



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΟΥ PET ΣΕ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗΣ
ΕΚΤΥΠΩΣΗΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΟΔΩΡΟΥ Δ. ΓΚΙΚΑΡΑΚΗ
Διπλωματούχου Χημικού Ε.Κ.Π.Α.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ
Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ

Καθηγητές Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2023

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης των μεταπτυχιακών μου σπουδών στο «Εργαστήριο Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών, Νανοϋλικών και Νανοτεχνολογίας» στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την απόκτηση του μεταπτυχιακού τίτλου στο πεδίο της Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους επιβλέποντες καθηγητές κύριο Κωνσταντίνο Χαριτίδη και κύριο Λουκά Ζουμπουλάκη για την επιλογή και ανάθεση του θέματος της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υπεύθυνη της παρούσας εργασίας, την Δρ. Αικατερίνη-Φλώρα Τρομπέτα (Ερευνήτρια) για την στήριξη και καθοδήγησή της σε όλη την πορεία της παρούσας εργασίας και τον Χρήστο Τσιρογιάννη (Ερευνητής) για την συνεισφορά του και την καθοδήγηση στο κομμάτι της παραγωγής του υλικού

Θερμές ευχαριστίες και στις Χριστίνα Ποδάρα (Διδακτορική φοιτήτρια) και Ελένη Γκάρτζου (Ερευνήτρια) για την συμμετοχή τους στο πειραματικό κομμάτι και για την πραγματοποίηση μετρήσεων που οδήγησαν σε σημαντικά συμπεράσματα, καθώς και σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το εξαιρετικό κλίμα συνεργασίας, που με έκανε να αποκτήσω πάρα πολλές γνώσεις χρήσιμες για την υλοποίηση της εργασίας.

Τίποτα από όλα αυτά δεν θα είχε γίνει πραγματικότητα δίχως την αξιοσημείωτη συμβολή της οικογένειάς μου, η οποία όλα αυτά τα χρόνια δείχνει έμπρακτα την αγάπη της υποστηρίζοντας κάθε επιλογή της ζωής μου και ενθαρρύνοντάς με συνεχώς να προοδεύω. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου οι οποίοι με την στήριξή τους με βοήθησαν να αναπτερώσω το ηθικό μου όταν εμφανίζονταν εμπόδια στην ολοκλήρωση της εργασίας.

Γκικαράκης Θεόδωρος

Αθήνα, 2023

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	12
2. Θεωρητικό Μέρος	14
2.1 Πολυμερή, πλαστικά και κατηγοριοποιήσεις τους	14
2.2 Γενικά για το PET	15
2.2.1 Τι είναι το PET	15
2.2.2 Ιστορική αναδρομή	16
2.2.3 Διαχρονικές τάσεις της αγοράς	16
2.3 Σύνθεση και επεξεργασία PET	17
2.3.1 Σύνθεση PET	17
2.3.2 Διεργασίες του PET για παραγωγή προϊόντων	18
2.3.3 Εκβολή του PET	19
2.4 Ζήτηση και προϊόντα PET στην αγορά	21
2.4.1 Ζήτηση PET στην ΕΕ	21
2.4.2 Τελικά προϊόντα στην αγορά	21
2.5 Περιβάλλον και ανακύκλωση	22
2.5.1 Παραγωγή PET και περιβάλλον	22
2.5.2 Ανακύκλωση PET	24
2.6 Πρόσθετα επεξεργασίας/αναβάθμισης	27
2.6.1 Προϊόντα Joncryl®	27
2.6.2 Πρόσθετα επεξεργασίας/αναβάθμισης- PMDA	29
2.7 Εξώθηση με ταυτόχρονη αντίδραση (Reactive extrusion)	30
2.8 PET και τρισδιάστατη εκτύπωση	32
2.8.1 Χαρακτηριστικά PET και συνθήκες εκτύπωσης	32
2.8.2 Εφαρμογές τρισδιάστατης εκτύπωσης με PET	35
3. Πειραματικό Μέρος	36
3.1. Πειραματική Διαδικασία	36
3.1.1 Παραλαβή νιφάδων rPET (rPET flakes) μέσω τεμαχισμού (shredding)	36
3.1.2 Παραλαβή νήματος rPET (rPET filament) μέσω εκβολής	37
3.1.3 Παραλαβή τροποποιημένου νήματος rPET μέσω εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση (reactive extrusion)	40
3.1.4 Χύτευση μέσω έγχυσης	44
3.2 Χαρακτηρισμοί	47
3.2.1 Ρεολογικοί χαρακτηρισμοί	47

3.2.2 Μηχανικές δοκιμές.....	56
3.2.3 Χαρακτηρισμός θερμικών ιδιοτήτων	60
3.3 Τεστ εκτυπωσιμότητας (Printability test).....	65
4. Συμπεράσματα	69
5. Βιβλιογραφία.....	71
5. Παράρτημα.....	73
5.1 Πίνακες	73
5.2 Εικόνες.....	75

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση προϊόντων Joncryl® ανάλογα με τις ιδιότητές τους και την εφαρμογή τους στο PET.....	29
Πίνακας 2: Ρυθμίσεις εκτύπωσης και προτεινόμενες προδιαγραφές για το παραγόμενο νήμα PET.....	34
Πίνακας 3: Θερμοκρασιακές ζώνες εκβολέα και παράμετροι εκβολής για την επεξεργασία των νιφάδων rPET.....	38
Πίνακας 4: Θερμοκρασιακές ζώνες εκβολέα και παράμετροι εκβολής της εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση παρουσία Joncryl® ADR 4468.....	42
Πίνακας 5: Θερμοκρασιακές ζώνες εκβολέα και παράμετροι εκβολής της εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση παρουσία Joncryl® ADR 4468 για τα ποσοστά 0.2, 0.4, 0.6, 0.8%... ..	42
Πίνακας 6: Θερμοκρασιακές ζώνες εκβολέα και παράμετροι εκβολής εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση παρουσία PMDA	42
Πίνακας 7: Θερμοκρασιακές ζώνες εκβολέα και παράμετροι εκβολής εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση παρουσία PMDA σε ποσοστά 0.3, 0.6%	42
Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις θερμοκρασιακές ζώνες για όλα τα υλικά	43
Πίνακας 9: Υλικά και δείγματα που πραγματοποιήθηκαν δοκιμές.....	46
Πίνακας 10: Συνθήκες χύτευσης μέσω έγχυσης που εφαρμόστηκαν σε όλα τα υλικά με rPET	46
Πίνακας 11: Σύνολο μεμονωμένων διαγραμμάτων ιξώδους για το κάθε υλικό σχετικά με τις τιμές η^* , G' και G''	51
Πίνακας 12: Τιμές σύνθετου ιξώδους για δείγματα rPET με και χωρίς Joncryl® ADR 4468. ..	51
Πίνακας 13: Τιμές σύνθετου ιξώδους για δείγματα rPET , vPET και τα μίγματα με και χωρίς PMDA	54
Πίνακας 14: Σύνολο μεμονωμένων διαγραμμάτων ιξώδους για το κάθε υλικό σχετικά με τις τιμές των G' και G''	55
Πίνακας 15: Τιμές αντοχής σε εφελκυσμό των δοκιμίων	56
Πίνακας 16: Τιμές παραμόρφωσης % στο σημείο θραύσης των δοκιμίων.....	57
Πίνακας 17: Τιμές παραμόρφωσης (%) στη μέγιστη φόρτιση των δοκιμίων	58
Πίνακας 18: Τιμές τάσης στο σημείο θραύσης	58
Πίνακας 19: Τιμές μέτρου Young	58
Πίνακας 20: Τιμές μεγεθών που προέκυψαν από τη 2 ^η σάρωση DSC για τα συγκεκριμένα υλικά.....	60
Πίνακας 21: Διαγράμματα DSC για τα υλικά χωρίς PMDA, στα οποία απεικονίζονται οι κορυφές που δίνουν τα μεγέθη T_g , T_i , T_{cc} , T_m , καθώς και οι ΔH_{cc} και ΔH_m που προκύπτουν από τα εμβαδά των αντίστοιχων κορυφών.....	62
Πίνακας 22: Διαγράμματα DSC για τα υλικά με PMDA, στα οποία απεικονίζονται οι κορυφές που δίνουν τα μεγέθη T_g , T_i , T_{cc} , T_m , καθώς και οι ΔH_{cc} και ΔH_m που προκύπτουν από τα εμβαδά των αντίστοιχων κορυφών.....	63
Πίνακας 23: Συνθήκες πλάτους εκβολής, ύψους στρώσης και ταχύτητας εκτύπωσης που πραγματοποιήθηκαν στο printability test του vPET/rPET 30/70 + CE2 0.6%	65
Πίνακας 24: Ενδεικτικές εικόνες της μορφολογίας των νημάτων που λαμβάνονται από διαφορετικούς συνδυασμούς παραμέτρων της διεργασίας FFF (η κλίμακα ισούται με 1 mm)	66
Πίνακας 25: Περαιτέρω επιθεώρηση της άνω επιφάνειας και της τεμαχισμένης διατομής των πιο υποσχόμενων συνόλων παραμέτρων εκτύπωσης (γραμμή κλίμακας ίση με 750 μm).....	68

Πίνακας 26: Τιμές μέσης διαμέτρου και τυπικής απόκλισης για τις πιο υποσχόμενες παραμέτρους εκτύπωσης στις κατακόρυφες τομές.	68
Πίνακας 27: Τιμές αντοχής σε εφελκυσμό των δοκιμίων	73
Πίνακας 28: Παραμόρφωση % στο σημείο θραύσης	73
Πίνακας 29: Τιμές παραμόρφωσης (%) στη μέγιστη φόρτιση των δοκιμίων	73
Πίνακας 30: Συγκεντρωτικές τιμές πίεσεως στο σημείο θραύσης	74
Πίνακας 31: Συγκεντρωτικές τιμές μέτρου Young	74

Λίστα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 : Διάγραμμα ροής που περιγράφονται συνοπτικά τα βήματα επεξεργασίας του rPET	36
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα ροής που περιγράφονται επιγραμματικά οι χαρακτηρισμοί που πραγματοποιήθηκαν	47
Διάγραμμα 3: Συναρτήσεις ταλαντευόμενης διατμητικής ροής (complex viscosity, $\eta^*(\omega)$, storage modulus, $G'(\omega)$, και loss modulus, $G''(\omega)$) που προέκυψαν συναρτήσει της συχνότητας, f , στο εύρος 0,1-100 Hz στους 275°C.	49
Διάγραμμα 4: Σύγκριση νιφάδων rPET με κόκκους rPET	49
Διάγραμμα 5: Σύγκριση σύνθετου ιξώδους κατά απόλυτη τιμή του rPET με συνθέσεις που περιέχουν Joncryl® ADR 4468 σε συγκεκριμένα ποσοστά	50
Διάγραμμα 6: Σύγκριση συντελεστών G' , G'' για τα διάφορα δείγματα rPET	50
Διάγραμμα 7: Δοκιμή επαναληψιμότητας στο rPET_CE_02	52
Διάγραμμα 8: Δοκιμή επαναληψιμότητας στο rPET_CE_04	52
Διάγραμμα 9: Σύγκριση τιμών η^* , G' και G'' για τα rPET, vPET και το μίγμα τους	53
Διάγραμμα 10: Σύγκριση τιμών σύνθετου ιξώδους του rPET, του μίγματος rPET/vPET και των μιγμάτων με PMDA σε σχέση με το vPET	54
Διάγραμμα 11: Σύγκριση τιμών G' και G'' στις συνθέσεις	54
Διάγραμμα 12: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μέσων όρων αντοχής σε εφελκυσμό των δοκιμίων	56
Διάγραμμα 13: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μέσων όρων παραμόρφωσης % στο σημείο θραύσης	57
Διάγραμμα 14: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μέτρου Young	59
Διάγραμμα 15: Συγκεντρωτικό διάγραμμα DSC κατά τη 2 ^η σάρωση (θέρμανση)	61
Διάγραμμα 16: Συγκεντρωτικό διάγραμμα DSC κατά τη 2 ^η σάρωση (ψύξη)	61
Διάγραμμα 17: Γράφημα TGA για τα διάφορα υλικά (25-850°C, 20.0°C/min)	64

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1: Ιστορική αναδρομή του PET και της ανακύκλωσής του	16
Εικόνα 2: Μοριακό μοντέλο του PET και επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του. Πηγή: https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic	17
Εικόνα 3: Τύποι τελικών τμημάτων κοιλίων ανάμιξης.....	20
Εικόνα 4: Ροή υλικού σε ομόστροφο δικόχλιο σύστημα	20
Εικόνα 5: Κατανομή προϊόντων PET στο εμπόριο ανάλογα με την χρήση τους.....	22
Εικόνα 6: Χώρες που έχουν υιοθετήσει το DRS (Deposit Return Scheme) ή σκοπεύουν/έχουν αποφασίσει να το υιοθετήσουν (δεξιά). Ποσοστά συλλογής PET στην Ευρώπη για το 2020 (αριστερά).....	25
Εικόνα 7: Γενικός τύπος πολυλειτουργικού εποξειδίου στυρενίου-ακρυλικού (δηλ. Joncryl [®] ADR).....	28
Εικόνα 8: Μόριο του επιμηκντή αλυσίδας PMDA.....	29
Εικόνα 9: Τρόπος σύνδεσης του Joncryl [®] με το πολυμερές για την επέκταση των αλυσίδων του (αριστερά). Αντίδραση εποξειδικής ομάδας του προσθέτου με καρβοξυλικές ομάδες ή με ομάδες υδροξυλίου του πολυμερούς (δεξιά).....	31
Εικόνα 10: Εκτυπωτής FFF.....	33
Εικόνα 11: Τεμαχιστής μπουκαλιών (αριστερά). Λεπίδες τεμαχιστή (δεξιά).....	37
Εικόνα 12: Πιλοτική γραμμή παραγωγής νήματος πολυμερών μέσω εκβολής	38
Εικόνα 13: Εκβολέας Thermofisher process11	38
Εικόνα 14: Τεμαχιστής νήματος (filament pelletizer).....	39
Εικόνα 15: Αντλία τήγματος (melt pump)	39
Εικόνα 16: Λευκά pellets του πρόσθετου Joncryl [®] ADR 4468 (αριστερά). Λευκή σκόνη PMDA (δεξιά). Πηγή: https://www.tradeindia.com/products/pyromellitic-dianhydride-pmda-powder-c6030310.html	41
Εικόνα 17: Στην αριστερή εικόνα υπάρχουν 2 σκευή με pellets vPET (αριστερά) και pellets rPET (δεξιά). Στην δεξιά εικόνα έχει γίνει ανάμιξή τους για να προκύψει μίγμα rPET/vPET 70/30.....	41
Εικόνα 18: Συσκευή Xplore IM 12 micro injector.....	44
Εικόνα 19: Δοκίμια dog-bone για tensile testing (δεξιά) και κυκλικά δοκίμια για ρεολογικές δοκιμές (αριστερά).....	45
Εικόνα 20: Ρεόμετρο Thermo HAAKE MARS 40	48
Εικόνα 21: Στρογγυλά δοκίμια για ρεολογικές δοκιμές.....	48
Εικόνα 22: Ενδεικτικές εικόνες των δειγμάτων που παρήχθησαν για την αξιολόγηση της δυνατότητας εκτύπωσής τους. Το εκάστοτε δείγμα διαθέτει 3 ζώνες ταχυτήτων εκτύπωσης για κάθε συνδυασμό του W και του L.....	66
Εικόνα 23: Γραμμή παραγωγής νήματος πολυμερούς.....	75
Εικόνα 24: Καταγραφικό όργανο διαμέτρου νήματος με χρήση λέιζερ, ODAC TRIO three axial laser.....	75
Εικόνα 25: Μπάνιο με νερό ώστε να ψύχεται το νήμα	75
Εικόνα 26: Μηχανή που τυλίγει το νήμα σε καρούλι	76
Εικόνα 27: Φούρνος ξήρανσης υλικών	76
Εικόνα 28: Εσωτερικό τμήμα μεταλλικών καλουπιών για χύτευση μέσω έγχυσης. Για δοκίμια dog-bone χρησιμοποιούνται 2 ίδια τμήματα σαν αυτό που απεικονίζεται αριστερά. Για στρογγυλά δοκίμια χρησιμοποιούνται 2 ίδια τμήματα σαν το δεξιά.....	77
Εικόνα 29:Κυκλικά δοκίμια από κόκκους rPET (rPET pellets).....	77
Εικόνα 30: Κυκλικά δοκίμια αποτελούμενα από rPET+Jc 0.8%.....	78

Εικόνα 31: Κατακόρυφη τομή για το δείγμα με $L = 0.3 \text{ mm}$, $W = 0.72 \text{ mm}$, $S = 20 \text{ mm/s}$... 78

Εικόνα 32: Κατακόρυφη τομή για το δείγμα με $L = 0.3 \text{ mm}$, $W = 0.72 \text{ mm}$, $S = 40 \text{ mm/s}$.. 79

Εικόνα 33: Κατακόρυφη τομή για το δείγμα με $L = 0.4 \text{ mm}$, $W = 0.72 \text{ mm}$, $S = 20 \text{ mm/s}$... 79

1. Εισαγωγή

Το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) είναι ένα πολυμερές που χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό επαφής με τρόφιμα λόγω της χημικής του σταθερότητας και της αντοχής του σε κρούσεις, αλκοόλες, υγρασία και διαλύτες. Η αυξανόμενη ποσότητα αποβλήτων PET και οι αυξανόμενες περιβαλλοντικές ανησυχίες οδήγησαν στο να δοθεί έμφαση σε διάφορες μεθόδους ανακύκλωσης, όπως η χημική και η μηχανική ανακύκλωση. Η μαζική παραγωγή και, ως εκ τούτου, η διάθεση των πλαστικών PET πρέπει να αντιμετωπιστεί με πιο πράσινες και βιώσιμες οδούς, εστιάζοντας σε αποτελεσματικές διαδικασίες ανακύκλωσης. Επίσης, πρέπει να εξεταστεί η επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων PET, και να κατασκευαστούν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας μέσω προηγμένων τεχνολογιών, προκειμένου τα απόβλητα αυτά να βρουν μια δεύτερη ζωή. Έτσι, ο κύριος στόχος της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση μιας διαδρομής αναβαθμιστικής ανακύκλωσης (upcycling) των αποβλήτων PET από μπουκάλια (rPET), που θα χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές προσθετικής κατασκευής.

Στην παρούσα εργασία, ως υλικό εισόδου χρησιμοποιούνται διάφανα μετακαταναλωτικά μπουκάλια νερού PET. Τα μπουκάλια συλλέχθηκαν, διαχωρίστηκαν από άλλα υλικά, πλύθηκαν και τεμαχίστηκαν σε νιφάδες (flakes), προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω επεξεργασία μέσω εκβολής. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε μια διεργασία εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση (reactive extrusion process), η οποία πραγματοποιήθηκε σε δικόχλιο εκβολέα, χρησιμοποιώντας τον εμπορικό τροποποιητή Joncryl[®] ADR-4468 για την επέκταση της αλυσίδας του ανακυκλωμένου πολυμερούς σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και παραμέτρους διεργασίας. Οι παράμετροι της εκβολής, όπως η θερμοκρασία τήγματος, ο ρυθμός τροφοδοσίας του πολυμερούς/πρόσθετου και η ροπή βελτιστοποιήθηκαν.

Ο στόχος ήταν η παραγωγή ομοιόμορφου νήματος, με σταθερή διάμετρο ($1.75 \pm 0.05 \text{ mm}$) και χωρίς ελαττώματα, για να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές τρισδιάστατης εκτύπωσης. Λόγω του ότι το Joncryl[®] ADR-4468 δεν έδωσε τα επιθυμητά αποτελέσματα, για την επίτευξη αυτού του στόχου πραγματοποιήθηκε και η δοκιμή ενός άλλου επιμηκυντή αλυσίδας, του πυρομελλιτικού διανυδρίτη (PMDA). Εκεί ακολουθήθηκε μια διαφορετική προσέγγιση αφού αναμίχθηκε rPET με καθαρό PET (vPET) λαμβάνοντας μίγματα rPET/vPET 70/30 και δοκιμάζοντας προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων PMDA. Στην περίπτωση αυτή έγινε παραγωγή νήματος για rPET/vPET 70/30 +0.6%PMDA.

Σε όλες τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, αξιολογήθηκαν οι θερμικές, ρεολογικές και μηχανικές ιδιότητες μεταξύ καθαρού PET, αποβλήτων PET και τροποποιημένων αποβλήτων PET. Μετά τη βελτιστοποίηση των διαδικασιών, πραγματοποιήθηκε συνεχής παραγωγή νήματος, δοκιμάστηκε η εκτυπωτική ικανότητα του παραγόμενου νήματος σε διάφορες παραμέτρους και αξιολογήθηκε.

Λέξεις κλειδιά: Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET); επιμηκυντές αλυσίδας; εξώθηση με ταυτόχρονη αντίδραση; ανακύκλωση; προσθετική κατασκευή

Abstract

Polyethylene terephthalate (PET) is a polymer widely used as food contact material due to its chemical stability and resistance to impact, alcohols, moisture and solvents. The increasing amount of PET waste and growing environmental concern had placed emphasis on various recycling methods such as chemical and mechanical recycling. The massive production and hence, disposal of PET plastics has to be addressed in greener, more sustainable routes focusing on effective recycling and upcycling procedures. The reuse of waste PET polymer shall be also considered, and high-added value products to be manufactured through advanced technologies, in order the waste material to find a second life. Thus, the main objective of this study is the investigation of an upcycling route for waste PET from bottles, to be used for additive manufacturing applications.

In the present work, transparent post-consumer waste PET bottles are used as input material. The bottles were collected, sorted, washed and shredded to flakes, in order to be further processed in an extrusion process. Specifically, a reactive extrusion process was studied, which was performed in a twin-screw extruder, utilizing commercial modifier Joncryl® ADR-4468 for the chain extension of the recycled polymer in different concentrations and process parameters. Extrusion parameters such as melt temperature, feeding rate of the polymer/additive and torque have been optimized.

The target was the production of a uniform filament rod, with stable diameter ($1.75\pm 0.05\text{mm}$) and flawless, to be used in 3D printing applications. Since Joncryl® ADR-4468 did not yield the desired results, another chain extender, pyromellitic dianhydride (PMDA), was tested to achieve this objective. A different approach was followed by blending rPET with virgin PET (vPET), creating rPET/vPET 70/30 blends, and testing with the addition of different concentrations of PMDA. In this case, filament production was carried out for rPET/vPET 70/30 +0.6% PMDA. Thermal, rheological and mechanical properties among virgin PET, waste PET and modified waste PET after the reactive extrusion were evaluated. After optimization of the process, continuous filament production was carried out and the printability of the produced filament was tested.

Keywords: polyethylene terephthalate (PET); chain extender; reactive extrusion; recycling; additive manufacturing

2. Θεωρητικό Μέρος

2.1 Πολυμερή, πλαστικά και κατηγοριοποιήσεις τους

Πολυμερές είναι χημική ένωση που τα μόριά της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες, ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η χημική ένωση να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μίας ή περισσότερων δομικών μονάδων. Οι ενώσεις από τις οποίες προέρχονται τα πολυμερή λέγονται μονομερή. Τα μονομερή και οι δομικές μονάδες ή μονομερικά στοιχεία, διαφέρουν είτε στον τρόπο σύνδεσης των ατόμων τους είτε στον αριθμό των ατόμων τους.

Τα πλαστικά είναι πολύπλοκα μίγματα πολυμερών με άλλα υλικά που μπορούν να μορφοποιηθούν με κατάλληλη επεξεργασία, με σκοπό να βελτιώσουν τις βασικές ιδιότητες και να μειώσουν το κόστος των πολυμερών. Τέτοια υλικά είναι:

- Πλαστικοποιητές: αυξάνουν την ευκαμψία και την αντοχή σε κρούση του πολυμερούς.
- Σταθεροποιητές: προστατεύουν το μακρομόριο από την αποικοδόμηση και το σπάσιμο των διπλών δεσμών.
- Δευτερεύον πλαστικοποιητής: βοηθάει στην ελάττωση της τριβής μεταξύ συμπολυμερούς και μηχανών επεξεργασίας.
- Χρώμα: χρησιμοποιείται για να δώσει τον κατάλληλο χρωματισμό στο άχρωμο πολυμερές.
- Υλικά πληρώσεως: ελαττώνουν το κόστος του συμπολυμερούς.

Επομένως, το πολυμερές είναι μια καθαρή χημική ένωση (μακρομόριο), ενώ το 'πλαστικό' είναι συνήθως μίγμα πολυμερούς (ή συμπολυμερούς) και άλλων υλικών. Επειδή οι δύο αυτοί όροι συχνά συγχέονται μεταξύ τους, γίνεται η συγκεκριμένη διευκρίνιση.

Τα πολυμερή ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Στα φυσικά πολυμερή και τα παράγωγά τους π.χ. πρωτεΐνες, κυτταρίνη, οξική και νιτρική κυτταρίνη, κλπ
- Στα συνθετικά πολυμερή π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυαμίδια, πολυστυρένιο, πολυεστέρες, κλπ.

Τα συνθετικά πολυμερή μπορούν να διαιρεθούν με τη σειρά τους ανάλογα με:

- Τη χημική τους δομή
- Τη συμπεριφορά τους στη θέρμανση και διάλυση
- Την ιδιότητα που κυριαρχεί στη χρησιμοποίησή τους.

Όσον αφορά τη συμπεριφορά τους στη θέρμανση, διαίρονται σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή:

Θερμοπλαστικά είναι τα πολυμερή που μαλακώνουν και κατ' επέκταση μπορούν να μορφοποιηθούν με θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g . Όταν ψυχθούν, τα θερμοπλαστικά ανακτούν τις αρχικές τους ιδιότητες. Θεωρητικά, η μορφοποίησή τους με θέρμανση μπορεί να πραγματοποιηθεί άπειρες φορές, γιατί δεν μεταβάλλεται μέσω της θέρμανσης η χημική τους δομή, υφίστανται όμως υποβάθμιση. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή αποτελούνται κυρίως από γραμμικά μακρομόρια με χαρακτηριστικά παραδείγματα το πολυστυρένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο, το πολυαιθυλένιο κλπ.

Θερμοσκληρυνόμενα είναι τα πολυμερή που μεταβάλλουν, όχι αντιστρεπτά, τις αρχικές τους ιδιότητες με θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, παρουσία συνήθως ορισμένων χημικών ενώσεων. Τα μακρομόρια των πολυμερών αυτών με θέρμανση (παρουσία ορισμένων χημικών ενώσεων) ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν μακρομοριακά πλέγματα όπου δημιουργούνται σταυροδεσμοί (cross-linking). Με την διαδικασία της θέρμανσής τους σκληραίνουν. Έτσι, δεν μπορούν να ανακτήσουν τις αρχικές τους ιδιότητες και δεν είναι δυνατή η εκ νέου η μορφοποίησή τους με θέρμανση. Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι π.χ. ο βακελίτης, το βουλκανισμένο καουτσούκ, οι εποξειδικές ρητίνες κλπ [1].

Τα πλαστικά αποτελούνται από διάφορα πολυμερή μακράς αλυσίδας προερχόμενα από διαφορετικές πηγές, συμπεριλαμβανομένου του φυσικού αερίου, του πετρελαίου και του άνθρακα. Επί του παρόντος, τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά είναι το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυαιθυλένιο (PE), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το πολυστυρένιο (PS) και η πολυουρεθάνη (PU). Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες με διαφορετικούς τρόπους πολυμερισμού: η πρώτη είναι τα πολυμερή που σχηματίζονται από αλυσίδα C-C συνδεδεμένη με σ δεσμούς, κατά την οποία οι διπλοί δεσμοί άνθρακα στα μονομερή σχηματίζουν νέους δεσμούς C-C μέσω μιας αντίδρασης συμπύκνωσης. Αυτή η ομάδα περιλαμβάνει το PE, το PVC, το PS και το PP και αντιπροσωπεύει το 77% του συνολικού μεριδίου της αγοράς. Ο δεύτερος τύπος είναι το ετεροατομικό πολυμερές, το οποίο σχηματίζεται από την αντίδραση συμπύκνωσης υδροξυλικών και καρβοξυλικών ή αμινικών ομάδων προς σχηματισμό εστερικών δεσμών ή αμιδικών δεσμών, παράγοντας έτσι πολυαμίδια ή πολυεστέρες. Αυτή η ομάδα περιλαμβάνει το PET και το PU, και αντιπροσωπεύει περίπου το 23% του μεριδίου της [2].

2.2 Γενικά για το PET

2.2.1 Τι είναι το PET

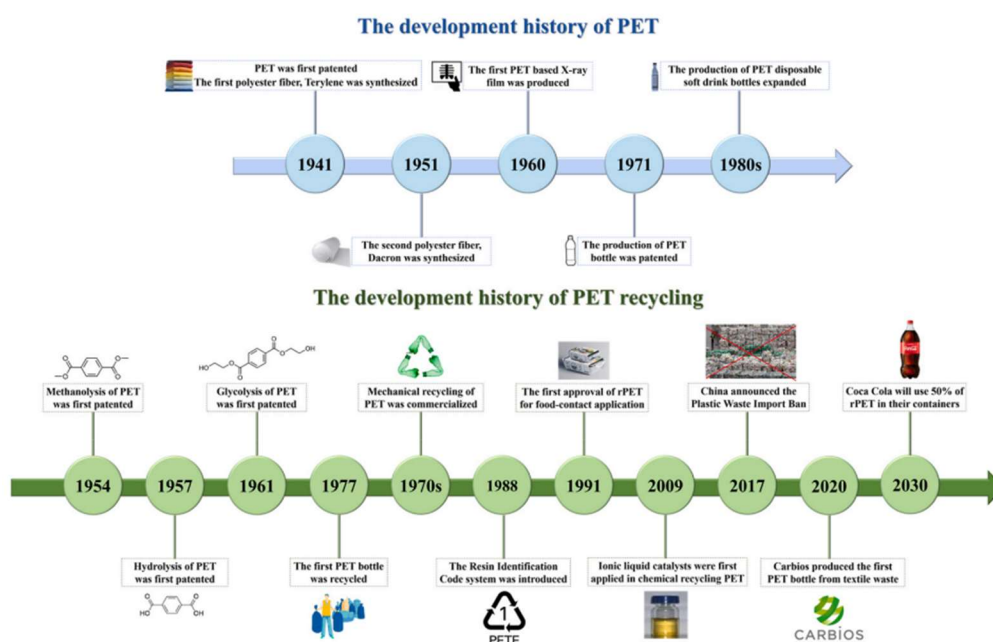
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται το PET που είναι μια θερμοπλαστική πολυμερής ρητίνη της οικογένειας των πολυεστέρων. Οι πολυεστέρες προκύπτουν από αντιδράσεις συμπύκνωσης και διαθέτουν χαρακτηριστικό εστερικό δεσμό – (RC=COOR') στον σκελετό της αλυσίδα τους. Παρασκευάζονται αφ' ενός μεν από ένα υδροξυξύ και αφ' ετέρου δε από ένα δικαρβονικό οξύ και μια διόλη. Διαθέτουν υψηλό σημείο τήξης για πολυμερή (250-265°C) και υψηλή κρυσταλλικότητα.

Το PET, αποτελεί ένα γραμμικό ημικρυσταλλικό θερμοπλαστικό πολυμερές. Ο χημικός τύπος των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων του είναι $(C_{10}H_8O_4)_n$. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στην καθημερινότητα, αφού από αυτό παρασκευάζονται προϊόντα γενικής χρήσης όπως τα μπουκάλια νερού, χυμών και αναψυκτικών. Εκτός των εφαρμογών που σχετίζονται με τρόφιμα και ποτά, άλλες εφαρμογές αφορούν τις συσκευασίες καθαριστικών προϊόντων ή καλλυντικών, καθώς και την κλωστοϋφαντουργία όπου είναι δυνατή η χρήση ιών PET.

Οι ρητίνες τέτοιου τύπου είναι γνωστές για τον εξαιρετικό συνδυασμό ιδιοτήτων που σχετίζονται με την μηχανική, θερμική και χημική αντοχή, καθώς και με τη σταθερότητα διαστάσεων του τελικού προϊόντος [3], [4]. Επίσης, σαν υλικό είναι ελαφρύ και έχει χαμηλή διαπερατότητα σε αέρια [5].

2.2.2 Ιστορική αναδρομή

Οι Βρετανοί χημικοί Whinfield και Dickson (1941) κατοχύρωσαν για πρώτη φορά με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το PET, το οποίο αποτέλεσε τη βάση για τις συνθετικές ίνες, και η Imperial Chemical Industries κατασκεύασε με επιτυχία το πρώτο προϊόν πολυεστέρα, το Terylene το 1941. Το 1946, η DuPont αγόρασε όλα τα νομικά δικαιώματα από την Imperial Chemical Industries και το 1951 κατασκεύασε τη δική της ίνα, το Dacron. Το 1960, συντέθηκε το πρώτο φιλμ ακτίνων X με βάση το PET και εμπορευματοποιήθηκε πλήρως το 1964. Αυτή η καινοτομία, κατέστησε ευκολότερο το χειρισμό του φιλμ και παρείχε εμφανώς βελτιωμένη σταθερότητα. Στις αρχές της δεκαετίας του 1970, διαμορφώθηκε η τεχνολογία χύτευσης PET με εμφύσηση (blow molding) και έτσι κατασκευάστηκε το πρώτο προσανατολισμένα τρισδιάστατο προϊόν PET. Το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας που αφορούσε το μπουκάλι PET κατατέθηκε για πρώτη φορά από την DuPont το 1971 και η παραγωγή συσκευασιών PET μίας χρήσης για αναψυκτικά επεκτάθηκε γρήγορα τη δεκαετία του 1980. Λόγω των ασύγκριτων πλεονεκτημάτων του, το PET έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διάφορους τομείς, π.χ. για την κατασκευή ινών υψηλής αντοχής, κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, φωτογραφικών φιλμ, συσκευασιών τροφίμων και δοχείων [5].



Εικόνα 1: Ιστορική αναδρομή του PET και της ανακύκλωσής του. Xin, J., Zhang, Q., Wong, M. C., Huang, R., Jaffery, Q. Z., Yan, D., Zhou, Q., Xu, J., & Lu, X. (2021). Progress in the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. *Journal of Environmental Management*, 296, 113267.

2.2.3 Διαχρονικές τάσεις της αγοράς

Η συνολική παραγωγή PET που διατίθεται στην αγορά, διαμορφώθηκε την τελευταία δεκαετία από τη σημαντική αύξηση της κατανάλωσης τόσο των φιαλών PET, (ποτών και μη ποτών) όσο και των σκευών PET. Ωστόσο, η αύξηση αυτή αντισταθμίστηκε εν μέρει από την παραγωγή ελαφρύτερων φιαλών ποτών, η οποία αποτελεί μια ολοένα και πιο κοινή πρακτική για τις βιομηχανίες που επιθυμούν να δείξουν έμπρακτο ενδιαφέρον απέναντι στις περιβαλλοντικές ανησυχίες, ενώ παράλληλα μειώνεται το μοναδιαίο κόστος παρασκευής φιάλης [6].

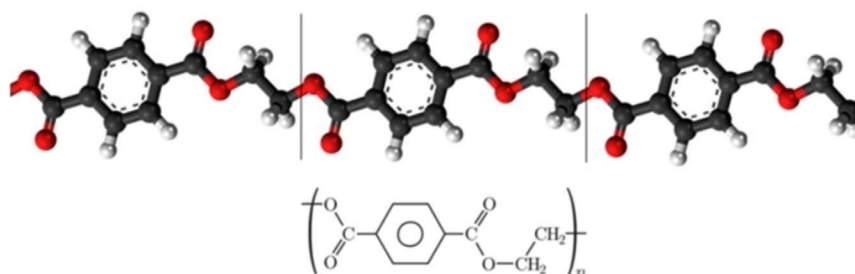
2.3 Σύνθεση και επεξεργασία PET

2.3.1 Σύνθεση PET

Το PET προκύπτει από μονομερή με συνολικό μοριακό βάρος 222.24 g/mol και διαθέτει άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο σε ποσοστά περίπου 60, 30 και 4% κ.β. αντίστοιχα, με αμελητέα ποσότητα στάχτης. Παράγεται είτε από αντίδραση εστεροποίησης τereφθαλικού οξέος (TPA) και αιθυλενογλυκόλης (EG) είτε από αντίδραση μετεστεροποίησης αιθυλενογλυκόλης και τereφθαλικού διμεθυλεστέρα (DMT) [7]. Η συμβατική αντίδραση πολυσυμπύκνωσης για την βιομηχανική παραγωγή PET πραγματοποιείται σε 2 στάδια: άμεση εστεροποίηση/μετεστεροποίηση και πολυσυμπύκνωση τήγματος. Μπορεί να συμβεί είτε με καθαρισμένο TPA είτε με DMT και περίσσεια EG.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται DMT, το πρώτο στάδιο της αντίδρασης είναι μετεστεροποίηση του DMT με EG, σχηματίζοντας ένα αποκαλούμενο προπολυμερές ή ένα αντιδραστικό ενδιάμεσο προϊόν που περιέχει το μονομερές τereφθαλικό δις(2-υδροξυαιθυλεστέρα) (BHET) και μικρή ποσότητα oligομερών. Το παραπροϊόν της μετεστεροποίησης, είναι η μεθανόλη και απομακρύνεται μέσω απόσταξης. Στο δεύτερο βήμα, το BHET και άλλα μονομερή χαμηλού μοριακού βάρους αντιδρούν περαιτέρω μέσω πολυσυμπύκνωσης προκειμένου να προκύψει ένα ομοπολυμερές PET. Η αντίδραση γίνεται μεταξύ των 2 τελικών υδροξυαιθυλικών ομάδων. Το συγκεκριμένο στάδιο, λαμβάνει χώρα στη φάση τήγματος και το παραπροϊόν, η EG, απομακρύνεται με χρήση υψηλού κενού.

Όταν χρησιμοποιείται TPA, ο σχηματισμός του προπολυμερούς μπορεί να επιτευχθεί με άμεση εστεροποίηση του TPA. Η απομάκρυνση του παραπροϊόντος, δηλαδή του νερού, πραγματοποιείται μέσω συστήματος στήλης. Η παρουσία νερού και EG, επηρεάζει σημαντικά την διαύγεια, την αντοχή, το μοριακό βάρος και το συμφύες ιξώδες του πολυμερούς που αποτελεί κρίσιμο χαρακτηριστικό του και εξαρτάται από το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Μπορεί να κυμαίνεται από 0.4dL/g έως 1.0dL/g και να οδηγήσει σε διαφορετικές ποιότητες PET προοριζόμενες για συγκεκριμένες εφαρμογές σε ίνες, υφάσματα, φιλμ και τρόφιμα. Το τυπικό μοριακό βάρος του πολυμερούς βρίσκεται εντός του εύρους 8,000-31,000g/mol. Όσο για το PET υψηλού μοριακού βάρους ($M_n > 30,000\text{g/mol}$), παράγεται συνήθως με περαιτέρω πολυσυμπύκνωση στη στερεή κατάσταση σε θερμοκρασίες μεταξύ της υαλώδους μετάπτωσης και της θερμοκρασίας κρυσταλλικής τήξης. Έπειτα, χρησιμοποιείται για χύτευση και έγχυση μέσω φούσματος (injection and blow moulding) για εφαρμογές όπως την παρασκευή φιαλών PET [8].



PET repeating unit

Molecular Structure of Polyethylene Terephthalate

Εικόνα 2: Μοριακό μοντέλο του PET και επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του. Πηγή: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic>.

2.3.2 Διεργασίες του PET για παραγωγή προϊόντων

Το PET είναι ένα ημι-κρυσταλλικό θερμοπλαστικό πολυμερές που προκύπτει από την συμπύκνωση τερεφθαλικού οξέος (TPA) και αιθυλενογλυκόλης (EG). Μπορεί να διαφοροποιηθεί σε τρεις κατηγορίες: ημι-κρυσταλλικό PET (PET-C), άμορφο (PET-A) και PETG, το οποίο είναι PET τροποποιημένο με γλυκόλη και διαθέτει υψηλότερη αντοχή στην κρούση. Μία από τις πιο διαδεδομένες χρήσεις του PET είναι η παραγωγή θερμοπλαστικών φιαλών μίας χρήσης για την βιομηχανία των αναψυκτικών. Αυτές οι φιάλες αποκτούν σχήμα με εμφύσηση μέσω μιας διεργασίας που ονομάζεται injection stretch blow molding [9].

Η διεργασία που μας ενδιαφέρει στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι η εκβολή. Σαν υλικό το PET είναι δύσκολο για εκβολή λόγω των υγροσκοπικών του τάσεων, και προκειμένου να υπάρχει μια σταθερότητα στη διεργασία, το PET πρέπει να υφίσταται εξώθηση με περιεκτικότητα σε υγρασία κατω του 0.02% κ.β. σε συνιστώμενη θερμοκρασία ξήρανσης στους 120-150°C για 4h. Μελέτες παρουσιάζουν περιπτώσεις όπου το υλικό ξηραίνεται έως ότου να επιτευχθεί περιεκτικότητα σε υγρασία κάτω του 0.01% κ.β. και στη συνέχεια εκτίθεται σε αέρα με σχετική υγρασία 50%. Εντός 15 λεπτών, το υλικό απορροφά αρκετή υγρασία ώστε να φτάσει την περιεκτικότητα των 0.02% κ.β. Έχοντας αυτό το ποσοστό υγρασίας ή μεγαλύτερο στο υλικό, μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση και ασυνέχειες στο ιξώδες κατά την επεξεργασία του. Επομένως, για να αποφευχθεί αυτό, το PET πρέπει να υποστεί την επεξεργασία του αμέσως μόλις ξηρανθεί. Ωστόσο, όπως δείχνουν δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν από τους Jabarin και Lofgren, η υπερβολική ξήρανση του υλικού μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμισή του. Επίσης, η ατμόσφαιρα που χρησιμοποιείται κατά την ξήρανση του υλικού παίζει σημαντικό ρόλο στην τελική συμπεριφορά του PET. Υλικό που ξηράνθηκε σε αέρα στους 132°C για 25h παρουσίασε απώλεια μάζας 2.5% μετά από 10min σε τεστ υποβάθμισης σε αέρα στους 280°C. Συγκριτικά με υλικό που έχει ξηρανθεί παρουσία κενού με τις ίδιες παραμέτρους, δεν παρατηρήθηκε απώλεια μάζας [9].

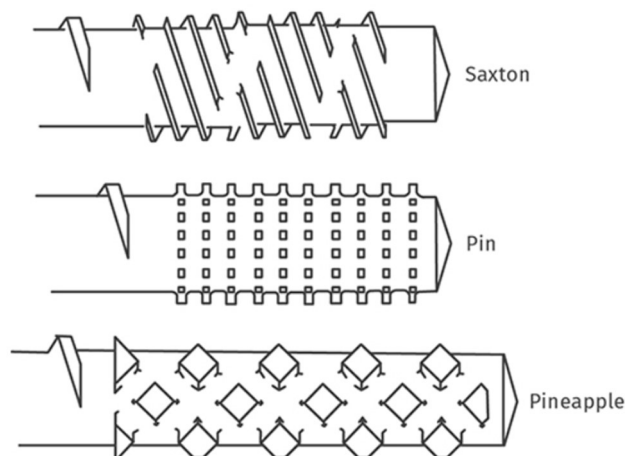
Η θερμοκρασία και η ατμόσφαιρα επεξεργασίας παίζει επίσης ρόλο. Για μη αποξηραμένα δείγματα που έχουν δοκιμαστεί πάνω από 325 °C σε άζωτο και αέρα, οι απώλειες βάρους συμπεριφέρονται διαφορετικά. Μετά από 20 λεπτά, τα δείγματα στην ατμόσφαιρα αζώτου έχουν απώλεια μάζας έως και 7% στους 350 °C. Αντίθετα, στην ατμόσφαιρα του αέρα, υπάρχει απώλεια μάζας ακόμη και τέσσερις φορές μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται στο ότι ο σχηματισμός των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων εξαρτάται από το οξυγόνο. Με την παρουσία του οξυγόνου, οι ακραίες καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες προκαλούν μία τυχαία κοπή των αλυσίδων θα εμφανιστούν ταχύτερα. Περαιτέρω αναλύσεις δείχνουν ότι η φορμαλδεΰδη και η ακεταλδεΰδη, παραπροϊόντα του υποβαθμισμένου PET εμφανίζουν μέγιστη ανάπτυξη σε θερμοκρασία 280°C, πράγμα που σημαίνει ότι η θερμοκρασία των 280°C αποτελεί ήδη κρίσιμη τιμή για την υποβάθμιση του PET ακόμα και για μικρά χρονικά διαστήματα μικρότερα των 2 λεπτών. Ένα άλλο αποτέλεσμα δείχνει ότι τα άκρα των αλυσίδων είναι πιο επιρρεπή σε θερμική και θερμοοξειδωτική υποβάθμιση σε σχέση με τα εσωτερικά τμήματα των αλυσίδων. Ως συνέπεια το PET με χαμηλότερο μοριακό βάρος αποικοδομείται ταχύτερα λόγω του μεγαλύτερου αριθμού άκρων αλυσίδας. Σε θερμοκρασία 305°C και ατμόσφαιρα οξυγόνου 100%, το PET μπορεί να έχει απώλεια πάνω από 53% του ιξώδους του έπειτα από 1h. Για ατμόσφαιρα απουσία οξυγόνου, το PET υφίσταται απώλεια μόνο 10.7% του ιξώδους του. Στην περίπτωση ξηραμένου και μη ξηραμένου υλικού, το μη ξηραμένο PET παρουσιάζει ένα αρχικό ιξώδες σε θερμοκρασία 285°C το οποίο είναι 21.9% χαμηλότερο από αυτό του ξηραμένου υλικού. Ο λόγος αυτής της δραστηρικής μείωσης του ιξώδους ουσιαστικά αποτελεί μία στιγμιαία υδρόλυση του υλικού λόγω του νερού που εμπεριέχει. Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί ότι η υποβάθμιση λόγω υδρόλυσης του PET είναι αυξημένη λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε υγρασία. Αντίθετα, η θερμική υποβάθμιση είναι ανεξάρτητη

του περιεχομένου της υγρασίας. Ωστόσο, όσο υψηλότερη η θερμοκρασία, τόσο πιο γρήγορη η αποδόμηση του υλικού [9].

2.3.3 Εκβολή του PET

Το PET μπορεί να υποστεί εκβολή με μονοκόχλιο ή δικόχλιο εκβολέα. Στον δικόχλιο εκβολέα που χρησιμοποιείται και στο πείραμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, η παροχή του υλικού εξαρτάται από την ταχύτητα τροφοδοσίας (feeding rate) και συνεπώς δεν ελέγχεται αποκλειστικά από την ταχύτητα του κοχλία όπως συμβαίνει στους μονοκόχλιους εκβολείς. Αυτή η εξάρτηση από τον μηχανισμό τροφοδοσίας, οδηγεί σε λιγότερο συνεχή και σταθερή παροχή, συνεπώς δεν ενδείκνυται για εξώθηση νημάτων που απαιτείται μικρή απόκλιση στη διάμετρο. Ωστόσο, το σύστημα δικόχλιου εκβολέα είναι ιδανικό για εφαρμογές που χρειάζεται ανάμιξη υλικών, όπως γίνεται στο πειραματικό μέρος της εργασίας. Από την άλλη, οι μονοκόχλιοι εκβολείς χρειάζονται ειδικό σχεδιασμό του κοχλία για εξώθηση υλικού σε στενό θερμοκρασιακό εύρος επεξεργασίας μεταξύ 250°C και 270°C. Πάνω από αυτές τις θερμοκρασίες το PET αρχίζει να υφίσταται υποβάθμιση. Για την εξώθηση, στο τμήμα τροφοδοσίας, χρησιμοποιούνται κοχλίες με αυλακώσεις στο barrel προκειμένου να αυξήσουν τον συντελεστή τριβής μεταξύ barrel και πολυμερούς, βελτιώνοντας έτσι τη μεταφορά του υλικού. Επιπλέον, το τμήμα τροφοδοσίας πρέπει να ψύχεται σε θερμοκρασία 50°C. Αυτό είναι απαραίτητο καθώς υψηλότερες θερμοκρασίες θα μειώσουν την τριβή μεταξύ του υλικού και του barrel και επομένως θα μειώσουν τη μεταφορά του πολυμερούς. Ωστόσο, οι χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσουν συμπύκνωση νερού και, συνεπώς, υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία κατά την επεξεργασία.

Προκειμένου να επιτευχθεί μια ιδανική σταθερή παραγωγή, χρησιμοποιούνται συχνά αντλίες τήγματος (melt pumps). Για την εξώθηση PET συνιστώνται λόγοι μήκους/διαμέτρου L/D κοχλία μεταξύ 24 και 30, σε συνδυασμό με λόγους συμπίεσης 3-3.25. Λόγω της ποσότητας πτητικών υλικών στο PET, οι περισσότεροι εκβολείς έχουν σύστημα απαέρωσης με την χρήση αντλίας κενού. Όταν επιτευχθεί η μέγιστη πίεση, η βάση του κοχλία μειώνει δραστικά τη διάμετρό της και δημιουργείται εκτόνωση της πίεσης και εξαερισμός των πτητικών συστατικών, τα οποία εξέρχονται από τον εκβολέα και βελτιώνουν τη σταθερότητα της παραγωγής. Στη συνέχεια, η βάση του κοχλία αυξάνει τη διάμετρό της για να δημιουργηθεί και πάλι πίεση. Μελέτες παρουσιάζουν ακόμη και εξωθητές με εξαερισμό κενού, οι οποίοι θα μπορούσαν να είναι τόσο αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση των πτητικών ουσιών και της υγρασίας ώστε να μπορεί να παραλειφθεί το στάδιο της ξήρανσης. Για να ενισχυθεί ένα ομοιογενές τήγμα, χρησιμοποιούνται συστατικά ανάμιξης. Το PET είναι ένα πολυμερές ευαίσθητο στη θερμοκρασία και για το λόγο αυτό οι υψηλές διαμητικές τάσεις δεν επηρεάζουν το ιξώδες τόσο πολύ όσο η θερμοκρασία. Ως εκ τούτου, οι διασκορπιστικοί αναμίκτες δεν μπορούν να αποδώσουν σωστά. Οι διανεμητικοί αναμίκτες που διαχωρίζουν και ανασυνδυάζουν το πολυμερές τήγμα παρουσιάζουν καλά αποτελέσματα. Παραδείγματα αυτού του τύπου αναμίκτη είναι τα τμήματα ανάμιξης Saxton, Pin και Pineapple (εικόνα 3) [9].

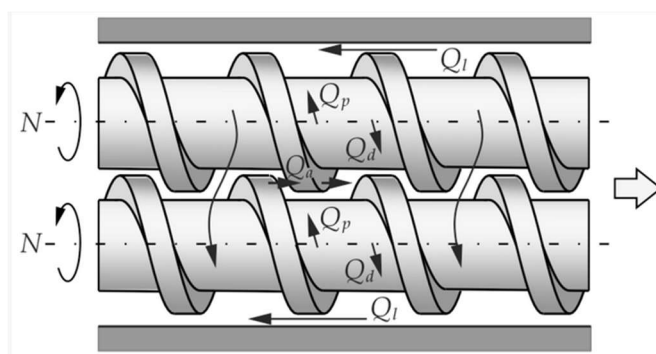


Εικόνα 3: Τύποι τελικών τμημάτων κοχλίων ανάμιξης (Πηγή: Vlachopoulos, J., & Polychronopoulos, N. D. Understanding Rheology and Technology of Polymer Extrusion. Ontario: *Polydynamics*, 2019.).

Ο δικόχλιος εκβολέας με ομόστροφους κοχλίες, είναι ιδανική επιλογή για περιπτώσεις ανάμιξης υλικών και για διεργασίες ανακύκλωσής τους. Το υλικό ρέει από τον έναν κοχλία στον άλλον και κινείται σε ένα ανοικτό μοτίβο που θυμίζει τον αριθμό 8. Υπάρχει αντίθετη περιστροφική κίνηση στο διάστημα μεταξύ των δύο κοχλίων, με αποτέλεσμα να παράγονται υψηλές τάσεις τομής σε αυτήν την περιοχή (εικόνα 4). Για τον λόγο αυτό, η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται στον συνδυασμό υλικών όπως στην περίπτωση ανάμιξης με πρόσθετα.

Η προσθήκη του υλικού στην ζώνη τροφοδοσίας γίνεται σταδιακά (*starve feeding*) πράγμα που καθιστά το προφίλ πίεσης μη συνεχές και περιέχει ενότητες όπου η πίεση μειώνεται στο μηδέν. Σε αυτές τις περιοχές, δηλαδή σε περιοχές όπου δεν παράγεται πίεση, μπορούν να τοποθετηθούν συσκευές για την αφαίρεση αερίων ή την αφαίρεση προϊόντων χημικών αντιδράσεων κατά τη διάρκεια της εκβολής. Οι κοχλίες είναι εν μέρει πληρωμένοι από υλικό και η αποδοτική λειτουργία της τροφοδοσίας καθορίζει την σταθερότητα της διεργασίας. Επίσης, σε εκβολείς αυτού του τύπου η τροφοδοσία και η ταχύτητα των κοχλίων ελέγχονται ανεξάρτητα.

Προτιμούνται για τη μέτρηση υλικών με χαμηλές συγκεντρώσεις. Είναι δυνατή με τη χρήση ενός τροφοδότη που εμπεριέχει το μείγμα. Η ομοιομορφία της σύνθεσης καθορίζεται από την ομοιομορφία της προανάμιξης (*pre-mix*) και την ομοιομορφία από παρτίδα σε παρτίδα. Ωστόσο χρειάζεται προσοχή καθώς το υλικό του προμίγματος είναι επιρρεπές σε διαχωρισμό των συστατικών λόγω μεγέθους σωματιδίων ή/και πυκνότητας. [10]



Εικόνα 4: Ροή υλικού σε ομόστροφο δικόχλιο σύστημα. Πηγή: Lewandowski, A., & Wilczyński, K. (2022). Modeling of twin screw extrusion of polymeric materials. *Polymers*, 14(2), 274. <https://doi.org/10.3390/polym14020274>

2.4 Ζήτηση και προϊόντα PET στην αγορά

2.4.1 Ζήτηση PET στην ΕΕ

Σύμφωνα με έρευνα που έγινε στην Ε.Ε των 27 χωρών και του Ηνωμένου Βασιλείου, η καθαρή ζήτηση για PET υπολογίστηκε στους 5.1εκ. τόνους το 2020, εκ των οποίων τα 3εκ προήλθαν από την παραγωγή vPET, τα 1.3εκ από παραγωγή rPET και τα 0.8εκ από εισαγωγές. Η συνολική ζήτηση για το PET παρατηρείται πως παραμένει σταθερή σε σχέση με προηγούμενη έρευνα που είχε γίνει το 2018-2020. Τα δεδομένα της παρούσας έρευνας υποδεικνύουν μια μικρή πιθανή μετατόπιση της ζήτησης από το παρθένο PET και τις εισαγωγές προς την παραγωγή rPET. Να σημειωθεί ότι στην έρευνα περιλαμβάνεται μόνο PET υψηλότερου ιξώδους (δηλαδή PET σε πρωτογενείς μορφές με αριθμό ιξώδους ≥ 78 mL/g που χρησιμοποιείται για μπουκάλια, δίσκους, και εύκαμπτη συσκευασία) και επομένως αποκλείει τη ζήτηση για πολυεστερικές ίνες. Επιπλέον, οι ποσότητες rPET, αφορούν rPET που προορίζεται για εφαρμογές υψηλότερου ιξώδους. Συνεπώς rPET που χρησιμοποιείται σε πολυεστερικές ίνες δεν περιλαμβάνεται στην έρευνα εκτός αν υποδηλώνεται με σαφήνεια ως τέτοιο [6].

Να σημειωθεί ότι στην έρευνα περιλαμβάνεται μόνο PET υψηλότερου ιξώδους (δηλαδή PET σε πρωτογενείς μορφές με αριθμό ιξώδους ≥ 78 mL/g που χρησιμοποιείται για μπουκάλια, δίσκους, και εύκαμπτη συσκευασία) και επομένως αποκλείει τη ζήτηση για πολυεστερικές ίνες. Επιπλέον, οι ποσότητες rPET, αφορούν rPET που προορίζεται για εφαρμογές υψηλότερου ιξώδους. Συνεπώς rPET που χρησιμοποιείται σε πολυεστερικές ίνες δεν περιλαμβάνεται στην έρευνα εκτός αν υποδηλώνεται με σαφήνεια ως τέτοιο [6].

2.4.2 Τελικά προϊόντα στην αγορά

Η κύρια εφαρμογή των προϊόντων PET στην αγορά (σε ποσοστό 97%) αφορά τις συσκευασίες προϊόντων (μπουκάλια, σκεύη, εύκαμπτη συσκευασία), ενώ το υπόλοιπο 3% προορίζεται για λοιπές χρήσεις. Πιο αναλυτικά:

- **Μπουκάλια (70%)**

Η πιο ευρεία χρήση του PET αφορά την παραγωγή μπουκαλιών, για τη βιομηχανία αναψυκτικών και ποτών (64%). Συχνά τα μπουκάλια αυτά είναι διάφανα, ωστόσο σε κάποιες χώρες χρησιμοποιούνται και μπουκάλια από αδιαφανές PET (πχ συσκευασίες γάλακτος στη Γαλλία). Άλλες εφαρμογές των μπουκαλιών PET στη βιομηχανία αφορούν τη συσκευασία τροφίμων (πχ σάλτσες), καθώς και προϊόντων καλλωπισμού και υγιεινής (6%) [6].

- **Σκεύη (20%)**

Το PET με την μορφή φύλλων χρησιμοποιείται για άλλες συσκευασίες τροφίμων, κυρίως σε κυψέλες ή θερμοδιαμορφωμένους/θερμοσκληρυνόμενα σκεύη τροφίμων. Το πλήρως κρυσταλλικό PET (επεξεργασμένο έτσι ώστε οι πολυμερικές αλυσίδες να είναι παράλληλες και πυκνά πακεταρισμένες) είναι αδιαφανές και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σκεύη έτοιμων φαγητών στον φούρνο καθώς και για σκεύη φούρνου μικροκυμάτων. Με βάση τα στοιχεία ζήτησης για το PET σε μορφή φύλλων, εκτιμάται ότι η ποσότητα σκευών PET που διατίθενται στην αγορά είναι περίπου 1εκ τόνοι ετησίως [6].

- **Εύκαμπτη Συσκευασία (7%)**

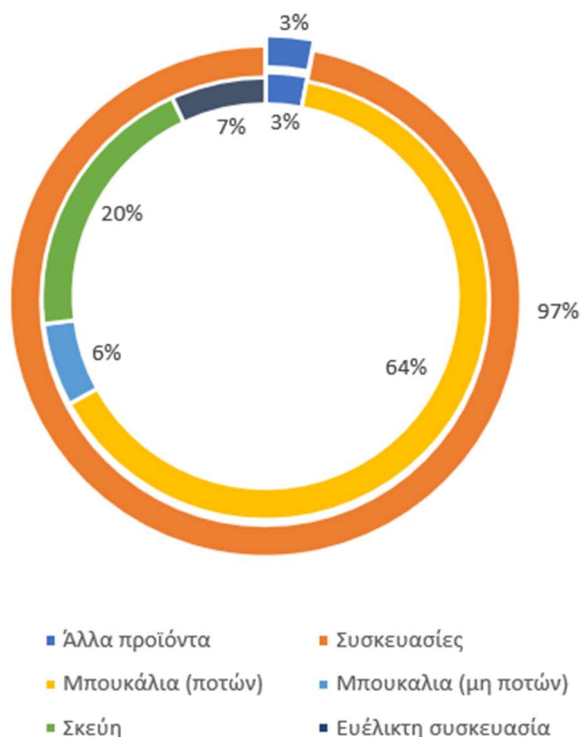
Ετησίως εκτιμάται ότι 335κιλοτόνοι PET προορίζονται για εύκαμπτη συσκευασία. Η ποσότητα PET που απαιτείται για φιλμ/φύλλο είναι μικρότερη και μπορεί να υφίσταται είτε ως μονοϋλικό PET είτε ως στρώμα φραγμού σε συσκευασίες πολλαπλών υλικών. Σαν στρώμα φραγμού, το PET συνδυάζεται με στρώσεις άλλων υλικών όπως PE,PP ή/και αλουμίνιο [6].

- **Άλλοι τομείς προϊόντων (έως 3%)**

Εκτός από τις εφαρμογές συσκευασίας, το PET χρησιμοποιείται επίσης για φωτογραφικά φιλμ, ακτίνες X και ηλεκτρική μόνωση. Περιστασιακά, το PET διατίθεται επίσης για την κατασκευή χυτών εξαρτημάτων στην αυτοκινητοβιομηχανία [6].

- **Άλλες εφαρμογές PET**

Το PET μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ίνα ή ως νήμα για ταινίες και πιο εκτενώς για ίνες (όπως ο πολυεστέρας) σε υφαντά, πλεκτά και σε μη υφασμένα υφάσματα [6].



Εικόνα 5: Κατανομή προϊόντων PET στο εμπόριο ανάλογα με την χρήση τους. Πηγή: <https://www.petcore-europe.org/news-events/409-pet-market-in-europe-state-of-play-2022.html>

2.5 Περιβάλλον και ανακύκλωση

2.5.1 Παραγωγή PET και περιβάλλον

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από τα πλαστικά αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις του πλανήτη, μια κατάσταση που επιδεινώθηκε λόγω της πανδημίας COVID-19. Η ετήσια παραγόμενη ποσότητα πλαστικού παγκοσμίως έχει εκτιναχθεί από τα 2 εκ τόνους που ήταν το 1950 στους 368 εκ τόνους το 2019 και πάνω από το 50% του συνολικού παραγόμενου πλαστικού διατέθηκε στην αγορά μετά το 2000. Η παραγωγή, σύμφωνα με εκτιμήσεις αναμένεται να αυξηθεί περαιτέρω, φτάνοντας περίπου τους 600 εκ τόνους έως το 2025 [7]. Από τους σχεδόν 370 εκατομμύρια τόνους πλαστικών που παρήχθησαν το 2019, περίπου το 8% από αυτούς ήταν PET και σύμφωνα με πρόβλεψη της Smithers για την παγκόσμια αγορά και ζήτηση πλαστικών, εκτιμάται ότι η παγκόσμια ζήτηση PET για συσκευασίες αναμένεται να φτάσει τους 27.13 τόνους το 2025 [5]. Άλλη έρευνα παρουσιάζει την ετήσια παραγωγή του PET για το 2019 στα 30.5 εκ τόνους και εκτιμάει αύξηση σε περίπου 35.3 εκ τόνους έως το 2024. [7]. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, η έξαρση του COVID-19

επηρέασε την παγκόσμια αγορά και τις προαναφερθείσες προβλέψεις μιας που οδήγησε σε αυξημένη χρήση προϊόντων όπως μάσκες, γάντια και ορισμένων συσκευασιών από ανθεκτικό πλαστικό μίας χρήσης για μπουκάλια απολυμαντικών υγρών. Ως συνέπεια, η ποσότητα πλαστικών απορριμμάτων που παρήχθησαν μόνο τους πρώτους 7 μήνες της πανδημίας ήταν 530εκ τόνοι, υποδηλώνοντας την σημαντική επίδραση της πανδημίας στην παραγωγή πλαστικών απορριμμάτων. Αξίζει να σημειωθεί πως το μεγαλύτερο ποσοστό πλαστικού, περίπου το 40% χρησιμοποιείται ως υλικό συσκευασιών. Το PET, το HDPE, το PVC, το LDPE, το PP και το PS είναι διαφορετικοί τύποι πλαστικών που χρησιμοποιούνται για αυτόν τον σκοπό [7]. Η ευρεία εφαρμογή και η εκτεταμένη κατανάλωση των υλικών PET έχει μεγάλο κόστος για περιβάλλον. Λόγω της φυσικής αργής αποσύνθεσης των υλικών PET, σε συνδυασμό με την κακή διαχείριση των αποβλήτων τους, η συσσώρευση τεράστιων ποσοτήτων αποβλήτων PET στο περιβάλλον αποτελεί σοβαρή απειλή [8]. Επομένως, το περιβαλλοντικό αντίκτυπο των πλαστικών που απορρίπτονται είναι πολύ σημαντικό, καθώς μολύνουν τις πηγές καθαρού νερού και την παραγωγικότητα των γεωργικών καλλιεργειών [7].

Σύμφωνα με οδηγία που έχει εκδοθεί στην Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης το 2019 σχετικά με την μείωση των επιπτώσεων ορισμένων πλαστικών προϊόντων στο περιβάλλον, το ενδιαφέρον μας επικεντρώνεται στα πλαστικά μίας χρήσης, στα οποία συμπεριλαμβάνονται και οι φιάλες PET. Στην Ε.Ε., το 80-85% των θαλάσσιων απορριμμάτων στις παραλίες είναι πλαστικά εκ των οποίων τα πλαστικά μίας χρήσης καταλαμβάνουν το 50% του συνόλου. Αυτά τα προϊόντα, απορρίπτονται ύστερα από την χρήση τους, ανακυκλώνονται σπάνια και συνήθως καταλήγουν στα σκουπίδια. Η πλαστική ύλη που καταλήγει στη θάλασσα, ενέχει σοβαρούς κινδύνους για τα θαλάσσια οικοσυστήματα, τη βιοποικιλότητα και τον άνθρωπο ενώ επίσης βλάπτει τομείς όπως η ναυτιλία, ο τουρισμός και η αλιεία. Η ρύπανση από πλαστικά σε χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα αφορά τόσο πλαστικά μεγαλύτερου μεγέθους, όσο και τα προκύπτοντα θραύσματα ή μικροπλαστικά. Παραδείγματα περιεκτών ποτών που σύμφωνα με την οδηγία ανήκουν στα πλαστικά προϊόντα μίας χρήσης, είναι μεν οι φιάλες ποτών ή οι σύνθετες συσκευασίες που χρησιμοποιούνται για το νερό, τα αναψυκτικά, τη μπίρα, το κρασί, τους χυμούς κλπ, αλλά όχι τα κύπελλα για ποτά καθώς που αποτελούν ξεχωριστή κατηγορία πλαστικών μίας χρήσης. Όσο για τους γυάλινους και μεταλλικούς περιέκτες δεν καλύπτονται από τα μέτρα της συγκεκριμένης οδηγίας. Ωστόσο, σε μελλοντική επανεξέταση της οδηγίας, θα πρέπει να αξιολογηθεί και η χρησιμοποίηση πλαστικής ύλης σε καπάκια και καλύμματα αυτών των γυάλινων ή μεταλλικών περιεκτών [11].

Οι φιάλες ποτών που είναι πλαστικά προϊόντα μίας χρήσης αποτελούν ένα από τα συχνότερα εμφανιζόμενα είδη θαλάσσιων απορριμμάτων σε παραλίες χωρών της Ε.Ε.. Αυτό οφείλεται στα μη αποτελεσματικά συστήματα χωριστής συλλογής όπως και στη χαμηλή συμμετοχή των καταναλωτών στα εν λόγω συστήματα. Επομένως, είναι αναγκαία η δημιουργία πιο αποτελεσματικών συστημάτων χωριστής συλλογής. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να καθοριστεί ένας ελάχιστος στόχος χωριστής συλλογής για τις φιάλες ποτών που αποτελούν πλαστικά προϊόντα μίας χρήσης. Ενώ η υποχρέωση χωριστής συλλογής αποβλήτων ορίζει ότι τα απόβλητα πρέπει να διαχωρίζονται με βάση τον τύπο και τη φύση τους, θα πρέπει να είναι δυνατόν ορισμένα είδη αποβλήτων να συλλέγονται μαζί, με την προϋπόθεση αυτό να μην εμποδίζει την ανακύκλωση υψηλής ποιότητας [11].

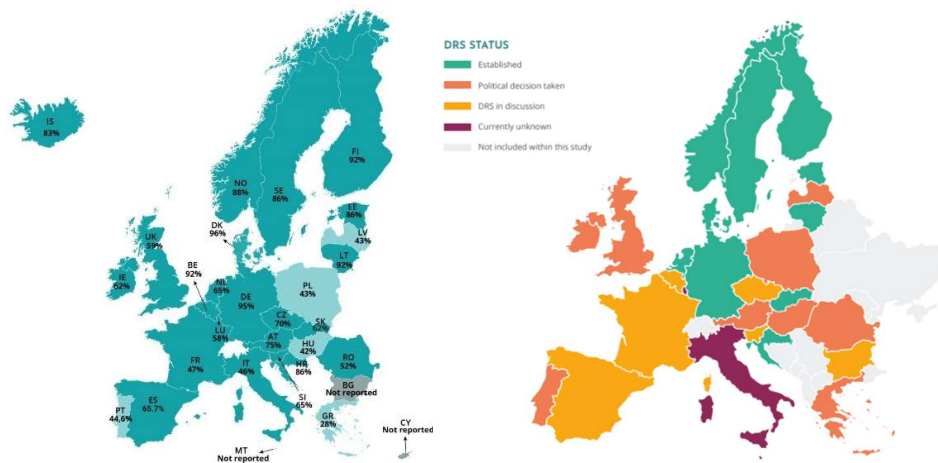
Η διαχείριση των αστικών στερεών αποβλήτων των προϊόντων PET με μικρή διάρκεια χρήσης (συσκευασίες τροφίμων και ποτών), αποτελεί μία από τις κύριες αιτίες συσσώρευσης μακρο- και μικροπλαστικών στα θαλάσσια οικοσυστήματα [8]. Παρόλο που το PET γενικά θεωρείται μη τοξικό, τα μεγάλα σωματίδια και οι μικρόκοκκοί του είναι πανταχού παρόντα σε θαλάσσια καθώς και χερσαία οικοσυστήματα, δεδομένου ότι μετά την παραγωγή και χρήση του, όπως έχει αναφερθεί είναι δύσκολο να αποσυντεθεί στη φύση [5]. Πιο συγκεκριμένα, το PET μπορεί να αποικοδομηθεί με θερμική οξειδωση, αλλά η υδρολυτική διάσπαση και η

φωτοοξειδωση που προκαλείται από την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) είναι πιο συνήθεις σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι χαμηλές θερμοκρασίες που είναι χαρακτηριστικές για το θαλάσσιο περιβάλλον έχουν ως αποτέλεσμα τα επιπλέοντα πλαστικά να αποικοδομούνται κυρίως με αργή, φωτοοξειδωτική αποικοδόμηση. Όταν όμως το PET καταλήγει σε χωματερή ή βυθίζεται κάτω από τις ανώτερες περιοχές του ωκεανού που διαπερνά το ηλιακό φως, το θαμμένο πολυμερές προφανώς δεν μπορεί να υποστεί φωτοαποικοδόμηση. Υπό αυτές τις συνθήκες, η αργή θερμική οξειδωτική αποικοδόμηση και η υδρόλυση μπορεί να συμβούν μαζί ή διαδοχικά. Έτσι, εάν το PET θαφτεί ή βυθιστεί, τότε βρίσκεται σε περιβάλλον φτωχό σε οξυγόνο και η αναερόβια αποικοδόμηση είναι απίθανο να συμβεί με φυσικό τρόπο λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται (≥ 200 °C) [12]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι περισσότερα από ένα εκατομμύριο πλαστικά μπουκάλια PET πωλούνται παγκοσμίως κάθε λεπτό και πάνω από το 90% αυτών καταλήγουν σε χωματερές ή στον ωκεανό όπου χρειάζονται τουλάχιστον 450 χρόνια για το πλαστικό να διασπαστεί πλήρως, είναι μείζονος σημασίας η συλλογή τους και η ανακύκλωσή τους χημικά ή μηχανικά ώστε να αξιοποιηθούν σε άλλες εφαρμογές και να μην μολύνουν το περιβάλλον [7].

Όσο για τα μικροπλαστικά από απόβλητα PET, μπορούν να καταναλωθούν από ζωντανούς οργανισμούς του οικοσυστήματος, να συσσωρευτούν σε αυτούς και να περάσουν κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας σε καταναλωτές υψηλότερης τάξης, όπως ο άνθρωπος. Επιπλέον, όλες οι διαδικασίες που σχετίζονται με την παραγωγή πλαστικού, συμπεριλαμβανομένων της εξόρυξης, της μεταφοράς αργού πετρελαίου και της διύλισης για την κατασκευή των πλαστικών, καθώς και η απόρριψη πλαστικών αποβλήτων, μπορούν να οδηγήσουν σε εκπομπή αερίων που ευθύνονται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου και κατ'επέκταση για την υπερθέρμανση του πλανήτη. Επίσης, τα απόβλητα του PET ενδέχεται να φέρουν τοξικές χρωστικές και πρόσθετα, απειλητικά προς το περιβάλλον. Συνεπώς, η μείωση της χρήσης πλαστικών και η εύρεση βιώσιμων, φιλικών προς το περιβάλλον τρόπων διαχείρισης των στερεών πλαστικών αποβλήτων που παράγονται αποτελεί μία από τις κρισιμότερες προκλήσεις της σημερινής εποχής [5].

2.5.2 Ανακύκλωση PET

Μία βιώσιμη και οικονομικά εφικτή οδός για την αντιμετώπιση του περιβαλλοντικού προβλήματος είναι η ανακύκλωση των αποβλήτων PET μετά την χρήση τους από τον καταναλωτή, η οποία θα μετατρέψει το PET εκ νέου σε χρήσιμο υλικό. Η ανακύκλωση όχι μόνο μειώνει τα αυξανόμενα όγκο των πλαστικών αποβλήτων, αλλά παρέχει επίσης και δευτερογενείς πρώτες ύλες για την παραγωγή νέων προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Παράλληλα, συνεισφέρει στη διατήρηση των πετροχημικών πρώτων υλών. Σύμφωνα με στατιστικά στοιχεία από μελέτες του 2014 και 2015, η Ευρώπη συλλέγει περίπου το 59% του PET τελικής χρήσης (2015), οι Ηνωμένες Πολιτείες το 31% (2014), ενώ η Κίνα με 83% (2014) και η Ιαπωνία (93%) είναι οι χώρες με την υψηλότερη συλλογή του (2014) [8].



Εικόνα 6: Χώρες που έχουν υιοθετήσει το DRS (Deposit Return Scheme) ή σκοπεύουν/έχουν αποφασίσει να το υιοθετήσουν (δεξιά)¹. Πηγή: <https://www.unesda.eu/pet-collection-rates/>. Ποσοστά συλλογής PET στην Ευρώπη για το 2020 (αριστερά). Πηγή: <https://www.petcore-europe.org/news-events/409-pet-market-in-europe-state-of-play-2022.html>

Όπως φαίνεται από την εικόνα 6, από τις χώρες της Ευρώπης που υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα, η Ελλάδα είναι η χώρα με το μικρότερο ποσοστό συλλογής PET (28%) και η Δανία η χώρα με το υψηλότερο ποσοστό (96%). Το DRS (Deposit Return Scheme) είναι μια ρύθμιση που αφορά τις συσκευασίες νερού, αναψυκτικών και ποτών. Κατά γενικό κανόνα, ο καταναλωτής πληρώνει ένα επιπρόσθετο τέλος για τη συσκευασία και όταν την επιστρέψει σε ειδική μονάδα ανακύκλωσής της, αυτό το χρηματικό ποσό του επιστρέφεται. Οι χώρες που το υιοθετούν μπορεί να έχουν διαφορετικό τρόπο εφαρμογής πχ διαφορετικό τέλος συσκευασίας ή και διαφορετικό τρόπο επιστροφής χρημάτων (με άμεσο ή έμμεσο τρόπο). Έτσι υπάρχει ένα επιπλέον κίνητρο στους καταναλωτές να πραγματοποιήσουν επιστροφή της συσκευασίας σε σημεία συλλογής. Μάλιστα, όσες χώρες έχουν υιοθετήσει το σύστημα DRS (εκτός της Σλοβακίας με 62%), έχουν την τάση να υιοθετούν σχετικά υψηλά ποσοστά συλλογής, πάνω από 80%. Αξίζει να αναφερθεί πως η μόνη χώρα εκτός DRS με ποσοστό άνω του 80% είναι το Βέλγιο (92%) [6].

Η ανακύκλωση των υλικών από PET μπορεί να ταξινομηθεί σε τέσσερις κύριες κατηγορίες:

- 1) **Πρωτογενής ανακύκλωση:** Περιλαμβάνει τη χρήση καθαρού, μη μολυσμένου βιομηχανικού σκραπ το οποίο επανατροφοδοτείται και επαναχρησιμοποιείται απευθείας στην παραγωγική διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα, το σκραπ αυτό τεμαχίζεται σε νιφάδες (flakes), και αναμειγνύεται είτε με καθαρό PET (virgin PET) είτε διαχωρίζεται ως δεύτερης ποιότητας υλικό (που δεν είναι μολυσμένο), αλλά προορίζεται για εναλλακτικές χρήσεις χύτευσης. Σαν υλικά, τα μεταβιομηχανικά ανακυκλωμένα υλικά δεν θεωρούνται ως μετακαταναλωτικά ανακυκλωμένα υλικά (Post-Consumer Recycled materials) καθώς το υλικό δεν φτάνει ποτέ στον καταναλωτή προτού ανακτηθεί [8] [13].
- 2) **Δευτερογενής ανακύκλωση (μηχανική ανακύκλωση):** Αφορά την φυσική επανεπεξεργασία. Η διαδικασία αυτή απαιτεί διαχωρισμό, διαλογή, απολύμανση, πλύσιμο, ξήρανση και άλεση πρώτου γίνει επαναχρησιμοποίηση του υλικού αυτούσια ή σε μείγμα μετά από διήθηση τήγματος και διαμόρφωσης των αποβλήτων PET. Όσο για την χημική φύση, του πολυμερούς δεν πραγματοποιείται κάποια αλλαγή. Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημα αυτού του τύπου ανακύκλωσης είναι η υποβάθμιση των ιδιοτήτων του προϊόντος με κάθε κύκλο που πραγματοποιείται [8] [13].

¹ Αν και δεν απεικονίζεται στον δεξιά χάρτη της εικόνας, σημειώνεται πως και η Ισλανδία έχει υιοθετήσει το σύστημα DRS (83%).

Αυτή η υποβάθμιση οφείλεται στις αντιδράσεις υδρόλυσης και μετεστεροποίησης στις πολυμερικές αλυσίδες του υλικού κατά την επανεπεξεργασία του ως τήγμα. Το PET είναι ένα υδρόφιλο πολυμερές και προσελκύει την υγρασία. Σε υψηλές θερμοκρασίες πχ κατά την εκβολή τήγματος, η αντίδραση με το νερό έχει ως συνέπεια την υδρολυτική αποικοδόμηση του και οδηγεί σε μείωση του μέσου μοριακού βάρους του. Η μείωση του επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, το ιξώδες τήγματος και την αντοχή σε κρούση. Προκειμένου να μετριαστεί αυτό το πρόβλημα, πραγματοποιείται συνήθως αύξηση του μοριακού βάρους με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (SSP) [8] [13].

Κατά τον SSP, το πολυμερές θερμαίνεται κάτω από το σημείο τήξης του αλλά πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, προκειμένου να απομακρυνθούν τα παραπροϊόντα συμπυκνώματος οδηγώντας σε πολυμερές με υψηλότερο μοριακό βάρος. Τα πλαστικά μπουκάλια που ανακυκλώνονται μπορεί να περιέχουν προσροφημένες αρωματικές ενώσεις. Έτσι, μετά τον SSP, το ανακυκλωμένο PET μπορεί να αναλυθεί για την περιεκτικότητά του σε ενώσεις όπως βενζόλιο και λεμονένιο [14].

Το βενζόλιο είναι παραπροϊόν της μόλυνσης και αποικοδόμησης του PVC που εμπεριέχεται στην κόλλα της ετικέτας της συσκευασίας PET. Το λεμονένιο είναι ένας αρωματικός παράγοντας που μεταφέρεται κυρίως από υπολείμματα χυμών εσπεριδοειδών και μπορεί ενδεχομένως να επηρεάσει τις οργανοληπτικές ιδιότητες του συσκευασμένου ποτού. Σαν πρόσμιξη είναι πολύ κοινή και προσροφάται από στα συσκευασμένα αναψυκτικά PET. Εμφανίζεται σε ποικίλα προϊόντα ως συστατικό σε απολιπαντικό μετάλλων καθώς και ως οικιακά καθαριστικά και διαλύτες χρωμάτων. Όμως, τα τρόφιμα είναι η κύρια πηγή έκθεσης στο λεμονένιο (εσπεριδοειδή και μπαχαρικά). Αν και έχει βρεθεί ότι είναι ερεθιστικό για το δέρμα και τα μάτια, κατατάσσεται στις ενώσεις με χαμηλή τοξικότητα. Το λεμονένιο έχει μια ξεχωριστή οσμή και γεύση που πρέπει να αφαιρεθεί από το ανακυκλωμένο πλαστικό πριν από την επαναχρησιμοποίησή του. Συνεπώς, κατά την ανακύκλωση του PET, η απομάκρυνση του λεμονένιου πραγματοποιείται με τη διενέργεια θερμικής εκχύλισης του αρχικού υλικού (σε νιφάδες) και των επεξεργασμένων δειγμάτων (σε κόκκους) [14].

Στην παρούσα εργασία, τα μπουκάλια που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη είναι μπουκάλια νερού και ακόμα και αν περιείχαν αυτές τις προσμίξεις θα ήταν σε πολύ αμελητέες ποσότητες οπότε δεν θα ήταν αναγκαία η επεξεργασία για την απομάκρυνση τους [8] [13].

- 3) **Τριτογενής ανακύκλωση (χημική ανακύκλωση):** Σχετίζεται με κάθε διαδικασία όπου η πολυμερική αλυσίδα του PET σκόπιμα μετασχηματίζεται είτε μέσω αποικοδόμησης της αλυσίδας της στις μονομερικές της μονάδες (αποπολυμερισμός), είτε μέσω τυχαίων θραύσεων σε μεγαλύτερα τμήματα αλυσίδων (random chain scission) με σχηματισμό των αντίστοιχων αέριων προϊόντων. Τα διαχωρισμένα συστατικά μπορούν μετά τον καθαρισμό τους να επεξεργαστούν εκ νέου για την κατασκευή νέων προϊόντων προστιθέμενης αξίας μεταξύ των οποίων και την παρασκευή παρθένου PET [8].
- 4) **Τεταρτογενής ανακύκλωση (ανάκτηση ενέργειας):** Σε αυτήν την κατηγορία, τα πλαστικά απόβλητα αποτεφρώνονται με σκοπό να ανακτηθεί η περιεχόμενη τους ενέργεια [8].

Από τις παραπάνω διαδικασίες, η μηχανική ανακύκλωση αποτελεί τον πιο απλό και πιο φθηνό τρόπο επαναχρησιμοποίησης του PET, καθώς οι διεργασίες που χρειάζεται το πολυμερές για την επαναχρησιμοποίησή του είναι το πλύσιμο, η ξήρανση και η επεξεργασία του μέσω τήξης. Ωστόσο, λόγω διεργασιών πολλαπλής υποβάθμισης, η επεξεργασία τήγματος του μηχανικά ανακυκλωμένου PET οδηγεί σε μειωμένο μοριακό βάρος. Η μείωση αυτή εκφράζεται ως χαμηλότερο ιξώδες, κάτι το οποίο περιπλέκει την επεξεργασία τήγματος του πολυμερούς [9].

Στον αντίποδα, η χημική ανακύκλωση αποτελεί μια επιλογή στην οποία η πολυμερική αλυσίδα του ανακυκλωμένου υλικού είναι μερικώς ή πλήρως αποπολυμερισμένη στα μονομερή της και στη συνέχεια επαναπολυμερίζεται σε ισοδύναμο παρθένας ρητίνης. Η γλυκόλυση, η μεθανόλυση, η υδρόλυση, η αμινόλυση και η αμμωνόλυση αποτελούν τις πιο συνηθισμένες διεργασίες χημικής ανακύκλωσης. Το αντιδραστήριο που θα χρησιμοποιηθεί για τον αποπολυμερισμό, καθορίζει ποια διεργασία θα πραγματοποιηθεί. Παρόλα αυτά, η χημική ανακύκλωση διαθέτει μειονεκτήματα όπως οι αργοί ρυθμοί παραγωγής και οι δαπανηρές διεργασίες. Με την χρήση όμως νέων καταλυτών αντίδρασης και την εφαρμογή μικροκυμάτων ή υπερήχων ως πηγή θέρμανσης, μπορεί να αυξηθεί δραστικά η αποτελεσματικότητα της χημικής ανακύκλωσης [9].

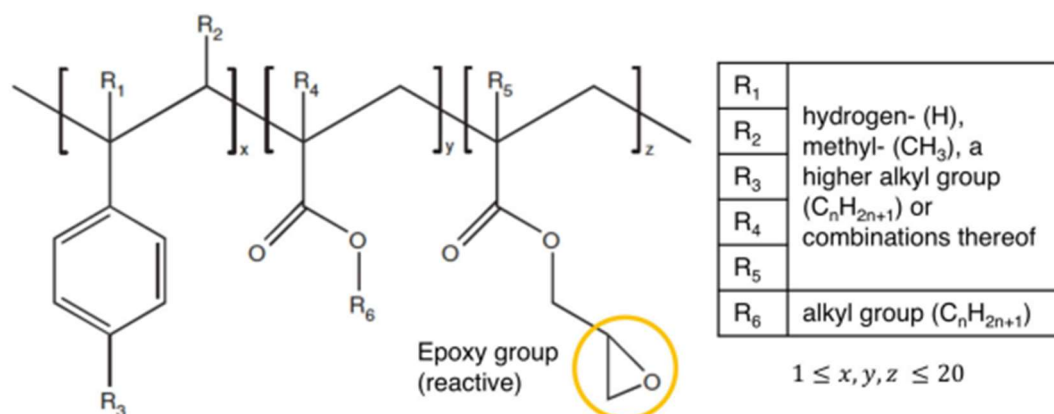
2.6 Πρόσθετα επεξεργασίας/αναβάθμισης

2.6.1 Προϊόντα Joncryl®

Τα δραστικά πρόσθετα επιτρέπουν την τροποποίηση των ιδιοτήτων των θερμοπλαστικών πολυμερών κατά την επεξεργασία τους και για την μετέπειτα χρήση τους. Η χημική τροποποίηση με την χρήση πολυλειτουργικών εποξειδικών στυρενο-ακρυλικών επιμηκυντών αλυσίδων (CE) σε δραστικές διεργασίες, αποτελεί πλέον μια καθιερωμένη μέθοδο για την αποφυγή της υποβάθμισης και για την βελτίωση της επεξεργασιμότητας, καθώς και για τις τελικές ιδιότητες των θερμοπλαστικών. Ένας από τους πιο συνηθισμένους εκπροσώπους αυτών των CE είναι περισσότερο γνωστός με την εμπορική του ονομασία Joncryl®. Μπορεί να εφαρμοστεί ως δραστικός τροποποιητής τήγματος για πολυάριθμα πολυμερή, κυρίως πολυεστέρες, όπου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις ρεολογικές ιδιότητες και την θερμική συμπεριφορά. Διατίθενται στο εμπόριο διάφορες σειρές προϊόντων Joncryl® για συγκεκριμένες λειτουργίες. Ονομαστικά υπάρχουν τροποποιητές ροής (ADF), πλαστικοποιητές (ADP), διασκορπιστές (ADD) και δραστικοί επιμηκυντές αλυσίδων (ADR). Από τις προαναφερθείσες κατηγορίες προϊόντων, το ενδιαφέρον μας εστιάζεται στα προϊόντα ADR γιατί στα πλαίσια της εργασίας επιθυμούμε την επέκταση αλυσίδων rPET. Η προσθήκη προϊόντων της κατηγορίας Joncryl® ADR οδηγούν σε αυξημένο ιξώδες λόγω διάτμησης, υψηλότερη αντοχή τήγματος και προκαλούν σκλήρυνση λόγω του σχηματισμού διακλαδισμένων αλυσίδων ή/και διασταυρούμενων δεσμών. Επίσης, αναφορικά με την κρυστάλλωση, επηρεάζεται άμεσα από την τροποποιημένη τοπολογία της αλυσίδας [15].

Συγκεκριμένα, για τις ανάγκες του πειράματος χρησιμοποιήθηκε το Joncryl® ADR 4468. Το Joncryl® ADR 4468 είναι ένα κατοχυρωμένο με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, πολυλειτουργικό δραστικό πολυμερές με βελτιωμένη θερμική σταθερότητα σε σχέση με προγενέστερα επιμηκυντικά αλυσίδια, καθιστώντας το καλύτερο πρόσθετο για συγκεκριμένες εφαρμογές που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα και βασίζονται σε πολυμερή πολυσυμπύκνωσης (π.χ. PET και PLA). Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση άλλων θερμοπλαστικών όπως PBT, TPU, PC, PC/ABS κ.λπ. Το Joncryl® ADR 4468 είναι ένας πολυμερικός επιμηκυντής αλυσίδας με χαμηλό εποξειδικό ισοδύναμο βάρος (= υψηλός αριθμός εποξειδικών ομάδων ανά αλυσίδα) που αντιδρά με τα άκρα των αλυσίδων των πολυσυμπυκνωμάτων και αυξάνει αποτελεσματικά το ιξώδες τήγματός τους. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας για την ενίσχυση της αντοχής τήγματος των πολυσυμπυκνωμάτων, για τη βελτίωση της επεξεργασίας κατά τη διάρκεια εξώθησης μεμβρανών, φύλλων, αφρών, επικαλύψεων χαρτιού και αντικειμένων μορφοποιημένων με εμφύσηση. Κομβικά χαρακτηριστικά και οφέλη του συγκεκριμένου προσθέτου, μερικά εκ των οποίων αναφέρθηκαν και προηγουμένως είναι ότι αντιδρά και τροποποιεί πολυμερή πολυσυμπύκνωσης, αυξάνει το MB, την αντοχή τήγματος, βελτιώνει την

υδρολυτική σταθερότητα, την επεξεργασιμότητα και οδηγεί σε ελεγχόμενη αντίδραση πολυσυμπύκνωσης [15].



Εικόνα 7: Γενικός τύπος πολυλειτουργικού εποξειδίου στυρενίου-ακρυλικού (δηλ. Joncryl[®] ADR). Πηγή: Standau, T., Nofar, M., Dörr, D., Ruckdäschel, H., & Altstädt, V. (2021). A Review on Multifunctional Epoxy-Based Joncryl[®] ADR Chain Extended Thermoplastics. *Polymer Reviews*, 62(2), 296–350.

Στην εικόνα 7 απεικονίζεται ο γενικός τύπος του πολυλειτουργικού εποξειδίου στυρενίου-ακρυλικού (δηλ. Joncryl[®] ADR). Πρόκειται για ένα oligομερές με χαμηλό μοριακό βάρος ($M_n < 3.000$, $PDI > 3$) και μέση αριθμητική λειτουργικότητα $f_n > 4$. Λόγω των πολλαπλών εποξειδικών ομάδων, οι επιμηκυντές αλυσίδας Joncryl[®] ADR είναι πολύ δραστικοί. Αυτές οι εποξειδικές ομάδες μπορούν να αντιδράσουν με υδροξύλιο και πιο αποτελεσματικά με καρβοξυλικές ομάδες των διαφόρων πολυμερών. Ενώ ένα διλειτουργικό αντιδραστήριο θα οδηγούσε σε γραμμική επέκταση των αλυσίδων, το Joncryl[®] ADR είναι ένα πολυλειτουργικό μόριο (βλ. Σχήμα 1, ο δείκτης z μπορεί να είναι έως και 20) και μπορεί να προκύψει πολύ μεγαλύτερη ποικιλία δομών μετά την αντίδραση με τις πολυμερικές αλυσίδες. Ως εκ τούτου, εκτός από τη γραμμική επέκταση, η διακλάδωση είναι πιο πιθανό να συμβεί. Ακόμη και η διασταύρωση μπορεί να συμβεί (σχηματισμός σταυροδεσμών). Η έκταση της διακλάδωσης εξαρτάται κυρίως από την ποσότητα των δραστικών ομάδων, δηλαδή από τη λειτουργικότητα και τη συγκέντρωση του CE. Επί του παρόντος, αγοράζονται συνήθως δύο διαφορετικοί τύποι ADR Joncryl[®]: ADR 4400 και ADR 4468. Και οι δύο τύποι εισήχθησαν το 2014, αντικαθιστώντας τον προηγούμενο τύπο ADR 4300 και ADR 4368, αντίστοιχα, οι οποίοι χρησιμοποιούνται συχνά στη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, οι αναβαθμισμένοι τύποι χαρακτηρίζονται κυρίως από βελτιωμένη θερμική σταθερότητα. Με βάση διαφόρων δεδομένων για τα συγκεκριμένα προϊόντα, μπορεί να υπολογιστεί η μέση κατά βάρος λειτουργικότητα E_{fw} κάθε τύπου (αριθμός δραστικών εποξειδικών ομάδων) σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_{fw} = \text{Weight Average Functionality} = \frac{M_w \text{Joncryl}}{\text{Epoxy Equivalent}}$$

Για λόγους σύγκρισης, η μέση κατά βάρος λειτουργικότητα με βάση τη μέση μοριακή μάζα κατά βάρος και το ισοδύναμο βάρος εποξειδικής ουσίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Εναλλακτικά, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η αριθμητική μέση λειτουργικότητα E_{fn} . Αυτή οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές. Για παράδειγμα, το Joncryl[®] ADR 4368 έχει μέση λειτουργικότητα κατά βάρος $E_{fw} \approx 24$, αλλά μέση λειτουργικότητα κατά αριθμό $E_{fn} \approx 9$. Ο πίνακας 1 δείχνει ότι οι δύο διαθέσιμοι σήμερα τύποι (δηλαδή ADR 4400 και ADR 4468) διαφέρουν μόνο ως προς τη λειτουργικότητά τους. Ο τύπος ADR 4400 αναμένεται να οδηγήσει

σε λιγότερο διακλαδισμένη δομή από τον ADR 4468 στις ίδιες συγκεντρώσεις λόγω της χαμηλότερης λειτουργικότητάς του [15].

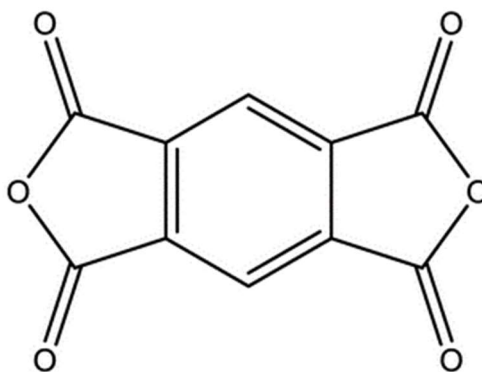
Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση προϊόντων Joncryl® ανάλογα με τις ιδιότητές τους και την εφαρμογή τους στο PET.
 Πηγή: Standau, T., Nofar, M., Dörr, D., Ruckdäschel, H., & Altstädt, V. (2021). A Review on Multifunctional Epoxy-Based Joncryl® ADR Chain Extended Thermoplastics. Polymer Reviews, 62(2), 296–350.

Όνομασία προϊόντος	Τύπος	Μέσο μοριακό βάρος (g/mol)	Θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης (°C)	Ισοδύναμο βάρος εποξειδίου (g/mol)	Λειτουργικότητα Efw
ADR 3400	Επιμηκυντής αλυσίδα	10,000	Όχι διαθέσιμη	Όχι διαθέσιμο	Όχι διαθέσιμη
ADR 4300	Επιμηκυντής αλυσίδα	5,500	56	445	~12
ADR 4318	Δραστικός πλαστικοποιητής	7,500	-40	1900	~4
ADR 4368	Επιμηκυντής αλυσίδα	6,800	54	285	~24
ADR 4370	Επιμηκυντής αλυσίδα	6,800	54	285	~24
ADR 4380	Επιμηκυντής αλυσίδα	3,300	-41	450	~7
ADR 4385	Επιμηκυντής αλυσίδα	6,00	-37	450	~13
ADR 4468	Επιμηκυντής αλυσίδα	7,250	59	310	~24
ADR 4400	Επιμηκυντής αλυσίδα	7,100	65	485	~14

2.6.2 Πρόσθετα επεξεργασίας/αναβάθμισης- PMDA

Ο πυρομελλιτικός διανυδρίτης (PMDA) είναι μια ένωση που βρίσκεται σε στερεή μορφή και διαθέτει σημείο τήξης 284-288°C. Πρωτοεμφανίστηκε τη δεκαετία του 1950 και αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως μέσο σκλήρυνσης για εποξειδικές ρητίνες. Είναι ταυτόχρονα εξαιρετικά άκαμπτο και δραστικό κατά την τήξη. Οι σκληρυμένες ρητίνες έχουν υψηλή θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης και παρουσιάζουν ευθραυστότητα. Ως αποτέλεσμα, η χρήση του PMDA με εποξικές ρητίνες έχει αντικατασταθεί από άλλους διανυδρίτες όπως ο BTDA για επιλεγμένες εφαρμογές [16] [17].

Αποτελεί ένα σημαντικό πρόσθετο που έχει την πολλά υποσχόμενη ιδιότητα να αυξάνει το εγγενές ιξώδες λόγω αύξησης του μοριακού βάρους. Επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο επιμηκυντής αλυσίδα PMDA ως πρόσθετο για το reactive extrusion του PET, λόγω της αποτελεσματικότητας και της οικονομικής σκοπιμότητάς του [17].



Εικόνα 8: Μόριο του επιμηκυντή αλυσίδα PMDA. Πηγή: <https://dianhydrides.com/dianhydrides/pmda/>

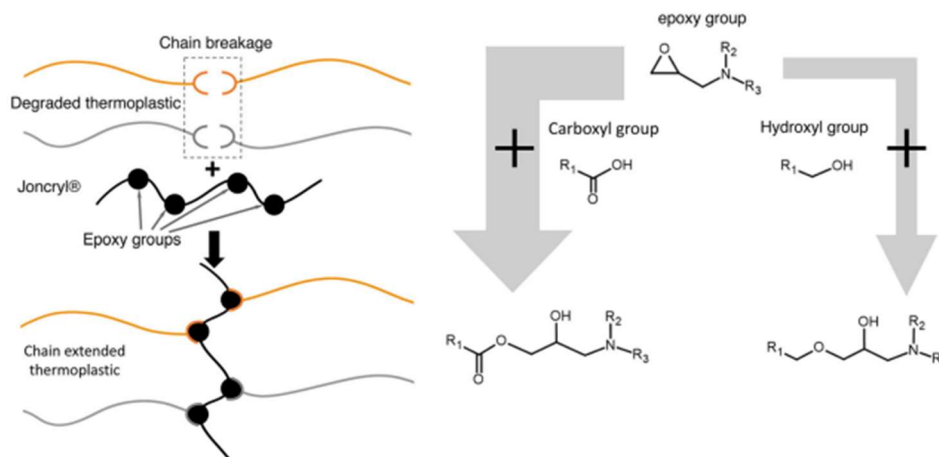
2.7 Εξώθηση με ταυτόχρονη αντίδραση (Reactive extrusion)

Τα πολυμερή μπορούν να αποικοδομηθούν κατά τη διάρκεια της εκβολής με υδρόλυση, αλκοόλυση και θερμική διάσπαση. Οι αντιδράσεις αυτές εξαναγκάζονται ακόμη και από τις εφαρμοζόμενες υψηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας και τις διατμητικές δυνάμεις. Γενικά, κατά την ανακύκλωση των πολυμερών, το θερμικό φορτίο και οι διατμητικές δυνάμεις εφαρμόζονται πολλές φορές. Ως συνέπεια, οδηγούν σε μείωση του μοριακού βάρους, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ιξώδους και κατ' επέκταση απώλεια στις μηχανικές επιδόσεις. Η κύρια προσέγγιση για να ξεπεραστεί η απώλεια ιδιοτήτων είναι η διαδικασία πολυμερισμού στερεάς κατάστασης [15].

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP) είναι μια αντίδραση σύζευξης μεταξύ του PET και του επιμηκυντικού υλικού που λαμβάνει χώρα σε αστάλινους αντιδραστήρες, υπό υψηλό κενό, σε θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και κάτω από τη θερμοκρασία τήξης (T_m), παρουσία καταλυτών. Συνήθως η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 200 - 240 °C. Αυτές οι θερμοκρασίες ευνοούν την επέκταση της αλυσίδας SSP σε βάρος των υποβαθμιζόμενων. Στην SSP, ο έλεγχος της θερμοκρασίας είναι απαραίτητος, διότι εάν η θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλή, η επέκταση διαρκεί πολύ και αν η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή τότε οι νιφάδες του PET συσσωματώνονται και η επέκταση δεν μπορεί πλέον να γίνει ομοιόμορφα. Στον SSP ο χρόνος αντίδρασης είναι πολύ μεγάλος (ώρες), επειδή η ταχύτητα της αντίδρασης ελέγχεται από τη διάχυση του παραπροϊόντος της αντίδρασης και τη διάχυση των τελικών ομάδων στη μάζα της αντίδρασης. Μια ικανοποιητική αύξηση του μοριακού βάρους επιτυγχάνεται μετά από 8 ώρες στους 230°C. Η ταχύτητα των αντιδράσεων μπορεί να αυξηθεί με την παρουσία νανοϋλικών πιθανώς λόγω της επίδρασης πυρηνοποίησης. Τα πτητικά συστατικά απομακρύνονται συνεχώς από τον αντιδραστήρα που πρέπει να πρέπει να λειτουργεί υπό κενό ή υπό αδρανές αέριο [18].

Αυτή η καθιερωμένη διαδικασία έχει ένα τεράστιο μειονέκτημα σε σύγκριση με άλλες τεχνικές, καθώς είναι πολύ δαπανηρή και δεν μπορεί να γίνει εύκολα upscale. Ως εκ τούτου, αναπτύχθηκαν διάφορες άλλες διεργασίες και σήμερα η εξώθηση με ταυτόχρονη αντίδραση (reactive extrusion) έχει καθιερωθεί ως μια χαμηλού κόστους, συνεχής και ποικίλη διεργασία για διάφορα πολυμερή [15].

Το reactive extrusion, εφαρμόζεται για την ανακύκλωση, την τροποποίηση, τον αφρισμό ή την ανάμειξη πολυμερών με επιμηκυντές αλυσίδας (chain extenders). Η διεργασία αυτού του τύπου εκβολής μπορεί να γίνει ακόμη και σε μονοκόχλιους εκβολείς, αλλά συχνότερα χρησιμοποιούνται δικόχλιοι. Η επεξεργασία επηρεάζεται σημαντικά από την ενσωμάτωση του προσθέτου Joncryl®. Είναι αξιοσημείωτο ότι με την παρουσία του, αλλάζουν οι παράμετροι επεξεργασίας, όπως οι μεταβαλλόμενες ροπές ή θερμοκρασίες [15].



Εικόνα 9: Τρόπος σύνδεσης του Joncryl® με το πολυμερές για την επέκταση των αλυσίδων του (αριστερά). Αντίδραση εποξειδικής ομάδας του προσθέτου με καρβοξυλικές ομάδες ή με ομάδες υδροξυλίου του πολυμερούς (δεξιά). Πηγή: Standau, T., Nofar, M., Dörr, D., Ruckdäschel, H., & Altstädt, V. (2021). A Review on Multifunctional Epoxy-Based Joncryl® ADR Chain Extended Thermoplastics. *Polymer Reviews*, 62(2), 296–350.

Στην παραπάνω εικόνα, παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο οι εποξειδικές ομάδες του προϊόντος Joncryl® συνδέουν τα σπασμένα τμήματα των αλυσίδων του υποβαθμισμένου θερμοπλαστικού. Η εποξειδική ομάδα αντιδρά με καρβοξυλικές ομάδες ή ομάδες υδροξυλίου μέσω αντίδρασης διάνοιξης εποξειδικού δακτυλίου [15].

Σύμφωνα με μελέτες, οι Yang et al. έδειξαν ότι η προσθήκη του Joncryl® οδηγεί σε αυξημένη ροπή κατά τη διαδικασία εκβολής, η οποία κατά συνέπεια οδηγεί σε υψηλότερες δυνάμεις διάτμησης και με τη σειρά της μπορεί να προωθήσει την περαιτέρω αποικοδόμηση της αλυσίδας. Παρόμοια αποτελέσματα περιγράφηκαν επίσης από τους Cailloux et al χρησιμοποιώντας PLA. Ανάμειξαν PLA με Joncryl® ADR 4300 παρουσιάζοντας αρχικά αύξηση της ροπής λόγω της αρχικής αντίδρασης και στη συνέχεια σημαντική μείωση, καθώς αρχίζει να επικρατεί η αποικοδόμηση που προκαλείται από τη διάτμηση. Ωστόσο, μετά από έρευνα με διαφορετικές συγκεντρώσεις του Joncryl® ADR 4368 που κυμαίνονταν από 0,5 έως 4 % κ.β. επιβεβαιώθηκε ότι μια πολύ υψηλή συγκέντρωση θα είχε αρνητικά αποτελέσματα. Ενώ παρατηρήθηκε αύξηση του ιξώδους μέχρι μια συγκέντρωση 2% κ.β., παρατηρήθηκε σημαντική μείωση με μια τροποποίηση 4 κ.β. %. Ο λόγος για αυτό είναι ότι η αύξηση του μοριακού βάρους οδήγησε σε υψηλότερες ροπές και οι εμφανιζόμενες διατμητικές δυνάμεις οδήγησαν σε κυρίαρχη υποβάθμιση. Εξετάζοντας πειράματα ρεομέτρου ροπής, προέκυψε ότι το τροποποιημένο με Joncryl® PET παρουσιάζει μια αντιδραστική κορυφή σε σύγκριση με το μη επεξεργασμένο PET όπου εμφανίζεται φθίνουσα καμπύλη ροπής εξαιτίας της απεμπλοκής και του προσανατολισμού προς την κατεύθυνση ροής. Επιπλέον, με τη αύξηση της συγκέντρωσης του Joncryl®, η αντιδραστική κορυφή μετατοπίζεται προς τα πάνω καθώς εκτιμάται ότι αυξάνονται οι ρυθμοί αντίδρασης και τα μοριακά βάρη όπως περιγράφεται από την εργασία των Xiao et al. Κάτι ανάλογο έδειξαν οι Jaszkievicz et al. για το τροποποιημένο με Joncryl® PLA, συμπληρώνοντας ότι η αντίδραση είναι πιο αποτελεσματική σε θερμοκρασίες άνω των 200°C. Μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία τήξης σε πειράματα ρεομέτρου ροπής, διαπιστώθηκε ότι η αντιδραστική κορυφή εμφανίζεται νωρίτερα και είναι πιο στενή σε υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης, καθώς ενοείται η κινητική της αντίδρασης. Από τέτοια πειράματα σαν τα προαναφερθέντα, οι Arruda et al. παρατήρησαν περαιτέρω ότι το PLA πρέπει να έχει υψηλότερη δραστηριότητα με το Joncryl® από ότι έχει το PBAT, διότι η αύξηση της ροπής είναι πιο έντονη. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα δραστικά μέρη του Joncryl® είναι οι πολλαπλές εποξειδικές λειτουργικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με τις λειτουργικές ομάδες των πολυμερών [15].

2.8 PET και τρισδιάστατη εκτύπωση

2.8.1 Χαρακτηριστικά PET και συνθήκες εκτύπωσης

Το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο είναι ένας τύπος πολυεστέρα που παράγεται μέσω αντίδρασης εστεροποίησης της αιθυλενογλυκόλης και του τερεφθαλικού οξέος. Η περιεκτικότητα του σε αιθυλένιο τον καθιστά άχρωμο. Επίσης, λόγω του υψηλότερου ποσοστού επαναλαμβανόμενων αρωματικών μονάδων στην πολυμερική αλυσίδα του, διαθέτει αντοχή και ανθεκτικότητα. Το PET θεωρείται χρήσιμο για την καλή χημική αντοχή του, τις μηχανικές και θερμικές του ιδιότητες και τη σταθερότητα των διαστάσεων λόγω της πολυεστερικής του δομής. Για τους λόγους αυτούς μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην τρισδιάστατη εκτύπωση [19]. Αξίζει να αναφερθεί πως στην τρισδιάστατη εκτύπωση χρησιμοποιείται κυρίως το PET-G (PET που είναι τροποποιημένο με γλυκόλη), καθώς είναι λιγότερο κρυσταλλικό και μπορεί να μορφοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. [20].

Η τρισδιάστατη εκτύπωση με νήμα PET, είναι μια διαδικασία που οδηγεί στον σχηματισμό τρισδιάστατων εξαρτημάτων χρησιμοποιώντας το PET μέσω προσθετικής κατασκευής. Αυτός ο τύπος PET είναι ένα σκληρό και ανθεκτικό υλικό με το οποίο κατασκευάζονται αδιάβροχα προϊόντα, φιάλες και συσκευασίες τροφίμων αφού είναι εγκεκριμένο από τον FDA. Είναι ένα από τα πιο δημοφιλή υλικά για εκτύπωση FDM/FFF λόγω της προαναφερθείσας χημικής του αντοχής, των μηχανικών ιδιοτήτων του και την ευνοϊκή θερμοκρασία τήξης που διαθέτει (260°C) [19].

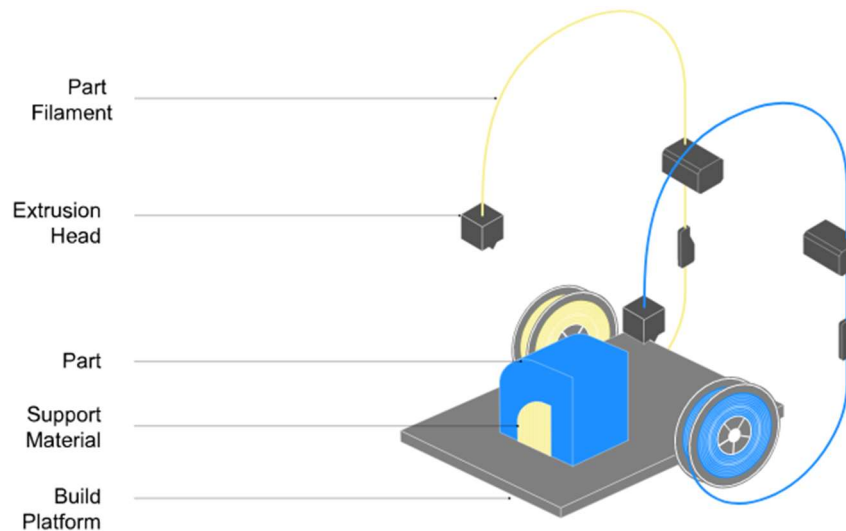
Το νήμα PET βρίσκει εφαρμογές σε νημάτια ελαστικών αυτοκινήτων, ιμάντες, ζώνες καθισμάτων και μάνικες πυρόσβεσης. Μάλιστα, έχει αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό το Nylon. Επιπρόσθετα, η χημική αντίσταση του PET εμποδίζει την αντίδρασή με τρόφιμα ή νερό και έτσι το καθιστά εξαιρετικό για τη συσκευασία τροφίμων [19].

Η διαδικασία FFF είναι μια διαδικασία θέρμανσης και ελεγχόμενης εξώθησης υλικού, όπου το αντικείμενο κατασκευάζεται με την εναπόθεση λιωμένου υλικού ανά στρώμα. Σαν υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν θερμοπλαστικά, όπως το PET στην προκειμένη περίπτωση.

Η FFF οδήγησε στην εξάπλωση των επιτραπέζιων τρισδιάστατων εκτυπωτών και είναι πλέον η πιο διαδεδομένη τεχνολογία τρισδιάστατης εκτύπωσης, ουσιαστικά λόγω της χαμηλής αρχικής επένδυσης που απαιτείται και της τεράστιας ποικιλίας εφαρμογών που προσφέρονται.

Για την εκτύπωση με αυτή την τεχνική, πρέπει να ακολουθηθούν τα εξής βήματα:

- **Βήμα 1:** Δημιουργία τρισδιάστατου μοντέλου με οποιοδήποτε CAD σχεδιαστικό λογισμικό, όπως το Solidworks ή το Catia. Το τρισδιάστατο μοντέλο πρέπει να εξαχθεί σε μορφή STL.
- **Βήμα 2:** Διαμόρφωση του μοντέλου με τη χρήση ενός λογισμικού τεμαχισμού που περιλαμβάνει όλες τις παραμέτρους εκτύπωσης. Αυτή η διαμόρφωση θα περιέχει την επιλογή υλικού και το μέγεθος ακροφυσίου. Το λογισμικό διαχωρίζει επίσης το μοντέλο σε στρώματα και έτσι είναι δυνατή η διαμόρφωση της ποιότητας εκτύπωσης και των εντολών κίνησης .
- **Βήμα 3:** Εκτέλεση εκτύπωσης με την εναπόθεση του λιωμένου πλαστικού [21].



Εικόνα 10: Εκτυπωτής FFF. Πηγή: <https://www.bcn3d.com/introduction-fff-3d-printing-technology-additive-manufacturing-basics/>

Συνεπώς, οι επιθυμητές ιδιότητες των νημάτων PET που το καθιστούν κατάλληλο για 3D εκτύπωση είναι:

- Οι εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες.
- Οι καλές ρεολογικές ιδιότητες.
- Είναι εγκεκριμένα από τον FDA για περιέκτες τροφίμων.
- Είναι ανθεκτικά και προσιτού κόστους.
- Το PET είναι πλήρως ανακυκλώσιμο και συχνά ανακυκλώνεται σε μεγάλες ποσότητες. Η ανακυκλωσιμότητά του συμβάλλει στον περιορισμό των αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον.
- Είναι διαφανές και μπορεί εύκολα να χρωματιστεί για διαφορετικές ιδιότητες και χρήσεις.
- Δεν εκπέμπει τοξικές χημικές ουσίες κατά την επεξεργασία, όπως το ABS.

Στον αντίποδα, τα μειονεκτήματα της τρισδιάστατης εκτύπωσης με PET είναι τα εξής:

- Η κρυσταλλικότητα του PET δυσχαιρένει τη μορφοποίηση μέσω τρισδιάστατης εκτύπωσης.
- Είναι επιρρεπές σε στρέβλωση κατά την εκτύπωση, οπότε θα πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα για την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας εντός του κατασκευαστικού του όγκου.
- Γίνεται εύθραυστο όταν απορροφά υγρασία. Για τον λόγο αυτόν συνίσταται να φυλάσσεται σε ξηρό και αεροστεγές δοχείο μετά τη χρήση.
- Απαιτεί χαμηλή ταχύτητα εκτύπωσης, έτσι ώστε κάθε στρώμα που εκτυπώνεται να μπορεί να κρυσώσει πριν την εφαρμογή του επόμενου. Έτσι οι επιφάνειες παραμένουν λείες και πιο ομοιόμορφες.

Είναι πολύ σημαντικό κατά την εκτύπωση με ένα υλικό, πριν τη χρήση του για την παραγωγή τελικού προϊόντος, να έχει πραγματοποιηθεί μελέτη των ιδιοτήτων του και να έχουν γίνει δοκιμές προκειμένου να επιτευχθούν οι κατάλληλες συνθήκες εκτύπωσης. Οι προδιαγραφές αυτές εξαρτώνται από τον τύπο νήματος PET που χρησιμοποιείται. Οι τιμές που παρατίθενται στη συνέχεια, είναι ενδεικτικές και χρησιμοποιούνται σε γενικές γραμμές για την επίτευξη μιας ικανοποιητικής εκτύπωσης [19].

Πίνακας 2: Ρυθμίσεις εκτύπωσης και προτεινόμενες προδιαγραφές για το παραγόμενο νήμα PET. Πηγή: <https://www.xometry.com/resources/3d-printing/pet-3d-printing-filament/>

Ρυθμίσεις εκτύπωσης	Τιμές
Θερμοκρασία εκτύπωσης	265-300°C
Θερμοκρασία επιφάνειας εκτύπωσης	60-100°C
Ταχύτητα εκτύπωσης	50-100 mm/s
Ταχύτητα ανάκλισης (retraction)	30-80 mm/s
Απόσταση ανάκλισης	2-5 mm
Ύψος στρώσης	0.25 mm
Τύπος επιφάνειας εκτύπωσης	Γυάλινη επιφάνεια

Σύμφωνα με τις προαναφερθείσες τιμές, η συνιστώμενη ταχύτητα εκτύπωσης νήματος PET είναι μεταξύ 50-100 mm/s. Ο λόγος είναι πως αν εκτυπωθεί πολύ γρήγορα, οι άκρες και προεξοχές κάθε στρώσης υλικού ενδέχεται να στρεβλωθούν. Επίσης, αν κάθε στρώμα δεν κρυώσει σωστά πριν από την τοποθέτηση του επόμενου, δεν θα επιτευχθεί ικανοποιητική συγκόλληση [19].

Όσον αφορά την θερμοκρασία τήξης, το νήμα PET λιώνει σε θερμοκρασία περίπου 260-310°C. Όμως, ανάλογα με τον κατασκευαστή μπορεί να υπάρχουν διαφοροποιήσεις στις θερμοκρασιακές τιμές. Κατά την εκτύπωση απαιτείται να έχει θερμανθεί η επιφάνεια εκτύπωσης έτσι ώστε να αποτραπεί η στρέβλωση των χαμηλών στρώσεων του υλικού [19].

Σχετικά με το πάχος του τοιχώματος, για να είναι καλό πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 0.2-0.3 mm για διάμετρο ακροφυσίου 0.4 mm. Το πάχος αυτό καθορίζει την αντοχή του εκτυπωμένου προϊόντος. Μάλιστα, ορισμένα σχέδια χρειάζονται παχύτερα τοιχώματα από άλλα. Ωστόσο, εάν τα τοιχώματα είναι πολύ λεπτά, η τελική εκτύπωση μπορεί να οδηγήσει σε εύθραυστη κατασκευή [19].

Η συνιστώμενη πυκνότητα πλήρωσης εξαρτάται από την εφαρμογή του εξαρτήματος. Μια πυκνότητα πλήρωσης 15-50% συνιστάται γενικά για τυπικές εκτυπώσεις που δεν έχουν υψηλές απαιτήσεις μηχανικών αντοχών. Για εξαρτήματα που θα χρησιμοποιηθούν για αντοχή σε μεγάλο φορτίο, συνιστάται πυκνότητα πλήρωσης 50-100% [19].

Ωστόσο, το PET δεν είναι βιοδιασπώμενο και είναι επιβλαβές για το περιβάλλον αν απορριφθεί, καθώς εκτιμάται ότι παραμένει ανέπαφο για πάνω από 450 χρόνια. Παρόλα αυτά όμως, το PET μπορεί να ανακυκλωθεί πλήρως. Γι' αυτό βρίσκει τόσο ευρεία χρήση σε φιάλες και δοχεία και ανακυκλώνεται σε μεγάλες ποσότητες. Επίσης, το PET είναι υγροσκοπικό, δηλαδή απορροφά νερό από την ατμόσφαιρα. Αυτή η ιδιότητα μπορεί να προκαλέσει προβλήματα εκτύπωσης, όπως ρωγμές, κενά μεταξύ των στρωμάτων και πιθανόν να οδηγήσει σε εύθραυστα εκτυπωμένα τρισδιάστατα αντικείμενα. Γι' αυτό, συνιστάται η αποθήκευση του ακατέργαστου νήματος σε ξηρή, αεροστεγή συσκευασία ή σε κάποιο δοχείο όταν δεν χρησιμοποιείται. Επιπλέον, χρειάζεται κατάλληλη ξήρανση πριν από την επεξεργασία του τήγματος [19].

2.8.2 Εφαρμογές τρισδιάστατης εκτύπωσης με PET

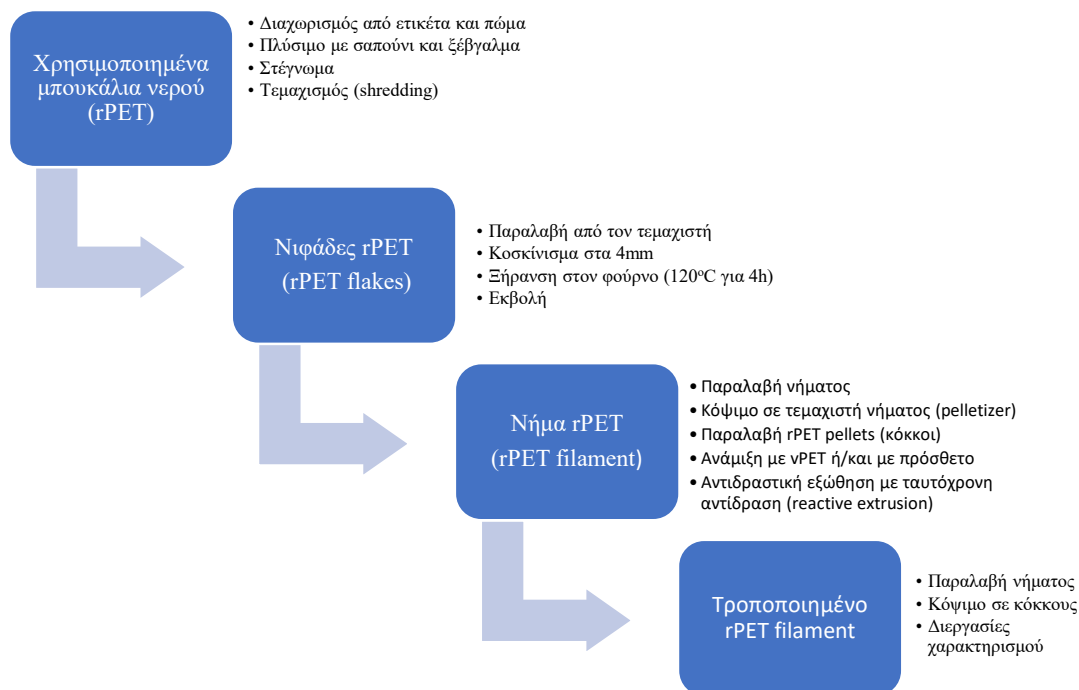
Η τρισδιάστατη εκτύπωση με τη χρήση του PET ανοίγει νέες προοπτικές και ευκαιρίες σε διάφορους τομείς εφαρμογών. Συνιστά μια δημοφιλή και επικρατούσα μέθοδο παραγωγής τρισδιάστατων αντικειμένων, λόγω της αξιοσημείωτης ευελιξίας και ανθεκτικότητας του υλικού. Από λειτουργικά πρωτότυπα, την ιατρική επιστήμη, και την τέχνη, η τρισδιάστατη εκτύπωση με PET προσφέρει επίσης προσαρμοσμένες λύσεις που ενισχύουν τον σχεδιασμό και την παραγωγή. Μερικές από τις εφαρμογές αυτής της τεχνολογίας που χρησιμοποιούν εκτυπωμένο PET αναφέρονται παρακάτω:

1. **Πρωτότυπα:** Χρησιμοποιούνται συχνά για την ανάπτυξη προϊόντων λόγω της ευκολίας εκτύπωσης και της ανθεκτικότητάς τους.
2. **Λειτουργικά Μέρη:** Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ανθεκτικών μηχανικών εξαρτημάτων.
3. **Ιατρικές Συσκευές:** Το PET είναι βιοαδρανές και μπορεί να αποστειρωθεί, κατάλληλο για ιατρικές εφαρμογές.
4. **Αρχιτεκτονική:** Δημιουργούν λεπτομερή αρχιτεκτονικά μοντέλα.
5. **Τέχνη και Γλυπτική:** Χρησιμοποιούνται από καλλιτέχνες υλικά βασισμένα σε PET για τη δημιουργία για τη δημιουργία έργων τέχνης.
6. **Εκπαιδευτικά Εργαλεία:** Προσφέρουν υλικό για τη δημιουργία εκπαιδευτικών βοηθημάτων.
7. **Περιβαλλοντικές Πρωτοβουλίες:** Ενισχύουν τη βιωσιμότητα με τη χρήση ανακυκλωμένου υλικού για την παραγωγή προϊόντων.
8. **Συστατικά για τον Αεροναυτικό Τομέα:** Χρησιμοποιούνται στην αεροναυτική βιομηχανία για τη δημιουργία ελαφρών αεροδιαστημικών εξαρτημάτων.
9. **Καταλύματα Ηλεκτρονικών Συσκευών:** Προστατεύουν τις ηλεκτρονικές συσκευές από σκόνη και υγρασία.
10. **Οδοντιατρική:** Χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία μοντέλων για οδοντιάτρους.

3. Πειραματικό Μέρος

3.1. Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, τα χρησιμοποιημένα διάφανα μπουκάλια νερού από PET αποτελούν την πρώτη ύλη. Ακολουθήθηκαν τα εξής στάδια όπως φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα ροής:



Διάγραμμα 1 : Διάγραμμα ροής που περιγράφονται συνοπτικά τα βήματα επεξεργασίας του rPET

3.1.1 Παραλαβή νιφάδων rPET (rPET flakes) μέσω τεμαχισμού (shredding)

Από τα διαφανή χρησιμοποιημένα μπουκάλια νερού PET, αρχικά πρέπει να αφαιρεθούν η ετικέτα, η κόλλα της και το πώμα (HDPE) προκειμένου να μην υπάρχουν προσμίξεις από τυχόν άλλα υλικά. Με την πραγματοποίηση αυτού του διαχωρισμού, ακολουθεί καθαρισμός των μπουκαλιών με άφθονο νερό και σαπούνι ώστε να είναι καθαρά. Χρησιμοποιώντας τεμαχιστή (shredder), τα μπουκάλια θρυμματίζονται και παίρνουν τη μορφή νιφάδων (rPET flakes). Στον τεμαχιστή, οι λεπίδες θρυμματίζουν τα μπουκάλια σε νιφάδες που περνάνε μέσα από μία σίτα συγκεκριμένης διαμέτρου και καταλήγουν στον κάδο του. Ύστερα, κοσκινίζονται σε κόσκινο 4mm ώστε να παραληφθούν νιφάδες rPET με διάμετρο <4mm. Η τιμή αυτή αποτελεί το μέγιστο δυνατό μέγεθος που μπορεί να πάρει στο barrel του ο εκβολέας Thermofisher process11, γι' αυτό και επιδιώκεται η κοσκίνιση κάτω από αυτή την τιμή. Το υλικό τροφοδοτείται από το χωνί τροφοδοσίας (feeder) προκειμένου στη συνέχεια να θερμανθεί, να γίνει τήγμα και να υποστεί επεξεργασία μέσω της εκβολής. Τέλος, πριν την διαδικασία της εκβολής πρέπει να έχει απομακρυνθεί από τις νιφάδες οποιοδήποτε ίχνος υγρασίας που μπορεί να οδηγήσει σε πειραματική αστοχία. Για τον λόγο αυτό, τοποθετούνται σε φούρνο στους 120°C για ξήρανση τουλάχιστον 4h.



Εικόνα 11: Τεμαχιστής μπουκαλιών (αριστερά). Λεπίδες τεμαχιστή (δεξιά)

3.1.2 Παραλαβή νήματος rPET (rPET filament) μέσω εκβολής

Στη διαδικασία της εκβολής, πραγματοποιείται η παραγωγή νήματος rPET. Για τις ανάγκες αυτής της διεργασίας χρησιμοποιείται ο εκβολέας Thermofisher process11 που διαθέτει το εργαστήριο (εικόνα 13). Αποτελεί έναν πρακτικό εκβολέα για εργαστηριακή χρήση καθώς διαθέτει χρήσιμα λειτουργικά χαρακτηριστικά όπως δικόχλιο ομόστροφο σύστημα, διάμετρο κυλίνδρου (barrel) 11mm, 40 L/D, 7+1 ζώνες θέρμανσης, μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας 450°C και μέγιστο αριθμό στροφών 1000rpm [22].

Αρχικά γίνεται ξήρανση του υλικού. Η τροφοδοσία στον εκβολέα γίνεται μέσω ενός ογκομετρικού τροφοδότη μονού κοχλία (volumetric feeder). Στο χωνί τροφοδοσίας του εκβολέα (feeder) τοποθετείται ποσότητα νιφάδων rPET έτσι ώστε να παραχθεί νήμα rPET. Σημαντικές προϋποθέσεις είναι να έχει ρυθμιστεί το κατάλληλο θερμοκρασιακό προφίλ στις ζώνες του εκβολέα, να έχει προσαρτηθεί το εξάρτημα της αντλίας τήγματος, να ελέγχεται συνεχώς η ροπή, η πίεση, η ταχύτητα των κοχλίων και να έχουν τεθεί σε λειτουργία τα συστήματα απαέρωσης και ψύξης ώστε να πραγματοποιηθεί η εκβολή. Το σύστημα απαέρωσης χρησιμοποιείται για απομάκρυνση τυχόν πτητικών ουσιών που ενδέχεται να προκαλέσουν αστοχίες στο τελικό προϊόν όπως φουσκάλες εγκλωβισμένου αέρα που μπορούν να οδηγήσουν σε υποβάθμιση του υλικού. Προκειμένου να επιτευχθεί πιο ομαλή και σταθερή εκβολή, στο ακροφύσιο του εκβολέα τοποθετείται ένα εξάρτημα που λέγεται αντλία τήγματος (melt pump) όπως φαίνεται στην εικόνα 15. Με την χρήση της αντλίας αυτής δημιουργείται σταθερή πίεση και εξασφαλίζεται έτσι σταθερή ροή του τηγμένου υλικού και η αντλία τήγματος για την σταθεροποίηση του νήματος που παράγεται. Το ακροφύσιο που βρίσκεται στην έξοδο του εκβολέα είναι στρογγυλής γεωμετρίας και διαμέτρου 3mm. Με την έξοδο του, το υλικό εισέρχεται στο σύστημα ψύξης. Το σύστημα ψύξης είναι ένα μάνιο νερού με θερμοκρασία 30-40°C στο οποίο καταλήγει το νήμα μετά την εκβολή του προκειμένου να ψυχθεί και να σταθεροποιηθεί. Στη συνέχεια, το νήμα ελέγχεται για την διάμετρό του. Καθ' όλη την διαδικασία της εκβολής, λίγο πριν τυλιχθεί περνάει μέσα από μία δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας που καταγράφει διαρκώς τη διάμετρό. Για τις ανάγκες της εκτύπωσης πρέπει να είναι $1.75 \pm 0.05 \text{mm}$. Η καταγραφή αυτή είναι απαραίτητη έτσι ώστε να παρατηρηθεί το πόσο σταθερό είναι το παραχθέν νήμα και αν πληροί τις προδιαγραφές για να εκτυπωθεί. Το νήμα που προκύπτει τραβιέται με σταθερό ρυθμό και τυλίγεται σε καρούλι με τη βοήθεια τυλιχτικού μηχανισμού. [23].

Το βελτιστοποιημένο προφίλ της διεργασίας της εκβολής που αναφέρθηκε προηγουμένως είναι το ακόλουθο:

Πίνακας 3: Θερμοκρασιακές ζώνες εκβολέα και παράμετροι εκβολής για την επεξεργασία των νιφάδων rPET

	Ζώνη 1 (°C)	Ζώνη 2 (°C)	Ζώνη 3 (°C)	Ζώνη 4 (°C)	Ζώνη 5 (°C)	Ζώνη 6 (°C)	Ζώνη 7 (°C)	Ζώνη 8 (°C)
rPET	180	220	235	245	250	255	265	265

Επίσης, για την ομαλή εκβολή του υλικού η ταχύτητα των κοχλίων βρίσκεται στα 140rpm και υπάρχει σύστημα απαέρωσης με αντλία κενού.

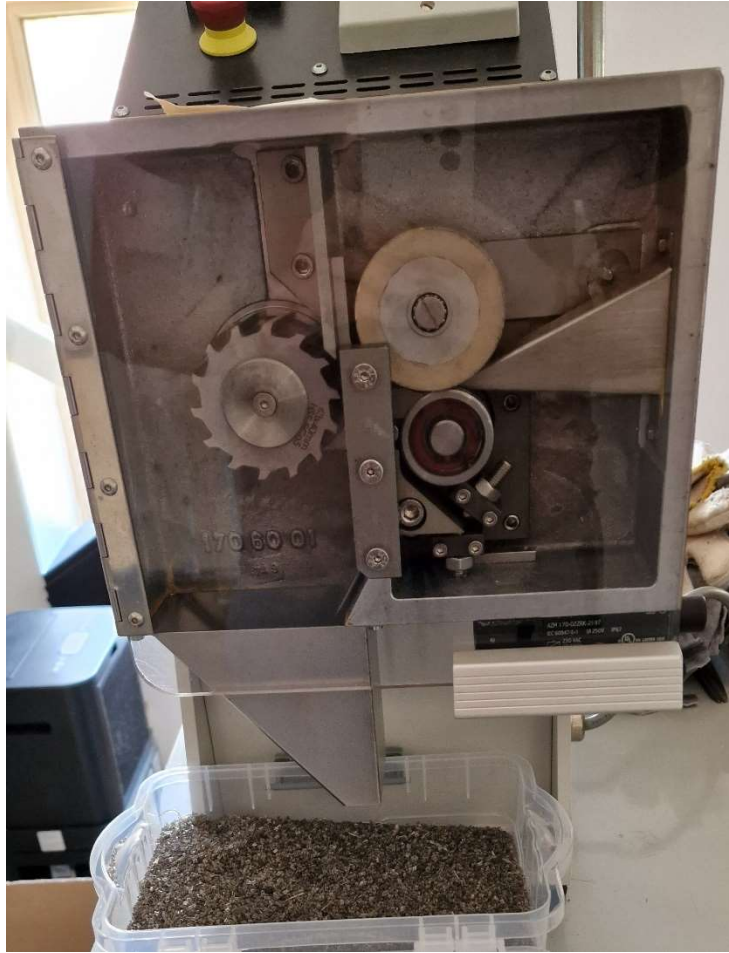
Ένα μέρος του παραθέντος νήματος συνεπώς προορίζεται για τεστ εκτυπωσιμότητας (printability test). Το υπόλοιπο θα θρυμματιστεί σε μικρούς κόκκους (pellets) με σκοπό να χρησιμοποιηθεί κάποιο μέρος του για διάφορες δοκιμές (μηχανικές, θερμικές, ρεολογικές) και κάποιο για περαιτέρω επεξεργασία. Ο θρυμματισμός αυτός γίνεται σε ένα μηχάνημα που ονομάζεται τεμαχιστής νήματος (filament pelletizer) που είναι κατάλληλο να κόβει νήμα σε κόκκους (εικόνα 14).



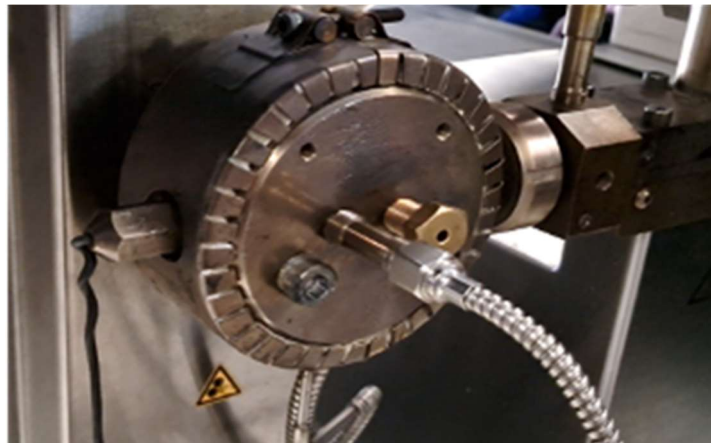
Εικόνα 12: Πιλοτική γραμμή παραγωγής νήματος πολυμερών μέσω εκβολής



Εικόνα 13: Εκβολέας Thermofisher process11



Εικόνα 14: Τεμαχιστής νήματος (filament pelletizer)



Εικόνα 15: Αντλία τήγματος (melt pump)

3.1.3 Παραλαβή τροποποιημένου νήματος rPET μέσω εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση (reactive extrusion)

Η μετέπειτα επεξεργασία αφορά την ανάμιξη των κόκκων (rPET) με κάποιο πρόσθετο ή/και με καθαρό πολυμερές (vPET). Αυτή η επιλογή ήταν αναγκαία καθώς το νήμα που προέκυψε από τις νιφάδες rPET, δεν είχε ομαλή εκβολή, ούτε σταθερή διάμετρο, καθώς επίσης οι ρεολογικές και μηχανικές ιδιότητες δεν ήταν η αναμενόμενη λόγω της καταπόνησής του. Συνεπώς έγινε αναβάθμισή του, μέσω αναβαθμιστικής ανακύκλωσης (upcycling). Ένας απλός τρόπος για την επίτευξη του στόχου αυτού είναι η προσθήκη πρόσθετων ουσιών που μπορούν να ενισχύσουν τις ιδιότητες του αρχικού υλικού. Τέτοιες ουσίες είναι για παράδειγμα οι επιμηκυντές αλυσίδας που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη ενότητα της εργασίας, στην προκειμένη περίπτωση το Joncryl[®] ADR 4468 και το PMDA (εικόνα 16). Επίσης είναι δυνατή και η ανάμιξη του rPET με vPET φτιάχνοντας ένα μίγμα (blend) rPET/vPET (εικόνα 17). Οι συστάσεις PET που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας ήταν οι εξής:

- rPET
- rPET/vPET blend 70/30

Αυτές οι συστάσεις δοκιμάστηκαν με και χωρίς την παρουσία επιμηκυντή αλυσίδας. Η προσθήκη του επιμηκυντή έγινε στα ακόλουθα ποσοστά:

- rPET/vPET+0.3% PMDA
- rPET/vPET+0.6% PMDA
- rPET+0.2% Joncryl[®] ADR 4468
- rPET+0.4% Joncryl[®] ADR 4468
- rPET+0.6% Joncryl[®] ADR 4468
- rPET+0.8% Joncryl[®] ADR 4468

Οι 8 συνολικά παραχθείσες συστάσεις αποτελούνται από PET σε μορφή κόκκων και η ανάμιξη τους με vPET ή/και με πρόσθετο συμβαίνει πριν την εισαγωγή στο χωνί τροφοδοσίας (pre-mix). Σημειώνεται ότι το πρόσθετο βρίσκεται σε ποσοστά κατά βάρος συστάσεως πολυμερούς.

Αναφορικά με τα πρόσθετα, το PMDA βρίσκεται υπό μορφή λευκής σκόνης. Αναμιγνύεται ποσότητα κόκκων rPET με ποσότητα vPET και προκύπτει μίγμα rPET/vPET 70/30. Σε αυτό το μίγμα προστίθεται το PMDA σε ποσοστό % κ.β. πραγματοποιώντας διαδικασία προανάμιξης. Ωστόσο το Joncryl[®] ADR 4468 είναι σε μορφή μικρών κόκκων και για τον λόγο αυτό λειοτριβήθηκε σε γουδί με γουδοχέρι ώστε να γίνει λεπτή σκόνη και στη συνέχεια προστέθηκε σε ποσότητα κόκκων rPET. Στην ακόλουθη εικόνα φαίνονται τα πρόσθετα στην αρχική τους μορφή:



Εικόνα 16: Λευκά pellets του πρόσθετου Joncryl® ADR 4468 (αριστερά). Λευκή σκόνη PMDA (δεξιά). Πηγή: <https://www.tradeindia.com/products/pyromellitic-dianhydride-pmda-powder-c6030310.html>.



Εικόνα 17: Στην αριστερή εικόνα υπάρχουν 2 σκεύη με pellets vPET (αριστερά) και pellets rPET (δεξιά). Στην δεξιά εικόνα έχει γίνει ανάμιξή τους για να προκύψει μίγμα rPET/vPET 70/30

Πραγματοποιώντας ανάμιξη των πολυμερών με πρόσθετα και τοποθετώντας τα εντός του εκβολέα προκύπτει μια διεργασία εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση. Όπως και προηγουμένως, είναι πολύ σημαντική η καταγραφή όλων των παραμέτρων της διεργασίας. Επίσης ο χρόνος παραμονής του πολυμερούς εντός του εκβολέα είναι ένα χαρακτηριστικό που πρέπει να σημειωθεί για να γνωρίζουμε σε πόσο χρόνο αλληλεπιδρούν υπό τη μορφή τήγματος το υλικό με το πρόσθετο. Ένας πολύ απλός και εμπειρικός τρόπος είναι η εισαγωγή λιγιστών κόκκων ή νιφάδων υλικού με χρώμα. Καταγράφεται ο χρόνος που μεσολαβεί από την είσοδο τους στην τροφοδοσία του εκβολέα μέχρι την έξοδό τους από το ακροφύσιο, στο οποίο παρατηρείται παραγωγή νήματος που έχει χρωματική μεταβολή. Προφανώς αυτή η ποσότητα υλικού έχει επιμολυνθεί και για τον λόγο αυτό δεν λαμβάνεται αυτή την ποσότητα παραχθέντος νήματος για τις μετέπειτα δοκιμές.

- Όσον αφορά τη προσθήκη του επιμηκυντή αλυσίδας Joncryl[®] ADR 4468, πραγματοποιείται μίγμα του πρόσθετου με κόκκους rPET ποσοστά 0.2, 0.4, 0.6 και 0.8% κ.β.

Το προφίλ της διεργασίας της εκβολής είναι το ακόλουθο:

Πίνακας 4: Θερμοκρασιακές ζώνες εκβολέα και παράμετροι εκβολής της εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση παρουσία Joncryl[®] ADR 4468

	Ζώνη 1 (°C)	Ζώνη 2 (°C)	Ζώνη 3 (°C)	Ζώνη 4 (°C)	Ζώνη 5 (°C)	Ζώνη 6 (°C)	Ζώνη 7 (°C)	Ζώνη 8 (°C)
rPET +Jc	162	225	265	265	270	275	275	270

Ο προηγούμενος πίνακας παρουσιάζει ένα γενικό προφίλ θερμοκρασιών. Για τις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα ακολουθήθηκαν τα εξής:

Πίνακας 5: Θερμοκρασιακές ζώνες εκβολέα και παράμετροι εκβολής της εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση παρουσία Joncryl[®] ADR 4468 για τα ποσοστά 0.2, 0.4, 0.6, 0.8%

	Ζώνη 1 (°C)	Ζώνη 2 (°C)	Ζώνη 3 (°C)	Ζώνη 4 (°C)	Ζώνη 5 (°C)	Ζώνη 6 (°C)	Ζώνη 7 (°C)	Ζώνη 8 (°C)
rPET+Jc 0.2, 0.4, 0.6%	150	215	250	250	255	260	260	255
rPET+Jc 0.8%	150	225	265	265	270	275	275	275

Για την ομαλή εκβολή του υλικού γίνεται τροφοδοσία στα 6rpm, η ταχύτητα των κοχλίων είναι στα 40rpm και η ροπή κυμαίνεται στα 60-70%. Επίσης, διατίθεται σύστημα απαέρωσης και ο χρόνος παραμονής είναι 150s.

- Όσον αφορά την προσθήκη του επιμηκυντή αλυσίδας PMDA πραγματοποιείται η δημιουργία μίγματος rPET/vPET 70/30 και η προσθήκη του PMDA σε ποσοστά 0.3 και 0.6% κ.β. Το προφίλ της διεργασίας της εκβολής είναι το ακόλουθο:

Πίνακας 6: Θερμοκρασιακές ζώνες εκβολέα και παράμετροι εκβολής εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση παρουσία PMDA

	Ζώνη 1 (°C)	Ζώνη 2 (°C)	Ζώνη 3 (°C)	Ζώνη 4 (°C)	Ζώνη 5 (°C)	Ζώνη 6 (°C)	Ζώνη 7 (°C)	Ζώνη 8 (°C)
rPET+ PMDA	180	220	235	245	250	255	270	270

Πίνακας 7: Θερμοκρασιακές ζώνες εκβολέα και παράμετροι εκβολής εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση παρουσία PMDA σε ποσοστά 0.3, 0.6%

	Ζώνη 1 (°C)	Ζώνη 2 (°C)	Ζώνη 3 (°C)	Ζώνη 4 (°C)	Ζώνη 5 (°C)	Ζώνη 6 (°C)	Ζώνη 7 (°C)	Ζώνη 8 (°C)
rPET+ PMDA 0.3, 0.6%	180	220	235	245	250	255	265	266

Για την ομαλή εκβολή του υλικού γίνεται τροφοδοσία στα 8-11rpm, η ταχύτητα των κοχλίων είναι 80rpm, διατίθεται σύστημα απαέρωσης και ο χρόνος παραμονής είναι στα 150s. Επίσης η ροπή κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα (60-70%).

Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις θερμοκρασιακές ζώνες για όλα τα υλικά

	Ζώνη 1 (°C)	Ζώνη 2 (°C)	Ζώνη 3 (°C)	Ζώνη 4 (°C)	Ζώνη 5 (°C)	Ζώνη 6 (°C)	Ζώνη 7 (°C)	Ζώνη 8 (°C)
rPET	180	220	235	245	250	255	265	265
rPET+Jc 0.2, 0.4, 0.6%	150	215	250	250	255	260	260	255
rPET+Jc 0.8%	150	225	265	265	270	275	275	275
rPET+PMDA 0.3, 0.6%	180	220	235	245	250	255	265	266

Παρατηρείται πως η εκβολή χωρίς πρόσθετα απαιτεί υψηλότερη θερμοκρασία στις διάφορες ζώνες του εκβολέα για την ομαλή εκβολή σε σχέση με το rPET επειδή έχουν περισσότερες αλυσίδες και μεγαλύτερο μοριακό βάρος, άρα αυξάνεται η ροπή και η πίεση. Προκειμένου να πέσει η ροπή στο επιθυμητό επίπεδο ένας τρόπος είναι η αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης οι στροφές των κοχλίων που ορίζονται στο rPET είναι περισσότερες διότι στη συγκεκριμένη διεργασία γίνεται απλά εκβολή του υλικού. Αντίθετα, στις διεργασίες που υπάρχουν πρόσθετα απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος παραμονής εντός του εκβολέα προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση και αυτό γίνεται όταν οι στροφές είναι λιγότερες.

Αφού παραχθεί νήμα από την διεργασία αυτή καθώς και από όλες τις αναμίξεις που προετοιμάστηκαν, όπως και προηγουμένως, αξιολογείται ως προς την διάμετρο, καθώς για την διενέργεια του τεστ εκτυπωσιμότητας απαιτείται σταθερή διάμετρος $1.75 \pm 0.05 \text{mm}$. Ένα τμήμα κόβεται σε κόκκους για τους χαρακτηρισμούς.

Μέρος του νήματος που προκύπτει τεμαχίζεται και παίρνει τη μορφή κόκκων, οι οποίοι έχουν ξηρανθεί για τουλάχιστον 4h στον φούρνο στους 120°C προκειμένου να φύγει η υγρασία. και κατασκευάζονται δοκίμια με χύτευση μέσω έγχυσης.

3.1.4 Χύτευση μέσω έγχυσης

Τα δείγματα που προορίζονται για χαρακτηρισμούς πρέπει να προετοιμαστούν ανάλογα με τις απαιτήσεις της κάθε τεχνικής. Από τους κόκκους υλικού είναι δυνατή η κατασκευή δοκιμίων για ρεολογικές δοκιμές και για μηχανικές δοκιμές (tensile testing). Για την κατασκευή τους, χρειάζεται να πραγματοποιηθεί χύτευση μέσω έγχυσης και για τον λόγο αυτό στο εργαστήριο υπάρχει ο χυτευτής μέσω έγχυσης (injection moulder) Xplore IM 12 micro injector (εικόνα 18).



Εικόνα 18: Συσκευή Xplore IM 12 micro injector

Με το Xplore IM 12 micro injectoreίναι δυνατή η έγχυση πολυμερούς σε καλούπια συγκεκριμένης γεωμετρίας για την παραγωγή δοκιμίων.. Επίσης διαθέτει δυνατότητα μέγιστης θερμοκρασίας λειτουργίας στους 450 °C, μέγιστη θερμοκρασία καλουπιού στους 300 °C καθώς και υψηλές δυνάμεις έγχυσης (18 kN), που επιτρέπουν τη χύτευση πολύ λεπτών και σχημάτων συγκεκριμένης γεωμετρίας [24].

Η διαδικασία της χύτευσης μέσω έγχυσης περιλαμβάνει θέρμανση και έγχυση πλαστικού υλικού υπό πίεση σε κλειστό μεταλλικό καλούπι εντός της μηχανής. Συνοπτικά, η διαδικασία είναι η εξής: Το λιωμένο πλαστικό ψύχεται, σκληραίνει και παίρνει το σχήμα εντός του καλουπιού και στη συνέχεια το καλούπι ανοίγει για αφαιρεθούν τα δοκίμια που σχηματίστηκαν. Για το κάθε υλικό πρέπει να εφαρμόζονται οι κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης ώστε να παράγονται δοκίμια. Κάθε θερμοπλαστικό προσφέρει διαφορετικά χαρακτηριστικά, όπως αντοχή στη θερμοκρασία και την πίεση λόγω της μοριακής δομής του. Τα πλαστικά με διατεταγμένη μοριακή δομή ονομάζονται ημικρυσταλλικά και εκείνα με πιο χαλαρή δομή είναι γνωστά ως άμορφα πλαστικά. Πιο λεπτομερώς, για να ξεκινήσει η διαδικασία, οι ακατέργαστοι κόκκοι των θερμοπλαστικών τροφοδοτούνται στο barrel της μηχανής. Η θερμότητα στο barrel θερμαίνει και λιώνει σταδιακά το θερμοπλαστικό μέχρι να λιώσει όλο. Η διατήρηση των σωστών θερμοκρασιών σε αυτό το τμήμα της διαδικασίας είναι το κλειδί για να διασφαλιστεί ότι το πλαστικό μπορεί να εγχυθεί αποτελεσματικά και το τελικό δοκίμιο να διαμορφωθεί με ακρίβεια.

Ακολουθεί έγχυση του πλαστικού στο καλούπι. Μόλις το λιωμένο πλαστικό φτάσει στο άκρο του barrel, η είσοδος (η οποία ελέγχει την έγχυση του πλαστικού) κλείνει. Έτσι, αντλείται μια καθορισμένη ποσότητα πλαστικού και δημιουργείται πίεση για την έγχυση. Τα δύο μέρη του καλουπιού είναι κλειστά μεταξύ τους και συγκρατούνται υπό υψηλή πίεση, γνωστή ως πίεση σύσφιξης. Η πίεση έγχυσης και η πίεση σύσφιξης πρέπει να είναι ισορροπημένες για να διασφαλιστεί ότι το τεμάχιο σχηματίζεται σωστά και ότι δεν διαφεύγει πλαστικό από το εργαλείο κατά την έγχυση. Με την επίτευξη της σωστής πίεσης στο εργαλείο, η πύλη ανοίγει, και το λιωμένο πλαστικό εγγέεται στο καλούπι. Όταν το μεγαλύτερο μέρος του πλαστικού εγχυθεί στο καλούπι, διατηρείται υπό πίεση για ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα. Αυτός ο χρόνος είναι γνωστό ως "χρόνος συγκράτησης" και μπορεί να κυμαίνεται από χιλιοστά του δευτερολέπτου έως λεπτά ανάλογα με τον τύπο του θερμοπλαστικού και την πολυπλοκότητα του δοκιμίου προς παραγωγή. Αυτός ο χρόνος συγκράτησης είναι το κλειδί για να εξασφαλιστεί ότι το πλαστικό κατανέμεται και διαμορφώνεται σωστά.

Μετά τη φάση συγκράτησης, απελευθερώνεται η πίεση και επιτρέπει στο δοκίμιο να κρυσταλλώσει στο καλούπι. Αυτός ο χρόνος είναι γνωστό ως "χρόνος ψύξης" και μπορεί να κυμαίνεται από μερικά δευτερόλεπτα έως μερικά λεπτά. Εξασφαλίζει ότι το εξάρτημα σταθεροποιείται σωστά πριν εκτιναχθεί και τελειώσει στη γραμμή παραγωγής.

Αφού περάσουν οι χρόνοι συγκράτησης και ψύξης και το δοκίμιο έχει διαμορφωθεί, αφαιρείται από το μηχάνημα και με τη χρήση του κατάλληλου εργαλείου αφαιρείται προσεκτικά από το καλούπι [25].

Στο εργαστήριο διατίθενται διάφορα είδη καλουπιών που δίνουν δοκίμια εις διπλούν. Το ένα παράγει δοκίμια κυκλικού σχήματος που προορίζονται για ρεολογικές δοκιμές ενώ το άλλο δοκίμια που προορίζονται για δοκιμές tensile, σύμφωνα με την απαιτούμενη γεωμετρία "dog-bone" (εικόνα 19). Οι συνθήκες για την παραγωγή τους απεικονίζονται στον πίνακα 4.



Εικόνα 19: Δοκίμια dog-bone για tensile testing (δεξιά) και κυκλικά δοκίμια για ρεολογικές δοκιμές (αριστερά)

Τα παραπάνω δοκίμια φτιάχτηκαν με τα ακόλουθα υλικά:

Πίνακας 9: Υλικά και δείγματα που πραγματοποιήθηκαν δοκιμές

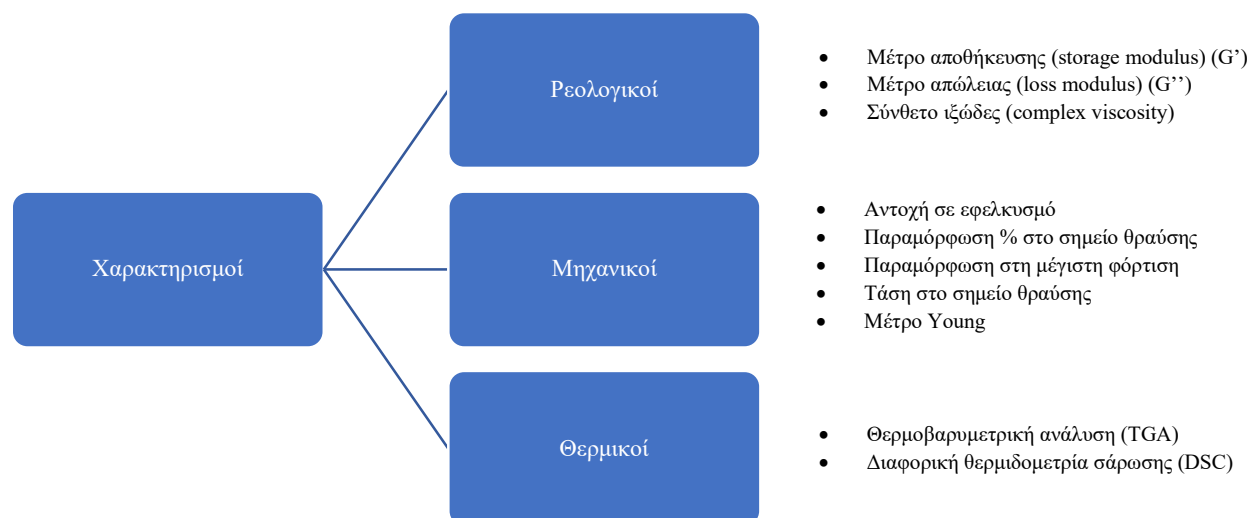
Υλικά	Ονομασίες Δειγμάτων
rPET flakes	rPET flakes
rPET pellets	rPET pellets
vPET	vPET
rPET/vPET 70/30	vPET/rPET 30/70
rPET/vPET+0.3% PMDA	vPET/rPET 30/70 + CE2 0.3%
rPET/vPET+0.6% PMDA	vPET/rPET 30/70 + CE2 0.6%
rPET+0.2% Joncryl [®] ADR 4468	rPET_CE_02
rPET+0.4% Joncryl [®] ADR 4468	rPET_CE_04
rPET+0.6% Joncryl [®] ADR 4468	rPET_CE_06
rPET+0.8% Joncryl [®] ADR 4468	rPET_CE_08

Πίνακας 10: Συνθήκες χύτευσης μέσω έγχυσης που εφαρμόστηκαν σε όλα τα υλικά με rPET

Πίεση έγχυσης (bar)	Θερμοκρασία τήγματος (°C)	Χρόνος παραμονής τήγματος (min)	Θερμοκρασία καλουπιού (°C)
Βήμα 1: 11.0	275	6	75
Βήμα 2: 13.0			
Βήμα 3: 13.0			

Σχετικά με τον παραπάνω πίνακα. Αρχικά το υλικό μπαίνει στο barrel για 6 λεπτά σε θερμοκρασία πάνω από την θερμοκρασία τήξης έτσι ώστε με την πάροδο του χρόνου να γίνει όλο τήγμα. Το καλούπι βρίσκεται στους 75°C προκειμένου να παγώσει λίγο απότομα το υλικό και να μην βγει τόσο κρυσταλλικό. Σε όλα τα δοκίμια εφαρμόστηκαν οι ίδιες συνθήκες.

3.2 Χαρακτηρισμοί



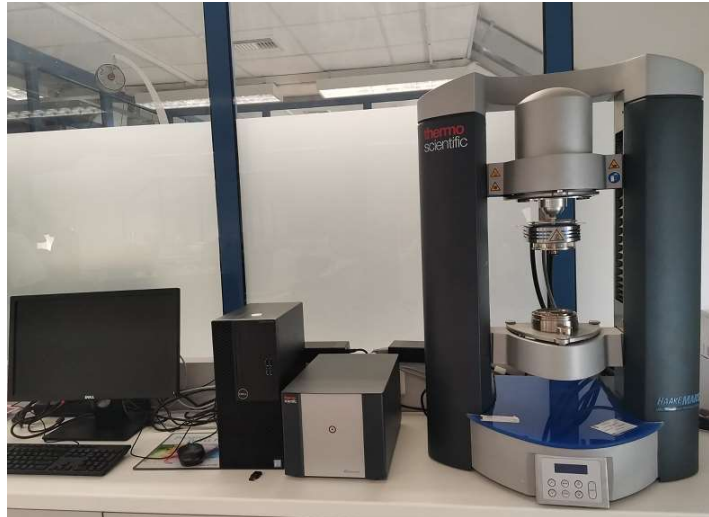
Διάγραμμα 2: Διάγραμμα ροής που περιγράφονται επιγραμματικά οι χαρακτηρισμοί που πραγματοποιήθηκαν

Οι χαρακτηρισμοί που έγιναν στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία αφορούν ρεολογικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες καθώς και τη δυνατότητα εκτύπωσης. Πιο συγκεκριμένα:

3.2.1 Ρεολογικοί χαρακτηρισμοί

Στο ρεόμετρο Thermo HAAKE MARS 40 (εικόνα 18) πραγματοποιήθηκαν όλες οι δοκιμές σχετικά με την δυναμική ρεολογική συμπεριφορά τόσο των αρχικών νιφάδων rPET όσο και των παραχθέντων κόκκων rPET καθώς και των επιμέρους συνθέσεων με αυτά. Χρησιμοποιήθηκε διάταξη παράλληλων πλακών με διάμετρο 25mm. Το μέτρο αποθήκευσης (storage modulus) (G'), το μέτρο απώλειας (loss modulus) (G'') και το σύνθετο ιξώδες (complex viscosity: συνδυασμός δυναμικού ιξώδους και ελαστικότητας υλικού) (η^*) καταγράφονται ως συνάρτηση της γωνιακής συχνότητας ω για εύρος 0.1-600 rad/s στους 275°C. Όλα τα δείγματα που προσδιορίστηκαν είχαν ξηρανθεί πριν τη δοκιμή και κάθε δείγμα είχε εξισορροπηθεί για περίπου 10 λεπτά πριν από τη μέτρηση. Στη συνέχεια ακολούθησε σταδιακή μείωση του διάκενου μεταξύ ρότορα και βάσης πρώτου φτάσει τη θέση δοκιμής του 1mm. Για κάθε πολυμερική μήτρα, πραγματοποιήθηκε πρώτα σάρωση παραμόρφωσης για τον προσδιορισμό του γραμμικού ορίου ιξωδοελαστικότητας και επιλέχθηκε ένα πλάτος παραμόρφωσης ασφαλώς εντός του γραμμικού ορίου ιξωδοελαστικότητας για τις μετρήσεις δυναμικής σάρωσης συχνότητας.

Για τον προσδιορισμό του γραμμικού ορίου ιξωδοελαστικότητας επιλέχθηκε ως δείγμα αναφοράς rPET με 0.2% CE. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, επιλέχθηκε πλάτος παραμόρφωσης 0.1 % για όλες τις μετρήσεις.

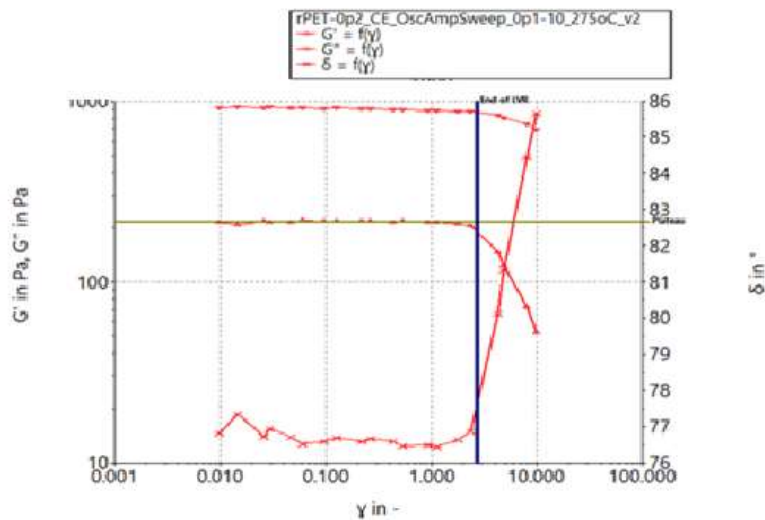


Εικόνα 20: Ρεόμετρο Thermo HAARKE MARS 40

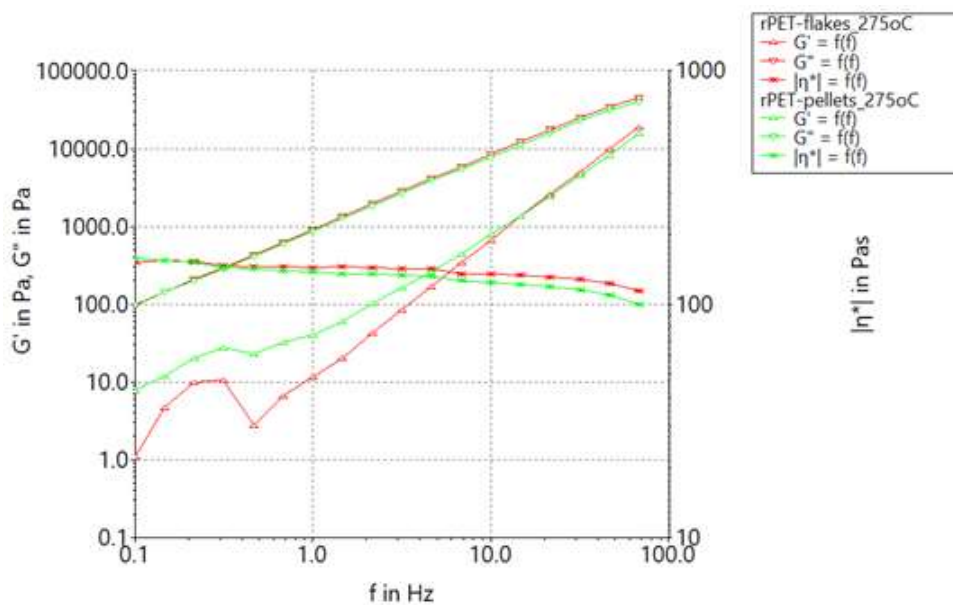


Εικόνα 21: Στρογγυλά δοκίμια για ρεολογικές δοκιμές

Άπο τις δοκιμές στο ρεόμετρο προέκυψαν τα ακόλουθα διαγράμματα:

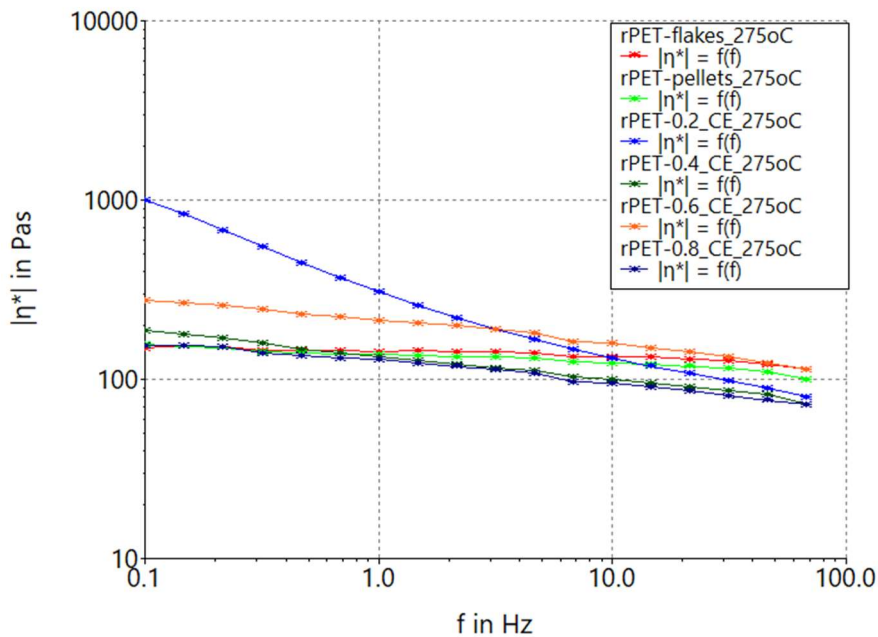


Διάγραμμα 3: Συναρτήσεις ταλαντευόμενης διαμηκτικής ροής (complex viscosity, $\eta^*(\omega)$, storage modulus, $G'(\omega)$, και loss modulus, $G''(\omega)$) που προέκυψαν συναρτήσει της συχνότητας, f , στο εύρος 0,1-100 Hz στους 275°C.

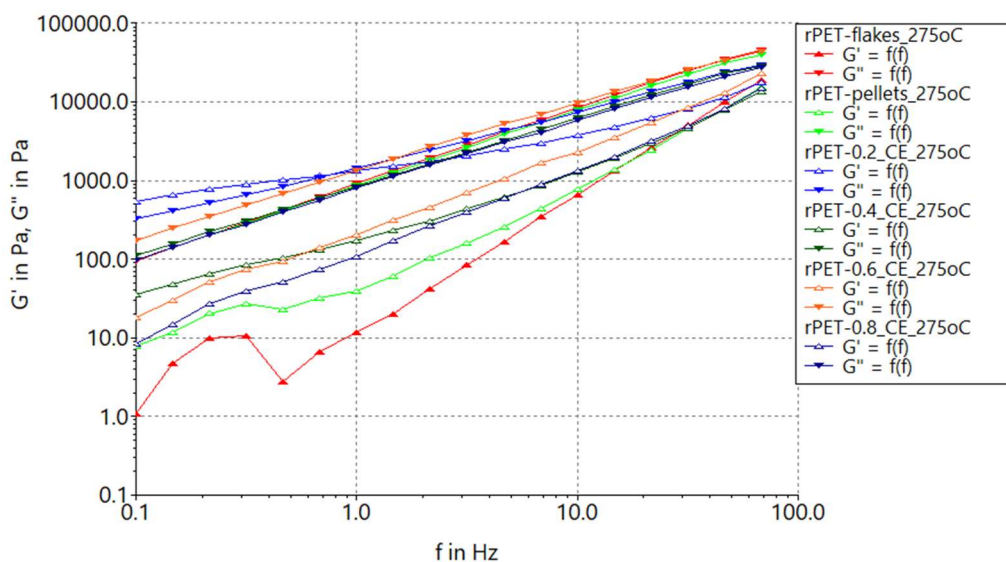


Διάγραμμα 4: Σύγκριση νιφάδων rPET με κόκκους rPET

Το σύνθετο ιξώδες των κόκκων rPET εμφανίζεται χωρίς σημαντική διαφοροποίηση από το αντίστοιχο των νιφάδων, παρά το γεγονός ότι οι κόκκοι προέκυψαν ύστερα από ομογενοποίηση στον εκβολέα. Επίσης οι κόκκοι rPET διαθέτουν πιο πυκνή μοριακή δομή και έχουν τη τάση για υψηλότερη κρυσταλλικότητα, γεγονός που πιθανόν συνδέεται με το ελαφρώς αυξημένο μέτρο αποθήκευσης στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων.



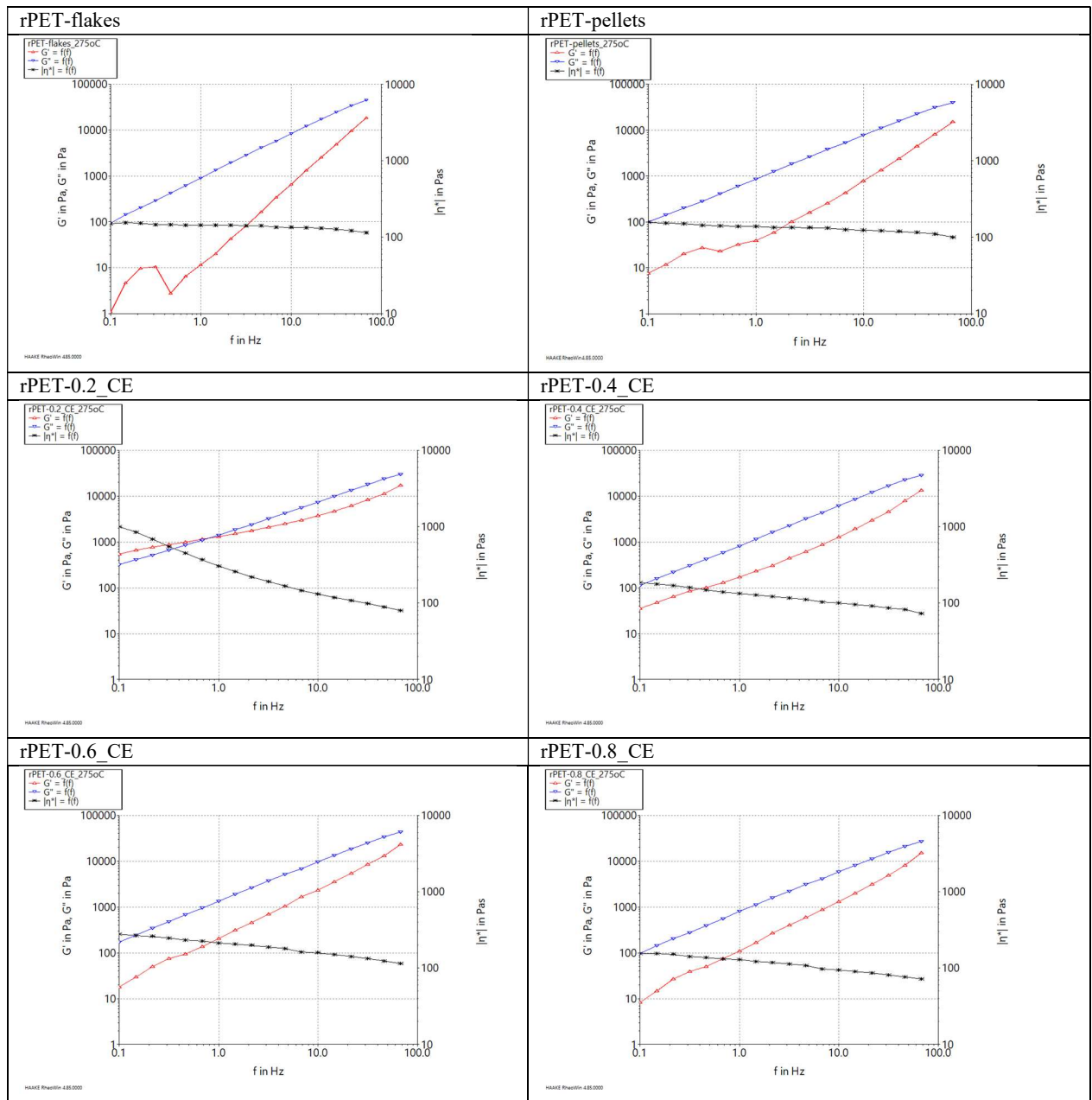
Διάγραμμα 5: Σύγκριση σύνθετου ιξώδους κατά απόλυτη τιμή του rPET με συνθέσεις που περιέχουν Joncryl® ADR 4468 σε συγκεκριμένα ποσοστά



Διάγραμμα 6: Σύγκριση συντελεστών G' , G'' για τα διάφορα δείγματα rPET

Στα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι η παρουσία προσθέτου αυξάνει την τιμή του σύνθετου ιξώδους και των G' , G'' . Ωστόσο δεν λαμβάνει υψηλότερες τιμές όσο αυξάνεται το ποσοστό του προσθέτου. Αυτό σημαίνει ότι πιθανόν να μην έχει αντιδράσει πλήρως, αλλά μερικώς και να μην έχει προλάβει να ενώσει και να επιμηκύνει τις αλυσίδες που του αναλογούν. Συνεπώς, χρειάζεται παραπάνω χρόνος παραμονής στον εκβολέα για να αντιδράσει αποτελεσματικά και αυτό είναι δυνατό σε έναν εκβολέα μεγαλύτερου μήκους που θα επιτρέπει την λειτουργία σε λιγότερες στροφές.

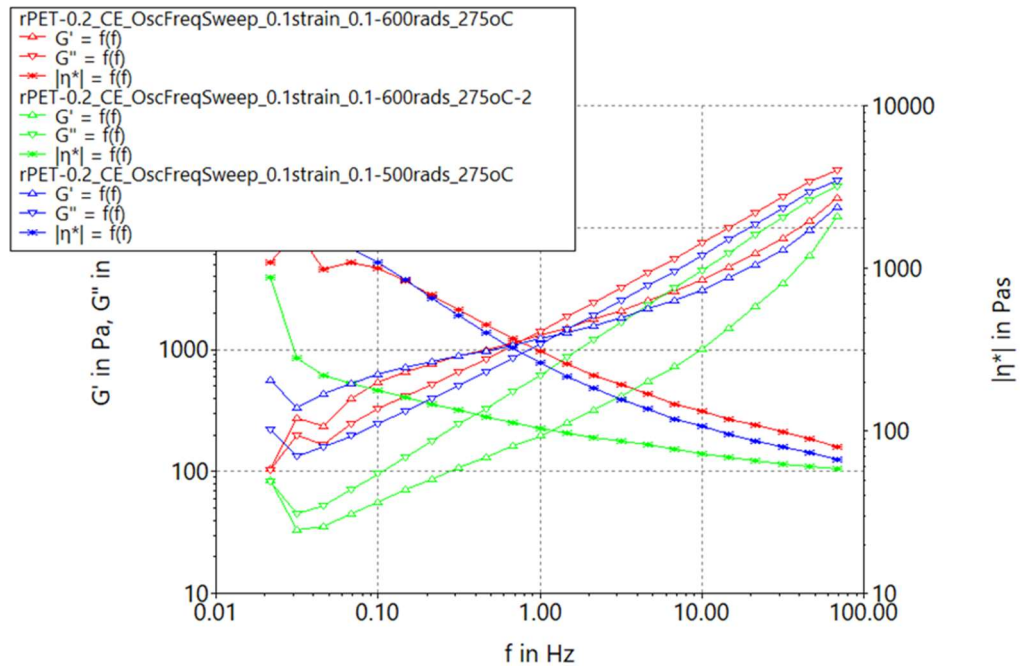
Πίνακας 11: Σύνολο μεμονωμένων διαγραμμάτων ιξώδους για το κάθε υλικό σχετικά με τις τιμές η^* , G' και G''



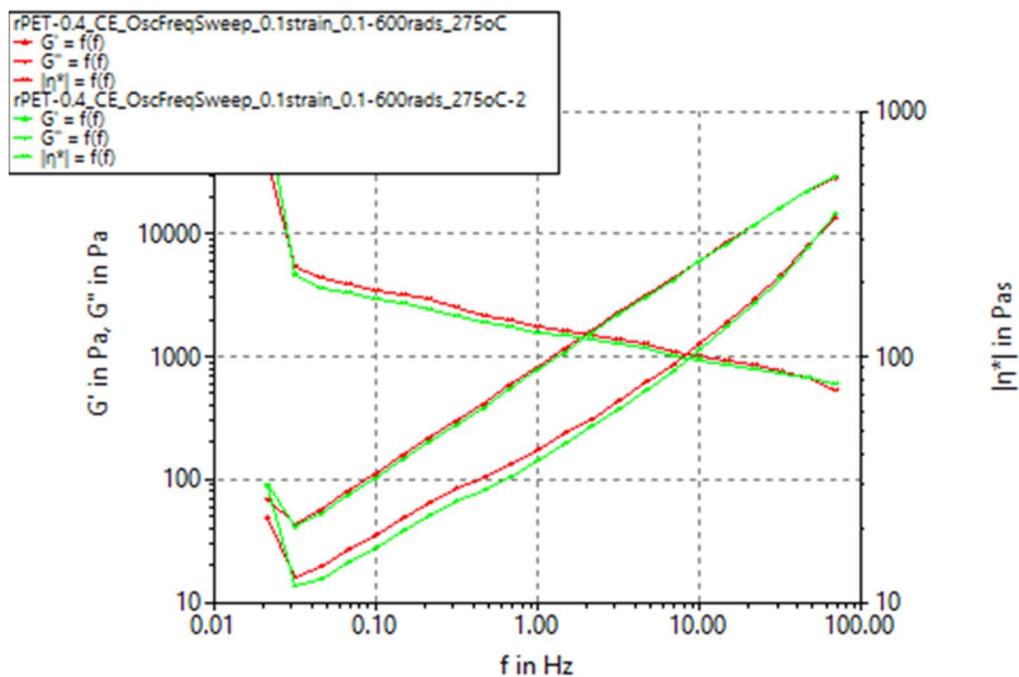
Πίνακας 12: Τιμές σύνθετου ιξώδους για δείγματα rPET με και χωρίς Joncryl® ADR 4468

Δείγμα	Σύνθετο ιξώδες 0.1 Hz, 275°C (Pas)	Σύνθετο ιξώδες 1 Hz, 275°C (Pas)	Σύνθετο ιξώδες 10 Hz, 275°C (Pas)	Ισοδύναμο σημείο G'/G''
rPET_flakes	150.5	143.4	134.0	-
rPET_pellets	156.4	137.8	123.9	-
rPET_CE_02	998.8	306.5	131.8	$G'=G''=1207$ Pa και $f=0.8036$ Hz
rPET_CE_04	186.2	132.7	99.58	-
rPET_CE_06	276.7	213.9	158.5	-
rPET_CE_08	155.4	128.7	94.90	-

Σε ορισμένα από τα παραπάνω δείγματα έγινε δοκιμή επαναληψιμότητας, δηλαδή ίδιες συστάσεις ελέγχθηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες. Ενδεικτικά αναφέρεται η περίπτωση του rPET_CE_02, όπου παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των μετρήσεων, γεγονός που πιθανόν σχετίζεται με τη μερική αντίδραση του πρόσθετου εντός της μήτρας. Αντίθετα, η δοκιμή επαναληψιμότητας στο rPET_CE_04 κρίθηκε ικανοποιητική. Τα διαγράμματα που προέκυψαν είναι τα εξής:



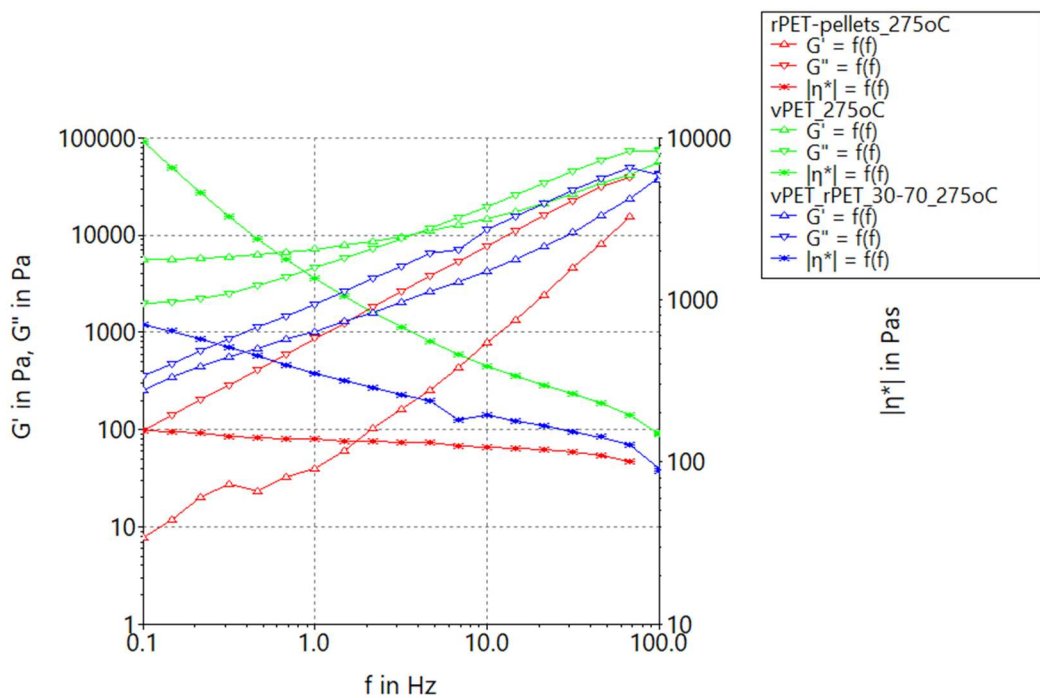
Διάγραμμα 7: Δοκιμή επαναληψιμότητας στο rPET_CE_02



Διάγραμμα 8: Δοκιμή επαναληψιμότητας στο rPET_CE_04

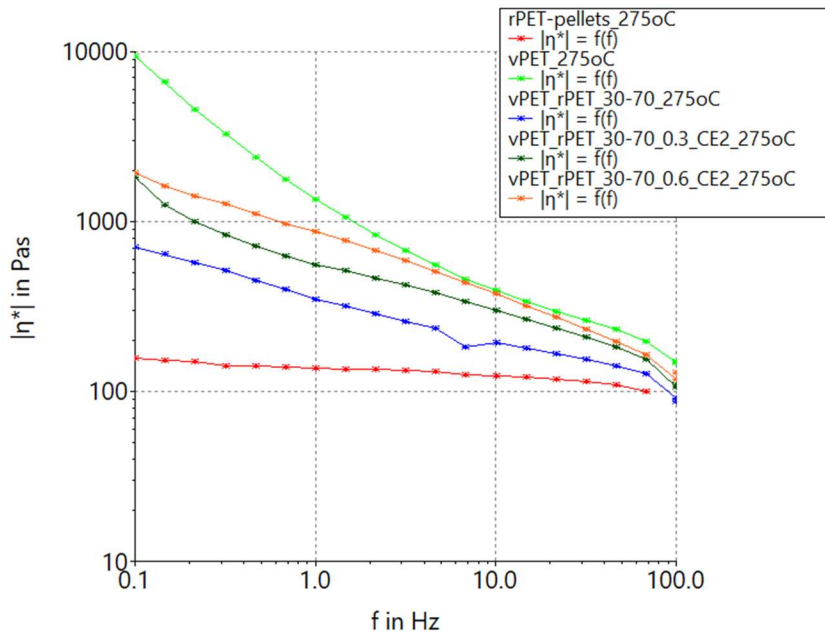
Στις ρεολογικές δοκιμές για το δυναμικό ιξώδες που πραγματοποιήθηκαν με την παρουσία Joncryl® ADR 4468 υπήρχαν ασαφή αποτελέσματα λόγω μεγάλης μεταβλητότητας και για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές επαναληψιμότητας ώστε να παρατηρηθεί αν επιβεβαιώνονται οι ίδιες ή παρόμοιες τιμές.

Συνεπώς, απαιτείται περαιτέρω βελτιστοποίηση των συνθηκών reactive extrusion ώστε να προκύψουν στο μέλλον αποτελέσματα με λογική συνέφεια.



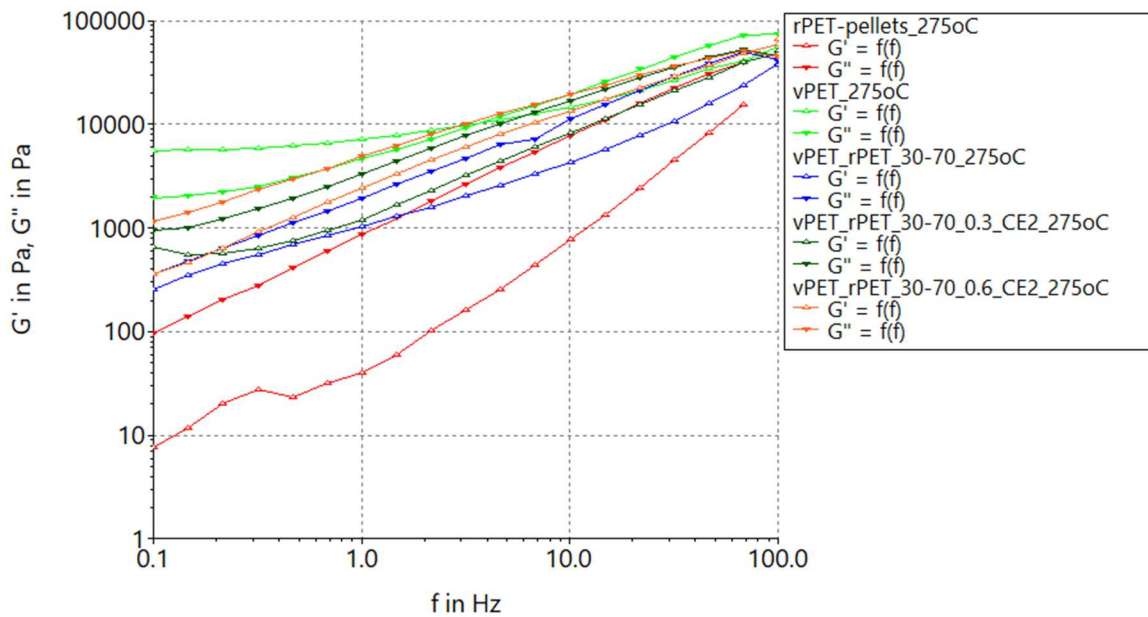
Διάγραμμα 9: Σύγκριση τιμών η^* , G' και G'' για τα rPET, vPET και το μίγμα τους

Όπως φαίνεται παραπάνω στο διάγραμμα 9, υπάρχει σαφώς βελτίωση των ρεολογικών ιδιοτήτων με την προσθήκη 30% vPET στο αρχικό rPET. Η βελτίωση είναι λογική καθώς προστίθεται στο rPET καθαρό υλικό που διαθέτει καλύτερα ρεολογικά χαρακτηριστικά. Η ομογενοποίησή τους στο μίγμα προσδίδει μεγαλύτερο μοριακό βάρος αφού υπάρχουν πλέον περισσότερες μη σπασμένες αλυσίδες που αυξάνουν την αντίσταση στη ροή. Επίσης είναι αναμενόμενο να βρίσκεται το μίγμα χαμηλότερα από το καθαρό υλικό.



Διάγραμμα 10: Σύγκριση τιμών σύνθετου ιξώδους του rPET, του μίγματος rPET/vPET και των μιγμάτων με PMDA σε σχέση με το vPET

Στο διάγραμμα 10 παρατηρείται η υψηλότερη τιμή σύνθετου ιξώδους για το vPET, ενώ αμέσως μετά ακολουθεί το μίγμα με PMDA 0.6%. όπου κοντά στα 10Hz, σχεδόν εφάπτεται με την καμπύλη vPET. Επίσης, είναι εμφανής η βελτίωση των ρεολογικών ιδιοτήτων του rPET.



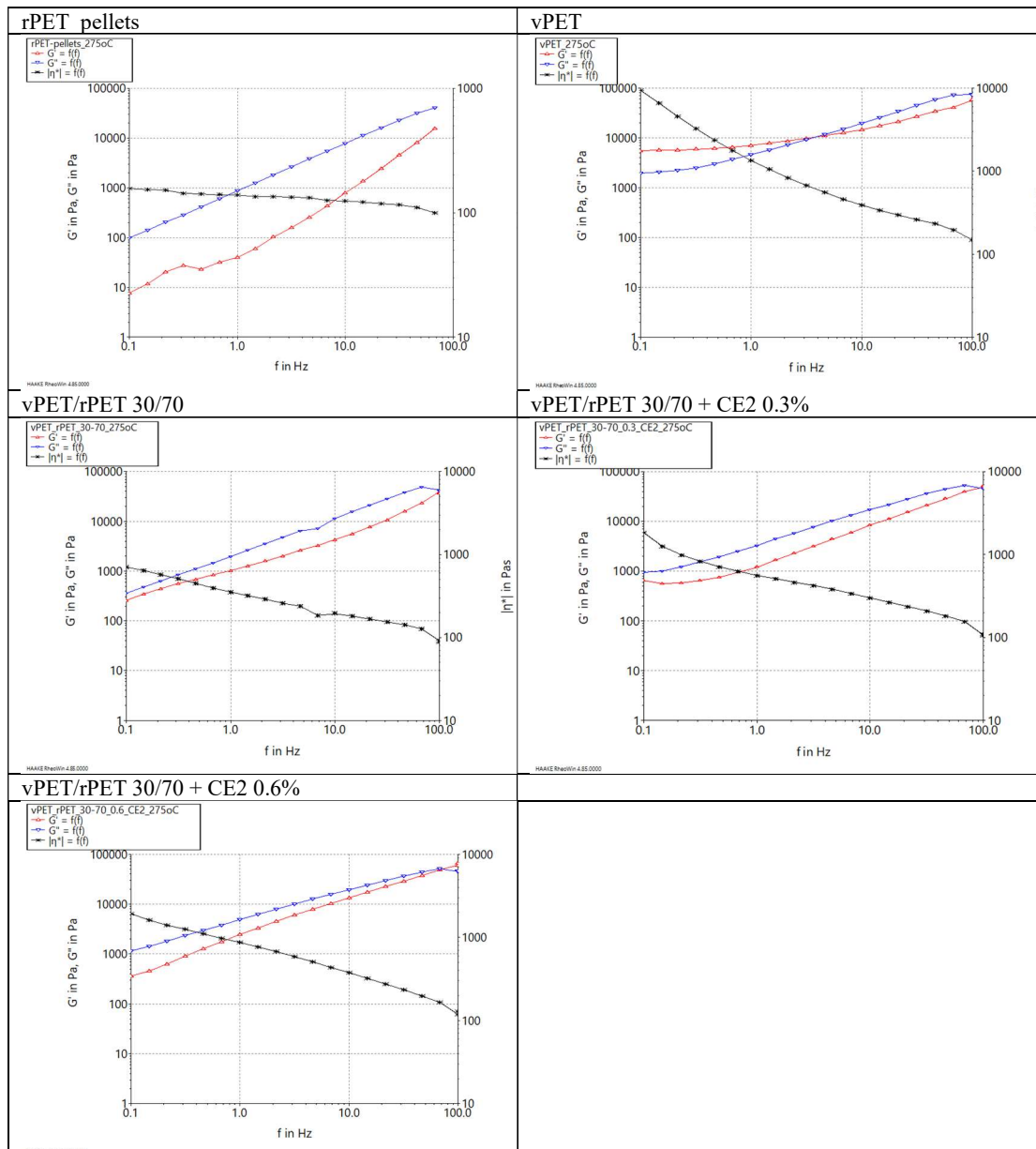
Διάγραμμα 11: Σύγκριση τιμών G' και G'' στις συνθέσεις

Πίνακας 13: Τιμές σύνθετου ιξώδους για δείγματα rPET , vPET και τα μίγματα με και χωρίς PMDA

Δείγμα	Σύνθετο ιξώδες 0.1 Hz, 275°C (Pas)	Σύνθετο ιξώδες 1 Hz, 275°C (Pas)	Σύνθετο ιξώδες 10 Hz, 275°C (Pas)	Ισοδύναμο σημείο G'/G''
rPET_pellets	156.4	137.8	123.9	OXI
vPET	9414	1353	390.6	$G'=G''=10350$ Pa @ $f=3.816$ Hz

vPET/rPET 30/70	703.4	350	194.5	OXI
vPET/rPET 30/70 + CE2 0.3%	1824	556.8	301.9	OXI
vPET/rPET 30/70 + CE2 0.6%	1922	598.3	375	OXI

Πίνακας 14: Σύνολο μεμονωμένων διαγραμμάτων ιξώδους για το κάθε υλικό σχετικά με τις τιμές των G' και G''



Στις δοκιμές προσδιορισμού δυναμικού ιξώδους των διάφορων συγκεντρώσεων PMDA, παρατηρήθηκε υψηλή επαναληψιμότητα και συνέπεια μεταξύ συγκέντρωσης προσθέτων και ρεολογικών ιδιοτήτων, το μίγμα με 0,6 % κ.β. PMDA μάλιστα σταθεροποιήθηκε για reactive extrusion ενός βήματος και απέδωσε νήμα κατάλληλο για εκτόπιση με την τεχνολογία FFF (Fused Filament Fabrication), εντός του επιθυμητού εύρους διαμέτρου ($1.75 \pm 0.05 \text{ mm}$).

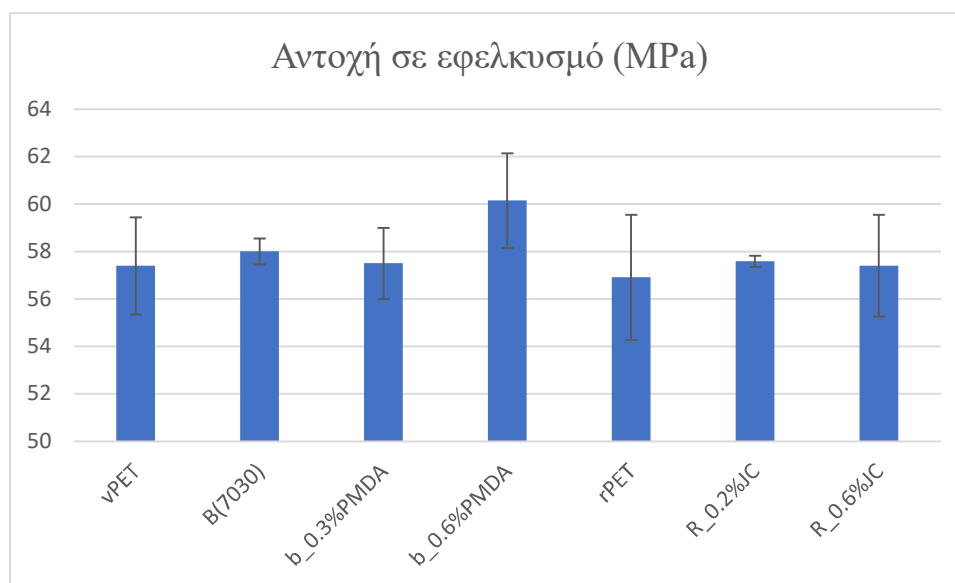
3.2.2 Μηχανικές δοκιμές

Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν από τις διάφορες συνθέσεις PET και είχαν μορφή dog-bone χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό μηχανικών ιδιοτήτων. Στους ακόλουθους πίνακες φαίνονται οι τιμές που προέκυψαν για την αντοχή σε εφελκυσμό (tensile strength), την παραμόρφωση % στο σημείο θραύσης (strain % at break), την παραμόρφωση στη μέγιστη φόρτιση (strain % at max load), την τάση στο σημείο θραύσης (stress at break) και τέλος για το μέτρο Young (Young Modulus). Σημειώνεται ότι τα περισσότερα δοκίμια δεν έσπασαν κατά την εκτέλεση των δοκιμών. Επίσης σε κάθε πίνακα αναγράφεται η ονομασία του δοκιμίου (το γράμμα B ή b αναφέρεται σε μίγμα (blend) rPET /vPET 70/30 και το JC στην ύπαρξη CE Joncryl® ADR 4468), ο αριθμός αυτών καθώς και οι τιμές του μέσου όρου και της τυπικής απόκλισης.

Σημειώνεται πως οι πίνακες αυτού του υποκεφαλαίου βρίσκονται σε εκτενέστερη μορφή στο παράρτημα όπου αναγράφονται όλες οι τιμές που προέκυψαν για κάθε δοκίμιο (5 δοκίμια από κάθε υλικό).

Πίνακας 15: Τιμές αντοχής σε εφελκυσμό των δοκιμίων

	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)						
	vPET	B(7030)	b_0.3%PMDA	b_0.6%PMDA	rPET	R_0.2%JC	R_0.6%JC
Μέσος όρος	57.400	58.004	57.502	60.150	56.912	57.587	57.406
Τυπική απόκλιση	2.045	0.54850	1.49349	1.99760	2.63785	0.24037	2.14087



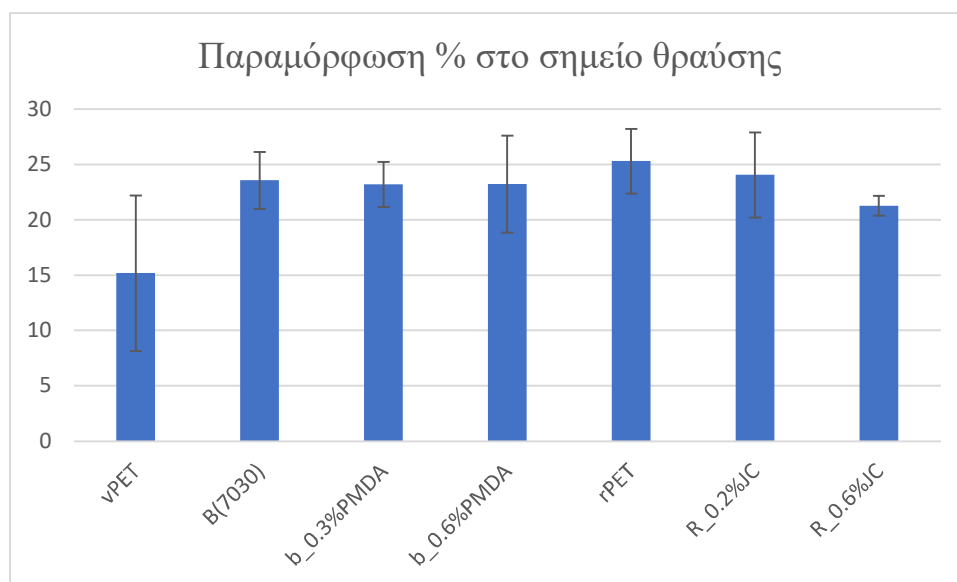
Διάγραμμα 12: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μέσων όρων αντοχής σε εφελκυσμό των δοκιμίων

Από το διάγραμμα 12 φαίνεται ότι το rPET είναι υποβαθμισμένο υλικό και η προσθήκη vPET ή/και προσθέτου βελτιώνει την τιμή του. Μάλιστα, η ανάμιξη με vPET και 0.6%PMDA δίνει πολύ υψηλότερη τιμή αντοχής σε εφελκυσμό (5% αύξηση σε σχέση με το rPET). Η τιμή αυτή είναι υψηλότερη μάλιστα και από του καθαρού πολυμερούς vPET.

Η προσθήκη επιμηκυντή αλυσίδας αυξάνει το μήκος των μοριακών αλυσίδων στο πολυμερές. Αυτό συμβαίνει επειδή δημιουργούνται νέες συνδέσεις μεταξύ των αλυσίδων, προσθέτοντας περισσότερα μόρια στην αλυσίδα. Επίσης οι αλυσίδες γίνονται πιο πυκνές και πιο σφιχτά συνδεδεμένες και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη δομική σταθερότητα του υλικού. Μάλιστα, η επέκταση των μοριακών αλυσίδων και η βελτιωμένη δομική σταθερότητα μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένη αντοχή του υλικού σε μηχανικές δυνάμεις όπως ο εφελκυσμός και η πίεση.

Πίνακας 16: Τιμές παραμόρφωσης % στο σημείο θραύσης των δοκιμίων

	Παραμόρφωση % στο σημείο θραύσης						
	vPET	B(7030)	b_0.3%PMDA	b_0.6%PMDA	rPET	R_0.2%JC	R_0.6%JC
Μέσος όρος	15.183	23.568	23.208	23.228	25.306	24.054	21.270
Τυπική απόκλιση	7.023	2.574	2.041	4.368	2.922	3.848	0.894



Διάγραμμα 13: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μέσων όρων παραμόρφωσης % στο σημείο θραύσης

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 13, το vPET διαθέτει την χαμηλότερη % τιμή ενώ το rPET την υψηλότερη που σημαίνει ότι έχει την μεγαλύτερη τάση προς θραύση αφού σαν υλικό είναι λιγότερο συμπαγές. Η τάση αυτή μειώνεται στις υπόλοιπες συνθέσεις αλλά όχι στον βαθμό του vPET. Ωστόσο η τυπική απόκλιση στο vPET είναι αρκετά υψηλή που πιθανόν να μην δίνει την αντιπροσωπευτική τιμή της παραμόρφωσης % στο σημείο θραύσης. Η απόκλιση αυτή είναι ενδεχομένως αποτέλεσμα του ρυθμού ψύξης ο οποίος επηρεάζει άμεσα την κρυσταλλικότητα του υλικού. Πιθανόν κάποια δοκίμια του ίδιου υλικού να βγήκαν από το καλούπι πιο αργά σε σχέση με άλλα καθώς η διεργασία αυτή δεν είναι αυτοματοποιημένη να γίνονται όλα στον ίδιο χρόνο αλλά χειροκίνητη αφού το καλούπι αφαιρείται από το μηχάνημα, ανοίγει και το δοκίμιο αφαιρείται με τη χρήση λαβίδας. Η αργή ψύξη επιτρέπει στα μόρια να προλαμβάνουν την τυχαία κίνηση και να διαταχθούν σε πιο συγκεκριμένες θέσεις, οδηγώντας σε μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας. Σε αντίθεση, η γρήγορη ψύξη μπορεί

να περιορίσει αυτήν την οργάνωση, οδηγώντας σε μικρότερο βαθμό κρυσταλλικότητας ή ακόμα και σε άμορφη δομή, όπου τα μόρια διατηρούν μια πιο τυχαία διάταξη.

Πίνακας 17: Τιμές παραμόρφωσης (%) στη μέγιστη φόρτιση των δοκιμίων

	Παραμόρφωση (%) στη μέγιστη φόρτιση						
	vPET	B(7030)	b_0.3%PMDA	b_0.6%PMDA	rPET	R_0.2%JC	R_0.6%JC
Μέσος όρος	6.301	6.494	6.645	6.416	6.511	7.007	6.735
Τυπική απόκλιση	0.264	0.18893	0.24874	0.27205	0.26645	0.28460	0.17680

Στον πίνακα 17 οι τιμές παραμόρφωσης % στη μέγιστη φόρτιση κυμαίνονται σε παρόμοια επίπεδα με χαμηλότερη τιμή του vPET και υψηλότερη για το 0.2% Jc. Όλες οι τιμές διαθέτουν πολύ μικρή απόκλιση.

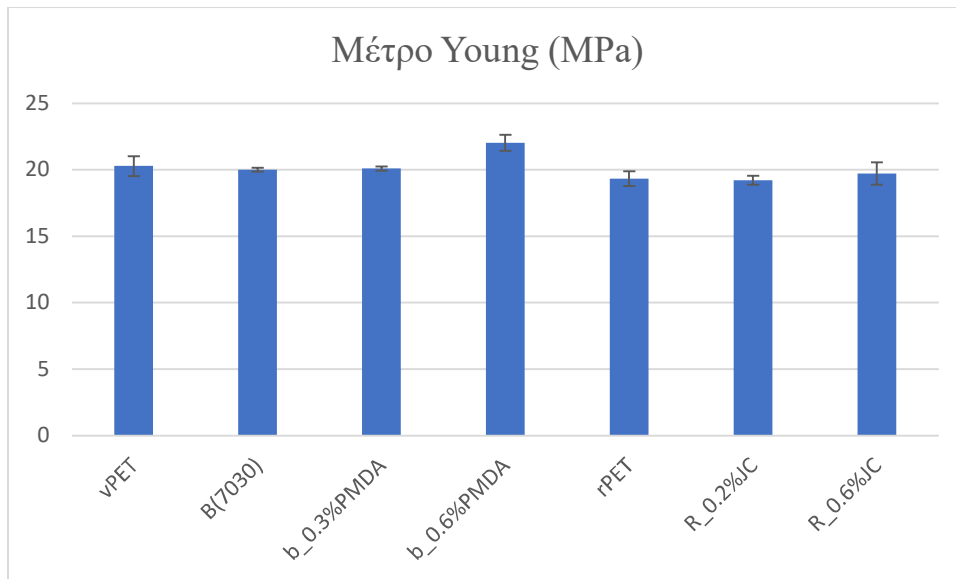
Πίνακας 18: Τιμές τάσης στο σημείο θραύσης

	Τάση στο σημείο θραύσης (MPa)						
	vPET	B(7030)	b_0.3%PMDA	b_0.6%PMDA	rPET	R_0.2%JC	R_0.6%JC
Μέσος όρος	26.163	29.442	30.985	36.654	28.556	31.615	32.401
Τυπική απόκλιση	9.321	0.537	1.419	2.436	2.478	0.616	2.116

Στον πίνακα 18 παρατηρείται αρκετά υψηλότερη τιμή τάσης στο σημείο θραύσης για το 0.6% PMDA τόσο από το rPET όσο και από το vPET που διαθέτει τη μικρότερη τιμή. Ωστόσο και σε αυτή την περίπτωση υπάρχει μεγάλη απόκλιση μεταξύ των τιμών των δοκιμών για το vPET. Η υψηλή τυπική απόκλιση οφείλεται ενδεχομένως και πάλι στην διαφορά κρυσταλλικότητας λόγω του ρυθμού ψύξης.

Πίνακας 19: Τιμές μέτρου Young

	Μέτρο Young (MPa)						
	vPET	B(7030)	b_0.3%PMDA	b_0.6%PMDA	rPET	R_0.2%JC	R_0.6%JC
Μέσος όρος	20.292	20.010	20.101	22.040	19.340	19.221	19.729
Τυπική απόκλιση	0.748	0.142	0.167	0.609	0.555	0.344	0.835



Διάγραμμα 14: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μέτρου Young

Στον πίνακα 19, όπως και στο διάγραμμα 14 παρατηρείται ότι τα δοκίμια με 0.6%PMDA διαθέτουν τη μεγαλύτερη τιμή μέτρου Young και μάλιστα υπάρχει σημαντική αύξηση (12.4%) σε σχέση με το rPET. Επίσης η τιμή για το μέτρο ελαστικότητας Young του 0.6%PMDA ξεπερνά και την αντίστοιχη του vPET.

Υψηλότερη τιμή μέτρου Young υποδηλώνει πως είναι πιο άκαμπτο είναι το υλικό. Μάλιστα όσο πιο κρυσταλλικό είναι τόσο πιο άκαμπτο καθίσταται. Αυτό το φαινόμενο σχετίζεται με το πως διατάσσονται οι αλυσίδες και την πυκνότητα τους.

3.2.3 Χαρακτηρισμός θερμικών ιδιοτήτων

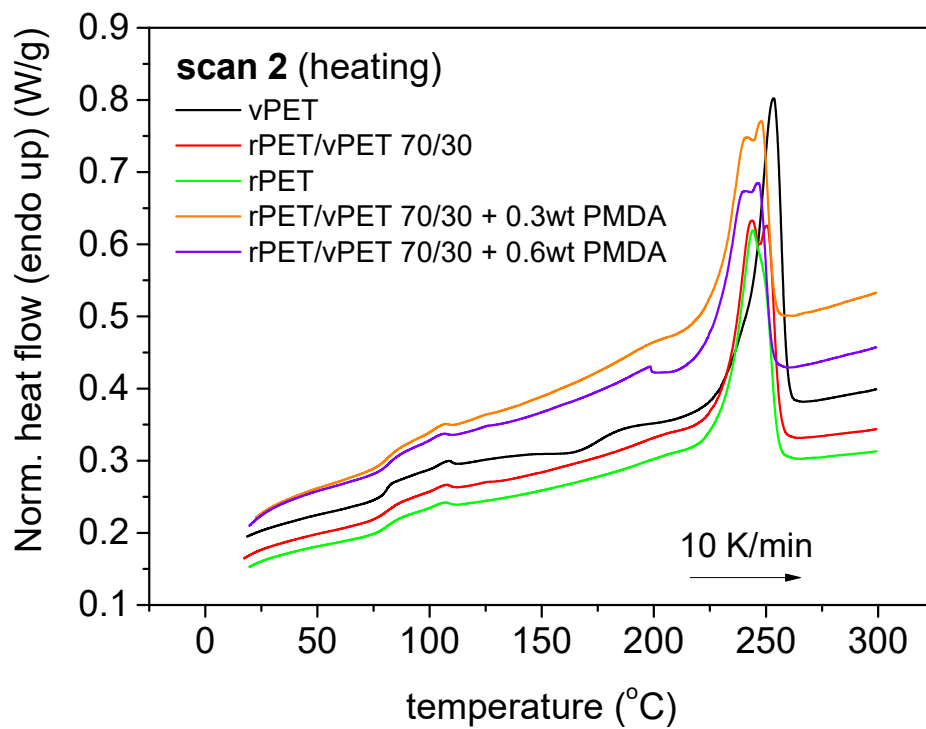
- **Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC)**

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης αποτελεί μία πολύ χρήσιμη τεχνική για την μέτρηση της θερμοκρασίας και της ροής θερμότητας, που σχετίζεται με την θερμοκρασία μετάβασης φάσης των υλικών. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί ως δείγματα το υλικό προς προσδιορισμό καθώς και ένα αδρανές υλικό αναφοράς τα οποία θερμαίνονται/ψύχονται υπό καθορισμένο ρυθμό σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Προκειμένου να διατηρηθεί η ίδια θερμοκρασία ανάμεσα στα 2 υλικά, εφαρμόζεται ροή θερμότητας στο υλικό προς προσδιορισμό. Η ροή θερμότητας καταγράφεται και απεικονίζει τα θερμικά φαινόμενα εντός του δείγματος όπως την υαλώδη μετάπτωση, η τήξη και η κρυστάλλωση. [26]

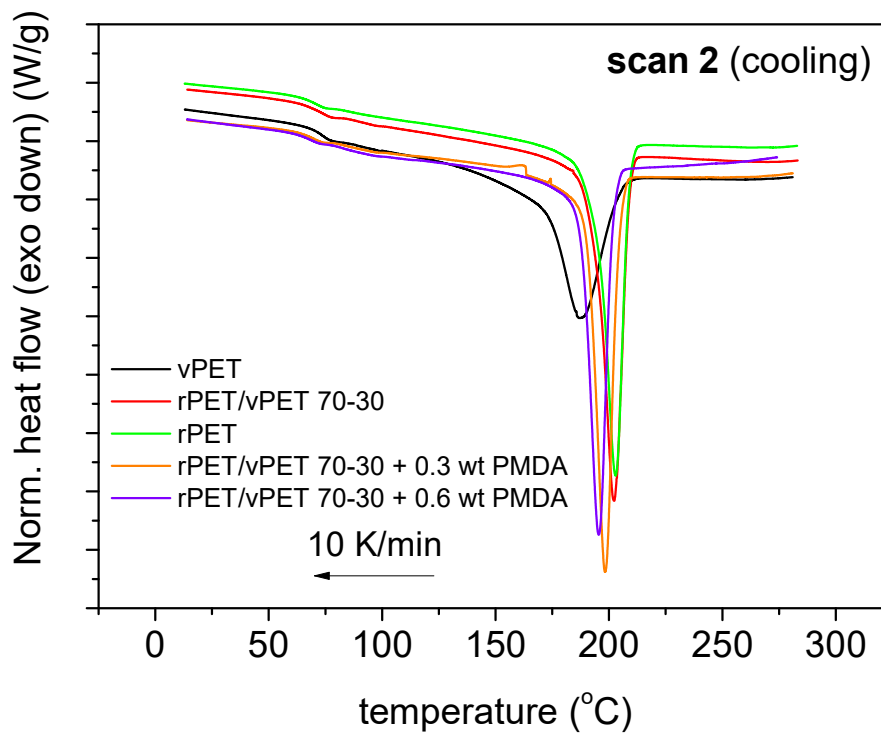
Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι τιμές των θερμοδυναμικών μεγεθών που προέκυψαν από τον δεύτερο κύκλο θέρμανσης των vPET, rPET, του μίγματός τους καθώς και των μιγμάτων που περιείχαν PMDA 0.3 και 0.6%. Πιο συγκεκριμένα: θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c), ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH_c), θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης (T_{cc}), ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης (ΔH_{cc}), ενθαλπία τήξης (ΔH_m) και βαθμός κρυσταλλικότητας (X_c). Ο βαθμός κρυσταλλικότητας προέκυψε από την διαίρεση της ενθαλπίας τήξης με την τιμή της αντίστοιχης ενθαλπίας για το 100% κρυσταλλικό PET που είναι ίση με 140 J/g.

Πίνακας 20: Τιμές μεγεθών που προέκυψαν από τη 2^η σάρωση DSC για τα συγκεκριμένα υλικά

	2 ^η Σάρωση								
	Ψύξη		Θέρμανση						
Υλικά	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_i (°C)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
vPET	187.1	-36.9	108.2	80.7	165.1	-2.50	253.5	36.4	26.0
rPET/vPET 70-30	202.3	-40.0	107.6	80.6	-	-	244.0/ 250.5	37.8	27.0
rPET	202.8	-37.4	106.6	81.5	-	-	244.4	33.0	23.5
rPET/vPET 70-30 + 0.3 wt PMDA	198.2	-41.7	106.3	81.4	-	-	241.1/ 247.8	34.4	24.6
rPET/vPET 70-30 + 0.6 wt PMDA	195.5	-38.7	106.2	81.9	-	-	240.8/ 246.7	30.2	21.6

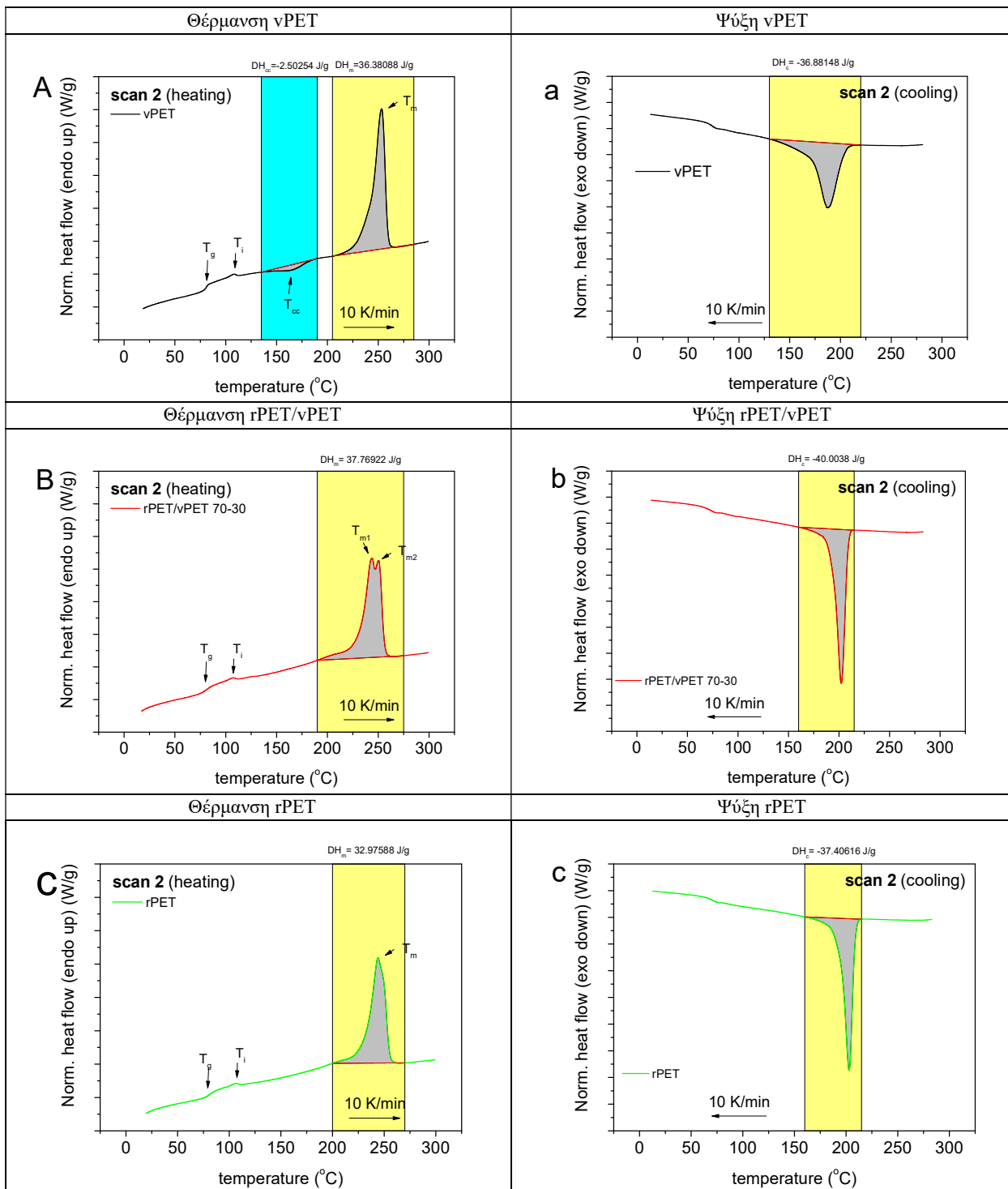


Διάγραμμα 15: Συγκεντρωτικό διάγραμμα DSC κατά τη 2^η σάρωση (θέρμανση)

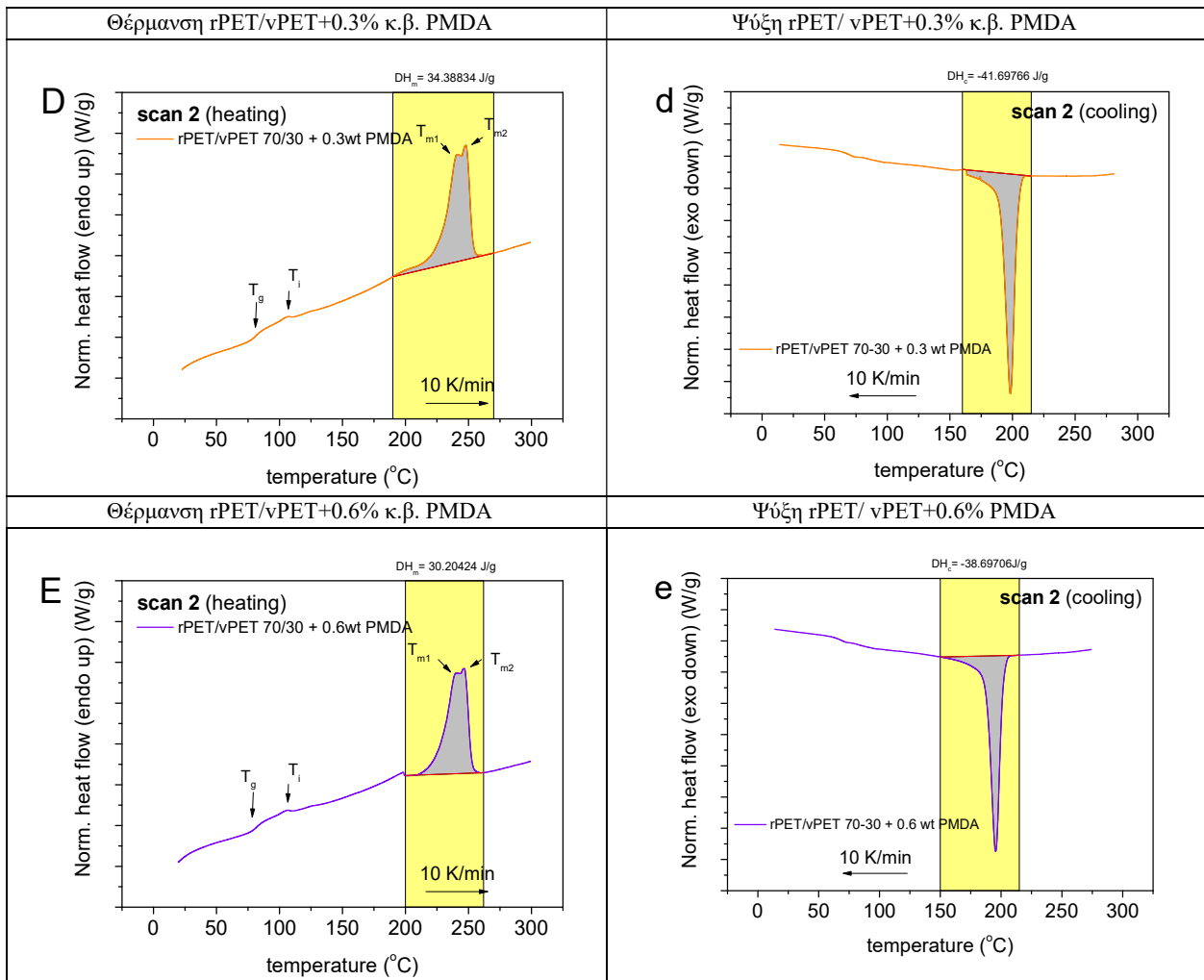


Διάγραμμα 16: Συγκεντρωτικό διάγραμμα DSC κατά τη 2^η σάρωση (ψύξη)

Πίνακας 21: Διαγράμματα DSC για τα υλικά χωρίς PMDA, στα οποία απεικονίζονται οι κορυφές που δίνουν τα μεγέθη T_g , T_i , T_{cc} , T_m , καθώς και οι ΔH_{cc} και ΔH_m που προκύπτουν από τα εμβαδά των αντίστοιχων κορυφών.



Πίνακας 22: Διαγράμματα DSC για τα υλικά με PMDA, στα οποία απεικονίζονται οι κορυφές που δίνουν τα μεγέθη T_g , T_i , T_{cc} , T_m , καθώς και οι ΔH_{cc} και ΔH_m που προκύπτουν από τα εμβαδά των αντίστοιχων κορυφών.



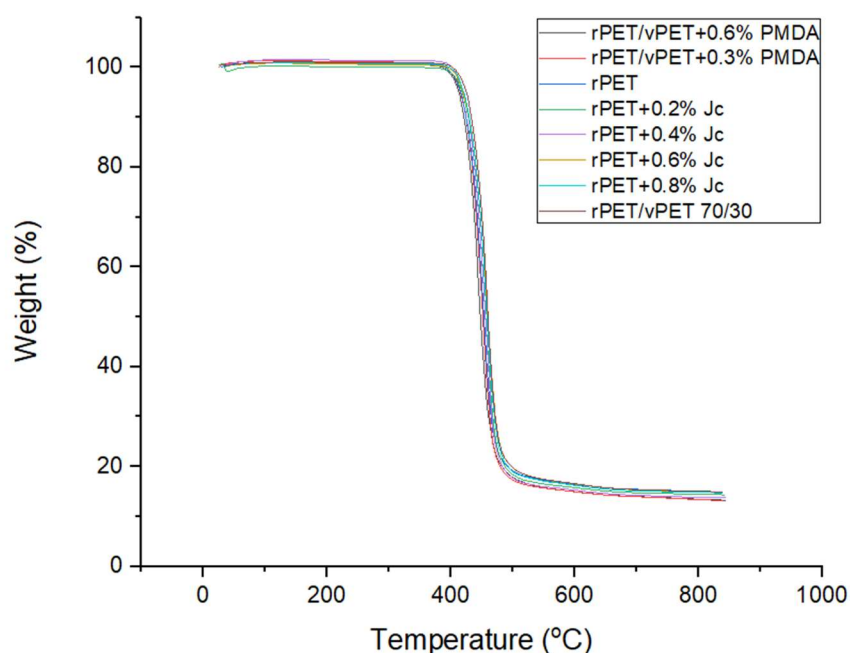
Από τα διαγράμματα DSC και τους σχετικούς πίνακες, προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες:

- Το vPET διαθέτει πιο οξεία κορυφή τήξης από τα υπόλοιπα υλικά ως πιο καθαρό.
- Το PMDA, έχει τη δυνατότητα να επιμηκύνει αλυσίδες και να τις διασταυρώσει. Θεωρητικά, λόγω των διασταυρώσεων αυτών, μειώνεται ο ελεύθερος όγκος και η κινητικότητα του πολυμερούς, αυξάνοντας την T_g . Ωστόσο, από τις τιμές που προέκυψαν, παρατηρείται πως η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης δεν επηρεάζεται σημαντικά από το πρόσθετο PMDA. Υπάρχει μια πολύ μικρή αύξηση της T_g στο μίγμα rPET/vPET με την προσθήκη PMDA και με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου, αλλά δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα από αυτή την μεταβολή.
- Μια μικρή κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης παρατηρείται μόνο για το vPET. Αυτό δείχνει ότι το vPET απαιτεί πιο γρήγορο ρυθμό ψύξης από το rPET προκειμένου να γίνει πιο άμορφο. [27]
- Μικρή μείωση του ποσοστού κρυσταλλικότητας παρατηρείται για τις συστάσεις rPET και rPET/vPET 70-30 + PMDA, γεγονός που αναμένεται να διευκολύνει την επεξεργασία τους μέσω της τεχνολογίας FFF.
- Η σύγκριση των τιμών δείχνει ότι τα δείγματα rPET φθάνουν στο σημείο τήξης τους περίπου στους 244 °C. Το rPET ως υλικό έχει υποστεί μερική υποβάθμιση των θερμικών του ιδιοτήτων, λόγω θερμομηχανικής καταπόνησης.

- Μια διπλή κορυφή τήξης παρατηρείται για rPET/vPET 70-30 και rPET/vPET 70-30 + PMDA, που ενδεχομένως σχετίζεται με την τήξη των πρωτογενών/δευτερογενών κρυσταλλικών φάσεων (lamellae) με διαφορές στην κατανομή του πάχους τους που επιτυγχάνεται κατά την κρυστάλλωση.
- Σε όλα τα υλικά υπάρχει μια μικρή κορυφή στην περιοχή των 106°C (θερμοκρασία κορυφής T_i), η οποία ενδεχομένως σχετίζεται με φαινόμενα γήρανσης ή με την παρουσία ατελών κρυσταλλικών περιοχών.
- Το vPET διαθέτει χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και πιο πεπλατυσμένη καμπύλη.
- Η ταχύτερη κρυστάλλωση του rPET μπορεί να αποδοθεί σε μικρότερες αλυσίδες, που λειτουργούν ως πυρήνες που προάγουν την ανάπτυξη περισσότερων κρυσταλλικών περιοχών για το rPET σε σύγκριση με το πιο οργανωμένο vPET. Επίσης, πιθανοί ρύποι που υπάρχουν στο rPET μπορεί να παίζουν αυτόν τον ρόλο [27].

- **Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis-TGA)**

Για τον προσδιορισμό των θερμικών ιδιοτήτων των παραχθέντων συνθέσεων, πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση με το όργανο NETZSCH STA 449F5. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ανοιχτό χωνευτήρι Al_2O_3 0.3 ml και θερμάνθηκαν από τους 25°C έως 850°C με ρυθμό 20.0°C/min.



Διάγραμμα 17: Γράφημα TGA για τα διάφορα υλικά (25-850°C, 20.0°C/min)

Από το διάγραμμα 17 δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφοροποίηση της θερμικής αποικοδόμησης των συνθέσεων και η καμπύλη κάθε υλικού έχει σχεδόν ίδια συμπεριφορά αποικοδόμησης.

3.3 Τεστ εκτυπωσιμότητας

Το τεστ εκτυπωσιμότητας επιτρέπει την αξιολόγηση του τελικού νήματος μέσω εκτύπωσης με την τεχνική FFF (Fused Filament Fabrication).

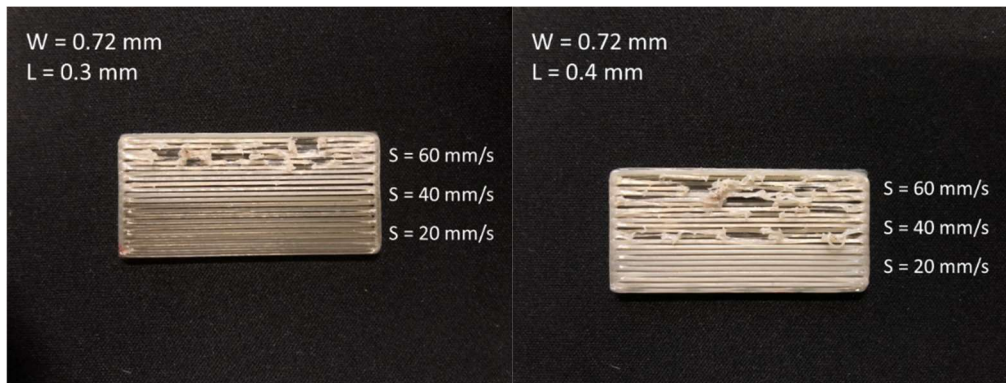
Για την προεργασία των δειγμάτων PET που προορίζονται για printability test, χρειάζεται ξήρανση τουλάχιστον 24h σε θερμοκρασία 85°C και για 2h στους 110 °C. Επίσης, τα νήματα που προσδιορίζονται πρέπει να διαθέτουν σταθερότητα διαμέτρου προκειμένου να εκτυπωθούν. Από όλες τις συνθέσεις που δοκιμάστηκαν, η μόνη που παρουσίαζε αυτή την ιδιότητα ήταν το μίγμα που περιείχε 0.6% PMDA σε rPET/vPET 70/30.

Πραγματοποιήθηκε προκαταρκτική αξιολόγηση της εκτυπωσιμότητας για το μείγμα rPET/vPET σε αναλογία 70/30 + 0.6 % κ.β. PMDA που χρησιμοποιήθηκε ως επιμηκυντής αλυσίδας και παρουσίασε σταθερή διάμετρο νήματος εντός του στοχευόμενου εύρους. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη παράχθηκαν με έναν τρισδιάστατο εκτυπωτή Prusa i3 MK3S+ FFF σύστημα εξοπλισμένο με ένα θερμό άκρο E3D V6 και χαλύβδινο ακροφύσιο διαμέτρου 0.6 mm. Πριν από κάθε δοκιμή πραγματοποιήθηκε ακριβής ισοστάθμιση και βαθμονόμηση του συστήματος FFF και των ρυθμίσεων του πρώτου στρώματος και όλα τα δείγματα εκτυπώθηκαν στην ίδια θέση XY για να αποφευχθεί η μεταβλητότητα της διαβάθμισης. Προκειμένου να εκτιμηθεί ποιοτικά ή ροή του υλικού μέσω ακροφυσίου διαμέτρου 0.6mm (Diameter Nozzle, DN) έγινε μια αρχική αξιολόγηση της δυνατότητας εκβολής σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας εκτύπωσης. Σε θερμοκρασία ακροφυσίου 270°C, επιτεύχθηκε σταθερή ροή εξώθησης η οποία επιλέχθηκε για τα επόμενα βήματα των δοκιμών εκτύπωσης. Όσο για το πλάτος εκβολής, επιλέγεται συνήθως ως ποσοστό της διαμέτρου του ακροφυσίου και συνήθως βρίσκεται στο εύρος 1.2 – 1.5 x DN. Για την παρούσα έρευνα, το πλάτος αυτό ορίστηκε ως 1.2 x DN, δηλαδή 0,72 mm. Διερευνήθηκαν δύο τιμές ύψους στρώματος (0.3 και 0.4 mm) και τρεις ταχύτητες εκτύπωσης (20, 40, 60 mm/s), διατηρώντας σταθερές όλες τις παραμέτρους και τις συνθήκες της διεργασίας. Για να διευκολυνθεί η πρόσφυση των δοκιμών, χρησιμοποιήθηκε ως επιφάνεια εκτύπωσης ένα φύλλο ελατού χάλυβα διπλής όψης με υφή PEI με επικάλυψη σκόνης και η θερμοκρασία στρώματος (bed temperature) διατηρήθηκε στους 100°C κατά τη διάρκεια κάθε δοκιμής.

Πίνακας 23: Συνθήκες πλάτους εκβολής, ύψους στρώσης και ταχύτητας εκτύπωσης που πραγματοποιήθηκαν στο printability test του vPET/rPET 30/70 + CE2 0.6%

Πλάτος εκβολής, W (mm)	Ύψος στρώσης, L (mm)	Ταχύτητα εκτύπωσης, S (mm/s)
0.72	0.3	20
		40
	0.4	60



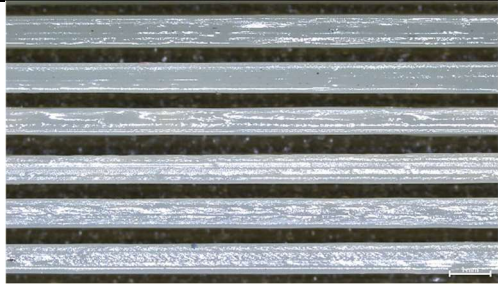



Όπως φαίνεται στην εικόνα 22, τα δοκίμια εκτυπώθηκαν σε ένα ομοιόμορφο ευθυγραμμισμένο μοτίβο, όντας ομαδοποιημένα σε δύο τύπους δοκιμών για την κάθε τιμή του ύψους στρώσης, αποτελούμενα από μεμονωμένες μονοδιάστατες στοίβες νημάτων που είναι ομαδοποιημένες σε 3 ζώνες ταχυτήτων εκτύπωσης.



Εικόνα 22: Ενδεικτικές εικόνες των δειγμάτων που παρήχθησαν για την αξιολόγηση της δυνατότητας εκτύπωσής τους. Το εκάστοτε δείγμα διαθέτει 3 ζώνες ταχυτήτων εκτύπωσης για κάθε συνδυασμό του W και του L.

Η επίδραση των παραμέτρων εκτύπωσης στη σταθερότητα των εναποτιθέμενων νημάτων διερευνήθηκε από την άποψη της ακρίβειας των διαστάσεων και της μορφολογίας της επιφάνειας. Πραγματοποιήθηκε ποιοτική επιθεώρηση του ανώτερου στρώματος του δείγματος με τη χρήση ψηφιακού μικροσκοπίου Emspira 3, Leica Microsystems για την αξιολόγηση της μορφολογίας της επιφάνειας και της σταθερότητας της εναπόθεσης των νημάτων που παρήχθησαν υπό διαφορετικούς συνδυασμούς παραμέτρων εκτύπωσης.

Πίνακας 24: Ενδεικτικές εικόνες της μορφολογίας των νημάτων που λαμβάνονται από διαφορετικούς συνδυασμούς παραμέτρων της διεργασίας FFF (η κλίμακα ισούται με 1 mm)

	Ύψος στρώματος = 0.3 mm	Ύψος στρώματος = 0.4 mm
Ταχύτητα εκτύπωσης = 20 mm/s		
Ταχύτητα εκτύπωσης = 40 mm/s		
Ταχύτητα εκτύπωσης = 60 mm/s		

Με βάση την οπτική αξιολόγηση, προέκυψε το πιο υποσχόμενο σύνολο παραμέτρων για τον συνδυασμό:

- $L = 0,3 \text{ mm}$, $W = 0,72 \text{ mm}$, $S = 20 \text{ mm/s}$

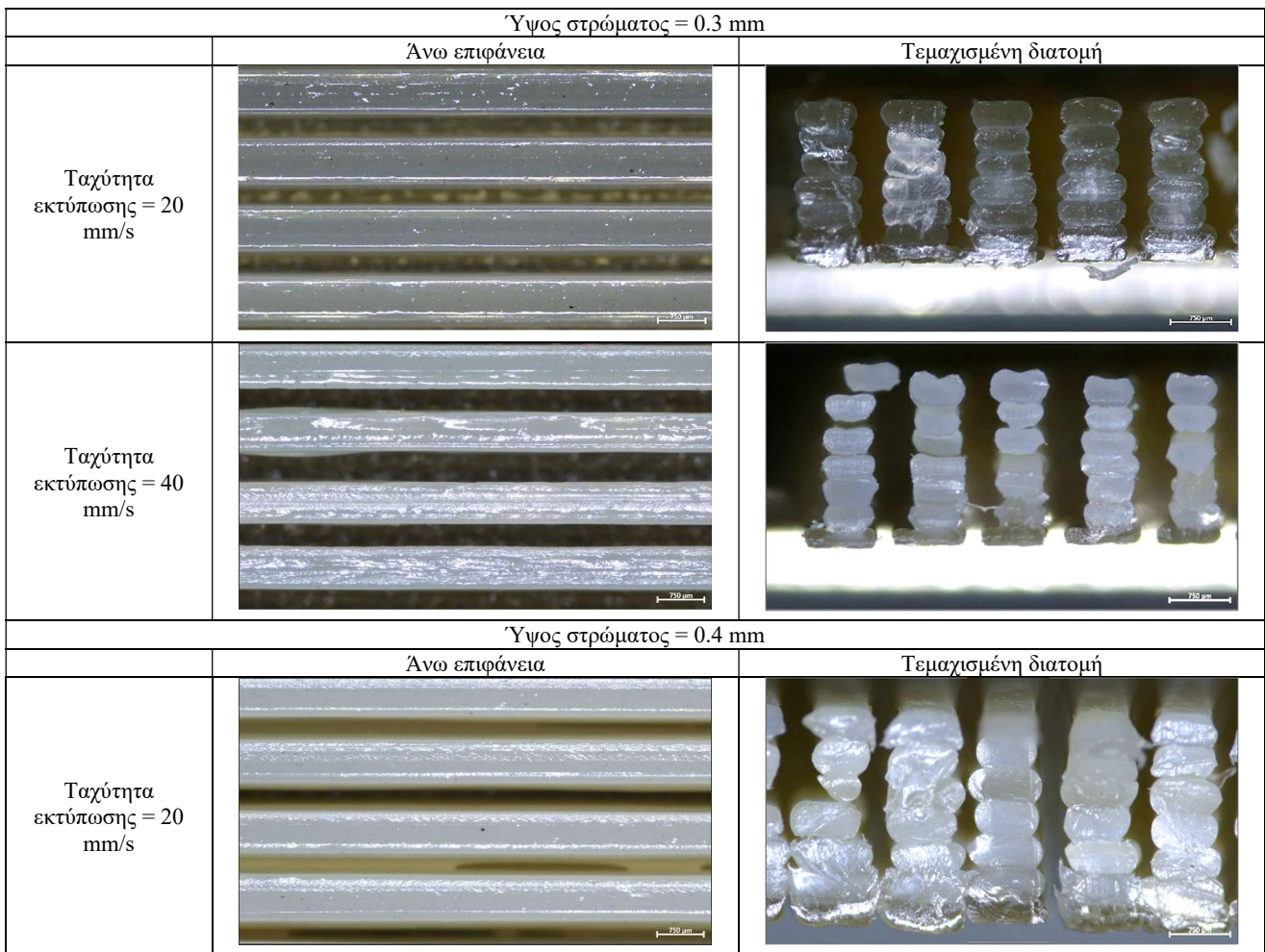
Υπό τις προαναφερθείσες συνθήκες εκτύπωσης, διατηρήθηκε η οπτική διαύγεια των παραγόμενων νημάτων, ενώ για όλους τους άλλους συνδυασμούς, τα παραγόμενα νήματα ήταν αδιαφανή με περιορισμένη διαπερατότητα φωτός, ένδειξη υψηλότερου ποσοστού κρυσταλλικότητας. Συμπεραίνεται έτσι ότι υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ των εξεταζόμενων παραμέτρων εκτύπωσης με την κινητική της κρυστάλλωσης, καθώς συγκεκριμένοι συνδυασμοί μπορούν να ευνοήσουν ή να εμποδίσουν την κρυστάλλωση και έτσι να επηρεάσουν τις τελικές ιδιότητες του τρισδιάστατα εκτυπωμένου αντικειμένου. Η επίδραση αυτή μπορεί να αποδοθεί στις αυξημένες διατμητικές τάσεις που επιβάλλονται στην εκβολή του νήματος με την αύξηση της ογκομετρικής ροής, η οποία είναι ευθέως ανάλογη της επιφάνειας διατομής του νήματος και της ταχύτητας εκτύπωσης. Σε αυτό το πλαίσιο, υψηλότερη ογκομετρική ροή επιτυγχάνεται για τις ίδιες τιμές L και W όταν αυξάνεται το S , και αντίστοιχα για τις ίδιες τιμές S και W όταν αυξάνεται το L . Στην τελευταία περίπτωση, η αύξηση της τιμής L σημαίνει επίσης αύξηση της διατομής του νήματος και του συνολικού όγκου του υλικού. Επομένως αναμένεται να επηρεάσει το χρόνο ψύξης του νήματος, αφού, ο μεγαλύτερος όγκος υλικού απαιτεί περισσότερο χρόνο για να κρυώσει και τα πολλαπλά περάσματα ακροφυσίου για τα επόμενα στρώματα μπορεί να διευκολύνουν την κρυστάλλωση. Αυτές οι εκτιμήσεις θα διερευνηθούν περαιτέρω στο πλαίσιο μελλοντικής έρευνας.

Τα ακόλουθα σύνολα παραμέτρων παρήγαγαν επίσης συνεχή εκβολή ινών, αν και διέθεταν μεγαλύτερη αδιαφάνεια/κρυσταλλικότητα:

- $L = 0,3 \text{ mm}$, $W = 0,72 \text{ mm}$, $S = 40 \text{ mm/s}$
- $L = 0,4 \text{ mm}$, $W = 0,72 \text{ mm}$, $S = 20 \text{ mm/s}$

Για το παραπάνω σύνολο τριών παραμέτρων, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω αξιολόγηση σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, για την παρατήρηση των διατομών των νημάτων, που προέκυψαν από την κατακόρυφη κοπή των δοκιμίων όπως φαίνεται στον πίνακα 25.

Πίνακας 25: Περαιτέρω επιθεώρηση της άνω επιφάνειας και της τεμαχισμένης διατομής των πιο υποσχόμενων συνόλων παραμέτρων εκτύπωσης (γραμμική κλίμακας ίση με 750 μm)



Πίνακας 26: Τιμές μέσης διαμέτρου και τυπικής απόκλισης για τις πιο υποσχόμενες παραμέτρους εκτύπωσης στις κατακόρυφες τομές.

Ύψος στρώματος = 0.3 mm		
Ταχύτητα εκτύπωσης (mm/s)	Μέση διάμετρος (mm)	Τυπική απόκλιση (mm)
20	0.7272	0.0700
40	0.6121	0.0470
Ύψος στρώματος = 0.4 mm		
	Μέση διάμετρος (mm)	Τυπική απόκλιση (mm)
20	0.8457	0.0636

Οι τιμές του πίνακα 26 προέκυψαν από εικόνες του παραρτήματος όπου ήταν δυνατή η μέτρηση της μέσης διαμέτρου των κατακόρυφων τομών.

4. Συμπεράσματα

Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε ότι η το αρχικό υλικό που προέκυψε από την εκβολή των νιφάδων rPET ήταν εμφανώς υποβαθμισμένο και δεν μπορούσε να ικανοποιήσει τους στόχους της εργασίας αυτούσιο.

Με την προσθήκη του επιμηκυντή αλυσίδας Joncryl® ADR 4468 σε κόκκους rPET, παρατηρήθηκε κάποια αναβάθμιση όμως δεν ήταν σε ικανοποιητικό βαθμό και έδινε ασαφή αποτελέσματα λόγω μεταβλητότητας. Πιθανόν να οφείλεται σε μερική και μη πλήρη αντίδραση του προσθετού. Έτσι, δεν θα έχει προλάβει να αντιδράσει πλήρως και να επιμηκύνει τις αλυσίδες που του αναλογούν. Επίσης, ο χρόνος παραμονής στον εκβολέα δίνει τις συνθήκες δράσης του προσθετού. Επομένως η αύξηση αυτού θα βοηθήσει να αντιδράσει αποτελεσματικά. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με λιγότερες στροφές στον εκβολέα αλλά σε μεγαλύτερο εκβολέα, με μεγαλύτερο μήκος, ώστε να έχει μεγαλύτερη διαδρομή να διανύσει το μίγμα εντός του εκβολέα. Συνεπώς χρειάζεται να μελετηθούν περαιτέρω οι παράμετροι που επηρεάζουν το συγκεκριμένο πρόσθετο κατά την εξώθηση με ταυτόχρονη αντίδραση.

Το PMDA από την άλλη, δοκιμάστηκε σε μίγμα rPET/vPET 70/30 και για τον ίδιο χρόνο παραμονής στον εκβολέα έδωσε καλύτερα ρεολογικά αποτελέσματα που είχαν λογική συμπεριφορά και επαναληψιμότητα. Επίσης, στις μηχανικές του ιδιότητες, όσα υλικά το περιείχαν ήταν σαφώς πιο αναβαθμισμένα από το αρχικό υλικό. Από όλες τις συγκεντρώσεις που δοκιμάστηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν όταν το υλικό περιείχε 0.6% PMDA, με ιδιότητες που έφτασαν σε σημείο μάλιστα να ξεπερνούν και τις αντίστοιχες τιμές του καθαρού πολυμερούς και ήταν το μόνο υλικό κατάφερε να δώσει νήμα σταθερής διαμέτρου κατάλληλο για εκτύπωση. Η αντοχή σε εφελκυσμο ξεπέρασε κατά 5% την τιμή του rPET και το μέτρο Young αυξήθηκε κατά 12.4% από το αρχικό υλικό. Και στα 2 μεγέθη το μίγμα με 0.6% ξεπέρασε τις τιμές του καθαρού PET.

Όσο για τις θερμικές ιδιότητες, στην δοκιμή TGA που πραγματοποιήθηκε δεν προέκυψε κάποια σημαντική διαφορά στις τιμές, ούτε στον μηχανισμό αποικοδόμησης.

Από το DSC προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης δεν επηρεάζεται σημαντικά από το πρόσθετο PMDA.
- Τα δείγματα rPET φθάνουν στο σημείο τήξης τους περίπου στους 244 °C λόγω υποβάθμισης.
- Μια διπλή κορυφή τήξης παρατηρείται για rPET/vPET 70-30 και rPET/vPET 70-30 + PMDA, που ενδεχομένως σχετίζεται με την τήξη των πρωτογενών/δευτερογενών κρυσταλλικών φάσεων με διαφορές στην κατανομή του πάχους τους που επιτυγχάνεται κατά την κρυστάλλωση.
- Υπάρχει μέτρια μείωση της κρυσταλλικότητας στα σκευάσματα με πρόσθετα, σε σχέση με το vPET.
- Μια μικρή κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης παρατηρείται μόνο για το vPET. Αυτό δείχνει ότι το vPET απαιτεί πιο γρήγορο ρυθμό ψύξης από το rPET προκειμένου να γίνει πιο άμορφο.
- Το vPET διαθέτει χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης και πιο πεπλατυσμένη καμπύλη.
- Η ταχύτερη κρυστάλλωση του rPET μπορεί να αποδοθεί σε μικρότερες αλυσίδες, που λειτουργούν ως πυρήνες που προάγουν την ανάπτυξη περισσότερων κρυσταλλικών

περιοχών για το rPET σε σύγκριση με το πιο οργανωμένο vPET και πιθανοί ρόλοι που υπάρχουν στο rPET μπορεί να παίξουν αυτόν τον ρόλο.

Αναφορικά με την εκτέλεση του τεστ εκτυπωσιμότητας, εκτυπώθηκαν δοκίμια με διαφορετικές ταχύτητες εκτύπωσης και διαφορετικό ύψος στρώσεων, όπου με βάση την επιθεώρηση μέσω οπτικής μικροσκοπίας, παρατηρήθηκε σημαντική επίδραση των παραμέτρων της διεργασίας στην κρυσταλλικότητα του υλικού.

Τα ακόλουθα σύνολα παραμέτρων παράγααν συνεχή εκβολή ινών:

- $L = 0,3 \text{ mm}$, $W = 0,72 \text{ mm}$, $S = 20 \text{ mm/s}$ (πιο υποσχόμενη)
- $L = 0,3 \text{ mm}$, $W = 0,72 \text{ mm}$, $S = 40 \text{ mm/s}$ (αδιαφανές/υψηλότερη κρυσταλλικότητα)
- $L = 0,4 \text{ mm}$, $W = 0,72 \text{ mm}$, $S = 20 \text{ mm/s}$ (αδιαφανής/υψηλότερη κρυσταλλικότητα)

Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στις αυξημένες διαμητικές τάσεις που επιβάλλονται στην εκβολή του νήματος με την αύξηση της ογκομετρικής ροής, η οποία είναι ανάλογη της επιφάνειας διατομής του νήματος και της ταχύτητας εκτύπωσης.

Επομένως, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση της συσχέτισης των παραμέτρων της διεργασίας FFF και του % ποσοστού κρυσταλλικότητας, ώστε να δοθεί εικόνα των υποκείμενων φυσικών φαινομένων, με τη βοήθεια της θερμικής ανάλυσης.

Μελλοντικοί στόχοι της συγκεκριμένης μελέτης είναι η δοκιμή του Joncryl®ADR 4468 σε διαφορετικό εκβολέα με μεγαλύτερο μήκος barrel. Θα μπορούσε να δοκιμαστεί επίσης σε μίγματα rPET/vPET, διαφορετικής αναλογίας, στα κατάλληλα ποσοστά.

Όσο για το PMDA, θα μπορούσε να δοκιμαστεί και σε σκέτο rPET, καθώς και σε μίγματα rPET/vPET διαφορετικών ποσοστών.

Τέλος, εύρεση και δοκιμή νέων πρόσθετων με παρόμοιες ιδιότητες αποτελεί επίσης έναν μελλοντικό στόχο, προκειμένου να παραχθεί νήμα κατάλληλο για εφαρμογές τρισδιάστατης εκτύπωσης.

5. Βιβλιογραφία

- [1] Χατζηχρηστίδης, Ν., Πιτσικάλης, Μ., Ιατρού, Ε., Σημειώσεις του μαθήματος “ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ-Πολυμερή”, Αθήνα (2008).
- [2] Yao, Z., Seong, H. J., & Jang, Y. (2022). Environmental toxicity and decomposition of polyethylene. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 242, 113933. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113933>.
- [3] Celik, Y., Shamsuyeva, M., & Endres, H. (2022). Thermal and Mechanical Properties of the Recycled and Virgin PET—Part I. *Polymers*, 14(7), 1326. <https://doi.org/10.3390/polym14071326>.
- [4] <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic>.
- [5] Xin, J., Zhang, Q., Wong, M. C., Huang, R., Jaffery, Q. Z., Yan, D., Zhou, Q., Xu, J., & Lu, X. (2021). Progress in the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. *Journal of Environmental Management*, 296, 113267. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113267>.
- [6] <https://www.petcore-europe.org/news-events/409-pet-market-in-europe-state-of-play-2022.html>.
- [7] Sharifian, S., & Asasian-Kolur, N. (2022). Polyethylene terephthalate (PET) waste to carbon materials: Theory, methods and applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 163, 105496. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105496>.
- [8] Barnard, E., Arias, J. J. R., & Thielemans, W. (2021). Chemolytic depolymerisation of PET: a review. *Green Chemistry*, 23(11), 3765–3789. <https://doi.org/10.1039/d1gc00887k>.
- [9] Seibert, M. B., Capote, G. A. M., Gruber, M., Volk, W., & Osswald, T. A. (2022). Manufacturing of a PET Filament from Recycled Material for Material Extrusion (MEX). *Recycling*, 7(5), 69. <https://doi.org/10.3390/recycling7050069>.
- [10] Lewandowski, A., & Wilczyński, K. (2022). Modeling of twin screw extrusion of polymeric materials. *Polymers*, 14(2), 274. <https://doi.org/10.3390/polym14020274>.
- [11] <http://data.europa.eu/eli/dir/2019/904/oj>.
- [12] Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J. H., Abu-Omar, M. M., Scott, S. L., & Suh, S. (2020). Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(9), 3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssu.2020.01234>.
- [13] Benyathiar, P., Kumar, P., Carpenter, G. S., Brace, J. G., & Mishra, D. K. (2022). Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage industry: A review. *Polymers*, 14(12), 2366. <https://doi.org/10.3390/polym14122366>.
- [14] <https://gcms.labrulez.com/paper/2905>.
- [15] Standau, T., Nofar, M., Dörr, D., Ruckdäschel, H., & Altstädt, V. (2021). A Review on Multifunctional Epoxy-Based Joncryl® ADR Chain Extended Thermoplastics. *Polymer Reviews*, 62(2), 296–350. <https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1918710>.
- [16] <https://dianhydrides.com/dianhydrides/pmda/>.
- [17] Alzahrani, M., Alhumade, H., Simon, L. C., Yetilmezsoy, K., Madhuranthakam, C. M. R., & Elkamel, A. (2023). Additive manufacture of recycled Poly(Ethylene terephthalate) using pyromellitic dianhydride targeted for FDM 3D-Printing applications. *Sustainability*.

- [18] Dimonie, D., Socoteanu, R., Pop, S., Fierascu, I., Fierascu, R. C., Petrea, C., Zaharia, C., & Petrache, M. (2012). Overview on mechanical recycling by chain extension of POSTC-PET bottles. In InTech eBooks. <https://doi.org/10.5772/31841>.
- [19] <https://www.xometry.com/resources/3d-printing/pet-3d-printing-filament/>.
- [20] <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-petg>.
- [21] <https://www.bcn3d.com/introduction-fff-3d-printing-technology-additive-manufacturing-basics/>.
- [22] <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-7600>.
- [23] <https://www.eprotec-extrusion.com/melt-x-function>.
- [24] <https://www.xplore-together.com/products/injection-moulder-12-ml>.
- [25] <https://www.essentracomponents.com/en-us/news/manufacturing/injection-molding/what-is-plastic-injection-molding-and-how-does-it-work>.
- [26] Gu, B., & Burgess, D. J. (2014). Polymeric materials in drug delivery. In Elsevier eBooks (pp. 333–349). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-396983-5.00021-1>.
- [27] https://www.researchgate.net/publication/372111902_A_Comparative_Study_on_Crystallisation_for_Virgin_and_Recycled_Polyethylene_Terephthalate_PET_Multiscale_Effects_on_Physico-Mechanical_Properties.
- [28] https://www.ivv.fraunhofer.de/content/dam/ivv/en/documents/Forschungsfelder/Produktsicherheit-und-analytik/Maximum_concentrations_of_limonene.pdf.

5. Παράρτημα

5.1 Πίνακες

Πίνακας 27: Τιμές αντοχής σε εφελκυσμό των δοκιμίων

	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)						
Δοκίμιο	vPET	B(7030)	b_0.3%PMDA	b_0.6%PMDA	rPET	R_0.2%JC	R_0.6%JC
1	57.23	57.31	58.75	62.09	58.27	57.57	58.45
2	55.00	58.35	59.07	59.93	59.87	57.39	58.54
3	60.76	58.68	54.83	59.62	52.34	57.73	53.17
4	55.68	58.29	57.47	56.81	58.33	57.96	58.91
5	58.33	57.40	57.40	62.32	55.76	57.29	57.98
Μέσος όρος	57.400	58.004	57.502	60.150	56.912	57.587	57.406
Τυπική απόκλιση	2.045	0.54850	1.49349	1.99760	2.63785	0.24037	2.14087

Πίνακας 28: Παραμόρφωση % στο σημείο θραύσης

	Παραμόρφωση % στο σημείο θραύσης						
Δοκίμιο	vPET	B(7030)	b_0.3%PMDA	b_0.6%PMDA	rPET	R_0.2%JC	R_0.6%JC
1	10.44	25.09	27.09	25.06	25.79	29.59	20.93
2	12.24	26.46	22.26	28.72	26.13	19.50	20.46
3	9.08	25.16	22.40	16.40	25.23	27.29	20.60
4	15.64	19.60	23.13	20.23	29.22	23.23	22.93
5	28.52	21.53	21.16	25.73	20.16	20.66	21.43
Μέσος όρος	15.183	23.568	23.208	23.228	25.306	24.054	21.270
Τυπική απόκλιση	7.023	2.574	2.041	4.368	2.922	3.848	0.894

Πίνακας 29: Τιμές παραμόρφωσης (%) στη μέγιστη φόρτιση των δοκιμίων

	Παραμόρφωση (%) στη μέγιστη φόρτιση						
Δοκίμιο	vPET	B(7030)	b_0.3%PMDA	b_0.6%PMDA	rPET	R_0.2%JC	R_0.6%JC
1	6.71	6.31	6.58	6.77	6.53	7.33	6.86
2	6.05	6.68	6.73	6.63	6.88	6.71	6.79
3	6.01	6.76	6.20	6.11	6.08	7.13	6.45
4	6.26	6.41	6.83	6.10	6.66	7.24	6.94
5	6.48	6.31	6.89	6.48	6.41	6.63	6.63
Μέσος όρος	6.301	6.494	6.645	6.416	6.511	7.007	6.735
Τυπική απόκλιση	0.264	0.18893	0.24874	0.27205	0.26645	0.28460	0.17680

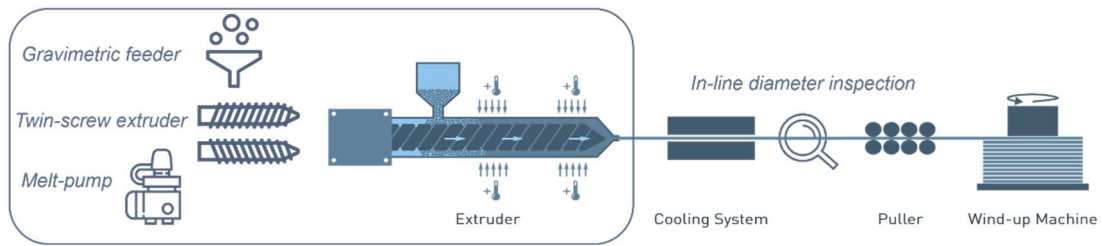
Πίνακας 30: Συγκενρωτικές τιμές πίεσεως στο σημείο θραύσης

Δοκίμιο	Πίεση στο σημείο θραύσης (MPa)						
	vPET	B(7030)	b_0.3%PMDA	b_0.6%PMDA	rPET	R_0.2%JC	R_0.6%JC
1	8.23	29.58	31.90	38.78	29.39	30.52	34.88
2	29.40	30.24	30.95	34.75	30.93	31.59	33.20
3	35.41	29.13	28.25	36.25	23.79	31.94	28.48
4	27.93	28.63	31.81	33.49	29.82	31.66	32.83
5	29.86	29.64	32.03	40.02	28.86	32.38	32.63
Μέσος όρος	26.163	29.442	30.985	36.654	28.556	31.615	32.401
Τυπική απόκλιση	9.321	0.537	1.419	2.436	2.478	0.616	2.116

Πίνακας 31: Συγκενρωτικές τιμές μέτρου Young

Δοκίμιο	Μέτρο Young (MPa)						
	vPET	B(7030)	b_0.3%PMDA	b_0.6%PMDA	rPET	R_0.2%JC	R_0.6%JC
1	20.59	20.11	20.21	22.46	19.49	19.29	19.49
2	19.56	20.04	20.32	21.01	20.02	18.67	20.30
3	21.60	20.19	19.82	22.63	18.47	19.01	18.26
4	19.64	19.93	20.11	21.69	19.75	19.54	20.69
5	20.07	19.78	20.05	22.42	18.97	19.60	19.90
Μέσος όρος	20.292	20.010	20.101	22.040	19.340	19.221	19.729
Τυπική απόκλιση	0.748	0.142	0.167	0.609	0.555	0.344	0.835

5.2 Εικόνες



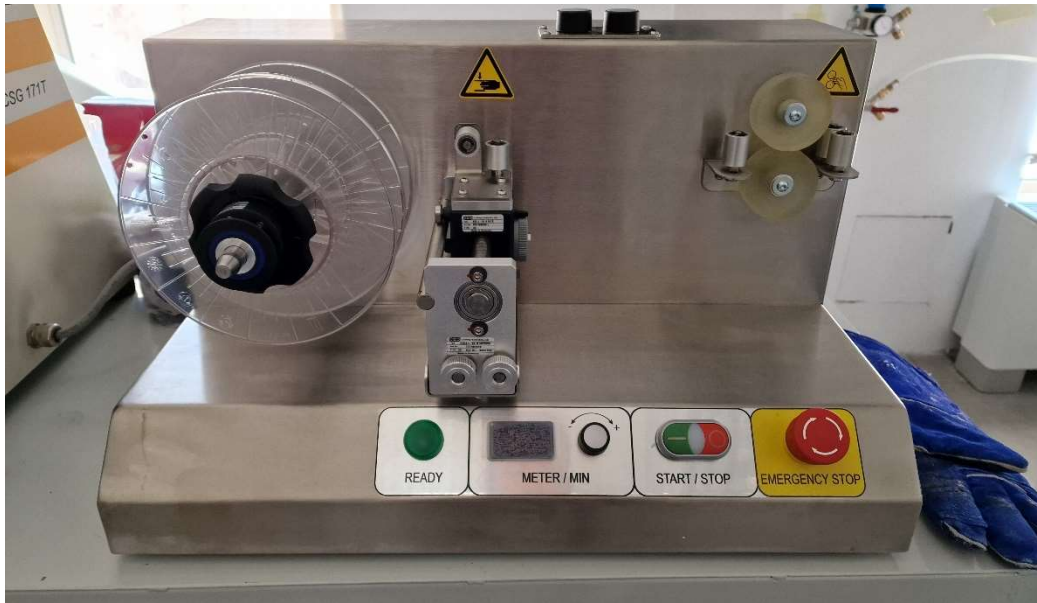
Εικόνα 23: Γραμμή παραγωγής νήματος πολυμερούς



Εικόνα 24: Καταγραφικό όργανο διαμέτρου νήματος με χρήση λέιζερ, ODAC TRIO three axial laser



Εικόνα 25: Μπάνιο με νερό ώστε να ψύχεται το νήμα



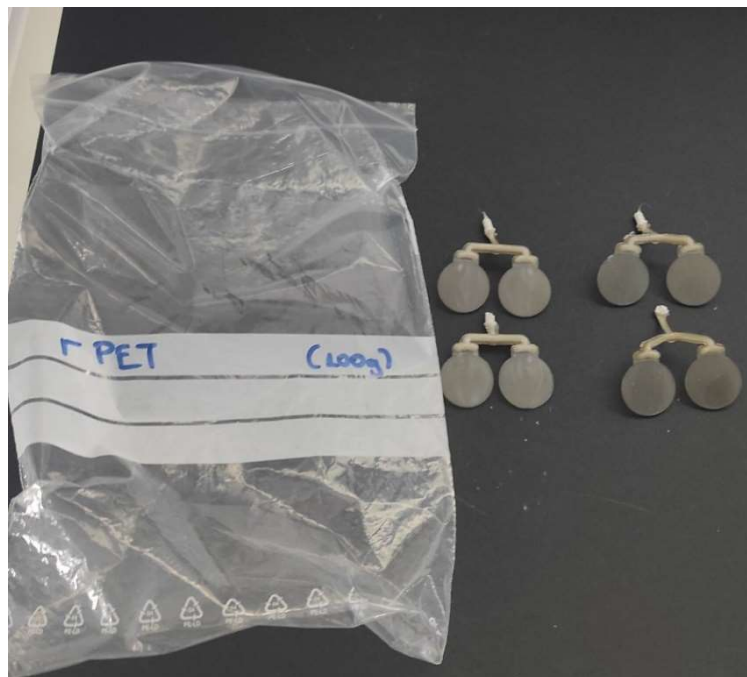
Εικόνα 26: Μηχανή που τυλίγει το νήμα σε καρούλι



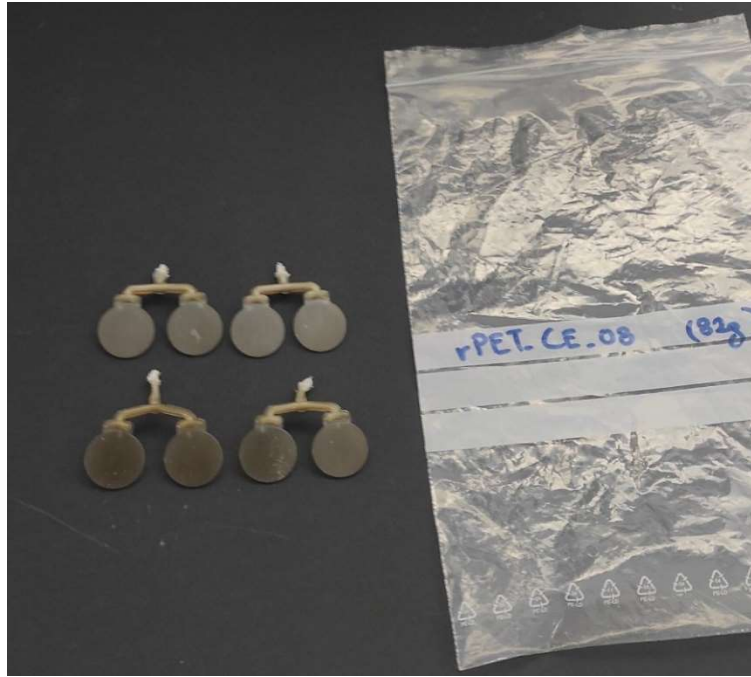
Εικόνα 27: Φούρνος ξήρανσης υλικών



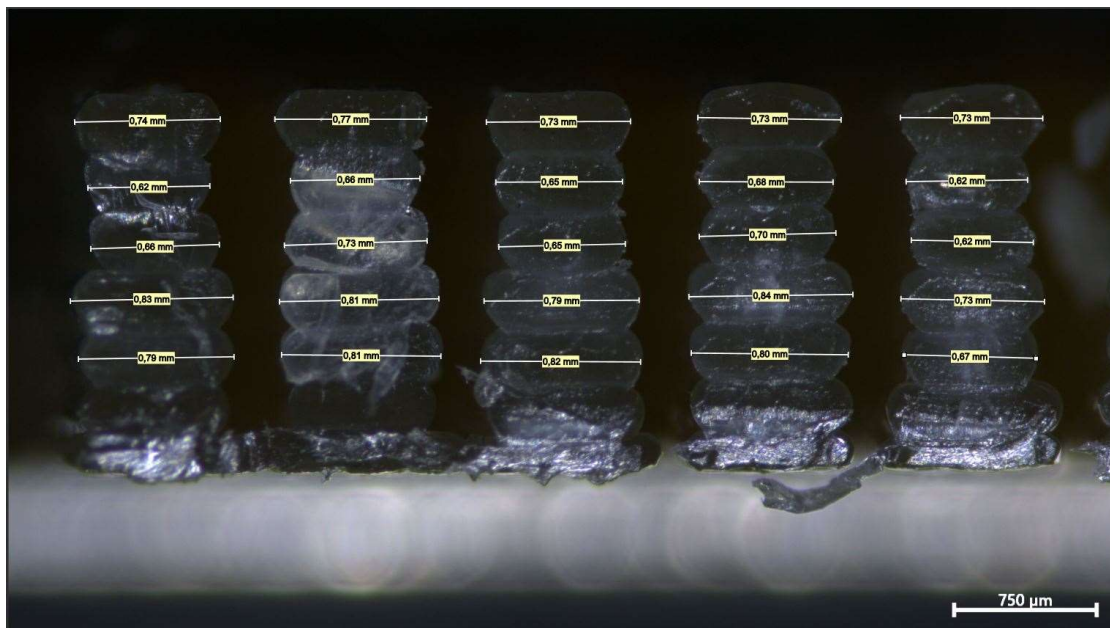
Εικόνα 28: Εσωτερικό τμήμα μεταλλικών καλουπιών για χύτευση μέσω έγχυσης. Για δοκίμια dog-bone χρησιμοποιούνται 2 ίδια τμήματα σαν αυτό που απεικονίζεται αριστερά. Για στρογγυλά δοκίμια χρησιμοποιούνται 2 ίδια τμήματα σαν το δεξιά



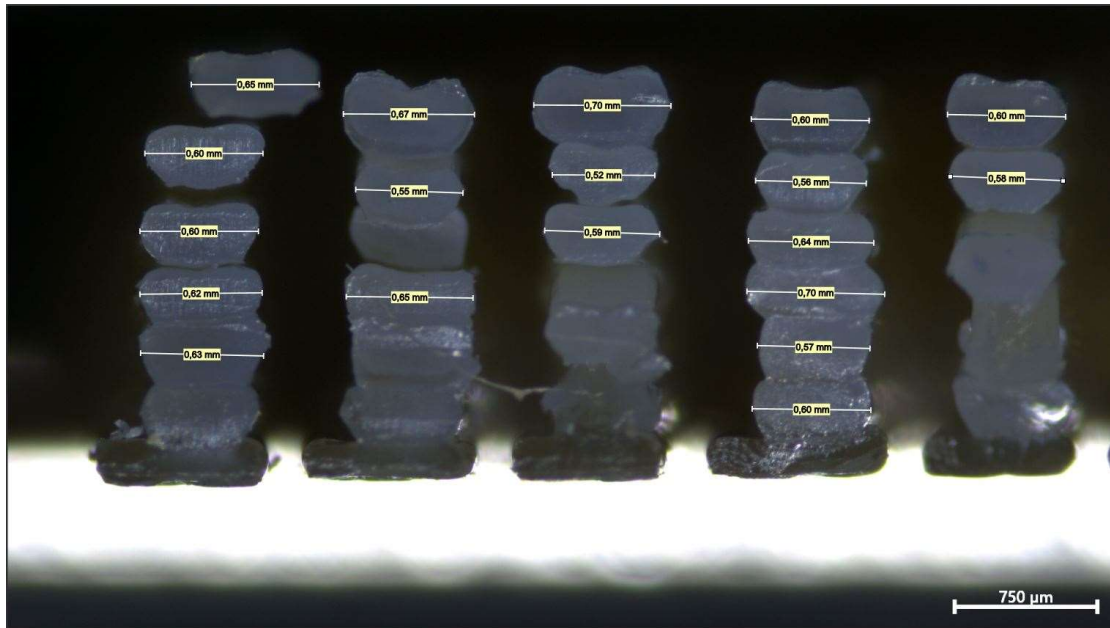
Εικόνα 29:Κυκλικά δοκίμια από κόκκους rPET (rPET pellets)



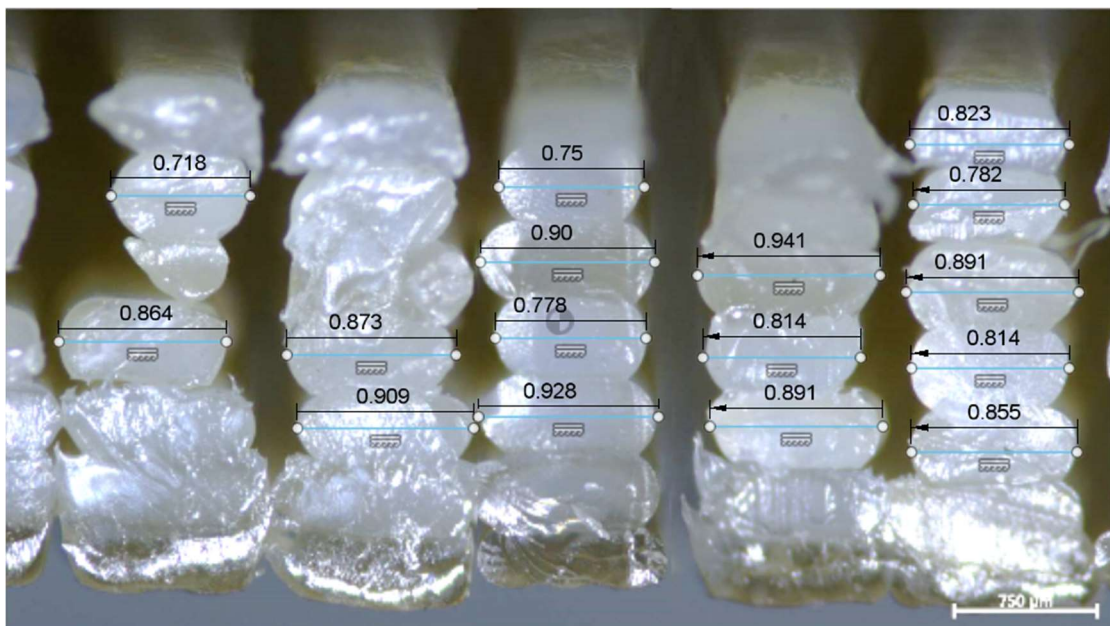
Εικόνα 30: Κυκλικά δοκίμια αποτελούμενα από rPET+Jc 0.8%



Εικόνα 31: Κατακόρυφη τομή για το δείγμα με $L = 0.3 \text{ mm}$, $W = 0.72 \text{ mm}$, $S = 20 \text{ mm/s}$



Εικόνα 32: Κατακόρυφη τομή για το δείγμα με $L = 0.3 \text{ mm}$, $W = 0.72 \text{ mm}$, $S = 40 \text{ mm/s}$



Εικόνα 33: Κατακόρυφη τομή για το δείγμα με $L = 0.4 \text{ mm}$, $W = 0.72 \text{ mm}$, $S = 20 \text{ mm/s}$

Σύντομο βιογραφικό σημείωμα

Όνοματεπώνυμο: Γκικαράκης Θεόδωρος

Εκπαίδευση

- 2015-2021: Πτυχιούχος του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών
- 2022-2023: Εκπόνηση ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Ερευνητική δραστηριότητα

- 2023: Εκπόνηση μεταπτυχιακής εργασίας στα πλαίσια του ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με τίτλο: «Χρήση Ανακυκλωμένου PET σε Εφαρμογές Τρισδιάστατης Εκτύπωσης»
- 2021: Δημοσίευση ερευνητικής εργασίας στο Journal of Chemistry με τίτλο «Thermal Stability and Kinetics of Thermal Decomposition of Statistical Copolymers of N-Vinylpyrrolidone and Alkyl Methacrylates Synthesized via RAFT Polymerization»
- 2020: Εκπόνηση πτυχιακής εργασίας στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών με τίτλο: «Μελέτη της Κινητικής Θερμικής Αποικοδόμησης Στατιστικών Συμπολυμερών Πολύ(N-Βινυλοπυρρολιδόνης) και Πολύ(Μεθακρυλικού Στεαρυλεστέρα)»

Παρακολούθηση Σεμιναρίων – Ημερίδων

- 2023: Προφορική παρουσίαση της μεταπτυχιακής εργασίας στο συνέδριο International Conference on Polymer Process Innovation (3rd edition), Guimarães, Portugal με τίτλο: «Chain extension of recycled polyethylene terephthalate (PET) via reactive extrusion for additive manufacturing applications»
- 2022: Repair 3D Summer School
- 2019: 1^ο Συνέδριο Φοιτητών Χημείας, ΕΚΠΑ
- 2018: Athens Conference on Advances in Chemistry, ΕΚΠΑ

Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά: C2

Γαλλικά: DELF B2

Γνώση Υπολογιστών

Κάτοχος Πιστοποιητικού ECDL PROGRESS

Πιστοποιητικό Γνώσεων Χειρισμού Η/Υ από το Τμήμα Χημείας ΕΚΠΑ