



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***Μηχανική ανακύκλωση πολυμερών από  
απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού  
εξοπλισμού***

**Μαρία Αλεξάνδρα Γουρζή**



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

**Σταματίνα Ν. Βουγιούκα**

*Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ*

**ΑΘΗΝΑ 2024**

*Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2023-2024 στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας κυρίας Σταματίνας Ν. Βουγιούκα. Στόχος της ήταν η μελέτη της ανακύκλωσης ρευμάτων πολυμερών από Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού με την μέθοδο της ανάτηξης και ανασταθεροποίησης.*

*Κατά την διάρκεια της παρούσας διπλωματικής μου εργασίας είχα την χαρά να συνεργαστώ στενά με την απόφοιτο της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και ερευνήτρια του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, Διονυσία Κουράνου, η οποία με βοήθησε σημαντικά στη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της και στη συγγραφή της. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών, έναν έναν ξεχωριστά, τον Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη, Δρ. Χρήστο Ζωτιάδη, Δρ. Χριστίνα Γκουντέλα και Δρ. Δημήτριο Κορρέ αλλά και τους υποψήφιους διδάκτορες Χρήστο Παναγιωτόπουλο, Βασίλη Νικητάκο, Αγγελική Μυταρά και Κωνσταντίνα Χρονάκη για τη συνεχή βοήθεια, την άμεση ανταπόκριση και την ψυχολογική υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια παραμονής μου στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Η ομάδα αυτή ήταν αναμφίβολα η καλύτερη ομάδα ανθρώπων με τους οποίους θα μπορούσα να συνεργαστώ στα για την εργασία αυτή και οι μέρες μας σε αυτό το εργαστήριο θα είναι πάντα από τις αγαπημένες μου αναμνήσεις.*

*Τέλος, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια και τους φίλους μου για όλη την στήριξη κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, καθώς και καθ' όλη τη διάρκεια των ακαδημαϊκών μου σπουδών και, ιδίως στην Ελένη Κυδωνάκη, που από το πρώτο κίόλας έτος συνεργαζόμαστε σε όλες τις εργασίες ακόμη και σε αυτήν. Ευχαριστώ όλους τους παραπάνω που όλα αυτά τα χρόνια δεν έπαψαν να πιστεύουν σε μένα και τις δυνατότητές μου και με ενθάρρυναν πάντα να προχωράω μπροστά, παρά τις όποιες αντιξοότητες.*

## Περιεχόμενα

Πρόλογος / Ευχαριστίες.....	i
Περιεχόμενα.....	ii
Κατάλογος Πινάκων .....	v
Κατάλογος Σχημάτων.....	vi
Κατάλογος Εικόνων .....	x
Περίληψη .....	xi
Abstract .....	xiv
Κεφάλαιο 1: Ανακύκλωση Πολυμερών .....	1
1.1. Εισαγωγή.....	1
1.2. Τεχνολογίες Ανακύκλωσης.....	6
1.2.1. Πρωτογενής Ανακύκλωση.....	7
1.2.2. Δευτερογενής Ανακύκλωση .....	7
1.2.3. Τριτογενής Ανακύκλωση .....	10
1.2.4. Ανάκτηση Ενέργειας .....	12
1.3. Βιβλιογραφία.....	16
Κεφάλαιο 2: Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)....	18
2.1. Ορισμός.....	18
2.2. Σύσταση.....	19
2.2.1. Πολυπροπυλένιο (PP) .....	21
2.2.2. Τριπολυμερές Ακρυλονιτριλίου-Βουταδιενίου-Στυρενίου (ABS).....	23
2.2.3. Πολυστυρένιο Υψηλής Αντοχής σε Κρούση (HIPS) .....	25
2.2.4. Λοιπά .....	27
2.3. Βιβλιογραφία.....	30
Κεφάλαιο 3: Σταθεροποίηση Πολυμερών με Αντιοξειδωτικά .....	32
3.1. Πρόσθετα.....	32
3.2. Αντιοξειδωτικά.....	33

3.2.1.	Κατηγορίες Αντιοξειδωτικών .....	33
3.2.2.	Επιλογή Αντιοξειδωτικών.....	35
3.2.3.	Τρόποι ενσωμάτωσης .....	36
3.3.	Θερμομηχανική Καταπόνηση και Σταθεροποίηση Πολυμερών .....	37
3.3.1.	Πολυπροπυλένιο (PP) .....	39
3.3.2.	Τριπολυμερές Ακρυλονιτριλίου-Βουταδιενίου-Στυρενίου (ABS).....	41
3.3.3.	Πολυστυρένιο Υψηλής Αντοχής σε Κρούση (HIPS).....	42
3.4.	Βιβλιογραφία.....	45
Κεφάλαιο 4:	Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας.....	47
4.1.	Βιβλιογραφία.....	49
Κεφάλαιο 5:	Πειραματικό Μέρος.....	50
5.1.	Πρώτες ύλες – Αντιδραστήρια.....	50
5.1.1.	Πολυμερικά ρεύματα .....	50
5.1.2.	Αντιοξειδωτικά πρόσθετα.....	52
5.2.	Πειραματική διαδικασία .....	56
5.2.1.	Άλεση για μείωση μεγέθους τεμαχισμένων υλικών (grinding) .....	56
5.2.2.	Εκβολή για ομογενοποίηση.....	57
5.2.3.	Επανεπεξεργασία με πολλαπλούς κύκλους εκβολής .....	59
5.3.	Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και προϊόντων .....	62
5.3.1.	Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR) .....	62
5.3.2.	Οξειδωτική Υποβάθμιση με Δυναμική Μέθοδο – Προσδιορισμός θερμοκρασίας έναρξης οξείδωσης (Oxidation Onset Temperature, OOT) ....	64
5.3.3.	Θερμική Βαρυμετρική Ανάλυση (TGA).....	65
5.3.4.	Παραγωγή πολυμερικών φιλμ μέσω Υδραυλικής Θερμοπρέσας ....	66
5.3.5.	Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR) .....	68
5.3.6.	Color Testing - Δείκτης Κιτρινίσματος (YI).....	68

5.3.7.	Gel Permeation Chromatography (GPC) .....	69
5.4.	Βιβλιογραφία.....	72
Κεφάλαιο 6:	Συζήτηση Αποτελεσμάτων .....	73
6.1.	Ρεύμα αποβλήτων PP .....	73
6.1.1.	Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR) .....	74
6.1.2.	Οξειδωτική Υποβάθμιση με Δυναμική Μέθοδο – Προσδιορισμός θερμοκρασίας έναρξης οξείδωσης (Oxidation Onset Temperature, OOT) ....	77
6.1.3.	Θερμική Βαρυμετρική Ανάλυση (TGA).....	78
6.1.4.	Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR) .....	80
6.1.5.	Color Testing - Δείκτης Κιτρινίσματος (YI).....	83
6.2.	Ρεύμα αποβλήτων ABS.....	85
6.2.1.	Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR) .....	85
6.2.2.	Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR) .....	87
6.2.3.	Color Testing - Δείκτης Κιτρινίσματος (YI).....	90
6.2.4.	Gel Permeation Chromatography (GPC) .....	91
6.3.	Ρεύμα αποβλήτων HIPS .....	93
6.3.1.	Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR) .....	93
6.3.2.	Θερμική Βαρυμετρική Ανάλυση (TGA).....	96
6.3.3.	Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR) .....	98
6.3.4.	Color Testing - Δείκτης Κιτρινίσματος (YI).....	105
6.3.5.	Gel Permeation Chromatography (GPC) .....	107
6.4.	Βιβλιογραφία.....	113
Κεφάλαιο 7:	Συμπεράσματα.....	114
Κεφάλαιο 8:	Μελλοντική Έρευνα.....	116

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Χρόνος ζωής συγκεκριμένων πλαστικών προϊόντων .....	3
Πίνακας 2: Στατιστικά στοιχεία σχετικά με τα ΑΗΗΕ παγκοσμίως .....	4
Πίνακας 3: Εφαρμογές Ανακυκλωμένου Περιεχομένου.....	5
Πίνακας 4: Κατηγοριοποίηση των ΑΗΗΕ σύμφωνα με την οδηγία της ΕΕ .....	19
Πίνακας 5: Σύσταση των ΑΗΗΕ.....	20
Πίνακας 6: Τα βασικότερα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή Ηλεκτρονικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού.....	21
Πίνακας 7: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα PP σε διάφορες εφαρμογές .....	23
Πίνακας 8: Μέγιστη συγκέντρωση ορισμένων ουσιών σε ΑΗΗΕ .....	29
Πίνακας 9: Συνηθέστερα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται κατά την μορφοποίηση πολυμερών .....	33
Πίνακας 10: Καθαρότητα των ρευμάτων αποβλήτων .....	51
Πίνακας 11: Στοιχειακή ανάλυση από ΧRF .....	52
Πίνακας 12: Θερμοκρασιακές Συνθήκες για την ομογενοποίηση των υλικών ...	59
Πίνακας 13: Επιλεγμένες Συνθήκες για την επανεπεξεργασία σε πολλαπλούς κύκλους εκβολής ανά υλικό .....	61
Πίνακας 14: Θερμοκρασιακά Προφίλ που εξετάστηκαν .....	62
Πίνακας 15: Συνθήκες για μέτρηση MFR σύμφωνα με το ISO 1133.....	63
Πίνακας 16: Προδιαγραφές συσκευής για την μέτρηση του OOT.....	64
Πίνακας 17: Προδιαγραφές συσκευής TGA.....	66
Πίνακας 18: Συνθήκες Παραγωγής Φιλμ .....	67
Πίνακας 19: Αποτελέσματα OOT για το PP.....	77
Πίνακας 20: Αποτελέσματα TGA για το PP .....	78
Πίνακας 21: Χημικές Ενώσεις και Χαρακτηριστικές δονήσεις στα δείγματα PP.	80
Πίνακας 22: Χημικές Ενώσεις και Χαρακτηριστικές δονήσεις στα δείγματα ABS .....	87
Πίνακας 23: Αποτελέσματα TGA για το HIPS .....	96
Πίνακας 24: Χημικές Ενώσεις και Χαρακτηριστικές δονήσεις στα δείγματα HIPS .....	99

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Παραγωγή πλαστικών παγκοσμίως για το έτος 2022 .....	1
Σχήμα 2: Μετατροπή πλαστικών προς παραγωγή προϊόντων στην Ευρώπη το 2022 .....	2
Σχήμα 3: Κατανομή διάρκειας ζωής των βασικότερων κατηγοριών Ηλεκτρονικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού .....	4
Σχήμα 4: Πηγές εξόδων παρθένων και ανακυκλωμένων πλαστικών για την ίδια εφαρμογή.....	6
Σχήμα 5: Μέθοδοι Ανακύκλωσης Πλαστικών .....	6
Σχήμα 6: Στάδια Μηχανικής Ανακύκλωσης .....	8
Σχήμα 7: Κωδικοί ανακύκλωσης πλαστικών ανά τύπο πολυμερούς .....	9
Σχήμα 8: Επισκόπηση Χημικής Ανακύκλωσης .....	10
Σχήμα 9: Θερμική σταθερότητα βιομηχανικών πολυμερών των ΑΗΗΕ .....	12
Σχήμα 10: Θερμαντική Αξία Διαφόρων Υλικών .....	13
Σχήμα 11: Συλλογή και αξιοποίηση πλαστικών απορριμμάτων στην Ευρώπη το 2020.....	14
Σχήμα 12: Αξιοποίηση πλαστικών απορριμμάτων ανά Ευρωπαϊκή χώρα το 2020 .....	14
Σχήμα 13: Σχηματική αναπαράσταση του κλειστού τύπου ανακύκλωσης προς παραγωγή προϊόντων υψηλής αξίας.....	15
Σχήμα 14: Στάδια προεπεξεργασίας των ΑΗΗΕ.....	19
Σχήμα 15: Σύσταση πολυμερών στα ΑΗΗΕ .....	20
Σχήμα 16: Η χημική δομή του πολυπροπυλενίου .....	22
Σχήμα 17: Παγκόσμια κατανάλωση του PP .....	22
Σχήμα 18: Μονομερή του ABS.....	24
Σχήμα 19: Συνεχής και Διεσπαρμένη Φάση του ABS .....	24
Σχήμα 20: Χημική δομή του HIPS .....	26
Σχήμα 21: Χημικά στοιχεία που συναντώνται στα ΑΗΗΕ .....	28
Σχήμα 22: Χημική δομή συνηθέστερων επιβραδυντών καύσης.....	29
Σχήμα 23: Κατηγορίες προσθέτων πλαστικών .....	32
Σχήμα 24: Αυτοοξειδωση πολυμερών με προσθήκη αντιοξειδωτικού και χωρίς .....	35
Σχήμα 25: Απεικόνιση Εσωτερικού Αναμεικτήρα .....	36

Σχήμα 26: Ομόστροφοι και ετερόστροφοι κοχλίες σε δικόχλιο εκβολέα .....	37
Σχήμα 27: Μηχανισμός αποικοδόμησης του πολυπροπυλενίου.....	39
Σχήμα 28: Μηχανισμός θερμοοξειδωτικής αποικοδόμησης .....	40
Σχήμα 29: Μηχανισμός δημιουργίας ελευθέρων ριζών κατά τη θερμολυτική σχάση των μακρομοριακών αλυσίδων PP.....	40
Σχήμα 30: Μηχανισμός Αποικοδόμησης του ABS .....	42
Σχήμα 31: Σχηματική αναπαράσταση οξείδωσης HIPS .....	43
Σχήμα 32: Θερμοοξειδωτική Υποβάθμιση του πολυβουταδιενίου .....	44
Σχήμα 33: Πιθανοί μηχανισμοί αντιδράσεων διασταύρωσης του πολυστυρενίου .....	44
Σχήμα 34: Διάγραμμα Ροής Διεργασίας.....	50
Σχήμα 35: Διάγραμμα Ροής Επεξεργασίας ΑΗΗΕ .....	51
Σχήμα 36: Χημική Δομή Irganox <sup>®</sup> 1076.....	54
Σχήμα 37: Χημική Δομή Irganox <sup>®</sup> 245.....	55
Σχήμα 38: Χημική Δομή Irgafos <sup>®</sup> 168.....	55
Σχήμα 39: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το μη σταθεροποιημένο PP	75
Σχήμα 40: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το ανασταθεροποιημένο PP Neat A.....	76
Σχήμα 41: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το ανασταθεροποιημένο PP Neat B .....	76
Σχήμα 42: TGA για τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα του PP .....	79
Σχήμα 43: Δείκτης CI/CI <sub>0</sub> για τα δείγματα PP .....	83
Σχήμα 44: Δείκτης HI/HI <sub>0</sub> για τα δείγματα PP .....	83
Σχήμα 45: Δείκτης Κιτρινίσματος για το PP.....	84
Σχήμα 46: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το μη σταθεροποιημένο PP	86
Σχήμα 47: Δείκτης CI/CI <sub>0</sub> για τα δείγματα ABS .....	88
Σχήμα 48: Δείκτης HI/HI <sub>0</sub> για τα δείγματα ABS.....	89
Σχήμα 49: Δείκτης TI/TI <sub>0</sub> για τα δείγματα ABS.....	89
Σχήμα 50: Δείκτης VI/VI <sub>0</sub> για τα δείγματα ABS .....	90
Σχήμα 51: Δείκτης Κιτρινίσματος για το ABS.....	90
Σχήμα 52: Κατανομή MB του μη σταθεροποιημένου ρεύματος ABS στους 250°C .....	91



Σχήμα 53: $M_n$ , $M_w$ και Διασπορά του μη σταθεροποιημένου ρεύματος ABS στους 250°C.....	92
Σχήμα 54: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το μη σταθεροποιημένο HIPS .....	94
Σχήμα 55: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το ανασταθεροποιημένο HIPS πρώτης παρτίδας .....	95
Σχήμα 56: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το ανασταθεροποιημένο HIPS δεύτερης παρτίδας.....	96
Σχήμα 57: TGA για τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα του HIPS .....	98
Σχήμα 58: Δείκτης $CI/CI_0$ για τα δείγματα μη σταθεροποιημένου HIPS.....	100
Σχήμα 59: Δείκτης $HI/HI_0$ για τα δείγματα μη σταθεροποιημένου HIPS.....	101
Σχήμα 60: Δείκτης $TI/TI_0$ για τα δείγματα μη σταθεροποιημένου HIPS .....	102
Σχήμα 61: Δείκτης $VI/VI_0$ για τα δείγματα μη σταθεροποιημένου HIPS.....	102
Σχήμα 62: Δείκτης $CI/CI_0$ για τα δείγματα HIPS μετά την σταθεροποίηση .....	103
Σχήμα 63: Δείκτης $HI/HI_0$ για τα δείγματα HIPS μετά την σταθεροποίηση .....	104
Σχήμα 64: Δείκτης $TI/TI_0$ για τα δείγματα HIPS μετά την σταθεροποίηση.....	105
Σχήμα 65: Δείκτης $VI/VI_0$ για τα δείγματα HIPS μετά την σταθεροποίηση .....	105
Σχήμα 66: Δείκτης Κιτρινίσματος για το HIPS.....	106
Σχήμα 67: Κατανομή MB του ρεύματος HIPS της πρώτης παρτίδας πριν την σταθεροποίηση .....	107
Σχήμα 68: Κατανομή MB του ρεύματος HIPS της πρώτης παρτίδας μετά την σταθεροποίηση .....	108
Σχήμα 69: Κατανομή MB του ρεύματος HIPS της δεύτερης παρτίδας πριν την σταθεροποίηση .....	108
Σχήμα 70: Κατανομή MB του ρεύματος HIPS της δεύτερης παρτίδας μετά την σταθεροποίηση .....	109
Σχήμα 71: $M_n$ , $M_w$ της Κορυφής 1 του ρεύματος HIPS της πρώτης παρτίδας πριν και μετά την σταθεροποίηση .....	110
Σχήμα 72: $M_n$ , $M_w$ της Κορυφής 1 του ρεύματος HIPS της δεύτερης παρτίδας πριν και μετά την σταθεροποίηση .....	110
Σχήμα 73: $M_n$ , $M_w$ της Κορυφής 2 του ρεύματος HIPS της πρώτης παρτίδας πριν και μετά την σταθεροποίηση .....	111

Σχήμα 74:  $M_n$ ,  $M_w$  της Κορυφής 2 του ρεύματος HIPS της δεύτερης παρτίδας πριν και μετά την σταθεροποίηση ..... 112

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Αντιοξειδωτικό για PP – Irgacycle PS030G .....	53
Εικόνα 2: Αντιοξειδωτικό για PP – Bruggolen TP-R2090.....	53
Εικόνα 3: Μύλος άλεσης MiniGran Dynisco.....	56
Εικόνα 4: PP πριν και μετά την άλεση.....	57
Εικόνα 5: HIPS που παραλήφθηκε.....	57
Εικόνα 6: Δικόχλιος Εκβολέας Thermo Fischer HAAKE Rheomex PTW16 .....	58
Εικόνα 7: Ακαθαρσίες στα φίλτρα του δικόχλιου εκβολέα.....	58
Εικόνα 8: Μονοκόχλιος εκβολέας Brabender Plasti-Corder PLE 330 .....	60
Εικόνα 9: Κοκκοποιητής (Pelletizer) Εικόνα 10: Φούρνος για ξήρανση .....	61
Εικόνα 11: Kayeness 4004 της Dynisco - Όργανο Μέτρησης Ρυθμού Ροής Τήγματος.....	63
Εικόνα 12: Συσκευή DSC 1/700 Stare System, Mettler Toledo .....	65
Εικόνα 13: Συσκευή TGA/DSC HT1 STARe System .....	66
Εικόνα 14: Υδραυλική Θερμοπρέσα .....	67
Εικόνα 15: Συσκευή Alpha II της Bruker Optics Inc.....	68
Εικόνα 16: Μέτρηση με το χρωματόμετρο LMG183 Spectro Color II d/8° .....	69
Εικόνα 17: Συσκευή για υποβοηθούμενη ανάδευση – Sonication.....	70
Εικόνα 18: Συσκευή GPC Agilent 1260 Infinity II .....	71
Εικόνα 19: PP ανά κύκλο εκβολής .....	73
Εικόνα 20: ABS ανά κύκλο εκβολής.....	85
Εικόνα 21: HIPS ανά κύκλο εκβολής .....	93

Στις μέρες μας υπάρχει σημαντική ανάπτυξη, όσο και πρόοδος στον τομέα της ανακύκλωσης πολυμερών, καθώς η παραγωγή των πλαστικών απορριμμάτων αυξάνεται συνεχώς. Σε αυτό το πλαίσιο, η ανάγκη για ανακύκλωση των Αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) συγκεκριμένα, είναι πιο επιτακτική από ποτέ. Ο βασικότερος λόγος που καθιστά την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ αναγκαία είναι η ποικιλία των πολύτιμων χημικών ενώσεων που συναντώνται σε αυτά, όπως τα πολυμερή και διάφορα μέταλλα. Ένα σημαντικό μειονέκτημα όμως στην ανακύκλωση των πολυμερών είναι η θερμομηχανική τους καταπόνηση, η οποία οδηγεί στον κύκλο οξειδωσής τους και για αυτόν τον λόγο απαιτείται ανασταθεροποίηση (restabilization) με κατάλληλα αντιοξειδωτικά πρόσθετα.

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, συνεργάτες του εργαστηρίου πρώτα επεξεργάστηκαν τα ΑΗΗΕ και στην συνέχεια έστειλαν προς εξέταση τρία (3) πολυμερικά υλικά που προέρχονται από ψυγεία, για τα οποία μελετήθηκε η μέθοδος της ανάτηξης - ανασταθεροποίησης, (μηχανική ανακύκλωση). Για τον λόγο αυτόν, τα τρία (3) πολυμερικά ρεύματα (PP, ABS και HIPS) ομογενοποιήθηκαν με αξιοποίηση δικόχλιου εκβολέα, όπου και πραγματοποιήθηκε η ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών προσθέτων στο PP και το HIPS. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι πριν την ενσωμάτωση των προσθέτων, μελετήθηκε ο τρόπος με τον οποίο καταπονείται θερμομηχανικά το κάθε πολυμερές, ώστε να επιλεγεί το καταλληλότερο θερμοκρασιακό προφίλ για την προσομοίωση ενός βιομηχανικού κύκλου εκβολής. Οπότε τα υλικά, τόσο πριν όσο και μετά την ανασταθεροποίηση τους υποβλήθηκαν επιπλέον σε πέντε (5) κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. Ο χαρακτηρισμός του βαθμού καταπόνησης τους πραγματοποιήθηκε ελέγχοντας ιδιότητες των δειγμάτων, όπως ρεολογικές, θερμικές, φασματοσκοπικές, το χρώμα και το μοριακό βάρος.

Για το ρεύμα πλούσιο σε PP, εξετάστηκαν δύο διαφορετικές παρτίδες υλικών μη σταθεροποιημένων υλικών (Neat A και B), επειδή είχαν διαφορετικές ρεολογικές ιδιότητες. Με βάση τον μηχανισμό αποικοδόμησης του PP επιλέχθηκαν

συστήματα πρωτογενών και δευτερογενών αντιοξειδωτικών για την ανασταθεροποίηση των ρευμάτων. Στην πρώτη (Neat A), τα αντιοξειδωτικά που επιλέχθηκαν ήταν τα 0,5% κατά βάρος Irgacycle PS 030G, 1,0% κατά βάρος Irgacycle PS 030G και 0,5% κατά βάρος Bruggolen TP-R2090 και στην δεύτερη (Neat B), 1,0% κατά βάρος Irgacycle PS 030G. Μέσω των μεθόδων χαρακτηρισμού διαπιστώθηκε ότι το 0,5% κατά βάρος Bruggolen TP-R2090 σταθεροποίησε βέλτιστα το υλικό αυτό, οπότε θα ήταν ωφέλιμο να εξεταστεί και σε μεγαλύτερες ποσότητες (scale - up) και διαφορετικές παρτίδες PP. Στο ρεύμα που το βασικό του πολυμερές ήταν το ABS εφαρμόστηκαν τρία (3) διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ και επιλέχθηκε αυτό στους 250 °C, βάσει του οποίου εξάχθηκαν και κάποια συμπεράσματα σχετικά με τον μηχανισμό καταπόνησης του υλικού. Τέλος, στην μια παρτίδα του ρεύματος που περιείχε HIPS (Neat A), εξετάστηκαν τρία (3) διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ, επιλέγοντας το προφίλ των 240 °C. Με βάση τον μηχανισμό αποικοδόμησης του HIPS επιλέχθηκαν συστήματα πρωτογενών και δευτερογενών αντιοξειδωτικών για την ανασταθεροποίηση των ρευμάτων. Το σύστημα αντιοξειδωτικών που χρησιμοποιήθηκε για την ανασταθεροποίηση της πρώτης παρτίδας ήταν 0,5 % κατά βάρος Irganox® 1076 και 0,5 % κατά βάρος Irgafos® 168, το οποίο δεν σταθεροποίησε επαρκώς το υλικό. Ως προς την δεύτερη παρτίδα (Neat B), δεν παρατηρήθηκε σημαντική καταπόνηση, οπότε το σύστημα 0,5 % κατά βάρος Irganox® 245 και 0,5 % κατά βάρος Irgafos® 168 που εξετάστηκε δεν επέφερε μεταβολές στις ιδιότητες του υλικού.

Συνολικά μέσω των αποτελεσμάτων, φάνηκε η ικανότητα των πολυμερών να αποτελεσματική ανασταθεροποίηση, έτσι ώστε να προστατεύονται κατά την επανεπεξεργασία, αλλά και κατά την χρήση σε έναν δεύτερο κύκλο ζωής. Στο PP για το οποίο ήταν γνωστός ο μηχανισμός θερμοοξειδωτικής αποικοδόμησης, βρέθηκε κατάλληλο σύστημα και συγκέντρωση αντιοξειδωτικών προσθέτων. Στο ABS εξακριβώθηκε ως πρώτο στάδιο, ο αντίστοιχος μηχανισμός υποβάθμισης, οπότε σε επόμενη ερευνητική εργασία μπορούν να εξεταστούν περαιτέρω κατάλληλα συστήματα προσθέτων. Αναφορικά με το HIPS χρειάζεται να συνεχιστεί η έρευνα σχετικά με την ανασταθεροποίηση του.

**Λέξεις κλειδιά:** Ανακύκλωση, κυκλική οικονομία, αντιοξειδωτικά πρόσθετα, πολυπροπυλένιο (PP), Ακρυλονιτρίλιο-Βουταδιένιο-Στυρένιο (ABS), πολυστυρένιο υψηλής αντοχής (HIPS), θερμομηχανική καταπόνηση, ανάτηξη-ανασταθεροποίηση, επανεπεξεργασία

## Abstract

Nowadays there is a significant growth and progress in the research of polymers recycling due to the increased plastic wastes' production. In this context, the need to recycle Waste of Electronic and Electrical Equipment (WEEE) in particular, is more urgent than ever. The main reason behind the importance of WEEE's recycling, is the variety of valuable chemical compounds that can be found in them, such as polymers and various metals. However, a fundamental drawback during the polymers' recycling is the thermomechanical degradation which leads to their oxidation cycle, and therefore requires restabilization with the appropriate antioxidant additives.

In this diploma thesis, collaborators of the laboratory firstly processed the WEEE and then sent for testing three (3) polymeric materials derived from refrigerators, for which the method remelting and restabilization (mechanical recycling) was studied. For this purpose, the three (3) polymeric streams (PP, ABS and HIPS) were homogenized, using a twin-screw extruder, where the antioxidants' embodiment in the PP and HIPS was also conducted. At this point, it is worth highlighting that before the addition of the antioxidants, the degradation profile of each polymer was studied, to select the most suitable temperature profile while simulating an extrusion cycle of industrial scale. The materials, both before and after their restabilization, were subjected additionally to five (5) extrusion cycles in a single-screw extruder. The characterization of their degradation level was carried out by examining key – properties, such as rheological, thermal, spectroscopic, color and molecular weight.

For the PP-rich waste stream, two different batches of non-stabilized materials (Neat A and B), were tested because they had different rheological behavior. Based on the mechanism of PP degradation, primary and secondary antioxidant systems were selected to restabilize the streams. In the first (Neat A) the antioxidants selected were: 0.5% wt. Irgacycle PS 030G, 1.0 wt% Irgacycle PS 030G and 0.5 wt% Bruggolen TP-R2090 and in the second (Neat B), 1.0 wt% Irgacycle PS 030G. Based on the characterization methods, it was found that 0.5 wt% Bruggolen TP-

R2090 optimally stabilized the material and thus, it would be beneficial to test it in larger quantities (scale-up) and different batches of PP. Three (3) different temperature profiles were tested for the ABS-rich stream and the one of 250 °C was chosen, based on which some conclusions were drawn regarding the degradation mechanism of the material. Finally, at the first batch of the HIPS-rich stream (Neat A), three (3) different temperature profiles were tested, and the selected profile was the one of 240 °C. Based on the mechanism of HIPS degradation, primary and secondary antioxidant systems were selected to restabilize the streams. The antioxidant system used to restabilize the first batch (Neat A) was 0.5 wt% Irganox® 1076 and 0.5 wt% Irgafos® 168, which did not sufficiently stabilize the material. For the second batch (Neat B), no significant thermomechanical degradation was observed, so the system of 0.5 wt% Irganox® 245 and 0.5 wt% Irgafos® 168 tested did not result in any changes regarding the properties of the material.

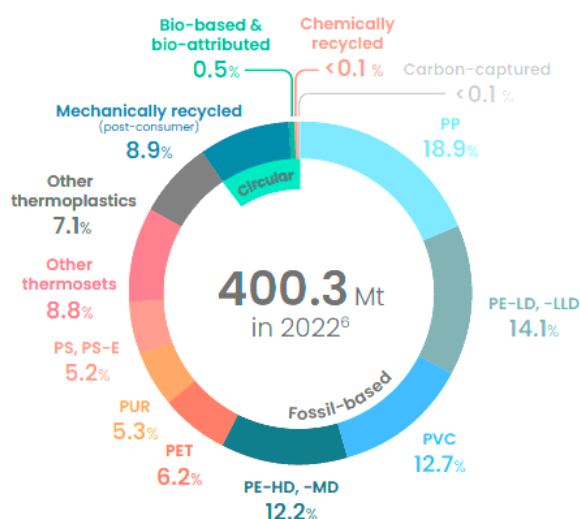
Overall, based on the forementioned results, the ability to effectively restabilize the examined polymeric waste streams, so that they are protected throughout reprocessing and further, during their second life cycle was shown. For PP, since the mechanism of its thermo-oxidative degradation was known, an appropriate system of antioxidant additives was found. For ABS, the corresponding degradation mechanism was verified as a first step, so that different additive systems can be investigated further, as subsequent research work. Regarding HIPS, additional research on its restabilization is needed.

**Keywords:** Recycling, circular economy, antioxidant additives, polypropylene (PP), Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS), High Impact Polystyrene (HIPS), thermomechanical degradation, remelting-restabilization, reprocessing.



### 1.1. Εισαγωγή

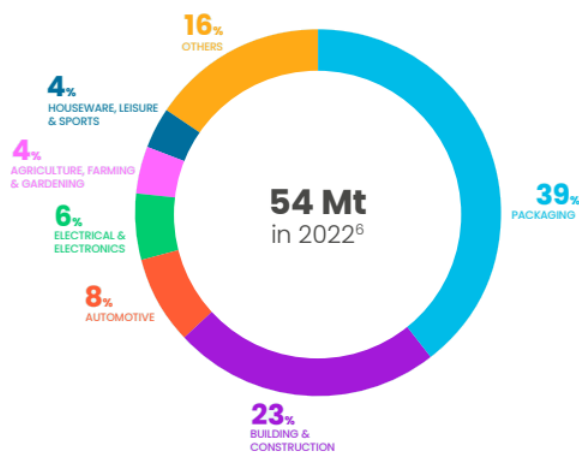
Τις τελευταίες δεκαετίες η ραγδαία αύξηση της καταναλωτικής συμπεριφοράς και κατ' επέκταση της παραγωγής απορριμμάτων, έχει εντείνει το πρόβλημα της διαχείρισης των τελευταίων. Ειδικότερα, έχει καταγραφεί ότι η μισή ποσότητα από το σύνολο των πλαστικών προϊόντων έχει παραχθεί τα τελευταία 20 χρόνια [1]. Σύμφωνα με στατιστική έρευνα που διεξήχθη το 2022, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 1 [2], η συνολική μάζα των πλαστικών απορριμμάτων ανέρχεται στους 400,3 Mt. Από αυτήν, το 18,9% που παράγεται παγκοσμίως είναι πολυπροπυλένιο (PP), ενώ το Τριπολυμερές Ακρυλονιτριλίου-Βουταδιενίου-Στυρενίου (ABS) και το Πολυστυρένιο Υψηλής Αντοχής σε Κρούση (HIPS), τα οποία ανήκουν στην κατηγορία πολυμερών με βάση το πολυστυρένιο, καταλαμβάνει ένα ποσοστό παραγωγής 5,2% [2].



Σχήμα 1: Παραγωγή πλαστικών παγκοσμίως για το έτος 2022

Πιο συγκεκριμένα, στην Ευρώπη το 2022, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2, η συνολική μάζα των πλαστικών που μορφοποιήθηκαν προς τελικά προϊόντα είναι ίση με 54 Mt. Ο τομέας που φαίνεται να αξιοποιεί περισσότερο το πλαστικό

είναι η συσκευασία με 39% και ακολουθεί ο κατασκευαστικός τομέας με 23%, ενώ ο ηλεκτρονικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός αντιστοιχεί στο 6% της παραπάνω ποσότητας [2].



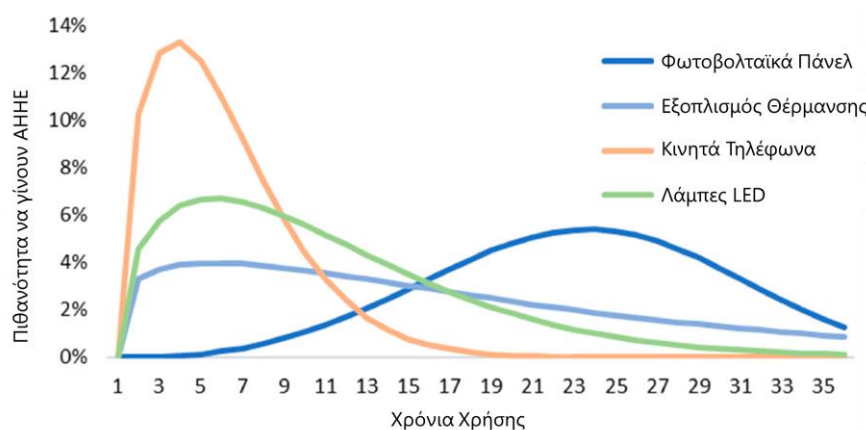
**Σχήμα 2: Μετατροπή πλαστικών προς παραγωγή προϊόντων στην Ευρώπη το 2022**

Δεδομένης της συνεχούς παραγωγής πλαστικών προϊόντων κρίνεται απαραίτητη η ανακύκλωση τους, με τελικό στόχο την επαναχρησιμοποίηση ή έστω την ανάκτηση κάποιων αξιοποιήσιμων ενώσεων τους. Κατά την αναζήτηση μίας κατηγορίας απορριμμάτων που αξίζει να ανακυκλωθεί, πρέπει να ληφθεί υπόψη ο χρόνος ζωής των πλαστικών προϊόντων. Αυτός είναι ενδεικτικός της ετήσιας ποσότητας παραγωγής τους και της ανάγκης να αξιοποιηθούν εκ νέου. Στον Πίνακα 1 φαίνεται η κατά μέσο όρο διάρκεια ζωής των διαφόρων πλαστικών προϊόντων ανά εφαρμογή. Αξίζει να σημειωθεί η διαφορά μεταξύ της συσκευασίας που έχει χρόνο χρήσης 0,5 χρόνια κατά μέσο όρο, και των οικοδομικών κατασκευών που έχει 35 χρόνια αντιστοίχως κατά μέσο όρο [3].

**Πίνακας 1: Χρόνος ζωής συγκεκριμένων πλαστικών προϊόντων**

Κατηγορία Πλαστικών Προϊόντων	Χρόνια Ζωής (χρόνια)
Μέσος όρος πλαστικού προϊόντος	10
Συσκευασία	0,5
Καταναλωτικά Προϊόντα	3
Λοιπά / Υφάσματα	5
Ηλεκτρονικός και Ηλεκτρονικός Εξοπλισμός	8
Μεταφορές	13
Βιομηχανικός Εξοπλισμός	20
Οικοδομικές Κατασκευές	35

Στην παρούσα διπλωματική εργασία συγκεκριμένα, εξετάζονται τα Απόβλητα Ηλεκτρονικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ), για τα οποία θα γίνει εκτενής αναφορά στην συνέχεια. Αναφορικά με τα ΑΗΗΕ, παρατηρούνται μεγάλες διακυμάνσεις στον χρόνο ζωής τους, παρά το γεγονός ότι ο μέσος όρος ζωής τους είναι σχεδόν ίσος με τον γενικό μέσο όρο ζωής των πλαστικών προϊόντων. Για παράδειγμα, για τα κινητά τηλέφωνα η πιθανότητα να γίνουν απόβλητα μεγιστοποιείται στον τρίτο χρόνο χρήσης, ενώ μετά τα δέκα χρόνια περισσότερο από το 90% ανήκουν ήδη στα ΑΗΗΕ. Αντίθετα, στα φωτοβολταϊκά πάνελ, η μέγιστη πιθανότητα να απορριφθούν είναι στα 23 χρόνια χρήσης, ενώ μεταξύ του 15<sup>ου</sup> χρόνου και του 30<sup>ου</sup> φαίνεται ότι μόνο το 70% των πάνελ σταματάει να χρησιμοποιείται. Τα παραπάνω φαίνονται και στο Σχήμα 3, στο οποίο εξετάζονται επίσης οι κατηγορίες: εξοπλισμός θέρμανσης και λάμπες LED. Με αυτόν τον τρόπο, είναι εμφανής η συνεχόμενη αύξηση των ΑΗΗΕ [4].



**Σχήμα 3: Κατανομή διάρκειας ζωής των βασικότερων κατηγοριών Ηλεκτρονικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού**

Μεγάλη μεταβολή εμφανίζεται στην παραγωγή των ΑΗΗΕ ανά ήπειρο, γεγονός που επιβεβαιώνει την ανάγκη ανακύκλωσής τους στην Ασία, την Αμερική και την Ευρώπη. Ενδεικτικά, το 2019 σημειώθηκαν 24,9 Mt ΑΗΗΕ στην Ασία ενώ στην Ωκεανία μόλις 0,7 Mt. Στον Πίνακα 2 φαίνονται τα παραπάνω στατιστικά στοιχεία συγκριτικά και με τις υπόλοιπες ηπείρους [5]. Επίσης, στον Πίνακα 2 επισημαίνεται μία ακόμη σημαντική πρόκληση στην διαχείριση των ΑΗΗΕ, η μη διαδεδομένη ορθή ανακύκλωση τους. Για παράδειγμα, στην Αφρική μόλις το 0,9% των ΑΗΗΕ ανακυκλώθηκε ορθά, ώστε να μην παράγονται ρύποι CO<sub>2</sub>, υδραργύρου και επιβραδυντών καύσης [5].

**Πίνακας 2: Στατιστικά στοιχεία σχετικά με τα ΑΗΗΕ παγκοσμίως**

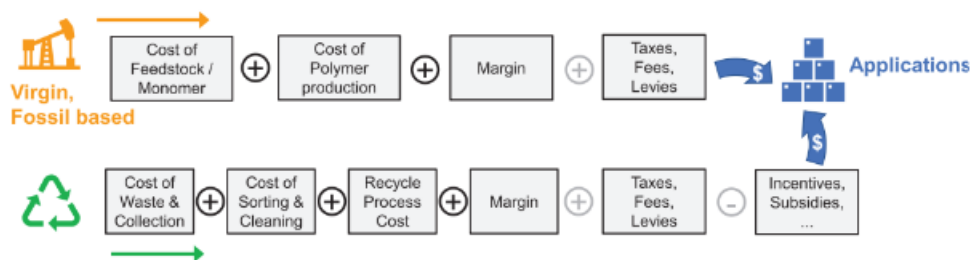
	Ευρώπη	Ασία	Αμερική	Αφρική	Ωκεανία
Σύνολο (Mt)	12,0	24,9	13,1	2,9	0,7
Kg/κάτοικο	16,2	5,6	13,3	2,5	16,1
Ποσοστό ορθά ανακυκλωμένων ΑΗΗΕ (%)	42,5	11,7	9,4	0,9	8,8
Πιθανή εκπομπή CO <sub>2</sub> (Mt)	12,7	60,8	26,3	9,4	1,0
Υδράργυρος (kt) Ρύποι	0,01	0,04	0,01	0,01	0,001
Επιβραδυντών καύσης (kt)	11,4	35,3	18	5,6	1,1

Επιπρόσθετα, ο απώτερος σκοπός της ανακύκλωσης είναι η αξιοποίηση των απορριμμάτων προς κατασκευή νέων αγαθών. Σημειώθηκε ότι το 2018 μόνο το 7,2% των ανακυκλωμένων απορριμμάτων χρησιμοποιήθηκε προς παραγωγή νέων προϊόντων, ενώ μέχρι το 2021 αυξήθηκε έως το 9,9%. Στα ΑΗΗΕ χρησιμοποιούνται πολλές διαφορετικές ενώσεις και χημικά στοιχεία, γεγονός που καθιστά την ανακύκλωσή του ιδιαίτερα απαιτητική και κοστοβόρα. Το παραπάνω επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι μόνο το 17,4% των ΑΗΗΕ έχει καταγραφεί ότι συλλέχθηκε και ανακυκλώθηκε ορθά [5]. Στον Πίνακα 3 φαίνεται το ποσοστό και η ποσότητα των υλικών αγαθών που χρησιμοποιήθηκαν σε νέα προϊόντα στις διάφορες εφαρμογές των πλαστικών. Καταγράφηκε ότι το 3,2% των ανακυκλωμένων ΑΗΗΕ εφαρμόστηκε στην παραγωγή νέων ειδών Ηλεκτρονικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού [6].

**Πίνακας 3: Εφαρμογές Ανακυκλωμένου Περιεχομένου**

	Ποσοστό (%)	Ποσότητα (kt)
Γεωργικός	25,4	592
Κατασκευαστικός	18,1	2364
Συσκευασία	8,5	1836
Αυτοκινητοβιομηχανία	2,9	128
Ηλεκτρονικός και Ηλεκτρικός Εξοπλισμός	3,2	106
Οικιακά Είδη	2,9	64
Λοιπά	9,9	5496

Ο βασικότερος λόγος που δεν εφαρμόζεται η ανακύκλωση των πλαστικών ειδών σε ευρεία κλίμακα είναι το κόστος της. Όπως αναλύεται και στην συνέχεια, για να παραχθούν καθαρές πρώτες ύλες για να επιτευχθεί η παραγωγή υψηλής ποιότητας ανακυκλωμένων ειδών, απαιτούνται πολύπλοκα στάδια και κοστοβόρα. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται συνοπτικά οι βασικότερες πηγές εξόδων για την παραγωγή πλαστικών προϊόντων, τόσο από παράγωγα του πετρελαίου, όσο και από ανακύκλωση αποβλήτων [7].



**Σχήμα 4: Πηγές εξόδων παρθένων και ανακυκλωμένων πλαστικών για την ίδια εφαρμογή**

## 1.2. Τεχνολογίες Ανακύκλωσης

Για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων σχετικά με την αύξηση της ποσότητας των αποβλήτων χρειάζεται να μελετηθούν οι τεχνολογίες ανακύκλωσης. Οι βασικότερες τεχνολογίες ανακύκλωσης πλαστικών μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τέσσερις, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D7209-06, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5 [8].



**Σχήμα 5: Μέθοδοι Ανακύκλωσης Πλαστικών**

Στην συνέχεια, αναλύονται οι παραπάνω μέθοδοι ανακύκλωσης, δηλαδή η Πρωτογενής, η Δευτερογενής, η Τριτογενής και η Τεταρτογενής.

### 1.2.1. Πρωτογενής Ανακύκλωση

Αρχικά, η πρωτογενής ανακύκλωση αναφέρεται στα απορρίμματα που προκύπτουν εντός του εργοστασίου παραγωγής, για παράδειγμα λόγω ελαττωματικών προϊόντων ή λόγω υπολειμμάτων παραγωγής (scrap). Τα υπολείμματα αυτά προκύπτουν συνήθως από διεργασίες, όπως η έγχυση και η θερμομόρφωση. Αποτελεί μια μέθοδο ανακύκλωσης κατά την οποία το υπολειμματικό υλικό είτε επαναχρησιμοποιείται πλήρως, είτε αναμειγνύεται σε μικρό ποσοστό, περίπου 20-25%, με το αντίστοιχο παρθένο. Πρόκειται για την πιο αποδοτική μέθοδο ανακύκλωσης, καθώς τα απορρίμματα δεν έχουν αναμειχθεί με άλλα υλικά, ούτε έχουν καταπονηθεί λόγω χρήσης τους. Επιπλέον, είναι ιδιαίτερα οικονομική, εύκολα εφαρμόσιμη και φιλική προς το περιβάλλον.

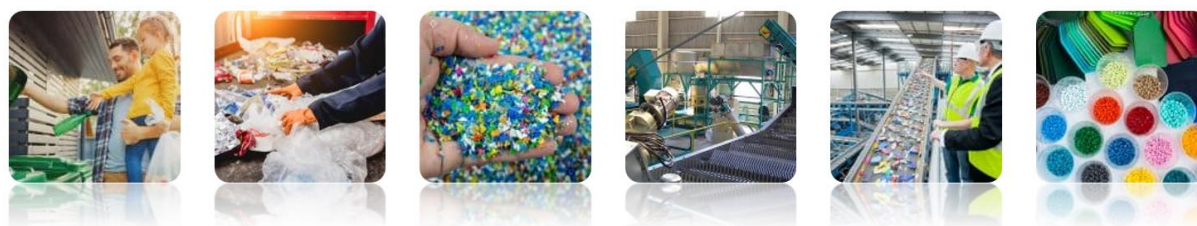
Ωστόσο, υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα κατά την εφαρμογή της, όπως η μηχανική καταπόνηση, η έκθεση των πολυолеφινών σε υψηλές θερμοκρασίες ή/και στην υπεριώδη ακτινοβολία, ενεργοποιώντας τον κύκλο αυτοοξειδωσης. Αυτό μπορεί να συμβεί κατά την παραγωγική διαδικασία μέσω έγχυσης ή εκβολής, ειδικά εφόσον δεν έχει προηγηθεί επαρκής σταθεροποίηση. Το τελευταίο μπορεί να αντιμετωπιστεί με την αξιοποίηση του ανακυκλωμένου υλικού σε πολυστρωματικά προϊόντα ως εσωτερική επίστρωση, προσφέροντας επίσης μείωση του κόστους των πρώτων υλών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα του τελευταίου αποτελεί η περίπτωση πολυστρωματικών φιαλών, όπου το ανακυκλωμένο HDPE χρησιμοποιείται σε ποσοστό 25 %. Με αυτόν τον τρόπο, το υλικό αυτό προστατεύεται από παρθένα στρώματα, μειώνοντας προβλήματα μετανάστευσης [9].

### 1.2.2. Δευτερογενής Ανακύκλωση

Σε αυτήν την μέθοδο ανακύκλωσης κατατάσσονται τα πλαστικά προϊόντα που μετά την χρήση τους απορρίπτονται τυχαία. Αυτά με την σειρά τους χωρίζονται σε δύο επιμέρους κατηγορίες: τα ανεξάρτητα είδη πλαστικών απορριμμάτων, που προέρχονται από καλά καθορισμένες εφαρμογές και τα μείγματα, που ενδέχεται να περιέχουν και προσμίξεις, καθώς έχουν άγνωστη σύσταση. Είναι σαφές ότι η ανακύκλωση της πρώτης κατηγορίας είναι πιο εύκολη στην

εφαρμογή της, καθώς η συλλογή των αποβλήτων και η διαλογή τους δεν απαιτεί ιδιαίτερα δαπανηρές διεργασίες. Σε αυτήν την κατηγορία, τα πλαστικά μπορούν να ανακυκλωθούν σε κλειστό κύκλο (closed loop) και στην συνέχεια μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν σε δευτερεύουσες εφαρμογές, λόγω υποβαθμισμένης ποιότητας [9].

Αντίθετα, στην περίπτωση των μιγμάτων, χαρακτηριστικό παράδειγμα της οποίας είναι τα οικιακά απορρίμματα, θα πρέπει να ακολουθηθεί μια σειρά διεργασιών [9]. Πρώτα, πραγματοποιείται συλλογή των απορριμμάτων και κατόπιν ο πρώτος διαχωρισμός των πλαστικών από άλλα υλικά. Υπάρχει περίπτωση να γίνει περαιτέρω διαχωρισμός με βάση το χρώμα και το πάχος αν θεωρηθεί απαραίτητο. Έπειτα, οδηγούνται σε μείωση μεγέθους για να είναι εύκολη η περαιτέρω επεξεργασία τους. Στην συνέχεια, τα απορρίμματα περνούν από την διαδικασία καθαρισμού και κατηγοριοποιούνται με βάση το υλικό από το οποίο προέρχονται. Σε αυτό το στάδιο αφαιρούνται υπολείμματα τροφών ή ποτών, ετικέτες και σκόνες. Πραγματοποιείται επίσης, ένα δεύτερο στάδιο διαλογής και γίνεται έλεγχος πριν οδηγηθούν στην εκβολή, όπου μεταποιούνται σε ομογενοποιημένα pellets για αξιοποίηση στην παραγωγή νέων προϊόντων [10]. Στο Σχήμα 6 φαίνονται εικόνες από τα προαναφερθέντα στάδια.



**Σχήμα 6: Στάδια Μηχανικής Ανακύκλωσης**

Για τον λόγο αυτόν, στα πλαστικά υπάρχει ειδική σήμανση ενδεικτική για το βασικό υλικό το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του εκάστοτε προϊόντος. Στο Σχήμα 7 φαίνονται οι σημάνσεις που προαναφέρθηκαν. Για παράδειγμα για τα προϊόντα από PP χρησιμοποιείται ο αριθμός 5, ενώ για τα αντίστοιχα από το ABS και από το HIPS χρησιμοποιείται ο αριθμός 6 [11].



PLASTIC RESIN IDENTIFICATION CODES						
<b>PETE</b>	<b>HDPE</b>	<b>PVC</b>	<b>LDPE</b>	<b>PP</b>	<b>PS</b>	<b>OTHER</b>
Polyethylene Terephthalate	High Density Polyethylene	Polyvinyl Chloride	Low Density Polyethylene	Polypropylene	Polystyrene	Other
Recyclable	Recyclable	Recyclable at specialist points	Recyclable at specialist points	Recyclable	Recyclable at specialist points	Not easily recyclable

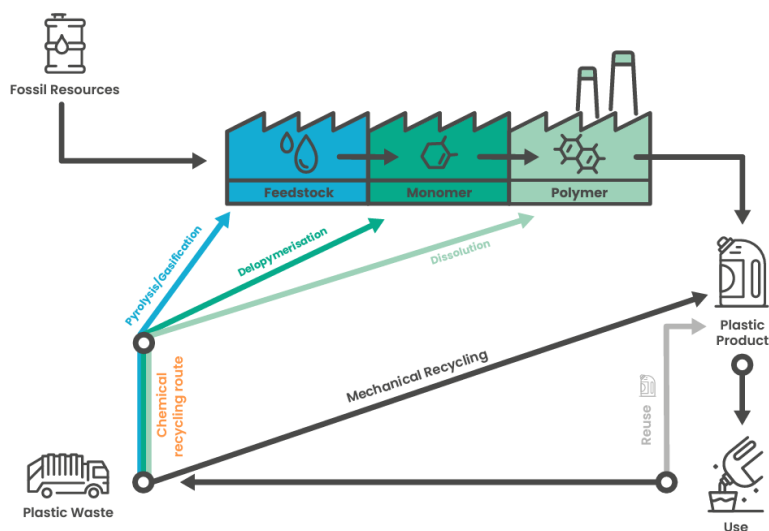
**Σχήμα 7: Κωδικοί ανακύκλωσης πλαστικών ανά τύπο πολυμερούς**

Τα πλαστικά απορρίμματα έχουν υποστεί σημαντική υποβάθμιση κατά την πρώτη τους χρήση, γεγονός που προκαλεί σημαντικές προκλήσεις στην μηχανική ανακύκλωση, καθώς είναι μια διεργασία που επιβαρύνει επιπλέον τα υλικά που προορίζονται για έναν δεύτερο κύκλο ζωής. Η υποβάθμιση αυτή μπορεί να οφείλεται είτε σε προσμίξεις που μειώνουν την καθαρότητα του υλικού, είτε στην αλλοίωση των πολυμερικών αλυσίδων, είτε στην κατανάλωση των αντιοξειδωτικών προσθέτων της πρώτης χρήσης των υλικών. Επομένως, έχει αναπτυχθεί μία μέθοδος δευτερογενούς ανακύκλωσης, η μέθοδος της ανάτηξης - ανασταθεροποίησης. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την εκ νέου προσθήκη αντιοξειδωτικών προσθέτων σε πλαστικά μετά την πρώτη χρήση τους, με στόχο την προστασία και την αναβάθμιση της ποιότητάς τους. Σε αυτήν την μέθοδο επιλέγεται το κατάλληλο αντιοξειδωτικό και επαρκής ποσότητά του για να προστατευτεί το υλικό, τόσο κατά την επανεπεξεργασία του, όσο και κατά τον δεύτερο κύκλο ζωής του. Συχνά η εκ νέου προσθήκη αντιοξειδωτικών προσθέτων αμελείται, καθώς τα βασικότερα προβλήματα κατά την ανακύκλωση όπως αναφέρθηκε, είναι ο ικανοποιητικός διαχωρισμός των προϊόντων και ο καθαρισμός τους. Ωστόσο, είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς η αρχική προσθήκη σταθεροποιητών επαρκεί μόνο για τον πρώτο κύκλο ζωής, οπότε στον δεύτερο, το υλικό έχει αρκετά υποβαθμισμένες ιδιότητες, λαμβάνοντας επίσης υπόψη παράγοντες όπως η ήδη υπάρχουσα φθορά και η παρουσία ακαθαρσιών και προσμίξεων [12].

Με τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα εξασφαλίζεται η προστασία από περαιτέρω υποβάθμιση λόγω μηχανικής και θερμικής καταπόνησης και από την έκθεση σε UV ακτινοβολία. Άλλα σημαντικά πρόσθετα είναι τα διορθωτικά ή επιμηκυντές αλυσίδας ή chain extenders, τα οποία αξιοποιούνται μόνο στην περίπτωση των πολυμερών πολυσυμπύκνωσης, όπως πολυεστέρες και πολυαμίδια. Τα τελευταία αυξάνουν το μοριακό βάρος των πολυμερών μέσω αντίδρασης μεταξύ ακραίων ομάδων. Όμως, σε ενώσεις όπως οι πολυολεφίνες και τα πολυμερή με βάση το πολυστυρένιο, δεν μπορούν να δράσουν. Για τις δύο τελευταίες κατηγορίες ο μόνος τρόπος αύξησης του μοριακού βάρους είναι μέσω αντιδράσεων με ελεύθερες ρίζες παρουσία πολυδραστικών μονομερών. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της εκβολής με αντίδραση (reactive extrusion) που ξεκινά μέσω των υπεροξειδίων σε συνδυασμό με τα μονομερή [13].

### 1.2.3. Τριτογενής Ανακύκλωση

Η τριτογενής ανακύκλωση ή χημική ανακύκλωση αποτελεί κατά κύριο λόγο την μετατροπή του πλαστικού απορρίμματος σε πρώτες ύλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παρασκευή νέων πλαστικών ή άλλων χημικών ειδών. Στην τριτογενή ανακύκλωση υπάγονται δύο βασικές κατηγορίες: η χημειόλυση και οι θερμοχημικές μέθοδοι [14]. Στο Σχήμα 8 φαίνεται συνολικά η εφαρμογή της χημικής ανακύκλωσης των πολυμερικών υλικών [15].



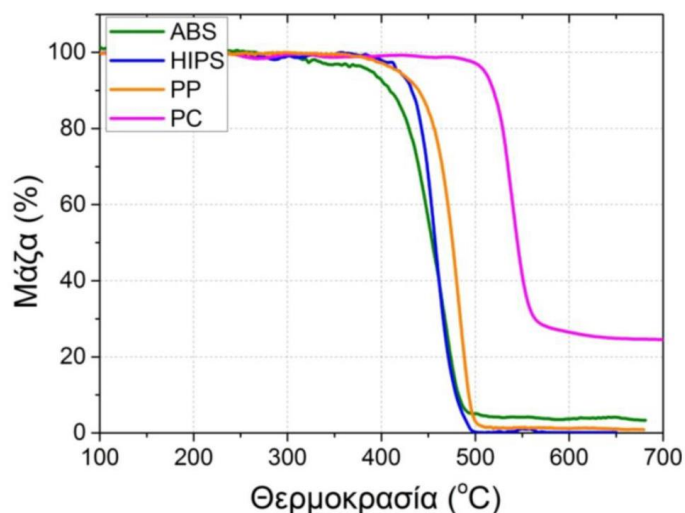
Σχήμα 8: Επισκόπηση Χημικής Ανακύκλωσης

Πιο αναλυτικά, η χημείωση αποτελεί μία βασική κατηγορία χημικής ανακύκλωσης με βασικότερη εφαρμογή τα πολυμερή πολυσυμπύκνωσης στα οποία, με προσθήκη κατάλληλου αντιδραστηρίου, πραγματοποιείται χημική αντίδραση. Οι βασικότερες διεργασίες που συναντώνται στην βιομηχανία είναι οι εξής. Η πρώτη είναι η υδρόλυση από την οποία παράγονται μονομερή, η δεύτερη είναι η αλκοόλυση από την οποία προκύπτουν δυνητικά μονομερή και η τρίτη είναι η γλυκόλυση από όπου παράγονται συνήθως διόλες και πολυόλες. Από τις δύο πρώτες, τα συνηθέστερα μονομερή που προκύπτουν είναι: ο τερεφθαλικός δισυδροξυαιθυλεστέρας (BHET), το τερεφθαλικό οξύ (TPA), η αιθυλενογλυκόλη (EG) και ο τερεφθαλικός διμεθυλεστέρας (DMT) [16].

Οι θερμικές χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την πυρόλυση, την καταλυτική πυρόλυση και την εξαερίωση. Από την πυρόλυση και την καταλυτική πυρόλυση προκύπτουν διάφορες χημικές ενώσεις και υδρογονάνθρακες με σύσταση αντίστοιχη των υγρών καυσίμων. Πιο συγκεκριμένα, κατά την πυρόλυση του PP τα σημαντικότερα προϊόντα είναι το τριμερές, τα τετραμερή και τα πενταμερή του προπενίου, που βράζουν στην περιοχή της βενζίνης, ενώ η πυρόλυση του PS αποδίδει κυρίως συστατικά, το μονομερές στην περιοχή βρασμού της βενζίνης, το διμερές του στυρενίου στην περιοχή του πετρελαίου ντίζελ και το τριμερές στυρολίου που βράζει στους 400 °C. Ως προς την εξαερίωση, αποτελεί μία μέθοδο κατά την οποία, μέσω ελεγχόμενης ατελούς καύσης μπορεί να μετατραπεί οποιοδήποτε οργανικό στερεό υλικό σε αέριο καύσιμο πλούσιο σε H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>. Αποτελεί μία αρκετά καλή τεχνική αξιοποίησης των πολυμερικών μειγμάτων που δεν μπορούν να διαχωριστούν επαρκώς [14].

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πολυμερή που συναντώνται κυρίως στα ΑΗΗΕ, το ABS, το HIPS, το PP και ο πολυ(ανθρακικός εστέρας της δισφαινόλης-Α) (PC), έχουν εύρος θερμικής αποικοδόμησης 370-500 °C, το οποίο για το PP, το ABS και το HIPS είναι παρεμφερές. Με τον τρόπο αυτόν, το πολυμερικό μείγμα των ΑΗΗΕ ενδείκνυται για θερμοχημική ανακύκλωση, με την διαφορά ότι, όταν στο μείγμα υπάρχει PC, απαιτείται σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας, γιατί διαφορετικά θα παραμένει πρακτικά αναλλοίωτο. Επομένως, ιδανικά θα απαιτούνταν η αφαίρεση του PC από το μείγμα. Τα παραπάνω φαίνονται στο

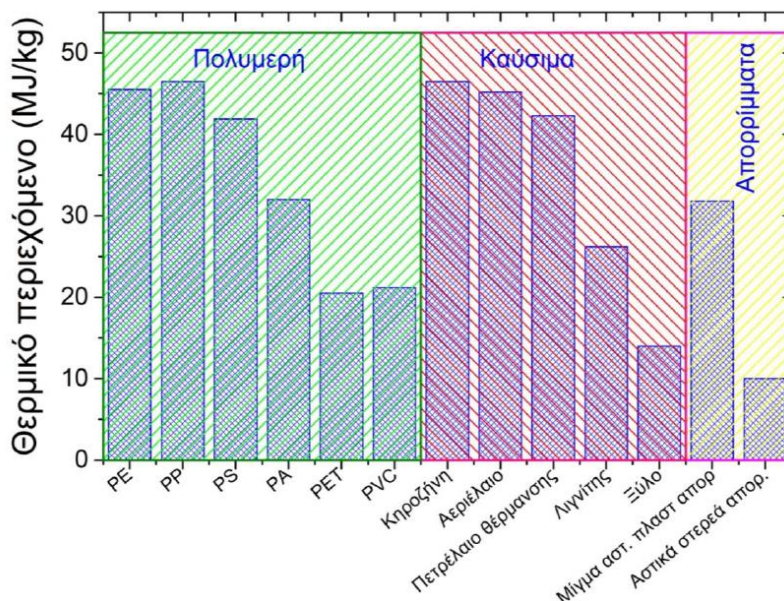
Σχήμα 9, όπου απεικονίζεται ένα γράφημα από θερμική βαρυμετρική ανάλυση (TGA) για τα τέσσερα αυτά πολυμερή [16].



**Σχήμα 9: Θερμική σταθερότητα βιομηχανικών πολυμερών των ΑΗΗΕ**

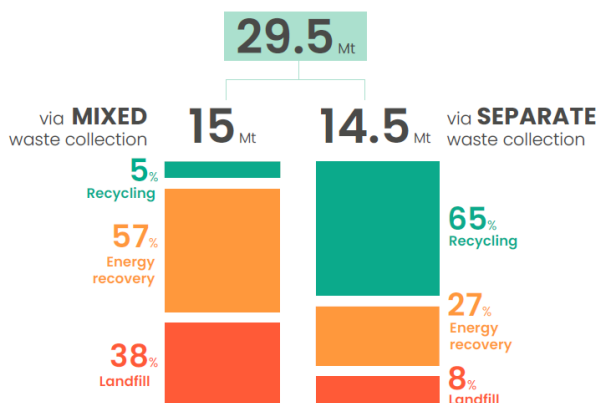
#### 1.2.4. Ανάκτηση Ενέργειας

Παρά το γεγονός ότι δεν αποτελεί μέθοδο ανακύκλωσης, η ανάκτηση ενέργειας ονομάζεται και τεταρτογενής ανακύκλωση. Ο λόγος για τον οποίο τα πολυμερή χρησιμοποιούνται ως καύσιμα είναι η υψηλή θερμογόνο δύναμή τους. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 10, το ποσό θερμότητας που λαμβάνεται κατά την καύση των πολυολεφινών για παράδειγμα, είναι πολύ κοντινό με το αντίστοιχο που λαμβάνεται από την κηροζίνη [17].



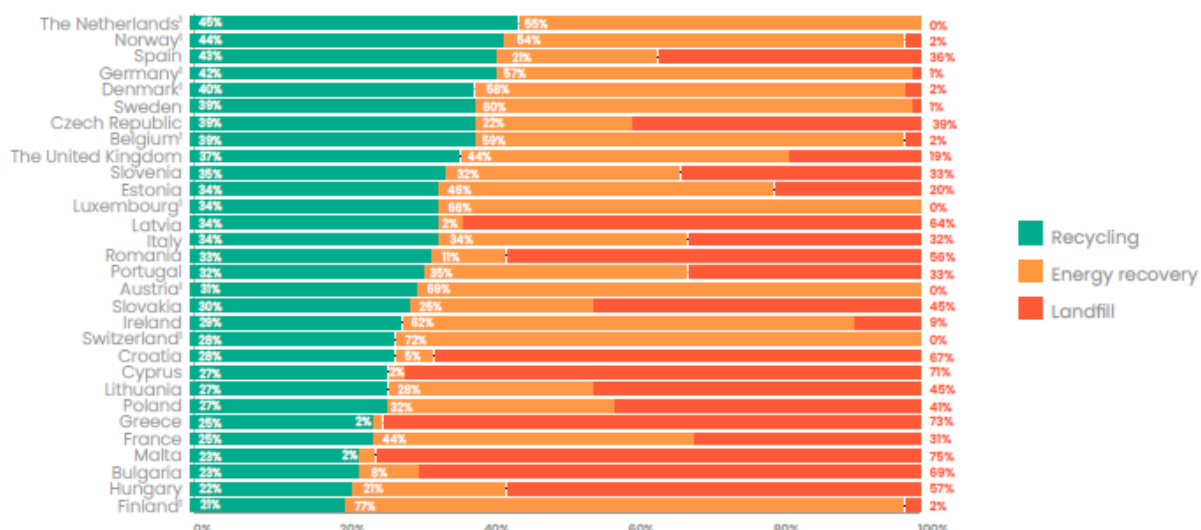
Σχήμα 10: Θερμαντική Αξία Διαφόρων Υλικών

Διεθνώς υπάρχουν πλέον πολλές μονάδες αξιοποίησης των πολυμερικών αποβλήτων προς παραγωγή ενέργειας και συχνά η διεργασία αυτή καλείται απόβλητα-προς-ενέργεια (waste-to-energy). Μόνο το 2020 συλλέχθηκαν 29,5 εκατομμύρια τόνοι πλαστικού που είχε χρησιμοποιηθεί στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ). Από αυτή την ποσότητα οι 14,5 διαχωρίστηκαν στα επιμέρους πλαστικά και φάνηκε ότι η ποσότητα που ανακυκλώθηκε ήταν 13 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το ρεύμα που παρέμεινε σε μείγμα. Για τον λόγο αυτόν, το ποσοστό που χρησιμοποιήθηκε προς ανάκτηση ενέργειας ήταν 57% έναντι του 27% στο ρεύμα που διαχωρίστηκε. Επομένως, παρά το γεγονός ότι δεν αποτελεί μέθοδο ανακύκλωσης είναι ένας βιώσιμος τρόπος αξιοποίησης των αποβλήτων που δεν μπορούν να αξιοποιηθούν διαφορετικά [6]. Τα παραπάνω δεδομένα φαίνονται στο Σχήμα 11.



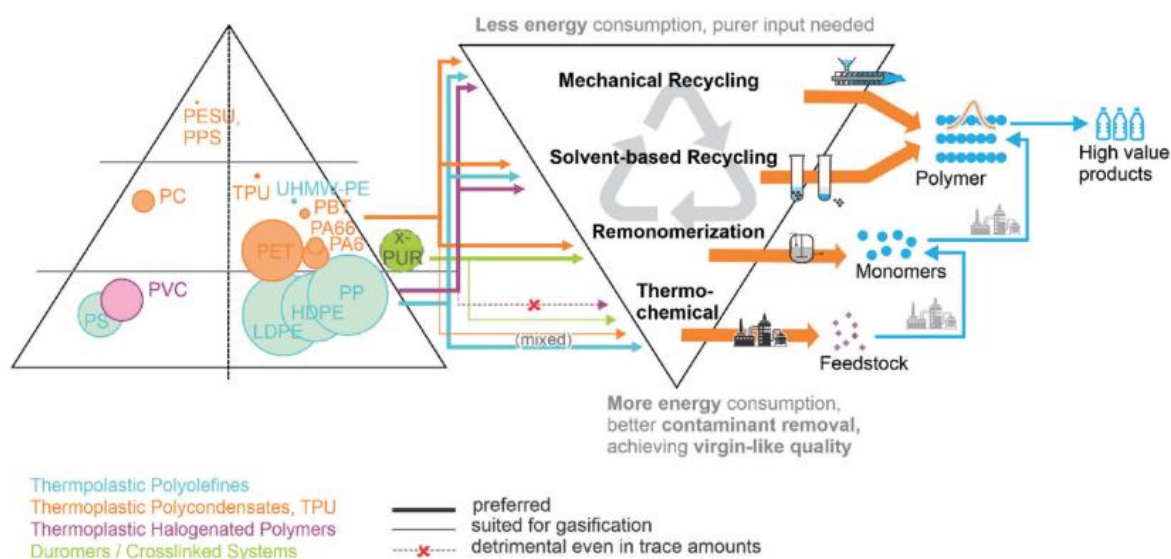
**Σχήμα 11: Συλλογή και αξιοποίηση πλαστικών απορριμμάτων στην Ευρώπη το 2020**

Στο Σχήμα 12 φαίνεται πώς διαχειρίστηκε η κάθε ευρωπαϊκή χώρα τα πλαστικά της απορρίμματα το 2020, είτε με ανακύκλωση, είτε με ανάκτηση ενέργειας, είτε με απόρριψη στους ΧΥΤΑ. Ενδεικτικά, στην Ολλανδία δεν απορρίφθηκαν πλαστικά απορρίμματα στους ΧΥΤΑ, αλλά το 45% ανακυκλώθηκε και το υπόλοιπο 55% χρησιμοποιήθηκε για ανάκτηση ενέργειας. Στην Ελλάδα το 25% ανακυκλώθηκε ορθά, σε ποσοστό μόλις 2% αξιοποιήθηκε για το ενεργειακό περιεχόμενο των πλαστικών, ενώ το υπόλοιπο 73% κατέληξε στους ΧΥΤΑ [6].



**Σχήμα 12: Αξιοποίηση πλαστικών απορριμμάτων ανά Ευρωπαϊκή χώρα το 2020**

Οι παραπάνω μέθοδοι ανακύκλωσης, δηλαδή η Πρωτογενής, η Δευτερογενής και η Τριτογενής, για τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην βιομηχανία παρουσιάζονται και στο Σχήμα 13. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέθοδος ανακύκλωσης, η δευτερογενής ή μηχανική, που εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία, αποτελεί την λιγότερο ενεργοβόρα, αλλά απαιτεί όσο το δυνατόν καθαρότερες πρώτες ύλες προς παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας [7].



**Σχήμα 13: Σχηματική αναπαράσταση του κλειστού τύπου ανακύκλωσης προς παραγωγή προϊόντων υψηλής αξίας**

### 1.3. Βιβλιογραφία

- [1] The world's plastic pollution crisis, explained. National Geographic. <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/plastic-pollution> (12/03/2024)
- [2] Plastics – the fast Facts 2023. Plastics Europe AISBL, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/> (07/02/2024).
- [3] Average lifespan of selected plastic products, by type. Statista. [https://www.statista.com/statistics/1357773/plastic-product-lifespans-by-type/?fbclid=IwAR0aMP5leuU2s1YxYAM13EIPpAPXtEWFeUUq9T\\_svoxGYo-albn-vkPligs](https://www.statista.com/statistics/1357773/plastic-product-lifespans-by-type/?fbclid=IwAR0aMP5leuU2s1YxYAM13EIPpAPXtEWFeUUq9T_svoxGYo-albn-vkPligs) (13/03/2024)
- [4] Jorge Torrubia, Alicia Valero, Antonio Valero, Anthony Lejuez. Challenges and Opportunities for the Recovery of Critical Raw Materials from Electronic Waste: The Spanish Perspective. Sustainability MDPI, 2023: 8-10.
- [5] Vanessa Forti, Cornelis Peter Baldé, Ruediger Kuehr, Garam Bel. The Potential of E-waste in a Circular Economy. In: The Global E-waste Monitor 2020. Vanessa Forti, Cornelis Peter Baldé, Ruediger Kuehr, Garam Bel. UNU/UNITAR and ITU: 2020.
- [6] Plastics – the Facts 2022. Plastics Europe AISBL, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (13/03/2024).
- [7] Hannah Mangold, Bernhard von Vacano. The Frontier of Plastics Recycling: Rethinking Waste as a Resource for High-Value Applications. Macromol. Chem. Phys. 2022; 223: 1-17.
- [8] Δημήτριος Σ. Αχιλιάς. Μέθοδοι Ανακύκλωσης Πολυμερών. In: Ανακύκλωση Πλαστικών. Δημήτριος Σ. Αχιλιάς., ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις: 2023.
- [9] Μάη Σ., Χρονάκη Κ., Βουγιούκα Σ. Παπασπυρίδης Κ. Ανακύκλωση Πλαστικών Υλικών με την Μέθοδο της Επιλεκτικής Διάλυσης – Επανακαταβύθισης. In:



Μηχανική παραγωγής πολυμερικών υλικών: Οδηγός εργαστηριακών ασκήσεων.  
Βουγιούκα Ν. Σ. Κορρές Δ. Μ. Εκδόσεις ΕΜΠ: 2021.

[10] Mechanical Recycling. Plastics Europe AISBL, <https://plasticseurope.org/sustainability/circularity/recycling/mechanical-recycling/> (02/06/2024).

[11] Plastic Identification Codes – Everything You Need to Know. Cheapest Load Of Rubbish Removal Sydney. <https://cheapestloadofrubbish.com.au/plastic-identification-codes-everything-you-need-to-know/> (23/02/2024)

[12] Μάη Σ., Χρονάκη Κ., Παναγιωτόπουλος Χ., Βουγιούκα Σ. Παπασπυρίδης Κ. Ανακύκλωση Πλαστικών Υλικών με την Μέθοδο της Ανάτηξης - Ανασταθεροποίησης. In: Μηχανική παραγωγής πολυμερικών υλικών: Οδηγός εργαστηριακών ασκήσεων. Βουγιούκα Ν. Σ. Κορρές Δ. Μ. Εκδόσεις ΕΜΠ: 2021.

[13] Rudolf Pfaendner. Restabilization – 30 years of research for quality improvement of recycled plastics. Review. Elsevier Ltd, 2022: 1-3.

[14] Δημήτριος Σ. Αχιλιάς. Θερμοχημική Ανακύκλωση Πολυμερών. In: Ανακύκλωση Πλαστικών. Δημήτριος Σ. Αχιλιάς., ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις: 2023.

[15] Chemical Recycling. Plastics Europe AISBL, <https://plasticseurope.org/sustainability/circularity/recycling/chemical-recycling/> (29/05/2024).

[16] Δημήτριος Σ. Αχιλιάς. Χημική Ανακύκλωση Πολυμερών. In: Ανακύκλωση Πλαστικών. Δημήτριος Σ. Αχιλιάς, ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις: 2023.

[17] Δημήτριος Σ. Αχιλιάς. Ανάκτηση Ενέργειας (Τεταρτογενής Ανακύκλωση). In: Ανακύκλωση Πλαστικών. Δημήτριος Σ. Αχιλιάς., ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις: 2023.

## Κεφάλαιο 2: Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ)

### 2.1. Ορισμός

Ως Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) ορίζονται τα προϊόντα που δεν χρησιμοποιούνται πλέον και για την λειτουργία τους απαιτούνταν κυκλώματα ή ηλεκτρικά εξαρτήματα με παροχή ρεύματος ή μπαταρία [1]. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, με την διαρκώς αναπτυσσόμενη τεχνολογία και τον σύγχρονο τρόπο ζωής υπάρχει σημαντική αύξηση της παραγωγής των ΑΗΗΕ. Για παράδειγμα, στην ΕΕ αυξάνονται με ρυθμό 3-5% ετησίως [1], [2]. Ποσοτικά, η συνολική μάζα των αποβλήτων διαιρεμένη με τον πληθυσμό παγκοσμίως το 2010 ήταν ίση με 5,0 kg/κάτοικο, ενώ το 2018 6,7 kg/κάτοικο [1].

Στα ΑΗΗΕ συναντώνται τόσο πολύτιμα υλικά, όσο και τοξικά, γεγονός που καθιστά την ανακύκλωσή τους ιδιαίτερα περίπλοκη, οπότε τα ΑΗΗΕ μπορεί να αποτελέσουν σημαντική πηγή για δευτερογενείς πρώτες ύλες [3]. Για τον λόγο αυτό, η ΕΕ έχει θεσπίσει κανόνες ώστε να ανακυκλώνονται τα απορρίμματα σε συγκεκριμένες πιστοποιημένες μονάδες και να ανακτώνται τα πιο πολύτιμα υλικά. Ωστόσο, λιγότερο από το 1/3 των αποβλήτων ανακυκλώνεται πράγματι στις παραπάνω μονάδες, ενώ το υπόλοιπο οδηγείται στους Χώρους Υγειονομικής Ταφής (ΧΥΤΑ) ή σε άλλες χώρες [1].

Αξίζει να σημειωθεί ότι για την σωστή διαχείριση των αποβλήτων αυτών, θα πρέπει να ακολουθούνται τα στάδια προεπεξεργασίας που παρουσιάζονται στο Σχήμα 14 [1]. Πιο συγκεκριμένα, μετά την συλλογή των ΑΗΗΕ απαιτείται αρχικά η χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση, με στόχο την διαλογή των επικίνδυνων ουσιών και την λήψη των επαναχρησιμοποιούμενων. Ο όγκος των τελευταίων μειώνεται στη συνέχεια μηχανικά. Κατόπιν, μπορούν να εφαρμοστούν οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι διαλογής, όπως ταξινόμηση με βάση την διαφορά πυκνότητας, ο οπτικός διαχωρισμός με χρήση αισθητήρα και η ταξινόμηση με

βάση μαγνητικές ιδιότητες. Τα κυριότερα ρεύματα που απομονώνονται είναι είτε σιδηρούχα μέταλλα, είτε μη σιδηρούχα μέταλλα, είτε πλαστικά [1].



**Σχήμα 14: Στάδια προεπεξεργασίας των ΑΗΗΕ**

## 2.2. Σύσταση

Σύμφωνα με οδηγία της ΕΕ, τα ΑΗΗΕ κατατάσσονται σε δέκα (10) βασικές κατηγορίες, ώστε να αποφεύγεται η απόρριψή τους μαζί με άλλα απόβλητα. Οι κατηγορίες αυτές παρατίθενται στον Πίνακα 4 [4].

**Πίνακας 4: Κατηγοριοποίηση των ΑΗΗΕ σύμφωνα με την οδηγία της ΕΕ**

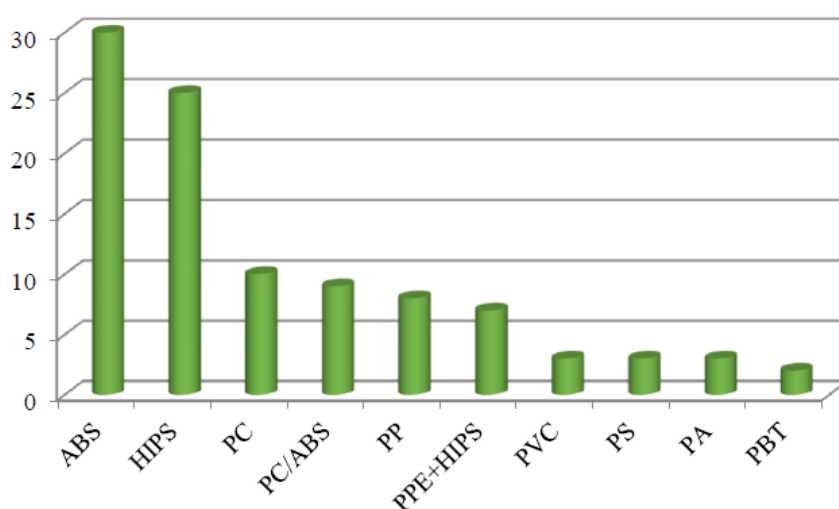
Νούμερο	Κατηγορία Εξοπλισμού	Ετικέτα
1	Μεγάλες οικιακές συσκευές	Large HH
2	Μικρές οικιακές συσκευές	Small HH
3	Εξοπλισμός ΙΤ και τηλεπικοινωνιών	ICT
4	Καταναλωτικός Εξοπλισμός	CE
5	Εξοπλισμός Φωτισμού	Lighting
6	Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά εργαλεία (με εξαίρεση τα αντίστοιχα μεγάλης κλίμακας σταθερών βιομηχανιών)	E&E Tools
7	Παιχνίδια, εξοπλισμός αναψυχής και αθλητισμού	Toys
8	Ιατρικές συσκευές (όχι εμφυτεύματα και μολυσμένα προϊόντα)	Medical Equipment
9	Όργανα παρακολούθησης και ελέγχου	M&C
10	Συσκευές αυτόματης διανομής	Dispensers

Από τον Πίνακα 4 οι κατηγορίες 1-4 αποτελούν το 95% κατά βάρος από τα ΑΗΗΕ ετησίως. Όπως προαναφέρθηκε, τα ΑΗΗΕ αποτελούνται κατά κύριο λόγο από σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα, αλλά σημαντικό ποσοστό αποτελούν και τα πλαστικά. Στο Πίνακα 5 [4] φαίνεται η ποσοστιαία σύσταση κάποιων από τις παραπάνω κατηγορίες.

**Πίνακας 5: Σύσταση των ΑΗΗΕ**

Κατηγορία Εξοπλισμού	Σιδηρούχα Μέταλλα (%)	Μη σιδηρούχα Μέταλλα (%)	Γυαλί (%)	Πλαστικά (%)	Λοιπά (%)
Μεγάλες οικιακές συσκευές	61	7	3	9	21
Μικρές οικιακές συσκευές	19	1	0	48	32
Εξοπλισμός IT	43	0	4	30	20
Τηλεπικοινωνίες	13	7	0	74	6
Τηλεοράσεις, Ραδιόφωνα κ.α.	11	2	35	31	22

Ως προς τα πολυμερή που συναντώνται κατά κύριο λόγο στα ΑΗΗΕ, παρουσιάζονται αναλυτικά στο Σχήμα 15. Σε μεγαλύτερο ποσοστό βρίσκεται το ABS, το HIPS, το PC και το PP.



**Σχήμα 15: Σύσταση πολυμερών στα ΑΗΗΕ**

Η σύσταση των παραπάνω πολυμερών γενικά ποικίλει ανάλογα την εφαρμογή, όμως στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι τυπικές ποσοστιαίες συστάσεις για κάθε τύπο πολυμερούς [5].

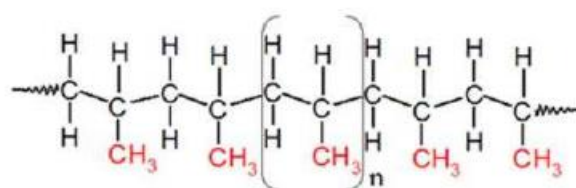
**Πίνακας 6: Τα βασικότερα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή Ηλεκτρονικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού**

Κατηγορία Εξοπλισμού	Πολυμερική Σύσταση
Εκτυπωτές/fax	PS (80 %), HIPS (10 %), SAN (5 %), ABS, PP
Τηλεπικοινωνίες	ABS (80 %), PC/ABS (13 %), HIPS, POM
Τηλεοράσεις	PPE/PS (63 %), PC/ABS (32 %), PET (5 %)
Παιχνίδια	ABS (70 %), HIPS (10 %), PP (10 %), PA (5 %), PVC (5 %)
Οθόνες	PC/ABS (90 %), ABS (5 %), HIPS (5 %)
Υπολογιστές	ABS (50 %), PC/ABS (35 %), HIPS (15 %)
Μικρές οικιακές συσκευές	PP (43 %), PA (19 %), ABS-SAN (17 %), PC (10 %), PBT, POM
Ψυγεία	PS&EPS (31 %), ABS (26 %), PU (22 %), UP (9 %), PVC (6 %)
Πλυντήρια πιάτων/ρούχων	PP (69 %), PS (8 %), ABS (7 %), PVC (5 %)

### 2.2.1. Πολυπροπυλένιο (PP)

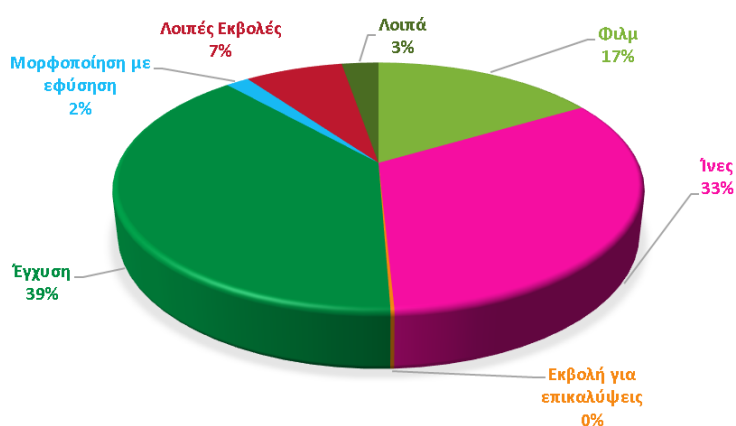
Το πολυπροπυλένιο (PP) είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές που μπορεί να είναι τόσο κρυσταλλικό όσο και άμορφο, ανάλογα με την εφαρμογή του. Σαν υλικό προτιμάται έναντι άλλων πολυμερών, καθώς έχει εξαιρετική χημική αντοχή και μπορεί να επεξεργαστεί και να μορφοποιηθεί με πλήθος διεργασιών, όπως εκβολή και έγχυση. Το PP παράγεται από την καταλυτική αντίδραση πολυμερισμού του προπυλενίου, ακολουθώντας μηχανισμό αλυσιδωτού πολυμερισμού [5]. Προκύπτει κυρίως ως παραπροϊόν της πυροδιάσπασης κάποιων βαρέων κλασμάτων του πετρελαίου, καθώς αυτή στοχεύει στην αύξηση της παραγωγής της βενζίνης και στην παραγωγή του αιθυλενίου. Επιπλέον, μπορεί να παραχθεί και μέσω της καταλυτικής αφυδρογόνωσης του προπανίου, αν και δεν προτιμάται στην βιομηχανία, λόγω του αυξημένου κόστους.

Για την αντίδραση πολυμερισμού είναι απαραίτητη η χρήση των καταλυτών Ziegler – Natta, δηλαδή μεταλλοκενίων που περιέχουν μέταλλα όπως Zr, Ti και Hg. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των καταλυτών αυτών είναι η ικανότητα διαλυτοποίησης τους στο σύστημα που διεξάγεται ο πολυμερισμός, αν και ενδέχεται να μείνουν υπολείμμά τους στο τελικό προϊόν [5]. Στο Σχήμα 16 παρουσιάζεται η χημική δομή του PP, όπου η βασική δομική μονάδα που επαναλαμβάνεται είναι το προπυλένιο [6].



Σχήμα 16: Η χημική δομή του πολυπροπυλενίου

Το PP έχει πολλές εφαρμογές σε προϊόντα όπως ίνες και υφάσματα, φιλμ και αυτοκίνητα. Επίσης, το υλικό ενδείκνυται για εφαρμογές σε συσκευές για μορφοποίηση με εμφύσηση και για έγχυση. Τα ποσοστά χρήσης σε καθένα από τα παραπάνω, σε παγκόσμιο επίπεδο, παρουσιάζονται στο Σχήμα 17 [6].



Σχήμα 17: Παγκόσμια κατανάλωση του PP

Στον Πίνακα 7 εμφανίζονται συνολικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της χρήσης του PP στις διάφορες εφαρμογές που συναντάται [6].

**Πίνακας 7: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα PP σε διάφορες εφαρμογές**

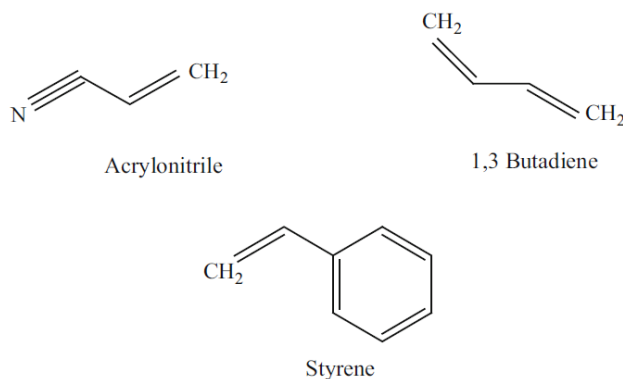
Πλεονεκτήματα PP		Μειονεκτήματα PP
Ομοπολυμερές	Συμπολυμερές	Υποβάθμιση από UV ακτινοβολία
Ικανότητα Μορφοποίησης Καλή	Ικανότητα Μορφοποίησης Υψηλή	Εύφλεκτο
Αντοχή στην κρούση Καλή	Αντοχή στην κρούση Υψηλή	Προσβάλλεται από χλωριούχους και αρωματικούς διαλύτες
Ακαμψία Καλή	Ακαμψία Υψηλή	Αρκετά μέταλλα επιταχύνουν την θερμοοξειδωτική υποβάθμιση
Επαφή με τρόφιμα Αποδεκτή	Επαφή με τρόφιμα Δεν προτιμάται	Χαμηλή αντοχή σε κρούση (σε χαμηλές θερμοκρασίες)

Επίσης, το PP εντοπίζεται και σε είδη Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού, πχ. υπάρχει σε εξαρτήματα στο εσωτερικό των πλυντήριου ρούχων και πιάτων, σε μικρές οικιακές συσκευές, όπως σε καφετιέρες και σε σίδερα και εσωτερικά ηλεκτρονικά εξαρτήματα, όπως είναι οι υπολογιστές, τα ραδιόφωνα και οι τηλεοράσεις [4], [6].

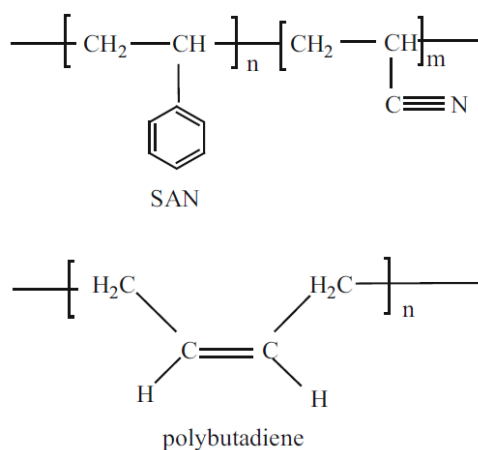
### **2.2.2. Τριπολυμερές Ακρυλονιτριλίου-Βουταδιενίου-Στυρενίου (ABS)**

Το τριπολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS) αποτελεί ένα συμπολυμερές αποτελούμενο από τα εξής μονομερή: το ακρυλονιτρίλιο, το βουταδιένιο και το στυρένιο, η χημική δομή των οποίων παρουσιάζεται στο Σχήμα 18 [7]. Στο τελικό υλικό το στυρένιο και το ακρυλονιτρίλιο αποτελούν την συνεχή φάση, ενώ το πολυβουταδιένιο αποτελεί την δισπαρμένη φάση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 19 [7]. Ενδέχεται επιπλέον να υπάρχουν διαφορετικές αναλογίες μονομερών καθώς κυμαίνονται μεταξύ 15-30% για το ακρυλονιτρίλιο, 5-30% για το βουταδιένιο και 40-60% για το στυρένιο [8]. Γενικά το υλικό αυτό

χαρακτηρίζεται από υψηλή σκληρότητα, καλή χημική αντοχή, ικανότητα για εύκολη επεξεργασία και είναι οικονομικό. [7]



**Σχήμα 18: Μονομερή του ABS**



**Σχήμα 19: Συνεχής και Διεσπαρμένη Φάση του ABS**

Η παρουσία του καθενός από τα μονομερή δίνει διαφορετικές ιδιότητες στο τελικό υλικό. Το ακρυλονιτρίλιο προσδίδει χημική αντοχή και θερμική σταθερότητα, το βουταδιένιο βελτιώνει την αντοχή στην κρούση και την ελαστικότητα, ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες και το στυρένιο προσφέρει δυσκαμψία, ικανότητα για μορφοποίηση και μία λεία αδιαπέραστη επιφάνεια. Για τον λόγο αυτό, το ABS μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές με εύρος θερμοκρασίας 25°C έως 60°C. Το ABS αποτελείται από ένα διαφασικό σύστημα: μία ελαστομερή φάση, που είναι το πολυβουταδιένιο (PB) και μία διεσπαρμένη



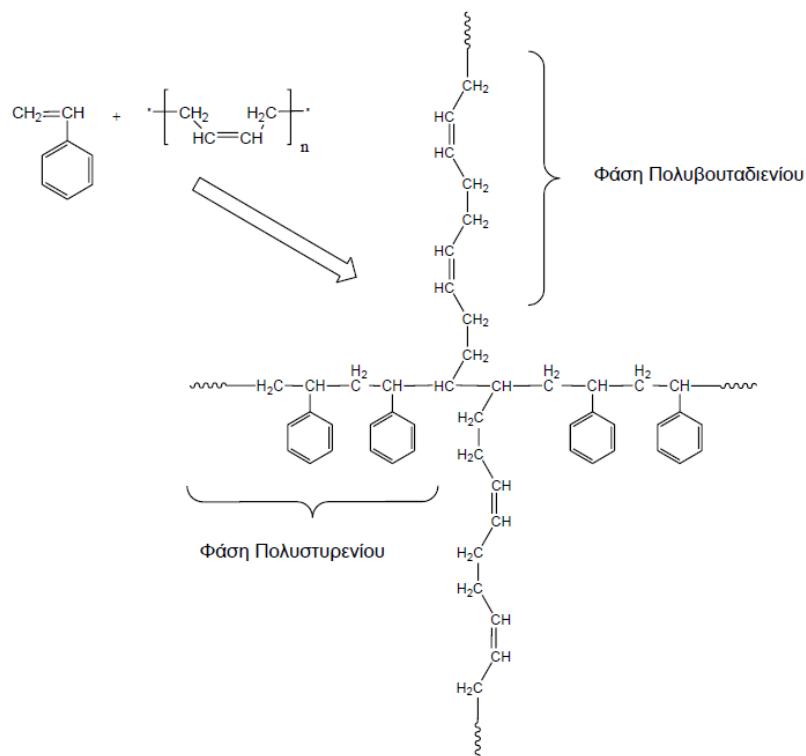
φάση που αποτελείται από το συμπολυμερές SAN. Το SAN προκύπτει από τον συμπολυμερισμό του ακριλονιτριλίου και του στυρενίου και τελικά εμβολιάζεται στο PB. Το τελικό προϊόν προκύπτει με την συμβατοποίηση του SAN και του PB, οπότε για αυτόν το λόγο το ABS θεωρείται πολυμερικό κράμα [8].

Το ABS αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά στην αυτοκινητοβιομηχανία εξαιτίας της αντοχής του, της σκληρότητάς του, του χαμηλού του κόστους και της ευελιξίας του για σχεδιασμό διαφορετικών προϊόντων. Ωστόσο, έχει περιορισμένη αντοχή στα ξαφνικά φορτία και τις κρούσεις, οπότε συχνά χρησιμοποιείται σε πολυστρωματικά υλικά σε συνδυασμό με εσωτερικά στρώματα HIPS [9].

Στον Ηλεκτρονικό και Ηλεκτρονικό Εξοπλισμό το ABS συναντάται σε προϊόντα όπως ψυγεία, στα κινητά και σταθερά τηλέφωνα, σε μικρές οικιακές συσκευές, σε φούρνους μικροκυμάτων και σε οθόνες [4].

### **2.2.3. Πολυστυρένιο Υψηλής Αντοχής σε Κρούση (HIPS)**

Το πολυστυρένιο υψηλής αντοχής σε κρούση (HIPS) είναι ένα συμπολυμερές από πολυστυρένιο και πολυβουταδιένιο. Αυτό που διαφοροποιεί το HIPS σαν υλικό από το απλό πολυστυρένιο, είναι το γεγονός ότι το δεύτερο είναι σχετικά εύθραυστο και για αυτό είναι απαραίτητη η ενίσχυσή του από κάποιο ελαστομερές για να αυξήσει την αντοχή του υλικού στην κρούση. Τον ρόλο του ελαστομερούς διαδραματίζει το πολυβουταδιένιο, το οποίο αποτελεί την διεσπαρμένη φάση με μορφή σωματιδίων και με περιεκτικότητα που κυμαίνεται συνήθως από 3% κ.β. έως 10% κ.β. στην πολυστυρενική μήτρα. Το ελαστομερές εξασφαλίζει στο τελικό υλικό τον περιορισμό της διάδοσης των ρωγμών που προκαλούνται από μεγάλα φορτία κρούσης [10]. Το υλικό αυτό επιπλέον, είναι σχετικά οικονομικό, θερμοπλαστικό και έχει την ιδιότητα να μορφοποιηθεί εύκολα κατά την θέρμανσή του [11]. Στο Σχήμα 20 παρουσιάζεται η χημική δομή του HIPS, τόσο η φάση του πολυβουταδιενίου, όσο και η φάση του πολυστυρενίου [10].



**Σχήμα 20: Χημική δομή του HIPS**

Για την σύνθεση του HIPS παράγονται δύο φάσεις: μια πλούσια σε πολυβουταδιένιο και μία πλούσια σε πολυστυρένιο εμβολιασμένο με πολυβουταδιένιο. Ο εμβολιασμός πραγματοποιείται κατά την διάρκεια των αντιδράσεων προσθήκης μεταξύ ριζών στυρενίου και των διπλών δεσμών του πολυβουταδιενίου. Με αυτόν τον τρόπο, σχηματίζονται συστάδες πολυστυρενίου στο πολυβουταδιένιο και το αντίστροφο. Στην πρώτη περίπτωση το υλικό αποκτά ιδιότητες, όπως η ακαμψία τού τελικού προϊόντος, συνδυάζοντας την ευκολία μορφοποίησης, ενώ στην δεύτερη αποκτά ευλυγισία και επεκτασιμότητα. Το τελικό προϊόν έχει ιδιότητες παρόμοιες με το καθαρό πολυστυρένιο, καθώς το μέγεθος των συστάδων του κάθε ομοπολυμερούς καθορίζει τις τελικές ιδιότητες του [10].

Η βασική εφαρμογή του HIPS είναι στην αυτοκινητοβιομηχανία. Ως προς τον Ηλεκτρονικό και Ηλεκτρονικό εξοπλισμό συχνά βρίσκεται σε εξαρτήματα στο εσωτερικό ψυγείων, με την μορφή επένδυσης ή σε ράφια, σε μικρές οικιακές συσκευές και σε είδη ευρείας κατανάλωσης [4].

## 2.2.4. Λοιπά

Τέλος, σημαντικό ποσοστό των ΑΗΗΕ αποτελούν ενώσεις και στοιχεία που μπορεί να είναι ιδιαίτερα τοξικά για το περιβάλλον, όπως τα βαρέα μέταλλα και κάποιοι επιβραδυντές καύσης.

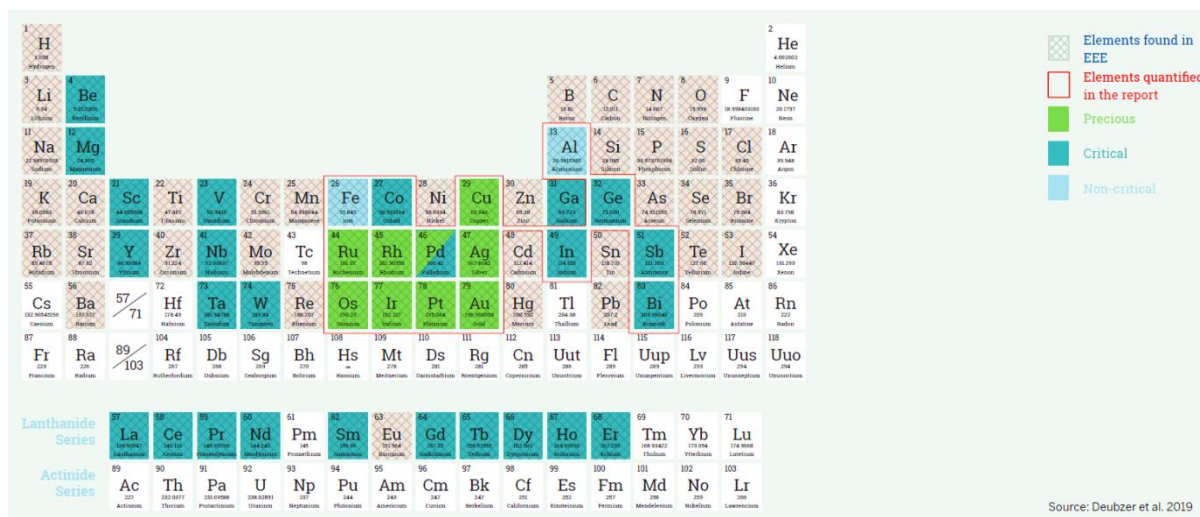
### 2.2.4.1. Χημικά Στοιχεία

Γενικά, ο Ηλεκτρονικός και ο Ηλεκτρικός Εξοπλισμός έχει ιδιαίτερα απαιτητικό σχεδιασμό και αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι σε αυτόν μπορούν να βρεθούν έως και 69 διαφορετικά χημικά στοιχεία, συμπεριλαμβανομένων και πολύτιμων μετάλλων. Τα παραπάνω απεικονίζονται στο Σχήμα 21, όπου με διαφορετικούς χρωματισμούς επισημαίνονται τα πολύτιμα μέταλλα, οι κρίσιμες πρώτες ύλες και οι μη κρίσιμες. Κάποια χημικά που εντάσσονται στην πρώτη κατηγορία είναι ο χρυσός, ο χαλκός και το ρόδιο, στην δεύτερη το κοβάλτιο, το παλλάδιο, το ίνδιο και το γερμάνιο, ενώ στην τρίτη το αλουμίνιο και ο σίδηρος [3].

Όπως προαναφέρθηκε, η ανακύκλωση των ΑΗΗΕ είναι απαιτητική και συχνά αποτελεί πρόβλημα η ανάκτηση κάποιων μετάλλων, όπως το γερμάνιο και το ίνδιο που συνήθως βρίσκονται διεσπαρμένα στα ΑΗΗΕ. Επιπλέον, στα κινητά τηλέφωνα χρησιμοποιείται σε μεγάλη συγκέντρωση ο χρυσός, ο οποίος μπορεί να ανακυκλωθεί και να ανακτηθεί, με απώλεια υλικού μικρότερη από 5%, ειδικά όταν ο διαχωρισμός γίνεται χειροκίνητα. Επομένως, η ορθή ανακύκλωση των ΑΗΗΕ είναι οικονομικά βιώσιμη, μόνο όταν τα χημικά αυτά στοιχεία βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις και για τις κρίσιμες πρώτες ύλες.

Για τα βαρέα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή Ηλεκτρονικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού πρέπει να γίνεται ξεχωριστή αναφορά λόγω της τοξικότητάς τους. Για παράδειγμα, ο υδράργυρος χρησιμοποιείται σε πηγές φωτός φθορισμού, όπως παλιότερες επίπεδες τηλεοράσεις και λαμπτήρες εξοικονόμησης ενέργειας. Όταν αυτές οι συσκευές δεν συλλέγονται και δεν ανακυκλώνονται τότε οδηγούνται στους ΧΥΤΑ, από όπου ο υδράργυρος μπορεί να εισέλθει στην τροφική αλυσίδα και να συσσωρευτεί σε ζωντανούς οργανισμούς προκαλώντας βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα, τους

πνεύμονες, τον θυροειδή, τα νεφρά και το ανοσοποιητικό σύστημα. Συνολικά, το 2019 καταγράφηκαν 50 τόνοι υδραργύρου στις ροές των ΑΗΗΕ παγκοσμίως [3].

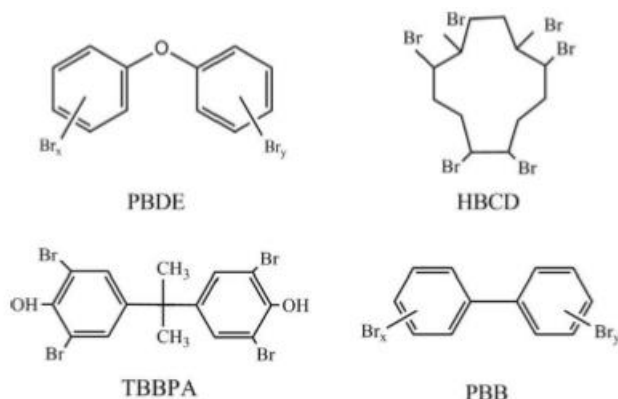


Σχήμα 21: Χημικά στοιχεία που συναντώνται στα ΑΗΗΕ

#### 2.2.4.2. Επιβραδυντές Καύσης

Πολλά προβλήματα κατά την ανακύκλωση των ΑΗΗΕ προκύπτουν και από την χρήση επιβραδυντών καύσης, οι συνηθέστεροι εκ των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 22 [1]. Περίπου 71kt πλαστικού περιέχουν επιβραδυντές καύσης, ενώ ο διαχωρισμός τους είναι ιδιαίτερα δύσκολος [3]. Οι πολυβρωμιωμένοι διαφαινυλεστέρες (PBDE), ξεκίνησαν να χρησιμοποιούνται από το 1950, αλλά σταμάτησαν το 2004. Το εξαβρωμοκυκλοωδεκάνιο (HBCD) χρησιμοποιείται κυρίως σε συγκολλητικά και επιστρώσεις, σε συνδυασμό με πολυμερή, όπως το PS και το HIPS. Η τετραβρωμοσφαινόλη Α (TBBPA) συναντάται ως πρόσθετο σε πολυμερή, όπως το ABS, HIPS και εποξειδικές ρητίνες και απελευθερώνεται λιγότερο εύκολα στο περιβάλλον. Τέλος, το πολυβρωμιωμένο διφαινύλιο (PBB) καταργήθηκε σταδιακά από τα τέλη της δεκαετίας του 1970 [1]. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι τα ανακυκλωμένα πλαστικά που περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό από 0,1% σε PBDE και PBB δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή νέων προϊόντων, ακόμη και Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού. Έχει απαγορευτεί πλέον η χρήση τους καθώς έχει βρεθεί ότι είναι

ουσίες ανθεκτικές και τοξικές, ενώ έχουν επιπτώσεις στο ανοσοποιητικό και στο νευρικό σύστημα και τέλος, προκαλούν δερματικές και νεφρικές βλάβες [3].



**Σχήμα 22: Χημική δομή συνηθέστερων επιβραδυντών καύσης**

Λόγω της επικινδυνότητας των παραπάνω επιβραδυντών καύσης και των βαρέων μετάλλων που χρησιμοποιούνται στα ΑΗΗΕ υπάρχουν οδηγίες (EU RoHS directive) σχετικά με την μέγιστη συγκέντρωση που πρέπει να περιέχεται στα προϊόντα αυτά [4]. Οι τιμές αυτές φαίνονται στον Πίνακας 8.

**Πίνακας 8: Μέγιστη συγκέντρωση ορισμένων ουσιών σε ΑΗΗΕ**

Ουσίες περιορισμένες σύμφωνα με τις οδηγίες του EU RoHS	Μέγιστη συγκέντρωση (ppm)
Μόλυβδος (Pb)	1000
Υδράργυρος (Hg)	1000
Κάδμιο (Cd)	100
Εξασθενές Χρώμιο (Cr <sup>6+</sup> )	1000
Πολυβρωμιωμένο Διφαινύλιο (PBB)	1000
Πολυβρωμιωμένοι Διαφαινυλεστέρες (PBDE)	1000

### 2.3. Βιβλιογραφία

- [1] Δημήτριος Σ. Αχιλιάς. Ανακύκλωση συγκεκριμένων κατηγοριών πλαστικών απορριμμάτων. In: Ανακύκλωση Πλαστικών. Δημήτριος Σ. Αχιλιάς., ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις: 2023.
- [2] Wager P, Boni H, Buser A, Morf L, Schluep M, Streicher M. Recycling of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) — tentative results of a Swiss study. <https://ewasteguide.info/introduction/e-waste>. (15/02/2024)
- [3] Vanessa Forti, Cornelis Peter Baldé, Ruediger Kuehr, Garam Bel. The Potential of E-waste in a Circular Economy. In: The Global E-waste Monitor 2020. Vanessa Forti, Cornelis Peter Baldé, Ruediger Kuehr, Garam Bel. UNU/UNITAR and ITU: 2020.
- [4] Alfons Buekens, Jie Yang. Recycling of WEEE plastics: a review. Chemical Feedstock Recycling 10. Springer Japan, 2014. pp. 415-419.
- [5] Γιώργος Π. Καραγιαννίδης, Ειρήνη Δ. Σιδερίδου. Πολυμερή αλυσιδωτού πολυμερισμού. In: Χημεία Πολυμερών. Γιώργος Π. Καραγιαννίδης, Ειρήνη Δ. Σιδερίδου. Εκδόσεις Ζήτη: 2010.
- [6] Hisham A. Maddah. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. Chemical Engineering Department of Southern California. American Journal of Polymer Science, 2016. pp. 1-11.
- [7] Sharon Olivera, Handanahally Basavarajaiah Muralidhar, Krishna Venkates, Keshavanarayana Gopalakrishna, Chinnaganahalli Suryaprakash Vivek. Plating on acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) plastic: a review. Centre for Emerging Technologies, Jain University, Springer Science+Business Media New York, 2015. pp. 3657-3659
- [8] Γιώργος Π. Καραγιαννίδης, Ειρήνη Δ. Σιδερίδου. Τάξεις πολυμερών με βάση την εφαρμογή. In: Τεχνολογία Πολυμερών. Γιώργος Π. Καραγιαννίδης, Ειρήνη Δ. Σιδερίδου, Δημήτρης Σ. Αχιλιάς, Δημήτρης Ν. Μπικιάρης. Εκδόσεις Ζήτη: 2009.

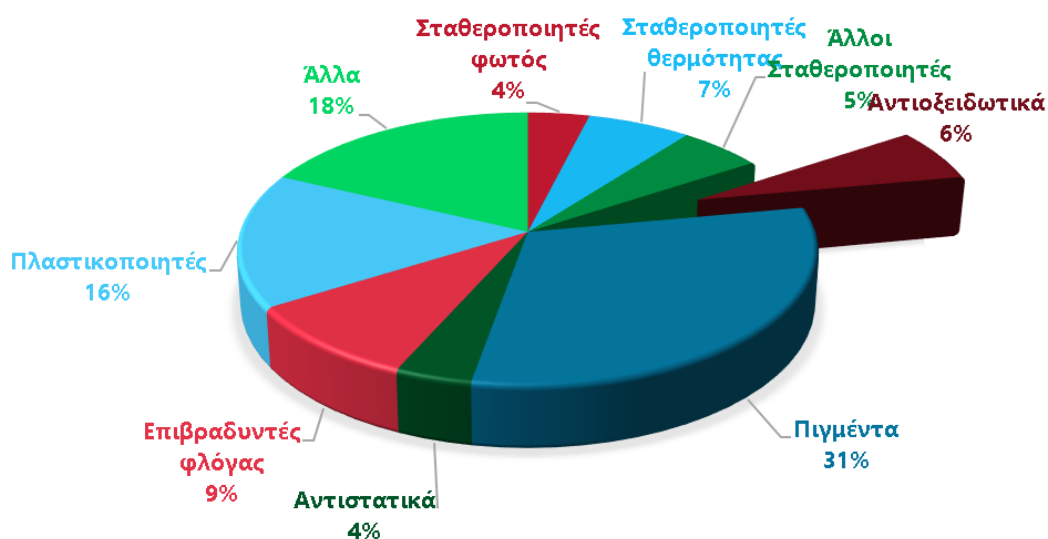
[9] Sunpreet Singh, Narinder Singh, Munish Gupta, Chander Prakash, Rupinder Singh. Mechanical feasibility of ABS/HIPS-based multi-material structures primed by low-cost polymer printer. *Rapid Prototyping Journal*, 2019: 152-161

[10] Δ. Σ. Αχιλιάς, Γ. Ζ. Παπαγεωργίου. Πολυμερή αλυσιδωτού πολυμερισμού. In: *Χημεία Πολυμερών*. Δ. Σ. Αχιλιάς, Γ. Ζ. Παπαγεωργίου. ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις: 2023.

[11] Miklós Berczeli, Zoltán Weltsch. Enhanced Wetting and Adhesive Properties by Atmospheric Pressure Plasma Surface Treatment Methods and Investigation Processes on the Influencing Parameters on HIPS Polymer. *Polymers MDPI*, 2021: 901.

### 3.1. Πρόσθετα

Για την παραγωγή τελικών πλαστικών προϊόντων χρειάζεται η ανάμειξη των πολυμερών με άλλες ενώσεις, τα πρόσθετα. Τα πρόσθετα μπορεί να είναι: πλαστικοποιητές, σταθεροποιητές – αντιοξειδωτικά, χρωστικές, παράγοντες διόγκωσης, επιβραδυντές καύσης, σκληρυντικά, διαλύτες και ενώσεις που προσδίδουν αντιμικροβιακές ιδιότητες. Στόχος της προσθήκης μερικών εξ αυτών των ενώσεων στα πολυμερή είναι η βελτίωση της επεξεργασιμότητάς τους και η τροποποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA) έχει καταγράψει πάνω από 400 πρόσθετα και χρωστικές ουσίες που κατηγοριοποιούνται όπως φαίνεται στο Σχήμα 23. Η κατηγορία προσθέτων που εξετάζεται κυρίως στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα αντιοξειδωτικά, δηλαδή 26 διαφορετικές χημικές ενώσεις που ενδεικτικά αποτελούν το 6% των χρησιμοποιούμενων προσθέτων πλαστικών [1]. Ακολουθώντας, στον Πίνακα 9 φαίνονται κάποια από τα παραπάνω πρόσθετα τα οποία χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην παραγωγική διαδικασία των πλαστικών ειδών και ο σκοπός του καθενός από αυτά [2].



Σχήμα 23: Κατηγορίες προσθέτων πλαστικών



**Πίνακας 9: Συνηθέστερα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται κατά την μορφοποίηση πολυμερών**

Πρόσθετα	Σκοπός
Ανθρακικό Ασβέστιο	Πληρωτικό υλικό: Γενικά χρησιμοποιούνται για την μείωση του κόστους
Πιγμέντα	Χρωστικές ουσίες
Ίνες γυαλιού	Αύξηση ακαμψίας και βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων
Επιβραδυντές Καύσης	Προστασία κατά την έκθεση του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες
Σταθεροποιητές έναντι της θερμότητας	Προστασία κατά την έκθεση του υλικού σε ηλιακή ακτινοβολία
Σταθεροποιητές φωτός	Διευκόλυνση κατά την παραγωγική διαδικασία μειώνοντας το ιξώδες
Πλαστικοποιητές	Δημιουργία φυσαλίδων για διόγκωση και παραγωγή αφρωδών προϊόντων
Διογκωτικά μέσα	

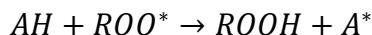
## 3.2. Αντιοξειδωτικά

### 3.2.1. Κατηγορίες Αντιοξειδωτικών

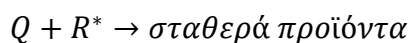
Τα αντιοξειδωτικά λειτουργούν με τέτοιο τρόπο ώστε να μην παρεμποδίζουν πλήρως τον κύκλο αυτοοξειδωσης που θα αναφερθεί στην συνέχεια, αλλά να επιβραδύνουν σημαντικά την αποικοδόμηση του πολυμερούς. Ο συνηθέστερος τρόπος ταξινόμησής τους είναι με βάση τον μηχανισμό με τον οποίο αναστέλλεται ο κύκλος αυτοοξειδωσης. Τα πρωτογενή αδρανοποιούν τις ρίζες μόλις δημιουργηθούν, ενώ τα δευτερογενή διασπών τα παραγόμενα υπεροξείδια [3].

Αναλυτικότερα, τα πρωτογενή αντιοξειδωτικά είναι γνωστά ως αναστολείς της αλυσιδωτής αντίδρασης διάσπασης (chain breaking) και έχουν την δυνατότητα να αδρανοποιήσουν τις αλκυδικές ρίζες ( $R^*$ ) και τις υπεροξειδικές ρίζες ( $ROO^*$ ). Σε αυτή την κατηγορία αντιοξειδωτικών υπάρχουν δύο μικρότερες, οι δότες υδρογόνου και οι δέκτες υδρογόνου. Οι πρώτοι (chain breaking donors – CB-D) έχουν την δυνατότητα να μετατρέψουν την αλκυδική ρίζα στο αρχικό

μακρομόριο και τις υπεροξειδικές ρίζες σε υδροϋπεροξειδίο σύμφωνα με την χημική αντίδραση:

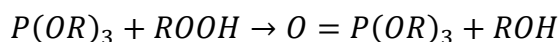


όπου με  $AH$  συμβολίζεται το αντιοξειδωτικό CB-D και το  $A^*$  αποτελεί πλέον ένα σταθερό προϊόν. Σ' αυτή την υποκατηγορία αντιοξειδωτικών εντάσσονται οι παρεμποδισμένες φαινόλες, οι θειοφαινόλες και δευτεροταγείς αρυλαμίνες. Η δεύτερη υποκατηγορία είναι οι δέκτες (chain breaking acceptors – CB-A), οι οποίοι οξειδώνουν τις αλκυδικές ρίζες προς σταθερότερα προϊόντα, απομακρύνοντάς τες από τον κύκλο οξείδωσης. Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης είναι απαραίτητη η απουσία οξυγόνου [3].



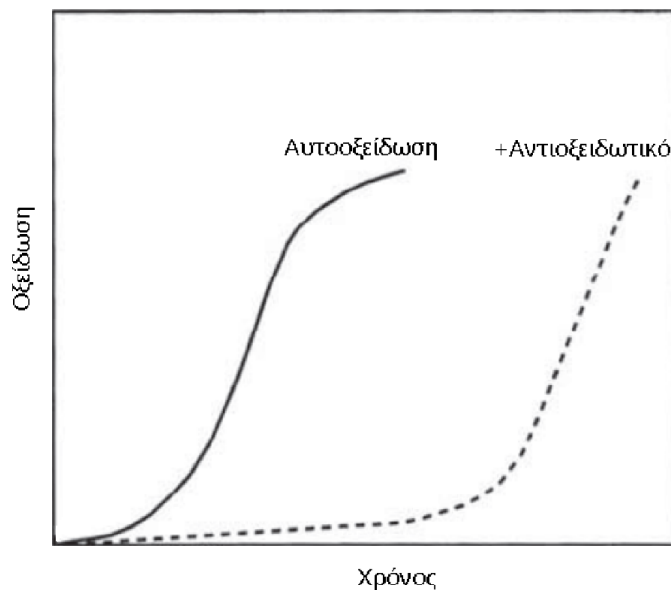
όπου με  $Q$  συμβολίζεται το αντιοξειδωτικό CB-A και είναι κυρίως κινόνες.

Τα δευτερογενή αντιοξειδωτικά ή αλλιώς προληπτικά είναι συνήθως ενώσεις τρισθενούς φωσφόρου, όπως φωσφορώδεις εστέρες και ενώσεις δισθενούς θείου, όπως θειοεστέρες. Οι φωσφορώδεις εστέρες έχουν την δυνατότητα να διασπάσουν τις υδροϋπεροξειδικές ρίζες σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι βασικότερες ενώσεις θείου που χρησιμοποιούνται ως δευτερογενή αντιοξειδωτικά είναι κάποιοι αλειφατικοί εστέρες του β-θειοδιπροπιονικού οξέος και τα μονοσουλφίδια. Οι πρώτοι είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στην διάσπαση των υπεροξειδίων και ενδείκνυνται για πλαστικά που θερμαίνονται για μεγάλο χρονικό διάστημα, τόσο στην τελική εφαρμογή τους, όσο και κατά την παραγωγική διαδικασία. Τα δεύτερα διασπούν τα υδροϋπεροξειδία και έτσι προκύπτουν ενώσεις εξασθενούς θείου. Γενικά, τα δευτερογενή αντιοξειδωτικά δρουν συνδυαστικά με τα πρωτογενή και έχουν χαμηλότερο κόστος [3].

Μακροσκοπικά αυτό που επιτυγχάνεται με την χρήση αντιοξειδωτικών προσθέτων είναι ότι παρατείνεται ο χρόνος δημιουργίας των ριζών που προκαλούν την θερμοοξειδωτική υποβάθμιση των πολυμερών. Στο Σχήμα 24 φαίνεται συγκριτικά ο ρυθμός της οξείδωσης των πολυμερών με και χωρίς την προσθήκη αντιοξειδωτικών προσθέτων [4].



**Σχήμα 24: Αυτοοξείδωση πολυμερών με προσθήκη αντιοξειδωτικού και χωρίς**

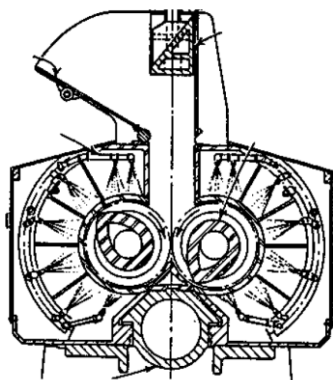
### 3.2.2. Επιλογή Αντιοξειδωτικών

Τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα επιλέγονται με γνώμονα την τελική εφαρμογή του εκάστοτε πολυμερούς. Τα γενικότερα κριτήρια που λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή του καταλληλότερου αντιοξειδωτικού αναλύονται στην συνέχεια. Αρχικά, θα πρέπει να ελέγχεται ενδελεχώς η τοξικότητα των προσθέτων, ειδικά σε εφαρμογές των πλαστικών που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα (food contact). Επιπλέον, είναι ιδιαίτερα σημαντικός περιορισμός η φυσική κατάσταση των προσθέτων, καθώς κατά την ανάμειξή τους με το πολυμερές ενδέχεται να παρουσιαστούν προβλήματα, όπως μη ομοιόμορφη κατανομή τους στην κυρίως μάζα του υλικού. Ένα ακόμη κριτήριο επιλογής αντιοξειδωτικών είναι η συμβατότητα τους με άλλα πρόσθετα, αλλά και με το ίδιο το πολυμερές, καθώς υπάρχει το ενδεχόμενο να δρουν ανταγωνιστικά. Εξίσου σημαντική είναι η θερμική σταθερότητα ή και η πτητικότητά τους. Πιο συγκεκριμένα, σε κάποια αντιοξειδωτικά που προβλέπεται να δράσουν μόνο κατά την διαδικασία μορφοποίησης των πολυμερών, χρησιμοποιείται μεγάλη ποσότητα πτητικών προσθέτων. Αντίθετα, αν προβλέπεται να προστατέψουν μακροχρόνια το πολυμερές, χρειάζεται μεγαλύτερο μοριακό βάρος, ώστε να μην είναι τόσο πτητικά. Στην συνέχεια, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι ιδιότητες των αντιοξειδωτικών ως προς την εκχύλιση τους από το νερό ή από άλλους

διαλύτες. Είναι επίσης απαραίτητο να έχουν ελεγχθεί τα φαινόμενα μεταφοράς από την μάζα του πολυμερούς στην επιφάνειά του και σχετίζονται άμεσα με την μετανάστευση των προσθέτων, καθώς τέτοια φαινόμενα μειώνουν σημαντικά τον χρόνο ζωής του πλαστικού. Τέλος, θα πρέπει να εξετάζονται παράμετροι όπως το κόστος, το χρώμα, η οσμή και η γεύση [3].

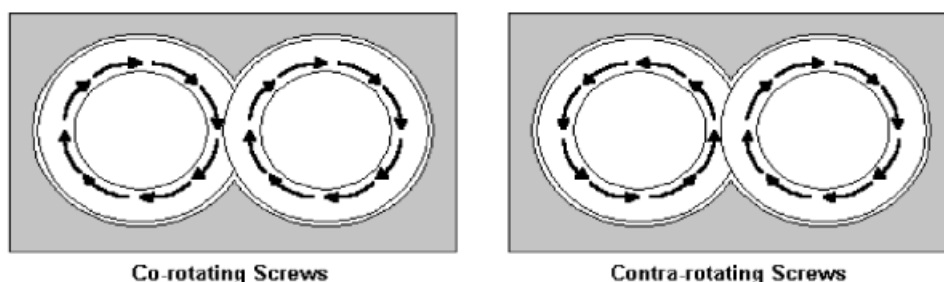
### 3.2.3. Τρόποι ενσωμάτωσης

Σε θερμοπλαστικά πολυμερή η ενσωμάτωση των προσθέτων είναι μία διεργασία που περιλαμβάνει δύο στάδια, την προανάμειξη και την ανάμειξη τήγματος. Το πρώτο πραγματοποιείται με στόχο την εξάλειψη των συσσωματωμάτων και τελικά την καλύτερη ομοιογένεια. Κάποια από τα συστήματα προανάμειξης που εφαρμόζονται στην βιομηχανία είναι ο αναμεικτήρας με σιγμοειδείς βραχίονες, ο αναμεικτήρας με ταινίες και ο κωνικός αναμεικτήρας. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την τήξη των πολυμερών και των προσθέτων, ώστε να επιτευχθεί ανάμειξη και σε μοριακό επίπεδο. Τα συστήματα που χρησιμοποιούνται πιο συχνά για την ανάμειξη τήγματος είναι ο εσωτερικός αναμεικτήρας, ο δικόχλιος εκβολέας και ο κυλινδρόμυλος. Τέλος, μετά την ανάμειξη του τήγματος είναι απαραίτητη η μορφοποίηση του συστήματος πολυμερών και προσθέτων προς παραγωγή τελικών προϊόντων. Στο Σχήμα 25 φαίνεται γραφικά ο εσωτερικός αναμεικτήρας, όπου η τροφοδοσία γίνεται από το επάνω μέρος και η εκφόρτωση από την βάση του [5].



**Σχήμα 25: Απεικόνιση Εσωτερικού Αναμεικτήρα**

Η συνηθέστερη μέθοδος ανάμειξης προσθέτων με ένα πολυμερές είναι με χρήση δικόχλιου εκβολέα, καθώς μέσω αυτού επιτυγχάνεται ομοιόμορφη ανάμειξη και διασπορά των συστατικών. Διαθέτει ζώνες θέρμανσης, ο αριθμός των οποίων ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος του εκβολέα, ώστε να επιτυγχάνεται η τήξη των πολυμερών, αλλά όχι η υποβάθμισή τους. Ο συνδυασμός της θέρμανσης με τους δύο κοχλίες είναι ο λόγος που το τελικό υλικό είναι ομογενοποιημένο, ακόμη και όταν το πολυμερές είναι σε ποσοστό μικρότερο του 20%. Στο Σχήμα 26 φαίνονται οι διαφορετικοί τρόποι που μπορεί να στρέφονται οι δύο κοχλίες: ομόστροφα με το υλικό να μεταφέρεται από τον ένα κοχλία στον άλλο και ετερόστροφα, ώστε το πολυμερές να οδηγείται στο σημείο συνάντησης των δύο κοχλιών, όπου δημιουργείται μια συσσώρευση υλικού, το οποίο μεταφέρεται κατά μήκος του κοχλία προς την έξοδο [2].

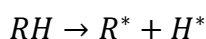


Σχήμα 26: Ομόστροφοι και ετερόστροφοι κοχλίες σε δικόχλιο εκβολέα

### 3.3. Θερμομηχανική Καταπόνηση και Σταθεροποίηση Πολυμερών

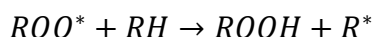
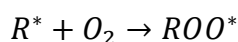
Στα περισσότερα πολυμερικά υλικά η θερμομηχανική αποικοδόμηση πραγματοποιείται μέσω αντιδράσεων οξειδωσης που ακολουθεί συνήθως μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Η αλληλουχία των σταδίων αυτών έχει ως εξής:

A) Αντιδράσεις έναρξης: Παραγωγή ελευθέρων ριζών

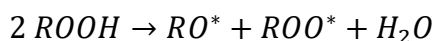


### B) Αντιδράσεις προόδου: Αντιδράσεις ριζών με τα πολυμερικά μόρια

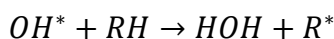
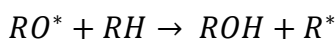
Αφού παραχθούν οι αλκυδικές ρίζες ( $R^*$ ), αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο και προκύπτουν υπεροξειδικές ρίζες ( $ROO^*$ ), που με την σειρά τους έχουν την τάση να αποσπάσουν ένα άτομο υδρογόνου από την βασική πολυμερική αλυσίδα, παράγοντας υδροϋπεροξειδία ( $ROOH$ ) και μία νέα αλκυδική ρίζα.



Τα υδροϋπεροξειδία στην συνέχεια διασπώνται προς αλκοξειδικές ( $RO^*$ ) και υδροξειδικές ρίζες ( $OH^*$ ). Η αποσύνθεση αυτή επιταχύνεται με υψηλές θερμοκρασίες, διατμητικές τάσεις και παρουσία ιόντων μετάλλων.

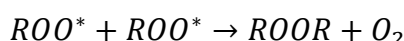
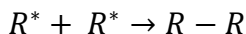


Οι αλκοξειδικές ρίζες έχουν την δυνατότητα να αποσπάσουν ένα υδρογόνο από το πολυμερές, με αποτέλεσμα να προκύπτουν νέες ελεύθερες ρίζες ( $R^*$ ) και να ενεργοποιείται ξανά ο κύκλος αυτοοξειδωσης.



### Γ) Αντιδράσεις τερματισμού: Απενεργοποίηση ελευθέρων ριζών

Ως τελικό στάδιο του κύκλου αυτοοξειδωσης πραγματοποιείται ανασυνδυασμός των ελευθέρων ριζών που μπορεί να επιφέρει την ανάπτυξη διασταυρωμένων συνδέσεων. Μακροσκοπικά, ο σχηματισμός καρβονυλίων από τις πολυμερικές αλυσίδες εμφανίζει ένα χαρακτηριστικό χρώμα κίτρινο ή καφέ.

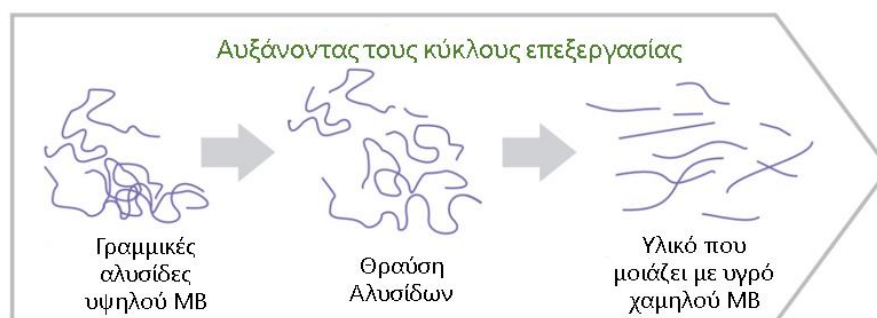


Γενικά, η υποβάθμιση των ιδιοτήτων των πλαστικών σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις και ιδιαίτερα των ανακυκλωμένων πλαστικών, επηρεάζεται από

αρκετούς παράγοντες, όπως η θερμική ιστορία του, η χημική του δομή και η παρουσία ακαθαρσιών [6]. Για την αντιμετώπιση των φαινομένων αυτών στην βιομηχανία έχει καθιερωθεί η χρήση των αντιοξειδωτικών προσθέτων που περιέχουν ενώσεις όπως: φωσφορικές, φαινολικές, αμίνες και θειοεστέρες. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η σύσταση των τελικών προϊόντων σε αντιοξειδωτικά δεν υπερβαίνει το 1% κατά βάρος [7]. Πιο συγκεκριμένα, στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η σταδιακή υποβάθμιση και η ανασταθεροποίηση συγκεκριμένων πολυμερών που συναντώνται στα ΑΗΗΕ, το PP, το ABS και το HIPS.

### 3.3.1. Πολυπροπυλένιο (PP)

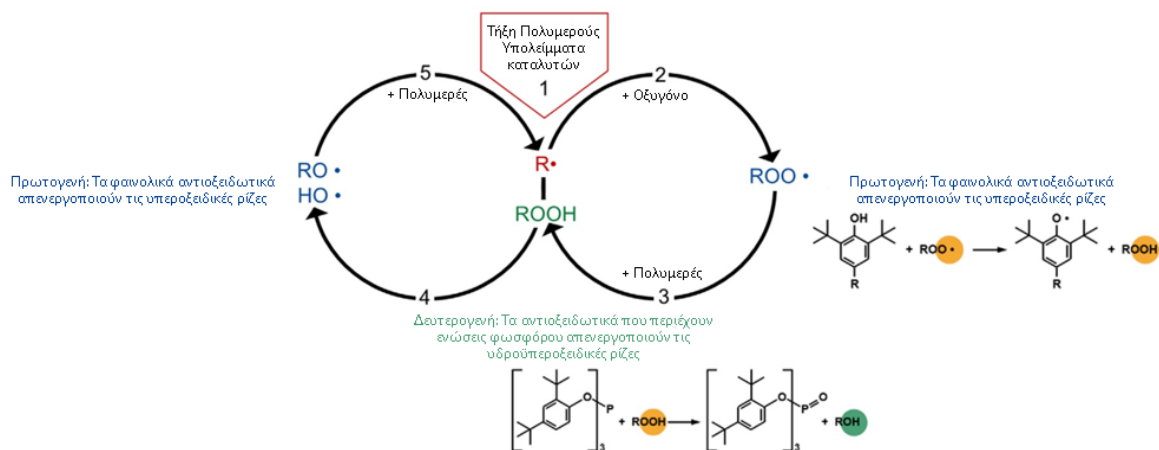
Κατά την διάρκεια της πρώτης χρήσης του, το PP υποβαθμίζεται με τον μηχανισμό της σχάσης ή εναλλακτικά, θραύσης των αλυσίδων (chain scission), μέσω του κύκλου αυτοοξείδωσης. Ως προς τον μηχανισμό αποικοδόμησης του PP παρατηρείται ότι οι γραμμικές αλυσίδες υψηλού μοριακού βάρους θραύονται όταν αυξάνονται οι κύκλοι επεξεργασίας. Επομένως, το υλικό μοιάζει με υγρό χαμηλού μοριακού βάρους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 27 [8].



**Σχήμα 27: Μηχανισμός αποικοδόμησης του πολυπροπυλενίου**

Ο κύκλος αυτοοξείδωσης που ακολουθεί το PP παρουσιάζεται στο Σχήμα 28 [8]. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι η τήξη του πολυμερούς και τα υπολείμματα των καταλυτών, σε συνδυασμό με κάποια μέταλλα που μπορεί να υπάρχουν σε μορφή προσμίξεων, ξεκινούν τον κύκλο θερμοοξειδωτικής αποικοδόμησης. Με

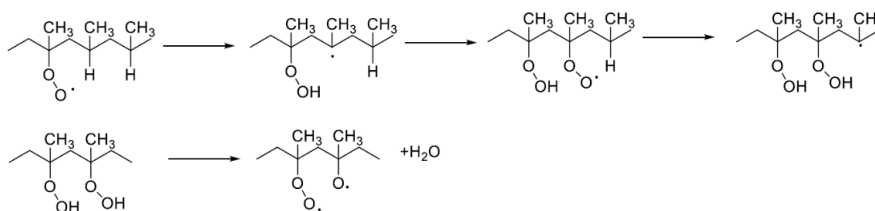
τον τρόπο αυτό, μέσω αντιδράσεων αυτοοξειδωσης δημιουργούνται δραστικά άκρα (ρίζες), όπως ρίζες υπεροξειδίων, υδροϋπεροξειδίων, αλκοξειδικές και υδροξειδικές [9], 8.



**Σχήμα 28: Μηχανισμός θερμοοξειδωτικής αποικοδόμησης**

Το PP γενικά είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο στην θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση, οπότε δεν μπορεί να μορφοποιηθεί χωρίς την παρουσία αντιοξειδωτικών. Συνήθως μορφοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος των 200 °C έως και 280 °C. Η αποικοδόμηση του, προκαλεί σημαντική αύξηση του δείκτη ροής τήγματος (MFR), μείωση των μηχανικών του ιδιοτήτων και ήπιο χρωματισμό [3].

Στο Σχήμα 29 φαίνονται τα πιθανά σημεία που μπορούν δημιουργηθούν οι ελεύθερες ρίζες κατά τη θερμολυτική σχάση των μακρομοριακών αλυσίδων του PP [10]



**Σχήμα 29: Μηχανισμός δημιουργίας ελευθέρων ριζών κατά τη θερμολυτική σχάση των μακρομοριακών αλυσίδων PP**



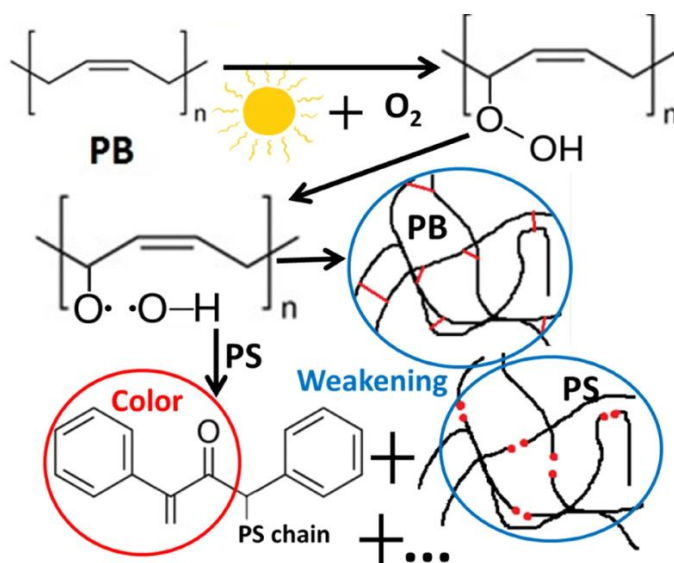
Για την ανασταθεροποίηση των απορριμμάτων PP χρησιμοποιούνται συχνά συστατικά που απενεργοποιούν τα πληρωτικά υλικά που συνδυάζονται με τα πολυμερή και τα οποία μπορεί να περιέχουν μέταλλα ικανά να καταλύσουν τις αντιδράσεις θερμοοξειδωτικής υποβάθμισης. Επίσης, σε εφαρμογές που έχουν συχνή έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία, χρησιμοποιούνται σταθεροποιητές φωτός. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, οι σταθεροποιητές που χρησιμοποιούνται στοχεύουν στην θερμική και αντιοξειδωτική προστασία των υλικών [11]. Συγκεκριμένα, πρόκειται για συστήματα σταθεροποίησης πρωτογενών και δευτερογενών αντιοξειδωτικών, όπως για παράδειγμα φαινολικές ενώσεις και θειοαιθέρες αντίστοιχα [10].

### **3.3.2. Τριπολυμερές Ακρυλονιτριλίου-Βουταδιενίου-Στυρενίου (ABS)**

Το ABS ως συμπολυμερές που αποτελείται από το ακρυλονιτρίλιο και το στυρένιο πέρα από το πολυβουταδιένιο, μπορεί να υποβαθμιστεί τόσο λόγω της συνεχής φάσης, όσο και λόγω του διεσπαρμένης. Για αυτόν τον λόγο μπορεί να εμφανίσει αποικοδόμηση, τόσο μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών μέσω του κύκλου αυτοοξείδωσης με αποτέλεσμα την θραύση των μακροαλυσίδων, όσο και μέσω αντιδράσεων διασταύρωσης (crosslinking). Η φάση του πολυβουταδιενίου καταπονείται από τα πρώτα στάδια της υποβάθμισης του υλικού, λόγω της οξείδωσης του κατά το χρόνο ζωής του [12]. Στο Σχήμα 30 φαίνονται οι δύο πιθανοί μηχανισμοί υποβάθμισης των μονομερών του ABS [12].



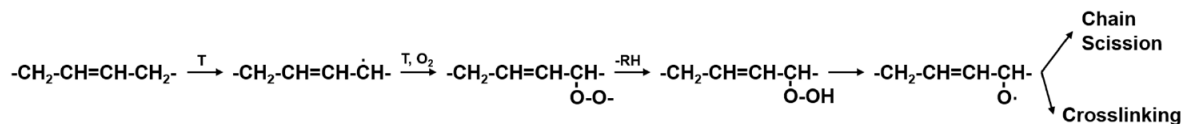
αφαίρεση του υδρογόνου, δημιουργώντας ρίζες υπεροξειδικές. Για αυτόν τον λόγο ενδέχεται να υπάρξει κάποια αύξηση στο μοριακό βάρος του πολυμερούς [14]. Λόγω των τελευταίων, παρατηρήθηκε ότι η μηχανική ιδιότητα που επηρεάζεται περισσότερο κατά την θερμομηχανική καταπόνηση του HIPS είναι η αντοχή στον εφελκυσμό [6], [15]. Γενικά, στα πολυμερή που περιέχουν φάση πολυβουταδιενίου έχει διαπιστωθεί ότι η τελευταία είναι ευαίσθητη στην οξείδωση και προκαλεί γενικά αλλαγές στην χημική δομή του τελικού υλικού [15]. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 31, στο οποίο φαίνεται ότι το πολυβουταδιένιο οξειδώνεται όταν έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο και είναι εκτεθειμένο στην UV ακτινοβολία. Στην φάση του πολυβουταδιενίου φαίνεται ότι δημιουργούνται δεσμοί διασταύρωσης των πολυμερικών αλυσίδων, ενώ η φάση του πολυστυρενίου ακολουθεί μηχανισμό θραύσης των αλυσίδων. Ο μηχανισμός αυτό είναι εφαρμόσιμος και στο ABS. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν προϊόντα που προσφέρουν στο HIPS και στο ABS ένα κίτρινο χρώμα, οπότε έτσι είναι αισθητή η υποβάθμιση των υλικών αυτών [16].



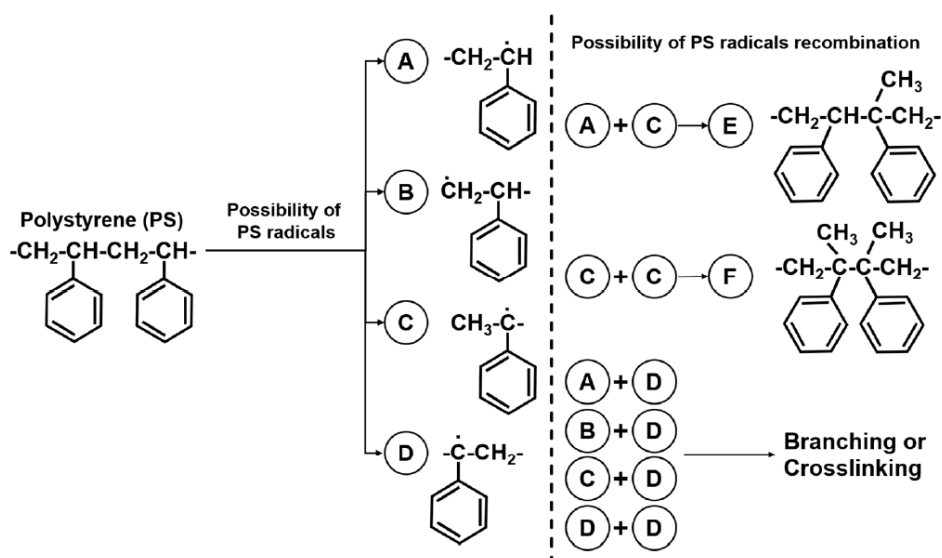
Σχήμα 31: Σχηματική αναπαράσταση οξείδωσης HIPS

Στο Σχήμα 32 φαίνεται πιο αναλυτικά ο μηχανισμός αποικοδόμησης του πολυβουταδιενίου που μπορεί να οδηγήσει όπως προαναφέρθηκε, σε θραύση ή

διασταύρωση αλυσίδων. Στο Σχήμα 33 παρουσιάζονται οι πιθανοί μηχανισμοί crosslinking του πολυστυρενίου [14].



**Σχήμα 32: Θερμοοξειδωτική Υποβάθμιση του πολυβουταδιενίου**



**Σχήμα 33: Πιθανοί μηχανισμοί αντιδράσεων διασταύρωσης του πολυστυρενίου**

Το HIPS, όπως και το ABS, λόγω της παρουσίας διπλών δεσμών είναι αρκετά ευαίσθητο στην οξείδωση, οπότε είναι απαραίτητη η χρήση σημαντικής ποσότητας αντιοξειδωτικών, τόσο φαινολικών όσο και φωσφορωδών εστέρων, όπως ο τρις (εννεανυλο-φαινυλεστέρας) (TNPP) [3].

### 3.4. Βιβλιογραφία

- [1] Δ. Σ. Αχιλιάς, Γ. Ζ. Παπαγεωργίου. Πολυμερή και Περιβάλλον. In: Χημεία Πολυμερών. Δ. Σ. Αχιλιάς, Γ. Ζ. Παπαγεωργίου. ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις: 2023.
- [2] V. Goodship. Plastic recycling. Science Progress. 2007; 90: 245-268.
- [3] Γιώργος Π. Καραγιαννίδης, Ειρήνη Δ. Σιδερίδου. Σταθεροποιητές. In: Τεχνολογία Πολυμερών. Γιώργος Π. Καραγιαννίδης, Ειρήνη Δ. Σιδερίδου, Δημήτρης Σ. Αχιλιάς, Δημήτρης Ν. Μπικιάρης. Εκδόσεις Ζήτη: 2009.
- [4] D. W. van Krevelen, K. te Nijenhuis. Chemical Degradation. In: Properties of Polymers. D. W. van Krevelen, K. te Nijenhuis. Elsevier B.V.: 2009.
- [5] Α. Ανδρεόπουλος, Π. Ταραντίλη. Εισαγωγή στην τροποποίηση πολυμερών. In: Σημειώσεις μαθήματος «Επεξεργασία Πολυμερών». Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π.: 2023.
- [6] Mario A.B.S. Nunes, Luciana S. Galvao, Thiago P.M. Ferreira, Emerson J.F.T. Luiz, Yuri L.M. Bastos, Amelia S.F. Santos. Reprocessability of high impact polystyrene/clay nanocomposites in extrusion. Polymer Degradation and Stability. 2016; 123: 87-96.
- [7] Laurant van Oers, Ester van der Voet, Veit Grundmann. Additives in the Plastics Industry. In: Global Risk-Based Management of Chemical Additives I. Bernd Bilitewski, Rosa Mari Darbra, Damià Barceló. Springer: 2012.
- [8] B. von Vacano, O. Reich, G. Huber, G. Türkoglu. Elucidating pathways of polypropylene chain cleavage and stabilization for multiple loop mechanical recycling. J. Polym. Sci. 2023; 61: 1849-1856.
- [9] Α. Ανδρεόπουλος, Π. Ταραντίλη. Σταθεροποίηση πολυμερών. In: Σημειώσεις μαθήματος «Επεξεργασία Πολυμερών». Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π.: 2023.
- [10] Pieter Gijssman, Rudinei Fiorio. Long term thermo-oxidative degradation and stabilization of polypropylene (PP) and the implications for its recyclability. Polymer Degradation and Stability. 2023; 208: 1-14.

- [11] C. N. Kartalis, C. D. Papaspyrides, R. Pfaendner. Closed-Loop Recycling of Postused Garden Chairs Based on PP Using the Restabilization Technique. I. Evaluation of Processing Parameters. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002; 86: 2472–2485.
- [12] R. Scaffaro, L. Botta, G. Di Benedetto. Physical properties of virgin-recycled ABS blends: Effect of post-consumer content and of reprocessing cycles. *European Polymer Journal*. 2012; 48: 637-648.
- [13] E.-K. Karahaliou, P.A. Tarantili. Stability of ABS Compounds Subjected to Repeated Cycles of Extrusion Processing. *Society of Plastics Engineers*. 2009; 49: 2269 – 2275.
- [14] EdbertWing Hanitio, Novan Rifky Lutfhyansyah, Balqis Mentari Efendi, Yati Mardiyati, Steven Steven. From ElectronicWaste to 3D-Printed Product, How Multiple Recycling Affects High-Impact Polystyrene (HIPS) Filament Performances. *Materials MDPI*. 2023; 16: 1-16.
- [15] Francisco Vilaplana, Sigbritt Karlsson, Amparo Ribes-Greus. Changes in the microstructure and morphology of high-impact polystyrene subjected to multiple processing and thermo-oxidative degradation. *European Polymer Journal*. 2007; 43: 4371-4381.
- [16] Charles Signoret, Marie Edo, Dominique Lafon, Anne-Sophie Caro-Bretelle, José-Marie Lopez-Cuesta, Patrick Ienny, Didier Perrin. Degradation of Styrenic Plastics During Recycling: Impact of Reprocessing Photodegraded Material on Aspect and Mechanical Properties. 2020; 28: 2055-2077.

## Κεφάλαιο 4: Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας

Ο γενικός σχεδιασμός της πειραματικής σειράς διεργασιών είχε ως στόχο την μελέτη της συμπεριφοράς των ανακυκλωμένων ρευμάτων PP, ABS και HIPS από ψυγεία και χαρακτηρισμό του βαθμού καταπόνησής τους. Τα υλικά αυτά παραλήφθηκαν από συνεργάτες του εργαστηρίου που πραγματοποίησαν τις απαραίτητες διεργασίες καθαρισμού των αποβλήτων και τις αναλύσεις σχετικά με την σύστασή τους. Στην συνέχεια, εξετάστηκαν διάφορα συστήματα αντιοξειδωτικών προσθέτων διαθέσιμων στο εμπόριο, κατάλληλα να ανασταθεροποιήσουν τα πολυμερικά ρεύματα πριν την αξιοποίηση - επαναχρησιμοποίηση τους σε έναν δεύτερο κύκλο ζωής.

Αρχικά, όλα τα εξεταζόμενα ρεύματα υλικών (PP, ABS και HIPS) ομογενοποιήθηκαν με χρήση δικόχλιου εκβολέα, όπου πραγματοποιήθηκε μετέπειτα και η ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών προσθέτων. Τόσο τα μη σταθεροποιημένα ρεύματα, όσο και τα σταθεροποιημένα, υποβλήθηκαν επίσης σε πέντε (5) κύκλους εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα (reprocessing) και σε διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ, με στόχο την καλύτερη προσομοίωση ενός κύκλου εκβολής βιομηχανικής κλίμακας. Τέλος, μέσω μιας σειράς μεθόδων χαρακτηρισμού, όπως MFR, TGA, DSC – OOT, ATR FT – IR κα. πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση περί της αποτελεσματικότητας της δράσης των αντιοξειδωτικών προσθέτων σε κάθε ένα από τα τρία (3) υλικά.

Αναλυτικότερα, για το PP, η επιλογή του πρώτου θερμοκρασιακού προφίλ που εφαρμόστηκε στον μονοκόχλιο εκβολέα βασίστηκε στις συνθήκες εκβολής που χρησιμοποίησαν οι C. N. Kartalis, C. D. Paraspyrides και R. Pfaendner [1]. Στην δημοσίευσή τους μελετήθηκε PP που προερχόταν από χρησιμοποιημένες καρέκλες κήπου, στο οποίο ενσωματώθηκαν εμπορικά διαθέσιμα συστήματα αντιοξειδωτικών προσθέτων με χρήση δικόχλιου εκβολέα. Έτσι και στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε πρώτα το θερμοκρασιακό προφίλ που εφάρμοσαν οι παραπάνω και ένα ακόμη σε πιο ήπιες συνθήκες, διότι το υλικό που εξετάστηκε ήταν ιδιαίτερα καταπονημένο. Εδώ αξίζει να τονιστεί ότι για την ολοκλήρωση της μελέτης αξιοποιήθηκαν δύο διαφορετικές παρτίδες

μη σταθεροποιημένου PP (Neat A και B), τα οποία και είχαν διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες, ένα γεγονός το οποίο εντοπίζεται συχνά σε υλικά προερχόμενα από απορρίμματα, ακόμα και αν πρόκειται για το ίδιο κύριο ρεύμα πολυμερούς. Σε μεγαλύτερη κλίμακα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για το μη σταθεροποιημένο ρεύμα PP της δεύτερης παρτίδας (Neat B) χρησιμοποιώντας ως αντιοξειδωτικό πρόσθετο το Irgacycle PS 030G σε περιεκτικότητα 1% κατά βάρος.

Για το ABS εξετάστηκαν τρία (3) διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ για την εύρεση του πιο αντιπροσωπευτικού, που καταπονεί το υλικό αρκετά ώστε να χρήζει ανασταθεροποίησης. Μέσω χαρακτηρισμών των δειγμάτων έπειτα από κάθε κύκλο εκβολής, εξακριβώθηκε ο μηχανισμός θερμομηχανικής υποβάθμισης του ABS, που διαφέρει σημαντικά από τα υπόλοιπα θερμοπλαστικά πολυμερή που εξετάστηκαν.

Τέλος, για το HIPS επίσης εξετάστηκαν τρία (3) διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ για την εύρεση του πιο κατάλληλου, δηλαδή με το υλικό να καταπονείται επαρκώς ώστε να απαιτείται εκ νέου προσθήκη αντιοξειδωτικών προσθέτων για την προστασία του. Μελετήθηκε και μία δεύτερη παρτίδα HIPS για λόγους πληρότητας της μελέτης, οπότε τα μη σταθεροποιημένα υλικά HIPS (Neat A και Neat B) είχαν διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες. Για την ανασταθεροποίηση της κάθε παρτίδας χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό σύστημα αντιοξειδωτικών προσθέτων και μελετήθηκαν χωριστά για λόγους σύγκρισης.

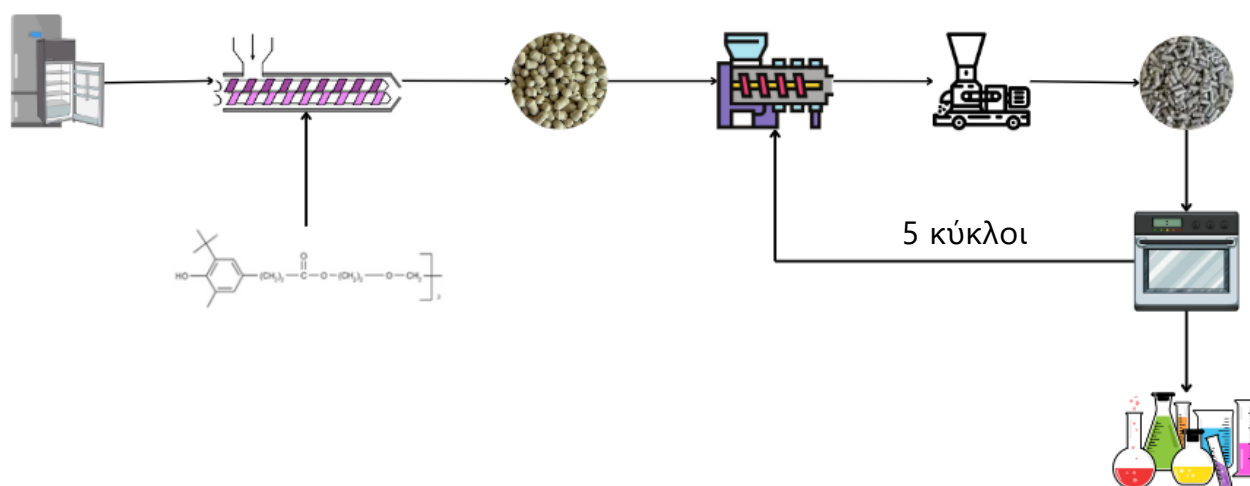


## 4.1. Βιβλιογραφία

[1] C. N. Kartalis, C. D. Papaspyrides, R. Pfaendner. Closed-Loop Recycling of Postused Garden Chairs Based on PP Using the Restabilization Technique. I. Evaluation of Processing Parameters. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002; 86: 2472–2485.

## Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος

Σύμφωνα με το παραπάνω εργαστηριακό πλάνο η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 34. Τα επιμέρους βήματα της διαδικασίας αυτής αναλύονται στην συνέχεια.



Σχήμα 34: Διάγραμμα Ροής Διεργασίας

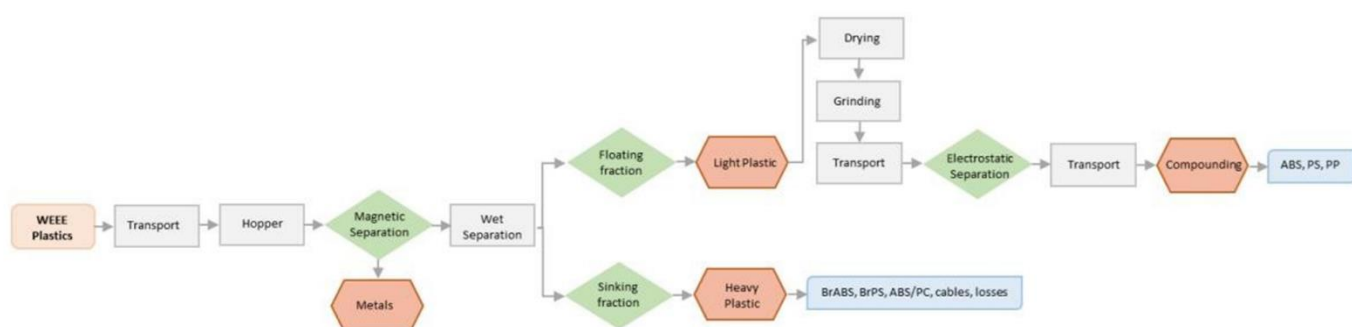
### 5.1. Πρώτες ύλες – Αντιδραστήρια

Στα ακόλουθα κεφάλαια, δίνονται πληροφορίες σχετικά με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, δηλαδή τα πολυμερή και τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα, τις συνθήκες για του διάφορους κύκλους εκβολής και τις μεθόδους χαρακτηρισμού των υλικών ανά κύκλο εκβολής.

#### 5.1.1. Πολυμερικά ρεύματα

Τα υλικά που εξετάστηκαν είναι τρία ρεύματα πολυμερών από ΑΗΗΕ, συγκεκριμένα από ψυγεία, τα οποία είναι πλούσια σε PP, ABS και HIPS αντίστοιχα.

Για να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή καθαρότητα των προαναφερθέντων δειγμάτων, έχει πραγματοποιηθεί μαγνητικός διαχωρισμός για την απομάκρυνση των μετάλλων. Επίσης, εφαρμόστηκε διαχωρισμός με βάση την πυκνότητα και ηλεκτροστατικός διαχωρισμός, με σκοπό την απομάκρυνση άλλων πολυμερών. Τέλος, έγινε ομογενοποίηση των υλικών προς εξέταση σε pellets και όλα τα παραπάνω βήματα φαίνονται αναλυτικότερα στο Σχήμα 35.



**Σχήμα 35: Διάγραμμα Ροής Επεξεργασίας ΑΗΗΕ**

Βασιζόμενοι σε ανάλυση NIR που πραγματοποιήθηκε μετά τους παραπάνω διαχωρισμούς στα εξεταζόμενα ρεύματα των ΑΗΗΕ από την εταιρεία Coolrec, προσδιορίστηκε η επί τοις εκατό καθαρότητα ως προς τα επιμέρους πολυμερή, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.

**Πίνακας 10: Καθαρότητα των ρευμάτων αποβλήτων**

Καθαρότητα (%)	ABS	PS	PP	PE	PVC	PC	PET	PA
PP	0,12	0,01	98	1,45	0,12	-	-	0,04
ABS	90-93	2-7	0,1-0,2	0,1	0,1	0,1-0,2	0,1	0,5-2
HIPS	-	>99	-	-	-	-	-	-

Τα εξεταζόμενα ρεύματα, πριν παραδοθούν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών αναλύθηκαν με χρήση XRF για να γίνει γνωστή η σύσταση των υπόλοιπων χημικών στοιχείων που ενδέχεται να επηρεάσουν την διεργασία της

ανάτηξης – ανασταθεροποίησης. Το Ca είναι ένδειξη ύπαρξης πληρωτικών υλικών, το Si δείχνει ότι το υλικό ενδέχεται να είχε ενισχυθεί με ίνες γυαλιού και το Ti σχετίζεται με την παρουσία πιγμένων  $TiO_2$ . Υπολείμματα Br και Sb μπορεί να είναι υπολείμματα προερχόμενα από επιβραδυντές καύσης, ενώ τα βαρέα μέταλλα εντοπίζονται γενικά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής φαίνονται στον Πίνακα 11.

**Πίνακας 11: Στοιχειακή ανάλυση από XRF**

ppm	P	Si	Ca	Ti	Br	Sb	Fe	Zn	Pb	Cd	Cr
PP	83	45175	26820	8416	439	205	975	177	10	0.5	23
ABS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HIPS	50	443	1723	9763	52	21	52	186	2	<1	<1

### 5.1.2. Αντιοξειδωτικά πρόσθετα

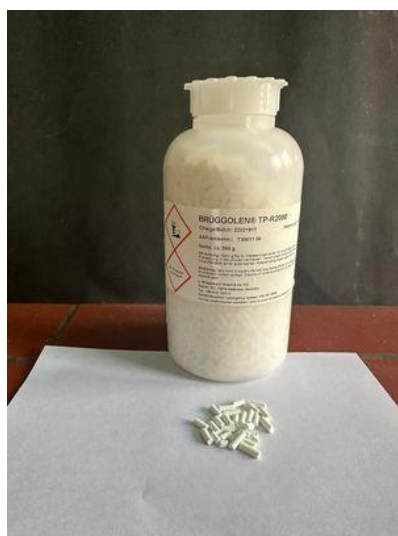
Για την μελέτη της ανασταθεροποίησης του ρεύματος PP εξετάστηκαν δύο συστήματα εμπορικών αντιοξειδωτικών προσθέτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις: το Irgacycle PS 030G και το Bruggolen TP-R2090.

Το Irgacycle PS 030G (Εικόνα 1) είναι ένα σύστημα αντιοξειδωτικών προσθέτων που ενδείκνυνται για την σταθεροποίηση των πολυολεφινών, δηλαδή PP και PE υλικών, που έχουν απορριφθεί μετά την χρήση και προορίζονται για κάποια νέα εφαρμογή. Τα ανακυκλωμένα πολυμερή που σταθεροποιούνται με το Irgacycle PS 030G προέρχονται συνήθως από μπουκάλια, καπάκια, κάδους και φιλμ. Έχει βρεθεί ότι αυτό το σύστημα προσθέτων μπορεί να προσφέρει μακροχρόνια σταθερότητα και παράταση του χρόνου ζωής με ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων. Η συγκέντρωση που προτείνει ο κατασκευαστής είναι μεταξύ 0,1 και 0,5% κατά βάρος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν οι εξής συγκεντρώσεις: 0,5% και 1,0% κατά βάρος [1].



**Εικόνα 1: Αντιοξειδωτικό για PP – Irgacycle PS030G**

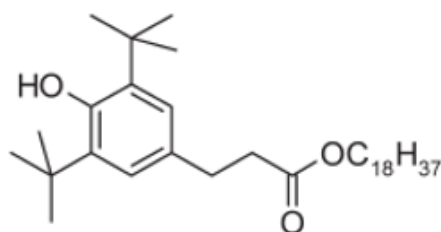
Το Bruggolen TP-R2090 (Εικόνα 2) αποτελεί ένα σύστημα από αντιοξειδωτικά πρόσθετα που ενδείκνυται για σταθεροποίηση PP μετά την χρήση του σε άλλες εφαρμογές. Συχνά το σύστημα αυτό προτιμάται για την διατήρηση των μηχανικών ιδιοτήτων κατά τη μακροχρόνια θερμική γήρανση. Ακόμα, έχει χαρακτηριστεί κατάλληλο για εφαρμογές που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα. Η προτεινόμενη συγκέντρωση κυμαίνεται από το 0,2 έως 1,2% κατά βάρος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η συγκέντρωση 0,5% κατά βάρος [2].



**Εικόνα 2: Αντιοξειδωτικό για PP – Bruggolen TP-R2090**

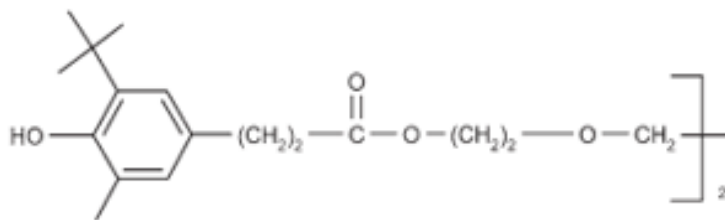
Για την μελέτη της ανασταθεροποίησης του ρεύματος HIPS εξετάστηκαν δύο συστήματα έτοιμων αντιοξειδωτικών προσθέτων: (α) Irganox® 1076 και Irgafos® 168 και (β) Irganox® 245 και Irgafos® 168.

Το Irganox® 1076 αποτελεί ένα πολύ αποδοτικό φαινολικό πρωτογενές αντιοξειδωτικό που ενδείκνυται για την προστασία διαφόρων πολυμερών από την θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση, όπως πολυολεφινών, πολυμερών με βάση το στυρένιο, πολυουρεθανών και ελαστομερών. Έχει την δυνατότητα να συνδυαστεί με άλλα πρόσθετα και μπορεί να εφαρμοστεί σε πλαστικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα. Η συνιστώμενη συγκέντρωση στα ομοπολυμερή και τα συμπολυμερή του στυρενίου κυμαίνεται μεταξύ 0,1% και 0,3% κατά βάρος [3]. Στο Σχήμα 36 φαίνεται η χημική δομή του αντιοξειδωτικού προσθέτου Irganox® 1076.



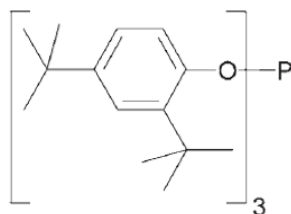
**Σχήμα 36: Χημική Δομή Irganox® 1076**

Το Irganox® 245 είναι επίσης ένα πρωτογενές φαινολικό αντιοξειδωτικό που μπορεί να προστατεύσει ένα πολυμερές τόσο κατά την μορφοποίησή του όσο και στην εφαρμογή του. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό σε πολυμερή με βάση το στυρένιο, όπως το ABS και το HIPS. Έχει σημειωθεί ότι είναι ακόμη πιο αποτελεσματικό όταν αναμειγνύεται με άλλα πρόσθετα όπως το Irgafos® 168 και σταθεροποιητές φωτός. Ο κατασκευαστής σημειώνει ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα και για μακροπρόθεσμη θερμική σταθερότητα προτείνει συγκέντρωση από 0,05% έως 0,5% κατά βάρος, αλλά μπορεί να αυξηθεί έως και 1,0% κατά βάρος [4]. Στο Σχήμα 37 φαίνεται η χημική δομή του αντιοξειδωτικού προσθέτου Irganox® 245.



**Σχήμα 37: Χημική Δομή Irganox® 245**

Το Irgafos® 168 είναι ένα δευτερογενές αντιοξειδωτικό που προστατεύει τα πολυμερή από την μεταβολή στο μοριακό τους βάρος, την οξείδωση και τον αποχρωματισμό. Είναι ιδιαίτερα συχνός ο συνδυασμός του με αντιοξειδωτικά Irganox® με το μείγμα των προσθέτων να βρίσκει εφαρμογή στα περισσότερα πολυμερικά συστήματα, όπως σε αυτά με βάση το στυρένιο. Ο κατασκευαστής το συνιστά για εφαρμογές που έχουν επαφή με τρόφιμα και δεν προτείνει κάποια ενδεικτική συγκέντρωση [5]. Στο Σχήμα 38 φαίνεται η χημική δομή του αντιοξειδωτικού προσθέτου Irgafos® 168.



**Σχήμα 38: Χημική Δομή Irgafos® 168**

Η τελική συγκέντρωση για το κάθε σύστημα αντιοξειδωτικών που εξετάστηκε για την ανασταθεροποίηση του ρεύματος HIPS ήταν:

(α) Σύστημα 1: 0,5 % κατά βάρος Irganox® 1076 και 0,5 % κατά βάρος Irgafos® 168, και

(β) Σύστημα 2: 0,5 % κατά βάρος Irganox® 245 και 0,5 % κατά βάρος Irgafos® 168 και για την παρούσα διπλωματική εργασία θα αναφέρονται εν συντομία ως Σύστημα 1 (Form 1) και Σύστημα 2 (Form 2) αντίστοιχα.

## 5.2. Πειραματική διαδικασία

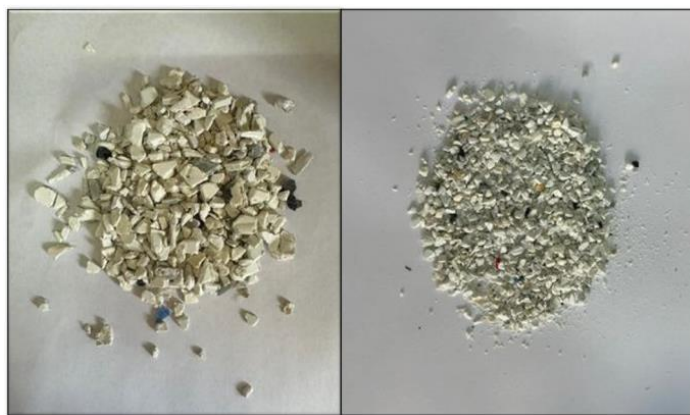
### 5.2.1. Άλεση για μείωση μεγέθους τεμαχισμένων υλικών (*grinding*)

Το ρεύμα PP είχε μεγάλο μέγεθος σε μορφή νιφάδων, γεγονός που αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για την ακόλουθη πειραματική διαδικασία. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκε μύλος άλεσης MiniGran της Dynisco σε συνθήκες περιβάλλοντος, ο οποίος φαίνεται στην Εικόνα 3. Κατά την άλεση του υλικού εισάγονται σταδιακά από το πάνω μέρος της συσκευής μικρές ποσότητες του υλικού, οι οποίες περνάνε στο εσωτερικό και μέσω περιστροφικών κοπτήρων τεμαχίζονται. Αξίζει να σημειωθεί πως το υλικό εισάγεται με ποσότητα υγρού αζώτου για την μείωση της θερμοκρασίας εντός της συσκευής, η οποία αυξάνεται λόγω τριβών. Το υλικό που παραλαμβάνεται απεικονίζεται στην Εικόνα 4.



Εικόνα 3: Μύλος άλεσης MiniGran Dynisco





**Εικόνα 4: PP πριν και μετά την άλεση**

Το ABS δεν χρειαζόταν κόψιμο, καθώς παραλήφθηκε σε μορφή pellets, αλλά μέρος του HIPS χρειάστηκε να είναι σε μορφή πούδρας για την καλύτερη ανάμειξή του με τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα που ενσωματώθηκαν στην συνέχεια κατά την παραγωγή του masterbatch.



**Εικόνα 5: HIPS που παραλήφθηκε**

### **5.2.2. Εκβολή για ομογενοποίηση**

Για την ομογενοποίηση των πολυμερών και ακολούθως, την ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών προσθέτων σε κάθε ένα από τα εξεταζόμενα ρεύματα των πολυμερών χρησιμοποιήθηκε δικόχλιος εκβολέας. Για το κάθε πολυμερές ο εκβολέας ρυθμίστηκε σε διαφορετικά προφίλ θερμοκρασίας. Στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών πραγματοποιήθηκε η εκβολή για τα δείγματα του PP

και το όργανο που χρησιμοποιήθηκε (Thermo Fischer HAAKE Rheomex PTW16) απεικονίζεται στην Εικόνα 6. Αντίθετα, το ABS ομογενοποιήθηκε στον δικόχλιο εκβολέα του Εργαστηρίου R-Nano (Thermo Scientific Process 11) που διαθέτει melt filter πλέγματος 149 microns, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε ακαθαρσίες. Οι ακαθαρσίες που συλλέχθηκαν από τα φίλτρα του εκβολέα φαίνονται στην Εικόνα 7.



**Εικόνα 6: Δικόχλιος Εκβολέας Thermo Fischer HAAKE Rheomex PTW16**



**Εικόνα 7: Ακαθαρσίες στα φίλτρα του δικόχλιου εκβολέα**

Για το HIPS αξίζει να σημειωθεί ότι για την μελέτη ως προς το θερμοκρασιακό προφίλ που θα επιλεγόταν, το υλικό δεν χρειάστηκε ομογενοποίηση, άρα δεν πέρασε από τον δικόχλιο εκβολέα. Για την παραγωγή των σταθεροποιημένων

υλικών έγινε ανάμειξη στερεού – στερεού, του πολυμερούς με το μείγμα του πρωτογενούς με το δευτερογενές αντιοξειδωτικό με αναλογία 50:50. Στην συνέχεια, το μίγμα αραιώθηκε με χρήση HIPS στον δικόχλιο εκβολέα (Thermo Fischer HAAKE Rheomex PTW16) μέχρι τελικής συγκέντρωσης 1%. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και για την παραλαβή του τελικού υλικού με συγκέντρωση 0,5% στον εκβολέα του Εργαστηρίου R-Nano (Collins ZK 25x24D extruder).

Στον Πίνακα 12 φαίνονται οι θερμοκρασιακές συνθήκες που επιλέχθηκαν για την ομογενοποίηση των πολυμερών και την ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών προσθέτων.

**Πίνακας 12: Θερμοκρασιακές Συνθήκες για την ομογενοποίηση των υλικών**

PP										
	Ζώνη 8 (°C)	Ζώνη 7 (°C)	Ζώνη 6 (°C)	Ζώνη 5 (°C)	Ζώνη 4 (°C)	Ζώνη 3 (°C)	Ζώνη 2 (°C)	Ζώνη 1 (°C)	Στροφές Κοχλία (rpm)	Κενό
	-	-	190	200	200	210	205	195	100	Ναι
ABS										
Melt Filter (°C)	Ζώνη 8 (°C)	Ζώνη 7 (°C)	Ζώνη 6 (°C)	Ζώνη 5 (°C)	Ζώνη 4 (°C)	Ζώνη 3 (°C)	Ζώνη 2 (°C)	Τροφοδοσία (rpm)	Στροφές Κοχλία (rpm)	Κενό
215	220	215	210	205	205	195	185	6	75	
HIPS										
Υλικό	Ζώνη 8 (°C)	Ζώνη 7 (°C)	Ζώνη 6 (°C)	Ζώνη 5 (°C)	Ζώνη 4 (°C)	Ζώνη 3 (°C)	Ζώνη 2 (°C)	Ζώνη 1 (°C)	Στροφές Κοχλία (rpm)	Κενό
Masterbatch	-	-	210	205	200	200	195	195	80	Ναι
Compound	215	211	215	212	212	214	205	190	80	Όχι

### 5.2.3. Επανεπεξεργασία με πολλαπλούς κύκλους εκβολής

Το υλικό που προκύπτει από τον δικόχλιο εκβολέα οδηγήθηκε σε επανεπεξεργασία πέντε (5) κύκλων εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα (Brabender Plasti-Corder PLE 330, Εικόνα 8), διαστάσεις κυλίνδρου L/D = 25, L = 500 mm, D = 20 mm, 4 ζώνες θέρμανσης και μήτρα κυκλικής διατομής 2mm.



**Εικόνα 8: Μονοκόχλιος εκβολέας Brabender Plasti-Corder PLE 330**

Γενικά, πραγματοποιήθηκαν πέντε (5) κύκλοι εκβολής, επειδή προσομοιώνουν έναν κύκλο βιομηχανικής κλίμακας [6], αν και για κάποια από τα υλικά πραγματοποιήθηκε και έκτος κύκλος για να εξεταστεί αν το υλικό καταπονείται σημαντικά στην συνέχεια. Η διαδικασία ήταν ως ακόλουθη:

1. Καθαρισμός μονοκόχλιου εκβολέα με ποσότητα καθαρού ομογενοποιημένου υλικού.
2. Προσθήκη του ομογενοποιημένου υλικού και πραγματοποίηση του κύκλου εκβολής στις συνθήκες που αναφέρονται στον Πίνακα 13.
3. Ψύξη του υλικού παράλληλα με την εκβολή, με το υλικό να διέρχεται από λουτρό 25°C (waterbath).
4. Τεμαχισμός του προϊόντος στον τεμαχιστή (pelletizer) ( Εικόνα 9)
5. Ξήρανση σε φούρνο στους 80 °C για 2 h. (Εικόνα 10)
6. Αποθήκευση ποσότητας για χαρακτηρισμό του υλικού και επανάληψη των παραπάνω βημάτων μέχρι να περάσει το υλικό 5 κύκλους.



**Εικόνα 9: Κοκκοποιητής (Pelletizer) Εικόνα 10: Φούρνος για ξήρανση**

Το θερμοκρασιακό προφίλ που επιλέχθηκε για το κάθε υλικό παρουσιάζεται στον Πίνακα 13. Σε αυτές τις συνθήκες το εκάστοτε πολυμερές καταπονούνται αρκετά ώστε να απαιτείται ανασταθεροποίηση, ενώ παράλληλα ήταν δυνατή η συλλογή και χαρακτηρισμός του από κύκλο σε κύκλο.

**Πίνακας 13: Επιλεγμένες Συνθήκες για την επανεπεξεργασία σε πολλαπλούς κύκλους εκβολής ανά υλικό**

Υλικό	Ζώνη 1 (°C)	Ζώνη 2 (°C)	Ζώνη 3 (°C)	Ζώνη 4 (°C)	Στροφές (rpm)
PP	230	240	250	260	50
ABS	250	250	250	250	50
HIPS	240	240	240	240	50

Εξετάστηκαν και άλλα θερμοκρασιακά προφίλ στα οποία δεν αντικατόπτριζαν επιτυχώς την βιομηχανική διαδικασία. Σε κάποια από αυτά δεν παρατηρήθηκε σημαντική υποβάθμιση, ενώ σε άλλα ήταν πολύ εντονότερη από το επιθυμητό. Τα υπόλοιπα θερμοκρασιακά προφίλ που εξετάστηκαν και απορρίφθηκαν για κάποιον από τους παραπάνω λόγους παρουσιάζονται στον Πίνακα 14.

**Πίνακας 14: Θερμοκρασιακά Προφίλ που εξετάστηκαν**

Υλικό	Ζώνη 1 (°C)	Ζώνη 2 (°C)	Ζώνη 3 (°C)	Ζώνη 4 (°C)	Στροφές (rpm)	Υποβάθμιση
PP	230	230	230	230	50	Καμία
ABS	240	240	240	240	50	Καμία
ABS	260	260	260	260	50	Σημαντική
HIPS	230	230	230	230	50	Καμία
HIPS	250	250	250	250	50	Σημαντική

### 5.3. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και προϊόντων

#### 5.3.1. Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)

Ο ρυθμός ροής τήγματος ορίζεται ως η μάζα του πολυμερούς που εκρέει σε 10 min από έναν κύλινδρο εκβολής με δεδομένη γεωμετρία, ενώ του ασκείται πίεση από ένα έμβολο γνωστού βάρους. Η διαδικασία που ακολουθείται για την λήψη της μέτρησης είναι η εξής:

1. Επιλογή θερμοκρασίας, το βάρος, ο χρόνος παραμονής και κοψίματος που τοποθετείται πάνω στο έμβολο και εξαρτώνται από το υλικό που μετράται κάθε φορά, σύμφωνα με τον Πίνακας 15.
2. Ζύγιση περίπου 4 g από το δείγμα προς μέτρηση σε αναλυτικό ζυγό για να φορτωθεί ο κύλινδρος, στον οποίο προσαρμόζεται το έμβολο και το βάρος.
3. Εκκίνηση του χρόνου μέτρησης όταν το έμβολο φτάσει στην χαραγή και κοπή κομματιών που εκβάλλονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα.
4. Ζύγιση των δειγμάτων σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 1 mg.



**Εικόνα 11: Kayeness 4004 της Dynisco - Όργανο Μέτρησης Ρυθμού Ροής Τήγματος**

Για την διασφάλιση της εγκυρότητας των μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε το ISO 1133 [7] στο οποίο είναι καταγεγραμμένες οι συνθήκες για την ρύθμιση του οργάνου. Αυτές φαίνονται στον Πίνακας 15 για το κάθε ένα από τα εξεταζόμενα υλικά.

**Πίνακας 15: Συνθήκες για μέτρηση MFR σύμφωνα με το ISO 1133**

Υλικό	Θερμοκρασία (°C)	Βάρος (kg)	Χρόνος Παραμονής (s)	Χρόνος Κοψίματος (s)
PP	230	2,16	300	10
ABS	200	5,00	180	40
HIPS	200	5,00	120	20

Τέλος, για τον υπολογισμό του MFR χρησιμοποιείται η Εξίσωση 1 την οποία πρέπει να φαίνονται οι συνθήκες μέτρησης που υπάρχουν στον Πίνακας 15 για το εκάστοτε πολυμερές. Με  $T$  συμβολίζεται η θερμοκρασία του οργάνου, με

$m_{nom}$  συμβολίζεται το βάρος που εξωθεί το υλικό (βάρος + έμβολο), με  $m$  ο μέσος όρος των μαζών του υλικού που κόβεται και με  $t$  ο χρόνος κοψίματος.

$$MFR [T, m_{nom}] = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

Με βάση το ISO 1133, η μέγιστη με την ελάχιστη τιμή της μάζας για τα δείγματα μιας μέτρησης, δεν πρέπει να έχουν απόκλιση από τον μέσο όρο όλων των μαζών μεγαλύτερη από 15 % [7]. Οι μετρήσεις για τον δείκτη ροής τήγματος πραγματοποιήθηκαν για όλα τα εξεταζόμενα πολυμερή της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

### 5.3.2. Οξειδωτική Υποβάθμιση με Δυναμική Μέθοδο – Προσδιορισμός Θερμοκρασίας έναρξης οξείδωσης (Oxidation Onset Temperature, OOT)

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα μάζας 5-10 mg στην συσκευή DSC 1/700 Stare System, Mettler Toledo (Εικόνα 12) που τοποθετούνταν σε καψίδιο αναφοράς Aluminum pan 40  $\mu$ L. Ορίστηκαν οι συνθήκες για την μέτρηση που παρουσιάζονται στον Πίνακα 16. Ο δείκτης OOT (Oxidation Onset Temperature) ορίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας όπου εκδηλώνεται η οξειδωτική υποβάθμιση. Αυτός ο δείκτης είναι ιδιαίτερα χρήσιμος γιατί αποτελεί ένδειξη της δράσης των αντιοξειδωτικών προσθέτων, τα οποία και αυξάνουν την θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζεται έναρξη της οξειδωτικής υποβάθμισης.

**Πίνακας 16: Προδιαγραφές συσκευής για την μέτρηση του OOT**

Υλικό	Θέρμανση ( $^{\circ}$ C)	Αέρας (mL/min)	Ρυθμός (K/min)
PP	30-300	30,0	10,00





**Εικόνα 12: Συσκευή DSC 1/700 StaRe System, Mettler Toledo**

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο δείκτης αυτός συνήθως μετράται μόνο σε πολυολεφίνες, οπότε στην παρούσα διπλωματική εργασία ο δείκτης OOT μετρήθηκε μόνο για τα δείγματα PP του κύκλου 0.

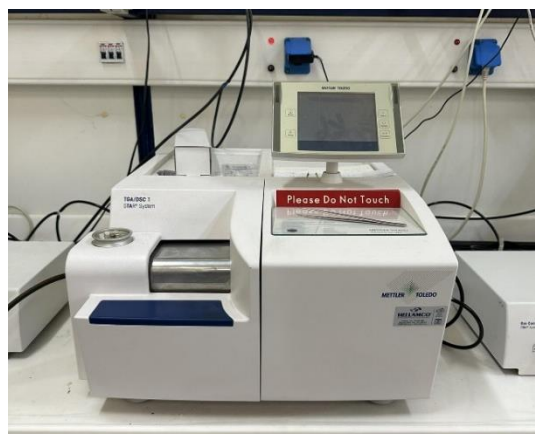
### **5.3.3. Θερμική Βαρυμετρική Ανάλυση (TGA)**

Για την πραγματοποίηση μετρήσεων στην συσκευή TGA/DSC HT1 STARe System, Mettler Toledo (Εικόνα 13) ζυγίστηκαν περίπου 10-30 mg δείγματος. Το δείγμα αυτό εισήχθη σε συγκεκριμένο χημικά αδρανή υποδοχέα (Alumina Pan 70  $\mu$ L). Στην θέση αναφοράς τοποθετήθηκε ένας κενός δειγματοφορέας. Οι παράμετροι της μέτρησης ρυθμίστηκαν μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή και τα υλικά που εξετάστηκαν με την συγκεκριμένη μέθοδο ανάλυσης είναι τα ρεύματα PP και HIPS. Είναι απαραίτητη η διοχέτευση αερίου αζώτου ( $N_2$ ), η επιλογή του θερμοκρασιακού εύρους και του ρυθμού θέρμανσης, όπως παρουσιάζονται στον

### **Πίνακας 17.**

**Πίνακας 17: Προδιαγραφές συσκευής TGA**

Υλικό	Θερμοκρασία (°C)	N <sub>2</sub> (mL/min)	Ρυθμός Θέρμανσης (K/min)
PP	30-800	10,0	10,00
HIPS	30-800	10,0	10,00
Irgacycle PS030G	30-800	10,0	10,00
Bruggolen TP-R2090	30-800	10,0	10,00
Irganox® 1076	30-600	10,0	10,00
Irganox® 245	30-600	10,0	10,00
Irgafos® 168	30-600	10,0	10,00



**Εικόνα 13: Συσκευή TGA/DSC HT1 STARe System**

#### **5.3.4. Παραγωγή πολυμερικών φιλμ μέσω Υδραυλικής Θερμοπρέσας**

Για την ανάλυση με φασματοσκοπία ATR-FTIR τα πολυμερή πρέπει να έρχονται σε πλήρη επαφή με τον κρύσταλλο του οργάνου, οπότε η δομή των ξηραμένων pellets δεν ήταν ικανοποιητική. Επιπλέον, ο χαρακτηρισμός των πολυμερών ως

προς τον δείκτη κιτρινίσματος απαιτεί επίσης τα πολυμερικά δείγματα να έχουν την μορφή φιλμ. Για τον λόγο αυτόν, χρησιμοποιήθηκε η υδραυλική θερμοπρέσα του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών που φαίνεται στην Εικόνα 14.



**Εικόνα 14: Υδραυλική Θερμοπρέσα**

Για την παραγωγή των φιλμ ζυγίστηκαν περίπου 200 mg πολυμερούς και τοποθετήθηκαν σε φύλλα από Teflon στο εσωτερικό των μεταλλικών πλακών της υδραυλικής θερμοπρέσας. Στην συνέχεια, όταν έφτασαν στην επιθυμητή θερμοκρασία και οι δύο πλάκες, τοποθετήθηκαν στην πρέσα και παρέμειναν με στόχο να προθερμαθούν τα υλικά χωρίς πίεση. Μετά τον χρόνο προθέρμανσης αυξήθηκε η πίεση και μόλις περνούσε ο απαιτούμενος χρόνος υπό πίεση, έκλειναν οι αντιστάσεις της θερμοπρέσας και τα φιλμ αφήνονταν να κρυώσουν. Για τον κάθε τύπο πολυμερούς χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές συνθήκες παραγωγής φιλμ, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 18.

**Πίνακας 18: Συνθήκες Παραγωγής Φιλμ**

Υλικό	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Προθέρμανσης (s)	Πίεση (bar)	Χρόνος υπό Πίεση (s)
PP	200	60	50	60

ABS	200	120	50	120
HIPS	200	120	50	60

### 5.3.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR)

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την φασματοσκοπία ATR-FTIR είναι η Alpha II της Bruker Optics Inc (Εικόνα 15) που διαθέτει έναν κρύσταλλο για την λήψη των μετρήσεων. Τα φιλμ των πολυμερών τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια του οργάνου και πραγματοποιήθηκαν 32 scans στο εύρος  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  με ανάλυση  $4\text{ cm}^{-1}$  υπολογίζοντας τον μέσο όρο σε όλο το φασματικό εύρος για τη βελτίωση του σήματος και την αναλογία του σήματος προς τον θόρυβο. Χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό OPUS που παρέχει ατμοσφαιρική αντιστάθμιση για το  $\text{CO}_2$  στην περιοχή  $2282 - 2399\text{ cm}^{-1}$  και για το  $\text{H}_2\text{O}$  στις περιοχές  $1300 - 1400$  και  $3667 - 3996\text{ cm}^{-1}$  για όλα τα δείγματα. Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις (4) μετρήσεις σε κάθε ένα από τα πέντε (5) φιλμ που παρασκευάστηκαν για κάθε κύκλο εκβολής από κάθε ένα από τα εξεταζόμενα πολυμερή και υπολογίστηκε ο μέσος όρος.

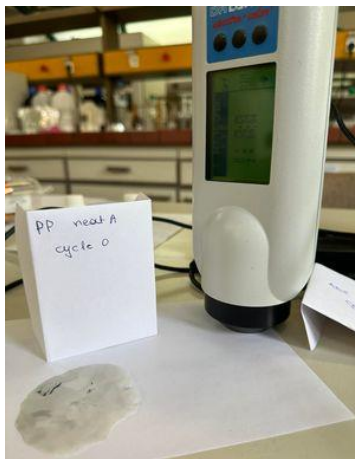


Εικόνα 15: Συσκευή Alpha II της Bruker Optics Inc

### 5.3.6. Color Testing - Δείκτης Κιτρινίσματος (YI)

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων του Δείκτη Κιτρινίσματος (YI) χρησιμοποιήθηκε χρωματόμετρο LMG183 Spectro Color II d/8° που

απεικονίζεται στην Εικόνα 16. Τα φιλμ που παρασκευάστηκαν αξιοποιήθηκαν επίσης για την μέτρηση αυτή. Τα φιλμ τοποθετήθηκαν σε λευκό χαρτί, για να έχουν όλες οι μετρήσεις το ίδιο φόντο, επειδή αυτό ενδέχεται να επηρεάζει τις μετρήσεις λόγω του μικρού πάχους των φιλμ.



**Εικόνα 16: Μέτρηση με το χρωματόμετρο LMG183 Spectro Color II d/8°**

Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E313-20 χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση 2:

$$YI = \frac{100(C_X X - C_Z Z)}{Y} \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

Όπου οι συντελεστές X, Y και Z αναπαριστούν το κόκκινο, το πράσινο και το μπλε χρώμα αντίστοιχα. Για τους συντελεστές  $C_X$  και  $C_Z$  χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές 1,3013 και 1,1498 αντίστοιχα σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E313-20 για τον υπολογισμό του δείκτη κιτρινίσματος για το Illuminant D65 και για τον πρότυπο χρωματομετρικό παρατηρητή ( $10^\circ$ ) CIE 1964 [8]. Λήφθηκαν πέντε (5) μετρήσεις από τα δύο φαινομενικά πιο ομοιογενή φιλμ που είχαν παρασκευαστεί για κάθε ένα από τα πολυμερικά υλικά και υπολογίστηκε ο μέσος όρος του δείκτη κιτρινίσματος.

### 5.3.7. Gel Permeation Chromatography (GPC)

Για την μέτρηση του Μοριακού Βάρους (ΜΒ) μέσω του οργάνου GPC χρειάστηκε διαλυτοποίηση των δειγμάτων ABS και HIPS για παραγωγή διαλύματων συγκέντρωσης 2 mg/mL. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι το τετραϋδροφουράνιο (THF) με υψηλή καθαρότητα ( $\geq 99,8\%$ ). Για την υποβοήθηση της διαλυτοποίησης τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην συσκευή Sonication (Εικόνα 17) για 20 λεπτά. Στην συνέχεια, τα διαλύματα επειδή είχαν και την ελαστομερή φάση του PB, δεν διαλυτοποιούνταν πλήρως, οπότε διηθήκαν μέσω φίλτρων σε σύριγγα. Για το PP δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις GPC, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών διαλυτοποίησης που απαιτούνται, για κάποιο χρονικό διάστημα στους 165 °C και ύστερα στους 145 °C και με διαλύτη τριχλωροβενζένιο [9]. Στο όργανο της GPC Agilent 1260 Infinity II (Εικόνα 18) δεν μπορεί να γίνει μέτρηση σε αυτές της συνθήκες, ούτε με αυτόν τον διαλύτη.



**Εικόνα 17: Συσκευή για υποβοηθούμενη ανάδευση – Sonication**

Έπειτα, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο όργανο της GPC Agilent 1260 Infinity II που είναι εξοπλισμένο με προστατευτική στήλη (PLgel 5  $\mu\text{m}$ ) και δύο στήλες PLgel MIXED-D 5  $\mu\text{m}$ . Η έκλουση διεξήχθη με THF υψηλής καθαρότητας ( $\geq 99,8\%$  καθαρότητα) σε ρυθμό ροής 1 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>. Στο όργανο είναι ενσωματωμένος ένας διαθλαστικός ανιχνευτής ευρετηρίου (RID) (G7162A). Η βαθμονόμηση του οργάνου πραγματοποιήθηκε με πρότυπα πολυστυρενίου μοριακού βάρους από 162 έως και 500000 g $\cdot$ mol<sup>-1</sup>, κατασκευάζοντας μία παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης.



**Εικόνα 18: Συσκευή GPC Agilent 1260 Infinity II**

## 5.4. Βιβλιογραφία

- [1] IrgaCycle TM PS 030G - BTC Europe GmbH. Knowde. <https://www.knowde.com/stores/btc-europe-gmbh/products/irgacycle-ps-030-g> (3/3/2024)
- [2] Bruggolen TP-R2090 - 9198 - Brueggemann - repair additive. Knowde. <https://www.knowde.com/stores/brueggemann/products/bruggolen-tp-r2090> (3/3/2024)
- [3] Irganox® 1076 FD (Antioxidant) by BASF: Technical Datasheet. <https://adhesives.specialchem.com/product/a-basf-irganox-1076-fd> (3/3/2024)
- [4] Irganox 245 | CAS 36443-68-2 | LGC Standards. <https://www.lgcstandards.com/PL/en/Irganox-245/p/DRE-C14373245> (3/3/2024)
- [5] Irgafos® 168 - BASF- Technical Datasheet. <https://adhesives.specialchem.com/product/a-basf-irgafos-168> (3/3/2024)
- [6] Σ. Παλκοπούλου, Κ. Δ. Παπασπυρίδης, C. Guinot, P. Dole, C. Joly. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΚΑΙ ΗΜΙ-ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΕ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΑ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ ΠΟΛΥΟΛΕΦΙΝΩΝ. 10<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα. 2015: 1-6.
- [7] Plastics - Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics - Part 1: Standard method (ISO 1133-1:2011).
- [8] Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates. ASTM E313-20.
- [9] V. Grinshpun, A. Rudin. High Temperature GPC of Polypropylene. Wiley Online Library. 1984: 2413-2418.



### 6.1. Ρεύμα αποβλήτων PP

Κατά την διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκαν δύο παρτίδες του ίδιου μη σταθεροποιημένου υλικού PP, (Neat A και Neat B). Παρατηρήθηκαν αρκετές διαφορές στα ρεολογικά χαρακτηριστικά των δύο παρτίδων, που αποδόθηκαν στις ιδιαιτερότητες του πρώτου κύκλου ζωής τους και στην έλλειψη ομοιογένειας. Πιο συγκεκριμένα, διαφορές στο χρόνο και τον τρόπο χρήσης, επηρεάζουν άμεσα τις ιδιότητες των υλικών, τόσο κατά τη διάρκεια της ανακύκλωσης, όσο και κατά το δεύτερο κύκλο ζωής τους.

Για την πλήρη αξιολόγηση του βαθμού καταπόνησης πριν και μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών προσθέτων πραγματοποιήθηκαν οι εξής χαρακτηρισμοί:

- Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)
- Οξειδωτική Υποβάθμιση με Δυναμική Μέθοδο – Προσδιορισμός θερμοκρασίας έναρξης οξείδωσης (Oxidation Onset Temperature, OOT)
- Θερμική Βαρυμετρική Ανάλυση (TGA)
- Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR) και
- Color Testing - Δείκτης Κιτρινίσματος (YI)



**Εικόνα 19: PP ανά κύκλο εκβολής**

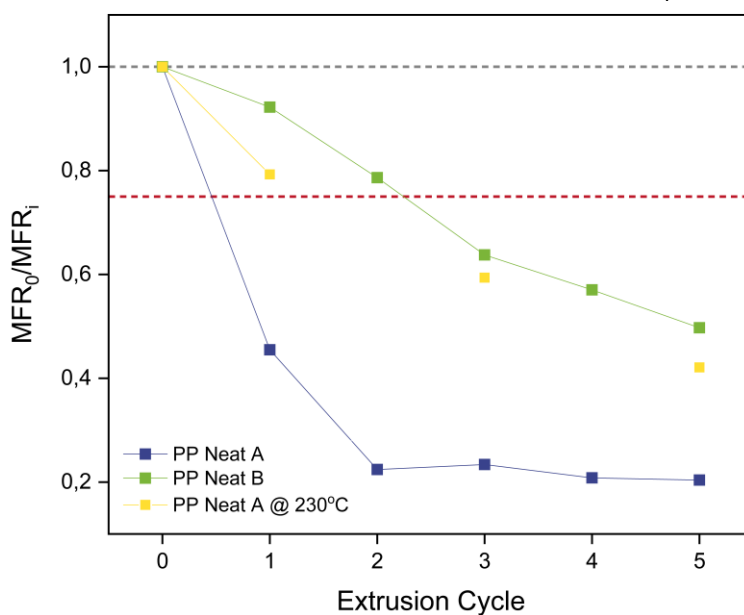
### 6.1.1. Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)

Τα αποτελέσματα που παραλήφθηκαν μετά την διεξαγωγή του MFR, επιβεβαίωσαν ότι οι δύο παρτίδες του εξεταζόμενου υλικού έχουν διαφορετικά ρεολογικά χαρακτηριστικά, όπως προαναφέρθηκε. Πιο συγκεκριμένα, το MFR της πρώτης παρτίδας του PP αυξήθηκε σημαντικά από τον κύκλο 0 στον κύκλο 5, από περίπου 6,0 στα 29,0 g / 10 min στο αρχικό θερμοκρασιακό προφίλ 230/240/250/260°C. Αντίθετα, στις ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες, η δεύτερη παρτίδα από περίπου 7,0 g / 10 min αυξήθηκε έως τα 14,0 g / 10 min. Επομένως, είναι ασφαλές το συμπέρασμα, ότι επειδή είναι πραγματικά απόβλητα, δεν υπάρχει πλήρης ομοιογένεια, ακόμη και όταν προέρχονται από το ίδιο πολυμερικό ρεύμα αποβλήτων. Για αυτόν το λόγο, οι συγκρίσεις των χαρακτηρισμών πριν και μετά την σταθεροποίησης με τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα, πραγματοποιούνται ξεχωριστά για τις δύο παρτίδες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, εξαιτίας της σημαντικής υποβάθμισης του υλικού της πρώτης μη σταθεροποιημένης παρτίδας (Neat A) στο θερμοκρασιακό προφίλ 230/240/250/260°C, εξετάστηκε επιπλέον ένα διαφορετικό προφίλ, με σταθερή θερμοκρασία στους 230°C σε όλες τις θερμοκρασιακές ζώνες του μονοκόχλιου εκβολέα. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε σημαντική υποβάθμιση σε αυτές τις συνθήκες, οπότε δεν διερευνήθηκε περαιτέρω.

Η αύξηση του MFR, άρα η μείωση του λόγου  $MFR_0/MFR_i$ , συνεπάγεται μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Για τον λόγο αυτό, σύμφωνα με τους B. von Vacano, O. Reich, G. Huber, G. Türkoglu, σαν όριο τέθηκε ο λόγος  $MFR_0/MFR_i$  να είναι μεγαλύτερος από 0,75. Με τον τρόπο αυτό, κρίνεται μέσω του MFR αν το υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκ νέου σε ψυγεία [1].

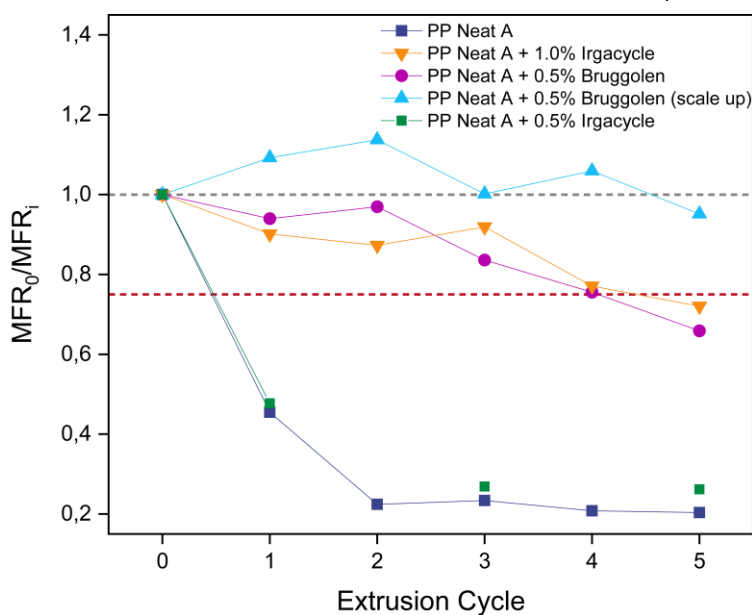
Στο Σχήμα 39 απεικονίζεται η μεταβολή του λόγου του MFR αρχικού κύκλου εκβολής προς τον κάθε κύκλο για κάθε θερμοκρασιακό προφίλ και παρτίδα του PP. Με γκρι διακεκομμένη γραμμή αναπαρίσταται η αρχική τιμή του λόγου  $MFR_0/MFR_i$  ίση με 1 και με κόκκινη η ελάχιστη επιτρεπτή που είναι ίση με 0,75.



**Σχήμα 39: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το μη σταθεροποιημένο PP**

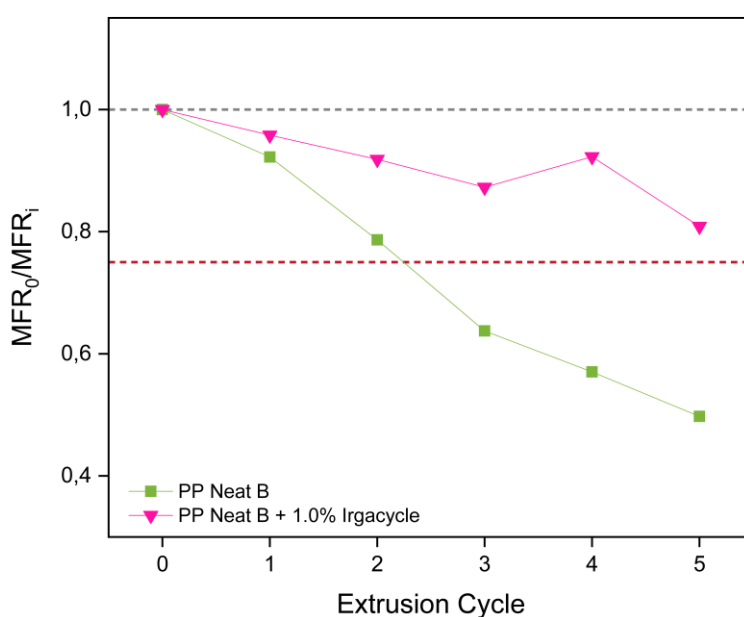
Όσον αφορά την ανασταθεροποίηση του PP της πρώτης παρτίδας (Neat A), πραγματοποιήθηκε με 0,5% κατά βάρος Irgacycle PS 030G, 1,0% κατά βάρος Irgacycle PS 030G και 0,5% κατά βάρος Bruggolen TP-R2090, αρχικά σε μικρή κλίμακα (screening test) και έπειτα σε scale up. Φαίνεται ότι η ποσότητα 0,5% κατά βάρος του Irgacycle PS 030G δεν επαρκεί για την ανασταθεροποίηση του υλικού, καθώς το MFR αυξήθηκε από τον κύκλο 0 στον κύκλο 5, από 6,7 στα 25,5 g / 10 min και ο λόγος  $MFR_0/MFR_i$  ήταν μικρότερος από 0,75 από τον πρώτο κιόλας κύκλο. Αντίθετα, το Irgacycle PS 030G στην περιεκτικότητα 1,0% κατά βάρος και το Bruggolen TP-R2090 σταθεροποιούν το ρεύμα PP της πρώτης παρτίδας (Neat A).

Στο Σχήμα 40 απεικονίζεται η μεταβολή του λόγου  $MFR_0/MFR_i$  για διαδοχικούς κύκλους εκβολής για τα ανασταθεροποιημένα και μη υλικά.



**Σχήμα 40: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το ανασταθεροποιημένο PP Neat A**

Στην συνέχεια, η ανασταθεροποίηση του PP από την δεύτερη παρτίδα (Neat B), πραγματοποιήθηκε με το Irgacycle PS 030G σε περιεκτικότητα 1,0% κατά βάρος (scale up). Με αυτήν την ποσότητα αντιοξειδωτικού το πολυμερικό ρεύμα σταθεροποιήθηκε, καθώς οι τιμές του λόγου  $MFR_0/MFR_i$  για όλους τους κύκλους εκβολής ήταν εντός των ορίων που αναφέρθηκαν παραπάνω, όπως φαίνεται στο Σχήμα 41.



**Σχήμα 41: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το ανασταθεροποιημένο PP Neat B**

Τελικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του MFR για το PP της πρώτης παρτίδας (Neat A) η συνολική εικόνα είναι ότι το PP με Bruggolen TP-R2090 ήταν το πιο αποτελεσματικό ως προς σταθεροποίηση, συγκριτικά με το 0,5% Irgacycle PS 030G. Όμως, σε μεγαλύτερη συγκέντρωση το Irgacycle PS 030G φάνηκε αποδοτικό. Ως προς το Neat B θα πρέπει να εξεταστεί εκτενέστερα και όχι μόνο με 1,0% Irgacycle PS 030G για να γίνει σύγκριση πιο ολοκληρωμένη, αν και το PP της δεύτερης παρτίδας (Neat B) γενικά είχε καλύτερη συμπεριφορά από το PP της πρώτης παρτίδας (Neat A), οπότε αναμένεται να μην υπάρχει σημαντική μεταβολή στο MFR αν προστεθεί το Bruggolen TP-R2090.

### 6.1.2. Οξειδωτική Υποβάθμιση με Δυναμική Μέθοδο – Προσδιορισμός Θερμοκρασίας έναρξης οξείδωσης (Oxidation Onset Temperature, OOT)

Για κάθε δείγμα PP, έγιναν δύο επαναλήψεις για τον κύκλο 0, δηλαδή μετά την ομογενοποίηση του υλικού ή την ενσωμάτωση του αντιοξειδωτικού προσθέτου. Ο μέσος όρος της θερμοκρασίας αυτής φαίνεται στον Πίνακα 19.

**Πίνακας 19: Αποτελέσματα OOT για το PP**

Δείγματα	OOT (°C)
PP Neat A	244,1 ± 2,6
PP Neat A + 0,5% Bruggolen	260,7 ± 5,5
PP Neat A + 0,5 % Irgacycle	274,2 ± 3,2
PP Neat B	256,0 ± 0,4
PP Neat B + 1,0 % Irgacycle	256,2 ± 1,9

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 19, συμπεραίνεται ότι και τα δύο πρόσθετα ανασταθεροποιούν το PP της πρώτης παρτίδας (Neat A). Ωστόσο, ενώ με βάση τα δεδομένα του MFR το Bruggolen TP-R2090 είναι αποδοτικότερο, η θερμοκρασία που ξεκινάει να υποβαθμίζεται το πολυμερές με το Irgacycle PS 030G είναι μεγαλύτερη. Πιο αναλυτικά, φαίνεται ότι με το Irgacycle PS 030G

προστατεύει το PP σε θέρμανση υπό οξειδωτική ατμόσφαιρα, χωρίς να διασφαλίζει όμως την προστασία του κατά την θερμομηχανική καταπόνηση.

Ως προς το PP της δεύτερης παρτίδας (Neat B) φαίνεται ότι το OOT έχει διαφορά, κατά 12 °C, από το PP της πρώτης παρτίδας (Neat A), οπότε και με αυτήν την μέθοδο χαρακτηρισμού επιβεβαιώθηκε η μεγαλύτερη καταπόνησή της. Επίσης, το OOT στην δεύτερη παρτίδα (Neat B) φάνηκε ότι δεν μεταβάλλεται πριν και μετά την προσθήκη του Irgacycle PS 030G.

### 6.1.3. Θερμική Βαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

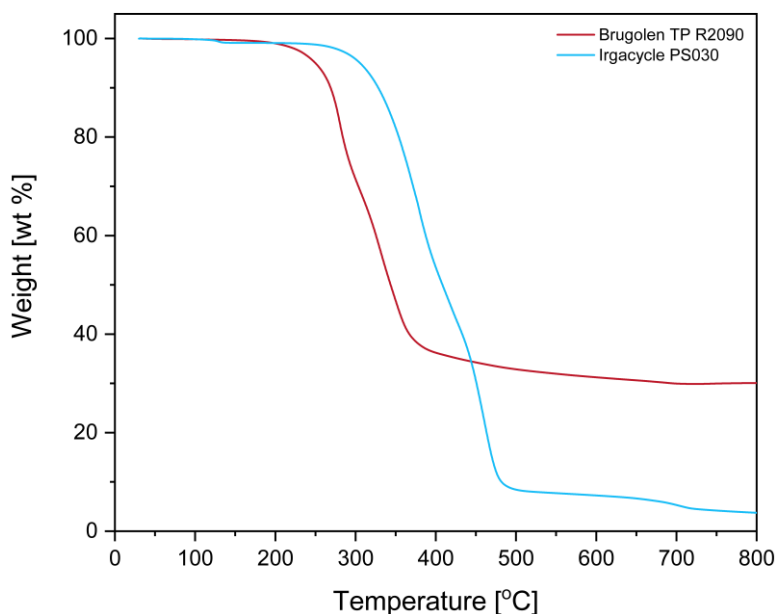
Για τις μετρήσεις TGA έγιναν δύο επαναλήψεις και υπολογίστηκε ο μέσος όρος των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών που φαίνονται στον Πίνακας 20.

**Πίνακας 20: Αποτελέσματα TGA για το PP**

Δείγματα	T <sub>d,5%</sub> (°C)	T <sub>d,max</sub> (°C)	Υπόλειμμα (%)
PP Neat A Cycle 0	397,4 ± 6,9	457,8 ± 0,4	26,8 ± 0,3
PP Neat A Cycle 5	392,6 ± 0,2	463,1 ± 0,2	27,9 ± 0,2
PP Neat A + 0,5% Bruggolen Cycle 0	400,2 ± 10,1	460,2 ± 3,4	27,7 ± 0,4
PP Neat A + 0,5% Bruggolen Cycle 5	401,8 ± 19,8	463,2 ± 4,7	27,5 ± 1,0
PP Neat A + 0,5 % Irgacycle Cycle 0	400,5 ± 1,3	459,1 ± 4,9	27,5 ± 0,0
PP Neat A + 0,5 % Irgacycle Cycle 5	-	-	-
PP Neat B Cycle 0	393,1 ± 1,6	462,7 ± 8,1	28,2 ± 0,1
PP Neat B Cycle 5	411,2 ± 5,9	464,9 ± 1,1	28,1 ± 0,0
PP Neat B + 1,0 % Irgacycle Cycle 0	370,2 ± 0,0	456,5 ± 0,0	32,5 ± 0,0
PP Neat B + 1,0 % Irgacycle Cycle 5	340,3 ± 14,9	453,8 ± 15,1	22,5 ± 1,0

Παρατηρήθηκε ότι οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών παραμέτρων στον κύκλο 0 δεν είχαν σημαντική μεταβολή ακόμη και μετά την ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών προσθέτων. Το εύρος των παραμέτρων αυτών για τα δείγματα που περιέχουν PP της πρώτης παρτίδας (Neat A) ήταν: T<sub>d,5%</sub>=390-410 °C, T<sub>d,max</sub>=454-464 °C και Υπόλειμμα=26,5-28,1%. Αξίζει να σχολιαστεί η αύξηση του

υπολείμματος στα σταθεροποιημένα υλικά, γεγονός που αποδίδεται στην παρουσία ανόργανων ενώσεων στα συστήματα των αντιοξειδωτικών προσθέτων που μελετώνται, όπως οξειδία του ψευδαργύρου [2], [3]. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 42 το Bruggolen TP-R2090 έχει σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό ανόργανων υλικών, το οποίο προκάλεσε το αυξημένο υπόλειμμα στο σταθεροποιημένο υλικό.



**Σχήμα 42: TGA για τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα του PP**

Αντίθετα, τα υλικά που περιέχουν PP της δεύτερης παρτίδας (Neat B) εμφανίζουν απόκλιση μεταξύ τους. Το σταθεροποιημένο έχει σημαντικά μικρότερη θερμοκρασία  $T_{d,5\%}$ , γεγονός που πιθανά οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση του Irgacycle PS 030G, σε σχέση με την προτεινόμενη, αλλάζοντας την δομή και την συνοχή του πολυμερούς. Η  $T_{d,max}$  για τα δύο υλικά είναι παραπλήσια, ενώ το υπόλειμμα είναι αυξημένο για το λόγο που προαναφέρθηκε.

Ως προς τις μετρήσεις TGA του 5<sup>ου</sup> κύκλου το PP της πρώτης παρτίδας (Neat A) έχει μειωμένη  $T_{d,5\%}$ , ενώ η  $T_{d,max}$  και το υπόλειμμα έχουν αυξηθεί σε σχέση με τον κύκλο 0. Το σταθεροποιημένο υλικό με 0,5% Bruggolen TP-R2090 δείχνει να έχει παρόμοιες τιμές με τον κύκλο 0 του υλικού, αν και το σφάλμα των μετρήσεων είναι σημαντικό και αποδόθηκε στην ανομοιογένεια του υλικού. Στα δείγματα

με PP της δεύτερης παρτίδας (Neat B) φαίνεται ότι στο κύκλο 5 οι παράμετροι είναι πρακτικά σταθερές σε σχέση με τον κύκλο 0, με εξαίρεση την  $T_{d,5\%}$  η οποία έχει αυξηθεί. Μετά την σταθεροποίηση του τελευταίου υλικού με περιεκτικότητα 1,0% Irgacycle PS 030G οι τιμές του 5<sup>ου</sup> κύκλου είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες του κύκλου 0, άρα δεν βελτιώνει τις θερμικές ιδιότητες και τα σφάλματά τους είναι μεγαλύτερα.

Το υψηλό υπόλειμμα που παραμένει και για τις δύο παρτίδες οφείλεται πιθανότατα σε πληρωτικά υλικά, όπως ανθρακικό ασβέστιο και ταλκ, τα οποία συχνά συνδυάζονται με πολυμερικά υλικά και ειδικά με PP [4]. Στο εξεταζόμενο πολυμερικό ρεύμα αποβλήτων επίσης είναι γνωστό ότι υπάρχει ασβέστιο από την στοιχειακή ανάλυση XRF που πραγματοποιήθηκε πριν την τρέχουσα διπλωματική εργασία (Πίνακας 11).

#### 6.1.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR)

Οι μετρήσεις ATR-FTIR έγιναν στα πέντε (5) φιλμ που παρασκευάστηκαν και προσδιορίστηκαν τα προϊόντα αποικοδόμησης που προκύπτουν μέσω των πολλαπλών κύκλων εκβολής. Οι χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται σε ένα φάσμα ATR-FTIR στο εξεταζόμενο ρεύμα PP εμφανίζονται στον Πίνακας 21 [5], [6].

**Πίνακας 21: Χημικές Ενώσεις και Χαρακτηριστικές δονήσεις στα δείγματα PP**

Χημική Ένωση	Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Χαρακτηριστική Ομάδα και Δόνηση
PP	2950, 2750, 2838	-C-H (δόννηση τάσης)
	1455	-CH <sub>2</sub> (κάμψη δεσμού)
	2705, 1377	-CH <sub>3</sub> (κάμψη δεσμού)
		-C-H (δόννηση τάσης)
	1166	-CH <sub>3</sub> (δόννηση αιώρησης) -C-C- (δόννηση τάσης)
	997	-CH <sub>3</sub> (δόννηση αιώρησης)



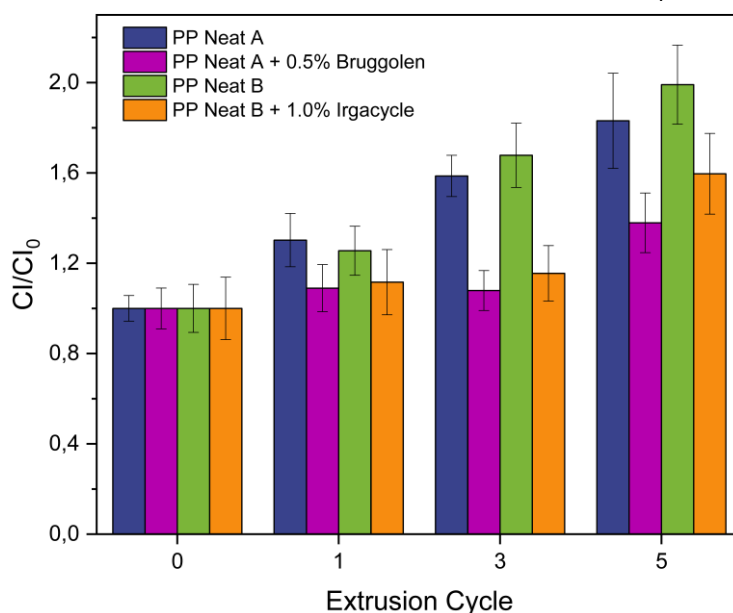
		-CH <sub>3</sub> (δόνηση κάμψης)
		-C-H (δόνηση τάσης)
	972	-CH <sub>3</sub> (δόνηση αιώρησης)
		-C-CH <sub>3</sub> - (δόνηση τάσης)
	840	-CH <sub>2</sub> (δόνηση αιώρησης)
		-C-C- (δόνηση τάσης)
		-C-CH- (δόνηση τάσης)
	808	-C-CH (δόνηση τάσης)
		-CH <sub>2</sub> (δόνηση αιώρησης)
		-C-C- (δόνηση τάσης)
PE	730, 717	-CH <sub>2</sub> (δόνηση αιώρησης)
ABS/PS	638	Αρωματικός C-H (δόνηση παραμόρφωσης)
CaCO <sub>3</sub>	1410-1420	-CO <sub>3</sub> (δόνηση τάσης)
	874	C-O (δόνηση παραμόρφωσης)
	712	C=O (δόνηση ασύμμετρης τάσης)
Ταλκ	3675	Mg-OH (δόνηση τάσης)
	1100-900, 1014-1017	Si-O-Si (δόνηση ασύμμετρης τάσης)
	669	Si-O-Mg (δόνηση τάσης)
	464	Si-O-Si (δόνηση συμμετρικής τάσης)
	423, 447, 453	MgO/Mg-OH (δόνηση τάσης)

Πιο συγκεκριμένα, αναμένεται να παρατηρηθεί αύξηση στην ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στις υδροξυλομάδες (-OH) και στις καρβονυλομάδες (-CO). Οι υδροξυλομάδες εμφανίζονται στην περιοχή 3200 – 3650 cm<sup>-1</sup> και οι καρβονυλομάδες στην περιοχή 1680 – 1850 cm<sup>-1</sup>. Για την ανάλυση αυτή ολοκληρώθηκαν οι παραπάνω περιοχές έπειτα από κανονικοποίηση με την κορυφή στα 2722 cm<sup>-1</sup>. Η περιοχή ολοκλήρωσης που χρησιμοποιήθηκε είναι στα 2705 – 2750 cm<sup>-1</sup>, που θεωρούνται αμετάβλητες με την αύξηση των κύκλων εκβολής και αναφέρονται στις δονήσεις κάμψης και τάσης των δεσμών -CH<sub>3</sub> και -C-H αντίστοιχα. Υπολογίστηκε ο λόγος των δύο περιοχών και προέκυψαν οι δείκτες Carbonyl Groups Index (CI) και Hydroxyl Groups Index (HI).

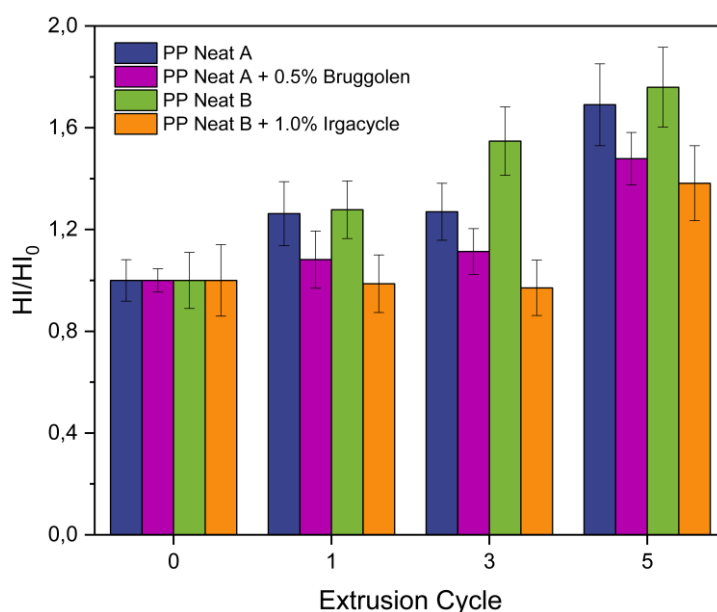
$$\text{Carbonyl Groups Index, CI} = \frac{A_{1680-1850 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2705-2750 \text{ cm}^{-1}}}$$

$$\text{Hydroxyl Groups Index, HI} = \frac{A_{3200-3650 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2705-2750 \text{ cm}^{-1}}}$$

Στο Σχήμα 43 και Σχήμα 44 παρουσιάζονται οι παραπάνω λόγοι διαιρεμένοι ως προς τον αντίστοιχο κύκλο 0 για το PP της πρώτης και της δεύτερης παρτίδας (Neat A και B), για το PP της πρώτης παρτίδας (Neat A) + 0,5% Bruggolen TP-R2090 και για το PP της δεύτερης παρτίδας (Neat B) + 1,0% Irgacycle PS 030G. Παρατηρήθηκε ότι για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα υπάρχει μια αυξητική τάση των δεικτών CI/CI<sub>0</sub> και HI/HI<sub>0</sub>, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι στα προϊόντα της θερμοοξειδωτικής υποβάθμισης του PP ανήκουν ενώσεις που περιέχουν υδροξυλομάδες και καρβονυλομάδες. Είναι εμφανές ότι τα μη σταθεροποιημένα υλικά έχουν μεγαλύτερη ποσότητα των παραπάνω προϊόντων, όπου ο λόγος σχεδόν διπλασιάστηκε μέχρι τον 5<sup>ο</sup> κύκλο. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο PP Neat B φάνηκε ακόμα μεγαλύτερο το ποσοστό αύξησης, υποδηλώνοντας μεγαλύτερη υποβάθμιση, αν και οι άλλες μέθοδοι χαρακτηρισμού δεν το επιβεβαίωσαν. Τέλος και στα δύο σχήματα παρατηρήθηκε ότι και τα δύο αντιοξειδωτικά πρόσθετα επιτυγχάνουν τον επιθυμητό στόχο, δηλαδή να επιβραδύνουν την υποβάθμιση του υλικού και συνεπώς την αύξηση των δύο αυτών δεικτών. Η αύξηση και στα δύο σταθεροποιημένα υλικά εμφανίστηκε στον 5<sup>ο</sup> κύκλο, ενώ στα μη σταθεροποιημένα από τον 1<sup>ο</sup> κιόλας κύκλο.



Σχήμα 43: Δείκτης  $CI/CI_0$  για τα δείγματα PP

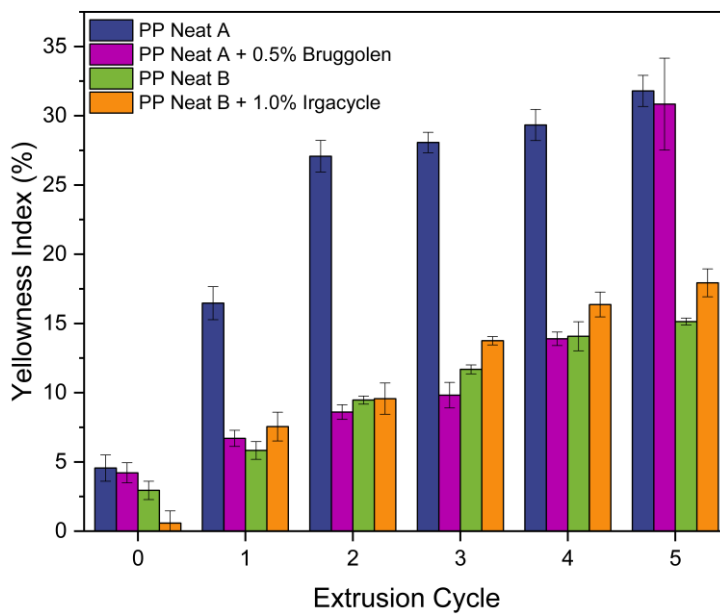


Σχήμα 44: Δείκτης  $HI/HI_0$  για τα δείγματα PP

### 6.1.5. Color Testing - Δείκτης Κιτρινίσματος (YI)

Για το color testing λήφθηκαν πέντε (5) μετρήσεις από τα δύο φαινομενικά πιο ομοιογενή φιλμ που είχαν παρασκευαστεί και μετρήθηκαν οι συντελεστές X, Y και Z. Στην συνέχεια, οι τιμές αυτές αντικαταστάθηκαν στην Εξίσωση 2 και υπολογίστηκε ο μέσος όρος του ποσοστού κιτρινίσματος. Κατόπιν,

κατασκευάστηκε το διάγραμμα στο Σχήμα 45, όπου φαίνονται συγκριτικά το ποσοστό κιτρινίσματος από τον κύκλο 0 έως και τον κύκλο 5 για το PP της πρώτης και δεύτερης παρτίδας (Neat A και B) πριν και μετά την ανασταθεροποίηση τους.



**Σχήμα 45: Δείκτης Κιτρινίσματος για το PP**

Από το Σχήμα 45 εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με την υποβάθμιση των δύο διαφορετικών παρτίδων PP κατά την διάρκεια της επανεπεξεργασίας με πολλαπλούς κύκλους εκβολής. Επιβεβαιώνεται και με αυτήν την μέθοδο χαρακτηρισμού ότι το PP της πρώτης παρτίδας (Neat A) είναι πιο υποβαθμισμένο σε σύγκριση με το PP της δεύτερης παρτίδας (Neat B). Πιο συγκεκριμένα, για το PP της πρώτης παρτίδας (Neat A) ο δείκτης κιτρινίσματος είναι 4,6 % και 31,8 %, ενώ για το PP της δεύτερης παρτίδας (Neat B) ο δείκτης κιτρινίσματος είναι 2,9 % και 15,1 % στους κύκλους 0 και 5 αντίστοιχα.

Επιπλέον, συγκρίνοντας το PP της πρώτης παρτίδας (Neat A) με το αντίστοιχο ανασταθεροποιημένο υλικό παρατηρείται ότι η συγκέντρωση 0,5% Bruggolen TP-R2090 επιβραδύνει το κιτρίνισμα του υλικού, καθώς ο δείκτης κιτρινίσματος είναι μικρότερος σε κάθε κύκλο εκβολής σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο.

Αντίθετα, ο δείκτης κιτρινίσματος είναι μικρότερος στο PP της δεύτερης παρτίδας (Neat B) από το υλικό που περιέχει 1,0% Irgacycle PS 030G. Το παραπάνω αποδίδεται στην αυξημένη συγκέντρωση του προσθέτου, σε σχέση με την προτεινόμενη, η οποία ενδέχεται να αλλάζει την δομή και την συνοχή του πολυμερούς. Ακόμη, ενδέχεται το αποτέλεσμα αυτό να οφείλεται στο σύστημα αντιοξειδωτικών, το οποίο περιέχει φαινολικές ενώσεις, οι οποίες μπορεί να είναι χρωμοφόρες, εντείνοντας το κιτρίνισμα του τελικού υλικού [7].

## 6.2. Ρεύμα αποβλήτων ABS

Για την εύρεση του κατάλληλου θερμοκρασιακού προφίλ, όπου και θα αξιολογούνταν ο βαθμός καταπόνησης πριν την προσθήκη των αντιοξειδωτικών προσθέτων για το ABS, πραγματοποιήθηκαν οι εξής χαρακτηρισμοί:

- Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)
- Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR)
- Color Testing - Δείκτης Κιτρινίσματος (YI) και
- Gel Permeation Chromatography (GPC)

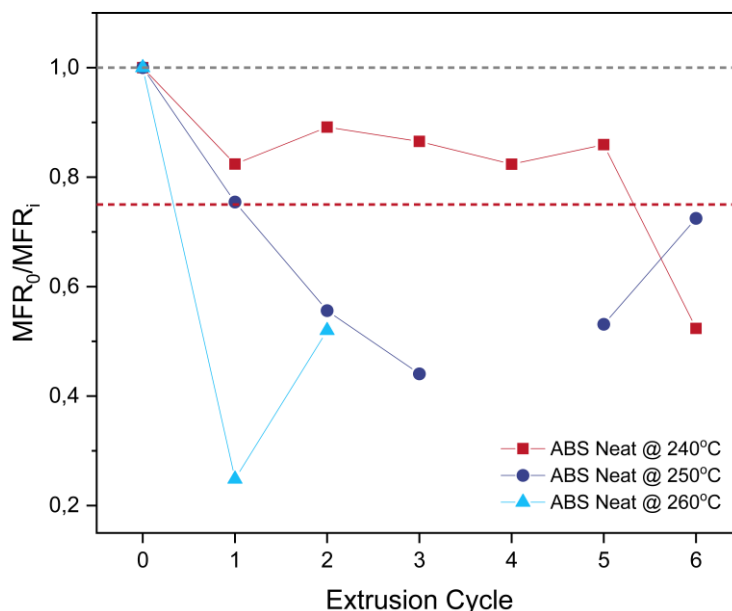


Εικόνα 20: ABS ανά κύκλο εκβολής

### 6.2.1. Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)

Στο ρεύμα αποβλήτων με κύριο πολυμερές το ABS πραγματοποιήθηκε επίσης ανάλυση του ρυθμού ροής τήγματος, για να γίνει επιλογή του καταλληλότερου

θερμοκρασιακού προφίλ για την επανεπεξεργασία σε πολλαπλούς κύκλους εκβολής και να υπάρξει μία ένδειξη του μηχανισμού υποβάθμισης του υλικού.



**Σχήμα 46: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το μη σταθεροποιημένο PP**

Στο Σχήμα 46 φαίνεται ότι στους 240 °C το υλικό δεν υφίσταται σημαντική υποβάθμιση, οπότε δεν κρίνεται απαραίτητη η ανασταθεροποίηση του. Στους 250 °C φαίνεται το MFR να αυξάνεται μέχρι και τον 3<sup>ο</sup> κύκλο εκβολής, οπότε ο λόγος  $MFR_0/MFR_i$  μειώνεται, ενώ από τον 5<sup>ο</sup> κύκλο φαίνεται να ξεκινάει η μείωσή του. Από τον πρώτο κιόλας κύκλο το υλικό ήταν εκτός των προδιαγραφών για εκ νέου χρησιμοποίησή του σε άλλη εφαρμογή. Για να διαπιστωθεί αν πρόκειται για επαναλαμβανόμενη συμπεριφορά, πραγματοποιήθηκε και 6<sup>ος</sup> κύκλος εκβολής, όπου το MFR συνέχισε να μειώνεται. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει το υλικό και στους 260 °C, καθώς από τον 1<sup>ο</sup> κιόλας κύκλο φαίνεται να αυξάνεται σημαντικά, αλλά στον 2<sup>ο</sup> κύκλο μειώνεται.

Τα παραπάνω αποδόθηκαν στο γεγονός ότι η υποβάθμιση του ABS μπορεί να οδηγήσει τόσο σε θραύση των αλυσίδων, όσο και σε διασταύρωση αλυσίδων. Πιο συγκεκριμένα, στο ABS που αποτελείται από το ακρυλονιτρίλιο και το στυρένιο πέρα από το πολυβουταδιένιο, εμφανίζεται αποικοδόμηση, τόσο μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών μέσω του κύκλου αυτοοξειδωσης με αποτέλεσμα

την θραύση των μακροαλυσίδων, όσο και μέσω αντιδράσεων διασταύρωσης (crosslinking). Στην φάση του πολυβουταδιενίου που καταπονείται από τα πρώτα στάδια της υποβάθμισης του υλικού, εμφανίζονται και οι δύο μηχανισμοί αποικοδόμησης, ενώ στην φάση του ακρυλονιτριλίου και του στυρενίου εμφανίζεται κυρίως θραύση των αλυσίδων.

### 6.2.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR)

Οι χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται συνήθως στα φάσματα ATR-FTIR σε δείγματα ABS παρουσιάζονται στον Πίνακα 22 [5].

**Πίνακας 22: Χημικές Ενώσεις και Χαρακτηριστικές δονήσεις στα δείγματα ABS**

Χημική Ένωση	Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Χαρακτηριστική Ομάδα
ABS	2237	-CN
	1730	C=O
	966	1,4 Βουταδιένιο
	911	1,2 Βουταδιένιο

Κατά την θερμομηχανική υποβάθμιση υπάρχει αλλαγή στην χημική δομή των ρευμάτων. Πιο συγκεκριμένα, αναμένεται να παρατηρηθεί αύξηση στην ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στις υδροξυλομάδες και στις καρβονυλομάδες, όπως και στο PP, αλλά και στις κορυφές του βουταδιενίου trans-1,4 και vinyl-1,2. Οι υδροξυλομάδες εμφανίζονται στην περιοχή 3100 – 3600 cm<sup>-1</sup>, οι καρβονυλομάδες στην περιοχή 1620 – 1780 cm<sup>-1</sup>, οι δεσμοί trans-1,4 στην περιοχή 930-990 cm<sup>-1</sup> και οι δεσμοί vinyl-1,2 στην περιοχή 890 - 930 cm<sup>-1</sup>. Για αυτόν τον λόγο οι σχετικοί δείκτες υπολογίστηκαν ολοκληρώνοντας τις αντίστοιχες περιοχές μετά από κανονικοποίηση με την κορυφή στα 2722 cm<sup>-1</sup>, με περιοχή ολοκλήρωσης την περιοχή 1475 – 1510 cm<sup>-1</sup>, η οποία δεν αναμένεται να μεταβληθεί κατά την αύξηση του αριθμού των κύκλων εκβολής.

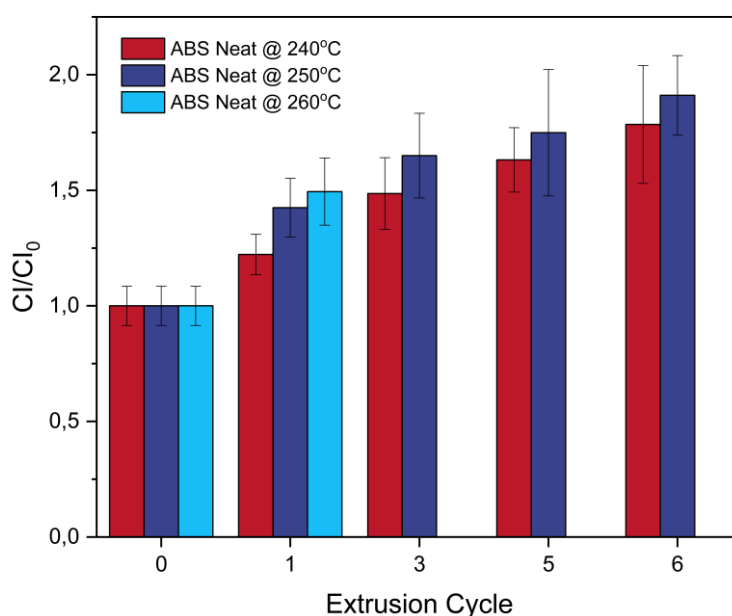
$$\text{Carbonyl Groups Index, CI} = \frac{A_{1620-1780 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1475-1510 \text{ cm}^{-1}}}$$

$$\text{Hydroxyl Groups Index, HI} = \frac{A_{3100-3600 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1475-1510 \text{ cm}^{-1}}}$$

$$\text{Trans - 1,4 index, TI} = \frac{A_{930-990 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1475-1510 \text{ cm}^{-1}}}$$

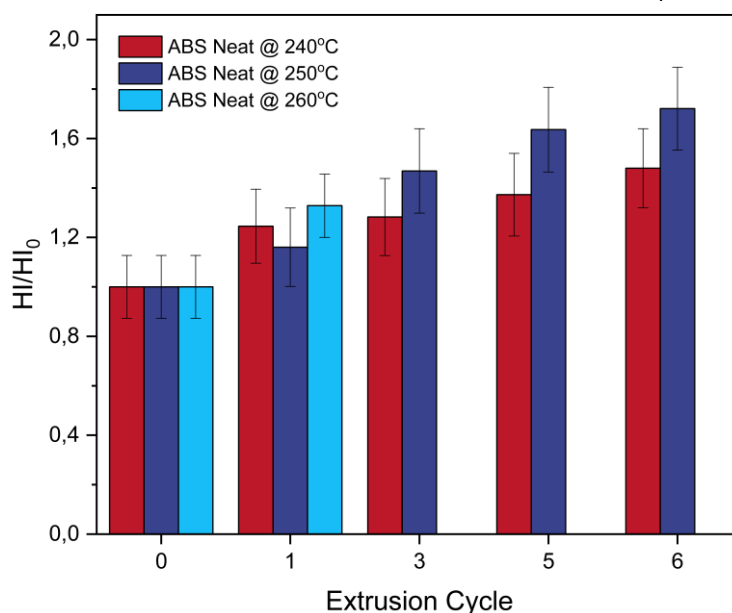
$$\text{Vinyl - 1,2 index, VI} = \frac{A_{890-930 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1475-1510 \text{ cm}^{-1}}}$$

Στο Σχήμα 47, Σχήμα 48, Σχήμα 49 και Σχήμα 50 παρουσιάζονται οι παραπάνω λόγοι διαιρεμένοι ως προς τον αντίστοιχο κύκλο 0 για το ABS σε κάθε μία από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Παρατηρήθηκε ότι για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα υπάρχει μια αυξητική τάση των δεικτών  $CI/CI_0$  και  $HI/HI_0$ , οπότε κάποια προϊόντα του κύκλου αυτοοξειδωσης του ABS περιέχουν υδροξυλομάδες και καρβονυλομάδες. Επιπλέον, ήταν αισθητή η διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιακών προφίλ, αφού οι παραπάνω δείκτες είχαν μεγαλύτερη μεταβολή όσο αυξανόταν η θερμοκρασία στις ζώνες εκβολής, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιλογή των 250 °C για την επανεπεξεργασία σε πολλαπλούς κύκλους εκβολής του ABS.



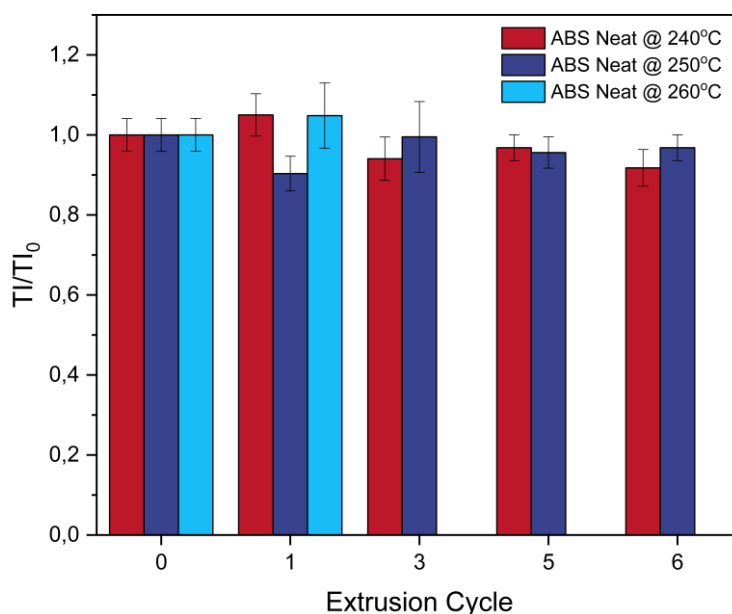
Σχήμα 47: Δείκτης  $CI/CI_0$  για τα δείγματα ABS



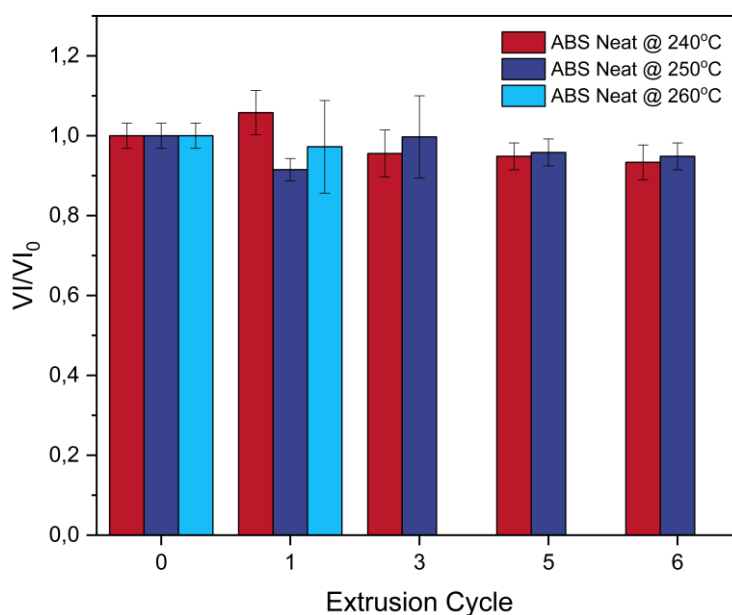


Σχήμα 48: Δείκτης HI/HI<sub>0</sub> για τα δείγματα ABS

Ως προς τους άλλους δύο εξεταζόμενους δείκτες που αφορούν την φάση του βουταδιενίου, *trans*-1,4 και *vinyl*-1,2, δεν φάνηκε να έχουν μια ξεκάθαρη τάση, αυξητική ή φθίνουσα. Ωστόσο, διαπιστώθηκε ότι είναι σχεδόν σταθεροί σε όλους τους κύκλους εκβολής και θερμοκρασιακά προφίλ. Τέλος, οι λόγοι αυτοί δεν αποκλίνουν από την μονάδα, οπότε με αυτούς τους δείκτες δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα ως προς την υποβάθμιση του υλικού.



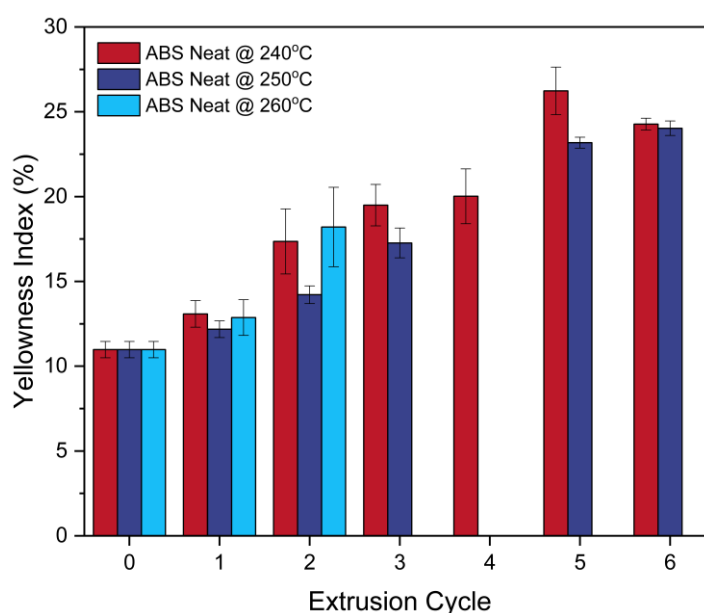
Σχήμα 49: Δείκτης TI/TI<sub>0</sub> για τα δείγματα ABS



Σχήμα 50: Δείκτης VI/VI₀ για τα δείγματα ABS

### 6.2.3. Color Testing - Δείκτης Κιτρινίσματος (YI)

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του δείκτη κιτρινίσματος παρουσιάζονται συνολικά για όλους τους κύκλους εκβολής και για τα τρία θερμοκρασιακά προφίλ στο Σχήμα 51.

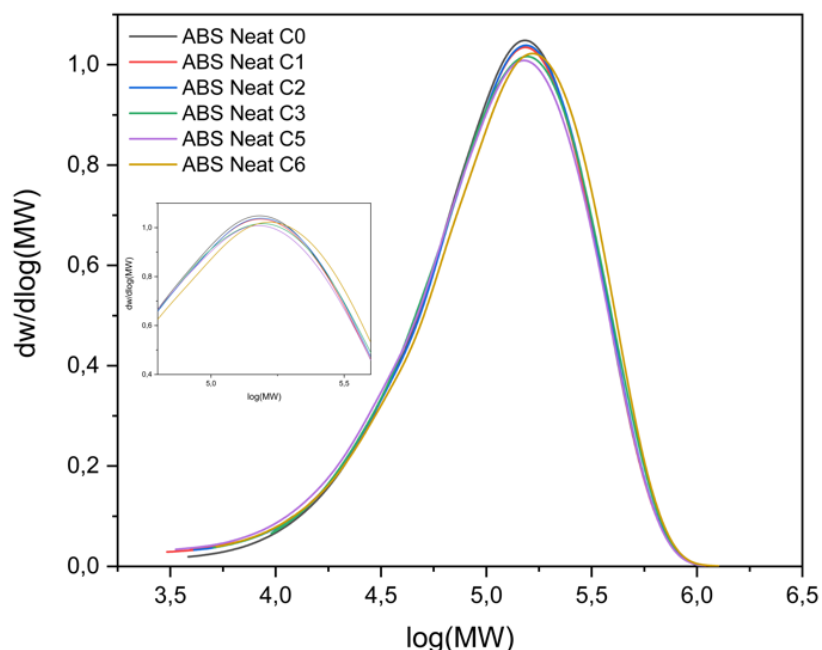


Σχήμα 51: Δείκτης Κιτρινίσματος για το ABS

Κατά την αύξηση των κύκλων εκβολής το ABS καταπονείται θερμοοξειδωτικά, αφού δεν περιέχει κάποιο σύστημα αντιοξειδωτικών προσθέτων. Οπότε αυξάνεται η ποσότητα των προϊόντων των αντιδράσεων οξείδωσης, όπως παρεμποδισμένες φαινόλες με συζευγμένα π-ηλεκτρόνια, ενώσεις που προσδίδουν στα πολυμερή κίτρινες αποχρώσεις [7]. Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν από τις μετρήσεις του ΥΙ, αφού και στα τρία διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ εντοπίζεται συνεχής αύξηση του ποσοστιαίου δείκτη κιτρινίσματος, με εξαίρεση τον 6<sup>ο</sup> κύκλο στους 240 °C που είναι μειωμένος σχετικά με τον 5<sup>ο</sup>. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που αναμενόταν να υπάρχει πιο έντονο κιτρίνισμα στο προφίλ των 250 °C σε σχέση με των 240 °C, λόγω της μεγαλύτερης υποβάθμισης του υλικού, αυτό δεν συμβαίνει.

#### 6.2.4. Gel Permeation Chromatography (GPC)

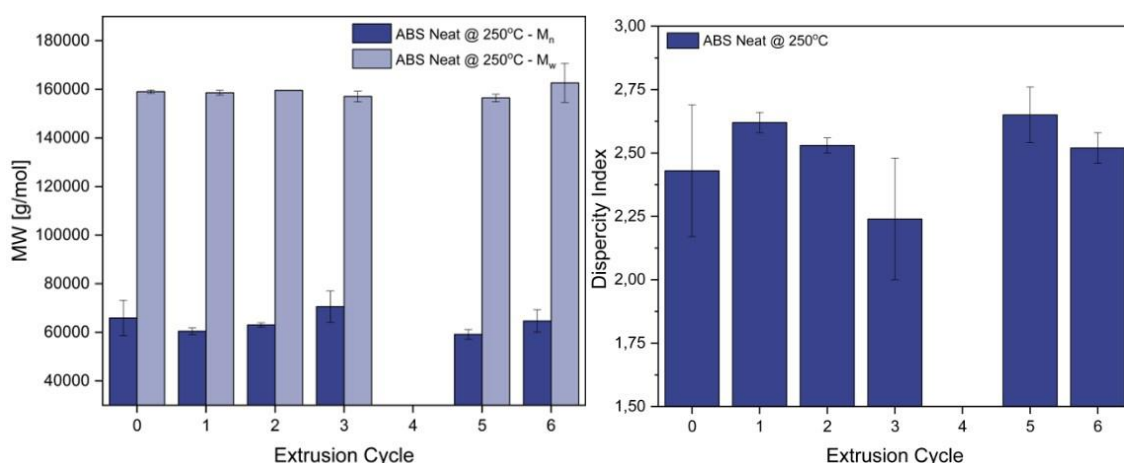
Στο Σχήμα 52 φαίνεται η κατανομή μοριακών βαρών ανά κύκλο εκβολής που προκύπτει ύστερα από επεξεργασία των χρωματογραφημάτων της GPC για το θερμοκρασιακό προφίλ 250 °C του ρεύματος αποβλήτων ABS.



**Σχήμα 52: Κατανομή MB του μη σταθεροποιημένου ρεύματος ABS στους 250°C**

Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα έχουν σχεδόν κανονική κατανομή μοριακών βαρών μίας χαρακτηριστικής κορυφής. Η κορυφή που εμφανίζεται στο χρωματογράφημα διακρίνεται σε παρόμοιο σημείο για όλους τους κύκλους εκβολής. Επίσης, τα ελάχιστα και μέγιστα μοριακά βάρη που εμφανίζονται σε όλες τις καμπύλες είναι παραπλήσια. Ωστόσο, παρατηρείται μία φθίνουσα τάση της κορυφής με την αύξηση επιβαλλόμενης καταπόνησης και μία μικρή μετατόπιση της καμπύλης του κύκλου 6 προς τα δεξιά.

Στο Σχήμα 53 φαίνεται η μεταβολή του μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό και κατά βάρος, όπως και η διασπορά των δειγμάτων ABS ανά κύκλο εκβολής.



**Σχήμα 53:  $M_n$ ,  $M_w$  και Διασπορά του μη σταθεροποιημένου ρεύματος ABS στους 250°C**

Όσον αφορά το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος, παρατηρείται ότι υπάρχει μείωση του από τον κύκλο 0 έως τον 2, αύξηση μέχρι τον κύκλο 3, στην συνέχεια μειώνεται στον κύκλο 5 και ξανά αυξάνεται στον κύκλο 6. Με αυτόν τον τρόπο επιβεβαιώνεται ο μηχανισμός αποικοδόμησης του ABS που περιλαμβάνει τόσο το στάδιο της θραύσης των πολυμερικών αλυσίδων, όσο και της διασταύρωσής τους. Ως προς το μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος φαίνεται να μην υπάρχουν διαφοροποιήσεις στα δείγματα μεταξύ τους. Η διασπορά των δειγμάτων έχει αντίστροφη συμπεριφορά από το  $M_n$ .

### 6.3. Ρεύμα αποβλήτων HIPS

Όπως και στο PP εξετάστηκαν δύο παρτίδες του ίδιου μη σταθεροποιημένου υλικού HIPS (Neat A και Neat B). Παρατηρήθηκαν αρκετές διαφορές στην ρεολογία των δύο παρτίδων. Αυτές πιθανότατα οφείλονται στον πρώτο κύκλο ζωής των υλικών και στην έλλειψη ομοιογένειας των πραγματικών αποβλήτων που εξετάζονται.

Για την αξιολόγηση του βαθμού καταπόνησης πριν και μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών προσθέτων πραγματοποιήθηκαν οι εξής χαρακτηρισμοί:

- Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)
- Θερμική Βαρυμετρική Ανάλυση (TGA)
- Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR)
- Color Testing - Δείκτης Κιτρινίσματος (YI) και
- Gel Permeation Chromatography (GPC)



Εικόνα 21: HIPS ανά κύκλο εκβολής

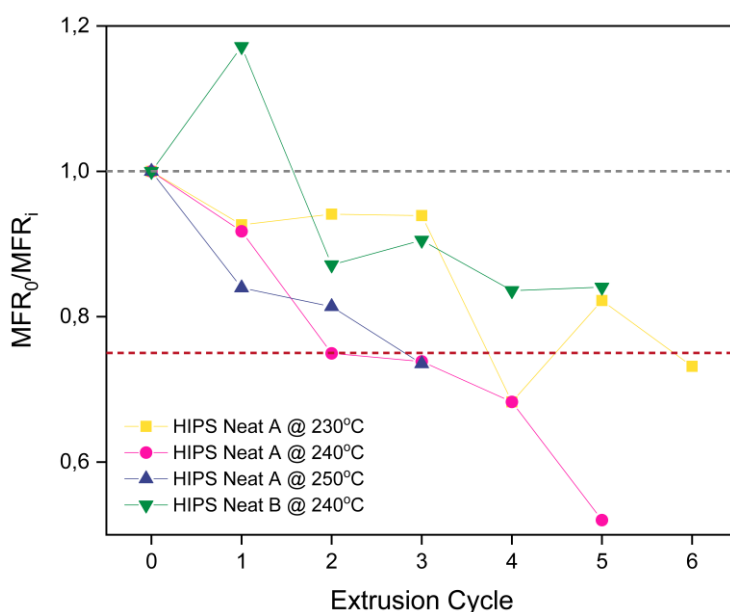
#### 6.3.1. Ρυθμός Ροής Τήγματος (MFR)

Για την επιλογή του θερμοκρασιακού προφίλ στον μονοκόχλιο εκβολέα σχετικά με την καταπόνηση του HIPS, μετρήθηκε το MFR του κάθε κύκλου εκβολής στα τρία διαφορετικά προφίλ. Το HIPS στον κύκλο 0 είχε MFR ίσο με 6,1 g / 10 min και στον κύκλο 6 στους 230 °C ήταν ίσο με 8,3 g / 10 min, στους 240 °C στον κύκλο 5 ήταν 11,7 g / 10 min και στον κύκλο 3 στους 250 °C ήταν ίσο με 8,3 g / 10 min. Ήταν επιθυμητή η διεξαγωγή 5 κύκλων εκβολής σε κάθε θερμοκρασιακό προφίλ, αλλά στους 240 °C δεν παρατηρήθηκε σημαντική υποβάθμιση, άρα

προστέθηκε ένας ακόμη και στους 250 °C δεν ήταν δυνατή η συλλογή του υλικού σε μορφή ενιαίου «μακαρονιού». Για τους παραπάνω λόγους η θερμοκρασία των 240 °C σε όλες τις ζώνες του εκβολέα, κρίθηκε ως η καταλληλότερη.

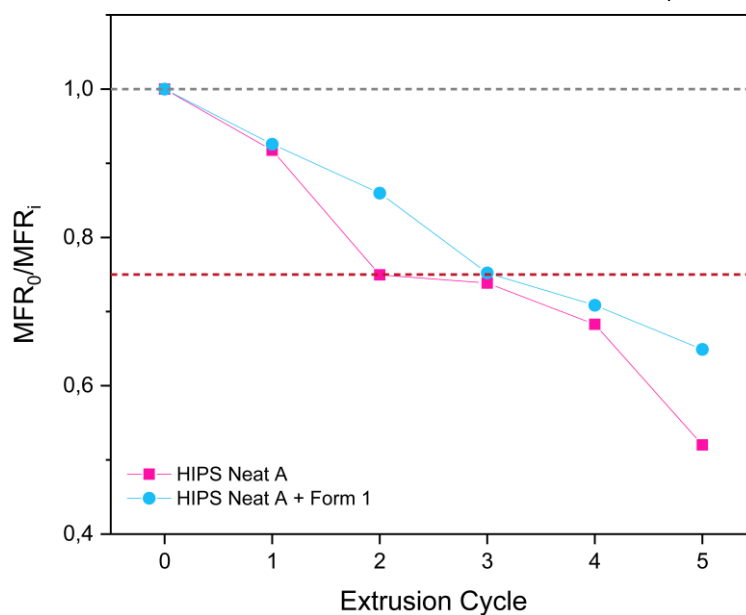
Για την μελέτη των συστημάτων των αντιοξειδωτικών προσθέτων εξετάστηκε η υποβάθμιση δεύτερης παρτίδας (Neat B) στην επιλεγμένη θερμοκρασία. Το υλικό αυτό δεν φάνηκε να έχει τις ίδιες ρεολογικές ιδιότητες με το HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A), αφού το MFR του μεταβλήθηκε από 6,0 στα 7,1 g / 10 min.

Τα δεδομένα αυτά απεικονίζονται στο Σχήμα 54 με την μεταβολή του λόγου του MFR του κάθε κύκλου εκβολής προς τον αρχικό για κάθε θερμοκρασιακό προφίλ και παρτίδα του HIPS.



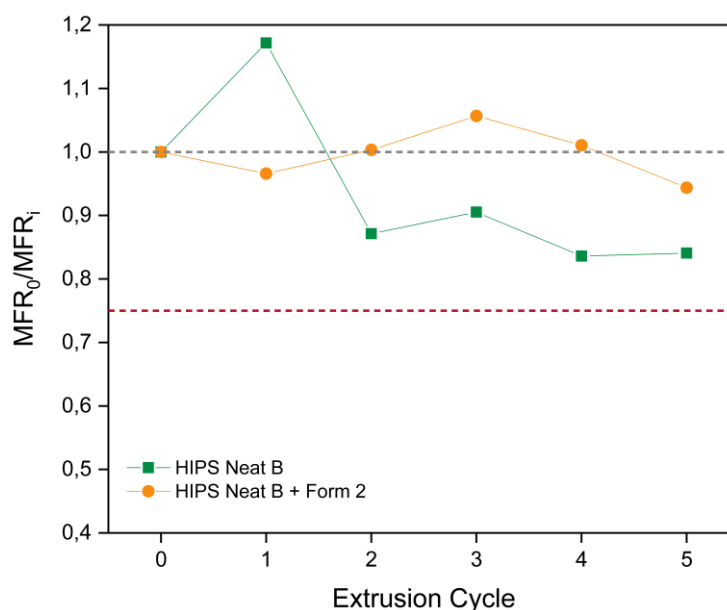
**Σχήμα 54: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το μη σταθεροποιημένο HIPS**

Για το Σύστημα 1 διαπιστώθηκε ότι δεν σταθεροποιεί επαρκώς το HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A), παρά το γεγονός ότι το υλικό που περιέχει τα δύο πρόσθετα στον κύκλο 5 έχει MFR ίσο με 9,6 g / 10 min, έναντι του μη σταθεροποιημένου που ήταν ίσο με 11,7 g / 10 min. Στο Σχήμα 55 φαίνεται ότι από τον τρίτο κύκλο και μετά το ρεύμα που περιέχει τα πρόσθετα δεν πληροί την προϋπόθεση που έθεσαν Vacano, O. Reich, G. Huber, G. Türkoglu, δηλαδή ο λόγος  $MFR_0/MFR_i$  να είναι μεγαλύτερος από 0,75 [1].



**Σχήμα 55: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το ανασταθεροποιημένο HIPS πρώτης παρτίδας**

Ως προς το Σύστημα 2 φαίνεται να σταθεροποιεί το ρεύμα της δεύτερης παρτίδας (Neat B), καθώς ο λόγος  $MFR_0/MFR_i$  είναι μεγαλύτερος από 0,75 σε όλους τους κύκλους εκβολής, ενώ στον κύκλο 2, 3 και 4 φαίνεται να υπερβαίνει την μονάδα. Ωστόσο, δεν είναι ασφαλές το συμπέρασμα ότι τα συγκεκριμένα αντιοξειδωτικά είναι η κατάλληλη φόρμουλα για την ανασταθεροποίηση του ρεύματος αποβλήτων, καθώς το ρεύμα της δεύτερης παρτίδας (Neat B), δεν έχει σε κανέναν κύκλο εκβολής λόγο  $MFR_0/MFR_i$  μικρότερο του 0,75. Το ρεύμα αυτό, λοιπόν, δεν χρειάζεται ανασταθεροποίηση σε αυτό το θερμοκρασιακό προφίλ καθώς δεν υποβαθμίζεται επαρκώς. Τα παραπάνω φαίνονται στο Σχήμα 56.



**Σχήμα 56: Μεταβολή MFR ανά κύκλο εκβολής για το ανασταθεροποιημένο HIPS δεύτερης παρτίδας**

### 6.3.2. Θερμική Βαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Για την ανάλυση TGA λήφθηκαν δύο (2) μετρήσεις από τα δείγματα των κύκλων 0 και 5, μόνο για το θερμοκρασιακό προφίλ 240 °C και υπολογίστηκε ο μέσος όρος των χαρακτηριστικών μεγεθών, ο οποίος παρουσιάζεται στον Πίνακα 23: Αποτελέσματα TGA για το HIPS.

**Πίνακας 23: Αποτελέσματα TGA για το HIPS**

Δείγματα	T <sub>d,5%</sub> (°C)	T <sub>d,max</sub> (°C)	Υπόλειμμα (%)
HIPS Neat A Cycle 0	392,3 ± 0,1	433,3 ± 0,0	2,3 ± 0,3
HIPS Neat A Cycle 5	389,1 ± 0,4	432,9 ± 0,4	2,9 ± 1,5
HIPS Neat A + Form 1 Cycle 0	390,2 ± 1,0	432,8 ± 3,4	2,3 ± 0,6
HIPS Neat A + Form 1 Cycle 5	392,5 ± 0,3	433,0 ± 1,2	2,6 ± 1,1
HIPS Neat B Cycle 0	386,3 ± 5,7	430,6 ± 4,9	2,6 ± 1,0
HIPS Neat B Cycle 5	392,2 ± 0,7	432,5 ± 1,4	2,5 ± 0,8
HIPS Neat B + Form 2 Cycle 0	388,3 ± 5,1	433,7 ± 8,1	2,8 ± 0,4
HIPS Neat B + Form 2 Cycle 5	385,3 ± 2,3	433,9 ± 0,8	2,8 ± 0,3

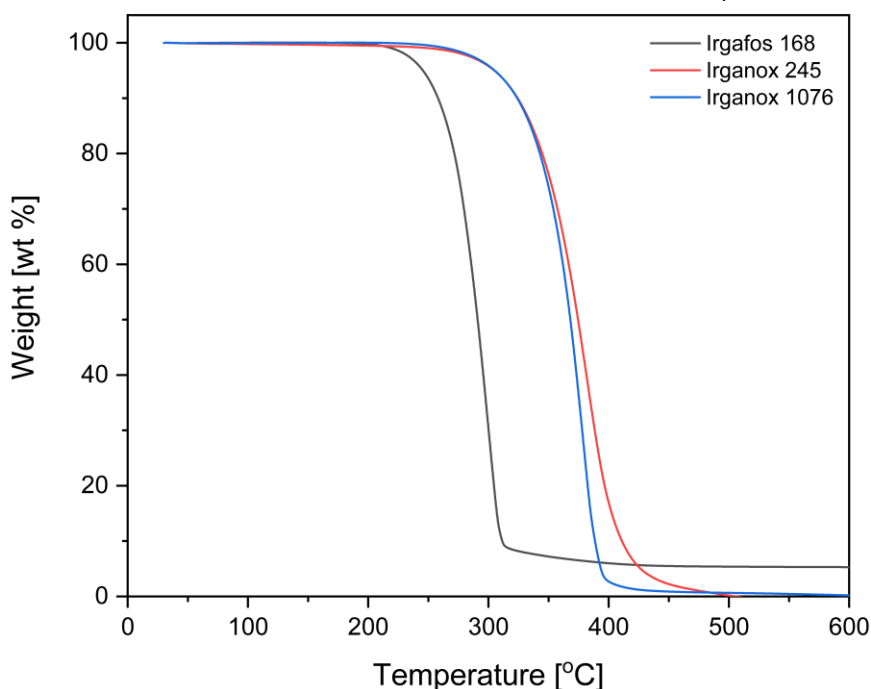


Παρατηρήθηκε ότι οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών παραμέτρων στον κύκλο 0 δεν είχαν σημαντική μεταβολή, ακόμη και μετά την ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών προσθέτων. Το εύρος των παραμέτρων αυτών ήταν:  $T_{d,5\%} = 380-393\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{d,max} = 425-437\text{ }^{\circ}\text{C}$  και Υπόλειμμα = 1,4-4,4%. Ακόμη, παρατηρήθηκε μικρή μείωση του  $T_{d,5\%}$  και του  $T_{d,max}$  μετά την προσθήκη των αντιοξειδωτικών στο ρεύμα HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A), αλλά αύξηση των μεγεθών αυτών μετά την σταθεροποίηση του ρεύματος HIPS της δεύτερης παρτίδας (Neat B). Ως προς το υπόλειμμα εμφανίστηκε αύξηση μόνο μετά την σταθεροποίηση του HIPS της δεύτερης παρτίδας (Neat B).

Για τις μετρήσεις του κύκλου 5 το εύρος των παραμέτρων ήταν:  $T_{d,5\%} = 383-393\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{d,max} = 431-435\text{ }^{\circ}\text{C}$  και Υπόλειμμα = 1,4-4,4%. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή  $T_{d,5\%}$  μειώνεται στο ρεύμα HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A) και στο HIPS της δεύτερης παρτίδας (Neat B) μετά την σταθεροποίηση, σε σχέση με τον κύκλο 0 και η τιμή  $T_{d,max}$  μειώνεται μόνο στο HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A). Τέλος, το υπόλειμμα αυξάνεται στα ρεύματα με βάση το HIPS Neat A, ενώ στο σταθεροποιημένο HIPS της δεύτερης παρτίδας (Neat B) δεν παρατηρείται μεταβολή και στο μη σταθεροποιημένο υπάρχει μείωση.

Συνολικά, με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου TGA, παρατηρήθηκε ότι οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης των υλικών δεν παρουσίασαν κρίσιμες αλλαγές με την αύξηση των κύκλων εκβολής ενώ το υπόλειμμα μεταβάλλεται ανάμεσα στα σταθεροποιημένα και μη δείγματα HIPS.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε μέτρηση TGA για τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα που εξετάστηκαν για την ανασταθεροποίηση των ρευμάτων HIPS, τα γραφήματα των οποίων φαίνονται στο Σχήμα 57. Παρατηρήθηκε ότι τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα Irganox 245 και 1076 έχουν αρκετά παρόμοια συμπεριφορά ως προς το TGA, καθώς η αποικοδόμηση τους παρατηρείται σε παρόμοια θερμοκρασία και το υπόλειμμα τους είναι παραπλήσιο. Το Irgafos 168 φαίνεται ότι έχει διαφορετική συμπεριφορά, καθώς η αποικοδόμηση του προσθέτου ξεκινάει σε χαμηλότερη θερμοκρασία από τα άλλα δύο και έχει μεγαλύτερο υπόλειμμα.



**Σχήμα 57: TGA για τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα του HIPS**

Συνολικά, με την μέθοδο χαρακτηρισμού αυτή μπορούν να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα του MFR για το HIPS Neat A πριν και μετά την σταθεροποίηση, καθώς υποβαθμίζονται ελαφρώς οι θερμικές ιδιότητες του υλικού. Στο HIPS Neat B δεν υπάρχει ίδια εικόνα, αλλά πιο αντιπροσωπευτική μέθοδος χαρακτηρισμού για την αποικοδόμηση των πολυμερών αποτελεί το MFR, διότι στο TGA εξετάζεται πολύ μικρή ποσότητα για να είναι ενδεικτική όλης της παρτίδας του υλικού. Τέλος, μέσω του TGA για τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα, επιβεβαιώνεται το παρόμοιο υπόλειμμα όλων των δειγμάτων, καθώς και τα δύο συστήματα αντιοξειδωτικών φαίνεται να έχουν παρόμοια συμπεριφορά.

### **6.3.3. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (ATR-FTIR)**

Στον Πίνακα 24 υπάρχουν οι χαρακτηριστικές ομάδες που συναντώνται σε ένα τυπικό φάσμα ATR-FTIR σε ένα δείγμα πολυμερούς HIPS [5].

**Πίνακας 24: Χημικές Ενώσεις και Χαρακτηριστικές δονήσεις στα δείγματα HIPS**

Χημική Ένωση	Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Χαρακτηριστική Ομάδα
HIPS	3100-3600	-OH
	1730	C=O
	966	1,4 Βουταδιένιο
	911	1,2 Βουταδιένιο

Στα ρεύματα του HIPS αναμένεται να παρατηρηθεί αύξηση στην ένταση των ίδιων κορυφών που φάνηκαν και στο ABS δηλαδή στις υδροξυλομάδες, στις καρβονυλομάδες, στις κορυφές του βουταδιενίου trans-1,4 και vinyl-1,2. Οι υδροξυλομάδες εμφανίζονται στην περιοχή 3100 – 3600 cm<sup>-1</sup>, οι καρβονυλομάδες στην περιοχή 1620 – 1780 cm<sup>-1</sup>, οι δεσμοί trans-1,4 στην περιοχή 930-990 cm<sup>-1</sup> και οι δεσμοί vinyl-1,2 στην περιοχή 890-930 cm<sup>-1</sup>. Για αυτόν τον λόγο, οι σχετικοί δείκτες υπολογίστηκαν ολοκληρώνοντας τις αντίστοιχες περιοχές, μετά από κανονικοποίηση με την κορυφή στα 2722 cm<sup>-1</sup>, με περιοχή ολοκλήρωσης 1475 – 1510 cm<sup>-1</sup>, η οποία δεν αναμένεται να μεταβληθεί κατά την αύξηση του αριθμού των κύκλων εκβολής.

$$\text{Carbonyl Groups Index, CI} = \frac{A_{1620-1780 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1475-1510 \text{ cm}^{-1}}}$$

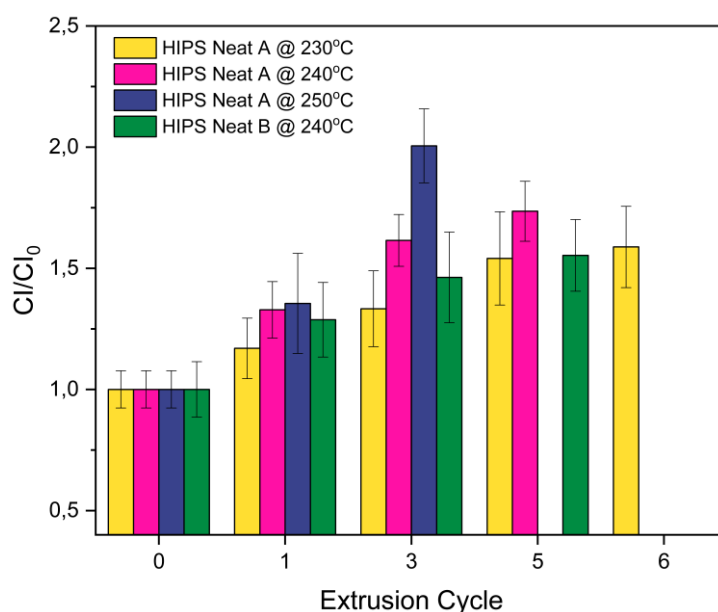
$$\text{Hydroxyl Groups Index, HI} = \frac{A_{3100-3600 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1475-1510 \text{ cm}^{-1}}}$$

$$\text{Trans – 1,4 index, TI} = \frac{A_{930-990 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1475-1510 \text{ cm}^{-1}}}$$

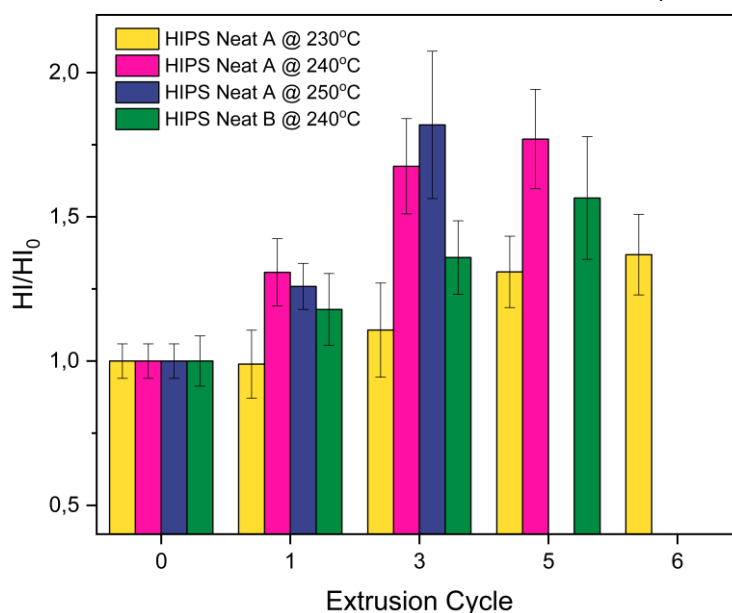
$$\text{Vinyl – 1,2 index, VI} = \frac{A_{890-930 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1475-1510 \text{ cm}^{-1}}}$$

Στο Σχήμα 58, Σχήμα 59, Σχήμα 60 και Σχήμα 61 παρουσιάζονται οι παραπάνω λόγοι διαιρεμένοι ως προς τον αντίστοιχο κύκλο 0 για το HIPS σε κάθε μία από τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Παρατηρήθηκε ότι για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα υπάρχει μια αυξητική τάση των δεικτών CI/CI<sub>0</sub> και HI/HI<sub>0</sub>, οπότε κάποια προϊόντα του κύκλου οξείδωσης του HIPS περιέχουν υδροξυλομάδες και καρβονυλομάδες. Ακόμα, ήταν αισθητή η διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιακών

προφίλ, αφού οι παραπάνω δείκτες είχαν μεγαλύτερη μεταβολή όσο αυξανόταν η θερμοκρασία στις ζώνες εκβολής. Με αυτόν τον τρόπο, επιβεβαιώνεται η επιλογή των 240 °C για την επανεπεξεργασία με πολλαπλούς κύκλους εκβολής του HIPS. Επιπλέον, ανάμεσα στις δύο μη σταθεροποιημένες παρτίδες (HIPS Neat A και B) φαίνεται διαφορά σχετικά με την ποσότητα των παραγόμενων υδροξυλίων και καρβονυλίων. Αυτό συμβαίνει λόγω της ανομοιογένειας των πραγματικών αποβλήτων, επομένως είναι αναμενόμενο η πρώτη παρτίδα μη σταθεροποιημένου HIPS να εμφανίζει μεγαλύτερη υποβάθμιση.

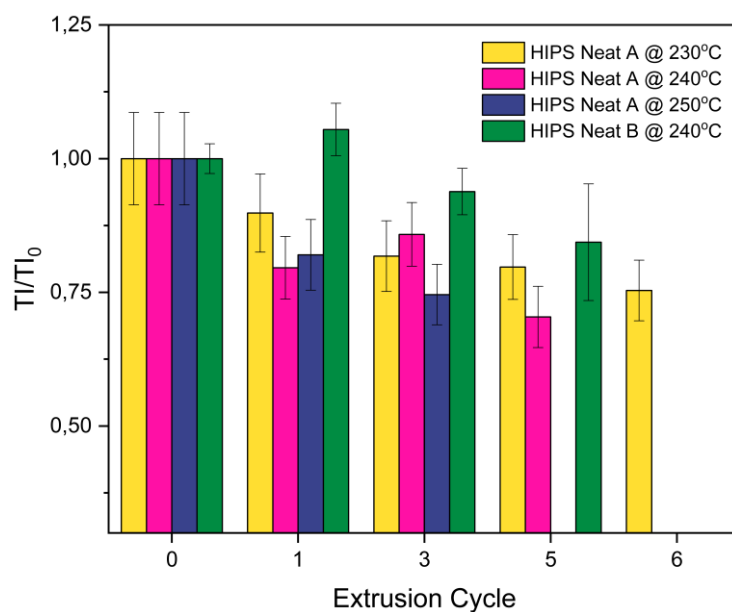


**Σχήμα 58: Δείκτης  $C1/C10$  για τα δείγματα μη σταθεροποιημένου HIPS**

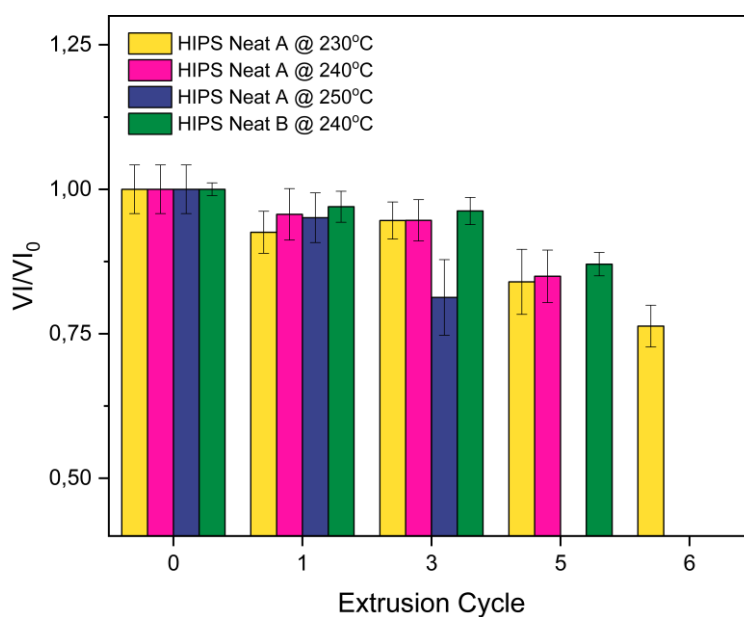


**Σχήμα 59: Δείκτης HI/HI<sub>0</sub> για τα δείγματα μη σταθεροποιημένου HIPS**

Ως προς τους άλλους δύο εξεταζόμενους δείκτες που αφορούν την φάση του βουταδιενίου, trans-1,4 και vinyl-1,2, δεν φάνηκε να έχουν μια ξεκάθαρη τάση, είτε αυξητική είτε φθίνουσα για όλα τα θερμοκρασιακά προφίλ και παρτίδες. Πιο συγκεκριμένα, για τον δείκτη TI/TI<sub>0</sub> φάνηκε ότι στην θερμοκρασία των 250 °C μειώνεται συνεχώς η τιμή του, γεγονός που επιβεβαιώνει την καταπόνηση της φάσης του βουταδιενίου σε αυτό το προφίλ. Στο θερμοκρασιακό προφίλ των 230 °C υπήρχε παρόμοια συμπεριφορά, αν και η μεταβολή ήταν αρκετά πιο ομαλή. Στους 240 °C για την πρώτη παρτίδα (HIPS Neat A) παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά, με εξαίρεση των κύκλο 3 όπου ήταν αυξημένη η τιμή του δείκτη TI/TI<sub>0</sub>. Στους 240 °C για την δεύτερη παρτίδα (HIPS Neat B) παρατηρήθηκε αύξηση του δείκτη TI/TI<sub>0</sub> στον πρώτο κύκλο εκβολής και στην συνέχεια μειώθηκε, επιβεβαιώνοντας την διαφορά στις ιδιότητες μεταξύ των δύο παρτίδων. Ως προς τον δεύτερο δείκτη VI/VI<sub>0</sub>, η πιο έντονη μεταβολή της τιμής του ήταν στο προφίλ των 250 °C και μειωνόταν συνεχώς. Στα υπόλοιπα δείγματα υπήρχε αρκετά πιο ομαλή μείωση, με εξαίρεση τον 6<sup>ο</sup> κύκλο του προφίλ στους 230 °C.



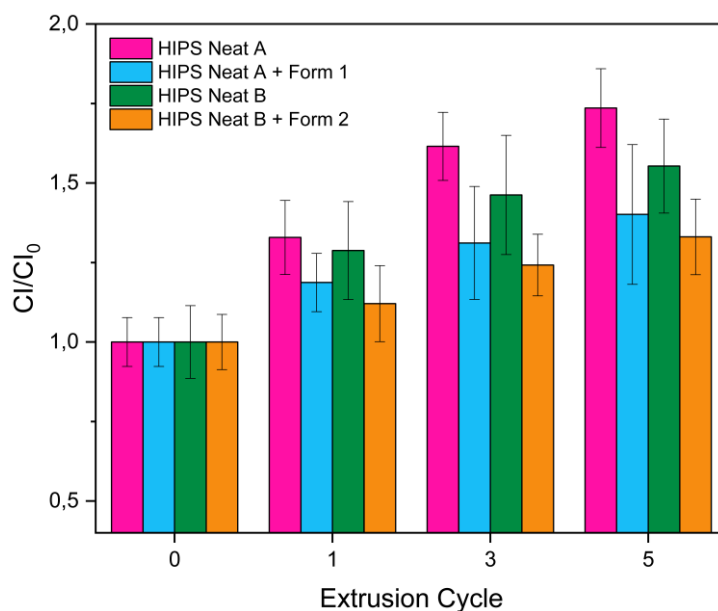
Σχήμα 60: Δείκτης  $Tl/Tl_0$  για τα δείγματα μη σταθεροποιημένου HIPS



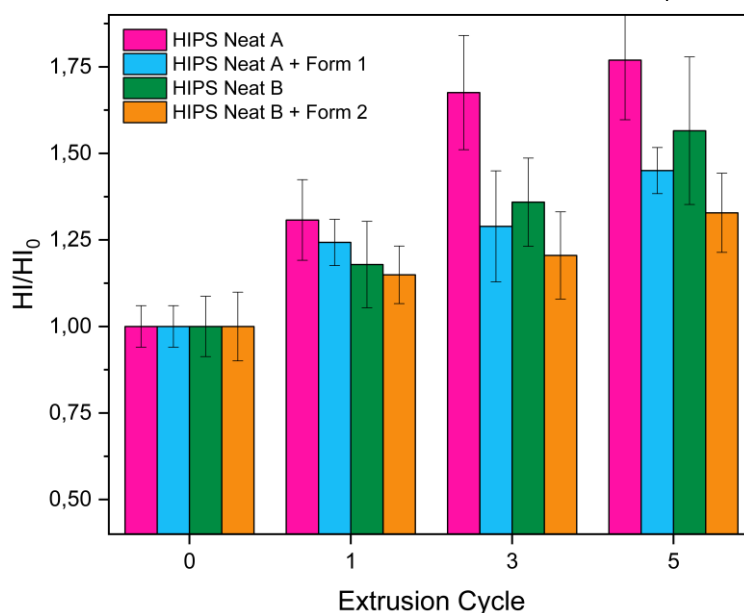
Σχήμα 61: Δείκτης  $VI/VI_0$  για τα δείγματα μη σταθεροποιημένου HIPS

Στο Σχήμα 62, Σχήμα 63, Σχήμα 64 και Σχήμα 65 παρουσιάζονται οι λόγοι  $CI/CI_0$ ,  $HI/Hi_0$ ,  $Tl/Tl_0$  και  $VI/VI_0$  διαιρεμένοι ως προς τον αντίστοιχο κύκλο 0 για το HIPS της πρώτης και της δεύτερης παρτίδας (Neat A και B) στους 240 °C, πριν και μετά την σταθεροποίησή τους. Παρατηρήθηκε ότι για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα υπάρχει μια αυξητική πορεία των δεικτών  $CI/CI_0$  και  $HI/Hi_0$ , γεγονός

που επιβεβαιώνει ότι στα προϊόντα της θερμοοξειδωτικής υποβάθμισης του HIPS ανήκουν ενώσεις που περιέχουν υδροξυλομάδες και καρβονυλομάδες. Είναι εμφανές ότι τα μη σταθεροποιημένα υλικά έχουν μεγαλύτερη ποσότητα των παραπάνω προϊόντων. Παρατηρήθηκε, επιπλέον, ότι τα υλικά με βάση την πρώτη παρτίδα του HIPS (Neat A) είχαν πιο υψηλούς λόγους  $CI/CI_0$  και  $HI/HI_0$ , γεγονός που δείχνει μεγαλύτερη υποβάθμιση των υλικών αυτών. Τέλος και στα δύο σχήματα παρατηρήθηκε ότι και τα δύο συστήματα αντιοξειδωτικών προσθέτων επιτυγχάνουν τον στόχο τους, δηλαδή να επιβραδύνουν την υποβάθμιση του υλικού και συνεπώς την αύξηση των δύο αυτών δεικτών.



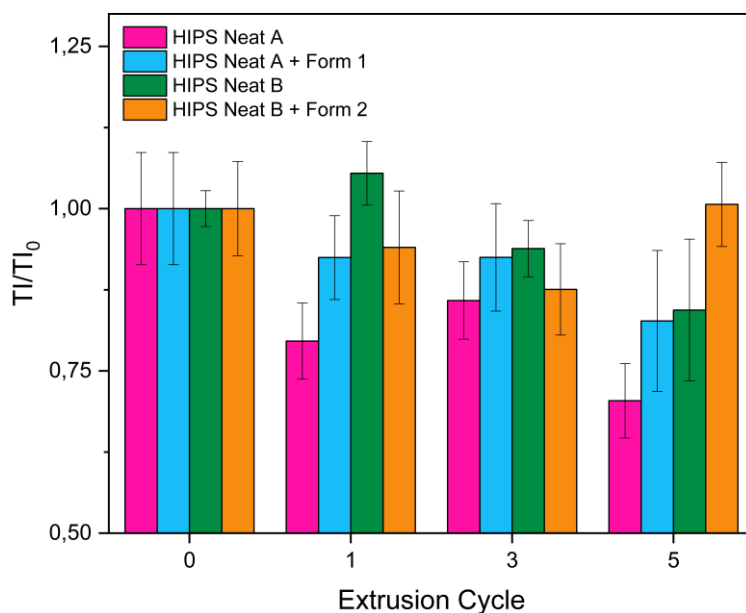
**Σχήμα 62: Δείκτης  $CI/CI_0$  για τα δείγματα HIPS μετά την σταθεροποίηση**



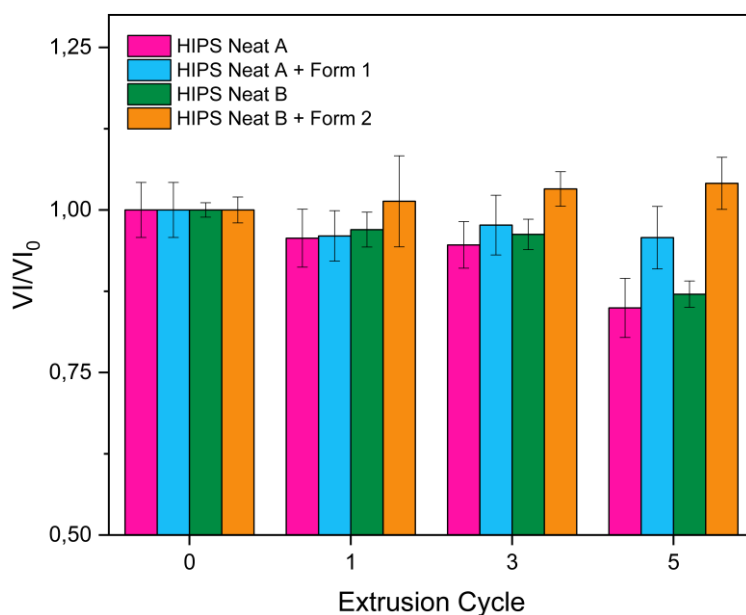
**Σχήμα 63: Δείκτης HI/HI<sub>0</sub> για τα δείγματα HIPS μετά την σταθεροποίηση**

Ως προς τους άλλους δύο εξεταζόμενους δείκτες που αφορούν την φάση του βουταδιενίου, *trans*-1,4 και *vinyl*-1,2, δεν φάνηκε να έχουν μια ξεκάθαρη τάση, αυξητική ή φθίνουσα για τα σταθεροποιημένα και μη υλικά. Πιο συγκεκριμένα, για τον δείκτη TI/TI<sub>0</sub> φάνηκε ότι το υλικό με βάση την πρώτη παρτίδα HIPS πριν την σταθεροποίηση μειώνεται στον πρώτο κύκλο, στην συνέχεια αυξάνεται στον τρίτο και τέλος μειώνεται στον πέμπτο. Με τον τρόπο αυτό, επιβεβαιώνεται η καταπόνηση της φάσης του βουταδιενίου τόσο κατά την διάρκεια του πρώτου κύκλου ζωής, όσο και κατά την επανεπεξεργασία του με πολλαπλούς κύκλους εκβολής. Μετά την ανασταθεροποίηση της πρώτης παρτίδας (HIPS Neat A) φάνηκε να μειώνεται ο λόγος αυτός με την αύξηση του αριθμού των κύκλων εκβολής. Στην δεύτερη παρτίδα (HIPS Neat B) παρατηρήθηκε αύξηση του δείκτη TI/TI<sub>0</sub> στον πρώτο κύκλο εκβολής και στην συνέχεια μειώθηκε, επιβεβαιώνονται την διαφορά στις ιδιότητες μεταξύ των δύο παρτίδων. Μετά την σταθεροποίηση της δεύτερης παρτίδας (HIPS Neat B) φάνηκε μείωση του λόγου, αλλά αυξήθηκε στον 5<sup>ο</sup> κύκλο. Ως προς τον δεύτερο δείκτη VI/VI<sub>0</sub>, σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε να έχει σχεδόν σταθερή τιμή με την αύξηση των κύκλων εκβολής, με εξαίρεση τον κύκλο 5, όπου μειώθηκε.





Σχήμα 64: Δείκτης  $TI/TI_0$  για τα δείγματα HIPS μετά την σταθεροποίηση



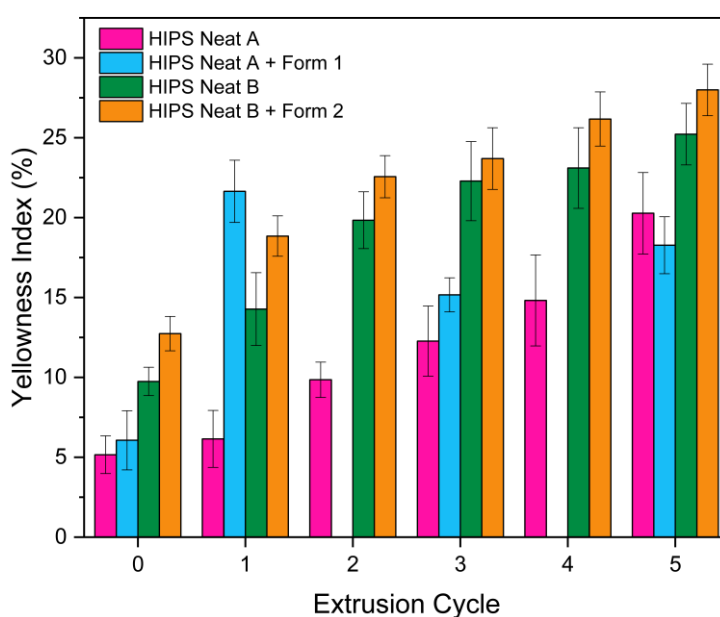
Σχήμα 65: Δείκτης  $VI/VI_0$  για τα δείγματα HIPS μετά την σταθεροποίηση

#### 6.3.4. Color Testing - Δείκτης Κιτρινίσματος (YI)

Όσον αφορά τις μετρήσεις του Δείκτη Κιτρινίσματος, σχετικά με τα δείγματα του HIPS, όπως ήταν αναμενόμενο, παρατηρείται αύξηση του κιτρινίσματος με την αύξηση της θερμομηχανικής καταπόνησης του υλικού. Επίσης, φαίνεται ότι

το HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A) έχει μικρότερο Δείκτη Κιτρινίσματος σε όλους τους διαφορετικούς κύκλους εκβολής σε σχέση με το HIPS της δεύτερης παρτίδας (Neat B). Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την συμπεριφορά των δύο υλικών στο MFR, όπου φαινόταν ότι η καταπόνηση του HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A) ήταν εντονότερη σε σχέση με του HIPS της δεύτερης παρτίδας (Neat B).

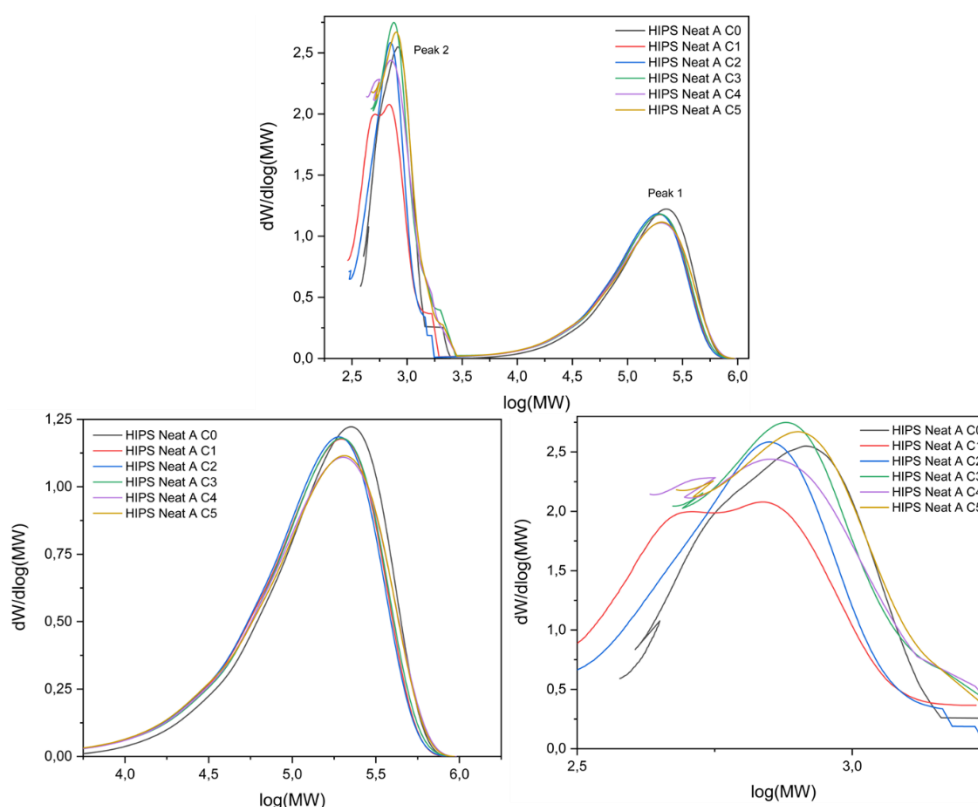
Μετά την ενσωμάτωση των αντιοξειδωτικών στο HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A) και στο HIPS της δεύτερης παρτίδας (Neat B), ο μετρούμενος δείκτης κιτρινίσματος ήταν αυξημένος σε κάθε κύκλο εκβολής, σε σχέση με το μη σταθεροποιημένο. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο ότι στα συστήματα προσθέτων υπάρχουν χρωμοφόρες ομάδες, όπως παρεμποδισμένες φαινόλες με συζευγμένα π-ηλεκτρόνια, συνεπώς γίνεται λόγος κυρίως για τα πρωτογενή αντιοξειδωτικά [7]. Εξαιρεση αποτελεί ο κύκλος 5 του HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A) μετά την σταθεροποίηση του, όπου ο δείκτης κιτρινίσματος ήταν ελαφρώς χαμηλότερος σε σχέση με το HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A). Αξίζει ακόμη να σημειωθεί η ιδιαίτερα αυξημένη τιμή του δείκτη από τον κύκλο 1 του ρεύματος HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A) μετά την σταθεροποίηση του. Αυτές οι ιδιαιτερότητες πιθανότατα οφείλονται σε έλλειψη ομοιογένειας την παρτίδας, καθώς πρόκειται για πραγματικά απόβλητα.



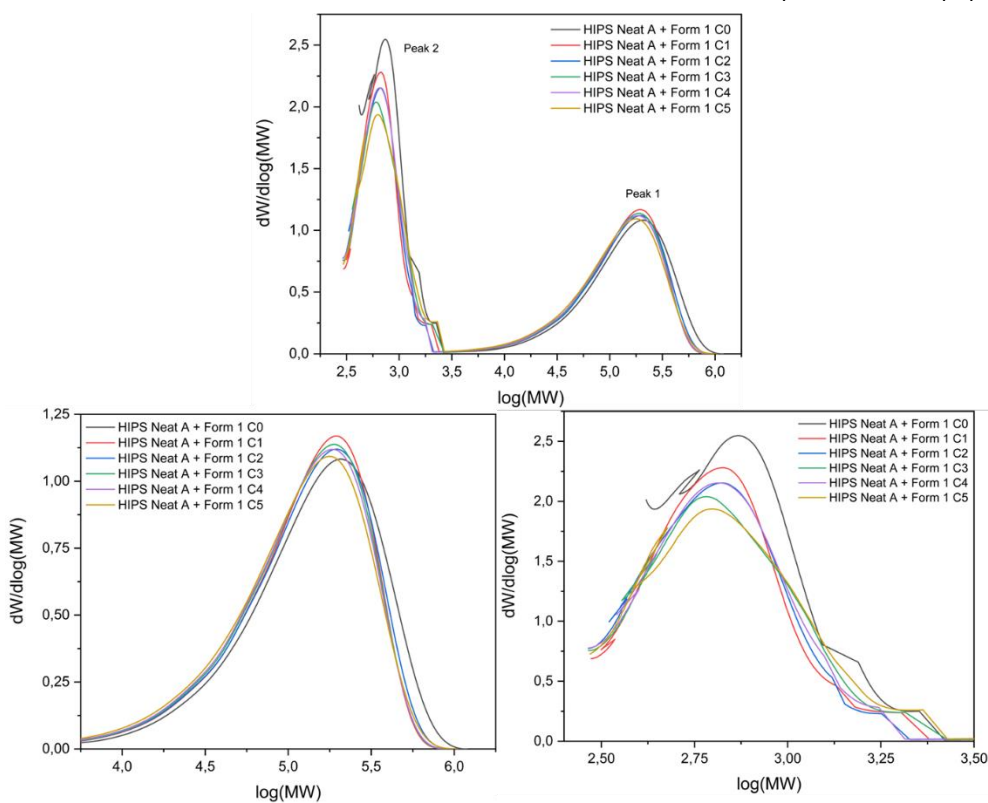
**Σχήμα 66: Δείκτης Κιτρινίσματος για το HIPS**

### 6.3.5. Gel Permeation Chromatography (GPC)

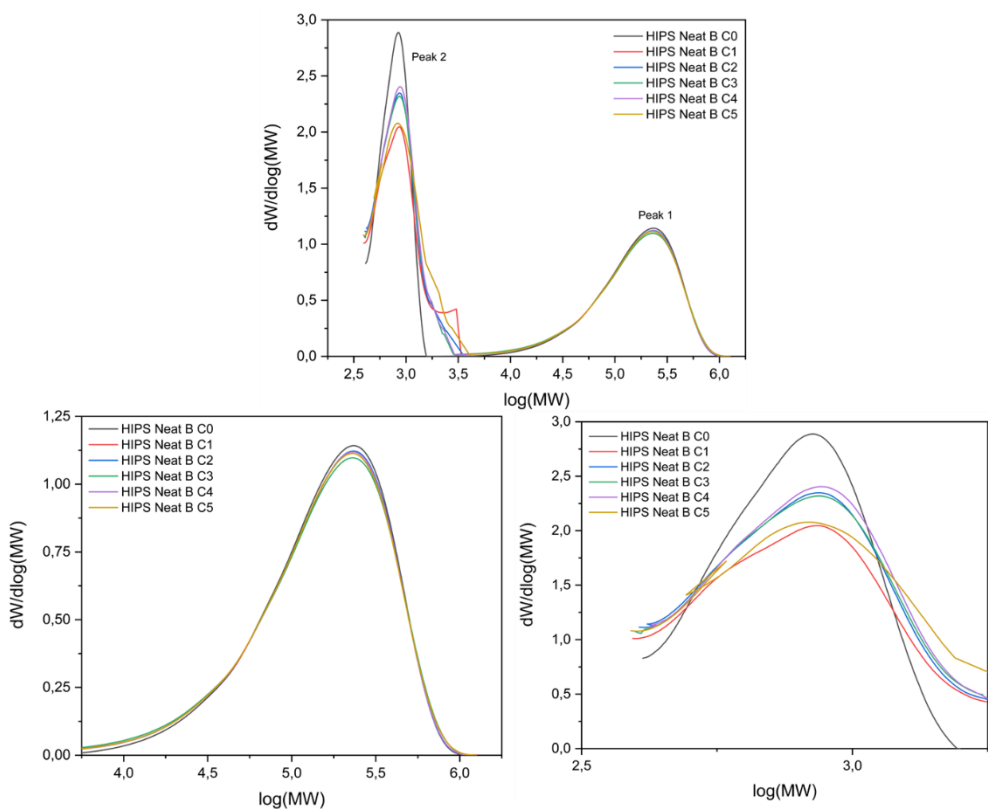
Για λόγους σύγκρισης τα χρωματογραφήματα από την GPC έγιναν ξεχωριστά για την πρώτη παρτίδα πριν και μετά την σταθεροποίηση και για την δεύτερη παρτίδα πριν και μετά την σταθεροποίηση. Στο εκάστοτε χρωματογράφημα εμφανίστηκαν δύο κορυφές που συμβολίζονται με 1 και 2 αντίστοιχα, όπως φαίνονται στο Σχήμα 67, Σχήμα 68, Σχήμα 69 και Σχήμα 70. Στην κορυφή 1 αντιστοιχούν μικρότεροι χρόνοι έκλουσης και κατά συνέπεια μεγαλύτερα μοριακά βάρη σε σχέση με την κορυφή 2.



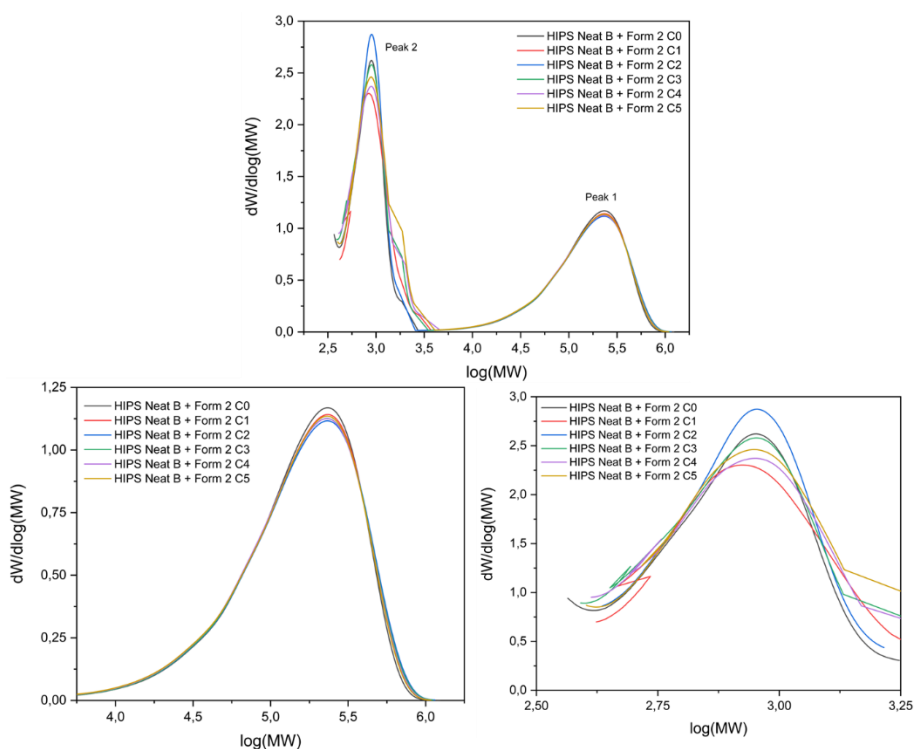
**Σχήμα 67: Κατανομή MB του ρεύματος HIPS της πρώτης παρτίδας πριν την σταθεροποίηση**



**Σχήμα 68: Κατανομή MB του ρεύματος HIPS της πρώτης παρτίδας μετά την σταθεροποίηση**



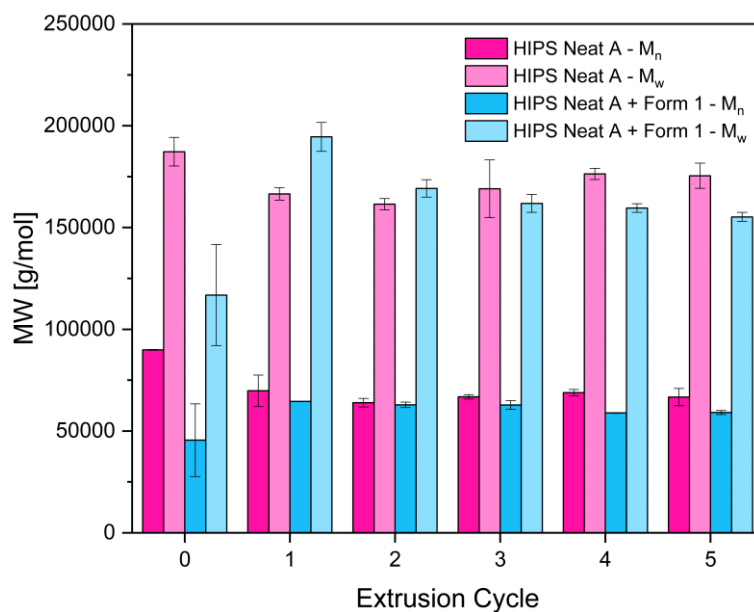
**Σχήμα 69: Κατανομή MB του ρεύματος HIPS της δεύτερης παρτίδας πριν την σταθεροποίηση**



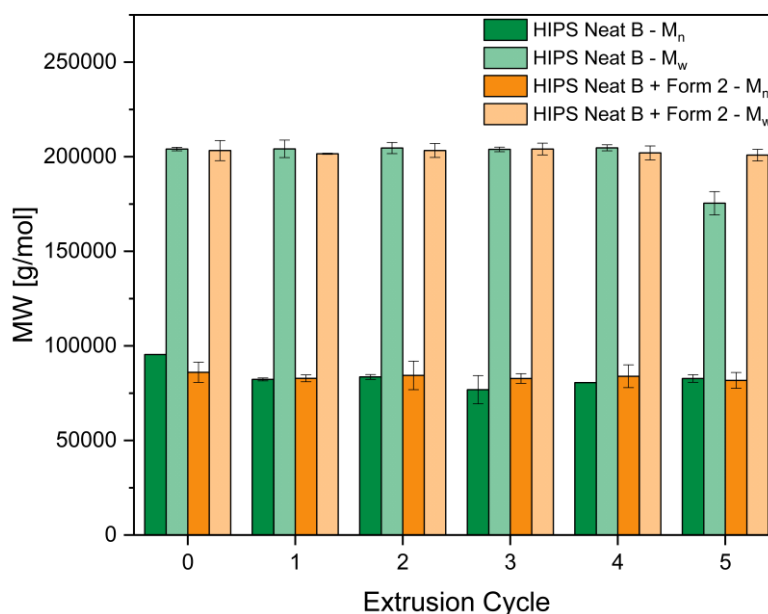
**Σχήμα 70: Κατανομή MB του ρεύματος HIPS της δεύτερης παρτίδας μετά την σταθεροποίηση**

Ως προς την κορυφή 1, παρατηρήθηκε ότι όλα τα δείγματα παρουσιάζουν σχεδόν κανονική κατανομή μοριακών βαρών. Η κορυφή που εμφανίζεται στο χρωματογράφημα διακρίνεται σε παρόμοιο σημείο για όλους τους κύκλους εκβολής. Επιπλέον, τα ελάχιστα και μέγιστα μοριακά βάρη που εμφανίστηκαν σε όλες τις καμπύλες είναι παραπλήσια. Ωστόσο, γενικά παρατηρήθηκε φθίνουσα τάση της κορυφής με την αύξηση των κύκλων εκβολής με κάποιες εξαιρέσεις. Το ρεύμα HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A) ακολουθεί την παραπάνω πορεία και ήταν εμφανής μία μετατόπιση της καμπύλης του κύκλου 0 προς τα δεξιά. Αντίθετα, για το ρεύμα HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A) μετά την σταθεροποίησή του, η χαμηλότερη κορυφή είναι αυτή του κύκλου 0 και στην συνέχεια ακολουθείται από τον κύκλο 1 η φθίνουσα τάση που περιεγράφηκε. Στο ρεύμα HIPS της δεύτερης παρτίδας (Neat B), οι καμπύλες στο σημείο όπου εμφανίστηκε κορυφή 1 σχεδόν ταυτίζονται, αλλά παρατηρήθηκε η πορεία που προαναφέρθηκε. Ομοίως, στο ρεύμα HIPS της δεύτερης παρτίδας (Neat B) μετά

την σταθεροποίηση του οι κορυφές σχεδόν ταυτίζονται, με την κορυφή του κύκλου 0 να είναι ελαφρώς πιο ψηλά από τις υπόλοιπες.



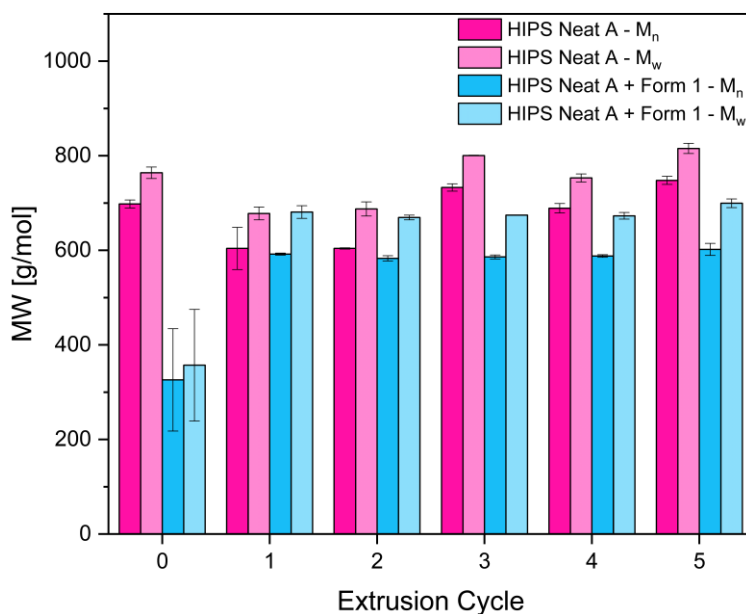
**Σχήμα 71:  $M_n$ ,  $M_w$  της Κορυφής 1 του ρεύματος HIPS της πρώτης παρτίδας πριν και μετά την σταθεροποίηση**



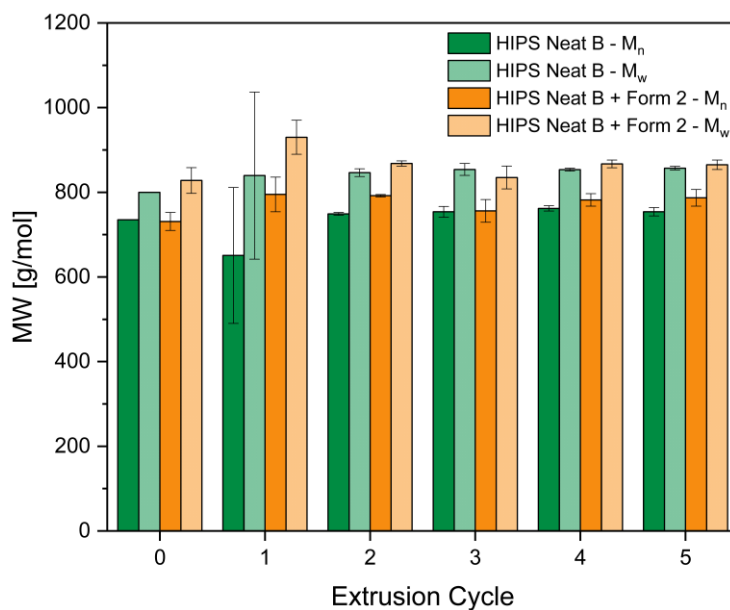
**Σχήμα 72:  $M_n$ ,  $M_w$  της Κορυφής 1 του ρεύματος HIPS της δεύτερης παρτίδας πριν και μετά την σταθεροποίηση**

Αντίθετα, στην κορυφή 2 που φαίνεται στις γραφικές παραστάσεις των κατανομών των μοριακών βαρών των δειγμάτων HIPS, υπάρχουν διαφορές και κάποιες καμπύλες έχουν ακόμη και ακανόνιστη συμπεριφορά. Σύμφωνα με έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Xiaojuan Bai, D.H. Isaac και K. Smith [9], η δεύτερη κορυφή πιθανόν να οφείλεται σε ολιγομερή που προέκυψαν κατά την θραύση των πολυμερικών αλυσίδων κατά την θερμομηχανική καταπόνησή του. Επιπλέον, οι καμπύλες αυτές μπορεί να απεικονίζουν τις κατανομές των μοριακών βαρών κάποιων προσθέτων που, είτε υπήρχαν στα δείγματα από τον πρώτο κύκλο μορφοποίησης, είτε προστέθηκαν κατά την ανασταθεροποίηση.

Τα μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό και κατά βάρος που υπολογίστηκαν από το όργανο ολοκληρώνοντας την κορυφή 2 σε κάθε κύκλο εκβολής φαίνονται στο Σχήμα 73 και στο Σχήμα 74.



**Σχήμα 73:  $M_n$ ,  $M_w$  της Κορυφής 2 του ρεύματος HIPS της πρώτης παρτίδας πριν και μετά την σταθεροποίηση**



**Σχήμα 74:  $M_n$ ,  $M_w$  της Κορυφής 2 του ρεύματος HIPS της δεύτερης παρτίδας πριν και μετά την σταθεροποίηση**

Συνολικά, με την ανάλυση των δειγμάτων HIPS μέσω GPC παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα HIPS εμφάνιζαν δεύτερη κορυφή στα χρωματογραφήματα, γεγονός που δεν είναι σύνηθες στα πολυμερικά δείγματα. Με την αύξηση των αριθμών των κύκλων εκβολής, στα υλικά με βάση το HIPS της πρώτης παρτίδας (Neat A) φάνηκαν να υπάρχουν κάποιες μεταβολές στα  $M_n$  και  $M_w$ , ακόμα και στην σταθεροποιημένη μορφή. Αντίθετα, διαπιστώθηκε ότι στα υλικά με βάση το HIPS της δεύτερης παρτίδας (Neat B) αυξάνεται στο  $M_n$  αλλά δεν εμφανίζεται σημαντική μεταβολή στο  $M_w$ .



## 6.4. Βιβλιογραφία

- [1] B. von Vacano, O. Reich, G. Huber, G. Türkoglu. Elucidating pathways of polypropylene chain cleavage and stabilization for multiple loop mechanical recycling. *J. Polym. Sci.* 2023; 61: 1849-1856.
- [2] IrgaCycle TM PS 030G - BTC Europe GmbH. Knowde. <https://www.knowde.com/stores/btc-europe-gmbh/products/irgacycle-ps-030-g> (28/6/2024)
- [3] Bruggolen TP-R2090 - 9198 - Brueggemann - repair additive. Knowde. <https://www.knowde.com/stores/brueggemann/products/bruggolen-tp-r2090> (28/6/2024)
- [4] R. N Rother. Principal Filler Types. In: R. N Rother. *Particulate Fillers for Polymers*. Manchester: iSmithers Rapra Publishing: 2002.
- [5] D. J. Da Silva and H. Wiebeck, "ATR-FTIR Spectroscopy Combined with Chemometric Methods for the Classification of Polyethylene Residues Containing Different Contaminants.," *J. Polym. Environ.*, vol. 30, no. 7, pp. 3031–3044. 2022.
- [6] Melissa R. Jung, et al. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Elsevier*. 2018; 704-716.
- [7] Peter P. Klemchuk, Paul-Li Horng. Transformation Products of Hindered Phenolic Antioxidants and Colour Development in Polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*. 1991; 34: 333-346.
- [8] Rudinei Fiorio, Sara Villanueva Díez, Alberto Sánchez, Dagmar R. D'hooge, Ludwig Cardon. Influence of Different Stabilization Systems and Multiple Ultraviolet A (UVA) Aging/Recycling Steps on Physicochemical, Mechanical, Colorimetric, and Thermal-Oxidative Properties of ABS. *MDPI*. 2020;13: 212.
- [9] Xiaojuan Bai, D.H. Isaac, K. Smith. *Reprocessing Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Plastics: Structure–Property Relationships*. Wiley Inter Science. 2007.

## Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν τρία διαφορετικά πολυμερικά ρεύματα ΑΗΗΕ, από ψυγεία. Τα ήδη ανακυκλωμένα ρεύματα παραλήφθηκαν και έπειτα μελετήθηκε ο μηχανισμός θερμοοξειδωτικής υποβάθμισής τους, με στόχο την επιλογή του καταλληλότερου συστήματος αντιοξειδωτικών προσθέτων για επαρκή ανασταθεροποίηση τους. Τα τρία αυτά ρεύματα ήταν πλούσια σε PP, ABS και HIPS.

Σχετικά με το PP φάνηκε ότι οι δύο παρτίδες Neat A και Neat B είχαν σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες, παρά το γεγονός ότι είχαν υποστεί την ίδια επεξεργασία και καθαρισμό πριν από την επανεπεξεργασία με πολλαπλούς κύκλους εκβολής. Αυτό επιβεβαιώθηκε από όλες τις μεθόδους χαρακτηρισμού που εφαρμόστηκαν στο PP. Μετά την προσθήκη των συστημάτων πρωτογενών και δευτερογενών αντιοξειδωτικών προσθέτων παρατηρήθηκαν διαφορετικές ιδιότητες στα δείγματα αυτά. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι η ποσότητα 0,5% κατά βάρος Irgacycle PS 030G δεν επαρκεί για να σταθεροποιήσει το ρεύμα Neat A, επειδή είναι πολύ υποβαθμισμένο. Αντίθετα, το Bruggolen TP-R2090 σταθεροποίησε το Neat A, ακόμη και στην συγκέντρωση 0,5% κατά βάρος, γεγονός που καθιστά το αντιοξειδωτικό αυτό κατάλληλο ακόμη και για πολύ υποβαθμισμένα πολυμερικά υλικά. Εξετάστηκε επίσης μεγαλύτερη συγκέντρωση του Irgacycle PS 030G και φάνηκε να σταθεροποιεί το ανακυκλωμένο πολυμερές της παρτίδας Neat B.

Ως προς το ABS, βρέθηκε ο μηχανισμός με τον οποίο αποικοδομείται το πολυμερές, καθώς και το πιο κατάλληλο θερμοκρασιακό προφίλ για την μελέτη της θερμοοξειδωτικής καταπόνησής του. Το ABS φάνηκε ότι αποικοδομείται και με θραύση των αλυσίδων (chain scission) και με διασταύρωση (cross linking), οπότε ενδέχεται να μειωθεί και να αυξηθεί αντίστοιχα το μοριακό του βάρος. Οι δύο αυτοί μηχανισμοί θερμομηχανικής υποβάθμισης του ABS είναι εμφανείς στο θερμοκρασιακό προφίλ 250 °C και 260 °C σε όλες τις ζώνες του μονοκόχλιου εκβολέα. Ωστόσο, προτιμάται το πρώτο θερμοκρασιακό προφίλ, καθώς στο δεύτερο η υποβάθμιση του υλικού είναι πάρα πολύ έντονη.

Σχετικά με το τρίτο εξεταζόμενο πολυμερές, το HIPS, το θερμοκρασιακό προφίλ των 240 °C ήταν αυτό που επιλέχθηκε για την επανεπεξεργασία με πολλαπλούς κύκλους εκβολής, καθώς σε αυτές τις συνθήκες το υλικό φάνηκε να χρήζει ανασταθεροποίησης. Αυτό ήταν εμφανές κυρίως μέσω του MFR, αφού δεν ικανοποιούνταν η προϋπόθεση  $MFR_o/MFR_i > 0,75$ . Για λόγους σύγκρισης μελετήθηκε και μία ακόμη παρτίδα πολυμερικού ρεύματος, το HIPS Neat B που είχε διαφορές ως προς τις ιδιότητες, γεγονός που αποδόθηκε στο ότι όλα τα εξεταζόμενα ρεύματα όμοιων πολυμερικών υλικών που αποτελούν πραγματικά απόβλητα, διακρίνονται από ανομοιογένεια στη σύσταση και κατ' επέκταση στις ιδιότητές τους, ακόμα και αν προέρχονται από την ίδια πηγή. Τα εξεταζόμενα συστήματα αντιοξειδωτικών προσθέτων, (α) Σύστημα 1: 0,5 % κατά βάρος Irganox<sup>®</sup> 1076 και 0,5 % κατά βάρος Irgafos<sup>®</sup> 168 και (β) Σύστημα 2: 0,5 % κατά βάρος Irganox<sup>®</sup> 245 και 0,5 % κατά βάρος Irgafos<sup>®</sup> 168, εφαρμόστηκαν στα HIPS Neat A και B αντίστοιχα. Το πρώτο δεν φάνηκε να σταθεροποιεί επαρκώς το υλικό, ενώ το δεύτερο είχε μικρή καταπόνηση με αυξανόμενο αριθμό κύκλων εκβολής, οπότε δεν μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα ως προς την αποτελεσματικότητα της δράσης των προσθέτων.

## Κεφάλαιο 8: Μελλοντική Έρευνα

- Εφαρμογή σε μεγαλύτερη κλίμακα και αναζήτηση φόρμουλας που να σταθεροποιεί πλαστικά απορρίμματα από ΑΗΗΕ.
- Εξέταση ανασταθεροποίησης ρεύματος ABS στο θερμοκρασιακό προφίλ των 250 °C σε όλες τις ζώνες του μονοκόχλιου εκβολέα.
- Υποβολή των υλικών σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης ή / και υποβάθμισης μέσω UV ακτινοβολίας και μετέπειτα χαρακτηρισμός.
- Εξέταση διαφορετικών αντιοξειδωτικών προσθέτων για τα πολυμερικά ρεύματα HIPS.
- Χαρακτηρισμός των υλικών μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM), κυρίως για το ABS και το HIPS, καθώς ενδέχεται να υπάρχει διαχωρισμός των φάσεων του PB από τα υπόλοιπα συστατικά των υλικών.
- Χαρακτηρισμός των ρευμάτων PP μέσω GPC για να διαπιστωθεί η σταθεροποίηση του ρεύματος με το Bruggolen TP-R2090 και στο μοριακό βάρος.
- Εφαρμογή του Bruggolen TP-R2090 και στο ρεύμα PP της δεύτερης παρτίδας (Neat B), όπως και σε άλλες παρτίδες ανακυκλωμένων υλικών από ψυγεία, ώστε να επαληθευτεί η αποτελεσματική ανασταθεροποίηση.
- Για τα πολύ υποβαθμισμένα υλικά, όπως το PP της πρώτης παρτίδας (Neat A), θα μπορούσε να εξεταστεί η μέθοδος εκβολής αντιδρώντος συστήματος.
- Εξέταση άλλου θερμοκρασιακού προφίλ για το HIPS της δεύτερης παρτίδας (Neat B) και εκ νέου ανασταθεροποίηση