

R-NANO

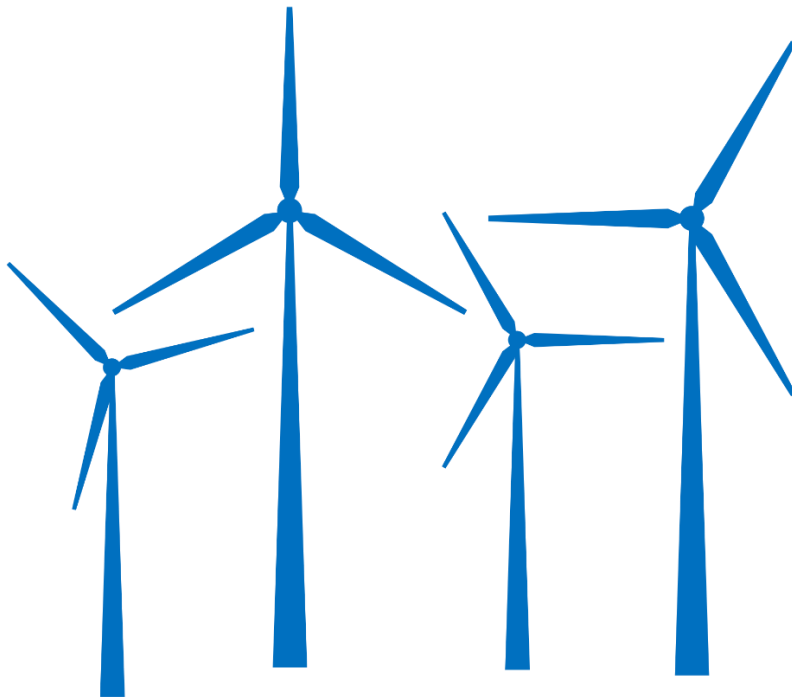


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ & ΣΥΝΘΕΤΩΝ, ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ,
ΝΑΝΟΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ (R-NANOLAB)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανάπτυξη Διεργασίας Διαλυτόλυσης (Solvolysis) για την Ανακύκλωση Σύνθετων Υλικών

Μαρία Πανταζίδου



Αθήνα, 2024

Επιβλέπων: Κώστας Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Προηγμένων και Σύνθετων Υλικών, Νανοϋλικών, Νανοδιεργασιών και Νανοτεχνολογίας ([R-NanoLab](#)) της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2023 – 2024, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Κώστα Χαριτίδη. Η εργασία αυτή εστιάζει στη διερεύνηση της διαλυτόλυσης ινωδών σύνθετων υλικών ως μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων.

Αξίζει να αναφερθεί ότι μέρος των ερευνητικών αποτελεσμάτων που εμπεριέχονται σε αυτή την εργασία έχουν παρουσιαστεί στο 14^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, Μάιος 2024), στο 1^ο Φοιτητικό Συνέδριο EULiST (Βιέννη, Αυστρία, Ιούλιος 2024) και στο 21^ο Ευρωπαϊκό Συνέδριο Σύνθετων Υλικών (Νάντη, Γαλλία, Ιούλιος 2024).

Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή Κώστα Χαριτίδη για την υποστήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια αυτής της ερευνητικής προσπάθειας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Μαρία Μοδέστου και τον Διονύση Σεμιτέκολο για την άψογη επικοινωνία, τη στενή συνεργασία και τη συνεχή καθοδήγηση που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας μου. Ευχαριστώ θερμά τη Δρ. Καίτη Τρομπέτα και τη Σοφία Τερζοπούλου, με τις οποίες, αν και συνεργαστήκαμε για μικρό χρονικό διάστημα, η συνεισφορά τους ήταν ιδιαίτερα σημαντική.

Ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη αισθάνομαι προς όλη την ομάδα του R-NanoLab, καθώς το συνεργατικό κλίμα, η εμπιστοσύνη και προθυμία που επικρατούσε στο εργαστήριο, μετέτρεψαν αυτή την εκπαιδευτική διαδικασία σε μια ουσιαστική ερευνητική εμπειρία, η οποία συνέβαλε σημαντικά στην προσωπική μου εξέλιξη και στη διαμόρφωση των μελλοντικών επαγγελματικών μου σχεδίων.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τον στενό οικογενειακό και φιλικό μου κύκλο για τη συμπαράσταση και ενθάρρυνσή τους κατά τη διάρκεια αυτής της προσπάθειας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές και καθηγήτριες που συνέβαλαν στη διαμόρφωση της ακαδημαϊκής μου πορείας και της κλίσης μου προς την έρευνα, παρόλο που δεν επηρέασαν άμεσα την παρούσα διπλωματική εργασία. Ειδικότερα, θα ήθελα να αναφέρω τους Καθηγητές Ανδρέα Μπουντουβή και Ανδρέα Ανδρεόπουλο και τις Καθηγήτριες Πετρούλα Ταραντίλη και Σταματίνα Βουγιούκα για τις γνώσεις, ερεθίσματα, στήριξη και ευκαιρίες που μου προσέφεραν.

Μαρία Πανταζίδου,

Σεπτέμβριος 2024



Μέρος της έρευνας της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρηματοδοτήθηκε από το έργο Horizon EU: “Recycle, Repurpose and reuse End-of-Life wind blade composites – A couple pre- and co-processing demonstration plant - Blades2Build” βάσει της Σύμβασης Επιχορήγησης Αρ. 101096437.

Περίληψη

Ο αυξανόμενος όγκος των πλαστικών αποβλήτων απαιτεί την υιοθέτηση στρατηγικών κυκλικής οικονομίας για την προστασία του περιβάλλοντος αλλά και της ανθρώπινης υγείας. Η μηχανική ανακύκλωση με τήξη και επαναμορφοποίηση είναι η πιο συνήθης μέθοδος διαχείρισης πλαστικών απορριμμάτων αλλά δεν μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση των θερμοσκληρυνμένων πολυμερών και συνθέτων θερμοσκληρυνόμενης πολυμερικής μήτρας λόγω της δομής τους (δηλ. ομοιοπολικοί σταυροδεσμοί) και άρα των ιδιοτήτων τους (δηλ. άτηκτα). Σε αυτές τις περιπτώσεις η χημική ανακύκλωση συνιστά μια κατάλληλη επιλογή.

Η χημική ανακύκλωση περιλαμβάνει θερμοχημικές μεθόδους (π.χ. πυρόλυση) και τη διαλυτόλυση. Η παρούσα διπλωματική εστιάζει στην ανακύκλωση, μέσω διαλυτόλυσης, συνθέτων που προέρχονται από πτερύγια ανεμογεννήτριας στο τέλος της ζωής τους (GFRP) καθώς και συνθέτων με ίνες άνθρακα ως ενίσχυση (CFRP). Σκοπός και στις δύο περιπτώσεις είναι η ανάκτηση των ινών. Η μήτρα των CFRP είναι εποξειδική ρητίνη ενώ των GFRP πολυεστερική, σύμφωνα με τις αναλύσεις και τη βιβλιογραφία.

Στην περίπτωση των GFRP, πραγματοποιήθηκε διαλυτόλυση με σύστημα πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) / NaOH στους 200°C και ατμοσφαιρική πίεση. Οι βέλτιστες συνθήκες, όπως καθορίστηκαν σύμφωνα με τα αποτελέσματα αναλύσεων TGA και SEM, στην εργαστηριακή κλίμακα είναι 200 g PEG200, 12.5 g NaOH και 10 g GFRP, σε 5.5 h (απόδοση 79%) και στην πιλοτική 5 L PEG200, 315 g NaOH και 333 g GFRP, σε 5.5 h (απόδοση 78%). Ωστόσο, λόγω αντίδρασης του NaOH με το SiO₂ των ινών υάλου και του επακόλουθου σχηματισμού πυριτικού νατρίου, υποβαθμίζονται οι ιδιότητες των ινών και απαιτείται η διερεύνηση άλλων διαλυτών, όπως η υπερκρίσιμη ακετόνη. Έτσι, πραγματοποιήθηκε διαλυτόλυση με υπερκρίσιμη ακετόνη, σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα, σε θερμοκρασιακό εύρος 240 – 350 °C και πιέσεις 50 – 225 bar. Οι βέλτιστες συνθήκες σε αυτή την περίπτωση είναι 2 L ακετόνης, 200 g GFRP, σε 3 h και στους 350°C – με μέγιστη πίεση ~215 bar (απόδοση 100%).

Στην περίπτωση των CFRP, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση για τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών. Αποδείχτηκε ωστόσο ότι η εποξειδική ρητίνη αποπολυμερίζεται πιο εύκολα από την πολυεστερική και με PEG / NaOH αλλά και με υπερκρίσιμη ακετόνη.

Συμπερασματικά, η διαλυτόλυση και ειδικά η διαλυτόλυση σε υπερκρίσιμες συνθήκες αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο για την ανακύκλωση συνθέτων θερμοσκληρυνόμενης πολυμερικής μήτρας με σκοπό την ανάκτηση των ινών, συμπεριλαμβανομένων των πτερυγίων ανεμογεννήτριας στο τέλος της ζωής τους.

Λέξεις – κλειδιά: Ανακτημένες Ίνες, Διαλυτόλυση, Πλαστικά απόβλητα, Πτερύγια Ανεμογεννήτριας, Σύνθετα Υλικά, Χημική Ανακύκλωση

Abstract

The constantly increasing volume of plastic waste requires the adoption of circular economy strategies to protect both the environment and human health. Mechanical recycling by melting and reprocessing is the most common method of plastic waste management but cannot be applied in the case of thermoset polymers and thermoset polymer matrix composites (PMC) due to their structure (i.e. covalent cross-links) and therefore their properties (i.e. non-meltable). In these cases chemical recycling is a suitable option.

Chemical recycling includes thermochemical methods (e.g. pyrolysis) and solvolysis. This thesis focuses on the recycling, through solvolysis, of composites derived from end-of-life wind turbine blades (GFRP) as well as carbon fiber reinforced composites (CFRP). The purpose in both cases is to recover the fibers. The CFRP matrix is epoxy resin while the GFRP matrix is polyester, according to the literature and FTIR analysis.

In the case of GFRP, solvolysis was conducted with a polyethylene glycol (PEG) / NaOH system at 200°C and atmospheric pressure. The optimal conditions, as determined according to the results of TGA and SEM analyses, at laboratory scale are 200 g PEG200, 12.5 g NaOH and 10 g GFRP, in 5.5 h (decomposition efficiency 79%) and at pilot scale 5 L PEG200, 315 g NaOH and 333 g GFRP, in 5.5 h (decomposition efficiency 78%). However, due to the reaction of NaOH with the SiO₂ of the glass fibers and the subsequent formation of sodium silicate, the properties of the fibers are degraded and other solvents such as supercritical acetone need to be investigated. Thus, solvolysis was carried out with supercritical acetone, in an autoclave reactor, in a temperature range of 240 – 350 °C and pressures of 50 – 225 bar. The optimal conditions in this case are 2 L of acetone, 200 g of GFRP, in 3 h and at 350°C – with a maximum pressure of ~215 bar (decomposition efficiency 100%).

In the case of CFRP, further experiments are required to determine the optimal conditions. It was proven, however, that the epoxy resin is more easily depolymerized than the polyester with both PEG / NaOH and supercritical acetone systems.

In conclusion, solvolysis and especially supercritical solvolysis is a promising method for PMC recycling with the purpose of fiber recovery, including end-of-life wind turbine blades.

Keywords: *Chemical recycling, Composites, Plastic Waste, Reclaimed fibres, Solvolysis, Wind Turbine Blades*

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος	ii
Περίληψη	iii
Abstract.....	iv
Πίνακας Περιεχομένων.....	v
Κατάλογος Πινάκων	vii
Κατάλογος Σχημάτων.....	viii
Κατάλογος Συντομεύσεων – Ακρωνυμίων	x
1. Θεωρητικό Υπόβαθρο	1
1.1. Σύνθετα Υλικά.....	1
1.1.1. Κατηγοριοποίηση Σύνθετων Υλικών.....	1
1.1.2. Κατηγοριοποίηση Συνθέτων Πολυμερικής Μήτρας.....	2
1.1.3. Ιδιότητες και Εφαρμογές PMCs Θερμοσκληρυνόμενης Μήτρας.....	2
1.2. Διαχείριση Πλαστικών Αποβλήτων	5
1.2.1. Στρατηγικές Κυκλικής Οικονομίας.....	5
1.2.2. Μορφές Ανακύκλωσης Πλαστικών Αποβλήτων	5
1.2.3. Άλλοι Τρόποι Διαχείρισης Πλαστικών Αποβλήτων	6
1.2.4. Διαχείριση Αποβλήτων Θερμοσκληρυνόμενων PMC	7
1.3. Διαλυτόλυση Σύνθετων Υλικών Θερμοσκληρυνόμενης Πολυμερικής Μήτρας	9
1.3.1. Διαλυτόλυση Ακόρεστου Πολυεστέρα	9
1.3.2. Διαλυτόλυση Εποξειδικής Ρητίνης	12
2. Πειραματικό μέρος	15
2.1. Σκοπός	15
2.2. Μεθοδολογία	15
2.2.1. Διαλυτόλυση GFRP (WTB)	15
2.2.2. Διαλυτόλυση CFRP.....	22
2.2.3. Διαλυτόλυση μίγματος GFRP / CFRP	25
2.2.4. Χαρακτηρισμοί ανακτημένων ινών	25
2.2.5. Ανάκτηση διαλύτη	26
3. Αποτελέσματα & Συζήτηση αποτελεσμάτων	27
3.1. Ταυτοποίηση GFRP (WTB).....	27
3.2. Διαλυτόλυση GFRP (WTB)	30
3.2.1. Διαλυτόλυση με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα.....	30
3.2.2. Διαλυτόλυση με PEG200 σε πιλοτική κλίμακα.....	36
3.2.3. Διαλυτόλυση με υπερεκρίσιμη ακετόνη	40

3.3.	Διαλυτόλυση μίγματος GFRP / CFRP	46
3.4.	Διαλυτόλυση CFRP	47
3.4.1.	Διαλυτόλυση με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα.....	47
3.4.2.	Διαλυτόλυση με υπερκρίσιμη ακετόνη	48
4.	Συμπεράσματα & Προτάσεις	51
	Βιβλιογραφία	52
	Παράρτημα Α: Διάγραμμα φάσεων ακετόνης	57
	Παράρτημα Β: Χαρακτηριστικές Απορροφήσεις στο IR	58
	Παράρτημα Γ: Αποτελέσματα ανάλυσης FTIR ακαθαρσιών WTB.....	63
	Παράρτημα Δ: Συμπληρωματικά αποτελέσματα αναλύσεων rGF (PEG200/NaOH, εργαστηριακή κλίμακα).....	67
	Παράρτημα Ε: Συμπληρωματικά αποτελέσματα αναλύσεων rGF (PEG200/NaOH, πιλοτική κλίμακα)	74
	Παράρτημα ΣΤ: Συμπληρωματικά αποτελέσματα αναλύσεων rGF (υπερκρίσιμη ακετόνη).....	79

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Χημική Σύσταση και ιδιότητες ινών υάλου [13]	4
Πίνακας 2: Παράμετροι πειραμάτων διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH στους 200°C, ατμοσφαιρική πίεση, 200 rpm & 200 g PEG200 (εργαστηριακή κλίμακα)	19
Πίνακας 3: Παράμετροι πειραμάτων διαλυτόλυσης GFRRP με PEG200/NaOH στους 200°C & ατμοσφαιρική πίεση (πιλοτική κλίμακα).....	20
Πίνακας 4: Παράμετροι πειραμάτων διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη	22
Πίνακας 5: Παράμετροι πειραμάτων διαλυτόλυσης CFRP με PEG200/NaOH στους 200°C, ατμοσφαιρική πίεση, 200 rpm & 200 g PEG200 (εργαστηριακή κλίμακα)	24
Πίνακας 6: Παράμετροι πειραμάτων διαλυτόλυσης CFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη	24
Πίνακας 7: Παράμετροι πειραμάτων διαλυτόλυσης CFRP/GFRP με PEG200/NaOH στους 200°C, ατμοσφαιρική πίεση, 200 rpm (εργαστηριακή κλίμακα).....	25
Πίνακας 8: Αποτελέσματα TGA GFRP.....	30
Πίνακας 9: Αποτελέσματα διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH σε εργαστηριακή κλίμακα (200°C, 1 atm).....	30
Πίνακας 10: Αποτελέσματα TGA διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH σε εργαστηριακή κλίμακα (200°C, 1 atm)	32
Πίνακας 11: Αποτελέσματα διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH σε 2 L batch αντιδραστήρα (200°C, 1 atm)	36
Πίνακας 12: Αποτελέσματα διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH σε πιλοτική κλίμακα – 10 L batch (200°C, 1 atm)	37
Πίνακας 13: Αποτελέσματα TGA διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH σε εργαστηριακή κλίμακα (200°C, 1 atm)	38
Πίνακας 14: Αποτελέσματα διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη	40
Πίνακας 15: Αποτελέσματα TGA διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη.....	44
Πίνακας 16: Αποτελέσματα διαλυτόλυσης CFRP με PEG200/NaOH σε εργαστηριακή κλίμακα (200°C, 1 atm).....	47
Πίνακας 17: Αποτελέσματα διαλυτόλυσης CFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη.....	48
Πίνακας 18: Πίνακας Χαρακτηριστικών Απορροφήσεων στο IR	58

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Διατομή πτερυγίου ανεμογεννήτριας – Σύσταση [12]	3
Σχήμα 2: Διάγραμμα Μεθόδων Ανακύκλωσης Πολυμερών [21].....	6
Σχήμα 3: Σκληρυμένος ακόρεστος πολυεστέρας	10
Σχήμα 4: Ακόρεστος πολυεστέρας (ηλεκτρονιόφιλο) και PEG (πυρηνόφιλο)	10
Σχήμα 5: Πιθανός μηχανισμός γλυκόλυσης UPR με PEG και καταλύτη NaOH.....	11
Σχήμα 6: Ακετόνη ως πυρηνόφιλο αντιδραστήριο	12
Σχήμα 7: Εποξειδική ομάδα	12
Σχήμα 8: Σκλήρυνση εποξειδικής ρητίνης [39]	12
Σχήμα 9: Σκληρυμένη εποξειδική ρητίνη [40].....	13
Σχήμα 10: Πιθανός μηχανισμός διαλυτόλυσης σκληρυμένης εποξειδικής ρητίνης [33]	13
Σχήμα 11: Διάγραμμα ροής διπλωματικής εργασίας	15
Σχήμα 12: Φασματοόμετρο Cary 630 της Agilent Technologies	16
Σχήμα 13: Θερμικός αναλυτής STA 449 F5 Jupiter.....	16
Σχήμα 14: Τεμαχισμένο δείγμα WTB πριν την προεπεξεργασία	17
Σχήμα 15: Διαχωρισμός WTB – ξένων υλικών με βάση την πυκνότητα	17
Σχήμα 16: Πειραματική διάταξη διαλυτόλυσης με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα	18
Σχήμα 17: Πειραματική διάταξη διαλυτόλυσης με PEG200 σε πιλοτική κλίμακα.....	20
Σχήμα 18: Πειραματική διάταξη διαλυτόλυσης με υπερκρίσιμη ακετόνη (δεξιά σε λειτουργία)	21
Σχήμα 19: Λουτρό υπερήχων Branson 3510	22
Σχήμα 20: Τεμαχισμένο δείγμα CFRP.....	23
Σχήμα 21: Μικροσκόπιο Hitachi TM3030.....	26
Σχήμα 22: Αναγεννητής ακετόνης EX 20 Wx της Eco-Dec.....	27
Σχήμα 23: Το καφέ χρώμα οφείλεται στην αποικοδόμηση του PEG.....	27
Σχήμα 24: Δείγματα από τα απόβλητα WTB.....	28
Σχήμα 25: Φάσματα FTIR δειγμάτων #1 – #10 (GFRP).....	29
Σχήμα 26: TGA δειγμάτων GFRP #1 – #3	29
Σχήμα 27: α) GFRP (πριν τη διαλυτόλυση), β) θρυμματισμένες rGF, γ) εύθραυστες rGF, δ) rGF με υψηλά ποσοστά ρητίνης και ε) rGF στη βέλτιστη κατάσταση	31
Σχήμα 28: TGA rGF (διαλυτόλυση GFRP με PEG200/NaOH σε εργαστηριακή κλίμακα)	32
Σχήμα 29: SEM/EDS GFRP (πριν τη διαλυτόλυση)	33
Σχήμα 30: SEM/EDS rGF (χαμηλή απόδοση διαλυτόλυσης – B2B SL9)	33
Σχήμα 31: SEM/EDS εύθραυστες rGF (B2B SL12).....	34
Σχήμα 32: SEM/EDS βέλτιστες rGF (B2B SL13,15).....	35
Σχήμα 33: SEM/EDS 2 L Batch rGF (B2B SL16).....	37
Σχήμα 34: α) rGF μετά από 5 h διαλυτόλυση στον 10 L batch, β) rGF μετά από 5.5 h διαλυτόλυση στον 10 L batch	38
Σχήμα 35: TGA rGF B2B SL25 (5.5 h διαλυτόλυσης).....	38
Σχήμα 36: SEM/EDS rGF 10 L Batch 5 h (B2B SL21).....	39
Σχήμα 37: SEM/EDS rGF 10 L Batch 5.5 h (B2B SL25).....	40
Σχήμα 38: Βελτιστοποίηση θερμοκρασίας διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη (100 g GFRP, 2 & 3 h)	41
Σχήμα 39: Βελτιστοποίηση χρόνου διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη (100 g GFRP, 350°C).....	42
Σχήμα 40: Βελτιστοποίηση διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη ως προς ποσότητα GFRP (350°C, 4 h).....	42

Σχήμα 41: α) GFRP πριν τη διαλυτόλυση, β) Ανεπιτυχής διαλυτόλυση GFRP (B2B SC1), γ) Επιτυχής διαλυτόλυση GFRP (B2B SC15)	43
Σχήμα 42: Συγκριτικό διάγραμμα TGA διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη	43
Σχήμα 43: Ακαθαρσίες μετά από διαλυτόλυση GFRP	44
Σχήμα 44: Βελτιστοποίηση θερμοκρασίας διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη (100 g GFRP, 2 & 3 h) σύμφωνα με TGA	45
Σχήμα 45: SEM/EDS rGF υπερκρίσιμη ακετόνη (B2B SC5)	45
Σχήμα 46: α) GFRP (μετά τη διαλυτόλυση) και β) rCF	46
Σχήμα 47: SEM/EDS rCF (B2B SL6)	47
Σχήμα 48: α) rCF (B2B SL17) και β) rCF (B2B SL18)	48
Σχήμα 49: rCF (υπερκρίσιμη ακετόνη)	49
Σχήμα 50: Συγκριτικό διάγραμμα TGA διαλυτόλυσης CFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη	49
Σχήμα 51: SEM/EDS rCF (B2B SC16)	50
Σχήμα 52: SEM/EDS rCF (B2B SC17)	50
Σχήμα 53: Διάγραμμα φάσεων ακετόνης [39]	57
Σχήμα 54: Φάσματα FTIR δειγμάτων #i – #viii (ακαθαρσίες)	63
Σχήμα 55: Φάσματα FTIR δειγμάτων #i και #v	64
Σχήμα 56: Φάσματα FTIR δειγμάτων #ii και #iv	64
Σχήμα 57: Φάσμα FTIR δείγματος #iii	65
Σχήμα 58: Φάσμα FTIR δείγματος #vi	65
Σχήμα 59: Φάσματα FTIR δειγμάτων #vii και #viii	66
Σχήμα 60: α) GFRP (πριν τη διαλυτόλυση), β) B2B SL9, γ) B2B SL10, δ) B2B SL11, ε) B2B SL12, στ) B2B SL13, ζ) B2B SL14, η) B2B SL15, θ) B2B SL34 και ι) B2B SL36	67
Σχήμα 61: α) SEM GFRP (πριν τη διαλυτόλυση), β) EDS GFRP (πριν τη διαλυτόλυση)	68
Σχήμα 62: α) SEM rGF B2B SL9, β) EDS rGF B2B SL9	69
Σχήμα 63: α) SEM rGF B2B SL12, β) EDS rGF B2B SL12	70
Σχήμα 64: α) SEM rGF B2B SL13, β) EDS rGF B2B SL13	71
Σχήμα 65: α) SEM rGF B2B SL14, β) EDS rGF B2B SL14	72
Σχήμα 66: α) SEM rGF B2B SL15, β) EDS rGF B2B SL15	73
Σχήμα 67: α) SEM GFRP (πριν τη διαλυτόλυση), β) EDS GFRP (πριν τη διαλυτόλυση)	74
Σχήμα 68: α) SEM rGF B2B SL16, β) EDS rGF B2B SL16	75
Σχήμα 69: α) SEM rGF B2B SL19, β) EDS rGF B2B SL19	76
Σχήμα 70: α) SEM rGF B2B SL21, β) EDS rGF B2B SL21	77
Σχήμα 71: α) SEM rGF B2B SL25, β) EDS rGF B2B SL25	78
Σχήμα 72: α) GFRP (πριν τη διαλυτόλυση), β) B2B SC1, γ) B2B SC2, δ) B2B SC3, ε) B2B SC4, στ) B2B SC5, ζ) B2B SC6, η) B2B SC7, θ) B2B SC8, ι) B2B SC9, κ) B2B SC10, λ) B2B SC11, μ) B2B SC12, ν) B2B SC13, ξ) B2B SC14 και ο) B2B SC15	80
Σχήμα 73: TGA rGF με υπολείμματα ρητίνης	81
Σχήμα 74: α) SEM rGF B2B SC5, β) EDS rGF B2B SC5	82
Σχήμα 75: α) SEM rGF B2B SC11, β) EDS rGF B2B SC11	82
Σχήμα 76: α) SEM rGF B2B SC14, β) EDS rGF B2B SC14	83
Σχήμα 77: α) SEM rGF B2B SC15, β) EDS rGF B2B SC15	83
Σχήμα 78: rGF μετά (ποτήρι ζέσεως) και πριν το λουτρό υπερήχων (ύαλοι ωρολογίου)	84
Σχήμα 79: Φάσματα FTIR μαύρων ακαθαρσιών μετά τη διαλυτόλυση (αριστερά) και ξύλου δείγματος πριν τη διαλυτόλυση (δεξιά)	84

Κατάλογος Συντομεύσεων – Ακρωνυμίων

CF: Ίνες Άνθρακα (Carbon Fibers)

CFRP: Πολυμερές Ενισχυμένο με Ίνες Άνθρακα (Carbon Fiber Reinforced Polymer)

EOL: Στο τέλος της ζωής (End Of Life)

FRP: Πολυμερές Ενισχυμένο με Ίνες (Fiber Reinforced Polymer)

GF: Ίνες Γυαλιού

GFRP: Πολυμερές Ενισχυμένο με Ίνες Γυαλιού (Glass Fiber Reinforced Polymer)

IR: Υπέρυθρη Ακτινοβολία (InfraRed)

PE: Πολυαιθυλένιο (Polyethylene)

PEG200: Πολυαιθυλενογλυκόλη (Polyethylene glycol) με Μέσο Μοριακό Βάρος 200 g/mol

PMC: Σύνθετο Πολυμερικής Μήτρας (Polymer Matrix Composite)

PP: Πολυπροπυλένιο (Polypropylene)

PU: Πολυουρεθάνη (Polyurethane)

UPR: Ακόρεστη Πολυεστερική Ρητίνη (Unsaturated Polyester Resin)

PVC: Πολυβινυλοχλωρίδιο (Poly Vinyl Chloride)

rCF: Ανακτημένες Ίνες Άνθρακα (Reclaimed Carbon Fibers)

rGF: Ανακτημένες Ίνες Γυαλιού (Reclaimed Glass Fibers)

WTB: Πτερύγια Ανεμογεννήτριας (Wind Turbine Blades)

1. Θεωρητικό Υπόβαθρο

1.1. Σύνθετα Υλικά

Σύνθετα (Composite Materials / Composites) ονομάζονται τα υλικά που προκύπτουν από τον συνδυασμό 2 ή περισσότερων χημικά ανόμοιων συστατικών, τα οποία διαχωρίζονται με μια διακριτή διαχωριστική επιφάνεια (διεπιφάνεια). Οι ιδιότητες του σύνθετου υλικού είναι ένας συνδυασμός των ιδιοτήτων των αρχικών υλικών. [1]

Συνήθως τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από τη μήτρα και το μέσο ενίσχυσης ή αλλιώς πληρωτικό υλικό. Η μήτρα είναι το συστατικό του συνθέτου που βρίσκεται συνήθως σε μεγαλύτερη αναλογία και το συγκρατεί, του δίνει σχήμα και αλληλεπιδρά με το περιβάλλον. Το μέσο ενίσχυσης καθορίζει τη δομή και σε μεγάλο βαθμό τις μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και μαγνητικές ιδιότητες του συνθέτου. [2]

1.1.1. Κατηγοριοποίηση Σύνθετων Υλικών

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να ταξινομηθούν με διάφορους τρόπους και ειδικότερα ανάλογα με το υλικό της μήτρας και ανάλογα με τη μορφολογία του μέσου ενίσχυσης.

Ανάλογα με το **υλικό της μήτρας**, διακρίνονται τα Σύνθετα Υλικά:

- **Κεραμικής Μήτρας** (Ceramic Matrix Composites - CMCs)
- **Μεταλλικής Μήτρας** (Metal Matrix Composites - MMCs) και
- **Πολυμερικής Μήτρας** (Polymer Matrix Composites - PMCs) [3]

Ομοίως, το μέσο ενίσχυσης μπορεί να είναι κεραμικό, μεταλλικό ή πολυμερικό υλικό με αποτέλεσμα να υπάρχουν διάφοροι συνδυασμοί υλικών και άρα ιδιοτήτων που μπορούν να καλύψουν ένα ανεξάντλητο εύρος εφαρμογών.

Ανάλογα με τη μορφολογία του μέσου ενίσχυσης, διακρίνονται τα

- **Κοκκώδη Σύνθετα** (Particulate Composites): το μέσο ενίσχυσης έχει περίπου τις ίδιες διαστάσεις σε όλες τις κατευθύνσεις (κόκκοι)
- **Ινώδη Σύνθετα** (Fibrous Composites): το μέσο ενίσχυσης έχει μεγάλο λόγο μήκους προς διάμετρο (ίνες) [1]
- **Νανοσύνθετα** (Nanocomposites): το μέσο ενίσχυσης έχει τουλάχιστον μια διάσταση στην νανοκλίμακα (δηλαδή μικρότερη από 100 nm) [4]

Για κάθε μια από τις παραπάνω κατηγορίες, τα σύνθετα ταξινομούνται περαιτέρω σε υποκατηγορίες:

- Για τα **Κοκκώδη Σύνθετα**, ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων:
 - a. **Μεγάλου Κόκκου** (Large Particle)
 - b. **Ενίσχυσης Διασποράς** (Dispersion Strengthened) – κόκκοι διαμέτρου 0.01 – 0.1 μm [1]
- Για τα **Ινώδη Σύνθετα**, ανάλογα με τον προσανατολισμό και τη διάταξη των ινών:
 - a. **Μονοδιευθυντικά**
 - b. **Πολυδιευθυντικά**
 - i. Σύνθετα με ίνες τυχαίας διεύθυνσης
 - ii. Ίνες σε πλέξη ύφανσης

iii. Ίνες σε τρισσορθογώνια ύφανση

Και ανάλογα με τον λόγο μήκους (L) προς διάμετρο (d):

- a. **Συνεχείς ή Μεγάλου Μήκους** ($L/d \geq 100$ - Continuous Fibers)
- b. **Ασυνεχείς ή Κοντές** ($L/d < 100$ - Discontinuous Fibers)
- c. **Νηματίδια ή Τριχίτες** ($d < 1 \mu\text{m}$ και $L \sim 100 \mu\text{m}$ - Whiskers) [1] [5]

1.1.2. Κατηγοριοποίηση Συνθέτων Πολυμερικής Μήτρας

Τα Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας κατηγοριοποιούνται περαιτέρω ανάλογα με το είδος του πολυμερούς της μήτρας. Η κατηγοριοποίηση αυτή, η οποία βασίζεται στη δομή του πολυμερούς, καθορίζει τις ιδιότητές του και άρα την κατάλληλη μέθοδο ανακύκλωσης του συνθέτου.

Τα πολυμερή είναι μακρομόρια, τα οποία αποτελούνται από μικρότερες επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες, οι οποίες ονομάζονται «μονομερή». Τα «μονομερή» συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς προς σχηματισμό του πολυμερούς. [6] Το ελάχιστο απαιτούμενο μοριακό βάρος για να χαρακτηριστεί ένα μακρομόριο ως πολυμερές είναι ένα αμφιλεγόμενο ζήτημα, αλλά γενικά μπορεί να θεωρηθεί με ασφάλεια ότι είναι προσεγγιστικά 25000 g/mol. Μακρομόρια μικρότερου μοριακού βάρους χαρακτηρίζονται ως ολιγομερή. [7]

Οι δύο κυριότερες κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται τα συνθετικά πολυμερή είναι τα **θερμοπλαστικά** (thermoplastics) και τα **θερμοσκληρυνόμενα** (thermosettings). Τα θερμοπλαστικά μαλακώνουν και ρευστοποιούνται όταν θερμαίνονται πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (για άμορφα πολυμερή) ή τη θερμοκρασία τήξης (για ημικρυσταλλικά πολυμερή). Καθώς ψύχονται στερεοποιούνται. Πρόκειται για μια αντιστρεπτή φυσική διαδικασία. Επίσης, τα θερμοπλαστικά είναι διαλυτά σε κατάλληλους διαλύτες. Παραδείγματα θερμοπλαστικών είναι οι πολυολεφίνες (π.χ. πολυαιθυλένιο – PE (polyethylene), πολυπροπυλένιο – PP (polypropylene)), το πολυβινυλοχλωρίδιο – PVC (polyvinyl chloride) και ο πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας – PET (polyethylene terephthalate). Τα θερμοσκληρυνόμενα μέσω μιας χημικής διαδικασίας που συνήθως πραγματοποιείται υπό θέρμανση και ονομάζεται σκλήρυνση σχηματίζουν σταυροδεσμούς. Καθώς αλλάζει η χημική δομή του πολυμερούς, το οποίο καλείται πλέον **θερμοσκληρυνόμενο** (thermoset), η διαδικασία είναι μη αντιστρεπτή και το θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές είναι άτηκτο και δεν διαλύεται. Παραδείγματα αποτελούν οι (κορεσμένοι και ακόρεστοι) δικτυωμένοι πολυεστέρες – UP (crosslinked polyesters), οι πολυουρεθάνες – PU (polyurethanes) και οι εποξειδικές ρητίνες (epoxy resins). [8]

Κατά τη φάση της επεξεργασίας των πολυμερών συνηθίζεται να ενσωματώνονται πρόσθετα για την ενίσχυση ή μεταβολή ορισμένων ιδιοτήτων του τελικού πλαστικού προϊόντος. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες προσθέτων, ενδεικτικά: θερμικοί σταθεροποιητές, λιπαντικά, αντιπυρικά, πληρωτικά, χρωστικές, πλαστικοποιητές. Επιπλέον, για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών (πολυμερική μήτρα) προστίθενται ενισχυτικά μέσα με αποτέλεσμα τη δημιουργία συνθέτων πολυμερικής μήτρας. [9]

1.1.3. Ιδιότητες και Εφαρμογές PMCs Θερμοσκληρυνόμενης Μήτρας

Οι ιδιότητες των συνθέτων θερμοσκληρυνόμενης πολυμερικής μήτρας εξαρτώνται από το πολυμερές της μήτρας, το υλικό ενίσχυσης και τη μορφολογία του, τα χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας του συνθέτου και τη διαδικασία παραγωγής. Σε γενικές γραμμές όμως, είναι ελαφρύτερα, έχουν υψηλότερη αντοχή και ακαμψία από τα αντίστοιχα μη ενισχυμένα πολυμερή αλλά και από τα συμβατικά μέταλλα. Επιπλέον, οι ιδιότητες και η μορφή τους μπορούν να προσαρμοστούν στις

ανάγκες μιας συγκεκριμένης εφαρμογής (μέσω της παραγωγικής διαδικασίας, τη σύσταση, τη μορφολογία της ενίσχυσης, καθώς και τη χρήση προσθέτων). [10]

Χάρη στις παραπάνω ιδιότητες τα σύνθετα θερμοσκληρυνόμενης πολυμερικής μήτρας χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς και εφαρμογές, ενδεικτικά:

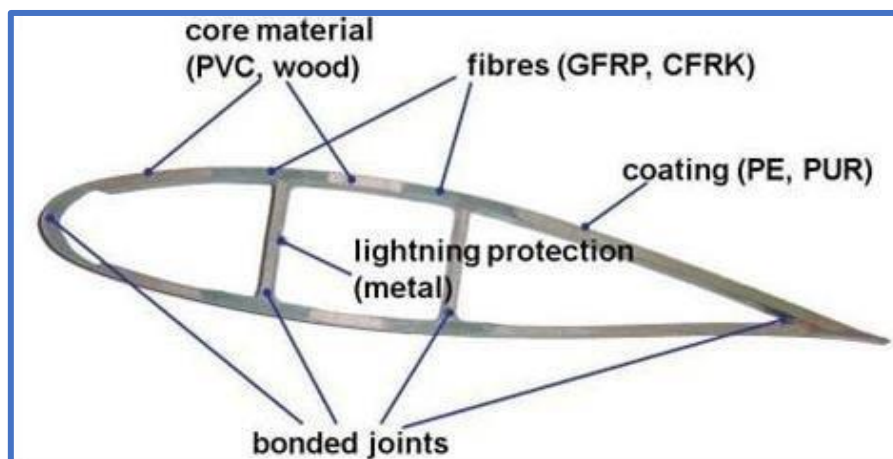
- Στην **αυτοκινητοβιομηχανία**: πόρτες, άξονες μετάδοσης κίνησης, προφυλακτήρες, αμαξώματα αγωνιστικών αυτοκινήτων.
- Στην **αεροδιαστημική βιομηχανία**: στα επιβατικά αεροσκάφη, στα διαστημικά λεωφορεία, στα στρατιωτικά αεροσκάφη και στους δορυφόρους.
- Στον **ναυτιλιακό** τομέα: εξαρτήματα σκαφών, καγιάκ, κανό.
- Στον **αθλητικό εξοπλισμό**: υποδήματα, ρακέτες, αθλητικά εξαρτήματα.
- Στη **βιοϊατρική**: ιατρικά εμφυτεύματα, ορθοπεδικές συσκευές, προσθετικά.
- Στην **ηλεκτρονική**: ηλεκτρολογικοί πίνακες, πλακέτες τυπωμένου κυκλώματος, μονωτές.
- Στη **βιομηχανία χημικών**: δεξαμενές αποθήκευσης χημικών, δοχεία υψηλής πίεσης, βαλβίδες.
- Στον **κατασκευαστικό κλάδο**: υπερυψωμένες λεωφόροι (flyovers) γεφυρών, γερανοί, πτερύγια ανεμογεννητριών. [11]

1.1.3.1. Πτερύγια ανεμογεννήτριας

Τα πτερύγια ανεμογεννητριών αποτελούνται από πολλά διαφορετικά υλικά, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1**. Γενικά, περιέχουν:

- Ινώδη Πολυμερικά Σύνθετα (FRP), που αποτελούνται από
 - Ίνες (υάλου, άνθρακα, αραμιδικές ή βασάλτη) για την ενίσχυση
 - Πολυμερών, θερμοσκληρυνόμενων (π.χ. εποξειδικές, πολυεστερικές, βινυλεστερικές, πολυουρεθανικές ρητίνες) ή θερμοπλαστικών
- Υλικά πυρήνα πάνελ σάντουιτς, όπως ξύλο μπάλας, αφρό πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) ή αφρό τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET)
- Επικαλύψεις (Coatings) – π.χ. Πολυαιθυλένιο (PE), Πολυουρεθάνη (PU)
- Μέταλλα, π.χ. χάλκινα καλώδια, χαλύβδινες βίδες

Το μεγαλύτερο ποσοστό των πτερυγίων αποτελείται από FRP. Συνήθως, ως υλικό ενίσχυσης χρησιμοποιούνται ίνες υάλου, και σε μικρότερο βαθμό ίνες άνθρακα λόγω του υψηλότερου κόστους. [12]



Σχήμα 1: Διατομή πτερυγίου ανεμογεννήτριας – Σύσταση [12]

Οι ίνες υάλου αποτελούνται από οξειδία μετάλλων όπως SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O και Li_2O . Η σύσταση και άρα οι ιδιότητες διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο των ινών υάλου· υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι, E-glass, C-glass και S-glass. Στον παρακάτω πίνακα, φαίνεται η χημική σύσταση των διαφόρων τύπων ινών υάλου. [13]

Πίνακας 1: Χημική Σύσταση και ιδιότητες ινών υάλου [13]

	E-glass	C-glass	S-glass
Χημική ένωση	Σύσταση (%)		
SiO_2	55.2	65.0	65.0
Al_2O_3	8.0	4.0	25.0
CaO	18.7	14.0	-
MgO	4.6	3.0	10.0
Na_2O	0.3	8.5	0.3
K_2O	0.2	-	-
Li_2O	7.3	5.0	-

Γενικά, έχουν χαμηλότερη πυκνότητα από άλλες ανόργανες ίνες, παρουσιάζουν υψηλή αντοχή αλλά χαμηλό μέτρο ελαστικότητας. [13] Οι ιδιότητες διαφοροποιούνται ανάλογα με τον τύπο των ινών:

- **E-glass** (“Electrical”): γενικής χρήσης – η πιο χρησιμοποιούμενη ίνα. Δεν παρουσιάζει επιπρόσθετες ιδιότητες εκτός αυτών που προαναφέρθηκαν.
- **C-glass** (“Chemical”): υψηλή αντίσταση σε χημικά και οξέα.
- **S-glass**: υψηλότερη αντοχή και ακαμψία (υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας) σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη, χρησιμοποιείται στην αεροδιαστημική και την αμυντική βιομηχανία. [14]

Στα πτερύγια ανεμογεννητριών συνήθως χρησιμοποιούνται ίνες E-glass. [15]

Οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή και ακαμψία από τις ίνες υάλου, αλλά όπως προαναφέρθηκε είναι ακριβότερες και για αυτό επιλέγονται λιγότερο συχνά για την κατασκευή πτερυγίων ανεμογεννήτριας.

Όσον αφορά την πολυμερική μήτρα, αρχικά χρησιμοποιούταν πολυεστέρας, ο οποίος έχει πλέον αντικατασταθεί από εποξειδική ρητίνη. Επομένως, η μήτρα των FRP των πτερυγίων των ανεμογεννητριών στο τέλος της ζωής τους περιέχουν πολυεστέρα. [15]

1.2. Διαχείριση Πλαστικών Αποβλήτων

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω του υπερπληθυσμού και της βελτίωσης του βιοτικού επιπέδου, η χρήση πλαστικών προϊόντων έχει αυξηθεί και συνεπώς και τα πλαστικά απόβλητα. Έτσι, προκειμένου να αποφευχθούν επιβλαβείς συνέπειες τόσο για το περιβάλλον όσο και για την ανθρώπινη υγεία, που σχετίζονται με τη μη βιοαποδομησιμότητα των περισσότερων πλαστικών απορριμμάτων και την απελευθέρωση μικρο/νανοπλαστικών, είναι απαραίτητο να δημιουργηθεί μια κυκλική οικονομία πολυμερών, η οποία περιλαμβάνει, μεταξύ άλλων στρατηγικών, την ανακύκλωση. [16] Ωστόσο, στην Ελλάδα επικρατεί η γραμμική οικονομία, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό πλαστικών απορριμμάτων απορρίπτεται σε χωματερές. [8] [17]

1.2.1. Στρατηγικές Κυκλικής Οικονομίας

Βασική αρχή της κυκλικής οικονομίας είναι πως ένα υλικό, αντί να απορριφθεί ως κοινό απόρριμμα σε χωματερές, μπορεί να αξιοποιηθεί σύμφωνα με τις στρατηγικές 10 R, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω. [18]

- **R0 – Refuse:** Αποφυγή της χρήσης μη απαραίτητων προϊόντων ή/και προϊόντων με αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (π.χ. πλαστικά αντικείμενα μιας χρήσης).
- **R1 - Rethink:** Επανεξέταση του τρόπου που χρησιμοποιούνται τα προϊόντα έτσι ώστε να επεκτείνεται η διάρκεια ζωής του προϊόντος.
- **R2 - Reduce:** Χρήση λιγότερων πόρων (υλικά) είτε στη φάση της κατανάλωσης είτε της παραγωγής.
- **R3 - Reuse:** Χρήση ξανά για δεύτερη (ή περισσότερες) φορές ενός προϊόντος που εξακολουθεί να πληροί την αρχική του λειτουργικότητα.
- **R4 - Repair:** Συντήρηση ή επισκευή ενός προϊόντος προκειμένου να εκπληρώσει την αρχική του λειτουργία.
- **R5 - Refurbish:** Αποκατάσταση ενός παλιού προϊόντος για τον εκσυγχρονισμό της λειτουργίας του.
- **R6 - Remanufacture:** Χρήση εξαρτημάτων προϊόντων που απορρίφθηκαν για τη δημιουργία ενός νέου προϊόντος με την ίδια λειτουργία.
- **R7 - Repurpose:** Χρήση προϊόντων που έχουν απορριφθεί ή εξαρτημάτων τους για τη δημιουργία ενός νέου προϊόντος με διαφορετική λειτουργία από το αρχικό.
- **R8 - Recycle:** Επεξεργασία υλικών με σκοπό την ανάκτηση υλικού ίδιας (high-grade) ή χαμηλότερης ποιότητας (low-grade).
- **R9 - Recover:** Χρήση αποβλήτων ως πηγή ενέργειας.

Οι παραπάνω στρατηγικές μπορούν και πρέπει να εφαρμόζονται στην περίπτωση των πλαστικών απορριμμάτων, με τη σειρά που αναγράφονται.

1.2.2. Μορφές Ανακύκλωσης Πλαστικών Αποβλήτων

Η ανακύκλωση πολυμερών κατηγοριοποιείται ως εξής:

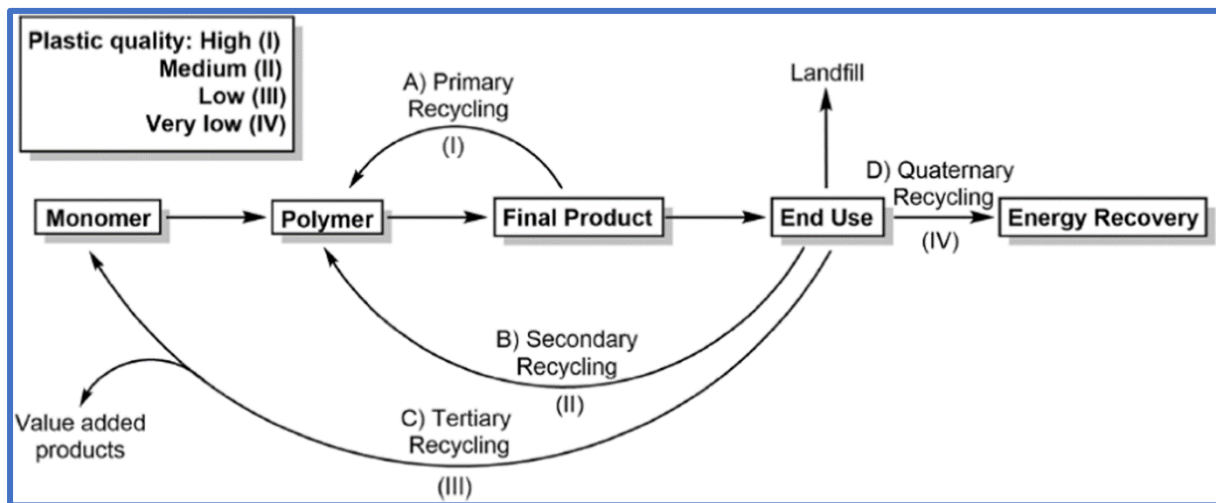
- **Πρωτογενής ανακύκλωση:** Ανακύκλωση καθαρών πλαστικών απορριμμάτων που δημιουργούνται εντός εργοστασίου (scrap). Πρόκειται για ελαττωματικά αντικείμενα ή υπολείμματα παραγωγής και αποτελεί καθαρό υλικό, απουσία προσμίξεων.
- **Δευτερογενής ή Μηχανική ανακύκλωση:** Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος ανακύκλωσης διεθνώς. Περιλαμβάνει τον τεμαχισμό των πολυμερών, την απομάκρυνση των προσμίξεων, ξήρανση και τέλος τήξη και επαναμορφοποίηση. Υποβαθμίζεται το πολυμερές

λόγω σχάσης των μακρομοριακών αλυσίδων και για αυτό μπορεί να απαιτείται συνδυασμός με κάποια τεχνική αναβάθμισης της ποιότητας του ανακυκλωμένου πολυμερούς, όπως είναι ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP).

- **Τριτογενής ή Χημική ανακύκλωση:** Σχάση των μακρομοριακών αλυσίδων με χημικές ή/και θερμοχημικές (πυρόλυση, εξαερίωση, υδρογόνωση) τεχνικές για την ανάκτηση μονομερών ή/και πολύτιμων υλικών/ενώσεων μικρότερου μοριακού βάρους.

Σύμφωνα με παλιότερη κατηγοριοποίηση διακρίνεται και η **Τεταρτογενής Ανακύκλωση** ή αλλιώς **Ανάκτηση Ενέργειας**, δηλαδή η ελεγχόμενη αποτέφρωση πολυμερών για παραγωγή ενέργειας. [19] Ωστόσο, πλέον η ανάκτηση ενέργειας εμφανίζεται ως διαφορετική μέθοδος κυκλικής οικονομίας από την ανακύκλωση καθώς αφορά μετατροπή ύλης σε ενέργεια και όχι υλικού σε υλικό. [17] [20]

Οι παραπάνω μέθοδοι αποτυπώνονται και διαγραμματικά στο **Σχήμα 2**.



Σχήμα 2: Διάγραμμα Μεθόδων Ανακύκλωσης Πολυμερών [21]

Η μηχανική ανακύκλωση εφαρμόζεται διαφορετικά στην περίπτωση των θερμοπλαστικών και των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Στην περίπτωση των θερμοπλαστικών, ακολουθούνται όλα τα βήματα που προαναφέρθηκαν· τεμαχισμός, απομάκρυνση, ξήρανση, τήξη και επαναμορφοποίηση. Ωστόσο, δεν μπορούν να ανακυκλωθούν μίγματα θερμοπλαστικών πολυμερών λόγω των διαφορετικών φυσικών ιδιοτήτων τους. Αυτό θα προκαλούσε υποβάθμιση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Στην περίπτωση των θερμοσκληρυνόμενων, η μηχανική ανακύκλωση περιλαμβάνει μόνο τον τεμαχισμό τους καθώς λόγω των σταυροδεσμών είναι άτηκτα. [19]

Η χημική ανακύκλωση μπορεί να εφαρμοστεί και σε θερμοπλαστικά αλλά και σε θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, καθώς κατά την εφαρμογή της δεν επιδιώκεται η διατήρηση της πολυμερικής δομής αλλά διάσπαση των μακρομοριακών αλυσίδων.

1.2.3. Άλλοι Τρόποι Διαχείρισης Πλαστικών Αποβλήτων

Εκτός της ανακύκλωσης χρησιμοποιούνται και άλλοι τρόποι διαχείρισης των πλαστικών αποβλήτων.

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα **Μορφές Ανακύκλωσης Πλαστικών Αποβλήτων**, μια άλλη μέθοδος είναι η ανάκτηση ενέργειας – καύση. Από την καύση των πολυμερών παράγεται ποσό ενέργειας αντίστοιχο των συμβατικών καυσίμων αλλά μέσω της αποτέφρωσης ορισμένων πολυμερών παράγονται τοξικές ουσίες οπότε απαιτείται η εφαρμογή αυστηρών μέτρων ελέγχου της ρύπανσης. [20]

Μια άλλη μέθοδος διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων είναι η κομποστοποίηση. Τα πολυμερή κατηγοριοποιούνται σε βιοδιασπώμενα και μη βιοδιασπώμενα. Βιοδιασπώμενα ονομάζονται τα πολυμερή τα οποία μπορούν να αποικοδομήσουν μικροοργανισμοί. [22] Τα μη-διασπώμενα πολυμερή διασπώνται με πάρα πολύ αργό ρυθμό σε φυσικές συνθήκες. Για αυτό τον λόγο, μπορούν να προστίθενται σε αυτά οξειδωτικά πρόσθετα, τα οποία εκκινούν την οξειδωτική διαδικασία σχάσης των μακρομοριακών αλυσίδων. Ωστόσο, τα οξο-διασπώμενα πολυμερή δεν αποικοδομούνται πλήρως στο περιβάλλον, με αποτέλεσμα να έχουν απαγορευτεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Όσον αφορά τα βιοδιασπώμενα πολυμερή, μπορεί να γίνει διαχείριση των αποβλήτων τους με κομποστοποίηση. Στην κομποστοποίηση, η αποσύνθεση των πολυμερών πραγματοποιείται σε βιοαντιδραστήρες υπό την επίδραση μικροοργανισμών όπως βακτήρια και μύκητες, προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, χύματος ή λιπασμάτων. Οι συνθήκες είναι ελεγχόμενες, με τις εγκαταστάσεις κομποστοποίησης να λειτουργούν συνήθως στους 58°C, σε αερόβιες συνθήκες. Πρόκειται για μια μέθοδο φιλικότερη στο περιβάλλον από την υγειονομική ταφή, καθώς ο άνθρακας επιστρέφει στο έδαφος χωρίς την απελευθέρωση επικίνδυνων ρύπων. Άλλες εναλλακτικές μέθοδοι για τη διαχείριση των βιοδιασπώμενων αποβλήτων είναι η βιοαερίωση και η αναερόβια χώνευση. [23]

1.2.4. Διαχείριση Αποβλήτων Θερμοσκληρυνόμενων PMC

Για τη διαχείριση των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και των συνθέτων τους, χρησιμοποιούνται κυρίως τρεις μέθοδοι, όπως αναλύεται παρακάτω:

1. Θερμικές μέθοδοι:

- a) **Αποτέφρωση:** Σκοπός η ανάκτηση ενέργειας και όχι υλικού. Τα απόβλητα θερμοσκληρυνόμενων PMC αναμειγνύονται με άλλους τύπους αστικών στερεών αποβλήτων εξασφαλίζοντας συνεχή τροφοδοσία.
 - b) **Πυρόλυση:** Θέρμανση απουσία οξυγόνου. Σκοπός η αποσύνθεση της πολυμερικής μήτρας και η ανάκτηση της ανόργανης ενίσχυσης. Από την αποσύνθεση της μήτρας παράγονται υγρά ή αέρια οργανικά προϊόντα χαμηλού μοριακού βάρους, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο ή πρώτη ύλη. Η ενίσχυση μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.
2. **Μηχανική ανακύκλωση:** Τεμαχισμός των αποβλήτων με σκοπό τη χρήση τους ως πληρωτικά υλικά σε μορφή σκόνης και ως ενίσχυση σε τσιμέντο ή άσφαλτο.
 3. **Χημική ανακύκλωση:** Σχάση δεσμών με χρήση διαλυτών, παρουσία ή απουσία καταλύτη. Σκοπός η ανάκτηση μονομερών, ολιγομερών και ενίσχυσης.

Για τη διευκόλυνση ανακύκλωσης θερμοσκληρυνόμενων PMC διερευνάται η τροποποίηση της πολυμερικής μήτρας ώστε να περιέχει αποικοδομήσιμους διασταυρωτές ή δυναμικές διασταυρώσεις αντί για σταθερές (βιτριμερή). Έτσι, με ερεθίσματα όπως θέρμανση, ακτινοβολία, όξινες συνθήκες, προκαλείται η τοπολογική αναδιάταξη των σταυροδεσμών και γίνεται εφικτή ακόμα και η ανακύκλωση με ανάτξη. [24]

1.2.4.1. Διαχείριση αποβλήτων πτερυγίων ανεμογεννήτριας

Διερευνώνται διάφοροι μέθοδοι περιβαλλοντικά φιλικών μεθόδων διαχείρισης των πτερυγίων ανεμογεννήτριας (Wind Turbine Blades – WTB) στο τέλος της ζωής τους (End of Life – EOL). Οι συμβατικοί τρόποι διαχείρισης τέτοιου είδους αποβλήτων, δηλαδή η υγειονομική ταφή και η καύση, οδηγούν στην παραγωγή μικροπλαστικών και αερίων του θερμοκηπίου αντίστοιχα, απειλώντας το περιβάλλον αλλά και την ανθρώπινη υγεία. Οι μέθοδοι που εξετάζονται επικεντρώνονται στον διαχωρισμό των ινών υάλου και της πολυμερικής μήτρας των GFRP, κύριο υλικό των πτερυγίων

ανεμογεννήτριας, με σκοπό την ανακύκλωση ή επαναχρησιμοποίησή τους. Η έρευνα επικεντρώνεται στις παρακάτω μεθόδους:

1. **Μηχανικές μέθοδοι:** Περιλαμβάνει την κοπή και άλεση των WTB, για τη διαμόρφωση του υλικού σε διάφορα μεγέθη ανάλογα με τις προδιαγραφές. Δεν απαιτείται ειδικός εξοπλισμός και πρόκειται για απλές τεχνικές με χαμηλές απαιτήσεις. Πρόκειται για την έως τώρα πιο αποτελεσματική μέθοδο και προηγείται πάντα της εφαρμογής άλλων μεθόδων (θερμικές, χημικές).
2. **Θερμικές μέθοδοι:**
 - a) **Πυρόλυση:** Θέρμανση απουσία οξυγόνου, σε θερμοκρασιακό εύρος 400 – 700°C για την αποσύνθεση της ρητίνης προς παραγωγή πυρολυτικού αερίου, ελαίου και άνθρακα. Στη διεργασία μπορούν να αξιοποιηθούν και καταλύτες. Η πυρόλυση είναι μια αξιόπιστη και ώριμη τεχνολογία, αλλά κατά την εφαρμογή της υποβαθμίζονται σημαντικά οι ιδιότητες των ινών του GFRP. Επίσης, απαιτείται εξειδικευμένος εξοπλισμός και προσεκτικός χειρισμός ώστε να αποφευχθεί η παραγωγή επικίνδυνων αερίων.
 - b) **Καύση σε ρευστοποιημένη κλίση:** Πραγματοποιείται καύση της πολυμερικής μήτρας, σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίσης, με ροή αέρα υψηλής θερμοκρασίας (400 – 650°C). Οι ανακτημένες ίνες είναι υψηλότερης ποιότητας από αυτές της πυρόλυσης. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή είναι ενεργοβόρα, αυξάνοντας το οικονομικό κόστος και επιβαρύνοντας το περιβάλλον. Επιπλέον, ενδέχεται να παράγονται επικίνδυνα αέρια που απαιτούν ειδικό χειρισμό.
 - c) **Υποβοηθούμενη με μικροκύματα πυρόλυση:** Πρόκειται για μια μέθοδο που έχει διερευνηθεί μόνο σε εργαστηριακή κλίμακα. Καθώς τα πλαστικά είναι μονωτές, η μικροκυματική ακτινοβολία διεισδύει χωρίς να απορροφάται από την πολυμερική ρητίνη, με αποτέλεσμα τη σχάση των μακρομοριακών αλυσίδων λόγω θέρμανσης. Οι ανακτημένες ίνες παρουσιάζουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Πρόκειται για μια αποτελεσματική μέθοδο, ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον. Ωστόσο, συχνά απαιτείται η χρήση ενός απορροφητικού μέσου λόγω των φτωχών διηλεκτρικών ιδιοτήτων των ινών υάλου. Τέλος, είναι δύσκολη η ακριβής προσδιορισμός της θερμοκρασίας της αντίδρασης μέσω συμβατικού εξοπλισμού (θερμοστοιχεία, θερμόμετρα υπερύθρων).
3. **Χημικές μέθοδοι:**
 - a) **Διαλυτόλυση:** Με τη χρήση διαλυτών, σε συνδυασμό με κατάλληλους καταλύτες, επιτυγχάνεται η σχάση των μακρομοριακών αλυσίδων και η ανάκτηση των ινών. Η μέθοδος αυτή έχει διερευνηθεί σε εργαστηριακό επίπεδο και θα αναλυθεί πιο διεξοδικά σε επόμενη ενότητα.
 - b) **Διαλυτόλυση σε υπερκρίσιμες συνθήκες:** Διαλυτόλυση με χρήση διαλυτών όπως νερό, αιθανόλη, προπανόλη σε υπερκρίσιμες συνθήκες.

Τα αλεσμένα GFRP, που προκύπτουν από τις μηχανικές μεθόδους, καθώς και οι ανακτημένες ίνες που προκύπτουν από τις θερμικές και χημικές μεθόδους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανικές εφαρμογές ως πληρωτικά, αλλά και ως ενίσχυση (π.χ. σε σκυρόδεμα). [25]

1.3. Διαλυτόλυση Σύνθετων Υλικών Θερμοσκληρυνόμενης Πολυμερικής Μήτρας

Διαλυτόλυση (solvolysis), ή αλλιώς χημειόλυση (chemolysis), ονομάζεται ο αποπολυμερισμός πολυμερών συμπύκνωσης με τη χρήση αντιδραστηρίων, ως προς τα μονομερή και ολιγομερή τους. Ανάλογα με το πυρηνόφιλο, η διαλυτόλυση κατηγοριοποιείται περαιτέρω σε υδρόλυση, γλυκόλυση, αμινόλυση, αλκοόλυση, μεθανόλυση, κλπ. Τα μονομερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκ νέου για την παραγωγή του ίδιου πολυμερούς. Η αντίδραση ξεκινά με την προσβολή των καρβονυλίων του πολυμερούς από τα ετεροάτομα του πυρηνόφιλου (O, N), με αποτέλεσμα τη σχάση των αιθερικών, εστερικών ή αμιδικών δεσμών. [19] [26]

Οι περισσότερες διεργασίες διαλυτόλυσης πραγματοποιούνται είτε σε χαμηλές θερμοκρασίες και ατμοσφαιρική πίεση, είτε σε υπερκρίσιμες συνθήκες. [27] Τα υπερκρίσιμα ρευστά είναι χημικές ουσίες που βρίσκονται πάνω από τη κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση και παρουσιάζουν ιδιότητες και της υγρής αλλά και της αέριας φάσης. Ειδικότερα, είναι συμπιεστά όπως τα αέρια και τα μόρια του ρευστού καταλαμβάνουν όλον τον χώρο του δοχείου, αλλά έχουν πυκνότητα (0.1 – 1 g/mL) και διαλυτική ικανότητα παρόμοιες με τα υγρά. [28]

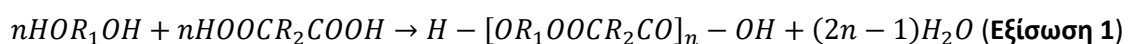
Η διαλυτόλυση με υπερκρίσιμα ρευστά, όπως νερό, ακετόνη και αιθανόλη, θεωρείται μια πιο φιλική προς το περιβάλλον διεργασία σε σχέση με τη συμβατική διαλυτόλυση καθώς λόγω της υψηλής πίεσης που αναπτύσσεται εντός του αντιδραστήρα αποφεύγεται η χρήση καταλυτών και τοξικών διαλυτών. Οι υπερκρίσιμοι διαλύτες αποπολυμερίζουν ή αποικοδομούν θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, γρηγορότερα από τη διαλυτόλυση σε ατμοσφαιρική πίεση. Επίσης, στην περίπτωση των ινωδών συνθέτων, οι ίνες ανακτώνται σε καλύτερη κατάσταση από τη συμβατική διαλυτόλυση. Τέλος, είναι εφικτή η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των διαλυτών. [27] [29]

Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητη η επισήμανση της διαφοράς μεταξύ διαλυτόλυσης και διάλυσης των πολυμερών. Η διαλυτόλυση είναι μια χημική διαδικασία που προκαλεί σχάση των μακρομοριακών αλυσίδων, σε αντίθεση με τη διάλυση που είναι μια φυσική αναστρέψιμη διαδικασία. Επομένως, ο όρος «διαλύτης», χρησιμοποιείται καταχρηστικά στην περίπτωση της διαλυτόλυσης και αναφέρεται στο πυρηνόφιλο αντιδραστήριο.

Η διαλυτόλυση παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων ανακύκλωσης πολυμερών και πλαστικών. Παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα, και εκτός από τα μονομερή και την ενίσχυση μπορούν να ανακτηθούν και πληρωτικά. [24] [29] Τα μονομερή που παράγονται μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή νέων πολυμερών υψηλής ποιότητας. Ωστόσο, η διαλυτόλυση μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε πολυμερή με συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ομάδες. [20] Επιπλέον, στην περίπτωση των συνθέτων, απαιτούνται δαπανηρές μέθοδοι διαχωρισμού για την ανάκτηση των μονομερών και ολιγομερών, οπότε συνήθως αντιμετωπίζονται ως απόβλητα. Μερικές φορές οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι τοξικοί ή επικίνδυνοι για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. [27] Τέλος, απαιτείται ακριβός εξοπλισμός, ειδικά στην περίπτωση της διαλυτόλυσης σε υπερκρίσιμες συνθήκες. [24]

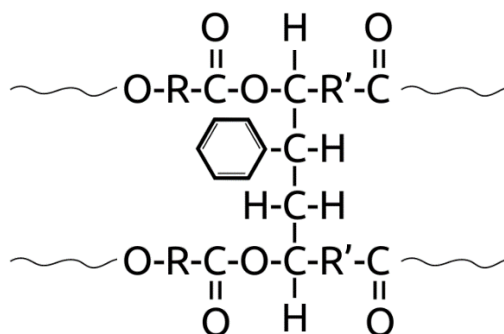
1.3.1. Διαλυτόλυση Ακόρεστου Πολυεστέρα

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες είναι θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή που παράγονται με σταδιακό πολυμερισμό από ένα κορεσμένο οξύ, μια διόλη και ένα ακόρεστο οξύ, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση.



Από την παραπάνω αντίδραση παράγεται γραμμικός ακόρεστος πολυεστέρας, η σκλήρυνση του οποίου πραγματοποιείται υπό την παρουσία κάποιου μονομερούς σκλήρυνσης. Συνήθως, χρησιμοποιούνται βινυλικά μονομερή (π.χ. στυρένιο). [30]

Παρακάτω φαίνεται σχηματικά ένας ακόρεστος πολυεστέρας, που έχει υποστεί σκλήρυνση με μονομερές σκλήρυνσης στυρένιο.

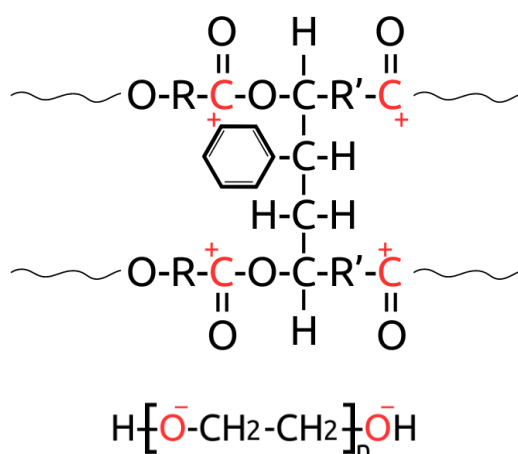


Σχήμα 3: Σκληρυμένος ακόρεστος πολυεστέρας

1.3.1.1. Γλυκόλυση Ακόρεστου Πολυεστέρα

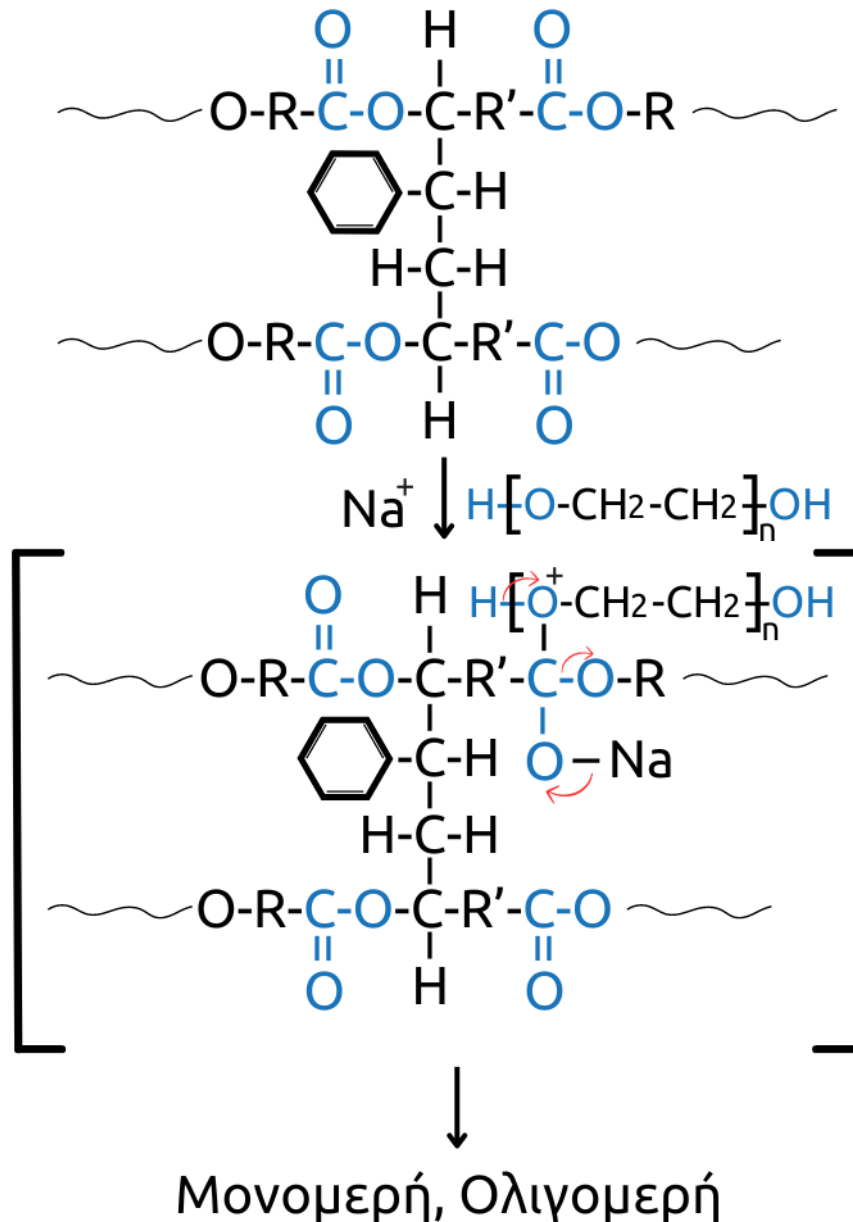
Η γλυκόλυση είναι αντίδραση μετεστεροποίησης, οπότε ακολουθεί μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης. [31] Οι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης είναι μια κατηγορία αντιδράσεων στις οποίες ένα πυρηνόφιλο επιτίθεται σε ένα ηλεκτρονιόφιλο για να αντικαταστήσει μια αποχωρούσα ομάδα. [32] Κατά τη γλυκόλυση ακόρεστου πολυεστέρα, χρησιμοποιούνται καταλύτες μετεστεροποίησης για την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης, όπως οξικά μέταλλα. [20]

Το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο είναι μια γλυκόλη (π.χ. αιθυλενογλυκόλη – EG, διαιθυλενογλυκόλη – DEG, πολυαιθυλενογλυκόλη – PEG), η οποία προκαλεί τη σχάση των εστερικών δεσμών. [20] Προτιμάται το PEG200 διότι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχει υψηλότερη δραστηριότητα από PEG με άλλα μοριακά βάρη. [33] Στο Σχήμα 4, φαίνονται τα πυρηνόφιλα (αρνητικά φορτισμένα) και ηλεκτρονιόφιλα (θετικά φορτισμένα) για την περίπτωση γλυκόλυσης ακόρεστου πολυεστέρα με PEG.



Σχήμα 4: Ακόρεστος πολυεστέρας (ηλεκτρονιόφιλο) και PEG (πυρηνόφιλο)

Η γλυκόλυση ακόρεστου πολυεστέρα δεν έχει μελετηθεί σημαντικά στη διεθνή βιβλιογραφία. Ένας πιθανός μηχανισμός καταλυόμενης με NaOH γλυκόλυσης ενός σκληρυμένου ακόρεστου πολυεστέρα παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.

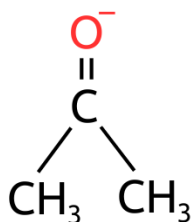


Σχήμα 5: Πιθανός μηχανισμός γλυκόλυσης UPR με PEG και καταλύτη NaOH

Όπως φαίνεται και στο [Σχήμα 5](#), το Na (που προέρχεται από τον καταλύτη NaOH) σχηματίζει σύμπλοκο με την καρβονυλική ομάδα, διευκολύνοντας την προσβολή του καρβονυλικού άνθρακα του εστερικού δεσμού του πολυεστέρα από το οξυγόνο της υδροξυλομάδας του PEG. Έτσι, σχηματίζεται δεσμός μεταξύ του άνθρακα του εστερικού δεσμού και του οξυγόνου του υδροξυλίου και ακολουθεί σχάση της μακρομοριακής αλυσίδας σε ολιγομερή και τελικά σε μονομερή. [31]

1.3.1.2. Διαλυτόλυση Ακόρεστου Πολυεστέρα με Υπερκρίσιμη Ακετόνη

Η ακετόνη, ή αλλιώς 2-προπανόνη, είναι πολικός απρωτικός διαλύτης και άρα ευνοεί αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης S_N2 . [34] [35]



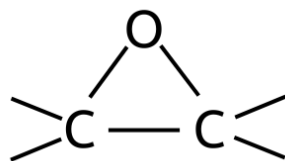
Σχήμα 6: Ακετόνη ως πυρηνόφιλο αντιδραστήριο

Ο μηχανισμός διαλυτόλυσης ακόρεστου πολυεστέρα με υπερκρίσιμη ακετόνη δεν περιγράφεται στη διεθνή βιβλιογραφία. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι η ακετόνη ευνοεί τις αντιδράσεις S_N2 , πιθανότατα το οξυγόνο του καρβονυλίου της ακετόνης προσβάλλει τον ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα των εστερικών δεσμών του ακόρεστου πολυεστέρα, με αποτέλεσμα τη σχάση των εστερικών δεσμών και άρα τον σχηματισμό ολιγομερών και μονομερών.

Οι υπερκρίσιμες συνθήκες πιθανότατα ενισχύουν τον πυρηνόφιλο χαρακτήρα της ακετόνης. [36] Η υπερκρίσιμη περιοχή της ακετόνης φαίνεται στο αντίστοιχο διάγραμμα φάσεων στο **Παράρτημα Α: Διάγραμμα φάσεων ακετόνης**.

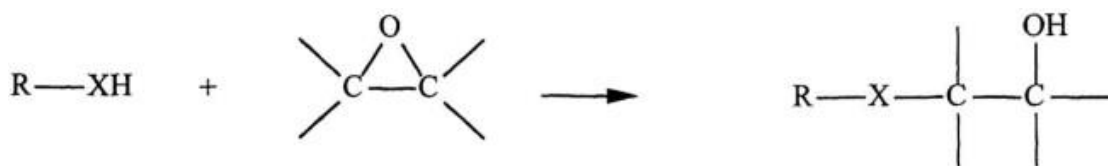
1.3.2. Διαλυτόλυση Εποξειδικής Ρητίνης

Οι εποξειδικές ρητίνες είναι μόρια που περιέχουν περισσότερες από μία εποξειδικές ομάδες (*Σχήμα 7*), συνήθως σε ακραίες θέσεις και μπορούν να υποστούν σκλήρυνση. [37] [38]



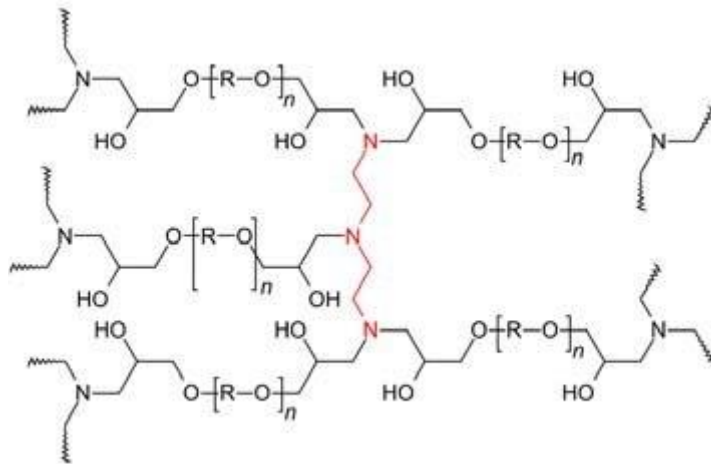
Σχήμα 7: Εποξειδική ομάδα

Η σκλήρυνση των εποξειδικών ρητινών οφείλεται κυρίως σε αντιδράσεις πολυπροσθήκης. Για τη σκλήρυνση συνήθως χρησιμοποιούνται ενώσεις όπως πολυαμίνες, πολυοξέα, πολυφαινόλες, κλπ., αντιδρώντας όπως φαίνεται στο *Σχήμα 8*. [39]



Σχήμα 8: Σκλήρυνση εποξειδικής ρητίνης [39]

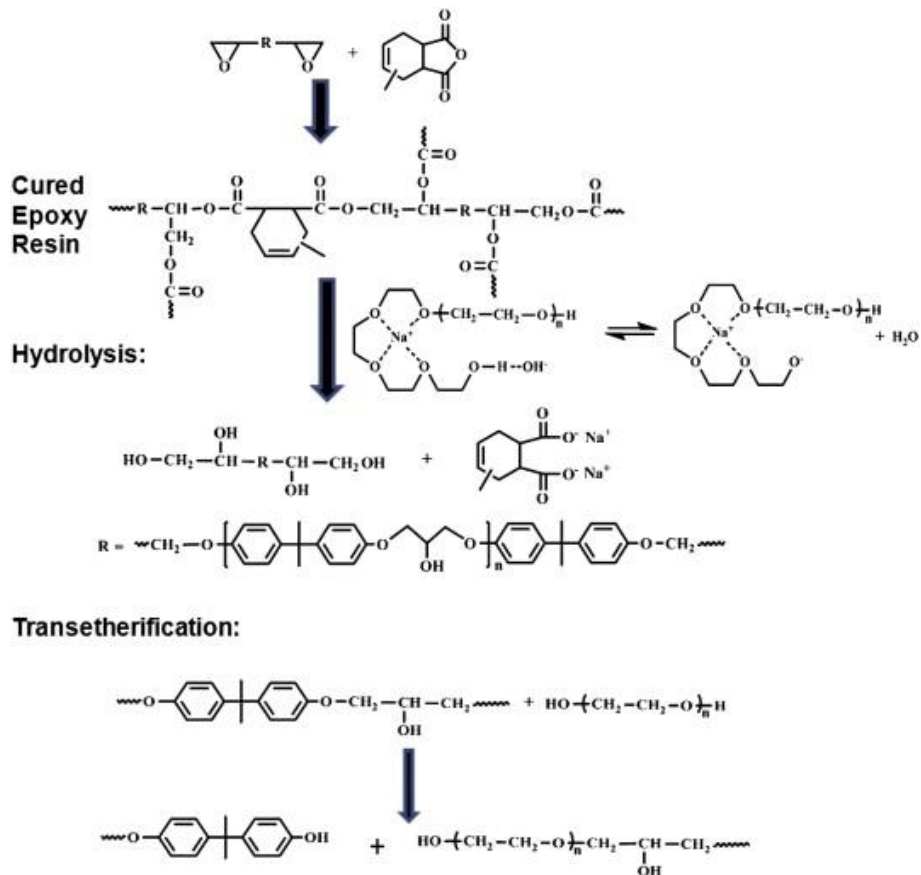
Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται μια σκληρυμένη εποξειδική ρητίνη.



Σχήμα 9: Σκληρυμένη εποξειδική ρητίνη [40]

1.3.2.1. Γλυκόλυση Εποξειδικής Ρητίνης

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κύρια αντίδραση γλυκόλυσης της σκληρυμένης με ΜΗΡΑ εποξειδικής ρητίνης με PEG/NaOH είναι η υδρόλυση των εστερικών δεσμών και σε μικρό βαθμό λαμβάνει χώρα παράλληλα και μεταίθεροποίηση. [33] Γίνεται προσβολή των ανθράκων των εστερικών δεσμών και των αιθερικών δεσμών αντίστοιχα (ηλεκτρονιόφιλα) από το οξυγόνο της υδροξυλομάδας του PEG (πυρηνόφιλο), οδηγώντας στη σχάση των μακρομοριακών αλυσίδων. Το Na⁺ του καταλύτη διευκολύνει την αντίδραση σχηματίζοντας ενδιάμεσο σύμπλοκο.



Σχήμα 10: Πιθανός μηχανισμός διαλυτόλυσης σκληρυμένης εποξειδικής ρητίνης [33]

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται άλλος σκληρυντής με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν εστερικοί δεσμοί στη σκληρυμένη εποξειδική ρητίνη, πραγματοποιείται σχάση των αιθερικών δεσμών με μεταίθεροποίηση (transesterification). [41]

1.3.2.2. Διαλυτόλυση Εποξειδικής Ρητίνης με Υπερκρίσιμη Ακετόνη

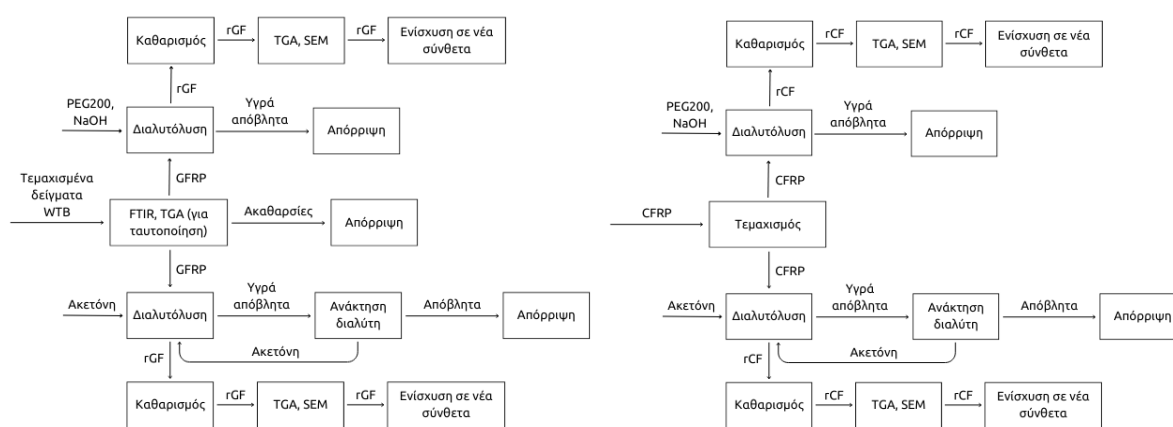
Ομοίως με την περίπτωση διαλυτόλυσης ακόρεστου πολυεστέρα, ο μηχανισμός διαλυτόλυσης εποξειδικής ρητίνης με υπερκρίσιμη ακετόνη δεν περιγράφεται στη διεθνή βιβλιογραφία. Η ύπαρξη ή όχι εστερικών δεσμών στη σκληρυμένη εποξειδική ρητίνη εξαρτάται από τον σκληρυντή που χρησιμοποιείται. Σε περίπτωση που υπάρχουν εστερικοί δεσμοί και λαμβάνοντας υπόψιν ότι η ακετόνη ευνοεί τις αντιδράσεις S_N2 , πιθανότατα το οξυγόνο του καρβονυλίου της ακετόνης προσβάλλει τον ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα των εστερικών δεσμών της σκληρυμένης εποξειδικής ρητίνης, με αποτέλεσμα τη σχάση των εστερικών δεσμών και άρα τον σχηματισμό ολιγομερών και μονομερών. Αν δεν υπάρχουν εστερικοί δεσμοί, πιθανότατα γίνεται σχάση των αιθερικών δεσμών.

2. Πειραματικό μέρος

2.1. Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάκτηση ινών από δοκίμια σύνθετων υλικών, σε βέλτιστη κατάσταση, με στόχο την επαναχρησιμοποίησή τους για την κατασκευή νέων σύνθετων υλικών. Ειδικότερα, επιδιώκεται η ανάκτηση ινών γυαλιού και άνθρακα από πτερύγια ανεμογεννήτριας (Wind Turbine Blade – WTB) στο τέλος της ζωής τους (End Of Life – EOL) και από σύνθετα ινών άνθρακα (Carbon Fiber – CF) – εποξειδικής ρητίνης αντίστοιχα. Για να ανακτώνται οι ίνες στη βέλτιστη κατάσταση πρέπει το υπόλειμμα ρητίνης να είναι το χαμηλότερο δυνατό και οι ίνες να παρουσιάζουν τη μικρότερη δυνατή φθορά.

Τα βασικά βήματα της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 11: Διάγραμμα ροής διπλωματικής εργασίας

2.2. Μεθοδολογία

2.2.1. Διαλυτόλυση GFRP (WTB)

Αρχικά, επιδιώκεται η ανάκτηση ινών γυαλιού από GFRP, το οποίο προέρχεται από WTB. Το πολυμερές της μήτρας του GFRP είναι άγνωστο και για αυτό απαιτείται η ανάλυσή του, όπως περιγράφεται παρακάτω. Για τη διαλυτόλυση των GFRP χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά συστήματα, PEG200/NaOH και υπερκρίσιμη ακετόνη.

2.2.1.1. Ταυτοποίηση δειγμάτων

Για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του δείγματος χρησιμοποιήθηκε Φασματοφωτομετρία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και θερμοβαρυστική ανάλυση (TGA), αντίστοιχα.

FTIR

Η ανάλυση FTIR χρησιμοποιείται για την ανάλυση της μοριακής σύνθεσης και δομής ενός δείγματος μέσω της μελέτης της αλληλεπίδρασής του με υπέρυθη ακτινοβολία. Με τη μέθοδο αυτή εντοπίζονται λειτουργικές ομάδες, χημικοί δεσμοί και μοριακές δομές στο δείγμα, παρέχοντας έτσι πληροφορίες για τη σύνθεσή του. Σκοπός της ανάλυσης FTIR στην προκειμένη περίπτωση είναι η ταυτοποίηση του πολυμερούς της μήτρας του συνθέτου που προέρχεται από πτερύγια ανεμογεννήτριας, καθώς και των ξένων υλικών που εμπεριέχονται στο δείγμα.

Για την ανάλυση FTIR χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο Cary 630 (Agilent Technologies) με εύρος κυματαριθμών $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ και ανάλυση 4 cm^{-1} , το οποίο φαίνεται στο [Σχήμα 12](#).



Σχήμα 12: Φασματόμετρο Cary 630 της Agilent Technologies

TGA

Η ανάλυση TGA χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας και την παρακολούθηση της θερμικής αποσύνθεσης ενός δείγματος, με την επιβολή ελεγχόμενων θερμοκρασιακών μεταβολών. Η μέθοδος αυτή παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση και καθαρότητα ενός υλικού, καταγράφοντας τη μεταβολή της μάζας του σε σχέση με τη θερμοκρασία. Σκοπός της ανάλυσης TGA στην προκειμένη περίπτωση είναι ο προσδιορισμός της αναλογίας ιών γυαλιού – πολυμερούς στο σύνθετο που προέρχεται από πτερυγία ανεμογεννήτριας.

Για την ανάλυση TGA χρησιμοποιήθηκε το όργανο STA 449 F5 Jupiter το οποίο φαίνεται στο [Σχήμα 13](#). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αδρανή ατμόσφαιρα ($50\text{ mL}/\text{min}$ N_2) και με ρυθμό θέρμανσης $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.



Σχήμα 13: Θερμικός αναλυτής STA 449 F5 Jupiter

2.2.1.2. Προετοιμασία δειγμάτων

Τα απόβλητα πτερυγίων ανεμογεννητριών παραλήφθηκαν από την PreZero στην Ισπανία και τεμαχίστηκαν μηχανικά (μέγεθος $10\text{--}30\text{ mm}$) από τη Holcim στη Γαλλία. Όπως φαίνεται στο [Σχήμα](#)

14, το τεμαχισμένο δείγμα WTB περιείχε και ξένα υλικά, όπως χαρτί, χαρτόνι, ξύλο, πέτρες, άλλα ήδη πλαστικών κλπ.



Σχήμα 14: Τεμαχισμένο δείγμα WTB πριν την προεπεξεργασία

Με σκοπό την απομάκρυνση των χαρτιών, χαρτονιών και κάποιων πλαστικών πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός με βάση την πυκνότητα σε νερό. Όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 15** το σύνθετο υλικό καταβυθίζεται ενώ τα εν λόγω ξένα υλικά επιπλέουν. Αφού απομακρυνθούν, το σύνθετο ξηραίνεται στους 60°C για 24 ώρες.



Σχήμα 15: Διαχωρισμός WTB – ξένων υλικών με βάση την πυκνότητα

2.2.1.3. Πειραματική διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλυτόλυσης GFRP με δύο διαφορετικούς διαλύτες: PEG200 με καταλύτη NaOH (σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα) και υπερκρίσιμη ακετόνη.

2.2.1.3.1. Διαλυτόλυση με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα

Πρώτες ύλες

- Τεμαχισμένα WTB (10 – 30 mm) – προμηθευτής: PreZero, τεμαχισμός: Holcim
- Πολυαιθυλενογλυκόλη με Μοριακό Βάρος 200 g/mol (PEG200) – προμηθευτής: Tech-Line A.E.E.
- Καυστικό Νάτριο (NaOH) σε μορφή σφαιριδίων – προμηθευτής: Tech-Line A.E.E.

Για τον καθαρισμό των ανακτημένων ινών

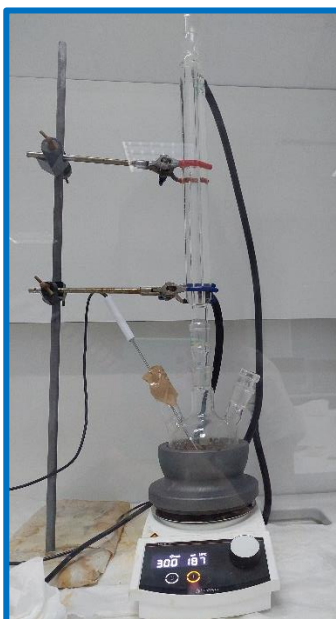
- Ακετόνη – προμηθευτής: Coverpaints Greece
- Νερό

Εξοπλισμός & Όργανα

- Σφαιρική τρίλαμνη φιάλη 500 mL
- Συμπυκνωτής αναρροής
- Θερμαντική πλάκα
- Μανδύας φιάλης για θερμαντική πλάκα
- Θερμοστοιχείο
- Σωλήνες νερού
- Μαγνητάκι ανάδευσης
- Στηρίγματα
- Πυριαντήριο (για ξήρανση)

Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την πειραματική διάταξη που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 16: Πειραματική διάταξη διαλυτόλυσης με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα

Πειραματική διαδικασία

Η διεργασία διαλυτόλυσης πραγματοποιήθηκε με σύστημα PEG200/NaOH στους 200°C και ατμοσφαιρική πίεση. Χρησιμοποιήθηκε σφαιρική τρίλαμνη φιάλη 500 mL με συμπυκνωτή αναρροής και μαγνητική ανάδευση (ταχύτητα 200 rpm). Η διεργασία βελτιστοποιήθηκε ως προς την αναλογία GFRP/PEG200/NaOH και τον χρόνο της διεργασίας, με τις σχετικές παραμέτρους των διαφόρων πειραμάτων να φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν 200 g PEG200. Ο χρόνος ξεκινά με την επίτευξη των 200°C και σταματά όταν απενεργοποιείται η θέρμανση.

Πίνακας 2: Παράμετροι πειραμάτων διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH στους 200°C, ατμοσφαιρική πίεση, 200 rpm & 200 g PEG200 (εργαστηριακή κλίμακα)

A/A	Κωδικός δείγματος	GFRP (g)	NaOH (g)	Χρόνος (h)
1	B2B SL9	10.0	10.0	5.5
2	B2B SL10	10.0	20.0	5.5
3	B2B SL11	5.2	10.0	10
4	B2B SL12	5.0	25.0	8.5
5	B2B SL13	10.0	12.5	5.5
6	B2B SL14	10.0	12.5	5.5
7	B2B SL15	10.0	12.5	5.5
8	B2B SL34	10.0	10.0	4
9	B2B SL36	10.0	12.5	4

Καθαρισμός ανακτημένων ινών

Με την ολοκλήρωση της διεργασίας γίνεται έκπλυση των ανακτημένων ινών με νερό και στη συνέχεια με ακετόνη. Ακολουθεί ξήρανση στους 60°C για 24h.

2.2.1.3.2. Διαλυτόλυση με PEG200 σε πιλοτική κλίμακα

Πρώτες ύλες

- Τεμαχισμένα WTB (10 – 30 mm) – προμηθευτής: PreZero, τεμαχισμός: Holcim
- Πολυαιθυλενογλυκόλη με Μοριακό Βάρος 200 g/mol (PEG200) – προμηθευτής: Tech-Line A.E.E.
- Καυστικό Νάτριο (NaOH) σε μορφή σφαιριδίων – προμηθευτής: Tech-Line A.E.E.

Για τον καθαρισμό των ανακτημένων ινών

- Ακετόνη – προμηθευτής: Coverpaints Greece
- Νερό

Εξοπλισμός & Όργανα

- Αντιδραστήρας 10 L ασυνεχούς λειτουργίας πλήρους ανάμιξης (batch reactor) ατμοσφαιρικής πίεσης
- Πυριαντήριο (για ξήρανση)

Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την πειραματική διάταξη που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 17: Πειραματική διάταξη διαλυτόλυσης με PEG200 σε πιλοτική κλίμακα

Πειραματική διαδικασία

Η διεργασία διαλυτόλυσης πραγματοποιήθηκε με σύστημα PEG200/NaOH στους 200°C και ατμοσφαιρική πίεση. Χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας batch 10 L με μηχανική ανάδευση. Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων στον 10 L αντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκε μεταβατικό πείραμα σε 2 L batch αντιδραστήρα. Οι παράμετροι του πειράματος στον 2 L αντιδραστήρα, καθώς και των 11 πειραμάτων στον 10 L αντιδραστήρα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Ο χρόνος ξεκινά με την επίτευξη των 200°C και σταματά όταν απενεργοποιείται η θέρμανση.

Πίνακας 3: Παράμετροι πειραμάτων διαλυτόλυσης GFRRP με PEG200/NaOH στους 200°C & ατμοσφαιρική πίεση (πιλοτική κλίμακα)

A/A	Κωδικός δείγματος	PEG200 (L)	GFRRP (g)	NaOH (g)	Χρόνος (h)
1	B2B SL16	1 (1.2 kg)	66.5	62.5	5.5
2	B2B SL19	5 (6 kg)	333	312.5	5.5
3	B2B SL21	5	333	315	5
4	B2B SL22	5	333	315	5
5	B2B SL23	5	333	315	5
6	B2B SL24	5	333	315	5
7	B2B SL25	5	333	315	5.5
8	B2B SL28	5	333	312.5	5.5
9	B2B SL30	5	333	312.5	5.5
10	B2B SL31	5	333	312.5	5.5
11	B2B SL32	5	333	312.5	5.5
12	B2B SL33	5	333	312.5	5.5

Καθαρισμός ανακτημένων ινών

Ακολουθείται η ίδια διαδικασία καθαρισμού των ανακτημένων ινών με τα πειράματα σε εργαστηριακή κλίμακα (**Ενότητα 2.2.1.3.1. Διαλυτόλυση με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα**).

2.2.1.3.3. Διαλυτόλυση με υπερκρίσιμη ακετόνη

Πρώτες ύλες

- Τεμαχισμένα WTB (10 – 30 mm) – προμηθευτής: PreZero, τεμαχισμός: Holcim
- Ακετόνη – προμηθευτής: Coverpaints Greece

Για τον καθαρισμό των ανακτημένων ινών

- Ακετόνη – προμηθευτής: Coverpaints Greece
- Νερό

Εξοπλισμός & Όργανα

- Αυτόκλειστος αντιδραστήρας 4 L πλήρους ανάμιξης της Parr Instrument Company
- Πυριαντήριο (για ξήρανση)

Για τον καθαρισμό των ανακτημένων ινών

- Λουτρό υπερήχων Branson 3510

Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την πειραματική διάταξη που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 18: Πειραματική διάταξη διαλυτόλυσης με υπερκρίσιμη ακετόνη (δεξιά σε λειτουργία)

Πειραματική διαδικασία

Η διεργασία διαλυτόλυσης πραγματοποιήθηκε με ακετόνη σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα 4 L, με μέγιστη θερμοκρασία και πίεση λειτουργίας 500°C και 275 bar αντίστοιχα. Το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων των πειραμάτων ήταν 240 – 350 °C και 50-225 bar αντίστοιχα (υπερκρίσιμη περιοχή ακετόνης σύμφωνα με διάγραμμα φάσεων – **Παράρτημα Α: Διάγραμμα φάσεων ακετόνης**). Η διεργασία βελτιστοποιήθηκε ως προς τη θερμοκρασία, την αναλογία GFRP/ακετόνη και τον χρόνο της διεργασίας, με τις σχετικές παραμέτρους των διαφόρων πειραμάτων να φαίνονται στον

παρακάτω πίνακα. Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν 2 L ακετόνης και ανάδευση 200 rpm. Ο χρόνος ξεκινά με την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας και σταματά όταν απενεργοποιείται η θέρμανση.

Πίνακας 4: Παράμετροι πειραμάτων διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη

A/A	Κωδικός δείγματος	GFRP (g)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Μέγιστη πίεση (bar)
1	B2B SC1	150	1	240	50
2	B2B SC2	100	2	250	67
3	B2B SC3	100	2	300	144
4	B2B SC4	100	2	350	195
5	B2B SC5	100	3	300	141
6	B2B SC6	100	3	325	174
7	B2B SC7	100	2	325	174
8	B2B SC8	100	3.5	350	216
9	B2B SC9	100	4	350	218
10	B2B SC10	100	3	350	213
11	B2B SC11	100	2.5	350	210
12	B2B SC12	125	4	350	222
13	B2B SC13	150	4	350	224
14	B2B SC14	175	4	350	222
15	B2B SC15	200	4	350	222

Καθαρισμός ανακτημένων ινών

Με την ολοκλήρωση της διεργασίας γίνεται έκπλυση των ανακτημένων ινών με ακετόνη. Στη συνέχεια, τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων για 1 h και ακολουθεί ξήρανση στους 60°C για 24h. Το λουτρό υπερήχων φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Σχήμα 19: Λουτρό υπερήχων Branson 3510

2.2.2. Διαλυτόλυση CFRP

Επιδιώκεται η ανάκτηση ινών άνθρακα από CFRP, γνωστής σύστασης. Για τη διαλυτόλυση των CFRP χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά συστήματα, PEG200/NaOH και υπερκρίσιμη ακετόνη, αντίστοιχα με την περίπτωση των GFRP, όπως έχει περιγραφεί στην ενότητα **2.2.1. Διαλυτόλυση GFRP (WTB)**.

2.2.2.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Τα CFRP έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο R-Nano της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, έτσι ώστε να περιέχουν ίνες άνθρακα και εποξειδική ρητίνη σε αναλογία 1:1. Τα σύνθετα τεμαχίζονται μηχανικά (μέγεθος 1 – 5 cm), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 20**.



Σχήμα 20: Τεμαχισμένο δείγμα CFRP

2.2.2.2. Πειραματική διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλυτόλυσης CFRP με δύο διαφορετικούς διαλύτες: PEG200 με καταλύτη NaOH (σε εργαστηριακή κλίμακα) και υπερκρίσιμη ακετόνη.

2.2.2.2.1. Διαλυτόλυση με PEG200

Πρώτες ύλες

- Τεμαχισμένα CFRP

Οι υπόλοιπες πρώτες ύλες είναι κοινές με τα πειράματα διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH, όπως αναγράφεται στην ενότητα **2.2.1.3.1. Διαλυτόλυση με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα**.

Εξοπλισμός & Όργανα

Απαιτείται ο ίδιος εξοπλισμός με αυτόν των πειραμάτων διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH, όπως αναγράφεται στην ενότητα **2.2.1.3.1. Διαλυτόλυση με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα**.

Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την πειραματική διάταξη που φαίνεται στην ενότητα **2.2.1.3.1. Διαλυτόλυση με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα**.

Πειραματική διαδικασία

Η διεργασία διαλυτόλυσης πραγματοποιήθηκε με σύστημα PEG200/NaOH στους 200°C και ατμοσφαιρική πίεση. Χρησιμοποιήθηκε σφαιρική τρίλαιμη φιάλη 500 mL με συμπυκνωτή αναρροής και μαγνητική ανάδευση (ταχύτητα 200 rpm). Πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα με διαφορετική αναλογία CFRP/PEG200/NaOH με σκοπό τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά της διαλυτόλυσης των GFRP σε εργαστηριακή κλίμακα. Οι παράμετροι των πειραμάτων φαίνονται στον παρακάτω

πίνακα. Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν 200 g PEG200. Ο χρόνος ξεκινά με την επίτευξη των 200°C και σταματά όταν απενεργοποιείται η θέρμανση.

Πίνακας 5: Παράμετροι πειραμάτων διαλυτόλυσης CFRP με PEG200/NaOH στους 200°C, ατμοσφαιρική πίεση, 200 rpm & 200 g PEG200 (εργαστηριακή κλίμακα)

A/A	Κωδικός δείγματος	CFRP (g)	NaOH (g)	Χρόνος (h)
1	B2B SL17	10.5	1	4
2	B2B SL18	10.75	5	4

Καθαρισμός ανακτημένων ινών

Με την ολοκλήρωση της διεργασίας γίνεται έκπλυση των ανακτημένων ινών με νερό και στη συνέχεια με ακετόνη. Ακολουθεί ξήρανση στους 60°C για 24h.

2.2.2.2. Διαλυτόλυση με υπερκρίσιμη ακετόνη

Πρώτες ύλες

- Τεμαχισμένα CFRP

Οι υπόλοιπες πρώτες ύλες είναι κοινές με τα πειράματα διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH, όπως αναγράφεται στην ενότητα **2.2.1.3.3. Διαλυτόλυση με υπερκρίσιμη ακετόνη**.

Εξοπλισμός & Όργανα

- Αυτόκλειστος αντιδραστήρας 4 L πλήρους ανάμιξης εταιρία & μοντέλο
- Πυριαντήριο (για ξήρανση)

Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την πειραματική διάταξη που φαίνεται στην ενότητα **2.2.1.3.3. Διαλυτόλυση με υπερκρίσιμη ακετόνη**.

Πειραματική διαδικασία

Η διεργασία διαλυτόλυσης πραγματοποιήθηκε με ακετόνη σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα 4 L, με μέγιστη θερμοκρασία και πίεση λειτουργίας 500°C και 275 bar αντίστοιχα. Η θερμοκρασία ήταν 350°C και η πίεση κυμάνθηκε 226 – 230 bar (υπερκρίσιμη περιοχή ακετόνης σύμφωνα με διάγραμμα φάσεων – **Παράρτημα Α: Διάγραμμα φάσεων ακετόνης**). Ως παράμετρος της διεργασίας εξετάστηκε ο χρόνος, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν 2 L ακετόνης, 200 g CFRP. Δεν χρησιμοποιήθηκε ανάδευση. Ο χρόνος ξεκινά με την επίτευξη των 350°C και σταματά όταν απενεργοποιείται η θέρμανση.

Πίνακας 6: Παράμετροι πειραμάτων διαλυτόλυσης CFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη

A/A	Κωδικός δείγματος	CFRP (g)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Μέγιστη πίεση (bar)
1	B2B SC16	200	4	350	230
2	B2B SC17	200	2	350	226

Καθαρισμός ανακτημένων ινών

Με την ολοκλήρωση της διεργασίας γίνεται έκπλυση των ανακτημένων ινών με ακετόνη και ακολουθεί ξήρανση στους 60°C για 24h.

2.2.3. Διαλυτόλυση μίγματος GFRP / CFRP

Πραγματοποιήθηκε ένα συγκριτικό πείραμα διαλυτόλυσης μίγματος GFRP και CFRP με σύστημα PEG200/NaOH (σε εργαστηριακή κλίμακα).

Πρώτες ύλες

- Τεμαχισμένα CFRP
- Τεμαχισμένα WTB (10 – 30 mm) – προμηθευτής: PreZero, τεμαχισμός: Holcim
- Πολυαιθυλενογλυκόλη με Μοριακό Βάρος 200 g/mol (PEG200) – προμηθευτής: Tech-Line A.E.E.
- Καυστικό Νάτριο (NaOH) σε μορφή σφαιριδίων – προμηθευτής: Tech-Line A.E.E.

Για τον καθαρισμό των ανακτημένων ινών

- Ακετόνη – προμηθευτής: Coverpaints Greece
- Νερό

Εξοπλισμός & Όργανα

Απαιτείται ο ίδιος εξοπλισμός με αυτόν των πειραμάτων διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH, όπως αναγράφεται στην ενότητα **2.2.1.3.1. Διαλυτόλυση με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα.**

Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με την πειραματική διάταξη που φαίνεται στην ενότητα **2.2.1.3.1. Διαλυτόλυση με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα.**

Πειραματική διαδικασία

Η διεργασία διαλυτόλυσης πραγματοποιήθηκε με σύστημα PEG200/NaOH στους 200°C και ατμοσφαιρική πίεση. Χρησιμοποιήθηκε σφαιρική τρίλαιμη φιάλη 500 mL με συμπυκνωτή αναρροής και μαγνητική ανάδευση (ταχύτητα 200 rpm). Ο χρόνος ξεκινά με την επίτευξη των 200°C και σταματά όταν απενεργοποιείται η θέρμανση. Οι παράμετροι του πειράματος φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7: Παράμετροι πειραμάτων διαλυτόλυσης CFRP/GFRP με PEG200/NaOH στους 200°C, ατμοσφαιρική πίεση, 200 rpm (εργαστηριακή κλίμακα)

A/A	Κωδικός δείγματος	PEG200 (g)	GFRP (g)	CFRP (g)	NaOH (g)	Χρόνος (h)
1	B2B SL6	200	10	1	1	4

Καθαρισμός ανακτημένων ινών

Με την ολοκλήρωση της διεργασίας γίνεται έκπλυση των ανακτημένων ινών με νερό και στη συνέχεια με ακετόνη. Ακολουθεί ξήρανση στους 60°C για 24h.

2.2.4. Χαρακτηρισμοί ανακτημένων ινών

Για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών για τη διαλυτόλυση των GFRP και CFRP πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)/φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS).

TGA

Σκοπός της ανάλυσης TGA στην προκειμένη περίπτωση είναι ο προσδιορισμός της ποσότητας των υπολειμμάτων ρητίνης στις ίνες γυαλιού και άνθρακα, μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας διαλυτόλυσης.

Για την ανάλυση TGA χρησιμοποιήθηκε το όργανο STA 449 F5 Jupiter (Σχήμα 13). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αδρανή ατμόσφαιρα ($50 \text{ mL}/\text{min}$ N_2) και με ρυθμό θέρμανσης $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

SEM/EDS

Η ανάλυση SEM χρησιμοποιείται για την παρατήρηση της επιφάνειας των ανακτημένων ινών, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία, δομή και επιφανειακές ιδιότητές τους. Επιπλέον, η EDS παρέχει πληροφορίες για τη στοιχειακή σύνθεση των ανακτημένων ινών. Στην προκειμένη περίπτωση η ανάλυση SEM/EDS χρησιμοποιείται για την ανίχνευση υπολειμμάτων ρητίνης, καθώς και τον έλεγχο της φθοράς των ινών.

Για την ανάλυση SEM χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο Hitachi TM3030 το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 21. Συνδυαστικά, χρησιμοποιήθηκε το φασματοσκόπιο QUANTAX 70 για την ανάλυση EDS.



Σχήμα 21: Μικροσκόπιο Hitachi TM3030

2.2.5. Ανάκτηση διαλύτη

Η ανάκτηση των διαλυτών από χημικές διεργασίες είναι σημαντική για την ελαχιστοποίηση των αποβλήτων και συνεπώς την προστασία του περιβάλλοντος. Επίσης, είναι απαραίτητη για την εγκαθίδρυση μιας κυκλικής οικονομίας, μέσω της επαναχρησιμοποίησης χημικών ειδών. Τέλος, αποφεύγεται η εκ νέου αγορά διαλυτών και άρα η ανάκτηση είναι μια οικονομικά συμφέρουσα επιλογή. [42]

Για την ανάκτηση της ακετόνης, χρησιμοποιείται ο αναγεννητής διαλύτη (solvent regenerator) EX 20 Wx της εταιρείας Eco-Dec, χωρητικότητας 20 L. Σύμφωνα με την Eco-Dec είναι εφικτή η ανάκτηση 99.9% της ακετόνης, 100% καθαρότητας. Ο αναγεννητής λειτουργεί με απόσταξη και φαίνεται στο Σχήμα 22.



Σχήμα 22: Αναγεννητής ακετόνης EX 20 Wx της Eco-Dec

Στην περίπτωση του PEG, λόγω της πολυμερικής του φύσης, αποικοδομείται στις συνθήκες της διεργασίας (από 200°C) με αποτέλεσμα να υποβαθμίζονται οι ιδιότητές του. Γι' αυτό τον λόγο, δεν επιδιώκεται ανάκτηση του PEG. [43] Αυτό φαίνεται και πειραματικά, καθώς ενώ έχει αρχικά διαφανές χρώμα, με τη θέρμανση αποκτά καφέ, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

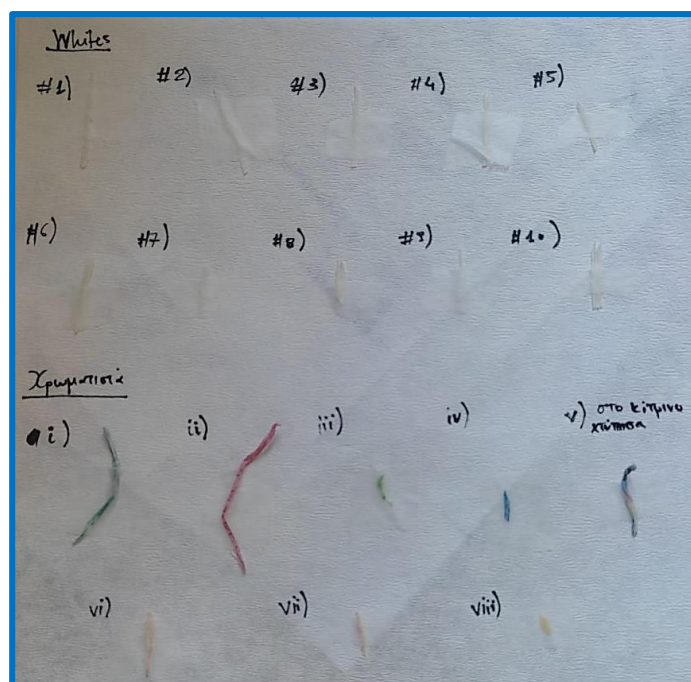


Σχήμα 23: Το καφέ χρώμα οφείλεται στην αποικοδόμηση του PEG

3. Αποτελέσματα & Συζήτηση αποτελεσμάτων

3.1. Ταυτοποίηση GFRP (WTB)

Τα απόβλητα τεμαχισμένου περυγίου ανεμογεννήτριας είναι ανομοιογενή, καθώς εκτός από το προς ανακύκλωση GFRP (δείγματα #1 – #10) περιέχουν και ακαθαρσίες (δείγματα #i – #viii), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 24**.



Σχήμα 24: Δείγματα από τα απόβλητα WTB

FTIR

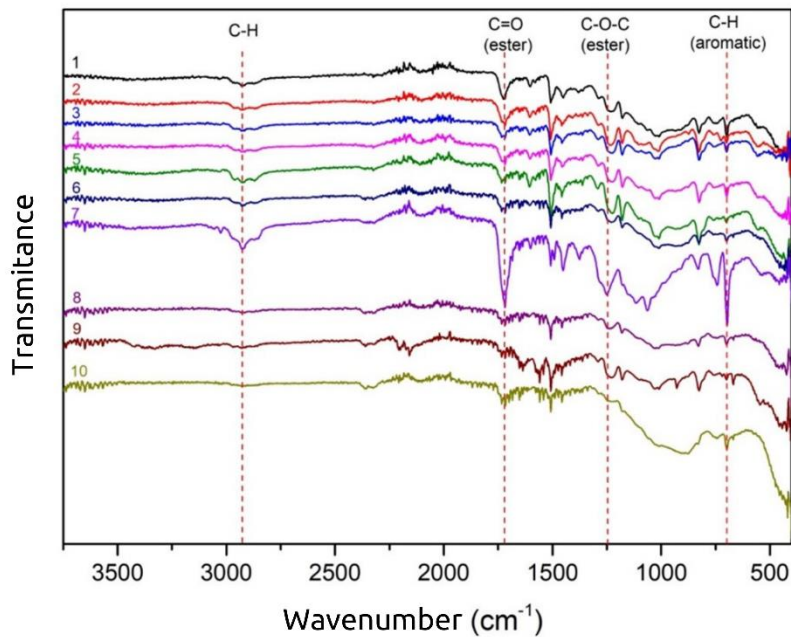
Το είδος της πολυμερικής μήτρας του GFRP, καθώς και το είδος των ακαθαρσιών, ταυτοποιούνται με FTIR. Σημειώνεται ότι οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις IR που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ομάδων παρουσιάζονται στο **Παράρτημα Β: Χαρακτηριστικές Απορροφήσεις στο IR**.

GFRP (δείγματα #1 – #10)

Τα φάσματα FTIR για τα δείγματα #1 – #10, λευκού χρώματος, που αντιστοιχούν στο GFRP, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 25**.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το GFRP αναμένεται να είναι πολυεστέρας ενισχυμένος με ίνες γυαλιού. [15] Σύμφωνα με την ανάλυση FTIR επιβεβαιώνεται ότι η πολυμερική μήτρα είναι ακόρεστος πολυεστέρας, καθώς παρουσιάζονται οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές κορυφές. Ειδικότερα, οι ισχυρές κορυφές στα 1736 και 1260 cm^{-1} αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης (stretching modes) των δεσμών C=O και C-O-C εστέρα, αντίστοιχα. Επιπλέον, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, παρουσιάζονται και οι δονήσεις τάσης του C-H δεσμού, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 25**. [44]

Σημειώνεται ότι οι διαφορές στην ένταση των κορυφών και οι ελαφρές μετατοπίσεις τους ανάμεσα στα 10 δείγματα πιθανότατα οφείλονται στην ανομοιογένεια του πάχους και της επιφάνειας λόγω έλλειψης προεπεξεργασίας, καθώς και σε ενδεχόμενες ακαθαρσίες.



Σχήμα 25: Φάσματα FTIR δειγμάτων #1 – #10 (GFRP)

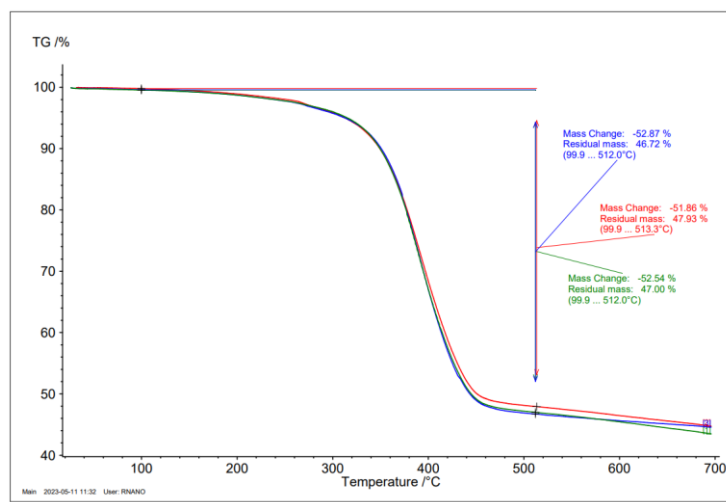
Ακαθαρσίες (δείγματα #i – #viii)

Όσον αφορά τις ακαθαρσίες, πρόκειται κυρίως για πολυολεφίνες, PVC, εποξειδικό υλικό, ξύλο και PU. Η ανάλυση των φασμάτων για τις ακαθαρσίες των αποβλήτων WTB παρουσιάζεται αναλυτικά στο **Παράρτημα Γ: Αποτελέσματα ανάλυσης FTIR ακαθαρσιών WTB**.

TGA

Για τον προσδιορισμό της ποσοτικής σύστασης των GFRP πραγματοποιείται TGA. Η θερμική αποικοδόμηση της πολυεστερικής ρητίνης ξεκινά στους 150°C συνεχίζει μέχρι περίπου τους 450°C. Οι ίνες γυαλιού δεν επηρεάζονται σε αυτό το θερμοκρασιακό διάστημα. [45] [46] Τυχόν μείωση μάζας πριν τους 150°C οφείλεται στην περιεχόμενη υγρασία.

Σύμφωνα με το διάγραμμα που παρουσιάζεται στο **Σχήμα 26**, καθώς με τα αποτελέσματα που φαίνονται στον **Πίνακας 8**, η μέση κατά βάρος περιεκτικότητα των GFRP σε ρητίνη είναι 53% και σε ίνες 47%.



Σχήμα 26: TGA δειγμάτων GFRP #1 – #3

Πίνακας 8: Αποτελέσματα TGA GFRP

Δείγμα #	Τελική μάζα (%)
1	53
2	52
3	53
Μ.Ο.	53

3.2. Διαλυτόλυση GFRP (WTB)

3.2.1. Διαλυτόλυση με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα διαλυτόλυσης GFRP με σύστημα PEG200/NaOH στους 200°C και σε ατμοσφαιρική πίεση, σε εργαστηριακή κλίμακα. Η απόδοση υπολογίζεται με βάση την παρακάτω εξίσωση.

$$\% \text{Απόδοση} = \frac{m_{\text{ρητίνης-διαλυτολύθηκε}}}{m_{\text{ρητίνης-GFRP}}} 100 = \frac{m_{\text{GFRP}} - m_{\text{rGF}}}{a \cdot m_{\text{GFRP}}} 100 \text{ (Εξίσωση 2)},$$

όπου α: μέση περιεκτικότητα GFRP σε ρητίνη (%w/w)

m_{GFRP} : μάζα GFRP πριν τη διαλυτόλυση

m_{rGF} : μάζα ανακτημένων GF (δηλ. μετά τη διαλυτόλυση)

Πίνακας 9: Αποτελέσματα διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH σε εργαστηριακή κλίμακα (200°C, 1 atm)

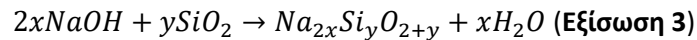
Δείγμα	Μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH	Χρόνος (h)	rGF (g)	%Απόδοση	Παρατηρήσεις
B2B SL9	1:20:1	5.5	8.3	32	-
B2B SL10	1:20:2	5.5	-	-	Θρυμματισμένες ίνες
B2B SL11	1:40:2	10	2.5	98	Εύθραυστες ίνες
B2B SL12	1:40:5	8.5	2.8	83	Εύθραυστες ίνες
B2B SL13	1:20:1.25	5.5	6.3	70	-
B2B SL14	1:20:1.25	5.5	6.6	64	-
B2B SL15	1:20:1.25	5.5	6.45	67	-
B2B SL34	1:20:1	4	8.195	34	-
B2B SL36	1:20:1.25	4	7.651	44	-

Στο 1^ο πείραμα, (δείγμα B2B SL9), με μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH 1:20:1 και χρόνο αντίδρασης 5.5 h, η απόδοση είναι 32%, δηλαδή σημαντικά χαμηλή (υψηλά ποσοστά ρητίνης πάνω στις ίνες). Με τον διπλασιασμό της αναλογίας NaOH ως προς GFRP οι ίνες θρυμματίζονται (B2B SL10).

Για υψηλές αναλογίες NaOH ως προς GFRP (≥ 2), διπλασιασμό αναλογίας PEG200:GFRP και αύξηση του χρόνου αντίδρασης (≥ 8.5 h) οι ίνες είναι εύθραυστες και επομένως παρουσιάζουν σημαντική φθορά (B2B SL11-12). Σε αυτή την περίπτωση, η υπολογιζόμενη απόδοση (98 και 83% αντίστοιχα) δεν είναι αντιπροσωπευτική, καθώς πιθανότατα ποσοστό των ινών έχει θρυμματιστεί και απομακρυνθεί κατά τον καθαρισμό.

Η φθορά των ινών οφείλεται στην αντίδραση μεταξύ του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), κύριο συστατικό των ινών γυαλιού, και του καυστικού νατρίου (NaOH) που χρησιμοποιείται ως καταλύτης

για τη διαλυτόλυση του GFRP με PEG200. Από την αντίδραση παράγεται πυριτικό νάτριο ($x\text{Na}_2\text{O}\cdot\gamma\text{SiO}_2$ ή αλλιώς $\text{Na}_{2x}\text{Si}_\gamma\text{O}_{2+\gamma}$), σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση. [47]



Το πυριτικό νάτριο είναι μια ομάδα αλάτων διαλυτών στο νερό, η παρουσία του οποίου υποβαθμίζει τις ιδιότητες των ινών και διευκολύνει τον θρυμματισμό τους. Παράδειγμα αποτελεί το μεταπυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3). [48]

Ομοίως με το δείγμα B2B SL9, στο δείγμα B2B SL34 με μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH 1:20:1, η απόδοση είναι αρκετά χαμηλή. Επομένως, η βέλτιστη μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH είναι **1:20:1.25**. Για αυτή την αναλογία, καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζονται για χρόνο αντίδρασης 5.5 h, με μέση απόδοση $67\pm 3\%$ (B2B SL13-15).

Μέσω των πειραμάτων B2B SL13-15 αποδεικνύεται και η επαναληψιμότητα της διεργασίας, εφόσον η σχετική τυπική απόκλιση είναι χαμηλή και ίση με $\%RSD = 4\%$.

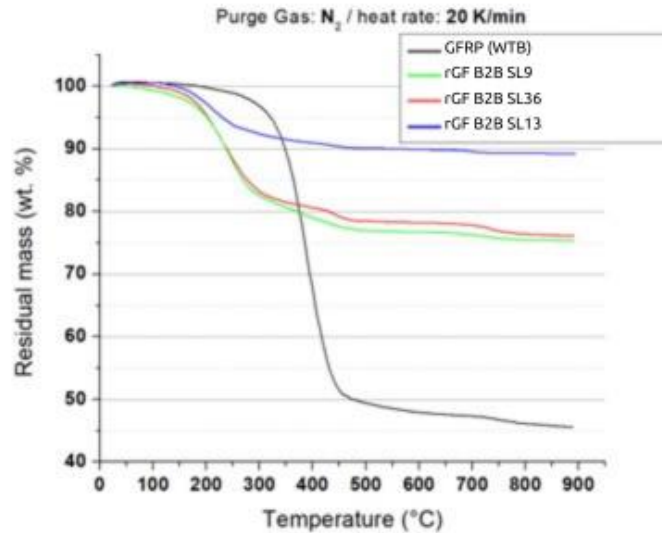
Παρακάτω παρουσιάζονται φωτογραφίες των δειγμάτων μετά τη διαλυτόλυση. Το πλήρες φωτογραφικό υλικό εμπεριέχεται στο **Παράρτημα Δ: Συμπληρωματικά αποτελέσματα αναλύσεων rGF (PEG200/NaOH, εργαστηριακή κλίμακα)**.



Σχήμα 27: α) GFRP (πριν τη διαλυτόλυση), β) θρυμματισμένες rGF, γ) εύθραυστες rGF, δ) rGF με υψηλά ποσοστά ρητίνης και ε) rGF στη βέλτιστη κατάσταση

TGA

Σκοπός της ανάλυσης TGA είναι η επαλήθευση της απόδοσης που υπολογίστηκε με βάση τη μάζα των rGF. Στο παρακάτω διάγραμμα και πίνακα παρουσιάζονται τα σχετικά αποτελέσματα.



Σχήμα 28: TGA rGF (διαλυτόλυση GFRP με PEG200/NaOH σε εργαστηριακή κλίμακα)

Στον παρακάτω πίνακα για τον υπολογισμό της απόδοσης με βάση τα αποτελέσματα του TGA, χρησιμοποιείται η **Εξίσωση 2**, με $m_{\text{ρητίνης-διαλυτολύθηκε}} = a \cdot m_{\text{GFRP}} - \% \text{Απώλεια μάζας} \cdot m_{\text{GFRP}}$

Πίνακας 10: Αποτελέσματα TGA διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH σε εργαστηριακή κλίμακα (200°C, 1 atm)

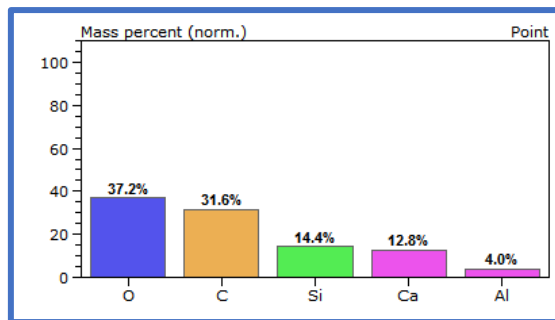
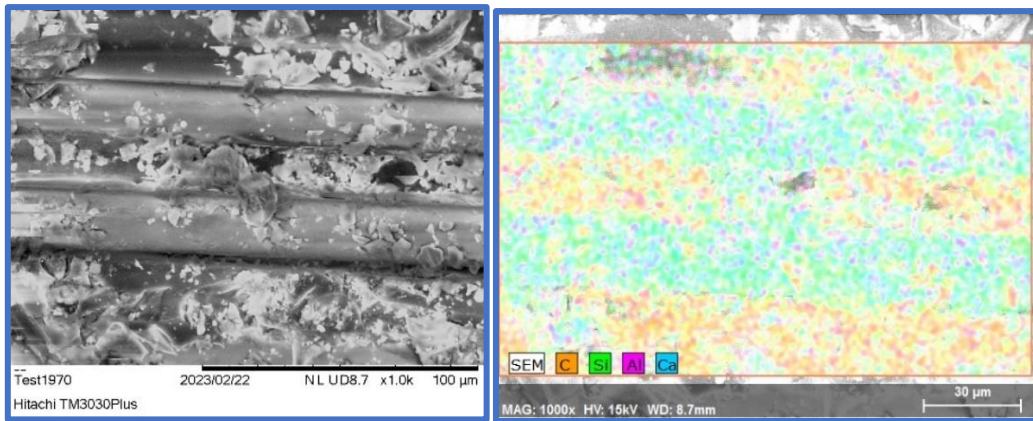
Δείγμα	%Απόδοση (με βάση m_{rGF})	TGA		Σχετική απόκλιση αποδόσεων (%)
		%Απώλεια μάζας	%Απόδοση	
B2B SL9	32	25	53	35
B2B SL13	70	11	79	9
B2B SL36	44	24	55	15

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα επιβεβαιώνεται ότι το δείγμα με τα καλύτερα αποτελέσματα είναι το B2B SL13, με **απόδοση διαλυτόλυσης 79%**. Ωστόσο, οι αποδόσεις που υπολογίστηκαν με βάση τα αποτελέσματα του TGA είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις αποδόσεις που υπολογίστηκαν με βάση τη μάζα των rGF. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην επιλογή του δείγματος κάθε μέτρησης, καθώς ενδέχεται οι συγκεκριμένες ίνες που επιλέχθηκαν να έχουν μικρότερα υπολείμματα ρητίνης από άλλες. Ωστόσο, πιθανότατα στην προκειμένη περίπτωση η απόδοση που προκύπτει από το TGA είναι πιο αντιπροσωπευτική καθώς η αρχική ποσότητα της ρητίνης στο GFRP ήταν άγνωστη και προσδιορίστηκε επίσης με TGA.

SEM/EDS

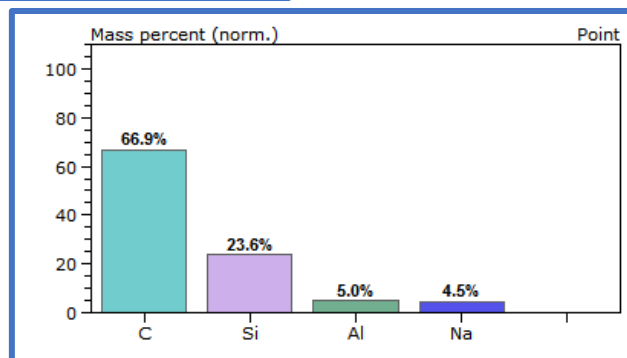
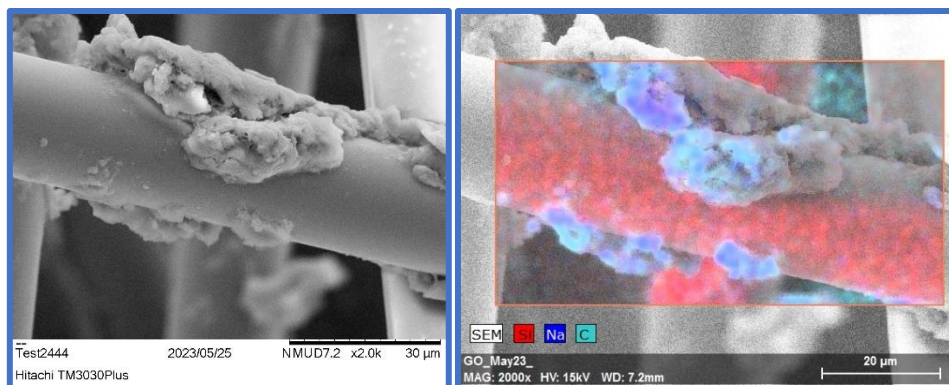
Σκοπός της ανάλυσης SEM είναι η αξιολόγηση της φθοράς της επιφάνειας των ινών, σε συνδυασμό με EDS για την πραγματοποίηση στοιχειακής ανάλυσης.

Αρχικά, για συγκριτικούς λόγους, παρατίθενται τα αποτελέσματα από SEM/EDX του GFRP πριν τη διαλυτόλυση στο **Σχήμα 29**. Με πορτοκαλί απεικονίζεται ο άνθρακας, κύριο στοιχείο της πολυμερικής ρητίνης και με πράσινο το πυρίτιο, κύριο συστατικό των ινών υάλου. Δεδομένου ότι οι ίνες υάλου δεν περιέχουν C και το πολυμερές δεν περιέχει Si, με βάση αυτά τα δύο στοιχεία μπορούν να απεικονιστούν η ρητίνη και οι ίνες αντίστοιχα. Επιπλέον, παρατηρείται, όπως αναμένεται και από τη βιβλιογραφία, ότι οι ίνες εκτός από Si (SiO₂) αποτελούνται και από Al (Al₂O₃) και Ca (CaO). Δεδομένου ότι σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση, η περιεκτικότητα των ινών σε Ca είναι αισθητά μεγαλύτερη από τη περιεκτικότητα σε Al, επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για E-glass. [13]



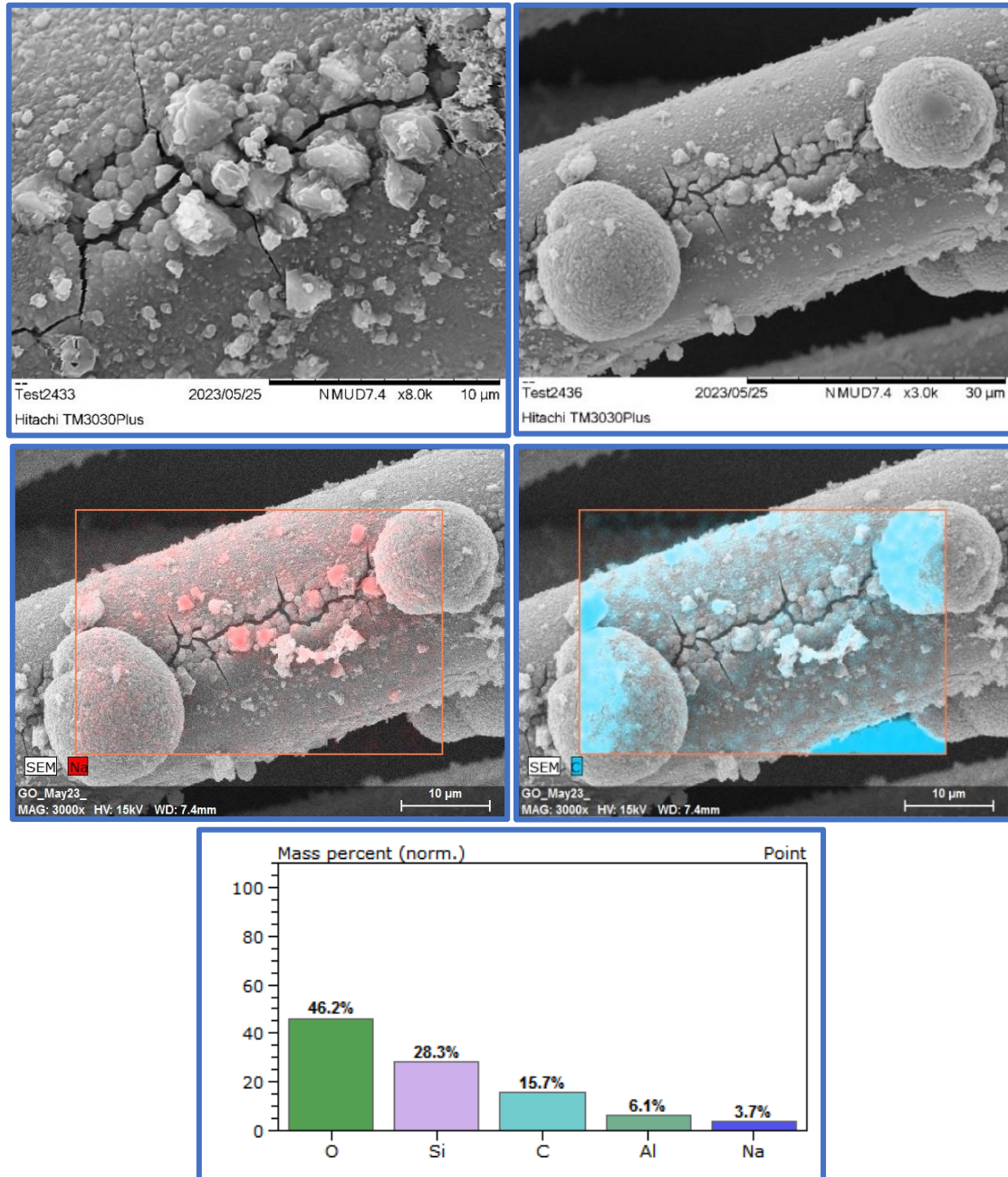
Σχήμα 29: SEM/EDS GFRP (πριν τη διαλυτόλυση)

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα SEM/EDX για τις ανακτημένες ίνες, στην περίπτωση που η απόδοση είναι χαμηλή. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 30**, η ρητίνη δεν έχει διαλυτολυθεί σε ικανοποιητικό βαθμό καθώς τα υπολείμματα είναι σημαντικά, όπως φαίνεται από τον C που συμβολίζεται με τρκουάζ. Επίσης, παρατηρείται η παρουσία Na (συμβολίζεται με μπλε), η οποία υποδηλώνει τον σχηματισμό του άλατος πυριτικό νάτριο.



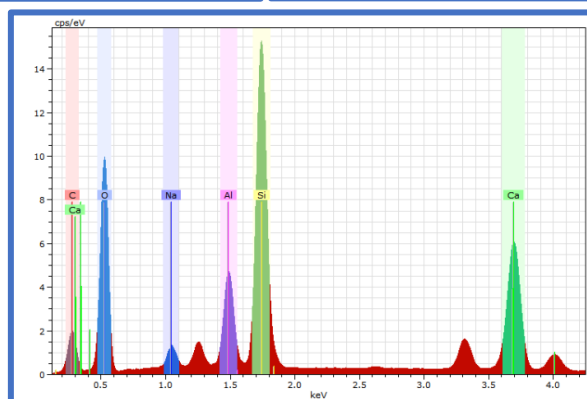
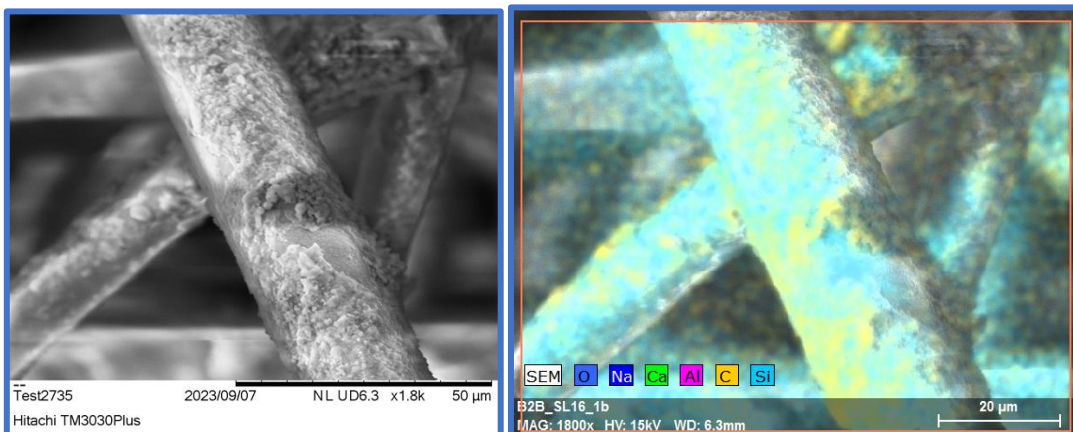
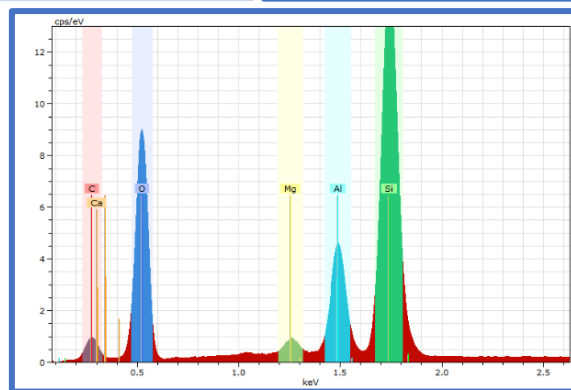
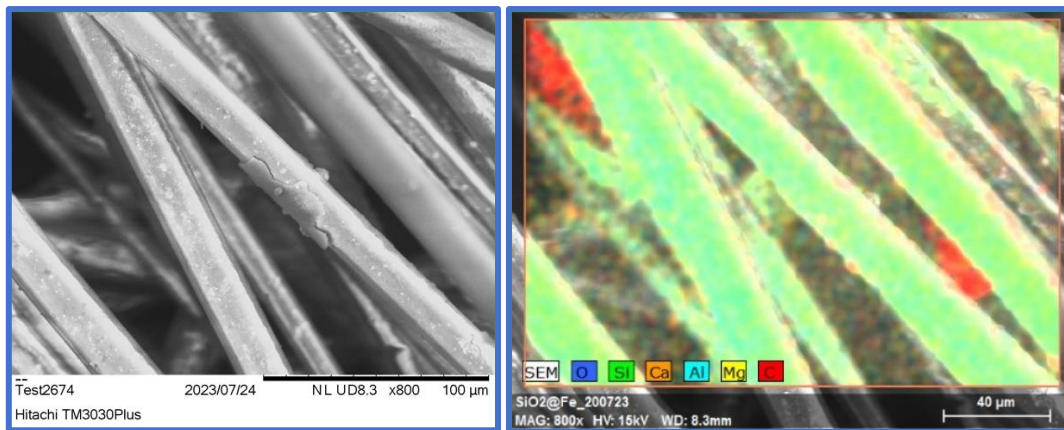
Σχήμα 30: SEM/EDS rGF (χαμηλή απόδοση διαλυτόλυσης - B2B SL9)

Σχετικά με τις εύθραυστες ίνες, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 31**, έχουν υποστεί σημαντική φθορά όπως γίνεται αισθητό από τις ρωγμές που διακρίνονται στην επιφάνειά τους. Επίσης, είναι σημαντικό το ποσοστό του Na (και άρα του πυριτικού νατρίου), όπως φαίνεται με κόκκινο χρώμα. Ο C, και άρα η ρητίνη, δεν έχει απομακρυνθεί πλήρως όπως φαίνεται με γαλάζιο χρώμα. Ωστόσο, η περιεκτικότητα σε C είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με τις άλλες περιπτώσεις.



Σχήμα 31: SEM/EDS εύθραυστες rGF (B2B SL12)

Τέλος, όσον αφορά τα GFRP που διαλυτολήθηκαν με αναλογία GFRP:PEG200:NaOH 1:20:1.25, σε χρόνο 5.5 h, οι ανακτημένες ίνες δεν φαίνεται να παρουσιάζουν σημαντική φθορά στο **Σχήμα 32**, η παρουσία Na και άρα πυριτικού νατρίου δεν είναι υψηλή και τέλος τα υπολείμματα ρητίνης, όπως φαίνεται από τον C, είναι χαμηλά. Επομένως, επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για τις βέλτιστες συνθήκες διαλυτόλυσης με PEG200/NaOH.



Σχήμα 32: SEM/EDS βέλτιστες rGF (B2B SL13,15)

Περισσότερα αποτελέσματα SEM/EDS εμπεριέχονται στο **Παράρτημα Δ: Συμπληρωματικά αποτελέσματα αναλύσεων rGF (PEG200/NaOH, εργαστηριακή κλίμακα).**

Συμπερασματικά, με βάση τα αποτελέσματα όλων των τεχνικών που παρουσιάστηκαν παραπάνω προκύπτει ότι η βέλτιστη αναλογία GFRP:PEG200:NaOH είναι 1:20:1.25, σε χρόνο 5.5 h. Η απόδοση για διαλυτόλυση με αυτές τις παραμέτρους είναι 79%. Ωστόσο, λόγω του σχηματισμού του πυριτικού νατρίου που υποβαθμίζει τις ιδιότητες των ινών απαιτείται η διερεύνηση άλλων συστημάτων εκτός του PEG200/NaOH, όπως η υπερκρίσιμη ακετόνη.

3.2.2. Διαλυτόλυση με PEG200 σε πιλοτική κλίμακα

Για τη μετάβαση από την εργαστηριακή στην πιλοτική κλίμακα (up-scaling) πραγματοποιήθηκε μεταβατικό πείραμα σε 2 L batch αντιδραστήρα, με μηχανική ανάδευση.

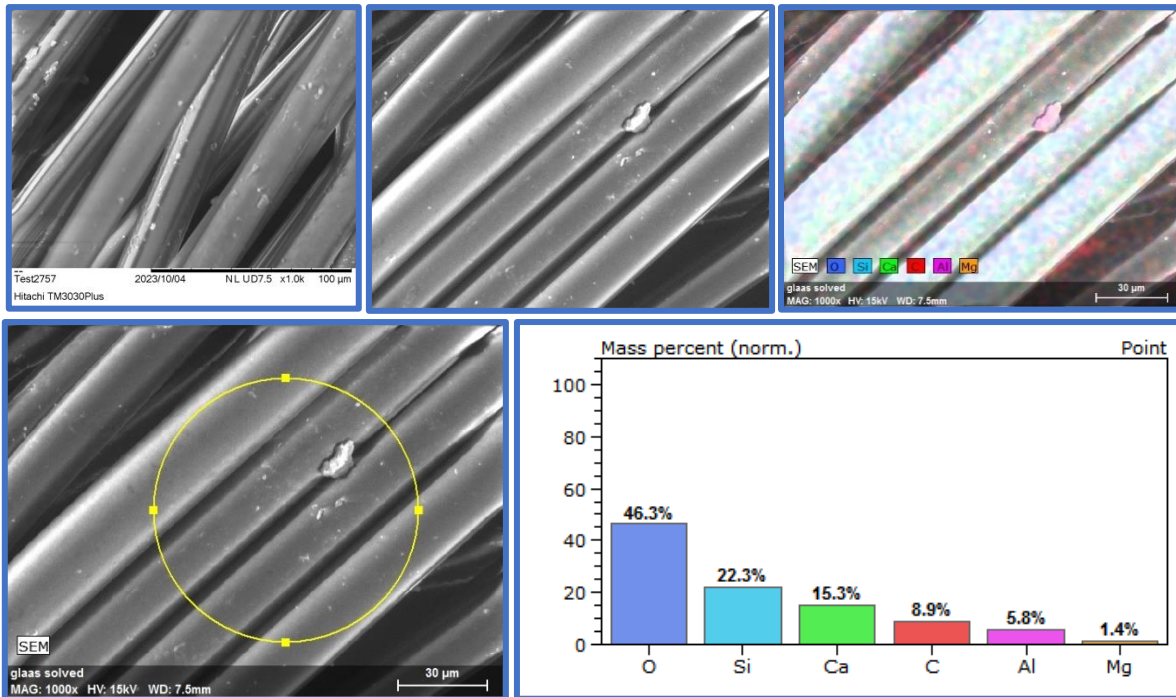
Πίνακας 11: Αποτελέσματα διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH σε 2 L batch αντιδραστήρα (200°C, 1 atm)

Δείγμα	Μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH	Χρόνος (h)	rGF (g)	%Απόδοση
B2B SL16	1:20:1	5.5	45	61

Η απόδοση του δείγματος B2B SL16, με μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH 1:20:1, όπως υπολογίζεται από την **Εξίσωση 2** (61%), είναι συγκρίσιμη με τη μέση απόδοση των δειγμάτων B2B SL13-15 (**3.2.1. Διαλυτόλυση με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα**) 67%, παρόλο που η αναλογία σε εκείνη την περίπτωση ήταν 1:20:1.25. Ενδεχομένως αυτό οφείλεται στη μετάβαση από μαγνητική ανάδευση σε μηχανική. Η μηχανική ανάδευση προσφέρει καλύτερη ανάμιξη και είναι καταλληλότερη για μεγαλύτερους όγκους ρευστών από τη μαγνητική ανάδευση. Επίσης, προτιμάται για ρευστά με υψηλό ιξώδες. [49] [50]

Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος των ινών (27.5 g) είχε σημαντικά μικρότερα υπολείμματα ρητίνης από το υπόλοιπο (17.5 g). Αυτό μπορεί να οφείλεται σε υπερβολικά έντονη ανάδευση, η οποία προκαλεί ανομοιομορφία στην ανάμειξη. Επομένως, στα πειράματα στον 10 L αντιδραστήρα θα χρειαστεί να γίνει η κατάλληλη διερεύνηση, εάν παρατηρηθεί αντίστοιχο φαινόμενο.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM/EDS οι ανακτημένες ίνες δεν φαίνεται να παρουσιάζουν επιφανειακή φθορά και τα επίπεδα ρητίνης φαίνεται να είναι αρκετά χαμηλά. Τα αποτελέσματα είναι αντίστοιχα με αυτά των δειγμάτων B2B SL13-15 της εργαστηριακής κλίμακας (GFRP:PEG200:NaOH 1:20:1.25 – βέλτιστη).



Σχήμα 33: SEM/EDS 2 L Batch rGF (B2B SL16)

Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα η μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH 1:20:1 κρίνεται η καταλληλότερη για την πιλοτική κλίμακα.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH σε πιλοτική κλίμακα – 10 L batch (200°C, 1 atm)

Δείγμα	Μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH	Χρόνος (h)	rGF (g)	%Απόδοση
B2B SL19	1:20:1	5.5	230	58
B2B SL21	1:20:1	5	200	75
B2B SL22	1:20:1	5	215	67
B2B SL23	1:20:1	5	233	57
B2B SL24	1:20:1	5	218	65
B2B SL25	1:20:1	5.5	213	68
B2B SL28	1:20:1	5.5	200	75
B2B SL30	1:20:1	5.5	195	78
B2B SL31	1:20:1	5.5	196	77
B2B SL32	1:20:1	5.5	199	76
B2B SL33	1:20:1	5.5	190	81

Στον 10 L αντιδραστήρα και για τα 11 πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH ίδια με αυτή του πειράματος στον 2 L αντιδραστήρα, δηλαδή 1:20:1. Για χρόνο 5.5 h, η μέση απόδοση είναι 73±8% και για χρόνο 5 h 66±8%. Επομένως, ο βέλτιστος χρόνος φαίνεται να είναι και σε αυτή την περίπτωση 5.5 h. Η επαναληψιμότητα των πειραμάτων είναι σχετικά ικανοποιητική (σχετική τυπική απόκλιση 11%). Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις των αποδόσεων μεταξύ των πειραμάτων, σε σχέση με την εργαστηριακή κλίμακα, πιθανότατα οφείλονται στον δυσκολότερο καθαρισμό του 10 L αντιδραστήρα σε σχέση με τη σφαιρική τρίλαιμη φιάλη. Για τον ίδιο λόγο ενδέχεται η υπολογιζόμενη απόδοση να είναι μεγαλύτερη από την πραγματική.

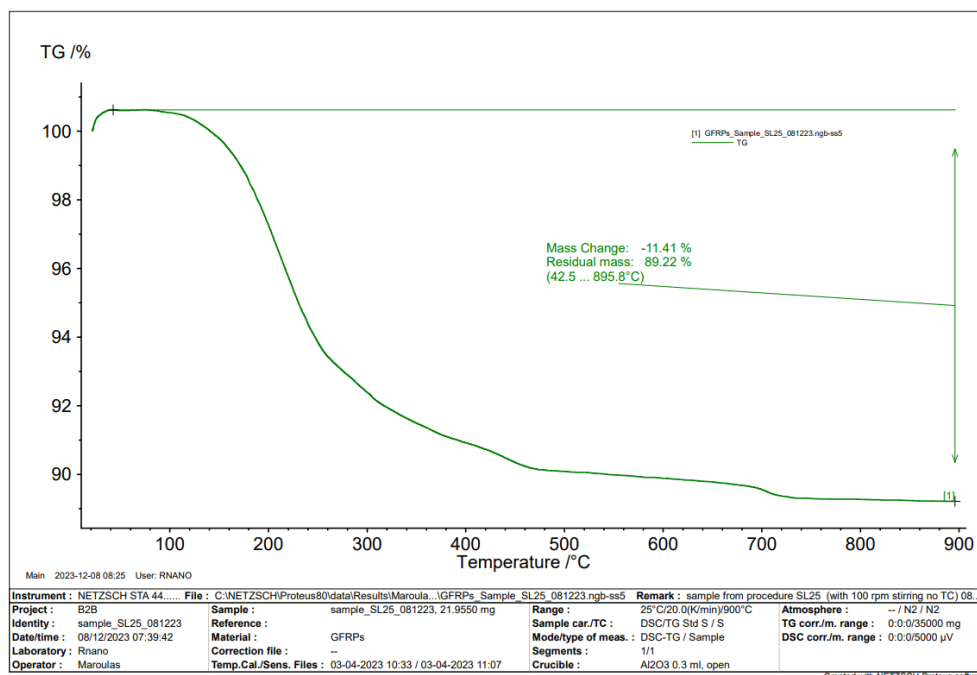
Στα πειράματα στον 10 L αντιδραστήρα δεν παρατηρήθηκε ανομοιογένεια στη διαλυτόλυση των ινών. Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες μέρους των ανακτημένων ινών μετά από 5 και 5.5 h αντίδρασης.



Σχήμα 34: α) rGF μετά από 5 h διαλυτόλυση στον 10 L batch, β) rGF μετά από 5.5 h διαλυτόλυση στον 10 L batch

TGA

Στο παρακάτω διάγραμμα και πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του TGA για το δείγμα B2B SL25 (5.5 h).



Σχήμα 35: TGA rGF B2B SL25 (5.5 h διαλυτόλυσης)

Στον παρακάτω πίνακα για τον υπολογισμό της απόδοσης με βάση τα αποτελέσματα του TGA, χρησιμοποιείται η **Εξίσωση 2**, με $m_{\text{ρητίνης-διαλυτολύθηκε}} = a \cdot m_{\text{GFRP}} - \% \text{Απώλεια μάζας} \cdot m_{\text{GFRP}}$

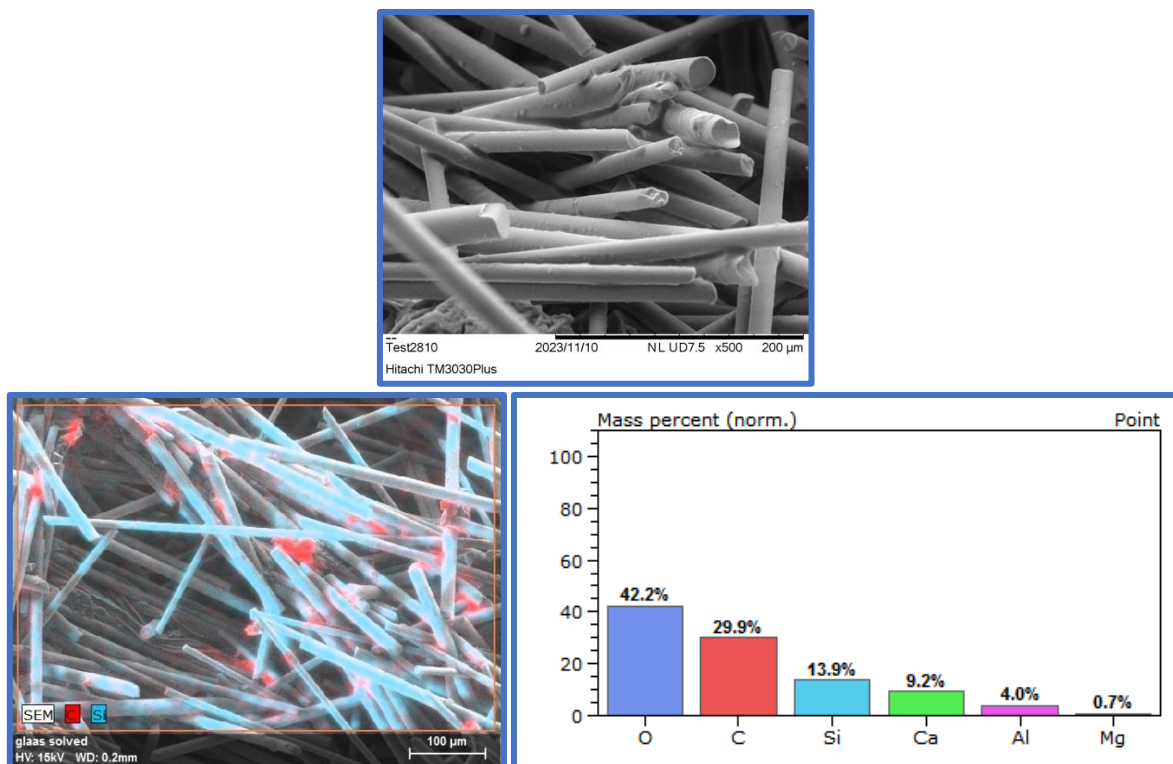
Πίνακας 13: Αποτελέσματα TGA διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH σε εργαστηριακή κλίμακα (200°C, 1 atm)

Δείγμα	%Απόδοση (με βάση m_{rGF})	TGA		Σχετική απόκλιση αποδόσεων (%)
		%Απώλεια μάζας	%Απόδοση	
B2B SL25	68	11.41	78	5

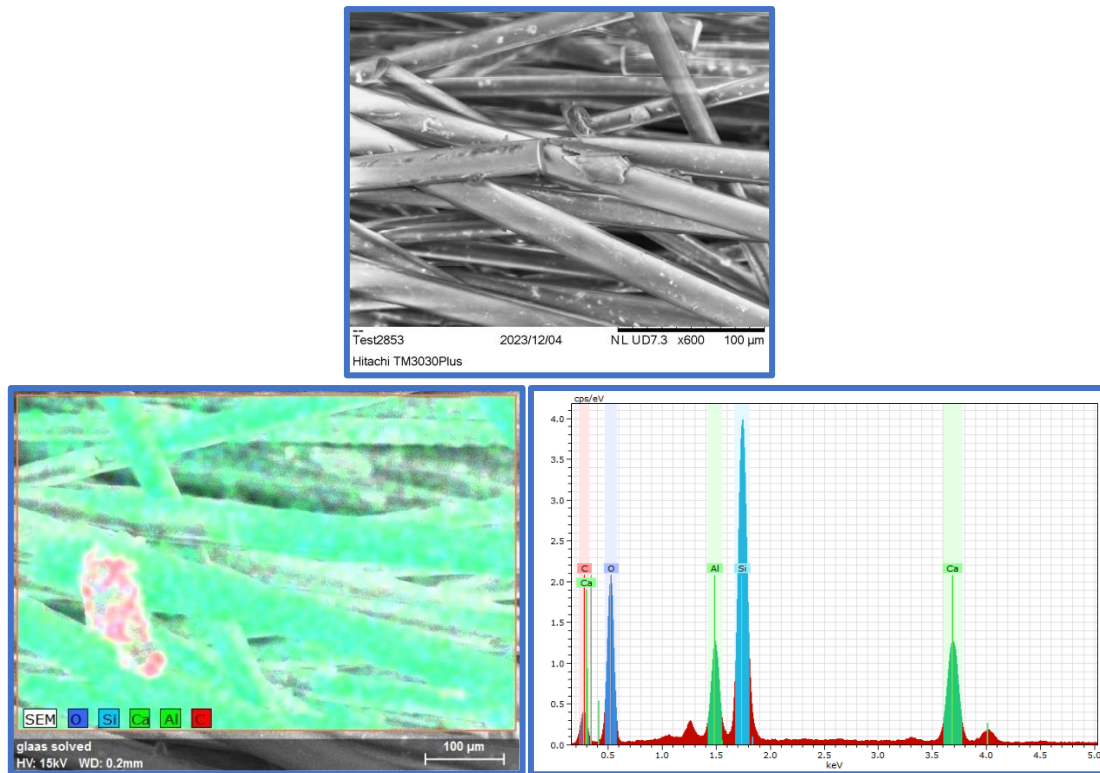
Η υπολογιζόμενη από το TGA απόδοση δεν διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από την απόδοση που υπολογίστηκε με βάση τη μάζα των ανακτημένων ινών (RSD 5%). Επίσης, προσεγγίζει σε ιδιαίτερα ικανοποιητικό τη μέση απόδοση, η οποία είναι $73\pm 8\%$. Σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα φαίνονται να είναι παραπλήσια με τα πειράματα της εργαστηριακής κλίμακας και επομένως το up-scaling κρίνεται επιτυχές.

SEM/EDS

Τα αποτελέσματα SEM/EDS είναι παρόμοια για τα πειράματα με χρόνους διαλυτόλυσης 5 και 5.5 h, όπως φαίνεται στο [Σχήμα 36](#) και στο [Σχήμα 37](#) αντίστοιχα. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται φθορά των ινών (σπασμένες ίνες). Τα υπολείμματα ρητίνης φαίνονται να είναι υψηλότερα στην περίπτωση της διαλυτόλυσης 5 h. Επομένως, και από το SEM επιβεβαιώνεται ότι προτιμάται η διαλυτόλυση 5.5 h. Περισσότερα αποτελέσματα εμπεριέχονται στο [Παράρτημα Ε: Συμπληρωματικά αποτελέσματα αναλύσεων rGF \(PEG200/NaOH, πιλοτική κλίμακα\)](#).



Σχήμα 36: SEM/EDS rGF 10 L Batch 5 h (B2B SL21)



Σχήμα 37: SEM/EDS rGF 10 L Batch 5.5 h (B2B SL25)

3.2.3. Διαλυτόλυση με υπερκρίσιμη ακετόνη

Όπως προαναφέρθηκε, το σύστημα PEG200/NaOH κρίνεται ακατάλληλο για τη διαλυτόλυση των GFRP, λόγω της αντίδρασης που πραγματοποιείται μεταξύ του NaOH και του SiO₂ των ινών προς σχηματισμό άλατος. Για τον λόγο αυτό, διερευνάται η χρήση υπερκρίσιμης ακετόνης.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη. Σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν 2 L ακετόνης. Η απόδοση υπολογίζεται με βάση την **Εξίσωση 2**. Γενικά, κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί ότι κατά τον καθαρισμό του αντιδραστήρα είναι αναπόφευκτη η απώλεια μικρής ποσότητας ανακτημένων ινών, επομένως ενδέχεται η υπολογιζόμενη απόδοση να είναι μεγαλύτερη της πραγματικής.

Πίνακας 14: Αποτελέσματα διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη

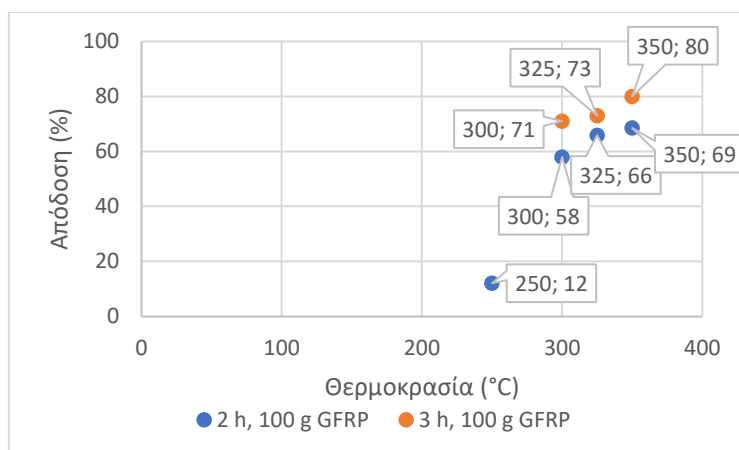
Δείγμα	GFRP (g)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Μέγιστη πίεση (bar)	rGF (g)	%Απόδοση
B2B SC1	150	1	240	50	148.68	2
B2B SC2	100	2	250	67	93.59	12
B2B SC3	100	2	300	144	69.28	58
B2B SC4	100	2	350	195	63.69	69
B2B SC5	100	3	300	141	62.19	71
B2B SC6	100	3	325	174	61.09	73
B2B SC7	100	2	325	174	65.07	66
B2B SC8	100	3.5	350	216	60.62	74
B2B SC9	100	4	350	218	63.80	68
B2B SC10	100	3	350	213	57.83	80
B2B SC11	100	2.5	350	210	68.08	60
B2B SC12	125	4	350	222	80.04	68

B2B SC13	150	4	350	224	92.12	73
B2B SC14	175	4	350	222	107.05	73
B2B SC15	200	4	350	222	126.06	70

Αρχικά, όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα, πραγματοποιήθηκε ένα διαγνωστικό πείραμα (B2B SC1: 150 g GFRP, 1 h, 240°C), του οποίου η απόδοση ήταν πολύ χαμηλή (2%). Η διαλυτόλυση δεν ήταν επιτυχής, και αυτό φαίνεται και στο **Σχήμα 41**. Έτσι, τα αμέσως επόμενα πειράματα (B2B SC2 – 4) διεξήχθησαν με μικρότερη ποσότητα συνθέτων (100 g), υψηλότερο χρόνο διαλυτόλυσης (2 h) και υψηλότερη θερμοκρασία ($\geq 250^\circ\text{C}$) ώστε να διερευνηθεί αν η υπερκρίσιμη ακετόνη είναι κατάλληλο σύστημα διαλυτόλυσης για ακόρεστο πολυεστέρα.

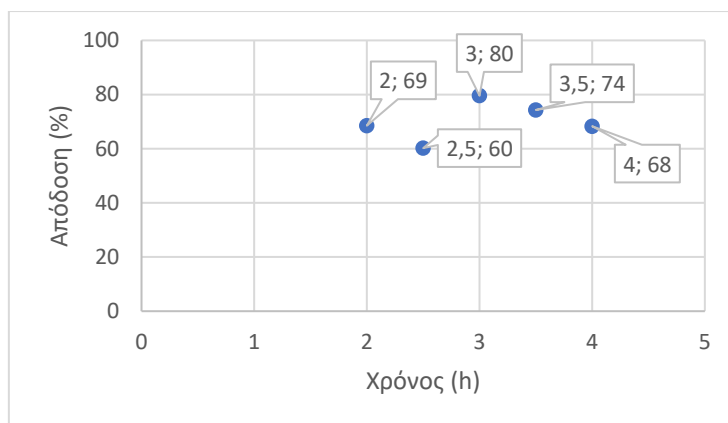
Τα αποτελέσματα ήταν ελαφρώς πιο ενθαρρυντικά στο δεύτερο πείραμα (B2B SC2: 100 g GFRP, 2 h, 250 °C), με απόδοση 12% και ακόμα καλύτερα στο τρίτο πείραμα (B2B SC3: 100 g GFRP, 2 h, 350 °C), με απόδοση 58%.

Έτσι, έγινε αρχικά βελτιστοποίηση ως προς τη θερμοκρασία, με σταθερή την ποσότητα των GFRP (100 g) και σταθερό χρόνο διεργασίας (2 και 3 h). Σύμφωνα με το **Σχήμα 38**, αρχίζει να παρουσιάζεται πλατό κατά τις θερμοκρασίες 325 και 350 °C (στις 2 h), επομένως με βάση αυτή την παρατήρηση ως βέλτιστη θερμοκρασία επιλέγεται η 325 °C. Στις 3 h δεν παρουσιάζεται πλατό και η βέλτιστη θερμοκρασία φαίνεται να είναι 350°C. Ωστόσο, καθώς τα αποτελέσματα για θερμοκρασία 300 °C δεν διαφέρουν εξαιρετικά, θα χρειαστεί επαλήθευση με TGA ώστε να επιλεγεί η τελική βέλτιστη θερμοκρασία.



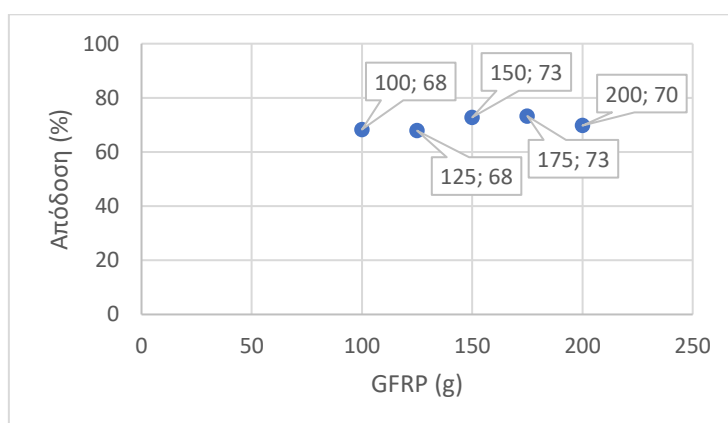
Σχήμα 38: Βελτιστοποίηση θερμοκρασίας διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη (100 g GFRP, 2 & 3 h)

Στη συνέχεια, έγινε βελτιστοποίηση του χρόνου διαλυτόλυσης, με σταθερή την ποσότητα των GFRP (100 g) και τη θερμοκρασία (350 °C). Όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 39**, τα αποτελέσματα δεν είναι πλήρως ξεκάθαρα καθώς η απόδοση δεν αυξάνεται συνεχώς όπως θα ήταν το αναμενόμενο. Αυτό οφείλεται πιθανότατα σε απώλειες κατά τον καθαρισμό του αντιδραστήρα και των ινών. Σύμφωνα με το διάγραμμα πάντως, βέλτιστος χρόνος είναι οι 3 h.



Σχήμα 39: Βελτιστοποίηση χρόνου διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη (100 g GFRP, 350°C)

Τέλος, έγινε βελτιστοποίηση της ποσότητας των GFRP, με σταθερό τον χρόνο (4 h) και τη θερμοκρασία (350 °C). Σύμφωνα με το **Σχήμα 40**, η απόδοση παραμένει πρακτικά σταθερή κατά την αύξηση της ποσότητας των GFRP. Άρα, επιλέγεται η μέγιστη ποσότητα, δηλαδή 200 g. Δεν ήταν δυνατή η διεξαγωγή πειραμάτων με ποσότητα >200 g λόγω του ψυκτήρα και του αναδευτήρα εντός του αντιδραστήρα που περιορίζουν τη χωρητικότητα σε στερεά.



Σχήμα 40: Βελτιστοποίηση διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη ως προς ποσότητα GFRP (350°C, 4 h)

Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα, οι βέλτιστες συνθήκες διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη είναι 350 °C, 3 h και 200 g GFRP. Επιπλέον, ο παράγοντας που φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο τη διαλυτόλυση μεταξύ των τριών (θερμοκρασία, χρόνος, ποσότητα GFRP) είναι η θερμοκρασία.

Παρακάτω παρουσιάζονται μερικές εικόνες των δειγμάτων. Στην περίπτωση που η διαλυτόλυση της ρητίνης δεν είναι πλήρης, οι ίνες είναι δύσκαμπτες και έχουν καφέ χρώμα, που οφείλεται στην αποικοδόμηση της ρητίνης. Όταν οι ίνες δεν έχουν σημαντικό υπόλειμμα ρητίνης, είναι λευκές και εύκαμπτες.



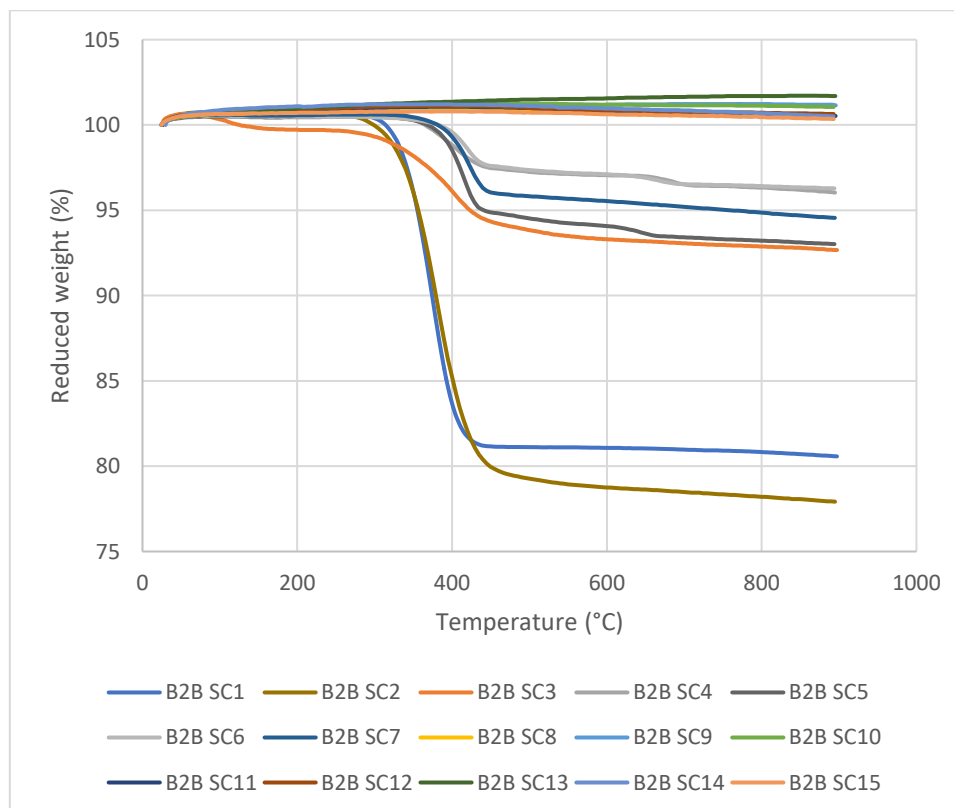
Σχήμα 41: α) GFRP πριν τη διαλυτόλυση, β) Ανεπιτυχής διαλυτόλυση GFRP (B2B SC1), γ) Επιτυχής διαλυτόλυση GFRP (B2B SC15)

Εικόνες όλων των δειγμάτων εμπεριέχονται στο **Παράρτημα ΣΤ: Συμπληρωματικά αποτελέσματα αναλύσεων rGF (υπερκρίσιμη ακετόνη)**.

TGA

Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό των υπολειμμάτων ρητίνης και άρα την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των πειραμάτων πραγματοποιείται TGA.

Όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα, για τα δείγματα SC8 – SC15, δεν παρατηρείται μεταβολή μάζας και επομένως δεν υπάρχει καθόλου υπόλειμμα ρητίνης (απόδοση 100%). Όσον αφορά τα υπόλοιπα δείγματα η μεταβολή μάζας φαίνεται παρακάτω (**Πίνακας 15**).



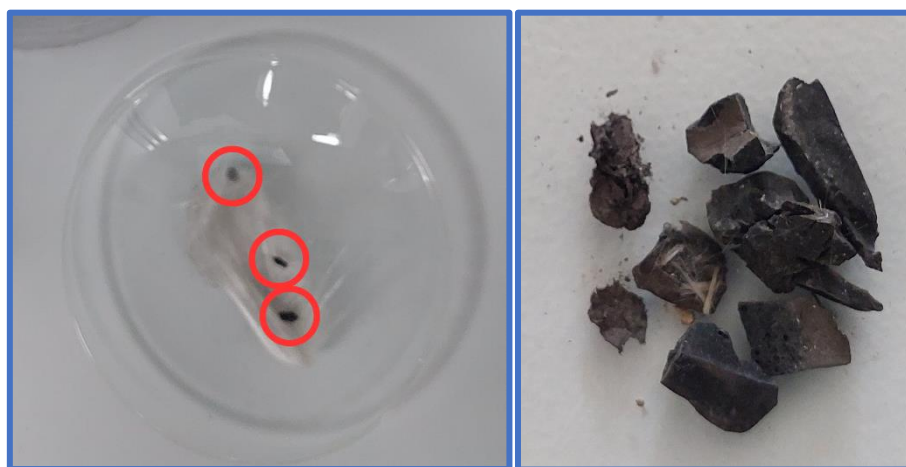
Σχήμα 42: Συγκριτικό διάγραμμα TGA διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη

Στον παρακάτω πίνακα για τον υπολογισμό της απόδοσης με βάση τα αποτελέσματα του TGA, χρησιμοποιείται η **Εξίσωση 2**, με $m_{\text{ρητίνης-διαλυτολύθηκε}} = a \cdot m_{\text{GFRP}} - \% \text{Απώλεια μάζας} \cdot m_{\text{GFRP}}$

Πίνακας 15: Αποτελέσματα TGA διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη

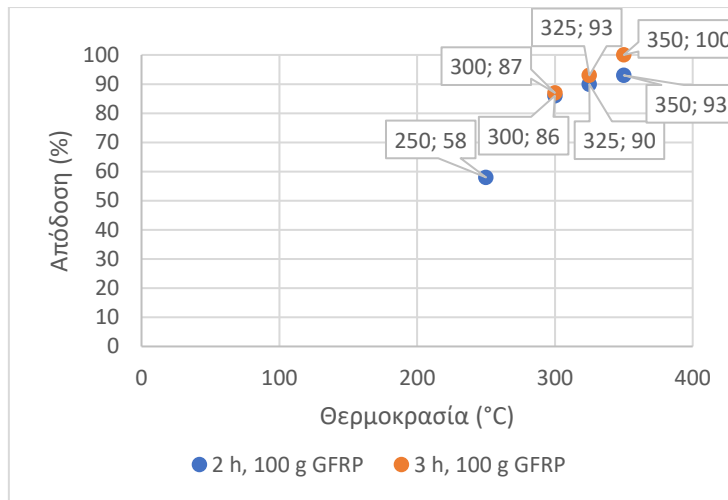
Δείγμα	%Απόδοση (με βάση m_{rGF})	TGA		Σχετική απόκλιση αποδόσεων (%)
		%Απώλεια μάζας	%Απόδοση	
B2B SC1	2	19	63	134
B2B SC2	12	22	58	93
B2B SC3	58	7	86	28
B2B SC4	69	4	93	21
B2B SC5	71	7	87	14
B2B SC6	73	4	93	17
B2B SC7	66	5	90	22
B2B SC8	74	0	100	21
B2B SC9	68	0	100	27
B2B SC10	80	0	100	16
B2B SC11	60	0	100	35
B2B SC12	68	0	100	27
B2B SC13	73	0	100	22
B2B SC14	73	0	100	22
B2B SC15	70	0	100	25

Οι αποκλίσεις των αποδόσεων πιθανότατα οφείλονται στην παρουσία ακαθαρσιών (**Σχήμα 43**) που δεν διαλυτούνται και άρα η υπολογιζόμενη απόδοση είναι μικρότερη από την πραγματική. Όπως αναλύεται στο **Παράρτημα ΣΤ: Συμπληρωματικά αποτελέσματα αναλύσεων rGF (υπερκρίσιμη ακετόνη)** πιθανότατα πρόκειται για ξύλο.



Σχήμα 43: Ακαθαρσίες μετά από διαλυτόλυση GFRP

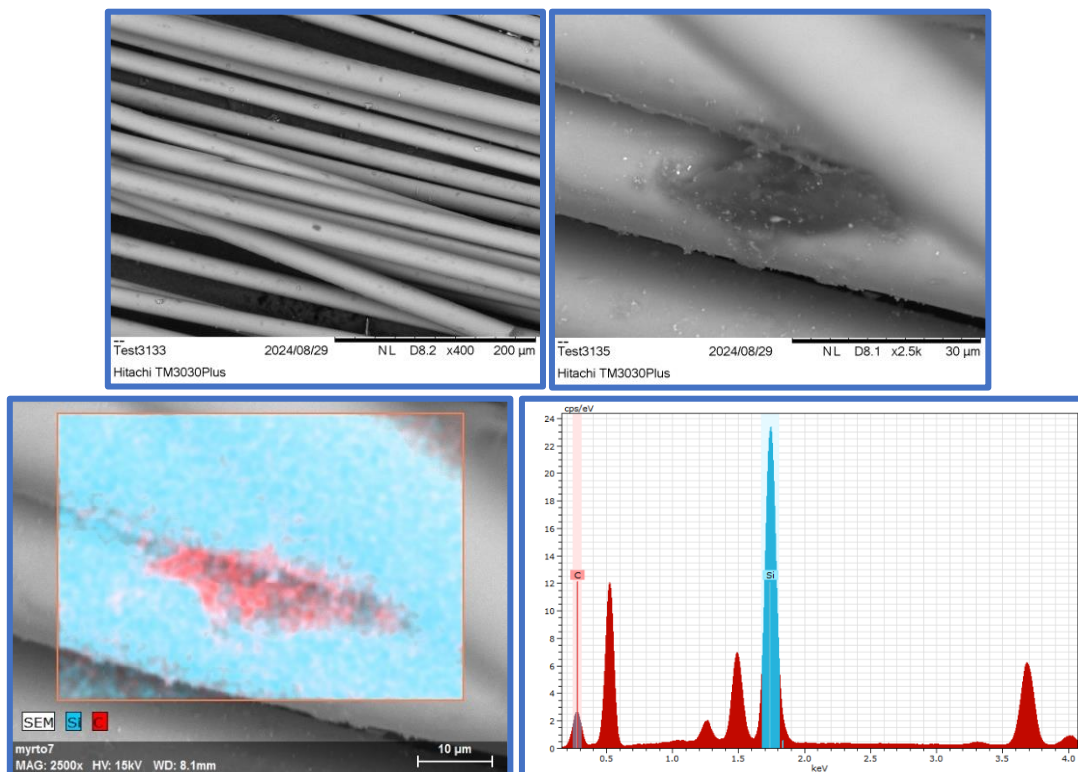
Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα, που προκύπτει από τα αποτελέσματα του TGA, βέλτιστη θερμοκρασία είναι οι 350 °C καθώς η απόδοση διαφέρει σημαντικά από τις χαμηλότερες θερμοκρασίες στις 3 h. Σημαντικό είναι πως για τις θερμοκρασίες 300 και 325 °C οι αποδόσεις για τους χρόνους 2 και 3 h είναι παρόμοιες και άρα επαληθεύεται ότι η θερμοκρασία επηρεάζει περισσότερο τη διαλυτόλυση από τον χρόνο.



Σχήμα 44: Βελτιστοποίηση θερμοκρασίας διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη (100 g GFRP, 2 & 3 h) σύμφωνα με TGA

SEM/EDS

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM/EDS. Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια σε όλες τις περιπτώσεις, και παρατηρήθηκαν χαμηλά υπολείμματα ρητίνης. Δεν παρατηρήθηκε επιφανειακή φθορά των ινών, όπως στην περίπτωση της διαλυτόλυσης με PEG. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται εκτενέστερα στο **Παράρτημα ΣΤ: Συμπληρωματικά αποτελέσματα αναλύσεων rGF (υπερκρίσιμη ακετόνη).**



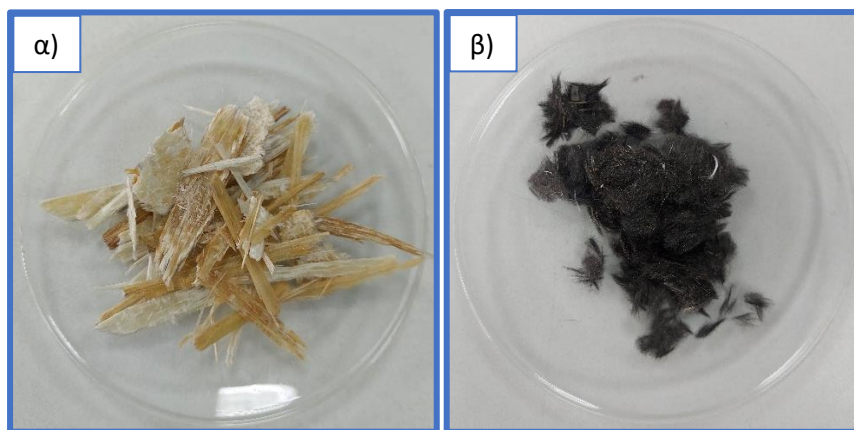
Σχήμα 45: SEM/EDS rGF υπερκρίσιμη ακετόνη (B2B SC5)

Επομένως, με βάση όλα τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι οι βέλτιστες συνθήκες με κριτήρια την ποιότητα των ανακτημένων ινών και τη μέγιστη ενεργειακή εξοικονόμηση είναι 200 g GFRP, 3 h και 350°C.

3.3. Διαλυτόλυση μίγματος GFRP / CFRP

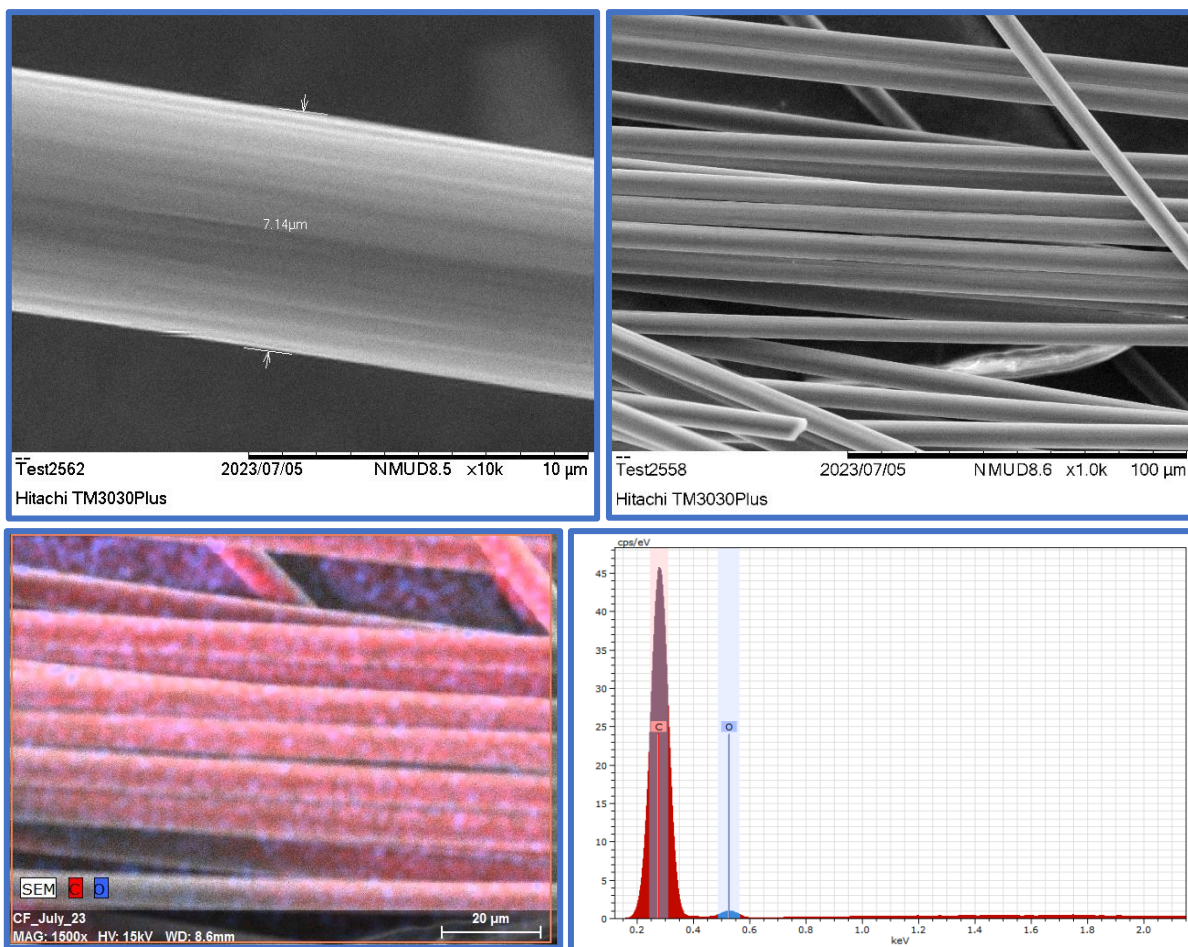
Για τη διαλυτόλυση μίγματος GFRP/CFRP με σύστημα PEG200/NaOH στους 200°C και σε ατμοσφαιρική πίεση, σε εργαστηριακή κλίμακα χρησιμοποιήθηκε μαζική αναλογία Composite:PEG200:NaOH 1:20:0.1, σε χρόνο 4 h.

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, η διαλυτόλυση ήταν αποτελεσματική μόνο για την περίπτωση του CFRP και όχι για το GFRP, και επομένως συμπεραίνεται ότι η εποξειδική ρητίνη αποπολυμερίζεται πιο εύκολα από την πολυεστερική με το συγκεκριμένο σύστημα (PEG/NaOH). Επιπλέον, το GFRP εμφανίζεται να έχει κιτρινίσει και επομένως έχει ξεκινήσει η αποικοδόμηση της ρητίνης.



Σχήμα 46: α) GFRP (μετά τη διαλυτόλυση) και β) rCF

Για την περίπτωση του CFRP η επιφάνεια της ίνας αξιολογήθηκε και μέσω SEM/EDS. Καθώς κύριο συστατικό των CF είναι ο C, δεν μπορούν να προσδιοριστούν τα υπολείμματα ρητίνης με βάση τον C. Επομένως, επιλέγεται το O για τον προσδιορισμό της ρητίνης, ωστόσο τα αποτελέσματα δεν είναι όσο ξεκάθαρα ήταν στην περίπτωση των GF. Σύμφωνα με το [Σχήμα 47](#), η επιφάνεια των ινών δεν παρουσιάζει φθορά. Επίσης, η περιεκτικότητα σε O, που απεικονίζεται με μπλε χρώμα, είναι χαμηλή οπότε πιθανότατα το υπόλειμμα ρητίνης είναι χαμηλό.



Σχήμα 47: SEM/EDS rCF (B2B SL6)

3.4. Διαλυτόλυση CFRP

Κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής είναι η διαλυτόλυση των GFRP των WTB και επομένως τα πειράματα διαλυτόλυσης CFRP βρίσκονται ακόμα σε πρώιμο στάδιο. Ωστόσο, στις παρακάτω ενότητες παρουσιάζονται κάποια αξιοσημείωτα αποτελέσματα.

3.4.1. Διαλυτόλυση με PEG200 σε εργαστηριακή κλίμακα

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα διαλυτόλυσης του μίγματος GFRP/CFRP με PEG200/NaOH, όπως παρουσιάζονται στην ενότητα **3.3. Διαλυτόλυση μίγματος GFRP / CFRP**, πραγματοποιούνται δύο πειράματα για τη διαλυτόλυση CFRP με PEG200/NaOH στους 200°C, ατμοσφαιρική πίεση και χρόνο 4 h. Η απόδοση υπολογίζεται με βάση την **Εξίσωση 2** (με $\alpha=50\%$). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 16: Αποτελέσματα διαλυτόλυσης CFRP με PEG200/NaOH σε εργαστηριακή κλίμακα (200°C, 1 atm)

Δείγμα	Μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH	Χρόνος (h)	rGF (g)	%Απόδοση
B2B SL17	1:20:0.1	4	9.65	16
B2B SL18	1:20:0.5	4	8.58	40

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 16**, οι αποδόσεις και στις δύο περιπτώσεις είναι χαμηλές. Ωστόσο, με αύξηση της αναλογίας του NaOH η απόδοση αυξάνεται σημαντικά. Ενδέχεται με περαιτέρω αύξηση

της αναλογίας NaOH:GFRP και του χρόνου να επιτευχθούν πιο ικανοποιητικές αποδόσεις. Σε κάθε περίπτωση, επαληθεύεται για ακόμη μια φορά πως η εποξειδική ρητίνη διαλυτολύεται πιο εύκολα από την πολυεστερική καθώς για τόσο μικρή αναλογία NaOH:GFRP σε συνδυασμό με χρόνο 4 h, τα αποτελέσματα του GFRP ήταν λιγότερο ενθαρρυντικά.

Παρακάτω παρουσιάζονται και εικόνες των δύο δειγμάτων.



Σχήμα 48: α) rCF (B2B SL17) και β) rCF (B2B SL18)

Βιβλιογραφικά, για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες (4 h, 200°C και ατμοσφαιρική πίεση), επιτεύχθηκε απόδοση 84.1–93.0% για μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH 1:20:0.1 (δηλαδή ίδια με το δείγμα B2B SL17). Η μεγάλη διαφορά στην απόδοση μπορεί να αποδοθεί στη χρήση μηχανικής ανάδευσης στο πείραμα της βιβλιογραφίας έναντι μαγνητικής ανάδευσης. [51]

3.4.2. Διαλυτόλυση με υπερκρίσιμη ακετόνη

Η υπερκρίσιμη ακετόνη εξετάζεται και για τη διαλυτόλυση του CFRP. Καθώς οι διαστάσεις των προς διαλυτόλυση CFRP είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις διαστάσεις των GFRP, δεν είναι εφικτή η ενεργοποίηση της ανάδευσης μέχρι να διαλυτοποιηθούν σε ικανοποιητικό βαθμό και να μην υπάρχει κίνδυνος βλάβης του εξοπλισμού. Συνεπώς, χρειάζεται να διερευνηθεί μετά από πόσο χρόνο έχει διαλυτολυθεί επαρκής ποσότητα ρητίνης.

Η ανάδευση είναι σημαντική για την κινητική της αντίδρασης καθώς βοηθά στην ομοιόμορφη κατανομή του CFRP εντός του αντιδραστήρα και αυξάνει την επιφάνειά που έρχεται σε επαφή με την ακετόνη. Έτσι, είναι πιθανότερο τα μόρια της υπερκρίσιμης ακετόνης να συγκρουστούν με έναν εστερικό/αιθερικό (ανάλογα με τον σκληρυντή) δεσμό της εποξειδικής ρητίνης και να τον διαλυτολύσουν, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός της διαλυτόλυσης.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα των δύο πειραμάτων διαλυτόλυσης των CFRP.

Πίνακας 17: Αποτελέσματα διαλυτόλυσης CFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη

Δείγμα	CFRP (g)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Μέγιστη πίεση (bar)	rGF (g)	%Απόδοση
B2B SC16	200	4	350	230	113.72	86
B2B SC17	200	2	350	226	122.53	77

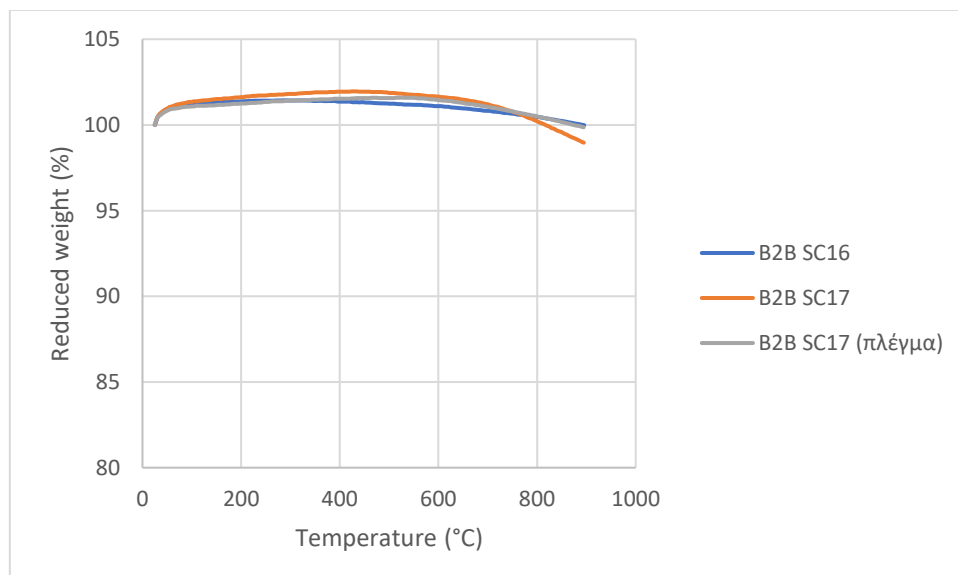
Οι αποδόσεις και στα δύο πειράματα ήταν υψηλές και δεν παρατηρήθηκε οπτικά κάποια διαφορά ανάμεσα στα δύο δείγματα. Όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα, σε ορισμένες περιπτώσεις διατηρήθηκε και το πλέγμα (ύφανση) στις ίνες.



Σχήμα 49: rCF (υπερκρίσιμη ακετόνη)

TGA

Όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα, και στις δύο περιπτώσεις δεν παρατηρείται μεταβολή μάζας και επομένως δεν υπάρχει καθόλου υπόλειμμα ρητίνης (απόδοση 100%). Η θερμική αποικοδόμηση της εποξειδικής ρητίνης ξεκινά στους 400°C περίπου. [52] Οι ίνες άνθρακα δεν επηρεάζονται σε αυτό το θερμοκρασιακό διάστημα.



Σχήμα 50: Συγκριτικό διάγραμμα TGA διαλυτόλυσης CFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη

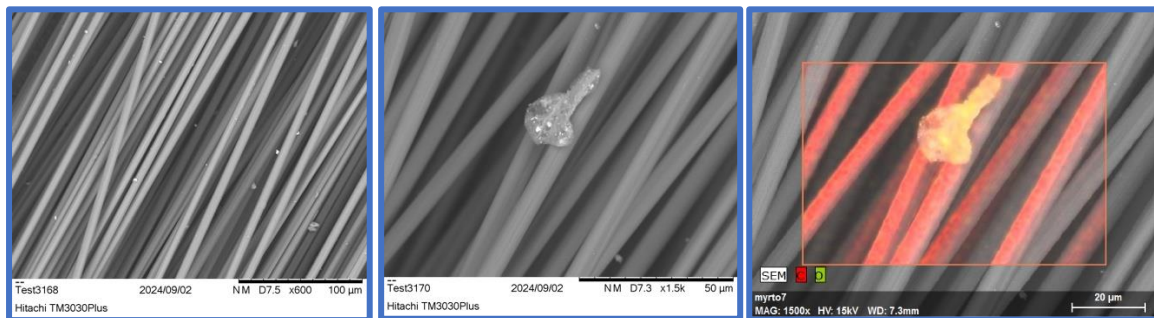
Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις, είτε ο χρόνος διαλυτόλυσης είναι 2 h, είτε είναι 4 h, και είτε έχει διατηρηθεί η ύφανση σε πλέγμα των ινών είτε όχι, η εποξειδική ρητίνη έχει διαλυτολυθεί

πλήρως. Επομένως, ως επόμενα βήματα θα μπορούσαν να διερευνηθούν ακόμη μικρότεροι χρόνοι αντίδρασης αλλά και μικρότερες θερμοκρασίες.

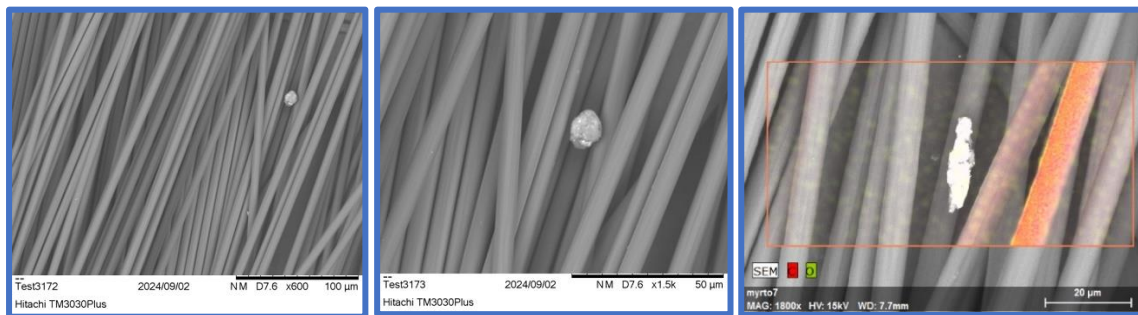
Βιβλιογραφικά, στους 350°C επιτεύχθηκε μέγιστη απόδοση 95.6% κατά τη διαλυτόλυση CFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη, σε 1 h. [53] Επομένως, θα ήταν χρήσιμη η διεξαγωγή ενός πειράματος διάρκειας 1 h, για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων.

SEM/EDS

Η μορφολογία της επιφάνειας παρουσιάζεται παρόμοια και για τα δύο δείγματα. Οι ίνες φαίνονται να μην παρουσιάζουν επιφανειακή φθορά, να είναι σε γενικές γραμμές απαλλαγμένες από ρητίνη, με λίγα υπολείμματα σε συγκεκριμένες ίνες.



Σχήμα 51: SEM/EDS rCF (B2B SC16)



Σχήμα 52: SEM/EDS rCF (B2B SC17)

Συμπερασματικά, και τα δύο πειράματα διαλυτόλυσης εποξειδικής ρητίνης των CFRP κρίνονται επιτυχή και απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών. Είναι πολύ σημαντικό να λυθεί το θέμα απουσίας ανάδευσης, ίσως με τεμαχισμό των CFRP σε μικρότερα κομμάτια, μορφολογίας όμοιας με την περίπτωση των GFRP. Επίσης, αποδεικνύεται (μέσα από το πείραμα των 2 h) ότι η εποξειδική ρητίνη διαλυτολύεται ευκολότερα από την πολυεστερική με διαλύτη την υπερκρίσιμη ακετόνη.

4. Συμπεράσματα & Προτάσεις

Συμπερασματικά, η χημική ανακύκλωση αποβλήτων θερμοσκληρυνμένων πλαστικών είναι απαραίτητη για τη μείωση του όγκου των απορριμμάτων που οδηγούνται σε υγειονομική ταφή και την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας.

Όσον αφορά τα GFRP που προέρχονται από πτερύγια ανεμογεννήτριας η έρευνα είναι πολύ περιορισμένη. Σύμφωνα με πειράματα που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, είναι εφικτή η γλυκόλυση της ακόρεστης πολυεστερικής ρητίνης των πτερυγίων ανεμογεννήτριας με PEG200/NaOH στους 200°C, ατμοσφαιρική πίεση και χρόνο αντίδρασης 5.5 h, με τη βέλτιστη μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH να είναι 1:20:1.25 (απόδοση 79%). Στην πιλοτική κλίμακα, όπου η μαγνητική ανάδευση αντικαθίσταται από μηχανική, η βέλτιστη μαζική αναλογία GFRP:PEG200:NaOH είναι 1:20:1 (απόδοση 78%). Ωστόσο, λόγω αντίδρασης του καταλύτη (NaOH) με το SiO₂ των ινών υάλου ως προς σχηματισμό πυριτικού νατρίου, υποβαθμίζονται οι ιδιότητες των ινών και απαιτείται η διερεύνηση άλλων διαλυτών, όπως η υπερκρίσιμη ακετόνη. Οι βέλτιστες συνθήκες για επίτευξη απόδοσης αποικοδόμησης 100% είναι 2 L ακετόνης, 200 g GFRP, σε 3 h και στους 350°C – με μέγιστη πίεση ~215 bar.

Μέσω των πειραμάτων χημικής ανακύκλωσης CFRP, αποδείχθηκε ότι η εποξειδική ρητίνη αποικοδομείται πιο εύκολα και με τους δύο διαλύτες (PEG και υπερκρίσιμη ακετόνη).

Η χρήση υπερκρίσιμης ακετόνης για τη διαλυτόλυση συνθέτων με σκοπό την ανάκτηση των ινών είναι προτιμότερη από τη χρήση PEG καθώς η απόδοση αποικοδόμησης είναι υψηλότερη και μπορεί να πραγματοποιηθεί ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του διαλύτη, μειώνοντας τον όγκο των αποβλήτων και το κόστος αγοράς αντιδραστηρίων.

Επιπλέον, συμπεραίνεται ότι είναι καλύτερη η χρήση εποξειδικής ρητίνης για την παρασκευή συνθέτων έναντι ακόρεστου πολυεστέρα, καθώς πρώτον είναι ευκολότερη η αποικοδόμησή της και δεύτερον ανάλογα με τον σκληρυντή που χρησιμοποιείται μπορεί να γίνει σχάση των δεσμών σκλήρυνσης με αποτέλεσμα να είναι ευκολότερη η ανάκτηση των μονομερών.

Ως επόμενα βήματα προτείνεται:

- Διεξαγωγή μηχανικών δοκιμών σε δοκίμια GFRP και CFRP, παρασκευασμένα με τις ανακτημένες ίνες ως ενίσχυση, αλλά και απευθείας σε γυμνές ανακτημένες ίνες με σκοπό την αξιολόγηση της επίδρασης της διαλυτόλυσης στις μηχανικές ιδιότητες.
- Χημική ανάλυση των αποβλήτων της διαλυτόλυσης, με σκοπό την ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων, τον διαχωρισμό και αξιοποίησή τους για παρασκευή άλλων χημικών ειδών.
- Διεξαγωγή πειραμάτων διαλυτόλυσης με μίγμα νερού – ακετόνης σε υπερκρίσιμη κατάσταση με σκοπό τη μείωση του χρόνου της αντίδρασης.

Βιβλιογραφία

- [1] W. D. Callister και D. G. Rethwisch, «Σύνθετα Υλικά,» σε *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Τζιόλα, 2021, pp. 543-548.
- [2] Π. Ταραντίλη, «Κατασκευή και Μελέτη Σύνθετων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας,» σε *Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων του Μαθήματος "Επεξεργασία Πολυμερών"*, Αθήνα, ΕΜΠ, 2023, p. 37.
- [3] A. K. Sharma, R. Bhandari, A. Aherwar και R. Rimašauskienė, «Matrix materials used in composites: A comprehensive study,» *Materials Today: Proceedings*, pp. 1559-1562, 2020.
- [4] I. Neitzel, V. Mochalin και Y. Gogotsi, «Advances in Surface Chemistry of Nanodiamond and Nanodiamond-Polymer Composites,» *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications: Second Edition*, pp. 421-456, Σεπτέμβριος 2012.
- [5] P. Priyanka, A. Dixit και H. Mali, «High-Strength Hybrid Textile Composites with Carbon, Kevlar, and E-Glass Fibers for Impact-Resistant Structures. A Review,» *Mechanics of Composite Materials*, 10 Νοέμβριος 2017.
- [6] Κ. Παναγιώτου, «Εισαγωγικές Έννοιες,» σε *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Πήγασος, 2006, pp. 1-20.
- [7] Γ. Καραγιαννίδης και Ε. Σιδερίδου, «Εισαγωγή,» σε *Χημεία Πολυμερών*, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη, 2010, p. 31.
- [8] Γ. Καραγιαννίδης και Ε. Σιδερίδου, «Πλαστικά,» σε *Τεχνολογία πολυμερών*, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη, 2009, pp. 97-181.
- [9] Α. Ανδρεόπουλος και Π. Ταραντίλη, «Εισαγωγή στην τροποποίηση πολυμερών,» σε *Σημειώσεις μαθήματος "Επεξεργασία Πολυμερών"*, Αθήνα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2023, pp. 35-36.
- [10] S.-J. Park και M.-K. Seo, «Chapter 7 - Types of Composites,» *Interface Science and Technology*, τόμ. 18, pp. 501-629, 2011.
- [11] S. Devaraju, A. Hariharan, K. Balaji και M. Alagar, «Thermal and Morphological Analyses of Polymer Matrix Composites,» *Encyclopedia of Materials: Composites*, τόμ. 1, pp. 1038-1068, 2021.
- [12] K. Skelton, «Discussion paper on managing composite blade waste,» 1 Μάρτιος 2017.
- [13] K. Chawla, «Glass Fibers,» σε *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp. 3541-3545.
- [14] S. Sapuan, «Chapter 3 - Composite Materials,» σε *Composite Materials*, Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 57-93.
- [15] L. Mishnaevsky, K. Branner, H. N. Petersen, J. Beauson, M. McGugan και B. F. Sørensen, «Materials for Wind Turbine Blades: An Overview,» *Materials*, p. 1285, 9 Νοέμβριος 2017.

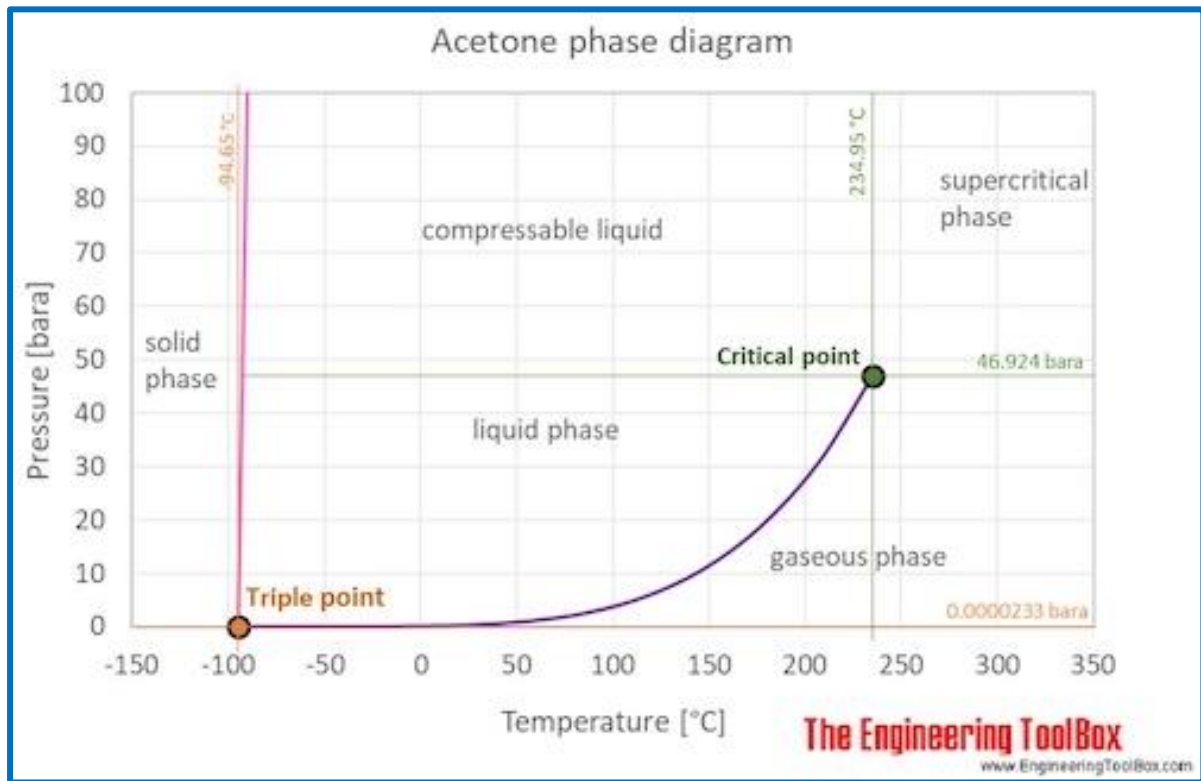
- [16] J. Huang, A. Veksha, W. P. Chan, A. Giannis και G. Lisak, «Chemical recycling of plastic waste for sustainable material management: A prospective review on catalysts and processes,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, τόμ. 154, 2022.
- [17] European Parliament, «Plastic waste and recycling in the EU: facts and figures,» 19 Δεκέμβριος 2018. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20181212STO21610/plastic-waste-and-recycling-in-the-eu-facts-and-figures>. [Πρόσβαση 1 Σεπτέμβριος 2024].
- [18] P. Morseletto, «Targets for a circular economy,» *Resources Conservation and Recycling*, 3 Δεκέμβριος 2019.
- [19] Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, Δ. Αχιλιάς και Δ. Μπικιάρης, «Ανακύκλωση Πολυμερών,» σε *Τεχνολογία Πολυμερών*, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη, 2014, pp. 569-615.
- [20] Δ. Αχιλιάς, «Κεφάλαιο 2 Μέθοδοι Ανακύκλωσης Πολυμερών,» σε *Ανακύκλωση Πλαστικών*, Αθήνα, ΚΑΛΛΙΠΟΣ, ΑΝΟΙΚΤΕΣ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ, 2023, pp. 35-44.
- [21] A. Samir, F. H. Ashour, A. A. Abdel Hakim και M. Bassyouni, «Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications,» *npj Mater Degrad*, 19 Αύγουστος 2022.
- [22] J. Bayer, L. Granda, J. Méndez, M. Pèlach, F. Vilaseca και P. Mutjé, «5 - Cellulose polymer composites (WPC),» *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, pp. 115-139, 2017.
- [23] B. K. Hong Lim και E. S. Thian, «Biodegradation of polymers in managing plastic waste — A review,» *Science of The Total Environment*, 20 Μάρτιος 2022.
- [24] E. Morici και N. T. Dintcheva, «Recycling of Thermoset Materials and Thermoset-Based Composites: Challenge and Opportunity,» *Polymers*, p. 4153, 4 Οκτώβριος 2022.
- [25] Y. Hu, Y. Zhang, Y. Li, Y. Wang, G. Li και X. Liu, «Wind turbine blade recycling: A review of the recovery and high-value utilization of decommissioned wind turbine blades,» *Resources, Conservation and Recycling*, Νοέμβριος 2024.
- [26] O. D. Bozkurt, S. T. Okonsky, K. Alexopoulos και H. E. Toraman, «Chapter Four - Catalytic conversion of SPW and products upgrading,» *Advances in Chemical Engineering*, pp. 117-168, 2022.
- [27] C. Podara, S. Termine, M. Modestou, D. Semitekolos, C. Tsirogiannis, M. Karamitrou, A.-F. Trompeta, T. Kosanovic Milickovic και C. Charitidis, «Recent Trends of Recycling and Upcycling of Polymers and Composites: A Comprehensive Review,» *Recycling*, 6 Μάιος 2024.
- [28] S. M. Hitchen και J. R. Dean, «Properties of supercritical fluids,» σε *Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis*, Dordrecht, Springer, 1993, pp. 1-11.
- [29] C. Morin, A. Loppinet-Serani, F. Cansell και C. Aymonier, «Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: State of the art,» *The Journal of Supercritical Fluids*, pp. 232-240, Ιούνιος 2012.

- [30] Κ. Παπασπυρίδης, «Σκλήρυνση Ακόρεστου Πολυεστέρα,» σε *Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων - Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών*, Αθήνα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2020, pp. 53-57.
- [31] L. Bartolome, M. Imran, B. G. Cho, W. A. Al-Masry και D. H. Kim, «Recent Developments in the Chemical Recycling of PET,» σε *Material Recycling - Trends and Perspectives*, 2012.
- [32] S. N. Pawar, «Chapter 8 - Chemical Modification of Alginate,» σε *Seaweed Polysaccharides*, Elsevier, 2017, pp. 111-155.
- [33] P. Yang, Q. Zhou, X.-X. Yuan, J. M. van Kasteren και Y. Wang, «Highly efficient solvolysis of epoxy resin using poly(ethylene glycol)/NaOH systems,» *Polymer Degradation and Stability*, pp. 1101-1106, Ιούλιος 2012.
- [34] National Center for Biotechnology Information, «Acetone,» 2024. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetone>. [Πρόσβαση 8 Σεπτέμβριος 2024].
- [35] X. Liu, «7.5: SN1 vs SN2,» σε *Organic Chemistry I*, Kwantlen Polytechnic University, 2024.
- [36] W. CHEN, C.-w. WANG, S.-w. LIU, Y.-x. WU και Z.-j. TANG, «Reaction processes and mechanism of supercritical transesterification in situ ATR infrared spectrum,» *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, pp. 817-822, Νοέμβριος 2011.
- [37] T. Takeichi και N. Furukawa, «5.25 - Epoxy Resins and Phenol-Formaldehyde Resins,» σε *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, 2012, pp. 723-751.
- [38] J. Brydson, «26 - Epoxide Resins,» σε *Plastics Materials (Seventh Edition)*, Butterworth-Heinemann, 1999, pp. 744-777.
- [39] J. MASSINGILL JR. και R. BAUER, «EPOXY RESINS,» σε *Applied Polymer Science: 21st Century*, Pergamon, 2000, pp. 393-424.
- [40] X. Zhang, M. Duan, J. Li και Q. Wen, «Aging Simulation of Epoxy Resin Based on Molecular Dynamics Analysis,» *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 15 Απρίλιος 2020.
- [41] K. El Gersifi, N. Destais-Orvoën, G. Durand και G. Tersac, «Glycolysis of epoxide-amine hardened networks. I. Diglycidylether/aliphatic amines model networks,» *Polymer*, pp. 3795-3801, Ιούνιος 2003.
- [42] P. N. Cheremisinoff, «Chapter 1 - Waste Reduction,» σε *Waste Minimization and Cost Reduction for the Process Industries*, William Andrew, 1995, pp. 1-51.
- [43] P. C. G. B. (PCGB), «PETRONAS Chemicals Group Berhad (PCGB),» [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.petronas.com/pcg/sites/default/files/2023-07/Products_Documents_PEG%20300_May23%20SCA.pdf. [Πρόσβαση 19 Αύγουστος 2024].
- [44] N. Koto και B. Soegijono, «Effect of Rice Husk Ash Filler of Resistance Against of High-Speed Projectile Impact on Polyester-Fiberglass Double Panel Composites,» *Journal of Physics: Conference Series*, p. 1191, Νοέμβριος 2018.

- [45] E. Kicko-Walczak, «Studies on the Mechanism of Thermal Decomposition of Unsaturated Polyester Resins with Reduced Flammability,» σε *Conference Proceedings of Addcon World 2003*, Βιέννη, 2003.
- [46] K. Laoubi, Z. Hamadi, A. Ahmed Benyahia, A. Serier και Z. Azari, «Thermal behavior of E-glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites,» *Composites Part B: Engineering*, pp. 520-526, Ιανουάριος 2014.
- [47] S. Rungrodnimitchai, «Preparation of Silica Gel from Rice Husk Ash Using Microwave Heating,» *Journal of Metals, Materials and Minerals*, pp. 45-50, 1 Ιανουάριος 2009.
- [48] National Center for Biotechnology Information, «PubChem Compound Summary for CID 23266, Sodium silicate.,» 2024. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-silicate>. [Πρόσβαση 28 Αύγουστος 2024].
- [49] MUNRO- Laboratory Equipment UK, «Magnetic Stirrer Vs. Overhead Stirrer: Which One To Choose?,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.munrosscientific.co.uk/magnetic-stirrer-vs-overhead-stirrer-which-one-to-choose>. [Πρόσβαση 30 Αύγουστος 2024].
- [50] E. Flores-Hernández, R. Lira-Saldívar, R. Acosta-Ortiz, B. Méndez, J. I. García López, E. D. Barriga Castro, A. González-Torres και M. García-Carrillo, «SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM PHOSPHATE NANOPARTICLES AND EFFECT OF THE AGITATION TYPE ON PARTICLES MORPHOLOGY,» *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, pp. 284-298, 1 Αύγουστος 2019.
- [51] P. Yang, Q. Zhou, X.-Y. Li, K.-K. Yang και Y.-Z. Wang, «Chemical recycling of fiber-reinforced epoxy resin using a polyethylene glycol/NaOH system,» *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 16 Οκτώβριος 2014.
- [52] C. Xue, Y. Qin, H. Fu και J. Fan, «Thermal Stability, Mechanical Properties and Ceramization Mechanism of Epoxy Resin/Kaolin/Quartz Fiber Ceramifiable Composites,» *Polymers*, p. 3372, Αύγουστος 2022.
- [53] I. Okajima και T. Sako, «Recycling fiber-reinforced plastic using supercritical acetone,» *Polymer Degradation and Stability*, pp. 1-6, Μάιος 2019.
- [54] The Engineering Toolbox, « Acetone - Thermophysical Properties,» 2018. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.engineeringtoolbox.com/acetone-2-propanone-dimethyl-ketone-properties-d_2036.html. [Πρόσβαση 26 Αύγουστος 2024].
- [55] H. R. Nafchi, M. Abdouss, S. K. Najafi, R. M. Gargari και M. Mazhar, «Effects of nano-clay particles and oxidized polypropylene polymers on improvement of the thermal properties of wood plastic composite,» *Maderas. Ciencia y tecnología*, pp. 45-54, 15 Νοέμβριος 2014.
- [56] SPECTRA ANALYSIS INSTRUMENTS, INC., «IR-LC Characterization Of Polyolefins,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://spectra-analysis.com/wp-content/uploads/2019/06/AppNote032-IR-LC-Characterization-Of-Polyolefins-1.pdf>. [Πρόσβαση 27 Αύγουστος 2024].

- [57] A. Ul-Hamid, K. Y. Al-Soufi, L. Al-Hadhrami και A. Shemsi, «Failure investigation of an underground low voltage XLPE insulated cable,» *Anti-Corrosion Methods and Materials*, pp. 281-287, 7 Σεπτέμβριος 2015.
- [58] C. A. Ramírez-Herrera, I. H. Isidro Cruz-Cruz, O. M.-R. Jiménez-Cedeño και A. Elías-Zúñiga, «Influence of the Epoxy Resin Process Parameters on the Mechanical Properties of Produced Bidirectional [$\pm 45^\circ$] Carbon/Epoxy Woven Composites,» *Polymers*, p. 1273, 14 Απρίλιος 2021.
- [59] E. Vartanian, O. Barres και C. Roque, «FTIR spectroscopy of woods: A new approach to study the weathering of the carving face of a sculpture,» *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 27 Οκτώβριος 2014.
- [60] A. Asefnejad, M. T. Khorasani, A. Behnamghader, B. Farsadzadeh και S. Bonakdar, «Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay,» *International Journal of Nanomedicine*, 18 Οκτώβριος 2011.
- [61] L. Cruz-Lopes, M. Macena, B. Esteves και I. C. M. S. Santos Vieira, «Lignocellulosic Materials Used as Biosorbents for the Capture of Nickel (II) in Aqueous Solution,» *Applied Sciences*, Ιανουάριος 2022.
- [62] A. Gopanna, R. Mandapati, S. Thomas, K. P. Rajan και M. CHAVALI, «Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis,» *Polymer Bulletin*, pp. 4259-4274, 1 Αύγουστος 2019.

Παράρτημα Α: Διάγραμμα φάσεων ακετόνης



Σχήμα 53: Διάγραμμα φάσεων ακετόνης [39]

Παράρτημα Β: Χαρακτηριστικές Απορροφήσεις στο IR

Πίνακας 18: Πίνακας Χαρακτηριστικών Απορροφήσεων στο IR

IR Spectrum Table & Chart

The **IR Spectrum Table** is a chart for use during infrared spectroscopy. The table lists IR spectroscopy frequency ranges, appearance of the vibration and absorptions for functional groups. There are two tables grouped by frequency range and compound class.

IR Spectrum Table by Frequency Range

Use this table when you already know the frequency of your material. Find the frequency range in the first column on the left side of the chart and corresponding values in adjacent columns.

If you need to find the frequency of a material go to the **IR table by compound**.

Frequency Range	Absorption (cm^{-1})	Appearance	Group	Compound Class	Comments
4000-3000 cm^{-1}	3700-3584	medium, sharp	O-H stretching	alcohol	free
	3550-3200	strong, broad	O-H stretching	alcohol	intermolecular bonded
	3500	medium	N-H stretching	primary amine	
	3400				
	3400-3300	medium	N-H stretching	aliphatic primary amine	
	3330-3250				
	3350-3310	medium	N-H stretching	secondary amine	
	3300-2500	strong, broad	O-H stretching	carboxylic acid	usually centered on 3000 cm^{-1}
	3200-2700	weak, broad	O-H stretching	alcohol	intramolecular bonded
	3000-2800	strong, broad	N-H stretching	amine salt	
3000-2500 cm^{-1}					
3000-2500 cm^{-1}	3333-3267	strong, sharp	C-H stretching	alkyne	
	3100-3000	medium	C-H stretching	alkene	
	3000-2840	medium	C-H stretching	alkane	
	2830-2695	medium	C-H stretching	aldehyde	doublet
	2600-2550	weak	S-H stretching	thiol	
2400-2000 cm^{-1}					
2400-2000 cm^{-1}	2349	strong	O=C=O stretching	carbon dioxide	
	2275-2250	strong, broad	N=C=O stretching	isocyanate	
	2260-2222	weak	C≡N stretching	nitrile	
	2260-2190	weak	C≡C stretching	alkyne	disubstituted
	2175-2140	strong	S-C≡N stretching	thiocyanate	
	2160-2120	strong	N=N=N stretching	azide	
	2150		C=C=O stretching	ketene	
	2145-2120	strong	N=C=N stretching	carbodiimide	
	2140-2100	weak	C≡C stretching	alkyne	monosubstituted
	2140-1990	strong	N=C=S stretching	isothiocyanate	
	2000-1900	medium	C=C=C stretching	allene	
2000		C=C=N stretching	ketenimine		

2000-1650 cm ⁻¹					
2000-1650 cm ⁻¹	2000-1650	weak	C-H bending	aromatic compound	overtones
	1870-1540				
	1818	strong	C=O stretching	anhydride	
	1750				
	1815-1785	strong	C=O stretching	acid halide	
	1800-1770	strong	C=O stretching	conjugated acid halide	
	1775	strong	C=O stretching	conjugated anhydride	
	1720				
	1770-1780	strong	C=O stretching	vinyl / phenyl ester	
	1760	strong	C=O stretching	carboxylic acid	monomer
	1750-1735	strong	C=O stretching	esters	6-membered lactone
	1750-1735	strong	C=O stretching	δ-lactone	γ 1770
	1745	strong	C=O stretching	cyclopentanone	
	1740-1720	strong	C=O stretching	aldehyde	
	1730-1715	strong	C=O stretching	α,β-unsaturated ester	or formates
	1725-1705	strong	C=O stretching	aliphatic ketone	or cyclohexanone or cyclopentanone
	1720-1706	strong	C=O stretching	carboxylic acid	dimer
	1710-1680	strong	C=O stretching	conjugated acid	dimer
	1710-1685	strong	C=O stretching	conjugated aldehyde	
	1690	strong	C=O stretching	primary amide	free (associated: 1650)
	1690-1640	medium	C=N stretching	imine / oxime	
	1685-1666	strong	C=O stretching	conjugated ketone	
	1680	strong	C=O stretching	secondary amide	free (associated: 1640)
	1680	strong	C=O stretching	tertiary amide	free (associated: 1630)
	1650	strong	C=O stretching	δ-lactam	γ: 1750-1700 β 1760- 1730
1670-1600 cm ⁻¹					
1670-1600 cm ⁻¹	1678-1668	weak	C=C stretching	alkene	disubstituted (trans)
	1675-1665	weak	C=C stretching	alkene	trisubstituted
	1675-1665	weak	C=C stretching	alkene	tetrasubstituted
	1662-1626	medium	C=C stretching	alkene	disubstituted (cis)
	1658-1648	medium	C=C stretching	alkene	vinylidene
	1650-1600	medium	C=C stretching	conjugated alkene	
	1650-1580	medium	N-H bending	amine	
	1650-1566	medium	C=C stretching	cyclic alkene	
	1648-1638	strong	C=C stretching	alkene	monosubstituted
	1620-1610	strong	C=C stretching	α,β-unsaturated ketone	
1600-1300 cm ⁻¹					
1600-1300 cm ⁻¹	1550-1500	strong	N-O stretching	nitro compound	
	1372-1290				
	1465	medium	C-H bending	alkane	methylene group
	1450	medium	C-H bending	alkane	methyl group
	1375				
	1390-1380	medium	C-H bending	aldehyde	
	1385-1380	medium	C-H bending	alkane	gem dimethyl
	1370-1365				
1400-1000 cm ⁻¹					
1400-1000 cm ⁻¹	1440-1395	medium	O-H bending	carboxylic acid	
	1420-1330	medium	O-H bending	alcohol	
	1415-1380	strong	S=O stretching	sulfate	
	1200-1185				
	1410-1380	strong	S=O stretching	sulfonyl chloride	

	1204-1177				
	1400-1000	strong	C-F stretching	fluoro compound	
	1390-1310	medium	O-H bending	phenol	
	1372-1335	strong	S=O stretching	sulfonate	
	1195-1168				
	1370-1335	strong	S=O stretching	sulfonamide	
	1170-1155				
	1350-1342	strong	S=O stretching	sulfonic acid	anhydrous
	1165-1150				hydrate 1230-1120
	1350-1300	strong	S=O stretching	sulfone	
	1160-1120				
	1342-1266	strong	C-N stretching	aromatic amine	
	1310-1250	strong	C-O stretching	aromatic ester	
	1275-1200	strong	C-O stretching	alkyl aryl ether	
	1075-1020				
	1250-1020	medium	C-N stretching	amine	
	1225-1200	strong	C-O stretching	vinyl ether	
	1075-1020				
	1210-1163	strong	C-O stretching	ester	
	1205-1124	strong	C-O stretching	tertiary alcohol	
	1150-1085	strong	C-O stretching	aliphatic ether	
	1124-1087	strong	C-O stretching	secondary alcohol	
	1085-1050	strong	C-O stretching	primary alcohol	
	1070-1030	strong	S=O stretching	sulfoxide	
	1050-1040	strong, broad	CO-O-CO stretching	anhydride	
1000-650 cm ⁻¹					
1000-650 cm ⁻¹	995-985	strong	C=C bending	alkene	monosubstituted
	915-905				
	980-960	strong	C=C bending	alkene	disubstituted (trans)
	895-885	strong	C=C bending	alkene	vinylidene
	850-550	strong	C-Cl stretching	halo compound	
	840-790	medium	C=C bending	alkene	trisubstituted
	730-665	strong	C=C bending	alkene	disubstituted (cis)
	690-515	strong	C-Br stretching	halo compound	
	600-500	strong	C-I stretching	halo compound	
900-700 cm ⁻¹					
900-700 cm ⁻¹	880 ± 20	strong	C-H bending	1,2,4-trisubstituted	
	810 ± 20				
	880 ± 20	strong	C-H bending	1,3-disubstituted	
	780 ± 20				
	(700 ± 20)				
	810 ± 20	strong	C-H bending	1,4-disubstituted or 1,2,3,4-tetrasubstituted	
	780 ± 20	strong	C-H bending	1,2,3-trisubstituted	
	(700 ± 20)				
	755 ± 20	strong	C-H bending	1,2-disubstituted	
	750 ± 20	strong	C-H bending	monosubstituted	
	700 ± 20			benzene derivative	

IR Table by Compound Class

If you are looking up the absorption of a particular compound class, use this IR spectrum chart. If you already know the frequency, use the IR frequency table above.

Compound Class	Group	Absorption (cm ⁻¹)	Appearance	Comments
acid halide	C=O stretching	1815-1785	strong	
alcohols	O-H stretching	3700-3584	medium, sharp	free
	O-H stretching	3550-3200	strong, broad	intermolecular bonded

	O-H stretching	3200-2700		
	O-H bending	1420-1330	weak, broad	intramolecular bonded
aldehyde	C-H stretching	2830-2895	medium	
	C=O stretching	1740-1720	medium	doublet
	C-H bending	1390-1380	strong	
aliphatic ether	C-O stretching	1150-1085	medium	
aliphatic ketone	C=O stretching	1725-1705	strong	or cyclohexanone or cyclopentanone
aliphatic primary amine	N-H stretching	3400-3300	medium	
alkane	C-H stretching	3000-2840	medium	
	C-H bending	1465	medium	
	C-H bending	1450	medium	methylene group
	C-H bending	1385-1380	medium	methyl group
	C-H stretching	3100-3000	medium	gem dimethyl
	C=C stretching	1678-1668	weak	
	C=C stretching	1675-1665	weak	disubstituted (trans)
	C=C stretching	1675-1665	weak	trisubstituted
	C=C stretching	1662-1626	medium	tetrasubstituted
	C=C stretching	1658-1648	medium	disubstituted (cis)
	C=C stretching	1648-1638	medium	vinylidene
	C=C bending	995-985	strong	monosubstituted
	C=C bending	980-960	strong	monosubstituted
	C=C bending	895-885	strong	disubstituted (trans)
	C=C bending	840-790	strong	vinylidene
	C=C bending	730-665	medium	trisubstituted
alkyl aryl ether	C-O stretching	1275-1200	strong	disubstituted (cis)
alkyne	C-H stretching	3333-3267	strong, sharp	
	C≡C stretching	2260-2190	weak	
	C≡C stretching	2140-2100	weak	disubstituted
allene	C=C=C stretching	2000-1900	medium	monosubstituted
amine	N-H bending	1650-1580	medium	
	C-N stretching	1250-1020	medium	
amine salt	N-H stretching	3000-2800	strong, broad	
anhydride	C=O stretching	1818	strong	
	CO-O-CO stretching	1050-1040	strong, broad	
aromatic amine	C-N stretching	1342-1266	strong	
aromatic compound	C-H bending	2000-1650	weak	overtone
aromatic ester	C-O stretching	1310-1250	strong	
azide	N=N=N stretching	2160-2120	strong	
benzene derivative		700 ± 20		
carbodiimide	N=C=N stretching	2145-2120	strong	
carbon dioxide	O=C=O stretching	2349	strong	
carboxylic acid	O-H stretching	3300-2500	strong, broad	usually centered on 3000 cm ⁻¹
	C=O stretching	1760	strong	monomer
	C=O stretching	1720-1706	strong	dimer
	O-H bending	1440-1395	medium	
conjugated acid	C=O stretching	1710-1680	strong	dimer
conjugated acid halide	C=O stretching	1800-1770	strong	
conjugated aldehyde	C=O stretching	1710-1685	strong	
conjugated alkene	C=C stretching	1650-1600	medium	
conjugated anhydride	C=O stretching	1775	strong	
conjugated ketone	C=O stretching	1685-1666	strong	
cyclic alkene	C=C stretching	1650-1566	medium	
cyclopentanone	C=O stretching	1745	strong	
ester	C-O stretching	1210-1163	strong	
esters	C=O stretching	1750-1735	strong	6-membered lactone
fluoro compound	C-F stretching	1400-1000	strong	
halo compound	C-Cl stretching	850-550	strong	
	C-Br stretching	690-515	strong	
	C-I stretching	600-500	strong	
imine / oxime	C=N stretching	1690-1640	medium	

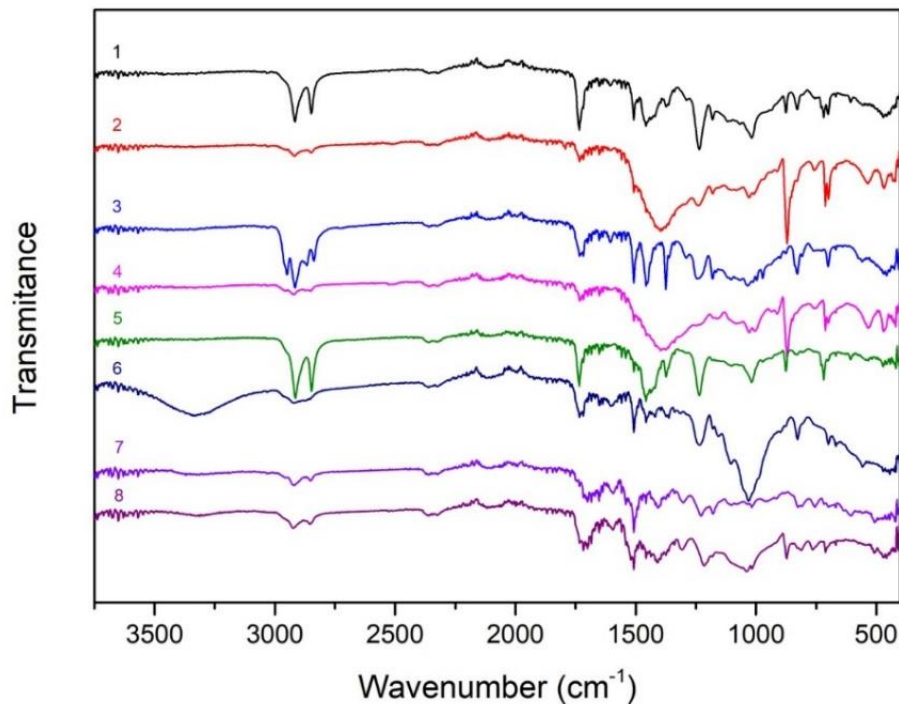
isocyanate	N=C=O stretching	2275-2250		
isothiocyanate	N=C=S stretching	2140-1990	strong, broad	
ketene	C=C=O stretching	2150	strong	
ketenimine	C=C=N stretching	2000		
monosubstituted	C-H bending	750 ± 20		
nitrile	C≡N stretching	2260-2222	strong	
nitro compound	N-O stretching	1550-1500	weak	
none		3330-3250	strong	
none		1870-1540		
none		1750		
none		1720		
none		1372-1290		
none		1375		
none		1370-1365		
none		1200-1185		
none		1204-1177		
none		1195-1168		
none		1170-1155		
none		1165-1150		
none		1160-1120		hydrate: 1230-1120
none		1075-1020		
none		1075-1020		
none		915-905		
none		810 ± 20		
none		780 ± 20		
none		(700 ± 20)		
none		(700 ± 20)		
phenol	O-H bending	1390-1310	medium	
primary alcohol	C-O stretching	1085-1050	strong	
primary amide	C=O stretching	1690	strong	free (associated: 1650)
	N-H stretching	3500	medium	
secondary alcohol	C-O stretching	1124-1087	strong	
secondary amide	C=O stretching	1680	strong	free (associated: 1640)
secondary amine	N-H stretching	3350-3310	medium	
sulfate	S=O stretching	1415-1380	strong	
sulfonamide	S=O stretching	1370-1335	strong	
sulfonate	S=O stretching	1372-1335	strong	
sulfone	S=O stretching	1350-1300	strong	
sulfonic acid	S=O stretching	1350-1342	strong	anhydrous
sulfonyl chloride	S=O stretching	1410-1380	strong	
sulfoxide	S=O stretching	1070-1030	strong	
tertiary alcohol	C-O stretching	1205-1124	strong	
tertiary amide	C=O stretching	1680	strong	free (associated: 1630)
thiocyanate	S-C≡N stretching	2175-2140	strong	
thiol	S-H stretching	2600-2550	weak	
vinyl / phenyl ester	C=O stretching	1770-1780	strong	
vinyl ether	C-O stretching	1225-1200	strong	
α,β-unsaturated ester	C=O stretching	1730-1715	strong	or formates
α,β-unsaturated ketone	C=C stretching	1620-1610	strong	
δ-lactam	C=O stretching	1650	strong	γ: 1750-1700 β: 1760-1730
δ-lactone	C=O stretching	1750-1735	strong	γ: 1770
1,2,3,4-tetrasubstituted				
1,2,3-trisubstituted	C-H bending	780 ± 20	strong	
	C-H bending	880 ± 20	strong	
1,2-disubstituted	C-H bending	755 ± 20	strong	
	C-H bending	880 ± 20	strong	
1,4-disubstituted or	C-H bending	810 ± 20	strong	

Παράρτημα Γ: Αποτελέσματα ανάλυσης FTIR ακαθαρσιών WTB

Σύμφωνα με το [Σχήμα 24](#) τα απόβλητα τεμαχισμένου περυγίου ανεμογεννήτριας εκτός από GFRP (δείγματα #1 – #10) περιέχουν και ακαθαρσίες (δείγματα #i – #viii).

Ακαθαρσίες (δείγματα #i – #viii)

Τα φάσματα FTIR για τα δείγματα #i – #viii, που αντιστοιχούν στις ακαθαρσίες, παρουσιάζονται στο [Σχήμα 54](#).

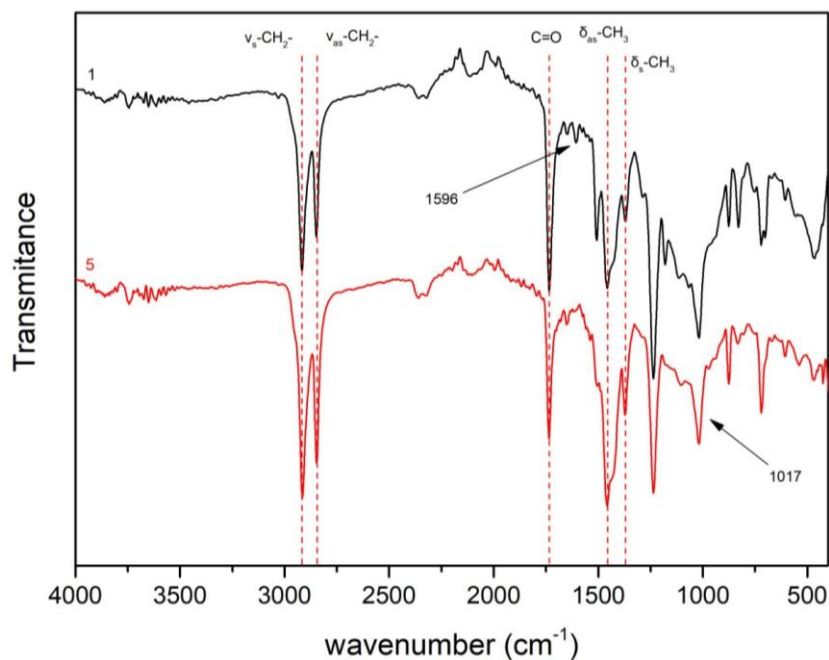


Σχήμα 54: Φάσματα FTIR δειγμάτων #i – #viii (ακαθαρσίες)

Παρατηρούνται 5 διαφορετικά υλικά, καθώς τα φάσματα 1 και 5, 2 και 4, 7 και 8 είναι πανομοιότυπα.

Δείγματα #i και #v

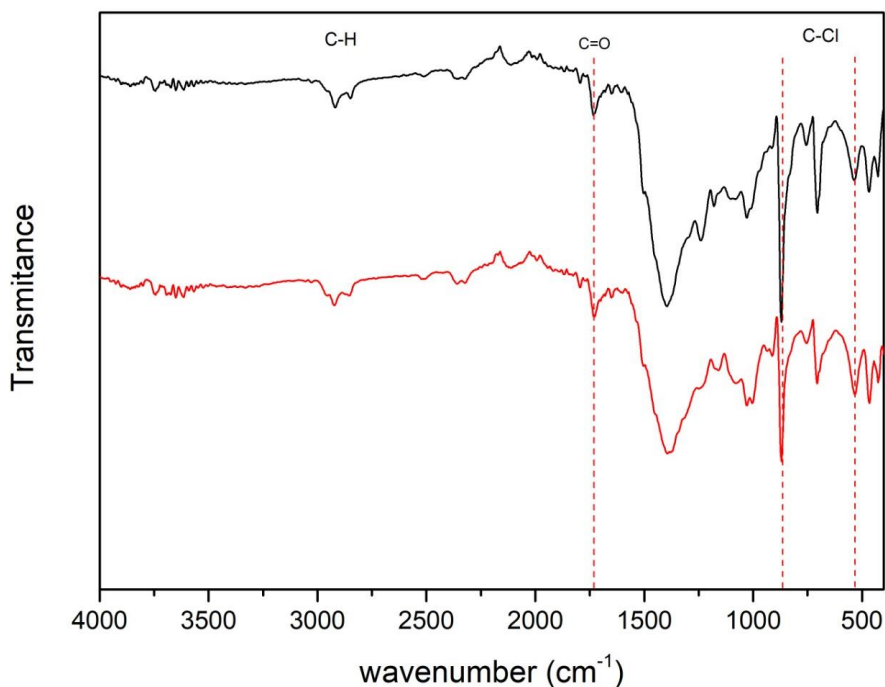
Σύμφωνα με τα φάσματα που παρουσιάζονται στο [Σχήμα 55](#) πρόκειται για πολυολεφίνες. Καταρχάς, η ισχυρή κορυφή στα 1733 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του C=O, ομάδα που εμφανίζεται κατά την οξείδωση και άρα αποικοδόμηση πολυολεφινών. [55] Η ύπαρξη κορυφών που αντιστοιχούν σε μεθυλένια (-CH₂) παραπέμπουν σε πολυαιθυλένιο (PE) ή πολυπροπυλένιο (PP) ενώ οι κορυφές που αντιστοιχούν σε μεθύλια (-CH₃) παραπέμπουν σε PP. [56] Συνεπώς, είναι πιθανό να πρόκειται για μίγμα PE/PP. Οι υπόλοιπες κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα μπορεί να οφείλονται σε χρωστικές.



Σχήμα 55: Φάσματα FTIR δειγμάτων #i και #v

Δείγματα #ii και #iv

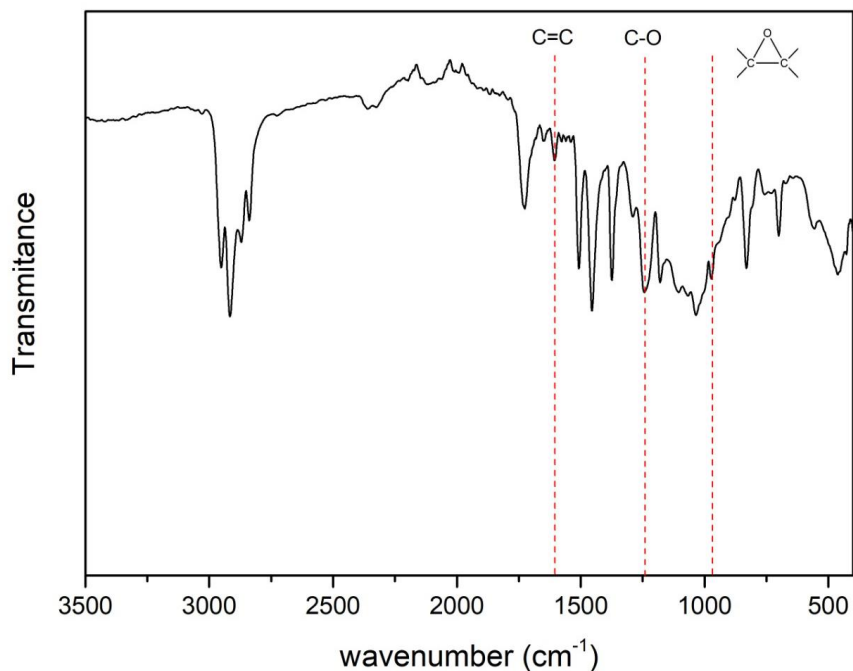
Σύμφωνα με τα φάσματα που παρουσιάζονται στο [Σχήμα 56](#), πιθανότατα πρόκειται για PVC λόγω της ισχυρής κορυφής στα 844 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-Cl. Επιπλέον, η κορυφή στα 1729 cm^{-1} παραπέμπει σε C=O, ένδειξη οξειδωσης του PVC. [57]



Σχήμα 56: Φάσματα FTIR δειγμάτων #ii και #iv

Δείγμα #iii

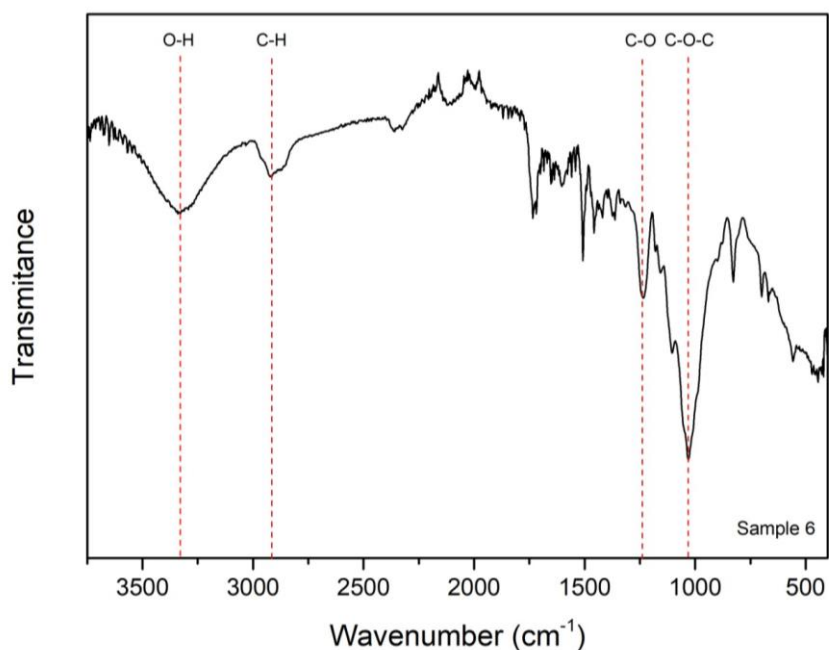
Όπως φαίνεται στο [Σχήμα 57](#), η κορυφή στα περίπου 1600 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του C=C δεσμού των βενζολικών δακτυλίων. Η κορυφή στα περίπου 1250 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης του C-O-C αιθερικού δεσμού. Τέλος, η κορυφή στα περίπου 970 cm^{-1} υποδηλώνει την ύπαρξη εποξειδικής ομάδας. Επομένως, πρόκειται ενδεχομένως για εποξειδική ρητίνη. [58]



Σχήμα 57: Φάσμα FTIR δείγματος #iii

Δείγμα #vi

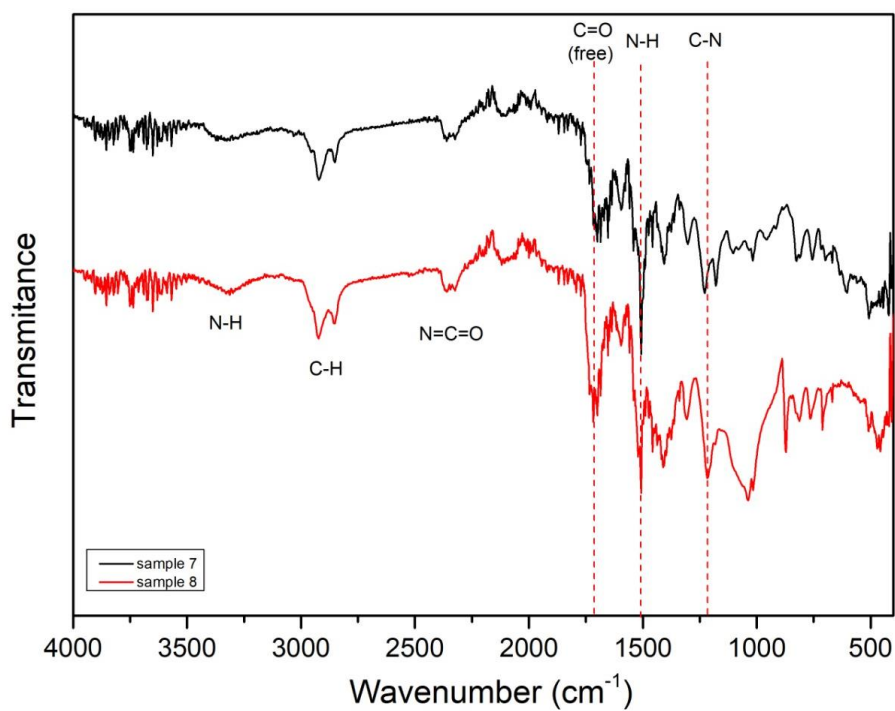
Σύμφωνα με το φάσμα που παρουσιάζεται στο [Σχήμα 58](#) πρόκειται για ξύλο. [59]



Σχήμα 58: Φάσμα FTIR δείγματος #vi

Δείγματα #vii και #viii

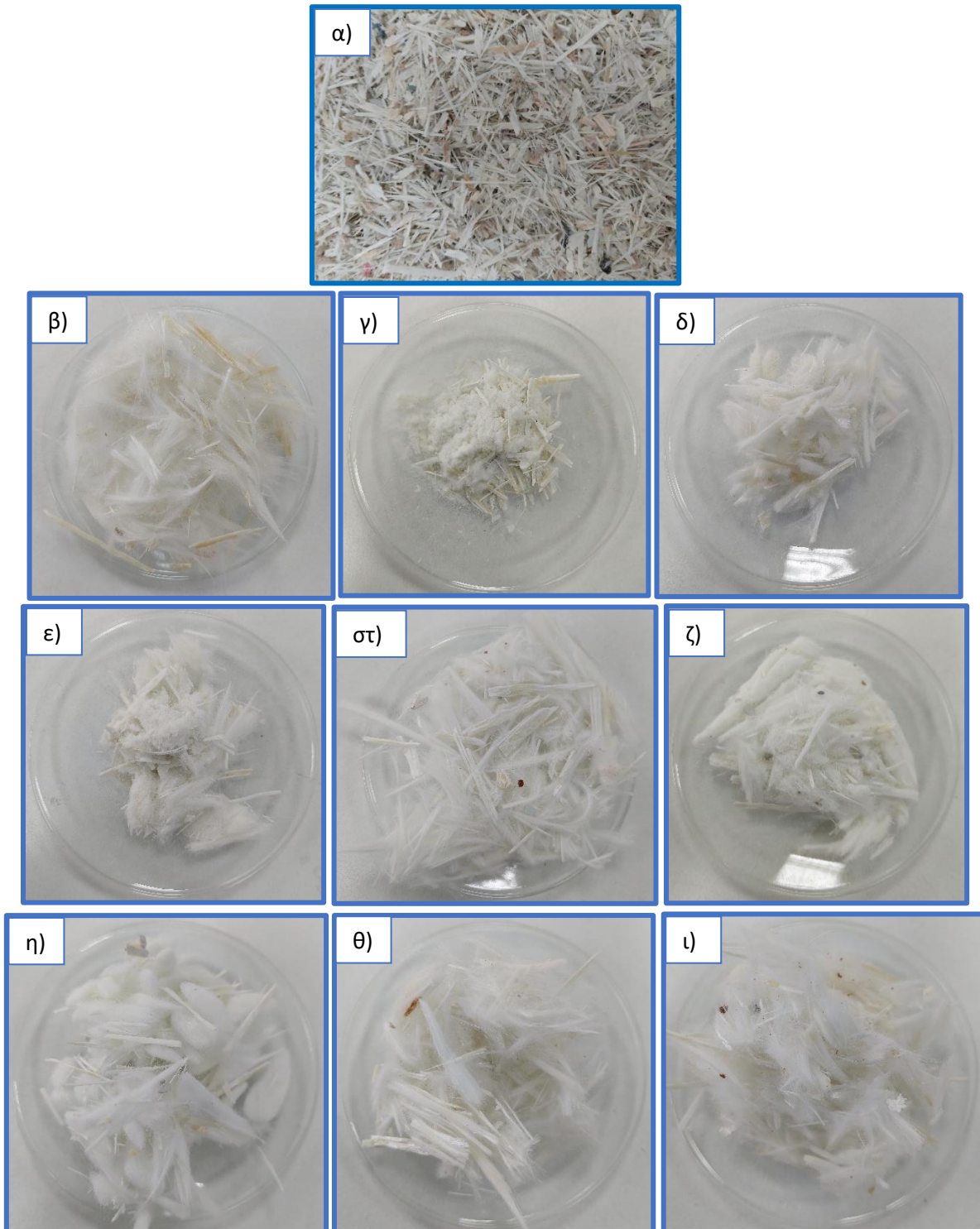
Σύμφωνα με τις κορυφές που παρουσιάζονται στο [Σχήμα 59](#) πρόκειται πιθανότατα για πολυουρεθάνη (PU). [60]



Σχήμα 59: Φάσματα FTIR δειγμάτων #vii και #viii

Παράρτημα Δ: Συμπληρωματικά αποτελέσματα αναλύσεων rGF (PEG200/NaOH, εργαστηριακή κλίμακα)

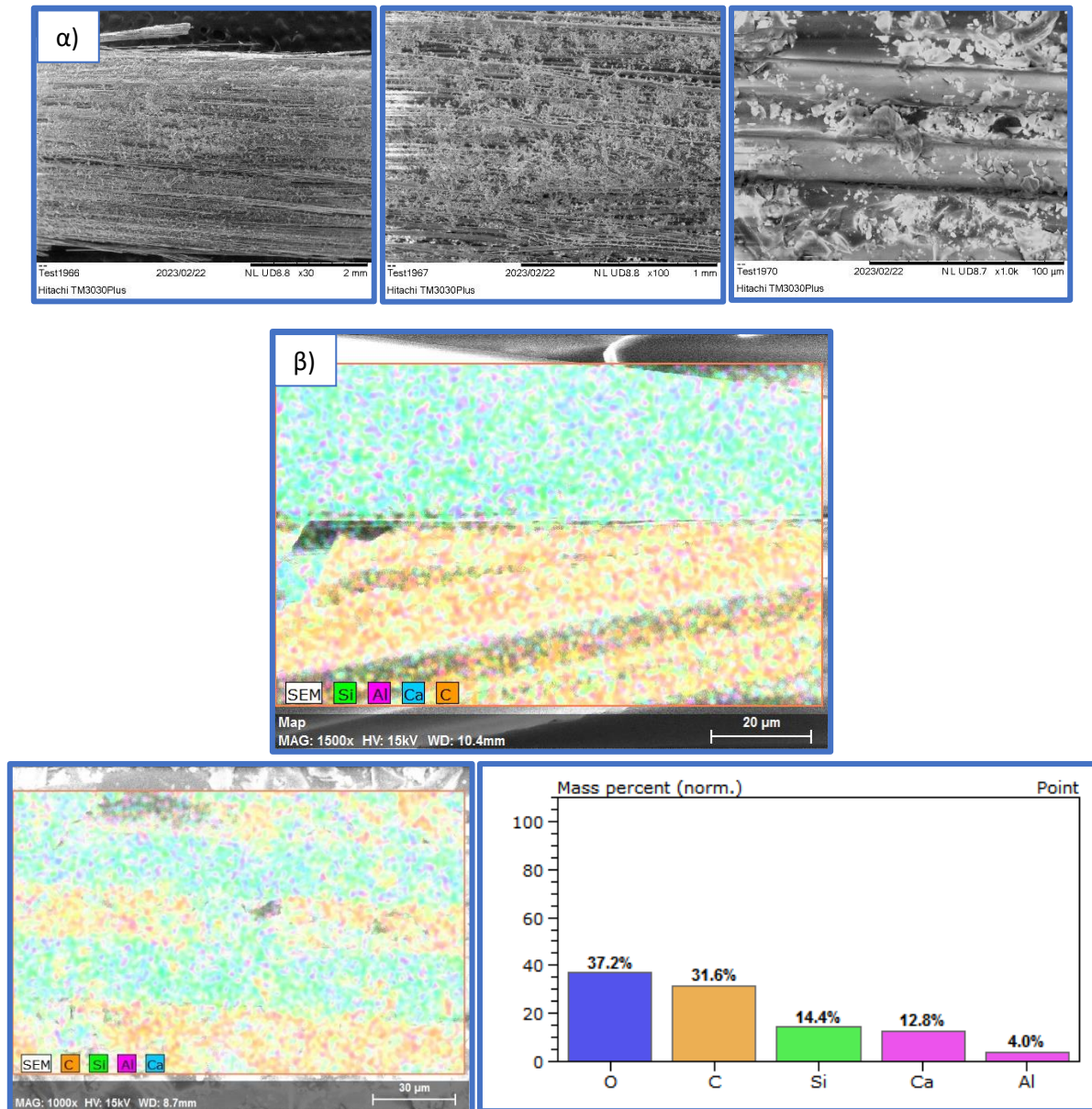
Παρακάτω παρέχονται συμπληρωματικά αποτελέσματα των πειραμάτων διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH σε εργαστηριακή κλίμακα.



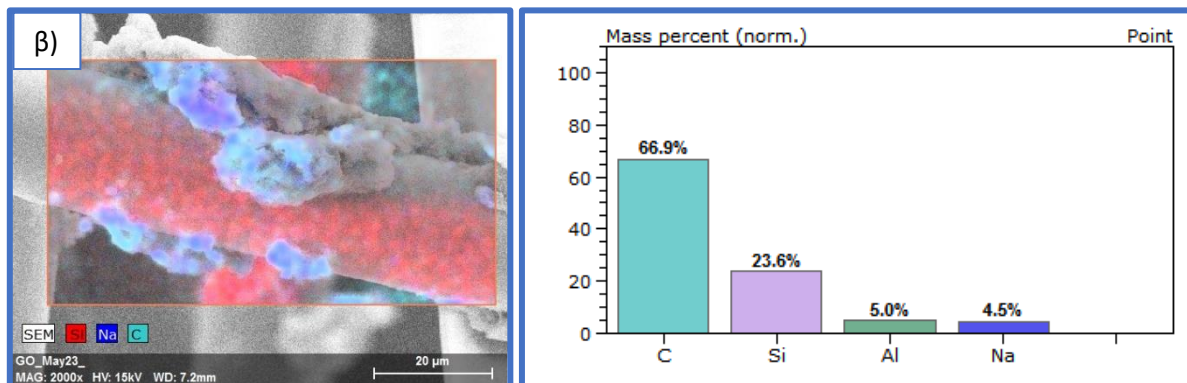
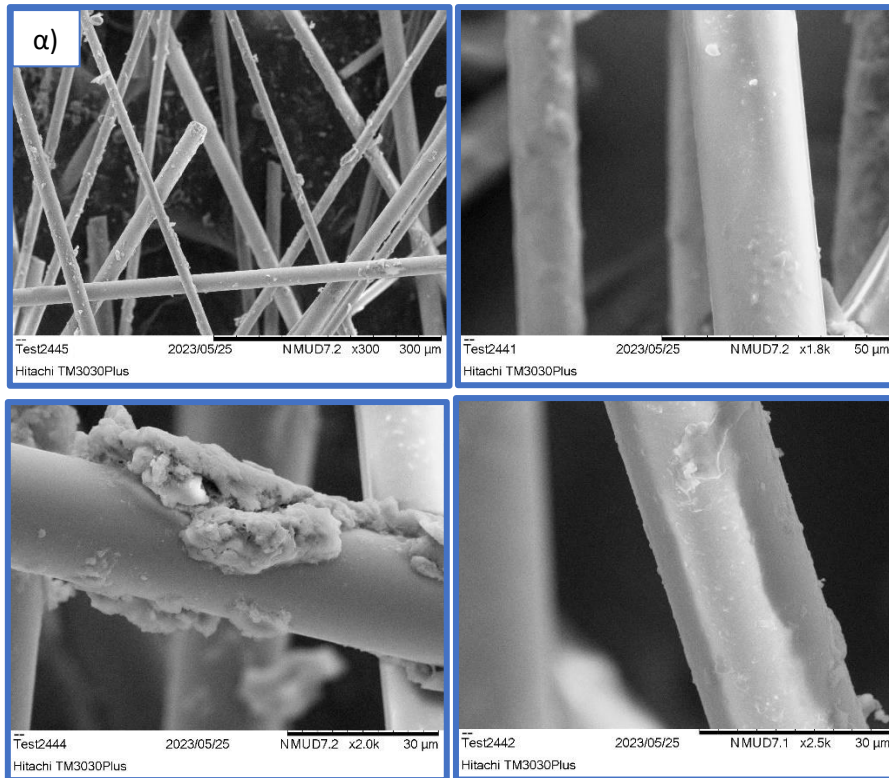
Σχήμα 60: α) GFRP (πριν τη διαλυτόλυση), β) B2B SL9, γ) B2B SL10, δ) B2B SL11, ε) B2B SL12, στ) B2B SL13, ζ) B2B SL14, η) B2B SL15, θ) B2B SL34 και ι) B2B SL36

SEM/EDS

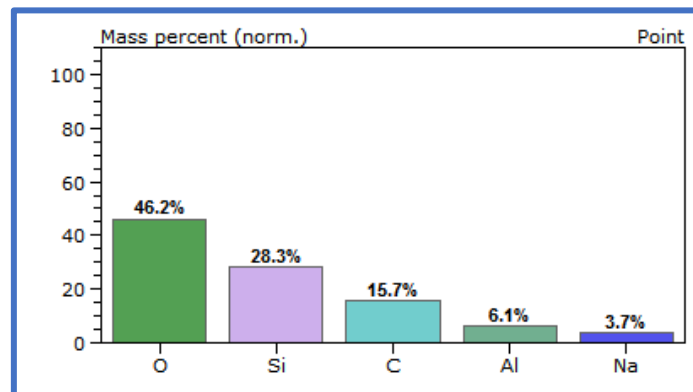
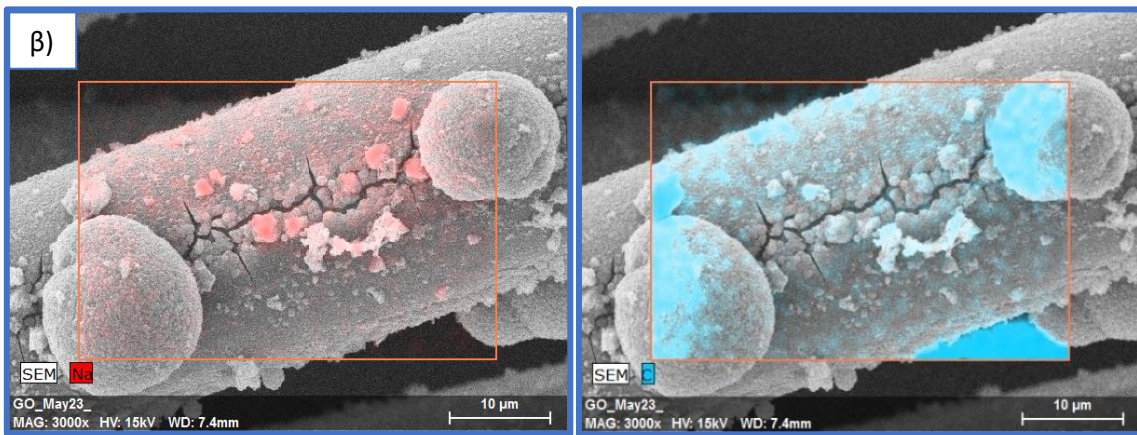
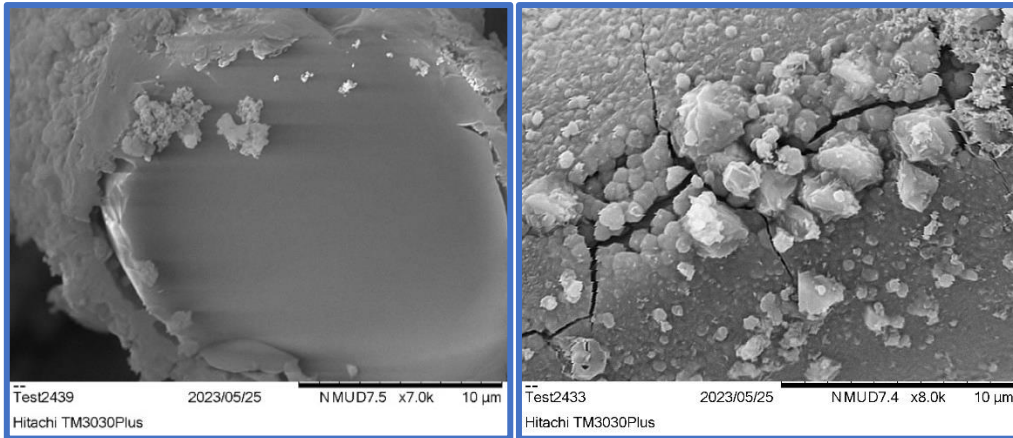
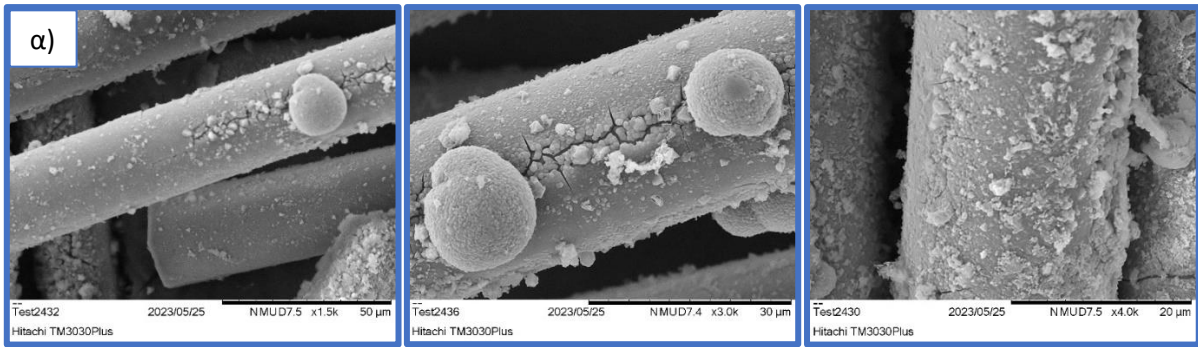
Παρακάτω παρατίθενται εικόνες SEM/EDS από GFRP (πριν τη διαλυτόλυση) και των rGF των δειγμάτων B2B SL9, B2B SL12, B2B SL13, B2B SL14, B2B SL15.



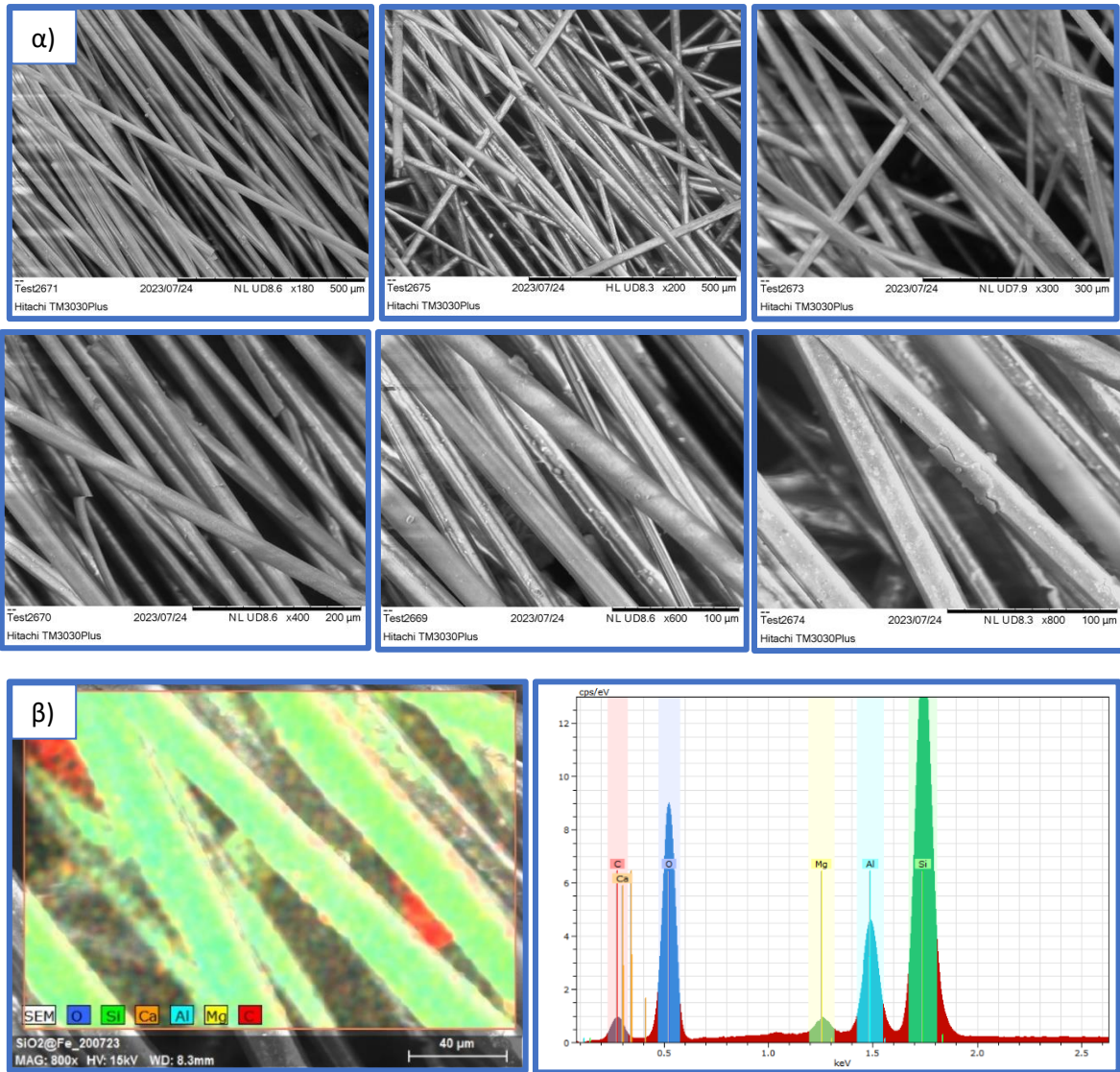
Σχήμα 61: α) SEM GFRP (πριν τη διαλυτόλυση), β) EDS GFRP (πριν τη διαλυτόλυση)



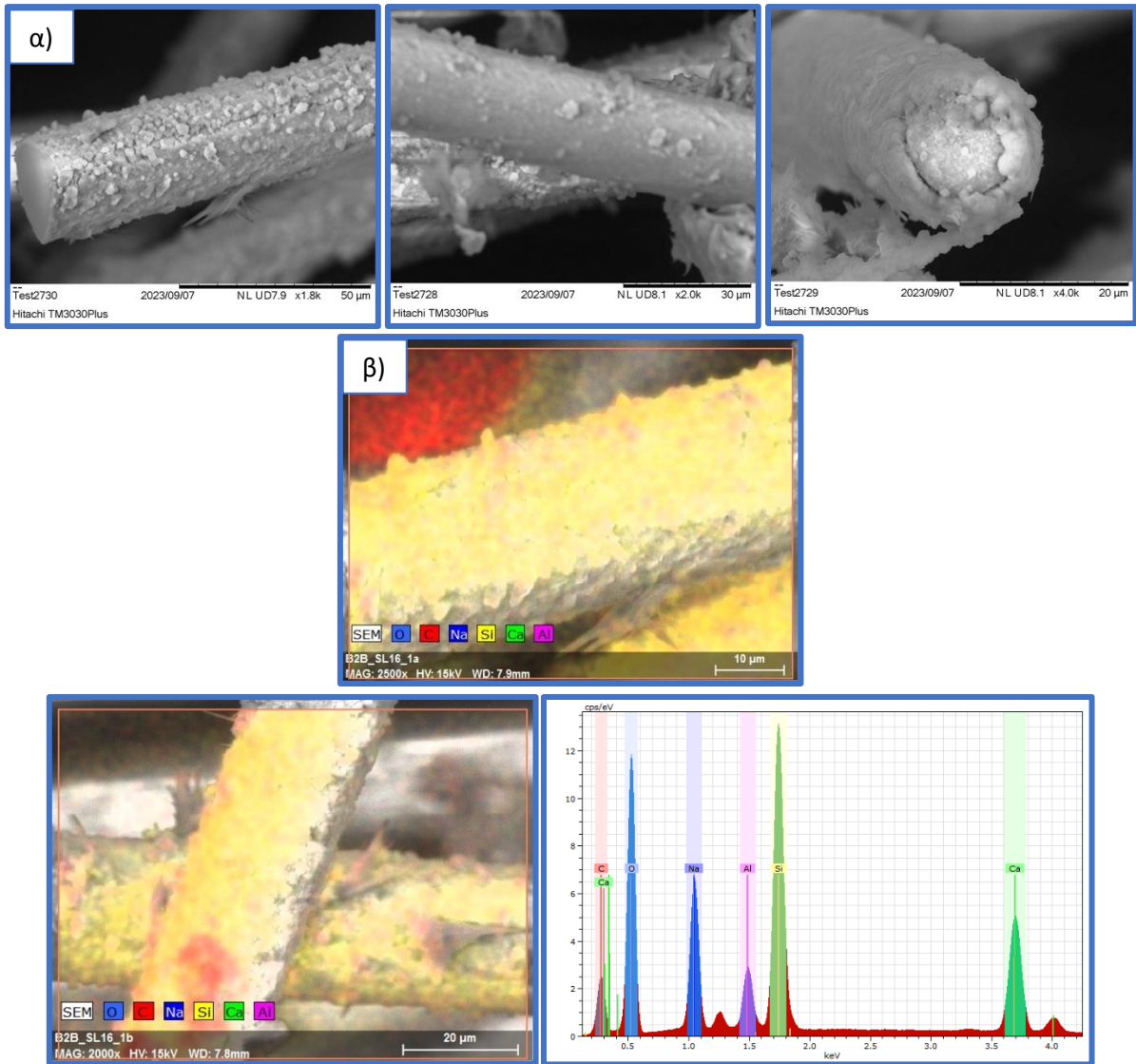
Σχήμα 62: α) SEM rGF B2B SL9, β) EDS rGF B2B SL9



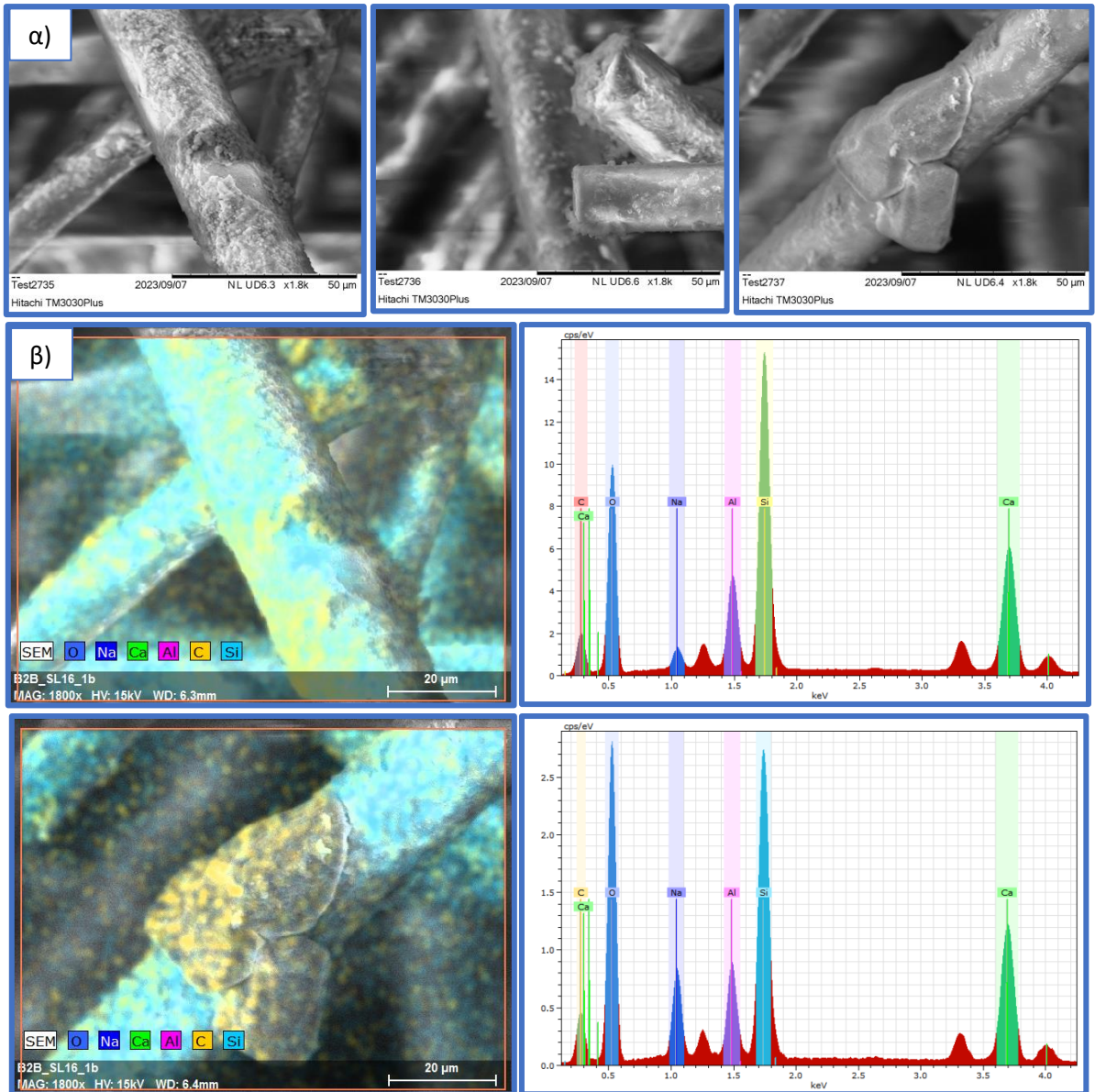
Σχήμα 63: α) SEM rGF B2B SL12, β) EDS rGF B2B SL12



Σχήμα 64: α) SEM rGF B2B SL13, β) EDS rGF B2B SL13



Σχήμα 65: α) SEM rGF B2B SL14, β) EDS rGF B2B SL14



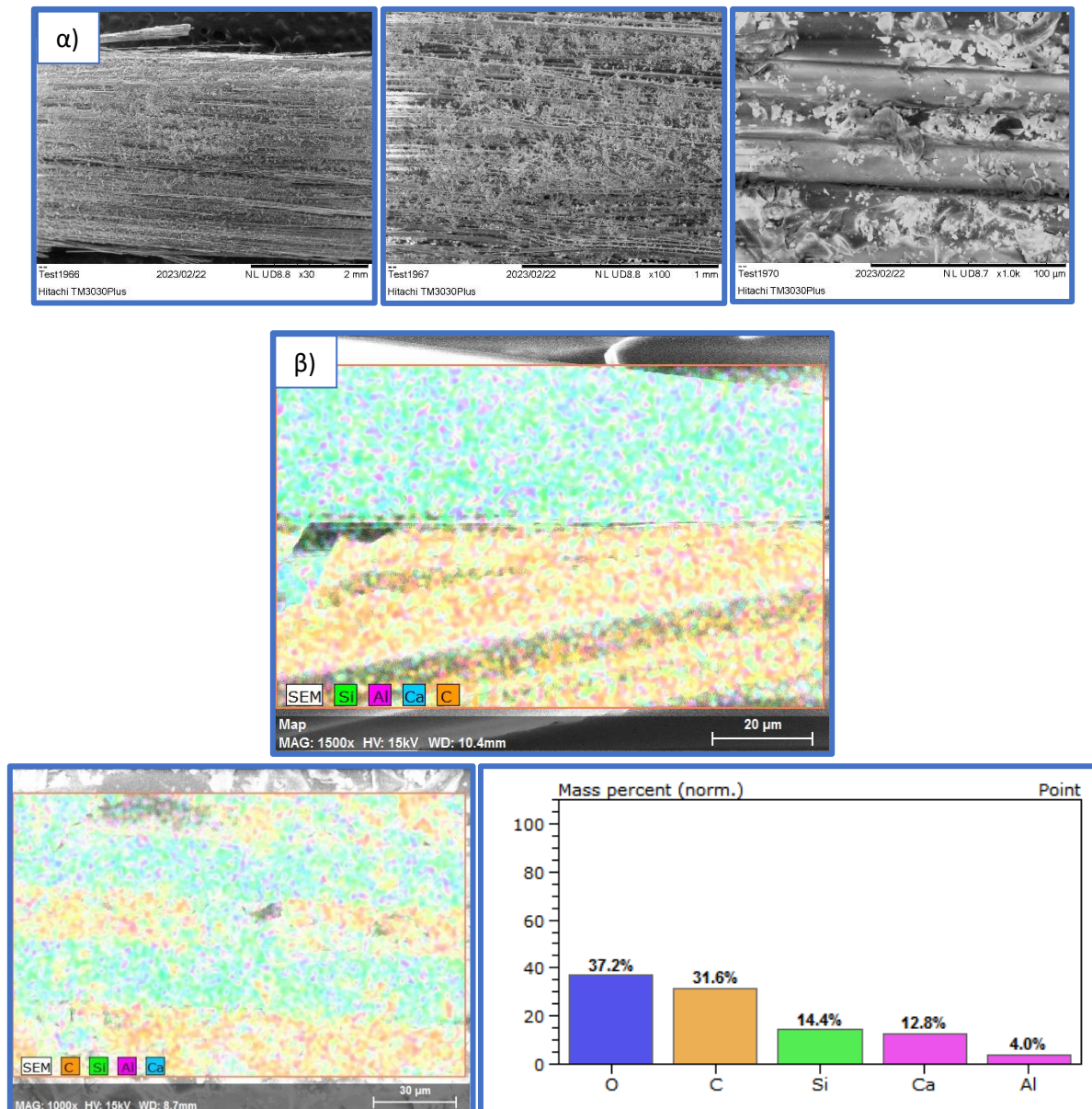
Σχήμα 66: α) SEM rGF B2B SL15, β) EDS rGF B2B SL15

Παράρτημα Ε: Συμπληρωματικά αποτελέσματα αναλύσεων rGF (PEG200/NaOH, πιλοτική κλίμακα)

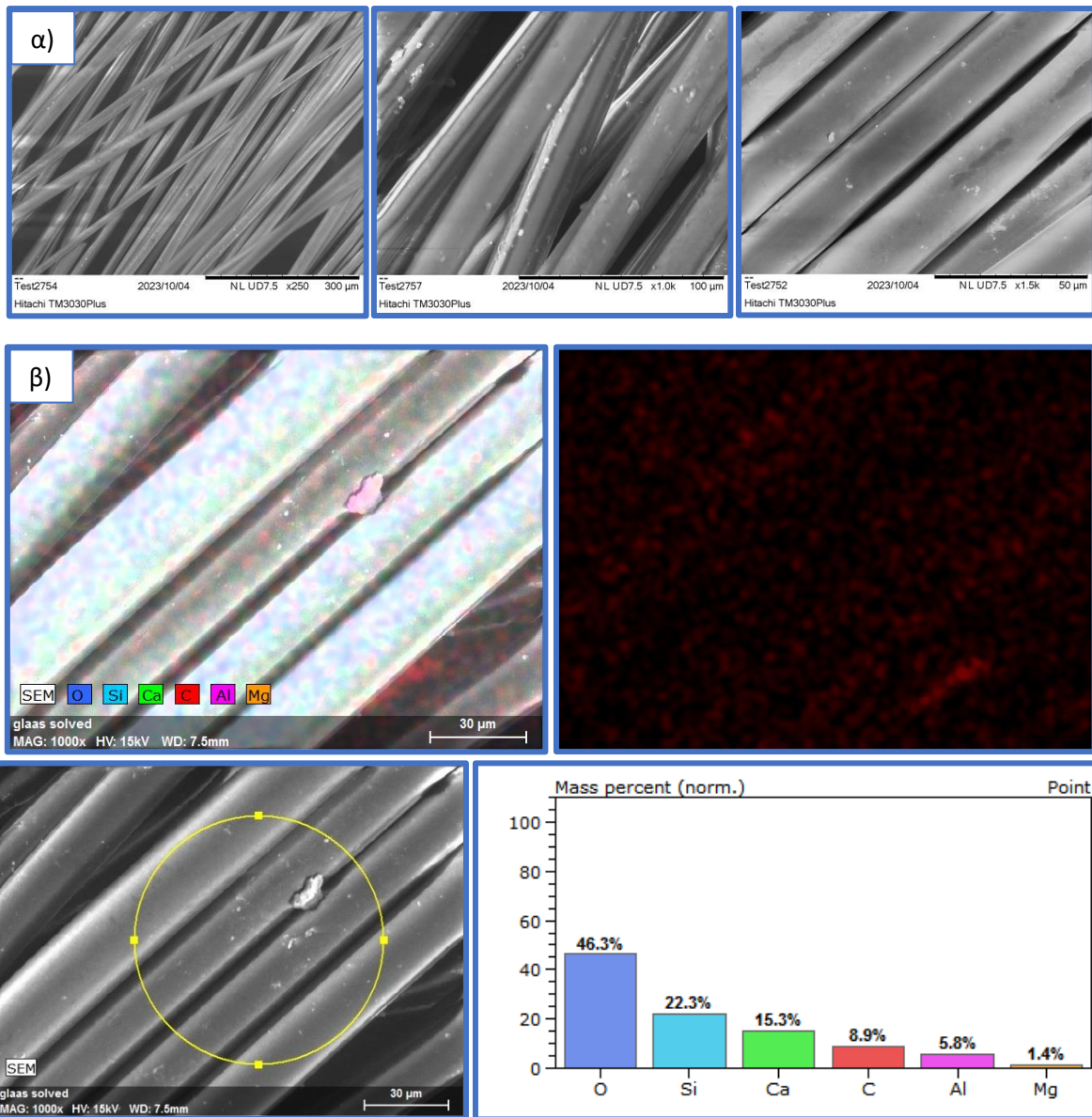
Παρακάτω παρέχονται συμπληρωματικά αποτελέσματα των πειραμάτων διαλυτόλυσης GFRP με PEG200/NaOH σε πιλοτική κλίμακα.

SEM/EDS

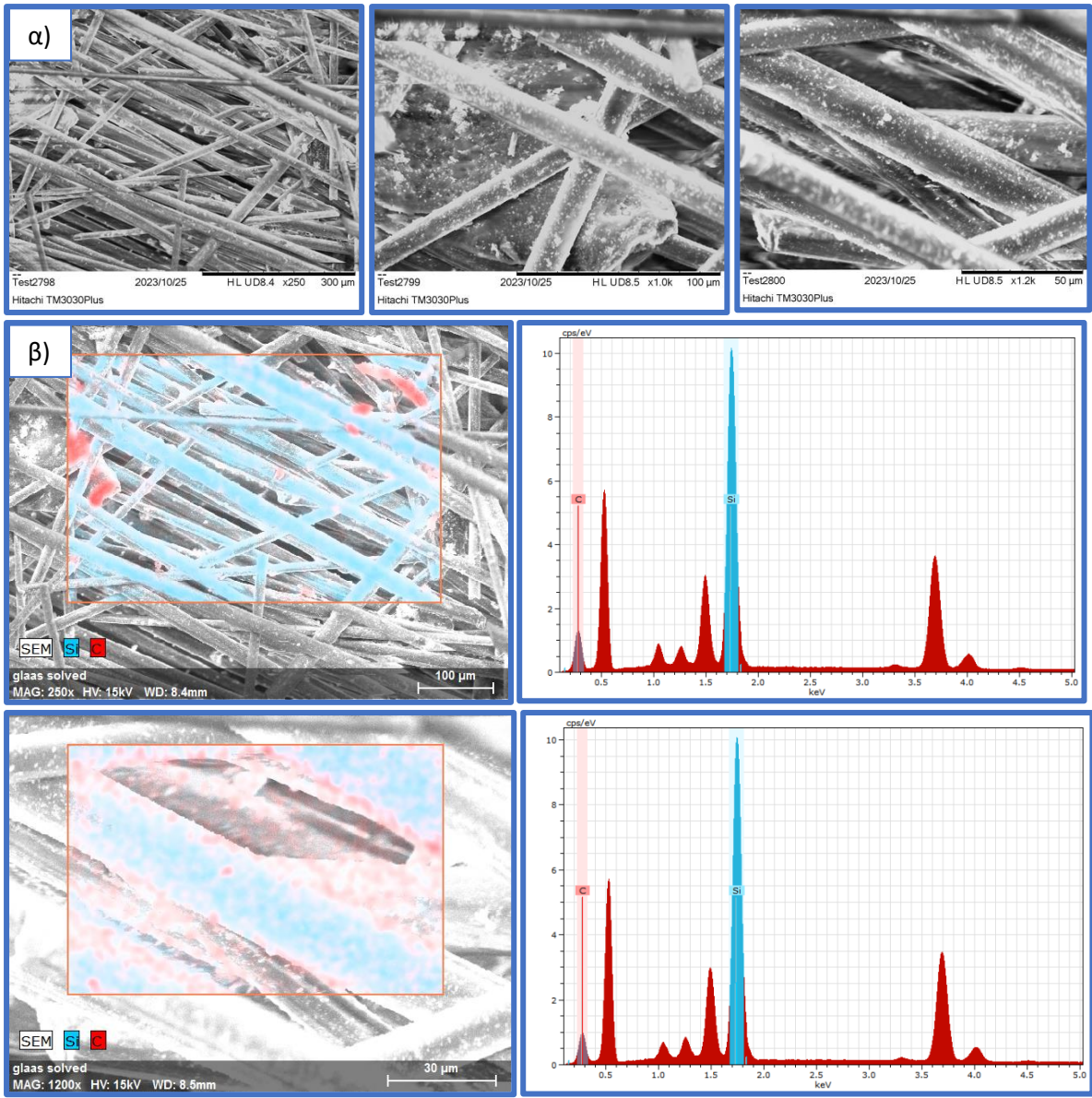
Παρακάτω παρατίθενται εικόνες SEM/EDS από GFRP (πριν τη διαλυτόλυση) και των rGF των δειγμάτων B2B SL16, B2B SL19, B2B SL21 και B2B SL25.



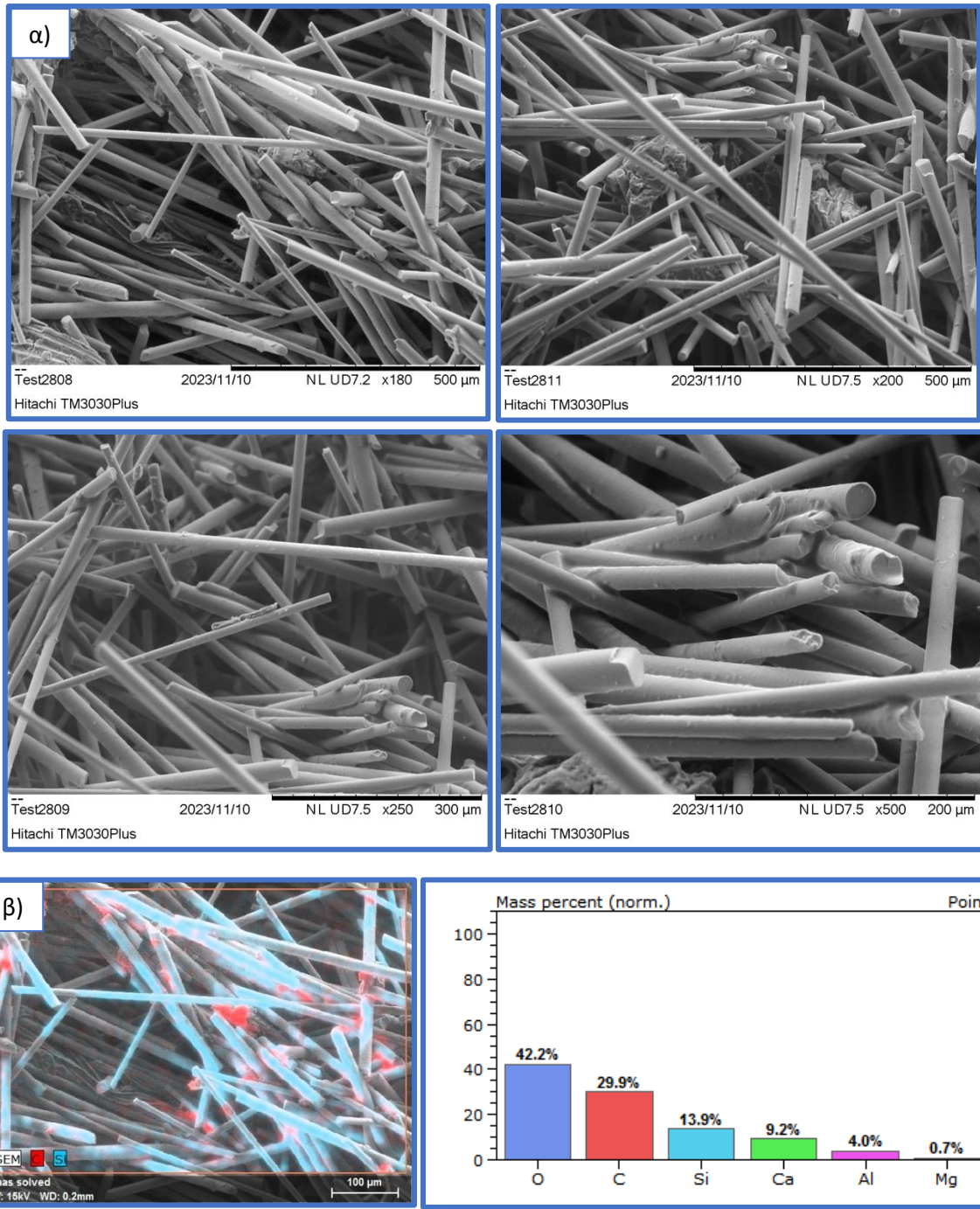
Σχήμα 67: α) SEM GFRP (πριν τη διαλυτόλυση), β) EDS GFRP (πριν τη διαλυτόλυση)



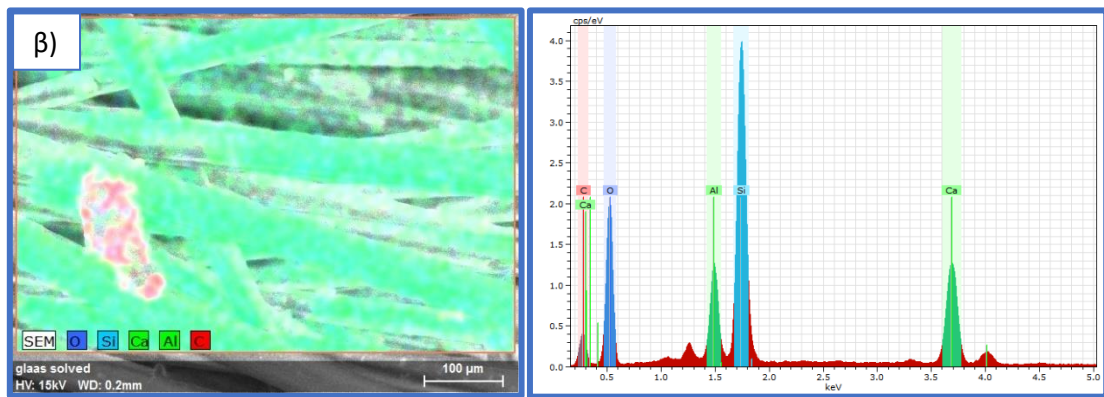
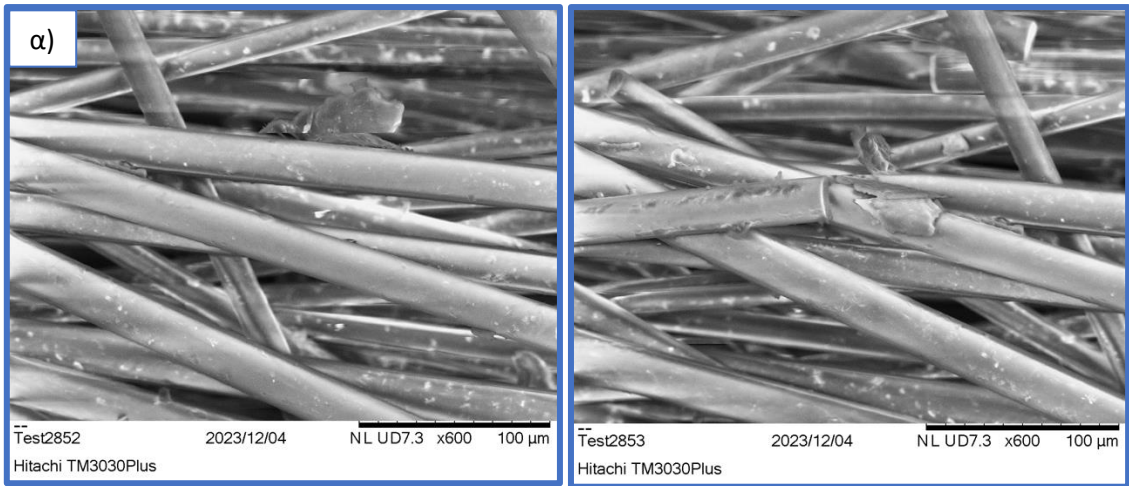
Σχήμα 68: α) SEM rGF B2B SL16, β) EDS rGF B2B SL16



Σχήμα 69: α) SEM rGF B2B SL19, β) EDS rGF B2B SL19



Σχήμα 70: α) SEM rGF B2B SL21, β) EDS rGF B2B SL21



Σχήμα 71: α) SEM rGF B2B SL25, β) EDS rGF B2B SL25

Παράρτημα ΣΤ: Συμπληρωματικά αποτελέσματα αναλύσεων rGF (υπερκρίσιμη ακετόνη)

Παρακάτω παρέχονται συμπληρωματικά αποτελέσματα των πειραμάτων διαλυτόλυσης GFRP με υπερκρίσιμη ακετόνη.

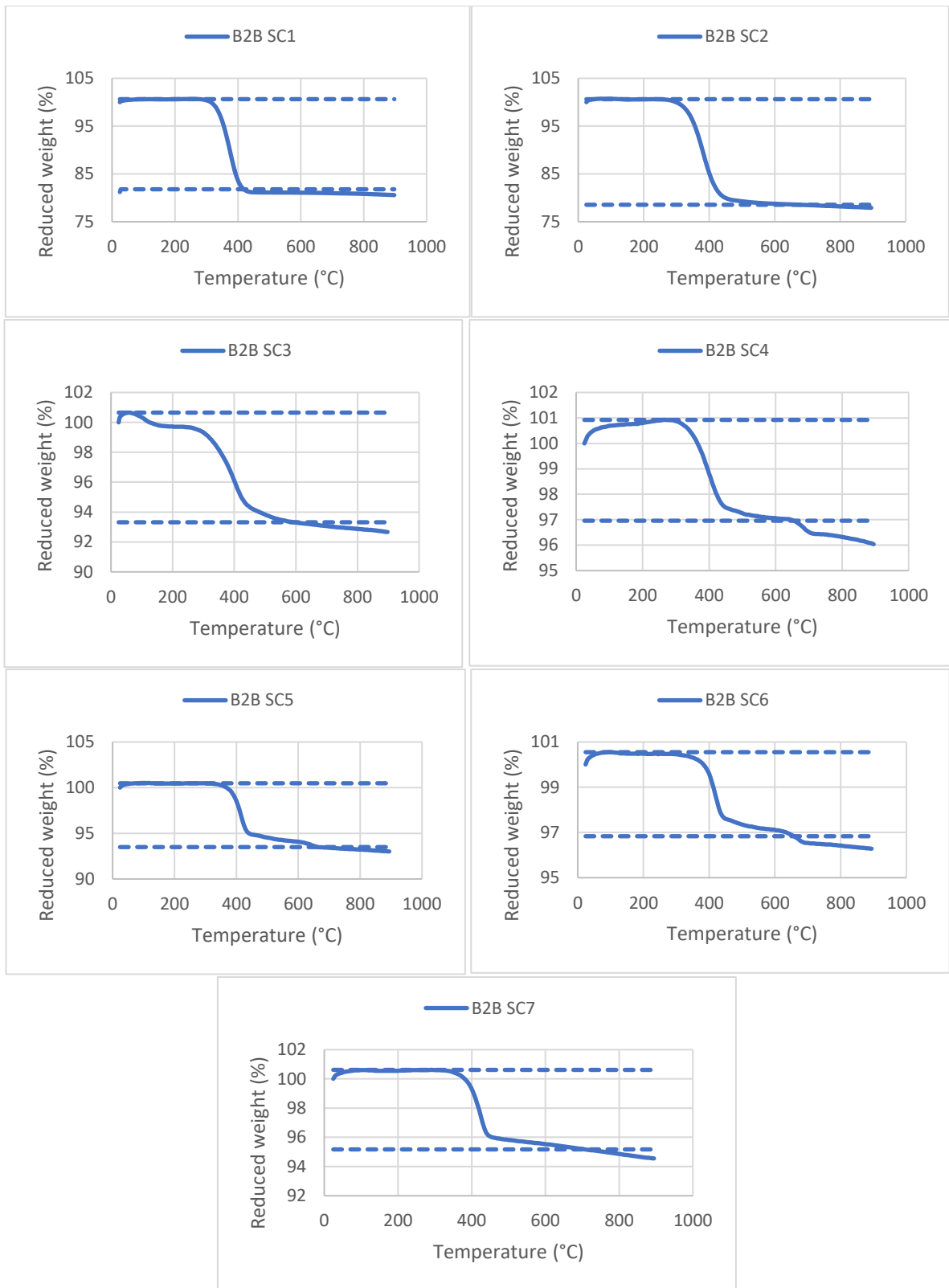




Σχήμα 72: α) GFRP (πριν τη διαλυτόλυση), β) B2B SC1, γ) B2B SC2, δ) B2B SC3, ε) B2B SC4, στ) B2B SC5, ζ) B2B SC6, η) B2B SC7, θ) B2B SC8, ι) B2B SC9, κ) B2B SC10, λ) B2B SC11, μ) B2B SC12, ν) B2B SC13, ξ) B2B SC14 και ο) B2B SC15

TGA

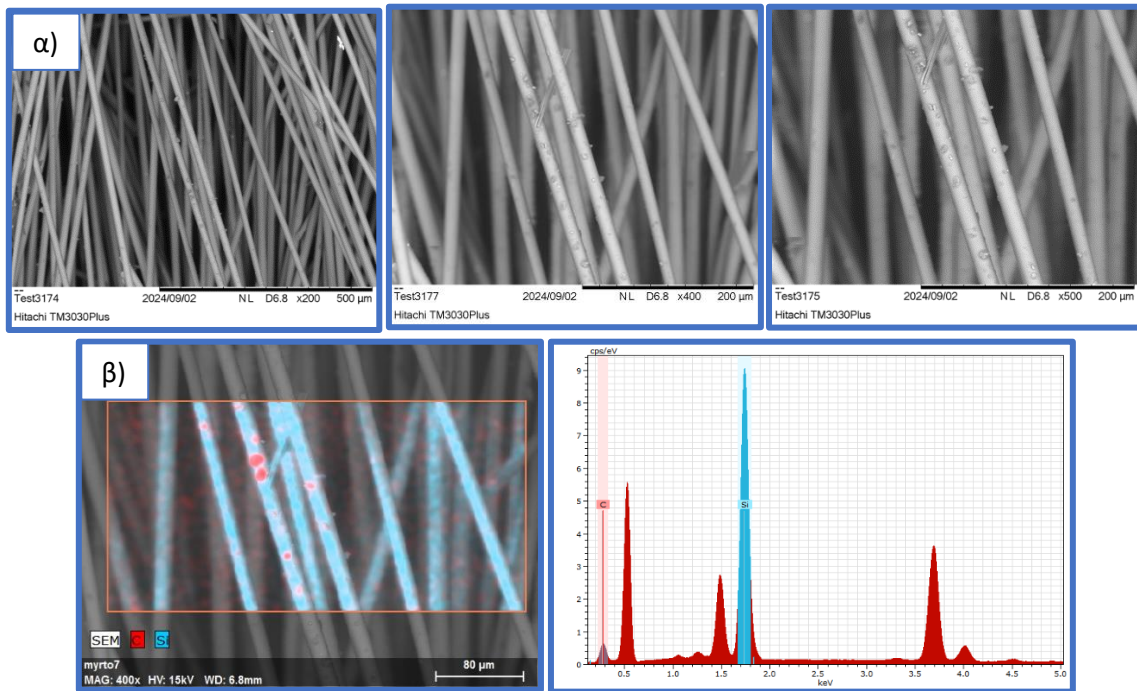
Παρακάτω παρατίθενται διαγράμματα TGA των δειγμάτων B2B SC1, B2B SC2, B2B SC3, B2B SC4, B2B SC5, B2B SC6 και B2B SC7, στα οποία παρατηρήθηκε μεταβολή της μάζας και άρα η ρητίνη δεν αποπολυμερίστηκε πλήρως. Η αύξηση της μάζας (άνω του 100%) κατά την έναρξη της θέρμανσης οφείλεται στο “Buogancy effect”, δηλαδή τη μείωση της πυκνότητας των αερίων γύρω από την περιοχή του ζυγού.



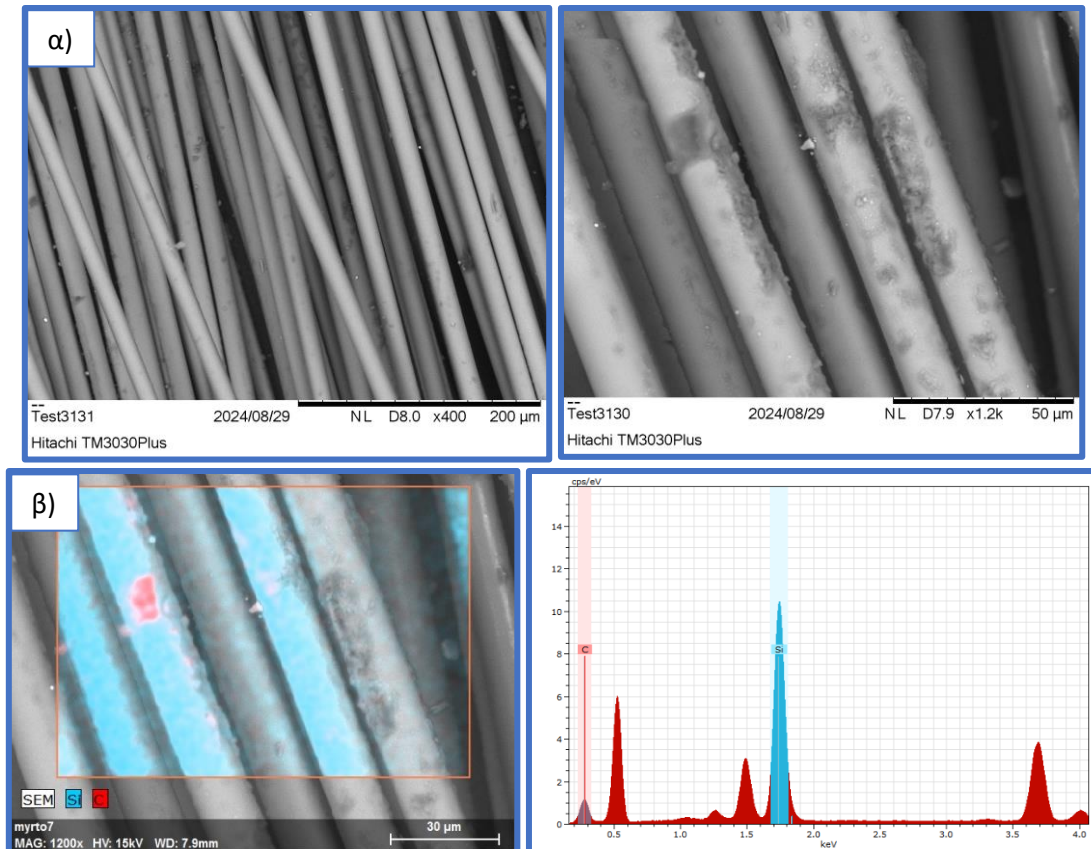
Σχήμα 73: TGA rGF με υπολείμματα ρητίνης

SEM/EDS

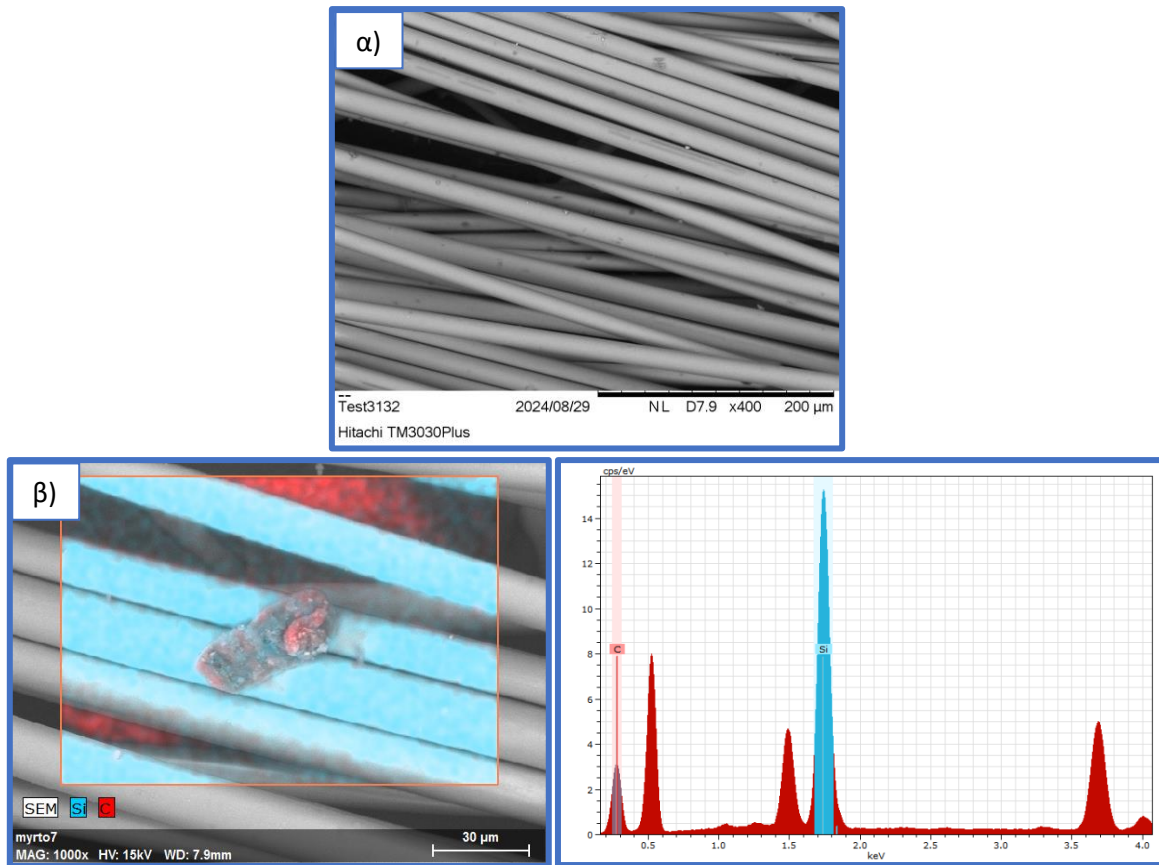
Παρακάτω παρατίθενται εικόνες SEM/EDS από rGF των δειγμάτων B2B SC5, B2B SC11, B2B SC14 και B2B SC15.



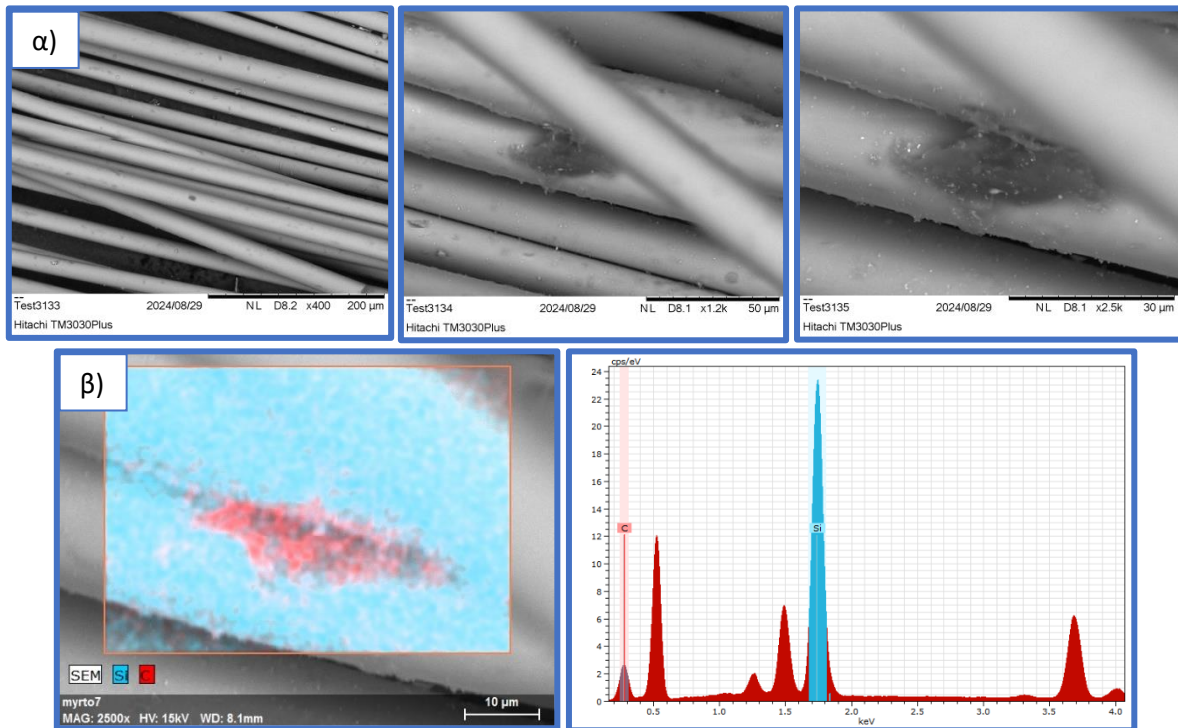
Σχήμα 74: α) SEM rGF B2B SC5, β) EDS rGF B2B SC5



Σχήμα 75: α) SEM rGF B2B SC11, β) EDS rGF B2B SC11



Σχήμα 76: α) SEM rGF B2B SC14, β) EDS rGF B2B SC14



Σχήμα 77: α) SEM rGF B2B SC15, β) EDS rGF B2B SC15

Καθαρισμός με υπερήχους

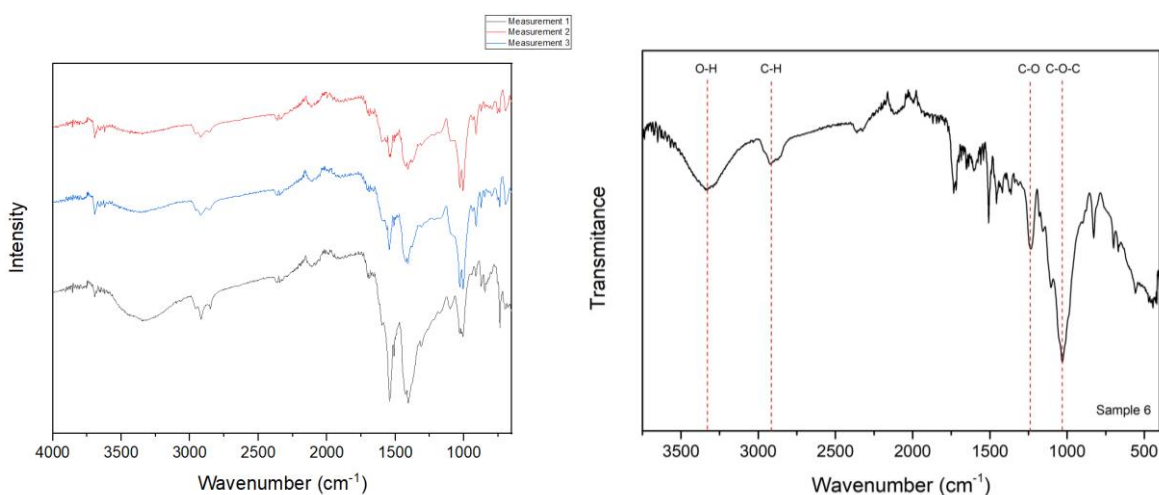
Μετά τη διαλυτόλυση και τον καθαρισμό των rGF με ακετόνη, ακολούθησε λουτρό υπερήχων για 1 h. Στο παρακάτω σχήμα, φαίνονται οι rGF πριν και μετά το λουτρό υπερήχων (ποτήρι ζέσεως και ύαλοι ωρολογίου αντίστοιχα).



Σχήμα 78: rGF μετά (ποτήρι ζέσεως) και πριν το λουτρό υπερήχων (ύαλοι ωρολογίου)

FTIR ακαθαρσιών

Παρακάτω φαίνονται τα φάσματα FTIR των μαύρων ακαθαρσιών μετά τη διαλυτόλυση (αριστερά) και του ξύλου στο δείγμα πριν τη διαλυτόλυση (δεξιά). Οι μαύρες ακαθαρσίες φαίνεται να εμφανίζουν κορυφές στα 3343 και 2913 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης (stretching modes) των δεσμών O-H και C-H. Η ένταση των κορυφών είναι μικρότερη από αυτή του ξύλου, αλλά αυτό συμβαίνει γενικά στο καμένο ξύλο. [61] Επίσης, στα 1031 cm^{-1} εμφανίζεται κορυφή που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης του δεσμού C-O-C.



Σχήμα 79: Φάσματα FTIR μαύρων ακαθαρσιών μετά τη διαλυτόλυση (αριστερά) και ξύλου δείγματος πριν τη διαλυτόλυση (δεξιά)