



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

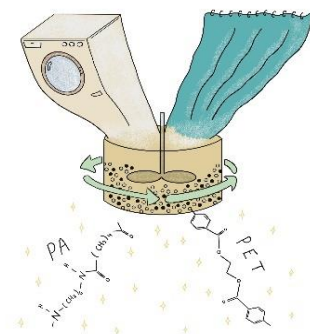
Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, Αθήνα 157 80

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

***Μελέτη πολυμερισμού στερεάς κατάστασης
πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) (PET) με
στόχο την ανακύκλωση απορριμμάτων
κλωστοϋφαντουργικών εφαρμογών***

Κυδωνάκη Ελένη



ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ

Σταματίνα Ν. Βουγιούκα

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2024

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε το 2023-2024, στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της Αναπληρώτριας Καθηγήτριας κας Σταματίνας Ν. Βουγιούκα. Στόχος της ο προσδιορισμός των ηπιότερων συνθηκών πολυμερισμού στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ), ώστε τα απόβλητα κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων (υφάσματα) από PET, να μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκ νέου στην ίδια εφαρμογή. Ο χαρακτηρισμός τους περιλαμβάνει μεθόδους που αξιολογούν την αναβάθμιση του μοριακού βάρους και την παρουσία προϊόντων παράπλευρων αντιδράσεων, ώστε να εξασφαλιστεί η ικανότητα αξιοποίησης του τελικού προϊόντος με ασφάλεια ως πρώτη ύλη. Επιπλέον, έγινε προσπάθεια μελέτης της κινητικής του φαινομένου, εστιάζοντας στη χημεία του.

Στη διάρκεια της διπλωματικής μου, συνεργάστηκα με την πλειοψηφία των μελών του εργαστηρίου και ο καθένας είχε να προσφέρει κάτι ξεχωριστό. Πρωτίστως, οφείλω πολλά ευχαριστώ στην κα Βουγιούκα, για το ενδιαφέρον και την καθοδήγηση της σε κάθε βήμα και κάθε δυσκολία που προέκυπτε. Την ευχαριστώ επίσης για την εμπιστοσύνη της και το ιδιαίτερο ενδιαφέρον να μεταλαμπαδεύσει τις γνώσεις της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Αγγελική Μυταρά, για την υπομονή που υπέδειξε όλο το διάστημα, να απαντάει τον καταιγισμό ερωτήσεων που προέκυπταν, να εξηγεί μεθόδους και πρότυπα, να διορθώνει κείμενα, διαγράμματα και να μου δίνει πολύτιμες συμβουλές ως προς την μορφοποίηση του κειμένου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου, τον Δρ. Αθανάσιο Πορφύρη, τον Δρ. Χρήστο Ζωτιάδη, την Δρ. Χριστίνα Γκουντέλα και τον Δρ. Δημήτριο Κορρέ αλλά και τους υποψήφιους διδάκτορες Χρήστο Παναγιωτόπουλο, Βασίλη Νικητάκο και Κωνσταντίνα Χρονάκη, την απόφοιτο Χημικό Μηχανικό Διονυσία Κουράνου και την Καθηγήτρια κα. Πετρούλα Ταραντίλη και όλους τους υπόλοιπους, που με κάθε ευκαιρία προσέφεραν απλόχερα τη γνώση τους όπου χρειαζόταν.

Δεν μπορώ να μην ευχαριστήσω την οικογένειά μου, που κατέβαλε υπεράνθρωπες προσπάθειες να μάθει όσο πιο πολλά μπορεί για το θέμα μου και να βοηθήσει, άλλοτε με την υπομονή, άλλοτε με την συζήτηση ώστε να γίνει αυτό το ταξίδι, όσο πιο ανώδυνο μπορεί. Ευχαριστώ, λοιπόν, την Άννα, τη Μαρία και τον Γιώργο, τα αδέρφια μου, τους γονείς μου, τον παππού, την γιαγιά Άννα, Έλενα, τη θεία Χρύσα, για την αγάπη τους και όλες τις εκφράσεις που αυτή έχει πάρει στο διάστημα όλων αυτών των ετών.

Τέλος θα ευχαριστήσω την δεύτερη οικογένειά μου, τους φίλους μου, που έκαναν τόσο όμορφα και ευχάριστα τα χρόνια των σπουδών και μου θύμιζαν με τον πιο γλυκό τρόπο σε κάθε δύσκολη περίοδο, ότι έχω ανθρώπους γύρω μου που με αγαπούν και με καταλαβαίνουν. Ευχαριστώ πολύ λοιπόν, Μαρία Αλεξάνδρα Γουρζή, για όλα και κυρίως για την καθημερινή τριβή στο εργαστήριο πού μας έφερε ακόμα πιο κοντά. Ευχαριστώ πολύ επίσης, την Αγγελική, την Αννούλα, την Ελισάβετ και όλους τους υπόλοιπους που έχω την χαρά να ονομάζω φίλους μου. Ευχαριστώ και την Κατερίνα Δελή για το όμορφο εξώφυλλο.

Ξέρω ότι είναι παράδοξο το να αφιερώνεται μια διπλωματική, αλλά θα ήθελα πολύ να την αφιερώσω στη γιαγιά μου, γιατί παρά την καλή της διάθεση να παρακολουθήσει την πορεία αυτή ως το τέλος, δεν πρόλαβε.

Στην γιαγιά μου Έλενα λοιπόν ...

Περιεχόμενα

Πρόλογος / Ευχαριστίες.....	i
Περιεχόμενα.....	iii
Κατάλογος Πινάκων.....	vi
Κατάλογος Σχημάτων.....	viii
Κατάλογος Εικόνων	xi
Περίληψη.....	xii
Abstract.....	xv
Κεφάλαιο 1: Τεχνολογίες Ανακύκλωσης Πολυμερών	1
1.1. Εισαγωγή: Αναγκαιότητα Ανακύκλωσης Πολυμερικών Ρευμάτων.....	1
1.2. Τεχνολογίες ανακύκλωσης	5
1.2.1. Μηχανική Ανακύκλωση.....	5
1.2.2. Χημική Ανακύκλωση	8
1.3. Βιβλιογραφία.....	10
Κεφάλαιο 2: Ανακύκλωση Πολυμερών Συμπύκνωσης.....	11
2.1. Εισαγωγή στα πολυμερή συμπύκνωσης	11
2.2. Ιδιότητες, εφαρμογές και ανακύκλωση του PET.....	11
2.2.1. Δομή και ιδιότητες του PET	11
2.2.2. Εφαρμογές του PET – εφαρμογές ινών PET	12
2.2.3. Τεχνολογίες ανακύκλωσης του PET	16
2.3. Ιδιότητες, εφαρμογές και ανακύκλωση των πολυαμιδίων	22
2.3.1. Δομή και ιδιότητες των πολυαμιδίων.....	22
2.3.2. Εφαρμογές των πολυαμιδίων – εφαρμογές ΑΗΗΕ.....	23
2.3.3. Τεχνολογίες ανακύκλωσης των πολυαμιδίων	25
2.4. Βιβλιογραφία.....	27
Κεφάλαιο 3: Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης	31
3.1. Εισαγωγή στον Πολυμερισμό Στερεάς κατάστασης	31

3.1.1. Βασική αρχή του Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης.....	31
3.1.2. Παράμετροι που επηρεάζουν τον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης	32
3.2. Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης σε PET.....	34
3.3. Πολυμερισμός Στερεάς κατάστασης σε πολυαμίδια.....	40
3.4. Σύγκριση με άλλες μεθόδους	42
3.5. Βιβλιογραφία.....	45
Κεφάλαιο 4: Σκοπός.....	48
4.1. Βιβλιογραφία.....	49
Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος	50
5.1. Πρώτες Ύλες.....	50
5.2. Αντιδραστήρας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης	52
5.3. Διαδικασία.....	54
5.4. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και προϊόντων	54
5.4.1. Ιξωδομετρία.....	55
5.4.2. GPC.....	58
5.4.3. Ακραίες Ομάδες.....	59
5.4.4. TGA.....	61
5.4.5. FTIR-ATR.....	62
5.5. Βιβλιογραφία.....	64
Κεφάλαιο 6: Συζήτηση Αποτελεσμάτων	66
6.1. Αποτελέσματα Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης στο Ρεύμα Υπολειμμάτων Ύφανσης.....	66
6.2. Αποτελέσματα Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης στο ρεύμα των Υπολειμμάτων Κουρτίνας.....	76
6.3. Ανακλιμάκωση Διεργασίας.....	85
6.4. Υπολογισμός παραμέτρων της εξίσωσης Mark Houwink (MHS)	87
6.5. Κινητική των Αντιδράσεων	88

6.5.1. Προσαρμογή Εμπειρικών Εξισώσεων	93
6.5.2. Προσαρμογή των δεδομένων σε κινητική Flory -Στοιχειομετρική Αναλογία	96
6.5.3. Προσαρμογή των δεδομένων σε κινητική Flory χωρίς υπόθεση Στοιχειομετρικής Αναλογίας	98
6.5.4. Προσαρμογή των δεδομένων σε μαθηματικό μοντέλο που βασίζεται στις αντιδράσεις Εστεροποίησης και Μετεστεροποίησης	100
6.6. Αποτελέσματα Δείγματος PA 6.6.....	101
6.7. Βιβλιογραφία.....	103
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα	105
Κεφάλαιο 8: Προτάσεις για μελλοντική Έρευνα.....	108

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικές τιμές ιδιοτήτων του PET	13
Πίνακας 2: Παραδείγματα εσωτερικού ιξώδους για διαφορετικές εφαρμογές του PET	14
Πίνακας 3: Ελάχιστες προδιαγραφές των νιφάδων κατόπιν της πρώτης χρήσης τους για να μπορούν να επανεπεξεργαστούν	16
Πίνακας 4: Ιδιότητες Σημαντικότερων Πολυαμιδίων [15]	23
Πίνακας 5: ΠΣΚ σε PET για επίτευξη υπερυψηλών μοριακών βαρών [12]	36
Πίνακας 6: Κατανάλωση των ακραίων ομάδων κατά των ΠΣΚ [12]	37
Πίνακας 7: Αποτελεσματικότητα Αφαίρεσης μη Αποδεκτών Ουσιών για Επαφή με Τρόφιμα από τους EFSA και FDA σε PET μέσω ΠΣΚ [14]	39
Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά Πρώτων Υλών	51
Πίνακας 9: Αρχικές Συνθήκες Πειραμάτων	54
Πίνακας 10: Σύνοψη τιτλοδοτών και διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για τα υλικά	59
Πίνακας 11: Πτώση του IV και του M_w κατά τη διάρκεια των διαφόρων διαδικασιών της μηχανικής ανακύκλωσης	66
Πίνακας 12: Αύξηση του IV και του M_w με τη διεξαγωγή του ΠΣΚ στα δείγματα AI	67
Πίνακας 13: Αντιστοίχιση Κυματοριθμών σε Δονήσεις των Χαρακτηριστικών Ομάδων του PET	71
Πίνακας 14: Αποτελέσματα Ανάλυσης TGA για τα δείγματα AI πριν και μετά από 2,4 και 6 h ΠΣΚ σε θερμοκρασία 220°C	74
Πίνακας 15: Αύξηση του IV και του M_w με τη διεξαγωγή του ΠΣΚ στα δείγματα CTB	78
Πίνακας 16: Ακραίες Ομάδες δειγμάτων CTB, ο λόγος και η διαφορά τους	81
Πίνακας 17: Αποτελέσματα Ανάλυσης TGA για τα δείγματα CTB πριν και μετά από 2,4 και 6 h ΠΣΚ σε θερμοκρασία 220°C	85
Πίνακας 18: Χαρακτηριστικές τιμές των πειραμάτων Batch στα CTB-PET01TE-CO	86
Πίνακας 19: Σταθερές K και α της εξίσωσης MHS	87
Πίνακας 20: Αντιδράσεις εντός του Αντιδραστήρα [1],[2]	89
Πίνακας 21: Εξισώσεις Κινητικής που βασίζονται στο μοριακό βάρος [12]	90

Πίνακας 22: Παράμετροι και προσαρμογή των δεδομένων στην εξίσωση 1 με χρήση της Matlab	94
Πίνακας 23: Αποτελέσματα εξίσωσης (1) και προσαρμογή για $n=2,3$	94
Πίνακας 24: Αποτελέσματα των εξισώσεων (2) και (3)	95
Πίνακας 25: Σταθερές ρυθμού βιβλιογραφίας για PET σε καταλυόμενο σύστημα ΠΣΚ στους 220°C [3]	96
Πίνακας 26: Σταθερές Ρυθμού και Προσαρμογή των Δειγμάτων σε Απλές Κινητικές	97
Πίνακας 27: Παράμετροι και Συντελεστής Απόκλισης για τα δείγματα CTB	100
Πίνακας 28: Ακραίες Ομάδες δειγμάτων PA 6.6, ο λόγος και η διαφορά τους	102
Πίνακας 29: Αποτελέσματα Ανάλυσης TGA για το δείγμα AR-PA01PI πριν τη διεξαγωγή ΠΣΚ	103

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Ποσοστό ζήτησης πλαστικών σε διάφορες εφαρμογές.....	1
Σχήμα 2: Κατανομή παραγωγής πλαστικών στην Ευρωπαϊκή Ένωση ανά τύπο πολυμερούς.....	2
Σχήμα 3: Ανακύκλωση Πλαστικών ανά τύπο πολυμερούς.....	3
Σχήμα 4: (α) Παγκόσμια MSW σύνθεση και η συμβολή των πλαστικών αποβλήτων σε αυτή (b) Συνολική παραγωγή πλαστικών και τεχνικών διαχείρισης (2020) (c) Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών αποβλήτων (2020) (d) Χαρακτηρισμός των διαφόρων τύπων πλαστικού.....	4
Σχήμα 5: Πλαστικά Απόβλητα οδηγούνται μέσω Ανακύκλωσης σε Προϊόντα Υψηλής Προστιθέμενης Αξίας.....	5
Σχήμα 6: Μέθοδοι Ανακύκλωσης Πολυμερών	6
Σχήμα 7: Στάδια Μηχανικής Ανακύκλωσης.....	8
Σχήμα 8: Τεχνολογίες χημικής ανακύκλωσης πολυμερών	9
Σχήμα 9: Αντίδραση μετεστεροποίησης (αριστερά) και πολυσυμπύκνωσης (δεξιά) για την παραγωγή του PET.....	12
Σχήμα 10: Τεχνικές χημικής ανακύκλωσης του PET (με BHET συμβολίζεται ο τερεφθαλικός δισυδροξυαιθυλεστέρας, DMT ο τερεφθαλικός διμεθυλεστέρας, EG η αιθυλενογλυκόλη και TPA το τερεφθαλικό οξύ)	18
Σχήμα 11: Αντίδραση γλυκόλυσης του PET με αιθυλενογλυκόλη (EG) και διαιθυλενογλυκόλη (DEG).....	19
Σχήμα 12: Αντίδραση αμινόλυσης του PET με αιθυλαμίνη προς παραγωγή δισυδροξυαιθυλοτερεφθαλαμίδιου, BHETA.....	20
Σχήμα 13: Αλκαλική (αριστερά) και όξινη (δεξιά) υδρόλυση του PET.....	21
Σχήμα 14: Μεθανόλυση του PET προς παραγωγή τερεφθαλικού διμεθυλεστέρα DMT και αναγέννηση της αιθυλενογλυκόλης EG	22
Σχήμα 15: Αποπολυμερισμός του νάιλον 6.6 με υδρόλυση στα μονομερή αδιπικό οξύ και εξαμεθυλοδιαμίνη.....	26
Σχήμα 16: Αντίδραση αμμωνόλυσης του νάιλον 6 προς καπρολακτάμη	27
Σχήμα 17: Κρυσταλλικές και Άμορφες Περιοχές Πολυμερών.....	32
Σχήμα 18: Επιρροή του χρόνου παραμονής, της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας του αδρανούς αερίου σε δείγματα PET [10]	35

Σχήμα 19: Επιρροή μεγέθους κόκκων PET στην αύξηση του IV στους 230 °C [11]	36
Σχήμα 20: Επιρροή της ταχύτητας ροής του N_2 στο ιξώδες του PET κατόπιν ΠΣΚ για 3 ώρες σε 220°C [10] (αριστερά) και αύξηση του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου στους 250 °C, για διαφορετικές ροές αζώτου ή κενό (δεξιά) [12].....	38
Σχήμα 21: Μεταβολή του Mn για διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους διεξαγωγής του ΠΣΚ [17]	40
Σχήμα 22: Μεταβολή του εσωτερικού ιξώδους στο ίδιο δείγμα PA 6.6, σε θερμοκρασία 200 °C για 4 h [18]	41
Σχήμα 23: Μεταβολή εσωτερικού ιξώδους για διεξαγωγή του πολυμερισμού για 9 h σε διαφορετικές θερμοκρασίες με ροή αζώτου 260 mL min ⁻¹ (ελέγχον στάδιο: χημική αντίδραση) [18]	42
Σχήμα 24: Σχετικό ιξώδες συναρτήσει του % κατά βάρος 4 διαφορετικών προστιθέμενων επεκταντών αλυσίδας (συμβολίζονται με EMA, EPO, CW και DTDI) [19]	44
Σχήμα 25: Αύξηση του IV συναρτήσει του χρόνου για τα δείγματα AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-CO-SC01, AI-PET01TE-CO-SC02, AI-PET01TE-CR	68
Σχήμα 26: Αύξηση Mw και Mn για τα δείγματα AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-CO-SC01, AI-PET01TE-CO-SC02, AI-PET01TE-CR	70
Σχήμα 27: Εξέλιξη πολυδιασποράς στα δείγματα AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-CO-SC01, AI-PET01TE-CO-SC02, AI-PET01TE-CR συναρτήσει του χρόνου διεξαγωγής του ΠΣΚ	70
Σχήμα 28: Σχηματική απεικόνιση του τυπικού διαγράμματος ATR που παραλήφθηκε από τα δείγματα AI.....	71
Σχήμα 29: KCBI για το δείγμα AI-PET01TE-CR μετά από ΠΣΚ στους 220°C για 2, 4 και 6 ώρες και για το αρχικό δείγμα.....	72
Σχήμα 30: KCBI για το δείγμα AI-PET01TE-CO-SC01 μετά από ΠΣΚ στους 220°C για 2, 4 και 6 ώρες και για το αρχικό δείγμα.....	72
Σχήμα 31: KCBI για το δείγμα AI-PET01TE-CO-SC02 μετά από ΠΣΚ στους 220°C για 2, 4 και 6 ώρες και για το αρχικό δείγμα.....	73
Σχήμα 32: Τυπική καμπύλη TGA των δειγμάτων AI.....	74
Σχήμα 33: Αύξηση IV για τα δείγματα CTB συναρτήσει του χρόνου, για 0 έως 6h πολυμερισμού.....	79

Σχήμα 34: Μοριακά Βάρη (M_n και M_w) για διαφορετικούς χρόνους ΠΣΚ στα δείγματα CTB-PET01TE-CO και CTB-PET01TE-CO-SC01.....	80
Σχήμα 35: Εξέλιξη Πολυδιασποράς για τα δείγματα CTB συναρτήσει του χρόνου διεξαγωγής του ΠΣΚ	80
Σχήμα 36: Σχηματική απεικόνιση του τυπικού διαγράμματος ATR που παραλήφθηκε από τα δείγματα CTB	82
Σχήμα 37: KCBI για το δείγμα CTB-PET01TE-CO μετά από ΠΣΚ στους 220°C για 2, 4 και 6 ώρες και για το αρχικό δείγμα	83
Σχήμα 38: KCBI για το δείγμα CTB-PET01TE-CO-SC01 μετά από ΠΣΚ στους 220°C για 2, 4 και 6 ώρες και για το αρχικό δείγμα.....	83
Σχήμα 39: Σχηματική απεικόνιση της MHS με χρήση των βιβλιογραφικών και των συντελεστών που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία, σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα.....	88
Σχήμα 41: CTB-PET01TE-CO προσαρμογή σε κινητική 2ης (συνεχής γραμμή) και 3ης τάξης (διακεκομμένη) με βάση τις ακραίες ομάδες που υπολογίστηκαν από την τιτλοδότηση	99
Σχήμα 42: CTB-PET01TE-CO-SC01 προσαρμογή σε κινητική 2ης (συνεχής γραμμή) και 3ης τάξης (διακεκομμένη) με βάση τις ακραίες ομάδες που υπολογίστηκαν από την τιτλοδότηση	99
Σχήμα 40: Σχηματική απεικόνιση της κινητικής για τα δείγματα CTB-PET01TE-CO-SC01 (αριστερά) και CTB-PET01TE-CO (δεξιά).....	100
Σχήμα 43: Δείγματα πολυαμιδίου (αριστερά προς τα δεξιά) μετά από μορφοποίηση, με ΠΣΚ μετά τη μορφοποίηση, χωρίς πρόσθετα και εμπορικό	102

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Κύκλος Ζωής των Πλαστικών	7
Εικόνα 2: Χρήσεις του PET και η κωδικοποίησή του για διαλογή στην πηγή.....	13
Εικόνα 3:Εφαρμογές από πλαστικά απόβλητα σε ποικίλα προϊόντα που περιλαμβάνουν ίνες.....	15
Εικόνα 4: Υφάσματα από ίνες PET	16
Εικόνα 5: Δομή Πολυαμιδίου 6.6 [12]	23
Εικόνα 6: Χρήσεις Πολυαμιδίου 6.6 [16].....	24
Εικόνα 7: Μορφολογία των δειγμάτων AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-CO-SC01, AI-PET01TE-CO-SC02	50
Εικόνα 8:Φωτογραφίες από τα στάδια προκατεργασίας των δειγμάτων PET (α) συλλογή, (β) τεμαχισμός, (γ) συμπίεση (compacting), (δ) εκβολή (compounding)	52
Εικόνα 9:Αντιδραστήρας εντός του λουτρού άμμου σε λειτουργία	53
Εικόνα 10:Κύριο σώμα αντιδραστήρα [8]	53
Εικόνα 11:TGA/DSC HT1 της Mettler-Toledo	62
Εικόνα 12: Φασματομέτρο ATR - FTIR.....	63
Εικόνα 13: Απεικόνιση της παρατηρούμενης συσσωμάτωσης (πριν – αριστερά και μετά – δεξιά από τον ΠΣΚ) στο δείγμα AI-PET01TE-CR.....	67
Εικόνα 14: Μορφολογία pellets των δειγμάτων CTB	76
Εικόνα 15: Συσσωμάτωση δείγματος CTB μετά την έξοδό του από τον αντιδραστήρα, που παρατηρήθηκε στα δείγματα με την υψηλότερη πληρότητα αντιδραστήρα.....	86

Περίληψη

Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET) είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο θερμοπλαστικό πολυμερές, του οποίου η ανακύκλωση έχει μελετηθεί σε βάθος. Συνήθως, ανακυκλώνεται με μηχανική ανακύκλωση, δηλαδή πραγματοποιείται επανεπεξεργασία του υλικού κυρίως με τήξη των αποβλήτων μετά το διαχωρισμό τους, ώστε να παραχθούν νέα προϊόντα. Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις, παρουσιάζεται υποβιβασμός των ιδιοτήτων των ανακυκλωμένων υλικών σε σχέση με τα αντίστοιχα παρθένα. Κύριο μέγεθος που αποτυπώνει την προαναφερθείσα υποβάθμιση είναι το μοριακό βάρος και συχνά, για να αναιρεθεί, γίνεται χρήση επεκτατών αλυσίδας. Στην παρούσα μελέτη, αντικαθίσταται το τελευταίο βήμα από Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης (ΠΣΚ – Solid State Polymerization SSP), δηλαδή από θέρμανση του υλικού μεταξύ του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και του σημείου τήξης (T_m), όπου οι αλυσίδες αντιδρούν παράγοντας αλυσίδες μεγαλύτερου μοριακού βάρους.

Στην παρούσα εργασία, μελετάται η αξιοποίηση του ΠΣΚ για την αύξηση του μοριακού βάρους ρευμάτων κλωστοϋφαντουργικών αποβλήτων PET, ενώ ενδεικτικά πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα σε δείγμα πολυαμιδίου 6.6 (PA 66) προερχόμενο από βιομηχανικά απόβλητα πλυντηρίου. Ο ΠΣΚ εξετάστηκε για τέσσερα δείγματα PET προερχόμενα από βιομηχανικά υπολείμματα ύφανσης και δύο δείγματα PET βιομηχανικών υπολειμμάτων από πολυεστερικές κουρτίνες με ίδια προκατεργασία υλικού. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με μεταβολή του χρόνου παραμονής, συγκεκριμένα για 2, 4 και 6 ώρες διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία στους 220°C και με ροή αζώτου στα 200 mL/min. Ο χαρακτηρισμός των υλικών περιελάμβανε μέτρηση εσωτερικού ιξώδους (IV), μοριακού βάρους με χρήση χρωματογραφίας διέλευσης μέσω πηκτής (GPC), ανάλυση ακραίων καρβοξυλικών ομάδων με τιτλοδότηση, θερμικών ιδιοτήτων και θερμικής σταθερότητας με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) και των κορυφών απορρόφησης σε φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (FTIR).

Στη συγκεκριμένη θερμοκρασία θεωρήθηκε βέλτιστη η διεξαγωγή 4 με 6 ωρών ΠΣΚ, ώστε το τελικό IV να βρίσκεται εντός του εύρους προδιαγραφών για

να μπορεί να αξιοποιηθεί το προϊόν εκ νέου για ινοποίηση, για όλα τα δείγματα. Στη συνέχεια, συνδυάζοντας τα αποτελέσματα της GPC και της ιξωδομετρίας, υπολογίστηκε ότι για διαλύτη 50/50 φαινόλη – ODCB, στην εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada $IV = k \cdot Mn^\alpha$, οι συντελεστές είναι $\alpha = 0.64$ και $k = 5.90 \cdot 10^{-4} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-0.36} / \text{mol}$. Η μέτρηση των καρβοξυλικών ακραίων ομάδων πραγματοποιήθηκε μόνο για τα υπολείμματα κουρτινών, όπου επιβεβαιώθηκε η μείωση τους, με διατήρηση σταθερού λόγου με τις υδροξυλομάδες. Η ανάλυση ATR έδειξε ότι το υλικό σε όλες τις ποιότητες είναι PET, με πιθανή ύπαρξη μικρών ποσοτήτων αιθυλενογλυκόλης, υλικού φινιρίσματος και ορυκτελαίων. Μέσω ATR επίσης παρατηρήθηκε η μεταβολή των ακραίων καρβοξυλομάδων συναρτήσει το χρόνου πολυμερισμού, μέσω του δείκτη Keto Carboxyl Bond Index (KCB). Η ανάλυση TGA έδειξε για όλα τα δείγματα PET ένα στάδιο αποδόμησης και δεν έδειξε σημαντικές αποκλίσεις, ούτε μεταξύ των $T_{d,5\%}$, ούτε μεταξύ των T_{max} , ούτε μεταξύ του Υπολείμματος (Residue). Το Υπόλειμμα αποδόθηκε σε πληρωτικά υλικά και επιβραδυντικά καύσης.

Έγινε δοκιμή σε διαφορετική θερμοκρασία και κοκκομετρία, δηλαδή στους 200°C και με μορφή σκόνης, για να ελεγχθεί αν μπορούν να υπάρξουν ηπιότερες συνθήκες πραγματοποίησης της διεργασίας. Η δοκιμή κρίθηκε ανεπιτυχής, καθώς το προϊόν δεν πληρούσε την προδιαγραφή ινοποίησης και ως βέλτιστη θεωρήθηκε η διεξαγωγή του πειράματος για 6 ώρες στους 220°C. Έπειτα, επιχειρήθηκε η πραγματοποίηση δοκιμών μεγαλύτερης ποσότητας στις βέλτιστες συνθήκες, με τη διεξαγωγή 4 πειραμάτων των 50g, όπου το IV υπολογίστηκε ίσο με $0.66 \pm 0.01 \text{ dL/g}$, που πληροί την προδιαγραφή ινοποίησης.

Επιπλέον, μελετήθηκε η κινητική της αντίδρασης και εξετάστηκαν ποικίλα μοντέλα που βασίζονται σε εμπειρικές εξισώσεις και δύο μοντέλα κινητικής Flory, με και χωρίς την παραδοχή στοιχειομετρικής αναλογίας των ακραίων ομάδων $(\text{kg/meq})^2 \text{ h}^{-1}$. Από την πρώτη κατηγορία, βέλτιστα αποτελέσματα έδωσε η εξίσωση $(Mn)^{n-1} - (Mn_0)^{n-1} = (n-1)kt$, για τρίτη τάξη αντίδρασης, ενώ από τη δεύτερη κατηγορία βέλτιστη κρίθηκε η εξίσωση Flory τρίτης τάξης. Στην πρώτη εξίσωση η σταθερά k υπολογίστηκε μεταξύ $1.67 \cdot 10^{-5} - 4.73 \cdot 10^{-5} \left[\left(\frac{\text{kg}}{\text{meq}} \right)^{n-1} \text{ h}^{-1} \right]$, ενώ στη δεύτερη μεταξύ $6.79 \cdot 10^{-6} - 7.53 \cdot 10^{-6} (\text{kg/meq})^2 \text{ h}^{-1}$. Συνολικά το φαινόμενο ακολουθεί κινητική 3^{ης} τάξης, όπως επιβεβαιώνεται

και από τις δύο προσεγγίσεις, που με βάση τον Flory αντιστοιχεί σε αυτοκαταλυόμενο σύστημα, λόγω της ύπαρξης περίσσειας ενός τύπου ακραίας ομάδας. Πράγματι, οι υδροξυλομάδες είναι για κάθε χρόνο στον οποίο μετρήθηκαν σχεδόν διπλάσιες από τις καρβοξυλομάδες του ίδιου δείγματος και κατά συνέπεια βρίσκονται σε επαρκή περίσσεια για να καταστεί το σύστημα αυτοκαταλυόμενο.

Τέλος, όσον αφορά το πολυαμίδιο 6.6 (PA 6.6) βρέθηκε ότι με 4 ώρες διεξαγωγή ΠΣΚ επιτυγχάνεται αύξηση του IV από 0.86 σε 1.15 g/mol, παρατηρείται η αντίστοιχη μείωση των ακραίων ομάδων και επιβεβαιώνεται η παρουσία ινών γυαλιού μέσω της ανάλυσης TGA.

Λέξεις κλειδιά: ανακύκλωση, Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΠΣΚ), πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET), πολυαμίδιο 6.6 (PA 6.6), ύφασμα, Mark Houwink Sakurada, κινητική

Poly(ethylene terephthalate) (PET) is a widely used thermoplastic polymer, whose recycling has been studied in depth. It is usually recycled by mechanical recycling, i.e. reprocessing of the material, mainly by melting the waste after separation to produce new products. However, in several cases, downgrading of the recycled materials' properties occurs in comparison to their virgin counterparts. To minimize this degradation, caused by the resulting molecular weight, chain extenders are used. In the present study, the last step is replaced by Solid State Polymerization (SSP), i.e. heating of the material between the glass transition point (T_g) and the melting point (T_m), where the chains react to produce chains of higher molecular weight.

The utilization of the SSP to increase the molecular weight of PET textile waste streams is studied, and a demonstration experiment on a sample of polyamide 6.6 (PA 6.6) from industrial laundry waste was performed. The SSP was tested for four PET samples from industrial weaving residues and two PET samples of industrial residues from polyester curtains with the same material pretreatment. Experiments were carried out with varying the residence time, namely for 2, 4 and 6 hours while keeping the temperature constant at 220 °C and with a nitrogen flow rate of 200 mL/min. Characterization of the materials included measurement of internal viscosity (IV), molecular weight using gel permeation chromatography (GPC), analysis of carboxylic end groups by titration, thermal properties and thermal stability by thermogravimetric analysis (TGA) and absorption peaks in Fourier transform infrared spectroscopy with total reflectance quenching (FTIR).

At this temperature, it was considered optimal to conduct 4 to 6 hours of SSP, so that the final IV is within the specification range to allow the product to be re-used for inoculation, for all samples. Then, combining the results of GPC and viscometry, it was calculated that for 50/50 phenol - ODCB solvent, in the Mark-Houwink-Sakurada $IV = k \cdot Mw^a$ equation, the coefficients are $a = 0.64$ and $k = 5.90 \cdot 10^{-4} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-0.36}/\text{mol}$. The measurement of carboxylic end groups was carried out only for curtain residues, where their reduction was confirmed, maintaining a

constant ratio with hydroxyl groups. The ATR analysis showed that the material in all grades is PET, with the possible presence of small amounts of ethylene glycol, finishing material and mineral oils. By ATR also the variation of carboxyl end groups as a function of polymerisation time was observed by means of the Keto Carboxyl Bond Index (*KCBI*). TGA analysis showed for all PET samples a degradation stage and showed no significant deviations, neither between $T_{d,5\%}$, nor between T_{max} , nor between Residue. Residue was attributed to fillers and combustion retardants.

A test of different temperature and particle size, i.e. 200°C and powder, was carried out to check if milder conditions can be obtained without any effect on the result. The test was deemed unsuccessful and it was considered optimal to conduct the experiment for 6 hours at 220°C. Due to the expected drop in *IV* at higher reactor fullness, the higher volume tests were conducted for 6 hours. By conducting 4 experiments of 50 g the *IV* was 0.66 ± 0.01 dL/g, which meets the inoculation specification.

In addition, the kinetics of the reaction were studied and a variety of models based on empirical equations and two models based on the chemistry of the phenomenon were examined. From the first category, the equation $(Mn)^{n-1} - (Mn_0)^{n-1} = (n-1)kt$, for third-order reaction, was found to be optimal, while from the second category the third-order Flory equation was found to be optimal. In the first equation the constant *k* was calculated between $1.67 \cdot 10^{-5} - 4.73 \cdot 10^{-5} \left[\left(\frac{kg}{meq} \right)^{n-1} h^{-1} \right]$, while in the second between $6.79 \cdot 10^{-6} - 7.53 \cdot 10^{-6} \left(\frac{kg}{meq} \right)^2 h^{-1}$. Overall, the phenomenon follows 3rd order kinetics, as confirmed by both approaches, which, based on Flory, corresponds to a self-catalysing system due to the existence of an excess of an outermost group type. Indeed, the hydroxyl groups are for each time in which they were measured almost twice as many as the carboxyl groups in the same sample and are thus in sufficient excess to make the system self-catalysing.

Finally, with regard to polyamide 6.6 (PA 6.6) it was found that 4 hours of conducting SSP achieved an increase in *IV* from 0.86 to 1.15 g/mol, a

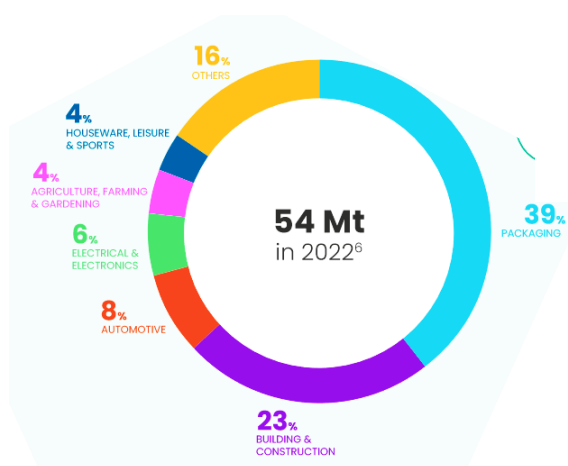
corresponding decrease in the end groups was observed and the presence of glass fibers was confirmed by TGA analysis.

Key words: recycling, Solid State Polymerization (SSP), poly(ethylene terephthalate) (PET), polyamide 6.6 (PA 6.6), textile, Mark Houwink Sakurada, kinetics

Κεφάλαιο 1: Τεχνολογίες Ανακύκλωσης Πολυμερών

1.1. Εισαγωγή: Αναγκαιότητα Ανακύκλωσης Πολυμερικών Ρευμάτων

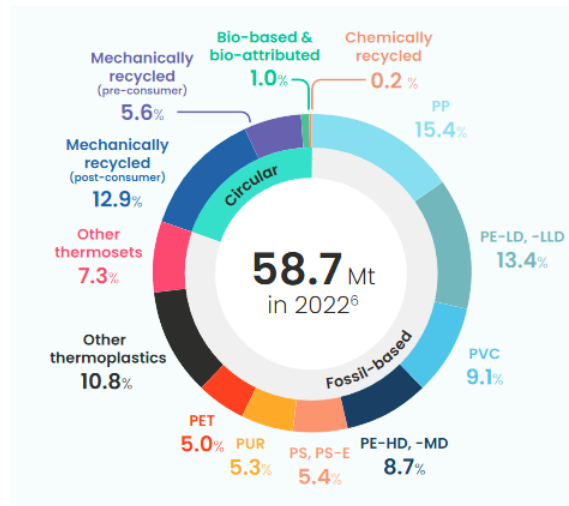
Η διαρκώς αυξανόμενη ανάγκη για πλαστικά είδη και οι περιορισμένοι πόροι, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη τεχνολογιών ανακύκλωσης και στην ιδέα της κυκλικής οικονομίας. Η ζήτηση για πλαστικά από βιομηχανίες εντός Ευρωπαϊκής Ένωσης το 2022 ανήλθε στα 58.7 εκατομμύρια τόνους, εκ των οποίων το 44% αφορά τη συσκευασία και ακολουθούν τα δομικά υλικά με 18%, η αυτοκινητοβιομηχανία με 8% και ο ηλεκτρικός και ηλεκτρολογικός εξοπλισμός (ΑΗΗΕ) με 6%. Οι υφάνσιμες ίνες είτε περιλαμβάνονται στο 4% των οικιακών χρήσεων, είτε στο 16% της κατηγορίας λοιπά. Η κατανομή της ζήτησης πλαστικού την εν λόγω χρονιά, απεικονίζεται στο Σχήμα 1[1].



Σχήμα 1: Ποσοστό ζήτησης πλαστικών σε διάφορες εφαρμογές

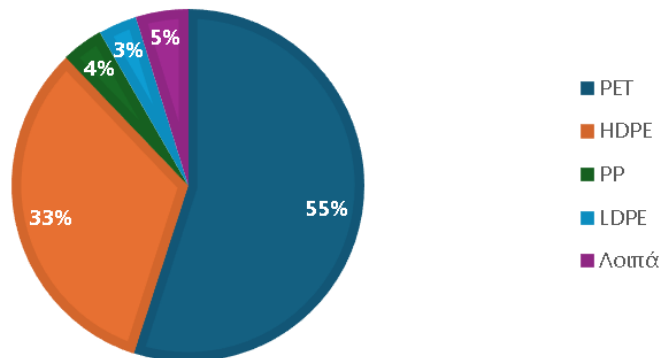
Η κατανομή των παραγόμενων πλαστικών ανά είδος πολυμερούς φαίνεται στο Σχήμα 2[1]. Αρχικά, προς τα πλαστικά που παράγονται από ορυκτούς πόρους ο πολυ (τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET) διατηρεί το 5% της συγκεκριμένης κατηγορίας, ενώ το πολυαμίδιο (PA) περιλαμβάνεται στο 10.8% των λοιπών θερμοπλαστικών [1].

Επιπλέον στο Σχήμα 2, φαίνεται ότι έχει ξεκινήσει να αυξάνεται. Το 2022 το 13.1 % της συνολικής παραγωγής πλαστικών ειδών προερχόταν από ανακύκλωση, εκ των οποίων το 12.9% αντιστοιχεί σε πολυμερή μετά από μηχανική ανακύκλωση, το 0.2 % μετά από χημική και το υπόλοιπο 1% προέρχεται από βιοπροερχόμενα πολυμερή [1].



Σχήμα 2: Κατανομή παραγωγής πλαστικών στην Ευρωπαϊκή Ένωση ανά τύπο πολυμερούς

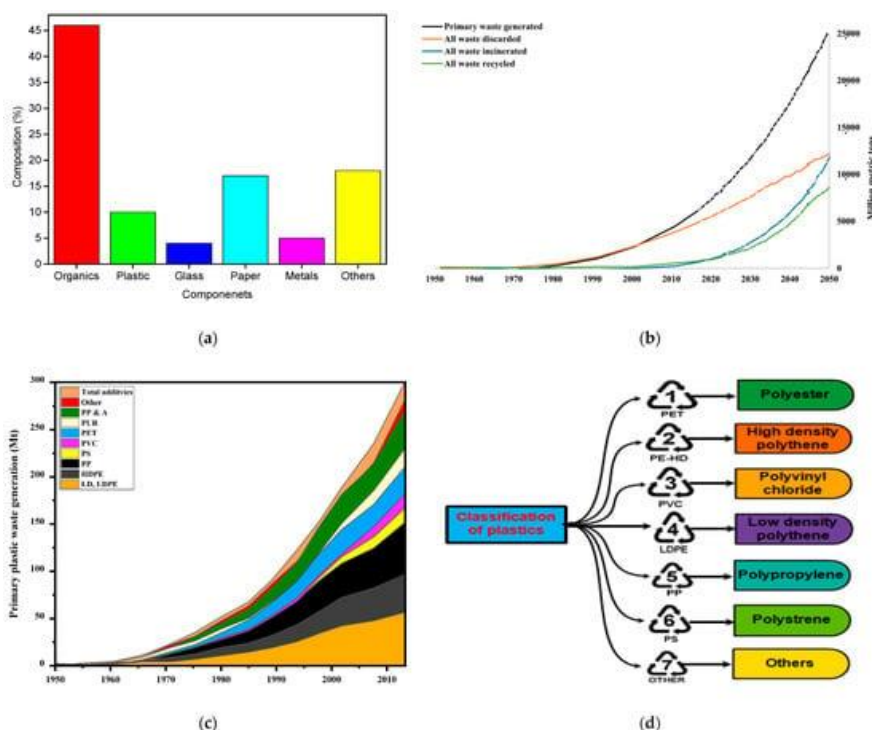
Από το παραπάνω ποσοστό περί ανακυκλωμένων πολυμερών φαίνεται ότι το PET κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής ποσότητας πλαστικών ειδών που έχει ανακυκλωθεί που αντιστοιχεί σε ποσοστό 55%. Στην συνέχεια, ακολουθεί το HDPE με ποσοστό 32.9% ενώ το PA εντάσσεται στην κατηγορία λοιπά οπότε ανακυκλώνεται σε σημαντικά μικρότερο ποσοστό. Τα παραπάνω φαίνονται στο Σχήμα 3 [2].



Σχήμα 3: Ανακύκλωση Πλαστικών ανά τύπο πολυμερούς

Η παραγωγή των προϊόντων που εμπεριέχουν μεγάλα ποσοστά πλαστικών, έχουν αυξημένες απαιτήσεις σε ενέργεια. Ενδεικτικά, για την παραγωγή ενός κιλού πλαστικού καταναλώνονται περίπου 62 - 108 MJ ενέργειας και καταναλώνεται πάνω από το 4% της παγκόσμιας παραγωγής σε πετρέλαιο και βενζίνη. Σημαντική είναι και η συνεισφορά των πλαστικών στα αστικά στερεά απόβλητα (MSW), αποτελώντας περίπου το 10% στην Κίνα, τις ΗΠΑ και την Ευρωπαϊκή Ένωση, ποσοστό που ανέρχεται στο 56% στη Σρι Λάνκα, την Ινδονησία, το Βιετνάμ και τις Φιλιππίνες. Το ποσοστό ανακύκλωσης των ανακυκλώσιμων υλικών, που δεν αποτελούν ή δεν περιέχουν πλαστικά, είναι πολύ μεγαλύτερο από των πλαστικών. Για παράδειγμα, το ποσοστό των μετάλλων που οδηγούνται για ανακύκλωση είναι περίπου 80 %, του χαρτιού 60 % και του γυαλιού 50 %. Το αντίστοιχο ποσοστό για τα πλαστικά είναι περίπου 14 - 18 %, το 24 % του οποίου χρησιμοποιείται για ανάκτηση ενέργειας και από τα υπόλοιπα περίπου το 58 – 62 % καταλήγει σε χωματερές, λίμνες, ποτάμια ή στους ωκεανούς. Τα παραπάνω ποσοστά απεικονίζονται και γραφικά στο Σχήμα 4[3]. Οι προκλήσεις που αντιμετωπίζει η ανακύκλωση, είναι, όπως φαίνεται και από τα παραπάνω ποσοστά, η ελλιπής συλλογή, η έλλειψη επαρκών υποδομών επεξεργασίας, η περιπλοκότητα των διεργασιών ανακύκλωσης, οι χαμηλές οικονομικές αποδόσεις και οι ανεπαρκείς καταναλωτές. Ωστόσο, ορισμένα

ρεύματα καθαρών πλαστικών, που δεν απαιτούν εξεζητημένους διαχωρισμούς, προσφέρονται για ανακύκλωση.



Σχήμα 4: (α) Παγκόσμια MSW σύνθεση και η συμβολή των πλαστικών αποβλήτων σε αυτή (β) Συνολική παραγωγή πλαστικών και τεχνικών διαχείρισης (2020) (γ) Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών αποβλήτων (2020) (δ) Χαρακτηρισμός των διαφόρων τύπων πλαστικού

Αυτή τη στιγμή, οι πιο διαδεδομένες στρατηγικές διαχείρισης πλαστικών, είναι η απόρριψη σε χωματερές, η αποτέφρωση, η πυρόλυση, η αεριοποίηση, η μηχανική επανεπεξεργασία και η βιοχημική μετατροπή. Ανερχόμενες μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χρήση μικροκυμάτων, πλάσμα, υπερκρίσιμου νερού και φωτοκατάλυσης. Οι κυριότερες εφαρμογές των πλαστικών αποβλήτων απαντώνται στον κατασκευαστικό κλάδο, ως υλικό ηλεκτροδίων, για τη δόμηση νανοϋλικών, για την παραγωγή καυσίμου και για τη διαχείριση υδατικών λυμάτων. Επιπλέον, έχουν αρχίσει να αξιοποιούνται ως ανακυκλωμένα υλικά στην παραγωγή ινών, κυρίως προερχόμενα από ρεύματα πλαστικών

μπουκαλιών και άλλων ανακυκλωμένων προϊόντων υψηλής αξίας. Ενδεικτικά, απεικονίζονται ορισμένες στο Σχήμα 5 [3].



Σχήμα 5: Πλαστικά Απόβλητα οδηγούνται μέσω Ανακύκλωσης σε Προϊόντα Υψηλής Προστιθέμενης Αξίας.

1.2. Τεχνολογίες ανακύκλωσης

1.2.1. Μηχανική Ανακύκλωση

1.2.1.1. Πρωτογενής ανακύκλωση – απορρίμματα παραγωγής (scrap)

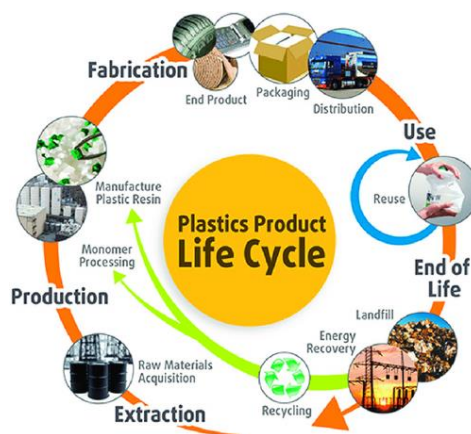
Κατά την επεξεργασία και τη μορφοποίηση των πλαστικών, προκύπτει σημαντική ποσότητα απορριμμάτων παραγωγής. Τα υλικά αυτά δεν έχουν μετατραπεί σε χρήσιμα προϊόντα, καθώς αποτελούν κυρίως αντικείμενα εκτός προδιαγραφών, ελαττωματικά ή υπολείμματα της παραγωγής (scrap). Η ανακύκλωσή τους είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί από τις ίδιες τις μονάδες παραγωγής πολυμερικών υλικών, αποτελεί κατά βάση μηχανική ανακύκλωση, και ονομάζεται πρωτογενής ανακύκλωση. Η ανακύκλωση αυτού του είδους, μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε εσωτερικά, εάν υπάρχει ο απαραίτητος εξοπλισμός, είτε να πραγματοποιηθεί πώληση σε άλλη εταιρεία, αφού αποτελούν απόβλητα πλαστικού, με την ελάχιστη δυνατή υποβάθμιση, διότι δεν έχουν υποστεί χρήση [4]. Συνολικά οι μέθοδοι ανακύκλωσης που επικρατούν αυτοί την στιγμή εμφανίζονται στο Σχήμα 6 [4].



Σχήμα 6: Μέθοδοι Ανακύκλωσης Πολυμερών

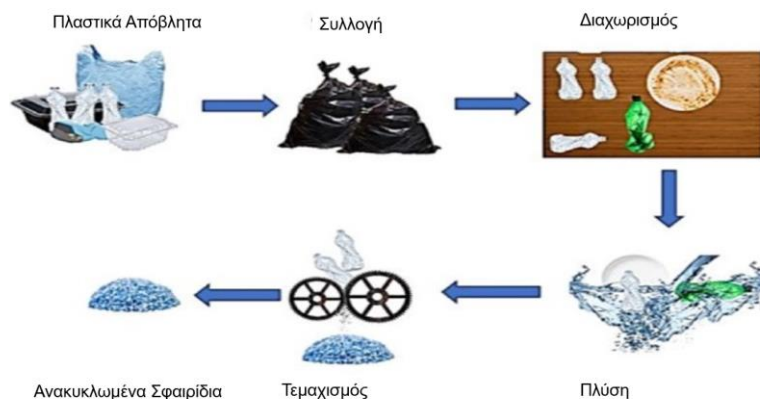
1.2.1.2. Δευτερογενής ανακύκλωση- μηχανική ανακύκλωση

Γενικότερα, ο κύκλος ζωής των πλαστικών ειδών περιλαμβάνει πολλά στάδια εκ των οποίων τα τελευταία είναι η απόρριψη, η ανάκτηση ενέργειας και η ανακύκλωση προς παραγωγή μονομερών ή επαναχρησιμοποίηση των ειδών, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1 [6]. Μια από τις πιο διάσημες μεθόδους ανακύκλωσης, είναι η μηχανική ανακύκλωση, η οποία είναι σχετικά οικονομική διαδικασία, με τελικές ιδιότητες υποδεέστερες των προϊόντων της χημικής ανακύκλωσης.



Εικόνα 1: Κύκλος Ζωής των Πλαστικών

Η διαδικασία μηχανικής ανακύκλωσης περιλαμβάνει μια σειρά βημάτων προετοιμασίας και επεξεργασίας, όπως η συλλογή απορριμμάτων, η διαλογή, το πλύσιμο, η άλεση και, τέλος, η μετατροπή τους σε ανακυκλωμένα σφαιρίδια. Τα απόβλητα συλλέγονται, κυρίως απευθείας από τις βιομηχανίες, και απαιτείται χειροκίνητη διαλογή, ώστε να ταξινομηθούν σε διαφορετικές κατηγορίες πλαστικών. Τα διαλεγμένα απόβλητα στη συνέχεια αποστέλλονται σε ένα κυλινδρικό δοχείο για να τεμαχιστούν περαιτέρω σε μικρότερα μεγέθη και ακολουθεί η πλύση τους. Στο επόμενο στάδιο, τα ανακυκλωμένα σφαιρίδια τήκονται και επανεπεξεργάζονται σε επιθυμητά τελικά προϊόντα μέσω διαφορετικών τεχνικών χύτευσης ρητίνης, όπως για παράδειγμα με εξώθηση, χύτευση με έγχυση, χύτευση υπό κενό και χύτευση με εμφύσηση. Η παραπάνω διαδικασία απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 7 [5].



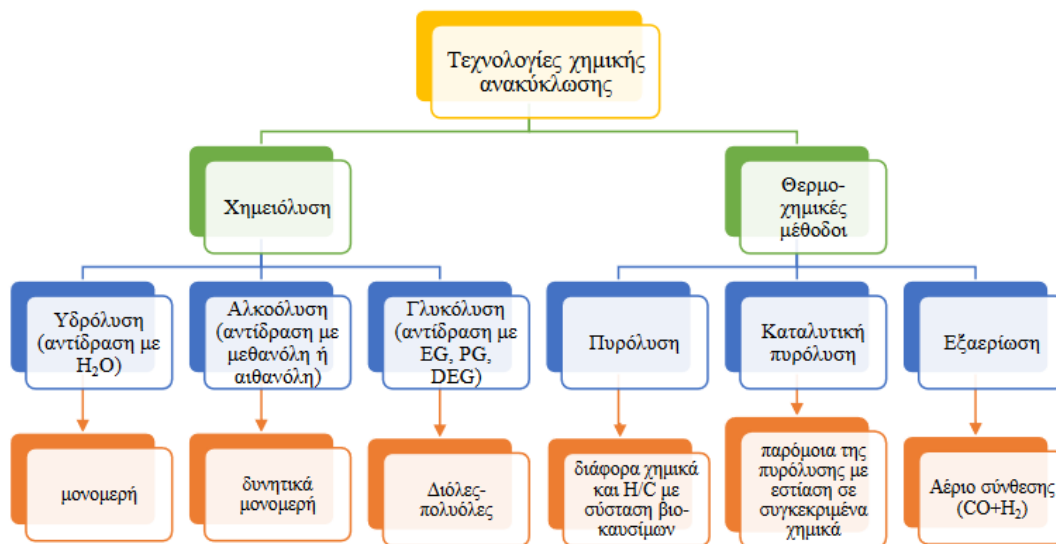
Σχήμα 7: Στάδια Μηχανικής Ανακύκλωσης

1.2.2. Χημική Ανακύκλωση

Καλύτερης ποιότητας προϊόντα με υψηλότερο κόστος και συνθετότερες διαδικασίες, παράγονται μέσω χημικής ανακύκλωσης. Ως χημική ανακύκλωση, ορίζεται κάθε διαδικασία ανάκτησης, με την οποία τα απόβλητα επανεπεξεργάζονται σε προϊόντα, υλικά ή ενώσεις, στην οποία δεν συμπεριλαμβάνεται η ανάκτηση ενέργειας ή επανεπεξεργασία σε υλικά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα [4]. Μέσω της χημικής ανακύκλωσης, πραγματοποιείται αποδόμηση των πολυμερών σε μονομερή ή ολιγομερή ή άλλες ενώσεις, πραγματοποιώντας αλλαγές στη χημική τους δομή. Συχνή είναι η υποβοήθηση της διαδικασίας με χρήση καταλυτών και θερμότητας. Η διαδικασία αυτή, περιλαμβάνει την υδρόλυση, την αλκοόλυση και τη γλυκόλυση, δηλαδή την αντίδραση με νερό, μεθανόλη ή αιθανόλη και αιθυλενογλυκόλη (EG), προπυλενογλυκόλη (PG) και διεθυλενογλυκόλη (DEG), αντίστοιχα. Αυτή την πορεία ακολουθούν τα πολυμερή συμπύκνωσης δηλαδή, οι πολυεστέρες, τα πολυαμίδια και οι πολυουρεθάνες. Στη θερμοχημική ανακύκλωση, πραγματοποιείται θέρμανση είτε απουσία οξυγόνου, όπου παραλαμβάνονται κυρίως υδρογονάνθρακες και ανάλογα με τη χρήση ή μη καταλύτη, γίνεται αναφορά σε πυρόλυση ή καταλυτική πυρόλυση, είτε παρουσία περιορισμένου οξυγόνου, όπου γίνεται λόγος για αεριοποίηση, με κύρια προϊόντα υδρογονάνθρακες και άλλα αέρια σύνθεσης, όπως μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (CO και H_2). Η θερμοχημική ανακύκλωση

πραγματοποιείται κυρίως σε πολυμερή που παράγονται με αλυσιδωτό πολυμερισμό. Οι τεχνολογίες χημικής ανακύκλωσης των πολυμερών απεικονίζονται συνοπτικά στο Σχήμα 8 [4].

Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να ανακυκλωθούν όλα τα είδη πλαστικού με χημικό τρόπο και υπάρχει ιδιαίτερη δυσκολία με τα μίγματα. Μετά τον αποπολυμερισμό των πολυμερών, απαιτείται καθαρισμός, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν προσμίξεις, που συνήθως εξυπηρετούν βαφές και φινιρίσματα στο αρχικό υλικό. Αυτή πραγματοποιείται είτε με τεχνικές εκχύλισης, είτε με τεχνικές διάλυσης - κατακρήμνισης. Σε επόμενο κεφάλαιο θα αναλυθεί η ανασύνθεση είτε του αρχικού πολυμερούς είτε διαφορετικού. Στο Σχήμα 8 παρουσιάζονται συνολικά οι τεχνολογίες χημικής ανακύκλωσης που αναφέρθηκαν [4].



Σχήμα 8: Τεχνολογίες χημικής ανακύκλωσης πολυμερών

1.3. Βιβλιογραφία

- [1] Plastics – the fast Facts 2023. Plastics Europe AISBL, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/> (29/02/2024).
- [2] 25 Plastic Waste Statistics That Will Shock You. TheRoundup.org, <https://theroundup.org/plastic-waste-statistics/> (03/09/2024)
- [3] Ghulamullah Maitlo, Imran Ali, Hubdar Ali Maitlo, Safdar Ali, Imran Nazir Unar, Muhammad Bilal Ahmad, Darya Khan Bhutto, Ramesh Kumar Karmani, Shamim ur Rehman Naich, Raja Umer Sajjad, Sikandar Ali, Muhammad Naveed Afridi. Plastic Waste Recycling, Applications, and Future Prospects for a Sustainable Environment. Sustainability MDPI, 2022: 14(18), 11637
- [4] Δημήτριος Σ. Αχιλιάς. Χημική Ανακύκλωση Πολυμερών. In: Ανακύκλωση Πλαστικών. Δημήτριος Σ. Αχιλιάς., ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις: 2023.
- [5] Nur Aina Syafiqah Suhaيمي, Farina Muhamad, Nasrul Anuar Abd Razak, Ehsan Zeimaran. Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications, Inspiring Plastics Professionals, Pol. Eng. And Sci., 2022: 62: 2355 – 2375.

Κεφάλαιο 2: Ανακύκλωση Πολυμερών Συμπύκνωσης

2.1. Εισαγωγή στα πολυμερή συμπύκνωσης

Ως πολυμερή συμπύκνωσης χαρακτηρίζονται όσα παράγονται με αντίδραση δραστικών ομάδων που εμπεριέχονται σε τουλάχιστον διδραστική ένωση και συνδέονται με δημιουργία χαρακτηριστικού δεσμού, για παράδειγμα εστερικού, αμιδικού. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι πολυεστέρες, τα πολυαμίδια και οι πολυουρεθάνες. Κύρια χαρακτηριστικά αυτής της κατηγορίας είναι η σύνθεση της επαναλαμβανόμενης δομικής ομάδας από τα μονομερή που την αποτελούν, η ταχεία εξάντληση των μονομερών με την έναρξη της αντίδρασης, η παρουσία όλων των μοριακών βαρών σε κάθε στάδιο της αντίδρασης και η σταθερή αύξησή του καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Αυτά οφείλονται στο γεγονός ότι τα πολυμερή συμπύκνωσης ακολουθούν σταδιακό πολυμερισμό. Συχνά η παραγωγή των συγκεκριμένων ενώσεων συνοδεύεται από παραγωγή μορίου μικρού μοριακού βάρους, όπως το νερό στην περίπτωση των πολυαμιδίων [1].

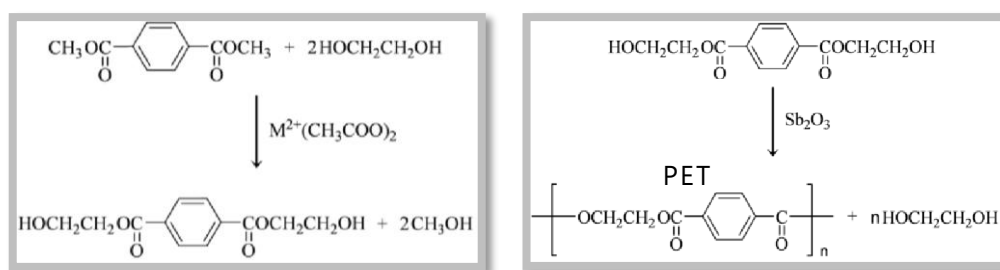
Τα εν λόγω πολυμερή μπορούν να ανακυκλωθούν τόσο με μηχανική ανακύκλωση, καθώς αποτελούν θερμοπλαστικά πολυμερή, όσο και με χημική ανακύκλωση. Η μεθοδολογία μηχανικής ανακύκλωσης έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, ενώ οι διεργασίες που μπορούν να λάβουν χώρα πριν, κατά τη διάρκεια ή μετά, ώστε το τελικό προϊόν να έχει τις επιθυμητές ιδιότητες, αναλύονται στο επόμενο κεφάλαιο. Στο παρόν κεφάλαιο, αναλύονται κυρίως οι μέθοδοι χημικής ανακύκλωσης για τα μελετώμενα υλικά.

2.2. Ιδιότητες, εφαρμογές και ανακύκλωση του PET

2.2.1. Δομή και ιδιότητες του PET

Ο πολυ (τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET) αποτελεί πολυμερές και ανήκει στην κατηγορία των αλειφαρωματικών γραμμικών πολυεστέρων. Παράγεται χρησιμοποιώντας ως αντιδρώντα τον διμεθυλεστέρα του τερεφθαλικού οξέος και την αιθυλενογλυκόλη. Η πιο συχνή διαδικασία παραγωγής του στην

βιομηχανία είναι με συνεχή διεργασία μετεστεροποίησης και πολυσυμπύκνωσης τήγματος. Η αντίδραση αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 9 [2].



Σχήμα 9: Αντίδραση μετεστεροποίησης (αριστερά) και πολυσυμπύκνωσης (δεξιά) για την παραγωγή του PET

Το προσανατολισμένο κρυσταλλικό PET, έχει καλή αντοχή και διαύγεια, δεν προσβάλλεται εύκολα από ασθενή οξέα, βάσεις και πολλούς διαλύτες. Το σημείο τήξης του εμπορικού PET, είναι περίπου $250\text{ }^\circ\text{C}$, αλλά μπορεί να φτάσει και τους $270\text{ }^\circ\text{C}$, όταν έχει αυξημένη κρυσταλλικότητα [3].

2.2.2. Εφαρμογές του PET – εφαρμογές ινών PET

Βρίσκει ευρεία εφαρμογή στα μπουκάλια αναψυκτικών, στα φιλμ συσκευασίας και στις ίνες υφασμάτων [4]. Η ικανότητά του να συγκρατεί το διοξείδιο του άνθρακα εντός της φιάλης, έχει συμβάλει στην εδραίωση του ως υλικό συσκευασίας ανθρακούχων ποτών. Χρησιμοποιείται επίσης στη συσκευασία ελαίων και νερού, λόγω της χαμηλής του πυκνότητας, της αντοχής στην κρούση και των καλών ιδιοτήτων φράγματος. Ως φιλμ βρίσκει εφαρμογή τόσο στην παραγωγή βιντεοταινιών, μαγνητοταινιών και φωτογραφικών φιλμ, αλλά και στη συσκευασία τροφίμων που μαγειρεύονται εντός συσκευασίας. Σε ηλεκτρικούς διακόπτες, αθλητικά είδη και γρανάζια, βρίσκει επίσης χρήσεις, ενισχυμένος με πληρωτικά υλικά [3]. Επομένως είναι ένα υλικό που

χρησιμοποιείται σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2 [7]. Είναι, επιπλέον, σχετικά αδιάλυτο, με εξαίρεση πολυαλογονούχα οξέα και φαινόλες, είναι υδρόφοβο και ελαιοφιλο, με αποτέλεσμα να στεγνώνει εύκολα, αλλά να αφαιρούνται δύσκολα οι ελαιώδεις λεκέδες [5]. Κάποιες από τις ιδιότητές του υλικού αυτού παρατίθενται στον Πίνακα 1[5], [6] .

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικές τιμές ιδιοτήτων του PET

Ιδιότητα	Τιμή
Ειδική Αντοχή σε Θραύση (N/tex)	0.35 – 0.85
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	59 – 72
Θερμοκρασία Τήξης (°C)	258 – 263
Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης (°C)	80 – 90
Απορρόφηση Νερού (24 h) %	0.02



Εικόνα 2: Χρήσεις του PET και η κωδικοποίησή του για διαλογή στην πηγή

Σημαντική ιδιότητα στην οποία οφείλονται οι πολλές διαφορετικές εφαρμογές του PET είναι το ιξώδες. Για την εκάστοτε εφαρμογή χρειάζεται διαφορετική διεργασία μορφοποίησης και για να διασφαλιστεί η αντοχή κατά τη χρήση, απαιτείται αντίστοιχο εσωτερικό ιξώδες. Ενδεικτικά αναφέρονται οι τιμές ιξώδους που απαιτούνται για διαφορετικές εφαρμογές του PET στον Πίνακα 2.

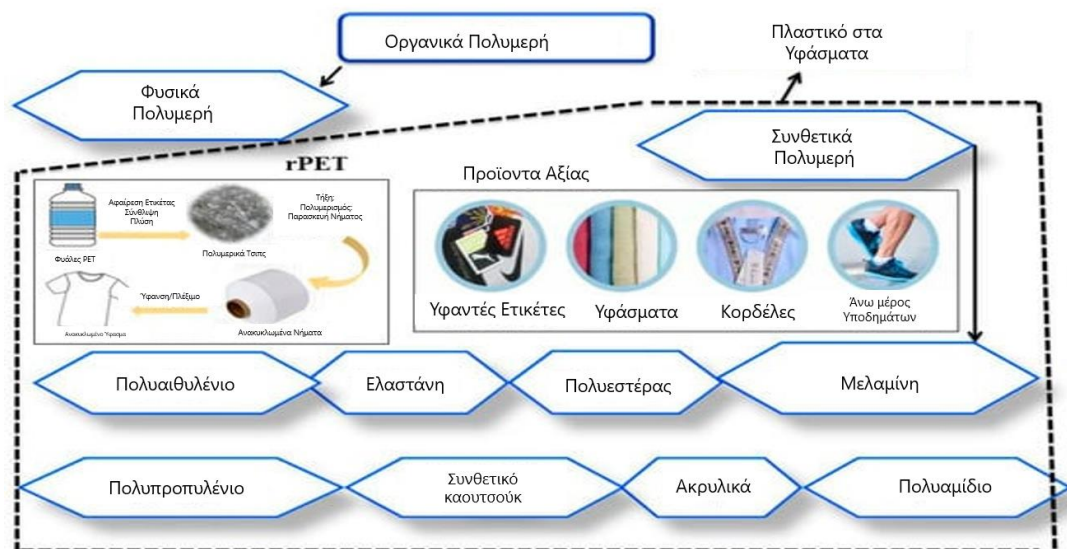
Πίνακας 2: Παραδείγματα εσωτερικού ιξώδους για διαφορετικές εφαρμογές του PET

Εφαρμογή	Εσωτερικό Ιξώδες [η] ($dl\ g^{-1}$)
Ταινία ηχογράφησης	0.60
Ίνες	0.65
Μπουκάλια για ανθρακούχα ποτά	0.73 – 0.80
Βιομηχανικά ελαστικά	0.85

Όπως αναφέρθηκε, τις τελευταίες δεκαετίες, η διαρκώς αυξανόμενη χρήση και απόρριψη πλαστικών καθιστά επείγουσα την εύρεση μεθόδων που θα επιτρέπουν την βέλτιστη ανακύκλωση του ήδη χρησιμοποιημένου πλαστικού. Το PET που έχει κάνει ένα κύκλο ζωής και μεταποιείται κατάλληλα, ώστε να μετατραπεί σε νιφάδες ή pellets ανακυκλωμένου πλαστικού, για να μπορεί να αξιοποιηθεί εκ νέου, ονομάζεται rPET [8]. Οι νιφάδες rPET, στην συνέχεια, πωλούνται στην αγορά και βρίσκουν εφαρμογές ως υφάνσιμη ίνα, φιλμ συσκευασίας, δοχεία και ταινίες υψηλής αντοχής [6].

Πιο συγκεκριμένα, οι ίνες rPET φαίνεται να έχουν ικανοποιητικές ιδιότητες, ώστε να μπορούν να μετατραπούν σε νήματα. Τα νήματα αυτά, είναι έτοιμα να μετατραπούν σε υφάσματα με ποικίλες εφαρμογές. Στα τελικά προϊόντα που παράγονται από πολυεστερικές ίνες συγκαταλέγονται οι ίνες χαλιών, υφασμάτων για ρούχα, αθλητικών υποδημάτων και αποσκευών. Οι περισσότερες από τις κλωστοϋφαντουργικές εταιρείες επεκτείνουν τώρα τις τεχνολογίες τους στην ανάπτυξη πράσινων και βιώσιμων υφασμάτων ενσωματώνοντας ανακυκλωμένα υλικά στα προϊόντα τους. Άλλοι κατασκευαστές άρχισαν επίσης να αναμιγνύουν το ανακυκλωμένο περιεχόμενο με το παρθένο PET για την παραγωγή των υφασμάτων. Με αυτόν τον τρόπο, η βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας αποτελεί το βασικότερο πεδίο εφαρμογής του rPET, καθώς μπορούν να αξιοποιηθούν ως πληρωτικό υλικό στις ίνες με τις

οποίες γεμίζουν τα μαξιλάρια [9]. Βασικό μειονέκτημα του rPET σαν υλικό, είναι το γεγονός ότι δεν βιοδιασπάται [10]. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες που επιτρέπουν σημαντική μείωση στο κόστος της διεργασίας κυρίως μειώνοντας τις απαιτήσεις σε ενέργεια, παράγοντας πολυεστερικές ίνες από ανακυκλωμένα μπουκάλια. Οι συγκεκριμένες ίνες παρουσίασαν μεγαλύτερη ελαστικότητα, αντοχή στην τριβή, δεν ανέπτυσαν μούχλα και είχαν αυξημένη αντοχή σε σχέση με ίνες προερχόμενες από φυτά ή ζώα [10]. Μερικές από τις εφαρμογές πλαστικών αποβλήτων που ανακυκλώθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν σε προϊόντα με ίνες παρουσιάζονται στην Εικόνα 3 [10].



Εικόνα 3: Εφαρμογές από πλαστικά απόβλητα σε ποικίλα προϊόντα που περιλαμβάνουν ίνες



Εικόνα 4: Υφάσματα από ίνες PET

Οι προδιαγραφές που πρέπει να πληρούν τα ανακυκλωμένα PET, ώστε να μπορούν να επανεπεξεργαστούν απεικονίζονται στον Πίνακας 3 [11].

Πίνακας 3: Ελάχιστες προδιαγραφές των νιφάδων κατόπιν της πρώτης χρήσης τους για να μπορούν να επανεπεξεργαστούν

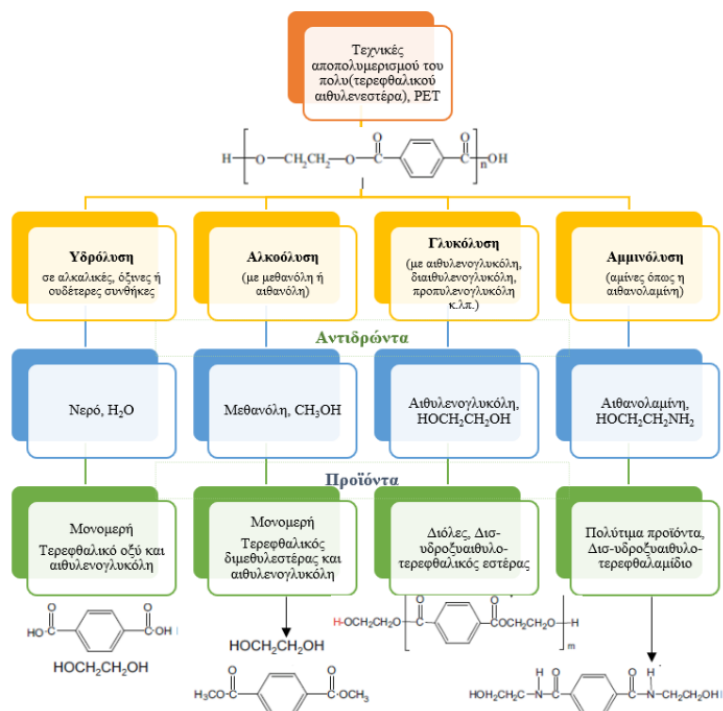
Ιδιότητα	Τιμή
Ιξώδες	$> 0.7 \text{ dl g}^{-1}$
Σημείο Τήξης	$> 240 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Περιεχόμενη Υγρασία	$< 0.02 \text{ wt. \%}$
Μέγεθος Νιφάδας	$0.4 \text{ mm} < D < 8 \text{ mm}$
Περιεχόμενη Βαφή	$< 10 \text{ ppm}$
Δείκτης Κιτρινίσματος	< 20
Περιεκτικότητα σε μέταλλα	$< 3 \text{ ppm}$
Περιεκτικότητα σε PVC	$< 50 \text{ ppm}$
Περιεκτικότητα σε πολυολεφίνες	$< 10 \text{ ppm}$

2.2.3. Τεχνολογίες ανακύκλωσης του PET

Κατά τη μορφοποίηση προς επαναχρησιμοποίηση του PET, λόγω των θερμοκρασιών που απαιτούνται για την τήξη του, μειώνεται σημαντικά το μοριακό του βάρος, ενώ υφίσταται συνήθως τρεις διαφορετικούς τύπους φαινομένων αποδόμησης κατά τη διαδικασία εκβολής δηλαδή μηχανική, θερμική και υδρολυτική σχάση αλυσίδας.

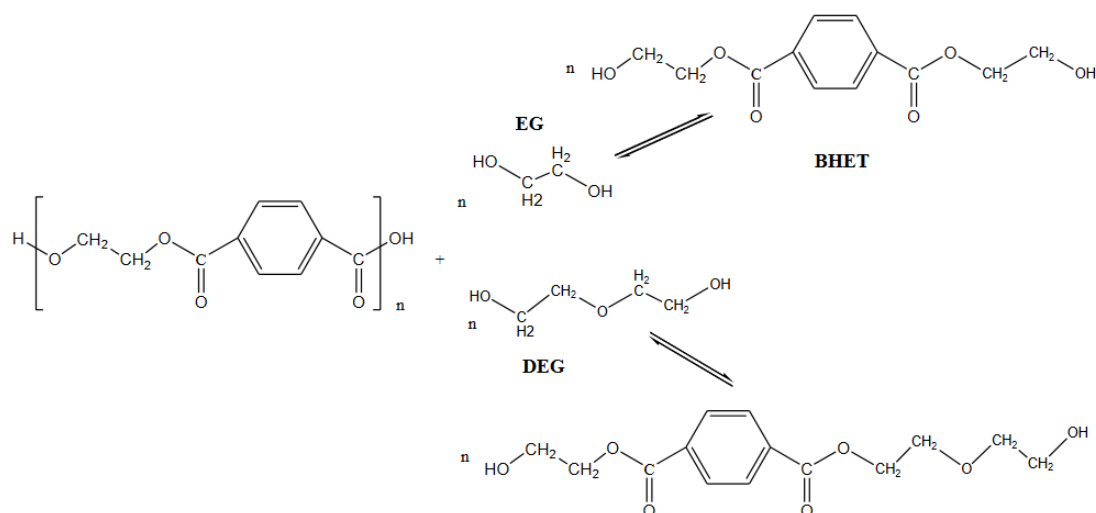
Πιο συγκεκριμένα, η σχάση της αλυσίδας του πολυμερούς συμβαίνει όταν η αλυσίδα του πολυμερούς αποδομείται και συχνά προκαλείται από θερμική καταπόνηση ή θερμομηχανική υποβάθμιση. Το νερό εμπλέκεται επίσης στη σχάση της αλυσίδας δημιουργώντας ακραίες ομάδες καρβοξυλίου και υδροξυλίου. Ο αυξανόμενος αριθμός καρβοξυλικών ομάδων μπορεί τελικά να οδηγήσει σε μείωση του μοριακού βάρους. Αυτό το φαινόμενο μπορεί επίσης να επιταχυνθεί με αύξηση της θερμοκρασίας. Υποβάθμιση του υλικού μπορεί να συμβεί και λόγω επιμόλυνσης από άλλα πολυμερικά υλικά, όπως PP και PVC, που μειώνουν αισθητά τις μηχανικές ιδιότητες, το μοριακό βάρος και την κρυσταλλικότητα του ανακυκλωμένου PET. Για την επίτευξη καλύτερων τελικών ιδιοτήτων, κατά την έγχυση πραγματοποιείται ανάμιξη παρθένου με ανακυκλωμένο PET [11]. Άλλα προβλήματα που αντιμετωπίζει η ανακύκλωση του είναι οι επιμολύνσεις με οξέα, η υγρασία, οι προσμίξεις με τα υλικά ετικέτας, χρωστικές, κόλλες, μελάνι, ίχνη μετάλλων και ακεταλδεϋδης, που αποτελεί σημαντικό προϊόν αποδόμησης του PET [13].

Για την παραγωγή ινών PET, οι πρώτες ύλες καλύπτουν το 75% του συνολικού κόστους. Επιπλέον, οι ίνες rPET έχουν κατά 20% χαμηλότερο κόστος σε σχέση με άλλους τύπους εμπορικών ινών, όπως οι βαμβακιού και οι παρθένες PET, οπότε κρίνεται εξαιρετικά σκόπιμη η ενασχόληση με την βέλτιστη αξιοποίησή τους [11]. Με βάση τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται, οι διαδικασίες χημικής ανακύκλωσης για το PET μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε υδρόλυση, μεθανόλυση, γλυκόλυση, αμμωνόλυση και αμινόλυση, τα προϊόντα των οποίων παρουσιάζονται συνοπτικά στο Σχήμα 10 [13].



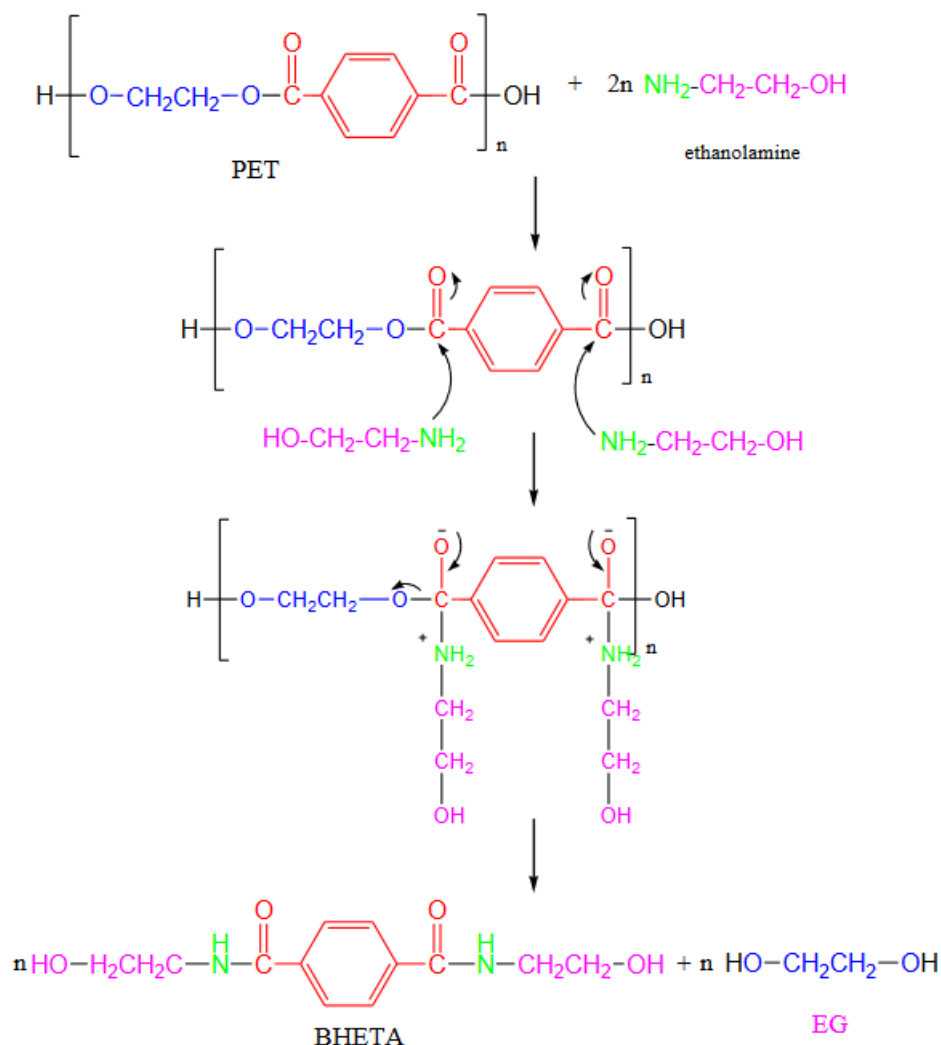
Σχήμα 10: Τεχνικές χημικής ανακύκλωσης του PET (με BHET συμβολίζεται ο τερεφθαλικός διυδροξυαιθυλεστέρας, DMT ο τερεφθαλικός διμεθυλεστέρας, EG η αιθυλενογλυκόλη και TPA το τερεφθαλικό οξύ)

Η γλυκόλυση είναι μια αντίδραση δια-εστεροποίησης μεταξύ αποβλήτων PET και περίσσειας γλυκόλης παρουσία καταλύτη για την παραγωγή δις-(υδροξυαιθυλοτερεφθαλικού) (BHET) ή τερεφθαλικού διμεθυλεστέρα (DMT). Η αντίδραση γλυκόλυσης εισάγει EG, PG και DEG στην αλυσίδα PET προκειμένου να παραχθεί BHET. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας γλυκόλυσης, τα μη αποπολυμερισμένα απόβλητα PET θα πρέπει να διαχωρίζονται γρήγορα από την υγρή φάση. Ταυτόχρονα, τα περισσότερα από τα γλυκολυμένα προϊόντα θα πρέπει να καταβυθίζονται [12]. Παράλληλα, το μείγμα του προϊόντος γλυκόλυσης θα πρέπει να αναδεύεται και στη συνέχεια να διηθείται. Μετά από αυτό, στο διήθημα σχηματίζεται το BHET, ως κύριο προϊόν. Η αντίδραση γλυκόλυσης με χρήση EG και DEG, παρουσιάζεται στο Σχήμα 11 [14].



Σχήμα 11: Αντίδραση γλυκόλυσης του PET με αιθυλενογλυκόλη (EG) και διαιθυλενογλυκόλη (DEG)

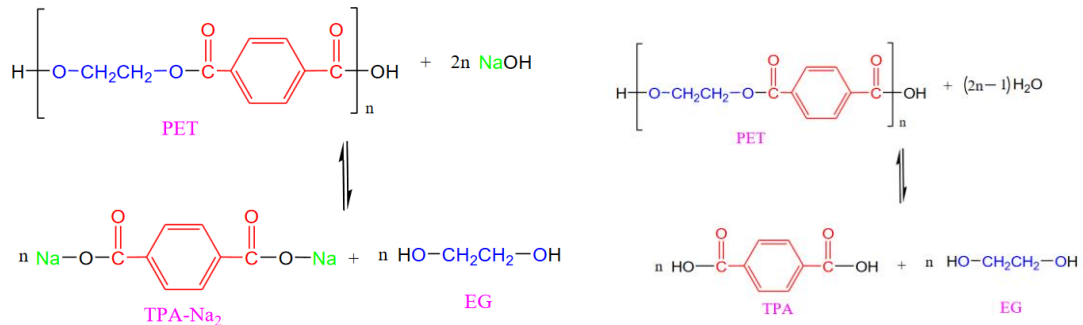
Η αμινόλυση είναι επίσης μία από τις μεθόδους χημικής ανακύκλωσης αποβλήτων PET. Υπάρχουν μόνο λίγες μελέτες που έχουν διεξαχθεί σε απόβλητα PET χρησιμοποιώντας διαφορετικές αμίνες όπως η αλλυλαμίνη, οι πολυαμίνες και η αιθανολαμίνη. Η αμινόλυση είναι ικανή να μετασχηματίσει την εστερική ομάδα σε PET σε σταθερό αμίδιο με τη βοήθεια αμινών. Επίσης, απαιτεί πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία για να διαλυθούν πλήρως οι νιφάδες PET στη γλυκόλη σε σύγκριση με τη γλυκόλυση. Τα ολιγομερή προϊόντα που συντίθενται από αυτή τη διαδικασία θα έχουν ακραίες ομάδες αμίνης και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή πολυμερών υψηλής απόδοσης όπως το πολυιμίδιο και το πολυμαλειμίδιο. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η απόδοση και η καθαρότητα των προϊόντων αμινόλυσης είναι αποδεδειγμένα υψηλές [12]. Η αντίδραση με το μηχανισμό της απεικονίζονται στο Σχήμα 12[14].



Σχήμα 12: Αντίδραση αμινόλυσης του PET με αιθυλαμίνη προς παραγωγή δισυδροξυαιθυλοτερεφθαλαμιδίου, BHETA

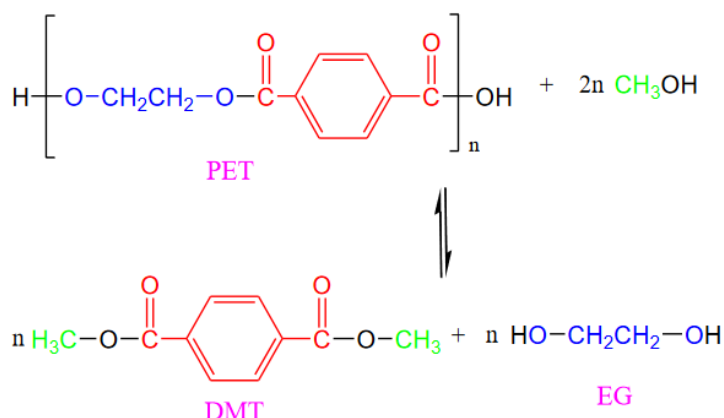
Η υδρόλυση είναι μία από τις χημικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την ανακύκλωση απορριμμάτων PET. Αυτή διεξάγεται με αντίδραση PET με νερό σε διαφορετικά περιβάλλοντα, συμπεριλαμβανομένων ουδέτερων, όξινων ή αλκαλικών, συνήθως με απαίτηση για υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Η τάση χρήσης καταλυτών ψευδαργύρου έχει αυξηθεί λόγω της αποτελεσματικότητάς του, ενώ μελετώνται και νέοι καταλύτες όπως χλωριούχο νάτριο, χλωριούχο ασβέστιο, διττανθρακικό νάτριο, ακόμη και θαλασσινό νερό για την αντίδραση

υδρόλυσης [12]. Οι αντιδράσεις όξινης και αλκαλικής υδρόλυσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 13[14].



Σχήμα 13: Αλκαλική (αριστερά) και όξινη (δεξιά) υδρόλυση του PET.

Η μεθανόλυση είναι μια καταλυτική διαδικασία που περιλαμβάνει μεθανόλη υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης για την αποσύνθεση των αποβλήτων PET σε DMT και EG, που είναι επίσης οι πρώτες ύλες στη σύνθεση του PET. Το στάδιο καθαρισμού της μεθανόλυσης είναι πολύ πιο εύκολο από τη γλυκόλυση και την υδρόλυση. Η επεξεργασία μεθανόλυσης των νιφάδων PET πραγματοποιείται συνήθως σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Σε αυτή την προσέγγιση, η αντίδραση πρέπει να διεξάγεται σε υψηλή πίεση, και ως εκ τούτου, το υψηλό κόστος εξοπλισμού και λειτουργίας είναι τα κύρια μειονεκτήματα. Μια άλλη προσέγγιση για τη μεθανόλυση περιλαμβάνει τη χρήση αντίδρασης υποβοηθούμενης από μικροκύματα ή υπερκρίσιμο υγρό μεθανόλης [11]. Η αντίδραση παρουσιάζεται στο Σχήμα 14 [14].



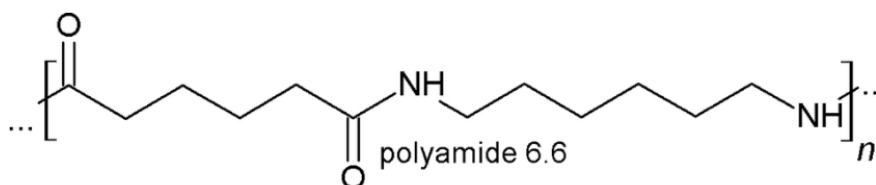
Σχήμα 14: Μεθανόλυση του PET προς παραγωγή τereφθαλικού διμεθυλεστέρα DMT και αναγέννηση της αιθυλενογλυκόλης EG

Η αμμωνόλυση παράγει τereφθαλαμίδιο όταν η αμμωνία αντιδρά με PET σε περιβάλλον EG. Η διαδικασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με αυξημένη θερμοκρασία σε πίεση 2 MPa και να διαρκέσει περίπου 7 ώρες, ή να γίνει σε θερμοκρασία δωματίου και να χρειαστούν 15 μέρες παρουσία οξικού ψευδαργύρου ως καταλύτη και 45 ημέρες, χωρίς χρήση κατάλυσης. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, απαιτείται διήθηση, πλύση με νερό και παραμονή σε ήπια θέρμανση, για την απομάκρυνση υγρασίας. Σύμφωνα με τη θερμική ανάλυση που ακολούθησε, αποδεικνύεται ότι η δομική φόρμουλα του τελικού προϊόντος ήταν πανομοιότυπη με τη δομή τereφθαλαμιδίου [12], [14].

2.3. Ιδιότητες, εφαρμογές και ανακύκλωση των πολυαμιδίων

2.3.1. Δομή και ιδιότητες των πολυαμιδίων

Τα αλειφατικά πολυαμίδια ή νάιλον (nylon) είναι τα πρώτα συνθετικά πολυμερή που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν σε μεγάλη κλίμακα. Το νάιλον-6.6 (PA 6.6), με ονομασία πολυ(εξαμέθυλενο-αδιπαμίδιο), παράγεται κυρίως με μηχανισμό πολυσυμπύκνωσης.



Εικόνα 5: Δομή Πολυαμιδίου 6.6 [12]

Αποτέλεσε την πρώτη συνθετική ίνα και παρουσιάζει εξαιρετικές ιδιότητες, όπως υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, ελαστικότητα και συνεκτικότητα και κατά συνέπεια, βρίσκει ευρεία χρήση σε όλα τα ινόμορφα προϊόντα [12]. Τα πολυαμίδια χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες και υψηλή χημική αντοχή. Ορισμένες από τις χαρακτηριστικότερες ιδιότητές τους εμφανίζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Ιδιότητες Σημαντικότερων Πολυαμιδίων [15]

	ρ (g/cm ³)	T_m (°C)	T_g (°C)	Αντοχή Εφελκυσμού (MPa)	Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	Απορρόφηση Υγρασίας (%)
PA 6.6	1.14	275	51	87	3.0	2.60
PA 6.12	1.06	208	46	55	2.1	1.30
PA 6.T	1.30	320	125	120	5.2	0.30
Kevlar	1.44	327	327	3620	161	

2.3.2. Εφαρμογές των πολυαμιδίων – εφαρμογές ΑΗΗΕ

Όπως αναφέρθηκε, το νάιλον χρησιμοποιείται συχνά με την μορφή ινών, αλλά και όχι μόνο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5[16]. Αυτό συμβαίνει λόγω των ιδιοτήτων τους, τα πολυαμίδια, με συχνότερα χρησιμοποιούμενα το PA 6.6, το πολυαμίδιο PA 6.12 και το πολυαμίδιο 6, βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία, σε ηλεκτρικές, ηλεκτρονικές εφαρμογές, στον κατασκευαστικό τομέα, στη συσκευασία, εκτός από τις ίνες, που αποτελούν

ανάμεσα στα πολυμερή. Επιπλέον, έχει αρχίσει να επεκτείνεται η χρήση τους και σε σύνθετες κατασκευές 3D [13]. Τέλος, απαντάται σε συσκευασίες TetraPak που προορίζονται για συγκεκριμένες χρήσεις, διότι αποτρέπει την απώλεια γεύσης και την ανάπτυξη ανεπιθύμητων οσμών στο περιεχόμενο τρόφιμο [17].



Εικόνα 6: Χρήσεις Πολυαμιδίου 6.6 [16]

Πιο συγκεκριμένα ως προς τις εφαρμογές του PA66 χρησιμοποιείται ευρύτερα στην αυτοκινητοβιομηχανία, στα κελύφη οργάνων και σε προϊόντα με απαιτήσεις υψηλών κρουσμάτων και υψηλής αντοχής, όπως έλικες πλωτών, γρανάζια, κύλινδροι, τροχαλίες, πτερωτές αντλιών, πτερύγια ανεμιστήρα, περιβλήματα στεγανοποίησης υψηλής πίεσης, έδρες βαλβίδων, δακτύλιοι, ποικιλία λαβών, πλαίσια στήριξης και συρμάτινα πλέγματα, όπως το εσωτερικό στρώμα αρκετών συσκευών [18].

Μεταξύ άλλων, συναντάται συχνά σε εφαρμογές Ηλεκτρονικού και Ηλεκτρολογικού εξοπλισμού. Ως Απόβλητα Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) ορίζονται τα προϊόντα που δεν χρησιμοποιούνται πλέον και για την λειτουργία τους απαιτούνταν κυκλώματα ή ηλεκτρικά εξαρτήματα με παροχή ρεύματος ή μπαταρία [19]. Τα τυπικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε ΑΗΗΕ, δηλαδή σε απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, είναι κυρίως PP, με ποσοστό περίπου 55% επί των πλαστικών, ABS, με 17 % και ακολουθούν PS, PA και PVC, με ποσοστό 9% έκαστο είδος, αντίστοιχα [20].

Ωστόσο υπάρχουν μικρότερες ποσότητες από πολυεστέρες και πολυολεφίνες [20]. Πιο συχνά, το PA66 εντάσσεται και σε φούρνους, ψυγεία και πλυντήρια.

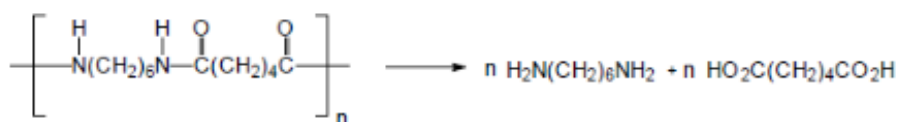
2.3.3. Τεχνολογίες ανακύκλωσης των πολυαμιδίων

Αντίστοιχα για τα πολυαμίδια, η τεχνική της εξώθησης τήγματος θεωρείται ο ευκολότερος τρόπος ανακύκλωσης τόσο από οικονομικής, όσο και από περιβαλλοντικής απόψεως. Οι βασικές δυσκολίες απαντώνται κυρίως στην απομόνωση του πολυμερούς, ειδικά ο διαχωρισμός του νάιλον 6 από το νάιλον 6.6, που η μίξη τους είναι συχνό φαινόμενο και στον καθαρισμό τους [13].

Οι μεταβολές αυτές στις ιδιότητες του ανακυκλωμένου υλικού, οδηγούν στην παρατήρηση μειωμένου ιξώδους, αντοχής τήγματος, και μηχανικών ιδιοτήτων. Αντίστοιχα, στα προαναφερθέντα μίγματα, λόγω των πολλαπλών ποιοτήτων που αναμιγνύονται και ταυτόχρονα, λόγω της προηγούμενης χρήσης τους, καθίσταται ανισότροπο το τελικό υλικό. Για να αντισταθμιστεί η υποβάθμιση αυτή και να μπορεί να προκύψει υλικό με ιδιότητες αντίστοιχες του αρχικού, μπορεί να γίνει προσθήκη επιμηκυντών αλυσίδας παρουσία καταλυτών, πρόσθετων κατά την τήξη, ή να πραγματοποιηθεί πολυμερισμός στερεάς κατάστασης στο τελικό υλικό. Οι επιμηκυντές αλυσίδας είναι συνήθως μικρά μόρια, με δύο δραστικά άκρα, που αντιδρούν με τα άκρα διαφορετικών αλυσίδων ολιγομερούς, ενώνοντάς της [21]. Για την επίτευξη σταθερού τελικού προϊόντος, απαιτείται συχνά και η προσθήκη ελαστομερούς [4]. Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης, παρουσιάζεται εκτενώς σε επόμενο κεφάλαιο. Άλλες τεχνικές που ακολουθούνται για τη διατήρηση του μοριακού βάρους, είναι η εντατική ξήρανση και η επανεπεξεργασία με απαερίωση κενού [13]. Η χημική ανακύκλωση έχει επίσης προταθεί για την αξιοποίηση των αποβλήτων των πολυαμιδίων. Η αντιδραστικότητα των πολυαμιδίων, εξαρτάται από την πυκνότητα των πολικών αμιδικών δεσμών στην αλυσίδα, που αντιδρούν με τις προστιθέμενες ουσίες, με αποτέλεσμα τον αποπολυμερισμό τους. Οι κυριότερες αντιδράσεις που μπορούν να δώσουν τα πολυαμίδια και αξιοποιούνται στα πλαίσια της χημικής ανακύκλωσης, είναι η αμμωνόλυση, η υδρόλυση και η γλυκόλυση. Ο βασικός σκοπός της διαδικασίας αυτής είναι η παραλαβή καπρολακτάμης και εξαμεθυλοδιαμίνης, που μπορούν να αξιοποιηθούν για τη

σύνθεση νέων πολυαμιδίων ή πολυμερών, αφού οι ιδιότητές τους ομοιάζουν ικανοποιητικά εκείνες των εμπορικών αντιδραστηρίων [13].

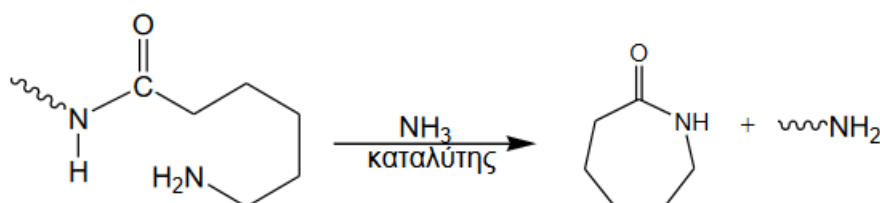
Η υδρόλυση του νάιλον 6.6, με χρήση πυκνού θειικού οξέος, οδηγεί σε παραλαβή των μονομερών της εξαμεθυλοδιαμίνης και του αδιπικού οξέος, που πρόκειται για την αντίστροφη αντίδραση παραγωγής του νάιλον 6.6, η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 15 [6]. Σε μικρή κλίμακα, το οξύ κρυσταλλώνεται και οι κρύσταλλοι απομακρύνονται διαρκώς, ενώ η αμίνη ανακτάται με απόσταξη, αφού προηγηθεί η εξουδετέρωση του οξέος, ενώ απαιτούνται τροποποιήσεις για την εφαρμογή σε συστήματα μεγαλύτερης κλίμακας και συνεχούς λειτουργίας. Ο συγκεκριμένος τύπος αποπολυμερισμού μπορεί να καταλυθεί και από βάσεις, αντίδραση από την οποία παραλαμβάνονται ολιγομερή με μοριακό βάρος που εξαρτάται από την ποσότητα και τη συγκέντρωση της προστιθέμενης βάσης. Τα ανακτημένα μονομερή και ολιγομερή, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή του αρχικού πολυμερούς.



Σχήμα 15: Αποπολυμερισμός του νάιλον 6.6 με υδρόλυση στα μονομερή αδιπικό οξύ και εξαμεθυλοδιαμίνη

Η αμμωνόλυση του νάιλον 6.6, δηλαδή η αντίδρασή του με την αμμωνία, χρησιμοποιείται ήδη σε βιομηχανική κλίμακα, κυρίως για ανακύκλωση ινών από χαλιά. Απαιτούνται για την πραγματοποίησή της υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, καθώς και χρήση καταλύτη, και παραλαμβάνεται μίγμα προϊόντων, κυρίως μονομερών, όπως εκαπρολακτάμη, 6-αμινοκαπρονιτρίλιο και 6-αμινοκαπροαμίδιο. Ενδεικτικά, δίνεται η αντίδραση προς καπρολακτάμη, στο Σχήμα 16 [6]. Τα περισσότερα εξ' αυτών μετατρέπονται σε εξαμεθυλοδιαμίνη με υδρογόνωση και εξευγενισμό. Για τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα προϊόντα, αφαιρείται διαρκώς το παραγόμενο νερό. Σε βελτιστοποιημένες

συνθήκες αντίδρασης, η απόδοση σε εξαμεθυλοδιαμίνη μπορεί να υπάρξει έως και 100% [6].



Σχήμα 16: Αντίδραση αμμωνόλυσης του νάιλον 6 προς καπρολακτάμη

Πλέον για την ανακύκλωση του PA 6.6, μελετάται και η ενζυμική υδρόλυση με θετικές ενδείξεις ως προς τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος σε σχέση με το παρθένο υλικό [2].

2.4. Βιβλιογραφία

- [1] Σ. Βουγιούκα, Διεργασίες Πολυμερισμού – Σταδιακός Πολυμερισμός, In:Σημειώσεις του μαθήματος Μηχανική Πολυμερών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, Αθήνα 2021
- [2] Γ. Κοντός, Παρασκευή και Μελέτη Νανοσύνθετων Υλικών Πολυ(2,5-Φουρανικού Αιθυλενεστέρα) Με Τροποποιημένους Νανοσωλήνες Άνθρακα Πολλαπλών Τοιχωμάτων Και Οξείδιο Του Γραφενίου, <http://ikee.lib.auth.gr/record/294331/files/GRI-2017-20250.pdf> (29/02/2024).
- [3] Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, Τεχνολογία Πολυμερών. Εκδόσεις Ζήτη: 2009.
- [4] Patrizio Raffa, Maria-Beatrice Coltelli, Stefania Savi, Sabrina Bianchi, Valter Castelvetro. Chain extension and branching of poly (ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate addit/Ves: An experimental and modelling study React/Ve and Functional Polymers, 2012: 72: 50 – 60.

- [5] C. Vigneswaran, M. Ananthasubramanian, P. Kandhavad/Vu, Bioprocessing of synthetic fibres, In: Bioprocessing of Textiles Fundamentals for Applications and Research Perspect/Ve, https://www.academia.edu/83804128/Bioprocessing_of_textiles , Woodhead Publishing India in Textiles, New Delhi.
- [6] Δημήτριος Σ. Αχιλιάς. Ανακύκλωση συγκεκριμένων κατηγοριών πλαστικών απορριμμάτων. In: Ανακύκλωση Πλαστικών. Δημήτριος Σ. Αχιλιάς., ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις: 2023.
- [7] White Water - PET Plastic Bottles: What is it? <https://whitewaternow.com/2016/10/25/what-is-pet-plastic-bottles/> (23/02/2024)
- [8] Thi Thanh An Luu, John R. Baker, Exploring Consumers' Purchase Intention of rPET Bottle-Based Apparel in an Emerging Economy, Journal of Open Innovation: Technology, Market, and Complexity, J. Open Innov. Technol. Mark. Complex. 2021: 7, 22
- [9] Nur Aina Syafiqah Suhaimi, Farina Muhamad, Nasrul Anuar Abd Razak, Ehsan Zeimaran, Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications, Inspiring Plastics Professionals, Pol. Eng. And Sci. 2022: 62: 2355-2375
- [10] Ghulamullah Maitlo, Imran Ali, Hubdar Ali Maitlo, Safdar Ali, Imran Nazir Unar, Muhammad Bilal Ahmad, Darya Khan Bhutto, Ramesh Kumar Karmani, Shamim ur Rehman Naich, Raja Umer Sajjad, Sikandar Ali, Muhammad Naveed Afridi, Plastic Waste Recycling, Applications, and Future Prospects for a Sustainable Environment, Sustainability MDPI. 2022: 14(18), 11637.
- [11] F. Awaja, D. Pavel, Review Recycling of PET, European Polymer Journal 2005: 41:1453-1477
- [12] Nur Aina Syafiqah Suhaimi, Farina Muhamad, Nasrul Anuar Abd Razak, Ehsan Zeimaran, Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of

technologies, routes, and applications, Inspiring Plastics Professionals, Pol. Eng. And Sci. 2022: 62: 2355-2375

[13] Janusz Datta, Kamila Blazek, Marcin Wloch, Radoslaw Bukowski, A New Approach to Chemical Recycling of Polyamide 6.6 and Synthesis of Polyurethanes with Recovered Intermediates, Journal of Polymers and the Environment, Spri.Li. 2018: 26: 4415–4429

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

[15] Μπαραμπούτη Ε.-Μ., Μυταρά Α., Βουγιούκα Σ. Σταδιακός Πολυμερισμός – Πολυαμιδοποίηση: Παρασκευή Μονομερών και Πολυμερισμός Συμπύκνωσης σε Διαχωριστική Επιφάνεια. In: Μηχανική παραγωγής πολυμερικών υλικών: Οδηγός εργαστηριακών ασκήσεων. Βουγιούκα Ν. Σ. Κορρές Δ. Μ. Εκδόσεις ΕΜΠ: 2021.

[16] <https://www.youtube.com/watch?v=8lQX6r3zOUU> , (29/02/2024)

[17] Xiaolin Chen, Yixin Luo, Xianglan Bai, Upcycling polyamide containing post-consumer Tetra Pak carton packaging, Waste Management 2021: 131: 423-432

[18] Shanghai Qishen, PA6 vs. PA66: Understanding the Differences and Applications, <https://reads.alibaba.com/pa6-vs-pa66-understanding-the-differences-and-applications/> (01/08/2024)

[19] Δημήτριος Σ. Αχιλιάς. Ανακύκλωση συγκεκριμένων κατηγοριών πλαστικών απορριμμάτων. In: Ανακύκλωση Πλαστικών. Δημήτριος Σ. Αχιλιάς., ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις: 2023.

[20] A. Fiorente, G. D’Agostino, F. Todaro, S. De Gisi, M. Notarnicola, Innovat/Ve techniques for plastics recovery from WEEE, https://rhodes2024.uest.gr/files/proceedings/XXIII/166.Rhodes24_15.15-15.30.pdf , (01/08/2024)

[21] R. Grigorescu, M. Grigore, P. Ghioca, L. Nicolae, R.-M. Ion, S. Teodorescu, E. Andrei, Waste Electrical and Electronic Equipment Study regarding the plastic composition,

<https://www.revmaterialeplastice.ro/pdf/16%20GRIGORESCU%20R%201%2019.pdf> (01/08/2024)

Κεφάλαιο 3: Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης

3.1. Εισαγωγή στον Πολυμερισμό Στερεάς κατάστασης

3.1.1. Βασική αρχή του Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης

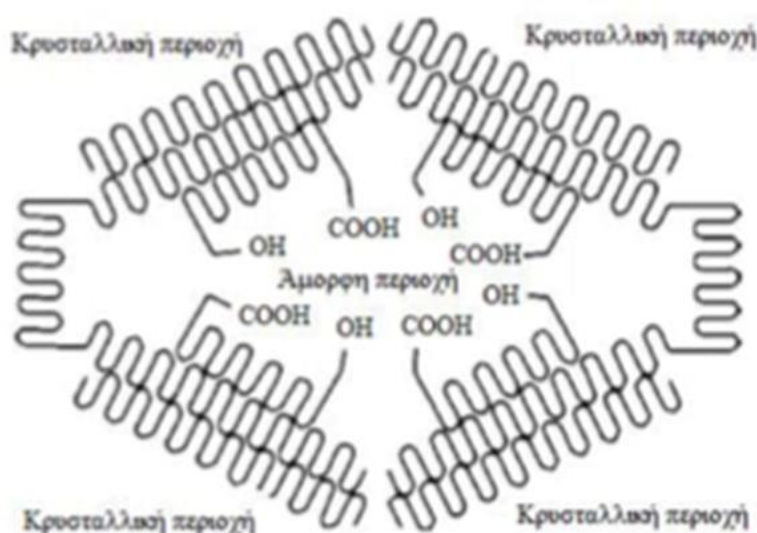
Η συμβατική βιομηχανική διαδικασία για την παραγωγή του PET, η εμπορική παραγωγή χρησιμοποιεί την τεχνική τήξης των μονομερών (διμεθυλεστέρες του τερεφθαλικού οξέος με αιθυλενογλυκόλη ή τερεφθαλικό οξύ με αιθυλενογλυκόλη), η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 190 και 285°C. Στην περίπτωση του PA 6.6 αρχίζει με τον πολυμερισμό ενός πυκνού υδατικού διαλύματος του μονομερούς (άλας πολυαμιδίου), ακολουθείται από την απομάκρυνση του νερού από τον αντιδραστήρα και καταλήγει τελικά στον πολυμερισμό τήγματος σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 250 έως 270 °C.

Ωστόσο, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται, σε συνδυασμό με τους υψηλούς χρόνους παραμονής, οδηγούν σε αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης και κυκλοποίησης, με αποτέλεσμα τη θερμική καταπόνηση και τη γενικότερη υποβάθμιση του τελικού υλικού. Επιπλέον, παρά τη μετάβαση σε υγρή φάση, το τήγμα διατηρεί πολύ υψηλό ιξώδες, το οποίο συνεπάγεται δυσκολία στην ανάδευση, στην απομάκρυνση του παραπροϊόντος καθώς και στον έλεγχο της θερμοκρασίας. Ως αποτέλεσμα, τα προϊόντα της προαναφερθείσας τεχνικής είναι κυρίως μέσου ή χαμηλού μοριακού βάρους (προπολυμερή), που μπορούν να αξιοποιηθούν σε εφαρμογές με χαμηλές απαιτήσεις. Η περαιτέρω αύξηση του βαθμού πολυμερισμού και κατ' επέκταση των ιδιοτήτων του προϊόντος, επιτυγχάνεται με πολυμερισμό στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ). Ο ΠΣΚ αποτελεί τεχνική πολυμερισμού μάζας, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο σε πολυμερή σταδιακού, όσο και αλυσωτού πολυμερισμού.

«Η στερεά πρώτη ύλη θερμαίνεται σε θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g), ώστε να είναι δυνατή η διάχυση των ακραίων δραστικών ομάδων με σκοπό την αντίδραση και χαμηλότερη από το

σημείο τήξης (T_m), ώστε να διατηρηθεί η στερεά φάση του αντιδρώντος συστήματος. Τα παραπροϊόντα της αντίδρασης απομακρύνονται με τη διαβίβαση αδρανούς αερίου μέσω της αντιδρώσας μάζας ή με την εφαρμογή μειωμένης πίεσης» [17].

Κατά τον ΠΣΚ, οι ακραίες ομάδες των άμορφων περιοχών αντιδρούν μεταξύ τους, καθώς λόγω της θέρμανσης έχουν την κινητική ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση πολυμερισμού Σχήμα 17.



Σχήμα 17: Κρυσταλλικές και Άμορφες Περιοχές Πολυμερών

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (ΠΣΚ) μπορεί να εφαρμοστεί σε πολυμερή συμπύκνωσης, όπως τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες, με στόχο την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού και τη βελτίωση της ποιότητας του τελικού προϊόντος.

3.1.2. Παράμετροι που επηρεάζουν τον Πολυμερισμό Στερεάς Κατάστασης

Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης είναι μια αντίδραση σύζευξης είτε μεταξύ oligομερών, είτε μεταξύ oligομερών και επιμηκυντών. Συμβαίνει σε θερμοκρασία μεταξύ του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και του σημείου τήξης (T_m), διότι στο συγκεκριμένο εύρος ευνοείται η επέκταση της

μακρομοριακής αλυσίδας, χωρίς να αλλάζει η φυσική του κατάσταση. Τα πτητικά συστατικά απομακρύνονται διαρκώς από τον αντιδραστήρα, ο οποίος πρέπει να λειτουργεί υπό κενό ή υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου [1]. Η κυριότερη παράμετρος που επηρεάζει το ρυθμό και την απόδοση της αντίδρασης, είναι η θερμοκρασία, διότι επηρεάζει τόσο την κινητικότητα των ακραίων ομάδων, όσο και τη διάχυση των παραπροϊόντων και άμεσα τη σταθερά ρυθμού της αντίδρασης. Ωστόσο, σημαντικές παράμετροι είναι επίσης, η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, η γεωμετρία και το μέγεθος των στερεών προπολυμερών, καθώς επηρεάζεται η διάχυση των παραπροϊόντων εντός των στερεών, η ταχύτητα του αερίου, που καθορίζει τη διάχυση των παραπροϊόντων, αφού εξέλθουν από το υλικό, η κρυσταλλικότητα, λόγω της επίδρασής της με τις παραπάνω παραμέτρους και η ύπαρξη καταλύτη [9].

Τα σημαντικά πλεονεκτήματα του ΠΣΚ είναι το γεγονός ότι καθιστά δυνατή την επίτευξη υψηλών μοριακών βαρών και την ομογενοποίηση του προϊόντος, που δεν είναι εφικτά με πολυμερισμό τήγματος. Επιπλέον, εμφανίζονται βελτιωμένες ιδιότητες και σχεδόν κατ' αποκλειστικότητα γραμμικές αλυσίδες [4], ενώ παράλληλα αντιδράσεις αποικοδόμησης ή κυκλοποίησης είναι περιορισμένες, λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας σε σχέση με τις τεχνικές τήγματος. Παράλληλα, πραγματοποιείται σχεδόν πλήρης αντίδραση των ολιγομερών και των μονομερών, οπότε δεν χρειάζεται αφαίρεση τους μετά το πέρας της αντίδρασης, ενώ τόσο λόγω των απαιτούμενων χαμηλών θερμοκρασιών, όσο και της απλής διάταξης και της έλλειψης απαίτησης σε διαλύτη, η διεργασία θεωρείται πράσινη, και μπορεί να πραγματοποιηθεί και με συνεχή τρόπο. Τέλος, ταυτόχρονα με την αύξηση του μοριακού βάρους φαίνεται να επιτυγχάνεται αύξηση της κρυσταλλικότητας και συχνά τέλεια κρυσταλλική δομή [9].

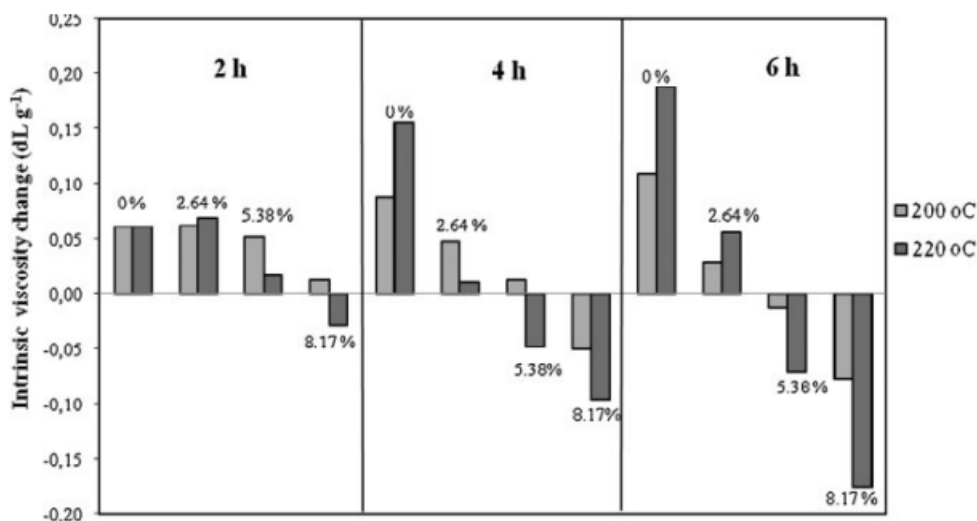
Κύρια μειονεκτήματά του αποτελούν η απαίτηση για πολύωρη διεργασία και ειδικό εξοπλισμό σε σχέση με την προσθήκη επεκταντών αλυσίδας, η οποία μπορεί να λάβει χώρα στον ίδιο εκβολέα που γίνεται και η μορφοποίηση του υλικού [5]. Ωστόσο, ο εξοπλισμός που απαιτείται για την εν λόγω αντίδραση δεν κρίνεται ως ιδιαίτερα σύνθετος, αφού συνήθως δεν υπάρχει ανάγκη για

πολύ υψηλή θερμοκρασία, η διαχείριση σε στερεή μορφή είναι απλή και ως προς την πλήρωση και την αφαίρεση του περιεχομένου και ως προς τον καθαρισμό μεταξύ των παρτίδων. Επιπλέον, η απαίτηση είτε για ροή αζώτου είτε για κενό, δεν αποτελεί διεργασία ασυνήθιστη ή ιδιαίτερα ενεργοβόρο για τα δεδομένα της βιομηχανίας.

3.2. Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης σε PET

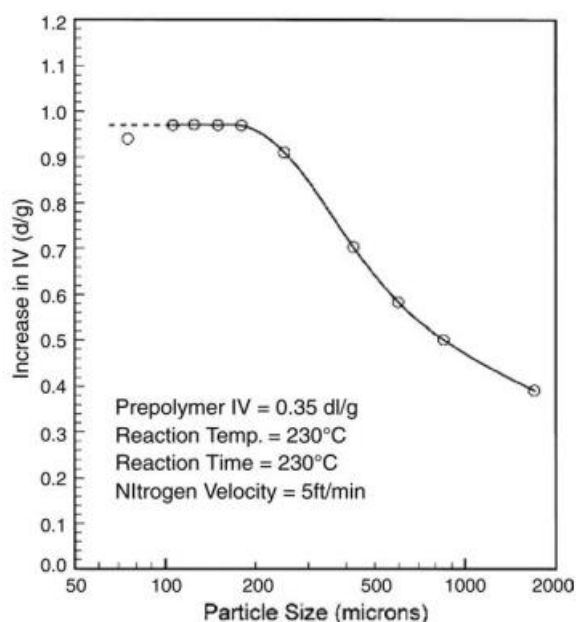
Η πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης στο PET, πραγματοποιείται σε θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη από τους 250 °C, οπότε αυξάνεται το μοριακό του βάρους, χωρίς την καταπόνηση του πολυεστέρα.

Ενδεικτικά, στα Σχήμα 18, Σχήμα 19 και Σχήμα 20 απεικονίζεται η επιρροή ποικίλων παραμέτρων του ΠΣΚ στο ιξώδες του τελικού προϊόντος, ενώ στους Πίνακας 5 Πίνακας 6 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα του ΠΣΚ σε διαφορετικά δείγματα PET, οι συνθήκες που θεωρήθηκαν βέλτιστες και οι ακραίες ομάδες στο τέλος της διαδικασίας. Για την αφαίρεση των παραπροϊόντων, τόσο της κύριας, όσο και των παράπλευρων αντιδράσεων, μπορεί αντί για αδρανές αέριο να εφαρμοστεί κενό. Με πραγματοποίηση NMR και ιξωδομετρίας, αποδεικνύεται ως ταχύτερη και εξίσου αποτελεσματική ως προς την αύξηση του μοριακού βάρους και την απομάκρυνση των παραπροϊόντων [12]. Ωστόσο, φαίνεται να μην προτιμάται λόγω της δυσκολίας που εμφανίζει η εφαρμογή του σε συνεχή διεργασία.



Σχήμα 18: Επιρροή του χρόνου παραμονής, της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας του αδρανούς αερίου σε δείγματα PET [10]

Στο Σχήμα 18 γίνεται εμφανές ότι το ποσοστό υγρασίας αλλάζει σημαντικά τα αποτελέσματα του ΠΣΚ. Πιο αναλυτικά, με αύξηση του χρόνου παραμονής και της θερμοκρασίας της αντίδρασης, ποσοστό υγρασίας άνω του 3% επιφέρει ακόμα και μείωση του εσωτερικού ιξώδους. Αντίστοιχα, για το μέγεθος των κόκκων, όσο το ελέγχον στάδιο της αντίδρασης είναι η διάχυση στο εσωτερικό, μείωση του μεγέθους των κόκκων βελτιώνει σημαντικά την απόδοση. Όταν η συνθήκη αυτή αλλάξει και ελέγχον στάδιο της αντίδρασης να γίνει η διάχυση στο εξωτερικό των κόκκων, το εσωτερικό ιξώδες του είναι πρακτικά σταθερό, αφού εξαρτάται κυρίως από τη ροή αδρανούς αερίου.



Σχήμα 19: Επιρροή μεγέθους κόκκων PET στην αύξηση του *IV* στους **230 °C** [11]

Με ανασκόπηση στη βιβλιογραφία παρατηρείται ότι γενικά ως βέλτιστη θερμοκρασία ΠΣΚ θεωρείται μεταξύ 220°C – 250°C και διαφοροποιείται ανάλογα με τα διαφορετικά αρχικά χαρακτηριστικά του υλικού. Στους Πίνακας 5 Πίνακας 6 φαίνεται ότι για να μεγιστοποιηθεί το τελικό μοριακό βάρος απαιτούνται πολύωρες διαδικασίες. Ωστόσο, επιτυγχάνονται πολύ υψηλότερα μοριακά βάρη από αυτά που απαιτούνται για τις περισσότερες εφαρμογές, οπότε τυπικά εφαρμόζονται ηπιότερες συνθήκες.

Πίνακας 5: ΠΣΚ σε PET για επίτευξη υπερυψηλών μοριακών βαρών [12]

Συγγραφέας	Χαρακτηριστικά Υλικού	Συνθήκες ΠΣΚ	Τελικό <i>Mn</i> ή <i>IV</i> (dL / g)
Hsp	0.18 – 0.25 mm <i>Mn</i> = 16 500	250 °C, 40 h, N ₂ ~ 2cm/s	<i>Mn</i> =120 000 <i>IV</i> = 2.27
Kurita et al	standard chips, <i>IV</i> =0.6	237 °C, 12 h, N ₂	<i>IV</i> =3.42
Cohn	πορώδες ινώδες PET, <i>IV</i> = 1.9, <i>Mw</i> =100 800	220-240°C, 10h, N ₂	<i>Mn</i> =191.000 <i>IV</i> =5.3

Rinehart	Πορώδη pellets που έχουν παρασκευαστεί από συμπιεσμένα σωματίδια, 0.84 mm και $IV = 0.5$	250°C, 5 h, N ₂	$IV = 2.39$
Ito et al.	Κρύσταλλοι που διαμορφώθηκαν με διαλύτη, 2-10 μm, $IV = 0.67$	253 °C, 24 h, κενό	$IV = 3.2$ έως 4.9 με πολλαπλά στάδια
Sasaki et al.	Film 0.01 mm $IV = 0.15$	320 °C, 1.5 min, 0.5 torr	$IV = 2.31$
Boiko and Marikhin	100 μm film $M_n = 15\ 000$	250 °C, 20 h, 0.05 mtorr	$M_n = 151\ 680$

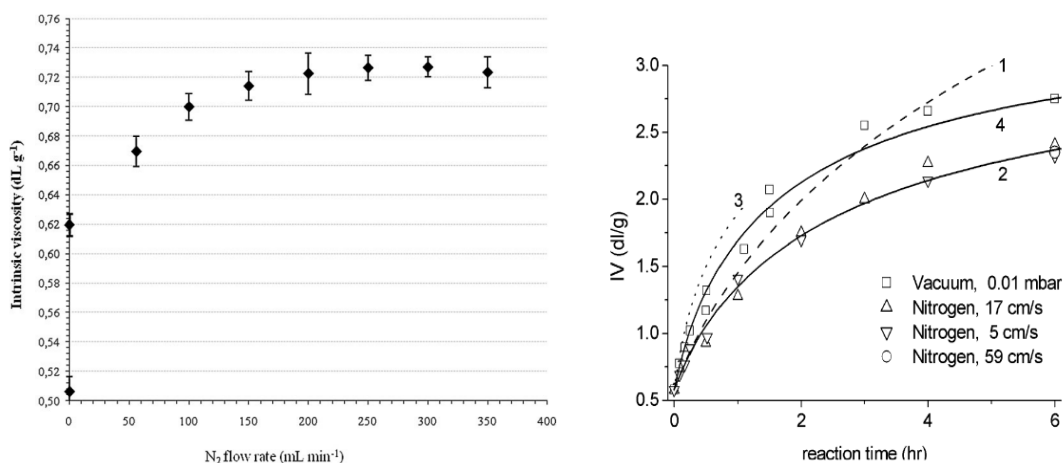
Πίνακας 6: Κατανάλωση των ακραίων ομάδων κατά των ΠΣΚ [12]

Συγγραφείς	Χαρακτηριστικά Υλικού	Συνθήκες SSP	Αρχικό και Τελικό M_n ή IV (dL/g)	Αρχικές και Τελικές Ακραίες Ομάδες [OH] (meq/kg)	Αρχικές και Τελικές Ακραίες Ομάδες [COOH] (meq/kg)
Chen και Chen	16 – 18 κοσκινισμένα σωματίδια	240 °C, 6h, 60 mtorr	21.000-52000	56-24	38-16
Karayannidis et al.	Κατακρημνισμένο PET	230°C, 8h, 30 mtorr	0.7-1.5	56-24	43-08
Zhi - Lian et al.	1.5 mm	225°C, 30 h, N ₂	22.000-32.400	Δεν μετρήθηκαν	20-11,5
Wu et al.	0.25mm	235°C, 4 h, 1 torr	18.000-36.000	Δεν μετρήθηκαν	30-3

Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης λαμβάνουν επίσης χώρα και ορισμένες παράπλευρες αντιδράσεις. Η κύρια αντίδραση, δηλαδή η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης, οδηγεί στην αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς και την παραγωγή αιθυλενογλυκόλης (EG), που είναι ανεπιθύμητο προϊόν. Αυτό

οφείλεται και στην επίγευση που δίνουν μικρές συγκεντρώσεις της συγκεκριμένης ουσίας στα περιεχόμενα τρόφιμα, όταν πρόκειται να αξιοποιηθεί το PET για συσκευασία, όσο και στη μείωση του ρυθμού της αντίδρασης.

Αντίστοιχα, παρά την επιλογή των συνθηκών ώστε το υλικό να παραμένει σε στερεή κατάσταση, η θερμοκρασία που απαιτείται είναι αρκετά υψηλή ώστε να μπορεί να συμβεί θερμική καταπόνηση. Κύρια προϊόντα της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι οι βινυλικοί εστέρες και τα καρβοξυλικά άκρα (tTPA). Επιπλέον, πραγματοποιείται πολυσυμπύκνωση των ακραίων βινυλικών ομάδων (tVIN), η οποία περιλαμβάνει την ένωση βινυλικού άκρου με μόριο PET και οδηγεί στην αύξηση του μοριακού βάρους και την παραγωγή ακεταλδεϋδης (AA). Η συγκεκριμένη αντίδραση, καθώς και άλλες αντιδράσεις μεταξύ των παραγόμενων προϊόντων, θεωρείται ότι πραγματοποιούνται με πολύ μικρό ρυθμό και κατά συνέπεια, δεν λαμβάνονται υπόψιν στην εξαγωγή κινητικών μοντέλων. Λόγω της χρήσης αδρανούς ατμόσφαιρας, είτε με ροή αζώτου, είτε με εφαρμογή κενού, δεν παρατηρείται θερμοοξειδωση [8].



Σχήμα 20: Επιρροή της ταχύτητας ροής του N_2 στο ιξώδες του PET κατόπιν ΠΣΚ για 3 ώρες σε 220°C [10] (αριστερά) και αύξηση του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου στους 250 °C, για διαφορετικές ροές αζώτου ή κενό (δεξιά) [12]

Το PET αποτελεί ένα από τα πολυμερή που ήδη ανακυκλώνονται σε μεγάλο ποσοστό, ακόμη και σε βιομηχανική κλίμακα. Κατά την ανακύκλωση

ωστόσο, λόγω του υποβιβασμού των ιδιοτήτων, άλλαζε η χρήση του υλικού. Για παράδειγμα, PET που προερχόταν από φιάλες, μετά την ανακύκλωσή τους, γίνονται υφάσματα. Σε πιο σύγχρονες πηγές, φαίνεται ότι υπάρχει η τάση ώστε τα παραγόμενα ανακυκλωμένα PET να μπορούν να αξιοποιηθούν για την αρχική τους χρήση. Έως τώρα, έχει αναπτυχθεί το bottle to bottle recycling, δηλαδή η χρήση PET προερχόμενου από μπουκάλια για χρήση σε μπουκάλια, ενώ είναι στις αρχές του και η ανάπτυξη του το textile to textile recycling, δηλαδή η χρήση PET προερχόμενου από υφάσματα για χρήση ως ύφασμα [15]. Ο ΠΣΚ έχει βρει ήδη ευρεία εφαρμογή και στην ανακύκλωση, αφού εκτός από την ικανότητά του να αυξάνει το μοριακό βάρος, αξιοποιείται και για την ιδιότητα του να απομακρύνει τοξικές ουσίες. Η ιδιότητα αυτή βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην ανακύκλωση πλαστικών μπουκαλιών (bottle to bottle recycling). Η επίδοσή του στην απολύμανση απεικονίζεται συνοπτικά στον Πίνακα 7, έναντι διάφορων ουσιών που έχουν χαρακτηριστεί επικίνδυνες για επαφή με τρόφιμα, τόσο από την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA), όσο και η Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (FDA) [14].

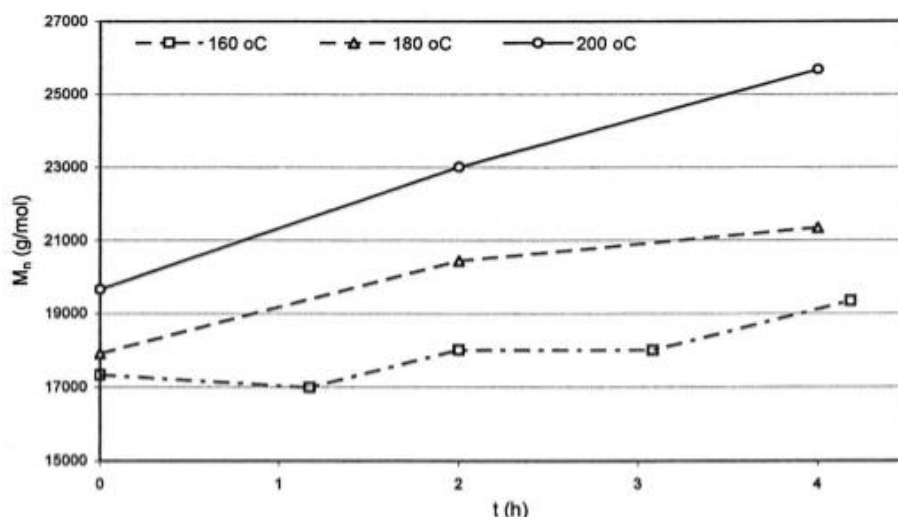
Πίνακας 7: Αποτελεσματικότητα Αφαίρεσης μη Αποδεκτών Ουσιών για Επαφή με Τρόφιμα από τους EFSA και FDA σε PET μέσω ΠΣΚ [14]

Ουσία	Συγκέντρωση πριν τον ΠΣΚ (mg/kg PET)	Συγκέντρωση μετά τον ΠΣΚ (mg/kg PET)	Αποτελεσματικότητα Απολύμανσης	Συγκέντρωση Ουσίας στο Τρόφιμο μετά από 1 έτος (25 °C) (mg/kg PET)	Συγκέντρωση Αναφοράς (mg/kg PET)
Τολουένιο	212.7	0.2	99.9%	0.003	0.09
Χλωροφόρμιο	393.8	0.4	99.9%	0.003	0.10
Χλωροβενζένιο	309.4	1.1	99.6%	0.01	0.09
Φαινυλοκυκλο-εξάνιο	293.4	6.8	97.7%	0.07	0.14
Σαλκυλικό Μεθύλιο	236.5	0.4	99.8%	0.01	0.13
Βενζοφαινόνη	310.5	10.9	96.5%	0.11	0.16

Στεατικό Μεθύλιο	129.5	2.4	98.1%	0.06	0.32
---------------------	-------	-----	-------	------	------

3.3. Πολυμερισμός Στερεάς κατάστασης σε πολυαμίδια

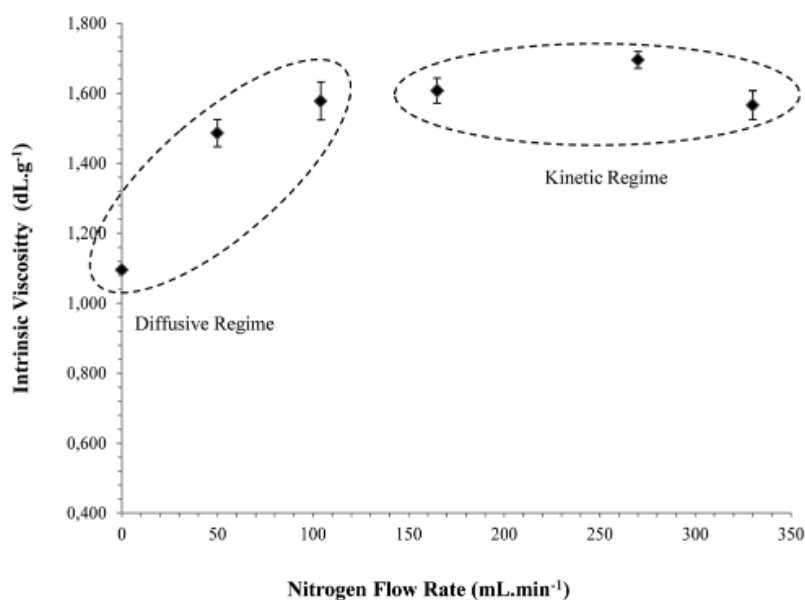
Ο ΠΣΚ στο PA 6.6, πραγματοποιείται για τις πιο συχνές μορφολογίες σε θερμοκρασίες μεταξύ 170 – 210 °C και έχει μελετηθεί για χρονική διάρκεια μέχρι και 80 ώρες. Η εφαρμογή πολύ υψηλών θερμοκρασιών, ακόμα και στο επιτρεπτό εύρος, δηλαδή κάτω από το σημείο τήξης, αποφεύγεται τόσο λόγω της κατανομής των μοριακών βαρών, που συχνά συνεπάγεται χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης για τα μικρότερα κλάσματα, όσο και γιατί στο άνω όριο του θερμοκρασιακού εύρους που λαμβάνει χώρα ο ΠΣΚ, ευνοούνται παράπλευρες αντιδράσεις, όπως κυκλοποίηση. Η συνηθέστερη μέθοδος διατήρησης αδρανούς ατμόσφαιρας είναι η εφαρμογή ροής αζώτου.



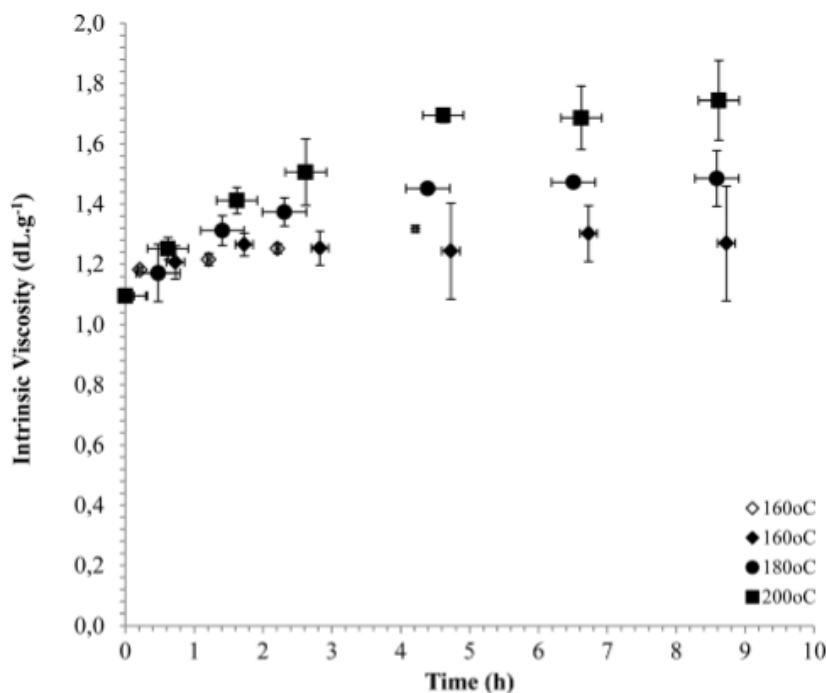
Σχήμα 21: Μεταβολή του M_n για διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους διεξαγωγής του ΠΣΚ [17]

Άλλοι σημαντικοί παράγοντες που έχουν μελετηθεί εκτενώς για τη διεξαγωγή ΠΣΚ σε PA 6.6, είναι η ροή αζώτου και η θερμοκρασία. Όσον αφορά

τον πρώτο παράγοντα, παρατηρείται και από το Σχήμα 22, ότι σε χαμηλές ροές το ελέγχον στάδιο φαίνεται να είναι η διάχυση των ακραίων ομάδων, ενώ σε μεγαλύτερες ροές, η χημική αντίδραση. Αντίστοιχα, όσον αφορά τη θερμοκρασία, με την αύξησή της, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται και εν τέλει επιτυγχάνεται μεγαλύτερη μετατροπή, όπως παρατηρείται και από το Σχήμα 21 και Σχήμα 23[18].



Σχήμα 22: Μεταβολή του εσωτερικού ιξώδους στο ίδιο δείγμα PA 6.6, σε θερμοκρασία **200 °C** για 4 h [18]



Σχήμα 23: Μεταβολή εσωτερικού ιξώδους για διεξαγωγή του πολυμερισμού για 9 h σε διαφορετικές θερμοκρασίες με ροή αζώτου 260 mL min^{-1} (ελέγχον στάδιο: χημική αντίδραση) [18]

3.4. Σύγκριση με άλλες μεθόδους

Η υποβάθμιση που υφίστανται τα υλικά κατά την εκβολή για την ανακύκλωσή τους, απαιτεί την αντίστοιχη ανοικοδόμηση, ώστε να πληρούνται οι προδιαγραφές για να αποτελέσουν πρώτη ύλη για εφαρμογή ίδια ή διαφορετική με την αρχική του.

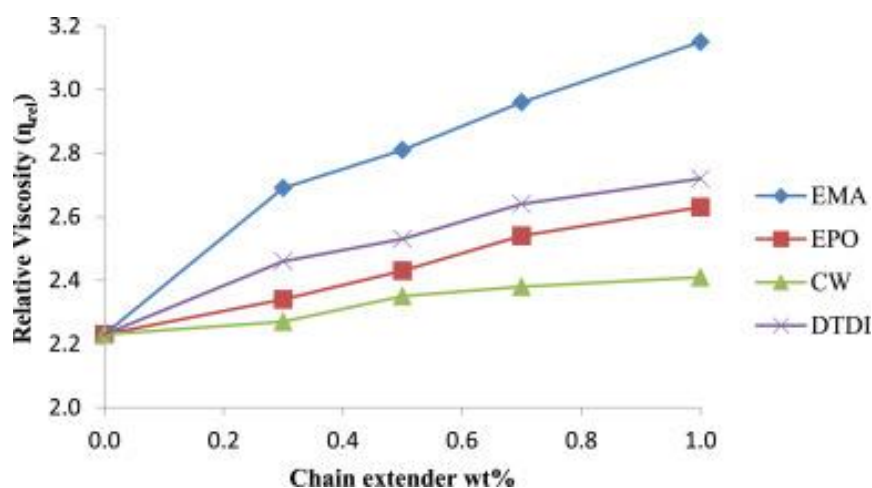
Όσον αφορά το PET, η πλειοψηφία των μονάδων ανακύκλωσης του διαθέτουν συστήματα κενού, που απομακρύνουν τις πτητικές ουσίες και την υγρασία, ώστε να αποφεύγεται η περαιτέρω υποβάθμιση. Η εντατική ξήρανση υπό κενό έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερα ιξώδη στο ανακυκλωμένο προϊόν, σε σχέση με το αντίστοιχο υλικό που έχει υποστεί την ίδια επεξεργασία χωρίς εφαρμογή κενού. Επιπλέον, όπως και στη συντριπτική πλειοψηφία των θερμοπλαστικών πολυμερών, μπορεί να πραγματοποιηθεί προσθήκη σταθεροποιητών.

Στο PET η προσθήκη των σταθεροποιητών στοχεύει κυρίως στη μείωση της μόλυνσης από PVC και τη θερμική σταθεροποίηση. Η πλειοψηφία τους είναι μεταλλικοί με βάση το μερκαπτίδιο βουτυλικού κασσίτερου, μερκαπτίδιο του αντιμονίου και φθαλικό μόλυβδο. Η προσθήκη οργανικών φωσφитών βοηθά στον περιορισμό της υποβάθμισης λόγω της δέσμευσης και απενεργοποίησης των υπεροξειδικών ριζών. Ορισμένοι σταθεροποιητές περιορίζουν το κιτρίνισμα και μειώνουν την παραγωγή ακεταλδεϋδης. Ωστόσο, αυξάνουν σημαντικά το κόστος της ανακύκλωσης. Αντίστοιχα, για το PA 6.6, η προσθήκη σταθεροποιητών βοηθά στη διατήρηση των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους, κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης του [16].

Επιπλέον, στις αλυσίδες PET μπορεί να πραγματοποιηθεί επέκταση αλυσίδας με χρήση υλικού χαμηλού μοριακού βάρους και τουλάχιστον διδραστικού (chain extension). Ο ρόλος του περιλαμβάνει την επανένωση των τεμαχισμένων αλυσίδων PET, ενώνοντας άκρο με ομάδα υδροξυλίου με άκρο με ομάδα καρβοξυλίου. Ενώ θεωρείται οικονομική και εύκολα βιομηχανικά εφαρμόσιμη διαδικασία, ανάλογα με την επιλεγόμενη ουσία, μπορεί να προκαλέσει αποχρωματισμό, ή ανεπιθύμητα παραπροϊόντα [13].

Αντίστοιχη διεργασία ακολουθείται και για το πολυαμίδιο, όπου οι επεκτάτες αλυσίδας μπορεί να αντιδρούν είτε με την αμινομάδα, είτε με το καρβοξύλιο των олиγομερών. Για χρήση σε νήματα, προτιμώνται οι διδραστικές ενώσεις, ενώ σε εφαρμογές όπου προτιμάται η συμπεριφορά των ελαστομερών, επιλέγονται τριδραστικές ή και μεγαλύτερης δραστικότητας ενώσεις. Είναι η κύρια μέθοδος που έχει αξιοποιηθεί και σε ανακυκλωμένο υλικό και έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα [19], [20], όπως φαίνεται και από το Σχήμα 24. Οι επεκτάτες αλυσίδας προστίθενται σε δικόχλιο εκβολέα και τήκονται αναμιγνυόμενα και τα αποτελέσματα έδειξαν αύξηση μοριακού βάρους μέχρι 41%, ενώ επίσης σημαντική αύξηση παρατηρήθηκε και στις θερμομηχανικές ιδιότητες τους [19]. Για τη θερμομηχανική καταπόνηση του PA έχουν μελετηθεί και οι μεταβολές λόγω ύπαρξης και απουσίας υγρασίας κατά την εκβολή, σε ανακυκλωμένο ρεύμα. Στην περίπτωση απουσίας της υγρασίας φάνηκε ότι η υδρολυτική σχάση των αλυσίδων παύει να είναι ο επικρατής μηχανισμός

αποδόμησης και εκεί απαιτείται διαφορετική διαχείριση του υλικού. Ωστόσο, με χρήση επεκταντών αλυσίδας, λόγω της μικρής συγκέντρωσης στην οποία παρατηρείται η βέλτιστη απόδοσή τους, περίπου στο 1% για τα περισσότερα υλικά, και της δυνατότητας ένταξής τους στο ήδη υπάρχον σύστημα, χωρίς την απαίτηση για αλλαγή στον εξοπλισμό, τα καθιστά οικονομική διαδικασία [21].



Σχήμα 24: Σχετικό ιξώδες συναρτήσει του % κατά βάρος 4 διαφορετικών προστιθέμενων επεκταντών αλυσίδας (συμβολίζονται με EMA, EPO, CW και DTDI) [19]

3.5. Βιβλιογραφία

- [1] Δημήτριος Σ. Αχιλιάς. Χημική Ανακύκλωση Πολυμερών. In: Μηχανική ανακύκλωση ή ανακύκλωση με φυσικές μεθόδους. Δημήτριος Σ. Αχιλιάς, ΚΑΛΛΙΠΟΣ, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις: 2023
- [2] Γιώργος Π. Καραγιαννίδης, Ειρήνη Δ. Σιδερίδου. Πλαστικά. In: Τεχνολογία Πολυμερών. Γιώργος Π. Καραγιαννίδης, Ειρήνη Δ. Σιδερίδου, Δημήτρης Σ. Αχιλιάς, Δημήτρης Ν. Μπικιάρης. Εκδόσεις Ζήτη: 2009.
- [3] H. Heinz, H. Schulte, H. Buysch, Process for the manufacture of high molecular weight polyamides, (Bayer AG), EP 410,230/91 A2 1991.
- [4] C.D. Papaspyrides, Solid State Polyamidation, Polymeric Materials Encyclopedia, C.R.C. Press, Inc., 1996, p.7819-7831
- [5] Menglong Xu, Haichao Yan, Quanjin He, Chen Wan, Tao Liu, Ling Zhao, Chul B. Park, Chain extension of polyamide 6 using multifunctional chain extenders and react/ve extrusion for melt foaming, Sci. Di. 2017: 96: 2010 - 2020
- [6] H. Morawetz, Polymerization in the solid state, J. Polym. Sci. 1966; Part C (12): 79-88
- [7] Claude Lambré, José Manuel Barat Baviera, Claudia Bolognesi, Andrew Chesson, Safety assessment of the process Reliance Industries, based on the ProTec technology, used to recycle post-consumer PET into food contact materials, EFSA Journal: 2024: 22
- [8] Jun Zhang, Xi-Jun Shen, Jian Zhang, Lian-Fang Feng, Jia-Jun Wang, Experimental and modeling study of the solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate) over a wide range of temperatures and particle sizes, App. Pol: 2013: 127: 3814-3822
- [9] Costas D. Papaspyrides, Stamatina N. Vouyiouka, FUNDAMENTALS OF SOLID STATE POLYMERIZATION, School of Chemical Engineering, National Technical Un/Versity of Athens, Athens, Greece, pp 20-30

- [10] V/Viane Filgueiras, Stamatina N. Vouyiouka, Constantine D. Papaspyrides, Enrique L. Lima, Jose Carlos Pinto, Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate): The Effect of Water Vapor in the Carrier Gas, Mac. Mat. And Eng. 2011: 296: 113-121
- [11] S.N. Vouyiouka, E.K. Karakatsani, C.D. Papaspyrides, Solid state polymerization, Prog. In Pol. Sci: 2005: 30: 10-37
- [12] Y. Ma, U.S. Agarwal, D.J. Sikkema, P.J. Lemstra, Solid-state polymerization of PET: influence of nitrogen sweep and high vacuum, Pol.: 2003: 44: 4085-4096
- [13] Firas Awaja, Dumitru Pavel, Review Recycling of PET, Sci. Di. 2005: 41: 1453-1477
- [14] EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes and Processing Aids (CEP), Claude Lambré, José Manuel Barat Baviera, Claudia Bolognesi, Andrew Chesson, Pier Sandro Cocconcelli, Riccardo Crebelli, David Michael Gott, Konrad Grob, Marcel Mengelers, Alicja Mortensen, Gilles R/Vière, Inger-Lise Steffensen, Christina Tlustos, Henk Van Loveren, Laurence Vernis, Holger Zorn, Vincent Dudler, Maria Rosaria Milana, Constantine Papaspyrides, Maria de Fátima Tavares Poças, Alexandros Lioupis, Elisa Savini, Evgenia Lampi, Safety assessment of the process Reliance Industries, based on the ProTec technology, used to recycle post-consumer PET into food contact materials, EFSA Journal: 2024: 22
- [15] Elsa Wenzel, Why H&M is turning away from polyester recycled from bottles, <https://www.greenbiz.com/article/why-hm-turning-away-polyester-recycled-bottles> (08/05/2024)
- [16] Upcycling of high-viscosity polyamide scrap, <https://www.recycling-magazine.com/2017/08/16/upcycling-high-viscosity-polyamide-scrap/>, (29/05/2024)
- [17] Σ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2004

- [18] V/Viane Filgueiras, Stamatina N. Vouyiouka, Maria O. Konstantakopoulou, Anastasia C. Boussia, Constantine D. Papaspyrides, Enrique Luis Lima, Jose Carlos Pinto, Modeling of Polyamide 66 Solid State Polymerization: Drawing a Chemical Reaction Scheme, *Mac. Mat. And Eng.* 2014: 9: 65 - 89
- [19] Selin Celebi Ozmen, Guralp Ozkoc, Ersin Serhatli, Thermal, mechanical and physical properties of chain extended recycled polyamide 6 via react/ve extrusion: Effect of chain extender types, *Pol. Deg. And Stab.* 2019: 162: 76 - 84
- [20] Mario Gleria, Riccardo Po, Giorgio Giannotta, Luisa Fiocca, Roberta Bertani, Luca Fambri, Francesco Paolo La Mantia, Roberto Scaffaro, Cyclophosphazenes as polymer modifiers, *Macro. Symp.* 2003: 196: 249-270
- [21] Basak Tuna, Hadj Benkreira, Chain extension of recycled PA6, <https://doi.org/10.1002/pen.24663> (01/08/2024)
- [22] H. POHL, Determination of Carboxyl End Groups in a Polyester, Polyethylene Terephthalate, *Anal. Chem.*: 1954: 26: 1614–1616

Κεφάλαιο 4: Σκοπός

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έχει σκοπό την αναβάθμιση των ιδιοτήτων του ανακυκλωμένου PET προερχόμενου από κλωστοϋφαντουργικές εφαρμογές, με χρήση ΠΣΚ, ώστε οι ιδιότητες του παραχθέντος υλικού να ομοιάζουν με αυτές του παρθένου, με τις ηπιότερες δυνατές συνθήκες. Το ευρύτερο αντικείμενο της εργασίας υπάγεται στην προσπάθεια παραγωγής ανακυκλωμένων υλικών, χωρίς αισθητά υποβαθμισμένες ιδιότητες, ώστε να πληρούνται οι προδιαγραφές παραγωγής προϊόντος ίδιας κατηγορίας με το υλικό και όχι υποδεέστερης. Έγινε και ένα πείραμα επίδειξης ΠΣΚ σε PA 6.6 προερχόμενο από πλυντήριο, καθώς λόγο της παρεμφερούς χημείας των δύο υλικών, διαχειρίζονται με αντίστοιχο τρόπο.

Για τα δείγματα PET, οι προδιαγραφές που πρέπει να πληροί το τελικό υλικό, ώστε να μπορεί να μεταβεί για ινοποίηση, αφορούν κυρίως το μοριακό του βάρος, το περιεχόμενο υγρασίας και ανόργανων συστατικών, μηχανικές, όπως αντοχή σε εφελκυσμό και διάτμηση, θερμικές, χημικές και ορισμένες επιπλέον, που αφορούν κυρίως το τελικό του χρώμα, καθώς το ανακυκλωμένο υλικό έχει έντονο μαύρο. Εξ' αυτών, στην παρούσα διπλωματική εργασία ελέγχονται κυρίως οι ιδιότητες που αφορούν στο μοριακό βάρος και τις θερμοκρασιακές ιδιότητες. Επιπλέον, έγινε φασματοσκοπία υπερύθρου, με σκοπό την επιβεβαίωση της καθαρότητας του υλικού και την παρατήρηση της μείωσης των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων με την πάροδο του χρόνου πολυμερισμού. Τέλος, σε ορισμένα δείγματα έγινε ανάλυση ακραίων ομάδων. Πραγματοποιήθηκαν σε έξι δείγματα, 3 πειράματα διαφορετικής διάρκειας σε ίδια θερμοκρασία, συνθήκες που επιλέχθηκαν με βάση προηγούμενη έρευνα του εργαστηρίου και δημοσιευμένη έρευνα της Filgueiras και του Huang [1], [2]. Από τα δεδομένα της ιξωδομετρίας και του μοριακού βάρους εξήχθησαν συντελεστές της εξίσωσης Mark Houwink Sakurada, ενώ με βάση τις ακραίες ομάδες και το μοριακό βάρος, επιχειρήθηκε η προσαρμογή κινητικού μοντέλου. Εξετάστηκε επιπλέον μια ακόμη θερμοκρασία και κοκκομετρίας μεγαλύτερης κατάτμησης, ώστε να βρεθούν οι ηπιότερες συνθήκες. Στη βέλτιστη συνθήκη έγινε παραγωγή

μεγαλύτερης ποσότητας και ελέγχθηκε η συμβατότητα των αποτελεσμάτων σε μικρότερη και μεγαλύτερη κλίμακα.

Έως τώρα έχει μελετηθεί εκτενώς η ανακύκλωση αποβλήτων από μπουκάλια PET για παρασκευή υφασμάτων, αλλά και για παρασκευή μπουκαλιών. Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η δυνατότητα παραγωγής υφασμάτων από πολυεστερικά υφάσματα.

Για το δείγμα PA, έγινε ένα πείραμα με βάση της βέλτιστες συνθήκες από παλαιότερες μελέτες και δημοσιευμένα paper του εργαστηρίου, και ακολούθησε ιξωδομετρία για τον έλεγχο ανόδου του μοριακού του βάρους [3].

4.1. Βιβλιογραφία

- [1] V. Filgueiras, S. Vouyiouka, C. Papaspyrides, E. Lima, J. Pinto, Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate): The Effect of Water Vapor in the Carrier Gas, Mac. Mat. And Eng. 2011: 296 113-121
- [2] B. Huang, J. Walsh, Solid-phase polymerization mechanism of poly(ethylene terephthalate) affected by gas flow velocity and particle size, Pol: 1998: 39: 6991-6999
- [3] S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, J. Weber, D. Marks, Polyamide solid state polymerization: Evaluation of pertinent kinetic models, App. Pol: 2005: 97: 671-681

Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος

5.1. Πρώτες Ύλες

Στην παρούσα εργασία ερευνώνται συνολικά δύο διαφορετικά ρεύματα αποβλήτων PET και ένα PA. Το πρώτο ρεύμα PET (AI-PET01TE) αποτελεί βιομηχανικό απόβλητο από υπολείμματα αργαλειού (woven loom). Μετά την συλλογή των απορριμμάτων τα υφάσματα, τεμαχίζονται (shredding), συμπιέζονται μηχανικά (compacting) και τέλος υπόκεινται εκβολή (compounding) για την παραλαβή ενός τελικού ομοιόμορφου πολυεστερικού pellet. Το υλικό αυτό μετά την εκβολή αποτελεί την πρώτη ποιότητα υλικού και συμβολίζεται με AI-PET01-CO και παραλήφθηκε με την μορφή μαύρων pellet με διαστάσεις 1.5-2.5 mm. Στο υλικό αυτό εφαρμόστηκε εκχύλιση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα για την απομάκρυνση του φινιρίσματος, η οποία έδωσε τις ποιότητες AI-PET01TE-SC01 και AI-PET 01TE-SC02. Η διαφορά μεταξύ των δύο είναι ότι για την ποιότητα AI-PET01TE-SC02 χρησιμοποιήθηκε και ακετόνη ως συνδιαλύτης κατά τον καθαρισμό. Επιπλέον, στο ρεύμα AI-PET01TE μετά τον τεμαχισμό, εφαρμόστηκε καθαρισμός μέσω της διεργασίας Creasolv[®], η οποία έδωσε την ποιότητα AI-PET01TE-CR με την μορφολογία πολυμερικής σκόνης (350-750 μm).



Εικόνα 7: Μορφολογία των δειγμάτων AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-CO-SC01, AI-PET01TE-CO-SC02

Το δεύτερο ρεύμα PET (CTB-PET01TE-CO) είναι βιομηχανικό υπόλειμμα από πολυεστερική κουρτίνα, το οποίο υποβλήθηκε στον ίδιο κύκλο προεργασίας (τεμαχισμός-συμπύεση-εκβολή) και τελικά παραλήφθηκε με την μορφή pellet (ποιότητα CTB-PET01TE-CO-SC01). Το υλικό αυτό μετά την εκβολή, επίσης καθαρίστηκε με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (ποιότητα CTB-PET01TE-SC01). Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι οι καθαρισμοί αυτοί έχουν προηγηθεί της

παραλαβής των υλικών από το εργαστήριο και κατά συνέπεια δεν μελετώνται με σκοπό τη βελτιστοποίησή τους, απλώς αξιολογούνται τα αποτελέσματα που δίνει η κάθε βαθμίδα καθαρισμού ως προς τα τελικά χαρακτηριστικά του προϊόντος. Οι καθαρισμοί αποσκοπούν στην απομάκρυνση υλικού φινιρίσματος από την επιφάνεια των ινών και οι σχετικές αναλύσεις έδειξαν θετικά αποτελέσματα κυρίως στην απομάκρυνση φωσφορούχων ενώσεων.

Τέλος, η ποιότητα του πολυαμιδίου που παραλήφθηκε προέρχεται από πλυντήρια μετά από ένα κύκλο βιομηχανικής έγχυσης με την μορφή νιφάδων. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι το ρεύμα του πολυαμιδίου έχει 50% περιεκτικότητα σε ίνες γυαλιού. Συγκεντρωτικά, λοιπόν, ο ΠΣΚ εφαρμόστηκε σε έξι διαφορετικές ποιότητες PET και μία ποιότητα πολυαμιδίου. Η ονοματολογία, το μέγεθος, η μετρηθείσα χύδην πυκνότητα (bulk density) και η προκατεργασία του εκάστοτε ρεύματος παρατίθενται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά Πρώτων Υλών

Δείγμα	Μορφολογία	Μέγεθος (mm)	Χύδην πυκνότητα (g/mL)	Προκατεργασία
AI-PET01TE-CO	pellets	1.5-2.5	0.83	Τεμαχισμός, συμπίεση, εκβολή
AI-PET01TE-SC01	pellets	1.5-2.5	0.85	Τεμαχισμός, συμπίεση, εκβολή, εκχύλιση με υπερκρίσιμο CO ₂
AI-PET01TE-SC02	pellets	1.5-2.5	0.84	Τεμαχισμός, συμπίεση, εκβολή, εκχύλιση με υπερκρίσιμο CO ₂
AI-PET01TE-CR	σκόνη	0.750-0.350	0.54	Τεμαχισμός, συμπίεση καθαρισμός με Creasolv ^(R)
CTB-PET01TE-CO	pellets	1.5-2.5	0.84	Τεμαχισμός, συμπίεση, εκβολή
CTB-PET01TE-SC01	pellets	1.5-2.5	0.84	Τεμαχισμός, συμπίεση, εκβολή, εκχύλιση με υπερκρίσιμο CO ₂
AR-PA01PI	νιφάδες	3-4	0.76	Τεμαχισμός



Εικόνα 8: Φωτογραφίες από τα στάδια προκατεργασίας των δειγμάτων PET (α) συλλογή, (β) τεμαχισμός, (γ) συμπίεση (compacting), (δ) εκβολή (compounding)

5.2. Αντιδραστήρας Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης

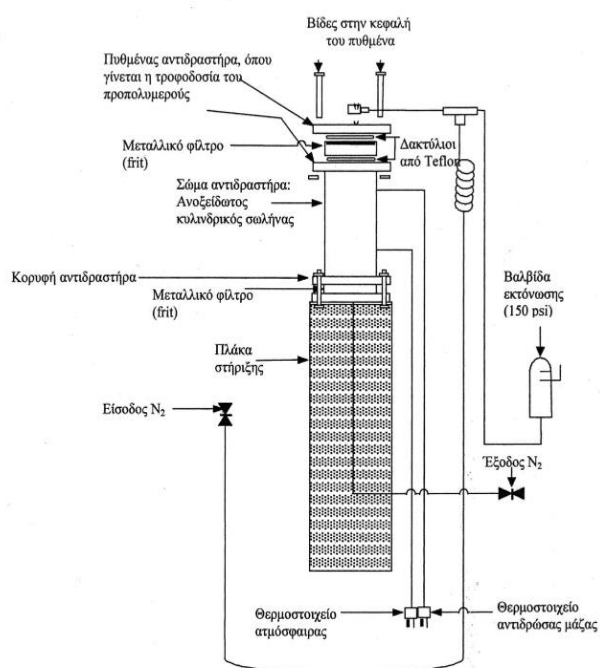
Ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό αντιδραστήρα στερεάς κλίνης και διαλείποντος έργου. Πρόκειται για ένα κυλινδρικό δοχείο με διάμετρο 4 cm και ύψος 10 cm το οποίο στα άκρα του διαθέτει δύο καπάκια και στεγανώνεται με o-rings από Teflon. Στο 50% της πληρότητας του η χωρητικότητά του είναι περίπου 50 g pellet. Διαθέτει επίσης κατάλληλη σωλήνωση που επιτρέπει διέλευση προθερμασμένου αερίου αζώτου από τον πυθμένα προς την έξοδο που βρίσκεται στην κορυφή. Τόσο ο πυθμένας όσο και το καπάκι του δοχείου αποτελούνται από μεταλλικό φίλτρο (frit), έτσι ώστε το αέριο άζωτο να διέρχεται μέσα από την μάζα του πολυμερούς. Η ρύθμιση της πίεσης αζώτου γίνεται από μια βάνα με ενσωματωμένο μανόμετρο και διατηρείται στα 22 psi για όλα τα πειράματα. Η ροή αζώτου ρυθμίζεται με ροόμετρο μπίλιας. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται με δύο θερμοστοιχεία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, το ένα πιο κοντά στον πυθμένα και ένα 2-3 cm πιο πάνω. Η διαφορά των ενδείξεων των δύο θερμοστοιχείων δεν ξεπερνά τον 1°C.

Ο αντιδραστήρας είναι στερεωμένος σε μια ατσάλινη πλάκα μήκους 76 cm, η οποία χρησιμοποιείται για την στήριξή του σε ένα λουτρό θέρμανσης το οποίο είναι πληρωμένο με άμμο (οξείδιο του αλουμινίου). Το λουτρό θερμαίνεται μέσω τεσσάρων αντιστάσεων στον πυθμένα και μπορεί να φτάσει μέχρι τους 600 °C. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας του λουτρού γίνεται μέσω δύο θερμοστοιχείων εκ των οποίων το ένα χρησιμοποιείται για έλεγχο και το άλλο προστατευτικά σε περίπτωση υπερθέρμανσης (alarm). Ο πυθμένας του λουτρού είναι μια πορώδης

πλάκα μέσα από την οποία διέρχεται πεπιεσμένος αέρας ο οποίος αναδεύει την άμμο και δημιουργεί μια ομοιόμορφη κατανομή θερμότητας.



Εικόνα 9: Αντιδραστήρας εντός του λουτρού άμμου σε λειτουργία



Εικόνα 10: Κύριο σώμα αντιδραστήρα [8]

5.3. Διαδικασία

Αρχικά, ο αντιδραστήρας στερεώνεται κατακόρυφα με τη βοήθεια μέγγενης, με τον πυθμένα να βρίσκεται στο πάνω μέρος. Στη συνέχεια, αφαιρούνται οι βίδες και το πορώδες μεταλλικό φίλτρο (frit). Ακολουθεί επιμελής καθαρισμός όλων των τμημάτων του πυθμένα του αντιδραστήρα, με ροή πεπιεσμένου αέρα, δίνοντας ιδιαίτερη προσοχή στις σωληνώσεις, στα αφαιρούμενα τμήματα και στις ενώσεις. Κατόπιν, ο αντιδραστήρας πληρώνεται με υλικό και ακολουθεί συναρμολόγηση των τμημάτων. Για τις ποιότητες AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-SC01, AI-PET01TE-SC02 και AI-PET01TE-CR χρησιμοποιήθηκαν 2g υλικού ενώ για τις ποιότητες CTB-PET01TE-CO, CTB-PET01TE-SC01 και AR-PA01PI χρησιμοποιήθηκαν 10g υλικού.

Στην συνέχεια, γίνονται τουλάχιστον πέντε εκκενώσεις (purges) του αντιδραστήρα με αέριο άζωτο για να εξασφαλιστεί η αδρανής ατμόσφαιρα κατά τον ΠΣΚ. Ο αντιδραστήρας βυθίζεται στο αμμόλουτρο το οποίο έχει προθερμαθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία και ξεκινάει ο πολυμερισμός. Στον Πίνακα 9 φαίνονται οι πειραματικές συνθήκες που ακολουθήθηκαν για τις όλα τα ρεύματα PET καθώς και PA.

Αφού παρέλθει ο απαιτούμενος χρόνος ο αντιδραστήρας αφαιρείται από το λουτρό και ψύχεται μέχρι θερμοκρασίας δωματίου. Το προϊόν συλλέγεται και φυλάσσεται σε ξηραντήρα.

Πίνακας 9: Αρχικές Συνθήκες Πειραμάτων

Ποιότητα υλικού	T (°C)	t (h)	N ₂ (mL/min)
PET (όλες οι ποιότητες)	220	2,4,6	200
PA	200	4	200

5.4. Χαρακτηρισμός πρώτων υλών και προϊόντων

Τόσο στα αρχικά υλικά, όσο και στα υλικά που προέκυψαν, μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων πολυμερισμού στερεάς κατάστασης, ακολούθησαν οι απαραίτητοι προσδιορισμοί για την αξιολόγηση της απόδοσης

του. Αρχικά, το βασικό κριτήριο αξιολόγησης αποτελεί το μοριακό βάρος του υλικού, οπότε πραγματοποιήθηκε ιξωδομετρία αραιού διαλύματος και χρωματογραφία διέλευσης δια μέσου πηκτής (GPC). Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε ποτενσιομετρική τιτλοδότηση για τον προσδιορισμό των ακραίων καρβοξυλομάδων του PET και αμινομάδων και καρβοξυλομάδων του PA. Για την ταυτοποίηση του πολυμερούς και τον εντοπισμό μεταβολών στη χημική δομή κατά τον πολυμερισμό έγινε χρήση φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (ATR- FTIR). Τέλος, για την παρακολούθηση των φαινομένων που λαμβάνουν δράση κατά τη θέρμανση, πραγματοποιήθηκε, θερμική βαρυμετρική ανάλυση (TGA).

5.4.1. Ιξωδομετρία

Η ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων είναι μία εύκολη και γρήγορη έμμεση μέθοδος προσδιορισμού του μοριακού βάρους των πολυμερών. Η βασική της αρχή έγκειται στην ιδιότητα των πολυμερών είναι να επηρεάζουν το ιξώδες των διαλυμάτων τους, ακόμα και σε χαμηλή συγκέντρωση. Η επίδραση αυτή είναι εξαρτώμενη από το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Υπάρχουν διάφορες εκφράσεις ιξώδους που χρησιμοποιούνται για τα εκφράσουν τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας.

Το απόλυτο ιξώδες ενός διαλύματος δίνεται από την σχέση:

$$\eta = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot d \cdot t \quad (1)$$

Όπου $K_{\text{ιξωδομέτρου}}$ η σταθερά του ιξωδομέτρου, d η πυκνότητα του διαλύματος και t ο χρόνος εκροής ορισμένου όγκου από το τριχοειδές του ιξωδομέτρου.

Λόγω της χρήσης πολύ αραιών διαλυμάτων, συγκέντρωσης μικρότερης από 0.5% w/v, μπορεί να θεωρηθεί ότι η πυκνότητας και τα υπόλοιπα μεγέθη που χαρακτηρίζουν το διάλυμα παραμένουν πρακτικά αμετάβλητα. Με την παραδοχή ότι η πυκνότητα του αραιού διαλύματος και του καθαρού διαλύτη είναι ίσες και πως τα διαλύματα μετρήθηκαν με χρήση ίδιου ιξωδομέτρου, μπορεί να οριστεί το σχετικό ιξώδες η_{rel} από την σχέση (2), όπου t_0 ο χρόνος

εκροής του διαλύτη. Η σχέση (3) αποτελεί την έκφραση του ιξώδους του διαλύματος κανονικοποιημένη ως προς την συγκέντρωση του, C .

Τέλος, οριακός αριθμός ιξώδους ή εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity- IV) $[\eta]$, ονομάζεται η τιμή του αριθμού ιξώδους, για συγκεντρώσεις πολυμερούς στο διάλυμα οι οποίες τείνουν προς το μηδέν. Για τον υπολογισμό του IV , γίνεται χρήση των εξισώσεων Huggins, εκ των οποίων μικρότερη απόκλιση και βιβλιογραφικά επιλέχθηκε η Σχέση (4) για το PET και η σχέση 5 για το πολυαμίδιο.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot d \cdot t}{K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot d_0 \cdot t_0} = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{rel} - 1}{c} \quad (3)$$

$$IV = \frac{1}{3} \cdot \frac{\eta_{sp}}{c} + \frac{2}{3} \cdot \frac{\ln(\eta_{rel})}{c} \quad (4)$$

$$IV = \frac{\sqrt{1+1.5 \eta_{sp}} - 1}{0.75c} \quad (5)$$

Για τα δείγματα PET ακολουθήθηκε διαδικασία βασισμένη στο πρότυπο ISO 1628-5. Το πρώτο βήμα περιλαμβάνει άλεση των pellet του PET σε μύλο (Pulverizette 14 Fritsch) και ξήρανση στους 120 °C για 3 h υπό κενό. Στη συνέχεια, 500 mg δείγματος διαλύονται σε 60 mL διαλύτη φαινόλη - 1,2 διχλωροβενζένιο (ODCB) σε αναλογία 1:1 w/w. Η διάλυση λαμβάνει χώρα στους 120 °C για περίπου 1 h. Μόλις ολοκληρωθεί η διάλυση το δείγμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου σε υδατόλουτρο και προστίθενται άλλα 40 mL του διαλύτη έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι 0.005 g/mL και το δείγμα αναδεύεται.

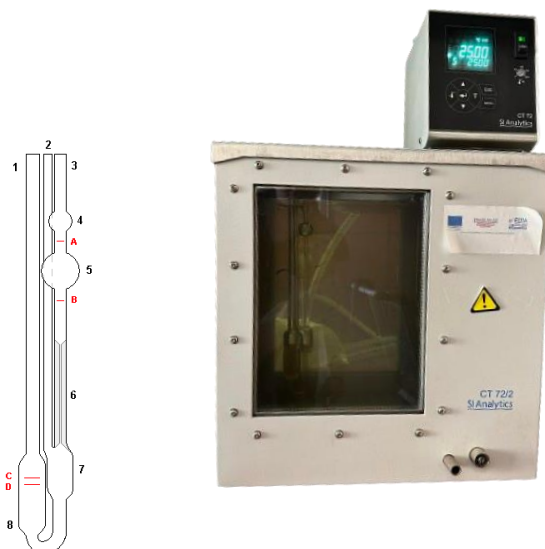
Για την μέτρηση του ιξώδους χρησιμοποιείται τριχοειδές ιξωδόμετρο τύπου Cannon Ubbelohde μεγέθους 1 και σταθεράς $K = 0.009481 \text{ mm}^2/\text{s}^2$. Το ιξωδόμετρο τοποθετείται εντός υδατόλουτρου με θερμοκρασία $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ [1]. Το διάλυμα φιλτράρεται σε απλό διηθητικό χαρτί και στην συνέχεια εισάγεται στο ιξωδόμετρο και αφήνεται τουλάχιστον 15 λεπτά πριν την έναρξη των μετρήσεων. Σε κάθε μέτρηση καταγράφεται ο χρόνος εκροής του διαλύματος ανάμεσα στις δύο χαραγές του ιξωδομέτρου και η μέτρηση επαναλαμβάνεται

μέχρι να ληφθούν τουλάχιστον 2 συνεχείς μετρήσεις με απόκλιση μικρότερη του 0.25 %. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για τον καθαρό διαλύτη. Για κάθε υλικό μετριοούνται τουλάχιστον 2 διαλύματα μέχρι να ληφθούν μετρήσεις με απόκλιση κάτω από 3% στον δείκτη ειδικού ιξώδους η_{sp} .

Τέλος, υπολογίζεται το IV μέσω της εξίσωσης (4) και σχετίζεται με το μέσου βάρους μοριακό βάρος ($\overline{M}_w$) του πολυμερούς με βάση τη σχέση των Mark – Houwink – Sakurada, (Σχέση (5)) με χρήση των σταθερών k και α .

$$IV = k \cdot M^{\alpha} \quad (5)$$

Για το συγκεκριμένο σύστημα πολυμερούς διαλύτη, έγινε χρήση των τιμών $k = 4.69 \cdot 10^{-4}$ και $\alpha = 0.68$ [3]



Σχήμα 24: Ιξωδόμετρο τριχοειδούς τύπου Ubbelohde και λουτρό ιξωδομετρίας [2]

Η αντίστοιχη διαδικασία για τα δείγματα του PA βασίζεται στο πρότυπο ISO 307. Αρχικά γίνεται ξήρανση του δείγματος στους 70 °C για 6 h υπό κενό. Για πολυαμίδια με πάνω από 2% κ.β. πρόσθετα η μάζα του δείγματος δίνεται από την Σχέση 6, όπου m η απαιτούμενη μάζα του δείγματος και m_{add} το κατά βάρος ποσοστό των προσθέτων. Κατά συνέπεια, εφόσον το πολυαμιδικό ρεύμα

της εργασίας περιέχει 50.7% κ.β. ίνες γυαλιού, η απαιτούμενη μάζα για την διεξαγωγή της μέτρησης είναι 507 mg.

$$m = \frac{250}{1 - m_{add.}} \quad (6)$$

Το δείγμα ζυγίζεται και στη συνέχεια διαλύεται σε 40 mL διαλύματος μυρμηγκικού οξέος 90% κ.β. σε θερμοκρασία δωματίου. Με το πέρας της διάλυσης προστίθεται άλλα 10 mL διαλύτη έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι 0.005 g/mL. Στη συνέχεια το δείγμα φιλτράρεται με διηθητικό χαρτί για την απομάκρυνση των ινών γυαλιού και εισάγεται στο ιξωδόμετρο.

Για την μέτρηση του ιξώδους χρησιμοποιείται τριχοειδές ιξωδόμετρο τύπου Cannon Ubbelohde μεγέθους 1 και σταθεράς $K = 0.009481 \text{ mm}^2/\text{s}^2$. Το ιξωδόμετρο τοποθετείται εντός υδατόλουτρου με θερμοκρασία $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Κατά τ' άλλα ακολουθούνται ακριβώς τα ίδια βήματα μέτρησης.

Το ιξώδες σχετίζεται με το μέσο μοριακό βάρος (M) του πολυμερούς με βάση τη σχέση των Mark – Houwink – Sakurada με σταθερές $k = 3.53 \cdot 10^{-4}$ και $\alpha = 0.786$ για το PA 6.6 [5].

5.4.2. GPC

Η GPC αποτελεί χρωματογραφία εκλούσεως υγρού – στερεού και διαχωρίζει το δείγμα σε κλάσματα με βάση το διαφορετικό μέγεθος των μακρομορίων. Για να πραγματοποιηθεί αυτό, τροφοδοτείται διάλυμα πολυμερούς, με εκλουστικό μέσο συχνά τετραϋδροφουράνιο, σε στήλη διαχωρισμού πληρωμένη με πηκτή. Με χρήση ειδικής αντλίας υψηλής πίεσης στο άκρο της στήλης, εξασφαλίζεται η προσανατολισμένη κίνηση του υλικού εντός της στήλης. Τα μεγάλα μακρομόρια αδυνατούν να διεισδύσουν στους πόρους της πηκτής, οπότε διέρχονται ανάμεσα στα σωματίδια και εκλούνται πρώτα. Αντίθετα, τα μικρότερα μόρια αναπτύσσουν μικρότερη ταχύτητα και ακολουθούν μεγαλύτερη διαδρομή, αφού το μέγεθός τους επιτρέπει διέλευση δια μέσου των πόρων. Σαν αποτέλεσμα αυτών, πραγματοποιείται κλασμάτωση

των υλικών, με βάση τους διαφορετικούς χρόνους έκλυσης των αλυσίδων, ανάλογα με το μέγεθός τους. Η συσκευή αυτή διαθέτει και ανιχνευτή σκεδασμού φωτός, διαφορικού δείκτη διάθλασης ή υπεριώδους φωτός, και με κατάλληλη βαθμονόμηση, μπορεί και ποσοτικοποιεί τα διελθόντα κλάσματα, οπότε προσδιορίζει το μοριακό βάρος του πολυμερούς, αλλά και την κατανομή των μοριακών βαρών στο μόριό του. Ως προς το μοριακό βάρος του πολυμερούς, δίνεται από την εν λόγω ανάλυση τόσο το μέσου αριθμού μοριακό βάρος (M_n), όσο και το μέσου βάρους μοριακό βάρος (M_w).

Η GPC διεξήχθη από την εταιρεία BASF, με χρήση Agilent 1100 G1312A & G1313A και ανιχνευτή Agilent G1315A UV, σε θερμοκρασία 35 °C και ροή τετραϋδροφουρανίου (TetraHydroFuran - THF) ως κινητή φάση.

5.4.3. Ακραίες Ομάδες

Ο αναλυτικός προσδιορισμός των ελεύθερων ακραίων ομάδων ενός πολυμερούς αποτελεί μία μη θερμοδυναμική άμεση μέθοδο προσδιορισμού του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους ($\bar{M}_n$) αφού είναι δυνατός ο προσδιορισμός του αριθμού των γραμμομορίων των ακραίων ομάδων για δεδομένη μάζα πολυμερούς (π.χ. meq/kg). Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα αντιδραστήρια που απαιτούνται για την πειραματική διαδικασία.

Πίνακας 10: Σύνοψη τιτλοδοτών και διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για τα υλικά

Τιτλοδότης καρβοξυλομάδων	Διάλυμα υδροξειδίου του τετραβουτυλαμμωνίου σε βενζυλική αλκοόλη κανονικότητας 0.04 meq/ mL, (TBAH//BeOH N= 0.04 meq/mL)
Τιτλοδότης αμινομάδων	Διάλυμα υπερχλωρικού οξέος (70-72%) σε μεθανόλη κανονικότητας 0.1 meq/ mL, (HClO ₄ //MeOH N= 0.01 meq/mL)
Διαλύτης καρβοξυλομάδων	Για PET: Βενζυλική αλκοόλη Για PA: 5:1 ορθοκρεζόλης(5% κ.β. 1,2-ορθοδιχλωροβενζενιο): 20 % κ.β. χλωριούχο λίθιο σε μεθανόλη (5:1)
Διαλύτης αμινομάδων	85:15 κ.β. φαινόλη: μεθανόλη (μενόλη)

Για τον προσδιορισμό των ακραίων καρβοξυλομάδων του PET μέσω ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης χρησιμοποιείται η μέθοδος του Pohl [22]. Όπως

και για την ιξωδομετρία το δείγμα αλέθεται σε μύλο (Pulverizette 14 Fritsch) και στην συνέχεια ξηραίνεται στους 150 °C για 15 ώρες υπό κενό. Στη συνέχεια 200 mg δείγματος διαλύονται σε 5 mL βενζυλικής αλκοόλης σε ογκομετρική φιάλη και θερμαίνονται σε ελαιόλουτρο στους 200 °C, για 4 λεπτά υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, το περιεχόμενο της φιάλης εμβαπτίζεται για λίγα δευτερόλεπτα σε νερό σε θερμοκρασία δωματίου και προστίθεται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 40 mL χλωροφορμίου. Στη συνέχεια στη φιάλη προστίθενται άλλα 5 mL βενζυλικής αλκοόλης και παραμένουν στους 200 °C για ένα ακόμα λεπτό, ώστε να διαλυτοποιηθεί τυχόν εναπομείνουσα ποσότητα. Έπειτα, αναμειγνύεται με το υπόλοιπο διάλυμα και αφήνεται υπό ανάδευση για 5 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου.

Το διάλυμα που προκύπτει, τιτλοδοτείται ποτενσιομετρικά με χρήση αυτόματου συστήματος τιτλοδότησης (716 DMS Titrino, Brinkmann Instruments, INC). Ο τιτλοδότης που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ακραίων καρβοξυλομάδων είναι διάλυμα υδροξειδίου του τετραβουτυλαμμωνίου σε βενζυλική αλκοόλη κανονικότητας 0.04 meq/ mL. Η συγκέντρωση του δείγματος σε ακραίες ομάδες δίνεται από την Σχέση 7.

$$[C] = \frac{1000 \times N \times (V_{EP} - V_o)}{m} \quad (7)$$

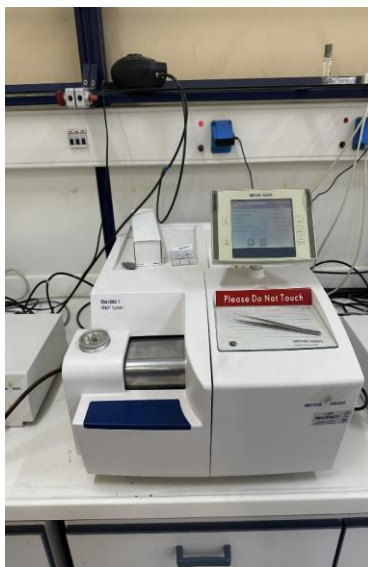
Όπου [C] (meq/kg) η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων, N (meq/mL) η κανονικότητα του τιτλοδότη, V_{EP} (mL) ο τιτλοδοτούμενος όγκος στο ισοδύναμο σημείο της τιτλοδότησης (equ/Valence point), V_o (mL) ο τιτλοδοτούμενος όγκος του διαλύτη και m (g) η μάζα του δείγματος

Ο προσδιορισμός των ακραίων ομάδων του πολυαμιδίου ακολουθεί ένα εσωτερικό πρότυπο. Το δείγμα αρχικά ξηραίνεται για 4 ώρες στους 80 °C υπό κενό. Για τον προσδιορισμό των ακραίων καρβοξυλομάδων 2 g του δείγματος διαλύονται σε 75 mL διαλύτη 5:1 ορθοκρεζόλης (5% κ.β. 1,2-ορθοδιχλωροβενζενίου): 20 % κ.β. χλωριούχο λίθιο σε μεθανόλη. Με το πέρας της διαδικασίας προστίθεται επιπλέον 25 mL 20% κ.β. χλωριούχο λίθιο σε μεθανόλη και το διάλυμα που προκύπτει όπως πριν τιτλοδοτείται με διάλυμα υδροξειδίου του τετραβουτυλαμμωνίου σε βενζυλική αλκοόλη κανονικότητας 0.04 meq/ mL.

Αντίστοιχα για τον προσδιορισμό των ακραίων αμινομάδων του δείγματος, η ίδια μάζα (2 g) διαλύεται σε 100 mL 85:15 φαινόλη: μεθανόλη (μενόλη) και τιτλοδοτείται με διάλυμα υπερχλωρικού οξέος σε μεθανόλη κανονικότητας 0.12 meq/mL. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι οι υπολογισμοί για τις ακραίες ομάδες του πολυαμιδίου ανάγονται στην πραγματική μάζα του πολυμερούς στο δείγμα, καθώς αυτό περιέχει και 50 % κ.β. ίνες γυαλιού.

5.4.4. TGA

Η Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της μάζας ενός δείγματος κατά τη διάρκεια της θέρμανσής του σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Κύριος σκοπός αυτής της τεχνικής είναι η μελέτη της θερμικής αποσύνθεσης και της σταθερότητας των υλικών κατά τις διάφορες συνθήκες, καθώς και η διερεύνηση της κινητικότητας των φυσικοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική αποδόμηση ενός δείγματος. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία περιλαμβάνουν τον ρυθμό θέρμανσης, την αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, το χρόνο ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αέριο εντός του οργάνου και την ποσότητα του δείγματος [7].



Εικόνα 11: TGA/DSC HT1 της Mettler-Toledo

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν, τα δείγματα ζυγίστηκαν σε χωνευτήρια αλούμινας χωρητικότητας 70 μL , σε αναλυτικό ζυγό και τοποθετήθηκαν στον υποδοχέα του οργάνου. Η θέρμανση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε από 30 έως 800 $^{\circ}\text{C}$ με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή TGA/DSC HT1 της Mettler-Toledo και σε περιβάλλον αζώτου παροχής 10 mL/min . Τα χαρακτηριστικά μεγέθη που περιλαμβάνονται από τη συγκεκριμένη ανάλυση είναι η θερμοκρασία όπου το υλικό εμφανίζει απώλεια 5 % της αρχικής του μάζας ($T_{d,5\%}$), η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού απώλειας μάζας (T_d) και το υπόλειμμα, αντίστοιχα.

5.4.5. FTIR-ATR

Η μέθοδος της Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR – FTIR), βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, όταν αυτά διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Το μέσο υπέρυθρο φάσμα, με

κυματαριθμούς από $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, ενδείκνυται για την παρατήρηση βασικών μεταβολών στη δόνηση των μορίων, λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας [9].

Για τη διεξαγωγή ανάλυσης με φασματομετρία FTIR-ATR, δεν απαιτείται η επεξεργασία του δείγματος. Ωστόσο, προτιμήθηκε το αλεσμένο υλικό έναντι των pellet ή των νιφάδων, διότι, λόγω της κοίλης επιφάνειάς των τελευταίων, δεν υπάρχει επίπεδη επιφάνεια επαφής με τον κρύσταλλο. Πραγματοποιήθηκαν 20 επαναλήψεις σε κάθε δείγμα στη συσκευή Alpha II της Bruker Optics Inc. Πριν από κάθε μέτρηση ορίζονταν στο λογισμικό OPUS Software® της συσκευής οι παράμετροι, δηλαδή η καταγραφή της απορρόφησης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας στο φάσμα από 4000 έως 400 cm^{-1} με διεξαγωγή 32 σαρώσεων (scans) και ανάλυση (resolution) 4 cm^{-1} . Ακόμη, μέσω του OPUS Software® γίνεται εξομάλυνση των κορυφών που οφείλονται σε περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως για το CO_2 (στην περιοχή $2282\text{-}2399 \text{ cm}^{-1}$) και του H_2O (στην περιοχή $1400\text{-}1800$ and $3667\text{-}3996 \text{ cm}^{-1}$).



Εικόνα 12: Φασματομέτρο ATR - FTIR

5.5. Βιβλιογραφία

- [1] Determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary Viscometers, ISO 1628-5, 15/03/1998
- [2] https://en.wikipedia.org/wiki/Ubbelohde_viscometer (12/10/23)
- [3] A. Horbach, R. Binsack, H. Müller, Mark-Houwink-Beziehung für Polytetramethylenterephthalat im Vergleich zu Polyethylen- und Polyhexamethylenterephthalat, Wiley: 1981: 98: 35-48
- [4] Γ. Π. Καραγιαννίδης, Ε. Δ. Σιδερίδου. Πολυμερή αλυσιδωτού πολυμερισμού. In: Χημεία Πολυμερών. Γιώργος Π. Καραγιαννίδης, Ειρήνη Δ. Σιδερίδου. Εκδόσεις Ζήτη: 2010.
- [5] J. Burke, T. Orofino, Nylon 66 Polymers. I. Molecular Weight and Compositional Distribution, Pol. Phy. 1969: 7: 1-25
- [6] Plastics — Polyamides —Determination of viscosity number, ISO 307, 04/2019
- [7] Σ. Βουγιούκα, Μ. Κομιώτου. Θερμική Ανάλυση Πολυμερών. In: Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων, Μηχανική Παραγωγής Πολυμερικών Υλικών. Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών. Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π. 2020. pp. 43-48.
- [8] Σ. Βουγιούκα, Αριστοποίηση Ιδιοτήτων Πολυαμιδικών Ρητινών με Τεχνολογία Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2004
- [9] Μ. Κουή, Ε. Χειλάκου, Π. Θεοδωρακέας, Β. Δρίτσα, Ν. Αβδελίδης. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση. In: Μη Καταστρεπτικές και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών. Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα, 2015. <https://repository.kallipos.gr/handle/11419/6168> (03/08/2023).

Κεφάλαιο 6: Συζήτηση Αποτελεσμάτων

6.1. Αποτελέσματα Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης στο Ρεύμα Υπολειμμάτων Ύφανσης

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται ο πολυμερισμός του ρεύματος AI-PET01TE. Οι ποιότητες του υλικού που προέρχονται από το ρεύμα αυτό όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο των πρώτων υλών είναι οι AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-SC01, AI-PET01TE-SC02 και AI-PET01TE-CR. Για την παραγωγή ενός πιο ομοιογενούς υλικού τα στάδια τεμαχισμού, συμπίεσης και εκβολής που έχουν προηγηθεί είναι απαραίτητα. Παρατηρείται μια μείωση του IV κατά 11 % κατά τα στάδια της προεπεξεργασίας, λόγω θερμομηχανικής υποβάθμισης. Για υφαντουργικές εφαρμογές, δηλαδή την προβλεπόμενη χρήση μετά την ανακύκλωση των μελετώμενων τύπων πολυμερούς, επιδιώκεται η επίτευξη εσωτερικού ιξώδους (IV) στην περιοχή 0.63-0.84 dL/g. Καταδεικνύεται λοιπόν η ανάγκη για αύξηση του μοριακού βάρους, η οποία επιχειρείται μέσω ΠΣΚ. Παρατηρείται επιπλέον ότι η εκχύλιση με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα δεν επηρεάζει το μοριακό βάρος αφού οι ποιότητες μετά την εκχύλιση (AI-PET01TE-SC01 και AI-PET01TE-SC02) έχουν παρόμοια IV (0.43-0.45 dL/g) με το υλικό πριν την εκχύλιση (AI-PET01TE-CO). Το υλικό μετά την Creasolv® έχει υψηλότερο IV (0.60 dL/g) το οποίο μπορεί να οφείλεται στην πολύ υψηλή θερμοκρασία ξήρανσης που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των διαλυτών, η οποία μπορεί πέφτει μέσα στο «θερμοκρασιακό παράθυρο» του ΠΣΚ.

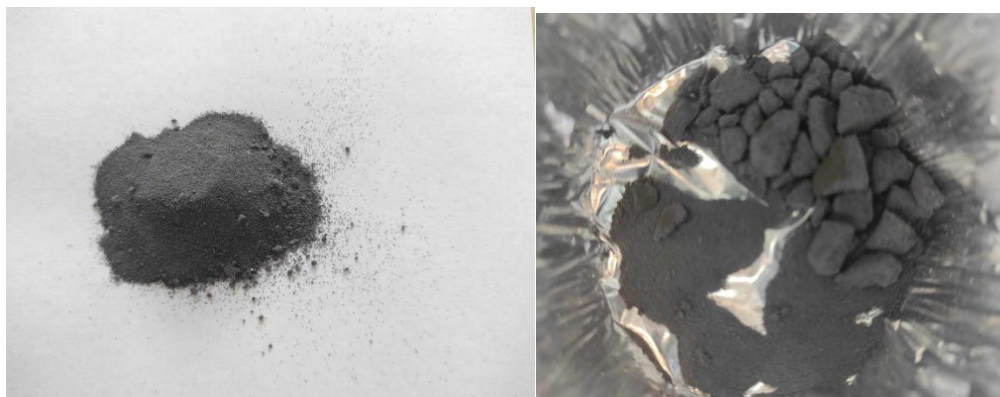
Πίνακας 11: Πτώση του IV και του $\overline{M}_w$ κατά τη διάρκεια των διαφόρων διαδικασιών της μηχανικής ανακύκλωσης

Διαδικασία	Τεμαχισμός	Συμπίεση	Εκβολή*	Εκχύλιση με $scCO_2$ *	Καθαρισμός με Creasolv®*
IV (dL/g)	0.56	0.49	0.44 ± 0.02	0.43 – 0.45	0.60 ± 0.03
$\overline{M}_w$ (g/mol)	39400	33700	31800	32400-34000	39600

*Οι μετρήσεις IV έγιναν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών, ενώ οι μετρήσεις GPC στην BASF. Για τα προϊόντα από τον τεμαχισμό και την συμπίεση οι μετρήσεις δόθηκαν από τον εταίρο που παρείχε τα υλικά.

Μετά τον ΠΣΚ, δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές στη μορφολογία στις ποιότητες AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-CO-SC01, AI-PET01TE-CO-SC02, αλλά

παρατηρήθηκε μικρή συσσωμάτωση στα δείγματα της ποιότητας AI-PET01TE-CR, όπως φαίνεται στην Εικόνα 13, η οποία αποδόθηκε στο μικρότερο μέγεθος των σωματιδίων. Γενικότερα στον ΠΣΚ τα μικρότερα σωματίδια είναι πιο επιρρεπή σε συσσωμάτωση και φαινόμενα επίτηξης.



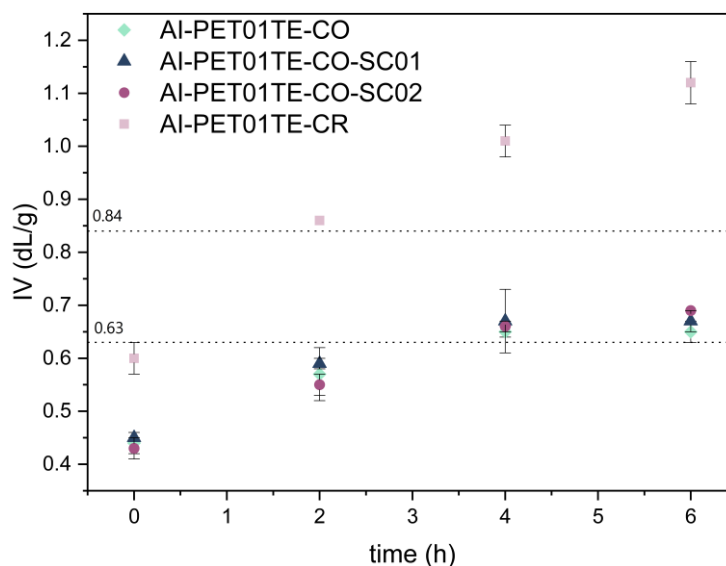
Εικόνα 13: Απεικόνιση της παρατηρούμενης συσσωμάτωσης (πριν – αριστερά και μετά – δεξιά από τον ΠΣΚ) στο δείγμα AI-PET01TE-CR

Ως προς την αύξηση του μοριακού βάρους, ο πολυμερισμός φαίνεται να είναι επιτυχής, καθώς η αύξηση του IV κυμαίνεται μεταξύ 48-60 % μετά από 6 ώρες αντίδρασης για τις ποιότητες AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-CO-SC01 και AI-PET01TE-CO-SC02. Η ποιότητα AI-PET01TE-CR στον ίδιο επιτυγχάνει αξιοσημείωτη αύξηση κατά 87% (Πίνακας 12, Σχήμα 25). Επιπλέον, ενώ οι ποιότητες AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-CO-SC01 και AI-PET01TE-CO-SC02, οι οποίες είναι σε μορφολογία pellet χρειάζονται τουλάχιστον 4 ώρες για να φτάσουν τον επιθυμητό IV , η ποιότητα AI-PET01TE-CR χρειάζεται μόλις δύο ώρες. Στον ίδιο Πίνακα (Πίνακας 12), απεικονίζεται και η αύξηση M_w , που φαίνεται να είναι αντίστοιχη της αύξησης του IV αρχικά, ενώ στη συνέχεια οι τιμές των M_w αυξάνονται με μεγαλύτερο ρυθμό. Αυτό οφείλεται στη φύση του μεγέθους που επηρεάζεται περισσότερο από τις μεγαλύτερες μακροαλυσίδες.

Πίνακας 12: Αύξηση του IV και του $\overline{M_w}$ με τη διεξαγωγή του ΠΣΚ στα δείγματα AI

Ποιότητα	Χρόνος (h)	IV μέσο (dL/g)	Αύξηση IV (%)	Mw (g/mol)*	Αύξηση Mw (%)
AI-PET01TE-CO	0	0.44 ± 0.02		23700	
	2	0.57 ± 0.02	30%	31800	34%
	4	0.65 ± 0.05	48%	42200	78%
	6	0.65 ± 0.02	48%	43500	84%
AI-PET01-CO-SC01	0	0.45 ± 0.01		24000	
	2	0.59 ± 0.01	31%	35800	49%
	4	0.67 ± 0.01	49%	44000	83%
	6	0.67 ± 0.02	49%	43500	81%
AI-PET01-CO-SC02	0	0.43 ± 0.02		22500	
	2	0.55 ± 0.02	27%	35230	44%
	4	0.66 ± 0.01	53%	42200	88%
	6	0.69 ± 0.01	60%	45300	101%
AI-PET01-CR	0	0.60 ± 0.03		36800	
	2	0.86 ± 0.01	44%	63300	72%
	4	1.01 ± 0.03	68%	79900	117%
	6	1.12 ± 0.04	87%	92900	152%

* Μέσου-βάρους μοριακό βάρος όπως υπολογίστηκε από το IV με τις σταθερές Mark-Houwink [5]



Σχήμα 25: Αύξηση του IV συναρτήσει του χρόνου για τα δείγματα AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-CO-SC01, AI-PET01TE-CO-SC02, AI-PET01TE-CR

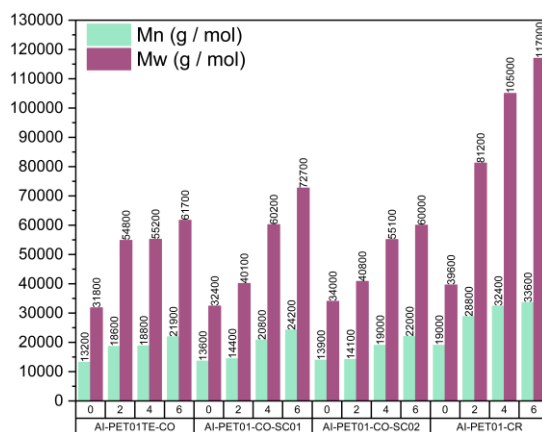
Η ίδια συμπεριφορά ως προς την αύξηση του μοριακού βάρους επιβεβαιώνεται μέσω της ανάλυσης GPC (Σχήμα 26). Η αύξηση του μέσου βάρους μοριακού βάρους για τις ποιότητες AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-CO-

SC01 και AI-PET01TE-CO-SC02 είναι της τάξης 76-124 % για έξι ώρες αντίδρασης, ενώ του μέσου αριθμού μοριακού βάρους είναι της τάξης του 58-78%. Οι αντίστοιχες αυξήσεις που παρουσιάζονται για την ποιότητα AI-PET01TE-CR είναι 195 % για το μέσου βάρους μοριακό βάρος και 77 % για το μέσου αριθμού.

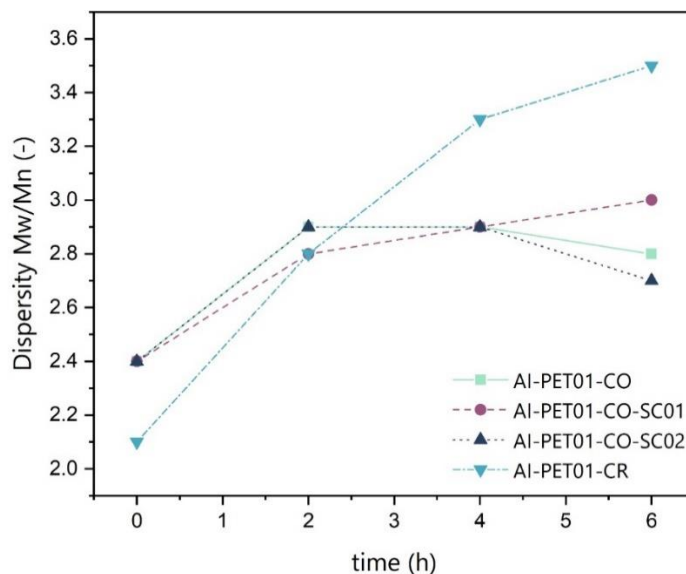
Η μεγαλύτερη αύξηση του μοριακού βάρους της ποιότητας AI-PET01TE-CR έναντι των άλλων οφείλεται στη διαφορετική τάξη μεγέθους των σωματιδίων (250-350 μm σε σχέση με 1.5-2.5 mm) και σχετίζεται με τον μηχανισμό του ΠΣΚ. Τα ελέγχοντα στάδια του ΠΣΚ είναι η εγγενής κινητική της αντίδρασης και η διάχυση. Η διάχυση μπορεί να διαχωριστεί σε εσωτερική διάχυση, η οποία αφορά την διάχυση του παραπροϊόντος μέσα στον κόκκο και η επιφανειακή διάχυση η οποία αφορά την διάχυση του παραπροϊόντος από τον κόκκο στο περιβάλλον του. Σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (220 °C) όπως στην παρούσα περίπτωση και σχετικά χαμηλές ταχύτητες αζώτου (<1.5 m/s), το ελέγχον στάδιο της είναι αυτό της εσωτερικής διάχυσης το οποίο επιταχύνεται με την μείωση του μεγέθους των αντιδρώντων, όπως παρατήρησαν και οι Huang et al [13].

Συγκρίνοντας τις ποιότητες AI-PET01TE-CO με τις AI-PET01TE-SC01 και AI-PET01TE-SC02, παρατηρείται ότι ο καθαρισμός με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τον ρυθμό, ούτε το τελικό μοριακό βάρος της αντίδρασης, καθώς τα αποτελέσματα είναι παραπλήσια.

Επιπλέον από τα αποτελέσματα της GPC, παρατηρείται ότι το M_n φαίνεται να έχει μια μέτρια αύξηση σε σύγκριση με το M_w . Αυτό επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 27, καθώς παρατηρείται ότι ο δείκτης πολυδιασποράς αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και την αύξηση του μοριακού βάρους. Ο συγκεκριμένος δείκτης αποτυπώνει την κατανομή του μοριακού βάρους και η αύξησή του οφείλεται στο γεγονός ότι όταν περνάει ο χρόνος, οι μακρομοριακές αλυσίδες γίνονται μεγαλύτερες και έτσι είναι πιο δύσκολο για αυτές να βρουν ομοιόμορφα άλλες αλυσίδες για να αντιδράσουν, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ποικιλομορφία.



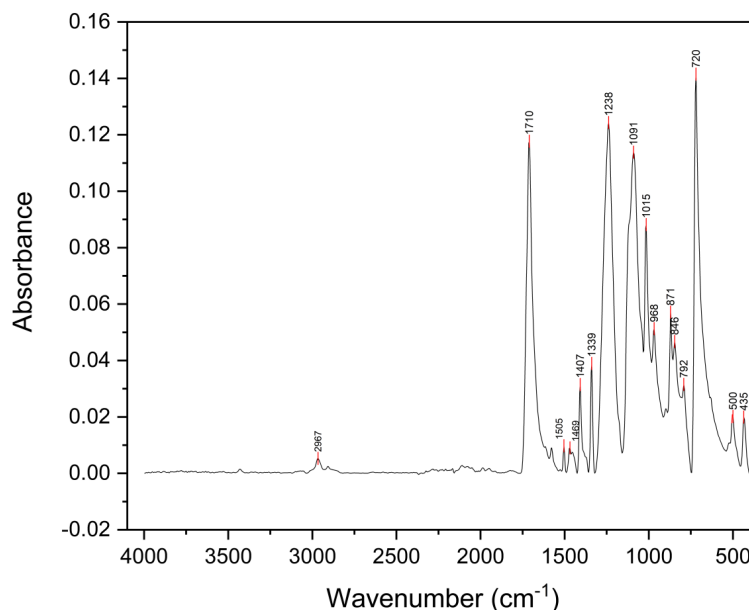
Σχήμα 26: Αύξηση M_w και M_n για τα δείγματα AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-CO-SC01, AI-PET01TE-CO-SC02, AI-PET01TE-CR



Σχήμα 27: Εξέλιξη πολυδιασποράς στα δείγματα AI-PET01TE-CO, AI-PET01TE-CO-SC01, AI-PET01TE-CO-SC02, AI-PET01TE-CR συναρτήσει του χρόνου διεξαγωγής του ΠΣΚ

Στην ανάλυση ATR των δειγμάτων εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές του PET όπως αυτές παρουσιάζονται στο Σχήμα 28 και τον Πίνακα 13. Οι κορυφές στα 1111 και 1378 cm^{-1} αποδίδονται σε συστατικά των ορυκτελαίων, όπως ο πολυγλυκολικός αιθέρας, που συμβάλουν στην ομαλότερη ύφανση των νημάτων, μειώνοντας τις τριβές, που προκαλούν φθορές στο υλικό, ωστόσο η κορυφή στα 1111 cm^{-1} προβλέπεται να υπάρχει και εξαιτίας του εστερικού

δεσμού στο PET, οπότε οι κορυφές στα 1015 και 1091 cm^{-1} δημιουργούνται λόγω της επικάλυψης των συγκεκριμένων κορυφών [5]-[10].



Σχήμα 28: Σχηματική απεικόνιση του τυπικού διαγράμματος ATR που παραλήφθηκε από τα δείγματα ΑΙ

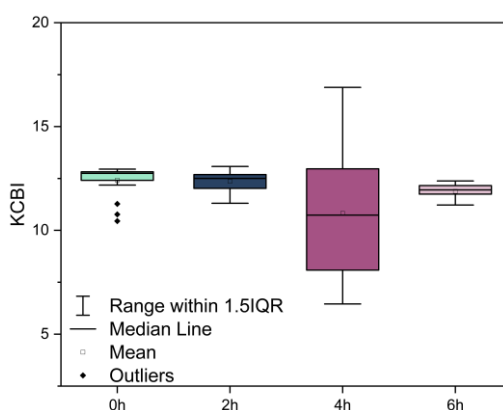
Πίνακας 13: Αντιστοίχιση Κυματαριθμών σε Δονήσεις των Χαρακτηριστικών Ομάδων του PET

Κυματάριθμος (cm^{-1})	Χαρακτηριστική Ομάδα και Δόνηση
720, 846, 1407, 1505	Δόνηση κάμψης του αρωματικού δακτυλίου
871	Δόνηση ασύμμετρης τάσης $-\text{CH}_2$
968	Δόνηση παραμόρφωσης C-O
1091, 1238	Δόνηση παραμόρφωσης του εστερικού δεσμού C-O-C
1469	Δόνηση συμμετρικής τάσης $-\text{CH}_2$
1710	Δόνηση παραμόρφωσης του καρβοξυλικού δεσμού C=O
2967	Δόνηση παραμόρφωσης $-\text{CH}_2$

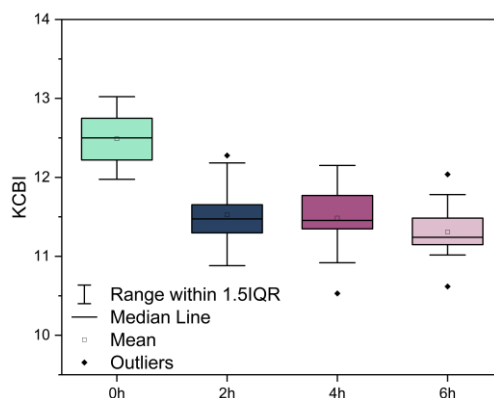
Έπειτα, για να αξιολογηθεί η αναδόμηση του PET και να φανεί με τον βέλτιστο τρόπο η αύξηση του μοριακού βάρους, έγινε χρήση του δείκτη KCBI (Keto Carbonyl Bond Index), ο οποίος δείχνει την μεταβολή των καρβοξυλικών ομάδων. Πρακτικά, ο δείκτης αποτελεί κανονικοποίηση της απορρόφησης ως

προς μια ομάδα με ευκρινή κορυφή που ανήκει στο υλικό και δεν συμμετέχει στην αντίδραση. Για τον λόγο αυτό, επιλέχθηκε η κορυφή που παρατηρείται στα 1505 cm^{-1} , που ήταν ευδιάκριτη και πρακτικά σταθερή σε όλα τα δείγματα και οφείλεται στην ταλάντωση του αρωματικού δακτυλίου, ο οποίος δεν συμμετέχει στην αντίδραση. Με βάση τη Σχέση 8, δημιουργήθηκαν τα Σχήματα 29 - 31, στα οποία απεικονίζεται ο συγκεκριμένος δείκτης για τα υλικά ΑΙ. Με I , συμβολίζονται οι απορροφήσεις στους συγκεκριμένους κυματάριθμους [11].

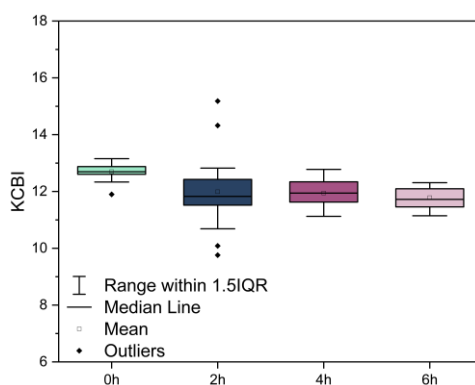
$$KCBI = \frac{I_{1710}}{I_{1505}} \quad (8)$$



Σχήμα 29: KCBI για το δείγμα AI-PET01TE-CR μετά από ΠΣΚ στους 220°C για 2, 4 και 6 ώρες και για το αρχικό δείγμα



Σχήμα 30: KCBI για το δείγμα AI-PET01TE-CO-SC01 μετά από ΠΣΚ στους 220°C για 2, 4 και 6 ώρες και για το αρχικό δείγμα

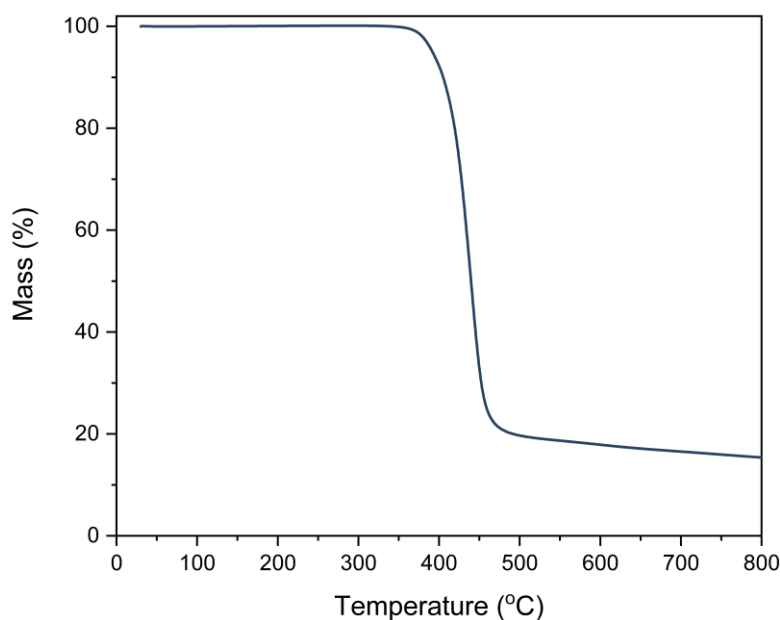


Σχήμα 31: KCBI για το δείγμα AI-PET01TE-CO-SC02 μετά από ΠΣΚ στους 220°C για 2, 4 και 6 ώρες και για το αρχικό δείγμα

Παρατηρείται ότι υπάρχει μια μετατόπιση της κατανομής του KCBI σε χαμηλότερες τιμές, γεγονός που υποδηλώνει μείωση των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων σε όλα τα δείγματα, χωρίς να είναι τόσο έντονη η απόκλιση μεταξύ των διαφορετικών ωρών διεξαγωγής του πειράματος. Ωστόσο, είναι διακριτή σε όλα τα δείγματα η απόκλιση μεταξύ της απορρόφησης των ακραίων ομάδων του αρχικού δείγματος σε σχέση με τα δείγματα κατόπιν του ΠΣΚ. Σε κάποια δείγματα υπάρχουν αρκετές ακραίες τιμές και απόκλιση από τη μέση τιμή, που αποδίδονται στη φύση του υλικού, αφού πρόκειται για απόβλητο, αλλά και στη διεξαγωγή του πειράματος σε μορφή πούδρας, που επιτρέπει τη διέλευση αέρα μεταξύ των κόκκων και δεν έχει τέλεια επαφή με τον κρύσταλλο.

Η τυπική καμπύλη των δειγμάτων που προκύπτει από την ανάλυση TGA φαίνεται στο Σχήμα 32. Παρατηρείται ότι εμφανίζεται απώλεια μάζας σε ένα βήμα, η οποία οφείλεται στην αποδόμηση του υλικού. Επιπλέον παρατηρείται ότι η καμπύλη δεν φτάνει σε απώλεια μάζας 100%, που σημαίνει ότι υπάρχουν ανόργανα πρόσθετα, που δεν αποσυντίθενται έως τους 800°C. Στον

Πίνακας 14 φαίνονται οι μέσοι όροι και οι αποκλίσεις των χαρακτηριστικών τιμών, $T_{d,5\%}$, $T_{d,max}$ και Υπόλειμμα (Residue).



Σχήμα 32: Τυπική καμπύλη TGA των δειγμάτων AI

Πίνακας 14: Αποτελέσματα Ανάλυσης TGA για τα δείγματα AI πριν και μετά από 2,4 και 6 h ΠΣΚ σε θερμοκρασία 220°C

Δείγματα	<i>t</i> (h)	<i>T_{d,5%}</i> (°C)	<i>T_{d,max}</i> (°C)	Residue (%)
AI-PET01TE-CO	0	386 ± 3	439 ± 5	14.53 ± 3.34
AI-PET01TE-CO_220_2_N2	2	384 ± 3	434 ± 2	16.37 ± 2.02
AI-PET01TE-CO_220_4_N2	4	386 ± 1	432 ± 4	16.54 ± 0.78
AI-PET-CO-SSP_220_6_N2	6	392 ± 3	440 ± 6	15.60 ± 2.05
AI-PET01-CO-SC01	0	389 ± 1	446 ± 4	14.33 ± 0.22
AI-PET01TE-CO-SC01-SSP_220_2_N2	2	390 ± 4	437 ± 4	15.03 ± 1.47
AI-PET01TE-CO-SC01-SSP_220_4_N2	4	392 ± 2	441 ± 1	16.18 ± 1.75
AI-PET01TE-CO-SC01-SSP_220_6_N2	6	389 ± 5	436 ± 5	15.49 ± 1.15
AI-PET01-CO-SC02	0	387 ± 3	435 ± 3	16.50 ± 2.29
AI-PET01TE-CO-SC02-SSP_220_2_N2	2	388 ± 1	433 ± 2	16.10 ± 1.01
AI-PET01TE-CO-SC02-SSP_220_4_N2	4	384 ± 6	452 ± 3	16.54 ± 2.97
AI-PET02-CO-SC02-SSP_220_6_N2	6	388 ± 2	433 ± 3	14.28 ± 1.21

AI-PET01-CR	0	386 ± 2.65	438 ± 1.57	13.70 ± 3.73
AI-PET01TE-CR-SSP_220_2_N2	2	390 ± 6.66	440 ± 0.19	16.10 ± 1.01
AI-PET01TE-CR-SSP_220_4_N2	4	384 ± 6.36	430 ± 1.18	16.54 ± 2.97
AI-PET01TE-CR-SSP_220_6_N2	6	386 ± 3.48	439 ± 3.51	14.28 ± 1.21

Η συγκεκριμένη ανάλυση έδειξε μικρές και αμελητέες αποκλίσεις σε σχέση με τα σφάλματα, τόσο μεταξύ των διαφορετικών ωρών διεξαγωγής του πειράματος στο ίδιο δείγμα, όσο και μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων για την $T_{d,5\%}$. Αντίστοιχα, η T_{max} παρόλο που εμφανίζει μεγαλύτερες αποκλίσεις και μεταξύ των τιμών που αντιστοιχούν στις διαφορετικές ώρες διεξαγωγής του πειράματος και μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων, δεν εμφανίζουν συγκεκριμένη τάση αύξησης ή μείωσης, ούτε οι τιμές, ούτε τα σφάλματά τους. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και το υπόλειμμα στα διάφορα δείγματα. Κατά συνέπεια, με κανέναν από τους τρεις δείκτες δεν εξάγεται ασφαλές συμπέρασμα που να συσχετίζει είτε το χρόνο του πειράματος, είτε το είδος καθαρισμού με τις χαρακτηριστικές τιμές θερμικής καταπόνησης. Ωστόσο, μέσω αυτών προσδιορίζεται το εύρος όπου το υλικό καταπονείται και τις χαρακτηριστικές τιμές κάθε καταπόνησης. Ενδεικτικά, η $T_{d,5\%}$ κυμαίνεται μεταξύ 378 – 395 °C και η $T_{d,max}$ μεταξύ 428 – 455 °C. Το δείγμα σύμφωνα με τους προμηθευτές αποτελεί καθαρό πολυεστέρα, οπότε το υπόλειμμα οφείλεται σε πρόσθετα και επιβραδυντικά καύσης.

6.2. Αποτελέσματα Πολυμερισμού Στερεάς Κατάστασης στο ρεύμα των Υπολειμμάτων Κουρτίνας

Ομοίως με την ρεύμα AI-PET01TE μελετήθηκε ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης του ρεύματος CTB-PET01TE. Τα στάδια μηχανικής ανακύκλωσης που προηγούνται της παρούσας μελέτης είναι κοινά (τεμαχισμός, συμπίεση και εκβολή), αλλά στο ρεύμα αυτό έγινε μόνο καθαρισμός με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα οπότε μελετώνται οι δύο ποιότητες CTB-PET01TE-CO (ποιότητα μετά την εκβολή) και CTB-PET01TE-SC01 (ποιότητα μετά από εκβολή και καθαρισμό με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα).

Μελετήθηκαν ο ΠΣΚ και τον δύο ποιότητων στους 220 °C για 2,4 και 6 ώρες. Η μορφολογία των προϊόντων δεν φανέρωσε αλλοιώσεις. Για την ποιότητα CTB-PET01TE-SC01 πραγματοποιήθηκαν δύο επιπλέον πειράματα, ένα σε χαμηλότερη θερμοκρασία (200 °C) και ένα σε χαμηλότερη θερμοκρασία (200 °C) αλλά, αφού το υλικό είχε αλεστεί σε μύλο και το μέγεθος των σωματιδίων ήταν <500 μm.



Εικόνα 14: Μορφολογία pellets των δειγμάτων CTB

Οι ιξωδομετρίες για τα δείγματα CTB, έδειξαν ότι ο ΠΣΚ λειτουργεί ικανοποιητικά στην αύξηση του μοριακού βάρους και για τα δύο δείγματα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 33. Ο ρυθμός φαίνεται να είναι χαμηλότερος σε σχέση με το ρεύμα AI-PET01TE καθώς η προδιαγραφή του I/V για 0.63 dL/g φαίνεται να

επιτυγχάνεται στις 6 h, αντί για τις 4 ώρες που απαιτούνται για τα AI δείγματα. Η περιοχή που παρατηρείται είναι σχεδόν γραμμική. Ο πολυμερισμός για 6 h είναι το ελάχιστο διάστημα ώστε να πληρούνται οι προδιαγραφές ινοποίησης, άρα και η πιο ήπια συνθήκη χρόνου στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Επιπλέον, το συνολικό ποσοστό αύξησης του IV είναι ελαφρώς μικρότερο σε σχέση με το ρεύμα AI-PET01TE τόσο για την ποιότητα μετά την εκβολή όσο και για την ποιότητα μετά τον καθαρισμό. Αυτό πιθανώς να συμβαίνει γιατί το αρχικό IV άρα και το μοριακό βάρος είναι μεγαλύτερο και άρα οι αλυσίδες έχουν μικρότερη κινητικότητα. Επιπλέον, δεν παρατηρείται να φθάνει έως το πλατό, που σημαίνει ότι με διεξαγωγή του πειράματος για περισσότερες ώρες, αναμένεται περαιτέρω αύξηση του IV .

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 15, η αύξηση τόσο του IV , όσο και του Mw είναι παρεμφερής μεταξύ των δύο δειγμάτων, που επιβεβαιώνει την παρατήρηση που έγινε και στα δείγματα AI, ότι ο καθαρισμός με υπερκρίσιμο CO_2 , δεν επηρεάζει την άνοδο του μοριακού βάρους. Οι ελαφρώς μεγαλύτερες ποσοστιαίες τιμές του μη καθαρισμένου δείγματος οφείλονται στην μικρότερη αρχική τιμή IV . Επιπλέον, το Mw έχει μεγαλύτερη ποσοστιαία άνοδο, που είναι αναμενόμενο, καθώς με τον ΠΣΚ ευνοείται η δημιουργία μεγαλύτερων αλυσίδων, αφού με την ένωση δύο μακρομορίων επιτυγχάνεται η παραγωγή αλυσίδας που ισοδυναμεί με το άθροισμά τους. Η αύξηση του Mw αγγίζει το 75% και το 45% η αύξηση του IV .

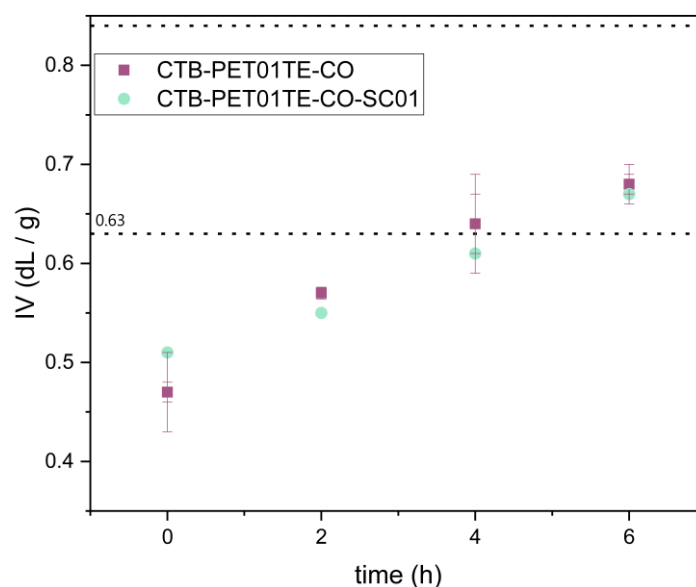
Θεωρώντας ότι το τελικό δείγμα είναι το CTB-PET01TE-CO και καθώς από αυτό υπήρξε επαρκής ποσότητα για περαιτέρω πειράματα, επιχειρήθηκε η εύρεση ηπιότερων συνθηκών για την επίτευξη του ίδιου αποτελέσματος.

Στα πλαίσια ανεύρεσης ηπιότερων συνθηκών για την διεργασία δοκιμάστηκε ο ΠΣΚ στους 200 °C έναντι των 220 °C. Η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε σημαντική πτώση του IV που επιτυγχάνεται στον ίδιο χρόνο, καθώς από 0.67 dL/g αρχικά, το IV μετρήθηκε ίσο με 0.50 dL/g στη χαμηλότερη. Η θερμοκρασία είναι η πιο σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τον ΠΣΚ καθώς αλληλεπιδρά με όλα τα στάδια της διεργασίας (εγγενής κινητική, διάχυση ακραίων ομάδων, διάχυση παραπροϊόντος). Η μείωση της θερμοκρασίας στους

200 °C οδήγησε σε προϊόν με μη ικανοποιητικό *IV*. Με σκοπό να διατηρηθεί η ήπια θερμοκρασιακή συνθήκη, αλλά να αυξηθεί το μοριακό βάρος, μία ποσότητα του υλικού αλέσθηκε σε μύλο σε μέγεθος κάτω από 500 μm και έγινε ΠΣΚ στους 200 °C για 6 ώρες. Παρόλο που παρατηρήθηκε αύξηση του *IV* με την μείωση του μεγέθους λόγω της επιτάχυνσης της εσωτερικής διάχυσης, το τελικό *IV* δεν ήταν στα επιθυμητά όρια και για αυτό τα προϊόντα αυτά απορρίφθηκαν. Αποδεικνύεται ξεκάθαρα, ότι με τη μείωση της θερμοκρασίας, το ελέγχων στάδιο πλέον είναι η κινητική της χημικής αντίδρασης και όχι η διάχυση.

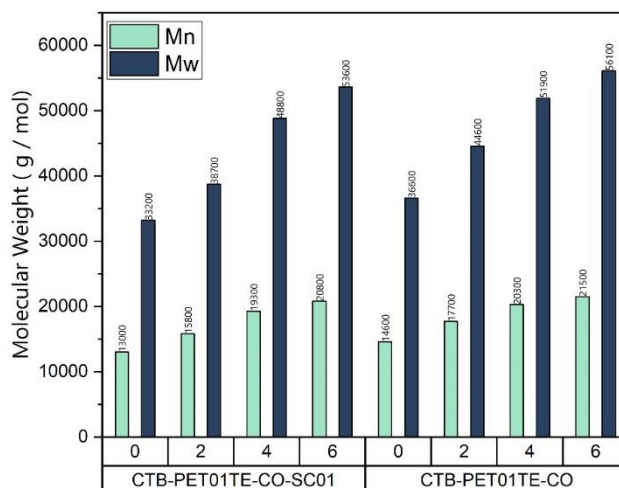
Πίνακας 15: Αύξηση του *IV* και του $\overline{M}_w$ με τη διεξαγωγή του ΠΣΚ στα δείγματα CTB

Ποιότητα	T (°C)	t (h)	<i>IV</i> μέσο (dL/g)	Αύξηση <i>IV</i> (%)	<i>Mw</i> (g/mol)	Αύξηση <i>Mw</i> (%)
CTB-PET01TE-CO	220	0	0.47 ± 0.01		25700	
		2	0.51 ± 0.02	8%	28800	12%
		4	0.59 ± 0.03	26%	30700	19%
		6	0.68 ± 0.02	45%	45000	75%
CTB-PET01TE-SC01	220	0	0.51 ± 0.02		28800	
		2	0.55 ± 0.00	10%	32900	14%
		4	0.61 ± 0.05	21%	38200	33%
		6	0.67 ± 0.00	32%	43500	51%
	200	6	0.50 ± 0.01	-	-	-
CTB-PET01TE-SC01-GR	200	6	0.60 ± 0.00	18%	-	-

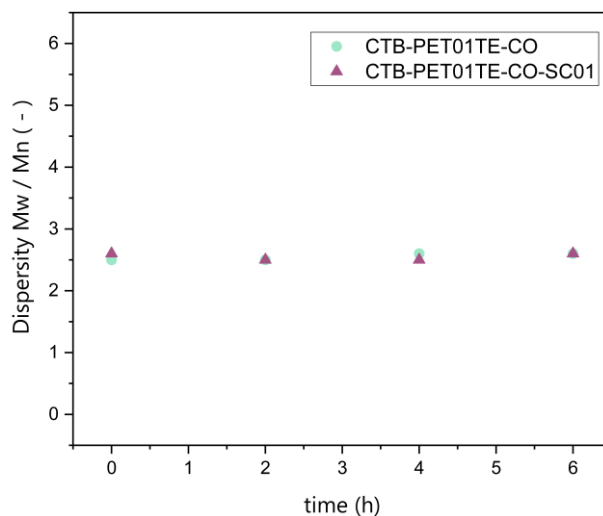


Σχήμα 33: Αύξηση IV για τα δείγματα CTB συναρτήσει του χρόνου, για 0 έως 6h πολυμερισμού

Με βάση τα δεδομένα που παραλήφθηκαν από τη GPC, φαίνεται στο Σχήμα 34 η αντίστοιχη αύξηση στο μοριακό βάρος κατά αριθμό (M_n) και κατά βάρος (M_w). Τα δυο δείγματα φαίνεται ότι έχουν αντίστοιχη αύξηση μεταξύ τους, αλλά και παρεμφερή με αυτή που παρατηρήθηκε στα δείγματα AI, φτάνοντας σε αύξηση IV μέχρι 45% και σε αύξηση M_w μέχρι 75%. Ως προς την πολυδιασπορά, παρατηρείται στο Σχήμα 35 ότι παραμένει σταθερή και όχι η αύξηση που παρατηρούνταν στα υπόλοιπα δείγματα, ενώ μεταξύ τους έχουν πρακτικά ίδια συμπεριφορά. Αυτό σημαίνει ότι κατά τον ΠΣΚ παράχθηκαν κυρίως γραμμικές αλυσίδες και το υλικό δεν έχει διακλαδώσεις.



Σχήμα 34: Μοριακά Βάρη (M_n και M_w) για διαφορετικούς χρόνους ΠΣΚ στα δείγματα CTB-PET01TE-CO και CTB-PET01TE-CO-SC01



Σχήμα 35: Εξέλιξη Πολυδιασποράς για τα δείγματα CTB συναρτήσει του χρόνου διεξαγωγής του ΠΣΚ

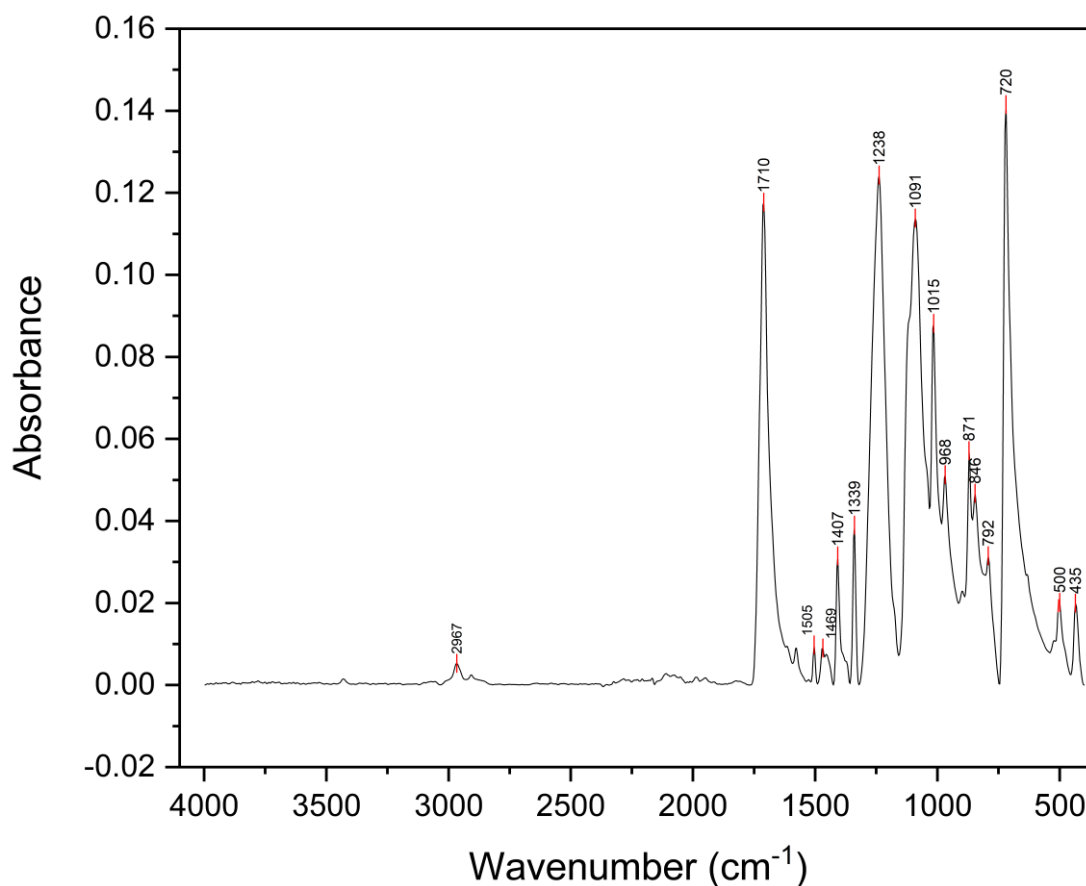
Η αύξηση του μοριακού βάρους επιβεβαιώθηκε και από την μέτρηση των ακραίων καρβοξυλομάδων, καθώς παρατηρείται κατανάλωση των ελεύθερων καρβοξυλίων με το πέρας του χρόνου και την αύξηση του μοριακού βάρους. Δεδομένου του μέσου αριθμού μοριακού βάρους όπως αυτό μετρήθηκε από την GPC μπορεί να γίνει ένας υπολογισμός των ολικών ακραίων ομάδων και κατ' επέκταση των ακραίων υδροξυλομάδων. Στον Πίνακα 16 δίνονται οι τιμές για τις ακραίες ομάδες, την μεταξύ τους απόκλιση D , καθώς και τον λόγο τους.

Πίνακας 16: Ακραίες Ομάδες δειγμάτων CTB, ο λόγος και η διαφορά τους

	t (h)	Συνολικές Ακραίες Ομάδες (meq/kg)	[COOH] (meq/kg)	[OH] (meq/kg)	[COOH] / [OH]	D
CTB-PET01TE-CO-SC01	0	153.8	44.8 ± 0.62	109.0	0.4	64.2
	2	126.6	37.6 ± 0.21	89.0	0.4	51.4
	4	103.6	33.1 ± 0.19	70.5	0.5	37.4
	6	96.2	31.8 ± 3.20	64.4	0.5	32.6
CTB-PET01TE-CO	0	137.0	47.0 ± 0.61	90.0	0.5	43.0
	2	113.0	41.9 ± 0.85	71.1	0.6	29.2
	4	98.5	34.3 ± 5.89	64.2	0.5	29.9
	6	93.0	31.4 ± 0.05	61.6	0.5	30.2

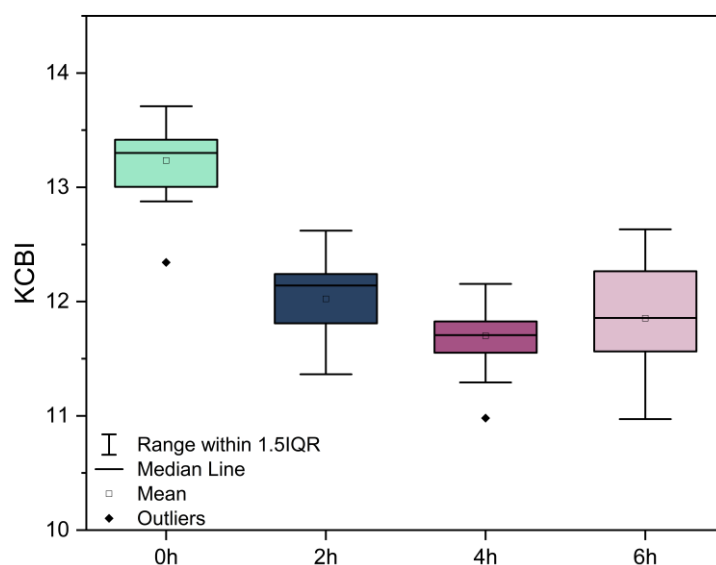
Παρατηρείται η αναμενόμενη μείωση τόσο των καρβοξυλομάδων, όσο και των υδροξυλομάδων με διατήρηση πρακτικά σταθερού του λόγου τους. Τα σφάλματα είναι αρκετά μικρά, ώστε να επιτρέπουν να θεωρηθεί ότι τα αποτελέσματα είναι αξιόπιστα.

Η ανάλυση ATR των δειγμάτων έδωσε την καμπύλη που απεικονίζεται στο Σχήμα 36, από την οποία διαπιστώνεται ότι το δείγμα είναι όντως PET, αφού, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 13 οι κυματάριθμοι που παρατηρούνται στο Σχήμα 36, αντιστοιχίζονται στις δονήσεις χαρακτηριστικών ομάδων που υπάρχουν στο PET. Οι κορυφές στα 1111 και 1378 cm^{-1} αποδίδονται σε συστατικά των ορυκτελαίων, όπως ο πολυγλυκολικός αιθέρας, που συμβάλουν στην ομαλότερη ύφανση των νημάτων, μειώνοντας τις τριβές, που προκαλούν φθορές στο υλικό, αλλά αντίστοιχη κορυφή στο 1111 cm^{-1} εμφανίζει και ο εστερικός δεσμός του PET, οπότε συμπεραίνεται ότι οι κορυφές που παρατηρούνται στα 1015 και 1091 cm^{-1} οφείλονται σε επικαλυπτόμενες καμπύλες που προκύπτουν από τις δύο αυτές δονήσεις [5]-[10].

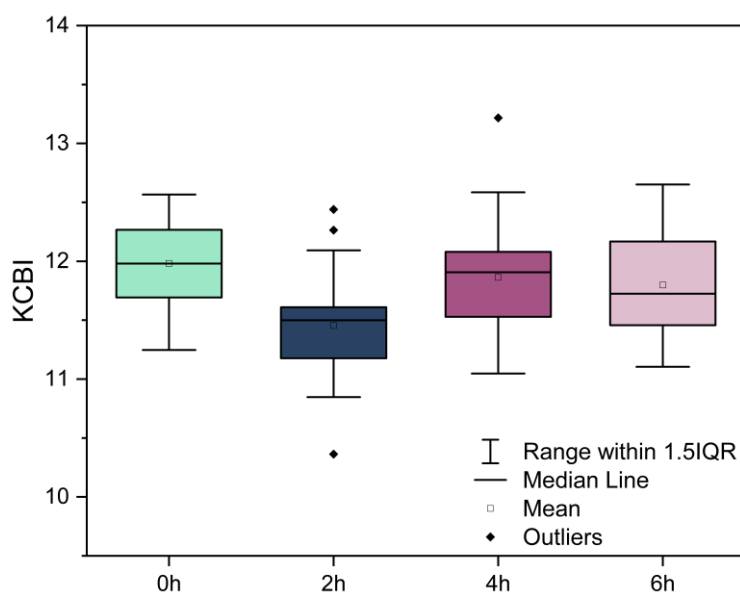


Σχήμα 36: Σχηματική απεικόνιση του τυπικού διαγράμματος ATR που παραλήφθηκε από τα δείγματα CTB

Έπειτα, για να αξιολογηθεί η αναδόμηση του PET και να φανεί με τον βέλτιστο τρόπο η αύξηση του μοριακού βάρους, έγινε και για αυτά τα δείγματα χρήση του δείκτη *KCBI*. Ομοίως με τα δείγματα AI, αναμένεται να παρατηρηθεί μείωση του εν λόγω δείκτη, λόγω της αντίδρασης των ακραίων ομάδων προς παραγωγή μεγαλύτερης μακρομοριακής αλυσίδας, ενώ ο δείκτης είναι κανονικοποιημένος ως προς την ίδια κορυφή. Με βάση τη Σχέση 12, δημιουργήθηκαν τα Σχήμα 37 και Σχήμα 38, στα οποία απεικονίζεται ο συγκεκριμένος δείκτης για τα υλικά CTB [11].



Σχήμα 37: KCBI για το δείγμα CTB-PET01TE-CO μετά από ΠΣΚ στους 220°C για 2, 4 και 6 ώρες και για το αρχικό δείγμα



Σχήμα 38: KCBI για το δείγμα CTB-PET01TE-CO-SC01 μετά από ΠΣΚ στους 220°C για 2, 4 και 6 ώρες και για το αρχικό δείγμα

Παρατηρείται ότι στο CTB-PET01TE-CO εμφανίζεται η αναμενόμενη καθοδική πορεία των ακραίων καρβοξυλικών ομάδων σε όλα τα δείγματα, με φθίνοντα ρυθμό όσο περνούν οι ώρες. Η εξέλιξη αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς με την πρόοδο της αντίδρασης μειώνονται οι διαθέσιμες προς αντίδρασης ακραίες ομάδες και παράλληλα εξαιτίας του μεγάλου μήκους τους

δυσχεραίνεται η διάχυσή τους. Αντίθετα, στο δείγμα CTB-PET01TE-CO-SC01, λόγω των αποκλίσεων, η τάση αυτή δεν είναι ευκρινής. Σε κάποια δείγματα υπάρχουν αρκετές ακραίες τιμές και απόκλιση από τη μέση τιμή, που αποδίδονται στη φύση του υλικού, αφού πρόκειται για απόβλητο, αλλά και στη διεξαγωγή του πειράματος σε μορφή πούδρας, που επιτρέπει τη διέλευση αέρα μεταξύ των κόκκων και δεν έχει τέλεια επαφή με τον κρύσταλλο.

Η τυπική καμπύλη των δειγμάτων που προκύπτει από την ανάλυση TGA φαίνεται στο Σχήμα 32. Παρατηρείται ότι εμφανίζεται απώλεια μάζας σε ένα βήμα, η οποία οφείλεται στην αποδόμηση του υλικού. Επιπλέον παρατηρείται ότι η καμπύλη δεν φτάνει σε απώλεια μάζας 100%, που σημαίνει ότι υπάρχουν πρόσθετα, που δεν αποσυντίθενται έως τους 800°C. Στον Πίνακα 17 φαίνονται οι μέσοι όροι και οι αποκλίσεις των χαρακτηριστικών τιμών, $T_{d,5\%}$, $T_{d,max}$ και Υπόλειμμα (Residue).

Παρατηρείται από τον Πίνακα 17 ότι η $T_{d,5\%}$ κυμαίνεται και για τα δύο δείγματα και για όλες τις ώρες διεξαγωγής του ΠΣΚ μεταξύ 391°C – 399°C, η $T_{d,max}$ μεταξύ 426 - 441°C και το Residue 10.31 – 19.37%. Δεν παρατηρείται σημαντική απόκλιση των τιμών ή ανοδική / καθοδική τάση, ούτε μεταξύ των δειγμάτων, ούτε μεταξύ των ωρών διεξαγωγής του ΠΣΚ. Τα σφάλματα είναι στην πλειοψηφία των μετρήσεων λογικά, ειδικά όσον αφορά τις τιμές θερμοκρασίας. Οι τιμές που αποκλίνουν περισσότερο αναλογικά αποδίδονται στο γεγονός ότι το δείγμα λόγω του πρώτου κύκλου ζωής του, εμφανίζει ανομοιογένεια καταπόνησης και χαρακτηριστικών, καθώς και η εναπομένουσα ποσότητα προσθέτων που αποτελούν το υπόλειμμα, λόγω της καταπόνησης αυτής εμφανίζει μεγαλύτερη κατανομή από την επιθυμητή. Το δείγμα σύμφωνα με τους προμηθευτές αποτελεί καθαρό πολυεστέρα, οπότε το υπόλειμμα οφείλεται σε ορυκτέλαια, υλικά φινιρίσματος και επιβραδυντικά φλόγας.

Πίνακας 17: Αποτελέσματα Ανάλυσης TGA για τα δείγματα CTB πριν και μετά από 2,4 και 6 h ΠΣΚ σε θερμοκρασία 220°C

Δείγματα	t (h)	T _{d,5%} (°C)	T _{d, max} (°C)	Residue (%)
CTB-PET01TE-CO	0	396 ± 0.58	431 ± 5.57	15.80 ± 1.53
	2	397 ± 1.53	430 ± 1.76	16.25 ± 3.12
	4	398 ± 0.00	435 ± 5.75	14.04 ± 1.62
	6	396 ± 1.15	430 ± 1.76	12.92 ± 2.61
CTB-PET01TE-CO-SC01	0	395 ± 1.53	430 ± 3.51	14.05 ± 2.07
	2	396 ± 1.53	433 ± 4.28	17.44 ± 0.55
	4	397 ± 0.58	432 ± 2.96	14.38 ± 1.16
	6	394 ± 3.46	432 ± 3.66	13.83 ± 2.89

6.3. Ανακλιμάκωση Διεργασίας

Τέλος μελετήθηκε η ανακλιμάκωση της διεργασίας στην κλίμακα των 50 g. Επιλέχθηκε η συνθήκη που ικανοποιεί την προδιαγραφή του IV, δηλαδή για 6 ώρες στους 220 °C. Ταυτόχρονα έγιναν τέσσερις επαναλήψεις του πειράματος για να ελεγχθεί και η επαναληψιμότητα της διεργασίας.

Η πρώτη παρατήρηση που έγινε ανοίγοντας τον αντιδραστήρα, ήταν η συσσωμάτωση των πελέττων. Σε εργαστηριακή κλίμακα αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα, καθώς ασκώντας λίγη πίεση επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση. Σε βιομηχανική κλίμακα ωστόσο, μπορεί να εμφανίσουν πρόβλημα στο άδειασμα του αντιδραστήρα ή στη διαχείριση του προϊόντος και πιθανόν να χρειαστεί ειδική μέριμνα.



Εικόνα 15: Συσσωμάτωση δείγματος CTB μετά την έξοδό του από τον αντιδραστήρα, που παρατηρήθηκε στα δείγματα με την υψηλότερη πληρότητα αντιδραστήρα

Παρά τη συσσωμάτωση, τόσο οι ιξωδομετρίες όσο και η GPC ανάλυση που πραγματοποιήθηκε μετά από κάθε batch, έδειξαν ότι το IV και των τεσσάρων πειραμάτων κυμάνθηκε μεταξύ $0.65 - 0.67 \text{ dL/g}$, ελαφρώς μικρότερες τιμές από τις αντίστοιχες σε μικρότερη κλίμακα, αλλά εντός προδιαγραφής ινοποίησης. Αντίστοιχη άνοδος φάνηκε να υπάρχει και στο Mn που κυμάνθηκε μεταξύ $20800 - 23400 \text{ g/mol}$ και του Mw $49400 - 56300 \text{ g/mol}$. Είναι σημαντικό να σημειωθεί επιπλέον, ότι ενώ ο συντελεστής PDI στα πειράματα μικρότερων ποσοτήτων έφτανε στο 2.9, στα συγκεκριμένα πειράματα δεν ξεπέρασε το 2.4. Αναλυτικά οι τιμές αυτές φαίνονται στον Πίνακας 18. Συνεπώς θεωρείται ότι τόσο η ανακλιμάκωση όσο και η επαναληψιμότητα της διεργασίας είναι ικανοποιητικές.

Πίνακας 18: Χαρακτηριστικές τιμές των πειραμάτων Batch στα CTB-PET01TE-CO

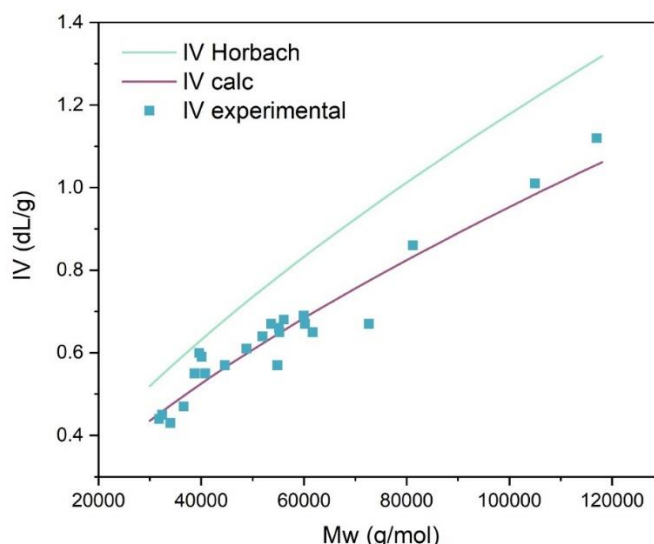
Δείγμα	IV (dL/g)	Mn (g/ mol)	Mw (g / mol)	PDI
CTB-PET01TE-CO-SSP_220_6_N2 b1	0.65	23 000	52 400	2.3
CTB-PET01TE-CO-SSP_220_6_N2 b2	0.66	20 800	49 400	2.4
CTB-PET01TE-CO-SSP_220_6_N2 b3	0.66	21 400	51 100	2.4
CTB-PET01TE-CO-SSP_220_6_N2 b4	0.67	23 400	56 300	2.4

6.4. Υπολογισμός παραμέτρων της εξίσωσης Mark Houwink (MHS)

Παρατηρήθηκε ότι με βάση τρέχουσες σταθερές της βιβλιογραφίας για την εξίσωση MHS (Σχέση 5), εμφανίστηκαν αποκλίσεις στα υπολογιζόμενα M_w σε σχέση με τα προερχόμενα από την GPC. Αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι η πρώτη ύλη για όλα τα δείγματα είναι ανακυκλωμένο υλικό. Έτσι, λόγω των αποκλίσεων μεταξύ των ποιοτήτων επεξεργασίας, υπολογίστηκαν εκ νέου σταθερές χρησιμοποιώντας δεδομένα M_w από τις μετρήσεις της GPC. Οι αριθμητικές τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 19 και η γραφική αναπαράσταση στο Σχήμα 39. Παρατηρείται ότι ο συντελεστής προσδιορισμού είναι υψηλός ($R^2 > 0.9$), οπότε οι συντελεστές εκφράζουν ικανοποιητικά όλα τα δείγματα και ως τιμές είναι στην ίδια τάξη μεγέθους και σε παραπλήσια τιμή με την υπολογισμένη από τη βιβλιογραφία.

Πίνακας 19: Σταθερές K και a της εξίσωσης MHS

	a	K	R^2
Horbach [5]	0.68	$4.69E - 04$	
Τρέχουσα Μελέτη	0.64	$5.90E - 04$	0.912



Σχήμα 39: Σχηματική απεικόνιση της MHS με χρήση των βιβλιογραφικών και των συντελεστών που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία, σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα

6.5. Κινητική των Αντιδράσεων

Έχουν πραγματοποιηθεί δύο ειδών προσεγγίσεις που αφορούν στην κινητική εξέλιξη του φαινομένου. Η πρώτη βασίζεται στις πραγματοποιούμενες αντιδράσεις, λαμβάνοντας παραδοχές και υποθέσεις σε σχέση με τα ελέγχοντα στάδια και τους μηχανισμούς. Η δεύτερη βασίζεται στα πειραματικά αποτελέσματα και την προσαρμογή τους σε εμπειρικές εξισώσεις, από τις οποίες εξάγονται αμιγώς φαινόμενες σταθερές και λαμβάνεται υπόψιν μόνο μια κύρια αντίδραση. Στην παρούσα εργασία μελετάται η δεύτερη κατηγορία κυρίως.

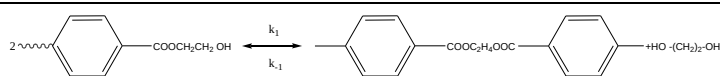
Σύμφωνα με τον Flory, η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης είναι δεύτερης τάξης ή τρίτης, εάν υπάρξει αυτοκατάλυση και εάν θεωρηθεί ότι οι ακραίες ομάδες είναι ίσης δραστηριότητας. Η θεώρηση αυτή ισχύει συχνά για τα τελικά στάδια της αντίδρασης ή για αντίδραση μεταξύ προπολυμερών, οπότε θεωρείται ότι μπορεί να ισχύει και για τα ανακυκλωμένα δείγματα. Επιπλέον, εάν υποτεθεί ότι οι ακραίες ομάδες βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία, μπορεί να γίνει χρήση του M_n για την έκφραση της κινητικής. Έχει γίνει επίσης διαχωρισμός, ειδικά στο PET, σε αδρανείς και μη ακραίες ομάδες, καθώς από το σύνολο τους τη δυνατότητα να αντιδράσουν έχουν μόνο όσες βρίσκονται σε άμορφη περιοχή [12].

Με βάση τα δεδομένα μοριακού βάρους όλων των δειγμάτων όπως αυτά προέκυψαν από τη GPC, επιχειρήθηκε η προσαρμογή τους σε υπάρχοντα μοντέλα ΠΣΚ. Για την πλειοψηφία των κινητικών, η προσαρμογή πραγματοποιήθηκε με χρήση Excel, ενώ, όπου αυτό δεν ήταν δυνατό, έγινε χρήση της Matlab. Όσον αφορά τον ΠΣΚ σε δείγματα PET, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν τόπο εντός του αντιδραστήρα παρουσιάζονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20: Αντιδράσεις εντός του Αντιδραστήρα [1],[2]

Μετεστεροποίηση/
Πολυσυμπύκνωση

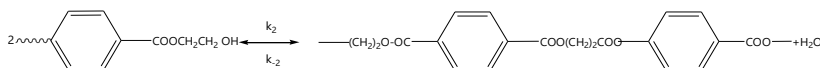
(1)



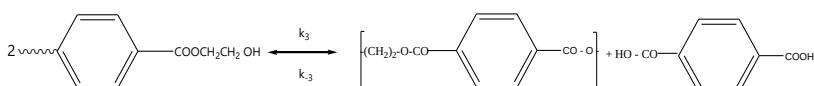
Παραγωγή της αιθυλενογλυκόλης (EG)

Εστεροποίηση

(2)

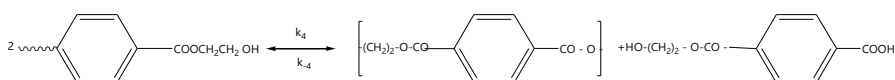


(3)



Παραγωγή τereφθαλικού οξέος (TA)

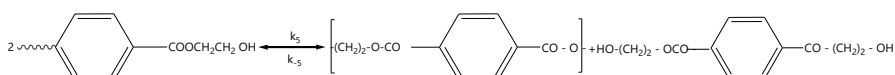
(4)



Παραγωγή τereφθαλικού μονοϋδροξυαιθυλεστέρα

(MHET)

(5)



Παραγωγή τereφθαλικού διϋδροξυαιθυλεστέρα

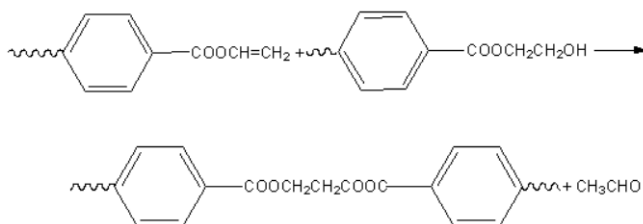
(BHET)

Θερμική διάσπαση

(6)



Πολυσυμπύκνωση
βινυλικών ακραίων
ομάδων
(7)



Οι εξισώσεις που δείχνουν να εκφράζουν την κινητική της αντίδρασης με βάση το μοριακό βάρος φαίνονται στον Πίνακας 21, οι οποίες θεωρούνται εκφράσεις συναρτήσεως δυνάμεων του χρόνου (power law kinetics). Η μεταβλητή k εκφράζει τη σταθερά του ρυθμού και η μεταβλητή n την τάξη της αντίδρασης. Για την εφαρμογή των εν λόγω εξισώσεων και την παρατήρηση της προσαρμογής τους στα πειραματικά δεδομένα, έγινε χρήση του συντελεστή προσαρμογής R^2 . Ως Mn χρησιμοποιήθηκε αυτό που προέκυψε από την GPC.

Πίνακας 21: Εξισώσεις Κινητικής που βασίζονται στο μοριακό βάρος [12]

Αρίθμηση	Εξίσωση
(1)	$(Mn)^{n-1} - (Mn_0)^{n-1} = (n-1)kt$ $k \left[\left(\frac{kg}{meq} \right)^{n-1} h^{-1} \right]$
(2)	$Mn = Mn_0 + k\sqrt{t}$ $k \left[\frac{g}{mol} \cdot h^{-0.5} \right]$
(3)	$\ln(Mn - Mn_0) = \ln \left(\frac{k}{n+1} \right) + (n+1) \cdot \ln t$ $k \left[\left(\frac{g}{mol} \right) \cdot h^{-n-1} \right]$

Στη συνέχεια, έγινε έλεγχος της συμβατότητας των αποτελεσμάτων με εκφράσεις απλών κινητικών που βασίζονται στη συγκέντρωση των ακραίων ομάδων. Καθώς δεδομένα για το πλήθος των ακραίων ομάδων δεν υπάρχουν για όλα τα δείγματα, υπολογίστηκε με χρήση της Σχέσης 9 το πλήθος των συνολικών ακραίων ομάδων και ορίσθηκε ως ψευδοσυγκέντρωση $[A]$, ο μέσος όρος των ακραίων ομάδων. Με βάση το τελευταίο μέγεθος, υπολογίστηκε για όλα τα δείγματα η σταθερά ρυθμού k , για μηδενική, πρώτη, δεύτερη και τρίτη τάξη, ($n=0,1,2,3$ αντίστοιχα) και ο συντελεστής προσαρμογής R^2 , ώστε να φανεί η προσαρμογή κάθε μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

$$Mn = \frac{2 \cdot 10^6}{[OH] + [COOH]} \quad (9)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n \quad (10)$$

Για τα δείγματα CTB ωστόσο, έχει γίνει προσδιορισμός ακραίων ομάδων, οπότε επιχειρήθηκε η χρήση μοντέλου που λαμβάνει υπόψιν, τόσο την αντίδραση πολυμερισμού, όσο και την αντίδραση εστεροποίησης (αντιδράσεις 1 και 2 στον Πίνακα 20). Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι για μοριακά βάρη κάτω από 52.000 g/mol, η επίδραση της διάχυσης στην εξέλιξη του φαινομένου είναι αμελητέα. Τα συγκεκριμένα δείγματα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 34, ξεπερνούν το εν λόγω όριο λίγο πριν τις 6 ώρες διεξαγωγής του πειράματος, ωστόσο θεωρήθηκε ότι καθώς το μεγαλύτερο μέρος του διαστήματος πληροί την εν λόγω προϋπόθεση, μπορεί να ληφθεί ως παραδοχή, χωρίς να επηρεάσει σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα. Επιπλέον, λήφθηκε υπόψιν το γεγονός ότι ένα μέρος των ακραίων ομάδων δεν έχει επαρκή κινητική ενέργεια, ώστε να συγκρουστεί αποτελεσματικά προς παραγωγή προϊόντος. Οι εξισώσεις της βιβλιογραφίας, δεν έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα για το πλήθος των αδρανών ακραίων ομάδων και κατά συνέπεια ορίστηκαν ως ανεξάρτητες μεταβλητές του μοντέλου και υπολογίστηκαν με βάση αυτό. Οι Σχέσεις 11 - 13 χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των αδρανών ακραίων καρβοξυλικών ομάδων και υδροξυλίων, $[COOH_i]$ και $[OH_i]$ αντίστοιχα και των σταθερών

ρυθμού k_1 και k_2 , των αντιδράσεων πολυμερισμού και εστεροποίησης αντίστοιχα. Σύμφωνα με την ίδια πηγή, οι λοιπές αντιδράσεις μπορεί να θεωρηθεί ότι πραγματοποιούνται με σταθερά ρυθμού περίπου ίση με την k_2 .

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2R_{EG} - R_{H_2O} \quad (11)$$

$$\frac{d[COOH]}{dt} = -R_{H_2O} \quad (12)$$

$$R_{EG} = 2k_1([OH] - [OH_i])^2 \quad (13)$$

$$R_{H_2O} = k_2([COOH] - [COOH_i]) \cdot ([OH] - [OH_i]) \quad (14)$$

Με R συμβολίζονται οι ρυθμοί παραγωγής, οπότε R_{H_2O} και R_{EG} , ρυθμοί παραγωγής νερού και EG, αντίστοιχα. Για $[COOH]$ έγινε χρήση των τιμών που παραλήφθηκαν από την τιτλοδότηση, ενώ για τη $[OH]$ έγινε χρήση της διαφοράς των $[COOH]$ από το σύνολο των ακραίων ομάδων, όπως υπολογίστηκε από τη χρήση της Σχέσης 9, με Mn που προέκυψε από την ανάλυση GPC.

Τέλος, για τα δείγματα CTB διεξήχθη και περεταίρω ανάλυση με χρήση των δεδομένων του Πίνακα 16. Πιο συγκεκριμένα, έγινε προσαρμογή των Σχέσεων 15 και 16 στα εν λόγω δεδομένα. Οι σχέσεις αυτές προκύπτουν από την κινητική εξίσωση του Flory για αντίδραση δεύτερης και τρίτης τάξης, με περίσσεια ενός εκ των δύο αντιδρώντων ακραίων ομάδων, εν τω προκειμένω των $[OH]$ [12].

$$A_2 = \frac{1}{D_0} \cdot \left(\ln \frac{1}{[OH]_0} + \frac{[OH]_0 - [COOH]_0 \cdot p}{1 - p} \right) = k_2 \cdot t \quad (15)$$

$$A_3 = \frac{1}{D_0^2} \cdot \frac{\ln[OH]_0 - [COOH]_0 \cdot p}{[OH]_0 \cdot (1 - p)} - \frac{1}{D_0} \cdot \left(\frac{1}{[OH]_0 - [COOH]_0 \cdot p} - \frac{1}{[OH]_0} \right) = k_3 \cdot t \quad (16)$$

6.5.1. Προσαρμογή Εμπειρικών Εξισώσεων

Για την εφαρμογή της εξίσωσης (1) του Πίνακα 21, αρχικά έγινε εκτίμηση με χρήση του εργαλείου Solver του Excel, από το οποίο προέκυψε ως βέλτιστη τάξη η μηδενική, αλλά η προσαρμογή δεν κρίθηκε ικανοποιητική. Λόγω της απόκλισης από την θεωρία του Flory που θέλει ως βέλτιστη τάξη τη δεύτερη ή την τρίτη σε περίπτωση αυτοκαταλυόμενου συστήματος, εξετάστηκαν ξεχωριστά οι εν λόγω τάξεις, με ικανοποιητικότερα αποτελέσματα. Τέλος, για να υπάρξει μεγαλύτερη ακρίβεια, καταστρώθηκε κώδικας στη Matlab, με χρήση του οποίου υπολογίστηκαν και οι δύο τιμές για κάθε δείγμα. Συνολικά, τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων φαίνονται στους Πίνακα 22 και Πίνακα 23.

Δείγμα	k_2, mean [(kg/meq) h ⁻¹]	k_3, mean [(kg/meq) ^{2h} ¹]	k_2, plot [(kg/meq h ⁻¹)]	k_3, plot [(kg/meq) ^{2h} ⁻¹]	$\Delta S_2(k_2)$ [(kg/meq) ^{2h} ⁻²]	$\Delta S_2(k_3)$ [(kg/meq) ^{2h} ⁻²]
AI-PET01TE-CO	1.85E-03 R2= 0.7953	3.03E-05 R2= 0.7918	8.25E-04 ±7.37E-4	1.67E-05 ±1.11E-5	1.05E-06	1.84E-10
AI-PET01TE-CO-SC01	1.32E-03 R2= 0.9697	2.33E-05 R2= 0.9880	2.45E-03 ±7.99E-4	4.73E-05 ±1.54E-5	1.27E-06	5.74E-10
AI-PET01TE-CO-SC02	9.08E-04 R2= 0.9811	1.55E-05 R2= 0.9937	1.98E-03 ±7.01E-4	3.56E-05 ±1.23E-5	1.14E-06	4.05E-10
AI-PET01TE-CR	3.56E-03 R2= 0.9231	8.91E-05 R2= 0.9311	1.20E-03 ±1.25E-4	3.74E-05 ±2.67E-5	5.57E-06	2.67E-09
CTB-PET01TE-CO	1.38E-03 R2= 0.9567	2.36E-05 R2= 0.9657	9.50E-04 ±2.05E-4	1.86E-05 ±2.42E-6	1.81E-07	2.43E-11
CTB-PET01TE-CO-SC01	1.43E-03 R2= 0.9494	2.25E-05 R2= 0.9623	1.25E-03 ±1.39E-4	2.29E-05 ±2.68E-6	3.06E-08	1.25E-13

Για τα δεδομένα του Πίνακα 23, η k_{mean} εξήχθη ως ο μέσος όρος των εξαχθέντων σταθερών ρυθμού για κάθε Mn , ενώ η k_{plot} με χρήση της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων, λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα σημεία και την απόκλιση

τους από την εξαγόμενη ευθεία. Οι δείκτες 2 και 3 εκφράζουν την τάξη της αντίδρασης, ενώ ο δείκτης ΔS^2 ($\Delta S^2 = (k_{mean} - k_{plot})^2$), εξετάζει την προσαρμογή των δεδομένων. Θεωρείται ότι ένα μοντέλο προσαρμόζεται στα δεδομένα καλά, όταν ο δείκτης ΔS^2 είναι μικρότερος από 10^{-9} .

Πίνακας 22: Παράμετροι και προσαρμογή των δεδομένων στην εξίσωση 1 με χρήση της Matlab

Δείγμα	Παράμετροι		Προσαρμογή
	n	$k \left[\left(\frac{kg}{meq} \right)^{n-1} h^{-1} \right]$	R^2
AI-PET01TE-CO	2.21	$6.46 \cdot 10^{-4}$	0.858
AI-PET01TE-CO-SC01	2.18	$8.03 \cdot 10^{-4}$	0.904
AI-PET01TE-CO-SC02	2.11	$7.76 \cdot 10^{-4}$	0.875
AI-PET01TE-CR	2.56	$3.71 \cdot 10^{-4}$	0.851
CTB-PET01TE-CO	2.15	$6.81 \cdot 10^{-4}$	0.962
CTB-PET01TE-CO-SC01	2.17	$6.93 \cdot 10^{-4}$	0.980

Πίνακας 23: Αποτελέσματα εξίσωσης (1) και προσαρμογή για n=2,3

Δείγμα	$k_{2, mean}$ [(kg/meq) h ⁻¹]	$k_{3, mean}$ [(kg/meq) ² h ⁻¹]	$k_{2, plot}$ [(kg/meq h ⁻¹)]	$k_{3, plot}$ [(kg/meq) ² h ⁻¹]	$\Delta S^2(k_2)$ [(kg/meq) ² h ⁻²]	$\Delta S^2(k_3)$ [(kg/meq) ² h ⁻²]
AI-PET01TE-CO	1.85E-03 R ² = 0.7953	3.03E-05 R ² = 0.7918	8.25E-04 ±7.37E-4	1.67E-05 ±1.11E-5	1.05E-06	1.84E-10
AI-PET01TE-CO-SC01	1.32E-03 R ² = 0.9697	2.33E-05 R ² = 0.9880	2.45E-03 ±7.99E-4	4.73E-05 ±1.54E-5	1.27E-06	5.74E-10
AI-PET01TE-CO-SC02	9.08E-04 R ² = 0.9811	1.55E-05 R ² = 0.9937	1.98E-03 ±7.01E-4	3.56E-05 ±1.23E-5	1.14E-06	4.05E-10
AI-PET01TE-CR	3.56E-03 R ² = 0.9231	8.91E-05 R ² = 0.9311	1.20E-03 ±1.25E-4	3.74E-05 ±2.67E-5	5.57E-06	2.67E-09
CTB-PET01TE-CO	1.38E-03 R ² = 0.9567	2.36E-05 R ² = 0.9657	9.50E-04 ±2.05E-4	1.86E-05 ±2.42E-6	1.81E-07	2.43E-11

CTB-PET01TE- CO-SC01	1.43E-03 R ² = 0.9494	2.25E-05 R ² = 0.9623	1.25E-03 ±1.39E-4	2.29E-05 ±2.68E-6	3.06E-08	1.25E-13
---------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------	----------------------	----------	----------

Από τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων, φαίνεται ως βέλτιστη η τρίτη τάξη, λόγω της καλύτερης προσαρμογής στα δεδομένα, όπως φαίνεται τόσο από το ΔS^2 , που είναι μικρότερο από 10^{-9} , όσο και από το R^2 που είναι μεγαλύτερο από το υπολογιζόμενο για όλες τις υπόλοιπες τάξεις, με όλες τις υπόλοιπες μεθόδους, για όλα τα δείγματα εκτός από το AI-PET01TE-CO.

Οι συντελεστές και ο συντελεστής προσαρμογής που υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις 2 και 3 του Πίνακα 21, απεικονίζονται στον Πίνακα 24. Για τις συγκεκριμένες εξισώσεις παρατηρήθηκαν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ των δειγμάτων.

Πίνακας 24: Αποτελέσματα των εξισώσεων (2) και (3)

Δείγμα	Εξίσωση 2			Εξίσωση 3	
	k $\left[\left(\frac{g}{mol}\right) \cdot h^{-0.5}\right]$	R ²	n	k $\left[\left(\frac{g}{mol}\right) \cdot h^{-n-1}\right]$	R ²
AI-PET01TE-CO	$3.35 \cdot 10^3$	0.986	-0.61	1516.5	0.679
AI-PET01TE-CO-SC01	$3.46 \cdot 10^3$	0.569	1.44	412.3	0.946
AI-PET01TE-CO-SC02	$2.53 \cdot 10^3$	0.527	2.51	13542	0.935
AI-PET01TE-CR	$6.37 \cdot 10^3$	0.834	-0.63	1519.4	0.972
CTB-PET01TE-CO	$2.72 \cdot 10^3$	0.910	-0.61	1519.4	0.676
CTB-PET01TE-CO-SC01	$2.09 \cdot 10^3$	0.918	-0.26	1412.6	0.980

Παρατηρείται ότι, οι καλύτερες προσαρμογές σημειώθηκαν στην εξίσωση 1, αφού υπάρχουν οι πλησιέστεροι στη μονάδα συντελεστές προσαρμογής. Επιπλέον, η τάξη της αντίδρασης είναι μεταξύ 2 και 3 σε όλα τα δείγματα, που έρχεται σε συμφωνία με την τάξη της αντίδρασης που προβλέπεται από τις κινητικές Flory. Και για τις τρεις εξισώσεις, υπάρχουν δείγματα στα οποία η

προσαρμογή είναι καλή ($R^2 > 0.9$) και κατά συνέπεια μπορούν να αξιοποιηθούν για τη μελέτη της πορείας της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου, χωρίς να απαιτείται προσδιορισμός ακραίων ομάδων. Επιπλέον, για τις δύο πρώτες εξισώσεις παρατηρούνται παρεμφερείς τάξεις αντίδρασης και ίδιας τάξης μεγέθους σταθερές ρυθμού. Η τρίτη εξίσωση είχε χαμηλότερους συντελεστές προσαρμογής και μεγαλύτερη απόκλιση στην υπολογιζόμενη τάξη μεταξύ των δειγμάτων.

Οι εξισώσεις 1 και 3 έχουν μελετηθεί για ΠΣΚ σε πολυαμίδια, οπότε η τάξη και η σταθερά ρυθμού που προκύπτουν, δεν είναι συγκρίσιμες με τις τιμές που υπολογίστηκαν, καθώς γίνεται αναφορά σε διαφορετικό υλικό. Η δεύτερη εξίσωση ωστόσο, έχει μελετηθεί για καταλυόμενο ΠΣΚ PET σε εύρος που περιλαμβάνει τη μελετώμενη θερμοκρασία. Οι σταθερές ρυθμού που προκύπτουν για τη θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε ο ΠΣΚ στην παρούσα εργασία, με βάση τις εξισώσεις της βιβλιογραφίας αυτής της μορφής παρουσιάζονται στον Πίνακα 25 [3]. Καθώς στα καταλυόμενα συστήματα ακολουθούν διαφορετικό μηχανισμό από τα μη καταλυόμενα, είναι αναμενόμενο να εξελίσσονται ταχύτερα και κατ' επέκταση να έχουν μεγαλύτερη σταθερά ρυθμού.

Πίνακας 25: Σταθερές ρυθμού βιβλιογραφίας για PET σε καταλυόμενο σύστημα ΠΣΚ στους 220°C [3]

	$k \left[\frac{g}{mol} h^{-1} \right]$
Goodyear 6014	29 389.8
Firestone A.	25 927.2
Eastman 7324	23 933.4

6.5.2. Προσαρμογή των δεδομένων σε κινητική Flory -Στοιχειομετρική Αναλογία

Με χρήση της Σχέσης 10 για μηδενική έως και τρίτη τάξη, παραλήφθηκαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 26. Η μηδενική και η πρώτη τάξη δεν προκύπτουν από την κύρια αντίδραση του φαινομένου, αλλά εξετάστηκαν

για να διαπιστωθεί κατά πόσο και σε ανακυκλωμένα ρεύματα επιβεβαιώνεται η προβλεπόμενη κατά Flory τάξη. Η εν λόγω κινητική λαμβάνει υπόψιν μόνο την αντίδραση εστεροποίησης.

Πίνακας 26: Σταθερές Ρυθμού και Προσαρμογή των Δειγμάτων σε Απλές Κινητικές

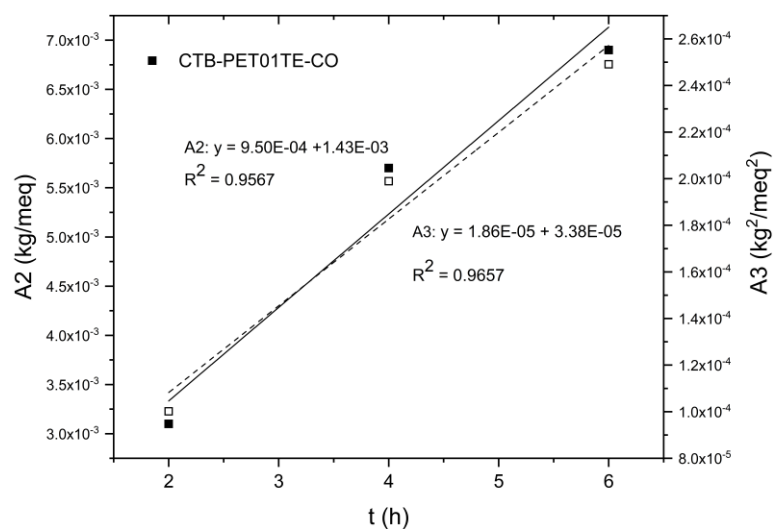
Δείγμα	Τάξη Αντίδρασης (n)			
	0	1	2	3
Μονάδες k	$g/mol \cdot h^{-1}$	h^{-1}	$mol/g \cdot h^{-1}$	$mol^2/g^2 \cdot h^{-1}$
AI-PET01TE-CO	$k = 4.54$ $R^2 = 0.817$	$k = 0.0716$ $R^2 = 0.852$	$k = 0.0013$ $R^2 = 0.883$	$k = 5 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0.904$
AI-PET01TE-CO-SC01	$k = 5.90$ $R^2 = 0.930$	$k = 0.103$ $R^2 = 0.932$	$k = 0.0019$ $R^2 = 0.931$	$k = 7 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0.904$
AI-PET01TE-CO-SC02	$k = 4.89$ $R^2 = 0.906$	$k = 0.0838$ $R^2 = 0.910$	$k = 0.0015$ $R^2 = 0.912$	$k = 5 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0.909$
AI-PET01TE-CR	$k = 3.62$ $R^2 = 0.773$	$k = 0.0914$ $R^2 = 0.813$	$k = 0.0024$ $R^2 = 0.854$	$k = 10 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0.892$
CTB-PET01TE-CO	$k = 3.66$ $R^2 = 0.926$	$k = 0.0649$ $R^2 = 0.948$	$k = 0.0012$ $R^2 = 0.966$	$k = 4 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0.980$
CTB-PET01TE-CO-SC01	$k = 3.50$ $R^2 = 0.956$	$k = 0.0611$ $R^2 = 0.956$	$k = 0.0011$ $R^2 = 0.956$	$k = 4 \cdot 10^{-5}$ $R^2 = 0.954$

Παρατηρείται από τον Πίνακα 26 ότι οι υψηλότεροι ρυθμοί παρατηρούνται για κινητική δεύτερης και τρίτης τάξης, που είναι αναμενόμενο, καθώς έρχονται σε συμφωνία με τον Flory για καταλυόμενο και μη σύστημα, αντίστοιχα. Παρόλο που δεν έχει προστεθεί καταλύτης, το σύστημα μπορεί να καταστεί αυτοκαταλυόμενο, εάν υπάρξει περίσσεια μίας ακραίας ομάδας έναντι της άλλης. Επιπλέον, θεωρήθηκε ότι, λόγω της απομάκρυνσης παραπροϊόντων με ροή αζώτου, η αντίδραση πολυμερισμού είναι μονόδρομη και ότι δεν λαμβάνουν χώρα άλλες αντιδράσεις [4]. Τέλος, δεν έχουν ληφθεί υπόψιν τυχόν περιορισμοί λόγω διάχυσης, ενώ έχει υποθεθεί ίση δραστηριότητα ακραίων ομάδων και στοιχειομετρική αναλογία τους, συνθήκες που πιθανόν να μην ισχύουν απόλυτα και κατ' επέκτασιν να προκαλούνται αποκλίσεις.

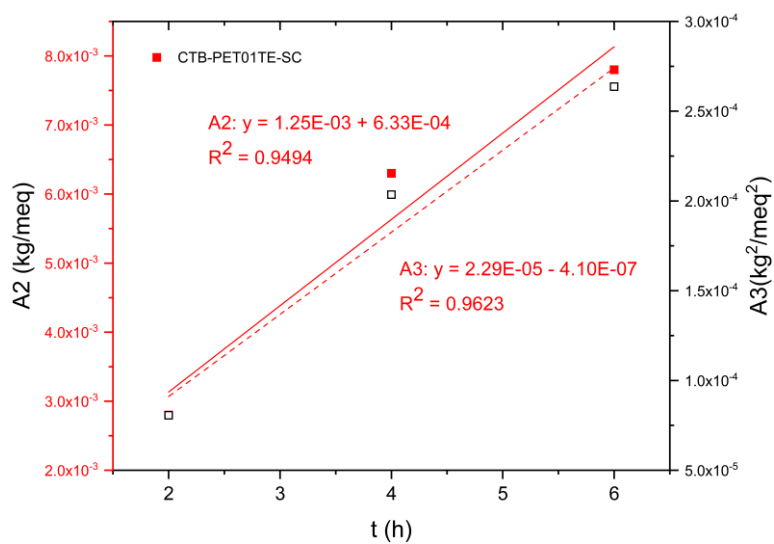
6.5.3. Προσαρμογή των δεδομένων σε κινητική Flory χωρίς υπόθεση Στοιχειομετρικής Αναλογίας

Για τα δείγματα που υπήρχαν δεδομένα ακραίων ομάδων, δηλαδή για το CTB-PET01TE-CO και CTB-PET01TE-CO-SC01, έγινε προσαρμογή δεδομένων σε κινητική Flory, χωρίς την παραδοχή ότι η ακραίες ομάδες υπάρχουν σε στοιχειομετρική αναλογία. Τα αποτελέσματα της κινητικής Flory για δεύτερη και τρίτη τάξη απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 40, για το δείγμα CTB-PET01TE-CO και στο Σχήμα 41 για το δείγμα CTB-PET01TE-CO-SC01 και προέκυψαν με χρήση των Σχέσεων 15 και 16. Παρατηρείται ότι και οι δύο τάξεις έχουν πολύ καλή προσαρμογή και στα δύο δείγματα, ωστόσο ο συντελεστής προσαρμογής είναι πλησιέστερος στη μονάδα στην περίπτωση της τρίτης τάξης. Οι υψηλοί συντελεστές οφείλονται στο γεγονός ότι η [OH] είναι σχεδόν διπλάσια από τη [COOH] και για τα δύο δείγματα και ο λόγος των δύο ακραίων ομάδων διατηρείται πρακτικά σταθερός καθ' όλη την εξέλιξη του φαινομένου. Η εξέλιξη του φαινομένου με αυτοκατάλυση η οποία προκύπτει λόγω της περίσσειας, οδηγεί συνήθως σε κινητική τρίτης τάξης.

Για την κινητική τρίτης τάξης οι συντελεστές k είναι ίσοι με $6.79 \cdot 10^{-6}$ για το CTB-PET01TE-CO-SC01 και $7.53 \cdot 10^{-6} \text{ (kg/meq)}^2 \text{ h}^{-1}$ για το CTB-PET01TE-CO και για δεύτερης $6.84 \cdot 10^{-4}$ και $5.82 \cdot 10^{-4} \text{ kg/meq h}^{-1}$, αντίστοιχα.



Σχήμα 40: CTB-PET01TE-CO προσαρμογή σε κινητική 2ης (συνεχής γραμμή) και 3ης τάξης (διακεκομμένη) με βάση τις ακραίες ομάδες που υπολογίστηκαν από την τιτλοδότηση



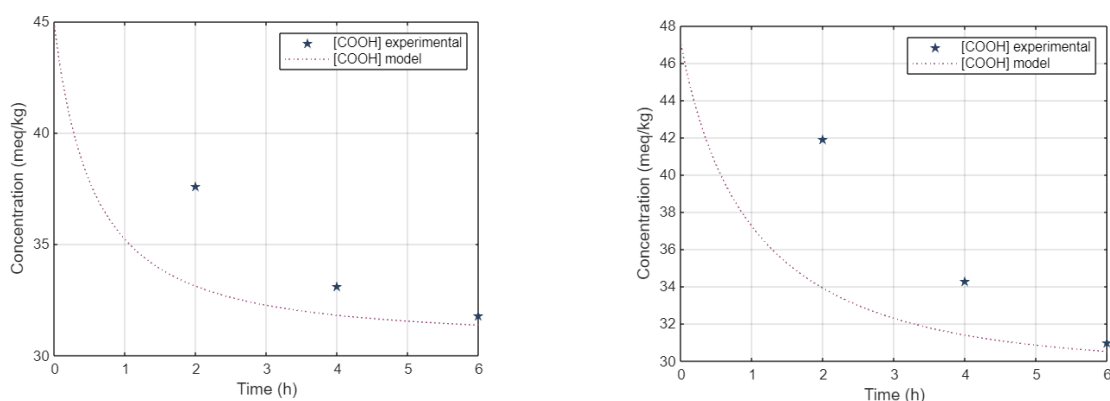
Σχήμα 41: CTB-PET01TE-CO-SC01 προσαρμογή σε κινητική 2ης (συνεχής γραμμή) και 3ης τάξης (διακεκομμένη) με βάση τις ακραίες ομάδες που υπολογίστηκαν από την τιτλοδότηση

6.5.4. Προσαρμογή των δεδομένων σε μαθηματικό μοντέλο που βασίζεται στις αντιδράσεις Εστεροποίησης και Μετεστεροποίησης

Με χρήση της Matlab, της ode45 για της επίλυση των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφονται στις Σχέσεις 11-14, και ελαχίστων τετραγώνων για τη βελτιστοποίηση των παραγόντων, παραλήφθηκαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακας 27 και απεικονίζονται στο Σχήμα 42.

Πίνακας 27: Παράμετροι και Συντελεστής Απόκλισης για τα δείγματα CTB

	CTB-PET01TE-CO	CTB-PET01TE-CO-SC01
$[OH_i]$ meq/kg	59.78	54.98
$[COOH_i]$ meq/kg	0.00179	30.73
k_1 kg/meq h	0.00860	0.00412
k_2 kg/meq h	0.0139	0.0334
R^2	0.736	0.839



Σχήμα 42: Σχηματική απεικόνιση της κινητικής για τα δείγματα CTB-PET01TE-CO-SC01 (αριστερά) και CTB-PET01TE-CO (δεξιά)

Παρατηρείται πώς, παρόλο που με την συμπερίληψη περισσότερων παραγόντων είναι αναμενόμενη η καλύτερη προσαρμογή του μοντέλου, αυτό δεν συνέβη. Ίσως σαν μοντέλο δουλεύει καλύτερα με λιγότερες αδρανείς ακραίες ομάδες, δηλαδή σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Βιβλιογραφικά, αξιοποιούνταν για σύστημα με φέρον άζωτο στους 250°C, όπου οι σταθερές υπολογίστηκαν $k_1 = 0.0115 \text{ kg/meq h}$ και $k_2 = 0.034 \text{ kg/meq h}$. Παρατηρείται πως, η

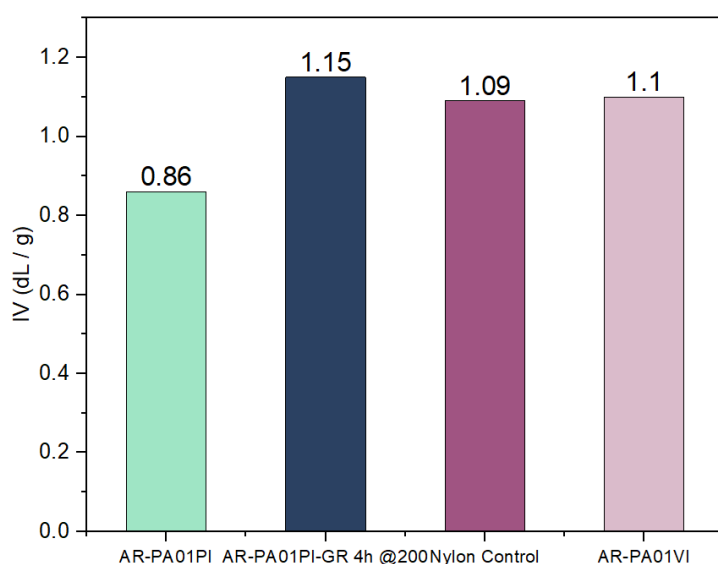
βιβλιογραφική k_1 είναι σημαντικά υψηλότερη από τις υπολογισμένες, το οποίο δικαιολογείται από την αυξημένη θερμοκρασία. Αναμενόμενο ήταν να είναι αντίστοιχα αυξημένη και η k_2 , η οποία όμως δεν είχε σημαντική απόκλιση, που σημαίνει ότι με αύξηση της θερμοκρασίας εντός ορίων, δεν ευνοείται σημαντικά η αποδόμηση των πολυμερών. Σημαντική ήταν ωστόσο η απόκλιση των ακραίων ομάδων, αφού βιβλιογραφικά βρέθηκαν $[\text{OH}_i]=3.1 \text{ meq/kg}$ και $[\text{COOH}_i]=2.8 \text{ meq/kg}$, τιμές πολύ μικρότερες από τις υπολογισμένες στην τρέχουσα μελέτη. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στα πειράματά τους χρησιμοποιούν μεγαλύτερη ταχύτητα αζώτου, 5 cm/s έναντι 0.26 cm/s στην παρούσα μελέτη. Τέλος, υπάρχει απόκλιση και στη μορφολογία, καθώς τα μελετώμενα pellets έχουν διάμετρο 2.4 mm , ενώ στην εν λόγω βιβλιογραφία έγινε χρήση PET σε φιλμ πάχους 1.8 mm . Η μεγαλύτερη ροή αζώτου και ταυτόχρονα η λεπτότερη μορφολογία, διευκολύνουν τόσο την εξωτερική, όσο και την εσωτερική διάχυση αντίστοιχα, οπότε το φαινόμενο της διάχυσης συνολικά δεν αποτελεί το ελέγχων στάδιο, συνθήκη που ενδεχομένως να μην ισχύει για την τρέχουσα μελέτη και κατά συνέπεια να μην εμφανίζεται η προσδοκώμενη προσαρμογή.

6.6. Αποτελέσματα Δείγματος PA 6.6

Το δείγμα του πολυαμιδίου λόγω του υψηλού ποσοστού ινών γυαλιού που περιλαμβάνει, δεν μπορεί να αξιοποιηθεί σαν πρώτη ύλη. Ωστόσο, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα με σκοπό να αξιολογηθεί η δυνατότητα αύξηση του μοριακού βάρους, παρά την ύπαρξη των εν λόγω προσμίξεων. Επειδή δεν έχει κοινοποιηθεί συγκεκριμένη προδιαγραφή από την εταιρεία παρασκευής του συγκεκριμένου υλικού, έγινε η σύγκριση του με νάιλον του εργαστηρίου χωρίς πρόσθετα (Naylon Control) και άλλο εμπορικό προϊόν (AR PA01VI), που δεν έχει περάσει από το στάδιο της εκβολής για να μορφοποιηθεί.

Παρατηρείται από το Σχήμα 43 ότι η τελική τιμή IV του δείγματος μετά τον ΠΣΚ (AR-PA01PI-GR 4h @200) είναι παρεμφερής και ελαφρώς μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες τιμές των δειγμάτων που προορίζονται για μορφοποίηση.

Επιπλέον, είναι φανερό ότι η αρχική τιμή του δείγματος (AR-PA01PI) είναι αισθητά χαμηλότερη και ενδεχομένως να μην επαρκεί για περαιτέρω κατεργασία. Συνεπώς, ο ΠΣΚ φαίνεται πολύ αποτελεσματικός στην αναδόμηση του συγκεκριμένου δείγματος. Εάν η προβλεπόμενη χρήση είναι όμοια με την αρχική και δεν απαιτείται αφαίρεση των ινών γυαλιού, η συγκεκριμένη διεργασία φαίνεται επαρκής για να καταστεί το βιομηχανικό απόβλητο ικανή πρώτη ύλη για παραγωγή προϊόντος αποδεκτών προδιαγραφών.



Σχήμα 43: Δείγματα πολυαμιδίου (αριστερά προς τα δεξιά) μετά από μορφοποίηση, με ΠΣΚ μετά τη μορφοποίηση, χωρίς πρόσθετα και εμπορικό

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 28, η τιτλοδότηση των ακραίων ομάδων επιβεβαίωσε την αντίδρασή τους, η οποία φαίνεται από τη μείωση και των δύο ειδών ακραίων ομάδων. Ωστόσο, η αναλογία δεν διατηρείται το οποίο είναι ένδειξη για την διεξαγωγή παράπλευρων αντιδράσεων που καταναλώνουν ταχύτερα τις ακραίες αμινομάδες έναντι των καρβοξυλομάδων.

Πίνακας 28: Ακραίες Ομάδες δειγμάτων PA 6.6, ο λόγος και η διαφορά τους

t (h)	Total End Groups (meq/kg)	[COOH] (meq/kg)	[NH ₂] (meq/kg)	[NH ₂] / [COOH]	D
----------	---------------------------------	--------------------	--------------------------------	--------------------------------	---

AR-PA01PI-GR	0	215.4	165.7 ± 5.3	49.7 ± 6.5	0.30	116
	4	137.3	111.9 ± 12.4	25.4 ± 6.5	0.23	86.5

Η ανάλυση TGA για το αρχικό υλικό πραγματοποιήθηκε για να προσδιοριστεί το ποσοστό ινών γυαλιού και να γίνουν οι κατάλληλες προσαρμογές στις μάζες των διαλυμάτων, τόσο για την τιτλοδότηση, όσο και για την ιξωδομετρία. Η αποδόμηση γίνεται και σε αυτό το υλικό σε ένα βήμα και τα αριθμητικά αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 29.

Πίνακας 29: Αποτελέσματα Ανάλυσης TGA για το δείγμα AR-PA01PI πριν τη διεξαγωγή ΠΣΚ

Δείγμα	t (h)	T_{d, max} (°C)	Residue (%)
AR-PA01PI-GR	0	435 ± 5.30	50.70 ± 0.81

6.7. Βιβλιογραφία

- [1] Y. Ma, U.S. Agarwal, D.J. Sikkema, P.J. Lemstra, Solid-state polymerization of PET: influence of nitrogen sweep and high vacuum, *Polymer* 2003: 44: 4085-4096
- [2] J. Zhang, X. Shen, J. Zhang, L. Feng, J. Wang, Experimental and Modeling Study of the Solid-State Polymerization of Poly (ethylene terephthalate) over a Wide Range of Temperatures and Particle Sizes, *App. Pol.*: 2013: 127: 3814-3822
- [3] S. Jabarin, E. Lofgren, Solid State Polymerization of Poly(ethylene Terephthalate): Kinetic and Property Parameters, *App. Pol.*:1986:32: 5315-5335
- [4] Σ. Βουγιούκα, Κινητική σταδιακού πολυμερισμού – Γραμμικός και μη γραμμικός πολυμερισμός, Διαφάνειες μαθήματος
- [5] C. Colleoni, E. Guido, V. Migani, G. Rosace, Hydrophobic behavior of non-fluorinated sol-gel based cotton and polyester fabric coatings, *Pol.*: 2021: 234

- [6] T. Nguyen, A. Rangel, D. Grainger, V. Migonney, Influence of spin finish on degradation, functionalization and long-term storage of polyethylene terephthalate fabrics dedicated to ligament prostheses, Sci. Rep. 2021
- [7] S. Park, S. Thanakkasaranee, H. Shin, Y. Lee, G. Tak, J. Se, PET/Bio-Based Terpolyester Blends with High Dimensional Thermal Stability, Res. Gate: 13(5): 728
- [8] J. D. Badia, E. Strömberg, A. Ribes-Greus, The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET), Sem. Sco. 2012
- [9] A. Paula dos Santos Pereiraa, M. Henrique Prado da Silvaa, É. Pereira Lima Júniora, A. dos Santos Paulaa, Flávio James Tommasini, Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste, Mat. Res. 2017: 20
- [10] L. Sproule, T. Dixon, Textile Oils, <https://patents.google.com/patent/US2565403A/en>, (04/09/2024)
- [11] A. Kumari, N. Bano, S. Bag, D. Chaudhary, B. Jha, Transcriptome-Guided Insights Into Plastic Degradation by the Marine Bacterium, Ori. Res.: 2021: 12
- [12] S. N. Vouyiouka, C. D. Papaspyrides, J. Weber, D. Marks, Polyamide solid state polymerization: Evaluation of pertinent kinetic models, App. Pol. 2005: 97: 671-681
- [13] B. Huang, J. Walsh, Solid-phase polymerization mechanism of poly(ethylene terephthalate) affected by gas flow velocity and particle size, Polymer 1998: 39: 6991-6999

Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα

Ο πολύ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET) είναι ένα πολυμερές που συμβάλλει σημαντικά στον όγκο των απορριπτόμενων πλαστικών, κυρίως ως υλικό συσκευασίας και ύφανσης. Κατά την ανακύκλωσή του, λόγω της υποβάθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων του, επιχειρείται η ανάκτηση των ιδιοτήτων του παρθένου. Για το λόγο αυτό στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε ο Πολυμερισμός Στερεάς Κατάστασης (ΠΣΚ – Solid State Polymerization SSP).

Τα υλικά που εξετάστηκαν είναι βιομηχανικά απόβλητα κλωστοϋφαντουργικών εφαρμογών, δύο διαφορετικών ρευμάτων με διαφορετικές τεχνοτροπίες καθαρισμού. Το πρώτο ρεύμα είναι απόβλητο ύφανσης (AI), ενώ το δεύτερο παραλήφθηκε από πολυεστερικές κουρτίνες (CTB). Όλα τα δείγματα παραλήφθηκαν σε μορφολογία πελλέτων, εκτός από ένα που κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας, υπέστη μείωση της κοκκομετρίας από πέλλετα σε σκόνη. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών διεξαγωγής του ΠΣΚ για το PET και η εξαγωγή ικανοποιητικού κινητικού μοντέλου, για όλα τα δείγματα. Λόγω παρόμοιας χημικής δομής έγινε επιπλέον ένα πείραμα επίδειξης σε PA 6.6. Τα βασικά συμπεράσματα που εξήχθησαν με βάση τις μεθόδους χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα εξής:

1. Από την ιξωδομετρία αραιού διαλύματος και τη GPC φάνηκε ότι ο ΠΣΚ είναι κατάλληλη μέθοδος για να μπορούν τα βιομηχανικά απόβλητα κλωστοϋφαντουργικών εφαρμογών, τόσο τα AI όσο και τα CTB, να χρησιμοποιηθούν εκ νέου για την παραγωγή υφάσματος. Αυτό συμβαίνει διότι το μοριακό τους βάρος αυξάνεται επαρκώς ώστε να πληρείται η συγκεκριμένη προδιαγραφή ινοποίησης. Επιπλέον, η διαφορά στην προέλευση και τον καθαρισμό των δειγμάτων PET δεν επηρεάζει την εξέλιξη του ΠΣΚ. Ωστόσο, η διαφορά στην μορφολογία του δείγματος σε σκόνη, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα που είναι σε πέλλετα, είχε πολύ ταχύτερη άνοδο του IV και Mn , παρά το γεγονός ότι οι τιμές αυτές ήταν εξ αρχής μεγαλύτερες από των υπόλοιπων δειγμάτων. Για τα

περισσότερα δείγματα χρειάστηκαν 4 ώρες στους 220°C για να επιτευχθεί η προδιαγραφή ινοποίησης, ωστόσο για να υπάρχει η βεβαιότητα, κρίθηκαν βέλτιστες οι 6 ώρες διεξαγωγής του πειράματος στην ίδια θερμοκρασία.

2. Από την τιτλοδότηση εξήχθησαν οι καρβοξυλικές ομάδες, ενώ οι υδροξυλομάδες υπολογίστηκαν με βάση τη διαφορά τους από τις συνολικές ακραίες ομάδες που βρέθηκαν με βάση τη GPC. Υπήρξε ποιοτική και ποσοτική παρακολούθηση των ακραίων ομάδων για τα δείγματα CTB, όπου επιβεβαιώθηκε η μείωσή τους με διατήρηση πρακτικά σταθερού του λόγου των δύο ειδών ακραίων ομάδων.
3. Η ανάλυση ATR έδειξε ότι το υλικό σε όλες τις ποιότητες είναι PET, που πιθανόν περιέχει μικρές ποσότητες EG. Παρατηρήθηκε επιπλέον μείωση των καρβοξυλομάδων με αύξηση των ωρών διεξαγωγής του ΠΣΚ, που ποσοτικοποιήθηκε μέσω του δείκτη Keto Indoxyl Bond Index (KCB_I).
4. Η ανάλυση TGA έδειξε για όλα τα δείγματα PET ένα στάδιο αποδόμησης και δεν έδειξε σημαντικές αποκλίσεις, ούτε μεταξύ των $T_{d,5\%}$, ούτε μεταξύ των T_{max} , ούτε μεταξύ των υπολειμμάτων. Το Υπόλειμμα αποδόθηκε σε πληρωτικά υλικά και επιβραδυντικά καύσης.
5. Παρά τη δοκιμή διαφορετικής θερμοκρασίας και κοκκομετρίας, δηλαδή 200°C και σκόνη, ως βέλτιστη θεωρήθηκε η διεξαγωγή του πειράματος για 6 ώρες στους 220°C. Η δοκιμή απορρίφθηκε διότι δεν παρατηρήθηκε επαρκής άνοδος του μοριακού βάρους.
6. Λόγω της αναμενόμενης μείωσης του IV σε μεγαλύτερη πληρότητα αντιδραστήρα, οι δοκιμές μεγαλύτερης ποσότητας έγιναν για 6 ώρες. Με τη διεξαγωγή 4 πειραμάτων των 50g στο PET το IV ήταν $0.66 \pm 0.01 \text{ dL/g}$, που πληροί την προδιαγραφή ινοποίησης.
7. Με βάση τα IV που προέκυψαν από την ιξωδομετρία και τα Mn από τη GPC, υπολογίστηκαν οι συντελεστές της εξίσωσης Mark-Houwink-Sakurada $k = 5.90 \cdot 10^{-4}$ και $\alpha = 0.64$, για σύστημα με διαλύτη φαινόλη – ODCB 50/50 και τελικής συγκέντρωσης 0.005 g/mL. Η εξίσωση με τους εν λόγω συντελεστές έχει καλή προσαρμογή $R^2=0.912$ και βρίσκεται σε ικανοποιητική συμφωνία με τιμές βιβλιογραφίας για το ίδιο σύστημα.

8. Εξετάστηκαν ποικίλα μοντέλα που βασίζονται σε εμπειρικές εξισώσεις και δύο μοντέλα κινητικής Flory (με θεώρηση στοιχειομετρίας για τη συγκέντρωση των ακραίων ομάδων για όλα τα δείγματα και χωρίς τη συγκεκριμένη παραδοχή για τα δείγματα CTB). Από την πρώτη κατηγορία, βέλτιστα αποτελέσματα έδωσε η εξίσωση $(Mn)^{n-1} - (Mn_0)^{n-1} = (n-1)kt$, για τρίτη τάξη αντίδρασης, ενώ από τη δεύτερη κατηγορία βέλτιστη κρίθηκε η εξίσωση Flory τρίτης τάξης. Στην πρώτη εξίσωση η σταθερά k υπολογίστηκε μεταξύ $1.67 \cdot 10^{-5} - 4.73 \cdot 10^{-5} \left[\left(\frac{kg}{meq} \right)^2 h^{-1} \right]$, ενώ στη δεύτερη μεταξύ $6.79 \cdot 10^{-6} - 7.53 \cdot 10^{-6} (kg/meq)^2 h^{-1}$. Συνολικά το φαινόμενο ακολουθεί κινητική τρίτης τάξης, όπως επιβεβαιώνεται και από τις δύο προσαρμογές, που με βάση τον Flory αντιστοιχεί σε αυτοκαταλυόμενο σύστημα, λόγω της ύπαρξης περίσσειας ενός τύπου ακραίας ομάδας. Πράγματι, οι υδροξυλομάδες είναι για κάθε χρόνο στον οποίο μετρήθηκαν σχεδόν διπλάσιες από τις καρβοξυλομάδες του ίδιου δείγματος και κατά συνέπεια βρίσκονται σε επαρκή περίσσεια για να καταστεί το σύστημα αυτοκαταλυόμενο.
9. Με 4 ώρες διεξαγωγή ΠΣΚ στο δείγμα του πολυαμιδίου 6.6 (PA 6.6) επιτυγχάνεται αύξηση του IV από 0.86 σε 1.15 g/mol. Επιπλέον, παρατηρείται η αντίστοιχη μείωση των ακραίων ομάδων και επιβεβαιώνεται η παρουσία ινών γυαλιού μέσω της ανάλυσης TGA.

Κεφάλαιο 8: Προτάσεις για μελλοντική Έρευνα

- Έλεγχος του IV για τις βέλτιστες συνθήκες κοκκομετρίας και θερμοκρασίας, για μικρότερο διάστημα διεξαγωγής του πειράματος, δηλαδή σε πούδρα για 2 ώρες στους 220°C, και κατόπιν ποσοτική σύγκριση της απαιτούμενης ενέργειας με την αντίστοιχη για την ίδια θερμοκρασία, για 4 ώρες σε pellets.
- Έλεγχος διαφορετικών θερμοκρασιών, ταχυτήτων αζώτου και εφαρμογή κενού, για την εύρεση καλύτερων συνθηκών και σύγκριση με βάση την ενέργεια που καταναλώνεται, το κόστος και την επίδραση στο περιβάλλον. Με τον έλεγχο διαφορετικού θερμοκρασιακού προφίλ, μπορεί να εξαχθεί και εξίσωση Arrhenius.
- Δημιουργία κινητικού μοντέλου που να περιλαμβάνει τόσο τη χημική αντίδραση, όσο και το φαινόμενο της διάχυσης, και έλεγχος της προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα. Με τον τρόπο αυτό και σε συνδυασμό με το παραπάνω, μπορεί να δημιουργηθεί μοντέλο προσομοίωσης, ώστε να διευκολυνθεί η εύρεση των ιδανικών συνθηκών, χωρίς την αναγκαιότητα διεξαγωγής πολλών επιπλέον πειραμάτων.
- Πλήρης προσδιορισμός των CTB-PET01TE-CO μετά από τα batch μεγάλης πληρότητας, ώστε να ελεγχθεί κατά πόσο πληρούνται και οι λοιπές προδιαγραφές ινοποίησης. Ο προσδιορισμός θα πρέπει να περιλαμβάνει έλεγχο ρεολογικών ιδιοτήτων και την ικανότητα παραγωγής ίνας. Δεδομένου ότι η ποσότητα επαρκεί θα πρέπει να γίνει η παραγωγή ίνας και κατόπιν να ελεγχθούν οι ιδιότητες και κατόπιν της ινοποίησης.
- Αλλαγή από semi-batch σε CSTR, ώστε να ελεγχθεί κατά πόσο επηρεάζει η συσσωμάτωση, διότι ευνοεί μικρότερη κατανομή των μοριακών βαρών και σαν τύπος αντιδραστήρα προτιμάται στη βιομηχανία, λόγω του συνεχούς της διεργασίας.
- Εφαρμογή των ίδιων συνθηκών σε απόβλητο μετά τη χρήση (post-consumer) και αξιολόγηση εκ νέου των τελικών ιδιοτήτων.
- Συνολική αξιολόγηση του κόστους για τη μηχανική ανακύκλωση του PET και του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των διεργασιών που

απαιτούνται για αυτή και σύγκριση με ανακύκλωση με άλλες μεθόδους, όπως η χημική, με άλλες μεθόδους αύξησης του μοριακού βάρους, αλλά και με την παραλαβή νέου παρθένου PET.

- Περαιτέρω μελέτη των βέλτιστων συνθηκών του PA, τόσο όσον αφορά τη θερμοκρασία διεξαγωγής του ΠΣΚ, όσο και τις υπόλοιπες ιδιότητες, δηλαδή μέγεθος κόκκων, ταχύτητα φέροντος αερίου, κενό κοκ. Θα πρέπει να γίνει μελέτη επίσης των διαφοροποιήσεων που μπορεί να προκύπτουν σε ένα πραγματικό απόβλητο και των μεταβολών που μπορεί να επιφέρει ο καθαρισμός. Όμοια με το PET, θα πρέπει να δημιουργηθούν μοντέλα που να προσομοιώνουν ικανοποιητικά τη συμπεριφορά του υλικού και τελικά να γίνει οικονομική και περιβαλλοντική αποτίμηση. Τέλος, θα πρέπει να γίνει σύγκριση με άλλες μεθόδους ανακύκλωσης, επέκτασης αλυσίδας, καθώς και με παρθένο υλικό.