

503

κλ



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ  
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

**ΟΙ ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ :**

**ΛΕΩΝΙΔΑΣ ΚΥΡΙΤΣΗΣ**

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΑΤΖΗΠΕΡΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ : Δρ. Ρ. ΤΟΥΝΤΗ**

**ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ**

**ΑΘΗΝΑ 2009**

**ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ**

**ΤΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ**

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

---

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

#### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

1.1	ΓΕΝΙΚΑ	1
1.2	ΙΣΤΟΡΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	4
1.3	ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	7
1.4	ΤΥΠΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	10
1.5	ΚΥΡΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ	11

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

#### ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

2.1	ΓΕΝΙΚΑ	14
2.2	ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΑΖΑΣ	14
2.3	ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ	15
2.4	ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ	15
2.5	ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ	15
2.6	ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΣ	16
2.7	ΔΙΦΑΣΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	16

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

#### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΔΟΜΗΣ

3.1	ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ ΔΟΜΗΣ	17
-----	----------------------------	----

3.1.1	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΕΩΣ	17
3.1.1.1	ΓΕΝΙΚΑ	17
3.1.1.2	ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΕΩΣ	17
3.1.1.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ	18
3.1.1.4	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	19
3.2	ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ ΔΟΜΗΣ	21
3.2.1	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ	21
3.2.1.1	ΓΕΝΙΚΑ	21
3.2.1.2	ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	23
3.2.1.3	ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ IR	23
3.2.1.4	ΤΥΠΟΙ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΩΝ	23
3.2.1.5	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΟΡΓΑΝΟΥ	24
3.2.1.6	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	25
3.2.2	ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	29
3.2.2.1	ΓΕΝΙΚΑ	29
3.2.2.2	ΘΕΩΡΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	30
3.2.2.3	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ	31
3.2.2.4	ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΟΡΓΑΝΟΥ	32

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

4.1	ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	34
4.1.1	ΓΕΝΙΚΑ	34
4.1.2	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΘΕΡΜΟΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ	36
4.1.2.1	ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA)	36
4.1.2.1.1	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΗΣ	36
4.1.2.2	ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DTA)	37
4.1.2.2.1	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΗΣ	37
4.1.2.3	ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΑΡΩΣΕΩΣ (DSC)	38

4.1.2.3.1	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΗΣ	38
4.2	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	43
4.2.1	ΓΕΝΙΚΑ	43
<b><u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5</u></b>		
ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ		
5.1	ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	46
5.2	ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΡΗΣΙΜΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ — ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	47
5.3	ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΑΠΑΛΛΑΓΗΣ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	48
5.4	ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	49
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	51



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

---

Είναι γεγονός αδιαμφισβήτητο, ότι τα πολυμερή παίζουν έναν πρωτεύοντα ρόλο στο χώρο των σύγχρονων προηγμένων υλικών. Για τον λόγο αυτό προσπαθήσαμε σε αυτήν την εργασία να κάνουμε μία εισαγωγή όσον αφορά το είδος των υλικών αυτών και την τεχνολογία που απαιτείται για την επίτευξη τους. Ταυτόχρονα παρουσιάσαμε μερικές από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους που χρησιμοποιούνται τόσο σε βιομηχανικό όσο και ερευνητικό επίπεδο για να γίνει ένας πρώτος χαρακτηρισμός των πολυμερικών αυτών υλικών όσον αφορά την δομή τους τόσο σε μικροσκοπικό όσο και σε μακροσκοπικό επίπεδο, αλλά και όσον αφορά τις ιδιαίτερες ιδιότητες τους.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

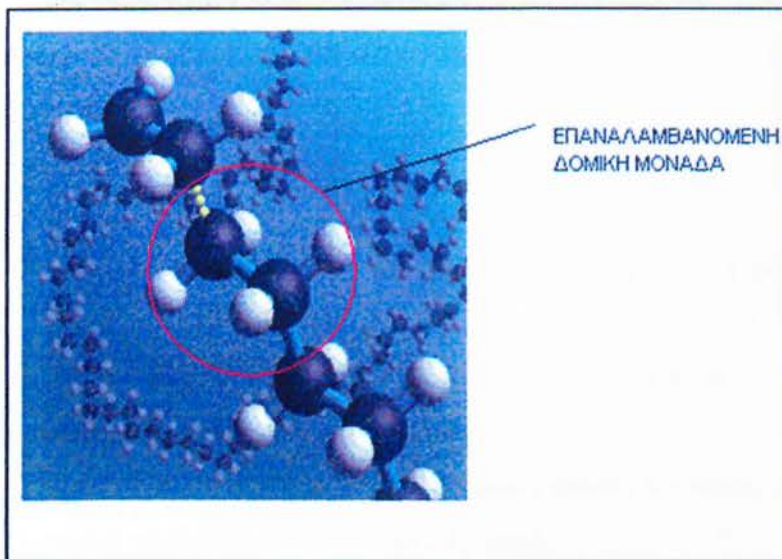
## ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

---

---

### 1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα πολυμερή, όπως π.χ. τα πλαστικά και το ελαστικό (ή καουτσούκ), είναι χημικές ουσίες που τα μόρια τους σχηματίζουν μακρές αλυσίδες, που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα τμήματα (δομικές μονάδες), όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 1*. Πρόκειται για μ



**Εικόνα 1:**  
*Χαρακτηριστική Μορφή Πολυμερικής Αλυσίδας*

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται στην χημική και φυσική δομή του επαναλαμβανόμενου τμήματος των αλυσίδων. Η λέξη *πλαστικά* συνήθως αναφέρεται σε υλικά τα οποία :

- χαρακτηρίζονται από μικρή αντοχή και ακαμψία
- παρουσιάζουν θερμοκρασιακά όρια επεξεργασίας
- υπό την επίδραση εξασκουμένης δύναμης παραμορφώνονται συνεχώς

Τα ανωτέρω χαρακτηριστικά αποτελούν σαφώς μειονεκτήματα σε σύγκριση με πιο παραδοσιακά υλικά όπως για παράδειγμα τα μέταλλα, το ξύλο ή τα κεραμικά. Αλλά τότε γιατί χρησιμοποιούνται σε τόσο τεράστιες και συνεχώς αυξανόμενες ποσότητες, ενώ η κατανάλωση του χάλυβα συνεχώς μειώνεται; Αξίζει να σημειωθεί ότι το 1981 η κατ' όγκο κατανάλωση πλαστικών υπερέβη την κατανάλωση χάλυβα περίπου κατά  $20 \times 10^6 \text{ m}^3$  το χρόνο και η διαφορά αυτή συνεχώς αυξάνει.

Η αυξημένη αυτή κατανάλωση δικαιολογείται από ορισμένα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν τα πολυμερή σε σχέση με άλλα υλικά.



Αναφέρουμε ενδεικτικά ορισμένα πλεονεκτήματα των πλαστικών συγκριτικά με συμβατικά υλικά:

- ✓ μορφοποιούνται εύκολα και παίρνουν το σχήμα μητρών πολύπλοκης μορφής με ελάχιστη προσπάθεια στην επεξεργασία και στο τελείωμα
- ✓ έχουν χαμηλή πυκνότητα, δηλ. είναι προϊόντα χαμηλού ειδικού βάρους
- ✓ είναι θερμικοί και ηλεκτρικοί μονωτές,
- ✓ παρουσιάζουν διάφορες άλλες χρήσιμες ειδικές ιδιότητες, π.χ. είναι υλικά συχνά εύκαμπτα, μερικές φορές διαφανή.

Νέοι τύποι πολυμερών και σύνθετων υλικών ενισχυμένων με συνθετικές ίνες παρουσιάζουν υψηλή απόδοση και μακρά διάρκεια χρήσης. Χρησιμοποιούνται εκτενώς στην βιομηχανία, όχι μόνο σε πολεμικά αεροσκάφη (π.χ. το βομβαρδιστικό μαχητικό αεροσκάφος Stealth αποτελείται κατά 65% από πολυμερικά σύνθετα υλικά), αλλά επίσης στην πολιτική αεροπορία. Για παράδειγμα, στο Boeing 767 περίπου 3% του δομικού του βάρους αποτελείται από πολυμερικά σύνθετα υλικά, ενώ στο υπό κατασκευή Boeing 777 το ποσοστό αυτό θα φθάσει περίπου το 10%.

Γενικά ισχύει είναι γνωστό ότι τα πολυμερή και σύνθετα υλικά υψηλής απόδοσης κοστίζουν, όπως είναι φυσικό, πολύ περισσότερο από ότι τα συμβατικά υλικά, λόγω των ιδιαίτερων και πολύ ελκυστικών ιδιοτήτων τους. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σε λίγα, αλλά ακριβά, τεμάχια κυρίως σε εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων, όπως είναι πχ η αεροναυπηγική αλλά και σε εφαρμογές για τεχνολογία διαστήματος. Πέρα όμως από αυτές τις πολύ εξειδικευμένες χρήσεις, γίνεται προσπάθεια να εισαχθεί η τεχνογνωσία αυτή και σε εφαρμογές καθημερινής χρήσης. Ένα παράδειγμα αυτού είναι η ευρεία εφαρμογή πολυμερικών συστημάτων στην βιομηχανία αυτοκινήτων. Γενικά θα μπορούσαμε να αναφέρουμε ότι ο αντικειμενικός σκοπός είναι η παραγωγή πολλών τεμαχίων με μεγάλους ρυθμούς και χαμηλό κόστος, αλλά έχοντας ως χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα την υψηλή απόδοση και την μακράς διάρκειας χρήση



Σε παγκόσμιο επίπεδο χαρακτηριστικό της σπουδαιότητας των πολυμερικών υλικών, είναι τα ποσά που δαπανούνται σε βιομηχανίες που απαιτούν την χρήση τους. Ενδεικτικά στην Ευρωπαϊκή Ένωση το 1994, τα πολυμερή αποτελούσαν μέρος μιας βιομηχανίας με δαπάνες της τάξεως των 200 δισεκατομμυρίων δολαρίων το χρόνο (σε σύγκριση με το ΑΕΠ της Ευρωπαϊκής Ένωσης που υπολογιζόταν περίπου στα \$6 τρις), ενώ στις Η.Π.Α. για το ίδιο έτος οι δαπάνες κυμάνθηκαν σε:

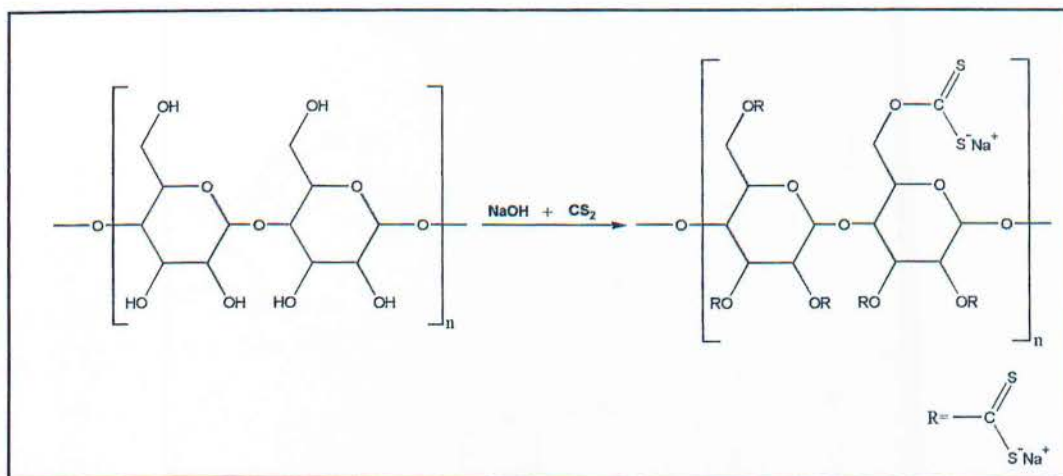
- πολυμερή ~ \$ 180 δις/χρόνο
- αυτοκίνητα ~ \$ 140 δις/χρόνο (έχοντας σημαντικό
- τα αεροσκάφη-διαστημικές εφαρμογές ~ \$ 190 δις/χρόνο
- οι δαπάνες για την άμυνα των Η.Π.Α. ~ \$ 250 δις/χρόνο

## 1.2. ΙΣΤΟΡΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Η ανθρωπότητα έχει χρησιμοποιήσει τα πολυμερή από την αρχή της έγγραφης ιστορίας της (π.χ. το δέρμα, το ξύλο, το μαλλί, το βαμβάκι, κλπ., είναι όλες πολυμερικές ουσίες).

- Σημαντικές εργασίες με το καουτσούκ, το οποίο είναι ένα φυσικό πολυμερές προϊόν που προέρχεται ακατέργαστο από διάφορα τροπικά τα καουτσουκόδενδρα, φέρεται πως έγιναν από τις αρχές του 19ου αιώνα. Το καουτσούκ είναι ακόρεστος υδρογονάνθρακας με μοριακό βάρος πάνω από 100.000 φυτά. ο ακατέργαστο καουτσούκ είναι στερεό και περιέχει υδρογονάνθρακα σε ποσοστό 75%.
- Το πρώτο καουτσούκ που κατασκευάστηκε συνθετικά μαλάκωνε με θέρμανση και σκλήραινε με ψύξη. Το 1839 ο Αμερικανός εφευρέτης Charles Goodyear επινόησε τη διεργασία του βουλκανισμού (επιθείωση, δηλ. θερμικήεπεξεργασία, επονομαζόμενη curing, μίγματος καουτσούκκαι θείου), η οποία οδήγησε σε προϊόντα σημαντικής αντοχής.

- Το 1869 ο John Wesley Hyatt εφεύρε το πρώτο συνθετικό πολυμερικό υλικό από νιτρική κυτταρίνη και καμφορά, το οποίο θεωρείται και το πρώτο θερμοπλαστικό υλικό. Το κυτταρινοειδές (celluloid) είναι ένα σκληρό υλικό, το οποίο μορφοποιείται με μεγάλη ευκολία και οι εφαρμογές του ποικίλουν. Περαιτέρω πρόοδος [Εικόνα 2], οδήγησε σε ίνες rayon, οι οποίες είναι αναγεννημένες ίνες κυτταρίνης.

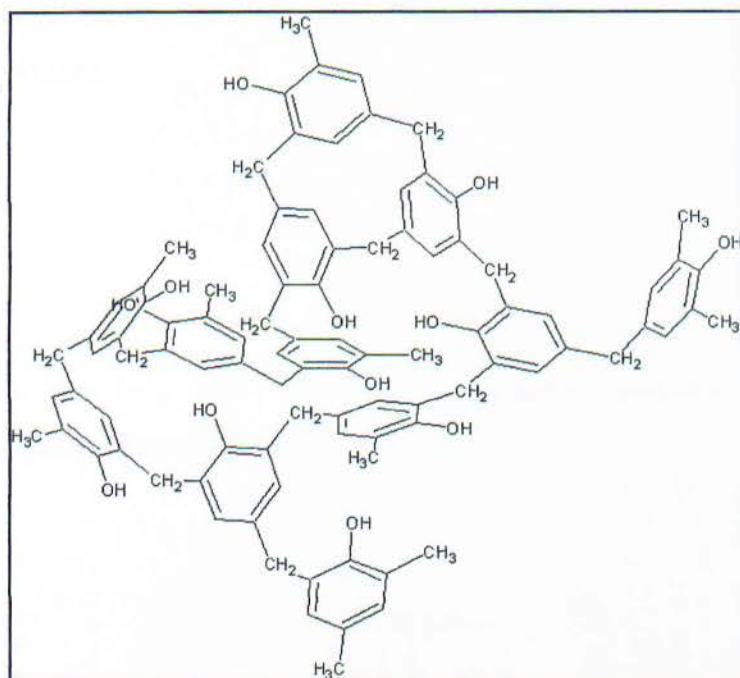


**Εικόνα 2:**  
Συνθετική οδός

- Το 1909 εμφανίστηκε ο "βακελίτης" που εμπονομάστηκε έτσι από τον εφευρέτη του, Leo Bakeland. Είναι τεχνητή ρητίνη και παίρνεται από τη συμπύκνωση μιας φαινόλης με φορμαλδεΐδη. Όταν θερμαίνουμε μία φαινόλη ή μία κρεζόλη με φορμαλδεΐδη και με τη βοήθεια καταλύτη, παίρνουμε ένα υγρό παχύρρευστο. Αυτό ονομάζεται βακελίτης Α και είναι διαλυτός στην αλκοόλη, στην ακετόνη και στα αλκάλια. Όταν θερμάνουμε το υγρό αυτό στους 100°C παίρνουμε το βακελίτη Β. Αυτός είναι σκληρός, όταν είναι ψυχρός και εύπλαστος, όταν είναι θερμός, δε διαλύεται στα διάφορα διαλυτικά μέσα, αλλά μόνο διογκώνεται. Με παρατεταμένη θέρμανση παίρνουμε το βακελίτη Γ. Αυτός είναι ανθεκτικός στις υψηλές θερμοκρασίες. Πολλά αντικείμενα καλύπτονται επιφανειακά με το υγρό βακελίτη Α (επάλειψη με πινέλο). Κατόπιν με κατάλληλη κατεργασία η επένδυση αυτή παίρνει τη σκληρότητα και την αντοχή που πρέπει. Ο βακελίτης χρησιμοποιείται ως μονωτικό στις θερμικές και ηλεκτρικές μονώσεις για την



παρασκευή βερνικιών, για την κατασκευή οικιακών ειδών, για την παρασκευή ρητινοειδών κονιαμάτων (τσιμέντων) κ.ά.



**Εικόνα 3:**

*Χημική Δομή του Βακελίτη*

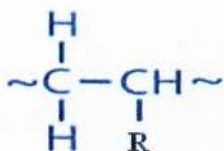
- Η πολυμερική δομή του καουτσούκ και του celluloid δεν είχε γίνει αντιληπτή μέχρι τη δεκαετία του 1920, όταν ο Γερμανός χημικός Hermann Staudinger απέδειξε ότι η πολυμερική του δομή εξηγείται με βάση μακρομοριακές έννοιες μακρών αλυσίδων αποτελούμενων από επαναλαμβανόμενες μονάδες. (Πριν από το Staudinger σύγχυζαν τα πολυμερή με τα κολλοειδή.)
- Το βιβλίο του Staudinger με τίτλο “Die Hochmolekulären Organischen Verbindungen” (“Οι οργανικές ενώσεις μεγάλων μορίων”) δημοσιεύτηκε το 1932. Μολονότι αρκετοί άλλοι εκτός από το Staudinger συνέβαλαν σημαντικά στην κατανόηση της μακρομοριακής δομής των πολυμερών, θεωρείται γενικά το 1932 σαν ορόσημο για την αρχή μιας νέας εποχής στον τομέα της επιστήμης και τεχνολογίας των πολυμερών.

### 1.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Εξετάζοντας ένα πολυμερές ανάλογα με την αρχιτεκτονική της αλυσίδας του, στην απλούστερη περίπτωση αποτελείται από μια απλή επαναλαμβανόμενη μονάδα, που ονομάζεται mer:



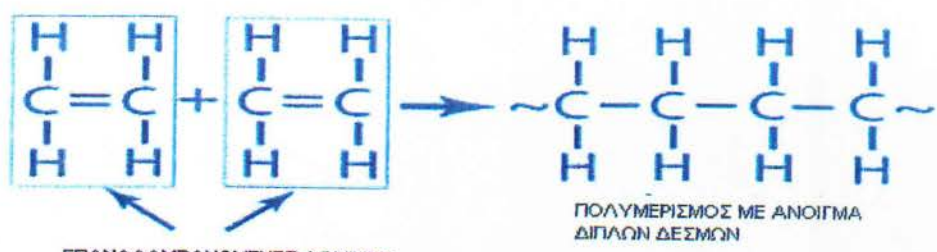
Τον πιο σπουδαίο τύπο γραμμικών πολυμερών αποτελούν τα βινυλικά πολυμερή, με βασική δομική μονάδα:



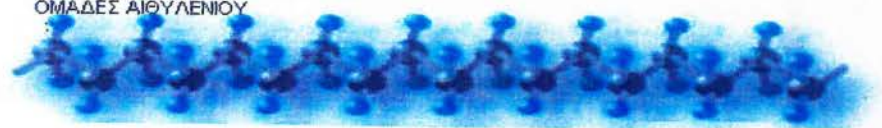
Από τα πιο αντιπροσωπευτικά πολυμερή αυτής της κατηγορίας είναι:

1. Το πολυαιθυλένιο - PE με R= H:

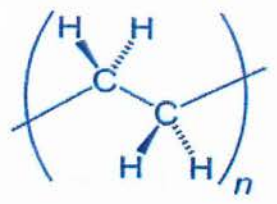




ΕΠΑΝΑΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΜΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

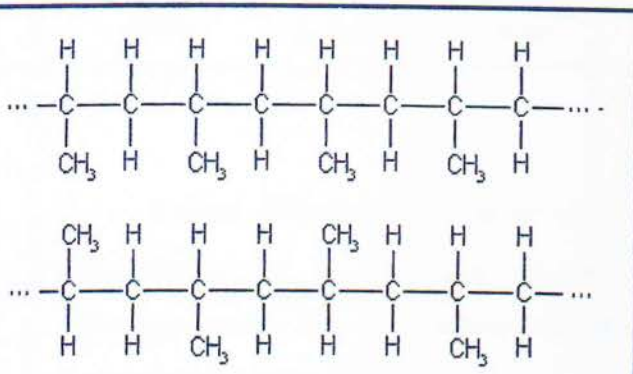


ΑΛΥΣΙΔΑ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

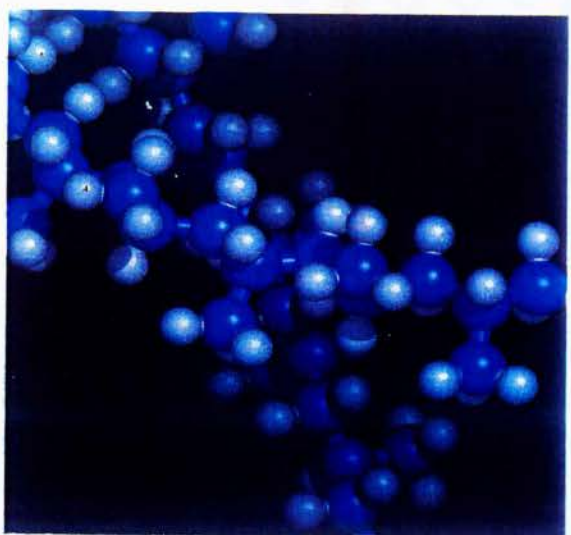


ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ

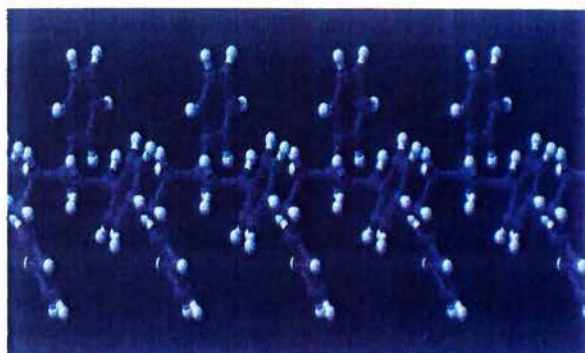
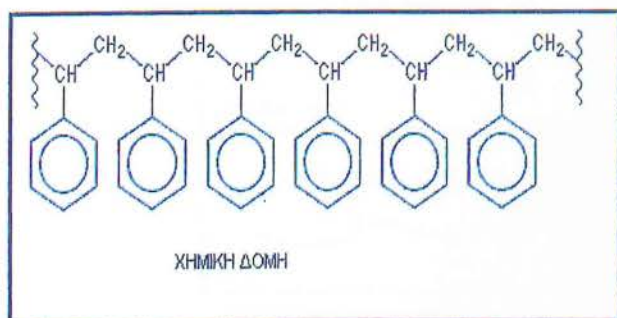
2. Το πολυπροπυλένιο - PP, με R = CH<sub>3</sub>:



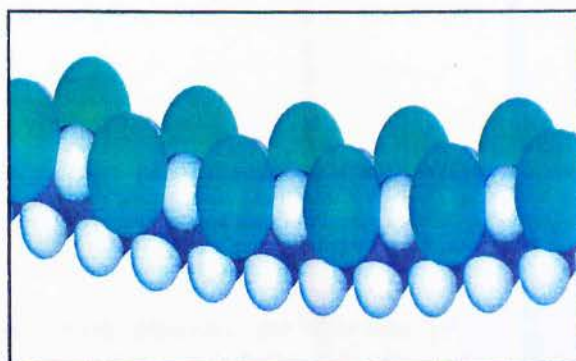
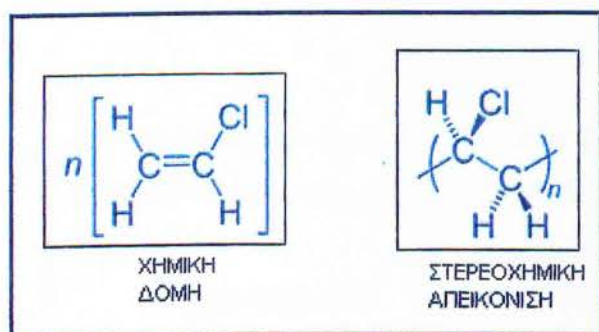
ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ



### 3. Το πολυστυρένιο-PS:

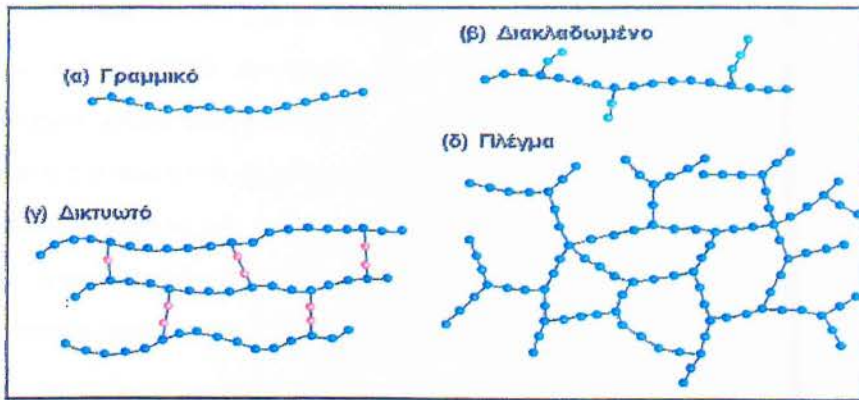


### 4. Το πολυβινυλοχλωρίδιο – PVC, με R=Cl:



Γενικά, πολυμερή ανάλογα με την οργάνωση της δομής της κύριας αλυσίδας διακρίνονται σε ομοπολυμερή, με την ίδια επαναλαμβανόμενη μονάδα (mer) (homopolymers) και σε συμπολυμερή (copolymers) αν περιέχουν πάνω από μια επαναλαμβανόμενη μονάδα (mer).

Οι πολυμερικές αλυσίδες διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες [Εικ. 4], τις γραμμικές, τις διακλαδωμένες (οι διακλαδώσεις μπορεί να είναι είτε βραχείς ή μακρές, και μπορεί να έχουν και οι ίδιες άλλες διακλαδώσεις) και τις δικτυωτές (έτσι ώστε να σχηματίζουν τρισδιάστατο δίκτυο δομής, π.χ. όπως το βουλκανισμένο καουτσούκ) και αυτές σε μορφή πλέγματος.



Εικόνα 4

## 1.4 ΤΥΠΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα πολυμερή ανάλογα με τις μηχανοθερμικές τους ιδιότητες, διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες. Από αυτές οι πλέον σημαντικές αναφέρονται στα:

- Θερμοπλαστικά: Είναι τα πολυμερή τα οποία μπορούν να τήκονται με θέρμανση, να στερεοποιούνται με ψύξη, και να επανατήκονται επαναληπτικά (PS, PE, PVC, κα.).
- Θερμοσκληρυνόμενα: Αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια. Με θέρμανση ή υπό πίεση αρχικά μαλακώνουν και μορφοποιούνται, αλλά με περαιτέρω κατεργασία αποκτούν πυκνή δικτυωτή δομή και μετατρέπονται σε σκληρά στερεά κατά τρόπο μη αντιστρεπτό. Τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά είναι άμορφα σκληρά στερεά, άηχτα και δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία, παράγονται δε με πολυμερισμό συμπύκνωσης. (π.χ. φαινολικά πολυμερή, εποξειδία και οι περισσότερες πολυουραιθάνες, κα.).
- Ελαστομερή: Τα υλικά αυτά αποτελούνται από διασταυρούμενες δομές δικτύου με μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης και βασικά πλήρη επανάκαμψη, λόγω του μεγάλου βαθμού ευελιξίας των αλυσίδων (π.χ. το φυσικό και συνθετικό καουτσούκ, σιλικόνες κα.)



Τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή γενικά αναφέρονται ως πλαστικά. Καθαρά πολυμερή σπάνια χρησιμοποιούνται από μόνα τους. Τις περισσότερες φορές αναμιγνύονται, δηλαδή συνδυάζονται με άλλα υλικά, συνήθως με μηχανική ανάμειξη ή με ανάμειξη σε κατάσταση τήγματος, για να δώσουν ουσίες (compounds) έτοιμες για χρήση από τον επεξεργαστή σε διάφορες φόρμες, όπως σβώλοι, κόκκοι, πούδρες, σκόνες, ή ακόμα και σε υγρή μορφή. Διάφοροι συνδυασμοί που βρίσκουν ευρεία χρήση είναι οι εξής:

- **Πρόσθετα:** Τα οποία μπορεί να είναι επιβραδυντές φλόγας, σταθεροποιητές (με σκοπό την εμπόδιση της φθοράς από εξωγενείς παράγοντες), λιπαντικά (με σκοπό την μείωση του ιξώδους και για ευκολότερη μορφοποίηση)
- **Γεμίσεις:** Αναφέρονται σε ανόργανα συνήθως υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται είτε για να βελτιώσουν τις μηχανικές ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας
- **Ενισχυντικά:** Χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν την αντοχή και την ακαμψία. Τέτοια υλικά είναι ο ύαλος και οι ίνες άνθρακα
- **Άλλα πολυμερή:** Χρησιμοποιούνται κυρίως για να παράγουν μίγματα ή κράματα προς επίτευξη συνδυασμού καλύτερων ιδιοτήτων

## 1.5 ΚΥΡΙΑ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ

Τα πλέον ευρέως διαδεδομένα και χρηστικά πολυμερικά υλικά με τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους αναφέρονται παρακάτω.

- ο Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene - HDPE):

Αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες λόγω του τρόπου πολυμερισμού του. Οι γραμμικές αλυσίδες στοιβάζονται μαζί πιο εύκολα.

Πυκνότητα =  $950 \sim 970 \text{ kg/m}^3$

Θερμοκρασία τήξης  $\sim 1350 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Χρησιμοποιείται για κιβώτια, δοχεία, σαν μονωτικό για σύρματα και καλώδια, για οικιακά είδη, κλπ.

ο Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene - LDPE):

Αποτελείται από μακρές και βραχείς διακλαδώσεις. Οι διακλαδώσεις εμποδίζουν τις αλυσίδες από το να είναι πολύ κοντά στοιβαγμένες.

Πυκνότητα =  $910 \sim 920 \text{ kg/m}^3$

Θερμοκρασία τήξης  $\sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$

Είναι μαλακό και εύκαμπτο. Χρησιμοποιείται για δοχεία, φιλμ, σακούλες ρούχων, ως μονωτικό καλωδίων, για παιχνίδια, κλπ.

ο Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Linear Low Density Polyethylene - LLDPE)

Πρόκειται για συμπολυμερές αιθυλενίου με μικρές ποσότητες βουτενίου ή οκτενίου-

Πυκνότητα =  $910 \sim 920 \text{ kg/m}^3$

Θερμοκρασία τήξης  $\sim 1240 \text{ }^\circ\text{C}$

Χρησιμοποιείται για λεπτά φιλμ υψηλής αντοχής.

ο Πολυβινυλο-χλωρίδιο (Polyvinyl Chloride - PVC):

Τήκεται περίπου στους  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ , αλλά είναι μαλακό και επεξεργάσιμο σε θερμοκρασίες  $170 - 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Χημικά μάλλον ασταθές. Το άκαμπτο PVC (με λίγα πρόσθετα, πυκνότητα =  $1400 \text{ kg/m}^3$ ) χρησιμοποιείται για σωλήνες, οικιακά είδη. Το πλαστικοποιημένο PVC χρησιμοποιείται για εύκαμπτα φύλλα, ταπετσαρίες, κλπ. (πυκνότητα =  $1300 \text{ kg/m}^3$ ).

ο Πολυπροπυλένιο (Polypropylene - PP)

Τήκεται στους  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$

Πυκνότητα =  $905 \text{ kg/m}^3$

Διαθέτει πολλές εξαιρετικές ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένων χημικής αντίστασης και ακαμψίας. Χρησιμοποιείται στην κατασκευή εξαρτημάτων των αυτοκινήτων, σε οικιακά είδη, ίνες, αποσκευές, κλπ.

ο Πολυστυρένιο (Polystyrene - PS):

Άμορφο πολυμερές με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Και πυκνότητα =  $1050 \text{ kg/m}^3$ .

Συνήθως είναι διαφανές και άκαμπτο. Χρησιμοποιείται για συσκευασίες, κιβώτια, και σε συνδυασμό με καουτσούκ για είδη σπορ, έπιπλα, εξαρτήματα αυτοκινήτων, κλπ.

ο Nylon-6 και Nylon-66 (πολυαμίδια):

Θερμοκρασία τήξης:  $T_{\text{melt}} = 2150 \text{ }^\circ\text{C}$  (Nylon -6)

$T_{\text{melt}} = 2650 \text{ }^\circ\text{C}$  (Nylon -66)

πυκνότητα =  $1140 \text{ kg/m}^3$

Χρησιμοποιούνται για εμπορικές πλαστικές και συνθετικές ίνες.

ο Πολυτερεφθαλικό αιθυλένιο (Polyethylene Terephthalate - PET)

Θερμοκρασία τήξης  $T_{\text{melt}} = 2600 \text{ }^\circ\text{C}$

Πυκνότητα =  $1360 \text{ kg/m}^3$

Για φιλμ, δοχεία, ίνες, κλπ.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

# ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

---

---

### 2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Μία πληθώρα τεχνικών αναφέρεται βιβλιογραφικά ότι χρησιμοποιούνται με σκοπό τον πολυμερισμό μονομερών, για την επίτευξη πολυμερικών μορίων με βέλτιστες ιδιότητες. Παρακάτω ακολουθεί μία παρουσίαση των κυριότερων τεχνικών πολυμερισμού.

### 2.2 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΑΖΑΣ

Πρόκειται για μία μέθοδο όπου λαμβάνει χώρα σε υγρή φάση και όπου στο καθαρό μονομερές προστίθεται ένας διαλυτός εκκινητής. Τα πλεονεκτήματα της



μεθόδου αυτής είναι ότι πρόκειται για ένα απλό σύστημα, το οποίο δεν χρειάζεται περίτεχνη επεξεργασία, ούτε προστασία με κάποια επιφανειακή μονωτική διαδικασία. Το ανακτόμενο προϊόν είναι υψηλής καθαρότητας και συνήθως μεγάλου μοριακού βάρους. Οι δυσκολίες που συναντώνται με αυτή την μέθοδο αφορούν την μεταφορά θερμότητας στο σύστημα, σε συνδυασμό με υψηλή εξωθερμική φύση των περισσοτέρων πολυμερισμών με ελεύθερες ρίζες. Ως αποτέλεσμα αυτού είναι το μεγάλο εύρος κατανομής των μοριακών βαρών.

### **2.3 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ**

Πρόκειται για μία μέθοδο βιομηχανικού πολυμερισμού. Σε αυτήν το μονομερές διαλύεται σε έναν μη ενεργό διαλύτη, ο οποίος περιέχει καταλύτη. Η θερμότητα που εκλύεται απορροφάται από τον διαλύτη με αποτέλεσμα η ταχύτητα της αντίδρασης να μειώνεται. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι ελαττώνεται το ιξώδες του διαλύματος, μη επιτρέποντας έτσι την autoaccelaration (αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε περιπτώσεις πολυμερισμού ελευθέρων ριζών με αύξηση του ιξώδους του συστήματος) σε υψηλή συγκέντρωση μονομερών.

### **2.4 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ**

Πρόκειται για μία τεχνική πολυμερισμού όπου τα μόρια του μονομερούς προστίθενται στην αυξανόμενη αλυσίδα του πολυμερούς ανά ένα κάθε φορά. Ο πολυμερισμός δεν είναι συμπυκνωτικού τύπου (δεν αποσπώνται δηλαδή μικρότερα μόρια) αλλά προχωρεί μέσω ενεργών κέντρων με καθορισμένα στάδια έναρξης, διάδοσης και τερματισμού.

### **2.5 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ**

Πρόκειται για μία τεχνική πολυμερισμού που βασίζεται σε αντιδράσεις κατά τις οποίες αποσπώνται μικρά μόρια ως παραπροϊόντα (συνήθως μόρια νερού ή μεθανόλης). Με την τεχνική αυτή γίνεται ο πολυμερισμός για την επίτευξη πολυαμιδίων και πολυεστέρων.



## 2.6 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΣ

Πρόκειται για έναν τύπο ριζικού πολυμερισμού ο οποίος περιλαμβάνει υδατικό διάλυμα με κατάλληλο εκκινητή και το μονομερές σε μορφή συνήθως μικκυλίων). Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι ότι μπορούν να επιτευχθούν προϊόντα με μεγάλο μοριακό βάρος, ότι το υδατικό διάλυμα που λαμβάνει χώρα η αντίδραση είναι ένας εξαιρετικός αγωγός θερμότητας και ότι το τελικό προϊόν δεν χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. Το πρόβλημα εντοπίζεται στο ότι είναι πολύ δύσκολη η απομάκρυνση των πρόσθετων και των επιφανειοδραστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται.

## 2.7 ΔΙΦΑΣΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Σε αυτήν την περίπτωση ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα στην διεπιφάνεια δύο μη αναμιγνυόμενων διαλυτών, όπως το νερό και το τολουόλιο, παρουσία διαφόρων οξέων και συνήθως κάποιου εκκινητής. Χαρακτηριστικό είναι ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε οποιαδήποτε θερμοκρασία και ότι το τελικό προϊόν είναι μεγάλου μοριακού βάρους.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### **ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΞΕΤΑΣΗΣ**

### **ΔΟΜΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

---

---

#### **3.1 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ ΔΟΜΗΣ**

##### **3.1.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΕΩΣ**

**( SCANNING ELECTRON MICROSCOPY – S.E.M. )**

###### **3.1.1.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope – S.E.M.) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό και με

κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης (Electron probe microanalysis – EPMA) για την στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας.

### **3.1.1.2 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΕΩΣ**

Μια ηλεκτρονική δέσμη μικρής διαμέτρου σαρώνει μια ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου και ταυτόχρονα σαρώνεται μια αντίστοιχη επιφάνεια φθορίζουσας οθόνης, η οποία βρίσκεται στο άκρο ενός καθοδικού σωλήνα (cathode ray tube – CRT). Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης προσπίπτουν στην επιφάνεια του δοκιμίου, διεγείρουν μία μικρή μάζα γύρω από το σημείο της σύγκρουσης και προκαλούν την δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας. Η ένταση των δευτερογενών ηλεκτρονίων που εκπέμπονται, σχετίζεται κυρίως με την κλίση της επιφάνειας του δοκιμίου ως προς τον άξονα της προσπίπτουσας δέσμης. Τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται από ανιχνευτή και η παραγόμενη τάση ενισχύεται και διοχετεύεται στον σωλήνα καθόδου. Η ένταση της δέσμης που προσπίπτει πάνω στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα, μεταβάλλεται ηλεκτρονικά ανάλογα με την ένταση της δέσμης των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Έτσι πάνω στην φθορίζουσα οθόνη σχηματίζεται ανάγλυφη η εικόνα της επιφάνειας που σαρώνεται πάνω στο δοκίμιο. Η εικόνα μπορεί να φωτογραφηθεί και για να γίνει αυτό η σάρωση πρέπει να είναι αρκετά αργή, ώστε η δέσμη να προσβάλλει αρκετά το υπό εξέταση δείγμα.

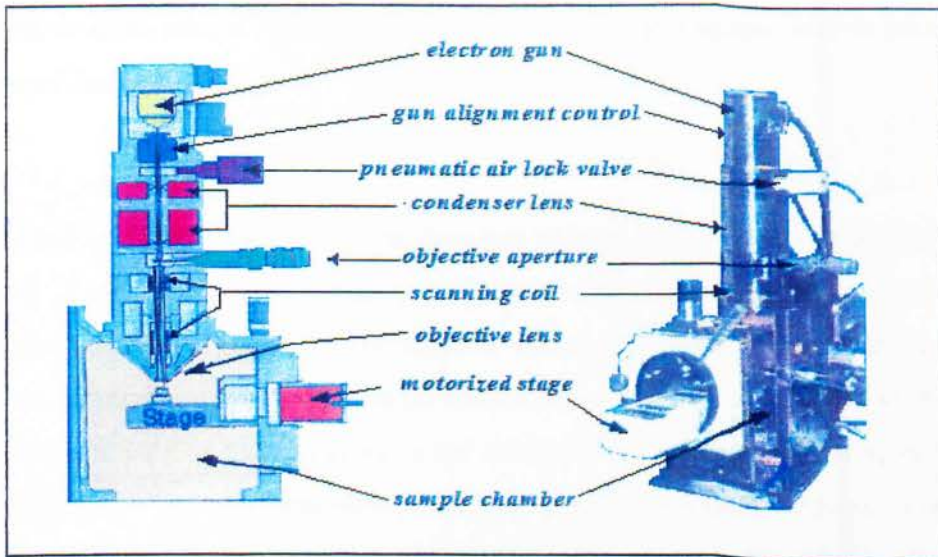
### **3.1.1.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ**

Τα κύρια μέρη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως [Εικ. 1] είναι :

- ο η στήλη ή κολόνα του μικροσκοπίου (electron column)



- ο θάλαμος του δοκιμίου (specimen chamber)
- το σύστημα δημιουργίας κενού (vacuum pumping system)
- το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου (electron control)
- το σύστημα εικόνας (imaging system)



**Εικόνα 1:**

*Χαρακτηριστικά μέρη ενός τυπικού ηλεκτρονικού  
μικροσκοπίου σαρώσεως*

#### **3.1.1.4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**

Επειδή το S.E.M. χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για τον σχηματισμό της εικόνας, αυτά πρέπει να απομακρύνονται συνεχώς από την επιφάνεια του προς εξέταση δοκιμίου, αλλιώς δημιουργούνται φθορισμοί που καθιστούν την εικόνα δυσδιάκριτη. Αυτό προϋποθέτει ότι το δοκίμιο είναι στο σύνολο του αγώγιμο (ή τουλάχιστον η

επιφάνεια του) και ότι έχει προβλεφθεί γέφυρα του δοκιμίου προς την γείωση για την συνεχή απομάκρυνση των ηλεκτρονίων.

Τα μέταλλα ή τα κράματα είναι αγωγίμα και δεν χρειάζεται ειδική προετοιμασία για να παρατηρηθούν. Για την παρατήρηση μη αγωγίμων και ημιαγωγίμων υλικών, θα πρέπει να έχει προηγηθεί κάλυψη της επιφάνειάς τους με ένα στρώμα αγωγίμου υλικού, το οποίο μπορεί να είναι γραφίτης (επανθράκωση) ή κάποιο ευγενές μέταλλο (επιμετάλλωση).

Στην παρούσα εργασία στα δείγματα που εξετάστηκαν, έγινε επιμετάλλωση με χρυσό. Χρησιμοποιήθηκε συσκευή ατομικής διασκόρπισης (sputter coater). Η συσκευή αυτή χρησιμοποιεί αργό και ένα ηλεκτρικό πεδίο μικρής έντασης. Το δοκίμιο, αφού πρώτα έχει στερεωθεί με αγωγίμο συγκολλητικό υλικό σε ειδική βάση, τοποθετείται μέσα σε θάλαμο κενού, στον οποίο εισάγεται στην συνέχεια αργό. Ένα ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί απόσπαση ηλεκτρονίων από τα άτομα του αργού, τα οποία ως θετικά ιόντα πλέον επιταχύνονται και προσκρούουν σε ένα φύλλο χρυσού, αρνητικά φορτισμένο. Τα άτομα του αργού αποσπών άτομα χρυσού, τα οποία εκτινάσσονται και προσκολλούνται στην επιφάνεια του δοκιμίου, δημιουργώντας ένα πολύ λεπτό στρώμα χρυσού. Το πάχος της επίστρωσης κυμαίνεται σε 10-20 Å. Η τεχνική αυτή εκτός από το ότι καθιστά αγωγίμο το δοκίμιο, αυξάνει και την αντίθεση (contrast) κατά την παρατήρηση με το μικροσκόπιο .

## 3.2 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ ΔΟΜΗΣ

### 3.2.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

#### 3.2.1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ανάλογα με την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος [Εικ.2] που χρησιμοποιείται, ορίζουμε και το είδος της φασματοσκοπίας. Η περιοχή υπερύθρου του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, καλύπτει την περιοχή αμέσως μετά από το ορατό ( $7.8 \times 10^{-5}$  cm), μέχρι τα  $10^{-2}$  cm περίπου, αλλά μόνο η ενδιάμεση περιοχή από τα  $2.5 \times 10^{-4}$  cm έως  $2.5 \times 10^{-3}$  cm, χρησιμοποιείται. Τα μήκη κύματος εντός της περιοχής του IR δίνονται σε μικρόμετρα ( $1 \mu\text{m} = 10^{-4}$  cm), ενώ οι συχνότητες εκφράζονται σε κυματαριθμούς, όπου κυματαριθμός  $\nu$  (σε  $\text{cm}^{-1}$ ) =  $1 / \lambda$  (σε cm) (το  $\lambda$  αντιστοιχεί στο μήκος κύματος).



Εικόνα 2:

Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα



Έτσι η χρήσιμη περιοχή του IR κυμαίνεται από  $4000\text{ cm}^{-1}$  έως  $400\text{ cm}^{-1}$  και τα αντίστοιχα επίπεδα ενέργειας της ακτινοβολίας IR μεταξύ  $48.0\text{ kJ/mol}$  και  $4.80\text{ kJ/mol}$ , γεγονός που προκύπτει από την εξίσωση:

$$E = N_A \times h \times c , \text{ όπου } N_A : \text{αριθμός Avogadro}$$

$$h : \text{σταθερά του Plank } (6.62 \times 10^{-34} \text{ J x sec})$$

$$c : \text{ταχύτητα του φωτός } (3.00 \times 10^{10} \text{ cm/sec})$$

Όλα τα μόρια διαθέτουν κάποια συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας κατανεμημένη σε όλη τη δομή τους, η οποία προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις και κάμψεις. Μερικές επιτρεπτές μορφές μοριακών δονήσεων και κάμψεων είναι η συμμετρική δόνηση τάσης, η αντισυμμετρική δόνηση τάσης, η ομοεπίπεδη κάμψη και η κάμψη εκτός επιπέδου. Ταυτόχρονα λόγω αυτής της ενέργειας, τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται. Η ποσότητα ενέργειας που περιλαμβάνει ένα μόριο δεν μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο, αλλά είναι κβαντισμένη, δηλαδή ένα μόριο μπορεί να επιμηκύνεται, να κάμπτεται ή να πάλλεται, σε συγκεκριμένες ενεργειακές συχνότητες, οι οποίες αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα. Όταν ένα μόριο δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφάται ενέργεια, όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο δονητικών συχνοτήτων. Όταν ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία IR, η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας, αυξάνει το πλάτος της. Εφόσον κάθε συχνότητα που απορροφάται από ένα μόριο αντιστοιχεί σε μια προκαθορισμένη μοριακή κίνηση, είναι δυνατόν να διαπιστωθούν οι κινήσεις του μορίου από την μελέτη του φάσματος IR. Από την ερμηνεία αυτών των κινήσεων μπορεί να διαπιστωθούν τα είδη των δεσμών (λειτουργικών ομάδων) που υπάρχουν στο μόριο [1].

### **3.2.1.2 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

Η αξιοπιστία της φασματοσκοπίας IR οδήγησε στην ευρεία χρήση της για θέματα ποιοτικής ανάλυσης πολυμερών. Η ταυτοποίηση των αγνώστων δειγμάτων γίνεται κατόπιν σύγκρισής τους με το φάσμα πρότυπων ουσιών (ταυτοποίηση ταινιών φάσματος).

Παρά την αξιοπιστία της μεθόδου, παρουσιάζει έλλειψη εξειδίκευσης για ορισμένες χαρακτηριστικές ομάδες ή στοιχεία (π.χ. ταυτοποίηση του S-S). Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και κατά την διαφοροποίηση μιγμάτων ομοπολυμερών και συμπολυμερών καθώς και με την παρουσία βιομηχανικών προσθέτων (πλαστικοποιητές, αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητές κ.α.). Στις περιπτώσεις αυτές δημιουργείται πρόβλημα στις πληροφορίες που λαμβάνει κανείς από το φάσμα IR.

### **3.2.1.3 ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ IR**

Για να αποφευχθούν προβλήματα που αφορούν τον προσδιορισμό του πάχους της κυψελίδας και την αναπαραγωγή του συγκεκριμένου μήκους κύματος που απαιτείται για ποσοτική ανάλυση στο IR, χρησιμοποιούνται ορισμένες εμπειρικές μέθοδοι, οι κυριότερες εκ των οποίων είναι η μέθοδος cell in, cell out και η μέθοδος Baseline.

### **3.2.1.4 ΤΥΠΟΙ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΩΝ**

Τα φασματοφωτόμετρα κατατάσσονται σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τον τρόπο συλλογής δεδομένων. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα μοντέλα μονής δέσμης και αποτελούν τα πιο απλά φασματοφωτόμετρα. Η δέσμη δείγματος προσπίπτει άμεσα στο δείγμα (σε γνωστή συχνότητα), για το οποίο υπάρχει μία μόνο



θέση τοποθέτησης, είτε μπροστά από την σφαίρα ολοκλήρωσης, εάν πρόκειται για μέτρηση διάδοσης, είτε από πίσω, εάν πρόκειται για μέτρηση ανάκλασης. Η πιο σημαντική προϋπόθεση για τα μοντέλα μονής δέσμης είναι η δέσμη εξόδου να είναι σταθερή, καθώς οι αλλαγές της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, λόγω μεταβολών της έντασης της πηγής, δεν αντισταθμίζονται.

Οι διορθώσεις των μεταβολών της έντασης της πηγής μπορούν να πραγματοποιηθούν αυτομάτως εάν η δέσμη διέγερσης μοιραστεί μεταξύ των υλικών αναφοράς και δείγματος. Κάτι συμβαίνει στα φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης, στα οποία η βασική προϋπόθεση λειτουργίας είναι φωτεινή ακτινοβολία ίδιου μήκους κύματος, να ακτινοβολεί τόσο το προς εξέταση δείγμα, όσο και το δείγμα αναφοράς.

Τέλος υπάρχουν και τα μοντέλα δυαδικής συχνότητας, τα οποία αντισταθμίζουν αλλαγές στην ένταση της πηγής ακτινοβολίας, αλλά δεν μπορούν να αντισταθμίσουν αλλαγές στο υπό εξέταση δείγμα, που οδηγούν σε αλλαγές της απορρόφησης, ανεξάρτητες από εκείνες του υλικού αναφοράς.

### **3.2.1.5 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΟΡΓΑΝΟΥ**

Το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη :

- Πηγή ακτινοβολίας : Απαιτείται να παρέχει συνεχές φάσμα υψηλής έντασης (λυχνίες Nerst, Global)
- Μονοχρωμάτορα : Είναι διάταξη που επιτρέπει σε ορισμένο ή ορισμένα μήκη κύματος της ακτινοβολίας να διέλθουν μέσω του δείγματος. Αυξάνει την ευαισθησία του προσδιορισμού. Διακρίνονται δύο τύποι πρισμάτων και φραγμάτων ανάκλασης-περίθλασης



- Κυψελίδα δείγματος : Είναι κατασκευασμένη από ανόργανες ιοντικές ενώσεις (π.χ. KBr, KCl, MgO, LiF κ.α.), έτσι ώστε να μην απορροφά ακτινοβολία στην περιοχή του IR.
- Σφαίρα ολοκλήρωσης : Είναι μία διάταξη κατασκευασμένη από spectralon (υλικό που χρησιμοποιείται ως πρότυπο ανάκλασης) και αποσκοπεί στην συγκέντρωση της ακτινοβολίας, που εισέρχεται στο εσωτερικό της, στην ειδική θύρα του ανιχνευτή.
- Ανιχνευτή : Ο συνηθέστερος τύπος που χρησιμοποιείται είναι το θερμοζεύγος και έχει μεγάλη διακριτική ικανότητα.
- Καταγραφέα : Μετατρέπει το παραγόμενο ηλεκτρικό σήμα σε ψηφιακή ένδειξη.

### 3.2.1.6 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ανάλογα με την φύση του προς ανάλυση δείγματος, διακρίνονται οι εξής κατηγορίες για :

#### 1. ΣΤΕΡΕΑ

(α). Λήψη φάσματος απευθείας από λεπτό υμένιο πολυμερούς, όπως στην περίπτωση των συμμείκτων μεμβρανών πολυανιλίνης/πολυιμιδίου.

(β). Διάλυση του πολυμερούς, εναπόθεση διαλυμένου δείγματος σε κρύσταλλο, εξάτμιση του διαλύτη και λήψη φάσματος

Το προς εξέταση δείγμα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του υλικού από το οποίο ελήφθη και οι διαστάσεις του πρέπει να καλύπτουν ολόκληρη την επιφάνεια

της προσπίπτουσας ακτινοβολίας για δείγματα με επιφάνεια μικρότερη εκείνης της φωτεινής δέσμης.

Για λεπτά υμένια πάχους 10–30  $\mu\text{m}$ , το δείγμα τοποθετείται στο όργανο χωρίς ιδιαίτερη κατεργασία. Αν το υμένιο είναι μεγαλύτερου πάχους το σήμα του δείγματος είναι σχεδόν ίσο προς το σήμα του θορύβου του οργάνου με αποτέλεσμα να μην μπορεί να ληφθεί μέτρηση. Σε ορισμένα πολύ λεπτά υμένια το λαμβανόμενο φάσμα δεν είναι ικανοποιητικό, λόγω του μεγάλου βαθμού ανάκλασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Σε αυτήν την περίπτωση η επιφάνεια του υμενίου τρίβεται με ειδικό πανί για την δημιουργία επιφανειακών ανωμαλιών.

Υπάρχει η δυνατότητα να ληφθεί φάσμα IR εάν το προς εξέταση δείγμα τοποθετηθεί μεταξύ ειδικών δισκίων από ανόργανα άλατα. Τότε απαιτείται η προσθήκη σταγόνων παραφινέλαιου για την ελάττωση της ανάκλασης στην μετεπιφάνεια αέρα/στερεού δείγματος.

Πολυμερή υπό μορφή ρητίνης ή αφρώδη πολυμερή δεν δίνουν ικανοποιητικά φάσματα, λόγω υπερβολικής διαπλάτυνσης των ταινιών του φάσματος.

Τα περισσότερα πολυμερικά υλικά συσκευασίας έχουν υψηλό μοριακό βάρος και διαλύονται εύκολα σε οργανικούς διαλύτες. Οι διαλύτες αυτοί στην συνέχεια είναι δύσκολο να απομακρυνθούν πλήρως από το δείγμα με συνέπεια την παρουσία τους στο φάσμα IR του πολυμερούς, γεγονός που δυσκολεύει την ταυτοποίηση. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για οξυγονωμένους ή αρωματικούς διαλύτες, οι χαρακτηριστικές ομάδες των οποίων εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση.

Για πολυμερή εκτός των θερμοσκληρυνόμενων, η συνηθέστερη μέθοδος παρασκευής λεπτών μεμβρανών για λήψη φάσματος IR είναι η χρήση θερμαινόμενου καλουπιού με υδραυλική πρέσα. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στην πιθανή



αποικοδόμηση του πολυμερούς κατά την θέρμανση στο καλούπι. Η χαμηλή θερμοκρασία του καλουπιού πάλι, μπορεί να δώσει μεμβράνες με υποβαθμισμένα οπτικά χαρακτηριστικά. Επιθυμητός συνδυασμός είναι συνήθως χαμηλή θερμοκρασία - υψηλή πίεση – σύντομος χρόνος πίεσης για την λήψη ικανοποιητικού δείγματος.

Υδρόφιλα πολυμερικά υλικά πρέπει να ξηραίνονται στους 90°C για μερικές ώρες πριν την παρασκευή του δείγματος, διότι η υγρασία ελαττώνει την θερμοκρασία αποικοδόμησης του πολυμερούς.

Ένας άλλος τρόπος προετοιμασίας του δείγματος, είναι η δημιουργία δισκίου με την βοήθεια κατάλληλων ανόργανων υλικών (π.χ. KBr). Συνήθως το πολυμερικό υλικό αναμιγνύεται με το ανόργανο υπό μορφή σκόνης. Για την κοκκοποίηση του πλαστικού χρησιμοποιούνται μύλοι και επειδή το υλικό πρέπει να είναι ελεύθερο υγρασίας, ξηραίνεται σε φούρνο κενού. Η ανάμιξη γίνεται με την χρήση αναμικτήρα. Η μορφοποίηση των δισκίων γίνεται με ειδική πρέσα. Δισκία από πολυαιθυλένιο ή Teflon παρασκευάζονται με ψυχρή ή ελαφρώς θερμή συμπίεση. Τέλος χρησιμοποιούνται ειδικά δισκία δειγμάτων, τα οποία είναι κατασκευασμένα από παραφινέλαια ή και φθοριωμένους υδρογονάνθρακες, επειδή προκαλούν λιγότερες παρεμποδίσεις στις περιοχές των απορροφήσεων του C-H.

Η παρασκευή λεπτών μεμβρανών πολυμερούς γίνεται απευθείας σε πλάκα NaCl. Εάν το δείγμα είναι περιορισμένο σε ποσότητα, τότε τοποθετείται υπό μορφή διαλύματος με την βοήθεια μικροσύριγγας στην πλάκα NaCl σε προκαθορισμένο σημείο, έτσι ώστε να συμπίπτει με την επιφάνεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Για την εξασφάλιση ομοιόμορφου πάχους της μεμβράνης, χρησιμοποιείται ειδική λεπίδα (casting knife), με δυνατότητα μικρομέτρησης.



## 2. ΥΓΡΑ

(α). Τριχοειδείς μεμβράνες 0.01 mm

(β). Κυψελίδες 1.0 -0.05 mm

<b>ΤΥΠΟΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΟ IR</b>	
<b>ΥΛΙΚΟ</b>	<b>ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ</b>
NaCl	2.5 – 16 μm
KBr	2.5 – 20 μm
CaI	2.5 - 50 μm
AgCl	2.5 - 25 μm
AgBr	2.5 - 40 μm
KRS-5	2.5 - 40 μm

**Πίνακας 1:**

*Τύποι κρυστάλλων που χρησιμοποιούνται στο IR ανάλογα*

*με την περιοχή διαπερατότητας τους*

## 3. ΑΕΡΙΑ

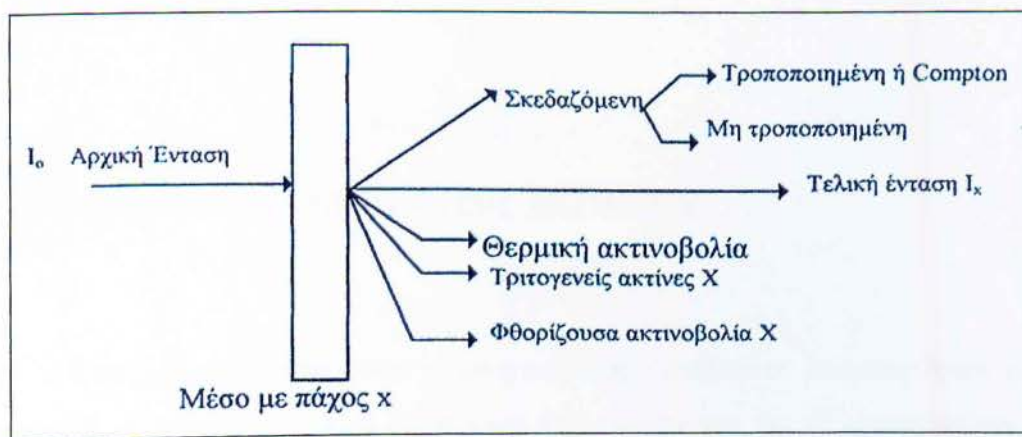
Στην περίπτωση των αερίων χρησιμοποιούνται ειδικές κυψελίδες.

## 3.2.2 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

### (X-ray diffraction, XRD)

#### 3.2.2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το 1895 ο γερμανός φυσικός Roentgen, ανακάλυψε μία ακτινοβολία η οποία εκπέμπεται από λυχνία υψηλού κενού, που περιέχει θερμαινόμενη κάθοδο και άνοδο από δύστηκτο μέταλλο, ενώ η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, της τάξεως μερικών δεκάδων KV, επιταχύνει τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την κάθοδο και τα ωθεί προς την άνοδο. Έτσι η άνοδος εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που ονομάστηκε ακτινοβολία Χ. Αυτή η μορφή της ακτινοβολίας προκαλεί αμαύρωση της φωτογραφικής πλάκας, φθορισμό, ιονισμό, φωσφορισμό και έχει μεγάλη διεισδυτική ικανότητα. Το μήκος κύματος των ακτίνων Χ κυμαίνεται από  $10^{-3}$  nm έως  $10^3$  nm. Ένα μέρος από την ενέργεια της ηλεκτρομαγνητικής δέσμης ακτίνων Χ που προσπίπτει σε ένα σώμα, διαθλάται και σκεδάζεται, ενώ ένα άλλο μέρος εκπέμπεται με την μορφή ακτίνας.



Σχήμα 1:

Ανάλυση προσπίπτουσας ακτινοβολίας  
μέσα από απορροφητικό υλικό

Για μια μονοχρωματική ακτινοβολία η απώλεια ενέργειας της προσπίπτουσας δέσμης, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες οι κυριότεροι εκ των οποίων είναι η φύση του υλικού που απορροφάει, το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και το πάχος του μέσου του υλικού που διασχίζεται από την ακτινοβολία. Αν  $I_0$  είναι η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει, η ένταση της εξερχόμενης δέσμης  $I$  θα είναι :

$$\ln ( I / I_0 ) = [ - \mu x ]$$

όπου :  $\mu$  : ο συντελεστής γραμμικής απορρόφησης του υλικού ( $\text{cm}^{-1}$ )

$x$  : το πάχος του υλικού (cm)

Ο συντελεστής γραμμικής απορρόφησης είναι χαρακτηριστικό του υλικού και δίνει πληροφορίες για την ατομική δομή του, αλλά εξαρτάται και από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Έτσι για ορισμένο στοιχείο με ατομικό αριθμό  $Z$  ο συντελεστής γραμμικής απορρόφησης δίδεται από την σχέση :

$$\mu = \alpha Z^3 \lambda^3 \quad (\alpha = \text{σταθερά})$$

### 3.2.2.2 ΘΕΩΡΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X

Όταν ακτίνες X ορισμένου μήκους κύματος  $\lambda$  εισέλθουν στο εσωτερικό ενός στερεού, αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του και τα εξαναγκάζουν να πάλλονται με την ίδια συχνότητα. Τα ηλεκτρόνια των ατόμων γίνονται ηλεκτρικοί ταλαντωτές και ακτινοβολούν ξανά τις ακτίνες X προς όλες τις διευθύνσεις του χώρου, χωρίς αλλαγή του μήκους κύματος  $\lambda$ . Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται διάχυση των ακτίνων X.



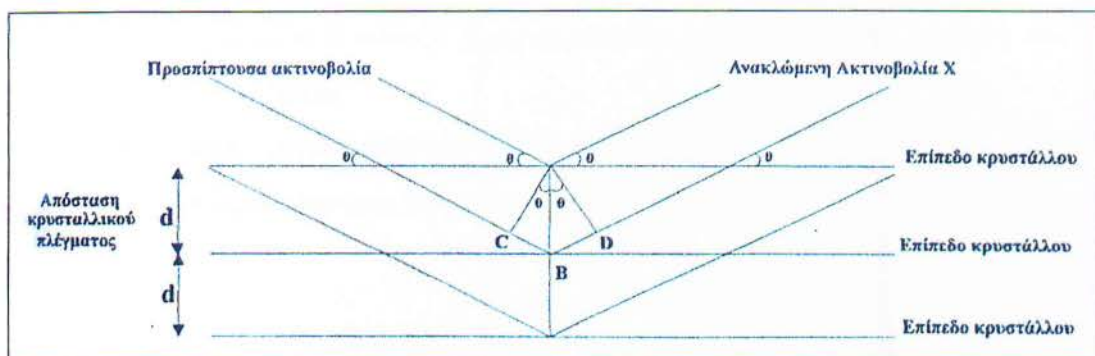
Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια εκπέμπουν ως σύμφωνες πηγές, έτσι ώστε η διαχεόμενη ακτινοβολία X, συνεχίζοντας την πορεία της μέσα στον κρύσταλλο, αλληλεπιδρά με τα περιοδικά διατεταγμένα άτομα και δίνει φαινόμενα συμβολής. Η συμβολή μπορεί να είναι εποικοδομητική ή καταστρεπτική, ώστε προκύπτει αναλόγως ενίσχυση ή απόσβεση των ακτίνων X.

Τα δύο φαινόμενα - διάχυση και συμβολή - όταν συμβαίνουν ταυτόχρονα, χαρακτηρίζονται ως περίθλαση των ακτίνων X. Έτσι ένα κρυσταλλικό σώμα, χάρη στην περιοδικότητα των ατόμων του, επανεκπέμπει μία προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X σε συγκεκριμένα σημεία του χώρου, ενώ αντίθετα ένα άμορφο σώμα απλώς τις διαχέει στο χώρο. Το φαινόμενο αυτό χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών δομών [2].

### 3.2.2.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στην συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας  $\theta$ , των εσωτερικών διαστημάτων  $d$  των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου Bragg :

$$n \lambda = 2 d \eta \mu \theta \quad , \quad \text{όπου} \quad n = 1, 2, 3, \dots \text{ η τάξη περίθλασης}$$



**Σχήμα 2 :**

*Σχηματική παρουσίαση γεωμετρικών σχέσεων μεταξύ γωνίας του τύπου Bragg και αποστάσεως επιπέδων, στο κρυσταλλικό πλέγμα*

Τα προσδιορισθέντα  $d$  είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση).

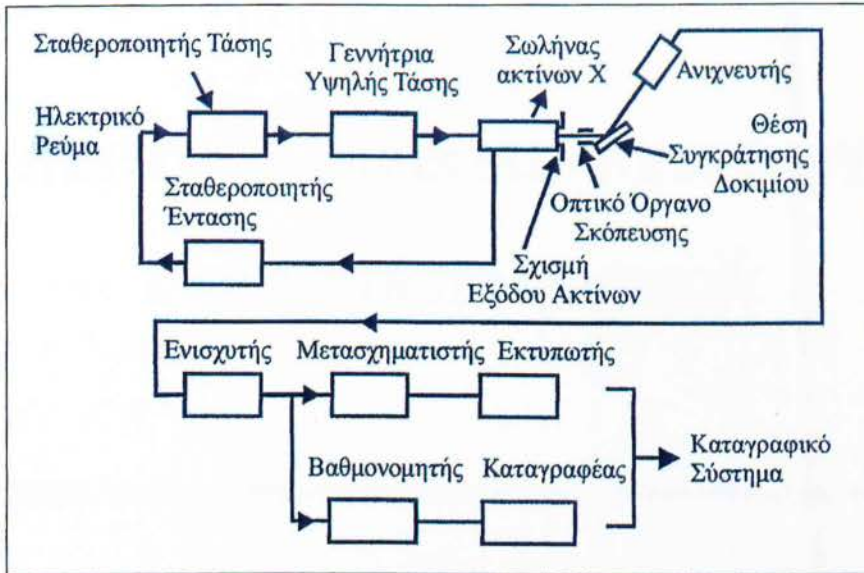
Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία  $\theta$  είναι συνάρτηση της κρυστάλλωσης της ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία  $\theta$  [3].

### 3.2.2.4 ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΟΡΓΑΝΟΥ

Μια πλήρης διάταξη περιθλασίμετρον [Σχ. 3] αποτελείται από:

- Σταθεροποιητές τάσης έντασης (Voltage-current stabilizers)
- Γεννήτρια υψηλής τάσεως (HV generator)
- Καθοδικό σωλήνα (X-Ray tube)
- Σχισμή εξόδου ακτίνων X (slit)

- Γωνιομετρική διάταξη περιστροφής του δοκιμίου για την σάρωση των γωνιών Bragg
- Οπτικό όργανο σκόπευσης (collimator)
- Διάταξη μέτρησης και καταγραφής των φωτονίων



**Σχήμα 3 :**

*Σχηματική διάταξη περιθλασίμετρου*



## *ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4*

### *ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΞΕΤΑΣΗΣ*

### *ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ*

---

---

#### **4.1 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

##### **4.1.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Ο γενικά αποδεκτός ορισμός της θερμικής ανάλυσης διαμορφώθηκε το 1992 περίπου και υιοθετήθηκε από την IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) και την ASTM (American Society for Testing and Materials). Θερμική ανάλυση είναι μία ομάδα τεχνικών με την οποία καταγράφεται μια ιδιότητα του

δείγματος έναντι του χρόνου ή της θερμοκρασίας, ενώ η θερμοκρασία μεταβάλλεται προγραμματισμένα. Ο ορισμός ερμηνεύεται ευρύτερα, ώστε να περιλαμβάνει και ισοθερμοκρασιακές περιόδους ως μέρος της προγραμματιζόμενης μεταβολής της θερμοκρασίας. Ακόμα η ατμόσφαιρα γύρω από το δείγμα πρέπει να είναι προσεκτικά ελεγχόμενη, διότι επηρεάζονται σημαντικά τα αποτελέσματα από αυτήν.

Με την θερμική ανάλυση (thermal analysis) μετρώνται ειδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες ενός υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τέτοιες ιδιότητες είναι η ενθαλπία, η θερμοχωρητικότητα και ο συντελεστής θερμικής αγωγής. Με επιμέρους μεθόδους της θερμικής ανάλυσης μπορούν ακόμα να ερευνηθούν χημικές αντιδράσεις (όπως π.χ. η θερμική αποσύνθεση) και μεταβολές-μεταπτώσεις φάσεων και να προσδιορισθούν διαγράμματα φάσεων. Τα περισσότερα στερεά υλικά είναι θερμικώς ενεργά και έτσι μπορούν να εξετασθούν ικανοποιητικά με μεθόδους της θερμικής ανάλυσης.

Γενικότερα μπορούμε να πούμε ότι η θερμική ανάλυση αποτελείται από ένα σύνολο διαφορετικών τεχνικών, όπου σε καθεμία από αυτές παρακολουθείται μία ιδιότητα του εξεταζόμενου υλικού, σε σχέση με την μεταβολή της θερμοκρασίας ή και του χρόνου. Η μεταβολή της θερμοκρασίας του δείγματος μεταβάλλεται προγραμματισμένα, όπου ακολουθείται γραμμική μεταβολή με μία ορισμένη ταχύτητα θέρμανσης ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) ή άλλοτε παραμένει η θερμοκρασία σταθερή για ορισμένο χρονικό διάστημα (ισοθερμοκρασιακή περίπτωση), καθώς επίσης μπορεί να γίνει και συνδυασμός τέτοιων μεταβολών. Όπως προαναφέρθηκε, ιδιαίτερη σημασία έχει η ατμόσφαιρα που επικρατεί στο χώρο του δείγματος. Έτσι αδρανής ατμόσφαιρα επιτυγχάνεται με χρήση αδρανούς αερίου όπως αζώτου. Οξειδωτική ατμόσφαιρα επιτυγχάνεται με χρήση αέρα ή οξυγόνου και τέλος με ροή αερίου επιτυγχάνεται στάσιμη ατμόσφαιρα [4].

Η θερμική ανάλυση βρίσκει εφαρμογή για την μελέτη (α) διεργασιών όπως η κατάλυση και η διάβρωση, (β) θερμικές και μηχανικές ιδιότητες όπως θερμική

διαστολή ή μαλακοποίηση του υλικού, (γ) ισορροπία φάσεων και μεταπτώσεων-μετασχηματισμών. Η θερμική ανάλυση περιλαμβάνει την θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA), την διαφορική θερμική ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA) και την διαφορική θερμιδομετρία σαρώσεως (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Πέραν αυτών περιλαμβάνονται ακόμα οι μέθοδοι της θερμομηχανικής ανάλυσης (Thermomechanical Thermal Analysis, TMA), της δυναμικής θερμομηχανικής ανάλυσης (Dynamic Mechanical Thermal Analysis, DMTA), της διηλεκτρικής θερμικής ανάλυσης (Dielectric Thermal Analysis, DETA) και τέλος της θερμομικροσκοπίας (Thermomicroscopy).

## **4.1.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΘΕΡΜΟΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ**

### **4.1.2.1 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA)**

#### **4.1.2.1.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΗΣ**

Η μέθοδος της θερμοσταθμικής ανάλυσης βασίζεται στην αυτόματη συνεχή καταγραφή της μεταβολής της μάζας  $\Delta G$  ενός δείγματος ως συνάρτηση της αυξανόμενης θερμοκρασίας  $T$  ή του χρόνου  $t$  (αφορά ισόθερμη παρακολούθηση).

Η βασική συσκευή είναι ένας θερμοζυγός, ο οποίος είναι ένας ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας. Πρόκειται για έναν φούρνο που δεν θερμαίνει το ζυγό, αλλά μέσω ενός προγραμματιζόμενου ρυθμιστή του φούρνου, θερμαίνει το χώρο που περιβάλλει το προς εξέταση δείγμα. Το δείγμα, βάρους από 5 έως 10 mgr, τοποθετείται σε μικρή



κυψελίδα ή καψίδιο και με κατάλληλο υποδοχέα φέρεται κατακόρυφα εντός του φούρνου. Στο χώρο που περιβάλλει το δείγμα επικρατεί κατάλληλη ατμόσφαιρα. Η θέρμανση γίνεται με ταχύτητα από 5 έως 20 °C/min.

Οι θερμοζυγοί περιλαμβάνουν και κατάλληλο σύστημα, ώστε να καταγράφεται όχι μόνο η μεταβολή του βάρους του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας, αλλά και η πρώτη παράγωγος της μεταβολής του βάρους ως προς το χρόνο, που επίσης παριστάνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αυτό είναι χρήσιμο σε περιπτώσεις όπου οι θερμοκρασιακές περιοχές δύο φαινομένων, οι οποίες συνοδεύονται από απώλεια βάρους, εισέρχονται η μία μέσα στην άλλη .

#### **4.1.2.2 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DTA)**

##### **4.1.2.2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΗΣ**

Η μέθοδος της διαφορικής θερμικής ανάλυσης εξετάζει την διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T$  μεταξύ ενός δείγματος και μιας αδρανούς ουσίας αναφοράς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας  $T$ . Οι θερμικές μεταβολές κατά την θέρμανση ή την ψύξη του δείγματος, προέρχονται από φυσικές ή χημικές μεταβολές που συνοδεύονται από μεταβολή του ενεργειακού περιεχόμενου του δείγματος (ενδόθερμο ή εξώθερμο φαινόμενο).

Η διάταξη της DTA απαιτεί τόσο το δείγμα, όσο και η ουσία αναφοράς να βρίσκονται σε ένα θερμικό σύστημα (φούρνο θερμαινόμενο προγραμματισμένο), το οποίο θερμαίνεται με σταθερή ταχύτητα ή ψύχεται. Δύο όμοια θερμοστοιχεία μέσα στο δείγμα και μέσα στην ουσία αναφοράς συνδέονται έτσι ώστε η τάση να ισούται

με μηδέν για την ίδια θερμοκρασία του δείγματος και της ουσίας αναφοράς. Εάν εμφανισθεί στο δείγμα ένα θερμικό φαινόμενο, τότε δημιουργείται μία διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T$  μεταξύ του δείγματος και της ουσίας αναφοράς, από την οποία προκύπτει μία εξωτερική τάση στο ζεύγος των θερμοστοιχείων. Ένα τρίτο θερμοστοιχείο χρησιμοποιείται για την καταγραφή της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος. Το φαινόμενο καταγράφεται ως συνάρτηση της  $\Delta T$  ως προς την θερμοκρασία. Έτσι προκύπτει μία οριζόντια βασική γραμμή για την  $\Delta T=0$ , ενώ οι οξείες γραμμές αντιστοιχούν στα θερμικά φαινόμενα του δείγματος. Η θερμοκρασία ενός θερμικού φαινομένου είναι τότε η θερμοκρασία  $T_1$ , στην οποία αρχίζει η απόκλιση από την βασική γραμμή ή η θερμοκρασία  $T_2$  του μεγίστου. Το μέγεθος του φαινομένου της  $\Delta T$  μπορεί να ενισχυθεί έτσι ώστε να μπορούν να αναγνωρισθούν και φαινόμενα με μικρές μεταβολές της ενθαλπίας.

Η κύρια εφαρμογή της τεχνικής DTA αφορά τον προσδιορισμό της αρχικής θερμοκρασίας ενός θερμικού φαινομένου και τον ποιοτικό χαρακτηρισμό του ως ενδόθερμου ή εξώθερμου, αντιστρεπτού ή μη αντιστρεπτού κλπ., έτσι είναι δυνατή η λήψη διαγραμμάτων φάσεων. Η επιφάνεια κάτω από την καμπύλη πρέπει να είναι ανάλογη προς την θερμότητα του φαινομένου που εκλύεται ή απορροφάται και στην οποία οφείλεται η καμπύλη αυτή.

#### **4.1.2.3 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΑΡΩΣΕΩΣ (DSC)**

##### **4.1.2.3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΗΣ**

Η διαφορική θερμιδομετρία σαρώσεως βασίζεται στην μέτρηση της απαιτούμενης θερμότητας, ώστε να διατηρηθεί η θερμοκρασία του δείγματος ίδια με αυτήν της ουσίας αναφοράς (αδρανής ουσία) κατά την διάρκεια που και τα δύο



θερμαίνονται ή ψύχονται. Στην περίπτωση αυτή μετράται θερμότητα και το αντίστοιχο όργανο είναι ένα θερμιδόμετρο, πολύ ευαίσθητο σε θερμικές μεταβολές.

Όπως και στην μέθοδο DTA, έτσι και εδώ χρησιμοποιούνται ένα δείγμα και μία ουσία αναφοράς, όμως διαφέρει η μορφή των κυψελίδων μέσα στις οποίες τοποθετούνται το δείγμα και η ουσία αναφοράς. Υπάρχουν δύο είδη συσκευών DSC ανάλογα με την βασική αρχή λειτουργίας στην οποία στηρίζονται. Στον πρώτο τύπο, οι δύο κυψελίδες με τις αντίστοιχες ουσίες που περιέχουν, διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία καθ' όλη την διάρκεια της μέτρησης. Καταγράφεται η πρόσθετη θερμική ενέργεια, η οποία προσδίδεται στο δείγμα ή στην ουσία αναφοράς, για να διατηρηθεί και τις δύο ουσίες στην ίδια θερμοκρασία. Με αυτόν τον τρόπο δίδεται κατευθείαν το μέγεθος της ενθαλπίας. Στον άλλο τύπο της DSC προσδιορίζεται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος και ουσίας αναφοράς, κατά αναλογία όπως στην DTA. Με ακριβή έλεγχο της μορφής της κυψελίδας προκύπτουν ομοίως αξιοποιήσιμα θερμιδομετρικά αποτελέσματα.

Γενικά με την τεχνική αυτή μπορεί να μετρηθεί σημαντικός αριθμός φυσικών ή χημικών αλλαγών σε ένα πολυμερές . Σε αυτές περιλαμβάνονται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) , η θερμοκρασία κρυσταλλώσεως ( $T_c$ ) , η θερμοκρασία ( $T_m$ ) και ενθαλπία ( $\Delta H_m$ ) τήξεως κρυσταλλικών πολυμερών και η θερμοκρασία θερμικής διάσπασης ( $T_d$ ). Επίσης, μπορούν να μελετηθούν χημικές αλλαγές λόγω αντιδράσεων σκλήρυνσης ρητινών (curing).

Ένα πολυμερές μπορεί να είναι άμορφο ή κρυσταλλικό ή, συνηθέστερα , να έχει κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι αποτέλεσμα κινήσεως των πολυμερικών αλυσίδων στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς. Κάτω από τη θερμοκρασία αυτή, το άμορφο πολυμερές θεωρείται ότι έχει τα χαρακτηριστικά υάλου, ενώ πάνω από αυτήν το πολυμερές γίνεται πιο ελαστικό. Αυτό οφείλεται στην κίνηση μικρών τμημάτων της αλυσίδας που δεν παρατηρείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και που οδηγεί σε αύξηση στην

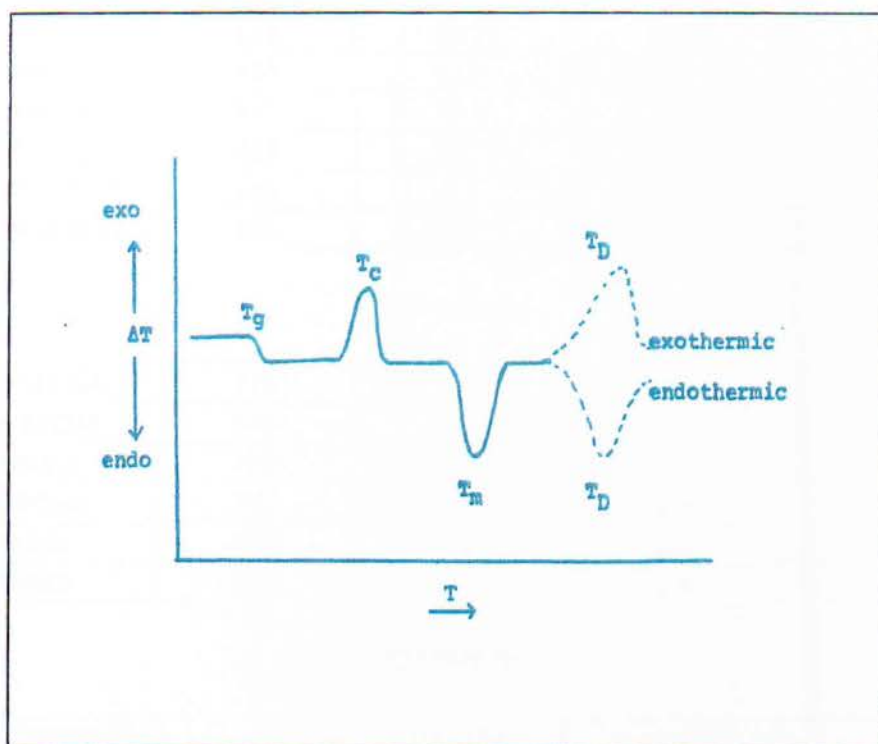


θερμοχωρητικότητα του δείγματος. Η μεταβολή αυτή εμφανίζεται στο διάγραμμα DSC σαν ενδόθερμο φαινόμενο με ταυτόχρονη αλλαγή στη γραμμή βάσεως.

Η τήξη των κρυσταλλικών περιοχών του πολυμερούς αντιστοιχεί σε μεταβολή από στερεό σε τήγμα και εμφανίζεται σαν ενδόθερμη κορυφή. Εκτός από την μέτρηση θερμοκρασίας τήξεως  $T_m$  και ενθαλπίας τήξεως  $\Delta H_m$ , το εύρος της θερμοκρασιακής περιοχής που τήκεται το πολυμερές είναι ενδεικτικό του μεγέθους των κρυστάλλων. Ανάμεσα στις δυο θερμοκρασίες,  $T_g$  και  $T_m$ , συχνά παρατηρείται κρυστάλλωση σε πολυμερή που έχουν την δυνατότητα να κρυσταλλωθούν αλλά λόγοι που οφείλονται στην προηγούμενη θερμική ιστορία του δείγματος (π.χ. ταχεία ψύξη από την υγρή φάση) την εμπόδισαν να αναπτυχθεί. Η θερμοκρασία που παρατηρείται λέγεται θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$ . Η διεργασία αυτή εκλύει θερμότητα και συνεπώς δίνει μια εξώθερμη κρυφή. Σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται αποσύνθεση του δείγματος και το φαινόμενο αυτό μπορεί να είναι εξώθερμο ή ενδόθερμο.

Οι θερμοκρασίες των μεταπτώσεων μπορούν να εκτιμηθούν με τουλάχιστον 3 διαφορετικούς τρόπους. Η θερμοκρασία στο μέγιστο μιας κορυφής  $T_{peak}$  εξαρτάται από το μέγεθος του δείγματος, τον ρυθμό θέρμανσης και την απόκριση του οργάνου. Από την άλλη πλευρά η θερμοκρασία όπου αρχίζει να παρατηρείται το φαινόμενο  $T_{onset}$  είναι δύσκολο να οριστεί μονοσήμαντα.

Για τους λόγους αυτούς προτιμάται η συναγόμενη θερμοκρασία έναρξης (extrapolated onset temperature) που γενικώς θεωρείται η πλέον επαναλήψιμη. Γενικά όμως, το πλέον σημαντικό είναι να αναφερθεί ποια από τις παραπάνω θερμοκρασίες έχει προσδιοριστεί [5,6].



**Σχήμα 1**

Τυπικό διάγραμμα DSC ενός πολυμερούς όπου φαίνονται α) το  $T_g$  β) το  $T_c$  γ) το  $T_m$  και δ) το  $T_D$

Αξίζει ακόμα να παρουσιαστεί η θερμική συμπεριφορά διαφόρων ευρέως χρησιμοποιούμενων υλικών, για να γίνει κατανοητή η πλεονεκτική θέση που κατέχουν τα πολυμερικά υλικά συγκριτικά με τα συμβατικά υλικά (Πίνακας 1).

Υλικό	ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ σε $c_p$ (J/kg-K)	ΘΕΡΜΙΚΗ ΔΙΑΣΤΟΛΗ σε $\alpha_l$ ( $1/K \times 10^{-6}$ )	ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤ Α σε $k$ (W/m-K)	ΣΤΑΘΕΡΑ L σε ( $\Omega \cdot W/K^2 \times 10^8$ )
<b>ΜΕΤΑΛΛΑ</b>				
<b>ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ</b>	900	23.6	247	2.20
<b>ΧΑΛΚΟΣ</b>	386	17.0	398	2.25

<b>ΧΡΥΣΟΣ</b>	128	14.2	315	2.50
<b>ΣΙΔΗΡΟΣ</b>	448	11.8	80	2.71
<b>ΝΙΚΕΛΙΟ</b>	443	13.3	90	2.08
<b>ΑΡΓΥΡΟΣ</b>	235	19.7	428	2.13
<b>ΒΟΛΦΡΑΜΙΟ</b>	138	4.5	178	3.20
<b>ΧΑΛΥΒΑΣ 1025</b>	486	12.0	52	-
<b>ΚΕΡΑΜΙΚΑ</b>				
<b>ΑΛΟΥΜΙΝΑ</b>	775	7.6	39	-
<b>ΜΑΓΝΗΣΙΑ</b>	940	13.5	38	-
<b>ΣΠΙΝΕΛ</b>	790	7.6	15	-
<b>ΠΥΡΙΤΙΑ</b>	740	0.4	1.4	-
<b>ΓΥΑΛΙ</b>	840	9.0	1.7	-
<b>ΠΥΡΞ</b>	850	3.3	1.4	-
<b>ΠΟΛΥΜΕΡΗ</b>				
<b>ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ</b>	1850	106-198	0.46-0.50	-
<b>ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ</b>	1925	145-180	0.12	-
<b>ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟ</b>	1170	90-150	0.13	-
<b>ΤΕΦΛΟΝ</b>	1050	126-216	0.25	-
<b>ΒΑΚΕΛΙΤΗΣ</b>	1590- 1760	122	0.15	-
<b>ΝΑΥΛΟΝ 6,6</b>	1670	144	0.24	-
<b>ΠΟΛΥΙΣΟΠΡΕΝΙΟ</b>	-	220	0.14	-

**Πίνακας 1.**

*Θερμικές ιδιότητες για διάφορα υλικά.*



## 4.2 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

### 4.2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Όταν μια εξωτερική δύναμη εφελκυσμού εφαρμόζεται σε ένα πολυμερές αυτό υφίσταται παραμόρφωση εφελκυσμού (tension), συμπίεσης ή σύνθλιψης (compression) ή παραμόρφωση διάτμησης (shear). Η αντοχή του πολυμερούς στις διάφορες καταπονήσεις αξιολογείται με τη μέτρηση της παραμόρφωσης που προκαλούν σε αυτό οι δυνάμεις εφελκυσμού και συμπίεσης και προσδιορίζεται με τα παρακάτω μεγέθη.

- Την αντοχή στον εφελκυσμό (tensile strenght)
- Το όριο ελαστικότητας (yield strenght)
- Τη μέγιστη επιμήκυνση (tensile elongation)
- Το συντελεστή ελαστικότητας (Young's or elasticity modulus)
- Την αντοχή στη συμπίεση (impact strength)

Η τάση (stress) εκφράζει τη δύναμη που εφαρμόζεται στη μονάδα επιφανείας ενός δείγματος του υλικού. Η παραμόρφωση (strain) του υλικού στην περίπτωση του εφελκυσμού δίνεται από τη σχέση  $DL/L$  και εκφράζει τη μεταβολή του μήκους,  $DL$  προς το αρχικό μήκος  $L$ . Στην περίπτωση της συμπίεσης ή παραμόρφωσης του υλικού δίνεται από την ίδια σχέση αλλά με αρνητικό πρόσημο.

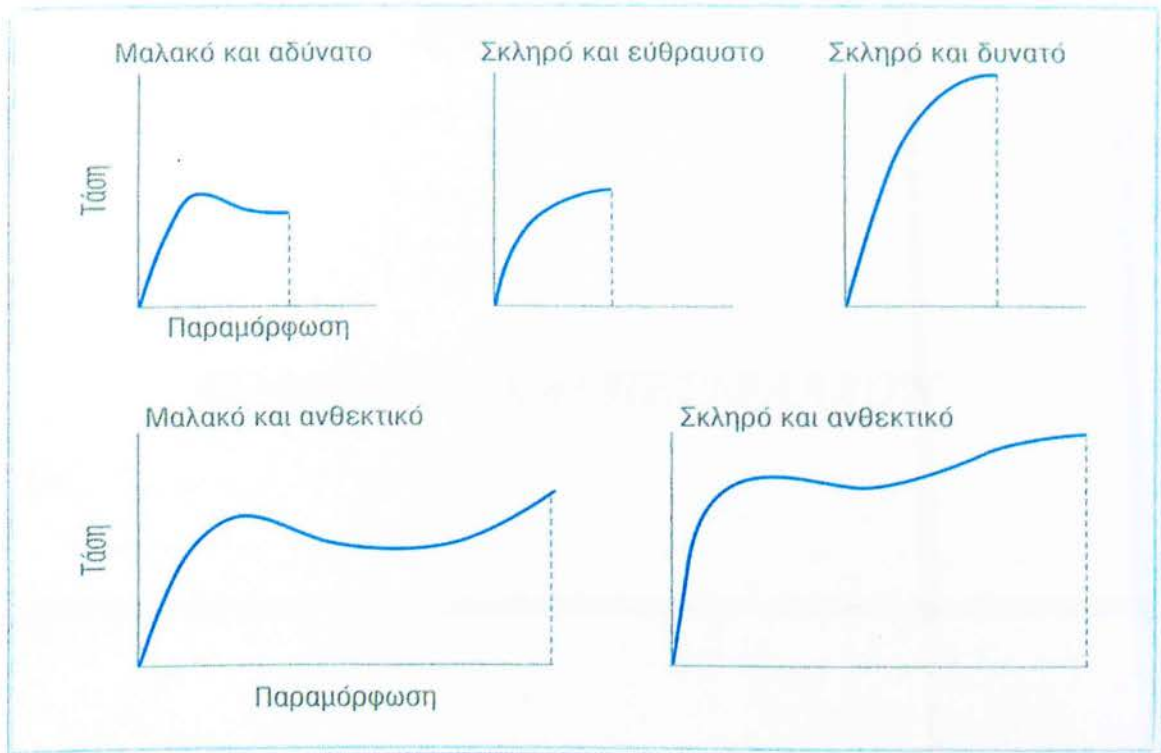
Η αντοχή στον εφελκυσμό εκφράζει τη μέγιστη τάση που μπορεί να δεχθεί το υλικό μέχρι τη στιγμή της θραύσης με την επίδραση δύναμης εφελκυσμού, ενώ η αντοχή στη συμπίεση εκφράζει τη μέγιστη τάση που μπορεί να αντέξει το υλικό μέχρι τη στιγμή της θραύσης του με την επίδραση δύναμης συμπίεσης ή σύνθλιψης.

Το όριο ελαστικότητας εκφράζει την τάση στην οποία παρατηρείται η πρώτη μη ελαστική παραμόρφωση του υλικού. Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ σημαντική στις πολυμερικής βάσης συσκευασίες μιας και κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης τους μπορεί να υποβληθούν σε μεγάλες τάσεις και να προκαλέσουν μη αναστρέψιμα αποτελέσματα.

Η μέγιστη επιμήκυνση εκφράζει το ποσοστό % της μεταβολής στο μήκος του υλικού, ως αποτέλεσμα της εφαρμοζόμενης τάσης, προς το αρχικό μήκος, τη στιγμή που επέρχεται η θραύση του υλικού, Η ιδιότητα αυτή εκφράζει την ικανότητα του πολυμερούς να εκτείνεται ή να συμπιέζεται. Όσο μεγαλύτερη τιμή έχει η μέγιστη επιμήκυνση ενός πολυμερούς, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας απορροφά το υλικό μέχρις ότου επέλθει η θραύση του.

Ο συντελεστής ελαστικότητας είναι η κλίση του ευθύγραμμου τμήματος που σχηματίζει η καμπύλη τάσης/παραμόρφωσης του πολυμερούς. Ο συντελεστής ελαστικότητας εκφράζει την τάση που απαιτείται για να προκληθεί ορισμένη παραμόρφωση του πολυμερούς σε ένα σημείο και αποτελεί μέτρο της ακαμψίας του (stiffness)

Το σχήμα της καμπύλης τάσης/παραμόρφωσης δίνει πολύτιμες πληροφορίες για τη σκληρότητα (hardness) και την αντοχή (toughness) του υλικού. Η αντοχή του υλικού προσδιορίζεται από το εμβαδόν της επιφάνειας που βρίσκεται κάτω από την καμπύλη και εκφράζει την ποσότητα που απαιτείται για να προκληθεί η θραύση του (Σχήμα 2). [7,8,9]



**Σχήμα 2.**

*Τυπικές καμπόλες τάσης / παραμόρφωσης που εκφράζουν τη σκληρότητα και την αντοχή των πλαστικών υλικών συσκευασίας*



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

---

---

#### 5.1 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η βιομηχανική αλλά και σε μικρότερη κλίμακα, η πιλοτική / εργαστηριακή παραγωγή πολυμερών, προκαλεί συχνά επιβάρυνση του περιβάλλοντος στο σύνολό του, τόσο της ατμόσφαιρας όσο των εδαφών αλλά και των υδάτινων πόρων. Η ανάγκη πρόληψης της επερχόμενης καταστροφής αναγνωρίστηκε και οδήγησε σε αφύπνιση της παγκόσμιας κοινότητας. Έτσι θεσπίστηκαν ειδικές διατάξεις και προδιαγραφές για διάφορες ουσίες, οι οποίες έχουν χαρακτηριστεί ως επικίνδυνες και οποίες συνοδεύουν ως παραπροϊόντα, την παραγωγή επιθυμητών προϊόντων. Κατ' αυτόν τον τρόπο, στην διαμόρφωση και αξιολόγηση των παραγωγικών διαδικασιών, εκτός από παραμέτρους όπως : ενέργεια, οικονομικότητα, πρώτες ύλες, έχει πλέον υπεισέλθει και ο παράγοντας προστασία του περιβάλλοντος, και μπορεί να οδηγήσει

ακόμα και στην ανάπτυξη νέων παραγωγικών διαδικασιών με χαμηλότερες στερεές, υγρές και αέριες εκπομπές ρύπων.

Τέλος εκτός από την επιβάρυνση του περιβάλλοντος που μπορεί να προκληθεί κατά την παραγωγική διαδικασία των πολυμερών, εξίσου σημαντική είναι η ρύπανση που προκαλείται κατά την απόρριψη άχρηστων αντικειμένων κατασκευασμένων από πολυμερικά υλικά.

## **5.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΡΗΣΙΜΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ — ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Μια βασική κατεύθυνση αξιοποίησης των απορριπτέων πολυμερικών υλικών, αποτελεί η ανακύκλωσή τους, καθ' όσον αυτά αποτελούν την πρώτη ύλη των πολυμερών. Με αυτήν επιδιώκεται η επαναχρησιμοποίηση του απορρίμματος του πολυμερούς για λόγους και εξοικονόμησης πρώτων υλών. Η δυσκολία στην διαδικασία της ανακύκλωσης, έγκειται τόσο στην έλλειψη συμβατότητας μεταξύ των επιμέρους πολυμερών όσο και στην δυσκολία που παρουσιάζουν τα θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή πολυμερή στην διάλυση ή τήξη τους (λόγω των διασταυρώσεων πλέγματος). Το πρόβλημα αμβλύνεται στην περίπτωση των πολυμερών που περιέχονται στα αστικά απορρίμματα, λόγω της επιμόλυνσής τους από άλλου είδους απορρίμματα [10].

Βασίζόμενοι στην δυνατότητα θερμικής επεξεργασίας των απορριμμάτων πολυμερών υλικών, χρησιμοποιούνται τρεις μέθοδοι επεξεργασίας τους: η ανάτηξη, η πυρόλυση και η υδρόλυση.

Με την ανάτηξη επιδιώκεται μια εκ νέου μορφοποίηση του πολυμερούς από τα απορρίμματα, και η οποία επιτυγχάνεται με την επίδραση θερμότητας, πίεσης και διαλυτών. Η μέθοδος αυτή βρίσκει χρήση σε όλα τα θερμοπλαστικά πολυμερή. Έτσι το υλικό ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται.

Με την πυρόλυση, με την επίδραση θερμότητας (απουσία οξυγόνου), επιτυγχάνεται θραύση των μακρομορίων του πολυμερικού υλικού, προς σχηματισμό διαφόρων χημικών ενώσεων. Τα απαέρια και τα υγρά πυρολύσεως που προκύπτουν, χρησιμοποιούνται ως καύσιμες ύλες ή ως χημικές πρώτες ύλες και έτσι δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον. Με την μέθοδο αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν απορρίμματα από όλα τα πολυμερικά υλικά.

Με την υδρόλυση και μέσω επίδρασης υψηλής θερμοκρασίας, υψηλής πίεσης και υδρατμών, επιδιώκεται η επανάκτηση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ορισμένων πολυμερών. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για τα πολυαμίδια, τις πολυουρεθάνες και τους πολυεστέρες.

### **5.3 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΑΠΑΛΛΑΓΗΣ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Οι συνηθέστερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανικές μονάδες για την απαλλαγή απορριμάτων από πολυμερικά υλικά είναι ελεγχόμενη απόθεσή τους, η πλινθοποίησή τους ως φυσικό λίπασμα και η καύση.

Για πολυμερή τα οποία μπορούν να αποικοδομηθούν με βιολογικό τρόπο (δηλαδή με την βοήθεια βακτηριδίων), καταλληλότερη θεωρείται η μέθοδος της απόθεσης, διότι οι μηχανικές και θερμικές επιδράσεις που επικρατούν κατά την



διάρκεια της επηρεάζουν μόνο ελάχιστα είδη πολυμερικών υλικών. Η αποικοδόμηση με βιολογικό τρόπο γενικότερα μπορούν να υποστούν όλα τα φυσικά πολυμερη και τα παράγωγά τους. Με την μέθοδο της πλινθοποίησης των απορριμάτων επιδιώκεται, μετά από σήψη, η επαναφορά χρήσιμων συστατικών τους στον βιολογικό κύκλο. Όσον αφορά τα πλήρως συνθετικά πολυμερή τα οποία και αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των πολυμερικών απορριμάτων, επειδή χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα της συσκευασίας, η αποικοδόμηση τους γίνεται με φυσικό τρόπο, μέσω χρήσης υπερϊώδους ακτινοβολίας. Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για πολυμερικά υλικά με περιορισμένη ανθεκτικότητα στην σήψη.

Η πλέον αποτελεσματική μέθοδος απαλλαγής απορριμμάτων θεωρείται η καύση, διότι είναι κατάλληλη για των μεγαλύτερο όγκο αυτών αλλά και επειδή προκρίνεται ως ενεργειακή αξιοποίηση. Με την χρήση όμως αυτής της μεθόδου προκύπτουν προβλήματα τόσο με τις εγκαταστάσεις καύσεως όσο και με τις επιδράσεις των προϊόντων της καύσεως στο περιβάλλον, τα οποία προκειμένου να ξεπεραστούν, αυξάνουν το κόστος της μεθόδου [11].

## **5.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

Έχει ήδη αναφερθεί ο μεγάλος βαθμός που επιβαρύνεται η υγεία τόσο των ανθρώπων αλλά και των ζώων, από την χρήση και κατασκευή ορισμένων μονομερών. Για την πρόληψη αυτού, έχουν θεσπιστεί μέγιστα επιτρεπόμενα όρια συγκέντρωσης των βλαβερών ουσιών στους χώρους εργασίας. Κάποια μονομερή, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των πολυμερών είναι τοξικά, ενώ άλλα μονομερή θεωρούνται υπεύθυνα για καρκινογένεση. Βλαβερές συνέπειες τόσο για το περιβάλλον όσο και για τον άνθρωπο, έχουν και μερικά προϊόντα αποικοδόμησης ορισμένων πολυμερών, γεγονός που καθιστά απαγορευτική την καύση τους. Με βάση τα παραπάνω η επεξεργασία των πολυμερών υλικών τόσο σε βιομηχανική όσο και σε

εργαστηριακή κλίμακα, είναι επιτακτική ανάγκη να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή και με τέτοιον τρόπο ώστε να τηρούνται όλοι οι κανόνες ασφαλείας.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

---

---

- [1] J. McMurry, Οργανική χημεία Ι, απόδοση στα ελληνικά από Α. Βάρβογλου, Μ. Ορφανόπουλος, Ι. Σιμόνου, Μ. Στρατάκης, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης (2004), 533-546
- [2] Ι. Χ. Σμιτζής, Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΔΠΜΣ: Επιστήμη Και Τεχνολογία Υλικών (2002), Α13/32
- [3] Ι. Χ. Σμιτζής, Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΔΠΜΣ: Επιστήμη Και Τεχνολογία Υλικών (2002), Α11/3-Α11/4
- [4] Ι. Χ. Σμιτζής, Θερμοαναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών (Σημειώσεις), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΔΠΜΣ: Επιστήμη Και Τεχνολογία Υλικών (2004), 167-169
- [5] Κουμούτσος Ν., Β. Λυγερού, Μεταφορά Μάζας, ΕΜΠ, Αθήνα 1985
- [6] Γιαννακόπουλος Θ., Χημική Θερμοδυναμική, Αθήνα, 1974
- [7] Petropoulos J. H. and P. Roussis, J. Chem. Phys., 1967;47:1491 (1967).



- [8] Γ. Ρωμανός , Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, 2001
- [9] Σαπαλίδης Α, Μελέτη και χαρακτηρισμός μεμβρανών μήτρας πολυβινυλικής αλκοόλης ως υλικών συσκευασίας, Μεταπτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Αθήνας, 2004
- [10] Ι. Χ. Σιμιτζής, Πολυμερή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΔΠΜΣ: Επιστήμη Και Τεχνολογία Υλικών (1994), 244-245
- [11] Ι. Χ. Σιμιτζής, Βασικές αρχές χημείας πολυμερών (Διεργασίες πολυμερισμού) , Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΔΠΜΣ: Επιστήμη Και Τεχνολογία Υλικών (1985), 434-436

- Διαδικτυακές πηγές:

- en.wikipedia.org

- <http://www.sciencedirect.com/>

- <http://info.scopus.com/>