



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ
ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ**

Διπλωματική εργασία

Της

Μαρία-Ντενίζ Ντεσσιμό



ΧΑΝΙΑ, Οκτώβριος, 2019

«Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσα εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή της προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης»



Πολυτεχνείο Κρήτης

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ

Διπλωματική εργασία

Της

Μαρία-Ντενίζ Ντεσσιμό

Τριμελής Επιτροπή :

Απόστολος Γιαννής, Επίκουρος Καθηγητής (Επιβλέπων)

Αλέξανδρος Γκότσης, Καθηγητής

Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ.Γιαννή για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την παρούσα διπλωματική εργασία.

Στην συνέχεια, ένα ευχαριστώ δεν είναι αρκετό για να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον καθηγητή κ.Γκότση για την απεριόριστη βοήθεια και γνώση που μου πρόσφερε κάθολη την διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας καθώς και για την παραχώρηση του χώρου στο εργαστήριο υλικών όπου και υλοποίησα το μεγαλύτερο κομμάτι της διπλωματικής.Χωρίς την καθοδήγηση του και τις εξαιρετικές του ιδέες, τίποτα δεν θα ήταν ίδιο.

Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κ. Καστανάκη για την απεριόριστη υπομονή που μου έδειξε από την αρχή μέχρι το τέλος καθώς και την υπέροχη θετική ενέργεια της που χάρη σε αυτή κατάφερα να ανταπεξέλθω στις καθημερινές δυσκολίες που συναντούσα.Φυσικά ευχαριστώ και τον καθηγητή κ.Γιδαράκο που δέχτηκε να είναι στην τριμελή επιτροπή.

Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων καθώς του εργαστηρίου Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για το ευχάριστό κλίμα και την παρέα που μου πρόσφερε.Φυσικά και ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ.Ντουλαβεράκη από το εργαστήριο του cutter της Αρχιτεκτονικής για την βοήθεια του στην δημιουργία των δοκιμίων.

Ξεχωριστά, ευχαριστώ από καρδιάς τους φίλους μου για όλες τις υπέροχες εμπειρίες που απέκτησα τα τελευταία 6 χρόνια. Τους ευχαριστώ που μου έδωσαν ώθηση και με βοήθησαν να γίνω ο άνθρωπος που είμαι σήμερα.

Κλείνοντας θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου για την ανιδιοτελή τους αγάπη και στήριξη.

Περίληψη

Μεγάλο μέρος των πλαστικών αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο καταλήγει στα υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα, θέτοντας σε κίνδυνο τους οργανισμούς και τη ζωή του ανθρώπου, ενώ παράλληλα υποβαθμίζει αισθητικά την περιοχή και την ανθρώπινη ευημερία. Τα πλαστικά αποτελούν ένα από τα συνηθέστερα απορρίμματα που συναντώνται στις θάλασσες και στις ακτές παγκοσμίως. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της αντοχής σύνθετων πλαστικών. Για τον σκοπό αυτό δημιουργήθηκαν πλάκες από 4 μείγματα: **1)** 30% LDPE, 30% HDPE, 40% PP; **2)** 30% LDPE, 30% HDPE, 20% PP, 20% PS; **3)** 30% LDPE, 30% HDPE, 20% PP, 20% PET; **4)** 30% LDPE, 30% HDPE, 20% PP, 10% PET, 10% PS. Οι κατασκευασμένες πλάκες αφέθηκαν για χρονικά διαστήματα από 1 μέχρι 9 μήνες σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες (σκοτάδι, ηλιακή ακτινοβολία (UV), θαλασσινό νερό, ηλιακή ακτινοβολία (UV) + θαλασσινό νερό, ψύξη-απόψυξη (freeze-thaw)). Στην συνέχεια μελετήθηκε η μεταβολή στις μηχανικές τους ιδιότητες με την χρήση της συσκευής εφελκυσμού INSTRON. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντοχή των υλικών στη θραύση μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το χρονικό διάστημα που αφέθηκαν, και εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες εξετέθησαν. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μείωση στην αντοχή των πλαστικών σε συνθήκες συνδυασμού UV ακτινοβολίας και θαλασσινού νερού, και τη μεγαλύτερη διαφορά παρουσίασε το 4^ο μείγμα 30% LDPE, 30% HDPE, 20% PP, 10% PET, 10% PS (μείγμα πολυολεφινών, πολυστυρενίου και πολυ(αιθυλικού τερεφθαλικού εστέρα). Επίσης, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις της χημικής δομής της επιφάνειας των πλακών, προκειμένου να προσδιοριστούν αλλοιώσεις/μεταβολές που προέκυψαν μετά την καταπόνηση τους στις διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες.

Abstract

A vast amount of plastic waste worldwide ends up in aquatic and terrestrial ecosystems, endangering organisms and human lives, while at the same time aesthetically degrading the region and human well-being. Plastics are one of the most common types of waste found in the seas and at the coasts. The purpose of this thesis is to study the durability of composite plastics made from mixed plastic materials. For this reason plates were made using 4 different mixtures: **1)** 30% LDPE, 30% HDPE, 40% PP; **2)** 30% LDPE, 30% HDPE, 20% PP, 20% PS; **3)** 30% LDPE, 30% HDPE, 20% PP, 20% PET; **4)** 30% LDPE, 30% HDPE, 20% PP, 10% PET, 10% PS. The plates were exposed for different time periods (from 1 to 9 months) and in different environmental conditions (dark, UV, sea, water, UV+seawater, freeze-thaw). Furthermore, stiffness, strength, and toughness of the plastic mixtures were studied by using INSTRON tensile tester. Differences in strength were observed based on the exposure time and the environmental conditions. Specifically, there was a decrease in the resistance of plastics from the combination of UV radiation and seawater with a greater difference in the 4th mixture, which contained the largest number of incompatible components. The chemical structure of the surface of each plate was also analysed by FTIR in order to assess changes after exposing the materials in different environmental conditions.

Περιεχόμενα

Πολυτεχνείο Κρήτης	1
Ευχαριστίες.....	4
Περίληψη.....	5
Abstract	6
Κατάλογος Εικόνων	8
Κατάλογος Πινάκων.....	9
Κατάλογος Διαγραμμάτων	9
1. Εισαγωγή.....	11
1.1 Τα πλαστικά.....	11
1.2. Πλαστικά απορρίμματα στο περιβάλλον.....	14
1.2.1. Πιθανές πηγές ρύπανσης από πλαστικά απορρίμματα	14
1.3 Πλαστικά πρόσθετα.....	17
1.4. Οικολογικές συνέπειες ρύπανσης από πλαστικά.....	18
1.5. Οικονομικές συνέπειες.....	20
1.6. Στρατηγικές	22
1.7. Μέθοδοι ανακύκλωσης πολυμερών	23
1.8. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ	27
1.9. Κυκλική οικονομία (Βασισμένη στην κυκλική οικονομία της φύσης)	28
2. Σκοπός εργασίας.....	34
3. Υλικά και μέθοδοι	35
3.1.ΥΛΙΚΑ	35
3.2. ΜΕΘΟΔΟΙ	36
3.2.1. πειραματική διαδικασία.....	36
3.2.1. Freeze-thaw τεστ (δοκιμή κατάψυξης - απόψυξης)	40
3.2.2. Κοπή των δοκιμίων για τον εφελκυσμό με λείζερ.....	41
3.2.3. Μέτρηση αντοχής κ.λπ. σε εφελκυσμό με τη χρήση της συσκευής INSTRON....	42
3.2.4 Μέτρηση FTIR (Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier)	46
4. Αποτελέσματα	51
4.2. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ FTIR.....	65
5. Συζήτηση	73
6. Συμπεράσματα.....	85
6. Παράρτημα	87
6.1. Χρονοδιάγραμμα εκτέλεσης πειράματος	87
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	88
8. Παράρτημα	94

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Δημιουργία πολυμερούς από μονομερή	11
Εικόνα 2: Πλαστική ρύπανση σε παγκόσμια κλίμακα	12
Εικόνα 3: Κατηγορίες και είδη πλαστικών.....	14
Εικόνα 4: Χαρακτηρισμός πλαστικών σωματιδίων, βασισμένος στο μέγεθος των πλαστικών, από(Rocha-Santos and Duarte, 2015; Ryan et al., 2009; Steensgaard et al., 2017; EU Commision 2011, Claessens et al., 2014	16
Εικόνα 5: Σχηματικό διάγραμμα που παρουσιάζει τις κύριες πηγές και τις οδούς κυκλοφορίας για τα πλαστικά στο θαλάσσιο περιβάλλον.[66]	20
Εικόνα 6: από hwww.cleanfuture.com	20
Εικόνα 7: wood wide web [71].....	29
Εικόνα 8: επικοινωνία μεταξύ ριζών[75]	30
Εικόνα 9: ενδοεπικοινωνία δένδρων μέσω μυκόριζων[71]	30
Εικόνα 10: συσχέτιση δικτύου μυκήτων με δικτύου επιχειρήσεων [27].....	31
Εικόνα 11: παράδειγμα πλαστικών μπουκαλιών PET και διαχωρισμός τους από τα καπάκια τους (LDPE) για διαφορετική ανακύκλωση.....	33
Εικόνα 12: ανακυκλώσιμα πολυμερή από HDPE, LDPE, PS, PP και PET	35
Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση ενός εξωθητή (extruder) [75]	36
Εικόνα 14: extruder εργαστηρίου υλικών	37
Εικόνα 15: Πρέσα εργαστηρίου Υλικών	38
Εικόνα 16: πλάκες σε σκοτάδι (μεσα σε ντουλάπι).....	38
Εικόνα 17: Πλάκες σε θαλασσινό νερό κλεισμένες αεροστεγώς	39
Εικόνα 18: πλάκες σε UV ακτινοβολία.....	39
Εικόνα 19: Πλάκες σε θαλασσινό νερό και UV ακτινοβολία	40
Εικόνα 20: Διαστάσεις (mm) του δοκιμίου εφελκυσμού σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 638-99.....	41
Εικόνα 21: Διαδικασία κοψίματος πλακών σε δοκίμια με το λέιζερ cutter στο εργαστήριο της Αρχιτεκτονικής.....	41
Εικόνα 22: τα δοκίμια που δημιουργήθηκαν από το λέιζερ cutter	41
Εικόνα 23: ταξινόμηση δοκιμίων (4 διαφορετικά μείγματα)	42
Εικόνα 24: instron μηχανήμα εργαστηρίου Υλικών του Πολυτεχνείου Κρήτης	42
Εικόνα 25: Σχηματικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης. Η αρχική κλίση της καμπύλης (σε παραμόρφωση $\rightarrow 0$) δίνει το μέτρο ελαστικότητας (GPa). Το μέγιστο της καμπύλης δίνει την αντοχή (MPa). Η παραμόρφωση στο σημείο που θραύεται το δοκίμιο δίνει την ολκιμότητα. Και το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη δίνει τη δυσθραυστότητα (MJ/m^3).....	44
Εικόνα 26: ηλεκτρονικό μικρόμετρο.....	46
Εικόνα 27: δοκίμιο που έχει σπάσει αφού πέρασε το όριο αντοχής του στο μηχανήμα instron	46
Εικόνα 28: : μικροπλαστικό που δημιουργήθηκε από το τρίψιμο της πλάκας με μεταλλική λίμα.....	47

Εικόνα 29: ζυγαριά ακριβείας του εργαστηρίου μηπερ	47
Εικόνα 30: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμερου FTIR με συμβολόμετρο	48
Εικόνα 31: παρουσιάζεται το φασματοφωτόμετρο Bruker Tensor 27	49
Εικόνα 32: αντλιοπρεσα εργαστηρίου μηχοπ.....	49
Εικόνα 33: εισαγωγή υμενίου στο φασματοσκόπιο	50

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Συνολικά αποτελέσματα (μέσοι όροι ομοειδών μετρήσεων).....	51
Πίνακας 2: Αντίστοιχιση χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR). Ο κυματοαριθμός του υδροξυλίου αναφέρεται μόνο για το πολυπροπυλένιο (PP).	65
Πίνακας 3: : Αντίστοιχη χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR) για τον πολυαιθυλενικο τереφθαλικό εστέρα (PET).....	66
Πίνακας 4: Αντίστοιχη χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR) για το HDPE	66
Πίνακας 5: Αντιστοιχισή χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR) για LDPE.....	66
Πίνακας 6: Αντιστοιχισή χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR) για PS	67

Κατάλογος Διαγραμμάτων

διάγραμμα 1: Μέτρο ελαστικότητας για το μίγμα 1 σε κάθε περ. συνθήκη.....	53
διάγραμμα 2: Ολκιμότητα για το μίγμα 1 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	54
διάγραμμα 3: αντοχή για το μίγμα 1 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	54
διάγραμμα 4: δυσθραυστότητα για το μίγμα 1 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	55
διάγραμμα 5: μέτρο ελαστικότητας για το μίγμα 2 σε κάθε περ.συνθήκη.....	56
διάγραμμα 6: ολκιμότητα για το μίγμα 2 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	57
διάγραμμα 7: αντοχή για το μίγμα 2 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	57
διάγραμμα 8: δυσθραυστότητα για το μίγμα 2 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	58
διάγραμμα 9: μέτρο ελαστικότητας για το μίγμα 3 σε κάθε περ. συνθήκη.....	59
διάγραμμα 10: ολκιμότητα για το μίγμα 3 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	59
διάγραμμα 11: αντοχή για το μίγμα 3 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	60
διάγραμμα 12: δυσθραυστότητα για το μίγμα 3 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	61
διάγραμμα 13: μέτρο ελαστικότητας για το μίγμα 4 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	61
διάγραμμα 14: ολκιμότητα για το μίγμα 4 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	62
διάγραμμα 15: αντοχή για το μίγμα 4 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	63
διάγραμμα 16: δυσθραυστότητα για το μίγμα 4 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	63
διάγραμμα 17: διαγράμματα για το 4 ^ο μείγμα με 3 πρόσθετα (καολινίτης, μαλλί ,πριονίδι),σύγκριση μέτρου ελαστικότητας και ολκιμότητας	64

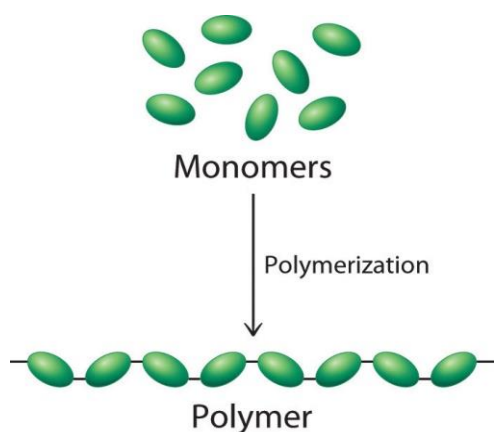
διάγραμμα 18: διαγράμματα για το 4 ^ο μείγμα με 3 πρόσθετα (καολινίτης, μαλλί ,πριονίδι),σύγκριση αντοχής και δυσθραυστότητας	64
διάγραμμα 19: Ανηγγμένη αντοχή για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία...	73
διάγραμμα 20: : Ανηγγμένη αντοχή για τα 4 μείγματα μετά από φυσική γήρανση.....	73
διάγραμμα 21: Ανηγγμένη αντοχή για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε θαλασσινό νερό και UV ακτινοβολία.....	74
διάγραμμα 22: Ανηγγμένο μέτρο ελαστικότητας για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία	74
διάγραμμα 23 : Ανηγγμένο μέτρο ελαστικότητας για τα 4 μείγματα μετά από Φυσική γήρανση	75
διάγραμμα 24: Ανηγγμένο μέτρο ελαστικότητας για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε θαλασσινό νερό και UV ακτινοβολία.....	75
διάγραμμα 25: Ανηγγμένη ολκιμότητα για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία	76
διάγραμμα 26: Ανηγγμένη ολκιμότητα για τα 4 μείγματα μετά από φυσική γήρανση.....	76
διάγραμμα 27: Ανηγγμένη ολκιμότητα για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε θαλασσινό νερό και UV ακτινοβολία	77
διάγραμμα 28: Ανηγγμένη δυσθραυστότητα για τα 4 μείγματα μετά από φυσική γήρανση....	77
διάγραμμα 29: Ανηγγμένη δυσθραυστότητα για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία	78
διάγραμμα 30: : Ανηγγμένη δυσθραυστότητα για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε θαλασσινό νερό και UV ακτινοβολία.....	78
διάγραμμα 31: :ανηγμένο μέτρο ελαστικότητας, ολκιμότητα, αντοχή και δυσθραυστότητα για το 4 ^ο μείγμα με προσθήκη καολινίτη , μαλλί και πριονίδι	84
διάγραμμα 32: Διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης ενός δείγματος του μείγματος «1» μετά από έκθεση σε θαλασσινό νερό (2 μήνες) και σε UV ακτινοβολία (6 μήνες).....	102

1. Εισαγωγή

1.1 Τα πλαστικά

Το πλαστικό κατέχει κυρίαρχη θέση πλέον στην καθημερινότητά μας. Μέσα σε μόλις λίγες δεκαετίες κατάφερε να εδραιωθεί και πλέον είναι βασικό συστατικό σε τεράστια ποικιλία αντικειμένων και υλικών λόγω των χαρακτηριστικών του (εύκαμπτο, ανθεκτικό και ελαφρύ) και της χαμηλής του τιμής. Μεγάλο μέρος του χρησιμοποιείται για την κατασκευή ευρείας ποικιλίας συσκευασιών μιας χρήσης με αποτέλεσμα το πλαστικό να είναι το τέλειο σύμβολο του σπάταλου τρόπου ζωής που χαρακτηρίζει την εποχή μας. Η λάθος διαχείριση των πλαστικών απορριμμάτων έχει οδηγήσει στο να αποτελούν τεράστια πηγή ρύπανσης του περιβάλλοντος, αλλά και των ωκεανών, αφού συχνά καταλήγουν εκεί. Με τη συνεχή αύξηση της παραγωγής, η παρουσία πλαστικών στους ωκεανούς είναι ένα πρόβλημα που γίνεται όλο και μεγαλύτερο. Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών έχει φτάσει στα ύψη τα τελευταία 50 χρόνια και ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες. Μόνο για την περίοδο 2002-2013 αυξήθηκε κατά 50%, από 204 εκατ. τόνους ετησίως σε 299 εκατ. τόνους. Το ποσοστό αυτό αναμένεται να ξεπεράσει τους 500 εκατομμύρια τόνους έως το 2020, σημειώνοντας μια αύξηση 900% από τα επίπεδα του 1980.

Αυτά που ονομάζονται κοινώς «πλαστικά» είναι υλικά που αποτελούνται κυρίως από θερμοπλαστικά πολυμερή που περιέχουν μικρές ή μεγαλύτερες ποσότητες προσθέτων. Τα πολυμερή έχουν βάση τον άνθρακα ή, σπανιότερα, το πυρίτιο («σιλικόνες»). Το άτομο άνθρακα (και του πυριτίου) είναι ικανό να συνδέεται με άλλα άτομα με έως και τέσσερις χημικούς δεσμούς. Στα πολυμερή, τα άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους αλλά και με άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, χλωρίου ή θείου. Όταν η σύνδεση αυτών των ατόμων οδηγεί σε μεγάλες ασύνδετες μεταξύ τους αλυσίδες, όπως τα μεμονωμένα μαργαριτάρια σε ένα μαργαριταρένιο κολιέ, το πολυμερές ονομάζεται «θερμοπλαστικό». Τα θερμοπλαστικά λιώνουν σχετικά εύκολα. Η συντριπτική πλειοψηφία των πολυμερών που χρησιμοποιούμε (92%) είναι θερμοπλαστικά.

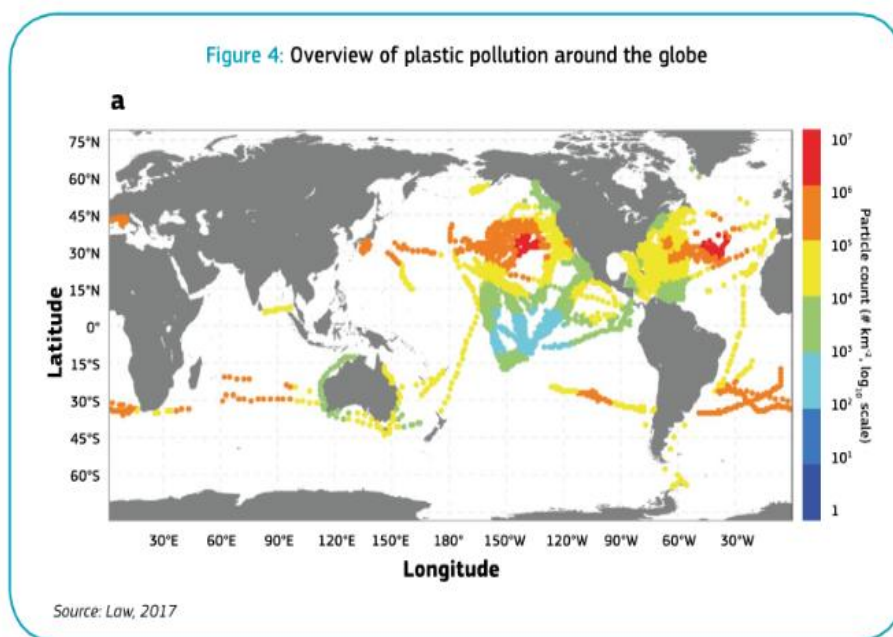


Εικόνα 1: Δημιουργία πολυμερούς από μονομερή

Ένα πολυμερές αποτελείται από πολλά «μέρη». Αυτά είναι ομάδες ατόμων που προέρχονται από τα «μονομερή». Με τον συνδυασμό πολλών μερών (μονομερών) σχηματίζονται τα πολυμερή. Τα μονομερή μπορούν να περιέχουν διπλούς δεσμούς μεταξύ ατόμων άνθρακα έτσι ώστε τα άτομα άνθρακα να αντιδράσουν στη συνέχεια για να σχηματίσουν το πολυμερές.

Η πλαστική συμπεριφορά των πολυμερών επηρεάζεται από τη διάταξη των μορίων τους σε μακρο-κλίμακα. Τα πολυμερή είναι είτε άμορφα είτε κρυσταλλικά. Η διάταξη των μορίων στην άμορφη κατάσταση είναι

λίγο πολύ τυχαία. Στην κρυσταλλική κατάσταση, η διάταξη των μορίων στο χώρο είναι συγκεκριμένη. Από την άλλη πλευρά, τα ημικρυσταλλικά υλικά παρουσιάζουν κρυσταλλικές περιοχές, που ονομάζονται κρυσταλλίτες, μέσα σε μια άμορφη μήτρα. Η χημική δομή των πολυμερών εξαρτάται από τα μονομερή που χρησιμοποιούνται και την αντίδραση πολυμερισμού. Ο βαθμός κρυστάλλωσης επηρεάζει όλες τις ιδιότητες του πολυμερούς: επεξεργασίας, αισθητικής, διαφάνειας, μηχανικές, θερμικές κ.λπ. Μεταβολή των ιδιοτήτων των πλαστικών μπορεί επίσης να επιτευχθεί με την χρήση προσθέτων όπως είναι οι χρωστικές (colorants), οι πλαστικοποιητές (plasticizers), οι σταθεροποιητές (stabilizers) καθώς και οι επιβραδυντές φλόγας (flame retardants).



Εικόνα 2: Πλαστική ρύπανση σε παγκόσμια κλίμακα

Οι κυριότερες κατηγορίες θερμοπλαστικών δίδονται στον παρακάτω πίνακα, όπως και τα σύμβολα που χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση του υλικού για την ανακύκλωση:



PETE ή PET: Τερεφθαλικό Πολυαιθυλένιο (πολυεστέρας)
(Polyethyl terephthalate)

Παραδείγματα αυτού του υλικού είναι τα μπουκάλια εμφιαλωμένου νερού και αναψυκτικών, ίνες υφασμάτων, σχοινιά και δίχτυα ψαρέματος.



HDPE ή PE-HD: Υψηλής περιεκτικότητας πολυαιθυλένιο.
(High density polyethylene)

Παραδείγματα αυτού του τύπου είναι τα μπουκάλια γάλακτος και χυμών (στις ΗΠΑ), μπουκάλια απορρυπαντικών και σωλήνες άρδευσης, αλλά και σχοινιά.



V ή PVC: Πολυβινυλοχλωρίδιο

Υλικό χαμηλής ή μέσης σκληρότητας (π.χ. δερματίνη, σωληνώσεις, ελαστικά μέρη αυτοκινήτου) αλλά και σκληρό έως άκαμπτο υλικό (π.χ. οικοδομικά υλικά, σωλήνες αποχέτευσης) ανάλογα με τους πλαστικοποιητές που περιέχει.



LDPE ή PE-LD: Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο

(σακούλες τροφίμων και πλαστικές σακούλες)



PP: Πολυπροπυλένιο

(δοχεία γιαουρτιού, μαργαρίνης, καλαμάκια και μπουκάλια κέτσαπ.)



PS: Πολυστυρένιο

(πλαστικά ποτήρια του καφέ, πλαστικά μαχαιροπίρουνα, πιάτα μιας χρήσης, διογκωμένο ως οικοδομικό υλικό και πληρωτικό συσκευασιών)



Other: Όλα τα υπόλοιπα πλαστικά

Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν όλα τα πλαστικά που δεν ανήκουν στις προηγούμενες κατηγορίες. Το πολυκαρβονικό (PC) είναι χαρακτηριστικό πλαστικό αυτής της κατηγορίας.



Εικόνα 3: Κατηγορίες και είδη πλαστικών

1.2. Πλαστικά απορρίμματα στο περιβάλλον

Το πλαστικό χωρίς καμία αμφιβολία είναι διαδεδομένο και αναπόφευκτο. Από τη δεκαετία του 1960 η χρήση πλαστικών έχει αυξηθεί δραματικά και επικρατεί μια ψευδαίσθηση ότι όλα τα πλαστικά είναι ανακυκλώσιμα και επομένως ανακυκλώνονται. Αλλά υπάρχουν πολλά προβλήματα με αυτήν την παραδοχή.

1.2.1. Πιθανές πηγές ρύπανσης από πλαστικά απορρίμματα

Τα πλαστικά προϊόντα μετά το τέλος της χρήσης τους αν δεν ανακυκλωθούν μπορεί να καταλήξουν σε 2 κύριους αποδέκτες και να προκαλέσουν ρύπανση σε χερσαίους ή θαλάσσιους αποδέκτες. Από το χερσαίο περιβάλλον εκτιμάται πως προέρχεται το 80% των πλαστικών απορριμμάτων λόγω των πυκνοκατοικημένων και των βιομηχανικών κέντρων που συναντώνται κυρίως στο βόρειο ημισφαίριο ενώ στις θαλάσσιες πηγές απαντάται το υπόλοιπο 20% (Li, Tse, and Fok 2016).

Χερσαίες πηγές ρύπανσης

1. Ακτές και παραθεριστικός τουρισμός : Παραθερίζοντες μετά την επίσκεψη τους στις ακτές θα αφήσουν πίσω τους πλαστικά απορρίμματα κυρίως συσκευασίας ή τον εξοπλισμό τους (πλαστικές καρέκλες, βατραχοπέδιλα κλπ.), που με την σειρά τους λόγω τον καιρικών συνθηκών θα παρασυρθούν στην θάλασσα.

2. Εκροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων και εκβολές ποταμίων : Μέσω του αποχετευτικού συστήματος μεταφέρονται μικροπλαστικά και νανοπλαστικά που υπάρχουν μέσα σε πολλά ήδη προσωπικής φροντίδας και υγιεινής (σαμπουάν, οδοντόκρεμες κλπ.) τα οποία δεν διαχωρίστηκαν κατά την επεξεργασία και μέσω της εκροής της εγκατάστασης, θα μεταφερθούν στις θάλασσες. Επίσης, ποτάμια που καταλήγουν στην θάλασσα μπορούν να μεταφέρουν πλαστικά απορρίμματα που κατέληξαν σε αυτά μέσω μιας άλλης εκροής είτε λόγω κατευθείαν απόρριψης.

3. Χώροι υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ), εγκαταστάσεις επεξεργασίας στερεών αποβλήτων και βιομηχανίες παραγωγής πλαστικού, όταν οι παραπάνω χώροι βρίσκονται σε παράκτιες περιοχές και δεν τηρούν τις ορθές μεθόδους λειτουργίας

τους, με αποτέλεσμα να αφήνουν ανεπεξέργαστα ή ελεύθερα πλαστικά απορρίμματα. Τα πλαστικά μεταφέρονται στους αιγιαλούς λόγω καιρικών συνθηκών όπως άνεμοι και βροχοπτώσεις. Επιπλέον στραγγίσματα από ΧΥΤΑ που απορρέουν σε υπόγεια ύδατα μεταφέρουν δευτερογενή μικροπλαστικά και νανοπλαστικά που δημιουργήθηκαν κατά την αποδόμηση μεγαλύτερου μεγέθους πλαστικών που λαμβάνει χώρα στην εγκατάσταση (Barnes et al. 2009). Άλλη μια πηγή ρύπανσης είναι τα ατυχήματα που συμβαίνουν κατά τη μεταφορά πλαστικού από και προς τις εγκαταστάσεις εξαιτίας των οποίων θα διασκορπιστούν στο περιβάλλον μετέπειτα θα καταλήξουν στους υδάτινους αποδέκτες.

4. Οδοστρώματα και κτήρια : Κατά την κατασκευή τους χρησιμοποιούνται υλικά που περιέχουν πλαστικά προϊόντα τα οποία αποτελούν το 6% των πλαστικών απορριμμάτων. Κατά την γήρανση τους λόγω της μακροχρόνιας έκθεσής τους στην ηλιακή ακτινοβολία, μεταφέρονται στην επιφάνεια και εκλύονται στο περιβάλλον μέσω των επιφανειακών απορροών.

Θαλάσσιες πηγές ρύπανσης

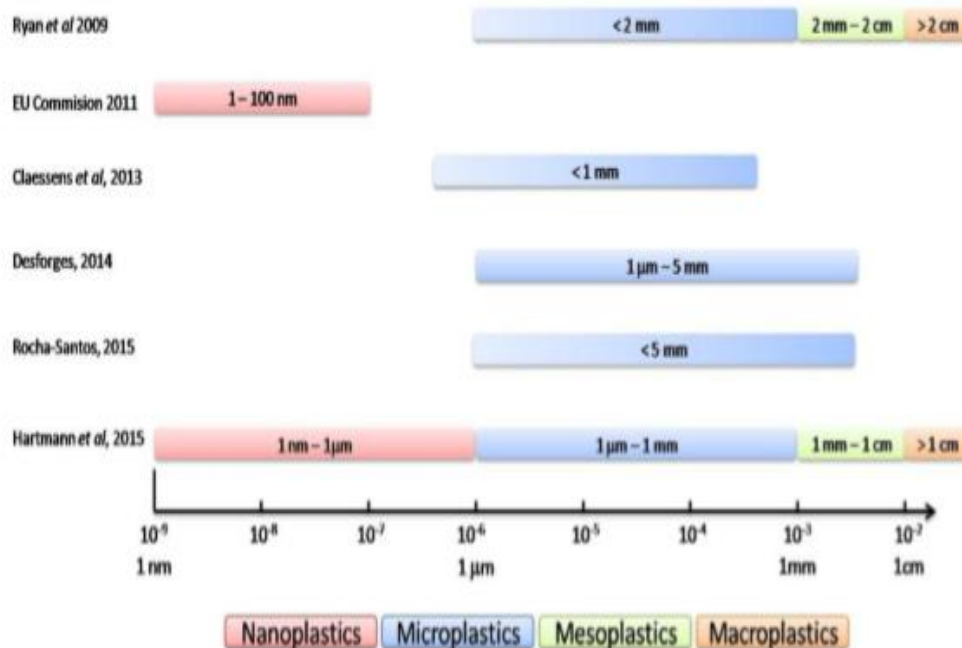
1. Αλιευτικές δραστηριότητες : Εκτιμάται πως τα πλαστικά απορρίμματα που προκύπτουν (πετονιές από νάιλον, δίχτυα κτλ.) αποτελούν έως και το 10% των συνολικών πλαστικών απορριμμάτων (Good et al. 2010)

2. Ναυσιπλοΐα : Μέσω των ακτοπλοϊκών δρομολογίων που εκτελούν μεταφορικά και επιβατικά πλοία, μια πληθώρα πλαστικών απορρίπτονται στο θαλάσσιο αποδέκτη είτε με απευθείας διάθεση σαν απόβλητο είτε ως αποτέλεσμα ατυχήματος. Στα είδη των απορριμμάτων συγκαταλέγονται από προϊόντα συσκευασίας μέχρι καθαρά πολυμερή και υμένα πολυμερών.

Τα πλαστικά απορρίμματα έχουν κατηγοριοποιηθεί με βάση το μέγεθος τους στις εξής κατηγορίες:

1.Μεγαπλαστικά: Απορρίμματα με μέγεθος τάξης μεγέθους 1 m τα οποία ανιχνεύονται με γυμνό μάτι και αποτελούνται από ογκώδη απορρίμματα (πλαστικές καρέκλες, πλαστικοί κουβάδες, παραθεριστικός εξοπλισμός) τα οποία είτε επιπλέουν είτε βρίσκονται στις ακτές.

2. Μακροπλαστικά: Απορρίμματα με μέγεθος από 2,5 μέχρι 100 cm τα οποία ανιχνεύονται επίσης με γυμνό μάτι και συλλέγονται από τη θάλασσα με δίχτυα ή κόσκινα από την παράκτια ζώνη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα προϊόντα αλιευτικής δραστηριότητας όπως δίχτυα, πετονιές, τα προϊόντα συσκευασίας όπως τα πλαστικά μπουκάλια και πλαστικές σακούλες. Επίσης μπορεί να είναι κομμάτια μεγαπλαστικών που λόγω περιβαλλοντικών παραγόντων (άνεμος, κύματα, ηλιακή ακτινοβολία) κατακερματίστηκαν σε μικρότερα τμήματα. Ωστόσο στα μεγάλα αστικά κέντρα παραθαλάσσιων χώρων συσσωρεύονται στο θαλάσσιο περιβάλλον σε πιο μεγάλες ποσότητες (Barnes et al. 2009)



Εικόνα 4: Χαρακτηρισμός πλαστικών σωματιδίων, βασισμένος στο μέγεθος των πλαστικών, από(Rocha-Santos and Duarte, 2015; Ryan et al., 2009; Steensgaard et al., 2017; EU Commission 2011, Claessens et al., 2014

3. Μεσοπλαστικά : Απορρίμματα με μέγεθος από 0,1 μέχρι 2,5 cm τα οποία ανιχνεύονται με γυμνό μάτι ή μέσω οπτικού μικροσκοπίου και συλλέγονται από την θάλασσα με δίχτυα ή κόσκινα από την παράκτια ζώνη. Τα απορρίμματα αυτής της κατηγορίας χωρίζονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Στα πρωτογενή συμπεριλαμβάνονται τα πλαστικά σφαιρίδια (pellets) και τα υμένια (φιλμ) τα οποία αποτελούν τα κύρια συστατικά για την παραγωγή των πλαστικών προϊόντων. Αυτά τα πολυμερή έχουν ευρεία χρήση σαν σακούλες, στην συσκευασία τροφίμων και άλλων εμπορευμάτων καθημερινής χρήσεως. Η χαμηλή τους πυκνότητα, ο μεγάλος βαθμός ευκαμψίας στον εφελκυσμό και στην διάτμηση είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά που καθιστούν τα υμένια τόσο διαδεδομένα. Το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP) είναι μερικά από τα πολυμερή που ακολουθούν αυτά τα κριτήρια και διατίθενται με την μορφή υμενίων (William D. Callister, 2004).

4. Μικροπλαστικά : Απορρίμματα μεγέθους από 1 μm σε 0,1 cm τα οποία ανιχνεύονται με μικροσκόπιο και συλλέγονται με μικροφίλτρα ή κόσκινα. Κατηγοριοποιούνται παρομοίως σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα μικροπλαστικά αποτελούν το 85% της πλαστικής ρύπανσης που βρίσκεται στις ακτές του κόσμου

5.Νανοπλαστικά : Απορρίμματα μεγέθους μικρότερου από 1 μm τα οποία ανιχνεύονται με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και συλλέγονται με την βοήθεια νανόφιλτρων. Η ποσότητα των νανοπλαστικών που βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον παραμένει άγνωστη διότι η συλλογή τους είναι μια εξαιρετικά δύσκολη διαδικασία.[64]

1.3 Πλαστικά πρόσθετα

Τα πρόσθετα περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα ουσιών που βοηθούν στην επεξεργασία ή προσθέτουν αξία στο τελικό προϊόν. Βρίσκονται σε σχεδόν όλα τα πλαστικά και συχνά καθορίζουν την επιτυχία ή την αποτυχία μιας ρητίνης σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Τα περισσότερα πρόσθετα εισέρχονται σε πολύ μικρές ποσότητες.

Πλήρωση και ενίσχυση

Τα ενισχυτικά πληρωτικά μπορούν να προστίθενται συχνά σε μεγάλες ποσότητες. Ορισμένα πλαστικά μπορεί να περιέχουν έως και 60% ενισχυτικά πληρωτικά. Συχνά, ινώδη υλικά, όπως ίνες γυαλιού ή άνθρακα, προστίθενται στα πολυμερή για να δημιουργήσουν ενισχυμένες ποιότητες με βελτιωμένες ιδιότητες. Για παράδειγμα, η προσθήκη 30% κ.β. κοντών ινών γυαλιού σε Nylon-6 βελτιώνει την αντίσταση σε ερπυσμό και αυξάνει τη δυσκαμψία κατά 300%. Αυτά τα ενισχυμένα με ύαλο πλαστικά συνήθως υφίστανται κάποια απώλεια αντοχής σε κρούση και ολκιμότητα και είναι πιο επιρρεπή σε στρέβλωση λόγω της σχετικά μεγάλης διαφοράς ανάμεσα στη συρρίκνωση της μήτρας και αυτής των ινών.

Τα πλαστικά με μη ινώδη πληρωτικά υλικά, όπως γυάλινα σφαιρίδια ή ορυκτές σκόνες, εμφανίζουν γενικά υψηλότερες τιμές δυσκαμψίας από τα μη γεμισμένα πολυμερή, αλλά όχι τόσο υψηλές όσο τα ενισχυμένα με ίνες. Τα ενισχυμένα με ισομετρικά τεμαχίδια πολυμερή είναι λιγότερο πιθανό να παρουσιάσουν στρέβλωση και παρουσιάζουν μειωμένη συρρίκνωση της μήτρας κατά ένα ποσοστό περίπου ίσο με το κ.ό. ποσοστό του πληρωτικού στο πολυμερές.

Τροποποιητές καύσης, πυρκαγιάς, επιβραδυντικά φλόγας και καταστολείς καπνού

Οι τροποποιητές καύσης προστίθενται στα πολυμερή για να επιβραδύνουν τα υλικά που προκύπτουν από την καύση. Γενικά απαιτούνται για ηλεκτρικές και ιατρικές εφαρμογές στέγασης. Οι τροποποιητές καύσης και οι ποσότητές τους ποικίλουν ανάλογα με την εγγενή ευφλεκτότητα του βασικού πολυμερούς και τις απαιτήσεις του προϊόντος. Τα πολυμερή που σχεδιάζονται για αυτές τις εφαρμογές συχνά αξιολογούνται χρησιμοποιώντας ένα σύστημα αξιολόγησης Underwriters Laboratories. Αυτές οι αξιολογήσεις είναι κατάλληλες μόνο για λόγους σύγκρισης, καθώς ενδέχεται να μην αντιπροσωπεύουν με ακρίβεια τον κίνδυνο που υπάρχει στις πραγματικές συνθήκες καύσης.

Λιπαντικά, ολισθητήρες και παράγοντες αντι-μπλοκαρίσματος

Τα λιπαντικά, υγρά ή σκόνες, χρησιμοποιούνται για να επικαλύπτουν την εσωτερική επιφάνεια του καλουπιού και να διευκολύνουν την αφαίρεση του προϊόντος. Οι εσωτερικοί παράγοντες απελευθέρωσης μπορούν να επιτύχουν τον ίδιο σκοπό. Η ταυτότητα του παράγοντα απελευθέρωσης σπάνια αποκαλύπτεται, αλλά συχνά είναι λεπτές σκόνες φθοροπολυμερούς, σε μορφή μικροπλακών και πολυμερή σιλικόνης.

Πλαστικοποιητές

Οι πλαστικοποιητές προστίθενται για να βοηθήσουν στη διατήρηση της ευκαμψίας σε ένα πλαστικό. Διάφοροι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται συνήθως για το σκοπό αυτό. Δεδομένου ότι είναι μικρά μόρια, αυτά εκχυλίζονται ή διηθούνται από το πλαστικό, προκαλώντας απώλεια ευελιξίας με το χρόνο.

Συνδετικοί παράγοντες

Ο σκοπός της προσθήκης πληρωτικών είναι είτε να μειωθεί το κόστος του πολυμερούς, να γίνει πιο σκληρό ή, όταν προστίθεται επιβραδυντικό φλόγας, να αντέξει την ανάφλεξη όταν υποβληθεί σε φλόγα. Συχνά η προσθήκη του πληρωτικού μειώνει την επιμήκυνση κατά τη θραύση, την ευκαμψία και, σε πολλές περιπτώσεις, την ανθεκτικότητα του πολυμερούς επειδή τα πληρωτικά προστίθενται σε πολύ υψηλά επίπεδα. Ένας λόγος για την υποβάθμιση των ιδιοτήτων είναι ότι η πλειονότητα των πληρωτικών δεν είναι συμβατή με τα πολυμερή. Η προσθήκη παραγόντων σύζευξης μπορεί να βελτιώσει τη συμβατότητα του πληρωτικού με το πολυμερές δρώντας ως ενδιάμεσος μεταξύ του πολυμερούς και του πληρωτικού. Η επιτυχής λειτουργία αυτού του μηχανισμού απαιτεί ο παράγοντας σύζευξης να περιέχει τελική ομάδα συμβατή με το πληρωτικό υλικό αλλά και μία άλλη ομάδα συμβατή με το πολυμερές. Έτσι, το πληρωτικό θα σχηματίσει έναν ισχυρότερο δεσμό με την πολυμερική μήτρα και θα βελτιωθούν οι ιδιότητες του τελικού μίγματος (π.χ. επιμήκυνση, ευκαμψία).

Θερμικοί Σταθεροποιητές

Ένας από τους περιοριστικούς παράγοντες στη χρήση πλαστικών σε υψηλές θερμοκρασίες είναι η τάση τους όχι μόνο να μαλακώσουν αλλά και να υποβαθμιστούν θερμικά. Η θερμική αποικοδόμηση μπορεί να παρουσιάσει ένα ανώτερο όριο στη θερμοκρασία λειτουργίας των πλαστικών. Η θερμική αποικοδόμηση μπορεί να συμβεί σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από εκείνες στις οποίες είναι πιθανό να εμφανιστεί μηχανική αστοχία. Τα πλαστικά μπορούν να προστατευθούν από τη θερμική αποικοδόμηση με την ενσωμάτωση θερμοσταθεροποιητών σε αυτά.[64]

1.4. Οικολογικές συνέπειες ρύπανσης από πλαστικά

- **Άμεσες οικολογικές επιπτώσεις**

Κατάποση: Τα περιστατικά κατάποσης πλαστικών απορριμμάτων και παγίδευσης θαλάσσιων οργανισμών από αυτά είναι αναρίθμητα και έχουν καταγραφεί από το 1980 (Moore 2008) παγκοσμίως οδηγώντας σε θάνατο, ασιτία, τραυματισμό και γενικά υποβάθμιση των συνθηκών διαβίωσης όλων μελών της τροφικής αλυσίδας (GESAMP 2015).

Παγίδευση: Έχουν καταγραφεί πάνω από 100.000 περιστατικά παγίδευσης που οδήγησαν στο θάνατο θαλασσιών θηλαστικών έχουν καταγραφεί τη δεκαετία του 1980 (Shomura and Yoshida 1985) με κύριο υπαίτιο παραπροϊόντα αλιείας (πετονιές, δίχτια, καλάμια) τα οποία έχουν απορριφθεί τόσο στο θαλάσσιο όσο και στο παράκτιο περιβάλλον. Οι θαλάσσιοι οργανισμοί (διάφορα είδη ψαριών, φώκιες, θαλάσσιες χελώνες κτλ.) εκτιμάται πως μπορούν να συνεχίσουν να αλιεύονται από τα απορρίμματα της εμπορικής αλιείας (ghost fishing), καθώς είτε παγιδεύονται σε αυτά και στην προσπάθεια τους να ξεφύγουν τραυματίζονται και πεθαίνουν είτε, όταν δεν μπορούν να ξεφύγουν πεθαίνουν από ασιτία (Murray R. Gregory 2009).

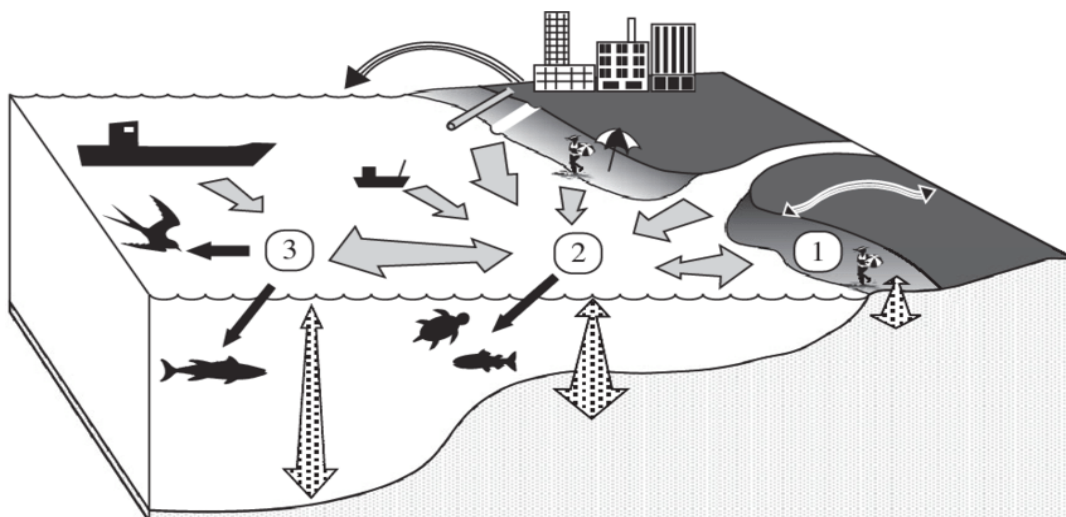
- **Έμμεσες οικολογικές επιπτώσεις**

Τα πλαστικά περιέχουν μια ποικιλία δυνητικά τοξικών χημικών ουσιών που ενσωματώνονται κατά τη διάρκεια της παρασκευής τους (μονομερή και ολιγομερή, δισφαινόλη-A (BPA), πλαστικοποιητές φθαλικού οξέος, επιβραδυντικά φλόγας και αντιμικροβιακά) τα οποία απελευθερώνονται στο περιβάλλον. Αυτές οι χημικές ουσίες μπορούν να μεταφερθούν στους ανθρώπους μέσω, για παράδειγμα, πλαστικών δοχείων που χρησιμοποιούνται για τρόφιμα και ποτά, πλαστικών που χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές καθώς και σε πλαστικά παιχνίδια (Koch & Calafat 2009, Lang et al. 2008, Meeker et al. 2009, Talsness et al. 2009).

Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι οι φθαλικές ενώσεις και η BPA επηρεάζουν την αναπαραγωγή σε όλα τα είδη μελέτης, μειώνουν την ανάπτυξη των καρκινοειδών και των αμφιβίων και γενικά προκαλούν γενετική μετάλλαξη (Oehlmann et al., 2009). Οι επιπτώσεις αυτές δημιουργούν ένα σημαντικό πρόβλημα, καθώς καθίσταται πολύ δύσκολη η αποκατάσταση λόγω της συσσώρευσης υπολειμμάτων στο θαλάσσιο περιβάλλον (GESAMP 2010, Thompson et al. 2009).

Εκτός από τις δυνατότητες απελευθέρωσης πρόσθετων χημικών ουσιών, τα πλαστικά υπολείμματα απορροφούν, βιοσυσσωρεύσιμες και τοξικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένων των οργανικών ρύπων (POPs) που υπάρχουν στους ωκεανούς από άλλες πηγές. Μέσα σε λίγες εβδομάδες αυτές οι ουσίες συγκεντρώνονται στην επιφάνεια των πλαστικών σε μεγάλο ποσοστό σε σχέση με την περιβάλλουσα ύλη (Mato et al. 2001 · Teuten et al. 2009 · Hirai et al. 2011 · Rios et al. 2010).

Επίσης τα πρόσθετα προκαλούν περιβαλλοντική ανησυχία καθώς μπορούν να αυξήσουν τους χρόνους αποικοδόμησης του πλαστικού, αλλά απορροφώνται επίσης από το πολυμερές σε ρυθμούς που εξαρτώνται από το μέγεθος πόρου της συνθετικής μήτρας, την ποσότητα και την τυπολογία του προσθέτου και διάφορες περιβαλλοντικούς παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος και τις καιρικές συνθήκες του πλαστικού (Ng and Obbard, 2006· Moore, 2008· Barnes et al., 2009· Teuten et al., 2009· Lithner et al., 2011) [64]



Εικόνα 5: Σχηματικό διάγραμμα που παρουσιάζει τις κύριες πηγές και τις οδούς κυκλοφορίας για τα πλαστικά στο θαλάσσιο περιβάλλον.[66]



Εικόνα 6: από hwww.cleanfuture.com

1.5. Οικονομικές συνέπειες

Το πρόβλημα των θαλάσσιων απορριμμάτων αντιπροσωπεύει την κορυφή του παγόβουνου σε σχέση με την ανεπαρκή διαχείριση των αποβλήτων. Η ρύπανση που προκαλείται από τα πλαστικά προέρχεται από πολλαπλές πηγές που είναι τόσο θαλάσσια όσο και χερσαία. Όταν πρόκειται για χερσαία, αποχετευτικά και αποχετευτικά συστήματα, τα ποτάμια και ο αέρας τελικά μεταφέρουν τα πλαστικά στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι επιπτώσεις της ρύπανσης αυτής είναι η ζημιά στο περιβάλλον, στον τουρισμό, στη βιομηχανία και στη ναυτιλία. Εκτιμάται ότι "5-13 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών - 1,5-4% της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών - καταλήγουν κάθε χρόνο στους ωκεανούς με αποτέλεσμα να αντιπροσωπεύει πάνω από το 80% των απορριμμάτων θαλάσσης». Μέσω του παγκοσμιοποιημένου εμπορίου και τουρισμού, τα πλαστικά απόβλητα από ευρωπαϊκές πηγές συμβάλλουν σε αυτό το αυξανόμενο παγκόσμιο πρόβλημα. Στην ανθρωπόκαινο αυτή εποχή δεν χρειαζόμαστε εκρήξεις ηφαιστείων και τεκτονικές μετακινήσεις, προκειμένου να δημιουργηθούν νέα γεωγραφικά δεδομένα. Η νέα νήσος που βρίσκεται στη Μεσόγειο και το βουνό στο Νέο Δελχί έχουν δημιουργηθεί από απορρίμματα και συγκεκριμένα από πλαστικό.

Σε όλον τον κόσμο πάνω από 5 τρισ. πλαστικές σακούλες, 500 δισ. πιάτα και ποτήρια χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο και 500 εκατ. πλαστικά καλαμάκια κάθε μέρα. Αυτοί οι αριθμοί αντιστοιχούν σε 350 εκατ. τόνους πλαστικού και από αυτά τα μισά είναι μόνο μίας χρήσης. Για να έχουμε ένα μέτρο σύγκρισης, στη δεκαετία του '50 η

παραγωγή πλαστικού έφθανε μόλις τα δύο εκατ. τόνους τον χρόνο. Καθώς το πλαστικό είναι ένα υλικό ελάχιστα βιοδιασπώμενο (μόνο το 7% ανακυκλώνεται και το 12% καίγεται) τείνει να συσσωρεύεται παντού και είναι οι ποταμοί εκείνοι που συγκεντρώνουν το 90% από τα πλαστικά απορρίμματα: ο Γιανκτσέ στην Κίνα 1,469,481 τόνους, ο Ινδός 164,332 τόνους και στην Αίγυπτο ο Νείλος 84,792 τόνους.

Είναι ακριβώς στις ακτές της Τοσκάνης που δημιουργείται αυτή η νήσος, ανάμεσα στη νήσο Έλβα και την Κορσική. Η μήκους δεκάδων χλμ νήσος αποτελείται από τμήματα πλαστικών ποτηριών, καλαμάκια, μπουκάλια, παπούτσια και ρούχα, που τα περισσότερα έχουν συρρικνωθεί σε κομμάτια όχι μεγαλύτερα από 2 χιλιοστά. Σε αντίθεση με την αντίστοιχη Garbage patch στον Ειρηνικό, που συγκεντρώνει 80.000 τόνους τέτοιων υλικών σε μία έκταση ίσαμε τρεις φορές τη Γαλλία, η νήσος της Μεσογείου δεν είναι σταθερή. Κάποιος μπορεί να τη δει μόνον ευκαιριακά και για λίγο: αποτελεί ένα άστατο χρονικό φαινόμενο, που επανεμφανίζεται κυκλικά. Όλα εξαρτώνται από τα ρεύματα και από την πορεία των ανέμων ανάμεσα στην Κορσική και την Έλβα. Εμφανίζεται ιδιαίτερα ύστερα από δυνατές βροχές, όταν τα ρεύματα από τα βορειοδυτικά πιάνουν τις ιταλικές ακτές, παρασέρνοντας τα απορρίμματα από τις ακτές των ποταμών. Φθάνοντας στο ύψος της Έλβας δεν μπορούν να φύγουν μακρύτερα, καθώς και το νότιο άκρο της Κορσικής χρησιμεύει ως κυματοθραύστης, δημιουργώντας μία στατική ζώνη.

Η Μεσόγειος είναι η θάλασσα με τη μεγαλύτερη πυκνότητα σε πλαστικό και η νήσος που σχηματίζεται έχει διπλάσια πυκνότητα από αυτή του Ειρηνικού. Βέβαια σύμφωνα με τον υπεύθυνο της περιβαλλοντικής ομάδας Legambiente Toscana Ουμπέρτο Ματσαντίνι, δεν πρέπει να μιλάμε για νήσο καθαυτή, «αλλά μία γλοιώδη σούπα από μικροπλαστικά που τα πιο μεγάλα κομμάτια καταλήγουν στον πάτο». Η παρουσία της έχει επιβεβαιωθεί και από το Εθνικό Κέντρο Ερευνών κι έχει δημοσιευθεί στο περιοδικό Nature.

Η δημιουργία της νήσου αυτής δημιουργεί και άλλα προβλήματα, καθώς δημιουργείται σε μία περιοχή που έχει χαρακτηριστεί φυσική ζώνη διεθνούς ενδιαφέροντος και από το 1991 έχει δημιουργηθεί χάρη στο Ινστιτούτο Tethys, μία ζώνη προστασίας των θαλάσσιων θηλαστικών που η παρουσία τους εκεί είναι μεγάλη, επειδή ακριβώς στην περιοχή αυτή φθάνει και η τροφή τους μέσω των ίδιων ρευμάτων που παρασύρουν και τα απορρίμματα. Οι συνέπειες αυτού του φαινομένου μπορεί να είναι ολέθριες

.

1.6. Στρατηγικές

Οι εξαιρετικές ιδιότητές τους κατατάσσουν τα οργανικά πολυμερή στα υλικά μεγάλης αξίας. Η χρήση των προηγμένων αυτών υλικών σαν αντικείμενα ή υλικά συσκευασίας μίας χρήσης και η απόρριψη τους αμέσως μετά δεν συμβιβάζεται με αυτή την υψηλή τους αξία. Τα περισσότερα εμπορικά πολυμερή έχουν χαμηλή χημική αποικοδομησιμότητα της τάξης των 10 μέχρι 100 ετών. Για τους λόγους αυτούς, η απόρριψη τους μετά από σύντομη χρήση έχει διπλά αρνητικό αποτέλεσμα. Πρώτον απορρίπτουμε ένα υλικό με μεγάλη (ακόμα) αξία/δυνατότητα χρήσης για την κατασκευή του οποίου έχουν δαπανηθεί υδρογονάνθρακες και ενέργεια (αν και λιγότερη από ότι χρειάζονται τα μέταλλα ή το γυαλί). Δεύτερο επιβαρύνουμε το περιβάλλον (χωρίς αντισταθμιστικά οφέλη) με συνθετικές ουσίες που παίρνουν πολύ χρόνο για να αποικοδομηθούν.

Ο καλύτερος τρόπος για τη μείωση του όγκου των πλαστικών απορριμμάτων είναι η μείωση της χρήσης τους στις συσκευασίες. Αυτό, φυσικά δεν είναι πάντα εφικτό, γιατί τα οφέλη στην κοινωνία μας από τη χρήση πολυμερών στις συσκευασίες είναι πολύ περισσότερα από τα προβλήματα που δημιουργούν με την απόρριψη τους στο τέλος της ζωής τους. Η αντικατάστασή των πλαστικών, π.χ. από άλλα «παραδοσιακά» υλικά, όπως χαρτί, ξύλο ή γυαλί, θα είναι καταστροφική για το περιβάλλον και την οικονομία μας. Μία απλή σύγκριση των ενεργειακών πλεονεκτημάτων π.χ. από την κατασκευή και χρήση μίας φιάλης από PET σε σύγκριση με μία γυάλινη φιάλη ίδιας περιεκτικότητας θα δείξει αμέσως ότι το «πλαστικό» είναι πολύ πιο «οικολογικό» υλικό από ότι το γυαλί για τη μεταφορά υγρών και τροφίμων.

Αυτό που θα μπορούσε να γίνει είναι η ορθολογικότερη χρήση των υλικών συσκευασίας. Π.χ. η διαδεδομένη χρήση εμφιαλωμένου νερού στις περισσότερες Ελληνικές πόλεις είναι τελείως παράλογη, δεδομένης της καλής συνήθως, ποιότητας του νερού του δικτύου και του τεράστιου όγκου των απορριπτόμενων μπουκαλιών από PET μετά την κατανάλωση του εμφιαλωμένου νερού. Η καλύτερη καμπάνια για τη μείωση των πλαστικών απορριμμάτων από PET, λοιπόν, θα ήταν μια καμπάνια για να πεισθούν οι πολίτες (και οι τουρίστες) να πίνουν νερό της βρύσης!

Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση υλικών βασισμένων σε οργανικά πολυμερή έχει δημιουργήσει την ανάγκη της οργανωμένης διαχείρισης τους από την στιγμή της παραγωγής τους μέχρι και μετά από το τέλος της χρήσιμης ζωής τους. Η απλή απόρριψη/ενταφιασμός μετά τη χρήση τους δεν είναι πλέον αποδεκτή στην Ευρώπη: πρέπει να «ανακυκλώνονται». Ο πιο απλός τρόπος είναι η επαναχρησιμοποίηση του αντικειμένου/συσκευασίας ή η ανακύκλωση του πολυμερούς υλικού. Άλλη λύση, λιγότερο συμφέρουσα από την προηγούμενη, αλλά προτιμότερη από την απόρριψη, είναι η ελεγχόμενη καύση των οργανικών υλικών με επανάκτηση της ενέργειας: επαναχρησιμοποίηση, δηλαδή, του υλικού ως καύσιμο. Πιθανά προβλήματα με τα απαέρια και τα παραπροϊόντα της καύσης έχουν ήδη επιλυθεί και η καύση των

πλαστικών, μαζί με τα υπόλοιπα δημοτικά απορρίμματα, γίνεται σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες με ασφάλεια. Ένας ακόμα τρόπος είναι η χημική αποσύνθεση των υλικών αυτών προς πρώτες ύλες για την επανασύνθεση πολυμερών καυσίμων.

Η ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων πολυμερικών υλικών θα συνεισφέρει στις προσπάθειες μείωσης του όγκου και του κόστους διαχείρισης των αστικών μη βιοαποικοδομήσιμων απορριμμάτων (ανακύκλωση του scrap στη βιομηχανία γίνεται ήδη σε αρκετά μεγάλο βαθμό). Με την ανακύκλωση θα αλλάξει η κακή εικόνα ενός τύπου υλικού, των πολυμερών, που στην πραγματικότητα έχουν πολλά ευεργετικά χαρακτηριστικά και οικολογικά πλεονεκτήματα. Η ανακύκλωση ή καύση των πλαστικών γίνεται σε όλες τις ευρωπαϊκές χώρες. Οδηγίες της ΕΕ υπάρχουν και εφαρμόζονται για την επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωση ενός μεγάλου μέρους των υλικών από τα αυτοκίνητα, τις οικιακές συσκευές, ηλ. υπολογιστές κ.α.

Στην Ελλάδα οι προσπάθειες ανακύκλωσης των πλαστικών είναι ακόμη σχετικά περιορισμένες αλλά βελτιώνονται με γρήγορους ρυθμούς. Ένας κύριος λόγος της καθυστέρησης είναι η έλλειψη αντίστοιχης παιδείας τόσο στους μηχανικούς που διαχειρίζονται τα απόβλητα ή χρησιμοποιούν τα πολυμερή σαν υλικά κατασκευής όσο και στην κοινωνία που χρησιμοποιεί τα προϊόντα. Υπάρχει, λοιπόν, άμεση ανάγκη για την εκπαίδευση των μηχανικών που θα δουλέψουν στη βιομηχανική παραγωγή προϊόντων στον οργανωμένο σχεδιασμό των τρόπων ανακύκλωσης και την ένταξη του στον μηχανισμό διαχείρισης των υλικών και της παραγωγής. Η σωστή εκπαίδευση των μηχανικών υπευθύνων για τη διαχείριση απορριμμάτων θα αποτρέψει την επανάληψη λανθασμένων στρατηγικών αποφάσεων, όπως, π.χ., της χρήσης «βιοαποικοδομήσιμων» σακουλών για τα ψώνια των super-market .(55)

1.7. Μέθοδοι ανακύκλωσης πολυμερών

Έμφαση δίδεται στο παρόν κεφάλαιο στην ανακύκλωση των πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιούνται από τους καταναλωτές και καταλήγουν, μετά τη χρήση τους, στα δημοτικά απορρίμματα. Η βιομηχανία μορφοποίησης πολυμερών ανακυκλώνει συστηματικά το scrap, όπου μπορεί, για οικονομικούς κυρίως λόγους. Μετά από την προσπάθεια να μειωθούν τα απορρίμματα με λιγότερη κατανάλωση συσκευασιών, τα πολυμερή που τελικά απορρίπτονται από τους καταναλωτές στους κάδους πρέπει να συλλεχθούν και να διαχωρισθούν από τα μη πολυμερή και, κατά προτίμηση, να διαχωρισθούν κατά είδος πολυμερούς. Σημαντικός είναι εδώ και ο διαχωρισμός και η απόρριψη με τα κοινά σκουπίδια των μη ανακυκλώσιμων πλαστικών, κυρίως των «βιοαποικοδομήσιμων» σακουλών που χρησιμοποιούνται από πολλά supermarket και δεν είναι ανακυκλώσιμες. Τα υπόλοιπα με τα καταναλωτικά πολυμερή μπορούν τότε να ανακυκλωθούν. Υπάρχουν τέσσερα επίπεδα (βαθμοί) ανακύκλωσης:

Πρωτογενής ανακύκλωση: Η επαναχρησιμοποίηση του (πλαστικού) αντικειμένου (προϊόντος) χωρίς πρόσθετη ιδιαίτερη επεξεργασία.

Αυτό γίνεται για χρόνια με τα γυάλινα μπουκάλια του γάλακτος, των αναψυκτικών και της μπίρας, γιατί να μην γίνεται λοιπόν και με τα πλαστικά μπουκάλια; Μερικά πλαστικά μπουκάλια μπορούν να συλλεχθούν (όπως τα γυάλινα), να πλυθούν και να ξαναγεμίσουν. Προσοχή χρειάζεται εδώ, γιατί οι προδιαγραφές καθαριότητας και αποστείρωσης για περιέκτες τροφίμων είναι πολύ αυστηρές και μερικά πλαστικά μπορεί να μην αντέξουν τις απαιτούμενες θερμοκρασίες. Ένα παράδειγμα είναι τα μπουκάλια από PET νερού και αναψυκτικών. Τα συνηθισμένα ελαφρά μπουκάλια των 0.5, 0.75 ή 1.5 L νερού συνήθως δεν μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν. Η κρυσταλλικότητά τους είναι πολύ χαμηλή (στις προδιαγραφές τους προέχουν η διαφάνειά τους και το ελάχιστο κόστος υλικού). Καθώς η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PET είναι αρκετά κάτω από τους 100°C, τη θερμοκρασία του βραστού νερού που χρησιμοποιείται για το πλύσιμο των μπουκαλιών πριν την επαναχρησιμοποίησή τους, τα μπουκάλια θα μαλακώσουν πολύ και πιθανόν θα χάσουν το σχήμα τους και θα γίνουν ακατάλληλα για επαναχρησιμοποίηση. Για την προώθηση των πρωτογενώς επαναχρησιμοποιούμενων συσκευασιών πρέπει η δυνατότητα αυτήν να εισέλθει ήδη στον αρχικό σχεδιασμό/επιλογή υλικού του καταναλωτικού προϊόντος. Π.χ. στα μπουκάλια που αναφέρθηκαν παραπάνω, το πρόβλημα είναι η χαμηλή κρυσταλλικότητά τους. Σε μερικές Ευρωπαϊκές χώρες και στις ΗΠΑ χρησιμοποιούνται για μερικά αναψυκτικά ειδικά μπουκάλια από PET που έχουν σχεδιαστεί ώστε τα τοιχώματά τους να είναι παχύτερα, η ψύξη κατά την κρυστάλλωση να γίνεται έτσι λίγο πιο αργά ώστε το υλικό να έχει τελικά μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα αλλά να παραμένει διαφανές. Τα μπουκάλια αυτά συλλέγονται, μπορούν να πλυθούν όπως και τα γυάλινα και επαναχρησιμοποιούνται. Πρωτογενής ανακύκλωση γίνεται και για το scrap στις βιομηχανίες μορφοποίησης πολυμερών (προ-καταναλωτική ανακύκλωση).

Δευτερογενής ανακύκλωση: Τα πλαστικά απορρίμματα πλένονται για να απομακρυνθούν οι ρύποι/ακαθαρσίες που πιθανόν να περιέχουν, κονιορτοποιούνται, λιώνονται και αναμορφοποιούνται σε νέα πλαστικά προϊόντα.

Είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος για τα πλαστικά που χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες – πολυαιθυλένια και PET. Το μεγαλύτερο μέρος του πολυμερούς που χρησιμοποιείται σε συσκευασίες καταναλωτικών προϊόντων ανακυκλώνεται σε σακούλες σκουπιδιών, σωλήνες, καινούργιες σακούλες supermarket, φιλμ κάλυψης θερμοκηπίων κ.λπ. Από τα μπουκάλια αναψυκτικών και νερού ανακυκλώνεται το PET και χρησιμοποιείται στην παραγωγή μπουφάν από fleece, ίνες κ.λπ. Ένα μπουφάν παράγεται από περίπου 50 μπουκάλια νερού.

Στη δευτερογενή ανακύκλωση το απόρριμμα λιώνεται. Έτσι η δευτερογενής ανακύκλωση μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε θερμοπλαστικά πολυμερή κι όχι σε θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες ή βουλκανισμένα ελαστομερή.

Η βασική (και το πιο ακριβό βήμα στη διεργασία) απαίτηση για δευτερογενή ανακύκλωση είναι ο διαχωρισμός των διαφόρων ειδών πολυμερών. Από τα μίγματα που παράγονται από τα σύμμικτα πολυμερή απορρίμματα δεν μπορούν εύκολα να

παραχθούν ποιοτικά προϊόντα. Ο διαχωρισμός γίνεται συχνά με το χέρι με μεγάλο εργατικό κόστος. Οι κωδικοί που είναι χαραγμένοι στα προϊόντα, βοηθούν στην οπτική αναγνώριση του υλικού. Άλλοι μέθοδοι βασίζονται στη διαφορά πυκνότητας των διαφόρων πλαστικών (επίπλευση σε νερό ή φυγοκέντρωση σε κυκλώνες), στις διαφορές στις ηλεκτροστατικές/μαγνητικές τους ιδιότητες, στην φασματοσκοπία υπερύθρων, ακόμα και με διάλυση σε επιλεκτικούς διαλύτες (πολύ ακριβή μέθοδος γιατί απαιτείται ανάκτηση του διαλύτη). Τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται για τη δευτερογενή ανακύκλωση είναι τα ίδια με αυτά που χρησιμοποιούνται για τη μορφοποίηση των πολυμερών: εξωθητήρες, μήτρες εκβολή, αναμίκτες, πρέσες και συσκευές χύτευσης. Φυσικά, για την κονιορτοποίηση των στερεών απορριμμάτων χρησιμοποιούνται σπαστήρες και (κρυογονικοί) μύλοι κονιορτοποίησης.

Προβλήματα στη διεργασία μπορούν να προέλθουν από τα ακόλουθα:

i. Από πιθανές επιμολύνσεις στο υλικό. Γι' αυτό τα ανακυκλωμένα πλαστικά δεν χρησιμοποιούνται συνήθως σε άμεση επαφή με τρόφιμα ή ποτά.

ii. Τα πολυμερή είναι οργανικά υλικά και η αναθέρμανσή τους για την δευτερογενή ανακύκλωση μπορεί να οδηγήσει σε μερική αποσύνθεση (υποβάθμιση με μείωση του μέσου μοριακού βάρους) και χειρότερηση των ιδιοτήτων τους. Η λύση που εφαρμόζεται συνήθως περιέχει χημικούς τρόπους ανάκτησης του μοριακού βάρους (π.χ. στην ανακύκλωση του PET).

iii Διαφορετικά πολυμερή δεν μπορούν να αναμειχθούν εύκολα και τα απλά κράματά τους παρουσιάζουν χειρότερες ιδιότητες από τα συστατικά τους. Καθώς υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι πολυμερών που χρησιμοποιούνται (και απορρίπτονται) τα απορρίμματα πρέπει να μπορούν να διαχωρίζονται και να ταυτοποιούνται ανά τύπο πολυμερούς, με ακρίβεια, ταχύτητα και χαμηλό κόστος, ώστε η δευτερογενής ανακύκλωση να είναι οικονομικά κερδοφόρα ως διεργασία.

Η πιο συνήθης μέθοδος ανακύκλωσης σύμμικτων πολυμερών είναι η παραγωγή «πλαστικού ξύλου», ένα χαμηλής τιμής υλικό με αρκετά καλές ιδιότητες. Τα ανακυκλωμένα πολυμερή (θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα ή ελαστομερή) μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως γομώσεις ή ενίσχυση σε άλλα υλικά. Και εδώ χρειάζεται πλύσιμο και κονιορτοποίηση και κατόπιν το ένα πολυμερές αναμιγνύεται με το άλλο για να δράσει ως αδρανές. Η αναμιγνύεται με ανόργανα υλικά (π.χ. τσιμέντο). Το κονιορτοποιημένο πολυμερές δεν πρέπει να έχει αρνητικές επιπτώσεις στις ιδιότητες του υλικού της μήτρας. Οι κατασκευαστές του αφρού πολυουρεθάνης μπορούν με επιτυχία να κονιορτοποιούν τον αφρό από παλιά καθίσματα αυτοκινήτων και να τον ανακατεύουν ως πρόσθετο/ενίσχυση στον νέο αφρό για καινούργια καθίσματα. Αυτός ο τρόπος δευτερογενούς ανακύκλωσης χρησιμοποιείται για πολλά ελαστομερή και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή που δεν μπορούν να λιώσουν και να αναμορφοποιηθούν.

Τριτογενής ανακύκλωση: Απο-πολυμερισμός προς μονομερή Αυτή είναι η επεξεργασία του πολυμερούς με κατάλληλα χημικά αντιδραστήρια ώστε να σπάσει το

μακρομόριο στα μονομερή του (αποπολυμερισμός) ή σε άλλες χρήσιμες χημικές ουσίες.

Τα μονομερή καθαρίζονται και ανα-πολυμερίζονται για να σχηματίσουν νέα μη υποβαθμισμένα πολυμερή, έτοιμα για μορφοποίηση σε νέα προϊόντα. Τριτογενής ανακύκλωση μπορεί να γίνει και σε θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή και ελαστομερή. Η παραγωγή νέων πολυμερών με αποπολυμερισμό και αναπολυμερισμό των μονομερών δεν γίνεται προς το παρόν σε ευρεία βιομηχανική κλίμακα γιατί δεν είναι ακόμα οικονομική, καθώς απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Η πυρόλυση είναι μια άλλη μέθοδος για τη χημικό μετασχηματισμό των πολυμερών απορριμμάτων σε βιομηχανικά χρήσιμες χημικές ουσίες ή καύσιμα υψηλής ποιότητας και αξίας. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη θέρμανση μέρους των απορριμμάτων χρησιμοποιώντας την καύση των υπολοίπων ως πηγή ενέργειας. Παρόλο που ένα μεγάλο μέρος των απορριμμάτων χρησιμοποιούνται ως καύσιμο για την ίδια τη διεργασία, η πυρόλυση μπορεί να είναι οικονομικά συμφέρουσα.

Τεταρτογενής ανακύκλωση: καύση και ανάκτηση ενέργειας.

Η ελεγχόμενη καύση των πολυμερών απορριμμάτων σε ειδικά σχεδιασμένους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς. Έτσι χρησιμοποιείται η θερμογόνο δύναμή τους για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και αστικής τηλεθέρμανσης. Πολλές Ευρωπαϊκές χώρες χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο για την ανακύκλωση των πολυμερών με ενεργειακές αποδόσεις ως 90%.

Εδώ πρέπει να θυμηθούμε ότι τα πολυμερή παρήχθησαν από αργό πετρέλαιο. Τα περισσότερα πολυμερή έχουν θερμογόνο δύναμη υψηλότερη από τον άνθρακα και το αργό πετρέλαιο. Με τη μέθοδο αυτή λοιπόν, χρησιμοποιούμε τα πλαστικά προϊόντα και ως αποταμιευτές ενέργειας. Μετά τη ζωή τους ως πλαστικά προϊόντα ξαναπαίρνουμε την ενέργεια που θα παίρναμε αν καίγαμε το πετρέλαιο από το οποίο παρήχθησαν. Οι σύγχρονες μονάδες καύσης απορριμμάτων είναι απόλυτα ασφαλείς στην εκπομπή ρύπων καθώς λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες όπου η δημιουργία, π.χ., διοξινών δεν είναι δυνατή. Πολλές Ευρωπαϊκές χώρες χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο για την ανακύκλωση των πολυμερών με ενεργειακές αποδόσεις ως 90%. Προϋπόθεση για τέτοιες αποδόσεις είναι ο διαχωρισμός των απορριμμάτων σε καύσιμα και μη καύσιμα και η χρήση μόνο των πρώτων. (Τα δεύτερα μπορούν να πάνε προς κομποστοποίηση, ανακύκλωση ή θάψιμο.) Η μέθοδος της καύσης των σκουπιδιών είναι η βασική μέθοδος διαχείρισης απορριμμάτων (και όχι μόνο πολυμερών) στην Ολλανδία και Δανία. Όλα τα ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή μπορούν να καούν στις σύγχρονες μονάδες καύσης απορριμμάτων. Μόνο το PVC, το οποίο περιέχει χλώριο σε ποσοστό (wt) πάνω από 50%, παρουσιάζει δύο προβλήματα:

- Η καύση σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 600-700°C απορριμμάτων που περιέχουν Cl μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή διοξινών. Αυτό ισχύει για το PVC αλλά και για απορρίμματα που περιέχουν αλάτι. Οι σύγχρονες μονάδες καύσης απορριμμάτων

καίνε τα απορρίμματα σε θερμοκρασίες πάνω από 800°C, ακριβώς για να αποφευχθεί η έκλυση διοξινών.

- Από τη καύση του PVC παράγεται αέριο χλώριο, το οποίο δεν πρέπει να εκλυθεί στην ατμόσφαιρα και χρειάζονται ειδικά φίλτρα για την απορρόφησή του. (55)

1.8. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ

Οποιαδήποτε αλλαγή των φυσικών ή χημικών ιδιοτήτων ονομάζεται αποδόμηση και μπορεί να οφείλεται σε χημικές, φυσικοχημικές (φωτο-αποδόμηση, θερμική αποδόμηση και μηχανική αποδόμηση) ή βιολογικές διεργασίες. Οι κύριοι μηχανισμοί αποδόμησης πολυμερών είτε λόγω χημικών ή βιολογικών αιτιών είναι η υδρόλυση και η οξείδωση. Η φωτο-αποδόμηση είναι η διαδικασία αποσύνθεσης του υλικού υπό τη δράση του φωτός, η οποία θεωρείται ως μία από τις κύριες περιβαλλοντικές συνθήκες που προκαλούν βλάβη στα πολυμερή υποστρώματα. Τα περισσότερα από τα συνθετικά πολυμερή είναι ευαίσθητα γι' αυτό και η υποβάθμιση τους ξεκινά από υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και ορατό φως. Κανονικά, οι ακτινοβολίες UV (400-290 nm) του ήλιου καθορίζουν τη διάρκεια ζωής των πολυμερών υλικών για εξωτερικές εφαρμογές. Τα κβάντα κοντά στο UV φως (400-290 nm) έχουν ενέργειες από 3,1 έως 4,3 eV που αντιστοιχεί σε 72-97 kcal / mol. Αυτό σημαίνει ότι αυτά τα υβριδικά κβάντα έχουν ενέργεια για την εξάλειψη των χημικών δεσμών. Η φωτογήρανση και η θερμική υποβάθμιση δρουν παρόμοια. Η βιοαποικοδόμηση διέπεται από διάφορους παράγοντες που περιλαμβάνουν τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς, τον τύπο του οργανισμού και τη φύση της προεπεξεργασίας. Τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς όπως η κινητικότητα, η τακτικότητα, η κρυσταλλικότητα, το μοριακό βάρος και οι πλαστικοποιητές ή τα πρόσθετα που προστίθενται στο πολυμερές παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποικοδόμησή του. Η αρχική διάσπαση ενός πολυμερούς μπορεί να προκύψει από μια ποικιλία φυσικών και βιολογικών αιτιών. Η βιοαποδόμηση για παράδειγμα περιλαμβάνει τη συνδυασμένη δράση των μικροβιακών κοινοτήτων. Η υποβάθμιση είναι μια υπερφυσική αποδόμηση που τροποποιεί τις μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες ενός συγκεκριμένου υλικού. Το δεύτερο στάδιο είναι ο αποπολυμερισμός ο οποίος χαρακτηρίζεται από την διάσπαση των πολυμερών μορίων σε oligομερή, διμερή ή μονομερή με καταλυτικούς παράγοντες που εκκρίνονται από μικροοργανισμούς. Το επόμενο βήμα είναι η αφομοίωση, και το τελευταίο βήμα είναι η ανοργανοποίηση. Η αφομοίωση αναφέρεται στην ενσωμάτωση μορίων που μεταφέρονται στο κυτταρόπλασμα στο μικροβιακό μεταβολισμό για να παράγουν ενέργεια, νέα βιομάζα, κυστίδια αποθήκευσης και πολλούς πρωτογενείς και δευτερογενείς μεταβολίτες. Η μεταλλοποίηση αναφέρεται στην απέκκριση απλών και διαφορετικών αλάτων και πολύπλοκων μεταβολιτών που φθάνουν στο εξωκυτταρικό περιβάλλον.

Η έκθεση σε **υπεριώδη (UV) ακτινοβολία** μπορεί να προκαλέσει σημαντική υποβάθμιση πολλών υλικών. Η ακτινοβολία UV προκαλεί φωτοοξειδωτική αποικοδόμηση η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση αλυσιδών του πολυμερούς, παράγουν ρίζες και μειώνουν το μοριακό βάρος, προκαλώντας επιδείνωση των μηχανικών ιδιοτήτων και οδηγούν σε άχρηστα υλικά, μετά από έναν απρόβλεπτο χρόνο.

Το πολυστυρένιο (PS), ένα από τα πιο σημαντικά υλικά από τη σύγχρονη βιομηχανία πλαστικών, έχει χρησιμοποιηθεί παντού στον κόσμο, λόγω των εξαιρετικών φυσικών του ιδιοτήτων και του χαμηλού κόστους. Όταν υποβάλλεται σε υπεριώδη ακτινοβολία με παρουσία αέρα οδηγείται σε γρήγορο κιτρίνισμα και σταδιακή θλίψη. Ο μηχανισμός της φωτολύσεως PS στη στερεά κατάσταση (φίλμ) εξαρτάται από την κινητικότητα των ριζών. Σχεδόν όλα τα συνθετικά πολυμερή απαιτούν σταθεροποίηση έναντι των αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Είναι απαραίτητο να βρεθεί ένα μέσο για τη μείωση ή πρόληψη των ζημιών που προκλήθηκαν από περιβαλλοντικά συστατικά όπως η θερμότητα, το φως ή το οξυγόνο Rabek και Ranby (1974a, 1974b). Η φωτοσταθεροποίηση των πολυμερών μπορεί να επιτευχθεί με πολλούς τρόπους. Τα ακόλουθα σταθεροποιητικά συστήματα που εξαρτώνται από τη δράση του σταθεροποιητή: 1) φως 2) απορροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας, 3) αποσβεστήρες διεγερμένης κατάστασης, 4) αποσυνθέτες υπεροξειδίου και 5) σαρωτές ριζών.

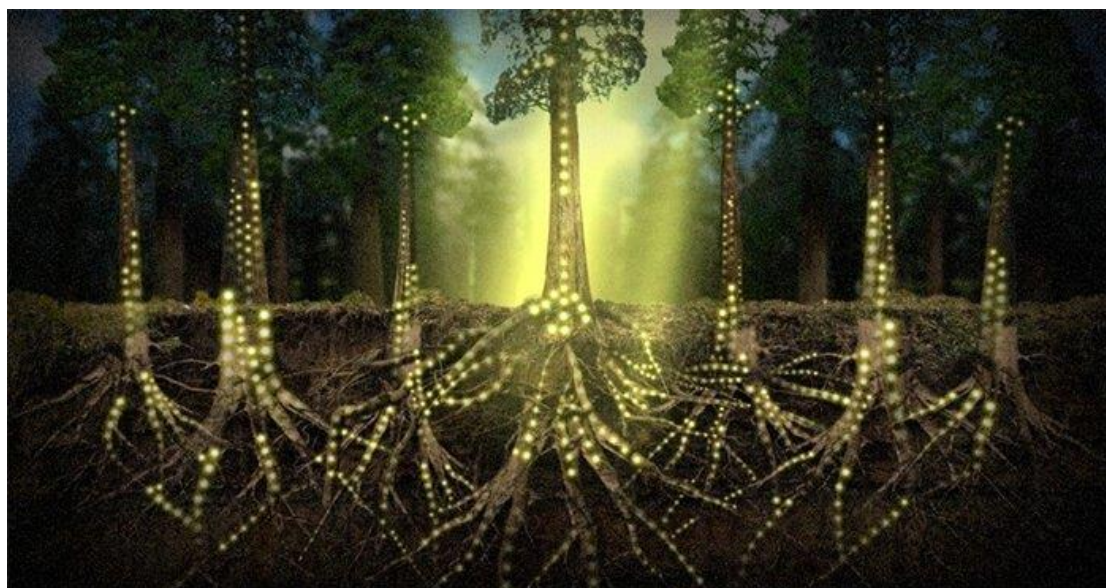
Η έρευνα για την αποικοδόμηση και τη γήρανση των πολυμερών είναι συνεχής και νέα υλικά συντίθενται με μια προγραμματισμένη διάρκεια ζωής. Νέοι σταθεροποιητές καθίστανται εμπορικά διαθέσιμα αν και οι τρόποι δράσης τους δεν είναι διεξοδικά διασαφηνισμένοι. Στοχεύουν στους πολλούς τρόπους πολυμερικής αποικοδόμησης: θερμόλυση, θερμοοξείδωση, φωτόλυση, φωτοοξείδωση, ραδιόλυση, κ.λπ. Με στόχο την αύξηση της διάρκειας ζωής ενός συγκεκριμένου πολυμερούς υλικού ιδιαίτερη σημασία έχουν: οι συνθήκες αποθήκευσης και η προσθήκη κατάλληλων σταθεροποιητών. Για την επίτευξη του στόχου απαιτείται βαθιά γνώση των μηχανισμών υποβάθμισης. [Kalliopi N. Fotopoulou and Hrisi K. Karapanagioti, 2015]

1.9. Κυκλική οικονομία (Βασισμένη στην κυκλική οικονομία της φύσης)

Κάτω από την επιφάνεια και μπλεγμένο στις ρίζες της ποικίλης φυτικής ζωής της γης, υπάρχει μια βιολογική λεωφόρος που συνδέει μαζί τα μέλη του φυτικού βασιλείου που οι ερευνητές αποκαλούν "wood wide web". Αυτό το οργανικό δίκτυο επιτρέπει στα φυτά να επικοινωνούν, να διανέμουν θρεπτικές ουσίες και να αλληλεπιδρούν.

Το δίκτυο αποτελείται από λεπτές κλωστές μυκήτων που αναπτύσσονται προς τα έξω, υπόγεια σε απόσταση λίγων μέτρων μεταξύ τους, πράγμα που σημαίνει ότι όλη η ζωή των φυτών σε μια περιοχή συνδέεται σε ένα δίκτυο. Η σύμπραξη των ριζών των φυτών και των μυκήτων είναι γνωστή ως mycorrhiza και είναι επωφελής και για τα δύο εμπλεκόμενα μέλη. Τα φυτά παρέχουν υδατάνθρακες στους μύκητες και σε αντάλλαγμα οι μύκητες βοηθάνε στην συλλογή νερού και την παροχή θρεπτικών συστατικών όπως ο φώσφορος και το άζωτο στο φυτό.

Αυτό το μυκητιακό δίκτυο έχει βρεθεί ότι επιτρέπει στα φυτά να βοηθούν το ένα στο άλλο στην ανάπτυξη και την άνθηση. Η απόφοιτος του Πανεπιστημίου της Βρετανικής Κολομβίας Suzanne Simard ήταν η πρώτη που έδειξε ότι δέντρα όπως το έλατο Douglas και η σημύδα ήταν ικανά να μεταφέρουν άνθρακα σε μικρότερα δέντρα που μπορεί να μην έχουν αρκετό ηλιακό φως, επιτρέποντας στα φυτά να αναπτυχθούν στη σκιά άλλων δέντρων. Η Simard πιστεύει ότι πολλά από τα σπορόφυτα του κόσμου δεν θα είναι σε θέση να επιβιώσουν, αν δεν υπήρχε αυτό το δίκτυο.

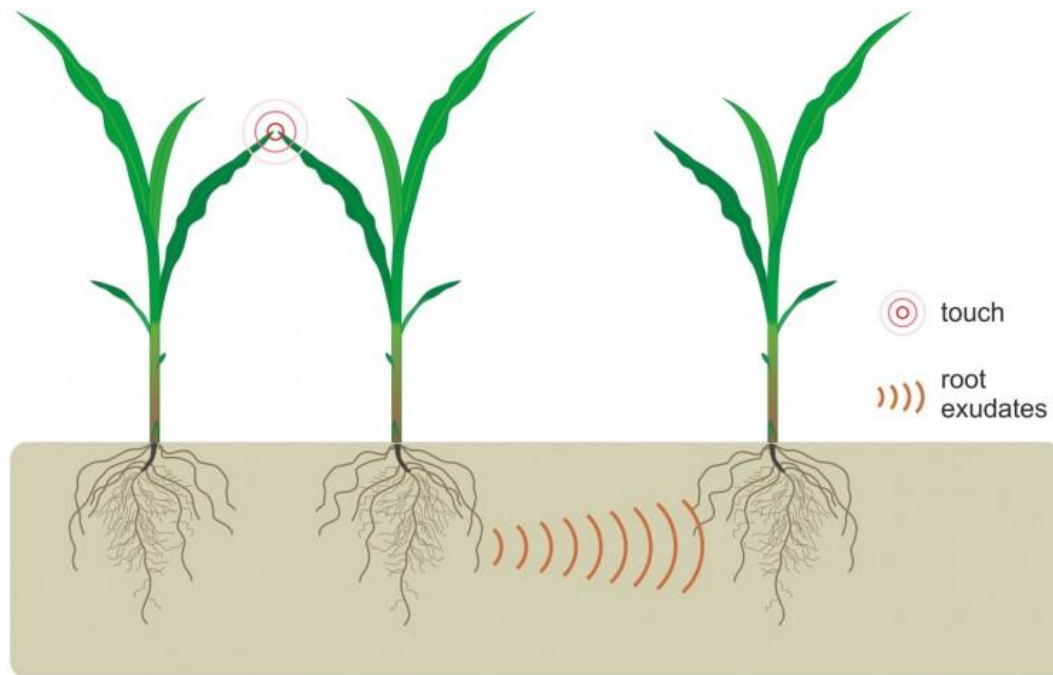


Εικόνα 7: wood wide web [71]

Μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τον Ren Sen Zeng του Πανεπιστημίου της Νότιας Κίνας [59] διαπίστωσε ότι αυτή η διασύνδεση επιτρέπει επίσης στα φυτά να προειδοποιούν το ένα το άλλο για πιθανή βλάβη.

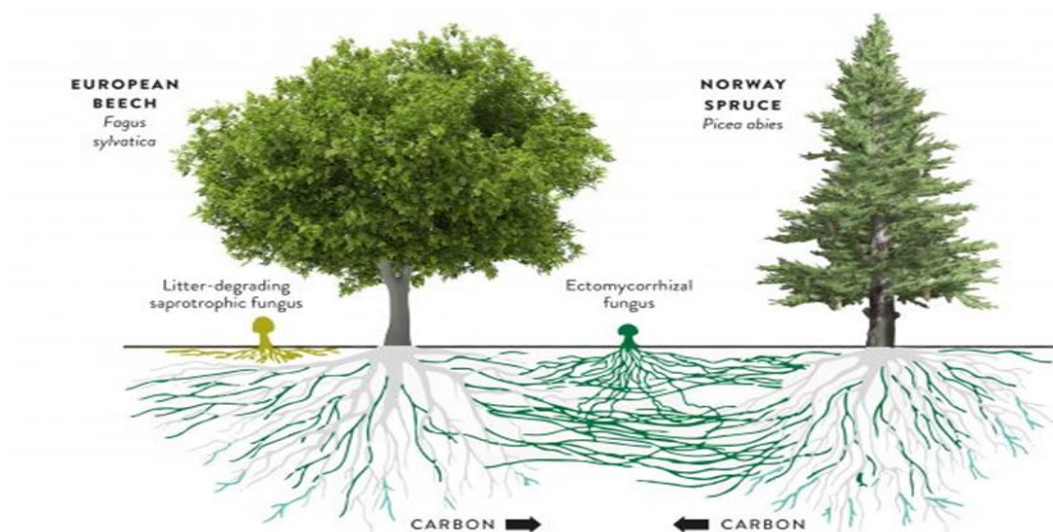
Μελετώντας τις στρατηγικές από το φυσικό σύστημα που κάνουν επαναχρησιμοποίηση ουσιών με τρόπο βιώσιμο καθώς και το πολύπλοκο δίκτυο επικοινωνίας και αλληλεπίδρασης τους, δημιουργούνται ιδέες καινοτόμες αλλά και αποτελεσματικές εφαρμογές για τις επιχειρήσεις. Τα βιοϊατρικά στοιχεία που σχετίζονται με τα δίκτυα της φύσης (wood wide web) αξιοποιούνται για την επιτυχία αυτής της έρευνας. Η έρευνα αυτή βασίζεται σε μοντέλα δικτύων και ολοκληρωμένα

προσαρμοστικά συστήματα (CAS) για τη μετάφραση της βιομιμητικής γλώσσας στη γλώσσα των δικτύων επιχειρηματικών συστημάτων.



Εικόνα 8: επικοινωνία μεταξύ ριζών[75]

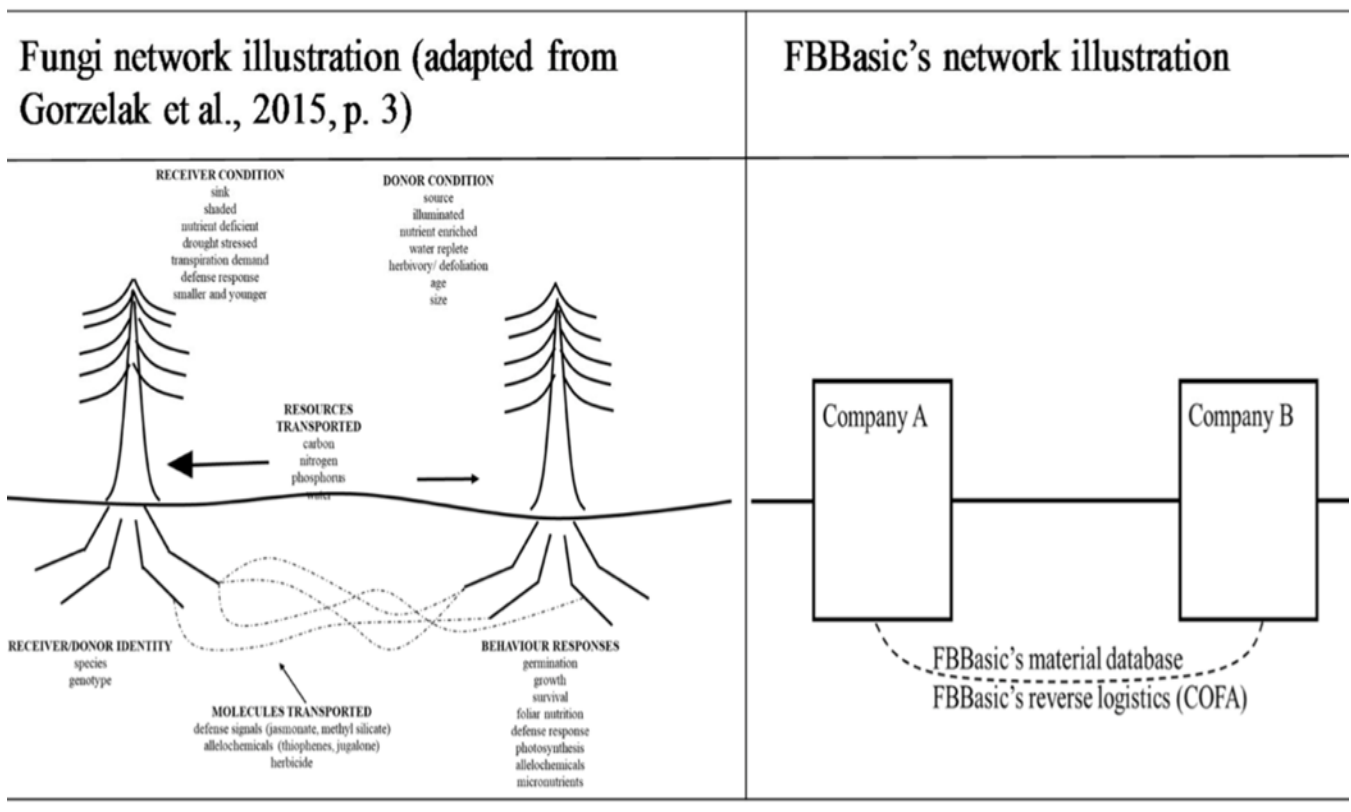
Η διαμόρφωση της οικονομίας με τη δημιουργία οικολογικής και κοινωνικής αξίας αυξάνεται συνεχώς στην επιχειρηματική στρατηγική. Ωστόσο λόγω οικονομικών συμφερόντων οι επιχειρήσεις για να μεγιστοποιήσουν τα κέρδη τους δεν είναι ευθυγραμμισμένες με τις παγκόσμιες οικολογικές και κοινωνικές προκλήσεις. Η μετατόπιση από τη λογική της γραμμικής αλυσίδας εφοδιασμού σε μια διασυνδεδεμένη, κυκλική, οικοσυστημική σκέψη θα μπορούσε να προσφέρει λύσεις για την αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων.



Εικόνα 9: ενδοεπικοινωνία δένδρων μέσω μυκόριζων[71]

Ένα πρόβλημα για τις επιχειρήσεις είναι το πως μπορεί να γίνει καλύτερη διαχείριση των πόρων. Το περιβάλλον χαρακτηρίζεται από συνεχή κύκλο διάσωσης και επαναχρησιμοποίησης, όπου τα απόβλητα από μια διαδικασία μπορούν να αποτελέσουν συνεισφορά σε άλλη μη σχετιζόμενη διαδικασία (Stahel, 2016). Στην κυκλική οικονομία, τα απόβλητα από τα εργοστάσια θα γίνουν πολύτιμες εισροές σε άλλες διεργασίες και ακόμη και στις διάφορες βιομηχανίες καθώς τα προϊόντα επισκευάζονται, επαναχρησιμοποιούνται ή αναβαθμίζονται ή ανακυκλώνονται μεμονωμένα υλικά αντί να απορρίπτονται (Preston, 2012).

Οι εταιρείες αρχίζουν να συνειδητοποιούν τη σημασία των φυσικών συστημάτων για να αξιοποιήσουν καλύτερα τους υπάρχοντες πόρους και να προσπαθήσουν να μιμηθούν τα πιο οργανικά ή ρευστά οικοσυστήματα. Οι άνθρωποι που τα ερευνούν αναφέρονται ως βιομιμητική δηλαδή τεχνικές μεθοδολογίας και διαδικασίες της φύσης για επίτευξη αποτελεσματικότητας και απόδοση βιωσιμότητας (Benyus, 1997). Η βιοϊατρική έχει μπει στην διαδικασία έρευνας και στην πρακτική ανάπτυξης νέων προϊόντων. Εντούτοις, οι βιομηχανίες προχωρούν πέρα από την ανάπτυξη του προϊόντος και περιλαμβάνουν τη διαχείριση και τις γνώσεις οργάνωσης που αντλούνται από τη φύση.

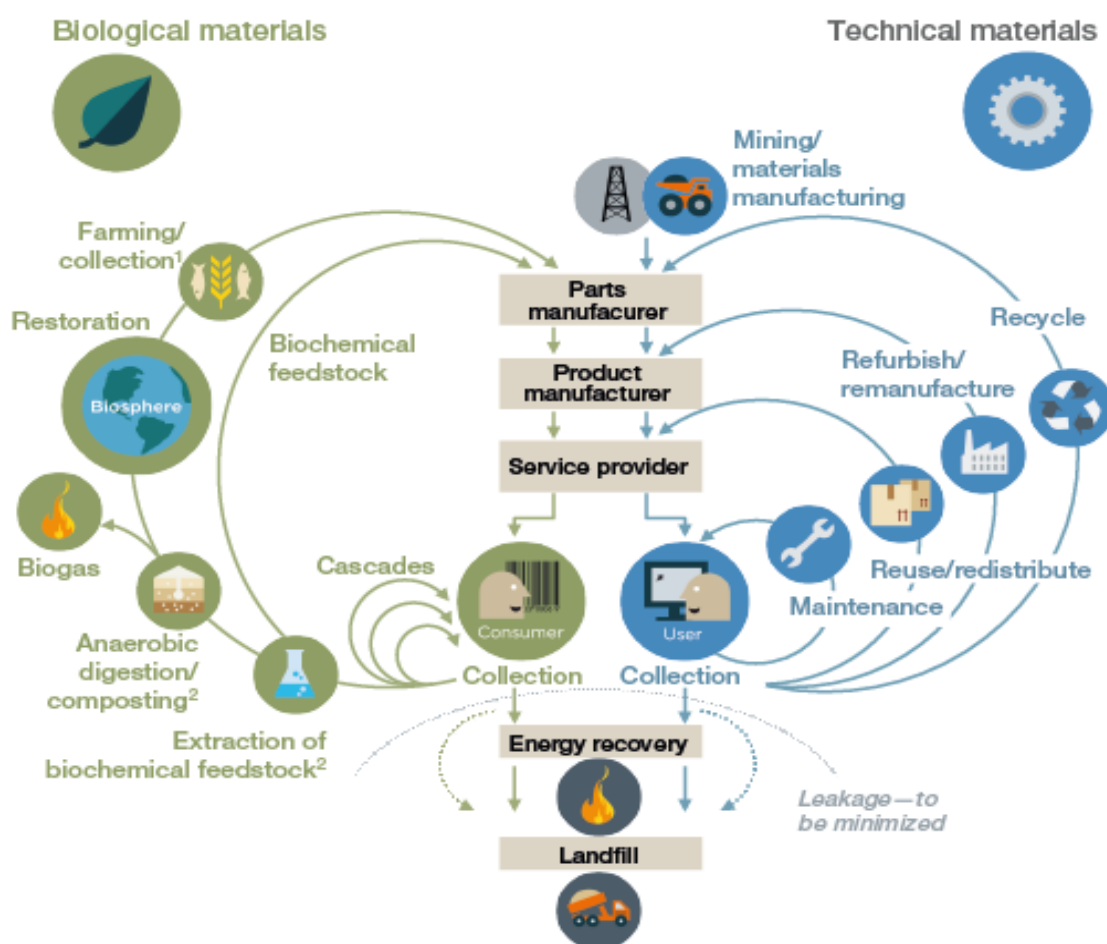


Εικόνα 10: συσχέτιση δικτύου μυκήτων με δικτύου επιχειρήσεων [27]

Η χρήση βιομιμητικών αρχών στην καινοτομία σημαίνει αναζήτηση βιώσιμης λύσης και ο στόχος είναι να δημιουργηθούν προϊόντα, διαδικασίες και πολιτικές που θα είναι μακροχρόνιες και αποτελεσματικές.

Με αργό αλλά σταθερό ρυθμό οι κατασκευαστές πλαστικών και οι χρήστες πολυμερών μεγάλης κλίμακας, όπως ο μεγιστάνας της βιομηχανίας παιχνιδιών, Lego, αναγνωρίζουν ότι η βελτίωση του τρόπου κατασκευής και χρήσης πλαστικών μπορεί να αποφέρει οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Πρέπει να γίνει όμως αντιληπτό ότι η κυκλική οικονομία δεν πρόκειται απλά για μία ανακύκλωση. Η ανακύκλωση είναι ένα πολύ μικρό κομμάτι. Στην ουσία δεν πρέπει να απορροφηθούν άλλοι πεπερασμένοι πόροι. Πρόκειται για τη διαχείριση του αποθέματος. "

Ο Neil Hawkins, αντιπρόεδρος της εταιρικής βιωσιμότητας στον παραγωγό πλαστικών προϊόντων Dow Chemical, δήλωσε ότι η εταιρεία πειραματίζεται επί του παρόντος με αρκετές πρωτοβουλίες κυκλικής οικονομίας. Ο πρωταρχικός στόχος είναι η διατήρηση των μορίων στις υψηλότερες τιμές τους για όσο το δυνατόν περισσότερο.



Εικόνα 11: κυκλική οικονομία [74]

Μια τέτοια προσπάθεια περιλαμβάνει την παροχή μιας τσάντας για τους πελάτες να συλλέγουν χρησιμοποιημένα μη ανακυκλώσιμα πλαστικά όπως πλαστικά σκεύη. Στη συνέχεια, ο Dow συλλέγει την τσάντα, επεξεργάζεται τα περιεχόμενα και τα μετατρέπει σε συνθετικό αργό πετρέλαιο, μια παραλλαγή του μοντέλου απόβλητα σε ενέργεια. Επίσης, υπάρχει ακόμα χώρος για τη βελτίωση της τεχνολογίας

επαναχρησιμοποίησης από την μηδενική οικονομική αξία που προέρχεται από τη ρίψη πλαστικού σε χώρο υγειονομικής ταφής. Η επέκταση σε μια άλλη γωνία του επιχειρηματικού μοντέλου της Dow είναι μια ώθηση για τη μίσθωση των διαλυτών καθαρισμού, αντί να πουλιούνται απλώς και στη συνέχεια να τα επαναφέρουν και να τα ξαναχρησιμοποιούν. Η προσπάθεια δείχνει πώς μπορούν να αντιμετωπιστούν οι τοξικές ουσίες σε μοντέλα κυκλικής οικονομίας - όχι άμεσα απαγορευμένα, αλλά διατηρημένα στην κυκλοφορία και έξω από τη βιόσφαιρα. Αλλά ένα μέρος του προβλήματος με το πλαστικό βρίσκεται επίσης σε σύνθετες αλυσίδες εφοδιασμού. Όπως σημειώνει ο Stuchtey, τα πολυμερή σε πολλές περιπτώσεις είναι προϊόν "υπερβολικά καθορισμένων λειτουργικών απαιτήσεων σε Κινέζους προμηθευτές". Παρ' όλα αυτά, σε άλλους σημαντικούς βιομηχανικούς τομείς υπάρχει προηγούμενο για μια μετατόπιση της ισορροπίας των νέων και των ανακυκλωμένων υλικών .



Εικόνα 11: παράδειγμα πλαστικών μπουκαλιών PET και διαχωρισμός τους από τα καπάκια τους (LDPE) για διαφορετική ανακύκλωση

2. Σκοπός εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της αντοχής σύνθετων πολυμερών κατασκευασμένων από ανακυκλώσιμα υλικά. Αυτή η διαδικασία αποσκοπεί στο να διευκρινιστεί σε τι βαθμό μπορούν να επαχρησιμοποιηθούν τα άναμεικτα πλαστικά απορρίματα και αν είναι οι μηχανικές τους ιδιότητες ανταποκρίνονται στα δεδομένα κατασκευής διάφορων έργων όπως είναι οι πλωτές κατασκευές (docks). Για τον σκοπό αυτό δημιουργήθηκαν πλάκες από 4 μείγματα πλαστικών τα οποία αφέθηκαν για χρονικά διαστήματα (από 1 μέχρι 9 μήνες) σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες (σκοτάδι, UV, θαλασσινό νερό, UV + θαλασσινό νερό, freeze-thaw). Στην συνέχεια μελετήθηκε η μεταβολή στο μέτρο ελαστικότητας, στην αντοχή, στην ολκιμότητά και στη δυσθραυστότητά τους με την χρήση της συσκευής εφελκυσμού INSTRON. Ο στόχος των μετρήσεων ήταν η κατανόηση του πώς μεταβάλλεται η αντοχή των σύμμικτων πολυμερών υλικών ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης στα διάφορα περιβάλλοντα. Επίσης έγιναν μετρήσεις της επιφανειακής χημικής δομής των μιγμάτων με τη βοήθεια του FTIR, προκειμένου να προσδιοριστούν αλλοιώσεις/μεταβολές που προέκυψαν μετά την καταπόνηση τους στις διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες.

3. Υλικά και μέθοδοι

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

3.1.ΥΛΙΚΑ

Για την εκτέλεση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν 5 είδη ανακυκλώσιμων πολυμερών: πολυστυρένιο (PS, Edistir της EniChem, Ιταλία), πολυπροπυλένιο (iPP, Εψολεν από ΕΛΠΕ), πολυαιθυλένιο (HDPE Eraglen, LDPE Riblen, της EniChem, Ιταλία) και πολυ(αιθυλο-τερεφθαλικό εστέρα) (PET) από την PET-Recycling, Σίνδος Θεσσαλονίκη. Τα 4 πρώτα είδη ήταν αχρησιμοποίητα σε μορφή σφαιριδίων (pellets) με διάμετρο γύρω στα 0,3 cm. Το PET ήταν ανακυκλωμένο από μπουκάλια νερού, καθαρισμένο και κομμένο στη μορφή πλακιδίων πλάτους 0.8-1 cm.



Εικόνα 12: ανακυκλώσιμα πολυμερή από HDPE, LDPE, PS, PP και PET

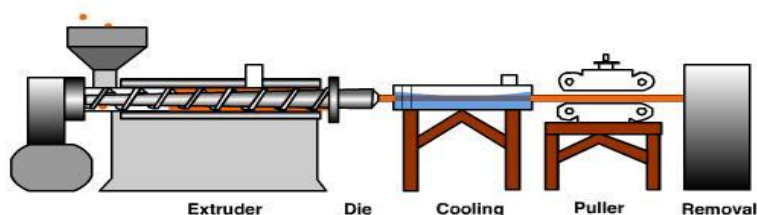
Στην συνέχεια τα 5 είδη πλαστικών αναμείχθηκαν μεταξύ τους προκειμένου να δημιουργηθούν 4 μείγματα πλαστικών με τις εξής αναλογίες:

1. 30% **LDPE** 30% **HDPE** 40% **PP**
2. 30% **LDPE** 30% **HDPE** 20% **PP** 20% **PS**
3. 30%**LDPE** 30%**HDPE** 20% **PP** 20% **PET**
4. 30% **LDPE** 30% **HDPE** 20% **PP** 10% **PET** 10% **PS**

3.2. ΜΕΘΟΔΟΙ

3.2.1. πειραματική διαδικασία

Εφόσον έχουν δημιουργηθεί τα μείγματα πλαστικών στην συνέχεια το καθένα ξεχωριστά περνάει από ένα **εξωθητή (extruder)** προκειμένου να γίνει η μίξη στο τήγμα.



A common setup for an extrusion line

Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση ενός εξωθητή (extruder) [75]

Γενικές πληροφορίες και τρόπος λειτουργίας του εξωθητή.

Η εξώθηση πλαστικών είναι μια διαδικασία παραγωγής μεγάλου όγκου στην οποία το ακατέργαστο πλαστικό τήκεται και διαμορφώνεται σε συνεχές προφίλ. Η εξώθηση παράγει αντικείμενα όπως σωληνώσεις, στεγανωτικά, περίφραξη, κιγκλιδώματα, κουφώματα, πλαστικές μεμβράνες και φύλλα, θερμοπλαστικές επικαλύψεις και μόνωση σύρματος. Αν είναι εξοπλισμένος με ειδικούς κοχλίες, ο εξωθητής μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως αναμίκτης.

Πρώτον, η πρώτη ύλη, με τη μορφή μικρών πλαστικών σφαιριδίων, τοποθετείται στη χοάνη. Η χοάνη στηρίζεται πάνω στην κάννη. Η κάννη είναι ένας θερμαινόμενος κοίλος χαλύβδινος σωλήνας. Ένας κοχλίας του Αρχιμήδη περιστρέφεται μέσα στη κάννη. Η περιστροφή του κοχλία παίρνει τα πλαστικά σφαιρίδια και τα σπρώχνει προς τα εμπρός, μέσα στην κάννη. Καθώς τα σφαιρίδια κινούνται προς το μπροστινό μέρος της κάννης, η τριβή και η θερμότητα από την κάννη τήκουν το πλαστικό. Μετά την τήξη του πλαστικού, ο περιστρεφόμενη κοχλίας συνεχίζει να λειτουργεί ως αναμίκτης τήγματος και ως αντλία και ωθεί το λιωμένο πλαστικό μέσω μίας μήτρας εκβολής. Η μήτρα είναι συνήθως ένα κομμάτι χάλυβα με το σχήμα του επιθυμητού τμήματος επεξεργασμένο σε αυτό. Όταν το λιωμένο πλαστικό εξέλθει από την μήτρα, είναι διαμορφωμένο σαν το τελικό προϊόν. Στη συνέχεια, το έκβολο τραβιέται μέσω κάποιου είδους συσκευής ψύξης, η οποία συνήθως ψύχεται με αέρα ή νερό. Μόλις κρυώσει, το προϊόν μπορεί να τυλιχτεί, να κοπεί σε τμήματα, να συσκευαστεί ή να προχωρήσει σε δευτερεύουσες λειτουργίες.



Εικόνα 14: extruder εργαστηρίου υλικών

Για τα πειράματα αυτής της εργασίας ο εξωθητής του εργαστηρίου λειτούργησε με ταχύτητα περιστροφής 30 στροφές/min. Επειδή το κάθε συστατικό έχει διαφορετικό σημείο τήξης/σημείο ροής, η θερμοκρασία στον εξωθητή ήταν διαφορετική για κάθε μίγμα, έτσι ώστε να υπερβαίνει την μέγιστη θερμοκρασία τήξης των συστατικών του και το μίγμα να λιώσει σε ικανοποιητικό βαθμό. Πιο συγκεκριμένα, για το 1^ο (πολυολεφίνες) και το 2^ο (πολυολεφίνες και PS) μείγμα οι θερμοκρασίες των μερών του extruder ήταν :

- 1^ο τμήμα (μετά την χοάνη): 150° C
- 2^ο τμήμα (τήξη) : 210° C
- 3^ο, 4^ο τμήμα (άντληση): 210° C
- Μήτρα εκβολής (μορφοποίηση): 220° C

Για το 3^ο (πολυολεφίνες και PET) και το 4^ο (πολυολεφίνες, PET και PS) μείγμα:

- 1^ο τμήμα: 170° C
- 2^ο, 3^ο, 4^ο και μήτρα εκβολής : 250° C

Στην συνέχεια αφού το κάθε μείγμα που δημιουργήθηκε στον εξωθητή ψύχθηκε για να στεροποιηθεί, κόπηκε σε τεμαχίδια και τοποθετήθηκε σε μικρές ποσότητες μεταξύ 2 πλακών οι οποίες κατόπιν τοποθετήθηκαν στην θερμαινόμενη πρέσα προκειμένου το υλικό να λιώσει ξανά και να μορφοποιηθεί σε ενιαίες πλάκες. Η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε για τα μείγματα στην πρέσα ήταν 220° C για το 1^ο και το 2^ο και 250° C για το 3^ο και το 4^ο μείγμα .



Εικόνα 15: Πρέσα εργαστηρίου Υλικών

Δημιουργήθηκαν με αυτόν τρόπο αρχικά 12 πλάκες για κάθε μείγμα(1,2,3&4):.Όπως αναφέραμε και παραπάνω τα 4 μείγματα είναι τα εξής: **1.** 30% LDPE,30%HDPE,40%PP **2.** 30%LDPE ,30% HDPE, 20% PP, 20% PS **3.** 30% HDPE, 30% LDPE , 20% PP , 20% PET , **4.** 30% HDPE , 30% LDPE , 20% PP , 10% PET ,10% PS. Έπειτα από το κάθε μείγμα τοποθετήθηκαν πλάκες σε ξεχωριστές περιβαλλοντικές συνθήκες όπως φαίνεται παρακάτω:

1. Πλάκες σε σκοτάδι



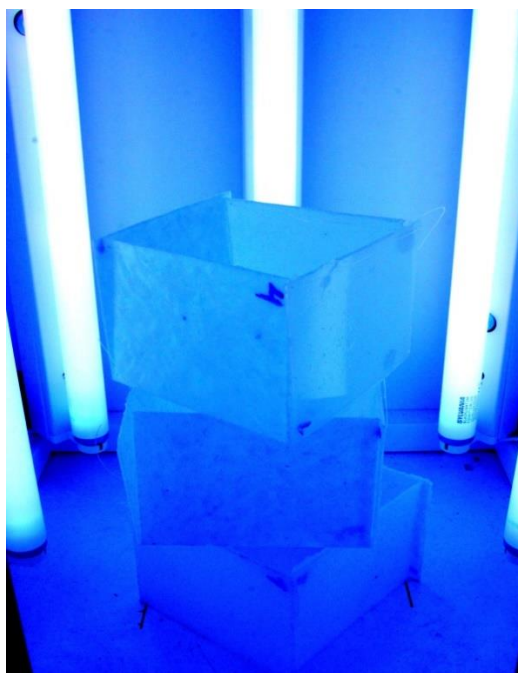
Εικόνα 16: πλάκες σε σκοτάδι (μεσα σε ντουλάπι)

2. Πλάκες μέσα σε θαλασσινό νερό (κλειστό δοχείο μη αεριζόμενο).



Εικόνα 17: Πλάκες σε θαλασσινό νερό κλεισμένες αεροστεγώς

3. Πλάκες σε UV ακτινοβολία



Εικόνα 18: πλάκες σε UV ακτινοβολία

Οι πλάκες τοποθετήθηκαν σε ένα κλειστό ξύλινο κουτί με λάμπες UV. Προκειμένου η αλλοίωση να γίνει πιο αισθητή στις πλάκες ακολουθήθηκε ένα συγκεκριμένο μοτίβο όσον αφορά το κλείσιμο και το άνοιγμα των λαμπτήρων UV. Ακολουθήθηκαν κύκλοι που περιλάμβαναν :

- 1 βδομάδα με φως UV

- 1 μέρα χωρίς φως UV
 - κ.ο.κ
 - Ακολούθως οι πλάκες αφαιρούνται από το κουτί με τους λαμπτήρες, διαβρέχονται και παραμένουν 24 h χωρίς φως.
4. Πλάκες σε έκθεση UV ακτινοβολίας και θαλασσινό νερό (μέσα σε αεριζόμενο γυάλινο δοχείο)



Εικόνα 19: Πλάκες σε θαλασσινό νερό και UV ακτινοβολία

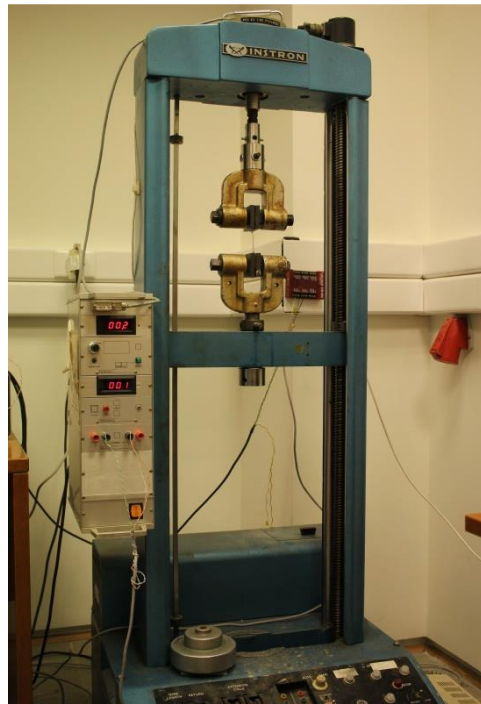
3.2.1. Freeze-thaw τεστ (δοκιμή κατάψυξης - απόψυξης)

Για την αλλοίωση της αντοχής των σύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε το τεστ freeze-thaw το οποίο περιλαμβάνει εναλλαγές συνθηκών υγρασίας, κατάψυξης-απόψυξης σε επανάληψη 3 κύκλων. Ο κάθε κύκλος περιλαμβάνει τοποθέτηση σε νερό στους 23°C για 70 ± 1 ώρες, ψύξη σε θερμοκρασία 20°C για 24 ώρες και ξήρανση στη θερμοκρασία 70°C για 70 ± 1 h.



Εικόνα 23: ταξινόμηση δοκιμίων (4 διαφορετικά μείγματα)

3.2.3. Μέτρηση αντοχής κ.λπ. σε εφελκυσμό με τη χρήση της συσκευής INSTRON



Εικόνα 24: instron μηχανήμα εργαστηρίου Υλικών του Πολυτεχνείου Κρήτης

Γενικές πληροφορίες

Η δοκιμή εφελκυσμού είναι ένας από τους πιο θεμελιώδεις και συνηθισμένους τύπους μηχανικών δοκιμών. Με τη μέτρηση αυτή μπορεί να αποκτηθεί ένα πλήρες προφίλ των ιδιοτήτων εφελκυσμού του υλικού. Στη μέτρηση αυτή επιβάλλεται μια συνεχής επιμήκυνση στο δοκίμιο και μετριέται η δύναμη που χρειάζεται. Όταν σχεδιάζονται σε ένα γράφημα, αυτά τα δεδομένα καταλήγουν σε μια καμπύλη τάσης / παραμόρφωσης η οποία δείχνει πώς το υλικό αντιδρά στις δυνάμεις που

εφαρμόζονται. Το σημείο θραύσης ή αστοχίας είναι πολύ σημαντική ιδιότητα, αλλά άλλες σημαντικές ιδιότητες που υπολογίζονται από το διάγραμμα αυτό είναι το μέτρο ελαστικότητας, το σημείο διαρροής, η παραμόρφωση κατά τη θραύση και η δυσθραυστότητα.

Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης

Στη δοκιμή εφελκυσμού η (εφελκυστική) τάση, σ , ορίζεται ως η δύναμη, F , την οποία δέχεται το δοκίμιο από τις δαγκάνες του οργάνου, διαιρεμένη με την επιφάνεια της διατομής στο στενότερο σημείο του δοκιμίου (Σχ. 3.1), $A = W d$.

$$\sigma = \frac{F}{W \times d}$$

όπου W είναι το πλάτος και d το πάχος του δοκιμίου στο στενότερο σημείο του.

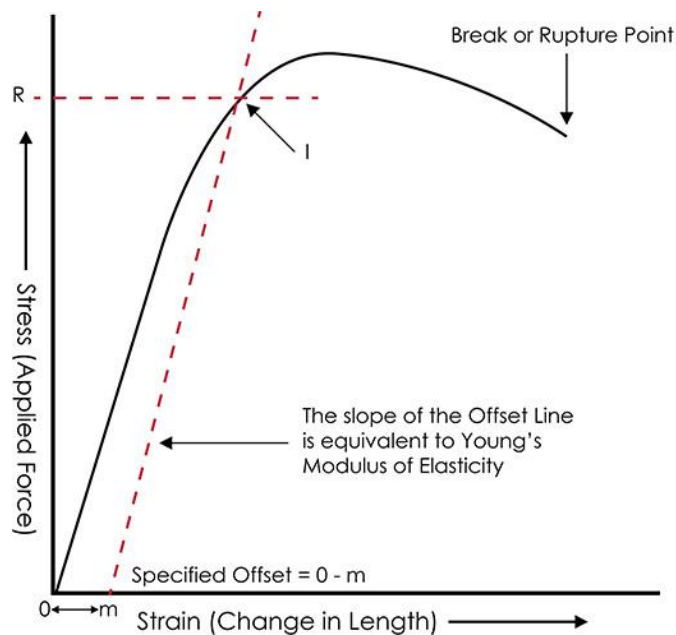
Η επιμήκυνση του δοκιμίου, ΔL , προκαλεί εφελκυστική παραμόρφωση, ε , η οποία ορίζεται ως:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Για τα περισσότερα υλικά, το αρχικό τμήμα της δοκιμής παρουσιάζει μια γραμμική σχέση μεταξύ της εφαρμοζόμενης δύναμης ή φορτίου και της επιμήκυνσης του δοκιμίου. Σε αυτή τη γραμμική περιοχή, η γραμμή υπακούει στη σχέση που ορίζεται ως "νόμος του Hooke" όπου η τάση είναι ανάλογη με την παραμόρφωση :

$$\sigma = E \times \varepsilon$$

Η σταθερά αναλογίας, E , είναι η κλίση της γραμμής στην περιοχή όπου η τάση είναι ανάλογη της παραμόρφωσης και ονομάζεται Μέτρο Ελαστικότητας ("Modulus of Elasticity" ή "Young's Modulus").



Εικόνα 25: Σχηματικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης. Η αρχική κλίση της καμπύλης (σε παραμόρφωση $\rightarrow 0$) δίνει το μέτρο ελαστικότητας (GPa). Το μέγιστο της καμπύλης δίνει την αντοχή (MPa). Η παραμόρφωση στο σημείο που θραύεται το δοκίμιο δίνει την ολκιμότητα. Και το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη δίνει τη δυσθραυστότητα (MJ/m^3).

Μέτρο ελαστικότητας

Το μέτρο ελαστικότητας, E (GPa), είναι ένα μέτρο της ακαμψίας του υλικού το οποίο ισχύει μόνο στην αρχική γραμμική περιοχή της καμπύλης. Εντός αυτής της γραμμικής περιοχής το εφελκυστικό φορτίο μπορεί να αφαιρεθεί από το δείγμα και το υλικό θα επιστρέψει στην ίδια ακριβώς κατάσταση με εκείνη που είχε πριν από την εφαρμογή του φορτίου. Στο σημείο που η καμπύλη δεν είναι πλέον γραμμική και αποκλίνει από τη σχέση ευθείας γραμμής, ο νόμος του Hooke δεν ισχύει πλέον και στο δείγμα εμφανίζεται κάποια μόνιμη παραμόρφωση. Αυτό το σημείο ονομάζεται “όριο ελαστικότητας ή αναλογίας”. Πέρα από αυτό το σημείο στην δοκιμή εφελκυσμού, το υλικό αντιδρά πλαστικά σε οποιαδήποτε περαιτέρω αύξηση του φορτίου ή της τάσης. Δεν θα επιστρέψει στην αρχική κατάσταση χωρίς τάση, αν το φορτίο αφαιρεθεί.

Αντοχή σε εφελκυσμό

Μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες ενός δομικού υλικού είναι η τελική αντοχή εφελκυσμού. Αυτή είναι η μέγιστη τάση που ένα δείγμα διατηρεί κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Αυτή μπορεί ή δεν μπορεί να εξισωθεί με την αντοχή του δείγματος στη θραύση, ανάλογα με το αν το υλικό είναι εύθραυστο, όλκιμο ή παρουσιάζει ιδιότητες και των δύο. Μερικές φορές ένα υλικό μπορεί να είναι όλκιμο όταν δοκιμάζεται σε ένα εργαστήριο, αλλά, όταν τίθεται σε λειτουργία και εκτίθεται σε ακραίες χαμηλές θερμοκρασίες, μπορεί να παρουσιάσει εύθραυστη συμπεριφορά.

Ολκιμότητα

Επίσης, μπορεί να βρεθεί το μέγεθος της μέγιστης επιμήκυνσης που υφίσταται το δείγμα κατά τη διάρκεια της δοκιμής εφελκυσμού. Αυτό μπορεί να εκφραστεί ως ολκιμότητα που ορίζεται ως η τιμή της παραμόρφωσης που έχει υποστεί το υλικό μέχρι τη στιγμή που θραύεται.

Δυσθραυστότητα

Η δυσθραυστότητα είναι η ενέργεια που απαιτείται για να θραυστεί το υλικό. Στο διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης η ενέργεια θραύσης, $J (MJ/m^3)$, ισούται με το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη της τάσης μέχρι την παραμόρφωση θραύσης. Εξαρτάται, λοιπόν, από την ολκιμότητα και από το σχήμα της καμπύλης $\sigma(\epsilon)$.

Η συσκευή εφελκυσμού INSTRON

Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο είναι χειροκίνητο, με αποτέλεσμα τα δεδομένα που πάρθηκαν να έχουν αρκετό βαθμό σφάλματος. Οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη ήταν οι μέσος όροι από 4 επαναλήψεις για κάθε μείγμα και κάθε συνθήκη.

Η σύνδεση της συσκευής εφελκυσμού με τον υπολογιστή που συσσωρεύει τα δεδομένα των μετρήσεων έγινε μέσω του A/D μετατροπέα LabJack U3-HV (7bit).

Προτού ξεκινήσει η χρήση του πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του οργάνου. Η μετρούμενη δύναμη βαθμονομήθηκε με στάνταρ βάρη (2, 4, 5.35 και 9.35 N). Η μετατόπιση των δαγκανών που προκαλούν την επιμήκυνση βαθμονομήθηκε με χάρακα. Η γραμμικότητα των αισθητήρων ήταν ικανοποιητική, ενώ η ευαισθησία τους ήταν οριακή για τα δείγματά μας.

Όσον αφορά τα δοκίμια, για να εξασφαλιστούν ισοδύναμα αποτελέσματα μετρήθηκαν οι διαστάσεις τους σε 3 διαφορετικά σημεία για το πάχος τους με την χρήση ηλεκτρονικού μικρόμετρου και στην συνέχεια υπολογίστηκε ο μέσος όρος τους. Το ενεργό μήκος των δοκιμίων ήταν πάντα 5 cm.



Εικόνα 26: ηλεκτρονικό μικρόμετρο



Εικόνα 27: δοκίμιο που έχει σπάσει αφού πέρασε το όριο αντοχής του στο μηχάνημα instron

Τα ανεπεξέργαστα αποτελέσματα από την καταπόνηση του κάθε δοκιμίου εμφανιζόταν στην οθόνη του υπολογιστή μέσω του προγράμματος DAQ factory. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα MS EXCEL.

3.2.4 Μέτρηση FTIR (Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier)

Προετοιμασία δειγμάτων

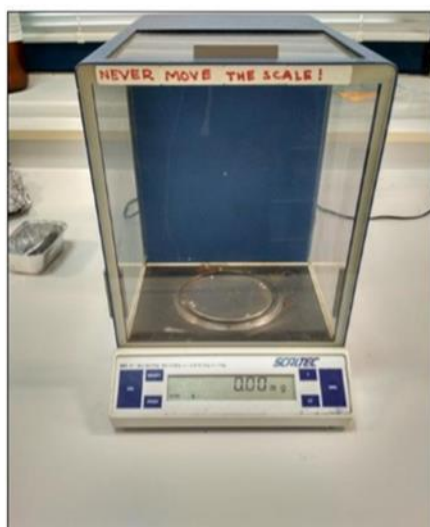
Για την ορθή διαδικασία των μετρήσεων που θα ακολουθήσουν στο μηχάνημα του **FTIR** πρέπει να γίνει η σωστή προετοιμασία των δειγμάτων που πάρθηκαν από τις πλάκες πλαστικού που είχαν εκτεθεί σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Θρυμματίστηκε ένα μέρος της κάθε πλάκας με την βοήθεια μιας μεταλλικής λίμας ώστε να προκύψουν τα δευτερογενή μικροπλαστικά.



Εικόνα 28: : μικροπλαστικό που δημιουργήθηκε από το τρίψιμο της πλάκας με μεταλλική λίμα

Προσδιορισμός μάζας

Στην συνέχεια τα μικροπλαστικά κάθε κατηγορίας ζυγίστηκαν με ζυγαριά ακριβείας 2 δεκαδικών του χιλιοστογραμμαρίου (mg) και σφάλματός 1 χιλιοστού (mm). Το κάθε δείγμα μαζί με την ανάμειξη βρομιούχου καλίου (0.01mg) έπρεπε να ζυγίζει 1mg .Επειτα αριθμείται και φυλάγεται το κάθε ένα ξεχωριστά σε μικρά πλαστικά δοχεία για την μετέπειτα χρήση τους.

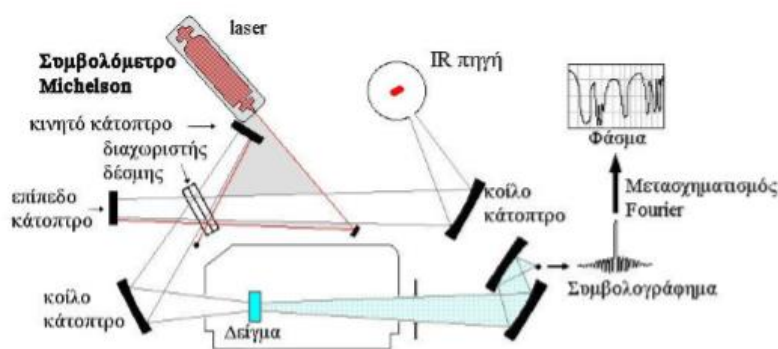


Εικόνα 29: ζυγαριά ακριβείας του εργαστηρίου μηπερ

Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Γενικές πληροφορίες

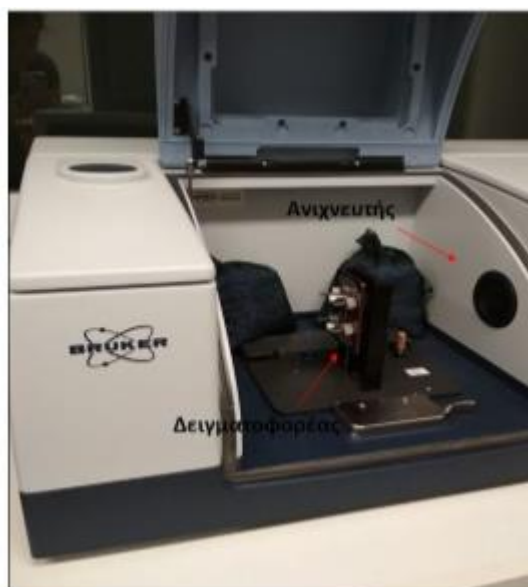
Η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιείται ευρέως για τον εντοπισμό αγνώστων υλικών, προσδιορίζοντας την ποιότητα ή τη συνοχή ενός δείγματος και την ποσότητα συστατικών σε ένα μείγμα. Επίσης είναι και μία μέθοδος για την ανίχνευση των οξειδώσεων της επιφάνειας και για τον εντοπισμό της δημιουργίας καινούριων χαρακτηριστικών ομάδων. Κάθε υλικό είναι ένας μοναδικός συνδυασμός ατόμων και για αυτόν τον λόγο δεν μπορεί να παράγει το ίδιο υπέρυθρο φάσμα. Η λειτουργία του οργάνου βασίζεται στην εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας από την πηγή η οποία κατευθύνεται σε διαχωριστή δέσμης. Έπειτα από την συμβολή ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στον θάλαμο του δείγματος μέσω ενός κινούμενου κάτοπτρου ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας. Ο ανιχνευτής καταγράφει τις απορροφήσεις του φάσματος από τα μόρια του δείγματος του φάσματος, την ένταση και την συχνότητα τους. Στην συνέχεια ο συνδεδεμένος ηλεκτρονικός υπολογιστής, επεξεργάζεται αυτά τα δεδομένα, εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier και τελικά παρουσιάζει κανονικό φάσμα απορρόφησης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος του μετά από μικρό χρονικό διάστημα.



Εικόνα 30: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου FTIR με συμβολόμετρο

Η ατμόσφαιρα του φασματοφωτόμετρου πρέπει να εκκενωθεί πλήρως και να αντικατασταθεί με άζωτο ώστε να μην υπάρχουν απορροφήσεις που οφείλονται στο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και τους υδρατμούς, για αυτόν τον λόγο πριν την έναρξη των μετρήσεων γίνεται εισαγωγή αερίου αζώτου (N_2) για περίπου 30

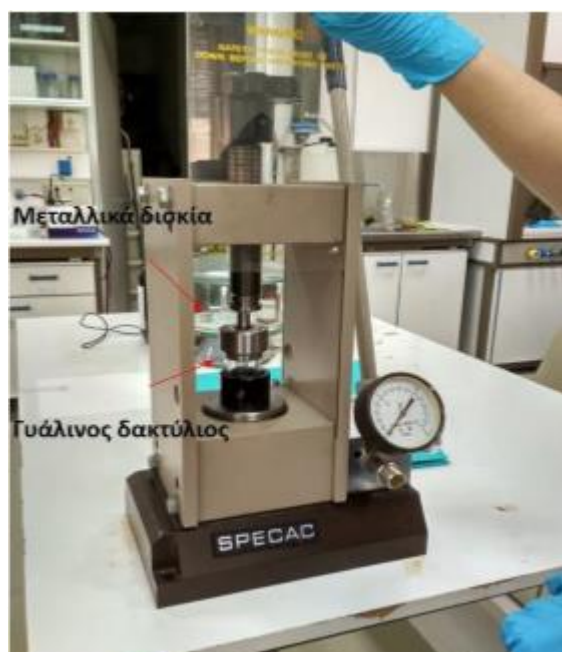
δευτερόλεπτα. Η πρώτη μέτρηση που εκτελείται είναι του υποβάθρου (background scan) που είναι ο ατμοσφαιρικός αέρας, και οι επόμενες μετρήσεις των δειγμάτων παρουσιάζονται αφού έχουν διορθωθεί με βάση τις κορυφές του αέρα.



Εικόνα 31: παρουσιάζεται το φασματοφωτόμετρο Bruker Tensor 27

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματοσκόπιο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) μοντέλου PERKIN ELMER SPECTRUM 1000. Πριν από την προετοιμασία κάθε δείγματος, ο εξοπλισμός καθαρίζεται με ακετόνη, για την απομάκρυνση τυχόν ουσιών που μπορεί να επηρεάσουν το αποτέλεσμα της ανάλυσης. Με μια μικρή σπάτουλα εργαστηρίου, ένα τμήμα του δείγματος (3-5 mg) τοποθετείται στο γουδί και στη συνέχεια προστίθεται ποσότητα βρωμιούχου καλίου (KBr) τέτοια, ώστε να είναι αρκετή η παρασκευή 2-3 δισκίων πάχους 1-2 mm και διαμέτρου περίπου 1 cm. Με το γουδοχέρι πραγματοποιείται

ισχυρή ανάμιξη, για τη θραύση και την ομογενοποίηση του μείγματος. Τα δισκία έχουν μέγεθος ακριβώς με το μέγεθος του σημείου του δειγματοφορέα που τοποθετείται το δείγμα, και λειτουργούν ως ένα μη απορροφητικό πρότυπο αναφοράς το οποίο λειτουργεί σαν υπόβαθρο (background scan) πριν από τις μετρήσεις των δειγμάτων ώστε να πραγματοποιηθεί η απαραίτητη διόρθωση στα φάσματα των δειγμάτων. Για την παρασκευή ενός δισκίου απαιτούνται 0,2 γραμμάρια (g) βρωμιούχου καλίου, το οποίο τοποθετείται μεταξύ μεταλλικών κυλίνδρων και στην συνέχεια οδηγείται σε αντλιοπρεσα. Για να επιτευχθεί η δημιουργία του εν λόγω δισκίου διαμέτρου 1 εκατοστό cm, εφαρμόζεται πίεση υπό κενό ίση με 10 τόνους με την βοήθεια μοχλού για ένα χρονικό διάστημα 2 λεπτών.



Εικόνα 32: αντλιοπρεσα εργαστηρίου μηχοπ

Εικόνα 33: εισαγωγή υμενίου στο φασματοσκόπιο

Τα δισκία που δημιουργούνται μετά από την πίεση που έχουν υποστεί υπάρχει η πιθανότητα να έχουν μικρές άσπρες κηλίδες πράγμα που σημαίνει ότι δεν έχει γίνει καλή ομογενοποίηση. Σε μία τέτοια περίπτωση το δείγμα δημιουργείται ξανά. Κατόπιν τοποθετείται ανάμεσα στα 2 δισκία, στην συνέχεια στον δειγματοφορέα και εισάγονται στο φασματοσκόπιο όπως εικονίζεται παρακάτω.

Το φάσμα έχει εύρος 400 έως 4000 μήκη κύματος (cm^{-1}) και πραγματοποιούνται 20 επαναλαμβανόμενες σαρώσεις με την ανάλυση σάρωσης στα 4 μήκη κύματος (cm^{-1}). Οι πληροφορίες του φάσματος επεξεργάζονται με το λογισμικό Spectrum v5.0.1 όπου πραγματοποιούνται όλες οι απαραίτητες διορθώσεις του άξονα (baseline correction) και της ομάλυνσης των κορυφών του φάσματος (smooth line). Τα υμένια τοποθετούνται και από τις 2 πλευρές ώστε να υπάρχει η πληροφορία της χημικής δομής της επιφάνειας και από τις 2 πλευρές, διότι ο προσανατολισμός τους εντός των πειραματικών διατάξεων είναι τυχαίος.

4. Αποτελέσματα

4.1 Μηχανικές ιδιότητες

Από τα διαγράμματα τάσης - παραμόρφωσης που δημιουργήθηκαν από τα αποτελέσματα των μετρήσεων στο INSTRON, υπολογίστηκαν το μέτρο ελαστικότητας, η αντοχή, η ολκιμότητα και η ενέργεια θραύσης (δυσθραυστότητα) για κάθε μείγμα στην αρχή («φρέσκα») και μετά την έκθεσή τους στις διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι τιμές αυτών των ιδιοτήτων για κάθε περιβαλλοντική καταπόνηση και για κάθε μίγμα.

Στο παρόν κεφάλαιο δίδονται τα αποτελέσματα αυτά σε διαγράμματα ανά μίγμα και ανά μετρημένη ιδιότητα.

Πίνακας 1: Συνολικά αποτελέσματα (μέσοι όροι ομοειδών μετρήσεων)

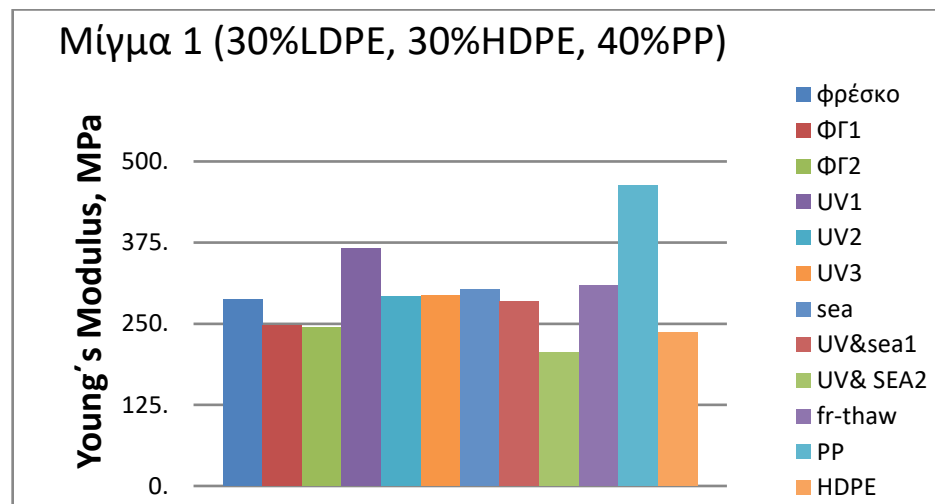
δειγματα	χρόνος εκθεσης	E (μέτρο ελαστικότητας) MPa	ολκιμότητα $\alpha \varepsilon^* = l/l_0$	αντοχή, $\sigma^* = F/(w \cdot D)$	δυσθραυστοτητα (MJ/m ³)
dark1	2 μήνες	248	0.083	13.5	0.655
dark2	2 μήνες	267	0.040	8.4	0.159
dark3	2 μήνες	294	0.032	10.1	0.166
dark4	2 μήνες	314	0.032	8.3	0.137
fdark1	9 μήνες	244	0.051	10.7	0.276
fdark2	9 μήνες	248	0.031	7.3	0.119
fdark3	9 μήνες	274	0.028	6.6	0.286
fdark4	9 μήνες	278	0.031	8.2	0.124
1UV1	2 μήνες	366	0.072	17.1	0.653
1UV2	2 μήνες	441	0.036	11.3	0.172
1UV3	2 μήνες	416	0.031	10.8	0.165
1UV4	2 μήνες	395	0.023	7.2	Θεωρητικό μέρος
2UV1	6 μήνες	292	0.048	11.2	0.268
2UV2	6 μήνες	256	0.032	7.7	0.114
2UV3	6 μήνες	265	0.032	8.2	0.206

2UV4	6 μήνες	279	0.028	7.6	0.113
3UV1	9 μήνες	293	0.039	9.3	0.178
3UV2	9 μήνες	242	0.018	3.9	0.036
3UV3	9 μήνες	255	0.031	7.3	0.111
3UV4	9 μήνες	231	0.018	3.6	0.036
sea1	2 μήνες	303	0.070	16.1	0.394
sea2	2 μήνες	421	0.040	11.6	0.182
sea3	2 μήνες	338	0.037	10.7	0.203
sea4	2 μήνες	339	0.024	7.1	0.080
1UVSEA1	2+4 μήνες	284	0.082	17.6	0.658
1UVSEA2	2+4 μήνες	240	0.031	5.9	0.119
1UVSEA3	2+4 μήνες	263	0.034	8.1	0.139
2UVSEA1	2+7 μήνες	206	0.058	10.7	0.313
2UVSEA2	2+7 μήνες	193	0.039	6.1	0.134
2UVSEA3	2+7 μήνες	231	0.029	6.5	0.087
2uVSEA4	2+7 μήνες	240	0.026	5.3	0.064
fr-th1	3 εβδομδες	308	0.053	13.5	0.335
fr-th2	3 εβδομδες	290	0.040	8.5	0.168
fr_th3	3 εβδομδες	266	0.037	7.7	0.137
fr-th4	3 εβδομδες	313	0.043	11.3	0.249
fresh1	1βδομάδα	287	0.048	10.2	0.247
fresh2	1βδομάδα	392	0.038	10.0	0.171
fresh3	1βδομάδα	353	0.033	9.2	0.158
fresh4	1βδομάδα	367	0.043	11.3	0.242
PP	1βδομάδα	463	0.109	26.3	1.034
PS	1βδομάδα	1096	0.023	18.6	0.220
hdpe	1βδομάδα	237	0.187	18.7	1.869
kaolinitis	1βδομάδα	367	0.025	6.8	0.093
ketses	1βδομάδα	242	0.021	4.2	0.047

prionidi	1βδομάδα	300	0.021	4.5	Θεωρητικ ό μέρος
----------	----------	-----	-------	-----	---------------------

4.1.1 Μίγμα «1»

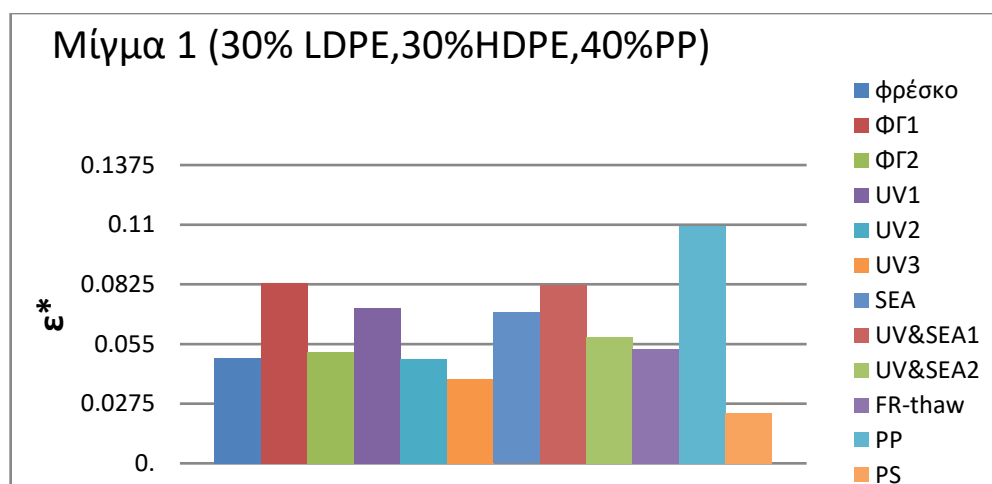
Ακαμψία (Young's modulus) των διαφόρων μιγμάτων ως συνάρτηση των διεργασιών παλαίωσης



Διάγραμμα 1: Μέτρο ελαστικότητας για το μίγμα 1 σε κάθε περ. συνθήκη.

1. Φυσική Γήρανση (στο σκοτάδι) 1 & 2 : (~13%) μείωση σε σύγκριση με το φρέσκο
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: ελάχιστη αύξηση
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη: ελάχιστη αύξηση
4. Παλαίωση με UV1 ακτινοβολία αύξηση (~27%), ενώ UV2 & UV3 παραμένουν σχεδόν ίδια.
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό: μείωση ελαστικότητας ιδιαίτερα στο 2^ο UV&sea (~28%)

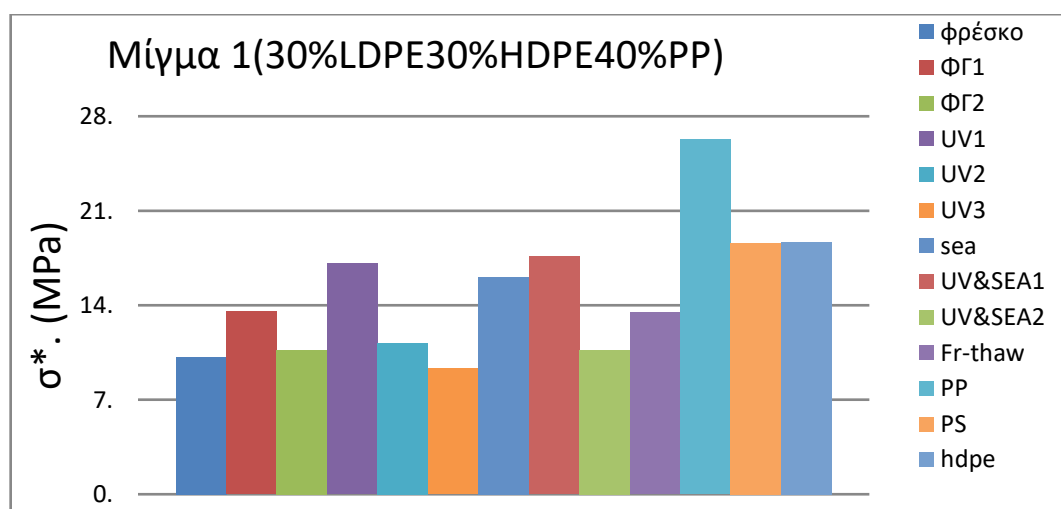
Ολκιμότητα



Διάγραμμα 2: Ολκιμότητα για το μίγμα 1 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

1. Φυσική Γήρανση 1 : αύξηση ολκιμότητας σε σύγκριση με το φρέσκο κατά 73% ενώ στη ΦΓ2 μόνο 4%.
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: αύξηση ολκιμότητας κατά 44%
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη:ελάχιστη αύξηση 4%
4. Παλαίωση με UV1 ακτινοβολία 48% αύξηση ολκιμότητας, ενώ στην UV2 παραμένει ίδια και στην UV3 μειώνεται ελάχιστα.
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό 1: αύξηση κατά 70% ενώ στην 2^η μέτρηση μικρότερη αύξηση (~20%).

Αντοχή



Διάγραμμα 3: αντοχή για το μίγμα 1 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

1.Φυσική Γήρανση 1: 32% αύξηση αντοχής σε σύγκριση με το φρέσκο ενώ στη ΦΓ 2 υπάρχει ελάχιστη αύξηση 2%.

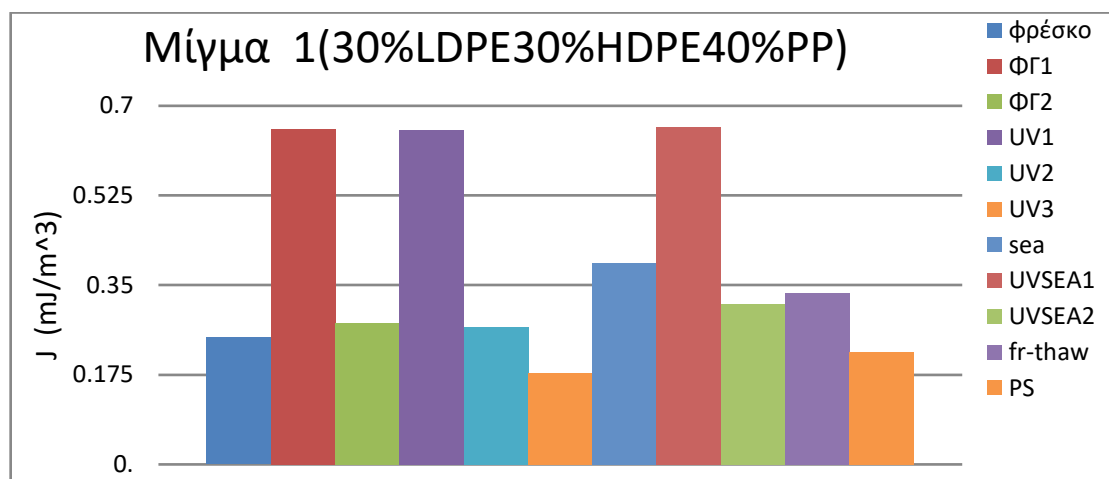
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό:αύξηση 10% .

3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη:αύξηση αντοχής κατά 32% .

4.Παλαίωση με UV1 ακτινοβολία: αύξηση αντοχής κατά 67%, στην UV2 μικρότερη αύξηση 10%,ενώ στην UV3 μικρή μείωση κατά 1%.

6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό 1: 70% αύξηση αντοχής ενώ στην 2^η παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό ελάχιστη αύξηση 1%.

Δυσθραυστότητα



Διάγραμμα 4: δυσθραυστότητα για το μίγμα 1 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

1.Φυσική Γήρανση 1 :170% αύξηση σε σύγκριση με το φρέσκο , ενώ στη ΦΓ 2 μικρή αύξηση 2%.

2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: 63% αύξηση δυσθραυστότητας.

3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη:38% αύξηση

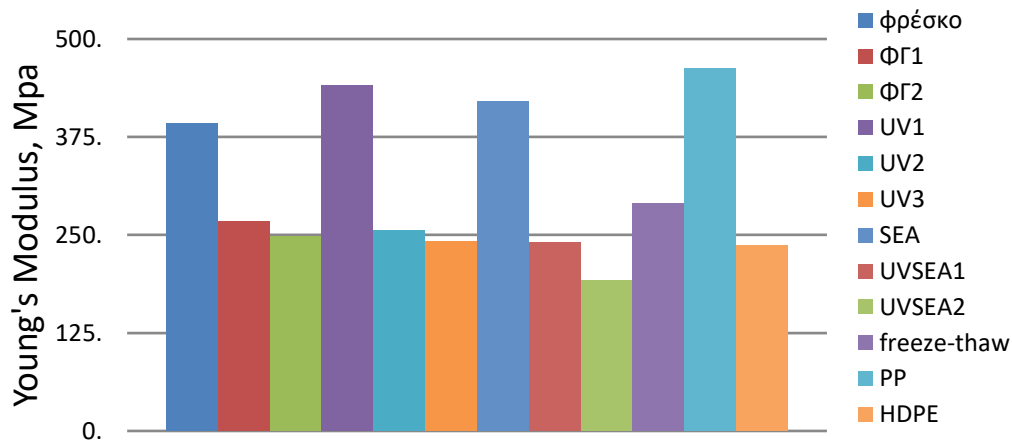
4.Παλαίωση με UV1 ακτινοβολία :170% αύξηση,ενώ στο UV2 2% αύξηση και στο UV3 29% μείωση δυσθραυστότητας.

6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό: 170% αύξηση ενώ στο UV& θαλασσινό νερό 2 υπάρχει αύξηση 30%.

4.1.2 Μίγμα «2»

Ακαμψία

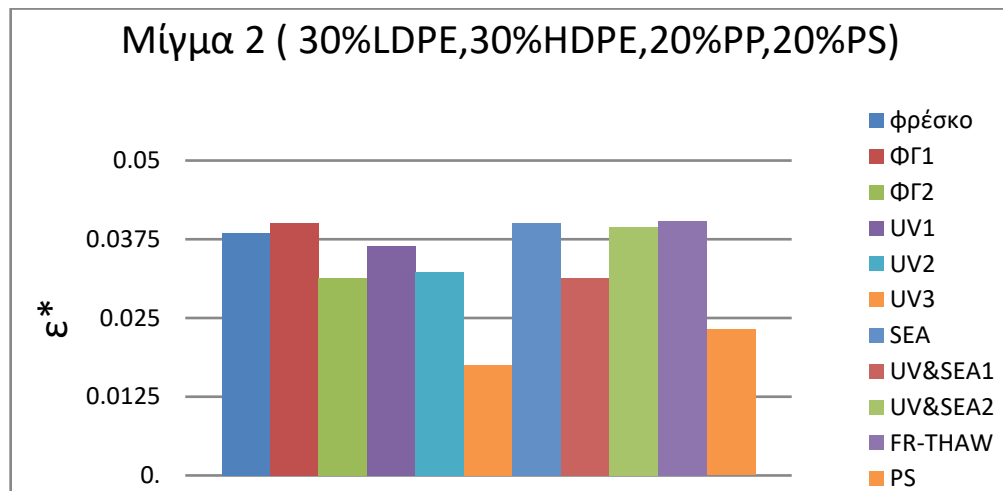
Μίγμα 2 (30%LDPE 30%HDPE,20%PP,20%PS)



Διάγραμμα 5: μέτρο ελαστικότητας για το μίγμα 2 σε κάθε περ.συνθήκη.

1. Φυσική Γήρανση 1 :31% μείωση του μέτρου ελαστικότητας σε σύγκριση με το φρέσκο.
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: 5% αύξηση.
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη: 30% μείωση.
4. Παλαίωση με UV1 ακτινοβολία:10% αύξηση, ενώ στην UV2 ακτινοβολία υπάρχει μείωση 40% και στην UV3 44%.
6. Παλαίωση με UV μετά από το θαλασσινό νερό: 44% μείωση.

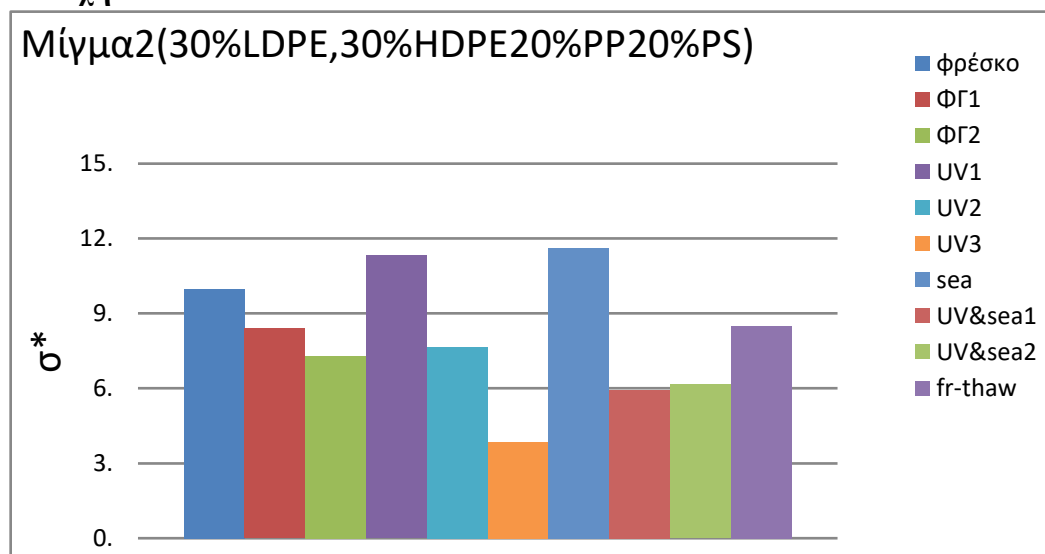
Ολκιμότητα



Διάγραμμα 6: ολκιμότητα για το μίγμα 2 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

- 1.Φυσική Γήρανση στο σκοτάδι1 : μικρή αύξηση 2% σε σύγκριση με το φρέσκο, ενώ στην φυσική γήρανση 2 υπάρχει μείωση 20%.
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: αύξηση 5%.
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη:μικρή αύξηση 5%
- 4.Παλαίωση με UV1 ακτινοβολία :μείωση 5%,UV2 ακτινοβολία 10% μείωση και UV3 50%
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό: αύξηση 3%

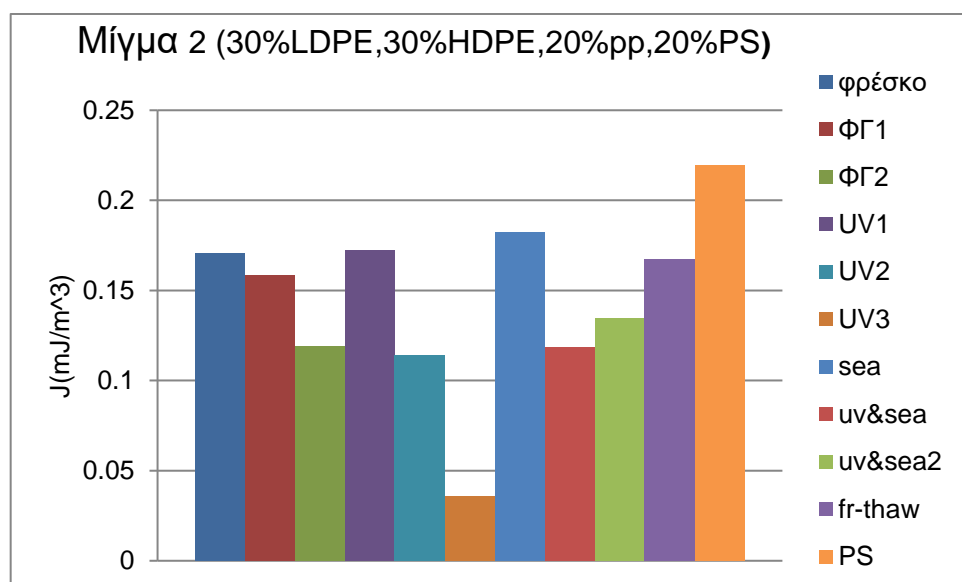
Αντοχή



Διάγραμμα 7: αντοχή για το μίγμα 2 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

1. Φυσική Γήρανση στο σκοτάδι 1 : 25% μείωση σε σύγκριση με το φρέσκο και στη φυσική γήρανση 2 λίγο μεγαλύτερη 30%
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: 20% αύξηση
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη: 10% μείωση
4. Παλαίωση με UV1 ακτινοβολία : 15% αύξηση ενώ UV2 25% μείωση και UV3 60% μείωση
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό 1 : αύξηση 20% και 40% μείωση σε UV & θαλασσινό νερό 2

Δυσθραυστότητα

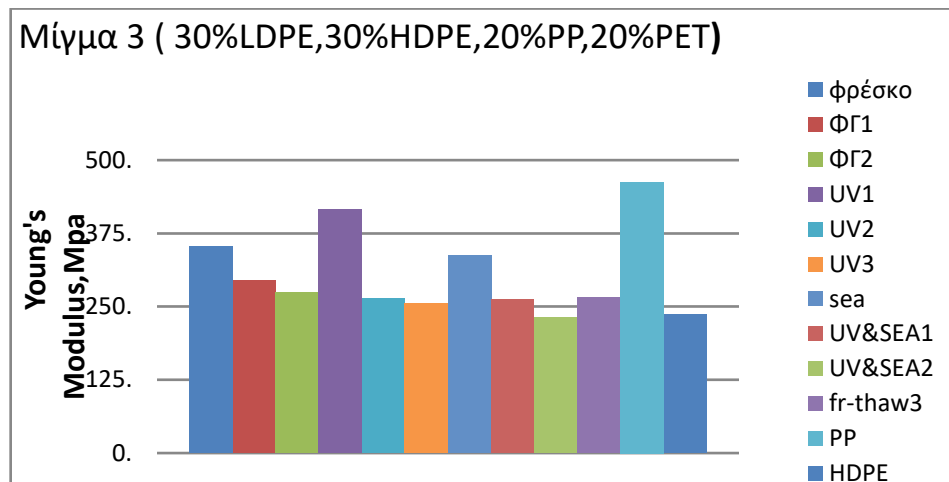


Διάγραμμα 8: δυσθραυστότητα για το μίγμα 2 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

1. Φυσική Γήρανση στο σκοτάδι 1 : μείωση 20% σε σύγκριση με το φρέσκο και 25% στη φυσική γήρανση στο σκοτάδι 2.
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: 20% αύξηση
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη: 15% μείωση
4. Παλαίωση με UV1: 15 % αύξηση, ενώ 25% μείωση στο UV2 και 60% μείωση στο UV3
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό 1 & 2: ~ 25% μείωση

4.1.3 Μίγμα «3»

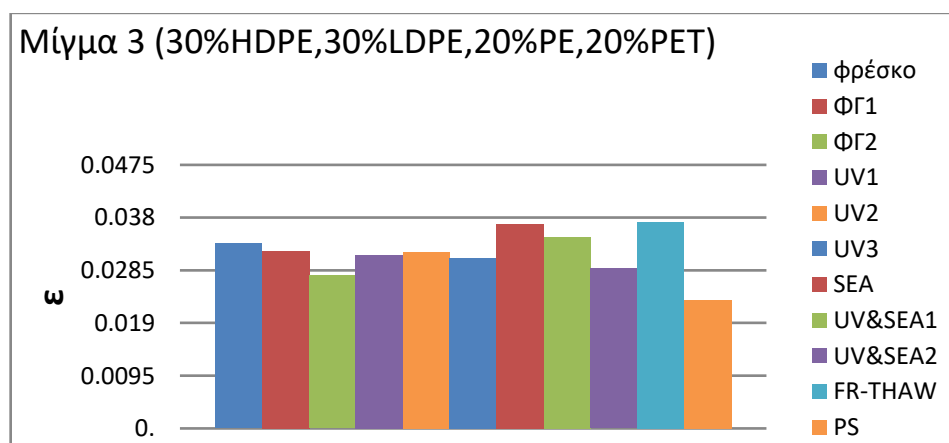
Ακαμψία



Διάγραμμα 9: μέτρο ελαστικότητας για το μίγμα 3 σε κάθε περ. συνθήκη.

1. Φυσική Γήρανση στο σκοτάδι 1 & 2 : μείωση 25% σε σύγκριση με το φρέσκο και 27% αντίστοιχα
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: 35% μείωση
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη: 30% μείωση
4. Παλαίωση με UV1 ακτινοβολία : 35 % αύξηση ενώ στην UV2 & UV3 υπάρχει μείωση 25 % & 27%
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό 1,2= υπάρχει 30% και 35% μείωση αντίστοιχα

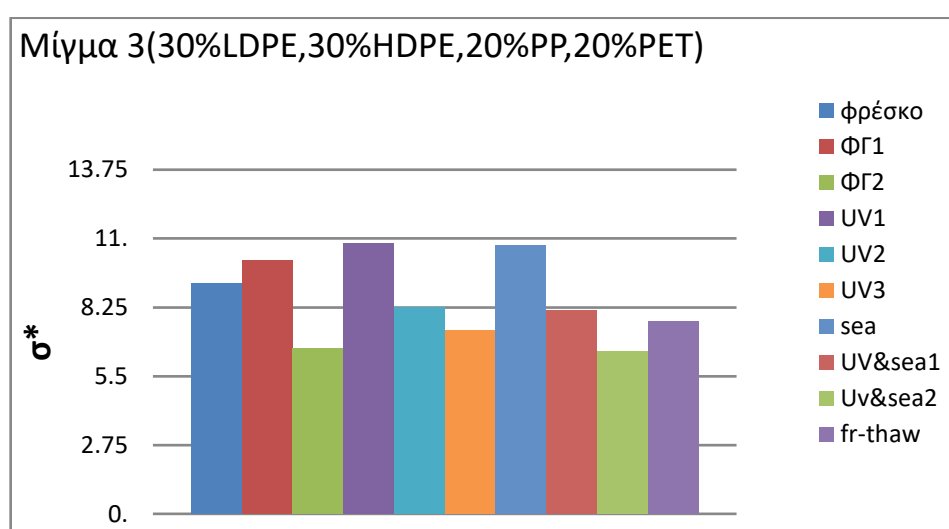
Ολκιμότητα



Διάγραμμα 10: ολκιμότητα για το μίγμα 3 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

- 1.Φυσική Γήρανση στο σκοτάδι 1 &2 : μείωση 2% σε σύγκριση με το φρέσκο και 10% αντίστοιχα
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: 5% αύξηση
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη: 5% αύξηση
- 4.Παλαίωση με UV1,2,3 ακτινοβολία : παρόμοια περίπου μείωση 4% και στις 3
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό 1: ελάχιστη αύξηση 2% ενώ 10% μείωση στο Uv σε θαλασσινό νερο 2

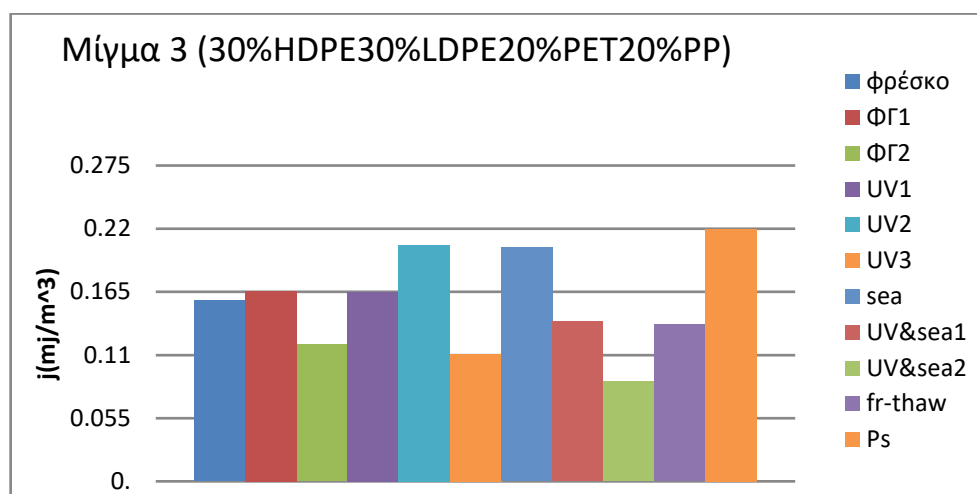
Αντοχή



Διάγραμμα 11: αντοχή για το μίγμα 3 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

- 1.Φυσική Γήρανση στο σκοτάδι 1 &2 : αύξηση 10% σε σύγκριση με το φρέσκο στο 1^ο και μείωση 40% στο 2^ο
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: 15% αύξηση
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη: 20% μείωση
- 4.Παλαίωση με UV1 ακτινοβολία : 15% αύξηση ενώ 20% μείωση για UV2 και 25% για UV3 ακτινοβολία
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό 1: 15% μείωση και 30 % μείωση για το 2^ο

Δυσθραυστότητα

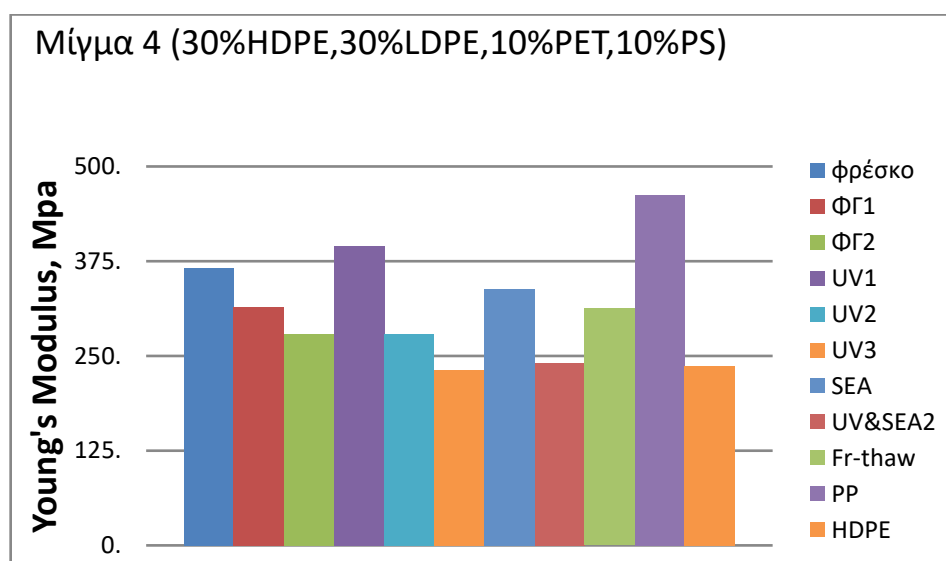


Διάγραμμα 12: δυσθραυστότητα για το μίγμα 3 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

1. Φυσική Γήρανση 1 & 2 : αύξηση 2 % σε σύγκριση με το φρέσκο για την 1^η και 35% μείωση για τη 2^η
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: 25% αύξηση
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη: 10% μείωση
4. Παλαίωση με UV1: 2% αύξηση και 25% για UV2, ενώ 40% μείωση για UV3
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό 1 : 25% αύξηση, ενώ 5% μείωση για το 2^ο

4.1.4 Μίγμα «4»

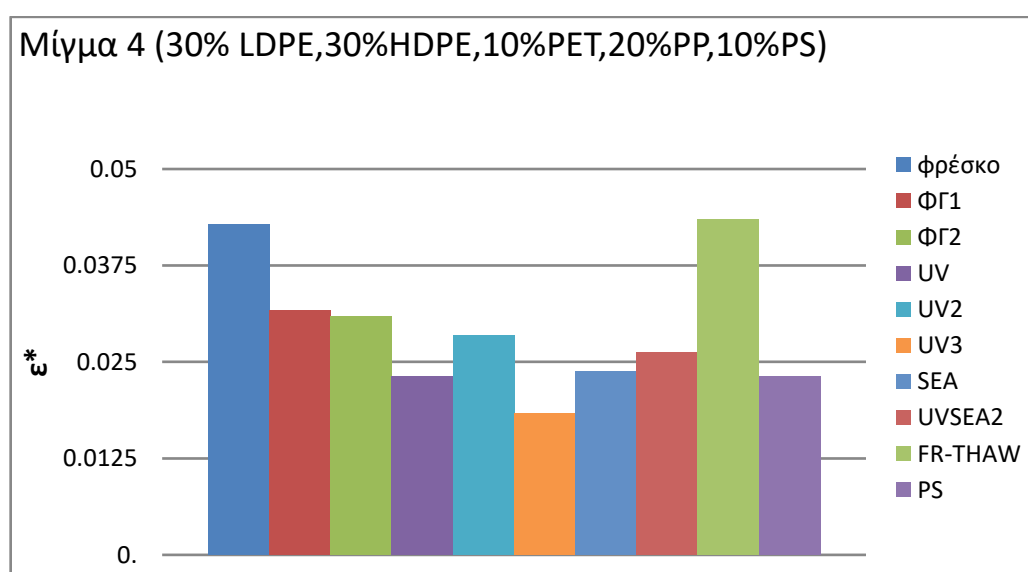
Ακαμψία



Διάγραμμα 13: μέτρο ελαστικότητας για το μίγμα 4 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

1. Φυσική Γήρανση 1 & 2 : μείωση 10% και 20% σε σύγκριση με το φρέσκο
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: 10% μείωση
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη: 10% μείωση
4. Παλαίωση με UV1,2&3: 5% αύξηση για το 1^ο σε σύγκριση με το φρέσκο ενώ 30% και 35% μείωση για το 2^ο και 3^ο
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό: 35% μείωση

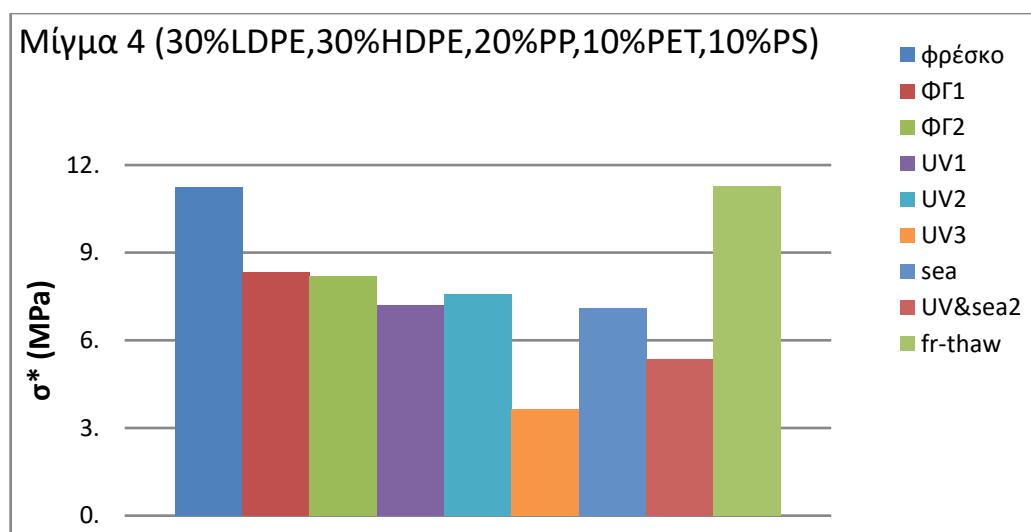
Ολκιμότητα



Διάγραμμα 14: ολκιμότητα για το μίγμα 4 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

1. Φυσική Γήρανση στο σκοτάδι 1 & 2 : παρόμοια μείωση 25% σε σύγκριση με το φρέσκο
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: 50% μείωση
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη: 3% αύξηση
4. Παλαίωση με UV1,2&3 : μείωση 50%, 45% και 55% αντίστοιχα
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό 1,2 : 40% και 35% μείωση αντίστοιχα

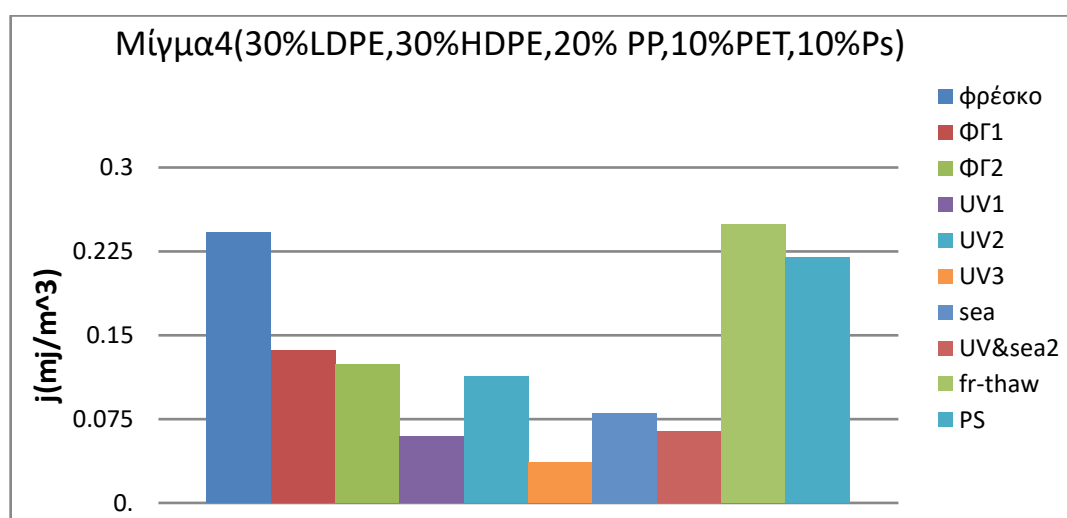
Αντοχή



Διάγραμμα 15: αντοχή για το μίγμα 4 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

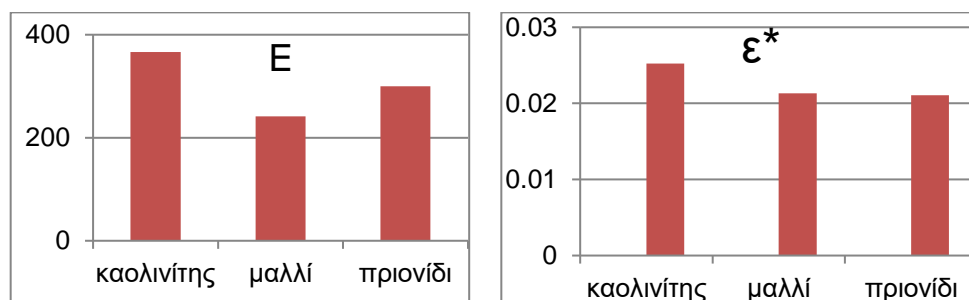
1. Φυσική Γήρανση στο σκοτάδι 1 & 2 : παρόμοια μείωση 30% σε σύγκριση με το φρέσκο
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: 40% μείωση
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη: σχεδόν καμία μεταβολή
4. Παλαίωση με UV1,2&3: 40% μείωση, 38% για την UV2 και 60% για την UV3
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό 2 : 50% μείωση

Δυσθραυστότητα



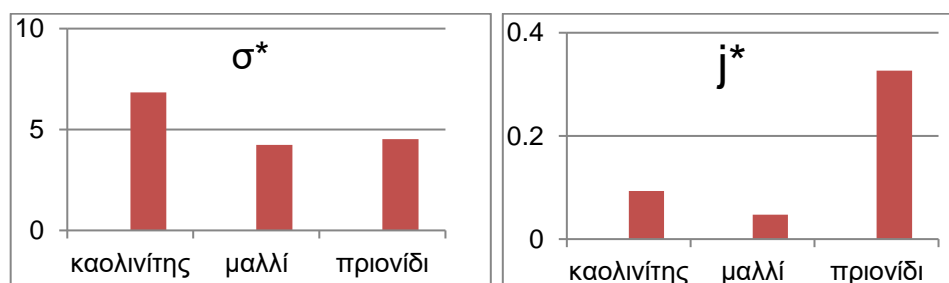
Διάγραμμα 16: δυσθραυστότητα για το μίγμα 4 σε όλες τις περιβαλλοντικές συνθήκες

1. Φυσική Γήρανση στο σκοτάδι 1 & 2 : 45% και 47% μείωση αντίστοιχα σε σύγκριση με το φρέσκο
2. Παλαίωση στο θαλάσσιο νερό: 65% μείωση
3. Παλαίωση με επαναλαμβανόμενη πήξη/τήξη: σχεδόν καμία μεταβολή
4. Παλαίωση με UV1: 70% μείωση, 55% μείωση για UV2 και 80% για UV3
6. Παλαίωση με UV σε θαλασσινό νερό 2 : 60% μείωση



Διάγραμμα 17: διαγράμματα για το 4^ο μείγμα με 3 πρόσθετα (καολινίτης, μαλλί, πριονίδι), σύγκριση μέτρου ελαστικότητας και ολκιμότητας

Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για το μείγμα πλαστικού 4 στο οποίο προστέθηκαν ξεχωριστά 3 διαφορετικά πρόσθετα (Καολινίτης, μαλλί-κετσές, πριονίδι). Μετρήσεις έγιναν μόνο για τα «φρέσκα» δείγματα. Λόγω των μεγάλων θερμοκρασιών που ήταν απαραίτητες για να λιώσουν τα πολυμερή και να αναμιχθούν με την ενίσχυση, το μαλλί και το πριονίδι υπέστησαν θερμικές αλλοιώσεις. Από την άλλη το στοιχείο ανάμιξης του κοιλία του εξωθητή ήταν κυρίως διαμοιρασμού και όχι εντατικής ανάμιξης. Έτσι δεν μπόρεσε να επιτευχθεί επαρκής διάσπαση των συσσωματωμάτων του καολινίτη. Το αποτέλεσμα όλων αυτών ήταν ότι οι τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων των ενισχυμένων δειγμάτων ήταν χειρότερες από αυτές του καθαρού μείγματος. Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας των ενισχυμένων αυτών μιγμάτων δεν ήταν πολύ διαφορετικές από αυτές του καθαρού μείγματος αλλά η αντοχή, η ολκιμότητα και, άρα, η δυσθραυστότητα μειώθηκαν σε μεγάλο ποσοστό με την ανάμιξη αυτών των ενισχυτικών μέσων (Πίνακας 1)



Διάγραμμα 18: διαγράμματα για το 4^ο μείγμα με 3 πρόσθετα (καολινίτης, μαλλί, πριονίδι), σύγκριση αντοχής και δυσθραυστότητας

4.2. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ FTIR

Η ανάλυση των χαρακτηριστικών ομάδων στην επιφάνεια των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του φασματομέτρου υπέρυθρου (FTIR), ενώ τα φάσματα ελήφθησαν και υπέστησαν επεξεργασία με το λογισμικό spectrum της Perkin Elmer. Η ανάλυση σάρωσης ορίστηκε στα 4cm^{-1} για τιμές απορρόφησης από $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$

Στην συνέχεια γίνεται η μέτρηση των κορυφών (absorption peaks) που έχουν σχηματιστεί και εκφράζονται ως δείκτες κετόνης, εστέρα, μεθυλίου, δεσμού βινυλίου, και διπλού δεσμού (Anthony L. Andrady 2017; Albertsson, Andersson, and Karlsson 1987). Οι τιμές του μήκους κύματος των κορυφών που αντιστοιχούν στις συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ομάδες για τα πολυμερή πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου δίνονται παρακάτω :

Πίνακας 2: Αντίστοιχη χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR). Ο κυματοαριθμός του υδροξυλίου αναφέρεται μόνο για το πολυπροπυλένιο (PP).

Χαρακτηριστική ομάδα	Δομή	Κυματοαριθμός (cm^{-1})
Κετόνη	(-CO-)	1715
Εστέρας	(-COO-)	1740
Μεθύλιο	(-CH ₃ -)	1465
Ενώσεις βινυλίου	(H ₂ C=C-)	1640
Διπλός δεσμός	(-CH=CH-)	908
Υδροξύλιο	(-OH)	3340

Παρομοίως για το PET ,HDPE, LDPE , PS :

Πίνακας 3: : Αντίστοιχη χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR) για τον πολυαιθυλениκο τереφθαλικό εστέρα (PET)

Χαρακτηριστική ομάδα	Δομή	Κυματοαριθμός(cm-1)
Κετόνη	(-CO-)	1715
Αρωματικός δεσμός αιθέρα	(C-O)	1245
Αλιφατικός δεσμός αιθέρα	(C-O)	1100
Αρωματικός δακτύλιος	(C-O)	870
Αρωματικός δεσμός	(C-H)	730

Πίνακας 4: Αντίστοιχη χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR) για το HDPE

Χαρακτηριστική ομάδα	Δομή	Κυματοαριθμός (cm-1)
Μεθυλομάδα πολυαιθυλενίου	(R-CH ₃)	2850
Αρωματικός δεσμός	(C-H)	2920
Απλός δεσμός άνθρακα	(C-C)	720

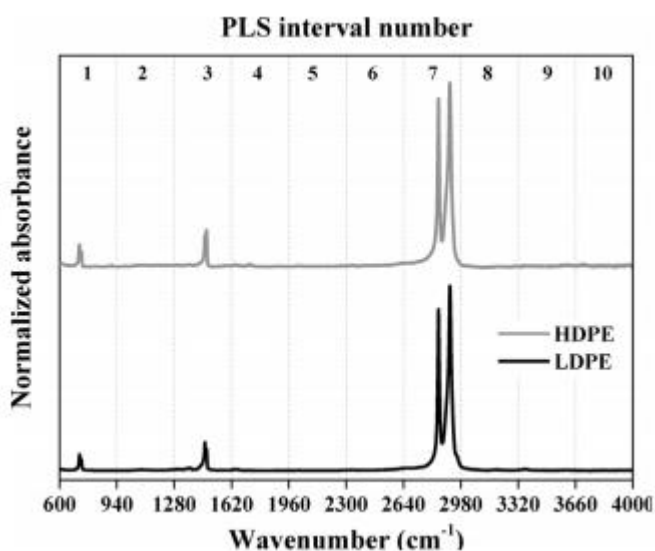
Πίνακας 5: Αντιστοίχιση χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR) για LDPE

Χαρακτηριστική ομάδα	Δομή	Κυματοαριθμός (cm-1)
Αρωματικός δεσμός	C-H	1450-1480
Μεθυλένιο(άμορφη φάση)	CH ₂	705-735
Μεθυλένιο(άμορφη κρυσταλλική φάση)	CH ₂	2875-2270
Μεθυλένιο (άμορφη φάση)	CH ₂	2980-2875

Πίνακας 6: Αντιστοίχιση χαρακτηριστικών ομάδων με κυματοαριθμούς από το φάσμα που προκύπτει από φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού (FTIR) για PS

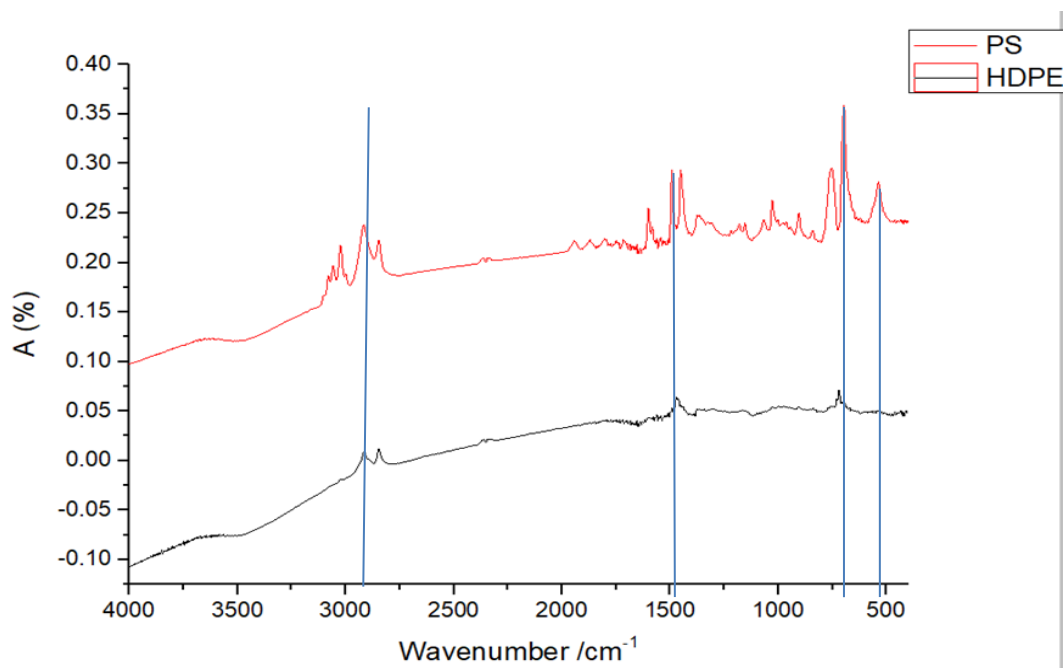
Χαρακτηριστική ομάδα	Δομή	Κυματοαριθμός (cm ⁻¹)
Αρωματικός δεσμός	C-H	625-970
Απλός δεσμός άνθρακα	C-C	1550-1610
Αρωματικός δεσμός αιθέρα	C-O	1550-1750
Αρωματικός δεσμός	C-H	2800-3060

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα από ανάλυση FTIR για το καθαρό HDPE και LDPE τα οποία αποτελούν το 60% (30% & 30%) όλων των 4 μειγμάτων .



Διάγραμμα 30: Ftir για καθαρό HDPE,LDPE[57]

1.Καθαρά πλαστικά (PS, HDPE)



Διάγραμμα 31: Ftir για PS και HDPE

Οι χαρακτηριστικές κορυφές του PS που φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα είναι:

- 3200-2800
- 1700-1400
- 750-500

Από αυτές τις κορυφές διακρίνεται κοντά στα 2850 η μεθυλομάδα πολυαιθυλενίου (R-CH₃),

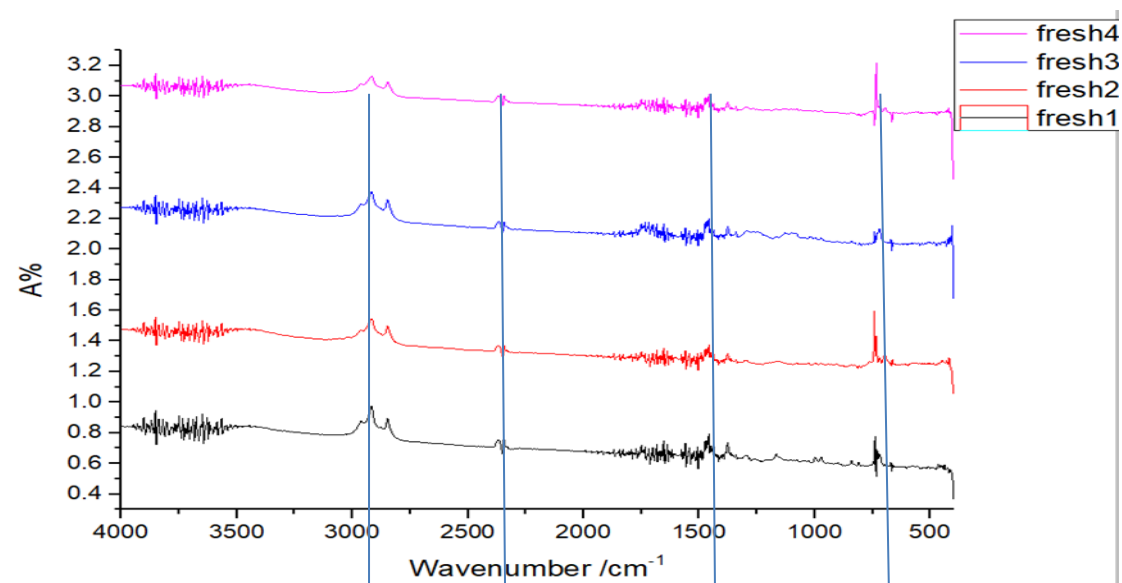
στα 2920 και στα 730 ο αρωματικός δεσμός αιθέρα (C-H), στα 1465 το μεθύλιο (-CH₃) και ο απλός δεσμός άνθρακα (C-C) στα 720. Η διπλή κορυφή στα 720 cm⁻¹ περίπου, οφείλεται στις δονήσεις κάμψης του απλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα (C-C).

Ενώ του HDPE είναι :

- 2900-2800
- 1500
- 740

Από αυτές τις κορυφές διακρίνεται η μεθυλομάδα πολυαιθυλενίου (R-CH₃) στα 2850, στα 1465 το μεθύλιο (-CH₃), στα 730 ο αρωματικός δεσμός αιθέρα (C-H) και στα 720 ο απλός δεσμός άνθρακα (C-C).

2. Φρέσκα πλαστικά (4 μείγματα)



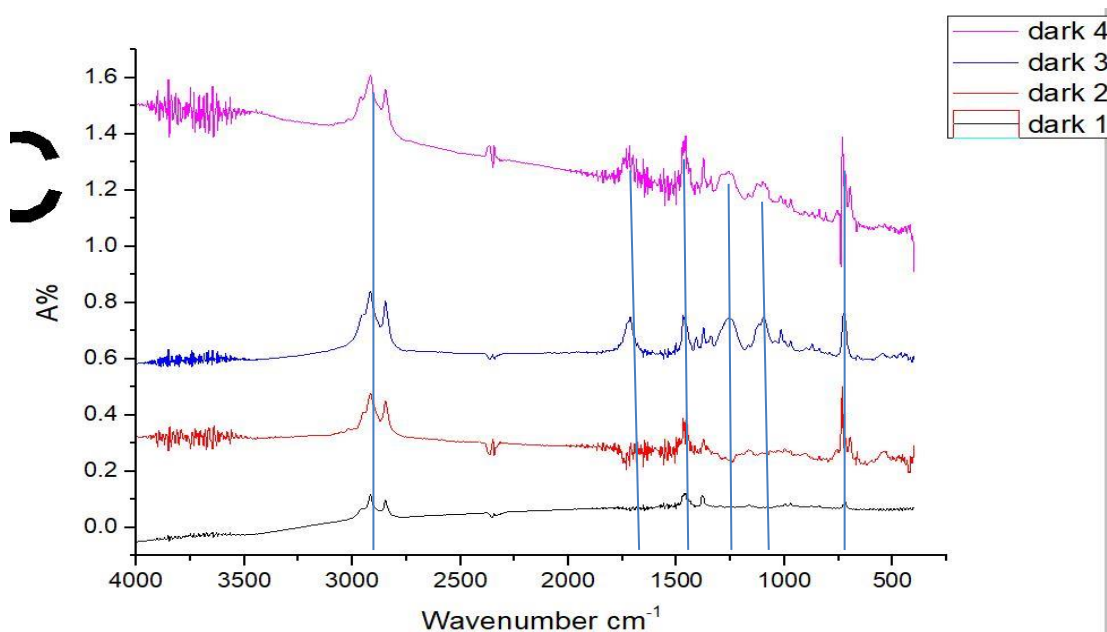
Διάγραμμα 32: Ftir για 4 φρέσκα μείγματα

Οι χαρακτηριστικές κορυφές και των 4 φρέσκων μειγμάτων που φαίνονται στο παραπάνω διάγραμμα είναι:

- 2900-2800
- 2300
- 1400
- 750

Από αυτές τις κορυφές διακρίνεται η μεθυλομάδα πολυαιθυλενίου (R-CH₃) στα 2850, στα 1465 το μεθύλιο (-CH₃) και στα 730 ο αρωματικός δεσμός αιθέρα (C-H).

3. Πλαστικά σε σκοτάδι (4 μείγματα)



Διάγραμμα 33: Ftir για 4 μείγματα στο σκοτάδι (φυσική γήρανση 2 μήνες)

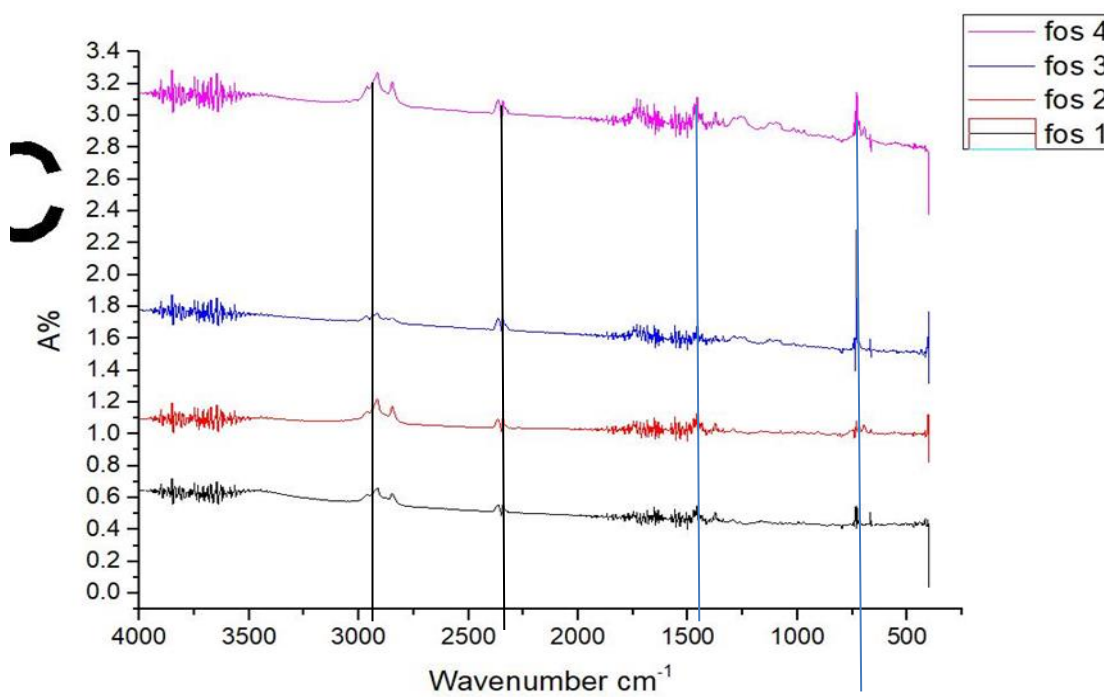
Οι χαρακτηριστικές κορυφές των φρέσκων μειγμάτων που φαίνονται στο παραπάνω διάγραμμα είναι:

- 2900-2800
- 1480
- 1250
- 750

Από τις κορυφές και των 4 μειγμάτων διακρίνεται η μεθυλομάδα πολυαιθυλενίου (R-CH₃) στα 2850, στα 1465 το μεθύλιο (-CH₃), στα 730 ο αρωματικός δεσμός αιθέρα (C-H) και στα 720 ο απλός δεσμός άνθρακα (C-C).

Παρατηρείται ότι στο 3^ο μείγμα (dark3) μια κορυφή στα 1740 που είναι ο εστέρας (-COO-) και διακρίνεται λιγότερο έντονα και στο 4^ο μείγμα. Το ίδιο συμβαίνει και για την κορυφή του αλιφατικού αιθέρα (C-O) στα 1100, εμφανίζεται πιο έντονα στο 3^ο μείγμα και λιγότερο στο 4^ο.

4.Πλαστικά σε φώς – UV (4 μείγματα)



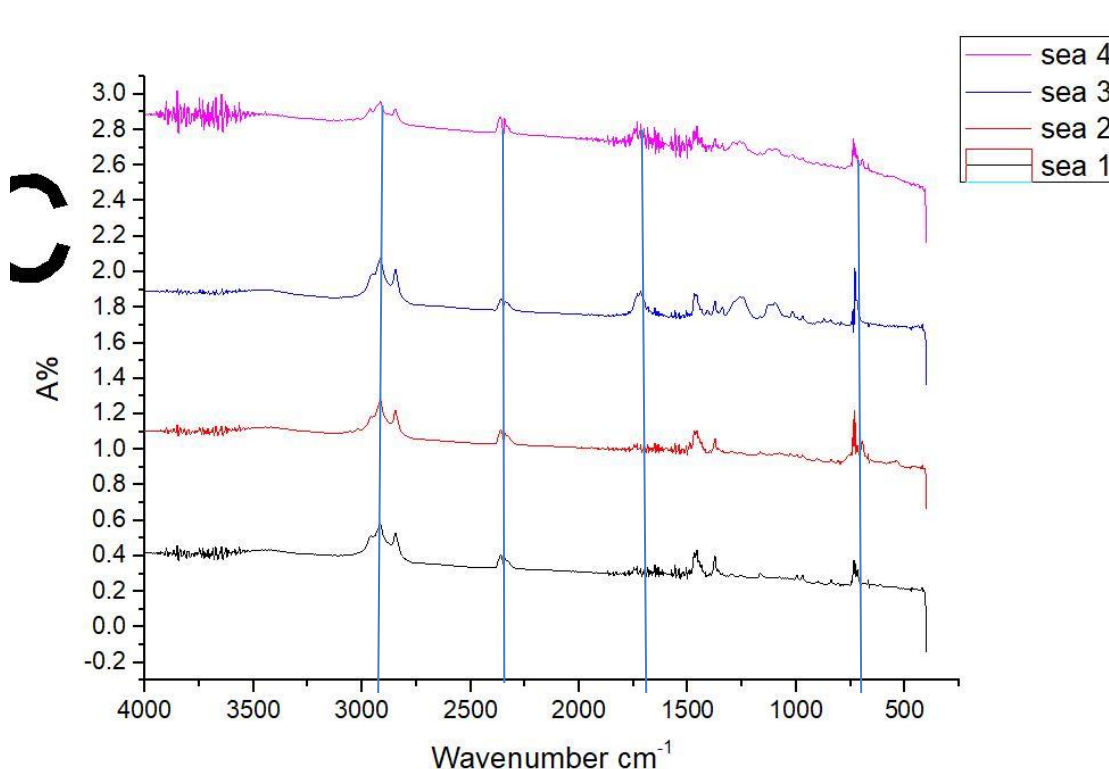
Διάγραμμα 34: Ftir για 4 μείγματα σε UV ακτινοβολία

Οι χαρακτηριστικές κορυφές των φρέσκων μειγμάτων που φαίνονται στο παραπάνω διάγραμμα είναι:

- 2900-2800
- ~2300
- 1500-1400
- 700-750

Από τις κορυφές και των 4 μειγμάτων διακρίνεται η μεθυλομάδα πολυαιθυλενίου (R-CH₃) στα 2850, στα 1465 το μεθύλιο (-CH₃), στα 730 ο αρωματικός δεσμός αιθέρα (C-H).

5.Πλαστικά σε θαλασσινό νερό (4 μείγματα)



Διάγραμμα 35: Ftir για 4 μείγματα σε θαλασσινό νερό

Οι χαρακτηριστικές κορυφές των φρέσκων μειγμάτων που φαίνονται στο παραπάνω διάγραμμα είναι:

- 2900-2800
- 2300
- 1500-1400
- 750-700

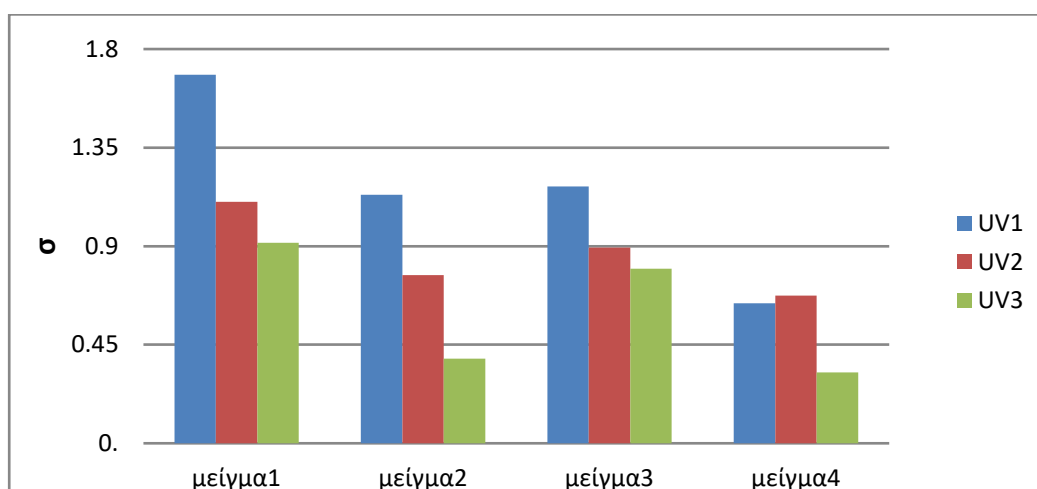
Από τις κορυφές και των 4 μειγμάτων διακρίνεται η μεθυλομάδα πολυαιθυλενίου (R-CH₃) στα 2850, στα 1465 το μεθύλιο (-CH₃), στα 730 ο αρωματικός δεσμός αιθέρα (C-H) .

Τα δείγματα αυτά έχουν παρθεί κατά τους πρώτους μήνες των πειραμάτων(~2 μήνες) με αποτέλεσμα να μην είναι έντονα διακριτή η αλλοίωση της χημικής σύστασης των μειγμάτων.Οι χαρακτηριστικές κορυφές των μειγμάτων είναι σχεδόν σε όλα τα διαγράμματα πανομοιότυπες με ελάχιστες διαφορές.Λογικό διότι τα πλαστικά είναι μίγματα 5 διαφορετικών συστατικών (PP,PS,LDPE,HDPE,PET) που σαφώς θα έχουν κοινές απορροφήσεις στο φασματοσκόπιο.Σημαντικός παράγοντας η 80% κοινή σύσταση τους (30% HDPE,30%LDPE,20% PP)σε όλα τα μείγματα γεγονός που οδηγεί σε παρεμφερή αποτελέσματα.

5. Συζήτηση

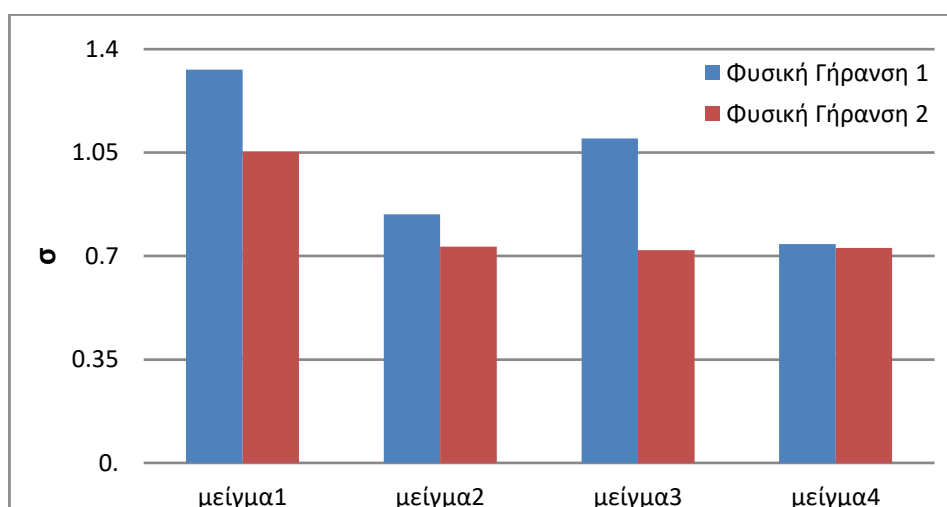
Για να γίνουν πιο εμφανείς οι σχετικές αλλαγές των ιδιοτήτων του κάθε μείγματος όταν αυτό εκτίθεται σε διαφορετικά περιβάλλοντα και για διαφορετικούς χρόνους και για να γίνει η σύγκριση της επίδρασης του περιβάλλοντος στα διάφορα μείγματα, τα διαγράμματα του προηγούμενου κεφαλαίου ξανασχεδιάστηκαν εδώ χρησιμοποιώντας ανηγμένες τιμές των ιδιοτήτων του κάθε μείγματος. Η αναγωγή έγινε διαιρώντας τις τιμές μετά την έκθεση στο κάθε περιβάλλον με τις αντίστοιχες τιμές του «φρέσκου»:

Ανηγμένη αντοχή υπό την επιρροή της UV ακτινοβολίας (UV1: 2 μήνες, UV2: 6 μήνες, UV3: 9 μήνες)



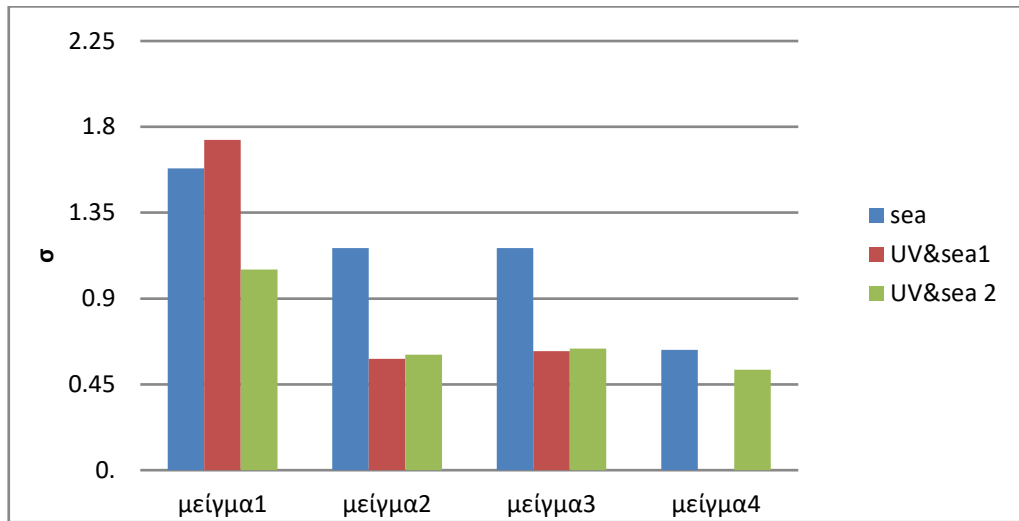
Διάγραμμα 19: Ανηγμένη αντοχή για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία

Ανηγμένη αντοχή για όλα τα μείγματα μετά από φυσική γήρανση (ΦΓ1: 2 μήνες, ΦΓ2: 6 μήνες)



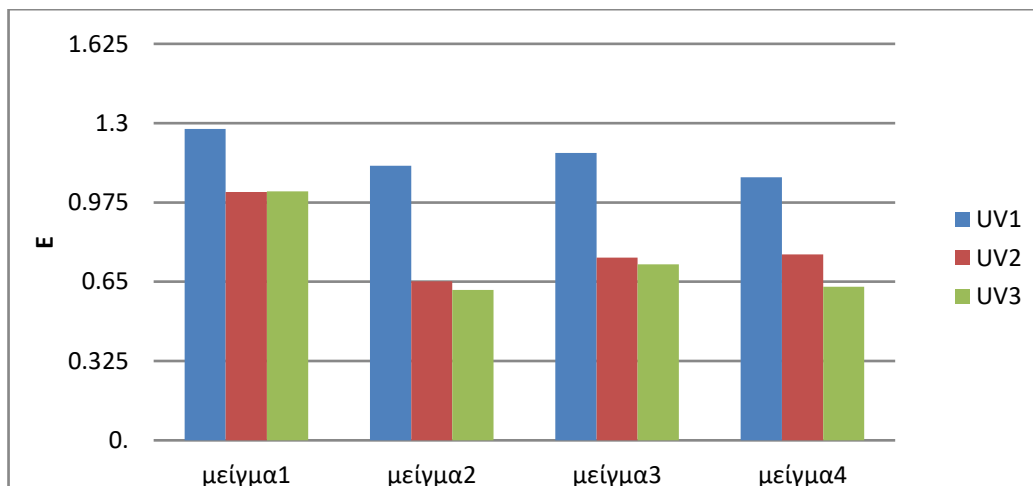
Διάγραμμα 20: : Ανηγμένη αντοχή για τα 4 μείγματα μετά από φυσική γήρανση

Ανηγγεμένη αντοχή για όλα τα μείγματα υπό την επιρροή θαλασσινού νερού (2 μήνες) και κατόπιν UV ακτινοβολίας



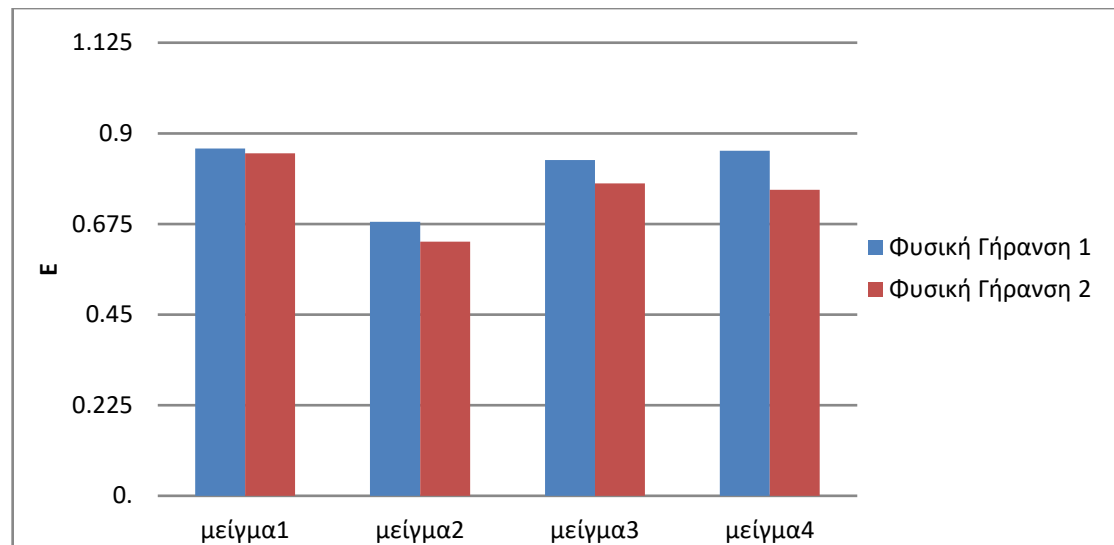
Διάγραμμα 21: Ανηγγεμένη αντοχή για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε θαλασσινό νερό και UV ακτινοβολία

Ανηγγεμένο μέτρο ελαστικότητας για όλα τα μείγματα υπό την επιρροή ηλιακής ακτινοβολίας



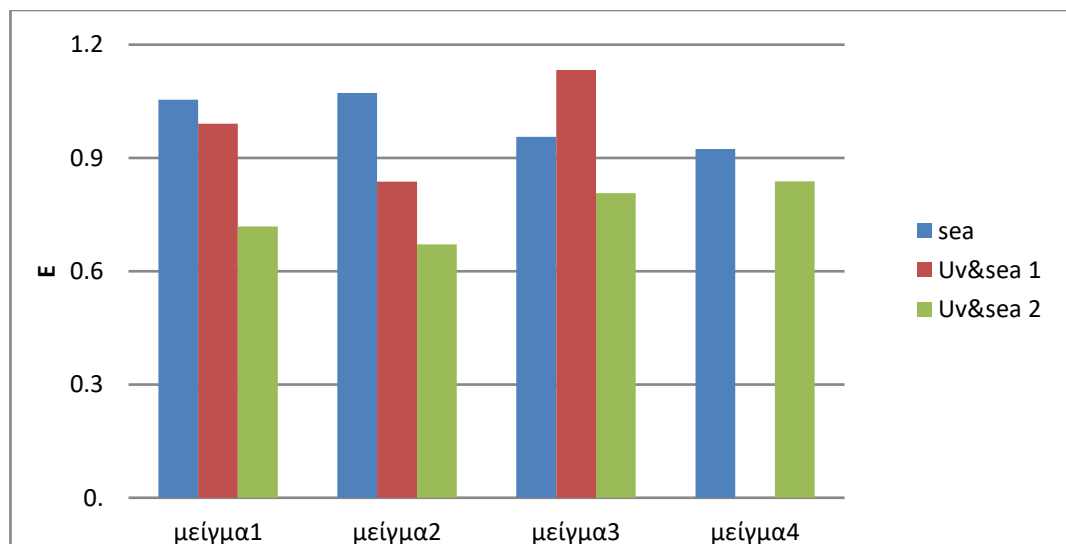
Διάγραμμα 22: Ανηγγεμένο μέτρο ελαστικότητας για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία

Ανηγμένο μέτρο ελαστικότητας μετά από φυσική γήρανση



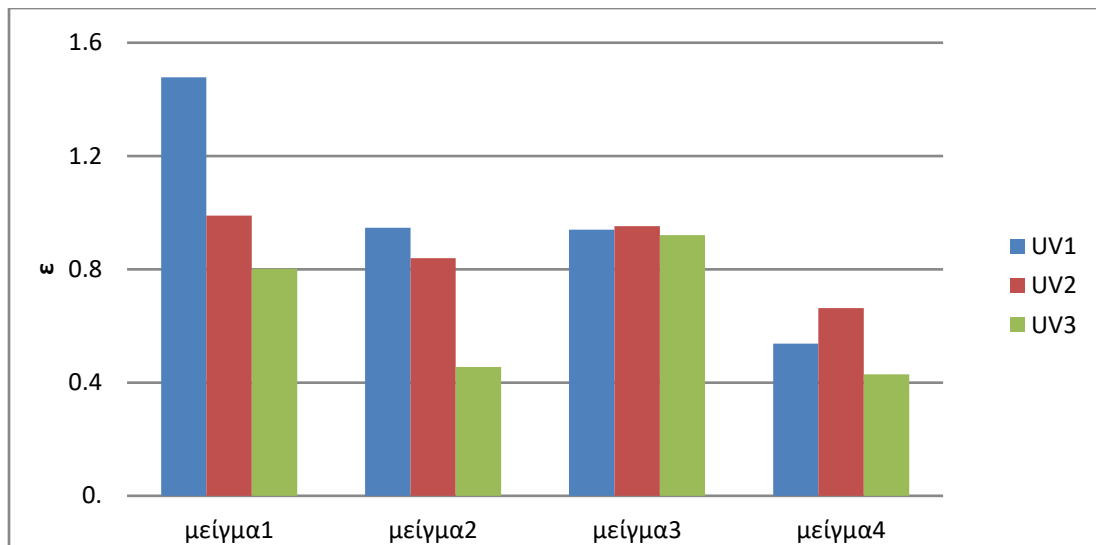
Διάγραμμα 23 : Ανηγμένο μέτρο ελαστικότητας για τα 4 μείγματα μετά από Φυσική γήρανση

Ανηγμένο μέτρο ελαστικότητας υπό την επιρροή θαλασσινού νερού και κατόπιν UV ακτινοβολίας



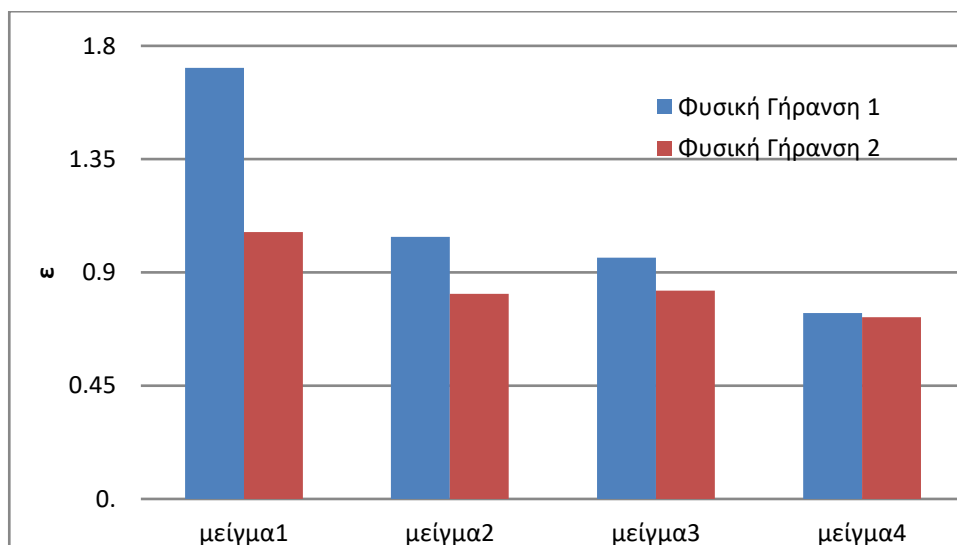
Διάγραμμα 24: Ανηγμένο μέτρο ελαστικότητας για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε θαλασσινό νερό και UV ακτινοβολία

Ανηγμένη ολκιμότητα υπό την επιρροή της UV ακτινοβολίας



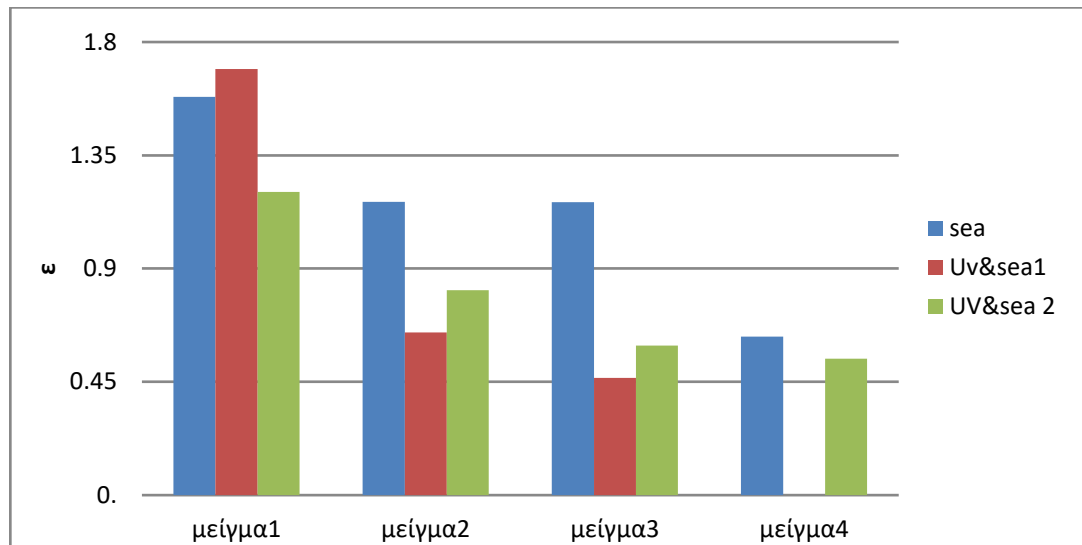
Διάγραμμα 25: Ανηγμένη ολκιμότητα για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία

Ανηγμένη ολκιμότητα μετά από φυσική γήρανση



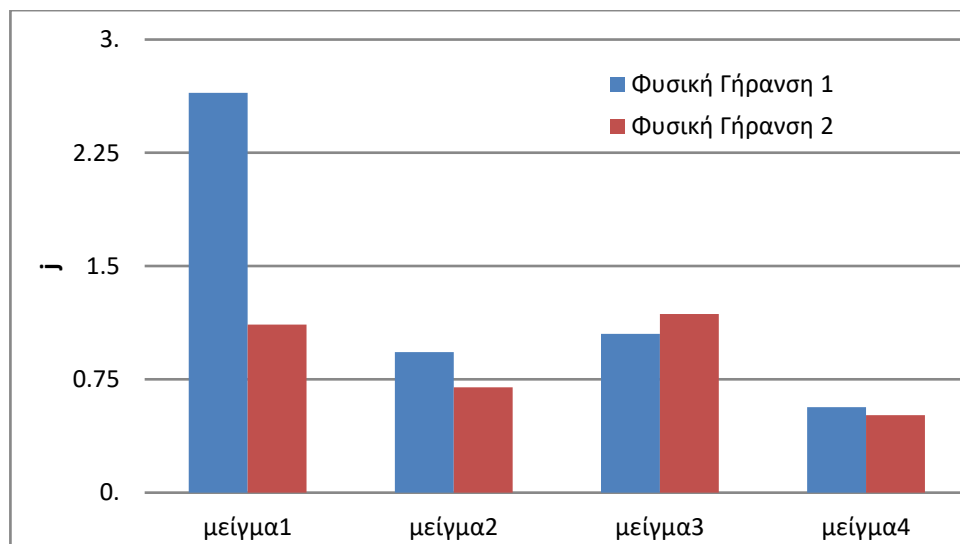
Διάγραμμα 26: Ανηγμένη ολκιμότητα για τα 4 μείγματα μετά από φυσική γήρανση

Ανηγμένη ολκιμότητα υπό την επιρροή επιρροή θαλασσινού νερού και UV ακτινοβολίας



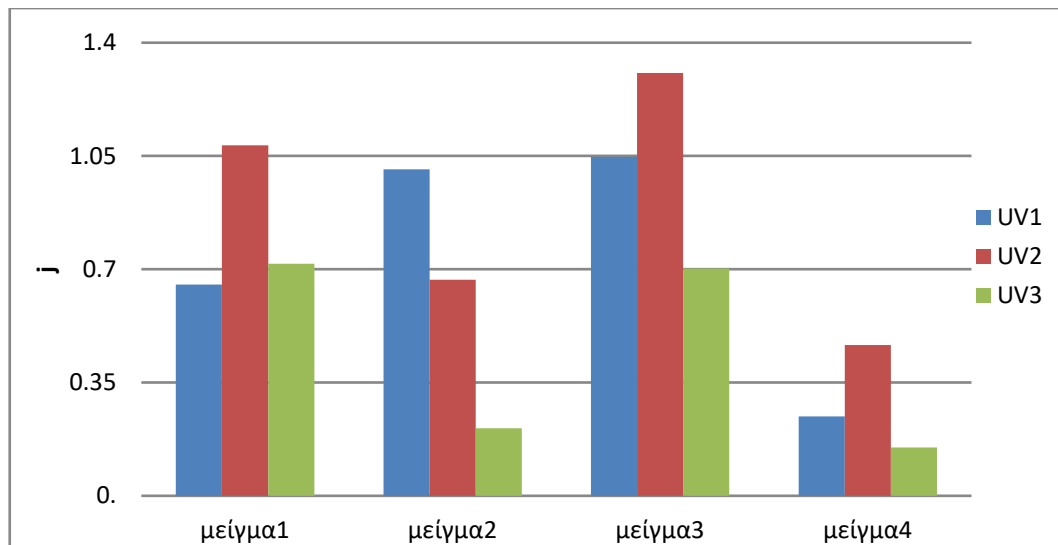
Διάγραμμα 27: Ανηγμένη ολκιμότητα για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε θαλασσινό νερό και UV ακτινοβολία

Ανηγμένη δυσθραυστότητα μετά από φυσική γήρανση



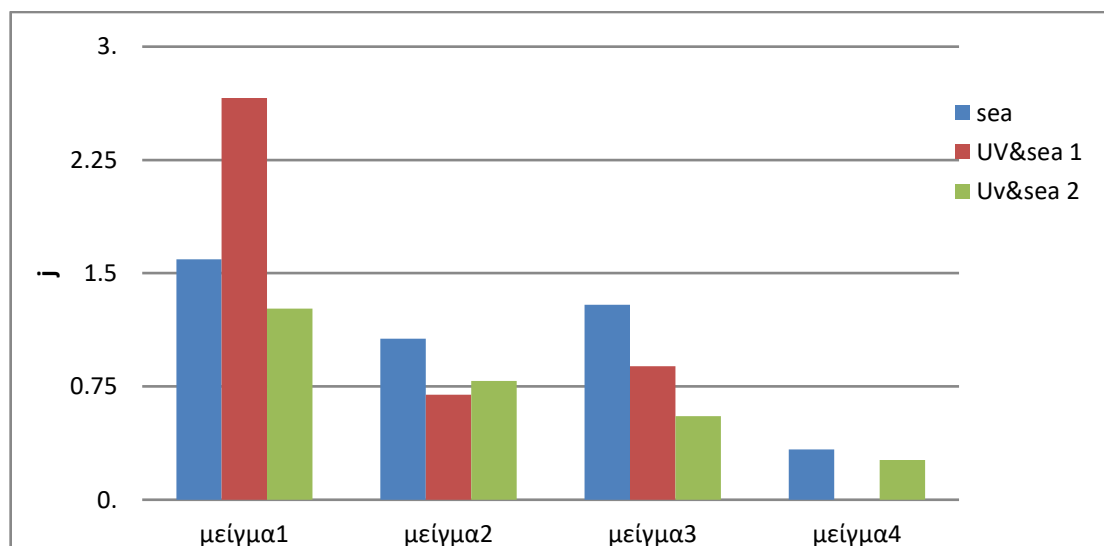
Διάγραμμα 28: Ανηγμένη δυσθραυστότητα για τα 4 μείγματα μετά από φυσική γήρανση

Ανηγγεμένη δυσθραυστότητα υπό την επιρροή UV ακτινοβολίας



Διάγραμμα 29: Ανηγγεμένη δυσθραυστότητα για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία

Ανηγγεμένη δυσθραυστότητα υπό την επιρροή επιρροή θαλασσινού νερού και UV ακτινοβολίας



Διάγραμμα 30: : Ανηγγεμένη δυσθραυστότητα για τα 4 μείγματα μετά από έκθεση σε θαλασσινό νερό και UV ακτινοβολία

Καταλληλότητα των μειγμάτων για εφαρμογές

Η μελέτη των ιδιοτήτων των μειγμάτων που δοκιμάστηκαν είχαν ως κύριο στόχο να εξετασθεί η καταλληλότητα των ρευμάτων ανακυκλωμένων πλαστικών με αντίστοιχες συστάσεις. Η εφαρμογή-στόχος ήταν η ανάδειξη της καταλληλότητας ή μη των μειγμάτων για περαιτέρω χρήση σε κατασκευές, όπως στη δημιουργία παράκτιων-πλωτών κατασκευών (docks)

Από τις μετρήσεις των ιδιοτήτων των «φρέσκων» δειγμάτων (Πίνακας 1) φαίνεται ότι όλα τα μείγματα, μία εβδομάδα αφού μορφοποιηθούν, έχουν μέτρο ελαστικότητας, E , με τιμές πάνω από 250 MPa και αντοχή πάνω από 10 MPa. Η ολκιμότητα τους, όμως είναι πολύ χαμηλή, μικρότερη από 5%, ιδίως αν την συγκρίνουμε με αυτή του LDPE. Το ίδιο ισχύει και για τη δυσθραυστότητά τους, η οποία, αν εξαιρεθεί το μείγμα των πολυολεφινών είναι χαμηλότερη ακόμα και από αυτή του πολυστυρενίου, ένα κατ'εξοχήν ψαθυρό υλικό.

Με βάση αυτές τις τιμές, τα μείγματα αυτά φαίνονται οριακά κατάλληλα για την προτεινόμενη εφαρμογή, τουλάχιστον πριν εκτεθούν σε επιβαρυντικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Μετά από αυτή την έκθεση, όμως, πολλές από τις ιδιότητες αυτές μπορεί να χειροτερεύσουν. Αυτό θα φανεί στις επόμενες παραγράφους.

Φυσική γήρανση

Εισαγωγή

Κατά την ψύξη τους από το τήγμα και όταν η θερμοκρασία πέσει κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , τα άμορφα πολυμερή, όπως και το άμορφο μέρος των ημικρυσταλλικών πολυμερών, εισέρχονται στην υαλώδη τους κατάσταση. Όταν ο ρυθμός ψύξης δεν είναι άπειρα αργός, οι μακρομοριακές αλυσίδες δεν έχουν αρκετό χρόνο να τακτοποιηθούν στη χαμηλότερη δυνατή ενεργειακή τους κατάσταση πριν παγώσουν οι κινήσεις τους. Έτσι παραμένει αρκετός ελεύθερος όγκος στο πολυμερές, μεγαλύτερος από ό,τι αντιστοιχεί στην ισορροπία.

Καθώς ακόμα και στην υαλώδη κατάσταση υπάρχει (αργή) κινητικότητα των αλυσίδων, με την πάροδο του χρόνου επέρχεται κάποια μοριακή επανευθυγράμμιση και αναδιάταξη των αλυσίδων ή των τμημάτων τους, η οποία οδηγεί την αργή μείωση (χαλάρωση) του ελεύθερου όγκου στο άμορφο υλικό. Η ανασύνταξη των αλυσίδων συνήθως προέρχεται από τις τάσεις και τον προσανατολισμό των αλυσίδων που πάγωσαν κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας πριν από την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η διαδικασία αυτή της μείωσης του ελεύθερου όγκου λέγεται «φυσική γήρανση» (physical ageing). Η φυσική γήρανση εμφανίζεται ακόμα και όταν δεν διατηρείται το πολυμερές κάτω από μια επιβληθείσα τάση, δηλαδή, αφού οι παγωμένες τάσεις, ενδεχομένως, έχουν ανακουφιστεί. Κάθε άμορφο πολυμερές έχει τους δικούς του ρυθμούς φυσικής γήρανσης, οι οποίοι εξαρτώνται (αυξάνονται) και από τη θερμοκρασία. [Α. Γκότσης, Ειδικά Κεφάλαια Επιστήμης Πολυμερών, σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2019]

Η μείωση του ελεύθερου όγκου σε ένα ιξωδοελαστικό υλικό, αυξάνει το ιξώδες του. Έτσι, αυξάνεται η τάση διαρροής του υλικού και η τάση του για ερπυσμό, μπορεί να αυξηθεί το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή του αλλά μειώνεται η δυσθραυστότητά του: Δύσθραυστα πολυμερή μπορούν να γίνουν ψαθυρά, λόγω της φυσικής γήρανσης.

Στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε ότι στις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων μερικών δειγμάτων υπήρχαν διαφορές ανάμεσα σε μετρήσεις που έγιναν αμέσως μετά από την παρασκευή των δειγμάτων και μετά από μερικούς μήνες χωρίς έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία ή έντονης περιβαλλοντικής επιβάρυνσης. Αντιδράσεις οξειδωσης (απουσία φωτός) δεν φαίνεται να έχουν προκαλέσει τις αλλαγές αυτές διότι τα περισσότερα δείγματα περιείχαν τα συνήθη αντιοξειδωτικά πρόσθετα που προφυλάσσουν τα εμπορικά πολυμερή από οξειδωση για πολύ μακρύτερους χρόνους. Οι αλλαγές αυτές, λοιπόν, φαίνεται ότι προκλήθηκαν από την φυσική γήρανση του υλικού των δειγμάτων.

Τα δείγματα στην παρούσα μελέτη ήταν μείγματα είτε πολυολεφινών (LDPE, HDPE και iPP) ή περιείχαν και πολυστυρένιο (PS) ή/και πολυ(αιθυλοτερεφθαλικό εστέρα) (PET).

Το πολυαιθυλένιο (LDPE και HDPE) και το ισο-πολυπροπυλένιο είναι ιδιαίτερες περιπτώσεις γιατί η θερμοκρασία χρήσης του είναι πολύ πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Το άμορφο μέρος των ημικρυσταλλικών αυτών υλικών ευρίσκεται στην κατάσταση ελαστομερούς στη θερμοκρασία χρήσης. Η φυσική γήρανση που παρουσιάζει είναι μάλλον αποτέλεσμα της δημιουργίας των κρυσταλλιτών οι οποίοι επιβραδύνουν την αναδιάταξη των αλυσίδων στο άμορφο μέρος του υλικού κατά την ψύξη του τήγματος. Το PET είναι κι αυτό ημικρυσταλλικό κι έχει υαλώδη μετάπτωση στους 60-70° C. Το πολυστυρένιο είναι άμορφο με υαλώδη μετάπτωση στους 90-100° C.

Τα δείγματα στην παρούσα μελέτη ήταν μείγματα είτε πολυολεφινών (LDPE, HDPE και iPP) ή περιείχαν και πολυστυρένιο ή/και πολυ(αιθυλοτερεφθαλικό εστέρα). Ήταν, δηλαδή μείγματα ημικρυσταλλικών συστατικών και ενός άμορφου με διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Στις θερμοκρασίες έκθεσης (ή μη έκθεσης) στους διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες, λοιπόν, το άμορφο μέρος μερικών από τα συστατικά ήταν σε υαλώδη κατάσταση και άλλων σε κατάσταση ελαστομερούς.

Η ακαμψία των δειγμάτων που μετρήθηκαν μετά από 3 ή 9 μήνες παραμονή σε περιβάλλον με θερμοκρασία γύρω στους 22-25° C βρέθηκε μειωμένη κατά 10-35% σε σύγκριση με αυτήν των «φρέσκων» δειγμάτων (μετρημένα 5-7 ημέρες μετά τη μορφοποίησή τους). Το μείγμα «1» (μόνο πολυολεφίνες) έχει την μικρότερη μείωση (17%). Η μείωση στο μείγμα «3», το οποίο περιέχει και PET, είναι 23% σε 9 μήνες. Το μείγμα «2» που περιέχει και PS παρουσιάζει τη μέγιστη μείωση, 36%, το μεγαλύτερο μέρος της οποίας λαμβάνει χώρα στους 3 πρώτους μήνες. Το 4^ο μίγμα (πολυολεφίνες, PET και PS) παρουσίασε μείωση του E κατά 24% σε 9 μήνες.

Για τα καθαρά πολυμερή, το αναμενόμενο αποτέλεσμα από τη φυσική τους γήρανση είναι η μικρή (ή μηδενική) αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Αυτό είναι αντίθετο από τα αποτελέσματά των δειγμάτων μας. Εδώ όμως πρόκειται για ετερογενή

μείγματα με μορφολογία διασπαρμένων φάσεων. Η συρρίκνωση των διαφόρων φάσεων κατά την φυσική γήρανση με αποτέλεσμα μειωμένη πρόσφυση και πιθανά κενά στις επιφάνειες είναι ένα πιθανός λόγος για την παρατηρούμενη μείωση της ακαμψίας των μειγμάτων.

Στις άμορφες PS φάσεις, η συρρίκνωση αυτή θα είναι μεγαλύτερη ενώ η διεπιφανειακή του ενέργεια (πρόσφυση) με τις πολυολεφίνες είναι πολύ χαμηλότερη. Γι' αυτό, τα μείγματα που περιέχουν αυτό το συστατικό παρουσιάζουν μεγαλύτερη μείωση της ακαμψίας τους

Η αντοχή των δειγμάτων, σ^* δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την φυσική γήρανση, τουλάχιστον αυτά που δεν περιέχουν PS. Στα τελευταία η φυσική γήρανση προκαλεί μείωση της αντοχής για τους ίδιους λόγους που αναπτύχθηκαν παραπάνω.

Κατά τη φυσική γήρανση σε καθαρά πολυμερή, προκαλείται μείωση της ολκιμότητας. Στα μείγματα της παρούσας εργασίας η ολκιμότητα δεν φαίνεται να επηρεάζεται πολύ από τη φυσική γήρανση εκτός αυτών που περιέχουν PS στα οποία μειώνεται όπως αναμενόταν.

Η δυσθραυστότητα εξαρτάται από την ολκιμότητα και την αντοχή. Όλα τα μείγματα εκτός από το «1» παρουσιάζουν μια μείωση της δυσθραυστότητας με το χρόνο φυσικής γήρανσης όπως αναμενόταν. Η εξαίρεση στο μίγμα 1 δεν μπορεί να δικαιολογηθεί και φαίνεται να οφείλεται σε σφάλματα στην παρασκευή ή στις μετρήσεις των αντιστοιχών δειγμάτων.

Έκθεση σε ακτινοβολία UV

Η έκθεση ενός πολυμερούς σε υπεριώδη ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει τη θραύση της αλυσίδας. Αυτή γίνεται στις πολυολεφίνες μέσω της δημιουργίας ελευθέρων ριζών. Η θραύση της αλυσίδας προκαλεί μείωση του μέσου μοριακού βάρους, άρα μείωση της αντοχής και της δυσθραυστότητας.

Μια επιπλοκή στα δείγματα που χρησιμοποιήσαμε ήταν ότι τα πολυμερή περιείχαν αντιοξειδωτικά και πρόσθετα που αποτρέπουν τις αλλοιώσεις λόγω έκθεσης σε UV ακτινοβολία και σε υψηλές θερμοκρασίες. Δεν είναι γνωστό με τι ακριβώς τρόπο προστατεύουν αυτά τα πρόσθετα τα δείγματα πολυμερών που χρησιμοποιήσαμε. Είναι πιθανόν να απορροφούν αυτά κατά προτίμηση την ακτινοβολία ώστε να μην φθάνει στο κύριο υλικό. Θυσιάζονται, δηλαδή τα πρόσθετα για να σώσουν το υλικό, κάτι που σημαίνει ότι αυτά τα πρόσθετα έχουν περιορισμένη διάρκεια αποτελεσματικότητας (ζωής). Είναι επίσης πιθανό να συμμετέχουν σε αντιδράσεις επανακόλλησης των θραυσμάτων των αλυσίδων ή προσθήκης διακλαδώσεων. Δηλαδή, ανάλογα με τα πρόσθετα είναι δυνατόν το μοριακό βάρος ακόμα και να αυξάνεται σε σχετικά μικρούς χρόνους (και να αυξάνεται, έτσι, η αντοχή) πριν αρχίσει το πρόσθετο να εξαντλείται και η αντοχή να μειωθεί σε μεγαλύτερους χρόνους.

Η αύξηση του χρόνου έκθεσης σε UV ακτινοβολία προκάλεσε τη μείωση των τιμών του μέτρου ελαστικότητας, της αντοχής, της ολκιμότητας και της δυσθραυστότητας σε όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν στην παρούσα εργασία. Η παρατηρηθείσα αύξηση της τιμής των μηχανικών ιδιοτήτων στην έκθεση στο UV για 2 μήνες (δείγματα UV1), στο βαθμό που δεν προέρχεται από σφάλμα στην Παρασκευή και στην μέτρηση των φρέσκων δειγμάτων, φαίνεται να οφείλεται στις παράπλευρες συνέπειες των αντιδράσεων που προκαλούνται από τα πρόσθετα προστασίας από UV που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Το μίγμα που περιέχει μόνο πολυολεφίνες παρουσιάζει την μικρότερη πτώση μηχανικών ιδιοτήτων. Καθώς οι πολυολεφίνες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν «φρέσκες» (όχι ανακυκλωμένο υλικό), η ανθεκτικότητα τους στο UV φαίνεται να οφείλεται στα πρόσθετα που περιείχαν.

Τα μείγμα «3» που περιείχε μόνο πολυολεφίνες και PET (το μόνο συστατικό που προήλθε από ανακυκλωμένο υλικό) παρουσίασε την ελάχιστη μείωση της αντοχής του (32%). Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς το PET είναι αρκετά ανθεκτικό στο UV λόγω της αρωματικής ομάδας στον σπονδυλική στήλη της αλυσίδας του [Degradation of Various Plastics in the Environment, K. Fotopoulou, H.K. Karapanagioti, κεφ. 11 στο βιβλίο Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment, H. Takada and H.K. Karapanagioti (eds.) Hdb Env Chem, DOI 10.1007/698_2017_11, Springer, 2017] [Victor Barck, UV aging in plastics, Degree Thesis, Arkada Univ., Institute for Energy and Environmental Technology, Helsinki, Finland, 2018]. Η μείωση της αντοχής σε αυτή την περίπτωση προκαλείται κυρίως από την επίδραση της ακτινοβολίας στις πολυολεφίνες (η μείωση στο μείγμα «1» που περιέχει μόνο πολυολεφίνες είναι της τάξης του 40%).

Στα μίγματα που περιείχαν PS η μείωση μετά από 9 μήνες έκθεση ήταν πάνω από 50%. Σε όλες τις περιπτώσεις αυτό το άμορφο υλικό προκαλεί μεγάλη μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων των μειγμάτων λόγω της ισχυρής ασυμβατότητας του με τα υπόλοιπα συστατικά. Ο πιο προφανής τρόπος βελτίωσης της χρησιμότητας των ανακυκλωμένων ρευμάτων είναι η αποφυγή της παρουσίας του.

Έκθεση σε θαλασσινό νερό και κατόπιν σε ακτινοβολία UV

Ο στόχος της έκθεσης των μειγμάτων σε θαλασσινό νερό ήταν να βρεθεί η επίδραση που μπορεί να έχει το νερό αυτό στις μηχανικές τους ιδιότητες. Στην επίδραση αυτή περιλαμβάνονται φυσικές διεργασίες, π.χ. πλαστικοποίηση, αλλά και βιοχημικές διεργασίες, π.χ. προσβολή από μικροοργανισμούς που ζουν στη θάλασσα. Καθώς τα πειράματα έγιναν σε απουσία φωτός δεν περιμένουμε αλλαγές λόγω φωτοχημικών διεργασιών.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 1, το θαλασσινό νερό δεν φαίνεται να επηρεάζει από μόνο του τις ιδιότητες των μειγμάτων, τουλάχιστον για τους χρόνους έκθεσης που

δοκιμάστηκαν, εκτός από το μίγμα «4». Όλα τα συστατικά των μιγμάτων είναι υδρόφοβα. Από αυτή την άποψη, η χαμηλή επίδραση του θαλασσινού νερού στα μίγματα ήταν αναμενόμενη. Η μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων στο μίγμα «4» πιθανόν να οφείλεται στην είσοδο του νερού σε πιθανά κενά στις διεπιφανειακές περιοχές των φάσεων, ως αποτέλεσμα της ασυμβατότητας των πολλών συστατικών του μίγματος αυτού.

Δείγματα που είχαν εκτεθεί για 2 μήνες σε θαλασσινό νερό (στο σκοτάδι) εκτέθηκαν κατόπιν σε ακτινοβολία UV. Ο στόχος των πειραμάτων ήταν να εξεταστεί κατά πόσο η προεργασία (εμβύθιση σε θαλασσινό νερό) επηρέαζε την κατοπινή έκθεση σε UV. Για να γίνει η σωστή σύγκριση με τα προηγούμενα δείγματα που δεν είχαν υποστεί την ίδια προεργασία, πρέπει να γίνει για τους ίδιους χρόνους έκθεσης σε UV. Τα δείγματα UV&SEA1 εκτέθηκαν τελικά στην ακτινοβολία για 4 μήνες. Τις μηχανικές τους ιδιότητες, λοιπόν, τις συγκρίνουμε με τις τιμές που υπολογίζουμε με γραμμική παρεμβολή μεταξύ των μετρήσεων UV1 (2 μήνες έκθεση) και UV2 (6 μήνες). Αντίστοιχα κάνουμε ξανά την γραμμική παρεμβολή μεταξύ UV2 και UV3 για να βρούμε τις τιμές για τους 7 μήνες και να τις συγκρίνουμε με τα δείγματα UV&SEA2.

Όταν συγκρίνουμε τα μίγματα UV&SEA (που είχαν βυθιστεί πρώτα στο θαλασσινό νερό με τα αντίστοιχα δείγματα που δεν είχαν (UV), τότε βλέπουμε ότι αυτή η προεργασία δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την αλλοίωση που προκαλεί η ακτινοβολία. Το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή μειώθηκε στα μίγματα UV&SEA με ελαφρά γρηγορότερο ρυθμό, η ολκιμότητα φαίνεται να αυξήθηκε με ελαφρά γρηγορότερο ρυθμό ενώ ο ρυθμός μεταβολής της δυσθραυστότητας δεν μεταβλήθηκε σχεδόν καθόλου.

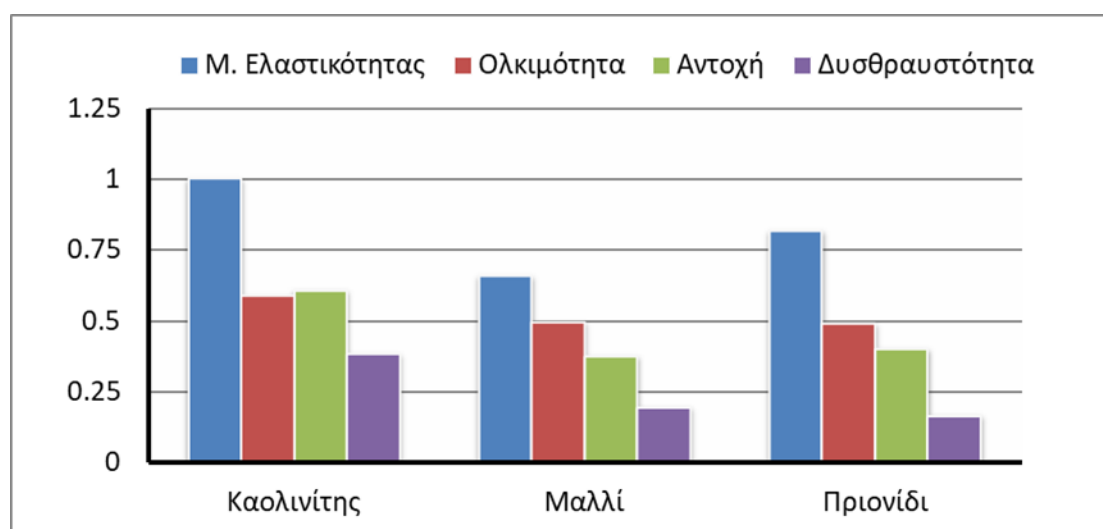
Όπως και προηγουμένως η επίδραση του θαλασσινού νερού οφείλεται σε πιθανή εισροή του νερού στα κενά ανάμεσα στις φάσεις των μιγμάτων, αλλά η υδροφοβικότητα των συστατικών φαίνεται ότι περιορίζει αυτή την εισροή σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Από όλα τα συστατικά μόνο το PET έχει κάποια πιθανότητα για αντίδραση υδρόλυσης (και αυτό μόνο σε σχετικά ψηλές θερμοκρασίες), έτσι αυτός ο τρόπος υποβάθμισης του υλικού δεν φαίνεται να λαμβάνει χώρα στα δείγματά μας. Μια τελευταία πιθανότητα για την επίδραση του θαλασσινού νερού στην υποβάθμιση των μιγμάτων μας είναι η μικροβιακή υποβάθμιση από τους μικροοργανισμούς που υπάρχουν στο νερό. Από τις μετρήσεις μας φαίνεται ότι αυτός ο μηχανισμός αν λαμβάνει χώρα χρειάζεται μεγαλύτερους χρόνους από τους 2 μήνες έκθεση στο θαλασσινό νερό που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά μας. Πιο μακροχρόνια πειράματα χρειάζονται για να αποσαφηνισθεί αυτό το θέμα.

Freeze-thaw

Η μέθοδος αυτή δεν φαίνεται να έχει κάποιο αποτέλεσμα και πιθανόν δεν είναι κατάλληλη για τέτοιου είδους συστήματα. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν δεν άλλαξαν την κατάσταση των συστατικών (εκτός από αυτήν του άμορφου μέρους του PP που η θερμοκρασία -20°C είναι κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ενώ στη θερμοκρασία χρήσης και στους 70°C είναι στην κατάσταση ελαστομερούς. Εξ άλλου η υδροφοβικότητα των συστατικών εμποδίζει την επίδραση του ζεστού νερού στα πολυμερή πέρα από την αλλαγή της θερμοκρασίας τους.

Προσθήκη ενίσχυσης



Διάγραμμα 31: :ανηγμένο μέτρο ελαστικότητας, ολκιμότητα, αντοχή και δυσθραυστότητα για το 4^ο μείγμα με προσθήκη καολινίτη , μαλλί και πριονίδι

Σε μια απόπειρα να βελτιωθούν οι μηχανικές ιδιότητες στο μίγμα «4» προστέθηκε ενίσχυση από καολινίτη (σκόνη), μαλλί (ίνες στη μορφή του κετσέ) ή πριονίδι (τεμαχίδια ξύλου). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 17. Οι τιμές των ιδιοτήτων παρουσιάζονται κανονικοποιημένες ως προς τις αντίστοιχες τιμές του «φρέσκου» μίγματος «4».

Από το διάγραμμα αυτό παρατηρούμε ότι τα τρία είδη ενίσχυσης δεν βελτίωσαν καμία μηχανική ιδιότητα του μίγματος αυτού. Αντίθετα η μείωση, ιδίως της αντοχής και της δυσθραυστότητας ήταν σημαντική. Αυτό ισχύει τόσο για την ανόργανη ενίσχυση (καολινίτης) όσο και για τις οργανικές, την υδρόφοβη (μαλλί) και την υδρόφιλη (πριονίδι). Η προσθήκη περισσότερων φάσεων στο σύστημα απλώς αυξάνει τις διεπιφάνειες με χαμηλή πρόσφυση και δεν βοηθά στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.

6. Συμπεράσματα

Όπως φαίνεται στην παραπάνω συζήτηση τα φρέσκα δείγματα δείχνουν να πληρούν τα κριτήρια για τις προτεινόμενες εφαρμογές των μειγμάτων. Υπάρχουν όμως μερικά θέματα που πρέπει να διευκρινισθούν.

1. Οι πρώτες ύλες των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν, εκτός από το PET, δεν ήταν από μετακαταναλωτικά ανακυκλωμένα ρεύματα. Έτσι όλα περιείχαν πρόσθετα για την προστασία τους από το περιβάλλον. Στα μετακαταναλωτικά ανακυκλωμένα υλικά που είναι ο στόχος της παρούσας διπλωματικής αυτά τα πρόσθετα έχουν ήδη καταναλωθεί και δεν μπορούν να εμποδίσουν περαιτέρω την περιβαλλοντική αποσύνθεση των πολυμερών. Εξαιρώντας, λοιπόν, τη φυσική γήρανση (που είναι αναστρέψιμη και το υλικό ανανεώνεται κάθε φορά που θερμαίνεται πάνω από το σημείο τήξης του) οι μετρήσεις που έγιναν εδώ, ιδίως αυτές που έγιναν μετά από 9 μήνες έκθεση σε επιθετικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες με τη μορφή επιταχυνόμενης διάβρωσης αντιστοιχούν περισσότερο σε «φρέσκα» δείγματα ενός ανακυκλωμένου υλικού. Καθώς όμως οι διεργασίες υποβάθμισης δεν είναι γραμμικές, ένα τέτοιο συμπέρασμα δεν μπορεί να εξαχθεί ακόμα χωρίς την μελέτη δειγμάτων από πραγματικά ανακυκλωμένα μετακαταναλωτικά πολυμερή.
2. Όταν κοιτάξουμε, λοιπόν, τις μηχανικές ιδιότητες των υποβαθμισμένων υλικών (μειγμάτων) του Πίνακα 1 και αν οι τελικές τιμές (μετά από 9 μήνες έκθεση) αντιστοιχούν σε ότι περιμέναμε σε ένα ανακυκλωμένο μείγμα, τότε φαίνεται ότι οι προδιαγραφές για τις προτεινόμενες εφαρμογές δεν ικανοποιούνται πλήρως.
3. Συνεχίζοντας τον παραπάνω συλλογισμό, είναι προφανές ότι για να διασφαλισθούν οι προδιαγραφές για το ανακυκλωμένο υλικό, σε αυτό θα πρέπει να προστεθούν τα πρόσθετα που έχουν καταναλωθεί κατά τη διάρκεια της προηγούμενης ζωής του υλικού αυτού (αντιοξειδωτικά, προστασία για το UV, επεκτατές αλυσίδας, πλαστικοποιητές κ.λπ.)
4. Όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν αποτελούντο από μείγματα μη συμβατών (μεταξύ τους) πολυμερών. Είναι γνωστό ότι αν ασύμβατα πολυμερή συστατικά αναμιχθούν σε ένα τυχαίο αναμίκτη το τελικό μείγμα θα έχει πολύ χαμηλές μηχανικές ιδιότητες. Μια μέθοδος για να βελτιωθούν αυτές οι ιδιότητες είναι η χρήση συμβατοποιητών και να βελτιωθεί η πρόσφυση ανάμεσα στις φάσεις. Καθώς όμως στα περισσότερα μείγματα που δοκιμάστηκαν τα συστατικά είναι πολλά οι απαιτούμενοι συμβατοποιητές πρέπει να είναι ακόμη περισσότεροι, κάτι που ανεβάζει το κόστος του υλικού και φέρει αμφιβολίες για την αποτελεσματικότητά τους.
5. Καταλήγοντας φαίνεται ότι η καλύτερη μέθοδος, στο βαθμό που είναι οικονομικά εφικτό, είναι ο διαχωρισμός των διαφορετικών πλαστικών στο ρεύμα της ανακύκλωσης και η χρήση τους ξεχωριστά ή, τουλάχιστον, κατά ομάδες ομοειδών

και σχετικά συμβατών πολυμερών. Τα ρεύματα που δεν μπορούν να διαχωρισθούν είναι πιο οικονομικό να οδηγούνται προς (ελεγχόμενη) καύση προς άμεση παραγωγή ενέργειας.

6. Παράρτημα

6.1. Χρονοδιάγραμμα εκτέλεσης πειράματος

DARK	FRESH	UV	SEA	UV & SEA
<p>Δημιουργία πλακών τέλη Νοέμβρη</p> <p>5 Φλεβάρη: μέτρηση με instron</p> <p>10 Σεπτέμβρη : 2^η μέτρηση</p> <p>Συνολικός χρόνος ~9 μήνες</p>	<p>Δημιουργία 16 πλακών 12 και 14 Μαρτίου</p> <p>15 Μαρτίου: χρήση των 8 για freeze thaw</p> <p>21 Μαρτίου : μέτρηση φρέσκων πλακών</p> <p>Συνολικός χρόνος ~9 μέρες</p>	<p>Δημιουργία πλακών τέλη Νοέμβρη</p> <p>21 Φλεβάρη: μέτρηση με instron</p> <p>7 Ιούνη : 2^η μέτρηση</p> <p>10 Σεπτέμβρη : 3^η μέτρηση</p> <p>Συνολικός χρόνος ~9 μήνες</p>	<p>Δημιουργία πλακών τέλη Νοέμβρη</p> <p>21 Φλεβάρη: μέτρηση με instron</p> <p>Συνολικός χρόνος ~3 μήνες</p>	<p>Δημιουργία πλακών τέλη Νοέμβρη</p> <p>17 Απριλίου : τοποθέτηση φωτός στις πλάκες στο θαλασσινό νερό</p> <p>7 Ιούνη : μέτρηση με instron</p> <p>10 Σεπτέμβρη : 2^η μέτρηση με Instron</p> <p>Συνολικός χρόνος ~9 μήνες</p>

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Robert Quintana a, Olivier Persenaire b, Yahia Lemmouchi c, Leïla Bonnaud b, Philippe Dubois “*Compatibilization of co-plasticized cellulose acetate/water soluble polymers blends by reactive extrusion*”, <https://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.023>, 2015
2. Anne Shayene Campos de Bomfim a,†, Máisa Milanez Ávila Dias Maciel a, Herman Jacobus Cornelis Voorwald a, Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini a,b, Daniel Magalhães de Oliveira a, Maria Odila Hilário Cioff “*Effect of different degradation types on properties of plastic waste obtained from espresso coffee capsules*” <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.006>, 2018
3. Giulia Romanoa,*, Agnese Rapposellib, Lorenzo Marruccia “*Improving waste production and recycling through zero-waste strategy and privatization: An empirical investigation*”, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.006> .2019
4. Marta Ormazabal a, *, Vanessa Prieto-Sandoval a, Rogerio Puga-Leal b, Carmen Jaca a” *Circular Economy in Spanish SMEs: Challenges and opportunities*” <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.031>, 2018
5. Rucha V. Moharir, Sunil Kumar” *Challenges associated with plastic waste disposal and allied microbial routes for its effective degradation: A comprehensive review*” <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.059> 0959-6526/© 2018
6. Kalliopi N. Fotopoulou and Hrissi K. Karapanagioti” *Degradation of Various Plastics in the Environment*” DOI 10.1007/698_2017_11, © Springer International Publishing AG 2017
7. Martin J. Forrest” *Analysis of Plastics*” © Copyright 2002 Rapra Technology Limited
8. Aamer Ali Shah *, Fariha Hasan, Abdul Hameed, Safia Ahmed” *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*” doi:10.1016/j.biotechadv.2007.12.005, 2018
9. Nicolas F.A. Biber*, Andy Foggo, Richard C. Thompson” *Characterising the deterioration of different plastics in air and seawater*” <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.02.068>, 2019
10. Irina Turku a,*, Timo K€arki a, Ari Puurtinen,” *Durability of wood plastic composites manufactured from recycled plastic*” <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00559> 2405-8440/, 2018
11. Jerneja Penca” *European Plastics Strategy: What promise for global marine litter?*” <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2018.06.004>
12. Daniel José da Silva*, Hélio Wiebeck” *Using PLS, iPLS and siPLS linear regressions to determine the composition of LDPE/HDPE blends: A comparison between*

- confocal Raman and ATR-FTIR spectroscopies*
<http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.08.009> 0924-2031/© 2017
13. Jun-Li Xu a, *, Kevin V. Thomas b, Zisheng Luo c, **, Aoife A. Gowen” FTIR and Raman imaging for microplastics analysis: State of the art, challenges and prospects”,
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115629> 0165-9936/© 2019
 14. Mauro Mecozzi a, *, Marco Pietroletti a, Yulia B. Monakhova b” *FTIR spectroscopy supported by statistical techniques for the structural characterization of plastic debris in the marine environment: Application to monitoring studies*”
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.012> 0025-326X/© 2016
 15. Nicola J. Beaumonta,*, Margrethe Aanesenb, Melanie C. Austena, Tobias Börgerc, James R. Clarka, Matthew Colea, Tara Hoopera, Penelope K. Lindequea, Christine Pascoea, Kayleigh J. Wylesd” *Global ecological, social and economic impacts of marine plastic*” <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.022>
 16. Huanmin Li, Xianwei Sui, Xu-Ming Xie” *High-strength and super-tough PA6/PS/PP/SEBS quaternary blends compatibilized by using a highly effective multi-phase compatibilizer: Toward efficient recycling of waste plastics*”,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2017.07.024> 0032-3861/© 2017
 17. Abdel-Hamid Ismail Mourada,c,*, Amir Hussain Idrisia, Maria Christina Wrageb, Beckry Mohamed Abdel-Magidb ” *Long-term durability of thermoset composites in seawater environment*”,<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.076>
 18. Secretariat of the Convention on Biological Diversity” *Impacts of marine Debris on Biodiversity*” Copyright © 2012
 19. Liqi Cai, Jundong Wang, Jinping Peng *, Ziqing Wu, Xiangling Tan” *Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments*”, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.079> 0048-9697/© 2018
 20. Berit Gewert, Merle M. Plassmann and Matthew MacLeod*” *Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment*”, DOI: 10.1039/c5em00207a, 2015
 21. Emad Yousif* and Raghad Haddad, ” *Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review*”,
<https://springerplus.springeropen.com/articles/10.1186/2193-1801-2-398>, 2013
 22. Yue Dinga,b, Bo Lua, Pingli Wanga, Gexia Wanga,**, Junhui Jia,*” *PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends*”,
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.01>
 23. Walter Leal Filho a, Peni Hausia Havea b, Abdul-Lateef Balogun c, *, Juliane Boenecke a, Anish Anit Maharaj d, Michael Ha'apio b, Sarah L. Hemstock ” *Plastic*

- debris on Pacific Islands: Ecological and health implications*”,
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.181> 0048-9697/© 2019
24. Carlo Giacomo Avio, Stefania Gorbi, Francesco Regol” *Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat*”,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.05.012> 0141-1136/© 2016
 25. María E. Iníguez ↑, Juan A. Conesa, Andrés Fullana” *Recyclability of four types of plastics exposed to UV irradiation in a marine environment*”,
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.006> 0956-053X/, 2018
 26. Isabel Pla-Juliána,*,l, Sandra Guevarab” *Is circular economy the key to transitioning towards sustainable development? Challenges from the perspective of care ethics*”,
<https://doi.org/10.1016/j.futures.2018.09.001>
 27. Wendy L Tatea,*, Lydia Balsb, Cristof Balsc, Kai Foerstld” *Seeing the forest and not the trees: Learning from nature’s circular economy*”
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.05.023>
 28. Melissa R. Junga, F. David Horgena, Sara V. Orskib, Viviana Rodriguez C.b, Kathryn L. Beersb, George H. Balazsc, T. Todd Jonesc, Thierry M. Workd, Kayla C. Brignace, Sarah-Jeanne Royerf, K. David Hyrenbacha, Brenda A. Jensena, Jennifer M. Lynchg,*” *Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms*”,
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.061>
 29. Murali M. Reddya, Singaravelu Vivekanandhana,b, Manjusri Misraa,b, Sujata K. Bhatiaa, Amar K. Mohantya,” *Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities*”, ts reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.006>, 2013
 30. E.M. Salmoral a,*, M.E. Gonzalez b, M.P. Mariscal a” *Biodegradable plastic made from bean products*”, 0926-6690/00/\$ - see front matter © 2000 Elsevier Science
 31. Karthigeyan Chidambarampadmavathya,c, Obulisamy Parthiba Karthikeyana,c,d, Kirsten Heimanna,b,c,” *Sustainable bio-plastic production through landfill methane recycling*” <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.083>,2016
 32. M.J. Taufiq,a,*, Muhd Ridzuan Mansora, Zaleha Mustafab” *Characterisation of wood plastic composite manufactured from kenaf fibre reinforced recycled-unused plastic blend*”, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.01.090>,2018
 33. Jin Guoa,b, Xiao Lia,b, Yuwen Guob,*, Jiuli Ruanb,Qi Qiaob, Jianqiang Zhangb, Yinyin Bi a,b, Fei Lia,b” *Research on Flotation Technique of separating PET from plastic packaging wastes*”, doi: 10.1016/j.proenv.2016.02.024, 2016
 34. C. Zeria,*, A. Adamopouloua, D. Bojanić Varezićb, T. Fortibuonic,d, M. Kovač Viršeke, A. Kržanf, M. Mandicg, C. Mazziottih, A. Palatinuse, M. Peterline, M. Prvani, F. Ronchic, J. Siljicb, P. Tutmanb, Th. Vlachogiann ” *Floating plastics in Adriatic waters (Mediterranean Sea): From the macro- to the micro-scale*”,
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.016>, 2016

35. Elvin Karana*” *Characterization of ‘natural’ and ‘high-quality’ materials to improve perception of bio-plastics*”, 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.07.034>
36. Sina Ebnesajjad” *Introduction to Plastics*”, Series Editor, Plastics Design Library, 2015
37. Lonneke Goddijn-Murphy*, Juvenal Dufaur” *Proof of concept for a model of light reflectance of plastics floating on natural waters*”,
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.044>, 2018
38. Anthony L. Andrady” *Microplastics in the marine environment*”,
doi:10.1016/j.marpolbul.2011.05.030, 2011
39. Silvia Casabianca a, b, **, Samuela Capellacci a, b, Antonella Penna a, b, Michela Cangiotti c, Alberto Fattori c, Ilaria Corsi d, Maria Francesca Ottaviani c, Riccardo Carloni c, **” *Physical interactions between marine phytoplankton and PET plastics in seawater*”, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124560> 0045-6535/© 2019
40. Luis F. Ruiz-Orejóna*, Rafael Sardáa, Juan Ramis-Pujolb” *Now, you see me: High concentrations of floating plastic debris in the coastal waters of the Balearic Islands (Spain)*”, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.010>, 2018
41. S. Garry Howell” *A ten year review of plastics recycling*”, 0304-3894/92/\$11.00 0, 1992
42. Bupe Getrude Mwanzaa *, Charles Mbohwa, Arnesh Telukdarie” *Strategies for the Recovery and Recycling of Plastic Solid Waste (PSW): A Focus on Plastic Manufacturing Companies*”, Peer-review under responsibility of the scientific committee of the 15th Global Conference on Sustainable Manufacturing (GCSM).
10.1016/j.promfg.2018.02.172
43. Harvey Alter*” *The recovery of plastics from waste with reference to froth flotation*”, 4 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.resconrec.2004.05.003
44. Narinder Singh a, David Hui b, Rupinder Singh a, I.P.S. Ahuja c, Luciano Feo d, Fernando Fraternali” *Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications*”, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013>, 2016
45. W. KAMINSKY, J. MENZEL and H. SINN” *RECYCLING OF PLASTICS*”, Hamburg University, W. Germany, Conservation & Recycling, Vol.1, pp.91-110. Pergamon Press
46. S.M. Al-Salem a, *, A. Antelava b, A. Constantinou b, c, G. Manos c, A. Dutta d” *A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)*”,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.084> 0301-4797/
47. KOZO SAITOH, IKUO NAGANO and SUMIO IZUMI” *NEW SEPARATION TECHNIQUE FOR WASTE PLASTICS*”, Resource Recovery and Conservation, 2 (1976) 127-145 Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976

48. Ansje Lo¹, Heidi Savelli², Raoul Beunen¹, Marco Kalz¹, Ad Ragas^{1,3} and Frank Van Belleghem, “*Solutions for global marine litter pollution*”,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cosust.2017.08.009>, 2017
49. Renaud de Stephanis a,¹, Joan Giménez a, Eva Carpinelli b, Carlos Gutierrez-Exposito a, Ana Cañadas c “*As main meal for sperm whales: Plastics debris*”,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.033>, 2013
50. Anna Keskisaari*, Timo Kärki “*The use of waste materials in wood-plastic composites and their impact on the profitability of the product*”,
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.03.023>, 2017
51. Saeed Kazemi Najafi ¹” *Use of recycled plastics in wood plastic composites – A review*”,<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.017>, 2013
52. Peter Dauvergne” *Why is the global governance of plastic failing the oceans?*”,
<https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2018.05.002>, 2017
53. Kalliopi N. Fotopoulou and Hrisi K. Karapanagioti” Degradation of Various Plastics in the Environment” Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment, Hdb Env Chem, DOI 10.1007/698_2017_11,2017 σελ.4
54. William D. Callister, J. (2004). Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών. Εκδόσεις Τζιόλα
55. Αθηνά Τσετσέκου, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αλέξανδρος Δ.Γκότσης Πολυτεχνείο Κρήτης “ ΜΗ-MΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΛΙΚΑ κεραμικά, πολυμερή, σύνθετα”, Υπό έκδοση από: ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ Πολυτεχνειούπολη, GR-73100 XANIA [hp://www.tuc.gr](http://www.tuc.gr)¹
56. Victor Barck” UV Aging in Plastics”, Efternam, Degree Thesis, Arcada, institution för energi och miljöteknik, 2018
57. Mahasin F. Hadi Al-Kadhemy* , Zahraa S. Rasheed, Sanaa R. Salim, “*Fourier transform infrared spectroscopy for irradiation coumarin doped polystyrene polymer films by alpha ray*”, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jrras.2016.02.004>, 2016 σελ. 327
58. Daniel José da Silva*, Hélio Wiebeck, “*Using PLS, iPLS and siPLS linear regressions to determine the composition of LDPE/HDPE blends: A comparison between confocal Raman and ATR-FTIR spectroscopies*”,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.08.009> 0924-2031/© 2017 , σελ.261
59. Yuan Yuan Song, Ren Sen Zeng et al. “*Interplant Communication of Tomato Plants through Underground Common Mycorrhizal Networks*”,
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0013324> ,2010
60. GESAMP. 2015. “*Sources, Fate and Effects of MP in the Marine Environment.*”

61. Li, W. C., H. F. Tse, and L. Fok. 2016. "Plastic Waste in the Marine Environment: A Review of Sources, Occurrence and Effects." *Science of the Total Environment* 566–567: 333–49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.084>.
62. Moore, Charles James. 2008. "Synthetic Polymers in the Marine Environment: A Rapidly Increasing, Long-Term Threat." *Environmental Research* 108 (2): 131–39. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025>.
63. Shomura, Richard S., and Howard O. Yoshida. 1985. "Proceedings of the Workshop on the Fate and Impact of Marine Debris." NOAA Technical Memorandum NMFS, no. November 1984: 574. <https://doi.org/NOAA-TM-NMFS-SWFC-54>.

Διπλωματικές Πολυτεχνείου Κρήτης

64. Δέσποινα Μπαρούτα "Μοντελοποίηση της γήρανσης πλαστικών υμενίων τύπου LDPE, PP και PET, μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία", 2019 σελ.8-10 & 32-34
65. ΤΣΙΩΤΑ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ "ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ", 2017
66. ΛΩΛΗ ΜΑΡΙΑ "«ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ (PELLETS) ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ (PS) ΚΑΙ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ (PP) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΗΣΗ UV ΣΕ ΜΙΚΡΟΚΟΣΜΟΥΣ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ», 2018
67. ΕΛΙΣΑΒΕΤ ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΔΗ "«Ρυθμός θρυμματισμού συνθετικών πολυμερών πολυαιθυλενίου, σε παράκτιο και θαλάσσιο περιβάλλον συναρτήσει του χρόνου», 2015

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

68. <http://classroom.sanibelseaschool.org/plastic-in-the-ocean>
69. https://www.voria.gr/elfinder/EU_plastics_factsheet_greek_LR.pdf
70. <https://lowimpactmovement.org/week-2-plastix/2018/10/11/all-about-plastics-an-introduction-to-micro-and-macro-plastic-materials>
71. <https://www.bioenergyconsult.com/plastic-wastes-management/>
72. <https://ocean.si.edu/conservation/pollution/marine-plastics>
73. http://ec.europa.eu/environment/integration/research/newsalert/pdf/IR1_en.pdf
74. http://agonaskritis.gr/%CE%AD%CE%BD%CE%B1-%CE%BD%CE%AD%CE%BF-%CE%BD%CE%B7%CF%83%CE%AF-%CE%B3%CE%B5%CE%BD%CE%BD%CE%B9%CE%AD%CF%84%CE%B1%CE%B9-%CF%83%CF%84%CE%B7-%CE%BC%CE%B5%CF%83%CF%8C%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%BF-%CE%B5%CF%86/?fbclid=IwAR0iQudV_V31q7ktyuaU-dOnR5wQQ4GBUiJEEi0SO2rocmviI39LuzkLCWE

75. <https://www.ptonline.com/articles/the-mystery-of-physical-aging-part-1>
76. <https://upliftconnect.com/plants-communicate-using-fungi/>
77. https://ec.europa.eu/info/research-and-innovation/research-area/environment/plastics-circular-economy_en
78. <https://www.greenbiz.com/article/reinventing-plastic-circular-economy>
79. <https://www.makingitmagazine.net/?p=9664>
80. <https://interestingengineering.com/study-reveals-plants-communicate-through-root-secretions>

Πληροφορίες για τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν:

81. <http://ptfe-machinery.com/how-extruder-works/>
82. <https://www.instron.us/Our%20Company/Library/Test%20Types/Tensile%20Test>

8. Παράρτημα

Στον παρακάτω πίνακα αναρτώνται τα τελικά αποτελέσματα των μετρήσεων που έγιναν με την χρήση του προγράμματος excel.

Πίνακας 8.1: Αποτελέσματα ακαμψίας, ολκιμότητας, αντοχής και δυσθραυστότητας των διαφόρων δειγμάτων, όπως μετρήθηκαν στη συσκευή εφελκυσμού.

δειγματα	χρόνος εκθεσης	E (μέτρο ελαστικότητας) MPa	ολκιμότητα $\epsilon^*=l/l_0$	αντοχή, $\sigma^*=F/(w*D)$	δυσθραυστότητα (MJ/m ³)
dark1_1	2μήνες				
dark1_2	2μήνες	233	0.090	17.0	0.765
dark1_3	2μήνες	276	0.079	16.4	0.640
dark1_4	2μήνες	233	0.080	14.6	0.560
dark2_1	2μήνες	211	0.045	8.6	0.200
dark2_2	2μήνες	233	0.033	7.1	0.136
dark2_3	2μήνες				

dark2_4	2μήνες	233	0.043	9.5	0.140
dark3_1	2μήνες	333	0.035	9.8	0.171
dark3_2	2μήνες	357	0.028	11.0	0.179
dark3_3	2μήνες	320	0.033	8.7	0.138
dark3_4	2μήνες	400	0.033	11.0	0.175
dark4-1	2μήνες	267	0.038	9.3	0.169
dark4-2	2μήνες	318	0.033	7.5	0.094
dark4-3	2μήνες	364	0.026	8.4	0.166
dark4_4	2μήνες	308	0.031	8.1	0.119
fdark1_1	9μήνες	182	0.065	9.4	0.299
fdark1_2	9μήνες	256	0.045	10.5	0.236
fdark1_3	9μήνες	295	0.045	13.2	0.324
fdark1_4	9μήνες	242	0.050	9.7	0.243
fdark2_1	9μήνες	250	0.028	6.8	0.092
fdark2_2	9μήνες	267	0.038	8.4	0.155
fdark2_3	9μήνες	224	0.040	9.0	0.179
fdark2_4	9μήνες	250	0.020	5.0	0.050
fdark3_1	9μήνες	278	0.028	6.7	0.907
fdark3_2	9μήνες	250	0.023	6.7	0.083
fdark3_3	9μήνες	250	0.028	5.6	0.076
fdark3_4	9μήνες	318	0.033	7.5	0.080
fdark4_1	9μήνες				
fdark4_2	9μήνες	214	0.035	7.0	0.123
fdark4_3	9μήνες	267	0.028	8.5	0.114
fdark4_4	9μήνες	355	0.030	9.0	0.135
1UV1_1	2μηνες	400	0.061	16.2	0.600
1UV1_2	2μηνες	325	0.091	17.8	0.892
1UV1_3	2μηνες	371	0.070	16.9	0.601
1UV1_4	2μηνες	368	0.065	17.5	0.518

1UV2_1	2μηνες	417	0.037	11.3	0.168
1UV2_2	2μηνες	550	0.036	12.1	0.174
1UV2_3	2μηνες	357	0.037	10.6	0.174
1UV2_4	2μηνες				
1UV3_1	2μηνες	393	0.035	11.8	0.202
1UV3_2	2μηνες	462	0.035	13.0	0.214
1UV3_3	2μηνες	444	0.020	8.5	0.085
1UV3_4	2μηνες	364	0.035	10.0	0.159
1UV4_1	2μηνες	412	0.022	7.1	0.075
1UV4_2	2μηνες	353	0.025	7.5	0.092
1UV4_3	2μηνες	350	0.021	7.1	0.071
1UV4_4	2μηνες	467	0.025	7.0	0.059
2UV1_1	6μηνες	229	0.043	9.6	0.202
2UV1_2	6μηνες	367	0.050	14.0	0.350
2UV1_3	6μηνες	273	0.049	9.0	0.216
2UV1_4	6μηνες	300	0.050	12.2	0.305
2UV2_1	6μηνες	200	0.035	6.0	0.105
2UV2_2	6μηνες	273	0.029	7.5	0.075
2UV2_3	6μηνες	200	0.040	8.3	0.166
2UV2_4	6μηνες	350	0.025	8.8	0.111
2UV3_1	6μηνες	286	0.030	8.2	0.122
2UV3_2	6μηνες			6.8	0.376
2UV3_3	6μηνες	450	0.028	9.7	0.131
2UV3_4	6μηνες	323	0.038	10.5	0.194
2UV4_1	6μηνες	347	0.018	5.7	0.048
2UV4_2	6μηνες	227	0.023	6.4	0.070
2UV4_3	6μηνες	263	0.045	10.7	0.220
2UV4_4	6μηνες				
3UV1_1	9μηνες	333	0.045	11.2	0.248

3UV1_2	9μηνες	267	0.035	8.2	0.143
3UV1_3	9μηνες	279	0.038	9.1	0.168
3UV1_4	9μηνες	293	0.038	8.8	0.152
3UV2_1	9μηνες	333	0.018	5.8	0.047
3UV2_2	9μηνες	138	0.018	1.8	0.013
3UV2_3	9μηνες	215	0.012	3.0	0.018
3UV2_4	9μηνες	280	0.023	4.8	0.064
3UV3_1	9μηνες	275	0.022	5.9	0.065
3UV3_2	9μηνες	308	0.028	8.2	0.102
3UV3_3	9μηνες	212	0.040	8.0	0.160
3UV3_4	9μηνες	223	0.033	7.3	0.116
3UV4_1	9μηνες	222	0.023	4.4	0.047
3UV4_2	9μηνες	250	0.018	3.3	0.028
3UV4_3	9μηνες	100	0.018	1.0	0.005
3UV4_4	9μηνες	220	0.015	3.2	0.034
sea1_1	2μηνες	350	0.065	15.8	0.450
sea1_2	2μηνες	300	0.065	15.2	0.241
sea1_3	2μηνες	240	0.083	16.4	0.383
sea1_4	2μηνες	320	0.065	16.9	0.502
sea2_1	2μηνες	400	0.049	12.7	0.169
sea2_2	2μηνες	525	0.037	11.8	0.210
sea2_3	2μηνες	357	0.038	11.3	0.173
sea2_4	2μηνες	400	0.037	10.6	0.176
sea3_1	2μηνες	300	0.042	12.4	0.261
sea3_2	2μηνες	267	0.050	12.0	0.301
sea3_3	2μηνες	450	0.020	8.8	0.088
sea3_4	2μηνες	333	0.035	9.6	0.164
sea4_1	2μηνες	350	0.025	7.3	0.089
sea4_2	2μηνες	304	0.025	7.3	0.089

sea4_3	2μηνες	350	0.023	6.9	0.076
sea4_4	2μηνες	350	0.023	6.9	0.069
1UVSEA1_1	6μηνες	246	0.078	17.6	0.679
1UVSEA1_2	6μηνες	271	0.085	17.5	0.508
1UVSEA1_3	6μηνες	320	0.078	17.0	0.653
1UVSEA1_4	6μηνες	300	0.088	18.2	0.793
1UVSEA2_1	6μηνες	188	0.041	6.6	0.135
1UVSEA2_2	6μηνες	200	0.023	4.3	
1UVSEA2_3	6μηνες				
1UVSEA2_4	6μηνες	333	0.030	6.9	0.102
1UVSEA3_1	6μηνες	200	0.043	7.5	0.150
1UVSEA3_2	6μηνες	225	0.043	9.5	0.199
1UVSEA3_3	6μηνες	300	0.030	9.1	0.137
1UVSEA3_4	6μηνες	325	0.023	6.3	0.070
1UVSEA4_1	6μηνες				
1UVSEA4_2	6μηνες				
1UVSEA4_3	6μηνες				
1UVSEA4_4	6μηνες				
2UVSEA1_1	9μηνες	217	0.065	13.1	0.426
2UVSEA1_2	9μηνες	250	0.056	11.4	0.307
2UVSEA1_3	9μηνες	163	0.055	8.6	0.245
2UVSEA1_4	9μηνες	195	0.058	9.6	0.275
2UVSEA2_1	9μηνες	150	0.048	6.2	0.142
2UVSEA2_2	9μηνες	214	0.035	6.8	0.119
2UVSEA2_3	9μηνες	156	0.043	6.8	0.143
2UVSEA2_4	9μηνες	250	0.033	4.8	0.048
2UVSEA3_1	9μηνες	227	0.028	5.6	0.055
2UVSEA3_2	9μηνες	214	0.028	7.3	0.098
2UVSEA3_3	9μηνες	270	0.030	6.6	0.099

2UVSEA3_4	9μηνες	214	0.030	6.4	0.095
2uVSEA4_1	9μηνες	235	0.020	4.1	0.045
2uVSEA4_2	9μηνες	260	0.030	5.4	0.052
2uVSEA4_3	9μηνες	167	0.028	5.4	0.072
2uVSEA4_4	9μηνες	300	0.028	6.6	0.086
fr-th1-1	3εβδομάδες	350	0.053	15.2	0.395
fr-th1-2	3εβδομάδες	267	0.048	11.8	0.275
fr-th1-3	3εβδομάδες				
fr-th1-4	3εβδομάδες				
fr-th2_1	3εβδομάδες	221	0.043	8.5	0.177
fr-th2_2	3εβδομάδες	278	0.036	7.2	0.130
fr-th2_3	3εβδομάδες	260	0.043	8.7	0.174
fr-th2_4	3εβδομάδες	400	0.040	9.7	0.189
fr_th3_1	3εβδομάδες				
fr_th3_2	3εβδομάδες	278	0.036	7.2	0.130
fr_th3_3	3εβδομάδες	200	0.043	6.5	0.130
fr_th3_4	3εβδομάδες	320	0.033	9.4	0.150
fr-th4_1	3εβδομάδες	278	0.043	11.6	0.272
fr-th4_2	3εβδομάδες	300	0.045	11.3	0.253
fr-th4_3	3εβδομάδες	360	0.043	11.0	0.221
fr-th4_4	3εβδομάδες				
fresh1-1	1βδομάδα	250	0.040	8.5	0.178
fresh1-2	1βδομάδα	211	0.056	9.9	0.359
fresh1-3	1βδομάδα	350	0.043	10.2	0.188
fresh1-4	1βδομάδα	337	0.055	12.0	0.265
fresh2-1	1βδομάδα	360	0.035	9.0	0.103
fresh2-2	1βδομάδα	400	0.040	10.1	0.151
fresh2-3	1βδομάδα	409	0.038	10.1	0.153
fresh2-4	1βδομάδα	400	0.042	10.7	0.275

fresh3_1	1βδομάδα	276	0.035	8.6	0.137
fresh3_2	1βδομάδα	318	0.037	8.1	0.201
fresh3_3	1βδομάδα	364	0.030	9.2	0.121
fresh3_4	1βδομάδα	455	0.031	11.0	0.171
fresh4_1	1βδομάδα	333	0.048	12.4	0.267
fresh4_2	1βδομάδα	333	0.045	12.6	0.264
fresh4_3	1βδομάδα	400	0.043	12.2	0.288
fresh4_4	1βδομάδα	400	0.036	7.8	0.148
PP1	1βδομάδα	500	0.139	27.4	0.598
PP2	1βδομάδα	450	0.088	22.8	0.589
PP3	1βδομάδα	400	0.113	25.3	0.962
PP4	1βδομάδα	500	0.098	29.7	1.987
Ps1	1βδομάδα	1538	0.020	23.3	0.195
Ps2	1βδομάδα	769	0.020	13.1	0.131
Ps3	1βδομάδα	1000	0.038	24.1	0.445
Ps4	1βδομάδα	1077	0.015	13.9	0.108
hdpe1	1βδομάδα	160	0.173	18.3	1.521
hdpe2	1βδομάδα				
hdpe3	1βδομάδα	250	0.198	17.9	1.991
hdpe4	1βδομάδα	300	0.190	19.8	2.096
kaolinitis1	1βδομάδα				
kaolinitis2	1βδομάδα	400	0.018	4.6	0.047
kaolinitis3	1βδομάδα	333	0.025	7.6	0.095
kaolinitis4	1βδομάδα	367	0.033	8.3	0.137
ketses1	1βδομάδα	333	0.025	7.3	0.079
ketses2	1βδομάδα				
ketses3	1βδομάδα	150	0.018	1.2	0.016
ketses4	1βδομάδα				
prionidi1	1βδομάδα	200	0.028	4.6	0.648

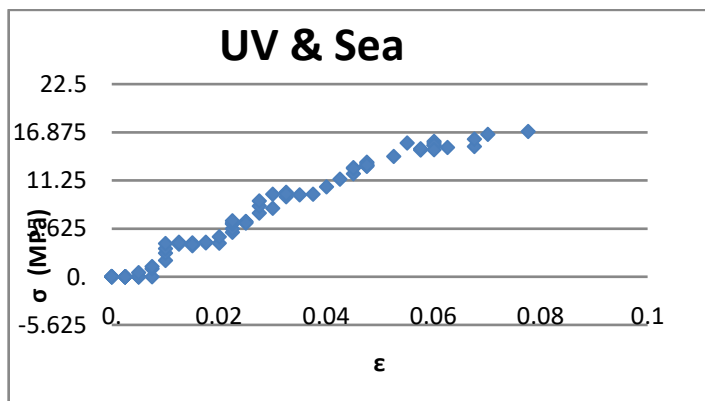
prionidi2	1βδομάδα	200	0.015	3.5	0.026
prionidi3	1βδομάδα	500	0.020	5.4	0.306
prionidi4	1βδομάδα				

Πίνακας 8.2 Ανηγμένες τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων μετά την έκθεση σε διαφορετικά περιβάλλοντα: μέσες τιμές των αντίστοιχων μετρήσεων διαιρεμένες με τις μετρήσεις του «φρέσκου» υλικού.

δειγματα	E/E_0	ε/ε_0	σ/σ_0	J/J_0
dark1	0.86	1.71	1.33	2.65
dark2	0.68	1.04	0.84	0.93
dark3	0.83	0.96	1.10	1.05
dark4	0.86	0.74	0.74	0.57
fdark1	0.85	1.06	1.05	1.11
fdark2	0.63	0.81	0.73	0.70
fdark3	0.78	0.83	0.72	1.18
fdark4	0.76	0.72	0.73	0.51
1UV1	1.28	1.48	1.68	0.65
1UV2	1.12	0.95	1.14	1.01
1UV3	1.18	0.94	1.17	1.05
1UV4	1.08	0.54	0.64	0.25
2UV1	1.02	0.99	1.10	1.08
2UV2	0.65	0.84	0.77	0.67
2UV3	0.75	0.95	0.89	1.31
2UV4	0.76	0.66	0.67	0.47
3UV1	1.02	0.80	0.92	0.72
3UV2	0.62	0.46	0.39	0.21
3UV3	0.72	0.92	0.80	0.70
3UV4	0.63	0.43	0.32	0.15
sea1	1.05	1.43	1.58	1.59

sea2	1.07	1.04	1.16	1.07
sea3	0.96	1.11	1.16	1.29
sea4	0.92	0.56	0.63	0.33
1UVSEA1	0.99	1.69	1.73	2.66
1UVSEA1	0.84	0.65	0.58	0.70
1UVSEA3	1.13	0.47	0.62	0.88
1UVSEA4				
2UVSEA1	0.72	1.20	1.05	1.27
2UVSEA2	0.67	0.81	0.61	0.79
2UVSEA3	0.81	0.59	0.64	0.55
2UVSEA4	0.84	0.54	0.53	0.26
fr-th1	1.07	1.09	1.33	1.35
fr-th2	1.01	0.83	0.84	0.98
fr-th3	0.93	0.77	0.76	0.87
fr-th4	1.09	0.90	1.11	1.03
kaolinitis	1.00	0.59	0.61	0.38
ketses	0.66	0.50	0.38	0.20
prionidi	0.82	0.49	0.40	1.35

Ένα παράδειγμα διαγράμματος τάσης - παραμόρφωσης όπως μετρίεται από τη συσκευή εφελκυσμού INSTRON παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 35. Από το σχήμα αυτό εξάγεται ότι το μέτρο ελαστικότητας είναι 320 MPa, η παραμόρφωση κατά τη θραύση είναι 0.078, η αντοχή είναι 17.0 MPa και η δυσθραυστότητα είναι 0.653 MJ/m³



Διάγραμμα 32: Διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης ενός δείγματος του μείγματος «1» μετά από έκθεση σε θαλασσινό νερό (2 μήνες) και σε UV ακτινοβολία (6 μήνες).

