



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**Διεργασίες ανάκτησης της
μοριακής μάζας του
ανακυκλωμένου
μετα-καταναλωτικού
πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα)**

Επέκταση της μοριακής αλυσίδας του
ανακυκλωμένου PET

Μπαμπάκ Αχτεσαμιπούρ

Επιβλέπων: Αλέξανδρος Δ. Γκότσης

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ
ΜΑΖΑΣ ΤΟΥ ΑΝΑΚΥΚΛΩΜΕΝΟΥ
ΜΕΤΑ-ΚΑΤΑΝΑΛΩΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥ(ΤΕΡΕΦΘΑΛΙΚΟΥ
ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑ)

Επέκταση της μοριακής αλυσίδας του ανακυκλωμένου
PET

Μπαμπάκ Αχτεσαμιπούρ

Διπλωματική εργασία υποβληθείσα στα πλαίσια των απαιτήσεων για
την απόκτηση του Διπλώματος του Μηχανικού Ορυκτών Πόρων

25 Σεπτεμβρίου, 2020

25 Σεπτεμβρίου, 2020
ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μπαμπάκ Αχτεσαμιπούρ,
αρ. μητρώου: 2013020100
e-mail: babais_1994@yahoo.com

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διεύθυνση εργαστηρίου:
Κτήριο Επιστημών, Πανεπιστημιούπολη, Κουνουπιδιανά, 73100 Χανιά
τηλ. 2821037259
e-mail: gotsis@isc.tuc.gr

ΔΗΛΩΣΗ

Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διπλωματική είναι προϊόν ανεξάρτητης εργασίας μου που διεξήχθη κατά τις σπουδές μου στη σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα Χανιά,

Για ό,τι δεδομένα ή πληροφορίες χρησιμοποίησα που προέρχονται από εξωτερικές πηγές έχουν δοθεί οι αρμόζουσες αναγνωρίσεις και αναφορές.



Μπαμπάκ Αχτσαμιπούρ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας, της επιστήμης, των τεχνών και του πολιτισμού από τον άνθρωπο, αναδύονται παράπλευρα προβλήματα και προϊόντα είτε άμεσης φύσεως, είτε πιο έμμεσης φύσεως, τα οποία πολύ συχνά συνδέονται με λάθη προηγούμενων γενεών σε θέματα διαχείρισης, παραγωγής και ανάπτυξης. Ένα από τα σημαντικότερα σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα με το οποίο έρχεται αντιμέτωπο η ανθρώπινη κοινωνία είναι η αύξηση των εγχώριων πλαστικών αποβλήτων. Εκτός της υπερσυσσώρευσης μεγάλων μαζών εγχώριων πλαστικών, πρόβλημα αποτελεί και η διαχείριση των αποβλήτων αυτών.

Είναι δύσκολο να φανταστούμε τη σύγχρονη ζωή χωρίς οργανικά πολυμερή. Εφόσον τα πλαστικά προϊόντα έχουν ένα τόσο ευρύ φάσμα εφαρμογών για τον άνθρωπο, δεν είναι ρεαλιστικό το σενάριο της παύσης της παραγωγής και χρήσης των πλαστικών από τον άνθρωπο. Αυτό για το οποίο υπάρχει δυνατότητα, είναι η πιο προσεκτική και καταλληλότερη διαχείριση των υλικών αυτών.

Ένας μεγάλος αριθμός καταναλωτικών αντικειμένων χρήσης και βιομηχανικών ανταλλακτικών και ένα μεγάλο ποσοστό των μέσων συσκευασίας παρασκευάζονται από πολυμερή. Όλο και περισσότεροι άλλοι βιομηχανικοί κλάδοι (όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, αεροναυπηγική και ιατρική) βασίζονται στη χρήση πολυμερών για να μειώσουν το βάρος των προϊόντων τους και το κόστος παραγωγής και να αυξήσουν την αξία τους. 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 αποικοδομητικότητα 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 και κατά δεύτερον επιβαρύνουμε το περιβάλλον με συνθετικές ουσίες που παίρνουν πολύ χρόνο για να αποικοδομηθούν.

Ο πιο ιδανικός 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 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, από άλλα υλικά (όπως χαρτί, ξύλο ή γυαλί) δεν είναι ενεργειακά καλύτερη. Η κατασκευή και χρήση μίας φιάλης από πολυ(τερεφθαλικό αιθυλεστέρας) (PET) για τη μεταφορά υγρών και τροφίμων, για παράδειγμα, σε σύγκριση με μία γυάλινη φιάλη ίδιας περιεκτικότητας είναι ενεργειακά

λιγότερο επιβαρυντική από ότι μια γυάλινη.

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. Ο ενταφιασμός μετά τη χρήση τους δεν αποτελεί πλέον λειτουργική λύση και προκαλεί επιπλέον προβλήματα. 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 καύσιμα απορρίμματα, γίνεται εδώ και αρκετά χρόνια με ασφάλεια και ενεργειακό όφελος. Ένας ακόμα τρόπος είναι η χημική αποσύνθεση των υλικών αυτών προς πρώτες ύλες για την επανασύνθεση πολυμερών ή καυσίμων. Η ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων πολυμερικών υλικών συνεισφέρει στις προσπάθειες μείωσης του όγκου και του κόστους διαχείρισης των αστικών μη βιοαποικοδομήσιμων απορριμμάτων.

Η αποτέφρωση των πολυμερών για την παραγωγή ενέργειας είναι, ίσως, η πιο εύκολη, στην εφαρμογή της, μέθοδος ανακύκλωσης. Για πολυμερή υψηλής αξίας, όμως, η αποτέφρωση δεν αποτελεί την βέλτιστη λύση καθώς οδηγεί σε υποβάθμιση της δυνητικής αξίας του υλικού (downcycling). Καλύτερη μέθοδος είναι η δευτερογενής ανακύκλωση, δηλαδή η διαλογή και συγκέντρωση των θερμοπλαστικών πολυμερών από τα απορρίμματα, η πλύση, η αναβάθμιση, και η αναμορφοποίησή τους προς προϊόντα ισοδύναμης ή μεγαλύτερης αξίας. Στην ιδανική περίπτωση η προστιθέμενη αξία του τελικού προϊόντος θα πρέπει να υπερκαλύπτει το κόστος της ανακύκλωσης.

Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος θερμοπλαστικός πολυεστέρας είναι ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET), ο οποίος είναι και το θέμα μελέτης στην παρούσα διπλωματική εργασία. Είναι ένα διαυγές, ισχυρό και ελαφρύ πλαστικό που χρησιμοποιείται ευρέως για τη συσκευασία τροφίμων και ποτών, ειδικά αναψυκτικών, χυμών και νερού σε μέγεθος ευκολίας. Σχεδόν όλα τα μπουκάλια αναψυκτικών και νερού μέχρι και 2 λίτρων κατασκευάζονται από αυτό. Είναι επίσης δημοφιλές για τη συσκευασία σάλτσας σαλάτας, φυστικοβούτυρο, μαγειρικών ελαίων, στοματικού διαλύματος, σαμπουάν, υγρού σαπουνιού, καθαριστικών παραθύρων, ακόμη και για μπάλες του τένις. PET με ειδικές προδιαγραφές χρησιμοποιείται για οικιακά δοχεία φαγητού και δίσκους έτοιμου φαγητού που μπορούν να θερμανθούν στο φούρνο ή στο φούρνο μικροκυμάτων. Είναι πολύ ανθεκτικό και ελαφρύ υλικό και, ως εκ τούτου, εύκολο και αποτελεσματικό στη μεταφορά. Είναι γνωστό για τις καλές του ιδιότητες φραγής αερίων (οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα) και υγρασία, ιδιότητα χρήσιμη για να εμποδίζει την αλλοίωση των τροφίμων ή των ανθρακούχων αναψυκτικών. Έχει εξαιρετική αντοχή σε αλκοόλες, αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, έλαια, γράσα και αραιωμένα οξέα, ενώ μέτρια αντοχή σε αραιωμένα αλκάλια, αρωματικούς και αλογονωμένους υδρογονάνθρακες. Εμφανίζει εξαιρετικές ηλεκτρικές μονωτικές ιδιότητες και έχει ευρύ φάσμα θερμοκρασίας χρήσης, από -60 έως 130 °C. Είναι ανακυκλώσιμο και διαφανές στην ακτινοβολία μικροκυμάτων. Έχει, επίσης, υψηλή Μέγιστη Θερμοκρασία Χρήσης (HDT). Σε χαμηλή κρυσταλλικότητα είναι κατάλληλο για διαφανείς

εφαρμογές, πρακτικά ανθεκτικό στη θραύση και, ως εκ τούτου, είναι μια κατάλληλη αντικατάσταση του γυαλιού σε ορισμένες εφαρμογές.

Από την άλλη, το υλικό αυτό έχει σχετικά χαμηλή αντοχή σε κρούση, αργό ρυθμό κρυστάλλωσής κατά τη διάρκεια της μορφοποίησής του και μπορεί να αντιδρά με το νερό (υδρόλυση), με αποτέλεσμα να χάνει μοριακό βάρος. Επιπλέον σε υψηλές θερμοκρασίες ($> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) μπορεί να αντιδράσει με κετόνες, αρωματικούς και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες και αραιωμένα οξέα και βάσεις και μπορεί να παράγει τοξικές ουσίες αν καεί ανεξέλεγκτα.

Ο PET ανακυκλώνεται συστηματικά, αλλά έχει παρατηρηθεί ότι σε κάθε κύκλο μπορεί να μειωθεί το μοριακό του βάρος και η αντοχή του. Έτσι η οικονομική αξία του υλικού μειώνεται μετά από την ανακύκλωση. Ο πρωταρχικός στόχος της παρούσας εργασίας, λοιπόν, είναι η μελέτη της ανάκτησης/αύξησης του μοριακού βάρους του ανακυκλωμένου PET (rPET) που θα οδηγήσει σε αύξηση της αξίας του. Ο μακροπρόθεσμος στόχος είναι η εφαρμογή του αναβαθμισμένου rPET στην παραγωγή προϊόντων υψηλής αντοχής (π.χ. τεχνικών ινών) για την οικονομική και βιομηχανική χρήση τους στην αγορά (upcycling). Η ανακύκλωση και το υλικό αυτό θα μελετηθούν πιο αναλυτικά στο δεύτερο κεφάλαιο.

Κατά τη διάρκεια των θερμικών διεργασιών, όλοι οι πολυεστέρες υποβάλλονται σε σοβαρή απώλεια του μοριακού βάρους τους λόγω αντιδράσεων υδρόλυσης, αλκοόλυσης και της θερμικής υποβάθμισης. Η απώλεια μοριακού βάρους έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Η μείωση αυτή λαμβάνει χώρα κατά την επεξεργασία των πολυεστέρων μετά την αρχική διαδικασία πολυμερισμού, κατά την διάρκεια της προβλεπόμενης χρήσης του πολυμερούς σε ένα προϊόν και κατά την ανακύκλωση του υλικού. Ειδικά στις υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και της ανακύκλωσης, η απώλεια μοριακού βάρους είναι εξαιρετικά γρήγορη. Αν η απώλεια αυτή δεν ανακτηθεί, τότε η χρήση τόσο των υλικών ανακύκλωσης μετά την κατανάλωση όσο και της εσωτερικής επεξεργασίας θα περιορισθεί σε λιγότερο απαιτητικές εφαρμογές, δηλαδή σε υποβάθμιση της αξίας του υλικού (downcycling).

Στη τεχνολογία της ανακύκλωσης του PET υπάρχει μια διεργασία, η Επέκταση της Μοριακής Αλυσίδας του (Chain Extension), η οποία αποσκοπεί, με διάφορες μεθόδους και υλικά, να αυξήσει το μοριακό βάρος του ανακυκλωμένου PET, έτσι ώστε να ανταποκρίνεται σε μια σειρά φυσικομηχανικών και χημικών προδιαγραφών και να είναι δυνατή η χρήση του είτε αυτούσια είτε σε σύνθετα υλικά. Οι διάφορες αυτές μεθοδολογίες κάνουν χρήση του PET είτε σε μορφή τήγματος ή σε στερεά κατάσταση (SSP). Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με το PET και να αυξήσουν το μοριακό του βάρος. Παράγοντες που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της αντίδρασης είναι η θερμοκρασία, η υγρασία, ο χρόνος αντίδρασης, η χημική κινητική, ο ρυθμός αντίδρασης, η κρυσταλλικότητα, Πρόσθετα (co-agents) και η συγκέντρωση των συστατικών. Από άποψη αποτελεσμάτων και ιδιοτήτων, αυτά που εξετάζονται συνήθως και από τα οποία βγαίνουν τα συμπεράσματα σχετικά με το αν υπάρχει αύξηση του μοριακού βάρους και πόση, είναι το εσωτερικό ιξώδες, $[\eta]$, η κρυσταλλικότητα, οι ρεολογικές ιδιότητες και τα ποσοστά των τελικών ομάδων του πολυμερούς (υδροξυλίων και καρβοξυλίων). Αυτά είναι εξάλλου τα χαρακτηριστικά που προκαθορίζουν και προσδίδουν στο υλικό τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του. Τις ιδιότητες αυτές θα τις εξετάσουμε στο

πρώτο κεφάλαιο.

Αυτές οι ιδιότητες μπορεί να υποβαθμιστούν, εφόσον συνδέονται άμεσα με το μοριακό βάρος του υλικού. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την ανίχνευση αυτών των υποβαθμίσεων όπως είναι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) για τη κρυσταλλικότητα, η θερμοβαρυμετρική ή θερμική βαρυμετρική ανάλυση (TGA) για θερμικούς παράγοντες, η ιξωδομετρία τήγματος για το μοριακό βάρος, ιξωδομετρία αραιωμένου διαλύματος για το εσωτερικό ιξώδες, φασματογραφία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), μάζας, υπέρυθρου και Raman, με τη μέθοδο Pohl και τη φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) για τις μετρήσεις των τελικών ομάδων. Οι υποβαθμίσεις του PET μπορούν να προέρχονται από την υδρόλυση (αντίδραση ενός πολυεστέρα με νερό), θερμικές υποβαθμίσεις (διάσπαση της πολυμερικής αλυσίδας σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς την παρουσία νερού) και από φωτόλυση (διάσπαση δεσμών πολυμερικής αλυσίδας από ακτινοβολία ήλιου). Όλα αυτά θα μελετηθούν στο 3ο κεφάλαιο πιο αναλυτικά.

Οι πιο διαδομένες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ως «Επεκτατές Αλυσίδας», όπως ο πυρομελλιτικός διανυδρίτης (PMDA) και οι ανυδρίτες γενικά, τα εποξειδία, η 2,2'δισ (2-οξαζολίνη) και οι οξαζολίνες γενικά, η 1,1'καρβονυλοδιςκαπρολακτάμη (CBC) και άλλες θα μελετηθούν στο 4ο κεφάλαιο. Με μια βιβλιογραφική σύγκριση των αποτελεσμάτων διάφορων ερευνών θα προσπαθήσουμε να βρούμε τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους και τις βέλτιστες συνθήκες για τις αντιδράσεις αναβάθμισης του rPET.

ΣΥΝΟΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας/έρευνας είναι η μελέτη της διεργασίας Επέκτασης της Μοριακής Αλυσίδας (Chain Extension) του Ανακυκλωμένου Πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) (Polyethylene terephthalate) ή, εν συντομία, PET, ώστε να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί, υπό μορφή, π.χ., ινών, σε προϊόντα υψηλής αξίας.

Ένα από τα σημαντικότερα σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα το οποίο αντιμετωπίζεται είναι η αύξηση των πλαστικών αποβλήτων. Εκτός της υπερσυσώρευσης μεγάλων μαζών πλαστικών, πρόβλημα αποτελεί και η διαχείριση των αποβλήτων αυτών. Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος θερμοπλαστικός πολυεστέρας είναι ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας). Το υλικό αυτό ανακυκλώνεται συστηματικά, αλλά έχει παρατηρηθεί ότι σε κάθε κύκλο μπορεί να μειωθεί το μοριακό του βάρος και οι φυσικομηχανικές καθώς και χημικές αντοχές του. Έτσι η οικονομική αξία του υλικού μειώνεται μετά από την ανακύκλωση.

Οι λόγοι για τους οποίους το υλικό αυτό χάνει μοριακό βάρος οφείλονται σε αντιδράσεις χημικής διάσπασης όπως είναι η υδρόλυση, η θερμική υποβάθμιση και η φωτόλυση. Η διεργασία της επέκτασης αλυσίδας αποσκοπεί στην αύξηση του μοριακού βάρους του ανακυκλωμένου PET μέσω διαφόρων μεθόδων, είτε σε μορφή τήγματος ή σε στερεά μορφή ή και με ταυτόχρονη αντίδραση (reactive extrusion) χρησιμοποιώντας επιπρόσθετες χημικές ουσίες οι οποίες θα επεκτείνουν τη μοριακή αλυσίδα του πολυμερούς. Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται μια βιβλιογραφική επισκόπηση των διαθεσίμων χημικών ουσιών και μεθόδων, οι οποίες επιτυγχάνουν την αύξηση του μοριακού βάρους, και των βέλτιστων πειραματικών συνθηκών και παραμέτρων οι οποίες επηρεάζουν τα αποτελέσματα των διεργασιών αυτών, συγκρίνοντας διάφορα παραδείγματα από μελέτες με έμφαση στο πρόσφατο παρελθόν.

ABSTRACT

The subject of this dissertation / research is the study of the process called chain extension of polyethylene terephthalate or PET for short in order to use it in the form of fibers in high value products. One of the most important modern environmental problems being addressed is the increase in plastic waste. In addition to the accumulation of large amounts of plastic, the management of this waste is also a problem. The most widely used thermoplastic polyester is poly(terephthalate ethylene) (PET). This material is recycled systematically, but it has been observed that in each cycle its molecular weight and physico-mechanical as well as its chemical resistance can be reduced. Thus the economic value of the material decreases after recycling. The reasons why this material loses molecular weight are due to appearances such as hydrolysis, thermal degradation and photolysis. This process of chain expansion aims to increase the molecular weight of recycled PET by various methods, either in the form of melt state or solid state or by reactive extrusion using additional chemicals that will expand the molecular weight of PET. Finally, through a literature overview, an attempt takes place to distinguish possible best experimental conditions and parameters influencing the results of these processes, as well as available chemicals that achieve molecular weight increase, comparing various examples from studies with an emphasis on the immediate past.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	i
Περίληψη	v
Abstract	vii
1 Εισαγωγή	1
1.1 Μακροαλυσίδες	1
1.2 Κρυσταλλική και άμορφη κατάσταση	3
1.2.1 Κρυσταλλικότητα	3
1.2.2 Υαλώδης μετάπτωση	7
1.3 Μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών	8
1.4 Ιξωδοελαστικότητα	11
1.5 Ιξώδες, εσωτερικό ιξώδες και μοριακή μάζα	13
2 Ο Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας)	15
2.1 Το υλικό	15
2.2 Ιδιότητες και εφαρμογές	17
2.3 Διεργασίες μορφοποίησης του PET	18
2.3.1 Χύτευση με έγχυση και εμφύσηση	18
2.3.2 Εξώθηση	19
2.4 Η ανακύκλωση του PET	24
2.5 Εξώθηση με ταυτόχρονη αντίδραση στην ανα- κύκλωση του PET	27
3 Η υποβάθμιση του PET	29
3.1 Υδρόλυση	29
3.2 Θερμική υποβάθμιση	30
3.3 Φωτόλυση	31
3.4 Μέτρηση του βαθμού υποβάθμισης/αναβάθμισης του PET	33
3.4.1 Μέτρηση του αριθμού των τελικών ομάδων	34
3.4.2 Μέτρηση του εσωτερικού ιξώδους	35
3.4.3 Ιξωδομετρία τήγματος	37
3.4.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης	37

3.4.5	Θερμοβαρυμετρική ανάλυση	38
4	Αναβάθμιση του PET	43
4.1	Μέθοδοι αναβάθμισης	44
4.1.1	Σε στερεά κατάσταση	44
4.1.2	Σε κατάσταση τήγματος	44
4.2	Επεκτατές αλυσίδας	45
4.3	Εποξείδια ως ΕΑ	48
4.3.1	Αναπλήρωση μοριακού βάρους με εποξείδια	49
4.3.2	Μηχανικές ιδιότητες	51
4.4	Οξαζολίνες ως ΕΑ	52
4.4.1	Αναπλήρωση μοριακού βάρους με δις-οξαζολίνες	53
4.4.2	Η κρυσταλλικότητα	57
4.5	Ανυδρίτες	57
4.5.1	Φθαλκός ανυδρίτης	57
4.5.2	Ο Πυρομελλιτικός διανυδρίτης (PMDA)	58
4.6	Δις-καπρολακτάμες	64
4.6.1	Αναπλήρωση μοριακού βάρους με CBC	66
4.7	Άλλοι επεκτατές αλυσίδας: ισοκυανίδια, διφωσφίδια κ.ά	67
4.7.1	Irgafos 126	68
4.8	Συνδυασμοί ΕΑ και co-agents	69
4.9	Σύγκριση των μεθόδων επέκτασης της αλυσίδας	72
4.9.1	Αύξηση του μοριακού βάρους	72
4.9.2	Επέκταση της αλυσίδας και διακλαδώσεις	73
4.10	Η καλύτερες λύσεις και προτάσεις για την παρούσα μελέτη	73
5	Συμπεράσματα και προτάσεις	75

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος θερμοπλαστικός πολυεστέρας είναι ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET). Το υλικό αυτό ανακυκλώνεται συστηματικά, αλλά έχει παρατηρηθεί ότι σε κάθε κύκλο μπορεί να μειωθεί το μοριακό του βάρος και η αντοχή του. Οι περισσότερες από τις εφαρμογές του PET βασίζονται στις μηχανικές του ιδιότητες. Εκτός από τη χημική δομή του πολυμερούς, οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από το μοριακό του βάρος και από την κρυσταλλικότητά του (ή την απουσία κρυσταλλικότητας). Γι' αυτό το λόγο θα εξετάσουμε αυτές τις παραμέτρους στα επόμενα μέρη του παρόντος κεφαλαίου.

1.1 Μέση μοριακή μάζα και διαμορφώσεις των μακροαλυσίδων των πολυμερών

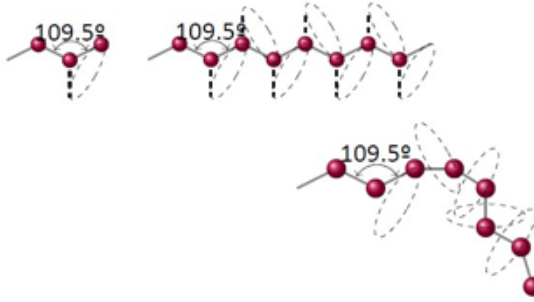
Ένα βασικό χαρακτηριστικό των πολυμερών είναι το ότι τα μακρομόρια στο υλικό που βγαίνει από έναν αντιδραστήρα πολυμερισμού δεν έχουν όλα το ίδιο μήκος αλλά έχουν μια γκάμα μοριακών μαζών. Ένα φορτίο πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) που μια βιομηχανία προμηθεύεται για μια εφαρμογή, λοιπόν, περιέχει μακροαλυσίδες με όμοια χημική σύσταση αλλά διαφορετικά μήκη, άρα και μοριακές μάζες. Δηλαδή τα πολυμερή αποτελούνται από μόρια με στατιστικές κατανομές μοριακών μηκών/μαζών. Οι κατανομές αυτές χαρακτηρίζονται από τη μέση τιμή τους και το εύρος τους [16].

$$\text{Μέσος όρος με βάση τον αριθμό: } MW_n = \frac{1}{n_{total}} \sum_i n_i W_i = \sum_i x_i W_i \quad (1.1)$$

$$\text{Μέσος όρος με βάση τη μάζα: } MW_w = \frac{1}{MW_n} \sum_i x_i W_i^2 \quad (1.2)$$

$$\text{Μέσο κατά } z \text{ μοριακό βάρος: } MW_z = \frac{\sum_i n_i W_i^3}{\sum_i n_i W_i^2} \quad (1.3)$$

$$(1.4)$$



Σχήμα 1.1: Πιθανές μορφές της αλυσίδας του πολυαιθυλενίου στον χώρο, (από [94]).

Επιπλέον, για να έχουμε μια ιδέα του εύρους της κατανομής των μοριακών βαρών στο υλικό, χρησιμοποιούμε τον «δείκτη πολυδιασποράς»:

$$I_{MW} = \frac{MW - m}{MW_n} . \quad (1.5)$$

Η τυπική απόκλιση της κατανομής υπολογίζεται ως εξής:

$$\sigma = \sqrt{MW_n(MW_w - MW_n)} = M_n \sqrt{I_{MW} - 1} \quad (1.6)$$

Το μέσο μοριακό βάρος δεν μπορεί να μετρηθεί απ' ευθείας. Συνήθως οι μέθοδοι εκτίμησης των MW_n και MW_w μετρούν κάποια ιδιότητα του δείγματος που εξαρτάται ισχυρά από αυτά. Τέτοιες είναι οι μέθοδοι της οσμομετρίας, του εσωτερικού ιξώδους και του δείκτη ροής τήγματος.

Για την κατανομή των μοριακών βαρών χρησιμοποιούνται μέθοδοι κλασμάτωσης (fractionation). Η πιο συνήθης είναι η μέθοδος Χρωματογραφίας Διαπερατότητας Γέλης (Gel Permeation Chromatography).

Το γραμμικό μήκος των αλυσίδων ενός πολυμερούς εξαρτάται από τον βαθμό πολυμερισμού τους και, άρα, από τη μοριακή τους μάζα. Επίδραση στις ιδιότητες του υλικού, όμως, έχει και η μορφή των αλυσίδων [94]. Το πολυαιθυλένιο έχει την πιο απλή χημική μορφή μακρομορίου: μία αλληλουχία από τις ομάδες $-CH_2-$ (Σχ. 1.1). Η γωνία ανάμεσα σε τρία διαδοχικά άτομα άνθρακα στην αλυσίδα είναι σταθερή και ίση με 109.5° . το τρίτο άτομο στην τριάδα, όμως, μπορεί να ευρίσκεται σε οποιοδήποτε σχεδόν σημείο στην περίμετρο της βάσης ενός κώνου με αυτή τη γωνία κορυφής. Το επόμενο άτομο C θα βρίσκεται, επίσης, σε οποιοδήποτε σημείο στην περίμετρο της βάσης του επόμενου κώνου. Έτσι, η μορφή της συνολικής αλυσίδας μπορεί να είναι πολύ περίπλοκη, [28].

Η τελική μορφή της αλυσίδας (διαμόρφωση ή συμμόρφωση), λοιπόν, καθορίζεται στατιστικά από μία τυχαία κατανομή (στον χώρο) της θέσης του $i + 1$ ατόμου άνθρακα σε σχέση με το προηγούμενο, i . Έτσι, για μεγάλες τιμές του βαθμού πολυμερισμού οι αλυσίδες των πολυμερών αποκτούν τη μορφή πολύ μακρών τριχών (ισοδύναμες με ανθρώπινες τρίχες μήκους 2 - 3 m). Στη μάζα του πολυμερούς υπάρχουν πολλές από



Σχήμα 1.2: Διαπλοκές ανάμεσα σε εύκαμπτα μακρομόρια

αυτές τις αλυσίδες και γι' αυτό συχνά δημιουργούνται διαπλοκές ανάμεσά τους (Σχ. 1.2). Οι διαπλοκές αυτές συνεισφέρουν στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Το εμπορικό PET που βρίσκουμε στο ρεύμα της ανακύκλωσης αστικών και λοιπών αποβλήτων είναι συνήθως γραμμικό. Η διαμόρφωση των αλυσίδων του, λοιπόν, επίσης καθορίζεται από τα παραπάνω, ενώ υπάρχουν και διαπλοκές ανάμεσα τους. Η μέση μοριακή του μάζα κυμαίνεται μεταξύ 10 και 55 kg/mol πριν την μορφοποίησή του, ανάλογα με την εφαρμογή του, αλλά μειώνεται με κάθε διεργασία σε υψηλή θερμοκρασία (π.χ. τήξη).

1.2 Κρυσταλλική και άμορφη κατάσταση στα πολυμερή

Πέρα από το μοριακό βάρος και τις περιεκτικότητες σε καρβοξύλια, υδροξύλια κ.λπ. των δειγμάτων του PET, άλλες παράμετροι του υλικού που επηρεάζουν τις μηχανικές του ιδιότητες είναι η κρυσταλλικότητα, η θερμική σταθερότητα, η θερμοκρασία της αντίδρασης, η ποσότητα και η συγκέντρωση των τροποποιητών, ο τύπος του εξωθητή, η θερμοκρασία ξήρανσης του PET και η αρχική μορφή του δείγματος δηλαδή αν είναι σε μορφή τήγματος ή σε στερεά μορφή. Όλες αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν τις τελικές μηχανικές και χημικές ιδιότητες του πολυμερούς [94]

1.2.1 Κρυσταλλικότητα

Όταν οι αλυσίδες ενός πολυμερούς μπορούν να προσανατολιστούν παράλληλα και να έρθουν η μία κοντά στην άλλη κατά την ψύξη του τήγματος, τότε δημιουργούνται κρυσταλλοί. Η βασική προϋπόθεση γι' αυτό είναι το μακρομόριο και η επαναλαμβανόμενη ομάδα να έχει κανονική δομή. Τα πολυμερή, τότε, κρυσταλλώνονται, δηλαδή, μέρη αλυσίδων τοποθετούνται το ένα πλάι στο άλλο, ώστε να δημιουργηθεί εκεί κανονική κρυσταλλική διάταξη των ατόμων τους. Το κάθε κρυσταλλικό μοναδιαίο κελί αποτελείται από «μέρη» του μακρομορίου. Ανάμεσα σε διαφορετικά μόρια υπάρχουν δεσμοί van der Waals και γέφυρες υδρογόνου ή πολικές αλληλεπιδράσεις [30].

Από όλα τα πολυμερή τα οποία μπορούν να κρυσταλλωθούν, πολλά δυσκολεύονται να κρυσταλλωθούν από μόνα τους. Η ταχύτητα κρυστάλλωσής τους μπορεί να είναι τόσο αργή που στην πράξη παραμένουν άμορφα, έτσι αυτά κρυσταλλώνονται είτε με τη χρήση εξωτερικών πυρήνων είτε υπό την επίδραση μεγάλων παραμορφώσεων. Τα μακρομοριακά υλικά δεν παρουσιάζουν ποτέ 100% κρυσταλλικότητα. Με άλλα λόγια, τα ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι μίγματα κρυσταλλικού και άμορφου υλικού. Καθώς η πυκνότητα του κρυστάλλου είναι διαφορετική από αυτή του άμορφου υλικού, η κρυσταλλικότητα μπορεί να υπολογισθεί από την πραγματική πυκνότητα του υλικού

με τον εξής τύπο:

$$\chi_{cryst} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \quad (1.7)$$

Το ποσοστό κρυσταλλικότητας μπορεί να μετρηθεί και με περίθλαση ακτίνων X και με τον εξής τύπο:

$$\chi_{cryst} = \frac{I_s - I_a}{I_c - I_a} \quad (1.8)$$

όπου I_s είναι η ένταση της περιθλούμενης ακτινοβολίας του δείγματος σε μια συγκεκριμένη γωνία, I_a η αντίστοιχη ένταση ενός 100% άμορφου δείγματος και I_c του αντίστοιχου 100% κρυσταλλικού. Μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (DSC), συγκρίνοντας την ενθαλπία κρυστάλλωσης/τήξης του δείγματος, ΔH_m με αυτή του κρυστάλλου, ΔH_c (ανά mol):

$$\chi_{cryst} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_c} \quad (1.9)$$

Επειδή περιέχουν δύο φάσεις με διεπιφάνειες μεταξύ τους που σκεδάζουν το φως, τα ημικρυσταλλικά υλικά δεν είναι διαφανή. Εξαίρεση αποτελεί, ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) που χρησιμοποιείται για τα μπουκάλια νερού, του οποίου οι κρύσταλλοι είναι μικρότεροι από το μήκος κύματος του φωτός και γι' αυτό είναι σχετικά διαφανής.

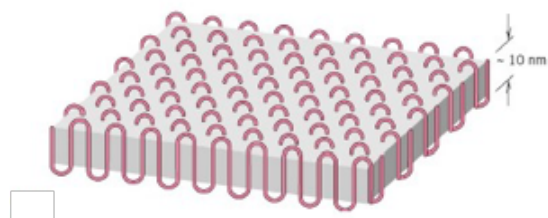
Η κρυστάλλωση των πολυμερών λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου τήξης αλλά ψηλότερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Όπως σε όλα τα υλικά, για την κρυστάλλωση του υπόψυκτου υλικού δημιουργούνται πρώτα πυρήνες και κατόπιν έχουμε την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων.

Το μοντέλο της κρυσταλλικότητας του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) ακολουθεί το μοντέλο της της «αναδιπλωμένης αλυσίδας» [61]. Δημιουργούνται, δηλαδή, κρυσταλλίτες που έχουν τη μορφή λεπτών πλακιδίων (10 - 20 nm πάχους). Οι κρυσταλλίτες αποτελούνται από μέρη αλυσίδων που τεντώνονται και προσανατολίζονται κάθετα στο πλακίδιο, εξέρχονται πάνω και κάτω από αυτό και αναδιπλώνονται για να επανέλθουν στο πλακίδιο. Μετά από μερικές αναδιπλώσεις οι αλυσίδες μπορούν να εγκαταλείψουν το πλακίδιο, να εισέλθουν στο άμορφο υλικό που περιβάλλει το πλακίδιο και ξανά να εισέλθουν είτε στο ίδιο είτε σε γειτονικό πλακίδιο, ενώ τμήματα από αλυσίδες κι άλλων μορίων παίρνουν τη θέση τους παράλληλα σε αυτές στον κρυσταλλίτη. Έτσι, μια αλυσίδα μπορεί να συμμετέχει σε διάφορα πλακίδια, καθώς και στο άμορφο υλικό, ενώ κάθε κρυσταλλίτης περιλαμβάνει τμήματα διαφορετικών μακρομορίων.

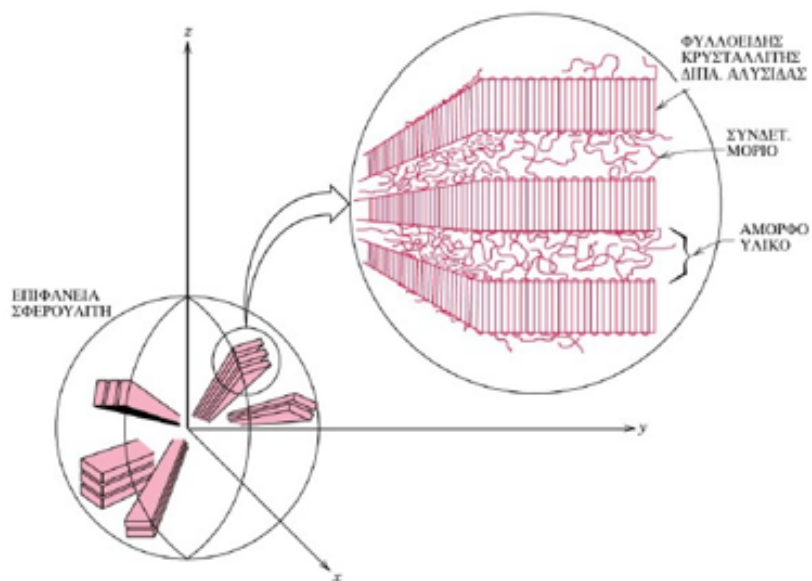
Σε αυτή τη μορφολογία, ανάμεσα στους πεπλατυσμένους κρυσταλλίτες υπάρχει άμορφο υλικό. Κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης, οι κρυσταλλίτες μεγαλώνουν από ένα σημείο, το κέντρο του «πυρήνα», προς όλες τις κατευθύνσεις, σχηματίζοντας μία σφαίρα. Ανάμεσά τους υπάρχει το άμορφο υλικό. Η δομή αυτή λέγεται «σφαιρουλίτης». Κάθε σφαιρουλίτης (spherulite) μεγαλώνει μέχρι να συναντήσει ένα γειτονικό σφαιρουλίτη. Οι σφαιρουλίτες αυτοί αντιστοιχούν στους «κόκκους» ενός πολυκρυσταλλικού μετάλλου και, τελικά, καταλαμβάνουν το σύνολο της μάζας του υλικού.

Η κινητική της κρυστάλλωσης, τουλάχιστον κατά τη φάση της συμμετρικής (σφαιρικής) αύξησης του σφαιρουλίτη, περιγράφεται από την εξίσωση Avrami [94]:

$$y = \frac{\chi_c(t)}{\chi_\infty} = 1 - \exp\{-kt^m\} \quad (1.10)$$



Σχήμα 1.3: Το μοντέλο της της «αναδιπλωμένης αλυσίδας»



Σχήμα 1.4: Σχηματική απόδοση της δομής ενός σφαιρουλίτη.

όπου $X_c(t)$ είναι η κρυσταλλικότητα σε χρόνο t , X_∞ είναι ο τελικός βαθμός κρυστάλλωσης (σε άπειρο χρόνο) και οι παράμετροι k και m είναι οι παράμετροι Avrami. Ο ρυθμός κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς ορίζεται ως το αντίστροφο του χρόνου, $t_{0.5}$, που χρειάζεται για να φθάσει η κρυστάλλωση στο 50% της ολοκλήρωσής της, $r = 1/t_{0.5}$. Η επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό αύξησης του κρυστάλλου, G , δίνεται από μια σχέση τύπου Arrhenius:

$$G = G_0 \exp \left(-\frac{\Delta F^*}{R(T - T_g)} \right) \exp \left[-\frac{A}{T^2(T_m^0 - T)} \right] \quad (1.11)$$

Ο δεύτερος όρος σε αυτήν την εξίσωση οφείλεται στο στάδιο εμπυρήνωσης και αντιπροσωπεύει την κινητήρια δύναμη για τη δημιουργία πυρήνων: όσο μεγαλύτερη η διαφορά της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, T ($T < T_m^0$), από το σημείο τήξης τόσο πιο εύκολα δημιουργούνται πυρήνες. Σε ψηλότερες θερμοκρασίες, όμως, οι θερμικές κινήσεις των αλυσίδων του πολυμερούς είναι πιο έντονες, το ιξώδες του (υπόψυκτου) τήγματος είναι χαμηλότερο και ο ρυθμός αύξησης των κρυσταλλιτών μεγαλύτερος. Ο ρυθμός αύξησης μηδενίζεται στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g . Στην περίπτωση της ομογενούς εμπυρήνωσης το αποτέλεσμα είναι η ύπαρξη ενός μέγιστου στον ρυθμό κρυστάλλωσης, G_m , σε μια ενδιάμεση θερμοκρασία μεταξύ του T_m και του T_g . Έτσι, σε χαμηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης το υλικό που δημιουργείται είναι πολυκρυσταλλικό με μικρούς κόκκους. Σε υψηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης το πολυκρυσταλλικό υλικό έχει μεγαλύτερους κρυστάλλους.

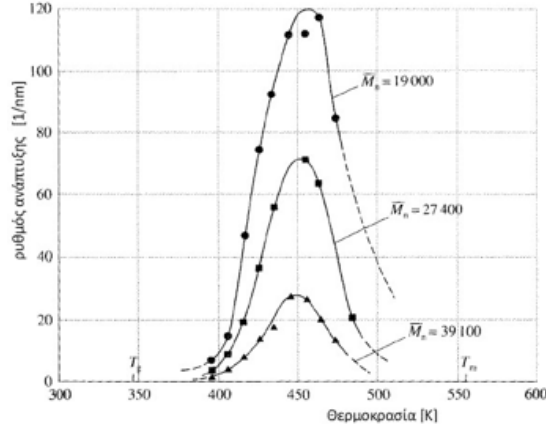
Μια σημαντική παράμετρος για την ταχύτητα κρυστάλλωσης των πολυμερών είναι η μοριακή τους μάζα: Μακρομόρια με μικρότερο μήκος είναι πιο ευέλικτα και μπορούν να κινηθούν ευκολότερα προς τον αναπτυσσόμενο κρύσταλλο για να ενσωματωθούν και να αυξηθεί η κρυσταλλικότητα. Πειραματικά, για γραμμικές αλυσίδες έχει βρεθεί για τον μέγιστο ρυθμό κρυστάλλωσης ότι το G_m είναι περίπου ίσο με $MW^{-0.5}$.

Κάποιοι από τους παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τις θερμοκρασίες των μεταπτώσεων του πολυμερούς είναι το σημείο τήξης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και το μοριακό βάρος. Η τήξη ενός πολυμερούς περιλαμβάνει την αναδιοργάνωση των μορίων από τη διατεταγμένη κρυσταλλική μοριακή κατάσταση σε μία μη διατεταγμένη, δηλαδή το τήγμα. Η χημεία και η δομή των μορίων έχουν επιπτώσεις στη θερμοκρασία τήξης, γιατί επηρεάζουν τη δυνατότητα των αλυσίδων να γίνει αυτή η αναδιοργάνωση. Το σημείο τήξης, T_m , των πολυμερών συνδέεται με την ενθαλπία και την εντροπία τήξης [74]:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}, \quad (1.12)$$

όπου, $\Delta S_m = k \ln(\Omega_{melt}/\Omega_{xtal})$. Άρα και το T_m καθορίζονται από τον αριθμό των επιτρεπτών διαμορφώσεων στο τήγμα, δηλαδή, από την ευελιξία και το μήκος της αλυσίδας, αλλά κι από τις διακλαδώσεις της.

Η ευελιξία των αλυσίδων ελέγχεται από την ευκολία περιστροφής των χημικών δεσμών κατά μήκος της αλυσίδας. Η παρουσία διπλών δεσμών ή αρωματικών ομάδων χαμηλώνει την ευκαμψία των αλυσίδων και προκαλεί μια αύξηση στο T_m . Το μέγεθος και ο τύπος των πλευρικών ομάδων επηρεάζουν την ελευθερία περιστροφής και την ευκαμψία των αλυσίδων. Ογκώδεις ή μεγάλες πλευρικές ομάδες τείνουν να περιορίσουν τη περιστροφή και ανεβάζουν την τιμή του T_m . Η παρουσία πολικών πλευρικών



Σχήμα 1.5: Η επίδραση της θερμοκρασίας και της μέσης μοριακής μάζας στον ρυθμό της ισόθερμης μεγέθυνσης των κρυστάλλων στο πολυ(τερεφθαλικό αιθυλεστέρα)

ομάδων (π.χ. Cl, OH, ή CN) οδηγεί σε σημαντικές διαμοριακές δυνάμεις και σχετικά, υψηλό T_m . Το μοριακό βάρος επηρεάζει το σημείο τήξης του πολυμερούς, αλλά μόνο σε χαμηλά μοριακά βάρη, γιατί αλλάζει την τιμή της (ΔS_m). Όταν αυξάνει το \bar{M} (ή το μήκος των αλυσίδων) αυξάνει το T_m (Σχ. 1.6). Αν T_m^0 είναι η θερμοκρασία τήξης (σε K) για άπειρο μοριακό βάρος και \bar{n} ο μέσος κατά αριθμό βαθμός πολυμερισμού, τότε:

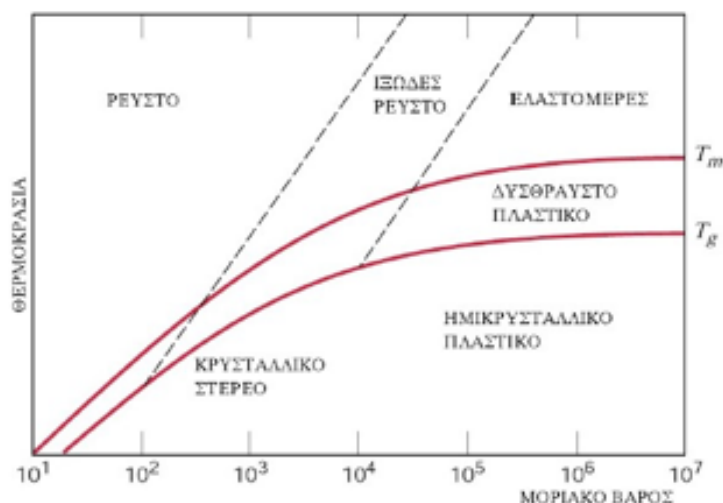
$$T_m = \left[\frac{1}{T_m^0} - \frac{2R}{\bar{n}\Delta H_m} \right]^{-1} \quad (1.13)$$

Το μέγεθος των κρυστάλλων επηρεάζει, επίσης, το σημείο κρυστάλλωσης/τήξης τους. Πολλοί μικροί κρύσταλλοι δημιουργούν πολύ μεγάλη διεπιφάνεια, άρα και διεπιφανειακή ενέργεια, η οποία συμβάλλει στη ΔH_m . Ένας κρυσταλλίτης κυλινδρικού σχήματος ακτίνας r και ύψους h συμβάλλει στην επιφανειακή ενέργεια του συστήματος κατά $\gamma(2\pi rh + 2\pi r^2)$, με γ τη διεπιφανειακή τάση. Η ενέργεια αυτή θα μειώσει το σημείο τήξης του κρυσταλλίτη:

$$T_m = T_m^\infty \left[1 - \frac{2\gamma}{h\Delta H_m} \left(1 + \frac{h}{r} \right) \right] . \quad (1.14)$$

1.2.2 Υαλώδης μετάπτωση

Όταν ένα πολυμερές θερμαίνεται πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, το άμορφο στερεό μέρος του μετατρέπεται από την άκαμπτη υαλώδη κατάσταση στην κατάσταση ελαστομερούς προτού τελικά γίνει ρευστό [30]. Τα μακρομόρια, που είναι, ουσιαστικά, παγωμένα στη θέση τους κάτω από το T_g , αρχίζουν να εκτελούν περιστροφικές και μεταφορικές κινήσεις. Κατά συνέπεια, η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους



Σχήμα 1.6: Επίδραση του μοριακού βάρους στις θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάπτωσης των πολυμερών. Το μοριακό βάρος των εμπορικών πολυμερών είναι πάνω από 10^5 και η επίδραση του μοριακού τους βάρους στις θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάπτωσης είναι μικρή.

μετάπτωσης εξαρτάται από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ακαμψία και την ευκολία μετατόπισης των αλυσίδων. Οι περισσότεροι από αυτούς τους παράγοντες και οι τρόποι επιρροής τους είναι οι ίδιοι, όπως και για τη θερμοκρασία τήξης.

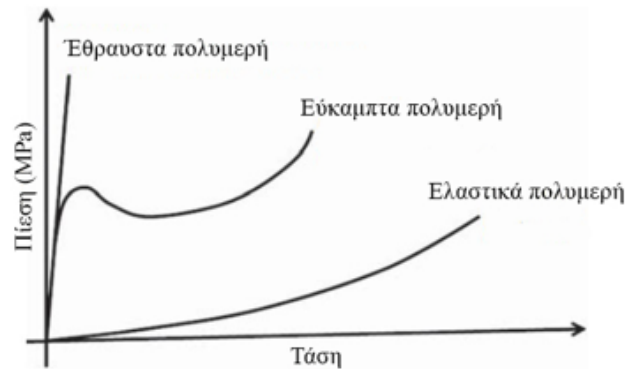
Η ευκαμψία των αλυσίδων μειώνεται και η T_g αυξάνεται από την παρουσία:

1. Ογκωδών πλευρικών ομάδων,
2. Πολικών πλευρικών ατόμων ή ομάδων και
3. Διπλών δεσμών ή αρωματικών δακτυλίων στην αλυσίδα.

Στα χαμηλά μοριακά βάρη, η αύξηση του μοριακού βάρους τείνει, επίσης, να αυξήσει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η ύπαρξη ενός μικρού ποσοστού διακλαδώσεων δίνει χαμηλότερο T_g . Αντίθετα, υψηλή πυκνότητα διακλαδώσεων μειώνει την κινητικότητα των αλυσίδων και ανυψώνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η ύπαρξη σταυροδεσμών μπορεί να ανυψώσει λίγο το T_g , καθώς οι σταυροδεσμοί δυσκολεύουν την κίνηση των μορίων. Σε υψηλή πυκνότητα σταυροδεσμών, η μεγάλης κλίμακας μοριακή κίνηση σταματά σε τέτοιο βαθμό που αυτά τα πολυμερή μπορεί να μη δείχνουν καμία υαλώδη μετάπτωση. Εμπειρικά έχει βρεθεί ότι η τιμή του T_g βρίσκεται μεταξύ 0.5 και $0.8 T_m$.

1.3 Μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών

Είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε κάποιες βασικές μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς πριν από την εφαρμογή του σε οποιοδήποτε πεδίο, δηλαδή το πόσο μπορεί να



Σχήμα 1.7: Διαγράμματα εφελκυστικής τάσης - παραμόρφωσης πολυμερών. Οι διαφορετικές καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετικά είδη πολυμερών.

τεντωθεί, το πόσο μπορεί να καμφθεί, το πόσο σκληρό ή μαλακό είναι, και το πώς συμπεριφέρεται με την εφαρμογή επαναλαμβανόμενου φορτίου. Οι βασικές μηχανικές ιδιότητες μπορούν να εξαχθούν από το διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης (Σχ. 1.7):

1. Το μέτρο ελαστικότητας του Young (Modulus of Elasticity ή Modulus εφελκυσμού): Το μέτρο του Young είναι ο συντελεστής αναλογίας ανάμεσα στην τάση και την παραμόρφωση στην γραμμικά ελαστική περιοχή. Το μέτρο ελαστικότητας είναι ένα μέτρο της ακαμψίας του υλικού:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.15)$$

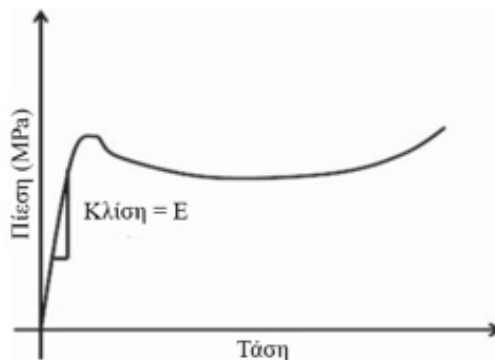
2. Η αντοχή είναι η τάση που απαιτείται για να σπάσει το πολυμερές. Υπάρχουν διάφοροι τύποι αντοχής, δηλαδή σε εφελκυσμό (τέντωμα του πολυμερούς), σε θλίψη (συμπίεση του πολυμερούς), σε κάμψη (κάμψη του πολυμερούς), σε στρέψη, σε κρούση κ.ά. Για τα πολυμερή γενικά ισχύει η ακόλουθη σειρά τιμών της αντοχής: γραμμικό πολυμερές < διακλαδισμένο < διασταυρωμένο < δικτυωμένο.

Κάποιοι παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή του πολυμερούς είναι οι εξής [59]:

- Το μοριακό βάρος: Η αντοχή εφελκυσμού του πολυμερούς αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους και φτάνει στο επίπεδο κορεσμού σε κάποια τιμή του μοριακού βάρους. Η αντοχή εφελκυσμού σχετίζεται με το μοριακό βάρος με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\sigma^* = \sigma_{\infty}^* - \frac{A}{M} \quad (1.16)$$

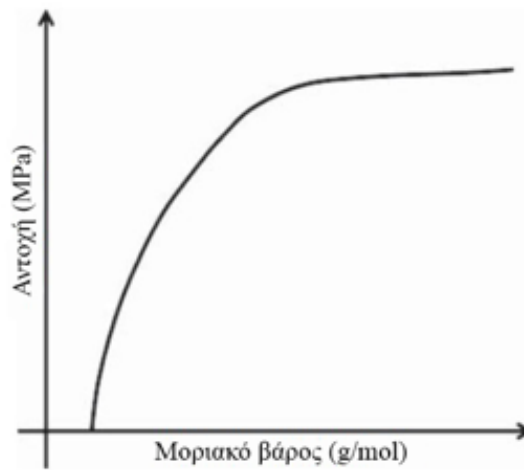
όπου, σ_{∞}^* είναι η θεωρητική αντοχή εφελκυσμού του πολυμερούς με άπειρο μοριακό βάρος· το A είναι μία σταθερά και το M είναι το μοριακό βάρος.



Σχήμα 1.8: Διάγραμμα εφελκυστικής τάσης - παραμόρφωσης ενός πολυμερούς. Η κλίση της καμπύλης στην ελαστική περιοχή δίνει το μέτρο ελαστικότητας του Young [Pa]. Η μέγιστη τιμή της τάσης (συνήθως εκεί όπου επέρχεται η θραύση είναι η αντοχή [Pa] και η (μέγιστη) παραμόρφωση εκεί είναι η ολκιμότητα [-]. Η τάση στο σημείο που αρχίζει η πλαστική παραμόρφωση (το τοπικό μέγιστο σε σχετικά χαμηλές παραμορφώσεις) είναι το όριο διαρροής [Pa].

Σε χαμηλό M , οι πολυμερείς αλυσίδες συνδέονται χαλαρά με αδύναμες δυνάμεις Van der Waals και οι αλυσίδες μπορούν να κινούνται εύκολα. Αυτό είναι υπεύθυνο για τη χαμηλή αντοχή αν και υπάρχει κρυσταλλικότητα. Στην περίπτωση πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους, οι μακριές αλυσίδες διαπλέκονται δίνοντας αυξημένη αντοχή στο πολυμερές (Σχ. 1.9).

- Ο βαθμός διασταύρωσης (cross-linking): Στα διασταυρωμένα πολυμερή είναι το ποσοστό διασταυρωμένων αλυσίδων. Οι διασταυρώσεις (cross-links) περιορίζουν την κίνηση των αλυσίδων και αυξάνουν την αντοχή του πολυμερούς.
 - Η κρυσταλλικότητα: Η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς αυξάνει την αντοχή, επειδή στην κρυσταλλική φάση, η διαμοριακή σύνδεση είναι πιο ισχυρή. Την αντοχή του πολυμερούς ενισχύει και το γεγονός ότι οι αλυσίδες είναι καλά προσανατολισμένες μέσα στους κρυστάλλους.
3. Το όριο διαρροής: είναι η τάση πάνω από την οποία αρχίζει η πλαστική παραμόρφωση του υλικού. Δεν παρουσιάζεται στα ψαθυρά πολυμερή και στα ελαστομερή. Στην παραμόρφωση που αντιστοιχεί στο όριο διαρροής αρχίζει να δημιουργείται λαιμός στο δοκίμιο. Σε μεγαλύτερες παραμορφώσεις η μηχανική τάση μπορεί να μειωθεί λόγω του σχηματισμού του λαιμού.
 4. Το ποσοστό επιμήκυνσης μέχρι τη θραύση (Ultimate Elongation): Είναι η μέγιστη παραμόρφωση που μπορεί να υποστεί το υλικό μέχρι τη θραύση του (Σχ. 1.7). Μετράει την ποσοστιαία μεταβολή του μήκους του υλικού πριν από τη θραύση. Είναι ένα μέτρο της ολκιμότητας του υλικού. Τα θερμοπλαστικά μπορεί να έχουν $> 100\%$, αλλά τα θερμοσκληρυνόμενα $< 5\%$ τιμή παραμόρφωσης



Σχήμα 1.9: Η αντοχή ενός πολυμερούς ως συνάρτηση του μοριακού του βάρους.

για θραύση.

5. Ανθεκτικότητα: Η «ανθεκτικότητα» ή «δυσθραυστότητα» ενός υλικού εκφράζει την ενέργεια που απορροφάται από το υλικό πριν σπάσει και δίνεται από την περιοχή κάτω από την καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης μέχρι το σημείο όπου επέρχεται η θραύση (Σχ. 1.7:

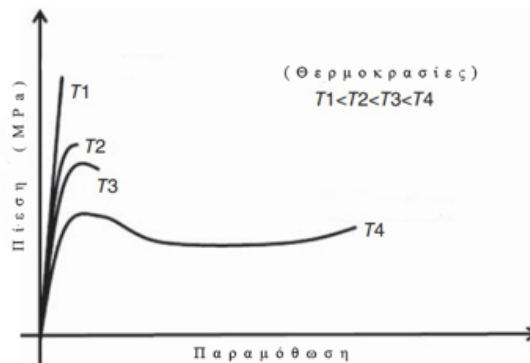
$$\text{Ανθεκτικότητα} = \int_0^{\varepsilon^*} \sigma \, d\varepsilon \quad (1.17)$$

Η αντοχή εφελκυσμού του πολυμερούς είναι η τάση που αντιστοιχεί στη θραύση του. Η αντοχή εφελκυσμού μπορεί να είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από το όριο διαρροής: στα ψαθυρά υλικά δεν μπορεί να μετρηθεί η τάση διαρροής.

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού επηρεάζονται έντονα από τη θερμοκρασία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή μειώνονται, αλλά η ολκιμότητα βελτιώνεται. Επίσης μπορεί να παρατηρηθεί και αλλαγή του χαρακτήρα του υλικού: από ψαθυρό σε χαμηλές θερμοκρασίες σε όλκιμο σε υψηλότερες. Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών, τέλος, επηρεάζονται εξίσου έντονα από τον ρυθμό επιβολής του φορτίου, δηλαδή από τον χρόνο, όπως θα δούμε στις επόμενες παραγράφους, όπου θα εξεταστεί η ιξωδοελαστικότητα αυτών των υλικών.

1.4 Ιξωδοελαστικότητα

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι παραμόρφωσης στα υλικά: η ελαστική και η πλαστική παραμόρφωση (ή ιξώδης ροή). Η πρώτη είναι το αποτέλεσμα της εφαρμογής τάσεων σε ιδανικά στερεά. Η δεύτερη αντιστοιχεί στην παραμόρφωση των ρευστών.



Σχήμα 1.10: Η επίδραση της θερμοκρασίας στις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς

Στην ελαστική συμπεριφορά η παραμόρφωση δημιουργείται τη στιγμή που εφαρμόζεται το φορτίο (τάση). Αυτή η παραμόρφωση είναι ανάλογη της εφαρμοζόμενης τάσης και διατηρείται μέχρις ότου αφαιρεθεί η τάση. Τότε το υλικό ανακτά πλήρως τις αρχικές του διαστάσεις, δηλαδή η ελαστική παραμόρφωση είναι αυτόματα αναστρέψιμη. Η μαθηματική σχέση που εκφράζει αυτή τη συμπεριφορά είναι η εξής:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1.18)$$

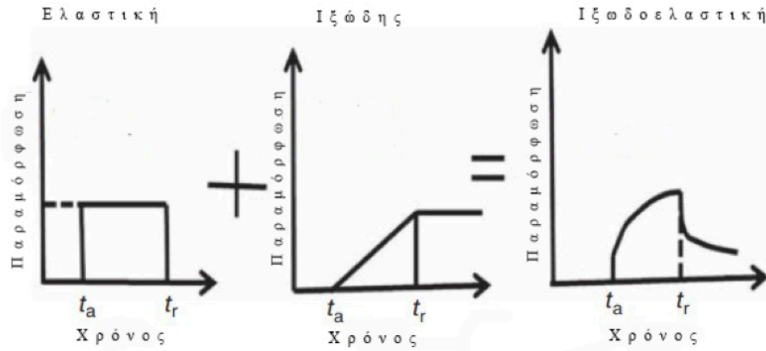
όπου E είναι το μέτρο ελαστικότητας, σ η τάση, και ε είναι η παραμόρφωση. Η τάση δηλαδή είναι ανάλογη της παραμόρφωσης. Το μέτρο ελαστικότητας είναι ο συντελεστής αναλογίας.

Στην πλαστική ή ιξώδη συμπεριφορά η παραγόμενη παραμόρφωση δεν είναι στιγμιαία και εξαρτάται από το χρόνο. Η παραμόρφωση αυξάνεται (συναθροίζεται) με το χρόνο κατά τον οποίο εφαρμόζεται το φορτίο. Η διαδικασία ανάκτησης, αν υπάρχει, καθυστερεί. Σε ένα ιδανικό ρευστό, όταν το φορτίο αφαιρεθεί, το υλικό δεν επιστρέφει στις αρχικές του διαστάσεις. Αυτή η παραμόρφωση είναι μη αυτόματα αναστρέψιμη. Η μαθηματική σχέση που εκφράζει τη ροή είναι η εξής:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (1.19)$$

όπου, η το ιξώδες και $d\varepsilon/dt$ ο ρυθμός παραμόρφωσης. Η τάση, δηλαδή, είναι ανάλογη του ρυθμού παραμόρφωσης και το ιξώδες είναι ο συντελεστής αναλογίας.

Τα παραπάνω ισχύουν για ιδανικά στερεά και ρευστά. Τα πολυμερή, όμως, έχουν μια ενδιάμεση συμπεριφορά, είναι, δηλαδή, ιξωδοελαστικά υλικά. Η παραμόρφωση προκαλείται από την εφαρμογή μιας τάσης είναι το αποτέλεσμα μιας συμπεριφοράς που αποτελείται από ένα ελαστικό μέρος και από ένα ιξώδες, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 1.11. Τα πολυμερή συμπεριφέρονται με αυτό τον τρόπο είτε στη «στερεά» τους κατάσταση είτε στην «υγρή».



Σχήμα 1.11: Ελαστική, ιξώδης και ιξωδοελαστική παραμόρφωση ως αποτέλεσμα μιας τάσης που εφαρμόζεται σε χρόνο t_a και αφαιρείται σε χρόνο t_r .

1.5 Ιξώδες, εσωτερικό ιξώδες και μοριακή μάζα

Το ιξώδες, η , είναι η αντίσταση που παρουσιάζει ένα ρευστό όταν υπόκειται σε μια τάση. Εκφράζεται επίσης και με την αντίσταση που προβάλλει κατά τη ροή του. Το ιξώδες είναι μια ιδιότητα ενός ρευστού και προκαλείται από την τριβή μεταξύ γειτονικών μορίων, καθώς τμήματα του ρευστού κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες, αλλά και από την εφαρμογή των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των μορίων.

Όταν ένα ρευστό υποχρεώνεται να ρέει μέσα από ένα σωλήνα, τα μέρη του κινούνται ταχύτερα κατά μήκος του άξονα και βραδύτερα κοντά στα τοιχώματα του σωλήνα. Η διαφορά ταχύτητας προκαλεί μια διατμητική τάση η οποία υπολογίζεται από την λύση των εξισώσεων του ισοζυγίου ορμής (εξισώσεις Stokes) στο σωλήνα. Η τάση αυτή υπερνικά την τριβή ανάμεσα στα στρώματα του ρευστού που κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες και εξαρτάται από το ιξώδες του. Στα τήγματα των πολυμερικών ρευστών όσο μακρύτερες οι αλυσίδες (μεγαλύτερη μοριακή μάζα) τόσο περισσότερες διαπλοκές υπάρχουν ανάμεσα τους και, επομένως, τόσο υψηλότερο είναι το ιξώδες ($\eta \propto M_w^{3.4}$, όπου M_w είναι η μέση μοριακή μάζα με βάση τη μάζα).

Στην επιστήμη των πολυμερών, εκτός από το ιξώδες, γίνεται λόγος και για το «εσωτερικό ιξώδες», (intrinsic viscosity) $[\eta]$. Το εσωτερικό ιξώδες εκφράζει την τάση των μακρομορίων να αυξάνουν το ιξώδες ενός διαλύματος, όταν διαλύονται σε ένα διαλύτη μικρού μοριακού βάρους. Το εσωτερικό ιξώδες ορίζεται ως εξής:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c} \quad (1.20)$$

Όπου η_s το ιξώδες του διαλύτη, η το ιξώδες του διαλύματος και c η περιεκτικότητα σε πολυμερές. Το εσωτερικό ιξώδες δεν έχει μονάδες και υπολογίζεται με προεκβολή σε μηδενική συγκέντρωση.

Οι Staudinger, Mark και Houwink [67] ανακάλυψαν ότι το εσωτερικό ιξώδες σχετίζεται με το μήκος της μακροαλυσίδας και τη μοριακή μάζα: Όσο μεγαλύτερες οι

Πίνακας 1.1: Τιμές του εσωτερικού ιξώδους, $[\eta]$, του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) που απαιτούνται για μερικές εφαρμογές.

$[\eta]$, dL/g	Εφαρμογή
0.40 έως 0.70	ίνες σε υφάσματα ρούχων
0.60 έως 0.70	διαζονικά προσανατολισμένο φιλμ
0.70 έως 1.00	φύλλα για θερμομόρφωση
0.70 έως 0,80	μπουκάλια νερού
0.72 έως 0.98	βιομηχανικές τεχνικές ίνες υψηλής αντοχής
0.78 έως 0.85	συσκευασίες ανθρακούχων αναψυκτικών
1.00 έως 2.00	μονές ίνες για μηχανική χρήση

μακροαλυσίδες, τόσο υψηλότερη η τιμή του $[\eta]$.

$$[\eta] = K MW_v^a \quad (1.21)$$

όπου K και a ($1/2 \leq a \leq 1$) είναι οι συντελεστές Mark – Houwink, MW_v είναι μια μέση μοριακή μάζα η οποία υπολογίζεται με βάση το ιξώδες και ορίζεται ως:

$$MW_v = \left[\frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \right]^{1/a} \quad MW_n < MW_v < MW_w \quad (1.22)$$

Καθώς η τιμή του εσωτερικού ιξώδους σχετίζεται άμεσα με τη τιμή της μοριακής μάζας του πολυμερούς, το $[\eta]$ χρησιμοποιείται συχνά ως μέτρο της μοριακής μάζας για τις συγκρίσεις παρτίδων του ίδιου πολυμερούς. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τον πολυ(τερεφθαλικό αιθυλεστέρα) ο οποίος παρασκευάζεται με αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης. Διαφορετικές εφαρμογές απαιτούν διαφορετικές μοριακές μάζες, άρα και τιμές του $[\eta]$. Τα εμπορικά διαθέσιμα υλικά PET έχουν ένα ευρύ φάσμα εσωτερικού ιξώδους [g] που κυμαίνεται από 0,45 έως 1,2 dl/g και ένα δείκτη πολυδιασποράς γενικά ίσο με 2. Το φάσμα των τιμών του εσωτερικού ιξώδους του PET που χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.1.

Κεφάλαιο 2

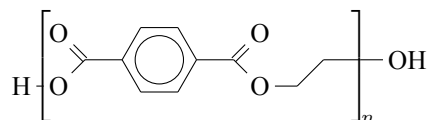
Ο Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας)

Μια μεγάλη ομάδα εμπορικών πολυμερών είναι οι πολυεστέρες: πολυμερή που έχουν μια εστερική (εστέρας είναι το προϊόν της αντίδρασης ενός (οργανικού) οξέως και μιας αλκοόλης) ομάδα στην κύρια αλυσίδα τους. Εμπορικοί πολυεστέρες διατίθενται είτε ως θερμοπλαστικά πολυμερή είτε ως θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες.

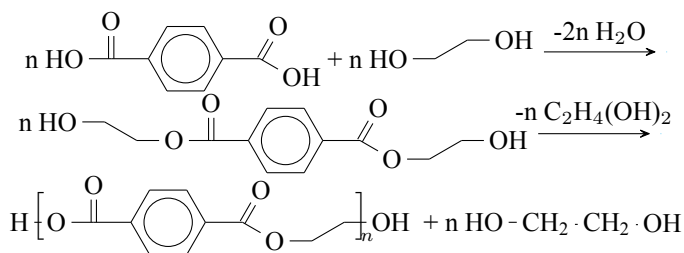
Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες χρησιμοποιούνται σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών. Χρησιμοποιείται σε ίνες προς ύφανση, δοχεία υγρών και τροφίμων και μπορεί να υποστεί θερμομόρφωση. Οι περισσότερες από τις εφαρμογές τους βασίζονται στις μηχανικές ιδιότητές τους. Μία από αυτές είναι η αντοχή τους στον χρόνο, δηλαδή, η αντίστασή τους στην περιβαλλοντική αποσάθρωση. Αλλά αυτό μπορεί να γίνει πρόβλημα στην διαχείριση των απορριμμάτων, καθώς τα προϊόντα που παρασκευάζονται από αυτό το υλικό έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής από ότι το ίδιο το υλικό. Η προφανής λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η αφαίρεση τους από το ρεύμα των απορριμμάτων και η επαναχρησιμοποίηση ή αναμορφοποίηση τους (δευτερογενής ανακύκλωση).

2.1 Το υλικό

Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) [poly(ethylene terephthalate), PET] παράγεται με αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης σε δύο στάδια. Αρχικά, η αιθυλενογλυκόλη, $(\text{CH}_2\text{OH})_2$, και το τερεφθαλικό οξύ, $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2)$ υφίστανται εστεροποίηση. Εναλλακτικά πραγματοποιείται η μετεστεροποίηση της αιθυλενογλυκόλης και του τερεφθαλικού διμεθυ-



Σχήμα 2.1: Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας)



Σχήμα 2.2: Οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης για την παρασκευή του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα)

λίου, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$. Η αντίδραση αυτή παράγει το δις(2-υδροξυαιθυλο)-τερεφθαλικό εστέρα, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Για να προχωρήσει η αντίδραση, απομακρύνεται το νερό, H_2O , στην πρώτη περίπτωση, και η μεθανόλη, CH_3OH , στην δεύτερη. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα υπό κενό για να απομακρυνθεί το νερό που παράγεται (Σχ. 2.2).

Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να επιτευχθούν μοριακά βάρη έως 20 kg/mol. Για να αυξηθεί το μοριακό βάρος του PET έως τα 30-40 kg/mol χρησιμοποιείται η πολυσυμπύκνωση στερεάς κατάστασης (Solid State Polycondensation, SSP). Η τεχνολογία SSP μια συνθετική μέθοδος για πολυμερή που παρασκευάζονται με αντιδράσεις μεταξύ διπλολειτουργικών μονομερών, οι οποίες συνοδεύονται από σχηματισμό παραπροϊόντος χαμηλού μοριακού βάρους (πολυσυμπύκνωση). Η SSP, λοιπόν, χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή πολυαμιδίων και πολυεστέρων υψηλής μοριακής μάζας. Στερεά μονομερή μπορούν να τροφοδοτηθούν απευθείας στον αντιδραστήρα SSP (άμεση SSP), καθώς και στερεά προπολυμερή (post-SSP). Η post-SSP, χρησιμοποιείται για την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς που λαμβάνεται με πολυσυμπύκνωση τήγματος.

Η διεργασία πολυσυμπύκνωσης σε στερεά κατάσταση είναι πολύπλοκη και δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητή. Ο λόγος είναι η επίδραση των φυσικών διεργασιών διάχυσης και κρυστάλλωσης στην κινητική της αντίδρασης. Ο πολυμερισμός στη διαδικασία SSP μπορεί να προχωρήσει όταν τα σωματίδια του ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς θερμαίνονται σε θερμοκρασία υψηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) της άμορφης φάσης, αλλά χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης (T_m) της κρυσταλλικής φάσης. Για να μετατοπιστεί η αντίδραση προς τα εμπρός, όχι μόνο οι τελικές ομάδες των πολυμερικών αλυσίδων θα πρέπει να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, αλλά και τα υποπροϊόντα αντίδρασης, όπως το νερό ή άλλα μικρά μόρια, πρέπει να απομακρύνονται από τη στερεά φάση. Επιπλέον, μια στερεά πολυμερική μήτρα υφίσταται μετασχηματισμό διαμέσου διεργασιών κρυστάλλωσης, η οποία οδηγεί σε περιορισμένες τελικές ομάδες και μειώνει την κινητικότητα των μορίων των παραπροϊόντων.

Οι χημικές αντιδράσεις της διαδικασίας SSP είναι ίδιες με αυτή της τήξης και οι χημικές αντιδράσεις προχωρούν στην άμορφη φάση. Αυτό σημαίνει ότι οι τελικές ομάδες της αλυσίδας του πολυμερούς, ο καταλύτης και το παραπροϊόν είναι παρόντες μόνο στην άμορφη φάση. Εκτός από τις αντιδράσεις που οδηγούν σε πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους, η θερμική αποικοδόμηση που επιταχύνεται με καταλύτη μπορεί επίσης να λάβει χώρα. Ωστόσο, πρέπει να παρατηρηθεί ότι συμβαίνει κυρίως σε υψηλότερες

θερμοκρασίες στη φάση τήξης, ενώ στην στερεά κατάσταση είναι λιγότερο σημαντική. Η εστεροποίηση, διεστεροποίηση και η αμίδωση είναι οι κύριες αντιδράσεις που είναι υπεύθυνες για την αύξηση του μοριακού βάρους σε αυτά τα πολυμερή. Αυτές οι αντιδράσεις θεωρούνται αναστρέψιμες και δεύτερης τάξης. Προκειμένου να οδηγήσει η αντίδραση προς τα εμπρός προς την κατεύθυνση του υψηλού μοριακού βάρους πολυμερές, το υποπροϊόν της αντίδρασης πρέπει να απομακρύνεται συνεχώς από το μέσο αντίδρασης. Η διαδικασία αυτή επηρεάζεται από παραμέτρους όπως ο ρυθμός της αναστρέψιμης χημικής αντίδρασης, το ποσοστό διάχυσης των υποπροϊόντων αντίδρασης μέσω της πολυμερούς μήτρας προς την επιφάνεια των σωματιδίων, ο ρυθμός διάχυσης των υποπροϊόντων της αντίδρασης από το την επιφάνεια του σωματιδίου στο αέριο, η θερμοκρασία αντίδρασης, το αρχικό μοριακό βάρος του προπολυμερούς και η το ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης.

Η διαδικασία της SSP αποφεύγει τις δυσκολίες που συνδέονται με την ανάδευση του ιξώδους τήγματος και τη μεταφορά θερμότητας. Η θερμική αποικοδόμηση και οι παράπλευρες αντιδράσεις είναι περιορισμένες εξαιτίας των χαμηλότερων θερμοκρασιών αντίδρασης που χρησιμοποιούνται και είναι λιγότερη δαπανηρή μέθοδος.

Πρέπει να προστεθεί ότι η post-SSP χρησιμοποιείται και ως μια αποτελεσματική τεχνική στην ανακύκλωση του PET μέσω της οποίας αυξάνεται το μοριακό βάρος του μετα-καταναλωτικού πολυμερούς και το προκύπτει υλικό μπορεί να υποβληθεί σε επεξεργασία χωρίς χειροτέρευση των μηχανικών του ιδιοτήτων.

2.2 Ιδιότητες και εφαρμογές

Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) καταλαμβάνει ένα σημαντικό κομμάτι της παγκόσμιας κατανάλωσης θερμοπλαστικών πολυμερών. Χρησιμοποιείται σε ίνες προς ύφανση, σε δοχεία υγρών και τροφίμων και μπορεί να υποστεί θερμομόρφωση. Η υψηλή θερμοκρασία τήξης του (260 °C) και οι σχετικά άκαμπτες πολυμερείς αλυσίδες του οδηγούν σε καλές μηχανικές ιδιότητες ακόμα και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι 150 - 175 °C). Επίσης προσφέρει καλή χημική, διαλυτική και υδρολυτική αντίσταση και έχει χαμηλή πυκνότητα ($\rho = 1360 \text{ kg/m}^3$), που είναι λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται στην παρασκευή φιαλών και δοχείων τροφίμων, προϊόντων με μικρή μάζα που καταναλώνονται σε μεγάλες ποσότητες παγκοσμίως.

Χαρακτηριστικό του πολυμερούς αυτού είναι ότι, όταν κρυσταλλώνεται, το μέγεθος των κρυστάλλων του μπορεί να διατηρηθεί μικρό, συχνά κάτω από το μήκος κύματος του οπτικού φωτός. Το αποτέλεσμα είναι ότι τα προϊόντα που παράγονται από αυτό το υλικό μπορούν να είναι διαφανή. Γενικά έχει εξαιρετική αντοχή σε εφελκυσμό και κρούση, χημική αντοχή, καθαρότητα, δυνατότητα επεξεργασίας, χρωστική ικανότητα και λογική θερμική σταθερότητα. Πολλές εταιρείες παράγουν πολυτερεφθαλικό αιθυλεστέρα σε παγκόσμιο επίπεδο με διαφορετικά εμπορικά ονόματα. Ορισμένες από τις κοινές εμπορικές ονομασίες του PET συνοψίζονται στον πίνακα 2.1.

Η αλυσίδα του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) είναι αρκετά άκαμπτη πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) σε σχέση με πολλά άλλα πολυμερή. Η χαμηλή ευκαμψία της αλυσίδας αυτής είναι αποτέλεσμα της μικρής ομάδας αιθυλενίου και της παρουσίας της ομάδας παρα-φαινυλενίου και επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες που σχετίζονται με τη δομή και τις θερμικές μεταπτώσεις. Οι τυπικές φυσικές και

Πίνακας 2.1: Μερικές εμπορικές ονομασίες για τον πολυ(τερεφθαλικό αιθυλεστέρα) και οι εταιρίες παραγωγής του.

Εμπ. Ονομασία	Παραγωγός
Arnite	DSM
Diolen	ENKA
Alpek	DAK
TRN	Teijin
Eastapac	Eastman Kodak
Hostadur	Hoechst
Mylar, Rynite	DuPont
Melinex	ICI
Polipet, Politec	Polisan (Ελλάδα)

χημικές ιδιότητες του εμπορικού PET παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.

Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) χρησιμοποιείται ευρέως σε προϊόντα όπως τα μπουκάλια νερού και αναψυκτικών, τα ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά όργανα, τα αυτοκίνητα, τα είδη οικιακής χρήσης, τα προϊόντα φωτισμού, τα ηλεκτρικά εργαλεία και τα αθλητικά είδη. Οι ταινίες και οι ίνες πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) είναι οι παλαιότερες εφαρμογές του. Τα φιλμ παράγονται με διαζονικό προσανατολισμό σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα φιλμ χρησιμοποιούνται σε φωτογραφικές εφαρμογές, φύλλα X-rays, σε συσκευασίες τροφίμων, και για ταινίες καταγραφής. Ο PET χρησιμοποιείται επίσης ως ηλεκτρικός μονωτήρας. Οι μονωτικές ιδιότητες του θεωρούνται καλές λόγω του σοβαρού περιορισμού της δυνατότητας διπολικού προσανατολισμού σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία είναι πολύ χαμηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Οι ίνες από PET είναι μια άλλη σημαντική εφαρμογή του και παράγονται με την εξώθηση τηγμένου πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) μέσω μικρών οπών μιας μήτρας εκβολής. Η αντοχή των ινών επιτυγχάνεται με την εφαρμογή τάσης για την ευθυγράμμιση των αλυσίδων μέσω μοναξονικής έλασης.

2.3 Διεργασίες μορφοποίησης του PET

Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) υφίσταται επεξεργασία σε διαφορετικές συνθήκες, επειδή οι διαφορετικές εφαρμογές απαιτούν διαφορετικές ιδιότητες. Οι κύριες διεργασίες μορφοποίησής του είναι η εξώθηση, η χύτευση με έγχυση και η χύτευση με εμφύσηση.

2.3.1 Χύτευση με έγχυση και εμφύσηση

Η χύτευση με έγχυση (Σχ. 2.3) είναι η σημαντικότερη διεργασία μορφοποίησης για την παράγωγή μεμονωμένων αντικειμένων με πεπερασμένες διαστάσεις [94]. Είναι ένας συνδυασμός εκβολής (που χρησιμοποιείται για να λιώσει και να πλαστικοποιηθεί το πολυμερές) και βεβιασμένης έγχυσης σε καλούπι με τη χρήση του κοιλία ως έμβολο

Πίνακας 2.2: Τυπικές φυσικοχημικές Ιδιότητες των εμπορικών PET

Ιδιότητα	Μέθοδος μετρ.	Τιμή
Μάζα επαναλ. μονάδας	-	192 g/mol
Mark-Houwink παράμετροι	-	$k = 3.72E-2$ ml/g $a = 0.73$
Μέση μορ. μάζα (κατά βάρος)	GPC	30 - 80 kg/mol
πυκνότητα	-	1.41 g/cm ³
Θ. υαλώδους μετάπτωσης	DSC	69 - 100 °C
Σημείο τήξης	DSC	265 °C
Ενθαλπία τήξης	DSC	166 J/g
Αντοχή	Εφελκυσμός	50 MPa
Μέτρο ελαστικότητας	Εφελκυσμός	1.7 GPa
Παραμόρφωση διαρροής	Εφελκυσμός	4 %
Δυσθραιστότητα (σε κρούση)	ASTM D256-86	90 J/m
Απορρόφηση νερού (24 h)	-	0.5 %

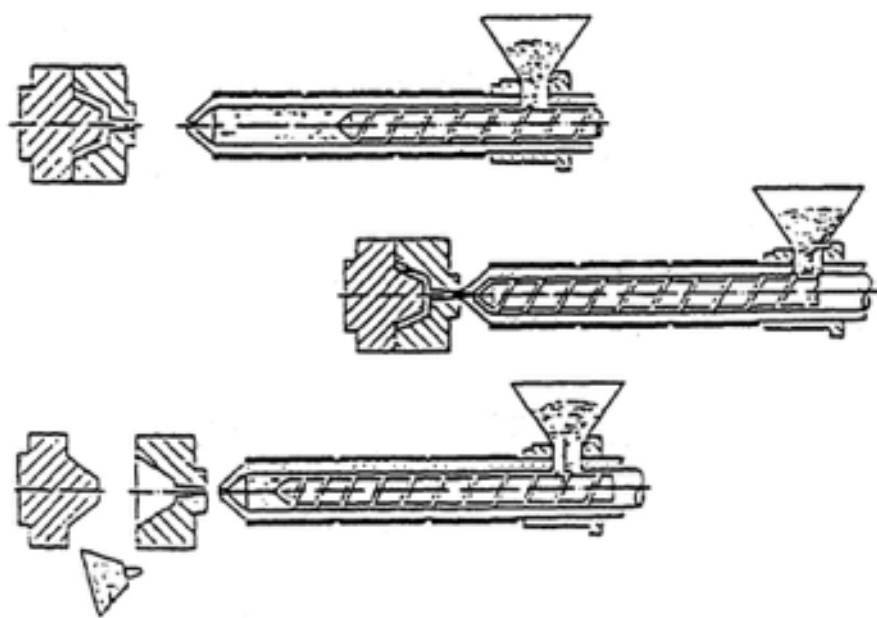
σε υψηλές ταχύτητες. Το υλικό στερεοποιείται μέσα στο καλούπι και παίρνει τη μορφή του. Κατόπιν το καλούπι ανοίγει και το τελικό προϊόν εκτινάσσεται αυτόματα. Η διαδικασία έχει ως εξής: Τήξη του πλαστικού → έγχυση στη μήτρα υπό πίεση → ψύξη → απομάκρυνση του προϊόντος. Αυτή η διαδικασία είναι αυτόματη και ημισυνεχής, με κύκλους παραγωγής μερικών δευτερολέπτων ανά προϊόν.

Η χύτευση με εμφύσηση (Σχ. 2.4) συντελείται σε δυο στάδια [75]. Στο πρώτο στάδιο παράγεται ένα πρόπλασμα με χύτευση με έγχυση ή με εκβολή. Το πρόπλασμα κατόπιν επανατήκεται και επαναμορφοποιείται σε κατάσταση τήγματος μέσα σε ένα τελικό καλούπι, εμψυσώντας αέρα στο εσωτερικό του. Το προϊόν λαμβάνει, έτσι, τη μορφή της κοιλότητας του τελικού καλουπιού και γίνεται κοίλο. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για να κατασκευάζονται πλαστικά μπουκάλια και δοχεία, ακόμα και με αρκετά πολύπλοκο σχήμα.

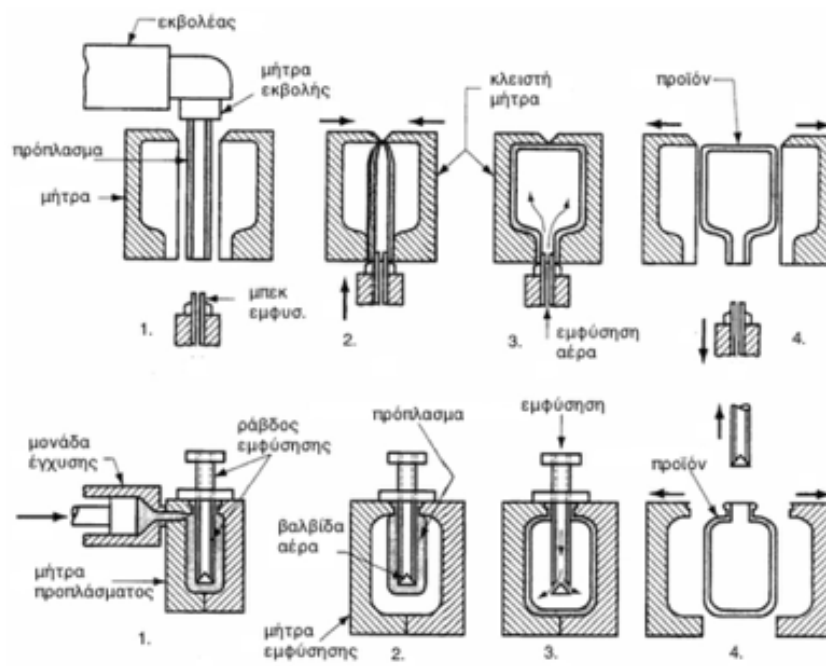
Το πρόπλασμα μπορεί να μορφοποιηθεί με εκβολή σε σχήμα σωλήνα, τμήματα του οποίου αποκόπτονται και ένα άκρο τους συγκολλάται, ή με χύτευση με έγχυση. Η μορφοποίηση του προπλάσματος με χύτευση με έγχυση είναι ακριβότερη από την παρασκευή του με εκβολή. Το πλεονέκτημα της μεθόδου, όμως, είναι ότι το πρόπλασμα, τότε, μπορεί να παραχθεί με τοιχώματα τα οποία να έχουν ανομοιόμορφο πάχος. Το πάχος μπορεί να προσαρμοστεί στις περιοχές που θα έχουν μικρότερη ή μεγαλύτερη παραμόρφωση κατά τη διάρκεια της τελικής εμφύσησης. Έτσι υπάρχει ακριβέστερος έλεγχος του σχήματος και του προφίλ του πάχους των τοιχωμάτων του τελικού προϊόντος (μπουκαλιού).

2.3.2 Εξώθηση

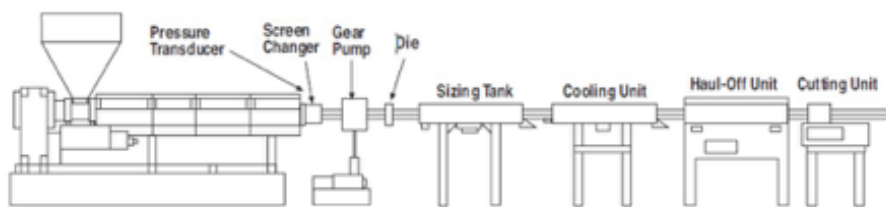
Η εξώθηση είναι μια διαδικασία κατασκευής συνεχών προϊόντων άπειρου μήκους και σταθερής διατομής (ράβδοι, φύλλα, σωλήνες, μεμβράνες, επίστρωση μόνωσης σύρματος) μέσω μίας μήτρας εκβολής με το κατάλληλο σχήμα (προφίλ). Η συσκευή της εξώ-



Σχήμα 2.3: Σχηματική παράσταση της αυτόματης διεργασίας χύτευσης με έγχυση.



Σχήμα 2.4: Σχηματική παράσταση της αυτόματης διεργασίας χύτευσης προπλάσματος και κατοπινής εμφύσησης προς ένα κοίλο αντικείμενο (μπουκάλι).



Σχήμα 2.5: Σχηματική παράσταση γραμμής εξώθησης.

θησης αποτελείται από έναν ή περισσότερους κοχλίες του Αρχιμήδη που περιστρέφονται μέσα σε μια θερμαινόμενη κάννη κατάλληλης διατομής [21]. Το πολυμερές υλικό σε μορφή σφαιριδίων τροφοδοτείται στον εξωθητήρα μέσω μιας χοάνης. Μέσα στην κάννη τα σφαιρίδια του υλικού μεταφέρονται προς τα εμπρός από έναν κοχλία τροφοδοσίας και τήκονται. Το τήγμα εξαναγκάζεται να διέλθει μέσω μιας μήτρας εκβολής και το στερεοποιημένο έκβολο είναι ένα συνεχές προϊόν με διατομή ίδια σε σχήμα με αυτήν της μήτρας εκβολής. Θερμαντικά στοιχεία, τοποθετημένα πάνω από την κάννη, μαλακώνουν και τήκουν το πολυμερές. Η θερμοκρασία του υλικού ελέγχεται με θερμοστοιχεία. Το προϊόν που εξέρχεται από την μήτρα ψύχεται με τον αέρα ή σε υδατόλουτρο. Η εξώθηση πολυμερών (σε αντίθεση με την εξώθηση μετάλλων) είναι συνεχής διεργασία που διαρκεί όσο τροφοδοτείται με πρώτη ύλη.

Οι περισσότεροι εξωθητήρες περιέχουν έναν μόνο κοχλία που ωθεί το υλικό προς τη μήτρα εκβολής. Υπάρχουν και εξωθητήρες διδύμων κοχλίων που χρησιμοποιούνται και για την ανάμιξη των συστατικών. Η μορφή της εγκάρσιας διατομής του προϊόντος δίδεται από την μήτρα ή και με μεταεξωθητικές διεργασίες (π.χ. έλαση) και πρέπει να διατηρηθεί μέχρι την στερεοποίησή του. Ο μεταεξωθητικός εξοπλισμός, όπως και ο εξωθητήρας και το σύστημα ψύξης περιλαμβάνονται στην «γραμμή εξώθησης».

Εξωθητής μονού κοχλία

Οι εξωθητήρες χαρακτηρίζονται με τρία ψηφία, για παράδειγμα 1-60-24. Ο πρώτος αριθμός αναφέρει πόσους κοχλίες έχει το μηχάνημα, ο δεύτερος καθορίζει τη διάμετρο του κοχλία σε mm και ο τρίτος προσδιορίζει το πραγματικό μήκος του κοχλία ως πολλαπλάσιο της διαμέτρου του. Το 1-60-24 αντιστοιχεί, συνεπώς, σε έναν εξωθητήρα με μονό κοχλία διαμέτρου 60 mm και μήκος 24 διαμέτρων κοχλία (1.44 m). Ο κοχλίας και η κάννη είναι οι δύο μονάδες που αλληλεπιδρούν για να μεταφέρουν το πλαστικό υλικό, να το λιώσουν και στη συνέχεια να το ωθήσουν μέσω της μήτρας εκβολής. Ο ηλεκτροκινητήρας και το κιβώτιο ταχυτήτων περιστρέφουν τον κοχλία με προκαθορισμένη ταχύτητα. Η ικανότητα του κοχλία και της κάννης να εξωθούν ένα δεδομένο υλικό εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του υλικού, τα χαρακτηριστικά ή την κατασκευή του κοχλία και της κάννης και από τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος.

Μια άλλη διαδικασία εξώθησης είναι η συν-εξώθηση όπου δύο ή περισσότερα τήγματα από διαφορετικούς εξωθητές συνδυάζονται σε μια μήτρα εκβολής για να παράγουν ένα προϊόν εξώθησης που σχηματίζεται από δύο ή περισσότερα υλικά. Η διαδι-

κασία αυτή αρχικά ασκήθηκε με ελαστικά πολυμερή για να παραχθεί ένα προϊόν εξώθησης με διαφορετικά έγχρωμα στρώματα. Όταν χρησιμοποιούνται θερμοπλαστικά πολυμερή, τα στρώματα των υλικών ενώνονται συνήθως στη μήτρα. Το πιο απλό παράδειγμα συνδυάζει μόνο δύο στρώματα, για παράδειγμα ένα χρωματιστό στρώμα σε έναν αχρωμάτιστο πυρήνα, το οποίο εξοικονομεί το κόστος χρωματισμού. Η επικάλυψη δύο ή περισσότερων στρωμάτων διαφορετικών πολυμερών μαζί μπορεί να παράγει ένα προϊόν που έχει ιδιότητες πολύ ανώτερες από εκείνες που λαμβάνονται όταν χρησιμοποιείται μόνο ένα πολυμερές. Συχνά, ένα από τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται είναι η πολυβινυλική αλκοόλη ως εξωτερικό στρώμα για να δώσει στο προϊόν καλύτερες ιδιότητες φραγής. Για την παραγωγή τριών στρωμάτων δομών χρησιμοποιούνται συνήθως δύο ή τρεις εξωθητήρες. Στη διαδικασία εξώθησης με εμφύσηση είναι δυνατόν να συνδυαστεί η συν-εξώθηση με διαξονικό προσανατολισμό για την παραγωγή ισχυρών, ελαφρών μπουκαλιών που δίνουν μεγάλη δυνατότητα μακροπρόθεσμης αποθήκευσης στα προϊόντα. Με τη διευθέτηση του συνδυασμού των εξωθούμενων ρευμάτων στην μήτρα εκβολής παράγεται ένα προϊόν με συγκεκριμένη διαστρωμάτωση των υλικών. Αυτή μπορεί να αποτελείται από ένα σκληρό θερμοπλαστικό υλικό που περικλείει ή περικλείεται από ένα μαλακό θερμοπλαστικό υλικό.

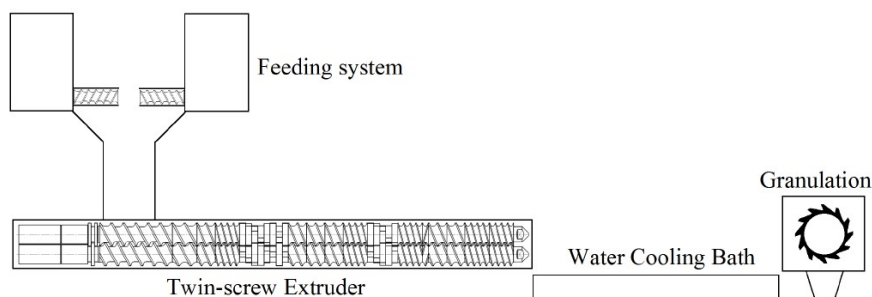
Υπάρχει ακόμη ο απαριζόμενος εξωθητής από τον οποίο μπορεί να απομακρυνθούν οι πτητικές ουσίες από ένα πολυμερές (π.χ. διαλύτες ή υδρατμοί) κατά τη διάρκεια της διεργασίας εξώθησης ώστε η περιεκτικότητά τους στο υλικό να μειωθεί σε αποδεκτά επίπεδα. Η απομάκρυνση των πτητικών γίνεται σε ένα σημείο σημείο της κάννης του εξωθητή. Το τήγμα απαλλαγμένο, τώρα, από τα πτητικά μεταφέρεται και επανασυμπιέζεται προς την μήτρα εκβολής καθώς μειώνεται το βάθος του αυλακιού του κοχλίου. Για να εξασφαλιστεί ότι το τήγμα δεν διαφεύγει μέσω του εξαερισμού, μία βαλβίδα είναι ενσωματωμένη στον κοχλία ακριβώς πριν από την έξοδο των αερίων. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η προ-ξήρανση του πολυμερούς είναι καταλληλότερη μέθοδος, καθώς η θέρμανση ορισμένων πολυμερών σε επαφή με το νερό μπορεί να προκαλέσει την αποσύνθεση ή την αποικοδόμησή τους (υδρόλυση).

Εξωθητήρες διδύμων κοχλίων

Υπάρχουν και εξωθητήρες με δύο (δίδυμους) κοχλίες αντίθετης περιστροφής (counter rotating) ή συστρεφόμενους (co-rotating). Και οι δύο τύποι εξωθητήρων με διπλό κοχλίο έχουν ξεχωριστά πλεονεκτήματα που οδηγούν στη χρήση τους σε συγκεκριμένες εφαρμογές.

Η συσκευή με τους αντίθετα περιστρεφόμενους κοχλίες έχει πολύ καλά χαρακτηριστικά τροφοδοσίας υλικού και μεταφοράς. Ο χρόνος παραμονής και ο έλεγχος θερμοκρασίας υλικού στη μηχανή είναι επίσης ομοιόμορφοι. Ωστόσο, η δυσκολία παραγωγής υψηλής πίεσης, η χαμηλή μέγιστη ταχύτητα περιστροφής και προβλήματα στην έξοδο είναι τα συνήθη μειονεκτήματά τους.

Τα πλεονεκτήματα της συστρεφόμενης συσκευής είναι ότι οι κοχλίες σκουπίζουν ο ένας τον άλλο (αυτο-καθάρισμα), υψηλές ταχύτητες κοχλίων και υψηλές παροχές είναι δυνατές, ιδιαίτερα για υλικά που δεν είναι πολύ ιξώδη ή θερμικά ευαίσθητα. Η παροχή εξαρτάται, ωστόσο, από την πίεση και σε υψηλές πιέσεις η κατανομή του χρόνου παραμονής του υλικού γίνεται ευρύτερη (τα διάκενα ανάμεσα στους κοχλίες και την κάννη είναι συνήθως μεγαλύτερα για αυτόν τον τύπο μηχανής). Με τους υψηλούς



Σχήμα 2.6: Σχηματική παράσταση εξωθητήρα συστρεφόμενων διδύμων κοχλίων.

ρυθμούς διάτμησης σε αυτόν τον τύπο μηχανής, αυτός ο μη ομοιόμορφος χρόνος παραμονής μπορεί να οδηγήσει σε αποσύνθεση θερμικά ευαίσθητων υλικών. Ωστόσο, η μεγαλύτερη ροή μεταξύ των διαύλων οδηγεί σε καλύτερη ανάμειξη.

Κατά τη τροφοδοσία στους εξωθητήρες με διπλό κοχλία, μπορούν να δημιουργηθούν πολύ υψηλές τάσεις και η τροφοδοσία πρέπει να γίνεται με χαμηλή παροχή και / ή να λειτουργούν σε χαμηλά rpm. Αυτό συμβαίνει επειδή είναι δύσκολο να ενσωματωθούν τα κατάλληλα έδρανα πρόωσης στον μικρό διαθέσιμο χώρο. Η μείωση της διαμέτρου του κοχλία από το τμήμα τροφοδοσίας προς τη μήτρα μπορεί να αυξήσει τον διαθέσιμο χώρο. Έτσι, οι κοχλίες έχουν μεγαλύτερη διάμετρο στο άκρο κάτω από την χοάνη τροφοδοσίας και μπορούν να ενσωματωθούν μεγαλύτερα προωστικά στοιχεία, επιτρέποντας υψηλότερες παροχές. Η διάτμηση που παρατηρείται στις κορυφές των κοχλίων μειώνεται επίσης. Η αποτελεσματικότητα ανάμειξης ενός εξωθητή διπλού κοχλία μπορεί να αυξηθεί με την ενσωμάτωση στοιχείων ανάμειξης κατά μήκος των κοχλίων. Αυτά όπως και τα άλλα στοιχεία τοποθετούνται στον κεντρικό άξονα για να δημιουργηθούν τα απαιτούμενα τμήματα του κοχλία. Σε ορισμένες μηχανές το μήκος, ο αριθμός και η μορφή των χρησιμοποιούμενων στοιχείων μπορεί να αλλάζουν εύκολα. Κατά τη διαδικασία, το υλικό μαλακώνει και τήκεται σε ένα τμήμα του εξωθητή, περνά μέσα στο τμήμα μίξης και στη συνέχεια μεταφέρεται στο τμήμα εκβολής.

2.4 Η ανακύκλωση του PET

Η βιομηχανία ανακύκλωσης του μετακαταναλωτικού PET (POSTC-PET) ξεκίνησε ως αποτέλεσμα της περιβαλλοντικής πίεσης για τη βελτίωση της διαχείρισης αποβλήτων. Η άλλη πτυχή που λειτουργεί ως κινητήρια δύναμη για τη βιομηχανία ανακύκλωσης του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) είναι ότι τα προϊόντα του έχουν αργό ρυθμό φυσικής αποσύνθεσης. Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) είναι ένα μη αποικοδομήσιμο πλαστικό σε κανονικές συνθήκες, καθώς δεν υπάρχει γνωστός οργανισμός που να μπορεί να καταναλώνει τα σχετικά μεγάλα μόρια του. Οι διαδικασίες ανακύκλωσης είναι ο καλύτερος τρόπος για την οικονομική μείωση των απορριμμάτων αυτού του υλικού. Από την άλλη πλευρά, καθώς η τιμή του παρθένου PET παραμένει σταθερή, οι νέες και

φθηνότερες τεχνολογίες για την ανακύκλωσή του δίνουν μια προστιθέμενη αξία στην βιομηχανία ανακύκλωσης παρέχοντας στη βιομηχανία μορφοποίησης μια σχετικά φθηνότερη πρώτη ύλη. Η πρώτη προσπάθεια ανακύκλωσης των φιαλών POSTC-PET στον κόσμο έγινε το 1977.

Η ρύπανση του POSTC-PET είναι μία από τις αιτίες της υποβάθμισης των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του κατά την επανεπεξεργασία. Η ελαχιστοποίηση της ποσότητας αυτών των ρυπαντικών ουσιών οδηγεί σε καλύτερη ποιότητα ανακυκλωμένου πολυεστέρα (R-PET). Η ρύπανση του POSTC-PET εκτός από χημική μπορεί να οφείλεται σε μακροσκοπικές ή μικροσκοπικές φυσικές προσμίξεις. Η μακροσκοπικές προσμίξεις είναι εύκολο να καθαριστούν καθώς αποτελούνται από σκόνη, χώμα, αλουμίνιο, πέτρες, κόλλες, κατάλοιπα προϊόντων ή κι άλλα πλαστικά κομμάτια, όπως PVC και PE λόγω κακής αποθήκευσης. Η μικροσκοπική φυσική ρύπανση είναι πιο δύσκολη να αποκολληθεί ειδικά επειδή είναι μερικώς προσαρτημένη στη φιάλη (συγκολλητικές ή άλλες εμποτισμένες ακαθαρσίες που προκύπτουν μετά από τριβή ή κρούση). Στη βιομηχανία ινών, αυτές οι ακαθαρσίες μπορούν να σπάσουν το νήμα είτε κατά τη διάρκεια της κατεργασίας του τήγματος είτε κατά τη διάρκεια της νηματοποίησης. Αυτό οδηγεί στη μείωση της ποιότητας και της παραγωγικότητας της ανακύκλωσης. Η χημική μόλυνση είναι αποτέλεσμα της προσρόφησης αρωματικών ουσιών, πετρελαίου, παρασιτοκτόνων, οικιακών χημικών και καυσίμων, αν οι φιάλες επαναπληρώθηκαν με τέτοια προϊόντα σε κάποια δευτερεύουσα χρήση.

Η αλληλεπίδραση του μετακαταναλωτικού PET με αυτές τις ενώσεις εξαρτάται από τη δυνατότητα διάχυσης των προσμίξεων και τις προσροφητικές ιδιότητες του πολυμερούς. Η αφαίρεση αυτών των προσμίξεων συνεπάγεται την πραγματοποίηση των αντίστροφων διεργασιών, δηλαδή της εκρόφησης. Οι προσροφημένοι χημικοί ρυπαντές καθορίζουν την αποτελεσματικότητα και το κόστος της ανακύκλωσης, ειδικά εάν στοχεύουν σε πακέτα τροφίμων. Η ανακύκλωση με εκρόφηση είναι εξαιρετικά αργή και δεν είναι βιομηχανικά παραγωγική. Για να μειωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες, τα τήγματα του POSTC-PET φιλτράρονται κατά την εξώθηση πριν περάσουν από το ακροφύσιο χρησιμοποιώντας συγκεκριμένα φίλτρα.

Πιο συγκεκριμένα, από τα πιο επιβλαβή οξέα στη διαδικασία ανακύκλωσης POSTC-PET είναι το οξικό οξύ, το οποίο παράγεται από την αποικοδόμηση του πολυ(οξικού βινυλίου), το οξύ κολοφωνίου και το αβιτικό οξύ που υπάρχουν στα πώματα και στην κόλλα και το υδροχλωρικό οξύ που παράγεται από το PVC. Τα οξέα δρουν ως καταλύτες για τις αντιδράσεις σχάσης αλυσίδας κατά την επεξεργασία του τήγματος POSTC-PET. Ένας άλλος παράγοντας που υποβαθμίζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του POSTC-PET είναι το νερό, το οποίο μειώνει το μοριακό βάρος του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) κατά την ανακύκλωση POSTC-PET μέσω αντίδρασης υδρόλυσης. Η υγρασία θα πρέπει να είναι κάτω από 0,02% για να αποφευχθεί η μείωση του μοριακού βάρους λόγω υδρόλυσης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του πολυεστέρα. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό προέρχεται από τη διαδικασία πλύσης των νιφάδων, αλλά μπορεί να μειωθεί ουσιαστικά με την κατάλληλη ξήρανση.

Επιπλέον, τα τεμάχια των χρωματιστών φιαλών και των τυπωμένων ετικετών με μελάνη προκαλούν ανεπιθύμητα ρύπους κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Η ενίσχυση της διαδικασίας διαλογής και πλύσης στην ανακύκλωση των φιαλών μπορεί να μειώσει τους ρύπους από χρώματα. Επίσης μπορεί να υπάρχει ακεταλδεΐδη στο POSTC-PET ως παραπροϊόν των αντιδράσεων αποικοδόμησης του πολυεστέρα. Η

απομάκρυνση της ακεταλδεΐδης σε προϊόντα τροφίμων από δοχεία πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) αποτέλεσε βασική μέριμνα στα αρχικά στάδια της ανάπτυξης της διαδικασίας ανακύκλωσης POSTC-PET. Η υψηλή της πτητικότητα σημαίνει ότι η ακεταλδεΐδη μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με επεξεργασία του υλικού υπό κενό ή με ξήρανση. Στο πολυ(τερεφθαλικό αιθυλεστέρα) προστίθενται συνήθως σταθεροποιητές (όπως 4-αμινοβενζοϊκό οξύ, διφαινυλαμίνη και 4,5-διϋδροξυβενζοϊκό οξύ) προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ποσότητα της παραγόμενης ακεταλδεΐδης.

Η ανακύκλωση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) πραγματοποιείται είτε με τριτογενείς (χημικές) ή/και δευτερογενείς (μηχανικές) διεργασίες. Η τριτογενής ανακύκλωση POSTC-PET είναι ευρέως διαδεδομένη στην Ευρώπη και βασίζεται στον απο πολυσυμπύκνωση του πολυμερούς και στη χρήση των παραγόμενων προϊόντων για τους σκοπούς της βιομηχανίας ινών και μη υφασμένων υλικών. Η μηχανική ανακύκλωση POST-PC απαιτεί μετασχηματισμό φάσης (τήξη) και μπορεί να επιτευχθεί χωρίς ή με αναβάθμιση των πολυμερών. Οι γνωστοί μηχανικοί και χημικοί τρόποι ανακύκλωσης POSTC-PET είναι οι εξής:

1. Η επαναχρησιμοποίηση. Τα προϊόντα από PET, συνήθως φιάλες νερού, ανακυκλώνονται μηχανικά σε φιάλες για μη εδώδιμα προϊόντα (σαπούνι, καλλυντικά και καθαριστικά).
2. Δευτερογενής ανακύκλωση. Πλύσιμο και θρυμματισμός στη βιομηχανία ινών και μη υφασμένων υλικών για την παραγωγή μεμβρανών μόνωσης για στέγες, πέλματα υποδημάτων, φίλτρα, καλύμματα εσωτερικών διαμερισμάτων αυτοκινήτων κ.ά.
3. Η επεξεργασία σε λεπτά φύλλα για θερμομόρφωση. Στην περίπτωση αυτή το POSTC-PET συλλέγονται κατά χρώμα. Εκτιμάται ότι τα φύλλα που λαμβάνονται από ένα τέτοιο υλικό μπορούν να υποστούν υψηλό βαθμό έλασης κατά τη διάρκεια της θερμομόρφωσης προκειμένου να διαμορφωθούν περιβλήματα συσκευασίας.
4. Ανόρθωση με ανάμειξη στο τήγμα. Αν και ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) έχει εξαιρετικές ιδιότητες χρήσης, ορισμένα χαρακτηριστικά του όπως η χαμηλή T_g , η χαμηλή ταχύτητα κρυστάλλωσης (για ορισμένους τύπους) και η υψηλή δυσθραυστότητα, επιβάλλουν την ανάμειξη του με παρθένο υλικό προκειμένου να ανακυκλωθεί μηχανικά σε υψηλής αξίας προϊόντα.
5. Χημική ανακύκλωση. Η τριτογενής ανακύκλωση σχετίζεται με την ανάκτηση χημικών ενώσεων με βάση τη γλυκόλυση, μεθανόλυση, οξίνωση, αμινόλυση κ.λπ.

Παρά τις μακροχρόνιες προσπάθειες, λόγω των εφαρμογών χαμηλού κόστους και χαμηλής απόδοσης του ανακυκλωμένου υλικού, επί του παρόντος, η ευρέως αποδεκτή άποψη είναι ότι η μηχανική ανακύκλωση POSTC-PET χωρίς δομική αναβάθμιση δεν είναι μια αποτελεσματική διαδικασία.

Μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την μηχανική ανακύκλωση του POSTC-PET με δομική αναβάθμιση του POSTC-PET είναι η εξώθηση με ταυτόχρονη χημική αντίδραση. Η μέθοδος αυτή αναπτύσσεται στο επόμενο υποκεφάλαιο. Οι χημικές αντιδράσεις που μπορούν να οδηγήσουν στην δομική αναβάθμιση του πολυμερούς παρουσιάζονται στα επόμενα κεφάλαια.

2.5 Εξώθηση με ταυτόχρονη αντίδραση στην ανα-κύκλωση του PET

Η εξώθηση με ταυτόχρονη αντίδραση (reactive extrusion) είναι ένα από τα πλέον αποτελεσματικά μέσα για την τροποποίηση των δομικών και ρεολογικών ιδιοτήτων του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα). Στην εξώθηση με ταυτόχρονη αντίδραση (reactive extrusion), τοποθετούνται στον εξωθητή συστρεφόμενων διδύμων κοχλίων το πολυμερές μαζί με τα χημικά αντιδραστήρια (ολιγομερή ή μονομερή σε στερεή υγρή κατάσταση) που θα προκαλέσουν την τροποποίησή του. Πλεονέκτημα είναι οι σύντομοι χρόνοι της αντίδρασης, που αντιστοιχούν στους χρόνους παραμονής του εξωθητήρα και είναι της τάξης των λίγων λεπτών. Ένα άλλο πλεονέκτημα της διεργασίας είναι η απουσία διαλυτών ως μέσου αντίδρασης.

Η απουσία διαλυτών σε μια συμβατική τεχνολογία αντιδραστήρα απαιτεί συνήθως την απομάκρυνση της παραγόμενης θερμότητας. Καθώς τα πολυμερή τήγματα έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, η μεταφορά θερμότητας είναι ένα σύνθετο πρόβλημα. Συγκριτικά, η εξώθηση με ταυτόχρονη αντίδραση επιτρέπει αποτελεσματική απομάκρυνση της θερμότητας μέσω της μεγάλης ωφέλιμης επιφάνειας του εξωθητή σε σχέση με τον όγκο του που είναι διαθέσιμος για το υλικό.¹ Η χρήση εξωθητήρων διπλού κοχλία παρέχει το πλεονέκτημα μεγάλης ευκαμψίας στον σχεδιασμό της διεργασίας, καθώς οι εξωθητήρες αυτοί διαθέτουν χωριζόμενα τμήματα κάννης, κάθε ένα από τα οποία επιτρέπουν την ατομική θέρμανση ή ψύξη. Επιπλέον, το υλικό θερμαίνεται από την ενέργεια ιξώδους ροής μέσα στα κοχλιωτά στοιχεία που παράγεται κατά τη μεταφορά και την ανάμιξή του. Η θέρμανση αυτή μαζί με την εξωτερική παρέχουν την απαιτούμενη θερμότητα για τις χημικές αντιδράσεις.

Οι κοχλίες ενός εξωθητήρα διδύμων κοχλίων αποτελούνται από πολλά τμήματα (στοιχεία κοχλία). Η γεωμετρία των στοιχείων διαφέρει ως προς το βάθος του ελικοειδούς καναλιού που δημιουργούν, τον πάχους των πλευρών, της κατεύθυνσης (ανάντη ή κατάντη της ροής) και της γωνίας της έλικας. Επιπλέον, μπορούν να συμπεριληφθούν στοιχεία ανάμιξης για διαφορετικά αποτελέσματα ανάμιξης.

Μια τυπική διαδικασία εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση για την χημική τροποποίηση ενός πολυμερούς, π.χ., για την ανάκτηση του μοριακού βάρους του PET, είναι η εξής:

Τα αντιδραστήρια τροφοδοτούνται μαζί με το πολυμερές μέσω της κύριας χοάνης στον εξωθητήρα διπλού κοχλία. Στο πρώτο τμήμα του εξωθητή τα αντιδραστήρια θερμαίνονται για να ξεκινήσει η χημική αντίδραση. Το προφίλ θερμοκρασίας, η χρήση ενεργοποιητών και καταλυτών και ο χρόνος παραμονής του υλικού στον εξωθητή καθορίζουν την ταχύτητα αντίδρασης και την πρόοδο της αντίδρασης. Κατά συνέπεια, η απόδοση, το μήκος του εξωθητή και η ταχύτητα περιστροφής του κοχλία είναι καθοριστικοί παράγοντες.

Η προσθήκη στερεών, υγρών ή αερίων αντιδραστηρίων είναι επίσης δυνατή σε σχεδόν οποιαδήποτε θέση στον εξωθητήρα. Για παράδειγμα, ευαίσθητα στη θερμότητα πρόσθετα μπορούν να προστεθούν κοντά στο άκρο του εξωθητή για να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος παραμονής. Ένα αδρανές αέριο μπορεί να προστεθεί στον εξωθητή για να

¹ Υψηλή τιμή του λόγου επιφάνειας / όγκο της συσκευής που είναι διαθέσιμοι για το υλικό είναι απαραίτητο στοιχείο για τη χρήση της συσκευής στην επεξεργασία πολυμερών [94].

προστατεύσει τη διεργασία από την οξείδωση.

Τα συστατικά με χαμηλό μοριακό βάρος, τα υποπροϊόντα της αντίδρασης και η υγρασία μπορούν να απομακρυνθούν με απαερίωση υπό κενό κατά την διάρκεια της διαδικασίας εξώθησης. Η ικανότητα απαερίωσης εξαρτάται από το χρόνο παραμονής του υλικού στον εξωθητή, τη θερμοκρασία τήξης (που επηρεάζει το ιξώδες), τον ρυθμό διάχυσης, η υποπίεση (κενό) που μπορεί να δημιουργηθεί, τον αριθμό των ζωνών απαερίωσης και τους ρυθμούς ανανέωσης της επιφάνειας του ρευστού στην περιοχή της οπής απαερίωσης.

Επιπροσθέτως, είναι δυνατή η προσθήκη πληρωτικών και άλλων προσθέτων υλικών κατά τη διάρκεια της εξώθησης. Η εξαιρετική ικανότητα ανάμιξης του εξωθητήρα διδύμων κοχλιών επιτρέπει την ομοιογενή διασπορά και ενσωμάτωση των πληρωτικών ουσιών. Στο τέλος του εξωθητήρα το τήγμα πιέζεται διαμέσου μίας μήτρας εκβολής είτε για να σχηματίσει φύλλα, μεμβράνες ή προφίλ (το τελικό συνεχές προϊόν), ή για να κοπεί σε πελέτες/σφαιρίδια και να αποθηκευθεί ως πρώτη ύλη για τις μονάδες μορφοποίησης.

Η μέθοδος έχει και μερικά μειονεκτήματα που μπορεί να περιορίσουν την εφαρμογή της. Ο περιορισμένος χρόνος παραμονής επιτρέπει μόνο γρήγορες αντιδράσεις με υψηλή απόδοση. Ελλιπής έλεγχος των συνθηκών σε κάθε τμήμα του εξωθητή θα μπορούσε να προκαλέσει τοπικά υψηλές θερμοκρασίες τήγματος που θα οδηγήσουν σε ανεξέλεγκτες παρενέργειες. Η χρήση της εξώθησης με ταυτόχρονη αντίδραση απαιτεί, λοιπόν, μια ολοκληρωμένη γνώση σχετικά με τις χημικές αντιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα καθώς και τις διαδικασίες εξώθησης.

Κεφάλαιο 3

Η υποβάθμιση του PET

Κατά τη διάρκεια των θερμικών διεργασιών, όλοι οι πολυεστέρες υποβάλλονται σε σοβαρή απώλεια του μοριακού βάρους τους λόγω αντιδράσεων υδρόλυσης, αλκοόλυσης και θερμικής υποβάθμισης. Γι' αυτό το προς ανακύκλωση POSTC-PET πρέπει να υποστεί διεργασίες αναβάθμισης για ανάκτηση της μοριακής του μάζας.

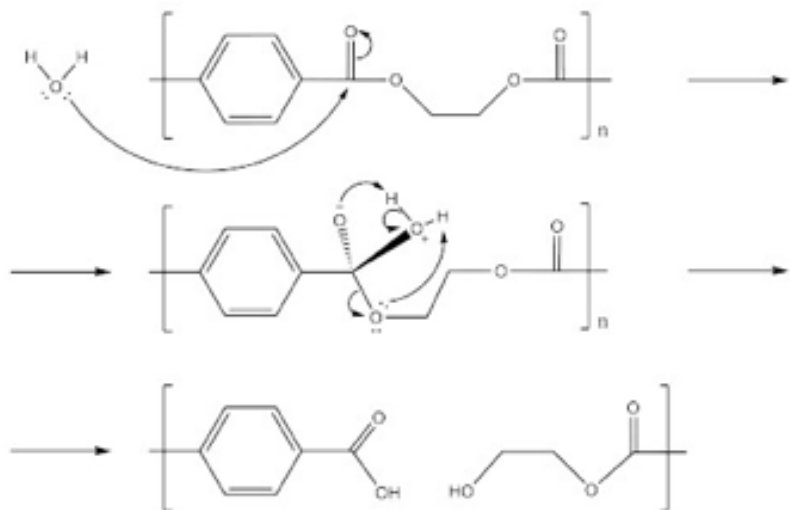
Υπάρχουν, φυσικά και εξαιρέσεις. Π.χ., οι [23] παρατήρησαν ότι όταν ο POSTC-PET υφίσταται εξώθηση στην ατμόσφαιρα, τότε το ιξώδες του μειώνεται ως συνάρτηση του χρόνου παραμονής στον εξωθητήρα. Όταν, όμως, η εξώθηση γίνει σε ατμόσφαιρα αζώτου, τότε το ιξώδες μπορεί να αυξηθεί ελαφρά. Η μείωση του ιξώδους οφείλεται στην θερμο-οξειδωτική υποβάθμιση. Οι [86] ανέφεραν ότι η μικρή αυτή αύξηση του ιξώδους οφείλεται σε υπολείμματα καταλυτών πολυμερισμού, όπως τριοξείδιο του αντιμονίου ή εστέρες γλυκόλης. Έτσι η μικρή αυτή αύξηση στο ιξώδες απουσία οξυγόνου δεν έχει επιβεβαιωθεί από αρκετές αναφορές, ούτε μπορεί να χρησιμεύσει στις βιομηχανικές εφαρμογές της ανακύκλωσης του PET. Η μείωση του μοριακού βάρους και η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού πρέπει να θεωρηθούν ως το βασικό αποτέλεσμα των διεργασιών μορφοποίησής του και το κύριο πρόβλημα που πρέπει να επιλυθεί για την αποτελεσματική ανακύκλωσή του. Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι κύριοι μηχανισμοί αυτής της υποβάθμισης.

3.1 Υδρόλυση

Η υδρόλυση πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες όταν υπάρχει νερό. Η αντίδραση ενός εστέρα του τύπου $R_1-CO-OR_2$ με νερό παράγει έναν εστέρα με τελική καρβοξυλική ομάδα και έναν με υδροξυλική ομάδα:



Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) απαιτείται θερμοκρασία τουλάχιστον 260 °C, για να διασφαλιστεί ότι έχει επέλθει πλήρης τήξη. Σε αυτή τη θερμοκρασία, η αντίδραση υδρόλυσης καταναλώνει εύκολα όλα



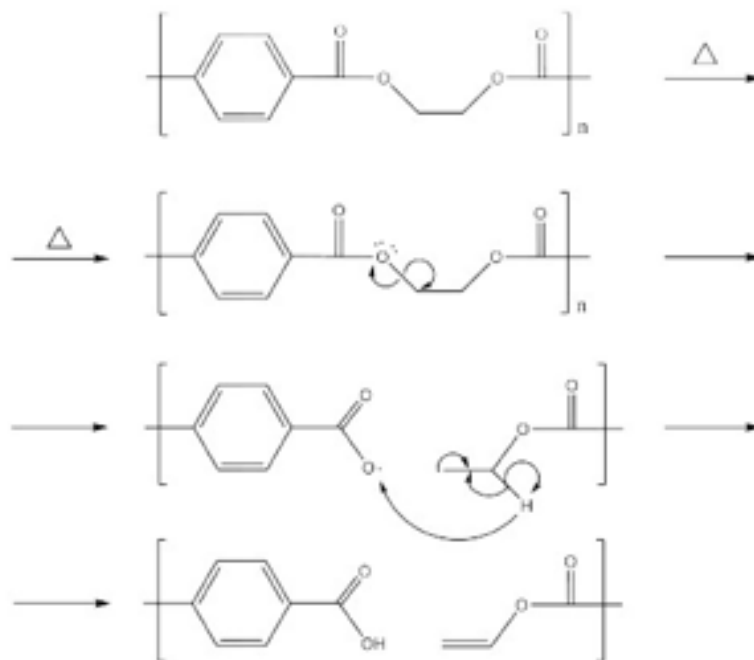
Σχήμα 3.1: Ο μηχανισμός της υδρόλυσης του PET.

τα μόρια νερού που υπάρχουν στο πολυμερές τήγμα. Η υδρόλυση είναι η κυρίαρχη αντίδραση αποσύνθεσης και έχει ρυθμό αντίδρασης αρκετά υψηλότερο από εκείνη της θερμικής αποσύνθεσης/οξειδωσης.

Προκειμένου να αποφευχθεί η υδρόλυση κατά την επεξεργασία, η περιεκτικότητα του πολυμερούς σε νερό πρέπει να είναι κάτω από 0.02 w%. Αυτό επιτυγχάνεται με ξήρανση του PET σε αφυγραντήρα σε θερμοκρασίες πάνω από 120 °C πριν από την επεξεργασία. Ένας άλλος τρόπος για την αποφυγή της υδρόλυσης είναι η χρήση κενού για την απομάκρυνση των υδρατμών που σχηματίζονται στα στάδια εξώθησης και χύτευσης με έγχυση.

3.2 Θερμική υποβάθμιση

Η θερμική υποβάθμιση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) είναι ένας μηχανισμός διάσπασης της πολυμερικής αλυσίδας σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς την παρουσία νερού. Αρχίζει με τη διάσπαση του δεσμού ανάμεσα στο οξυγόνο και το αλκύλιο σε κάποιο σημείο της μακροαλυσίδας, με αποτέλεσμα να σπάσει η αλυσίδα εκεί και να δημιουργηθούν μια ομάδα καρβοξυλίου στο άκρο του ενός κομματιού και μια ομάδα βινυλεστέρα στο άκρο του άλλου. Ο δεσμός άνθρακα-άνθρακα είναι θερμοδυναμικά ασθενέστερος από τον δεσμό άνθρακα-οξυγόνου αλλά κατά τη ρήξη του δεσμού άνθρακα-οξυγόνου δημιουργούνται σταθερές και συντονισμένες διακλαδώσεις. Η περαιτέρω αποσύνθεση έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται αέρια παραπροϊόντα, όπως ατμοί ακεταλδεΐδης και νερού, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα. Ο σχηματισμός ακεταλδεΐδης είναι αποτέλεσμα αντίδρασης μεταξύ μιας ομάδας βινυλεστέρα



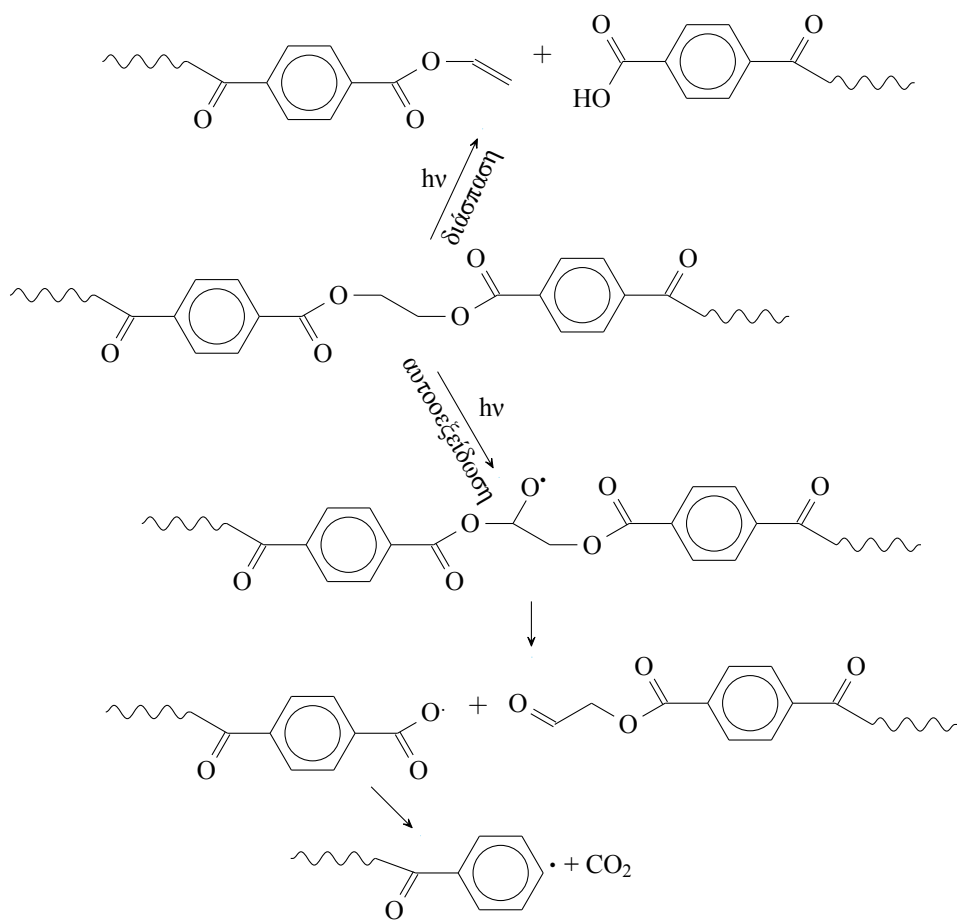
Σχήμα 3.2: Ο μηχανισμός της θερμικής υποβάθμισης του PET.

που βρίσκεται στην άκρη μιας αλυσίδας και μιας ομάδας υδροξυλίου που βρίσκεται αντίστοιχα σε άλλη άκρη, ακολουθούμενης από απομάκρυνση της ακεταλδεΐδης αφήνοντας ένα τμήμα ανυδρίτη στο πολυμερές. Υπό την παρουσία οξυγόνου, η θερμική υποβάθμιση μπορεί να επιταχυνθεί μέσω σχηματισμού υδρο-υπεροξειδίου μέσω του μεθυλενίου. Οι αντιδράσεις της θερμο-οξειδωτικής αποδόμησης λαμβάνουν χώρα σε όλο τον όγκο του πολυμερούς και όχι μόνο στην επιφάνειά του και σε θερμοκρασίες άνω των 100° C, δηλαδή κυρίως κατά τη διάρκεια των διεργασιών μορφοποίησης του PET.

3.3 Φωτόλυση

Η ενέργεια την ηλιακής ακτινοβολίας είναι αρκετή για να διασπάσει τους δεσμούς της αλυσίδας του πολυμερούς. Η φωτοαποδόμηση αλλάζει τη μοριακή μάζα του PET και χειροτερεύει τις μηχανικές του ιδιότητες. Οι εσωτερικοί δεσμοί της αλυσίδας διασπώνται σχηματίζοντας ομάδες βινυλεστέρα και καρβοξυλίου, οι οποίες ευνοούν τη θερμο-οξειδωτική αποδόμηση [29]. Ο βινυλικός εστέρας σχηματίζει κατόπιν βινυλική αλκοόλη, η οποία μετατρέπεται σε ακεταλδεΐδη (Σχ. 3.3).

Η βλάβη γίνεται κυρίως στην επιφάνεια του προϊόντος, εκτός αν το υλικό είναι διαφανές, οπότε το φως μπορεί να διεισδύει και στο εσωτερικό του. Η φωτόλυση ενισχύ-



Σχήμα 3.3: Αντιδράσεις φωτολυτικής αποδόμησης του PET, [29]

εται παρουσία οξυγόνου. Ο μηχανισμός της φωτόλυσης αποτελείται από τρία στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό.

Έναρξη Στο στάδιο της έναρξης απορροφάται υπεριώδες φως, αρκετό ώστε να σπάσει τους χημικούς δεσμούς της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς και να δημιουργήσει αρχικές ελεύθερες ρίζες. Οι δεσμοί που διασπώνται είναι κυρίως οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα άνθρακα. Η απορρόφηση του φωτός γίνεται από ακόρεστες χρωμοφόρες ομάδες στην αλυσίδα, όπως τις καρβονυλικές.

Διάδοση Στο στάδιο της διάδοσης σχηματίζονται ρίζες υδρο-υπεροξειδίου με την αντίδραση του οξυγόνου και της ελεύθερης ρίζας που δημιουργήθηκε κατά την έναρξη. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται κι άλλες αντιδράσεις αυτο-οξειδωσης με τελικό αποτέλεσμα την διάσπαση της αλυσίδας (chain scission), αλλά και τη σύνδεση αλυσίδων (δημιουργία διακλαδώσεων ή και σταυροδεσμών) μέσω ιοντικών ή ομοιοπολικών δεσμών. Ο μηχανισμός διάσπασης των αλυσίδων μειώνει το μοριακό βάρος του πολυμερούς και αυξάνει την κρυσταλλικότητα, ενώ, αντίθετα, η σύνδεση αλυσίδων οδηγούν στη μείωση της κρυσταλλικότητας. Το υλικό γίνεται πιο εύθραυστο, θρυμματίζεται πιο εύκολα γεγονός που αυξάνει τις διαθέσιμες επιφάνειες για περαιτέρω αντιδράσεις.

Τερματισμός Η διαδικασία της φωτοαποδόμησης ολοκληρώνεται με τον σχηματισμό αδρανών προϊόντων από τον συνδυασμό των ελεύθερων ριζών που έχουν δημιουργηθεί. Τέτοια προϊόντα είναι ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, όπως καρβοξυλικά οξέα, αλδεΐδες, κετόνες. Η αύξηση του αριθμού των καρβοξυλικών ομάδων αποτελεί ένα δείκτη υποβάθμισης του πολυμερούς.

3.4 Μέτρηση του βαθμού υποβάθμισης/αναβάθμισης του PET

Ο χαρακτηρισμός του βαθμού υποβάθμισης του (προς ανακύκλωση) PET ή του ρυθμού αναβάθμισής του μετά από αντίδραση επέκτασης της αλυσίδας του γίνεται με διάφορους τρόπους:

- Με τη μέτρηση του αριθμού των τελικών ομάδων (υδροξυλίων ή/και καρβοξυλίων) στο πολυμερές και τη σύγκριση του με το παρθένο.
- Με τη μέτρηση του εσωτερικού ιξώδους, $[\eta]$, και τη σύγκριση του με το παρθένο.
- Με τη μέτρηση του ιξώδους του τήγματος
- Με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)
- Με θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA)
- κ.ά.

3.4.1 Μέτρηση του αριθμού των τελικών ομάδων

Η μέτρηση των τελικών ομάδων αποτελεί σημαντική πτυχή της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού ενός πολυμερούς. Οι πολυεστέρες είναι ουσιαστικά γραμμικές μοριακές αλυσίδες οι οποίες στα άκρα τους έχουν από μια ομάδα καρβονυλίου ($-\text{COOH}$) και ένα υδροξύλιο ($-\text{OH}$). Ο αριθμός των τελικών (ελεύθερων) καρβοξυλίων μπορεί να μετρηθεί με διάφορες μεθόδους, π.χ., με φασματογραφία πυρηνικού μαγνητικού σπιντισμού (NMR), μάζας, υπέρυθρου και Raman και με τη μέθοδο Pohl [62].

Με NMR γίνεται όχι μόνο αναγνώριση και μέτρηση των τελικών ομάδων, αλλά και ποσοτικός προσδιορισμός του μέσου μήκους του πολυμερούς και τον βαθμό πολυμερισμού, p_n , [22]. Η ανάλυση τελικών ομάδων με NMR απαιτεί τη διαλυτότητα του πολυμερούς σε οργανικούς ή υδατικούς διαλύτες. Επιπλέον, οι κορυφές που αντιστοιχούν στις τελικές ομάδες πρέπει να είναι ορατές ως διακριτές φασματικές συχνότητες, και να μην επικαλύπτονται από άλλες κορυφές. Καθώς το μοριακό βάρος αυξάνει, το πλάτος των φασματικών κορυφών επίσης αυξάνεται. Έτσι οι μέθοδοι που βασίζονται στην ανάλυση του σήματος της τελικής ομάδας χρησιμοποιούνται κυρίως για πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους (λιγότερο από 20.000 g/mol).

Η φασματομετρία μάζας είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους, της δομής του πολυμερούς κ.λπ. Οι δύο μέθοδοι που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι ο ιονισμός εκτόξευσης με λέιζερ (MALDI-TOF) και η φασματοσκοπία μάζας ιονισμού με ηλεκτροψεκασμό (ESI-MS) [1]. Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι ότι, όπως και στη φασματοσκοπία NMR, τα πολυμερή πρέπει να είναι διαλυτά σε κάποιο οργανικό διαλύτη. Ένα πλεονέκτημα της χρήσης της MALDI είναι ότι τα δεδομένα που παρέχει είναι απλούστερα για την ερμηνεία του προσδιορισμού της τελικής ομάδας σε σύγκριση με το ESI. Το μειονέκτημα της είναι ότι λόγω ιονισμού ορισμένες τελικές ομάδες δεν παραμένουν άθικτες για ανάλυση. Τα μειονεκτήματα της χρήσης του ESI είναι ότι τα δεδομένα που λαμβάνονται είναι πολύ πολύπλοκα λόγω του μηχανισμού του ιονισμού και επομένως μπορεί να είναι δύσκολο να ερμηνευθούν.

Οι μέθοδοι φασματοσκοπίας υπέρυθρων (IR) και Raman είναι πιο εύχρηστες γιατί τα πολυμερή δεν χρειάζεται να είναι διαλυτά σε ένα διαλύτη και τα φάσματα μπορούν να ληφθούν απλώς από στερεό υλικό. Ένα μειονέκτημα της τεχνικής είναι ότι η ταυτοποίηση των τελικών ομάδων είναι κυρίως ποιοτική [20].

Η φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική για τον υπολογισμό των αριθμών των τελικών ομάδων στους πολυεστέρες [91]. Αυτή η μέθοδος προσδιορίζει τη συγκέντρωση των υδροξυλίων ($-\text{OH}$) και καρβοξυλίων ($-\text{COOH}$) ταυτόχρονα από ένα φάσμα. Η μέθοδος περιλαμβάνει τη δημιουργία ενός φάσματος αναφοράς από ένα γνωστό δείγμα του πολυμερούς στο οποίο τα πρωτόνια της τελικής ομάδας έχουν αντικατασταθεί ποσοτικά με τα δευτέρια χωρίς να επηρεαστούν τα πρωτόνια στην κύρια αλυσίδα. Το δευτεριωμένο δείγμα ορίζει έτσι την απορρόφηση υποβάθρου για αποτελεσματική μηδενική $-\text{OH}$ και $-\text{COOH}$ τελική ομάδα. Η αφαίρεση του φάσματος του δείγματος από το φάσμα αναφοράς αποδίδει αποκλειστικά το φάσμα απορρόφησης των τελικών ομάδων $-\text{OH}$ και $-\text{COOH}$. Η συγκέντρωση της τελικής ομάδας μπορεί στη συνέχεια να ληφθεί με τη χρήση του νόμου Lambert-Beer:

$$n_x = \frac{10^3 A_x}{\rho l \epsilon_x}$$

Όπου το x αναφέρεται είτε στα $-OH$ είτε στα $-COOH$, n_x είναι η συγκέντρωση της τελικής ομάδας [$mol/10^6$ greg], A_x είναι η απορρόφηση των τελικών ομάδων, ρ είναι η πυκνότητα του δείγματος [$g\ cm^{-3}$], l είναι το πάχος της μεμβράνης [cm] και το ϵ_x είναι ο συντελεστής απόσβεσης [$mol/mol.cm$] των τελικών ομάδων.

Και οι 3 προηγούμενες μέθοδοι φασματοσκοπίας μπορούν να δώσουν πληροφορίες σχετικά με την αύξηση ή μείωση των τελικών ομάδων σε ένα πολυμερές κάτι που συνδέεται άμεσα με την αύξηση ή μείωση του μοριακού του βάρους. Η μέθοδος του Pohl είναι μια χημική μέθοδος μέτρησης των τελικών ομάδων στο πολυμερές. Συνίσταται στη γρήγορη διάλυση του πολυμερούς σε βενζυλική αλκοόλη σε θερμοκρασία $203^\circ\ C$, ακολούθως ανάμιξη με χλωροφόρμιο και τιτλοδότηση του μίγματος με δείκτη κόκκινου φαινόλης και $NaOH$, [62]. Η μέθοδος χρησιμοποιείται εκτενώς μέχρι τη δεκαετία του '80.

3.4.2 Μέτρηση του εσωτερικού ιξώδους

Το εσωτερικό ιξώδες σχετίζεται με τη μέση μοριακή μάζα του υλικού μέσω της εξίσωσης Mark και Houwink (εξ. 1.21) [67].

$$[\eta] = K MW_v^a$$

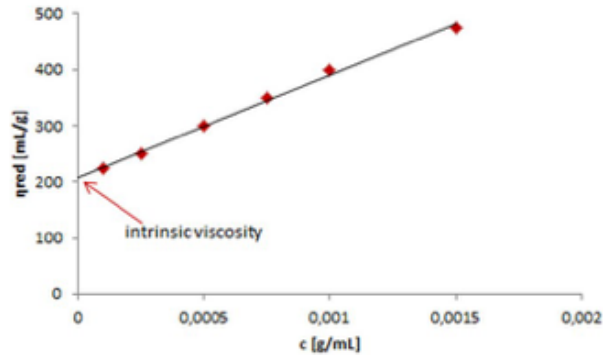
Έτσι μπορεί να εκτιμηθεί το μοριακό βάρος του πολυμερούς με μέτρηση του $[\eta]$. Π.χ. μπορεί να μετρηθεί το εσωτερικό ιξώδες του παρθένου PET καθώς και του PET που έχει υποστεί επέκταση αλυσίδας για να συγκριθούν: αυξημένο εσωτερικό ιξώδες σημαίνει αυξημένο μοριακό βάρος και αντίστροφα.

Η μέτρηση του εσωτερικού ιξώδους γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D4603¹ (ιξωδομετρία αραιωμένου διαλύματος). Η ιξωδομετρία αραιωμένου διαλύματος είναι μια πολύ γνωστή αναλυτική τεχνική στην χημεία πολυμερών για τον χαρακτηρισμό των πολυμερών σε διάλυμα. Η τεχνική βασίζεται στο γεγονός ότι η διάλυση ενός πολυμερούς σε ένα διαλύτη αυξάνει το ιξώδες του τελικού διαλύματος πολυμερούς. Η αύξηση του ιξώδους εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τον τύπο πολυμερούς και διαλύτη, τη συγκέντρωση του πολυμερούς και τη γραμμομοριακή μάζα του πολυμερούς. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η γραμμομοριακή μάζα ενός πολυμερούς, τόσο υψηλότερο θα είναι το ιξώδες του διαλύματος πολυμερούς. Το ιξώδες του καθαρού διαλύτη και το ιξώδες του πολυμερούς διαλύματος (πολυμερές διαλυμένο σε διαλύτη) ρυθμίζονται σε σχέση το ένα με το άλλο, πράγμα που οδηγεί σε μια σχετική τιμή ιξώδους.

Η συμπεριφορά της ροής του διαλύματος ενός πολυμερούς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μοριακή δομή του πολυμερούς καθώς και από τις αλληλεπιδράσεις των μορίων μεταξύ τους στο διάλυμα. Καθώς οι μοριακές αλληλεπιδράσεις μειώνονται με μειούμενες συγκεντρώσεις, πραγματοποιούνται μετρήσεις ιξώδους με πολύ αραιά διαλύματα. Ένα διάλυμα ελεύθερο οποιασδήποτε αλληλεπίδρασης μεταξύ των πολυμερών μορίων θα μπορούσε να επιτευχθεί μόνο στην κατάσταση του "ιδανικού αραιωμένου διαλύματος". Σε αυτό το ιδανικό διάλυμα η συγκέντρωση πλησιάζει το μηδέν

¹ ASTM D4603 - 18

Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer



Σχήμα 3.4: Προεκβολή για τη μέτρηση του εσωτερικού ιξώδους.

σημαίνοντας ότι τα πολυμερή μόρια απομονώνονται το ένα από το άλλο και αλληλεπιδρούν μόνο με τα μόρια του διαλύτη. Ο υπολογισμός του εσωτερικού ιξώδους γίνεται με προεκβολή σε μια θεωρητική μηδενική συγκέντρωση.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c}$$

Οι μετρήσεις πολλών συγκεντρώσεων είναι πολύ χρονοβόρες καθώς πρώτα πρέπει να γίνει η προετοιμασία του δείγματος για διάφορα διαλύματα πολυμερούς ακολουθούμενη από τον προσδιορισμό του ιξώδους των διαλυμάτων. Γι' αυτό συχνά προσδιορίζεται το εσωτερικό ιξώδες από ένα μόνο διάλυμα. Οι περισσότερες από τις προσεγγιστικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται είναι απλοποιήσεις των εξισώσεων που χρησιμοποιούνται για μετρήσεις πολλαπλών συγκεντρώσεων και προέρχονται από το σχετικό και ειδικό ιξώδες:

$$\text{Billmeyer} \quad [\eta] = 0.25 \left(\frac{\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r}{c} \right)$$

$$\text{Solomon-Ciuta} \quad [\eta] = \frac{\sqrt{2\eta_{sp} - \ln \eta_r}}{c}$$

$$\text{Deb-Chatterjee} \quad [\eta] = \frac{\sqrt[3]{3 \ln \eta_r + 1.5\eta_{sp}^2 - 3 * \eta_{sp}}}{c}$$

με η_r το σχετικό ιξώδες ($\eta_r = \eta/\eta_s$) και η_{sp} το ειδικό ιξώδες ($\eta_{sp} = \eta_r - 1$ με η_s το ιξώδες του διαλύτη).

Οι διαλύτες για το PET είναι γενικά τοξικοί και περιλαμβάνουν φαινόλη/διχλωροβενζένιο, διχλωρο-οξικό οξύ, τριφθορο-οξικό οξύ και ορθο-χλωροφαινόλη. Το ιξώδες των διαλυμάτων μετριέται σε ένα ιξωδόμετρο Ubbelohde (Σχ. 3.5), το οποίο τοποθετείται σε ένα λουτρό σταθερής θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.5: Το ιξωδόμετρο Ubbelohde που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του εσωτερικού ιξώδους. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή με την εμβάπτιση του ιξωδομέτρου σε λουτρό.

3.4.3 Ιξωδομετρία τήγματος

Το ιξώδες του τήγματος, η , σχετίζεται με τη μέση μοριακή μάζα (με βάση τη μάζα) του πολυμερούς, $\eta \propto \bar{M}_w^{3.4}$. Η μέτρηση του η γίνεται συνήθως σε ρεόμετρο τύπου τριχοειδούς ή σε συσκευή τύπου MFI [70] σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Μπορεί να μετρηθεί η διαφορά πίεσης που χρειάζεται για να ρέει το τήγμα μέσα από τον τριχοειδή αυλό του ρεομέτρου με συγκεκριμένη παροχή, ή να υπολογίζεται η παροχή μάζας που ρέει υπό την επίδραση μιας συγκεκριμένης διαφοράς πίεσης. Από αυτά εξάγεται η τιμή του ιξώδους χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις ροής (Poiseuille) και κάποιο εμπειρικό μοντέλο για τη συνάρτηση $\eta(\dot{\gamma})$.

3.4.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) είναι μια θερμοανλυτική τεχνική στην οποία μετρίεται (ως συνάρτηση της θερμοκρασίας) η διαφορά στην ποσότητα θερμότητας που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος και ενός δείγματος αναφοράς. Τόσο το δείγμα όσο και η αναφορά διατηρούνται σχεδόν στην ίδια θερμοκρασία σε όλο το πείραμα.

Γενικά, το πρόγραμμα θερμοκρασίας για ανάλυση DSC σχεδιάζεται έτσι ώστε η θερμοκρασία του δείγματος να αυξάνεται γραμμικά ως συνάρτηση του χρόνου. Το δείγμα αναφοράς θα πρέπει να έχει μια καλά καθορισμένη θερμική χωρητικότητα σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών που πρόκειται να σαρωθούν.

Το αποτέλεσμα ενός πειράματος DSC είναι η καμπύλη ροής θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Όταν το δείγμα υφίσταται μια φυσική ή χημική αλλαγή, όπως, π.χ. μια αλλαγή φάσης, τότε χρειάζεται περισσότερη ή λιγότερη ροή ενέργειας από ότι το πρότυπο για να διατηρήσει τον ίδιο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας. Η διαφορά αυτή αντιστοιχεί στη λανθάνουσα ενθαλπία της αλλαγής και είναι αρνητική αν η διεργασία είναι ενδόθερμη ή θετική αν είναι εξώθερμη. Εκτός

των χημικών αντιδράσεων, η DSC χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της θερμοκρασίας των μεταπτώσεων, π.χ. της υαλώδους μετάπτωσης (T_g), τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c), τη θερμοκρασία ψυχρής ανακρυστάλλωσης (T_{cc}) και τη θερμοκρασία τήξης (T_m). Οι καμπύλες γύρω από την T_g , την T_m και την T_c παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχ. 3.6.

Συνήθως γίνεται μια πρώτη σάρωση (θέρμανση με σταθερό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας) για να σβηστεί το υπάρχον θερμικό ιστορικό του δείγματος. Κατόπιν γίνεται μια σάρωση με ελεγχόμενο ρυθμό ψύξης και ένας δεύτερος κύκλος (θέρμανση-ψύξη) με τον ίδιο ρυθμό αύξησης/μείωσης της θερμοκρασίας. Σ' αυτό τον κύκλο μετρίεται η T_{cc} και η T_m στο βήμα της θέρμανσης και η T_c κατά το βήμα της ψύξης ($T_g < T_{cc} < T_c < T_m$).

Όταν τα πολυμερή υποστούν αντίδραση επέκτασης της αλυσίδας και έχουν αποκτήσει μεγαλύτερο μοριακό βάρος και ιξώδες, τότε ο ρυθμός κρυστάλλωσης μειώνεται, με αποτέλεσμα οι μετρούμενες T_c και T_m να μειώνονται αλλά η T_{cc} να αυξάνεται, [3, 31]. Στη T_{cc} γίνεται πρόσθετη κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση. Αυτό μπορεί να συμβεί μόνο σε πολυμερή με μεγάλο ποσοστό άμορφου υλικού, π.χ. σε πολυμερή που έχουν υποστεί γρήγορη ψύξη (βαφή) μετά την επεξεργασία μορφοποίησής τους. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης οι πολυμερικές μακροαλυσίδες στην άμορφη φάση αποκτούν αρκετή κινητικότητα ώστε να μπορέσουν να κρυσταλλωθούν. Στον πολυ(τερεφθαλικό αιθυλεστέρα), μετά από γρήγορη ψύξη που ακολουθεί την αντίδραση αναβάθμισης, οι μακρύτερες αλυσίδες οδηγούνται στην άμορφη φάση. Αυτή θα περιέχει περισσότερες διαπλοκές από το αρχικό πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) με αποτέλεσμα μια υψηλότερη τιμή της T_{cc} . Το αντίθετο ισχύει για την T_c . Περισσότερες διαπλοκές οδηγούν σε χαμηλότερο T_c , λόγω της χαμηλότερης κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων, και η κρυστάλλωση παίρνει περισσότερο χρόνο. Αν δημιουργηθούν διακλαδώσεις κατά την αντίδραση αναβάθμισης η αύξηση θα είναι ακόμα μεγαλύτερη γιατί η κινητικότητα των αλυσίδων θα είναι ακόμη μικρότερη. Η μείωση στον ρυθμό κρυστάλλωσης και το μεγαλύτερο ιξώδες προκαλεί τη μείωση της T_m , [82].

3.4.5 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση

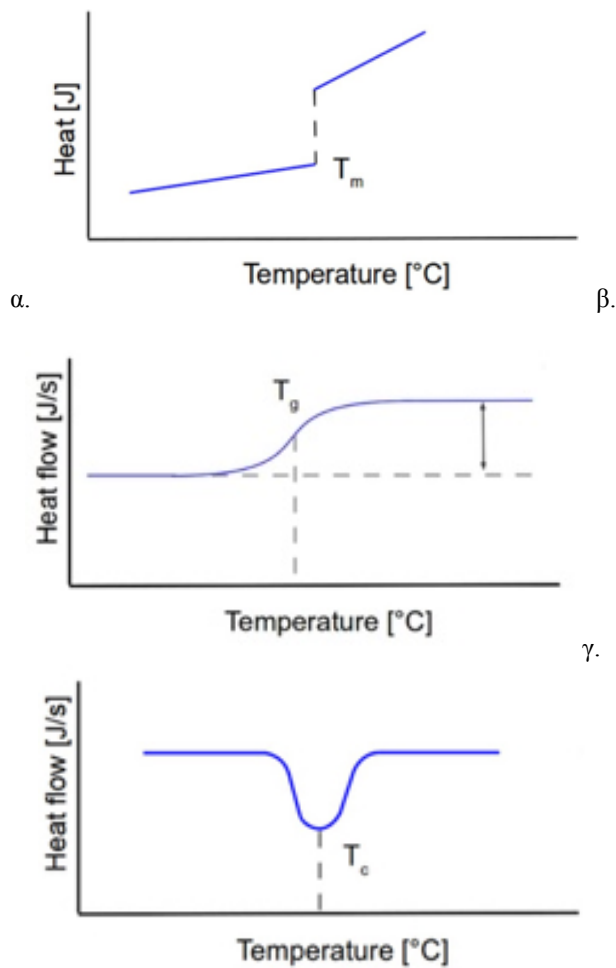
Η θερμοβαρυμετρική ή θερμική βαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης στην οποία η μάζα ενός δείγματος μετράται με την πάροδο του χρόνου, $m(t)$, καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία. Αυτή η μέτρηση παρέχει πληροφορίες σχετικά με μεταβάσεις φάσεων, απορρόφηση, προσρόφηση και εκρόφηση, θερμική αποσύνθεση και αντιδράσεις όπως της οξειδωσης ή αναγωγής. Η θερμοκρασία είναι ελεγχόμενη στον χρόνο, $T(t)$, και διατηρείται είτε σταθερή ή όχι.

Ο μηχανισμός και η κινητική της διεργασίας υπολογίζονται από τις καμπύλες $m(t)$. Η έκταση της μετατροπής δίδεται από:

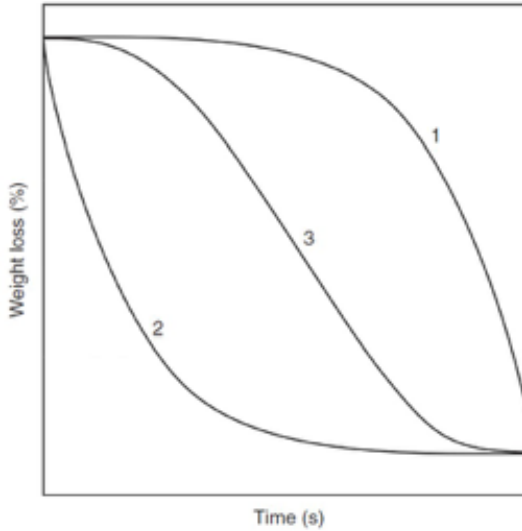
$$\alpha = \frac{m_{in} - m}{m_{in} - m_f} \quad (3.1)$$

Ο ρυθμός μετατροπής εξαρτάται από την κινητική σταθερά, $k(T)$, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το μοντέλο της μετατροπής, $f(\alpha)$ και την πίεση (P):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P) \quad (3.2)$$



Σχήμα 3.6: Σχηματικές καμπύλες μετασχηματισμού φάσεων που παράγει μια συσκευή DSC. α) Καμπύλη απορροφούμενης θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το σημείο τήξης (μετάπτωση πρώτης τάξης, εξώθερμη) κατά το στάδιο θέρμανσης. β) Καμπύλη ρυθμού μεταφοράς θερμότητας ενός πολυμερούς γύρω από την υαλώδη μετάπτωσή του (μετάπτωση δεύτερης τάξης, αθερμική). γ) Καμπύλη ρυθμού μεταφοράς θερμότητας γύρω από το σημείο κρυστάλλωσης (μετάπτωση πρώτης τάξης, ενδόθερμη) κατά το στάδιο ψύξης.



Σχήμα 3.7: Παραδείγματα καμπυλών απώλειας βάρους σε TGA. Η καμπύλη «1» μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση $g(\alpha) \propto \alpha^{1/n}$ (επιταχυνόμενη απώλεια βάρους), η «2» από την εξ. $g(\alpha) \propto (1 - (1 - \alpha)^{1-n})/(1 - n)$ (επιβραδυνόμενη) και η «3» από την εξ. $g(\alpha) \propto [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$ (σιγμοειδής). Η μεταβλητή α ορίζεται από την εξ. 3.1.

Η σταθερά $k(T)$ ακολουθεί την κλασική εξίσωση του Arrhenius:

$$k(t) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.3)$$

όπου E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Μερικά παραδείγματα καμπυλών που λαμβάνονται από τη TGA παρουσιάζονται στο Σχ. 3.7

Οι θερμοβαρυμετρικές καμπύλες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με μηχανισμό αποσύνθεσης των πολυμερών. Η έναρξη της απώλειας μάζας συχνά καθορίζει το ανώτερο όριο της θερμικής σταθερότητας του υλικού. Ωστόσο, θα πρέπει να είναι αξιοσημείωτο ότι η εκτεταμένη αποσύνθεση του πολυμερούς μπορεί ήδη να λάβει χώρα πριν από το σημείο στο οποίο εμφανίζονται ανιχνεύσιμες μεταβολές στη μάζα. Η αποσύνθεση του πολυμερούς μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με τον ακόλουθο μηχανισμό:

1. διάσπαση της κύριας αλυσίδας (main-chain scission)
2. διάσπαση πλευρικής ομάδας (side group scission)
3. εξάλειψη (elimination)
4. αποπολυμερισμό (depolymerization)

5. κυκλοποίηση (cyclization)
6. διασταύρωση (cross-linking)

Οι κατηγορίες «1» με «4» συνήθως έχουν ως αποτέλεσμα την εξέλιξη ασταθών πτητικών προϊόντων, συνεπώς συμβαίνει μεταβολή της μάζας. Η αξιολόγηση των θερμικών ιδιοτήτων εξαρτάται από το περιβάλλον κατά την ανάλυση. Σε αδρανή ατμόσφαιρα τα πολυμερή αποδομούνται ποσοτικά σε μητρικά μονομερή. Ωστόσο, παρουσία αέρα, λαμβάνει χώρα οξείδωση του πολυμερούς σε οξείδια των συστατικών στοιχείων του. Κυκλοποίηση ή δημιουργία σταυροδεσμών συμβαίνουν σπάνια εκτός εάν συνδυαστούν με κάποια από τα υπολείμματα των αντιδράσεων, αλλά δεν μπορούν να ανιχνευθούν με θερμοβαρυμετρία.

Η TGA χρησιμοποιείται για να μετρηθεί ο χρόνος αντίδρασης ανάμεσα στο PET και τον επεκτατή αλυσίδας. Π.χ. στην αντίδραση με CBC, μπορεί να παράγεται ε-καπρολακτάμη. Η ένωση αυτή έχει σημείο βρασμού στους 270 °C [Pubchem.net, 2019] και θα εξατμιστεί από το μίγμα κατά την αντίδραση (βλέπε την αντίστοιχη αντίδραση με CBC στο υποκεφάλαιο 4.6). Αυτό θα φανεί στο TGA ως ελάττωση του βάρους του δείγματος. Μετά από κάποια ώρα η ελάττωση του βάρους θα σταματήσει ή θα ελαχιστοποιηθεί, οπότε η αντίδραση θα έχει έρθει σε πέρας. Ο στόχος αυτής της μέτρησης είναι ο βέλτιστος χρόνος αντίδρασης. Αν η αντίδραση αφεθεί να συνεχίσει και πέρα από αυτό, τότε πιθανόν να αρχίσει η αποσύνθεση ή ανεπιθύμητες διακλαδώσεις κ.λπ.

Κεφάλαιο 4

Αναβάθμιση του POSTC-PET: Επέκταση της αλυσίδας

Καθώς ο μετακαταναλωτικός πολυεστέρας προς ανακύκλωση (rPET ή POSTC-PET) έχει υποστεί υποβάθμιση της μοριακής του μάζας, για να μορφοποιηθεί σε νέα προϊόντα προστιθέμενης αξίας χρειάζεται αναβάθμιση. Η αναβάθμιση σημαίνει ανάκτηση/αύξηση της μοριακής του μάζας.

Η διαδικασία με την οποία πραγματοποιείται η αύξηση της μοριακής μάζας ονομάζεται επέκταση της αλυσίδας (chain extension). Είναι ένας μηχανισμός πολυμερισμού κατά τον οποίο προστίθενται άλλα μονομερή ή πολυμερή στις ενεργές θέσεις μιας αλυσίδας (συνήθως στα άκρα της) με τελικό σκοπό την αύξηση του μήκους της.

Η επέκταση του πολυμερούς είναι ουσιαστικά μια μέθοδος για τη λήψη πολυσυμπυκνωμάτων υψηλότερου μοριακού βάρους μέσω μίας αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στο τήγμα μετά τον πολυμερισμό, είτε στο τελικό στάδιο του πολυμερισμού, είτε κατά τη διάρκεια της διεργασίας της εξώθησης ή της έγχυσης του τελικού προϊόντος. Μια αλυσίδα με χαμηλό μοριακό βάρος θα οδηγήσει σε ένα αυστηρά γραμμικό πολυμερές επειδή θα συνδέσει ακριβώς δύο τυπικά ισοδύναμες ακριανές ομάδες. Μία σχετικά υψηλή συγκέντρωση τροποποιητή είναι απαραίτητη για να επιτευχθεί μια σημαντική αύξηση στο μοριακό βάρος του προκύπτοντος πολυσυμπυκνώματος.

Ένας άλλος τρόπος για την παραγωγή ενός ως επί το πλείστον γραμμικού πολυσυμπυκνώματος υψηλού μοριακού βάρους είναι ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης (SSP). Εδώ η διαδικασία πολυσυμπύκνωσης απλώς συνεχίζεται αργά υπό διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης σε έναν αντιδραστήρα στερεάς φάσης. Η μεγάλη δοσολογία του τροποποιητή κατά τη διεργασία μπορεί να οδηγήσει σε διακλαδώσεις ή δημιουργία δικτύωματος (γέλης). Το τελευταίο είναι ανεπιθύμητο γιατί καθιστά το υλικό ακατάλληλο για την επεξεργασία του σε κανονικό εξοπλισμό εξώθησης ή χύτευσης με έγχυση.

4.1 Μέθοδοι αναβάθμισης

4.1.1 Σε στερεά κατάσταση

Η επέκταση αλυσίδας σε στερεά κατάσταση πραγματοποιείται με μια αντίδραση σύζευξης μεταξύ του POSTC-PET και του μέσου επέκτασης. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε χαλύβδινους αντιδραστήρες, [85], κάτω από υψηλό κενό, σε θερμοκρασία πάνω από την υαλώδη μετάβαση (T_g) και κάτω από την θερμοκρασία τήξης (T_m) παρουσία καταλυτών. Συνήθως η αντίδραση συμβαίνει σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 200 με 240 °C, [60]. Αυτές οι θερμοκρασίες ευνοούν την επέκταση των αλυσίδων του PET σε βάρος των υποβαθμισμένων. Στη μέθοδο SSP, ο έλεγχος της θερμοκρασίας είναι απαραίτητος: Εάν η θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλή, η αντίδραση διαρκεί πολύ χρόνο. Εάν η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή, τότε η συσσωμάτωση των νιφάδων POSTC-PET και η επέκταση δεν μπορούν πλέον να συμβούν ομοιόμορφα.

Στη μέθοδο SSP ο χρόνος αντίδρασης είναι πολύ μεγάλος (ώρες) επειδή η ταχύτητα αντίδρασης ελέγχεται από τη διάχυση του υποπροϊόντος της αντίδρασης και τη διάχυση των τελικών ομάδων στη μάζα των αντιδρώντων. Κατάλληλη ανάπτυξη του μοριακού βάρους λαμβάνεται μετά από 8 h αντίδρασης, συνήθως στους 230 °C. Τα πτητικά απομακρύνονται συνεχώς από τον αντιδραστήρα που πρέπει να λειτουργεί υπό κενό ή υπό αδρανές αέριο.

Για την εξάλειψη της αρνητικής επίδρασης των υπολειμματικών προσμίξεων υπάρχει μια εναλλακτική μέθοδος, σύμφωνα με την οποία το POSTC-PET διαλύεται πρώτα σε έναν επιλεγμένο διαλύτη, κατόπιν το πολυμερές ανακτάται με κατακρήμνιση με μεθανόλη και τέλος οι πολυμερικές αλυσίδες επεκτείνονται με τις μεθόδους SSP.

Παρόλο που φαίνεται ότι ο SSP είναι αποτελεσματική μέθοδος, η διαδικασία θεωρείται ακατάλληλη για βιομηχανικό επίπεδο λόγω του μεγαλύτερου χρόνου αντίδρασης και του υψηλού κόστους των αντιδραστήρων και των συσκευών ελέγχου.

4.1.2 Σε κατάσταση τήγματος

Σε κατάσταση τήγματος η επέκταση των μακρομοριακών αλυσίδων λαμβάνει χώρα με χημική αντίδραση, συνήθως σε εξωθητή, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης του πολυμερούς και της αποικοδόμησης αυτών. Οι συνθήκες εργασίας εξαρτώνται από τον συνδυασμό επεκτατή αλυσίδας και POSTC-PET. Η αντίδραση χρησιμοποιείται επίσης για να απόκτηση το τήγμα ιδιότητες που καθιστούν δυνατή την επεξεργασία του με εξώθηση και θερμομόρφωση.

Σε βιομηχανικό επίπεδο, ως αντιδραστήρες χρησιμοποιούνται συνήθως εξωθητήρες μονού [71] ή δίδυμων κοχλιών [4, 18]. Σε εργαστηριακό επίπεδο έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης μαζικοί (batch) αναμίκτες (τύπου DSM Loontjens [48], Brabender ή Hacke [82]), ρεόμετρα τριχοειδούς [4]), ανασυνδυαστές [13], χύτευση με έγχυση [4] κ.ο.κ. Ένα κύριο κριτήριο στην επιλογή της συσκευής για την αντίδραση είναι η αποτελεσματικότητά της στην επίτευξη καλής διασποράς των μικρομοριακών ενώσεων στο πολυμερές. Οι εξωθητήρες διδύμων κοχλιών προτιμώνται για αυτό τον λόγο.

Ανάλογα με τη χημική δομή του τροποποιητή που χρησιμοποιείται για την επέκταση της αλυσίδας και τις συνθήκες αντίδρασης, η επέκταση της αλυσίδας συνοδεύεται κατά το μάλλον ή ήττον από σχηματισμό διακλαδώσεων και σταυροδεσμών ή/και

με διάσπαση. Εντούτοις, θεωρείται ότι οι δημιουργούμενες μοριακές δομές μετά την επέκταση μπορούν να ελεγχθούν και οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα μπορούν να ρυθμιστούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε η αντίδραση με το POSTC-PET να είναι σε σημαντικό βαθμό η επέκταση της αλυσίδας του.

Η εξώθηση με ταυτόχρονη αντίδραση (reactive extrusion) σε έναν εξωθητή διδύμων κοχλιών είναι μια από τις πλέον αποτελεσματικές μεθόδους για την τροποποίηση των δομικών και ρεολογικών ιδιοτήτων του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα). Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι οι σύντομοι χρόνοι της αντίδρασης που αντιστοιχούν στους χρόνους παραμονής του εξωθητήρα, της τάξεως των λίγων λεπτών (βλ. κεφ. 2.5.).

Η "ανασυγκρότηση" των μακρομοριακών αλυσίδων με χημική αντίδραση είναι μια σχετικά απλή διαδικασία που διαρκεί λίγα λεπτά και εφαρμόζεται σε βιομηχανικό επίπεδο, συχνά *in situ* στις διεργασίες της εξώθησης και της χύτευσης με έγχυση. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι είναι δυνατόν να φθάσουμε σε ένα εσωτερικό ιξώδες υψηλότερο από 0.6 dl/g (π.χ., Πιν. 4.4), το βασικό ποιοτικό όρο που απαιτείται για την επανεπεξεργασία του POSTC-PET σε προϊόντα για εφαρμογές υψηλής απόδοσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις με τη χημική τροποποίηση μπορούν να ληφθούν μηχανικές και ρεολογικές επιδόσεις ίσες ή υψηλότερες από εκείνες των παρθένων πολυμερών. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η επέκταση της μακροαλυσίδας θεωρείται σημαντική δυνατότητα προσθήκης αξίας στα μετακαταναλωτικά πολυμερή συμπύκνωσης και στη δημιουργία προϊόντων με πρόσθετη τεχνολογική και οικονομική αξία. Το επεκταθέν POSTC-PET μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς φυσική τροποποίηση σε εφαρμογές όπως φιάλες και φύλλα αφρού ή, μετά από φυσική τροποποίηση, σε εφαρμογές συγκολλήσεων, σύνθετων και νανοσύνθετων υλικών.

4.2 Επεκτατές αλυσίδας (chain extenders)

Οι «επεκτατές αλυσίδας» (EA) είναι τροποποιητές (χημικές ενώσεις) που έχουν την ικανότητα να αντιδρούν χημικά με τις αλυσίδες και να τις διασυνδέουν, ώστε να προκαλούν με αυτό τον τρόπο την αύξηση της μέσης μοριακής μάζας του πολυμερούς. Οι αντιδράσεις αυτές αφορούν συχνά τις ακραίες ομάδες των αλυσίδων του πολυμερούς, δηλαδή το καρβοξύλιο ή/και το υδροξύλιο στην περίπτωση του PET. Μπορεί όμως και οι EA να προβάλλουν άλλες ευαίσθητες θέσεις μέσα στην αλυσίδα του πολυμερούς. Έτσι οι EA γίνονται γέφυρες ανάμεσα σε διαφορετικές μακροαλυσίδες.

Η κύρια εφαρμογή αυτών των προσθέτων είναι στα πολυμερή που είναι επιρρεπή σε αντιδράσεις αποσύνθεσης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους. Οι επεκτατές των αλυσίδων οδηγούν, τότε, στην ανάκτηση της μοριακής μάζας του πολυμερούς.

Οι επεκτατές αλυσίδας μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με την λειτουργικότητά τους (f , functionality), ένας όρος που περιγράφει τον αριθμό των αντιδράσεων στις οποίες μπορεί να συμμετέχει ταυτόχρονα το κάθε μόριο του τροποποιητή. Δηλαδή, ένας τροποποιητής με $f = 2$ μπορεί να αντιδράσει και να ενώσει δύο αλυσίδες, ενώ ένας τροποποιητής με $f = 3$ μπορεί να ενώσει μέχρι τρεις αλυσίδες μεταξύ τους. Οι EA μπορούν να κυμαίνονται από διπλολειτουργικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους μέχρι πολυλειτουργικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους.

Διάφορες λειτουργικές ομάδες έχουν μελετηθεί όσον αφορά στην ικανότητα επέκτασης της αλυσίδας μέσω αντίδρασης με τις τελικές ομάδες του πολυ(τερεφθαλικού

αιθυλεστέρα): υδροξύλια, εποξειδία, καρβοξύλια, ανυδρίτες, οξαζολίνη, ισοκυανίδια και αμίνες. Οι λειτουργικές ομάδες αντιδρούν με διάφορους μηχανισμούς που διαφέρουν ως προς την αντιδραστικότητα και ειδικότερα στην εκλεκτική αντιδραστικότητα προς τις υδροξυλικές και καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες βρίσκονται στις άκρες των αλυσίδων του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα), καθώς και τη σταθερότητα του δεσμού μετά την αντίδραση.

Μερικές συγκεκριμένες ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως ως επεκτατές της αλυσίδας του PET παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Στην βιβλιογραφία οι επεκτατές αυτοί χρησιμοποιήθηκαν μόνοι τους ή σε συνδυασμό.

Μεταξύ αυτών τα αποτελεσματικότερα είναι εκείνα τα οποία αντιδρούν με τις ομάδες καρβοξυλίου που βρίσκονται στις άκρες χωρίς να δημιουργούνται υποπροϊόντα, όπως τα δι-εποξειδία. Αυτές οι ουσίες αντιδρούν τόσο με καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες. Από αυτές τις αντιδράσεις, δημιουργούνται νέες ομάδες υδροξυλίου οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε διακλαδώσεις (branching) ή διασταυρώσεις (cross-linking), οι οποίες είναι ανεπιθύμητες διότι επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες του πολυμερούς.

Η ακριβής συγκέντρωση του επεκτατή είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες για την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Η θεωρητική ποσότητα του τροποποιητή υπολογίζεται από τη στοιχειομετρία. Αυτή ορίζεται ώστε ένα mol επεκτατή να αντιστοιχεί σε δύο mol πολυμερούς (κάθε μόριο επεκτατή να αντιδρά με δύο μέσες αλυσίδες του PET). Σε περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση υπερβαίνει την απαιτούμενη μπορεί να γίνουν αντιδράσεις διασταύρωσης (crosslinking reactions), αλλά μπορεί και να δημιουργηθεί αφρός από τα εκλυόμενα αέρια παραπροϊόντα.

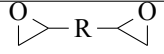
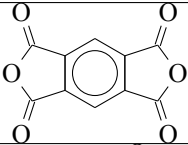
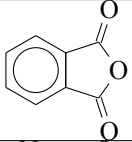
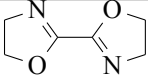
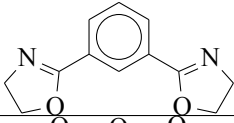
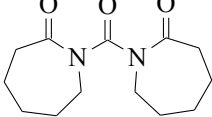
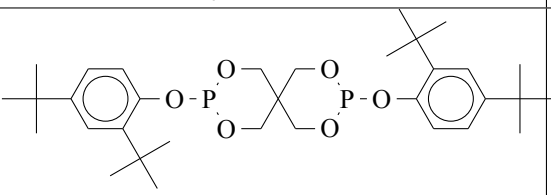
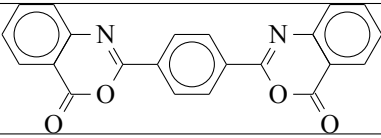
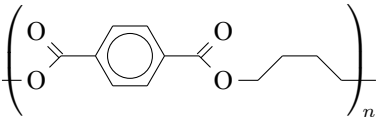
Η ρεολογία του πολυμερούς είναι πολύ ευαίσθητη στις μεταβολές του μοριακού βάρους, της πολυδιασποράς και των διακλαδώσεων μακράς αλυσίδας λόγω της επιρροής τους στην ιξωδοελαστικότητα του πολυμερούς τήγματος.

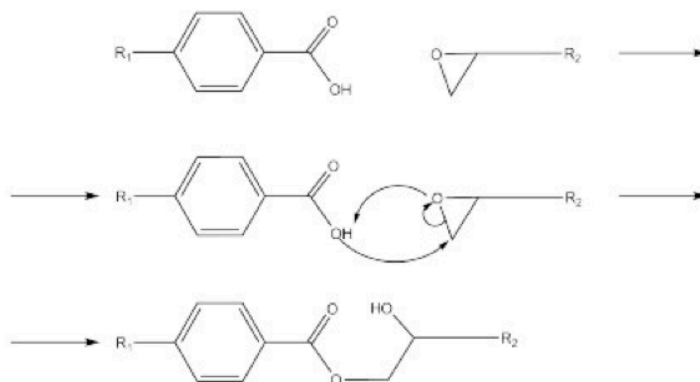
Η κρυσταλλικότητα του προϊόντος επηρεάζεται από την αντίδραση επέκτασης. Σε πολυλειτουργικούς επεκτατές, οι διακλαδώσεις μπορεί να υπερτερούν της αντίδρασης επέκτασης αλυσίδας, περιορίζοντας τη κίνηση των αλυσίδων και την οργάνωσή τους στην κρυσταλλική δομή, οδηγώντας τα στο σχηματισμό λιγότερο ομοιόμορφων κρυστάλλων.

Γενικά κατά την επιλογή των τροποποιητών πρέπει να εκλαμβάνονται διάφοροι παράγοντες υπόψη. Μερικοί από αυτούς είναι οι εξής:

1. Η αντιδραστικότητά του: σε τι βαθμό και σε τι ταχύτητα αντιδρά ο τροποποιητής,
2. Η διαθεσιμότητά του·
3. Να είναι θερμικά σταθερός και με χαμηλή συγκέντρωση πτητικών κατά τη διάρκεια επεξεργασίας λόγω της υψηλής θερμοκρασίας (270 °C)·
4. Το σημείο τήξης του να είναι χαμηλότερο από τη θερμοκρασία της διεργασίας (στην περίπτωση διεργασίας σε τήγμα)·
5. Να μην παράγονται παραπροϊόντα·
6. Να μην εμποδίζεται η ανάμιξη, διότι η δυσκολία ανάμιξης μπορεί να οδηγήσει στην ανομοιογένεια του τελικού προϊόντος ή στη δημιουργία gel·

Πίνακας 4.1: Οι κυριότερες χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως επεκτατές της αλυσίδας του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα).

Όνομα	χημικός τύπος	αναφορές
Κύριοι Επεκτατές Αλυσίδας		
διεποξειδία		[10]
πυρομελλιτικός διανυδρίτης, PMDA		[4]
φθαλικός ανυδρίτης (PhA)		[33]
2,2'-δισ (2-οξαζολίνη), BOZ		[46]
1,3-φαινυλενο-δισ-οξαζολίνη, PBO		[46]
1,1'-καρβονυλο-δισ-καπρολακτάμη, CBC		[7]
Irgafos126®: Bis-(2,4-di-tert.-butyl-phenol)pentaerythritol diphosphite		Bayer® TI/EVK 1015e, 9/2010
2,2 (1,4-φαινυλο) δισ (4H-3,1-βενζοξαζινόνη), BNZ		[46]
Co-agents		
πολυ(τερεφθαλικός βουτυλεστέρας) (PBT)		



Σχήμα 4.1: Ο μηχανισμός αντίδρασης καρβοξυλίου-εποξειδίου

7. Οι καινούργιοι χημικοί δεσμοί, οι οποίοι δημιουργούνται, να είναι σταθεροί και να μπορούν να προχωρήσουν σε περαιτέρω θερμική επεξεργασία και
8. Αν η αντίδραση μιας από τις ομάδες εμποδίζει ή όχι την αντιδραστικότητα μιας άλλης ομάδας.

Αυτοί οι παράγοντες περιορίζουν πολλές από τις πιθανές ουσίες, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με τις ομάδες στις άκρες της αλυσίδας του PET. Ο σχηματισμός ανεπιθύμητων παραπροϊόντων περιορίζει επίσης τις επιλογές.

Στα επόμενα υποκεφάλαια παρουσιάζεται η δράση και η αποτελεσματικότητα των πιο συνηθισμένων επεκτατών αλυσίδας για το PET, όπως παρουσιάζεται στην αντίστοιχη βιβλιογραφία.

4.3 Εποξείδια ως ΕΑ

Η εποξειδική ομάδα μπορεί να αντιδράσει με πυρηνόφιλες προσβολές με τις καρβοξυλικές τελικές ομάδες, αλλά και με τις υδροξυλικές ομάδες του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα). Ο ρυθμός αντίδρασης με τις καρβοξυλικές ομάδες κυριαρχεί. Ο μηχανισμός για την αντίδραση καρβοξυλίου-εποξειδίου ακολουθεί τον μηχανισμό ανοίγματος του δακτυλίου του εποξειδίου, όπου το πυρηνόφιλο καρβοξυλικό οξύ αντιδρά με έναν ηλεκτρόφιλο άνθρακα (Σχ. 4.1).

Η αντίδραση με τον τριτογενή άνθρακα είναι η θερμοδυναμικά προτιμότερη, καθώς δίνει το πιο σταθερό ενδιάμεσο, αλλά ο δευτερογενής άνθρακας είναι λιγότερο στερεοχημικά παρεμποδιζόμενος. Έτσι η διαφορά στο τελικό προϊόν είναι αμελητέας σημασίας. Το παραμένον οξυγόνο του εποξειδίου μετατρέπεται είτε σε ένα πρωτεύον είτε σε ένα δευτερεύον υδροξύλιο, το οποίο δίνει τη δυνατότητα για περαιτέρω αντίδραση είτε με ένα καρβοξυλικό οξύ είτε με ένα άλλο εποξείδιο. Το τελευταίο θα έχει ως αποτέλεσμα τη διακλάδωση του πολυμερούς.

Πίνακας 4.2: Αναπλήρωση μοριακού βάρους του PET με χρήση εποξειδίων ως επεκτατές αλυσίδας

ΕΑ	ποσό %	$[\eta]_0$ dL/g	$\Delta[\eta]$ dL/g	-COOH μείωση	$\Delta M_w/M_w$ %	Αναφορά
I_A	στοιχ.	0.6	0.78*	25		[10]
I_B	στοιχ.	0.6	0.98*	40		[10]
I_A	στοιχ.	0.6	0.59			[11]
joncryn	1.5				34**	[27]
Polyad	3	0.88			20**	[79]

*μετά από 30 min, **μετά από 20 min

Τα εποξείδια οφείλουν τη σημασία τους στην υψηλή αντιδραστικότητα τους. Αυτή οφείλεται στην ευκολία ανοίγματος του τριμελούς δακτυλίου που περιέχει τον πολικό δεσμό C–O. Οι γωνίες δεσμού του δακτυλίου είναι κατά μέσο όρο 60°, σημαντικά μικρότερες από την κανονική τετραεδρική γωνία του άνθρακα (109.5°) ή τη γωνία του δισθενούς οξυγόνου (110°) για αιθέρους ανοικτής αλυσίδας. Έτσι, οι δεσμοί του δακτυλίου είναι ασθενέστεροι σε σύγκριση με έναν συνηθισμένο αιθέρα και ο δακτύλιος είναι λιγότερο σταθερός και ευαίσθητος στην αντίδραση.

Όταν τα εποξείδια υφίστανται αντιδράσεις ανοίγματος δακτυλίου με διάσπαση του δεσμού C–O, τα προϊόντα έχουν κανονικές τετραεδρικές γωνίες. Η ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάσπαση του δεσμού αυτού είναι μικρότερη από ό,τι για τους αιθέρους και ο ρυθμός διάσπασης είναι ταχύτερος.

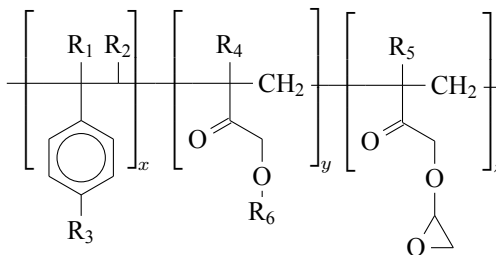
Τα εποξείδια υφίστανται αντιδράσεις ανοίγματος δακτυλίου τόσο με όξινη όσο και με βασική κατάλυση. Οι αντιδράσεις ανοίγματος δακτυλίων από συμμετρικά εποξείδια δίνουν το ίδιο προϊόν υπό όξινες και βασικές συνθήκες. Ωστόσο, οι αντιδράσεις ανοίγματος δακτυλίων ασύμμετρων εποξειδίων μπορούν να δώσουν δύο ισομερή προϊόντα. Υπό βασικές συνθήκες, η αντίδραση είναι εκλεκτική και το κύριο προϊόν προκύπτει από προσβολή του πυρηνόφιλου στο λιγότερο υποκατεστημένο άτομο άνθρακα. Σε μια καταλυόμενη με οξύ αντίδραση, η περιοχή εκλεκτικότητας είναι διαφορετική. Το κύριο προϊόν προκύπτει από προσβολή του πυρηνόφιλου στο περισσότερο υποκατεστημένο άτομο άνθρακα.

4.3.1 Αναπλήρωση μοριακού βάρους με εποξείδια

Η αποτελεσματικότητα της επέκτασης της αλυσίδας του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) με εποξειδικές αντιδράσεις έχει αποδειχθεί πολύ υψηλή [27, 79, 10, 11], ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται εποξείδια [27], γλυκιδυλαιθέρους και μεθακρυλικό γλυκιδύλιο, με το τελευταίο να παρουσιάζει την υψηλότερη δραστηριότητα[77].

Η επίδραση της συγκέντρωσης

Η επίδραση της συγκέντρωσης του επεκτατή στην αναπλήρωση του μοριακού βάρους βρέθηκε ότι εξαρτάται από το αν χρησιμοποιείται παρθένο ή ανακυκλωμένο πολυμερές.



Σχήμα 4.2: Γενική δομή του εμπορικού πολυλειτουργικού εποξειδικού επεκτατή αλυσίδας Joncryl[®] (BASF): Τα $R_1 - R_5$ είναι H ή CH_3 · το R_6 είναι μία αλκυλική ομάδα και τα x, y, z έχουν τιμές μεταξύ 1 και 20, [27]

Αν, δηλαδή, ο επεκτατής προστίθεται πριν την πρώτη διεργασία μορφοποίησης του υλικού, για να αποφευχθεί η αλλοίωση, ή προστίθεται πριν την επανεπεξεργασία του μετακαταλωτικού υλικού για να τη διορθώσει.

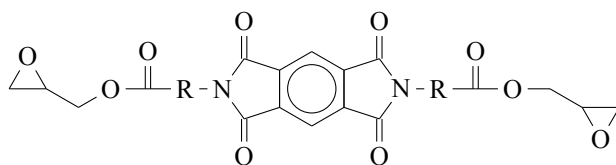
Οι Duarte et al. [27] βρήκαν ότι το εσωτερικό ιξώδες του παρθένου PET (0.88 dL/g) δεν μεταβάλλεται μετά τη διεργασία μορφοποίησης όταν προστίθενται η εποξειδική ένωση «Joncryl»[®] (BASF) (0.5 wt%). Το Joncryl χρησιμοποιείται εμπορικά ως επεκτατής αλυσίδας για το PET (Σχ. 4.2). Για το μετακαταλωτικό rPET απαιτήθηκε 1.5 wt% για να επανέλθει το εσωτερικό ιξώδες στην τιμή του παρθένου. Για χρήση πάνω από 1.5 % Joncryl δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους.

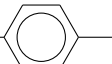
Η χημική τροποποίηση του rPET με 1.5 wt% Joncryl προκάλεσε την αύξηση της μοριακής μάζας η οποία έφθασε κοντά σε εκείνες του παρθένου PET στο οποίο προστέθηκε 1 wt% του ίδιου επεκτατή. Με χρήση 1.5 wt% Joncryl το μοριακό βάρος αυξήθηκε κατά 34 %, ενώ για παραπάνω ποσοστά δεν υπήρχε περαιτέρω αύξηση. Αντίστοιχα οι Tavares et al. [79] χρησιμοποίησαν μια διαφορετική εκδοχή του Joncryl (Polyad PR 002) και αναφέρουν πως η αύξηση της μοριακής μάζας για το rPET με 1.5 wt% επεκτατή ήταν 10% υψηλότερη από ότι για το παρθένο πολυμερές. Συγκέντρωση πρόσθετου 3 wt% οδήγησε σε 20% αύξηση της μοριακής μάζας.

Γενικά οι περισσότερες αναφορές δείχνουν ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του εποξειδίου που χρησιμοποιείται ως επεκτατής αυξάνεται και το μοριακό βάρος του. Η αύξηση αυτή είναι της τάξης του 20 με 100% για ποσοστά μέχρι 3 wt% εποξειδίου και για χρόνους μέχρι 30 min. Υπάρχει όμως συνήθως ένα όριο στη χρησιμοποιούμενη ποσότητα του επεκτατή, πέρα από την οποία η αντίδραση επέκτασης αντιστρέφεται και το μέσο μοριακό βάρος μειώνεται. Το όριο αυτό είναι ένα πολλαπλάσιο (2x ή 3x) της ισοδύναμης στοιχειομετρικής συγκέντρωσης του επεκτατή.

Επίδραση του χρόνου

Το εσωτερικό ιξώδες και το μοριακό βάρος αυξάνεται με τον χρόνο αντίδρασης. Ένα παράδειγμα αναφέρεται από τους Bikiaris και Karayannidis [10], οι οποίοι χρησιμοποίησαν τα πειραματικά διμυδο-διεποξείδια, I_A και I_B Σχ. 4.3, ως επεκτατές αλυσίδας. Στα 30 min αντίδρασης (στο βέλτιστο χρόνο) και για ποσότητα επεκτατή διπλάσια από τη στοιχειομετρική, το εσωτερικό ιξώδες μπορεί να φθάσει το διπλάσιο από το αρχικό.



Η ομάδα R είναι: $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 -$ ή $-\text{CH}_2 -$ 

Σχήμα 4.3: Δομή δύο διεποξειδίων τύπου (N,N'-bis [2(carbo 2',3 epoxycyclopropoxy)R]-pyromellitimide, με -R- είτε μια αιθυλική (I_A) είτε μια μεθυλο-φαινυλική ομάδα (I_B) που παρασκεύασαν οι [10].

Πίνακας 4.3: Μηχανικές ιδιότητες του επεκταμένου με χρήση των εποξειδίων της αναφοράς [10] rPET (από [11]).

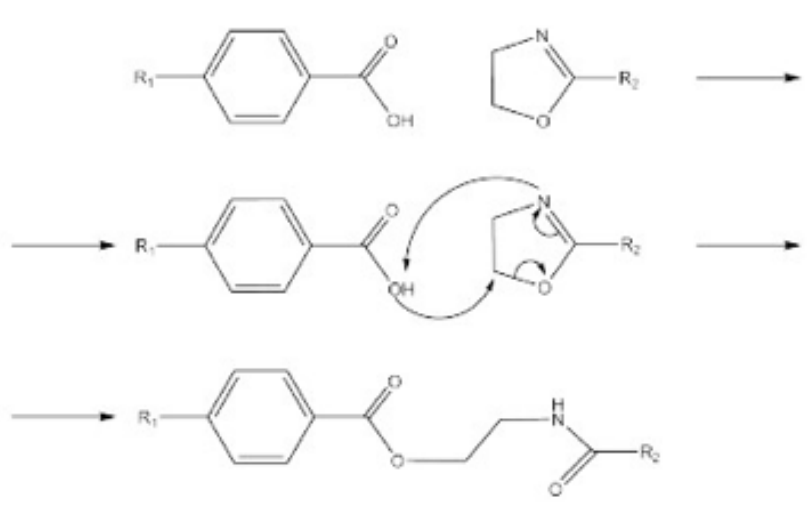
χρονος min	σ^* MPa	ε^* %	σ_y MPa	E MPa
0	31.4	275	43.4	1315
10	36.2	300	50.8	1455
20	43.3	315	61.3	1767
30	52.9	335	63.7	1826
40	62.3	350	66.3	1852

Σε χρόνους πάνω από 30 min, όμως, η αντίδραση φθάνει σε κορεσμό και το $[\eta]$ σταθεροποιείται ή μπορεί να αρχίσει να μειώνεται. Η μείωση φαίνεται να οφείλεται σε σχηματισμό διακλαδώσεων και όχι σε μείωση της μοριακής μάζας, καθώς οι διακλαδωμένες αλυσίδες έχουν μικρότερο υδροδυναμικό όγκο από ότι οι γραμμικές για ίδια μοριακή μάζα [45].

Ο χρόνος που αφήνεται για την αντίδραση επέκτασης επίσης έχει σχέση με την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης. Όπως και για την χρησιμοποιούμενη αναλογία επεκτατή/πολυμερούς, το μοριακό βάρος αυξάνει με τον χρόνο αντίδρασης αλλά κι εδώ υπάρχει ένα σημείο πέρα από το οποίο η αντίδραση αρχίζει να αντιστρέφεται και το μοριακό βάρος να μειώνεται. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το είδος του εποξειδίου. Στην περίπτωση των [10] η βέλτιστη τιμή, όπως υπολογίζεται από τη μέγιστη τιμή του εσωτερικού ιξώδους και την ελάχιστη τιμή του αριθμού τελικών ομάδων υδροξυλίου, ήταν 25-30 min.

4.3.2 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες του rPET βελτιώνονται με την αντίδραση επέκτασης της αλυσίδας με υποξείδια. Η αντοχή των πολυμερών εξαρτάται (αυξάνεται με το μοριακό βάρος. Έτσι η αύξηση του μέσου μήκους της αλυσίδας συνοδεύεται από αύξηση της




Σχήμα 4.4: Μηχανισμός αντίδρασης της οξαζολίνης με την καρβοξυλική ομάδα στην άκρη ενός πολυεστερικού μακρομορίου.

αντοχής. Οι Bikiaris και Karayannidis [11] αναφέρουν μια βελτίωση της αντοχής της τάξης του 100% αντίδραση του rPET για 60 min με τα εποξείδια της αναφοράς [10].

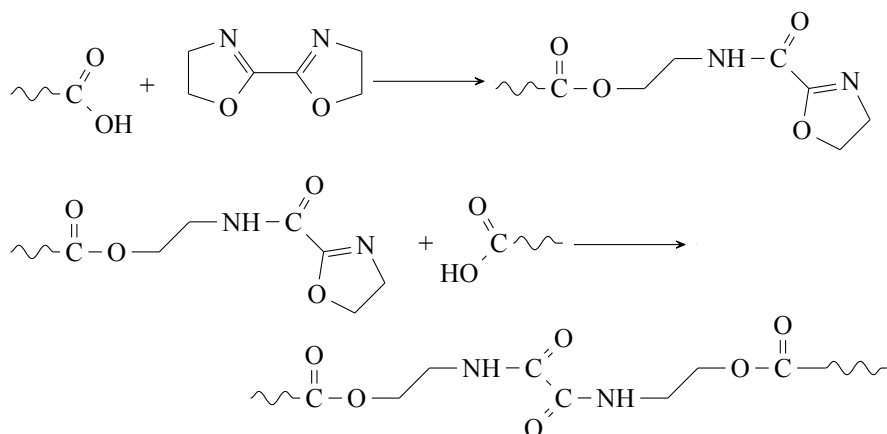
Το μέτρο ελαστικότητας, E , όμως, εξαρτάται και από την κρυσταλλικότητα. Το ποσοστό κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς μπορεί να μειωθεί με το μοριακό του βάρος. Αν η μακρομοριακή αλυσίδα, λοιπόν, αυξηθεί, η κρυσταλλικότητα του προϊόντος μπορεί να μειωθεί. Η αύξηση του E με την αντίδραση επέκτασης της αλυσίδας (έως 40% για 60 min με τα παραπάνω εποξείδια) [10] μπορεί να υποδηλώνει ότι δεν υπήρξε σημαντική μείωση της κρυσταλλικότητας του δείγματος.

4.4 Οξαζολίνες ως ΕΑ

Οι οξαζολίνες είναι ενώσεις που περιέχουν μία ή περισσότερες οξαζολινικές λειτουργ-

γικές ομάδες: . Οι ενώσεις αυτές παρέχουν ικανότητα επέκτασης της αλυσίδας του PET αντιδρώντας επιλεκτικά με τις ομάδες καρβοξυλίου οι οποίες βρίσκονται στις άκρες της αλυσίδας του. Η αντίδραση ακολουθεί τον μηχανισμό ανοίγματος του δακτυλίου, όπου το καρβοξύλιο στην άκρη της αλυσίδας του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) προσβάλλει το ηλεκτρόφιλο άτομο άνθρακα δίπλα στο άτομο οξυγόνου του δακτυλίου (Σχ. 4.4). Υπάρχει πιθανότητα να δημιουργηθούν διακλαδώσεις.

Οι πιο διαδεδομένες οξαζολίνες που χρησιμοποιούνται είναι η 2,2'-δισ-(2-οξαζολίνη) (BOZ) και η 1,3-φαινυλενο-δισ-οξαζολίνη (PBO). Η BOZ αποτελείται από δύο δακτυλίους οξαζολίνης ενωμένες απ' ευθείας μεταξύ τους ενώ στη PBO παρεμβάλλεται ένα μετα-φαινύλιο ανάμεσά τους (Πίνακας 4.1). Η δομές αυτές διευκολύνουν τη σύνδεση δύο μακρομορίων PET με τελικές καρβοξυλικές ομάδες, όπως φαίνεται στο Σχ. 4.5



Σχήμα 4.5: Αντιδράσεις επέκτασης του PET με την 2,2'-δισ (2-οξαζολίνη)[46].

[46].

Όταν ο χρόνος αντίδρασης της επέκτασης της αλυσίδας είναι πολύ μικρός, μια ελλιπής αντίδραση προκαλεί περιορισμένη αύξηση του μοριακού βάρους (ή του εσωτερικού ιξώδους) [46]. Αν ο χρόνος αντίδρασης είναι πολύ μεγάλος, η θερμική αποσύνθεση ενισχύεται με αποτέλεσμα τη μείωση του τελικού βαθμού επέκτασης της αλυσίδας. Η μοριακή μάζα του πολυμερούς αρχίζει να μειώνεται τότε, κάτι που μπορεί να υποδηλώνει κάποιο βαθμό θερμικής αποσύνθεσης των οξαμιδικών ομάδων ($-\text{NHCOCONH}-$) που σχηματίζονταν στους πολυεστέρες εκτεταμένης αλυσίδας.

Στις υπάρχουσες μελέτες το PET χρησιμοποιήθηκε στις αντιδράσεις είτε ως παρθένο υλικό (πρώτη τήξη) είτε ως ανακυκλωμένο. Και στις δύο περιπτώσεις προηγήθηκε της αντίδρασης καλή ξήρανση του υλικού. Η μείωση των τελικών ομάδων καρβοξυλίου χρησιμοποιήθηκε για να ποσοτικοποιηθεί η αλλαγή του μοριακού βάρους του PET. Ο αριθμός αυτός μειώνεται βαθμιαία με τον χρόνο αντίδρασης. Γενικά, όσο περισσότερο ποσοστό οξαζολίνης χρησιμοποιείται, τόσο πιο γρήγορα καταναλώνονται οι ομάδες καρβοξυλίου, [46, 18]. Άλλοι δείκτες για την επέκταση που χρησιμοποιήθηκαν ήταν είναι η τιμή του εσωτερικού ιξώδους, $[\eta]$, και του ιξώδους του τήγματος, η , [18].

4.4.1 Αναπλήρωση μοριακού βάρους με δις-οξαζολίνες

Όταν ο καθαρός πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) υποβληθεί σε συνεχιζόμενη αποσύνθεση στο τήγμα η περιεκτικότητα σε καρβοξύλια αυξάνεται με τον χρόνο και η μοριακή του μάζα μειώνεται. Όταν όμως προστίθεται κάποια δις-οξαζολίνη οι ομάδες καρβοξυλίου μειώνονται βαθμιαία καθώς προχωρεί η αντίδραση επέκτασης αλυσίδας. Όσο περισσότερη δις-οξαζολίνη χρησιμοποιείται, τόσο πιο γρήγορα οι ομάδες καρβοξυλίου καταναλώνονται [46, 18, 58, 82, 80].

Ένα παράδειγμα των αποτελεσμάτων της αντίδρασης επέκτασης αλυσίδας με BOZ παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6. Το σχήμα παρουσιάζει την εξάρτηση του εσωτερικού ιξώδους του PET, το οποίο έχει υποστεί αντίδραση στους 270°C , ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης. Η παράμετρος για τις διάφορες καμπύλες του σχήματος είναι η

Πίνακας 4.4: Αναπλήρωση μοριακού βάρους και κρυσταλλικότητα του PET με χρήση Οξαζολινών ως επεκτατές αλυσίδας.

EA	%	$[\eta]_0$ dL/g	$\Delta[\eta]$ dL/g	MW_f kg/mol	MW_0 kg/mol	x_0 %	x_f %	Αναφορά
BOZ	2*	0.63	0.08					[18]
BOZ	0.9	0.58	0.22					[46]
BOZ	0.9	0.72	0.05	44.9	40.5			[82]
BOZ	10			1.6	1.03			[80]
PBO	2.0	0.63	0.03	46.4	21.1	27.80	23.40	[6, 7]
PBO	0.90	0.72	0.01	41.3	40.5			[82]
PBO	15			1.7	1.03			[80]
PBO	2.4**	0.78	0.02					[39]
PBO	0.50	0.82	-0.07	92	82	20.00	23.00	[84]

*[eq BOZ] **[g]

Πίνακας 4.5: Αλλαγή του εσωτερικού ιξώδους του rPET ως συνάρτηση της πρόσθεσης BOZ ως επεκτατή αλυσίδας. Χρόνος αντίδρασης 5 min [46].

Ποσότητα επεκτατή (equiv)	0	1	1.5	2	2.5	3
Εσωτερικό ιξώδες (dL/g)	0.58	0.67	0.73	0.76	0.78	0.80

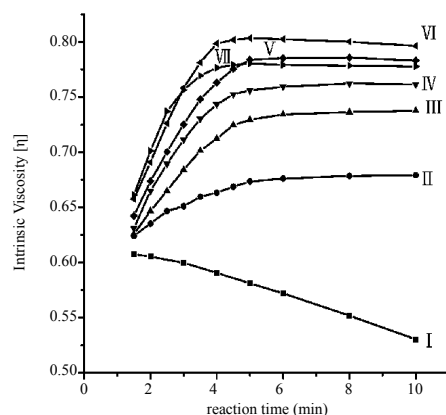
Με προσθήκη πάνω από 3 equiv BOZ το εσωτερικό ιξώδες αρχίζει να μειώνεται

ποσότητα του BOZ που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση ως πολλαπλάσια της στοιχειομετρικής ισοδύναμου συγκέντρωσης. Το σχήμα αντιπροσωπεύει παρόμοιες παρατηρήσεις πολλών μελετητών.

Όπως ειπώθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, το εσωτερικό ιξώδες του PET μειώνεται με τον χρόνο επεξεργασίας του λόγω θερμικής κ.λπ. αποσύνθεσης (καμπύλη I). Με την αντίδραση του με την BOZ, όμως, η μείωση αντιστρέφεται και το $[\eta]$, άρα και το μοριακό βάρος του PET, είναι υψηλότερο από αυτό του παρθένου πολυμερούς. Η αντίδραση φαίνεται να φτάνει σε κορεσμό μετά από περίπου 5 min, ενώ το αυξημένο μοριακό βάρος διατηρείται έως τουλάχιστον 10 min αντίδρασης.

Η επίδραση της αναλογίας των αντιδρώντων μπορεί να εξαχθεί από τις καμπύλες του Σχήματος 4.6 και τον πίνακα 4.5. Όσο αυξάνει η αναλογία (από 1:1 ισοδύναμο [BOZ]/[PET] μέχρι 3:1) η αποδοτικότητα της αντίδρασης αυξάνει. Για αναλογίες πάνω από 3:1 φαίνεται ότι η αντίδραση αρχίζει να αντιστρέφεται και το μοριακό βάρος αρχίζει να μειώνεται, [46]. Όταν η συγκέντρωση της BOZ υπερβαίνει κατά πολύ τη ισοδύναμη συγκέντρωση των τελικών ομάδων καρβοξυλίου, η αντίδραση είναι ατελής και η μη αντιδράσασα BOZ μπορεί να ενεργεί ως εσωτερικό λιπαντικό [18].

Όταν η αντίδραση με BOZ γίνεται στον εκβολέα χρησιμοποιώντας παρθένο PET το ιξώδες του τήγματος του πολυμερούς αυξάνει ως συνέπεια της αντίδρασης επέκτασης της αλυσίδας, ανεξάρτητα της χρησιμοποιούμενης ποσότητας επεκτατή αλυσίδας.



Σχήμα 4.6: Αλλαγή του εσωτερικού ιξώδους του PET ως αποτέλεσμα της αντίδρασής του με BOZ, ως συνάρτηση του χρόνου με την στοιχειομετρική αναλογία ($\Sigma A = [\text{ισο-δύναμο BOZ}]/[\text{PET}]$) ως παράμετρο I: Αρχικό δείγμα, II: $\Sigma A=1$, III: $\Sigma A=1.5$, IV: $\Sigma A=2$, V: $\Sigma A=2.5$, VI: $\Sigma A=3$, VII: $\Sigma A=3.5$, [46]

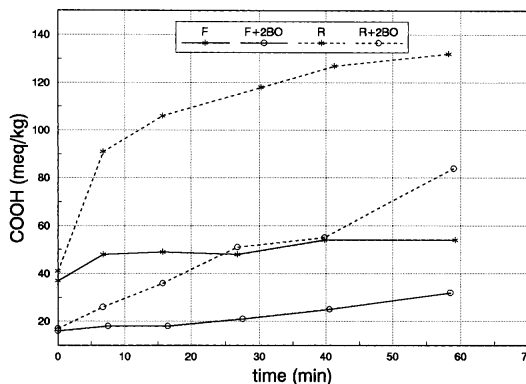
Πίνακας 4.6: Αλλαγή της μοριακής μάζας και της κρυσταλλικότητας του rPET ως συνάρτηση της πρόσθεσης PBO ως επεκτατή αλυσίδας [84].

Ποσότητα επεκτατή (wt%)	0	0.1	0.25	0.5
Μοριακή μάζα (kg/mol)	82	92	94	97
Κρυσταλλικότητα (%)	20	29	29	23

Όταν, όμως, χρησιμοποιείται ανακυκλωμένο υλικό το ιξώδες του τήγματος μπορεί να μειωθεί δραματικά (από 70 σε 20 Pa.s μετά από 20 min [18]) αν χρησιμοποιείται BOZ σε στοιχειομετρική αναλογία. Με περίσσεια επεκτατή, όμως η μείωση αντιστρέφεται και το ιξώδες του τήγματος επανέρχεται. Το υψηλότερο ιξώδες τήγματος λαμβάνεται με ποσότητα BOZ διπλάσια από την (αρχική) στοιχειομετρική. Η διαδικασία επέκτασης της αλυσίδας φαίνεται να συνεχίζεται για τα πρώτα 15 min του χρόνου παραμονής.

Η χρήση 1,3-φαινυλενο-δισ-οξάζολίνης (PBO) για την επέκταση της αλυσίδας του rPET επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα. Οι Veselova et al. [84], αναφέρουν αύξηση της μοριακής μάζας του PET από 82 σε 94 kg/mol με προσθήκη 0.5 wt% PBO. Η κρυσταλλικότητα βρέθηκε ότι αυξάνεται για χαμηλές συγκεντρώσεις PBO αλλά περνά ένα μέγιστο και αρχίζει να μειώνεται όταν το PET αποκτά μεγάλη μοριακή μάζα (Πίνακας 4.6).

Σε θερμοκρασίες 265 με 270 °C και με χρόνο αντίδρασης μικρότερο από 10 λεπτά μπορεί να υπάρξει μείωση του μοριακού βάρους [18], αλλά με αύξηση του χρόνου αντίδρασης η τιμή του εσωτερικού ιξώδους σταθεροποιείται. Όταν η επεξεργασία πραγματοποιείται παρουσία της στοιχειομετρικής ποσότητας PBO, λαμβάνει αρχικά χώρα υδρολυτική αποικοδόμηση και αυξάνονται οι τελικές ομάδες καρβοξυλίου. Μετά από



Σχήμα 4.7: Συγκέντρωση τελικών καρβοξυλίων στο PET ως συνάρτηση του χρόνου επεξεργασίας (διατμητική ροή, $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$) στους 280°C . F: παρθένο υλικό, R: ανακυκλωμένο υλικό, +2BO: μετά από αντίδραση με 2 ισοδύναμα BOZ.

αυτό, το εσωτερικό ιξώδες αυξάνεται, αλλά όχι σημαντικά. Η στοιχειομετρική ποσότητα του μέσου επέκτασης της αλυσίδας δεν επαρκεί για να αντιδράσει με επιπρόσθετες καρβοξυλικές ομάδες που σχηματίζονται. Η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης μειώνει το ιξώδες του τήγματος και βελτιώνει την ανάμιξη αλλά έχει ως αποτέλεσμα εντατικότερη θερμική αποσύνθεση, και τελικά μειωμένη μοριακή μάζα.

Μια σύγκριση του BOZ με το PBO έγινε από τους Taylan και Kusefoglu [80] με PET αρχικής μοριακής μάζας (M_0) 1030 g/mol . Με 15% PBO και μετά από χρόνο αντίδρασης 5 min η M αυξήθηκε σε 1700 g/mol ενώ με 3% PBO η μέγιστη M που επιτεύχθηκε ήταν 1600 μετά από 60 min. Αντίστοιχα με 10% BOZ η μέγιστη M ήταν 1600 μετά από 60 min ενώ με 4% BOZ η μέγιστη M ήταν 1520 στα 60 min.

Η ανάλυση της σταθερότητας του επεκτεταμένου (με χρήση BOZ) PET σε περαιτέρω επεξεργασία έγινε από τους Cardi et al. [18]. Το Σχήμα 4.7 επιβεβαιώνει ότι μετά από την αντίδρασή του με BOZ το πολυμερές, όχι μόνο αυξάνει το μοριακό του βάρος αλλά γίνεται λιγότερο επιρρεπές σε αποσύνθεση σε περαιτέρω διεργασίες.

Συνοψίζοντας:

- Φαίνεται ότι η 1,3-φαινυλενο-δισ-οξαζολίνη (PBO) είναι πιο αποτελεσματική από την 2,2'-δισ-(2-οξαζολίνη) (BOZ) ως επεκτατής αλυσίδας.
- Γενικά όσο αυξάνεται το ποσοστό της δισ-οξαζολίνης που συμμετέχει στην αντίδραση επέκτασης, τόσο αυξάνει και το προκύπτον μοριακό βάρος του rPET. Υπάρχει όμως ένα όριο, πάνω από το οποίο η αύξηση αυτή κορένεται ή και αντιστρέφεται. Για την BOZ το όριο αυτό είναι 3.5 eqvιν τελικών ομάδων καρβοξυλίου ενώ για το PBO είναι 3.
- Η απόδοση της αντίδρασης επέκτασης εξαρτάται από τον διαθέσιμο χρόνο αντίδρασης. Για μικρούς χρόνους η απόδοση αυξάνει με αυτόν τον χρόνο αλλά αργότερα επέρχεται κορεσμός (μετά από 5 min για αντίδραση με BOZ στους 270°C).

- Η αντίδραση φαίνεται να παρουσιάζει ένα βέλτιστο σε μια θερμοκρασία γύρω στα 270-280 ° C. Υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση της μοριακής μάζας.

4.4.2 Η κρυσταλλικότητα

Η κρυσταλλικότητα ενός δείγματος πολυμερούς υπολογίζεται από την τιμή της ειδικής ενθαλπίας κρυστάλλωσής του στο DSC. Η ενθαλπία αυτή στα δείγματα PET μειώνεται, γενικά, μετά την αντίδρασή τους με οξαζολίνες. Το ποσοστό μείωσης αυξάνει με την αναλογία [BOZ]/[PET] από 5% για ΣΑ = 1:1 σε 10% για ΣΑ = 3.5:1, [46]. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της αύξησης του μοριακού του βάρους με την αντίδραση (δες Σχ. 4.6). Άλλες μελέτες, όμως, αναφέρουν ότι με την χρήση PBO αντί BOZ σε χαμηλές περιεκτικότητες, ενώ η μοριακή μάζα αυξάνει, η κρυσταλλικότητα δεν μειώνεται. Μόνο όταν αυξηθεί η ΣΑ του PBO στην αντίδραση πάνω από 3:1 αρχίζει να μειώνεται η κρυσταλλικότητα του δείγματος.

Η κρυσταλλικότητα ενός πολυμερούς επηρεάζεται κυρίως από τη γραμμικότητα της αλυσίδας. Η δημιουργία διακλαδώσεων στη κυρίως αλυσίδα μειώνει τη κρυσταλλικότητα πολύ πιο γρήγορα από ότι η αύξηση του μοριακού βάρους. Αντιδράσεις επέκτασης σε συνθήκες στις οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε διακλαδώσεις ή μερική διασταύρωση επηρεάζουν αρνητικά την κρυσταλλικότητα.

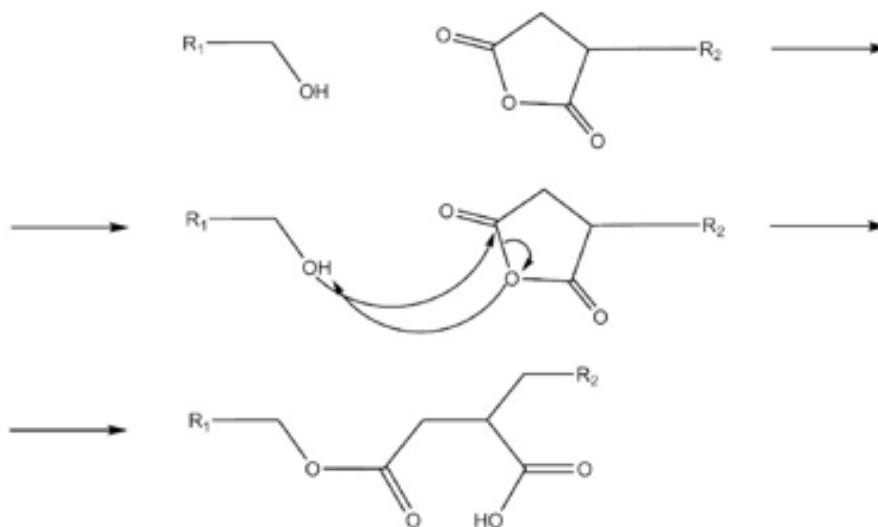
4.5 Ανυδρίτες

Υπάρχουν αρκετές ποικιλίες ανυδριτών που μπορούν να δράσουν ως ΕΑ. Η απλούστερη μορφή είναι ο καθαρός ανυδρίτης ο οποίος περιέχει αντιδραστικές θέσεις τόσο στο τμήμα του ανυδρίτη όσο και στον διπλό δεσμό. Ο φθαλικός ανυδρίτης είναι μια διπλολειτουργική δραστική ουσία που αντιδρά με τις τελικές ομάδες υδροξυλίου του PET. Ο πυρομελλιτικός διανυδρίτης, (PMDA, Πίνακας 4.1), ένας τετραλειτουργικός επεκτατής της αλυσίδας, έχει μελετηθεί εντατικά και μπορεί να προκαλέσει σημαντική αύξηση στο εσωτερικό ιξώδες του PET όταν χρησιμοποιείται σε περιεκτικότητες γύρω στο 0.3 wt%. Το αποτέλεσμά του, όμως, αντιστρέφεται αν προστεθεί περισσότερο από 1 wt%. Οι πολυλειτουργικοί ανυδρίτες έχουν παραμείνει προς το παρόν σε χρήση μόνο σε ακαδημαϊκούς κύκλους. Υπάρχουν όμως εμπορικές ποικιλίες που χρησιμοποιούνται στην αναβάθμιση του πολυαμιδίου και, θεωρητικά, θα μπορούσαν να λειτουργήσουν και για το το πολυ(τερεφθαλικό αιθυλεστέρα).

4.5.1 Φθαλικός ανυδρίτης

Οι επεκτάσεις αλυσίδας με ανυδρίτη έχουν αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας. Οι ενώσεις ανυδρίτη δείχνουν επιλεκτική αντιδραστικότητα προς την τελική ομάδα υδροξυλίου του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) και ακολουθούν τον μηχανισμό του ανοίγματος του δακτυλίου του ανυδρίτη (Σχ. 4.8).

Η αντίδραση γίνεται σε θερμοκρασία τήγματος και ξεκινά από πυρηνόφιλη προσβολή μίας ακριανής ομάδας υδροξυλίου προς οποιοδήποτε από τα άτομα άνθρακα



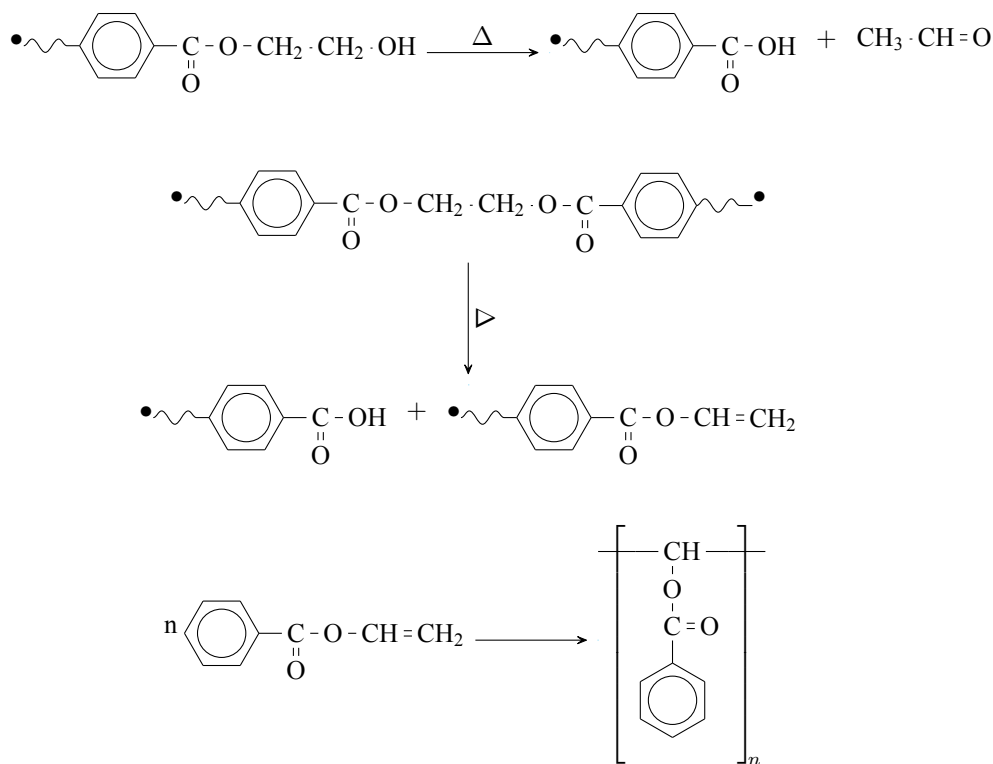
Σχήμα 4.8: Μηχανισμός αντίδρασης του υδροξυλίου με τον ανυδρίτη

του δακτυλίου του ανυδρίτη. Η αντίδραση αποδίδει ένα τμήμα εκτεταμένης αλυσίδας, μέσω εστεροποίησης, και μια νέα τελική ομάδα καρβοξυλίου. Αυτή η νέα τελική ομάδα μπορεί να αντιδράσει με μια ομάδα υδροξυλίου που βρίσκεται στην άκρη μιας άλλης αλυσίδας, μέσω ενός μηχανισμού εστεροποίησης, αλλά ο ρυθμός αντίδρασης για αυτό το στάδιο είναι πολύ μικρότερος. Η δεύτερη αυτή αντίδραση εστεροποίησης έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός μορίου νερού, που μπορεί να συνεισφέρει στην αποσύνθεση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) μέσω υδρόλυσης, και πρέπει να αποφεύγεται.

4.5.2 Ο Πυρομελλιτικός διανυδρίτης (PMDA)

Γενικά το PMDA είναι ευδιάλυτο, είναι μια εξαιρετικά δραστική ουσία, κάτι που την καθιστά ευάλωτη στην υδρόλυση (ακόμη και από ατμοσφαιρική υγρασία) και σε άλλες πυρηνόφιλες προσβολές που καταλήγουν σε δομές οι οποίες έχουν μειωμένη αντιδραστικότητα προς τις ομάδες υδροξυλίου στις άκρες της αλυσίδας του PET. Μια άλλη πιθανή ανησυχία με το PMDA είναι ότι όταν χρησιμοποιηθεί πάνω από 0.5 wt% το τήγμα του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) γίνεται αφρώδες.

Για τους διανυδρίτες, π.χ., τον πυρομελλιτικό ανυδρίτη, οι Liu et al. [47], βρήκαν ότι η αντίδραση επέκτασης του PET με τον PMDA περιλαμβάνει διάφορα στάδια που οδηγούν σε διακλάδωση των αρχικών αλυσίδων (Σχ. 4.9, 4.10 και 4.10): σπάσιμο της αλυσίδας το οποίο προκλήθηκε από αποικοδόμηση, διακλάδωση και διασταύρωση που προκαλείται από την επέκταση αλυσίδας. Στην τυπική αντίδραση διακλάδωσης, τέσσερις μοριακές αλυσίδες πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) αντιδρούν με ένα μόριο PMDA, δημιουργώντας μια αστεροειδή αρχιτεκτονική. Όταν κάμποσα μόρια PMDA



Σχήμα 4.9: Οι αντιδράσεις της αποσύνθεσης [47]

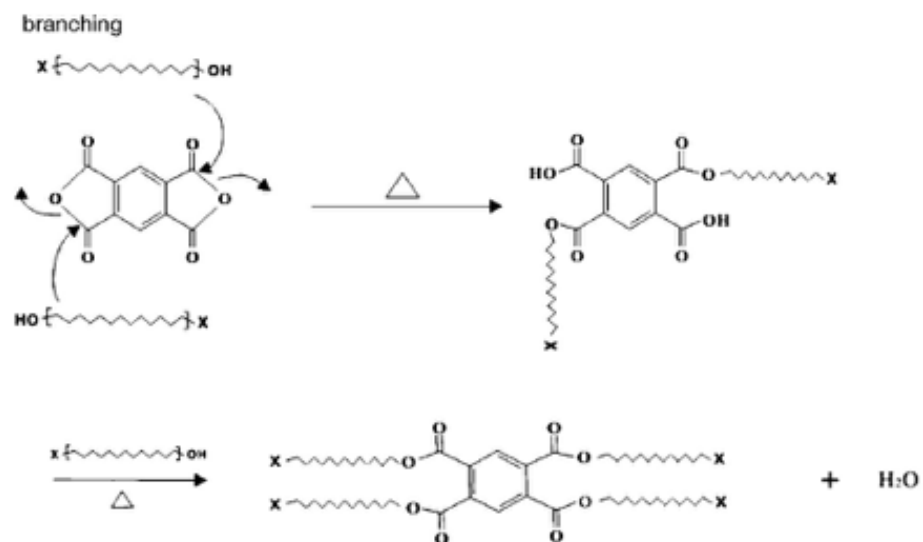
αντιδράσουν με πολλαπλά μόρια πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα), τότε θα δημιουργηθεί δικτύωμα με σταυροδεσμούς (crosslinking).

Ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) τροποποιημένος με PMDA μπορεί, όμως, να περιέχει ίχνη από τον ανυδρίτη που δεν έχει αντιδράσει. Αυτό, σε επίπεδα > 50 ppm, είναι σημαντικό (απαγορευτικό) για εφαρμογές του επεκταμένου PET σε συσκευασίες τροφίμων, όπου οποιοδήποτε ελεύθερο PMDA θα μπορούσε να περάσει στα είδη διατροφής.

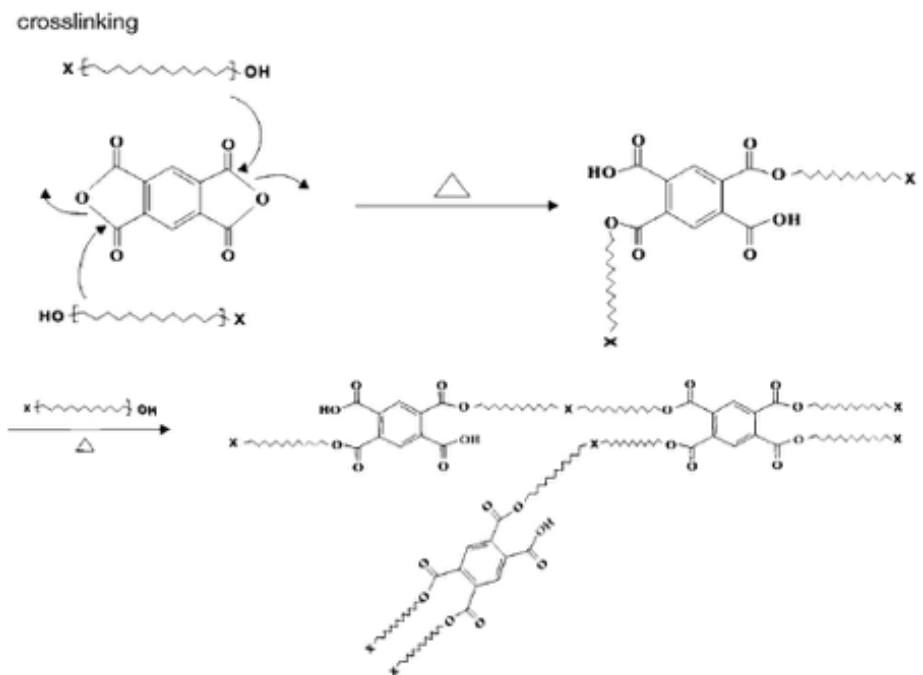
Αναπλήρωση του μοριακού βάρους

Ο πυρομελλιτικός διανυδρίτης, PMDA, έχει αποδειχθεί πολύ αποτελεσματικός ΕΑ. Το εσωτερικό ιξώδες του PET που έχει υποστεί επέκταση αλυσίδας, ακόμα και με τη χαμηλότερη ποσότητα PMDA (0.25 phr¹), είναι υψηλότερο από εκείνο του μη τροποποιημένου rPET. Μέχρι 0.75 phr PMDA το εσωτερικό ιξώδες του προϊόντος αυξάνεται γραμμικά με την περιεκτικότητα [47]. Πάνω από αυτή την περιεκτικότητα υπάρχει πιθανότητα δημιουργίας σταυροδεσμών. Διακλαδώσεις έχουν επίσης παρατηρηθεί σε αυτές τις αντιδράσεις.

¹ Parts per hundred rubber: χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ελαστομερών και για αυτές τις χαμηλές τιμές περιεκτικότητας είναι περίπου ίσο με wt%.



Σχήμα 4.10: Η αντίδραση διακλάδωσης μέσω του διανυδρίτη [47]



Σχήμα 4.11: Η αντίδραση διασταύρωσης μέσω του διανυδρίτη [47]

Πίνακας 4.7: Αναπλήρωση μοριακού βάρους και κρυσταλλικότητα του PET με χρήση PMDA ως επεκτατή αλυσίδας

EA	$[\eta]_0$	$\Delta[\eta]$	MW_f	MW_0	x_0	Δx_f	Αναφορά
%	dL/g	dL/g	kg/mol	kg/mol	%	%	
0.75	0.63	0.91			22	-6	[47]
0.30	0.49	0.03	35.4	3	35.6	-0.4	[12]
0.30	0.68	0.13	0.22				[3]
1	0.39	0.29	10	15	32	-4.3	[43]
1					38	+44	[58]

Η θεωρητική ποσότητα (στοιχειομετρική ποσότητα) σε wt% του τροποποιητή (EA) που πρόκειται να προστεθεί στον πολυμερές υπολογίζεται από:

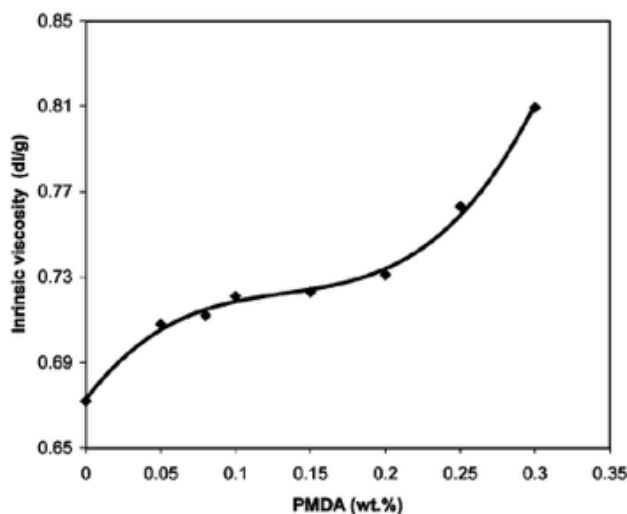
$$wt\% = \frac{MW_{EA} \times CC_0}{f MW_{pol}} \quad (4.1)$$

όπου f είναι η λειτουργικότητα του τροποποιητή (1,2,3 ή 4) και CC_0 είναι η ισοδύναμη μοριακή συγκέντρωσή του.

Οι Awaja et al. [3] παρατήρησαν μια απότομη αύξηση του εσωτερικού ιξώδους μεταξύ καθόλου και αντίδραση με 0,1 wt% PMDA. Η στοιχειομετρική αναλογία όταν 4 mol πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) αντιδρούν με 1 mole PMDA για το μοριακό βάρος του PET που χρησιμοποιήσαν, αντιστοιχεί σε χρήση 0.15 wt% PMDA.

Σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από την στοιχειομετρική οι βραχείες αλυσίδες του PET με λειτουργικές τελικές ομάδες είναι περισσότερο διαθέσιμες σε κάθε μεμονωμένο μόριο PMDA. Τα μόρια PMDA, λοιπόν, είναι πιο πιθανό να αντιδρούν τρι-λειτουργικά ή/και τετρα-λειτουργικά με μικρές αλυσίδες πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα). Οι αντιδράσεις σύζευξης και διακλάδωσης είναι ενεργές. Ωστόσο, πιστεύεται ότι οι αντιδράσεις διακλάδωσης κυριαρχούν στις αντιδράσεις σύζευξης. Οι αντιδράσεις διακλάδωσης αναπτύσσουν υψηλότερο μοριακό βάρος, αυξάνοντας γρήγορα το εσωτερικό ιξώδες στο πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα). Σε αυτό το στάδιο, οι αντιδράσεις επέκτασης της αλυσίδας ελαχιστοποιούν την επίδραση των αντιδράσεων αποικοδόμησης, που εξακολουθούν να λαμβάνουν χώρα λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, αλλά δεν τις ξεπερνούν εντελώς.

Γύρω από την στοιχειομετρική αναλογία, 0.1 - 0.2 wt%, το εσωτερικό ιξώδες εξακολουθεί να αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης PMDA με σταθερό ρυθμό. Τόσο οι αντιδράσεις διακλάδωσης όσο και σύζευξης είναι δραστικές και σε ισορροπία μεταξύ τους. Σε σύγκριση με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ένας μεγαλύτερος αριθμός μορίων PMDA αντιδρά με τις μακρύτερες αλυσίδες του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) και αντιδράσεις διακλάδωσης και σύζευξης αυξάνουν το εσωτερικό ιξώδες πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) με σταθερό ρυθμό. Σε ακόμα μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, μεταξύ 0.2 και 0.3 wt% PMDA οι αντιδράσεις αρχίζουν να σχηματίζουν σταυροδεσμούς και το μοριακό βάρος αρχίζει να αυξάνεται εκθετικά. Οι αντιδράσεις διακλάδωσης και σύζευξης εξακολουθούν να λαμβάνουν χώρα. Ωστόσο, η διακλάδωση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης PMDA. Οι αντιδράσεις επέκτασης



Σχήμα 4.12: Διάγραμμα εσωτερικού ιξώδους ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του PMDA [3]. Χρόνος αντίδρασης 45 s.

της αλυσίδας ξεπερνούν την αντίδραση αποδόμησης και η τιμή του εσωτερικού ιξώδους προσπερνά την τιμή του παρθένου υλικού για χρόνους παραμονής άνω των 45 s σε εξώθηση με αντίδραση.

Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας εξώθησης με αντίδραση επέκτασης της αλυσίδας εξαρτάται έντονα από τη συγκέντρωση του PMDA. Αντίθετα το φάσμα των χρόνων παραμονής έχει μικρότερη επίδραση στις τιμές του $[\eta]$, του ιξώδους του τήγματος και του αριθμού τελικών ομάδων του προϊόντος και στη σταθερότητα της διαδικασίας [3]. Το ιξώδες αυξάνεται δραματικά στο τμήμα άντλησης του εξωθητή όπου εντείνονται αντιδράσεις διασταύρωσης. Η αύξηση αυτή οδηγεί σε αύξηση του χρόνου παραμονής, οδηγώντας σε αστάθεια τη διαδικασία.

Η αύξηση του εσωτερικού ιξώδους του PET μετά την αντίδρασή του με PMDA παρουσιάζεται στο Σχ. 4.12. Η μορφή της καμπύλης υπογραμμίζει τις τρεις περιοχές της επίδρασης του τροποποιητή που αναφέρθηκαν από τους Awaja et al. [3]: σε χαμηλές συγκεντρώσεις η αύξηση είναι ταχεία αλλά επιβραδύνουσα· γύρω από την στοιχειομετρική η αύξηση είναι γραμμική· και σε υψηλές συγκεντρώσεις η αύξηση είναι εκθετική λόγω της δημιουργίας σταυροδεσμών.

Ξεκινώντας από PET με εσωτερικό ιξώδες 0.68 dL/g, το ανώτερο που επιτυγχάνεται στο Σχ. 4.12 είναι σε 0.3% κατά βάρος PMDA (2:1 ισοδύναμη αναλογία), όπου το εσωτερικό ιξώδες είναι 0.81 dL/g, με 45 s χρόνο αντίδρασης. Αυτή η τιμή είναι αρκετή για χρήση του rPET σε βιομηχανικές ίνες.

Το αποτέλεσμα εξαρτάται φυσικά και από τον χρόνο της αντίδρασης. Π.χ. οι Awaja et al. [3] βρήκαν ότι με μόλις 0.15 wt% PMDA (στοιχειομετρία), το εσωτερικό ιξώδες έφτασε τα 0.81 dL/g μετά από 110 s χρόνο αντίδρασης.

Πίνακας 4.8: Αναπλήρωση μοριακού βάρους και κρυσταλλικότητα του PET με χρήση διαφόρων επεκτατών αλυσίδας

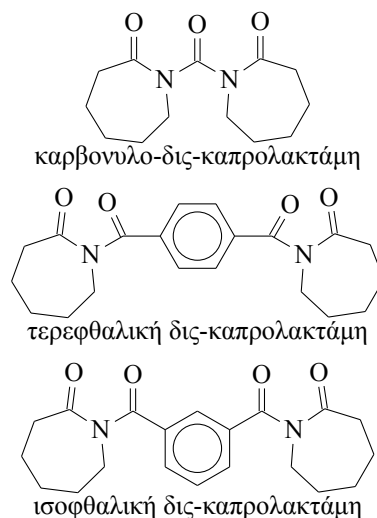
EA	$[\eta]_0$ dL/g	$\Delta[\eta]$ dL/g	MW_f kg/mol	MW_0 kg/mol	x_0 %	Δx_f %	Αναφορά
0.3% Irgafos	0.49	0.07	42.741	35.423	36	34.4	Bimestre 2012
1.6% PBOA	0.58	0.08					Liu 2013
2% CBC	0.63	0.29	83600	21100	27.8	21.4	Berg 2018
0.9% HDMI	0.72	0.65	109200	40500			Torres 2007
0.9% DGEBA	0.72	-0.02	38800	40500			Torres 2007
0.9% MDI	0.72	0.29	68200	40500			Torres 2007
0.9% HDMI	0.75	0.5	54350	24716			Tajan
0.9% HDMI	0.59	0.31	32873	16800			Tajan

Η κρυσταλλικότητα

Τα δείγματα που αντιδρούν με BOZ δείχνουν χαμηλότερη τάση κρυστάλλωσης από τα δείγματα που αντιδρούν με PMDA [12]. Η αλλαγή της κρυσταλλικότητας με την αντίδραση με PMDA μελετήθηκε από τους Kossentini-Kallel et al. [43]. Το ανακυκλωμένο δείγμα του PET είχε μοριακό βάρος 32000, $[\eta] = 0.39$ dL/g, μοριακό βάρος 10000 g/mol και κρυσταλλικότητα 27.7%. Με συγκέντρωση 0.3 wt% PMDA το εσωτερικό ιξώδες, το μοριακό βάρος και η κρυσταλλικότητα αυξήθηκαν σε 0.68, 25000 και 34% αντίστοιχα. Με 1% κατά βάρος PMDA η κρυσταλλικότητα μειώθηκε σε 32%, ενώ το εσωτερικό ιξώδες και το μοριακό βάρος παρέμειναν σταθερά. Προσέξτε ότι λόγω του χαμηλού μοριακού βάρους του PET που χρησιμοποιήθηκε, οι τιμές wt% αυτές αντιστοιχούν σε χαμηλότερες ισοδύναμες αναλογίες, από ότι, π.χ., το σχήμα 4.12.

Γενικά οι μετρήσεις στη βιβλιογραφία δείχνουν ότι η κρυσταλλικότητα του PET μειώνεται συνήθως με την αύξηση της συγκέντρωσης σε PDMA κατά την αντίδραση επέκτασης αλυσίδας με PMDA [47]. Φαίνεται, λοιπόν, ότι για μικρή επέκταση της αλυσίδας (χαμηλές περιεκτικότητες σε PMDA, ή μικρούς χρόνους αντίδρασης) η κρυσταλλικότητα του rPET μπορεί να αυξηθεί. Καθώς, όμως, μεγαλώνει η αναλογία $[PMDA]/[PET]$, η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς περνάει ένα μέγιστο και αρχίζει να πέφτει.

Ο συνήθης λόγος είναι ότι οι δομές διακλάδωσης και διασταύρωσης που δημιουργούνται σε συγκεντρώσεις πάνω από το σημείο καμπής της καμπύλης του σχήματος 4.12 επηρεάζουν την κανονικότητα των αλυσίδων του PET, κάτι που δυσκολεύει την κρυστάλλωση. Επιπλέον, μέσω των αντιδράσεων επέκτασης αλυσίδας με το PMDA, άκαμπτα φαινύλια ομάδες εισάγονται στον κορμό των μοριακών αλυσίδων του PET και η ακαμψία της πολυμερικής αλυσίδας αυξάνεται. Ως αποτέλεσμα, η κινητικότητα των τμημάτων της αλυσίδας του PET μειώνεται και προκαλεί τη μείωση του βαθμού κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Για την επαναφορά της κρυσταλλικότητας σε ανεκτά επίπεδα μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι κλασικές μέθοδοι ενίσχυσης της κρυστάλλωσης, όπως πιο βραδεία ψύξη, παράγοντες κρυστάλλωσης (πρόσθετοι πυρήνες) κ.λπ.



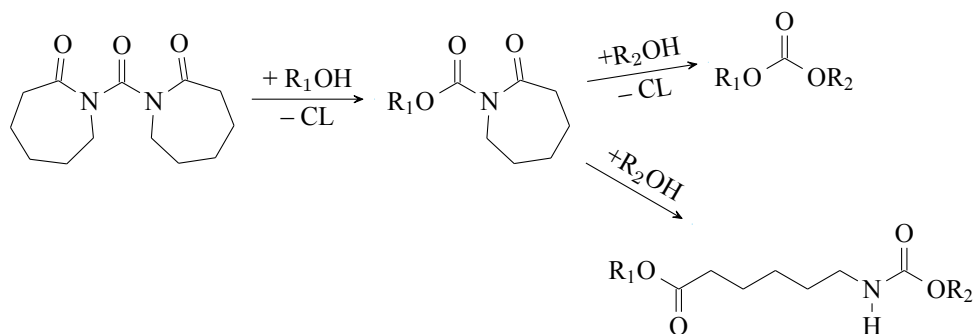
Σχήμα 4.13: Οι δισ-καπρολακτάμες που χρησιμοποιούνται ως επεκτατές αλυσίδας για τους πολυεστέρες και τα πολυαμίδια


4.6 Δισ-καπρολακτάμες

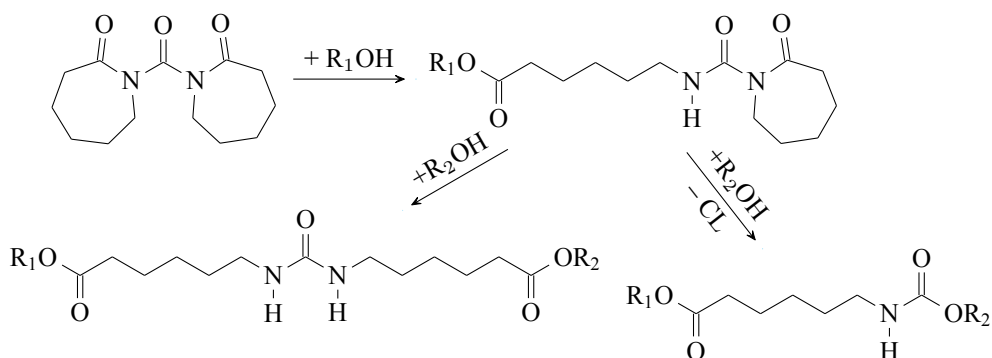
Από τους πιο χρήσιμους ΕΑ για το PET είναι οι δισ-καπρολακτάμες (Σχ. 4.13). Η καρβονυλο-δισ-καπρολακτάμη (Πίνακας 4.1, 1-[(2-oxo-1-azepanyl)carbonyl]-2-azepanone ή carbonyl bis[1-caprolactam] ή CBC) είναι εμπορικά διαθέσιμη και θεωρείται ως ένας από τους πιο αποτελεσματικούς ΕΑ για το PET [13, 7, 48]. Όπως και οι περισσότεροι επεκτατές αλυσίδας για το PET είναι κατάλληλη και για την επέκταση της αλυσίδας των πολυαμιδίων (Nylon). Θεωρείται ότι δίνει κυρίως γραμμική επέκταση της αλυσίδας. Ο τροποποιητής αυτός χρησιμοποιείται με τη μορφή σκόνης και έχει σημείο τήξης 115 °C. Η CBC αντιδρά με τα τελικά υδροξύλια στις αλυσίδες του PET και σχηματίζει καρβονικούς συνδέσμους.

Η CBC είναι δι-λειτουργικός επεκτατής αλυσίδας και μπορεί να αντιδρά με δύο τρόπους με τα υδροξύλια: μέσω της απομάκρυνσης ή μέσω του ανοίγματος των δακτυλίων της καπρολακτάμης (Σχ. 4.14). Οι Loontjens et al. [53] έδειξαν ότι η αποσύνθεση της CBC, η οποία θα οδηγήσει τελικά στην επέκταση της αλυσίδας του πολυμερούς, λαμβάνει χώρα σε ήπιες θερμοκρασίες (<200°C). Άνοιγμα των δακτυλίων μπορεί επίσης να λάβει χώρα αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Καθώς η αντίδραση μπορεί να ακολουθήσει διαφορετικούς δρόμους, μπορούν να παραχθούν τρία προϊόντα, όπως φαίνεται στο Σχ. 4.14: (i) Με απομάκρυνση δύο δακτυλίων· (ii) με απομάκρυνση ενός δακτυλίου σε συνδυασμό με τον άνοιγμα του δευτέρου· ή (iii) με άνοιγμα και των δύο δακτυλίων.

Η CBC παρασκευάζεται από καπρολακτάμη και φωσγένειο. Οι ουσίες αυτές είναι εμπορικά διαθέσιμες και φθηνές. Καθώς η επέκταση της αλυσίδας που προκαλείται είναι γραμμική, η CBC επιτρέπει τον έλεγχο του ιξώδους και της καινούργιας μοριακής



(α) Αρχικά με απομάκρυνση ενός μορίου καπρολακτάμης (CL, ) κατόπιν με άνοιγμα του δεύτερου δακτυλίου ή απομάκρυνση του δευτέρου μορίου καπρολακτάμης.



(β) Αρχικά με άνοιγμα του δακτυλίου ενός μορίου καπρολακτάμης και κατόπιν με άνοιγμα του δεύτερου δακτυλίου ή απομάκρυνση του δευτέρου μορίου καπρολακτάμης.

Σχήμα 4.14: Διαφορετικές πορείες αντίδρασεων για την επέκταση του μοριακού βάρους του PET με καρβονυλο-δισ-καπρολακτάμη.

μάζας. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι η χαμηλή μοριακή μάζα της CBC (252.33 g/mol), που της επιτρέπει να διαχέεται σχετικά γρήγορα στην πολυεστερική μάζα [48]. Ένα μειονέκτημα είναι ότι αν λαμβάνει χώρα απομάκρυνση ενός δακτυλίου καπρολακτάμης (μηχανισμός (α) του Σχ. 4.14), αυτός πρέπει να αφαιρεθεί κι από το τελικό προϊόν. Γι' αυτό προτιμώνται υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης/εξώθησης, 30-50 °C πάνω από το σημείο τήξης του πολυεστέρα, όπου λαμβάνει χώρα κυρίως άνοιγμα των δακτυλίων.

Η CBC έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματική ως γραμμικός ΕΑ για τους PET και PBT [48] και για τα πολυαμίδια [15]. Στις συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας του τήγματος του PET η αντίδραση φθάνει εις πέρας σε 3 - 5 min. Η αύξηση του εσωτερικού ιξώδους του PET μπορεί να ελεγχθεί από το ποσοστό του CBC. Συνήθως χρησιμοποιείται γύρω στο 0.5 wt%

Το CBC χρησιμοποιείται επίσης ως επεκτατής αλυσίδας για τα πολυαμίδια, κυρίως για το PA6, καθώς μπορεί να αντιδράσει με τις αμιδικές ομάδες [14]. Αυτό ανοίγει δυνατότητες να χρησιμοποιηθεί το CBC συγχρόνως ως επεκτατής των αλυσίδων αλλά και ως συμβατοποιητής σε κράματα PET και PA6 και επεκτείνει έτσι τις εφαρμογές των ανακυκλωμένων PET και PA6.

Παρόμοιες αντιδράσεις επέκτασης της αλυσίδας του πολυεστέρα επιτυγχάνονται και με τις παραπλήσιες ενώσεις της ισοφθαλκής δις-καπρολακτάμης και της τереφθαλκής δις-καπρολακτάμης [48]. Όπως δηλώνουν τα ονόματά τους πρόκειται για τους δύο δακτύλιους καπρολακτάμης που ενώνονται μεταξύ τους όχι με την καρβονυλική ομάδα (—CO—), αλλά με μια ισοφθαλκή ή με μια τереφθαλκή ομάδα (Σχ. 4.13).

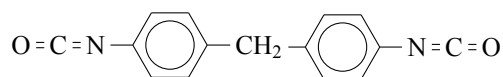
4.6.1 Αναπλήρωση μοριακού βάρους με CBC

Ο Looijens [48] βρήκε ότι οι αλυσίδες μακραίνουν κατά μέσο όρο 10% για αντίδραση με 0.59 wt% CBC (στοιχειομετρική για τα τελικά υδροξύλια) σε θερμοκρασία 280 °C σε ένα αναμίκτη μάζας. Ο βέλτιστος χρόνος αντίδρασης σε μη συνεχή αναμίκτη φαίνεται να είναι γύρω στα 4 min [13]. Στον εξωθητή διδύμων συστρεφομένων κοχλιών η αύξηση αυτή λαμβάνει χώρα για χρόνους παραμονής στον εξωθητή της τάξης των 3 min. Η χρήση καταλυτών μπορεί να μειώσει τον απαιτούμενο χρόνο σε 60-90 s [48].

Ο Berg [7] χρησιμοποίησε PET με $[\eta] = 0.63$ dL/g, $\bar{M}_n = 14.4$ kg/mol, και κρυσταλλικότητα 27.8%. Η αντίδραση στους 290 °C με 1 wt% CBC έδωσε μια αύξηση του $[\eta]$ κατά 15%, ενώ με 2.0 wt% η αύξηση έφτασε στο 50% και η μέση μοριακή μάζα, \bar{M}_n , αυξήθηκε κατά 40%, ενώ η κρυσταλλικότητα μειώθηκε κατά 20%. Σημειωτέον ότι στη θερμοκρασία αυτή γίνεται το άνοιγμα των δακτυλίων της καπρολακτάμης παρά η απομάκρυνση τους.

Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζει η Bril [13], η οποία μέτρησε τις ρεολογικές ιδιότητες του προϊόντος. Για αντιδράσεις με 1, 2, 3 και 5 wt% CBC αναφέρει αύξηση του μέσου μοριακού βάρους, \bar{M}_w , κατά 16, 22, 80, 105%. Όπως έδειξαν ρεολογικές μετρήσεις, όμως, μέχρι 2 wt% επεκτατή η αντίδραση παράγει γραμμικά επεκταμένα πολυμερή, ενώ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οδηγούν σε διακλαδωμένες αλυσίδες.

Η αντίδραση με CBC επηρεάζει την κρυσταλλικότητα του επεκταμένου PET. Όσο αυξάνει η χρησιμοποιούμενη ποσότητα του επεκτατή, τόσο μειώνεται η κρυσταλλικότητα του προϊόντος και το σημείο κρυστάλλωσης [13]. Η μείωση της κρυσταλλικότητας επιταχύνεται όταν αρχίσουν να δημιουργούνται διακλαδωμένες αλυσίδες.



4,4'-Methylene- bisphenylisocyanate (MDI)



Hexamethylene-diisocyanate (HMDI)

Σχήμα 4.15: Δι-ισοκυανίδια που χρησιμοποιούνται ως επεκτατές αλυσίδας για το PET.

Η επίδραση της θερμοκρασίας φαίνεται να περιορίζεται στο είδος της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα [48]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες γίνεται κυρίως απομάκρυνση των δακτυλίων της καπρολακτάμης και τα τελικά υδροξύλια ενώνονται μεταξύ τους μέσω της καρβονυλικής ομάδας. Σε θερμοκρασίες 280 ° C και πάνω γίνεται άνοιγμα των δακτυλίων αυτών.

Η αποτελεσματικότητα των άλλων δύο δις-καπρολακταμών φαίνεται να είναι περίπου ίδια με αυτή της CBC Loontjens [48].

4.7 Άλλοι επεκτατές αλυσίδας: ισοκυανίδια, διφωσφίδια κ.ά

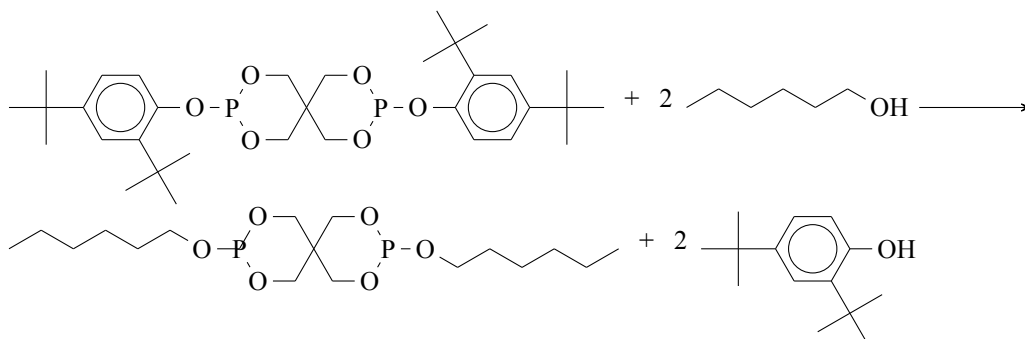
Ενώσεις που περιέχουν ομάδες ισοκυανιδίου ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) έχουν χρησιμοποιηθεί ως επεκτατές της αλυσίδας του PET [82] καθώς η ομάδα αυτή μπορεί να αντιδράσει με την τελική ομάδα υδροξυλίου.



Τα αποτελέσματα των αντιδράσεων επέκτασης του PET παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8. Για χρόνο αντίδρασης 5 min και 0.9wt% EA το εσωτερικό ιξώδες αυξήθηκε κατά 70% όταν χρησιμοποιήθηκε MDI και κατά 90% για το HMDI. Το μοριακό βάρος αυξήθηκε κατά 70-90% με το MDI και κατά 100-150% για HMDI. Για σύγκριση, οι αυξήσεις του μοριακού βάρους για ίσες ποσότητες PBO και BOZ είναι 2.5% και 10% αντίστοιχα [82, 76]

Η κρυσταλλικότητα του PET, μετά από την αντίδραση επέκτασης αλυσίδας με ισοκυανίδια, φαίνεται ότι μειώνεται ελαφρά. [82]. Σε συνθήκες ανάλογες με τις προηγούμενες η πτώση της ενθαλπίας τήξης μειώνεται κατά 3% για το MDI και κατά 5% για το HMDI.

Η 2,2'-(1,4-phenyl)bis(4H-3,1-benzoxazin-4-one) (BNZ) έχει επίσης δοκιμαστεί ως EA. Με 1.6% κατά βάρος BNZ (3x την στοιχειομετρική συγκέντρωση) επιτυγχάνεται μικρότερη αύξηση της μοριακής μάζας από ό,τι με BOZ με την αντίστοιχη ισοδύναμη συγκέντρωση [46].



Σχήμα 4.16: Η αντίδραση του Irgafos με τις τελικές ομάδες υδροξυλίου ενός πολυμερούς για την ένωση δύο αλυσίδων [12]

4.7.1 Irgafos 126

Ο σταθεροποιητής Irgafos 126[®] (IRG, Πιν. 4.1) της BASF[®] είναι ένα διφωσφίδιο που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία μορφοποίησης πολυμερών για να μειώνει την τάση αποσύνθεσης του πολυμερούς κατά τις θερμικές διεργασίες. Έχει παρατηρηθεί, όμως, ότι μπορεί να προκαλέσει αρκετά μεγαλύτερη αύξηση του μοριακού βάρους σε δείγματα ανακυκλωμένου PET, σε σχέση με τη χρήση ισοδύναμης ποσότητας PMDA [12]. Αυτό δείχνει ότι το Irgafos 126[®] είναι ακόμα ένας πιθανός ΕΑ. Η αντίδραση επέκτασης των αλυσίδων του PET με χρήση IRG παρουσιάζεται στο Σχ. 4.16

Ένα πλεονέκτημα της χρήσης IRG ως ΕΑ είναι ότι δρα ως δι-λειτουργικός τροποποιητής σε χαμηλές συγκεντρώσεις και δεν οδηγεί σε διακλαδωμένες επεκταμένες αλυσίδες. Αυτό βοηθά στην διατήρηση της κρυσταλλικότητας του τροποποιημένου PET. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ή χρόνους αντίδρασης, όμως, μπορεί να δημιουργήσει διακλαδώσεις, καθώς οι τελικές ομάδες υδροξυλίου αντιδρούν με ενεργές θέσεις του τροποποιητή γύρω από τα άτομα του φωσφόρου. Επίσης, όσα στερεά σωματίδια δεν έχουν αντιδράσει μπορούν να γίνουν εστίες πυρήνωσης για ετερογενή κρυστάλλωση αυξάνοντας, έτσι, την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς.

Αναπλήρωση μοριακού βάρους και κρυσταλλικότητα

Η παρουσία του Irgafos 126 προκάλεσε αύξηση της ροπής του κοχλία στον εξωθητήρα που χρησιμοποιήθηκε από τους Bimestre και Saron [12], κάτι που υποδηλώνει αύξηση του ιξώδους. Παρόμοιο αποτέλεσμα στις ρεολογικές ιδιότητες βρέθηκε επίσης όταν προστέθηκε ισοδύναμη ποσότητα του PMDA στο μετακαταναλωτικό PET, υποδεικνύοντας ότι η αύξηση του ιξώδους του τήγματος του πολυμερούς προκλήθηκε από αντίδραση επέκτασης αλυσίδας του PET με το IRG όπως συνέβη και με το PMDA.

Οι Bimestre και Saron [12] συνέκριναν την δράση του IRG ως επεκτατή αλυσίδας με αυτήν του PMDA. Οι τιμές των αλλαγών του εσωτερικού ιξώδους στον Πίνακα 4.9 δείχνουν ότι πολύ χαμηλές ποσότητες IRG προξενούν μεγαλύτερη αύξηση της μοριακής μάζας του PET, από ότι το PMDA σε αντίστοιχες ποσότητες. Η αύξηση αυτή είναι εντονότερη όταν προστίθεται μεγαλύτερη ποσότητα τροποποιητή αλλά φαίνεται

Πίνακας 4.9: Σύγκριση της χρήσης του Irgafos 126 ως ΕΑ για το PET με τη χρήση του PMDA για τον ίδιο σκοπό [12]. Δx είναι η αλλαγή στην κρυσταλλικότητα του δείγματος.

ΕΑ	wt%	$\Delta[\eta]$ %	ΔM_n %	Δx %
Irgafos 126	0.05	10	12	8
	0.15	14	15	3
	0.30	14	15	-3
PMDA	0.05	0	0	12
	0.15	4	5	-2
	0.30	6	7	0

Πίνακας 4.10: Αναπλήρωση μοριακού βάρους και κρυσταλλικότητα του PET με χρήση συνδυασμών ουσιών ως επεκτατές αλυσίδας.

Συνδυασμός	$[\eta]_0$ dL/g	$\Delta[\eta]$ dL/g	ΔMW_{comb} %	ΔMW_{EA} %	Αναφορά
2.4 g PBO + PhA	0.78	0.07	30*	10**	[39]
1% BOZ + PhA	0.58	0.39			[46, 33, 34, 35]
1% 1,3-PBO + 1% CBC	0.63	0.11			[7]

ΔMW_{EA} : αλλαγή μοριακής μάζας χωρίς το 2ο συστατικό.
χρόνος αντίδρασης: * 5 min. ** 25 min

ότι γύρω στο 0.2 wt% επέρχεται κορεσμός.

Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση από τον Πίνακα 4.9 αφορά την κρυσταλλικότητα των δειγμάτων με επεκταμένες αλυσίδες. Όπως έχει επανειλημμένα αναφερθεί οι αντιδράσεις επέκτασης της αλυσίδας μπορεί να οδηγήσουν σε μείωση της κρυσταλλικότητας. Οι αντιδράσεις, όμως, με IRG σε χαμηλές περιεκτικότητες μπορεί να οδηγήσουν σε μια μικρή αύξηση της κρυσταλλικότητας. Η κρυσταλλικότητα, βέβαια, αρχίζει και μειώνεται όταν φτάνουμε ή προσπερνούμε το όριο κορεσμού της προηγούμενης παραγράφου. Φαίνεται, λοιπόν, ότι πάνω από ένα όριο ενισχύονται οι αντιδράσεις διακλάδωσης και η κρυσταλλικότητα μειώνεται.

4.8 Συνδυασμοί ΕΑ και co-agents

Η χρήση συνδυασμών διαφορετικών επεκτατών αλυσίδας φαίνεται ότι δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τη χρήση μεμονωμένων ουσιών. Στον Πίνακα 4.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τριών τέτοιων συνδυασμών.

Η προσθήκη φθαλικού ανδρίτη στο PBO που χρησιμοποιήθηκε για να επεκτείνει τις αλυσίδες του PET οδήγησε σε τριπλάσια αύξηση της μοριακής μάζας του πολυμε-

ρούς σε μικρότερο χρόνο αντίδρασης [39]. Ο συνδυασμός BOZ με PhA επίσης έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από την σκέτη δι-οξαζολίνη [46]. Αυτό μας δείχνει πως υπάρχουν πιθανότητες ότι ο συνδυασμός του φθαλικού ανυδρίτη με τις δι-οξαζολίνες επιταχύνει την αντίδραση και αυξάνει την απόδοση.

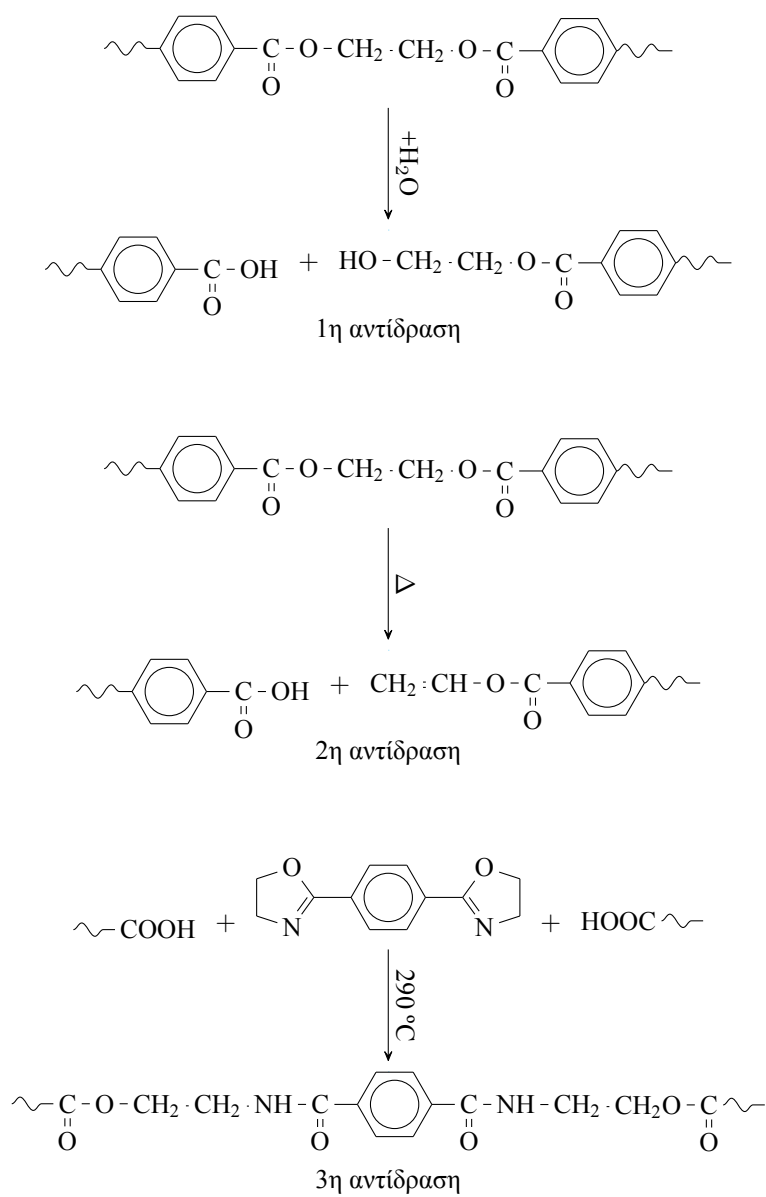
Η ταυτόχρονη προσθήκη του ανυδρίτη με την δι-οξαζολίνη δεν οδηγεί σε καλά αποτελέσματα γιατί ο PhA εξαχνώνεται γρήγορα πριν αντιδράσει. Ως εκ τούτου, το PhA προστίθεται πρώτο στο PET, αφήνεται να λιώσει για 5 min και κατόπιν προστίθεται το PBO. Αυτή η τεχνική είναι σύμφωνη με εκείνη των [33, 35, 34], οι οποίοι χρησιμοποίησαν BOZ ως επεκτατή αλυσίδας. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την τήξη του μίγματος (PET + PA) λαμβάνει χώρα αντίδραση τελικών ομάδων υδροξυλίου του PET με το PhA. Κατά τη διάρκεια των πρώτων 5 min αντίδρασης, το PhA εξουδετερώνει το αποτέλεσμα της υδρόλυσης. Μετά την προσθήκη του PBO εμφανίζεται μια γρήγορη περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους (σε 5 min). Σε μεγαλύτερους χρόνους το μοριακό βάρος παραμένει αμετάβλητο.

Η CBC χρησιμοποιείται συχνά σε συνδυασμό με το PBO για ενισχυμένα αποτελέσματα. Το ιξώδες του PET αυξάνει τυπικά 1.6 έως 2 φορές με στοιχειομετρική ποσότητα μίγματος CBC + PBO (περίπου 1.2 wt%) σε ένα εκβολέα μονού κοχλία στους 300 °C [48, 7].

Ο Loontjens [48] συνεδύασε δις-καπρολακτάμη (CBC) με φαινυλο-δις-οξαζολίνη (PBO) ή φαινυλο-δις-οξαζίνη για την επέκταση της αλυσίδας του PET. Η CBC αντιδρά μόνο με τα ακριανά υδροξύλια του PET, ενώ η οξαζολίνη και η οξαζίνη αντιδρά με τα καρβοξύλια. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, πράγματι, οι συνδυασμοί αυτοί προκαλούν μεγαλύτερη επέκταση της αλυσίδας από ότι ο κάθε επεκτατής ξεχωριστά σε αντίστοιχες συγκεντρώσεις.

Ο Berg [7] επίσης συνδύασε δις-καπρολακτάμη (CBC) με PBO. Χρησιμοποίησε PET με $[\eta] = 0.63$ dL/g και $\bar{M}_n = 14.4$ kg/mol, και κρυσταλλικότητα 27.8%. Η μέγιστη αύξηση στο εσωτερικό ιξώδες με χρήση PBO ήταν σε 0.66 dL/g με 1.0% wt – 2.0 wt% σε θερμοκρασία 290° C. Αντίστοιχα το \bar{M}_n αυξήθηκε σε 21.2 kg/mol και το \bar{M}_w σε 46.4 kg/mol, ενώ η κρυσταλλικότητα μειώθηκε σε 23.4%. Αντίστοιχα, με 2 wt% CBC το εσωτερικό ιξώδες αυξάνεται σε 0.92 dL/g και το \bar{M}_n σε 25.4 kg/mol, ενώ η κρυσταλλικότητα μειώθηκε σε 21.4%. Ο συνδυασμός PBO/CBC σε ποσοστά 1 wt% PBO & 1 wt% CBC έδωσε τη μεγαλύτερη αύξηση στο εσωτερικό ιξώδες της τάξης του 20%. Στη μελέτη αυτή φάνηκε ότι 2% CBC ήταν το πιο αποτελεσματικό από τον συνδυασμό αυτό.

Οι Nascimento et al. [58] χρησιμοποίησαν PET με αρχικό μοριακό βάρος 38 kg/mol, εσωτερικό ιξώδες 0.77 dL/g και κρυσταλλικότητα 44%. Όταν πρόσθεσαν μαζί 1.0 wt% κατά βάρος BOZ και 1.1 wt% κατά βάρος PhA βρήκαν ότι το εσωτερικό ιξώδες του επεκταμένου PET έφθασε μια μέγιστη τιμή 0,97 dL/g. Η κρυσταλλικότητα μειώθηκε σε 35.11%. Σε σύγκριση με σκέτο BOZ, ο συνδυασμός του BOZ με PhA αποδείχθηκε αρκετά αποτελεσματικότερος.



Σχήμα 4.17: Πιθανές αντιδράσεις επέκτασης του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) με PBO και πολυανυδρίτη.

4.9 Σύγκριση των μεθόδων επέκτασης της αλυσίδας

4.9.1 Αύξηση του μοριακού βάρους

Οι πιο διαδεδομένες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την επέκταση της αλυσίδας του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) είναι ο πυρομελλιτικός διανυδρίτης (PMDA), η 2,2'-δισ (2-οξαζολίνη) (BO), ο φθαλικός ανυδρίτης (PhA), και η 1,3-φαινυλενο-δισ-οξαζολίνη (PBO). Σε μελέτες, στις οποίες χρησιμοποιήθηκε η BO ή η PBO, η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς μειώθηκε μετά την αντίδραση. Η επεκταθείσα αλυσίδα είχε υψηλότερη θερμική σταθερότητα και παρουσίαζε λιγότερη απώλεια εσωτερικού ιξώδους κατά την τήξη [46]. Χρησιμοποιώντας τον PMDA ή τον PhA παρατηρήθηκε ότι αυξήθηκε το μοριακό βάρος αλλά πιο σταδιακά και υπήρχε λιγότερη τάση κρυστάλλωσης, ενώ δε παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές στη θερμική σταθερότητα για το υλικό.

Η απώλεια επέκτασης της αλυσίδας που προκαλείται από την αποσύνθεση είναι αναπόφευκτη. Λόγω της επίδρασης της διεργασίας ανάμιξης στον εξωθητή και της ισορροπίας της αμφίδρομης αντίδρασης, η πραγματική προστιθέμενη ποσότητα του επεκτατή θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη θεωρητική, η οποία υπολογίζεται από την περιεκτικότητα σε καρβοξύλια του καθαρού πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα). Όταν ο χρόνος για την αντίδραση δεν είναι αρκετός, η μη πλήρης αντίδραση θα προκαλέσει περιορισμένη αύξηση του μοριακού βάρους. Αν ο χρόνος αντίδρασης είναι πολύ μεγάλος, η θερμική αποσύνθεση θα ενισχυθεί με αποτέλεσμα μια ατελή επέκταση της αλυσίδας.

Η χημική τροποποίηση στο τήγμα του ανακυκλωμένου PET χρησιμοποιώντας PMDA είναι δύσκολη λόγω της πολυσυμπύκνωσης και της αυτοκαταστροφικής αποσύνθεσης του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα). Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη τους τεχνικούς περιορισμούς που τίθενται, τα εποξείδια θεωρούνται πλέον κατάλληλοι EA από ότι το PMDA, καθώς μπορούν να αντιδράσουν και με τις δύο τελικές ομάδες των αλυσίδων του PET σε συνθήκες διεργασίας τυπικές της εξώθησης.

Οι δισ-καπρολακτάμες αντιδρούν μόνο με τα υδροξύλια, αλλά έχουν μεγάλη αντιδραστικότητα. Σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης παρατηρείται απομάκρυνση των δακτυλίων της καπρολακτάμης αντί του ανοίγματός των. Γι' αυτό τον λόγο πρέπει να προτιμώνται θερμοκρασίες $\geq 280^\circ \text{C}$, δηλαδή η αντίδραση επέκτασης να γίνεται στην κατάσταση τήγματος του PET. Σε αντίθετη περίπτωση πρέπει να φροντίζουμε να απομακρύνεται η καπρολακτάμη από τα προϊόντα της αντίδρασης. Επίσης, για να αυξήσουμε την αποτελεσματικότητα της επέκτασης, η CBC μπορεί να χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με έναν άλλο επεκτατή που αντιδρά επιλεκτικά με τα ακριανά καρβοξύλια του PET, π.χ. με PBO.

Συνεπώς η επιλογή κατάλληλης χημικής ουσίας ως επεκτατή αλυσίδας είναι μια σύνθετη διαδικασία με πολλά κριτήρια τα οποία πρέπει να ληφθούν υπόψη μας και εξαρτάται από το αποτέλεσμα που στοχεύουμε, τις εργαστηριακές συνθήκες μας και τις ιδιότητες του υλικού. Η εμπειρία δείχνει ότι η μήτρα εκβολής του εξωθητήρα παίζει εξ ίσου σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της αντιδραστικής εξώθησης.

4.9.2 Επέκταση της αλυσίδας και διακλαδώσεις

Όταν ο πολυεστέρας υπόκειται μια θερμική διεργασία, π.χ. εξώθηση, το υλικό υφίσταται μια αντίδραση μερικής αποσύνθεσης (υδρόλυση, κ.λπ.). Παρουσία ενός ΕΑ οι αντιδράσεις επέκτασης της αλυσίδας ξεπερνούν την αντίδραση αποσύνθεσης, όπως υποδεικνύεται από την αύξηση της τιμής του εσωτερικού ξώδους του πολυμερούς σε σχέση με εκείνη της αρχικής τροφοδοσίας. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ακόμα και με πολυλειτουργικούς τροποποιητές, οι κυρίαρχες αντιδράσεις είναι αυτές της ένωσης δύο αλυσίδων σε μια νέα γραμμική αλυσίδα. Όταν, όμως, η συγκέντρωση του τροποποιητή αυξάνεται, αρχίζουν να λαμβάνουν χώρα και αντιδράσεις διακλάδωσης και διασταύρωσης. Όταν η συγκέντρωση βρίσκεται κοντά στη θεωρητική ποσότητα, που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση με τις τελικές ομάδες του PET, οι βαθμοί διακλάδωσης και διασταύρωσης βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους [4]. Σε σύγκριση με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις, ένας μεγαλύτερος αριθμός μορίων PMDA μπορεί να αντιδράσει με αλυσίδες πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) οι οποίες έχουν ήδη αντιδράσει στο άλλο άκρο τους.

Π.χ., στην εξώθηση με αντίδραση του PET [4], όπου η στοιχειομετρική συγκέντρωση είναι μόνο 0.15wt%, όταν χρησιμοποιείται μεταξύ 0.2 και 0.3wt% PMDA, οι αντιδράσεις του PET με τον τροποποιητή αρχίζουν να σχηματίζουν σταυροδεσμούς και το μοριακό βάρος αυξάνεται εκθετικά. Οι αντιδράσεις διακλαδώσεων και διασταύρωσης αυξάνουν το ξώδες του τηγματος στον εκβολέα. Οι διακλαδώσεις και οι διασταυρώσεις συνυπάρχουν. Ο βαθμός διακλάδωσης, του PET αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης PMDA.

Η δημιουργία διακλαδώσεων ή/και σταυροδεσμών στον πολυεστέρα έχει ακόμα ένα αποτέλεσμα. Η ικανότητα κρυστάλλωσης των διακλαδωμένων αλυσίδων μειώνεται ενώ των διασταυρωμένων μηδενίζεται. Έτσι, στις συνθήκες όπου μπορούν να πραγματοποιούνται αντιδράσεις διακλάδωσης, το τελικό προϊόν θα έχει μειωμένη κρυσταλλικότητα. Όπως περιγράφηκε ήδη παραπάνω, αυτό έχει παρατηρηθεί σε πολλές αναφορές.

4.10 Η καλύτερες λύσεις και προτάσεις για την παρούσα μελέτη

Συμπερασματικά, όσον αφορά τις συγκρίσεις των αποτελεσμάτων των παραπάνω ερευνών, δίνεται έμφαση στο εσωτερικό ξώδες καθώς αποδεικνύεται πως είναι ο πιο κύριος παράγοντας για το καθορισμό της αποτελεσματικότητας της μεθόδου και χημικής ουσίας καθώς συνδέεται όπως έχει προαναφερθεί άμεσα με το μοριακό βάρος, το οποίο στη παρούσα μελέτη είναι η εστίαση μας.

1. Με βάση τα αποτελέσματα φαίνεται πως τα εποξειδία καθώς και άλλες χημικές ουσίες που δεν έχουν τόσο μεγάλη φήμη οι οποίες χρησιμοποιούνταν σε έρευνες παλαιότερες δεν είναι τόσο αποτελεσματικά.
2. Οι οξαζολίνες, συγκεκριμένα η 1,3-φαινυλενο-δις-οξαζολίνη (PBO) και η 2,2'-δις-οξαζολίνη (BOZ) οι οποίες άρχισαν να χρησιμοποιούνται τις ίδιες χρονικές

περιόδους με τους ανυδρίτες στη τεχνολογία αυτή υπήρξαν αρκετά αποτελεσματικοί

3. Πιο αποτελεσματικοί από τις προηγούμενες ενώσεις είναι οι ανυδρίτες και, κυρίως, ο πυρομελλιτικός δι-ανυδρίτης (PMDA).
4. Ενδιαφέρον παρουσίασε ωστόσο ο σταθεροποιητής Irgafos 126 (IRG) καθώς έδωσε πολύ καλύτερα αποτελέσματα από το PMDA, κυρίως στη διατήρηση της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς.
5. Ακόμα καλύτερα αποτελέσματα φαίνεται να δίνουν οι δυο πιο σύγχρονοι χημικοί επεκτατές: η καρβονυλο-δισ-καπρολακτάμη (CBC) και το εξα-μεθυλο-δι-ισοκυανίδιο (HMDI). Με την επιφύλαξη ότι είναι αρκετά επικίνδυνες ουσίες στη χρήση τους και τυχόντα υπολείμματα πρέπει να αφαιρούνται από το τελικό προϊόν.
6. Οι συνδυασμοί τροποποιητικών ουσιών φαίνεται ότι δίνουν καλύτερα αποτελέσματα σε ορισμένες περιπτώσεις στις οποίες δεν επιτυγχάνεται μεγάλη αύξηση του εσωτερικού ιξώδους του πολυμερούς με ένα μόνο συστατικό. Ένα παράδειγμα είναι ο συνδυασμός CBC και PBO.

Τελικά, προτείνονται η καρβονυλο-δισ-καπρολακτάμη (CBC), το εξα-μεθυλο-δι-ισοκυανίδιο (HMDI) και ο σταθεροποιητής Irgafos 126 (IRG) ως οι πιο σύγχρονες και αποτελεσματικότερες χημικές ουσίες για την επέκταση του PET στην κατάσταση τήγματος (στον εξωθητή), καθώς και ο πυρομελλιτικός διανυδρίτης (PMDA) σε μικρότερο βαθμό. Σε περιπτώσεις που η αύξηση του εσωτερικού ιξώδους με μια χημική ουσία δεν είναι αρκετή προτείνεται να πραγματοποιούνται συνδυασμοί.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα και προτάσεις

Συμπερασματικά, η μέθοδος της επέκτασης της μοριακής αλυσίδας του ανακυκλωμένου πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) (PET), είναι μια πολύ σημαντική τεχνολογία καθώς η διαχείριση ενός υλικού σαν αυτό το οποίο έχει τόση διαδεδομένη χρήση και δημιουργεί μεγάλους όγκους ρύπων με ένα οικολογικό τρόπο για επανάχρησή του το καθιστά πολύ αναγκαίο. Όπως είδαμε οι παράγοντες όπως το εσωτερικό ιξώδες, η κρυσταλλικότητα, η θερμική σταθερότητα κ.α. παίζουν μεγάλο ρόλο στο πως συμπεριφέρεται το υλικό αυτό καθώς και τι συμπεράσματα μπορούμε να πάρουμε μετά την επέκταση αλυσίδας σχετικά με το μοριακό βάρος, τις φυσικομηχανικές και χημικές του ιδιότητες, τα οποία μας ενδιαφέρουν για να μπορούμε να προσδιορίσουμε για το αν τηρούν τις προϋποθέσεις για την επανάχρησή του. Στη παρούσα μελέτη δόθηκε έμφαση στο εσωτερικό ιξώδες και την αύξηση του μοριακού βάρους καθώς συνδεόντουσαν άμεσα αυτά τα δύο, καθώς και σε πιο γενικούς παράγοντες όπως πως γίνεται η υποβάθμιση του υλικού, ποιό είναι το υλικό, πως παράγεται, πως ανακυκλώνεται κ.λπ. και καταλήξαμε σε κάποιες χημικές ουσίες μέσω μιας βιβλιογραφικής σύγκρισης αποτελεσμάτων από διάφορες έρευνες οι οποίες δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα σχετικά με το εσωτερικό ιξώδες και το μοριακό βάρος.

Μερικές προτάσεις για περαιτέρω μελέτη του θέματος και για εφαρμογές θα ήταν να μελετηθούν σε μεγαλύτερο βάθος και άλλες ιδιότητες όπως η κρυσταλλικότητα, οι ρεολογικές ιδιότητες, οι τελικές ομάδες κ.λπ. με μια διαφορετική βιβλιογραφία καθώς στη συγκεκριμένη έρευνα δόθηκε έμφαση σε βιβλιογραφία η οποία σχετιζόταν περισσότερο στο εσωτερικό ιξώδες και το μοριακό βάρος. Καθώς και πολύ σημαντικό κομμάτι που ίσως να είναι ενδιαφέρον να μελετηθεί πιο εκτεταμένα, είναι οι εφαρμογές του υλικού και τι προδιαγραφές υπάρχουν σε φυσικομηχανικές ιδιότητες και τι είδους εφαρμογές ανάλογα τη μορφή, τη γεωμετρία, τη σύσταση και άλλες ιδιότητες του υλικού μετά την επέκταση αλυσίδας. Τέλος ακόμα μια πρόταση ως μελέτη θα ήταν μια ιστορική αναδρομή και καταγραφή εταιριών που χρησιμοποιούν σε ενδύματα, μπουσάμδες κ.ά. το υλικό αυτό μετά την επέκταση αλυσίδας και με τι ιδιότητες, σε τι περιβάλλοντα χρήσης κ.λπ.

Βιβλιογραφία

- [1] R. Alicata, G. Montaudo, C. Puglisi, και F. Samperi. Influence of chain end groups on the matrix-assisted laser desorption/ionization spectra of polymer blends. *Rapid communication and mass spectrometry*, 16(4):248–260, 2002. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/rcm.573>.
- [2] Roya Assadi, Xavier Colin, και J Verdu. Irreversible structural changes during pet recycling by extrusion. *Polymer*, 45:4403–4412, 06 2004.
- [3] F Awaja, F Daver, και E Kosior. Recycled poly(ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, 44(8):1579–1587, 2004.
- [4] Firas Awaja και Dumitru Pavel. Review, recycling of pet. *European Polymer Journal*, 41:1453–1477, 2005.
- [5] Firas Awaja, F Daver, E Kosior, και F Cser. The effect of chain extension on the thermal behaviour and crystallinity of reactive extruded recycled pet. *J.Therm.Anal.Calorim.*, 78:865–884, 2004.
- [6] D. Berg, K. Schaefer, και M. Moeller. *Macromolecular Symposia*, 375, 2017.
- [7] Dennis Berg. *Post-Consumer Poly(ethylene terephthalate) - Properties, Problems during Reprocessing and Modification by Reactive Extrusion*. PhD thesis, TRWTH Aachen University, Templergraben 55, D-52056 Aachen, 2018.
- [8] Steven Berkowitz. Viscosity–molecular weight relationships for poly(ethylene terephthalate) in hexafluoroisopropanol–pentafluorophenol using sec-lalls. *Journal of Applied Polymer Science*, 29:4353 – 4361, 1984.
- [9] DN Bikiaris και GP Karayannidis. *J.Polym.Sci., Part A: Polym.Chem.*, 33:1705–1714, 1995.
- [10] DN Bikiaris και GP Karayannidis. Chain extension of polyesters pet and pbt with two new diimidodiepoxides. ii. *Journal of Polymer Science:Part A Polymer Chemistry*, 34:1337–1342, 1996.
- [11] DN Bikiaris και GP Karayannidis. Dynamic thermomechanical and tensile properties of chain-extended poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 70:797–803, 1998.

- [12] Breno Heins Bimestre και Clodoaldo Saron. Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive extrusion with secondary stabilizer. *Materials Research*, 15(3):467–472, 2012.
- [13] Lianne Bril. 1,1'-carbonyl biscaprolactam as a chain extender for aromatic and aliphatic polyesters. Master's thesis, University of Groningen, Groningen, NL, 2018.
- [14] M. Buccella, A. Dorigato, M. Caldara, E. Pasqualini, και L. Fambri. Thermo-mechanical behaviour of polyamide 6 chain extended with 1,1'-carbonyl-bis-caprolactam and 1,3-phenylene-bis-2-oxazoline. *Journal of Polymer Research*, 20:225, 2013.
- [15] M. Buccella, Dorigatom A., E. Pasqualini, M. Caldara, και L. Fambri. Chain extension behaviour and thermo-mechanical properties of polyamide 6 chemically modified with 1,1'-carbonyl-bis-caprolactam. *Polymer Engineering and Science*, 54:158–165, 2014.
- [16] W.D. Callister και D.G. Rethwisch. *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών, ελλ. μετάφραση της 9ης εκδόσης*. Τζιόλα, 2017.
- [17] Anders Cardfelt. Model system study of recycled polyethylene terephthalate and polypropylene blends. Master's thesis, Dept. of Materials and Manufacturing Technology, Chalmers University of Technology, SE - 412 96 Gothenburg, Sweden, 2015.
- [18] N Cardi, R Po, C Ciannota, E Occhiello, F Carbassi, και G Messina. Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2'-bis(2-oxazoline). *Journal of Applied Polymer Science*, 50:1501–1509, 1993.
- [19] F.N. Cavalcanti, E.T. Teófilo, M.S. Rabello, και S.M.L. Silva. Chain extension and degradation during reactive processing of pet in the presence of triphenyl phosphite. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, pages 2155–2163, 2007.
- [20] J. Chalmers και R.J. Meijer. Molecular characterization and analysis of polymers. In D. Barcelo, editor, *Comprehensive analytical chemistry*, volume 53. Elsevier, 2008.
- [21] Chan I. Chung. *Extrusion of Polymers, Theory and Practice*. Hanser, Munich, 2 edition, 1993. ISBN 978-1-56990-459-6.
- [22] Sigma Aldrich Co. Polymer analysis by nmr. Technical report, 2006. URL <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/polymer-analysis-by.html>.
- [23] S.A. Cruz, C.H. Scuracchio, L.B. Fitaroni, και É.C. Oliveira. The use of melt rheology and solution viscometry for degradation study of post-consumer poly(ethylene terephthalate): The effects of the contaminants, reprocessing and solid state polymerization. *Polymer Testing*, 60:236–241, 2017.

- [24] RR Dhavalikar. *Reactive melt modification of polyethylene terephthalate*. PhD thesis, Dept. of Chemical Engineering, New Jersey Institute of Technology, 2003.
- [25] Doina Dimonie, Radu Socoteanu, Simona Pop, Irina Fierascu, Radu Fierascu, Celina Petrea, Catalin Zaharia, , και Marius Petrache. Overview on mechanical recycling by chain extension of postc-pet bottles. In Dr.Đimitris Achilias, editor, *Material Recycling – Trends and Perspectives*, chapter 3, pages 85–114. In Tech, 2012.
- [26] A. Douhi και A. Fradet. *Journal of Polymer Science, Part A-Polymer Chemistry*, 33:691, 1995.
- [27] Izabelle S. Duarte, Albaniza A. Tavares, Poliana Silva Lima, Daniela L.A.C.S. Andrade, Laura H. Carvalho, Eduardo L. Canedo, και Suedina M.L. Silva. Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*, 124:26–34, 2016.
- [28] P.J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [29] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, και S. Therias. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11):2383–2390, 2013.
- [30] U.W. Gedde. *Polymer Physics*. Springer, 1999.
- [31] AA Haralabakopoulos, D Tsiourvas, και CM Paleos. Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(13):2121–2127, 1999.
- [32] P.C. Hiemenz και T.P. Lodge. *Χημεία πολυμερών*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012.
- [33] H. Inata και S. Matsumura. Chain extenders for polyesters. I. Addition-type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(8):3325–3337, 1985.
- [34] H. Inata και S. Matsumura. Chain extenders for polyesters. II. Reactivities of carboxyl-addition-type chain extenders; bicyclic-imino-ethers. *Journal of Applied Polymer Science*, 32(5):5193–5202, 1986.
- [35] H. Inata και S. Matsumura. Chain extenders for polyesters III. Addition-type nitrogen-containing chain extenders reactive with hydroxyl end groups of polyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, 32(4):4581–4594, 1986.
- [36] H. Inata και S. Matsumura. Chain extenders for polyesters IV. properties of the polyesters chain extended by 2,2 0 -bis(2- oxazoline. *Journal of Applied Polymer Science*, 33:3069–3079, 1987.

- [37] H. Inata και S. Matsumura. Chain extenders for polyesters V. reactivities of hydroxyl-addition-type chain extenders: 2,2 -bis(4h-3,1-benzoxazine-4-one). *Journal of Applied Polymer Science*, 34:2609–2517, 1987.
- [38] H. Inata και S. Matsumura. Chain extenders for polyesters VI. properties of the polyesters chain extended by 2,2 0 -bis(4h- 3,1-benzoxazine-4-one). *Journal of Applied Polymer Science*, 34:2769–2776, 1987.
- [39] GP Karayannidis και EA. Psalida. Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2□-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline). *Journal of Applied Polymer Science*, 77:2206–2211, 2000.
- [40] GP Karayannidis, DE Kokkalas, και DN Bikiaris. Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. i. *Journal of Applied Polymer Science*, 50:2135–2142, 1993.
- [41] P. Kiliaris, C. Papaspyrides, και R. Pfaendner. Reactive extrusion route for the closed loop recycling of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 104:1671 – 1678, 2007.
- [42] J.L. Koenig. *Chemical microstructure of polymers*. John Wiley & sons, 1980.
- [43] Tasnim Kossentini-Kallel, Nizar Mnif, και and Boubaker Elleuch Fatma Fourti. Pet recycling and chain extension during reactive processing in the presence of pyromellitic dianhydride (pmda). *Macromolecules, Indian journal*, 4(1):14–19, 2008.
- [44] M. Kruse και M.H. Wagner. Time-resolved rheometry of poly(ethylene terephthalate) during thermal and thermo- oxidative degradation. *Rheologica Acta*, 55:789–800, 2016.
- [45] RP Lagedijk, AH Hogt, A Buijtenhuijs, και AD Gotsis. Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties. *Polymer*, 42: 10035–10043, 2001.
- [46] Bo Liu και Qianwei Xu. Effects of bifunctional chain extender on the crystallinity and thermal stability of PEt. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 1:9–15, 2013.
- [47] Haiming Liu, Xiangdong Wang, Hongfu Zhou, Wei Liu, και Bengang Liu. The preparation and characterization of branching poly(ethylene terephthalate) and its foaming behavior. *Cellular Polymers*, 34(2):63–94, 2015.
- [48] J.A. Loontjens. *Performance materials by a modular approach*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, NL, 2005.
- [49] J.A. Loontjens, 2007. US20070161773A1.
- [50] JA Loontjens και BJM Plum., 1998. WO1998047940A1.
- [51] JA Loontjens και BJM Plum., 2001. WO2001066633A1.

- [52] J.A. Loontjens, F.J.M. Derks, και C.K.Sham, 1996. WO1996034909A1.
- [53] J.A. Loontjens, K. Pauwels, F. Derks, M. Neilen, C. K. Sham, και M. Serné. The action of chain extenders in nylon-6, pet, and model compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 65:1813–1819, 1997.
- [54] S. Maier, J.A. Loontjens, B. Scholtens, και R. Mülhaupt. *Angewandte Chemie*, 42, 2003.
- [55] L. Di Maio, I. Coccorullo, S. Montesano, και I. Incarnato. Chain extension and foaming of recycled pet in extrusion equipment. *Macromol. Symp.*, 228:185–199, 2005.
- [56] SD Mancini και M Zanin. Recyclability of pet from virgin resin. *Materials Research*, 2(1):33–38, 1999.
- [57] Francesco Paolo La Mantia. Polymer mechanical recycling: Downcycling or upcycling? *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 20(1):11–24, 2004.
- [58] CR Nascimento, C Azuma, R Bretas, M Farah, και ML Dias. Chain extension reaction in solid-state polymerization of recycled pet: The influence of 2,20-bis-2-oxazoline and pyromellitic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*, 115:3177–3188, 2010.
- [59] T.A. Osswald και G. Menges. *Material Science of Polymers for Engineers*. Hanser, 1995.
- [60] C.D. Papaspyrides και S. N. Vouyiouka. *Solid State Polymerization*. John Wiley & Sons, 2009.
- [61] Ewa Piorkowska και Gregory C. Rutledge. *Handbook of Polymer Crystallization*. John Wiley & Sons, 2013. ISBN 0470380233, 9780470380239.
- [62] H.A. Pohl. Determination of carboxyl end groups in a polyester, polyethylene terephthalate. *Analytical Chemistry*, 26(10):1614–1616, 1954.
- [63] Patrizio Raffa, Maria-Beatrice Coltelli, Stefania Savi, Sabrina Bianchi, και Valter Castelvetro. Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (pet) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study. *Reactive and Functional Polymers*, 72:50–60, 2012.
- [64] W. Romao, M.A.S. Spinace, και M.A. De Paoli. Poly(ethylene terephthalate), pet. a review on the synthesis processes, degradation mechanisms and its recycling. *Polimeros*, 29(2):121–132, 2009.
- [65] W. Romão, M.F. Franco, Maretti Silveira Bueno, M.I.M.S. Bueno, και M.A. De Paoli. Distinguishing between virgin and post-consumption bottle-grade poly (ethylene terephthalate) using thermal properties. *Polymer Testing*, 29(7):879–885, 2010.

- [66] S.L. Rosen. *Fundamental principles of polymeric materials*. John Wiley & sons, 1982.
- [67] Michael Rubinstein και Ralph H. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2003.
- [68] Japon S, Boogh L, Leterrier Y, και Manson JE. Reactive processing of poly(ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives. *Polymer*, 41:5809–5818, 2000.
- [69] J. Scheirs. Additives for the modification of poly(ethylene terephthalate) to produce engineering-grade polymers. In J Scheirs και TE Long, editors, *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, chapter 14, pages 495–540. J. Wiley & Sons, 2003. ISBN 0-471-49856-4.
- [70] A.V. Shenoy και D.R. Saini. Melt flow index: More than just a quality control rheological parameter. part i. *Advances in Polymer Technology*, 6(1):1–58, 1986. URL <https://doi.org/10.1002/adv.1986.060060101>.
- [71] Aharoni SM, Forbes DE, Hammond WB, Hindenlang DM, Mares F, και Sedgwick RD. High-temperature reactions of hydroxyl and carboxyl PET chain end groups in the presence of aromatic phosphate. *J Polym Sci Pt A, Polym Chem*, 24:1281–1296, 1986.
- [72] Izabela Steinborn-Rogulska και Gabriel Rokicki. Solid-state polycondensation (ssp) as a method to obtain high molecular weight polymers. part ii. synthesis of polylactide and polyglycolide via ssp. *Polimery -Warsaw*, 58(2):85–92.
- [73] U. Stier και M. Schweizer. Influence of chain extenders on the molecular weight distribution in polyethylene terephthalate. Technical report, Institute for Man-Made Fibers,, Körschtalstr. 26, 73770 Denkendorf, Germany, circa 2000.
- [74] G.R. Strobl. *The physics of polymers*. Springer, 1996.
- [75] Zehev Tadmor και Costas Gogos. *Principles of Polymer Processing*. Willey Interscience, 2nd ed., 2006.
- [76] Monchai Tajan, Noppavan Chanunpanich, Wiroj Techawinyutham, και Than-awadee Leejarkpai. Characterisation and rheological behaviour of recycled pet modified by chain extending. <http://www2.mtec.or.th/th/seminar/msativ/pdf/P03.pdf>, No date.
- [77] JJ Benvenuta Tapia, JA Tenorio-López, A Martínez-Estrada, και C Guerrero-Sánchez. Application of raft-synthesized reactive tri-block copolymers for the recycling of post-consumer R-PET by melt processing. *Materials Chemistry and Physics*, 229:474–481, 2019.
- [78] J. C. Tapia-Picazo, J. G. Luna-Bárcenas, A. García-Chávez, R. Gonzalez-Núñez, A. Bonilla-Petriciolet, και A. Alvarez-Castillo. Polyester fiber production using virgin and recycled PET. *Fibers and Polymers*, 15(3):547–552, 2014.

- [79] Albaniza A. Tavares, Diego F.A. Silva, Poliana S. Lima, Daniela L.A.C.S. Andrade, Suedina M.L. Silva, και Eduardo L. Canedo. Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate. *Polymer Testing*, 50:26–32, 2016.
- [80] Ediz Taylan και Selim H. Kusefoglu. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(4), 2012.
- [81] Abdurrahman Telli και Nilgün Özdil. Effect of recycled pet fibers on the performance properties of knitted fabrics. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 10:47–60, 2015.
- [82] N. Torres, J.J. Robin, και B. Boutevin. Chemical modification of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 79:1816–1824, 2001.
- [83] Norilyn Torres, J. Robin, και B. Boutevin. Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding. *European Polymer Journal - EUR POLYM J*, 36:2075–2080, 2000.
- [84] E.V. Veselova, T.I. Andreeva, και M.V. Strelkova. Reaction modification of recycled polyethylene terephthalate with 1,3-phenylene-bis-oxazoline. *Plasticheskie Massy, Selected from International Polymer Science and Technology*, 40, No. 10, 2014, 3:37–40, 2013.
- [85] S.N. Vouyiouka, E.K. Karakatsani, και C.D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science*, 30:10, 2005.
- [86] F. Welle. Twenty years of PET bottle to bottle recycling – an overview. *Resources, Conservation and Recycling*, 55:865–875, 2011.
- [87] M Xanthos, M-W Young, GP Karayannidis, και DN Bikiaris. Reactive modification of polyethylene terephthalate with polyepoxides. *Polym.Eng.Sci.*, 41(4):643–655, 2001.
- [88] A. Y. Srithep, S. Javadi, και Pilla. Processing and characterization of recycled poly(ethylene terephthalate) blends with chain extenders, thermoplastic elastomer, and/or poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, 51(6):1023–1032, 2011.
- [89] U Yilmazer, M Xanthos, G Bayram, και V Tan. Viscoelastic characteristics of chain extended/branched and linear polyethylene terephthalate resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 75:1371–1377, 2000.
- [90] R.J. Young και P.A. Lovell. *Introduction to Polymers*. Chapman & Hall, 1991.
- [91] H. Zhang, A. Rankin, και I.M. Ward. Determination of the end-group concentration and molecular weight of poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) using infrared spectroscopy. *Polymer*, 37,(7):1079–1085, 1996.

- [92] Y. Zhang, C. Zhang, H. Li, Z. Du, και C. Li. Chain extension of poly(ethylene terephthalate) with bisphenol-a dicyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(4):2003–2008, 2010.
- [93] J. Zimmermann, J.A. Loontjens, B.J. Scholtens, και R.R. Mülhaupt. *Biomaterials*, 25:2713, 2004.
- [94] Α.Δ. Γκότσης και Α. Τσετσέκου. *Μη μεταλλικά υλικά*. υπό έκδοση, εκδ. Πολυτεχνείου Κρήτης, 2020.
- [95] Κ. Παναγιώτου. *Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών*. ΠΗΓΑΣΣΟΣ 2000, 2000.

Βιογραφικά Στοιχεία

Ο Μπαμπάκ Αχτεσαμπούρ, γεννηθείς στο Αράκ, Ιράν, στις 11/12/1994. Το 2000 μετανάστευσε με τους γονείς του στην Ελλάδα και πήγε σχολείο στην Αθήνα, στους Αμπελόκηπους. Σπούδασε στο Πολυτεχνείο Κρήτης στη σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, ξεκινώντας το Σεπτέμβρη του 2013. Παράλληλα με τις σπουδές του ασχολήθηκε με τα εικαστικά, τη μουσική και τη γραφή, τα οποία τον οδήγησαν στο να αποκτήσει μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τον τομέα της επιστήμης υλικών της σχολής του, με την έννοια του πώς μπορούν τα υλικά να προσφέρουν στους τομείς του πολιτισμού, καθώς και πώς μπορεί να ενισχυθεί ο οικολογικός προσανατολισμός της χρήσης τους στη τεχνολογία.