



*ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ*

*ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ*

---

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

“Συστήματα Αυτοματισμού”

**Μεταπτυχιακή Εργασία**

**“Προσομοίωση της μηχανικής  
ανακύκλωσης πολυολεφινών με  
επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση  
σε δικόχλιο σύστημα εκβολής”**

Οικονομίδου Ουρανία

Επιβλέπουσα: Π.Α. Ταραντίλη  
Επικ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε μελέτη της επίδρασης της επαναλαμβανόμενης μορφοποίησης σε δικόχλιο σύστημα εκβολής, στις ιδιότητες συμπολυμερούς πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας και ισοτακτικού πολυπροπυλενίου, με σκοπό τον έλεγχο και την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των πολυολεφινών αυτών κατά τη μηχανική ανακύκλωση.

Η επαναμορφοποίηση με εκβολή των παρθένων πολυμερών, αποτελεί ουσιαστικά μια προσομοίωση της μηχανικής ανακύκλωσης θερμοπλαστικών απορριμμάτων. Με την μηχανική ανακύκλωση είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίηση των απορριμμάτων πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ανάγκη των βιομηχανιών πλαστικού σε πρώτες ύλες καθώς και η αντίστοιχη κατανάλωση ενέργειας. Τα πολυμερή επιβαρύνουν το περιβάλλον όχι τόσο από τους εκπεμπόμενους ρύπους κατά την παραγωγή τους, όσο από τον όγκο που καταλαμβάνουν ως απορρίματα και τον απαιτούμενο χρόνο αποικοδόμησής τους. Επομένως η αξιοποίησή τους μέσω μηχανικής ανακύκλωσης καθίσταται ιδιαίτερα ελκυστική λόγω του ότι αποτελεί απλή διαδικασία όπου αξιοποιείται ήδη εγκατεστημένος εξοπλισμός.

Επιπλέον, στην εργασία αυτή έγινε προσπάθεια αναβάθμισης των ιδιοτήτων του πολυπροπυλενίου, με την παραγωγή νανοσυνθέτων με οργανικά τροποποιημένο μοντομοριλλονίτη (OMMT), με το εμπορικό όνομα Cloisite 25A. Για να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά του υδρόφιλου μέσου ενίσχυσης στην υδρόφοβη πολυμερική μήτρα, προστέθηκε συμβατοποιητής (COMP) βάσης PP τροποποιημένου με μαλεϊκό ανυδρίτη (PP-g-MA). Η παραγωγή των νανοσύνθετων υλικών PP-OMMT και PP-OMMT-COMP έγινε με τεχνολογία τήγματος. Τα παραγόμενα νανοσύνθετα υποβλήθηκαν συνολικά, όπως και το καθαρό PP, σε πέντε διαδοχικούς κύκλους εκβολής, ενώ μετά από κάθε κύκλο εκβολής τα υλικά μελετήθηκαν ως προς τη δομή και τις ιδιότητές τους.

Αρχικά μελετήθηκαν οι ρεολογικές ιδιότητες των υπό εξέταση υλικών, με την μέτρηση του ρυθμού ροής τήγματος (MFR). Οι μεταβολές στη δομή των υλικών μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR-

FTIR), ενώ η δομή των νανοϋλικών μελετήθηκε επιπρόσθετα μέσω ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD). Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών έγινε με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θερμοσταθμική ανάλυση (TGA). Σε μορφοποιημένα με έγχυση δοκίμια από παρθένα πολυμερή καθώς και αυτά που προήλθαν από τον πρώτο, τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής, έγιναν δοκιμές σε εφελκυσμό, κάμψη τριών σημείων και κρούση. Ακόμη έγιναν μετρήσεις χρωματομετρίας (κλίμακα L,a,b) για την εκτίμηση της μεταβολής του χρώματος των δοκιμίων μετά από κάθε κύκλο εκβολής. Τέλος μετρήθηκε η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη του PP και των νανοσυνθέτων του, ως μια εναλλακτική πρόταση διαχείρισης των απορριμμάτων τους μέσω ενεργειακής αξιοποίησης.

Από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής, συμπεραίνεται πως η επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση του παρθένου PE σε δικόχλιο σύστημα εκβολής, δεν επηρεάζει σημαντικά τα ρεολογικά και θερμικά χαρακτηριστικά και τη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς ενώ μειώνει την αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό, σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς.

Η επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση του PP σε δικόχλιο σύστημα εκβολής, αυξάνει την τιμή του MFR μετά τον πέμπτο κύκλο, η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  παραμένει ανεπηρέαστη ενώ η θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  μειώνεται μετά τον τρίτο κύκλο εκβολής. Το μορφοποιημένο με εκβολή PP παρουσιάζει την ίδια θερμική σταθερότητα σε αδρανές περιβάλλον με το παρθένο πολυμερές. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, η αντοχή σε εφελκυσμό και η τάση κάμψης σε παραμόρφωση 1,2% δεν επηρεάζονται με την επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση, ενώ η αντοχή σε κρούση και το μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό και κάμψη παρουσιάζουν μείωση.

Τα νανοςύνθετα PP-OMMT παρουσιάζουν αύξηση του MFR μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής ενώ στα νανοςύνθετα που έχει χρησιμοποιηθεί συμβατοποιητής, PP-OMMT-COMP, η αύξηση είναι μεγαλύτερη και ξεκινά από το δεύτερο κύκλο εκβολής. Τα θερμικά χαρακτηριστικά των νανοσυνθέτων δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφοροποίηση, ενώ η θερμική σταθερότητά τους παρουσιάζει μετατόπιση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με το PP, λόγω έναρξης αποδόμησης της οργανικής τροποποίησης του MMT αλλά και του συμβατοποιητή. Παρόλα αυτά, τα

νανοσύνθετα με την αύξηση των κύκλων μορφοποίησης, παρουσιάζουν αύξηση των θερμοκρασιών έναρξης και μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης. Επίσης παρουσιάζουν βελτίωση των ιδιοτήτων τους σε εφελκυσμό και κάμψη, σε σχέση με το μη-ενισχυμένο PP. Οι προαναφερθείσες ιδιότητες, και ιδιαίτερα το μέτρο ελαστικότητας, βελτιώνονται περαιτέρω κατά τους επαναλαμβανόμενους κύκλους εκβολής. Η βελτίωση αυτή αποδίδεται στον αποτελεσματικότερο εμφωλιασμό/αποφολίδωση των πλακιδίων του μοντμοριλλονίτη στην πολυμερική μήτρα κατά την επανεκβολή. Τέλος, παρατηρείται ότι η ενσωμάτωση του OMMT μειώνει την αντοχή του PP κατά τη δοκιμή σε κρούση, η οποία παρουσιάζει περαιτέρω μείωση με τις διαδοχικές εκβολές.

## ABSTRACT

In this study, polyethylene low density copolymer (PE) and isotactic polypropylene (PP) were subjected to five subsequent extrusion cycles each, in order to simulate the effect of the processing involved with mechanical recycling on their properties. Additionally, tests were run in order to explore whether the reprocessed polymers are appropriate as raw materials for several applications.

Mechanical recycling of polymeric materials is a versatile technique resulting in both economic and environmental benefits, especially in the case of polymers with high production volume. Polyethylene and Polypropylene are extensively used for packaging consumer goods. Those polymers are considered pollutants, as the amount of discarded packaging material in the waste stream is increasing and, moreover, it takes too long for them to decompose. Therefore, making polymeric materials reusable by recycling them, reduces the industrial need of raw material and energy, and also reduces the pollutants' rate.

In addition, nanocomposites of isotactic polypropylene (PP) and organic modified montmorillonite (OMMT) with the trade name Cloisite 25A were prepared by melt extrusion, in an attempt to improve the properties of virgin PP. In order to improve clay's dispersion into the polymer matrix, maleic anhydride-grafted-polypropylene was used as compatibilizer (COMP).

PP-OMMT and PP-OMMT-COMP nanocomposites were subjected to five subsequent extrusion cycles. After every extrusion cycle the structure and properties of the extrudate were studied, in order to weight the influence of extrusion upon them.

All the materials studied in this work, were subjected to five repeated cycles of extrusion in a co-rotating twin screw extruder. Their rheological properties were investigated via melt flow rate (MFR) tests. Their structure changes were observed using Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR-ATR) and X-Ray Diffraction (XRD) techniques. The thermal response of the products was recorded using differential scanning calorimetry (DSC), whereas the thermal stability of reprocessed samples was detected with thermogravimetric analysis (TGA). Tensile, flexural and impact

properties were also investigated and the color changes of extruded samples in comparison with reference material, were also measured. Finally, the Higher Heating Value of polypropylene and its nanocomposites were measured, in order to estimate their energy value.

Repeated extrusion does not affect the rheological and thermal properties of polyethylene, as well as its thermal stability. However, a decrease in tensile strength and modulus of elasticity was recorded, in comparison with reference specimens.

Re-processing of PP in a twin screw extruder, increases MFR values after the fifth extrusion cycle, the melting temperature  $T_m$  remains stable whereas a decrease in the crystallization temperature  $T_c$  after the third cycle was observed. In addition, reprocessed PP appears to have the same thermal stability in comparison with virgin material. As far as the mechanical properties are concerned, no significant effect in tensile strength and flexural tension at 1,2% elongation was found. However, the impact strength and both tensile and flexural modulus were decreased, in comparison with specimens made of virgin PP.

The incorporation of montmorillonite in PP matrix, resulted in a slight decrease in MFR values. Reprocessing of PP-OMMT nanocomposites increases MFR values and this effect is more obvious in the case of compatibilized hybrids. The thermal properties are not significantly affected by the presence of OMMT. Regarding thermal stability in inert atmosphere, a shift to lower temperatures of thermal degradation was recorded, probably because of the presence of the organic modification of OMMT and the compatibilizer. However, re-extrusion from the first to fifth cycle, increases both temperatures, i.e.  $T_{onset}$  and  $T_{peak}$ , of thermal degradation. Furthermore, the addition of OMMT in PP improves the tensile and flexural properties of the material. Reprocessing further enhances the above properties and especially the modulus of elasticity, due to more efficient intercalation/exfoliation of clays platelets in the polymer matrix. On the other hand PP-OMMT nanocomposites presented lower impact strength which became worse after reprocessing.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επίκουρη Καθηγήτρια Κα Ταραντίλη Πετρούλα για την ανάθεση, την επίβλεψη και την συνεχή καθοδήγηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στους υποψήφιους διδάκτωρες Μαριάννα Τριάντου και Σώζων Βασιλάκο για την πολύτιμη βοήθεια τους, καθώς και σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστίσω ιδιαίτερα τον Κο Κάρναβο, την Κα Ανατολάκη καθώς και όλους τους εργαζόμενους στο Χημείο Χημικών των Ελληνικών Πετρελαίων για την πολύτιμη βοήθειά τους στην διεξαγωγή του πειραματικού μέρους αυτής της εργασίας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1: ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ .....	11
1.1 Γενικά χαρακτηριστικά πολυπροπυλενίου .....	11
1.2 Πρώτη ύλη: Προπυλένιο .....	13
1.3 Πολυμερισμός .....	13
1.4 Τακτικότητα.....	14
1.5 Μοριακό Βάρος και Κατανομή Μοριακών Βαρών .....	15
1.6 Μηχανικές Ιδιότητες .....	16
1.7 Ρεολογικά χαρακτηριστικά .....	16
1.8 Θερμική ανάλυση.....	17
1.9 Παρασκευή Πολυπροπυλενίου.....	18
1.10 Χρήσεις του πολυπροπυλενίου .....	20
1.11 Μηχανική Αποικοδόμηση του PP .....	21
1.12 Ανακύκλωση Πολυπροπυλενίου.....	25
1.13 Νανοςύνθετα Πολυπροπυλενίου .....	28
1.14 Επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση / Γήρανση πολυπροπυλενίου και νανοσυνθέτων του .....	33
Κεφάλαιο 2: ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ .....	40
2.1 Συμπολυμερές πολυαιθυλενίου ((AA/n-BA)-PE) - Lucalen® A2920M .....	40
2.2 Πολυπροπυλένιο (PP) - Ecolen® HN10P .....	43
2.3 Μοντμοριλλονίτης – Cloisite 25A.....	43
2.4 Μαλεϊκός ανυδρίτης (PP-g-MA) - Fusabond P353.....	44
Κεφάλαιο 3: ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	45
3.1 Μηχανήματα παραγωγής και μορφοποίησης υλικών .....	45
3.1.1 Δικόχλιος Εκβολέας.....	45
3.1.2 Σύστημα κοκκοποίησης.....	49
3.1.3 Μονάδα έγχυσης.....	50
3.1.4 Υδραυλική πρέσσα .....	59



3.2 Συσκευές χαρακτηρισμού υλικών.....	61
3.2.1 Συσκευή μέτρησης ρυθμού ροής τήγματος (MFR) .....	61
3.2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR-ATR) .....	62
3.2.3 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	66
3.2.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) .....	69
3.2.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) .....	73
3.2.6 Διάταξη εφελκυσμού .....	75
3.2.7 Διάταξη Κάμψης.....	77
3.2.8 Διάταξη Κρούσης.....	79
3.2.9 Χρωματομετρία.....	82
3.2.10 Μέτρηση Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης.....	86
Κεφάλαιο 4: ΕΠΑΝΑΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΗ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΣΕ ΔΙΚΟΧΛΙΟ ΕΚΒΟΛΕΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ .....	91
4.1 Εκβολή.....	91
4.2 Δείκτης ροής τήγματος MFR .....	96
4.3 Φάσματα υπερύθρου FTIR-ATR .....	97
4.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	98
4.5 Θερμοσταθμικής ανάλυση (TGA).....	103
4.6 Εφελκυσμός.....	105
4.7 Χρωματομετρία.....	110
Κεφάλαιο 5: ΕΠΑΝΑΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΗ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΕΚΒΟΛΗ ΣΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΤΟΥ .....	114
5.1 Εκβολή.....	114
5.2 Δείκτης ροής τήγματος MFR .....	123
5.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR-ATR.....	125
5.4 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	127
5.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) .....	133
5.6 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) .....	142

5.7 Εφελκυσμός.....	151
5.8 Κάμψη .....	161
5.9 Κρούση .....	168
5.10 Χρωματομετρία.....	170
5.11 Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη .....	174
Κεφάλαιο 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ, ΤΟΥ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΤΟΥ .....	175
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	182

# Κεφάλαιο 1: ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ

## 1.1 Γενικά χαρακτηριστικά πολυπροπυλενίου

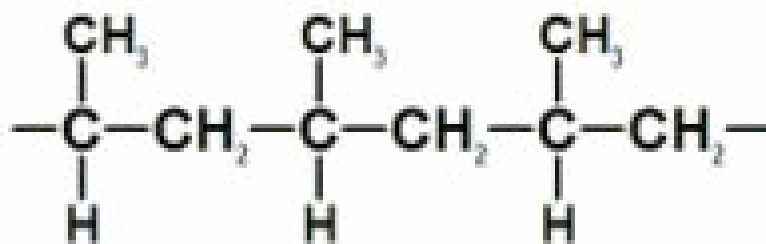
Το πολυπροπυλένιο (PP) είναι μια θερμοπλαστική πολυολεφίνη η οποία προκύπτει από τον πολυμερισμό μονομερών, μορίων προπυλενίου. Στην εποχή μας θεωρείται το δεύτερο σε σπουδαιότητα πολυμερές προσθήκης μετά το πολυαιθυλένιο. Κατά το πρόσφατο παρελθόν η ζήτηση του παρουσίασε μεγάλη αύξηση, ώστε σήμερα να θεωρείται ο πλέον ενδιαφέρον τρόπος αξιοποίησης του προπυλενίου. Το πολυπροπυλένιο ανθίσταται ικανοποιητικά στα οξέα, τα αλκάλια καθώς και τις ανόργανες ενώσεις. Ανθίσταται επίσης και στις οργανικές ενώσεις, με εξαίρεση τους υγρούς υδρογονάνθρακες καθώς και τα χλωριούχα παράγωγα.

Ο πολυμερισμός του πολυπροπυλενίου γίνεται με χρήση καταλύτη για τη σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων. Το τελικό προϊόν αυτού του τύπου πολυμερισμού, είναι ένα ημικρυσταλλικό στερεό με καλές φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Είναι διαφανές, σχετικά σκληρό, έχει υψηλό σημείο τήξεως, χαμηλή πυκνότητα και σχετικά καλή αντοχή στην κρούση. Οι ιδιότητες του μπορούν να τροποποιηθούν με την αλλαγή της τακτικότητας του πολυμερούς, του μέσου μοριακού βάρους των αλυσίδων, ή με την προσθήκη συνμονομερούς (π.χ αιθυλενίου). Ο τύπος αυτός του PP είναι γνωστός ως ισοτακτικό κρυσταλλοποιήσιμο πολυπροπυλένιο (i-PP). Ένας άλλος τύπος πολυπροπυλενίου, το ατακτικό μη κρυσταλλοποιήσιμο πολυπροπυλένιο (a-PP), έχει υποβαθμισμένες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, μαλακή και κολλώδη υφή, χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη σε κόλλες και ζελατίνες και προκύπτει ως παραπροϊόν της αντίδρασης παραγωγής του ισοτακτικού PP.

Το πολυπροπυλένιο μπορεί να διαχωριστεί σε κατηγορίες όχι μόνο ως προς την δομή του (κρυσταλλική ή μη) αλλά και ως προς τα μονομερή που το απαρτίζουν. Έτσι έχουμε το ομοπολυμερές PP (HPP), το οποίο αποτελείται αποκλειστικά από μονομερή πολυπροπυλενίου, το συμπολυμερές PP (RCP) το οποίο εκτός από μονομερή πολυπροπυλενίου περιέχει και 1-8% μονομερών αιθυλενίου (random copolymer) και τέλος το συμπολυμερές PP (ICP) το οποίο αποτελείται κατά 45-65% από μονομερή αιθυλενίου (impact copolymer). Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση και μελέτη ομοπολυμερούς πολυπροπυλενίου.

Το ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο είναι και αυτό που χρησιμοποιείται περισσότερο. Αποτελείται από δυο φάσεις την κρυσταλλική και την μη κρυσταλλική. Το ποσοστό ύπαρξης της κάθε φάσης στο υλικό εξαρτάται από της συνθήκες πολυμερισμού (θερμοκρασία, πίεση, καταλύτης), από τα δομικά και τα στερεοχημικά χαρακτηριστικά των πολυμερικών αλυσίδων, αλλά και από τις συνθήκες υπό τις οποίες το πολυμερές πήρε την τελική του μορφή (ίνες – κόκκοι – φιλμ) μέσω έγχυσης, εκβολής ή θερμομόρφωσης. Η μη κρυσταλλική, ή αλλιώς η άμορφη περιοχή του PP αποτελείται και από ισοτακτικό αλλά και από ατακτικό PP. Το ισοτακτικό PP εφόσον είναι κρυσταλλοποιήσιμο, κάποια στιγμή θα κρυσταλλωθεί στο βαθμό βέβαια που το επιτρέπει η διάταξη των μοριακών αλυσίδων.<sup>1</sup>

Ακολουθεί σχήμα με την δομή του κρυσταλλικού πολυπροπυλενίου και πίνακας με ενδεικτικές τιμές κάποιων βασικών χαρακτηριστικών του.



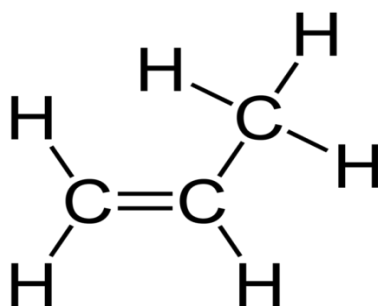
**Εικόνα1.1:** Χημική δομή κρυσταλλικού πολυπροπυλενίου.<sup>2</sup>

**Πίνακας1.1:** Ενδεικτικές τιμές χαρακτηριστικών του πολυπροπυλενίου.<sup>3</sup>

Γενικά χαρακτηριστικά	PP
Πυκνότητα(20°C) ( g/cm <sup>3</sup> )	0,88 - 0,91
Θερμοκρασία Τήξης (°C)	170 - 172
Δείκτης τήγματος g/10 min	1 - 7,3
Επιμήκυνση %	500 - 900

## 1.2 Πρώτη ύλη: Προπυλένιο

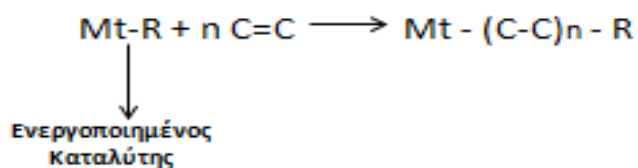
Το προπυλένιο είναι ένας υδρογονάνθρακας και ανήκει στην κατηγορία των αλκενίων. Εναλλακτικά ονομάζεται και προπένιο. Παράγεται μέσω της καταλυτικής πυρόλυσης των αλκανίων (βουτάνιο, προπάνιο) τα οποία αποτελούν ελαφρύ απόσταγμα της διύλισης του αργού πετρελαίου. Σε συνθήκες περιβάλλοντος το προπυλένιο είναι ένα άχρωμο και εξαιρετικά εύφλεκτο αέριο. Ο χημικός του τύπος είναι  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ . Η περιοχή του π-δεσμού του εμφανίζει υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα και είναι ευάλωτη σε επιδράσεις ηλεκτρονιόφιλων μορίων, επομένως η δραστηριότητα του μορίου του προπυλενίου οφείλεται στον π-δεσμό του. Η διάταξη του μορίου στο επίπεδο φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Εικόνα 1.2: Η διάταξη του μορίου του προπυλενίου.<sup>4</sup>

## 1.3 Πολυμερισμός

Τα απαραίτητα συστατικά για τον πολυμερισμό του προπυλενίου είναι τρία. Ο καταλύτης, ο συγκαταλύτης και ο παράγοντας στερεοκανονικότητας. Ο συγκαταλύτης είναι ένα αλκύλιο του αλουμινίου, αναφλέγεται όταν έρχεται σε επαφή με την υγρασία ή τον αέρα και χωρίς την παρουσία του, ο καταλύτης δε μπορεί να πολυμερίσει το προπυλένιο. Στην πραγματικότητα ο συγκαταλήτης ενεργοποιεί τον καταλύτη έτσι ώστε να αρχίσει ο πολυμερισμός. Η αντίδραση πολυμερισμού είναι αυτή που ακολουθεί:



Εικόνα 1.3: Πολυμερισμός Προπυλενίου

Ουσιαστικά κατά τον πολυμερισμό, μόρια του μονομερούς παρεμβάλλονται ανάμεσα στον μεταλλικό – ανθρακικό δεσμό και έτσι δημιουργείται η πολυμερική αλυσίδα. Τα μόρια του μονομερούς όμως μπορούν να συνδεθούν στην αλυσίδα με οποιοδήποτε προσανατολισμό. Ο ακανόνιστος προσανατολισμός των μονομερών έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντος χαμηλής κρυσταλλικότητας. Για τον έλεγχο του προσανατολισμού των μονομερών, προστίθεται στην αντίδραση ο παράγοντας στερεοκανονικότητας, ο οποίος προσανατολίζει τα μονομερή στην ίδια κατεύθυνση με αποτέλεσμα την αύξηση της κανονικότητας και της κρυσταλλικότητας του προϊόντος.<sup>5</sup>

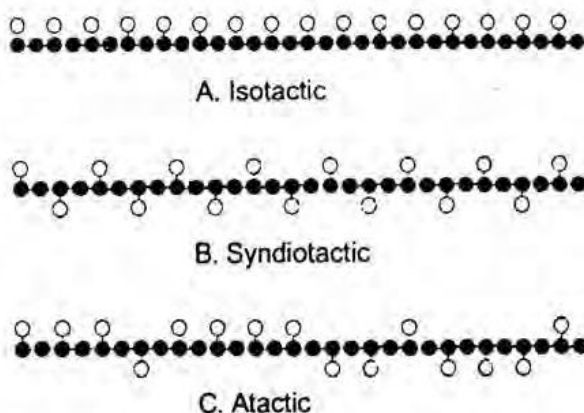
#### **1.4 Τακτικότητα**

Η ύπαρξη ισοτακτικού και ατακτικού πολυπροπυλενίου, οφείλεται στην ασυμμετρία που παρουσιάζει το μόριο του μονομερούς του. Το προπυλένιο έχει μια μεθυλομάδα συναρμοσμένη σε έναν από τους άνθρακες του διπλού δεσμού, ενώ ο άλλος άνθρακας καλύπτει τις εναπομένουσες θέσεις συναρμογής του αποκλειστικά από άτομα υδρογόνου. Η ασυμμετρία αυτή δίνει στα μόρια του προπυλενίου τη δυνατότητα να μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους με διαφορετικούς τρόπους και να δημιουργήσουν αλυσίδες διαφορετικής δομής. Προκύπτει έτσι ότι για τις αλυσίδες PP υφίσταται η έννοια της δομικής ισομέρειας και της στερεοϊσομέρειας.

Στην ορολογία της επιστήμης των πολυμερών καθιερώθηκε η ονομασία του άνθρακα με τη μεθυλομάδα ως “head” (δηλαδή κεφαλή) και του άνθρακα χωρίς τη μεθυλομάδα ως “tail” (δηλαδή ουρά) του προπυλενικού μορίου. Η πιο συνήθης διάταξη είναι αυτή του τύπου “head to tail” ενώ πιο σπάνια συναντούμε τη μορφή “head to head” ή “tail to tail”. Οι μορφές αυτές ουσιαστικά αποτελούν δομικά ισομερή μιας αλυσίδας PP.

Η στερεοϊσομέρεια σε μια αλυσίδα PP έχει να κάνει με το αν οι μεθυλομάδες των μονομερών της βρίσκονται όλες στη μια πλευρά της αλυσίδας, ή αν υπάρχουν και στις δυο πλευρές της. Όταν όλες οι μεθυλομάδες βρίσκονται σε μια πλευρά της αλυσίδας έχουμε το ισοτακτικό PP, όταν η θέση της μεθυλομάδας εναλλάσσεται αυστηρά μια από την μια και μια από την άλλη πλευρά της αλυσίδας έχουμε το συνδυοτακτικό PP και όταν η μεθυλομάδα βρίσκεται ακανόνιστα και στις δυο πλευρές

της αλυσίδας έχουμε το ατακτικό PP. Ο πιο συνήθης τύπος PP είναι το ισοτακτικό. Σημειώνεται ότι ως προς την κρυσταλλικότητα, το συνδιοτακτικό PP είναι αρκετά λιγότερο κρυσταλλικό από το ισοτακτικό. Ακολουθεί εικόνα με τα τρία αυτά είδη PP.<sup>1</sup>



Εικόνα 1.4: Ισοτακτικό, Συνδιοτακτικό και Ατακτικό Πολυπροπυλένιο

### 1.5 Μοριακό Βάρος και Κατανομή Μοριακών Βαρών

Σε αντίθεση με άλλες απλές ενώσεις τα πολυμερή δεν έχουν συγκεκριμένο μοριακό βάρος, αφού τα μόρια τους αποτελούνται από πολυμερικές αλυσίδες διαφορετικού μήκους και επομένως διαφορετικού μοριακού βάρους. Έτσι για να χαρακτηριστεί ένα πολυμερές χρησιμοποιείται η έννοια του μέσου μοριακού βάρους. Για την ακρίβεια υπάρχουν τρία είδη μοριακών βαρών. Το κατ'αριθμό μέσο μοριακό βάρος  $M_n$  που έχει να κάνει με τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς, το κατά βάρος μέσο μοριακό βάρος  $M_w$  που έχει να κάνει με την ροή του πολυμερικού τήγματος και το z-μέσο μοριακό βάρος  $M_z$  που έχει να κάνει με τις ελαστικές ιδιότητες του τήγματος.<sup>1</sup>

Καλύτερη εικόνα για το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς μπορεί να μας δώσει ο υπολογισμός της κατανομής των μοριακών βαρών των μορίων του, μέσω του συντελεστή πολυδιασποράς MWD. Ο συντελεστής αυτός ισούται με το κλάσμα  $M_w / M_n$ . Ενδεικτικά, όσο πιο ανομοιογενές είναι ένα δείγμα τόσο μεγαλύτερη είναι και η τιμή του συντελεστή πολυδιασποράς.<sup>6</sup>

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των παραπάνω μεγεθών, είναι η χρωματογραφία μέσω πήγματος (GPC), κατά τη οποία οι αλυσίδες

του πολυμερούς διαχωρίζονται σύμφωνα με το μήκος τους όταν το πολυμερές διαλύεται σε διαλύτη.<sup>1</sup>

## 1.6 Μηχανικές Ιδιότητες

Τα μηχανικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν το περισσότερο ενδιαφέρον στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου είναι η αντοχή του στην κάμψη την κρούση και τον εφελκυσμό. Ο εφελκυσμός ορίζεται είτε από την τάση στο σημείο διαρροής, είτε από την τάση στο σημείο που παρουσιάζεται σπάσιμο του υλικού. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η αντοχή στην κάμψη αυξάνεται όσο πιο κρυσταλλικό είναι το υλικό. Η μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων δε γίνεται στο αρχικό υλικό του πολυπροπυλενίου, αλλά σε δοκίμια φτιαγμένα από πολυπροπυλένιο, αφού ουσιαστικά μας ενδιαφέρει να προβλέψουμε την αντοχή των προϊόντων πολυπροπυλενίου.

Οι μηχανικές μετρήσεις γίνονται σύμφωνα με πρότυπα ASTM ή ISO τα οποία καθορίζουν την διαδικασία διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων. Τα αποτελέσματα πρέπει πάντα να συνοδεύονται από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε η μέτρηση (θερμοκρασία, βάρος που εφαρμόζεται κ.α), αφού για τη σωστή ερμηνεία των αποτελεσμάτων η γνώση των συνθηκών αυτών είναι απαραίτητη.<sup>1</sup>

## 1.7 Ρεολογικά χαρακτηριστικά

Η μελέτη της ροής του υλικού του πολυπροπυλενίου είναι ιδιαίτερα σημαντική, λόγω της μεγάλης γκάμας τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την μόρφωσή του, όπως η εκβολή σε μορφή ίνας ή φιλμ, η έγχυσή του σε καλούπια και η θερμομόρφωσή του. Στην κατάσταση τήγματος είναι σημαντικό το ιξώδες του PP, γιατί δείχνει την ευκολία με την οποία μπορεί να γίνει η έγχυσή του σε καλούπια. Στην εκβολή σε μορφή ίνας είναι σημαντική η ελαστικότητα γιατί έχει να κάνει με το πόσο εύκολα το PP μπορεί να γίνει ίνα. Το ιξώδες του PP συνδέεται με το  $M_w$  και μια καλή εκτίμησή του μπορεί να γίνει με μετρήσεις του MFR (Melt Flow Rate), το οποίο μας δείχνει πόσα g τήγματος του υλικού ρέουν ανά 10m υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Η μέτρηση του γίνεται σύμφωνα με πρότυπα είτε ASTM είτε ISO. Λεπτομέρειες για τις μεθόδους αυτές θα ακολουθήσει στο κεφάλαιο των πειραματικών μετρήσεων.<sup>1</sup>

Το πολυπροπυλένιο είναι ένα υλικό το οποίο μπορεί εύκολα να αποικοδομηθεί. Σε περίπτωση που το PP αποικοδομηθεί, οι μακριές πολυμερικές



αλυσίδες σπάνε σε μικρότερες, με αποτέλεσμα να μειώνεται το μέσο μοριακό βάρος του υλικού. Η διαδικασία αυτή καλείται “chain scission” ή “vis-breaking”. Όταν η διεργασία του πολυμερισμού γίνεται ανεξέλεγκτα δεν μπορεί να γίνει έλεγχος του βαθμού της αποικοδόμησης του PP και έτσι ανεπιθύμητα αποτελέσματα, όπως αποχρωματισμός και υποβάθμιση των φυσικών ιδιοτήτων, μπορεί να προκύψουν. Για να αποφευχθεί κάτι τέτοιο ο βαθμός αποικοδόμησης ελέγχεται με την προσθήκη υπεροξειδίων στον αντιδραστήρα κατά το στάδιο της κοκκοποίησης. Κατά τον τρόπο αυτό μπορεί να παραχθεί PP με επιθυμητά χαρακτηριστικά.

Η μείωση του μέσου μοριακού βάρους κατά την αποικοδόμηση του PP, οδηγεί σε αύξηση του MFR (μείωση ιξώδους) του καθώς επίσης και σε μείωση του συντελεστή πολυδιασποράς του μοριακού βάρους MWD. Πλεονέκτημα αυτού είναι πως κατά την έγχυση του υλικού σε καλούπι, επιτυγχάνεται πιο εύκολα το γέμισμα του καλουπιού. Επίσης το υλικό θεωρείται πιο ελαστικό και άρα δοκίμια φτιαγμένα από PP μεγαλύτερου MFR εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή στη θραύση κατά τον εφελκυσμό.<sup>7</sup>

## 1.8 Θερμική ανάλυση

Κατά την θερμική ανάλυση του PP γίνεται ο υπολογισμός της θερμοκρασίας τήξης του, της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης καθώς και των αντίστοιχων ενθαλιπών. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος υπολογισμού των παραπάνω είναι η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης DSC (Differential Scanning Calorimetry). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή μετράται η διαφορά θερμότητας που απαιτείται για την αύξηση/μείωση της θερμοκρασίας ανάμεσα στο υλικό του PP και στο υλικό αναφοράς. Όταν υπάρχει αλλαγή φάσης στο PP, το υλικό του PP χρειάζεται λιγότερη ή περισσότερη θερμότητα από το δείγμα αναφοράς για να διατηρηθεί σε ορισμένη θερμοκρασία. Επομένως η θερμοκρασία καταγράφεται ως θερμοκρασία κρυστάλλωσης ή θερμοκρασία τήξης του PP αντίστοιχα. Το αν το PP θα χρειαστεί λιγότερη ή περισσότερη θερμότητα από το υλικό αναφοράς για να διατηρηθεί σε κάποια θερμοκρασία, εξαρτάται από το αν το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα είναι ενδόθερμο ή εξώθερμο. Η κρυστάλλωση είναι ένα εξώθερμο φαινόμενο (λιγότερη θερμότητα), ενώ η τήξη είναι ένα ενδόθερμο φαινόμενο (περισσότερη θερμότητα). Η θερμοκρασία τήξης του ομοπολυμερούς PP είναι στους 160<sup>0</sup>C περίπου.

Μια άλλη σημαντική μετάπτωση που παρατηρείται κατά τον κύκλο ψύξης-θέρμανσης του PP είναι η υαλώδης μετάπτωση, δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία η άμορφη περιοχή του υλικού μεταβαίνει από την ιξωδοελαστική περιοχή στην υαλώδη κατάσταση. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PP είναι περίπου στους  $-15^{\circ}\text{C}$ .

Αντίστοιχη μέθοδος είναι και η DTA (Differential Thermal Analysis) κατά την οποία η ροή θερμότητας παραμένει σταθερή, ενώ αλλάζει η διαφορά θερμοκρασιών του PP και του υλικού αναφοράς με το χρόνο. Υπάρχει επίσης και η ανάλυση TGA (ThermoGravimetric Analysis) κατά την οποία δίνεται η αλλαγή βάρους του υλικού σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου και μελετάται η σταθερότητα του υλικού και η συμπεριφορά του στην αποικοδόμηση.<sup>1</sup>

## 1.9 Παρασκευή Πολυπροπυλενίου

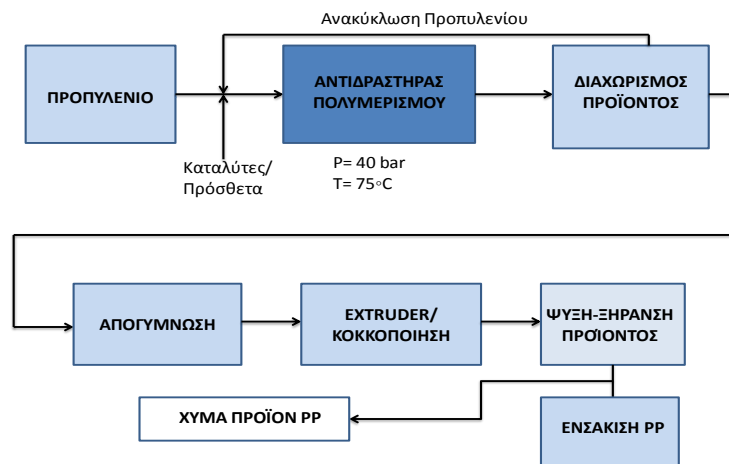
Η μέθοδος παραγωγής του πολυπροπυλενίου ξεκίνησε τις δεκαετίες 1960-1970. Αρχικά για την παραγωγή του PP γινόταν χρήση καταλυτών πρώτης και δεύτερης γενιάς. Ως διαλύτες χρησιμοποιούνταν το βουτάνιο, το επτάνιο, το εξάνιο ή ακόμη και πιο βαριές ισοπαραφίνες. Οι διαλύτες χρησίμευαν στην διαδικασία για την μεταφορά του PP εκτός του αντιδραστήρα, για την διάλυση των παραπροϊόντων της αντίδρασης (κολλώδες ατακτικό PP που μπορεί να κολλήσει στον εξοπλισμό), για την απενεργοποίηση του καταλύτη και για την απομάκρυνσή του από τον αντιδραστήρα. Για να λειτουργήσει ένα εργοστάσιο με αυτή την τεχνολογία απαιτεί μεγάλο εξοπλισμό και αρκετό χώρο. Το πάγιο και το λειτουργικό κόστος λειτουργίας του είναι υψηλό και έχει μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις. Επιπρόσθετα η μέθοδος αυτή εμφανίζει προβλήματα περιβαλλοντολογικά αλλά και ασφαλείας, που έχουν να κάνουν με τη διαχείριση τεράστιας ποσότητας διαλυτών, των άμορφων παραπροϊόντων και των αποβλήτων νερού που περιέχουν συστατικά του καταλύτη. Τα εργοστάσια αυτά έγιναν οικονομικά βιώσιμα με τον ερχομό καταλυτών τρίτης και τέταρτης γενιάς, λόγω μεγαλύτερης δράσης των νέων καταλυτών και της μείωσης της παραγωγής των παραπροϊόντων.<sup>1</sup>

Η νέα μέθοδος παραγωγής PP ονομάζεται μέθοδος Spheripol και ανήκει στην κατηγορία πολυμερισμού μάζας. Η κύρια διαφορά της με την παλαιότερη μέθοδο, είναι η αντικατάσταση των διαλυτών από το ίδιο το μονομερές δηλαδή το προπυλένιο

και η χρήση προηγμένων καταλυτών (από τον Karl Ziegler) σε υπόστρωμα τιτανίου (Ti). Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τον Giulio Natta και για τον λόγο αυτό είναι γνωστή και ως Ziegler- Natta.

Σε αυλωτό αντιδραστήρα συνεχούς ροής εισάγεται προπυλένιο σε υγρή κατάσταση και καταλύτης. Το προπυλένιο εισάγεται σε περίσσεια έτσι ώστε να μην πολυμεριστεί εξ'ολοκλήρου και ένα μέρος του να παίζει το ρόλο του μεταφορέα του προϊόντος εκτός του αντιδραστήρα καθώς και να διαλύσει το ατακτικό PP (παραπροϊόν). Στον αντιδραστήρα επικρατεί πίεση 40 bar και θερμοκρασία 75<sup>0</sup>C. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα περιέχει το προϊόν (PP) σε μορφή πούδρας και το προπυλένιο που δεν πολυμερίστηκε. Ακολουθεί ο διαχωρισμός του προϊόντος από το προπυλένιο. Το μείγμα θερμαίνεται με αποτέλεσμα το προπυλένιο να εξατμιστεί και να φύγει ως αέριο ρεύμα από την κορυφή του διαχωριστή. Το προπυλένιο έπειτα ψύχεται, συμπυκνώνεται και ανακυκλώνεται πίσω στην είσοδο του αντιδραστήρα. Το προϊόν από την άλλη μπαίνει ως ρεύμα εισόδου σε απογυμνωτή με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν ποσότητας αέριου προπυλενίου που δεν απομακρύνθηκε στο προηγούμενο στάδιο, αλλά και του καταλύτη. Στον απογυμνωτή τροφοδοτείται αέρας από τρία σημεία κατά το ύψος του. από την κορυφή του εξάγεται το ρεύμα με τις ανεπιθύμητες ουσίες, ενώ από τον πυθμένα εξάγεται το PP. Το PP εν συνεχεία τροφοδοτείται στον extruder (δικόχλιος εκβολέας) μαζί με τα απαραίτητα πρόσθετα. Εκεί τήκεται και μόλις εξέλθει από τη μήτρα του ψύχεται και ταυτόχρονα κόβεται σε κόκκους (pelletizing). Ακολουθεί η ξήρανση του προϊόντος στους 80<sup>0</sup>C και η ενσάκιση του.

Το τελικό προϊόν είναι κρυσταλλικό κατά 95% περίπου και κατά 5% είναι άμορφο. Η ύπαρξη του μικρού αυτού ποσοστού ατακτικού πολυμερούς στο προϊόν βελτιώνει την ισορροπία ανάμεσα στην σκληρότητα και την ευκαμψία του. Πάνω από ένα ποσοστό ατακτικού πολυμερούς, οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού μειώνονται απότομα. Κάθε κόκκος παραγόμενου πολυμερούς περιέχει ένα μικρό κομμάτι καταλύτη που έχει χρησιμοποιηθεί στον πολυμερισμό. Ακολουθεί διάγραμμα ροής της παραγωγής του πολυπροπυλενίου.<sup>5</sup>



**Εικόνα 1.5:** Διάγραμμα ροής της παραγωγής του πολυπροπυλενίου με τη μέθοδο Spheripol

### 1.10 Χρήσεις του πολυπροπυλενίου

Το κρυσταλλικό πολυπροπυλένιο είναι αυτό που χρησιμοποιείται περισσότερο στο εμπόριο σήμερα, και αυτό γιατί είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές χαμηλού ειδικού βάρους και ικανοποιητικής αντίστασης σε χημικά αντιδραστήρια και μηχανική καταπόνηση. Επίσης είναι ελαφρύ, βάφεται με ευχέρεια, ανθίσταται στο ηλεκτρικό ρεύμα και δίνει πλήθος χυτών αντικειμένων.

Το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται σε αμέτρητες καθημερινές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα η συσκευασία νερού, τροφίμων και φαρμάκων, τα ιατρικά εμφυτεύματα και σκεύη, οι εφαρμογές ύδρευσης θέρμανσης και αποχέτευσης, τα παιδικά παιχνίδια, στην αυτοκινητοβιομηχανία, κλπ. Επίσης, εξαιτίας της ιδιότητας του ως μονωτής του ηλεκτρικού ρεύματος, χρησιμοποιείται σε αμέτρητες ηλεκτρικές εφαρμογές. Διαθέτει ακόμη πολύ χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, επομένως είναι το ιδανικό υλικό για τη μεταφορά κρύου και ζεστού νερού χρήσης, με σχεδόν μηδενικές απώλειες θερμότητας. Χρησιμεύει ακόμη στον σχηματισμό ινών και νημάτων, καθώς και λεπτών φύλλων και μεμβρανών. Επειδή δε, τα νήματά του είναι φτηνά και ανθεκτικά αντικαθιστούν πολλές φορές τις φτηνές φυσικές ίνες του σιζάλ και της ιούτης στην κατασκευή μεταφορικών σάκων του εμπορίου.<sup>8</sup>

Μέρος του PP χρησιμοποιείται για τη σύνθεση συμπολυμερούς με το αιθυλένιο. Το λαμβανόμενο προϊόν έχει βελτιωμένη διαύγεια και ανθεκτικότητα.

Μεταξύ των τελικών προϊόντων του συμπεριλαμβάνονται διάφοροι σωλήνες, δοχεία υγρών προϊόντων, καλώδια, χορδές, καθώς και ποικιλία ιατρικών σκευών.

Επίσης πολυπροπυλένιο παράγεται και υπό την ατακτική μορφή του. Η ουσία αυτή ζητείται κυρίως για τη σύνθεση ορισμένων σφραγιστικών μιγμάτων, καθώς και συγκολλητικών υλικών.<sup>1</sup>

Πέραν της καταλληλότητάς του για πλήρη ανακύκλωση, έχει πολύ χαμηλή ενσωματωμένη ενέργεια (ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή του) σε σχέση με άλλα υλικά και κυρίως με τα μέταλλα (χαλκός και ασάλι), με συνέπεια να επιβαρύνει ελάχιστα το περιβάλλον σε εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.<sup>7</sup>

Προϊόντα στα οποία υπάρχει αναγεγραμμένο το παρακάτω σήμα, έχουν κατασκευαστεί από πολυπροπυλένιο.



**Εικόνα 1.6:** Σήμα κατατεθέν κατασκευής ενός προϊόντος από πολυπροπυλένιο<sup>9</sup>

### **1.11 Μηχανική Αποικοδόμηση του PP**

Η αποικοδόμηση του PP είναι ένας όρος που αναφέρθηκε αρκετές φορές παραπάνω και ουσιαστικά αποτελεί τις μεταβολές στη χημική δομή και τις φυσικές ιδιότητες του PP, λόγω εξωτερικών χημικών ή φυσικών επιδράσεων. Κατά την μορφοποίηση του, το PP υποβάλλεται σε θερμική και μηχανική καταπόνηση, με αποτέλεσμα η δομή του να αλλάζει και οι ιδιότητες του να υποβαθμίζονται. Και στο υπόλοιπο του κύκλου ζωής του (χρήση) όμως, το PP έρχεται αντιμέτωπο με το οξυγόνο, την θερμότητα, την ακτινοβολία, την υγρασία και άλλους παράγοντες που ευνοούν την ποιοτική του υποβάθμιση.

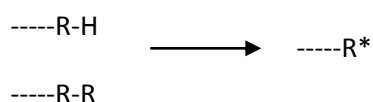
#### **Αυτοξείδωση πολυμερών**

Τα πολυμερή, όντας οργανικά υλικά, όταν αντιδρούν με το οξυγόνο υπο τις συνθήκες που αναφέρθηκαν παραπάνω, σχηματίζονται προϊόντα οξείδωσης όπως υπεροξείδια, αλκοόλες, κετόνες, αλδεΐδες, οξέα, υπεροξέα, υπερεστέρες και γ-

λακτόνες. Οι αντιδράσεις αυτές λέγονται αντιδράσεις οξειδωτικής υποβάθμισης αφού επιρεάζουν αρνητικά την ποιότητα του πλαστικού και οι μηχανισμοί επίτευξής τους είναι η σχάση των πολυμερικών αλυσίδων και η ανάπτυξη διακλαδώσεων μεταξύ των αλυσίδων αυτών. Η έκταση της οξειδωτικής υποβάθμισης εξαρτάται από το πόσο κρυσταλλικό είναι το υλικό, από το μέγεθος των κρυστάλλων, από τη γήρανση του υλικού κατά τη χρήση του αλλά και από τα πρόσθετα που περιέχει το υλικό. Εκτός από υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών, οξειδωτική υποβάθμιση σημαίνει και φθορά στην επιφάνεια του υλικού, όπως αποχρωματισμός, στήγματα, ρωγμές κ.α.

### **Στάδιο Έναρξης**

Ο μηχανισμός – κύκλος της αυτο-οξείδωσης ξεκινάει με τον σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Η δημιουργία τους οφείλεται στην ύπαρξη υπολειμάτων καταλύτη, προσμίξεων και δομικών ατελειών στο πολυμερές. Τα στοιχεία αυτά αντιδρούν με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας προς σχηματισμό υπεροξειδικών ριζών (ROO\*). Εν συνεχεία οι ρίζες αυτές αποσπούν ένα μόριο υδρογόνου από την δομική μονάδα του πολυμερούς με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των ελευθέρων αλκυλικών ριζών (R\*).

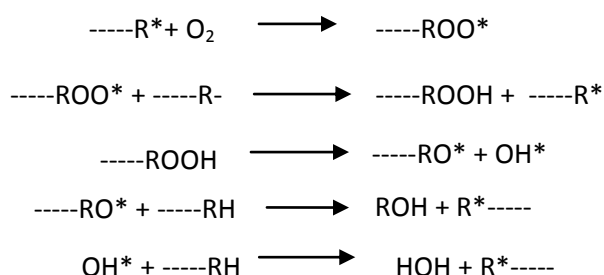


**Εικόνα 1.7:** Αντίδραση έναρξης κύκλου αυτο-οξείδωσης

### **Στάδιο Ανάπτυξης**

Αφού δημιουργηθούν οι ελεύθερες ρίζες (R\*), αντιδρούν με το οξυγόνο και σχηματίζουν έτσι νέες ελεύθερες υπεροξειδικές ρίζες (ROO\*). Αντίδραση αυτή γίνεται χωρίς την απαίτηση ενέργειας ενεργοποίησης. Έπειτα οι ρίζες αυτές αποσπούν ένα άτομο υδρογόνου από μια πολυμερική αλυσίδα και μετατρέπονται σε υδροϋπεροξείδια (ROOH) αφήνοντας παράλληλα μια ελεύθερη αλκυλική ρίζα (R\*). Για την απόσπαση του ατόμου του υδρογόνου από την αλυσίδα απαιτείται πολύ ενέργεια και για τον λόγο αυτό το στάδιο της ανάπτυξης είναι το ελέγχον στάδιο του

ρυθμού της αυτο-οξειδωσης. Στη συνέχεια παρουσία ενέργειας (θερμότητα, μηχανική διάτμηση, ακτινοβολία) τα υδροϋπεροξειδία διασπώνται σε αλκοξειδικές (RO\*) και υδροξειδικές (OH\*) ρίζες. Οι νέες αυτές παραγόμενες ρίζες αποσπούν με τη σειρά τους άτομα υδρογόνου από την πολυμερική αλυσίδα με αποτέλεσμα την σύνθεση προϊόντων οξειδωσης (ROH και HOH) καθώς και την δημιουργία νέων ελεύθερων αλκυλικών ριζών (R\*). Οι νέες αυτές ελεύθερες ρίζες συνεχίζουν τον κύκλο της αυτο-οξειδωσης με αποτέλεσμα τη περαιτέρω οξείδωση του πολυμερούς. Πλήρης υποβάθμιση του πολυμερούς μπορεί αν συμβεί εαν ο κύκλος δεν παρεμποδιστεί. Ακολουθούν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά το στάδιο της ανάπτυξης της αυτο-οξειδωσης.



**Εικόνα 1.8:** Αντιδράσεις ανάπτυξης κύκλου αυτο-οξειδωσης

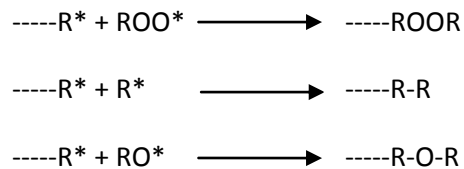
### Στάδιο Τερματισμού

Όταν το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται στο πολυμερές είναι πλούσιο σε οξυγόνο, όλες οι αλκυλικές ρίζες είναι δυνατό να μετατραπούν σε υπεροξειδικές και ο τερματισμός της αντίδρασης αυτο-οξειδωσης μπορεί να συμβεί με αντίδραση επανασύνδεσης υπεροξειδικών ριζών, όπως φαίνεται παρακάτω.



**Εικόνα 1.9:** Αντίδραση τερματισμού αυτο-οξειδωσης σε περίπτωση κορεσμένου οξυγόνου

Όταν το οξυγόνο δεν επαρκεί και ο ρυθμός κατανάλωσης του είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό διαχυσης του, ο τερματισμός γίνεται με την αντίδραση των ελεύθερων αλκυλικών ριζών με τα υπόλοιπα είδη ελεύθερων ριζών, όπως φαίνεται παρακάτω.



**Εικόνα 1.10:** Τερματισμός αντίδρασης αυτο-οξειδωσης σε περίπτωση έλλειψης οξυγόνου

Στην πράξη ο βαθμός της υποβάθμισης του πολυμερούς φαίνεται από την υποβάθμιση των μηχανικών του ιδιοτήτων. Το PP δηλαδή από εύκαμπτο μετατρέπεται σε εύθραυστο.

### Υποβάθμιση πολυμερών κατά την επεξεργασία

Τα πολυμερή κατά την μορφοποίησή τους υπόκεινται σε θερμικές και μηχανικές καταπονήσεις με αποτέλεσμα την σχάση των δεσμών άνθρακα και τη δημιουργία ελεύθερων ριζών ( $R^*$ ). Αυτό συμβαίνει κυρίως στις άμορφες περιοχές του υλικού, αφού μόνο εκεί είναι διαλυτό το οξυγόνο. Οι ρίζες αυτές αντιδρούν με το οξυγόνο που υπάρχει διαλυμένο στο τήγμα του πολυμερούς και έτσι ξεκινάει η αυτο-οξείδωση. Στις θερμοκρασίες επεξεργασίας των πλαστικών ( $180-300^{\circ}\text{C}$ ) ευνοείται το στάδιο της ανάπτυξης της αυτο-οξείδωσης. Λόγω περιορισμένης ύπαρξης οξυγόνου στις κλειστές συσκευές μορφοποίησης, ο τερματισμός της αυτο-οξείδωσης γίνεται με την αντίδραση των ελεύθερων αλκυλικών ριζών ( $R^*$ ) με τα υπόλοιπα είδη ελεύθερων ριζών ( $RO^*, R^*, ROO^*$ ). Στην περίπτωση επεξεργασίας του PP η υποβάθμισή του πραγματοποιείται με τον μηχανισμό της σχάσης των πολυμερικών αλυσίδων, ενώ στην περίπτωση του πολυαιθυλενίου η υποβάθμιση γίνεται συνήθως με τον μηχανισμό διακλάδωσης των πολυμερικών αλυσίδων.

### Υποβάθμιση πολυμερών σε μακράς διάρκειας θερμοοξειδωτική δράση (Θερμική Γήρανση)

Κατά τη διάρκεια της "ζωής" του το πολυμερές υπόκειται σε θερμικές τάσεις που προκαλούν την θερμο-οξειδωτική του υποβάθμιση. Το εύρος της υποβάθμισης αυτής εξαρτάται από παράγοντες όπως οι θερμοκρασίες στις οποίες εκτίθεται, το είδος του υλικού, το πάχος του και την παρουσία ακαθαρσιών και προσμίξεων σε αυτό. Για να προσδιοριστεί η θερμο-οξειδωτική υποβάθμιση γίνονται μετρήσεις σε δοκίμια κάμψης με σκοπό να μετρηθεί η ευθραυστότητα του υλικού. Η υποβάθμιση



του υλικού λόγω θερμικής γήρανσης εκφράζεται επίσης παρουσία ρωγμών στην επιφάνειά του. Η παρουσία ή μη οξυγόνου στο περιβάλλον του πολυμερούς καθορίζει τον τερματισμό της οξείδωσης. Απουσία οξυγόνου μπορεί να τερματίσει την αντίδραση πρακτικά.

### **Υποβάθμιση πολυμερών από φωτο-οξειδωτική δράση (Φωτο-οξείδωση)**

Η περιοχή της ηλιακής ακτινοβολίας που καταφέρνει να φτάσει στην επιφάνεια της γης έχει μήκος κύματος 290-300nm (υπεριώδης UV ακτινοβολία). Λόγω ιδιοτήτων τα εμπορικά πολυμερή, μέσα σε αυτά και το PP, λογικά δε θα έπρεπε να απορροφούν καθόλου ακτινοβολία αφού αυτά απορροφούν ακτινοβολία <200nm. Παρόλα αυτά στην πραγματικότητα τα πλαστικά απορροφούν ακτινοβολία λόγω της ύπαρξης φωτοευαίσθητων ομάδων στη δομή τους. Τα συστατικά αυτά απορροφούν έντονα την ακτινοβολία και ονομάζονται χρωμοφόρες ομάδες. Σε αυτές ανήκουν οι καρβονυλικές ενώσεις, οι διπλοί και οι αρωματικοί δεσμοί και τα υπεροξείδια που είτε υπάρχουν στο πολυμερές, είτε σχηματίζονται κατά τη θερμική του οξείδωση. Στην εμφάνιση χρωμοφόρων ομάδων συντελεί η ύπαρξη πρόσθετων, προσμίξεων, χρωστικών, υπολειμμάτων καταλύτη και ατοσφαιρικών μολυντών στο πολυμερές.

Η ενέργεια των φωτονίων της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη από την απαιτούμενη ενέργεια θραύσης των ανθρακικών δεσμών. Έτσι είναι δυνατή η δημιουργία ελευθέρων ριζών και η έναρξη της φωτο-οξείδωσης. Η εκθεση των πλαστικών στην ακτινοβολία προκαλεί εμφάνιση ευθραυστότητας, ρωγμών στην επιφάνεια του υλικού, αποχρωματισμό του υλικού και μείωση της αντοχής του στον εφελκισμό. Τα φαινόμενα αυτά γίνονται πιο έντονα όσο αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης του στην ακτινοβολία. Το πολυπροπυλένιο είναι επιρρεπές στο φαινόμενο της φωτο-οξείδωσης, διότι στη δομική του μονάδα περιέχονται τριτογενή άτομα υδρογόνου τα οποία αποσπώνται εύκολα και ευνοούν το στάδιο της ανάπτυξης της.<sup>1</sup>

### **1.12 Ανακύκλωση Πολυπροπυλενίου**

Η εκτεταμένη χρήση του πολυπροπυλενίου (PP) τα τελευταία χρόνια, καθιστά ιδιαίτερα σημαντική την αξιοποίηση των αποβλήτων του και απο περιβαλλοντικής αλλά και από οικονομικής άποψης. Τα πολυμερή δεν έχουν καμία δυσμενή επίδραση στον άνθρωπο κι επομένως δεν αποτελούν ρυπαντή του περιβάλλοντος λόγω του ότι

δεν είναι τοξικά. Το κύριο πρόβλημα με τα πολυμερή είναι ο μεγάλος όγκος τους ως απορρίμματα. Η διαχείριση των απορριμμάτων του πολυπροπυλενίου μέσω της ανακύκλωσης, αποτελεί μια καλή προοπτική.

Οι μέθοδοι ανακύκλωσης των πολυμερών διακρίνονται στην πρωτογενή ανακύκλωση (ανακύκλωση του ελαττωματικού προϊόντος που παράγεται μέσα στο εργοστάσιο), στη δευτερογενή ή μηχανική ανακύκλωση (κύρια βασίζεται στην τήξη και επαναχρησιμοποίηση του ίδιου προϊόντος), στην τριτογενή ή χημική ανακύκλωση (αποπολυμερισμός των προϊόντων προς παραγωγή μονομερών ή άλλων προϊόντων προστιθέμενης αξίας) και τέλος στην ενεργειακή αξιοποίησή τους. Στόχος της μεθόδου της ανακύκλωσης των πολυμερών δεν είναι απλά η επαναχρησιμοποίησή τους, αλλά η παρασκευή δευτερογενών πολύτιμων υλικών, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως πρώτη ύλη για την εκ νέου σύνθεση πολυμερών, είτε για τη παραγωγή άλλων προϊόντων προστιθέμενης αξίας.

### **Πρωτογενής ανακύκλωση**

Στη βιομηχανία των πλαστικών μπορεί να γίνει χρήση των υπολειμάτων (scrap) από την εκβολή/έγχυση του πρωταρχικού υλικού ή του ελαττωματικού προϊόντος που έχει παραχθεί, αφού πρώτα αυτά αλεστούν. Στην περίπτωση αυτή το πολυμερές που ανακυκλώνεται δεν περιέχει προσμίξεις και επομένως το προϊόν της ανακύκλωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες που απαιτούν υψηλή καθαρότητα.

### **Μηχανική ανακύκλωση**

Κατά την μηχανική ανακύκλωση του PP γίνεται άλεσμα των χρησιμοποιημένων προϊόντων πολυπροπυλενίου, ακολουθεί η εκβολή του μίγματος και τέλος η κοκοποίηση του ανακυκλωμένου πολυμερούς. Η ανακύκλωση του PP με επαναλαμβανόμενες εκβολές, προκαλεί μείωση του μοριακού του βάρους και της πολυδιασποράς αυτού. Για να εμποδίσουμε τυχόν υποβάθμιση των ιδιοτήτων του PP, μπορούμε να προσθέσουμε σταθεροποιητές είτε κατά την διεργασία της εκβολής, είτε πριν από αυτή. Χρήση ανακυκλωμένων απορριμμάτων από PP γίνεται σε διεργασίες που δεν απαιτείται καθαρότητα του υλικού.

Σε συγκεκριμένες εφαρμογές όπου απαιτείται σχετική καθαρότητα, τα προϊόντα κατασκευάζονται από καθαρό PP που του έχει προστεθεί ποσότητα

ανακυκλωμένου PP. Η μείωση της απαιτούμενης ποσότητας καθαρού πολυμερούς, συνεπάγεται την μείωση του λειτουργικού κόστους της διεργασίας, καθώς επίσης και των περιβαλλοντολογικών επιπτώσεων, διατηρώντας πάντα τις ιδιότητες του πλαστικού στα επιθυμητά επίπεδα.

### **Χημική ανακύκλωση**

Ένας άλλος τρόπος διαχείρισης των αποβλήτων του πολυπροπυλενίου είναι η χημική ανακύκλωση, η μετατροπή δηλαδή των αποβλήτων σε καύσιμα ή χημικά. Η αξιοποίηση αυτή των αποβλήτων πλαστικού, συντελεί σημαντικά στη μείωση του κόστους διαχείρισης τους. Η χημική ανακύκλωση είναι στην ουσία η θερμική και η καταλυτική πυρόλυση.

Κατά τη θερμική πυρόλυση με την αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να συμβεί τυχαία σχάση των μακρομοριακών αλυσίδων. Στη περίπτωση του PP είναι αρκετά δύσκολο να συμβεί αποπολυμερισμός στα μονομερή του, λόγω της τυχαίας σχάσης των δεσμών άνθρακα-άνθρακα. Αντίθετα μπορούν να παραληφθούν χημικές πρώτες ύλες και ιδιαίτερα υγρό κλάσμα με σύσταση παρόμοια με εκείνη της βενζίνης του εμπορίου.

Η θερμική διάσπαση των πολυολεφινών μπορεί να γίνει είτε με πυρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία (>700°C), οπότε λαμβάνεται μίγμα ολεφινών (C1-C4) και αρωματικές ενώσεις (κυρίως βενζόλιο και τολουόλιο), είτε με πυρόλυση σε χαμηλή θερμοκρασία (400-500°C, θερμόλυση) οπότε λαμβάνονται τρία κλάσματα: ένα αέριο, ένα συμπυκνούμενο και ένα κηρώδους υφής. Στην πρώτη περίπτωση, σκοπός είναι η μεγιστοποίηση του αέριου κλάσματος και η παραλαβή των ολεφινών που μπορούν μετά από διαχωρισμό να χρησιμοποιηθούν σαν μονομερή για την παρασκευή των αντιστοιχών πολυολεφινών.

Λόγω της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας των πλαστικών και του ενδόθερμου της διάσπασης, η θερμική πυρόλυση καταναλώνει μεγάλα ποσά ενέργειας. Για να μειωθεί η θερμοκρασία πυρόλυσης χρησιμοποιούνται καταλύτες (καταλυτική πυρόλυση). Με τη χρήση καταλυτών η θερμοκρασία πυρόλυσης ελαττώνεται δραστικά στην περιοχή των 300-400°C. Επίσης επιτυγχάνεται μικρότερη διασπορά H/C στην περιοχή της βενζίνης με αύξηση της παραγωγής αρωματικών ενώσεων και

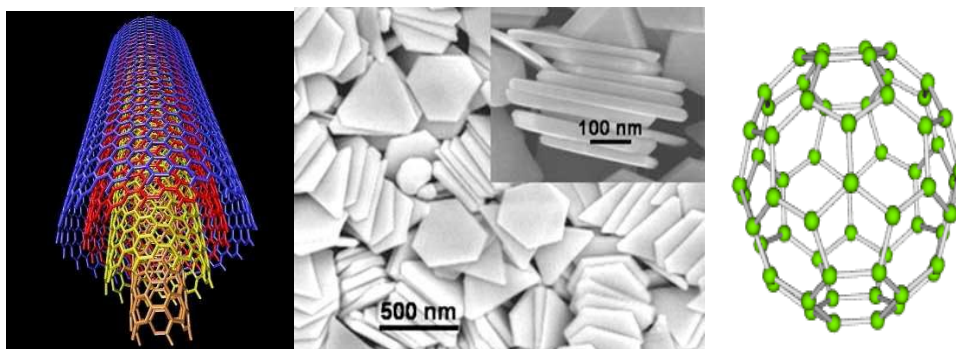
ισοπαραφινών, ενώ αυξάνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης. Μεταξύ των διαφορετικών καταλυτών που έχουν δοκιμαστεί για την μετατροπή των πολυολεφινών, οι ζεόλιθοι είναι αυτοί που έχουν εκτενώς διερευνηθεί.

Η καταλυτική πυρόλυση παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα έναντι της θερμικής. Με τη χρήση κατάλληλων καταλυτών επιτυγχάνεται ο έλεγχος της παραγόμενης ποσότητας και του φάσματος των προϊόντων. Τα παραπάνω καθιστούν την διεργασία οικονομικά συμφέρουσα και την παραγωγή αποδοτικότερη.<sup>10</sup>

### 1.13 Νανοσύνθετα Πολυπροπυλενίου

Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, τα πολυμερή εκτός από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν σαν υλικά, υστερούν σε μηχανικές ιδιότητες και παρουσιάζουν μικρότερο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τα μέταλλα. Μία λύση για την αναβάθμιση των ιδιοτήτων των πολυμερών είναι η ενίσχυση τους με κατάλληλα μέσα. Τα μέσα ενίσχυσης (υλικά πλήρωσης) έχουν τέτοιες ιδιότητες ώστε το τελικό σύνθετο υλικό να παρουσιάζει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Ως μέσα ενίσχυσης υπάρχουν συνθετικά ή φυσικά ανόργανα συστατικά με τη μορφή σωματιδίων ή ινών.<sup>11,12,13,14,15</sup>

Όταν ως μέσο ενίσχυσης χρησιμοποιείται υλικό το οποίο έχει έστω και μια διάστασή του στην κλίμακα του νανόμετρου, το σύνθετο υλικό που προκύπτει ονομάζεται νανοσύνθετο. Ανάλογα με το πόσες διαστάσεις του μέσου ενίσχυσης είναι στην κλίμακα του νανόμετρου, μιλάμε για 1-D, 2-D και 3-D νανοσύνθετο υλικό. Ακολουθεί εικόνα με τους τύπους των ενισχυτικών μέσων που χρησιμοποιούνται σε διάφορα νανοσύνθετα.



**Εικόνα 1.11:** Τύποι ενισχυτικών μέσων που χρησιμοποιούνται ως υλικά πλήρωσης σε νανοσύνθετα: α) νανοσωλήνες(1D), β) δισκόμορφα υλικά ενίσχυσης(2D), γ) νανοσφαιρίδια(3D).<sup>16,17,18</sup>

Τα οργανικά-ανόργανα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά, γνωστά και ως σύνθετα νανοϋλικά, περιέχουν πολυστρωματικούς ανόργανους κρυστάλλους. Τα υλικά αυτά αποτελούνται δηλαδή από πολλαπλά επίπεδα παράλληλα μεταξύ τους, πάχους 1-3 nm και μήκους μερικών εκατοντάδων νανομέτρων. Τα κενά ανάμεσα στα στρώματα αυτών των ανόργανων κρυστάλλων μπορούν να διογκώνονται υπό της κατάλληλης συνθήκης, με αποτέλεσμα η δομή τους από μικρομετρική που ήταν να μετατρέπεται σε νανομετρική, αφού πλέον τα στρώματα των κρυστάλλων εμφανίζονται ως διεσπαρμένα νανοσωματίδια στην πολυμερική μήτρα. Η διεσπαρμένη δομή που προκύπτει μπορεί να είναι είτε εμφολιασμένη (intercalated), είτε αποφολιδωμένη (exfoliated), ανάλογα με το αν τα στρώματα του υλικού ενίσχυσης ανοίγουν μερικώς ή πλήρως από τις πολυμερικές αλυσίδες της μήτρας.

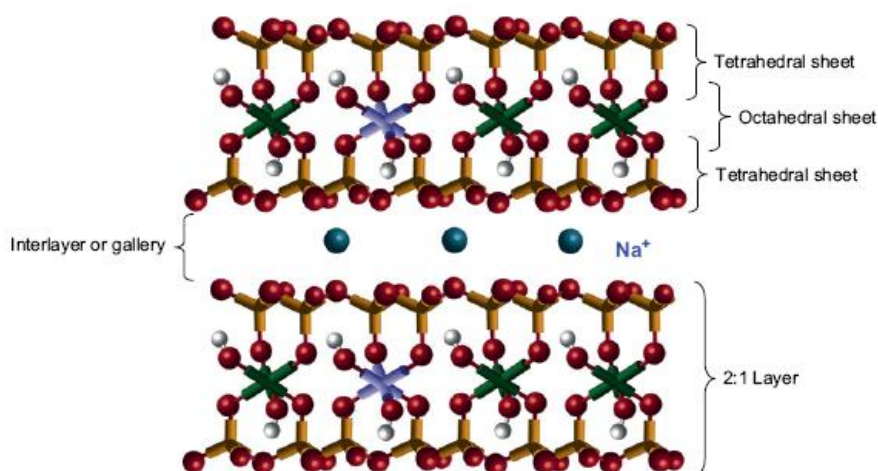
Τα νανοσύνθετα αυτά πολυμερικά υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτές των απλών πολυμερών. Εμφανίζουν δηλαδή μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας, μεγαλύτερη αντοχή στον εφελκυσμό, καλύτερη θερμική αντοχή καθώς και μειωμένη διαπερατότητα στα αέρια. Το πόσο μπορούν να βελτιωθούν οι ιδιότητες των υλικών αυτών εξαρτάται από το πόσο μεγάλη είναι η διασπορά των στρωμάτων του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα. Η διασπορά των στρωμάτων τώρα, εξαρτάται από την ικανότητα των πολυμερικών αλυσίδων να διεισδύουν στα επίπεδα ενίσχυσης.<sup>19</sup>

Τα πιο συμβατά με το πολυπροπυλένιο ανόργανα πληρωτικά υλικά, είναι τα φυλλοπυριτικά υλικά (layered silicates). Αυτό οφείλεται στη διαθεσιμότητα τους (ορυκτή άργυλος), αλλά και στο ότι η επιφανειακή τους τροποποίηση είναι εύκολη.<sup>20,21,22</sup> Η εργαστηριακή μελέτη παραγωγής νανοσυνθέτων ξεκίνησε το 1949<sup>23</sup> και συνεχίζεται, δεδομένου του ότι τα υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες και μπορούν να παραχθούν σε βιομηχανικό επίπεδο. Μέχρι στιγμής τα υλικά αυτά παράγονται μόνο σε εργαστηριακό επίπεδο και οι έρευνες επικεντρώνονται στη διάνοιξη των στρωμάτων της αργίλου από τις πολυμερικές μήτρες.

Η διασπορά του μέσου ενίσχυσης στο πολυμερές παρεμποδίζεται από την ασυμβατότητα των υδρόφιλων επιπέδων της ενίσχυσης με το υδρόφοβο πολυμερές. Έτσι τα φυλλοπυριτικά μέσα ενίσχυσης τροποποιούνται οργανικά για να γίνουν συμβατά με το πολυμερές. Αυτό επιτυγχάνεται με ανόργανη ανταλλαγή κατιόντων

των κοιλοτήτων του αργιλίου με επιφανειοδραστικά μέσα αλκυλοαμονίου (surfactants).<sup>24</sup>

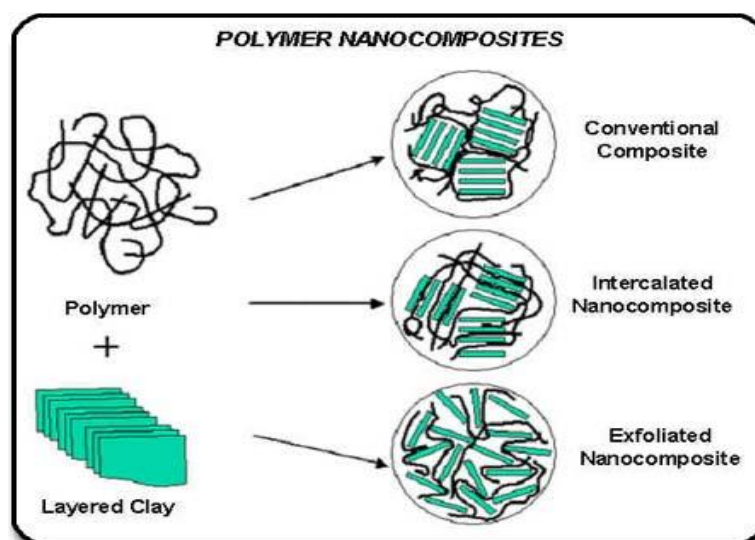
Συνήθως κατά την παραγωγή νανοσυνθέτων πολυμερούς-ορυκτής αργίλου, χρησιμοποιείται άργιλος της ομάδας 2:1 φυλλοπυριτικών (phyllosilicates). Η κρυσταλλική δομή της αργίλου αποτελείται από ένα οκταεδρικό στρώμα και δύο τετραεδρικά που το περιβάλλουν. Τα άτομα του οξυγόνου του οκταεδρικού στρώματος (επίπεδο αλουμινίου ή μαγνησίου) ανήκουν ταυτόχρονα στο άνω ή στο κάτω τετραεδρικό στρώμα, με αποτέλεσμα τα τρία φύλλα να αποτελούν μαζί ένα στρώμα. Το πάχος του στρώματος είναι περίπου 1nm και οι άλλες δύο διαστάσεις τους είναι από 30nm έως μερικά μικρόμετρα, ανάλογα την πυριτική άργιλο. Τα στρώματα αυτά διατάσσονται στο χώρο σε στοίβες, ανάμεσα στις οποίες υπάρχει κενός χώρος που ονομάζεται ενδιάμεσο στρώμα (interlayer ή gallery) [33]. Η ανταλλαγή ιόντων ανάμεσα στα στρώματα (π.χ. υποκατάσταση του  $Al^{3+}$  από  $Mg^{2+}$  ή  $Fe^{2+}$ , ή υποκατάσταση του  $Mg^{2+}$  από  $Li^{2+}$ ), δημιουργεί αρνητικά φορτία τα οποία εξουδετερώνονται από ιόντα αλκαλίων του ενδιάμεσου στρώματος (εικόνα 1.12 ). Αυτό το είδος της ορυκτής αργίλου έχει ένα χαρακτηριστικό μέσο επιφανειακό φορτίο, το οποίο ονομάζεται ικανότητα κατιονικής εναλλαγής (CEC, Cation Exchange Capacity) και παρουσιάζει ποικιλία στην τιμή του από στρώμα σε στρώμα. Για τον λόγο αυτόν παίρνουμε μια μέση τιμή για όλο τον κρύσταλλο. Μια ορυκτή άργιλος που χρησιμοποιείται κατα κόρων στην παραγωγή νανοσύνθετων πολυμερών, είναι ο μοντμοριλλονίτης. Η άργιλός αυτή χρησιμοποιείται και στην παρούσα εργασία.<sup>25</sup>



Εικόνα 1.12: Κρυσταλλική δομή Μοντμοριλλονίτη

Η διάνοιξη των στρωμάτων του πληρωτικού υλικού από την πολυμερική μήτρα είναι ιδιαίτερα σημαντική στη σύνθεση νανοσύνθετων πολυμερών, διότι χωρίς αυτήν προκύπτει μικροσύνθετο του οποίου οι ιδιότητες δεν παρουσιάζουν καμία βελτίωση σε σχέση με αυτές ενός απλού σύνθετου υλικού. Αυτό συμβαίνει διότι τα στρώματα της αργίλου αποτελούν μεμονομένα νανοϋλικά, ενώ το σύνολο της ενίσχυσης είναι σε μικρομετρική κλίμακα. Επομένως για να θεωρηθεί ότι έχουμε νανοσύνθετο, θα πρέπει οι πολυμερικές αλυσίδες να εισχωρήσουν μέσα και όχι ενδιάμεσα στα στρώματα του ενισχυτικού μέσου.<sup>11,25</sup>

Τα νανοσύνθετα πολυμερή μπορούν να έχουν δυο δομές. Η πρώτη δομή ονομάζεται **εμφωλιασμένη (intercalated)** και η δεύτερη **αποφολιδωμένη (exfoliated)**. Οι δυο αυτές δομές διαφέρουν ως προς το ποσοστό διάνοιξης των επιπέδων του μέσου ενίσχυσης από την πολυμερική μήτρα. Η μορφολογική διαφορά των δυο δομών παρήσταται στην εικόνα που ακολουθεί.<sup>26</sup>



**Εικόνα 1.13:** Δομή απλού σύνθετου υλικού (conventional), εμφωλιασμένη (intercalated) και αποφολιδωμένη δομή (exfoliated) νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών.

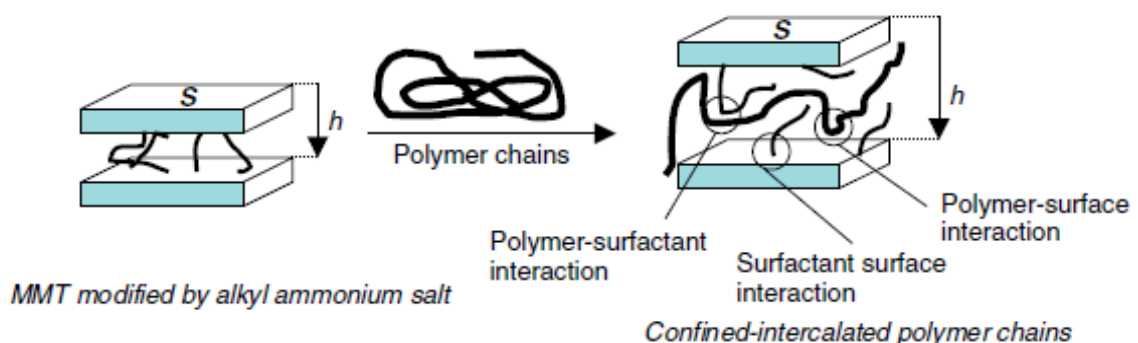
Η εμφωλιασμένη δομή προκύπτει όταν μια ή περισσότερες πολυμερικές αλυσίδες διεισδύουν στα στρώματα του ενισχυτικού μέσου. Τέτοιες δομές παρατηρούνται όταν η απόσταση μεταξύ των επιπέδων της ενίσχυσης είναι της τάξεως των 20–30 Å.<sup>11,14</sup>

Η αποφολιδωμένη δομή προκύπτει με τον πλήρη διαχωρισμό των επιπέδων του ενισχυτικού μέσου. Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων είναι της τάξης των 800-

100 Α.<sup>11,14</sup> Όταν επιτυγχάνεται αποφολιδωμένη δομή, οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού βελτιώνονται στο μέγιστο δυνατό, πράγμα το οποίο οφείλεται στη μεγιστοποίηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας και ενίσχυσης. Πιο συγκεκριμένα το επιβαλλόμενο στο υλικό φορτίο, μπορεί να μεταφερθεί από τη μήτρα στην ενίσχυση (λόγω σύνδεσης μήτρας-επιπέδων ενίσχυσης), με αποτέλεσμα να αυξηθεί η αντοχή του σύνθετου υλικού και να παρεμποδιστεί η διάδοση των ρωγμών.<sup>27</sup> Σε γενικές γραμμές οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών με αποφολιδωμένη δομή, είναι καλύτερες από αυτές των νανοϋλικών με εμφωλιασμένη δομή και από αυτές των απλών σύνθετων υλικών.<sup>15</sup>

Όπως αναφέρθηκε όμως και προηγουμένως, η σύνθεση αποφολιδωμένης δομής είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Στην πραγματικότητα λαμβάνονται σύνθετες δομές οι οποίες περιλαμβάνουν ένα ποσοστό αποφολιδωμένης και ένα ποσοστό εμφωλιασμένης δομής.<sup>28</sup> Αυτό οφείλεται στο ότι τα επίπεδα τις ενίσχυσης παρουσιάζουν ανομοιογένεια στις πλευρικές τους διαστάσεις και επομένως ακόμα και όταν διαχωρίζονται πλήρως δεν μπορούν να διασπαρθούν τυχαία στην πολυμερική μήτρα.

Στην περίπτωση που έχουμε τροποποίηση της αργίλου με κάποιο αλκυλοαμόνιο (surfactant), όπως αναφέρθηκε παραπάνω, παρατηρούνται τρεις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις κατά την διείσδυση της πολυμερικής μήτρας στα επίπεδα της αργίλου. Η αλληλεπίδραση πολυμερούς-αλκυλοαμόνιου, αλκυλοαμόνιου-επιπέδου ενίσχυσης και πολυμερούς-επιπέδου ενίσχυσης. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές φαίνονται σχηματικά στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 1.14:** Αλληλεπιδράσεις κατά την διείσδυση της πολυμερικής αλυσίδας στα επίπεδα της τροποποιημένης αργίλου.<sup>29</sup>



Σε περίπτωση που οι πολικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο πολυμερές και την ανόργανη επιφάνεια ενίσχυσης δεν είναι αποτελεσματικές και απαιτείται καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων, αυτή μπορεί να επιτευχθεί κατά τη διάρκεια παραγωγής του νανოსύνθετου με τη βοήθεια των ισχυρών διατμητικών δυνάμεων που αναπτύσσονται. Άλλη λύση είναι η τροποποίηση των πολυμερικών αλυσίδων με λειτουργικές ομάδες όπως μαλεϊκός ανυδρίτης (maleic anhydride (MA)-grafted functionalized polyolefins), αμμώνιο ή υδροξύλιο (ammonium-terminated or OH-terminated polyolefins). Τα τροποποιημένα αυτά πολυμερή καλούνται συμβατοποιητές (compatibilizers).<sup>3031</sup>

Στην παρούσα εργασία έγινε σύνθεση νανοςύνθετων πολυπροπυλενίου, με σκοπό την μελέτη των ιδιοτήτων τους και ως αρχικά υλικά, αλλά και έπειτα από την επαναλαμβανόμενη μορφοποίησή τους. Η παραγωγή των νανοςυνθέτων αυτών έγινε με τη βοήθεια δικόχλιου εκβολέα με σκοπό την επίτευξη καλύτερης ομοιογένειας στο μίγμα και καλύτερης διασποράς των νανοσωματιδίων στο πολυμερές, με τη βοήθεια των μεγάλων διατμητικών τάσεων που αναπτύσσονται κατά την εκβολή. Η επιλογή αυτής της μεθόδου παραγωγής έγινε λόγω της απλότητάς της αλλά και της χρήσης της σε βιομηχανικό επίπεδο.<sup>32</sup>

#### **1.14 Επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση / Γήρανση πολυπροπυλενίου και νανοςυνθέτων του**

Στο τέλος του θεωρητικού μέρους της εργασίας γίνεται επισκόπηση στη διεθνή βιβλιογραφία σε εργασίες με θέμα την επίδραση της επαναλαμβανόμενης μορφοποίησης στο πολυπροπυλένιο και τα νανοςύνθετά του. Τα αποτελέσματα των μελετών, δίνουν μια καλή εικόνα για την πορεία των ιδιοτήτων του πολυπροπυλενίου, κατά την επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση, τη γήρανση, αλλά και την αναβάθμιση των ιδιοτήτων του με προσθήκη κατάλληλων σταθεροποιητών ή μέσων ενίσχυσης σε μορφή νανοσωματιδίων. Με βάση τις μελέτες αυτές έγινε προγραμματισμός του πειραματικού μέρους αυτής της εργασίας, ως μια συνέχεια της έρευνας στον κλάδο της ανάπτυξης τεχνογνωσίας για τη διαχείριση απορριμμάτων πολυπροπυλενίου.

Οι Nasir et al<sup>33</sup> μελέτησαν την επίδραση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης στις ιδιότητες συμπολυμερούς κατά συστάδες πολυπροπυλενίου (co-PP). Δοκίμια co-PP

που μορφοποιήθηκαν με έγχυση, υπέστησαν θερμική επιταχυνόμενη γήρανση στους 130<sup>0</sup>C για 100, 200 και 300h ώστε να προσομοιωθεί η αποικοδόμηση του PP κατά τη διάρκεια της χρήσης του. Οι πρώτες ενδείξεις θερμικής αποικοδόμησης τους εμφανίζονται στις 300h γήρανσης, όπου παρατηρείται μείωση του MFR λόγω σχάσης των πολυμερικών αλυσίδων. Αυτό σημαίνει πως η γήρανση από μόνη της δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τη δομή και τις ιδιότητες του υλικού. Σημειώνεται πως το υλικό αποικοδομείται λόγω οξειδωσης, αφού στο φάσμα υπερύθρου του εμφανίζεται κορυφή στην περιοχή δόνησης του καρβονυλίου. Εν συνεχεία, τα δοκίμια που είχαν υποστεί γήρανση ανακυκλώνονται με την προσθήκη σταθεροποιητή (αντιοξειδωτικό) σε εσωτερικό αναμεικτήρα και ακολουθεί μορφοποίηση με τη χρήση θερμόπρεσας. Τα μορφοποιημένα, ανακυκλωμένα δοκίμια υπόκεινται ξανά σε γήρανση για 100, 200 και 300h στους 130<sup>0</sup>C. Οι ιδιότητες των ανακυκλωμένων δοκιμίων που έχουν υποστεί γήρανση για 100h δεν παρουσιάζουν μεταβολές, σε σχέση με τα μη ανακυκλωμένα δοκίμια που έχουν υποστεί γήρανση για 300h. Αυτό σημαίνει πως ο σταθεροποιητής που χρησιμοποιήθηκε κατά την επαναμορφοποίηση έχει αποτελεσματική δράση στον έλεγχο της θερμο-οξειδωτικής αποικοδόμησης του πολυμερούς κατά τη μορφοποίηση και τη γήρανση που υφίσταται. Με περαιτέρω γήρανση όμως παρατηρείται επιπλέον αποικοδόμηση του υλικού, αφού μειώνεται η θερμοκρασία έναρξης της οξειδωτικής δράσης (OIT). Επομένως συμπεραίνεται ότι η περαιτέρω γήρανση προκαλεί απενεργοποίηση του σταθεροποιητή που χρησιμοποιήθηκε.

Οι Aurrekoetxea et al<sup>34</sup> μελέτησαν τις ιδιότητες του πολυπροπυλενίου κατά την επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση με έγχυση, έως και δέκα φορές. Οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα πως η αποικοδόμηση του PP ξεκινάει μετά τον τέταρτο κύκλο μορφοποίησης, λόγω των σταθεροποιητών που περιέχει, και πως η αποικοδόμηση αυτή οφείλεται στην σχάση των πολυμερικών αλυσίδων και όχι στην οξείδωση. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, με την επαναμορφοποίηση παρατηρήθηκε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας καθώς και του σημείου διαρροής του PP, λόγω αύξησης της κρυσταλλικότητάς του. Τέλος μετά τον τέταρτο κύκλο μορφοποίησης κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό των δοκιμίων PP, παρατηρήθηκε μείωση της παραμόρφωσης στη θραύση λόγω ύπαρξης αλυσίδων μικρότερου μοριακού βάρους. Το μικρότερο μοριακό βάρος οδηγεί σε μεγαλύτερο αριθμό άκρων αλυσίδων στη δομή του

πολυμερούς, με αποτέλεσμα μικρότερος αριθμός αλυσίδων που είναι ενσωματωμένοι στον κρύσταλλο να μπορούν να «μεταφέρουν» το φορτίο κατά την εφελκυστική παραμόρφωση με συνέπεια η αστοχία να επέρχεται σε μικρότερη επιμήκυνση. Επιπλέον, αλυσίδες μικρότερου μοριακού βάρους έχουν μικρότερο αριθμό δεσμών C-C προς επιμήκυνση. Η παρατηρούμενη μείωση του μοριακού βάρους με την ανακύκλωση του PP, αυξάνει την κινητικότητα και την ικανότητα προς αναδίπλωση των μοριακών αλυσίδων και επιτρέπει τη δημιουργία κρυσταλλιτών μεγαλύτερης πυκνότητας καθώς και αυξημένο ποσοστό κρυσταλλικότητας.

Τα επαναχρησιμοποιημένα πλαστικά είναι πολύ πιθανό να έχουν μολυνθεί από ξένες ουσίες όπως αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητές, μέταλλα, προϊόντα οξείδωσης κ.α.. Όταν αυτά χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία τροφίμων, δημιουργείται θέμα διασφάλισης της υγείας των καταναλωτών και καθίσταται απαραίτητη η μελέτη της μεταναστευτικής συμπεριφοράς των υλικών αυτών. Μια τέτοια εργασία έγινε από τους Incarnato et al<sup>35</sup>, οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση τριών κύκλων μορφοποίησης στις ιδιότητες του πολυπροπυλενίου (PP), και τις συσχέτισαν με τις μεταβολές της δομής του οι οποίες συμβαίνουν κατά την ανακύκλωση. Για να προσομοιώσουν τη διεργασία ανακύκλωσης πρόσθεσαν στους κόκκους PP τρεις ουσίες ως μοντέλα μολυντών (φαινυλ-κυκλοεξάνιο, βενζοφαινόνη, δι-η-βουτυλ φθαλικός εστέρας) και πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι επαναλαμβανόμενης μορφοποίησης με έγχυση. Παράλληλα με την ίδια διαδικασία προετοιμάστηκαν δοκίμια αναφοράς από PP χωρίς τη χρήση μολυντών. Για να προσομοιωθούν οι συνθήκες της επαφής του PP με λιπαρά και μη-λιπαρά τρόφιμα κατά τις συνθήκες χρήσης, πριν από κάθε κύκλο επαναμορφοποίησης τα δοκίμια PP εμβαπτίσθηκαν σε 100% ισο-οκτάνιο και 95% αιθανόλη ως μέσο προσομοίωσης λιπαρών ουσιών, ενώ για την προσομοίωση των όξινων υδατικών μέσων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 3% οξικού οξέος. Μετά από κάθε ανακύκλωση παρατηρήθηκε μείωση του μοριακού βάρους των δειγμάτων, ενώ μετά τη δεύτερη ανακύκλωση διαπιστώθηκε αύξηση του σημείου κρυστάλλωσης, ενδείξεις αποικοδόμησης του υλικού. Παρατηρήθηκε επίσης πως η ύπαρξη των μολυντών ενισχύει την αποικοδόμηση του PP. Ο τρόπος με τον οποίο οι μορφολογικές αλλαγές του PP επηρεάζουν την μεταναστευτική συμπεριφορά του, εξαρτάται από την

αλληλεπίδραση του PP με τον διαλύτη με τον οποίο έρχεται κάθε φορά σε επαφή, την αλληλεπίδραση μολυντή-διαλύτη, και από το σχήμα και το μέγεθος του μολυντή. Το ποσοστό των μολυντών στον διαλύτη δηλαδή, μπορεί είτε να αυξάνει είτε να μειώνεται με την ανακύκλωση. Επομένως το ανακυκλωμένο PP είναι δυνατό να παρουσιάζει μικρότερη μεταναστευτική τάση από το αρχικό και άρα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό συσκευασίας τροφίμων. Σε αντίθετη περίπτωση προτείνεται η παρεμβολή στρώματος παρθένου PP ανάμεσα στο ανακυκλωμένο και το τρόφιμο.

Από τους Touati et al.<sup>36</sup> έγινε μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων νανოსύνθετου ισοτακτικού πολυπροπυλενίου. Νανοςύνθετα PP και οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη, Cloisite 15A (PP-OMMT) (5%), με ή χωρίς την παρουσία συμβατοποιητή, PP-μαλεϊκού ανυδρίτη (PP-g-MA) (20 wt.%), παράγονται σε εσωτερικό αναμεικτήρα και υποβάλλονται σε τέσσερις κύκλους επαναμορφοποίησης. Καθαρό δείγμα PP επαναμορφοποιείται κάτω από τις ίδιες συνθήκες ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των ιδιοτήτων του νανοςύνθετου με αυτές του απλού PP. Μετά τον τέταρτο κύκλο μορφοποίησης στα νανοςύνθετα PP-OMMT, η ορυκτή άργιλος βρίσκεται σε εμφωλιασμένη διαμόρφωση ή υφίσταται ρήξη της δομής της, λόγω θερμικής αποικοδόμησης της αργίλου και της οργανικής της τροποποίησης. Παρατηρήθηκε πως η παρουσία του PP-g-MA οδηγεί σε εμφωλιασμένη/αποφολιδωμένη δομή των νανοσυνθέτων, η οποία βελτιώνεται με την επαναμορφοποίηση του μίγματος (λαμβάνεται αποφολιδωμένη δομή μετά τον τέταρτο κύκλο μορφοποίησης). Παρά την καλύτερη διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα, δεν παρατηρείται βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του πλαστικού με την επαναμορφοποίηση, λόγω της αποικοδόμησης που αυτό υφίσταται. Διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη σε περίσσεια του συμβατοποιητή PP-g-MA αυξάνει την αποικοδόμηση της μήτρας. Με την επαναμορφοποίηση, παρατηρείται σημαντική μείωση του ιξώδους η οποία είναι πιο έντονη παρουσία του συμβατοποιητή PP-g-MA. Από την άλλη πλευρά, με την τεχνική FTIR δεν διαπιστώθηκε κάποια μεταβολή στη χημική δομή του υλικού. Με βάση τα παραπάνω οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι η μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς επέρχεται μέσω μηχανισμού β-σπάσης των αλυσίδων. Το φαινόμενο της αποικοδόμησης και της μείωσης του ιξώδους κατά την επαναμορφοποίηση, γίνεται πιο έντονο παρουσία του PP-g-MA. Συνολικά, το

υλικό παρουσιάζει χαμηλές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες μετά τον πρώτο κύκλο μορφοποίησης χωρίς αυτές να αλλάζουν σημαντικά στους επόμενους κύκλους. Για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του PP-OMMT/PP-g-MA προτείνεται περαιτέρω έρευνα και πιθανότατα αλλαγές στις συνθήκες μορφοποίησης.

Από τους Martins et al.<sup>37</sup>, μελετήθηκε η επίδραση αντιοξειδωτικού προσθέτου (Recyclostab 411<sup>TM</sup>) στις ιδιότητες του PP, κατά την επαναλαμβανόμενη μορφοποίησή του. Με τη χρήση αναμεικτήρα με περιστρεφόμενους κοχλίες (rotary mixer) παρήχθησαν τέσσερα μείγματα: το δείγμα 1 αποτελούνταν αποκλειστικά από παρθένο PP, το δείγμα 2 από παρθένο και ανακυκλωμένο PP σε αναλογία 1:1, το δείγμα 3 από παρθένο, ανακυκλωμένο PP (1:1) και μικρή ποσότητα αντιοξειδωτικού Recyclostab 411<sup>TM</sup> (0,2%), ενώ το δείγμα 4 από παρθένο, ανακυκλωμένο PP (1:1) και αντιοξειδωτικό Recyclostab 411<sup>TM</sup> (0,4%). Όλα τα δείγματα υποβλήθηκαν δεκατρείς φορές σε επαναμορφοποίηση με τη χρήση μονοκόχλιου εκβολέα. Κατά την μορφοποίησή τους, στα δείγματα 1 και 2 παρατηρήθηκε υποβάθμιση της θερμοοξειδωτικής τους σταθερότητας και αύξηση του δείκτη ροής τήγματος (MFR), λόγω αποικοδόμησης από την κατανάλωση του αντιοξειδωτικού που είχε ενσωματωθεί στο PP από την παραγωγή του. Το δείγμα 2 μάλιστα παρουσίασε πιο υποβαθμισμένες ιδιότητες, λόγω των ακαθαρσιών που εμπεριέχονται στο ανακυκλωμένο PP και οι οποίες ως γνωστόν αποτελούν κέντρα οξείδωσης. Τα δείγματα 3 και 4 κατά την επαναμορφοποίηση, παρουσίασαν θερμική σταθερότητα και διατήρησαν το MFR τους στα ίδια επίπεδα λόγω περιορισμού του φαινομένου της σχάσης των αλυσίδων από την παρουσία του αντιοξειδωτικού. Το δείγμα 3, αν δε ληφθεί υπόψη το πρόβλημα του χρωματισμού, έχει συγκρίσιμες ιδιότητες με το παρθένο υλικό. Το δείγμα 4 διατηρεί αμετάβλητες τις ιδιότητές του και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές μορφοποίησης με έγχυση, χωρίς την προσθήκη νέου συστήματος σταθεροποίησης καθώς και σε εφαρμογές που απαιτούν κατάλληλη θερμοοξειδωτική σταθερότητα. Επομένως η χρήση του αντιοξειδωτικού προσθέτου συνδέεται με την τελική χρήση του ανακυκλωμένου υλικού.

Τις μηχανικές ιδιότητες (εφελκυσμός, κάμψη, κρούση) ανακυκλωμένων απορριμμάτων PP μελετήθηκαν από τους Matsuo et al.<sup>38</sup> Πιο συγκεκριμένα μελέτησαν απορρίμματα PP που προέρχονταν από τα δοχεία αποθήκευσης λαχανικών των

ψυγείων και τους σωλήνες μεταφοράς νερού των πλυντηρίων. Η διεργασία της ανακύκλωσης των παραπάνω απορριμμάτων περιελάμβανε τεμαχισμό, πλύση και παραγωγή πελετών με τη χρήση δικόχλιου εκβολέα. Εν τέλη προέκυψαν πέντε είδη ανακυκλωμένου PP τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την καθαρότητα. Το δείγμα 1 προέκυψε μόνο από το άλεσμα των απορριμμάτων PP. Το δείγμα 2 από το άλεσμα του PP και το πλήσιμο των νιφάδων (flakes). Το δείγμα 3 από το άλεσμα του PP και την μορφοποίηση των νιφάδων σε δικόχλιο εκβολέα. Το δείγμα 4 από το άλεσμα του PP, την ανάμιξη/ομογενοποίηση των νιφάδων και την εκβολή του μίγματος. Τέλος το δείγμα 5 προέκυψε από το άλεσμα, τον καθαρισμό των νιφάδων, την ανάμιξή τους και την εκβολή τους. Τα δείγματα αυτά μορφοποιήθηκαν με έγχυση και υποβλήθηκαν σε δοκιμή εφελκυσμού, κάμψης και κρούσης για τη μελέτη των μηχανικών τους ιδιοτήτων και τη σύγκρισή τους με αυτές του αρχικού PP. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως το δείγμα που είχε υποβληθεί σε όλα τα στάδια της ανακύκλωσης (δείγμα 5) και που επομένως είχε υποστεί τον καλύτερο καθαρισμό, παρουσίασε την μεγαλύτερη σκληρότητα και την καλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό, κάμψη και κρούση. Οι μηχανικές ιδιότητες του δείγματος αυτού είναι σχεδόν εξίσου καλές με τις αντίστοιχες ιδιότητες του αρχικού PP. Συμπέρασμα της μελέτης είναι πως η αντοχή του ανακυκλωμένου PP μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητάς του σε ακαθαρσίες, επομένως ο καλός καθαρισμός του υλικού πριν από την επεξεργασία του παίζει καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Majumdar et al.<sup>39</sup> μελέτησαν τις θερμικές ιδιότητες απορριμμάτων PP. Συλλέχθηκαν συσκευασίες παγωτού (I), μαργαρίνης (M) και χυμού (B) από PP, αλέσθηκαν και εν συνεχεία υπέστησαν εκβολή. Οι συσκευασίες αυτές περιείχαν ακαθαρσίες, υπολείμματα φαγητού και κομμάτια γυαλιού, υπολείμματα από φιλμ και σακούλες καθώς και πώματα συσκευασίας παγωτού. Μελετήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων I, M, B αλλά και των μιγμάτων τους. Τα μίγματα που δημιουργήθηκαν είναι τα I+M, I+B και M+B, το W0 το οποίο περιέχει I, M και B σε περιεκτικότητα 33% από κάθε είδος, και τέλος το W10 περιεκτικότητας 30% σε I, M και B αντίστοιχα, καθώς και 10% πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) από καπάκια συσκευασίας παγωτού. Οι ιδιότητες των δειγμάτων συγκρίθηκαν με αυτές των αρχικών υλικών από τα οποία παρήχθησαν οι συσκευασίες.

Από τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής, παρατηρήθηκε μείωση των ενθαλπιών των απορριμμάτων PP σε σχέση με τις ενθαλπίες των αρχικών υλικών. Μεγαλύτερη διαφορά παρουσίασαν τα M και B που έχουν και χαμηλότερα MFI (μεγαλύτερες αλυσίδες, άρα και εντονότερα φαινόμενα σχάσης αλυσίδων). Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στην αποικοδόμηση του υλικού, είτε στην παρουσία ακαθαρσιών. Για να έχουν μια πιο σαφή εικόνα της κατάστασης μετρήθηκαν οι ενθαλπίες των W0 και W10, οι οποίες δεν παρουσίασαν αλλαγές. Η μείωση των ενθαλπιών των απορριμμάτων PP επομένως δεν οφείλεται στην παρουσία ακαθαρσιών PE. Εκτός από την μείωση των ενθαλπιών κάτι άλλο που υποδηλώνει την αποικοδόμηση των απορριμμάτων του PP, είναι η αύξηση των τιμών του MFI (μείωση μοριακού βάρους), σε σχέση με τα αρχικά υλικά. Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής έδειξαν πως οι ενθαλπίες των απορριμμάτων PP είναι σημαντικά χαμηλότερες από αυτές του παρθένου PP. Η μείωση αυτή είναι αποτέλεσμα της αποικοδόμησης των υλικών αυτών κατά την παραμονή τους στους χώρους επεξεργασίας και ανακύκλωσης. Με την έκθεση σε UV ακτινοβολία οι αλυσίδες PP υφίστανται θραύση και δημιουργούνται ατέλειες οι οποίες μειώνουν τον αριθμό των τέλεια «κρυσταλλώσιμων» αλυσίδων PP, με αποτέλεσμα να μειώνεται αντίστοιχα η ενθαλπία του PP που προέρχεται από απορρίμματα.

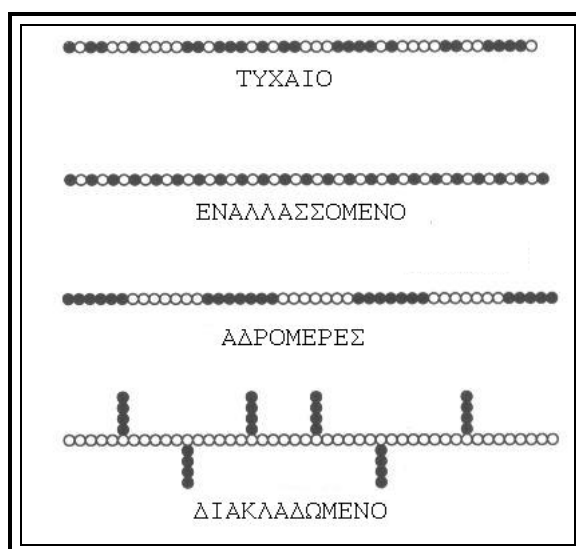
Ακόμα και μετά από τις διαδικασίες διαλογής και καθαρισμού στα απορρίμματα PP, παραμένουν ακαθαρσίες από άλλα πλαστικά όπως LDPE, LLDPE και HDPE. Εν τούτοις, η παρουσία πολυμερικών ακαθαρσιών σε χαμηλά ποσοστά (10%) δεν επηρεάζει τις τιμές της ενθαλπίας που λαμβάνονται από δείγματα απορριμμάτων PP. Η κρυσταλλική δομή διαφόρων τύπων απορριμμάτων PP καθώς και των μιγμάτων τους, δεν επηρεάζεται ούτε από τα φαινόμενα αποικοδόμησης ούτε από την παρουσία μολύνσεων, κρυσταλλώνονται όπως και το αντίστοιχο παρθένο υλικό ως α-PP. Οι ενθαλπίες αυτών των μιγμάτων παίρνουν σε γενικές γραμμές ενδιάμεσες τιμές με βάση τα συστατικά που τα αποτελούν, ακολουθώντας τον «κανόνα των μιγμάτων». Επομένως δίνεται η δυνατότητα να σχεδιαστούν μίγματα από απορρίμματα PP για συγκεκριμένες εφαρμογές από τύπους απορριμμάτων με γνωστές ενθαλπίες.

## Κεφάλαιο 2: ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

### 2.1 Συμπολυμερές πολυαιθυλενίου ((AA/n-BA)-PE) - Lucalen® A2920M

Εκτός από το πολυπροπυλένιο και τα νανοσύνθετά του, στην παρούσα εργασία μελετώνται και οι ιδιότητες συμπολυμερούς πολυαιθυλενίου κατά την επαναλαμβανόμενη μορφοποίησή του.

Τα συμπολυμερή είναι πολυμερή τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερα μονομερή. Το συγκεκριμένο υλικό είναι ένα τριπλό πολυμερές (tripolymer) καθώς αποτελείται από 3 διαφορετικά μονομερή. Ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης των δομικών μονάδων ένα συμπολυμερές διακρίνεται σε τυχαίο, εναλλασσόμενο, αδρομερές και διακλαδωμένο (grafted). Ακολουθεί εικόνα με τις πιθανές δομές ενός συμπολυμερούς.



Εικόνα 2.1: Κατηγορίες συμπολυμερών

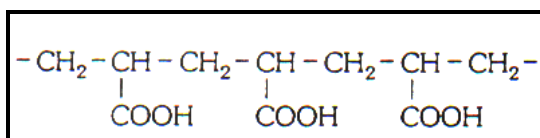
Ο συνδυασμός των διαφορετικών μονομερών σε ένα συμπολυμερές, καθορίζει τις τελικές ιδιότητες του συμπολυμερούς. Οι ιδιότητες του συμπολυμερούς εξαρτώνται επίσης από το ποσοστό ύπαρξης του κάθε μονομερούς σε αυτό και συνήθως καθορίζονται από τις ιδιότητες των αντίστοιχων ομοπολυμερών. Τα παραπάνω δεν ισχύουν στην περίπτωση των τυχαίων συμπολυμερών. Εκεί οι ιδιότητες δεν μπορούν να προβλεφθούν.

Το συμπολυμερές πολυαιθυλένιο που χρησιμοποιήθηκε, είναι χαμηλής πυκνότητας (HDPE), της εταιρίας Basell, με την εμπορική ονομασία Lucalen® A2920M.



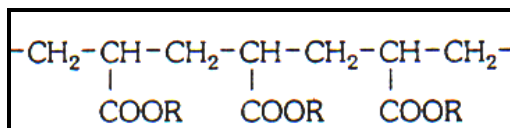
Χρησιμοποιείται για την παραγωγή φιλμ συσκευασίας και για επικαλύψεις σε πολυστρωματικά φιλμ, με την τεχνική εκβολής από μήτρα (cast film extrusion) και την τεχνική της εκβολής / φυσήματος (blown film extrusion). Στη δομή του συμπολυμερούς, εκτός από το αιθυλένιο υπάρχει το μονομερές ακρυλικού οξέος σε ποσοστό 4% και το μονομερές κανονικού βουτυλεστέρα ακρυλικού οξέος σε ποσοστό 7%. Η δομή του Lucalen® A2920M είναι άγνωστη αφού δεν δίνεται κάποια σχετική πληροφορία από την εταιρία. Ακολουθούν πληροφορίες σχετικά με τα μονομερή του Lucalen® A2920M και με το πως αυτά πολυμερίζονται.

Το μονομερές του ακρυλικού οξέος πολυμερίζεται σε πολυακρυλικό οξύ. Η καρβοξυλομάδα που περιέχεται στο μακρομόριο, του προσδίδει έναν ιδιαίτερα πολικό χαρακτήρα. Ακολουθεί η δομή του πολυακρυλικού οξέος.



**Εικόνα 2.2:** Δομή του πολυακρυλικού οξέος

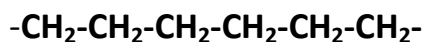
Ακολουθεί το μονομερές του n-βουτυλεστέρα του ακρυλικού οξέος. Τα οξυγόνα του εστερικού δεσμού που υπάρχουν στη δομή του, το καθιστούν πολικό.



**Εικόνα 2.3:** Πολυμερές του n-βουτυλεστέρα του ακρυλικού οξέος

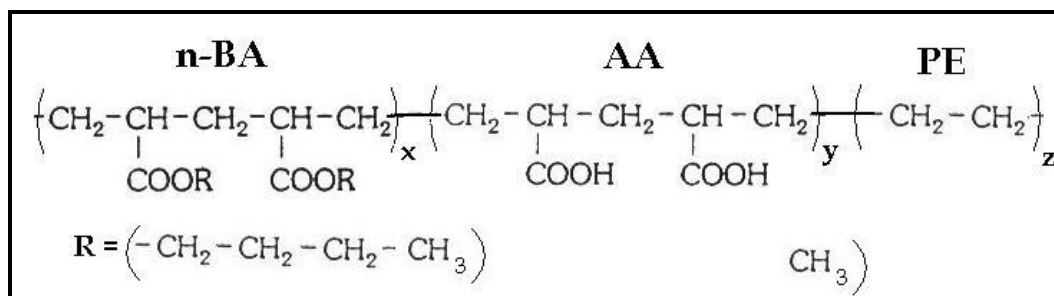
όπου R:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Τέλος το μονομερές του αιθυλενίου πολυμερίζεται σε πολυαιθυλένιο. Ακολουθεί η δομή του.



**Εικόνα 2.4:** Η δομή του πολυαιθυλενίου

Συνοψίζοντας παρουσιάζεται πιθανή δομή του μακρομορίου του συμπολυμερούς (AA/n-BA)-PE . Τα μονομερή μπορεί να διατάσσονται το ένα μετά το άλλο τυχαία μεταξύ τους ή με ίδια μονομερή. Τα πολικά μονομερή του αυξάνουν την πολικότητά του έναντι του πολυαιθυλενίου. Η ιδιότητα αυτή καθιστά το υλικό αυτό πιθανή μήτρα για σύνθετα υλικά με μέσο ενίσχυσης την πολική κυτταρίνη.



**Εικόνα 2.5 :** Αναπαράσταση ενός μακρομορίου του (AA/n-BA)-PE

Τα χαρακτηριστικά του Lucalen® A2920M όπως δίνονται από την κατασκευάστρια εταιρία παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 2.1 :** Χαρακτηριστικά του Lucalen® A2920M40

Typical Properties	Method	Value	Unit
<b>Physical</b>			
Density	ISO 1183	0.927	g/cm <sup>3</sup>
Melt flow rate (MFR) (190°C/2.16kg)	ISO 1133	7.0	g/10 min
<b>Mechanical</b>			
Dart drop impact (50µm, Blown Film)	ASTM D 1709	650	g
Tensile Modulus	ISO 527-1, -2	90.0	MPa
Tensile Stress at Yield	ISO 527-1, -2	6.00	MPa
Tensile Strength	ISO 527-1, -3	27	MPa
<i>Note: MD</i>		24	MPa
<i>Note: TD</i>			
Tensile Strain at Break	ISO 527-1, -3	400	%
<i>Note: MD</i>		550	%
<i>Note: TD</i>			
<b>Thermal</b>			
Vicat softening temperature (A50 (50°C/h 10N))	ISO 306	72.0	°C
Melting Temperature	ISO 3146	96.0	°C

## 2.2 Πολυπροπυλένιο (PP) - Ecolen® HN10P

Το πολυπροπυλένιο που χρησιμοποιήθηκε είναι προϊόν της εταιρείας Ελληνικά Πετρέλαια που εδρεύει στην Ελλάδα και έχει την εμπορική ονομασία Ecolen® HN10P. Το Ecolen® HN10P είναι ένα μέσης – υψηλής ρευστότητας πολυπροπυλένιο που προορίζεται για τεχνικές έγχυσης με χαρακτηριστικά το εύκολο γέμισμα της μήτρας και τους μικρούς κύκλους μόρφωσης, καθώς και την καλή εξισορρόπηση μεταξύ ακαμψίας και ανθεκτικότητας. Τυπικές εφαρμογές του συγκεκριμένου προϊόντος είναι οικιακά αντικείμενα, παιχνίδια, συσκευασίες, έπιπλα κήπου και ιατρικά αντικείμενα. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φυσικά χαρακτηριστικά και οι μηχανικές ιδιότητες του Ecolen® HN10P.

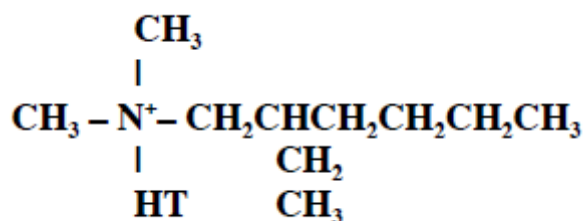
Πίνακας 2.2 : Χαρακτηριστικά του PP (Ecolen® HN10P)<sup>41</sup>

Typical properties	Method	Unit	Value <sup>[1]</sup>
Melt Flow Rate (230°C, 2.16Kg)	ASTM D 1238	g/10 min	12
Density	ASTM D 792	g/cm <sup>3</sup>	0.9
Flexural modulus	ASTM D 790	MPa	1550
Tensile Strength at Yield	ASTM D 638	MPa	35
Elongation at yield	ASTM D 638	%	13
Izod Impact Strength (notched) at 23°C	ASTM D 256	J/m	33

[1] Indicated values are averages and are not to be considered as product specifications.

## 2.3 Μοντμοριλλονίτης – Cloisite 25A

Το μέσω ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή νανοσυνθέτων πολυπροπυλενίου, είναι η ορυκτή άργιλος με την ονομασία **Cloisite 25A**. Πρόκειται για έναν φυσικό μοντμοριλλονίτη που έχει υποστεί οργανική τροποποίηση. Ακολουθούν η δομή και οι ιδιότητες του ενισχυτικού μέσου, όπως τις δίνει η εταιρία παραγωγής.



Εικόνα 2.6: Μοριακή δομή της οργανικής τροποποίησης του Cloisite 25A.

Όπου: **HT** είναι υδρογονωμένη αλειφατική αλυσίδα μεγάλου μήκους

(~65% C18, ~30% C16, ~5% C14).

Πίνακας 2.3 : Ιδιότητες του Cloisite 25A<sup>42</sup>

Οργανική τροποποίηση	Συγκέντρωση τροποποίησης	% υγρασία	% απόλεια βάρους στην ανάφλεξη	Μέγεθος ξηρών μορίων			Ποκνότητα		
				10% μικρότερο από:	50% μικρότερο από:	90% μικρότερο από:	Ακατέργαστο σώμα, lbs/ft <sup>3</sup> :	Συμπιεσμένο σώμα, lbs/ft <sup>3</sup> :	Ποκνότητα g/cc
2MHTL8*	95 meq/100gr clay	< 2 %	34 %	2μm	6μm	13μm	12,08	20,48	1,87

\* 2MHTL8: dimethyl, dehydrogenated tallow, 2-ethylhexyl quaternary ammonium.

## 2.4 Μαλεϊκός ανυδρίτης (PP-g-MA) - Fusabond P353

Ο συμβατοποιητής που χρησιμοποιήθηκε για επίτευξη καλύτερης διασποράς της μήτρας του πολυπροπυλενίου στο μέσο ενίσχυσης, είναι ο μαλεϊκός ανυδρίτης (PP-g-MA) της εταιρίας Dupont με την ονομασία Fusabond P353.

Πίνακας 2.4: Χαρακτηριστικά Μαλεϊκού Ανυδρίτη Fusabond P353.<sup>43</sup>

Typical Properties			
Physical	Nominal Values	Test Method(s)	
Density ( )	0.904 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792	ISO 1183
Melt Flow Rate (160°C/325g)	22.4 g/10 min	ASTM D1238	ISO 1133
Melt Index (190°C/2.16kg)	470 g/10 min	ASTM D1238	ISO 1133
Thermal	Nominal Values	Test Method(s)	
Melting Point (DSC)	135°C (275°F)	ASTM D3418	ISO 3146
Freezing Point (DSC)	93°C (199°F)	ASTM D3418	
Vicat Softening Point ( )	112°C (234°F)	ASTM D1525	ISO 306
Processing Information			
General			
Maximum Processing Temperature	300°C (572°F)		

## Κεφάλαιο 3: ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την μορφοποίηση του πολυαιθυλενίου, του πολυπροπυλενίου και των νανοσυνθέτων του, για την παραγωγή των νανοσυνθέτων του πολυπροπυλενίου, αλλά και για την μελέτη των ιδιοτήτων όλων αυτών των υλικών. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί πως η διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της εργασίας έγινε κατά κύριο λόγο στο «Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών» του τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, ενώ μέρος των πειραματικών μετρήσεων έγινε στο εργαστήριο του «Χημείου Χημικών» της βιομηχανικής μονάδας «Ελληνικά Πετρέλαια Α.Ε» που εδρεύει στην Θεσσαλονίκη. Οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική μελέτη, μπορούν να διαχωριστούν σε **Μηχανήματα παραγωγής και μορφοποίησης υλικών** (δικόχλιος εκβολέας, μηχανή έγχυσης σε καλούπια, σύστημα κοκκοποίησης και υδραυλική πρέσα.) και σε **Συσκευές χαρακτηρισμού υλικών** (διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC, θερμοβαρυματρική ανάλυση TGA, σύστημα μέτρησης ροής τήγματος MFR, περιθλασίμετρο ακτίνων Χ XRD, συσκευή μέτρησης χρώματος, μηχανήμα εφελκισμού, μηχανήμα κάμψης και μηχανήμα κρούσης.

### 3.1 Μηχανήματα παραγωγής και μορφοποίησης υλικών

#### 3.1.1 Δικόχλιος Εκβολέας

Η εκβολή είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική μορφοποίησης των πολυμερών σε διάφορα βιομηχανικά προϊόντα όπως σωλήνες, ράβδοι, φιλμ, ίνες κ.α. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται και σε εργαστηριακό αλλά και σε βιομηχανικό επίπεδο, αφού η λειτουργία της είναι απλή και αποτελεσματική. Η λειτουργία του εκβολέα βασίζεται στην μετατροπή των στερεών κόκκων πολυμερούς σε πολυμερικό τήγμα, το οποίο στη συνέχεια λαμβάνει την επιθυμητή μορφή μέσω κατάλληλης μήτρας. Ο εκβολέας χρησιμοποιείται επίσης και για την ανάμιξη πολυμερών, ή για την παραγωγή νανοσύνθετων πολυμερών, διαδικασίες στις οποίες απαιτείται καλή ομοιογένεια του μίγματος. Σε βιομηχανικές διεργασίες όπου δεν απαιτούνται υψηλές ικανότητες ανάμιξης, συνήθως χρησιμοποιούνται μονοκόχλιοι εκβολείς. Αντίθετα σε εφαρμογές όπου απαιτείται η ανάμιξη δύο ή περισσότερων συστατικών, χρησιμοποιείται σύστημα δικόχλιου εκβολέα.

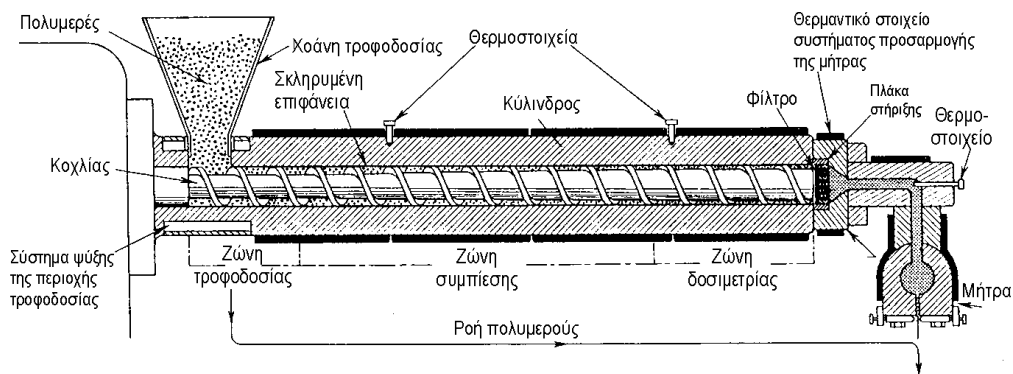
Στην παρούσα εργασία όπου έγινε παραγωγή νανοσυνθέτων πολυπροπυλενίου (διαδικασία που απαιτεί καλή ανάμιξη πολυμερούς - μέσου ενίσχυσης - συμβατοποιητή), έγινε χρήση δικόχλιου συστήματος εκβολής για την παραγωγή αλλά και για την μορφοποίηση όλων των υλικών. Πρόκειται για δικόχλιο εκβολέα Haake PTW 16, του οποίου όπου οι κοχλίες περιστρέφονται ομόστροφα μέσα σε ειδικό κύλινδρο. Οι κοχλίες είναι τμηματικοί (διαφορετική κλίση και πλάτος ανά βήμα) και συμπλεκόμενοι (οι σπείρες του ενός εισέρχονται στις σπείρες του άλλου). Ως προς τη γεωμετρία τους, έχουν μήκος  $L=400\text{mm}$ , διάμετρο  $D=16\text{mm}$  και λόγο μήκος/διάμετρο,  $L/D=25$ . Η ταχύτητα περιστροφής των κοχλιών κατά την παραγωγή και μορφοποίηση όλων των υλικών ήταν ίση με 200 στροφές /λεπτο (rpm). Η ταχύτητα αυτή ερμηνεύεται ως ύπαρξη υψηλών διατμητικών τάσεων μέσα στον εκβολέα. Ακολουθεί φωτογραφία του δικόχλιου εκβολέα Haake PTW 16.



**Εικόνα 3.1:** Δικόχλιο σύστημα εκβολής Haake PTW 16.

Η λειτουργία ενός δικόχλιου συστήματος εκβολής απεικονίζεται στην εικόνα που ακολουθεί. Το υλικό εισέρχεται στη ζώνη τροφοδοσίας του εκβολέα μέσω του τροφοδότη, υπο μορφή κόκκων. Εκεί αρχίζει να θερμαίνεται και να τήκεται. Η τήξη του πολυμερούς οφείλεται στην επαφή του με ταθερμαντικά στοιχεία του εκβολέα, αλλά και στη διάτμηση που προκαλεί η κίνηση των κοχλιών. Με την κίνηση των κοχλιών, το υλικό προωθείται στην ζώνη συμπίεσης, την ζώνη δοσιμετρίας και καταλήγει στην μήτρα μορφοποίησης. Το υλικό εξέρχεται από τη μήτρα μορφοποίησης σε κατάσταση τήγματος και μορφή “μακαρονιού”. Το “μακαρόνι”

έπειτα εμποτίζεται σε λουτρό ψύξης και τέλος συλλέγεται. Το λουτρό ψύξης είναι απαραίτητο για υλικά όπως το πολυπροπυλένιο και το πολυαιθυλένιο, αφού αυτά δεν προλαβαίνουν να ψυχθούν επαρκώς με τον αέρα περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα το υλικό να “κολλάει” και να αλλοιώνεται η μορφή “μακαρονιού”.



**Εικόνα 3.2:** Τομή συστήματος δικόχλιου εκβολέα.

Κατά την διαδικασία της εκβολής είναι σημαντικό να οριστεί το κατάλληλο θερμοκρασιακό προφίλ για το κάθε υλικό που μορφοποιείται. Ο εκβολέας χωρίζεται σε 5 θερμοκρασιακές ζώνες για κάθε μια από τις οποίες ορίζεται η επιθυμητή θερμοκρασία. Οι θερμοκρασίες ακολουθούν αύξουσα πορεία, αριθμώντας από την τροφοδοσία προς την μήτρα μορφοποίησης. Σε επόμενη ενότητα δίνονται αναλυτικά οι θερμοκρασίες και οι τροφοδοσίες που επιλέχθηκαν κάθε φορά.

## ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Υπολογίζεται και ζυγίζεται η απαιτούμενη ποσότητα συμπολυμερούς πολυαιθυλενίου Lucalen® A2920M. Ο υπολογισμός έγινε λαμβάνοντας υπόψιν την απαιτούμενη ποσότητα για κάθε μέθοδο χαρακτηρισμού του υλικού, σε κάθε κύκλο εκβολής. Συνολικά ζυγίστηκαν 5 Kg κόκκων Lucalen® A2920M. Το PE υποβλήθηκε σε πέντε κύκλους εκβολής. Μετά από τον 1<sup>ο</sup>, τον 3<sup>ο</sup> και τον 5<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής, κρατούνται από 1500g, ενώ μετά τον 2<sup>ο</sup> και τον 4<sup>ο</sup> κύκλο, κρατούνται από 20g. Μετά από κάθε κύκλο εκβολής σημειώθηκαν απώλειες 70g περίπου (καθαρισμός εκβολέα, εκβολή, κοκκοποίηση).

## ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ

Με την ίδια λογική υπολογίστηκαν και ζυγίστηκαν 3,5 Kg κόκκων Ecolen® HN10P. Το PP υποβλήθηκε σε πέντε κύκλους εκβολής. Μετά από τον 1<sup>ο</sup>, τον 3<sup>ο</sup> και τον 5<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής κρατούνται από 1000g, ενώ μετά τον 2<sup>ο</sup> και τον 4<sup>ο</sup> κύκλο από 20g. Μετά από κάθε κύκλο εκβολής σημειώθηκαν απώλειες 70g περίπου.

#### ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

Η περιεκτικότητα των νανοσυνθέτων του πολυπροπυλενίου σε μέσο ενίσχυσης είναι 3phr. Αυτό σημαίνει πως σε κάθε 100g PP αντιστοιχούν 3g ορυκτής αργύλου. Συνολικά ζυγίστηκαν 3Kg κόκκων Ecolen® HN10P και 90g Cloisite 25A. Έγινε πολύ καλή και προσεκτική ανάμιξη των δυο υλικών και έπειτα το μίγμα του PP με την άργυλο υποβλήθηκε σε πέντε κύκλους εκβολής. Μετά από τον 1<sup>ο</sup>, τον 3<sup>ο</sup> και τον 5<sup>ο</sup> κύκλο, κρατούνται από 800g, ενώ μετά τον 2<sup>ο</sup> και τον από 20g. Η ορυκτή άργυλος έχει υδρόφιλη χημεία, επομένως πριν από κάθε εκβολή του νανοσύνθετου, το υλικό έμπαινε σε φούρνο για ξήρανση στους 90°C, στα 600mbar για τέσσερις ώρες. Η ξήρανση του υλικού αποσκοπεί στην απομάκρυνση της υγρασίας, η οποία μπορεί να προκαλέσει την οξειδωσή του.

#### ΣΥΜΒΑΤΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

Η σύσταση των μιγμάτων αυτών είναι: 90% PP, 10% συμβατοποιητής Fusabond P353 και 3phr Cloisite 25A. Συνολικά ζυγίστηκαν 2700Kg κόκκων Ecolen® HN10P, 300g Fusabond P353 και 90g Cloisite 25A. Έγινε πολύ καλή και προσεκτική ανάμιξη των υλικών και έπειτα το μίγμα του PP με την άργυλο και τον συμβατοποιητή υποβλήθηκε σε πέντε κύκλους εκβολής. Μετά από τον 1<sup>ο</sup>, τον 3<sup>ο</sup> και τον 5<sup>ο</sup> κύκλο, κρατούνται από 800g, ενώ μετά τον 2<sup>ο</sup> και τον 4<sup>ο</sup> κύκλο από 20g. Πριν από κάθε εκβολή, το υλικό έμπαινε σε φούρνο για ξήρανση στους 90°C, στα 600mbar για τέσσερις ώρες, λόγω της περιεκτικότητάς του στην υδρόφιλη άργυλο.

**Πίνακας 3.1:** Συνθήκες εκβολής για τους πέντε κύκλους μορφοποίησης του PE.



ΡΕ	Ζώνες εκβολέα						Ταχύτητα στρέψης κοχλία (rpm)	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή Κενού	Λουτρό Ψύξης
	1 <sup>η</sup>	2 <sup>η</sup>	3 <sup>η</sup>	4 <sup>η</sup>	5 <sup>η</sup>	6 <sup>η</sup>				
1 <sup>ος</sup> κύκλος	185	190	190	190	195	195	200	80	ΟΧΙ	ΝΑΙ
2 <sup>ος</sup> κύκλος	185	190	190	190	195	195	200	80	ΟΧΙ	ΝΑΙ
3 <sup>ος</sup> κύκλος	185	190	190	190	195	195	200	130	ΟΧΙ	ΝΑΙ
4 <sup>ος</sup> κύκλος	185	190	190	190	195	195	200	150	ΟΧΙ	ΝΑΙ
5 <sup>ος</sup> κύκλος	185	190	190	190	195	195	200	150	ΟΧΙ	ΝΑΙ

**Πίνακας 3.2:** Συνθήκες εκβολής για τους πέντε κύκλους μορφοποίησης του PP και των νανοσυνθέτων του.

	Ζώνες εκβολέα						Ταχύτητα στρέψης κοχλία (rpm)	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή Κενού	Λουτρό Ψύξης
	1 <sup>η</sup>	2 <sup>η</sup>	3 <sup>η</sup>	4 <sup>η</sup>	5 <sup>η</sup>	6 <sup>η</sup>				
PP	200	205	205	210	210	210	200	120	ΟΧΙ	ΝΑΙ

### 3.1.2 Σύστημα κοκκοποίησης

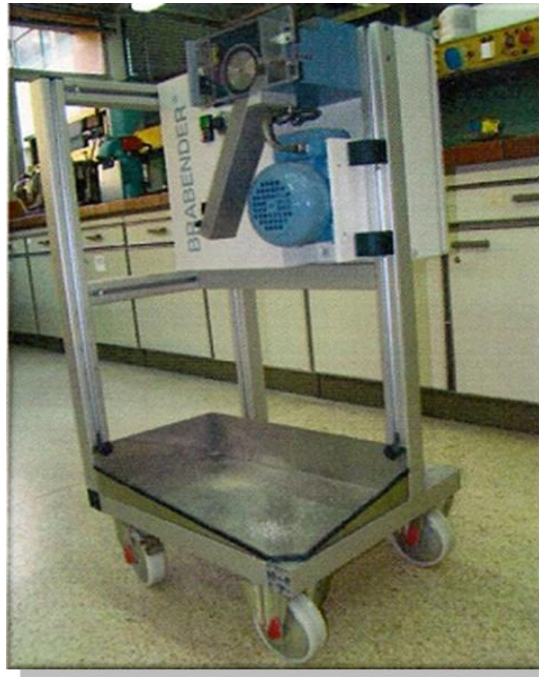
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το υλικό από τον εκβολέα βγαίνει υπό την μορφή μακαρονιού. Για να υπάρξει όμως περαιτέρω μορφοποίηση (π.χ. έγχυση) ή και χαρακτηρισμός του υλικού, αυτό πρέπει να κοπεί ξανά σε κόκκους. Η κοκκοποίηση του υλικού γίνεται με τη βοήθεια συστήματος κοκκοποίησης της εταιρίας Brabender Co, το οποίο απεικονίζεται στην εικόνα 3.3. Το μηχάνημα αποτελείται από ένα περιστρεφόμενο κύλινδρο πάνω στον οποίο είναι προσαρτημένα μαχαίρια για να κόβουν το υλικό. Το κομμένο υλικό έχει την μορφή μικρών κόκκων (granules) και μετά τη συλλογή του μπορεί να ανατροφοδοτηθεί σε διαδικασίες μόρφωσης. Η μέγιστη ταχύτητα περιστροφής του κυλίνδρου κοπής είναι 15m/min. Η ταχύτητα του ρυθμίζεται κατάλληλα ανάλογα με το υλικό, έτσι ώστε οι κόκκοι να έχουν το επιθυμητό μέγεθος.

## ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Η ταχύτητα περιστροφής του κοκκοποιητή ρυθμίστηκε στα 10m/min.

## ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ

Η ταχύτητα περιστροφής του κοκκοποιητή ρυθμίστηκε στα 7,8m/min.



**Εικόνα 3.3:** Κοκκοποιητής της εταιρίας Brabender Co.

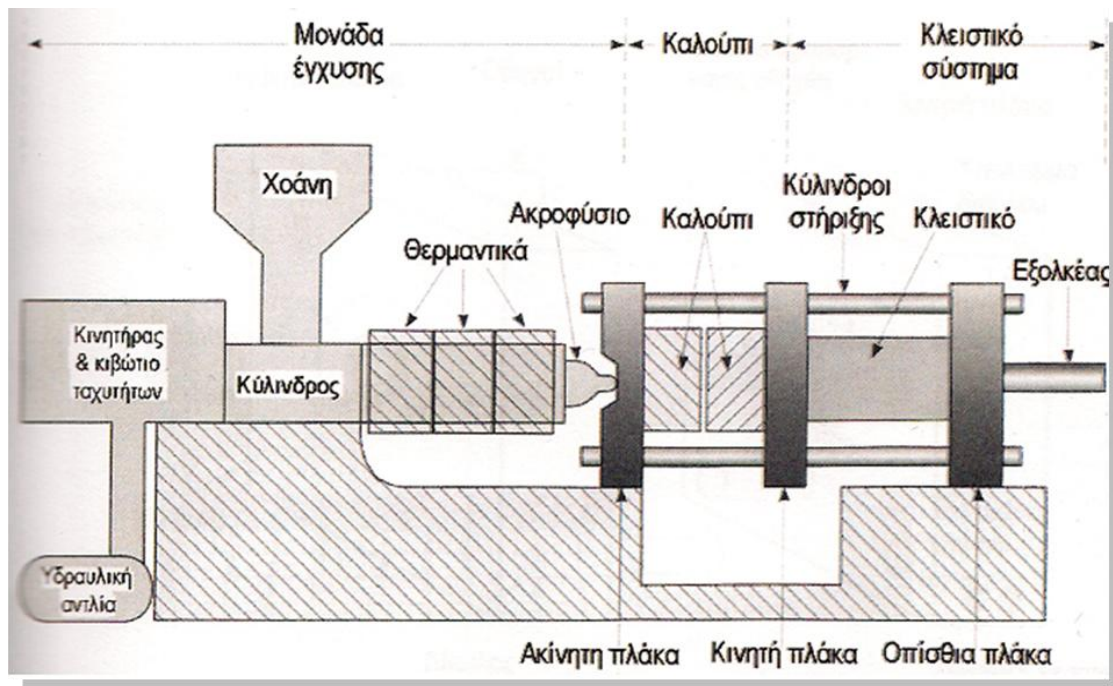
### 3.1.3 Μονάδα έγχυσης

Η μορφοποίηση των πλαστικών με έγχυση είναι μια τεχνική που εφαρμόζεται κατά κόρον στη βιομηχανία, λόγω της ταχείας παραγωγής υλικού με το επιθυμητό σχήμα. Η γεωμετρία του τελικού προϊόντος εξαρτάται από το καλούπι μορφοποίησης που χρησιμοποιείται κάθε φορά.

Τα κύρια μέρη μιας μονάδας έγχυσης είναι:

1. Η μονάδα έγχυσης
2. Το καλούπι
3. Το κλειστικό σύστημα.

και απεικονίζονται στο σχήμα που ακολουθεί.

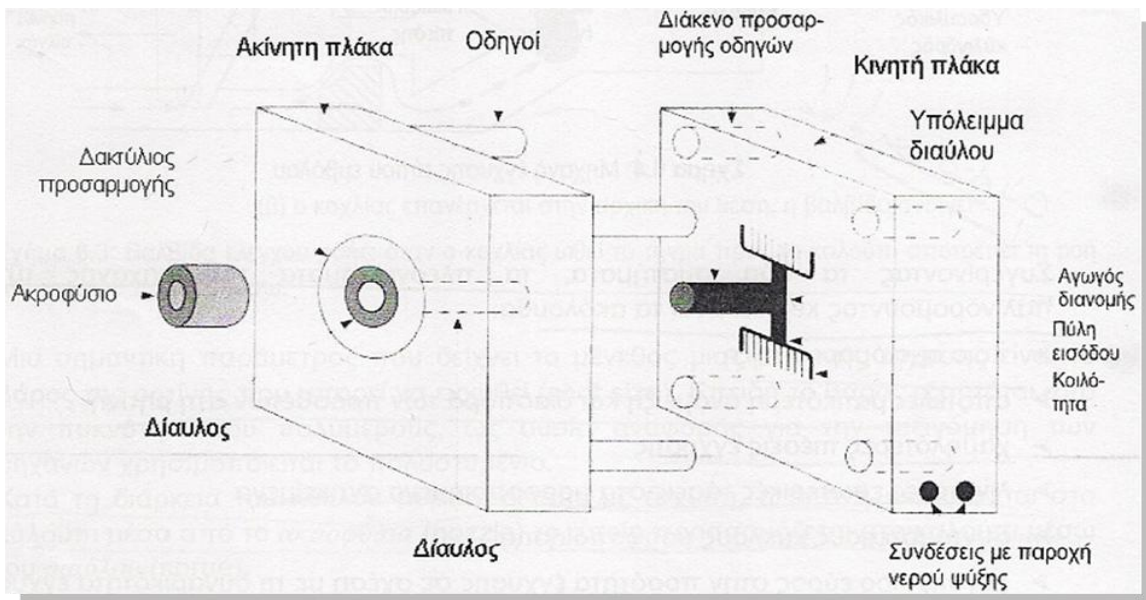


**Εικόνα 3.4:** Σχηματική απεικόνιση της μηχανής έγχυσης.

Η βασική πορεία που ακολουθεί το υλικό κατά την διαδικασία της έγχυσης είναι: τροφοδότηση στην χοάνη τροφοδοσίας, τήξη, πλήρωση του καλουπιού και αποκόλληση του δοκιμίου από το καλούπι.

Πιο αναλυτικά το υλικό εισάγεται στη χοάνη τροφοδοσίας υπό μορφή κόκκων. Ακολουθεί η τήξη του υλικού από την επαφή του με τα θερμά τοιχώματα του σωλήνα αλλά και από την κίνηση του κοχλίας. Ο κοχλίας αποτελείται από τρεις ζώνες: ζώνη τροφοδοσίας, συμπίεσης και δοσιμετρίας. Οι τυπικές τιμές του λόγου L/D είναι από 12:1 έως 20:1. Ο κοχλίας έχει την δυνατότητα να περιστρέφεται για να μεταφέρει το υλικό στο εμπρόσθιο μέρος του και παράλληλα να μετακινείται κατά τον άξονά του, ώστε να τροφοδοτεί και να συμπιέζει το υλικό στο καλούπι.

Το καλούπι μορφοποίησης αποτελείται από δύο μέρη, το κινητό και το ακίνητο, στα οποία είναι χαραγμένη η επιθυμητή μορφή του δοκιμίου (κοιλότητα μορφοποίησης). Ακολουθεί εικόνα της μορφολογίας ενός καλουπιού της μηχανής έγχυσης.



**Εικόνα 3.5:** Μορφολογία καλουπιού μορφοποίησης της μηχανής έγχυσης.

Όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα η κοιλότητα μορφοποίησης του καλουπιού και το ακροφύσιο επικοινωνούν μέσω ενός διαύλου. Μέσα από τον διάυλο το τήγμα διοχετεύεται μέσω των αγωγών διανομής στις κοιλότητες μορφοποίησης. Το ακροφύσιο θερμαίνεται από τον κύλινδρο του κοχλίου και έτσι το υλικό δεν παγώνει αλλά καταφέρνει να πληρώσει επαρκώς το καλούπι. Στο σημείο του ακροφύσιου γίνεται επίσης η αποκοπή του τελικού προϊόντος κατά την ψύξη του. Το σχήμα της κοιλότητας μορφοποίησης επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο πλήρωσης και τις διαστάσεις του τελικού προϊόντος. Ο αγωγός έγχυσης συνδέεται με την κοιλότητα μορφοποίησης μέσω της πύλης εισόδου. Ο σχεδιασμός αυτής, αποτελεί σημαντικό μέρος του καλουπιού καθώς θα πρέπει να επιτρέπει την ομαλή ροή του τήγματος στο καλούπι αλλά και να είναι εύκολη η αποκοπή των προϊόντων από τους αγωγούς μετά την μορφοποίησή τους. Οι αγωγοί διανομής του τήγματος πρέπει να έχουν το απαραίτητο μέγεθος ώστε να διασφαλίζεται η ομαλή ροή του τήγματος προς τις κοιλότητες μορφοποίησης. Εάν για παράδειγμα οι αγωγοί έχουν μικρή διάμετρο και μεγάλο μήκος τότε θα παρατηρηθεί η στερεοποίηση του πολυμερικού τήγματος με αποτέλεσμα την φραγή του αγωγού και την αδυναμία πλήρωσης του καλουπιού μορφοποίησης. Αντίθετα αν έχει μεγάλη διάμετρο, θα πρέπει να εγχυθεί μεγαλύτερη ποσότητα υλικού για την πλήρωση του καλουπιού, οπότε θα αυξηθεί και ο χρόνος του κύκλου μορφοποίησης. Στην περίπτωση όπου το καλούπι μορφοποίησης έχει

παραπάνω από μία κοιλότητες τότε οι αγωγοί θα πρέπει να είναι έτσι σχεδιασμένοι (συμμετρικοί) ώστε να γίνεται ομοιόμορφα η πλήρωση των καλουπιών.

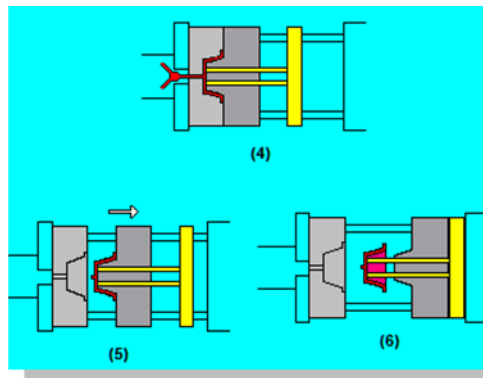
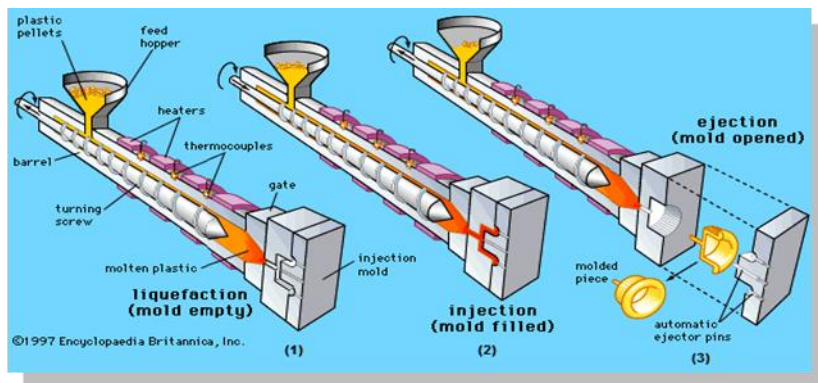
Όταν έχει γίνει η τήξη του πολυμερούς και η έγχυσή του στο καλούπι, πρέπει να επέλθει και η αποκόλλησή του από αυτό. Η εξώλκευση του προϊόντος γίνεται με την βοήθεια των εξωλκέων. Οι εξωλκείς είναι ένα σύστημα προσαρμοσμένο στο καλούπι, το οποίο αποτελείται από βελόνες που ωθούν το προϊόν έξω από την κοιλότητα μορφοποίησης.

Το κλειστικό σύστημα ασκεί την απαραίτητη πίεση ώστε να μην υπάρχουν διαρροές του τήγματος, από την επιφάνεια επαφής των δύο τμημάτων του καλουπιού μορφοποίησης, μέχρι και την ψύξη του υλικού.

Η σειρά με την οποία συμβαίνουν οι διάφορες φάσεις κατά τη μορφοποίηση με έγχυση ονομάζεται κύκλος έγχυσης. Ένας τυπικός κύκλος μορφοποίησης με έγχυση αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια:

1. Τροφοδότηση του υλικού στην χοάνη τροφοδοσίας
2. Περιστροφή κοχλία και τήξη του πολυμερούς
3. Σταμάτημα περιστροφής κοχλία. Ο κοχλίας κινείται προς το μέρος του καλουπιού, κάνοντας έγχυση του υλικού στο καλούπι.
4. Επιστροφή του κοχλία στην αρχική του θέση. Παράλληλα, ψύξη του υλικού στο καλούπι.

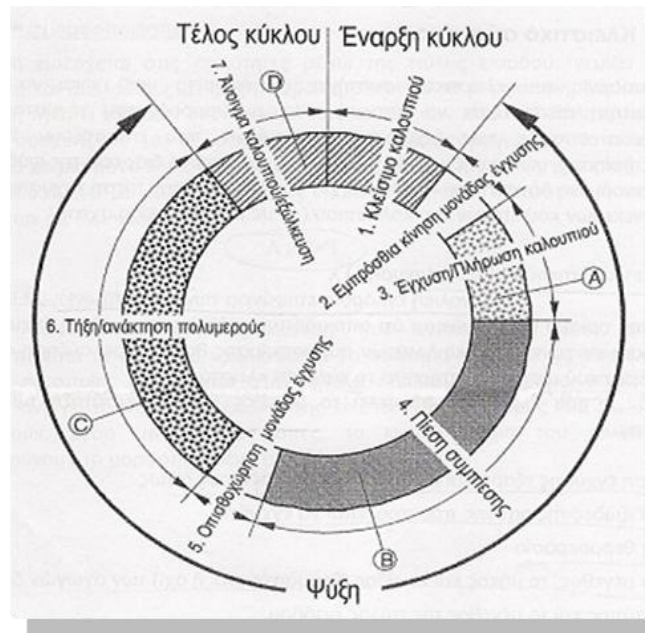
Ακολουθούν εικόνες που περιγράφουν τα στάδια της έγχυσης και της λειτουργίας του καλουπιού.



**Εικόνα 3.6:** Τα στάδια της λειτουργίας του συστήματος έγχυσης:

- 1) τήξη και προώθηση του πολυμερούς στο εμπρόσθιο μέρος του κυλίνδρου.
- 2) πλήρωση του καλούπιού με το τήγμα του πολυμερούς – ψύξη υλικού.
- 3) άνοιγμα του καλούπιού και συλλογή του τελικού προϊόντος
- 4) το καλούπι κατά την πλήρωση του.
- 5) άνοιγμα του καλούπιού μετά την ολοκλήρωση της πλήρωσης
- 6) αποβολή του δείγματος με την βοήθεια των εξολκέων.

Όπως φαίνεται και από την εικόνα που ακολουθεί, μεγάλο μέρος του κύκλου έγχυσης καλύπτει η ψύξη του αντικειμένου μέσα στο καλούπι, ενώ ο χρόνος που κλείνει το καλούπι και εξωλκύεται το αντικείμενο διαρκεί μόνο μερικά δευτερόλεπτα.



**Εικόνα 3.7:** Κύκλος μορφοποίησης με την διαδικασία της έγχυσης.

Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία της έγχυσης είναι:

1. Η θερμοκρασία του τήγματος.
2. Η θερμοκρασία του καλουπιού.
3. Η πίεση έγχυσης.
4. Η χρονική διάρκεια του κάθε στάδιου.

Υπάρχουν όμως και άλλες παράμετροι των υλικών που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την παραγωγή προϊόντων με έγχυση. Μια τέτοια παράμετρος είναι η πυκνότητα. Όταν η θερμοκρασία του πολυμερούς αυξάνεται, η πυκνότητά του είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν που έχει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επομένως κατά την παραγωγή του προϊόντος η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες η πυκνότητα του πολυμερούς είναι μικρή. Όταν όμως το υλικό ψύχεται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, η πυκνότητα αυξάνεται και έτσι το προϊόν συρρικνώνεται. Εφαρμόζοντας υψηλή πίεση έγχυσης για ικανοποιητικό χρονικό διάστημα, το καλούπι γεμίζει με τη μέγιστη δυνατή ποσότητα υλικού, με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να είναι πιο συμπαγές και να περιορίζεται το φαινόμενο της συρρίκνωσής του.

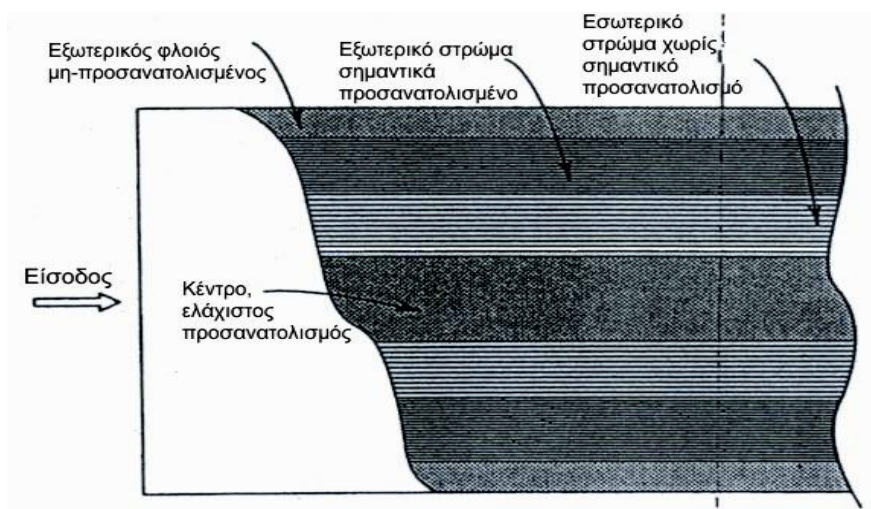
Σχεδόν όλα τα θερμοπλαστικά πολυμερή που μορφοποιούνται με έγχυση παρουσιάζουν ανισοτροπία στις μηχανικές ιδιότητες, γεγονός που αποδίδεται στον προσανατολισμό που προέρχεται από τη ροή του τήγματος. Όσο περισσότερο προσανατολίζεται ένα πολυμερές τόσο μεγαλύτερη είναι η ανισοτροπία που παρουσιάζει. Ο τελικός προσανατολισμός σε μορφοποιημένο αντικείμενο είναι συνάρτηση των διατμητικών τάσεων, του ρυθμού ψύξης και των ροϊκών πεδίων που αναπτύσσονται. Σε αντικείμενο με λεπτά τοιχώματα αναπτύσσονται υψηλές διατμητικές τάσεις και ψύχεται πιο γρήγορα. Σε θερμότερο καλούπι ή σε αντικείμενο με σημαντικό πάχος, δίνεται περισσότερος χρόνος στις προσανατολισμένες αλυσίδες να χαλαρώσουν. Οι παράμετροι που έχουν σημαντική επίδραση στον προσανατολισμό είναι:

- Οι θερμοκρασίες του τήγματος και του καλουπιού
- Η πίεση έγχυσης και συμπίεσης
- Ο χρόνος συμπίεσης
- Ο ρυθμός έγχυσης
- Η γεωμετρία της εισόδου στην κοιλότητα μορφοποίησης

Χαμηλότερη θερμοκρασία τήγματος έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερες τιμές ιξώδους και επομένως αύξηση των διατμητικών τάσεων στο πολυμερές, οι οποίες οδηγούν σε μεγαλύτερο προσανατολισμό στην κατεύθυνση της ροής. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζεται όταν χρησιμοποιούνται γρήγοροι ρυθμοί έγχυσης.

Ο χρόνος και η πίεση συμπίεσης αυξάνουν τον προσανατολισμό κατά τον κύκλο μορφοποίησης. Παρά το γεγονός ότι κατά τη φάση αυτή ο ρυθμός ροής και διάτμησης είναι σημαντικά χαμηλότερος, το αυξημένο ιξώδες του πολυμερούς οδηγεί στην ανάπτυξη υψηλών διατμητικών τάσεων. Επιπλέον σε συνθήκες υψηλών διατμητικών τάσεων, το τήγμα αρχίζει να στερεοποιείται δεσμεύοντας μεγαλύτερο ποσοστό προσανατολισμού.





**Εικόνα 3.8:** Κατανομή του προσανατολισμού κατά το πάχος του αντικειμένου.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν 2 μηχανές έγχυσης. Συγκεκριμένα τα δοκίμια πολυαιθυλενίου μορφοποιήθηκαν με μηχανή έγχυσης ARBURG 221K ALLROUNDER του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών του τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Η συγκεκριμένη συσκευή αποτελείται από παλινδρομούν κοχλία διαμέτρου 25mm και δύναμη κλειστικού 350kN. Η διαδικασία της έγχυσης γίνεται αυτοματοποιημένα μέσω λογισμικού και οι παράμετροι της έγχυσης επιλέγονται από τον χειριστή. Υπάρχει επίσης και επιλογή χειροκίνητης χρήσης της συσκευής. Η συγκεκριμένη διάταξη έγχυσης δεν είναι εργαστηριακού αλλά βιομηχανικού επιπέδου. Ακολουθεί η απεικόνιση της διάταξης έγχυσης.



**Εικόνα 3.9:** Μονάδα έγχυσης τύπου ARBURG 221K ALLROUNDER.

Ποσότητα από τον 1<sup>ο</sup> , τον 3<sup>ο</sup> και τον 5<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής του PE, καθώς και ποσότητα παρθένου PE (250g/ κύκλο)υπέστει έγχυση. Παρήχθησαν οκτώ δοκίμια εφελκυσμού για κάθε κύκλο (τέσσερα προς μέτρηση και τέσσερα ασφαλείας) σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D638-03. Πριν την έγχυση τα υλικά υπέστησαν ξήρανση σε φούρνο, στους 60°C και σε πίεση 600mbar για 10h, λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα του συμπολυμερούς πολυαιθυλενίου. Τα πρώτα δυο δοκίμια που παρήχθησαν για κάθε κύκλο έγχυσης απορρίφθηκαν. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται ο σωστός καθαρισμός της μηχανής καθώς επίσης και η σωστή πλήρωση του καλουπιού.

**Πίνακας 3.3:** Συνθήκες έγχυσης των δοκιμών του πολυαιθυλενίου.

Θερμοκρασία (°C)					Πίεση έγχυσης		Πίεση συμπίεσης (bar)	Χρόνος ψύξης (s)
Ζώνες εκβολέα					(bar)			
1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	4 <sup>th</sup>	5 <sup>th</sup>	(8 ccm)	(10 ccm)		
190	190	190	195	200	1400	1350	650	5

\*Σημειώνεται πως το πολυαιθυλένιο μπορεί να μορφοποιηθεί με έγχυση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (175-190<sup>0</sup>C), καθώς και σε χαμηλότερες πιέσεις (P1=800 bar, P2=850 bar).



**Εικόνα 3.10:** Δοκίμιο πολυαιθυλενίου κατά ASTM D638-03.

#### ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ

Τα δοκίμια του πολυπροπυλενίου και των νανοσυνθέτων του μορφοποιήθηκαν σε μηχανή έγχυσης TM1000/350 της εταιρίας Battelfeld, στο Χημείο Χημικών των Ελληνικών Πετρελαίων. Η δύναμη του κλειστικού της διάταξης είναι 795 kN. Η ταχύτητα περιστροφής του κοχλία είναι 120 rpm. Η θερμοκρασία του καλουπιού είναι 60<sup>0</sup>C. Ο χρόνος γεμίσματος του καλουπιού είναι 5sec, ενώ ο χρόνος

ενός πλήρους κύκλου έγχυσης είναι 66sec. Η διαδικασία της έγχυσης είναι και εδώ αυτοματοποιημένη, παρόλα αυτά υπάρχει η δυνατότητα αλλαγής των παραμέτρων της έγχυσης από τον χειριστή.

Ποσότητα από τον 1<sup>ο</sup>, τον 3<sup>ο</sup> και τον 5<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής του κάθε υλικού, καθώς και ποσότητα παρθένου υλικού, υπέστη έγχυση (700g/κύκλο). Παρήχθησαν έξι δοκιμίων εφελκυσμού, έξι κάμψης και δώδεκα κρούσης για κάθε κύκλο (τέσσερα δοκίμια μέτρηση) κατά ASTM D638-01. Οι θερμοκρασίες έγχυσης των υλικών επιλέχθηκαν σύμφωνα με το MFR τους. Τα πρώτα δυο δοκίμια που παρήχθησαν για κάθε κύκλο απορρίφθηκαν.

**Πίνακας 3.4:** Συνθήκες έγχυσης των δοκιμίων του πολυπροπυλενίου και των νανοσυνθέτων του.

Θερμοκρασία (°C)					Πίεση έγχυσης (bar)		Πίεση συμπίεσης (bar)	Χρόνος ψύξης (s)
Ζώνες εκβολέα					(8 ccm)	(10 ccm)		
1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	4 <sup>th</sup>	5 <sup>th</sup>				
195	210	210	210	210	450	350	205	15



**Εικόνα 3.11 :** Δοκίμιο πολυπροπυλενίου κατά ASTM D638-01.

### 3.1.4 Υδραυλική πρέσσα

Με την υδραυλική πρέσσα πραγματοποιείται η μορφοποίηση των κόκκων των νανοσυνθέτων σε λεπτές μεμβράνες, οι οποίες προορίζονται για την ανάλυση XRD. Σημειώνεται πως μόνο τα νανოსύνθετα του πολυπροπυλενίου υποβάλλονται σε ανάλυση ακτίνων Χ. Η μορφοποίηση γίνεται υπό πίεση και θερμοκρασία. Η συσκευή αποτελείται από δύο θερμαινόμενες πλάκες, εκ των οποίων η άνω κινείται με την βοήθεια υδραυλικού συστήματος. Ο έλεγχος της πρέσσας είναι χειροκίνητος και η

Θέρμανση των πλακών γίνεται μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων και είναι ανεξάρτητη για κάθε πλάκα. Τέλος η ψύξη των πλακών γίνεται μέσω κυκλώματος νερού.

Η διαδικασία για την δημιουργία των μεμβρανών αποτελείται από τα εξής βήματα:

1. Ρύθμιση της θερμοκρασίας των πλακών στους 215°C.
2. Τοποθέτηση 3 gr του δείγματος (κόκκοι) ανάμεσα σε αντικολλητικά φύλλα από τεφλόν.
3. Τοποθέτηση του υλικού ανάμεσα από τις θερμαινόμενες πλάκες, κλείσιμο των πλακών, το υλικό μένει στις πλάκες για 60 sec (χωρίς την επιβολή φορτίου) ώστε να τηχθεί.
4. Επιβολή φορτίου 140 bar στις πλάκες για 30sec.
5. Ψύξη των πλάκων μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος.
6. Αφαίρεση του υλικού από την πρέσσα και απομόνωση του φιλμ από τα προστατευτικά φύλλα του τεφλόν.

Ακολουθεί εικόνα της υδραυλικής πρέσσας που χρησιμοποιήθηκε.



**Εικόνα 3.12:** Υδραυλική πρέσσα.

## 3.2 Συσκευές χαρακτηρισμού υλικών

### 3.2.1 Συσκευή μέτρησης ρυθμού ροής τήγματος (MFR)

Η διαδικασία της μέτρησης του ρυθμού ροής τήγματος (Melt Flow Rate) είναι μια μέθοδος που εφαρμόζεται στα πολυμερή για τον προσδιορισμό του ρυθμού της ροής τους. Η μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος των υλικών έγινε κατά ASTM D1238-10 (procedure B) με συσκευή της εταιρίας Goettfert, μοντέλο MP-E (Ελληνικά Πετρέλαια). Ακολουθεί απεικόνιση της συσκευής.



**Εικόνα 3.13:** Συσκευή Goettfert Melt Indexer, Model MP-E.

Ο υπολογισμός του ρυθμού ροής τήγματος MFR των δειγμάτων των πολυμερών γίνεται ως εξής. Ζηγίζεται ποσότητα κόκκων του δείγματος, ανάλογα με το αναμενόμενο MFR του υλικού - 4,8g για το PE και 4,9g για PP και νανοσύνθετα- κατά ASTM D1238. Έπειτα το δείγμα τοποθετείται σε θερμαινόμενο κυλινδρικό δοχείο (barrel), του οποίου η θερμοκρασία ρυθμίζεται ανάλογα με το υπό μέτρηση πολυμερές. Το δείγμα τήκεται στη θερμοκρασία αυτή για ορισμένο χρονικό διάστημα, το οποίο ρυθμίζεται ανάλογα με το πολυμερές που μετράται. Εν συνεχεία το δείγμα εξωθείται από το δοχείο με την κίνηση ενός πιστονιού που φέρει φορτίο. Το φορτίο ρυθμίζεται ανάλογα με το πρότυπο που γίνεται η μέτρηση. Η εξώθηση του υλικού πραγματοποιείται μέσα από κυλινδρική μήτρα συγκεκριμένων διαστάσεων. Ο ρυθμός ροής MFR μετράται σε gr/10min. Ο προσδιορισμός γίνεται αυτόματα από το λογισμικό της συσκευής, με βάση τον εξωθούμενο όγκο του πολυμερούς (Melt Volume Rate), που μετατρέπεται σε μάζα χρησιμοποιώντας την πυκνότητα του τήγματος.

**Πίνακας 3.5:** Συνθήκες μέτρησης MFR του PE.

<b>ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ MFR ΓΙΑ ΤΟ PE</b>					
Tbarrel (°C)	Φορτείο (Kg)	Πυκνότητα (g/ccm)	Βάρος δείγματος (g)	Χρόνος (min) χωρίς φορτίο	Χρόνος (min) με φορτίο
190	2,16	0,927	4,8	4	2

**Πίνακας 3.6:** Συνθήκες μέτρησης MFR των υλικών του PP.

<b>ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ MFR ΓΙΑ ΤΟ PP ΚΑΙ ΤΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΤΟΥ</b>					
Tbarrel (°C)	Φορτείο (Kg)	Πυκνότητα (gr/ccm)	Βάρος δείγματος (gr)	Χρόνος (min) χωρίς φορτίο	Χρόνος (min) με φορτίο
230	2,16	0,74	5	5	1

### 3.2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR-ATR)

Η φασματοφωτομετρία υπερύθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις είναι αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή, όπως για παράδειγμα στα μόρια που αποτελούνται από ετεροάτομα ή στα μόρια που αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας. Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο με ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου.

Γενικά το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει στην ποιοτική ανάλυση για τη διαλεύκανση της δομής μιας ένωσης, δηλαδή τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και τη διάταξή τους στο χώρο. Επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων, το IR φάσμα μας δίνει πληροφορίες και ως προς τη συγκέντρωση ενός συστατικού σε ένα δείγμα, συγκρίνοντας το βάθος μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης προς το βάθος της ίδιας ταινίας ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του εν λόγω συστατικού<sup>[3]</sup>.

## Λειτουργία φασματοφωτομέτρου FT-IR

Η πηγή εκπέμπει υπέρυθη ακτινοβολία η οποία μέσω ενός παραβολικού κατόπτρου προσπίπτει στο διαχωριστή δέσμης. Εκεί διαχωρίζεται σε δύο δέσμες εκ των οποίων η μία τον διαπερνά και προσπίπτει στο κινούμενο κάτοπτρο και η άλλη κατευθύνεται στο ακίνητο. Οι δύο δέσμες επιστρέφουν στο διαχωριστή δέσμης όπου λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της συμβολής και προκύπτει μια συνελιγμένη δέσμη. Το διπλάσιο της διαφοράς των αποστάσεων των δύο κατόπτρων, άρα των διαδρομών των δύο δεσμών, ονομάζεται καθυστέρηση και συμβολίζεται με  $\delta$ . Όταν  $\delta = k\lambda$  (όπου  $k=0, 1, 2, \dots$  και  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας) τότε το σήμα παίρνει τη μέγιστη τιμή, ενώ όταν  $\delta = (2k+1)\lambda/2$ , τότε μηδενίζεται. Σε κάθε άλλη περίπτωση το σήμα λαμβάνει ενδιάμεση τιμή.

Η πηγή εκπέμπει μια σειρά από συχνότητες μονοχρωματικής ακτινοβολίας, οι οποίες ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία δημιουργούν ένα περίπλοκο σήμα, τη συνολική συνελιγμένη δέσμη που στην πραγματικότητα αποτελείται από ένα μείγμα ακτινοβολιών. Η συνολική συνελιγμένη δέσμη ακτινοβολίας μέσω κατόπτρου εισέρχεται στο χώρο του δείγματος. Από το δείγμα απορροφώνται ολικά ή μερικά ορισμένες συχνότητες και ακολούθως η δέσμη εξέρχεται, εστιάζεται σε ειδικό κάτοπτρο και κατευθύνεται προς τον ανιχνευτή. Στον ανιχνευτή προκαλείται μεταβολή στη θερμοκρασία του, με αποτέλεσμα τη μεταβολή της διαφοράς δυναμικού. Η μεταβολή της τάσης μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό σήμα για να γίνει αντιληπτό από τον υπολογιστή και με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού λαμβάνεται το συμβολόγραμμα. Το συμβολόγραμμα υπόκειται σε μετασχηματισμό Fourier και τελικά εμφανίζεται σαν τυπικό FT-IR φάσμα.

Τα φασματοφωτόμετρα FT-IR μπορούν, χάρις στο συμβολόμετρο, να εξετάζουν ταυτόχρονα πολλά σημεία του φάσματος. Η διαδικασία αυτή γίνεται σε 10-20 sec και επαναλαμβάνεται συνήθως 20-100 φορές. Το τελικό φάσμα προκύπτει από το μέσο όρο των «σαρώσεων» που έχουν εκτελεστεί. Με τον τρόπο αυτόν, όταν αυξάνεται ο αριθμός των επαναλήψεων ο «θόρυβος» μειώνεται και οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σημαντικά. Η εξασφάλιση ότι το συμβολόγραμμα εξετάζει κάθε φορά τα ίδια σημεία του φάσματος γίνεται με τη βοήθεια

μονοχρωματικής ακτινοβολίας λέιζερ. Η εξέταση πολλών ταυτόχρονα σημείων προσδίδει σε αυτού του τύπου τα φασματοφωτόμετρα πολύ μεγάλη ταχύτητα. Στα συμβατικά φασματοφωτόμετρα IR, κάθε σημείο εξετάζεται διαδοχικά και μία φορά.

Η καταγραφή φασμάτων με το μετασχηματισμό Fourier παρουσιάζει, εκτός της υψηλής ταχύτητας καταγραφής, τα πλεονεκτήματα της υψηλής διαχωριστικής ικανότητας και του χαμηλού «θορύβου». Επιπλέον, μπορούν να αφαιρεθούν ή να προστεθούν δύο φάσματα, να μεγεθυνθεί τμήμα του φάσματος, να διορθωθεί η βασική γραμμή κλπ. Αρνητικοί παράγοντες στην ποιότητα των FT-IR φασμάτων είναι ότι η υγρασία του δείγματος πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλή (αυτό σε μεγάλο βαθμό μπορεί να λυθεί με την τεχνική της λυοφιλίωσης των δειγμάτων) όπως και η υγρασία του θαλάμου (χώρου) του οργάνου, μέσα στον οποίο τοποθετείται το δείγμα. Επειδή στο χώρο των οργάνων υπάρχει ατμοσφαιρικός αέρας, το φάσμα που καταγράφεται λαμβάνει υπόψη του και εκείνα τα αέρια συστατικά που απορροφούν στο υπέρυθρο (κυρίως υδρατμοί και διοξείδιο του άνθρακα). Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητη, ιδιαίτερα όταν πρόκειται να γίνουν ποσοτικοί προσδιορισμοί, η συχνή καταγραφή φάσματος αναφοράς.

Το φάσμα αναφοράς λαμβάνεται με τον υποδοχέα του δείγματος χωρίς δείγμα, αλλά περιέχοντας κατά περίπτωση βρωμιούχο κάλιο ή το διαλύτη διάλυσης του δείγματος ή μόνο τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το φάσμα αναφοράς στη συνέχεια αφαιρείται αυτόματα, με τη βοήθεια του λογισμικού, από το συνολικό φάσμα.

Πριν από οποιαδήποτε καταγραφή φάσματος γίνεται ευθυγράμμιση των οπτικών μερών του φασματοφωτομέτρου, ώστε οι γωνίες που σχηματίζει ο διαχωριστής δέσμης με το κινούμενο και ακίνητο κάτοπτρο να είναι ίσες.

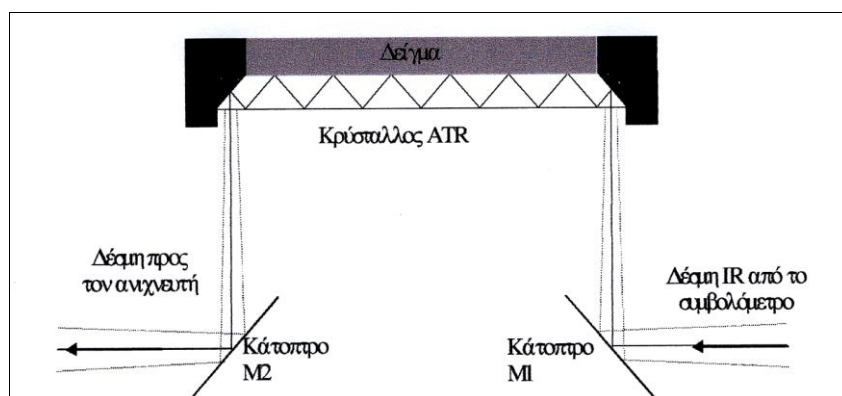
#### Λήψη φάσματος FT-IR με την τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης, ATR

Η φασματοσκοπία εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) χρησιμοποιείται για συλλογή φασμάτων από ρευστά υλικά και δειγμάτων σε μορφή φιλμ, όπως πολυμερή, ελαστικά, υφάσματα κτλ. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη χρήση ενός εξαρτήματος που ονομάζεται ATR (Σχήμα 4.9). Η υπέρυθρη ακτινοβολία μέσω του κατόπτρου  $M_1$  ανακλάται εσωτερικά στον κρύσταλλο από ZnSe με μια γωνία  $45^\circ$ . Η



ακτινοβολία στον κρύσταλλο παράγει πρόσκαιρο κύμα και από τις δύο πλευρές του κρυστάλλου. Έτσι, είναι δυνατή η λήψη φασμάτων ουσιών σε υδατικά μειώνοντας έντονα την απορρόφηση του διαλύτη. Όταν το δείγμα τοποθετείται στην επιφάνεια του κρυστάλλου απορροφά ακτινοβολία. Η εναπομένουσα ακτινοβολία ανιχνεύεται απευθείας από τον ανιχνευτή μέσω του κατόπτρου M<sub>2</sub>.

Η φασματοσκοπία εξασθενημένης ανάκλασης αποτελεί μέθοδο εξέτασης της επιφάνειας του δείγματος που σημαίνει ότι το εσωτερικό της μάζας του δείγματος μπορεί να έχει διαφορετική σύσταση. Η λήψη των φασμάτων με το εξάρτημα ATR είναι σχετικά εύκολη εργασία. Αρχικά, λαμβάνεται το φάσμα του διαλύτη (φάσμα αναφοράς) και στη συνέχεια του δείγματος. Ο υποδοχέας του δείγματος πρέπει να καθαρίζεται επιμελώς γιατί υπολείμματα στην κρυσταλλική επιφάνεια επηρεάζουν την ποιότητα των φασμάτων που λαμβάνονται. Όταν στο λογισμικό του οργάνου ενεργοποιείται η διόρθωση για τη χρήση του ATR, το φάσμα που λαμβάνεται διορθώνεται αυτόματα ως προς τον κυματαριθμό λαμβάνοντας υπόψη το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας στο δείγμα.



**Εικόνα 3.14:** Εξάρτημα ATR

Στην εργασία αυτή, για την λήψη φασμάτων των δοκιμίων εφελκυσμού του PE, του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP που κατασκευάστηκαν μέσω έγχυσης, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Nicolet 6700 FTIR (Εικόνα 3.15).



**Εικόνα3.15:** Nicolet 6700 FTIR

### **3.2.3 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)**

Με την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων Χ λαμβάνεται η πληροφορία για την μικροδομή των υλικών που μελετώνται. Στα νανοσύνθετα πολυολεφινών με ενίσχυση πυριτικής αργίλου λαμβάνεται η πληροφορία για την δομή της πυριτικής αργίλου στο εσωτερικό της μήτρας.

Στην τεχνική αυτή το προς μέτρηση δοκίμιο είναι σε μορφή λεπτού φύλλου. Η μέτρηση βασίζεται στο φαινόμενο κατά το οποίο μια μονοχρωματική ακτινοβολία ακτίνων Χ, με γνωστό μήκος κύματος  $\lambda$ , προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου που μελετάται και περιθλάται σε γωνία  $\theta$ . Η μέτρηση που λαμβάνεται είναι η ένταση της ακτινοβολίας των ακτίνων συναρτήσει της γωνίας περίθλασης.

Στα υλικά που μελετώνται στην παρούσα εργασία, μέσω της τεχνικής αυτής υπολογίζεται το διάκενο μεταξύ των επιπέδων της πυριτικής αργίλου μέσω της εξίσωσης του Bragg:

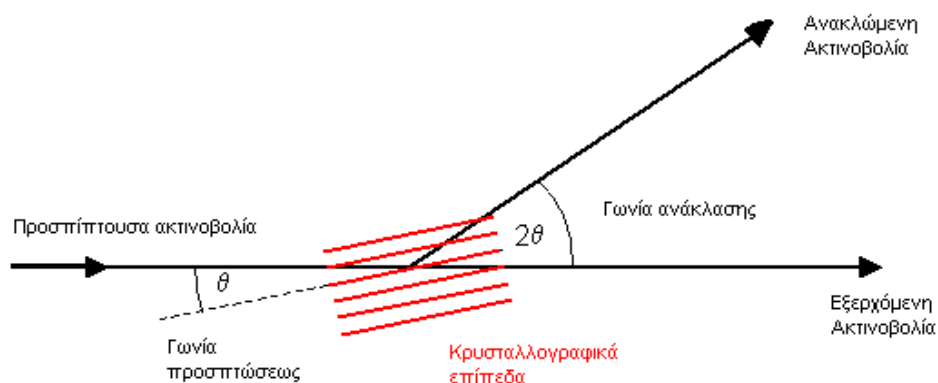
$$n\lambda=2d \sin\theta$$

όπου  $n$ : ένας ακέραιος αριθμός

$\lambda$ : μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

d: απόσταση των επιπέδων του πλέγματος

$\theta$ : γωνία προσπίπτουσας ακτινοβολίας



**Εικόνα 3.16:** Σχηματικό διάγραμμα της αρχής της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.

Από τα φάσματα της μεθόδου αυτής μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την μικροδομή του νανοσυνθέτου. Ακόμα κάνοντας την κατάλληλη βαθμονόμηση, μέσω της έντασης, μπορεί να εκτιμηθεί το ποσοστό της κάθε δομής μέσα στα νανοσύνθετα.

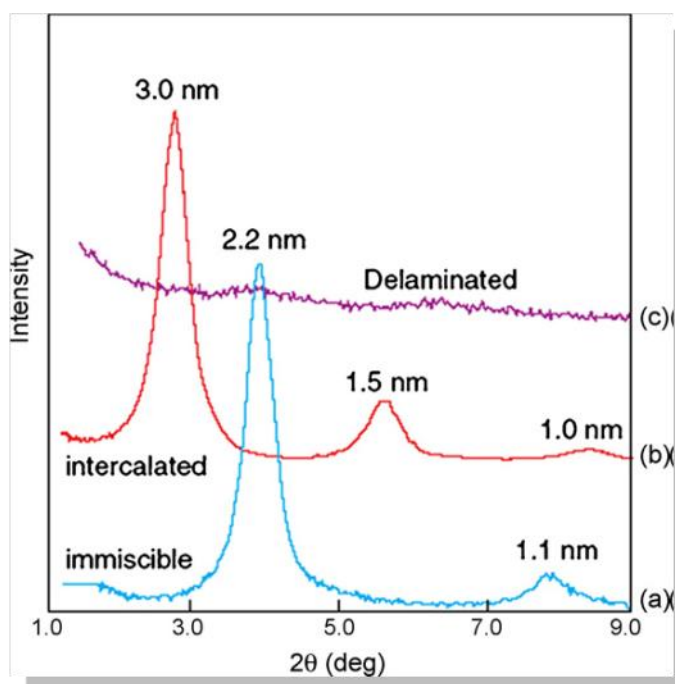
Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των νανοσύνθετων αυτής της εργασίας είναι το μοντέλο 5000 Diffractometer της εταιρίας Siemens. Ακολουθεί εικόνα της συσκευής.



**Εικόνα 3.17:** Συσκευή περίθλασης ακτίνων Χ τύπου 5000 Diffractometer.

Η διαδικασία που ακολουθείται για την ανάλυση των δειγμάτων είναι: Τοποθέτηση του δείγματος σε γυάλινο δειγματοφορέα, και τοποθέτηση του δειγματοφορέα στην βάση της συσκευής XRD. Η μέτρηση του φάσματος γίνεται με

πρόσπτωση της ακτινοβολίας υπό γωνίες 2 έως 10 μοιρών. Το αποτέλεσμα είναι η λήψη ενός φάσματος το οποίο περιέχει κορυφές που αντιστοιχούν στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο 001 της αργίλου, όπου η ένταση της κορυφής καθώς και η γωνία εμφάνισης της συσχετίζονται με την δομή που έχει η άργιλος μέσα στην πολυμερική μήτρα. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg για σταθερό μήκος ακτινοβολίας  $\lambda$ , μείωση της γωνίας πρόσπτωσης  $\theta$ , συνεπάγεται αύξηση της απόστασης των επιπέδων του ενισχυτικού μέσου  $d$ , πράγμα το οποίο σημαίνει διάνοιξη των επιπέδων του μέσου από την πολυμερική μήτρα και άρα ύπαρξη εμφωλιασμένης δομής. Ακολουθεί διάγραμμα με τις χαρακτηριστικές καμπύλες της αργίλου αρχικά, της εμφωλιασμένης δομής αργίλου και της αποφολιδομένης δομής αργίλου.



**Εικόνα 3.18:** Χαρακτηριστικό φάσμα περίθλασης ακτίνων X σε νανοσύνθετο με ενίσχυση πυριτικής αργίλου. Μπλε καμπύλη: καθόλου διάνοιξη, Κόκκινη καμπύλη: εμφωλιασμένη δομή (intercalated) και Μωβ καμπύλη: αποφολιδομένη δομή των στρωμάτων της ενίσχυσης (exfoliated - delaminated).

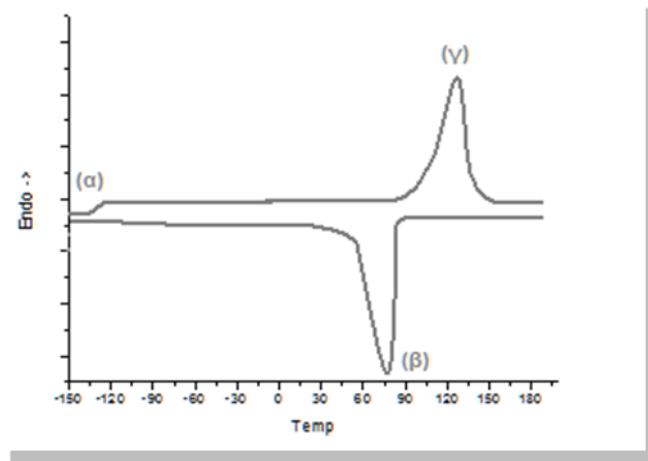
### 3.2.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι μια τεχνική που προσδιορίζει τις θερμικές ιδιότητες των υλικών που μελετώνται. Με μια μέτρηση DSC λαμβάνεται ένα διάγραμμα ροής θερμότητας ως προς την θερμοκρασία.

Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου σε πολυμερικά υλικά είναι αρκετά συνηθισμένη και αποσκοπεί στην διερεύνηση των θερμικών τους μεταπτώσεων. Πιο συγκεκριμένα γίνεται ο προσδιορισμός των θερμοκρασιών τήξης ( $T_m$ ), υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) και κρυστάλλωσης ( $T_c$ ). Ένα τυπικό φάσμα DSC παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα. Αυτές οι θερμοκρασίες σηματοδοτούν τις αλλαγές φάσεων στα πολυμερικά υλικά. Οι πολυολεφίνες είναι ημικρυσταλλικά υλικά και το μέγεθος των κρυστάλλων στο εσωτερικό τους ποικίλει. Έτσι παρατηρείται μια θερμοκρασιακή περιοχή τήξης και κρυστάλλωσης. Ως  $T_m$  και  $T_c$  των πολυολεφινών θεωρείται το μέγιστο και το ελάχιστο αυτών των περιοχών αντίστοιχα.

Η κορυφή της καμπύλης τήξης δείχνει την θερμοκρασία στην οποία το μεγαλύτερο ποσοστό του πολυμερούς τήκεται. Το πλάτος της καμπύλης τήξης του πολυμερούς δείχνει την κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων που υπάρχουν μέσα στο δείγμα. Μια κορυφή μεγαλύτερου πλάτους πιθανώς να σημαίνει πως οι κρύσταλλοι του πολυμερούς έχουν μικρότερο μέγεθος από αυτούς που θα είχε το πολυμερές εάν εμφάνιζε πιο οξεία καμπύλη. Το εμβαδόν της καμπύλης τήξης δείχνει την ενέργεια που απαιτείται για να γίνει το πολυμερές από στερεό τήγμα. Όσο μεγαλύτερο εμβαδόν τόσο πιο δύσκολη είναι η τήξη του πολυμερούς και αντίστροφα.

Η κορυφή της καμπύλης κρυστάλλωσης δείχνει την θερμοκρασία στην οποία το μεγαλύτερο ποσοστό του πολυμερούς κρυσταλλώνεται από την κατάσταση του τήγματος. Το εμβαδόν της καμπύλης τήξης είναι ανάλογο της ενθαλπίας κρυστάλλωσης. Όσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδόν τόσο πιο δύσκολη είναι η κρυστάλλωση του πολυμερούς και αντίστροφα.



**Εικόνα 3.19:** Τυπικό φάσμα DSC ημικρυσταλλικού πολυμερούς που παρουσιάζει α) θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Glass transition), β) θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Crystallization), γ) θερμοκρασία τήξης (melting point).

Όπως παρατηρούμε και στο σχήμα 3.1, η τήξη του πολυμερούς είναι μια ενδόθερμη διαδικασία, δηλαδή για να γίνει η τήξη του πολυμερούς απαιτείται ενέργεια ενώ αντίθετα η κρυστάλλωση του πολυμερούς είναι εξώθερμη διαδικασία. Αυτές οι δύο φάσεις αναπαριστούνται με κορυφές σε ένα φάσμα DSC και η υαλώδης μετάπτωση παρουσιάζεται με ένα σκαλοπάτι στην καμπύλη της ανάλυσης. Στην παρούσα εργασία δεν έγινε υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των πολυμερών που μελετώνται.

Κατά την διαδικασία της μέτρησης η συσκευή θερμαίνει το δείγμα μέσα σε ειδικό φούρνο, με ρυθμό που καθορίζεται από τον χρήστη. Το εύρος των θερμοκρασιών είναι από  $-170^{\circ}\text{C}$  μέχρι μερικές εκατοντάδες βαθμούς πάνω από το μηδέν. Η ψύξη των δοκιμών σε θερμοκρασίες  $-170^{\circ}\text{C}$  επιτυγχάνεται με την βοήθεια υγρού αζώτου.

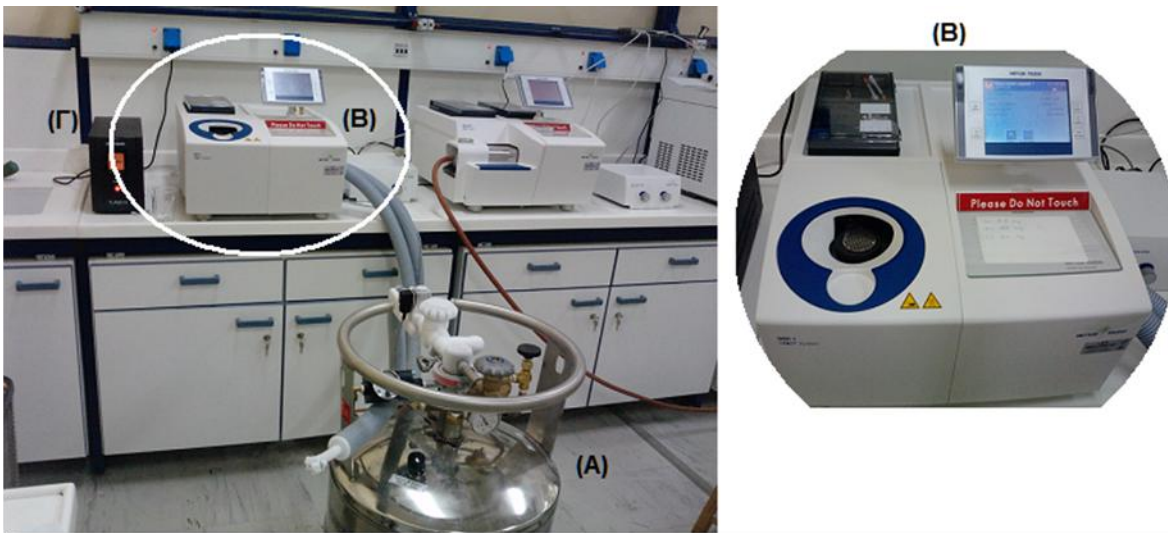
Το δείγμα που θα μετρηθεί τοποθετείται μέσα σε καψίδιο αλουμινίου το οποίο σφραγίζεται. Η μάζα του δείγματος (ένας κόκκος) πρέπει να είναι γνωστή και 5-7 mg. Στην συνέχεια τοποθετείται το δείγμα μέσα στον φούρνο μαζί με το καψίδιο αναφοράς, το οποίο είναι πάλι ένα αλουμινένιο καψίδιο μόνο που είναι κενό εσωτερικά. Μέσα στον χώρο του φούρνου δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή κάποιου αδρανούς αερίου. Σε κάθε καψίδιο αλλά και μέσα στον φούρνο

υπάρχουν αισθητήρια όργανα τα οποία μετράνε και είναι υπεύθυνα για την διατήρηση του ρυθμού θέρμανσης/ψύξης και της θερμοκρασίας των δοκιμίων.

Ο κύκλος της μεθόδου DSC προσαρμόζεται από τον χειριστή ανάλογα με το πολυμερές που μελετάται. Σε κάθε κύκλος DSC, το δείγμα θερμένεται (μέχρι μια θερμοκρασία πάνω από το αναμενόμενο σημείο τήξης του), ψύχεται κοντά σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και έπειτα θερμένεται ξανά. Ως σημείο τήξης του δείγματος, λαμβάνεται η κορυφή που εμφανίζεται κατά τον δεύτερο κύκλο θέρμανσής του. Ο πρώτος κύκλος θέρμανσης ουσιαστικά πραγματοποιείται με σκοπό την ομογενοποίηση του δείγματος κατά την τήξη του. Με τον τρόπο αυτό "σβήνεται" όπως λέγεται η "ιστορία" του υλικού (π.χ θερμική καταπόνηση κατά την παραγωγή του).

Από τα διαγράμματα που λαμβάνονται με αυτήν την τεχνική γίνεται προσδιορισμός της θερμοκρασίας τήξης ( $T_m$ ) και κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) καθώς και η ενθαλπία τήξης ( $\Delta H_m$ ) και κρυστάλλωσης ( $\Delta H_c$ ). Από το θερμοκρασιακό εύρος ( $\Delta T$ ) της κορυφής τήξης και κρυστάλλωσης μπορούμε να έχουμε μια άποψη για τη διαφοροποίηση στο μέγεθος των κρυστάλλων του δείγματός μας.

Η συσκευή DSC που χρησιμοποιήθηκε είναι μοντέλο Q10 TA Instruments, των Ελληνικών Πετρελαίων, και συνοδεύεται από σύστημα ψύξης RCS. Η πίεση της γραμμής του αζώτου είναι 1,5 bar και η ροή του αζώτου 150 ml/min. Ακολουθεί απεικόνιση συσκευής DSC.



**Εικόνα 3.20:** Πειραματική διάταξη DSC: Α) Σύστημα ψύξης, για παροχή υγρού αζώτου, Β) κύρια μονάδα DSC (φούρνος και πίνακας ελέγχου), Γ) Σύστημα σταθεροποίησης ηλεκτρικής τάσης.

#### ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Ο κύκλος DSC που πραγματοποιήθηκε για κάθε δείγμα PE είναι ο ακόλουθος:

1. Αρχική Θερμοκρασία  $T=20^{\circ}\text{C}$
2. Ισόθερμη μεταβολή για 0,5 min.
3. Θέρμανση στους  $180^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό θέρμανσης  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
4. Ισόθερμη μεταβολή για 2 min.
5. Ψύξη στους  $40^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό ψύξης  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
6. Ισόθερμη μεταβολή για 2 min.
7. Θέρμανση στους  $180^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό θέρμανσης  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ

Ο κύκλος DSC που πραγματοποιήθηκε τα δείγματα του κάθε υλικού είναι ο ακόλουθος:

1. Αρχική Θερμοκρασία  $T=20^{\circ}\text{C}$
2. Ισόθερμη μεταβολή για 0,5 min.
3. Θέρμανση στους  $220^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό θέρμανσης  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

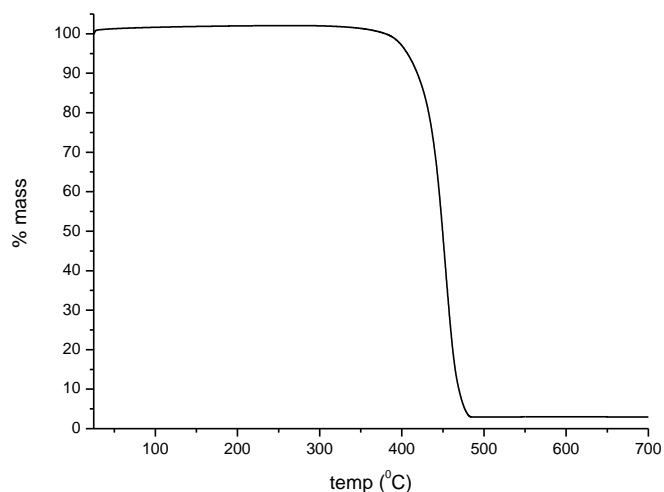


4. Ισόθερμη μεταβολή για 2 min.
5. Ψύξη στους 40 °C με ρυθμό ψύξης 20 °C/min.
6. Ισόθερμη μεταβολή για 2 min.
7. Θέρμανση στους 220°C με ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min.

### 3.2.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis) είναι μια τεχνική μέτρησης με την οποία προσδιορίζονται τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά οξείδωσης και αποδόμησης των δειγμάτων που εξετάζονται. Κατά την εξέταση των δειγμάτων με την τεχνική TGA το δείγμα θερμαίνεται ενώ παράλληλα μετράται το βάρος του. Η θέρμανση του δοκιμίου γίνεται κυρίως υπό σταθερό ρυθμό θέρμανσης και το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανή).

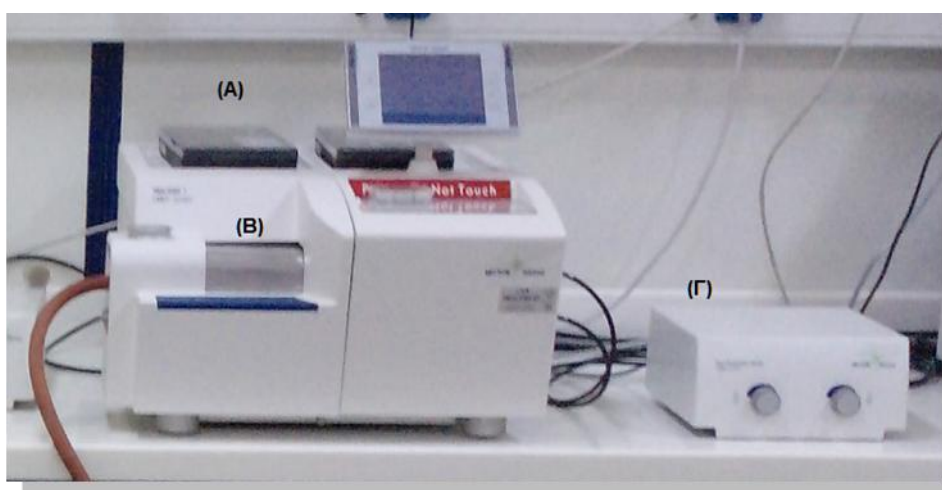
Η συσκευή αποτελείται από έναν φούρνο, μέσα στον οποίο υπάρχει ένας ζυγός ακριβείας. Τα δείγματα μπαίνουν μέσα σε πυρίμαχα κεραμικά δοχεία, τα οποία στην συνέχεια τοποθετούνται μέσα στον ζυγό του φούρνου. Έπειτα ξεκινάει η θέρμανση του φούρνου και η συνεχής μέτρηση του βάρους του δοκιμίου. Το αποτέλεσμα αυτής της μέτρησης είναι μία καμπύλη της % απώλειας βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία του. Η μέτρηση TGA είναι ευρέως εφαρμόσιμη σε δείγματα πολυμερών για τον προσδιορισμό του βαθμού αποικοδόμησης τους συναρτήσει της θερμοκρασίας που εφαρμόζεται σε αυτά. Ακολουθεί τυπικό διάγραμμα TGA



**Εικόνα 3.21:** Τυπικό διάγραμμα TGA .

Στις μετρήσεις των δειγμάτων μετρήθηκε το βάρος του δείγματος και τοποθετήθηκε σε ειδικό κεραμικό δοχείο (pan). Το δοχείο στην συνέχεια μπήκε μέσα στο φούρνο της συσκευής και ξεκίνησε η διαδικασία της μέτρησης. Η μέθοδος ξεκινάει από τη θερμοκρασία των 25<sup>0</sup>C και φτάνει στους 700<sup>0</sup>C με ρυθμό θέρμανσης 10<sup>0</sup>C/min και παράλληλη διοχέτευση αδρανούς αερίου αργού (Ar) 20mg/min.

Η συσκευή TGA που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των δειγμάτων είναι της εταιρείας Hellamco, μοντέλο METTLER TOLEDO (STARe System). Ακολουθεί εικόνα της συσκευής.



**Εικόνα 3.22:** Σύστημα TGA που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο. Α) Κεντρική μονάδα, Β) φούρνος, Γ) ρυθμιστής αερίων.

### 3.2.6 Διάταξη εφελκυσμού

Μετά την μελέτη των θερμικών και των ρεολογικών χαρακτηριστικών των πολυμερών, γίνεται μελέτη των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Αρχικά γίνεται μέτρηση της αντοχής των υλικών στον εφελκυσμό. Η αντοχή στον εφελκυσμό είναι ουσιαστικά η ικανότητα του υλικού να αντέχει σε δυνάμεις που τείνουν να το εκτείνουν. Κατά τον εφελκυσμό ενός δοκιμίου, μπορεί να γίνει μέτρηση του ορίου θραύσης, της μέγιστης παραμόρφωσης, του ορίου διαρροής καθώς επίσης και του μέτρου ελαστικότητας του προς εξέταση υλικού. Ο προσδιορισμός των παραπάνω μεγεθών στηρίζεται στην καταγραφή της τάσης που εφαρμόζεται στο δοκίμιο, κατά την παραμόρφωσή του. Ο εφελκυσμός των δοκιμίων του πολυαιθυλενίου, του πολυπροπυλενίου και των νανοσυνθέτων του, έγινε κατά το πρότυπο ASTM D638.

Τα δοκίμια του εφελκυσμού πρέπει να έχουν συγκεκριμένη γεωμετρία. Η γεωμετρία των δοκιμίων λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς των διαφόρων ιδιοτήτων του υλικού μετά την μέτρησή του. Τα δοκίμια του πολυαιθυλενίου παρήχθησαν σε μηχανή έγχυσης του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, με γεωμετρία σύμφωνη με το πρότυπο ASTM D638-03 και υποβλήθηκαν σε εφελκυσμό δυο ημέρες μετά την παραγωγή τους. Τα δοκίμια πολυπροπυλενίου, καθώς και τα δοκίμια των νανοσυνθέτων του πολυπροπυλενίου, παρήχθησαν σε μηχανή έγχυσης των Ελληνικών Πετρελαίων, με γεωμετρία σύμφωνη με το πρότυπο ASTM D638-01. Τα δοκίμια υπέστησαν γήρανση για μια εβδομάδα, στους  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  και υγρασία  $50 \pm 5\%$ , και έπειτα υποβλήθηκαν σε εφελκυσμό. Όπως παρατηρείται, τα δοκίμια υπόκεινται σε εφελκυσμό τουλάχιστον μια ημέρα μετά από την παραγωγή τους. Στον χρόνο που μεσολαβεί, τα δοκίμια παίρνουν τις τελικές τους διαστάσεις, αφού ολοκληρώνεται αργά το φαινόμενο της συρρίκνωσης.

Η μηχανή εφελκυσμού αποτελείται από δύο αρπάγες (ή σφικτήρες), στις οποίες και σταθεροποιείται το δοκίμιο για να μετρηθεί. Η μια αρπάγη είναι σταθερά τοποθετημένη, ενώ η άλλη μπορεί να κινηθεί, με την βοήθεια μοτέρ. Η αρπάγη κινείται κατακόρυφα και απομακρύνεται από την σταθερή αρπάγη. Τα δοκίμια εφελκύνονται κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και ταχύτητας της μηχανής δοκιμών, ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Η μηχανή του εφελκυσμού συνοδεύεται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο υπάρχει το

κατάλληλο λογισμικό για τον υπολογισμό των διαφόρων ιδιοτήτων των δοκιμίων καθώς και για την εισαγωγή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών τους. Ακολουθεί εικόνα της μηχανής εφελκυσμού.



**Εικόνα 3.23:** Μηχανή εφελκυσμού Instron. A) κεντρική μονάδα Instron, B) ηλεκτρονικός υπολογιστής καταγραφής και χειρισμού της μηχανής.

#### ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Ο εφελκυσμός των δοκιμίων του πολυαιθυλενίου έγινε σε μηχανή της εταιρίας Instron, στα Εργαστήρια Τεχνολογίας Πολυμερών, σε θερμοκρασία περίπου 20°C και 50% σχετικής υγρασίας σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 882-75b. Αρχικά, έγινε μέτρηση του πάχους του «λαιμού» των δοκιμίων με την βοήθεια παχύμετρου. Το κάθε δοκίμιο τοποθετείται στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και ασκείται σε αυτό εφελκυστική τάση μέχρι την θραύση του. Η αρπάγη της μηχανής κινείται με σταθερή ταχύτητα 50mm/min. Από την διαδικασία αυτή ελήφθη το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για κάθε δοκίμιο. Από το διάγραμμα αυτό λαμβάνονται οι ιδιότητες του Μέτρου ελαστικότητας, της Αντοχής σε εφελκυσμό, και της Παραμόρφωσης στη θραύση. Για το κάθε υλικό (δείγμα) εφελκύνονται τουλάχιστον τέσσερα δοκίμια, έτσι ώστε να έχουμε όσο το δυνατό αντιπροσωπευτικότερες τιμές για τις ιδιότητες του υλικού.

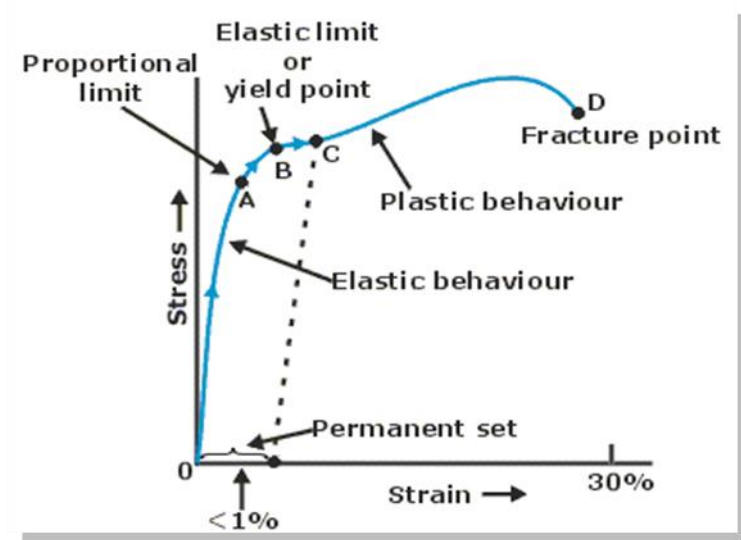
#### ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ

Ο εφελκυσμός των δοκιμίων του πολυπροπυλενίου και των νανοσυνθέτων του, έγινε σε μηχανή της εταιρίας ZWICK, μοντέλο Z005/TH2A, στα Ελληνικά Πετρέλαια σε θερμοκρασία 20°C και 50% σχετικής υγρασίας σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 882-75b. Κατά τον εφελκυσμό των δοκιμίων του πολυπροπυλενίου και των

νανοσυνθέτων του , έγινε υπολογισμός του ορίου αντοχής τους. Το δοκίμιο τοποθετήθηκε στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και ασκήθηκε σε αυτό εφελκυστική τάση μέχρι την μέγιστη τάση που εφαρμόζεται σε αυτό. Η αρπάγη της μηχανής κινείται με σταθερή ταχύτητα 50mm/min. Από την διαδικασία αυτή ελήφθει το διάγραμμα τάσης- παραμόρφωσης για κάθε δοκίμιο και μέσω αυτού, οι ιδιότητες του. Καταγράφεται η ένδειξη της Αντοχής στον εφελκυσμό, του Μέτρου ελαστικότητας και της Παραμόρφωσης στη μέγιστη τάση.

Για κάθε δείγμα έγινε εφελκυσμός τεσσάρων δοκιμίων. Πριν από την κάθε μέτρηση, μετρήθηκαν το πάχος και το πλάτος του κάθε δοκιμίου με μικρόμετρο της εταιρίας CEAST. Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν στο λογισμικό.

Στη συνέχεια παρατήθεται χαρακτηριστικό διάγραμμα εφελκυσμού.

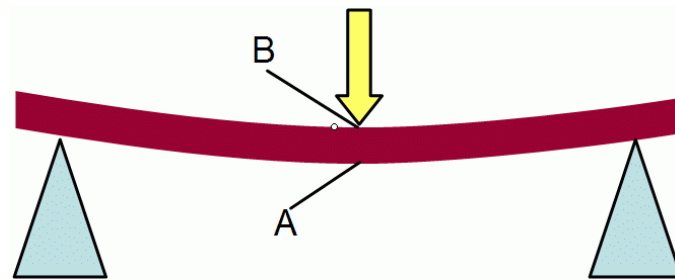


**Εικόνα 3.24:** Τυπικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης: 0-A) Ελαστική συμπεριφορά, B) σημείο διαρροής, C-D) πλαστική συμπεριφορά, D) σημείο θραύσης – αστοχίας.

### 3.2.7 Διάταξη Κάμψης

Για τα δοκίμια του πολυπροπυλενίου και των νανοσυνθέτων του, εκτός από μέτρηση της αντοχής σε εφελκυσμό, έγινε και μέτρηση της αντοχής στην κάμψη και την κρούση. Η κάμψη των δοκιμίων έγινε κατά το πρότυπο ASTM D790 σε συσκευή της εταιρίας ZWICK, μοντέλο Z005/TH2A, των Ελληνικών Πετρελαίων.

Δοκίμιο τοποθετήθηκε πάνω σε δυο στηρίγματα, όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα, και πιέσθηκε κατακόρυφα στο μέσον του από μεταλλικό πτερύγιο, μέχρι να υποστεί παραμόρφωση κατά 1,2%. Η μέτρηση αυτή είναι γνωστή ως κάμψη τριών σημείων. Από την μέτρηση προέκυψε διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης, και καταγράφηκε η ασκούμενη στο δοκίμιο Τάση που αντιστοιχεί σε 1,2% παραμόρφωσης. Προκύπτει επίσης το Μέτρο ελαστικότητας του υλικού.



**Εικόνα 3.25:** Κάμψη δοκιμίου. Επιβολή τάσης στο κέντρο του δοκιμίου.

Κατά τη δοκιμή σε κάμψη τριών σημείων, το φορτίο εφαρμόζεται στο κέντρο παραλληλεπίπεδης δοκού στηριγμένης σε δύο σημεία.

Η αντοχή κάμψης ( $\sigma$ ) για παραλληλεπίπεδη δοκό υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\sigma = \frac{3 PL}{2 bD^2}$$

όπου P: το μέγιστο ασκούμενο φορτίο

L: η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης του δοκιμίου (span)

b: το πλάτος του δοκιμίου

D: το πάχος του δοκιμίου

Το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη υπολογίζεται από το γραμμικό τμήμα της καμπύλης φορτίου - βέλους κάμψης με βάση τον τύπο:

$$E = \frac{L^3 m}{4bD^3} \quad [2]$$

όπου L: η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης της δοκού

m: η κλίση του αρχικού γραμμικού τμήματος της καμπύλης φορτίου-βέλους κάμψης

Για κάθε δείγμα έγινε κάμψη τεσσάρων δοκιμίων. Πριν από την κάθε μέτρηση μετρήθηκαν το πάχος και το πλάτος του κάθε δοκιμίου με μικρόμετρο της εταιρίας CEAST. Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν στο λογισμικό.



**Εικόνα 3.26:** Δυναμόμετρο ZWICK Z005.

### 3.2.8 Διάταξη Κρούσης

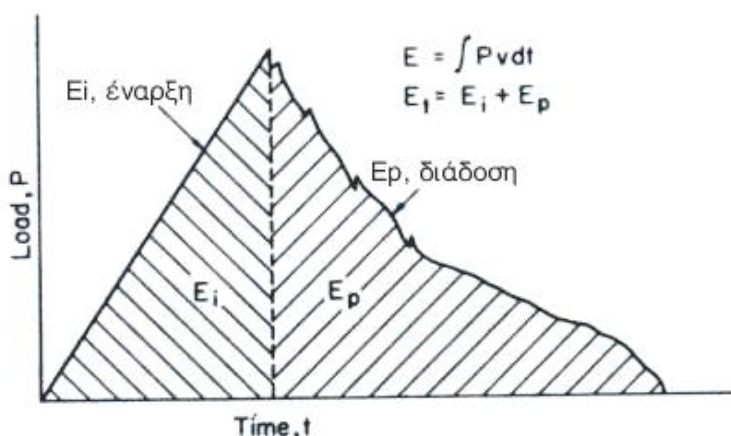
Η κρούση των δοκιμίων του πολυπροπυλενίου και των νανοσυνθέτων του έγιναν κατά το πρότυπο ASTM D256 σε συσκευή της εταιρίας TINIUS OLSEN, μοντέλο 66 Charpy Izod Impact Tester for Plastics, των Ελληνικών Πετρελαίων.

Η δοκιμή σε κρούση χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί η ευθραυστότητα ενός υλικού κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Ειδικότερα, εκφράζει την ικανότητα ενός υλικού να απορροφά χωρίς να θραύεται, την ενέργεια από ένα κύπημα υψηλής ταχύτητας.

Με τη δοκιμή σε κρούση με τη χρήση σφύρας εκκρεμούς υπολογίζεται η αντοχή του υλικού από την ενέργεια που καταναλώνεται κατά τη θραύση του από την πτώση της σφύρας πάνω στο δοκίμιο.

Το ύψος της σφύρας, το οποίο καθορίζει την ταχύτητα της κρούσης, είναι προκαθορισμένο ( $h_0$ ). Η σφύρα κινείται κατά μήκος του άξονά της, χτυπά και θραύει το δοκίμιο και φτάνει σε χαμηλότερη ανύψωση ( $h_f$ ). Γνωρίζοντας την αρχική και τελική ανύψωση της σφύρας μπορεί να υπολογισθεί η διαφορά της δυναμικής ενέργειας η οποία αντιστοιχεί στην ενέργεια κρούσης που απορροφήθηκε κατά τη διάρκεια της αστοχίας του υλικού, υποθέτοντας διατήρηση της ενέργειας και αμελητέα απώλεια υπό τη μορφή θερμότητας ή ήχου.

Μια τυπική καμπύλη φορτίου-χρόνου φαίνεται στο παρακάτω σχήμα . Η καμπύλη αυτή μπορεί να διαχωρισθεί σε δύο περιοχές, μια περιοχή έναρξης και μια περιοχή διάδοσης της αστοχίας. Όσο αυξάνουν οι τιμές του φορτίου κατά το στάδιο έναρξης της αστοχίας, συσσωρεύεται στο δοκίμιο ελαστική ενέργεια και δε λαμβάνει χώρα καμιά εμφανής αστοχία, αλλά μπορούν να εμφανισθούν μηχανισμοί αστοχίας μικροσκοπικά, όπως για παράδειγμα αποκόλληση της διεπιφάνειας ίνας-μήτρας. Όταν το φορτίο φτάσει σε μια κρίσιμη τιμή στο τέλος της περιόδου έναρξης, το δοκίμιο του συνθέτου υλικού μπορεί να αστοχήσει είτε με εφελκυστικό είτε με διατμητικό τρόπο ανάλογα με τις αντίστοιχες αντοχές του. Στο σημείο αυτό η αστοχία διαδίδεται είτε με καταστροφικό ψαθυρό τρόπο, είτε προοδευτικά συνεχίζοντας να απορροφά ενέργεια. Η συνολική ενέργεια κρούσης είναι το άθροισμα τα ενέργειας έναρξης και της ενέργειας διάδοσης.



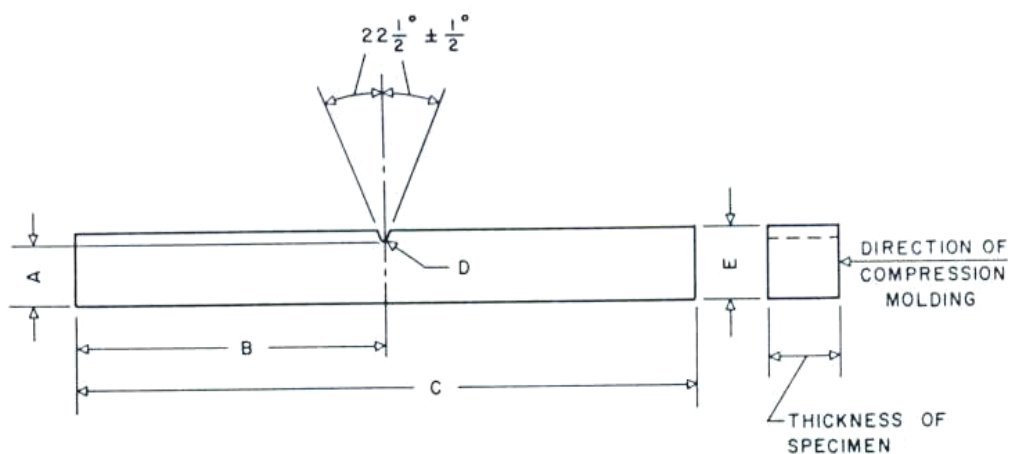
**Εικόνα 3.27:** Τυπική καμπύλη φορτίου κατά τη διάρκεια δοκιμής σε κρούση.

Η ενέργεια κρούσης υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΡΟΥΣΗΣ (J/m)} = [\text{Αντίσταση Δοκιμίου(J)} - \text{Αντίσταση Αέρα(J)}] / \text{Πάχος(m)}$$

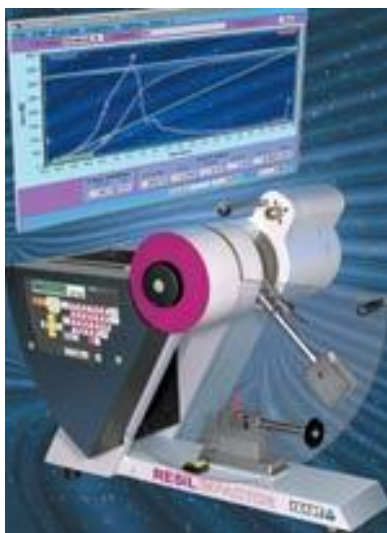


Έτσι πριν από κάθε σετ μετρήσεων κρούσης, πρέπει να μετράται η αντίσταση του αέρα (κρούση απουσία δοκιμίου). Επίσης πριν από την κρούση απαιτείται κατάλληλη προετοιμασία των δοκιμίων. Έτσι έγινε και με τα δοκίμια της παρούσας εργασίας που υπέστησαν κρούση. Αρχικά μετρήθηκε το πλάτος και το πάχος των δοκιμίων με μικρόμετρο της εταιρίας CEAST. Έπειτα κόπηκε από τα δοκίμια το στενό κεντρικό τους τμήμα. Στο τμήμα αυτό έγινε εγκοπή με κοπτικό μηχάνημα της εταιρίας CEAST, μοντέλο Notchvis 6951, με τριγωνικό μαχαίρι. Η δημιουργία εγκοπής αποσκοπεί στη συγκέντρωση τάσεων, στην ελαχιστοποίηση της παραμόρφωσης του πλαστικού και στη θραύση του δοκιμίου στην περιοχή της εγκοπής. Ο υπολογισμός του μήκους της εγκοπής έγινε με την αφαίρεση 10,16mm από το πλάτος των δοκιμίων. Μετά την εγκοπή, τα δοκίμια έμειναν σε συνθήκες conditioning για 1-3 ώρες.



**Εικόνα 3.28:** Γεωμετρία δοκιμίου για δοκιμή σε κρούση με εγκοπή.

Η διαδικασία της κρούσης που υπέστησαν τα δοκίμια έχει ως εξής. Δοκίμιο με τριγωνική εγκοπή συγκρατείται από το ένα άκρο του, σαν κάθετα προεξέχουσα δοκός. Μια σφύρα – εκκρεμές αφήνεται να πέσει από συγκεκριμένο ύψος, που απέχει σταθερή απόσταση από τον σφιγκτήρα του δοκιμίου. Το δοκίμιο σπάει με την κίνηση του εκκρεμούς και μετράται το ποσό της ενέργειας που απορροφάται κατά την κρούση. Ακολουθεί εικόνα μηχανής κρούσης.



**Εικόνα 3.29:** Μηχανή κρούσης.

### 3.2.9 Χρωματομετρία

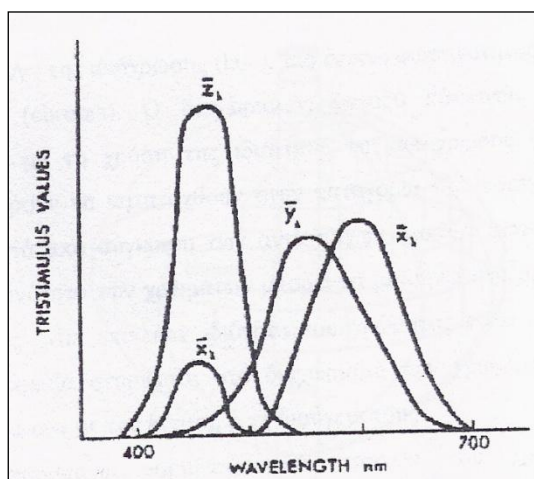
Η μέτρηση του χρώματος των δοκιμίων, που παρελήφθησαν από την διαδικασία της έγχυσης, γίνεται με την μέθοδο της χρωματομετρίας.

Στην χρωματομετρία, γίνεται ανάλυση τριών παραμέτρων ερεθισμού, μιας και στηρίζεται στο ότι το κάθε χρώμα μπορεί να αναπαραχθεί από τρία άλλα χρώματα σε ένα ελεγχόμενο πείραμα. Οι συνθήκες της μεθόδου είναι οι ακόλουθες : ένα συγκεκριμένο χρωματικό φως κατευθύνεται προς μια άσπρη οθόνη. Σε μια συνεχόμενη περιοχή, τρεις πηγές χρωματικού φωτός εστιάζονται έτσι ώστε να σχηματίζουν ένα σημείο. Το ποσό της κάθε ακτίνας φωτός μεταβάλλεται μέχρις ότου το σημείο που περιέχει τις τρεις φωτεινές ακτίνες να αποκτήσει το ίδιο χρώμα με το σημείο της μιας φωτεινής ακτίνας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η μια από τις τρεις φωτεινές ακτίνες πρέπει να προστεθεί στη μονή ακτίνα έτσι ώστε δύο ακτίνες να εστιάζονται σε ένα σημείο. Αυτό μπορεί να φαίνεται ότι έρχεται σε αντίθεση με το πείραμα, όμως εξακολουθεί να επιτρέπει την αντιπροσώπευση ενός χρώματος από τρία άλλα, παρότι το ένα από αυτά θα πρέπει να αναφέρεται ως αρνητική ποσότητα.

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκαν τρία βασικά χρώματα φωτός : το πράσινο, το κίτρινο και το μπλε. Οι τρεις φωτεινές ακτίνες χρησιμοποιήθηκαν σε διάφορες ποσότητες και ταίριαξαν σε κάθε μήκος κύματος στο ορατό φάσμα. Έτσι, διαμορφώθηκαν καμπύλες οι οποίες απεικόνιζαν το ποσό της κάθε αρχικής ακτίνας

φωτός που χρειαζόταν για την αναπαραγωγή ενέργειας σε κάθε μήκος κύματος, από 380nm μέχρι 750nm.

Οι καμπύλες εκφράζουν το ποσό της κάθε μιας αρχικής φωτεινής ακτίνας που απαιτείται για την παραγωγή ενός χρώματος που να ταιριάζει ικανοποιητικά με την μόνη πηγή φως. Διαπιστώθηκε ότι η καμπύλη της πράσινης ακτίνας συμφωνούσε αρκετά με την καμπύλη της πρότυπης φωτεινότητας και έτσι τροποποιήθηκε ώστε να ταιριάζει με αυτήν. Ανάλογα τροποποιήθηκαν και οι άλλες δύο ακτίνες. Τα αρνητικά τμήματα των τριών καμπύλων αποτελούσαν εμπόδιο για την πρακτική χρωματομετρία και επομένως μετασχηματίστηκαν μαθηματικά και αφαιρέθηκαν τα αρνητικά τμήματα. Οι τρεις καμπύλες που προέκυψαν, ορίστηκαν από το CIE 1931 Color System ως καμπύλες του 'πρότυπου παρατηρητή' και απεικονίζονται στην Εικόνα 3.30



Εικόνα 3.30: CIE απόκριση του πρότυπου παρατηρητή

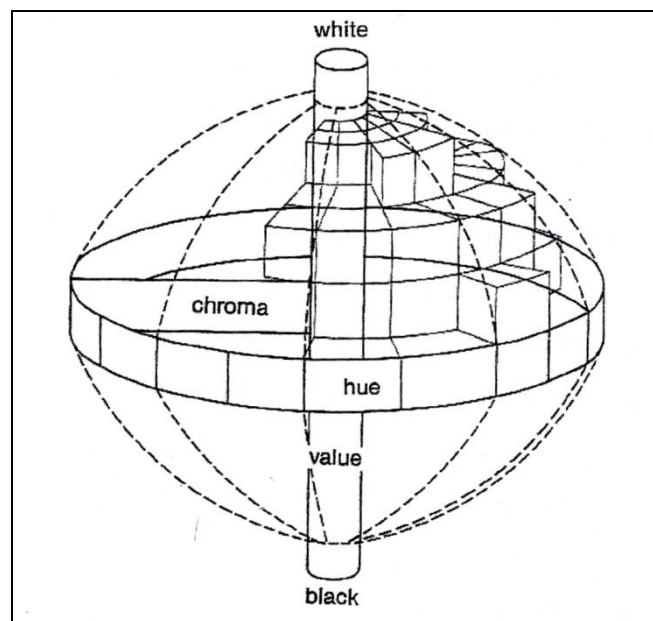
Σύμφωνα με τη διεθνή χρωματική κλίμακα CIELAB, η οποία χρησιμοποιήθηκε κατά την εκτέλεση των πειραματικών μετρήσεων, κάθε χρωματικό αποτέλεσμα αποτελεί το συνδυασμό τριών στοιχείων:

- A) της απόχρωσης (hue)
- B) του δείκτη φωτεινότητας (value) και
- Γ) του δείκτη χρωματισμού (chroma).

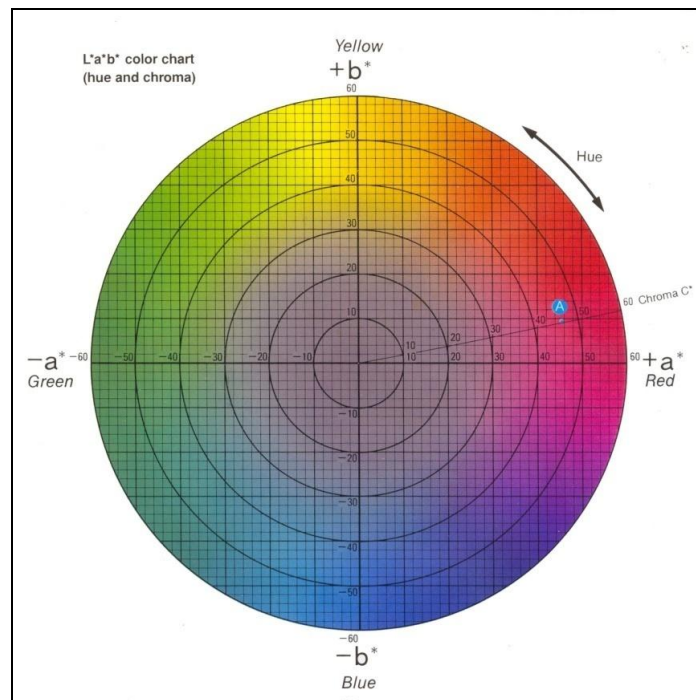
Ο διαχωρισμός μεταξύ κόκκινου, κίτρινου, μπλε κτλ επιτυγχάνεται με τη χρήση της ιδιότητας της απόχρωσης. Παράλληλα, υπάρχει η δυνατότητα κατάταξης

των χρωμάτων σε ανοικτά και σκούρα κατόπιν σύγκρισης των αντίστοιχων δεικτών φωτεινότητας τους. Τέλος, ο δείκτης χρωματισμού αποτελεί μια ιδιότητα των χρωμάτων η οποία τα κατατάσσει σε 'θαμπά' και 'ζωηρά' ανάλογα με την ένταση ή τη διαύγειά τους. Αυτό που μπορεί να τονιστεί είναι ότι καθεμία από τις παραπάνω ιδιότητες μπορεί να μετρηθεί ανεξάρτητα από τις υπόλοιπες.

Τα χαρακτηριστικά στοιχεία των χρωμάτων που αναφέρθηκαν, μπορούν να παρασταθούν σε τρεις διαστάσεις, όπως φαίνεται στο τρισδιάστατο σύστημα του σχήματος 4.12. Ο άξονας  $x$ , ο οποίος αποτελεί τον άξονα κόκκινου – πράσινου, ταυτίζεται με την παράμετρο  $a$  που αντιπροσωπεύει την ιδιότητα του χρώματος. Ο άξονας  $y$ , ο οποίος αποτελεί τον άξονα κίτρινου – μπλε, αντιπροσωπεύει την παράμετρο  $L$  του δείκτη φωτεινότητας, ενώ ο δείκτης χρωματισμού καθορίζεται από τα σημεία του κύκλου με διάμετρο τον οριζόντιο άξονα και αντιπροσωπεύει την παράμετρο  $b$ .



**Εικόνα 3.31:** Τρισδιάστατο σύστημα χρωμάτων



**Εικόνα 3.32:** Χρωματογράφημα  $a^*b^*$  (απόχρωση,  $a$ , δείκτης χρωματισμού,  $b$ )

Η διαφορά του συνολικού χρώματος  $\Delta E$ , κατά ASTM 2244-68, είναι το μέτρο διανύσματος που προκύπτει από τις τρεις συνιστώσες διαφορές:

- διαφορά δείκτη φωτεινότητας ( $\Delta L$ )
- διαφορά απόχρωσης ( $\Delta a_L$ )
- διαφορά δείκτη χρωματισμού ( $\Delta b_L$ )

Έτσι, το μέγεθος της διαφοράς του συνολικού χρώματος  $\Delta E$  προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a_L)^2 + (\Delta b_L)^2} \quad (6.1)$$

Το μέτρο διανύσματος της διαφοράς του συνολικού χρώματος περιγράφεται από το μέγεθος και το αλγεβρικό πρόσημο των συνιστωσών του  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  και  $\Delta b$ :

$$\Delta L = L_i - L_0$$

$$\Delta a = a_i - a_0$$

$$\Delta b = b_i - b_0$$

όπου οι συντεταγμένες  $L_0$ ,  $a_0$  και  $b_0$  αναφέρονται στο δείγμα αναφοράς, ενώ οι  $L_i$ ,  $a_i$  και  $b_i$  αναφέρονται στο δείγμα που υπόκειται σε δοκιμή για χρονική στιγμή  $i$ . Τα πρόσημα των συνιστωσών  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  και  $\Delta b$  έχουν κατά προσέγγιση την ακόλουθη ερμηνεία:

+ $\Delta L$  = πιο φωτεινό

- $\Delta L$  = πιο σκούρο

+ $\Delta a$  = περισσότερο κόκκινο (λιγότερο πράσινο)

- $\Delta a$  = περισσότερο πράσινο (λιγότερο κόκκινο)

+ $\Delta b$  = περισσότερο κίτρινο (λιγότερο μπλε)

- $\Delta b$  = περισσότερο μπλε (λιγότερο κίτρινο)

Το χρωματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων, είναι το Micromatch plus της εταιρείας Sheen Instruments (εικόνα 4.8) και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν στην κλίμακα CIELAB ( $L$ ,  $a$ ,  $b$ ).



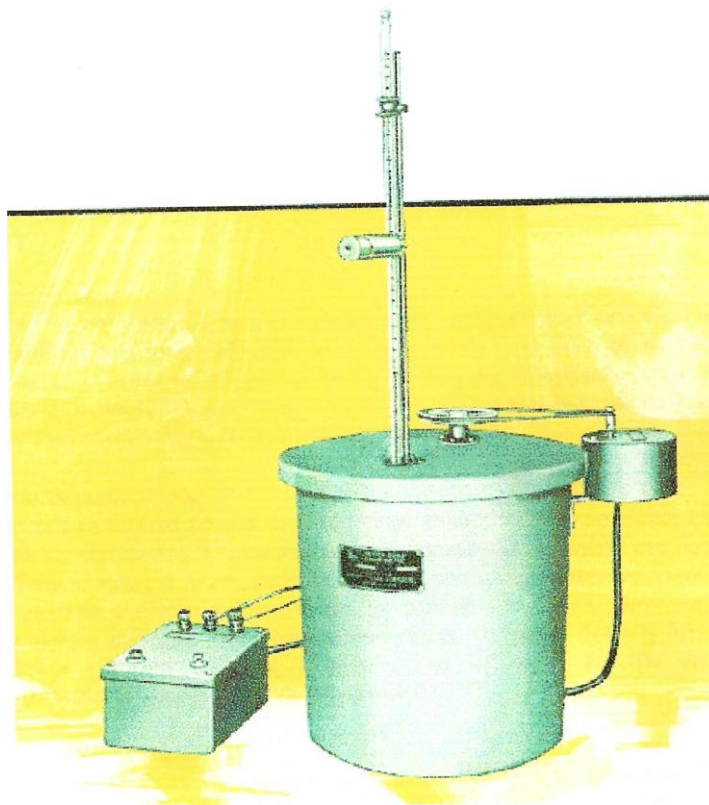
**Εικόνα 3.33:** Χρωματόμετρο Micromatch plus

Πρόκειται για ένα φορητό χρωματόμετρο που λειτουργεί με μπαταρία και αποτελείται από μια λαβή στο άκρο της οποίας βρίσκεται η κεφαλή μέτρησης, καθώς επίσης και από έναν επεξεργαστή δεδομένων. Έχει μνήμη αποθήκευσης των μετρήσεων αλλά και τη δυνατότητα εκτύπωσής τους. Στο σύστημα περιλαμβάνεται επιπλέον πρότυπα δείγματα χρωματικών πλακετών βαθμονόμησης (calibration).

### **3.2.10 Μέτρηση Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης**

Ο υπολογισμός της ανωτέρας θερμογόνου δύναμης έγινε με βάση το ASTM D-2015. Ως Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) ορίζεται το ποσό θερμότητας το οποίο

εκλύεται κατά την καύση της μονάδας βάρους του άνθρακα, υπό σταθερό όγκο, εντός όλμου θερμιδομέτρου, παρουσία οξυγόνου υπό αρχική πίεση 20-40 atm, τελική θερμοκρασία 20-30°C και με προϊόντα καύσης τέφρα, νερό σε υγρή κατάσταση και CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> σε αέρια κατάσταση. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.



**Εικόνα 3.34:** Πειραματική διάταξη μέτρησης Α.Θ.Δ.

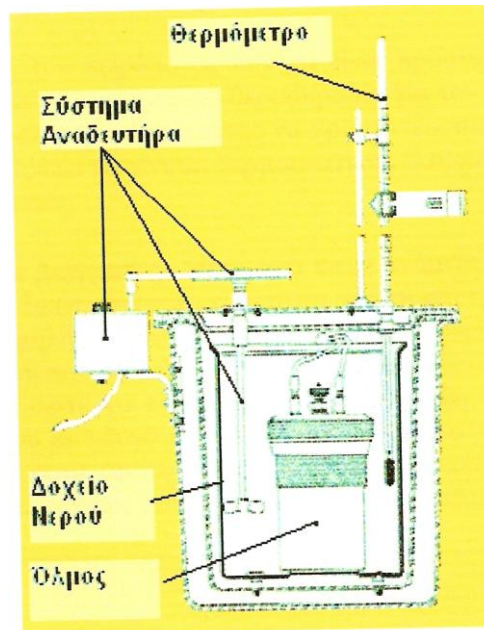
Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι το οξυγόνο και μία ποσότητα diesel. Το οξυγόνο που χρησιμοποιείται για την καύση δεν πρέπει να έχει καύσιμες ύλες. Μόνο το οξυγόνο παρασκευασμένο από υγρό αέρα, καθαρότητας πάνω από 99,5% πρέπει να χρησιμοποιείται. Το συνολικό ποσό που περιέχεται στον όλμο δεν πρέπει να είναι λογότερο από 5g ανά g δείγματος. Η καύση πρέπει να είναι τέλεια. Αυτό φαίνεται από την απουσία αιθάλης κατά το άνοιγμα του όλμου μετά την καύση. Το diesel προστίθεται μόνο σε υλικά, τα οποία δεν καίγονται πλήρως μόνο με την παρουσία οξυγόνου, όπως και στην περίπτωση των πολυμερών.

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα.

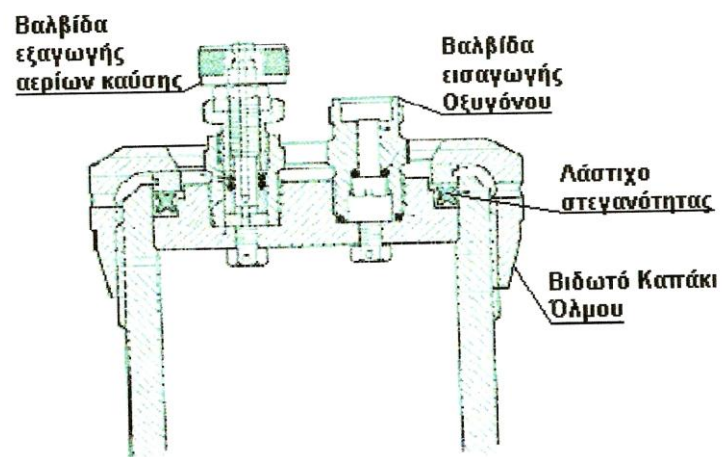
- Όλμος καύσης: Πρέπει να κατασκευάζεται από υλικά που δεν επηρεάζονται από τη διαδικασία της καύσης και να σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε όλα τα υγρά προϊόντα της καύσης να ανακτώνται πλήρως με το καθάρισμα της εσωτερικής επιφάνειας. Δεν πρέπει να υπάρχει διαρροή αερίων κατά τη διάρκεια του τεστ και ο όλμος πρέπει να αντέχει υδροστατική πίεση της τάξης των 20Μρα.
- Δοχείο θερμοδόμετρου: Είναι ένα μεταλλικό δοχείο το οποίο είναι καλυμμένο με εσωτερική επίστρωση και με τις εξωτερικές επιφάνειες πολύ καλά γυαλισμένες. Μέσα στο δοχείο αυτό βυθίζεται πλήρως ο όλμος καύσης και γεμίζεται με απεσταγμένο νερό. Το νερό του δοχείου αναδεύεται αρκετά και με σταθερή ταχύτητα, ώστε να δίνονται κανονικά οι ενδείξεις του θερμομέτρου, κατά το χρόνο όπου η θερμοκρασία ανεβαίνει γρήγορα. Συνεχής ανάδευση για 10 λεπτά δεν θα αυξάνει τη θερμοκρασία του θερμοδόμετρου πάνω από 0,01°C.
- Κάδος θερμοδόμετρου: Αποτελείται από διπλό τοίχωμα και μέσα από αυτό τοποθετείται το δοχείο θερμοδόμετρου για να προστατεύεται από ρεύματα αέρα. Η απόσταση των τοιχωμάτων του δοχείου από τον κάδο πρέπει να είναι περίπου 10mm, για να εμποδιστεί η διάδοση της θερμότητας. Η ανάδευση του νερού πρέπει να γίνεται με ομοιόμορφο ρυθμό και ελάχιστες θερμοκρασιακές μεταβολές.
- Θερμόμετρο: Τα θερμοόμετρα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμοκρασίας στο θερμοδόμετρο και στον κάδο είναι υγρά θερμοόμετρα τα οποία προσαρμόζονται στις απαιτήσεις της ASTM και ελέγχονται για την ακρίβειά τους.
- Σύρμα ανάφλεξης: Χρησιμοποιείται σύρμα μήκους περίπου 16-20mm και πάχους 0,16mm σιδερένιο (τομής Νο 34B) ή από κράμα νικελίου-χρωμίου. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σύρμα από πλατίνα ή παλλάδιο διαμέτρου 0,10mm (τομής Νο 38B), το οποίο παρέχει σταθερή ποιότητα ενέργειας.
- Συσσωρευτής ανάφλεξης: Ο συσσωρευτής παρέχει 6-16 V εναλλασσόμενου ή συνεχούς ρεύματος στα σύρμα ανάφλεξης. Χρησιμοποιείται επίσης αμπερόμετρο ή ειδικό φως για να δείχνει τη διέλευση ρεύματος.
- Ζυγός: Για τη ζύγιση των δειγμάτων χρησιμοποιείται ζυγός με ευαισθησία 0,0001g ο οποίος πρέπει να ελέγχεται περιοδικά.



- Ρεύμα ανάφλεξης: Χρησιμοποιείται συσσωρευτής ή μετασχηματιστής με ηλεκτρεγερτική δύναμη μικρότερη των 12 V.



Εικόνα 3.35: Τομή της συσκευής του θερμιδόμετρου.



Εικόνα 3.36: Τομή πάνω μέρους όλμου



**Εικόνα 3.37:** Μετασχηματιστής.

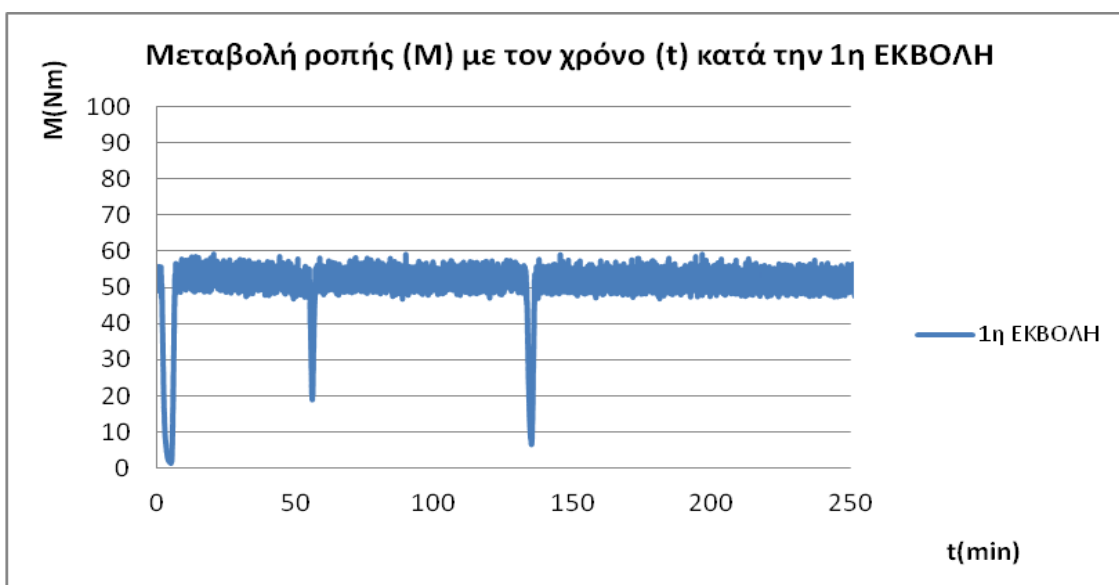
Ο χώρος διεξαγωγής του πειράματος πρέπει να είναι προστατευμένος από ρεύματα αέρα και να διατηρείται σε ομοιόμορφη θερμοκρασία για τον απαιτούμενο χρόνο για τον υπολογισμό. Η συσκευή πρέπει επίσης να προστατεύεται από το φως του ήλιου και την ακτινοβολία.

## Κεφάλαιο 4: ΕΠΑΝΑΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΗ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΣΕ ΔΙΚΟΧΛΙΟ ΕΚΒΟΛΕΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

### 4.1 Εκβολή

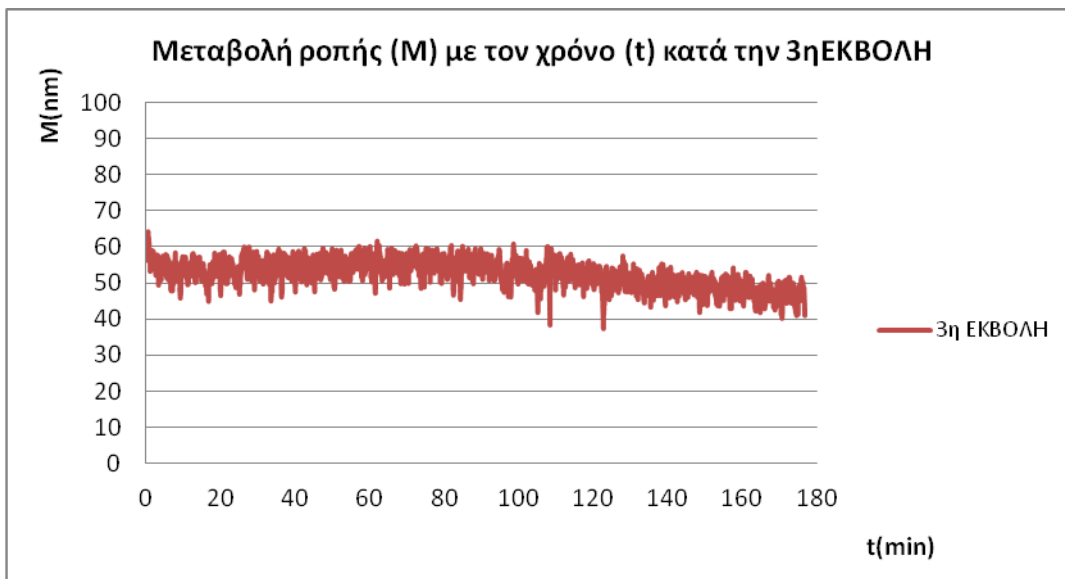
Σε όλους τους κύκλους εκβολής του πολυαιθυλενίου, έγινε καταγραφή της μεταβολής της ροπής στρέψης του κοχλία και της πίεσης στον εκβολέα, σε συνάρτηση με το χρόνο. Οι μεταβολές αυτές των ροπών και των πιέσεων αναφέρονται στις συνθήκες εκβολής (ταχύτητα περιστροφής κοχλία, ταχύτητα στρέψης τροφοδότη, θερμοκρασιακό προφίλ) που επιλέχθηκαν και που παρατέθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η επιλογή της ταχύτητας περιστροφής του κοχλία και του τροφοδότη, έγινε έπειτα από δοκιμές, με στόχο την ομαλή λειτουργία του εκβολέα και την εκβολή υλικού με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά (πλήρης τήξη, λεία εξωτερική επιφάνεια εκβαλλόμενου πολυμερούς).

Αρχικά παρατίθενται σε γραφικές παραστάσεις, η μεταβολή της ροπής στρέψης του κοχλία σε συνάρτηση με τον χρόνο εκβολής, για τον πρώτο τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής, καθώς και συγκριτικό διάγραμμα για όλους τους κύκλους μαζί. Η ροπή στρέψης του κοχλία είναι στην ουσία η αντίσταση που συναντά ο κοχλίας κατά την στρέψη του, από το υλικό που μορφοποιείται.



**Σχήμα 4.1:** Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου, για το PE κατά τον πρώτο κύκλο εκβολής

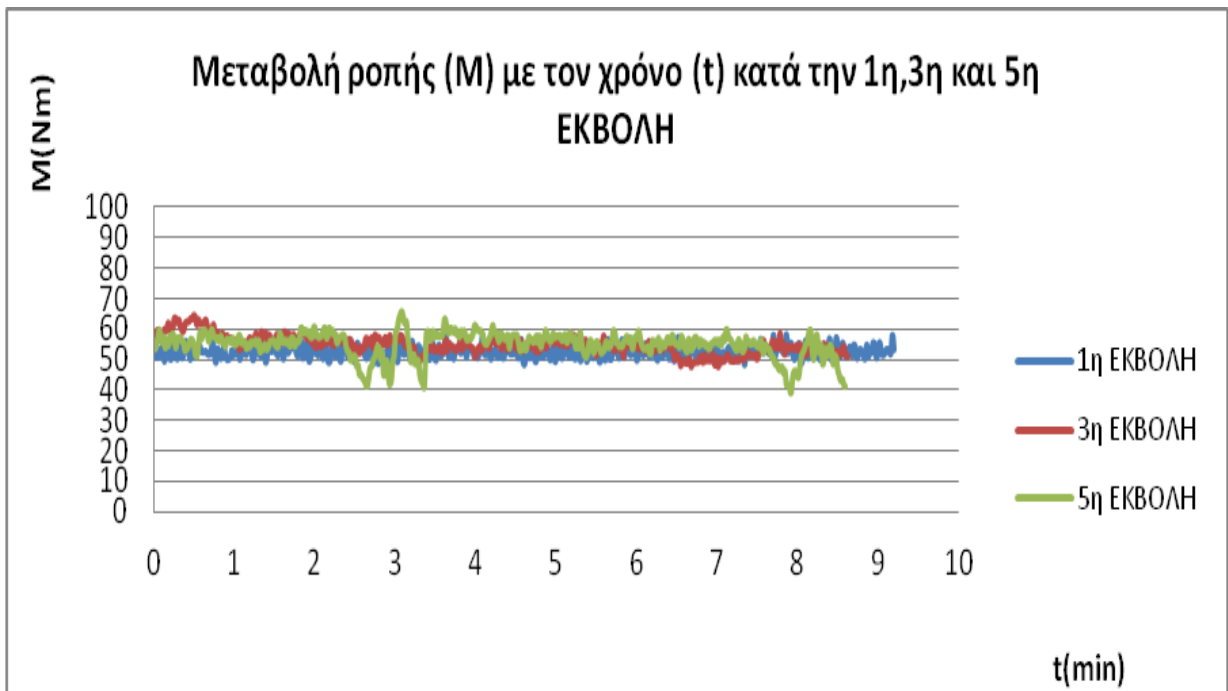
Στο διάγραμμα του **σχήματος** εντοπίζονται χρονικά διαστήματα, στα οποία οι ροπές του κοχλία εμφανίζουν ασυνέχειες. Αυτό συμβαίνει διότι τις χρονικές εκείνες στιγμές ο κύλινδρος δεν ήταν επαρκώς γεμάτος με υλικό, με αποτέλεσμα ο κοχλίας να μη συναντά ιδιαίτερη αντίσταση κατά τη στρέψη του.



**Σχήμα 4.2:** Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου, για το PE κατά τον τρίτο κύκλο εκβολής



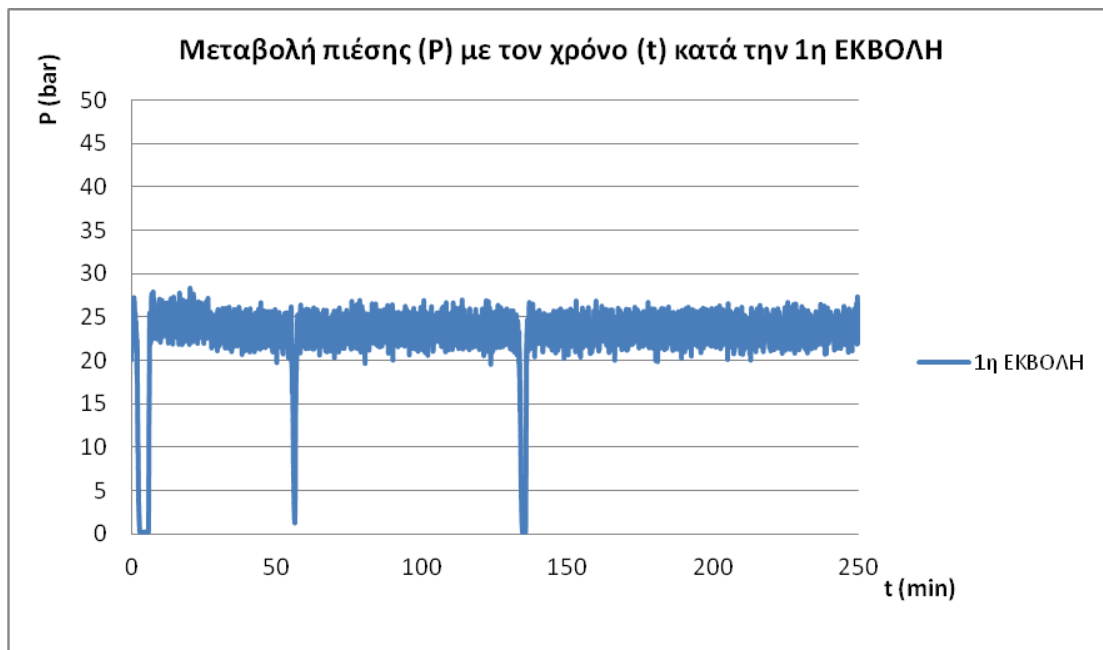
**Σχήμα 4.3:** Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου, για το PE κατά τον πέμπτο κύκλο εκβολής



**Σχήμα 4.4:** Συγκρητικό διάγραμμα, ροπής στρέψης του κοιλία συναρτήσει του χρόνου για το ΡΕ κατά τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής του.

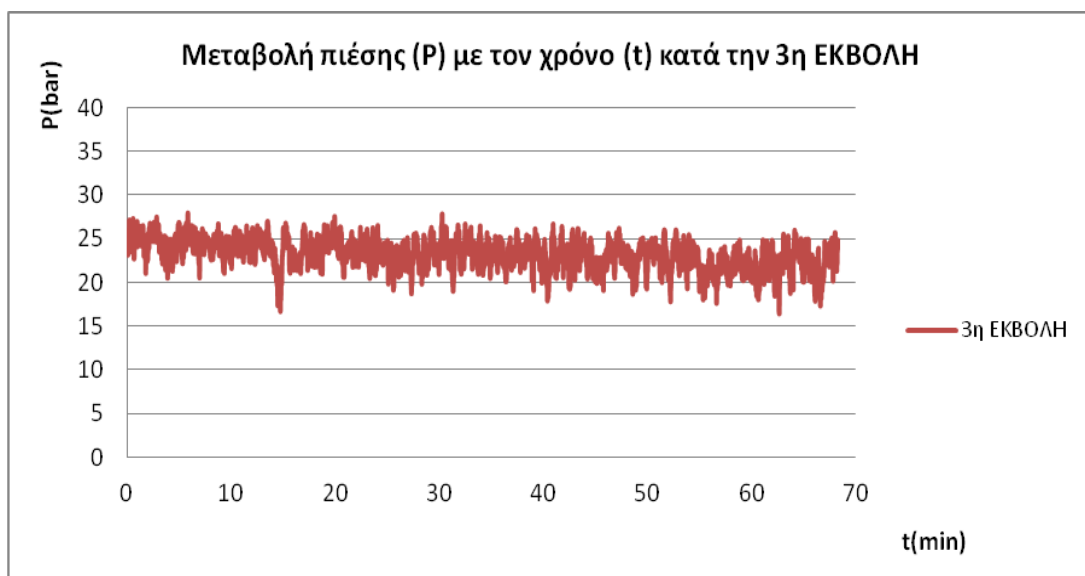
Το συμπέρασμα που προκύπτει από το παραπάνω διαγράμματα, είναι πως η αντίσταση που προβάλλει το ΡΕ στην στρέψη του κοιλία εμφανίζει μικρή άνοδο μετά από κάθε κύκλο εκβολής του. Παρόλα αυτά, η άνοδος αυτή δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική για να θεωρηθεί πως οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι εκβολής επηρεάζουν την επεξεργασία του ΡΕ. Η μικρή αύξηση της ροπής του κοιλία στον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής, πιθανότατα οφείλεται στην αύξηση της ταχύτητας τροφοδοσίας από 80 rpm στον πρώτο κύκλο, σε 130 rpm στον τρίτο και σε 150 rpm στον πέμπτο κύκλο εκβολής. Η συσσώρευση επομένως περισσότερου υλικού στον κύλινδρο κατά τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής, είχε ως αποτέλεσμα ο κοιλίας να δέχεται μεγαλύτερη αντίσταση στην περιστροφή του, σε σχέση με τον πρώτο κύκλο, και τα αντίστοιχα υλικά να μορφοποιούνται/τήκονται πιο δύσκολα.

Ομοίως ακολουθούν γραφικές παραστάσεις, της μεταβολή της πίεσης στην μήτρα σε συνάρτηση με το χρόνο εκβολής, για τον πρώτο τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής, καθώς και συγκρητικό διάγραμμα για όλους τους κύκλους μαζί.



**Σχήμα 4.5:** Διάγραμμα πιέσεων στη μήτρα συναρτήση του χρόνου για το PE, κατά τον πρώτο κύκλο εκβολής

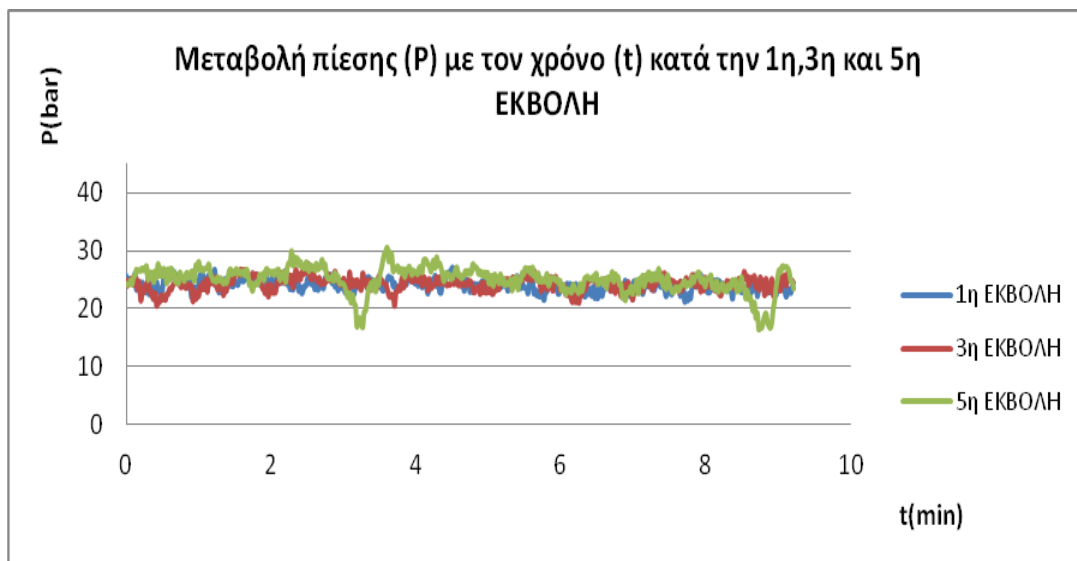
Όμοια με το διάγραμμα ροπών-χρόνου του πρώτου κύκλου εκβολής, στο διάγραμμα πιέσεων-χρόνου του ίδιου κύκλου, στις ίδιες χρονικές περιοχές οι πιέσεις μειώνονται απότομα σε μηδενικά επίπεδα. Η πτώση αυτή της πίεσης οφείλεται στο γεγονός ότι ο κύλινδρος δεν ήταν επαρκώς γεμάτος με υλικό εκείνα τα χρονικά διαστήματα, με αποτέλεσμα η πίεση που ασκεί το υλικό κατά την μορφοποίησή του να μηδενίζεται.



**Σχήμα 4.6:** Διάγραμμα πιέσεων στη μήτρα συναρτήση του χρόνου για το PE, κατά τον τρίτο κύκλο εκβολής



**Σχήμα 4.7:** Διάγραμμα πιέσεων στη μήτρα συναρτήση του χρόνου για το ΡΕ, κατά τον πέμπτο κύκλο εκβολής



**Σχήμα 4.8:** Διάγραμμα πιέσεων στη μήτρα συναρτήσει του χρόνου για το ΡΕ, κατά τον πρώτο κύκλο εκβολής

Από το συγκριτικό διάγραμμα των πιέσεων στον πρώτο, τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής, προκύπτουν τα ίδια συμπεράσματα με το αντίστοιχο διάγραμμα των ροών. Οι πιέσεις στον εκβολέα εμφανίζουν μικρή άνοδο μετά από κάθε κύκλο εκβολής. Και στην περίπτωση των πιέσεων όμως, η άνοδος που παρατηρείται είναι μικρή για να θεωρηθεί πως οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι

εκβολής επηρεάζουν την επεξεργασία του PE. Η αύξηση των πιέσεων πιθανότατα αποδίδεται και πάλι στην αύξηση της ταχύτητας τροφοδοσίας από 80 grm στον πρώτο κύκλο, σε 130 grm στον τρίτο και σε 150 grm στον πέμπτο κύκλο εκβολής. Η παροχή του υλικού στον κύλινδρο αυξάνεται κατά τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής, με αποτέλεσμα να αυξάνονται και οι πιέσεις στον κύλινδρο.

## 4.2 Δείκτης ροής τήγματος MFR

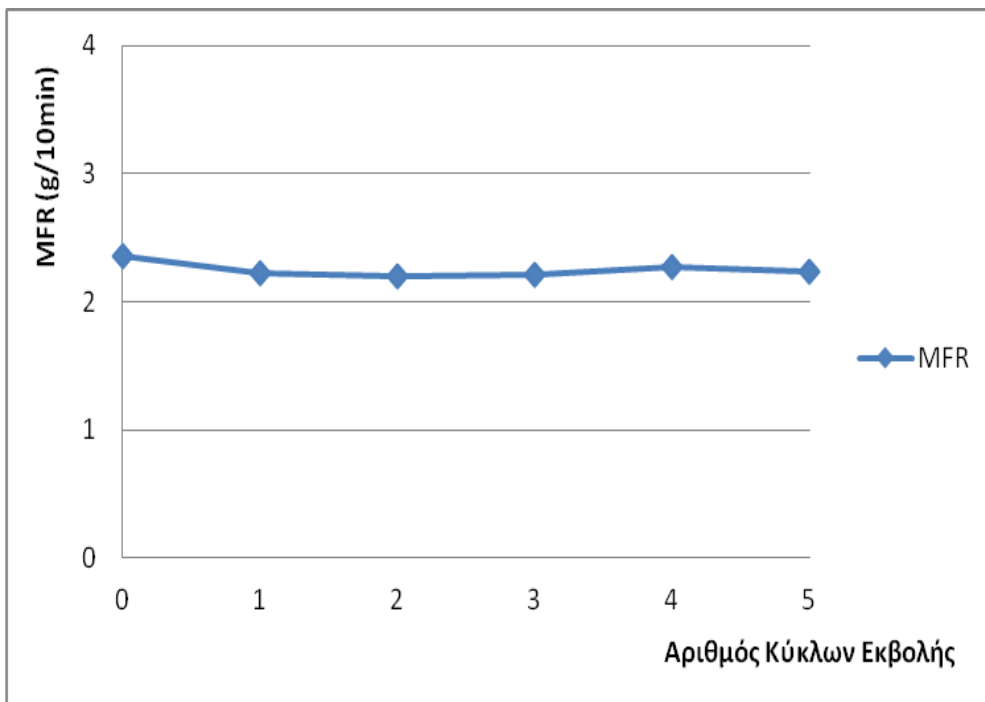
Οι μετρήσεις του MFR του PE μετά από κάθε κύκλο εκβολής, καθώς και του παρθένου PE παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 4.1:** Αποτελέσματα μετρήσεων MFR για το παρθένο PE, κατά τους πέντε κύκλους εκβολής.

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ MFR ΤΟΥ PE	
ΚΥΚΛΟΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ	MFR ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g/10min)
ΑΡΧΙΚΟ ΥΛΙΚΟ	2,3567 ± 0,03
1ος ΚΥΚΛΟΣ	2,2225 ± 0,041
2ος ΚΥΚΛΟΣ	2,1961 ± 0,032
3ος ΚΥΚΛΟΣ	2,2064 ± 0,035
4ος ΚΥΚΛΟΣ	2,2684 ± 0,028
5ος ΚΥΚΛΟΣ	2,2329 ± 0,023

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται μικρή μείωση του δείκτη ροής τήγματος των κόκκων του παρθένου πολυμερούς σε σύγκριση με το πολυμερές που έχει μορφοποιηθεί στο δικόχλιο σύστημα εκβολής. Παρόλα αυτά μεταξύ των διαδοχικών κύκλων εκβολής οι τιμές του MFR δεν επηρεάζονται αισθητά γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι ρεολογικές ιδιότητες του PE δεν επηρεάζονται από την επανεκβολή του υλικού. Οι ρυθμοί ροής τήγματος του PE για κάθε κύκλο εκβολής, απεικονίζονται σχηματικά παρακάτω.

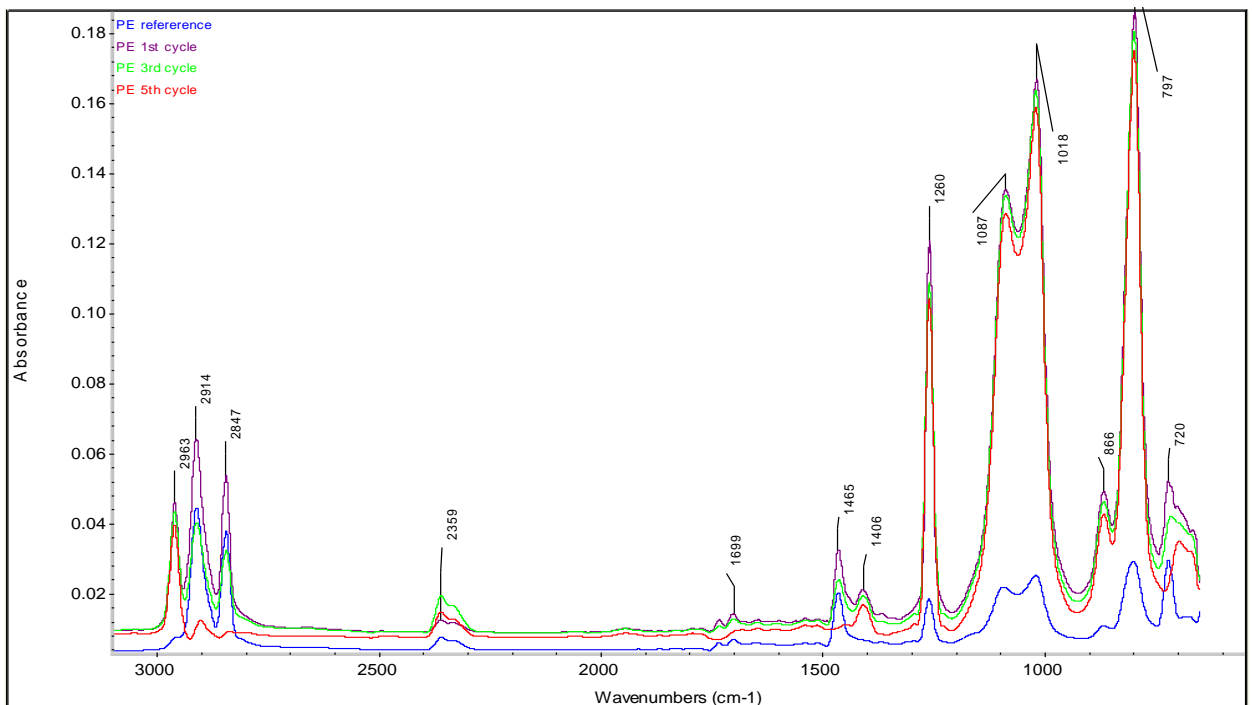




Σχήμα 4.9: Ο δείκτης ροής τήγματος (MFR) για το παρθένο PE και τους κύκλους εκβολής του

### 4.3 Φάσματα υπερύθρου FTIR-ATR

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου του παρθένου PE, του πρώτου, του τρίτου και του πέμπτου κύκλου εκβολής του.



Εικόνα 4.1: Φάσματα FTIR-ATR του παρθένου PE, του πρώτου, τρίτου και πέμπτου κύκλου εκβολής του.

Η κορυφή στα  $1466\text{ cm}^{-1}$  που εμφανίζεται στα φάσματα των δειγμάτων του PE, οφείλεται στη λειτουργική ομάδα  $-\text{CH}_2$  η οποία υπάρχει στο μονομερές του αιθυλενίου αλλά και στα συνμονομερή του ακρυλικού οξέος και του βουτυλεστέρα του ακρυλικού οξέος. Η κορυφή στα  $1699\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στο καρβοξυλικό οξύ, το οποίο εμφανίζεται στο μονομερές του ακρυλικού οξέος. Η κορυφή στα  $2369\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στο διοξείδιο του άνθρακα που δεσμεύεται κατά την μέτρηση. Η κορυφή στα  $2847\text{ cm}^{-1}$  καθώς και αυτή στα  $2963\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στην ομάδα  $\text{C-H}(\text{CH}_2)$ , ενώ αυτή στα  $2914\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην ομάδα  $\text{C-H}(\text{CH}_3)$ . Η περιοχή των κορυφών  $1260\text{-}720\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική του συμπολυμερούς πολυαιθυλενίου.

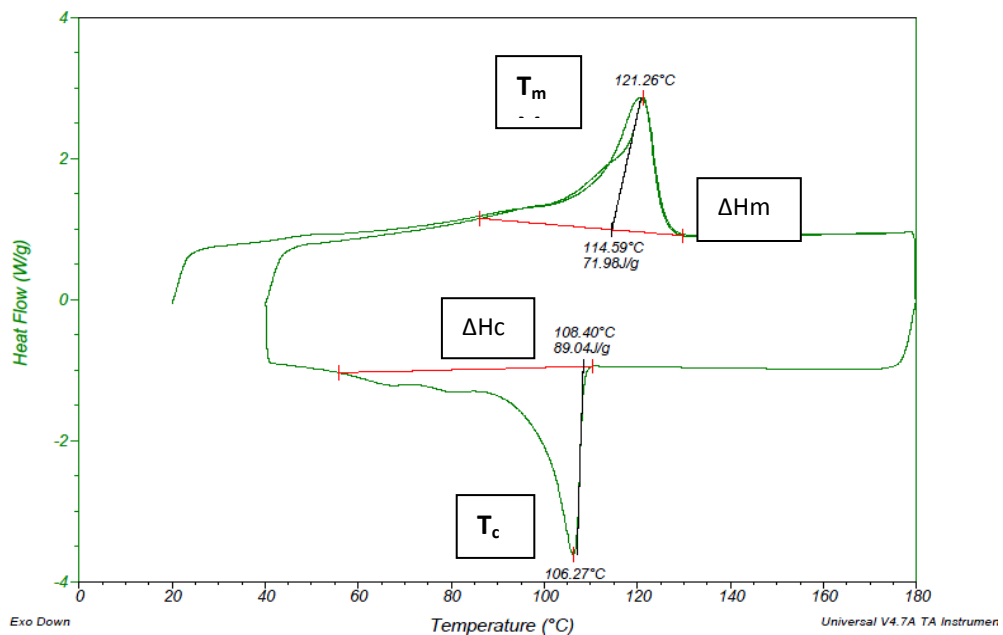
#### 4.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η ανάλυση με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης πραγματοποιήθηκε με τη διαδικασία και τις συνθήκες που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ο κάθε κύκλος DSC αποτελείται από δυο κύκλους θέρμανσης. Ο πρώτος κύκλος εξυπηρετεί στη «διαγραφή» του θερμικού ιστορικού του υλικού. Η λήψη μετρήσεων έγινε κατά τον δεύτερο κύκλο θέρμανσης σε ενιαία βάση για όλα τα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα έγινε υπολογισμός της θερμοκρασίας τήξης ( $T_m$ ), της ενθαλπίας τήξης ( $\Delta H_m$ ), της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) και της ενθαλπίας κρυστάλλωσης ( $\Delta H_c$ ) του υλικού. Εν συνεχεία ακολουθεί ενδεικτικό διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης του εξεταζόμενου πολυαιθυλενίου, μετά τον πρώτο κύκλο εκβολής.

Sample: pe11  
 Size: 6.2000 mg  
 Method: polyethylene  
 Comment: 18/10/11

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\pe11 18-10-11.001  
 Operator: pe  
 Run Date: 18-Oct-2011 12:55  
 Instrument: DSC Q10 V9.9 Build 303



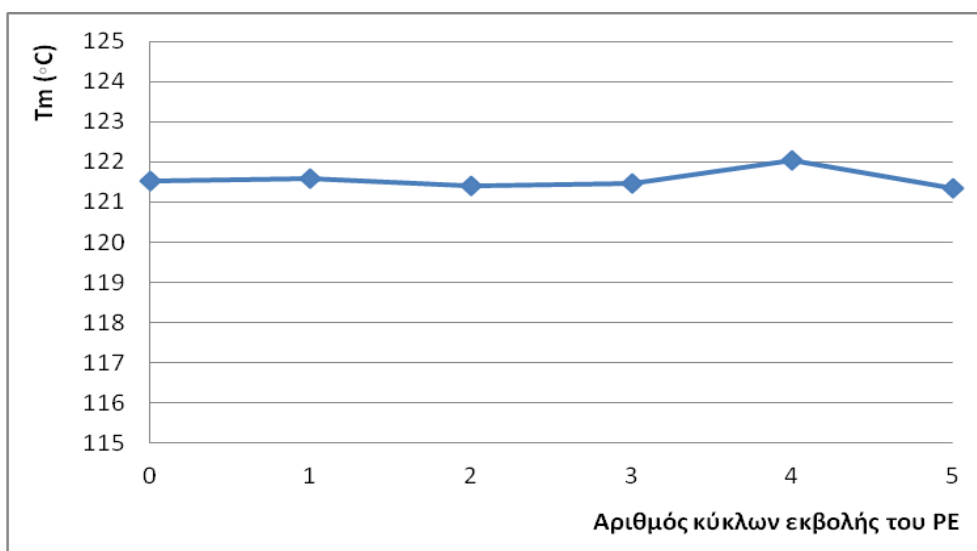
**Εικόνα 4.2:** Διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) δείγματος PE μετά τον πρώτο κύκλο εκβολής.

Στον ακόλουθο πίνακα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και για τους πέντε κύκλους εκβολής του PE.

**Πίνακας 4.2:** Αποτελέσματα μετρήσεων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για τους πέντε κύκλους εκβολής του PE.

<b>ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ DSC ΤΟΥ PE</b>				
<b>ΚΥΚΛΟΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J/g)</b>
<b>ΑΡΧΙΚΟ ΥΛΙΚΟ</b>	121,53 ±0,46	106,98 ±1,69	89,86 ±14,47	110,55 ±6,15
<b>1ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	121,58 ±0,36	106,05 ±0,3	69,90 ±2,93	85,67 ±4,76
<b>2ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	121,39 ±0,21	106,025 ±0,14	72,00 ±,96	94,39 ±4,92
<b>3ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	121,45 ±0,26	106,01 ±0,39	75,63 ±9,33	100,30 ±7,21
<b>4ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	122,025 ±0,02	105,36 ±0,12	81,30 ±8,1	96,85 ±7,4
<b>5ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	121,35 ±0,47	106,1 ±0,41	73,40 ±3,34	93,87 ±2,77

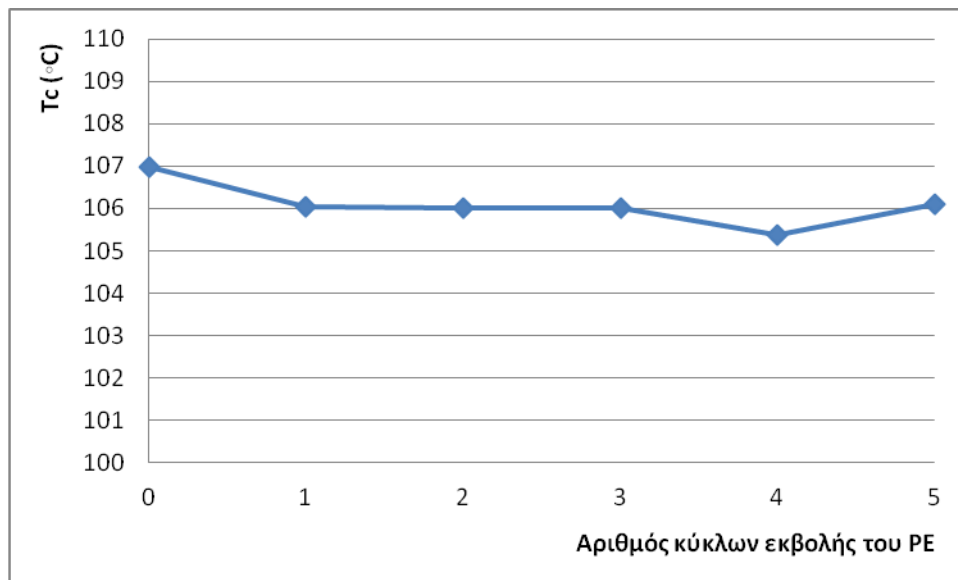
Η πορεία της κάθε θερμικής ιδιότητας του PE μετά από κάθε εκβολή του παρθένου PE απεικονίζεται στη συνέχεια σε μορφή διαγραμμάτων.



**Σχήμα 4.10:** Η μεταβολή του σημείου τήξης του PE μετά από κάθε κύκλο εκβολής του.

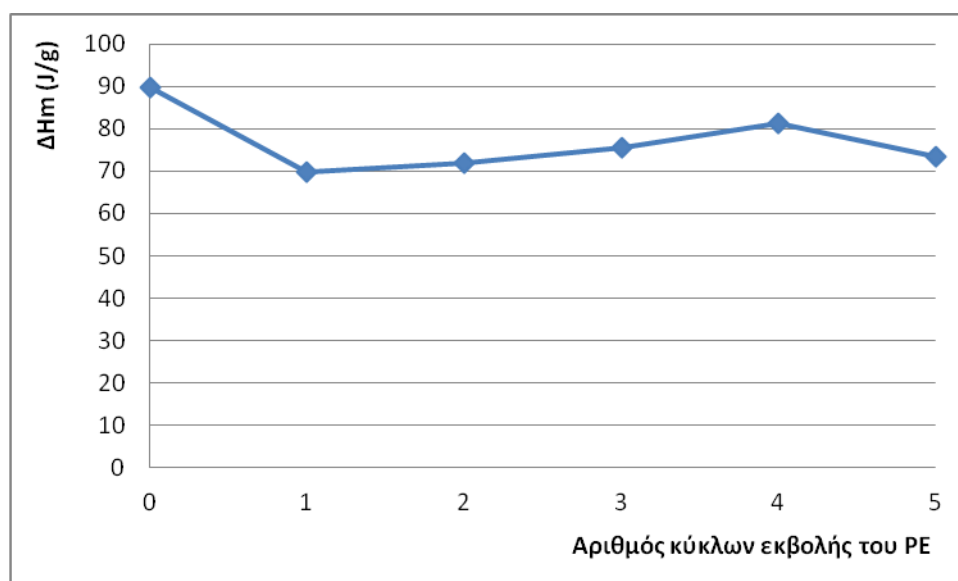
Σύμφωνα με το σχήμα 4.10 η θερμοκρασία τήξης του PE παραμένει σταθερή, μέχρι και την τέταρτη επανεκβολή του. Το PE μετά από τέσσερις κύκλους εκβολής, παρουσιάζει αύξηση του σημείου τήξης του, της τάξης του 1°C. Η αύξηση αυτή είναι αρκετά μικρή για να θεωρηθεί πως έχουμε ουσιαστική αλλαγή στις θερμικές ιδιότητες του PE κατά την μορφοποίησή του. Γενικά, η αύξηση του σημείου τήξης, αποδίδεται στην αύξηση του μοριακού βάρους του υλικού. Το υλικό κατά την μορφοποίησή του αποικοδομείται λόγω θερμικών και μηχανικών καταπονήσεων και εμφανίζει διακλαδώσεις στις αλυσίδες του. Οι διακλαδώσεις αυτές αυξάνουν το μοριακό βάρος του πολυμερους και κατ'επέκταση το σημείο τήξης του.

Όταν το PE εκβάλλεται για πέμπτη φορά, το σημείο τήξης του επανέρχεται στην ίδια τιμή με τους κύκλους ένα, δυο και τρία.



**Σχήμα 4.11:** Η μεταβολή του σημείου κρυστάλλωσης του PE μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

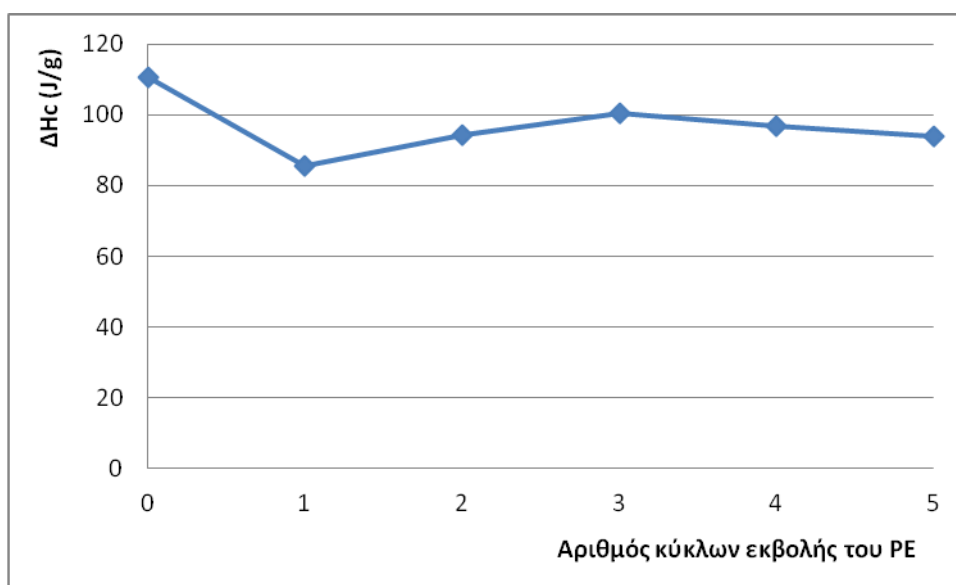
Σύμφωνα με το σχήμα 4.11, όταν το παρθένο PE υποστεί εκβολή για πρώτη φορά το σημείο κρυστάλλωσης του μειώνεται κατά 1°C. Η διεργασία της επαναμορφοποίησης με δικόχλιο εκβολέα δεν επηρεάζει τις τιμές της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης του PE. Έχει αναφερθεί ότι η θερμομηχανική καταπόνηση που υφίσταται το πολυμερές κατά την μορφοποίηση του, έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διακλαδώσεων στις πολυμερικές αλυσίδες. Οι μεγαλύτερες αλυσίδες που προκύπτουν έχουν μικρότερη κινητικότητα και επομένως είναι πιο δύσκολο να κρυσταλλωθούν.



**Σχήμα 4.12:** Η μεταβολή της ενθαλπίας τήξης του PE μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

Η ενθαλπία τήξης του πολυαιθυλενίου, είναι ουσιαστικά η ενέργεια (J) που πρέπει να δοθεί ανά g υλικού, έτσι ώστε το μεγαλύτερο μέρος του υλικού να τηχθεί. Η ενθαλπία τήξης του παρθένου PE μειώνεται μετά από τον πρώτο κύκλο εκβολής του. Από τον πρώτο μέχρι και τον τέταρτο κύκλο εκβολής, αυξάνεται σταδιακά, ενώ μετά τον πέμπτο κύκλο εκβολής παρατηρείται μείωση των τιμών της ενθαλπίας τήξης.

Το μέγιστο που παρουσιάζει η ενθαλπία τήξης του PE μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής, συνδυάζεται με τη μικρή αύξηση στο σημείο τήξης του δείγματος αυτού.



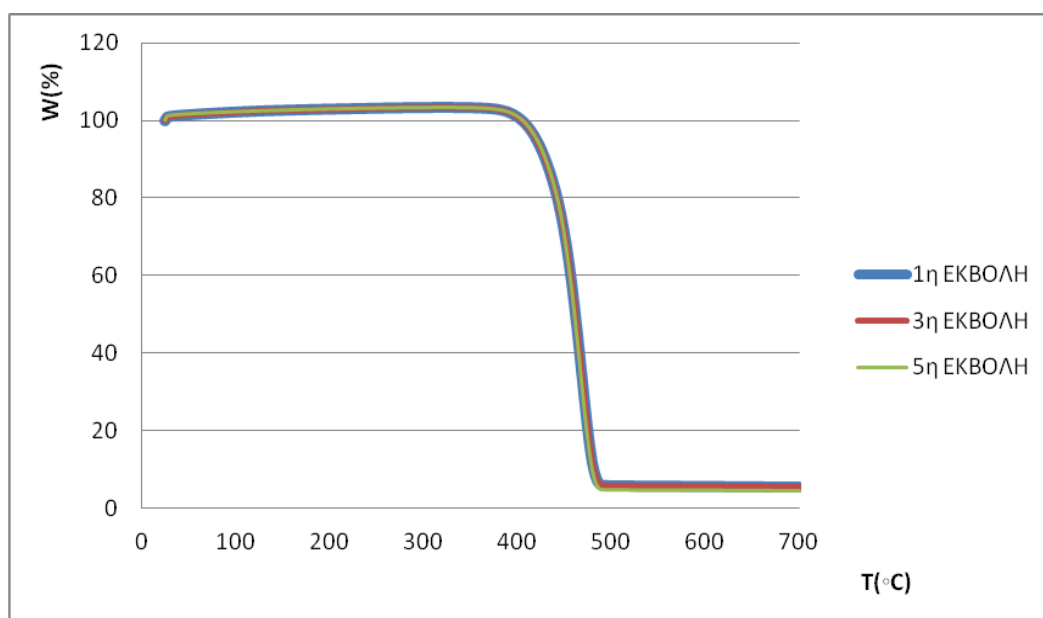
**Σχήμα 4.13:** Η μεταβολή της ενθαλπίας κρυστάλλωσης του PE μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

Η ενθαλπία κρυστάλλωσης του πολυαιθυλενίου, είναι ουσιαστικά η ενέργεια (J) που εκλύεται ανά g υλικού, όταν αυτό κρυσταλλώνεται στο μεγαλύτερο μέρος του. Από το σχήμα 4.13 φαίνεται πως το παρθένο πολυαιθυλένιο παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές ενθαλπίας κρυστάλλωσης σε σχέση με αυτό που έχει μορφοποιηθεί. Η επαναλαμβανόμενη εκβολή αυξάνει την ενθαλπία κρυστάλλωσης μέχρι τον τρίτο κύκλο και στη συνέχεια ακολουθεί μείωση.

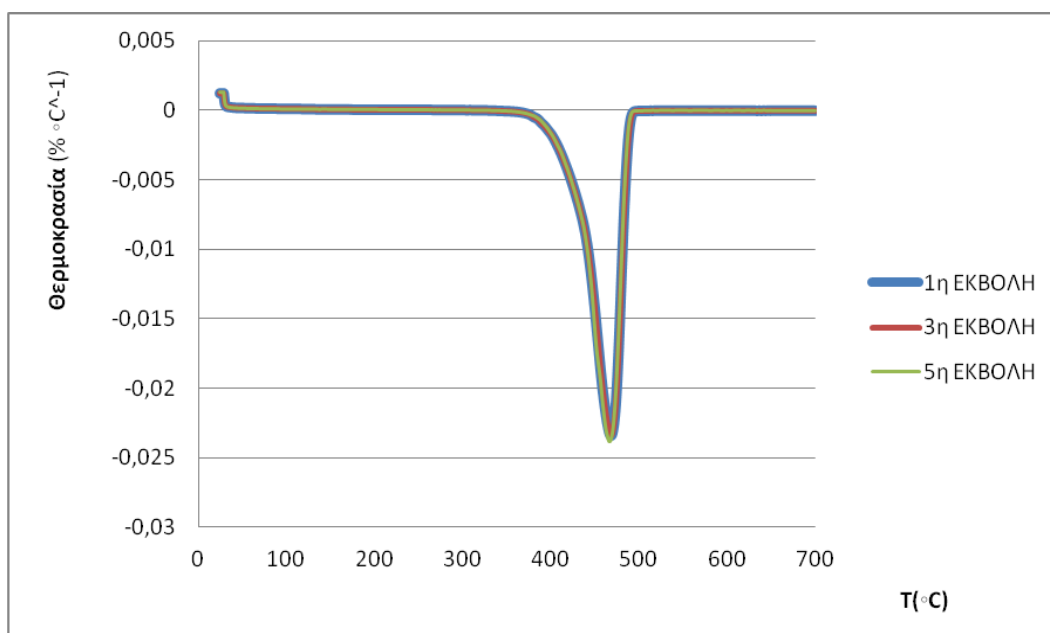
## 4.5 Θερμοσταθμικής ανάλυση (TGA)

Με τη θερμοσταθμική ανάλυση μπορεί να εκτιμηθεί η επίδραση που έχει η επαναμορφοποίηση σε δικόχλιο σύστημα εκβολής, στη θερμική σταθερότητα του εξεταζόμενου ΡΕ με την καταγραφή της % μεταβολής του βάρους του με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έγινε ανάλυση στα δείγματα των πέντε κύκλων εκβολής του ΡΕ.

Ακολουθούν τα συγκριτικά διαγράμματα της μεταβολής του βάρους και του ρυθμού μεταβολής του βάρους, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για δείγματα ΡΕ μετά τον πρώτο, τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο μορφοποίησης.



**Σχήμα 4.14:** Συγκριτικό διάγραμμα της % μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τον πρώτο, τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής του ΡΕ.



**Σχήμα 4.15:** Συγκριτικό διάγραμμα του ρυθμού μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τον πρώτο, τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής του PE.

Από την επεξεργασία των παραπάνω φασμάτων προέκυψαν η θερμοκρασία έναρξης ( $T_{onset}$ ), η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού ( $T_{peak}$ ) θερμικής αποικοδόμησης, καθώς και το υπόλειμα, της καύσης του PE.

**Πίνακας 4.3:** Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) για το παρθένο PE, μετά από τους πέντε κύκλους εκβολής.

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ TGA ΤΟΥ PE				
ΚΥΚΛΟΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ	ΒΑΡΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ(mg)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	Residue %
1ος ΚΥΚΛΟΣ	8,86	443,71	471,71	5,28
2ος ΚΥΚΛΟΣ	8,40	444,92	473,54	3,83
3ος ΚΥΚΛΟΣ	9,06	445,91	473,01	4,14
4ος ΚΥΚΛΟΣ	8,60	445,91	471,10	3,04
5ος ΚΥΚΛΟΣ	8,20	444,16	471,02	4,61



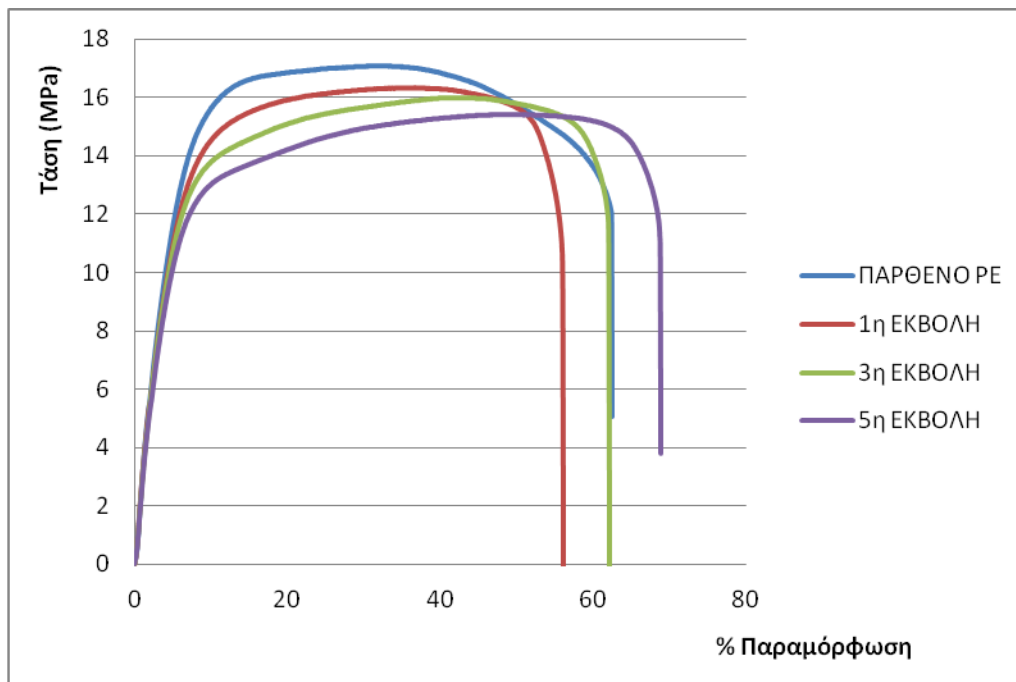
Παρατηρώντας τις τιμές των θερμοκρασιών έναρξης της θερμικής αποδόμησης ( $T_{\text{onset}}$ ) για τα δείγματα του PE, διαπιστώνεται μια άνοδος της τάξης των  $2^{\circ}\text{C}$  από τον πρώτο μέχρι τον τρίτο κύκλο εκβολής του. Η άνοδος αυτή υποδηλώνει μικρή καθυστέρηση στην έναρξη της αποδόμησης μέχρι τον τρίτο κύκλο εκβολής. Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες μέγιστου ρυθμού αποδόμησης ( $T_{\text{peak}}$ ).

Η μικρή άνοδος των  $T_{\text{onset}}$  και  $T_{\text{peak}}$  που παρουσιάζει το PE μέχρι τον τρίτο κύκλο εκβολής του, εξαλείφεται όταν το PE εκβάλλεται για πέμπτη φορά.

Η μέτρηση του % υπολείμματος μετά την καύση σε αδρανή ατμόσφαιρα του υλικού παρουσιάζει διακυμάνσεις μεταξύ των διαδοχικών κύκλων εκβολής. Θα μπορούσε παρόλα αυτά να διαπιστωθεί τάση μείωσης των τιμών της, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ευπάθεια του υλικού μετά των επαναλαμβανόμενη εκβολή.

#### **4.6 Εφελκυσμός**

Στο σχήμα 4.16 παρουσιάζεται συγκριτικό διάγραμμα της τάσης κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό σε συνάρτηση με την % παραμόρφωση, για δοκίμια από παρθένο PE, και δοκίμια που έχουν προέλθει από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής. Αρχικά η τάση μεταβάλλεται γραμμικά με την παραμόρφωση, ενώ η γραμμική αυτή μεταβολή σταματά στο σημείο διαρροής του υλικού. Ακολουθεί σημαντική παραμόρφωση του δοκιμίου συνοδευόμενη με μικρή αύξηση της τάσης μέχρι τη θραύση του.



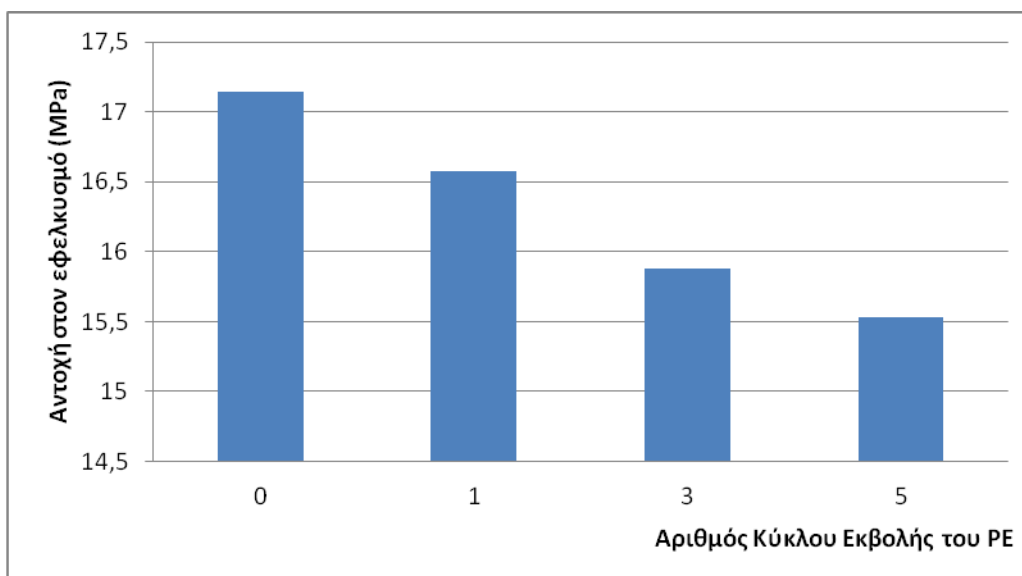
**Σχήμα 4.16:** Διάγραμμα τάσης σε συνάρτηση με την παραμόρφωση κατά τον εφελκυσμό δοκιμίων παρθένου ΡΕ, πρώτου, τρίτου και πέμπτου κύκλου εκβολής του.

Από την επεξεργασία κάθε καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό, προκύπτουν οι τιμές της Αντοχής σε εφελκυσμό, της Παραμόρφωσης στη θραύση και του Μέτρου ελαστικότητας του εξεταζόμενου δοκιμίου. Οι τιμές των παραπάνω μεγεθών περιγράφουν σε ικανοποιητικό βαθμό την επίδραση της επανεκβολής στη μηχανική συμπεριφορά του ΡΕ. Ακολουθεί πίνακας με τις μετρήσεις των ιδιοτήτων που προαναφέρθηκαν για δοκίμια ΡΕ που μορφοποιήθηκαν με έγχυση μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

**Πίνακας 4.4:** Μηχανικές ιδιότητες εφελκυσμού του ΡΕ, μετά από κάθε κύκλο εκβολής του

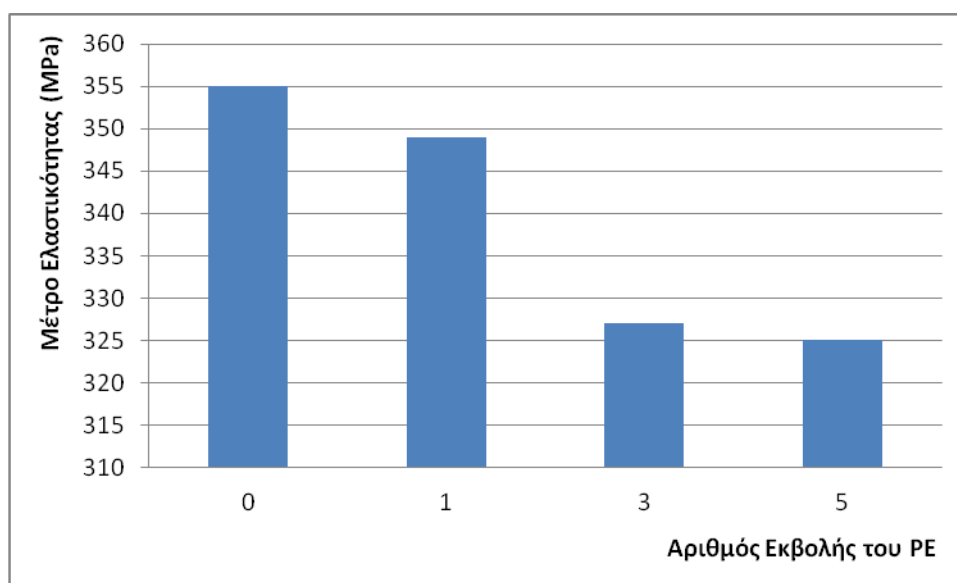
ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΡΕ			
Αριθμός κύκλου εκβολής	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση (%)
0	17,14 ±0,35	355 ±18	56,47 ±5,89
1	16,58 ±0,29	349 ±9	55,64 ±2,92
3	15,88 ±0,31	327 ±11	62,24 ±3,09
5	15,53 ±0,3	325 ±10	68 ±3

Η μεταβολή της κάθε ιδιότητας ξεχωριστά, απεικονίζεται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



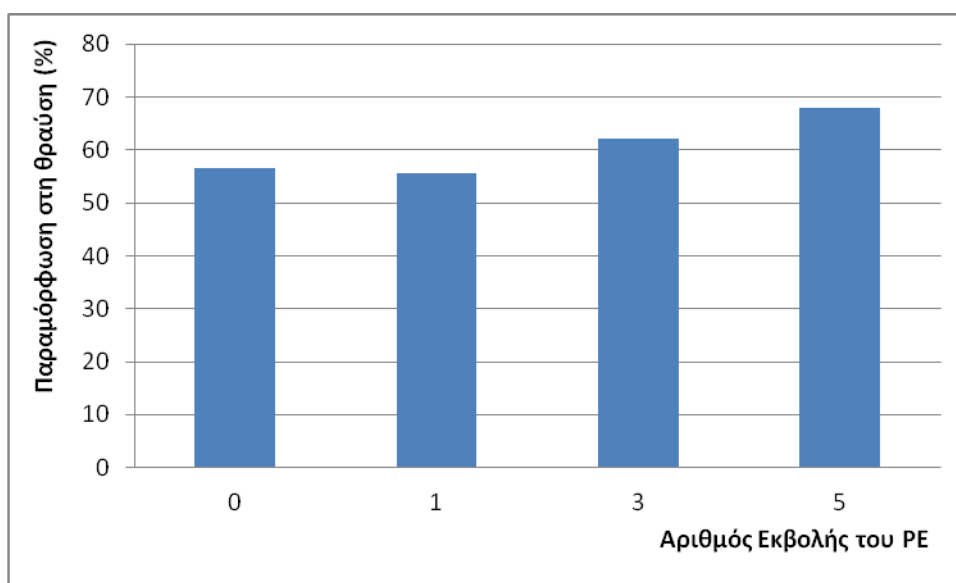
**Σχήμα 4.17:** Η αντοχή σε εφελκυσμό του παρθένου PE, μετά από τον πρώτο, τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής του.

Η αντοχή ενός υλικού σε εφελκυσμό, είναι η μέγιστη τάση που εφαρμόζεται στο υλικό κατά τη δοκιμή αυτή. Είναι φανερό από το παραπάνω σχήμα πως η αντοχή στον εφελκυσμό μειώνεται μετά από κάθε εκβολή του εξεταζόμενου PE.



**Σχήμα 4.18:** Το μέτρο ελαστικότητας του παρθένου PE, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

Σύμφωνα με το σχήμα 4.18, το μέτρο ελαστικότητας του παρθένου PE μειώνεται σημαντικά μετά τον πρώτο και ακόμη περισσότερο μετά τον τρίτο κύκλο μορφοποίησης με εκβολή, ενώ μικρή μείωση επέρχεται μετά τον πέμπτο κύκλο. Η μείωση στο μέτρο ελαστικότητας δεν συνδέεται με μεταβολή στην κρυσταλλικότητα του πολυμερούς - με δεδομένο ότι διαπιστώθηκε αύξηση στη  $\Delta H_c$  μεταξύ πρώτου και τρίτου κύκλου - όσο με μεταβολές στη χημική δομή του υλικού όπως οξειδώσεις και αύξηση του μοριακού βάρους που προέρχονται από τη διαδικασία της επαναμορφοποίησης.



**Σχήμα 4.19:** Η παραμόρφωση στη θραύση του PE, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

Από το σχήμα 4.19, γίνεται φανερό πως η παραμόρφωση στη θραύση αυξάνεται σημαντικά μεταξύ πρώτου και τρίτου καθώς και τρίτου και πέμπτου κύκλου εκβολής του PE. Συνδυασμός φαινομένων που επέρχονται στη χημικοφυσική δομή του PE έχουν ως αποτέλεσμα αυτή τη συμπεριφορά, όπως η αύξηση του μοριακού βάρους και η υποβάθμιση της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς.

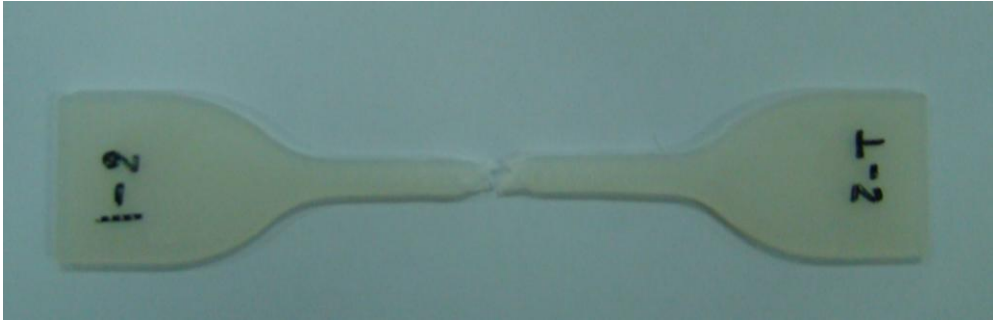
Ακολουθούν φωτογραφίες των δοκιμών εφελκυσμού του PE.



**Εικόνα 4.3:** Δοκίμια εφελκυσμού του παρθένου PE, του πρώτου, του τρίτου και του πέμπτου κύκλου εκβολής του.



**Εικόνα 4.4:** Δοκίμιο εφελκυσμού του πρώτου κύκλου εκβολής του PE, πριν την έναρξη της μέτρησης, κατά τη διάρκεια και μετά την θραύση του.



**Εικόνα 4.5:** Δοκίμιο εφελκυσμού του πρώτου κύκλου εκβολής του PE, μετά την θραύση του.









**Εικόνα 4.6:** Παραμόρφωση της επιφάνειας του δοκιμίου εφελκυσμού του PE, λόγω της επιμήκυνσης του.

Κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό του PE, παρατηρείται η δημιουργία «λαίμωσης» στο εξεταζόμενο δοκίμιο. Ακολουθεί η θραύση του δοκιμίου στη στενότερη διατομή της «λαίμωσης».

#### **4.7 Χρωματομετρία**

Κατά την πειραματική διαδικασία, μετά από κάθε κύκλο εκβολής παρατηρήθηκε διαφορά στο χρώμα των λαμβανόμενων κόκκων PE. Για την ποσοτικοποίηση της οπτικής αυτής παρατήρησης έγιναν μετρήσεις χρωματομετρίας με βάση την κλίμακα L,a,b. Χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια που μορφοποιήθηκαν με έγχυση παρθένου PE, καθώς και από υλικό που προήλθε από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής. Ακολουθούν φωτογραφίες των παραπάνω δειγμάτων PE.

**Πίνακας 4.5:** Συγκριτική παρουσίαση μορφοποιημένων με έγχυση δοκιμίων αναφοράς (παρθένο PE) καθώς και δοκιμίων μετά τον πρώτο, τρίτου και πέμπτο κύκλο εκβολής.

PE αναφοράς	1 <sup>ος</sup> Κύκλος Εκβολής
	
PE αναφοράς	3 <sup>ος</sup> Κύκλος Εκβολής
	
PE αναφοράς	5 <sup>ος</sup> Κύκλος Εκβολής
	

Έπειτα από μέτρηση του χρώματος των δοκιμίων PE, προέκυψαν οι τιμές των δεικτών L, a και b της κλίμακας CIELAB. Αφαιρώντας από τις τιμές των δεικτών του κάθε δοκιμίου, τις αντίστοιχες τιμές αναφοράς  $L^0$ ,  $a^0$  και  $b^0$  του παρθένου PE, προέκυψαν οι τιμές της διαφοράς δείκτη φωτεινότητας ( $\Delta L$ ), της διαφοράς απόχρωσης ( $\Delta a$ ), της διαφοράς χρωματισμού ( $\Delta b$ ) και της διαφοράς συνολικού χρώματος ( $\Delta E$ ), για τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής του PE. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 4.6:** Αποτελέσματα χρωματομετρίας για το παρθένο PE.

Παρθένο PE	L°	a°	b°	E°
	-38,89	0,057	0,166	36,898

**Πίνακας 4.7:** Αποτελέσματα χρωματομετρίας για δοκίμια από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής του PE.

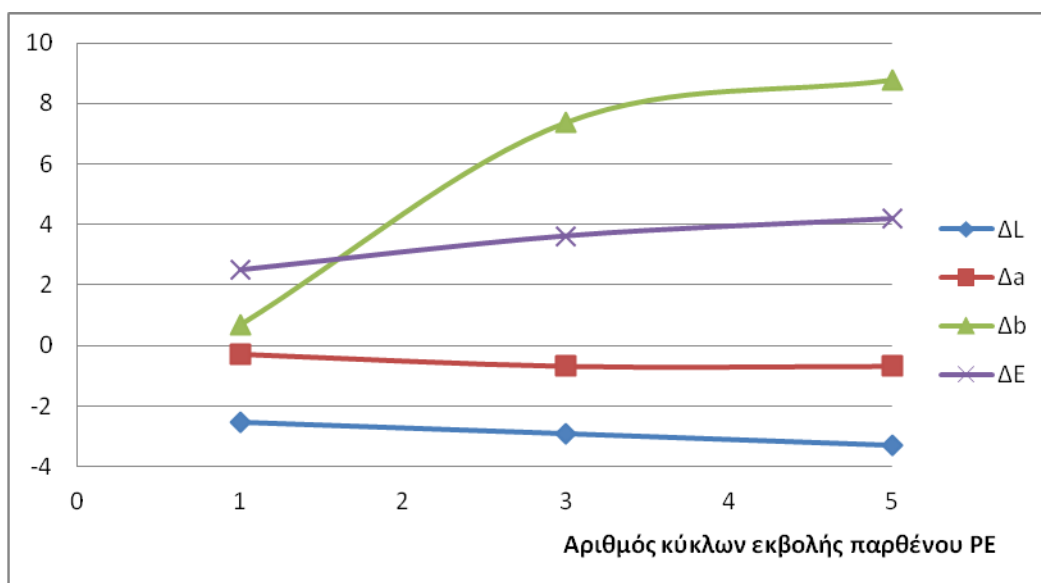
Αριθμός Κύκλου Εκβολής	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
1	-2,55	-0,27	0,67	2,49
3	-2,92	-0,68	7,37	3,63
5	-3,3	-0,68	8,77	4,21

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 4.7 προκύπτει πως η διαφορά του δείκτη φωτεινότητας ( $\Delta L$ ) μεγαλώνει αρνητικά καθώς μεταβαίνουμε από τον πρώτο στον πέμπτο κύκλο εκβολής του PE. Μετά από κάθε κύκλο εκβολής επομένως, τα δοκίμια χάνουν την φωτεινότητα τους. Αρνητική αύξηση παρατηρείται και για τη διαφορά του δείκτη απόχρωσης ( $\Delta a$ ) κατά την μετάβαση από τον πρώτο στον τρίτο κύκλο εκβολής. Αυτό σημαίνει πως από τον πρώτο στον τρίτο εκβολής τα δοκίμια εφελευσμού παρουσιάζουν περισσότερο πράσινη παρά κόκκινη απόχρωση. Η απόχρωση των δοκιμίων του τρίτου και του πέμπτου κύκλου παραμένει ίδια. Μεγάλη αύξηση παρατηρείται στον δείκτη χρωματισμού ( $\Delta b$ ) κατά την μετάβαση από τον πρώτο στον τρίτο κύκλο εκβολής του PE. Η αύξηση συνεχίζεται σε μικρότερη όμως έκταση από τον τρίτο στον πέμπτο κύκλο εκβολής του PE. Επομένως, με βάση την κλίμακα L,a,b μετά από κάθε κύκλο εκβολής του PE, ο χρωματισμός των δοκιμίων γίνεται περισσότερο κίτρινος και λιγότερο μπλε. Σαν μια γενική εικόνα του χρώματος του PE, κρίνοντας από τη διαφορά του δείκτη συνολικού χρώματος ( $\Delta E$ ), μπορούμε να πούμε πως μετά από κάθε επανεκβολή, αλλάζει το χρώμα του εξεταζόμενου PE.

Από τον οπτικό έλεγχο των δοκιμίων παρατηρείται πως μετά από κάθε κύκλο μορφοποίησης το υλικό αποκτά κίτρινο και στη συνέχεια καφέ απόχρωση. Οι χρωματικοί αυτοί τόνοι αποτελούν ενδείξεις δημιουργίας προϊόντων θερμοοξειδωτικής αποικοδόμησης στο PE, όπως καρβονυλικές και άλλες οξυγονούχες ενώσεις, συζυγή διένια κ.λπ., όπως αναλύθηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο στο θεωρητικό μέρος.



Τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα αποτυπώνονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



**Σχήμα 4.20:** Διάγραμμα διαφοράς δείκτη φωτεινότητας ( $\Delta L$ ), δείκτη απόχρωσης ( $\Delta a$ ), δείκτη χρωματισμού ( $\Delta b$ ) και συνολικού χρώματος ( $\Delta E$ ), μετά από κάθε εκβολή του PE.

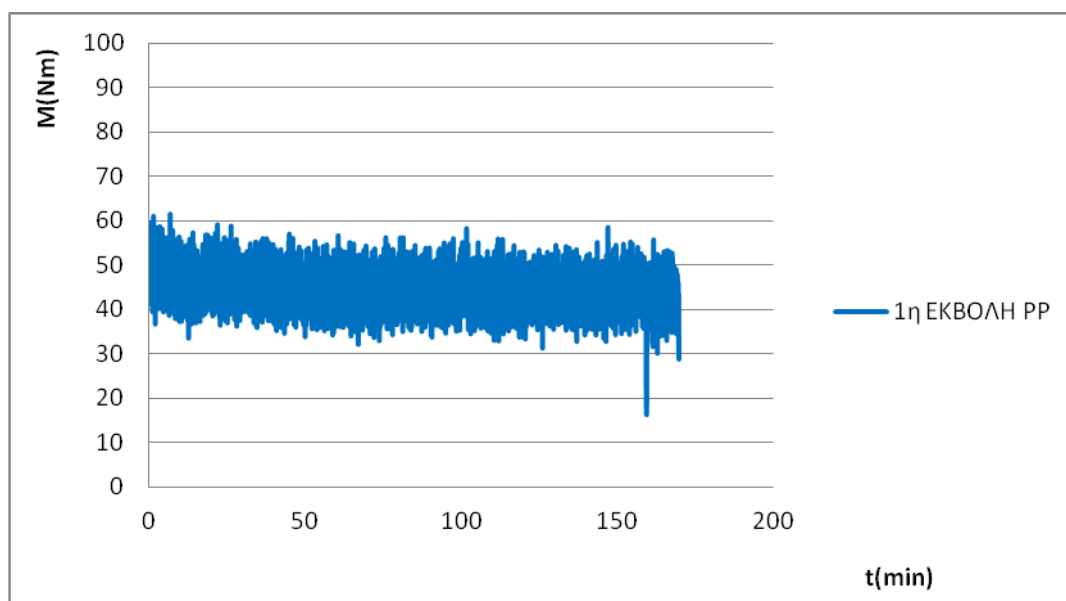
## Κεφάλαιο 5: ΕΠΑΝΑΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΗ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΕΚΒΟΛΗ ΣΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΤΟΥ

### 5.1 Εκβολή

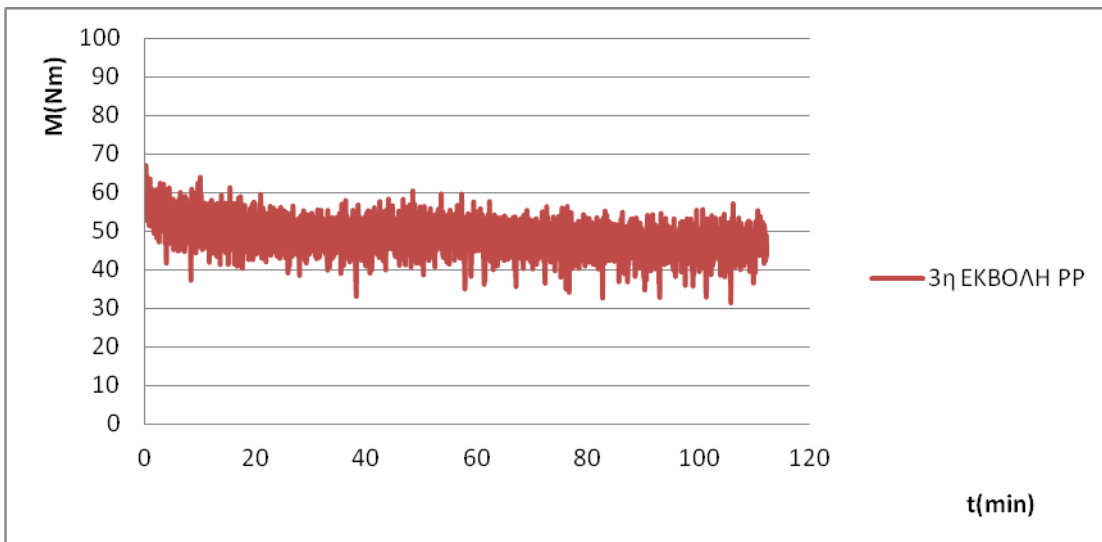
Σε κάθε κύκλο εκβολής του πολυπροπυλενίου, των νανοσυνθέτων του και των συμβατοποιημένων νανοσυνθέτων του, έγινε καταγραφή της μεταβολής της ροπής του κοχλία και της πίεσης στον εκβολέα, σε συνάρτηση με το χρόνο. Οι μεταβολές αυτές των ροπών και των πιέσεων αναφέρονται στις συνθήκες εκβολής (ταχύτητα περιστροφής κοχλία, ταχύτητα στρέψης τροφοδότη, θερμοκρασιακό προφίλ εκβολέα) που επιλέχθηκαν και που παρατέθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η επιλογή της ταχύτητας περιστροφής του κοχλία και του τροφοδότη έγινε και εδώ έπειτα από δοκιμές, με στόχο την ομαλή λειτουργία του εκβολέα και την εκβολή υλικών με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά (πλήρης τήξη, πάχος εκβαλλόμενου προϊόντος).

Για κάθε υλικό ξεχωριστά έγιναν γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της ροπής στρέψης του κοχλία αλλά και των πιέσεων, σε συνάρτηση με το χρόνο, για τον πρώτο, τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής.

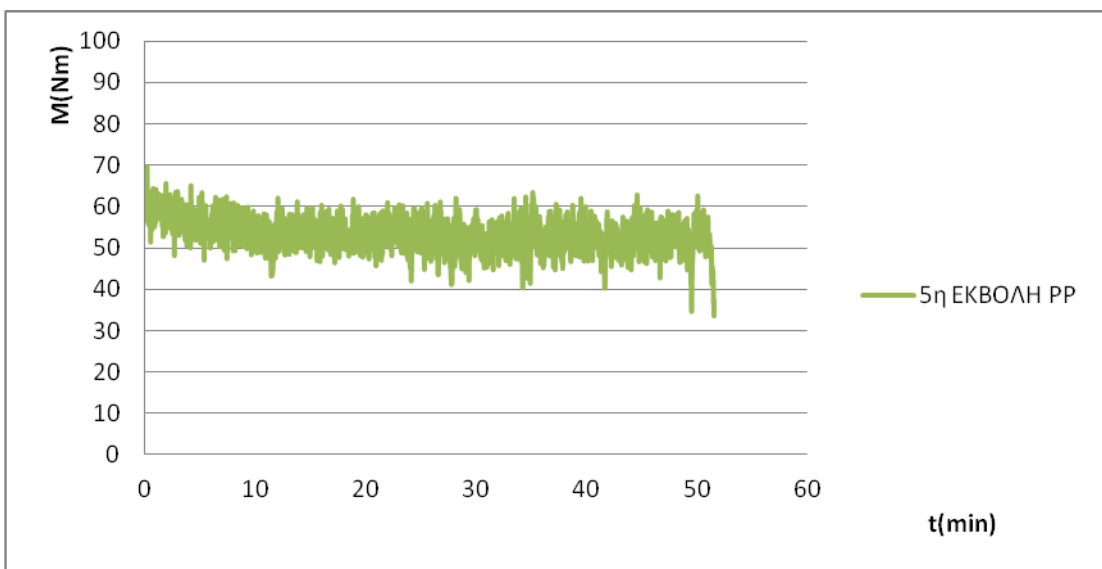
#### ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ



**Σχήμα 5.1:** Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία σε συνάρτηση με το χρόνο, για τον πρώτο κύκλο εκβολής του πολυπροπυλενίου.

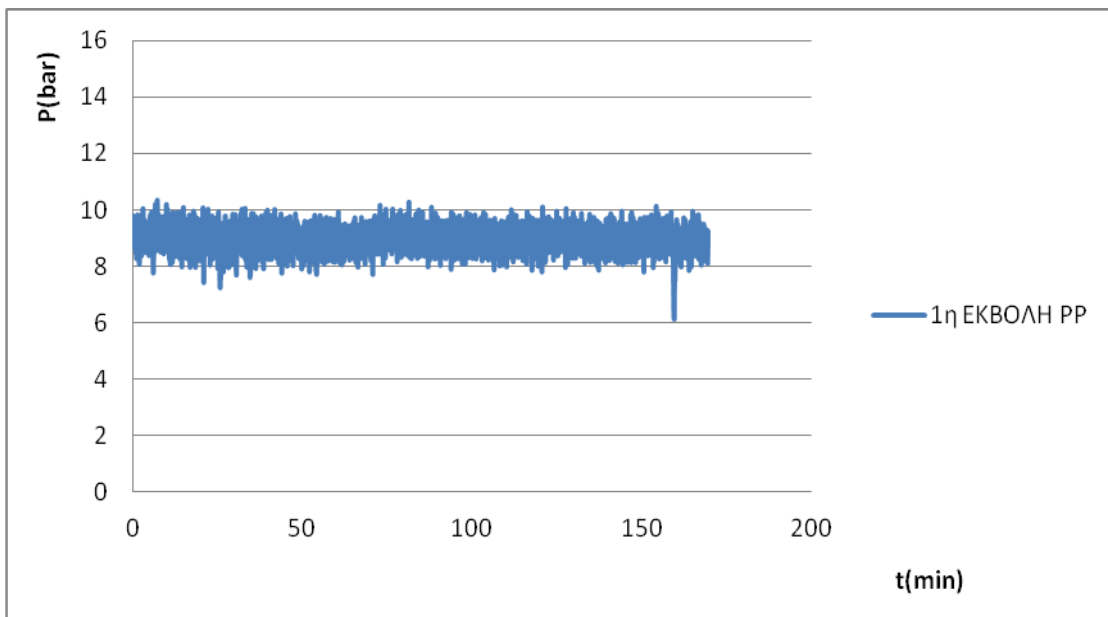


**Σχήμα 5.2:** Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία σε συνάρτηση με το χρόνο, για τον τρίτο κύκλο εκβολής του πολυπροπυλενίου.

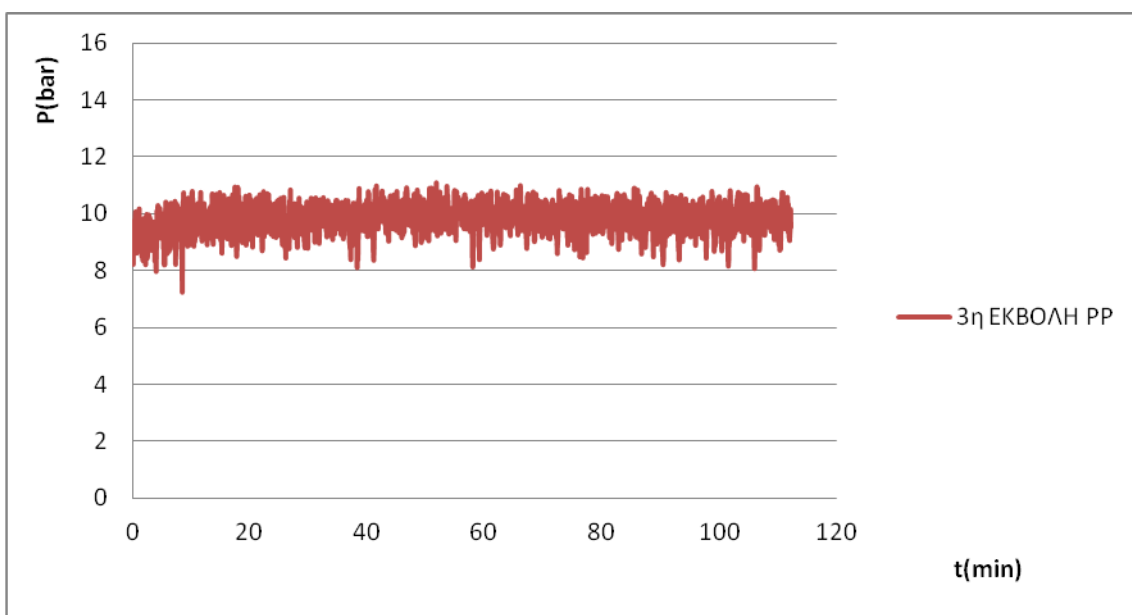


**Σχήμα 5.3:** Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία σε συνάρτηση με το χρόνο, για τον πέμπτο κύκλο εκβολής του πολυπροπυλενίου.

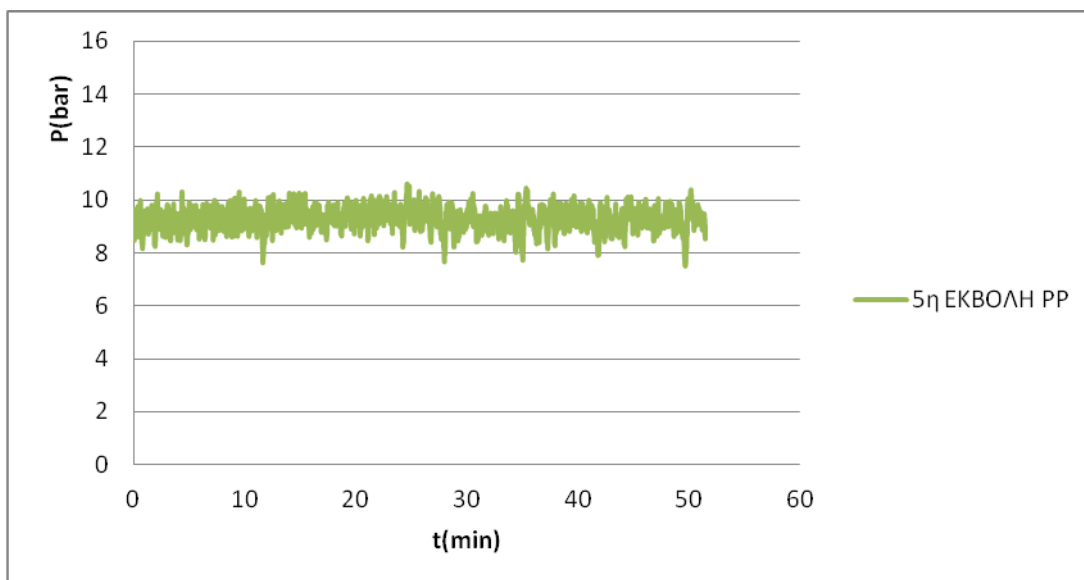
Συγκρίνοντας τα παραπάνω διαγράμματα, συμπεραίνεται πως μετά από κάθε κύκλο εκβολής του, το πολυπροπυλένιο εμφανίζει λίγο μεγαλύτερες ροπές στρέψης κατά την επεξεργασία του. Επίσης μειώνεται το εύρος διακύμανσης των ροπών γεγονός που υποδηλώνει πιο ομαλή διεργασία εκβολής.



**Σχήμα 5.4:** Διάγραμμα πιέσεων συναρτήσει του χρόνου για τον πρώτο κύκλο εκβολής του πολυπροπυλενίου.



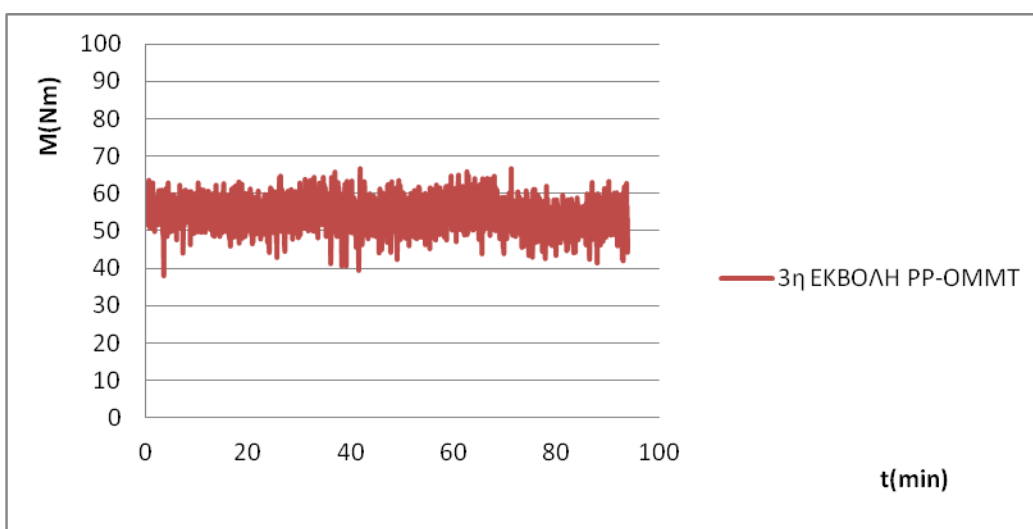
**Σχήμα 5.5:** Διάγραμμα πιέσεων συναρτήσει του χρόνου για τον τρίτο κύκλο εκβολής του πολυπροπυλενίου.



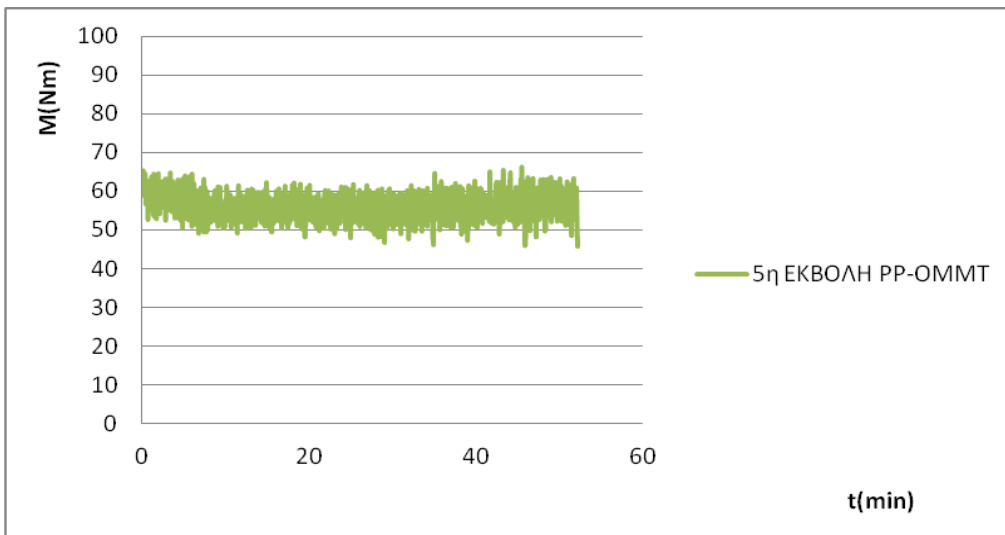
**Σχήμα 5.6:** Διάγραμμα πιέσεων συναρτήσει του χρόνου για τον πέμπτο κύκλο εκβολής του πολυπροπυλενίου.

Μικρή αύξηση (1bar) παρουσιάζουν οι πιέσεις κατά την τρίτη εκβολή παρθένου πολυπροπυλενίου, σε σχέση με αυτές που επικρατούν κατά την πρώτη εκβολή του. Κατά την πέμπτη εκβολή του PP οι πιέσεις μειώνονται περίπου κατά 0,5bar. Επομένως κατά τον πρώτο κύκλο εκβολής του, το PP εξέρχεται πιο εύκολα από την μήτρα μορφοποίησης (ρέει πιο εύκολα).

#### ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ (PP-OMMT)



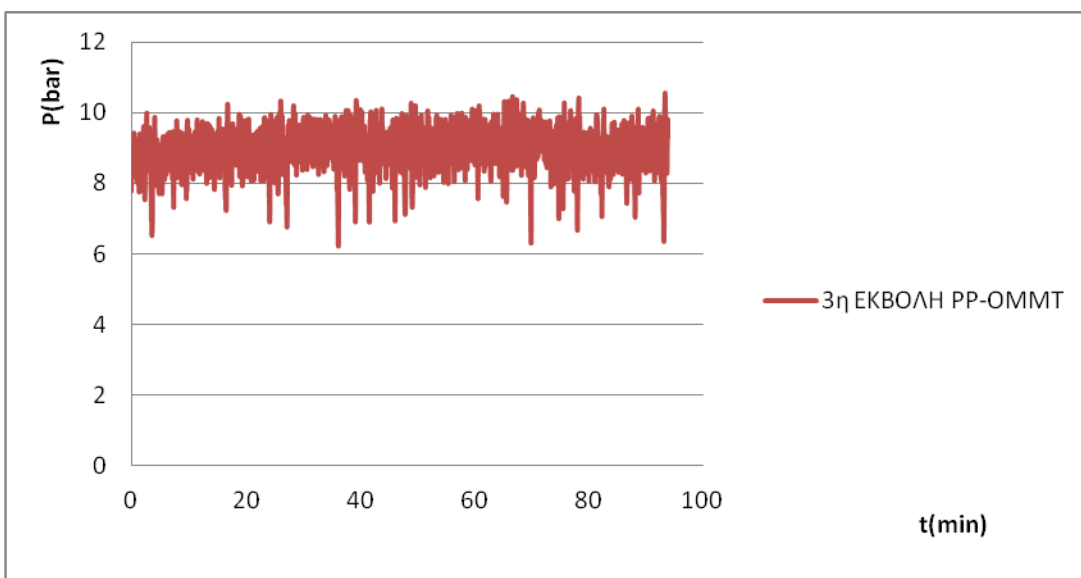
**Σχήμα 5.7:** Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για τον τρίτο κύκλο εκβολής του νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου.



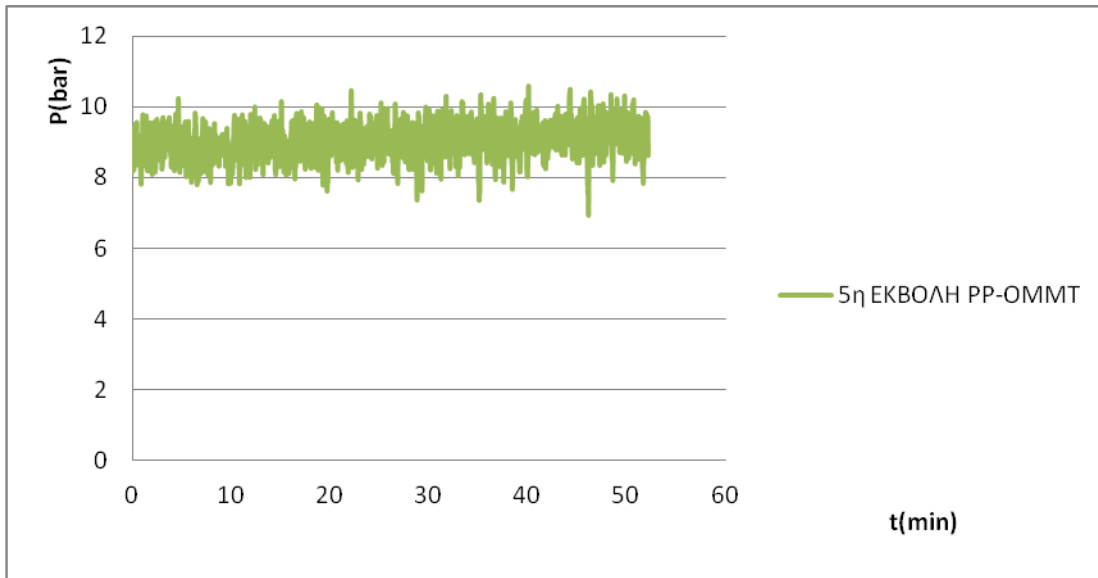
**Σχήμα 5.8:** Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσεως του χρόνου για τον πέμπτο κύκλο εκβολής του νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου.

Τα δεδομένα της μεταβολής της ροπής στρέψης του κοχλίου σε συνάρτηση με το χρόνο εκβολής, για τον πρώτο κύκλο εκβολής του νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου, δεν καταγράφηκαν σε Excel με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η κατασκευή γραφικής παράστασης. Σημειώνεται παρόλαυτά πως κατά την πρώτη εκβολή του νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου, οι ροπές ήταν της τάξεως των 45 Nm.

Μεταβαίνοντας λοιπόν από την πρώτη, στην τρίτη εκβολή του PP-OMMT, έχουμε αύξηση των ροπών του κοχλίου κατά 10 Nm. Η επεξεργασία του PP-OMMT κατά την τρίτη και πέμπτη εκβολή του, δεν εμφανίζει διαφορές σχετικά με τις ροπές του κοχλίου.



**Σχήμα 5.9:** Διάγραμμα πιέσεων εκβολέα συναρτήσεως του χρόνου για τον τρίτο κύκλο εκβολής του νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου.

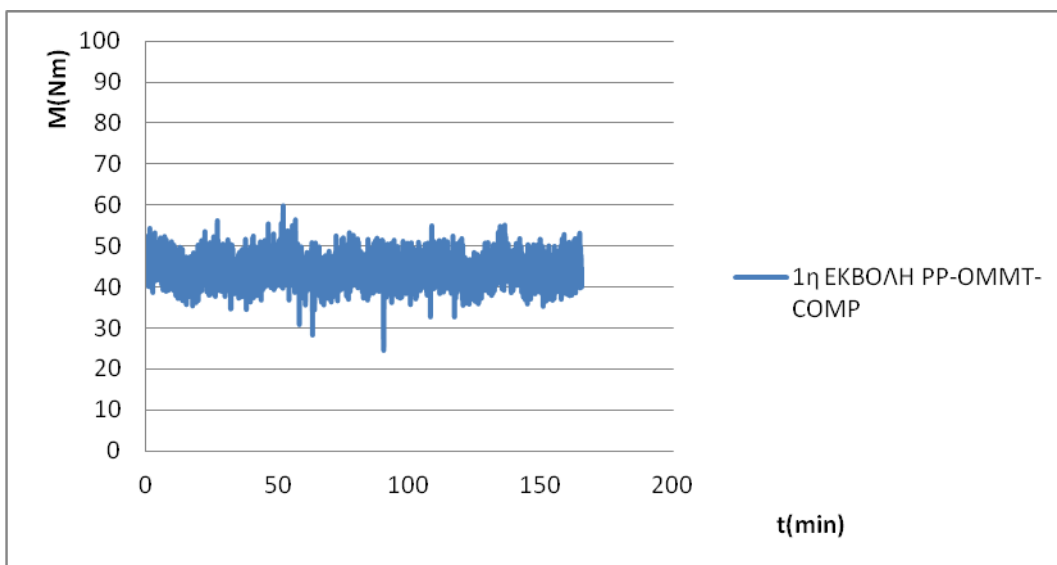


**Σχήμα 5.10:** Διάγραμμα πιέσεων εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για τον πέμπτο κύκλο εκβολής του νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου.

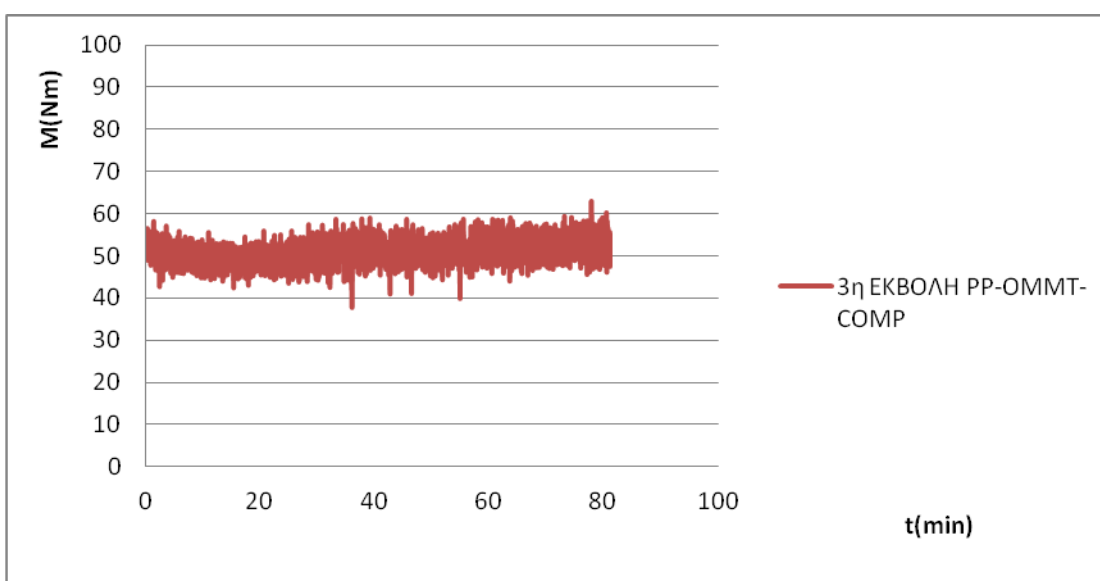
Όμοια δεν υπάρχει διάγραμμα μεταβολής των πιέσεων στον εκβολέα σε συνάρτηση με τον χρόνο εκβολής, για τον πρώτο κύκλο εκβολής του PP-OMMT. Σημειώνεται πως οι τιμές των πιέσεων ήταν 7-8 bar.

Κρίνοντας από τα παραπάνω διαγράμματα, συμπεραίνεται πως κατά τον τρίτο κύκλο εκβολής του PP-OMMT έχουμε μια αύξηση των πιέσεων κατά 1-2 bar σε σχέση με τον πρώτο κύκλο εκβολής. Προκύπτει ακόμη πως οι πιέσεις κατά την τρίτη και πέμπτη εκβολή του PP-OMMT, κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα. Επομένως το PP-OMMT ρέει πιο εύκολα κατά την πρώτη εκβολή του.

## ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ/ΟΜΜΤ/ΣΥΜΒΑΤΟΠΟΙΗΤΗ

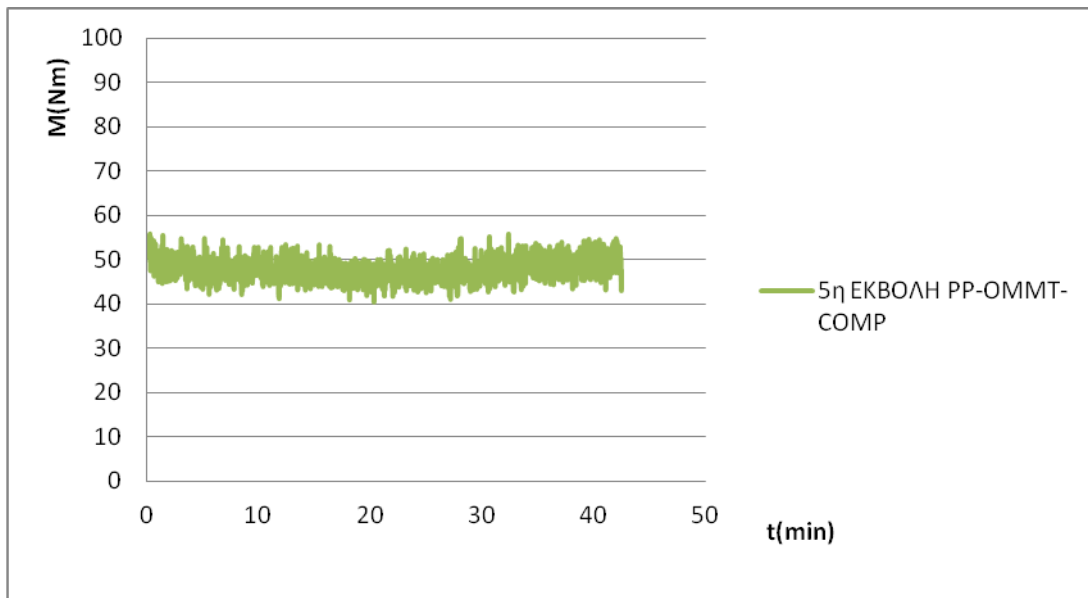


**Σχήμα 5.11:** Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για τον πρώτο κύκλο εκβολής του συμβατοποιημένου νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου.



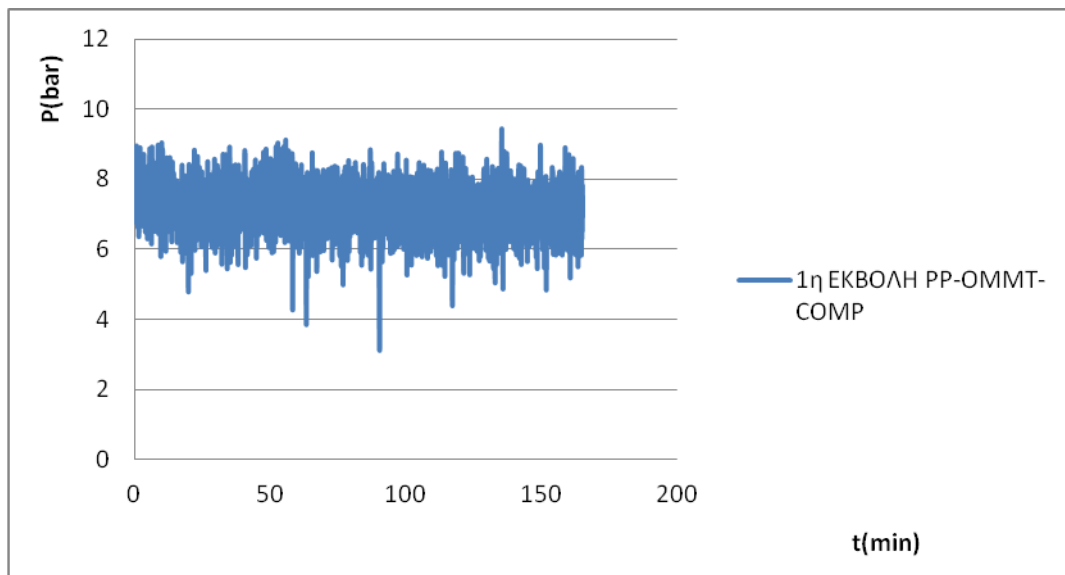
**Σχήμα 5.12:** Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήσει του χρόνου για τον τρίτο κύκλο εκβολής του συμβατοποιημένου νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου.



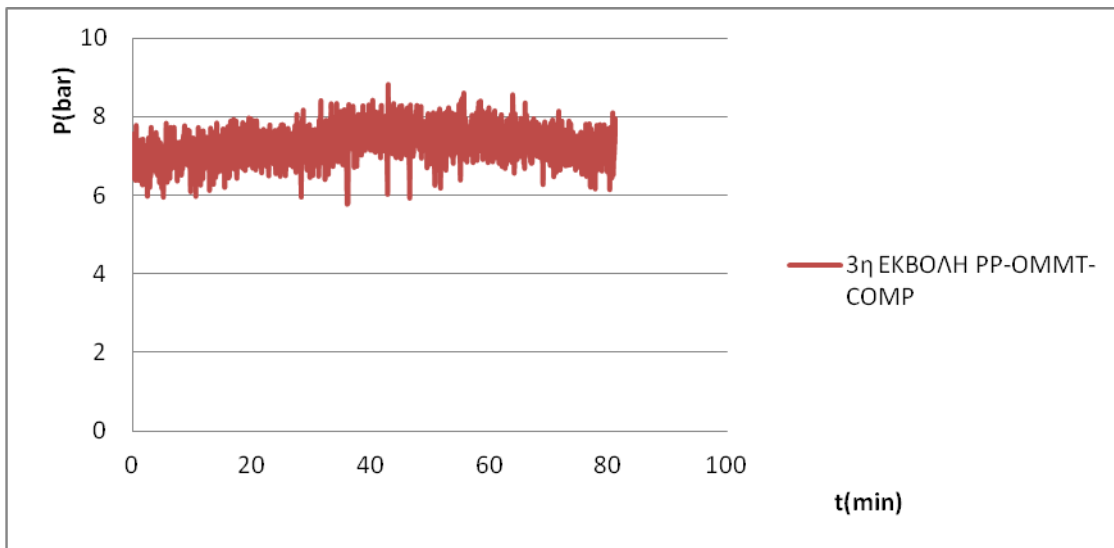


**Σχήμα 5.13:** Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήσει του χρόνου για τον πέμπτο κύκλο εκβολής του συμβατοποιημένου νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου.

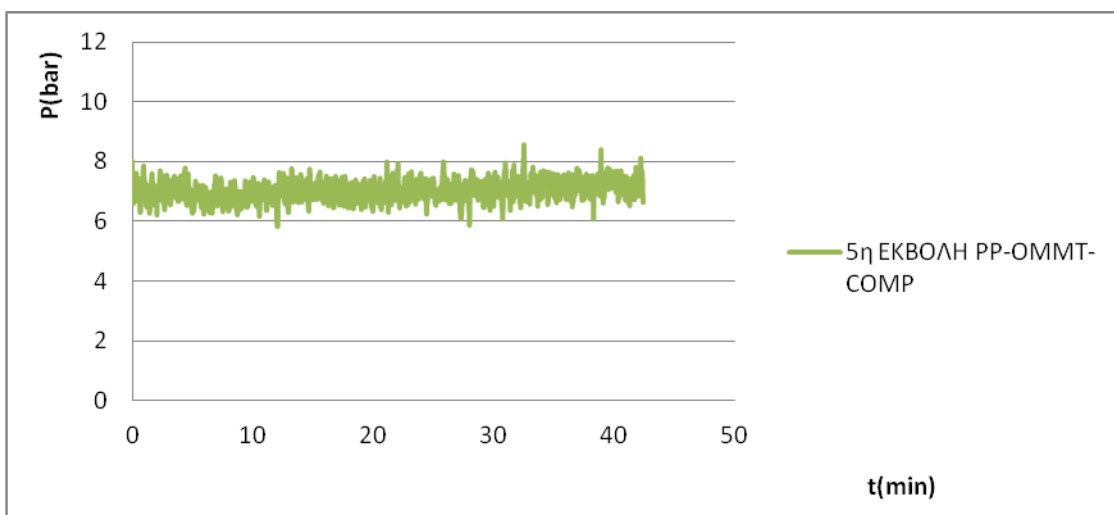
Αύξηση παρατηρείται στις ροπές στρέψης του κοχλίου, από τον πρώτο στον τρίτο κύκλο εκβολής του PP-OMMT-COMP, ενώ από τον τρίτο στον πέμπτο κύκλο δεν παρατηρείται καμία διαφορά.



**Σχήμα 5.14:** Διάγραμμα πιέσεων συναρτήσει του χρόνου για τον πρώτο κύκλο εκβολής του συμβατοποιημένου νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου.



**Σχήμα 5.15:** Διάγραμμα πιέσεων συναρτήσει του χρόνου για τον τρίτο κύκλο εκβολής του συμβατοποιημένου νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου.



**Σχήμα 5.16:** Διάγραμμα πιέσεων συναρτήσει του χρόνου για τον πέμπτο κύκλο εκβολής του συμβατοποιημένου νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου.

Οι πιέσεις του τρίτου κύκλου εκβολής του PP-OMMT-COMP εμφανίζονται ελάχιστα αυξημένες σε σχέση με αυτές του πρώτου και του πέμπτου κύκλου. Επομένως στην περίπτωση του συμβατοποιημένου νανοσύνθετου, το υλικό ρέει πιο εύκολα κατά την πρώτη εκβολή του.

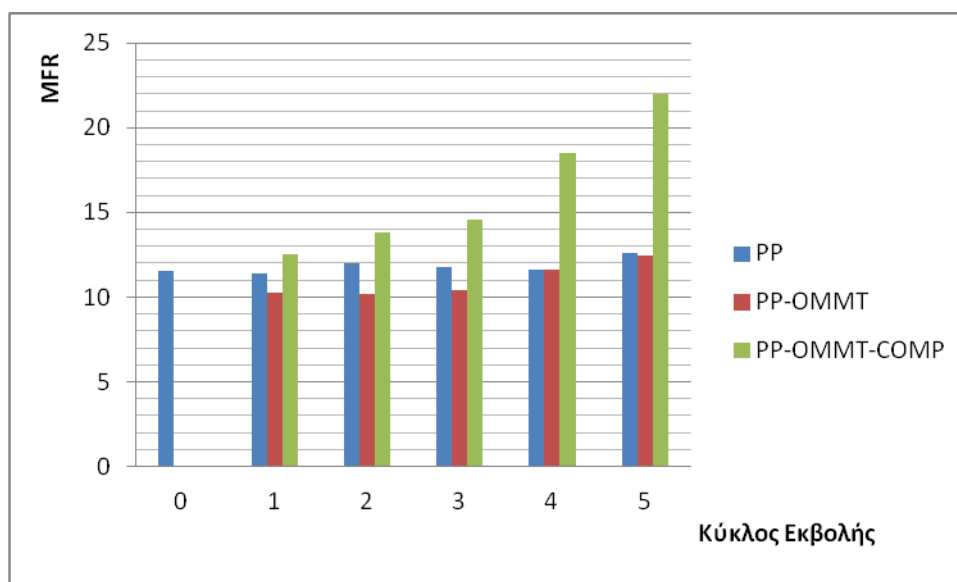
## 5.2 Δείκτης ροής τήγματος MFR

Οι μετρήσεις MFR για κάθε κύκλο εκβολής του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 5.1:** Αποτελέσματα μετρήσεων MFR για το παρθένο PP, το ναοσύνθετο με 3 ρη OMMT και το αντίστοιχο ναοσύνθετο με την προσθήκη συμβατοποιητή (PP-OMMT-COMP) και για τους πέντε κύκλους εκβολής του.

ΚΥΚΛΟΣ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ	MFR ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ (g/10min)		
	PP	PP-OMMT	PP-OMMT-COMP
ΑΡΧΙΚΟ ΥΛΙΚΟ	11,57 ± 0,63	-	-
1ος ΚΥΚΛΟΣ	11,43 ± 0,74	10,26 ± 0,32	12,53 ± 0,26
2ος ΚΥΚΛΟΣ	11,99 ± 0,81	10,16 ± 1,82	13,79 ± 0,51
3ος ΚΥΚΛΟΣ	11,76 ± 0,26	10,42 ± 0,24	14,6 ± 0,41
4ος ΚΥΚΛΟΣ	11,59 ± 0,83	11,64 ± 1,08	18,53 ± 0,7
5ος ΚΥΚΛΟΣ	12,58 ± 0,3	12,48 ± 1,12	21,96 ± 1,97

Εν συνεχεία παρουσιάζεται συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής του MFR μετά από κάθε κύκλο εκβολής του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP.



**Σχήμα 5.17:** Συγκριτικό ιστόγραμμα του ρυθμός ροής τήγματος (MFR) για τους κύκλους εκβολής του PP, του PP-OMMT, και του PP-OMMT-COMP.

Σύμφωνα με τον πίνακα 5.1 παρατηρείται αύξηση του MFR του PP μετά τον πέμπτο κύκλο εκβολής του, κατά 1 g/10min σε σύγκριση με το παρθένο PP. Η αύξηση του ρυθμού ροής του υλικού, αποδίδεται στην μείωση του μοριακού του βάρους κατά την επαναμορφοποίησή του. Η μείωση του μοριακού βάρους του υλικού μετά τον πέμπτο κύκλο εκβολής του, είναι αποτέλεσμα της σχάσης των πολυμερικών αλυσίδων του PP, λόγω της θερμομηχανικής αποικοδόμησής του κατά την μορφοποίησή του. Αυξομειώσεις στο MFR του PP γίνονται και κατά τους προηγούμενους κύκλους εκβολής του, είναι όμως αρκετά μικρού εύρους για να ληφθούν υπ' όψη.

Από τον πίνακα 5.1 παρατηρείται αύξηση του MFR του νανοσυνθέτου PP-OMMT μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής του. Η αύξηση του MFR αποτελεί ένδειξη έναρξης αποικοδόμησης του υλικού από τον τέταρτο κύκλο εκβολής του. Η αυξητική πορεία του ρυθμού ροής τήγματος συνεχίζεται και μετά τον πέμπτο κύκλο εκβολής του, πράγμα που σημαίνει πως το υλικό υπόκειται σε περαιτέρω αποικοδόμηση. Το γεγονός ότι στο νανοσύνθετο του PP η αύξηση του MFR ξεκινά πιο νωρίς από το καθαρό PP μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία της οργανικής τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη η οποία είναι πιο ευαίσθητη στη θερμική καταπόνηση σε σχέση με το PP. Επομένως εκτιμάται ότι οι μηχανισμοί αποικοδόμησης επέρχονται πιο νωρίς σε αυτή τη φάση και στη συνέχεια ακολουθεί η φάση του PP. Επίσης παρατηρείται ότι η προσθήκη του μοντμοριλλονίτη μειώνει το δείκτη ροής τήγματος του PP, γεγονός που συνδέεται με την αντίσταση στη ροή που επέρχεται από τα διασπαρμένα πλακίδια του μέσου αυτού ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα.

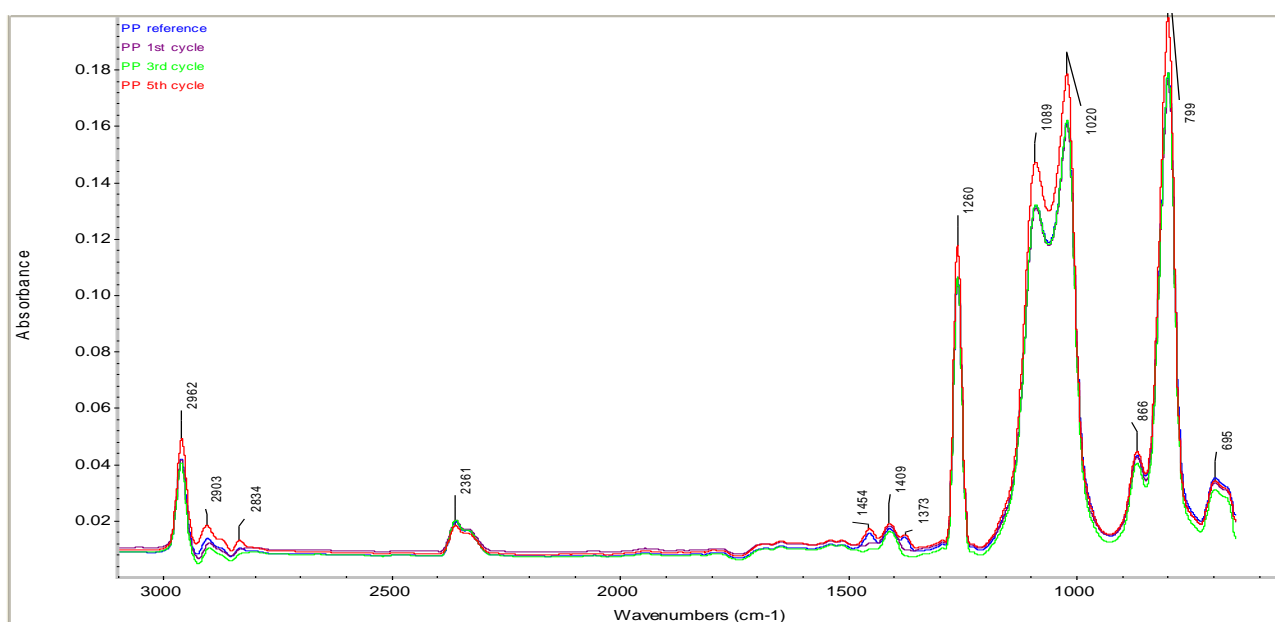
Όσον αφορά τα νανοσύνθετα του PP με την προσθήκη συμβατοποιητή PP τροποποιημένου με μαλεϊκό ανυδρίτη (PP-OMMT-COMP), μετά από κάθε κύκλο εκβολής του εμφανίζεται αύξηση του MFR του υλικού. Η αύξηση αυτή γίνεται έντονη μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, το PP-OMMT-COMP εμφανίζει σχεδόν διπλάσιο MFR από το αρχικό μετά τον πέμπτο κύκλο εκβολής του. Επίσης παρατηρείται ότι η προσθήκη συμβατοποιητή στο PP κατά την παραγωγή του μίγματος του συμβατοποιημένου νανοσυνθέτου πολυπροπυλενίου επιφέρει αύξηση στο MFR του μίγματος, σε σχέση με το MFR του αντίστοιχου μη-συμβατοποιημένου νανοσυνθέτου. Το γεγονός αυτό συνδέεται με τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του τροποποιημένου με μαλεϊκό ανυδρίτη PP που χρησιμοποιήθηκε ως συμβατοποιητής. Με βάση τις προδιαγραφές του προμηθευτή, ο συμβατοποιητής έχει ρυθμό ροής τήγματος 470 g/10 min, γεγονός που φανερώνει ότι το πολυπροπυλένιο που έχει χρησιμοποιηθεί ως βάση για την παραγωγή του έχει σχετικά χαμηλό μοριακό βάρος.

Παρατηρείται επίσης πως η αποικοδόμηση του PP κατά την επαναμορφοποίηση αυξάνεται σημαντικά με την προσθήκη του συμβατοποιητή, γεγονός που συνδέεται με την ευπάθεια, λόγω του χαμηλού μοριακού βάρους, του τροποποιημένου PP κατά την έκθεσή του σε θερμομηχανική καταπόνηση. Σημειώνεται ακόμη πως η αποικοδόμηση των υλικών μετά από κάθε κύκλο εκβολής, δεν οφείλεται μόνο στην θερμομηχανική τους καταπόνηση, αλλά και στην ύπαρξη υπολειμμάτων καταλυτών, ακαθαρσιών (π.χ σκόνη) που αποτελούν κέντρα οξείδωσης. Επομένως στην περίπτωση του συμβατοποιητή, η ύπαρξη υπολειμμάτων από χημικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίησή του με τον μαλεϊκό ανυδρίτη ενδεχομένως αποτελούν κέντρα έναρξης αποικοδομητικών μηχανισμών.

Εν κατακλείδι, από την μέτρηση του ρυθμού ροής τήγματος, το PP δείχνει να είναι πιο ανθεκτικό στην θερμική αποικοδόμηση κατά την επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση σε δικόχλιο σύστημα εκβολής, σε σχέση με τα νανοσύνθετά του (PP-OMMT, PP-OMMT-COMP).

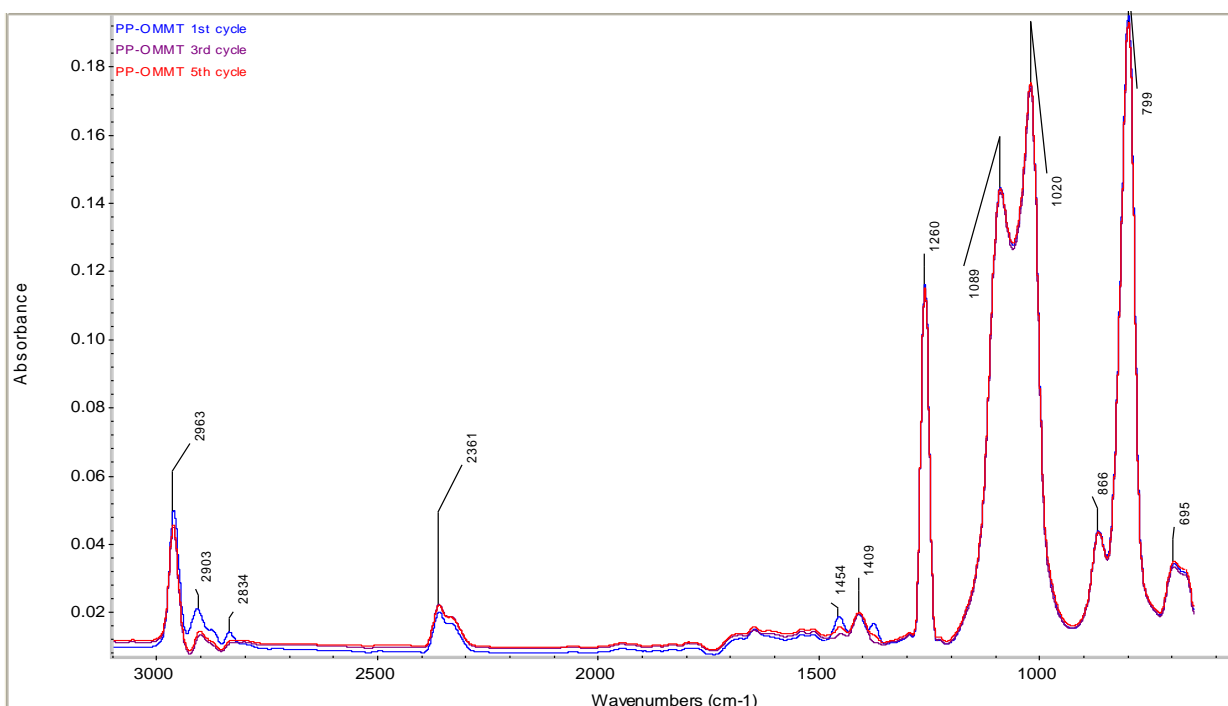
### 5.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου FTIR-ATR

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου των δειγμάτων του PP και των νανοσυνθέτων του.

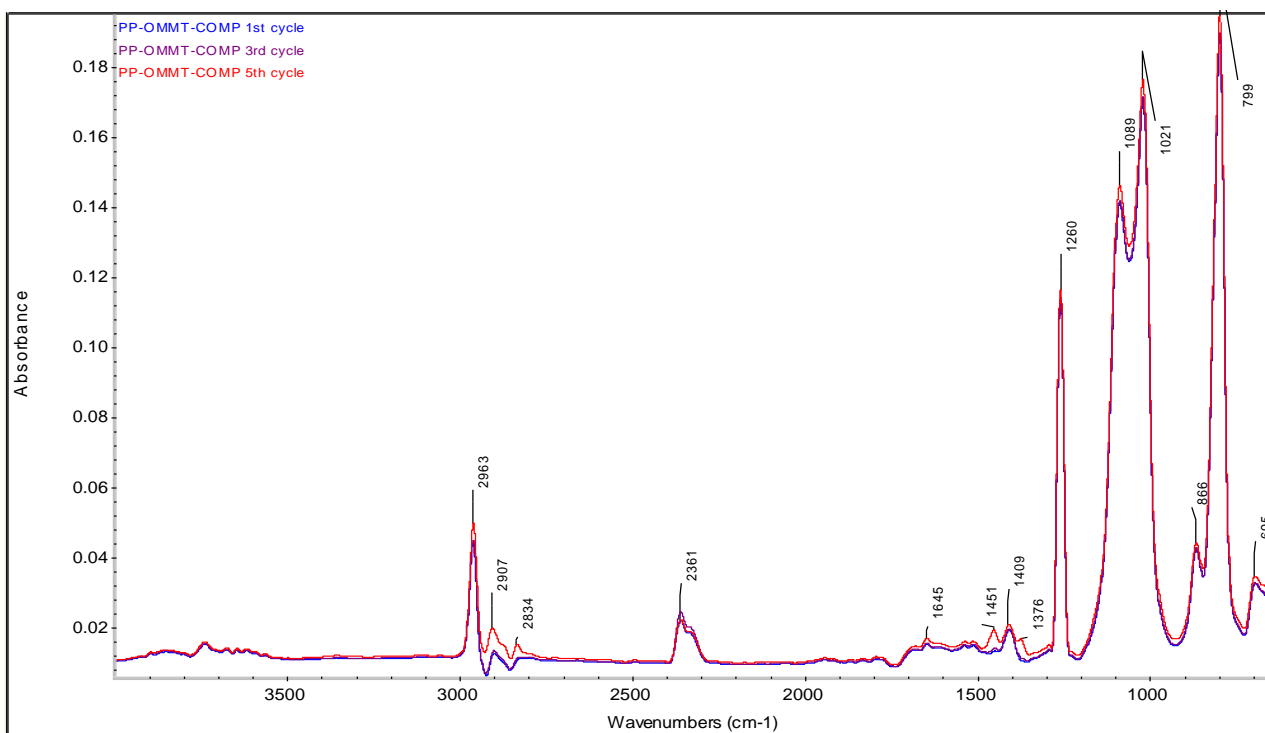


**Εικόνα 5.1:** Φάσματα FTIR-ATR του παρθένου PP, του πρώτου, τρίτου και πέμπτου κύκλου εκβολής του.

Οι κορυφές στα φάσματα του PP που εμφανίζονται στην περιοχή κάτω από τα  $1300\text{ cm}^{-1}$  σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου και αποτελούν ουσιαστικά τα δακτυλικά αποτυπώματα του ισοτακτικού προπυλενίου. Η κορυφή απορρόφησης στα  $1373\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην ομάδα  $-\text{CH}_3$ , ενώ αυτές στα  $1409$  και  $1454\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται σε δονήσεις της ομάδας  $-\text{CH}_2$ . Η απορρόφηση στα  $2361\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στο διοξείδιο του άνθρακα που δεσμεύεται κατά την μέτρηση, ενώ οι παρατηρούμενες κορυφές στην περιοχή  $2834 - 2962\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε ισχυρή απορρόφηση και οφείλονται σε δονήσεις τάσης των διαφόρων αλειφατικών δεσμών CH.



**Εικόνα 5.2:** Φάσματα FTIR-ATR του πρώτου, τρίτου και πέμπτου κύκλου εκβολής του PP-OMMT.



**Εικόνα 5.3:** Φάσματα FTIR-ATR του πρώτου, τρίτου και πέμπτου κύκλου εκβολής του PP-OMMT-COMP

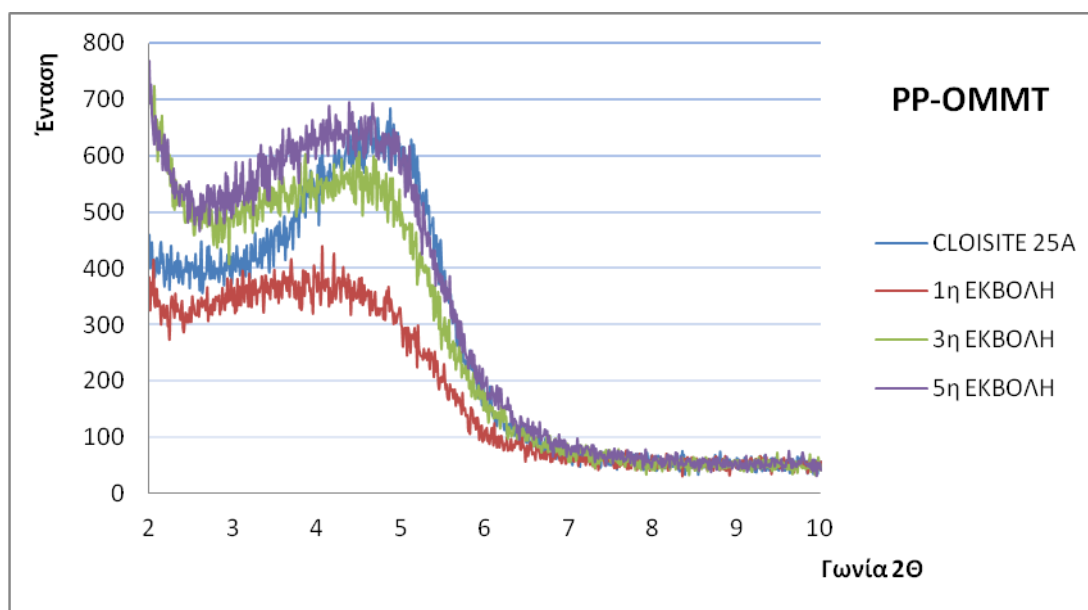
Όμοια με το PP ερμηνεύονται και οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα των δειγμάτων του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP. Στα φάσματα των νανοσυνθέτων του PP εμφανίζεται επιπλέον κορυφή στα  $1645\text{ cm}^{-1}$ . Η κορυφή αυτή αποδίδεται σε δονήσεις αλδεΐδης RCHO και οφείλεται σε προϊόντα οξείδωσης κατά την μορφοποίηση των υλικών με εκβολή.

#### 5.4 Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Όπως αναφέρθηκε στην πειραματική διαδικασία, για την μελέτη της δομής των σύνθετων υλικών του PP με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (OMMT) Cloisite 25A και με συμβατοποιητή (COMP) πολυπροπυλένιο τροποποιημένο με μαλεϊκό ανυδρίτη, έγινε ανάλυση με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Συγκρίνοντας το φάσμα ακτίνων X του κάθε συστήματος με το αντίστοιχο φάσμα του OMMT, γίνεται χαρακτηρισμός της δομής του νανοσυνθέτου ως δομή συμβατικού συνθέτου, εμφωλιασμένη, ή αποφολιδωμένη.

## ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

Μετά από κάθε κύκλο εκβολής του νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου έγινε ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ. Στο σχήμα που ακολουθεί γίνεται σύγκριση του φάσματος του Cloisite 25A με φάσματα δοκιμών από την πρώτη, τρίτη και πέμπτη εκβολή του PP-OMMT.



**Σχήμα 5.18:** Φάσματα XRD του Cloisite25A, και νανοσυνθέτων PP-OMMT μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

Με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού, εντοπίζεται η κορυφή του κάθε φάσματος και γίνεται καταγραφή της γωνίας ( $2\theta$ ) και της έντασης ( $I$ ) που αντιστοιχούν σε κάθε κορυφή. Από τον νόμο του Bragg, για γνωστό μήκος κύματος ακτινοβολίας, προκύπτει η απόσταση των πλακιδίων της φυλλιδικής δομής του ενισχυτικού μέσου ( $d$ ), που αντιστοιχεί σε γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , για κάθε δείγμα. Ο συμβολισμός των δειγμάτων του PP-OMMT γίνεται με **N** (nano) για λόγους συντομίας.



**Πίνακας 5.2:** Αποτελέσματα επεξεργασίας φασμάτων XRD του Cloisite 25A και των νανοσυνθέτων PP-OMMT μετά από κάθε κύκλου εκβολής.

<b>ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ XRD ΓΙΑ ΤΟ PP-OMMT</b>			
<b>ΔΕΙΓΜΑ</b>	<b>2θ°</b>	<b>d (nm)</b>	<b>Ένταση</b>
<b>Cloisite 25A</b>	4,68	18,865	634
<b>N-1</b>	3,655	24,152	380
<b>N-2</b>	4,384	20,141	477
<b>N-3</b>	4,47	19,752	557
<b>N-4</b>	4,774	18,494	483
<b>N-5</b>	4,59	19,236	647

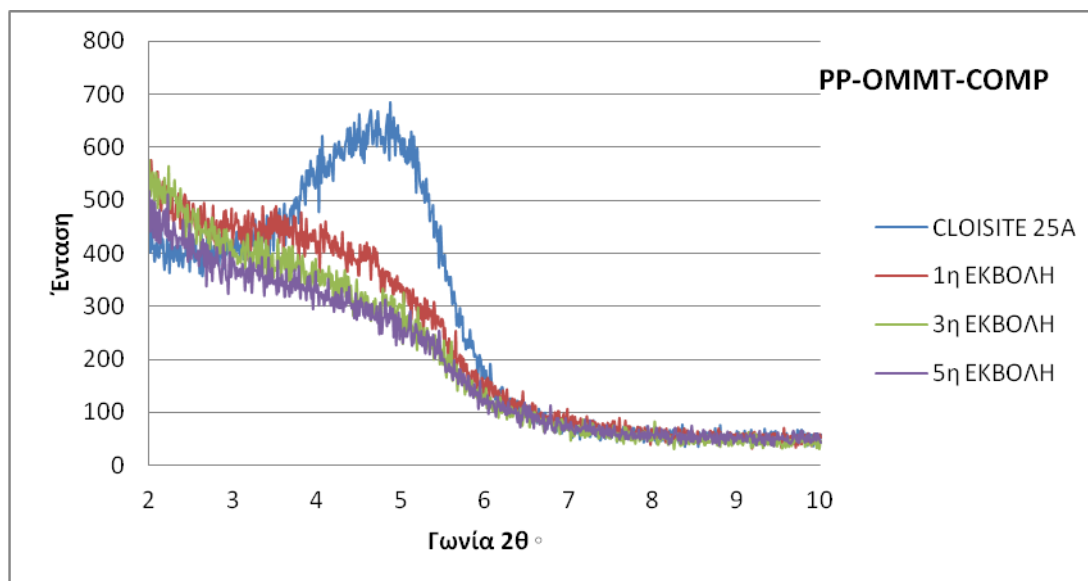
Η κορυφή του φάσματος δοκιμίου νανοσυνθέτου από τον πρώτο κύκλο εκβολής του PP-OMMT είναι μετατοπισμένη σε μικρότερη γωνία και χαμηλότερη ένταση από αυτές του Cloisite 25A. Το γεγονός αυτό σημαίνει πως κατά την παραγωγή του μίγματος του PP-OMMT, γίνεται καλή διασπορά των πλακιδίων του φυλλοπυριτικού μέσου ενίσχυσης στην μήτρα PP με αποτέλεσμα το νανοσύνθετο να αποκτά εμφωλιασμένη δομή.

Καθώς μεταβαίνουμε από τον πρώτο, στον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής του PP-OMMT, οι κορυφές των φασμάτων, μετατοπίζονται σε μεγαλύτερες γωνίες και μεγαλύτερες εντάσεις. Η απόσταση επομένως ανάμεσα στις πλάκες του ενισχυτικού μέσου μικραίνει μετά από κάθε εκβολή του PP-OMMT. Η εμφωλιασμένη δομή επομένως, του πρώτου κύκλου εκβολής του PP-OMMT, υπόκειται σε ρήξη στις επόμενες διεργασίες εκβολής. Η ρήξη αυτή, μπορεί να οφείλεται σε τυχόν αποικοδόμηση της οργανικής τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη που αλλάζει τη συμβατότητα του υδρόφοβου PP με το υδρόφιλο μέσο ενίσχυσης. Το συμπέρασμα γίνεται πιο εμφανές με τη σύγκριση του φάσματος από τον πέμπτο κύκλο εκβολής του PP-OMMT, με το φάσμα του Cloisite 25A.

Συνοψίζοντας, η επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση των νανοσυνθέτων PP με οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη μετά τον τρίτο κύκλο εκβολής χάνουν την καλή διασπορά των πλακιδίων του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα.

## ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ/ΟΜΜΤ/ΣΥΜΒΑΤΟΠΟΙΗΤΗ

Στο σύστημα PP και μέσου ενίσχυσης, προστίθεται τροποποιημένο με μαλεϊκό ανυδρίτη PP (PP-g-MA), για τη συμβατοποίηση μεταξύ πολυμερικής μήτρας και OMMT με σκοπό να προκύψει αποτελεσματικότερη διασπορά και επομένως ενίσχυση των ιδιοτήτων. Στο σχήμα που ακολουθεί γίνεται σύγκριση του φάσματος του Cloisite 25A με τα φάσματα δοκιμίων από την πρώτη, τρίτη και πέμπτη εκβολή του PP-OMMT-COMP.



**Σχήμα 5.19:** Φάσματα XRD του Cloisite25A, και νανοσυνθέτων PP-OMMT-COMP μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

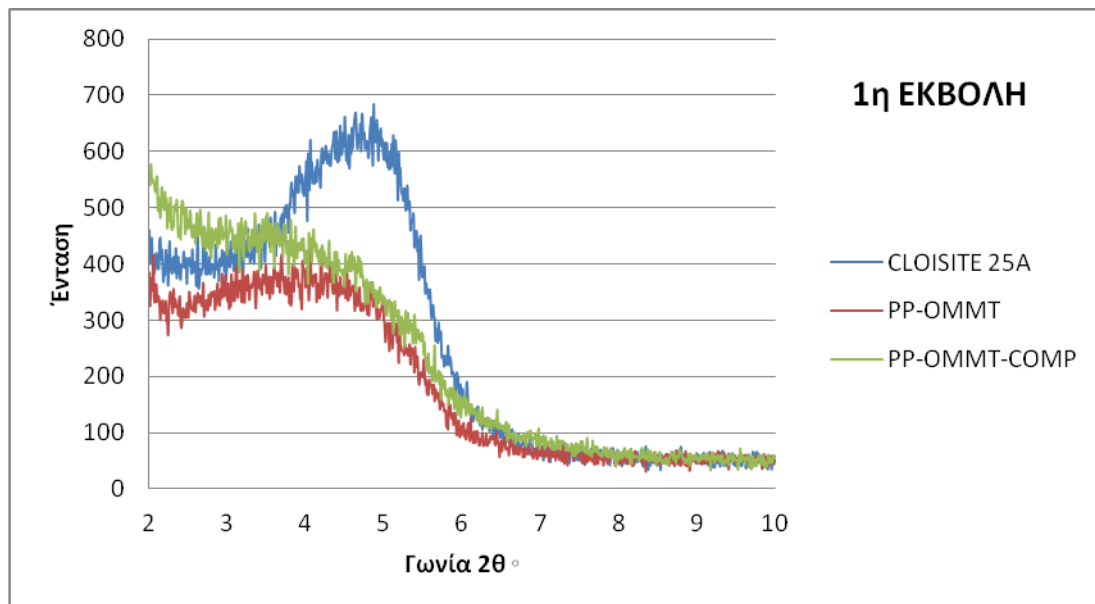
Από το παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές πως οι κορυφές των φασμάτων των δοκιμίων που προέρχονται από τις εκβολές του PP-OMMT-COMP έχουν σχεδόν εξαφανιστεί. Οι κορυφές, μετά από κάθε κύκλο εκβολής, γίνονται όλο και πιο αχνές, με αποτέλεσμα ο εντοπισμός τους να γίνεται όλο και πιο δύσκολος. Με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού, εντοπίζεται η κορυφή του κάθε φάσματος και γίνεται καταγραφή της γωνίας ( $2\theta$ ) και της έντασης ( $I$ ) που αντιστοιχούν σε κάθε κορυφή. Από τον νόμο του Bragg, για γνωστό μήκος κύματος ακτινοβολίας, προκύπτει η απόσταση των πλακών του ενισχυτικού μέσου ( $d$ ), που αντιστοιχεί σε γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , για κάθε δείγμα. Ο συμβολισμός των δειγμάτων του PP-OMMT-COMP γίνεται με **NC** (Nanocomposite-compatibilizer) για λόγους συντομίας.

**Πίνακας 5.3:** Αποτελέσματα επεξεργασίας φασμάτων XRD του Cloisite 25A, καθώς και νανοσυνθέτων PP-OMMT-COMP μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

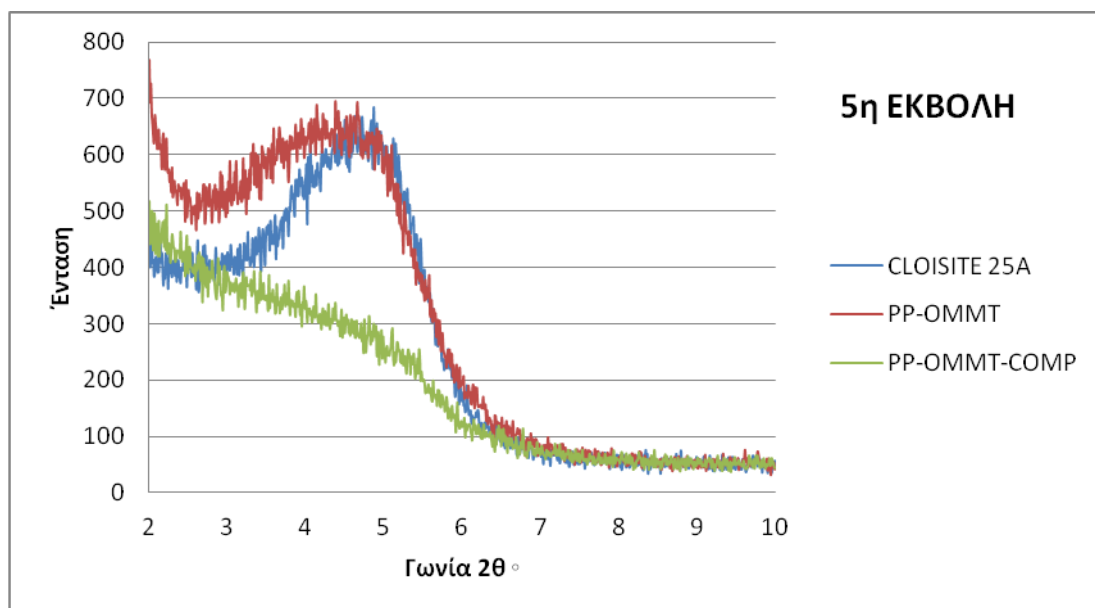
<b>ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ XRD ΓΙΑ ΤΟ PP-OMMT-COMP</b>			
<b>ΔΕΙΓΜΑ</b>	<b>2θ°</b>	<b>d (nm)</b>	<b>I</b>
<b>Cloisite 25A</b>	4,68	18,86466	634
<b>NC-1</b>	4,59	19,23605	647
<b>NC-2</b>	3,53	25,00959	429
<b>NC-3</b>	3,352	26,33537	403
<b>NC-4</b>	3,13	26,64814	401
<b>NC-5</b>	3,254	27,12917	369

Η κορυφή του φάσματος του πρώτου κύκλου εκβολής του PP-OMMT-COM, εμφανίζεται σε ίδια γωνία και ένταση με αυτή του φάσματος του Cloisite 25A. Επειδή όμως στο φάσμα του πρώτου κύκλου του PP-OMMT-COMP δεν υπάρχει εμφανής κορυφή, η δομή του θεωρείται εμφωλιασμένη-αποφολιδωμένη.

Κατά την μετάβαση από τον πρώτο, στον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο μορφοποίησης του PP-OMMT-COMP, οι κορυφές συνεχίζουν να μην είναι εμφανής, μετατοπίζονται όμως σε μικρότερες γωνίες και σημαντικά χαμηλότερες εντάσεις. Επομένως, μετά από κάθε εκβολή του PP-OMMT-COMP, η διασπορά του μέσου ενίσχυσης στο PP και η αποφολιδωσή του ενισχύεται. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στη χημική αλληλεπίδραση που ενισχύει η παρουσία του πολικού συμβατοποιητή μεταξύ της μήτρας και του οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη. Η αλληλεπίδραση αυτή διευκολύνεται υπό τις εντατικές συνθήκες ανάμειξης που επικρατούν στον ομόστροφο δικόχλιο σύστημα εκβολής.



**Σχήμα 5.20:** Φάσματα XRD του Cloisite25A, καθώς και νανοσυνθέτων PP-OMMT, PP-OMMT-COMP μετά τον πρώτο κύκλο εκβολής.



**Σχήμα 5.21:** Φάσματα XRD του Cloisite 25A, καθώς και νανοσυνθέτων PP-OMMT, PP-OMMT-COMP μετά τον πέμπτο κύκλο εκβολής.

Τα σχήματα 5.20 και 5.21 αποσκοπούν στη μελέτη της επίδρασης των κύκλων εκβολής στο νανοσύνθετο (PP-OMMT) καθώς και στο αντίστοιχο συμβατοποιημένο σύστημα (PP-OMMT-COMP), στη λαμβανόμενη δομή. Και τα δύο συστήματα στον πρώτο κύκλο εκβολής παρουσιάζουν παρόμοια μικτή εμφωλιασμένη/αποφολιδωμένη δομή νανοσυνθέτου.

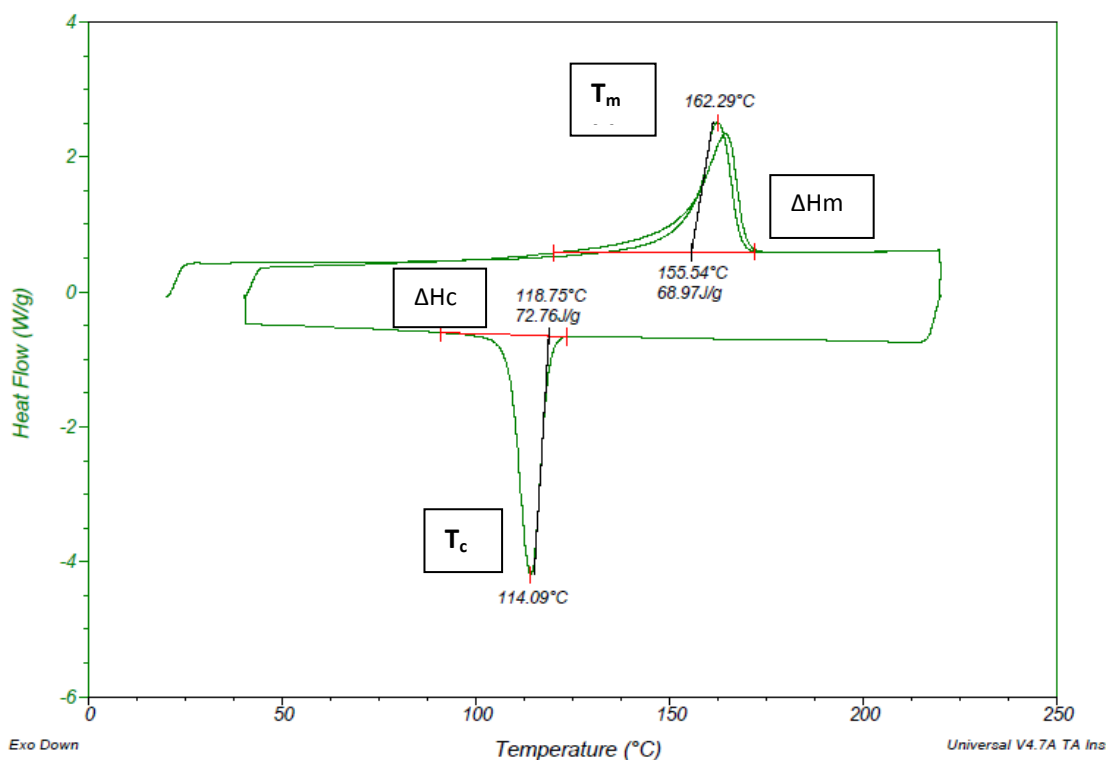
Καθώς μεταβαίνουμε από τον πρώτο, στον πέμπτο κύκλο εκβολής των υλικών, η νανοδομή για το σύστημα PP-OMMT υποβαθμίζεται ενώ για το PP-OMMT-COMP βελτιώνεται. Επομένως εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσθήκη συμβατοποιητή PP-g-MA στο μίγμα, μετά από κάθε κύκλο εκβολής βελτιώνει τη διασπορά του φυλλοπυριτικού μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα.

### **5.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)**

Η ανάλυση με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης πραγματοποιήθηκε με τη διαδικασία και τις συνθήκες που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ο κάθε κύκλος DSC αποτελείται από δύο κύκλους θέρμανσης. Ο πρώτος κύκλος εξυπηρετεί στη «διαγραφή» του θερμικού ιστορικού των υλικών. Η λήψη μετρήσεων έγινε κατά τον δεύτερο κύκλο θέρμανσης σε ενιαία βάση για όλα τα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα έγινε υπολογισμός της θερμοκρασίας τήξης ( $T_m$ ), της ενθαλπίας τήξης ( $\Delta H_m$ ), της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) και της ενθαλπίας κρυστάλλωσης ( $\Delta H_c$ ) των υλικών. Οι θερμικές ιδιότητες παρουσιάζονται ξεχωριστά για κάθε υλικό.

#### **ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ**

Αρχικά παρατίθεται ενδεικτικό διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης του εξεταζόμενου πολυπροπυλενίου, μετά τον πρώτο κύκλο εκβολής του.



**Εικόνα 5.4:** Διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) δείγματος PP μετά τον πρώτο κύκλο εκβολής.

Ακολουθούν στον Πίνακα , τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για δείγματα PP από τους πέντε κύκλους εκβολής.

**Πίνακας 5.4:** Αποτελέσματα μετρήσεων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για δείγματα PP κατά τους πέντε κύκλους εκβολής.

<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC ΤΟΥ PP</b>				
<b>ΚΥΚΛΟΣ ΕΚΒΟΛΗΣ</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J/g)</b>
<b>ΑΡΧΙΚΟ ΥΛΙΚΟ</b>	163,70 ±1,08	105,98 ±1,32	74,31 ±1,58	78,60 ±3,42
<b>1ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	162,51 ±0,21	114,15 ±0,08	83,03 ±19,88	89,23 ±23,29
<b>2ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	163,35 ±0,14	115,61 ±0,5	90,14 ±7,49	94,88 ±6,99
<b>3ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	163,07 ±0,42	113,86 ±0,83	89,62 ±1,1	93,69 ±0,52
<b>4ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	162,41 ±0,16	110,40 ±0,69	83,87 ±0,62	87,52 ±3,27
<b>5ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	162,99 ±0,31	110,44 ±0,79	84,95 ±4,53	85,76 ±7,23

Σύμφωνα με τον Πίνακα η θερμοκρασία τήξης παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τον τρίτο κύκλο μορφοποίησης και παρουσιάζει τάση για μείωση κατά 1°C στον τέταρτο και πέμπτο κύκλο εκβολής. Η μείωση αυτή είναι αρκετά μικρή για να θεωρηθεί πως έχουμε ουσιαστική αλλαγή στις θερμικές ιδιότητες του PP κατά την μορφοποίησή του. Γενικά η μείωση του σημείου τήξης, αποδίδεται στην αποικοδόμηση του υλικού κατά την μορφοποίησή του. Οι θερμικές και οι μηχανικές καταπονήσεις στις οποίες υπόκειται, προκαλούν σχάση των πολυμερικών αλυσίδων, άρα μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Τα μικρότερα πολυμερικά μόρια που δημιουργούνται κατά την αποικοδόμηση του PP, παρουσιάζουν και χαμηλότερο σημείο τήξης.<sup>37</sup>

Σύμφωνα με τον Πίνακα, όταν το παρθένο PP υποστεί εκβολή για πρώτη φορά το σημείο κρυστάλλωσης του αυξάνεται κατά 8°C. Επομένως το PP μετά την πρώτη εκβολή, είναι πιο κρυσταλλικό από το παρθένο PP. Έχει αναφερθεί ότι η θερμομηχανική καταπόνηση που υφίσταται το πολυμερές κατά την μορφοποίηση του, έχει ως αποτέλεσμα τη σχάση των πολυμερικών αλυσίδων. Οι μικρότερες αλυσίδες που προκύπτουν έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα και επομένως είναι πιο εύκολο να κρυσταλλωθούν.<sup>37</sup> Επίσης η διαφοροποίηση στην ενθαλπία κρυστάλλωσης μεταξύ παρθένου PP και PP μετά την εκβολή θα μπορούσε να αποδοθεί και στην διαφορετική πορεία ψύξης που έχει ακολουθεί κατά την παραγωγή των κόκκων στη βιομηχανία και κατά την εργαστηριακή επεξεργασία του υλικού όπου η ψύξη έγινε σε λουτρό νερού.

Η αύξηση του σημείου κρυστάλλωσης συνεχίζεται μέχρι και μετά τον δεύτερο κύκλο εκβολής, παραμένει σχεδόν σταθερή μετά τον τρίτο κύκλο μορφοποίησης και παρουσιάζει πτωτική πορεία για τον τέταρτο και πέμπτο κύκλο.

Όσον αφορά την ενθαλπία τήξης του PP, η οποία ως γνωστό συνδέεται με το ποσοστό κρυσταλλικότητας του PP, όπως παρατηρείται από τον Πίνακα, παρουσιάζει αύξηση μετά την πρώτη εκβολή σε σχέση με το παρθένο πολυμερές. Η αύξηση συνεχίζεται και μετά τον δεύτερο κύκλο εκβολής, παραμένει σχεδόν σταθερή μετά την τρίτη μορφοποίηση και μειώνεται στη συνέχεια.

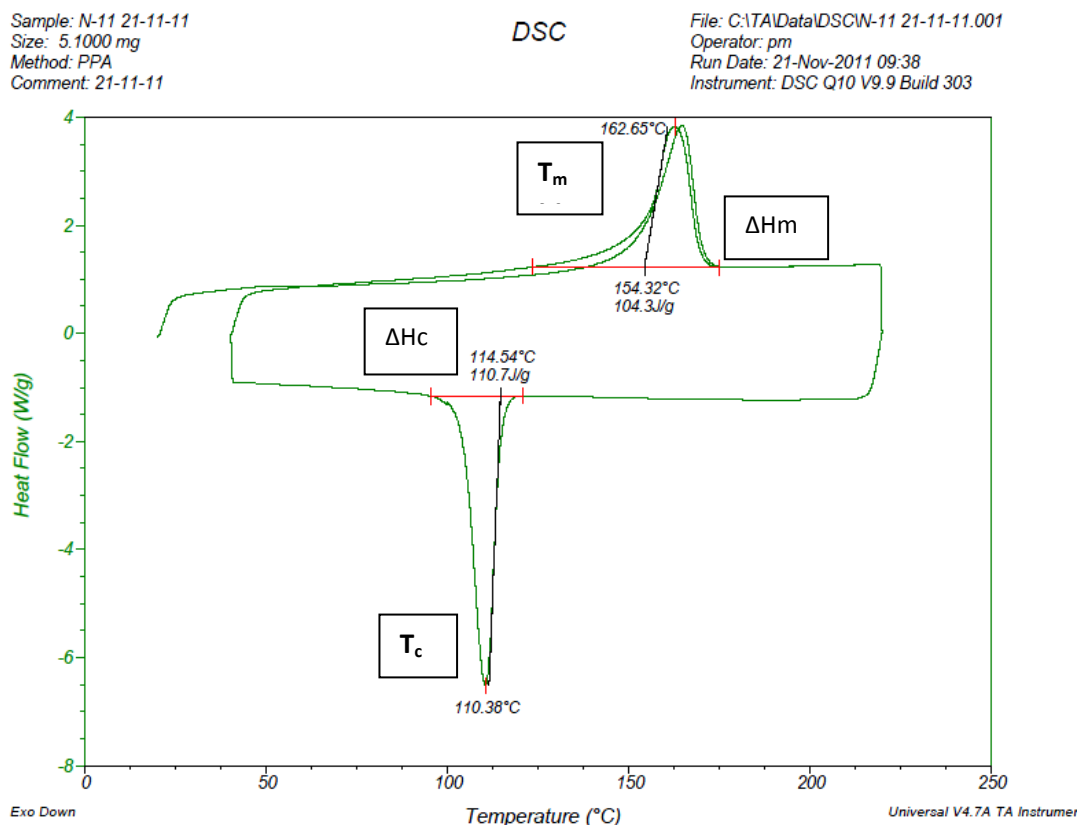
Το μέγιστο που παρουσιάζει η ενθαλπία τήξης του PP μετά τον δεύτερο κύκλο εκβολής του, συνδιάζεται με τη μικρή αύξηση που παρατηρήθηκε στο σημείο τήξης

του δείγματος. Όμοια η ελάχιστη ενθαλπία τήξης του PP μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής του, συνδυάζεται με τη μείωση του σημείου τήξης του δείγματος αυτού.

Τα αποτελέσματα ενθαλπίας κρυστάλλωσης του PP, είναι ανάλογα με αυτά της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Η ενέργεια που εκλύεται κατά την κρυστάλλωση του PP ακολουθεί αυξητική πορεία μέχρι και μετά τον δεύτερο κύκλο εκβολής και στη συνέχεια ακολουθεί μείωση των τιμών της.

## ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

Ακολουθεί ενδεικτικό διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης δείγματος νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου, μετά τον πρώτο κύκλο εκβολής του.



**Εικόνα 5.5:** Διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) δείγματος PP-OMMT μετά τον πρώτο κύκλο εκβολής του.

Ακολουθούν σε πίνακα τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και για τους πέντε κύκλους εκβολής του PP-OMMT.



**Πίνακας 5.5:** Αποτελέσματα μετρήσεων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) δειγμάτων PP-OMMT κατά τους πέντε κύκλους εκβολής.

<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC ΤΟΥ PP-OMMT</b>				
<b>ΚΥΚΛΟΣ ΕΚΒΟΛΗΣ</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J/g)</b>
<b>1ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	162,38 ±0,47	110,48 ±0,15	86,62 ±12,5	91,00 ±13,92
<b>2ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	162,41 ±0,36	111,11 ±0,22	88,37 ±9,96	89,04 ±7,82
<b>3ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	163,28 ±0,59	114,16 ±0,65	88,62 ±0,41	92,65 ±0,42
<b>4ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	162,38 ±0,12	112,80	85,48 ±10,33	88,19 ±5,01
<b>5ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	162,51 ±0,06	113,55 ±0,08	84,84 ±4,37	88,40 ±3,62

Σύμφωνα με τον Πίνακα είναι φανερό πως η θερμοκρασία τήξης του PP-OMMT δεν παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις μεταξύ των διαδοχικών κύκλων εκβολής.

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του PP-OMMT αυξάνεται μέχρι και μετά τον τρίτο κύκλο εκβολής και στη συνέχεια ακολουθεί μικρή μείωση. Οι χαμηλές τιμές του σημείου κρυστάλλωσης μετά τον πρώτο και το δεύτερο κύκλο εκβολής του PP-OMMT, μπορεί να οφείλονται και στην εμφωλιασμένη/αποφολιδωμένη δομή του νανοσυνθέτου η οποία περιορίζει την κινητικότητα των μοριακών αλυσίδων και επομένως και την ευχέρειά τους να ενταχθούν στο κρυσταλλογραφικό σύστημα του PP.<sup>36</sup> Όταν η εμφωλιασμένη δομή του PP-OMMT υπόκειται σε ρήξη (μετά την δεύτερη εκβολή), η T<sub>c</sub> παρουσιάζει τάση αύξησης.

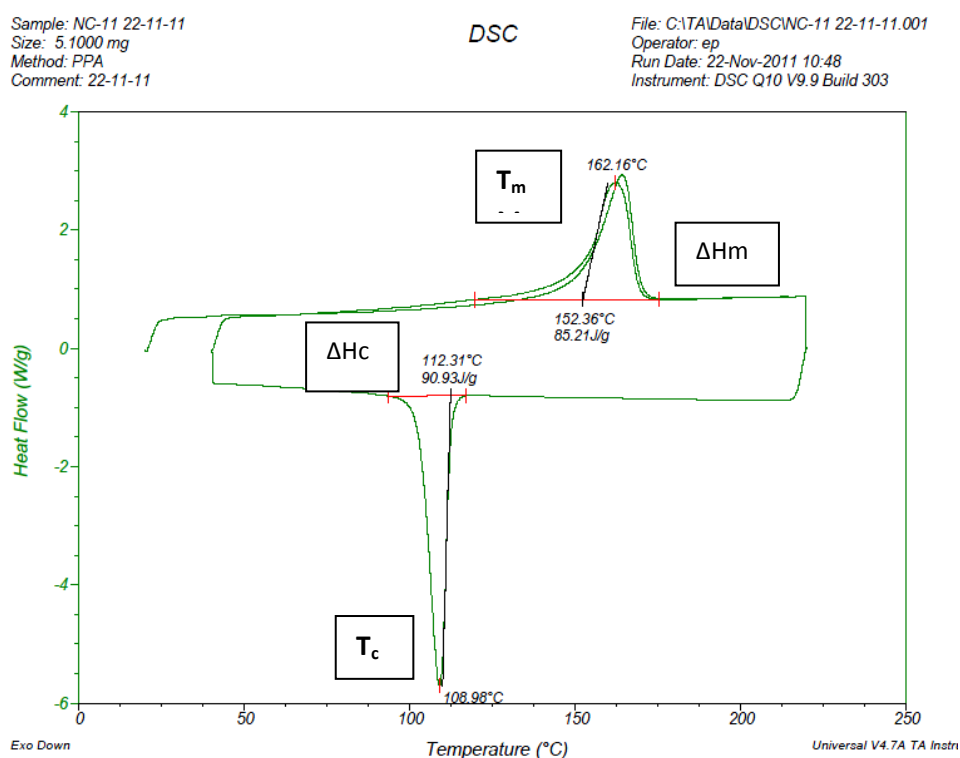
Από τα αποτελέσματα της ενθαλπίας τήξης του PP-OMMT, δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες μεταβολές στις τιμές της κατά την μετάβαση από τον έναν στον άλλον κύκλο εκβολής. Αξίζει να σημειωθεί πως όπως και στα αποτελέσματα της θερμοκρασίας τήξης, η ενθαλπία τήξης του PP-OMMT μετά τον τρίτο κύκλο εκβολής είναι ελάχιστα μεγαλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Γενικά η τήξη του PP-OMMT δεν δείχνει να επηρεάζεται από την επαναμορφοποίησή του σε δικόχλιο εκβολέα.

Ελάχιστες μεταβολές παρατηρούνται και στην ενθαλπία κρυστάλλωσης του PP-OMMT κατά την επανεκβολή του. Η ενθαλπία κρυστάλλωσης του PP-OMMT μετά

την τρίτη εκβολή του, δείχνει να είναι ελάχιστα μεγαλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα.

## ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ/ΟΜΜΤ/ΣΥΜΒΑΤΟΠΟΙΗΤΗ

Ενδεικτικά παρατίθεται διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης του νανοσύνθετου πολυπροπυλενίου με τη χρήση συμβατοποιητή, μετά τον πρώτο κύκλο εκβολής του.



**Εικόνα 5.6:** Διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) δείγματος PP-OMMT-COMP μετά τον πρώτο κύκλο εκβολής.

Ακολουθούν σε πίνακα τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και για τους πέντε κύκλους εκβολής του PP-OMMT-COMP.

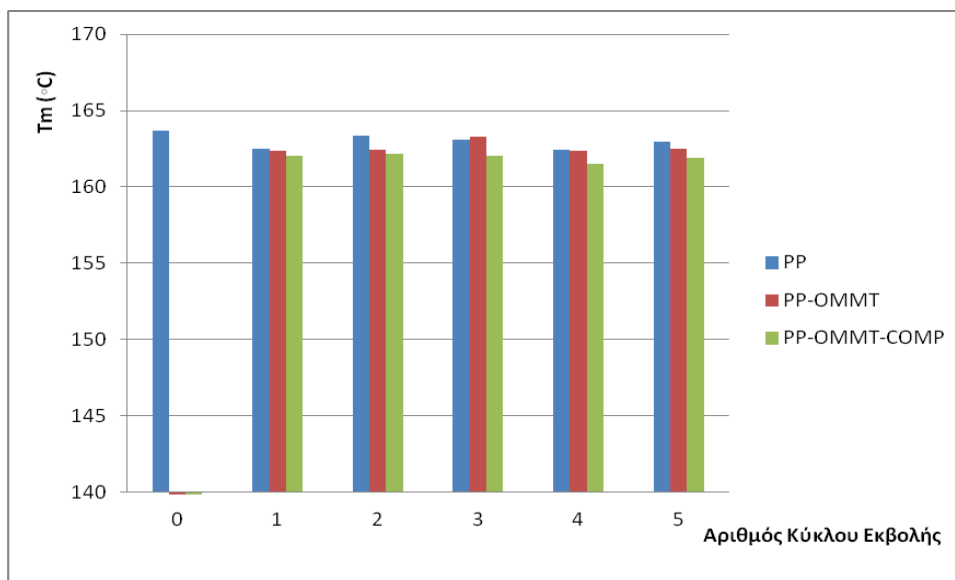
**Πίνακας 5.6:** Αποτελέσματα μετρήσεων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για τους πέντε κύκλους εκβολής του PP-OMMT-COMP.

<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC ΤΟΥ PP-OMMT-COMP</b>				
<b>ΚΥΚΛΟΣ ΕΚΒΟΛΗΣ</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J/g)</b>
<b>1ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	162,03 ±0,18	109,29 ±0,45	85,21 ±3,90	90,93 ±3,17
<b>2ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	162,20 ±0,29	109,87 ±0,38	77,00 ±0,02	84,29 ±0,11
<b>3ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	162,04 ±0,04	110,64 ±0,28	76,85 ±1,72	85,76 ±3,51
<b>4ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	161,50 ±0,17	110,95 ±0,21	76,80 ±5,18	90,98±5,44
<b>5ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	161,92 ±0,80	110,77 ±0,72	74,48 ±5,28	87,17 ±7,47

Η θερμοκρασία τήξης του PP-OMMT-COMP παρουσιάζει μικρή μείωση μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής του. Γενικά η μείωση του σημείου τήξης, αποδίδεται στην αποικοδόμηση του υλικού κατά την μορφοποίησή του, όπως διαπιστώθηκε και από τις μετρήσεις του ρυθμού ροής τήγματος (MFR). Οι θερμικές και οι μηχανικές καταπονήσεις στις οποίες υπόκειται, προκαλούν σχάση των πολυμερικών αλυσίδων, άρα μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Τα μικρότερα πολυμερικά μόρια που δημιουργούνται κατά την αποικοδόμηση του υλικού, παρουσιάζουν και χαμηλότερο σημείο τήξης.

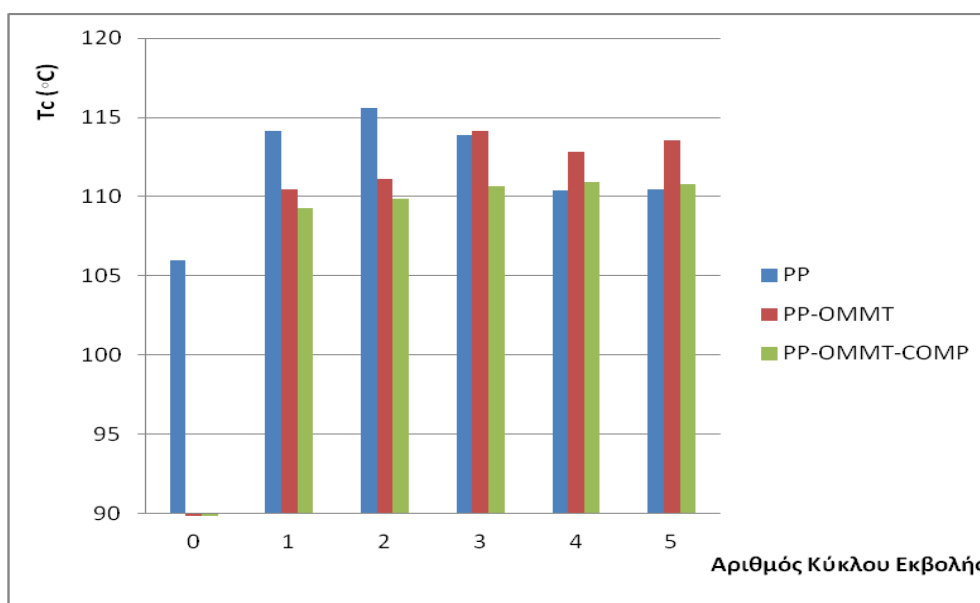
Ελαφρά αυξητική τάση παρουσιάζει η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του PP-OMMT-COMP κατά την επανεκβολή του. Μείωση της ενθαλπίας τήξης του PP-OMMT-COMP παρατηρείται μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής. Μέγιστο παρουσιάζει η ενθαλπία κρυστάλλωσης του PP-OMMT-COMP μετά την τέταρτη εκβολή και ακολουθεί μείωση.

Εν συνεχεία παρατίθενται συγκρητικά διαγράμματα της μεταβολής της θερμοκρασίας τήξης και της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για όλα τα δείγματα του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP.



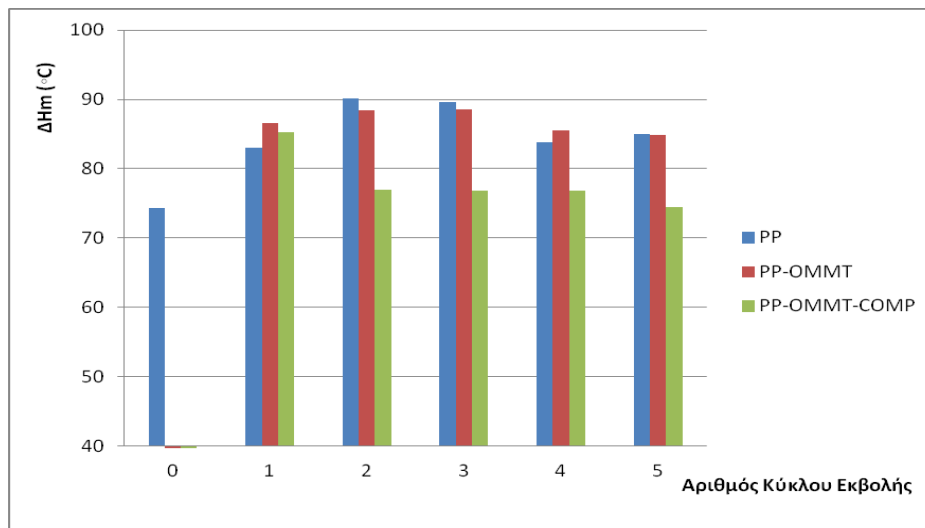
**Σχήμα 5.22:** Η μεταβολή του σημείου τήξης του PP, PP-OMMT και PP-OMMT-COMP μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

Η προσθήκη του μέσου ενίσχυσης στο PP, φαίνεται να προκαλεί μικρή μείωση του σημείου τήξης του. Η μείωση αυτή ενισχύεται περισσότερο παρουσία του συμβατοποιητή. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η παρουσία των διεσπαρμένων πλακιδίων του μοντμοριλλονίτη στη μάζα του PP δημιουργούν διαταραχές με αποτέλεσμα να μειώνουν ελαφρά τη θερμοκρασία τήξης. Επιπλέον ο χαμηλότερου σημείου τήξης συμβατοποιητής συμβάλει στη μείωση αυτή.



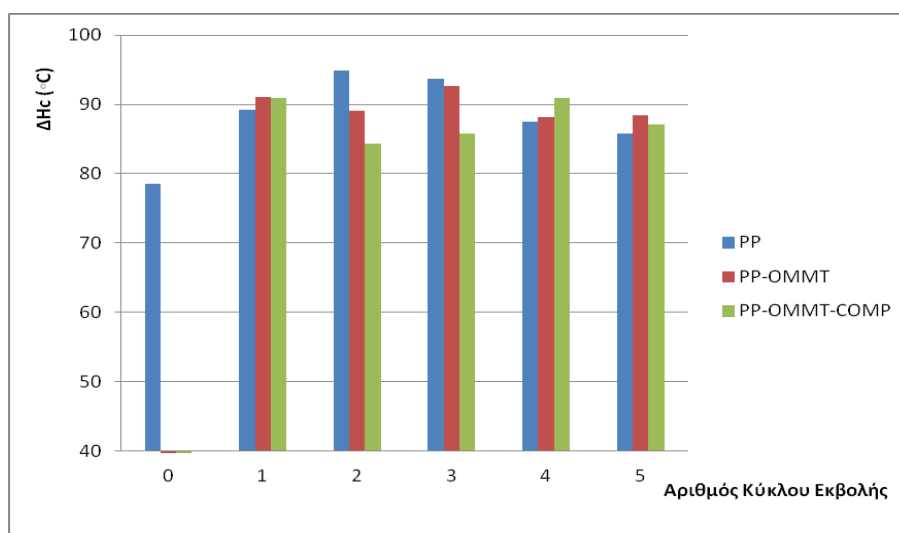
**Σχήμα 5.22:** Η μεταβολή του σημείου κρυστάλλωσης του PP, PP-OMMT και PP-OMMT-COMP μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

Η εμφωλιασμένη δομή του πρώτου και του δεύτερου κύκλου εκβολής του PP-OMMT και ακόμη περισσότερο η αποφολιδωμένη δομή των δειγμάτων του PP-OMMT-COMP μειώνει την κινητικότητα των μορίων, με αποτέλεσμα τα δείγματα να κρυσταλλώνονται πιο δύσκολα σε σχέση με το PP.<sup>36</sup>



**Σχήμα 5.23:** Η μεταβολή της ενθαλπίας τήξης του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP μετά από κάθε κύκλο εκβολής τους.

Η προσθήκη ενισχυτικού μέσου στο PP, σε συνδιασμό με την επίτευξη διεσπαρμένης δομής στο νανοσύνθετο υλικό, μειώνουν την ενθαλπία τήξης. Η μείωση αυτή αποδίδεται στη μείωση του μοριακού βάρους του υλικού, λόγω του χαμηλού μοριακού βάρους του συμβατοποιητή.



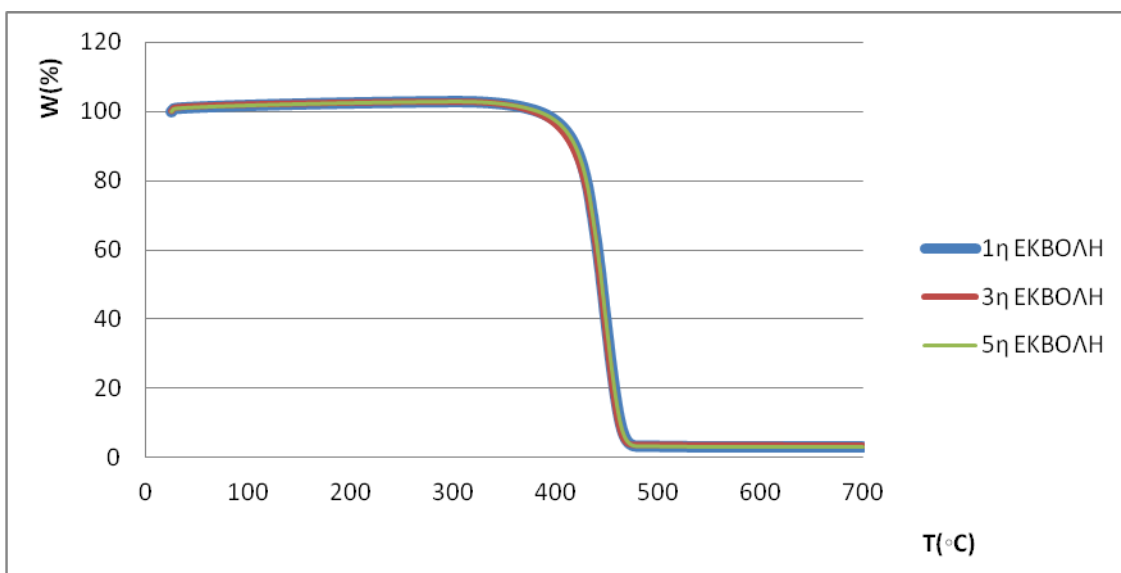
**Σχήμα 5.24:** Η μεταβολή της ενθαλπίας κρυστάλλωσης του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP μετά από κάθε κύκλο εκβολής τους.

## 5.6 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

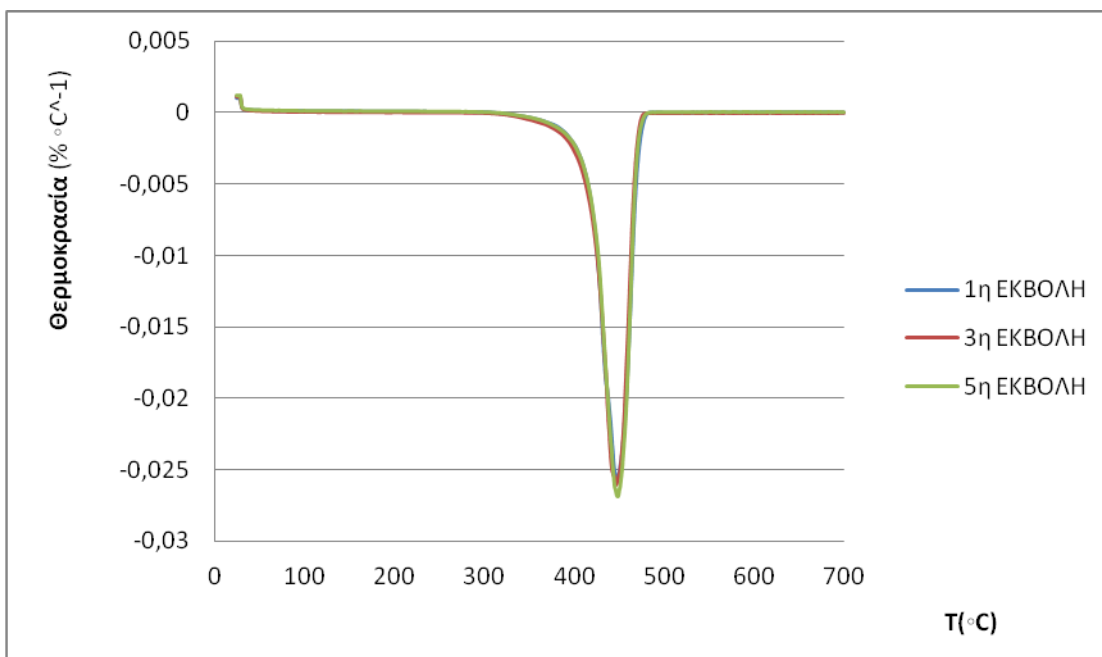
Η επίδραση της επαναμορφοποίησης σε δικόχλιο σύστημα εκβολής, στη θερμική σταθερότητα του εξεταζόμενου υλικού, μπορεί εκτιμηθεί με τη βοήθεια της θερμοσταθμικής ανάλυσης. Αρχή της ανάλυσης αυτής, είναι η καταγραφή της % μεταβολής του βάρους του υλικού με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης, παρουσιάζονται ξεχωριστά για κάθε υλικό.

### ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ

Ακολουθούν τα συγκριτικά διαγράμματα της μεταβολής του βάρους και του ρυθμού μεταβολής του βάρους, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα δείγματα του PP μετά τον πρώτο, τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο μορφοποίησης.



**Σχήμα 5.25:** Συγκριτικό διάγραμμα της % μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής του PP.



**Σχήμα 5.26:** Συγκριτικό διάγραμμα του ρυθμού μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής του PP.

Από την επεξεργασία των παραπάνω φασμάτων προέκυψαν η θερμοκρασία έναρξης ( $T_{\text{onset}}$ ), η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού ( $T_{\text{peak}}$ ) θερμικής αποικοδόμησης, καθώς και το υπόλειμα της καύσης του PP.

**Πίνακας 5.7:** Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) για το παρθένο PP, μετά από τους πέντε κύκλους εκβολής του.

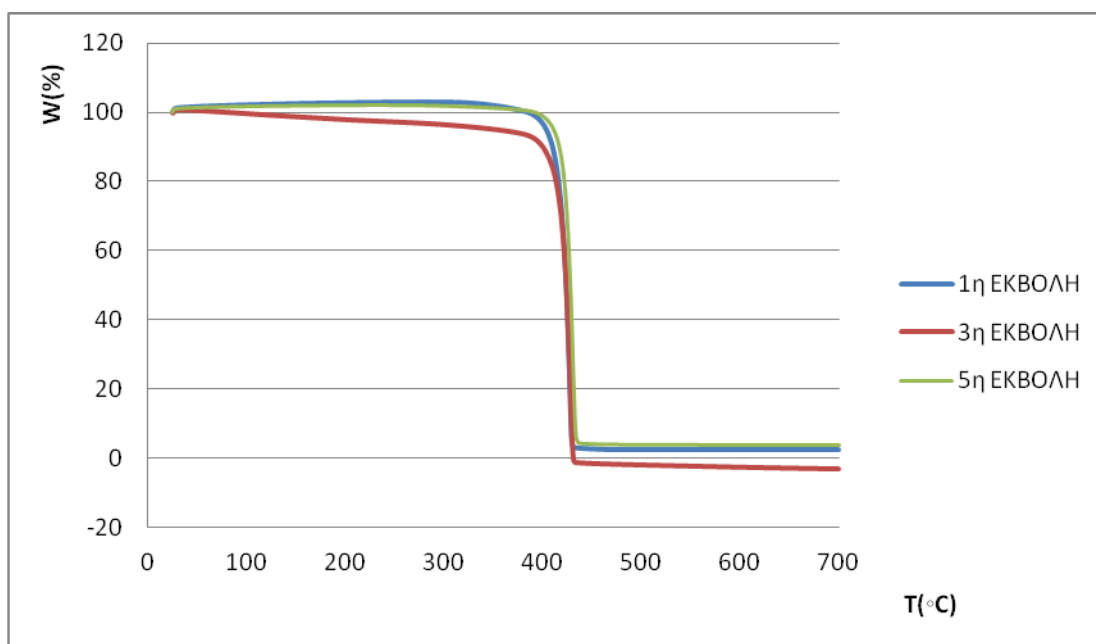
<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ TGA ΤΟΥ PP</b>			
<b>ΚΥΚΛΟΣ ΕΚΒΟΛΗΣ</b>	<b><math>T_{\text{onset}}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{\text{peak}}</math> (°C)</b>	<b>Residue (%)</b>
<b>1ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	431,93 ±1,36	451,12 ±2,00	3,2600 ±1,23
<b>2ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	432,61 ±0,51	451,01 ±1,79	1,045
<b>3ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	429,41 ±1,09	450,02 ±2,00	3,5139 ±0,48
<b>4ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	429,50 ±0,24	449,29 ±0,33	3,8367 ±0,03
<b>5ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	431,75 ±1,69	452,02 ±2,24	2,8892 ±0,63

Παρατηρώντας τις τιμές των θερμοκρασιών έναρξης της θερμικής αποδόμησης ( $T_{\text{onset}}$ ) για τα δείγματα του PP, διαπιστώνεται τάσης μικρής μείωσης για τα δείγματα που προέρχονται από τον τρίτο εκβολής και μετά. Η μείωση αυτή υποδηλώνει πως η έναρξη της αποδόμησης γίνεται λίγο γρηγορότερα μετά την τρίτη εκβολή του PP.

Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες μέγιστου ρυθμού αποδόμησης ( $T_{peak}$ ). Η μέτρηση του % υπολείμματος μετά την καύση σε αδρανή ατμόσφαιρα του υλικού, δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διακυμάνσεις μεταξύ των διαδοχικών κύκλων εκβολής. Σε γενικές γραμμές δεν παρατηρούνται έντονες αλλαγές στη θερμική σταθερότητα του PP κατά την επαναμορφοποίησή του με εκβολή.

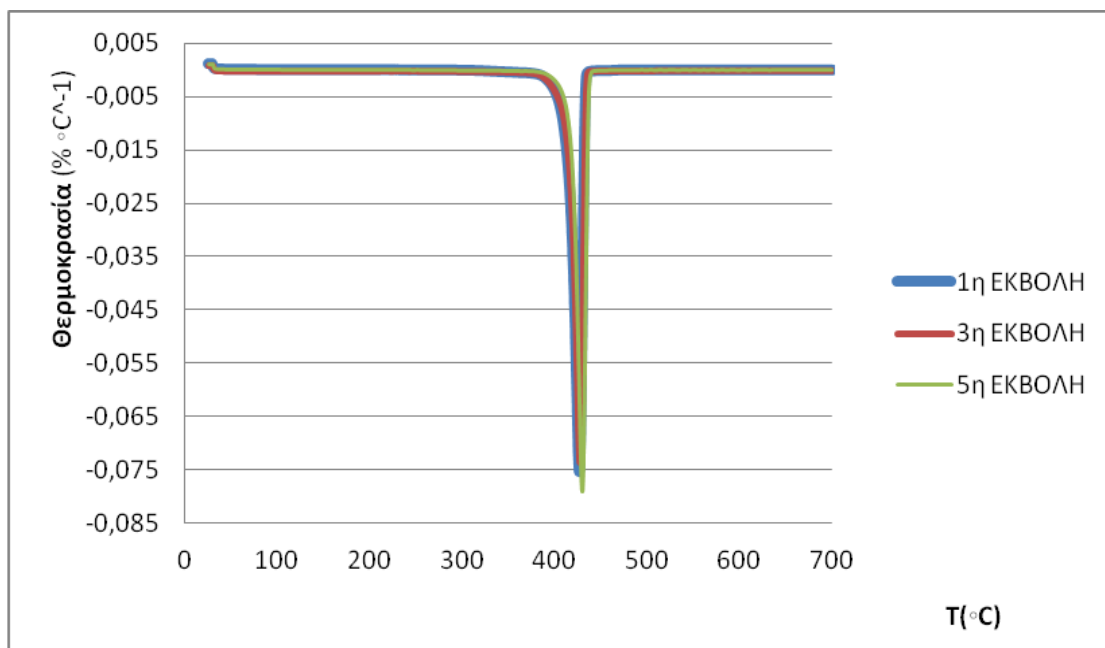
### ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

Αρχικά παρατίθενται τα διαγράμματα της μεταβολής του βάρους και του ρυθμού μεταβολής του βάρους, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα δείγματα του PP-OMMT μετά τον πρώτο, τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο μορφοποίησης με εκβολή.



**Σχήμα 5.27:** Συγκριτικό διάγραμμα της % μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής του PP-OMMT.





**Σχήμα 5.28:** Συγκριτικό διάγραμμα του ρυθμού μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής του PP-OMMT.

Από την επεξεργασία των παραπάνω φασμάτων προέκυψαν η θερμοκρασία έναρξης ( $T_{onset}$ ), η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού θερμικής αποικοδόμησης ( $T_{peak}$ ), καθώς και το υπόλειμα της καύσης του PP-OMMT.

**Πίνακας 5.8:** Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) για τους πέντε κύκλους εκβολής του PP-OMMT.

<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ TGA ΤΟΥ PP/OMMT</b>			
<b>ΚΥΚΛΟΣ ΕΚΒΟΛΗΣ</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{peak}</math> (°C)</b>	<b>Residue (%)</b>
<b>1ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	422,89 ±1,7	429,34 ±0,82	2,49 ±5,45
<b>2ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	423,88 ±1,09	429,74 ±0,65	1,41
<b>3ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	423,41 ±2,03	429,94 ±1,01	2,75
<b>4ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	424,21 ±1,62	430,59 ±1,35	1,69 ±0,53
<b>5ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	426,26 ±1,60	432,21 ±0,77	3,64 ±0,98

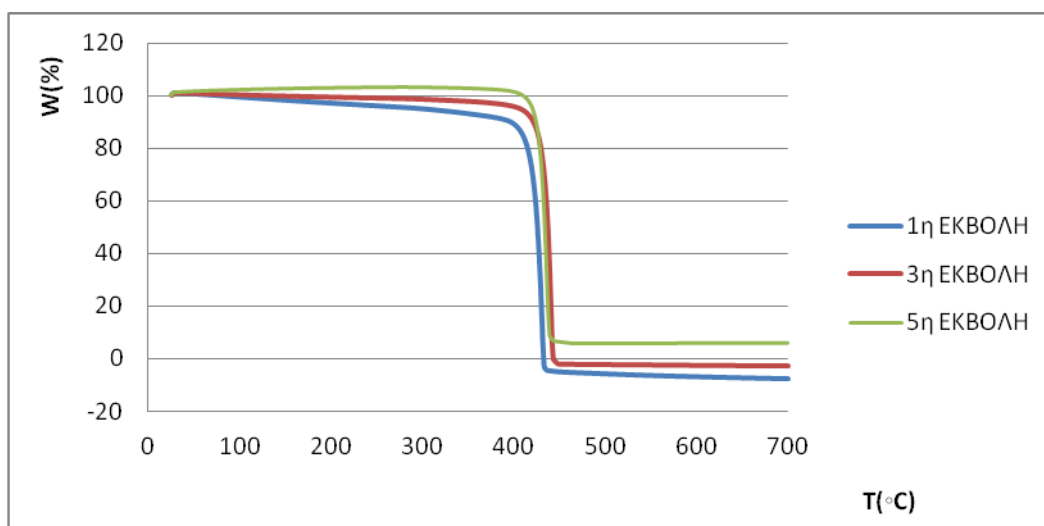
Παρατηρώντας τις τιμές των θερμοκρασιών έναρξης της θερμικής αποδόμησης ( $T_{onset}$ ) για τα δείγματα του PP-OMMT, διαπιστώνεται αυξητική τάση μετά από κάθε

κύκλο εκβολής του υλικού η οποία γίνεται πιο έντονη για τα δείγματα μετά και τον τέταρτο κύκλο εκβολής. Η αυξητική αυτή τάση εντείνεται μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής και υποδηλώνει καθυστέρηση της έναρξης της αποδόμησης του υλικού κατά την καύση του. Ανάλογα αποτελέσματα λαμβάνονται συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες μέγιστου ρυθμού αποδόμησης ( $T_{peak}$ ) των δειγμάτων του PP-OMMT. Το % υπόλειμμα, μετά την καύση του υλικού, παρουσιάζει αυξητική τάση μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής.

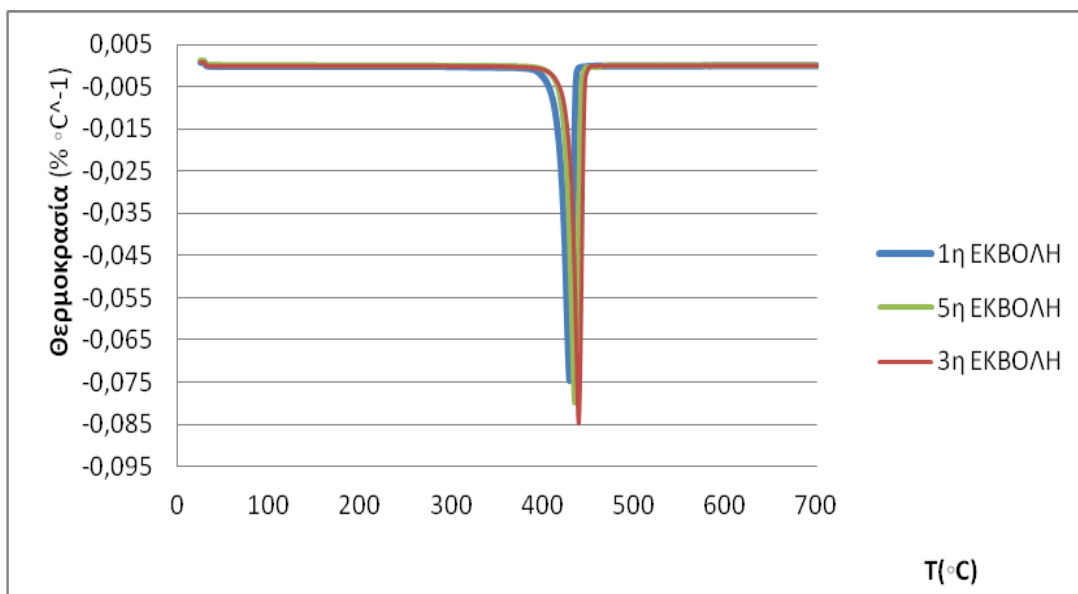
Τελικό συμπέρασμα της θερμοσταθμικής μελέτης στο νανοςύνθετο PP-OMMT είναι ότι παρουσιάζει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής του. Η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί σε καλύτερη διασπορά και διάνοιξη των πλακιδίων του μοντμοριλλονίτη στην μήτρα πολυπροπυλενίου κατά τους επαναλαμβανόμενους κύκλους εκβολής, τα οποία προσφέρουν αυξημένη προστασία στο πολυμερές.

#### ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ/ΟΜΜΤ/ΣΥΜΒΑΤΟΠΟΙΗΤΗ

Τα διαγράμματα της μεταβολής του βάρους και του ρυθμού μεταβολής του βάρους, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα δείγματα του PP-OMMT-COMP μετά τον πρώτο, τον τρίτο και τον πέμπτο κύκλο μορφοποίησης, παρουσιάζονται παρακάτω.



**Σχήμα 5.29:** Συγκριτικό διάγραμμα της % μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής του PP-OMMT-COMP.



**Σχήμα 5.30:** Συγκριτικό διάγραμμα του ρυθμού μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τον πρώτο, τρίτο και τον πέμπτο κύκλο εκβολής του PP-OMMT-COMP.

Από την επεξεργασία των παραπάνω φασμάτων προέκυψαν η θερμοκρασία έναρξης ( $T_{onset}$ ), η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού θερμικής αποικοδόμησης ( $T_{peak}$ ), καθώς και το υπόλειμα της καύσης του PP-OMMT-COMP.

**Πίνακας 5.9:** Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) για τους πέντε κύκλους εκβολής του PP-OMMT-COMP.

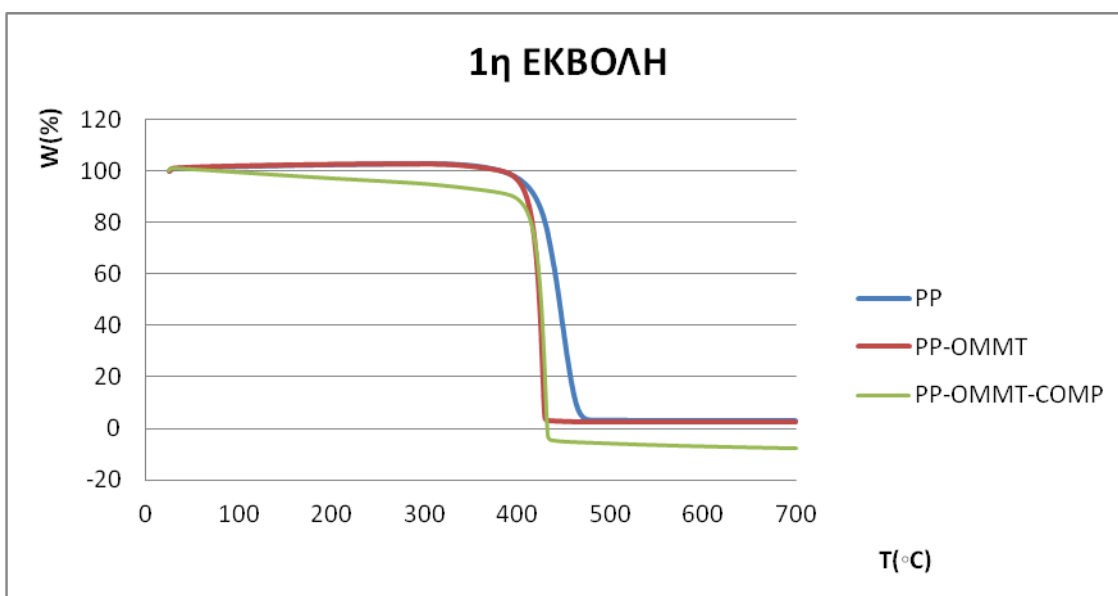
<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ TGA ΤΟΥ PP/OMMT/COMP</b>			
<b>ΚΥΚΛΟΣ ΕΚΒΟΛΗΣ</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{peak}</math> (°C)</b>	<b>Residue (%)</b>
<b>1ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	425,37 ±2,09	431,86 ±,281	1,55
<b>2ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	424,58 ±3,82	432,68 ±0,09	10,15 ±2,81
<b>3ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	428,14 ±3,76	437,33 ±0,53	2,92
<b>4ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	433,17 ±5,85	438,27 ±2,42	4,04 ±0,98
<b>5ος ΚΥΚΛΟΣ</b>	432,85 ±0,11	438,65 ±0,38	5,82 ±2,74

Η θερμοκρασία έναρξης της θερμικής αποδόμησης ( $T_{onset}$ ) του PP-OMMT-COMP παρουσιάζει αύξηση μετά από κάθε διεργασία εκβολής, η οποία είναι πιο

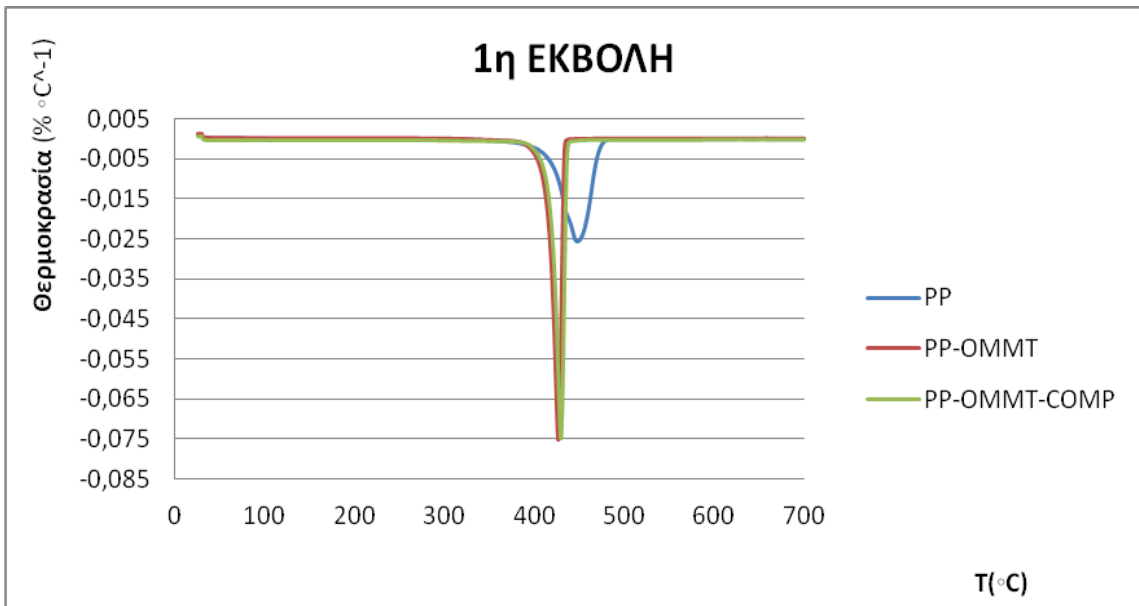
σημαντική για τα δείγματα μετά και τον τέταρτο κύκλο. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζει και η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης ( $T_{peak}$ ). Αύξηση παρατηρείται και στο % υπόλειμμα του PP-OMMT-COMP, μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής του.

Από τη θερμοσταθμική ανάλυση του PP-OMMT-COMP, συμπεραίνεται ότι το υλικό μετά από κάθε εκβολή του, γίνεται όλο και πιο σταθερό θερμικά. Ο αποτελεσματικότερος εμφωλιασμός των αλυσίδων του συμβατοποιημένου πολυπροπυλενίου στα πλακίδια του μοντμοριλλονίτη, και η διασπορά των «ανοιγμένων» δομών στην πολυμερική μήτρα μετά από κάθε κύκλο εκβολής του νανοσυνθέτου, όπως διαπιστώθηκε και με τις μετρήσεις XRD, προσφέρει αυξημένη προστασία κατά τη θερμική αποδόμηση σε αδρανές περιβάλλον του υλικού. Ο ίδιος μηχανισμός συμβάλει στην εξανθράκωση μέρους του πολυμερούς και στην αύξηση του υπολείμματος της καύσης.

Ακολουθούν συγκρητικά διαγράμματα της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης ( $T_{onset}$ ) και του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης ( $T_{peak}$ ) για τον πρώτο, και τον πέμπτο κύκλο εκβολής του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP.

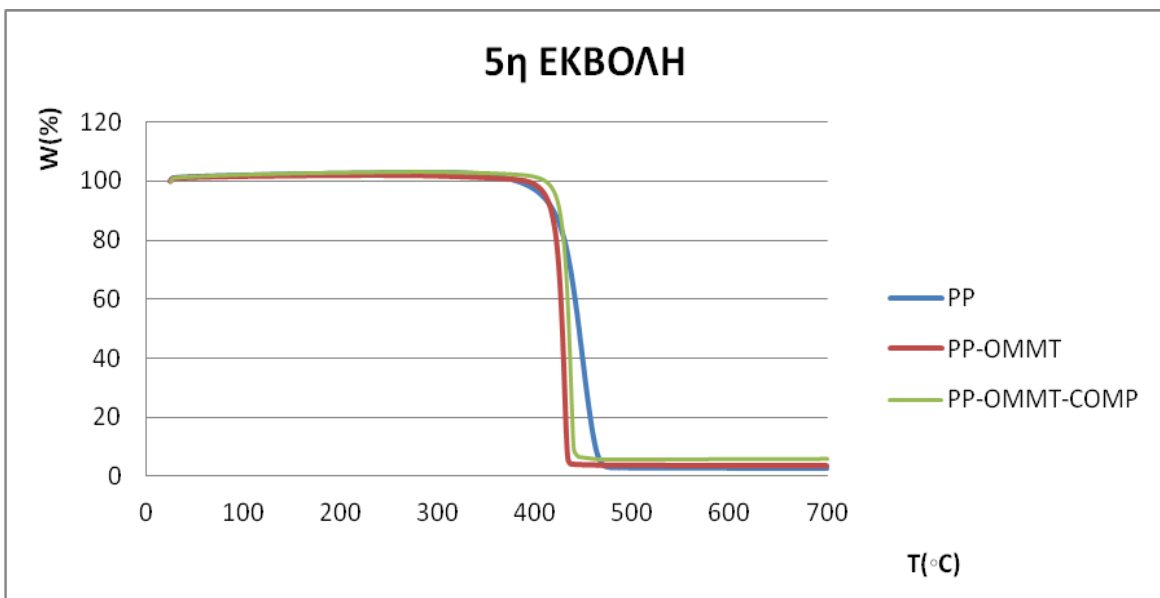


**Σχήμα 5.31:** Διάγραμμα της % μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τον πρώτο, κύκλο εκβολής του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP.

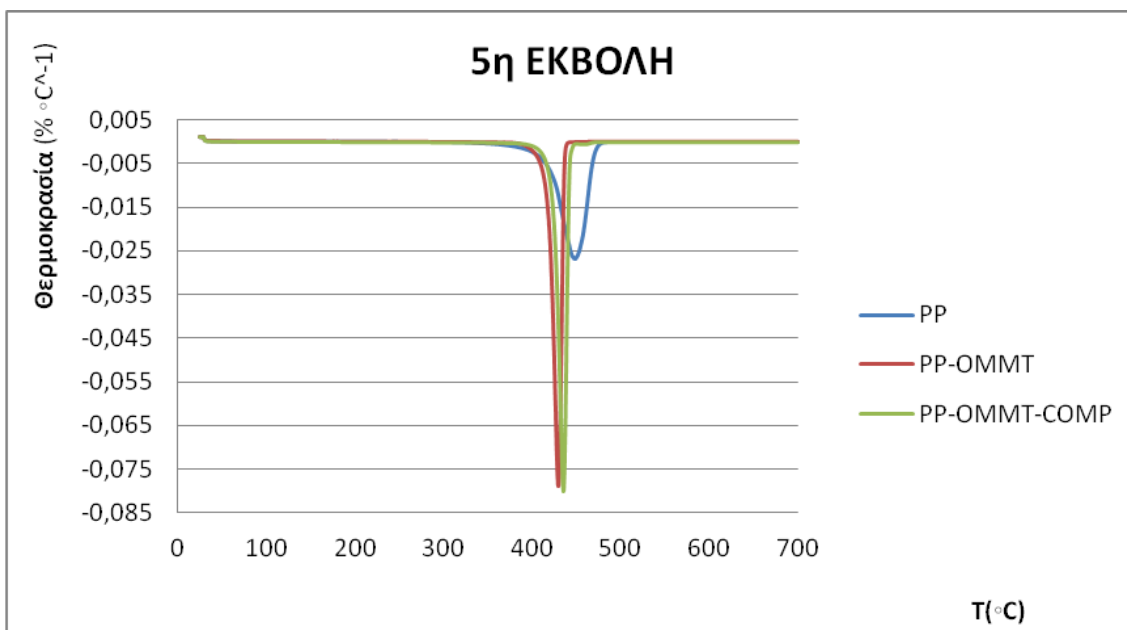


**Σχήμα 5.32:** Διάγραμμα του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τον πρώτο κύκλο εκβολής του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη στο PP, προκαλεί εμφανή μείωση της θερμοκρασίας έναρξης της αποδόμησης του, μετά τον πρώτο κύκλο εκβολής. Το ίδιο συμβαίνει και κατά την προσθήκη συμβατοποιητή κατά την προετοιμασία του νανοσυνθέτου, η μείωση σε αυτή την περίπτωση είναι μικρότερη. Όμοια είναι και η μεταβολή του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης του PP στον πρώτο κύκλο εκβολής του, παρουσία ενισχυτικού μέσου και συμβατοποιητή.



**Σχήμα 5.33:** Διάγραμμα της % μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τον πέμπτο κύκλο εκβολής του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP.



**Σχήμα 5.34:** Διάγραμμα της % μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τον πέμπτο κύκλο εκβολής του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP.

Οι μειώσεις που καταγράφονται στις θερμοκρασίες  $T_{onset}$  και  $T_{peak}$  των νανοσυνθέτων PP-OMMT και PP-OMMT-COMP, εξομαλύνονται στον πέμπτο κύκλο εκβολής λόγω της θετικής επίδρασης που έχει στις παραπάνω ιδιότητες η επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση με εκβολή.

Γενικά η μείωση των  $T_{onset}$  και  $T_{peak}$  στα δείγματα του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP, σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα του PP, οφείλεται στην παρουσία της οργανικής τροποποίησης που φέρει το μέσο ενίσχυσης ώστε να γίνει καλύτερη η συνεργασία το υδρόφιλου μοντμοριλλονίτη με το οργανικό πολυμερές. Η οργανική τροποποίηση αποτελείται από αλυσίδες μικρού σχετικά μοριακού βάρους οι οποίες αποικοδομούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με τις μακροαλυσίδες του PP, με αποτέλεσμα να μετατοπίζονται οι  $T_{onset}$  και  $T_{peak}$  των νανοσυνθέτων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.<sup>36</sup> Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί και η παρουσία του τροποποιημένου με μαλεϊκό ανυδρίτη πολυπροπυλενίου (PP-g-MA) που χρησιμοποιείται ως συμβατοποιητής στην παραγωγή των νανοσυνθέτων PP-OMMT-COMP, ο οποίος επίσης χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο μοριακό βάρος και θερμική αντοχή σε σχέση με τη μήτρα πολυπροπυλενίου.<sup>36</sup>

Η μείωση της θερμικής σταθερότητας λόγω των ανωτέρω λόγων, αντισταθμίζεται σε κάποιο βαθμό από την προστασία που προσφέρει στο πολυπροπυλένιο ο μοντμοριλλονίτης ιδιαίτερα όταν επιτυγχάνονται καλές διασπορές των πλακιδίων του στο πολυμερές όπως συμβαίνει στην περίπτωση που χρησιμοποιείται συμβατοποιητής και καθώς οι κύκλοι εκβολής αυξάνουν.

## 5.7 Εφελκυσμός

Από τα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό υπολογίσθηκαν οι τιμές της Αντοχής, της Παραμόρφωσης στην μέγιστη τάση και του Μέτρου ελαστικότητας για κάθε εξεταζόμενο δείγμα πολυπροπυλενίου. Παρακάτω γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων του εφελκυσμού για το κάθε υλικό ξεχωριστά.

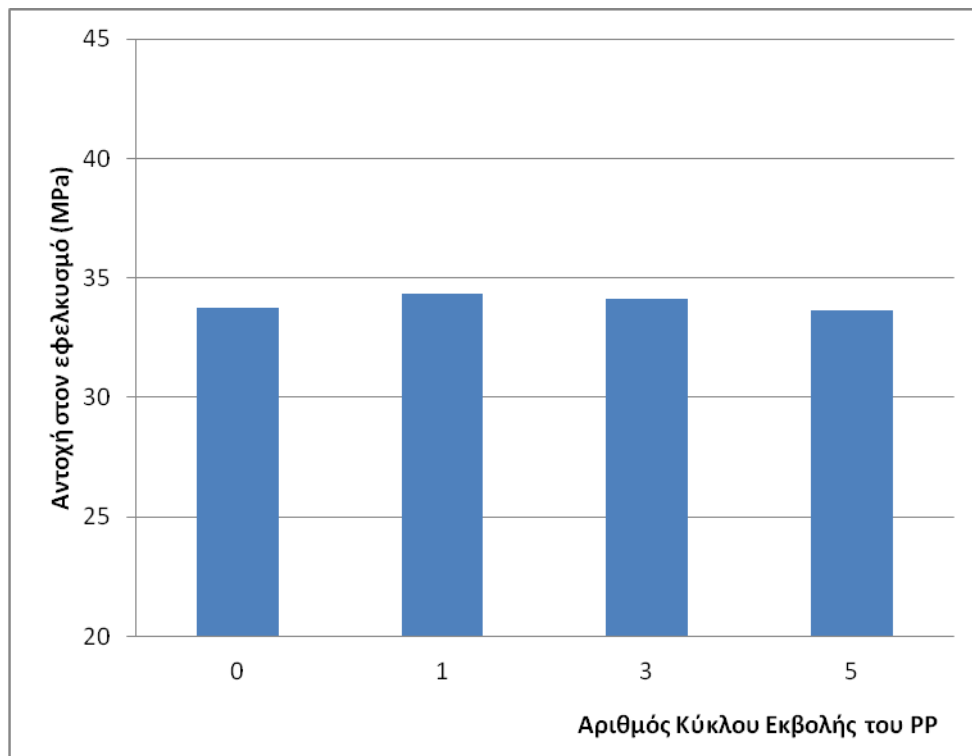
### ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ

Αρχικά παρατίθεται πίνακας με τις μετρήσεις των ιδιοτήτων που προαναφέρθηκαν για τα δοκίμια PP μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

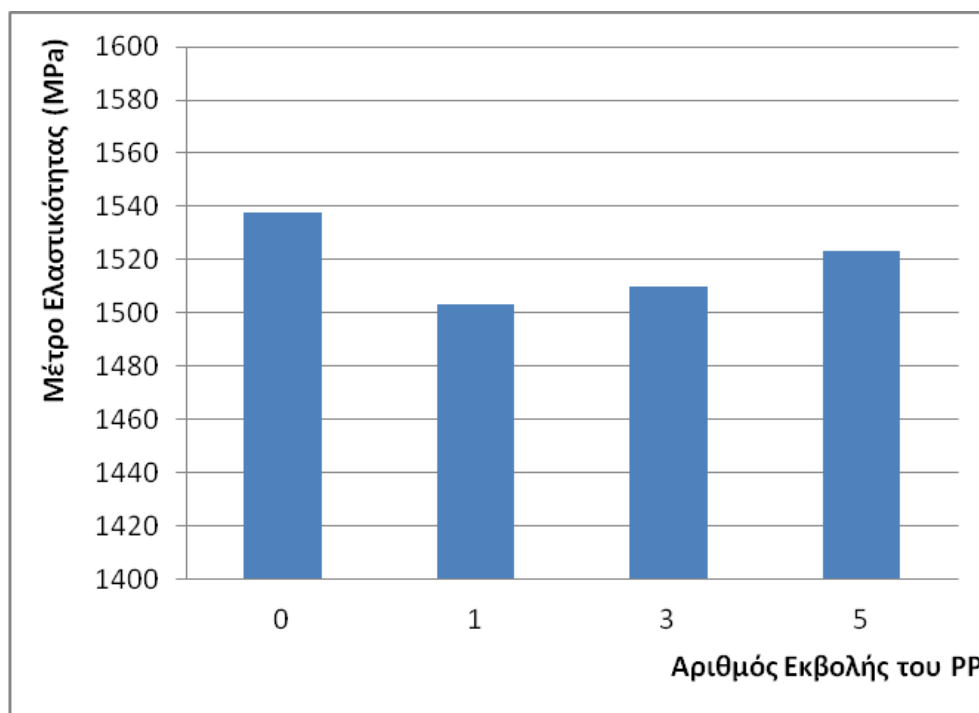
**Πίνακας 5.10:** Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμό του PP, μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ PP			
Αριθμός κύκλου εκβολής	Αντοχή (MPa)	Παραμόρφωση στη Μέγιστη Τάση (%)	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)
0	33,74 ±0,5	10,44 ±0,27	1537,92 ±130,81
1	34,32 ±0,07	10,21 ±0,11	1503,31 ±50,53
3	34,12 ±0,4	10,42 ±0,17	1509,64 ±35,94
5	33,64 ±0,23	10,36 ±0,19	1523,17 ±43,08

Στα ιστογράμματα που ακολουθούν, απεικονίζεται η μεταβολή της κάθε ιδιότητας ξεχωριστά.

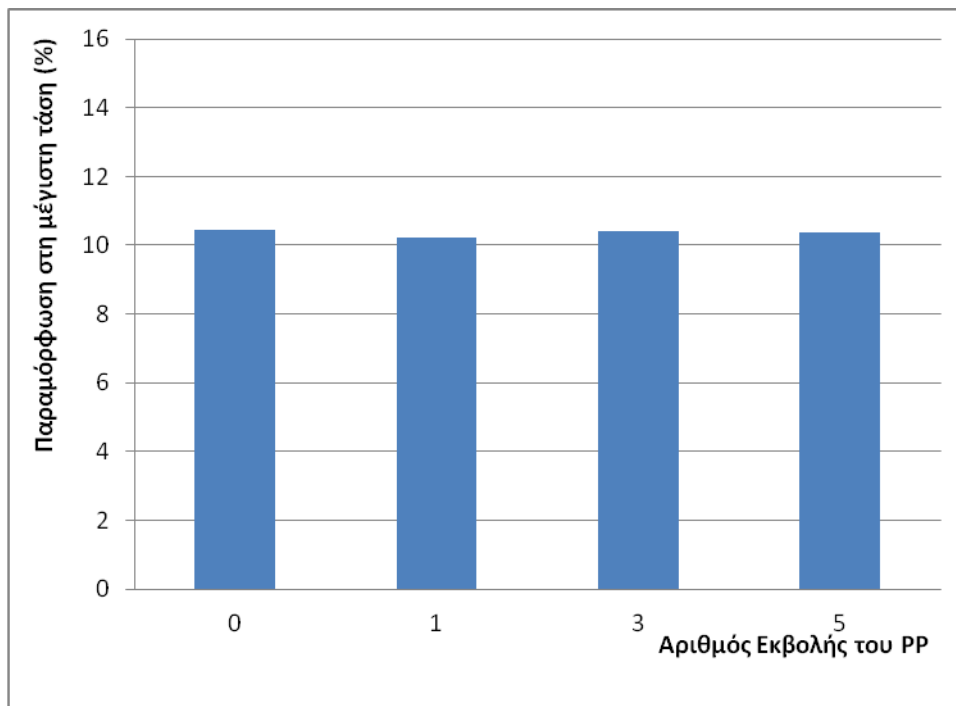


**Σχήμα 5.35:** Η αντοχή σε εφελκυσμό του παρθένου PP, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.



**Σχήμα 5.36:** Το μέτρο ελαστικότητας του παρθένου PE, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.





**Σχήμα 5.37:** Η παραμόρφωση στη θραύση του PP, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

Ως γνωστό, η αντοχή ενός υλικού σε εφελκυσμό, είναι η μέγιστη τάση που εφαρμόζεται στο υλικό κατά τη δοκιμή αυτή. Η αντοχή του PP σε εφελκυσμό δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις κατά τους επαναλαμβανόμενους κύκλους εκβολής που υποβλήθηκε. Το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει μικρή τάσης μείωσης, η οποία όμως είναι στα όρια του στατιστικού σφάλματος της μέτρησης. Τέλος, η παραμόρφωση στη μέγιστη τάση του PP δεν επηρεάζεται από τους κύκλους εκβολής που υποβλήθηκε το υλικό.

Ακολουθεί φωτογραφία δοκιμίου PP που έχει υποβληθεί σε δοκιμή εφελκυσμού, όπου παρατηρείται η δημιουργία «λαίμωσης».



**Εικόνα 5.7:** Δοκίμιο εφελκυσμού του πρώτου κύκλου εκβολής του PP, μετά την μέτρηση του. Δημιουργία «λαίμωσης».

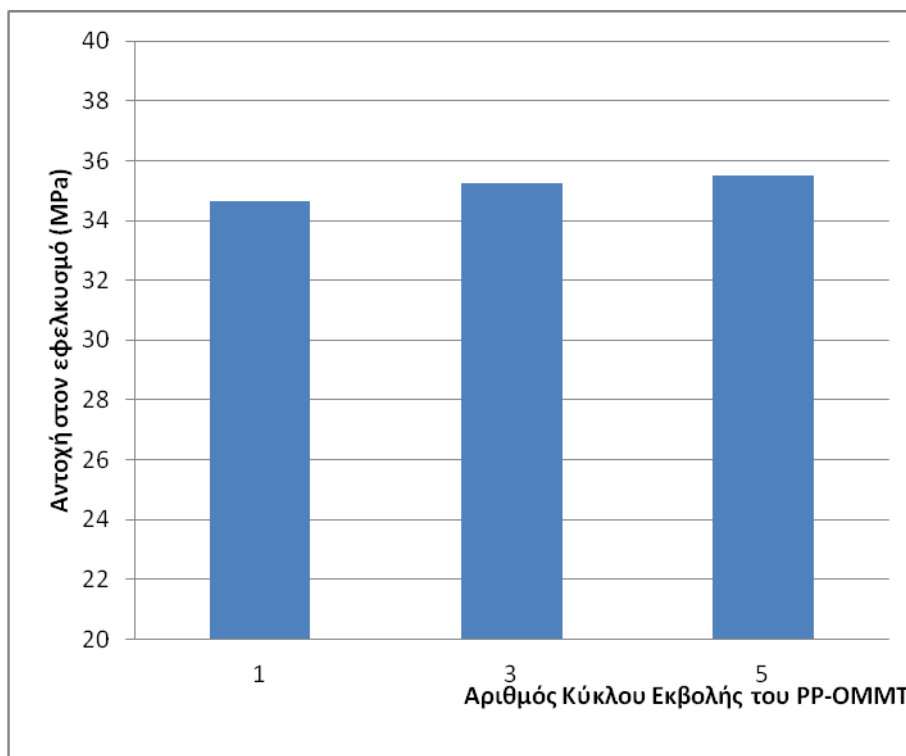
## ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

Παρατίθεται πίνακας με τις μετρήσεις των ιδιοτήτων κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό νανοσυνθέτων PP-OMMT.

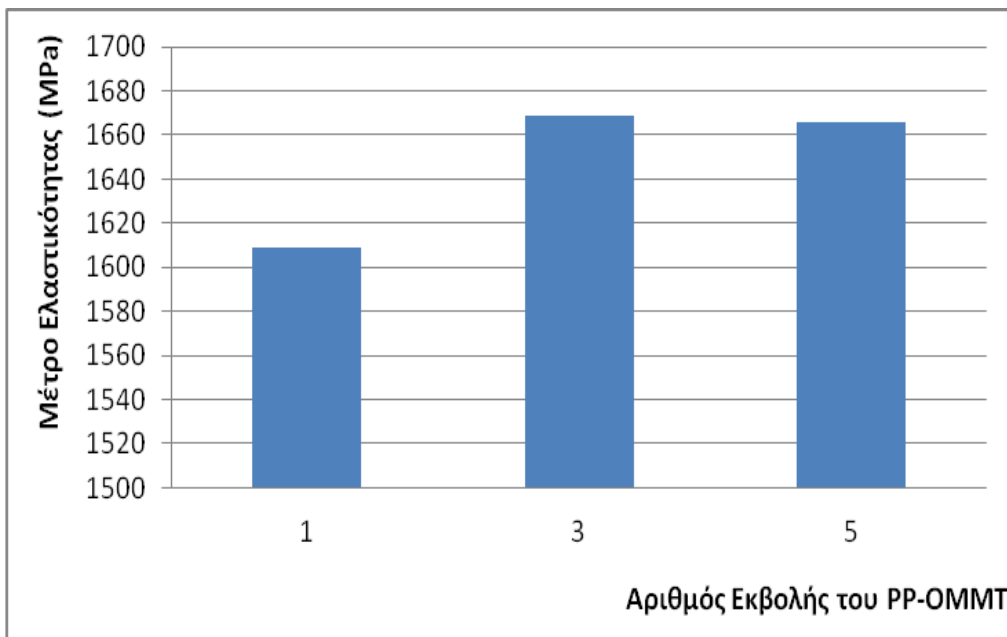
**Πίνακας 5.11:** Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμό του PP-OMMT, μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ PP-OMMT			
Αριθμός κύκλου εκβολής	Αντοχή (MPa)	Παραμόρφωση στη Μέγιστη Τάση (%)	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)
1	34,66 ±0,18	8,8 ±0,12	1608,93 ±8,89
3	35,24 ±0,29	8,79 ±0,02	1668,94 ±7,24
5	35,5 ±0,06	8,86 ±0,28	1666,17 ±36,9

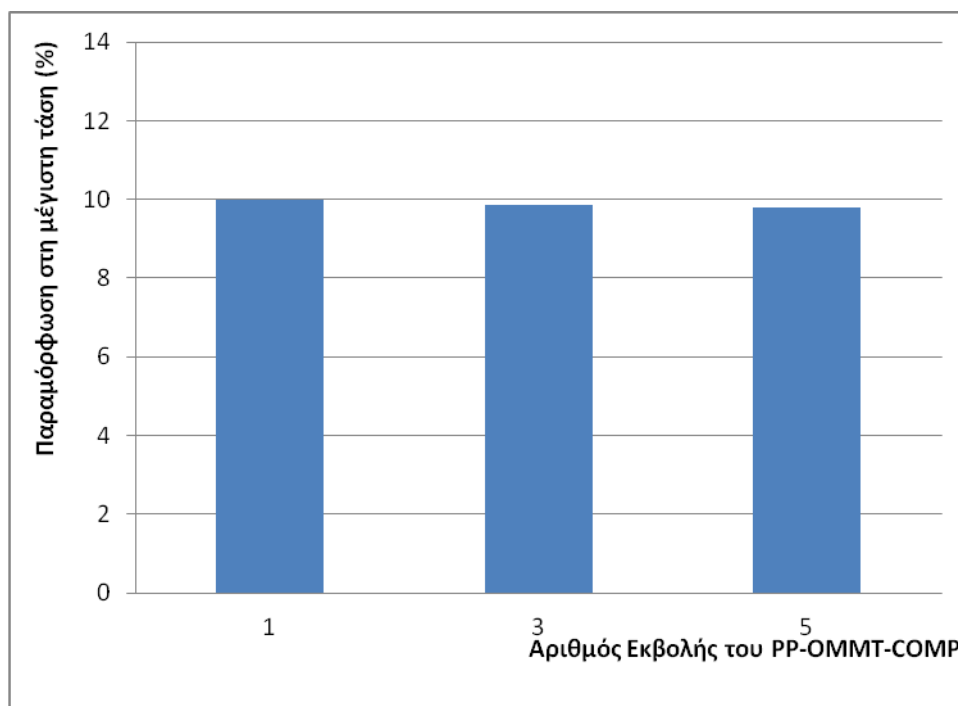
Η μεταβολή της κάθε ιδιότητας μετά από κάθε κύκλο μορφοποίησης, απεικονίζεται εν συνεχεία.



**Σχήμα 5.38:** Η αντοχή σε εφελκυσμό του PP-OMMT μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής του.



**Σχήμα 5.39:** Το μέτρο ελαστικότητας του PP-OMMT, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής του.



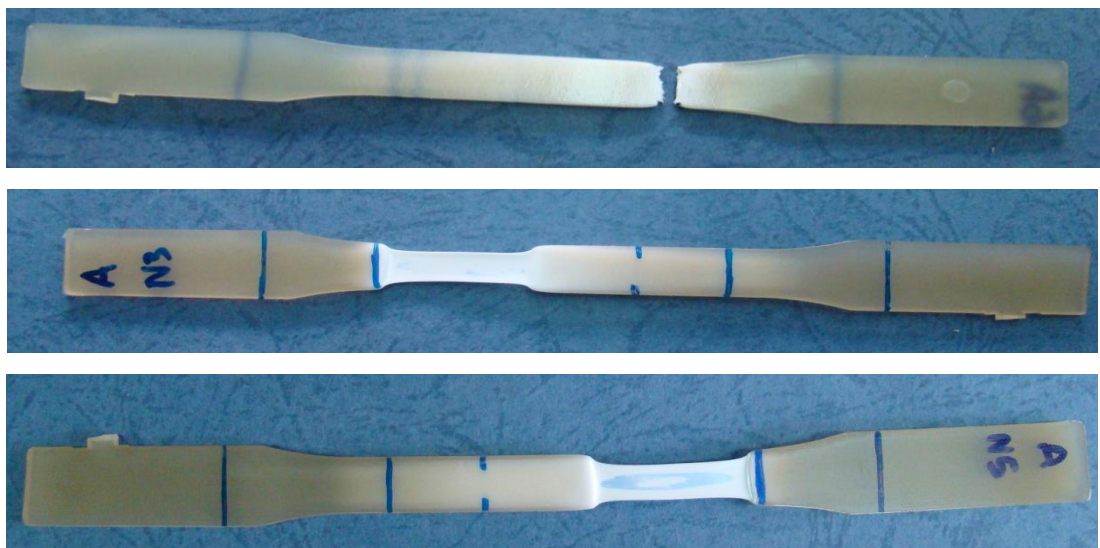
**Σχήμα 5.40:** Η παραμόρφωση στη μέγιστη τάση του PP-OMMT, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

Από τον Πίνακα και το σχήμα 5.38 παρατηρείται πως η αντοχή σε εφελκυσμό του νανουσυνθέτου PP-OMMT παρουσιάζει μικρή βελτίωση μετά την τρίτη εκβολή η οποία διατηρείται και μετά τον πέμπτο κύκλο μορφοποίησης.

Το μέτρο ελαστικότητας των εξεταζομένων δοκιμίων αυξάνεται σημαντικά μετά τον τρίτο κύκλο εκβολής και η βελτίωση αυτή παραμένει και μετά τον πέμπτο κύκλο. Η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας μετά την τρίτη εκβολή, μπορεί να συνδυασθεί με το ότι το υλικό παρουσιάζει τάση αύξησης της κρυσταλλικότητάς του μετά την τρίτη εκβολή, όπως διαπιστώθηκε και με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Επίσης θα μπορούσε να αποδοθεί στην καλύτερη διασπορά των πλακιδίων του φυλλοπυριτικού μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα, η οποία λαμβάνεται μετά από την τρίτη εκβολή γεγονός όμως που δεν επιβεβαιώθηκε με τα αποτελέσματα XRD.

Η παραμόρφωση στη μέγιστη τάση δεν παρουσιάζει αισθητή μεταβολή κατά την επαναμορφοποίηση του PP-OMMT.

Ακολουθούν φωτογραφίες των δοκιμίων εφελκυσμού του PP-OMMT.



**Εικόνα 5.8:** Δοκίμια εφελκυσμού του πρώτου, του τρίτου και του πέμπτου κύκλου εκβολής του PP-OMMT, μετά την μέτρηση. Δημιουργία «λαίμωσης».

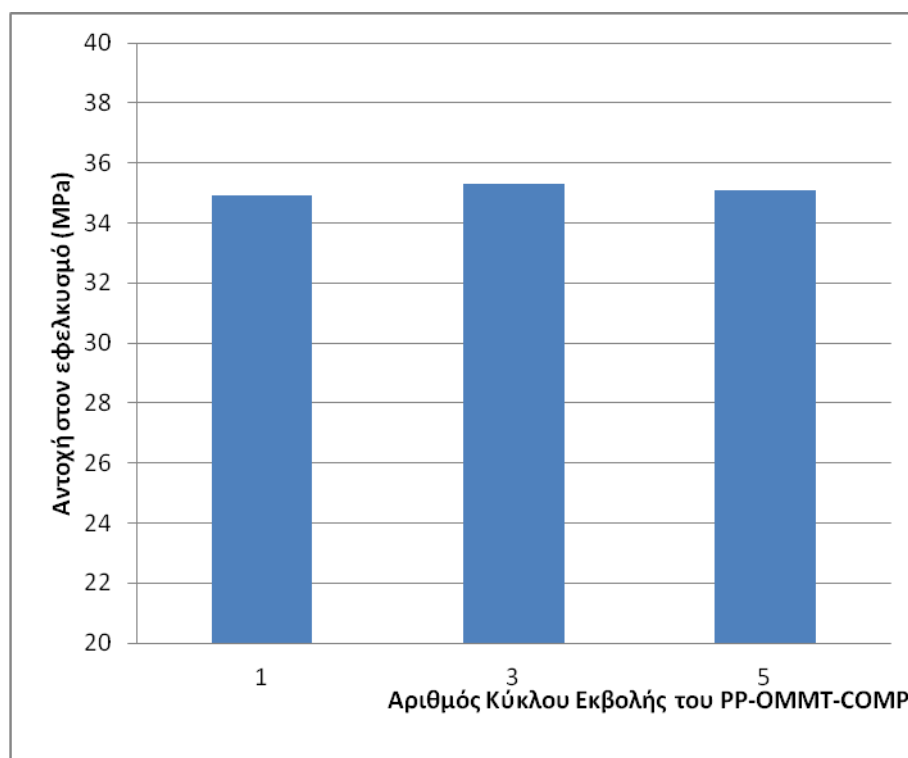
## ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΟΜΜΤ/ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ/ΣΥΜΒΑΤΟΠΟΙΗΤΗ

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής σε εφελκυσμό των δοκιμίων όλων των δειγμάτων του PP-OMMT-COMP.

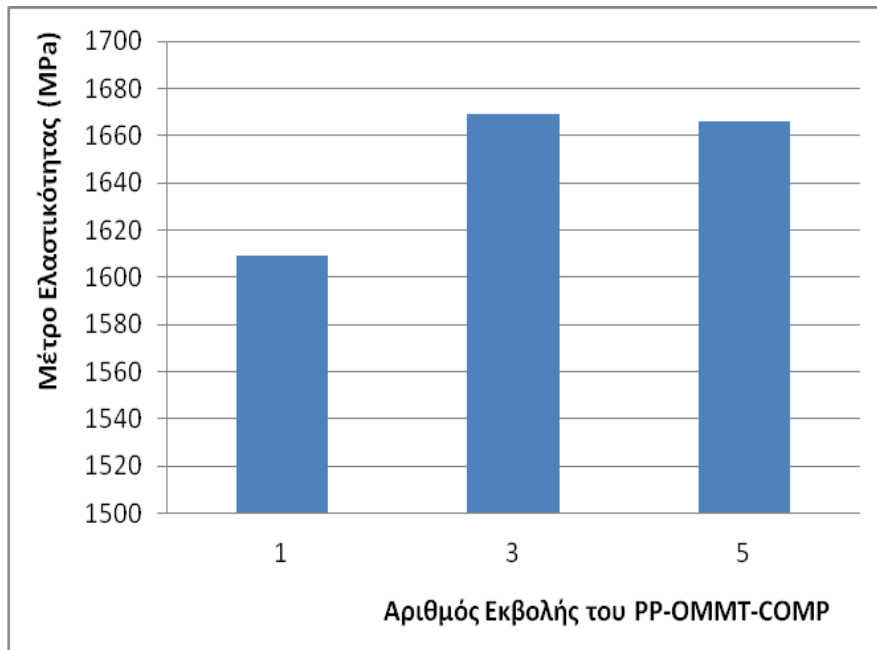
**Πίνακας 5.12:** Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμό του PP-OMMT-COMP, μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ PP-OMMT-COMP			
Αριθμός κύκλου εκβολής	Αντοχή (MPa)	Παραμόρφωση στη Μέγιστη Τάση (%)	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)
1	34,9 ±0,2	8,8 ±0,21	1596,04 ±57,38
3	35,32 ±0,17	8,79 ±0,19	1723,28 ±21
5	35,08 ±0,28	8,86 ±0,10	1647,06 ±52,96

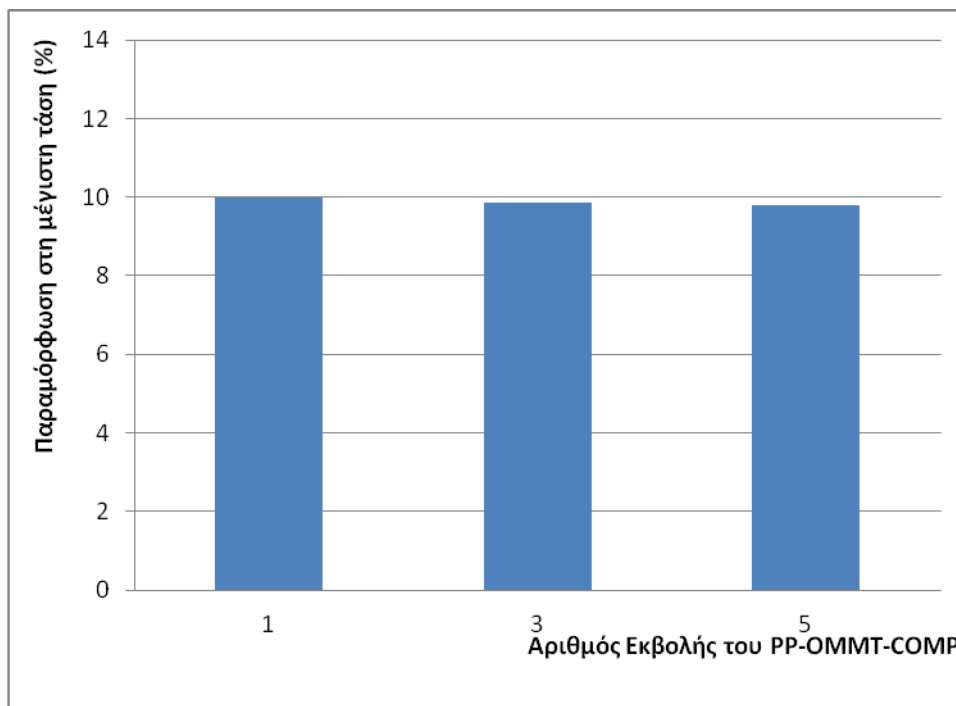
Στη συνέχεια απεικονίζεται σχηματικά, η μεταβολή της κάθε ιδιότητας μετά από κάθε κύκλο μορφοποίησης,



**Σχήμα 5.41:** Η αντοχή σε εφελκυσμό του PP-OMMT-COMP μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.



**Σχήμα 5.42:** Το μέτρο ελαστικότητας του PP-OMMT-COMP, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.



**Σχήμα 5.43:** Η παραμόρφωση στη μέγιστη τάση του PP-OMMT-COMP, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

Η αντοχή στον εφελκυσμό παρουσιάζει μικρή αύξηση μετά τον τρίτο κύκλο εκβολής του PP-OMMT-COMP και διατηρείται σταθερή και μετά τον πέμπτο κύκλο

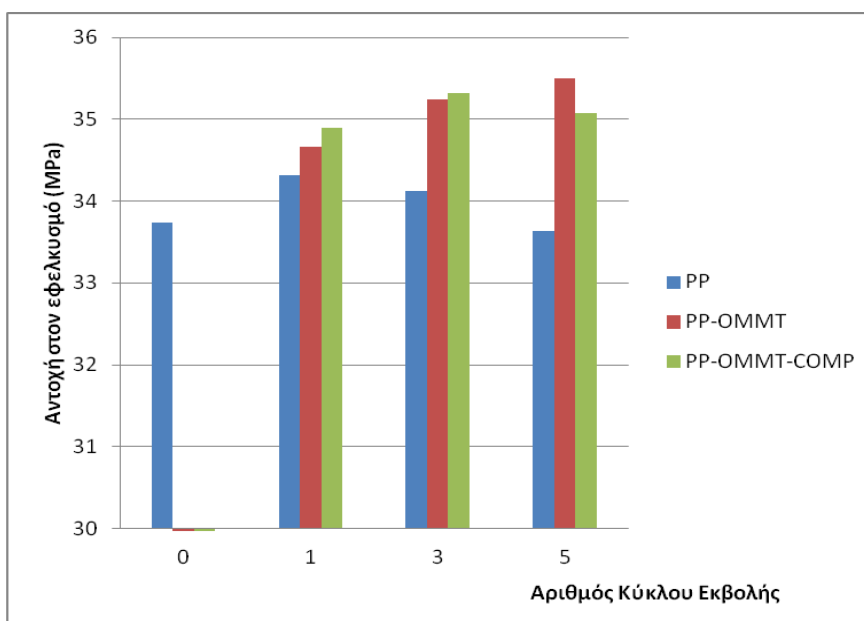
εκβολής. Το μέτρο ελαστικότητας του υλικού αυξάνεται σημαντικά μετά τον τρίτο κύκλο εκβολής, ενώ ακολουθεί μικρή μείωση μετά τον πέμπτο κύκλο μορφοποίησης. Η παραμόρφωση στη μέγιστη τάση, και στην περίπτωση αυτού του δείγματος δεν επηρεάζεται από του διαδισκικούς κύκλους εκβολής.

Ακολουθούν φωτογραφίες των δοκιμών εφελκυσμού του PP-OMMT-COMP.



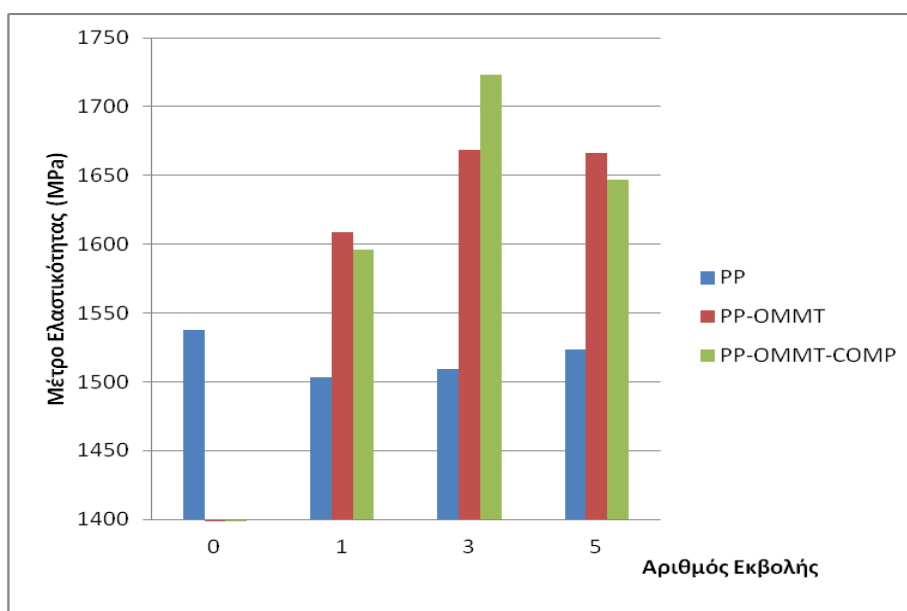
**Εικόνα 5.9:** Δοκίμια εφελκυσμού του τρίτου και του πέμπτου κύκλου εκβολής του PP-OMMT-COMP, μετά την μέτρηση. Δημιουργία «λαίμωσης».

Ακολουθούν συγκριτικά ιστογράμματα για κάθε μια από τις εξεταζόμενες ιδιότητες εφελκυσμού, για το PP, το PP-OMMT και το PP-OMMT-COMP.



**Σχήμα 5.44:** Η αντοχή σε εφελκυσμό του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

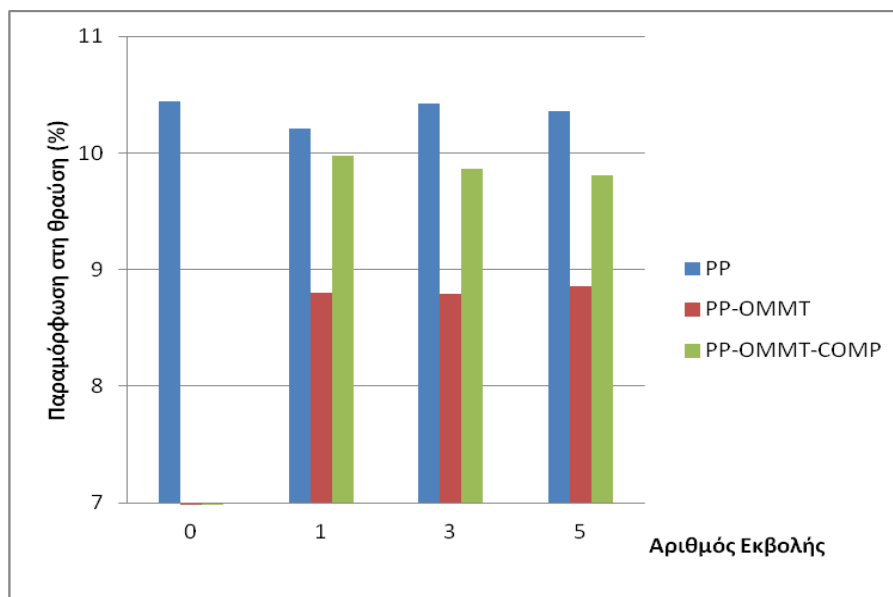
Η προσθήκη του μέσου ενίσχυσης στο PP, φαίνεται να αυξάνει την αντοχή του υλικού σε εφελκυσμό. Ακόμη μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται με την προσθήκη του συμβατοποιητή PP-g-MA στο νανοσύνθετο, γεγονός που συνδέεται με την επίτευξη βελτιωμένου εμφωλιασμού/αποφωλίδωσης της ορυκτής αργίλου με αποτέλεσμα την καλύτερη ενίσχυση του PP. Η μεγαλύτερη αντοχή όλων εμφανίζεται στα νανοσύνθετα του πέμπτου κύκλου εκβολής γεγονός που συνδέεται με την καλύτερη διασπορά που επιτυγχάνεται. Με βάση τα παραπάνω, η ενσωμάτωση του μοντμοριλλονίτη φαίνεται ότι προσφέρει προστασία στην υποβάθμιση της αντοχής του PP κατά τους 5 κύκλους εκβολής.



**Σχήμα 5.45:** Το μέτρο ελαστικότητας του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

Η προσθήκη μέσου ενίσχυσης στο PP, αυξάνει επίσης το μέτρο ελαστικότητας του υλικού. Η ιδιότητα αυτή βελτιώνεται περαιτέρω με την προσθήκη συμβατοποιητή PP-g-MA κατά την προετοιμασία του νανοσυνθέτου. Το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας όλων των δειγμάτων εμφανίζει το νανοσύνθετο PP-OMMT-COMP μετά την τρίτη εκβολή.





**Σχήμα 5.46:** Η παραμόρφωση στη μέγιστη τάση του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής τους.

Η παραμόρφωση που υφίσταται το PP στην μέγιστη τάση του, μειώνεται με την προσθήκη ενισχυτικού μέσου.

## 5.8 Κάμψη

Κατά την μέτρηση κάμψης των δοκιμίων του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP, εφασμόσθηκε σε αυτά φορτίο, μέχρι να επιτευχθεί παραμόρφωση 1,2%. Ακολουθούν τα αποτελέσματα της δοκιμής για κάθε υλικό ξεχωριστά.

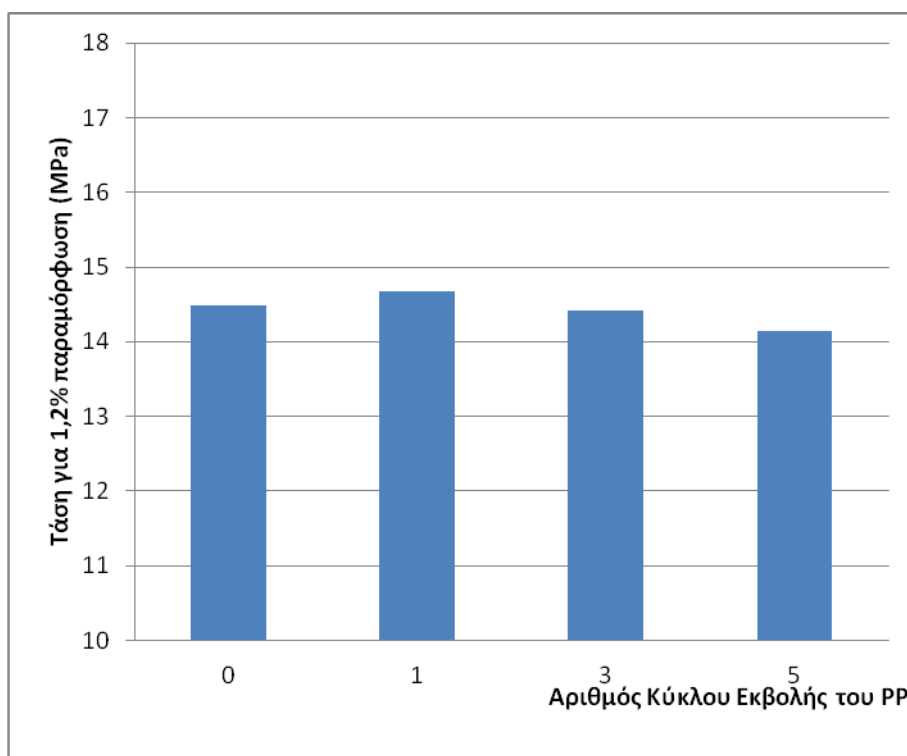
### ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ

Άρχικά δίνεται ο πίνακας με τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων κάμψης του PP, μετά από κάθε κύκλο εκβολής του.

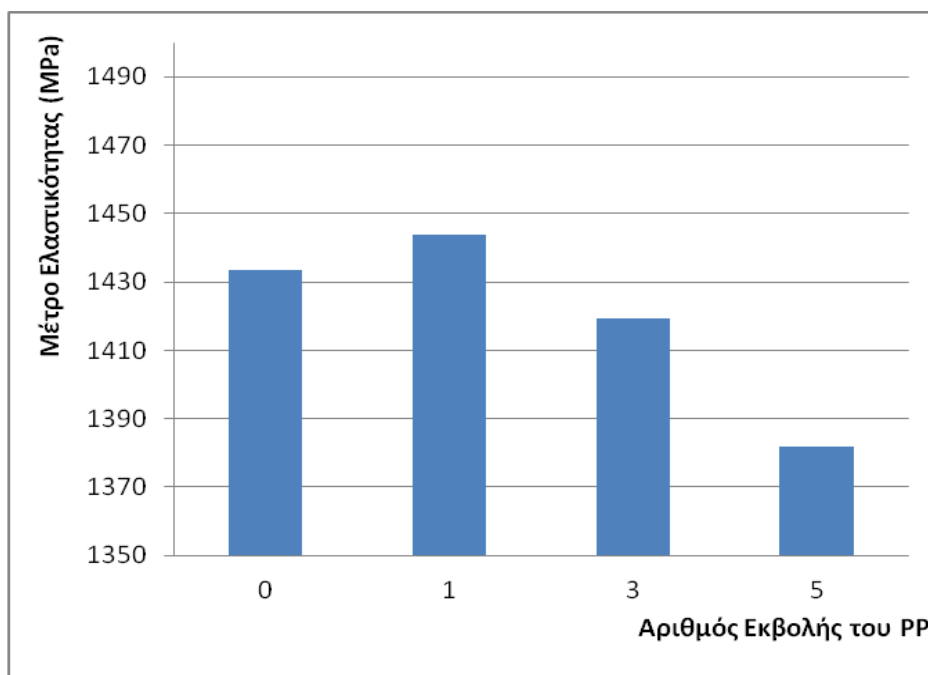
**Πίνακας 5.13:** Αποτελέσματα δοκιμής κάμψης του PP, μετά από κάθε κύκλο εκβολής του.

ΚΑΜΨΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ PP		
Αριθμός κύκλου εκβολής	Τάση για παραμόρφωση 1,2% (MPa)	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)
	14,48 ±0,15	1433,29 ±14,06
1	14,68 ±0,03	1443,74 ±20,55
3	14,42 ±0,05	1419,16 ±16,53
5	14,14 ±0,07	1381,66 ±8,80

Για την καλύτερη απεικόνιση των παραπάνω αποτελεσμάτων, κατασκευάστηκαν ιστογράμματα για την μεταβολή της κάθε ιδιότητας μετά από κάθε κύκλο μορφοποίησης του PP.



**Σχήμα 5.47:** Η τάση που αντιστοιχεί σε παραμόρφωση 1,2% των δοκιμών του παρθένου PP, του πρώτου, τρίτου και πέμπτου κύκλου εκβολής.



**Σχήμα 5.48:** Το μέτρο ελαστικότητας του παρθένου PP, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

Από το Σχήμα γίνεται φανερό πως η τάση που εφαρμόζεται στο παρθένο PP, όταν αυτό παραμορφώνεται κατά 1,2%, δεν επηρεάζεται σημαντικά από τους κύκλους εκβολής. Μπορεί να αναφερθεί μικρή τάση για μείωση, όσο αυξάνουν οι κύκλοι μορφοποίησης.

Το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη του PP δεν επηρεάζεται μετά την πρώτη εκβολή, όμως μειώνεται μετά την τρίτη και ακόμη περισσότερο μετά την πέμπτη εκβολή.

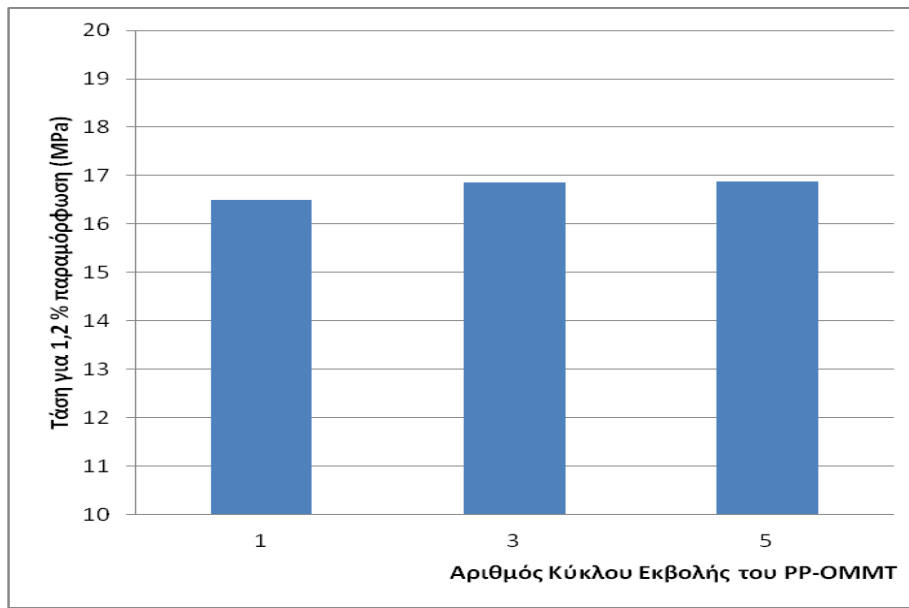
### **ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ**

Ακολούθως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμή σε κάμψη του PP-OMMT μετά από κάθε εκβολή.

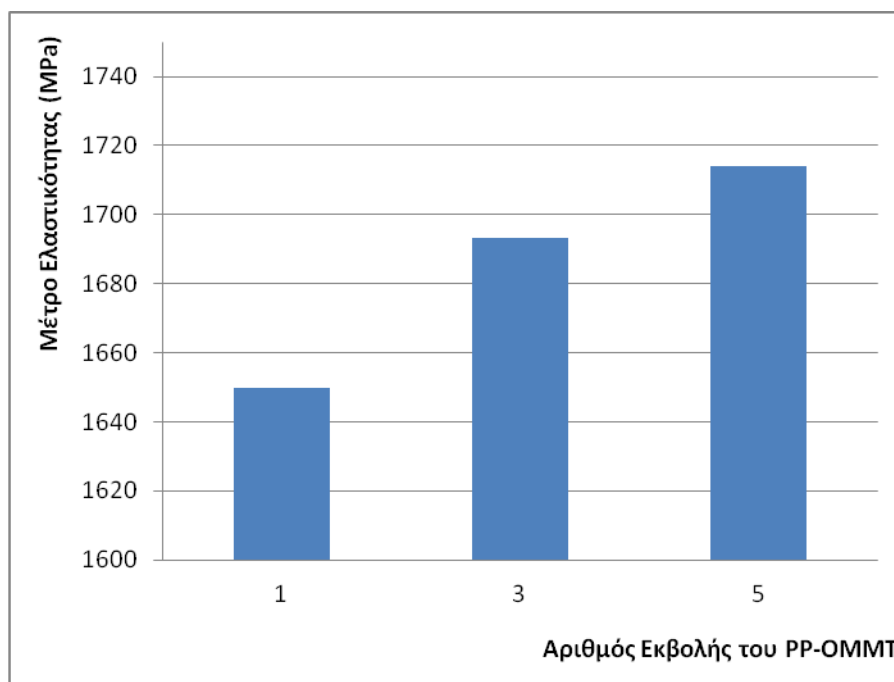
**Πίνακας 5.14:** Αποτελέσματα δοκιμής κάμψης του PP-OMMT, μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

ΚΑΜΨΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ PP-OMMT		
Αριθμός κύκλου εκβολής	Τάση για παραμόρφωση 1,2% (MPa)	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)
1	16,49 ±0,07	1649,94 ±8,98
3	16,85 ±0,16	1693,19 ±19,58
5	16,87 ±0,06	1713,94 ±7,49

Ακολουθούν τα ιστογράμματα με τις εξεταζόμενες ιδιότητες κατά τη δοκιμή κάμψης του νανοσυνθέτου PP-OMMT.



**Σχήμα 5.49:** Η αντοχή στην κάμψη του PP-OMMT, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.



**Σχήμα 5.50:** Το μέτρο ελαστικότητας του PP-OMMT, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

Η τάση που λαμβάνουν τα νανοσύνθετα PP-OMMT, όταν αυτά παραμορφώνονται κατά 1,2%, δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από τους

επαναλαμβανόμενους κύκλους εκβολής. Μπορεί να αναφερθεί μια μικρή αυξητική τάση με την επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση.

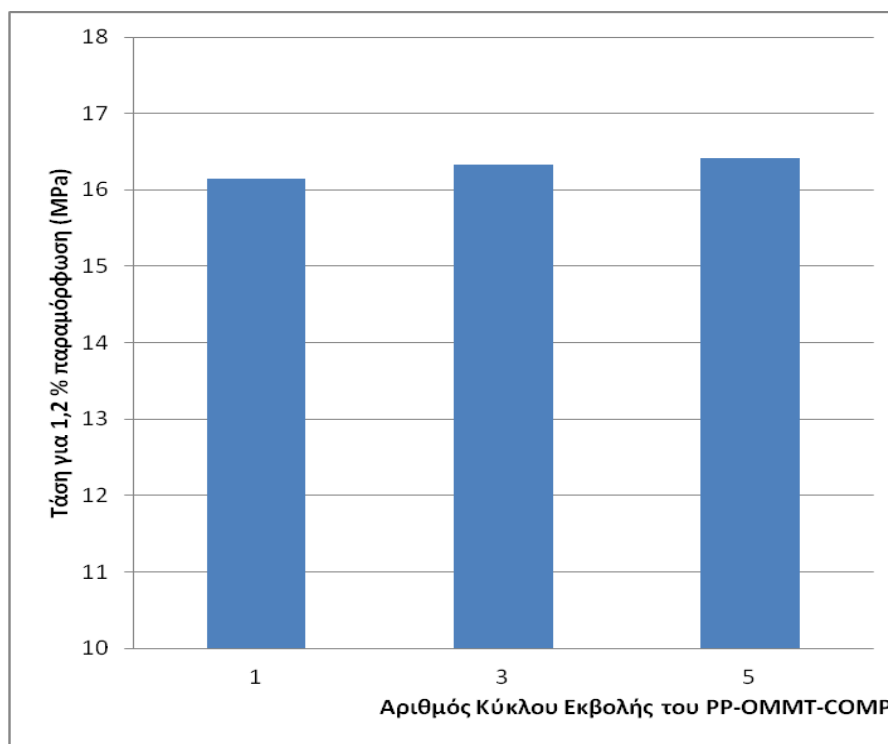
Το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη του νανοσυνθέτου PP-OMMT, παρουσιάζει βελτίωση με την επανεκβολή του.

#### ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ/ΟΜΜΤ/ΣΥΜΒΑΤΟΠΟΙΗΤΗ

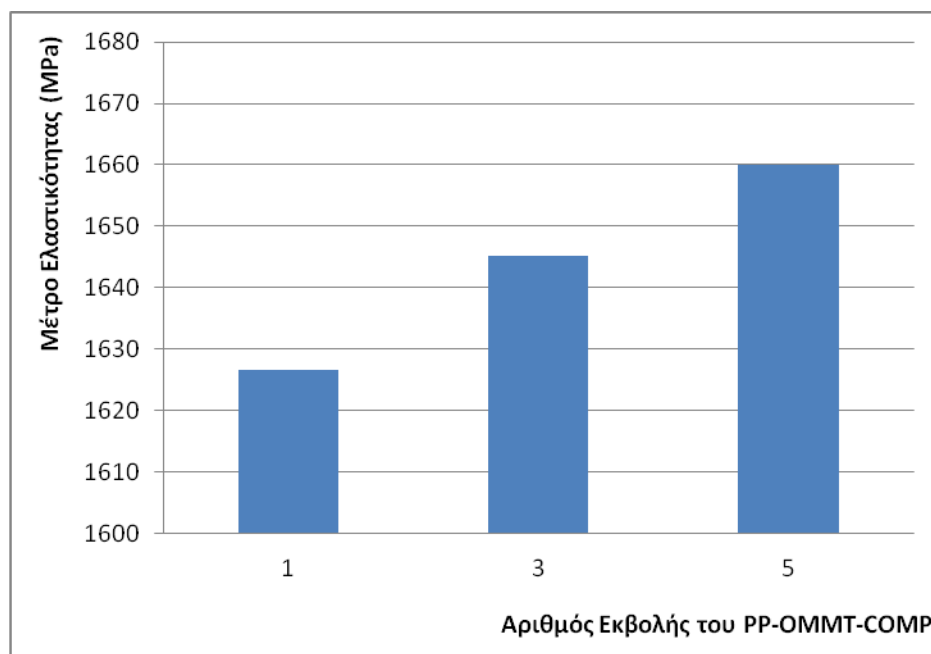
Στον Πίνακα παρατίθενται οι τιμές των εξεταζομένων ιδιοτήτων κατά τη δοκιμή κάμψης του PP-OMMT-COMP μετά από κάθε εκβολή του και κατασκευάζονται τα αντίστοιχα ιστογράμματα.

**Πίνακας 5.15:** Αποτελέσματα δοκιμής κάμψης του PP-OMMT-COMP, μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

ΚΑΜΨΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ PP-OMMT-COMP		
Αριθμός κύκλου εκβολής	Τάση για παραμόρφωση 1,2% (MPa)	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)
1	16,15 ±0,36	1626,56 ±38,43
3	16,33 ±0,13	1645,24 ±21,59
5	16,41 ±0,06	1659,91 ±8,15



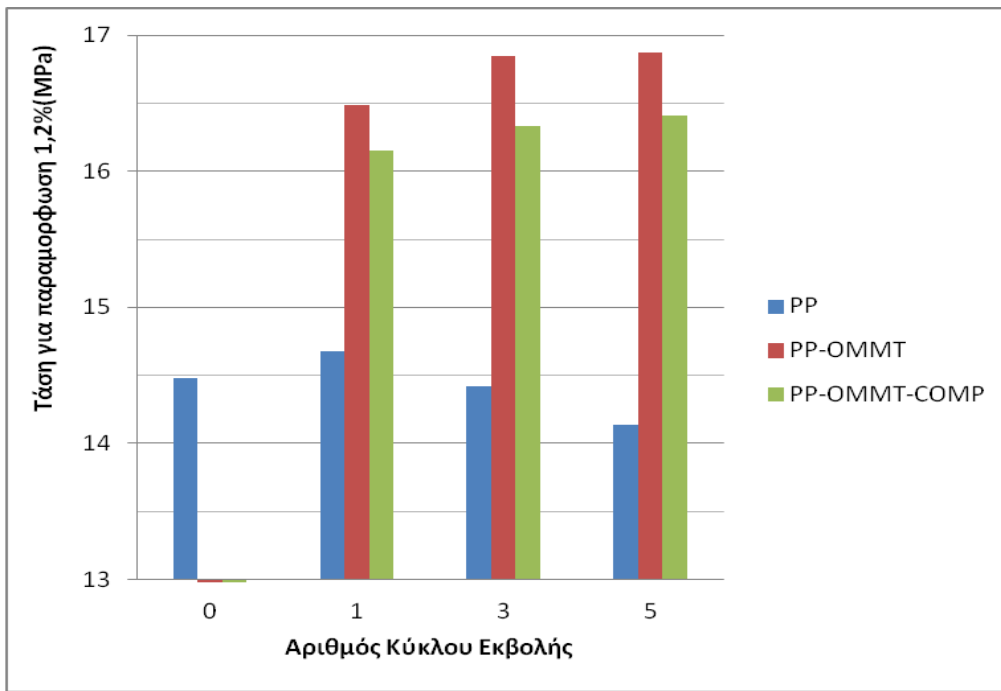
**Σχήμα 5.51:** Η αντοχή στην κάμψη του PP-OMMT-COMP, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.



**Σχήμα 5.51:** Το μέτρο ελαστικότητας του PP-OMMT-COMP, μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

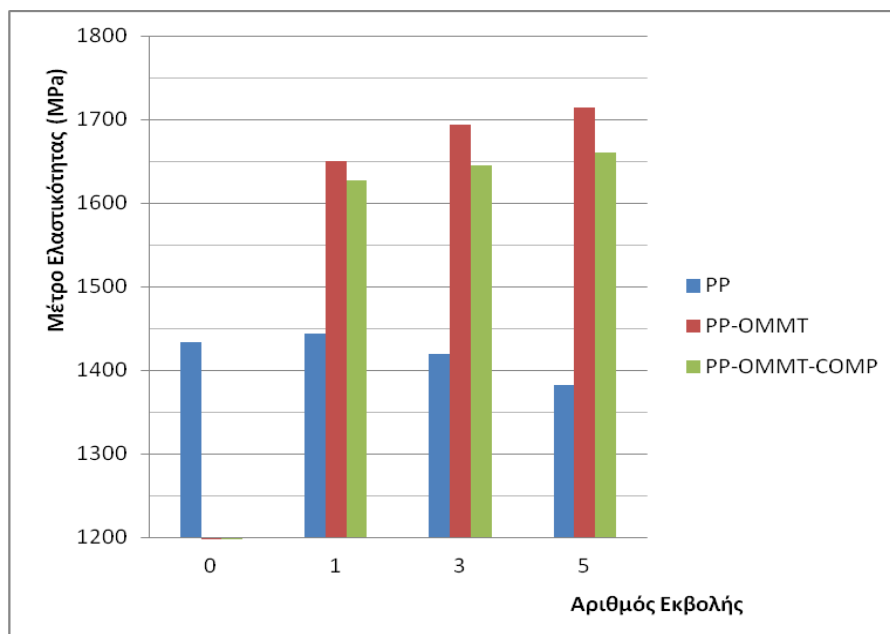
Η τάση κατά την παραμόρφωση σε κάμψη κατά 1,2% των νανοσυνθέτων PP-OMMT-COMP δεν επηρεάζεται σημαντικά κατά την επαναμορφοποίησή του με εκβολή. Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει αυξητική τάση με την επανεκβολή.

Κατασκευάστηκαν επιπρόσθετα συγκριτικά διαγράμματα, της μεταβολής των ιδιοτήτων κάμψης όλων των εξεταζομένων υλικών, για κάθε κύκλο εκβολής.



**Σχήμα 5.52:** Η αντοχή στην κάμψη του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

Η προσθήκη του μοντοριλλονίτη στο PP, αυξάνει την αντοχή του υλικού στην κάμψη. Στην περίπτωση αυτή η χρήση του συμβατοποιητή PP-g-MA δεν επιφέρει περαιτέρω βελτίωση στην ιδιότητα αυτή.



**Σχήμα 5.53:** Το μέτρο ελαστικότητας του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

Ανάλογα είναι τα συμπεράσματα και για τη μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας σε κάμψη.

Συνοψίζοντας τα νανοσύνθετα PP-OMMT, έχουν βελτιωμένες ιδιότητες κατά τη δοκιμή σε κάμψη τριών σημείων ενώ η χρήση συμβατοποιητή δεν επιφέρει περαιτέρω βελτίωση. Οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι εκβολής δεν επηρεάζουν αισθητά την τιμή της τάσης για παραμόρφωση 1,2%, ενώ το μέτρο ελαστικότητας, μειώνεται για το PP ενώ αύξηση παρατηρήθηκε στα νανοσύνθετα με την επανεκβολή τους.

## 5.9 Κρούση

Τελευταία μηχανική ιδιότητα που μελετάται για τα δοκίμια του PP και των νανοσυνθέτων του (PP-OMMT, PP-OMMT-COMP), είναι η αντοχή στην κρούση. Όσο μεγαλύτερη ενέργεια απορροφούν τα δοκίμια κατά την κρούση, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντοχή τους σε αυτή και κατ'έπекταση η δυσθραυστότητα τους.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων κρούσης του PP, PP-OMMT και PP-OMMT-COMP φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί και εν συνεχεία απεικονίζονται στο συγκριτικό ιστόγραμμα.

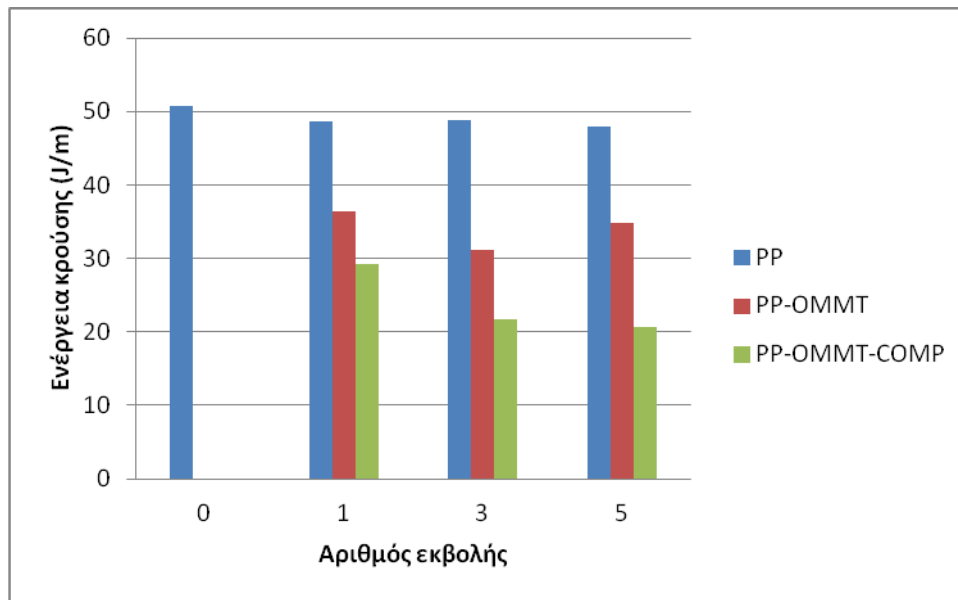
**Πίνακας 5.16:** Ενέργεια κρούσης του παρθένου PP, των νανοσυνθέτων PP-OMMT και PP-OMMT-COMP, μετά από κάθε κύκλο εκβολής.

Ενέργεια κρούσης (J/m)			
Αριθμός κύκλου εκβολής	ΔΟΚΙΜΙΑ PP	ΔΟΚΙΜΙΑ PP-OMMT	ΔΟΚΙΜΙΑ PP-OMMT-COMP
0	50,67 ±5,5	-	-
1	48,6 ±2,67	36,38 ±4,51	29,31 ±2,87
3	48,85 ±4,28	31,16 ±0,35	21,74 ±1,34
5	47,98 ±2,68	34,83 ±5,13	20,74 ±0,53

Η επαναμορφοποίηση του PP με εκβολή μειώνει τη δυσθραυστότητα του υλικού. Μείωση της αντοχής στην κρούση πραγματοποιείται με την επανεκβολή και στα εξεταζόμενα νανοσύνθετα.

Ακολουθεί συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής της ενέργειας κρούσης του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP μετά από κάθε κύκλο εκβολής.





**Σχήμα 5.54:** Η ενέργεια κρούσης του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP μετά από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής.

Το παρθένο PP φαίνεται να είναι αρκετά πιο δύσθραυστο (μεγάλη ενέργεια κρούσης) σε σχέση με τα νανοσύνθετα που παρασκευάστηκαν από αυτό. Είναι φανερό πως η προσθήκη των νανοσωματιδίων μοντμοριλλονίτη στο PP και η παραγωγή να αντίστοιχων νανοδομών, οδηγεί σε πιο συμπαγείς δομές με αποτέλεσμα να γίνεται πιο εύκολα η διάδοση της αστοχίας, κατά τη δοκιμή του υλικού στην κρούση.

Επιπλέον η προσθήκη του συμβατοποιητή PP-g-MA, παρά το γεγονός ότι βελτιώνει την ποιότητα της νανοδομής του συστήματος PP-OMMT όπως διαπιστώθηκε με τις μετρήσεις XRD, μειώνει την αντοχή σε κρούση των αντίστοιχων νανοδομών.













Η συμπεριφορά αυτή, εκτός από τον τύπο της νανοδομής, μπορεί να αποδοθεί και στην επίδραση που έχει με βάση τον κανόνα των μιγμάτων στην ιδιότητα η αντοχή του ίδιου του συμβατοποιητή που συμμετέχει στο μίγμα.

Επίσης παρατηρείται ότι για όλα τα δοκίμια του PP, και ιδιαίτερα για τα νανοσύνθετα, η επανεκβολή επιφέρει μείωση της αντοχής τους σε κρούση.

## 5.10 Χρωματομετρία

Τελευταία μέτρηση που έγινε στα υλικά του PP, είναι η μέτρηση του χρώματός τους. Κατά την πειραματική διαδικασία, μετά από κάθε κύκλο εκβολής του PP, του PP-OMMT, και του PP-OMMT-COMP παρατηρήθηκε διαφορά στο χρώμα των δειγμάτων, σε σχέση με το χρώμα του παρθένου PP. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε κίτρινη απόχρωση στα δείγματα των νανοσυνθέτων η οποία γινόταν πιο έντονη με την αύξηση των κύκλων εκβολής. Επίσης ήταν πιο έντονη στα νανοςύνθετα που χρησιμοποιήθηκε συμβατοποιητής. Η διαφορά χρώματος μετρήθηκε σε δοκίμια του κάθε υλικού που μορφοποιήθηκαν με έγχυση. Ακολουθούν φωτογραφίες των δοκιμίων εφελκυσμού των δειγμάτων (κύκλοι εκβολής) του κάθε υλικού, συγκεντρωμένες σε πίνακα, με σκοπό την καλύτερη απόδοση της χρωματικής τους διαφοράς από το παρθένο PP.

**Πίνακας 5.17:** Φωτογραφίες δοκιμών του παρθένου PP, και δοκιμών που προήλθαν από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής των PP, PP-OMMT, PP-OMMT-COMP.

PP αναφοράς	1 <sup>ος</sup> Κύκλος Εκβολής PP	1 <sup>ος</sup> Κύκλος Εκβολής PP-OMMT	1 <sup>ος</sup> Κύκλος Εκβολής PP-OMMT-COMP
			
PP αναφοράς	3 <sup>ος</sup> Κύκλος Εκβολής PP	3 <sup>ος</sup> Κύκλος Εκβολής PP-OMMT	3 <sup>ος</sup> Κύκλος Εκβολής PP-OMMT-COMP
			
PP αναφοράς	5 <sup>ος</sup> Κύκλος Εκβολής PP	5 <sup>ος</sup> Κύκλος Εκβολής PP-OMMT	5 <sup>ος</sup> Κύκλος Εκβολής PP-OMMT-COMP
			

Έπειτα από μέτρηση του χρώματος των δοκιμών εφελκυσμού του PP και των νανοσυνθέτων του, προέκυψαν οι τιμές των δεικτών L, a και b της κλίμακας CIELAB. Αφαιρώντας από τις τιμές των δεικτών του κάθε δοκιμίου, τις αντίστοιχες τιμές αναφοράς  $L^0$ ,  $a^0$ ,  $b^0$  και  $\Delta E^0$  του παρθένου PP, προέκυψαν οι τιμές της διαφοράς δείκτη φωτεινότητας ( $\Delta L$ ), της διαφοράς απόχρωσης ( $\Delta a$ ), της διαφοράς χρωματισμού ( $\Delta b$ ) και της διαφοράς συνολικού χρώματος ( $\Delta E$ ), για τον πρώτο, τον τρίτο και τον

πέμπτο κύκλο εκβολής του κάθε υλικού. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 5.18:** Αποτελέσματα χρωματομετρίας για το παρθένο PP.

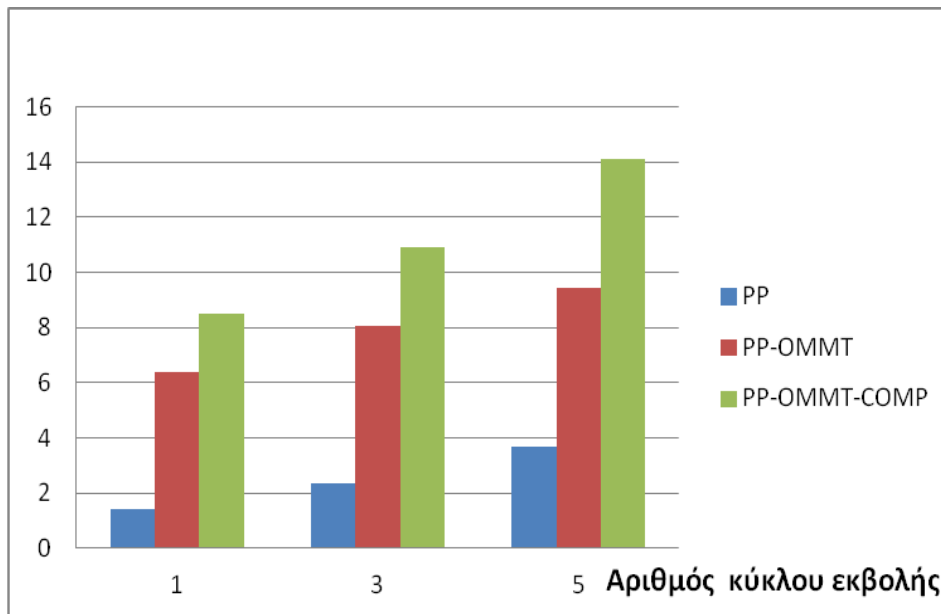
Παρθένο PP	L°	a°	b°	ΔΕ°
	-52,78	1,36	2,85	52,88

**Πίνακας 5.18:** Αποτελέσματα χρωματομετρίας δοκιμών από τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο κύκλο εκβολής του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP.

ΧΡΩΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ												
Αριθμός Εκβολής	PP				PP-OMMT				PP-OMMT-COMP			
	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔL	Δa	Δb	ΔE
1	-1,37	0,224	1,237	1,417	-5,53	0,315	7,47	6,37	-7,85	1,21	6,05	8,48
3	-2,25	0,97	1,46	2,37	-7,21	0,94	7,47	8,04	-10,34	3,43	4,85	10,92
5	-3,35	0,37	3,5	3,68	-8,51	1,11	8,07	9,45	-13,46	4,56	4,86	14,09

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 5.18 προκύπτει πως η επαναμορφοποίηση με εκβολή μειώνει την φωτινότητα των υλικών, τους προσδίδει μια πιο κόκκινη απόχρωση, περισσότερο κίτρινο χρώμα για το PP και το PP-OMMT και πιο μπλέ χρώμα για το PP-OMMT-COMP. Σε γενικές γραμμές η διαφορά του συνολικού χρώματος (ΔE) των υλικών από το χρώμα του παρθένου PP, μεγαλώνει με την επανεκβολή τους.

Ακολουθεί συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής του συνολικού χρώματος ΔE των δοκιμών σε σχέση με το παρθένο PP, για κάθε εξεταζόμενο υλικό κατά τις διαδοχικές εκβολές.



**Σχήμα 5.55:** Διάγραμμα διαφοράς συνολικού χρώματος ( $\Delta E$ ) σε συνάρτηση με τον κύκλο εκβολής του PP, του PP-OMMT και του PP-OMMT-COMP, από το παρθένο PP.

Η αλλαγή του χρώματος με την επαναμορφοποίηση, αποδίδεται σε προϊόντα οξειδωσης (αλδεΐδες, κετόνες) του πολυπροπυλενίου λόγω της θερμικής και μηχανικής καταπόνησης που υφίσταται στο δικόχλιο σύστημα εκβολής. Επίσης η δημιουργία συζυγών διενίων προσδίδει χαρακτηριστική υποκίτρινη-καφέ απόχρωση.

Η αλλαγή στο χρώμα γίνεται ακόμη πιο έντονη, με την προσθήκη ενισχυτικού μέσου Cloisite 25A στο PP και ακόμα εντονότερη με την προσθήκη συμβατοποιητή (PP-g-MA) στο νανοσύνθετο του πολυπροπυλενίου. Η παρουσία της οργανικής τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη μπορεί να είναι υπεύθυνη κατά ένα μέρος για την έναρξη της αποικοδόμησης και τη δημιουργία προϊόντων οξειδωσης. Άλλωστε και κατά τη δοκιμή της θερμοσταθμικής ανάλυσης τα νανοσύνθετα του PP-OMMT έδειξαν χαμηλότερες θερμοκρασίες θερμικής αποδόμησης. Τέλος, η εντονότερη μεταβολή του χρώματος στην περίπτωση των νανοσυνθέτων που έχουν συμβατοποιητή, αποδίδεται στην ευκολότερη αποικοδόμηση του μικρότερου μοριακού βάρους φορέα PP του προσθέτου γεγονός που συνδέεται με τη μεγάλη τιμή του MFR. Επίσης πρέπει να ληφθεί υπόψη και η ευαισθησία που προσδίδει στο υλικό η παρουσία των διπλών δεσμών του μαλεϊκού ανυδρίτη.

## 5.11 Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης του PP και των νανοσυνθέτων του.

**Πίνακας 5.19:** Αποτελέσματα μετρήσεων ΑΘΔ του PP και των νανοσυνθέτων του

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΑΡΙΘΜΟΣ	Α.Θ.Δ.(cal/g)
120123C44592W	PP25AC	10646
120123C44593W	PP25A	10709
120123C44594W	PP	10058

PP: πολυπροπυλένιο, 1<sup>ος</sup> κύκλος ανακύκλωσης

PP25A: πολυπροπυλένιο+Cloisite 25A, 1<sup>ος</sup> κύκλος ανακύκλωσης

PP25AC: πολυπροπυλένιο+Cloisite 25A+compatibiliser, 1<sup>ος</sup> κύκλος ανακύκλωσης

Από τις συγκεκριμένες μετρήσεις εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τη δυνατότητα της άμεσης καύσης των υλικών. Η άμεση καύση αποτελεί μια ακόμη δυνατότητα ανακύκλωσης των υλικών, για τον λόγο αυτό εξετάζεται το κατά πόσο είναι συμφέρουσα. Συνήθως, επιλέγεται μόνο εάν δε μπορεί να εφαρμοστεί κάποια άλλη μέθοδος, ώστε να υπάρξει έστω και μερική αξιοποίηση των πολυμερικών υλικών. Εκτός από το ποσό θερμότητας που αποδίδει κάθε δείγμα, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλοι παράγοντες για να επιλεγθεί το πιο συμφέρον υλικό προς καύση. Θα πρέπει για παράδειγμα να εξεταστούν τα προϊόντα που λαμβάνονται από την καύση του κάθε υλικού όπως η τέφρα, το νερό σε υγρή κατάσταση, το CO<sub>2</sub>, το SO<sub>2</sub> και το N<sub>2</sub>, καθώς ορισμένα από αυτά είναι ρυπαντές του περιβάλλοντος. Η επιτρεπόμενη ποσότητα εκπομπής ρύπων από την καύση των υλικών ορίζεται αυτηρά από τη νομοθεσία, μέσω συγκεκριμένων συντελεστών.

## **Κεφάλαιο 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ, ΤΟΥ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΤΟΥ**

Το πρώτο υλικό που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, είναι το συμπολυμερές πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας, που χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή φιλμ συσκευασίας και στην επικάλυψη πολυστρωματικών φιλμ. Το παρθένο πολυαιθυλένιο υποβλήθηκε σε πέντε επαναλαμβανόμενους κύκλους μορφοποίησης σε ομόστροφο δικόχλιο σύστημα εκβολής και μελετήθηκε η επίδραση του κάθε κύκλου στις ρεολογικές, μορφολογικές, θερμικές και μηχανικές του ιδιότητες. Σκοπός της μελέτης είναι η διερεύνηση των μεταβολών στη δομή και στις ιδιότητες που υφίσταται το PE κατά την επαναμορφοποίησή του. Με αυτό τον τρόπο διαπιστώνεται εάν και σε ποιές εφαρμογές είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίηση απορριμμάτων PE, με αποτέλεσμα τη μείωση των απαιτούμενων πρώτων υλών, της απαιτούμενης ενέργειας και των ρύπων στη βιομηχανία των πλαστικών.

Από τα αποτελέσματα των τιμών της ροπής στρέψης και των πιέσεων σε συνάρτηση με το χρόνο εκβολής, παρατηρήθηκε ότι οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι εκβολής δεν επηρεάζουν την επεξεργασιμότητα του PE. Οι μικρές μεταβολές που έλαβαν χώρα αποδίδονται στην διαφορετική ταχύτητα τροφοδοσίας για κάθε κύκλο εκβολής.

Από τη μελέτη του ρυθμού ροής τήγματος, διαπιστώθηκε πως το MFR του παρθένου PE δεν μεταβάλλεται με την επανεκβολή του. Επομένως το PE είναι ένα υλικό που διατηρεί αμετάβλητες τις ρεολογικές του ιδιότητες με την επαναμορφοποίησή του με εκβολή.

Η χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, έδειξε πως οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης του PE δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα κατά τους πέντε κύκλους εκβολής. Η ενθαλπία τήξης και κρυστάλλωσης παρουσιάζουν αυξητική πορεία μέχρι τον τέταρτο και τρίτο κύκλο εκβολής αντίστοιχα, και στη συνέχεια ακολουθεί μείωση.

Όσον αναφορά την θερμική σταθερότητα του PE, φαίνεται πως αυτή ενισχύεται κατά 2°C μέχρι και την τρίτη επανεκβολή του, ενώ με περαιτέρω μορφοποίηση η σταθερότητα του μειώνεται και πάλι. Το υπόλειμα του υλικού μετά την καύση, παρουσιάζει αυξητική τάση κατά την επανεκβολή του PE, γεγονός που αποδίδεται στην ευπάθειά του με την επαναμορφοποίηση.

Μετά από κάθε κύκλο εκβολής, η αντοχή κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό καθώς και το μετρο ελαστικότητας του PE μειώνονται, ενώ η παραμόρφωση στη θραύση ακολουθεί αυξητική πορεία. Η μεταβολή αυτή των ιδιοτήτων του PE, οφείλεται σε μορφολογικές μεταβολές που υφίσταται το υλικό κατά την επαναμορφοποίησή του.

Τέλος κατά την επανεκβολή του το συνολικό χρώμα του παρθένου PE αλλάζει. Εντονότερη αλλαγή διαπιστώνεται στο δείκτη συνολικού χρώματος. Η αλλαγή αυτή στο χρώμα του PE συσχετίζεται με οξειδώσεις που υφίσταται το υλικό κατά την επαναμορφοποίηση του.

Συνοψίζοντας, από τα παραπάνω συμπεραίνεται πως η μηχανική ανακύκλωση παρθένου PE σε δικόχλιο σύστημα εκβολής, μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα ιδίων ρεολογικών χαρακτηριστικών με το αρχικό και μεγαλύτερης θερμικής σταθερότητας. Το ανακυκλωμένο PE μπορεί επομένως να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπου τα παραπάνω χαρακτηριστικά παίζουν καθοριστικό ρόλο, ενώ η χαμηλή κρυσταλλικότητα του υλικού και η μειωμένη αντοχή του στον εφελκυσμό δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Σε συνέχεια της μελέτης της μηχανικής ανακύκλωσης των πολυολεφινών, ακολουθεί το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο μέσης –υψηλής ρευστότητας, κατάλληλο για μορφοποίηση με έγχυση το οποίο βρίσκει εφαρμογή σε οικιακά αντικείμενα, παιχνίδια, συσκευασίες, σωλήνες, έπιπλα κήπου και ιατρικά αντικείμενα. Στην παρούσα εργασία έγινε προσομοίωση της μηχανικής ανακύκλωσης του παρθένου πολυπροπυλενίου, έπειτα από πέντε επαναλαμβανόμενους κύκλους μορφοποίησης του σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. Απότερος σκοπός είναι η μελέτη της επίδρασης της επανεκβολής, στις ρεολογικές, μορφολογικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του παρθένου πολυπροπυλενίου, και κατ'έπекταση ο έλεγχος της καταλληλότητας του επαναμορφοποιημένου PP ως πρώτη ύλη σε διάφορες εφαρμογές.



Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται σημαντική ερευνητική δραστηριότητα στην ανάπτυξη πολυμερικών νανοσυνθέτων υλικών, λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων που εμφανίζουν σε σχέση με τα παρθένα πολυμερή. Ο μοντμοριλλονίτης αποτελεί ένα ιδιαίτερα διαδεδομένο μέσο ενίσχυσης, το οποίο όταν επιτευχθεί η κατάλληλη νανοδομή (εμφωλιασμός/αποφολίδωση), προσδίδει πολύ καλές ιδιότητες στην πολυμερική μήτρα ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής έγινε παραγωγή νανοσυνθέτων υλικών πολυπροπυλενίου και οργανικά τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (OMMT) με τεχνολογία τήγματος και ακολούθησε συγκριτική μελέτη των ιδιοτήτων τους, μετά από κάθε κύκλο επανεκβολής. Λόγω του μη-πολικού χαρακτήρα του PP, και στην προσπάθεια να βελτιωθεί η αλληλεπίδρασή του με τον υδρόφιλο μοντμοριλλονίτη, προστέθηκε συμβατοποιητής βάσης PP τροποποιημένου με μαλεϊκό ανυδρίτη.

Στην παρούσα μελέτη έγινε προσομοίωση της μηχανικής ανακύκλωσης με διεργασία εκβολής με στόχο να αναπτυχθεί τεχνογνωσία για την μορφοποίηση απορριμμάτων PP, γεγονός που θα συμβάλλει στην αξιοποίηση ανακυκλωμένων υλικών με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται εξοικονόμηση πρώτων υλών και ενέργειας αλλά και μείωση των τυχόν εκπεμπόμενων ρύπων κατά την παραγωγή νέων πρώτων υλών.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ροπών στρέψης και των πιέσεων που επικρατούσαν σε κάθε κύκλο εκβολής του PP και των νανοσυνθέτων του, συμπεραίνεται ότι η επεξεργασία του PP καθώς και του συμβατοποιημένου νανოსύνθετου PP γίνεται πιο εύκολα κατά τον τρίτο κύκλο εκβολής τους, ενώ η επεξεργασία του νανοςύνθετου PP είναι πιο εύκολη κατά τον πρώτο κύκλο εκβολής.

Από το χαρακτηρισμό των νανοσυνθέτων του πολυπροπυλενίου με περίθλαση ακτίνων X, διαπιστώνεται ότι παρουσία του συμβατοποιητή επιτυγχάνεται καλύτερη διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη του συμβατοποιητή στο νανοςύνθετο PP, προκύπτει εμφωλιασμένη-αποφολιδωμένη δομή. Μάλιστα μετά από κάθε επανεκβολή, ενισχύεται η αποφολιδωμένη δομή του υλικού. Από την άλλη το σκέτο νανοςύνθετο PP, ενώ

αρχικά παρουσιάζει εμφωλιασμένη δομή, μετά τον τρίτο κύκλο εκβολής του, υπάρχουν ενδείξεις ότι η νανοδομή του υποβαθμίζεται.

Η ρεολογική μελέτη των υλικών έγινε με την μέτρηση του ρυθμού ροής τήγματος (MFR). Η επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση του PP με εκβολή, οδήγησε σε μικρή αύξηση του ρυθμού ροής του, μετά τον πέμπτο κύκλο. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αποικοδόμηση του υλικού, λόγω της θερμικής καταπόνησης που αυτό υφίσταται κατά την επανεκβολή του. Η προσθήκη πλακιδίων μοντμοριλλονίτη στο PP επιφέρει αντίσταση κατά τη ροή του τήγματος, γεγονός που οδηγεί σε μείωση του MFR. Το νανοσύνθετο PP παρουσιάζει αύξηση του MFR του μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής του, νωρίτερα επομένως σε σχέση με το παρθένο PP, λόγω της θερμικής ευαισθησίας που προσδίδει η παρουσία της χαμηλού μοριακού βάρους οργανικής τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη.

Η παρουσία του συμβατοποιητή στο νανοσύνθετο PP, αυξάνει τον ρυθμό ροής του τελικού μίγματος με βάση τον κανόνα των μιγμάτων, αφού το MFR του συμβατοποιητή είναι αυξημένο. Το νανοσύνθετο PP με χρήση συμβατοποιητή, κατά την επαναμορφοποίησή του παρουσιάζει σταδιακή αύξηση των τιμών του MFR, η οποία όμως γίνεται εντονότερη μετά τον τέταρτο και πέμπτο κύκλο εκβολής, γεγονός που υποδηλώνει μηχανισμούς αποικοδόμησης που προέρχονται από το χαμηλότερου μοριακού βάρους τροποποιημένο πολυπροπυλένιο που αποτελεί τη βάση του προσθέτου.

Η χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας με την τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (FTIR-ATR), δεν έδειξε σημαντική χημική διαφοροποίηση στο PP και τα νανοσύνθετά του μεταξύ των διαδοχικών κύκλων εκβολής.

Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των εξεταζόμενων υλικών, έγινε με τη χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Η επανεκβολή του PP δεν επηρεάζει αισθητά τη θερμοκρασία τήξης  $T_m$  τόσο στο καθαρό πολυμερές όσο και στα εξεταζόμενα νανοσύνθετα. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$ , αυξάνεται κατά την επανεκβολή για το καθαρό PP, ενώ αυξητική τάση παρουσιάζουν και τα νανοσύνθετά του.

Η θερμική σταθερότητα του PP, όπως εκτιμήθηκε με τη θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) σε αδρανές περιβάλλον αζώτου, δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από τη διεργασία της επανεκβολής. Το νανοσύνθετο PP-OMMT παρουσιάζει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα μετά τον τέταρτο κύκλο εκβολής του, ενώ το νανοσύνθετο του συμβατοποιημένου PP (PP-OMMT-COMP) παρουσιάζει αυξημένη θερμική σταθερότητα μετά από κάθε κύκλο μορφοποίησής του. Επομένως ο αποτελεσματικότερος εμφωλιασμός αλυσίδων της πολυμερικής μήτρας στα πλακίδια του μέσου ενίσχυσης και η διάνοιξή τους, λόγω της επαναλαμβανόμενης μορφοποίησής του συμβατοποιημένου νανοϋλικού, προσφέρει μεγαλύτερη προστασία κατά τη θερμική αποδόμηση. Αρχικά η προσθήκη του μέσου ενίσχυσης όπως και του συμβατοποιητή στο PP, φαίνεται να μειώνει την θερμική σταθερότητα του υλικού, λόγω του χαμηλού μοριακού τους βάρους και επομένως της γρηγορότερης αποικοδόμησής τους. Όμως εν τέλη, η επαναλαμβανόμενη μορφοποίηση των υλικών αυτών με εκβολή έδειξε πως από τη συνδυασμένη παρουσία των νανοσωματιδίων του μοντμοριλλονίτη και του συμβατοποιητή προσφέρεται μεγαλύτερη προστασία και προκύπτουν υλικά μεγαλύτερης θερμικής σταθερότητας.

Η αντοχή του καθαρού PP σε εφελκυσμό καθώς και η παραμόρφωση του στη μέγιστη τάση δεν σημειώνουν ιδιαίτερες μεταβολές μετά από κάθε επανεκβολή του, ενώ το μέτρο ελαστικότητάς του παρουσιάζει πτωτική τάση. Η μορφοποίηση με εκβολή του νανοσύνθετου PP, οδηγεί σε μικρή αύξηση της αντοχής του στον εφελκυσμό καθώς και σε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Όμοια συμπεριφορά με το νανοσύνθετο PP κατά την επανεκβολή του, παρουσιάζει η αντοχή στον εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου με συμβατοποιημένο PP. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στον καλύτερο εμφωλιασμό και διασπορά των πλακιδίων του OMMT στην πολυμερική μήτρα κατά την επαναλαμβανόμενη εκβολή του υλικού που οδηγεί σε αποτελεσματικότερη ενίσχυση. Η παραμόρφωση στη μέγιστη τάση των νανοσυνθέτων του PP δεν επηρεάζεται από τους διαδοχικούς κύκλους εκβολής.

Κατά τη δοκιμή σε κάμψη τριών σημείων, διαπιστώνεται πως η επανεκβολή του καθαρού PP δεν μεταβάλλει τις τιμές της τάσης για παραμόρφωση 1,2%, ενώ το

μέτρο ελαστικότητας του υλικού μειώνεται μετά τον τρίτο και πέμπτο κύκλο. Όσον αφορά τα εξεταζόμενα νανοσύνθετα, η προσθήκη του OMMT αυξάνει την τάση σε παραμόρφωση 1,2% η οποία όμως παραμένει σταθερή κατά τους επαναλαμβανόμενους κύκλους μορφοποίησης. Το μέτρο ελαστικότητας επίσης βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη των νανοσωματιδίων της ορυκτής αργίλου, και επέρχεται περαιτέρω αύξηση κατά τους διαδοχικούς κύκλους επανεκβολής. Η χρήση συμβατοποιητή δεν επιφέρει περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων κατά τη δοκιμή σε κάμψη του νανοσύνθετου PP.

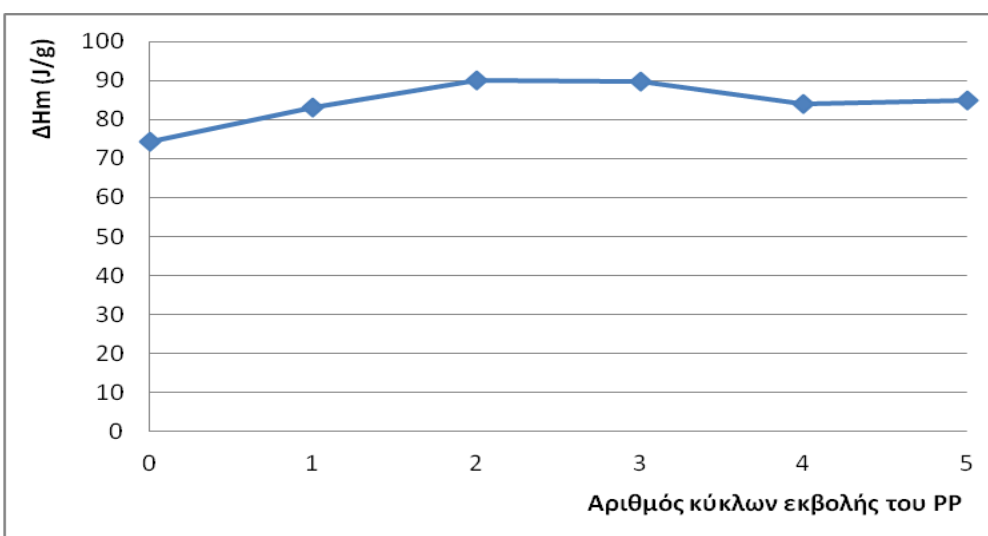
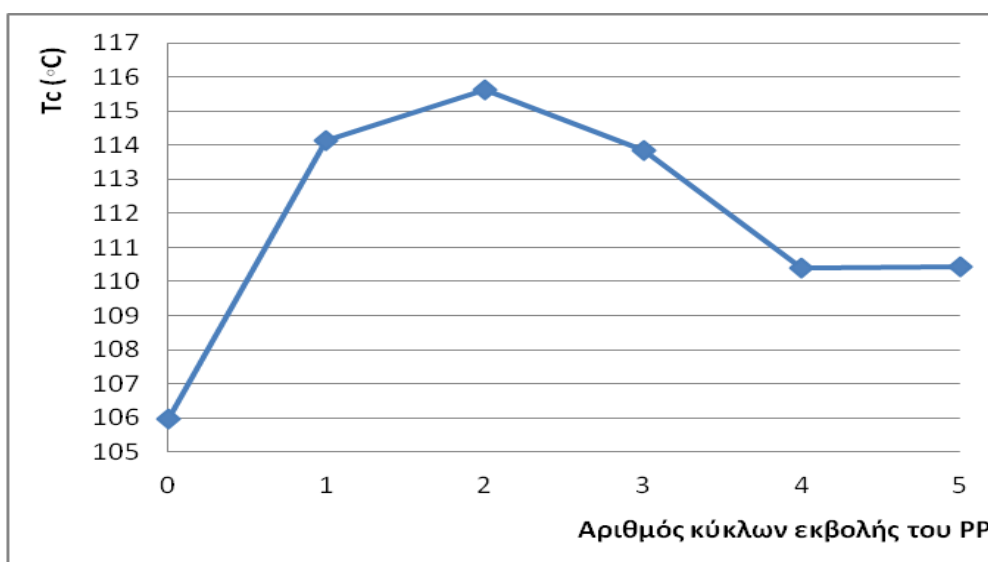
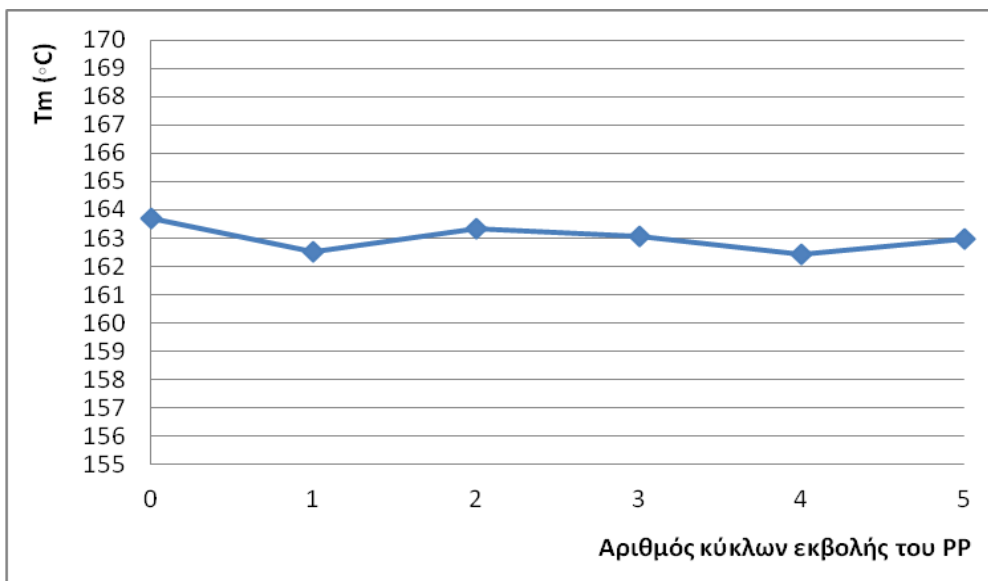
Τελευταία μηχανική ιδιότητα του PP που μελετάται είναι η αντοχή του στην κρούση. Η επαναμορφοποίηση με εκβολή προκαλεί μείωση της αντοχής όλων των υλικών του PP στην κρούση. Συνεπώς τα υλικά μετά από κάθε εκβολή τους γίνονται πιο εύθραυστα. Η προσθήκη μοντοριλλονίτη στο PP, καθώς και η ενίσχυση της διασποράς του στο πολυμερές με τη βοήθεια συμβατοποιητή, οδηγούν στη μείωση της αντοχής των υλικών στην κρούση, αφού οι πιο συμπαγείς δομές που δημιουργούνται διευκολύνουν ουσιαστικά τη διάδοση της αστοχίας.

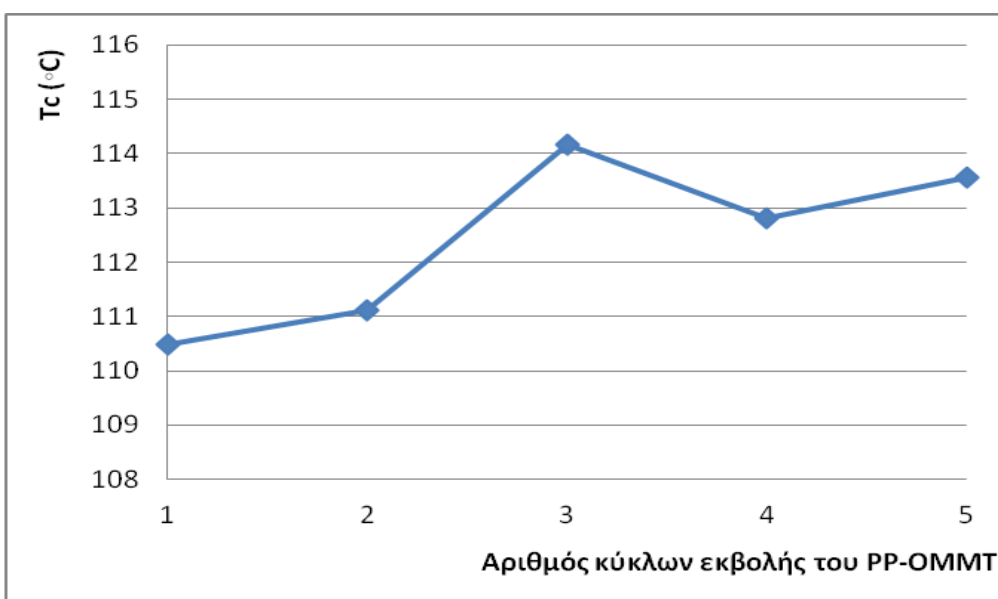
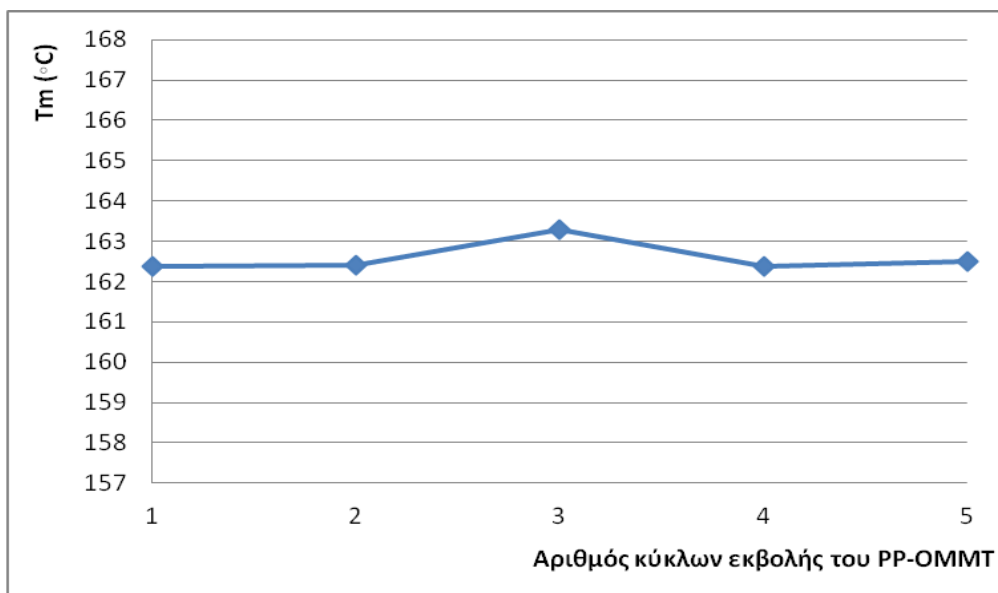
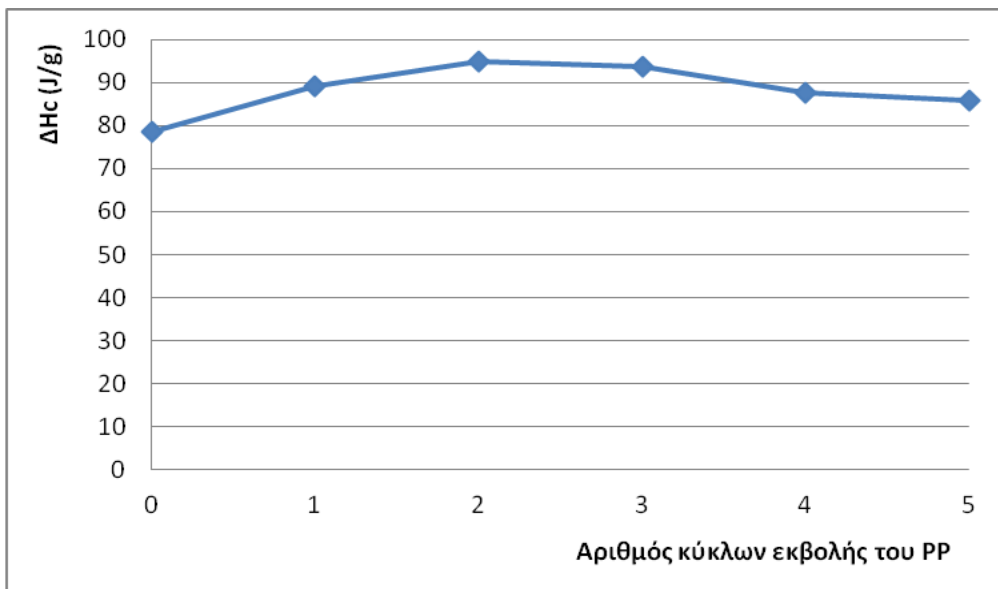
Η επαναμορφοποίηση των υπό εξέταση υλικών, διαφοροποίησε το συνολικό χρώμα των δειγμάτων σε σχέση με το χρώμα του παρθένου PP, όπως εκτιμήθηκε με χρωματομετρικές μετρήσεις στην κλίμακα L,a,b. Η αλλαγή του χρώματος οφείλεται στην οξείδωση των υλικών κατά την επανεκβολή τους, λόγω της θερμικής και μηχανικής καταπόνησης που υφίστανται. Η προσθήκη του μοντοριλλονίτη και ακόμη περισσότερο του συμβατοποιητή στο PP, κάνει την αλλαγή χρώματος του υλικού περισσότερο έντονη, γεγονός που προέρχεται από την ταχύτερη αποδόμηση της οργανικής τροποποίησης του μέσου ενίσχυσης καθώς και του τροποποιημένου με μαλεϊκό ανυδρίτη PP του συμβατοποιητή, το οποίο χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλό μοριακό βάρος.

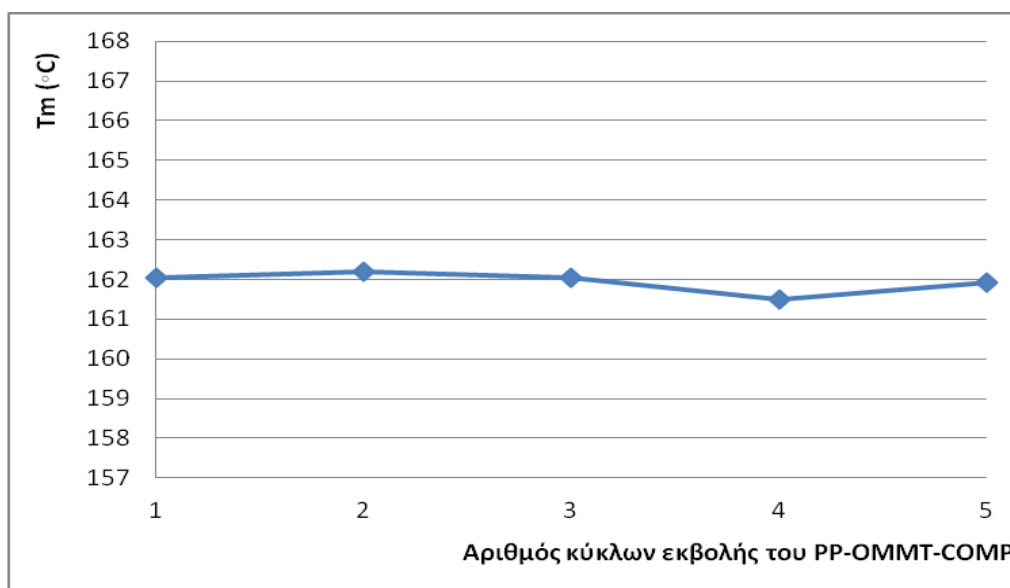
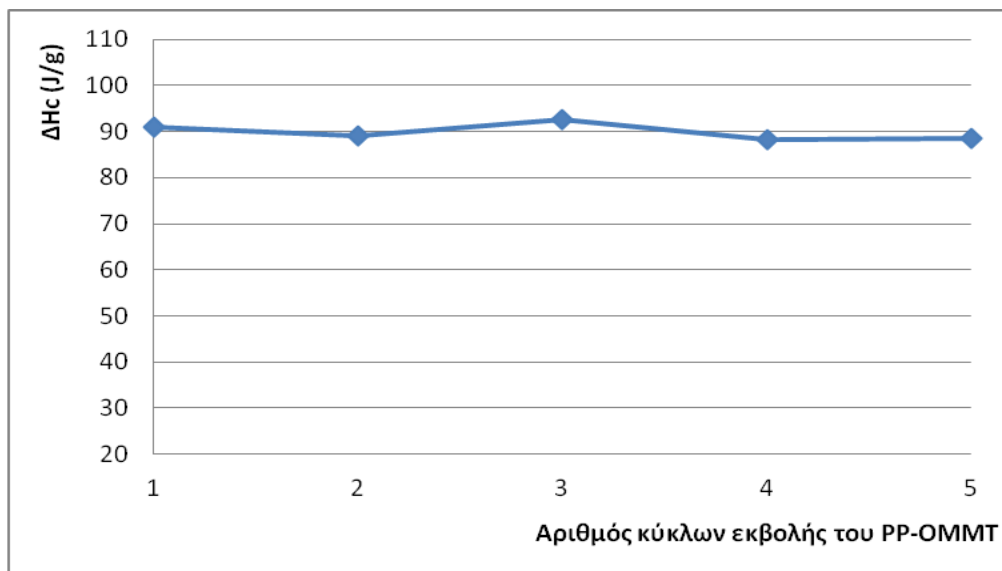
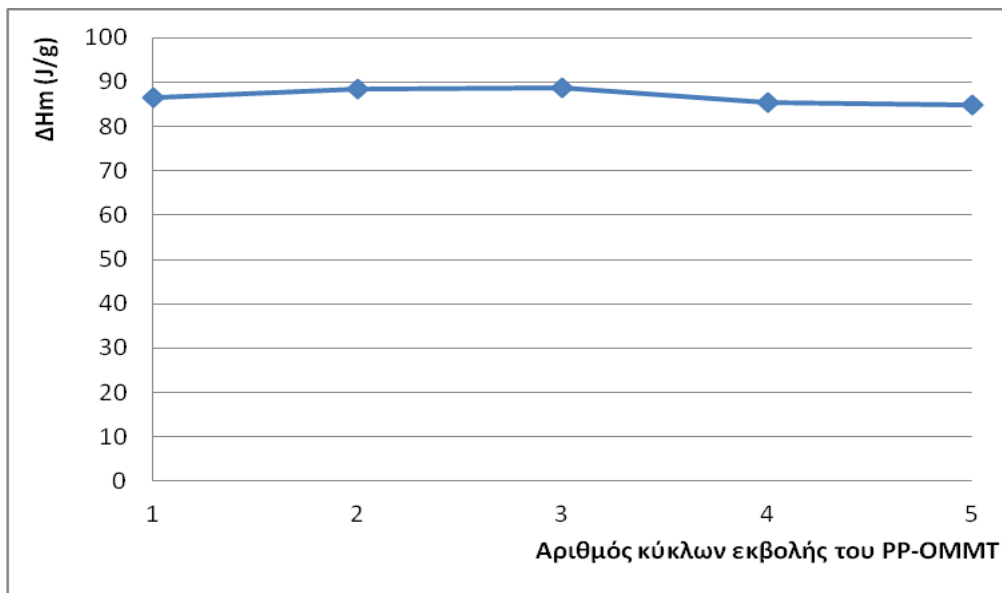
Συνοψίζοντας, το μορφοποιημένο με επανεκβολή PP μπορεί να βρεί εφαρμογή σε κατασκευές όπου οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού δεν παίζουν καθοριστικό ρόλο. Αντίθετα σε εφαρμογές όπου απαιτούνται βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε εφελκυσμό και κάμψη, καθώς και μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα σε σχέση με το παρθένο PP, μπορούν να χρησιμοποιηθούν συμβατοποιημένα νανοσύνθετα υλικά PP-OMMT που έχουν υποστεί επαναμορφοποίηση σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. Τα

νανοσύνθετα PP-OMMT αναμένεται να παρουσιάζουν και βελτιωμένες ιδιότητες φραγμού, γεγονός ευνοϊκό σε εφαρμογές συσκευασίας. Η ελαφρά αλλοίωση στο χρώμα που επέρχεται κατά την επανεκβολή θα πρέπει να προβλεφθεί με κατάλληλο χρωματισμό του μίγματος.

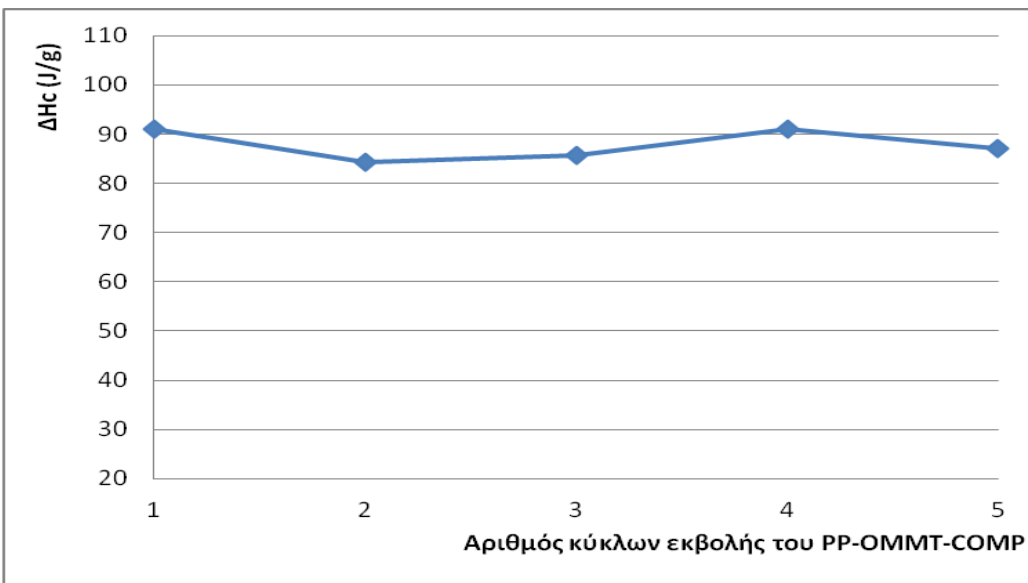
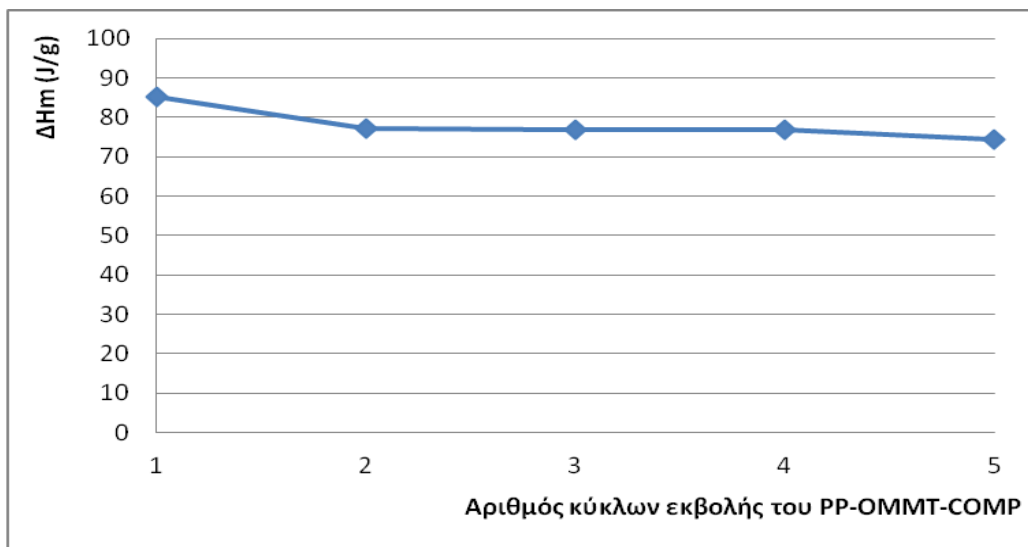
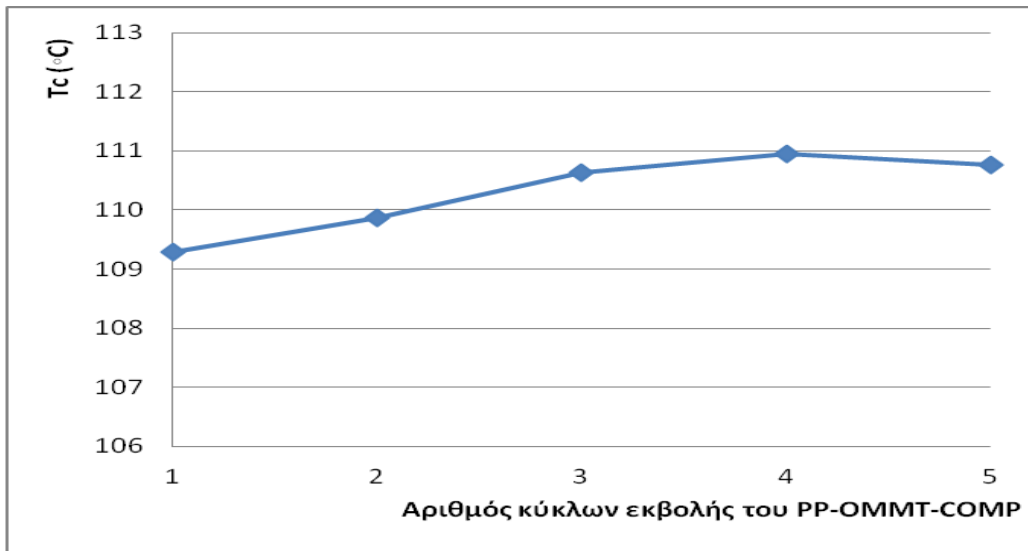
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ











---

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites Second Edition**, Revised and Expanded, edited by Harutun G. Karian, Chapters:2,3,5.
- 2 [www.recursive.gr](http://www.recursive.gr)
- 3 **ΕΓΧΕΙΡΙΔΙΟΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ**, Κ.Ι.Γιμουχόπουλος, σελ 50-58, 112-117, ΕΜΠ
- 4 <http://en.wikipedia.org/wiki/Propylen>
- 5 ΕΛ.ΠΕ
- 6 **Τεχνολογία Πολυμερών**, Π.Α Ταραντίλη, ΕΜΠ 2009, σελ:4-9.
- 7 <http://www.lyondellbasell.com>
- 8 <http://www.interplast.gr>
- 9 [http://en.wikipedia.org/wiki/Resin\\_identification\\_code](http://en.wikipedia.org/wiki/Resin_identification_code)
- 10 Pfaendner, R. Herbst, H. Hoffmann, K. Sitek, F. Angew Makromol. Chem. 1995, 232, 193-227.
- 11 Alexandre M, Dubois P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. *Mater Sci Eng R* 2000, 28:1-63.
- 12 Fischer H. **Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications**. *Mater Sci Eng C* 2003, 23:763-72.
- 13 Lagaly G. **Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineralpolymer nanocomposites**. *Appl Clay Sci* 1999, 15:1-9.
- 14 Giannelis EP. **Polymer layered silicate nanocomposites**. *Adv Mater* 1996, 8:29-35.
- 15 Varlot K, Reynaud E, Kloppfer MH, Vigier G, Varlet J. **Clay-reinforced polyamide: preferential orientation of the montmorillonite sheets and the polyamide crystalline lamellae**. *J Polym Sci Polym Phys* 2001, 39:1360-70.
- 16 [www.nanowerk.com](http://www.nanowerk.com)
- 17 [nano.mtu.edu/Nanospheres.htm](http://nano.mtu.edu/Nanospheres.htm)
- 18 [neurophilosophy.wordpress.com](http://neurophilosophy.wordpress.com)
- 19 Alexandre M and Dubois P, *Mater Sci Eng* 2000, 28:1.
- 20 Ogawa M and Kuroda K, *Bull Chem Soc Jpn* 1997, 70:2593.
- 21 Paul DR, Zeng QH, Yu AB and Lu GQ, *J Colloid Interface Sci* 2005, 292:462.
- 22 Picard E, Gauthier H, G`erard JF and Espuche E, *J Colloid Interface Sci* 2007, 307:364.
- 23 Bower CA. **Studies on the form and availability of organic soil phosphorous**. IOWA Agric Exp Station Res Bull 1949, 362:39-42.
- 24 LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. **Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview**. *Appl Clay Sci* 1999, 15:11-29.
- 25 <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene>

- 
- 26** Ray SS, Bousima M. **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world.** *Prog Mater Sci* 2005, 50:962–1079.
- 27** Beyer G. **Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers.** *Plast Addit Compound* 2002, 4(10):22–7.
- 28** Chin I-J, Thurn-Albrecht T, Kim H-C, Russell TP, Wang J. **On exfoliation of montmorillonite in epoxy.** *Polymer* 2001, 42:5947–52.
- 29** Francesco Ciardelli, Serena Coiai, Elisa Passaglia, Andrea Pucci and Giacomo Ruggeri. **Review Nanocomposites based on polyolefins and functional thermoplastic materials.** *Polym Int* 2008, 57:805–836.
- 30** Manias E, Touny A, Wu L, Strawhecker K, Lu B and Chung TC, *Chem Mater* 2001, 13:3516.
- 31** Ray SS and Okamoto M. **Polymer-layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing.** *Prog. Polym Sci* 2003, 28:1539.
- 32** Vaia RA, Wagner HD. **Framework for nanocomposites.** *Mater Today* 2004, 7:32–7.
- 33** Asad Nasir, Taric Yasin, Atif Islam. **Thermo-Oxidative Degradation Behavior of Recycled Polypropylene.** *Journal of Applied Polymer Science* 2011, 119:3315-20.
- 34** J.Aurrekoetxea, M.A.Sarrionandia, I.Urrutibeascoa. **Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene.** *Journal of Material Science* 2001, 36:1207-13.
- 35** L.Incarnato, P.Scarfato, D.Acierno, M.R.Milana, R.Feliciani. **Influence of Recycling and Contamination on Structure and Transport Properties of Polypropylene.** *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 89:1768-78.
- 36** N.Touati, M.Kaci, S.Bruzaud, Y.Grohens. **The effects of reprocessing on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites.** *Elsevier Polymer Degr and Stab* 2011, 96:1064-73.
- 37** M.H.Martins, M.-A.De Paoli. **Polypropylene compounding with post-consumer material:II Reprocessing.** *Elsevier Polymer Degr and Stab* 2002, 78:491-5.
- 38** Y.Matsuo, A.Fujita, M.Mukuda, Y.Iseki, S.Ogasawara, T.Tkagi, T.Ishii. **Material Recycling of Waste Plastics for Home Appliances.** *1E-3-3S* 2005, 81:306-7.
- 39** J.Majumdar, F.Cser, M.C.Jollands, R.A.Shanks. **Thermal Properties of Polypropylene Post-Consumer Waste (PP PCW).** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2004, 78:849-63.
- 40** <https://polymers.lyondellbasell.com>
- 41** <http://medikokimplastik.com>
- 42** <http://www.scprod.com>
- 43** <http://www2.dupont.com>