



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.

Τομέας Χημείας, Επιστήμης Υλικών και Κλωστοϋφαντουργίας

Κρυσταλλικότητα Πολυαιθυλενίου

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Εμίλ Λ. Ιβάνοβ

ΑΘΗΝΑ 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.

Τομέας Χημείας, Επιστήμης Υλικών και Κλωστοϋφαντουργίας

Κρυσταλλικότητα Πολυαιθυλενίου

Crystallization of Polyethylene

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Εμίλ Λ. Ιβάνοβ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

Π. Γ. Φραγκούλη

ΑΘΗΝΑ 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.

Τομέας Χημείας, Επιστήμης Υλικών και Κλωστοϋφαντουργίας

Κρυσταλλικότητα Πολυαιθυλενίου

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Εμίλ Λ. Ιβάνοβ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

Παναγιώτα Γ. Φραγκούλη

Αλέξανδρος Α. Βασιλειάδης

Παναγιώτης Μουστάνης

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.
Τομέας Χημείας, Επιστήμης Υλικών και Κλωστοϋφαντουργίας

Δήλωση Συγγραφέα Πτυχιακής Εργασίας

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Εμίλ Ιβάνοβ του Λιούμπομιρ, με αριθμό μητρώου 43177, φοιτητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών του Τμήματος Μηχανικών Βιομηχανικής Σχεδίασης και Παραγωγής, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ο Δηλών

Εμίλ Ιβάνοβ

Ευχαριστίες

Θέλω να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της εργασίας μου, Επίκουρο Καθηγήτρια κ. Π. Γ. Φραγκούλη για την υποστήριξη του θέματος και την πολύτιμη συμβολή της στη διαμόρφωση του τελικού κειμένου.

Επίσης, ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Α. Α. Βασιλειάδη για πολλές χρήσιμες υποδείξεις και διορθώσεις κατά την εκπόνηση της εργασίας.

Περίληψη

Η δομή ενός υλικού, δηλαδή τα είδη και ο τρόπος οργάνωσης των εσωτερικών συστατικών του, αποτελεί θεμελιώδες αντικείμενο μελέτης, ώστε να ερμηνευθούν, να αξιολογηθούν και να προβλεφθούν οι ιδιότητες του υλικού. Τα κρυσταλλικά υλικά περιλαμβάνουν τάξη και περιοδικότητα των δομικών λίθων, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συγκεκριμένες κανονικές γεωμετρικές δομές. Τα φυσικά και τα συνθετικά μακρομόρια παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα διαφόρων βαθμών και ποσοστών, ώστε αυτά να είναι κατάλληλα για διαφορετικές χρήσεις και εφαρμογές.

Τα διάφορα είδη πολυαιθυλενίου αποτελούν χαρακτηριστικές περιπτώσεις συνθετικών πολυμερών, οι διαφορετικές κρυσταλλικές δομές των οποίων είναι αντικείμενο συστηματικής μελέτης προκειμένου να εξακριβωθεί η ακριβής διάταξη των μακρομοριακών αλυσίδων.

Στην εργασία μελετώνται οι διαμορφώσεις των αλυσίδων του πολυμερούς, η τακτικότητα της αναδίπλωσής τους, τα κρυσταλλικά φυλλίδια που σχηματίζονται, η αναλογία άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών· τα χαρακτηριστικά αυτά συσχετίζονται με τις μηχανικές ιδιότητες και την πραγματική συμπεριφορά των πολυμερών στις εφαρμογές τους.

Synopsis

The structure of a material, i.e. the types and the way of organization of its internal components, is a fundamental subject of study in order to interpret, evaluate and predict the properties of the material. Crystalline materials include the order and periodicity of building blocks resulting in specific normal geometric structures. Natural and synthetic macromolecules show crystallinity of different degrees and percentages, making them suitable for different uses and applications.

The different types of polyethylene are typical cases of synthetic polymers, the different crystal structures of which are the subject of systematic study in order to determine the exact arrangement of macromolecular chains.

In this work the configurations of the polymer chains, the tacticity of their folding, the crystal flakes formed, the ratio of amorphous and crystalline regions are studied; these characteristics are correlated to the mechanical properties and the real behavior of the polymers in their applications.

Κατάλογος Συντομογραφιών

Σύντμηση	Αγγλική Ορολογία	Ελληνική Ορολογία
amu	atomic mass unit	Μονάδα ατομικής μάζας
COC	Cyclic Olefin Copolymers	Κυκλικά συμπολυμερή ολεφίνης
CPE	Chlorinated PolyEthylene	Χλωριωμένο πολυαιθυλένιο
EVOH	Ethylene Vinyl alcohol copolymer	Συμπολυμερές αιθυλενίου-βινυλικής αλκοόλης
HDPE	High Density PolyEthylene	Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας
IR	InfraRed	Υπέρυθρο
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας
Kevlar®	Poly(p-phenylene terephthalamide)	Πολυ(π-φαιθυλενοτερεφθαλαμίδιο)
LDPE	Low Density PolyEthylene	Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας
LLDPE	Linear Low Density PolyEthylene	Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας
MDPE	Medium Density PolyEthylene	Πολυαιθυλένιο μέσης πυκνότητας
MPE	Metallocene PolyEthylene	Μεταλλοκενικό πολυαιθυλένιο
MS	Mass Spectroscopy	Φασματοσκοπία μάζας
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
PE	PolyEthylene	Πολυαιθυλένιο
PEX ή XLPE	Cross-linked PolyEthylene	Διασταυρωμένο ή δικτυωμένο πολυαιθυλένιο
PVC	PolyVinylChloride	Πολυβινυλοχλωρίδιο
Teflon	Polytetrafluoroethylene	Πολυτετραφθοροαιθυλένιο
UHMWPE	Ultra High Molecular Weight PolyEthylene	Πολυαιθυλένιο υπερυψηλού μοριακού βάρους
ULMWPE	Ultra Low Molecular Weight PolyEthylene	Πολυαιθυλένιο υπερχαμηλού μοριακού βάρους
UV	UltraViolet	Υπεριώδες
VLDPE	Very Low Density PolyEthylene	Πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα	σελ.
1. Σχηματική αναπαράσταση του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας	16
2. Σχηματική απεικόνιση δικτύωσης υπεροξειδίου, ακτινοβολίας και σιλανίου	20
3. Μεταπτώσεις πολυμερούς συναρτήσει της θερμοκρασίας	29
4. Το πρότυπο κροσσωτού μικυλίου	30
5. Το πρότυπο αναδιπλωμένης αλυσίδας	30
6. Διάταξη σφαιρουλιτών	32
7. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μεταβολή του ειδικού όγκου γραμμικού πολυαιθυλενίου	35
8. Σχηματική όψη κρυσταλλικής δομής	36
9. Εξάρτηση της θερμοκρασίας τήξεως από τον αριθμό των μεθυλενικών ομάδων, n , ανά αμιδική ομάδα σε γραμμικά αλειφατικά πολυαμίδια	37
10. Επίδραση του σχετικού όγκου στη θερμοκρασία τήξεως του LDPE	38
11. Μεταβολή του ειδικού όγκου πολυπροπυλενίου ως προς τη θερμοκρασία, για ποσοστά ισοτακτικότητας που αυξάνονται από πάνω προς τα κάτω	39
12. Μεταβολή της T_m με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για το πολυ(1,4-cis ισοπρένιο)	40
13. Κινητική της κρυστάλλωσης γραμμικού πολυαιθυλενίου από τήγμα σε διάφορες θερμοκρασίες	42

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας	σελ.
1. Θεμελιώδη μεγέθη του αιθυλενίου	22
2. Πίνακας χρονολογικής εφεύρεσης του κάθε τύπου πολυαιθυλενίου με βάση την πυκνότητα	25

Περιεχόμενα

1. Τα Πολυμερή	1
1.1 Προϊστορία των Πολυμερών	1
1.2 Χημεία των Πολυμερών	3
1.3 Τα Πολυμερή ως Υλικά	4
2. Το Πολυαιθυλένιο – Σύνθεση	6
2.1 Ιστορία του Πολυαιθυλενίου	6
2.2 Ιδιότητες	8
2.3 Μέθοδοι Συγκόλλησης Πολυαιθυλενίου	10
2.4 Ταξινόμηση Πολυαιθυλενίου	11
2.5 Τύποι Πολυαιθυλενίων	15
3. Αιθένιο ή Αιθυλένιο	22
3.1 Ιδιότητες του Αιθυλενίου	22
3.2 Σύνθεση Πολυαιθυλενίου Χαμηλής Πυκνότητας	23
3.3 Σύνθεση Πολυαιθυλενίου Υψηλής Πυκνότητας	24
3.4 Εφαρμογές και Ζήτηση	25
3.5 Προστασία κατά Ακτίνων UV	26
3.6 Τεχνολογίες και Καινοτομίες	27
4. Μεταπτώσεις Πολυμερών	28
4.1 Συνήθεις Μεταπτώσεις	28
4.2 Κρυστάλλωση Πολυμερών	29
4.3 Κρυστάλλωση Πολυμερών από Τήγμα	31
4.4 Θερμοδυναμική της Κρυστάλλωσης Πολυμερών	33
5. Κρυστάλλωση Πολυμερών	34
5.1 Θερμοδυναμική Κρυσταλλικής Δομής	34
5.2 Κινητική της Κρυστάλλωσης	41
6. Συζήτηση – Συμπεράσματα	43
7. Βιβλιογραφία	45

Κεφάλαιο 1

Τα Πολυμερή

1.1 Προϊστορία των Πολυμερών

Παρόλο που πριν από εκατό χρόνια δεν κατασκευάζονταν πολυμερή υλικά, σήμερα στην Ευρώπη αποκλειστικά παράγονται πάνω από ογδόντα κιλά πολυμερών προϊόντων ανά άτομο ετησίως. Τα πολυμερή δημιουργούνται μέσω της χημικής επεξεργασίας που γίνεται στο πετρέλαιο, ενώ συντίθενται από μακρομόρια. Στην αρχή της δημιουργίας τους τα πολυμερή δεν είχαν πολλές ιδιότητες, καθώς προσδιορίζονταν ως εύκαμπτα, συνήθως αδιαφανή, ενώ δεν ήταν καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού [1]. Κατασκευάζονται, πλέον, πολυμερή που παρουσιάζουν σημαντική ανθεκτικότητα και μπορούν, παράλληλα, να φωσφορίζουν ή να είναι καλοί αγωγοί. Συνεπώς, οι εφαρμογές τους σήμερα ποικίλλουν ξεκινώντας από διάφορα ηλεκτρικά κυκλώματα ή τηλεοράσεις και φτάνοντας σε κάθε είδους έργο τέχνης ή ακόμη και πυραύλους. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται σε συσκευασίες για όλων των ειδών τα προϊόντα, στη συντήρηση των τροφίμων, καθώς και στον τομέα της ένδυσης. Από πολυμερή κατασκευάζονται απαραίτητα, αλλά ταυτόχρονα, αναλώσιμα αντικείμενα της καθημερινότητας. Σύμφωνα με τις έρευνες της APME (Association of Polymers Manufactures in Europe) και της ΕΚΠΕ (Ένωσης Κατασκευαστών Πλαστικών Ευρώπης), οι βιομηχανίες παρήγαγαν κατά τη διάρκεια του έτους 1999 83,9 κιλά πλαστικής ύλης ανά κάτοικο, δηλαδή 33 575 000 τόνους πολυμερών. Οι βιομηχανίες κατασκευής πολυμερών της Ευρώπης, μέσω της παραγωγής μεγάλου αριθμού προϊόντων καθημερινής χρήσης και κατανάλωσης, όπως ηλεκτρονικοί υπολογιστές, παιδικά παιχνίδια, ενδύματα, τάπητες, έχουν ετήσια καθαρά κέρδη πάνω από 100 δισεκατομμύρια ευρώ ενώ, παράλληλα, απασχολούν περισσότερους από ένα εκατομμύριο εργαζομένους, στο σύνολό τους [2].

1.1.1 Δυνατότητες Μορφοποίησης

Τα πολυμερή είναι εξαιρετικά εύπλαστα υλικά. Οι συνθετικές ρητίνες, οι οποίες διατηρούν το σχήμα τους μετά από μία παραμόρφωση, ονομάζονται πολυμερισμένες ύλες. Ο παραπάνω ορισμός δεν ισχύει καθολικά, αφού υπάρχουν αρκετά υλικά με παρόμοιες ιδιότητες, όπως το αλουμίνιο ενώ, παράλληλα, σήμερα υπάρχει η δυνατότητα να παρασκευαστούν προϊόντα με διαφορετικές ιδιότητες από μαλακά και εύκαμπτα, όπως οι αφροί πολυουρεθάνης, έως και υπερβολικά ανθεκτικά, όπως το Kevlar[®], υλικό το οποίο είναι ισχυρότερο από το χάλυβα. Αυτό, όμως, που χαρακτηρίζει όλα τα πολυμερισμένα υλικά, είναι η δομή τους. Όλα αυτά τα υλικά διακρίνονται από το μικροσκοπικό τους μέγεθος και αποτελούνται από μακρομόρια, που συντίθενται από πετρέλαιο [3,4]. Παρόλο που σε φυσιολογικές συνθήκες τα μακρομόρια αλληλοεμπλέκονται, αρχίζουν να ρέουν –καθώς παραμορφώνονται– και να στοιβάζονται μεταξύ τους προκειμένου να προσαρμοστούν στις νέες συνθήκες. και για το λόγο αυτόν είναι εύπλαστα. Με την ιδιότητά τους αυτή, τα υλικά παραμένουν παραμορφωμένα, χωρίς να θραύονται και να επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση, ακόμη και μετά την κατάργηση της εξωτερικής δύναμης που τους ασκήθηκε [5].

1.1.2 Μακρομόρια

Τα μακρομόρια αποτελούνται από μονομερή, μικρότερα δηλαδή μόρια τα οποία ενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας μακρομοριακή αλυσίδα. Για παράδειγμα, το πολυαιθυλένιο, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή ενός πλαστικού περιέκτη, συνίσταται από αλυσίδες αιθυλενίου, αερίου το οποίο περιέχει δύο άτομα άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου. Η ένωση των ατόμων του άνθρακα στο μόριο του αιθυλενίου πραγματοποιείται μέσω της μεταξύ τους κατανομής των τεσσάρων ηλεκτρονίων και της δημιουργίας μιας αλυσίδας επαναλαμβανόμενων μορίων αιθυλενίου. Στην αλυσίδα ενός πολυμερούς περιέχονται και άλλα στοιχεία, εκτός από άνθρακα και υδρογόνο όπως, για παράδειγμα, στο μόριο του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) περιέχεται χλώριο, στο πολυαμίδιο (Nylon[®]) άζωτο, στο πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Teflon[®]) φθόριο και στους πολυεστέρες οξυγόνο. Όλα τα προαναφερθέντα αποτελούνται από τα αντίστοιχα μονομερή και κατατάσσονται στην κατηγορία των πολυμερών [6].

1.1.3 Η Εφεύρεση του Βουλκανισμού

Καθώς η ανακάλυψη των πολυμερών είναι σχετικά πρόσφατη, πολλές λειτουργίες της καθημερινότητας έχουν απλοποιηθεί και αναβαθμιστεί. Τα πολυμερή δημιουργήθηκαν χάρη στις τυχαίες ανακαλύψεις εφευρετών, καθώς και στο ενδιαφέρον που έδειξαν οι βιομηχανίες παρακινούμενες από την ανάγκη τους για νέες ύλες και ουσίες με καινοτόμες ιδιότητες. Κατά συνέπεια, το 1838 ανακαλύφθηκε το βινυλοχλωρίδιο από τον Henri Victor Regnault, το οποίο οδήγησε στη συνέχεια (το 1912) στην κατασκευή (από τον Fritz Klatt) του PVC, που είναι αρκετά ανθεκτικό στην υγρασία, το νερό, καθώς επίσης στη θερμότητα και στη φλόγα, αφού κατά τη διάρκεια της επαφής απελευθερώνονται άτομα χλωρίου, τα οποία εμποδίζουν την υπερθέρμανση και την ανάφλεξη. Την ίδια περίοδο διεξήχθησαν πειράματα, από τον Charles Goodyear, με τελικό αποτέλεσμα την ανακάλυψη του βουλκανισμού (vulcanizing) το 1839, κατά τον οποίο το καουτσούκ επεξεργάζεται με θείο, βελτιώνοντας την ελαστικότητα και την αντίσταση σε χημικούς διαλύτες. Ο Goodyear απεβίωσε πριν γνωρίσει τα τεράστια κέρδη που θα απέφερε η εφεύρεσή του [7].

1.2 Χημεία των Πολυμερών

Τα πολυμερή έχουν συνήθως υψηλό μοριακό βάρος, μεγαλύτερο από 10^3 g mol^{-1} και σχηματίζονται σύμφωνα με την αντίδραση του πολυμερισμού, μια χημική αντίδραση όπου μονομερή με διπλούς, τριπλούς δεσμούς ή δακτυλίους ενώνονται μεταξύ τους μέσω ενεργών κέντρων (ελεύθερες ρίζες ή ιόντα), δημιουργώντας πολυμερείς μακρομοριακές αλυσίδες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα πολυμερισμού δύναται να αποτελέσει η αντίδραση αιθυλενίου σε πολυαιθυλένιο



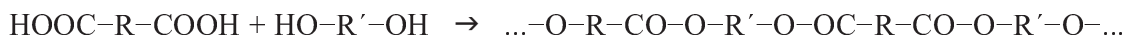
Οι αντιδράσεις πολυμερισμού χωρίζονται σε κατηγορίες [8].

- Αντίδραση πολυσυμπύκνωσης

Αποτελεί χημική αντίδραση, μέσω της οποίας μονομερή, όμοια ή διαφορετικά, τα οποία διαθέτουν τουλάχιστο δύο χαρακτηριστικές ομάδες, συνδέονται σε κάποια άλλα πολυμερή με ταυτόχρονη απόσπαση απλών μορίων. Μόρια που διαθέτουν δύο χαρακτηριστικές ομάδες, δηλαδή σημεία στα οποία συνενώνονται, σχηματίζουν πολυσυμπυκνώματα υπό μορφή

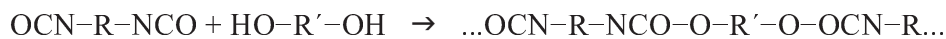
αλυσίδας. Μόρια, τα οποία διαθέτουν τρία σημεία συνένωσης, δημιουργούν δικτυωμένα πολυσυμπυκνώματα στο χώρο.

Παράδειγμα πολυσυμπύκνωσης αποτελεί η σύνθεση ενός πολυεστέρα από ένα διοξύ και μία διόλη,



- Αντίδραση πολυπροσθήκης

Είναι η αντίδραση, στην οποία παρόμοια ή διαφορετικά μονομερή που περιέχουν δύο τουλάχιστο χαρακτηριστικές ομάδες συνδέονται σε πολυμερείς αλυσίδες, χωρίς απόσπαση μικρών μορίων. Κατά την αντίδραση της πολυπροσθήκης σχηματίζονται γραμμικά και δικτυωμένα μακρομόρια ενώ σε αρκετές περιπτώσεις παρατηρείται μεταφορά του ατόμου Η. Η μετατόπιση αυτή φαίνεται στο παράδειγμα σύνθεσης της πολυουρεθάνης από δισοκυανικό οξύ και διόλη [8].



1.3 Τα Πολυμερή ως Υλικά

Τα πολυμερή εμφανίζονται ως θερμοπλαστικά υλικά, ως ελαστομερή και υπό τη μορφή θερμοσκληρυνόμενων ρητινών. Αναλυτικότερα [9],

1. Τα θερμοπλαστικά είναι πολυμερή με χαρακτηριστική ιδιότητα την πλαστικότητα, δηλαδή τη δυνατότητα να διαμορφώνονται υπό θέρμανση. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι εύθρυπτα ή σκληρά ελαστικά. Η διάταξη των μορίων τους είναι γραμμική ή διακλαδιζόμενη. Τα δικτυωμένα μόρια των πολυμερών δεν έχουν τη δυνατότητα (ή είναι στοιχειωδώς σε θέση, εφόσον το επιτρέπει ο βαθμός δικτύωσης) να διαμορφωθούν ως ελαστικά υλικά όταν βρίσκονται στο χώρο [8,9].

2. Τα ελαστομερή είναι μακρομόρια με μικρό ποσοστό δικτύωσης. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζουν μεγάλη ελαστικότητα και είναι σχετικώς σκληρά ενώ σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών γίνονται μαλακά και ιξωδοελαστικά. Δεν τήκονται, παραμένουν αναλλοίωτα και διογκώνονται [8,9].

3. Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες είναι πολυμερή με μεγάλο βαθμό δικτύωσης. Η διαδικασία παραγωγής τους περιλαμβάνει τη χημική αντίδραση πολυμερισμού και τη διαδικασία ωρίμανσης που ονομάζεται σκλήρυνση. Καθώς το πολυμερές σκληρύνεται, αντιδρούν παχύρρευστες μάζες αποτελούμενες από ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, για να παραχθούν προϊόντα με υψηλό μοριακό βάρος και υψηλή δικτύωση. Στα συγκεκριμένα προϊόντα, τα μακρομόρια συνδέονται μεταξύ τους με ενδομοριακούς, πρωτοταγείς δεσμούς, δηλαδή, συμπεριφέρονται όπως ένα μεγάλο μόριο. Έχουν την ιδιότητα να είναι ανθεκτικά κατά την έκθεση σε ήπια θέρμανση, δεν τήκονται, διογκώνονται ελάχιστα, δεν πλαστικοποιούνται και δεν συγκολλώνται [8,9].

Κεφάλαιο 2

Το Πολυαιθυλένιο – Σύνθεση

2.1 Ιστορία του Πολυαιθυλενίου

Η ιστορία του πολυαιθυλενίου (PE) ξεκινά το 1932. Η βιομηχανοποιημένη Βρετανία ήταν οικονομικά πολύ ασθενής, μαζί με τον υπόλοιπο κόσμο, λόγω της παγκόσμιας οικονομικής ύφεσης (Wall Street, 1929). Κατά συνέπεια, δεν υπήρχε η δυνατότητα επένδυσης κεφαλαίων σε μακροπρόθεσμες, πολυδάπανες έρευνες αν και υπήρχε έντονη ανάγκη για εύρεση νέων και πιο εξελιγμένων υλικών [10]. Στην εταιρεία ICI –Imperial Chemical Industries Ltd.– έλαβε χώρα ένα ερευνητικό πρόγραμμα για τη μελέτη αντιδράσεων υπό υψηλή πίεση. Το πείραμα οργανώθηκε και είχε ως αρχικό στόχο να φέρει σε πέρας πενήντα διαφορετικές αντιδράσεις. Όταν το πρόγραμμα τελείωσε, όλες οι αντιδράσεις απέτυχαν εκτός από μία, η οποία είχε επίσης αποτύχει αρχικώς, αλλά –λόγω των αποτελεσμάτων και μιας σειράς συμπτώσεων– οι επιστήμονες οδηγήθηκαν στην ανακάλυψη του πολυαιθυλενίου [11].

Ένα από τα συστατικά που συμμετείχαν στην αντίδραση αυτήν περιείχε αιθυλένιο, ελαφρύ αέριο που παράγεται και από το πετρέλαιο, το οποίο θα αντιδρούσε με βενζαλδεΐδη. Οι επιστήμονες πίστευαν αρχικώς ότι αυτή η αντίδραση δε θα είχε αποτέλεσμα, ωστόσο διαψεύστηκαν από μια λευκή κηρώδη στερεά ουσία, η οποία αποτέθηκε στα τοιχώματα του δοχείου αντίδρασης. Οι επακόλουθες αναλύσεις έδειξαν ότι η ουσία αυτή είχε σχηματιστεί αποκλειστικά από το αιθυλένιο. Τρία χρόνια μετά, το 1935, το ίδιο πείραμα εκκίνησε πάλι από την αρχή, χωρίς τη χρήση της βενζαλδεΐδης, αλλά απέτυχε καθώς το δοχείο αντίδρασης παρουσίασε διαρροή [10–12]. Παρά τις πειραματικές δυσκολίες που προέκυψαν, κατορθώθηκε να συλλεχθεί μια μικρή ποσότητα πολυαιθυλενίου. Λόγω του πειράματος αυτού, η εταιρεία αποφάσισε να επενδύσει στην έναρξη ενός αναπτυξιακού προγράμματος, βασισμένου σε οκτώ γραμμάρια της ένωσης αυτής που είχαν παραχθεί. Όμως, ενώ οι

διαδικασίες παραγωγής πολυαιθυλενίου εκκινούν, η παραγωγή αποτυγχάνει. Μετά από πολύ καιρό διεξαγωγής πειραμάτων έγινε αντιληπτό ότι η ύπαρξη του οξυγόνου με οποιαδήποτε μορφή (διαρροή του ατμοσφαιρικού αέρα στο δοχείο ή μετά από την αντίδραση με την βενζαλδεϋδη) ήταν εντελώς απαραίτητη για την παραγωγή πολυαιθυλενίου, όπως συνέβη κατά τυχαίο τρόπο στα δύο αρχικά πειράματα [11,13].

Σε αντίθεση με τα πολυαιθυλένια κατά Ziegler και Phillips –**High Density PolyEthylene, HDPE**–, τα οποία έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα και υψηλή διαύγεια, τα παλαιού τύπου πολυαιθυλένια –**Low Density PolyEthylene, LDPE**– δε φέρουν τα χαρακτηριστικά αυτά [14].

Όλες οι μεγάλες χημικές βιομηχανίες, λόγω της έντονης επιθυμίας για δημιουργία μονάδων παραγωγής πολυαιθυλενίου, βιάστηκαν να ξεκινήσουν την προσπάθεια, με αποτέλεσμα να αρχίσουν να παρουσιάζονται ελαττώματα στο παραγόμενο υλικό. Σημαντικό παράδειγμα υπήρξε η θραύση του υλικού και η δημιουργία ρωγμών, ακόμη και σε μη ακραίες καιρικές συνθήκες, ή κατά την επαφή του με θερμό αέρα και τη μεταφορά νερού και αερίου [11].

Πάντως, μετά από λίγους μήνες οι ερευνητές βρήκαν τη λύση, με την παραγωγή μερικώς διακλαδισμένου πολυαιθυλενίου, το οποίο δεν ήταν πολύ ελαστικό, αλλά είχε αρκετά ελαστική δομή, ώστε να δημιουργήσει μικρές περιοχές που θα διατηρούσαν τη συνοχή του υπόλοιπου σκληρού υλικού. Αυτό έγινε με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων άλλων αερίων στο αιθυλένιο [10,12].

Όταν το παιχνίδι hula hoop κυκλοφόρησε στην αγορά, από την Wham-O Toy Company το 1958, έδωσε νέα ώθηση στην παραγωγή πολυαιθυλενίου. Επρόκειτο για ένα κυκλικό στεφάνι πολυαιθυλενίου με διάμετρο 1 m που έγινε μόδα στο νεανικό κοινό. Αξιοποίησε πολύ γρήγορα τις άχρηστες ποσότητες πολυαιθυλενίου από τις αποθήκες των εταιρειών και πρόσφερε στα εργοστάσια τον απαιτούμενο χρόνο για να αναδιαρθρώσουν τις παραγωγικές μονάδες τους [15].

Ο τύπος του πολυαιθυλενίου ονομάστηκε **Medium Density PolyEthylene (MDPE)** και χαρακτηρίζεται ως ελαφρώς γραμμικός. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να σχηματιστεί μόνο ένας μικρός αριθμός μακρομορίων. Οι επιστήμονες ήθελαν να κατασκευάσουν ένα υλικό με χαμηλή πυκνότητα, που θα ήταν κάτι ενδιάμεσο μεταξύ των πολυαιθυλενίων υψηλής και μέσης πυκνότητας με αυτό της χαμηλής πυκνότητας. Τελικά πέτυχαν το στόχο τους με το

υλικό που ονόμασαν Γραμμικό Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας –**Linear Low Density PolyEthylene, LLDPE**– γύρω στο 1980, μετά την τεχνολογική πρόοδο στο επιστημονικό πεδίο των καταλυτών [10,14].

Από το 1960, που αναπτύχθηκαν οι κατάλληλοι καταλύτες, έγινε δυνατό να ελεγχθεί και το μοριακό βάρος του υλικού, συνεπώς άρχισαν να παράγονται περισσότεροι τύποι και ποικιλίες πολυαιθυλενίου, με αποτέλεσμα τη συνεχή βελτίωση του υλικού. Οι τύποι πολυαιθυλενίου που ήταν διαθέσιμοι στο εμπόριο είχαν συγκεκριμένο εύρος μοριακού βάρους (από μέσο σε υπερυψηλό), με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε προϊόντα για κάθε πιθανή χρήση και απαίτηση ενός πελάτη. Η χρήση του πολυαιθυλενίου είναι πολύ διαδεδομένη στην καθημερινότητα [10].

Το πολυαιθυλένιο είναι η εκτενέστερα χρησιμοποιούμενη χημική ουσία στην αγροτική βιομηχανία. Για παράδειγμα, το γυαλί που χρησιμοποιείται στα θερμοκήπια αντικαταστάθηκε από πολυαιθυλένιο. Επιπλέον, το πολυαιθυλένιο είναι κατάλληλο για μόνωση ηλεκτρικών καλωδίων [11].

2.2 Ιδιότητες

Οι ιδιότητες του πολυαιθυλενίου χωρίζονται σε μηχανικές, χημικές, ηλεκτρικές, οπτικές και θερμικές [16].

2.2.1 Μηχανικές Ιδιότητες του Πολυαιθυλενίου

Το πολυαιθυλένιο, παρά τη χαμηλή του αντοχή, σκληρότητα και ακαμψία, έχει υψηλή ολκιμότητα, χαμηλή τριβή και αντοχή στην κρούση. Παρουσιάζει εξαιρετικά έντονο ερπυσμό υπό παραμένουσα τάση και δίνει την αίσθηση του κηρώδους όταν αγγίζεται [16].

2.2.2 Θερμικές Ιδιότητες

Το χαμηλό σημείο τήξεως, σε αντίθεση με άλλα θερμοπλαστικά, περιορίζει την έντονη εμπορική εφαρμογή του πολυαιθυλενίου. Για τη μέση εμπορική ποιότητα του υλικού, κυρίως για πολυμερή με υψηλή και μέση πυκνότητα, η θερμοκρασία τήξεως κυμαίνεται από 120 έως 130 °C, ενώ το σημείο τήξεως για το αντίστοιχο πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας είναι συνήθως 106 έως 116 °C. Οι θερμοκρασίες αυτές ποικίλλουν αναλόγως του τύπου του

πολυμερούς. Ωστόσο, το θεωρητικό ανώτατο όριο τήξεως του πολυαιθυλενίου κυμαίνεται από 144 έως 146 °C [10,16,17].

2.2.3 Χημικές Ιδιότητες

Το πολυαιθυλένιο, καθώς αποτελείται από μη πολικούς, κορεσμένους, υψηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες, έχει χημική συμπεριφορά παρόμοια με αυτή της παραφίνης. Τα μεμονωμένα μακρομόρια δε συνδέονται μεταξύ τους ομοιοπολικά. Καθώς έχουν συμμετρική μοριακή δομή, εμφανίζουν την τάση να κρυσταλλώνονται, αφού το πολυαιθυλένιο είναι εν μέρει κρυσταλλικό. Η υψηλή κρυσταλλικότητα αυξάνει την πυκνότητα, τη μηχανική και τη χημική σταθερότητα [16].

Οι περισσότεροι τύποι LDPE, MDPE και HDPE έχουν καλή χημική αντοχή, συνεπώς δεν τείνουν να προσβάλλονται από ισχυρά οξέα και βάσεις ενώ, παράλληλα, είναι ανθεκτικά σε ήπια οξειδωτικά και αναγωγικά μέσα. Σε μέτριες θερμοκρασίες, τα δείγματα υψηλής κρυσταλλικότητας δε διαλύονται. Σε υψηλές θερμοκρασίες, το μη δικτυωμένο πολυαιθυλένιο δύναται συνήθως να διαλυθεί σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, όπως τολουόλιο ή ξυλόλιο, ή σε χλωριωμένους διαλύτες, όπως τριχλωροαιθάνιο ή τριχλωροβενζόλιο.

Το πολυαιθυλένιο είναι υδρόφοβο, επομένως δεν απορροφά σχεδόν καθόλου νερό. Η διαπερατότητα των πολικών αερίων και των υδρατμών είναι χαμηλότερη από ό,τι στα περισσότερα πλαστικά. Το οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και οι αρωματικές ουσίες, αντιθέτως, τα διαπερνούν εύκολα.

Το PE γίνεται εύθραυστο κατά την έκθεση στο ηλιακό φως. Η αιθάλη χρησιμοποιείται συχνά ως σταθεροποιητής UV [18].

Το πολυαιθυλένιο καίγεται αργά με κυανή φλόγα και κίτρινη άλω, εκπέμποντας παράλληλα μυρωδιά παραφίνης, όμοια με αυτή που παράγουν τα κεριά. Το υλικό εξακολουθεί να καίγεται μετά την αφαίρεση της πηγής φλόγας παράγοντας σταγόνες [11,18].

2.2.4 Ηλεκτρικές Ιδιότητες Πολυαιθυλενίου

Το πολυαιθυλένιο αποτελεί εξαιρετικό ηλεκτρικό μονωτή. Προσφέρει καλή αντοχή και σε ηλεκτρικά κυκλώματα. Παρόλα αυτά, φορτίζεται ηλεκτροστατικά αρκετά εύκολα (η φόρτιση μειώνεται με την προσθήκη γραφίτη, αιθάλης ή αντιστατικών παραγόντων) [11,18].

2.2.5 Οπτικές Ιδιότητες

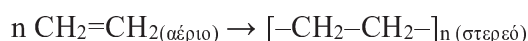
Ανάλογα με το θερμικό ιστορικό και το πάχος της μεμβράνης του πολυμερύς, το PE μπορεί να έχει διαφοροποιήσεις μεταξύ διαφανούς, ημιδιαφανούς και αδιαφανούς υλικού. Το LDPE έχει τη μεγαλύτερη διαφάνεια, το LLDPE έχει λιγότερη ενώ το HDPE έχει τη μικρότερη. Οι κρυσταλλίτες μειώνουν τη διαφάνεια εάν είναι μεγαλύτεροι από το μήκος κύματος του ορατού φωτός [16–18].

2.2.6 Διαδικασία Παραγωγής Πολυαιθυλενίου

Το μονομερές του πολυαιθυλενίου ή πολυαιθινίου είναι το αιθυλένιο ή αιθένιο κατά IUPAC, ένας αέριος υδρογονάνθρακας με τύπο C₂H₄, ο οποίος θεωρείται ζεύγος ομάδων μεθυλενίου (–CH₂–) ενωμένων μεταξύ τους. Το αιθυλένιο παράγεται συνήθως από πετροχημικά προϊόντα και από αφυδάτωση αιθανόλης [16–18].

2.2.7 Πολυμερισμός

Ο πολυμερισμός αιθυλενίου προς πολυαιθυλένιο περιγράφεται με την ακόλουθη χημική εξίσωση



$$\Delta H / n = -25,71 \pm 0,59 \text{ kcal mol}^{-1} (-107,6 \pm 2,5 \text{ kJ mol}^{-1})$$

Το αιθυλένιο είναι χημικώς σταθερό και πολυμερίζεται μόνο κατά την επαφή με καταλύτες. Η αντίδραση είναι ισχυρώς εξώθερμη. Ο πολυμερισμός συντονισμού είναι η πιο εκτενώς γνωστή τεχνολογία, μέσω της οποίας χρησιμοποιούνται μεταλλικά χλωριούχα ή μεταλλικά οξειδία. Οι συνηθέστεροι καταλύτες αποτελούνται από χλωριούχο τιτάνιο (Ziegler–Natta). Έναν εξίσου γνωστό καταλύτη αντιπροσωπεύει το μέσο κατάλυσης Phillips, το οποίο κατασκευάζεται με εναπόθεση οξειδίου του χρωμίου (VI) σε SiO₂. Επίσης, το πολυαιθυλένιο

παράγεται μέσω ριζικού πολυμερισμού, ωστόσο αυτός ο τρόπος είναι περιορισμένης χρησιμότητας και συχνά απαιτούνται συσκευές που λειτουργούν υπό υψηλή πίεση [16–18].

2.3 Μέθοδοι Συγκόλλησης Πολυαιθυλενίου

Οι εκτενέστερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι συγκόλλησης πολυαιθυλενίου περιλαμβάνουν [16] συγκόλληση, συγκόλληση θερμού αερίου, υπέρυθρη συγκόλληση, συγκόλληση με laser, συγκόλληση με υπερήχους, στεγανοποίηση με θερμότητα, θερμική σύντηξη, στερέωση, κόλλες, κόλλες ευαίσθητες στην πίεση (**Pressure-Sensitive Adhesive, PSA**), διασπορά PSA τύπου διαλύτη, κόλλες επαφής πολυουρεθάνης, πολυουρεθάνη δύο συστατικών, εποξειδικές κόλλες, κόλλες θερμού τήγματος.

Καθώς το μόριο του πολυαιθυλενίου είναι μη πολικό και επιδεικνύει υψηλή αντοχή σε χημικούς διαλύτες, τα συγκολλητικά μέσα δε χρησιμοποιούνται συχνά. Εάν η χημεία της επιφάνειας ή το επιφανειακό φορτίο τροποποιηθούν με ενεργοποίηση πλάσματος, είναι εφικτές η θερμική επεξεργασία και η εφαρμογή συγκολλητικών ευαίσθητων στην πίεση (PSA) [11].

2.4 Ταξινόμηση Πολυαιθυλενίου

Το πολυαιθυλένιο ταξινομείται βάσει της πυκνότητας και των διακλαδώσεων. Οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού εξαρτώνται σημαντικά από μεταβλητές, όπως η έκταση και ο τύπος των διακλαδώσεων, η κρυσταλλική δομή και το μοριακό βάρος [19]. Υπάρχουν διάφοροι τύποι πολυαιθυλενίου,

πολυαιθυλένιο υπερυψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE),

πολυαιθυλένιο υπερχαμηλού μοριακού βάρους (ULMWPE ή PE-WAX),

πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους (HMWPE),

πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE),

υψηλής πυκνότητας διασυνδεδεμένο πολυαιθυλένιο (HDXLPE),

διασταυρωμένο ή δικτυωμένο πολυαιθυλένιο (PEX ή XLPE),

πολυαιθυλένιο μέσης πυκνότητας (MDPE),

γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE),

πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE),

πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας (VLDPE),

χλωριωμένο πολυαιθυλένιο (CPE).

Οι σημαντικότεροι τύποι πολυαιθυλενίου, με βάση τον όγκο των πωλήσεων, είναι το HDPE, το LLDPE και το LDPE.

2.4.1 Πολυαιθυλένιο Υπερυψηλού Μοριακού Βάρους

Το UHMWPE είναι πολυαιθυλένιο με μοριακό βάρος που κυμαίνεται μεταξύ 3,5 και 7,5 εκατομμυρίων. Το υψηλό μοριακό βάρος κάνει το υλικό πολύ σκληρό, ωστόσο οδηγεί σε σχετικά αναποτελεσματική τακτοποίηση των μακρομορίων στην κρυσταλλική δομή, όπως αποδεικνύουν οι πυκνότητες (που είναι μικρότερες από εκείνη του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας, για παράδειγμα, 0,93–0,935 g cm⁻³). Το πολυμερές έχει τη δυνατότητα να παρασκευαστεί μέσω οποιοδήποτε καταλύτη, παρόλο που οι καταλύτες Ziegler είναι οι συνηθέστεροι [19].

Λόγω της εξαιρετικής αντοχής στην κοπή και τη φθορά και της ιδιαίτερης χημικής αντοχής, το UHMWPE καλύπτει ένα μεγάλο φάσμα χρήσεων και εφαρμογών. Σημαντικά παραδείγματα αποτελούν τα εξαρτήματα μηχανών χειρισμού δοχείων ή φιαλών, κινούμενα μέρη σε μηχανές ύφανσης, ένσφαιροι τριβείς, οδοντωτοί τροχοί, τεχνητοί σύνδεσμοι, προστασία τμημάτων σε παγοδρόμια, υποκατάστατο χαλύβδινων καλωδίων σε πλοία και σανίδες κοπής. Παράλληλα, βρίσκει ιατρική εφαρμογή, καθώς κατασκευάζονται από UHMWPE αρθρικά τμήματα εμφυτευμάτων για την ολική αντικατάσταση ισχίου και γόνατος. Υπό μορφή ινών, το UHMWPE ανταγωνίζεται το αραμίδιο σε αλεξίσφαιρα χιτώνια [19].

2.4.2 Πολυαιθυλένιο Υψηλής Πυκνότητας

Το HDPE χαρακτηρίζεται από πυκνότητα ίση με 0,94 g cm⁻³ ή μεγαλύτερη και παρουσιάζει μικρό βαθμό διακλάδωσης. Τα μακρομόρια, κυρίως γραμμικά, συσκευάζονται πολύ καλά,

συνεπώς οι διαμοριακές δυνάμεις είναι πολύ πιο ισχυρές από ό,τι συμβαίνει στα περισσότερα διακλαδισμένα πολυμερή. Το HDPE παράγεται με καταλύτες χρωμίου, πυριτίας, καταλύτες Ziegler–Natta ή καταλύτες μεταλλοκενίων. Επιλέγοντας τους καταλύτες και τις συνθήκες αντίδρασης, το –μικρό– ποσοστό διακλάδωσης μπορεί να ελεγχθεί. Αυτοί οι καταλύτες δείχνουν προτίμηση στο σχηματισμό ελευθέρων ριζών στα άκρα των αναπτυσσόμενων αλυσίδων πολυαιθυλενίου. Προκαλούν προσθήκη νέων μονομερών αιθυλενίου στα άκρα των μακρομορίων, κυρίως, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη γραμμικής αλυσίδας.

Το HDPE έχει υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό. Χρησιμοποιείται σε συσκευασίες προϊόντων, όπως φιάλες απορρυπαντικών, δοχεία απορριμμάτων και σωλήνες νερού. Το ένα τρίτο των παιδικών παιχνιδιών κατασκευάζονται, επίσης, από HDPE. Υπολογίζεται ότι η κατανάλωση πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας το 2025 θα ξεπεράσει παγκοσμίως τα 50 εκατομμύρια τόνους [16,19].

2.4.3 Δικτυωμένο Πολυαιθυλένιο

Το PEX προσδιορίζει πολυαιθυλένιο μέσης μέχρι υψηλής πυκνότητας με δεσμούς δικτυωτής σύνδεσης (σταυροδεσμούς) που περιέχονται στη δομή του μακρομορίου και αλλάζουν το υλικό από θερμοπλαστικό σε θερμοσκληρυνόμενο. Τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς σε υψηλές θερμοκρασίες βελτιώνονται· το δικτυωμένο πολυαιθυλένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε δίκτυα πόσιμου νερού, επειδή οι σωλήνες που είναι κατασκευασμένοι από το υλικό αυτό έχουν τη δυνατότητα να διασταλούν υπό θέρμανση, ώστε να χωρέσουν πάνω σε μια μεταλλική θηλή και να επιστρέψουν αργά κατά την ψύξη στην αρχική τους διάμετρο, σχηματίζοντας έτσι σταθερή, μόνιμη και στεγανή ένωση μετάλλου–πλαστικού [16,19].

2.4.4 Πολυαιθυλένιο Μέσης Πυκνότητας

Αυτό το πολυαιθυλένιο έχει εύρος πυκνότητας 0,926–0,940 g cm⁻³. Παράγεται από καταλύτες χρωμίου, πυριτίας, καταλύτες Ziegler–Natta ή μεταλλοκενίου. Εμφανίζει, επιπλέον, μεγάλη αντοχή σε έντονους κραδασμούς ή πτώσεις. Είναι λιγότερο ευαίσθητο από το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας, καθώς έχει μεγαλύτερη αντοχή στη θραύση υπό τάση από το HDPE. Το πολυμερές χρησιμοποιείται κυρίως σε σωλήνες αερίου, εξαρτήματα, σάκους, συρρικνούμενα υμένα ή μεμβράνες συσκευασίας, περιέκτες μεταφοράς και πόματα [11,19].

2.4.5 Γραμμικό Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας

Το LLDPE έχει εύρος πυκνότητας $0,91-0,93 \text{ g cm}^{-3}$, είναι καθαρά γραμμικό πολυμερές που περιέχει μεγάλους αριθμούς μικρότερων διακλαδώσεων, των οποίων η κατασκευή γίνεται συνήθως μέσω συμπολυμερισμού αιθυλενίου με α -ολεφίνες βραχείας αλυσίδας (1-βουτένιο, 1-εξένιο, 1-οκτένιο). Το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας είναι πιο ανθεκτικό στον εφελκυσμό και παρουσιάζει πιο υψηλή αντοχή στην κρούση και τη διάτρηση από το LDPE [11,18].

Το πολυμερές χρησιμοποιείται κυρίως σε συσκευασίες, ιδιαίτερα σε μεμβράνες για περιέκτες και σε φύλλα. Χρησιμοποιείται μικρότερο πάχος συγκριτικά με το LDPE. Επιπλέον, με αυτόν τον τύπο πολυμερούς κατασκευάζονται καλύμματα καλωδίων, παιδικά παιχνίδια, πώματα, δοχεία και σωλήνες. Αν και το υλικό έχει πληθώρα πιθανών εφαρμογών, χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο σε εφαρμογές υμενίων, λόγω του γεγονότος ότι είναι ανθεκτικό, ευέλικτο και σχετικά διαφανές. Χαρακτηριστικά παραδείγματα προϊόντων αποτελούν οι γεωργικές ταινίες, περιτυλίγματα και πολυστρωματικές ή σύνθετες ταινίες [11,12,18].

2.4.6 Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας

Το LDPE ορίζεται από εύρος πυκνότητας $0,91-0,94 \text{ g cm}^{-3}$, εμφανίζει πολύ υψηλό βαθμό διακλαδώσεων με βραχείες και μακρές αλυσίδες, δηλαδή, οι μακρομοριακές αλυσίδες δε συσκευάζονται επαρκώς σε κρυσταλλικές δομές. Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας παράγεται με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. Τα υψηλά ποσοστά διακλαδώσεων με μακρές αλυσίδες οδηγούν σε τήγμα με ικανοποιητικές ιδιότητες ροής. Το LDPE αξιοποιείται σε πλήθος εφαρμογών, από την κατασκευή άκαμπτων δοχείων μέχρι τις πλαστικές μεμβράνες [8,19].

Κατά τη διαδικασία ριζικού πολυμερισμού, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή LDPE, δεν απαιτείται η χρήση καταλύτη, προκειμένου να ελέγχονται οι θέσεις ελευθέρων ριζών στις αναπτυσσόμενες αλυσίδες. Σημειώνεται ότι, για τη σύνθεση του HDPE, οι θέσεις των ριζών βρίσκονται στα άκρα των αλυσίδων PE, αφού ο καταλύτης σταθεροποιεί το σχηματισμό τους στα άκρα. Οι δευτερεύουσες ρίζες, που βρίσκονται στο μέσο μιας αλυσίδας, είναι πιο σταθερές από τις πρωτογενείς ρίζες, οι οποίες βρίσκονται στο τέλος της αλυσίδας και οι τριτοταγείς ρίζες, που βρίσκονται σε σημείο διακλάδωσης, είναι ακόμη πιο σταθερές.

Δημιουργείται μια πρωτοταγής ρίζα κάθε φορά που προστίθεται ένα μονομερές αιθυλενίου, ωστόσο, συχνά παρατηρούνται αναδιατάξεις προκειμένου να σχηματιστούν πιο σταθερές δευτεροταγείς και τριτοταγείς ρίζες. Μέσω της προσθήκης μονομερών αιθυλενίου στις δευτεροταγείς ή τριτοταγείς θέσεις δημιουργείται διακλάδωση [6,8,11].

2.4.7 Πολυαιθυλένιο Πολύ Χαμηλής Πυκνότητας

Το πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας τοποθετείται στο εύρος πυκνοτήτων 0,88–0,92 g cm⁻³, είναι επίσης γραμμικό, με αρκετά αυξημένα επίπεδα κλάδων βραχείας αλυσίδας, που συντίθενται κυρίως κατά το συμπολυμερισμό του αιθυλενίου με τα α-αλκένια που προαναφέρθηκαν, 1-βουτένιο, 1-εξένιο, 1-οκτένιο. Το VLDPE παράγεται μέσω της χρήσης καταλυτών μεταλλοκενίου και χρησιμοποιείται για εύκαμπτους σωλήνες και σωληνώσεις, περιέκτες πάγου και κατεψυγμένου φαγητού, συσκευασίες τροφίμων, περιτυλίγματα, καθώς και τροποποιητές κρούσης αναμειγμένο με άλλες πολυμερείς ενώσεις [19].

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα επικεντρώθηκε στις ιδιότητες των κλάδων που περιλαμβάνει η μακρόρριζα του πολυμερούς. Στο HDPE λίγοι από τους κλάδους αυτούς, ενδεχομένως ένας στους 100 ή 1 000 κλάδους ανά μακρομοριακή αλυσίδα, επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τις ρεολογικές ιδιότητες του πολυμερούς [19].

2.4.8 Συμπολυμερή

Πέραν του συμπολυμερισμού με α-αλκένια, το αιθυλένιο δύναται να συμπολυμεριστεί με πολλά άλλα μονομερή και ιοντικές ενώσεις δημιουργώντας έτσι ιοντισμένες ελεύθερες ρίζες. Παραδείγματα αποτελούν ο οξικός βινυλεστέρας (το προϊόν που προκύπτει, συμπολυμερές αιθυλενίου–οξικού βινυλεστέρα, είναι ευρείας χρήσης σε αφρούς σόλας αθλητικών, κυρίως, υποδημάτων) και ποικιλία ακρυλικών. Το ακρυλικό συμπολυμερές χρησιμοποιείται συνήθως σε συσκευασίες, αθλητικά είδη και ως υπερπλαστικοποιητής για την παραγωγή κονιαμάτων [6,7].

2.5 Τύποι Πολυαιθυλενίων

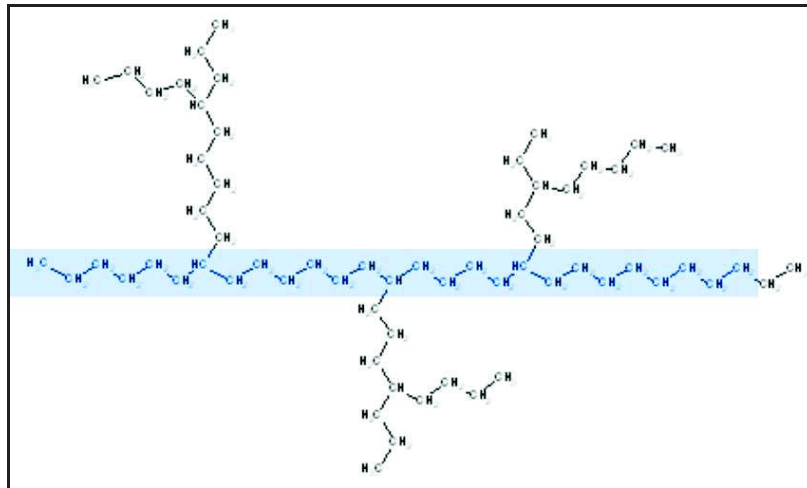
Οι ιδιότητες του πολυαιθυλενίου καθορίζονται από τη μοριακή δομή του. Σημαντικότεροι παράγοντες είναι το μοριακό βάρος και η κρυσταλλικότητα. Η κρυσταλλικότητα συναρτάται με το μοριακό βάρος και το βαθμό διακλάδωσης. Όσο λιγότερες είναι οι διακλαδώσεις των

αλυσίδων πολυμερούς και χαμηλότερο το μοριακό βάρος, τόσο υψηλότερη κρυσταλλικότητα διαθέτει το υλικό. Η κρυσταλλικότητα μπορεί να κυμανθεί από 35% (LDPE ή LLDPE) έως και 80% (HDPE). Η πυκνότητα του πολυαιθυλενίου κυμαίνεται από $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ (κρυσταλλικές περιοχές) έως $0,86 \text{ g cm}^{-3}$ (άμορφες περιοχές). Η σχέση μεταξύ της πυκνότητας και της κρυσταλλικότητας είναι σχεδόν γραμμική [19].

Ο βαθμός διακλάδωσης ορισμένων τύπων πολυαιθυλενίου αποτυπώνεται στα επόμενα.

2.5.1 Γραμμικό Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας

Παρακάτω απεικονίζονται τμήματα πολυαιθυλενίου, κλάδοι βραχείας αλυσίδας και κλάδοι πλευρικής αλυσίδας (Σχήμα 1). Οι πολυμερείς αλυσίδες αποτυπώνονται γραμμικά [16].



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας

2.5.2 Κλάδοι Αλυσίδας

Οι ιδιότητες του πολυαιθυλενίου, επιπροσθέτως, διαμορφώνονται με βάση τον τύπο και τον αριθμό των αλυσίδων. Οι κλάδοι της αλυσίδας εξαρτώνται, αντίστοιχα, από τη διαδικασία που χρησιμοποιείται. Η διαδικασία υψηλής πίεσης χρησιμοποιείται αποκλειστικά στην περίπτωση του LDPE, ενώ εκείνη της χαμηλής πίεσης για τις υπόλοιπες ποιότητες PE. Παραγωγή του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας γίνεται μέσω της διαδικασίας υψηλής πίεσης με ριζικό πολυμερισμό. Ο σχηματισμός των κλάδων βραχείας αλυσίδας επιτυγχάνεται

μέσω ενδομοριακών αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδας (κλάδοι βουτυλίου, αιθυλίου ή μεταλλοκενίου) [11,16].

Το μεταλλοκενικό πολυαιθυλένιο, ή ΜΡΕ, παρασκευάζεται μέσω καταλυτών μεταλλοκενίου. Οι ιδιότητες του μεταλλοκενικού πολυαιθυλενίου είναι στενή κατανομή μοριακού βάρους, πολύ υψηλή αντοχή, άριστες οπτικές ιδιότητες και πολύ ομοιόμορφη περιεκτικότητα σε συμμονομερές. Λόγω της στενής κατανομής μοριακού βάρους που παρουσιάζει, λειτουργεί ως ψευδοπλαστικό (ιδίως κάτω από το μέγιστο όριο διάτμησης). Το υλικό χαρακτηρίζεται από χαμηλή αναλογία συστατικών με μικρό μοριακό βάρος και από μειωμένη θερμοκρασία συγκόλλησης ή στεγανοποίησης, οπότε καθίσταται ιδιαίτερος κατάλληλο για τη βιομηχανία τροφίμων [20].

2.5.3 Πολυαιθυλένιο με Πολυσυστατική Κατανομή Μοριακού Βάρους

Το πολυαιθυλένιο που έχει πολυσυστατική (multimodal) κατανομή του μοριακού του βάρους συναποτελείται από μεγάλη ποσότητα κλασμάτων πολυμερούς, τα οποία αναμειγνύονται με ομοιογένεια. Οι συγκεκριμένοι τύποι πολυαιθυλενίου είναι εξαιρετικά άκαμπτοι, παρουσιάζουν αντοχή στη θραύση υπό τάση, καθώς και αυξημένη αντίσταση στη διάδοση ρωγμών. Επιπλέον, αποτελούνται από ίσες αναλογίες υψηλότερων και κατώτερων μοριακών κλασμάτων πολυμερούς. Οι αλυσίδες χαμηλότερου μοριακού βάρους μπορούν να κρυσταλλωθούν ευκολότερα και σε βραχύτερους χρόνους χαλάρωσης. Τα κλάσματα με υψηλότερο μοριακό βάρος μεταξύ των κρυσταλλιτών, σχηματίζουν συνδετικά μόρια, με αποτέλεσμα να αυξήσουν την ανθεκτικότητα και την αντοχή σε θραύση υπό τάση. Το πολυαιθυλένιο που έχει πολυσυστατική κατανομή μοριακού βάρους παρασκευάζεται σε αντιδραστήρες δύο σταδίων, που περιλαμβάνουν δύο καταλύτες και δύο ενεργά κέντρα σε ένα φορέα ή με την ανάμειξη σε εξωθητήρες [21].

2.5.4 Συμπολυμερή Κυκλοαλκενίων (COC)

Τα συμπολυμερή κυκλοαλκενίων μπορούν να παρασκευαστούν μέσω του συμπολυμερισμού αιθανίου και κυκλοολεφινών, συχνότερα νορβορνενίου, που παράγονται με χρησιμοποίηση καταλυτών μεταλλοκενίου. Τα πολυμερή που προκύπτουν είναι άμορφα, εξαιρετικά διαφανή και ανθεκτικά στη θερμότητα [19,22].

2.5.5 Πολικά Συμπολυμερή Αιθυλενίου

Τις κύριες ενώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πολικά συμμομερή αποτελούν η βινυλική αλκοόλη (αιθενόλη), το ακρυλικό οξύ (προπενικό οξύ) και οι εστέρες που περιέχουν μία από τις δύο προαναφερθείσες ενώσεις [16].

2.5.6 Συμπολυμερή Αιθυλενίου με Ακόρεστες Αλκοόλες

Το συμπολυμερές αιθυλενίου–βινυλικής αλκοόλης (EVOH) είναι, κατά κύριο λόγο, ένα συμπολυμερές πολυαιθυλενίου και βινυλικής αλκοόλης, το οποίο παράγεται με υδρόλυση –σε μικρό ποσοστό– συμπολυμερούς αιθυλενίου–οξικού βινυλεστέρα. Αυτό συμβαίνει διότι η βινυλική αλκοόλη δεν είναι σταθερή [16,22].

Το EVOH χρησιμοποιείται, στις πολυστρωματικές μεμβράνες συσκευασίας, ως ένα είδος μονωτικού στρώματος. Επειδή το EVOH είναι υγροσκοπικό και, κατά συνέπεια, τείνει να απορροφήσει νερό από το περιβάλλον και να απωλέσει τις ιδιότητες μόνωσης (φραγμού), πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο ως εσωτερική μεμβράνη, περιβαλλόμενο από άλλου είδους πλαστικά (όπως LDPE, PP, PA ή PET). Επιπλέον, δύναται να χρησιμοποιηθεί ως μέσο επικάλυψης κατά της διάβρωσης στα φωτιστικά εξωτερικού χώρου, στα φανάρια και στις ηχομονώσεις [16,22].

2.5.7 Συμπολυμερή Αιθυλενίου–Ακρυλικού Οξέος (EAA)

Το συμπολυμερές αιθυλενίου και ακόρεστων καρβοξυλικών οξέων (όπως το ακρυλικό οξύ) παρουσιάζει καλή πρόσφυση σε διαφορετικά υλικά, αντοχή στη θραύση υπό τάση και μεγάλη ευκαμψία. Όμως, εμφανίζεται περισσότερο αδύναμο απέναντι στη θερμότητα ή την οξειδωση από τα ομοπολυμερή του αιθυλενίου. Τα συμπολυμερή αιθυλενίου και ακρυλικού οξέος μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενισχυτές πρόσφυσης για να προάγουν την προσκόλληση ή τη συγκόλληση υλικών [22,23].

Από τη στιγμή που υπάρχουν άλατα ενός ακόρεστου καρβοξυλικού οξέος στο πολυμερές, αρχίζουν να σχηματίζονται δίκτυα θερμο-αναστρέψιμων ιόντων, τα ιονομερή. Τα ιονομερή είναι εντελώς διαφανή θερμοπλαστικά, τα οποία χαρακτηρίζονται από ισχυρή πρόσφυση στα μέταλλα, αυξημένη αντοχή στην τριβή, καθώς και υψηλή απορρόφηση νερού [22,23].

2.5.8 Συμπολυμερή Αιθυλενίου με Ακόρεστους Εστέρες

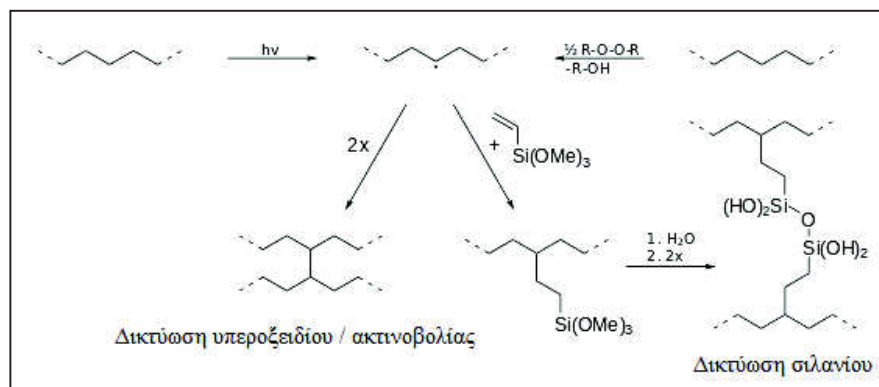
Εφόσον οι ακόρεστοι εστέρες συμπολυμερίζονται με αιθυλένιο, στο σκελετό του πολυμερούς είναι δυνατό να βρίσκεται το τμήμα αλκοόλης, όπως ακριβώς συμβαίνει στο συμπολυμερές αιθυλενίου–οξικού βινυλεστέρα ή το τμήμα οξέος, όπως στο συμπολυμερές αιθυλενίου–ακρυλικού αιθυλεστέρα. Τα συμπολυμερή αιθυλενίου–οξικού βινυλεστέρα κατασκευάζονται με παρόμοιο τρόπο με το LDPE, μέσω του πολυμερισμού υψηλής πίεσης. Το ποσοστό του συμμονομερούς που περιέχεται έχει καθοριστικό ρόλο στη συμπεριφορά και τις ιδιότητες του πολυμερούς [22,23].

Η πυκνότητα του συμπολυμερούς αιθυλενίου–οξικού βινυλεστέρα μπορεί να μειωθεί για ποσοστό συμμονομερούς έως 10%, λόγω διαταραχών κατά το σχηματισμό των κρυστάλλων. Σε υψηλότερες αναλογίες αρχίζει να πλησιάζει την πυκνότητα του πολυ(οξικού βινυλεστέρα), $1,17 \text{ g cm}^{-3}$. Τα συμπολυμερή αιθυλενίου–οξικού βινυλεστέρα μαλακώνουν με αυξανόμενη την περιεκτικότητα σε συμμονομερές, καθώς μειώνεται η κρυσταλλικότητα. Οι πολικές πλευρικές ομάδες αλλάζουν σημαντικά τις χημικές ιδιότητες του συμπολυμερούς, συγκριτικά με το πολυαιθυλένιο και προσδίδουν αντοχή στις αντίξοες καιρικές συνθήκες. Επιπλέον, αλλάζουν και οι μηχανικές ιδιότητες, αφού αποκτάται αντοχή στη θραύση υπό τάση και αντοχή στο ψύχος. Με πολύ υψηλή περιεκτικότητα συμμονομερούς, περίπου στο 50%, μπορούν να παραχθούν ελαστικά θερμοπλαστικά, δηλαδή ελαστομερή.

Τα συμπολυμερή αιθυλενίου–ακρυλικού αιθυλεστέρα συμπεριφέρονται περίπου όπως τα συμπολυμερή αιθυλενίου–οξικού βινυλεστέρα.

2.5.9 Διασύνδεση (Δικτύωση)

Παρατηρούνται σημαντικές διαφορές κατά τη δικτύωση υπεροξειδίου, ακτινοβολίας και σιλανίου. Σε όλες τις περιπτώσεις (Σχήμα 2) δημιουργείται μια ρίζα στο κέντρο της αλυσίδας πολυαιθυλενίου (άνω), με τη βοήθεια ακτινοβολίας, $h\nu$, ή με υπεροξείδια $R-O-O-R$. Εν συνεχεία, δύο ριζικές αλυσίδες δύνανται να δικτυωθούν άμεσα (κάτω αριστερά) ή έμμεσα μέσω ενώσεων σιλανίου (κάτω δεξιά) [19,22,23].



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση δικτύωσης υπεροξειδίου, ακτινοβολίας και σιλανίου

Η δικτύωση υπεροξειδίου ορίζεται ως η διασύνδεση πολυαιθυλενίου με προσθήκη υπεροξειδίων (υπεροξειδίο του κουμυλίου ή του δι-τριπ-βουτυλίου) και έχει μεγάλη σημασία. Στη διαδικασία Engel, μείγμα HDPE μπορεί να αναμειχθεί με 2% υπεροξειδίο σε χαμηλές θερμοκρασίες εντός εξωθητήρα και, ακολούθως, να δικτυωθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μεταξύ 200 και 250 °C. Το υπεροξειδίο αποσυντίθεται σε ρίζες υπεροξειδίου ($\text{RO}\cdot$), οι οποίες απομακρύνουν άτομα υδρογόνου από την αλυσίδα του πολυμερούς, παράγοντας ρίζες που, όταν συνδυάζονται, σχηματίζουν ένα ομοιόμορφα διασυνδεδεμένο δίκτυο. Το πολυμερές που προκύπτει διαθέτει υψηλή ευκαμψία, κατά συνέπεια το υλικό καθίσταται πιο μαλακό και πιο ανθεκτικό από το ακτινοβολημένο [19,22,23].

Η δικτύωση σιλανίου ορίζεται ως η παρουσία σιλανίων (όπως το τριμεθοξυβινυλοσιλάνιο). Το πολυαιθυλένιο έχει τη δυνατότητα να ενεργοποιηθεί αρχικά, είτε με ακτινοβολία, είτε με μικρή ποσότητα υπεροξειδίου. Στη συνέχεια, οι ομάδες $\text{Si}-\text{OH}$ σχηματίζονται σε υδρόλυτρο με αντίδραση υδρόλυσης και, ακολούθως, το πολυαιθυλένιο συμπυκνώνεται και δικτυώνεται μέσω σχηματισμού γεφυρών $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Η αντίδραση μπορεί να επιταχυνθεί με τη χρήση καταλυτών, όπως ο διλαυρικός διβουτυλοκασσίτερος.

Επιπλέον, υπάρχει η δικτύωση ακτινοβολίας. Η δικτύωση πολυαιθυλενίου είναι δυνατή μέσω μιας πηγής ακτινοβολίας. Τα προϊόντα PE έχουν τη δυνατότητα διασύνδεσης κάτω από την κρυσταλλική θερμοκρασία τήξεως, με απόσπαση των ατόμων υδρογόνου. Η ακτινοβολία β έχει βάθος διείσδυσης 10 mm, η ακτινοβολία γ έχει βάθος διείσδυσης 100 mm, κατά συνέπεια, υπάρχει η δυνατότητα να αποκλειστούν από τη διασύνδεση συγκεκριμένοι,

εσωτερικοί χώροι. Λόγω του απαιτούμενου υψηλού κεφαλαίου και του κόστους λειτουργίας, η διασύνδεση με τη μέθοδο της ακτινοβολίας διαδραματίζει μικρό ρόλο συγκριτικά με τη δικτύωση υπεροξειδίου. Η διεργασία αυτή εφαρμόζεται στη στερεά κατάσταση, σε αντίθεση με τη μέθοδο δικτύωσης υπεροξειδίου. Με τον τρόπο αυτό, η διασύνδεση πραγματοποιείται κυρίως στις άμορφες περιοχές, ενώ η κρυσταλλικότητα παραμένει σχεδόν εξ' ολοκλήρου ανέπαφη [19,22,23].

2.5.10 Χλωρίωση και Σουλφοχλωρίωση

Το χλωριωμένο πολυαιθυλένιο CPE είναι ένα χαμηλού κόστους υλικό με περιεκτικότητα σε χλώριο από 34% έως 44%. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μείγματα με PVC, καθώς το χλωροπολυαιθυλένιο, το οποίο είναι μαλακό και ελαστικό, ενσωματώνεται στη μήτρα PVC, αυξάνοντας την αντίσταση στην κρούση. Παράλληλα, αυξάνει την αντοχή του σε αντίξοες καιρικές συνθήκες. Επιπροσθέτως, προστίθεται για να μαλακώσει τα φύλλα PVC, χωρίς την ανάγκη χρήσης πλαστικοποιητών. Το χλωριωμένο πολυαιθυλένιο δικτυώνεται και σχηματίζει ελαστομερές, το οποίο χρησιμοποιείται από εταιρείες παραγωγής καλωδίων και καουτσούκ. Όταν προστεθεί χλωριωμένο πολυαιθυλένιο σε άλλες πολυολεφίνες, η αναφλεξιμότητα μειώνεται. Το χλωροσουλφονωμένο πολυαιθυλένιο CSMPE χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή συνθετικού καουτσούκ ανθεκτικού στο όζον [19,22,23].

2.5.11 Βιο-βασισμένο Πολυαιθυλένιο

Έχει ήδη μελετηθεί η σύνθεση πολυαιθυλενίου από ζαχαροκάλαμο. Η εταιρεία Braskem κατασκεύασε μια καινοτόμο γραμμή παραγωγής σε ήδη υπάρχουσα βιομηχανική μονάδα στη Βραζιλία, με ετήσια παραγωγική δυνατότητα 180 000 τόνων και παρήγαγε πολυαιθυλένιο υψηλής και χαμηλής πυκνότητας από βιοαιθανόλη προερχόμενη από ζαχαροκάλαμο [24].

Το πολυαιθυλένιο έχει τη δυνατότητα να κατασκευαστεί και από άλλες πρώτες ύλες, όπως σιτάρι και ζαχαρότευτλα. Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούν ανανεώσιμους πόρους έναντι των βλαπτικών για το περιβάλλον ορυκτών καυσίμων.

Κεφάλαιο 3

Αιθένιο ή Αιθυλένιο

3.1 Ιδιότητες του Αιθυλενίου

Πίνακας 1. Θεμελιώδη μεγέθη του αιθυλενίου [25]

Φυσικοχημικές Ιδιότητες	
Όνομασία κατά IUPAC	Αιθένιο
Μοριακός τύπος	C ₂ H ₄
Δομή	H ₂ C=CH ₂
Μοριακή μάζα	28,05 g mol ⁻¹
Εμφάνιση	Άχρωμο αέριο
Πυκνότητα και φάση	0,91–0,96 g mL ⁻¹ , αέριο
Διαλυτότητα στο νερό	Αδιάλυτο
Θερμοκρασία τήξεως	–169,1 °C
Θερμοκρασία βρασμού	–103,7 °C
Μοριακό σχήμα	Επίπεδο
Στιγμαίο δίπολο	Μηδενικό
Ενθαλπία σχηματισμού	52,47 KJ mol ⁻¹
Μοριακή εντροπία	219,32 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Συγγενικά αλκένια	Προπένιο, Βουτένιο
Συγγενικοί υδρογονάνθρακες	Αιθάνιο, Ακετυλένιο

Κίνδυνοι	
Κατάταξη (ευρωπαϊκά πρότυπα)	Πολύ εύφλεκτο
Αναφλεξιμότητα	Εύφλεκτο αέριο
Εκρηκτικά όρια	2,7–36% κ.ό.
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης	490 °C

Η κατά IUPAC ονομασία του αιθυλενίου είναι αιθένιο, αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα που ενώνονται με διπλό δεσμό, και τέσσερα άτομα υδρογόνου, ανά δύο συνδεδεμένα σε κάθε

άτομο άνθρακα με ομοιοπολικούς δεσμούς. Η μοριακή μάζα του είναι $28,05 \text{ g mol}^{-1}$ και είναι άχρωμο.

Η πυκνότητα του αιθυλενίου διαφέρει, λόγω της αέριας κατάστασής του, αναλόγως με την εκάστοτε πίεση και θερμοκρασία του περιβάλλοντα χώρου. Είναι αδιάλυτο στο νερό, έχει σημείο τήξεως $-169,1 \text{ }^\circ\text{C}$ και σημείο βρασμού $-103,9 \text{ }^\circ\text{C}$.

Το μοριακό του σχήμα είναι επίπεδο στο χώρο και δεν εμφανίζει δίπολα.

Η αντίδραση σχηματισμού του αιθενίου είναι ενδόθερμη, δηλαδή απορροφά ενέργεια από το σύστημα, γεγονός που φανερώνει η ενθαλπία σχηματισμού, ενώ η μοριακή εντροπία δείχνει ότι υπάρχει μια σχετική ανομοιομορφία στο μόριο συνολικά.

Το αιθυλένιο έχει δείκτη διάθλασης, ενώ εμφανίζει και διηλεκτρική σταθερά. Συναντάται και στις τρεις φάσεις, παρόλο που είναι αρκετά σπάνιο στη στερεά κατάσταση. Παράγει φάσματα στο υπεριώδες –UltraViolet, UV–, το υπέρυθρο –InfraRed, IR–, τον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό –Nuclear Magnetic Resonance, NMR– και τη φασματοσκοπία μάζας –Mass Spectroscopy, MS–.

Με βάση τα ευρωπαϊκά πρότυπα κατατάσσεται στην κατηγορία των πολύ εύφλεκτων αερίων, συνεπώς δεν προσδιορίζεται και το σημείο ανάφλεξης του. Οι αναλογίες από 2,7 έως 36% κ.ό. περιγράφουν τα εκρηκτικά του όρια, δηλαδή στην περίπτωση που θα βρεθεί σε κάποιο διάλυμα υπό αυτές τις αναλογίες, το συγκεκριμένο μείγμα καθίσταται εκρηκτικό, ενώ το σημείο αυτανάφλεξης του είναι $490 \text{ }^\circ\text{C}$ [25].

3.2 Σύνθεση Πολυαιθυλενίου Χαμηλής Πυκνότητας

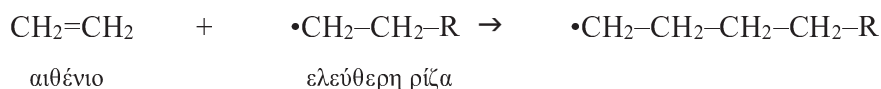
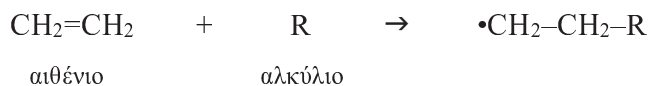
Η παραγωγή πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας με πολυμερισμό προσθήκης περιλαμβάνει θερμοκρασίες στην περιοχή $100\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$, υπερυψηλές πιέσεις, $1500\text{--}3000 \text{ atm}$ και, επιπλέον, έναν ανόργανο (οξυγόνο) ή οργανικό (βουτυλικό, βενζολικό, διαιθυλικό υπεροξείδιο) ενεργοποιητή [26].

Οι ενεργοποιητές αποτελούν ουσίες που προστίθενται σε μικρές ποσότητες, αποσυντίθενται από το φως ή τη θερμότητα και οδηγούν στην παραγωγή μιας ελεύθερης ρίζας ($\text{R}\cdot$). Η ελεύθερη ρίζα διαμορφώνεται όταν ένας ομοιοπολικός δεσμός θραύεται και καθένα από τα

κοινά ηλεκτρόνια παραμένει ως μονήρες στο κάθε άτομο του δεσμού που διασπάται. Δεδομένου ότι ο ομοιοπολικός δεσμός O–O είναι σχετικώς αδύναμος, οι ελεύθερες ρίζες παράγονται πολύ εύκολα μέσω του οξυγόνου ή των υπεροξειδίων [26].

Το βενζόλιο είναι διαλύτης, τόσο για το πολυμερές, όσο και για το μονομερές. Διαλύει αυτές τις ενώσεις στις κατάλληλες πιέσεις και θερμοκρασίες. Αυτή η αντίδραση πολυμερισμού είναι ισχυρά εξώθερμη, επομένως απαιτείται νερό ή κάποιο άλλο ψυκτικό μέσο, προκειμένου να απαχθεί η εκλυόμενη θερμότητα.

Η αντίδραση σχηματισμού του πολυαιθυλενίου είναι



Η διαδικασία συνεχίζεται για το σχηματισμό του πολυμερούς $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$.

Κατά το σχηματισμό του πολυαιθυλενίου, ένα μόριο αιθενίου αντιδρά σε κατάλληλη πίεση και θερμοκρασία, ώστε να διασπαστεί ο διπλός δεσμός και να σχηματίσει μία ελεύθερη ρίζα, η οποία αντιδρά πάλι με αιθυλένιο. Μετά από πολλές διαδοχικές αντιδράσεις τα προϊόντα που λαμβάνονται αντιπροσωπεύουν μακρομόρια. Η αντίδραση σταματά όταν εξαντληθεί το μονομερές (αιθένιο) ή όταν μια ελεύθερη ρίζα ενωθεί με άλλη ελεύθερη ρίζα [26].

3.3 Σύνθεση Πολυαιθυλενίου Υψηλής Πυκνότητας

Η παραγωγή HDPE μπορεί να πραγματοποιηθεί με πολυμερισμό προσθήκης και καταλύτη μεταλλικά οξείδια. Για την αντίδραση απαιτούνται συνθήκες θερμοκρασίας περίπου 300 °C, πίεση 1 atm και καταλύτης μεταλλικού οξειδίου με βάση το αργίλιο, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες μορφές (σταθερές, μετακινούμενες, ρευστοποιημένες κλίνες ή πηλός). Μετά τον πολυμερισμό, το παραγόμενο πολυαιθυλένιο μπορεί να ανακτηθεί με ψύξη ή αεριοποίηση του διαλύτη [27].

Το πολυαιθυλένιο μπορεί, επίσης, να παραχθεί από πολυμερισμό μέσω συντονισμού, όπου απαιτούνται θερμοκρασίες 50–75 °C, ελαττωμένη πίεση και προσθήκη νερού ή αλκοόλης στο

αντιδρών μείγμα, προκειμένου να απομακρυνθεί ο καταλύτης. Το αδιάλυτο πολυμερές (υπό μορφή κόνεως ή κόκκων πολυαιθυλενίου) διηθείται, φυγοκεντρείται, εκπλένεται και ξηραίνεται [27].

Πίνακας 2. Πίνακας χρονολογικής εφεύρεσης του κάθε τύπου πολυαιθυλενίου με βάση την πυκνότητα

Πολυαιθυλένιο		Έτος
• Υψηλής Πυκνότητας	(High Density Polyethylene, HDPE)	1955
• Υψηλής Απόδοσης	(High Performance Polyethylene, HPPE)	1990
• Μέσης Πυκνότητας	(Medium Density Polyethylene, MDPE)	1971
• Χαμηλής Πυκνότητας	(Low Density Polyethylene, LDPE)	1945
• Γραμμικό Χαμηλής Πυκνότητας	(Linear Low Density Polyethylene, LLDPE)	1986

3.4 Εφαρμογές και Ζήτηση

Το πολυαιθυλένιο χρησιμοποιείται σε μεγάλο εύρος εφαρμογών. Συγκεκριμένα, είναι χρήσιμο για την κατασκευή σωληνώσεων, στις οποίες απαιτείται αυξημένη χημική αντοχή, ευκολία στη συντήρηση και την εγκατάσταση. Επιπλέον, είναι οικονομικότερο έναντι των μετάλλων ενώ, ταυτόχρονα, εγγυάται ασφαλή, αξιόπιστη και μακροχρόνια χρήση [26].

Μετά τη διαπίστωση των πολυάριθμων πλεονεκτημάτων του, η ζήτηση για πολυαιθυλένιο αυξήθηκε, αφού οι περισσότερες εταιρείες εκμεταλλεύτηκαν τα μακροπρόθεσμα οφέλη του υλικού. Οι μηχανικοί και οι τεχνικοί επένδυσαν σε νέες τεχνολογίες για να καλύψουν τις απαιτήσεις των νέων εφαρμογών, καθώς και τις υψηλότερες προσδοκίες στην ποιότητα των προϊόντων [26,28].

3.4.1 Κυριότερες Χρήσεις

Το πολυαιθυλένιο χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή σωλήνων που μεταφέρουν αέριες και υγρές χημικές ουσίες, συνήθως σε περιβάλλοντα εδάφους και θάλασσας [25].

3.4.2 Συνιστώμενες Χρήσεις

Οι συνιστώμενες εφαρμογές των σωλήνων πολυαιθυλενίου περιλαμβάνουν τη μεταφορά ρευστών (όπως το πόσιμο νερό και τα βιομηχανικά ύδατα), ξηρού φυσικού αερίου (βάσει προτύπων), ξηρού υδροθείου (βάσει προτύπων), διοξειδίου του άνθρακα, λυμάτων, γλυκόλης, αντιπηκτικών, υγρών συμπυκνωμάτων αερίων καυσίμων, ακατέργαστων ελαίων, βαρέων καυσίμων και υδρογονανθρακικών καυσίμων (όπως βενζίνη, diesel, κηροζίνη).

3.4.3 Μη Συνιστώμενες Χρήσεις

Υπάρχουν εφαρμογές, για τις οποίες δε συνίσταται η χρήση σωλήνων πολυαιθυλενίου, όπως μεταφορά σίτου, καλαμποκιού ή άλλων σιτηρών (κίνδυνοι λόγω του στατικού ηλεκτρισμού) και μεταφορά μη εύφλεκτων στερεών.

Το πολυαιθυλένιο είναι πολύ σταθερό στις περισσότερες περιβαλλοντικές συνθήκες, αφού δε διαβρώνεται και δεν επηρεάζεται από το χώμα ή το νερό. Είναι το καταλληλότερο για τη μεταφορά ουσιών όπως το αλμυρό νερό, τα διάφορα οξέα (ανόργανα και, κυρίως, οργανικά) ή άλλα καυστικά χημικά αντιδραστήρια, τα οποία θα κατέστρεφαν εύκολα τους χαλύβδινους σωλήνες [28,29].

Πάντως, υπάρχουν ακόμη ουσίες που όταν έλθουν σε επαφή με το πολυαιθυλένιο μπορούν να το διαβρώσουν σε μεγάλο βαθμό. Αυτές οι ουσίες περιλαμβάνουν το θεικό οξύ (H_2SO_4), το νιτρικό οξύ (HNO_3), το βρώμιο (Br_2), το χλώριο (Cl_2), καθώς και διάφορα οργανικά υπεροξειδία [28,29].

Παράλληλα, υπάρχουν και ουσίες που δεν προκαλούν ιδιαίτερη βλάβη, αλλά μεταβάλλουν ελαφρώς τα χαρακτηριστικά των πολυαιθυλενικών σωλήνων. Ορισμένοι υδρογονάνθρακες, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, όταν απορροφώνται από το υλικό κατασκευής του σωλήνα έχουν τη δυνατότητα να μειώσουν την αντοχή του σωλήνα τουλάχιστον κατά 10% και την ακαμψία κατά 25%. Τα παραπάνω σημαίνουν ότι παράλληλα με τη χρήση πολυαιθυλενίου επιβάλλεται να προστεθούν κάποιες επιπλέον προδιαγραφές ασφαλείας για να θωρακίσουν τους σωλήνες έναντι ουσιών, όπως η βενζίνη, το diesel, το βενζόλιο και τα ξυλόλια [26,29].

3.5 Προστασία κατά Ακτίνων UV

Η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να αλλοιώσει βασικά χαρακτηριστικά του ακατέργαστου πολυαιθυλενίου, υποβαθμίζοντας την ποιότητά του. Για την αποφυγή του προβλήματος χρησιμοποιούνται δύο κατηγορίες σταθεροποιητών υπεριώδους, τα απορροφητικά μέσα UV και τα ήπια μέσα σταθεροποίησης. Οι σταθεροποιητές απορροφούν και εξουδετερώνουν τα πλέον επικίνδυνα και καταστροφικά μήκη κύματος του ηλιακού φωτός (την υπεριώδη ακτινοβολία, με μήκη κύματος περίπου 300–360 nm). Για τον ίδιο σκοπό μπορούν να

προστεθούν και χρωστικές ουσίες, όπως η αιθάλη (η πιο διαδεδομένη χρωστική), η οποία προστίθεται στο υλικό κατασκευής των σωλήνων υπό αναλογία 2–3% [22,29].

3.6 Τεχνολογίες και Καινοτομίες

3.6.1 Τεχνολογία Εντοπισμού Σωλήνων

Σε κάποιες χώρες, προκειμένου να εντοπιστεί ένας σωλήνας πολυαιθυλενίου που βρίσκεται έως και 1 m υπό την επιφάνεια του εδάφους, χρησιμοποιείται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (προτιμότερη στα ξηρά εδάφη) ή ηχητικές τεχνικές (προτιμότερες στα υγρά εδάφη) [28–30].

3.6.2 Μαγνητικός Σωλήνας

Ο μαγνητικός σωλήνας πολυαιθυλενίου δημιουργείται με την ενσωμάτωση μικρών μορίων μαγνητικών υλικών στο υλικό του σωλήνα, έτσι ώστε να διακρίνεται στις υπόγειες δομές. Αυτό επιτρέπει τον εντοπισμό των σωλήνων με χρησιμοποίηση μαγνητικών συσκευών εντοπισμού πάνω από το έδαφος [30].

3.6.3 Αντικατάσταση Σωληνώσεων

Όταν ένα σύστημα σωληνώσης πρέπει να ανανεωθεί, αυτό μπορεί να συμβεί τοποθετώντας τον καινούργιο σωλήνα μέσα στον παλαιό. Λόγω της ελάχιστης διαφοράς στη διάμετρο των δύο σωλήνων και της υψηλής ταχύτητας ροής, η νέα σωληνογραμμή θα μπορεί να διακινεί ίσους όγκους προϊόντος με την παλαιά. Αυτή η τεχνική λέγεται «ανανέωση εισαγωγής» και είναι η πιο οικονομική μέθοδος αντικατάστασης. Η συγκεκριμένη διαδικασία επιλέγεται να πραγματοποιηθεί σε περιοχές, όπου δε θα επηρεάσει την κυκλοφορία των οχημάτων ή την ομαλή λειτουργία των επιχειρήσεων και των καταστημάτων. Στο συγκεκριμένο σύστημα αντικατάστασης σωλήνων, επίσης γνωστό ως Swagelining, χρησιμοποιούνται δύο σωλήνες πολυαιθυλενίου, ο ένας με ελαφρώς μεγαλύτερη εσωτερική διάμετρο από αυτόν που θα αντικαταστήσει. Τμήματα του σωλήνα ενώνονται για να δημιουργήσουν μια σωληνογραμμή ελάχιστα φαρδύτερη από την αρχική. Η νέα σωληνώση ωθείται γύρω από την παλαιά μέχρι να την αντικαταστήσει πλήρως. Το σύστημα αυτό έχει χρησιμοποιηθεί σε πολυάριθμες εφαρμογές μεταφοράς αερίου, νερού, σε υπονόμους, σε βιομηχανικές, πετροχημικές και παράκτιες εφαρμογές [30].

Μεταπτώσεις Πολυμερών

Τα πολυμερή εμφανίζουν διαφόρους τύπους μεταπτώσεων, οι οποίες συντελούνται κατά τις μεταβολές θερμοκρασίας. Για τη μέτρηση κάθε μετάπτωσης γίνεται χρήση εξωτερικής τάσης ή της κλίμακας χρόνου του πειράματος. Μεταπτώσεις θεωρούνται η κρυσταλλική μετάβαση πρώτης τάξεως, η τήξη κρυστάλλων, η υαλώδης μετάβαση, καθώς και εκείνες οι μεταπτώσεις που χαρακτηρίζονται ως δευτερεύουσες.

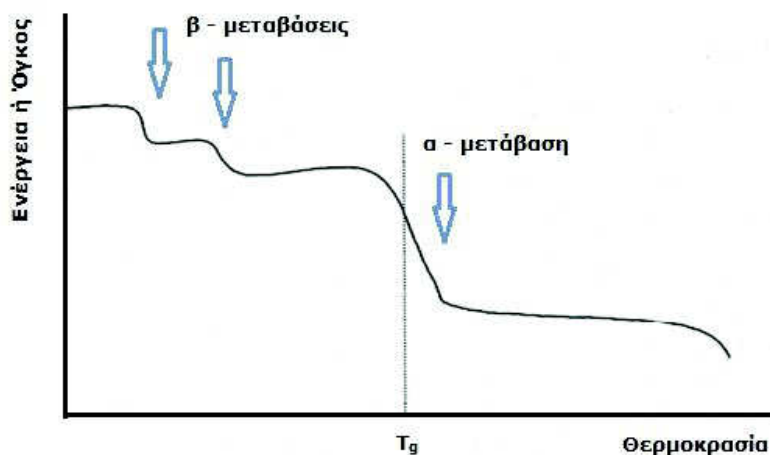
Οι μεταπτώσεις αυτές, αλλά και οι θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνουν χώρα, καθορίζουν όλες σχεδόν τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών. Συνεπώς, για να γίνουν αντιληπτές οι θερμομηχανικές ιδιότητες των πολυμερών απαιτείται πρωτίστως να περιγραφούν και να εξηγηθούν οι μεταπτώσεις τους [8,31].

4.1 Συνήθεις Μεταπτώσεις

Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, η άμορφη φάση των πολυμερών είναι η κυρίαρχη, αλλά κατά τη θέρμανση παρατηρούνται μερικές μεταβάσεις. Οι μεταβάσεις που θεωρούνται ως δευτερεύουσες (β transitions) σχετίζονται, κυρίως, με την αποθηκευμένη ελαστική ενέργεια διαμόρφωσης, δηλαδή, με την κίνηση τμημάτων της μακρομοριακής αλυσίδας αποκλειστικά περί τις θέσεις ισορροπίας τους [8,31].

Στις υψηλές θερμοκρασίες οι αλυσίδες (σε ελαστική κατάσταση) διαθέτουν την κατάλληλη ποσότητα ελαστικότητας, ώστε να διαμορφώνονται κατά τρόπο τέτοιο που να καταλήγουν στη μεγαλύτερη δυνατή εντροπία και στην ελάχιστη δυναμική ενέργεια. Η κυριότερη μετάβαση αυτού του είδους, η οποία ονομάζεται πρωτεύουσα μετάβαση (α transition), είναι η υαλώδης μετάπτωση που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες εκείνης που

αντιστοιχεί στις δευτερεύουσες μεταπτώσεις. Στο Σχήμα 3 παρατηρούνται οι μεταβάσεις που εμφανίζει μια τυπική μακρομοριακή ένωση [8,30–32].



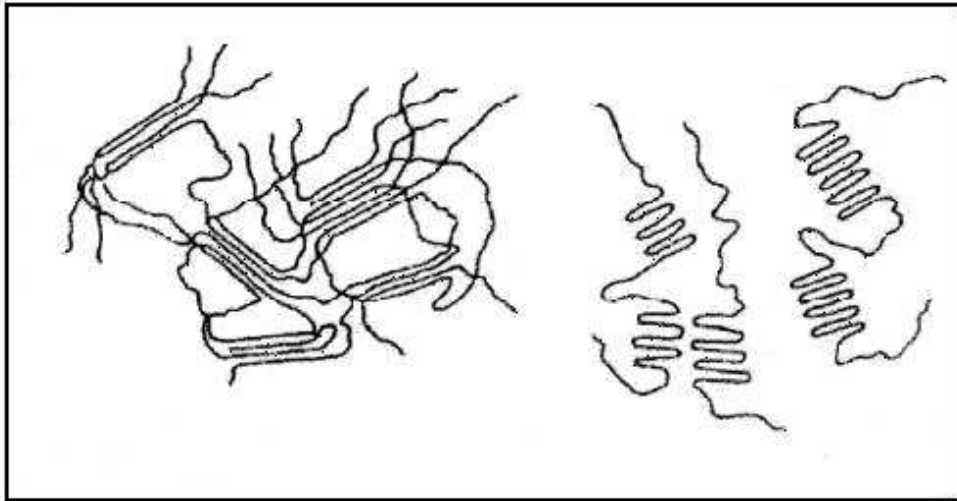
Σχήμα 3. Μεταπτώσεις πολυμερούς συναρτήσει της θερμοκρασίας [31,32]

4.2 Κρυστάλλωση Πολυμερών

Οι πολυμερείς ενώσεις σε στερεά κατάσταση δύνανται να είναι εντελώς άμορφες, εν μέρει κρυσταλλικές και πλήρως κρυσταλλικές. Κατά το παρελθόν, είχε διαπιστωθεί σε πειράματα περίθλασης ακτίνων Χ, ότι στα διαγράμματα ορισμένων πολυμερών εμφανιζόταν σχετικά περιορισμένος αριθμός κορυφών περίθλασης Bragg. Αυτό θεωρείτο απόρροια της παρουσίας, εντός της άμορφης φάσης, μικρών και καλώς διεσπαρμένων κρυσταλλιτών στο δείγμα του πολυμερούς. Ως αποτέλεσμα, αναπτύχθηκε το πρότυπο κρυστάλλωσης κροσσωτού μικυλλίου (fringed micelle). Οι μικροκρυσταλλίτες, συνήθων διαστάσεων 5–50 nm, είναι μικρότεροι από μία μικροαλυσίδα (η οποία είναι μεγαλύτερη κατά δύο τάξεις μεγέθους). Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, ένας μικροκρυσταλλίτης περιστρέφεται ή εκτείνεται διαδοχικά από άμορφες σε κρυσταλλικές περιοχές και αντιστρόφως.

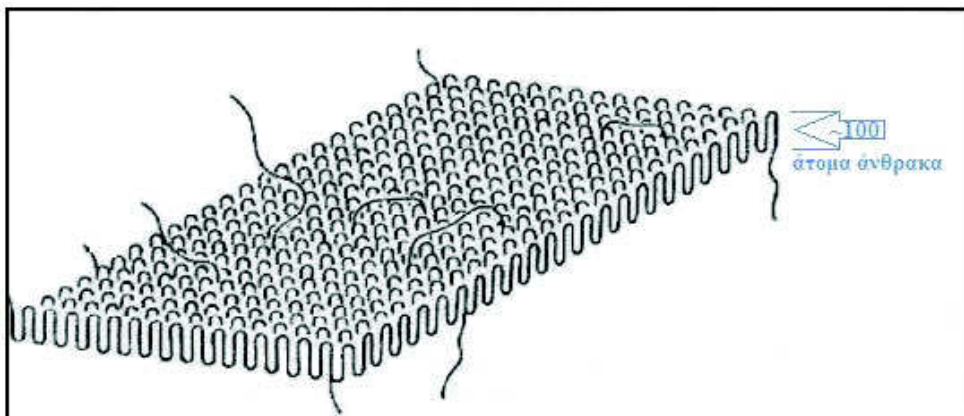
Ωστόσο, αυτό το πρότυπο παρουσιάζει κάποια προβλήματα, τα οποία το καθιστούν αρκετά ακατάλληλο και δυσκόλως αποδεκτό. Το πολυμερές επιδεικνύει ταχεία μεταβολή πυκνότητας, στο όριο μικροκρυσταλλιτών–μικυλλίων, από την κρυσταλλική περιοχή στην άμορφη. Αυτή η εναλλαγή μπορεί να επιτευχθεί μόνο στην περίπτωση αναδίπλωσης των μικροαλυσίδων

(chain folding). Για το λόγο αυτόν, το πρότυπο του κροσσωτού μικυλίου έχει πλέον εγκαταλειφθεί [31,32].



Σχήμα 4. Το πρότυπο κροσσωτού μικυλίου [32]

Στο Σχήμα 4 απεικονίζεται το πρότυπο του κροσσωτού μικυλίου, ενώ στο επόμενο Σχήμα 5 παρουσιάζεται το πρότυπο της αναδιπλωμένης αλυσίδας. Στα δύο Σχήματα αναπαρίστανται οι τρόποι τακτοποίησης των κρυσταλλικών φυλλιδίων (lamellae). Γενικώς, γίνεται παραδεκτό ότι, ολόκληρος ο όγκος μιας ποσότητας πολυμερούς με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας καταλαμβάνεται από φυλλίδια ή συστάδες φυλλιδίων με διαφορετικό προσανατολισμό.



Σχήμα 5. Το πρότυπο αναδιπλωμένης αλυσίδας [32]

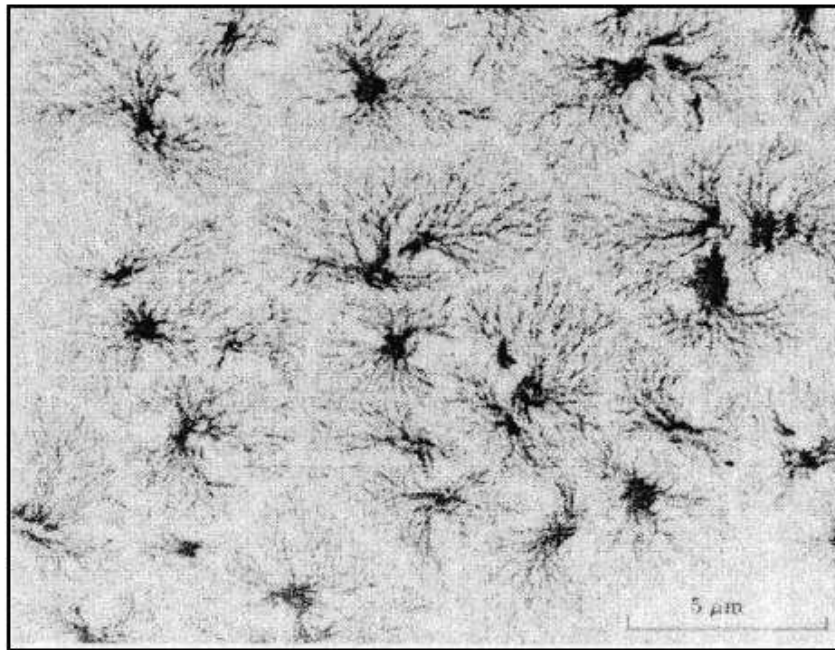
Οι Till και Keller συνέθεσαν, το 1957, μονοκρυστάλλους από πολυαιθυλένιο, με μέγιστο μέγεθος 10 μm σε μια διάσταση και, έκτοτε, έχουν παραχθεί μονοκρύσταλλοι πολλών άλλων πολυμερών. Κατά το πλείστο, αυτοί οι κρύσταλλοι έχουν την ιδιαιτερότητα να αναπτύσσονται ομοιοπολικούς δεσμούς στον κάθετο άξονα των μακροαλύσων, κατά τη μεγαλύτερη διάσταση των κρυστάλλων. Αυτό συμβαίνει λόγω της πολλαπλής αναδίπλωσης των μικροαλύσων, με συνηθισμένο μήκος αναδίπλωσης εκατό άτομα της κύριας αλυσίδας, εντός του κρυσταλλικού δικτύου. Κατά την κρυστάλλωση ή την ανόπτηση (annealing), το πάχος του κρυστάλλου αυξάνει σε υψηλότερη θερμοκρασία. Για παράδειγμα, στους 100 °C σχηματίζεται ένας απλός κρύσταλλος πολυαιθυλενίου πάχους 10 nm, ενώ με θέρμανση στους 130 °C το πάχος θα αυξηθεί στα 40 nm [29–32].

Μία κινητική εξήγηση, που μπορεί να ερμηνεύσει την αναδίπλωση των μικροαλυσίδων κατά την κρυστάλλωση, αποτελεί η αύξηση του ρυθμού κρυστάλλωσης. Οι κρύσταλλοι με πλήρως εκτεταμένες μικροαλυσίδες θα ήταν θερμοδυναμικώς σταθερότεροι, όμως ο σχηματισμός τους εμποδίζεται για κινητικούς λόγους, εφόσον οι μακροαλυσίδες έχουν μεγαλύτερο μήκος. Το πρότυπο αναδιπλωμένης αλυσίδας (folded chain) παραμένει αποδεκτό και στην περίπτωση μερικώς κρυσταλλικών πολυμερών. Στην περίπτωση πολυμερών χαμηλής κρυσταλλικότητας, οι διάχυτοι μικροκρυσταλλίτες δεν είναι δυνατό να θεωρηθούν ως ογκώδεις σταυροδεσμοί που θα μπορούσαν να προσδώσουν στο δείγμα χαρακτήρα ιξωδοελαστικότητας και –σε ένα βαθμό– αυξημένη σταθερότητα διαστάσεων. Σε αντίθεση με τους συνήθεις ομοιοπολικούς σταυροδεσμούς, οι συγκεκριμένοι διασπώνται μόνον όταν το πολυμερές βρίσκεται υπό τάση πέρα από το σημείο διαρροής (yield point) [29–31].

4.3 Κρυστάλλωση Πολυμερών από Τήγμα

Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στη μορφή των πολυμερών, τα οποία κρυσταλλώνονται από τήγμα. Στην περίπτωση τήγματος παρατηρούνται διάσπαρτες συστάδες από φυλλίδια πάχους 10 nm εντός του πολυμερούς. Η ύπαρξη ορισμένου βαθμού κρυσταλλικότητας –ο οποίος εξαρτάται από τις συνθήκες, στις οποίες κρυσταλλώνεται το πολυμερές και από τη φύση της ίδιας της μικροαλυσίδας– υποδεικνύει τη συχνότητα αυτών των συστάδων. Κατά την κρυστάλλωση που γίνεται στο τήγμα του πολυμερούς, ακολουθείται η μορφολογία ανάπτυξης σφαιρουλιτών (spherulites). Βάσει της τελευταίας, αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι ακτινωτά από τα κέντρα πυρηνοποίησης προς σφαιρουλιτικές δομές [29,31,32].

Οι σφαιρουλίτες αυξάνονται σε μέγεθος, μέχρι να συναντήσουν γειτονικούς σφαιρουλίτες. Γενικά, οι σφαιρουλίτες διαφέρουν συνήθως ως προς το μέγεθος και το βαθμό κρυσταλλικής τελειότητας ενώ, παράλληλα, τείνουν να καταλαμβάνουν ολόκληρο το κρυσταλλικό υλικό (Σχήμα 6). Η βασική λειτουργία τους στις πολυμερείς αλυσίδες αντιστοιχεί με εκείνη των κρυσταλλικών κόκκων (grains) στα πολυκρυσταλλικά μέταλλα, ενώ αποδεικνύεται μείζονος σημασίας η δυνατότητα ελέγχου των μορφολογιών αυτών [29,31,32].



Σχήμα 6. Διάταξη σφαιρουλιτών [32]

Με τη συνδυαστική χρήση μεθόδων, όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία και η περίθλαση ακτίνων Χ, μελετώνται δομικά χαρακτηριστικά των σφαιρουλιτών. Με τη βοήθεια αυτών των τεχνικών αποδείχθηκε πως κάθε σφαιρουλίτης αποτελείται από φυλλίδια που διατάσσονται ακτινικώς γύρω από ένα κέντρο. Φυλλίδια που βρίσκονται κοντύτερα στον πυρήνα είναι πυκνότερα και σχεδόν παράλληλα μεταξύ τους, ενώ τα πιο απομακρυσμένα εκτείνονται στο χώρο, στρέφονται και διακλαδίζονται σχηματίζοντας τη συνολική ακτινική δομή συμμετρικού σφαιρουλίτη. Το τυπικό πάχος των φυλλιδίων παραμένει ίσο με 10 nm, ενώ οι μικροαλυσίδες αναδιπλώνονται. Όπως αναμένεται, οι βαθμοί κρυσταλλικότητας τήγματος είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους ενός διαλύματος. Στην περίπτωση τήγματος, το μη κρυσταλλικό υλικό

τακτοποιείται στο χώρο που υπάρχει μεταξύ των φυλλιδίων (άμορφες περιοχές), εξαιτίας της ακτινικής ανάπτυξης των φυλλιδίων των σφαιρουλιτών, ενώ με την ανόπτηση ο χώρος αυτός περιορίζεται αρκετά [29,31,32].

4.4 Θερμοδυναμική της Κρυστάλλωσης Πολυμερών

Η θερμοκρασία τήξεως, T_m , κατά την τήξη κρυσταλλικού πολυμερούς, ισούται με

$$T_m = \Delta H_u / \Delta S_u$$

Στην εξίσωση, τα ΔH_u και ΔS_u χαρακτηρίζουν την ενθαλπία τήξεως και την εντροπία τήξεως, αντιστοίχως, ανά γραμμομόριο επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Η πρώτη εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητας ενός μερικώς κρυσταλλωμένου πολυμερούς. Αν οι ποσότητες Δh_c και Δh καθορίζουν την ενθαλπία τήξεως ανά γραμμάριο πλήρως κρυσταλλικού πολυμερούς και του προς μελέτη δείγματος, αντιστοίχως, ο βαθμός κρυσταλλικότητας, x_c , θα είναι

$$x_c = \Delta h / \Delta h_c$$

Σε δείγμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς, οι κρύσταλλοί του κατανέμονται βάσει μεγέθους. Οι μικροί κρύσταλλοι τήκονται ευκολότερα από τους μεγαλύτερους και αυτό συνεπάγεται εμφάνιση περιοχής θερμοκρασιών τήξεως αντί καθορισμένου σημείου τήξεως. Μεγαλύτεροι κρύσταλλοι αναπτύσσονται συνήθως σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με επακόλουθη αύξηση της θερμοκρασίας τήξεως. Επομένως, αν το μέγεθος των κρυστάλλων ενός πολυμερούς τείνει προς το άπειρο, μπορεί να θεωρηθεί πως η θερμοκρασία τήξεως του μακρομορίου θα τείνει προς συγκεκριμένο όριο [31,32].

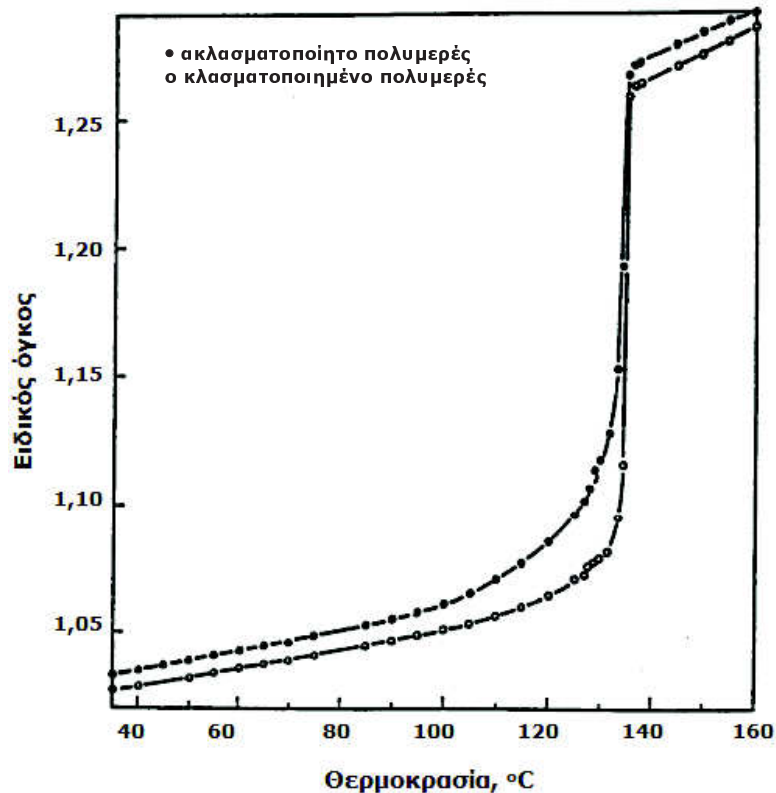
Κρυστάλλωση Πολυμερών

Η δυνατότητα εμφάνισης κρυσταλλικών περιοχών στα πολυμερή (σε στερεά κατάσταση) επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα χαρακτηριστικά τους. Οι περιοχές αυτές οργανώνονται σε τρεις διαστάσεις. Η κρυσταλλικότητα οφείλεται σε μακρομοριακές αλυσίδες με δομή που να διευκολύνει την τακτοποίησή τους σε πλέγματα τριών διαστάσεων. Επιπροσθέτως, η κρυσταλλικότητα ευνοείται από την παρουσία δυνάμεων μεταξύ των μορίων [33–35]. Σημαντικά σημεία μελέτης της κρυσταλλικότητας σε εύκαμπτα μακρομόρια αποτελούν η θερμοδυναμική και η κινητική της κρυστάλλωσης.

5.1 Θερμοδυναμική Κρυσταλλικής Δομής

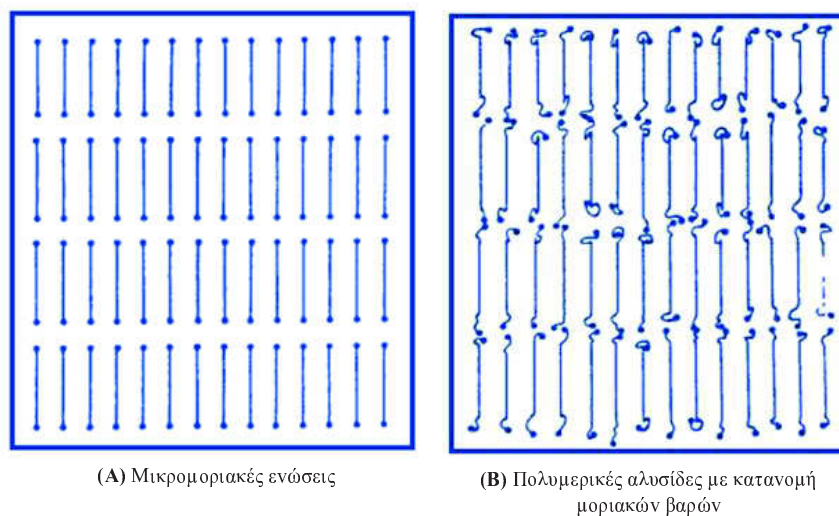
5.1.1 Τήξη

Η κρυστάλλωση θεωρείται ως θερμοδυναμική μετάβαση πρώτης τάξεως. Κατά τη θέρμανση ενός πολυμερούς, όπως το γραμμικό πολυαιθυλένιο, οι κρυσταλλικές περιοχές τήκονται. Στο Σχήμα 7 παρατηρείται η διαδικασία τήξης του. Αρχικά, καθώς η θερμοκρασία ανυψώνεται, ο ειδικός όγκος αυξάνεται βραδέως, αλλά με την ισχυρή άνοδο της θερμοκρασίας η προσφερόμενη θερμότητα αποδομεί τα κρυσταλλικά μέρη του υλικού και ο ειδικός όγκος αυξάνεται ταχύτατα. Η μετάπτωση αυτή ολοκληρώνεται όταν η θερμοκρασία γίνεται ίση με τη θερμοκρασία τήξεως [8,33–35].



Σχήμα 7. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μεταβολή του ειδικού όγκου γραμμικού πολυαιθυλενίου [33]

Το Σχήμα 7 αποδεικνύει ότι η αύξηση ειδικού όγκου είναι λιγότερο απότομη από εκείνη που συμβαίνει όταν τήκονται μικρότερα μακρομόρια. Επομένως, συμπεραίνεται πως για μικρά κρυσταλλικά μόρια υπάρχει συγκεκριμένη θερμοκρασία τήξεως, αλλά στις πολυμερικές αλυσίδες υπάρχει ένα εύρος σημείων τήξεως, ως απόρροια της πολυμοριακότητας των συνθετικών μακρομορίων. Οι αλυσίδες ενός πολυμερούς διαφέρουν ως προς το μήκος τους, ανεξαρτήτως του τρόπου παρασκευής. Στις χημικές ενώσεις τα μόρια είναι εντελώς όμοια, επομένως σχηματίζουν τέλειους κρυστάλλους (Σχήμα 8), αλλά οι μακρομοριακές αλυσίδες διαφέρουν ως προς το μήκος, οπότε παρεμποδίζεται η σωστή τακτοποίηση στα άκρα τους (Σχήμα 5) και δημιουργούνται μη κρυσταλλικές, άμορφες δομές [34,35].



Σχήμα 8. Σχηματική όψη κρυσταλλικής δομής [33]

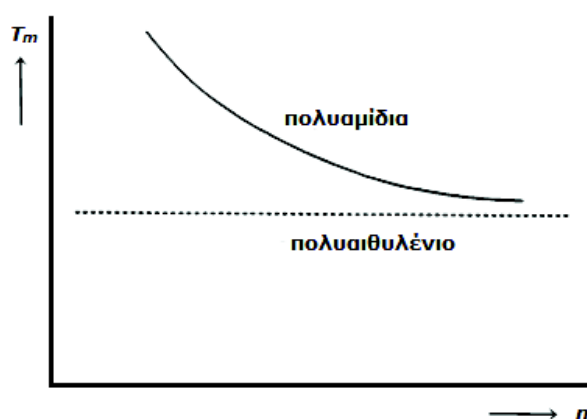
Στις μακρομοριακές δομές, το σημείο τήξεως, T_m , συσχετίζεται με το μέσο βαθμό πολυμερισμού. Σημειώνεται ότι, η T_m αντιστοιχεί στη μέγιστη θερμοκρασία τήξεως του πολυμερούς. Όταν ένα μακρομόριο διαλύεται σε ορισμένο διαλύτη, το σημείο τήξεως μειώνεται μόνο όταν τα μόρια του διαλύτη αδυνατούν να εισέλθουν στο εσωτερικό των κρυστάλλων του πολυμερούς. Γενικώς, η θερμοκρασία τήξεως αυξάνεται με την εισαγωγή δακτυλίων σε μια γραμμική αλυσίδα. Τα σημεία τήξεως αρωματικών πολυεστέρων και πολυαμιδίων είναι υψηλότερα σε σχέση με εκείνα των αντιστοίχων αλειφατικών πολυμερών.

Η θερμοκρασία τήξεως επηρεάζεται σημαντικά από τη δομή των μακρομοριακών αλυσίδων. Τόσο η ευκαμψία (ενδομοριακός παράγοντας), όσο και οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων του πολυμερούς (διαμοριακός παράγοντας), αποτελούν κύριες παραμέτρους της σχέσεως T_m και δομής. Όταν στις αλυσίδες εισάγονται άκαμπτα τμήματα (αρωματικοί δακτύλιοι, ογκώδεις χημικές ομάδες), ενισχύεται η δυσκαμψία (stiffness) και, επομένως, αυξάνεται η T_m , διότι οι αλυσίδες –με την αύξηση της δυσκαμψίας– εμφανίζουν μικρότερο αριθμό διαμορφώσεων μετά την τήξη, άρα η ΔS_u στην εξίσωση

$$T_m = \Delta H_u / \Delta S_u$$

μειώνεται. Επιπλέον, καθώς αυξάνονται οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, ο αριθμητής ΔH_u στη σχέση αυξάνεται και, κατά συνέπεια, η T_m [8,33–35].

Η αύξηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στα πολυμερή μπορεί να οφείλεται στην αυξημένη πολικότητα των δομικών μονάδων. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση ελάττωσης της T_m στα αλειφατικά πολυαμίδια, μέσω της αύξησης του αριθμού n των $-CH_2-$ ανά αμιδική ομάδα. Η τελευταία οφείλεται στο μειωμένο αριθμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μακρομορίων και, επομένως, στην εξασθένηση της διαμοριακής αλληλεπίδρασης. Καθώς η τιμή του n αυξάνεται, τα πολυαμίδια παρουσιάζουν τιμές T_m που τείνουν ασυμπτωτικά στην T_m του πολυαιθυλενίου (Σχήμα 9).



Σχήμα 9. Εξάρτηση της θερμοκρασίας τήξεως από τον αριθμό των μεθυλενικών ομάδων, n , ανά αμιδική ομάδα σε γραμμικά αλειφατικά πολυαμίδια [33]

5.1.2 Τήξη Συμπολυμερών

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η τήξη και η κρυστάλλωση των συμπολυμερών. Πέραν των διαφορετικών χημικών ομάδων, ως μονάδες συμπολυμερισμού μπορούν να θεωρηθούν και τα στοιχεία δομικών ανωμαλιών (στερεοχημικών, διακλάδωσης, διαμόρφωσης κεφαλής–κεφαλής) κατά μήκος του μακρομοριακού σκελετού.

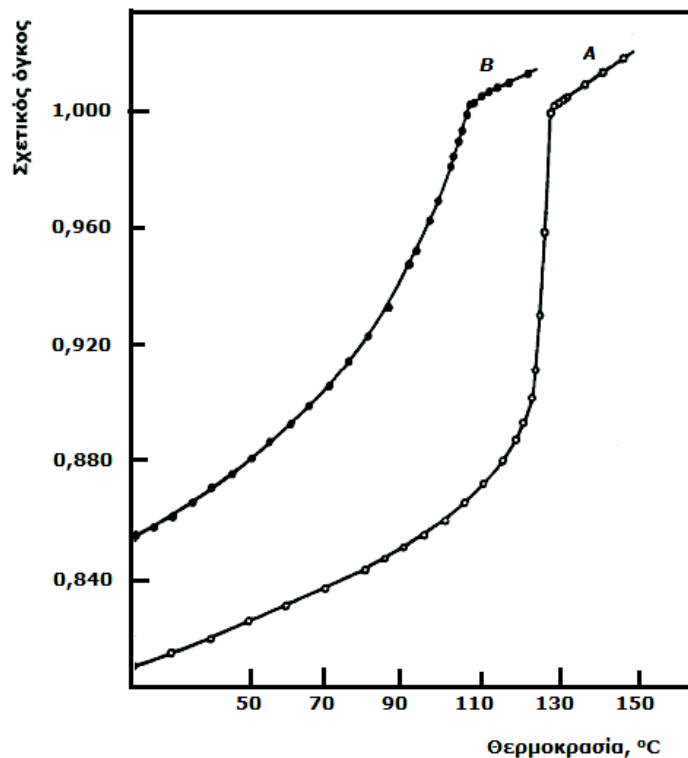
Για τον προσδιορισμό της T_m των συμπολυμερών είναι πιο καθοριστικός παράγοντας η κατανομή διαδοχής των δομικών στοιχείων τους, παρά η σύσταση του συμπολυμερούς.

Στα συμπολυμερή κατά συστάδες, όπου είναι δυνατή η κρυστάλλωση μόνο μιας συστάδας, παρατηρείται ελάχιστα χαμηλότερη T_m στο συμπολυμερές σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ομοπολυμερή. Αντιθέτως, η ελάττωση της T_m είναι σημαντική σε εναλλασσόμενα

συμπολυμερή, εξαιτίας του γεγονότος ότι η τακτοποίηση των πολυμερικών αλυσίδων παρεμποδίζεται στα κρυσταλλικά μέρη του υλικού.

Τελικώς, συμπεραίνεται πως η T_m μπορεί να είναι πολύ διαφορετική σε δύο συμπολυμερή ίδιας σύστασης, επειδή διαφέρει η διαδοχή των δομικών στοιχείων κατά μήκος των αλυσίδων. Συνεπώς, με κατάλληλο έλεγχο της σύστασης και της αλληλουχίας των δομικών μονάδων, μπορούν να παραχθούν πολυμερή διαφορετικών χαρακτηριστικών.

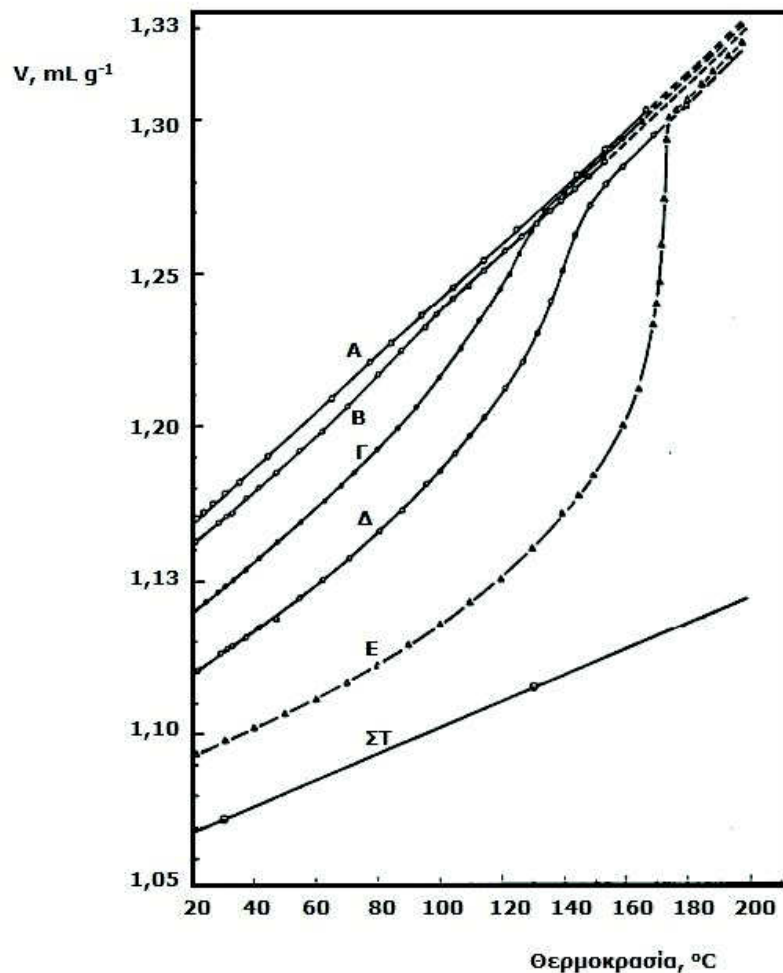
Αναφέρθηκε προηγουμένως ότι, οι δομικές ανωμαλίες στα συμπολυμερή εξετάζονται ως μονάδες συμπολυμερισμού, με πιο σημαντική την περίπτωση ύπαρξης διακλαδώσεων στη μακρομοριακή αλυσίδα. Αξιοσημείωτο είναι το πολυαιθυλένιο, το οποίο παράγεται μέσω πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, οπότε λαμβάνεται πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας. Στο συγκεκριμένο πολυμερές (**Low Density PolyEthylene**), στην αλυσίδα του οποίου περιέχονται τυχαίες διακλαδώσεις που επηρεάζουν την τήξη του, η σχέση βαθμού διακλάδωσης και T_m διευκρινίζεται στο ακόλουθο Σχήμα 7 [8,33–35].



Σχήμα 10. Επίδραση του σχετικού όγκου στη θερμοκρασία τήξεως του LDPE [33]

Στο Σχήμα 10, η καμπύλη Α αντιπροσωπεύει πολυαιθυλένιο ευθύγραμμης αλυσίδας, προερχόμενο από πολυμερισμό Ziegler–Natta. Η καμπύλη Β αντιστοιχεί στο διακλαδισμένο πολυαιθυλένιο. Όπως προκύπτει από την καμπύλη Β, το διακλαδισμένο προϊόν παρουσιάζει μικρότερη θερμοκρασία τήξεως, αλλά ευρύτερη μετάπτωση σε σύγκριση με το γραμμικό (καμπύλη Α).

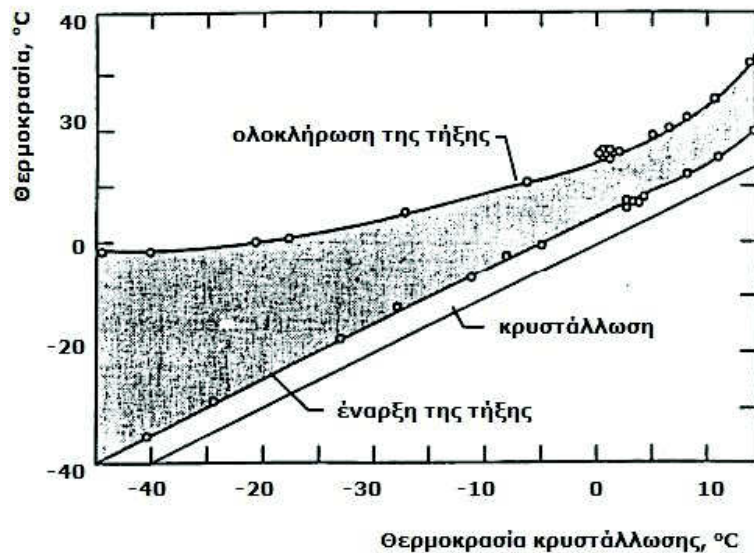
Άλλο παράδειγμα δομικής ανωμαλίας αποτελεί η στερεοχημική διαφοροποίηση των μακρομορίων, όπως συμβαίνει σε μη στερεοκανονικά πολυμερή. Στο Σχήμα 8 συσχετίζεται ο ειδικός όγκος με τη θερμοκρασία για πολυπροπυλένια διαφορετικής ισοτακτικότητας.



Σχήμα 11. Μεταβολή του ειδικού όγκου πολυπροπυλενίου ως προς τη θερμοκρασία, για ποσοστά ισοτακτικότητας που αυξάνονται από πάνω προς τα κάτω [33]

Συνήθως, η ισοτακτικότητα ευνοεί την τακτοποίηση των αλυσίδων και, επομένως, την κρυσταλλικότητα. Με τον τρόπο αυτόν, η μείωση του ποσοστού των ισοτακτικών δομών οδηγεί, επιπλέον, στη μείωση της κρυσταλλικότητας και της θερμοκρασίας τήξεως. Στα πολυμερή με μειωμένη ισοτακτικότητα (Σχήμα 11, καμπύλες Α, Β) δεν παρατηρούνται κρυσταλλικές περιοχές. Στην περίπτωση αυτή διαπιστώνεται, επίσης, μεγάλο εύρος τιμών T_m , όπως στο διακλαδισμένο πολυαιθυλένιο του Σχήματος 10.

Όπως προαναφέρθηκε, τα ομοπολυμερή χαρακτηρίζονται επίσης από ευρεία περιοχή τιμών T_m που επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης.



Σχήμα 12. Μεταβολή της T_m με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για το πολυ(1,4-cis ισοπρένιο) [33]

Το Σχήμα 12 απεικονίζει τα πειραματικά δεδομένα κρυστάλλωσης και υγροποίησης για το πολυ(1,4-cis ισοπρένιο).

Καθώς τα πολυμερή κρυσταλλώνονται, σχηματίζονται κρυσταλλικές περιοχές διαφορετικού μεγέθους. Οι μικρότεροι κρύσταλλοι υγροποιούνται με μεγαλύτερη ευκολία σε σύγκριση με τους μεγαλύτερους, οπότε εμφανίζεται μεγαλύτερο εύρος τιμών T_m . Στα συμπολυμερή, το εύρος είναι ακόμη πιο εκτεταμένο (Σχήματα 10 και 11).

5.2 Κινητική της Κρυστάλλωσης

Οι κινητικοί παράγοντες επηρεάζουν σημαντικά την κρυστάλλωση των πολυμερών. Ένα γεγονός που αποδεικνύει την παραπάνω θέση είναι ότι η κρυστάλλωση συμβαίνει σε θερμοκρασία χαμηλότερη της T_m . Κατά μία τυπική διαδικασία κρυστάλλωσης, καθώς ένα πολυμερικό τήγμα ψύχεται, δημιουργούνται αρχικώς πυρήνες κρυστάλλωσης (πυρηνοποίηση, nucleation) και έπεται η ανάπτυξη του κρυστάλλου.

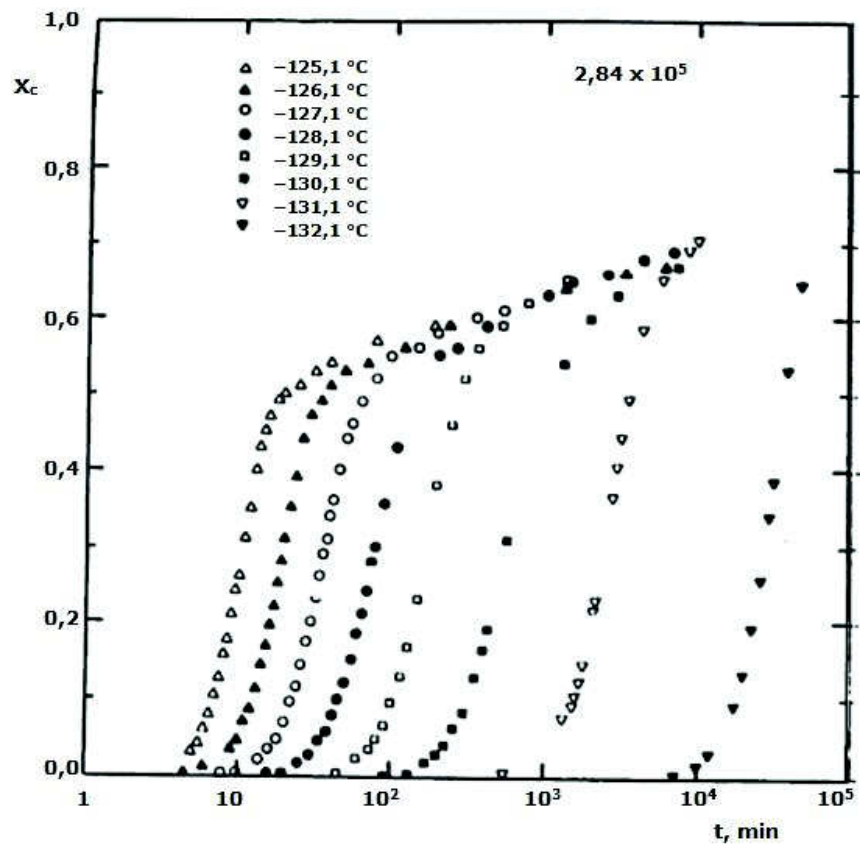
Στην εξίσωση Avrami περιγράφεται η κινητική της κρυστάλλωσης ενός υπόψυκτου τήγματος πολυμερών,

$$\frac{x_c}{x_\infty} = 1 - \exp(-Kt^n)$$

όπου τα x_c , x_∞ συνθέτουν το κλάσμα βάρους της κρυσταλλικής περιοχής κατά τη χρονική στιγμή t και στην κατάσταση ισορροπίας, αντιστοίχως. Το K αντιπροσωπεύει τη σταθερά ταχύτητας κρυστάλλωσης ενώ ο εκθέτης, n , μια σταθερά με ακέραιο πεδίο τιμών. Αυτές οι σταθερές καθορίζονται από τις ιδιαίτερες συνθήκες πυρηνοποίησης και κρυσταλλικής ανάπτυξης. Οι τιμές των K και n επηρεάζονται κυρίως από τη σχετική ετερογένεια της πυρηνοποίησης, όταν ο πυρήνας κρυστάλλωσης δεν αποτελείται από πολυμερές (αλλά είναι, για παράδειγμα, κόνις ή τάλκης) ή όταν δημιουργείται αρχικώς από συμπλέγματα αλυσίδων πολυμερούς, εξαιτίας θερμικών διαταραχών στο τήγμα. Επιπλέον, επηρεάζονται από τον τρόπο κρυσταλλικής ανάπτυξης (σε μία, δύο ή τρεις διαστάσεις). Οι χρόνοι κρυστάλλωσης, $t_{1/2}$, παρέχονται από την εξίσωση

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{1/n}$$

Στο Σχήμα 13 παρουσιάζονται τυπικές ισόθερμες για την κρυστάλλωση τήγματος γραμμικού πολυαιθυλενίου μοριακού βάρους $2,84 \times 10^5$. Οι καμπύλες εκφράζουν μεταβολή του βαθμού κρυστάλλωσης, x_c , ως προς χρόνο.



Σχήμα 13. Κινητική της κρυστάλλωσης γραμμικού πολυαιθυλενίου από τήγμα σε διάφορες θερμοκρασίες [33]

Από το Σχήμα 13 διαπιστώνεται ότι, ο τελικός βαθμός κρυστάλλωσης είναι σχεδόν σταθερός ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Συνήθως, στα πολυμερή δεν εμφανίζεται πλήρης κρυσταλλικότητα, λόγω της πολυμοριακότητας και των δομικών ατελειών. Στο Σχήμα 13 παρατηρείται, επίσης, ότι η μείωση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση του ρυθμού κρυστάλλωσης.

Συζήτηση – Συμπεράσματα

Στην πτυχιακή αυτή εργασία αναφέρθηκαν βασικά σημεία της κρυσταλλικότητας των πολυμερών, ένα εντυπωσιακά ενδιαφέρον ερευνητικό πεδίο. Σε παγκόσμια κλίμακα, το πλέον διαδεδομένο πολυμερές (όσον αφορά τους όγκους που παράγονται ανά έτος), το οποίο μπορεί να κρυσταλλωθεί, είναι το πολυαιθυλένιο. Υπάρχουν και άλλες κατηγορίες πολυμερών που παράγονται σε μεγάλους όγκους, όπως το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο, το Nylon 6,6[®] και ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστερας), τα οποία κρυσταλλώνονται, καθώς και πολλά πολυμερή υλικά εξειδικευμένης χρήσης, όπως το Teflon[®] και το Kevlar[®]. Γενικά, η κρυσταλλικότητα προσδίδει βελτιωμένη μηχανική αντοχή, υψηλότερη αντίσταση στη διάσπαση και καλύτερες ιδιότητες διαπερατότητας.

Το πολυαιθυλένιο –ως στερεοκανονικό πολυμερές– μπορεί να κρυσταλλωθεί, όπως άλλωστε και το ισοτακτικό και συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο και το πολυαιθυλενοξείδιο που ανήκουν στην ίδια κατηγορία. Μη στερεοκανονικά πολυμερή, όπως το ατακτικό πολυστυρένιο και ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστερας) ή πολυμερή μεικτής μικροδομής (μεικτά πολυδιένια *cis*- και *trans*-) δεν κρυσταλλώνονται. Βασικό στοιχείο για τη δυνατότητα κρυστάλλωσης είναι η τακτοποίηση ορισμένων μονομερών σε μια κανονική μοναδιαία κυψελίδα, η οποία στην πορεία διατάσσεται σε πλέγμα τριών διαστάσεων, προκειμένου να καταλάβει δεδομένο χώρο.

Τα πολυμερή, όπως προαναφέρθηκε, μπορούν να κρυσταλλωθούν σε τρία επίπεδα δομής. Στο πρώτο επίπεδο, μεμονωμένες κύριες αλυσίδες σχηματίζουν έλικες και τακτοποιούνται με τέτοιον τρόπο ως προς τις γειτονικές αλυσίδες, ώστε να σχηματίζουν μοναδιαίες κυψελίδες με διαστάσεις λίγων Ångstrom. Στο δεύτερο επίπεδο, οι μοναδιαίες κυψελίδες διατάσσονται σε λεπτά φύλλα, γνωστά ως φυλλίδια αναδιπλωμένων αλυσίδων, με σύνηθες πάχος από 100 έως

500 Å και εύρος αρκετών μικρομέτρων στις άλλες δύο διαστάσεις. Στο τρίτο επίπεδο, τα φυλλίδια αυτά διευρύνονται, κάμπτονται και διακλαδίζονται παράγοντας δομές τριών διαστάσεων, διαμέτρου δεκάδων ή εκατοντάδων μm, τους γνωστούς σφαιρουλίτες [8].

Το πολυαιθυλένιο, ένα θερμοπλαστικό πολυμερές, διατίθεται στο εμπόριο σε μία μεγάλη ποικιλία τύπων, ο καθένας από τους οποίους, λόγω των διαφορετικών ιδιοτήτων (δηλαδή, του διαφοροποιημένου τρόπου πολυμερισμού του μονομερούς αιθυλενίου ή της παρουσίας μικρής ποσότητας άλλου συμμονομερούς μέσα στη μακρομοριακή αλυσίδα) προορίζεται για κάποια εξειδικευμένη εφαρμογή. Η κρυσταλλική δομή αυτού του πολυμερούς είναι ουσιαστικά η ίδια με εκείνη των γραμμικών αλκανίων που περιέχουν 20–40 άτομα άνθρακα. Με δεδομένο ότι στο πολυαιθυλένιο δεν υπάρχουν υποκαταστάτες στις αλυσίδες ή ενδομοριακές δυνάμεις, εκτός από δυνάμεις διασποράς –δυνάμεις London–, χρησιμοποιείται ως ουσία αναφοράς για σύγκριση με άλλα πολυμερή. Ο συνολικός ρυθμός κρυστάλλωσης είναι τυπικά ανεξάρτητος από το μοριακό βάρος για πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους, αλλά μειώνεται με ελάττωση του μοριακού βάρους για πολυμερή βραχύτερων αλυσίδων. Συχνά, η συνολική εξέλιξη της κρυσταλλικότητας ακολουθεί την εξίσωση Avrami ενώ για τη μελέτη της κρυστάλλωσης των πολυμερών χρησιμοποιούνται ποικίλες τεχνικές χαρακτηρισμού και κατάλληλα πειραματικά εργαλεία απεικόνισης των μονοκρυστάλλων και των ιδιοτήτων της μοναδιαίας κυψελίδας.

Κεφάλαιο 7

Βιβλιογραφία

1. D. Feldman, “Polymer History”, *Designed Monomers and Polymers*, **11**, 1–15 (2008)
2. *La Mise en Forme des Matières Plastiques*. J. F. Agassant, P. Avenas, J. P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, Eds., Technique et Documentation-Lavoisier, 1996
3. Π. Γ. Φραγκούλη, *Επιστήμη Πολυμερών*. Αθήνα, 2019
4. S. C. Tjong, “Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites”, *Materials Science and Engineering, R*, **53**, 73–197 (2006)
5. *Techniques in Rheological Measurement*. A. A. Collyer, Ed., Chapman and Hall, 1993
6. *Macromolecules: An Introduction to Polymer Science*. F. Bovey, Ed., Elsevier, 2012
7. *Introduction to Polymer Science and Technology*. M. Akay, Ed., Bookboon, 2012
8. *Polymer Chemistry*. P. C. Hiemenz, T. P. Lodge, Eds., CRC Press, 2007
9. E. N. Peters, Plastics: Thermoplastics, Thermosets, and Elastomers. Στο *Handbook of Materials Selection*, M. Kutz, Ed., Wiley-Interscience, 335–355, 2002
10. M. Demirors, The History of Polyethylene. Στο *100+ Years of Plastics. Leo Baekeland and Beyond*. E. T. Strom, S. C. Rasmussen, Eds., American Chemical Society Symposium Series, **1080**, 115–145 (2011)
11. *Business and Technology of the Global Polyethylene Industry: An In-depth Look at the History, Technology, Catalysts, and Modern Commercial Manufacture of Polyethylene and Its Products*. T. E. Nowlin, Ed., John Wiley and Sons, 2014
12. *Concise Encyclopedia of Polymer Processing and Applications*. P. J. Corish, Ed., Pergamon Press, 1992
13. *Plastics Engineering*. R. J. Crawford, Ed., Pergamon Press, 1987
14. *Plastics Extrusion Technology*. F. Hensen, Ed., Hanser, 1988
15. A. Rip, Science and Technology as Dancing Partners. Στο *Technological Development and Science in the Industrial Age*. P. Kroes, M. Bakker, Eds., Springer, 1992, σ. 231–270
16. *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*. A. Peacock, Ed., CRC

- Press, 2000
17. *Physics of Plastics*. A. W. Birley, B. Haworth, J. Batchelor, Eds., Hanser, 1992
 18. M. Vlasblom, The manufacture, properties, and applications of high-strength, high-modulus polyethylene fibers. Στο *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*, Woodhead Publishing, 2018, σ. 699–755
 19. *Practical Guide to Polyethylene*. C. Vasile, M. Pascu, Eds., Rapra Technology Limited Publishing, 2005
 20. M. Razavi-Nouri, J. N. Hay, “Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Metallocene Polyethylene”, *Polymer*, **42**, 8621–8627 (2001)
 21. L. Szántó, Y. Feng, F. Zhong, T. Hees, E. van Ruymbeke, R. Mülhaupt, C. Friedrich, “Ultra-Broad Molecular Weight Distribution Effects on Viscoelastic Properties of Linear Multimodal PE”, *Journal of Rheology*, **63**, 773–784 (2019)
 22. *Polymer Processing*. D. H. Morton-Jones, Ed., Chapman and Hall, 1989
 23. R. G. Alamo, L. Mandelkern, “Thermodynamic and structural properties of ethylene copolymers”, *Macromolecules*, **22**, 1273–1277 (1989)
 24. H. Storz, K. D. Vorlop, “Bio-Based Plastics: Status, Challenges and Trends”, *Applied Agricultural and Forestry Research*, **63**, 321–332 (2013)
 25. I. Ανδρικόπουλος, Χ. Βαμβακόπουλος, Χ. Πλατυκωστόπουλος, Πτυχιακή Εργασία, Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καβάλας, 2006
 26. S. Ronca, Polyethylene. Στο *Brydson’s Plastics Materials*. M. Gilbert, Ed., Butterworth-Heinemann, 2017, σ. 247–278
 27. Μ. Κουτσαθάνας, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2017
 28. R. M. Patel, Polyethylene. Στο *Multilayer Flexible Packaging*. William Andrew Publishing, 2016, σ. 17–34
 29. *Introduction to Physical Polymer Science*. L. H. Sperling, Ed., Wiley, 1992
 30. *Principles of Polymer Processing*. Z. Tadmor, C. G. Gogos, Eds., John Wiley and Sons, 2013
 31. Α. Χριστοφορίδης, *Χημεία και Τεχνολογία Πολυμερών*. Καβάλα, 2009
 32. Ε. Γιώτη, Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009
 33. Ν. Χατζηρηστίδης, Ε. Ιατρού, Μ. Πιτσικάλης, *Σημειώσεις Επιστήμης Πολυμερών*. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2009
 34. K. Armitstead, G. Goldbeck-Wood, A. Keller, “Polymer Crystallization Theories”. Στο *Macromolecules: Synthesis, Order and Advanced Properties*. Advances in Polymer Science, **100**, 219–312 (1992)
 35. M. C. Zhang, B. H. Guo, J. Xu, “A Review on Polymer Crystallization Theories”, *Crystals*, **7**, 4–41 (2017)

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.
Τομέας Χημείας, Επιστήμης Υλικών και Κλωστοϋφαντουργίας

Κρυσταλλικότητα Πολυαιθυλενίου

Πτυχιακή Εργασία

ΤΟΥ

Εμίλ Α. Ιβάνοβ

Υποβληθείσα στο Τμήμα για την απόκτηση του Πτυχίου
Κλωστοϋφαντουργού Μηχανικού Τεχνολογικής Εκπαίδευσης

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2021