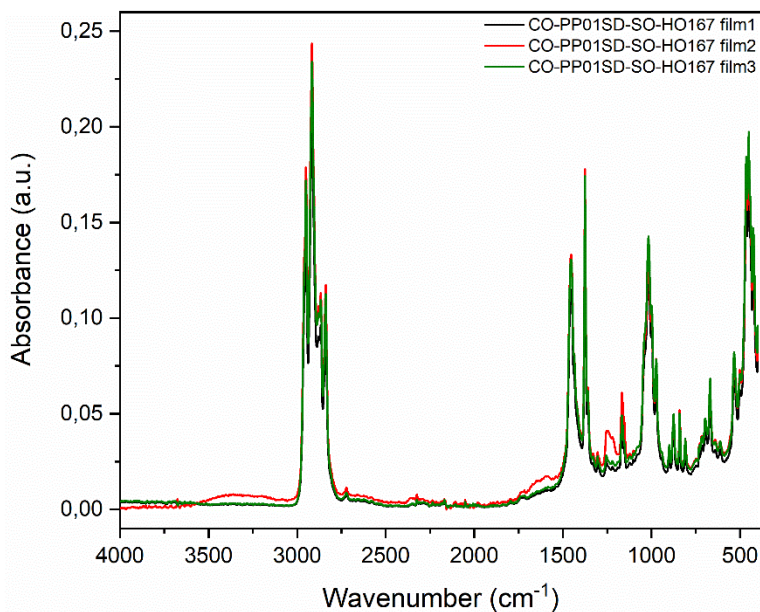
Σε ορισμένα φιλμ υπήρχαν σημεία εμφανούς διαφοροποίησης της σύστασης του υλικού, λόγω διαφορετικού χρώματος. Ενδεικτικά παρατίθενται παρακάτω δύο φιλμ του CO-PP01SD-SO-HO220 (Εικόνα 5.4), εκ των οποίων η πρώτη πρόσμιξη βάσει της βιβλιοθήκης του OPUS Software® αντιστοιχεί σε PS, ενώ η δεύτερη σε ABS. Αυτό σημαίνει ότι άτηκτες προσμίξεις παραμένουν στο υλικό ακόμη και κατόπιν ανάμιξης σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, επιβεβαιώνεται η επίδραση μιας μικρής επιμόλυνσης στα αποτελέσματα των αναλύσεων.



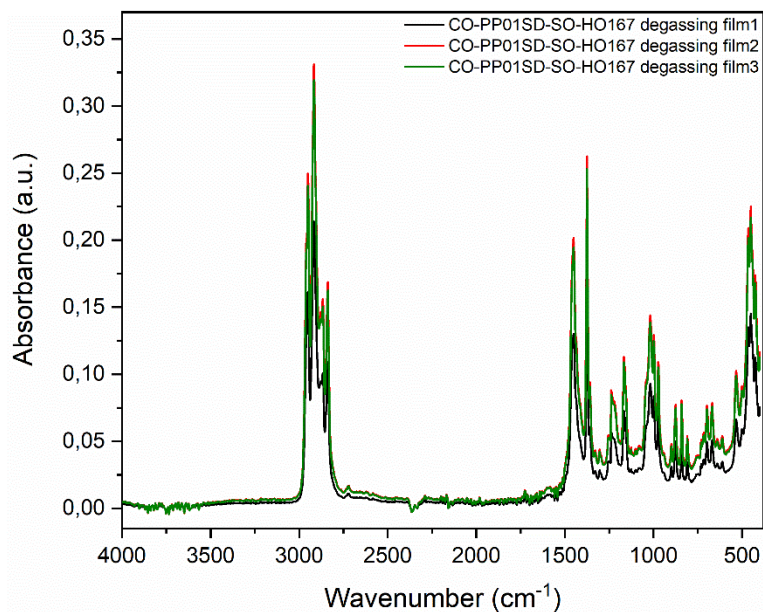
Εικόνα 5.4: Φιλμ του CO-PP01SD-SO με εμφανείς προσμίξεις.

Σχήμα 5.83: Φάσμα ATR-FTIR του CO-PP01SD-SO στα συγκεκριμένα σημεία πρόσμιξης των φιλμ.

Στο Σχήμα 5.84 απεικονίζονται τα φάσματα του CO-PP01SD-SO-HO167. Σαν γενική εικόνα, φαίνεται να είναι επαναλήψιμα, όμως στο δεύτερο φιλμ εμφανίζονται νέες κορυφές σε κυματαριθμούς $3600-3000\text{ cm}^{-1}$, $1750-1500\text{ cm}^{-1}$ και $1250-1100\text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχούν σε παραπροϊόντα υποβάθμισης, οι οποίες βέβαια δεν είναι έντονες. Με εφαρμογή κενού τέτοιες κορυφές δεν εμφανίζονται και παρατηρείται ικανοποιητική επαναληψιμότητα, πέραν μιας μείωσης της έντασης των κορυφών του πρώτου φιλμ σε κυματαριθμούς μικρότερους από 1500 cm^{-1} .



Σχήμα 5.84: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01SD-SO-HO167.

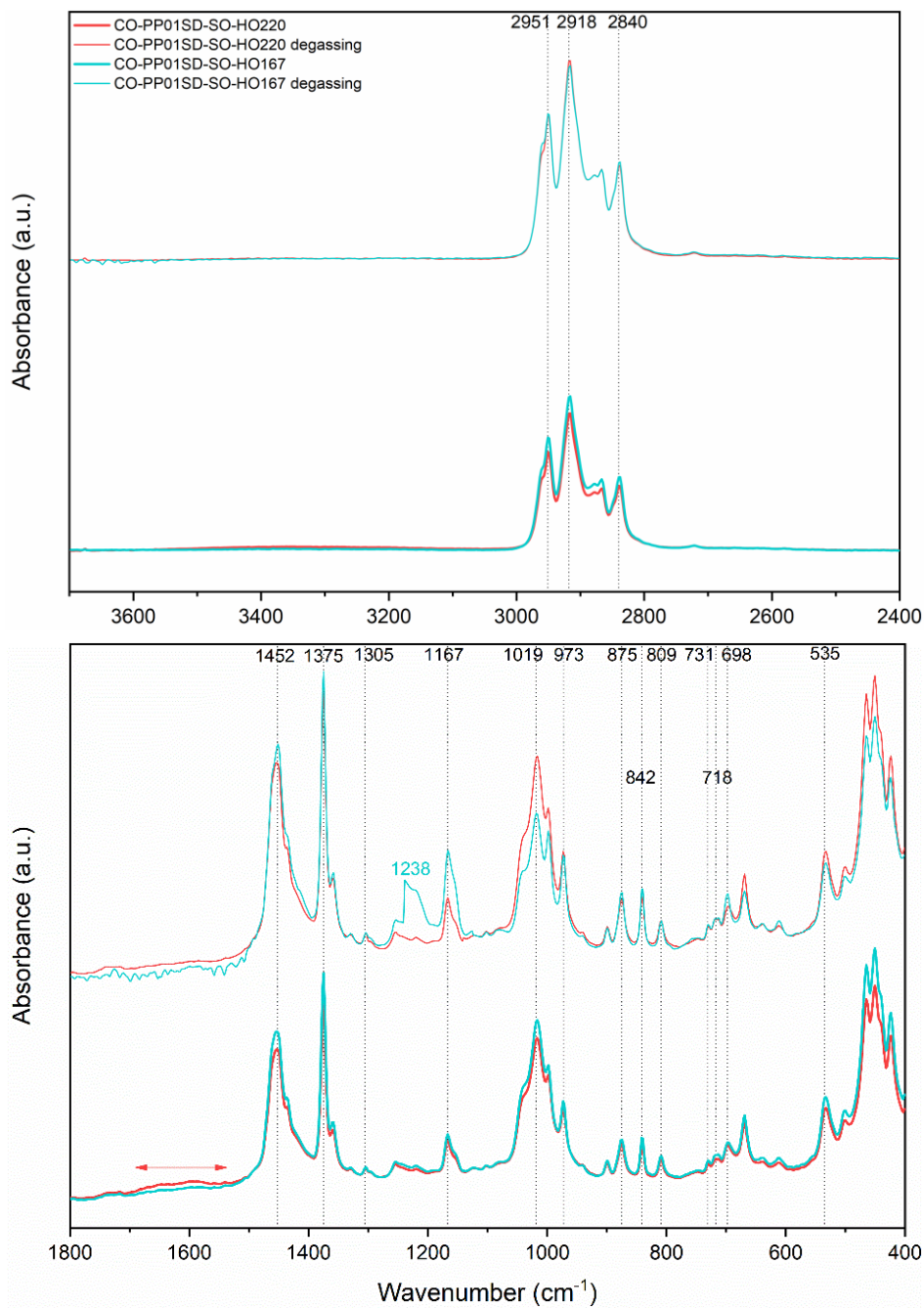


Σχήμα 5.85: Μέσο φάσμα ATR-FTIR των τριών φιλμ του CO-PP01SD-SO-HO167 degassing.

Στο Σχήμα 5.86 απεικονίζονται οι μέσοι όροι των φασμάτων και των τριών φιλμ σε κάθε εξεταζόμενο προφίλ με επισήμανση των ευρεθεισών κορυφών, οι οποίες αναγράφονται στον Πίνακα 5.19. Το πλήθος των κορυφών που προκύπτουν από τις χημικές ομάδες του PP επιβεβαιώνουν και σε αυτό το υλικό ότι είναι το κυρίαρχο συστατικό στο δείγμα, με το PE να καταλαμβάνει τη δεύτερη θέση. Όπως και στο CO-PP03RE-SO, εντοπίζεται κορυφή του PC σε 1019 cm^{-1} και οι κορυφές των CaCO_3 (875 cm^{-1}) και SiO_2 (973 cm^{-1}) σε μεγαλύτερη ένταση. Αυτό οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωσή τους, όπως επιβεβαιώνεται και από τον Πίνακα 4.5. Η κορυφή σε 1238 cm^{-1} είναι έντονη μονάχα στο φάσμα του CO-PP01SD-SO-HO167 degassing και προκύπτει από τη δόνηση τάσης C-O, η οποία μπορεί να αποδοθεί είτε στην ύπαρξη PET είτε στην ύπαρξη προϊόντων υποβάθμισης [2],[3]. Γενικά, παρατηρείται ότι κατόπιν εφαρμογής κενού, οι κορυφές στα φάσματα των φιλμ έχουν μεγαλύτερη ένταση από τα αντίστοιχα χωρίς κενό. Επίσης, είτε με είτε χωρίς κενό η ένταση των κορυφών στα υψηλά θερμοκρασιακά προφίλ δε μειώνεται σημαντικά σε σύγκριση με τα χαμηλά. Ωστόσο, στο CO-PP01SD-SO-HO220, στο εύρος των κυματαριθμών $1750\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, που αντιστοιχεί σε καρβονύλια (C=O) ή και σε διπλούς δεσμούς άνθρακα (C=C), εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή μικρής έντασης [3],[4]. Αυτό σημαίνει ότι το υλικό έχει υποστεί υποβάθμιση, αλλά σε μικρό βαθμό, η οποία εκφράζεται μέσω της εμφάνισης νέων παραπροϊόντων. Η μικρή αυτή αλλαγή στη

συμπεριφορά είχε παρατηρηθεί και κατά τη μέτρηση MFR στο προφίλ 1, δηλαδή η υψηλότερη τιμή 11,2 g/10 min. Η αντίστοιχη περιοχή στο ίδιο θερμοκρασιακό προφίλ υπό κενό αποκτά υψηλότερη απορρόφηση σε σύγκριση με το CO-PP01SD-SO-HO167 degassing, αλλά χωρίς να εμφανίζει κάποια κορυφή. Αυτό δικαιολογείται από την απομάκρυνση πτητικών παραπροϊόντων με απαερίωση.

Συμπερασματικά, στο υλικό αυτό η ομογενοποίηση φαίνεται να επιτυγχάνεται στον ίδιο βαθμό ανεξαρτήτως θερμοκρασιακών συνθηκών, αφού παρατηρείται παρόμοια επαναληψιμότητα στα εξεταζόμενα προφίλ. Όμως, η εμφάνιση νέων προϊόντων κατά την ανάλυση υπέδειξε ότι στις υψηλές θερμοκρασίες χωρίς κενό το απόβλητο ενδεχομένως να εμφανίζει υποβάθμιση, η οποία παρόλα αυτά δε θεωρείται σημαντική. Τέλος, η εφαρμογή κενού σε κάθε περίπτωση απέδωσε καλύτερα αποτελέσματα.



Σχήμα 5.86: Συγκριτικό διάγραμμα ATR-FTIR του CO-PP01SD-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.

Πίνακας 5.19: Χημικές ενώσεις και χαρακτηριστικές δονήσεις που εντοπίστηκαν μέσω ATR-FTIR στο CO-PP01SD-SO [1],[2].

Χημική ένωση	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Χημική ομάδα και χαρακτηριστική δόνηση
PP	2951	-CH ₃ (ασύμμετρη δόνηση τάσης)
	2918	-C-H (δόνηση τάσης)
	2840	-C-H (δόνηση τάσης)
	1452	-CH ₃ (συμμετρική δόνηση κάμψης)
	1375	-CH ₃ (συμμετρική δόνηση κάμψης)
	1167	C-C (ασύμμετρη δόνηση τάσης)
		-CH- (δόνηση σείσης)
		-CH ₃ (δόνηση αιώρησης)
		-CH- (δόνηση αιώρησης)
PE	842	-CH- (δόνηση αιώρησης)
	809	C-C (δόνηση τάσης)
	2918	-C-H (δόνηση τάσης)
	1305	-CH ₃ (δονήσεις σείσης και συστροφής)
PS	731	-CH ₂ - (δόνηση αιώρησης)
	718	-CH ₂ - (δόνηση αιώρησης)
PS	535	Αρωματικός δακτύλιος (δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου)
ABS	698	Αρωματικό CH (δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου)
PC	1019	Αρωματικό CH (δόνηση κάμψης εντός επιπέδου)
CaCO ₃	875	C-O από ασβεστίτη
SiO ₂	973	Si-O-(H-H ₂ O) (δόνηση κάμψης)

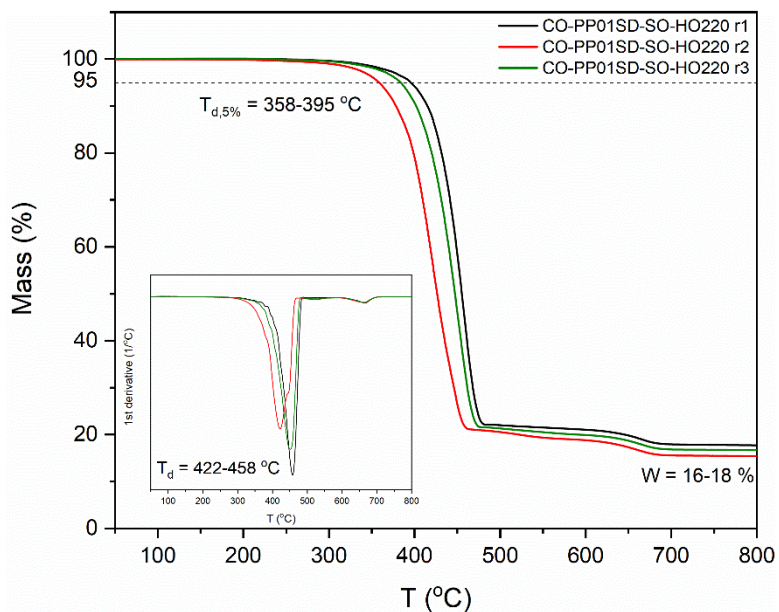
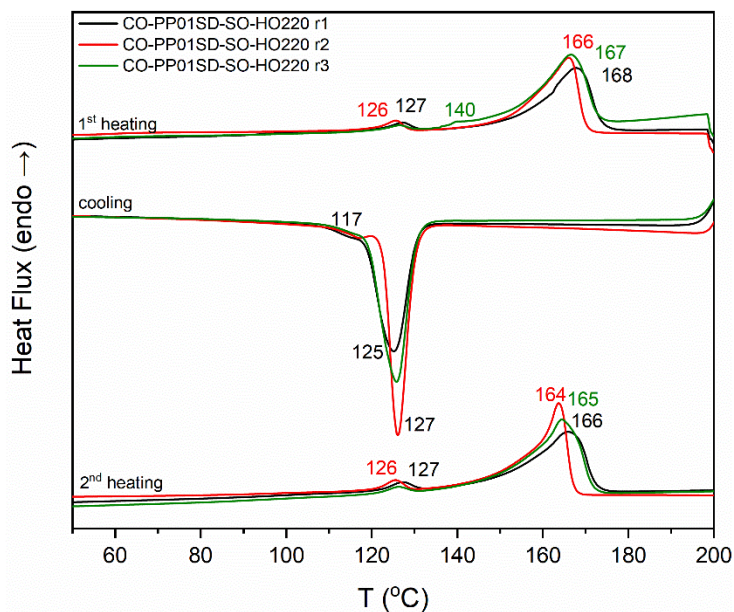
Θερμικές ιδιότητες

Στο Σχήμα 5.87 παρουσιάζεται η ανάλυση DSC του CO-PP01SD-SO-HO220. Φαίνεται οι r1, r2 και r3 να μην είναι επαναλήψιμες, εφόσον οι θερμοκρασίες τήξης μειώνονται κατά ~1 °C ανά επανάληψη, ενώ οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης αυξάνονται κατά ~1 °C ανά επανάληψη. Η κορυφή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη στην r2 είναι πιο οξυμένη σε σχέση με τις κορυφές των r1 και r3. Επιπλέον, διακρίνεται μια ακόμη κορυφή στους 140 °C κατά την τρίτη επανάληψη στην 1^η θέρμανση. Παράλληλα, στο Σχήμα 5.88 του TGA για το ίδιο προφίλ, παρατηρείται και πάλι αρκετή ανομοιογένεια, η οποία είναι εμφανής κυρίως μέσω της r1, με αρκετά μικρότερο T_{d,5%} (358 °C) και ρυθμό απώλειας μάζας (T_{d,max}=422 °C), όπως διακρίνεται από την πρώτη παράγωγο.

Στο ίδιο θερμοκρασιακό προφίλ υπό κενό, στο Σχήμα 5.89 του DSC οι αποκλίσεις δείχνουν να έχουν μειωθεί, επομένως οι καμπύλες θεωρούνται πιο επαναλήψιμες. Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι στην r1 οι κορυφές τήξης και κρυστάλλωσης του PP είναι πιο έντονες. Τέλος, η κατά την ψύξη της r3 εμφανίζεται μόνο μία κορυφή στους 127 °C, ενώ στις r1 και r2 εμφανίζονται δύο: μία μικρή στους 117 °C και μια πιο έντονη σε 125-127 °C. Στο αντίστοιχο TGA (Σχήμα 5.90), οι καμπύλες εμφανίζουν διαφορές όσον αφορά στην εκκίνηση της απώλειας μάζας ($T_{d,5\%}=350-392$ °C), καθώς και στο ρυθμό αυτής, όπως διακρίνεται από το γράφημα της πρώτης παραγωγού.

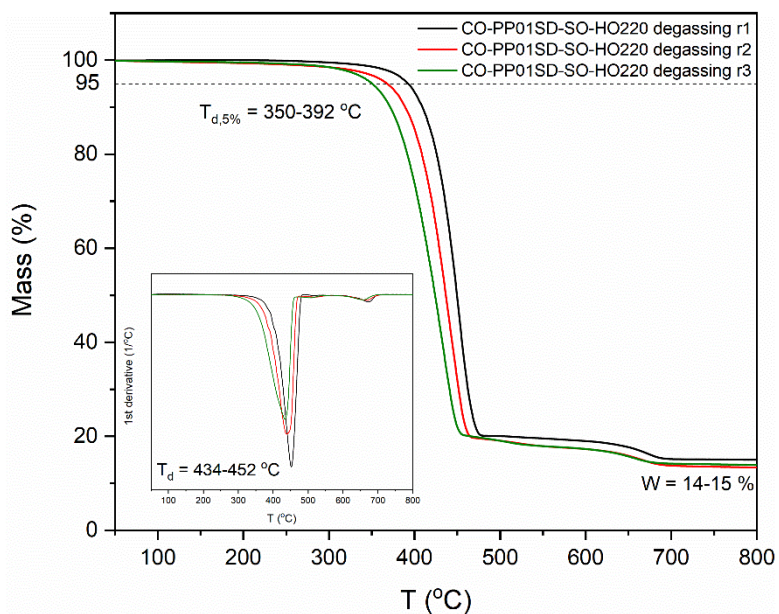
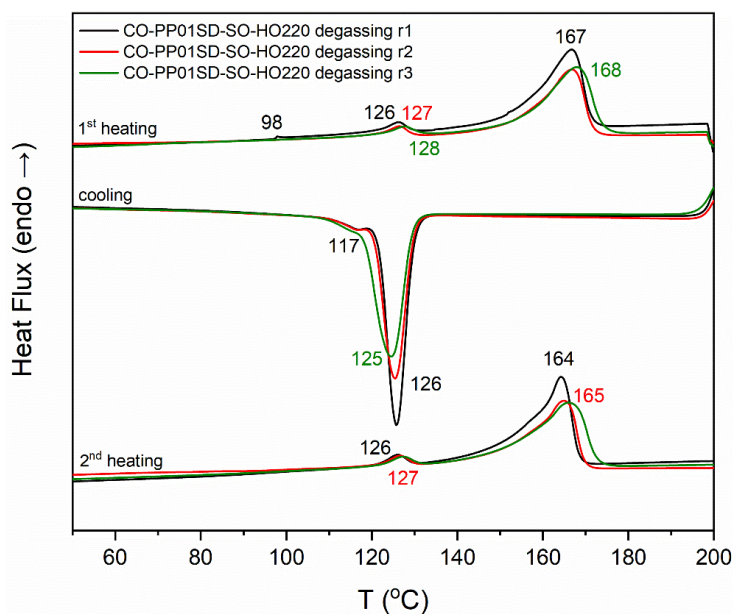
Αναφορικά με το DSC του CO-PP01SD-SO-HO167 (Σχήμα 5.91), η πιο εμφανής απόκλιση αποτυπώνεται στη δεύτερη επανάληψη, όπου τόσο η κορυφή κρυστάλλωσης του PP (117 °C) όσο και εκείνη της τήξης (167 °C) είναι πιο έντονες και οξυμένες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των r1 και r3. Παράλληλα, κατά την ψύξη, η κορυφή κρυστάλλωσης του PE στους 118 °C είναι πιο διακριτή. Ταυτόχρονα, στο Σχήμα 5.92 του TGA στο ίδιο προφίλ, οι τρεις καμπύλες επίσης αποκλίνουν μεταξύ τους, με εμφάνιση ενός επιπλέον μικρού σταδίου αποικοδόμησης στις r2 και r3 σε θερμοκρασιακό εύρος 500-550 °C.

Στο Σχήμα 5.93 του DSC, διακρίνονται και με την προσθήκη κενού αποκλίσεις μεταξύ των καμπυλών και ιδίως στην r3, της οποίας οι κορυφές που αντιστοιχούν στο PP είναι πολύ μικρότερης έντασης, τόσο κατά τη θέρμανση όσο και κατά την ψύξη. Κατά το αντίστοιχο TGA (Σχήμα 5.94), ωστόσο, απεικονίζεται ικανοποιητική επαναληψιμότητα, με μια πολύ μικρή διαφοροποίηση της r1 ως προς το $T_{d,5\%}$, που είναι λίγο μικρότερο (373 °C).



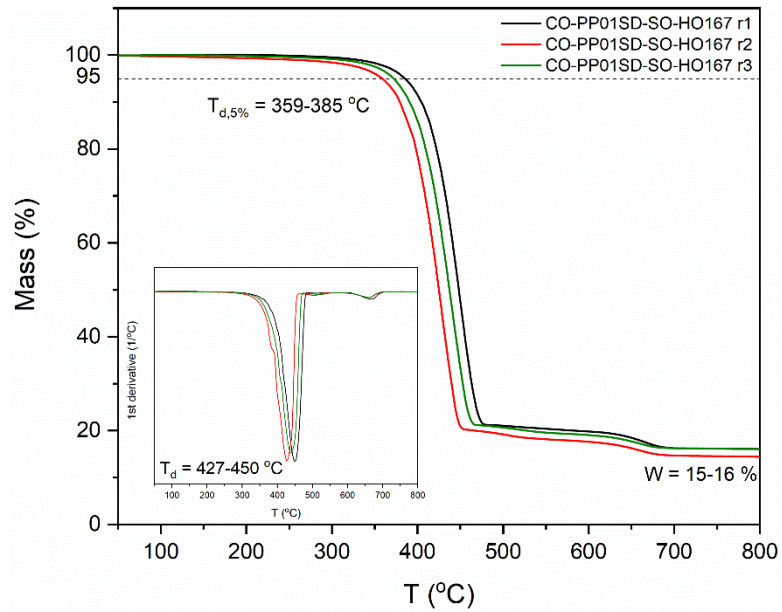
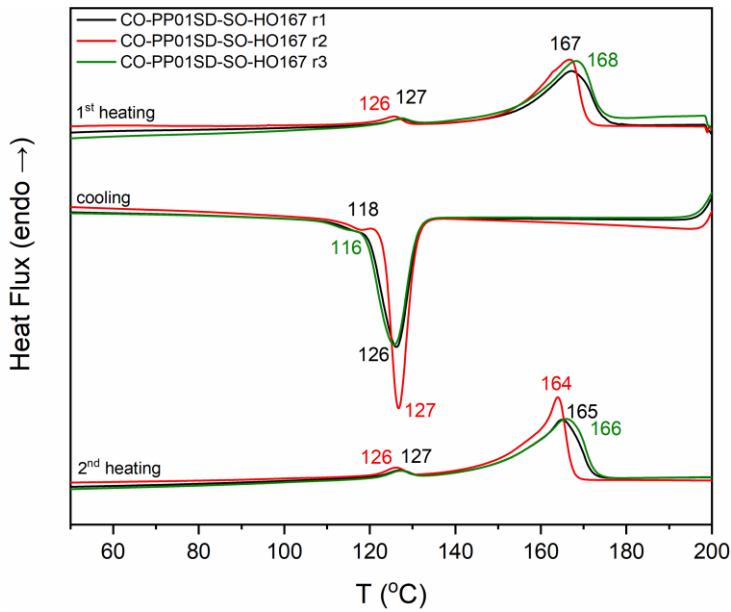
Σχήμα 5.87: Ανάλυση DSC του CO-PP01SD-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.

Σχήμα 5.88: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO-HO220 σε τρεις επαναλήψεις.



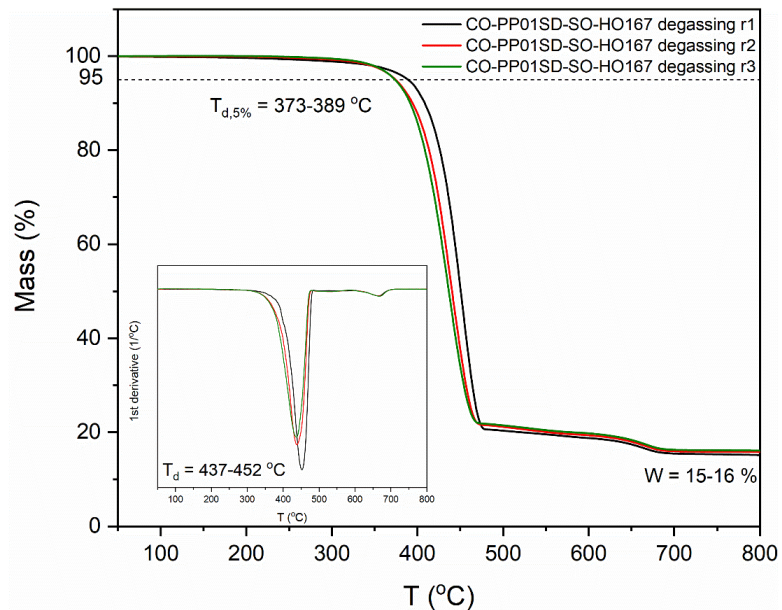
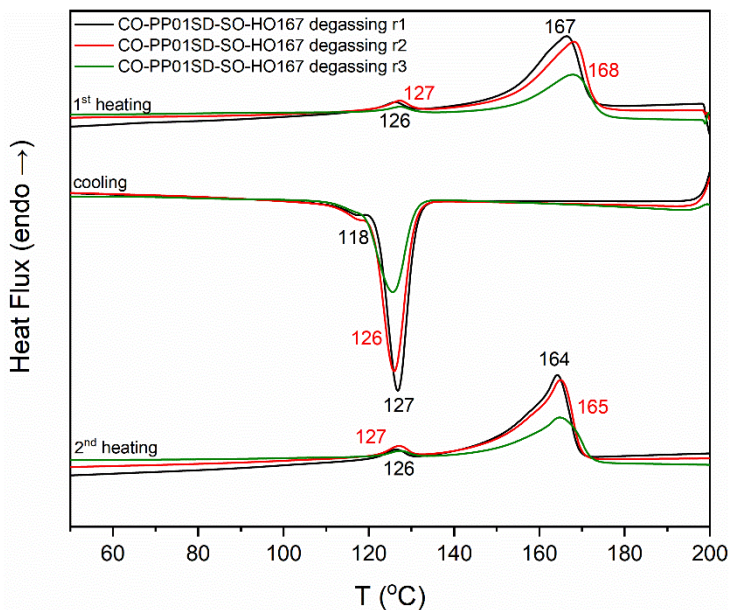
Σχήμα 5.89: Ανάλυση DSC του CO-PP01SD-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.

Σχήμα 5.90: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO-HO220 degassing σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.91: Ανάλυση DSC του CO-PP01SD-SO-HO167 σε τρεις επαναλήψεις.

Σχήμα 5.92: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO-HO167 σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.93: Ανάλυση DSC του CO-PP01SD-SO-HO167 degassing σε τρεις επαναλήψεις.

Σχήμα 5.94: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO-HO167 degassing σε τρεις επαναλήψεις.

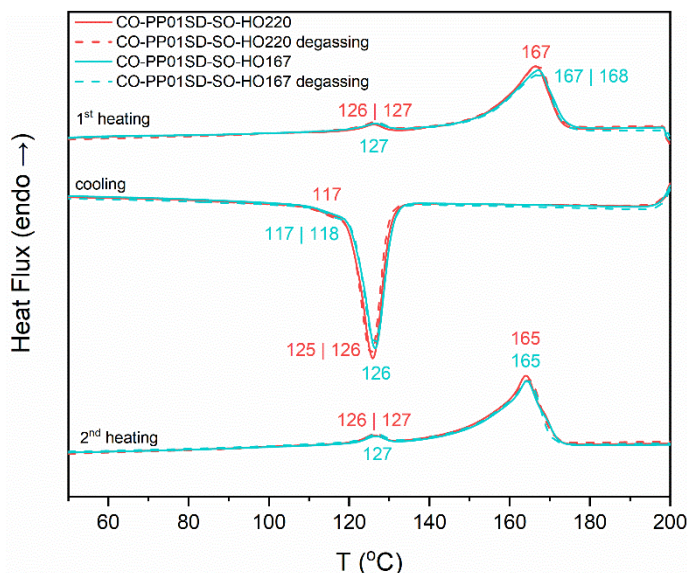
Στο Σχήμα 5.95 απεικονίζεται ο μέσος όρος των αναλύσεων DSC για το υψηλό και χαμηλό προφίλ με ή χωρίς κενό και αντίστοιχα για το TGA στο Σχήμα 5.96.

Ως προς τον χαρακτηρισμό του δείγματος, τόσο κατά τη θέρμανση όσο και κατά την ψύξη εμφανίζονται στο DSC κατά κύριο λόγο δύο κορυφές, οι οποίες αποδίδονται στο PE και το PP. Η κορυφή που παρουσιάστηκε κατά την πρώτη θέρμανση στους 140 °C στο CO-PP01SD-SO-HO220 αντιστοιχεί στο HDPE

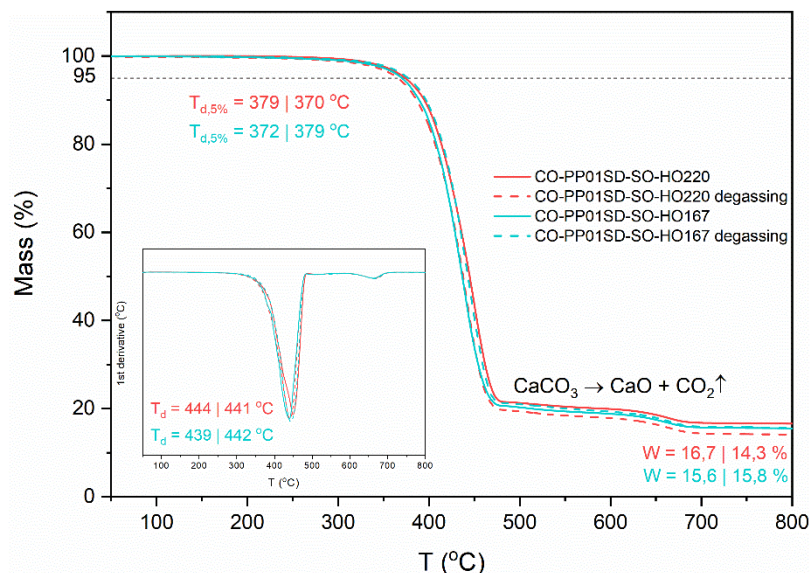
σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.7. Επομένως υπάρχει διάκριση των LDPE και HDPE, που όμως δε θεωρείται αξιοσημείωτη, εφόσον εμφανίστηκε σε μία μόνο επανάληψη και μονάχα κατά την 1^η θέρμανση. Ωστόσο, γενικότερα οι κορυφές του PE, δηλαδή αυτές στη χαμηλότερη θερμοκρασία, δεν έχουν μεγάλη ένταση, καθιστώντας τις πολλές φορές δύσκολα διακριτές. Ειδικότερα κατά την ψύξη, ο διαχωρισμός των δύο κορυφών δεν ήταν πάντοτε επιτεύξιμος, αφού αλληλοεπικαλύπτονται, ενώ σε αρκετές καμπύλες δεν εντοπίστηκε καν δεύτερη κορυφή κρυστάλλωσης. Τα παραπάνω δικαιολογούνται από το χαμηλό ποσοστό PE στο συγκεκριμένο δείγμα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.4. Το ίδιο ισχύει και για τα δεδομένα της ψύξης σε συνδυασμό με το γεγονός ότι σε μίγματα PP/HDPE συνήθως εμφανίζεται μία κορυφή κρυστάλλωσης [7]. Τέλος, παρατηρείται ότι σε διάφορες επαναλήψεις οι κορυφές του PP να είναι πολύ εντονότερες και αλλού πολύ χαμηλότερες, δηλώνοντας πιθανότατα κατά στις συγκεκριμένες μετρήσεις, στα 10 mg υπήρχε διαφοροποίηση της συγκέντρωσης πολυπροπυλενίου. Συνεπώς, παρατηρείται μια ανομοιογένεια κατά την ανάμιξη, που δε γίνεται αντιληπτή κατά τον προσδιορισμό του μέσου όρου. Στο TGA, παρατηρείται πως αυτό το υλικό εμφανίζει αποικοδόμηση σε δύο στάδια, όπως και το CO-PP03RE-SO, ενώ ανά περιπτώσεις εμφανίζονται και τρία. Το πρώτο στάδιο, δηλαδή η αποικοδόμηση στο $T_{d,max}$, οφείλεται στο πολυμερικό κλάσμα του υλικού, ενώ το δεύτερο στάδιο αντιστοιχεί στη θερμική διάσπαση του πληρωτικού υλικού, κυρίως $CaCO_3$, όπως είχε προσδιορισθεί στον Πίνακα 4.5, με τη χημική αντίδραση που είχε περιγραφθεί και για το CO-PP03RE-SO. Ένα επιπλέον στάδιο παρουσιάζεται σε δύο επαναλήψεις του χαμηλού προφίλ χωρίς κενό, ενδιάμεσα από τα δύο προηγούμενα στάδια, γύρω στους 510 °C, το οποίο όμως περιλαμβάνει αμελητέα απώλεια μάζας (Σχήμα 5.92). Πιθανότατα οφείλεται σε αντιδράσεις αποικοδόμησης ανόργανων υλικών, όπως είχαν προσδιορισθεί στον Πίνακα 4.5. Το γεγονός ότι αυτό το στάδιο εμφανίζεται μόνο σε ανάμιξη σε χαμηλές θερμοκρασίες ίσως υποδεικνύει μη ικανοποιητική ομογενοποίηση. Εξαιτίας της ύπαρξης ανόργανων, παραμένει υψηλό ποσοστό υπολείμματος μάζας σε σχέση με τα CO-PP01RE-SO και CO-PP02RE-SO, αλλά χαμηλότερο από εκείνο του CO-PP03RE-SO.

Σχετικά με τη μελέτη υποβάθμισης, διακρίνεται μια πλήρης ταύτιση των μέσων καμπυλών στο DSC, που σημαίνει ότι το υλικό δε μεταβάλλει τη θερμική του

συμπεριφορά με αλλαγή θερμοκρασίας ή εφαρμογή κενού, άρα δε φαίνεται να έχει υποστεί κάποια υποβάθμιση. Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και από τα αντίστοιχα TGA θερμογραφήματα, όπου οι καμπύλες σχεδόν εφάπτονται ανεξαρτήτως θερμοκρασίας και χρήσης αντλίας κενού.



Σχήμα 5.95: Συγκριτικό διάγραμμα DSC του CO-PP01SD-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.



Σχήμα 5.96: Συγκριτικό διάγραμμα TGA του CO-PP01SD-SO στο υψηλό και χαμηλό θερμοκρασιακό προφίλ με και χωρίς κενό.

Στους Πίνακες 5.20 και 5.21 αναγράφονται όλες οι θερμικές ιδιότητες για τα συστατικά που εντοπίζονται.

Βάσει των παραπάνω παρατηρήσεων και των σφαλμάτων από τους πίνακες, θεωρείται ότι για το CO-PP01SD-SO η ανάμιξη σε υψηλές θερμοκρασίες δεν επιφέρει επιπλέον αλλοίωση των ιδιοτήτων του αποβλήτου και η εφαρμογή κενού δίνει καλύτερα αποτελέσματα μόνο για εκβολή σε χαμηλές θερμοκρασίες, μειώνοντας σημαντικά τα σφάλματα, ενώ για τις υψηλές παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά.

Πίνακας 5.20: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης DSC του CO-PP01SD-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.

Προφίλ	T _c (PE) (°C)	x _c (PE) (%)	T _m (PE) (°C)	T _c (PP) (°C)	x _c (PP) (%)	T _m (PP) (°C)
CO-PP01SD-SO-HO220	117 ± 0	1,7 ± 0,6	126 ± 1	126 ± 1	27,1 ± 2,4	165 ± 1
CO-PP01SD-SO-HO220 degassing	117 ± 0	1,3 ± 0,1	127 ± 1	125 ± 1	26,5 ± 2,7	165 ± 1
CO-PP01SD-SO-HO167	117 ± 1	1,4 ± 0,3	127 ± 1	126 ± 1	26,7 ± 1,7	165 ± 1
CO-PP01SD-SO-HO167 degassing	118 ± 0	1,3 ± 0,1	127 ± 1	126 ± 1	25,1 ± 4,9	165 ± 0

Πίνακας 5.21: Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης TGA του CO-PP01SD-SO στα εξεταζόμενα προφίλ.

Προφίλ	T _{d,5%} (°C)	T _{d, max} (°C)	T _{d3} (°C)	T _{d, filler} (°C)	Υπόλειμμα (%)
CO-PP01SD-SO-HO220	379 ± 19	444 ± 19	-	665 ± 4	16,7 ± 1,2
CO-PP01SD-SO-HO220 degassing	370 ± 21	441 ± 9	-	665 ± 8	14,3 ± 0,8
CO-PP01SD-SO-HO167	372 ± 13	439 ± 11	513 ± 12	663 ± 4	15,6 ± 0,9
CO-PP01SD-SO-HO167 degassing	379 ± 9	442 ± 8	-	667 ± 1	15,8 ± 0,4

5.3. Θερμομηχανική υποβάθμιση

Λόγω του ότι το CO-PP01SD-SO αποτελεί το καθαρότερο ρεύμα αποβλήτων (Πίνακας 4.2, Πίνακας 4.3) και λόγω της ρεολογικής σταθερότητας αλλά και της θεώρησης ικανοποιητικού βαθμού ομογενοποίησής του, θεωρήθηκε ότι μόνο για το συγκεκριμένο υλικό θα ήταν επιθυμητό να εξετασθεί ενδεικτικά και η θερμομηχανική του υποβάθμιση. Για το σκοπό αυτό, διεξήχθησαν πολλαπλοί κύκλοι εκβολής και συγκεκριμένα έξι, εκ των οποίων ο πρώτος αποτέλεσε την ανάμιξη του αλεσμένου υλικού και οι επόμενοι την επανεπεξεργασία.

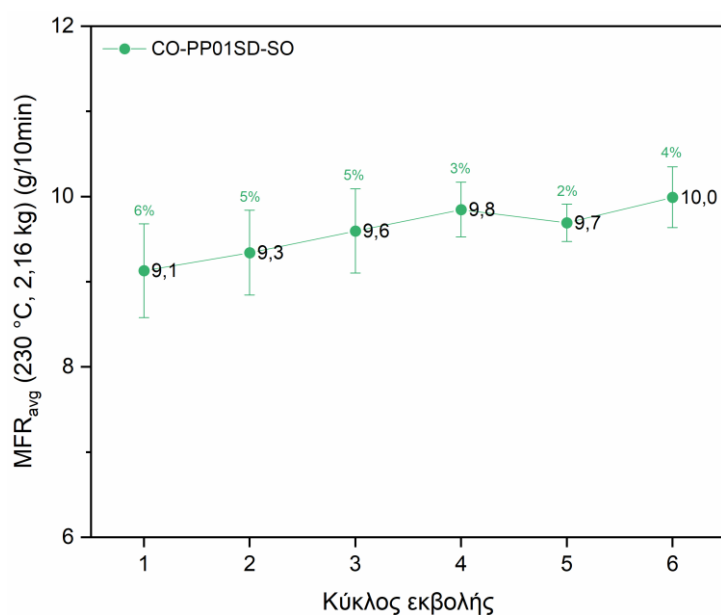
MFR

Θεωρητικά, η υποβάθμιση-αποικοδόμηση κατά την επανεπεξεργασία των πολυμερών, προκαλεί μεταβολές του μοριακού βάρους και της κατανομής του. Ο ρυθμός ροής τήγματος παρέχει επαρκείς πληροφορίες μόνο για τις μεταβολές του μοριακού βάρους, οι οποίες είναι πιο εμφανείς σε καθαρά υλικά και όχι τόσο σε ετερογενή μίγματα. Σε μίγματα PP/PE, όταν το PP υπάρχει σε μεγαλύτερο ποσοστό, η μεταβολή του MFR κυριαρχείται από τις μεταβολές αυτού [7].

Αναφορικά με το μηχανισμό αποικοδόμησής τους, το PP εμφανίζει κυρίως σχάση πολυμερικών αλυσίδων (chain scission) εξαιτίας θερμικών, μηχανικών και οξειδωτικών υποβαθμίσεων, που οδηγούν σε δημιουργία oligομερών. Έτσι, μειώνεται το μοριακό βάρος, που συνεπάγεται αύξηση του MFR. Από την άλλη, το PE συνήθως αποικοδομείται δημιουργώντας διασταυρώσεις πλέγματος (crosslinking), καταλήγοντας σε μείωση του MFR [9]. Πιο αναλυτικά, η παρουσία τριτοταγών ανθράκων κατά μήκος του σκελετού του PP είναι πιο επιρρεπής σε αποικοδόμηση λόγω διάτμησης. Η επαναλαμβανόμενη ανακύκλωση του PP μειώνει το μοριακό βάρος λόγω θερμομηχανικής και θερμοοξειδωτικής σχάσης της αλυσίδας, αυξάνοντας το βαθμό κρυσταλλικότητας. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, το PP συνήθως παραμένει σταθερό στην επεξεργασία για έως και πέντε κύκλους εκβολής. Πέραν των πέντε κύκλων και/ή σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η σημαντική διάσπαση αλυσίδας περιορίζει την απόδοση. Όσον αφορά στα πολυαιθυλένια, το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) παρουσιάζει ανταγωνιστικούς μηχανισμούς διάσπασης και διακλάδωσης αλυσίδων κατά τη διάρκεια της εκβολής, ανάλογα με τις συνθήκες. Παρουσία οξυγόνου, λαμβάνει χώρα θερμοοξειδωτική σχάση αλυσίδων του πολυμερικού σκελετού μέσω της δημιουργίας σταθερών καρβονυλικών τελικών ομάδων, αυξάνοντας, έτσι, τη συγκέντρωση των καρβονυλίων. Απουσία οξυγόνου, η αποικοδόμηση που προκαλείται από διάτμηση προκαλεί σχάση αλυσίδων με παραγωγή διπλών δεσμών και κυριαρχεί έναντι της διακλάδωσης αλυσίδων. Κατά τις συνεχόμενες εκβολές, από την άλλη, μειώνεται σταδιακά το μήκος των αλυσίδων, καθιστώντας τις λιγότερο ευαίσθητες στις διατμητικές τάσεις. Ωστόσο, οι κοντές πλέον αλυσίδες εξακολουθούν να είναι ευάλωτες στην επίθεση από τις ελεύθερες ρίζες μακρύτερων αλυσίδων στους διπλούς δεσμούς τους. Η αντιδράσεις αυτές παράγουν διακλαδώσεις μακρών αλυσίδων (chain branching). Τέλος, το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) έχει έντονα διακλαδισμένη δομή, εμποδίζοντας τη διάταξη και μειώνοντας την πυκνότητα. Οι διακλαδισμένες δομές είναι πιο επιρρεπείς σε αντιδράσεις διασταύρωσης ή διακλάδωσης αλυσίδων κατά την εκβολή, καταλήγοντας σε αύξηση τελικών ομάδων και μείωση της θερμικής σταθερότητας. Ενώ οι μηχανισμοί αποικοδόμησης που αυξάνουν το μοριακό βάρος κυριαρχούν κατά την επανεπεξεργασία του, επικρατεί ένας ανταγωνισμός μεταξύ της σχάσης και

διακλάδωσης αλυσίδας. Καθώς το LDPE εξωθείται, παρουσιάζει αρχική διάσπαση αλυσίδας ακολουθούμενη από ανασυνδυασμό και διακλάδωση αλυσίδας. Παρουσία οξυγόνου, οι αντιδράσεις ελευθέρων ριζών θα ενισχύσουν τους ρυθμούς διάσπασης, ενώ σε αδρανή ατμόσφαιρα οι ρίζες μακρύτερων αλυσίδων αντιδρούν, προκαλώντας διακλάδωση αλυσίδων [14].

Δεδομένων των παραπάνω, θα έπρεπε να παρατηρείται αύξηση της τιμής του MFR για το υλικό, πράγμα που όμως δε συμβαίνει στη συγκεκριμένη περίπτωση. Από τις μετρήσεις MFR των προϊόντων από κάθε κύκλο κατασκευάστηκε το Σχήμα 5.97, όπου παρουσιάζεται μία ελαφρώς αυξητική τάση στην τιμή του δείκτη. Εντούτοις, η διαφορά τελικής και αρχικής τιμής δεν είναι μεγάλη, δηλαδή κυμαίνεται από 9,1 έως 10,0 g/10 min και με χαμηλή σχετική τυπική απόκλιση ($RSD \leq 6\%$). Επομένως, θεωρείται ότι το υλικό αυτό κατά την επανεπεξεργασία του σε θερμοκρασία 200 °C διατηρεί τις ρεολογικές ιδιότητές του χωρίς να έχει υποβαθμισθεί. Η ελάχιστη αύξηση του MFR, επίσης, δε μπορεί να καθορίσει τον κυρίαρχο μηχανισμό υποβάθμισης του υλικού αυτού.



Σχήμα 5.97: Μεταβολή του MFR του CO-PP01RE-SO στους διάφορους κύκλους επανεπεξεργασίας.

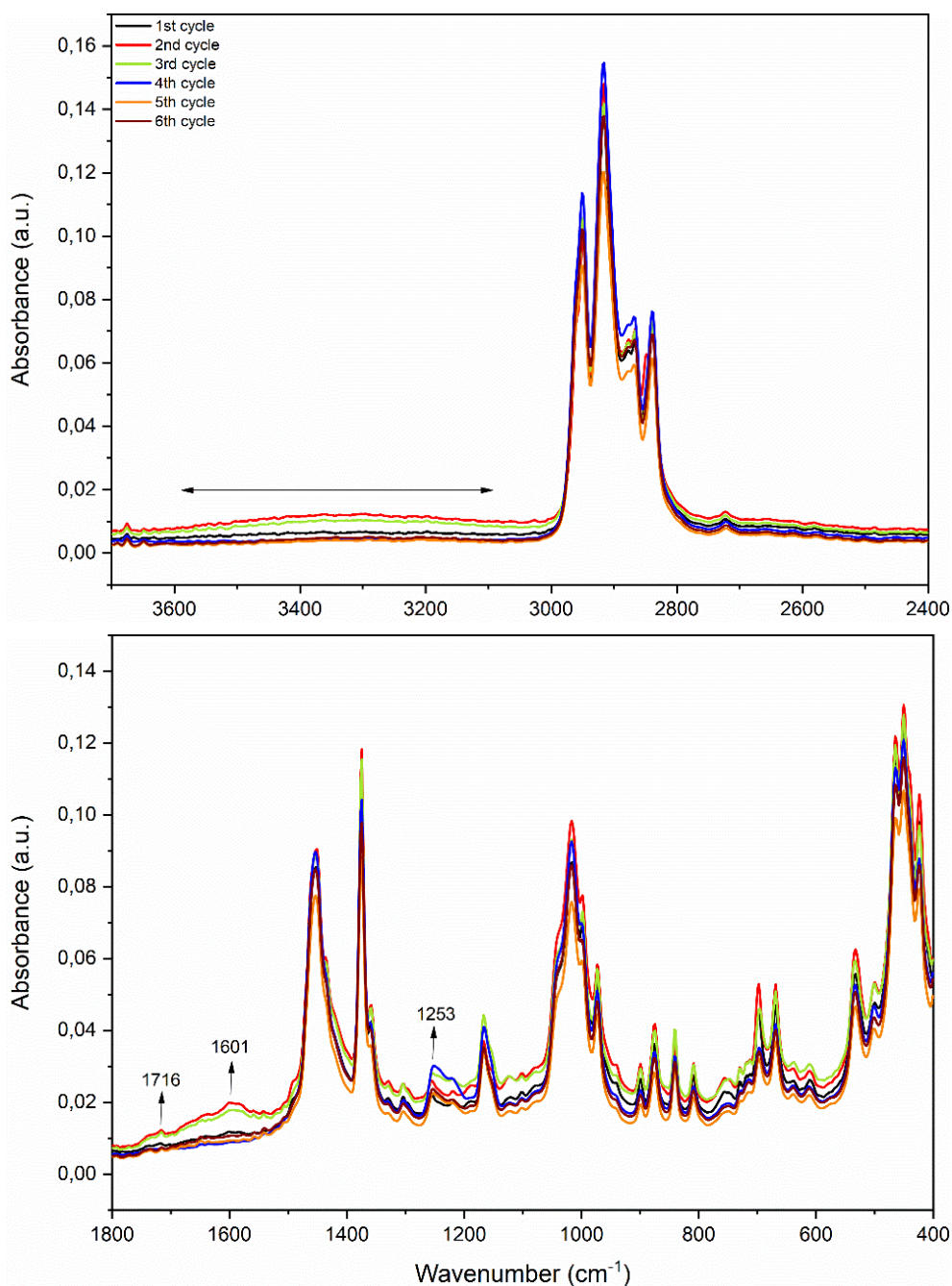
ATR-FTIR

Πίνακας 5.22: Μέσο πάχος των φιλμ στους κύκλους επανεπεξεργασίας του CO-PP01SD-SO.

Κύκλος εκβολής	Πάχος φιλμ (μm)
1	79,1 ± 4,6 (6%)
2	101,3 ± 21,3 (21%)
3	82,1 ± 7,3 (9%)
4	87,0 ± 5,3 (6%)
5	93,2 ± 8,0 (9%)
6	85,9 ± 17,4 (20%)

Στο Σχήμα 5.98 απεικονίζονται τα μέσα φάσματα των κύκλων επανεπεξεργασίας του CO-PP01SD-SO (3 φιλμ στον καθένα με 4 μετρήσεις ανά φιλμ) με επισημασμένες τις κορυφές όπου εντοπίζονται πιθανά προϊόντα υποβάθμισης. Τα φάσματα έχουν χωρισθεί σε κυματαριθμούς από 3700-2400 cm^{-1} και σε 1800-400 cm^{-1} , ώστε να είναι πιο διακριτές οι διαφορετικές κορυφές. Οι περιοχές που δεν εμφανίζονται στα γραφήματα δεν έδωσαν σημαντικά ευρήματα κατά την ανάλυση. Ως προς την ένταση των κορυφών του PP, δηλαδή αυτών σε 2951, 2918, 2840, 1452 και 1167 cm^{-1} , διακρίνεται ότι την πιο μειωμένη αποκτούν οι κορυφές του μέσου φάσματος του 5^{ου} κύκλου, που σημαίνει ότι ίσως στο δείγμα να έχει πραγματοποιηθεί σχάση αλυσίδων του πολυπροπυλενίου [10]. Ωστόσο, δεν διακρίνεται στον κύκλο αυτόν η εμφάνιση νέων κορυφών που να αντιστοιχούν σε προϊόντα υποβάθμισης. Αυτά παρουσιάζονται κατά το 2^ο και 3^ο κύκλο, καθώς στα φάσματα αυτά εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή σε κυματαριθμούς 3600-3100 cm^{-1} , ενδεικτική της ύπαρξης υδροϋπεροξειδίων και υδροξυλίων. Επιπρόσθετα, στα ίδια φάσματα εμφανίζεται και άλλη μία ευρεία κορυφή σε κυματαριθμούς 1700-1500 cm^{-1} όπου εμφανίζονται καρβονύλια και διπλοί δεσμοί άνθρακα. Στο εύρος αυτό η πιο έντονη κορυφή είναι στους 1601 cm^{-1} . Αναφορικά με την οξείδωση των καρβονυλίων, φαίνεται και μια αύξηση της έντασης της κορυφής σε 1716 cm^{-1} . Τέλος, στον 4^ο κύκλο φαίνεται να είναι εντονότερη η κορυφή σε 1263 cm^{-1} , η οποία αποδίδεται επίσης σε προϊόν υποβάθμισης (C-O). Επομένως, σε ορισμένα φάσματα εμφανίζονται ενδείξεις κάποιας υποβάθμισης του υλικού, πιθανότατα μέσω σχάσης αλυσίδων, η οποία

εκφράζεται άλλοτε με εμφάνιση νέων κορυφών και άλλοτε μείωση της έντασής τους.



Σχήμα 5.98: Ανάλυση ATR-FTIR του CO-PP01SD-SO κατά τους πολλαπλούς κύκλους εκβολής.

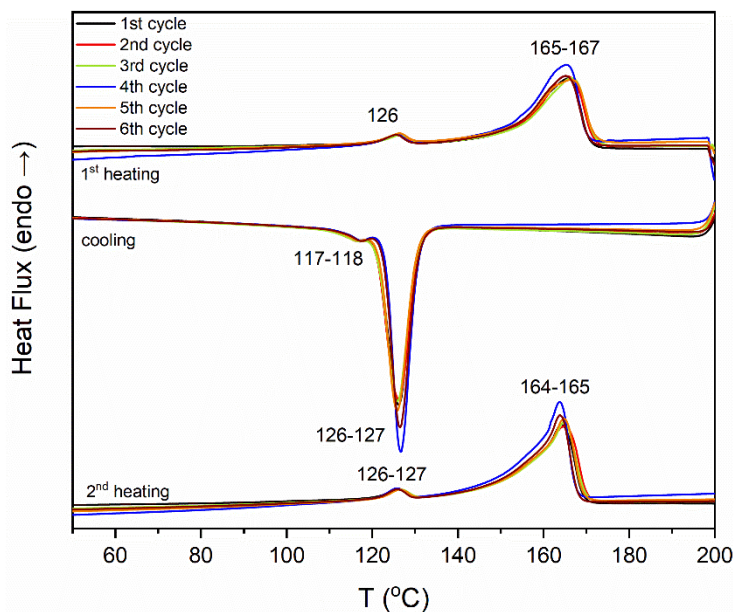
Θερμικές ιδιότητες

Κατά τη θερμική ανάλυση μέσω DSC, παρατηρούνται τόσο από το Σχήμα 5.99 όσο και από τα στοιχεία του Πίνακα 5.23 πολύ μικρές μεταβολές στις

θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης των PP και PE, ενώ δε διαπιστώθηκε η ύπαρξη άλλων πολυμερικών ειδών. Οι μοναδικές πιο εμφανείς μεταβολές αποτυπώθηκαν κυρίως στον 4^ο αλλά και στον 6^ο κύκλο, στους οποίους η ένταση της κορυφής κρυστάλλωσης του PP είναι εντονότερη. Οι τιμές της κρυσταλλικότητας διαμορφώθηκαν όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.100, από όπου διαπιστώνεται πως οι υψηλότερες τιμές για το PP παρουσιάζονται στον 4^ο (28,9 %) και στον 2^ο κύκλο (27,9 %). Αντίστοιχα για το PE, η υψηλότερη τιμή κρυσταλλικότητας εμφανίζεται στο 2^ο κύκλο (2,6 %) ενώ η χαμηλότερη στον 4^ο (1,6 %). Επομένως, δεν είναι δυνατή η εξαγωγή κάποιας σχέσης μεταξύ της μεταβολής της κρυσταλλικότητας του ενός με το άλλο συστατικό με βάση την αύξηση των κύκλων επεξεργασίας στις συγκεκριμένες συνθήκες.

Η αύξηση της τιμής κρυσταλλικότητας που αντιστοιχεί στο PP κατά τον 4^ο κύκλο ίσως είναι αποτέλεσμα αναδιάταξης των μικρότερων αλυσίδων από πιθανή σχάση αυτών κατά την επανεπεξεργασία. Η ταυτόχρονη μείωση της T_m κατά 1 °C στον ίδιο κύκλο, υποδεικνύει μια πιθανή λέπτυνση των κρυστάλλων [15]. Παρόλα αυτά, η αντίστοιχη κρυσταλλικότητα του PE είναι μειωμένη, όπως περιγράφηκε, αλλά παρατηρείται και πάλι μείωση της T_m . Επιπρόσθετα, από τον Πίνακα 5.23 φαίνεται κατά τους κύκλους 4 και 6 οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και των δύο συστατικών να αυξάνονται κατά 1 °C συγκριτικά με τους υπόλοιπους κύκλους, δηλαδή $T_{c,PE}=118$ °C και $T_{c,PP}=127$ °C. Η αύξηση, βέβαια, της T_c του PP μπορεί να εμφανισθεί με ύπαρξη οποιασδήποτε ποσότητας LDPE [7],[9]. Επομένως, πιθανότατα παίζουν ρόλο και οι ποσότητες του κάθε υλικού κατά την ανάλυση, ενώ η διενέργεια μόνο μίας επανάληψης αφήνει ανοικτό το ενδεχόμενο η συνολική εικόνα της θερμικής ανάλυσης να ήταν διαφορετική.

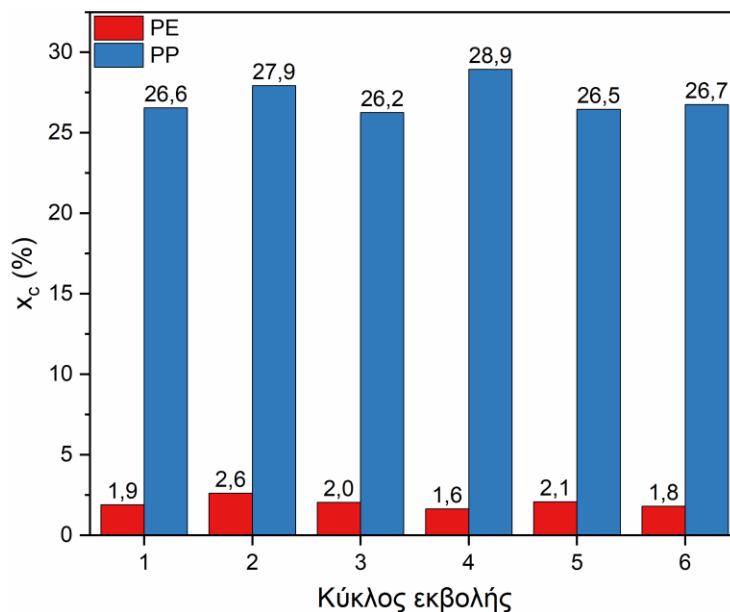
Συμπερασματικά, δε μπορεί να εξαχθεί κάποιο πόρισμα σχετικά με το μηχανισμό αποικοδόμησης του δείγματος. Συνάμα, παρά τις μικρές μεταβολές που παρατηρήθηκαν, δε μπορεί κάποια να θεωρηθεί αξιοσημείωτη, συνεπώς το υλικό δεν μεταβάλλει τις ιδιότητές του κατόπιν επανεπεξεργασίας.



Σχήμα 5.99: Ανάλυση DSC του CO-PP01SD-SO κατά τους πολλαπλούς κύκλους εκβολής.

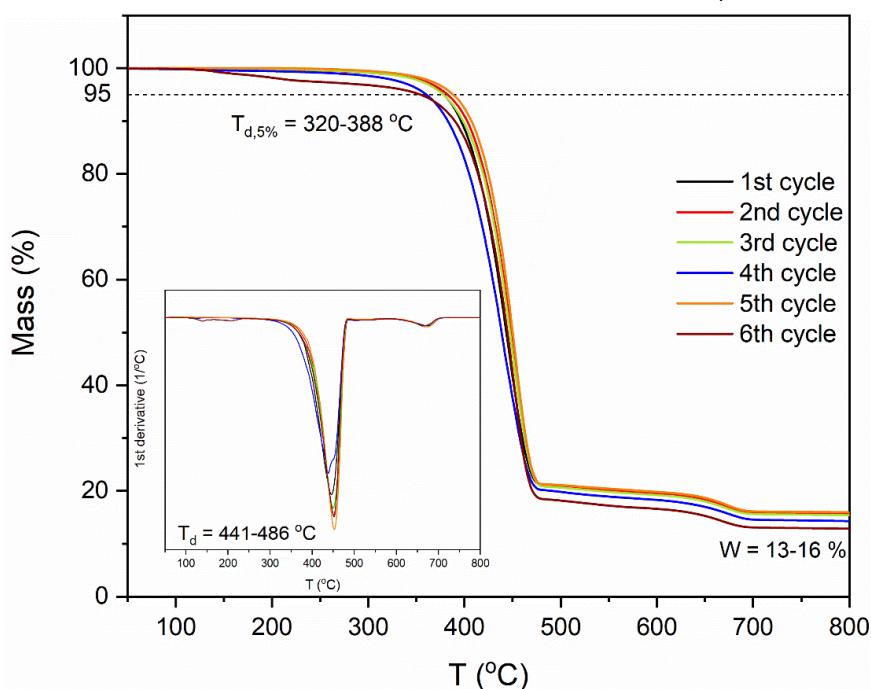
Πίνακας 5.23: Μεταβολή θερμικών ιδιοτήτων του CO-PP01SD-SO μέσω ανάλυσης DSC κατά τους πολλαπλούς κύκλους εκβολής.

Κύκλος εκβολής	T_c (PE) (°C)	x_c (PE) (%)	T_m (PE) (°C)	T_c (PP) (°C)	x_c (PP) (%)	T_m (PP) (°C)
1	117	1,9	126	126	26,6	164
2	117	2,6	126	126	27,9	165
3	117	2,0	127	126	26,2	165
4	118	1,6	126	127	28,9	164
5	117	2,1	126	126	26,5	165
6	118	1,8	126	127	26,7	164



Σχήμα 5.100: Μεταβολή κρυσταλλικότητας κατά τη θερμομηχανική υποβάθμιση του CO-PP01SD-SO.

Κατά τη θερμική ανάλυση μέσω TGA δεν αποτυπώνονται στις καμπύλες του Σχήματος 5.101 μεταβολές μεταξύ των κύκλων, παρά μόνο μια διαφοροποίηση στους κύκλους 4 και 6, όπως είχε συμβεί και κατά το DSC. Η θερμοκρασία αποικοδόμησης του πολυμερούς δεν εμφανίζει σημαντικές αυξομειώσεις (~450 °C), πέραν της υψηλής τιμής της στον 5^ο κύκλο, δηλαδή 486 °C, που όμως αποκτά μεγάλο σφάλμα. Οι όποιες διαφορές γίνονται πιο εμφανείς από τις τιμές των θερμικών ιδιοτήτων στον Πίνακα 5.24, όπου το $T_{d,5\%}$ μειώνεται αρκετά από τους 380 °C περίπου, σε 366 °C στον 4^ο κύκλο και στη χαμηλότερη τιμή των 320 °C στον 6^ο κύκλο. Η τελευταία τιμή, μάλιστα, εμφανίζει και πολύ μεγάλο σφάλμα. Αυτή η μείωση του συγκεκριμένου δείκτη δηλώνει πως η σημαντική απώλεια μάζας ξεκινά νωρίτερα σε αυτούς τους κύκλους εκβολής, γεγονός το οποίο μπορεί να αποτελεί ένδειξη σχηματισμού ολιγομερών από σχάση αλυσίδων, τα οποία είναι πιο επιρρεπή σε θερμική υποβάθμιση σε χαμηλές θερμοκρασίες [15].



Σχήμα 5.101: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO κατά τους πολλαπλούς κύκλους εκβολής.

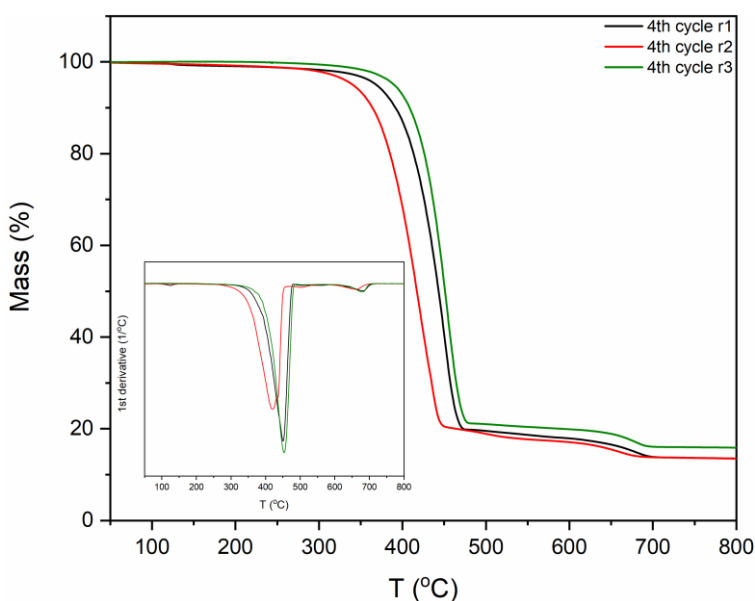
Πίνακας 5.24: Μεταβολή θερμικών ιδιοτήτων του CO-PP01SD-SO μέσω ανάλυσης TGA κατά τους πολλαπλούς κύκλους εκβολής.

Κύκλος εκβολής	T _{d1} (°C)	T _{d2} (°C)	T _{d,5%} (°C)	T _{d,max} (°C)	T _{d3} (°C)	T _{d,filler} (°C)	Υπόλειμμα (%)
1	-	-	382 ± 15	443 ± 14	-	670 ± 5	15,8 ± 0,2
2	-	-	385 ± 11	450 ± 8	-	671 ± 6	15,8 ± 0,7
3	-	-	382 ± 14	449 ± 10	-	672 ± 8	15,5 ± 0,4
4	125	-	366 ± 25	441 ± 18	502	673 ± 11	14,4 ± 1,3
5	-	-	388 ± 5	486 ± 58	-	674 ± 3	16,0 ± 0,2
6	140	206	320 ± 107	452 ± 4	-	668 ± 9	13,0 ± 4,6

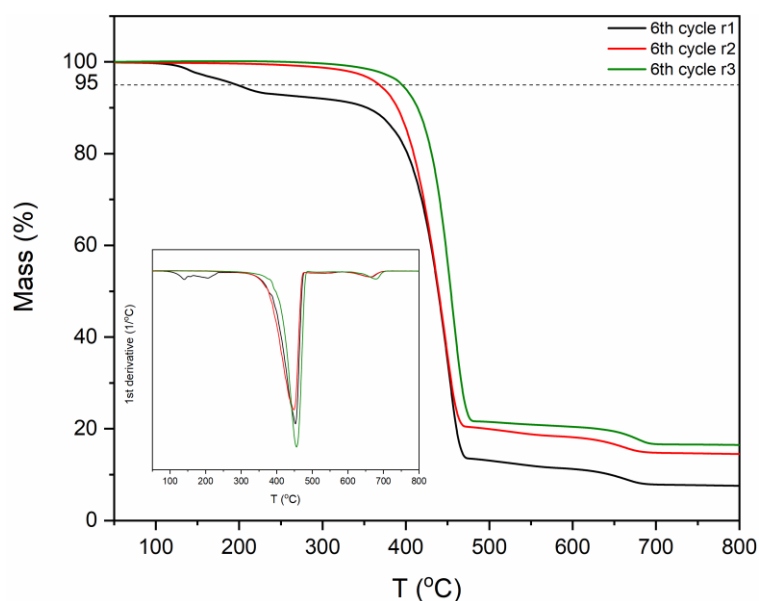
Για να γίνει λίγο πιο ξεκάθαρη η εικόνα των κύκλων 4 και 6, παρατίθενται στα Σχήματα 5.102 και 5.103 οι τρεις επαναλήψεις τους. Κατά την πρώτη επανάληψη του 4^{ου} κύκλου γίνεται ορατό άλλο ένα μικρό στάδιο απώλειας μάζας πριν το T_{d,5%} (125 °C) και άλλο ένα στάδιο στη δεύτερη επανάληψη μετά το T_{d,max} (502 °C). Επίσης, στον 6^ο κύκλο κατά την πρώτη επανάληψη εμφανίζονται δύο στάδια απώλειας μάζας πριν το T_{d,5%}, που είναι περισσότερο ορατά μέσω της παραγώγου (140 και 206 °C). Εφόσον αυτά τα στάδια πριν το 95% της ολικής μάζας δεν εμφανίζονταν στο δείγμα πριν την επανεπεξεργασία (Πίνακας 5.21), θεωρείται ότι οι δευτερεύουσες κορυφές αυτές της πρώτης παραγώγου οφείλονται σε σχηματισμό μικρών μορίων και άλλων πτητικών ουσιών, που

αποτελούν αποτέλεσμα θερμομηχανικής υποβάθμισης [9]. Το γεγονός, ωστόσο, ότι αυτές οι κορυφές εμφανίζονται μόνο σε μία επανάληψη του κάθε κύκλου, υποδηλώνει ότι τα συμπεράσματα αυτά μπορεί να μην είναι απόλυτα αντιπροσωπευτικά.

Λόγω και της παρόμοιας εικόνας του DSC, θεωρείται ότι στους τελευταίους κύκλους ίσως έχει ξεκινήσει κάποια υποβάθμιση, η οποία άλλοτε αποδίδεται σε σχάση και άλλοτε σε διασταύρωση αλυσίδων. Παρόλα αυτά, η όποια εμφανιζόμενη υποβάθμιση δε θεωρείται σημαντική.



Σχήμα 5.102: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO στον 4^ο κύκλο επανεπεξεργασίας σε τρεις επαναλήψεις.



Σχήμα 5.103: Ανάλυση TGA του CO-PP01SD-SO στον 6^ο κύκλο επανεπεξεργασίας σε τρεις επαναλήψεις.

Τελικά, η επανεπεξεργασία σε 200 °C υπό κενό δεν απέδωσε βέβαια αποτελέσματα όσον αφορά μια εμφανή υποβάθμιση του υλικού, πράγμα που δικαιολογείται όχι μόνο λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας, αλλά και λόγω του ότι έχει διαπιστωθεί από μελέτες ότι το LDPE λειτουργεί ως θερμικά σταθεροποιητικός παράγοντας σε μια μήτρα πολυπροπυλενίου σε δυαδικά μίγματα PP/LDPE [9]. Μια επεξεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες θα έδινε πιο εμφανείς μεταβολές για ένα τέτοιο υλικό.

5.4. Σύνοψη αποτελεσμάτων

- Ύστερα από άλεση των υλικών, το μέγεθος το νιφάδων κατανεμήθηκε με τρόπο ώστε ποσοστό πάνω από 60 % να κατέχει 2-4 mm και 27-37 % μεταξύ 1-2 mm. Ένα πολύ μικρό ποσοστό απέκτησε μέγεθος μικρότερο από 2 mm ή μεγαλύτερο από 4 mm.

CO-PP01RE-SO

- Κατά την εκβολή υπήρχαν άτηκτα σημεία και λίγες ασυνέχειες στο προϊόν, όμως η ροή χαρακτηρίστηκε γενικά ως ομαλή, αφού για τις αναπτυσσόμενες ροπές $RSD < 6\%$ και για τις πιέσεις $RSD = 7-13\%$. Οι διακυμάνσεις, λοιπόν, ήταν περισσότερες στην πίεση.
- Με αύξηση των θερμοκρασιών κατά την εκβολή η μέση τιμή της ροπής και της πίεσης σταδιακά μειώθηκε.
- Στα θερμοκρασιακά προφίλ που εφαρμόσθηκε κενό (απαερίωση), δηλαδή στο υψηλότερο και το χαμηλότερο, η πειραματική διαδικασία ανάμιξης διευκολύνθηκε. Αυτό επαληθεύτηκε και από τη μείωση των διακυμάνσεων σε ροπή και πίεση. Παρόλα αυτά, οι μέσες τιμές των ροπών και πιέσεων σε σχέση με τις αντίστοιχες χωρίς κενό αυξήθηκαν. Συγκεκριμένα, $M = 20,2 \text{ Nm}$ για το CO-PP01RE-SO-HO220, ενώ $24,0 \text{ Nm}$ για το degassing και $M = 46,9 \text{ Nm}$ για το CO-PP01RE-SO-HO167, ενώ $53,8 \text{ Nm}$ για το degassing. Επίσης, $P = 4,6 \text{ bar}$ για το CO-PP01RE-SO-HO220, ενώ $6,0 \text{ bar}$ για το degassing και $P = 15,4 \text{ bar}$ για το CO-PP01RE-SO-HO167, ενώ $15,8 \text{ bar}$ για το degassing. Η αύξηση φάνηκε να είναι εμφανέστερη για τις ροπές.
- Ο ρυθμός ροής τήγματος ($MFR(230,2,16)$) ήταν δυνατό να μετρηθεί μόνο κατόπιν εκβολής, επειδή η ροή του αλεσμένου υλικού από το όργανο μέτρησης ήταν ασυνεχής. Έλαβε τιμές 11,0-11,8 g/10 min στα προφίλ χωρίς κενό, ενώ στα προφίλ υπό κενό οι τιμές του ήταν 12,0 και 11,8 g/10 min στο υψηλό και χαμηλό προφίλ αντίστοιχα. Το RSD ήταν μικρότερο από 7 %, επομένως θεωρείται έμπιστος και αξιόπιστος δείκτης. Για την μορφοποίηση μέσω έγχυσης προς κατασκευή φίλτρου αντλίας πλυντηρίου από ανακυκλωμένο πολυπροπυλένιο, έχει προταθεί μέσω του PRecycling η προϋπόθεση το MFR να είναι μεγαλύτερο από 3,5 g/10 min. Σε όλα τα προφίλ το υλικό ανταποκρίνεται στην προδιαγραφή αυτή.

- Αναφορικά με την ομογενοποίηση, το χαμηλό RSD που προαναφέρθηκε δίνει μια πρώτη εικόνα επίτευξης αυτής, ανεξαρτήτως εφαρμογής κενού. Από το ATR-FTIR μεγαλύτερη επαναληψιμότητα παρατηρήθηκε κατά την ανάμιξη σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ στα DSC και TGA παρατηρήθηκε επαναληψιμότητα και σε υψηλά και σε χαμηλά προφίλ, η οποία ήταν λίγο καλύτερη στην πρώτη περίπτωση. Η εφαρμογή κενού αποδείχθηκε από όλες τις αναλύσεις ότι βελτίωσε την επαναληψιμότητα. Μάλιστα στο ATR-FTIR, φάνηκε να απομακρύνει πιθανά πτητικά παραπροϊόντα υποβάθμισης, τα οποία εμφανίζονταν στα προφίλ χωρίς κενό σε κυματαριθμούς 1255, 1245 και 1601 cm^{-1} .
- Αναφορικά με τη μελέτη υποβάθμισης κατά την ομογενοποίηση, από το MFR δεν παρουσιάστηκε κάποια αύξηση σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, από το ATR-FTIR δεν παρουσιάστηκαν νέες κορυφές στα φάσματα και από το DSC δεν υπήρξαν σημαντικές μεταβολές των τιμών κρυσταλλικότητας ($x_{c,PE}=6,8-8,7\%$, $x_{c,PP}=24,7-28,2\%$) ή και έντονες μετατοπίσεις των κορυφών τήξης και κρυστάλλωσης. Τέλος, ούτε στο TGA υπήρξαν κρίσιμες αλλαγές αναφορικά με τις θερμοκρασίες αποικοδόμησης ($T_{d,5\%}=364-378\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{d,max}=441-446\text{ }^\circ\text{C}$), άρα θεωρείται ότι το υλικό δεν υποβαθμίζεται κατά την ομογενοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία.
- Από το ATR-FTIR εντοπίστηκε το PP ως κυρίαρχο συστατικό, με το PE να ακολουθεί. Επιπλέον, εντοπίστηκαν PS και ABS, αλλά και τα υλικά CaCO_3 και SiO_2 σε 875 και 973 cm^{-1} αντίστοιχα αλλά με μικρή ένταση κορυφών. Στο DSC εντοπίστηκαν κορυφές για το PE σε $T_c=116-117\text{ }^\circ\text{C}$ και σε $T_m=130-131\text{ }^\circ\text{C}$ και για το PP σε $T_c=125-126\text{ }^\circ\text{C}$ και σε $T_m=166-167\text{ }^\circ\text{C}$. Στις αναλύσεις υπό κενό εντοπίστηκαν κορυφές κρυστάλλωσης στους 103 $^\circ\text{C}$ κατά τη 2^η θέρμανση, που οφείλονται στην ύπαρξη οργανικών και δύσκολα κρυσταλλώσιμων υλικών, όπως των επιμολύνσεων. Τέλος, παρουσιάστηκε στο TGA ένα στάδιο αποικοδόμησης και πολύ μικρό ποσοστό υπολείμματος (2,4-3,4 %).

CO-PP02RE-SO

- Κατά την εκβολή υπήρχαν πολλές φορές άτηκτα σημεία και αρκετές ασυνέχειες στο προϊόν, καθιστώντας δύσκολη την πειραματική διαδικασία. Παρόλα αυτά, για τις αναπτυσσόμενες ροπές προέκυψε $\text{RSD}<6\%$ και για τις πιέσεις 7-16 %.

- Με αύξηση των θερμοκρασιών κατά την εκβολή η μέση τιμή της ροπής και της πίεσης σταδιακά μειώθηκε, επομένως η εκβολή ήταν πιο ομαλή σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Στα θερμοκρασιακά προφίλ που εφαρμόσθηκε κενό, η πειραματική διαδικασία ανάμιξης διευκολύνθηκε, αλλά οι διακυμάνσεις ήταν παρόμοιες. Παρόλα αυτά, οι μέσες τιμές των ροπών και πιέσεων σε σχέση με τις αντίστοιχες χωρίς κενό αυξήθηκαν. Συγκεκριμένα, $M=26,6$ Nm για το CO-PP02RE-SO-HO220, ενώ 27,1 Nm για το degassing και $M=45,6$ Nm για το CO-PP02RE-SO-HO170, ενώ 56,4 Nm για το degassing. Επίσης, $P=6,2$ bar για το CO-PP02RE-SO-HO220, ενώ 6,4 bar για το degassing και $P=12,2$ bar για το CO-PP02RE-SO-HO170, ενώ 13, 1 bar για το degassing. Η αύξηση φάνηκε να είναι εμφανέστερη για τις ροπές.
- Ο ρυθμός ροής τήγματος ήταν δυνατό να μετρηθεί μόνο κατόπιν εκβολής, επειδή η ροή του αλεσμένου υλικού από το όργανο μέτρησης ήταν ασυνεχής. Έλαβε τιμές 8,5-10,0 g/10 min στα προφίλ χωρίς κενό, ενώ στα προφίλ υπό κενό οι τιμές του ήταν 10,2 και 9,3 g/10 min στο υψηλό και χαμηλό προφίλ αντίστοιχα. Το RSD ήταν μικρότερο από 10 %, επομένως θεωρείται έμπιστος και αξιόπιστος δείκτης, παρά τη δυσκολία διεξαγωγής ορισμένων μετρήσεων. Για την μορφοποίηση μέσω έγχυσης προς κατασκευή φίλτρου αντλίας πλυντηρίου, το υλικό ανταποκρίνεται στην προδιαγραφή $MFR > 3,5$ g/10 min σε όλα τα προφίλ.
- Αναφορικά με την ομογενοποίηση, το χαμηλό RSD που προαναφέρθηκε δίνει μια πρώτη εικόνα επίτευξης αυτής, ανεξαρτήτως σύνδεσης αντλίας κενού. Από το ATR-FTIR παρατηρήθηκε επαναληψιμότητα τόσο κατά την ανάμιξη σε υψηλές θερμοκρασίες όσο και σε χαμηλές, όπως και στο DSC και TGA. Η εφαρμογή κενού, από την άλλη, δε φάνηκε να επιφέρει κάποια πολύ εμφανή βελτίωση της επαναληψιμότητας. Ωστόσο, στο ATR-FTIR, φάνηκε να απομακρύνει πιθανά πτητικά παραπροϊόντα υποβάθμισης, τα οποία εμφανίζονταν στα προφίλ χωρίς κενό σε κυματαριθμό 1253 cm^{-1} (C-O).
- Αναφορικά με τη μελέτη υποβάθμισης κατά την ομογενοποίηση, από το MFR παρουσιάστηκε μικρή αύξηση της τιμής του CO-PP02RE-SO-HO220 degassing, δηλαδή 10,2 g/10 min, συγκριτικά με αυτή του ίδιου προφίλ χωρίς κενό, δηλαδή 9,5 g/10 min. Αυτό ίσως είναι ενδεικτικό κάποιας υποβάθμισης

σε υψηλή θερμοκρασία, γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε και από το ATR-FTIR, όπου παρουσιάστηκαν νέες κορυφές στα υψηλά προφίλ, οι οποίες ήταν εντονότερες σε εκείνο υπό κενό. Συγκεκριμένα, αυτές αντιστοιχούν σε υδροϋπεροξειδία (-OOH) και υδροξύλια (-OH) σε κυματαριθμούς 3600-3100 cm^{-1} και σε καρβονύλια (C=O) και διπλούς δεσμούς άνθρακα (C=C) σε κυματαριθμούς 1800-1600 cm^{-1} , οι οποίες όμως δεν είχαν πολύ υψηλή ένταση. Ταυτόχρονα, από το DSC του ίδιου προφίλ παρατηρήθηκε διεύρυνση των κορυφών τήξης των PE και PP με μείωση της έντασής τους, γεγονός που υποδεικνύει σχάση αλυσίδων. Ταυτόχρονα, οι τιμές της κρυσταλλικότητας ήταν μειωμένες ($\chi_{c,PE}=5,5\%$, $\chi_{c,PP}=26,9\%$), με ταυτόχρονη μείωση των θερμοκρασιών κρυστάλλωσης ($T_{c,PE}=114\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{c,PP}=122\text{ }^\circ\text{C}$). Ωστόσο, στο TGA δεν υπήρχαν κρίσιμες αλλαγές αναφορικά με τις θερμοκρασίες αποικοδόμησης ($T_{d,5\%}=373-389\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{d,max}=451-457\text{ }^\circ\text{C}$). Επομένως, θεωρείται ότι αυτό το υλικό παρουσιάζει μια μικρή υποβάθμιση σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία δε γίνεται αντιληπτή μέσω του TGA.

- Από το ATR-FTIR εντοπίστηκε το PP ως κυρίαρχο συστατικό, με το PE να ακολουθεί. Επιπλέον, εντοπίστηκαν PS και ABS, αλλά και τα υλικά CaCO_3 και SiO_2 σε 875 και 973 cm^{-1} αντίστοιχα αλλά με μικρή ένταση κορυφών. Στο DSC εντοπίστηκαν κορυφές για το PE σε $T_c=114-116\text{ }^\circ\text{C}$ και σε $T_m=129-130\text{ }^\circ\text{C}$ και για το PP σε $T_c=122-125\text{ }^\circ\text{C}$ και σε $T_m=165-168\text{ }^\circ\text{C}$. Οι αντίστοιχες κρυσταλλικότητες ήταν 5,5-7,7 % και 25,9-29,7 %. Στην ανάλυση υπό κενό του προφίλ 1 εντοπίστηκαν κορυφές κρυστάλλωσης στους 104 $^\circ\text{C}$ και ναλώδους μετάπτωσης στους 109 $^\circ\text{C}$ κατά τη 2^η θέρμανση, που οφείλονται στην ύπαρξη οργανικών και δύσκολα κρυσταλλώσιμων υλικών, όπως των επιμολύνσεων, και σε PS/ABS αντίστοιχα. Τέλος, παρουσιάστηκε στο TGA ένα στάδιο αποικοδόμησης και μικρό ποσοστό υπολείμματος (1,6-5,1 %).

CO-PP03RE-SO

- Κατά την εκβολή υπήρξαν αρκετές δυσκολίες, λόγω ασυνεχούς ροής σε υψηλές θερμοκρασίες και άτηκτων σημείων σε χαμηλές. Η δυσχέρεια της διεργασίας αυτής εκφράστηκε και μέσω των υψηλών σφαλμάτων, δηλαδή για τις ροπές το RSD=9-17 % και για τις πιέσεις RSD=9-21%.
- Ως προς την επίδραση της θερμοκρασίας δεν παρατηρήθηκε συγκεκριμένο μοτίβο για τις τιμές των συνθηκών της εκβολής.

- Επίσης, η εφαρμογή κενού, παρά το γεγονός ότι διευκόλυνε πειραματικά τη διεργασία, η μέση τιμή και των δύο παραμέτρων εκβολής μειώθηκε μόνο για το υψηλό προφίλ. Δηλαδή, $M=62,0$ Nm για το CO-PP03RE-SO-HO220, ενώ 31,6 Nm για το degassing και $P=19,6$ bar για το CO-PP02RE-SO-HO220, ενώ 17,2 bar για το degassing.
- Ο ρυθμός ροής τήγματος ήταν δυνατό να μετρηθεί και στο αλεσμένο υλικό, λαμβάνοντας τιμή 3,1 g/10 min, αλλά με πολύ υψηλό σφάλμα, δηλαδή $RSD=52$ %. Κατόπιν εκβολής, οι τιμές κυμαίνονται σε 3,5-5,4 g/10 min στα προφίλ χωρίς κενό, ενώ υπό κενό σε 6,2 και 5,1 g/10 min, στο υψηλό και χαμηλό προφίλ αντίστοιχα. Το RSD ήταν μεγαλύτερο από 20 %, επομένως ο δείκτης αυτός δε μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτικός της ομογενοποίησης και υποβάθμισης του υλικού. Η μοναδική μέτρηση που αποκτά χαμηλό σφάλμα, δηλαδή 3 %, είναι του CO-PP03RE-SO-HO220 degassing. Ωστόσο, ακόμα και με αυτές τις αποκλίσεις το υλικό ανταποκρίνεται στην προδιαγραφή $MFR>3,5$ g/10 min κατόπιν ομογενοποίησης.
- Αναφορικά με την ομογενοποίηση, από το ATR-FTIR παρατηρήθηκε καλύτερη επαναληψιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ στο DSC και TGA σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η εφαρμογή κενού, από την άλλη, έδειξε να επιφέρει πολύ εμφανή βελτίωση της επαναληψιμότητας σε όλες τις αναλύσεις.
- Αναφορικά με τη μελέτη υποβάθμισης κατά την ομογενοποίηση, στο ATR-FTIR, εντοπίζονται σε όλα τα φάσματα κορυφές σε εύρος $1253-1239$ cm^{-1} (C-O) και σε 1735 cm^{-1} (C=O). Αυτό σημαίνει ότι το υλικό έχει ευαισθησία σε οποιαδήποτε θερμική επεξεργασία, ακόμη και χαμηλής θερμοκρασίας, εμφανίζοντας μικρές κορυφές προϊόντων υποβάθμισης. Επιπλέον, στα υψηλά θερμοκρασιακά προφίλ και ιδίως με εφαρμογή κενού, η ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών του PP έχει μειωθεί, αφήνοντας ανοιχτό το ενδεχόμενο να έχει πραγματοποιηθεί σχάση αλυσίδων του πολυμερούς. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί από το συγκριτικό διάγραμμα TGA, από όπου αποτυπώνεται μείωση του $T_{d,5\%}$ σε 328 °C στο CO-PP03RE-SO-HO220 degassing. Αυτή υποδηλώνει ότι έχουν δημιουργηθεί μικρότερες αλυσίδες, οι οποίες απαιτούν λιγότερη θερμότητα για να αποικοδομηθούν, άρα η απώλεια μάζας ξεκινά από χαμηλότερη θερμοκρασία. Ωστόσο στο DSC δεν

υπάρχει κάποια προφανής ένδειξη υποβάθμισης, αφού οι κορυφές τήξης δε μεταβάλλουν την έντασή τους και οι τιμές της κρυσταλλικότητας είναι παρόμοιες με αυτές των χαμηλών προφίλ ($x_{c,PP}=20,1-24,9$). Επομένως, θεωρείται ότι αυτό το υλικό παρουσιάζει μια μικρή υποβάθμιση σε υψηλές θερμοκρασίες, που δε γίνεται αντιληπτή μέσω του DSC.

- Από το ATR-FTIR εντοπίστηκε το PP ως κυρίαρχο συστατικό. Επιπλέον, εντοπίστηκαν PE, PS, ABS και PC αλλά και τα υλικά $CaCO_3$ και SiO_2 . Στο DSC εντοπίστηκαν κορυφές για το PE μόνο σε μία επανάληψη του CO-PP03RE-SO-HO220 σε $T_m=127$ °C και για το PP σε $T_c=124-127$ °C και σε $T_m=164-167$ °C. Στο TGA παρουσιάστηκαν τρία στάδια αποικοδόμησης, ένα σε 284-288 °C που αφορά σε προσμίξεις, στο $T_{d,max}=446-459$ °C και ένα στάδιο που οφείλεται στη διάσπαση του πληρωτικού $CaCO_3$ σε 671-680 °C. Σε κάποιες επαναλήψεις είχαν εμφανισθεί ακόμη δύο πολύ μικρά στάδια αποικοδόμησης πριν ή αμέσως μετά τη μέγιστη απώλεια μάζας. Τέλος, το $T_{d,5\%}$ ήταν 328-373 °C και το ποσοστό υπολείμματος ήταν αρκετά υψηλό (23,8-25,4 %).
- Το υλικό κατόπιν CreaSoln® απέκτησε $MFR=4,9$ g/10/min ($>3,5$ g/10 min) με $RSD=9$ %, τιμή χαμηλότερη του CO-PP03RE-SO-HO220 degassing. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το προϊόν ήταν σε μορφή σκόνης και δεν έχει επανατηχθεί. Ως προς την επαναληψιμότητα, κατά το ATR-FTIR και το DSC υπήρχαν μικρές διαφοροποιήσεις, οι οποίες έγιναν εντονότερες στο TGA, όπου κατά την τρίτη επανάληψη το υπόλειμμα αυξήθηκε σημαντικά, δηλαδή $W=41$ %. Ως προς τη μελέτη υποβάθμισης, η μοναδική τέτοια ένδειξη εμφανίστηκε στο μέσο φάσμα ATR-FTIR, που η ένταση των κορυφών του PP ήταν πιο μικρή από του υψηλού προφίλ, αλλά τα προαναφερθέντα προϊόντα υποβάθμισης που αναφέρθηκαν στα φάσματα των προφίλ εκβολής, σε αυτό δεν εντοπίστηκαν. Εφόσον η υποβάθμιση δεν επιβεβαιώθηκε από κανέναν άλλο χαρακτηρισμό, δε θεωρήθηκε ότι η διάλυση-επανακαταβύθιση αλλοιώνει περαιτέρω το απόβλητο. Ωστόσο, εντοπίστηκαν στις αναλύσεις ATR-FTIR υλικά όπως PC, PS, $CaCO_3$, SiO_2 , με μοναδική απομάκρυνση του ABS και μείωση των χαρακτηριστικών κορυφών του PE. Η μικρή αύξηση της T_m του PP σε 167 °C, μπορεί επίσης να οφείλεται σε μείωση του ποσοστού του PE. Από το TGA, εντοπίστηκαν δύο στάδια αποικοδόμησης ($T_{d,max}=450$ °C, $T_{d,filler}=679$ °C). Επίσης, το $T_{d,5\%}$ ήταν 396 °C. Γενικά, ο καθαρισμός φάνηκε να

βελτιώνει ελαφρώς τις ιδιότητες του αποβλήτου, όμως δεν ήταν αποτελεσματικός στην απομάκρυνση προσμίξεων.

CO-PP01SD-SO

- Κατά την εκβολή υπήρχαν σημεία ασυνεχούς ροής, όμως γενικά οι δυσκολίες κατά τη διαδικασία ήταν ελάχιστες. Η ροή χαρακτηρίστηκε γενικά ως ομαλή, αφού για τις αναπτυσσόμενες ροπές $RSD < 7\%$ και για τις πιέσεις $RSD < 11\%$. Οι διακυμάνσεις, λοιπόν, ήταν λίγο περισσότερες στην πίεση.
- Με αύξηση των θερμοκρασιών κατά την εκβολή η μέση τιμή της ροπής και της πίεσης σταδιακά μειώθηκε.
- Στα θερμοκρασιακά προφίλ που εφαρμόστηκε κενό η πειραματική διαδικασία ανάμιξης διευκολύνθηκε ακόμη περισσότερο. Αυτό επαληθεύτηκε και από τη μείωση των διακυμάνσεων σε ροπή και πίεση, αλλά και από τη μείωση των αντίστοιχων μέσων τιμών, ιδίως της ροπής. Συγκεκριμένα, $M=51,2$ Nm για το CO-PP01SD-SO-HO220, ενώ 29,2 Nm για το degassing και $M=92,0$ Nm για το CO-PP01SD-SO-HO167, ενώ 97,7 Nm για το degassing. Επίσης, $P=9,3$ bar για το CO-PP01SD-SO-HO220, ενώ 6,7 bar για το degassing και $P=19,0$ bar για το CO-PP01SD-SO-HO167, ενώ 18,3 bar για το degassing.
- Ο ρυθμός ροής τήγματος ήταν δυνατό να μετρηθεί μόνο κατόπιν εκβολής, επειδή η ροή του αλεσμένου υλικού από το όργανο μέτρησης ήταν ασυνεχής. Έλαβε τιμές 9,8-11,2 g/10 min στα προφίλ χωρίς κενό, ενώ με εφαρμογή κενού οι τιμές του ήταν 9,4 και 9,5 g/10 min, στο υψηλό και χαμηλό προφίλ αντίστοιχα. Το RSD ήταν μικρότερο από 6 %, επομένως θεωρείται έμπιστος και αξιόπιστος δείκτης. Για την μορφοποίηση μέσω έγχυσης προς κατασκευή φίλτρου αντλίας πλυντηρίου, το υλικό ανταποκρίνεται στην προδιαγραφή $MFR > 3,5$ g/10 min σε όλα τα προφίλ.
- Αναφορικά με την ομογενοποίηση, το χαμηλό RSD που προαναφέρθηκε δίνει μια πρώτη εικόνα επίτευξης αυτής, ανεξαρτήτως σύνδεσης αντλίας κενού. Από το ATR-FTIR και το DSC ελαφρώς μεγαλύτερη επαναληψιμότητα παρατηρήθηκε κατά την ανάμιξη σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ στο TGA σε χαμηλές. Η εφαρμογή κενού αποδείχθηκε από όλες τις αναλύσεις ότι βελτίωσε την επαναληψιμότητα.
- Αναφορικά με τη μελέτη υποβάθμισης κατά την ομογενοποίηση, το MFR απέκτησε την υψηλότερη τιμή του (11,2 g/10 min) στο CO-PP01SD-SO-

HO220, επομένως εξετάστηκε αν αυτό οφείλεται σε υποβάθμιση. Στο ATR-FTIR παρουσιάστηκαν σε αυτό το προφίλ νέες κορυφές μικρής έντασης σε κυματαριθμούς $1750-1650\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), αλλά κατά το DSC και TGA, η θερμική συμπεριφορά του αποβλήτου δε μεταβάλλεται. Επομένως, ίσως έχει επέλθει μια πολύ μικρή υποβάθμιση, που δε γίνεται αντιληπτή στις θερμικές αναλύσεις.

- Από το ATR-FTIR εντοπίστηκε το PP ως κυρίαρχο συστατικό. Επιπλέον, εντοπίστηκαν PE, PS, ABS και PC, αλλά και τα υλικά CaCO_3 και SiO_2 . Στο DSC εντοπίστηκαν κορυφές για το PE σε $T_c=117-118\text{ }^\circ\text{C}$ και σε $T_m=126-127\text{ }^\circ\text{C}$ και για το PP σε $T_c=126-127\text{ }^\circ\text{C}$ και σε $T_m=165\text{ }^\circ\text{C}$. Οι αντίστοιχες κρυσταλλικότητες ήταν 1,3-1,7 % και 25,1-27,1 %. Τέλος, παρουσιάστηκαν στο TGA δύο στάδια αποικοδόμησης ($T_{d,max}=439-444\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{d,filler}=663-667\text{ }^\circ\text{C}$), ενώ σε κάποιες επαναλήψεις υπήρχε και ένα ακόμη ελάχιστο διακριτό στους $513\text{ }^\circ\text{C}$. Το $T_{d,5\%}$ ήταν $370-379\text{ }^\circ\text{C}$ και το ποσοστό υπολείμματος 14,3-16,7 %.
- Κατόπιν επανεπεξεργασίας με πολλαπλούς κύκλους εκβολής το MFR έλαβε τιμές από 9,1 έως $10,0\text{ g}/10\text{ min}$, αύξηση που δε θεωρείται σημαντική ώστε να εκτιμηθεί ως υποβάθμιση. Ως ενδείξεις υποβάθμισης, στο ATR-FTIR φάνηκαν στο 2^ο και 3^ο κύκλο κορυφές σε $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{OOH}$, $-\text{OH}$) και σε $1700-1500\text{ cm}^{-1}$ (με κυριότερη την 1601 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$) και μια κορυφή σε 1716 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Επίσης, στον 4^ο κύκλο εμφανίστηκε κορυφή σε 1263 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$), ενώ στον 5^ο η ένταση των κορυφών του PP μειώθηκε, υποδεικνύοντας πιθανή σχάση αλυσίδων. Στα DSC και TGA παρουσιάστηκαν μικρές μεταβολές στους κύκλους 4 και 6. Συγκεκριμένα, η κρυσταλλικότητα του PP αυξήθηκε στον 4^ο κύκλο ($x_c=28,9\%$), λόγω πιθανής αναδιάταξης μικρών αλυσίδων, ενώ του PE μειώθηκε σε 1,6 %. Επίσης οι T_c και των δύο συστατικών στους κύκλους αυτούς έχει αυξηθεί κατά $1\text{ }^\circ\text{C}$, δείχνοντας μια επιτάχυνση της διαδικασίας κρυστάλλωσης λόγω σχηματισμού μικρών αλυσίδων. Η υποβάθμιση δε θεωρείται αξιοσημείωτη και λόγω των μικρών μεταβολών και λόγω του ότι τα συμπεράσματα οφείλονται σε μία επανάληψη. Τέλος, στο TGA το $T_{d,5\%}$ μειώνεται σημαντικά στον 6^ο κύκλο ($320\text{ }^\circ\text{C}$), αλλά και στον 4^ο ($366\text{ }^\circ\text{C}$), εφόσον οι μικρές αλυσίδες είναι πιο επιρρεπείς σε υποβάθμιση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Βέβαια και σε αυτήν την ανάλυση οι τιμές διαμορφώθηκαν κατ' αυτόν τον τρόπο λόγω μίας εκ των τριών

επαναλήψεων. Συνεπώς, υπάρχει μια τάση υποβάθμισης κατά την επανεπεξεργασία, η οποία, ωστόσο, δε θεωρείται σημαντική.

5.5. Βιβλιογραφία

- [1] D. J. da Silva, H. Wiebeck. ATR-FTIR Spectroscopy Combined with Chemometric Methods for the Classification of Polyethylene Residues Containing Different Contaminants. *J Polym Environ.* 2022; 30: 3031–3044.
- [2] M. R. Jung, F. D. Horgen, S. V. Orski, V. Rodriguez C., K. L. Beers, G. H. Balazs, T. T. Jones, T. M. Work, K. C. Brignac, S.-J. Royer, K. D. Hyrenbach, B. A. Jensen, J. M. Lynch. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin.* 2018; 127: 704-716.
- [3] C. Campanale, I. Savino, C. Massarelli, V. F. Uricchio. Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Assess the Degree of Alteration of Artificially Aged and Environmentally Weathered Microplastics. *Polymers.* 2023; 15: 911.
- [4] C. Freymond, A. Guinault, C. Charbuillet, B. Fayolle. Reprocessing of polymer blends from WEEE: A methodology for predicting embrittlement. *Polymer Testing.* 2022; 106: 107458.
- [5] W. Camacho, S. Karlsson. NIR, DSC, and FTIR as Quantitative Methods for Compositional Analysis of Blends of Polymers Obtained from Recycled Mixed Plastic Waste. *Polymer Engineering and Science.* 2001; 41: 1626-1635.
- [6] A. Van Belle, R. Demets, N. Mys, K. Van Kets, J. Dewulf, K. Van Geem, S. De Meester, K. Ragaert. Microstructural Contributions of Different Polyolefins to the Deformation Mechanisms of Their Binary Blends. *Polymers.* 2020; 12(5):1171.
- [7] C. Aumnate, N. Rudolph, M. Sarmadi. Recycling of Polypropylene/Polyethylene Blends: Effect of Chain Structure on the Crystallization Behaviors. *Polymers.* 2019; 11(9):1456.
- [8] Dr. J. Schawe, Dr. R. Riesen, J. Widmann, Dr. M. Schubnell, U. Jörimann. Information for users of METTLER TOLEDO thermal analysis systems. METTLER TOLEDO GmbH. https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Characterization/DSCParts/Artifacts%20in%20DSC%20Usercom_11.pdf (10/06/2023).
- [9] S. Saikrishnan, D. Jubinville, C. Tzoganakis, T. H. Mekonnen. Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling, *Polymer Degradation and Stability.* 2020; 182: 109390.
- [10] C. Spicker, N. Rudolph, I. Kühnert, C. Aumnate. The use of rheological behavior to monitor the processing and service life properties of recycled polypropylene. *Food Packaging and Shelf Life.* 2019; 19: 174-183.

- [11] A.C.-Y. Wong, F. Lam. Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA, *Polymer Testing*. 2002; 21(6): 691-696.
- [12] B. R. Prime, H. E. Bair, S. Vyazovkin, P. K. Gallagher, A. Riga. Thermogravimetric Analysis (TGA). In: *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. Edited by: J. D. Menczel, R. B. Prime. John Wiley & Sons 2014, https://books.google.gr/books?id=p8MBBAAAQBAJ&hl=el&source=gbs_navlinks_s (05/06/2023).
- [13] Γ. Π. Καραγιαννίδης, Ε. Δ. Σιδερίδου, Δ. Σ. Αχιλιάς, Δ. Ν. Μπικιάρης. Πρόσθετα Πολυμερών. In: *Τεχνολογία Πολυμερών*. Εκδόσεις ΖΗΤΗ 2009.
- [14] Z. O. G. Schyns, M. P. Shaver. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromol. Rapid Commun*. 2021; 42: 2000415.
- [15] W. Camacho, S. Karlsson. Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multiextruded recycled PP, HDPE and a blend thereof. *Polymer Degradation and Stability*. 2002; 78: 385-391.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Τα Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) ορίζονται ως συσκευές που έχουν απορριφθεί μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους, είτε επειδή δεν πληρούν πλέον τις προδιαγραφές κατασκευής είτε επειδή είναι δυσλειτουργικές. Τα απόβλητα αυτά διαθέτουν χαρακτηριστικά, τέτοια ώστε να διαφοροποιούνται από τα υπόλοιπα στερεά απόβλητα, με ταυτόχρονη διάκρισή τους σε έξι κατηγορίες, με κυριότερες τον μεγάλο μεγέθους εξοπλισμό (LE), τον μικρό μεγέθους εξοπλισμό (SE) και τις συσκευές πληροφορικής και τεχνολογίας (ICT). Η έκταση του προβλήματος της ανεξέλεγκτης παραγωγής τους έχει αυξηθεί ανά τα έτη, φθάνοντας στο σημείο για το 2022 να έχουν παραχθεί παγκοσμίως 59,4 Mt αποβλήτων. Μαζί με την υψηλή παραγωγή τους, εξίσου σοβαρό ζήτημα αποτελεί η λανθασμένη διαχείριση αυτών, η οποία θέτει σε κίνδυνο τόσο τον άνθρωπο όσο και το περιβάλλον. Κατά κύριο λόγο, εφαρμόζονται στα ΑΗΗΕ μέθοδοι που αποσκοπούν σε ανάκτηση προϊόντων και ενέργειας, όπως πυρόλυση, αεριοποίηση και αποτέφρωση. Ακόμη και σε αυτές, όμως, η αποτελεσματικότητα είναι αμφίβολη, λόγω των πολλών διαφορετικών συστατικών που περιέχονται στα ΑΗΗΕ, δηλαδή μέταλλα, πλαστικά και γυαλί. Η ταυτόχρονη ύπαρξη βαρέων μετάλλων και προσθέτων, όπως (βρωμιούχοι) επιβραδυντές καύσης, καθιστά τις τεχνικές αυτές επικίνδυνες λόγω τοξικών εκπομπών. Παράλληλα, η ποικιλόμορφη αυτή σύσταση καθιστά τον διαχωρισμό των υλικών προς επαναχρησιμοποίησή τους, δυσχερή και συνάμα κοστοβόρο. Οι τεχνικές διαλογής που χρησιμοποιούνται σε τέτοια υλικά, προκειμένου να μπορέσουν να ανακυκλωθούν, περιλαμβάνουν διαχωρισμούς βάσει διαφοράς πυκνότητας επί ξηρού ή με υγρό μέσο, διαχωρισμούς μέσω αισθητήρων στο ορατό ή υπέρυθρο φάσμα, ηλεκτροστατικούς και μαγνητικούς διαχωρισμούς. Όλες αυτές κατέχουν μια σειρά από διαφορετικούς περιορισμούς, ενώ παρά τη διεξαγωγή τους είναι πολύ πιθανό στο τελικό ρεύμα να εντοπίζονται ακόμη ποσότητες επιμολύνσεων. Αναφορικά με το πλαστικό κλάσμα των ΑΗΗΕ, μια τεχνική ανακύκλωσης που μπορεί να εφαρμοσθεί είναι η επιλεκτική διάλυση-επανακαταβύθιση, η οποία περιλαμβάνει και τη διεργασία CreaSolv®. Αρχή της είναι η χρήση μιγμάτων διαλυτών/αντι-διαλυτών για ανάκτηση ενός πολυμερούς στόχου. Μια ακόμη τεχνική είναι η ανάτηξη-ανασταθεροποίηση, κατά την

οποία το υλικό θερμαίνεται και εξωθείται από έναν εκβολέα προς μορφοποίηση του επιθυμητού προϊόντος. Ταυτόχρονα, ενσωματώνονται σε αυτό πρόσθετα για την σταθεροποίησή του, όπως αντιοξειδωτικά.

Λόγω της στροφής που έχει παρατηρηθεί τα τελευταία χρόνια προς την επαναχρησιμοποίηση των πλαστικών από ΑΗΗΕ, διάφορες τεχνολογίες εξετάζονται για την επίτευξη του σκοπού αυτού. Ωστόσο, πριν την εφαρμογή οποιασδήποτε τεχνικής ανακύκλωσης σε πλαστικά ΑΗΗΕ είναι απαραίτητη η γνωστοποίηση των χαρακτηριστικών τους, ως προς τη σύσταση και τις ιδιότητες.

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκαν τέσσερα πραγματικά ρεύματα τέτοιων αποβλήτων. Σε καθένα από αυτά έχει εφαρμοσθεί διαφορετική τεχνική διαλογής, σε ένα ή δύο στάδια, από τις οποίες προέκυψε πως το κυρίαρχο συστατικό τους είναι το πολυπροπυλένιο (PP). Σκοπός ήταν η ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας δειγματοληψίας και χαρακτηρισμού των υλικών αυτών, η οποία δεν θα αλλοιώνει περαιτέρω τις ιδιότητές τους. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τρία απόβλητα από ψυγεία: το CO-PP01RE-SO, το CO-PP02RE-SO και το CO-PP03RE-SO. Στα δύο πρώτα εφαρμόσθηκε διαλογή μέσω διαφοράς πυκνότητας (βύθιση ή επίπλευση σε νερό) και στο τρίτο διαλογή μέσω πυκνότητας και ηλεκτροστατικός διαχωρισμός. Επίσης μελετήθηκε ένα απόβλητο από μικρές οικιακές συσκευές και συσκευές πληροφορικής και τεχνολογίας (SDA/ICT), το CO-PP01SD-SO, το οποίο υποβλήθηκε επίσης στην προαναφερθείσα διαλογή σε δύο στάδια. Από το χαρακτηρισμό της σύστασης των διαχωρισμένων ρευμάτων, το καθαρότερο υλικό τόσο από άποψη πολυμερικών προσμίξεων όσο και άλλων επιμολύνσεων, ήταν το CO-PP01SD-SO. Από τα ρεύματα των ψυγείων, το δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό επιμολύνσεων ήταν το CO-PP02RE-SO, ενώ εκείνο με τις περισσότερες πολυμερικές προσμίξεις ήταν το CO-PP03RE-SO. Συνεπώς, παρά την εφαρμογή διαλογής δύο σταδίων, η καθαρότητα του τελικού ρεύματος παραμένει αμφίβολη.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μείωση του μεγέθους μέσω άλεσης, η κατανομή του οποίου ήταν τέτοια ώστε πάνω από 60 % των νιφάδων να κατέχει 2-4 mm και 27-37 % 1-2 mm. Ένα πολύ μικρό ποσοστό απέκτησε μέγεθος μικρότερο από 2 mm ή μεγαλύτερο από 4 mm.

Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε ομογενοποίηση των υλικών μέσω εκβολής, εξετάζοντας διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες και την εφαρμογή κενού. Έτσι, διενεργήθηκαν έξι θερμοκρασιακά προφίλ, όμως σε εκείνο που η θερμοκρασία της μήτρας ήταν 165 °C δεν ήταν δυνατή η παραλαβή τήγματος. Στο CO-PP01RE-SO, η ροή ήταν ομαλή, αφού για τις αναπτυσσόμενες ροπές πιέσεις οι διακυμάνσεις ήταν πολύ μικρές. Στο CO-PP02RE-SO υπήρχαν πολλές φορές άτηκτα σημεία και αρκετές ασυνέχειες στο προϊόν, που οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό επιμολύνσεων, με κυριότερο το ξύλο. Εξαιτίας της συμπεριφοράς αυτής διεξήχθησαν μόνο τέσσερα προφίλ. Παρόλα αυτά, οι εμφανιζόμενες διακυμάνσεις ήταν επίσης χαμηλές. Από την άλλη, κατά την εκβολή του CO-PP03RE-SO υπήρξαν αρκετές δυσκολίες, λόγω ασυνεχούς ροής σε υψηλές θερμοκρασίες και άτηκτων σημείων σε χαμηλές, φαινόμενο που αποδίδεται στο υψηλό ποσοστό πολυμερικών προσμίξεων. Η δυσχέρεια της διεργασίας αυτής εκφράστηκε και μέσω των υψηλών διακυμάνσεων ροπής και πίεσης. Όσον αφορά στο CO-PP01SD-SO, η ροή χαρακτηρίστηκε γενικά ως ομαλή, αφού για τις αναπτυσσόμενες ροπές και πιέσεις παρατηρήθηκαν μικρές διακυμάνσεις. Επομένως, φαίνεται η αύξηση της θερμοκρασίας σε όλα τα ρεύματα να προσδίδει εμφανή διευκόλυνση της διεργασίας σε όλα τα υλικά, με μια μικρή αμφιβολία για το CO-PP03RE-SO.

Η ομογενοποίηση αξιολογήθηκε σε πρώτο στάδιο μέσω της επαναληψιμότητας των μετρήσεων ανάλυσης. Στο CO-PP01RE-SO το MFR προσδιορίστηκε με $RSD < 7\%$, δίνοντας συνάμα μια πρώτη εικόνα επίτευξης ομογενοποίησης. Από τα ATR-FTIR, DSC και TGA παρατηρήθηκε επαναληψιμότητα και σε υψηλά και σε χαμηλά προφίλ, η οποία ήταν λίγο καλύτερη στην πρώτη περίπτωση. Στο CO-PP02RE-SO το RSD του MFR ήταν μικρότερο από 10% , επομένως θεωρείται επαναλήψιμο. Παράλληλα, από τις αναλύσεις παρατηρήθηκε επαναληψιμότητα τόσο κατά την ανάμιξη σε υψηλές θερμοκρασίες όσο και σε χαμηλές. Στο CO-PP03RE-SO το RSD στο MFR ήταν μεγαλύτερο από 20% , επομένως ο δείκτης αυτός δε μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτικός της ομογενοποίησης. Σε αυτήν την ποιότητα αποβλήτου μετρήθηκε το MFR και στο αλεσμένο υλικό, με τιμή $3,1 \text{ g}/10 \text{ min}$, αλλά με $RSD = 52\%$. Από το ATR-FTIR παρατηρήθηκε καλύτερη επαναληψιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ στο DSC και TGA σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τέλος, στο CO-PP01SD-SO το MFR απέκτησε $RSD < 6\%$. Από το

ATR-FTIR και το DSC ελαφρώς μεγαλύτερη επαναληψιμότητα παρατηρήθηκε κατά την ανάμιξη σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ στο TGA σε χαμηλές. Επιπλέον, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, η ομογενοποίηση θεωρείται πιο επιτυχημένη σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ για το CO-PP03RE-SO ίσως το ιδανικό θερμοκρασιακό προφίλ να είναι κάποιο ενδιάμεσο.

Έπειτα από εφαρμογή κενού, σε όλα τα υλικά η διεξαγωγή της διεργασίας έγινε ομαλότερη, όπως διαπιστώθηκε και μέσω της μείωσης των μέσων τιμών σε ροπές και πιέσεις κατά την εκβολή. Ως προς την επαναληψιμότητα, τα σφάλματα σε όλες τις αναλύσεις ήταν στα ίδια επίπεδα όπως χωρίς κενό ή και χαμηλότερα. Η μοναδική σημαντική βελτίωση είναι στο CO-PP03RE-SO-HO220 degassing, όπου η τιμή είναι 6,2 g/10 min με RSD=3%.

Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας που εξετάστηκε για την αξιολόγηση των συνθηκών της ομογενοποίησης ήταν η τυχόν θερμομηχανική υποβάθμιση των αποβλήτων. Στο CO-PP01RE-SO δεν παρατηρήθηκε κάποιο τέτοιο φαινόμενο από τις αναλύσεις. Από την άλλη, στο CO-PP02RE-SO, στο MFR παρουσιάστηκε μικρή αύξηση της τιμής του CO-PP02RE-SO-HO220 degassing, δηλαδή 10,2 g/10 min, συγκριτικά με αυτή του ίδιου προφίλ χωρίς κενό, δηλαδή 9,5 g/10 min. Ταυτόχρονα, στο αντίστοιχο φάσμα ATR-FTIR, εμφανίστηκαν νέες μικρές κορυφές που αντιστοιχούν σε προϊόντα υποβάθμισης. Επίσης, από το DSC του ίδιου προφίλ παρατηρήθηκαν μεταβολές που παραπέμπουν σε σχάση αλυσίδων. Επομένως, θεωρείται ότι αυτό το υλικό παρουσιάζει μια μικρή υποβάθμιση σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία δε γίνεται αντιληπτή μέσω του TGA. Συνεχίζοντας, στο CO-PP03RE-SO εντοπίζονται στο ATR-FTIR σε όλα τα φάσματα κορυφές των C-O και C=O, που σημαίνει ότι το υλικό έχει ευαισθησία σε οποιαδήποτε θερμική επεξεργασία. Επιπλέον, στα υψηλά θερμοκρασιακά προφίλ στο ATR-FTIR και στο TGA, αποτυπώνεται επίσης πιθανή σχάση αλυσίδων. Συνεπώς, θεωρείται ότι αυτό το υλικό παρουσιάζει υποβάθμιση σε υψηλές θερμοκρασίες, που δε γίνεται ωστόσο αντιληπτή μέσω του DSC. Τέλος, στο CO-PP01SD-SO το MFR απέκτησε την υψηλότερη τιμή του (11,2 g/10 min) στο υψηλό θερμοκρασιακό προφίλ, στο φάσμα ATR-FTIR του οποίου παρουσιάστηκαν νέες κορυφές μικρής έντασης. Παρόλα αυτά, κατά το DSC και TGA, η θερμική συμπεριφορά του αποβλήτου δε μεταβάλλεται. Επομένως, ίσως

έχει επέλθει υποβάθμιση, η οποία όμως δεν είναι ορατή στις θερμικές αναλύσεις και δε θεωρείται σημαντική.

Αξιολογώντας τη διεργασία CreaSolv® (IVV Fraunhofer), το CO-PP03RE-SO-CR απέκτησε MFR=4,9 g/10 min με RSD=9 %. Ως προς την επαναληψιμότητα, δεν παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση, ενώ αναφορικά με τη μελέτη υποβάθμισης, αυτή δε διασταυρώθηκε μεταξύ των χαρακτηρισμών, οπότε θεωρήθηκε ότι η διεργασία δεν αλλοιώνει περαιτέρω το απόβλητο. Γενικά, η διεργασία αυτή φάνηκε να βελτιώνει ελαφρώς τις ιδιότητες του αποβλήτου, απομακρύνοντας κάποια παραπροϊόντα υποβάθμισης, όμως δεν ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική στην απομάκρυνση προσμίξεων.

Στο CO-PP01SD-SO διενεργήθηκαν ενδεικτικά έξι κύκλοι εκβολής στους 200 °C, για τη μελέτη της θερμομηχανικής του υποβάθμισης. Ύστερα από την επανεπεξεργασία, το MFR έλαβε τιμές από 9,1 έως 10,0 g/10 min, αύξηση που δε θεωρείται σημαντική ώστε να εκτιμηθεί ως υποβάθμιση. Ενδείξεις υποβάθμισης υπήρξαν σε όλους τους κύκλους, και κυρίως στον 4^ο και 6^ο, όμως δε μπόρεσε να εξαχθεί σαφές συμπέρασμα ως προς τον μηχανισμό. Επίσης, η υποβάθμιση θεωρείται υπαρκτή αλλά όχι σημαντική. Συνεπώς, η επανεπεξεργασία ενός τέτοιου αποβλήτου σε αυτές τις συνθήκες δεν είναι αντιπροσωπευτική του μηχανισμού υποβάθμισής του.

Ένα τελευταίο συμπέρασμα που προέκυψε από τα αποτελέσματα των αναλύσεων είναι ότι ακόμα και ένα μικρό ποσοστό προσμίξεων και επιμολύνσεων, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το αποτέλεσμα της εκάστοτε ανάλυσης, ειδικά όταν αυτή χρησιμοποιεί μικρή ποσότητα δείγματος. Δεν είναι τυχαίο το γεγονός ότι σχεδόν σε κάθε περίπτωση η αντίστοιχη ανάλυση ATR-FTIR, που χρησιμοποιεί ~200 mg δείγματος, ήταν πιο επαναλήψιμη. Ακόμα και σε αυτήν, όμως, σε σημεία όπου υπήρχαν εμφανείς επιμολύνσεις στα φιλμ, το ληφθέν φάσμα ήταν εντελώς διαφορετικό. Εφόσον, οι επιμολύνσεις επηρεάζουν τόσο τις μετρήσεις, γίνεται αντιληπτό ότι μια σωστή διαλογή οδηγεί σε πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Κεφάλαιο 7: Μελλοντική έρευνα

Βάσει των αποτελεσμάτων και των συμπερασμάτων που εξήχθησαν κατά τη δειγματοληψία και το χαρακτηρισμό των τεσσάρων αποβλήτων ΑΗΗΕ, θα είχε ενδιαφέρον να μελετηθούν τα παρακάτω:

- Προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών, ώστε να εξετασθεί για άλλη μία φορά η επαναληψιμότητα κατόπιν ομογενοποίησης. Επίσης, ώστε να μελετηθεί το αν πληρούν τις προϋποθέσεις του μέτρου ελαστικότητας για μορφοποίηση ενός φίλτρου αντλίας πλυντηρίου, δηλαδή $E > 5500$ MPa.
- Χαρακτηρισμός των προϊόντων των υπόλοιπων προφίλ ομογενοποίησης, αφού για κάποια απόβλητα η βέλτιστη θερμοκρασία ομογενοποίησης, βάσει κριτηρίων επαναληψιμότητας και υποβάθμισης, πιθανότατα να βρίσκεται σε κάποιο ενδιάμεσο θερμοκρασιακό προφίλ. Επιπρόσθετα, διεξαγωγή περισσότερων θερμοκρασιακών προφίλ με σύνδεση αντλίας κενού και ίσως κάποιου προφίλ ενδιάμεσα του υψηλότερου και εκείνου με θερμοκρασία στη μήτρα του εκβολέα ίση με 190 °C (προφίλ 2).
- Εφαρμογή της επιλεκτικής διάλυσης – επανακαταβύθισης (CreaSolv®) στα CO-PP01RE-SO, CO-PP02RE-SO για τη μελέτη της αποτελεσματικότητάς της στην απομάκρυνση των επιμολύνσεων και της επίδρασής της στη συνολική συμπεριφορά αυτών των αποβλήτων.
- Μελέτη της θερμομηχανικής υποβάθμισης μέσω πολλαπλών κύκλων εκβολής σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200 °C, π.χ. 250 °C, ώστε να υπάρχουν πιο αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα ως προς το μηχανισμό υποβάθμισης του CO-PP01SD-SO. Επιπλέον, η επανεπεξεργασία αυτή να πραγματοποιηθεί και για τα ρεύματα αποβλήτων από ψυγεία.
- Υποβολή των υλικών σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης ή/και υποβάθμισης μέσω UV ακτινοβολίας και μετέπειτα χαρακτηρισμός.
- Κατασκευή πρότυπων αποβλήτων (model waste) γνωστής πολυμερικής (και μη) σύστασης, παρόμοιας με τη δοθείσα σύσταση του κάθε ρεύματος. Σκοπός είναι τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών στα πραγματικά απόβλητα να μπορούν να διασταυρωθούν με εκείνα από ένα πρότυπο υλικό με όσο το δυνατόν πιο όμοια χαρακτηριστικά και χημικές ιδιότητες.

- Ανασταθεροποίηση των υλικών με σταθεροποιητές όπως IrgaCycle PS 030 G, IrgaCycle PS 031 G, IrgaCycle PS 032 G, IrgaCycle UV 033 DD και IrgaCycle XT 034 DD. Ταυτόχρονα, εξέταση της επίδρασης αυτών κατά την επεξεργασία των αποβλήτων.
- Μελέτη ρευμάτων αποβλήτων ΑΗΗΕ με διαφορετικό κυρίαρχο πολυμερικό συστατικό, όπως PS (HIPS), ABS, PET κ.τ.λ.