

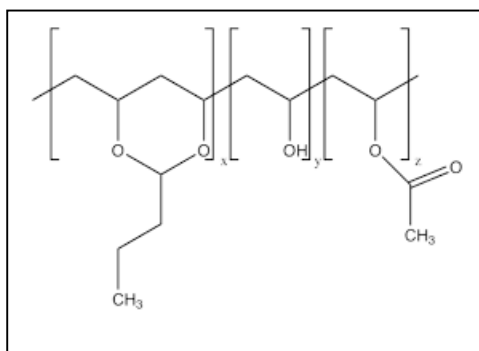


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Μελέτη πολυμερούς PVB (πολυβινυλική βουτυράλη) ως
προς τις ιδιότητες του και τη δυνατότητα ανακύκλωσης
του.**

Μάριος Σωτήρης Παππούς



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

Κωνσταντίνος Μπέλτσιος

Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ 2024

Πρόλογος-Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο ολοκλήρωσης των σπουδών μου στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πρόκειται για μία μελέτη με θέμα τις ιδιότητες και την αξιολόγηση του βαθμού υποβάθμισης του πολυμερούς PVB, ύστερα από τον κύκλο ζωής του, με σκοπό την ανακύκλωση του για την παραγωγή ανεμοθωρακίων (παρμπρίζ).

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023. Επιβλέπων καθηγητής ήταν ο κ. Κωνσταντίνος Μπέλτσιος, τον οποίο και ευχαριστώ ιδιαίτερα για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, καθώς και την καθοδήγηση και βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Βασίλη Νικητάκο, για τη συνεργασία, την πολύτιμη καθοδήγησή του, την αμέριστη βοήθειά του και τις χρήσιμες συμβουλές του στο πειραματικό μέρος, αλλά και την άμεση υποστήριξή του σε κάθε επίπεδο, συμβάλλοντας ιδιαιτέρως στην ομαλή εκπόνηση αυτής της εργασίας. Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών για το φιλικό περιβάλλον που δημιούργησαν σε όλη την περίοδο παραμονής μου στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους γονείς μου και την αδερφή μου Θεοδοσία που με στήριξαν και με ενθάρρυναν κατά τη φοίτησή μου στη σχολή. Τους ευχαριστώ για τη συμπαράσταση που μου χάρισαν με κάθε δυνατό τρόπο.

Περιεχόμενα

Πρόλογος-Ευχαριστίες.....	2
Περιεχόμενα	3
Κατάλογος Πινάκων.....	5
Κατάλογος Διαγραμμάτων	5
Κατάλογος Εικόνων.....	6
Περίληψη.....	8
Θεωρητικό Μέρος	12
Κεφάλαιο 1: Πολυμερές PVB.....	12
1.1. Εισαγωγικά περί πολυμερών.....	12
1.2. Γενικά Στοιχεία για την PVB.....	14
1.3. Χημική Δομή PVB.....	15
1.4. Ιδιότητες PVB.....	17
1.5. Πλαστικοποιητές και PVB.....	19
1.6. Εφαρμογές PVB.....	22
Κεφάλαιο 2: Τεχνολογίες ανακύκλωσης πλαστικών υλικών.....	27
2.1. Πρωτογενής Ανακύκλωση	30
2.2. Δευτερογενής ή Μηχανική Ανακύκλωση	32
2.3. Τριτογενής (χημική ανακύκλωση) Ανακύκλωση	34
2.4. Καύση - Ανάκτηση ενέργειας.....	36
Κεφάλαιο 3: Εξέταση της διαδικασίας ανακύκλωσης PVB - Μελέτη Υποβάθμισης.....	38
3.1. Εσωτερικός Αναμκτήρας (Internal Mixer)	40
3.2. Μονοκόχλιος εκβολέας (Single-Screw Extruder).....	42
3.3. Θερμο-οξειδωτική Υποβάθμιση- Κύκλος αυτοξειδωσης	44
Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού PVB.....	47
4.1. FTIR-ATR.....	48
4.2. TGA.....	50
4.3. DSC.....	52
4.4. MFI.....	54
4.5. DSV.....	56

4.6 Εκχύλιση Soxhlet.....	57
Πειραματικό Μέρος.....	59
Κεφάλαιο 5: Πρώτες Ύλες και Πειραματική Διαδικασία	59
5.1. Πρώτες ύλες- Αντιδραστήρια	59
5.2. Πειραματική διαδικασία.....	60
Κεφάλαιο 6: Χαρακτηρισμός δειγμάτων αναφοράς	62
6.1. FTIR-ATR.....	62
6.2. TGA.....	64
6.3. DSC	67
6.4. MFI	69
6.5. DSV	70
Κεφάλαιο 7: Μελέτη Αλληλεπίδρασης PVB με πλαστικοποιητή	72
7.1 Μελέτη MFI δειγμάτων PVB συναρτήσει του ποσοστού πλαστικοποιητή.....	72
7.2. Μελέτη απομάκρυνσης πλαστικοποιητή με εκχύλιση Soxhlet.....	73
Κεφάλαιο 8: Μελέτη Θερμομηχανικής Υποβάθμισης PVB	75
8.1. Εσωτερικός Αναμκτήρας.....	75
8.2. Εκβολέας.....	79
Συμπεράσματα	83
Βιβλιογραφία.....	86

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Τα διάφορα δείγματα PVB και πλαστικοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν.....	59
Πίνακας 2: Ρολά αναφοράς (PVB)	60
Πίνακας 3: Συνθήκες λειτουργίας του εσωτερικού αναμκτήρα	61
Πίνακας 4: Βασικές τιμές θερμικής ανάλυσης ($T_{d5\%}$, T_{d1}) δειγμάτων PVB και πλαστικοποιητών.....	65
Πίνακας 5: Χαρακτηριστικές Τιμές θερμικής ανάλυσης για τα πλαστικοποιημένα δείγματα PVB.....	66
Πίνακας 6: Τιμές Tg για τα δείγματα PVB APS, PVBR-A, PVBR-C, PVBR-G	68
Πίνακας 7: Τιμές MFI για καθαρά δείγματα PVB Sigma, PVB APS, PVB P1	69
Πίνακας 8: Τιμές MFI για πλαστικοποιημένα δείγματα PVBR-A, PVBR-C, PVBR-G, PVBR-H, & PVBR-I	69
Πίνακας 9: Διάφορα εμπορικά δείγματα PVB με το MFI	70
Πίνακας 10: Πλαστικοποιημένα δείγματα PVB με 3GO σε διάφορες συγκεντρώσεις πλαστικοποιητή	72
Πίνακας 11: Πλαστικοποιημένα δείγματα PVB με DBS σε διάφορες συγκεντρώσεις πλαστικοποιητή	72
Πίνακας 12: Απώλεια (%) μάζας για πλαστικοποιημένα δείγματα πριν και μετά την εκχύλιση Soxhlet	74
Πίνακας 13: Ποσοστό πλαστικοποιητή για τα δείγματα.....	74
Πίνακας 14: Διάφορες τιμές MFI για το PVB APS ως προς το χρόνο κατεργασίας	75
Πίνακας 15: Τιμές εσωτερικού ιξώδους για διαφορετικό χρόνο κατεργασίας.....	76
Πίνακας 16: Τιμές MFI για τα πλαστικοποιημένα δείγματα PVB GR-0 στους διάφορους χρόνους κατεργασίας	77
Πίνακας 17: Τιμές εσωτερικού ιξώδους για τα δείγματα PVB GR-0 στους διάφορους χρόνους κατεργασίας .	78
Πίνακας 18: Δείγματα κατεργασίας και το αντιστοιχο MFR	80
Πίνακας 19: Τιμές εσωτερικού ιξώδους για τις διαφορές κατεργασίες δείγματος PVB.....	81
Πίνακας 20: MFI στα πλαστικοποιημένα δείγματα GR-0 μετά τις πολλαπλές εκβολές	81
Πίνακας 21: Εσωτερικό ιξώδες για δείγματα μια και δυο φορές κατεργασμένα.....	82

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Φασματογράφημα FTIR για τα διάφορα καθαρά δείγματα PVB.....	62
Διάγραμμα 2: Φασματογράφημα FTIR δειγμάτων πλαστικοποιητών 3GO, DBS.....	63
Διάγραμμα 3: Φασματογράφημα FTIR πλαστικοποιημένων δειγμάτων.....	64
Διάγραμμα 4: TGA για καθαρά PVB και πλαστικοποιητές	65
Διάγραμμα 5: Δείγματα με διαφορετικό ποσοστό και είδος πλαστικοποιητή.....	66
Διάγραμμα 6: Διάγραμμα DSC για τα δείγματα PVB APS, PVBR-A, PVBR-C, PVBR-G	68
Διάγραμμα 7: Εκθετικές συναρτήσεις για τους δυο περιπτώσεις μελέτης MFI συναρτήσει ποσοστού πλαστικοποιητή.....	73
Διάγραμμα 8: Διαγράμματα TGA για τα πλαστικοποιημένα δείγματα 3GO και DBS πριν και μετά τη εκχύλιση Soxhlet (Soxhlet Extraction-SE).....	74

Διάγραμμα 9: <i>Διάγραμμα TGA για τα δείγματα PVB APS για χρόνο παραμονής 10, 20, 30 min.</i>	77
Διάγραμμα 10: <i>Διάγραμμα TGA για PVB GR-0 30 min και PVB GR-0</i>	79
Διάγραμμα 11: <i>Τιμές MFI συναρτήσει των αριθμών εκβολής</i>	80
Διάγραμμα 12: <i>TGA για το PVB κατεργασμένο μετά από 1 και 5 εκβολές</i>	82
Διάγραμμα 13: <i>Φασματογράφημα FTIR που απεικονίζει την ύπαρξη η μη πλαστικοποιητή</i>	83
Διάγραμμα 14: <i>Συνδυαστικό διάγραμμα TGA που απεικονίζει τη διαφοροποίηση των σταδίων σε κάθε δείγμα αναλόγως αν περιέχεται πλαστικοποιητής σε αυτά.</i>	84
Διάγραμμα 15: <i>MFR συναρτήσει του χρόνου παραμονής για PVB APS και PVB GR-0</i>	85
Διάγραμμα 16: <i>: [η] συναρτήσει του χρόνου παραμονής για PVB APS και PVB GR-0</i>	85

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: <i>Εμφάνιση μεμονωμένων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων</i>	13
Εικόνα 2: <i>Το πολυμερές PVB σε μορφή εμπορικών φιλμ, τα οποία χρησιμοποιούνται μετέπειτα για την παραγωγή των πολυστρωματικών γυαλιών</i>	15
Εικόνα 3: <i>Τα διάφορα στρώματα σε ένα πολυστρωματικό γυαλί.</i>	15
Εικόνα 4: <i>Η χημική δομή του τριπολυμερούς PVB</i>	16
Εικόνα 5: <i>Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης στο διάγραμμα μέτρου ελαστικότητα με θερμοκρασία.</i>	17
Εικόνα 6: <i>Απεικόνιση της χημικής σύνδεσης του PVB με το γυαλί</i>	18
Εικόνα 7: <i>Τα διάφορα στρώματα του πολυστρωματικού γυαλιού</i>	18
Εικόνα 8: <i>Ευρωπαϊκή και παγκόσμια χρήση πλαστικοποιητή ανά τύπο 2017</i>	20
Εικόνα 9: <i>Δομή πλαστικοποιητή 3GO</i>	20
Εικόνα 10: <i>Δομή πλαστικοποιητή DBS</i>	21
Εικόνα 11: <i>Η χρήση του πλαστικοποιητή βοηθάει στην αντοχή στη κρούση στο πολυστρωματικό σύνθετο γυαλιού- PVB (laminated glass)</i>	21
Εικόνα 12: <i>Η εφαρμογή του PVB στα παρμπρίζ των αυτοκινήτων ενισχύει την ασφάλεια των επιβατών συγκρατώντας τα θραύσματα από κάποια ενδεχόμενη κρούση</i>	22
Εικόνα 13: <i>πολυστρωματικό σύνθετο υάλου-PVB πριν και μετά τη θραύση του.</i>	23
Εικόνα 14: <i>αριστερά: Υαλοπίνακες τριών στρώσεων (γυαλί/PVB/γυαλί), δεξιά: πρόσοψη κτηρίου με πολυστρωματικούς υαλοπίνακες</i>	24
Εικόνα 15: <i>Διάταξη φωτοβολταϊκών με PVB</i>	24
Εικόνα 16: <i>Διάταξη φωτοβολταϊκών με EVA</i>	25
Εικόνα 17: <i>Χρήση της PVB σε σύνθετα υλικά</i>	26
Εικόνα 18: <i>Ανακύκλωση Πλαστικών Υλικών</i>	27
Εικόνα 19: <i>Βήματα μηχανικής Ανακύκλωσης</i>	28
Εικόνα 20: <i>Διαδικασία Χημικής ανακύκλωσης</i>	29
Εικόνα 21: <i>Μηχανισμοί αποικοδόμησης ενός τυπικού θερμοπλαστικού πολυμερούς</i>	39
Εικόνα 22: <i>Κύκλος αυτοξείδωσης των πολυμερών</i>	45

Εικόνα 23: Σχηματικό διάγραμμα ενός συμβολόμετρου Michelson που χρησιμοποιείται για τη φασματοσκοπία FTIR.....	48
Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση της κυψέλης του δείγματος του παρόντος οργάνου DSC (α) και το διάγραμμα μεταφοράς θερμότητας (β). Η θερμοκρασία της βαθμίδας δείγματος, της βαθμίδας αναφοράς και της δεξαμενής θερμότητας συμβολίζεται ως T_s , T_r και T_w , αντίστοιχα	53
Εικόνα 25: Στήλη MFI.....	54
Εικόνα 26: Διάφορα ιξωδομετρα (Ostwald, Cannon-Fenske, Ubbelohde)	57
Εικόνα 27: Διάφορα ρολά αναφοράς PVB.....	59
Εικόνα 28: PVB APS (αριστερά) & PVB GR-0 (δεξιά).....	60
Εικόνα 29: Τα υποβαθμισμένα δείγματα PVB APS και PVB GR-0	75
Εικόνα 30: PVB APS (αριστερά), PVB GR-0 (δεξιά)	79

Περίληψη

Η πολυβινυλική βουτυράλη (PVB) είναι ένα πολυμερές σημαντικού κόστους που χρησιμοποιείται ως στιβάδα υάλων ασφαλείας (σε ανεμοθωράκια κ.ά.) και άλλες εφαρμογές. Κατά τα πρόσφατα έτη έχει αμφισβητηθεί η λογική της απόρριψής του μαζί με τα γενικά απορρίμματα, μετά την πρώτη χρήση. Στο πλαίσιο αυτό στην παρούσα εργασία μελετώνται θέματα σχετικά με την ανακύκλωση του υλικού, με αφετηρία τη μελέτη των ιδιοτήτων νέου εμπορικού αλλά και υποβαθμισμένου PVB υλικού. Η PVB είναι ένα τριπολυμερές με βασική δομική μονάδα τη βινυλική βουτυράλη (80%), τη βινυλική αλκοόλη (15-20%) & τον οξικό βινυλεστέρα (2%). Οι ομάδες βινυλικής αλκοόλης διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη προσκόλληση του PVB με το γυαλί. Γι' αυτό το λόγο, συναντάται κυρίως σε εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία και στον κατασκευαστικό τομέα σε σύνθετο πολυστρωματικού γυαλιού-PVB (laminated glass), με σκοπό την ασφάλεια των χρηστών, εφόσον συγκρατεί τα θραύσματα γυαλιού και αυξάνει την αντοχή στην κρούση. Ταυτόχρονα, χρησιμοποιείται και ένα ποσοστό πλαστικοποιητή (20-40% w/w), ο οποίος προσδίδει επιπλέον ευκαμψία και ελαστικότητα στο τελικό προϊόν, μειώνοντας το σημείο υαλώδους μετάπτωσης T_g του πολυμερούς.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός διαφόρων εμπορικών πλαστικοποιημένων δειγμάτων PVB, αλλά και καθαρών παρθένων δειγμάτων χωρίς πλαστικοποιητή, έτσι ώστε να μελετηθούν οι βασικές ιδιότητες του πολυμερούς. Αρχικά, ταυτοποιήθηκαν μέσω ανάλυσης FT-IR οι χαρακτηριστικές κορυφές του PVB με τις σημαντικότερες εξ' αυτών τις κορυφές της βινυλικής βουτυράλης (1107 cm^{-1} & 991 cm^{-1}) και της κορυφής στα 1731 cm^{-1} , η οποία αναπαριστά την ύπαρξη ομάδων οξικού βινυλεστερα και την παρουσία του πλαστικοποιητή. Από την ανάλυση TGA διαπιστώθηκε πως το PVB παρουσιάζει δύο στάδια αποικοδόμησης, το πρώτο αντιστοιχεί στον πλαστικοποιητή με $T_{d1}=300\text{ }^\circ\text{C}$, το δεύτερο στο PVB με $T_{d2}=380\text{ }^\circ\text{C}$ και με περιεκτικότητα πλαστικοποιητή που κυμαίνεται από 25% έως 45% w/w, αναλόγως το δείγμα. Επίσης από την ανάλυση DSC υπολογίστηκε το T_g για το καθαρό PVB (PVB APS) στους $76.2\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ για το πλαστικοποιημένο στους $15\text{ }^\circ\text{C}$ περίπου, ανάλογα με το ποσοστό πλαστικοποιητή. Τέλος, φανερώθηκε πως το MFI αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού πλαστικοποιητή και διαπιστώθηκε από την ανάλυση DSV πως μπορεί να υπάρξει σημαντική διαφοροποίηση του μοριακού βάρους του καθαρού PVB ($[\eta]=1.63\text{ dL/g}-0.71\text{ dL/g}$), ανάλογα με την προοριζόμενη εφαρμογή του. Στο πλαίσιο μελέτης των ιδιοτήτων του PVB, παρασκευάστηκαν διάφορα πλαστικοποιημένα δείγματα (από 10% w/w έως και 45% w/w) στον εσωτερικό αναμκτήρα με σκοπό τη συσχέτιση του MFI με το ποσοστό πλαστικοποιητή. Από την ανάλυση αυτή φανερώθηκε πως το MFI με το ποσοστό πλαστικοποιητή συνδέονται εκθετικά. Επιχειρήθηκε ακόμα η απομάκρυνση του πλαστικοποιητή μέσω της εκχύλισης Soxhlet με

διαλύτη εξάνιο από τα παρασκευασμένα μίγματα αναφοράς PVB με πλαστικοποιητή 3GO ή DBS, η οποία φάνηκε πιο ευνοική για την περίπτωση του DBS.

Τέλος, τελευταίο αλλά σημαντικό κομμάτι αυτής της εργασίας αποτέλεσε η μελέτη της θερμοοξειδωτικής υποβάθμισης της PVB, η οποία υφίσταται κατά την ανακύκλωση στο στάδιο της επαναμορφοποίησης, για καθαρό δείγμα (PVB APS) αλλά και πλαστικοποιημένο (PVB GR-0). Γί αυτό το σκοπό αξιοποιήθηκε ο εσωτερικός αναμκτήρας Brabender σε σταθερή θερμοκρασία $T=130^{\circ}\text{C}$, στις 40 rpm μεταβάλλοντας το χρόνο παραμονής του πολυμερούς εντός του θαλάμου ανάμιξης σε 10, 20 & 30 min. Επιπλέον, μελετήθηκε η υποβάθμιση της PVB εντός του μονοκόχλιου εκβολέα με τη χρήση του πρωτοκόλλου των πολλαπλών εκβολών. Και στις δυο περιπτώσεις το προϊόν της υποβάθμισης αναλύθηκε με τις μεθόδους MFI, DSV & TGA. Παρατηρήθηκε πως στα υποβαθμισμένα δείγματα υπήρχε αύξηση του MFI και μείωση του εσωτερικού ιξώδους (IV), καθώς αυξανόταν ο χρόνος παραμονής. Από αυτές τις δυο μεθόδους φανερώθηκε πως ο μηχανισμός υποβάθμισης της PVB είναι η σχάση αλυσίδων (chain scission), επειδή μειωνόταν το μοριακό βάρος του πολυμερούς όσο συνεχιζόταν η υποβάθμιση του δείγματος. Επίσης, παρατηρήθηκε μέσω της ανάλυσης TGA πως δεν υπήρχε μετανάστευση του πλαστικοποιητή και οι θερμικές ιδιότητες της PVB παρέμεναν σταθερές. Αυτή η γνώση του μηχανισμού υποβάθμισης της PVB είναι ιδιαίτερα σημαντική γιατί θα αποτελέσει τη βάση για την περαιτέρω μελέτη με σκοπό την παρεμπόδιση της υποβάθμισης της. Με τη χρήση κατάλληλων προσθέτων (αντιοξειδωτικών) κατά την ανακύκλωση, είναι εφικτό να προστατευτεί το πολυμερές κατά την επανεπεξεργασία, αλλά και για τον νέο κύκλο ζωής του και έτσι να επιμηκυνθεί ο χρόνος ζωής του σε μια νέα εφαρμογή.

Abstract

Polyvinyl butyral (PVB) is an expensive polymer used as a safety glass layer (in windshields, etc.) and other applications. In recent years, the logic of disposing of it with general waste after the first use has been questioned. In this context, in this work, issues related to the recycling of the material are studied, starting from the study of the properties of new commercial as well as degraded PVB material. PVB is a terpolymer with basic structural unit vinyl butyral (80%), vinyl alcohol (15-20%) & ethyl vinyl acetate (2%). Vinyl alcohol groups play a key role in the adhesion of PVB to glass. For this reason, it is mainly found in applications in the automotive industry and in the construction sector in laminated glass for the safety of the users, since PVB increases the impact resistance and hold the glass fragments. At the same time, a percentage of plasticizer (20-40% w/w) is used, which gives additional flexibility and elasticity to the final product, reducing the glass transition point T_g of the polymer.

In this thesis, various commercial plasticized PVB samples were characterized, as well as pure virgin samples without plasticizer, in order to study its basic polymers. Initially, the characteristic peaks of PVB were identified through FT-IR analysis, with the most important of these peaks of vinyl butyral (1107 cm^{-1} & 991 cm^{-1}) and the peak at 1731 cm^{-1} , which represents the existence of groups of vinyl acetate and the presence of plasticizer. From the TGA analysis it was found that PVB presents two degradation stages, the first corresponds to the plasticizer with $T_{d1}=300\text{ }^\circ\text{C}$, the second to PVB with $T_{d2}=380\text{ }^\circ\text{C}$ and with the plasticizer content ranging from 25% to 45% w/w, depending on the sample. Also, from the DSC analysis it was calculated the T_g for the pure PVB (PVB APS) at $76.2\text{ }^\circ\text{C}$, while for the plasticized one at about $15\text{ }^\circ\text{C}$, depending on the percentage of plasticizer. Finally, it was revealed that the MFI greatly increased with the percentage of plasticizer and it was found from the DSV analysis that there can be a significant variation of the molecular weight of pure PVB ($[\eta]=1.63\text{ dL/g}-0.71\text{ dL/g}$), depending on its intended application. As part of studying the properties of PVB, various plasticized samples (from 10% w/w up to 45% w/w) were prepared in the internal mixer in order to correlate the MFI with the plasticizer percentage. From this analysis it was revealed that the MFI and the percentage of plasticizer are exponentially related. Removal of the plasticizer by Soxhlet extraction with hexane solvent from the prepared PVB blends with 3GO or DBS plasticizer was also attempted and it appeared more favorable in the case of DBS.

Finally, the last but not least part of this work was the study of the thermo-oxidative degradation of PVB for a neat sample (PVB APS) and a plasticized (PVB GR-0), which takes place in recycling when reprocessing. For this purpose, the Brabender internal mixer was utilized at a constant temperature $T=130^\circ\text{C}$, at 40 rpm, changing the time the polymer stayed inside the mixing

chamber to 10, 20 & 30 min. In addition, degradation of PVB within the one-screw extruder was studied using the multiple extrusion protocol. In both cases the degradation product was analyzed by MFI, DSV & TGA methods. It was observed that in the degraded samples there was an increase in MFI and a decrease in intrinsic viscosity (IV) as the residence time increased. From these two methods, it was revealed that the degradation mechanism of PVB is chain scission, since the molecular weight of the polymer decreased as the degradation of the sample continued. It was also observed from the TGA analysis that there was no plasticizer migration and the thermal properties of the PVB remained stable. This knowledge of the degradation mechanism of PVB is particularly important because it will be the basis for further study to prevent PVB degradation. By using appropriate additives (antioxidants) during recycling, it is possible to protect the polymer from the degradation at reprocessing and prepare it for its new life cycle, thus extend its lifetime in a new application.

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1: Πολυμερές PVB

1.1. Εισαγωγικά περί πολυμερών

Τα πολυμερή είναι μια κατηγορία υλικών που χαρακτηρίζονται από υψηλό μοριακό βάρος και την ικανότητα να σχηματίζουν μεγάλες αλυσίδες μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, όπως η χαμηλή πυκνότητα, η εύκολη και γρήγορη παραγωγή και, για πολλά από αυτά, η διαφάνεια, η ευκαμψία και η αντοχή στις χημικές ουσίες. Τα πολυμερή μπορούν να διακριθούν σε φυσικά και συνθετικά. Τα φυσικά πολυμερή βρίσκονται στη φύση, όπως το ξύλο, το βαμβάκι, το μετάξι και το DNA των κυττάρων. Τα συνθετικά πολυμερή, από την άλλη πλευρά, είναι τεχνητά υλικά ενώ υφίστανται και ημισυνθετικά πολυμερή που προκύπτουν από χημική τροποποίηση φυσικών πολυμερών με στόχο υλικά νέων ιδιοτήτων ή την δυνατότητα νέας μορφοποιήσεως.

Κατά τον 19^ο αιώνα αναπτύχθηκαν σημαντικά ημισυνθετικά πολυμερή όπως το βουλκανισμένο καουτσούκ και η νιτρική κυτταρίνη. Ο βουλκανισμός, δηλαδή η μετατροπή, του φυσικού καουτσούκ σε χημικά διασταυρωμένο ελαστομερές μετά από περιορισμένη προσθήκη θείου, ήταν επίσης σημαντικό επίτευγμα, περί το 1840 (από τον Charles Goodyear και, κατόπιν αλλά πλέον συστηματικώς, από τον Thomas Hancock). (Jenkins, A. D. 1992, Rubinstein, M. and Colby, R. H. 2003, Sperling, L. H. 2005). Το πρώτο σημαντικό πλήρως συνθετικό πολυμερές είναι ο βακελίτης, ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές που εμφανίστηκε το 1908. Η επιστημονική προσέγγιση της δομής και της παραγωγής των πολυμερών έχει ως βάση της επιτεύγματα της περιόδου 1920-1960 ενώ η σχετική πρόοδος συνεχίζεται έως σήμερα.

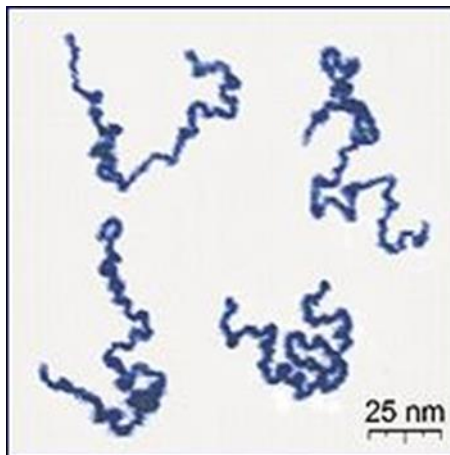
Το πρώτο πλαστικό που παρήχθη είναι η πλαστικοποιημένη νιτρική κυτταρίνη (με $DS \approx 2$) ως αποτέλεσμα τεχνολογικών προσπαθειών μεταξύ 1855 (παρκεζίνη του Alexander Parkes) και 1872, με πλέον επιτυχημένο, τουλάχιστον εμπορικά, σχετικό προϊόν της ημισυνθετικής βάσεως 'κυτταρινοειδές' (celluloid, νιτρική κυτταρίνη πλαστικοποιημένη με καμφορά) των αδελφών Hyatt, από το 1869 και μετά.

Κατά τη δεκαετία του 1920 εισήχθη η έννοια του μακρομορίου από τον Hermann Staudinger, στον οποίο απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ το 1953. Κατά την περίοδο 1930-1955 αναπτύσσονται θερμοπλαστικά πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο (LDPE & HDPE), τα πολυαμίδια (N 66 και N6), το PET, το PMMA (πλεξιγκλάς), το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο και το πλαστικοποιημένο PVC, συνθετικά ελαστομερή όπως το SBR αλλά και νέα συνθετικά

θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή με συνολικό αποτέλεσμα μία καινούργια πραγματικότητα όσον αφορά τα υλικά του καθημερινού περιβάλλοντός μας.

Τα συνθετικά προϊόντα πολυμερικής βάσεως πλέον αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της καθημερινής ζωής, αφενός διότι έχουν εκτοπίσει συναφείς εφαρμογές φυσικά αλλά και τεχνητά προϊόντα (πχ ανόργανο γυαλί) και αφετέρου διότι έχουν δημιουργήσει νέες ανάγκες (πχ περιέκτες και μαχαιροπήρουνα μίας χρήσεως). Πολλά από τα προϊόντα αυτά είναι γνωστά ως πλαστικά, ενώ διαδεδομένα είναι και άλλα προϊόντα πολυμερικής βάσεως που συνήθως δεν περιγράφονται ως πλαστικά (εδώ εμπίπτουν, τα ελαστομερή, κάποιες επιστρώσεις, οι κόλλες και οι συνθετικές πολυμερικές ίνες).

Τα πολυμερικά υλικά αποτελούνται από τεράστια μακρομόρια τα οποία έχουν προκύψει από την ομοιοπολική σύνδεση μεγάλου αριθμού μικρών 'μονάδων' /'μερών' (μονομερή) ενός ή περισσοτέρων τύπων. Τα αντίστοιχα προϊόντα αναφέρονται ως ομοπολυμερή όταν το μονομερές είναι ένα και ως συμπολυμερή όταν τα μονομερή είναι δύο ή περισσότερα. Τα πολυμερή είναι γραμμικά ή διακλαδισμένα ή δικτυομένα, ενώ είναι δυνατός και ο σχηματισμός τριδιάστατου πλέγματος (όπως συμβαίνει στα καλούμενα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή). Τα πολυμερή τα οποία είναι δυνατόν να υποστούν ιοντισμό σε διάλυμα καλούνται πολυηλεκτρολύτες. Με σπάνιες εξαιρέσεις, τα πολυμερικά δείγματα είναι είτε πλήρως άμορφα (όπως πχ το ατακτικό πολυστυρένιο (α -PS) είτε ημικρυσταλλικά (όπως πχ διάφορες μορφές πολυαιθυλενίου), με το άμορφο κλάσμα να είναι χαμηλό (πχ περίπτωση HDPE), μέσο (πχ περίπτωση PET) ή υψηλό (πχ περίπτωση κοινού PVC).



Εικόνα 1: Εμφάνιση μεμονωμένων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων

Η χημική αντίδραση κατά την οποία τα μόρια ενός ή περισσότερων μονομερών συνδυάζονται για να σχηματίσουν το μόριο του πολυμερούς ονομάζεται πολυμερισμός. Ο αριθμός των δομικών μονάδων που συμμετέχουν στην πολυμερική αλυσίδα ονομάζεται βαθμός

πολυμερισμού (Jenkins, A. D. 1992, Rubinstein, M. and Colby, R. H. 2003, Sperling, L. H. 2005). Ο βαθμός πολυμερισμού (X) είναι το μέγεθος που εκφράζει τον αριθμό των δομικών μονάδων, οι οποίες συμμετέχουν στη δομή του μορίου του πολυμερούς.

$$X = \frac{\text{Μοριακό Βάρος Πολυμερούς}}{\text{Μοριακό Βάρος Δομικής Μονάδας}} = \frac{M}{M_0}$$

Δεδομένου ότι όλες οι αλυσίδες ενός πολυμερικού δείγματος δεν έχουν το ίδιο μήκος, ορίζονται διαφορετικού τύπου μέσα μοριακά βάρη (MB) που δεν είναι ίσα μεταξύ τους και εξαρτώνται από την κατανομή των μηκών των αλυσίδων. Τα τρία σημαντικότερα μοριακά βάρη είναι το μέσο κατ' αριθμό, το μέσο κατά βάρος και το ιξωδομετρικό μέσο μοριακό βάρος.

Τα δύο πρώτα μέσα μοριακά βάρη ορίζονται ως εξής:

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i \quad (1)$$

Μέσο MB κατ' αριθμό (number), x_i = αριθμητικό κλάσμα αλυσίδων με μοριακό βάρος M_i .

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i \quad (2)$$

Μέσο MB κατά βάρος (weight), w_i = κλάσμα βάρους αλυσίδων με μοριακό βάρος M_i .

Το δεύτερο μέσο MB είναι πάντα μεγαλύτερο του πρώτου, ενώ το ιξωδομετρικό μέσο, το οποίο ευρίσκεται μεταξύ των δύο άλλων μέσων MB και πλησιέστερα στο δεύτερο, και προσδιορίζεται από επεξεργασία δεδομένων ιξωδομετρίας αραιού διαλύματος.

1.2. Γενικά Στοιχεία για την PVB

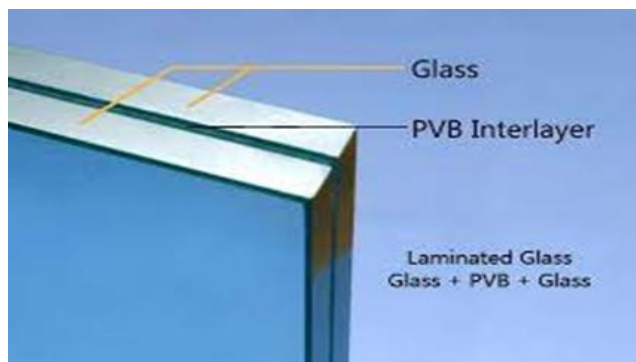
Η PVB (πολυβινυλική βουτυράλη) αναφέρεται για πρώτη φορά σε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1935. Μία από τις βασικές ιδιότητες της PVB είναι η μηχανική αντοχή, η ανθεκτικότητα. Παρουσιάζει υψηλή αντοχή και ελαστικότητα, καθώς και εξαιρετική πρόσφυση στο γυαλί και σε άλλα υλικά. Έχει επίσης καλές οπτικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής διαύγειας και διαφάνειας. Αυτό την καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμο υλικό σε εφαρμογές όπου η οπτική ποιότητα είναι σημαντική, όπως στο πολυστρωματικό γυαλί ασφαλείας (Kumar, P. 2016) (ανεμοθωράκια (παρμπρίζ) & προσόψεις κτηρίων). Χρησιμοποιείται επίσης σε συγκολλητικές συνθέσεις, προστατευτικές επιστρώσεις και διάφορα υλικά συσκευασίας. Παράγεται από αντίδραση της πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) με βουτυραλδεΐδη (BA) και έχει μια σειρά από

επιθυμητές ιδιότητες που την καθιστούν χρήσιμο για τις εν λόγω εφαρμογές (Kumar, P. 2016). Η διαλυτότητά της σε μια σειρά διαλυτών (ακετόνη, τετραϋδροφουράνιο, αιθανόλη, χλωροφόρμιο κ.α.) την καθιστά επίσης μια εύκολη και βολική ουσία για χρήση (Kumar, P. 2016).

Επιπλέον, είναι ένα άμορφο πολυμερές που εμφανίζει σημείο υαλώδους μετάπτωσης T_g γύρω στους 70°C , επομένως παρουσιάζει ακαμψία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αφού $T_{\text{περιβάλλοντος}} < T_g$. Για να γίνει πιο εύκαμπτο, πραγματοποιείται ανάμιξη του με πλαστικοποιητές κατά το στάδιο της ανάμιξης εντός του εκβολέα. Με αυτό τον τρόπο, το PVB μετασχηματίζεται σε ένα εύπλαστο και ελαστικό πολυμερές, το οποίο πλέον μπορεί να μορφοποιηθεί σε υμένιο (φίλμ, Εικόνα 2) και έπειτα να ενσωματωθεί σε πολυστρωματικά γυαλιά (Εικόνα 3).



Εικόνα 2: Το πολυμερές PVB σε μορφή εμπορικών φίλμ, τα οποία χρησιμοποιούνται μετέπειτα για την παραγωγή των πολυστρωματικών γυαλιών



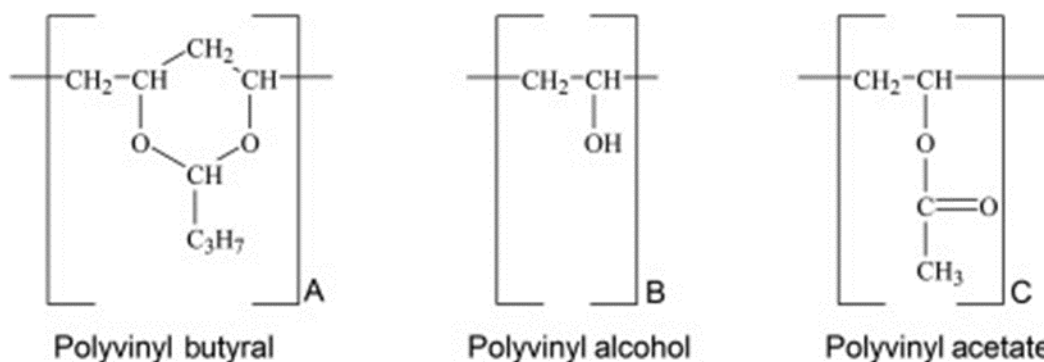
Εικόνα 3: Τα διάφορα στρώματα σε ένα πολυστρωματικό γυαλί.

1.3. Χημική Δομή PVB

Η PVB είναι μια θερμοπλαστική ρητίνη που χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή πολυστρωματικού γυαλιού λόγω της υψηλής οπτικής διαύγειας, των εξαιρετικών συγκολλητικών ιδιοτήτων και της ικανότητάς της να απορροφά κρούσεις, στοιχεία τα οποία οφείλονται στη δομή της. Παράγεται μέσω της αντίδρασης της πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA)

με βουτυραλδεΐδη (BA) με καταλύτη ένα οξύ ή μια βάση (Zhang, X. 2015). Η ρητίνη PVB και η PVA είναι δύο συνθετικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορες εφαρμογές. Αν και είναι παρόμοια σε ορισμένες πτυχές, υπάρχουν επίσης σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο υλικών αυτών υλικών. Το PVA είναι ένα υδατοδιαλυτό πολυμερές που σχηματίζει ένα ισχυρό και εύκαμπτο φιλμ όταν στεγνώνει. Οι μεμβράνες PVA είναι διαφανείς και έχουν καλή μηχανική αντοχή. Το PVA είναι επίσης γνωστό για την εξαιρετική πρόσφυσή του σε διάφορα υποστρώματα, όπως γυαλί, μέταλλο και πλαστικό.

Κατά τη διαδικασία παραγωγής, ο οξικός βινυλεστερας (VAc) υδρολύεται πρώτα μερικώς για να σχηματιστεί πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) με βαθμό υδρόλυσης που κυμαίνεται από 75% έως 99%, επομένως η PVA περιέχει πάντα ένα μικρό ποσοστό ομάδων οξικού βινυλαισθερα. Στη συνέχεια προστίθεται βουτυραλδεΐδη στο μείγμα της αντίδρασης και το pH ρυθμίζεται σε όξινες ή βασικές συνθήκες, ανάλογα με το επιθυμητό τελικό προϊόν. Η αντίδραση μεταξύ PVA και βουτυραλδεΐδης σχηματίζει μια ρητίνη PVB με μεγάλο βαθμό πολυμερισμού (Zhang, X. 2015). Η αντίδραση ακεταλίωσης (αντίδραση για σχηματισμό PVB) τερματίζεται με 75% βαθμό μετατροπής, με αποτέλεσμα να υπάρχουν στο μακρομόριο και υπολειμματικές ομάδες βινυλικής αλκοόλης, οι οποίες και οι ίδιες έχουν ένα ποσοστό οξικού βινυλεστερα. Μελέτες έχουν επίσης δείξει ότι ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης NaOH, ενώ το μοριακό βάρος και ο δείκτης πολυδιασποράς της PVB μειώνονται με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης (Lin, X. 2020). Τελικώς, το PVB αποτελεί ένα τριπολυμερές από τρεις διαφορετικές επαναλαμβανόμενες δοκιμές μονάδες : βινυλική βουτουράλη, βινυλική αλκοόλη & οξικού βινυλεστερα (Εικόνα 4).



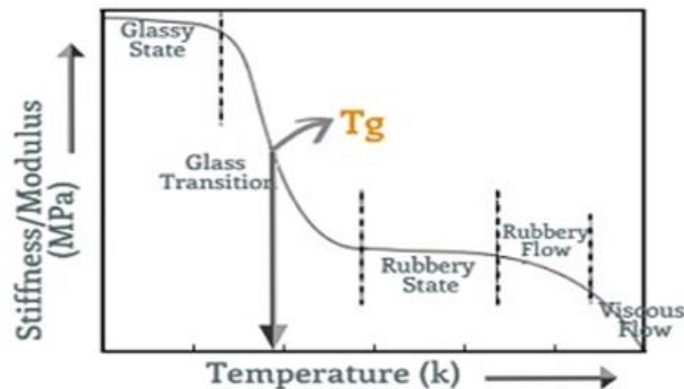
Εικόνα 4: Η χημική δομή του τριπολυμερούς PVB

Η πιο συνηθισμένη αναλογία των τριών αυτών ομάδων είναι 75-82% βινυλική βουτουράλη, 11-20% πολυβινυλική αλκοόλη, 0-3% οξικού βινυλεστερα. Οι μη αντιδρώσες ομάδες υδροξυλίου στο PVB διαδραματίζουν ένα κρίσιμο ρόλο, εφόσον είναι υπεύθυνες για την πρόσδεση του PVB με το γυαλί (Εικόνα 6). Συνολικά, η παραγωγή PVB είναι μια σχετικά απλή διαδικασία και η

ρητίνη που προκύπτει έχει ευρύ φάσμα εφαρμογών λόγω των επιθυμητών μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων της (Zhang, X. 2015).

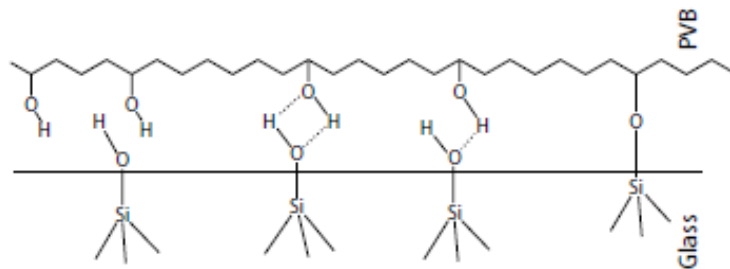
1.4. Ιδιότητες PVB

Η PVB είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές με μια σειρά εξαιρετικών ιδιοτήτων. Η υψηλή αντοχή του σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητάς του το καθιστούν ανθεκτικό στη θραύση υπό πίεση και ικανό να αντέχει την παραμόρφωση χωρίς να σπάει. Επιπλέον, η PVB έχει εξαιρετική αντοχή στην κρούση, ιδίως σε χαμηλές θερμοκρασίες, που αποδίδεται στη χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, λόγω του πλαστικοποιητή. Αυτό επιτρέπει στη PVB να γίνεται πιο ελαστική και λιγότερο εύθραυστη σε θερμοκρασίες κάτω από την T_g , επιτρέποντάς του να απορροφά αποτελεσματικά την ενέργεια κρούσης (Kumar, P. 2016, Zhang, X. 2015, Akinay, Y. 2019, Lin, X. 2020, Sõnego, M. 2015).



Εικόνα 5: Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης στο διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας με θερμοκρασία.

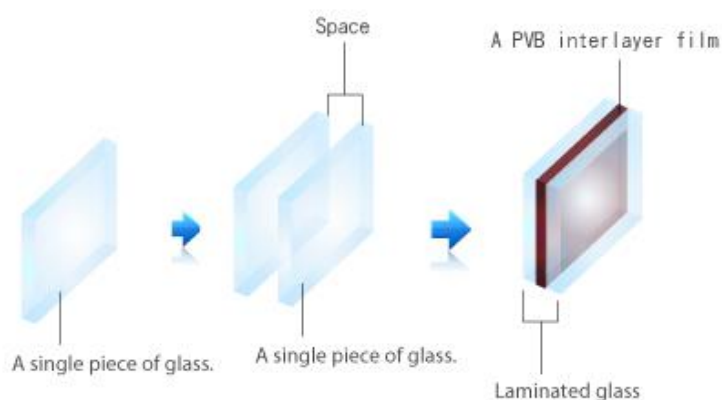
Εκτός από τις εγγενείς ιδιότητές του, η PVB έχει την ικανότητα να συνδέεται με το γυαλί μέσω των ομάδων βινυλικής αλκοόλης που περιέχει και το πυρίτιο από το γυαλί. Η σύνδεση αυτή φαίνεται και στη παραπάνω εικόνα:



Εικόνα 6: Απεικόνιση της χημικής σύνδεσης του PVB με το γυαλί

Συνολικά, η πολυβινυλοβουτυράλη (PVB) είναι ένα πολυμερές, με ένα πλήθος ιδιοτήτων που το καθιστούν ανεκτίμητο σε μια μυριάδα εφαρμογών με επίκεντρο αυτή των πολυστρωματικών γυαλιών ασφαλείας.

Η διαφάνεια της PVB είναι μια άλλη αξιοσημείωτη ιδιότητα που το καθιστά ιδανικό υλικό για χρήση σε εφαρμογές όπου αυτή είναι απαραίτητη. Χρησιμοποιείται συνήθως ως ενδιάμεσο στρώμα (Εικόνα 7) σε πολυστρωματικό γυαλί για να αυξήσει την αντοχή του και να μειώσει τον κίνδυνο τραυματισμού σε περίπτωση θραύσης. Η εξαιρετική χημική αντοχή της και η ανθεκτικότητά της στις καιρικές συνθήκες της επιτρέπουν να διατηρεί τις ιδιότητες και την εμφάνισή του με την πάροδο του χρόνου, ακόμη και σε σκληρά περιβάλλοντα (Kumar, P. 2016).



Εικόνα 7: Τα διάφορα στρώματα του πολυστρωματικού γυαλιού

Επιπλέον, η PVB επεξεργάζεται εύκολα και μπορεί να μορφοποιηθεί σε διάφορα σχήματα, καθιστώντας το πολύτιμο υλικό για πολλές βιομηχανίες. Μπορεί επίσης να αξιοποιηθεί ως μήτρα για το σχεδιασμό νανοσύνθετων και σύνθετων υλικών, επιτρέποντας την για τη δημιουργία προηγμένων σύνθετων υλικών με βελτιωμένες μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες (Zhang, X. 2015). Έχει χρησιμοποιηθεί ως μήτρα σε εύκαμπτα θερμοπλαστικά σύνθετα υλικά για τη δημιουργία ενός εύκαμπτου σύνθετου υλικού με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες (Kumar, P. 2016, Zhang, X. 2015). Η ευαισθησία της PVB σε ρυθμούς παραμόρφωσης, οι

ιδιότητες απορρόφησης ενέργειας και οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες το καθιστούν ιδανικό για εφαρμογές με κρούσεις.

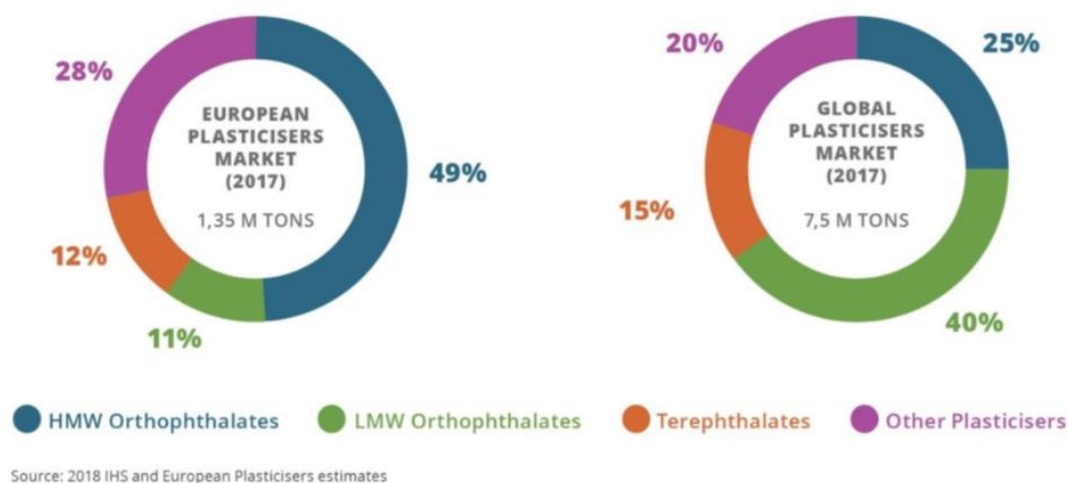
1.5. Πλαστικοποιητές και PVB

Πλαστικοποιητής είναι μια ουσία ή υλικό που ενσωματώνεται σε μια ύλη (συνήθως πλαστικό ή ελαστομερές) για να αυξήσει την ευκαμψία, την ευπλαστότητα ή την επεξεργασιμότητα. Μπορούν να είναι υγρές ή στερεές ενώσεις χαμηλού σημείου τήξεως και τα μόρια των ενώσεων αυτών, επειδή είναι ογκώδη, όταν παρεμβαίνουν μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων του πολυμερούς τις απομακρύνουν με αποτέλεσμα να μειώνονται σημαντικά οι δυνάμεις Van der Waals, που αναπτύσσονται σε αυτές (Τεχνολογία Πολυμερών, Καραγιαννίδης Π.).

Για να είναι αποτελεσματικός ένας πλαστικοποιητής, πρέπει να αναμειχθεί καλά και να ενσωματωθεί στη πολυμερική μήτρα. Με τα οργανικά πολυμερή, αυτό πραγματοποιείται συνήθως με θέρμανση και ανάμιξη μέχρι είτε η ρητίνη να διαλυθεί στον πλαστικοποιητή είτε ο πλαστικοποιητής να διαλυθεί στη ρητίνη. Το υλικό στη συνέχεια διαμορφώνεται σε χρήσιμο προϊόν και ψύχεται. Οι πλαστικοποιητές παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά τόσο στην ευκολία με την οποία σχηματίζουν πλαστικοποιημένο υλικό όσο και στις τελικές φυσικές ιδιότητες του εύκαμπτου προϊόντος. Ο συνολικός αριθμός των χημικών ουσιών που περιγράφονται με πιθανή χρήση ως πλαστικοποιητή μπορεί να πλησιάσει τις 30.000. Επί του παρόντος, παράγονται περίπου 100 διαφορετικοί πλαστικοποιητές παγκοσμίως, αν και μόνο περίπου 50 από αυτούς ταξινομούνται ως εμπορικά σημαντικοί. Περίπου το 90% αυτών των πλαστικοποιητών χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πλαστικοποιημένων ή εύκαμπτων προϊόντων χλωριούχου πολυβινυλίου (PVC). Άλλα πολυμερή συστήματα που χρησιμοποιούν μικρές ποσότητες πλαστικοποιητών περιλαμβάνουν πολυβινυλοβουτυράλη (PVB), ακρυλικά πολυμερή, πολυ(βινυλιδενοχλωρίδιο), νάιλον, πολυολεφίνες, πολυουρεθάνες και ορισμένα φθοροπλαστικά. Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικοποιητών ανέρχεται σε δισεκατομμύρια δολάρια, με την πλειοψηφία των πλαστικοποιητών να χρησιμοποιούνται στην Ασία, κυρίως στην Κίνα (Godwin, 2000).

Οι πλαστικοποιητές που βρίσκονται στο εμπόριο είναι οι ακόλουθοι:

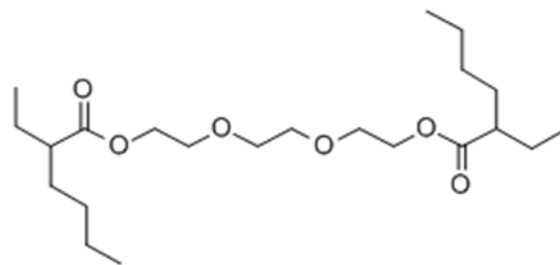
1. Φθαλικοί εστέρες (DINP, DIDP, and DEHP)
2. Αδιπικοί ή σεβακικοί εστέρες (DEHA, DBS and DIDA)
3. Βενζοϊκοί εστέρες (benzoate esters)
4. Bio-based (vegetable oil)
5. Ενεργητικοί πλαστικοποιητές (BTTN, BDNPA, and DNT)
6. Κιτρικοί πλαστικοποιητές (ATBC, TOC, and ATOC)



Εικόνα 8: Ευρωπαϊκή και παγκόσμια χρήση πλαστικοποιητή ανά τύπο 2017

Στην περίπτωση της PVB οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι πλαστικοποιητές είναι οι tetraethylene glycol di-n-heptanoate και triethyleneglycol di-(2-ethyl hexanoate) (3GO or TEGH), dibutyl sebacate, dihexyl adipate (DHA), dioctyl adipate (DOA), hexyl cyclohexyl adipate, ή mixtures of heptyl and nonyl adipates για πολυστρωματικό σύνθετο γυαλιού-PVB. Το ποσοστό πλαστικοποιητή σε φιλμ PVB κυμαίνεται από 15 % w/w (δομικό PVB) έως 30 %w/w (ακουστικό PVB).

Συγκεκριμένα, στην εργασία μελετήθηκαν οι πλαστικοποιητές 3GO και DBS. Ο 3GO είναι ένας πλαστικοποιητής με εξαιρετική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, ανθεκτικότητα, αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία και αντιστατικές ιδιότητες. Έχει χαμηλό ιξώδες, συγκεκριμένη ικανότητα λίπανσης και συμβατότητα με πολλές φυσικές ρητίνες και συνθετικά καουτσούκ, διαλυτό σε πολλούς οργανικούς διαλύτες, αλλά αδιάλυτο σε ορυκτέλαιο. Είναι κατάλληλο για την παραγωγή φιλμ PVB.



Εικόνα 9: Δομή πλαστικοποιητή 3GO

Το DBS είναι μια οργανική χημική ουσία που αποτελείται από ένα διβουτυλεστέρα. Η κύρια χρήση του είναι ως πλαστικοποιητής στην παραγωγή πλαστικών, συγκεκριμένα βουτυρικής

οξικής κυτταρίνης, προπιονικής οξικής κυτταρίνης, αιθυλοκυτταρίνης, πολυβινυλοβουτυράλης, χλωριούχου πολυβινυλίου, πολυστυρενίου και πολλών συνθετικών ελαστικών (ιδιαίτερα νιτριλικού καουτσούκ και νεοπρενίου) και άλλων πλαστικών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πλαστικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων, σε πλαστικά που χρησιμοποιούνται για ιατρικές συσκευές και για φαρμακευτικές εφαρμογές, π.χ. ως πλαστικοποιητής για επικάλυψη σε υμένιο δισκίων, σφαιριδίων και κόκκων. Χρησιμοποιείται επίσης ως λιπαντικό σε λωσιόν ξυρίσματος και ως αρωματικό πρόσθετο σε μη αλκοολούχα ποτά, παγωτά, καραμέλες και αρτοσκευάσματα.



Εικόνα 10: Δομή πλαστικοποιητή DBS

Η PVB μπορεί να πλαστικοποιηθεί ακόμα και σε ποσοστό 45 % w/w, αλλά 30 % w/w είναι η κλασική αναλογία για πολυστρωματικά γυαλιά ασφαλείας με περιεχόμενο βινυλικής αλκοόλης 17–25 %. Οι πλαστικοποιητές και το PVB μπορούν να προμιχθούν συνήθως στο στάδιο εκβολής στη διαδικασία τήγματος ή με ένα συνηθισμένο διαλύτη σε εξάτμιση διαλύτη (casting). Οι πλαστικοποιητές PVB διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στα ενδιάμεσα στρώματα με το γυαλί, καθώς βελτιώνουν την ευκαμψία (Εικόνα 11), την πρόσφυση και την αντοχή σε κρούση του πολυστρωματικού γυαλιού. Συνοψίζοντας, οι πλαστικοποιητές διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στη βελτίωση της ευελιξίας, της πρόσφυσης και της αντοχής στην κρούση των ενδιάμεσων μεμβρανών.



Εικόνα 11: Η χρήση του πλαστικοποιητή βοηθάει στην αντοχή στη κρούση στο πολυστρωματικό σύνθετο γυαλιού-PVB (laminated glass)

1.6. Εφαρμογές PVB

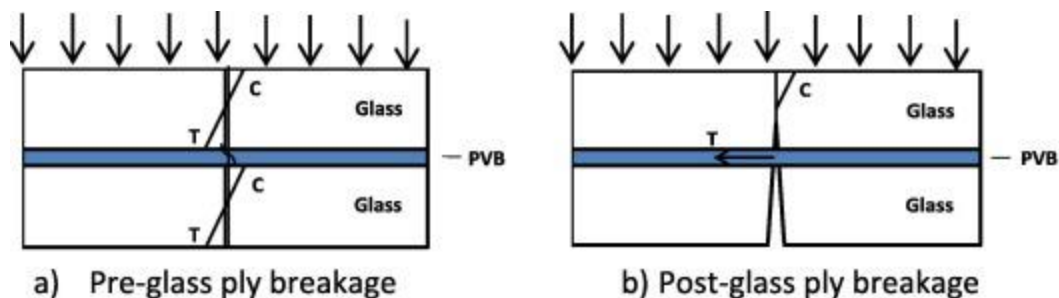
Η πολυβινυλοβουτυράλη (PVB) είναι ένα εύκαμπτο πολυμερές, όταν έχει αναμιχθεί με ένα πλαστικοποιητή, και βρίσκει εκτεταμένη χρήση σε διάφορες εφαρμογές λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του, όπως η διαφάνεια, η πρόσφυση, η ευκαμψία και η αντοχή στην κρούση .

Χρησιμοποιείται συνήθως ως υλικό ενδιάμεσης στρώσης (interlayer) σε πολυστρωματικό γυαλί, όπου παρέχει ασφάλεια και προστασία συγκρατώντας τα θραύσματα γυαλιού και καθιστώντας το ιδανικό για εφαρμογές σε τζάμια αυτοκινήτων (παρμπρίζ-υαλοπίνακες), ηλιακούς συλλέκτες, οπτικές μεμβράνες και υλικά συσκευασίας.

Η PVB είναι ένα ευπροσάρμοστο υλικό που έχει ευρύ φάσμα εφαρμογών λόγω του μοναδικού συνδυασμού ιδιοτήτων του. Η κυριότερη εφαρμογή της είναι ως ενδιάμεσο στρώμα πλαστικοποίησης σε γυαλί ασφαλείας για την αυτοκινητοβιομηχανία. Οι μεμβράνες PVB χρησιμοποιούνται για να συγκρατούν τα θραύσματα γυαλιού που έχουν ραγίσει (Εικόνα 12) , στη θέση τους σε περίπτωση θραύσης, αποτρέποντας τραυματισμούς και ζημιές. Χρησιμοποιούνται επίσης ως μονωτικά στρώματα ήχου και υπεριώδους ακτινοβολίας (Martín et al., 2020- Valera and Demarquette, 2008). Η μεμβράνη PVB συμπιέζεται ανάμεσα σε δύο γυάλινες πλάκες για να δημιουργηθεί πολυστρωματικό σύνθετο υάλου- PVB, ώστε σε περίπτωση θραύσεως (Εικόνα 13) τα τμήματά του να μην πεταχτούν. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται κυρίως για ανεμοθωράκια (παρμπρίζ) στην αυτοκινητοβιομηχανία αλλά και στον κατασκευαστικό τομέα κτηρίων



Εικόνα 12: Η εφαρμογή του PVB στα παρμπρίζ των αυτοκινήτων ενισχύει την ασφάλεια των επιβατών συγκρατώντας τα θραύσματα από κάποια ενδεχόμενη κρούση.



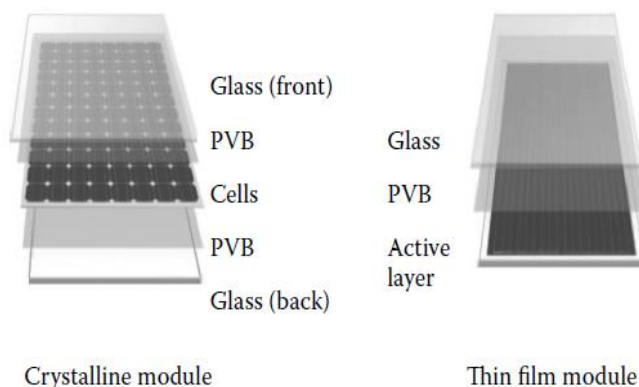
Εικόνα 13: πολυστρωματικό σύνθετο υάλου-PVB πριν και μετά τη θραύση του.

Εφαρμογή της PVB συναντάται στον αρχιτεκτονικό τομέα, για προστασία ή για απλή ασφάλεια των ανθρώπων από τυχαία πρόσκρουση σε γυαλί εντός ή εκτός ενός κτηρίου. Το γυαλί ασφαλείας πρέπει να αντέχει κραδασμούς ενός ατόμου που πέφτει σε ένα παράθυρο. Εάν το γυαλί ραγίσει, το PVB θα συγκρατήσει τα γυάλινα κομμάτια και θα αποτρέψει την επικίνδυνη διασπορά τους. Το γυαλί ασφαλείας εφαρμόζεται σε πόρτες, παράθυρα και τζάμια οροφής. Για προστασία από τραυματισμούς με κίνδυνο πτώσης, για παράδειγμα, σε ένα ψηλό κτίριο, τα γυάλινα κομμάτια πρέπει να παραμένουν στη θέση τους και να προστατεύουν την πτώση. Χρησιμοποιούνται για κάγκελα μπαλκονιών (Εικόνα 14), κάγκελα, δοκάρια, κιγκλιδώματα, εσωτερικά χωρίσματα, ανυψωτικά χωρίσματα και τζάμια προσόψεων στο επίπεδο του εδάφους. Αυτές οι συνθέσεις χρησιμοποιούνται επίσης για προστασία από απλή διάρρηξη που δεν χρησιμοποιεί βαριά αντικείμενα. Τα γυαλιά που έχουν αναπτυχθεί για να χρησιμοποιούνται κατά της οργανωμένης διάρρηξης είναι ανθεκτικά στην καταστροφή. Οι υαλοπίνακες ΤΡΙΠΛΕΞ, είναι υαλοπίνακες ασφαλείας που κατασκευάζονται σύμφωνα με τα στάνταρ EN 12543. Αποτελούνται από δύο ή περισσότερα γυαλιά κολλημένα μεταξύ τους με ένα ή περισσότερα στρώματα μεμβρανών PVB. Αφού, τοποθετηθεί το PVB ανάμεσα στα φύλλα γυαλιού, όλα μαζί υπόκεινται σε θερμότητα και πίεση μέσα σε αυτόκλειστο κλίβανο. Σε περίπτωση θραύσης, τα θραύσματα παραμένουν κολλημένα στην μεμβράνη PVB και έτσι αποφεύγονται οι πιθανοί τραυματισμοί από την τυχαία πτώση των υαλοθραυσμάτων.

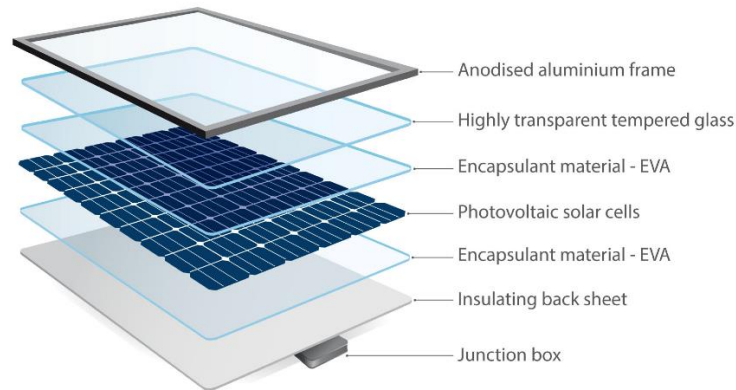


Εικόνα 14: αριστερά: Υαλοπίνακες τριών στρώσεων (γυαλί/PVB/γυαλί), δεξιά: πρόσοψη κτηρίου με πολυστρωματικούς υαλοπίνακες

Η PVB έχει κερδίσει την αποδοχή μεταξύ των κατασκευαστών φωτοβολταϊκών ηλιακών πλαισίων λεπτής μεμβράνης. Το φωτοβολταϊκό κύκλωμα διαμορφώνεται σε ένα φύλλο γυαλιού χρησιμοποιώντας τεχνικές εναπόθεσης λεπτής μεμβράνης και σχεδίασης. Η PVB και ένα δεύτερο φύλλο γυαλιού (που ονομάζεται πίσω γυαλί) τοποθετούνται στη συνέχεια απευθείας στο κύκλωμα. Η ενοποίηση αυτού του 'σάντουιτς' (Εικόνα 15 Εικόνα 16) περικλείει το κύκλωμα, προστατεύοντάς το από το περιβάλλον. Το ρεύμα εξάγεται από τη μονάδα σε ένα σφραγισμένο κουτί ακροδεκτών που είναι συνδεδεμένο στο κύκλωμα μέσω μιας οπής στο πίσω τζάμι. Ένα άλλο πλαστικό που χρησιμοποιείται για τις ίδιες εφαρμογές είναι το συμπολυμερές αιθυλενίου-οξικού βινυλίου (EVA) (Εικόνα 16).

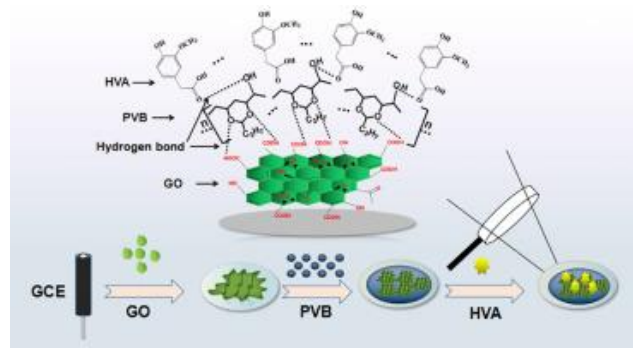


Εικόνα 15: Διάταξη φωτοβολταϊκών με PVB



Εικόνα 16: Διάταξη φωτοβολταϊκών με EVA

Οι ρητίνες PVB (που παρέχονται από τον κατασκευαστή σε μορφή σκόνης ή κοκκοποίησης) χρησιμοποιούνται επίσης σε μια σειρά εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων τεχνικών κεραμικών (προσωρινών) συνδετικών, μελανιών μεταφοράς βαφής, χρωμάτων και επικαλύψεων (συμπεριλαμβανομένων ασταριών πλύσης), συνδετικά για ανακλαστικά φύλλα και συνδετικά για μαγνητικά μέσα. Η ρητίνη PVB είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη συγκόλληση με μέταλλα, κεραμικά και άλλα ανόργανα. Εκτός από την πλαστικοποίηση γυαλιού, η PVB έχει χρησιμοποιηθεί και σε άλλους τομείς, όπως η διήθηση με μεμβράνες. Η PVB μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στη σύνθεση πολυμερών νανοϊνωδών μεμβρανών με υπερυδρόφοβες ιδιότητες, κατάλληλες για διάφορες εφαρμογές διήθησης και διαχωρισμού (Peer et al., 2019). Μια άλλη σημαντική χρήση της PVB είναι ως συνδετικό υλικό σε σύνθετα υλικά. Σε μια πρόσφατη μελέτη, η PVB αναμείχθηκε με απόβλητα αφρού πολυουρεθάνης για την παραγωγή εύκαμπτων θερμοπλαστικών σύνθετων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες αντοχής σε κρούση και απορρόφησης ενέργειας, κατάλληλων για χρήση στην αυτοκινητοβιομηχανία και τις κατασκευές (Sònego et al., 2015). Επιπλέον πρόσφατη έρευνα έχει επικεντρωθεί στη χρήση της PVB ως υλικό μήτρας για σύνθετα υλικά με άλλα υλικά, όπως το οξείδιο του γραφενίου. Αυτά τα σύνθετα υλικά έχουν δείξει ότι υπόσχονται βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων φραγμού της PVB, καθιστώντας τα δυνητικά χρήσιμα για εφαρμογές συσκευασίας. Για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί ότι τα σύνθετα PVB/GO (Εικόνα 17) παρουσιάζουν βελτιωμένη αντοχή σε εφελκυσμό, μέτρο ελαστικότητας και ιδιότητες φραγμού αερίων σε σύγκριση με τη καθαρή PVB (Kumar, P. 2016). Η συνεχιζόμενη έρευνα στην PVB και τα σύνθετα υλικά του είναι πιθανό να αποφέρει περαιτέρω βελτιώσεις στις ιδιότητες και τις πιθανές εφαρμογές του. (Kumar, P. 2016)

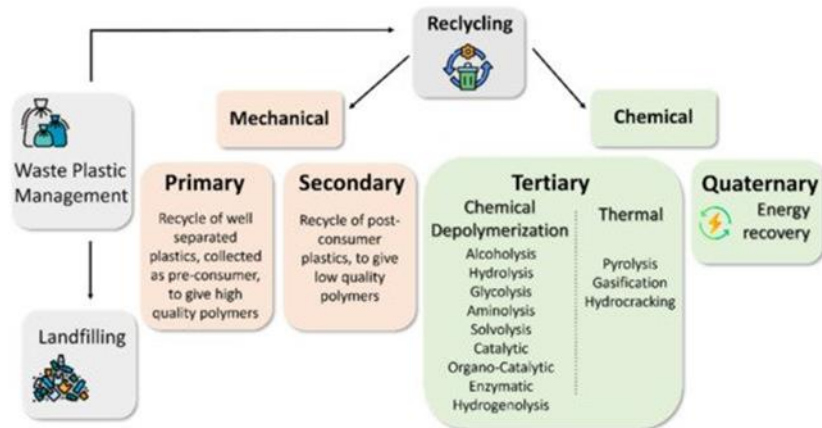


Εικόνα 17: Χρήση της PVB σε σύνθετα υλικά

Τέλος, η εκτεταμένη χρήση της PVB κυρίως στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας έχει οδηγήσει στην ανάγκη αναξιοποίησης των ήδη αποβληθέντων υαλοπινάκων ή πλαστικοποιημένων γυαλιών ασφαλείας. Με αυτό τον τρόπο έχουν αναπτυχθεί τεχνικές για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό της PVB από το γυαλί με σκοπό την ανακύκλωσή της σε νέα προϊόντα για την ίδια (closed-loop recycling) ή διαφορετική (open-loop recycling) εφαρμογή. (Turpy et al., 2014; Šooš et al., 2021).

Κεφάλαιο 2: Τεχνολογίες ανακύκλωσης πλαστικών υλικών

Η ανακύκλωση πλαστικών είναι απαραίτητη για τον περιορισμό της ρύπανσης από πλαστικά απόβλητα και την προώθηση ενός βιώσιμου περιβάλλοντος. Τα τελευταία χρόνια, έχουν εμφανιστεί διάφορες τεχνολογίες ανακύκλωσης για τη διαχείριση των πλαστικών αποβλήτων. Οι διαθέσιμες μέθοδοι ανακύκλωσης πλαστικών χωρίζονται σε πρωτογενείς, δευτερογενείς και τριτογενείς διεργασίες.



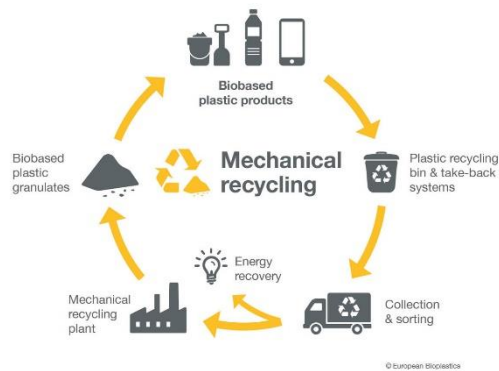
Εικόνα 18: Ανακύκλωση Πλαστικών Υλικών

Οι πρωτογενείς διεργασίες ανακύκλωσης πλαστικών αφορούν την ανάκτηση και ανακύκλωση πολυμερών πριν από την κατανάλωση ή την επαναχρησιμοποίηση καθαρών πολυμερών για το ίδιο πεδίο. Οι δευτερογενείς διεργασίες αναφέρονται στην ανακύκλωση πολυμερικών αποβλήτων μετά τη χρήση τους, με τον διαχωρισμό, πλύση, κοπή ή/και κονιοποίηση, τήξη και επαναμορφοποίησή τους για τη δημιουργία προϊόντων με πιο συνηθισμένα μειωμένες φυσικομηχανικές ιδιότητες. Οι τριτογενείς διεργασίες αποτελούν τη χημική ανακύκλωση πολυμερών που δεν μπορούν να υποστούν μηχανική ανακύκλωση, ενώ οι τεταρτογενείς διεργασίες χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση ενέργειας. Η αποστολή πλαστικών σε χώρους υγειονομικής ταφής (χωρίς ανακύκλωση) οδηγεί στην απώλεια της αξίας τους και τη μετατροπή τους σε απόβλητα.

Η μηχανική ανακύκλωση είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη και καθιερωμένη μέθοδος για την ανακύκλωση πλαστικών αποβλήτων. Περιλαμβάνει τη συλλογή, τη διαλογή, τον καθαρισμό και την επανεπεξεργασία των πλαστικών αποβλήτων σε νέα πλαστικά προϊόντα. Η διαδικασία τυπικά περιλαμβάνει στάδια όπως τεμαχισμός, τήξη και εξώθηση για τη μετατροπή των πλαστικών αποβλήτων σε ανακυκλωμένα πλαστικά σφαιρίδια ή νιφάδες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές. Η μηχανική ανακύκλωση είναι κατάλληλη για πλαστικά που μπορούν εύκολα να διαχωριστούν και να υποστούν επεξεργασία και συμβάλλει στη μείωση της κατανάλωσης πρωτογενών πόρων (Hopewell et al., 2009). Ωστόσο, πρέπει να

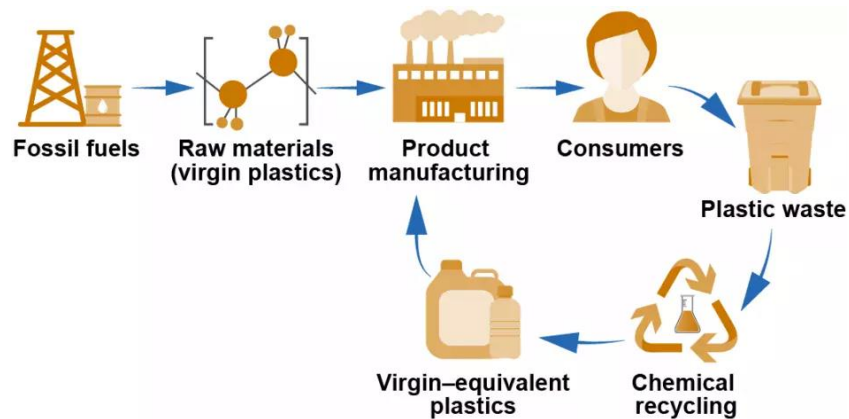
αντιμετωπιστούν προκλήσεις όπως η μόλυνση, η υποβάθμιση των υλικών και οι περιορισμοί στην ποιότητα και την απόδοση των ανακυκλωμένων πλαστικών, ώστε να ενισχυθεί η αποδοτικότητα και η αποτελεσματικότητα της μηχανικής ανακύκλωσης.

Η χημική ανακύκλωση προσελκύει αυξανόμενο ενδιαφέρον ως συμπληρωματική προσέγγιση της μηχανικής ανακύκλωσης. Περιλαμβάνει τη μετατροπή των πλαστικών αποβλήτων σε πρώτη ύλη ή μονομερή μέσω διαφόρων χημικών διεργασιών. Η πυρόλυση είναι μία από τις συνήθως χρησιμοποιούμενες μεθόδους στη χημική ανακύκλωση, η οποία χρησιμοποιεί υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου για τη διάσπαση των πλαστικών αποβλήτων σε υγρά ή αέρια προϊόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή νέων πλαστικών



Εικόνα 19: Βήματα μηχανικής Ανακύκλωσης

(Hopewell et al., 2009). Άλλες τεχνικές, όπως ο αποπολυμερισμός, αποσκοπούν στη διάσπαση των πολυμερικών αλυσίδων των πλαστικών σε μονομερή για επαναχρησιμοποίηση. Η χημική ανακύκλωση προσφέρει ευκαιρίες για την ανακύκλωση πολύπλοκων ή μολυσμένων ρευμάτων πλαστικών αποβλήτων που είναι δύσκολο να επεξεργαστούν μηχανικά. Οι καταλύτες και η βελτιστοποίηση των διεργασιών διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην πρόοδο των μεθόδων χημικής ανακύκλωσης (Huang et al., 2022).



Source: GAO illustration based on review of literature. | GAO-21-105317

Εικόνα 20: Διαδικασία Χημικής ανακύκλωσης

Η συμπύρωση (co-pyrolysis) είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία που μπορεί να μετατρέψει τα πλαστικά απόβλητα σε βιοκαύσιμα. Οι Engamba Ezzo et al, (2022) μελέτησαν τα αποτελέσματα της συμπύρωσης βιομάζας και πλαστικών αποβλήτων και διαπίστωσαν ότι οι συνθήκες λειτουργίας και ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης επηρεάζουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Σημείωσαν ότι η χαμηλή αναλογία πλαστικού προς βιομάζα και η υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης βελτίωσαν την απόδοση βιοκαυσίμου. Επιπλέον, σημειώνεται ότι τα πρόσθετα, όπως οι καταλύτες, μπορούν να ενισχύσουν την αποδοτικότητα της διεργασίας. Ωστόσο, οι συγγραφείς σημείωσαν ότι απαιτούνται περισσότερες μελέτες για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας για τη συμπύρωση.

Μια άλλη τεχνολογία για την ανακύκλωση πλαστικών αποβλήτων είναι η χρήση τους ως δομικών υλικών. Οι Lamba et al., (2022) εξέτασαν διάφορες μελέτες σχετικά με την ανακύκλωση πλαστικών αποβλήτων ως δομικό υλικό και τόνισαν τις δυνατότητές της για τη βιώσιμη ανάπτυξη. Ανέφεραν ότι η χρήση πλαστικών αποβλήτων ως δομικό υλικό μπορεί να μειώσει το αποτύπωμα άνθρακα και να μειώσει τη ζήτηση φυσικών πόρων. Επιπλέον, σημειώνεται ότι η χρήση πλαστικών αποβλήτων ως δομικό υλικό έχει επιτύχει σε διάφορες εφαρμογές, όπως δρόμους, κατοικίες και έπιπλα. Ωστόσο, σημείωσαν ότι απαιτείται περισσότερη έρευνα για την ανάπτυξη τυποποιημένων κατευθυντήριων γραμμών για τη χρήση πλαστικών αποβλήτων ως δομικού υλικού.

Οι τεχνολογίες ανακύκλωσης πλαστικών έχουν σημειώσει σημαντική πρόοδο τα τελευταία χρόνια, με γνώμονα την ανάγκη αντιμετώπισης του αυξανόμενου προβλήματος των πλαστικών απορριμμάτων και τη μετάβαση προς μια πιο βιώσιμη και κυκλική οικονομία. Οι τεχνολογίες αυτές περιλαμβάνουν μια σειρά διαδικασιών που αποσκοπούν στη μετατροπή των πλαστικών αποβλήτων σε νέες πρώτες ύλες ή προϊόντα.

Οι προηγμένες τεχνολογίες διαλογής και διαχωρισμού έχουν συμβάλει σημαντικά στη βελτίωση της αποτελεσματικότητας των διαδικασιών ανακύκλωσης πλαστικών. Οι τεχνολογίες αυτές επιτρέπουν τον εντοπισμό και το διαχωρισμό διαφορετικών τύπων πλαστικών με βάση τη χημική τους σύνθεση ή τις φυσικές τους ιδιότητες. Η φασματοσκοπία στο εγγύς υπέρυθρο (NIR), η εκπομπή ακτίνων Χ και τα οπτικά συστήματα διαλογής είναι μερικές από τις προηγμένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την αποτελεσματική διαλογή του ρεύματος πλαστικών αποβλήτων (Beghetto et al., 2021). Με την αποτελεσματική διαλογή των πλαστικών αποβλήτων, οι εγκαταστάσεις ανακύκλωσης μπορούν να βελτιστοποιήσουν τις διαδικασίες τους και να διασφαλίσουν ότι τα σωστά υλικά αποστέλλονται στις κατάλληλες μεθόδους ανακύκλωσης. Η ανάπτυξη προηγμένων τεχνολογιών διαλογής και διαχωρισμού ενισχύει την ποιότητα και την αξία των ανακυκλωμένων πλαστικών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η επιτυχία των τεχνολογιών ανακύκλωσης πλαστικών απορριμμάτων βασίζεται στη συνεργασία μεταξύ διαφόρων ενδιαφερόμενων φορέων, συμπεριλαμβανομένων των κατασκευαστών, των καταναλωτών, των συστημάτων διαχείρισης αποβλήτων και των φορέων χάραξης πολιτικής. Η ευαισθητοποίηση και η εκπαίδευση του κοινού σχετικά με τις πρακτικές ανακύκλωσης και την ορθή διάθεση των πλαστικών αποβλήτων είναι απαραίτητες για την αύξηση των ποσοστών ανακύκλωσης. Οι επενδύσεις σε υποδομές ανακύκλωσης, όπως συστήματα συλλογής, εγκαταστάσεις διαλογής και εργοστάσια ανακύκλωσης, είναι ζωτικής σημασίας για την αποτελεσματική και αποδοτική διαχείριση των πλαστικών αποβλήτων. Επιπλέον, τα υποστηρικτικά πλαίσια πολιτικής και οι κανονισμοί μπορούν να παρέχουν κίνητρα για τη βιομηχανία ανακύκλωσης και να ενθαρρύνουν την ανάπτυξη και την υιοθέτηση καινοτόμων τεχνολογιών ανακύκλωσης.

2.1. Πρωτογενής Ανακύκλωση

Η πρωτογενής ανακύκλωση είναι μία από τις πιο συνηθισμένες τεχνικές ανακύκλωσης πλαστικών υλικών για πλαστικά προϊόντα του ίδιου τύπου, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν ξανά. Αναφέρεται στην ανακύκλωση του σκάρτου υλικού (scrap) που δημιουργείται μέσα στο εργοστάσιο παραγωγής των πλαστικών. Είναι απλή γενικά τεχνική, χαμηλού κόστους, εντούτοις όμως έχει να κάνει μόνο με την ανακύκλωση καθαρών πλαστικών απορριμμάτων και όχι μιγμάτων τους. Η πρωτογενής ανακύκλωση, γνωστή και ως ανακύκλωση κλειστού κυκλώματος, είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία ανακύκλωσης, επειδή επιτρέπει την ανακύκλωση του ίδιου πλαστικού πολλές φορές. Η διαδικασία της πρωτογενούς ανακύκλωσης είναι απλή, με τα πλαστικά απόβλητα να ταξινομούνται πρώτα ανά τύπο και στη συνέχεια να καθαρίζονται για την απομάκρυνση τυχόν ακαθαρσιών. Στη συνέχεια, το καθαρισμένο πλαστικό τήκεται και μετατρέπεται σε πλαστικά

σφαιρίδια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή νέων προϊόντων (Vollmer et al., 2020). Χαρακτηριστικό παράδειγμα πρωτογενούς ανακύκλωσης για το PVB είναι το προϊόν με όνομα Butacite® G της Kuraray, το οποίο προέρχεται από 100% ανακυκλωμένο PVB (προερχόμενο από scrap) και χρησιμοποιείται και αυτό σε σύνθετα πολυστρωματικού γυαλιού-PVB (laminates).

Υπάρχουν πολλά οφέλη από τη χρήση της πρωτογενούς ανακύκλωσης. Πρώτον, μειώνει την ποσότητα των πλαστικών αποβλήτων που αποστέλλονται σε χώρους υγειονομικής ταφής ή στους ωκεανούς, τα οποία μπορεί να έχουν καταστροφικές συνέπειες για το περιβάλλον. Με την επαναχρησιμοποίηση των πλαστικών υλικών, η πρωτογενής ανακύκλωση συμβάλλει στη διατήρηση των φυσικών πόρων, μειώνει την ανάγκη για παραγωγή πρωτογενών πλαστικών και μειώνει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Δεύτερον, η πρωτογενής ανακύκλωση είναι οικονομικά αποδοτική, καθώς μειώνει την ανάγκη για ακριβές πρώτες ύλες και ενεργοβόρες διαδικασίες παραγωγής. Τέλος, η πρωτογενής ανακύκλωση δημιουργεί ένα σύστημα κλειστού κύκλου που προωθεί βιώσιμες πρακτικές και συμβάλλει στη μείωση των επιπτώσεων των πλαστικών αποβλήτων στο περιβάλλον (Grigore, 2017).

Ένας από τους πιο συνηθισμένους τύπους πλαστικών υλικών που ανακυκλώνονται μέσω της πρωτογενούς ανακύκλωσης είναι το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET). Το PET χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία ποτών για τη συσκευασία και η πρωτογενής ανακύκλωση είναι μια δημοφιλής μέθοδος για την ανακύκλωση φιαλών PET σε νέες φιάλες. Η διαδικασία της ανακύκλωσης από μπουκάλι σε μπουκάλι PET περιλαμβάνει τη διαλογή των σκάρτων κομματιών, ακολουθούμενη από τεμαχισμό και τήξη του πλαστικού. Το λιωμένο πλαστικό στη συνέχεια εξωθείται σε σφαιρίδια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία νέων φιαλών (Benyathiar et al., 2022).

Ένα άλλο παράδειγμα πρωτογενούς ανακυκλώσεως πλαστικών υλικών προσφέρει η περίπτωση της πολυβινυλοβουτυράλης (PVB). Η PVB είναι ένα πλαστικό υλικό που χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο στρώμα σε πολυστρωματικό γυαλί και είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στις κρούσεις και την υπεριώδη ακτινοβολία. Η πρωταρχική διαδικασία ανακύκλωσης του PVB περιλαμβάνει τον τεμαχισμό και την τήξη του πλαστικού, ακολουθούμενη από εξώθηση σε σφαιρίδια. Αυτά τα σφαιρίδια μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία νέων ενδιάμεσων στρωμάτων PVB για προϊόντα πολυστρωματικού γυαλιού (Martín et al., 2020). Η πρωτογενής ανακύκλωση της PVB όχι μόνο μειώνει την ποσότητα των πλαστικών αποβλήτων που αποστέλλονται στις χωματερές, αλλά προωθεί επίσης βιώσιμες πρακτικές στη βιομηχανία γυαλιού.

Συμπερασματικά, η πρωτογενής ανακύκλωση είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την ανακύκλωση των πλαστικών αποβλήτων και τη μείωση της ποσότητας τους που αποστέλλονται σε χώρους υγειονομικής ταφής ή στους ωκεανούς. Η μέθοδος αυτή προωθεί βιώσιμες πρακτικές, μειώνει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και εξοικονομεί φυσικούς πόρους. Η διαδικασία της πρωτογενούς ανακύκλωσης περιλαμβάνει τη διαλογή, τον καθαρισμό και την τήξη των πλαστικών αποβλήτων, ακολουθούμενη από την εξώθηση σε σφαιρίδια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία νέων πλαστικών προϊόντων.

2.2. Δευτερογενής ή Μηχανική Ανακύκλωση

Η δευτερογενής ανακύκλωση αναφέρεται στη διαδικασία μετατροπής πλαστικών αποβλήτων σε νέα προϊόντα με ίδια ή χαμηλότερη ποιότητα από το αρχικό υλικό. Η διαδικασία αυτή είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική ανακύκλωσης και συνήθως περιλαμβάνει τη μηχανική και χημική επεξεργασία των πλαστικών αποβλήτων για την προετοιμασία τους για επαναχρησιμοποίηση. Η διαδικασία ανακύκλωσης μπορεί να είναι δύσκολη, επειδή τα πλαστικά προϊόντα αποτελούνται από διαφορετικούς τύπους πολυμερών που απαιτούν διαφορετικές μεθόδους επεξεργασίας. Επιπλέον, συχνά υπάρχουν προσμίξεις, όπως χρωστικές ουσίες, πρόσθετα και πληρωτικά, οι οποίες πρέπει να απομακρυνθούν πριν το πλαστικό ανακυκλωθεί. Η δευτερογενής ανακύκλωση είναι ένα σημαντικό εργαλείο για τη μείωση των πλαστικών αποβλήτων και τη διατήρηση των φυσικών πόρων. (Vollmer et al., 2020)

Η μηχανική ανακύκλωση είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη δευτερογενή ανακύκλωση πλαστικών υλικών. Περιλαμβάνει τη συλλογή, τη διαλογή, τον καθαρισμό και τον τεμαχισμό των πλαστικών αποβλήτων για τη μετατροπή τους σε μικρές νιφάδες ή κόκκους που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή νέων προϊόντων. Η διαδικασία τυπικά περιλαμβάνει διάφορα στάδια, συμπεριλαμβανομένης της προεπεξεργασίας, της άλεσης και του πλυσίματος, ακολουθούμενη από την τήξη και τη μετατροπή του πλαστικού. Το ανακυκλωμένο υλικό που προκύπτει μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή προϊόντων όπως τσάντες, παιχνίδια και οικοδομικά υλικά. Η μηχανική ανακύκλωση είναι μια οικονομικά και ενεργειακά αποδοτική μέθοδος για τη διαχείριση πλαστικών αποβλήτων, αλλά δεν είναι κατάλληλη για όλους τους τύπους πλαστικών (εφαρμόζεται μόνο σε θερμοπλαστικά πολυμερή και όχι θερμοσκληρυνόμενα). (Grigore, 2017)

Η πολυβινυλοβουτυράλη είναι ένα κοινό υλικό που χρησιμοποιείται σε πολυστρωματικό γυαλί, όπου χρησιμεύει ως ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ δύο στρώσεων γυαλιού. Ωστόσο, η διαδικασία παραγωγής νέας PVB μπορεί να είναι ενεργοβόρα και περιβαλλοντικά επιβλαβής. Τα τελευταία χρόνια, οι ερευνητές διερεύνησαν τις δυνατότητες ανακύκλωσης του PVB ως βιώσιμης

εναλλακτικής λύσης στην παραγωγή νέου υλικού. Αρκετές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη προηγμένων υλικών με βάση την ανακυκλωμένη PVB, τα οποία θα μπορούσαν να έχουν εφαρμογές σε διάφορους τομείς. Για παράδειγμα, οι Kharcikova et al., (2018) διερεύνησαν τη χρήση ανακυκλωμένης PVB στην παραγωγή μονωτικών υλικών υψηλής απόδοσης, ενώ οι Sònego et al., (2015) ανέπτυξαν ένα εύκαμπτο θερμοπλαστικό σύνθετο υλικό χρησιμοποιώντας απόβλητα άκαμπτου αφρού πολυουρεθάνης και ανακυκλωμένο PVB.

Εκτός από την ανάπτυξη προηγμένων υλικών, οι ερευνητές έχουν επίσης διερευνήσει τρόπους βελτίωσης των ιδιοτήτων της ανακυκλωμένης PVB. Οι Gashnikova et al. (2001) μελέτησαν τη χρήση διαφόρων πρόσθετων για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της ανακυκλωμένης PVB, ενώ οι Dhaliwal και Hay (2002) χρησιμοποίησαν θερμική ανάλυση για να χαρακτηρίσουν τις ιδιότητες της ανακυκλωμένης PVB. Οι Měřínská et al., (2009) εξέτασαν την υποβάθμιση της πλαστικοποιημένης PVB κατά την επανεπεξεργασία με 'ζύμωση' (kneading), τονίζοντας τη σημασία της βελτιστοποίησης των συνθηκών επεξεργασίας για την ελαχιστοποίηση της υποβάθμισης.

Παρά την πρόοδο που έχει σημειωθεί στην ανακύκλωση και τη χρήση της PVB, οι προκλήσεις παραμένουν. Για παράδειγμα, οι ιδιότητες του ανακυκλωμένου πολυμερούς PVB μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με την πηγή και τις συνθήκες επεξεργασίας, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα και τις επιδόσεις του τελικού προϊόντος. Οι Martín et al., (2020) εξέτασαν την τρέχουσα κατάσταση των πολυμερικών υλικών ενδιάμεσης στρώσης για πολυστρωματικό γυαλί, τονίζοντας την ανάγκη για περαιτέρω έρευνα για τη βελτιστοποίηση της χρήσης ανακυκλωμένου PVB σε αυτή την εφαρμογή. Επιπλέον, υπάρχει ανάγκη να αναπτυχθούν οικονομικά αποδοτικές και κλιμακούμενες μέθοδοι ανακύκλωσης για την κάλυψη της αυξανόμενης ζήτησης για βιώσιμα υλικά.

Συμπερασματικά, η δευτερογενής ανακύκλωση πλαστικών υλικών όπως της πολυβινυλοβουτυράλης αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη ευκαιρία για τη μείωση των αποβλήτων και την προώθηση της βιώσιμης παραγωγής. Οι ερευνητές έχουν σημειώσει σημαντική πρόοδο στην ανάπτυξη προηγμένων υλικών και μεθόδων ανακύκλωσης με βάση το ανακυκλωμένο PVB, τα οποία θα μπορούσαν να έχουν εφαρμογές σε διάφορους τομείς. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τη βελτιστοποίηση της χρήσης του ανακυκλωμένου PVB και την αντιμετώπιση των προκλήσεων που σχετίζονται με την επεξεργασία, την χρήση και την υποβάθμιση που έχει υποστεί μέσω της επανεπεξεργασίας. Με συνεχείς προσπάθειες, είναι δυνατόν να αξιοποιηθεί πλήρως το δυναμικό της δευτερογενούς ανακύκλωσης ως βιώσιμη λύση για τα θερμοπλαστικά πολυμερή.

2.3. Τριτογενής (χημική ανακύκλωση) Ανακύκλωση

Η τριτογενής ανακύκλωση, γνωστή και ως χημική ανακύκλωση ή προηγμένη ανακύκλωση, αναφέρεται στη διαδικασία μετατροπής πλαστικών αποβλήτων σε χημικά δομικά στοιχεία ή καύσιμα μέσω προηγμένων χημικών διεργασιών. Σε αντίθεση με την πρωτογενή και τη δευτερογενή ανακύκλωση, οι οποίες επικεντρώνονται στην επανεπεξεργασία των πλαστικών σε παρόμοια προϊόντα ή πρώτες ύλες, η τριτογενής ανακύκλωση αποσκοπεί στη διάσπαση των πλαστικών σε μοριακό επίπεδο για την απόκτηση πολύτιμων συστατικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διάφορους σκοπούς. Περιλαμβάνει τη διάσπαση των πλαστικών αποβλήτων στα μονομερή που τα αποτελούν ή σε άλλα χημικά δομικά στοιχεία, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νέων πλαστικών. Η χημική ανακύκλωση χρησιμοποιείται συχνά για πλαστικά που είναι δύσκολο να ανακυκλωθούν με μηχανικές μεθόδους, όπως τα πολυστρωματικά πλαστικά και τα πλαστικά που έχουν μολυνθεί με τρόφιμα ή άλλες ουσίες. Αυτή η μέθοδος ανακύκλωσης μπορεί να συμβάλει στη μείωση των αποβλήτων, αλλά απαιτεί σημαντική ποσότητα ενέργειας και πόρων. (Lee & Liew, 2021)

Η τριτογενής ανακύκλωση περιλαμβάνει προηγμένες χημικές διεργασίες για τη μετατροπή των πλαστικών αποβλήτων σε χρήσιμα υλικά. Μια συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική στην τριτογενή ανακύκλωση είναι η πυρόλυση, η οποία χρησιμοποιεί υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου για τη διάσπαση των πλαστικών αποβλήτων σε υγρά ή αέρια προϊόντα. Η διαδικασία της πυρόλυσης περιλαμβάνει τη θέρμανση των πλαστικών αποβλήτων σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 και 900 βαθμών Κελσίου, προκαλώντας τη διάσπασή τους σε μικρότερα μόρια (Huang et al., 2022). Αυτά τα μικρότερα μόρια μπορούν στη συνέχεια να επεξεργαστούν περαιτέρω για την παραγωγή χημικών δομικών στοιχείων, όπως μονομερή ή άλλες πολύτιμες ενώσεις.

Μια άλλη τεχνική που χρησιμοποιείται στην τριτογενή ανακύκλωση είναι ο αποπολυμερισμός, ο οποίος επικεντρώνεται στη διάσπαση των πολυμερικών αλυσίδων των πλαστικών στις μονομερείς τους μονάδες. Η διαδικασία αυτή μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους, συμπεριλαμβανομένων θερμικών, χημικών ή ενζυμικών διεργασιών. Ο αποπολυμερισμός επιτρέπει την ανάκτηση των αρχικών μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν στην παραγωγή του πλαστικού, επιτρέποντας την επαναχρησιμοποίησή τους στην κατασκευή νέων πλαστικών (Huang et al., 2022).

Η τριτογενής ανακύκλωση προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα. Πρώτον, παρέχει μια λύση για την ανακύκλωση πολύπλοκων ρευμάτων πλαστικών αποβλήτων που είναι δύσκολο να επεξεργαστούν με τις παραδοσιακές μεθόδους μηχανικής ανακύκλωσης. Μπορεί να χειριστεί μικτά πλαστικά απόβλητα, πολυστρωματικές συσκευασίες και μολυσμένα πλαστικά που μπορεί

να μην είναι κατάλληλα για άλλες διαδικασίες ανακύκλωσης (Naderi Kalali et al., 2023). Προσφέρει ένα μονοπάτι για την ανακύκλωση πλαστικών που προηγουμένως θεωρούνταν μη ανακυκλώσιμα.

Επιπλέον, η τριτογενής ανακύκλωση έχει τη δυνατότητα να παράγει ανακυκλωμένα υλικά υψηλής ποιότητας. Με τη διάσπαση των πλαστικών σε μοριακό επίπεδο, μπορεί να εξαλείψει τις προσμίξεις και τους ρύπους που υπάρχουν στα απόβλητα, με αποτέλεσμα να προκύπτουν καθαρισμένα και υψηλής αξίας χημικά δομικά στοιχεία. Αυτά τα δομικά στοιχεία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη σε διάφορες βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής νέων πλαστικών, συνθετικών ινών, επικαλύψεων και συγκολλητικών (Huang et al., 2022).

Η τριτογενής ανακύκλωση συμβάλλει επίσης στην κυκλική οικονομία και στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με τα πλαστικά απόβλητα. Με την ανάκτηση πολύτιμων χημικών συστατικών από τα πλαστικά απόβλητα, μειώνει τη ζήτηση για παρθένους πόρους και την ενέργεια που απαιτείται για την εξόρυξη και την επεξεργασία τους. Συμβάλλει επίσης στην εκτροπή των πλαστικών αποβλήτων από τους χώρους υγειονομικής ταφής και την αποτέφρωση, ελαχιστοποιώντας έτσι τη σχετική περιβαλλοντική ρύπανση και τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (Beghetto et al., 2021).

Ωστόσο, η τριτογενής ανακύκλωση εξακολουθεί να αντιμετωπίζει αρκετές προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν. Μία από τις κύριες προκλήσεις είναι η κλιμάκωση και η εμπορική βιωσιμότητα των τεχνολογιών. Πολλές από τις προηγμένες διεργασίες χημικής ανακύκλωσης βρίσκονται ακόμη σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης και δεν εφαρμόζονται ακόμη σε μεγάλη κλίμακα. Απαιτούνται περαιτέρω έρευνα και επενδύσεις για τη βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας και της σχέσης κόστους-αποτελεσματικότητας αυτών των διεργασιών (Naderi Kalali et al., 2023).

Μια άλλη πρόκληση είναι η ποιότητα και η συνοχή των ανακυκλωμένων προϊόντων. Όπως και με άλλες διαδικασίες ανακύκλωσης, η διασφάλιση της καθαρότητας και της απόδοσης των ανακυκλωμένων υλικών είναι ζωτικής σημασίας για την επιτυχή εφαρμογή τους. Οι προσμίξεις, οι ακαθαρσίες και οι διακυμάνσεις στην πρώτη ύλη μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα και τις ιδιότητες των ανακυκλωμένων προϊόντων. Ως εκ τούτου, αυστηρά μέτρα ποιοτικού ελέγχου και τυποποιημένες διαδικασίες είναι απαραίτητα για την παραγωγή ανακυκλωμένων υλικών υψηλής ποιότητας (Beghetto et al., 2021).

2.4. Καύση - Ανάκτηση ενέργειας

Η ανάκτηση ενέργειας, γνωστή και ως μετατροπή αποβλήτων σε ενέργεια, είναι μια μέθοδος ανακύκλωσης πλαστικών υλικών που περιλαμβάνει τη μετατροπή τους σε θερμότητα, ηλεκτρική ενέργεια ή καύσιμα μέσω καύσης ή άλλων θερμικών διεργασιών. Αντί της άμεσης επαναχρησιμοποίησης των πλαστικών αποβλήτων, η ανάκτηση ενέργειας επικεντρώνεται στην αξιοποίηση του ενεργειακού περιεχομένου των αποβλήτων για την παραγωγή χρήσιμων μορφών ενέργειας.

Η διαδικασία ανάκτησης ενέργειας ξεκινά με τη συλλογή και τη διαλογή των πλαστικών αποβλήτων. Στη συνέχεια, τα συλλεγμένα απόβλητα υποβάλλονται σε επεξεργασία για την απομάκρυνση τυχόν άκαυστων υλικών, όπως μέταλλα και άκαυστα πλαστικά. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται ότι μόνο το καύσιμο τμήμα των αποβλήτων, το οποίο περιέχει το ενεργειακό περιεχόμενο, χρησιμοποιείται για την ανάκτηση ενέργειας. Τα διαλεγμένα πλαστικά απόβλητα στη συνέχεια συνήθως τεμαχίζονται ή κονιορτοποιούνται για να αυξηθεί η επιφάνειά τους και να διευκολυνθεί η αποτελεσματική καύση (Hopewell et al., 2009).

Μια συνήθης μέθοδος ανάκτησης ενέργειας είναι η αποτέφρωση με μαζική καύση. Σε αυτή τη διαδικασία, τα τεμαχισμένα πλαστικά απόβλητα καίγονται σε ελεγχόμενο περιβάλλον, παράγοντας θερμική ενέργεια. Η παραγόμενη θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ατμού, ο οποίος με τη σειρά του κινεί τουρμπίνες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτόπου ή να διοχετευθεί στο δίκτυο για δημόσια χρήση. Επιπλέον, η θερμότητα που παράγεται κατά τη διαδικασία αποτέφρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τηλεθέρμανση, όπου χρησιμοποιείται για τη θέρμανση κτιρίων και την παροχή ζεστού νερού (Beghetto et al., 2021).

Μια άλλη τεχνική ανάκτησης ενέργειας είναι η αεριοποίηση. Η αεριοποίηση περιλαμβάνει τη θέρμανση των πλαστικών αποβλήτων σε περιβάλλον με έλλειψη οξυγόνου, παράγοντας ένα συνθετικό αέριο ή syngas. Το syngas μπορεί να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία για την απομάκρυνση ακαθαρσιών και μολυσματικών ουσιών και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για την παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας. Η αεριοποίηση προσφέρει μεγαλύτερη ευελιξία σε σύγκριση με την αποτέφρωση, καθώς μπορεί να παράγει αέριο σύνθεσης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών ουσιών και καυσίμων (Hopewell et al., 2009).

Παράλληλα, η ανάκτηση ενέργειας από πλαστικά απόβλητα έχει πολλά πλεονεκτήματα. Πρώτον, μειώνει την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας.

Αξιοποιώντας το ενεργειακό περιεχόμενο των πλαστικών αποβλήτων, αντισταθμίζει την ανάγκη για παραδοσιακές πηγές ενέργειας, συμβάλλοντας στη διαφοροποίηση του ενεργειακού μείγματος και μειώνοντας τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Παρέχει μια ανανεώσιμη και βιώσιμη πηγή ενέργειας, συμβάλλοντας στον μετριασμό της κλιματικής αλλαγής και στην προώθηση μιας κυκλικής οικονομίας (Beghetto et al., 2021).

Επιπλέον, η ανάκτηση ενέργειας μπορεί να συμβάλει στην αντιμετώπιση του προβλήματος των πλαστικών αποβλήτων που είναι δύσκολο να ανακυκλωθούν με άλλες μεθόδους. Ορισμένοι τύποι πλαστικών αποβλήτων, όπως τα μικτά πλαστικά ή τα πλαστικά υλικά χαμηλής αξίας, ενδέχεται να μην είναι οικονομικά βιώσιμα για μηχανική ανακύκλωση ή διαδικασίες τριτογενούς ανακύκλωσης. Η ανάκτηση ενέργειας προσφέρει μια εναλλακτική επιλογή για τη διαχείριση αυτών των τύπων πλαστικών αποβλήτων, διασφαλίζοντας ότι χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χρήσιμης ενέργειας αντί να οδηγούνται σε υγειονομική ταφή ή αποτέφρωση χωρίς ανάκτηση ενέργειας (Naderi Kalali et al., 2023).

Ωστόσο, η ανάκτηση ενέργειας δεν είναι χωρίς προκλήσεις και προβληματισμούς. Μια βασική ανησυχία είναι η πιθανή απελευθέρωση ατμοσφαιρικών ρύπων και εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά τη διάρκεια των διαδικασιών καύσης ή αεριοποίησης. Ενώ οι σύγχρονες εγκαταστάσεις ανάκτησης ενέργειας είναι εξοπλισμένες με προηγμένες τεχνολογίες ελέγχου των εκπομπών, η κατάλληλη παρακολούθηση και η συμμόρφωση με τα ρυθμιστικά πρότυπα είναι απαραίτητες για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Είναι ζωτικής σημασίας να διασφαλιστεί ότι οι εκπομπές από τις διεργασίες ανάκτησης ενέργειας βρίσκονται εντός αποδεκτών ορίων και δεν αποτελούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον (Hopewell et al., 2009).

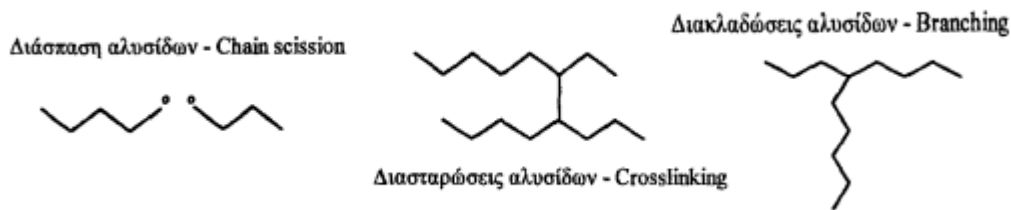
Επιπλέον, η ανάκτηση ενέργειας δεν πρέπει να υπονομεύει τις προσπάθειες για τη μείωση της κατανάλωσης πλαστικών, την προώθηση της ανακύκλωσης και την εφαρμογή βιώσιμων πρακτικών διαχείρισης αποβλήτων. Ενώ η ανάκτηση ενέργειας παρέχει μια εναλλακτική λύση στην υγειονομική ταφή, θα πρέπει να θεωρείται συμπληρωματική μέθοδος και όχι πρωταρχική λύση. Προτεραιότητα θα πρέπει να δοθεί στη μείωση των πηγών προέλευσης, στην ανακύκλωση και στη χρήση των πλαστικών με πιο βιώσιμους και κυκλικούς τρόπους. Η ανάκτηση ενέργειας θα πρέπει να θεωρείται ως η έσχατη λύση για τα πλαστικά απόβλητα που δεν μπορούν να ανακυκλωθούν αποτελεσματικά με άλλα μέσα (Beghetto et al., 2021).

Κεφάλαιο 3: Εξέταση της διαδικασίας ανακύκλωσης PVB - Μελέτη Υποβάθμισης

Τα πλαστικά απόβλητα αποτελούν ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, με την ανακύκλωση των πολυμερών υλικών να κερδίζει όλο και μεγαλύτερη προσοχή ως βιώσιμη λύση. Η πολυβινυλοβουτυράλη (PVB), ένα υλικό που χρησιμοποιείται συνήθως ως ενδιάμεσο στρώμα σε υαλοπίνακες, αποτελεί πρόκληση για την ανακύκλωση λόγω της πολύπλοκης δομής της και της πιθανής αποδόμησής της κατά την επεξεργασία. Η κατανόηση των μηχανισμών αποικοδόμησης και η βελτιστοποίηση της διαδικασίας ανακύκλωσης είναι ουσιώδους σημασίας για την επίτευξη αποτελεσματικής ανακύκλωσης της PVB και τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη συσσώρευση της σε χώρους υγειονομικής ταφής. Το παρόν κεφάλαιο επικεντρώνεται στην προσομοίωση της διαδικασίας ανακύκλωσης της PVB, με ιδιαίτερη έμφαση στη μελέτη της αποικοδόμησης, η οποία είναι παρούσα κατά τον κύκλο ζωής του προϊόντος αλλά και κατά την επανεπεξεργασία του, με σκοπό την μετέπειτα επιτυχή ανακύκλωση της.

Η ανακύκλωση της PVB είναι ζωτικής σημασίας για διάφορους λόγους. Πρώτον, η PVB χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό ενδιάμεσης στρώσης σε πολυστρωματικό γυαλί, συμβάλλοντας στη βελτίωση της ασφάλειας και της ηχομόνωσης (Martín et al., 2020). Η ανακύκλωση του ενδιάμεσου στρώματος PVB από το πολυστρωματικό γυαλί όχι μόνο μειώνει τα απόβλητα αλλά επιτρέπει επίσης την ανάκτηση πολύτιμων υλικών για περαιτέρω χρήση για την ίδια εφαρμογή για την οποία φτιάχτηκαν. Δεύτερον, η PVB περιέχει πολύτιμες ιδιότητες που μπορούν να είναι επωφελείς σε διάφορες εφαρμογές, όπως κόλλες, επιστρώσεις και σύνθετα υλικά. Με την ανακύκλωση της PVB, μπορούν να αξιοποιηθούν αυτές οι ιδιότητες και να δημιουργηθεί μια κυκλική οικονομία για το υλικό αυτό (Měřínská et al., 2009).

Η υποβάθμιση της PVB κατά τη διαδικασία ανακύκλωσης αποτελεί κρίσιμο παράγοντα παρεμπόδισης της ανακύκλωσης της. Παράγοντες όπως η θερμοκρασία, οι διατμητικές δυνάμεις και η έκθεση σε οξυγόνο μπορούν να προκαλέσουν αντιδράσεις αποικοδόμησης, οδηγώντας σε αλλαγές στη μοριακή δομή και τις ιδιότητες του πολυμερούς. Δύο είναι οι πιο γνωστοί μηχανισμοί μοριακής οξειδωτικής υποβάθμισης: η σχάση αλυσίδων (chain scission) και οι διασταυρώσεις (cross-linking) (Εικόνα 21), που απαντώνται στα πολυμερικά υλικά και μπορούν να επηρεάσουν τις μηχανικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες του ανακυκλωμένου υλικού PVB.



Εικόνα 21: Μηχανισμοί αποικοδόμησης ενός τυπικού θερμοπλαστικού πολυμερούς

Η κατανόηση αυτών των διαδικασιών αποικοδόμησης είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας ανακύκλωσης και τη διασφάλιση της παραγωγής ανακυκλωμένων υλικών υψηλής ποιότητας (Martín et al., 2020). Τα πολυμερή, ως οργανικά υλικά, υπόκεινται παρουσία οξυγόνου, σε αντιδράσεις μοριακής οξειδωτικής υποβάθμισης, από τις οποίες ένας μεγάλος αριθμός από προϊόντα οξείδωσης σχηματίζονται, όπως για παράδειγμα υπεροξειδία (peroxides), αλκοόλες, κετόνες αλδεΐδες, οξέα, υπεροξέα (peracids), υπερεστερες (peresters) ή γ-λακτόνες (γ-lactones). Οι μεταβολές αυτές, επηρεάζουν αρνητικά τις ιδιότητες και την τελική ποιότητα του υλικού. Τα περισσότερα από τα γνωστά πολυμερή περιέχουν στο μόριο τους δομικές μονάδες, οι οποίες είναι επιρρεπείς στις αντιδράσεις οξειδωτικής υποβάθμισης. Όπως αναφέρθηκε, υψηλές θερμοκρασίες, ακτινοβολία, μηχανική καταπόνηση, προσμίξεις ή υπολείμματα καταλυτών, επιταχύνουν τους μηχανισμούς οξειδωτικής υποβάθμισης. (Kartalis et al, 2000)

Η εξέταση διαδραματίζει ζωτικό ρόλο στη μελέτη της διαδικασίας ανακύκλωσης της PVB και των σχετικών μηχανισμών υποβάθμισης. Χρησιμοποιώντας τεχνικές προσομοίωσης, μπορεί να αναλυθεί η συμπεριφορά της PVB κατά τη διάρκεια θερμομηχανικής καταπόνησης ή επανεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένων σταδίων όπως η ανάμιξη, η εξώθηση (extrusion) και η θέρμανση. Αυτό επιτρέπει να διερευνηθούν διάφορες παράμετροι, όπως το προφίλ θερμοκρασίας, ο χρόνος παραμονής και οι ρυθμοί διάτμησης, για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας ανακύκλωσης και την ελαχιστοποίηση της υποβάθμισης. Η προσέγγιση της διαδικασίας ανακύκλωσης της PVB παρέχει πολύτιμες γνώσεις σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραμέτρων της διαδικασίας και των μηχανισμών υποβάθμισης, βοηθώντας στην ανάπτυξη αποτελεσματικών στρατηγικών για την ανακύκλωση της PVB (Šooš et al., 2021).

Οι στόχοι του παρόντος κεφαλαίου είναι διττός. Αφενός, στοχεύει στην προσομοίωση και την ανάλυση της συμπεριφοράς της PVB κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εσωτερικής ανάμιξης. Ο εσωτερικός αναμκτήρας είναι μια κρίσιμη λειτουργική μονάδα που ομογενοποιεί το υλικό PVB με άλλα πρόσθετα ή παρθένες ρητίνες. Με την προσομοίωση της διαδικασίας ανάμιξης, μπορεί να βελτιωθούν οι παράμετροι ανάμιξης για να επιτύχουν ένα ομοιόμορφο μείγμα υλικών, ενισχύοντας την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας ανακύκλωσης. Αφετέρου, εξετάζεται η

περίπτωση του εξωθητή μονής σπείρας, ο οποίος εφαρμόζει θερμότητα και μηχανική διάτμηση για να λιώσει τη PVB για περαιτέρω επεξεργασία ή καταπόνηση. Με την κατανόηση της επίδρασης των παραμέτρων εξώθησης στην αποικοδόμηση της PVB, μπορεί να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία εξώθησης και να βρεθούν οι κρίσιμες τιμές για την αποικοδόμηση της. Σκοπός είναι να προσδιοριστεί ο μηχανισμός αποικοδόμησης της PVB με δυο διαφορετικά όργανα (εσωτερικός αναμικτήρας, εκβολέας)

Συνεπώς, πραγματοποιείται, στο πειραματικό κομμάτι αυτής της διπλωματικής, μελέτη της επίδρασης της επενεπεξεργασίας διαφόρων δείγματα PVB (πλαστικοποιημένα και μη) μέσω του εσωτερικού αναμικτήρα και των πολλαπλών εκβολών (multiple extrusion), οι οποίες αποτελούν και χαρακτηριστικές μέθοδοι για την μελέτη της επίδρασης διαφόρων προσθέτων σύμφωνα και με τη διεθνή βιβλιογραφία (Zweifel, 2009). Τέλος, το παρόν κεφάλαιο παρουσιάζει την προσομοίωση της διαδικασίας ανακύκλωσης PVB, μελετώντας πρωταρχικά την υποβάθμιση της PVB. Με την κατανόηση των μηχανισμών αποικοδόμησης και την παρέμβαση με τη χρήση κατάλληλων προσθέτων, μπορεί να επιτευχθεί βελτίωση και παρεμπόδιση της υποβάθμισης των ανακυκλωμένων υλικών PVB, συμβάλλοντας έτσι στην ανακύκλωση του υλικού και σε μια κυκλική οικονομία για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τα πλαστικά απόβλητα.

3.1. Εσωτερικός Αναμικτήρας (Internal Mixer)

Ο εσωτερικός αναμικτήρας είναι ένα κρίσιμο όργανο στη διαδικασία ανακύκλωσης PVB, υπεύθυνο για την ανάμιξη και την ομογενοποίηση του υλικού PVB με άλλα πρόσθετα ή παρθένες ρητίνες. Η παρούσα ενότητα επικεντρώνεται στην προσομοίωση του εσωτερικού αναμικτήρα και στη σημασία του για την επίτευξη μιας αποτελεσματικής διαδικασίας ανακύκλωσης. Με την ακριβή μοντελοποίηση της διαδικασίας ανάμιξης και τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων ανάμιξης, μπορεί να διασφαλιστεί ένα ομοιόμορφο μείγμα υλικών, βελτιώνοντας τη συνολική ποιότητα του ανακυκλωμένου υλικού PVB.

Η ανάμιξη της PVB στον εσωτερικό αναμικτήρα είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση διαφόρων παραγόντων, όπως η θερμοκρασία, η ταχύτητα ανάμιξης και ο χρόνος παραμονής. Αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν τον βαθμό αποικοδόμησης της PVB και την ομοιόμορφη κατανομή των πρόσθετων σε όλο το υλικό. Μέσω της προσομοίωσης, μπορεί να αναλυθεί η συμπεριφορά της PVB κατά τη διαδικασία ανάμιξης και να κατανοηθούν οι επιδράσεις αυτών των παραμέτρων στην αποικοδόμηση και τις ιδιότητες του υλικού (Měřínská et al, 2009).

Μια πτυχή που πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά την προσομοίωση του εσωτερικού αναμικτήρα είναι η βελτιστοποίηση των προφίλ θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της ανάμιξης παίζει καθοριστικό ρόλο στην αποικοδόμηση της PVB. Η υπερβολική θερμότητα μπορεί να οδηγήσει σε διάσπαση της αλυσίδας και αντιδράσεις διασύνδεσης, επηρεάζοντας αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες του ανακυκλωμένου υλικού. Με την προσομοίωση διαφορετικών προφίλ θερμοκρασίας, μπορεί να προσδιοριστεί το βέλτιστο εύρος θερμοκρασιών που ελαχιστοποιεί την αποικοδόμηση, εξασφαλίζοντας παράλληλα την αποτελεσματική ανάμειξη (Zanjanijam et al., 2016).

Μια άλλη σημαντική παράμετρος που πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη είναι η ταχύτητα ανάμιξης ή η ταχύτητα του ρότορα (κοχλία) του εσωτερικού αναμικτήρα. Η ταχύτητα με την οποία περιστρέφεται ο ρότορας επηρεάζει τις διατμητικές δυνάμεις που υφίσταται το υλικό PVB. Οι υψηλότερες ταχύτητες ανάμιξης μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένη διατμητική τάση και παραγωγή θερμότητας, επιταχύνοντας ενδεχομένως την υποβάθμιση. Η προσομοίωση επιτρέπει να διερευνηθούν διαφορετικές ταχύτητες ανάμιξης και τις επιπτώσεις τους στους μηχανισμούς αποικοδόμησης, επιτρέποντάς να βελτιστοποιήσει την ταχύτητα του ρότορα για αποτελεσματική ανάμειξη με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση της αποικοδόμησης (Měřínská et al., 2009).

Ο χρόνος παραμονής, ο οποίος αναφέρεται στη διάρκεια έκθεσης του υλικού εντός του εσωτερικού αναμικτήρα, είναι επίσης μια κρίσιμη παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη στην προσομοίωση. Ο παρατεταμένος χρόνος παραμονής μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη υποβάθμιση λόγω της παρατεταμένης έκθεσης στη θερμότητα και τη διάτμηση. Οι μελέτες προσομοίωσης επιτρέπουν να διερευνηθούν τις επιπτώσεις του χρόνου παραμονής στους μηχανισμούς αποικοδόμησης, επιτρέποντάς να βελτιστοποιήσουν τη διαδικασία ανάμιξης ελαχιστοποιώντας τον χρόνο παραμονής χωρίς να διακυβεύεται η αποτελεσματικότητα της ανάμιξης (Zanjanijam et al., 2016).

Επιπλέον, οι μελέτες προσομοίωσης μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη ρεολογική συμπεριφορά του υλικού PVB κατά τη διαδικασία ανάμιξης. Οι ρεολογικές ιδιότητες, όπως το ιξώδες, επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά ροής και την αποτελεσματικότητα της ανάμιξης του υλικού. Με τη μοντελοποίηση της ρεολογικής συμπεριφοράς της PVB στον εσωτερικό αναμικτήρα, μπορεί να βελτιστοποιηθούν οι παράμετροι ανάμιξης για την επίτευξη των επιθυμητών ρεολογικών ιδιοτήτων, επιτρέποντας την αποτελεσματική επεξεργασία και τη βελτίωση της απόδοσης του υλικού (Zanjanijam et al., 2016).

Συνοψίζοντας, η προσομοίωση του Εσωτερικού Αναμικτήρα στη διαδικασία ανακύκλωσης PVB είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη μιας αποτελεσματικής και υψηλής ποιότητας διαδικασίας ανακύκλωσης. Με την ακριβή μοντελοποίηση της διαδικασίας ανάμιξης και τη

βελτιστοποίηση παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, η ταχύτητα ανάμιξης, ο χρόνος παραμονής και η ρεολογική συμπεριφορά, μπορεί ελαχιστοποιηθεί η υποβάθμιση της PVB και να εξασφαλιστεί ένα ομοιόμορφο τήγμα. Οι γνώσεις που αποκτώνται από τις μελέτες προσομοίωσης συμβάλλουν στη βελτιστοποίηση της διαδικασίας ανακύκλωσης PVB, οδηγώντας στην παραγωγή ανακυκλωμένων υλικών PVB υψηλής ποιότητας.



Εικόνα 22: Εσωτερικός αναμικτήρας Brabender Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών ΕΜΠ

3.2. Μονοκόχλιος εκβολέας (Single-Screw Extruder)

Ο εκβολέας μονής σπείρας είναι ένα κρίσιμο στοιχείο στη διαδικασία ανακύκλωσης PVB, υπεύθυνο για την τήξη και τη διαμόρφωση του υλικού PVB για περαιτέρω επεξεργασία. Η παρούσα ενότητα επικεντρώνεται στην προσομοίωση του εκβολέα μονής σπείρας και στη σημασία του για την επίτευξη αποτελεσματικής ανακύκλωσης PVB. Με την ακριβή μοντελοποίηση της διαδικασίας εξώθησης και τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων εξώθησης, μπορεί να ελεγχθεί η υποβάθμιση της PVB και να διασφαλιστεί η παραγωγή ανακυκλωμένων υλικών υψηλής ποιότητας (Kartalis et al. 2000).

Μια σημαντική πτυχή στην προσομοίωση του μονής σπείρας είναι η βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας εξώθησης. Το προφίλ της θερμοκρασίας εντός του εξωθητή παίζει καθοριστικό ρόλο στην τήξη του υλικού PVB. Ωστόσο, η υπερβολική θερμότητα μπορεί να επιταχύνει τις αντιδράσεις αποικοδόμησης, οδηγώντας σε μείωση του μοριακού βάρους και επιδείνωση των ιδιοτήτων του υλικού. Μέσω της προσομοίωσης, μπορεί να μελετηθούν οι επιδράσεις διαφορετικών προφίλ θερμοκρασίας στους μηχανισμούς αποικοδόμησης, με στόχο τον προσδιορισμό του βέλτιστου εύρους θερμοκρασίας που εξασφαλίζει την αποτελεσματική τήξη με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση της αποικοδόμησης (Turý et al., 2014).

Ο σχεδιασμός και η γεωμετρία του κοχλίου επηρεάζουν επίσης σημαντικά τη διαδικασία εξώθησης και την υποβάθμιση της PVB. Η επιλογή της διαμόρφωσης του κοχλίου, όπως το μήκος του κοχλίου, το βήμα και το βάθος του καναλιού, επηρεάζει τον χρόνο παραμονής, τον ρυθμό διάτμησης και τη μεταφορά θερμότητας εντός του εξωθητή. Η προσομοίωση επιτρέπει να διερευνηθούν διαφορετικοί σχεδιασμοί κοχλίου και η επίδρασή τους στους μηχανισμούς αποικοδόμησης της PVB. Βελτιστοποιώντας τη γεωμετρία του κοχλίου, μπορεί να ελεγχθούν οι διατμητικές δυνάμεις που υφίσταται το υλικό PVB και να ελαχιστοποιηθεί η υποβάθμιση, επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα αποτελεσματική τήξη και διαμόρφωση (Tury et al., 2014).

Ο ρυθμός διάτμησης είναι μια άλλη κρίσιμη παράμετρος που επηρεάζει την αποικοδόμηση της PVB κατά την εξώθηση. Οι υψηλοί ρυθμοί διάτμησης μπορούν να οδηγήσουν σε αυξημένη διάσπαση αλυσίδων και αντιδράσεις διασύνδεσης, με αποτέλεσμα αλλαγές στη μοριακή δομή και τις ιδιότητες του υλικού. Μέσω προσομοίωσης, μπορεί να διερευνηθούν οι επιδράσεις διαφορετικών ρυθμών διάτμησης στους μηχανισμούς αποικοδόμησης και στις ιδιότητες του υλικού. Βελτιστοποιώντας τον ρυθμό διάτμησης εντός του κοχλίου μόνης σπείρας, μπορεί να επιτύχει μια ισορροπία μεταξύ της αποτελεσματικής επεξεργασίας και της ελαχιστοποιημένης αποικοδόμησης της PVB (Tury et al., 2014).

Ο χρόνος παραμονής εντός του εκβολέα είναι μια σημαντική παράμετρος στη διαδικασία εξώθησης. Ο παρατεταμένος χρόνος παραμονής μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη έκθεση του υλικού PVB σε θερμότητα και διάτμηση, οδηγώντας στην υποβάθμιση. Οι μελέτες προσομοίωσης επιτρέπουν να αναλυθούν οι επιπτώσεις του χρόνου παραμονής στους μηχανισμούς αποικοδόμησης και να διερευνηθούν στρατηγικές για την ελαχιστοποίηση του χρόνου παραμονής, διασφαλίζοντας παράλληλα την αποτελεσματική εξώθηση. Βελτιστοποιώντας τον χρόνο παραμονής, μπορεί να μειωθεί η πιθανότητα υποβάθμισης και να βελτιωθεί η συνολική ποιότητα του ανακυκλωμένου υλικού PVB. Αυτό εξασφαλίζει την παραγωγή υψηλής ποιότητας ανακυκλωμένων υλικών PVB με σταθερές ιδιότητες (Tury et al., 2014).

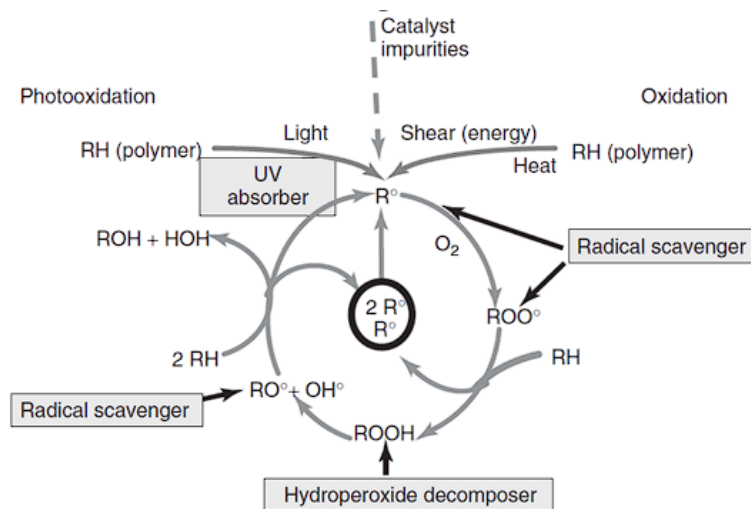


Εικόνα 23: Μονοκόχλιος εκβολέας Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών ΕΜΠ

3.3. Θερμο-οξειδωτική Υποβάθμιση- Κύκλος αυτοξείδωσης

Η οξειδωτική αποικοδόμηση είναι μια σημαντική διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε μοριακό επίπεδο κατά την χρήση, την επανεπεξεργασία και ανακύκλωση της πολυβινυλοβουτυράλης (PVB). Η οξειδωτική αποικοδόμηση της PVB περιλαμβάνει τον κύκλο αυτοξείδωσης, ο οποίος χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό και την επακόλουθη διάσπαση ασταθών ενδιάμεσων προϊόντων. Στην παρούσα ενότητα θα διερευνηθεί ο κύκλος αυτοξείδωσης και ο αντίκτυπός του στους μηχανισμούς αποικοδόμησης της PVB.

Ο κύκλος αυτοξείδωσης στη PVB αρχίζει με την έναρξη οξειδωτικών αντιδράσεων, που συνήθως προκαλούνται από την παρουσία οξυγόνου, θερμότητας και φωτός. Το αρχικό βήμα περιλαμβάνει την αφαίρεση ατόμων υδρογόνου από τις πολυμερικές αλυσίδες της PVB, που οδηγεί στο σχηματισμό μακρο-οξειδωτικών ενώσεων (Měřínská et al., 2009). Αυτές οι μακρορίζες είναι εξαιρετικά δραστικά είδη και μπορούν να υποστούν περαιτέρω αντιδράσεις, όπως διάσπαση αλυσίδας ή διασύνδεση, ανάλογα με τις συγκεκριμένες συνθήκες.



Εικόνα 22: Κύκλος αυτοξειδωσης των πολυμερών

R-: Αλκυλική ρίζα

RO- Αλκοξειδική ρίζα

ROO- Υδροϋπεροξειδική ρίζα

ROOH Υδροϋπεροξειδίο

ROH Καρβονυλικές ενώσεις

Ο μηχανισμός - κύκλος της αυτοξειδωσης βασίζεται στον αρχικό σχηματισμό ελεύθερων ριζών. Αρχικά η οξείδωση προοδεύει αργά, αλλά στην συνέχεια επιταχύνεται, καθώς αυξάνονται τα παραγόμενα οξειδωτικά προϊόντα π.χ. (υδροϋπεροξειδία - hydroperoxides). Τελικά, μετά την ολοκλήρωση πολλών κύκλων η αντίδραση επιβραδύνεται και γίνεται αργή, μετατρέποντας το πολυμερές σε εύθραυστο υλικό. Η αυτό-οξείδωση των πολυμερών ξεκινάει με το σχηματισμό αλκυλικών ριζών, οι οποίες αντιδρούν με το οξυγόνο προς υδροϋπεροξειδικές ρίζες και εν συνεχεία υδροϋπεροξειδία. Τα υπεροξειδία αποσυντίθενται σε αλκοξειδικές και υδροξυλικές ρίζες. Με αυτό τον τρόπο, η πολυμερική αλυσίδα τροποποιείται λόγω του σχηματισμού ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο (Pfaendner et al., 2013)

Ο βαθμός της υποβάθμισης του υλικού, από την αυτο-οξειδωτική δράση, εντοπίζεται από την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων και ειδικά, από την εμφάνιση υψηλής ευθραυστότητας (embrittlement), που εκδηλώνεται στο υποβαθμισμένο υλικό. Η εμφάνιση ευθραυστότητας στις οξειδωμένες πολυολεφίνες, σχετίζεται και με την κρυσταλλικότητα τους, η οποία φαίνεται να αυξάνει με την πρόοδο της οξειδωτικής δράσης (Kartalis et al, 2000) Η διάσπαση της αλυσίδας είναι ένας κοινός μηχανισμός αποικοδόμησης που παρατηρείται κατά τον κύκλο αυτοοξειδωσης της PVB. Οι αντιδραστικές μακροριζικές ρίζες μπορούν να αντιδράσουν με το οξυγόνο για να

σηματίσουν υπεροξειδικές ρίζες, οι οποίες με τη σειρά τους αφαιρούν άτομα υδρογόνου από γειτονικές πολυμερικές αλυσίδες. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στη διάσπαση των πολυμερικών αλυσίδων, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρότερων μοριακών θραυσμάτων (Měřínská et al., 2009). Η έκταση της διάσπασης των αλυσίδων εξαρτάται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η συγκέντρωση οξυγόνου και η παρουσία άλλων αντιδραστικών ειδών. Εκτός από τη διάσπαση αλυσίδας, αντιδράσεις διασύνδεσης μπορούν επίσης να συμβούν κατά τη διάρκεια του κύκλου αυτοοξειδωσης της PVB. Οι υπεροξειδικές ρίζες που σχηματίζονται στο αρχικό στάδιο οξειδωσης μπορούν να αντιδράσουν με άλλες πολυμερικές αλυσίδες, οδηγώντας στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των αλυσίδων. Αυτή η διαδικασία διασύνδεσης μπορεί να αυξήσει το μοριακό βάρος και το ιξώδες του πολυμερούς, επηρεάζοντας τις μηχανικές του ιδιότητες (Měřínská et al., 2009).

Ο κύκλος αυτοοξειδωσης στη PVB είναι μια πολύπλοκη και δυναμική διαδικασία που περιλαμβάνει τον συνεχή σχηματισμό και τη διάσπαση ενδιάμεσων προϊόντων. Η οξειδωτική αποικοδόμηση της PVB μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία διαφόρων λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο, όπως υδροπεροξειδία, κετόνες, αλδεΐδες και καρβοξυλικά οξέα (Šooš et al., 2021). Αυτές οι λειτουργικές ομάδες μπορούν να μεταβάλουν σημαντικά τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς, συμπεριλαμβανομένης της θερμικής σταθερότητας, της μηχανικής αντοχής και των ιδιοτήτων πρόσφυσης.

Η οξειδωτική αποικοδόμηση της PVB κατά τη διάρκεια του κύκλου αυτοοξειδωσης έχει σημαντικές επιπτώσεις στη διαδικασία ανακύκλωσης. Επηρεάζει την ποιότητα και τις ιδιότητες του ανακυκλωμένου PVB, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τις πιθανές εφαρμογές του. Η κατανόηση των μηχανισμών αποικοδόμησης και της κινητικής που εμπλέκονται στον κύκλο αυτοοξειδωσης είναι ζωτικής σημασίας για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας ανακύκλωσης και την ανάπτυξη στρατηγικών για τον μετριασμό της αποικοδόμησης (Šooš et al., 2021).

Για την αποτελεσματική διαχείριση της οξειδωτικής αποικοδόμησης της PVB μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες στρατηγικές. Αυτές περιλαμβάνουν τη χρήση αντιοξειδωτικών για την εξουδετέρωση των ελεύθερων ριζών και την αναστολή των αντιδράσεων διάσπασης της αλυσίδας, τον έλεγχο των συνθηκών επεξεργασίας, όπως η θερμοκρασία και η συγκέντρωση οξυγόνου, και την επιλογή κατάλληλων μεθόδων ανακύκλωσης που ελαχιστοποιούν την έκθεση της PVB σε οξειδωτικά περιβάλλοντα (Šooš et al., 2021). Με την εφαρμογή αυτών των στρατηγικών, είναι δυνατόν να μετριαστεί η υποβάθμιση της PVB και να βελτιωθεί η ποιότητα των ανακυκλωμένων υλικών.

Συμπερασματικά, η οξειδωτική αποικοδόμηση της PVB κατά τη διάρκεια του κύκλου αυτοοξειδωσης είναι ένα σημαντικό φαινόμενο που συμβαίνει κατά τη διαδικασία

ανακύκλωσης. Ο κύκλος αυτοξειδωσης περιλαμβάνει το σχηματισμό και τη διάσπαση αντιδραστικών ενδιάμεσων προϊόντων, που οδηγούν σε αντιδράσεις διάσπασης αλυσίδας και διασύνδεσης. Η κατανόηση των μηχανισμών και της κινητικής αποικοδόμησης που εμπλέκονται σε αυτή τη διαδικασία είναι απαραίτητες για τη βελτιστοποίηση της ανακύκλωσης της PVB και τη διασφάλιση της ποιότητας των ανακυκλωμένων υλικών.

Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού PVB

Για την πλήρη κατανόηση και τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της PVB, οι ερευνητές χρησιμοποιούν διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού με τις οποίες προσδιορίζονται η χημική σύσταση και δομή, το μοριακό βάρος, οι φυσικές του ιδιότητες, η θερμική του συμπεριφορά τα μηχανικά και χρωματικά του χαρακτηριστικά και η συνολική του ποιότητα. Αυτές οι τεχνικές ανάλυσης παρέχουν πολύτιμες γνώσεις σχετικά με διάφορες πτυχές της PVB και συμβάλλουν στην αποτελεσματική αξιοποίησή του σε ποικίλες εφαρμογές.

Μία από τις συνήθως χρησιμοποιούμενες μεθόδους ανάλυσης για την PVB είναι η φασματοσκοπία υπέρυθρης εξασθενημένης ολικής ανάκλασης Fourier Transform (FTIR-ATR). Το FTIR-ATR επιτρέπει στους ερευνητές να προσδιορίζουν συγκεκριμένες χημικές ομάδες εντός της PVB, επιτρέποντας την αξιολόγηση της ποιότητας και της σύνθεσής του (Akinay, Hayat, & Çolak, 2019). Αναλύοντας τις μοριακές δονήσεις και τους δεσμούς, η φασματοσκοπία FTIR-ATR παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις δομικές ιδιότητες της PVB.

Η ιξωδομετρία, και συγκεκριμένα οι μετρήσεις εσωτερικού ιξώδους (IV), είναι μια άλλη σημαντική μέθοδος ανάλυσης για την PVB. Ο προσδιορισμός του IV παρέχει πληροφορίες σχετικά με το μοριακό βάρος και τη δομή της αλυσίδας της PVB, επιτρέποντας στους ερευνητές να αξιολογήσουν το βαθμό πολυμερισμού του και τις πιθανές επιπτώσεις στην απόδοση (Dhaliwal & Hay, 2002).

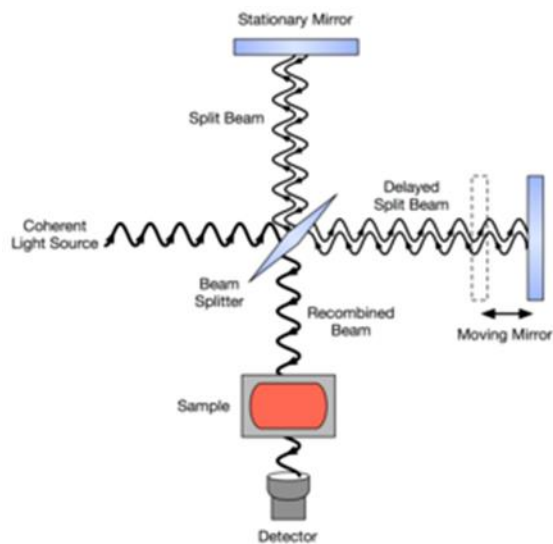
Ο δείκτης ροής τήγματος (MFI) χρησιμοποιείται συνήθως για την αξιολόγηση των ιδιοτήτων ροής και της επεξεργασιμότητας της PVB κατά την επεξεργασία τήγματος. Ο MFI μετρά τον ρυθμό εξώθησης ενός πολυμερικού τήγματος, παρέχοντας μια ένδειξη του ιξώδους του τήγματος και προβλέποντας τη συμπεριφορά του κατά την επεξεργασία (Mount, 2017).

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) και η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) είναι τεχνικές θερμικής ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας, της συμπεριφοράς αποσύνθεσης και των διαφόρων θερμικών ιδιοτήτων της PVB (El-Din & Sabaa, 1995- Liao, Yang, & Viswanath, 1996). Η TGA μετρά τις μεταβολές της μάζας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ η DSC μετρά τη ροή θερμότητας μέσα ή έξω από ένα δείγμα καθώς αυτό υφίσταται ελεγχόμενες μεταβολές θερμοκρασίας.

Συμπερασματικά, οι μέθοδοι ανάλυσης που συζητούνται σε αυτό το κεφάλαιο είναι απαραίτητες για τον χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση των υλικών PVB, κάθε τεχνική παρέχει πολύτιμες πληροφορίες που συμβάλλουν στην κατανόηση και τη βελτιστοποίηση της PVB για ποικίλες εφαρμογές, όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η αρχιτεκτονική, το γυαλί ασφαλείας και όχι μόνο.

4.1. FTIR-ATR

Η φασματοσκοπία Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη αναλυτική τεχνική για τον χαρακτηρισμό της πολυβινυλοβουτυράλης (PVB) και άλλων πολυμερών. Παρέχει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τη χημική σύνθεση, τη μοριακή δομή και τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο υλικό. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην αρχή της μέτρησης της απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από το δείγμα, η οποία στη συνέχεια χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό συγκεκριμένων χημικών δεσμών και την ανάλυση των μοριακών δονήσεων του υλικού (Akhyar Farrukh, 2012).



Εικόνα 23: Σχηματικό διάγραμμα ενός συμβολόμετρου Michelson που χρησιμοποιείται για τη φασματοσκοπία FTIR

Στη φασματοσκοπία FTIR-ATR, μια δέσμη υπέρυθρου φωτός κατευθύνεται στην επιφάνεια του δείγματος μέσω ενός κρυστάλλου εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR). Ο κρύσταλλος ATR επιτρέπει την αποτελεσματική σύζευξη του υπέρυθρου φωτός με το δείγμα, με αποτέλεσμα την υψηλή ευαισθησία της τεχνικής. Καθώς το υπέρυθρο φως αλληλεπιδρά με το δείγμα, ορισμένα από τα μήκη κύματος απορροφώνται από το υλικό, ενώ άλλα μεταδίδονται ή ανακλώνται. Τα

μήκη κύματος που απορροφώνται αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες μοριακές δονήσεις και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της παρουσίας λειτουργικών ομάδων και χημικών δεσμών (Bell, Nel, & Stuart, 2019).

Το φάσμα FTIR-ATR που λαμβάνεται από την ανάλυση της PVB παρέχει ένα δακτυλικό αποτύπωμα του υλικού, επιτρέποντας την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό της χημικής του σύνθεσης. Στο φάσμα μπορούν να ανιχνευθούν και να ποσοτικοποιηθούν διάφορες λειτουργικές ομάδες, όπως το υδροξύλιο (OH), το καρβονύλιο (C=O) και ο εστέρας (C-O-C). Η ένταση και η θέση των κορυφών απορρόφησης παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τους τύπους και τις σχετικές ποσότητες αυτών των λειτουργικών ομάδων στο δείγμα PVB (Chércoles Asensio, San Andrés Moya, de la Roja, & Gómez, 2009).

Η ανάλυση της PVB με τη χρήση φασματοσκοπίας FTIR-ATR έχει εφαρμοστεί σε διάφορες μελέτες. Για παράδειγμα, οι Akinay, Hayat και Çolak (2019) διερεύνησαν τις απορροφητικές ιδιότητες και τον δομικό σχεδιασμό νανοσύνθετων υλικών PVB/Fe₃O₄ χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία FTIR-ATR. Η μελέτη έδειξε ότι η ανάλυση FTIR-ATR θα μπορούσε να προσδιορίσει την αλληλεπίδραση μεταξύ PVB και νανοσωματιδίων Fe₃O₄, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες και τις πιθανές εφαρμογές του σύνθετου υλικού.

Μια άλλη εφαρμογή της φασματοσκοπίας FTIR-ATR στην ανάλυση της PVB είναι η αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας και της συμπεριφοράς αποσύνθεσής του. Παρακολουθώντας τις αλλαγές στο φάσμα FTIR-ATR ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, οι ερευνητές μπορούν να μελετήσουν τη θερμική αποικοδόμηση της PVB και να προσδιορίσουν τα προϊόντα αποσύνθεσης (Liau, Yang, & Viswanath, 1996). Οι πληροφορίες αυτές είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση της απόδοσης του υλικού υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και τη βελτιστοποίηση της χρήσης του σε εφαρμογές όπως το πολυστρωματικό γυαλί και οι ηλιακοί συλλέκτες.

Η φασματοσκοπία FTIR-ATR χρησιμοποιείται επίσης στην ανάλυση νανοσύνθετων υλικών με βάση την PVB. Οι Hajian, Reisi, Koohmareh και Zanjani Jam (2012) παρασκεύασαν και χαρακτήρισαν νανοσύνθετα PVB/γραφένιο χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία FTIR-ATR. Η μελέτη έδειξε ότι η ανάλυση FTIR-ATR θα μπορούσε να επιβεβαιώσει την επιτυχή ενσωμάτωση του γραφενίου στη μήτρα PVB και να παράσχει πληροφορίες σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του νανοπλήρωσης και του πολυμερούς.

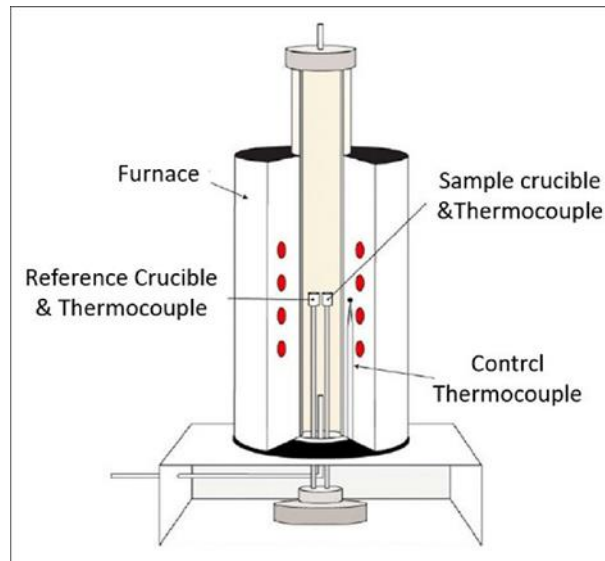
Εκτός από τη χρήση της στην έρευνα και την ανάπτυξη, η φασματοσκοπία FTIR-ATR χρησιμοποιείται στον έλεγχο και τη διασφάλιση της ποιότητας των υλικών PVB. Οι κατασκευαστές μπορούν να χρησιμοποιήσουν αυτή την τεχνική για να επαληθεύσουν τη συνοχή και την καθαρότητα των προϊόντων τους από PVB, διασφαλίζοντας ότι πληρούν τις

απαιτούμενες προδιαγραφές. Συγκρίνοντας τα φάσματα FTIR-ATR διαφορετικών δειγμάτων PVB, μπορούν να ανιχνευθούν διαφοροποιήσεις στη χημική σύνθεση και στα επίπεδα προσμίξεων (Sammon et al., 1998).

Συμπερασματικά, η φασματοσκοπία υπέρυθρης εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (FTIR-ATR) είναι μια ισχυρή αναλυτική τεχνική για τον χαρακτηρισμό και την ανάλυση των υλικών πολυβινυλοβουτυράλης (PVB). Παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με τη χημική σύνθεση, τη μοριακή δομή και τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο υλικό, η φασματοσκοπία FTIR-ATR επιτρέπει στους ερευνητές και τους επαγγελματίες της βιομηχανίας να αποκτήσουν πολύτιμες γνώσεις σχετικά με τις ιδιότητες και τις επιδόσεις της PVB. Από τον εντοπισμό λειτουργικών ομάδων έως τη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης και την ανάλυση νανοσύνθετων υλικών, η τεχνική αυτή προσφέρει ένα ευέλικτο και αποτελεσματικό μέσο ανάλυσης υλικών PVB σε διάφορες εφαρμογές (Dhaliwal & Hay, 2002- Kumar, Khan, & Kumar, 2016- Martín et al., 2020- Wang, Xie, Yu, & Fu, 2012- Wang, Xie, Yu, & Fu, 2012).

4.2. TGA

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον χαρακτηρισμό υλικών με βάση τη θερμική σταθερότητα και τη συμπεριφορά αποσύνθεσής τους. Η TGA περιλαμβάνει την υποβολή ενός δείγματος σε πρόγραμμα ελεγχόμενης θερμοκρασίας, ενώ μετράται η απώλεια βάρους του ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Η μέθοδος αυτή παρέχει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τη θερμική σταθερότητα, την κινητική αποσύνθεσης και τη σύνθεση διαφόρων υλικών, συμπεριλαμβανομένων των πολυμερών, των νανοϋλικών και των καυσίμων βιομάζας (Saadatkhah et al., 2020- Saldarriaga et al., 2015- Mansa & Zou, 2021). Η TGA είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη μελέτη πολυμερικών υλικών, όπως η πολυβινυλοβουτυράλη (PVB), λόγω της ευαισθησίας της στην απώλεια βάρους και στα γεγονότα αποσύνθεσης που συμβαίνουν κατά τη θέρμανση (Hajian et al., 2012).



Εικόνα 26: Σχηματική αναπαράσταση του οργάνου TGA.

Η TGA είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας και της συμπεριφοράς αποσύνθεσης της PVB. Η TGA μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη θερμοκρασία αποικοδόμησης (T_{d1}), τον ρυθμό απώλειας βάρους και τη συνολική θερμική σταθερότητα του πολυμερούς. Οι πληροφορίες αυτές είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση της επεξεργασίας και των επιδόσεων των υλικών με βάση την PVB (Hajian et al., 2012; Martín et al., 2020).

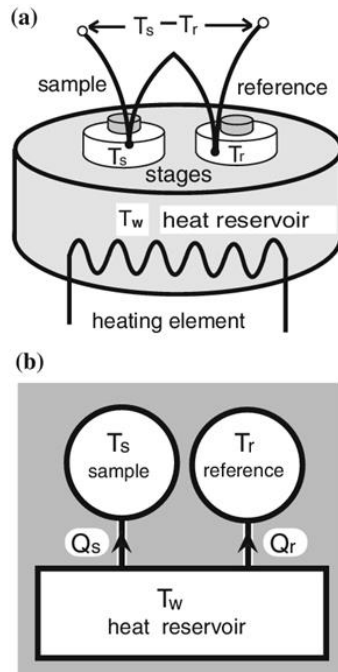
Εκτός από τη θερμική σταθερότητα και την κινητική της αποσύνθεσης, η TGA μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της σύνθεσης και της θερμικής συμπεριφοράς των νανοσύνθετων υλικών PVB. Για παράδειγμα, η TGA έχει χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας και της απώλειας βάρους των νανοσύνθετων υλικών PVB/γραφένιο. Η παρουσία νανοφύλλων γραφενίου μπορεί να επηρεάσει τη θερμική σταθερότητα της PVB και να επηρεάσει τη συμπεριφορά απώλειας βάρους κατά τη θέρμανση. Η TGA μπορεί να παράσχει πληροφορίες σχετικά με τη διασπορά και τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και του νανοπληρωτικού υλικού (Hajian et al., 2012).

Η TGA δεν περιορίζεται στην ανάλυση των πολυμερών, αλλά μπορεί επίσης να εφαρμοστεί στον χαρακτηρισμό άλλων υλικών, όπως τα νανοϋλικά. Η θερμική συμπεριφορά και η σταθερότητα των νανοϋλικών είναι κρίσιμες για την απόδοσή τους σε διάφορες εφαρμογές. Η TGA μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με την απώλεια βάρους, τη θερμική αποικοδόμηση και τη σταθερότητα των νανοϋλικών, επιτρέποντας στους ερευνητές να βελτιστοποιήσουν τις συνθήκες σύνθεσης και επεξεργασίας τους (Loganathan et al., 2017).

Συμπερασματικά, η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι μια ισχυρή τεχνική για τον χαρακτηρισμό υλικών με βάση τη θερμική σταθερότητα και τη συμπεριφορά αποσύνθεσής τους. Η TGA παρέχει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την απώλεια βάρους, την κινητική αποσύνθεσης και τη θερμική συμπεριφορά διαφόρων υλικών, συμπεριλαμβανομένων των πολυμερών, των νανοϋλικών και των καυσίμων βιομάζας. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μελέτη πολυμερών υλικών όπως την PVB, καθώς επιτρέπει τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας, των προτύπων απώλειας βάρους και της κινητικής αποσύνθεσης. Η TGA μπορεί να εφαρμοστεί για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών επεξεργασίας, την αξιολόγηση της απόδοσης των υλικών και την κατανόηση της θερμικής συμπεριφοράς τους.

4.3. DSC

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική θερμικής ανάλυσης για τον χαρακτηρισμό υλικών. Παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά, τις μεταπτώσεις φάσεων και τη ροή θερμότητας ενός δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Η DSC μετρά τη ροή θερμότητας μέσα ή έξω από το δείγμα σε σχέση με ένα υλικό αναφοράς, επιτρέποντας την ανίχνευση ενδοθερμικών ή εξώθερμων διεργασιών που σχετίζονται με φυσικές ή χημικές αλλαγές. Αυτή η τεχνική είναι ιδιαίτερα πολύτιμη στη μελέτη των πολυμερών, καθώς μπορεί να παράσχει πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλικότητά τους, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, τη συμπεριφορά τήξης, τις αντιδράσεις σκλήρυνσης και τη θερμική σταθερότητα (Schick, 2009- Karger-Kocsis, 2009).



Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση της κυψέλης του δείγματος του παρόντος οργάνου DSC (α) και το διάγραμμα μεταφοράς θερμότητας (β). Η θερμοκρασία της βαθμίδας δείγματος, της βαθμίδας αναφοράς και της δεξαμενής θερμότητας συμβολίζεται ως T_s , T_r και T_w , αντίστοιχα

Στην περίπτωση της πολυβινυλοβουτυράλης (PVB), η DSC έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τον χαρακτηρισμό του. Η DSC επιτρέπει τον προσδιορισμό σημαντικών θερμικών ιδιοτήτων της PVB, συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) και της συμπεριφοράς τήξης.

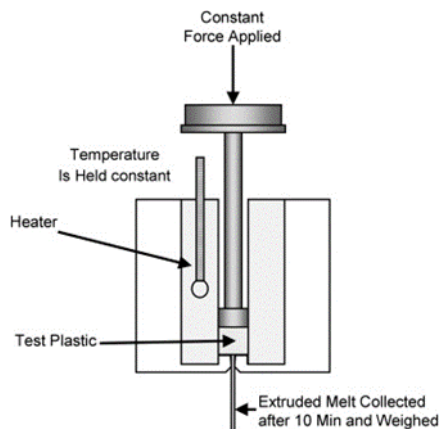
Για παράδειγμα, η DSC έχει χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση της συμβατότητας της PVB με χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC) σε μεμβράνες ανάμειξης, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά τους και το βαθμό αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο πολυμερών (Peng & Sui, 2006). Παρομοίως, η ανάλυση DSC της PVB σε μείγμα με θερμοπλαστικό άμυλο αποκάλυψε πληροφορίες σχετικά με τη συμβατότητα και τις θερμικές ιδιότητες αυτών των μειγμάτων (Sita et al., 2006). Επιπλέον, η DSC μπορεί να βοηθήσει στο σχεδιασμό και το χαρακτηρισμό νανοσύνθετων υλικών με βάση την PVB, αξιολογώντας τις επιδράσεις των νανοπληρωτών, όπως το γραφένιο ή τα νανοσωματίδια, στη θερμική συμπεριφορά και τη σταθερότητα της πολυμερικής μήτρας (Kumar et al., 2016).

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) είναι μια ισχυρή τεχνική για τον χαρακτηρισμό του πολυβινυλοβουτυράλη (PVB) και των σύνθετων υλικών του. Παρέχει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, τη συμπεριφορά τήξης, την

κρυσταλλικότητα, τη συμβατότητα και τη θερμική σταθερότητα της PVB. Χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς και των μεταβάσεων φάσης των πολυμερών, καθιστώντας την πολύτιμο εργαλείο για την έρευνα και την ανάπτυξη υλικών (Schick, 2009). Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από την ανάλυση DSC της PVB και των μειγμάτων του μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών επεξεργασίας, την κατανόηση της θερμικής συμπεριφοράς των υλικών και τον σχεδιασμό νέων σύνθετων υλικών με βάση την PVB με προσαρμοσμένες ιδιότητες. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που αξιοποιήθηκε ήταν ένας κύκλος θέρμανσης-ψύξης-θέρμανσης από τους -20 έως του 210 °C με ρυθμό 10°C/min.

4.4. MFI

Ο δείκτης ροής τήγματος (MFI) είναι μια μέτρηση που χαρακτηρίζει τις ιδιότητες ροής των θερμοπλαστικών υλικών.



Εικόνα 25: Στήλη MFI

Ποσοτικοποιεί τον ρυθμό με τον οποίο ένα πολυμερές τήκεται και ρέει υπό ένα συγκεκριμένο σύνολο συνθηκών, παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τη δυνατότητα επεξεργασίας και το ιξώδες του. Ο MFI προσδιορίζεται με τη μέτρηση της μάζας του λιωμένου πολυμερούς που διέρχεται μέσα από ένα τυποποιημένο τριχοειδές σε μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Η τιμή εκφράζεται σε γραμμάρια ανά 10 λεπτά (g/10 min) ή γραμμάρια ανά λεπτό (g/min). Ο MFI επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως το μοριακό βάρος, η κατανομή του μοριακού βάρους, ο τύπος του πολυμερούς, η θερμοκρασία και η πίεση (Carvalho et al., 2020- Ferg & Bolo, 2013). Η τιμή του MFI συνδέεται συχνά με το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς, αν και δεν το μετράει άμεσα. Γενικά, τα πολυμερή με υψηλότερο μοριακό βάρος τείνουν να έχουν χαμηλότερες τιμές MFI, υποδεικνύοντας υψηλότερο ιξώδες και μειωμένη ρευστότητα. Αντίθετα, τα πολυμερή με χαμηλότερο μοριακό βάρος παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές MFI, υποδεικνύοντας χαμηλότερο ιξώδες και βελτιωμένη ρευστότητα. Αυτή η σχέση μεταξύ μοριακού βάρους και MFI είναι ιδιαίτερα σημαντική για την επεξεργασία πολυμερών, καθώς

μπορεί να επηρεάσει διάφορες ιδιότητες και χαρακτηριστικά απόδοσης του τελικού προϊόντος (Ferg & Bolo, 2013- Sarabi et al., 2014- Shojaie et al., 2020). Η τιμή του MFI παίζει καθοριστικό ρόλο στον καθορισμό της δυνατότητας επεξεργασίας των πολυμερών και της καταλληλότητας τους για συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι υψηλές τιμές MFI είναι επιθυμητές για διεργασίες που απαιτούν γρήγορη και αποτελεσματική ροή τήγματος, όπως η χύτευση με έγχυση και η εξώθηση. Αντίθετα, οι χαμηλές τιμές MFI προτιμώνται για διεργασίες που απαιτούν πιο ελεγχόμενη και πιο αργή ροή τήγματος, όπως η χύτευση με εμφύσηση και η εξώθηση φιλμ. Επιλέγοντας πολυμερή με κατάλληλες τιμές MFI, οι κατασκευαστές μπορούν να βελτιστοποιήσουν τις συνθήκες επεξεργασίας, να επιτύχουν σταθερή ποιότητα προϊόντος και να βελτιώσουν την αποδοτικότητα της παραγωγής (Carvalho et al., 2020- Martín et al., 2020- Wei et al., 2021).

Η τιμή MFI επηρεάζει επίσης τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των πολυμερών σύνθετων υλικών. Σε μελέτες που αφορούν σύνθετα ξύλου-πολυμερούς, έχει παρατηρηθεί ότι η τιμή MFI της πολυμερικής μήτρας επηρεάζει τη διεπιφανειακή πρόσφυση μεταξύ των σωματιδίων ξύλου και του πολυμερούς, καθώς και την αντοχή και τη δυσκαμψία του σύνθετου υλικού. Υψηλότερες τιμές MFI έχουν ως αποτέλεσμα καλύτερη διασπορά των σωματιδίων και καλύτερη διεπιφανειακή συγκόλληση, οδηγώντας σε βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Ωστόσο, οι υπερβολικά υψηλές τιμές MFI μπορούν να οδηγήσουν σε συσσωμάτωση των σωματιδίων και μειωμένη μηχανική απόδοση. Ως εκ τούτου, η επιλογή μιας κατάλληλης τιμής MFI για την πολυμερική μήτρα είναι κρίσιμη για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων στα σύνθετα υλικά ξύλου-πολυμερούς (Carvalho et al., 2020; Sarabi et al., 2014). Οι μετρήσεις MFI πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες 2kg για τα πλαστικοποιημένα δείγματα ή 10kg για τα παρθένα δείγματα PVB σε θερμοκρασία 190°C.

Στην ανακύκλωση πολυμερών υλικών, η τιμή MFI μπορεί επίσης να επηρεάσει την ποιότητα των ανακυκλωμένων προϊόντων. Κατά τη διάρκεια διαδικασιών ανακύκλωσης, όπως η επανεπεξεργασία ή η επανεξώθηση, το MFI της πολυμερικής μήτρας παίζει ρόλο στον καθορισμό της δυνατότητας επεξεργασίας και της απόδοσης του ανακυκλωμένου υλικού. Μελέτες έχουν δείξει ότι με τον έλεγχο του MFI της πολυμερικής μήτρας, οι μηχανικές, θερμικές και ρεολογικές ιδιότητες των ανακυκλωμένων υλικών μπορούν να βελτιωθούν αποτελεσματικά. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό σε εφαρμογές όπου χρησιμοποιούνται ανακυκλωμένα υλικά, καθώς επιτρέπει την παραγωγή προϊόντων υψηλής ποιότητας με επιθυμητά χαρακτηριστικά (Gashnikova et al., 2001- Měřinská et al., 2009- Turý et al., 2014). Συμπερασματικά, ο δείκτης ροής τήγματος (MFI) είναι μια κρίσιμη παράμετρος που χαρακτηρίζει τις ιδιότητες ροής των θερμοπλαστικών υλικών. Παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη δυνατότητα επεξεργασίας, το

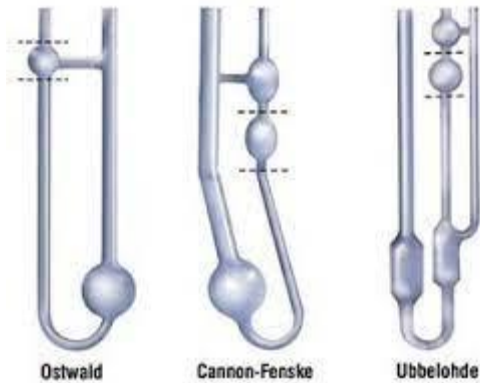
ιξώδες και τη συμπεριφορά ροής των πολυμερών. Η τιμή του MFI επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες και μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες και τις επιδόσεις των τελικών προϊόντων.

4.5. DSV

Στην παρούσα εργασία αξιοποιήθηκε η ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων (DSV-dilute solution viscometry), κατά την οποία μετρείται το εσωτερικό ιξώδες (intrinsic viscosity-IV) ενός διαλύματος πολυμερούς. Η ιξωδομετρία αποτελεί το σύνολο των τεχνικών που έχουν ως αντικείμενο τη μέτρηση του ιξώδους των διαφόρων ρευστών και βρίσκουν πολύ συχνά εφαρμογή στη χημεία των πολυμερών, των τροφίμων και των λιπαντικών ελαίων. Με την βοήθεια των τεχνικών αυτών είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός ενός πολυμερούς με προσδιορισμό του ιξώδους διαλυμάτων ή τηγμάτων του. Οι ιξωδομετρικοί προσδιορισμοί που πραγματοποιούνται σε διαλύματα πολυμερών συνιστούν έναν εύκολο και απλό τρόπο εκτίμησης των μοριακών βαρών τους.

Το ιξωδόμετρο Ostwald είναι το τυπικό όργανο για τον προσδιορισμό της συνοχής (συνήθως αποκαλούμενη «ιξώδες») των διαλυμάτων PVB. Το ιξωδόμετρο βοηθάει στη μέτρηση του χρόνου ροής ορισμένης ποσότητας του προς μέτρηση διαλύματος από έναν τριχοειδή σωλήνα γνωστής διαμέτρου και μήκους. Η μέτρηση γίνεται σε σταθερή θερμοκρασία. Ως αποτέλεσμα προσδιορίζεται το σχετικό ιξώδες. Κατά την ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων (dilute solution viscometry- DSV) πραγματοποιείται υπολογισμός της τιμής του αριθμού ιξώδους. Όταν η συγκέντρωση του διαλύματος τείνει προς το μηδέν, αυτός ονομάζεται οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$. Έτσι, υπάρχει δυνατότητα υπολογισμού του οριακού αριθμού ιξώδους μέσω διαδοχικών αραιώσεων ενός διαλύματος πολυμερούς. Προσδιορίζοντας τον αριθμό ιξώδους σε καθένα από αυτά τα διαλύματα προκύπτει ένα διάγραμμα σαν και αυτό της παρακάτω εικόνας όπου η αποτέμνουσα ισούται με τον οριακό αριθμό ιξώδους. Αυτή η διαδικασία όμως, έχει το μειονέκτημα ότι απαιτεί πολύ χρόνο για την ολοκλήρωσή της.

Υπάρχουν όμως μια σειρά από εξισώσεις ιξώδους, οι οποίες έχουν τη σημαντική ιδιότητα ότι για τα περισσότερα αραιά διαλύματα πολυμερών η αριθμητική τους τιμή είναι σχεδόν ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του διαλύματος. Έτσι, μπορεί να γίνει μια καλή εκτίμηση του οριακού αριθμού ιξώδους του διαλύματος, χρησιμοποιώντας μόνο μια μέτρηση του ιξώδους σε μια βολική συγκέντρωση.

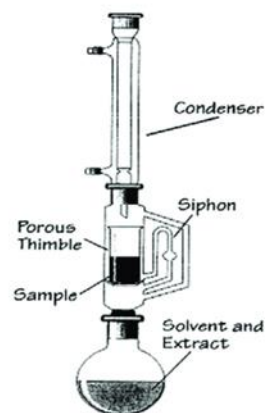


Εικόνα 26: Διάφορα ιξωδομετρα (Ostwald, Cannon-Fenske, Ubbelohde)

Η ροή πραγματοποιείται αποκλειστικά υπό υδροστατική κεφάλι και η συνοχή τους πρέπει να καθορίζεται από κάποιο είδος μέσου. Συνήθως, το ιξωδόμετρο Ubbelohde για υγρό είναι ακόμα σε χειροκίνητη μορφή. Η αρχή ενός ιξωδόμετρου βασίζεται στο χρόνο ροής ενός δεδομένου όγκου υγρού μέσω ενός τριχοειδούς αγγείου ακριβείας. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν σε ιξωδόμετρο Ubbelohde με διαλύτη THF (Τετραϋδροφουράνιο) σε συγκέντρωση 0.5% w/v (0.125g πολυμερούς σε 25 mL THF) σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 25°C.

4.6 Εκχύλιση Soxhlet

Ο εκχυλιστήρας Soxhlet είναι ένα θεμελιώδες εργαλείο για την εκχύλιση συγκεκριμένων ενώσεων από στερεά δείγματα χρησιμοποιώντας μια συνεχή διαδικασία εκχύλισης με διαλύτη. Ακολουθεί μια λεπτομερή επισκόπηση της ρύθμισης εκχυλιστήρα Soxhlet.



Εικόνα 30: Διάταξη εκχύλισης Soxhlet (δεξιά φωτογραφία από το εργαστήριο)

Ο εκχυλιστήρας Soxhlet αποτελείται από διάφορα βασικά στοιχεία όπως:

1. Συσκευή εξαγωγής Soxhlet: Διατίθεται σε διάφορα μεγέθη και υλικά συνήθως από χαρτί, η συσκευή εξαγωγής συγκρατεί το δείγμα και επιτρέπει τη συνεχή εκχύλιση.
2. Μηχανισμός σιφονιού: Το σιφόνι διευκολύνει τη συνεχή κυκλοφορία του διαλύτη, κρίσιμο για τη διαδικασία εκχύλισης.
3. Δειγματοφορέας: Τυπικά, μια δαχτυλήθρα κυτταρίνης (Χαρτούσα) διατηρεί το στερεό δείγμα για εκχύλιση. Σε ορισμένες περιπτώσεις, χρησιμοποιείται επαναχρησιμοποιήσιμο, διαφανές στήριγμα δείγματος γυαλιού.
4. Συμπυκνωτής: Ο συμπυκνωτής Allihn, σε συνδυασμό με έναν ανακυκλωτή ψυχρού νερού, βοηθά στη συμπύκνωση του διαλύτη και τον κατευθύνει πίσω στο δείγμα.
5. Μανδύας θέρμανσης: Ο θερμαντικός μανδύας θερμαίνει το διαλύτη στη σφαιρική φιάλη. Ο προκύπτων ατμός διαλύτη ανεβαίνει στον συμπυκνωτή Allihn.

Τα συστήματα που μελετήθηκαν ήταν PVB με πλαστικοποιητή 3GO ή DBS και διαλύτη εξάνιο.

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 5: Πρώτες Ύλες και Πειραματική Διαδικασία

5.1. Πρώτες ύλες- Αντιδραστήρια

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν πλαστικοποιημένα και μη πλαστικοποιημένα δείγματα, καθώς και οι αντίστοιχοι πλαστικοποιητές όπως φαίνεται στους αντίστοιχους πίνακες (Πίνακας 1, Πίνακας 2). Τα πλαστικοποιημένα δείγματα (ρολά αναφοράς) προέρχονται από διάφορους κατασκευαστές και προορίζονται για τις κύριες εφαρμογές της PVB (Εικόνα 27).

Πίνακας 1: Τα διάφορα δείγματα PVB και πλαστικοποιητές που χρησιμοποιήθηκαν

Κατηγορία	Δείγματα	Περιγραφή
Παρθένα μη πλαστικοποιημένα δείγματα PVB	PVB Sigma	Προέρχεται από την εταιρεία χημικών Sigma Aldrich [Mw= 90,000-120,000 via GPC]
	PVB APS	Προέρχεται από την εταιρεία μεμβρανών PVB 'Eastman'
	PVB P1	Προέρχεται από την εταιρεία χημικών 'Sigma Aldrich'
Πλαστικοποιητής	3GO	Πλήρης ονομασία: Triethylene glycol bis(2-ethylhexanoate)
	DBS	Πλήρης ονομασία: Dibutyl Sebacate

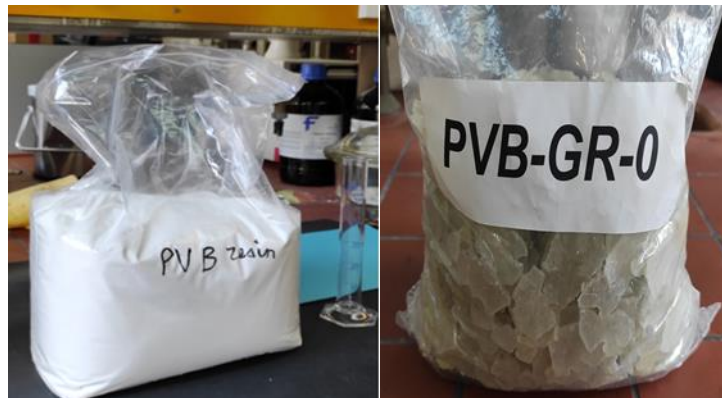


Εικόνα 27: Διάφορα ρολά αναφοράς PVB

Πίνακας 2: Ρολά αναφοράς (PVB)

Κατηγορία	Δείγματα	Όνομα Προϊόντος (Παραγωγός)	Πλαστικοποιητής
Ρολά αναφοράς PVB (Reference)	PVBR-A	Trosifol Ultraclear B200 (Kuraray)	3GO
	PVBR-C	DG41- Solutia Rigid (Eastman)	3GO
	PVBR-G	Saflex DS (Eastman)	DBS
	PVBR-H	Acoustic Grade: PVB QS31 Solutia (Eastman)	3GO
	PVBR-I	Solar Grade: PVB SG41 Solutia (Eastman)	3GO
	PVB GR-0	PVB διαχωρισμένο από το γυαλί μετά το τέλος χρήσης του με σκοπό να ανακυκλωθεί	3GO

Τα δείγματα PVB APS και PVB GR-0 αξιοποιήθηκαν μετέπειτα και για τη μελέτη της υποβάθμισης της PVB ως πρότυπα δείγματα καθαρού και πλαστικοποιημένου PVB αντίστοιχα (Εικόνα 28).



Εικόνα 28: PVB APS (αριστερά) & PVB GR-0 (δεξιά)

5.2. Πειραματική διαδικασία

Στις πειραματικές διαδικασίες αξιοποιήθηκαν ο εσωτερικός αναμκτήρας και ο μονοκόχλιος εκβολέας όπως επεξηγούνται και στο θεωρητικό μέρος.

Ο εσωτερικός αναμκτήρας χρησιμοποιήθηκε σε δυο περιπτώσεις:

1. Παρασκευή πλαστικοποιημένων δειγμάτων PVB (με κατάλληλη ανάμιξη PVB APS) και συγκεκριμένης ποσότητας πλαστικοποιητή 3GO ή DBS).
2. Μελέτη υποβάθμισης του πολυμερούς PVB

Οι συνθήκες στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ο εσωτερικός αναμικτήρας παρουσιάζονται στον Πίνακας 3:

Πίνακας 3: Συνθήκες λειτουργίας του εσωτερικού αναμικτήρα

	Συνθήκες		
	T (°C)	rpm	Χρόνος (min)
Παρασκευή πλαστικοποιημένων δειγμάτων PVB	130	80	3
Μελέτη υποβάθμισης	130	40	10, 20 & 30

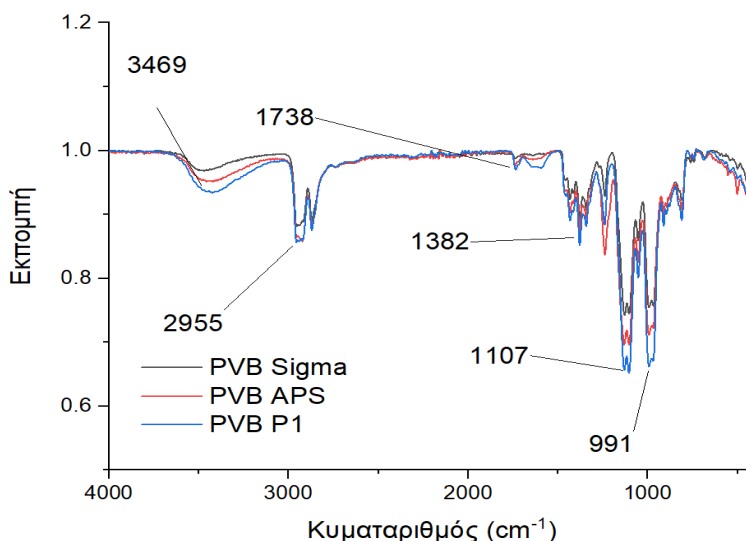
Η μέλετη υποβάθμισης πραγματοποιήθηκε επίσης σε μονοκόχλιο εκβολέα (Plasti Corder PLE 330), με ενεργό μήκος κοχλίας 500 mm και ταχύτητα περιστροφής 70 στροφές/λεπτό. Στην περιοχή από την χοάνη τροφοδοσίας ως την μήτρα καλύπτεται το θερμοκρασιακό εύρος [165°C, 195 °C].

Κεφάλαιο 6: Χαρακτηρισμός δειγμάτων αναφοράς

Για την πρώτη επαφή και εξοικείωση με το τριπολυμερές PVB είναι σημαντικό να πραγματοποιηθούν κάποιοι χαρακτηρισμοί στα παρθένα μη πλαστικοποιημένα δείγματα PVB, στους πλαστικοποιητές, καθώς και στα πλαστικοποιημένα δείγματα PVB (ρολά αναφοράς). Με αυτό τον τρόπο θα αποδοθούν και οι βασικές αναμενόμενες ιδιότητες του πολυμερούς, έτσι ώστε συγκριθούν και με τα υποβαθμισμένα δείγματα PVB μετά το τέλος ζωής τους (EOL-end of life), τα οποία προορίζονται για ανακύκλωση.

6.1. FTIR-ATR

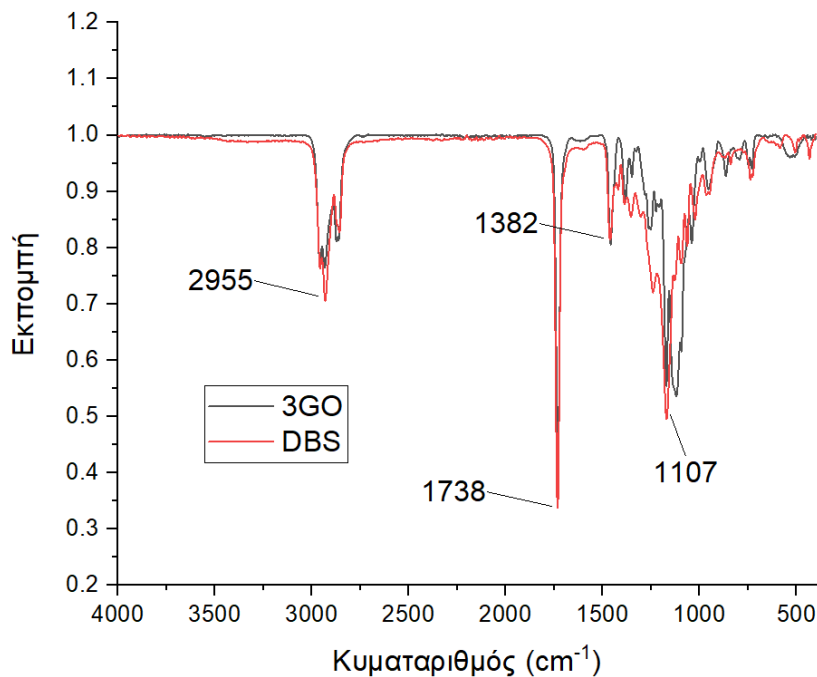
Αρχικά μελετήθηκαν μέσω FTIR-ATR τα καθαρά δείγματα PVB και παρατηρήθηκε το ακόλουθο φασματογράφημα (Διάγραμμα 1):



Διάγραμμα 1: Φασματογράφημα FTIR για τα διάφορα καθαρά δείγματα PVB

Η ανάλυση FTIR του καθαρού PVB έδειξε την παρουσία υδροξυλομάδων στα 3469cm⁻¹, το οποίο είναι αναμενόμενο από τις ομάδες βινυλικής αλκοόλης (VA- vinyl alcohol) στη χημική δομή. Η δόνηση αλειφατικών δεσμών CH₃,CH₂,CH παρατηρήθηκε στα 2955 cm⁻¹. Η κορυφή στα 1738 cm⁻¹ αφορά το δεσμό C=O που αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα της ομάδας του οξικού βινυλεστερα (VAc- vinyl acetate), ενώ η κορυφή στα 1382 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε ομάδες αλκυνίων στο PVB. Τέλος στα 1107 cm⁻¹ παρατηρείται κορυφή λόγω των δεσμών C-O-C και στα 991 cm⁻¹ λόγω της ακετάλης (VB- Vinyl butyral).

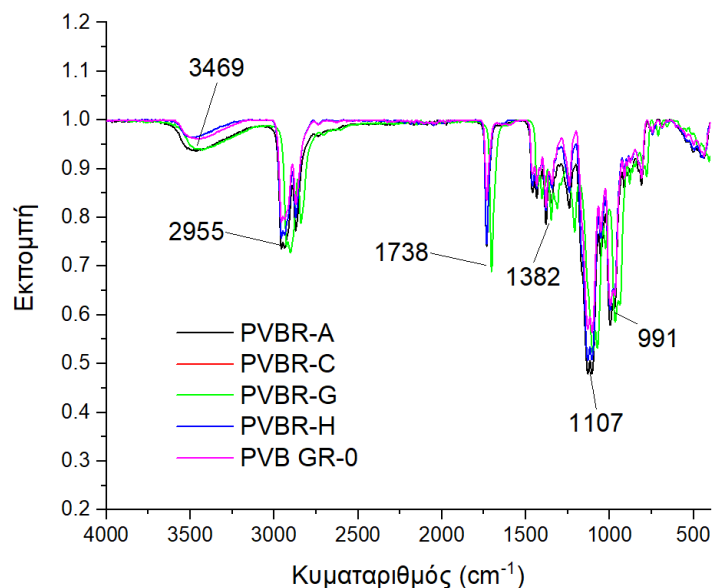
Όσον αφορά τους πλαστικοποιητές χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί (3GO, DBS). Για τους πλαστικοποιητές αυτούς παρατηρήθηκε το ακόλουθο διάγραμμα (Διάγραμμα 2):



Διάγραμμα 2: Φασματογράφημα FTIR δειγμάτων πλαστικοποιητών 3GO, DBS

Η ανάλυση FTIR του πλαστικοποιητή έδειξε την απουσία υδροξυλομάδων στα 3469 cm^{-1} . Η δόνηση αλειφατικών δεσμών $\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$ όπως και στο καθαρό PVB παρατηρήθηκε στα 2934 cm^{-1} . Η κορυφή στα 1738 cm^{-1} αφορά το δεσμό $\text{C}=\text{O}$ που φέρει και το καθαρό PVB αλλά σε αυτή την περίπτωση εντοπίζεται σε πολύ μεγαλύτερη ένταση, λόγω του ο δεσμός του καρβονυλίου αποτελεί κυρίαρχο δεσμό στην εστερική δομή και των δυο πλαστικοποιητών, ενώ η κορυφή στα 1463 cm^{-1} αντιστοιχεί σε ομάδες αλκυνίων. Επιπλέον, στα 1107 cm^{-1} παρουσιάζεται κορυφή λόγω των δεσμών $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Τέλος στα 991 cm^{-1} δεν εμφανίζεται κορυφή, όπως είναι αναμενόμενο καθώς απουσιάζει οποιαδήποτε δομής πολυβινυλικής ακετάλης (PVB).

Έπειτα, ακολουθεί η ανάλυση και για τα πλαστικοποιημένα δείγματα PVBR-A, C PVBR-G & PVBR-H και PVB GR-0 παρατηρήθηκε το ακόλουθο διάγραμμα FTIR (Διάγραμμα 3):

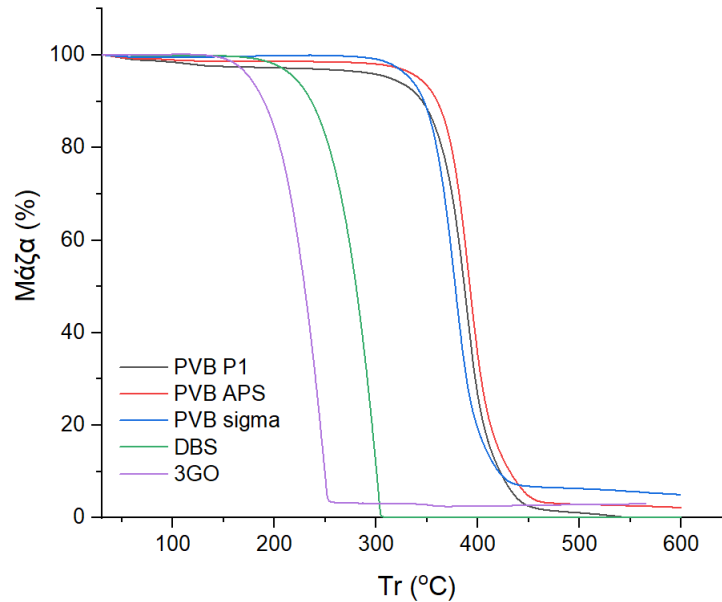


Διάγραμμα 3: Φασματογράφημα FTIR πλαστικοποιημένων δειγμάτων

Από τα φασματογραφήματα των πλαστικοποιημένων δειγμάτων φαίνεται πως η κύρια διαφοροποίηση με τα καθαρά δείγματα PVB προκύπτει μόνο για την ένταση της κορυφής στα 1732 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στον πλαστικοποιητή που έχουν τα δείγματα, ουσία που δεν υπάρχει στα καθαρά δείγματα. Το συνδυαστικό διάγραμμα για τα πλαστικοποιημένα δείγματα, παρουσιάζει όλες τις κορυφές που αναφέρθηκαν, καθώς υπάρχει πλαστικοποιητής και καθαρό PVB στην τελική ένωση.

6.2. TGA

Η θερμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με βασικό σκοπό την διερεύνηση των θερμοκρασιών αποικοδόμησης των δυο συστατικών που υπάρχουν σε ένα ρολό αναφοράς PVB (πλαστικοποιητής και PVB). Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των καθαρών δειγμάτων και των πλαστικοποιητών (Διάγραμμα 4).



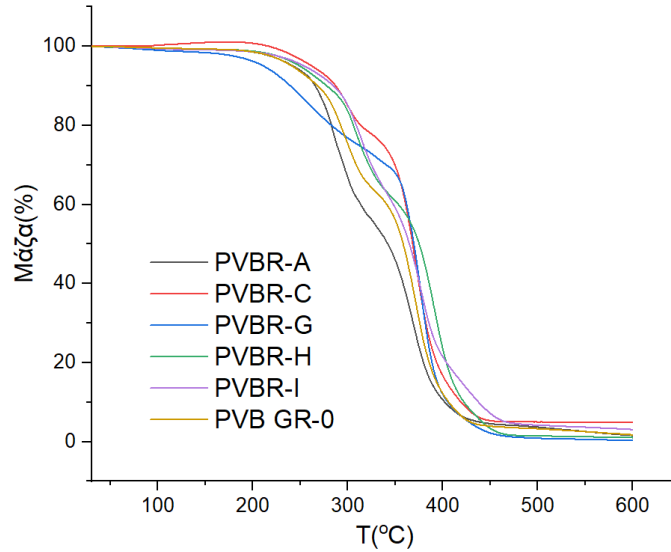
Διάγραμμα 4: TGA για καθαρά PVB και πλαστικοποιητές

Από το διάγραμμα Διάγραμμα 4 παρατηρείται μια γρηγορότερη μείωση (αποδόμηση σε χαμηλότερα θερμοκρασιακά εύρη) της μάζας του 3GO και του DBS σε σχέση με τα καθαρά PVB. Αυτό είναι λογικό, γιατί το DBS βιβλιογραφικά έχει σημείο βρασμού τους 342°C και το 3GO στους 344°C, ενώ το PVB είναι πολυμερές και έχει πιο ανθεκτική δομή. Στο διάγραμμα ακόμα παρατηρείται μια μείωση της μάζας σχετικά απότομη με ένα μέρος να παραμένει και μετά το πρώτο στάδιο αποικοδόμησης από το οποίο και έπειτα παραμένει υπόλειμμα συνήθως αρκετά χαμηλό (<5%). Για τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν υπολογίστηκαν οι βασικές τιμές θερμικής ανάλυσης (Πίνακας 4). Η θερμοκρασία $T_{d5\%}$ είναι η θερμοκρασία απώλειας της μάζας κατά 5%, το T_{d1} η θερμοκρασία αποικοδόμησης του πλαστικοποιητή και τέλος η θερμοκρασία T_{d2} , η θερμοκρασία αποικοδόμησης για τα PVB.

Πίνακας 4: Βασικές τιμές θερμικής ανάλυσης ($T_{d5\%}$, T_{d1}) δειγμάτων PVB και πλαστικοποιητών

Δείγματα	$T_{d5\%}$ (°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)
PVB APS	342 ± 13	-	391 ± 15
PVB Sigma	349 ± 10	-	394 ± 11
PVB P1	314 ± 8	-	389 ± 8
3GO	176 ± 15	247 ± 12	-

Παρακάτω παρατίθεται το ακόλουθο διάγραμμα για τα πλαστικοποιημένα δείγματα:



Διάγραμμα 5: Δείγματα με διαφορετικό ποσοστό και είδος πλαστικοποιητή

Στο παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 5) παρατηρούνται δύο στάδια αποικοδόμησης και αυτό προκύπτει λόγω των δυο ειδών που περιέχονται (πλαστικοποιητής και PVB) στα δείγματα.

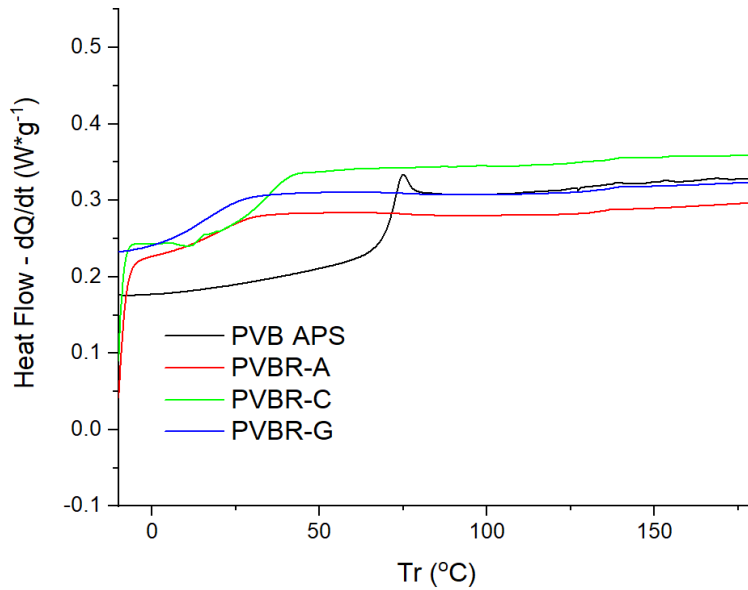
Πίνακας 5: Χαρακτηριστικές Τιμές θερμικής ανάλυσης για τα πλαστικοποιημένα δείγματα PVB

Δείγμα	T _{d5%}	πλαστικοποιητής	Περιεχόμενο πλαστικοποιητή (% w/w)	T _{d1}	Περιεχόμενο σε PVB	T _{d2}
PVBR-A	282 ± 1.3	3GO	45.1 ± 0.8	296 ± 5.3	51.4 ± 1.5	376
PVBR-C	304.5 ± 2.7	3GO	26.0 ± 1.0	306 ± 3.2	73 ± 2.2	389
PVBR-G	217 ± 9.2	DBS	29.9 ± 0.5	246 ± 5.7	69.2 ± 1.1	383
PVBR-H	242 ± 11.0	3GO	36.9 ± 0.2	336 ± 2.2	61.0 ± 3.1	390
PVBR-I	254 ± 5.7	3GO	36.4 ± 0.2	314 ± 8.7	57.2 ± 1.5	377
PVB GR-0	242 ± 3.2	3GO	34.6 ± 1.4	295 ± 6.9	60.4 ± 0.5	371

Οι καμπύλες TGA της PVB παρουσιάζουν συνήθως ένα μοτίβο απώλειας βάρους δύο σταδίων. Το πρώτο βήμα αντιστοιχεί στην εξάτμιση ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους, όπως οι πλαστικοποιητές και η υγρασία, η οποία λαμβάνει χώρα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Το δεύτερο βήμα αντιστοιχεί στη διάσπαση της πολυμερικής κεντρικής αλυσίδας, η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Πίνακας 5). Επίσης, από τα αποτελέσματα της ανάλυσης, φανερώθηκε πως το υπόλειμμα (residue) δεν ξεπερνούσε το 3%, κάτι που υποδεικνύει πως δεν υπάρχουν πρόσθετα (fillers) στο τελικό εμπορικό προϊόν. Βάσει και της αντίστοιχης ανάλυσης των θερμογραφημάτων φαίνεται πως ένα συνηθισμένο ποσοστό πλαστικοποιητή στα εμπορικά φιλμ PVB είναι 25-45% w/w. Επιπλέον, ο διαφορετικός πλαστικοποιητής DBS σε σύγκριση με τον 3GO δείχνει ότι το σημείο T_{d1} είναι χαμηλότερο από το 3GO. Τέλος, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε PVB αυξάνεται και το T_{d1} . Η αποσύνθεση της PVB περιλαμβάνει τη διάσπαση των δεσμών, που οδηγεί στην απελευθέρωση πτητικών προϊόντων, όπως η ακεταλδεΐδη και η βουτυραλδεΐδη. Η TGA μπορεί να παρέχει ποσοτικά δεδομένα σχετικά με την απώλεια βάρους και τους ρυθμούς αποσύνθεσης σε κάθε στάδιο, επιτρέποντας τον προσδιορισμό κινητικών παραμέτρων, όπως η ενέργεια ενεργοποίησης και η τάξη αντίδρασης (Hajian et al., 2012- Kim et al., 2004- Liao et al., 1996)..

6.3. DSC

Για το διάγραμμα DSC χρησιμοποιήθηκαν οι καμπύλες της δεύτερης θέρμανσης για να παρασταθεί το T_g . Οι τιμές του T_g παρουσιάζονται και στον Πίνακα 6.



Διάγραμμα 6: Διάγραμμα DSC για τα δείγματα PVB APS, PVBR-A, PVBR-C, PVBR-G

Πίνακας 6: Τιμές T_g για τα δείγματα PVB APS, PVBR-A, PVBR-C, PVBR-G

Δείγματα	Πλαστικοποιητής (% w/w)	Τύπος Πλαστικοποιητής	T _g (°C)
PVB APS	0	-	76.2
PVBR-A	45%	3GO	29.8
PVBR-C	26%	3GO	33.4
PVBR-G	29.9 %	DBS	14.4

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της PVB, η οποία λαμβάνει χώρα γύρω στους 70-80°C, μπορεί να προσδιοριστεί από την καμπύλη DSC ως η έναρξη της μετάβασης που σχετίζεται με τη μοριακή κινητικότητα των άμορφων περιοχών (Dhaliwal & Hay, 2002- Kong & Hay, 2002). Από τη θεωρία η αύξηση του περιεχομένου εντός του πλαστικοποιητή, αυξάνει την κινητικότητα και ευελιξία των αλυσίδων, επομένως η μείωση του T_g είναι αναμενόμενη και όντως ισχύει με βάση τα αποτελέσματα, ειδικότερα για την περίπτωση με πλαστικοποιητή 3GO. Το καθαρό δείγμα PVB APS έχει την μεγαλύτερη T_g (76.2 °C), ενώ καθώς αυξάνεται το περιεχόμενο του πλαστικοποιητή 3GO, μειώνεται και το T_g (PVBR-A, PVBR-C) Παρόλα αυτά στην περίπτωση της PVBR-G δεν ακολουθείται η αναλογία ποσοστού πλαστικοποιητή-T_g, λόγω ενδεχομένως του ότι ο πλαστικοποιητής DBS επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο το T_g από ότι ο 3GO.

Επιπλέον, η DSC μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά τήξης και την κρυσταλλικότητα της PVB. Η παρουσία κρυσταλλικών περιοχών στη PVB μπορεί να παρατηρηθεί ως μια ενδόθερμη κορυφή που σχετίζεται με την τήξη αυτών των περιοχών, παρέχοντας πληροφορίες για το βαθμό κρυσταλλικότητας και τη θερμική ιστορία του πολυμερούς (Dhaliwal & Hay, 2002- Kong & Hay, 2002) Παρόλα αυτά, στις συγκεκριμένες μετρήσεις δεν εντοπίστηκαν χαρακτηριστικά ενδεικτικά παρουσίας κρυσταλλικών περιοχών, καθώς το PVB είναι γενικά άμορφο λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του σε βινυλική βουτυράλη (80%).

Η DSC είναι επίσης πολύτιμη για τη μελέτη της συμβατότητας και της θερμικής συμπεριφοράς μιγμάτων και σύνθετων υλικών PVB. Αναλύοντας τις καμπύλες DSC της PVB που αναμιγνύεται με άλλα πολυμερή ή πληρωτικά υλικά, οι ερευνητές μπορούν να αξιολογήσουν την αναμιξιμότητα, τον διαχωρισμό φάσεων και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων συστατικών.

6.4. MFI

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις MFI για καθαρά και πλαστικοποιημένα δείγματα PVB (Πίνακας 7, Πίνακας 8)

Πίνακας 7: Τιμές MFI για καθαρά δείγματα PVB Sigma, PVB APS, PVB P1

Δείγματα	MFI (g/10min)
PVB Sigma	4.70 ± 0.21
PVB APS	0.38 ± 0.02
PVB P1*	7.02 ± 0.59

**Σε αυτή τη περίπτωση το δείγμα χρειάστηκε για τη μέτρηση το 2kg βάρος, πιθανότατα λόγω του εξαιρετικά χαμηλού μοριακού βάρους τους συγκριτικά με τα άλλα.*

Παρατηρείται ότι παρότι είναι και τα τρία καθαρά PVB, υπάρχει διαφορά στο δείκτη ροής τήγματος (MFI). Αυτό οφείλεται στη διαφορά μοριακού βάρους των δειγμάτων. Όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος, τόσο πιο δύσκολα ρέει το πολυμερές άρα παρουσιάζει και μικρότερο MFI.

Πίνακας 8: Τιμές MFI για πλαστικοποιημένα δείγματα PVBR-A, PVBR-C, PVBR-G, PVBR-H, & PVBR-I

Δείγματα	Ποσοστό Πλαστικοποιητή βάσει TGA (%)	MFI (g/10min)
PVBR-A	45	2.36 ± 0.15

PVBR-C	26	0.61 ± 0.07
PVBR-G	29.9	1.32 ± 0.10
PVBR-H	33.1	2.18 ± 0.08
PVBR-I	36.4	1.97 ± 0.06

Παρατηρείται πως στα πλαστικοποιημένα δείγματα PVB, όσο αυξάνεται το περιεχόμενο του πλαστικοποιητή τόσο πιο εύκολη γίνεται η ροή τήγματος. Επιλέγοντας πολυμερή με κατάλληλες τιμές MFI, οι κατασκευαστές μπορούν να βελτιστοποιήσουν τις συνθήκες επεξεργασίας και να επιτύχουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά ροής των προϊόντων και ευκαμπτότητας κατά την παρασκευή πολυστρωματικών συνθέτων γυαλιού-PVB. Επιπλέον, ο έλεγχος του MFI κατά τις διεργασίες ανακύκλωσης μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα των ανακυκλωμένων υλικών. Τέλος, ο MFI μπορεί να αποτελέσει μια υπόδειξη για το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς, κάτι που κρίνεται ιδιαίτερα χρήσιμο στην ανάλυση υποβάθμισης. Η κατανόηση της σχέσης μεταξύ του MFI και των ιδιοτήτων των πολυμερών είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη και την παραγωγή προϊόντων (Carvalho et al., 2020- Ferg & Bolo, 2013- Gashnikova et al, 2001- Martín et al., 2020- Měřínská et al., 2009- Sarabi et al., 2014- Shojaie et al., 2020- Sónego et al., 2015- Tupy et al., 2014- Wei et al., 2021- Yuliestyan et al., 2016- Zanjanijam et al., 2016).

6.5. DSV

Χρησιμοποιώντας το ιξωδόμετρο Ubbelohde μετρήθηκαν οι ακόλουθες τιμές (Πίνακας 9) εσωτερικού ιξώδους $[\eta]$ για τα διάφορα δείγματα PVB. Έχει μεγάλη σημασία κατά την ιξωδομετρία, τα διαλύματα πολυμερούς που παρασκευάζονται να είναι με 0.5% w/v καθαρής ποσότητας PVB (χωρίς να περιλαμβάνεται πλαστικοποιητής στην αναλογία). Για παράδειγμα, τα δείγματα αναφοράς PVBR περιέχουν και πλαστικοποιητή, επομένως θα πρέπει να προστεθεί περισσότερη ποσότητα συνολικού δείγματος για να επανορθωθεί η αναφερόμενη αναλογία.

Πίνακας 9: Διάφορα εμπορικά δείγματα PVB με το MFI

Δείγμα	πλαστικοποιητής	$[\eta]$ (dL/g)
PVB P1	-	0.75 ± 0.04
PVB Sigma	-	1.18 ± 0.09
PVB APS	-	1.63 ± 0.05
PVBR-A	3GO	2.04 ± 0.04
PVBR-C	3GO	1.49 ± 0.03

PVBR-G	DBS	1.70 ± 0.08
PVBR-H	3GO	2.44 ± 0.10
PVBR-I	3GO	1.72 ± 0.05
PVB GR-0	3GO	2.58 ± 0.08

Τα διάφορα PVB μπορεί να διαφέρουν σε εσωτερικό ιξώδες, επομένως και μοριακό βάρος. Το PVB P1 παρουσιάζει το χαμηλότερο μοριακό βάρος από τα καθαρά PVB που μελετήθηκαν. Διαφοροποιήσεις στα παρθένα καθαρά δείγματα μπορούν να οφείλονται στο ότι προορίζονται για διαφορετική εφαρμογή. Η χαμηλή τιμή του καθαρού P1 είναι επιθυμητή για τη χρήση του ως λεπτό φιλμ για ηλεκτρονικά μικροσκόπια, σύμφωνα με τον κατασκευαστή (Sigma-Aldrich). Για το PVB Sigma από το κατασκευαστή αναφέρεται μοριακό βάρος M_w 90,000-120,000. Αντίθετα, το PVB APS το οποίο χρησιμοποιείται σε κλασσικές εφαρμογές σύνθετου πολυστρωματικού γυαλιού- PVB παρουσιάζει $[\eta] = 1.63$ dL/g πιο κοντά στα ρολά αναφοράς (1.49-2.58 dL/g).

Κεφάλαιο 7: Μελέτη Αλληλεπίδρασης PVB με πλαστικοποιητή

7.1 Μελέτη MFI δειμάτων PVB συναρτήσεως του ποσοστού πλαστικοποιητή

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής μελετήθηκε επιπλέον και η επιρροή της περιεκτικότητας σε πλαστικοποιητή σε διάφορα δείγματα πλαστικοποιημένου PVB ως προς το MFI. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν δυο πλαστικοποιητές ο 3GO και ο DBS και ως βάση το PVB APS. Παρασκευάστηκαν δείγματα σε διάφορες περιεκτικότητες για τους δυο πλαστικοποιητές στον εσωτερικό αναμικτήρα όπως φαίνονται στον Πίνακα 10: και Πίνακα 11.

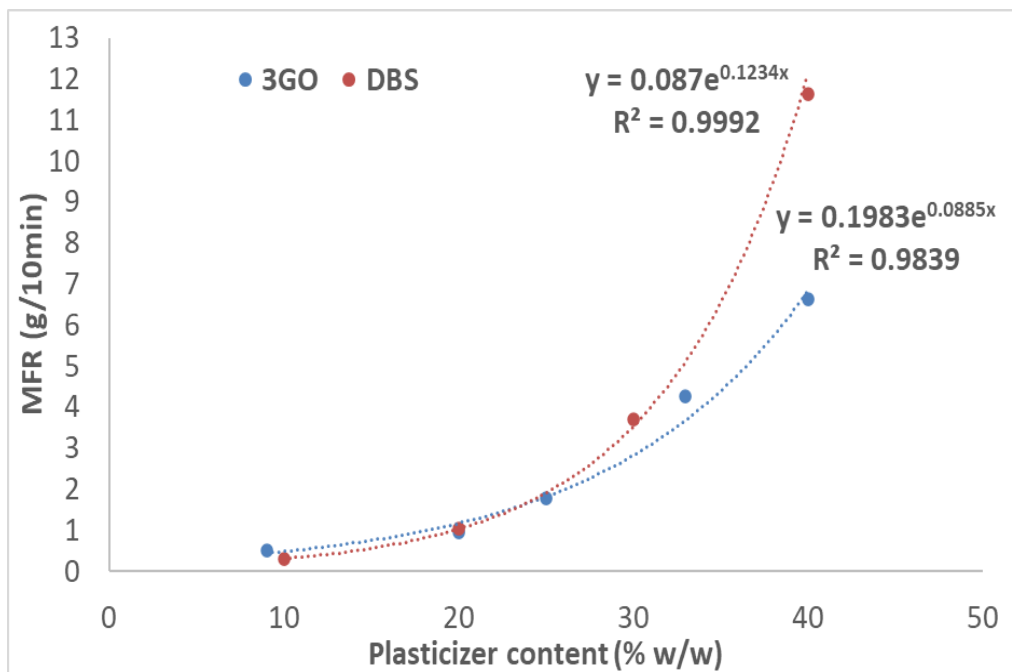
Πίνακας 10: Πλαστικοποιημένα δείγματα PVB με 3GO σε διάφορες συγκεντρώσεις πλαστικοποιητή

3GO (% w/w)	MFR (g/10min)
40	6.80
33	4.26
25	1.77
20	0.95

Πίνακας 11: Πλαστικοποιημένα δείγματα PVB με DBS σε διάφορες συγκεντρώσεις πλαστικοποιητή

DBS (% w/w)	MFR (g/10min)
40	11.6
30	3.7
20	1.0
10	0.3

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων σχηματίζεται το αντίστοιχο διάγραμμα και προσαρμόζονται οι αντίστοιχες εκθετικές συναρτήσεις στα διάφορα σημεία που μετρήθηκαν ($R^2 > 0.98$).



Διάγραμμα 7: Εκθετικές συναρτήσεις για τους δυο περιπτώσεις μελέτης MFI συναρτήσει ποσοστού πλαστικοποιητή.

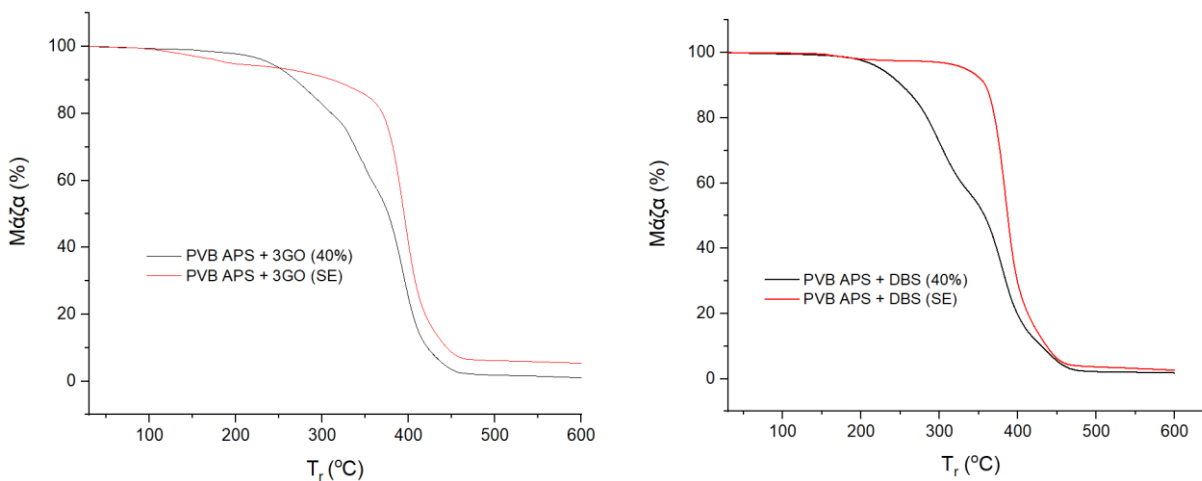
Από το Διάγραμμα 7 εξάγεται το συμπέρασμα ότι η συνάρτηση ποσοστού πλαστικοποιητή με το MFI είναι εκθετική σχέση. Μέσω της εξίσωσης που εξάγεται είναι εφικτό να προσδιοριστεί το περιεχόμενο σε πλαστικοποιητή μόνο μέσω της μέτρησης σε MFI του δείγματος. Επιπλέον, οι διαφορετικοί πλαστικοποιητές έχουν και διαφορετικές σχέσεις εκθετικών παραμέτρων. Ο πρώτος έχει σχέση $y=0.087e^{0.1234x}$ ενώ ο δεύτερος έχει συνάρτηση $y=0.1919e^{0.0903x}$. Συνεπώς παρατηρείται ότι ο πλαστικοποιητής DBS έχει μεγαλύτερη επιρροή στο MFR σε περιεκτικότητες πλαστικοποιητή παραπάνω από το 30%. Αντίστοιχα φαίνεται πως και οι δυο πλαστικοποιητές προτιμώνται στη βιομηχανία, γιατί παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλοι για διεργασίες μορφοποίησης σε συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας.

7.2. Μελέτη απομάκρυνσης πλαστικοποιητή με εκχύλιση Soxhlet

Η διαδικασία για την απομάκρυνση του πλαστικοποιητή μέσω της εκχύλισης Soxhlet έχει ως εξής: Αρχικά μετρήθηκε η μάζα της χαρτούσας. Τοποθετήθηκε στη χαρτούσα το πλαστικοποιημένο δείγμα (με 3GO ή DBS) που παρασκευάστηκε με γνωστή αναλογία (40% w/w) στον εσωτερικό αναμικτήρα και εισήχθη στη μονάδα Soxhlet. Μετά τις 12 ώρες εκχύλισης τοποθετήθηκε το δείγμα για ξήρανση. Τέλος μετρήθηκε η μάζα που συλλέχθηκε και υπολογίστηκε η επί τις εκατό απώλεια σε περιεκτικότητα πλαστικοποιητή. Τα αποτελέσματα από αυτή τη διαδικασία παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 12.

Πίνακας 12: Απώλεια (%) μάζας για πλαστικοποιημένα δείγματα πριν και μετά την εκχύλιση Soxhlet

	Απώλεια Πλαστικοποιητή από ισοζύγιο μάζας (%)
PVB APS + 3GO (40%)	19
PVB APS + DBS (40%)	41



Διάγραμμα 8: Διαγράμματα TGA για τα πλαστικοποιημένα δείγματα 3GO και DBS πριν και μετά τη εκχύλιση Soxhlet (Soxhlet Extraction-SE)

Πίνακας 13: Ποσοστό πλαστικοποιητή για τα δείγματα

	Πλαστικοποιητής αρχικά (w/w %) μέσω TGA	Ποσοστό πλαστικοποιητή τελικά (w/w %) μέσω TGA	Απώλεια Πλαστικοποιητή βάσει TGA (%)
PVB APS + 3GO (40%)	39.5	13.72	25.78
PVB APS + DBS (40%)	40	5.80	34.80

Η μικρή διαφοροποίηση στις τιμές απώλειας πλαστικοποιητή από το ισοζύγιο μάζας (Πίνακας 12) και από το TGA (Πίνακας 13) μπορεί να οφείλεται σε ποσοστό εξάνιου ή υγρασίας που δεν απομακρύνθηκε κατά την ξήρανση και αλλοίωσε τα αποτελέσματα. Παρατηρείται πως το δείγμα με πλαστικοποιητή 3GO παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στην απομάκρυνση του με διαλύτη εξάνιο από ότι το δείγμα με πλαστικοποιητή DBS.

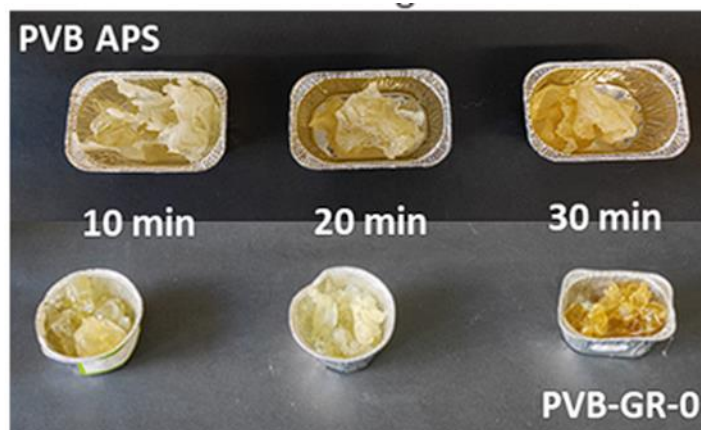
Κεφάλαιο 8: Μελέτη Θερμομηχανικής Υποβάθμισης PVB

8.1. Εσωτερικός Αναμικτήρας

Στην μελέτη υποβάθμισης της PVB αξιοποιήθηκε ο εσωτερικός αναμικτήρας για να μελετηθεί ο μηχανισμός υποβάθμισης ανάμεσα στα πλαστικοποιημένα ή μη PVB, διατηρώντας σταθερή θερμοκρασία ($T=130^{\circ}\text{C}$) και στροφές (40 rpm) και μεταβάλλοντας τον χρόνο παραμονής (10 min, 20 min, 30 min). Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από MFI, DSV & TGA για το καθαρό δείγμα και έπειτα για το πλαστικοποιημένο.

8.1.1. Καθαρό Δείγμα PVB (PVB APS)

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων, το προοδευτικό κιτρίνισμα με την αύξηση της θερμοκρασίας (Εικόνα 30) ήταν εμφανές ως αποτέλεσμα της θερμο-οξειδωτικής υποβάθμισης που υπέστησαν τα δείγματα.



Εικόνα 29: Τα υποβαθμισμένα δείγματα PVB APS και PVB GR-0

MFI

Το δείγμα PVB APS, το οποίο είναι μη πλαστικοποιημένο, καταπονήθηκε στον εσωτερικό αναμικτήρα και μετρήθηκε το MFI για τους τρεις χρόνους κατεργασίας.

Τα δεδομένα που ακολουθούν αφορούν αυτή τη διεργασία:

Πίνακας 14: Διάφορες τιμές MFI για το PVB APS ως προς το χρόνο κατεργασίας

Δείγματα	MFI (g/10min)
PVB APS	0.39 ± 0.02
PVB APS 10min	1.54 ± 0.14
PVB APS 20min	1.84 ± 0.20
PVB APS 30min	2.33 ± 0.09

Από τις παραπάνω μετρήσεις συμπεραίνουμε ότι η κατεργασία στον αναμικτήρα αυξάνει τον αριθμό MFI του δείγματος, όσο αυξάνεται η κατεργασία του δείγματος. Αυτό υποδεικνύει πως μειώνεται ενδεχομένως το μοριακό βάρος του δείγματος, επομένως πραγματοποιείται κάποιο ψαλίδισμα της αλυσίδας όπως αναφέρεται και στο θεωρητικό μέρος.

DSV

Ως προς την ιξωδομετρία παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα (Πίνακας 15) για το δείγμα PVB APS και τα παράγωγά του μετά τον εσωτερικό αναμικτήρα.

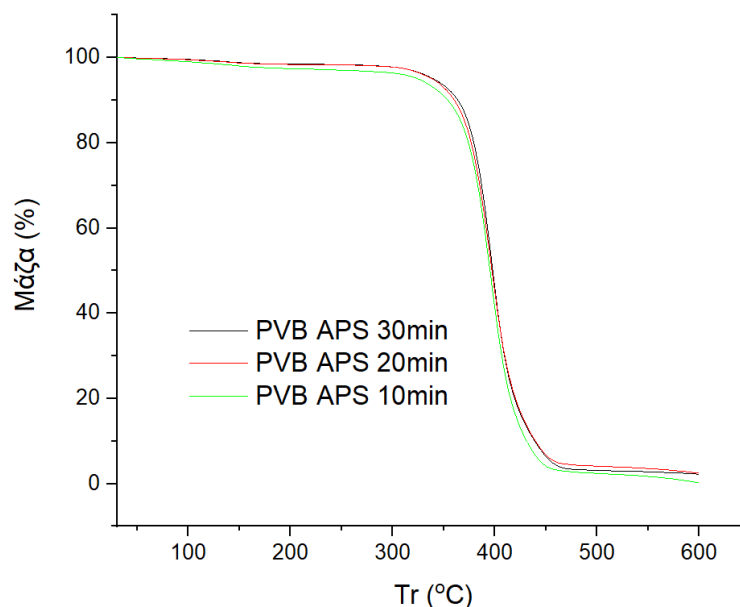
Πίνακας 15: Τιμές εσωτερικού ιξώδους για διαφορετικό χρόνο κατεργασίας

Δείγμα	[η] (dL/g)
PVB APS	1.63 \pm 0.04
PVB APS 10min	1.42 \pm 0.08
PVB APS 20min	1.35 \pm 0.05
PVB APS 30min	1.25 \pm 0.03

Ομοίως για το PVB APS παρατηρήθηκε μείωση στον αριθμό εσωτερικού ιξώδους λόγω σχάσης αλυσίδων που οδηγεί σε πιο γρήγορη ροή του διαλύματος πολυμερούς και μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς.

TGA

Επιπλέον, μελετήθηκε και κάποια ενδεχόμενη μεταβολή των θερμικών ιδιοτήτων των επεξεργασμένων δειγμάτων. Σύμφωνα με το TGA παρατηρείται η ακόλουθη συμπεριφορά:



Διάγραμμα 9: Διάγραμμα TGA για τα δείγματα PVB APS για χρόνο παραμονής 10, 20, 30 min.

Από το διάγραμμα παρατηρείται ταύτιση όλων των σημείων αποικοδόμησης των υποβαθμισμένων δειγμάτων από 10min έως 30min. Το αποτέλεσμα είναι ότι δεν έχουν αλλιωθεί οι θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων παρά τη σχάση αλυσίδων που έχουν υποστεί τα δείγματα.

8.1.2. Πλαστικοποιημένο Δείγμα (PVB GR-0)

Επιπλέον, σημασία έχει κάποιος να μελετήσει και τα πλαστικοποιημένα δείγματα για να δει αν η συμπεριφορά συμπίπτει με τα καθαρά δείγματα. Αυτό έχει ίσως και ακόμα μεγαλύτερη πρακτική εφαρμογή, γιατί στη βιομηχανία και στις γενικότερες εφαρμογές αξιοποιούνται τα πλαστικοποιημένα δείγματα. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε το πλαστικοποιημένο δείγμα PVB GR-0, το οποίο προέρχεται από ανακυκλωμένα ανεμοθωράκια.

MFI

Ύστερα από την ολοκλήρωση των πειραμάτων για το πλαστικοποιημένα δείγματα πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω μετρήσεις για τα υποβαθμισμένα δείγματα

Πίνακας 16: Τιμές MFI για τα πλαστικοποιημένα δείγματα PVB GR-0 στους διάφορους χρόνους κατεργασίας

Δείγματα	MFR (g/10min)
PVB GR-0	1,91 ± 0,10
PVB GR-0 10min	4,48 ± 0,21

PVB GR-0 20min	5,38 ± 0.15
PVB GR-0 30min	6,55 ± 0.09

Παρατηρείται ότι ο χρόνος κατεργασίας επηρεάζει αισθητά τη ροή του ρευστού, που σημαίνει ότι όσο πιο πολύ κατεργάζεται το δείγμα τόσο πιο πολύ υποβαθμίζεται, δηλαδή αυξάνεται το MFI του δείγματος.

DSV

Για το πλαστικοποιημένο δείγμα υπολογίστηκε το εσωτερικό ιξώδες σύμφωνα με το πίνακα παρακάτω:

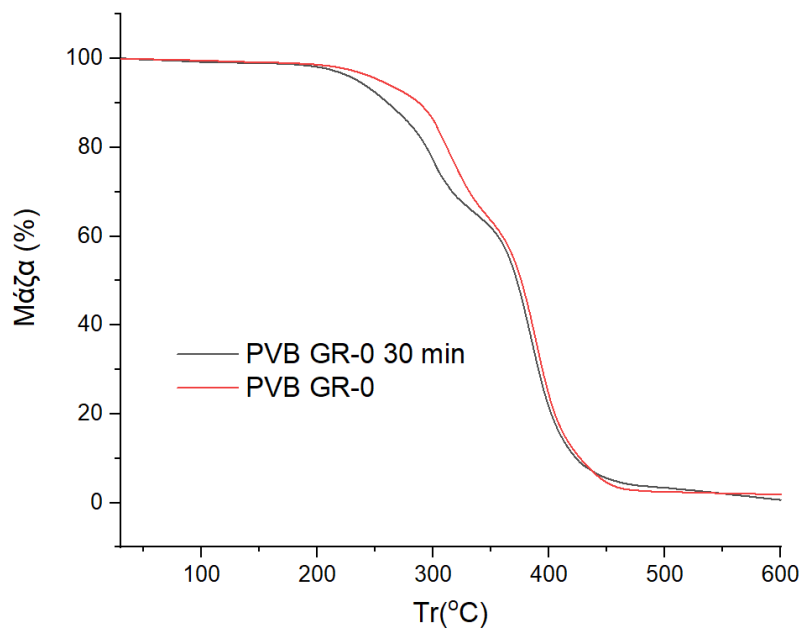
Πίνακας 17: Τιμές εσωτερικού ιξώδους για τα δείγματα PVB GR-0 στους διάφορους χρόνους κατεργασίας

Δείγματα	[η] (dL/g)
PVB GR 0	2,58 ± 0.13
PVB GR_0 10min	2,03 ± 0.14
PVB GR_0 20min	1,88 ± 0.14
PVB GR0 30min	1,65 ± 0.07

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι ότι το εσωτερικό ιξώδες μείωθηκε με το χρόνο κατεργασίας, κάτι που παρουσιάζεται λόγω μείωσης του μοριακού βάρους. Συνεπώς, ακόμα και στο πλαστικοποιημένο δείγμα φαίνεται πως ο κύριος μηχανισμός είναι αυτός της σχάσης αλυσίδων (chain scission)

TGA

Από το διάγραμμα του TGA παρατηρείται πως το ποσοστό πλαστικοποιητή πριν και μετά παρέμεινε σταθερό 34% (Διάγραμμα 10). Παρόλα αυτά, οι καμπύλες της θερμικής αποικοδόμησης για κάθε δείγμα δεν ταυτίζονται, αλλά υπολογιστικά δεν υπάρχει μεταβολή στο περιεχόμενο του πλαστικοποιητή. Η καταπόνηση του δείγματος δεν οδήγησε σε μείωση του ποσοστού πλαστικοποιητή (δεν υπήρξε μετανάστευση του πλαστικοποιητή), κάτι που παρατηρείται γενικά στη βιβλιογραφία του δείγματος πράγμα που φαίνεται και στο διάγραμμα



Διάγραμμα 10: Διάγραμμα TGA για PVB GR-0 30 min και PVB GR-0

8.2. Εκβολέας

Η Εικόνα 4 προσφέρει ποιοτική ένδειξη για την πρόοδο της οξειδώσεως (εντεινόμενο κιτρίνισμα) συναρτήσει του χρόνου εκβολής για το PVB APS και το PVB GR-0. Έμμεσα αλλά ποσοτικά συμπεράσματα εξήχθησαν με την βοήθεια μετρήσεων MFR (Πίνακας 6). Από τα στοιχεία του Πίνακα 6 καθίσταται και πάλι εμφανές πως ο βασικός μηχανισμός θερμομηχανικής υποβαθμίσεως της PVB είναι η σχάση αλυσίδων, αφού ο δείκτης ροής τήγματος (MFR) αυξάνεται μετά από κάθε πρόσθετο κύκλο εκβολής.



Εικόνα 30: PVB APS (αριστερά), PVB GR-0 (δεξιά)

8.2.1. Καθαρό Δείγμα (PVB APS)

Μέσω των πολλαπλών εκβολών μελετάται η δυνατότητα ανακύκλωσης ενός θερμοπλαστικού πολυμερούς. Το πολυμερές καταπονείται θερμοκρασιακά και διατμητικά. Αρχικά μελετήθηκε το πολυμερές PVB APS.

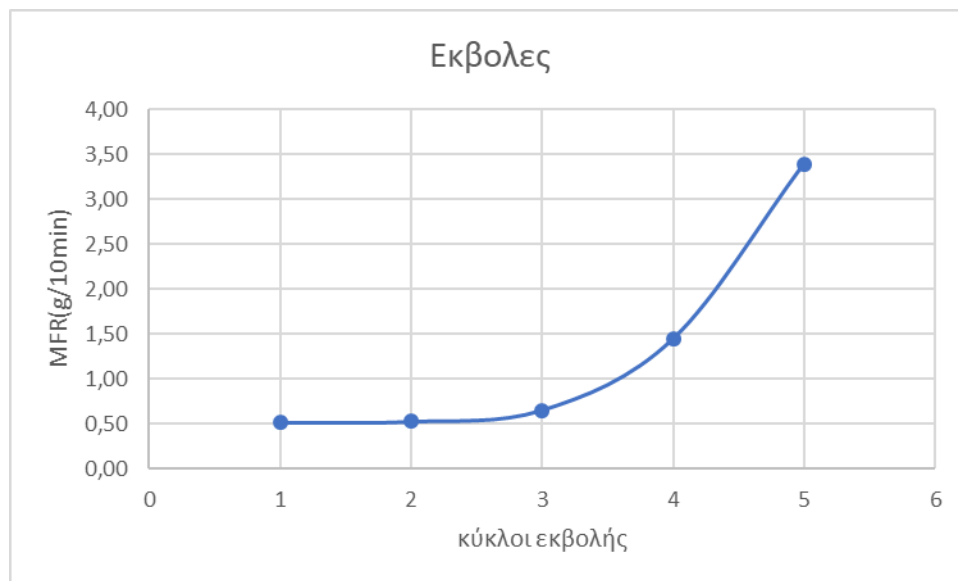
MFI

Για το MFI τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 18: Δείγματα κατεργασίας και το αντιστοιχο MFR

Δείγματα	MFR(g/10min)
PVB APS 1st ex	0,51
PVB APS 2nd ex	0,53
PVB APS 3rd ex	0,65
PVB APS 4th ex	1,03
PVB APS 5 th ex	3.50

Από τα αποτελέσματα του πίνακα συμπεραίνουμε ότι αυξάνεται το MFI του δείγματος όσο αυξάνεται και η καταπόνηση του μέσω του εκβολέα. Επίσης υπάρχει απότομη μεταβολή από τη 4^η στη 5^η εκβολή σε σχέση με τις υπόλοιπες εκβολές όπως παρατηρείται και από το διάγραμμα:



Διάγραμμα 11: Τιμές MFI συναρτήσει των αριθμών εκβολής

DSV

Για το δείγμα PVB APS καταπονήθηκε 5 φορές εντός του εκβολέα και μετρήθηκε ο αριθμός του εσωτερικού ιζώδους:

Πίνακας 19: Τιμές εσωτερικού ιξώδους για τις διαφορες κατεργασίες δείγματος PVB

Δείγμα	[η] (dL/g)
PVB APS 1st ex	1,69
PVB APS 2st ex	1,51
PVB APS 3st ex	1,37
PVB APS 4st ex	1,45

Παρατηρείται λοιπόν μια μείωση του εσωτερικού ιξώδους όσο οι εκβολές αυξάνονται. Δηλαδή, το διάλυμα πολυμερούς ρέει πιο εύκολα.

8.2.2. Πλαστικοποιημένο Δείγμα (PVB GR-0)

Για τη μέτρηση της συνεισφοράς του εκβολέα στο πλαστικοποιημένο δείγμα μετρήθηκε το PVB GR-0.

MFI

Για το πλαστικοποιημένο PVB (PVB GR-0) μετά τις πολλαπλές εκβολές, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 20: MFI στα πλαστικοποιημένα δείγματα GR-0 μετά τις πολλαπλές εκβολές

Δείγμα	MFI (g/10min)
PVB GR-0_1st ex	2,39
PVB GR-0_2st ex	3,05
PVB GR-0_3st ex	3,22
PVB GR-0_4th ex	4,78
PVB GR-0_5th ex	7,20

Όπως παρατηρείται και από εδώ το MFI ανεβαίνει μέσω των πολλαπλών εκβολών που γίνονται και καταπονούν το δείγμα. Αυτό σημαίνει ότι το δείγμα ρέει πιο γρήγορα όσο περισσότερο καταπονείται από τον εκβολέα.

DSV

Για τα δείγματα PVB GR-0 η τιμή του εσωτερικού ιξώδους παρουσιάζεται μόνο μέχρι τη 2^η εκβολή, καθώς δεν ήταν εφικτή η διάλυση των άλλων δειγμάτων στο THF, πιθανότατα λόγω κάποιου μηχανισμού διαστάυρωσης (cross-linking):

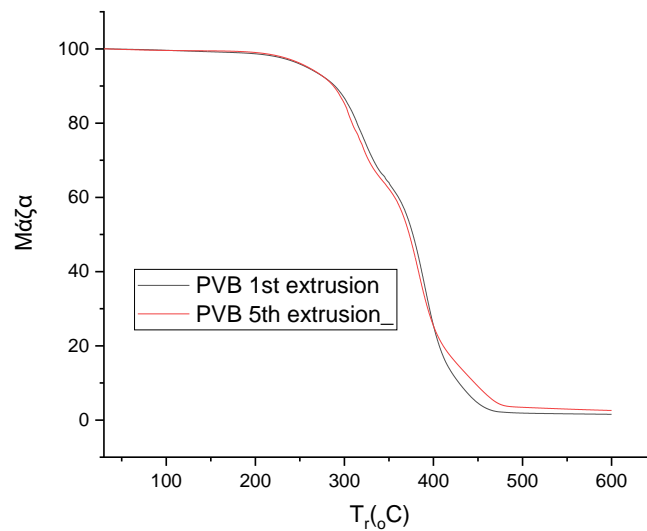
Πίνακας 21: Εσωτερικό ιξώδες για δείγματα μια και δυο φορές κατεργασμένα

Δείγμα	$[\eta]$ (dL/g)
PVB GR-0 1st extrusion	2,11
PVB GR-0 2nd extrusion	1,93

Όπως παρατηρείται το ιξώδες ελαττώθηκε με την καταπόνηση στον εκβολέα. Για παραπάνω από 2 εκχυλίσσεις το δείγμα δεν μπορούσε να περάσει από το ιξωδόμετρο καθώς αυτό δεν διαλυόταν.

TGA

Τα αποτελέσματα για το δείγμα PVB GR-0 για την 1^η και 5^η εκβολή υποδεικνύει ότι δεν χάνεται ποσοστό πλαστικοποιητή από το δείγμα καθώς αυτό καταπονείται θερμοκρασιακά και διατμητικά. Το διάγραμμα που ακολουθεί δείχνει ταύτιση των δυο καμπύλων που δείχνουν ότι το δείγμα δεν έχει χάσει ποσοστό πλαστικοποιητή:

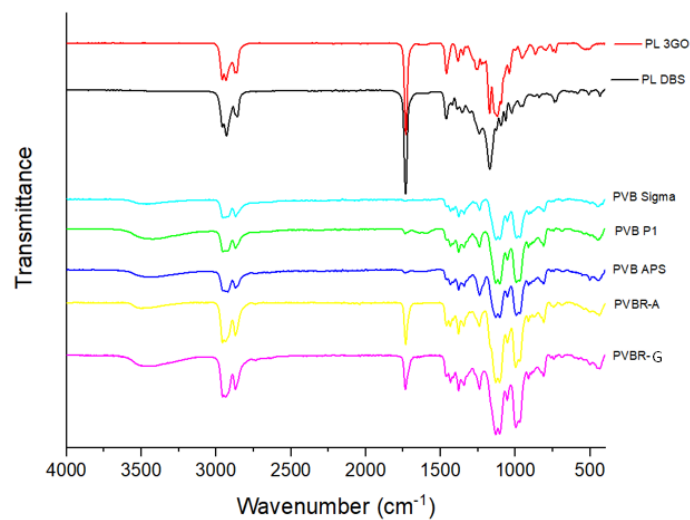


Διάγραμμα 12: TGA για το PVB κατεργασμένο μετά από 1 και 5 εκβολές

Συμπεράσματα

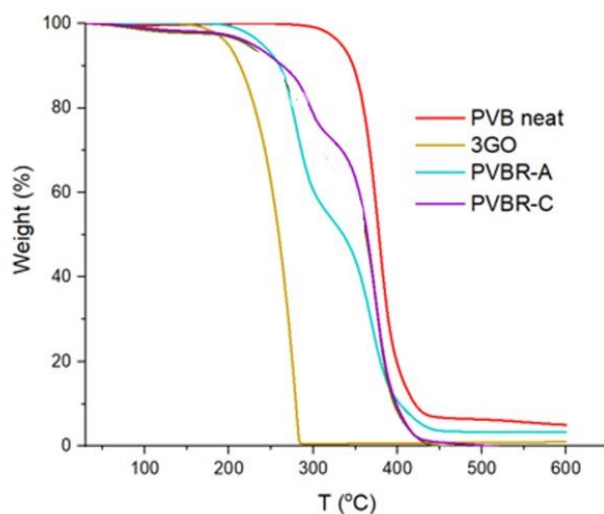
Τα συμπεράσματα αποτελούν τον πυρήνα αυτής της διπλωματικής εργασίας, τα οποία μπορεί να αξιοποιήσει κάποιος μετέπειτα για να επεκτείνει την έρευνα σε αυτό το κομμάτι.

Όσον αφορά τη διερεύνηση των βασικών ιδιοτήτων του PVB, το FTIR μπορεί να αποτελέσει το βασικό εργαλείο για την ταυτοποίηση της ύπαρξης PVB και πλαστικοποιητή. Η χαρακτηριστική κορυφή του καρβονυλίου στα 1730 cm^{-1} (Διάγραμμα 13) αποτελεί την χαρακτηριστική ένδειξη διαφοροποίησης για την ύπαρξη ή μη πλαστικοποιητή στο δείγμα.



Διάγραμμα 13: Φασματογράφημα FTIR που απεικονίζει την ύπαρξη ή μη πλαστικοποιητή

Επίσης, το TGA αποτελεί το εργαλείο για την εξακρίβωση της ποσοτικής περιεκτικότητας του πλαστικοποιητή στο δείγμα, παρουσιάζοντας 1 ή 2 στάδια αποικοδόμησης, ανάλογα με το αν περιέχεται μόνο PVB ή και πλαστικοποιητής (Διάγραμμα 14).

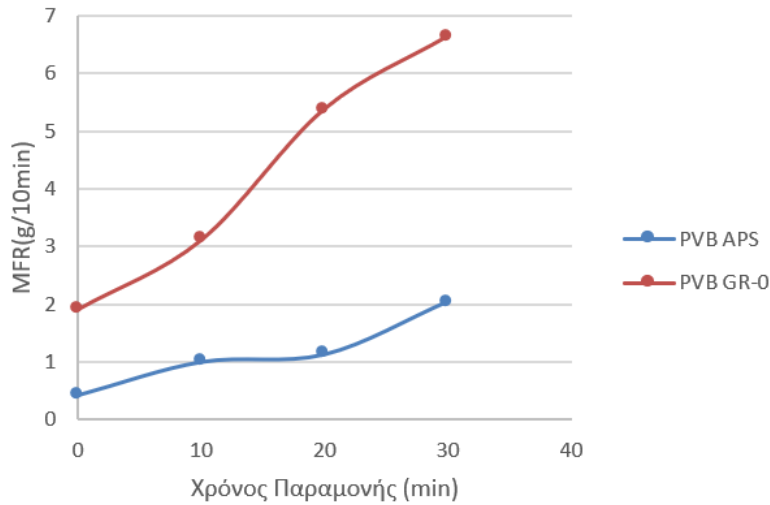


Διάγραμμα 14: Συνδυαστικό διάγραμμα TGA που απεικονίζει τη διαφοροποίηση των σταδίων σε κάθε δείγμα αναλόγως αν περιέχεται πλαστικοποιητής σε αυτά.

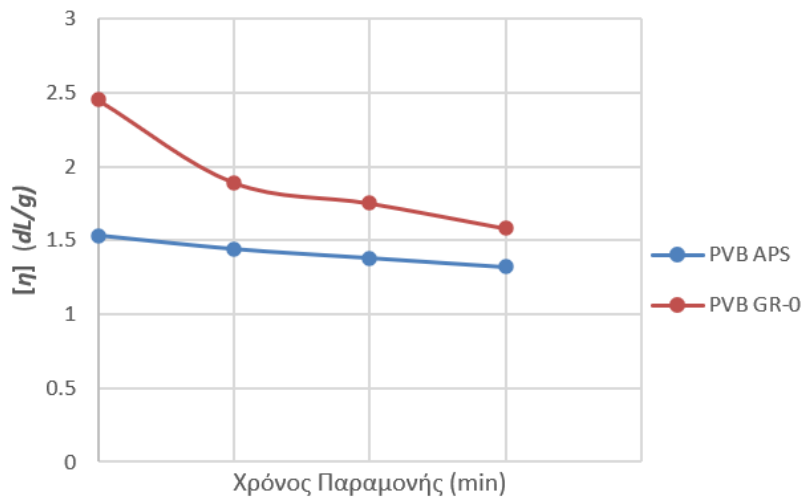
Το MFI αποτελεί έμμεση ένδειξη για το μοριακό βάρος του πολυμερούς και βασικό χαρακτηριστικό της ρεολογίας του κάθε δείγματος PVB. Η ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων προσφέρει μια πολύ σημαντική πληροφορία για το εσωτερικό ιξώδες του δείγματος, το οποίο μπορεί να συνδεθεί μέσω της εξίσωσης Mark-Houwink με το μοριακό βάρος.

Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε πλαστικοποιημένα δείγματα γνωστής περιεκτικότητας πλαστικοποιητή και συγκεκριμένης ποιότητας πρόδρομου PVB (PVB APS), υπέδειξαν πως η συγκέντρωση του πλαστικοποιητή με τη PVB επηρεάζεται εκθετικά. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν προσπάθειες απομάκρυνσης του πλαστικοποιητή σε πλαστικοποιημένα δείγματα μέσω της εκχύλισης Soxhlet με διαλύτη εξάνιο. Από τα πειράματα αυτά, φανερώθηκε εκλεκτικότητα του συγκεκριμένου διαλύτη με πιο εύκολη απομάκρυνση του πλαστικοποιητή DBS από ότι του 3GO. Αυτό φανερώνει τη διαφορετική αλληλεπίδραση των μορίων πλαστικοποιητών με το μακρομόριο της PVB ως προς την μεταξύ τους πρόσδεση.

Τέλος, όσον αφορά το μέρος της υποβάθμισης της PVB. Αυτό πραγματοποιήθηκε σε εσωτερικό αναμικτήρα και εκβολέα για καθαρό αλλά και πλαστικοποιημένο δείγμα. Από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε (Διάγραμμα 15, Διάγραμμα 16), παρουσιάστηκε πως το MFI αυξάνεται με το χρόνο παραμονής και το εσωτερικό ιξώδες μειώνεται αντίστοιχα. Έτσι, επιβεβαιώθηκε πως ο κυρίαρχος μηχανισμός αποικοδόμησης της PVB είναι η σχάση αλυσίδων (chain scission).



Διάγραμμα 15: MFR συναρτήσεϊ του χρόνου παραμονής για PVB APS και PVB GR-0



Διάγραμμα 16: : [η] συναρτήσεϊ του χρόνου παραμονής για PVB APS και PVB GR-0

Το σύστημα του εσωτερικού αναμκτήρα κρίθηκε κατάλληλο για τη μελέτη της υποβάθμισης της PVB, καθώς μπορεί να αξιοποιηθεί με μικρότερη ποσότητα σε αντίθετη περίπτωση με τον εκβολέα που απαιτούνται 5 εκβολές και περισσότερος χρόνος. Αντίστοιχα, η μελέτη υποβάθμισης στον εκβολέα παρουσίασε αντίστοιχα αποτελέσματα με τον εσωτερικό αναμκτήρα αποδεικνύοντας ως κύριο μηχανισμό αυτόν της σχάσης αλυσίδων (chain scission)

Βιβλιογραφία

- Akhyar Farrukh, M. (Ed.). (2012). Advanced aspects of spectroscopy. InTech.
- Akinay, Y., Hayat, F., & Çolak, B. (2019). Absorbing properties and structural design of PVB/Fe₃O₄ nanocomposite. *Materials Chemistry and Physics*, 229, 460–466. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.039>
- Beghetto, V., Sole, R., Buranello, C., Al-Abkal, M., & Facchin, M. (2021). Recent advancements in plastic packaging recycling: A mini-review. *Materials*, 14(17), 4782. <https://doi.org/10.3390/ma14174782>
- Bell, J., Nel, P., & Stuart, B. (2019). Non-invasive identification of polymers in cultural heritage collections: evaluation, optimisation and application of portable FTIR (ATR and external reflectance) spectroscopy to three-dimensional polymer-based objects. *Heritage Science*, 7(1). <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0336-0>
- Benyathiar, P., Kumar, P., Carpenter, G., Brace, J., & Mishra, D. K. (2022). Polyethylene terephthalate (PET) bottle-to-bottle recycling for the beverage industry: A review. *Polymers*, 14(12), 2366. <https://doi.org/10.3390/polym14122366>
- Carvalho, M. S. de, Azevedo, J. B., & Barbosa, J. D. V. (2020). Effect of the melt flow index of an HDPE matrix on the properties of composites with wood particles. *Polymer Testing*, 90(106678), 106678. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106678>
- Chércoles Asensio, R., San Andrés Moya, M., de la Roja, J. M., & Gómez, M. (2009). Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(7), 2081–2096. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3201-2>
- Chow, T. S. (1980). The effect of particle shape on the mechanical properties of filled polymers. *Journal of Materials Science*, 15(8), 1873–1888. <https://doi.org/10.1007/bf00550613>
- Ciprari, D., Jacob, K., & Tannenbaum, R. (2006). Characterization of polymer nanocomposite interphase and its impact on mechanical properties. *Macromolecules*, 39(19), 6565–6573. <https://doi.org/10.1021/ma0602270>
- Dhaliwal, A. K., & Hay, J. N. (2002). The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 391(1–2), 245–255. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(02\)00187-9](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(02)00187-9)

- El-Din, N. M. S., & Sabaa, M. W. (1995). Thermal degradation of poly(vinyl butyral) laminated safety glass. *Polymer Degradation and Stability*, 47(2), 283–288. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)00118-r](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)00118-r)
- Engamba Ezzo, S. B., Xiong, Z., Chaiwat, W., Kamara, M. F., Longfei, X., Xu, J., ... Xiang, J. (2022). Review on synergistic effects during co-pyrolysis of biomass and plastic waste: Significance of operating conditions and interaction mechanism. *Biomass & Bioenergy*, 159(106415), 106415. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106415>
- Felderhof, B. U. (1975). Frictional properties of dilute polymer solutions IV. Intrinsic viscosity. *Physica A*, 80(2), 172–188. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(75\)90165-x](https://doi.org/10.1016/0378-4371(75)90165-x)
- Ferg, E. E., & Bolo, L. L. (2013). A correlation between the variable melt flow index and the molecular mass distribution of virgin and recycled polypropylene used in the manufacturing of battery cases. *Polymer Testing*, 32(8), 1452–1459. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.09.009>
- Gashnikova, G. Y., Artemenko, S. E., & Nikulina, L. P. (2001). Improving the properties of recycled polyvinyl butyral. *International Polymer Science and Technology*, 28(10), 52–53. <https://doi.org/10.1177/0307174x0102801013>
- Godwin, A. D. (2000). PLASTICIZERS. In *Elsevier eBooks* (pp. 157–175). <https://doi.org/10.1016/b978-008043417-9/50011-8>
- Grigore, M. (2017). Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. *Recycling*, 2(4), 24. <https://doi.org/10.3390/recycling2040024>
- Hajian, M., Reisi, M. R., Koochmareh, G. A., & Zanjani Jam, A. R. (2012). Preparation and characterization of polyvinylbutyral/graphene nanocomposite. *Journal of Polymer Research*, 19(10). <https://doi.org/10.1007/s10965-012-9966-6>
- Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 364(1526), 2115–2126. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0311>
- Huang, J., Veksha, A., Chan, W. P., Giannis, A., & Lisak, G. (2022). Chemical recycling of plastic waste for sustainable material management: A prospective review on catalysts and processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 154(111866), 111866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111866>
- Iwasaki, R., Sato, C., Latailladeand, J. L., & Viot, P. (2007). Experimental study on the interface fracture toughness of PVB (polyvinyl butyral)/glass at high strain rates. *International*

- Jenkins, A. D. (1992) "Polymers: chemistry & physics of modern materials. J. M. G. Cowie Blackie & Son Ltd, Glasgow & London. Chapman & Hall, New York, 1991. pp. 436, price: £18.95. ISBN 0-2 16-92980-6," *Polymer international*, 28(1), pp. 95–95. <https://doi.org/10.1002/pi.4990280115>.
- Ji, H., Gan, Y., Kumi, A. K., Chen, K., Zhang, Y., Zhang, Y., Zhang, Y., & Wang, H. (2020). Kinetic study on the synergistic effect between molecular weight and phosphorus content of flame retardant copolyesters in solid-state polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(38), 49120. <https://doi.org/10.1002/app.49120>
- C. N. Kartalis, C. D. Papaspyrides, and R. Pfaendner, "Recycling of post-used PE packaging using the restabilization technique, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 70, no. 2, pp. 189-197, 2000
- Karger-Kocsis, J. (2009). Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 210(19), 1661–1661. <https://doi.org/10.1002/macp.200900423>
- Kidoaki, S., Ohya, S., Nakayama, Y., & Matsuda, T. (2001). Thermoresponsive structural change of a poly(*N*-isopropylacrylamide) graft layer measured with an atomic force microscope. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 17(8), 2402–2407. <https://doi.org/10.1021/la001522v>
- Kim, D.-H., Lim, K.-Y., Paik, U., & Jung, Y.-G. (2004). Effects of chemical structure and molecular weight of plasticizer on physical properties of green tape in BaTiO₃/PVB system. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(5), 733–738. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(03\)00256-5](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(03)00256-5)
- Kim, H. N., Guo, Z., Zhu, W., Yoon, J., & Tian, H. (2011). Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors. *Chemical Society Reviews*, 40(1), 79–93. <https://doi.org/10.1039/c0cs00058b>
- Knapcikova, L., Radchenko, S., Duplakova, D., & Hatala, M. (2018). Advanced materials based on the recycled polyvinyl butyral (PVB). *Proceedings of the 2nd EAI International Conference on Management of Manufacturing Systems*.
- Kong, Y., & Hay, J. N. (2002). The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer*, 43(14), 3873–3878. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(02\)00235-5](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(02)00235-5)

- Kumar, P., Khan, N. and Kumar, D. (2016) "POLYVINYL BUTYRAL (PVB), VERSATILE TEMPLATE FOR DESIGNING NANOCOMPOSITE/COMPOSITE MATERIALS:A REVIEW," *Green chemistry & technology letters*, 2(4), pp. 185–194. <https://doi.org/10.18510/gctl.2016.244>.
- Lamba, P., Kaur, D. P., Raj, S., & Sorout, J. (2022). Recycling/reuse of plastic waste as construction material for sustainable development: a review. *Environmental Science and Pollution Research International*, 29(57), 86156–86179. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16980-y>
- Lee, A., & Liew, M. S. (2021). Tertiary recycling of plastics waste: an analysis of feedstock, chemical and biological degradation methods. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 23(1), 32–43. <https://doi.org/10.1007/s10163-020-01106-2>
- Liau, L. C. K., Yang, T. C. K., & Viswanath, D. S. (1996). Reaction pathways and kinetic analysis of PVB thermal degradation using TG/FT-IR. *Applied Spectroscopy*, 50(8), 1058–1065. <https://doi.org/10.1366/0003702963905231>
- Lin, X., Wang, K., Zhou, B., & Luo, G. (2020). A microreactor-based research for the kinetics of polyvinyl butyral (PVB) synthesis reaction. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 383(123181), 123181. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123181>
- Liptak, D. C., Reber, J. C., Maguire, J. F., & Amer, M. S. (2007). On the development of a confocal Rayleigh-Brillouin microscope. *The Review of Scientific Instruments*, 78(1), 016106. <https://doi.org/10.1063/1.2431181>
- Loganathan, S., Valapa, R. B., Mishra, R. K., Pugazhenti, G., & Thomas, S. (2017). Thermogravimetric analysis for characterization of nanomaterials. In S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, & R. K. Mishra (Eds.), *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* (pp. 67–108). Elsevier.
- Mansa, R., & Zou, S. (2021). Thermogravimetric analysis of microplastics: A mini review. *Environmental Advances*, 5(100117), 100117. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100117>
- Martín, M., Centelles, X., Solé, A., Barreneche, C., Fernández, A. I., & Cabeza, L. F. (2020). Polymeric interlayer materials for laminated glass: A review. *Construction and Building Materials*, 230(116897), 116897. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116897>
- Mei, X., Yang, J., Liu, J., & Li, Y. (2023). Wearable, nanofiber-based microfluidic systems with integrated electrochemical and colorimetric sensing arrays for multiplex sweat

- analysis. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 454(140248), 140248. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140248>
- Měřínská, D., Tupý, M., Kašpárková, V., Popelková, J., Zvoníček, J., Pištěk, D., & Svoboda, P. (2009). Degradation of plasticized PVB during reprocessing by kneading. *Macromolecular Symposia*, 286(1), 107–115. <https://doi.org/10.1002/masy.200951214>
- Naderi Kalali, E., Lotfian, S., Entezar Shabestari, M., Khayatzadeh, S., Zhao, C., & Yazdani Nezhad, H. (2023). A critical review of the current progress of plastic waste recycling technology in structural materials. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 40(100763), 100763. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100763>
- Peer, P., Polaskova, M. and Musilova, L. (2019) “Superhydrophobic poly(vinyl butyral) nanofibrous membrane containing various silica nanoparticles,” *Journal of the Textile Institute*, 110(10), pp. 1508–1514. <https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1605658>.
- Peng, Y., & Sui, Y. (2006). Compatibility research on PVC/PVB blended membranes. *Desalination*, 196(1–3), 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.07.053>
- Pfaendner, R. (2013). Polymer Additives. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 225–247. <https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch11>
- Qin, X.-X., & Cheng, Z.-L. (2016). Application of ionic liquids as a catalyst in the synthesis of polyvinyl butyral (PVB) polymer. *Zhongguo Hua Xue Kuai Bao [Chinese Chemical Letters]*, 27(1), 145–148. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2015.07.012>
- Rubinstein, M. and Colby, R. H. (2003) *Polymer Physics*. London, England: Oxford University Press.
- Saadatkhan, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Patience, G. S., & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>
- Saba, N., Jawaid, M., Alothman, O. Y., & Paridah, M. T. (2016). A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. *Construction and Building Materials*, 106, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.075>
- Saldarriaga, J. F., Aguado, R., Pablos, A., Amutio, M., Olazar, M., & Bilbao, J. (2015). Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). *Fuel (London, England)*, 140, 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.024>

- Sammon, C., Mura, C., Yarwood, J., Everall, N., Swart, R., & Hodge, D. (1998). FTIR–ATR studies of the structure and dynamics of water molecules in polymeric matrixes. A comparison of PET and PVC. *The Journal of Physical Chemistry. B*, *102*(18), 3402–3411. <https://doi.org/10.1021/jp980169n>
- Sarabi, M. T., Behraves, A. H., Shahi, P., & Daryabari, Y. (2014). Effect of polymeric matrix melt flow index in reprocessing extruded wood–plastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, *27*(7), 881–894. <https://doi.org/10.1177/0892705712458445>
- Schick, C. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *395*(6), 1589–1611. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3169-y>
- Seghi, R. R., Gritz, M. D., & Kim, J. (1990). Colorimetric changes in composites resulting from visible-light-initiated polymerization. *Dental Materials: Official Publication of the Academy of Dental Materials*, *6*(2), 133–137. [https://doi.org/10.1016/s0109-5641\(05\)80044-2](https://doi.org/10.1016/s0109-5641(05)80044-2)
- Shojaie, M. H., Hemmasi, A. H., Talaeipour, M., & Ghasemi, E. (2020). Effect of gamma-ray and melt flow index of polypropylene on the properties of the lignocellulosic composite. *Radiation Physics and Chemistry (Oxford, England: 1993)*, *177*(109126), 109126. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109126>
- Sita, C., Burns, M., Häßler, R., & Focke, W. W. (2006). Tensile properties of thermoplastic starch-PVB blends. *Journal of Applied Polymer Science*, *101*(3), 1751–1755. <https://doi.org/10.1002/app.23512>
- Sônego, M., Costa, L. C., & Ambrósio, J. D. (2015). Flexible thermoplastic composite of Polyvinyl Butyral (PVB) and waste of rigid Polyurethane foam. *Polímeros*, *25*(2), 175–180. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1944>
- Šooš, Ľ., Matúš, M., Pokusová, M., Čačko, V., & Bábics, J. (2021). The recycling of waste laminated glass through decomposition technologies. *Recycling*, *6*(2), 26. <https://doi.org/10.3390/recycling6020026>
- Sperling, L. H. (2005) Introduction to physical polymer science: Sperling/introduction to physical polymer science, fourth edition. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Tupy, M., Mokrejs, P., Merinska, D., Svoboda, P., & Zvonicek, J. (2014). Windshield recycling focused on effective separation of PVB sheet. *Journal of Applied Polymer Science*, *131*(4). <https://doi.org/10.1002/app.39879>

- Valera, T. S., & Demarquette, N. R. (2008). Polymer toughening using residue of recycled windshields: PVB film as impact modifier. *European Polymer Journal*, *44*(3), 755–768. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.12.012>
- Vidal, P., Martinez, M., Hernandez, C., Adhikari, A. R., Mao, Y., Materon, L., & Lozano, K. (2019). Development of chromatic biosensor for quick bacterial detection based on polyvinyl butyrate-polydiacetylene nonwoven fiber composites. *European Polymer Journal*, *121*(109284), 109284. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109284>
- Vollmer, I., Jenks, M. J. F., Roelands, M. C. P., White, R. J., van Harmelen, T., de Wild, P., van der Laan, G. P., Meirer, F., Keurentjes, J. T. F., & Weckhuysen, B. M. (2020). Beyond mechanical recycling: Giving New Life to plastic waste. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, *59*(36), 15402–15423. <https://doi.org/10.1002/anie.201915651>
- Wang, H., Xie, C., Yu, W. T., & Fu, J. G. (2012). Efficient combined method of selective dissolution and evaporation for recycling waste polyvinylbutyral films. *Plastics, Rubber & Composites: Macromolecular Engineering*, *41*(1), 8–12. <https://doi.org/10.1179/1743289811y.0000000016>
- Wei, Z., Wang, R., Zhang, C., Wang, J., Yang, Y., Wang, W., & Cao, Y. (2021). Preparation and characterization of super-toughened PA6/r-PVB blends with “transplanted” multicore morphology by reactive compatibilization. *European Polymer Journal*, *143*(110173), 110173. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110173>
- Wu, Q., He, J., Meng, H., Wang, Y., Zhang, Y., Li, H., & Feng, L. (2019). A paper-based microfluidic analytical device combined with home-made SPE column for the colorimetric determination of copper(II) ion. *Talanta*, *204*, 518–524. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.006>
- Xu, J., Li, Y., Ge, D., Liu, B., & Zhu, M. (2011). Experimental investigation on constitutive behavior of PVB under impact loading. *International Journal of Impact Engineering*, *38*(2–3), 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2010.10.001>
- Yuliestyan, A., Cuadri, A. A., García-Morales, M., & Partal, P. (2016). Influence of polymer melting point and Melt Flow Index on the performance of ethylene-vinyl-acetate modified bitumen for reduced-temperature application. *Materials & Design*, *96*, 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.003>

Zanjanijam, A. R., Hakim, S., & Azizi, H. (2016). Morphological, dynamic mechanical, rheological and impact strength properties of the PP/PVB blends: the effect of waste PVB as a toughener. *RSC Advances*, 6(50), 44673–44686. <https://doi.org/10.1039/c6ra04143d>

Zeng, S., Sun, H., Park, C., Zhang, M., Zhu, M., Yan, M., Chov, N., Li, E., Smith, A. T., Xu, G., Li, S., Hou, Z., Li, Y., Wang, B., Zhang, D., & Sun, L. (2020). Multi-stimuli responsive chromism with tailorable mechanochromic sensitivity for versatile interactive sensing under ambient conditions. *Materials Horizons*, 7(1), 164–172. <https://doi.org/10.1039/c9mh00851a>

Zhang, H., Tian, B., Yan, X., Bai, Y., Gao, J., Li, X., ... Li, Y.-W. (2023). Copyrolysis of waste cartons and polyolefin plastics under microwave heating and characterization of the products. *ACS Omega*, 8(8), 7331–7343.

Zweifel Hans, *Plastics additives Handbook* (6th Ed.), 2009

ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΙΔΗΣ Π. ΓΙΩΡΓΟΣ, ΣΙΔΕΡΙΔΟΥ Δ. ΕΙΡΗΝΗ, ΑΧΙΛΙΑΣ Σ. ΔΗΜΗΤΡΗΣ, ΜΠΙΚΙΑΡΗΣ Ν. ΔΗΜΗΤΡΗΣ, *Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 2014