

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων

Σταυρούλα Δ. Χυτήρη
ΧΗΜΙΚΟΣ

95

Μελέτη της επίδρασης ιονίζουσών ακτινοβολιών - γ και ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες πολυστρωματικών υλικών συσκευασίας τροφίμων.

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2007



ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000200764



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων υπό την εποπτεία και καθοδήγηση του Καθηγητή Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Μιχαήλ Γ. Κοντομηνά, προς τον οποίο εκφράζω τις θερμές ευχαριστίες μου για τη συνεχή επιστημονική συνεργασία και την υπεύθυνη καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της διατριβής.

Πολλές ευχαριστίες εκφράζω, επίσης, προς τον κ. Κυριάκο Ρηγανάκο, Επίκουρο Καθηγητή Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, επιστημονικό υπεύθυνο του προγράμματος ΠΕΝΕΔ στα πλαίσια του οποίου διεξήχθη η παρούσα διατριβή, για την εποικοδομητική συνεργασία και τις εύστοχες παρατηρήσεις στο κείμενο της διατριβής.

Ευχαριστίες εκφράζω και προς το τρίτο μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου κ. Μαρία Τασιούλα, Επίκουρη Καθηγήτρια Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τη συμβολή της στην παρούσα εργασία.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τους Δρα Αντώνιο Γούλα και Δρ. Αναστασία Μπαδέκα για την άριστη συνεργασία και την εκμάθηση πειραματικών τεχνικών κατά την υλοποίηση του πειραματικού μέρους της διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υπεύθυνους της εταιρείας Alfa Beta Roto A.E. (συνεργαζόμενο φορέα στο δεύτερο ήμισυ του προγράμματος) κ.κ. Αργυρόπουλο Χρήστο και Αργυρόπουλο Στέλιο και την εταιρεία ΕΛΒΙΟΜΕΤ Α.Ε. (Κομοτηνή, Ελλάδα) για τη χορήγηση των πλαστικών μεμβρανών.

Επίσης, εκφράζω τις ευχαριστίες μου προς τον κ. Ν. Παναγιωτάκη, Ακτινοφυσικό, υπεύθυνο των ακτινοβολήσεων της εταιρείας ΕΛΒΙΟΝΥ Α.Ε. (Μάνδρα Αττικής), καθώς και τον Dr. H. Alkan υπεύθυνο των ακτινοβολήσεων της εταιρείας Gamma-Pak (Τουρκία), για τις ακτινοβολήσεις των δειγμάτων με γ- ακτινοβολία.

Τέλος, ευχαριστώ τους Dr. M. Stahl και Dr. W.-D. Koller, ερευνητές στο Ομοσπονδιακό Ερευνητικό Κέντρο Διατροφής και Τροφίμων (Καρλσρούη, Γερμανία), για την ακτινοβολήση των δειγμάτων με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας.

Ευχαριστίες οφείλονται και προς τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής κ.κ. Καθ. Α. Κουτίνα (Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών), Καθ. Μ. Κωμαίτη (Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών), Αναπλ. Καθ. Π.Γ.



Δεμερτζή και Αναπλ. Καθ. Ι. Αρβανιτογιάννη (Τμήμα Γεωπονίας Ζωικής Παραγωγής Πανεπιστημίου Θεσσαλίας) για τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις τους στο κείμενο της παρούσας διατριβής.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας για τη χρηματοδότηση της παρούσας έρευνας μέσω του προγράμματος ΠΕΝΕΔ κατά το διάστημα 2003-2007.



ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Κοντομηνάς Μιχαήλ, Επιβλέπων, Καθηγητής Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
2. Ρηγανάκος Κυριάκος, Υπεύθυνος του Προγράμματος, Μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Επίκουρος Καθηγητής Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
3. Τασιούλα Μαρία, Μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Επίκουρη Καθηγήτρια Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
4. Κουτίνης Αθανάσιος, Καθηγητής Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών.
5. Κωμαΐτης Μιχαήλ, Καθηγητής Χημείας και Ανάλυσης Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.
6. Δεμερτζής Παναγιώτης, Αναπληρωτής Καθηγητής Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
7. Αρβανιτογιάννης Ιωάννης, Αναπληρωτής Καθηγητής Χημείας Τροφίμων του Τμήματος Γεωπονίας Ζωικής Παραγωγής Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.



Αφιερώνεται στην
οικογένειά μου.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	3
2.1 Συντήρηση τροφίμων	3
2.1.1 Μέθοδοι συντήρησης τροφίμων	4
2.1.2 Ακτινοβόληση τροφίμων	9
2.1.2.1 Τύποι ακτινοβολιών	10
2.1.2.2 Εγκαταστάσεις ακτινοβόλησης	14
2.1.2.3 Μονάδες μέτρησης ακτινοβόλησης	16
2.1.2.4 Δόσεις ακτινοβόλησης τροφίμων	17
2.1.2.5 Επίδραση της ακτινοβόλησης στα τρόφιμα - Υγιεινή των τροφίμων	19
2.1.2.6 Νομοθεσία για την ακτινοβόληση των τροφίμων	22
2.1.2.7 Συμπεράσματα-προοπτική	26
2.2 Συσκευασία τροφίμων	27
2.2.1 Πλαστικά υλικά συσκευασίας	28
2.2.1.1 Βασικές έννοιες πολυμερών.....	29
2.2.1.2 Κυριότερα είδη πολυμερών στη συσκευασία τροφίμων	31
2.2.2 Πολυστρωματικά υλικά συσκευασίας	46
2.3 Φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες υλικών συσκευασίας	51
2.3.1 Θερμικές ιδιότητες πολυμερών - Κρυσταλλικότητα.....	51
2.3.2 Διαπερατότητα πολυμερών από αέρια και υδρατμούς.....	55
2.3.3 Διαλυτότητα και χημική υποβάθμιση πολυμερών - Αλληλεπίδραση υλικού συσκευασίας/ τροφίμου.....	58
2.3.4 Μηχανικές ιδιότητες υλικών συσκευασίας	59
2.4 Επίδραση της ακτινοβόλησης στα υλικά συσκευασίας	62
2.4.1 Χημικές αλλαγές που προκαλούνται στα πολυμερή κατά την ακτινοβόληση	63
2.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την επίδραση της ακτινοβολίας στα πολυμερή	65



2.4.3 Επίδραση της ακτινοβόλησης στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες υλικών συσκευασίας.....	67
2.4.4 Πλαστικά υλικά συσκευασίας που έχουν επιτραπεί για χρήση στην ακτινοβόληση των τροφίμων	69
2.5 Ανακύκλωση των υλικών συσκευασίας.....	70
2.5.1 Ορισμοί - Τρόποι ανακύκλωσης υλικών συσκευασίας	71
2.5.2 Νομοθεσία για την ανακύκλωση των υλικών συσκευασίας	72
2.5.3 Ανακύκλωση χαρτιού	73
2.5.4 Ανακύκλωση γυαλιού	73
2.5.5 Ανακύκλωση μετάλλου	74
2.5.6 Ανακύκλωση πλαστικών.....	75
2.5.6.1 Μέθοδοι ανακύκλωσης πλαστικών	80
2.5.6.2 Ανακύκλωση PET	82
2.5.6.3 Ανακύκλωση PE	83
2.5.6.4 Ανακύκλωση PVC.....	84
2.5.6.5 Ανακύκλωση PS.....	84
2.5.7 Επίδραση της ανακύκλωσης στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες υλικών συσκευασίας	84
2.5.7.1 Ανακύκλωση πλαστικών και ακτινοβόληση	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	89
4.1 Υλικά.....	89
4.2 Ακτινοβόληση	91
4.2.1 Ακτινοβόληση δειγμάτων με ιονίζουσα γ-ακτινοβολία	91
4.2.2 Ακτινοβόληση δειγμάτων με ιονίζουσα ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας	91
4.3 Μέθοδοι-Εξοπλισμός	92
4.3.1 Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων.....	92
4.3.2 Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων.....	93
4.3.3 Μέτρηση διαπερατότητας σε O ₂ και υδρατμούς	94
4.3.4 Μελέτη της δομής του πολυμερούς με φασματοσκοπία FTIR.....	94



4.3.5 Μελέτη δημιουργίας σταυροδεσμών μετά την ακτινοβόληση (crosslinking)	95
4.3.6 Μελέτη της παραγωγής προϊόντων ραδιόλυσης κατά την ακτινοβόληση των υλικών σε επαφή με ισο-οκτάνιο με αέρια χρωματογραφία φασματοσκοπίας μάζας (GC/MS)	96
4.3.7 Μελέτη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πόσιμου νερού σε επαφή με τα πολυμερή.....	97
4.3.8 Σύγκριση αποτελεσμάτων	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	99
5.1 Μελέτη της επίδρασης της γ- ακτινοβόλησης στις ιδιότητες των υλικών	99
5.1.1 Επίδραση της γ- ακτινοβόλησης στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών A1, A2, A3 (LDPE / LDPE – LLDPE (70%-30%) / LDPE / LDPE – LLDPE (70%-30%) / LDPE, 15/10/50/10/15 % κ.β.)	99
5.1.2 Επίδραση της γ- ακτινοβόλησης στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών B1, B2, B3 (PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE, 15/5/50/15/15 % κ.β.).....	121
5.1.3 Επίδραση της γ- ακτινοβόλησης στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών C1, C2, C3 (PA / EVOH / tie / LDPE / LDPE, 15/5/5/50/25 % κ.β.)	143
5.1.4 Σύγκριση της επίδρασης της γ- ακτινοβόλησης στις ιδιότητες των τριών ειδών υλικών	167
5.1.5 Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα	169
5.2 Μελέτη της επίδρασης της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των υλικών.....	173
5.2.1 Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών A1, A2, A3 (LDPE / LDPE – LLDPE (70%-30%) / LDPE / LDPE – LLDPE (70%-30%) / LDPE, 15/10/50/10/15 % κ.β.)	173
5.2.2 Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών B1, B2, B3 (PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE, 15/5/50/15/15 % κ.β.)	194
5.2.3 Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών C1, C2, C3 (PA / EVOH / tie / LDPE / LDPE, 15/5/5/50/25 % κ.β.)	214



5.2.4 Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των τριών ειδών υλικών	234
5.2.5 Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα	236
5.3 Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία -γ και ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των υλικών	239
5.3.1 Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία -γ και ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών A1, A2, A3 (LDPE / LDPE – LLDPE (70%-30%) / LDPE / LDPE – LLDPE (70%-30%) / LDPE, 15/10/50/10/15 % κ.β.).....	239
5.3.2 Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία -γ και ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών B1, B2, B3 (PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE, 15/5/50/15/15 % κ.β.)	241
5.3.3 Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία -γ και ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών C1, C2, C3 (PA / EVOH / tie / LDPE / LDPE, 15/5/5/50/25 % κ.β.)	243
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	247
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - ΠΕΡΙΛΗΨΗ	253
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 - SUMMARY	257
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	261



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια η ακτινοβόληση εφαρμόζεται ευρέως στη διεθνή αγορά ως μη θερμική τεχνική παστερίωσης τροφίμων όσο και αποστείρωσης των υλικών συσκευασίας. Στην περίπτωση της παστερίωσης των τροφίμων, τα τελευταία ακτινοβολούνται συσκευασμένα ώστε να αποφευχθεί η μικροβιακή μόλυνση του προϊόντος. Έτσι, εκτός του τροφίμου, την επίδραση της ακτινοβολίας δέχεται και το υλικό συσκευασίας.

Αποτελέσματα της ακτινοβόλησης των πλαστικών είναι η διάσπαση των πολυμερικών αλυσίδων (scission), η δημιουργία σταυροδεσμών (cross-linking), μεταβολές στη δομή του πολυμερούς, στις μηχανικές και φυσικοχημικές του ιδιότητες (διαπερατότητα, θερμικές ιδιότητες), στην ολική και ειδική μετανάστευση συστατικών της συσκευασίας στο περιεχόμενο προϊόν καθώς και παραγωγή μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης χαμηλού Μ.Β. και αερίων και μεταβολές στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των συσκευασμένων τροφίμων.

Λόγω της ολοένα και μεγαλύτερης παραγωγής και χρήσης πλαστικών υλικών συσκευασίας σε βάρος των συμβατικών υλικών, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίησή τους. Η ανακύκλωση, ωστόσο, οδηγεί σε υποβάθμιση των μηχανικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων των πλαστικών υλικών ενίοτε δε και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων με τα οποία τα τελευταία συσκευάζονται. Με βάση τα ανωτέρω, και σύμφωνα με τη διεθνή νομοθεσία, τα ανακυκλωμένα πλαστικά υλικά δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε άμεση επαφή με τα τρόφιμα αλλά μόνο ως εσωτερικό στρώμα πολυστρωματικών υλικών στα οποία τα εξωτερικά στρώματα αποτελούνται από παρθένο υλικό.



Το πολυαιθυλένιο (PE), είτε ως χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE), είτε ως υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE), είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο υλικό συσκευασίας τροφίμων είτε ως μονοστρωματικό είτε ως πολυστρωματικό, με άλλα υλικά όπως πολυαμίδιο (PA) και αιθυλενοβινυλική αλκοόλη (EVOH). Είναι, επομένως, ιδιαίτερα σημαντική η διερεύνηση της επίδρασης της ακτινοβόλησης σε υλικά που περιέχουν τόσο παρθένο όσο και ανακυκλωμένο LDPE.

Στην παρούσα έρευνα μελετήθηκε η επίδραση ιονίζουσών ακτινοβολιών στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες πολυστρωματικών υλικών με εσωτερικό στρώμα ανακυκλωμένου LDPE, και προσδιορίστηκαν ημιποσοτικά τα προϊόντα ραδιόλυσης που παράγονται λόγω ακτινοβόλησης και μεταφέρονται σε προσομοιωτή λιπαρών τροφίμων. Επίσης, μελετήθηκε και η μεταβολή των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πόσιμου νερού σε επαφή με τα ακτινοβολημένα πολυμερή.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Συντήρηση τροφίμων

Σκοπός της συντήρησης των τροφίμων είναι η παρεμπόδιση ανεπιθύμητων μεταβολών στα τρόφιμα, που σχετίζονται με τη θρεπτική αξία και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά αυτών. Οι διάφορες μέθοδοι συντήρησης αποβλέπουν, εξ' άλλου, στην ελάττωση του μικροβιακού φορτίου των τροφίμων, που μπορεί να αποτελείται από αλλοιογόνους, μη αλλοιογόνους αλλά και παθογόνους μικροοργανισμούς (Γούλας 1997, Δεμερτζής και Κοντομηνάς 1999, Taylor-Davis και Stone 2006).

Η συντήρηση των τροφίμων μπορεί να επιτευχθεί με **θερμικές** και **μη θερμικές τεχνικές**. Οι κύριες τεχνικές συντήρησης όπως η ψύξη, η κατάψυξη, η αποστείρωση, η παστερίωση, η προσθήκη συντηρητικών, η αφυδάτωση είναι οι πιο γνωστές και παραδοσιακές μέθοδοι που εφαρμόζονται. Σχετικά πρόσφατες τεχνικές όπως συσκευασία υπό κενό ή τροποποιημένη ατμόσφαιρα, η χρήση ιονιζουσών ακτινοβολιών ή συνδυασμός διαφόρων μεθόδων εφαρμόζονται ολοένα και περισσότερο.

Οι αυξανόμενες απαιτήσεις των καταναλωτών για πιο ποιοτικά, πιο υγιεινά και χωρίς την προσθήκη συντηρητικών τρόφιμα, οδηγούν στην αύξηση του ενδιαφέροντος στη μελέτη και εφαρμύγή των νέων, ήπιων, μεθόδων συντήρησης των τροφίμων (Goald, 1995).



2.1.1 Μέθοδοι συντήρησης τροφίμων

Παρακάτω αναφέρονται διάφορες μέθοδοι συντήρησης των τροφίμων.

α. Συντήρηση με αύξηση θερμοκρασίας

Οι κύριες μέθοδοι συντήρησης με αύξηση της θερμοκρασίας είναι η παστερίωση και η αποστείρωση του τροφίμου (Δεμερτζής και Κοντομηνάς 1999, Taylor-Davis και Stone 2006).

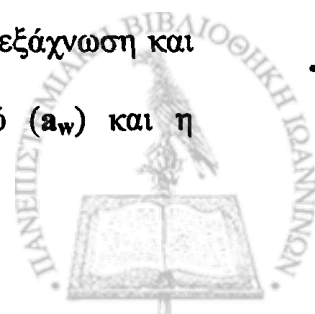
- Παστερίωση: θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες 60-75 °C για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, συνήθως 15 s, με σκοπό την ελαχιστοποίηση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών.
- Αποστείρωση: θερμική κατεργασία του τροφίμου σε υψηλές θερμοκρασίες (>100 °C).

β. Συντήρηση με ελάττωση θερμοκρασίας

- Ψύξη: διατήρηση του τροφίμου σε θερμοκρασίες κατώτερες των 15 °C αλλά μεγαλύτερες από 0 °C (0-5 °C).
- Κατάψυξη: μείωση της θερμοκρασίας σε τιμές της τάξεως των -20 °C έως -80 °C (βαθιά κατάψυξη), οι οποίες προκαλούν κρυστάλλωση του μεγαλύτερου μέρους των κυτταρικών υγρών και του νερού οπότε αναστέλλεται η δράση βακτηρίων και ενζύμων.

γ. Συντήρηση με ελάττωση του περιεχομένου νερού

Αφυδάτωση, συμπύκνωση, ξήρανση: κατά τις διεργασίες αυτές το νερό απομακρύνεται με διάφορες διεργασίες όπως εξάτμιση, κρυστάλλωση, εξάχνωση και εκχύλιση. Αποτέλεσμα είναι η μείωση της ενεργότητας του νερού (a_w) και η



καθυστερήση ή και παρεμπόδιση την ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Όταν η απομάκρυνση του νερού γίνεται σχεδόν πλήρως, ώστε το προκύπτον τρόφιμο να έχει υγρασία 0-20%, οι μέθοδοι ονομάζονται διεργασίες αφυδάτωσης. Μερική απομάκρυνση του νερού ώστε τη τελική συγκέντρωση στο τρόφιμο να είναι >20 % οδηγεί στη διεργασία συμπόκνωσης. Η ζήρανση είναι μια από τις πιο παλιές μεθόδους συντήρησης ενός τροφίμου ενώ νέες μέθοδοι μείωσης της ενεργότητας του νερού περιλαμβάνουν διεργασίες συμπόκνωσης υπό κενό στις οποίες συμπεριλαμβάνεται κι ένα στάδιο παστερίωσης (Δεμερτζής και Κοντομηνάς 1999, Taylor-Davis και Stone 2006).

δ. Συντήρηση με προσθήκη χημικών ουσιών

Προσθήκη στα τρόφιμα διαφόρων χημικών ουσιών (πρόσθετα) όπως σάκχαρα, άλατα καθώς και συνθετικά χημικά συντηρητικά, αντιοξειδωτικά, σταθεροποιητές και άλλα, επιτρεπόμενων από τη νομοθεσία και σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις με βασικό σκοπό τη συντήρηση του προϊόντος (Γούλας 1997, Δεμερτζής και Κοντομηνάς 1999, Taylor-Davis και Stone 2006).

ε. Συντήρηση με συσκευασία σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους συντήρησης

Η συσκευασία ενός τροφίμου επιτελεί διάφορες λειτουργίες με σημαντικότερη την προστασία του προϊόντος. Ανεξάρτητα από τη μέθοδο επεξεργασίας ή συντήρησης η κατάλληλη συσκευασία είναι ουσιαστική για τη διατήρηση του τροφίμου. Η ποιότητα του προϊόντος όπως αυτό φτάνει στον καταναλωτή είναι συνάρτηση της αρχικής επεξεργασίας, της μεθόδου συντήρησης και των συνθηκών αποθήκευσης. Υλικά συσκευασίας που χρησιμοποιούνται διεθνώς, όπως χάρτινα, μεταλλικά, γυάλινα ή πλαστικά δοχεία, πλαστικές μεμβράνες ή υλικά αποτελούμενα από κατάλληλο



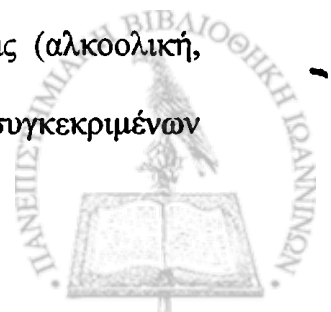
συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών συσκευασίας, προστατεύουν το τρόφιμο από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως φως, υγρασία, οξυγόνο και επιμολύνσεις (Δεμερτζής και Κοντομηνάς 1999, Taylor-Davis και Stone 2006).

Επιπρόσθετα, καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται με τη χρήση κατάλληλης συσκευασίας σε συνδυασμό με άλλη μέθοδο συντήρησης. Μεταβολή της ατμόσφαιρας στην οποία το τρόφιμο συσκευάζεται, εμποδίζει τη μικροβιακή ανάπτυξη. Τα τελευταία χρόνια εφαρμόζεται αρκετά, σε συνδυασμό με ψύξη για ένα καλύτερο αποτέλεσμα, η **Συσκευασία σε Τροποποιημένες Ατμόσφαιρες (MAP)**, όπου η ατμόσφαιρα που περιβάλλει το τρόφιμο αποτελείται από μίγμα των αερίων διοξειδίου του άνθρακα, αζώτου και οξυγόνου, συγκεκριμένης σύστασης. Για να μη μεταβάλλεται αισθητά η αρχική συγκέντρωση των αερίων μετά το κλείσιμο του προϊόντος, θα πρέπει η συσκευασία να είναι χαμηλής διαπερατότητας σε αέρια. Μια κατηγορία συσκευασίας σε τροποποιημένες ατμόσφαιρες είναι και η **συσκευασία σε κενό (VP)**, κατά την οποία αφαιρείται ο αέρας, αφού το τρόφιμο τοποθετηθεί στον περιέκτη.

Τα τελευταία χρόνια εφαρμόζεται η **ασηπτική συσκευασία** κατά την οποία το τρόφιμο και η συσκευασία αποστειρώνονται ξεχωριστά. Η συσκευασία αποστειρώνεται κυρίως με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η εφαρμογή υψηλής θερμοκρασίας που ίσως θα κατέστρεφε τη συσκευασία. Τα ασηπτικά συσκευασμένα τρόφιμα διατηρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα (Reuter 1988, Gould 1995, Taylor-Davis και Stone 2006).

στ. Συντήρηση με βιολογικές μεθόδους

Οι βιολογικές μέθοδοι συντήρησης περιλαμβάνουν τις ζυμώσεις (αλκοολική, γαλακτική, οξική ζύμωση) και σκοπό έχουν τον πολλαπλασιασμό συγκεκριμένων



επιθυμητών μικροοργανισμών καθώς και των μεταβολικών δραστηριοτήτων αυτών, τα τελικά προϊόντα των οποίων είναι ιδιαίτερα επιθυμητά (Γούλας 1997, Δεμερτζής και Κοντομηνάς 1999).

ζ. Συντήρηση με επεξεργασία υψηλής πίεσης

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για την επεξεργασία τροφίμων με χρήση υψηλής υδροστατικής πίεσης ως εναλλακτική λύση της θερμικής επεξεργασίας.

Κατά την επεξεργασία υψηλής πίεσης τα τρόφιμα υπόκεινται σε υψηλή υδροστατική πίεση της τάξης των 100-600 MPa σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Gould, 1995). Το προϊόν συσκευάζεται σε εύκαμπτο περιέκτη (συνήθως σακούλα ή πλαστικό μπουκάλι) και εφαρμόζεται υψηλή πίεση με τη βοήθεια ενός υγρού (συνήθως νερού) για 3-5 min. Η καρδιά των συστημάτων αυτών είναι το δοχείο υψηλής πίεσης, στο οποίο εισάγεται η κάθε παρτίδα προϊόντος, επεξεργάζεται, αποσυμπιέζεται, εξάγεται και το δοχείο επαναπληρώνεται.

Αποτέλεσμα είναι η αδρανοποίηση της δράσης μικροοργανισμών, σπορίων και ενζύμων ενώ προκαλούνται ελάχιστες μεταβολές στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου λόγω της μη θερμικής κατεργασίας. Η εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα είναι περιορισμένη κυρίως εξαιτίας του υψηλού κόστους που απαιτείται για να επιτευχθεί η υψηλή πίεση.

Η διαδικασία είναι γνωστή και ως High Hydrostatic Pressure processing (επεξεργασία υψηλής υδροστατικής πίεσης, HHP) ή Ultra High-Pressure Processing (UHP) (Gould 1995, Ramaswamy και συν. 2004).



η. Συντήρηση με εφαρμογή παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου

Η συντήρηση με εφαρμογή παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου (Pulsed Electric Fields, PEF) περιλαμβάνει την τοποθέτηση του τροφίμου μεταξύ δύο ηλεκτροδίων με εφαρμογή πεδίου τάσης 20-80 kV/cm για λιγότερο από 1 s σε θερμοκρασία μικρότερη ή ίση με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όπως και στην HHP λαμβάνουν χώρα ελάχιστες μεταβολές στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος λόγω μη θερμικής επεξεργασίας (Gould 1995, US FDA 2000).

θ. Συντήρηση με μικροδιήθηση

Εφαρμόζεται σε χυμούς, νερό, γάλα κ.α. Το προϊόν διέρχεται μέσα από φίλτρα με πόρους διαμέτρου μικρότερης εκείνης των βακτηρίων και σπορίων ($\leq 0,5 \mu\text{m}$) (Gould, 1995).

ι. Συντήρηση με ακτινοβολία

Τα τελευταία χρόνια η ακτινοβολία εφαρμόζεται ολοένα και περισσότερο στη διεθνή αγορά ως μη θερμική τεχνική παστερίωσης τροφίμων καθώς και αποστείρωσης των υλικών συσκευασίας (Goulas et al., 2004 a,b). Η συντήρηση των τροφίμων γίνεται με τη βοήθεια ιονίζουσας ακτινοβολίας υψηλής ενέργειάς με σκοπό την ελάττωση του μικροβιακού φορτίου και των εντόμων στα τρόφιμα καθώς και την επιμήκυνση του χρόνου ζωής φρούτων και λαχανικών με καθυστέρηση της ωρίμανσης και της βλάστησης κατά την αποθήκευση.



2.1.2 Ακτινοβόληση τροφίμων

Η ανακάλυψη, μελέτη και εφαρμογή των ακτινοβολιών είναι σχετικά πρόσφατη. Ξεκινά το 1895 με την ανακάλυψη των ακτινών X από τον Röntgen ενώ ένα χρόνο αργότερα ο Becquerel ανακαλύπτει τη φυσική ραδιενέργεια. Το 1905 Βρετανία και Η.Π.Α προτείνουν τους πρώτους τρόπους χρήσης ακτινοβολίας για τη θανάτωση βακτηρίων στα τρόφιμα. Οι μελέτες για τη χρήση της ακτινοβολίας στη συντήρηση των τροφίμων άρχισαν ουσιαστικά τη δεκαετία του 1940 με την ανακάλυψη της πυρηνικής σχάσης και παραγωγής ραδιοϊσοτόπων και επιταχυντών ηλεκτρονίων και πολλά ιδρύματα έδωσαν μεγάλη βαρύτητα στην έρευνα σχετικά με τις ακτινοβολήσεις και την ασφάλεια και υγιεινή των ακτινοβολημένων τροφίμων. Στις αρχές του '50, ο Αμερικανικός στρατός διεξήγε σειρά πειραμάτων για την αποτελεσματικότητα και ασφάλεια της ακτινοβόλησης στη συντήρηση φρούτων, λαχανικών, γαλακτοκομικών προϊόντων, ψαριών και κρεάτων.

Η ασφάλεια της ακτινοβόλησης των τροφίμων απασχόλησε πολλούς Διεθνείς Οργανισμούς όπως είναι η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (World Health Organization, WHO), ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας (Food and Agriculture Organization, FAO), η Διεθνής Επιτροπή Ατομικής Ενέργειας (International Atomic Agency, IAEA) και η Επιτροπή Προτύπων (Codex Alimentarius Commission, CAC) για περισσότερο από 40 χρόνια. Το 1964 ειδική επιτροπή εμπειρογνομόνων από FAO/ΙΑΕΑ/WHO ξεκινά σειρά συνεδριάσεων και θέτει τις βάσεις για κανονισμούς σχετικά με την ακτινοβόληση των τροφίμων.

Η ακτινοβόληση άρχισε σταδιακά να εφαρμόζεται σε ορισμένα είδη τροφίμων όπως π.χ. πατάτες στην Ιαπωνία το 1973 ή φρούτα, κηπευτικά και καρυκεύματα το 1986 στην Αμερική από το FDA. Σήμερα, τόσο στην Αμερική όσο και στην Ευρώπη



επιτρέπεται η ακτινοβόληση στη συντήρηση συγκεκριμένων τροφίμων και σε ορισμένες δόσεις καθώς και στην αποστείρωση ιατρικού εξοπλισμού και άλλων ιατρικών προϊόντων (Gould 1995, Γούλας 1997, CCR 2000, Komolprasert και Morehouse 2004). Στην Ελλάδα επιτρέπεται η ακτινοβόληση μπαχαρικών και σε δόση μέχρι 10 kGy (Εφημερίδα της Κυβερνήσεως, 2000).

2.1.2.1 Τύποι ακτινοβολιών

Η ακτινοβόληση των τροφίμων γίνεται με τη βοήθεια **ιονίζουσας ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας**, δηλαδή ακτινοβολίας που προκαλεί τον ιονισμό της ύλης μέσα από την οποία διέρχεται. Ειδικότερα, η κύρια αλληλεπίδραση είναι η μεταφορά ενέργειας από την ακτινοβολία στο ακτινοβολούμενο υλικό. Όταν η ενέργεια αυτή είναι επαρκής ηλεκτρόνια μπορούν να αποσπαστούν από τα άτομα του ακτινοβολούμενου υλικού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **ιονισμός** (Wilkinson και Gould, 1996).

Μεταξύ των σπουδαιότερων ακτινοβολιών περιλαμβάνονται οι ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες (ακτίνες -X και -γ), τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας και οι ακτίνες -α. Ορισμένες από τις βασικές ιδιότητες των ακτίνων αυτών φαίνονται στον **Πίνακα 1**. Η ακτινοβόληση των τροφίμων γίνεται κυρίως με ιονίζουσα γ-ακτινοβολία και ακτινοβολία ηλεκτρονίων, ενώ πολύ περὶορισμένη εφαρμογή έχουν οι ακτίνες - X. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην ακτινοβόληση τροφίμων μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες ακτινοβολίες όπως είναι η ακτινοβολία UV, οι υπέρηχοι και τα μικροκύματα (Gould 1995, Reuter 1988, Γούλας 1997).



Πίνακας 1. Ιδιότητες ιονίζουσών ακτινοβολιών.

Ακτινοβολία	Φύση των ακτίνων	Συνηθισμένα επίπεδα	Διεισδυτική
		ενέργειας (eV)	ικανότητα ^a (cm)
Ακτίνες - X	Φωτόνια που παράγονται σε συσκευές ακτίνων - X	$10^4 - 10^7$	20-150
Ακτίνες - γ	Φωτόνια από ραδιενεργά ισότοπα	$10^5 - 2 \times 10^6$	30-100
Ακτίνες - β	Ηλεκτρόνια από ισότοπα	$10^4 - 10^6$	0,1-0,5
Ακτινοβολία ηλεκτρονίων	Ηλεκτρόνια από επιταχυντές	$10^4 - 10^7$	0,1-5
Πρωτόνια	Ταχέα πρωτόνια από επιταχυντές	Τάξεως MeV	0,003
Νετρόνια	Νετρόνια από σχάση ή ισότοπα	Τάξεως MeV	~10
Σωματίδια α	Πυρήνες ηλίου από ισότοπα	$10^6 - 10^7$	~0,005

^a Απαιτούμενο βάθος (cm) νερού ή ενός απορροφητή με πυκνότητα ίση με τη μονάδα για την ελάττωση της έντασης της ακτινοβολίας κατά 100 φορές.

Ακτινοβολία - γ:

Είναι μικρού μήκους κύματος υψηλής ενέργειας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Εκπέμπεται από τον πυρήνα ραδιενεργών ατόμων κατά τη διάσπασή τους. Ως πηγές ακτινοβολίας -γ στα τρόφιμα χρησιμοποιούνται δύο ραδιενεργά ισότοπα, το Κοβάλτιο -60 (^{60}Co) και το Καίσιο -137 (^{137}Cs). Το ^{60}Co εκπέμπει ακτίνες -γ ενέργειας 1,17 και



1,33 MeV και έχει χρόνο ημιζωής 5,27 χρόνια. Το ^{137}Cs εκπέμπει ακτίνες γ ενέργειας 0,66 MeV και έχει χρόνο ημιζωής 30 χρόνια, χρησιμοποιείται, ωστόσο, πολύ λιγότερο από το ^{60}Co (WHO, 1999).

Η ακτινοβολία γ χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες ακτινοβόλησης τροφίμων λόγω της υψηλής διεισδυτικότητάς της και του αποδεκτού κόστους παραγωγής και λειτουργίας της πηγής (Wilkinson και Gould 1996, Γούλας 1997).

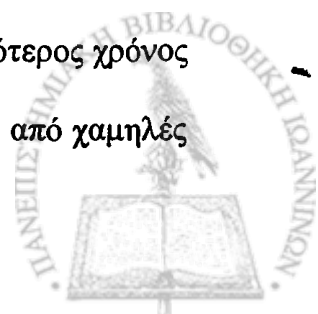
Ακτίνες -X:

Τα χαρακτηριστικά των ακτίνων -X είναι ακριβώς ίδια με αυτά της ακτινοβολίας γ εκτός από την πηγή προέλευσης (Wilkinson και Gould 1996, Γούλας 1997). Η παραγωγή ακτίνων -X γίνεται σε κατάλληλες συσκευές με βομβαρδισμό βαρέων μετάλλων με καθοδικές ακτίνες (Γούλας, 1997). Χαρακτηρίζονται από υψηλή διεισδυτικότητα, το κόστος, όμως, παραγωγής και λειτουργίας καθιστά ασύμφορη την εφαρμογή τους στην επεξεργασία τροφίμων (Wilkinson και Gould 1996, Γούλας 1997).

Ακτινοβολία ηλεκτρονίων:

Προκύπτει από την επιτάχυνση ηλεκτρονίων, που παράγονται είτε με κατάλληλες διατάξεις επιτάχυνσης (καθοδικές ακτίνες) είτε από τη διάσπαση ραδιενεργών σωμάτων (ακτίνες β), με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ μιας καθόδου και μιας ανόδου. Ως πηγές ακτινοβολίας ηλεκτρονίων στα τρόφιμα χρησιμοποιούνται γραμμικοί, κυρίως, επιταχυντές οι οποίοι παράγουν ακτινοβολία έως 10 MeV.

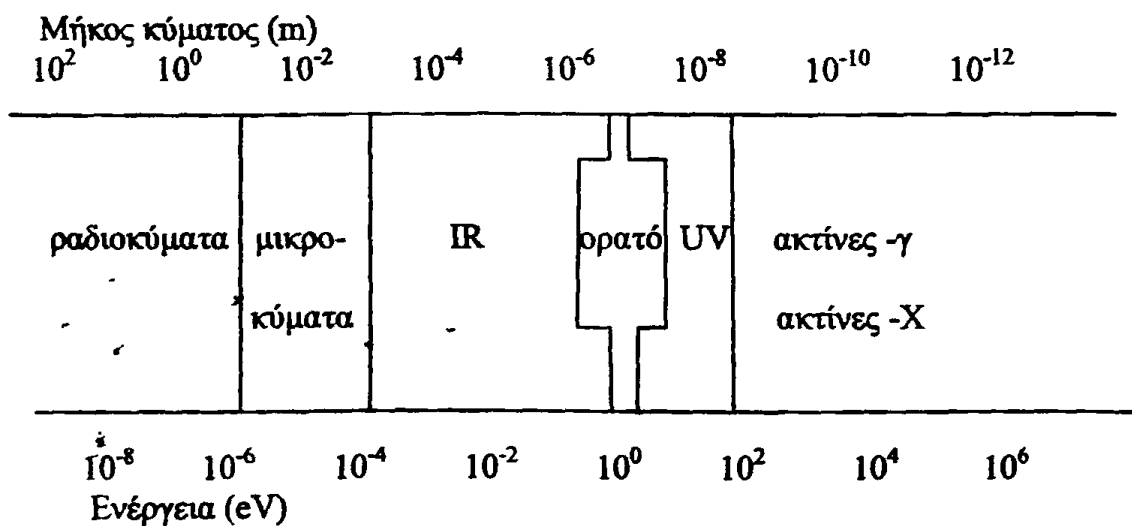
Η ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε σύγκριση με την ακτινοβολία γ έχει το πλεονέκτημα του χαμηλότερου κόστους, της ευκολότερης μόνωσης, της λειτουργίας κατά βούληση, της ταχύτερης ακτινοβόλησης καθώς απαιτείται πολύ λιγότερος χρόνος για τη μεταφορά της ίδιας δόσης ακτινοβολίας, χαρακτηρίζεται, ωστόσο, από χαμηλές



τιμές διεισδυτικότητας (Wilkinson και Gould 1996, Γούλας 1997, Woo και Sandford 2002, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρησιμοποίηση των επιταχυντών ηλεκτρονίων όχι μόνο για την παραγωγή ακτινοβολίας ηλεκτρονίων αλλά και για την παραγωγή ακτίνων -X. Αυτό συνίσταται στη μετατροπή ακτινοβολίας ηλεκτρονίων μέχρι 5 MeV σε ακτίνες -X πριν από την ακτινοβόληση του τροφίμου, οι οποίες έχουν μεγαλύτερη διεισδυτικότητα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ακτινοβόληση τροφίμων μεγάλου όγκου, όπου η ακτινοβολία ηλεκτρονίων έχει ελαττωμένη διεισδυτικότητα (WHO, 1999). Ωστόσο, η τεχνική αυτή έχει προς το παρόν περιορισμένες εφαρμογές λόγω του χαμηλού βαθμού μετατροπής της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων σε ακτίνες -X (Lagunas -Wilkinson και Gould 1996, Γούλας 1997).

Οι ακτίνες γ και -X είναι μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που ανήκουν ακόμα η υπεριώδης ακτινοβολία (UV), το ορατό φως, η υπέρυθρη ακτινοβολία (IR), τα μικροκύματα και τα ραδιοκύματα (Σχήμα 1, Wilkinson και Gould 1996).



Σχήμα 1. Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.



Ακτινοβολία UV:

Έχει χαμηλή διεισδυτικότητα με αποτέλεσμα να απορροφάται μόνο στην επιφάνεια των τροφίμων. Για το λόγο αυτό έχει πολύ περιορισμένες εφαρμογές στα τρόφιμα (Γούλας, 1997).

Πρωτόνια, νετρόνια, σωματίδια α:

Αυτές οι ιονίζουσες ακτινοβολίες δε χρησιμοποιούνται στην περίπτωση της ακτινοβόλησης των τροφίμων λόγω της πιθανής πρόκλησης ραδιενέργειας και των μεταβολών που προκαλούν στα συστατικά των τροφίμων (Γούλας, 1997).

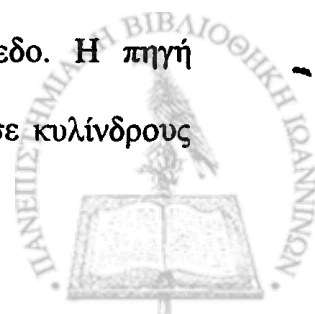
2.1.2.2 Εγκαταστάσεις ακτινοβόλησης

Γενικά, μια εγκατάσταση ακτινοβόλησης αποτελείται από τα εξής τρία τμήματα:

- α. την πηγή ακτινοβόλησης
- β. τον θάλαμο ακτινοβόλησης
- γ. τη διάταξη μεταφοράς των τροφίμων προς και από το θάλαμο ακτινοβόλησης

Εγκατάσταση ακτινοβόλησης με ακτινοβολία -γ

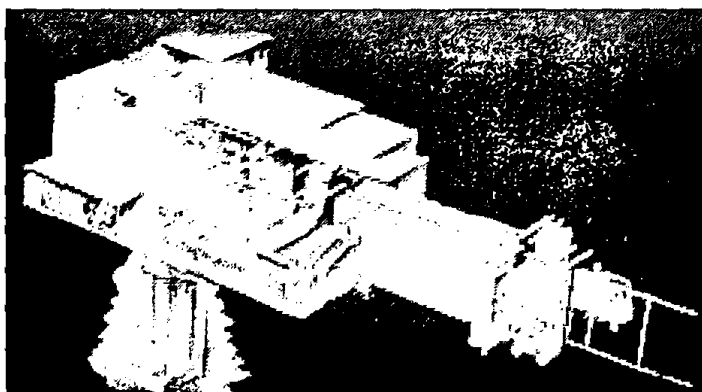
Η πηγή ακτινοβόλησης με ακτινοβολία -γ που χρησιμοποιείται συνήθως είναι ^{60}Co το οποίο προτιμάται έναντι του ^{137}Cs γιατί είναι πιο εύκολα διαθέσιμο και κατάλληλο για χρήση. Λόγω του χρόνου ημιζωής του ^{60}Co , η ένταση της ακτινοβόλησης μειώνεται και είναι απαραίτητη η προσθήκη 12 % ανά έτος (Wilkinson και Gould 1996). Η πηγή βυθίζεται μέσα σε μια δεξαμενή νερού κατάλληλου βάθους (περίπου 7 m), ώστε να είναι ασφαλής όταν δεν είναι σε χρήση και να ελαττώνεται η ακτινοβολία στην επιφάνεια της δεξαμενής σε ένα ασφαλές επίπεδο. Η πηγή αποτελείται από ράβδους ραδιενεργού ισοτόπου τοποθετημένες μέσα σε κυλίνδρους



από ανοξειδωτό χάλυβα (Farhataziz και Rodgers 1987, Wilkinson και Gould 1996, Γούλας 1997, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Ο θάλαμος ακτινοβολίας διαθέτει τοιχώματα από μπετόν μεγάλου πάχους (περίπου 7 m) ώστε να εξασφαλίζεται η προστασία του προσωπικού από την ακτινοβολία (Farhataziz και Rodgers 1987, Wilkinson και Gould 1996, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Η διάταξη μεταφοράς αποτελείται συνήθως από έναν μεταφορικό μάντα στον οποίο τοποθετούνται τα τρόφιμα προς και από το θάλαμο ακτινοβολίας. Μια τυπική εγκατάσταση ακτινοβολίας με ακτινοβολία γ φαίνεται στο Σχήμα 2 (CCR, 2000).



Σχήμα 2. Εγκατάσταση ακτινοβολίας γ

Όλο το σύστημα ακτινοβολίας είναι αυτοματοποιημένο και ελέγχεται και ρυθμίζεται με διακόπτες και συσκευές που υπάρχουν έξω από το θάλαμο ακτινοβολίας (Farhataziz και Rodgers 1987, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Εγκατάσταση ακτινοβολίας με ακτινοβολία ηλεκτρονίων

Η πηγή ακτινοβολίας στην περίπτωση αυτή είναι μια μηχανή που παράγει και επιταχύνει ηλεκτρόνια οδηγώντας τα στο προϊόν. Αντίθετα με την πηγή ακτινοβολίας γ , οι συσκευές τίθενται εκτός λειτουργίας με το κλείσιμο κάποιου διακόπτη οπότε δεν απαιτείται



λήψη ιδιαίτερων μέτρων για την αποθήκευσή τους. Για το λόγο αυτό οι μηχανές ακτινοβολήσης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υπερτερούν έναντι των πηγών ακτινοβολίας γ (Wilkinson και Gould 1996, Γούλας 1997).

Σημαντικά μέτρα προστασίας λαμβάνονται και κατά τη διάρκεια ακτινοβολήσης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων στο θάλαμο ακτινοβολήσης υπό τη μορφή τοιχωμάτων για να αποτραπεί η έκθεση του προσωπικού στην ακτινοβολία, όπως απαιτείται και στη γ -ακτινοβολήση (Wilkinson και Gould, 1996), ενώ η διάταξη μεταφοράς μοιάζει με αυτή των εγκαταστάσεων ακτινοβολίας γ (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Εκτός από τις σταθερές εγκαταστάσεις υπάρχουν και κινητές μονάδες ακτινοβολήσης (αυτοκινούμενες) οι οποίες μπορούν να μεταφέρονται σε εργοστάσια ή ερευνητικά κέντρα για ακτινοβολήση διαφόρων προϊόντων ή δειγμάτων.

Στο σχεδιασμό, τέλος, μιας βιομηχανίας ακτινοβολήσης τροφίμων θα πρέπει να εξασφαλίζονται τα παρακάτω:

- A) να παράγεται η κατάλληλη ακτινοβολία με το χαμηλότερο δυνατό κόστος,
- B) να γίνεται οικονομική χρήση αυτής της ακτινοβολίας κατά την επεξεργασία τροφίμων, και
- Γ) οι εργαζόμενοι να μην εκτίθενται σε βλαβερές ακτινοβολίες (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

2.1.2.3 Μονάδες μέτρησης ακτινοβολήσης

Η απορροφούμενη δόση είναι το ποσό της ενέργειας που απορροφάται από το υλικό (π.χ. τρόφιμο) κατά την ακτινοβολήση με ιονίζουσα ακτινοβολία (Loaharanu, 2003). Η μονάδα μέτρησης της ενέργειας αυτής που χρησιμοποιείται σήμερα είναι η μονάδα Gray (Gy) (στο διεθνές σύστημα SI). 1 Gy ισοδυναμεί με 1 Joule ενέργειας που απορροφάται από



1 kg υλικού. Ισχύει $1000 \text{ Gy} = 1 \text{ kilogray (kGy)}$. Το **kGy** χρησιμοποιείται ως μονάδα μέτρησης στην ακτινοβόληση των τροφίμων (Wilkinson και Gould 1996).

Μια άλλη μονάδα μέτρησης που χρησιμοποιούνταν παλαιότερα είναι το **rad** (από τα αρχικά των λέξεων **r**adiation **a**bsorbed **d**ose). 1 rad είναι η ποσότητα ακτινοβολίας που προκαλεί απορρόφηση ενέργειας ίση με 100 erg ανά g ακτινοβολούμενου υλικού (Wilkinson και Gould, 1996).

Ισχύει : $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad} = 1 \text{ J/kg} = 0,239 \text{ cal/kg}$

ή $10 \text{ kGy} = 1 \text{ Mrad} (10^6 \text{ rad})$

Άλλες μονάδες μέτρησης ακτινοβολίας είναι:

- 1 **Electron Volt (eV)** είναι το ποσό ενέργειας που αποκτά ένα ηλεκτρόνιο όταν επιταχύνεται από μια διαφορά δυναμικού 1 Volt.
- 1 **Roentgen (R)** είναι βασική μονάδα μέτρησης του ιονισμού που προκαλεί η ραδιενέργεια και ισοδυναμεί με τη δημιουργία $2,08 \times 10^9$ ζευγών ιόντων ανά cm^3 ή στη μεταφορά ενέργειας 83,8 erg/g.
- 1 **Curie (Ci)** είναι μονάδα μέτρησης ραδιενέργειας και είναι η ποσότητα ραδιενεργού ισοτόπου στο οποίο λαμβάνουν χώρα $3,7 \times 10^{10}$ διασπάσεις ανά δευτερόλεπτο.
- **Becquerel (Bq)** για το οποίο ισχύει $3,7 \times 10^{10} \text{ Bq} = 1 \text{ Ci}$. Το Bq τείνει να αντικαταστήσει το Ci.

2.1.2.4 Δόσεις ακτινοβόλησης τροφίμων

Κατά τη διαδικασία ακτινοβόλησης, τα τρόφιμα εκτίθενται στην πηγή κατά τέτοιο τρόπο ώστε να απορροφάται μια ακριβής και συγκεκριμένη δόση ακτινοβολίας. Στην ακτινοβόληση των τροφίμων, η δόση είναι το ποσό ακτινοβολίας που απορροφάται από τα



τρόφιμα και όχι το επίπεδο ενέργειας που διαβιβάζεται από την πηγή ακτινοβολίας. Το ποσό αυτό εξαρτάται από την ένταση της πηγής ακτινοβολίας και το χρόνο έκθεσης των τροφίμων στην ακτινοβολία (Morehouse, 1998).

Στην πράξη, η δόση ακτινοβολήσης των τροφίμων ποικίλει ανάλογα με το είδος των τροφίμων και το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα. Τα επίπεδα επεξεργασίας μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις γενικές κατηγορίες (Morehouse 1998, Loaharanu 2003):

- Η «χαμηλή» δόση (< 1 kGy) χρησιμοποιείται για την καθυστέρηση της βλάστησης σε φυτικά τρόφιμα (0,06-0,20 kGy) ή της ωρίμανσης και άλλων φυσιολογικών διαδικασιών σε νωπά φρούτα και λαχανικά (0.5-1.0 kGy) καθώς και για τη θανάτωση εντόμων και παρασίτων σε τρόφιμα όπως όσπρια, αλεύρι, δημητριακά, φρούτα και λαχανικά (0,15-1,0 kGy).
- Η «μέση» δόση (1-10 kGy) χρησιμοποιείται για παστερίωση ελαττώνοντας παθογόνους μικροοργανισμούς σε διάφορα τρόφιμα, όπως θαλασσινά, κρέας και πουλερικά σε τιμές 1,0-7,0 kGy ή για βελτίωση των τεχνολογικών ιδιοτήτων των τροφίμων, όπως μείωση του χρόνου μαγειρέματος στα αποξηραμένα λαχανικά σε τιμές 3,0-7,0 kGy, καθώς και για την αύξηση του χρόνου διατήρησης πολλών τροφίμων (1,0-3,0 kGy).
- Η «υψηλή» δόση (>10 kGy) χρησιμοποιείται για την εμπορική αποστείρωση κρέατος, πουλερικών, θαλασσινών και έτοιμων τροφών σε συνδυασμό με ήπια θέρμανση για την αδρανοποίηση των ενζύμων σε τιμές 30-50 kGy. Επιπρόσθετα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την απολύμανση ορισμένων προσθέτων τροφίμων ή συστατικών, όπως καρυκεύματα και έτοιμα ένζυμα σε τιμές 10-50 kGy.

Το ποσό της ακτινοβολίας που αναφέρεται σε κάθε κατηγορία είναι κατά προσέγγιση, και σε ορισμένες περιπτώσεις χαμηλότερη ή υψηλότερη δόση μπορεί να είναι απαραίτητη και καταλληλότερη για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα (Morehouse, 1998).



Ανάλογα με τη δόση, το σκοπό και το αποτέλεσμα της ακτινοβόλησης, η συντήρηση των τροφίμων με τη μέθοδο αυτή μπορεί να είναι:

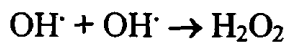
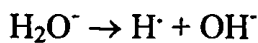
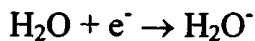
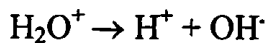
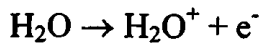
- **Radurization**, δηλαδή εφαρμογή ιονίζουσας ακτινοβολίας με σκοπό την ελάττωση των μικροοργανισμών και την καθυστέρηση της αλλοίωσης των τροφίμων (δόση <10 kGy).
- **Radicidation**, δηλαδή εφαρμογή ιονίζουσας ακτινοβολίας με σκοπό τη μείωση των βιώσιμων, μη σπορογόνων, παθογόνων μικροοργανισμών κάτω από τα ανιχνεύσιμα όρια (συνήθως <10 kGy, της τάξεως των 2-8 kGy). Αναφέρεται και ως «κρύα παστερίωση».
- **Radappertization**, δηλαδή εφαρμογή ιονίζουσας ακτινοβολίας σε υψηλές δόσεις με σκοπό την εμπορική αποστείρωση, δηλαδή ελάττωση ή μηδενισμό όλων των μικροοργανισμών (δόση >10 kGy, της τάξεως των 25-45 kGy). Αναφέρεται και ως «κρύα αποστείρωση» (Morehouse 1998, Loaharanu 2003).

2.1.2.5 Επίδραση της ακτινοβόλησης στα τρόφιμα - Υγιεινή των τροφίμων

Η ακτινοβόληση των τροφίμων οδηγεί στην έναρξη μιας σειράς χημικών αντιδράσεων, που έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων ραδιόλυσης. Η ασφάλεια των ακτινοβολούμενων τροφίμων έχει μελετηθεί αρκετά. Οι ποσότητες και το είδος των παραγόμενων προϊόντων εξαρτάται από τη δόση ακτινοβολίας, το περιεχόμενο νερό, τις συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η ακτινοβόληση (Morehouse, 1998).

Στο νερό, το κύριο συστατικό των περισσότερων τροφίμων, οι ιονίζουσες ακτινοβολίες οδηγούν στο σχηματισμό ελεύθερων ριζών και άλλων προϊόντων (Wilkinson και Gould 1996):





Τα συστατικά των τροφίμων (υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, βιταμίνες, ένζυμα, χρωστικές) αντιδρούν με μερικά από τα παραπάνω προϊόντα οδηγώντας σε παραγωγή υδατανθράκων μικρότερου Μ.Β., οξέων, αλδευδών, κετονών, απαμίνωση ή αποκαρβοξυλίωση πρωτεϊνών κ.ά.. Εκτός από τα υδατικά συστήματα η ακτινοβολήση επιδρά και στα μη υδατικά, όπως λίπη, οδηγώντας σε σειρά αντιδράσεων (οξειδωτικές ή μη οξειδωτικές αντιδράσεις λιπιδίων κ.ά.).

Για την αξιολόγηση της ασφάλειας και υγιεινής των ακτινοβολημένων τροφίμων πρέπει να εξεταστούν τέσσερις κύριοι τομείς: η **πιθανή τοξικότητα**, η **ραδιολογική ασφάλεια**, η **θρεπτική επάρκεια** και ο **πιθανός μικροβιολογικός κίνδυνος** (Morehouse, 1998).

Οι επιστήμονες, μετά από σχετικές έρευνες, έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι τα ραδιολυτικά προϊόντα που σχηματίζονται δεν παρουσιάζουν σημαντικά τοξικολογικά χαρακτηριστικά που θα είχαν δυσμενή επίδραση στην ανθρώπινη υγεία, ακόμα και σε υψηλές δόσεις (Thayer 1994, Morehouse 1998, Loaharanu 2003). Επιπρόσθετα, η ακτινοβολήση δεν προκαλεί ραδιενέργεια στα τρόφιμα γιατί δεν επιδρά στον πυρήνα, αλλά στις εξωτερικές στοιβάδες των ηλεκτρονίων (WHO 1988, Morehouse 1998).

Η θρεπτική αξία των μακρομοριακών συστατικών των τροφίμων, όπως είναι οι πρωτεΐνες και οι υδατάνθρακες, διατηρείται σε μεγάλο βαθμό ακόμα και σε υψηλές δόσεις της τάξεως των 50 kGy (WHO 1988, 1999, Morehouse 1998). Μεγαλύτερη επίδραση υφίστανται τα μικρομοριακά συστατικά, δηλαδή οι βιταμίνες, τα αμινοξέα κ.ά., η οποία,



ωστόσο, μπορεί να ελαττωθεί σημαντικά με την εφαρμογή κατάλληλων συνθηκών όπως η θερμοκρασία και η ατμόσφαιρα που λαμβάνει χώρα η ακτινοβόληση (Loaharanu, 2003). Η απώλεια βιταμινών στα τρόφιμα από την ακτινοβολία, ιδιαίτερα σε χαμηλές δόσεις, είναι συχνά ελάχιστη, και, σε πολλές περιπτώσεις, είναι μικρότερη από αυτή λόγω θερμικής ή άλλης επεξεργασίας των τροφίμων (Morehouse, 1998).

Γενικά, η επίδραση της ακτινοβόλησης στη θρεπτική αξία των τροφίμων είναι αμελητέα σε χαμηλές δόσεις (μέχρι 1 kGy), ενώ μικρές απώλειες μπορεί να λάβουν χώρα στις μεσαίες δόσεις (1-10 kGy) αν η ακτινοβόληση γίνει παρουσία αέρα. Μεγαλύτερες απώλειες μπορεί να υπάρξουν για τις ευαίσθητες βιταμίνες στις υψηλές δόσεις (>10 kGy) (Loaharanu, 2003).

Σε γενικές γραμμές, η θρεπτική αξία των τροφίμων δεν υποβαθμίζεται λόγω της ακτινοβόλησης και η μεταβολή της είναι παρόμοια με αυτή που λαμβάνει χώρα με άλλες τεχνικές συντήρησης τροφίμων (Morehouse 1998, Loaharanu 2003).

Η μικροβιολογική ασφάλεια των ακτινοβολημένων τροφίμων είναι ένας από τους κύριους λόγους για τη χρήση αυτής της τεχνολογίας. Η ιονίζουσα ακτινοβολία επιδρά στα κύτταρα των ζωντανών οργανισμών προκαλώντας διάσπαση του DNA, βλάβες στα ένζυμα και μεταβολές στην κυτταρική μεμβράνη (WHO 1988, Morehouse 1998). Η ευαισθησία των μικροοργανισμών στην ακτινοβόληση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τη δόση και το ρυθμό ακτινοβολίας, τη θερμοκρασία ακτινοβόλησης, καθώς επίσης και από την παρουσία οξυγόνου, το pH και το τρόφιμο στο οποίο ακτινοβολούνται οι μικροοργανισμοί. Για παράδειγμα, η υψηλή θερμοκρασία και υγρασία καθιστά πολλούς μικροοργανισμούς περισσότερο ευαίσθητους στην ακτινοβόληση, ενώ αλλαγές στα κύτταρα μπορεί να οδηγήσουν σε αδυναμία αναπαραγωγής ακόμα και σε θανάτωση. Επιπλέον, οι μέχρι τώρα μελέτες δείχνουν ότι σε δόσεις ακτινοβόλησης των τροφίμων δεν προκαλούνται μεταλλάξεις στους επιζώντες μικροοργανισμούς (WHO, 1988).



2.1.2.6 Νομοθεσία για την ακτινοβόληση των τροφίμων

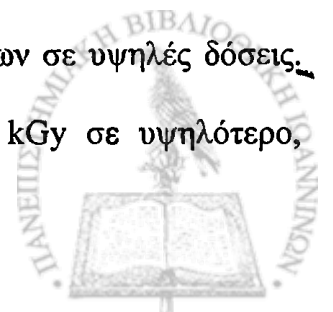
Η ακτινοβόληση των τροφίμων ως μέθοδος συντήρησης έχει γίνει αποδεκτή από πολλούς Διεθνείς Οργανισμούς όπως είναι η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (World Health Organization, WHO), ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας (Food and Agriculture Organization, FAO), η Διεθνής Επιτροπή Ατομικής Ενέργειας (International Atomic Agency, IAEA) και η Επιτροπή Προτύπων (Codex Alimentarius Commission, CAC) (Morehouse 2004).

Το 1980, η Ειδική Επιτροπή Εμπειρογνομόνων για την Υγιεινή των ακτινοβολημένων Τροφίμων από FAO/ΙΑΕΑ/WHO (Joint FAO/ΙΑΕΑ/WHO Expert Committee on the Wholesomeness of Irradiated Food - JEFICI) κατέληξε στην παρακάτω απόφαση σχετικά με την ασφάλεια ακτινοβόλησης των τροφίμων: **« Η ακτινοβόληση οποιουδήποτε είδους τροφίμου μέχρι μια συνολική μέση δόση 10 kGy δεν παρουσιάζει κανένα τοξικολογικό κίνδυνο, ούτε εισάγει ειδικά θρεπτικά ή μικροβιολογικά προβλήματα. Ως εκ τούτου, δεν απαιτείται περαιτέρω εξέταση αυτών των τροφίμων»** (WHO, 1981).

Τα συμπεράσματα του JEFICI το 1980 διαμορφώθηκαν σε διεθνή πρότυπα κάτω από διαδικασίες της CAC, η οποία εξέδωσε το 1984 (Gould, 1995):

- Διεθνή Γενικά Πρότυπα για τα ακτινοβολημένα τρόφιμα (International General Standards for Irradiated Foods) και
- Διεθνή Κώδικα Πρακτικής για το χειρισμό των εγκαταστάσεων ακτινοβόλησης που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των τροφίμων (International Code of Practice for the Operation of Radiation Facilities used for the Treatment of Foods).

Το Νοέμβριο του 2002, τα Διεθνή Γενικά Πρότυπα αναθεωρήθηκαν με βάση τις συστάσεις επιτροπής του JEFICI που μελετά τη ακτινοβόληση τροφίμων σε υψηλές δόσεις. Με βάση αυτά τα στοιχεία συστήθηκε αλλαγή του ορίου των 10 kGy σε υψηλότερο,



δεδομένου ότι επιστημονικές μελέτες δεν απέδειξαν ότι υψηλότερες δόσεις οδηγούν σε δυσμενή για τον καταναλωτή αποτελέσματα (Loaharanu, 2003).

Στις Η.Π.Α. αρμόδιο για την ακτινοβόληση των τροφίμων είναι το FDA (Food and Drug Administration). Τα τρόφιμα που έχουν την τρέχουσα έγκριση για ακτινοβόληση με ιονίζουσα ακτινοβολία και οι αντίστοιχες δόσεις φαίνονται στον Πίνακα 2 (WHO 1988, Morehouse 1998).

Πίνακας 2. Τρόφιμα που επιτρέπεται να υποβάλλονται σε ακτινοβόληση σύμφωνα με το US FDA.

<i>Είδος τροφίμου</i>	<i>Δόση (kGy)</i>
Χοιρινό κρέας	0,3 έως 1
Έτοιμα γεύματα	έως 10
Καρυκεύματα	έως 30
Πουλερικά	έως 3
Κρέας υπό ψύξη	έως 7
Κατεψυγμένο κρέας	έως 4,5
Φρέσκα φρούτα και λαχανικά	έως 1
Πατάτες	0,15

Στην Ε.Ε. η ακτινοβόληση επιτρέπεται για ορισμένα τρόφιμα σε ορισμένες χώρες (Πίνακας 3). Στη χώρα μας επιτρέπεται η χρήση ακτινοβολίας μέχρι δόση 10 kGy για αποξηραμένα βότανα, μπαχαρικά, καρυκεύματα και φυτικά αρτύματα (Απόφαση 97/2000, Εφημερίδα της Κυβερνήσεως, 2000).

Το 1988, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότεινε να εγκριθεί η χρήση ακτινοβολίας σε ορισμένα τρόφιμα, για τα οποία καθορίζονταν και ανώτατες δόσεις ανά κατηγορία καθώς και πρόδιαγραφές για τον έλεγχο των εγκαταστάσεων ακτινοβόλησης. Πρόθεση της Επιτροπής

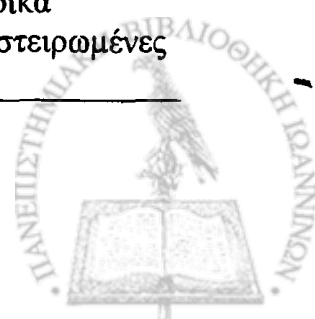


ήταν να θεσμοθετηθούν κανονισμοί μέχρι το 1992-1993. Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο απέρριψε την πρόταση της Επιτροπής για θεσμοθέτηση υποχρεωτικών μέτρων. Τον Οκτώβριο του 1994, η Γερμανία πρότεινε την προετοιμασία μιας οδηγίας με γενικές κατευθύνσεις και μιας δεύτερης οδηγίας με έναν κατάλογο τροφίμων που θα μπορούν να ακτινοβοληθούν.

Το Φεβρουάριο του 1999, το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο εξέδωσαν δύο Οδηγίες, 1999/2/ΕΚ και 1999/3/ΕΚ, για τα τρόφιμα και

Πίνακας 3. Υπάρχουσα κατάσταση για την ακτινοβόληση των τροφίμων στην Ε.Ε.

<i>Χώρα</i>	<i>Είδος έγκρισης</i>	<i>Προϊόντα</i>
Βέλγιο	Προσωρινή	Σκόρδο, αραβική μαστίχα, πάπρικα, πιπέρι, πατάτες, κρεμμύδια, μπαχαρικά
Δανία	Χωρίς περιορισμούς	Πατάτες, μπαχαρικά, βότανα
Γαλλία	Χωρίς περιορισμούς	Δημητριακά, φρούτα, λαχανικά, μαστίχα, πουλερικά, μπαχαρικά
	Προσωρινή	Σκόρδο, πατάτες, κρεμμύδια
Ιταλία	Χωρίς περιορισμούς	Σκόρδο, πατάτες, κρεμμύδια
Ολλανδία	Χωρίς περιορισμούς	Κοτόπουλο, κρεμμύδια, πατάτες, αποστειρωμένες νοσοκομειακές τροφές, σκόνη αυγού, κατεψυγμένο ψάρι, κατεψυγμένα βατραχοπόδαρα, βύνη, προϊόντα ρυζιού, ψωμί σίκαλης, γαρίδες (μαγειρεμένες/κατεψυγμένες), μπαχαρικά, λαχανικά
	Σε ερευνητικό στάδιο	Βούτυρο (σκόνη), φιλέτα ψαριού, κιμάς, ξεφλουδισμένες πατάτες, γαρίδες, λαχανικά
	Πειραματική	Σπαράγγια, σπόροι κακάο, κρεμμύδια, πουλερικά, φράουλες
Ισπανία	Χωρίς περιορισμούς	Κρεμμύδια, πατάτες
Μ. Βρετανία	Χωρίς περιορισμούς	Αποστειρωμένη νοσοκομειακή τροφή, φράουλες, θαλασσινά, μπαχαρικά
Φινλανδία	Χωρίς περιορισμούς	Βότανα, μπαχαρικά, αποστειρωμένες νοσοκομειακές τροφές



τα συστατικά των τροφίμων στα οποία εφαρμόζεται ιονίζουσα ακτινοβολία και τις οποίες θα έπρεπε να εφαρμόσουν όλα τα κράτη - μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.) μέχρι τον Σεπτέμβριο του 2000 (EC, 1999).

Η οδηγία 1999/2/ΕΚ καθορίζει τις γενικές διατάξεις, όπως όρους για την επεξεργασία, κανόνες και τεχνολογικές προδιαγραφές, τη δοσομέτρηση, τα είδη των πηγών που επιτρέπεται να χρησιμοποιηθούν καθώς και τη σήμανση των ακτινοβολημένων τροφίμων.

Η οδηγία 1999/3/ΕΚ παρουσιάζει έναν κατάλογο τροφίμων που επιτρέπεται να ακτινοβοληθούν με ιονίζουσα ακτινοβολία και να πωληθούν. Εντούτοις, τα τρόφιμα σε αυτόν τον κατάλογο είναι καρυκεύματα, ξηρά φρούτα και αφυδατωμένα λαχανικά. Οι προσπάθειες από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή να προστεθούν περισσότερα ακτινοβολημένα τρόφιμα σε αυτόν τον κατάλογο δεν ήταν επιτυχείς λόγω αντίρρησης της κοινής γνώμης στα διάφορα κράτη - μέλη. Οι χώρες της Ε.Ε. που είχαν εγκρίνει άλλα ακτινοβολημένα τρόφιμα πριν από το 1999 μπορούν να έχουν τους δικούς τους κανονισμούς μέχρις ότου η Ε.Ε. συμπληρώσει τον κατάλογο των ακτινοβολημένων τροφίμων (Ehlermann, 2002). Σύμφωνα με την οδηγία 1999/2/ΕΚ τα κράτη μέλη οφείλουν να ενημερώνουν την Επιτροπή σχετικά με τα αποτελέσματα των ελέγχων που διενεργούν στις εγκαταστάσεις ακτινοβολήσης, σχετικά με τις κατηγορίες και τις ποσότητες των ακτινοβολημένων τροφίμων (EC, 1999).

Τόσο στην Ευρώπη όσο και στην Αμερική (FDA), τα τρόφιμα που ακτινοβολούνται πρέπει να είναι επισημασμένα με το διεθνές σύμβολο ακτινοβολήσης «Radura» και να αναγράφεται η φράση «κατεργασμένο με ακτινοβολία» ή «ακτινοβολημένο» («treated with irradiation» ή «treated by irradiation» ή «irradiated»). Το σύμβολο «Radura» φαίνεται στο Σχήμα 3, όπου τα πέταλα συμβολίζουν τα τρόφιμα, ο κεντρικός κύκλος την πηγή ακτινοβολίας, και ο εξωτερικός κύκλος δείχνει τις ακτίνες ακτινοβολίας από την πηγή (CCR, 2000).





Σχήμα 3. Διεθνές σύμβολο ακτινοβόλησης «Radura»

Για τα ακτινοβολημένα τρόφιμα που δε συσκευάζονται, όπως τα εμπορευματοκιβώτια φρούτων, θα πρέπει το παραπάνω λογότυπο να επιδεικνύεται ενώ για τρόφιμα που δεν έχουν ακτινοβοληθεί αλλά προστίθενται σε αυτά ακτινοβολημένα συστατικά, όπως καρυκεύματα, δε χρειάζεται η ανωτέρω επισήμανση (CCR 2000, Loaharanu 2003).

Σήμερα, η ακτινοβόληση επιτρέπεται σε περισσότερες από 50 χώρες στην επεξεργασία ενός ή περισσότερων ειδών και προϊόντων τροφίμων (Loaharanu, 2003). Η αποδοχή των ακτινοβολημένων προϊόντων αυξάνεται με αργό ρυθμό, αν και οι καταναλωτές ακόμη και σήμερα δε γνωρίζουν πολλά πράγματα για την ακτινοβόληση των τροφίμων. Πολύς κόσμος έχει συνδέσει την ακτινοβόληση των τροφίμων με τους πυρηνικούς αντιδραστήρες και τη ραδιενέργεια και είναι επιφυλακτικός στη χρήση τέτοιων τροφίμων. Μελέτη το 1993 (The Gallup Organization, 1993) έδειξε ότι όσο περισσότερο ενημερωμένοι είναι οι καταναλωτές τόσο περισσότερο αποδέχονται τα ακτινοβολημένα τρόφιμα και μάλιστα τα προτιμούν σε σύγκριση με τρόφιμα που έχουν υποστεί άλλη επεξεργασία (Loaharanu, 2003).

2.1.2.7 Συμπεράσματα-προοπτική

Μετά από μακροχρόνια έρευνα και εξέλιξη, επεκτείνεται η χρήση της ακτινοβόλησης ως μέθοδος συντήρησης και επεξεργασίας τροφίμων.



Αν και η αποδοχή από το καταναλωτικό κοινό γίνεται με αργό ρυθμό λόγω μιας γενικότερης άγνοιας, η ακτινοβόληση αποτελεί πλέον μια τεχνολογία που μπορεί να εφαρμοστεί εμπορικά και να ανταγωνιστεί άλλες μεθόδους στην επεξεργασία πολλών ειδών τροφίμων.

2.2 Συσκευασία τροφίμων

Κύριος σκοπός της συσκευασίας είναι η προστασία και ασφάλεια των περιεχομένων τροφίμων κατά τη μεταφορά και αποθήκευσή τους, εξασφαλίζοντας σταθερή ποιότητα.

Σήμερα προσφέρεται μεγάλη ποικιλία διαφόρων υλικών συσκευασίας, από τα παραδοσιακά υλικά, όπως το χαρτί, το γυαλί, το μέταλλο, μέχρι πιο σύγχρονα όπως τα πλαστικά και συνδυασμοί αυτών, δηλαδή πολυστρωματικά υλικά, τα στρώματα των οποίων αποτελούνται από φύλλα πλαστικού, μετάλλου, χαρτιού κ.ά.

Η συσκευασία θα πρέπει να πληροί τις εξής προϋποθέσεις:

- Να προστατεύει το τρόφιμο από επιμολύνσεις και αλλοιώσεις (φυσικές, χημικές, μικροβιολογικές αλλοιώσεις του τροφίμου και επιμολύνσεις από το περιβάλλον όπως μικροοργανισμοί, σκόνη, έντομα).
- Να εξασφαλίζει ασηπτικές συνθήκες όταν αυτές απαιτούνται.
- Να προστατεύει το προϊόν από παράγοντες όπως το οξυγόνο και το φως και να ελέγχει την απώλεια ή πρόσληψη υγρασίας και οσμών.
- Να μην είναι τοξική και να μην αλληλεπιδρά με το περιεχόμενο τρόφιμο.
- Να καθιστά εύκολη και ασφαλή τη μεταφορά του, να συγκρατεί το περιεχόμενο τρόφιμο και να είναι εύκολη στο άνοιγμα.



- Να παρέχει τις απαραίτητες πληροφορίες για το περιεχόμενο τρόφιμο, όπως τη χρήση, τη σύσταση, την ποσότητα, την ημερομηνία παραγωγής και λήξης του προϊόντος.
- Να έχει ελκυστική εμφάνιση ώστε να προσελκύει αλλά να μην παραπλανεί τον καταναλωτή.
- Να έχει χαμηλό κόστος.
- Να μην επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον μετά τη χρησιμοποίηση του προϊόντος.

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει στροφή προς την οικολογική - βιοαποικοδομήσιμη ή ανακυκλώσιμη - συσκευασία (Robertson 1993, Γούλας 2003, Μπαδέκα 2004).

2.2.1 Πλαστικά υλικά συσκευασίας

Σήμερα γίνεται διεθνώς πολύπλευρη έρευνα για τη βελτίωση της ποιότητας και την ελάττωση του κόστους των διαφόρων υλικών συσκευασίας. Η πλαστική συσκευασία ανταγωνίζεται με επιτυχία τα παραδοσιακά μη πλαστικά είδη συσκευασίας, και έχει αντικαταστήσει πολλά από αυτά σε πολλές χρήσεις, μέσω ενός αποτελεσματικού συνδυασμού χαμηλών τιμών, υψηλής τεχνολογίας και ποιότητας, πρωτοποριακού σχεδιασμού των προϊόντων και δραστήριας επιχειρηματικότητας (Καρακασίδης 1991, Κοντομηνάς 1995).

Ο όρος πλαστικά αναφέρεται σε μια μεγάλη ομάδα υλικών τα οποία αποτελούνται από το βασικό μακρομόριο, το πολυμερές, και από μια σειρά βιομηχανικών προσθέτων, τα οποία προστίθενται στο πολυμερές για να βελτιώσουν τις μηχανικές κυρίως αλλά και τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Γενικά, τα πολυμερή διακρίνονται σε φυσικά, όπως η κυτταρίνη, το καουτσούκ κ.ά., και σε συνθετικά, τα οποία παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο τα πολυστρωματικά υλικά συσκευασίας (Robertson 1993, Κοντομηνάς 1995, Μπαδέκα 2004).



2.2.1.1 Βασικές έννοιες πολυμερών

Τα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν με διάφορους τρόπους (Robertson 1993, Κοντομηνάς 1995, Γούλας 1997, Piringer και Baner 2000):

- Ανάλογα με το αν είναι φυσικά προϊόντα ή παρασκευάζονται στο εργαστήριο διακρίνονται σε:

A. φυσικά

B. συνθετικά.

- Ανάλογα με την αντίδραση πολυμερισμού μέσω της οποίας σχηματίζονται διακρίνονται σε:

A. Πολυμερή προσθήκης όταν η αντίδραση πολυμερισμού είναι αντίδραση προσθήκης.

B. Πολυμερή συμπύκνωσης όταν η αντίδραση πολυμερισμού είναι αντίδραση συμπύκνωσης.

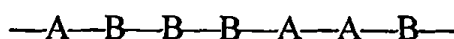
- Ανάλογα με το είδος των μονομερών που υπάρχουν στο μακρομόριο διακρίνονται σε:

A. Ομοπολυμερή όταν τα μόρια των πολυμερών αποτελούνται από ένα μόνο είδος μονομερών.

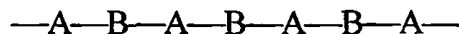
B. Συμπολυμερή όταν τα μόρια των πολυμερών αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη μονομερών.

- Τα συμπολυμερή με δύο ή περισσότερα είδη μονομερών ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης και διαδοχής των μονομερών αυτών διακρίνονται σε:

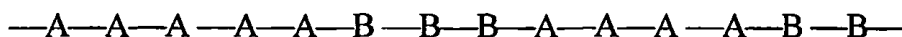
• A. Στατιστικά ή τυχαία (random) συμπολυμερή όταν η διάταξη των μονομερών είναι τυχαία αλλά τα ομοπολυμερή τμήματα είναι μικρά, δηλαδή:



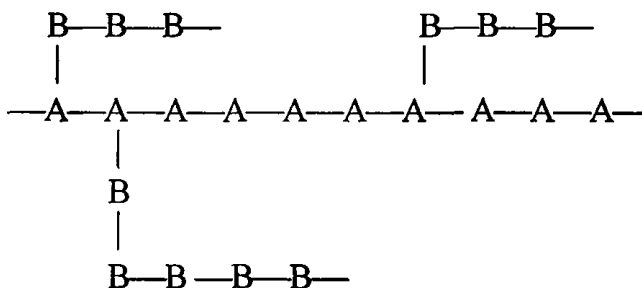
B. Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating) όταν η διάταξη των μονομερών δεν είναι τυχαία αλλά αυτά εναλλάσσονται κανονικά ένα προς ένα, δηλαδή:



Γ. Συμπολυμερή κατά συστάδες (block) όταν η διάταξη των μονομερών γίνεται κατά συστάδες με μακριές σειρές διαφορετικών μονομερών στην αλυσίδα, δηλαδή:



Δ. Εμβολιασμένα (ενοφθαλμισμένα) συμπολυμερή (graft) όπου υπάρχει ένας ομοπολυμερής κορμός στον οποίο συνδέονται ομοπολυμερή τμήματα αποτελούμενα από μονομερή διαφορετικού είδους, δηλαδή:



Υπάρχουν και περιπτώσεις πολυμερών με περισσότερα από δύο είδη μονομερών στις οποίες ο κορμός είναι συμπολυμερές στον οποίο συνδέονται ομοπολυμερή τμήματα αποτελούμενα από μονομερή διαφορετικού είδους από αυτόν.

- Ανάλογα με τη διαμόρφωση της μακρομοριακής αλυσίδας διακρίνονται σε:

A. Γραμμικά (linear) ή ευθύγραμμα πολυμερή όπου τα πολυμερή είναι ευθείες αλυσίδες αναπτυσσόμενες στη μία διάσταση του χώρου.

B. Διακλαδισμένα πολυμερή (branched) τα οποία αποτελούνται από μία βασική ευθεία αλυσίδα πάνω στην οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις. Το διακλαδισμένο μόριο αναπτύσσεται κατά τις δύο διαστάσεις του χώρου.

Γ. Πολυμερή πλέγματος ή δικτυωμένα ή διασταυρωμένα (crosslinked) τα οποία αποτελούνται από αλυσίδες οι οποίες διασταυρώνονται μεταξύ τους έτσι ώστε να σχηματίζεται ένα πλέγμα και στις τρεις διαστάσεις του χώρου.



- Ανάλογα με τη συμπεριφορά τους κατά την επίδραση θέρμανσης /ψύξης και πίεσης διακρίνονται σε:

A. Θερμοπλαστικά τα οποία με την επίδραση θερμοκρασίας και πίεσης μαλακώνουν, ρευστοποιούνται και μπορούν να επαναμορφοποιηθούν σε οποιοδήποτε σχήμα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ευθύγραμμα και τα διακλαδισμένα πολυμερή.

B. Θερμοσκληραινόμενα πολυμερή τα οποία είναι τα δικτυωμένα πολυμερή και τα οποία μετά την αρχική τους θέρμανση και μορφοποίηση δεν επαναρευστοποιούνται λόγω των σταυροδεσμών που έχουν σχηματιστεί. Αν η θερμοκρασία αυξηθεί σε τιμή τέτοια ώστε να σπάσουν οι σταυροδεσμοί, τα πολυμερή δεν ανακτούν τις αρχικές ιδιότητές τους και καταστρέφονται.

Τέλος, μια άλλη κατάταξη είναι ανάλογα με τη γεωμετρία και διαμόρφωση των χαρακτηριστικών ομάδων στα μονομερή που αποτελούν τα πολυμερή και διακρίνονται σε: **ισοτακτικά (isotactic)**, **συνδιοτακτικά (syndiotactic)** και **ατακτικά (atactic)** πολυμερή.

2.2.1.2 Κυριότερα είδη πολυμερών στη συσκευασία τροφίμων

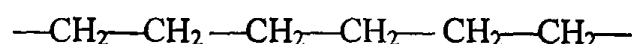
Παρακάτω αναφέρονται τα κυριότερα πολυμερή υλικά συσκευασίας τροφίμων (Robertson 1993, Κοντομηνάς 1995, Γούλας 1997, Piringer και Baner 2000, Μπαδέκα 2004).

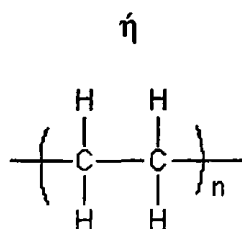
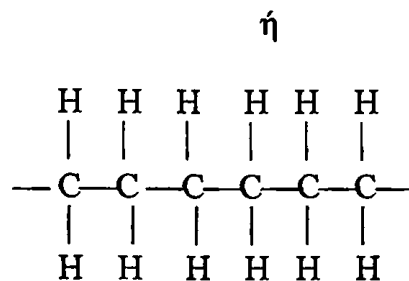
- **Πολυολεφίνες**

Οι πολυολεφίνες αποτελούν ένα σημαντικό είδος θερμοπλαστικών. Σε αυτές ανήκουν:

- **A. Πολυαιθυλένιο (polyethylene - PE)**

Το πολυαιθυλένιο (PE) είναι ένα απλής δομής πολυμερές που παρασκευάζεται με πολυμερισμό του αιθυλενίου (C_2H_4 ή $CH_2=CH_2$) και έχει γενικό τύπο:



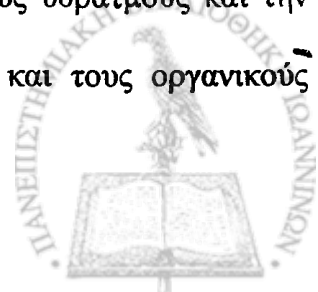


Είναι από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά. Μεγάλο πλεονέκτημα του PE είναι το πολύ χαμηλό κόστος του. Στις αρχές της δεκαετίας του 1990 η παγκόσμια παραγωγή PE έφτασε τα 40×10^6 τόνους ανά έτος ενώ σήμερα ξεπερνά τους 60×10^6 τόνους ανά έτος. Συνδυάζεται άριστα με άλλα υλικά, όπως χαρτί, φύλλα αλουμινίου, άλλα πολυμερή, για το σχηματισμό σύνθετων πολυστρωματικών υλικών συσκευασίας. Στις εφαρμογές του ως υλικό συσκευασίας περιέχει διάφορα πρόσθετα, όπως αντιοξειδωτικά, χρωστικές, αντιστατικά.

Γενικό χαρακτηριστικό του PE είναι η χημική του αδράνεια. Ανάλογα με τις συνθήκες πολυμερισμού λαμβάνονται αρκετοί τύποι PE που διαφέρουν μεταξύ τους στη δομή και τις ιδιότητες. Οι κυριότεροι τύποι είναι:

1. Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene - LDPE)

Το LDPE προκύπτει από πολυμερισμό του αιθυλενίου σε υψηλή θερμοκρασία (150 - 200 °C) και υψηλή πίεση >1000 atm (μέθοδος «υψηλής πίεσης»). Έχει δομή διακλαδωμένων μακρομοριακών αλυσίδων και, συνεπώς, μέτριο βαθμό κρυσταλλικότητας (50 - 70%). Η πυκνότητά του είναι 0,915 - 0,940 g/cm³ και έχει περιοχή τήξεως 105 - 115 °C. Αποτελεί πολύ καλό φραγμό στους υδρατμούς και την υγρασία, ενώ, αντίθετα, έχει υψηλή διαπερατότητα στα αέρια και τους οργανικούς



ατμούς, στα λίπη και τα έλαια. Διαθέτει πολύ καλές συγκολλητικές ιδιότητες και για αυτό χρησιμοποιείται ως εσωτερικό στρώμα επίστρωσης (στρώμα συγκόλλησης) σε πολυστρωματικά υλικά συσκευασίας. Χρησιμοποιείται στην παρασκευή μεμβρανών, σακουλών, φιαλών .

2. Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene - HDPE)

Το HDPE προκύπτει από πολυμερισμό του αιθυλενίου σε θερμοκρασία 60-160 °C και σε χαμηλές πιέσεις της τάξεως των 20 - 40 atm (μέθοδος «χαμηλής πίεσης»). Έχει γραμμική δομή ευθείας αλυσίδας και υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας (65 - 90 %). Παράγεται με πυκνότητα 0,941 - 0,965 g/cm³ και έχει περιοχή τήξεως 130- 135 °C. Σε σχέση με το LDPE έχει ελαττωμένη διαπερατότητα στα αέρια και τους οργανικούς ατμούς, στα λίπη και τα έλαια ενώ αποτελεί, και αυτό, πολύ καλό φραγμό στους υδρατμούς και την υγρασία. Έχει μια λευκή-αδιαφανή εμφάνιση και είναι πολύ σκληρότερο του LDPE. Εξαιτίας της άριστης συμπεριφοράς του χρησιμοποιείται στη συσκευασία λιπαρών τροφίμων. Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία της συσκευασίας για την κατασκευή φιαλών (π.χ. γάλακτος), άκαμπτων δεξαμενών (π.χ. λαδιού, ελιών), δοχείων (π.χ. τυριού, νερού) και θερμοσυρρικνούμενων μεμβρανών που συρρικνώνονται με ελαφριά θέρμανση και παίρνουν το σχήμα του συσκευασμένου τροφίμου (κοτόπουλο, κρέας).

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

Το LLDPE προκύπτει από πολυμερισμό του αιθυλενίου με μικρή ποσότητα ενός ανώτερου αλκενίου (προπενίου, 1-βουτενίου, 1-εξενίου, 1-οκτενίου) σε χαμηλές πιέσεις και με τη βοήθεια καταλυτών. Ονομάζεται γραμμικό (linear) γιατί δεν περιέχει διακλαδώσεις μεγάλης αλυσίδας αλλά πολλές μικρές πλευρικές αλυσίδες. Η πυκνότητά του είναι της τάξεως των 0,915 - 0,925 g/cm³. Με το LLDPE παράγονται μεμβράνες

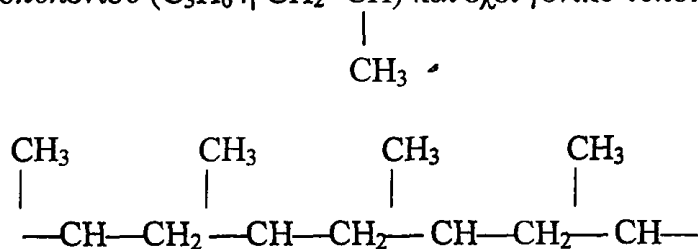


πολύ λεπτότερες του LDPE. Γενικά, τα πλεονεκτήματα του LLDPE έναντι του LDPE, λόγω του συνδυασμού των ευθύγραμμων αλυσίδων με τις μικρές πλευρικές αλυσίδες, είναι η βελτιωμένη χημική αντοχή και μηχανικές ιδιότητες, βελτιωμένη αντοχή σε υψηλές και σε χαμηλές θερμοκρασίες, καλύτερη επιφανειακή στιλπνότητα. Το LLDPE έχει αντικαταστήσει σε πολλές εφαρμογές το LDPE και το HDPE.

Εκτός από τους παραπάνω κυριότερους τύπους PE, αναφέρονται και οι εξής: UHMWPE (ultra high molecular weight PE - πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους), HDXLPE (high density cross-linked PE - πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας με σταυροδεσμούς), PEX (cross-linked PE - πολυαιθυλένιο με σταυροδεσμούς), MDPE (medium density PE - πολυαιθυλένιο μέτριας πυκνότητας), VLDPE (very low density PE - πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας).

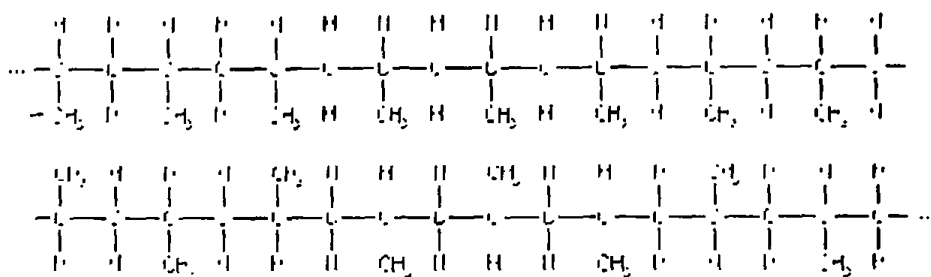
B. Πολυπροπυλένιο (polypropylene - PP)

Το πολυπροπυλένιο (PP) είναι γραμμικό πολυμερές που παρασκευάζεται με πολυμερισμό του προπυλενίου (C_3H_6 ή $CH_2=CH$) και έχει γενικό τύπο:



Λόγω της ύπαρξης της μεθυλομάδας ($-CH_3$), το μακρομόριο του πολυπροπυλενίου μπορεί να πάρει διαφορετικές διαμορφώσεις στο χώρο (configurations) με διαφορετικές σε κάθε περίπτωση φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Στην **ισοτακτική** μορφή οι μεθυλομάδες περιορίζονται στη μια πλευρά του επιπέδου της μακρομοριακής αλυσίδας. Στην **συνδυοτακτική** μορφή οι μεθυλομάδες διατάσσονται εναλλάξ πάνω και κάτω από το επίπεδο της μακρομοριακής αλυσίδας:





Τέλος, στην **ατακτική** μορφή η θέση των μεθυλομάδων είναι τυχαία όσον αφορά το επίπεδο της μακρομοριακής αλυσίδας. Οι δύο πρώτες μορφές είναι κρυσταλλικές (κρυσταλλικότητα 65 - 70%), ενώ η ατακτική μορφή είναι άμορφη. Χρησιμοποιείται κυρίως στην ισοτακτική του μορφή με βαθμό ισοτακτικότητας 88 - 97%.

Έχει χαμηλότερη πυκνότητα από το PE (0,900 - 0,910 g/cm³) ενώ η θερμοκρασία τήξεως του είναι 160 - 178 °C γεγονός που επιτρέπει σε προϊόντα (τρόφιμα και φάρμακα) συσκευασμένα σε PP να μπορούν να αποστειρωθούν με ατμό. Το PP έχει χαμηλή διαπερατότητα στους υδρατμούς, μέτρια διαπερατότητα στα αέρια, καλή αντοχή σε λίπη και χημικά αντιδραστήρια, υψηλή σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και υψηλή στυλπνότητα και διαφάνεια. Υφίσταται εύκολα οξειδωτική αποικοδόμηση, για αυτό πάντοτε περιέχει αντιοξειδωτικά. Σε σύγκριση με το PE είναι σκληρότερο υλικό, έχει μεγαλύτερη ελαστικότητα και κόστος διπλάσιο περίπου εκείνου του PE.

Είναι πολύ καλό για εκτύπωση. Στην άκαμπτη μορφή του το PP χρησιμοποιείται για την παρασκευή δεξαμενών αποθήκευσης τροφίμων, βιδωτών πωμάτων κ.ά. Αλλά και ως εύκαμπτο υλικό (film) το PP χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές λόγω της χαμηλής διαπερατότητας στο οξυγόνο και τους υδρατμούς, όπως στη συσκευασία μπισκότων, snacks κ.ά., ενώ λόγω του καλού φραγμού στα λίπη χρησιμοποιείται στη συσκευασία potato chips, περιεκτών για μαργαρίνη κ.ά.

Πρόσφατα, παρατηρείται σημαντική αύξηση στη χρήση του **προσανατολισμένου πολυπροπυλενίου** (oriented polypropylene - **OPP**) στη συσκευασία τροφίμων.

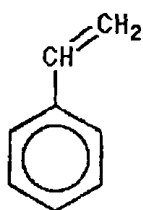


- **Υποκατεστημένες (substituted) ολεφίνες**

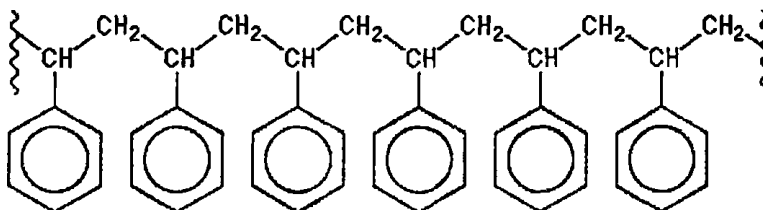
Γενικά, οι υποκατεστημένες ολεφίνες είναι αυτές στις οποίες κάθε μονομερές αιθυλενίου συνδέεται με έναν ή περισσότερους υποκαταστάτες. Σε αυτές ανήκουν:

A. Πολυστυρόλιο [polystyrene ή poly(1-phenylethylene) - PS]

Το πολυστυρόλιο είναι υλικό άμορφο και προκύπτει από τον πολυμερισμό του στυρολίου σε θερμοκρασία 150 - 300 °C:



στυρόλιο



πολυστυρόλιο

Το λαμβανόμενο πολυμερές είναι σκληρό και εύθραυστο, κατόπιν όμως προσανατολισμού σε ορισμένη θερμοκρασία δίνει εύκαμπτο υλικό που βρίσκει πολλές εφαρμογές, π.χ. στην παρασκευή μεμβρανών. Είναι σχετικά αδρανές ως προς τα οξέα, τις βάσεις, και άλλους διαλύτες, αντιδρά εν τούτοις, με ορισμένα συστατικά των τροφίμων. Έχει σχετικά χαμηλή διαπερατότητα στα αέρια, υψηλή όμως διαπερατότητα στους υδρατμούς. Θερμικά συγκολλάται δύσκολα.

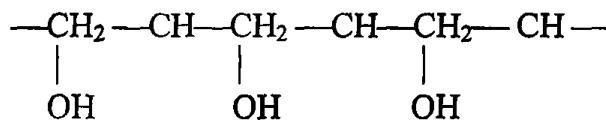
Οι ιδιότητες του πολυστυρολίου βελτιώνονται σημαντικά με τον συμπολυμερισμό π.χ. με ακρυλονιτρίλιο ή/και βουταδιένιο. Το συμπολυμερές στυρολίου/ ακρυλονιτριλίου (SAN) είναι σκληρό και διαφανές και χρησιμοποιείται στην παρασκευή δοσομετρικών δοχείων, π.χ. ομογενοποιητές (mixer) τροφίμων, λεμονοστύφτες κ.ά. Το συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου/ βουταδιενίου/ στυρολίου (ABS) έχει άριστες μηχανικές και χημικές ιδιότητες και χρησιμοποιείται για την παρασκευή περιεκτών βουτύρου, μαργαρίνης, δίσκων ψωμιού κ.ά.



Β. Πολυβινυλική αλκοόλη [poly(vinyl Alcohol) ή poly(1-hydroxyethylene)

- PVOH)

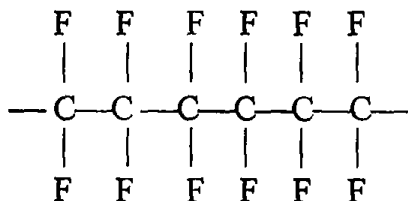
Έχει γενικό τύπο:



Η θερμοκρασία τήξεως της PVOH κυμαίνεται από 185 έως 215 °C. Χρησιμοποιείται ως μεμβράνη με άριστο φραγμό σε οξυγόνο και λίπη, αλλά χαμηλό φραγμό σε υδρατμούς. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο στρώμα με υλικά όπως PE και PP.

Γ. Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (polytetrafluoroethylene - PTFE)

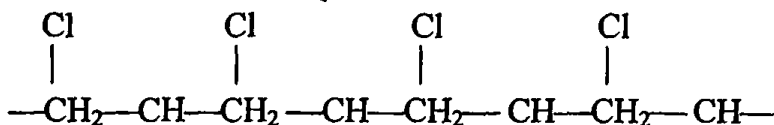
Είναι γνωστό και ως Teflon. Έχει σημείο τήξεως 327 °C και, επομένως, υψηλή αντοχή στη θερμότητα, λόγω της υψηλής θερμικής σταθερότητας του δεσμού C—F:



Το Teflon δε χρησιμοποιείται στη συσκευασία τροφίμων.

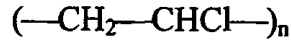
Δ. Πολυβινυλοχλωρίδιο [poly(vinyl chloride) ή poly(1-chloroethylene) - PVC]

Με πολυμερισμό του βινυλοχλωριδίου παράγεται το άμορφο πολυβινυλοχλωρίδιο με δομή:



ή





Το PVC είναι σκληρό και εύθραυστο υλικό, πυκνότητας 1,400 - 1,410 g/cm³. Είναι πολύ λιγότερο κρυσταλλικό από τις πολυολεφίνες. Έχει άριστη διαφάνεια και αποτελεί καλό φραγμό έναντι των λιπών και ελαίων, έχει χαμηλή διαπερατότητα στα αέρια, μέτρια διαπερατότητα στους υδρατμούς. Η προσθήκη πλαστικοποιητών, κυρίως φθαλικών και αδιπικών εστέρων, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή πιο μαλακών και εύκαμπτων μεμβρανών. Τα τελευταία χρόνια, ο περισσότερο χρησιμοποιούμενος πλαστικοποιητής σε εφαρμογές τροφίμων είναι ο **αδιπικός διοκτυλεστέρας (DOA)**.

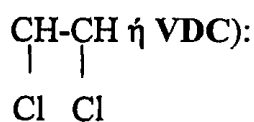
Μετά από διαζονικό προσανατολισμό η αντοχή του PVC αυξάνεται κατά 10 περίπου φορές. Συγκολλάται με την επίδραση θερμότητας αλλά αρχίζει να αποικοδομείται στους 130 °C δίνοντας ως κύριο προϊόν υδροχλωρικό οξύ (HCl). Προσβάλλεται από αρωματικούς υδρογονάνθρακες, εστέρες, αιθέρες, αλδεΐδες, κετόνες, ενώ είναι σταθερό στις αλκοόλες.

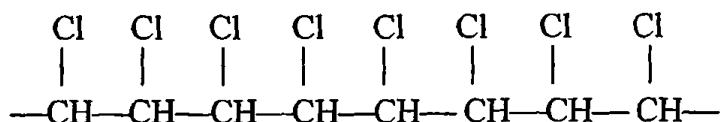
Γενικά, οι ιδιότητες του PVC εξαρτώνται άμεσα από τα πρόσθετα που περιέχει (πλαστικοποιητές, σταθεροποιητές, τροποποιητές αντοχής, λιπαντικά κ.ά.

Χρησιμοποιείται ευρέως υπό τη μορφή μεμβράνης (film) για τη συσκευασία ναπού κρέατος, τυριού και οπωροκηπευτικών, ενώ παλιότερα χρησιμοποιούνταν υπό μορφή άκαμπτη και ημιεύκαμπτη με μικρή περιεκτικότητα πλαστικοποιητή για τη συσκευασία νερού, χυμών φρούτων, βρώσιμων λαδιών κ.ά.

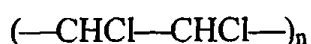
E. Πολυβινυλιδένο χλωρίδιο [poly(vinylidene chloride) ή poly(1,1-dichloroethylene- PVDC)]

Το PVDC προκύπτει από τον πολυμερισμό του βινυλιδενοχλωριδίου (C₂H₂Cl₂ ή





ή



Είναι υλικό σκληρό με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Εάν συμπολυμεριστεί με άλλα μονομερή, όπως βινυλοχλωρίδιο, μεθακρυλικό εστέρα και ακρυλονιτρίλιο, παράγονται θερμοπλαστικές ρητίνες με εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού και ανθεκτικότητας, που χαρακτηρίζονται ως υλικά υψηλού φραγμού. Οι ιδιότητες των συμπολυμερών VDC ποικίλουν ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού και τις σχετικές αναλογίες των συμπολυμερών.

Το πλέον χρησιμοποιούμενο συμπολυμερές στα τρόφιμα είναι το συμπολυμερές βινυλιδενοχλωριδίου σε ποσοστό 85% με βινυλοχλωρίδιο (15%), γνωστό εμπορικά με το όνομα **Saran (PVC/PVDC)**. Το Saran περιέχει ως πλαστικοποιητή τον **κιτρικό ακετυλοτριβουτυλεστέρα (ATBC)** σε ποσοστά έως 5%. Διαθέτει εξαιρετικά χαμηλή διαπερατότητα υδρατμούς, αέρια, λίπος και οσμές και αντοχή σε μεγάλη ποικιλία μέσων.

Η πολύ χαμηλή διαπερατότητα του PVDC και των συμπολυμερών του οφείλεται στο συνδυασμό υψηλής πυκνότητας και υψηλής κρυσταλλικότητας. Ελάττωση του ποσοστού του VDC ή αύξηση του ποσοστού του πλαστικοποιητή αυξάνει τη διαπερατότητα-λόγω περισσότερου ελεύθερου όγκου στην άμορφη φάση- που είναι, ωστόσο, πολύ χαμηλότερη των άλλων πολυμερών. Με μονο- ή διαξονικό προσανατολισμό αυξάνεται η κρυσταλλικότητα και ελαττώνεται η διαπερατότητα.

Το PVDC χρησιμοποιείται είτε ως μονοστρωματικό είτε ως πολυστρωματικό, με άλλα πολυμερή, υλικό ή ακόμα και σε συνδυασμό με χαρτί κ.ά. Μεμβράνες από συμπολυμερές PVC/PVDC χρησιμοποιούνται στη θερμοσυρρικνούμενη συσκευασία τυριών, κρεάτων



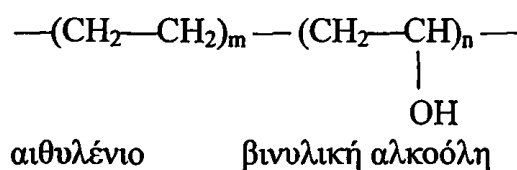
και άλλων προϊόντων που συντηρούνται απουσία οξυγόνου και είναι κατάλληλες για χρήση σε φούρνους μικροκυμάτων.

- **Συμπολυμερή του αιθυλενίου**

Εκτός από τα παραπάνω πολυμερή μεγάλο ενδιαφέρον στη συσκευασία των τροφίμων παρουσιάζουν και τα συμπολυμερή του αιθυλενίου. Σε αυτά ανήκουν:

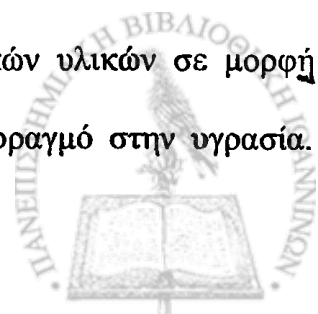
A. Αιθυλενοβινυλική αλκοόλη (ethylene-vinyl alcohol - EVOH)

Προέρχεται από τον συμπολυμερισμό αιθυλενίου και βινυλικής αλκοόλης με γενικό τύπο:



Το περιεχόμενο σε αιθυλένιο είναι 29 - 48 % κ.β. και της βινυλικής αλκοόλης 52 - 71 % κ.β. ενώ η περιοχή τήξεως του συμπολυμερούς είναι 158- 189 °C. Αποτελεί άριστο φραγμό σε αέρια, οσμηρές ενώσεις, διαλύτες και λίπη. Η EVOH έχει υψηλή κρυσταλλικότητα και οι ιδιότητές της εξαρτώνται από την αναλογία των δύο μονομερών. Καθώς η περιεκτικότητα αιθυλενίου αυξάνει, οι ιδιότητες φραγμού στα αέρια ελαττώνονται και ο φραγμός στην υγρασία βελτιώνεται. Ο καλύτερος φραγμός στο οξυγόνο και την υγρασία επιτυγχάνεται με συνδυασμό 38 % αιθυλενίου και 62 % βινυλικής αλκοόλης. Υπό το εμπορικό όνομα "EVAL", διατίθεται σε διάφορους τύπους με διαφορετικούς λόγους αιθυλενίου/ βινυλικής αλκοόλης στην αλυσίδα.

Η EVOH έχει υψηλή μηχανική αντοχή και ελαστικότητα. Έχει χαμηλό φραγμό στην υγρασία λόγω των υδροξυλίων που περιέχει (υδρόφιλες ομάδες) και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται, κυρίως, ως εσωτερικό στρώμα πολυστρωματικών υλικών σε μορφή sandwich μεταξύ στρωμάτων PE ή PP που αποτελούν άριστο φραγμό στην υγρασία.



Λόγω χαμηλής διαπερατότητας σε αέρια χρησιμοποιείται επιτυχώς σε εφαρμογές συσκευασιών τροποποιημένης ατμόσφαιρας όπου και διατηρεί τη σύσταση της ατμόσφαιρας σε CO₂, O₂ και N₂ γύρω από το προϊόν.

Β. Αιθυλενο-οξικός βινυλεστέρας (ethylene-vinyl acetate - EVA)

Είναι συμπολυμερές του οξικού βινυλεστέρα (VA) σε ποσοστά 3 - 12 % και του αιθυλενίου και έχει γενικό τύπο:



αιθυλένιο οξικός βινυλεστέρας

Είναι όμοιο σε ευκαμπτότητα με το πλαστικοποιημένο PVC. Με αύξηση του ποσοστού του οξικού βινυλεστέρα ελαττώνεται η κρυσταλλικότητα του EVA και γίνεται πιο ελαστικό, έχοντας μεγαλύτερη αντοχή στην κρούση. Προσβάλλεται από πολλούς διαλύτες. Έχει τρία πλεονεκτήματα σε σύγκριση με το LDPE: μικρότερη θερμοκρασία θερμοσυγκόλλησης, καλύτερες ιδιότητες φραγμού και εξαιρετική αντοχή.

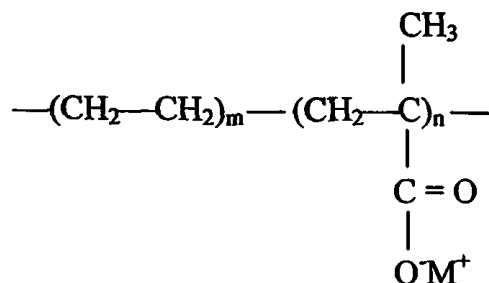
Χρησιμοποιείται με τη μορφή μεμβράνης για τη συσκευασία κυρίως φρέσκου κρέατος και ως περιτύλιγμα, καθώς και στην παραγωγή πολυστρωματικών υλικών συσκευασίας (συνεξωθημένα και λαμιναρισμένα) ως εσωτερικό στρώμα για τη θερμοσυγκόλληση σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Γ. Ιονομερή (ionomers)

Είναι συμπολυμερή του αιθυλενίου με καρβοξυλικά οξέα, π.χ. μεθακρυλικό οξύ, μερικώς εξουδετερωμένα με μεταλλικά ιόντα (Na⁺, Zn²⁺).



Π.χ. :

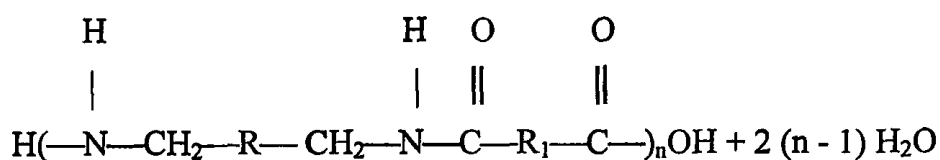
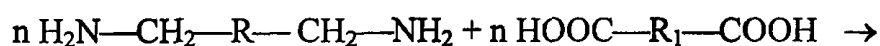


Έχουν πολύ καλές θερμοσυγκολλητικές ιδιότητες, διαφάνεια, αντοχή σε διαλύτες και μηχανική αντοχή. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε πολυστρωματικά υλικά. Είναι γνωστά με την εμπορική ονομασία "Surlyn".

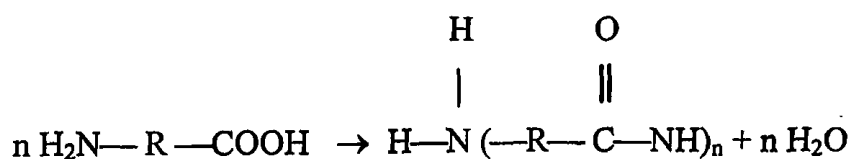
- **Πολυαμίδια (polyamides ή nylons - PA)**

Τα PA χαρακτηρίζονται από δεσμούς άνθρακα - καρβονυλίου - αζώτου (άμινο) - άνθρακα και είναι γνωστά με το όνομα **nylons**. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι nylon ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής τους:

→ Ο ένας τύπος προκύπτει από την συμπύκνωση μειγμάτων διαμινών και διβασικών οξέων:



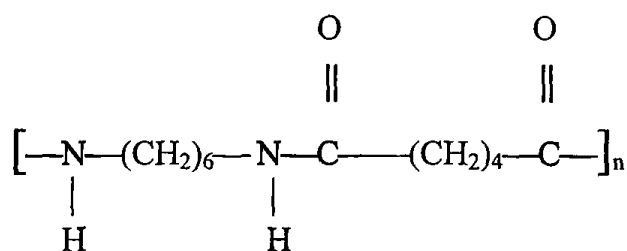
→ Ο άλλος τύπος προκύπτει από την συμπύκνωση αμινοξέων:



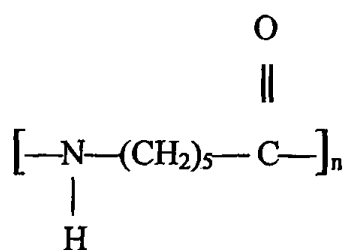
Στην πρώτη περίπτωση τα εμπορικά πολυαμίδια (nylons) χαρακτηρίζονται συνήθως από δύο αριθμούς, ο πρώτος από τους οποίους δίνει τον αριθμό ατόμων άνθρακα στη διαμίνη και ο δεύτερος δίνει τον αριθμό ατόμων άνθρακα στο διοξύ.

Στη δεύτερη περίπτωση το πολυαμίδιο χαρακτηρίζεται από έναν μόνο αριθμό που δίνει τον αριθμό ατόμων άνθρακα του αμινοξέος.

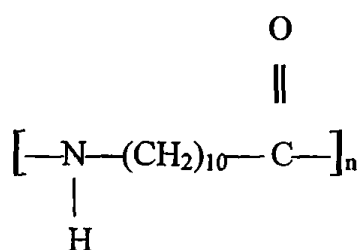
Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα nylons στη συσκευασία τροφίμων είναι το **nylon 6/6**, το οποίο περιέχει 6 άτομα άνθρακα στη διαμίνη και 6 στο διβασικό οξύ και το **nylon 6**, το οποίο περιέχει 6 άτομα άνθρακα στο διβασικό οξύ. Επίσης, στη συσκευασία τροφίμων χρησιμοποιείται και το **nylon 11**:



Nylon 6/6



Nylon 6



Nylon 11

Τα PA είναι υλικά με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, έχουν υψηλά σημεία τήξεως, μεγάλη αντοχή στα οξέα, τις βάσεις και χαμηλή διαπερατότητα στα αέρια αλλά υψηλή στους υδρατμούς. Η υγρασία που απορροφούν καθώς και οι άλλες ιδιότητες εξαρτώνται από τις σχετικές αναλογίες των μεθυλενομάδων και των αμιδικών δεσμών στην πολυμερική αλυσίδα.

Δεν είναι τοξικά, συγκολλώνται θερμικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη συσκευασία μεγάλης ποικιλίας τροφίμων (τυριά, μπέικον). Μειονεκτούν στο ότι έχουν

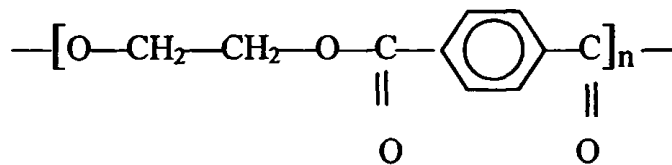


υψηλό κόστος. Εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στα λιπαρά και τη θερμοκρασία. Για τον λόγο αυτό αποστειρώνονται θερμικά και χρησιμοποιούνται ακόμη ως περιέκτες για το μαγείρεμα.

- **Πολυεστέρες (polyesters)**

Οι πολυεστέρες παρασκευάζονται με πολυμερισμό συμπύκνωσης διαλκοολών με αρωματικά κυρίως διβασικά οξέα.

Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος πολυεστέρας είναι ο πολυαιθυλενο-τερεφθαλικός εστέρας ή PET που προκύπτει από πολυσυμπύκνωση αιθυλενογλυκόλης και τερεφθαλικού οξέος και έχει δομή:



Το PET έχει πολύ χαμηλή διαπερατότητα στο CO₂ αλλά μέτρια στο οξυγόνο η οποία ελαττώνεται στη μεταλλοποιημένη μορφή. Σε ημιέκαμπτη μορφή κυρίως χρησιμοποιείται στην κατασκευή φιαλών για τη συσκευασία πλήθους τροφίμων και ποτών, όπως αναψυκτικά, νερό κ.ά.

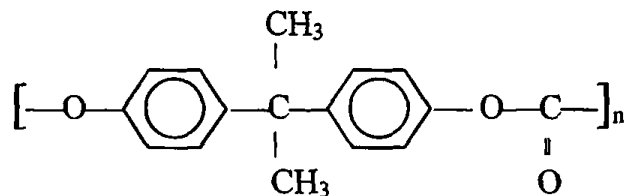
Γενικά, οι πολυεστέρες στη μορφή λεπτών φύλλων παρουσιάζουν πολύ αυξημένη μηχανική αντοχή, μικρό βάρος, πολύ χαμηλή διαπερατότητα στους υδρατμούς και τα αέρια, ελαστικότητα και σταθερότητα των ιδιοτήτων τους σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (-60 έως 220 °C). Έτσι χρησιμοποιούνται ευρέως στη συσκευασία κατεψυγμένων τροφίμων καθώς και προϊόντων τα οποία πρέπει να θερμανθούν σε θερμοκρασία ίση ή μεγαλύτερη των 100 °C πριν την κατανάλωσή τους, π.χ. ρύζι σακούλας, προμαγειρεμένα και κατεψυγμένα τρόφιμα κ.ά.



Εκτός από τις πιο πάνω ιδιότητες, οι πολυεστέρες είναι υλικά με άριστη διαφάνεια και αντοχή σε οξέα, βάσεις και διαλύτες και εκτυπώνονται εύκολα. Το κυριότερο μειονέκτημά τους είναι το υψηλό κόστος τους.

- **Πολυανθρακικές ρητίνες (polycarbonates - PC)**

Είναι πολυεστέρες του ανθρακικού οξέος. Παράγονται κατά την πολυσυμπύκνωση του φωσγενίου με τη διφαινόλη Α και έχουν γενικό τύπο:



Τα PC είναι σκληρά, διαφανή υλικά, ανθεκτικά σε κρούσεις και υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες. Έχουν περιοχή τήξεως 290 - 305 °C. Μειονέκτημά τους είναι η υψηλή διαπερατότητα σε υδρατμούς και αέρια και έχουν υψηλό κόστος.

Χρησιμοποιούνται για την κατασκευή δίσκων για έτοιμα γεύματα, φιαλών γάλακτος και χυμών, μπιμπερό και πλαστικών ποτηριών.

- **Ακρυλονιτρίλια και συμπολυμερή (acrylonitriles)**

Οι κύριοι εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι:

→ Το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN)

→ Συμπολυμερή στυρενίου/ ακρυλονιτριλίου (SAN)

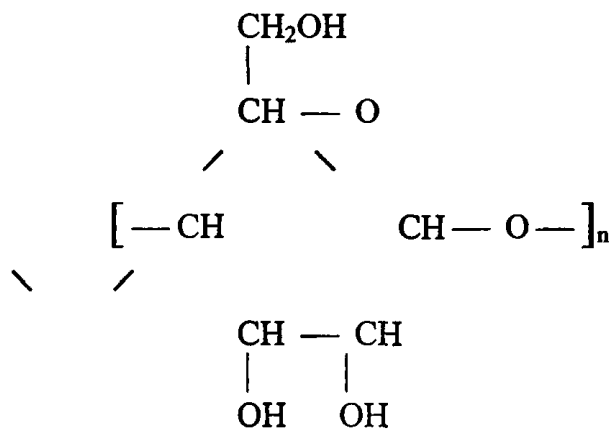
→ Συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου/ βουταδιενίου/ στυρενίου (ABS)

→ Το συμπολυμερές του ακρυλονιτριλίου και μεθακρυλικού εστέρα παρουσία ελαστικού από βουταδιένιο - ακρυλονιτρίλιο, γνωστό ως **Barex**.



- **Φυσικά πολυμερή**

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν η κυτταρίνη, το άμυλο, οι πρωτεΐνες, το καουτσούκ κ.ά. Στη συσκευασία τροφίμων χρησιμοποιείται η αναγεννημένη κυτταρίνη (σελλοφάν - **cellophane**) και τα παράγωγά της. Το σελλοφάν δεν είναι θερμοπλαστικό υλικό. Παράγεται από ξυλοπολτό. Το βασικό μόριο είναι η γλυκόζη και έχει γενικό τύπο:



Το σελλοφάν ανήκει στα εύκαμπτα υλικά συσκευασίας και έχει καλό φραγμό στα αέρια, στα λίπη και τις οσμές και είναι ανθεκτικό έναντι της θερμότητας. Έχει χαμηλό κόστος. Μειονέκτημά του είναι ότι δεν παρέχει προστασία έναντι της υγρασίας και δε θερμοσυγκολλάται. Αυτά τα μειονεκτήματα μπορούν να αντιμετωπιστούν με επιστρώσεις της επιφάνειάς του με άλλα υλικά τα οποία έχουν τις παραπάνω ιδιότητες.

Χρησιμοποιείται για τη συσκευασία καραμελών, μπισκότων, προϊόντων αρτοποιίας κ.ά.

2.2.2 Πολυστρωματικά υλικά συσκευασίας

Τα πολυστρωματικά ή σύνθετα υλικά συσκευασίας αποτελούνται από συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών (πλαστικά υλικά, επιμεταλλοποιημένες μεμβράνες, χαρτί, φύλλα



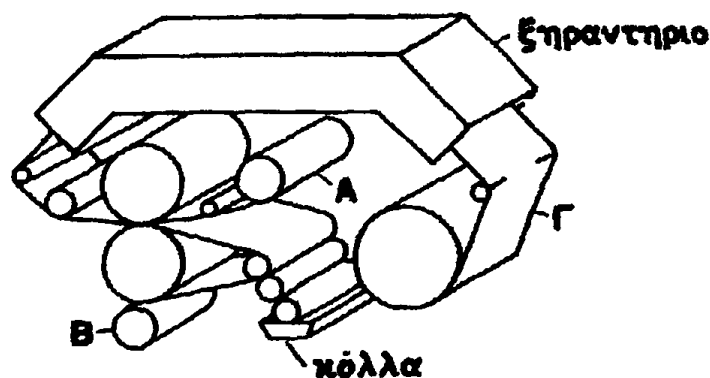
αλουμινίου κ.ά.), ώστε το τελικό προϊόν να εμφανίζει βελτιωμένες και επιθυμητές ιδιότητες και να ικανοποιεί σε μεγαλύτερο βαθμό τις ανάγκες που απαιτούνται για τη συσκευασία ενός συγκεκριμένου τροφίμου. Έτσι, με τις πολυστρωματικές μεμβράνες επιτυγχάνεται: αύξηση της μηχανικής αντοχής, περιορισμός της διαπερατότητας σε οξυγόνο, υδρατμούς και οσμές, αύξηση της αντοχής στη θερμότητα και βελτίωση άλλων ιδιοτήτων (π.χ. θερμοσυγκολλητικότητα).

Σήμερα, ο αριθμός των στρωμάτων ενός πολυστρωματικού υλικού μπορεί να ξεπεράσει τα 10. Οι διαδικασίες παραγωγής τους είναι οι εξής (Γούλας 2003, Μπαδέκα 2004, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005):

- **Λαμινάρισμα**

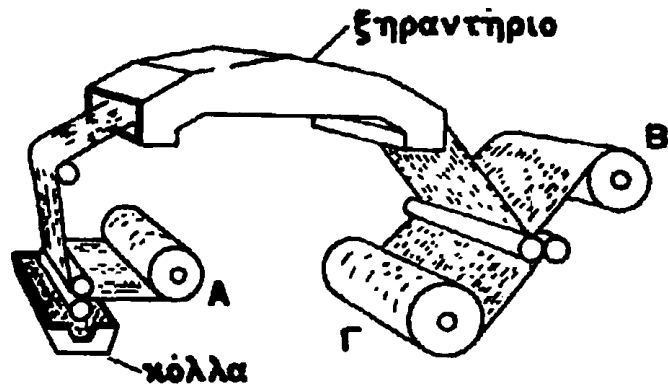
Δύο ή περισσότερα υλικά φέρονται μαζί και συγκολλώνται:

α. Υγρή συγκόλληση



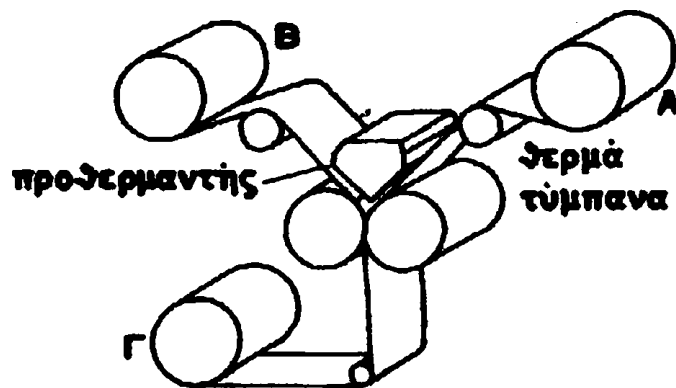
Τα υλικά, π.χ. Α και Β, έρχονται σε επαφή αμέσως μετά την επάλειψη του ενός με κόλλα. Στη συνέχεια μεταφέρονται σε ξηραντήριο για την ξήρανση των υπολειμμάτων της συγκολλητικής ύλης, για να καταλήξουν στο ράουλο του έτοιμου πια σύνθετου φιλμ Γ. Η κόλλα μπορεί να είναι υδατική ή με διαλύτη ή κόλλα δύο συστατικών.

β. Ξηρή συγκόλληση



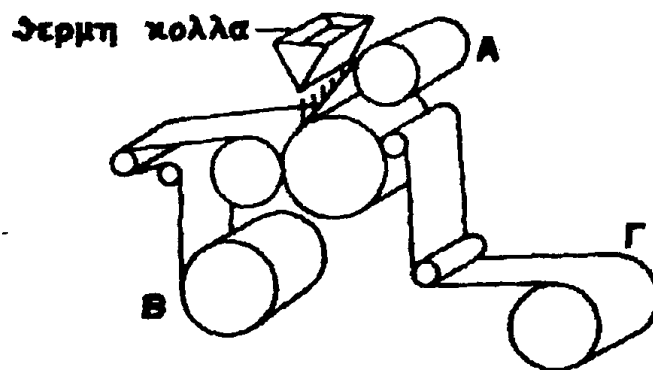
Η μία μεμβράνη (A) επαλείφεται με κόλλα και οδηγείται στο ξηραντήριο. Στη συνέχεια συμπιέζεται με την άλλη μεμβράνη (B) για να επιτευχθεί η συγκόλληση και να παραχθεί η σύνθετη μεμβράνη (Γ). Η κόλλα μπορεί να είναι υδατική ή με διαλύτη ή κόλλα δύο συστατικών.

γ. Θερμοσυγκόλληση



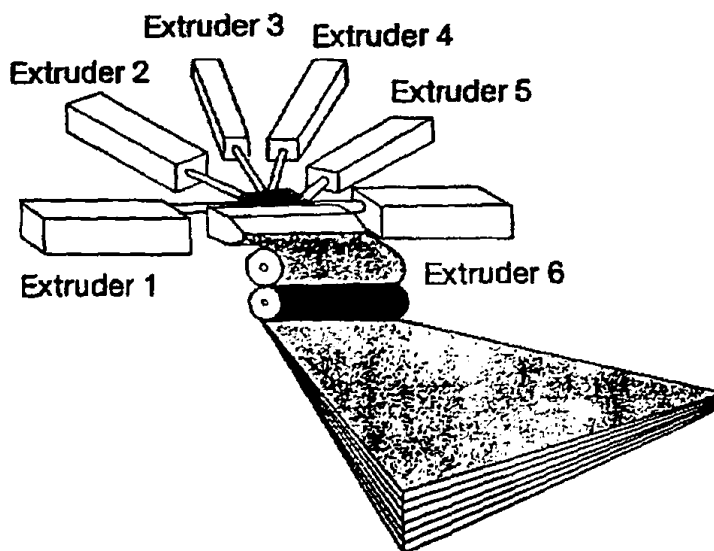
Η μία μεμβράνη (A) έρχεται σε επαφή με την άλλη (B), η οποία είναι ήδη επικαλυμμένη με θερμοσυγκολλητική επικάλυψη. Τα δύο φιλμ συγκολλούνται πιεζόμενα από ένα ζεύγος θερμών τυμπάνων.

δ. Συγκόλληση με κόλλα τύπου “hot-melt”



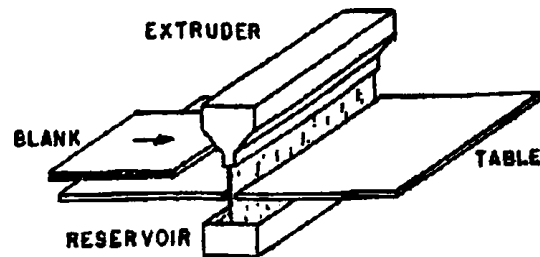
Οι μεμβράνες (Α και Β) συμπιέζονται σε ψυχόμενα τύμπανα αφού έχει παρεμβληθεί κόλλα που αποτελείται από υλικά χαμηλού σημείου τήξεως όπως η παραφίνη.

• Συνεξώθηση (coextrusion)



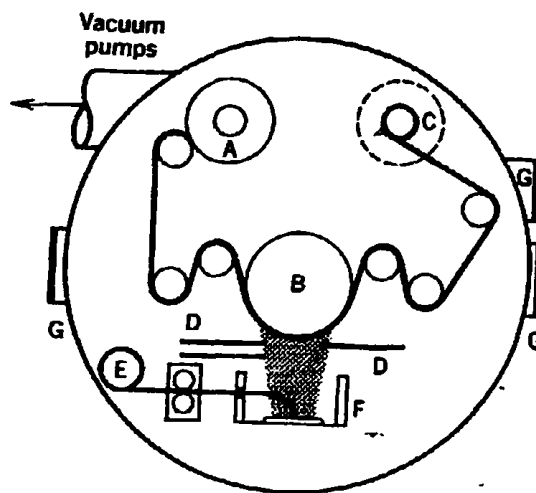
Είναι η τεχνική ταυτόχρονης εξώθησης δύο ή περισσότερων υλικών από διαφορετικούς εξωθητές (extruders) σε κοινή κεφαλή για την παραγωγή πολυστρωματικού υλικού. Πλεονεκτεί έναντι του λαμινάρισματος στο ότι εξασφαλίζει συνεχή παραγωγή ενώ στο λαμινάρισμα απαιτείται διαδοχική συγκόλληση των διαφόρων μεμβρανών. Επιπρόσθετα, αποφεύγεται η αποσυγκόλληση των επί μέρους στρωμάτων του συνδυασμού λόγω χρήσης ειδικών συγκολλητικών ουσιών (tie layers) ενώ το κόστος είναι χαμηλότερο.

- **Επίστρωση (coating)**



Η επίστρωση υλικού με δεύτερο γίνεται ως εξής: το φύλλο του υλικού (χαρτί, χαρτόνι ή πλαστικό) που πρόκειται να επιστρωθεί κατά την οριζόντια κίνησή του διέρχεται από το ακροφύσιο ενός extruder, από τον οποίο εξέρχεται σε ρευστή κατάσταση το υλικό επίστρωσης. Ακολουθεί ψύξη.

- **Επιμετάλλωση (vacuum metallizing)**



Μηχανή μεταλλοποίησης. A: ρολό περιτυλίγματος, B: ψυχόμενο τύμπανο, C: ρολό ξετυλίγματος, D: πτερύγια προστασίας, E: τροφοδοσία αλουμινίου, F: εξάτμιση, G: παράθυρα οπτικού ελέγχου

Γίνεται εναπόθεση λεπτού στρώματος αλουμινίου ή SiO_x σε προεπεξεργασμένη επιφάνεια ενός υλικού (πλαστική μεμβράνη, χαρτί) σε ειδικές μηχανικές εγκαταστάσεις κάτω από συνθήκες υψηλού κενού. Πλεονεκτήματα είναι η ελκυστική εμφάνιση της συσκευασίας και η στεγανότητα που παρέχει το φύλλο αλουμινίου.

2.3 Φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες υλικών συσκευασίας

Παρακάτω περιγράφονται μερικές από τις πιο σημαντικές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών.

2.3.1 Θερμικές ιδιότητες πολυμερών - Κρυσταλλικότητα

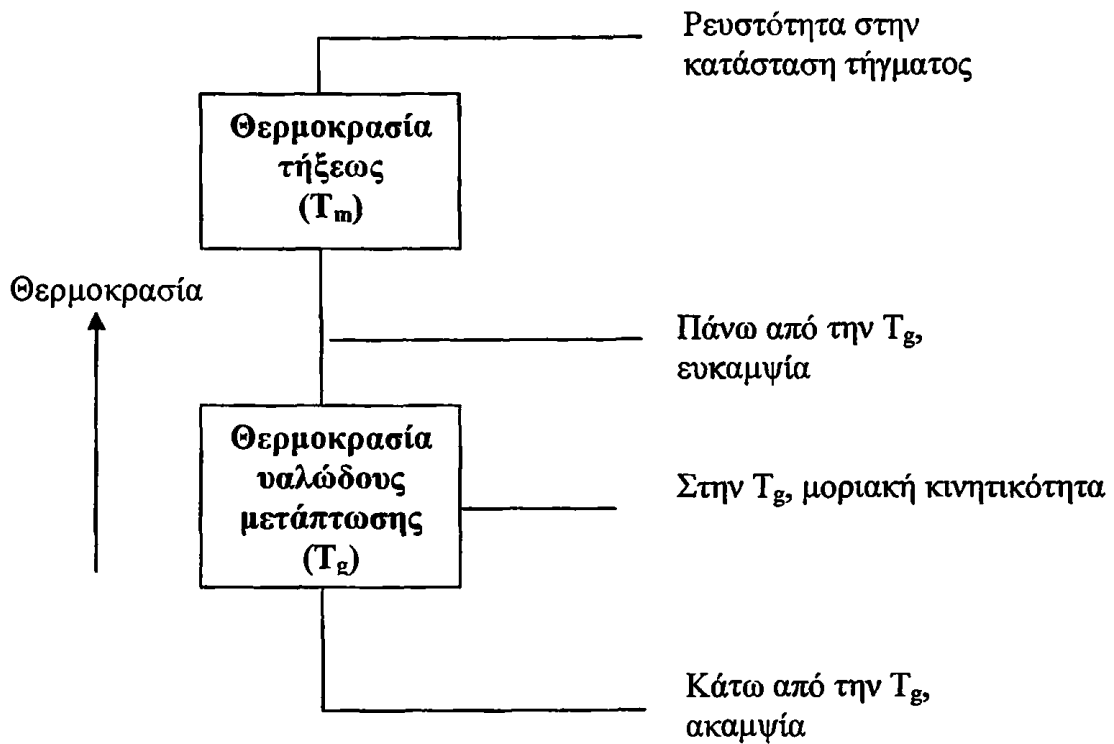
Η γνώση της θερμικής συμπεριφοράς των πολυμερών είναι πολύ σημαντική γιατί ανάλογα με τη θερμοκρασία αυτά συμπεριφέρονται διαφορετικά. Καθοριστικά για τις ιδιότητες του πολυμερούς είναι η **θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g)** και η **θερμοκρασία τήξεως (T_m)** επειδή στις περιοχές αυτές θερμοκρασιών συμβαίνουν οι κύριες θερμικές μεταπτώσεις των υλικών αυτών (Wiley Encyclopedia 1986, Κοντομηνάς 1995, Nicholson 1997).

Ένα πολυμερές σε κατάσταση τήγματος (**Σχήμα 4**) συμπεριφέρεται ως ελαστικό σώμα (rubber). Όσο η θερμοκρασία ελαττώνεται το υλικό δείχνει πλαστική συμπεριφορά. Κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης το υλικό γίνεται σκληρό και εύθραυστο (Κοντομηνάς 1995, Nicholson 1997).

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι σημαντική ιδιότητα των άμορφων πολυμερών. Σε ένα κρυσταλλικό πολυμερές δεν παρατηρείται η T_g , αλλά μόνο η



θερμοκρασία τήξεως. Πρακτικά όμως δεν υπάρχουν πλήρως κρυσταλλικά πολυμερή αλλά ημικρυσταλλικά, τα οποία εμφανίζουν την T_g για το άμορφο και T_m για το

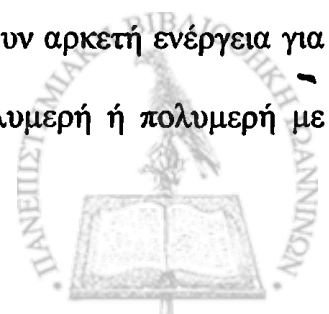


Σχήμα 4. Θερμικές μεταπτώσεις πολυμερών.

κρυσταλλικό πεδίο. Η T_g είναι στην ουσία μια περιοχή θερμοκρασιών η οποία εξαρτάται από τη μορφολογία του υλικού και ποικίλει από υλικό σε υλικό. Για το πολυαιθυλένιο η τιμή T_g είναι της τάξης των $-25\text{ }^\circ\text{C}$ ενώ για το πολυστυρόλιο χωρίς πλαστικοποιητή είναι της τάξης των $80\text{ }^\circ\text{C}$ (Wiley Encyclopedia, 1986).

Στη θερμοκρασία T_m το πολυμερές περνά στην κατάσταση τήγματος. Στην πραγματικότητα και η T_m αντιπροσωπεύει μια ευρύτερη περιοχή τήξεως, καθότι τα πολυμερή αποτελούνται από αλυσίδες διαφορετικού μήκους και κρυσταλλικές περιοχές διαφορετικού μεγέθους (Wiley Encyclopedia 1986, Nicholson 1997).

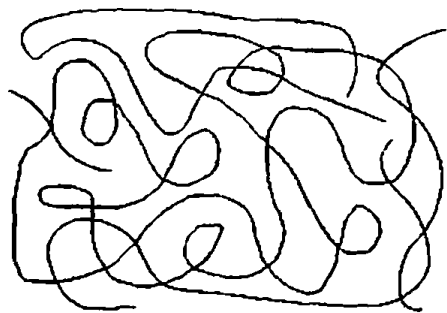
Κάτω από τη θερμοκρασία T_g οι πολυμερικές αλυσίδες δεν έχουν αρκετή ενέργεια για κίνηση και ουσιαστικά σταματά κάθε μοριακή κίνηση. Πολικά πολυμερή ή πολυμερή με



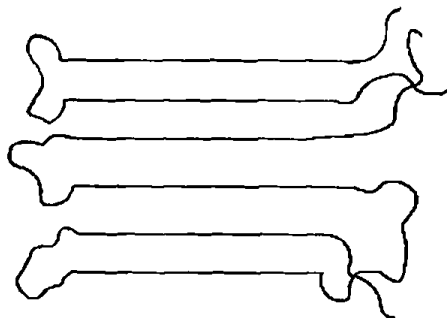
ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς, με ογκώδεις υποκαταστάτες στη μακρομοριακή αλυσίδα εμφανίζουν αυξημένη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε σχέση με μη πολικά πολυμερή ή πολυμερή με ασθενείς διαμοριακούς δεσμούς.

Επομένως, οι θερμικές ιδιότητες εξαρτώνται άμεσα από την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς.

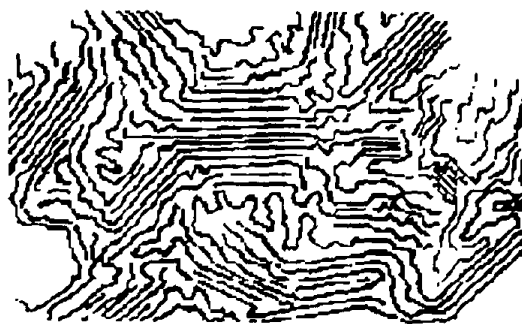
Η κρυσταλλικότητα ορίζεται ως η κατάσταση τρισδιάστατης «τάξης» και βαθμός «τακτοποίησης» των μακρομοριακών αλυσίδων στη δομή ενός πολυμερούς. Στην πραγματικότητα, ένα πολυμερές περιέχει πολλές κρυσταλλικές περιοχές, τους κρυσταλλίτες, μεταξύ των οποίων οι αλυσίδες τοποθετούνται τυχαία στο χώρο και αποτελούν την άμορφη φάση των ημικρυσταλλικών πολυμερών (Σχήμα 5-Γ) (Robertson 1993, Κοντομηνάς 1995, Γούλας 2003, Piringer και Baner 2000,



(A)



(B)



(Γ)

Σχήμα 5. Μορφολογία άμορφου πολυμερούς (Α), κρυσταλλικού πολυμερούς (Β) και ημικρυσταλλικού πολυμερούς (Γ).

Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Η κρυσταλλικότητα ενός πολυμερούς εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

1. Την ομοιότητα και παράλληλη διευθέτηση των μακρομοριακών αλυσίδων.
2. Την παρουσία ορισμένων χαρακτηριστικών ομάδων που ευνοεί τη δημιουργία διαμοριακών δεσμών (π.χ. υδρογονοδεσμοί, δεσμοί Van der Waals) και διευθέτηση των μακρομορίων.
3. Την απουσία ογκωδών υποκαταστατών οι οποίοι κάνουν δύσκολη την παράλληλη διευθέτηση των μακρομοριακών αλυσίδων.
4. Τη δυνατότητα περιστροφικών κινήσεων των μακρομορίων που επιτρέπει τη λήψη διαφόρων διαμορφώσεων (Robertson 1993, Κοντομηνάς 1995, Nicholson 1997).

Οι τακτικές αλυσίδες είναι κρυσταλλικές, ενώ οι ατακτικές άμορφες. Για παράδειγμα, το ισοτακτικό και συνδυοτακτικό πολυπροπυλένιο είναι κρυσταλλικά σώματα, ενώ το ατακτικό πολυπροπυλένιο είναι άμορφο πολυμερές.

Ο τρόπος ψύξης, επίσης, επιδρά στο βαθμό κρυσταλλικότητας. Αργή ψύξη παρέχει μεγαλύτερο χρόνο για να σχηματιστούν κρυσταλλίτες. Γρήγορη ψύξη οδηγεί στο σχηματισμό περισσότερων άμορφων περιοχών (Robertson, 1993).

Πολλές από τις ιδιότητες ενός πολυμερούς εξαρτώνται άμεσα από το βαθμό κρυσταλλικότητας (Robertson 1993, Κοντομηνάς 1995, Piringier και Baner 2000). Κρυσταλλικά ή ημικρυσταλλικά πολυμερή έχουν υψηλό σημείο τήξεως, ανθίστανται στη διάλυση και τη διόγκωση, έχουν υψηλή πυκνότητα και είναι πρακτικά μη περατά από μικρού μεγέθους μόρια.

Η πυκνότητα d ενός πλαστικού είναι ευθέως ανάλογη της κρυσταλλικότητας και δίνεται από τον τύπο (Wiley Encyclopedia, 1986) :



$$d = d_a + C (d_c - d_a) / 100$$

όπου d_a : η πυκνότητα του άμορφου πολυμερούς

d_c : η πυκνότητα του κρυσταλλικού πολυμερούς

C : το ποσοστό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς

Μια, εξίσου, σημαντική ιδιότητα των πολυμερών είναι η ενθαλπία τήξεως. Η **ενθαλπία τήξεως** (ΔH_m) είναι η ενέργεια που απαιτείται κατά το σχηματισμό ή την τήξη των κρυσταλλικών περιοχών ενός πολυμερούς. Στην περίπτωση των ημικρυσταλλικών πολυμερών, η ενθαλπία είναι ανάλογη του ποσοστού κρυσταλλικότητας. Τα άμορφα πολυμερή ή οι άμορφες περιοχές των πολυμερών δεν εμφανίζουν ΔH_m γιατί οι άμορφες δομές έχουν μια ομαλή μετάβαση από τη στερεή στην υγρή κατάσταση (Wiley Encyclopedia, 1986).

2.3.2 Διαπερατότητα πολυμερών από αέρια και υδρατμούς

Η γνώση και μελέτη της συμπεριφοράς και διαπερατότητας των πολυμερών έναντι των αερίων και υδρατμών είναι ιδιαίτερα σημαντική για την επιλογή τους ως υλικών συσκευασίας για ένα συγκεκριμένο τρόφιμο.

Η διαπερατότητα των φυσικών πολυμερών μελετήθηκε το 1826 από τον Thomas Graham, ο οποίος περιέγραψε τον τρόπο διείσδυσης του CO_2 μέσα από μια πολυμερική μεμβράνη. Γενικά, τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα είναι τα εξής: σύμφωνα με τον μηχανισμό της ενεργοποιημένης διάχυσης (activated diffusion) το αέριο θεωρείται ότι διαλύεται στο υλικό συσκευασίας στην μια επιφάνεια, διαχέεται μέσω αυτού, λόγω διαφοράς συγκέντρωσης, και εξέρχεται από την άλλη πλευρά του υλικού συσκευασίας (Wiley Encyclopedia 1986, Robertson 1993, Piringer και Baner 2000).



Στην περίπτωση μεταφοράς αερίου κατά μία διεύθυνση (από την ατμόσφαιρα στο υλικό συσκευασίας) ισχύει ο νόμος διάχυσης:

$$J = - DA \delta c / \delta x$$

όπου D: συντελεστής διάχυσης

$\delta c = c_2 - c_1$: διαφορά συγκεντρώσεων

A : επιφάνεια υλικού

δx : πάχος υλικού

Αν ο συντελεστής διάχυσης D είναι σταθερός, τότε στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει η σχέση:

$$J = - DA (c_2 - c_1) / \delta x$$

Σύμφωνα με το νόμο του Henry:

$$c = sp$$

όπου s: διαλυτότητα

p: μερική πίεση του αερίου

Επομένως, ισχύει:

$$J = DsA (p_1 - p_2) / \delta x$$

Το γινόμενο Ds ονομάζεται *συντελεστής διαπερατότητας* και συμβολίζεται με το γράμμα

P. Επομένως:

$$P = J \delta x A^{-1} (p_1 - p_2)^{-1}$$

ή

$$P = (\text{ποσότητα αερίου}) (\text{πάχος υλικού}) (\text{εμβαδόν})^{-1} (\text{διαφορά πιέσεων})^{-1}$$

Η ποσότητα P/ δx ονομάζεται *διαπερατότητα* (Robertson 1993, Δεμερτζής και Κοντομηνάς 1999, Piringer και Baner 2000).



Η διαπερατότητα διαφοροποιείται από πολυμερές σε πολυμερές. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαπερατότητα είναι:

1) Η χημική δομή του πολυμερούς

Δεδομένου ότι τα αέρια και οι υδρατμοί διαπερνούν το πολυμερές μέσα από μικροσκοπικούς πόρους και οπές και διαχέονται, ο αριθμός και το είδος των δεσμών μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων θα επιδρούν στη διαπερατότητα του υλικού. Επομένως, η διαπερατότητα ενός πολυμερούς επηρεάζεται κατά μεγάλο βαθμό από τη χημική δομή του πολυμερούς και μειώνεται όσο πιο πολύπλοκη είναι η δομή του πολυμερούς και όσο μικρότεροι «κενοί χώροι» και «οπές» σχηματίζονται. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι αν και η ύπαρξη πολικών ομάδων στις αλυσίδες δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς με αποτέλεσμα τη μείωση της διαπερατότητας του πολυμερούς σε αέρια όπως το O_2 , μπορεί, λόγω υψηλής πολικότητας, να αυξάνεται η διαπερατότητα στους υδρατμούς.

2) Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς

Τα πολυμερή αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Οι κρυσταλλικές περιοχές είναι εντελώς αδιαπέρατες από τα αέρια. Επομένως, η διαπερατότητα ενός πολυμερούς εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητας και το ποσοστό κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών στη δομή του. Τα άμορφα πολυμερή έχουν υψηλή διαπερατότητα στα αέρια. Η **τάνυση**, ο μονοαξονικός ή διαξονικός προσανατολισμός των μακρομοριακών αλυσίδων, έχει ως αποτέλεσμα την διευθέτηση αυτών και, επομένως την αύξηση της κρυσταλλικότητας, που οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας από τα αέρια.

3) Η ευαισθησία του πολυμερούς στην υγρασία

Το νερό εισέρχεται στη δομή του πολυμερούς και αλληλεπιδρά με τις πολικές ομάδες της δομής, με αποτέλεσμα τη διόγκωση του πολυμερούς. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της τυχαίας κίνησης των αλυσίδων και, συνεπώς, της διαπερατότητας.



4) Τα περιεχόμενα στο εμπορικό πλαστικό πρόσθετα (πλαστικοποιητές κ.ά.)

Ανάλογα με τη φύση και τον τρόπο προσθήκης των βιομηχανικών προσθέτων στο πολυμερές είναι δυνατόν να αυξηθεί ή να ελαττωθεί η διαπερατότητά του. Για παράδειγμα, ένα πρόσθετο μπορεί να παρεμβάλεται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, ελαττώνοντας τις δυνάμεις που συγκρατούν η μία την άλλη και αυξάνοντας την κινητικότητα των μακρομορίων, οδηγώντας σε αύξηση της διαπερατότητας (Wiley Encyclopedia 1986, Robertson 1993, Δεμερτζής και Κοντομηνάς 1999, Γούλας 2003, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

2.3.3 Διαλυτότητα και χημική υποβάθμιση πολυμερών - Αλληλεπίδραση υλικού συσκευασίας/ τροφίμου

Τα πολυμερή, αν και είναι χημικώς ανθεκτικά σε πολλά αέρια, υγρά και στερεά σε ένα ευρύ φάσμα pH, εντούτοις, δεν είναι αδρανή υλικά. Περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως το οξυγόνο, η ακτινοβολία, οργανικοί διαλύτες, ή και το νερό σε πολυμερή με υδρόφιλες ομάδες, και κάτω από κατάλληλες συνθήκες (θερμοκρασία, χρόνος, συγκέντρωση), μπορεί να οδηγήσουν σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων των πολυμερών και σε αντιδράσεις και διασπάσεις των μακρομορίων και, επομένως, πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν στην επιλογή των πολυμερών ως υλικών συσκευασίας για ένα συγκεκριμένο τρόφιμο (Wiley Encyclopedia 1986, Nicholson 1997).

Ένα είδος χημικής αντίδρασης των πολυμερών είναι η οξείδωση που μπορεί να προέρχεται είτε από ακτινοβολία είτε να προκαλείται από υψηλή θερμοκρασία. Για παράδειγμα, πολυμερή όπως το PE, το PP και το PVC μπορεί να οξειδωθούν κατά τη διεργασία τήξεως.



Πολλές οργανικές ενώσεις αλληλεπιδρούν με τα πολυμερή και οδηγούν σε χημικές αντιδράσεις, διογκώσεις των μακρομορίων ή ακόμα και σε ολική διάλυση, ανάλογα με το είδος, την κρυσταλλικότητα, το μοριακό βάρος και τη διαλυτότητα των πολυμερών. Για παράδειγμα, το ξυλόλιο σε θερμοκρασία βρασμού είναι διαλύτης των πολυολεφινών, το νερό για το πολυακρυλαμίδιο και την πολυβινυλική αλκοόλη και το διμεθυλοφορμαμίδιο για το πολυακρυλονιτρίλιο (Wiley Encyclopedia, 1986).

Επιπρόσθετα, τα πολυμερή αλληλεπιδρούν με οξέα, νερό ή λίπη. Αυτό είναι πολύ σημαντικό στην περίπτωση της συσκευασίας, αφού υπάρχει κίνδυνος **μεταφοράς (migration)** ενώσεων από το πολυμερές στο τρόφιμο και αντίστροφα (Piringer και Baner, 2000). Γενικά, η αλληλεπίδραση υλικού συσκευασίας/ τροφίμου μπορεί να είναι είτε εκρόφιση (μεταφορά) συστατικών της συσκευασίας, όπως πρόσθετα, ενώσεις μικρού Μ.Β. ή μονομερή, στο τρόφιμο, είτε προσρόφιση συστατικών του τροφίμου στη συσκευασία. Το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα είναι μεταφορά μάζας κάτω από ορισμένες συνθήκες λόγω διαφοράς συγκέντρωσης με διάχυση μιας ουσίας από την περιοχή υψηλής προς την περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης. Η μεταφορά αυτή μπορεί, επίσης, να διακριθεί σε **ολική μεταφορά (total migration)**, στην οποία ενδιαφέρει το ολικό ποσό των μεταφερόμενων ενώσεων και σε **ειδική μεταφορά (specific migration)**, στην οποία ενδιαφέρει η μεταφορά ενός συγκεκριμένου συστατικού. Η αλληλεπίδραση υλικού/ τροφίμου μπορεί να οδηγήσει στην υποβάθμιση της ποιότητας του περιεχομένου τροφίμου λόγω αλλοίωσης οργανοληπτικών χαρακτηριστικών αυτού καθώς και σε μόλυνση του τροφίμου με τοξικές - βλαβερές ουσίες. Πολλοί οργανισμοί (FDA κ.ά.) θεσπίζουν κανονισμούς που καθορίζουν το είδος και τα ανώτατα επιτρεπτά όρια μεταφοράς ουσιών στα τρόφιμα (Robertson 1993, Κοντομηνάς 1995).

2.3.4 Μηχανικές ιδιότητες υλικών συσκευασίας



Η εφαρμογή δυνάμεων σε ένα σώμα οδηγεί σε παραμόρφωση που εκφράζεται ως αλλαγή του σχήματός του ή ακόμα και θραύση. Ο τρόπος με τον οποίο αποκρίνεται ένα σώμα στην εφαρμογή δυνάμεων καθορίζεται από τις μηχανικές ιδιότητές του. Μηχανικές καταπονήσεις, όπως συμπίεση, εφελκυσμός, διάτμηση, διάτρηση ή κάμψη, μπορεί να ασκηθούν στη συσκευασία των τροφίμων κατά τις διεργασίες επεξεργασίας, διακίνησης, συντήρησης και αποθήκευσης (Δεμερτζής και Κοντομηνάς, 1999). Η μελέτη και γνώση των μηχανικών ιδιοτήτων, η μελέτη της σχέσης μεταξύ της τάσης (**stress**), η οποία εξασκείται στα υλικά, και της παραμόρφωσης (**strain**) των υλικών είναι πολύ σημαντική γιατί καθορίζει τη συμπεριφορά τους στις διάφορες εφαρμογές (Wiley Encyclopedia 1986, Robertson 1993, Nicholson 1997).

Η τιμή της τάσης (σ), της πίεσης ή της δύναμης, δηλαδή, που ασκείται σε ένα σώμα μετράται με το πηλίκο της δύναμης F προς το εμβαδόν της επιφάνειας A του σώματος πάνω στο οποίο ασκείται η δύναμη:

$$\sigma = F/A \text{ (N m}^{-2}\text{)}$$

Στην περίπτωση εφελκυσμού η τάση ορίζεται ως **τάση εκτατότητας** ή **tensile stress** (Robertson, 1993).

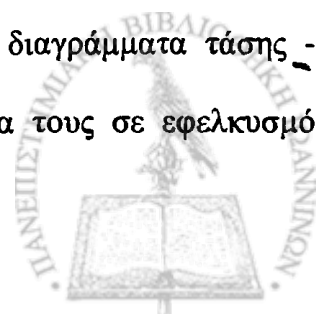
Ανάλογα με την ασκούμενη τάση προκαλείται η αντίστοιχη παραμόρφωση. Ως **παραμόρφωση** (ϵ) ορίζεται η μεταβολή του μήκους του υλικού προς το αρχικό μήκος του υλικού (Brown 1988, Robertson 1993):

$$\epsilon = \Delta L / l_0$$

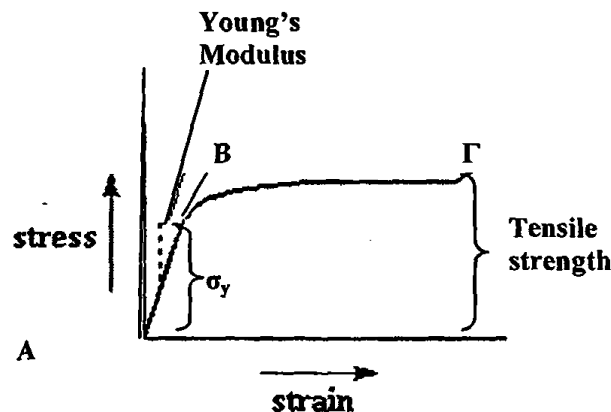
όπου l_0 : το αρχικό μήκος του σώματος και

ΔL : η διαφορά τελικού και αρχικού μήκους του σώματος.

Η μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών αποδίδεται με τα διαγράμματα τάσης - παραμόρφωσης ($\sigma - \epsilon$) (**stress - strain curves**) κατά τη δοκιμασία τους σε εφελκυσμό



(tensile) (Σχήμα 6), όπως, επίσης, και με τα αντίστοιχα διαγράμματα σε συμπίεση (compression) (Brown 1988, Robertson 1993, Nicholson 1997).



Σχήμα 6. Τυπική καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης (stress - strain).

Μια καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης χωρίζεται συνήθως σε δύο περιοχές, την ελαστική και την πλαστική περιοχή.

Στην ελαστική περιοχή (περιοχή A - B, Σχήμα 6), η παραμόρφωση του υλικού δεν είναι μόνιμη αλλά με απομάκρυνση της τάσης μηδενίζεται, και η καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης έχει γραμμική συμπεριφορά, που ονομάζεται γραμμική - ελαστική και εμφανίζεται συνήθως για παραμόρφωση μέχρι περίπου 0,1 %. Η κλίση της γραμμής τάσης - παραμόρφωσης, η οποία είναι ίδια για συμπίεση ή έκταση, ονομάζεται **Συντελεστής Young (Young's Modulus)**. Ο συντελεστής αυτός χαρακτηρίζει την παραμόρφωση του υλικού ή αλλιώς είναι μέτρο της δύναμης που απαιτείται για να παραμορφώσει το υλικό. Είναι επίσης ένα μέτρο της εγγενούς ακαμψίας του υλικού (Robertson, 1993). Όσο μεγαλύτερη είναι η κλίση της καμπύλης A - B τόσο πιο ανθεκτικό είναι το υλικό και αντίστροφα.

Στην πλαστική περιοχή (περιοχή B - Γ, Σχήμα 6), οι παραμορφώσεις γίνονται μόνιμες ή πλαστικές. Στο σημείο Γ επέρχεται η θραύση του υλικού. Η τάση που απαιτείται για να εμφανίσει το υλικό πλαστική συμπεριφορά ονομάζεται **όριο ελαστικότητας σ_y (Yield**



Stress) (Σχήμα 6) (Brown, 1988). Η τάση που απαιτείται για να σπάσει το υλικό λέγεται **αντοχή στο όριο θραύσης (Tensile Strength ή Ultimate Tensile Strength)**. Η **% επιμήκυνση στο όριο θραύσης (% Elongation at break)** μετρά την % μεταβολή του μήκους του υλικού μέχρι το σημείο που σπάει (σημείο Γ, Σχήμα 6). Η **ανθεκτικότητα (Toughness)** του υλικού είναι ένα μέτρο της ενέργειας που ένα δείγμα μπορεί να απορροφήσει προτού να σπάσει. Η ανθεκτικότητα ενός υλικού είναι το εμβαδόν της περιοχής κάτω από μια stress-strain καμπύλη (Robertson, 1993).

Οι παραπάνω ιδιότητες εξαρτώνται από τις εξωτερικές συνθήκες των μετρήσεων και ειδικότερα από το χρόνο επίδρασης των δυνάμεων, από το ρυθμό αλλαγής της θερμοκρασίας, από τη θερμοκρασία και από τη μικροδομή του υλικού (Robertson 1993, Hong και συν. 2004). Συνεπώς, ορισμένες από τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών πρέπει να μελετώνται σε σταθερές συνθήκες και σε συνθήκες που επικρατούν στις εφαρμογές που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν.

2.4 Επίδραση της ακτινοβόλησης στα υλικά συσκευασίας

Η συσκευασία και ειδικότερα τα πλαστικά υλικά συσκευασίας παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία ακτινοβόλησης των τροφίμων αφού τα τελευταία συσκευάζονται σε πλαστικά υλικά συσκευασίας και στη συνέχεια ακτινοβολούνται για την αποφυγή μικροβιακής επαναμόλυνσης (Γούλας 2003, Loaharanu 2003, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Είναι, επομένως, πολύ σημαντική η μελέτη της επίδρασης της ακτινοβόλησης, μέτριας ή υψηλής δόσης, στις φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών υλικών και κατά πόσο επηρεάζεται η ποιότητα του συσκευασμένου τροφίμου και, επακόλουθα, αν τίθεται σε κίνδυνο η υγεία του καταναλωτή.



2.4.1 Χημικές μεταβολές που προκαλούνται στα πολυμερή κατά την ακτινοβόληση

Οι κύριες χημικές μεταβολές οι οποίες προκαλούνται στα πολυμερή από τη δράση ιονίζουσών ακτινοβολιών είναι:

- *Ταυτόχρονες διασπάσεις (scission) και σχηματισμός σταυροδεσμών (cross-links) στις πολυμερικές αλυσίδες* (Martinez-Pardo και συν. 1995, Deschenes και συν. 1995, Γούλας 1997, Buchalla και συν. 2000, Gheysari και συν. 2001, Jahan και συν. 2001, Goulas και συν. 2002, 2003, 2004a,b, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Τα πολυμερή υφίστανται τυχαία διάσπαση των μακρομοριακών αλυσίδων που οδηγεί στη δημιουργία ενός πολυμερούς μικρότερης αλυσίδας και μικρότερου M.B. Οι διασπάσεις αυτές προκαλούν αποικοδόμηση (degradation) των πολυμερών η οποία οδηγεί στα εξής φαινόμενα:

- Μεταβολή στην αντοχή (strength) και υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς
- Αυξημένο πορώδες (porosity) και αλλαγή της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς
- Μεταβολή στη διαπερατότητα σε αέρια και υδρατμούς
- Παραγωγή υδρογόνου και άλλων αερίων, υδρογονανθράκων, καρβοξυλικών οξέων και άλλων ενώσεων
- Μεταβολή στα μεταφερόμενα συστατικά

Αντίθετα, ο σχηματισμός σταυροδεσμών (crosslinking) οδηγεί στη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των μακρομορίων, με αποτέλεσμα την αλλαγή στη δομή



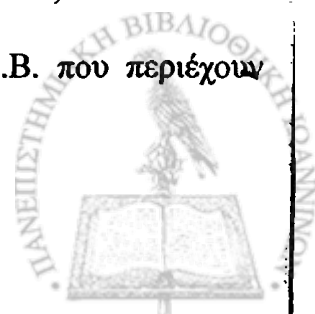
από απλή γραμμική δύο διαστάσεων σε πολυπλοκότερη τριών διαστάσεων. Αποτέλεσμα της δημιουργίας σταυροδεσμών είναι:

- Αύξηση του M.B. του πολυμερούς
- Αύξηση της αντοχής στο όριο θραύσης (tensile strength)
- Ελάττωση της δυνατότητας επιμήκυνσης (elongation)
- Σκλήρυνση (hardening) του πολυμερούς
- Ελάττωση της διαλυτότητας σε διάφορους διαλύτες
- Ελάττωση της μεταφοράς πλαστικοποιητών και άλλων προσθέτων
- Αύξηση της αντοχής στη θερμότητα

Οι διασπάσεις και η δημιουργία σταυροδεσμών κατά την ακτινοβόληση συνήθως λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και τα αποτελέσματα εξαρτώνται από το είδος του πολυμερούς και τις συνθήκες ακτινοβόλησης (Gheysari και συν., 2001).

- **Σχηματισμός αερίων και άλλων χαμηλού M.B. προϊόντων ραδιόλυσης** (Azuma και συν. 1983, 1984, Wünderlich 1985, Riganakos και συν. 1999, Buchalla και συν. 1999, 2000, Komolprasert και συν. 2001, Goulas και συν. 2004b, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

Όπως προαναφέρθηκε, η ακτινοβόληση των πολυμερών οδηγεί σε διασπάσεις και δημιουργία προϊόντων ραδιόλυσης. Στην περίπτωση ακτινοβόλησης υπό κενό τα κυριότερα αέρια προϊόντα που σχηματίζονται είναι H_2 , CH_4 καθώς και HCl στην περίπτωση πολυμερών που περιέχουν χλώριο. Ακτινοβόληση παρουσία οξυγόνου παράγει σημαντικά ποσά CO_2 και CO και αυξάνει τις ποσότητες των παραγόμενων H_2 , CH_4 . Γενικά, η ποσότητα των παραγόμενων ενώσεων αυξάνει αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης. Επιπρόσθετα, λαμβάνουν χώρα οξειδωτικές διασπάσεις των αλυσίδων και οξείδωση του πολυμερούς που οδηγούν στο σχηματισμό υπεροξειδίων, αλκοολών και καρβονυλικών ενώσεων καθώς και ποικίλων ενώσεων χαμηλού M.B. που περιέχουν



οξυγόνο. Ελεύθερες ρίζες οι οποίες δημιουργούνται λόγω της ακτινοβόλησης μπορούν να παραμένουν μέσα στο πολυμερές και να προκαλούν παλαιώση (γήρανση) “ageing” μετά την ακτινοβόληση.

- *Επίδραση στα πρόσθετα πολυμερών* (Γούλας 1997, Stoffers και συν. 2004, Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005, Fintzou και συν. 2006).

Ακτινοβόληση σε δόσεις που χρησιμοποιούνται στην ακτινοβόληση τροφίμων οδηγεί σε μερική αποικοδόμηση σε πρόσθετα, όπως σταθεροποιητές και αντιοξειδωτικά. Αντίθετα, οι πλαστικοποιητές φαίνεται να είναι ανθεκτικοί στην ακτινοβόληση στις παραπάνω δόσεις και αρχίζουν να υφίστανται αποικοδόμηση σε πολύ υψηλότερες δόσεις.

2.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την επίδραση της ακτινοβολίας στα πολυμερή

Γενικά, η επίδραση της ακτινοβολίας στα πολυμερή εξαρτάται από το είδος τους και τα πρόσθετα που περιέχουν καθώς και από τις συνθήκες ακτινοβόλησης (Wüdrich 1985, Dole 1991):

- *Τύπος πολυμερούς και προσθέτων*

Οι μεταβολές που υφίσταται ένα πολυμερές εξαρτώνται κυρίως από τη χημική δομή της πολυμερικής αλυσίδας. Ένα πολυμερές που περιέχει αρωματικές ομάδες στη δομή του είναι πιο σταθερό στην ακτινοβόληση σε σχέση με ένα πολυμερές που δεν περιέχει, ενώ η παρουσία ακόρεστων δεσμών στις πολυμερικές αλυσίδες αυξάνει την πιθανότητα δημιουργίας σταυροδεσμών ή διασπάσεων. Αλλά και η παρουσία και το είδος των προσθέτων επηρεάζει την δράση της ακτινοβολίας. Ειδικότερα, πρόσθετα που περιέχουν αρωματικές ομάδες αυξάνουν τη σταθερότητα των πολυμερών στην ακτινοβόληση έναντι



των αλειφατικών ομάδων. Αντιοξειδωτικά φαίνεται να αυξάνουν τη σταθερότητα του πολυμερούς παρουσία αέρα σε χαμηλούς ρυθμούς ακτινοβολήσης (βλ. πιο κάτω).

- **Είδος και δόση ακτινοβολίας**

Τα αποτελέσματα της ακτινοβολήσης στις περισσότερες περιπτώσεις δεν εξαρτώνται από το είδος της ακτινοβολίας, δηλαδή ακτίνες β ή γ ή ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια κτλ., αλλά από την απορροφούμενη δόση ακτινοβολίας.

- **Ατμόσφαιρα και ρυθμός ακτινοβολήσης (dose rate)**

Σημαντικός παράγοντας στις μεταβολές που υφίσταται ένα πολυμερές είναι η παρουσία οξυγόνου κατά την ακτινοβολήση. Το οξυγόνο αντιδρά με τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται λόγω της ακτινοβολήσης και σχηματίζονται ρίζες υπεροξειδίου οι οποίες αντιδρούν περαιτέρω οδηγώντας σε σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων, σταυροδεσμών, σε διασπάσεις των πολυμερικών αλυσίδων κ.ά. Στην ουσία, λαμβάνουν χώρα δύο σημαντικοί μηχανισμοί: διάχυση του οξυγόνου μέσα στο πολυμερές από τη μια μεριά και αντιδράσεις των σχηματιζόμενων υπεροξειδίων από την άλλη.

Ο ρυθμός ακτινοβολήσης (dose rate) είναι πολύ σημαντικός παράγοντας γιατί επιδρά ως εξής: όταν είναι υψηλός, η διάχυση του οξυγόνου μέσα στο πολυμερές δεν είναι ταχεία με αποτέλεσμα να μην αντιδρά με όλες τις παραγόμενες από την ακτινοβολήση ρίζες αλλά μόνο με αυτές που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια. Αυτό οδηγεί σε ανομοιόμορφη οξείδωση. Αντίθετα, αν ο ρυθμός είναι χαμηλός, το οξυγόνο έχει το χρόνο να διαχυθεί και να αντιδράσει με αποτέλεσμα ομοιόμορφη οξείδωση και μεγαλύτερη αποικοδόμηση του πολυμερούς.

- **Θερμοκρασία ακτινοβολήσης**



Γενικά, αύξηση της θερμοκρασίας ακτινοβόλησης οδηγεί σε μείωση της σταθερότητας των πολυμερών στην ακτινοβολία.

2.4.3 Επίδραση της ακτινοβόλησης στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες

υλικών συσκευασίας

- **Μεταβολές στην κρυσταλλικότητα των πολυμερών**

Ακτινοβόληση με ιονίζουσα γ - ακτινοβολία σε δόση μέχρι 100 kGy δεν οδηγεί σε αξιοσημείωτες αλλαγές της κρυσταλλικότητας και των σημείων τήξεως υλικών όπως HDPE, PP, LDPE και EVA (Ktupa και Luit 2001, Woo και Sandford 2002). Οι Gheysari και συν. (2001) έδειξαν ότι λαμβάνει χώρα μικρή μείωση της κρυσταλλικότητας δειγμάτων LDPE και HDPE λόγω σχηματισμού σταυροδεσμών, μετά από ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις 50 - 250 kGy. Οι Goldman και συν. (1996) αναφέρουν αύξηση της κρυσταλλικότητας, ως αποτέλεσμα διασπάσεων των πολυμερικών αλυσίδων, σε UHMWPE (ultra high molecular weight PE - πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους) που ακτινοβολήθηκε με γ - ακτινοβολία 25 kGy.

- **Επίδραση της ακτινοβόλησης στη διαπερατότητα των πολυμερών**

Οι Rojas De Gante και Pascat (1990), Goulas και συν. (2002) και Jeon και συν. (2004) δεν παρατήρησαν σημαντικές μεταβολές στη διαπερατότητα των LDPE και PET σε οξυγόνο και υδρατμούς λόγω ακτινοβόλησης. Αντίθετα, δείγματα PA ακτινοβολημένα με ακτινοβολία ηλεκτρονίων μέχρι τη δόση των 100 kGy έδειξαν αύξηση της διαπερατότητας τους σε υδρατμούς, ενώ πάνω από 100 kGy η διαπερατότητα μειώθηκε (Sensgupta και συν., 2005).



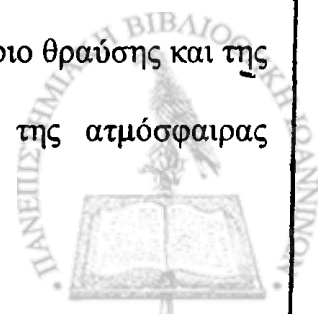
- **Σχηματισμός προϊόντων ραδιόλυσης στο πολυμερές και μεταφορά συστατικών**

Οι Azuma και συν. (1983, 1984) και οι Rojas De Gante και Pascat (1990) αναφέρουν ότι ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία αέρα δειγμάτων LDPE και OPP σε δόση 25 kGy, οδήγησε στην παραγωγή μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης, όπως υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες και καρβοξυλικά οξέα. Οι Riganakos και συν. (1999) αναφέρουν το σχηματισμό μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης υλικών LDPE, EVA, PET / PE / EVOH/ PE ύστερα από ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις 5, 20 και 100 kGy, αντίστοιχα, η συγκέντρωση των οποίων αυξανόταν αυξανόμενη της δόσης. Ομοίως, και οι Demertzis και συν. (1999) παρατήρησαν σχηματισμό προϊόντων ραδιόλυσης ύστερα από ακτινοβόληση με γ -ακτινοβολία υλικών όπως PE, PP, PET, PA, PS και PVC στη δόση των 44 kGy.

Τέτοιες ενώσεις μπορεί να μεταφερθούν στο συσκευασμένο τρόφιμο και να προκαλέσουν αλλαγές στην ποιότητα και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου (Welle και συν., 2002). Επιπρόσθετα, οι Stoffers και συν. (2004) διαπίστωσαν ανάπτυξη δυσοσμίας σε LDPE, HDPE και PA μετά την ακτινοβόληση με γ - ακτινοβολία δόσης 54 kGy. Ομοίως, οι Goulas και συν. (2004), παρατήρησαν μεταβολή στη γεύση, την οσμή και το χρώμα πόσιμου νερού σε επαφή με HDPE, PP, PVC και PVC/HDPE κυρίως μετά από γ -ακτινοβόληση σε δόσεις 30 και 60 kGy.

- **Επίδραση της ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών**

Για πολλά πολυμερή η επίδραση της ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες είναι συνάρτηση του περιεχομένου τους σε σταθεροποιητή. Οι Buchalla και συν. (1993) παρατήρησαν μείωση κατά 50% της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης (% elongation at break) του HDPE και του PP που ακτινοβολήθηκαν σε δόσεις έως 30 kGy. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την υποβάθμιση της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης και της αντοχής στο όριο θραύσης (tensile strength) είναι η σύσταση της ατμόσφαιρας



ακτινοβόλησης (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος, 2005). Μέτριες δόσεις ακτινοβολίας (10 - 70 kGy) προκάλεσαν ελάττωση της ικανότητας επιμήκυνσης όχι όμως και στην αντοχή στον εφελκυσμό για το ισοτακτικό PP. Η υποβάθμιση και των δύο ιδιοτήτων βρέθηκε ότι επιταχύνεται σημαντικά παρουσία οξυγόνου. Η τάση αυτή συνεχίστηκε και μετά τη λήξη της ακτινοβόλησης (Buchalla και συν., 1993).

Ο Zenkiewicz (2004) διαπίστωσε αύξηση της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης και της αντοχής στο όριο θραύσης LDPE που ακτινοβολήθηκε με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις μέχρι 250 kGy με τη μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται μέχρι τα 50 kGy. Αντίθετα, οι Fengmei και συν. (2000) παρατήρησαν αύξηση αντοχής στο όριο θραύσης LDPE που ακτινοβολήθηκε σε δόσεις 5 και 10 kGy αλλά μείωση στα 25 kGy. Επιπρόσθετα, ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις 20 - 500 kGy οδήγησε σε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων PA (Sensgupta και συν., 2005).

Γενικά, σε δόσεις ≤ 10 kGy δεν επηρεάζεται η αντίσταση στον εφελκυσμό ούτε η ικανότητα επιμήκυνσης των περισσότερων πλαστικών μεμβρανών (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος, 2005).

2.4.4 Πλαστικά υλικά συσκευασίας που έχουν επιταχυνθεί για χρήση στην ακτινοβόληση των τροφίμων

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται πλαστικά υλικά που έχουν εγκριθεί στις Η.Π.Α από το FDA (FDA Regulation §179.45, 16/2/2001) ως ασφαλή για τη χρησιμοποίησή τους στη συσκευασία προσυσκευασμένων τροφίμων που πρόκειται να ακτινοβοληθούν (Misko, 2003). Για υλικά αυτά είναι μονοστρωματικά και δεν ανταποκρίνονται σε όλες τις σύγχρονες απαιτήσεις για συσκευασία όπως τα πολυστρωματικά (Γούλας, 2003).

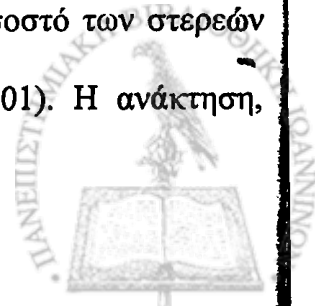


Πίνακας 4: Υλικά συσκευασίας που επιτρέπεται να υποβάλλονται σε ακτινοβόληση σύμφωνα με το US FDA (2001).

<i>Υλικό συσκευασίας</i>	<i>Μέγιστη δόση (kGy)</i>
Σελλοφάν επιστρωμένο με νιτροκυτταρίνη ή VDC	10
Πολυολεφίνες	10
PS, μεμβράνες	10
Ελαστικό υδροχλωριούχο (rubber hydrochloride), μεμβράνες	10
Συμπολυμερές PVDC/PVC, μεμβράνες	10
Nylon 11, μεμβράνες	10
Συμπολυμερές αιθυλενο - βυνίλο - οξικό (EVA), μεμβράνες	30
PE, μεμβράνες	60
PET, μεμβράνες	60
Nylon 6, μεμβράνες	60
Συμπολυμερές PVC/PVAc, μεμβράνες	60

2.5 Ανακύκλωση των υλικών συσκευασίας

Η αυξανόμενη παραγωγή οικιακών κυρίως, αποβλήτων θεωρείται ως ένα από τα οξύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα στις βιομηχανικές χώρες. Η συσκευασία, παρά την ευκολία που παρέχει στον καταναλωτή, αντιπροσωπεύει ένα μεγάλο ποσοστό των στερεών απορριμμάτων (Burillo και συν. 2002, Arvanitoyannis και Bosnea 2001). Η ανάκτηση,



επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση της συσκευασίας είναι οι μόνοι τρόποι μείωσης αυτών των αποβλήτων (Tam και Tam, 2006).

Ειδικότερα, λόγω της ολοένα και μεγαλύτερης παραγωγής και χρήσης πλαστικών υλικών συσκευασίας σε βάρος των συμβατικών υλικών (Brody και Marsh, 1997), έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίησή τους (Burillo et al., 2002). Το ίδιο ισχύει και για τα άλλα υλικά συσκευασίας.

2.5.1 Ορισμοί - Τρόποι ανακύκλωσης υλικών συσκευασίας

Η **ανάκτηση** των υλικών συσκευασίας γίνεται με στόχο την **επαναχρησιμοποίηση** μετά από καθάρισμα και έλεγχο καθαρότητας ή την ανακύκλωσή τους. Ο όρος **ανακύκλωση (recycling)** αναφέρεται στο διαχωρισμό των οικιακών απορριμμάτων σε επιμέρους συστατικά ή ομοιογενείς κατηγορίες συστατικών και την επαναφορά τους στην παραγωγική διαδικασία, με στόχο: **(α)** την μείωση των αποβλήτων, **(β)** την εξοικονόμηση ενέργειας, και **(γ)** τη μείωση των απαιτήσεων σε πρώτες ύλες (Selke 1990, Καρακασίδης 1991, Tam και Tam 2006). Υλικά συσκευασίας τα οποία μπορούν να ανακυκλωθούν είναι το χαρτί/ χαρτόνι, το γυαλί, τα μέταλλα (αλουμίνιο κ.ά.) και τα πλαστικά (ανάλογα με τη δομή τους).

Η ανακύκλωση των υλικών διακρίνεται, ανάλογα με την περίπτωση, σε (Καρακασίδης, 1991):

(α) Ανακύκλωση μέσα στο εργοστάσιο, κατά την οποία απορρίμματα προέρχονται από την παραγωγή (σκάρτα προϊόντα, αποκόμματα) και είτε ανακυκλώνονται εσωτερικά στη μεταποιητική μονάδα είτε τροφοδοτούν τις μονάδες δευτερογενούς παραγωγής (new scrap), και



(β) Ανακύκλωση μετά τη χρήση, κατά την οποία απορρίμματα προέρχονται από την κατανάλωση (old scrap). Η περίπτωση αυτή είναι και σημαντικότερη από άποψη διαχειριζόμενης ποσότητας και ρύπανσης.

Τα συστήματα ανάκτησης ανακυκλωμένων υλικών από τα στερεά απορρίμματα μπορούν να διακριθούν σε δύο τύπους (Καρακασίδης, 1991):

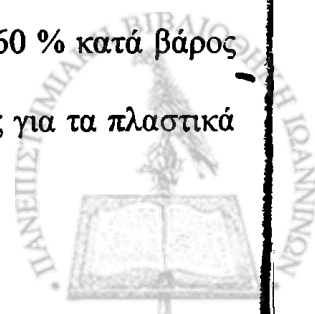
(α) Σε αυτά στα οποία τα απορρίμματα διαχωρίζονται **μηχανικά** στη μονάδα ανακύκλωσης σε έναν αριθμό από χρήσιμα προϊόντα, και

(β) Σε αυτά στα οποία τα απορρίμματα διαχωρίζονται αρχικά στην πηγή κατά τύπο (π.χ. συγκεκριμένοι κάδοι απορριμμάτων προς ανακύκλωση) και στη συνέχεια διαχωρίζονται ξεχωριστά για επαναχρησιμοποίηση ή περαιτέρω επεξεργασία (**Διαλογή στην Πηγή**).

2.5.2 Νομοθεσία για την ανακύκλωση των υλικών συσκευασίας

Ήδη από τις δεκαετίες του '70 και '80 έχουν αρχίσει να γίνονται προσπάθειες μείωσης απορριμμάτων και ρύπανσης του περιβάλλοντος (Selke, 1990).

Το Δεκέμβριο του 1994 το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο εξέδωσαν την Οδηγία 94/62/EK η οποία θεσπίζει μέτρα που αποσκοπούν στην πρόληψη της δημιουργίας απορριμμάτων συσκευασίας και στην επαναχρησιμοποίηση των συσκευασιών, στην ανακύκλωση και σε άλλες μορφές ανάκτησης των απορριμμάτων συσκευασίας και, ως εκ τούτου, στη μείωση της τελικής διάθεσης των απορριμμάτων αυτών (EC, 1994). Η οδηγία αυτή τροποποιήθηκε και τον Φεβρουάριο του 2004 όπου θεσπίστηκε η Οδηγία 2004/12/EK (EC, 2004). Η νέα Οδηγία θέτει στόχους τους οποίους όλα τα κράτη - μέλη θα πρέπει να καλύψουν μέχρι την 31^η Δεκεμβρίου του 2008. Συγκεκριμένα, θα πρέπει όλα τα κράτη να έχουν πετύχει ανακύκλωση 60 % κατά βάρος απορριμμάτων για το γυαλί, 60 % κατά βάρος για το χαρτί/ χαρτόνι, 50 % κατά βάρος για τα μέταλλα, 22,5 % κατά βάρος για τα πλαστικά



(για τα πλαστικά που ανακυκλώνονται εκ νέου σε πλαστικά) και 15 % κατά βάρος για το ξύλο.

Αντίστοιχες οδηγίες των Η.Π.Α και της Ιαπωνίας ενθαρρύνουν την επαναχρησιμοποίηση των υλικών συσκευασίας και το σχεδιασμό νέων εύκολα ανακυκλώσιμων υλικών (Γούλας, 2003).

2.5.3 Ανακύκλωση χαρτιού

Το χαρτί και το χαρτόνι καταλαμβάνουν ποσοστό της τάξεως του 20-45 % των οικιακών απορριμμάτων σε ανακυκλώσιμα υλικά (Γούλας 2003, Tam και Tam 2006). Είδη χαρτιών που προορίζονται για ανακύκλωση είναι (α) χαρτί/χαρτόνι συσκευασίας, όπως κουτιά, κυματοειδές ή απλό χαρτόνι, χαρτόσακοι κ.ά. (β) χαρτί γραφικών τεχνών, όπως εφημερίδες, περιοδικά, χαρτί γραφείου κ.ά. Για την ανάκτηση χαρτιού χρησιμοποιούνται είτε η μηχανική διαλογή είτε η διαλογή στην πηγή (Selke 1990, Καρακασίδης 1991).

Βασικό πρόβλημα στην ανακύκλωση χαρτιού είναι οι προσμίξεις, κυρίως μελανιών, πλαστικών, αλουμινίου, συγκολλητικών ουσιών, που παρεμποδίζουν την ανακύκλωση καθώς και η αποικοδόμηση των κυτταρινούχων ινών κατά τη ανακύκλωση οι οποίες σπάζουν και καταστρέφονται με αποτέλεσμα να υποβαθμίζουν την αντοχή του. Σχεδόν το 20 % των απορριμμάτων σε χαρτί χάνεται λόγω μελανιού, πλαστικών ή λόγω κατεστραμμένων ινών (Selke 1990). Η διεργασία ανακύκλωσης περιλαμβάνει διεργασίες έκπλυσης και διαχωρισμού ενώ στις ανακυκλωμένες ίνες προστίθενται παρθένες ίνες ώστε το προϊόν να έχει επαρκή αντοχή. Ένα μίγμα με ικανοποιητικές ιδιότητες περιλαμβάνει 80 % ανακυκλωμένες ίνες και 20 % παρθένες (Καρακασίδης 1991, Γούλας 2003).

Το ανακυκλωμένο χαρτί βρίσκει πολλές εφαρμογές στην παραγωγή χαρτονιού, χαρτί εφημερίδων και περιοδικών κ.α.



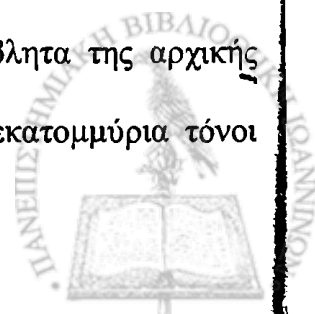
2.5.4 Ανακύκλωση γυαλιού

Σε αντίθεση με το χαρτί, το γυαλί μπορεί να ανακυκλωθεί πολλές φορές χωρίς αλλοίωση των ιδιοτήτων του. Το 1997 η βιομηχανία γυαλιού στην Μ. Βρετανία ανακύκλωσε 425.000 τόνους γυαλιού (Tam και Tam, 2006). Το πρώτο βήμα στην ανακύκλωση γυαλιού περιλαμβάνει το διαχωρισμό των έγχρωμων (καφέ, πράσινα κτλ) ή άχρωμων γυαλιών. Το χρησιμοποιημένο γυαλί σπάζεται, κονιοποιείται, τήκεται και επαναμορφοποιείται. Το γυαλί που χρησιμοποιείται στην ανακύκλωση προέρχεται είτε από υπολείμματα (σκάρτα) του εργοστασίου παραγωγής γυαλιού είτε από γυαλί που πρόκειται να ανακυκλωθεί.

Η ανακύκλωση γυαλιού έχει ως αποτέλεσμα την εξοικονόμηση πρώτων υλών (κυρίως άμμου) και ενέργειας. Το ανακυκλωμένο γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή φιαλών και βάζων, υαλοκονίαμα, υαλοβάμβακα, υαλότουβλων κ.ά. Πέρα από την ανακύκλωση γυαλιού σημαντική είναι και η επαναχρησιμοποίηση γυάλινων φιαλών για αναψυκτικά και αλκοολούχα ποτά (Selke 1990, Καρακασίδης 1991, Tam και Tam 2006). Ωστόσο, η προτίμηση των καταναλωτών έχει στραφεί πλέον σε μη επιστρεφόμενες φιάλες. Τα μπουκάλια γάλακτος είναι ένας από τους λίγους τύπους γυαλιών που επαναχρησιμοποιούνται ακόμα (ένας μέσος όρος 12 φορές) (Waste On Line, 2006a).

2.5.5 Ανακύκλωση μετάλλου

Το αλουμίνιο είναι το πλέον ανακυκλώσιμο μεταλλικό υλικό συσκευασίας λόγω του υψηλού ποσού ενέργειας που απαιτείται για την αρχική παρασκευή του. Κατά την ανακύκλωση του αλουμινίου απαιτούνται μόνο 5% της αρχικής ενέργειας, ενώ παράγονται μόνο 5% των εκπομπών του CO₂ και, γενικότερα, μειώνονται τα απόβλητα της αρχικής παραγωγής. Η παγκόσμια παραγωγή του αλουμινίου είναι περίπου 24 εκατομμύρια τόνοι

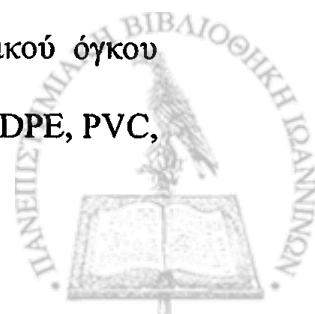


κατά μέσον όρο ένα έτος (Burillo και συν. 2002, Waste On Line, 2006b). Στις Η.Π.Α. το 1999 η ανακύκλωση του αλουμινίου έφτασε το 63 % (Burillo και συν., 2002). Τα κουτιά αλουμινίου ανήκουν στην κατηγορία περιεκτών μιας χρήσης με αποτέλεσμα τη σοβαρή επιβάρυνση του περιβάλλοντος σε απορρίμματα. Κατά την ανακύκλωση του αλουμινίου ήδη χρησιμοποιημένα κουτιά ή σκάρτα κουτιά και υπολείμματα του εργοστασίου συλλέγονται, συμπιέζονται, καθαρίζονται από τα χρώματα, τήκονται και εμπλουτίζονται με τις αναγκαίες προσμίξεις. Γενικά, η επανεπεξεργασία δεν βλάπτει τη δομή τους (Selke 1990, Καρακασίδης 1991, Burillo και συν. 2002, Tam και Tam 2006).

Άλλα μέταλλα, όπως ο λευκοσίδηρος, γνωστός και ως επικασσιτερομένος χάλυβας, ανακυκλώνονται σε μικρότερο ποσοστό σε σύγκριση με το αλουμίνιο. Ο κυριότερος λόγος είναι ότι ο κασσίτερος του λευκοσιδήρου, παρότι βρίσκεται σε μικρή αναλογία (0,03%), μπορεί να σχηματίσει στίγματα πάνω στο χάλυβα τα οποία δημιουργούν προβλήματα κατά την έλασή του. Εκτός από την επικασσιτέρωση προβλήματα δημιουργούνται από την επίστρωση του κουτιού με πολυμερικές ρητίνες, τη χρήση χαλύβδινων ελασμάτων διαφορετικών προδιαγραφών κλπ. Τα διμεταλλικά κουτιά (κορμός από χάλυβα και άκρα από αλουμίνιο) είναι επίσης δύσκολο να ανακυκλωθούν. Ένας τρόπος ανακύκλωσης των λευκοσιδηρών κουτιών που εφαρμόζεται στις Η.Π.Α. και τη Δ. Ευρώπη είναι ο μαγνητικός διαχωρισμός των κουτιών και στη συνέχεια η αποκασιτέρωση του λευκοσιδήρου. Τελικά από τη διεργασία λαμβάνεται χάλυβας και καθαρός κασσίτερος (Κοντομηνάς και Ρηγανάκος 2005).

2.5.6 Ανακύκλωση πλαστικών

Τα πλαστικά κατέχουν ποσοστό σχεδόν πάνω από το 10 % του συνολικού όγκου απορριμμάτων από τα οποία το 85 % είναι θερμοπλαστικά, κυρίως PET, HDPE, LDPE, PVC,

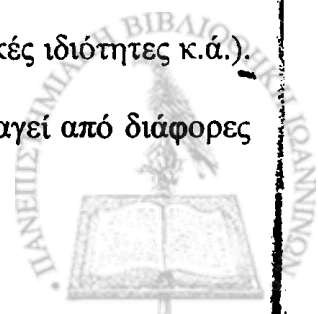


PS και PP (Albertsson και Huang 1995, Arvanitoyannis και Bosnea 2001). Ο μεγαλύτερος όγκος των πλαστικών απορριμμάτων προέρχεται από τα δημοτικά ή οικιακά απορρίμματα και κατά ένα μικρότερο μέρος από τις βιομηχανικές μονάδες. Η συσκευασία αποτελεί τη μεγαλύτερη πηγή πλαστικών απορριμμάτων καλύπτοντας ποσοστό πάνω από το μισό τους συνόλου αυτών (Καρακασίδης, 1991). Ο μιας χρήσης τύπος πλαστικών συσκευασιών σε συνδυασμό με την περιορισμένη ικανότητα αποικοδόμησης στο περιβάλλον, δημιουργούν τεράστια προβλήματα στη διαχείριση των πλαστικών απορριμμάτων και καθιστούν αναγκαία την ανακύκλωση.

Η ανακύκλωση των πλαστικών διακρίνεται σε (Selke 1990, Καρακασίδης, 1991, Γούλας 2003):

(α) Ανακύκλωση μέσα στο εργοστάσιο, κατά την οποία πλαστικά που παράγονται στο εργοστάσιο και είναι είτε πλαστικά εκτός προδιαγραφών (σκάρτα προϊόντα) είτε αποκόμματα που δημιουργούνται κατά την τελική μορφοποίηση των αντικειμένων, ανακυκλώνονται εσωτερικά στη μεταποιητική μονάδα. Τα κομμάτια αυτά είναι ομογενή (προερχόμενα από το μητρικό υλικό) και είναι καθαρά. Αυτό είναι σημαντικό πλεονέκτημα γιατί δεν υπάρχει το πρόβλημα της ασυμβατότητας που υπάρχει στις περιπτώσεις ανάμικτων πλαστικών. Στη συνέχεια τα κομμάτια αυτά αναμιγνύονται σε κάποιο ποσοστό με παρθένο υλικό για την παραγωγή νέων αντικειμένων.

(β) Ανακύκλωση μετά τη χρήση, κατά την οποία τα πλαστικά προέρχονται από την κατανάλωση. Στην περίπτωση αυτή, που είναι και σημαντικότερη από άποψης διαχειριζόμενης ποσότητας, τα προβλήματα είναι περισσότερα. Τα πλαστικά υλικά στη φάση αυτή δεν αποτελούν ομογενές υλικό, ούτε είναι καθαρά. Είναι, επομένως, απαραίτητος ο διαχωρισμός τους κατά τύπο (Διαλογή στην Πηγή), π.χ. PE, PET, PVC κ.ά. ή αργότερα με φυσικές και μηχανικές μεθόδους (π.χ. με βάση την πυκνότητα, τις μαγνητικές ιδιότητες κ.ά.). Με τον τρόπο αυτό λαμβάνεται μια νέα πρώτη ύλη, η οποία, αφού απαλλαγεί από διάφορες



ανεπιθύμητες ύλες και καθαριστεί, μπορεί να ανακυκλωθεί είτε μόνη της είτε με ανάμειξη με παρθένο υλικό.

Στις Η.Π.Α., η Ένωση των Βιομηχανιών Πλαστικών (American Society of Plastics Industry - ASPI) και οργανώσεις, όπως το Αμερικανικό Συμβούλιο για τα πλαστικά (American Plastics Council - APC) έχουν καταβάλει προσπάθειες για την προώθηση της ανακύκλωσης πλαστικών. Η ASPI το διάστημα 1990 - 1998 επένδυσε περισσότερο από 1 δισεκατομμύριο δολάρια στην ανακύκλωση πλαστικών. Από το 1990, ο αριθμός εγκαταστάσεων ανακύκλωσης και επεξεργασίας πλαστικών στη βιομηχανία έχει αυξηθεί κατά 81 %, από 923 εγκαταστάσεις το 1990 σε 1.677 εγκαταστάσεις το 1999 (APC, 2006).

Η Ένωση των Βιομηχανιών Πλαστικών έχει θεσπίσει ένα κωδικοποιημένο σύστημα χαρακτηρισμού των πλαστικών περιεκτών και συσκευασιών για να βοηθήσει τους καταναλωτές να ταξινομήσουν και να διαχωρίσουν τα πλαστικά προς ανακύκλωση (Selke 1990, Γούλας 2003). Η συσκευασία φέρει στη βάση το σήμα της ανακύκλωσης και έναν αριθμό που αντιστοιχεί στο είδος του πλαστικού από το οποίο είναι κατασκευασμένη (Πίνακας 5).

Στην Ευρώπη, η Γερμανία, η Ολλανδία και η Δανία αποτελούν τους πρωτοπόρους στην ανάπτυξη της ανακύκλωσης των πλαστικών. Στη Μ. Βρετανία υπάρχει σχετικά αυξημένη δραστηριότητα από τη βιομηχανία για την ανακύκλωση. Το 2002, ανακυκλώθηκαν περίπου 331.000 τόνοι απορριμμάτων από πλαστικά συσκευασίας (Recycle-more, 2006). Στην Πορτογαλία, την Ελλάδα και την Ιρλανδία το ποσοστό ανακύκλωσης είναι μικρό και μεγάλο μέρος των απορριμμάτων σε πλαστικά καταλήγει στους σκουπιδότοπους (Σκουπίδια και Ανακύκλωση, 1995). Τα στοιχεία δείχνουν ένα ποσοστό ανακύκλωσης για τις πλαστικές ύλες στην Ελλάδα, περίπου 9 % (Γούλας, 2003).

Υπάρχουν πέντε τρόποι ανακύκλωσης και αξιοποίησης των πλαστικών απορριμμάτων (Καρακασίδης, 1991):










- **Παραγωγή προϊόντων με παραπλήσιες ιδιότητες με τα παρθένα υλικά.**

Απαιτεί, συνήθως, υψηλό κόστος λόγω δυσκολίας διαχωρισμού των πολυμερών και εφαρμόζεται κυρίως στην ανακύκλωση μέσα στο εργοστάσιο.

- **Παραγωγή προϊόντων με ιδιότητες κατώτερες των παρθένων υλικών.**

Η περίπτωση αυτή βρίσκει ποικιλία εφαρμογών.

Πίνακας 5: Κωδικοποιημένο σύστημα χαρακτηρισμού των πλαστικών περιεκτών
(American Society of Plastics Industry)

<i>Κωδικός</i>	<i>Υλικό συσκευασίας</i>
 1	PET Πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας
 2	HDPE Υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο
 3	PVC Πολυβινυλοχλωρίδιο
 4	LDPE Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο
 5	PP Πολυπροπυλένιο
 6	PS Πολυστυρόλιο
 7	OTHER Όλες οι άλλες ρητίνες και τα πολυστρωματικά υλικά

- **Καύση προς παραγωγή ενέργειας**



Η ανάκτηση ενέργειας μπορεί να θεωρηθεί ως μια μορφή «θερμικής ανακύκλωσης» (thermal recycling). Κατά την καύση παράλληλα με τη δραστική μείωση του όγκου των πλαστικών απορριμμάτων υπάρχει και υψηλό ενεργειακό όφελος. Τα πλαστικά έχουν υψηλή θερμαντική αξία μεγαλύτερη του χαρτιού ή του ξύλου. Ελευθερώνουν 15000-20000 BTU/lb και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ατμού, για τη θέρμανση και την ηλεκτροδότηση. Το PE περιλαμβάνει ~19900 BTU/lb, παρόμοια εκείνης του πετρελαίου. Ωστόσο, κατά την καύση των πλαστικών απορριμμάτων παράγονται διάφορα μη επιθυμητά απόβλητα, όπως αιωρούμενη τέφρα, οξείδιο του αζώτου, διοξείδιο του άνθρακα και οργανικές ουσίες.

- **Πυρόλυση και χημική ανακύκλωση**

Η πυρόλυση εφαρμόζεται κυρίως σε σχετικά καθαρά πολυμερή και όχι μίγματα, όπου το κόστος είναι υψηλό. Αλλά και στην περίπτωση των σχετικά καθαρών πλαστικών λαμβάνεται μίγμα προϊόντων.

- **Παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων και φωτοαποικοδομήσιμων πλαστικών**

Τελευταία γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη βιοαποικοδομήσιμων και φωτοαποικοδομήσιμων πλαστικών τα οποία αποικοδομούνται κάτω από την επίδραση μικροοργανισμών ή ηλιακού φωτός.

Η ανακύκλωση των πλαστικών απορριμμάτων επιτυγχάνει (Σκουπίδια και Ανακύκλωση, 1995):

- Τη μείωση ρύπανσης προερχόμενη από την υγειονομική ταφή ή την καύση των απορριμμάτων
- Τη διατήρηση/εξοικονόμηση των χώρων υγειονομικής ταφής
- Την εξοικονόμηση ενέργειας και τη διατήρηση των φυσικών αποθεμάτων πετρελαίου, άνθρακα και φυσικού αερίου



Με την κατάλληλη επεξεργασία αυξάνεται η καθαρότητα του ανακυκλωμένου υλικού, ενώ με την προσθήκη των κατάλληλων προσθέτων (σταθεροποιητών κ.ά.) στο ανακυκλωμένο πλαστικό βελτιώνεται η ευκολία κατεργασίας και η ανακυκλωσιμότητά του (Γούλας, 2003).

Ωστόσο, όσο υψηλή και αν είναι η καθαρότητα ενός ανακυκλωμένου πλαστικού συσκευασίας τροφίμων, γενικά θεωρείται κατώτερης ποιότητας από το παρθένο υλικό και, σύμφωνα με τη διεθνή νομοθεσία, δεν επιτρέπεται η άμεση επαφή με τα τρόφιμα. Μια από τις πιο ενδιαφέρουσες εφαρμογές είναι η χρησιμοποίηση των ανακυκλωμένων πλαστικών υλικών ως εσωτερικό στρώμα πολυστρωματικών υλικών συσκευασίας στα οποία τα εξωτερικά στρώματα αποτελούνται από παρθένο υλικό (Καρακασίδης 1991, Arvanitoyannis και Bosnea 2001, Badeka et al. 2003). Το ίδιο ισχύει και για τις πλαστικές φιάλες - φιαλίδια συσκευασίας φαρμάκων. Το 1992, ο FDA εξέτασε και ενέκρινε τη χρήση των ανακυκλωμένων πλαστικών υλικών σε ορισμένες μόνο εφαρμογές, όπως δοχεία φρούτων ή κιβώτια αυγών κ.ά.. Το 1993, η Αυστραλία ενέκρινε τη χρήση των πολυστρωματικών υλικών με ενδιάμεσο στρώμα ανακυκλωμένου πλαστικού και πολλές χώρες την ακολούθησαν (Arvanitoyannis και Bosnea, 2001). Επιπρόσθετα, η βιομηχανία προσανατολίζεται στη χρήση των ανακυκλωμένων πλαστικών υλικών σε εφαρμογές που δεν έχουν σχέση με τρόφιμα, π.χ. γλάστρες, λεκάνες, σωλήνες άρδευσης και αποχέτευσης κ.ά. (Καρακασίδης 1991, Tam και Tam 2006).

Πλαστικά συσκευασίας από ανακυκλωμένα υλικά μπορούν, επίσης, να οδηγηθούν προς νέα ανακύκλωση. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνονται υλικά δευτερογενούς, τριτογενούς κ.ο.κ. ανακύκλωσης (Selke, 1990).

2.5.6.1 Μέθοδοι ανακύκλωσης πλαστικών



Οι πιο σημαντικές μέθοδοι ανακύκλωσης πλαστικών είναι η **μηχανική** και η **χημική ανακύκλωση**. Η μηχανική ανακύκλωση έχει χαμηλότερο κόστος ενώ η χημική ανακύκλωση δίνει πολυμερή υψηλότερης ποιότητας από αυτά της μηχανικής ανακύκλωσης (Arvanitoyannis και Bosnea, 2001).

- **Μηχανική ανακύκλωση**

Η μηχανική ανακύκλωση των πλαστικών αναφέρεται στις διαδικασίες που περιλαμβάνουν την τήξη, τον τεμαχισμό ή την κοκκοποίηση των πλαστικών (Waste On Line, 2006c). Τα πλαστικά υλικά είτε ρευστοποιούνται άμεσα με την επίδραση θερμότητας και στη συνέχεια μορφοποιούνται σε νέο σχήμα είτε λειώνουν μετά από τεμαχισμό σε λεπτά τμήματα (λέπια - νιφάδες) και στη συνέχεια μετατρέπονται σε κόκκους. Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι μηχανικής ανακύκλωσης: εξώθηση, εισαγωγή τήγματος, επανακοκκοποίηση (Arvanitoyannis και Bosnea 2001, Waste On Line, 2006c).

Κατά την **εξώθηση**, οι κόκκοι θερμαίνονται και ρευστοποιούνται σε μια πλαστική μάζα η οποία στη συνέχεια μεταφέρεται σε καλούπια για παραγωγή προϊόντων, όπως φύλλα (sheets). Κατά τη μέθοδο της **εισαγωγής τήγματος**, η ρευστοποιημένη πλαστική μάζα εισάγεται μέσα σε καλούπια κάτω από υψηλή πίεση, όπου το πλαστικό πιέζεται με κάποιο έμβολο κι έτσι παράγεται ο πλαστικός περιέκτης. Η πίεση παραμένει σταθερή έως ότου ο περιέκτης ψυχθεί και απομακρυνθεί με ασφάλεια από το καλούπι. Κατά την **επανακοκκοποίηση**, τα πλαστικά χωρίζονται σε διάφορα κλάσματα, θερμαίνονται και επανακοκκοποιούνται για να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων, όπως εύκαμπτες μεμβράνες, παλλέτες, πλαστικοί σωλήνες κ.ά. (Arvanitoyannis και Bosnea 2001, Γούλας 2003).

- **Χημική ανακύκλωση**

Σκοπός της χημικής ανακύκλωσης είναι ο αποπολυμερισμός του πλαστικού και η ανάκτηση εκείνων των υλικών που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Η χημική βιομηχανία



έχει μελετήσει τρόπους διάσπασης των πολυμερών τα οποία δε μπορούν να ανακυκλωθούν (π.χ. θερμοσκληραινόμενα) ή που έχουν χάσει τις ιδιότητές τους. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι υδρόλυση, υδρογόνωση, πυρόλυση, αμινόλυση, γλυκόλυση, υδρογλυκόλυση, απαερίωση, αλκοολόλυση και αμμωνόλυση. Οι μέθοδοι διαφέρουν σημαντικά, ανάλογα με την ποιότητα και τη σύσταση του υλικού που προορίζεται για ανακύκλωση και το τελικό προϊόν. Αν και οι παραπάνω μέθοδοι είναι τεχνικά δυνατές, η βιομηχανική τους εφαρμογή είναι πολύ απαιτητική με πολύ υψηλό κόστος (Σκουπίδια και Ανακύκλωση 1995, Arvanitoyannis και Bosnea 2001, Γούλας 2003, Waste On Line, 2006c).

2.5.6.2 Ανακύκλωση PET

Η ανακύκλωση του PET (κυρίως φιαλών PET) έχει αναπτυχθεί σημαντικά, λόγω των πολύ καλών χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού αυτού, ευκολίας συλλογής των φιαλών PET και, γενικότερα, οικονομικών πλεονεκτημάτων. Η ανακύκλωση των φιαλών PET είναι η δραστηριότητα κατά την οποία τα μπουκάλια συλλέγονται, ταξινομούνται και υποβάλλονται σε επεξεργασία προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθεί το πολυμερές. Συχνά, οι φιάλες ταξινομούνται με βάση το χρώμα: διαφανές, μπλε ή πράσινο PET. Το υλικό ανακτάται ύστερα από διαχωρισμό από την ετικέτα, η οποία είναι συνήθως χάρτινη ή πλαστική (κυρίως PP), τις κόλλες, το καπάκι, το οποίο μπορεί να είναι μεταλλικό, και στη συνέχεια επεξεργάζεται με εξώθηση - κοκκοποίηση. Βελτιώσεις στο σχεδιασμό της φιάλης, όπως πλαστικό καπάκι, μπορούν να καταστήσουν την επεξεργασία πιο οικονομική. Το βασικό πρόβλημα είναι η ύπαρξη προσμίξεων PVC το οποίο στις θερμοκρασίες επεξεργασίας του PET αποσυντίθεται επηρεάζοντας δραματικά την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Το ανακυκλωμένο PET χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή ινών πολυεστέρα για το



γέμισμα μαξιλαριών, μπουφάν, παπλωμάτων. Η σχετική επιτυχία των προγραμμάτων ανακύκλωσης PET οδηγεί στην αντικατάσταση άλλων πλαστικών με PET, κυρίως του PVC.

Στις Η.Π.Α. η ανακύκλωση φιαλών PET έχει φτάσει σε πολύ υψηλά επίπεδα, της τάξεως του 50 %. Παγκοσμίως, περίπου 1,5 εκατομμύριο τόνοι PET συλλέγονται το χρόνο (Selke 1990, Σκουπίδια και Ανακύκλωση 1995).

2.5.6.3 Ανακύκλωση PE

Σημαντική είναι η διαπίστωση ότι στη συντριπτική πλειοψηφία το υλικό που ανακυκλώνεται είναι το PE. Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι η ανακύκλωση του PE απαιτεί χαμηλό κόστος επένδυσης σε εξοπλισμό, μειωμένα λειτουργικά έξοδα και μικρότερη επιστημονική και τεχνική γνώση σε σύγκριση με αυτή που απαιτείται για την ανακύκλωση υλικών όπως το PET και το PVC (Γούλας, 2003).

• Ανακύκλωση HDPE

Η ανακύκλωση του HDPE αυξάνεται ολοένα και περισσότερο σήμερα, λόγω υψηλού κόστους πρώτης ύλης (πετρελαίου) σε συνδυασμό με τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα. Ξυνήθως ανακυκλώνονται οι φιάλες από HDPE όπου η επεξεργασία των χρησιμοποιημένων φιαλών είναι πολύ πιο εύκολη απ' ό,τι του PET. Το κύριο τεχνικό πρόβλημα στην ανακύκλωση φιαλών HDPE, είναι ότι υπάρχουν στην αγορά προϊόντα διαφόρων χρωμάτων, των οποίων η ταυτόχρονη επεξεργασία δίνει ένα προϊόν με περιορισμένες εφαρμογές σε ομείς όπου η εμφάνιση παίζει σημαντικό ρόλο. Τα κύρια προϊόντα ανακυκλωμένου HDPE είναι καινούριες βάσεις φιαλών καθώς και καινούριοι περιέκτες, όπως μαύρα δοχεία λαδιού αυτοκινήτων ή πολυστρωματικές φιάλες (Selke 1990, Σκουπίδια και Ανακύκλωση 1995).

• Ανακύκλωση LDPE



Η ανακύκλωση LDPE περιλαμβάνει κυρίως ανακύκλωση μεμβρανών LDPE και σακουλών των σούπερ-μάρκετ προς προϊόντα χαμηλότερης ποιότητας. Η επεξεργασία του υλικού είναι σχετικά εύκολη, κυρίως όταν δεν υπάρχουν γράμματα τυπωμένα πάνω σε αυτό. Το ανακυκλωμένο προϊόν χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή σακουλών σκουπιδιών. Λαμιναρισμένες, μεταλλοποιημένες ή συνεζωθημένες με άλλα υλικά μεμβράνες δυσχεραίνουν την ανακύκλωση ορισμένων προϊόντων από LDPE (Selke 1990, Σκουπίδια και Ανακύκλωση 1995, RONZ 2004).

2.5.6.4 Ανακύκλωση PVC

Συνήθως φιάλες PVC συλλέγονται μαζί με αυτές από PET, και σε κάποιο σημείο απαιτείται διαχωρισμός τους. Η επεξεργασία φιαλών PVC είναι σχετικά εύκολη καθώς η συσκευασία περιέχει ελάχιστα άλλα υλικά. Ωστόσο, το ανακυκλωμένο PVC δε χρησιμοποιείται συνήθως στη συσκευασία τροφίμων, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών επεξεργασίας του υλικού που αποκλείουν την αποστείρωσή του (Σκουπίδια και Ανακύκλωση, 1995).

2.5.6.5 Ανακύκλωση PS

Το PS χρησιμοποιείται ευρέως στη συσκευασία τροφίμων. Η συλλογή των χρησιμοποιημένων πλαστικών (συνήθως πλαστικά ποτήρια) γίνεται κυρίως σε μεγάλες εμπορικές πηγές, όπως φάστφουντ, καφετέριες, σχολεία και το ανακυκλωμένο υλικό προωθείται προς βιομηχανική χρήση. Παράδειγμα χρήσης ανακυκλωμένου PS είναι τριστρωματική συσκευασία χάμπουργκερ στις Η.Π.Α. όπου το ενδιάμεσο στρώμα είναι 50 % ανακυκλωμένο PS (Σκουπίδια και Ανακύκλωση, 1995).



2.5.7 Επίδραση της ανακύκλωσης στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες

υλικών συσκευασίας

Κατά την ανακύκλωση πλαστικών το πιο βασικό πρόβλημα είναι η αποικοδόμηση (degradation) που λαμβάνει χώρα λόγω της επανεπεξεργασίας του πολυμερούς. Τα μόρια του πολυμερούς υφίστανται αποικοδόμηση όταν εκτίθενται σε θερμότητα. Οξειδωση, διασπάσεις αλυσίδων και δημιουργία σταυροδεσμών (crosslinking) είναι μερικές από τις αντιδράσεις που μπορεί να παρατηρηθούν, εξαρτώμενες από το είδος του πλαστικού, την ιστορία του πλαστικού και τις συνθήκες ανακύκλωσης. Γενικά, όσο περισσότερο ένα πολυμερές εκτίθεται στη θέρμανση, τόσο μεταβάλλονται οι φυσικοχημικές και μηχανικές του ιδιότητες (Selke 1990, Pospíšil και συν. 1995, Dintcheva και συν. 1996). Οι La Mantia και Gardette (2002) και Dintcheva και συν. (1996) αναφέρουν ότι λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ανακύκλωσης προκαλείται υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών και κυρίως της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης. Επιπρόσθετα, οι Camacho και Karlsson (2002) έδειξαν ότι όσο αυξάνεται η επεξεργασία και ο αριθμός ανακύκλωσης (δευτερογενής, τριτογενής κ.τ.λ.) τόσο μειώνονται οι θερμικές ιδιότητες PP και HDPE κάτι που απέδωσαν στις διασπάσεις των αλυσίδων των πολυμερών που λαμβάνουν χώρα, ενώ δεν παρατήρησαν δημιουργία σταυροδεσμών (crosslinking). Αντίθετα, οι Cruz και Zanin (2003) παρατήρησαν crosslinking κατά την ανακύκλωση HDPE.

Για ένα ευαίσθητο στη θερμότητα πλαστικό, όπως PVC, κατάλληλος σταθεροποιητής είναι απαραίτητος τόσο για το παρθένο όσο και για το ανακυκλωμένο υλικό (Selke 1990, Pospíšil και συν. 1995, Dintcheva και συν. 1996). Επιπρόσθετα, κάποια βελτίωση των χαρακτηριστικών του ανακυκλωμένου πολυμερούς μπορεί να επιτευχθεί με την κατάλληλη επεξεργασία και την προσθήκη κατάλληλων προσθέτων. Η αναβάθμιση του προς ανακύκλωση υλικού με την προσθήκη κατάλληλων σταθεροποιητών είναι υποχρεωτική για



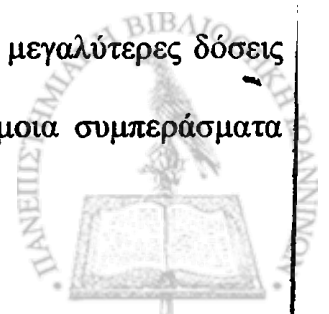
τα μεγάλης αξίας προϊόντα. Αντιοξειδωτικά μπορούν να σταματήσουν ή τουλάχιστον να καθυστερήσουν την οξείδωση και την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων λόγω της αποικοδόμησης κατά τα στάδια επεξεργασίας (Pospišil και συν. 1995, Dintcheva και συν. 1996). Για παράδειγμα, προσθήκη 0,2 % αντιοξειδωτικού ήταν αποτελεσματική στην περίπτωση ανακύκλωσης HDPE (Cruz και Zanin, 2003).

Επιπλέον, το πρόβλημα μεταφοράς ουσιών (migration) από το πλαστικό στο τρόφιμο και αντίστροφα, επιδεινώνεται στην περίπτωση ανακυκλωμένων υλικών, λόγω μεταβολών στη δομή, αποικοδόμησης, επιμολύνσεων και χαμηλής καθαρότητας των χρησιμοποιούμενων πλαστικών. Το ανακυκλωμένο υλικό δε χρησιμοποιείται σε απευθείας επαφή με το τρόφιμο αλλά βρίσκεται μεταξύ δύο παρθένων στρωμάτων, ώστε να καθυστερεί η διάχυση και μεταφορά ουσιών (Vergnaud 1998, Arvanitoyannis και Bosnea 2001, Badeka et al. 2003).

2.5.7.1 Ανακύκλωση πλαστικών και ακτινοβόληση

Οι Adem και συν. 1998 και Adem και συγ. 1999 μελέτησαν την επίδραση γ – ακτινοβολίας και ακτινοβολίας ηλεκτρονίων στις ιδιότητες ανακυκλωμένου LDPE. Η ακτινοβολία ηλεκτρονίων οδήγησε στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Ειδικότερα, η % επιμήκυνση στο όριο θραύσης αυξήθηκε αρκετά σε δόσεις της τάξης των 40 kGy. Αντίθετα αποτελέσματα ελήφθησαν κατά τη γ – ακτινοβόληση. Στο ανακυκλωμένο PE, σχηματισμός σταυροδεσμών παρατηρήθηκε σε δόσεις μεγαλύτερες από αυτές που απαιτούνται για το παρθένο PE.

Η γ – ακτινοβόληση οδήγησε σε βελτίωση των ιδιοτήτων συνεξωθημένων ανακυκλωμένων υλικών PET/PP σε χαμηλές δόσεις (50 kGy) ως αποτέλεσμα της δημιουργίας σταυροδεσμών, ενώ μείωση των ιδιοτήτων έλαβε χώρα σε μεγαλύτερες δόσεις (300 kGy) λόγω αποικοδόμησης (Revyakin και συν., 1999). Σε παρόμοια συμπεράσματα



κατέληξαν και οι Suarez και συν. (2000) για τις μηχανικές ιδιότητες ανακυκλωμένου 75/25 LDPE/HDPE. Οι ίδιοι αναφέρουν ότι οι θερμικές ιδιότητες του υλικού αυτού υποβαθμίστηκαν αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολήσης.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της επίδρασης των ιονιζουσών ακτινοβολιών στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες εύκαμπτων πολυστρωματικών υλικών συσκευασίας που περιέχουν εσωτερικό στρώμα ανακυκλωμένου LDPE καθώς, επίσης, και της επίδρασης του ποσοστού ανακύκλωσης στις ιδιότητες των υλικών.

Ειδικότερα:

A) Μελετήθηκε η επίδραση γ - ακτινοβολίας σε δόσεις 5, 10, 30 και 60 kGy στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, στη διαπερατότητα, τη δομή, τη δημιουργία σταυροδεσμών και προϊόντων ραδιόλυσης συνεξωθημένων πενταστρωματικών υλικών LDPE / LDPE – LDPE / LDPE / LDPE – LLDPE / LDPE, PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE και PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE, στα οποία το ενδιάμεσο (τρίτο) στρώμα ήταν 50% ή 100% ανακυκλωμένο LDPE, και ακολούθησε σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση το ποσοστό ανακύκλωσης. Επίσης, μελετήθηκε και η μεταβολή των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πόσιμου νερού σε επαφή με τα πολυμερή.

B) Μελετήθηκε η επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας σε δόσεις 5, 10, 30 και 60 kGy στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, στη διαπερατότητα, τη δομή, τη δημιουργία σταυροδεσμών και προϊόντων ραδιόλυσης των παραπάνω πενταστρωματικών υλικών, ακολούθησε σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση το ποσοστό ανακύκλωσης και μελετήθηκε η μεταβολή των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πόσιμου νερού σε επαφή με τα πολυμερή.

Γ) Ακολούθησε σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο ακτινοβολιών στις ιδιότητες των υλικών.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1 Υλικά

Μελετήθηκαν πειραματικά πενταστρωματικά συνεξωθημένα υλικά που περιείχαν ενδιάμεσο (τρίτο) στρώμα ανακυκλωμένου LDPE. Το ανακυκλωμένο αυτό στρώμα περιείχε είτε 50% παρθένο με 50% ανακυκλωμένο LDPE είτε 100% ανακυκλωμένο LDPE. Ως μάρτυρας για το κάθε είδος πολυστρωματικού υλικού χρησιμοποιήθηκε υλικό του οποίου το ενδιάμεσο στρώμα ήταν 100% παρθένο LDPE (Σχήμα 7). Τα υλικά χορηγήθηκαν από την ΕΛΒΙΟΜΕΤ Α.Ε. (Κομοτηνή, Ελλάδα) όπου παράχθηκαν σε συνεξωθητή πέντε εξωθητών (Alfa Marathon Manufacturing Co., Mississauga, Canada). Το ενδιάμεσο ανακυκλωμένο στρώμα προήλθε από ανακύκλωση μέσα στο εργοστάσιο (βλ. σελ. 79).

Ειδικότερα τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν τα εξής:

A1 : LDPE / LDPE – LLDPE / 100% παρθένο LDPE / LDPE – LLDPE / LDPE

A2 : LDPE / LDPE – LLDPE / 50% παρθένο και 50% ανακυκλωμένο LDPE / LDPE– LLDPE / LDPE

A3 : LDPE / LDPE – LLDPE / 100% ανακυκλωμένο LDPE / LDPE – LLDPE / LDPE

B1 : PA / tie / 100% παρθένο LDPE / LDPE / LDPE

B2 : PA / tie / 50% παρθένο και 50% ανακυκλωμένο LDPE / LDPE / LDPE

B3 : PA / tie / 100% ανακυκλωμένο LDPE / LDPE / LDPE

C1 : PA/ EVOH / tie /100% παρθένο LDPE / LDPE

C2 : PA/ EVOH / tie /50% παρθένο και 50% ανακυκλωμένο LDPE / LDPE

C3 : PA/ EVOH / tie /100% ανακυκλωμένο LDPE / LDPE

Το LDPE χρησιμοποιήθηκε λόγω της ιδιότητας υψηλού φραγμού στους υδρατμούς που έχει και λόγω της άριστης συγκολλητικότητάς του, και χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό συσκευασίας. Ωστόσο, έχει χαμηλό φραγμό στο οξυγόνο. Το PA θεωρείται υλικό ενδιάμεσου φραγμού στο οξυγόνο και η EVOH θεωρείται υλικό υψηλού φραγμού στο οξυγόνο.



LDPE	15%
LDPE-LLDPE (70%-30%)	10%
100% παρθένο LDPE	50%
LDPE-LLDPE (70%-30%)	10%
LDPE	15%

Υλικό A1

LDPE	15%
LDPE-LLDPE (70%-30%)	10%
50% παρθένο LDPE 50% ανακυκλωμένο LDPE	50%
LDPE-LLDPE (70%-30%)	10%
LDPE	15%

Υλικό A2

LDPE	15%
LDPE-LLDPE (70%-30%)	10%
100% ανακυκλωμένο LDPE	50%
LDPE-LLDPE (70%-30%)	10%
LDPE	15%

Υλικό A3

PA	15%
tie	5%
100% παρθένο LDPE	50%
LDPE	15%
LDPE	15%

Υλικό B1

PA	15%
tie	5%
50% παρθένο LDPE 50% ανακυκλωμένο LDPE	50%
LDPE	15%
LDPE	15%

Υλικό B2

PA	15%
tie	5%
100% ανακυκλωμένο LDPE	50%
LDPE	15%
LDPE	15%

Υλικό B3

PA	15%
EVOH	5%
tie	5%
100% παρθένο LDPE	50%
LDPE	25%

Υλικό C1

PA	15%
EVOH	5%
tie	5%
50% παρθένο LDPE 50% ανακυκλωμένο LDPE	50%
LDPE	25%

Υλικό C2

PA	15%
EVOH	5%
tie	5%
100% ανακυκλωμένο LDPE	50%
LDPE	25%

Υλικό C3

Σχήμα 7. Εγκάρσια τομή πολυστρωματικών υλικών



4.2 Ακτινοβόληση

4.2.1 Ακτινοβόληση δειγμάτων με ιονίζουσα γ-ακτινοβολία

Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν σε πηγή ιονίζουσας γ-ακτινοβολίας 240 kCi (^{60}Co) σε δόσεις 5, 10, 30 και 60 kGy, αντίστοιχα, με ή χωρίς προσομοιωτή. Η ακτινοβόληση έλαβε χώρα παρουσία αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στην εταιρία ELBIONY A.E. (Μάνδρα Αττικής, Ελλάδα) και στην εταιρία Gamma-Pak (Τουρκία). Οι απορροφούμενες δόσεις ακτινοβολίας μετρήθηκαν με δοσίμετρα Harwell Perspex Polymethylmethacrylate (PMMA) type Red 4034 FW. Οι μέσοι ρυθμοί ακτινοβόλησης ήταν 0,7 kGy/h (για τις δόσεις 5 και 10 kGy) και 1,4 kGy/h (για τις δόσεις 30 και 60 kGy).

4.2.2 Ακτινοβόληση δειγμάτων με ιονίζουσα ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας

Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν με ιονίζουσα ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (10 MeV), σε γραμμικό επιταχυντή (LINAC- CIRCE III, Linac Technologies C.A., Orsay, France, 10 MeV, 4.3 KW), παρουσία αέρα σε θερμοκρασία δωματίου σε δόσεις 5, 10, 30 και 60 kGy, αντίστοιχα (με ή χωρίς προσομοιωτή). Η ακτινοβόληση έγινε στο Ομοσπονδιακό Έρευνητικό Κέντρο Διατροφής και Τροφίμων (Καρλσρούη, Γερμανία) (Institute of Process Engineering of the Federal Research Center for Nutrition and Food, Karlsruhe, Germany). Οι απορροφούμενες δόσεις ακτινοβολίας μετρήθηκαν με δοσίμετρο Alanin/ ETR και ο μέσος ρυθμός ακτινοβόλησης ήταν 10^7 Gy/s.



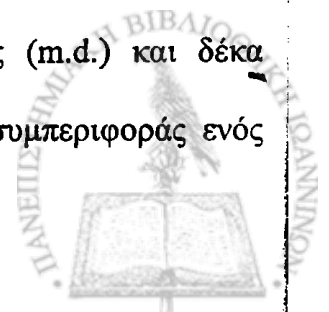
4.3 Μέθοδοι-εξοπλισμός

Έγιναν οι παρακάτω αναλύσεις:

1. Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων
2. Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων
3. Μέτρηση διαπερατότητας σε O₂ και υδρατμούς
4. Μελέτη της δομής του πολυμερούς με φασματοσκοπία FTIR
5. Μελέτη δημιουργίας σταυροδεσμών μετά την ακτινοβολήση
6. Μελέτη της παραγωγής προϊόντων ραδιόλυσης με αέρια χρωματογραφία φασματοσκοπία μαζών (GC/MS)
7. Μελέτη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πόσιμου νερού σε επαφή με τα πολυμερή

4.3.1 Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων

Από το κάθε υλικό κόπηκαν προσεκτικά παραλληλόγραμμα κομμάτια διαστάσεων 100 mm x 15 mm και μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες % Επιμήκυνση στο όριο θραύσης, Αντοχή στον εφελκυσμό και Συντελεστής Young με το όργανο μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων INSTRON μοντέλο 4411 (Instron Ltd, UK). Σύμφωνα με την μέθοδο ASTM D 882-90 (ASTM, 1990) για το κάθε δείγμα οι μετρήσεις έγιναν κάτω από τις εξής συνθήκες: απόσταση αρπαγών οργάνου – τελικό μήκος δείγματος 50 mm, πλάτος δείγματος 15 mm, ταχύτητα κίνησης αρπαγών 500 mm/min, ενώ κάθε φορά μετρήθηκε και ελήφθη υπ' όψιν το πάχος κάθε δείγματος. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος (μεταβολή οποιουδήποτε παράγοντα επηρεάζει τις μετρήσεις). Για το κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν δέκα μετρήσεις κατά τη διεύθυνση της μηχανής (m.d.) και δέκα μετρήσεις κατά την κάθετη διεύθυνση (c.d.), λόγω της διαφορετικής συμπεριφοράς ενός



υλικού κατά τις δύο κατευθύνσεις. Κατά τη συνεξώθηση των υλικών οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν διαφορετική διεύθυνση κατά τις δύο κατευθύνσεις, καθώς κατά τη διεύθυνση της μηχανής οι αλυσίδες υπόκεινται σε μεγαλύτερη τάση. Λήφθηκε ο μέσος όρος των αντίστοιχων αποτελεσμάτων και η τυπική απόκλιση των τιμών. Ακολούθησε σύγκριση των ιδιοτήτων του κάθε πολυμερούς αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολήσης και του ποσοστού ανακύκλωσης.

4.3.2 Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων

Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των ακτινοβολημένων και μη πολυμερών (μελέτη σημείου τήξεως, T_m) έγινε με τη χρήση διαφορικού θερμιδομέτρου DSC-60 Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japan). Με τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimeter) μετρείται το σημείο τήξεως του δείγματος, καθώς και η ενέργεια που απαιτείται για να επιτευχθεί εξίσωση θερμοκρασιών ($\Delta T=0$) μεταξύ ενός δείγματος και ενός προτύπου συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν αυτά θερμαίνονται ομοιόμορφα. Ποσότητα 2 – 3 mg κάθε δείγματος τοποθετήθηκε σε ειδικό σκαφίδιο αλουμινίου, κλείστηκε και ασφαλίστηκε στο θερμοηλεκτρικό δίσκο του κυττάρου DSC. Στη συνέχεια τα δείγματα A1, A2, A3 θερμάνθηκαν από τους 40 °C έως τους 150 °C, τα δείγματα B1, B2, B3 και C1, C2, C3 από τους 40 °C έως τους 250 °C με ρυθμό 10 °C/min σε ατμόσφαιρα αζώτου. Η ρύθμιση του οργάνου έγινε με Ίνδιο ($T_m = 156,6$ °C and $\Delta H_m = 38,4$ J/g). Για το κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις και λήφθηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων και η τυπική απόκλιση των τιμών. Ακολούθησε μελέτη τυχόν διαφορών του σημείου τήξεως κάθε δείγματος με την αύξηση της δόσης ακτινοβολήσης και του ποσοστού ανακύκλωσης.



4.3.3 Μέτρηση διαπερατότητας σε O₂ και υδρατμούς

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση της διαπερατότητας των ακτινοβολημένων και μη υλικών σε O₂ και υδρατμούς, τα οποία κόπηκαν με ειδικό εξάρτημα ώστε η τελική μετρούμενη επιφάνεια να είναι 50 cm² και τοποθετήθηκαν στο αντίστοιχο όργανο μέτρησης διαπερατότητας. Για τη μέτρηση των διαπερατοτήτων των υλικών στο οξυγόνο και τους υδρατμούς χρησιμοποιήθηκαν τα όργανα Mocon Ox-Tran MH 2/20 και Permatran-W 3/31, αντίστοιχα (Mocon Controls, USA). Η μέτρηση της διαπερατότητας σε O₂ έγινε σε σχετική υγρασία (RH) 60±1 % και σε θερμοκρασία 23±1 °C και το αποτέλεσμα εκφράστηκε σε cm³ m⁻² day⁻¹ atm⁻¹. Η μέτρηση διαπερατότητας σε υγρασία έγινε σε σχετική υγρασία (RH) 100 % και θερμοκρασία 23±1 °C και το αποτέλεσμα εκφράστηκε σε g m⁻² day⁻¹. Για κάθε δείγμα έγιναν τέσσερις μετρήσεις και λήφθηκε ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων και η τυπική απόκλιση των τιμών. Ακολούθησε σύγκριση των διαπερατοτήτων κάθε δείγματος αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολήσης και του ποσοστού ανακύκλωσης.

Παρατήρηση: Στην περίπτωση των δειγμάτων A1, A2 και A3 η διαπερατότητα του υλικού σε οξυγόνο ήταν πάνω από 1000 cm³ m⁻² day⁻¹ atm⁻¹ οπότε χρησιμοποιήθηκε «μάσκα» αλουμινίου έτσι ώστε η επιφάνεια μέτρησης του δείγματος να γίνει ίση με 5 cm² και να επιτευχθεί μεγαλύτερη επαναληψιμότητα στις μετρήσεις.

4.3.4 Μελέτη της δομής του πολυμερούς με φασματοσκοπία FTIR

Δείγματα διαστάσεων 3 cm x 3 cm τοποθετήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο IR τύπου PERKIN ELMER RX I FT-IR (Perkin Elmer, Norwalk, USA) και λήφθηκαν τα αντίστοιχα φάσματα στην περιοχή μήκους κύματος 400 – 4000 cm⁻¹, τόσο για τα ακτινοβολημένα όσο και για τα μη ακτινοβολημένα υλικά. Ακολούθησε σύγκριση των φασμάτων κάθε δείγματος



αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολήσης ώστε να διερευνηθούν τυχόν μεταβολές στη δομή του πολυμερούς λόγω της ακτινοβολήσης.

4.3.5 Μελέτη δημιουργίας σταυροδεσμών μετά την ακτινοβολήση (crosslinking)

Δείγματα από κάθε υλικό δόσεων 0 και 60 kGy διαστάσεων 10 cm x 20 cm τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού για 1 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (~20 °C). Στη συνέχεια ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό. Ακολούθησε εκχύλιση Soxhlet με διαλύτη ξυλόλιο (υψηλής καθαρότητας >95,5%, Merck, Darmstadt, Germany) διάρκειας 17 h. Μετά το πέρας της εκχύλισης τα δείγματα σπογγίστηκαν και ξηράθηκαν σε φούρνο κενού για 1 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθησε ζύγιση σε αναλυτικό ζυγό. Σύγκριση της διαφοράς βάρους πριν και μετά την εκχύλιση του ακτινοβολημένου και μη ακτινοβολημένου υλικού δίνει το ποσοστό σχηματισμού σταυροδεσμών στο πολυμερές Gal και συν. 1985, Khonakdar και συν. 2006).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το ξυλόλιο θεωρείται διαλύτης του πολυαιθυλενίου και άλλων πολυμερών (Wiley Encyclopedia, 1986). Τυχόν σχηματισμός σταυροδεσμών μεταξύ των μορίων του πολυμερούς το καθιστά δυσδιάλυτο στο ξυλόλιο. Με το πείραμα αυτό μελετήθηκε το ποσοστό σχηματισμού ή μη σταυροδεσμών μετά την ακτινοβολήση των δειγμάτων. Το % ποσοστό σχηματισμού σταυροδεσμών, ή αλλιώς % gel - fraction (Gal και συν. 1985, Khonakdar και συν. 2006), υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$\% \text{ gel-fraction} = 100/B_{\text{αρχ}60} * [B_{\text{τελ}60} - (B_{\text{αρχ}60}/B_{\text{αρχ}0} * B_{\text{τελ}0})]$$

όπου $B_{\text{αρχ}0}$: το βάρος του δείγματος στα 0 kGy πριν την εκχύλιση



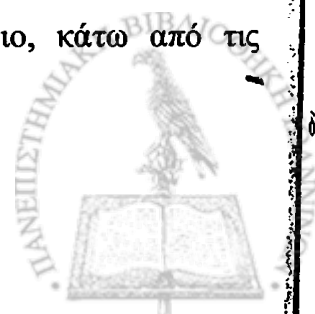
$B_{\text{τελο}}$: το βάρος του δείγματος στα 0 kGy μετά την εκχύλιση

$B_{\text{αρχ60}}$: το βάρος του δείγματος στα 60 kGy πριν την εκχύλιση

$B_{\text{τελ60}}$: το βάρος του δείγματος στα 60 kGy μετά την εκχύλιση

4.3.6 Μελέτη παραγωγής προϊόντων ραδιόλυσης κατά την ακτινοβόληση των υλικών σε επαφή με ισο-οκτάνιο με αέρια χρωματογραφία φασματοσκοπίας μάζας (GC/MS)

Τα υλικά ακτινοβολήθηκαν σε επαφή με λιπαρό προσομοιωτή ισο-οκτάνιο ώστε να επιτευχθούν πραγματικές συνθήκες επαφής τροφίμου/πλαστικού υλικού. Ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: δείγματα κόπηκαν σε διαστάσεις 21 cm x 11 cm για την παρασκευή σακουλών διαστάσεων 10 cm x 10 cm (τελική εσωτερική επιφάνεια 200 cm²), οι οποίες θερμοσυγκολλήθηκαν (Boss model N 48 vacuum sealer, Germany) και πληρώθηκαν με 100 ml ισο-οκτάνιο (Merck, Darmstadt, Germany). Το ισο-οκτάνιο θεωρείται προσομοιωτής λιπαρών τροφίμων σύμφωνα με την Οδηγία της Ε.Ε. 97/48/EC (EC, 1997). Τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν σε δόσεις 5, 10, 30 και 60 kGy με πηγή γ-ακτινοβολίας και ακτινοβολίας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, αντίστοιχα, όπως αναφέρθηκε στην **Παράγραφο 4.2**. Μετά την ακτινοβόληση, τα δείγματα αποθηκεύτηκαν στους 20 °C για 48 h, σύμφωνα με την οδηγία 97/48/EU (EC, 1997). Στη συνέχεια ανοίχτηκαν οι σακούλες και ποσότητα προσομοιωτή μεταφέρθηκε σε γυάλινα φιαλίδια τα οποία σφραγίστηκαν με πώματα σιλικόνης φέροντα εσωτερική επίστρωση αλουμινίου. Ακολούθησε ταυτοποίηση και ημιποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων ραδιόλυσης με αέρια χρωματογραφία φασματοσκοπία μαζών (GC/MS), χρησιμοποιώντας ως εσωτερικό πρότυπο το μεθυλεστέρα του οκταδεκανοϊκού οξέος συγκέντρωσης 10 ppm w/v σε ισο-οκτάνιο, κάτω από τις ακόλουθες συνθήκες:



Ευσκευή: Αέριος χρωματογράφος Hewlett-Packard 6890 συνδεδεμένος με φασματογράφο μάζας Hewlett-Packard 5973

Συνθήκες αέριου χρωματογράφου

Ετήλη: HP – 5 MS (5% Phenyl Methyl Siloxane),

30,0 m x 250 μm x 0,25 μm

Φέρον αέριο: Ήλιο (He)

Θερμοκρασιακό

Πρόγραμμα: 60 °C για min, αύξηση θερμοκρασίας κατά 3 °C min⁻¹ μέχρι τους 120 °C και στη συνέχεια αύξηση θερμοκρασίας κατά 10 °C min⁻¹ μέχρι τους 280 °C. Θερμοκρασία στους 280 °C για 6 min (συνολικός χρόνος ανάλυσης 52 min).

Θερμοκρασία εισαγωγέα: 250 °C

Θερμοκρασία γραμμής

μεταφοράς: 290 °C

Τρόπος εισαγωγής

δείγματος: split 1/5

Μικροσύριγγα υγρού: 10 μl, Hewlett Packard, Australia.

Ποσότητα δείγματος: 1 μl

Εσωτερικό πρότυπο: μεθυλεστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος υψηλής καθαρότητας Fluka, Buch, Switzerland συγκέντρωσης 10 ppm w/v σε ισο-οκτάνιο υψηλής καθαρότητας (>95,5%) Merck Darmstadt, Germany.

Συνθήκες φασματοφωτομέτρου μάζας

Κλίμακα σάρωσης μαζών

(Scan range): 30 – 550

Θερμοκρασία πηγής MS: 230 °C

Θερμοκρασία τετράπολου: 150 °C

4.3.7 Μελέτη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πόσιμου νερού σε επαφή με τα πολυμερή

Παρασκευάστηκαν και θερμοσυγκολλήθηκαν σακούλες από τα ακτινοβολημένα υλικά διαστάσεων 10 cm x 10 cm όπως αυτές που περιγράφηκαν στην Παράγραφο 4.3.6 και



πληρώθηκαν με 100 ml πόσιμου νερού από γυάλινο μπουκάλι που χρησιμοποιήθηκε ως προσομοιωτής υδατικών τροφίμων σύμφωνα με την Οδηγία της Ε.Ε. 97/48/EC (EC, 1997). Οι σακούλες παρέμειναν στους 40 °C για 10 ημέρες (Οδηγία 97/48/EC, EC 1997). Στη συνέχεια εξετάστηκαν η οσμή, η γεύση και το χρώμα του νερού μετά την επαφή με τα ακτινοβολημένα πολυμερή από μια ομάδα επτά έμπειρων κριτών από το προσωπικό του εργαστηρίου. Ως μάρτυρας χρησιμοποιήθηκε νερό σε επαφή με τα μη ακτινοβολημένα πολυμερή. Επιπρόσθετα, ως αρχικός μάρτυρας χρησιμοποιήθηκε πόσιμο νερό (από γυάλινο μπουκάλι) που δεν ήρθε σε επαφή με τα πλαστικά. Η εκτίμηση της οσμής, της γεύσης και του χρώματος του νερού βασίστηκε στην παρακάτω κλίμακα αποδεκτότητας:

0 - καμιά διαφορά

1 - μικρή διαφορά

2 - μέτρια διαφορά

3 - έντονη διαφορά

4 - πολύ έντονη διαφορά

Η τιμή 1 της κλίμακας θεωρήθηκε ως το κατώτερο όριο αποδοχής. Η συνολική βαθμολογία για κάθε δείγμα ήταν ο μέσος όρος των βαθμών όλων των κριτών.

4.3.8 Σύγκριση αποτελεσμάτων

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των ιδιοτήτων για κάθε δείγμα αυξανόμενης της δόσης έγινε με βάση την απόκλιση των τιμών (\pm STDV).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Μελέτη της επίδρασης της γ- ακτινοβόλησης στις ιδιότητες των υλικών

5.1.1 Επίδραση της γ- ακτινοβόλησης στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών A1, A2, A3 (LDPE / LDPE – LLDPE (70%-30%) / LDPE / LDPE – LLDPE (70%-30%) LDPE, 15/10/50/10/15 % κ.β.)

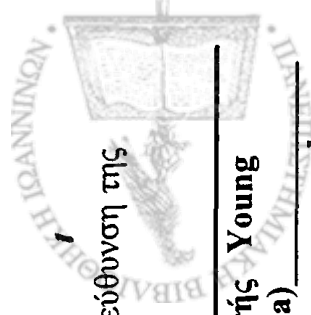
α. Μηχανικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα της Αντοχής στον εφελκυσμό, της % Επιμήκυνσης στο όριο θραύσης και του Συντελεστή Young για τα υλικά A1, A2 και A3 δίνονται στον Πίνακα 6. Καμιά σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε μεταξύ των μη ακτινοβολημένων δειγμάτων που περιείχαν παρθένο LDPE και αυτών που περιείχαν ανακυκλωμένο LDPE ως ενδιάμεσο στρώμα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην καλή ποιότητα του προ-καταναλωτικού απορρίμματος (pre-consumer scrap) από το οποίο προήλθε το ανακυκλωμένο υλικό. Η ανακύκλωση έγινε μέσα στο εργοστάσιο και συγκεκριμένα από τα περισσεύματα των μεμβρανών εξώθησης.

Αντίθετα, η ακτινοβόληση, στην υψηλότερη δόση των 60 kGy, οδήγησε σε μικρές αλλά σημαντικές διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών A1, A2 και A3 σε σύγκριση με τα μη ακτινοβολημένα δείγματα.

Στην περίπτωση του υλικού A1 μια σημαντική αύξηση παρατηρήθηκε στην αντοχή στον εφελκυσμό για τη κάθετη κατεύθυνση (cross direction-cd) στις δόσεις 5-60 kGy.





Πίνακας 6. Επίδραση της γ-ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες των πολυστρωματικών υλικών A1, A2 και A3 κατά τη διεύθυνση της μηχανής (md) και την κάθετη διεύθυνση (cd).

Υλικό	Δόση (kGy)	Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)		% Επιμήκυνση στο όριο θραύσης (%)		Συντελεστής Young (MPa)	
		md	cd	md	cd	md	cd
A1	0	18,6±0,7	12,5±1,0	373±16	780±56	179±13	197±8
	5	18,4±1,3	14,8±0,9	398±40	868±37	170±11	191±15
	10	18,0±0,8	18,0±0,8	373±25	852±54	172±13	172±13
	30	18,9±1,2	16,0±1,1	415±35	858±37	180±19	197±23
	60	20,5±1,4	17,5±1,2	426±30	859±43	181±9	190±20
A2	0	18,4±0,3	14,4±1,0	351±10	754±25	196±14	202±7
	5	18,9±0,4	15,3±1,4	400±15	773±43	168±15	200±18
	10	18,7±0,8	13,6±1,2	392±18	738±44	167±15	172±34
	30	18,9±0,8	15,9±1,8	393±25	759±41	180±12	186±13
	60	21,4±1,7	17,6±1,5	400±22	781±30	193±20	213±12
A3	0	17,1±1,6	14,7±1,6	369±15	786±36	177±12	196±7
	5	18,5±1,5	14,1±1,9	400±27	768±45	166±14	179±29
	10	18,0±0,8	13,6±0,9	418±16	750±43	167±15	183±14
	30	16,5±1,0	14,0±1,3	378±29	734±48	163±14	180±16
	60	18,1±0,9	17,1±1,5	386±17	764±28	183±9	200±14

Η αντοχή στον εφελκυσμό αυτού του υλικού αυξήθηκε στα 60 kGy κατά 40%. Η αντίστοιχη αύξηση της % επιμήκυνσης του ίδιου υλικού στο όριο θραύσης στα 60 kGy ήταν 13,9 % στη διεύθυνση της μηχανής (machine direction-md) ενώ καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στην κάθετη κατεύθυνση.

Στην περίπτωση του υλικού A2 μια σημαντική αύξηση κατά 16,3% και 22,2% παρατηρήθηκε στην αντοχή στον εφελκυσμό κατά την διεύθυνση της μηχανής και την κάθετη κατεύθυνση αντίστοιχα στα 60 kGy, ενώ καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε για τις χαμηλότερες δόσεις. Για την % επιμήκυνση στο όριο θραύσης του ίδιου υλικού καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στην κάθετη κατεύθυνση (σε όλες τις δόσεις) ενώ σημαντική αύξηση παρατηρήθηκε στην διεύθυνση της μηχανής (δόσεις 5-60 kGy). Η αντίστοιχη αύξηση για την % επιμήκυνση στο όριο θραύσης στην διεύθυνση της μηχανής ήταν 14,0% στα 60 kGy.

Τέλος, στην περίπτωση του υλικού A3 καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε τόσο στην Αντοχή στον εφελκυσμό όσο και στην % επιμήκυνση στο όριο θραύσης και για τις δύο κατευθύνσεις σε όλες τις δόσεις.

Καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στο συντελεστή Young των τριών υλικών (A1, A2, A3) και για τις δύο κατευθύνσεις και σε όλες τις δόσεις.

Γενικά, η αύξηση των τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων του LDPE μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία σταυροδεσμών (crosslinking) κατά την ακτινοβόληση. Ωστόσο, σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα και αυτά που λαμβάνονται από τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων, των διαπερατοτήτων και τη μελέτη του gel-fraction (βλ. παρακάτω), τα οποία δεν έδειξαν σημαντικές διαφορές, το τελικό αποτέλεσμα και οι μικρές διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες οφείλονται πιθανότατα σε ταυτόχρονες διασπάσεις και σχηματισμό σταυροδεσμών



καθώς και σε διαφορές και ατέλειες στη δομή, τη διευθέτηση και τον προσανατολισμό των αλυσίδων των πολυμερών (Naddeo και συν., 2001).

β. Θερμικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση DSC συνοψίζονται στον Πίνακα 7. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι δεν υπήρξε καμία σημαντική διαφορά στο σημείο τήξεως (T_m) των μη ακτινοβολημένων πολυστρωματικών υλικών με ή χωρίς ανακυκλωμένο LDPE στο ενδιάμεσο στρώμα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην καλή ποιότητα του προς ανακύκλωση LDPE που δεν προκάλεσε σημαντική μεταβολή στις τιμές T_m των πολυστρωματικών υλικών. Επίσης, η ακτινοβολήση δεν προκάλεσε σημαντικές διαφορές στο σημείο τήξεως (T_m) των πολυστρωματικών υλικών. Βέβαια, η απουσία σημαντικών διαφορών στις θερμικές ιδιότητες δεν εγγυάται την απουσία μεταβολών στη δομή του υλικού ως αποτέλεσμα της ακτινοβολήσης και της θερμικής κατεργασίας δεδομένου ότι: (1) η ακτινοβολήση ενός πολυμερούς γενικά οδηγεί στη δημιουργία ελευθέρων ριζών παρουσία οξυγόνου, (2) η διαδικασία τήξεως ενός πολυμερούς κατά τη διάρκεια της ανάλυσης DSC αυξάνει την κινητικότητα των αλυσίδων με αποτέλεσμα την πιθανή αντίδραση με τις ελεύθερες ρίζες και τη μείωση της συγκέντρωσης των τελευταίων, και (3) η αύξηση της θερμοκρασίας γύρω από το σημείο τήξεως οδηγεί πιθανότατα στην παραγωγή νέων ελευθέρων ριζών. Οι παραπάνω παράγοντες επιδρούν στο πολυμερές με διαφορετικούς τρόπους σε ό,τι αφορά διασπάσεις αλυσίδων, δημιουργία σταυροδεσμών κ.τ.λ., το καθαρό αποτέλεσμα των οποίων δίνει τις αλλαγές στις θερμικές ιδιότητες. Η δημιουργία, η καταστροφή και οι αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών κατά τη θέρμανση ακτινοβολημένων πολυμερών σε χαμηλές θερμοκρασίες έχει αναφερθεί από διάφορους ερευνητές (Jahan και συν. 2001, Burillo και συν. 2002).



Πίνακας 7. Επίδραση της γ-ακτινοβόλησης στις θερμικές ιδιότητες των πολυστρωματικών υλικών A1, A2 και A3.

Υλικό	Δόση (kGy)	Σημείο τήξεως (Tm)
		(°C)
A1	0	111,0±0,2
	5	111,1±0,1
	10	111,0±0,1
	30	110,9±0,1
	60	110,8±0,1
A2	0	111,0±0,1
	5	110,9±0,1
	10	110,9±0,1
	30	110,8±0,1
	60	110,8±0,1
A3	0	111,0±0,1
	5	110,9±0,0
	10	110,9±0,0
	30	110,9±0,0
	60	110,7±0,2

γ. Διαπερατότητα στο οξυγόνο και την υγρασία

Στον Πίνακα 8 φαίνονται οι τιμές της διαπερατότητας σε οξυγόνο και υδρατμούς για τα ακτινοβολημένα και μη υλικά. Όπως παρατηρείται τα υλικά αυτά παρουσιάζουν χαμηλό φραγμό στο οξυγόνο και υψηλό φραγμό στους υδρατμούς, όπως αναμενόταν για μίγματα PE .

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το ποσοστό ανακυκλωμένου LDPE στην πολυστρωματική δομή δεν έχει σημαντική επίδραση στη διαπερατότητα των πειραματικών υλικών στο οξυγόνο και στους υδρατμούς πριν και μετά την ακτινοβόληση. Επιπλέον, η

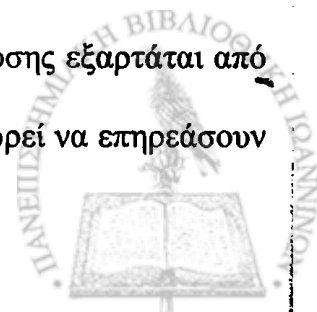


Πίνακας 8. Επίδραση της γ - ακτινοβολήσης στη διαπερατότητα των πολυστρωματικών υλικών A1, A2 και A3 σε οξυγόνο και υδρατμούς.

Υλικό	Δόση (kGy)	Διαπερατότητα σε Οξυγόνο	Διαπερατότητα σε Υδρατμούς
		$\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$	$\text{g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$
A1	0	2693±71	1,4±0,1
	5	2730±24	1,2±0,1
	10	2892±176	1,1±0,2
	30	2617±77	1,1±0,1
	60	2799±86	1,1±0,1
A2	0	2814±52	1,0±0,2
	5	2791±153	1,1±0,3
	10	2747±162	1,1±0,1
	30	2888±136	1,3±0,1
	60	2883±48	1,5±0,1
A3	0	2640±38	1,4±0,2
	5	2690±78	1,5±0,1
	10	2704±109	1,4±0,1
	30	2769±101	1,6±0,1
	60	2747±89	1,4±0,2

δόση (5-60 kGy) δεν επηρεάζει σημαντικά τη διαπερατότητα των ίδιων υλικών (A1, A2, A3) στο οξυγόνο και τους υδρατμούς.

Δεδομένου ότι: (1) όσο περισσότερο κρυσταλλικό είναι ένα πολυμερές τόσο μικρότερη είναι η διαπερατότητά του (Robertson, 1993), καθώς οι κρυσταλλικές περιοχές είναι πρακτικά αδιαπέρατες συγκριτικά με τις άμορφες, (2) για ένα υλικό ο ρυθμός διάχυσης εξαρτάται από τη φύση των πολυμερικών αλυσίδων και επομένως αλλαγές στη δομή μπορεί να επηρεάσουν



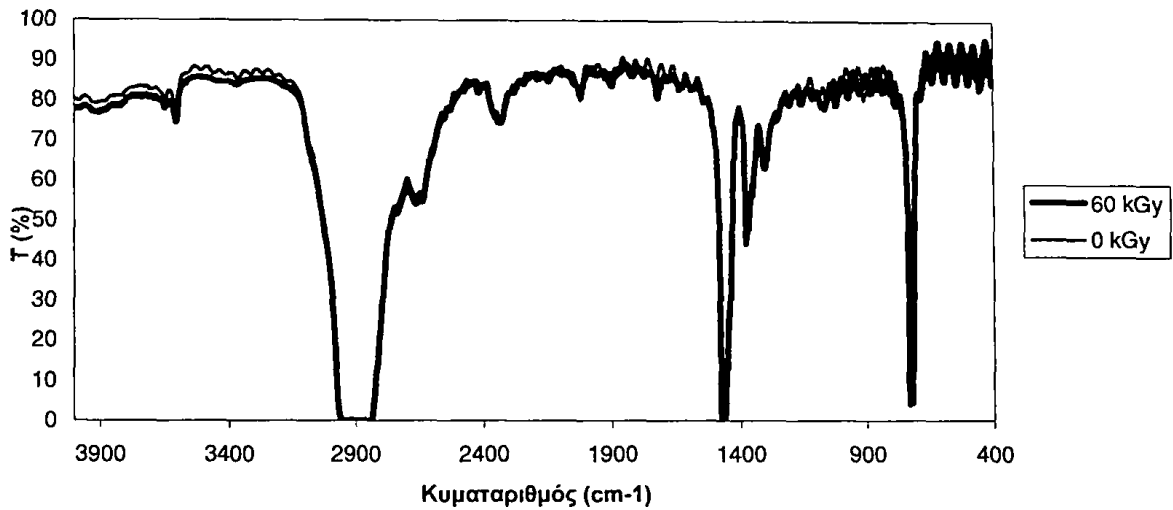
τον τρόπο διάχυσης των αερίων (Robertson 1993, Naddeo και συν. 2001), και (3) με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης FTIR (βλ. πιο κάτω), κάτω από τις παρούσες πειραματικές συνθήκες η ακτινοβολία δεν προκάλεσε καμιά σημαντική μεταβολή στη δομή των πολυστρωματικών υλικών με ή χωρίς ανακυκλωμένο LDPE. Βέβαια, η μεταφορά ενός αερίου είναι πολύπλοκο φαινόμενο που εξαρτάται από παράγοντες όπως ο βαθμός κρυσταλλικότητας, η δημιουργία σταυροδεσμών, η διάσπαση των αλυσίδων, η αποικοδόμηση λόγω οξείδωσης, η δημιουργία και οι αντιδράσεις των παραγόμενων ελευθέρων ριζών

δ. Μελέτη της δομής με φασματοσκοπία FTIR

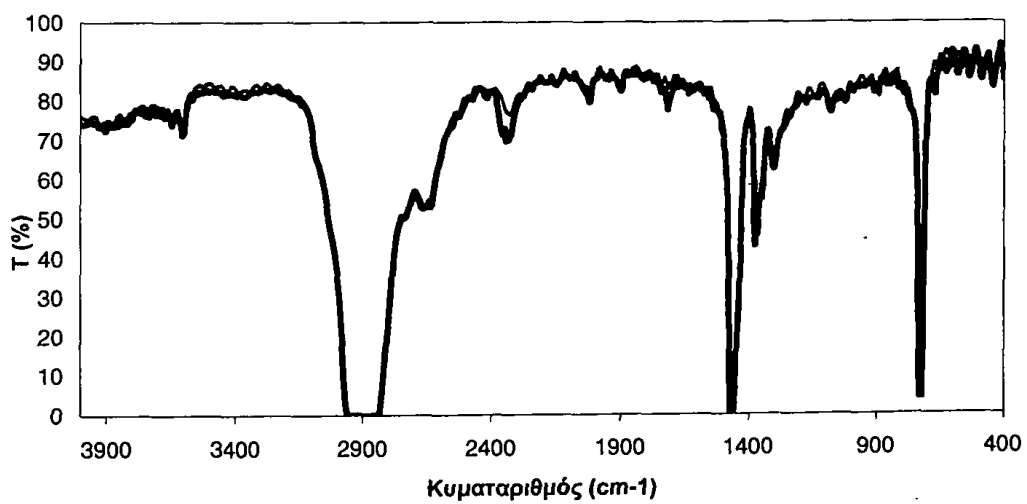
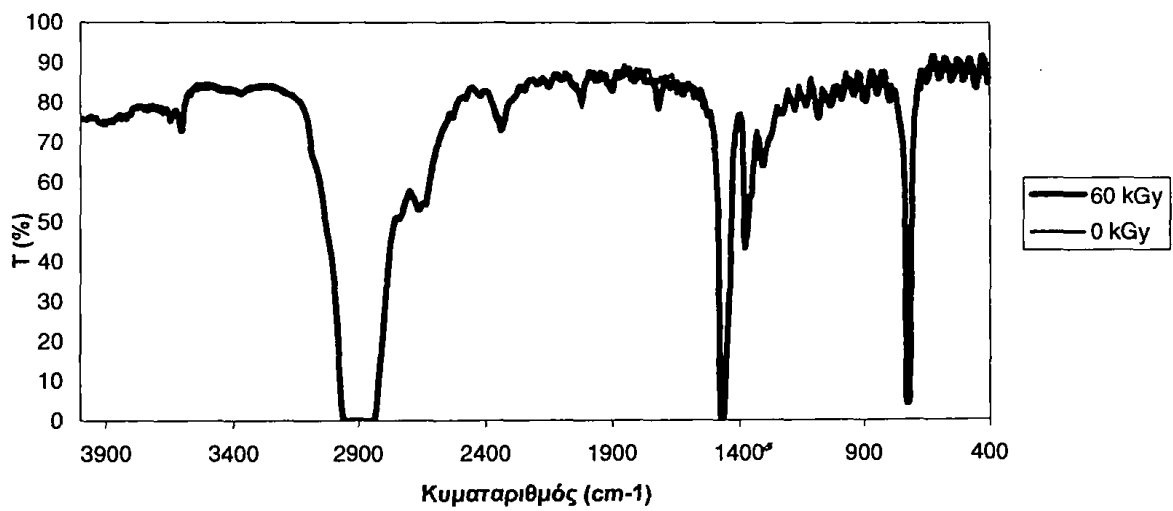
Η σύγκριση των φασμάτων IR των δειγμάτων A1, A2 και A3 πριν και μετά την ακτινοβολή τους με γ - ακτινοβολία στα 60 kGy δίνεται στο **Σχήμα 7**. Καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε με σύγκριση των φασμάτων IR των μη ακτινοβολημένων υλικών A1, A2 και A3, ενώ μερικές μικρές διαφορές παρατηρήθηκαν μετά την ακτινοβολή. Συγκεκριμένα, η πιο χαρακτηριστική διαφορά παρατηρήθηκε μετά τα 10 kGy (στο σχήμα φαίνεται για τα 60 kGy) με την εμφάνιση κορυφής στα 1716 cm^{-1} και για τα τρία δείγματα. Η κορυφή αυτή είναι χαρακτηριστική καρβονυλικής ομάδας, δηλαδή προϊόντων αποικοδόμησης, όπως αλδεΐδες και κετόνες, που προκύπτουν, πιθανότατα, λόγω αντίδρασης του οξυγόνου με τις ελεύθερες ρίζες που παράγονται στο πολυμερές λόγω της ακτινοβολήσης (Goldman και συν., 1996). Αυτή η κορυφή δεν παρατηρήθηκε στα μη ακτινοβολημένα δείγματα, καθώς και στη δόση των 5 kGy. Επιπρόσθετα, άλλες μικρότερες διαφορές παρατηρήθηκαν με εμφάνιση κορυφών στα φάσματα των ακτινοβολημένων δειγμάτων σε σύγκριση με τα μη ακτινοβολημένα και (π.χ. στα 2340 cm^{-1} για το A3).



(A)



(B)



Σχήμα 7. Φάσματα IR για τα δείγματα (A) A1, (B) A2 και (Γ) A3, στα 0 kGy και 60 kGy.



Οι Goldman και συν. (1996) παρατήρησαν εμφάνιση κορυφής στα 1720 cm^{-1} στο φάσμα IR του UHMWPE (ultra high molecular weight PE - πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους) μετά από ακτινοβόληση παρουσία αέρα στα 25 kGy. Οι ίδιοι αναφέρουν ότι η κορυφή αυτή είναι μέτρο του ποσού του οξυγόνου που δεσμεύεται στις πολυμερικές αλυσίδες. Εμφάνιση κορυφής στα 1720 cm^{-1} μετά από ακτινοβόληση μεμβράνης LDPE στα 100 kGy παρουσία αέρα αναφέρουν και οι Spadaro και συν. (1992), οι οποίοι εξηγούν ότι η κορυφή αυτή είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης καρβονυλομάδας ως αποτέλεσμα της διάχυσης του οξυγόνου μέσα στο πολυμερές.

ε. Μελέτη δημιουργίας σταυροδεσμών μετά την ακτινοβόληση (gel-fraction)

Στον Πίνακα 8 δίνονται τα ποσοστά δημιουργίας σταυροδεσμών (% gel-fraction) στη δομή των πολυστρωματικών υλικών A1, A2 και A3 μετά από ακτινοβόληση στα 60 kGy. Όπως παρατηρείται τα υλικά A1 και A2 εμφάνισαν ποσοστό δημιουργίας σταυροδεσμών 6,23 και 13,03 %, αντίστοιχα ενώ το υλικό A3 δεν εμφάνισε gel-fraction. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών, όπου παρατηρήθηκε μερική αύξηση των τιμών αυτών κατά την ακτινοβόληση για τα υλικά A1 και A2, ενώ οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού A3 δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές μετά την ακτινοβόληση.

Ωστόσο, τα ποσοστά σχηματισμού σταυροδεσμών στα υλικά A1 και A2 είναι πολύ μικρά, με αποτέλεσμα η μη δημιουργία σταυροδεσμών στο υλικό A3 και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τις μηχανικές ιδιότητες, τις θερμικές ιδιότητες και διαπερατότητες των τριών υλικών, φαίνεται να οφείλεται σε ταυτόχρονες διασπάσεις αλυσίδων, σχηματισμό σταυροδεσμών, οξειδωτικές διασπάσεις και αντιδράσεις ελευθέρων ριζών κ.τ.λ.



Πίνακας 8. Ποσοστό δημιουργίας σταυροδεσμών στη δομή των πολυστρωματικών υλικών A1, A2 και A3 μετά από γ - ακτινοβόληση στα 60 kGy.

Υλικό	Gel-fraction (%)
A1	6,23 \pm 0,23
A2	13,06 \pm 0,16
A3	-

στ. Μελέτη παραγωγής προϊόντων ραδιόλυσης (GC/MS)

Στον Πίνακα 9 φαίνονται τα κυριότερα προϊόντα ραδιόλυσης των υλικών A1, A2 και A3. Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα για τα ακτινοβολημένα και μη ακτινοβολημένα υλικά δίνονται στα Σχήματα 8α, 9α και 10α (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) και στα Σχήματα 8β, 9β και 10β (χρόνος κατακράτησης 14-52 min).

Η γ -ακτινοβόληση, ακόμα και στις χαμηλότερες δόσεις των 5 και 10 kGy, οδήγησε στην παραγωγή μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης από τα εξεταζόμενα υλικά συσκευασίας, των οποίων η συγκέντρωση αυξήθηκε αυξανομένης της δόσης ακτινοβόλησης. Ειδικότερα, ταυτοποιήθηκαν 23 προϊόντα ραδιόλυσης στα 5 kGy και 31-33 νέες ενώσεις στα 10 kGy. Εντούτοις, μετά τα 30 kGy πολύ λίγες νέες ενώσεις ταυτοποιήθηκαν.

Τα κύρια προϊόντα ραδιόλυσης ήταν ολιγομερή, όπως κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, αλκένια κ.ά., καθώς επίσης και δευτερεύοντα προϊόντα οξειδωσης, όπως αλδεϋδες, κετόνες, αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα κ.λ.π. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9, ανιχνεύτηκαν έντεκα αλκοόλες με 7 έως 10 άτομα άνθρακα, πέντε κετόνες με 7 έως 11 άτομα άνθρακα, δύο αλδεϋδες με 7 έως 8 άτομα άνθρακα και τρία καρβοξυλικά οξέα με 5 έως 8 άτομα



Πίνακας 9 : Επίδραση της γ-ακτινοβόλησης στα προϊόντα ραδιόλυσης των πολυστρωματικών υλικών Α1, Α2 και Α3 σε ισο-οκτάνιο.

Χ.Κ. ¹ (min)	Ένωση	Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού (ppm) (mg l ⁻¹)														
		Υλικό Α1				Υλικό Α2				Υλικό Α3						
		5	10	30	60	5	10	30	60	5	10	30	60			
3,12	2,2,4-τριμεθυλο-εξάνιο (1) ²	-	0,5	-	5,9	-	1,4	5,7	-	-	1,4	2,5	-	-	1,4	2,5
3,23	5-μεθυλο-2-εξανόνη (2)	1,0	2,5	6,8	17,2	0,8	2,3	16,2	1,0	2,1	7,6	14,8	1,0	2,1	7,8	14,8
3,33	2,4-διμεθυλο-2-πεντανόλη (3)	1,7	3,9	11,7	25,5	1,5	3,6	24,5	1,6	3,2	12,0	22,5	1,6	3,2	12,1	22,5
3,41	2,4-διμεθυλο-3-πεντανόνη ή ισ. ³	-	-	0,7	2,3	-	3,5	2,0	-	-	0,7	2,0	-	-	0,7	2,0
3,45	2,2,4,4-τετραϋδρο-φουράνιο	1,1	2,7	4,7	6,2	0,9	2,1	5,1	1,0	2,0	5,6	5,4	1,0	2,0	5,2	5,4
3,53	4,4-διμεθυλο-2-πεντανόλη ή ισ.	-	0,9	2,7	5,4	-	0,9	5,0	-	0,8	2,8	4,8	-	0,8	2,9	4,8
3,60	2,4,4-τριμεθυλο-εξάνιο (4)	1,2	2,6	7,3	14,7	1,2	2,3	14,6	1,2	2,2	7,3	13,4	1,2	2,2	7,3	13,4
3,81	2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο (5)	0,5	0,9	2,5	8,8	0,6	0,8	2,7	0,5	0,8	2,7	8,0	0,5	0,8	2,7	8,0
3,86	2-(1,1-διμεθυλο-αιθυλο)οξείρανιο (6)	1,8	4,2	8,6	9,5	1,6	3,8	8,0	1,8	3,6	8,0	9,0	1,8	3,6	8,6	9,0
3,99	2,2,5,5-τετραμεθυλο-εξάνιο ή ισ.	-	-	-	2,1	-	12,5	2,3	-	-	0,6	1,7	-	-	0,6	1,7
4,20	2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (7)	6,3	13,8	31,1	53,4	6,2	12,5	52,5	6,3	11,8	30,9	49,6	6,3	11,8	31,1	49,6
4,48	2-προπανόνη, μεθυλυδραζόνη ή ισ.	-	-	0,6	1,4	-	-	1,4	-	-	0,6	1,3	-	-	0,6	1,3
4,63	3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο (8)	6,9	14,6	35,3	60,1	6,7	13,2	58,9	6,9	12,7	33,2	56,8	6,9	12,7	34,9	56,8
4,97	2-αιθυλο-εξανόλη	-	-	1,5	4,4	-	-	4,5	-	-	1,5	4,1	-	-	1,5	4,1
5,04	1-οκτεν-3-όλη ή ισ. (9)	6,2	9,5	11,5	12,0	6,4	8,6	12,2	6,2	8,3	11,3	11,6	6,2	8,3	11,8	11,6
5,13	2-μεθυλο-2-προπανοϊκό οξύ ή ισ.	-	-	1,4	2,7	-	-	3,1	-	-	1,3	2,8	-	-	1,2	2,8
5,67	2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόλη (10)	1,5	3,7	9,1	16,3	1,1	2,9	16,3	1,4	3,1	9,1	15,2	1,4	3,1	8,9	15,2
5,83	6-μεθυλο-3-επτανόλη ή ισ.	-	-	1,0	1,8	-	-	1,7	-	-	0,9	1,8	-	-	0,8	1,8

6,24	3-δεκανόλη ή ισ.	-	-	1,0	2,0	-	-	2,3	1,9	-	-	0,7	4,0
6,95	2,2,7,7-τετραμεθυλοοκτάνιο (11)	-	0,5	1,5	3,2	-	0,5	1,8	3,2	-	0,6	1,5	3,4
7,59	5-μεθυλο-3-επτανόλη ή ισ.	-	-	1,1	2,2	-	-	11,4	2,3	-	-	1,1	2,1
7,73	2,2,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη (12)	1,2	2,5	5,9	10,7	1,5	2,2	5,6	10,7	1,1	2,1	5,7	9,9
7,93	2,4,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη (13)	1,3	2,8	6,8	12,2	1,3	2,5	6,5	12,3	1,2	2,3	6,6	11,3
8,03	2,2-διμεθυλο-1-εξανόλη ή ισ.	0,5	1,1	3,0	5,9	0,7	0,9	3,1	6,0	0,6	1,0	3,0	5,5
8,58	2,3,3-τριμεθυλο-1-βουτένιο ή ισ. (14)	0,5	1,3	30,0	51,5	0,6	1,4	28,1	50,5	0,7	1,1	28,5	47,1
8,86	3,3-διμεθυλο-βουτανοϊκό οξύ ή ισ.	0,5	1,2	2,8	4,7	-	1,0	2,6	4,9	0,5	1,0	2,6	4,3
9,36	2-μεθυλο-2-εξανόλη ή ισ.	-	-	-	2,9	-	-	1,3	2,9	-	-	1,3	2,6
10,45	2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο (15)	0,7	0,9	2,3	5,4	0,6	0,8	2,4	5,8	0,6	0,8	2,4	5,0
12,90	2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισ. (16)	1,0	2,0	6,0	11,6	1,1	1,6	6,2	12,2	1,0	1,7	6,0	10,9
13,18	2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο (17)	1,2	2,2	6,2	11,4	1,3	2,0	6,1	11,7	1,2	2,0	6,2	10,8
13,46	Άγνωστη ένωση (18)	4,1	11,2	22,3	24,4	5,6	9,1	17,9	24,3	4,4	8,9	17,3	22,5
13,54	2,6-διμεθυλο-οκτάνιο	0,5	-	-	7,2	-	-	2,8	7,9	-	-	2,8	6,7
13,72	2,6-διμεθυλο-εντεκάνιο (19)	1,5	2,8	8,1	16,6	1,1	2,5	7,9	17,2	1,4	2,6	8,2	15,5
14,75	2,4-διμεθυλο-1-πεντένιο ή ισ. (20)	0,7	0,9	5,7	5,9	0,6	1,2	4,6	5,7	0,5	1,1	5,8	6,7
14,97	2,2-διμεθυλο-εξανοϊκό οξύ (21)	-	-	-	2,4	-	0,6	0,7	2,6	-	0,6	0,1	3,6
15,21	Άγνωστη ένωση	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	-	3,0
16,04	2,2,6-τριμεθυλο-δεκάνιο (22)	-	0,7	2,0	3,7	-	0,6	2,0	3,9	-	0,6	2,1	3,5
16,40	2,6-διμεθυλο-εξάνιο ή ισ. (23)	-	0,7	2,0	4,0	-	0,6	1,9	4,1	-	0,6	2,0	3,7
18,41	1-αιθοξυ-βουτάνιο ή ισ. (24)	-	-	2,0	4,6	-	-	1,9	2,8	-	-	1,6	3,9
18,79	6-μεθυλο-επτανο-1,6-διόλη ή ισ. (25)	-	0,9	4,4	9,5	-	1,0	4,1	9,0	-	1,2	4,4	9,3
25,34	Νεοπεντυλο-t-βουτυλοκετόνη ή ισ. (26)	-	-	1,2	2,8	-	-	1,3	3,1	-	-	1,3	2,6
26,86	5,5-διαθυλο-4-επτανόνη ή ισ. (27)	-	-	1,3	3,0	-	-	1,4	3,1	-	-	1,4	2,8
29,06	2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (28)	-	0,8	2,7	7,4	-	0,7	3,4	8,5	-	0,8	3,0	7,1
29,41	3,6-διμεθυλο-εντεκάνιο ή ισ. (29)	1,7	3,8	11,7	25,4	1,6	3,4	12,2	26,4	1,7	3,5	11,9	24,0

30,42	3-βρωμο-επιτάνιο	-	-	1,0	3,1	-	-	1,6	3,9	-	-	1,3	2,6
30,59	5,5-διμεθυλο-εντεκάνιο ή ισ. (30)	-	0,6	1,9	4,7	-	0,5	2,2	5,4	-	0,5	2,0	4,4
31,55	2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (31)	-	-	-	1,8	-	-	1,0	2,5	♦	-	0,8	1,8
36,02	1,2-βενζενοδοικαβονυλικό οξύ (benzenedicarboxylic acid) (32)	2,1	1,1	1,1	5,0	4,1	1,5	0,9	1,7	4,4	3,7	2,1	3,0
41,96	Μεθυλεστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος (IS ⁴) (33)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

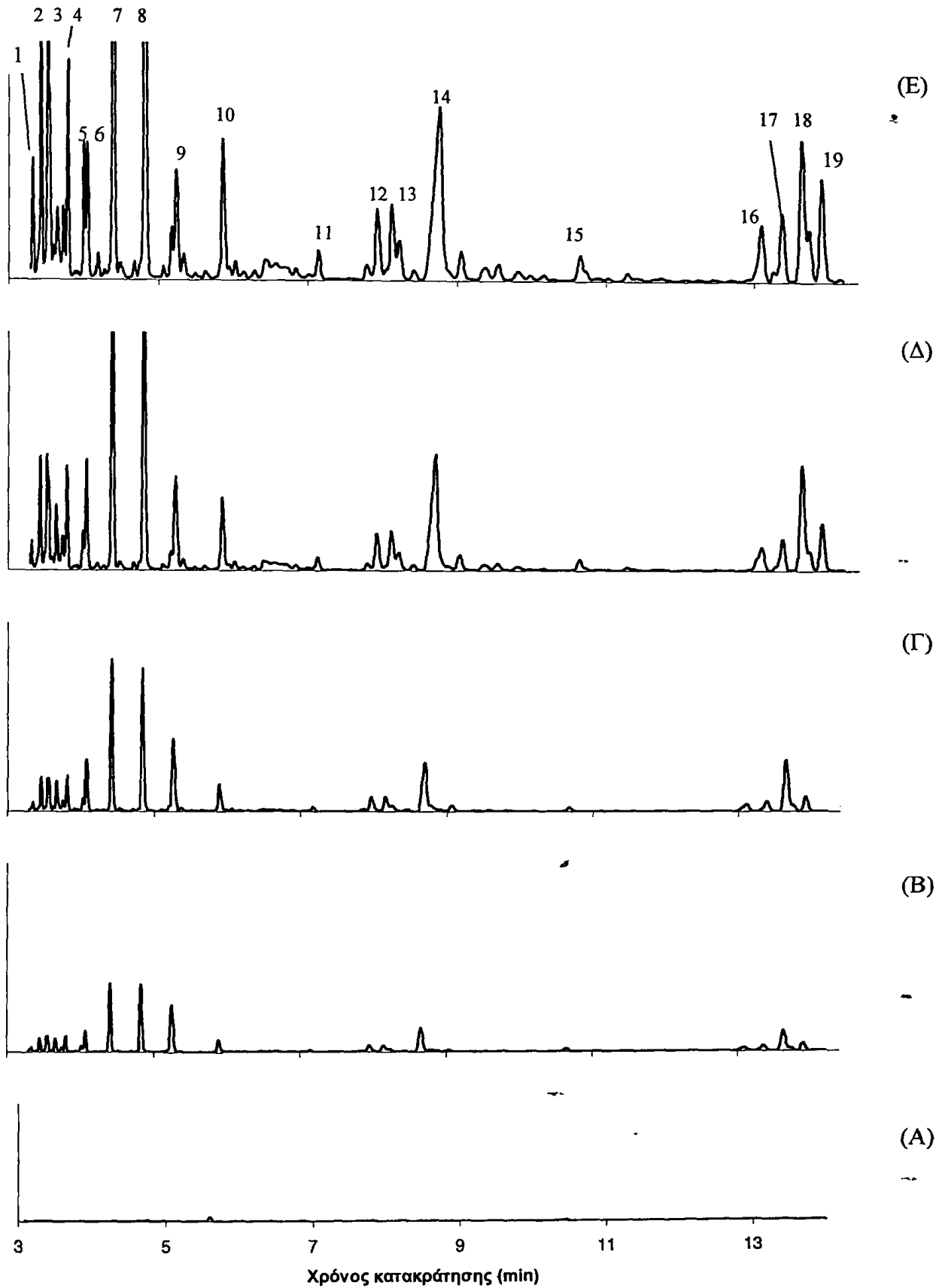
¹ Χ.Κ. Χρόνος κατακράτησης

² οι αριθμοί στην παρένθεση δείχνουν τις ενώσεις στις οποίες αντιστοιχούν οι κορυφές στα χρωματογραφήματα που παρουσιάζονται πιο κάτω

³ ισ. ισομερή

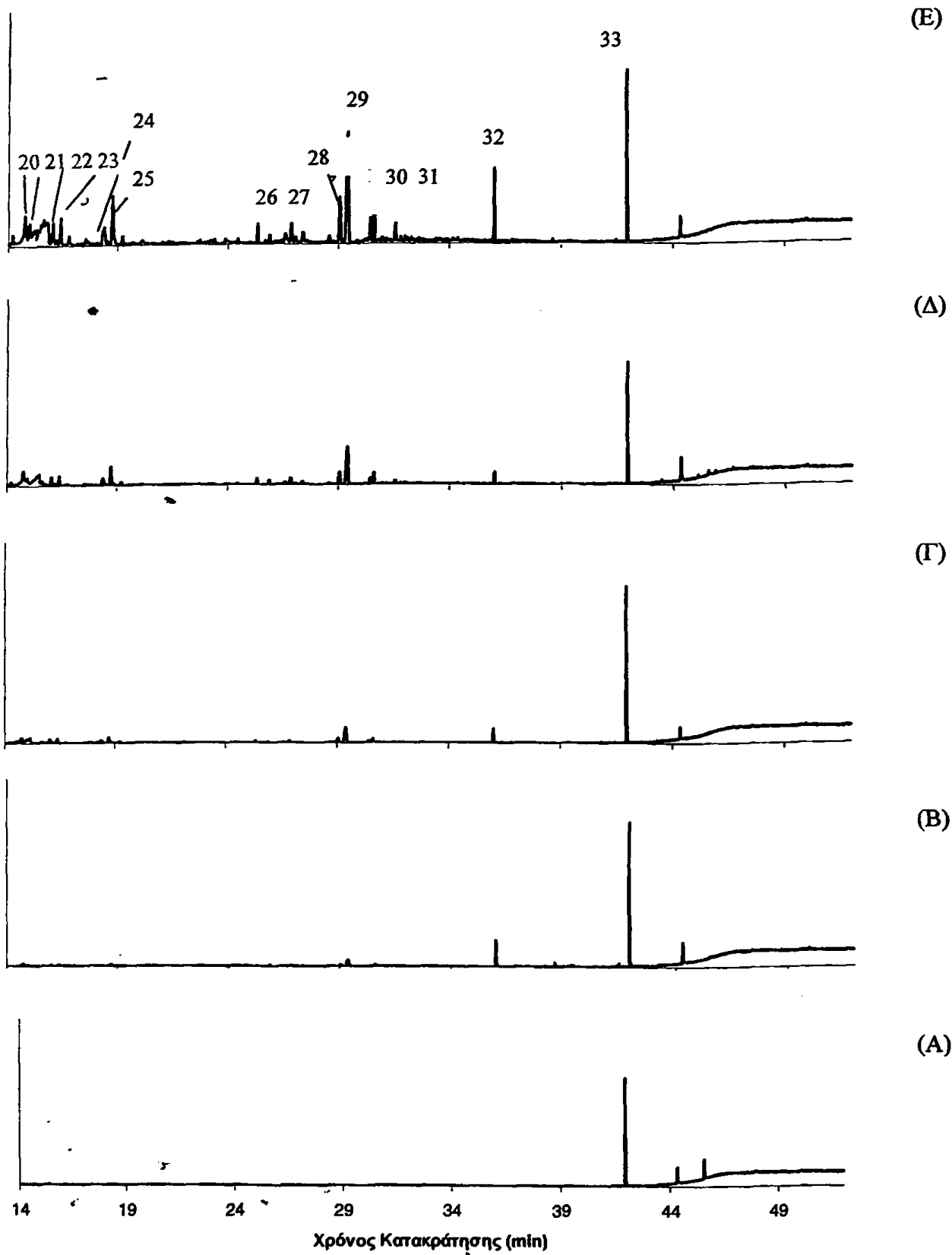
⁴ IS εσωτερικό πρότυπο





Σχήμα 8α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα A1 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 9.



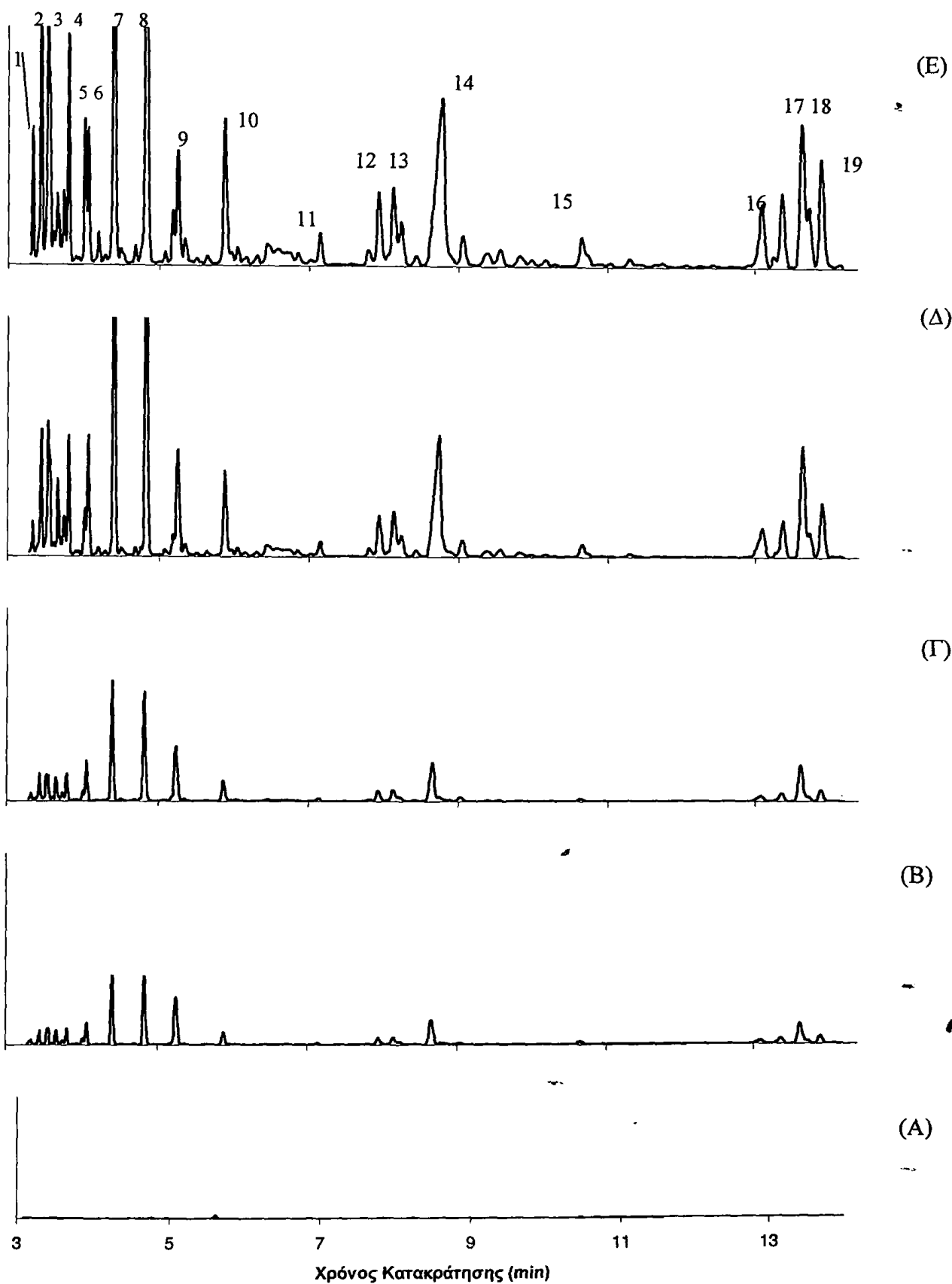


Σχήμα 8β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα A1 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα

(A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές

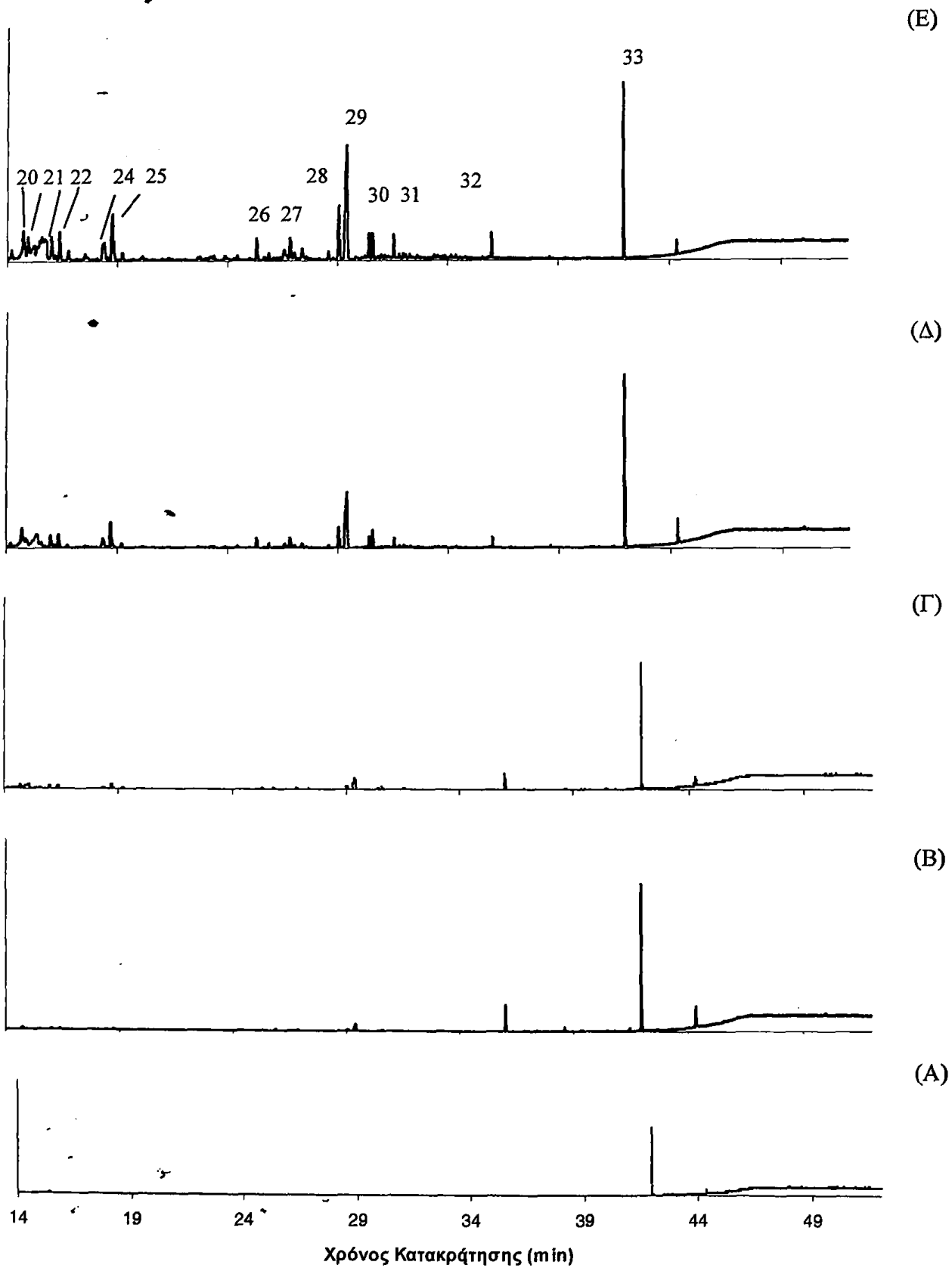
αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 9.





Σχήμα 9α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα Α2 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (Α) 0 kGy, (Β) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (Ε) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 9.



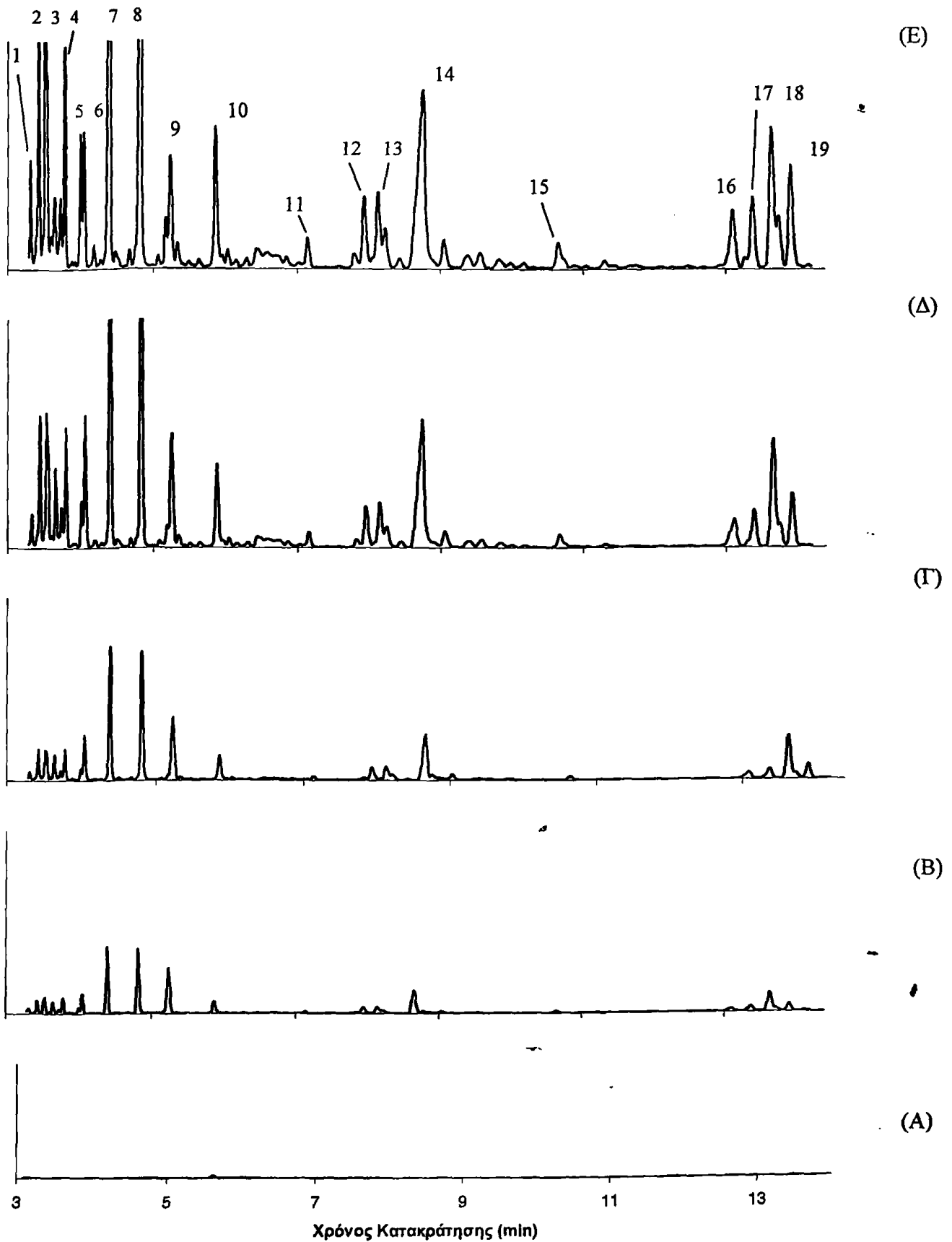


Σχήμα 9β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα A2 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα

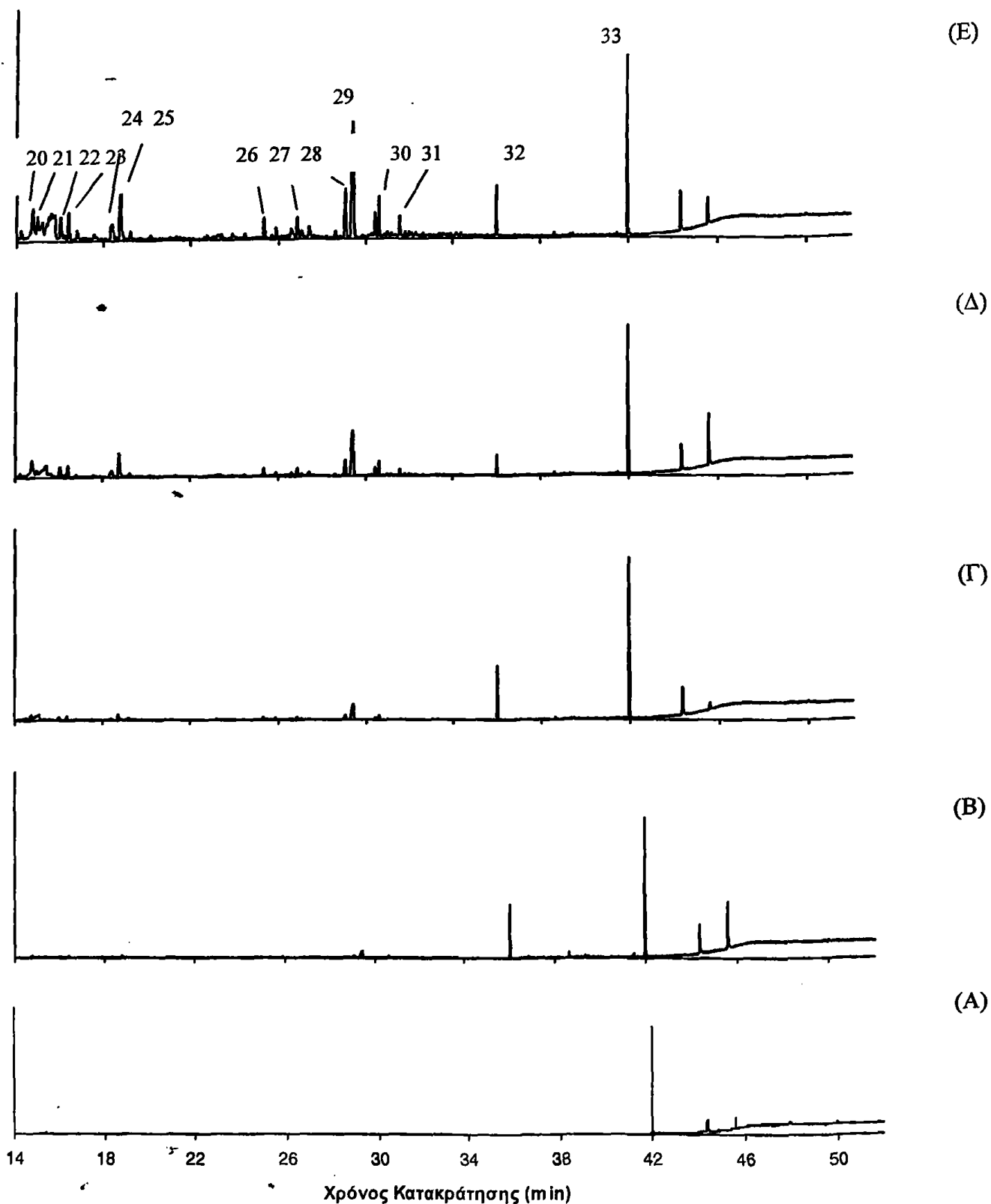
(A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές

αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 9.





Σχήμα 10α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα Α3 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (Α) 0 kGy, (Β) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (Ε) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 9.

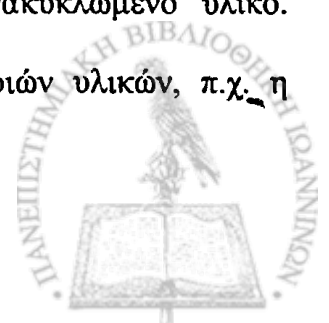


Σχήμα 10β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα A3 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 9.

άνθρακα. Οι Azuma και συν. (1983) αναφέρουν ότι οι αλδεΐδες, οι κετόνες και τα καρβοξυλικά οξέα συμβάλλουν σημαντικά στην ανάπτυξη δυσοσμίων (off-odour) στο ακτινοβολημένο πολυαιθυλένιο. Επίσης, ανιχνεύτηκαν δεκαοχτώ κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με C9 έως C22 άτομα άνθρακα και δύο αλκένια με C7 άτομα άνθρακα. Ωστόσο, στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι μία ένωση μπορεί να δίνει δυσοσμία ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Με βάση τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων ραδιόλυσης για το υλικό A1, όπως φαίνεται στον Πίνακα 9, τα κυριότερα από πλευράς συγκέντρωσης προϊόντα που παράχθηκαν στα 10 kGy ήταν: 3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο (14,6 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (13,8 ppm), μια άγνωστη ένωση στα 13,46 min (11,2 ppm) και 1-οκτεν-3-όλη (9,5 ppm). Στα 30 kGy κύρια προϊόντα ήταν: 3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο (35,3 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (31,1 ppm), 2,3,3-τριμεθυλο-1-βουτένιο (29,9 ppm), μια άγνωστη ένωση στα 13,46 min (22,3 ppm), 2,4-διμεθυλο-2-πεντανόλη (11,7 ppm), 3,6-διμεθυλο-εντεκάνιο (11,7 ppm) και 1-οκτεν-3-όλη (11,5 ppm). Τέλος, στα 60 kGy κύρια προϊόντα (> 20 ppm) ήταν: 3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο (60,1 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (53,4 ppm), 2,3,3-τριμεθυλο-1-βουτένιο (51,5 ppm), 2,4-διμεθυλο-2-πεντανόλη (25,5 ppm), 3,6-διμεθυλο-εντεκάνιο (25,4 ppm) όπως, επίσης, και η πιο πάνω άγνωστη ένωση στα 13,46 min (24,4 ppm).

Γενικά, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στα προϊόντα ραδιόλυσης μεταξύ του υλικού που περιείχε ανακυκλωμένο στρώμα LDPE και εκείνου που περιείχε παρθένο στρώμα σε όλες τις απορροφούμενες δόσεις, κάτι που αποδεικνύει τις καλές ιδιότητες φραγμού των εξωτερικών στρωμάτων παρθένου LDPE και την καλή ποιότητα του προ-καταναλωτικού απορρίμματος (pre-consumer scrap) από το οποίο προήλθε το ανακυκλωμένο υλικό. Ελάχιστες διαφορές παρατηρήθηκαν στα χρωματογραφήματα των τριών υλικών, π.χ. η



άγνωστης ταυτότητας ένωση σε χρόνο 15,21 min που ανιχνεύτηκε για το υλικό A3 δεν ανιχνεύτηκε στα υλικά A1 και A2.

Τέλος, μια άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι αντίστοιχες ενώσεις δεν ανιχνεύτηκαν στο ισο-οκτάνιο για τις μη ακτινοβολημένες συσκευασίες. Οι μόνες ενώσεις που ανιχνεύτηκαν σε αυτή την περίπτωση ήταν 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη στα 5,67 min σε συγκέντρωση 1,1 ppm για το υλικό A1 και σε συγκέντρωση 0,5 ppm για το υλικό A3.

ζ. Μελέτη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πόσιμου νερού σε επαφή με τις πλαστικές μεμβράνες

Στον Πίνακα 10 φαίνονται τα αποτελέσματα της οργανοληπτικής εξέτασης του πόσιμου νερού (προερχόμενου από γυάλινη φιάλη) σε επαφή με τα υλικά A1, A2 και A3 (10 ημέρες/ 40 °C).

Όσον αφορά την οσμή, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές για τα μη ακτινοβολημένα δείγματα με ή χωρίς ενδιάμεσο ανακυκλωμένο στρώμα LDPE, ενώ ελάχιστες διαφορές βρέθηκαν, λόγω ακτινοβόλησης, στα υλικά που περιείχαν ανακυκλωμένο LDPE, και συγκεκριμένα μετά τα 30 kGy για το υλικό A2 και μετά τα 10 kGy για το υλικό A3. Ωστόσο, σε όλες τις περιπτώσεις τα αποτελέσματα ήταν μικρότερα ή ίσα του κατώτερου ορίου αποδοχής.

Αντίθετα με την οσμή, η γεύση μεταβλήθηκε αρκετά και τα αποτελέσματα μετά τη δόση των 10 kGy ήταν πάνω από το όριο αποδοχής 1 και για τα τρία υλικά (Πίνακας 10). Η αλλοιωμένη γεύση χαρακτηρίστηκε «πλαστική», «μεταλλική». Διαφορές σε σύγκριση με τα μη ακτινοβολημένα υλικά βρέθηκαν μετά τα 30 kGy για το υλικό A2 και μετά τα 10 kGy για τα υλικά A1 και A3. Προϊόντα ραδιόλυσης λόγω ακτινοβόλησης, όπως αλδεύδες, κετόνες,



Πίνακας 10. Επίδραση της γ- ακτινοβόλησης στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά πόσιμου νερού¹ σε επαφή² με τα υλικά A1, A2 και A3^{3,4}.

Δόση (kGy)	0	5	10	30	60
<i>Γεύση</i>					
A1	1,0±0,1	1,0±0,1	1,5±0,0	2,0±0,1	2,0±0,2
A2	1,5±0,0	1,5±0,1	1,5±0,2	2,5±0,3	3,0±0,1
A3	2,0±0,2	2,0±0,0	2,5±0,2	3,0±0,1	3,5±0,1
<i>Οσμή</i>					
A1	0,0±0,0	0,0±0,0	0±0,0	0,0±0,1	0,0±0,1
A2	0,0±0,0	0,0±0,0	0±0,0	0,5±0,1	0,5±0,0
A3	0,0±0,0	0,0±0,0	1,0±0,1	1,0±0,1	1,0±0,2

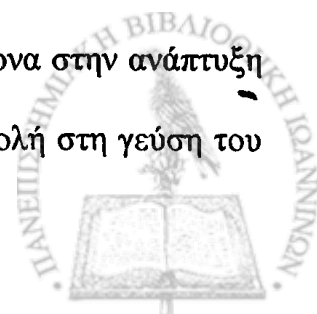
¹νερό από γυάλινο μπουκάλι

²10 ημέρες/ 40°C.

³όπου: 0 καμιά, 1 μικρή, 2 μέτρια, 3 έντονη, 4 πολύ έντονη διαφορά

⁴όριο αποδοχής η τιμή 1

αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα και υδρογονάνθρακες, συνεισφέρουν στην ανάπτυξη δυσσομιών στα ακτινοβολημένα πολυμερή (Azuma και συν. 1984, Deschenes και συν. 1995, Buchalla και συν. 2000). Επιπρόσθετα, όπως είναι γνωστό, η ακτινοβόληση παρουσία αέρα οδηγεί σε οξείδωση του πολυμερούς, συμβάλλοντας στην παραγωγή δυσσομιών, η οποία συνεχίζεται και μετά την ακτινοβόληση, με διάχυση του οξυγόνου στο πολυμερές (Azuma και συν. 1984, Spadaro και συν. 1992, Goldman και συν. 1996, Carlsson και συν. 2001, Suarez and Mano 2001). Γενικά, τα ανακυκλωμένα πολυμερή είναι πιο ευαίσθητα στην οξείδωση σε σύγκριση με τα παρθένα υλικά, συμβάλλοντας, έτσι, πιο έντονα στην ανάπτυξη δυσσομιών. Μια άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι υπήρξε μεταβολή στη γεύση του



νερού σε επαφή με τα μη ακτινοβολημένα υλικά, η οποία ήταν εντονότερη αυξανόμενου του ποσοστού ανακύκλωσης (1 για το υλικό A1, 1,5 για το υλικό A2 και 2 για το υλικό A3). Οι Bravo και συν. (1992) και Ezqueitio και συν. (2003) αναφέρουν ότι πτητικές οργανικές ενώσεις, όπως αλδεΐδες, κετόνες, υδρογονάνθρακες, αλκοόλες και καρβοξυλικά οξέα, παράχθηκαν από την αποικοδόμηση λόγω θερμικής οξείδωσης που έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας συνεξώθησης πολυστρωματικών υλικών από PE, και ίσως ήταν υπεύθυνες της ανάπτυξης δυσάρεστων μεταλλικών ή «wax-like» οσμών (off-odour). Τα υλικά της παρούσας μελέτης παράχθηκαν με παρόμοια διεργασία συνεξώθησης.

Τέλος, δεν παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος του νερού μετά από επαφή με τα τρία υλικά, τόσο για τα μη ακτινοβολημένα όσο και για τα ακτινοβολημένα δείγματα σε όλες τις δόσεις. Τα αποτελέσματα για το χρώμα δεν παρουσιάζονται.

5.1.2 Επίδραση της γ - ακτινοβολήσης στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών B1, B2, B3 (PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE, 15/5/50/15/15 % κ.β.)

α. Μηχανικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων για τα υλικά B1, B2 και B3 δίνονται στον Πίνακα 11. Γενικά, καμιά σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στα 0 kGy (μη ακτινοβολημένα δείγματα) αυξανόμενου του ποσοστού ανακυκλωμένου LDPE στο ενδιάμεσο (τρίτο) στρώμα του υλικού και μόνο μια αύξηση κατά 20,8 % της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης παρατηρήθηκε για το υλικό B2 κατά τη διεύθυνση της μηχανής (md). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην καλή ποιότητα του προ-καταναλωτικού απορρίμματος (pre-consumer scrap) από το οποίο προήλθε το ανακυκλωμένο υλικό όπως αναφέρθηκε στην Παρ.



Πίνακας 11. Επίδραση της γ-ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3 κατά τη διεύθυνση της μηχανής (md) και την κάθετη διεύθυνση (cd).

Υλικό	Δόση (kGy)	Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)		% Επιμήκυνση στο όριο θραύσης (%)		Συντελεστής Young (MPa)	
		md	cd	md	cd	md	cd
B1	0	18,3±1,5	13,7±2,2	340±26	384±41	140±25	169±18
	5	22,3±1,1	16,5±0,9	419±15	439±13	167±26	187±12
	10	21,5±1,9	17,5±1,1	402±30	444±19	183±20	177±13
	30	25,1±2,1	13,6±2,3	429±30	364±30	175±20	171±24
	60	17,5±2,3	14,8±1,5	341±46	429±19	171±7	173±16
B2	0	22,7±1,9	17,7±2,6	411±23	438±32	164±31	185±11
	5	20,0±2,2	17,5±1,6	399±31	477±12	193±33	214±16
	10	21,9±1,1	17,0±1,1	425±22	449±13	211±26	211±19
	30	23,2±1,9	17,5±1,4	405±22	424±24	216±21	196±19
	60	20,8±1,9	16,9±2,3	376±28	412±40	214±17	199±21
B3	0	18,8±1,7	15,5±2,0	386±27	455±31	139±16	170±14
	5	17,9±1,1	16,0±2,5	395±33	433±48	169±24	193±21
	10	20,1±1,2	13,1±2,2	395±13	391±56	189±31	194±16
	30	20,2±3,0	15,2±1,9	383±54	417±35	171±25	181±13
	60	24,0±2,6	14,1±1,6	449±25	388±46	204±31	200±19

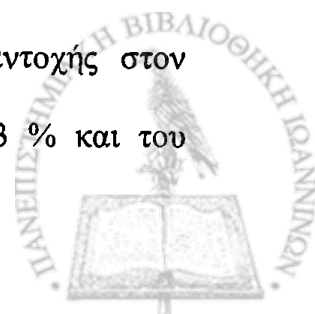
5.1.1 (α) για τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών A1, A2 και A3, ενώ η αύξηση του ποσοστού επιμήκυνσης στο όριο θραύσης για το μη ακτινοβολημένο υλικό B2 μπορεί να οφείλεται στη διαφορετική διεύθυνση των αλυσίδων του LDPE μετά την ανακύκλωση (Selke 1990, Pospíšil και συν. 1995, Dintcheva και συν. 1996).

Μικρές διαφορές παρατηρούνται στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών μετά από ακτινοβολήση με ακτινοβολία -γ.

Ειδικότερα, για το υλικό B1 παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στην Αντοχή στον εφελκυσμό κατά 37,1 % στα 30 kGy κατά τη διεύθυνση της μηχανής, η οποία όμως δεν παρατηρήθηκε στα 60 kGy όπου η τιμή της αντοχής στον εφελκυσμό συγκριτικά με το μη ακτινοβολημένο δείγμα δεν παρουσίασε διαφορές. Δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στην Αντοχή στον εφελκυσμό κατά την κάθετη κατεύθυνση (σε όλες τις δόσεις). Για το ίδιο υλικό παρατηρήθηκε αύξηση της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης στη διεύθυνση της μηχανής στα 5, 10 και 30 kGy κατά 23,2 %, 18,2 % και 26,2 %, αντίστοιχα, η οποία μειώθηκε στα 60 kGy και επανήλθε στην αρχική τιμή συγκριτικά με το μη ακτινοβολημένο δείγμα. Καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στην % επιμήκυνση στο όριο θραύσης στην κάθετη κατεύθυνση. Πρέπει να σημειωθεί ότι, ο διαφορετικός τρόπος απόκρισης των υλικών κατά τη διεύθυνση της μηχανής και την κάθετη κατεύθυνση πιθανότατα προκύπτει από το διαφορετικό τρόπο προσανατολισμού και τάνισης των μεμβρανών κατά τη διαδικασία της συνεξώθησης (Zenkiewicz, 2004). Ο συντελεστής Young δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές και στις δύο κατευθύνσεις.

Στην περίπτωση του υλικού B2 δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική διαφορά στις μηχανικές ιδιότητες και για τις δύο κατευθύνσεις σε όλες τις δόσεις.

Τέλος, το υλικό B3 παρουσίασε σημαντικές διαφορές στα 60 kGy και στα τρία μεγέθη στη διεύθυνση της μηχανής. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε αύξηση της αντοχής στον εφελκυσμό κατά 27,7 %, της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης κατά 16,3 % και του



συντελεστή Young κατά 46,8 %. Αντίθετα, καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στις μηχανικές ιδιότητες κατά την κάθετη διεύθυνση του ίδιου υλικού.

Φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα κατά την ακτινοβόληση ενός πολυμερούς, όπως σχηματισμός σταυροδεσμών, διασπάσεις αλυσίδων καθώς και ατέλειες στη δομή του υλικού, επιδρούν σε αυτό με πολύπλοκο τρόπο, το καθαρό αποτέλεσμα του οποίου δίνει τις διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, ο σχηματισμός σταυροδεσμών οδηγεί στη βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού B1 μέχρι τα 30 kGy, στην υψηλότερη δόση των 60 kGy, ωστόσο, προκαλούνται διασπάσεις οι οποίες φαίνεται να μην οδηγούν σε διαφορές στο τελικό αποτέλεσμα σε σύγκριση με το μη ακτινοβολημένο δείγμα. Η βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού B3 στα 60 kGy, έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μελέτη του gel-fraction (βλ. Πίνακα 14).

β. Θερμικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης DSC φαίνονται στον Πίνακα 12. Τα θερμοδιαγράμματα που ελήφθησαν (δεν παρουσιάζονται εδώ) έδειξαν δύο κορυφές, γεγονός που οφείλεται στις δύο κρυσταλλικές μορφές των δύο ειδών πολυμερών PE και PA (Yagoudi και συν., 1999).

Και στην περίπτωση αυτή τα μη ακτινοβολημένα υλικά δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές αυξανόμενου του ποσοστού ανακύκλωσης, γεγονός που αποδεικνύει την καλή ποιότητα του προς ανακύκλωση LDPE.

Επίσης, η ακτινοβόληση δεν προκάλεσε σημαντική μεταβολή στις τιμές T_m των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3. Μια μικρή μόνο μείωση κατά 2,2 %, 0,7 % και 1 % παρουσίασε στα 60 kGy το T_m του PA για το B1, B2 και B3, αντίστοιχα. Οι διαφορές,



Πίνακας 12. Επίδραση της γ-ακτινοβόλησης στις θερμικές ιδιότητες των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3.

Υλικό	Δόση (kGy)	Σημείο τήξεως (Tm) (°C)	
		PA	PE
B1	0	193,8±1,5	110,9±0,1
	5	194,4±0,2	110,9±0,1
	10	193,7±0,2	110,9±0,0
	30	194,4±0,6	110,7±0,1
	60	189,5±0,4	110,5±0,1
B2	0	194,7±0,4	111,0±0,2
	5	194,5±0,3	111,0±0,2
	10	194,0±0,4	111,1±0,1
	30	193,9±0,5	111,0±0,2
	60	193,4±0,1	110,7±0,1
B3	0	194,9±0,3	111,2±0,2
	5	195,0±0,1	111,4±0,1
	10	195,1±0,6	111,7±0,1
	30	194,3±1,3	111,5±0,2
	60	193,0±0,5	111,1±0,2

ωστόσο, που παρατηρούνται είναι πολύ μικρές και μπορεί να οφείλονται στα πολύπλοκα φαινόμενα ταυτόχρονων διασπάσεων, σχηματισμού ελευθέρων ριζών, αντιδράσεων και σχηματισμού σταυροδεσμών λόγω ακτινοβόλησης και αύξησης της θερμοκρασίας, το καθαρό αποτέλεσμα των οποίων οδηγεί στα αποτελέσματα που ελήφθησαν.



γ. Διαπερατότητα στο οξυγόνο και την υγρασία

Οι τιμές της διαπερατότητας των ακτινοβολημένων και μη υλικών B1, B2 και B3 στο οξυγόνο και τους υδρατμούς φαίνονται στον Πίνακα 13. Το PA θεωρείται υλικό φραγμού στο οξυγόνο και χαμηλού φραγμού στους υδρατμούς. Αντίθετα, το PE είναι υλικό χαμηλού φραγμού στα αέρια και υψηλό στους υδρατμούς. Ο συνδυασμός αυτών των δύο υλικών δίνει καλό φραγμό στα αέρια και υψηλό στους υδρατμούς, κάτι που παρατηρείται και στον Πίνακα 13 για τα πολυστρωματικά υλικά B1, B2 και B3.

Πίνακας 13. Επίδραση της γ- ακτινοβολήσης στη διαπερατότητα των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3 σε οξυγόνο και υδρατμούς.

Υλικό	Δόση (kGy)	Διαπερατότητα σε Οξυγόνο	Διαπερατότητα σε Υδρατμούς
		$\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{day}^{-1} \text{atm}^{-1}$	$\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$
B1	0	83,2±7,4	1,7±0,4
	5	80,9±6,1	1,8±0,0
	10	80,8±0,3	1,9±0,1
	30	87,3±2,5	1,9±0,1
	60	89,8±2,9	1,8±0,1
B2	0	80,0±2,2	1,9±0,2
	5	84,7±2,3	1,8±0,1
	10	83,3±0,7	2,0±0,1
	30	79,3±4,4	1,9±0,1
	60	79,6±1,5	2,0±0,1
B3	0	87,9±2,3	1,9±0,1
	5	86,9±3,8	1,9±0,1
	10	88,3±0,9	1,8±0,1
	30	91,4±3,3	1,7±0,1
	60	84,7±4,5	1,7±0,2



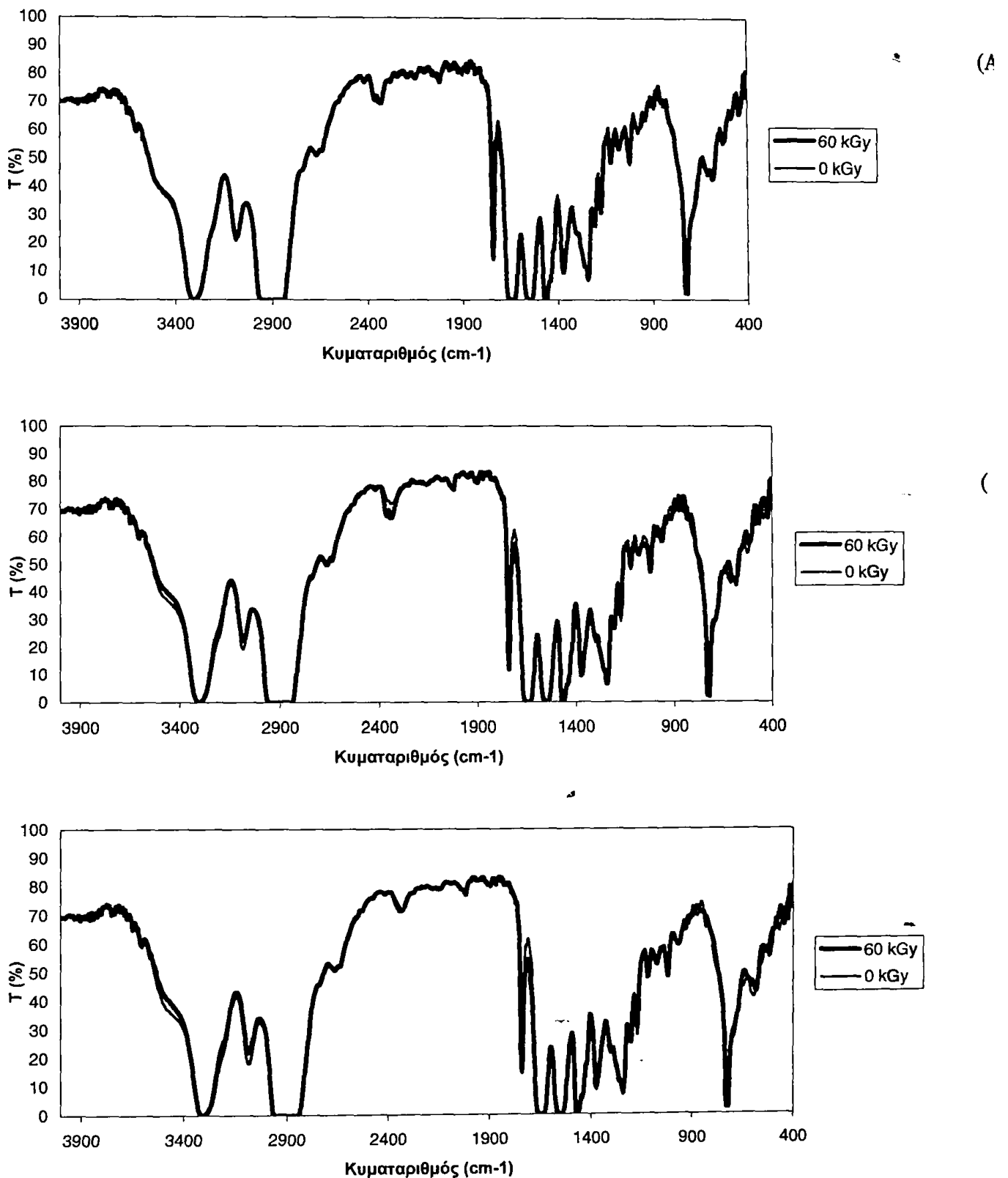
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τόσο το ποσοστό ανακυκλωμένου LDPE στο τρίτο στρώμα της πενταστρωματικής δομής όσο και η ακτινοβόληση σε όλες τις δόσεις δεν επηρέασαν τη διαπερατότητα των υλικών αυτών στο οξυγόνο και στους υδρατμούς πριν και μετά την ακτινοβόληση.

Με βάση τα σχόλια της Παρ. 5.1.1 (γ), δεδομένου, δηλαδή, ότι αλλαγή στη δομή ή την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς επηρεάζει τη διάχυση των αερίων μέσα από αυτό (Robertson 1993, Naddeo και συν. 2001), κάτω από τις παρούσες πειραματικές συνθήκες η ακτινοβόληση δεν προκάλεσε μεταβολή στη δομή των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3. Το καθαρό αποτέλεσμα της δημιουργίας σταυροδεσμών, της διάσπασης των αλυσίδων, της αποικοδόμησης λόγω οξειδωσης, της δημιουργίας και των αντιδράσεων των παραγόμενων ελευθέρων ριζών και του βαθμού κρυσταλλικότητας, κ.τ.λ. (Naddeo και συν., 2001), δεν επηρέασε τη μεταφορά ενός αερίου και, επομένως, τη διαπερατότητα των υλικών. Σημαντική είναι η παρατήρηση ότι, η ύπαρξη στρώματος PA στην πολυστρωματική δομή φάνηκε να μην οδηγεί σε αλλαγές της διαπερατότητας των πειραματικών υλικών λόγω ακτινοβόλησης.

δ. Μελέτη της δομής με φασματοσκοπία FTIR

Τα πιο πάνω συμπεράσματα, ότι δηλαδή η ακτινοβόληση δεν προκάλεσε σημαντική μεταβολή στη δομή των υλικών B1, B2 και B3, επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη των φασμάτων IR πριν και μετά την ακτινοβόλησή τους. Καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε με σύγκριση των φασμάτων IR των μη ακτινοβολημένων υλικών, ενώ μόνο μικρές διαφορές παρατηρήθηκαν για τα τρία δείγματα μετά την ακτινοβόληση. Ενδεικτικά, σύγκριση των φασμάτων στα 0 και 60 kGy παρουσιάζεται στο **Σχήμα 11**.





Σχήμα 11. Φάσματα IR για τα δείγματα (Α) B1, (Β) B2 και (Γ) B3, στα 0 kGy και 60 kGy.

Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του υλικού B1 παρατηρείται πιο οξεία κορυφή στα 2340 cm^{-1} στη δόση των 30 kGy, η οποία μειώνεται στα 60 kGy με αποτέλεσμα το φάσμα IR να είναι ίδιο με το μη ακτινοβολημένο δείγμα. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων για το πολυστρωματικό υλικό B1.

Στην περίπτωση του υλικού B2 η ίδια κορυφή αυξάνεται στη δόση των 60 kGy ενώ δεν παρατηρείται άλλη διαφορά μεταξύ των φασμάτων IR.

Τέλος, για το υλικό B3 δεν υπάρχουν διαφορές μεταξύ των φασμάτων IR σε όλες της δόσεις ακτινοβολήσης.

ε. Μελέτη δημιουργίας σταυροδεσμών μετά την ακτινοβολήση (gel-fraction)

Στον Πίνακα 14 δίνονται τα ποσοστά σχηματισμού σταυροδεσμών (% gel-fraction) στη δομή του LDPE των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3 μετά από ακτινοβολήση στα 60 kGy. Όπως παρατηρείται τα υλικά B1, B2 και B3 εμφάνισαν ποσοστό σχηματισμού σταυροδεσμών της τάξης του 35-42 %. Ωστόσο, διαφορές δεν παρατηρήθηκαν στις προηγούμενες αναλύσεις, οι οποίες θα οφείλονταν στο σχηματισμό σταυροδεσμών. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι οι σταυροδεσμοί σχηματίστηκαν στην άμορφη περιοχή του LDPE όπου η κινητικότητα των μορίων είναι μεγαλύτερη από ότι στην κρυσταλλική περιοχή, για αυτό και δε βρέθηκαν διαφορές κρυσταλλικότητας από την ανάλυση DSC (Khonakdar και συν., 2006). Σύμφωνα με την ανάλυση DSC, μικρή μείωση παρατηρήθηκε στο σημείο τήξεως του PA, πιθανώς λόγω κάποιων διασπάσεων στη δομή του. Για το λόγο αυτό το τελικό αποτέλεσμα δεν έδειξε σημαντικές διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών λόγω σχηματισμού σταυροδεσμών που βρέθηκε στο LDPE στα 60 kGy.



Πίνακας 14. Ποσοστό σχηματισμού σταυροδεσμών στη δομή των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3 μετά από γ- ακτινοβολήση στα 60 kGy.

Υλικό	Gel-fraction (%)
B1	35,53±4,44
B2	39,00±0,30
B3	42,34±4,36

στ. Μελέτη παραγωγής προϊόντων ραδιόλυσης (GC/MS)

Τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού προσδιορισμού των κυριότερων προϊόντων ραδιόλυσης φαίνονται στον **Πίνακα 15**. Τα χρωματογραφήματα GC/MS για τα μη ακτινοβολημένα και ακτινοβολημένα υλικά B1, B2 και B3 στα 5, 10, 30 και 60 kGy δίνονται στα **Σχήματα 12α, 13α και 14α** (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) και στα **Σχήματα 12β, 13β και 14β** (χρόνος κατακράτησης 14-52 min), αντίστοιχα.

Όπως παρατηρείται, και στην περίπτωση των υλικών B1, B2 και B3 η γ-ακτινοβολήση οδήγησε στην παραγωγή μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης των οποίων η συγκέντρωση αυξήθηκε αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολήσης. Στην περίπτωση αυτή, ακτινοβολήση με δόση 5 kGy οδήγησε στη παραγωγή 35-38 προϊόντων ραδιόλυσης, ενώ με 10 kGy παράχθηκαν 5 νέες ενώσεις και μετά τα 30 kGy πολύ λίγες νέες ενώσεις παράχθηκαν.

Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 15**, τα κύρια προϊόντα ραδιόλυσης ήταν κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, αλκένια, αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα κ.ά. Συγκεκριμένα, ανιχνεύτηκαν 24 κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με 9 έως 36 άτομα άνθρακα και δύο αλκένια με 7 άτομα άνθρακα. Επιπλέον, ανιχνεύτηκαν εννέα αλκοόλες με 7 έως 8 άτομα



Πίνακας 15. Επίδραση της γ-ακτινοβόλησης στα προϊόντα ραδιόλυσης των πολυστρωματικών υλικών Β1, Β2 και Β3 σε ισο-οκτάνιο. Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού (ppm) (mg l^{-1})

Χ.Κ. ¹ (min)	Ένωση	Δόση (kGy)	Υλικό Β1			Υλικό Β2			Υλικό Β3					
			5	10	30	60	5	10	30	60	5	10	30	60
3,13	2,2,4-τριμεθυλο-εξάνιο ή ισ. ² (1) ³		0,3	0,7	5,4	8,0	0,3	0,8	3,6	7,7	0,3	0,7	4,1	8,4
3,25	5-μεθυλο-2-εξανόνη (2)		1,6	3,7	11,6	12,5	1,7	4,4	7,5	13,1	1,7	4,1	8,2	13,0
3,35	2,4-διμεθυλο-2-πεντανόλη (3)		2,7	5,6	2,9	23,7	3,0	6,7	14,7	25,7	2,8	6,2	16,1	25,3
3,45	2,2,4,4-τετραϋδρο-φουράνιο		1,7	3,0	2,8	2,0	2,0	3,9	3,2	2,1	1,8	3,6	3,6	1,6
3,55	4,4-διμεθυλο-2-πεντανόλη ή ισ.		0,6	1,1	7,3	1,7	0,6	1,4	1,5	1,7	0,6	1,4	1,8	1,3
3,60	2,4,4-τριμεθυλο-εξάνιο (4)		1,7	3,5	4,7	20,6	1,9	4,0	11,1	22,2	1,7	3,7	12,0	23,3
3,81	2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο (5)		0,7	1,5	7,4	12,9	0,7	1,7	6,6	14,0	0,7	1,5	7,1	14,9
3,86	2-(1,1-διμεθυλο-αιθυλο)οξυράνιο		2,9	3,8	-	2,9	3,4	5,0	4,6	3,4	2,9	4,6	4,9	2,3
4,19	2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (6)		9,9	12,3	12,4	15,3	11,0	15,9	17,8	17,8	10,4	14,9	18,8	13,9
4,61	3,3-διμεθυλο-βουταναιμίδιο (7)		11,5	16,8	16,2	23,9	12,2	21,0	22,6	27,1	11,9	19,9	24,9	23,6
5,04	1-οκτεν-3-όλη ή ισ. (8)		8,0	9,8	11,4	8,5	9,2	11,8	15,6	10,1	8,5	11,5	16,2	7,0
5,67	2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόλη (9)		2,4	3,6	4,7	8,2	2,6	4,5	6,4	9,2	2,5	4,2	6,8	8,4
6,94	2,2,6-τριμεθυλο-οκτάνιο (10)		0,4	1,0	3,3	11,0	0,4	1,0	5,3	11,9	0,4	1,0	5,2	12,7
7,57	5-μεθυλο-3-επτανάλη ή ισ.		0,3	0,5	2,1	5,4	0,1	0,6	2,0	5,8	0,1	0,6	2,0	6,0
7,72	2,2,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη		1,6	2,0	4,3	4,7	1,8	2,5	3,9	5,3	1,6	2,3	3,9	4,9
7,92	2,4,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη		1,8	2,2	2,3	3,8	2,1	2,8	3,9	4,3	1,8	2,6	3,4	3,8
8,02	2,2-διμεθυλο-1-εξανόλη ή ισ. (11)		0,7	1,6	7,7	13,7	0,7	1,8	6,6	14,9	0,7	1,7	6,7	15,8

8,46	4,4-διμεθυλο-2-πεντένιο ή ισ. (12)	7,5	9,3	8,4	8,5	7,6	11,4	13,0	9,1	7,9	11,3	13,2	7,3
9,35	2-μεθυλο-2-εξανόλη ή ισ.	0,2	0,5	2,5	5,8	0,2	0,6	2,9	6,9	0,2	0,5	2,8	6,6
9,61	δεκαεννεάνιο	0,1	0,5	2,4	7,0	0,2	0,6	3,1	7,8	0,2	0,5	3,1	8,7
9,76	2,3,5-τριμεθυλο-δεκάνιο ή ισ.	-	0,3	2,1	5,4	-	0,2	3,0	5,9	-	0,2	2,9	6,1
9,95	Άγνωστη ένωση	-	0,3	1,4	4,3	-	-	2,4	5,3	-	0,2	2,0	5,3
10,45	2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο ή ισ. (13)	1,0	3,4	6,7	28,9	1,2	3,0	13,3	30,4	2,0	3,0	13,9	33,6
10,83	2,2,6,6-τετραμεθυλο-επτάνιο (14)	-	-	1,6	7,3	-	-	2,3	7,9	-	-	2,3	9,2
12,91	2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισ. (15)	1,2	3,3	15,3	40,5	1,3	3,3	19,0	43,6	1,3	3,0	19,0	47,3
13,19	2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο ή ισ. (16)	1,4	3,3	9,6	35,1	1,7	3,6	15,2	37,7	1,5	3,2	15,6	41,4
13,43	Άγνωστη ένωση	4,4	1,1	5,5	-	6,1	2,3	-	-	5,8	2,0	-	-
13,55	2,6-διμεθυλο-εξάνιο (17)	-	3,6	17,3	49,8	0,7	2,0	22,1	53,2	-	1,3	22,9	59,3
13,72	2,6-διμεθυλο-εντεκάνιο ή ισ. (18)	1,7	4,1	10,8	35,5	0,7	4,3	16,5	38,1	1,8	4,1	16,9	41,4
14,74	2,4-διμεθυλο-1-πεντένιο ή ισ.	1,1	1,3	4,0	5,0	1,2	1,8	3,2	5,4	1,3	1,4	3,3	5,4
14,96	2,2-διμεθυλο-εξανοϊκό οξύ (19)	1,0	1,0	5,3	18,4	0,2	0,7	8,7	19,8	0,2	0,7	8,6	21,4
15,50	Άγνωστη ένωση	-	-	2,6	5,6	0,1	0,2	3,4	6,1	-	0,3	3,3	8,0
16,04	2,2,6-τριμεθυλο-δεκάνιο (20)	0,3	0,8	2,2	7,6	0,4	0,9	3,6	8,2	0,4	8,2	3,6	8,7
16,40	4-αιθυλο-2,6,6-τετραμεθυλο επτάνιο(21)	0,3	0,9	2,5	8,1	0,4	1,0	4,1	8,7	0,4	0,9	4,2	9,7
16,78	Άγνωστη ένωση (22)	-	0,4	2,4	8,8	-	0,2	3,9	9,4	-	0,2	4,2	10,0
18,34	3,5-διμεθυλο-εντεκάνιο (23)	0,1	0,4	2,6	6,8	0,1	0,4	3,9	6,8	0,1	0,3	3,9	10,7
25,35	2,2,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη ή ισ. (24)	0,2	0,7	4,3	11,8	0,2	0,6	5,1	12,9	0,2	0,6	5,1	13,9
26,60	2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο ή ισ.	-	0,5	3,5	7,9	0,1	0,4	4,3	8,3	-	0,3	4,3	9,9
26,85	5,5-δισαιθυλο-4-επτανόνη ή ισ. (25)	0,2	0,9	5,0	12,5	0,3	0,8	4,0	13,4	0,3	0,7	5,8	15,6
27,05	τριανταεξάνιο ή ισ.	-	0,3	2,4	4,4	-	0,2	2,5	6,4	-	0,2	2,5	6,6
28,58	Άγνωστη ένωση (26)	-	0,4	3,5	8,8	-	0,2	4,0	8,7	-	0,2	3,9	10,0

29,07	2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (27)	0,5	2,8	25,1	64,9	0,5	2,0	29,1	68,1	0,5	1,7	30,2	75,4
29,35	2,2,4-τριμεθυλο-εξάνιο ή ισ. (28)	-	2,2	17,8	46,2	-	-	19,6	47,9	-	-	19,4	49,9
29,43	3,6-διμεθυλο-εντεκάνιο ή ισ. (29)	-	-	17,4	43,8	-	-	21,25	48,1	-	-	21,1	54,9
29,86	Άγνωστη ένωση	-	0,1	1,3	12,5	-	-	1,9	5,9	-	-	1,9	6,5
30,43	3-βρωμο-επτάνιο (30)	0,1	1,4	10,5	26,3	0,2	0,9	11,8	27,8	0,2	0,9	12,3	30,5
30,60	5,5-διμεθυλο-εντεκάνιο ή ισ. (31)	0,3	1,6	13,1	33,1	0,4	1,3	15,2	35,3	0,4	1,1	15,8	38,6
31,55	2,2,4,4,6,8,8-επταμέθυλο-εννεάνιο (32)	-	1,4	10,1	22,2	-	0,9	11,1	23,5	-	-	11,9	25,3
41,96	Μεθυλεστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος (IS ⁴) (33)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

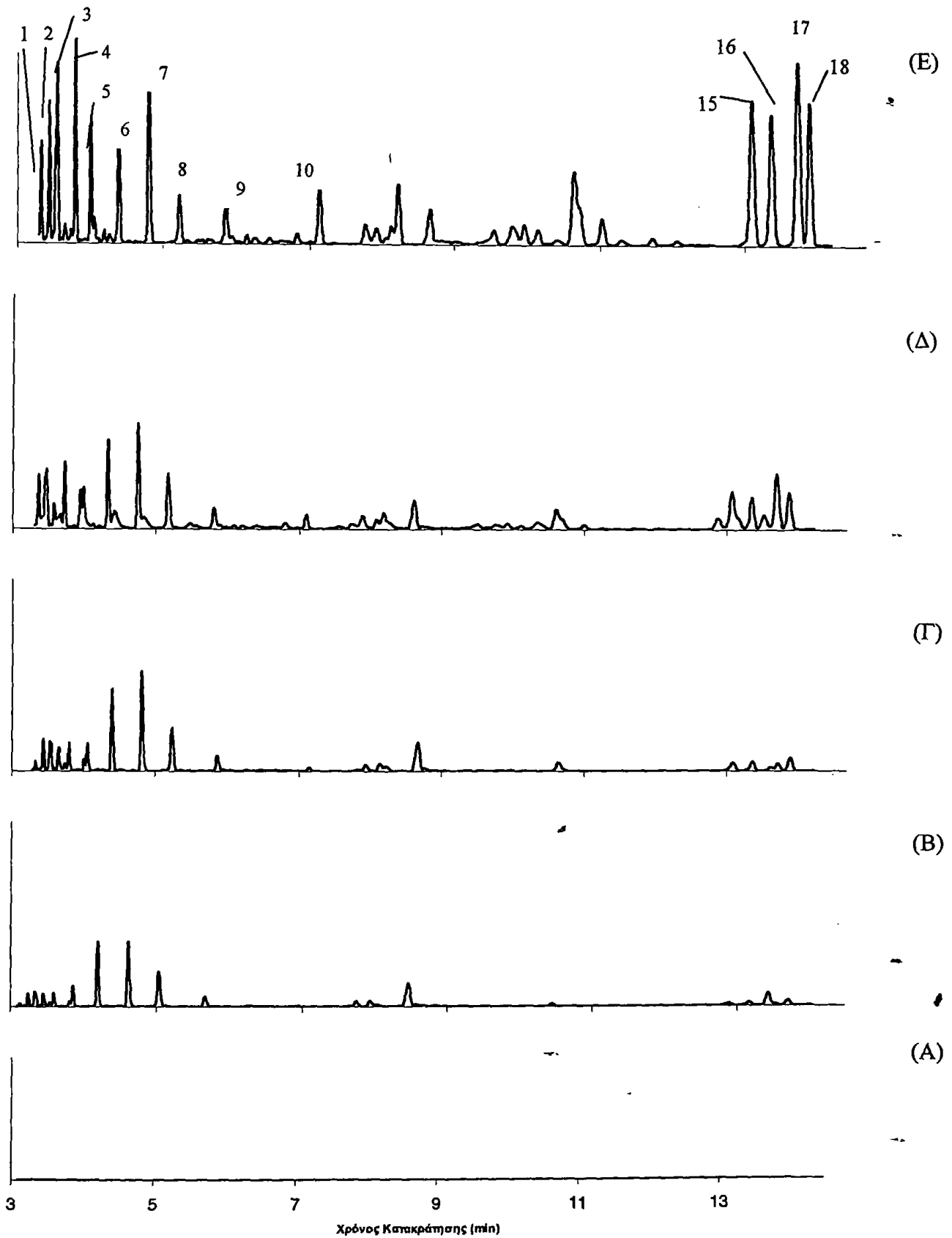
¹ Χ.Κ. Χρόνος κατακράτησης

² ισ. ισομερή

³ οι αριθμοί στην παρένθεση δείχνουν τις ενώσεις στις οποίες αντιστοιχούν οι κορυφές στα χρωματογραφήματα που παρουσιάζονται πιο κάτω

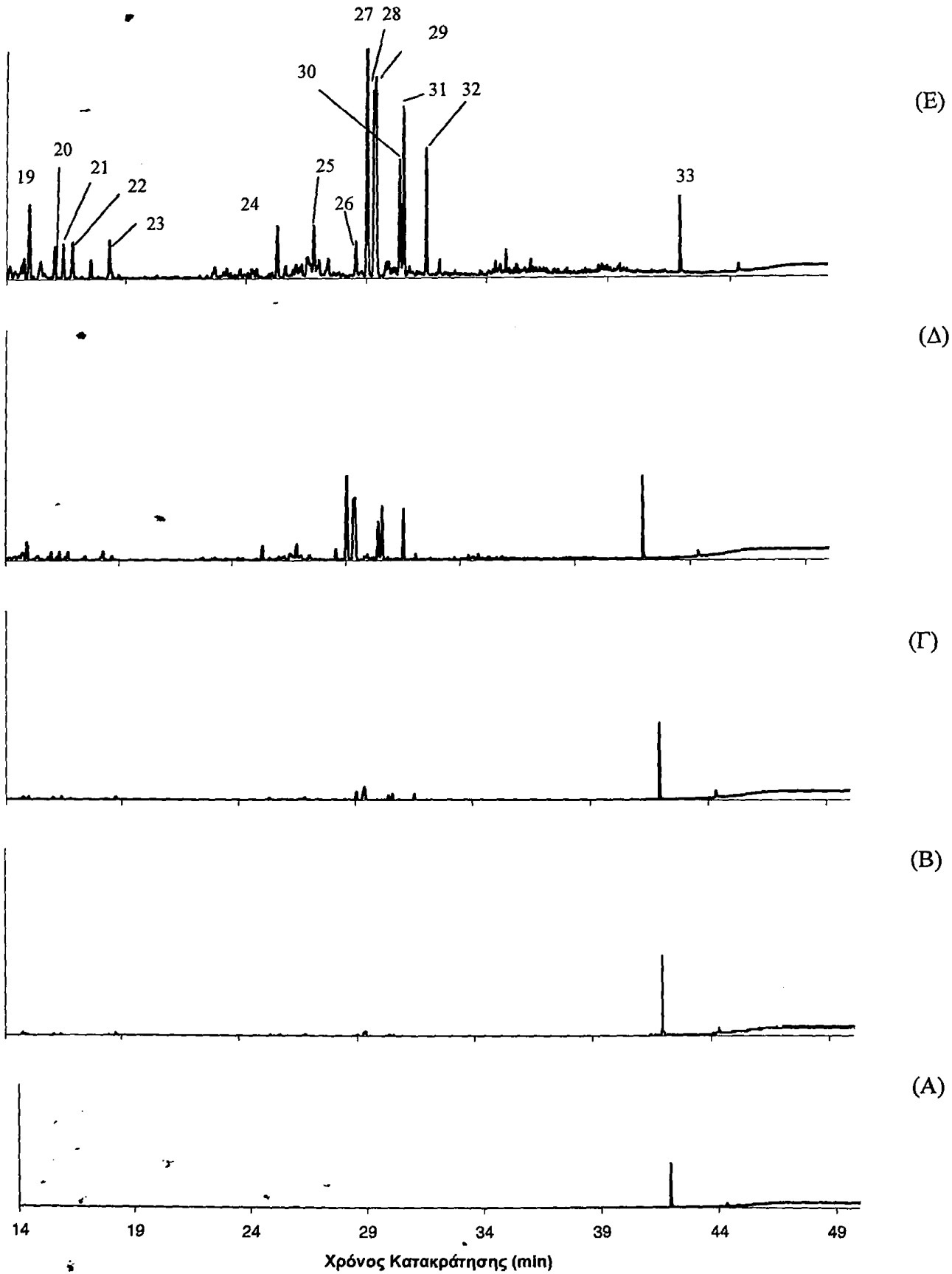
⁴ IS εσωτερικό πρότυπο



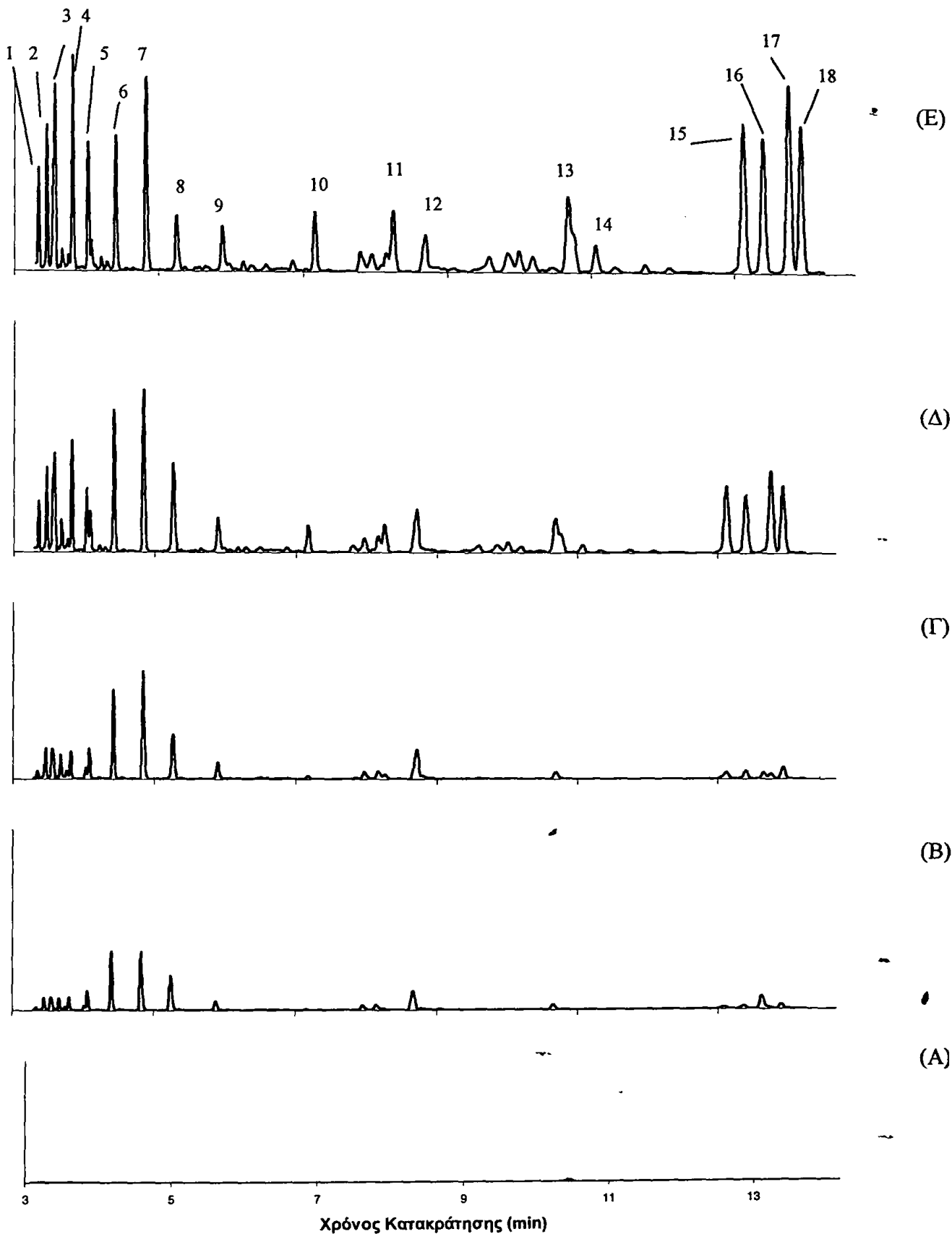


Σχήμα 12α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα B1 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 15.



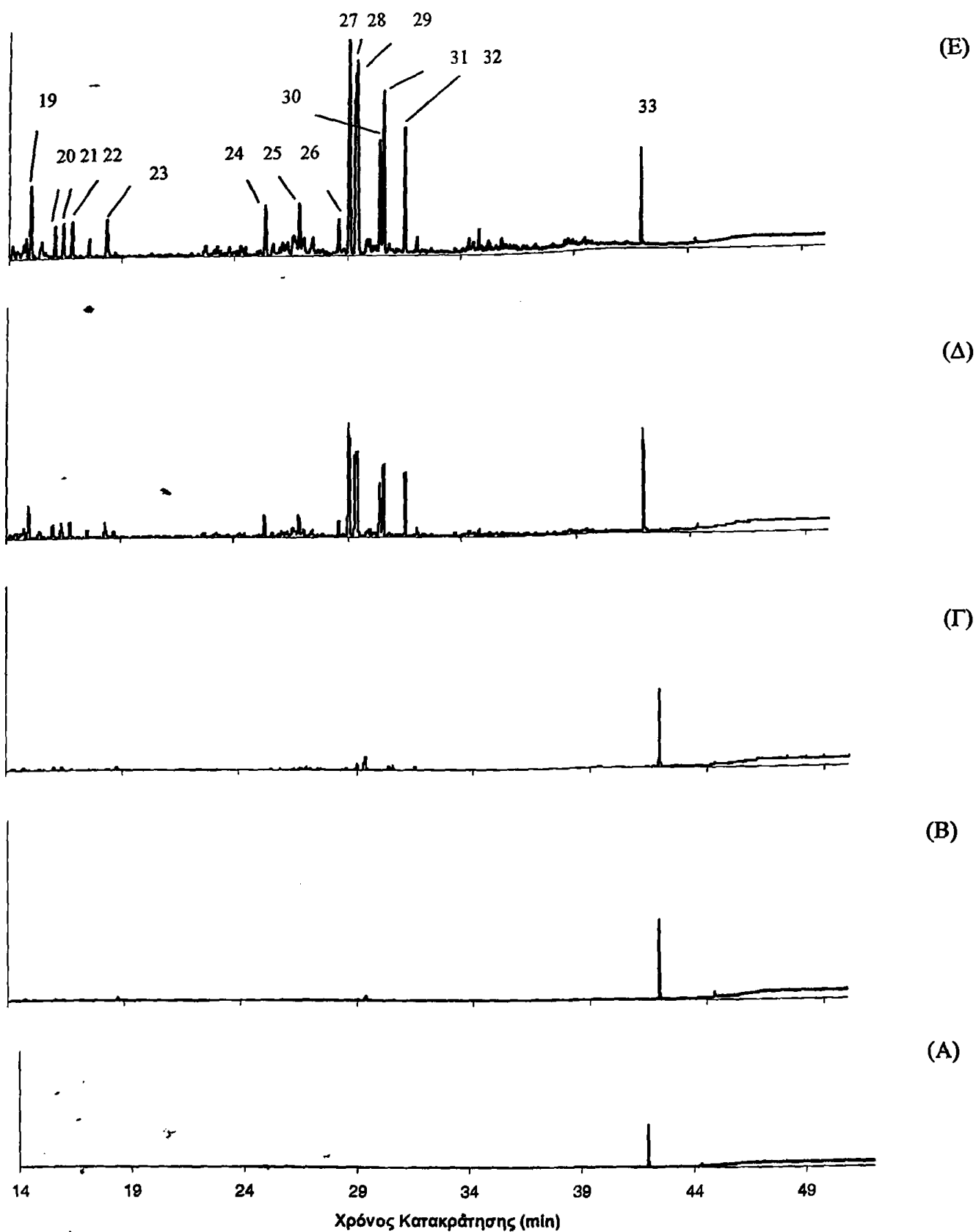


Σχήμα 12β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα B1 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 15.



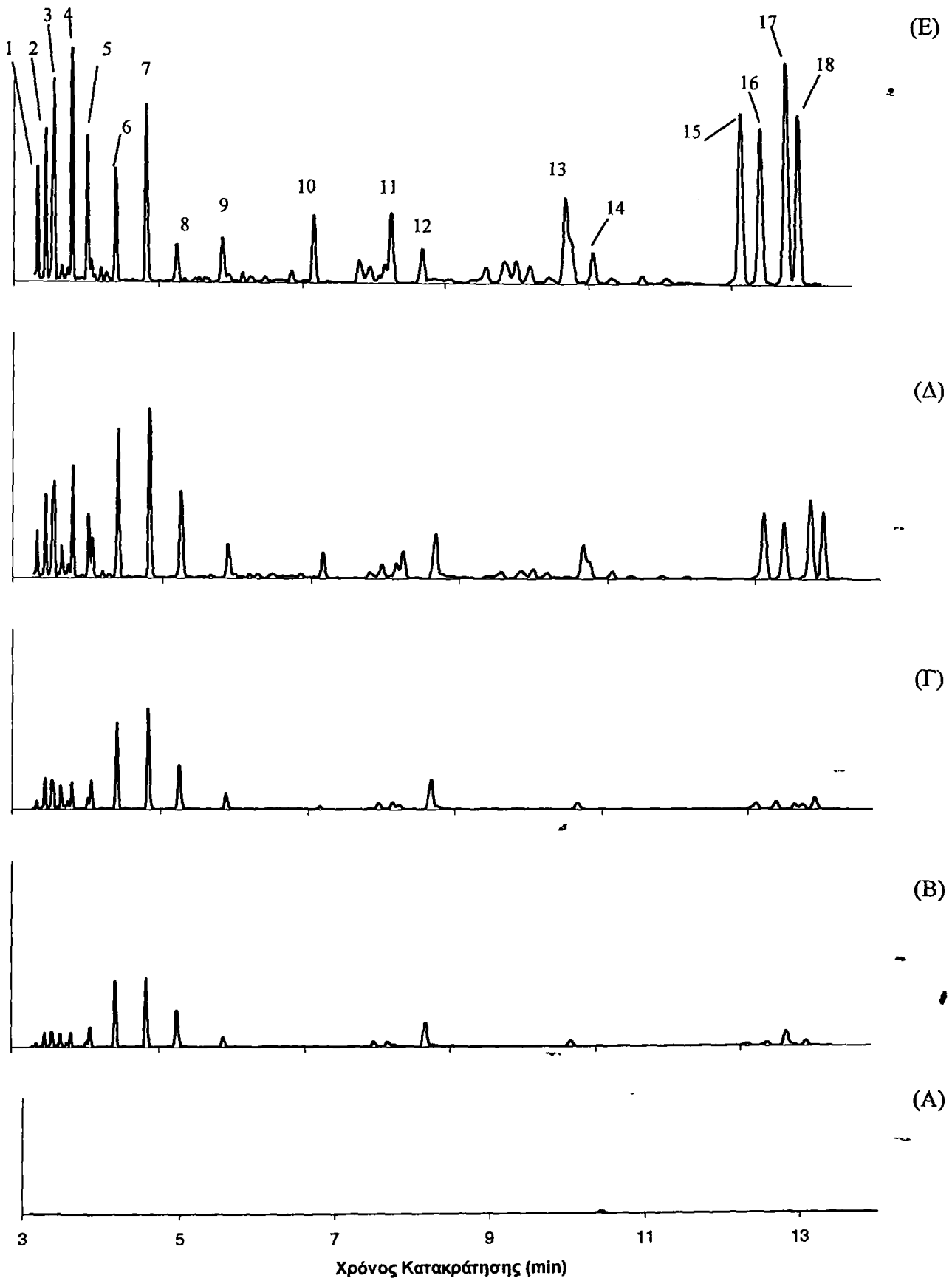
Σχήμα 13α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα B2 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 15.



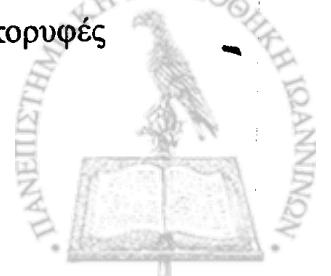


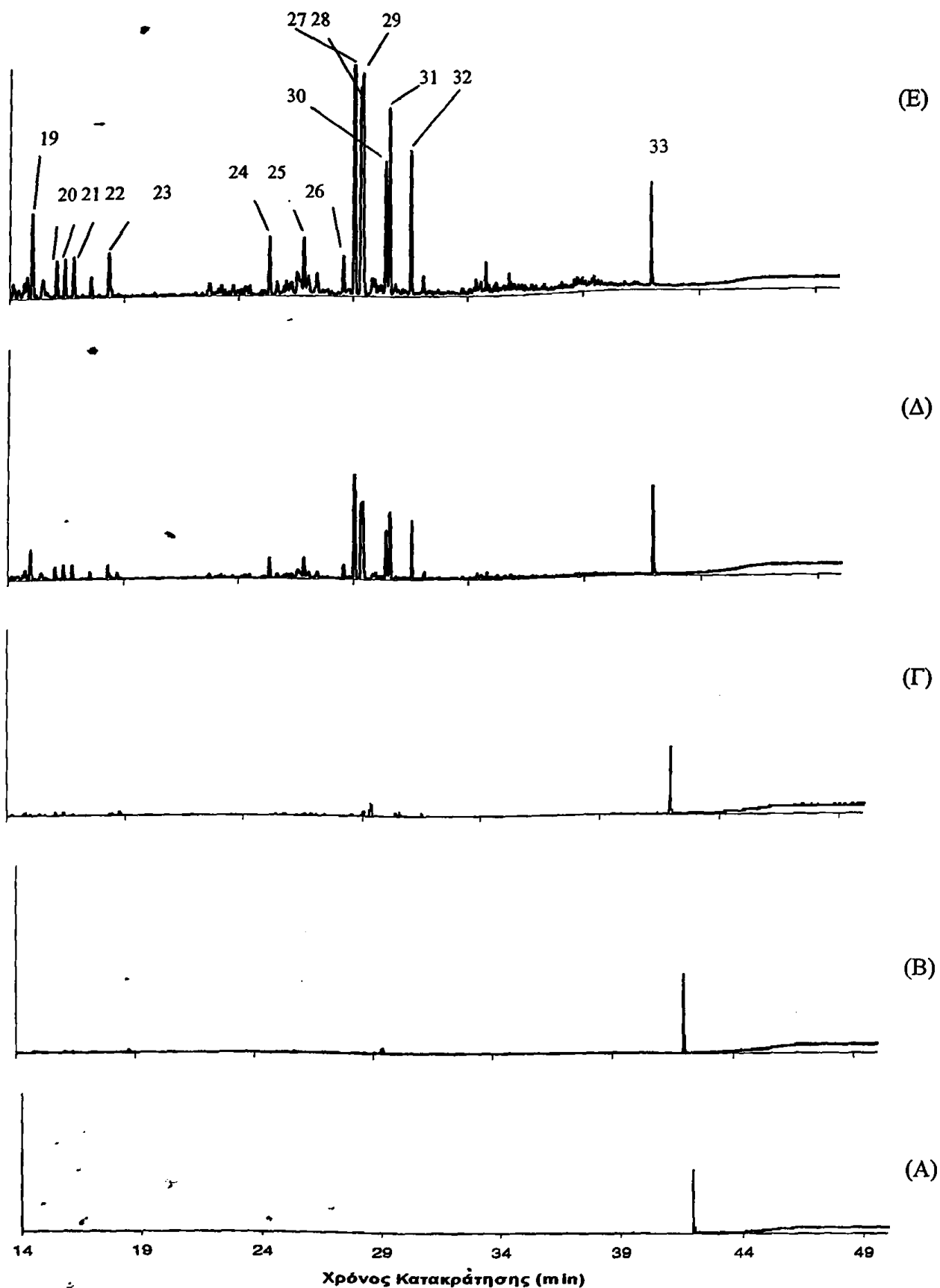
Σχήμα 13β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα B2 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 15.





Σχήμα 14α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα B3 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 15.





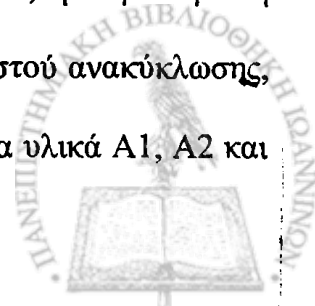
Σχήμα 14β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα B3 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 15.



άνθρακα, τρεις κετόνες με 8 έως 11 άτομα άνθρακα, μία αλδεΐδη με C12 άτομα άνθρακα και ένα καρβοξυλικό οξύ με 8 άτομα άνθρακα.

Με βάση τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων ραδιόλυσης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 10 για το υλικό B1, τα κυριότερα προϊόντα από πλευράς συγκέντρωσης που παράχθηκαν στα 10 kGy ήταν: 3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο (16,8 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (12,3 ppm), 1-οκτεν-3-όλη (9,8 ppm) και 4,4-διμεθυλο-2-πεντένιο (9,3 ppm). Στα 30 kGy κύρια προϊόντα (> 10 ppm) ήταν: 2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (25,1 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-εξάνιο (17,8 ppm), 3,6-διμεθυλο-εντεκάνιο (17,4 ppm), 2,6-διμεθυλο-εξάνιο (17,3 ppm), 3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο (16,2 ppm), 2,2,4,4-τετραμέθυλο-οκτάνιο (15,3 ppm), 5,5-διμεθυλο-εντεκάνιο (13,1 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (12,4 ppm), 5-μεθυλο-2-εξανόνη (11,6 ppm), 1-οκτεν-3-όλη (11,4 ppm), 2,6-διμεθυλο-εντεκάνιο (10,8 ppm), 3-βρωμο-επτάνιο (10,5 ppm) και 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (10,1 ppm). Τέλος, στα 60 kGy κύρια προϊόντα (> 20 ppm) ήταν: 2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (64,9 ppm), 2,6-διμεθυλο-εξάνιο (49,8 ppm), 3,6-διμεθυλο-εντεκάνιο (43,8 ppm), 2,2,4,4-τετραμέθυλο-οκτάνιο (40,5 ppm), 2,6-διμεθυλο-εντεκάνιο (35,5 ppm), 2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο (ή ισομερή) (35,1 ppm), 5,5-διμεθυλο-εντεκάνιο (33,1 ppm), 2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο (ή ισομερή) (28,9 ppm), 3-βρωμο-επτάνιο (26,3 ppm), 3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο (23,9 ppm), 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (22,2 ppm) και 2,2,4-τριμεθυλο-εξάνιο (20,6 ppm).

Γενικά, καμία ένωση δεν ανιχνεύθηκε ως αποτέλεσμα της παρουσίας ανακυκλωμένου στρώματος LDPE στη δομή του πολυστρωματικού υλικού σε όλες τις απορροφούμενες δόσεις, κάτι που αποδεικνύει την καλή ποιότητα του προ-καταναλωτικού απορρίμματος (pre-consumer scrap) από το οποίο προήλθε το ανακυκλωμένο υλικό. Ωστόσο, η συγκέντρωση μερικών μόνο ενώσεων αυξήθηκε κατά 1-5 ppm αυξανόμενου του ποσοστού ανακύκλωσης, κυρίως στις δόσεις των 30 και 60 kGy. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε στα υλικά A1, A2 και



A3, και μπορεί να οφείλεται στα διαφορετικά πολυμερή των εξωτερικών στρωμάτων που περιβάλλουν το ανακυκλωμένο LDPE. Στα υλικά A2 και A3 το ανακυκλωμένο υλικό είναι ανάμεσα σε δύο στρώματα παρθένου LDPE, ενώ στα B2 και B3 το εξωτερικό στρώμα είναι PA και tie με διαφορετικό πάχος συγκριτικά με την πρώτη μελέτη. Έτσι για παράδειγμα, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στη συγκέντρωση της 2,4-διμεθυλο-2-πεντανόλης (X.K. 3,35 min) από 2,9 ppm (υλικό B1) σε 14,7 ppm (υλικό B2) και 16,1 ppm (υλικό B3) στα 30 kGy, ενώ, αντίθετα, η συγκέντρωση της 4,4-διμεθυλο-2-πεντανόλης (X.K. 3,55 min) μειώθηκε από 7,3 ppm για το υλικό B1 στα 30 kGy σε 1,5 ppm για το υλικό B2 και σε 1,8 ppm για το υλικό B3 στην ίδια δόση.

Τέλος, μια άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι και στην περίπτωση των υλικών αυτών αντίστοιχες ενώσεις δεν ανιχνεύτηκαν στο ισο-οκτάνιο των μη ακτινοβολημένων συσκευασιών. Οι μόνες ενώσεις που ανιχνεύτηκαν ήταν: για το υλικό B1 το 2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο στα 3,81 min σε συγκέντρωση 0,7 ppm, το 3,3-διμεθυλο-βουταναμιδιο στα 4,61 min σε συγκέντρωση 0,8 ppm και η 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόλη στα 5,67 min σε συγκέντρωση 1,1 ppm, για το υλικό B3 η 5-μεθυλο-2-εξανόνη στα 3,25 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm, το 2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο στα 3,81 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm, το 2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο (ή ισομερή) στα 10,45 min σε συγκέντρωση 1,3 ppm και η άγνωστη ένωση στα 13,43 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm. Τα αποτελέσματα αυτά δεν παρουσιάζονται στον Πίνακα 15.

ζ. Μελέτη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πόσιμου νερού σε επαφή με τις πολυμερικές μεμβράνες

Τα αποτελέσματα της οργανοληπτικής εξέτασης του πόσιμου νερού σε επαφή με τα πειραματικά υλικά B1, B2 και B3 στους 40 °C για 10 ημέρες παρουσιάζονται στον Πίνακα



Πίνακας 16. Επίδραση της γ - ακτινοβόλησης στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά πόσιμου νερού¹ σε επαφή² με τα υλικά B1, B2 και B3^{3,4}.

Δόση (kGy)	0	5	10	30	60
<i>Γεύση</i>					
B1	0,7±0,2	1,2±0,0	2±0,1	2,2±0,0	2,8±0,1
B2	1,7±0,1	1,9±0,1	2,4±0,0	2,4±0,2	2,9±0,1
B3	1,6±0,2	1,9±0,0	2,7±0,1	3,0±0,1	3,4±0,1
<i>Οσμή</i>					
B1	0,0±0,1	0,4±0,2	0,7±0,1	0,7±0,1	1,0±0,1
B2	0,4±0,2	0,5±0,2	0,8±0,0	0,8±0,1	0,5±0,1
B3	0,5±0,1	0,9±0,1	1,1±0,0	1,2±0,1	1,1±0,1

¹νερό από γυάλινο μπουκάλι

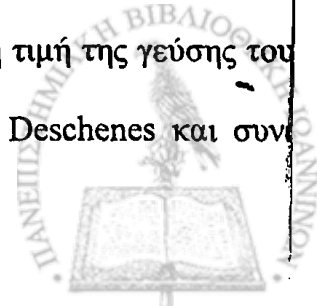
²10 ημέρες/ 40°C

³όπου: 0 καμιά, 1 μικρή, 2 μέτρια, 3 έντονη, 4 πολύ έντονη διαφορά

⁴όριο αποδοχής η τιμή 1

Στην περίπτωση της γεύσης, σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν στο νερό που ήταν σε επαφή με τα υλικά που περιείχαν ενδιάμεσο στρώμα ανακυκλωμένου LDPE σε σύγκριση με το παρθένο υλικό B1, τόσο πριν όσο και μετά την ακτινοβόληση.

Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα της γεύσης του νερού μετά από επαφή με τα μη ακτινοβολημένα υλικά B2 και B3 ήταν πάνω από το όριο αποδοχής 1 (1,7 και 1,6, αντίστοιχα), ενώ για το υλικό B1 ήταν 0,7. Επιπλέον, οι τιμές της γεύσης αυξήθηκαν σταδιακά αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης. Στη δόση των 60 kGy τα αποτελέσματα ήταν υψηλά, με το νερό να έχει αναπτύξει «πικρή», «μεταλλική» γεύση, πλησιάζοντας την τιμή 3 στην περίπτωση των υλικών B1 και B2, καθώς για το υλικό B3 η τιμή της γεύσης του νερού ήταν 3,4. Προϊόντα ραδιόλυσης (Azuma και συν. 1983, 1984, Deschenes και συν.



1995, Buchalla και συν. 2000) λόγω ακτινοβόλησης συμβάλλουν στην ανάπτυξη δυσσομιών και, συνεπώς, στην αλλαγή των οργανοληπτικών ιδιοτήτων στα ακτινοβολημένα πολυμερή. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα υλικά της παρούσας μελέτης παράχθηκαν με διεργασία συνεξώθησης, η οποία μπορεί να οδηγεί (βλ. Παρ.5.1.1(στ)) στην παραγωγή πτητικών ενώσεων (αλδεύδες, κετόνες κ.ά) με αποτέλεσμα την ανάπτυξη γεύσης στο νερό που ήλθε σε επαφή με τα μη ακτινοβολημένα υλικά (Bravo και συν. 1992, Ezquerro και συν. 2003).

Στην περίπτωση της οσμής του νερού, όπως φαίνεται στον Πίνακα 16, οι ληφθείσες τιμές ήταν μικρότερες ή ίσες του ορίου αποδοχής και μόνο για το υλικό B3 ξεπέρασαν ελαφρώς την τιμή 1 μετά τα 10 kGy. Γενικά, μικρές διαφορές παρατηρήθηκαν στα αποτελέσματα της οσμής του νερού που ήταν σε επαφή με τα υλικά B1, B2 και B3 αυξανόμενου του ποσοστού ανακυκλωμένου LDPE στο ενδιάμεσο στρώμα (τρίτο) της πενταστρωματικής δομής.

Τέλος, δεν παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος του νερού μετά από επαφή με τα τρία υλικά, τόσο για τα μη ακτινοβολημένα όσο και για τα ακτινοβολημένα δείγματα σε όλες τις δόσεις. Τα αποτελέσματα για το χρώμα δεν παρουσιάζονται.

5.1.3 Επίδραση της γ - ακτινοβόλησης στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών C1, C2, C3 (PA / EVOH / tie / LDPE / LDPE, 15/5/5/50/25 % κ.β.)

α. Μηχανικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα της ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών C1, C2 και C3 φαίνονται στον Πίνακα 17.



Πίνακας 17. Επίδραση της γ-ακτινοβόλησης στις μηχανικές ιδιότητες των πολυστρωματικών υλικών C1, C2 και C3 κατά τη διεύθυνση της μηχανής (md) και την κάθετη διεύθυνση (cd).

Υλικό	Δόση (kGy)	Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)		% Επιμήκυνση στο όριο θραύσης (%)		Συντελεστής Young (MPa)	
		md	cd	md	cd	md	cd
C1	0	21,5±2,0	14,1±1,0	385±34	375±22	197±38	244±18
	5	21,0±1,7	13,1±0,9	379±25	346±20	218±39	259±20
	10	19,1±1,2	11,9±1,3	363±22	312±17	230±42	260±32
	30	21,1±0,8	13,2±1,0	380±8	339±16	260±35	247±22
	60	16,9±2,0	12,5±1,1	312±43	311±22	242±40	245±21
C2	0	21,5±1,2	11,7±1,2	415±16	307±8	204±39	254±22
	5	19,0±1,5	10,9±1,0	372±30	299±10	254±39	233±19
	10	18,8±1,6	8,8±0,7	386±22	300±11	250±47	252±21
	30	18,4±1,6	10,8±1,4	378±35	309±7	215±34	261±22
	60	17,3±1,4	12,0±1,5	303±20	314±16	300±36	262±13
C3	0	21,2±1,1	12,4±0,9	396±24	331±18	203±26	250±23
	5	20,4±2,0	9,2±2,2	405±30	273±21	226±47	282±22
	10	18,2±1,0	10,1±2,3	317±26	304±6	296±31	276±18
	30	19,4±1,2	12,4±2,1	338±33	306±5	293±39	253±16
	60	16,7±1,3	11,0±1,1	290±26	307±23	307±25	244±19

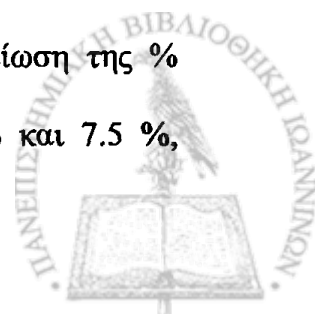
Γενικά, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες των μη ακτινοβολημένων υλικών που περιείχαν παρθένο και ανακυκλωμένο ενδιάμεσο στρώμα LDPE.

Μερικές διαφορές παρατηρούνται στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών, και κυρίως στη δόση των 60 kGy και κατά τη διεύθυνση της μηχανής (m.d.).

Ειδικότερα, για το υλικό C1 παρατηρήθηκε μικρή μείωση κατά 21,4 % της αντοχής στον εφελκυσμό κατά τη διεύθυνση της μηχανής (m.d.) στα 60 kGy, ενώ καμία μεταβολή δεν παρατηρήθηκε στην κάθετη κατεύθυνση (c.d.). Αντίστροφα, η % επιμήκυνση στο όριο θραύσης δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές κατά τη διεύθυνση της μηχανής (m.d.), ενώ μειώθηκε κατά 17 % στα 60 kGy κατά την κάθετη κατεύθυνση (c.d.). Ο συντελεστής Young δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές και στις δύο κατευθύνσεις.

Στην περίπτωση του υλικού C2, παρατηρήθηκε μείωση κατά τη m.d. της αντοχής στον εφελκυσμό και της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης στα 60 kGy κατά 19,5 % και 27 %, αντίστοιχα, ενώ, αντίθετα, παρατηρήθηκε αύξηση του συντελεστή Young κατά 47 % στα 60 kGy. Κατά την c.d. δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές και στις τρεις μηχανικές ιδιότητες. Η μόνη διαφορά που παρατηρήθηκε ήταν μια μείωση κατά 24,8 % στα 10 kGy της αντοχής στον εφελκυσμό κατά την κάθετη κατεύθυνση (c.d.), η οποία στη συνέχεια της ακτινοβολήσεως αυξήθηκε και επανήλθε σε τιμές αντίστοιχες των 0 kGy.

Τέλος, ο υλικό C3 παρουσίασε τις εξής μεταβολές: για την αντοχή στον εφελκυσμό δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές κατά την c.d., ενώ κατά τη m.d. παρατηρήθηκε μείωση στα 10 kGy κατά 4,2 %. Στα 30 kGy η αντοχή επανήλθε σε τιμή αντίστοιχη του μη ακτινοβολημένου δείγματος για να ξαναμειωθεί στα 60 kGy κατά 21,2 %. Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε στην % επιμήκυνση στο όριο θραύσεως για τη m.d. με μείωση στα 10 και 60 kGy κατά 19,9 % και 26,8 %, αντίστοιχα. Κατά την c.d. παρατηρήθηκε μείωση της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσεως στα 5, 10 και 30 kGy κατά 17,5 %, 8,2 % και 7.5 %, αντίστοιχα.



αντίστοιχα, ενώ στα 60 kGy η τιμή δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές συγκριτικά με τα 0 kGy. Ο συντελεστής Young δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές κατά την c.d., αντίθετα, παρουσίασε αύξηση στα 10, 30 και 60 kGy κατά 45,8 %, 44,3 % και 51,2 %, αντίστοιχα, συγκριτικά με τα 0 kGy.

Η αυξομείωση αυτή των μηχανικών ιδιοτήτων για τα υλικά C1, C2 και C3, που παρατηρείται μετά τα 5 και, κυρίως, τα 10 kGy, η οποία δεν είναι σταθερή και ομοιόμορφη, πιθανώς οφείλεται στα ταυτόχρονα φαινόμενα διασπάσεων και σχηματισμού σταυροδεσμών, σε ατέλειες στη δομή που επηρεάζουν τα αποτελέσματα, κ.τ.λ. (Παρ. 5.1.1 (α)), τα οποία οδηγούν σε τέτοια συμπεριφορά. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαφορές είναι πιο έντονες αυξανόμενου του ποσοστού ανακυκλωμένου LDPE στο ενδιάμεσο στρώμα της δομής του υλικού, ίσως λόγω διαφορετικής διευθέτησης των αλυσίδων μετά την ανακύκλωση.

β. Θερμικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα της ακτινοβόλησης στο σημείο τήξεως των υλικών C1, C2 και C3 παρουσιάζονται στον **Πίνακα 18**. Τρεις κορυφές εμφανίστηκαν στα θερμοδιαγράμματα που ελήφθησαν (δεν παρουσιάζονται εδώ), λόγω των διαφορετικών κρυσταλλικών δομών των τριών πολυμερών PA, EVOH και PE (Yagoubi και συν., 1999).

Γενικά, τα μη ακτινοβολημένα υλικά δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές αυξανόμενου του ποσοστού ανακύκλωσης.

Όπως, παρατηρείται από τον **Πίνακα 18**, η ακτινοβόληση οδήγησε στα εξής φαινόμενα:

Για το υλικό C1 παρατηρήθηκε τάση μείωσης του σημείου τήξεως του PA και της EVOH στα 0 και 60 kGy (~ 1 %), ενώ για το PE δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές.



Πίνακας 18. Επίδραση της γ-ακτινοβόλησης στις θερμικές ιδιότητες των πολυστρωματικών υλικών C1, C2 και C3.

Υλικό	Δόση (kGy)	Σημείο τήξεως (T_m) ($^{\circ}\text{C}$)		
		PA	EVOH	PE
C1	0	194,8±0,5	171,4±0,1	111,8±0,1
	5	194,2±0,9	170,7±0,2	111,9±0,0
	10	192,9±0,8	169,2±0,4	111,6±0,1
	30	194,8±1,4	170,6±0,1	111,7±0,0
	60	193,0±1,0	169,1±0,0	111,8±0,1
C2	0	195,4±0,2	171,5±0,1	112,1±0,0
	5	194,0±0,3	170,3±0,1	111,8±0,0
	10	193,8±0,3	169,8±0,1	112,0±0,0
	30	193,5±0,1	170,3±0,1	111,7±0,1
	60	189,7±2,2	168,6±0,2	111,5±0,1
C3	0	194,8±0,6	171,5±0,0	111,8±0,1
	5	193,8±0,7	169,5±1,3	112,0±0,0
	10	193,0±0,4	167,0±2,8	112,0±0,1
	30	192,3±0,4	165,4±1,1	111,6±0,0
	60	190,6±0,1	167,8±0,6	111,6±0,1

Για τα υλικά C2 και C3 παρατηρήθηκε μικρή μείωση κατά την ακτινοβόληση των T_m για το PA και την EVOH φτάνοντας το 2-3 % στα 60 kGy. Μεταβολές δεν παρατηρήθηκαν για το T_m του PE. Οι διαφορές αυτές έρχονται σε συμφωνία με τις διαφορές που παρατηρήθηκαν στις μηχανικές ιδιότητες των τριών υλικών. Οι διαφορές, ωστόσο, που παρατηρούνται είναι πολύ μικρές και μπορεί να οφείλονται στα πολύπλοκα φαινόμενα ταυτόχρονων διασπάσεων, σχηματισμού ελευθέρων ριζών, αντιδράσεων και σταυροδεσμών



λόγω ακτινοβόλησης και αύξησης της θερμοκρασίας, το τελικό αποτέλεσμα των οποίων οδηγεί στα αποτελέσματα που ελήφθησαν.

γ. Διαπερατότητα στο οξυγόνο και την υγρασία

Στον Πίνακα 19 φαίνονται οι τιμές της διαπερατότητας σε οξυγόνο και υδρατμούς των υλικών C1, C2 και C3 πριν και μετά την ακτινοβόληση. Όπως παρατηρείται τα υλικά αυτά έχουν χαμηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο. Αυτό

Πίνακας 19. Επίδραση της γ- ακτινοβόλησης στη διαπερατότητα των πολυστρωματικών υλικών C1, C2 και C3 σε οξυγόνο και υδρατμούς.

Υλικό	Δόση (kGy)	Διαπερατότητα σε Οξυγόνο		Διαπερατότητα σε Υδρατμούς	
		$\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{day}^{-1} \text{atm}^{-1}$		$\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$	
C1	0	3,6±0,1		1,7±0,0	
	5	4,7±0,1		1,9±0,0	
	10	4,8±0,4		1,8±0,0	
	30	4,6±0,2		1,9±0,1	
	60	6,4±0,0		1,9±0,0	
C2	0	3,4±0,2		1,7±0,0	
	5	4,8±0,9		1,7±0,0	
	10	4,4±0,1		1,8±0,1	
	30	5,0±0,4		1,7±0,0	
	60	5,0±0,1		1,8±0,0	
C3	0	3,6±0,1		1,8±0,1	
	5	4,0±0,1		1,7±0,0	
	10	4,3±0,1		1,5±0,0	
	30	4,7±0,1		1,5±0,2	
	60	5,8±0,3		1,5±0,1	



οφείλεται στη ύπαρξη EVOH στη δομή του πολυστρωματικού υλικού η οποία είναι πολυμερές υψηλού φραγμού στα αέρια. Επιπρόσθετα, η χαμηλή διαπερατότητα στους υδρατμούς οφείλεται στο PE.

Γενικά, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στις διαπερατότητες στα μη ακτινοβολημένα δείγματα αυξανόμενου του ποσοστού ανακυκλωμένου LDPE στην πολυστρωματική δομή.

Αντίθετα, η ακτινοβόληση προκάλεσε αύξηση της διαπερατότητας των υλικών στο οξυγόνο. Συγκεκριμένα, στα 60 kGy η διαπερατότητα των υλικών C1, C2 και C3 στο οξυγόνο αυξήθηκε κατά 77,8 %, 47,1 % και 61,1 %, αντίστοιχα.

Πρέπει να τονιστεί ότι η διαπερατότητα στα αέρια εξαρτάται κυρίως από το υλικό υψηλότερου φραγμού στην πολυστρωματική δομή, δηλαδή την EVOH. Η αύξηση της διαπερατότητας στο οξυγόνο έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν κατά την ανάλυση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων.

Μικρές, μη σημαντικές μεταβολές παρατηρήθηκαν στη διαπερατότητα στους υδρατμούς. Για τα υλικά αυτά η διαπερατότητα σε υδρατμούς επηρεάζεται κυρίως από το PE. Σημαντική, ωστόσο, είναι η παρατήρηση ότι για ένα υλικό η διαπερατότητα στους υδρατμούς εξαρτάται κυρίως από τη φύση (πολικότητα) των πολυμερικών αλυσίδων. Επομένως αλλαγές στη δομή κατά την ανακύκλωση, μπορεί να την επηρεάσουν. Επιπρόσθετα, σχηματισμός σταυροδεσμών (βλ. ανάλυση gel-fraction πιο κάτω) μπορεί να επιδράσει στη μείωση της διαπερατότητας στους υδρατμούς, σε μικρότερο, ωστόσο, βαθμό (μεγαλύτερο ρόλο παίζει η ύπαρξη υδρόφιλων/υδρόφοβων ομάδων στη δομή) συγκριτικά με την επίδραση των σταυροδεσμών στη διαπερατότητα των υλικών στα αέρια.

Βέβαια, η μεταφορά ενός αερίου είναι πολύπλοκο φαινόμενο που εξαρτάται από παράγοντες όπως το βαθμό κρυσταλλικότητας, τη δημιουργία σταυροδεσμών, τη διάσπαση των αλυσίδων, την αποικοδόμηση λόγω οξειδωσης, τη δημιουργία και τις αντιδράσεις των



παραγόμενων ελευθέρων ριζών κ.τ.λ. (Naddeo και συν., 2001), το καθαρό αποτέλεσμα των οποίων οδηγεί στα αποτελέσματα που ελήφθησαν.

δ. Μελέτη της δομής με φασματοσκοπία FTIR

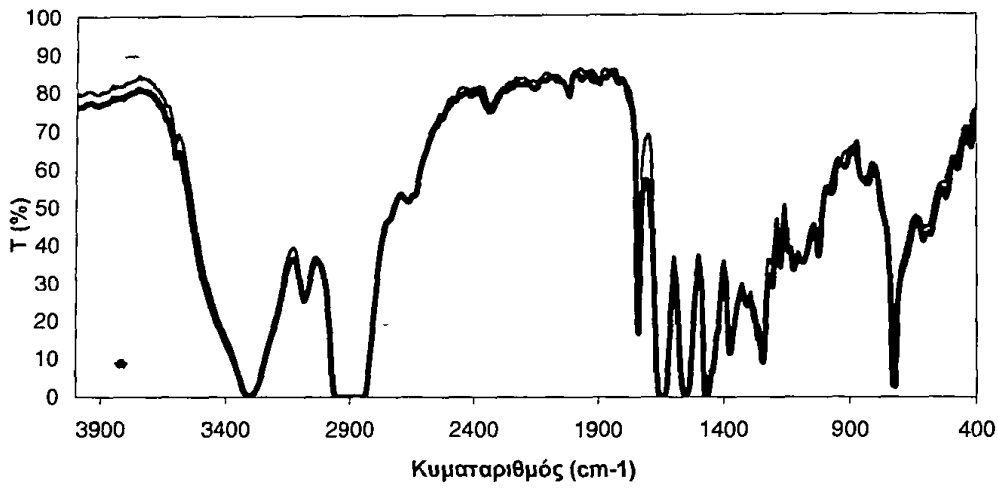
Ενδεικτικά, τα φάσματα IR των δειγμάτων C1, C2 και C3 στα 0 και 60 kGy φαίνονται στο Σχήμα 15. Καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε με σύγκριση των φασμάτων IR των μη ακτινοβολημένων υλικών C1, C2 και C3. Καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε στα φάσματα IR των υλικών C1, C2 και C3 πριν και μετά την ακτινοβολήση. Πρέπει να τονιστεί ότι, η μελέτη του φάσματος IR ενός πολυστρωματικού υλικού, λόγω της ύπαρξης πολλών στρωμάτων δε δίνει πάντα ακριβή αποτελέσματα

ε. Μελέτη δημιουργίας σταυροδεσμών μετά την ακτινοβολήση (gel-fraction)

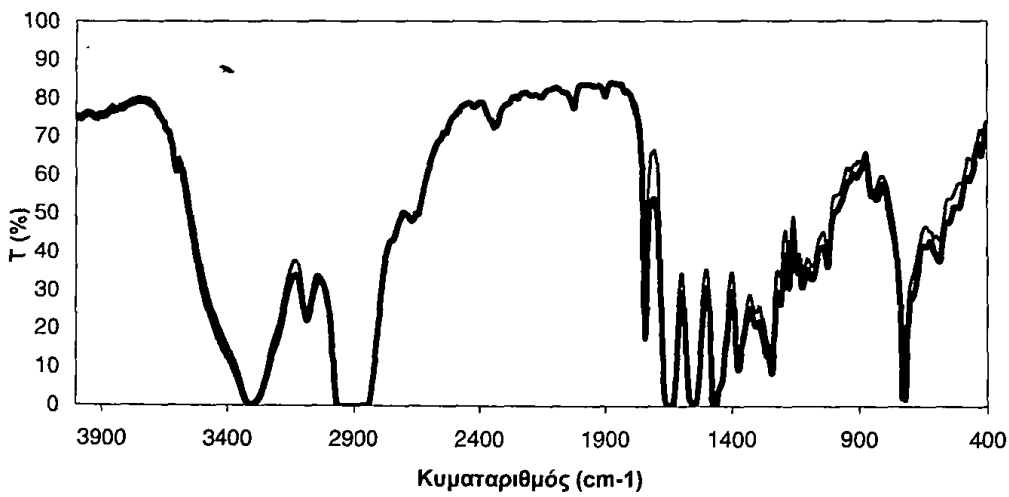
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 20 σχηματισμός σταυροδεσμών παρατηρήθηκε μόνο στο LDPE του δείγματος C3 που περιέχει 100 % ανακυκλωμένο. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε αντίστοιχη αύξηση στις μηχανικές ιδιότητες ή την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς λόγω παρουσίας σταυροδεσμών στη δομή του. Οι παραπάνω παρατηρήσεις μπορεί να αποδοθούν στο γεγονός ότι: (1) σταυροδεσμοί σχηματίστηκαν μόνο στην άμορφη περιοχή του LDPE όπου η κινητικότητα των μορίων είναι μεγαλύτερη από ότι στην κρυσταλλική περιοχή (Khanakdar και συν., 2006), (2) επεξεργασία και ανακύκλωση του LDPE πιθανώς ευνοεί το σχηματισμό σταυροδεσμών, (3) πιθανές διασπάσεις στη δομή των PA και EVOH (βλ. ανάλυση DSC) και άλλα φαινόμενα όπως ατέλειες στη δομή των υλικών οδηγούν πιθανώς στην παρατηρούμενη μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών, και (4) ο σχηματισμός σταυροδεσμών μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις και ανάλογα με τη



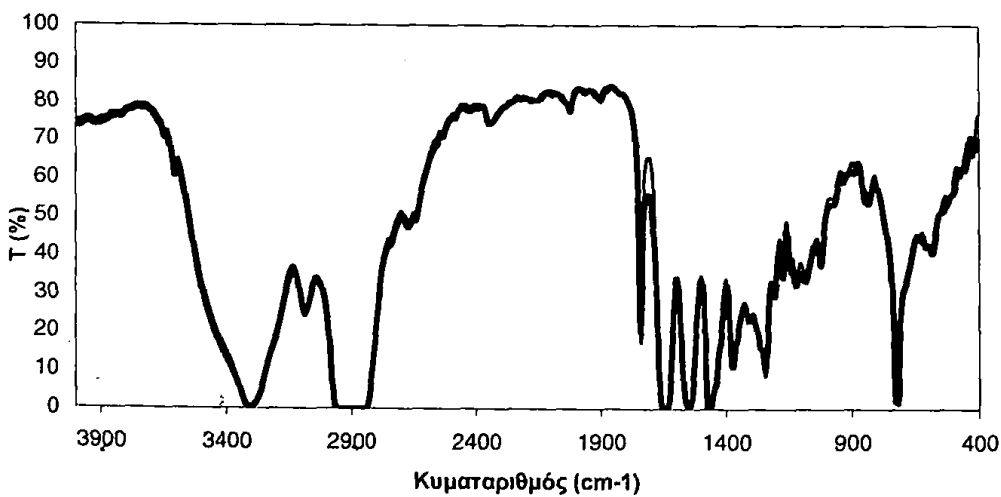
(A)



(B)



(Γ)



Σχήμα 15. Φάσματα IR για τα δείγματα (Α) C1, (Β) C2 και (Γ) C3, στα 0 kGy και 60 kGy

Πίνακας 20. Ποσοστό σχηματισμού σταυροδεσμών στη δομή των πολυστρωματικών υλικών C1, C2 και C3 μετά από γ - ακτινοβολήση στα 60 kGy.

Υλικό	Gel-fraction (%)
C1	-
C2	-
C3	14,76±1,36

διευθέτηση των μορίων και των δεσμών, να οδηγήσει σε μείωση της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης (Robertson, 1993).

στ. Μελέτη παραγωγής προϊόντων ραδιόλυσης (GC/MS)

Στον Πίνακα 21 φαίνονται τα κυριότερα προϊόντα ραδιόλυσης των υλικών C1, C2 και C3 στο ισο-οκτάνιο, μετά από ακτινοβολήση στα 5, 10, 30 και 60 kGy. Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα για τα ακτινοβολημένα και μη ακτινοβολημένα υλικά δίνονται στα Σχήματα 16α, 17α και 18α (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) και στα Σχήματα 16β, 17β και 18β (χρόνος κατακράτησης 14-52 min).

Η γ -ακτινοβολήση και στην περίπτωση αυτή οδήγησε στην παραγωγή μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης από τα εξεταζόμενα υλικά συσκευασίας, των οποίων η συγκέντρωση αυξήθηκε αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολήσης. Συγκεκριμένα, ακτινοβολήση με δόση 5 kGy οδήγησε στη παραγωγή 38-42 προϊόντων ραδιόλυσης.



Πίνακας 21. Επίδραση της γ-ακτινοβόλησης στα προϊόντα ραδιόλυσης των πολυστρωματικών υλικών C1, C2 και C3 σε ισο-οκτάνιο.

Χ.Κ. ¹ (min)	Ένωση	Δόση (kGy)	Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού (ppm) (mg l ⁻¹)											
			Υλικό C1			Υλικό C2			Υλικό C3					
			5	10	30	60	5	10	30	60	5	10	30	60
3,12	2,2,4-τριμεθυλο-εξάνιο (1) ²	0,3	0,6	1,6	8,5	0,3	0,7	3,7	7,8	3,0	0,9	3,5	8,3	
3,25	5-μεθυλο-2-εξανόνη (2)	1,6	3,6	5,3	11,4	1,8	4,3	6,4	10,8	1,6	4,0	7,5	11,6	
3,35	2,4-διμεθυλο-2-πεντανόλη (3)	2,8	5,4	14,0	22,2	3,1	6,9	12,6	21,6	2,8	6,0	14,8	22,8	
3,45	2,2,4,4-τετραϋδρο-φουράνιο	2,1	3,6	2,5	1,3	2,1	4,3	2,3	1,2	2,1	3,6	3,3	1,7	
3,55	4,4-διμεθυλο-2-πεντανόλη ή ισ.	0,6	1,2	1,3	1,3	7,4	1,7	1,2	1,2	0,7	1,6	1,7	1,6	
3,60	2,4,4-τριμεθυλο-εξάνιο (4)	1,7	3,2	11,1	20,4	1,9	3,7	9,8	19,4	1,8	3,3	10,8	20,0	
3,81	2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο (5)	0,7	1,3	7,1	1,3	0,7	1,4	6,1	12,6	0,7	1,3	6,8	12,9	
3,86	2-(1,1-διμεθυλο-αιθυλο)οξιδράνιο	3,3	4,2	4,0	0,1	3,5	5,4	3,4	2,0	3,4	4,6	4,7	2,4	
4,19	2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (6)	10,4	13,1	15,9	11,2	11,3	18,4	13,4	12,1	10,3	14,8	18,7	13,2	
4,61	3,3-διμεθυλο-βουταναιμίδιο (7)	12,3	18,0	21,1	20,4	12,8	23,8	18,1	21,1	11,7	19,7	23,1	22,0	
5,04	1-οκτεν-3-όλη ή ισ. (8)	8,3	9,9	14,1	5,8	9,3	12,0	11,8	6,8	9,1	10,3	16,8	7,5	
5,67	2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόλη (9)	2,4	3,7	6,2	7,6	2,6	5,0	5,3	7,5	2,4	3,9	6,8	7,7	
6,94	2,2,7,7-τετραμεθυλοοκτάνιο (10)	0,4	0,9	5,6	11,4	0,4	0,9	5,0	11,0	0,4	0,7	5,2	11,0	
7,57	5-μεθυλο-3-επτανόλη ή ισ.	0,3	0,5	2,1	5,4	0,3	0,7	1,8	5,2	0,3	0,5	2,0	5,3	
7,72	2,2,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη	1,6	2,0	3,6	4,3	1,7	2,9	3,1	4,3	1,6	2,2	4,0	4,5	
7,92	2,4,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη	1,8	2,2	3,0	3,1	1,9	3,4	2,6	3,2	1,8	2,6	3,7	3,6	

8,02	2,2-διμεθυλο-1-εξανόλη ή ισ. (11)	0,7	1,5	7,0	14,0	0,7	1,5	6,1	13,5	0,7	1,3	6,3	13,4
8,46	4,4-διμεθυλο-2-πεντένιο ή ισ. (12)	7,8	11,2	11,4	6,8	7,9	15,7	10,2	7,3	7,0	12,1	14,0	8,5
9,35	2-μεθυλο-2-εξανόλη ή ισ.	0,1	0,5	2,7	5,0	0,2	0,2	2,4	5,1	0,1	0,4	2,7	5,4
9,61	δεκαεννείνιο ή ισ.	0,2	0,5	3,2	0,8	0,2	0,4	2,9	7,3	0,2	0,4	3,0	7,2
9,76	2,3,5-τριμεθυλο-δεκάνιο ή ισ.	-	0,2	3,0	5,6	-	0,2	2,7	5,4	-	0,1	2,8	5,4
9,95	Άγνωστη ένωση	-	0,2	2,1	4,7	0,1	0,1	1,9	4,6	0,1	0,2	2,0	4,6
10,45	2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο (13)	1,8	2,4	9,5	29,4	1,4	2,6	13,2	28,2	0,7	2,2	9,5	28,1
10,83	2,2,6,6-τετραμεθυλο-επτάνιο (14)	-	0,1	2,5	7,9	-	0,1	2,3	7,3	-	-	2,2	7,5
12,91	2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισ. (15)	1,3	2,8	20,4	42,5	1,4	2,9	18,5	40,3	1,3	2,5	1,8	40,1
13,19	2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο ή ισ (16)	1,4	2,9	16,7	37,1	1,5	3,1	15,1	35,5	1,4	2,6	15,0	35,2
13,43	Άγνωστη ένωση	4,9	1,9	-	-	6,3	6,4	-	-	6,0	3,8	-	-
13,57	2,6-διμεθυλο-εξάνιο (17)	0,5	1,6	24,2	52,8	-	1,4	22,1	50,1	-	3,8	20,7	49,4
13,72	2,6-διμεθυλο-εντεκάνιο ή ισ (18)	1,7	3,6	17,8	37,1	1,8	3,9	16,2	35,2	1,8	3,3	16,5	35,4
14,15	2,2,4-τριμεθυλο-1-πεντένιο ή ισ.	0,1	0,3	1,1	5,4	-	0,3	1,2	5,3	0,1	0,2	1,2	5,3
14,38	2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-3-επτένιο	0,1	0,2	1,1	3,2	0,1	0,3	1,0	3,4	0,2	0,2	0,9	3,4
14,65	2,4,4-τριμεθυλο-1-πεντένιο ή ισ.	0,1	0,1	1,5	3,8	-	0,1	1,4	3,6	-	0,1	1,3	3,6
14,74	2,4-διμεθυλο-1-πεντένιο ή ισ.	1,1	1,3	3,1	5,2	1,2	1,9	2,8	5,0	1,1	1,6	3,4	5,1
14,96	2,2-διμεθυλο-εξανόλη ή ισ (19)	0,1	0,6	9,2	20,0	0,2	0,4	8,4	18,8	0,2	0,4	8,0	18,8
15,50	Άγνωστη ένωση	0,1	0,1	3,6	7,8	-	0,1	3,2	7,4	-	0,1	3,4	7,5
16,04	2,2,6-τριμεθυλο-δεκάνιο (20)	0,4	0,7	3,9	8,3	0,4	1,0	3,5	7,8	0,5	0,7	3,6	7,8
16,40	4-αιθυλο-2,2,6,6-τετραμεθυλο-επτάνιο(21)	0,4	0,8	4,4	9,1	0,4	0,9	3,8	8,7	0,4	0,8	4,0	8,7
16,78	Άγνωστη ένωση (22)	0,1	0,2	4,6	9,9	0,1	0,1	4,1	9,3	0,1	0,1	3,9	9,3
17,55	Άγνωστη ένωση	-	0,1	2,1	4,7	0,1	0,1	1,9	4,5	-	0,1	1,8	4,4
18,34	3,5-διμεθυλο-εντεκάνιο (23)	0,1	0,3	4,3	11,3	0,4	0,8	4,0	9,4	0,1	0,2	3,7	9,5

22,73	2,5-διμεθυλο-εντεκάνιο ή ισ.	-	0,1	1,6	3,5	-	0,1	1,4	3,3	-	-	1,3	3,2
23,77	Άγρωστη ένωση	-	-	1,1	2,8	-	0,1	1,0	2,7	-	-	8,5	2,6
25,34	2,2,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη ή ισ. (24)	0,2	0,5	5,4	12,3	0,2	0,5	4,9	11,7	-	0,4	4,9	11,7
25,68	Άγρωστη ένωση	-	0,1	1,3	3,5	-	0,1	1,2	3,4	-	-	1,2	3,4
26,09	Άγρωστη ένωση	-	0,1	1,5	3,6	-	0,1	1,4	3,5	-	-	1,3	3,6
26,34	Άγρωστη ένωση	-	0,1	1,5	2,9	-	0,1	1,3	3,0	-	0,1	1,4	3,0
26,60	2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο ή ισ.	0,1	0,3	4,4	9,1	0,1	0,3	3,9	8,7	-	0,2	3,9	8,5
26,70	Άγρωστη ένωση	-	0,1	1,8	4,2	-	0,6	1,7	3,9	-	0,1	1,8	4,2
26,85	5,5-δισιαθλο-4-επτανόνη ή ισ. (25)	0,2	0,7	6,3	13,9	0,3	0,6	5,7	13,2	0,2	0,5	5,6	13,2
27,05	τριανταεξάνιο ή ισ.	-	0,2	2,6	6,1	-	0,1	2,3	5,8	-	0,1	3,2	5,9
27,44	2-μεθυλο-4-μεθυλενο-τετραϋδροπυράνιο	-	0,3	3,2	7,7	-	0,1	2,8	7,2	-	0,1	2,9	7,2
28,58	Άγρωστη ένωση (26)	-	0,2	4,3	9,2	-	0,1	3,9	8,8	-	0,1	3,8	8,8
29,07	2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (27)	0,5	1,5	31,2	68,5	0,5	1,2	29,0	63,5	0,5	1,0	25,8	63,3
29,35	2,2,4-τριμεθυλο-εξάνιο ή ισ. (28)	-	-	22,4	48,5	-	5,2	20,6	42,3	2,3	-	18,5	45,0
29,43	3,6-διμεθυλο-εντεκάνιο ή ισ. (29)	2,2	5,0	21,0	45,8	2,3	5,2	19,3	46,1	-	-	19,0	43,2
29,86	Άγρωστη ένωση	-	-	1,0	6,2	-	0,1	2,0	5,8	-	-	1,9	5,8
29,97	Άγρωστη ένωση	-	0,1	2,1	3,6	-	-	1,9	3,5	-	-	1,8	3,5
30,21	2-μεθυλο-προπένιο	-	0,1	1,5	3,4	-	0,1	1,3	3,2	-	-	1,3	3,2
30,43	3-βρωμο-επτάνιο (30)	-	0,8	13,1	27,9	0,2	0,5	12,0	26,0	-	0,5	11,1	25,9
30,60	5,5-διμεθυλο-εντεκάνιο ή ισ. (31)	0,3	1,0	16,6	35,0	0,4	0,8	15,2	32,8	0,4	0,7	13,9	32,7
30,83	Άγρωστη ένωση	-	0,1	1,6	3,5	-	0,1	1,4	3,3	-	-	1,4	3,3
31,55	2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (32)	-	0,6	12,2	23,9	0,1	0,2	11,2	22,0	-	0,3	10,4	22,2
32,09	2,2,4,10,12,12-εξομεθυλο-τριδεκάνιο ή ισ.	-	0,1	1,9	4,2	-	0,1	1,8	3,9	-	-	16,5	3,6

34,81	5-υδροξυ-δεκενοϊκό οξύ ή ισ.	-	-	1,4	4,6	-	0,1	1,3	4,1	-	-	1,3	4,0
35,59	2,4,4-τριμεθυλο-1-πεντένιο ή ισ.	-	-	0,8	1,0	-	-	0,9	2,8	-	-	0,6	3,0
35,82	2-μεθυλο-προπένιο ή ισ.	-	-	1,0	3,3	-	0,1	0,9	3,0	-	-	0,9	2,9
41,96	Μεθυλεστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος (IS ⁴) (33)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

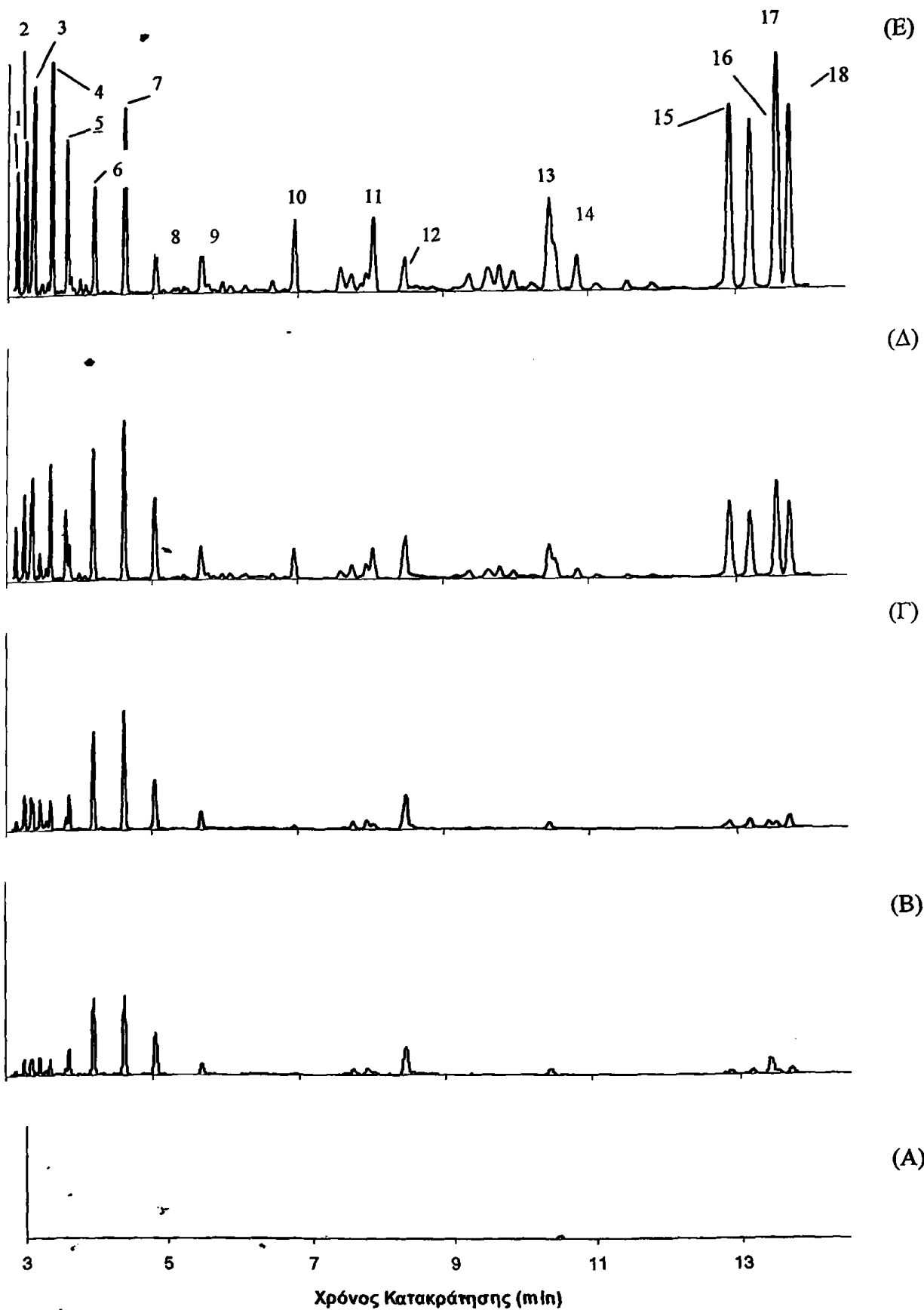
¹ Χ.Κ. Χρόνος κατακράτησης

² οι αριθμοί στην παρένθεση δείχνουν τις ενώσεις στις οποίες αντιστοιχούν οι κορυφές στα χρωματογραφήματα που παρουσιάζονται πιο κάτω

³ ισ. ισομερή

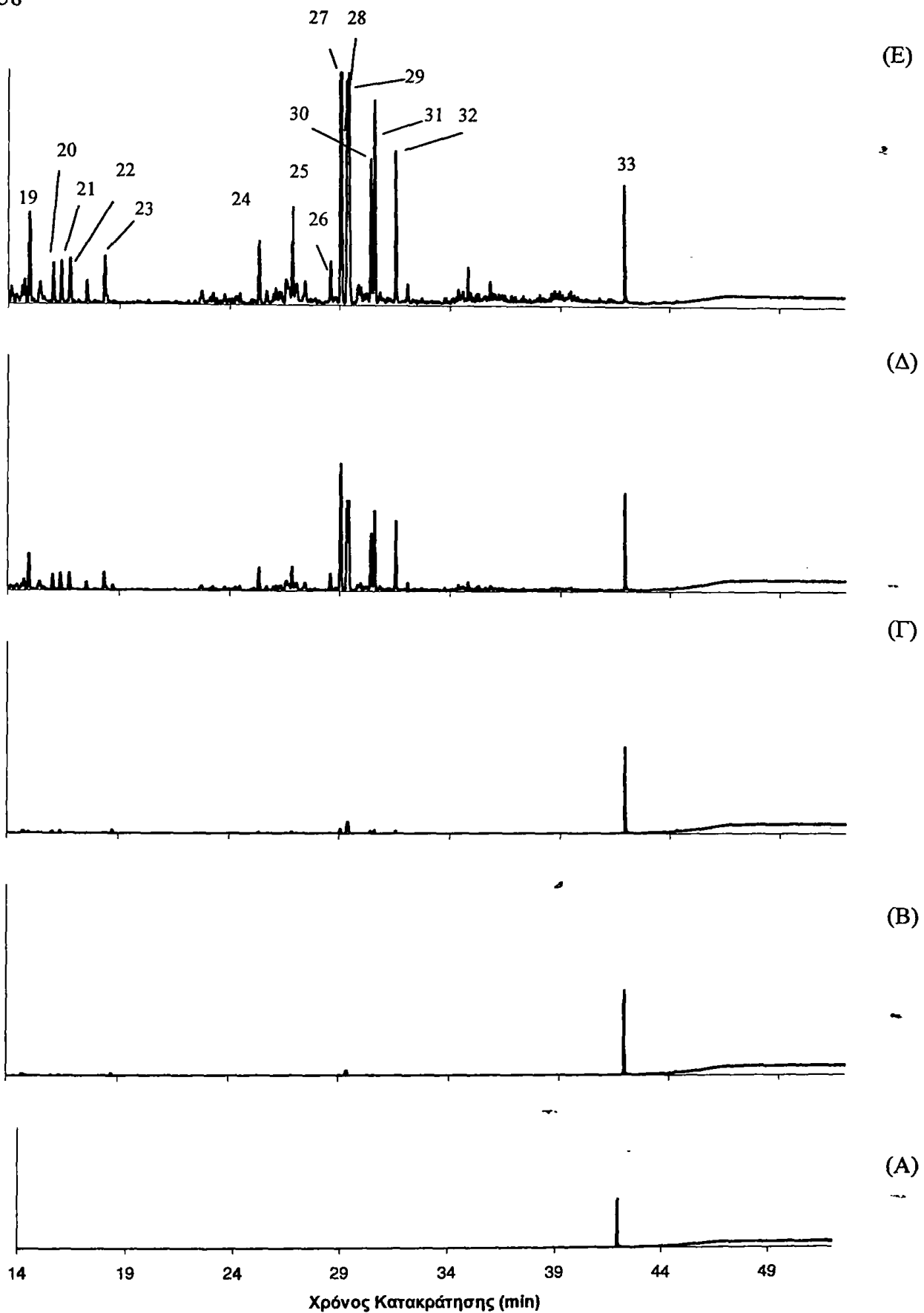
⁴ IS εσωτερικό πρότυπο





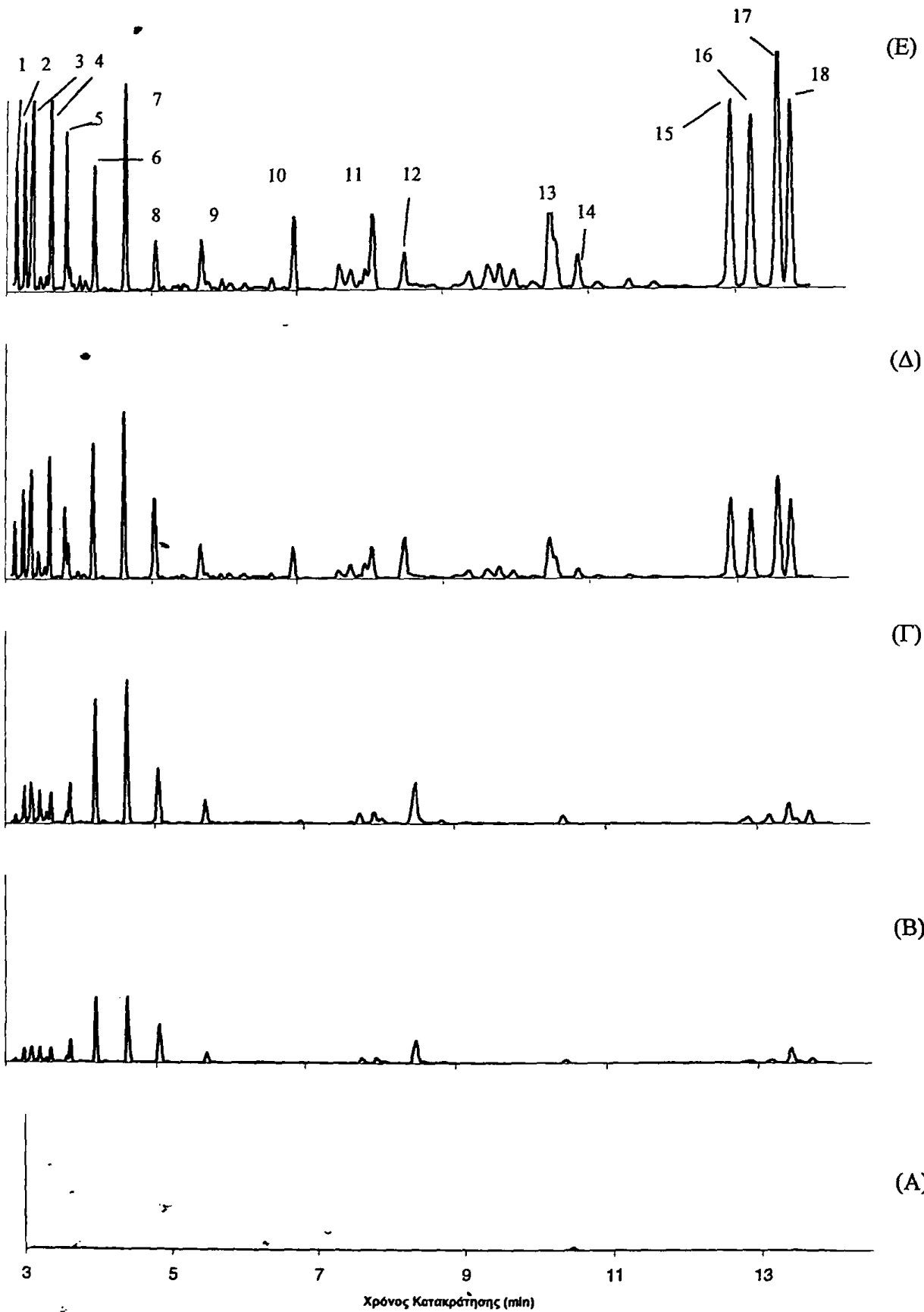
Σχήμα 16α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα C1 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 21.





Σχήμα 16β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα C1 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 21.



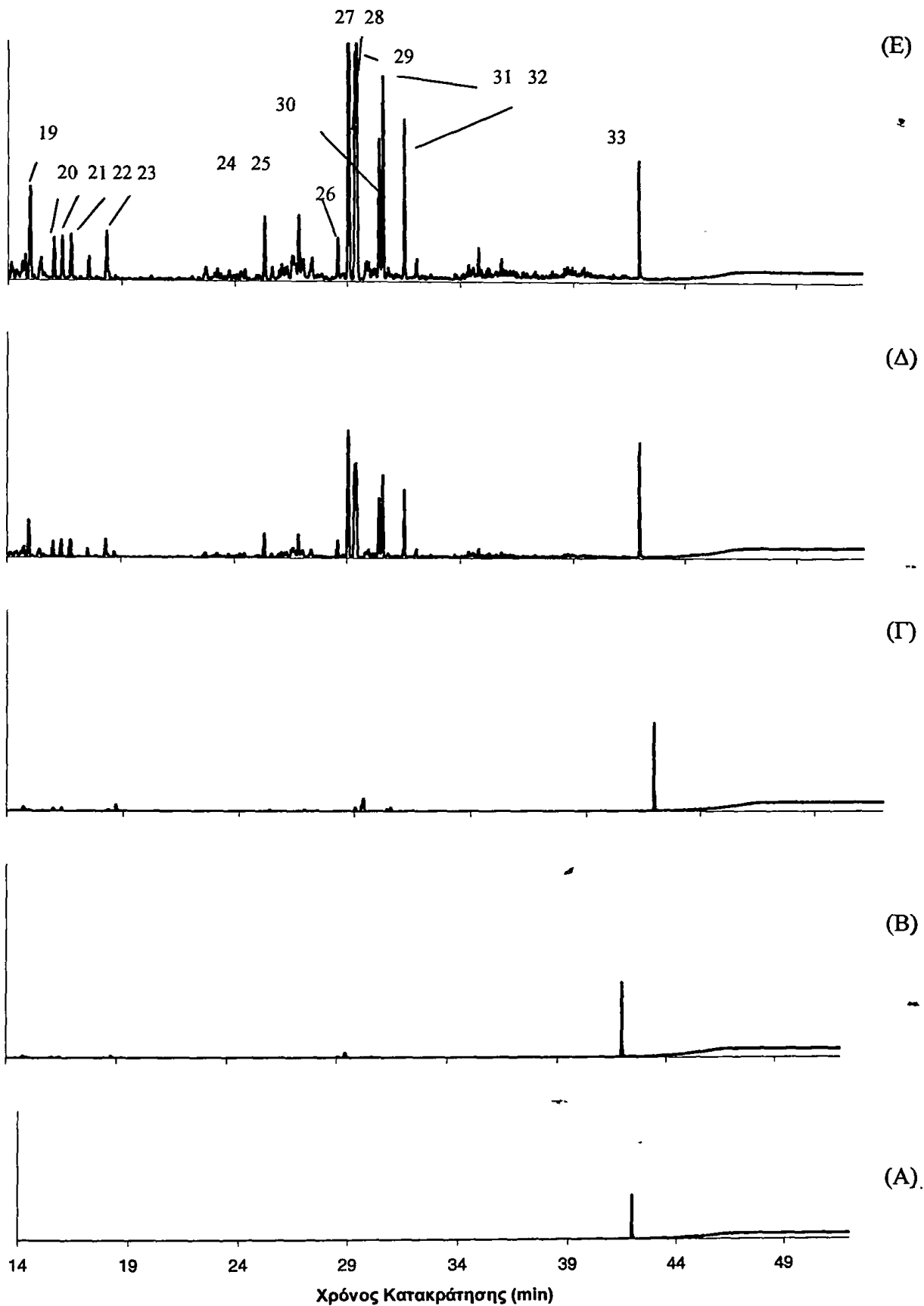


Σχήμα 17α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα C2 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα

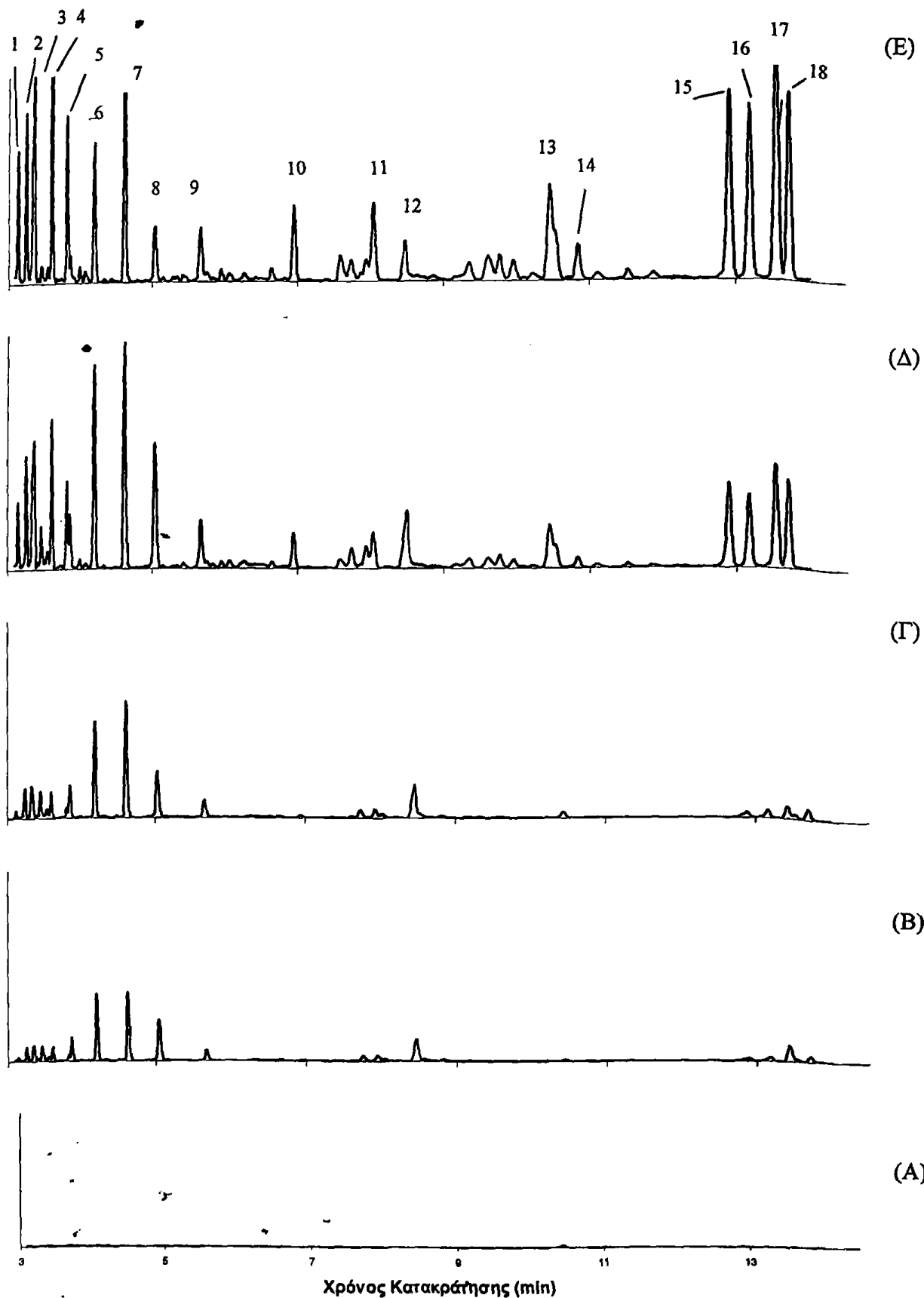
(A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές

αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 21.

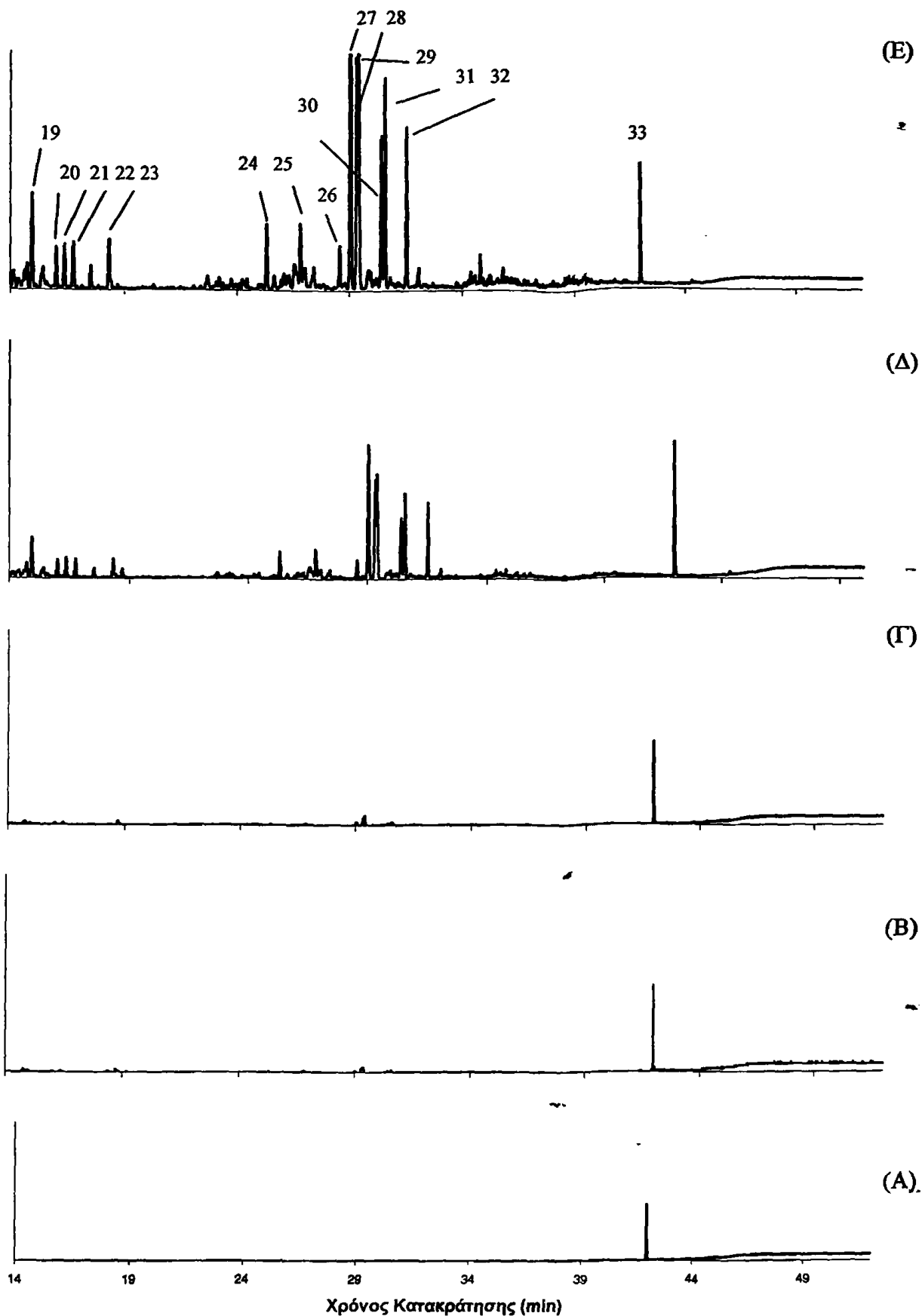




Σχήμα 17β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα C2 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 21.



Σχήμα 18α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα C3 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 21.

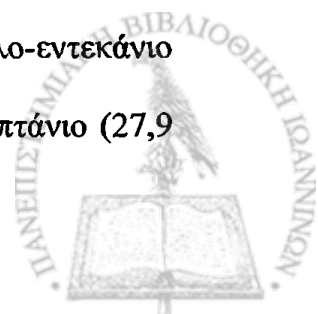


Σχήμα 18β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα C3 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 21.

Με 10 kGy παράχθηκαν 20 νέες ενώσεις, ενώ μετά τα 30 kGy πολύ λίγες νέες ενώσεις παράχθηκαν.

Τα κύρια προϊόντα ραδιόλυσης ήταν κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, αλκένια κ.ά., καθώς επίσης και δευτερεύοντα προϊόντα οξειδωσης, όπως αλδεύδες, κετόνες, αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα κ.λ.π. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 21, ανιχνεύτηκαν εικοσιεπτά κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με 9 έως 36 άτομα άνθρακα και επτά αλκένια με 4 έως 12 άτομα άνθρακα. Επίσης, ανιχνεύτηκαν εννέα αλκοόλες με 7 έως 10 άτομα άνθρακα, τρεις κετόνες με 7 έως 11 άτομα άνθρακα, μία αλδεύδη με 8 άτομα άνθρακα και δύο καρβοξυλικά οξέα με 8 και 10 άτομα άνθρακα.

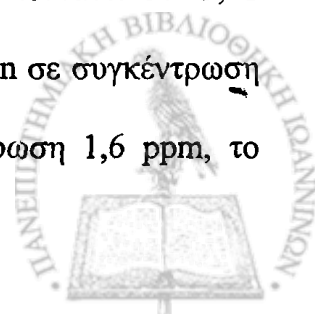
Με βάση τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων ραδιόλυσης για το υλικό C1, όπως φαίνεται στον Πίνακα 21, από πλευράς συγκέντρωσης τα κυριότερα προϊόντα που παράχθηκαν στα 10 kGy ήταν: 3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο (18,0 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (13,1 ppm), 4,4-διμεθυλο-2-πεντένιο (11,2 ppm) και 1-οκτεν-3-όλη (9,9 ppm). Στα 30 kGy κύρια προϊόντα (> 10 ppm) ήταν: 2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (31,2 ppm), 2,6-διμεθυλο-εξάνιο (24,2 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-εξάνιο (22,4 ppm), 3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο (21,1 ppm), 3,6-διμεθυλο-εντεκάνιο (21,0 ppm), 2,2,4,4-τετραμέθυλο-οκτάνιο (20,4 ppm), 2,6-διμεθυλο-εντεκάνιο (17,8 ppm), 2,2,4,6,6-πανταμέθυλο-επτάνιο (16,7 ppm), 5,5-διμεθυλο-εντεκάνιο (16,6 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (15,9 ppm), 1-οκτεν-3-όλη (14,1 ppm), 2,4-διμεθυλο-2-πεντανόλη (14,0 ppm), 3-βρωμο-επτάνιο (13,1 ppm), 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (12,2 ppm), 4,4-διμεθυλο-2-πεντένιο (11,4 ppm) και 2,4,4-τριμεθυλο-εξάνιο 11,1 ppm). Τέλος, στα 60 kGy κύρια προϊόντα (> 20 ppm) ήταν: 2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (68,5 ppm), 2,6-διμεθυλο-εξάνιο (52,8 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-εξάνιο (48,5 ppm), 3,6-διμεθυλο-εντεκάνιο (45,8 ppm), 2,2,4,4-τετραμέθυλο-οκτάνιο (42,5 ppm), 2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο (ή ισομερή) και 2,6-διμεθυλο-εντεκάνιο (37,1 ppm), 2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο (ή ισομερή) (29,4 ppm), 3-βρωμο-επτάνιο (27,9



ppm), 2,4-διμεθυλο-2-πεντανόλη (22,2 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-εξάνιο και 3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο (20,4 ppm) και 2,2-διμεθυλο-εξανοϊκό οξύ (20,0 ppm).

Γενικά, καμία ένωση δεν ανιχνεύθηκε λόγω της παρουσίας ανακυκλωμένου στρώματος LDPE στη δομή του πολυστρωματικού υλικού σε όλες τις απορροφούμενες δόσεις, κάτι που αποδεικνύει τις καλές ιδιότητες φραγμού των εσωτερικών στρωμάτων παρθένου LDPE που έρχονται σε επαφή με το ισο-οκτάνιο και την καλή ποιότητα του προ-καταναλωτικού απορρίμματος (pre-consumer scrap) από το οποίο προήλθε το ανακυκλωμένο υλικό. Επιπρόσθετα, αν και δεν υπήρξαν έντονες διαφορές στη συγκέντρωση ραδιόλυσης μεταξύ των υλικών C1, C2 και C3 σε όλες τις απορροφούμενες δόσεις παρατηρήθηκε μια τάση μείωσης της συγκέντρωσης στις αντίστοιχες δόσεις αυξανόμενου του ποσοστού ανακύκλωσης κατά 2-5 ppm, κυρίως στις δόσεις των 30 και 60 kGy και κυρίως στο υλικό C3. Μια εξήγηση είναι ο σχηματισμός σταυροδεσμών, όπως βρέθηκε στις προηγούμενες αναλύσεις για το υλικό C3, ο οποίος πιθανώς να δημιουργεί ένα πλέγμα-φραγμό που παρεμποδίζει τη μεταφορά των παραγόμενων προϊόντων ραδιόλυσης στο ισο-οκτάνιο.

Τέλος, μια άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι και στην περίπτωση των υλικών αυτών οι περισσότερες ενώσεις δεν ανιχνεύτηκαν στο ισο-οκτάνιο των μη ακτινοβολημένων συσκευασιών. Οι μόνες ενώσεις που ανιχνεύτηκαν ήταν: για το υλικό C1 το 2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο στα 3,81 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm, το 3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο στα 4,61 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm, το 2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο στα 10,45 min σε συγκέντρωση 1,5 ppm, το 2,2,4,4-τετραμέθυλο-οκτάνιο στα 12,91 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm, το 2,6-διμεθυλο-εξάνιο στα 13,57 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm και το 2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-3-επτένιο στα 14,38 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm, για το υλικό C2 η 5-μεθυλο-2-εξανόνη στα 3,25 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm, το 2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο στα 3,81 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm, το 3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο στα 4,61 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm, το 2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο στα 10,45 min σε συγκέντρωση 1,6 ppm, το



2,2,4,4-τετραμέθυλο-οκτάνιο στα 12,91 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm και το 2,6-διμεθυλο-εξάνιο στα 13,57 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm, και, τέλος, για το υλικό C3 το 2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο στα 3,81 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm, το 3,3-διμεθυλο-βουταναμίδιο στα 4,61 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm, το 2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο στα 10,45 min σε συγκέντρωση 1,1 ppm και μια άγνωστη ένωση στα 13,43 min σε συγκέντρωση 0,1 ppm. Τα αποτελέσματα αυτά δεν παρουσιάζονται στον Πίνακα 15.

ζ. Μελέτη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πόσιμου νερού σε επαφή με τις πολυμερικές μεμβράνες

Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της οργανοληπτικής εξέτασης του πόσιμου νερού σε επαφή με τα πειραματικά υλικά C1, C2 και C3 στους 40 °C για 10 ημέρες. Στην περίπτωση της γεύσης, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στο νερό που ήταν σε επαφή με τα υλικά αυξανόμενου του ποσοστού ανακυκλωμένου LDPE πριν και μετά την ακτινοβολήση σε όλες τις δόσεις. Τα αποτελέσματα της γεύσης του νερού μετά από επαφή με τα μη ακτινοβολημένα υλικά ήταν κοντά στο όριο αποδοχής 1, φτάνοντας την τιμή 1 για το υλικό C1, 0,9 για το C2 και 1,5 για το C3. Πρέπει να σημειωθεί ότι, και στην περίπτωση αυτή τα υλικά παράχθηκαν με διεργασία συνεξώθησης, η οποία μπορεί να οδήγησε (βλ. Παρ.5.1.1(στ)) στην παραγωγή ενώσεων (αλδεΐδες, κετόνες κ.ά) με αποτέλεσμα την ανάπτυξη γεύσης στο νερό που ήλθε σε επαφή με τα μη ακτινοβολημένα υλικά (Bravo και συν. 1992, Ezquerro και συν. 2003). Διαφορές κατά την ακτινοβολήση σε σύγκριση με τα μη ακτινοβολημένα υλικά βρέθηκαν μόλις στα 5 kGy για τα υλικά C1 και C2 και μετά τα



Πίνακας 22. Επίδραση της γ - ακτινοβόλησης στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά πόσιμου νερού¹ σε επαφή² με τα υλικά C1, C2 και C3^{3,4}.

Δόση (kGy)	0	5	10	30	60
<i>Γεύση</i>					
C1	1,0±0,2	2,6±0,1	3,2±0,0	3,8±0,1	3,4±0,2
C2	0,9±0,1	2,4±0,2	3,2±0,1	3,6±0,1	3,6±0,1
C3	1,5±0,1	2,5±0,2	2,9±0,2	3,6±0,2	3,8±0,0
<i>Οσμή</i>					
C1	0,2±0,1	0,6±0,0	1,2±0,2	1,7±0,0	2,4±0,0
C2	0,0±0,0	1,1±0,1	1,4±0,1	1,9±0,1	2,0±0,1
C3	0,6±0,1	0,6±0,0	2,0±0,1	2,2±0,1	2,8±0,1

¹νερό από γυάλινο μπουκάλι

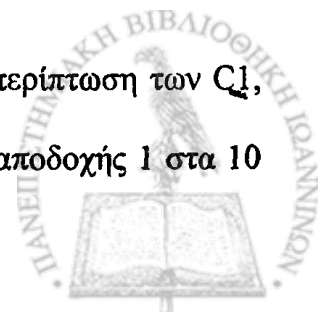
²10 ημέρες/ 40°C

³όπου: 0 καμιά, 1 μικρή, 2 μέτρια, 3 έντονη, 4 πολύ έντονη διαφορά

⁴όριο αποδοχής η τιμή 1

10 kGy για το C3. Η γεύση χαρακτηρίστηκε «πλαστική». Οι τιμές της γεύσης ήταν περίπου στα ίδια επίπεδα στα 30 και 60 kGy κυμαινόμενες μεταξύ των 3,4 και 3,8. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με την αύξηση του αριθμού και της συγκέντρωσης των προϊόντων ραδιόλυσης αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης, τα οποία συμβάλλουν στην αλλαγή των οργανοληπτικών ιδιοτήτων στα ακτινοβολημένα πολυμερή C1, C2 και C3 λόγω ανάπτυξης δυσοσμίων (Azuma και συν. 1983, 1984, Deschenes και συν. 1995, Buchalla και συν. 2000).

Αντίθετα με τα άλλα υλικά που εξετάστηκαν προηγουμένως, στην περίπτωση των C1, C2 και C3 η οσμή του νερού μεταβλήθηκε αρκετά, ξεπερνώντας το όριο αποδοχής 1 στα 10



kGy για το υλικό C2 και στα 30 kGy για τα υλικά C1 και C3 (Πίνακας 22), και φτάνοντας στα 60 kGy τις τιμές 2,4, 2 και 2,8 αντίστοιχα για τα υλικά C1, C2 και C3. Εν τούτοις, δεν παρατηρήθηκε σημαντική ανάπτυξη οσμής στα μη ακτινοβολημένα υλικά. Γενικά, μικρές διαφορές παρατηρήθηκαν στα αποτελέσματα της οσμής του νερού που ήταν σε επαφή με τα υλικά C1, C2 και C3 αυξανόμενου του ποσοστού ανακυκλωμένου LDPE στο ενδιάμεσο στρώμα (τρίτο) της πενταστρωματικής δομής.

Τέλος, δεν παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος του νερού μετά από επαφή με τα τρία υλικά, τόσο για τα μη ακτινοβολημένα όσο και για τα ακτινοβολημένα δείγματα σε όλες τις δόσεις. Τα αποτελέσματα για το χρώμα δεν παρουσιάζονται.

5.1.4 Σύγκριση της επίδρασης της γ - ακτινοβολήσης στις ιδιότητες των τριών ειδών υλικών

Γενικά, η ύπαρξη ανακυκλωμένου ενδιάμεσου στρώματος LDPE στην πολυστρωματική δομή δεν επηρέασε σημαντικά τις ιδιότητες των υλικών πριν και μετά την ακτινοβολήση και μόνο μικρές διαφορές παρατηρήθηκαν αυξανόμενου του ποσοστού ανακυκλωμένου LDPE.

Όπως παρατηρείται, οι μηχανικές ιδιότητες του πενταστρωματικού LDPE (υλικό A) γενικά βελτιώνονται με την ακτινοβολήση. Η ύπαρξη PA (υλικό B) πιθανώς μεταβάλλει, μερικώς, τη συμπεριφορά του πενταστρωματικού υλικού στη μηχανική καταπόνηση, καθώς παρατηρείται αυξομείωση στις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων. Στο τρίτο είδος υλικών (C) παρατηρείται υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων, πιθανώς λόγω ύπαρξης συνδυασμού PA/EVOH και διασπάσεων που συμβαίνουν στη δομή αυτών. Τα ίδια συμπεράσματα προκύπτουν και από τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων και διαπερατοτήτων των υλικών.



Η γ-ακτινοβόληση, γενικά, δεν έδειξε διαφορές στη δομή των τριών υλικών σύμφωνα με τη μελέτη των φασμάτων IR, παρά μόνο στο υλικό Α με την εμφάνιση της κορυφής στα 1716 cm^{-1} .

Το υλικό Β, συγκριτικά με τα Α και C, εμφάνισε μεγαλύτερο ποσοστό σταυροδεσμών στα 60 kGy.

Επιπρόσθετα, δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες διαφορές στα είδη των προϊόντων ραδιόλυσης μεταξύ των υλικών Α και Β. Στο υλικό Β η συγκέντρωση των προϊόντων ήταν μεγαλύτερη, κυρίως στα 60 kGy, συγκριτικά με το Α. Η ακτινοβόληση του υλικού C σε επαφή με το ισο-οκτάνιο οδήγησε σε μεγαλύτερο αριθμό προϊόντων ραδιόλυσης σε σύγκριση με τα υλικά Α και Β. Και εδώ πιθανή εξήγηση είναι η ύπαρξη συνδυασμού PA/EVOH.

Τέλος, διαφορές παρατηρήθηκαν στην οσμή και κυρίως στη γεύση, πόσιμου νερού σε επαφή με τα τρία είδη πενταστρωματικών υλικών, με αύξηση αυτών αυξανόμενου του ποσοστού ανακυκλωμένου LDPE, ενώ καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε στο χρώμα και για τα τρία υλικά. Οι διαφορές στην οσμή και τη γεύση ήταν πιο έντονες για τα υλικά που περιείχαν PA (υλικά Β) σε σύγκριση με το LDPE (υλικά Α) και για τα υλικά που περιείχαν PA/EVOH (υλικά C) σε σύγκριση με αυτά που περιείχαν PA (υλικά Β) και LDPE (υλικά Α). Κάτι τέτοιο πιθανώς οφείλεται στην ύπαρξη PA και PA/EVOH στη δομή των υλικών Β και C, αντίστοιχα, που επηρέασε τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και την παραγωγή προϊόντων ραδιόλυσης, παρόλο που αποτέλεσαν εξωτερικά στρώματα της σακούλας και δεν ήταν σε άμεση επαφή με το νερό ή το ισο-οκτάνιο.



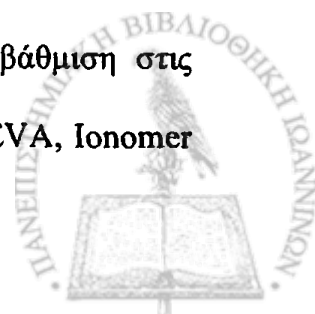
5.1.5 Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα

Γενικά, δεν υπάρχουν βιβλιογραφικά δεδομένα για την επίδραση της ιονίζουσας γ-ακτινοβολίας στις μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες πολυστρωματικών υλικών που περιέχουν ενδιάμεσο στρώμα ανακυκλωμένου πολυμερούς.

Οι Dintcheva και συν. (1996) διαπίστωσαν ότι η συμπεριφορά ανακυκλωμένου LDPE με LLDPE εξαρτάται από τη διαδικασία ανακύκλωσης. Για παράδειγμα, υψηλή θερμοκρασία ανακύκλωσης υποβαθμίζει τις μηχανικές ιδιότητες και, κυρίως, την % επιμήκυνση στο όριο θραύσης. Οι Devlieghere και συν. (1998) αναφέρουν ότι, αν και κάποιες μεταβολές συμβαίνουν στη δομή ανακυκλωμένου HDPE, που προήλθε από φιάλες γάλακτος, λόγω ανακύκλωσης, δεν παρατήρησαν σημαντικές μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητές του. Πρέπει να σημειωθεί ότι, στην παρούσα μελέτη το ανακυκλωμένο LDPE αποτελεί ποσοστό 50 ή 100 % του βάρους του ενδιάμεσου στρώματος, ενώ τα υπόλοιπα στρώματα της πενταστρωματικής δομής αποτελούνται από παρθένα υλικά.

Η γ- ακτινοβολήση οδήγησε σε βελτίωση των ιδιοτήτων συνεξωθημένων ανακυκλωμένων υλικών PET/PP σε χαμηλές δόσεις (50 kGy) ως αποτέλεσμα της δημιουργίας σταυροδεσμών, ενώ υποβάθμιση των ιδιοτήτων έλαβε χώρα σε μεγαλύτερες δόσεις (300 kGy) λόγω αποικοδόμησης (Revyakin και συν., 1999). Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Suarez και συν. (2000) για τις μηχανικές ιδιότητες ανακυκλωμένου 75/25 LDPE/HDPE. Οι ίδιοι αναφέρουν ότι οι θερμικές ιδιότητες του υλικού αυτού μειώθηκαν αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολήσης.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έρχονται σε καλή συμφωνία με αυτά των Goulas και συν. (2002) και Goulas και συν. (2003, 2004a), οι οποίοι δεν παρατήρησαν σημαντικές μεταβολές στα 5 και 10 kGy και μόνο μετά τα 30 kGy υποβάθμιση στις μηχανικές ιδιότητες σε ορισμένα υλικά, όπως HDPE, LDPE, BOPP, PP, PS, EVA, Ionomer

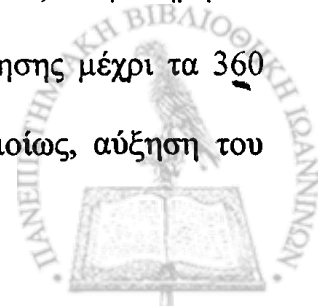


και σε πολυστρωματικά υλικά, όπως LDPE/EVOH/LDPE, PA/LDPE και LDPE/PA/Ionomer. Ο συντελεστής Young παρέμεινε αμετάβλητος στα περισσότερα υλικά. Επίσης, οι παραπάνω δεν παρατήρησαν σημαντικές διαφορές στη διαπερατότητα στο οξυγόνο και τους υδρατμούς των προαναφερθέντων υλικών. Ομοίως, οι Jeon και συν. (2004) δεν παρατήρησαν σημαντικές μεταβολές στη διαπερατότητα του PET λόγω γ - ακτινοβόλησης στα 0-200 kGy.

Οι Ktupa και Luyt (2001), αναφέρουν ότι η γ - ακτινοβολία δε μετέβαλε το σημείο τήξεως (T_m) του PE ενώ το T_m του PP μειώθηκε κατά την ακτινοβόληση (25-150 kGy). Επίσης, οι Woo και Sandford (2002) δεν παρατήρησαν καμία μεταβολή στο T_m των EVA και HDPE λόγω γ - ακτινοβόλησης σε δόσεις 30-100 kGy. Οι Suarez και συν. (2002) αναφέρουν ότι το T_m του LDPE μειώθηκε κατά 3 °C μετά από ακτινοβόληση με γ - ακτινοβολία στα 100 kGy, ενώ δε μεταβλήθηκε μετά τα 100-300 kGy. Οι Goldman και συν. (1996) αναφέρουν αύξηση της κρυσταλλικότητας, ως αποτέλεσμα διασπάσεων των πολυμερικών αλυσίδων, σε UHMWPE που ακτινοβολήθηκε με γ - ακτινοβολία 25 kGy.

Η εμφάνιση της κορυφής στα 1716 cm^{-1} που παρατηρήθηκε στο υλικό A, όπως προαναφέρθηκε έρχεται σε συμφωνία με τους Goldman και συν. (1996) οι οποίοι παρατήρησαν εμφάνιση κορυφής στα 1720 cm^{-1} στο φάσμα IR του UHMWPE μετά από ακτινοβόληση παρουσία αέρα στα 25 kGy. Οι ίδιοι αναφέρουν ότι η κορυφή αυτή είναι μέτρο του ποσού του οξυγόνου που δεσμεύεται στις πολυμερικές αλυσίδες. Εμφάνιση κορυφής στα 1720 cm^{-1} μετά από ακτινοβόληση μεμβράνης LDPE στα 100 kGy παρουσία αέρα αναφέρουν και οι Spadaro και συν. (1992), οι οποίοι εξηγούν ότι η κορυφή αυτή είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης καρβονυλομάδας ως αποτέλεσμα της διάχυσης οξυγόνου μέσα στο πολυμερές.

Αρκετοί ερευνητές παρατήρησαν, επίσης, σχηματισμό σταυροδεσμών λόγω γ - ακτινοβόλησης στο PE. Για παράδειγμα, οι Dongyuan και συν. (1987) παρατήρησαν σχηματισμό σταυροδεσμών (gel-fraction) στο HDPE λόγω γ - ακτινοβόλησης μέχρι τα 360 kGy, ο οποίος αυξάνονταν αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης. Ομοίως, αύξηση του



ποσοστού σχηματισμού σταυροδεσμών αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολήσης αναφέρουν και οι Elzubair και συν. (2003) στο UHMWPE κατά τη γ - ακτινοβολήση σε δόσεις 50-1750 kGy. Οι Martinez-Pardo και συν. (1995) βρήκαν ποσοστό σταυροδεσμών πάνω από 60 % σε LDPE/EVA ακτινοβολημένο με γ - ακτινοβολήση σε δόσεις 100 και 125 kGy το οποίο ήταν μεγαλύτερο στη μεγαλύτερη δόση.

Οι Buchalla και συν. (1999, 2000) αναφέρουν ότι η γ - ακτινοβολήση LDPE στα 25 kGy οδήγησε στην παραγωγή υδρογονανθράκων, αλδεϋδών, κετονών και καρβοξυλικών οξέων, καθώς στο PA παρατηρήθηκε επιπλέον η παραγωγή αμιδίων. Επιπροσθέτως, οι Stoffers και συν. (2004) παρατήρησαν το σχηματισμό αλειφατικών υδρογονανθράκων (9, 10 άτομα άνθρακα) λόγω ακτινοβολήσης με γ - ακτινοβολία στα 29 και 54 kGy του PA. Οι παραπάνω, επίσης, διαπίστωσαν ανάπτυξη δυσσομίας σε LDPE, HDPE και PA μετά την ακτινοβολήση με γ - ακτινοβολία δόσης 54 kGy. Ομοίως, οι Goulas και συν. (2004a), παρατήρησαν μεταβολή στη γεύση, την οσμή και το χρώμα πόσιμου νερού σε επαφή με HDPE, PP, PVC και PVC/HDPE κυρίως μετά από γ -ακτινοβολήση σε δόσεις 30 και 60 kGy. Τέλος, οι Welle και συν. (2002) αναφέρουν ότι πτητικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά την ακτινοβολήση με γ - ακτινοβολία του LDPE και του PET (δόσεις έως 56,9 kGy) επηρεάζουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά οδηγώντας στην ανάπτυξη οσμής «πλαστικού».



5.2 Μελέτη της επίδρασης της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των υλικών

5.2.1 Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών A1, A2, A3 (LDPE / LDPE – LLDPE (70%-30%) / LDPE / LDPE – LLDPE (70%-30%) / LDPE, 15/10/50/10/15 % κ.β.)

α. Μηχανικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών A1, A2 και A3 δίνονται στον Πίνακα 23.

Γενικά, η ακτινοβόληση οδήγησε σε ελάχιστες σημαντικές διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών A1, A2 και A3 σε σύγκριση με τα μη ακτινοβολημένα δείγματα.

Ειδικότερα, στην περίπτωση του υλικού A1 δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες κατά τη διεύθυνση της μηχανής (md). Κατά την κάθετη κατεύθυνση (cd), η % επιμήκυνση στο όριο θραύσης μειώθηκε κατά 16,5 % στα 60 kGy, ενώ παρατηρήθηκε αύξηση της αντοχής στον εφελκυσμό στα 30 kGy, η οποία μειώθηκε στα 60 kGy και επανήλθε στην αρχική τιμή συγκριτικά με το μη ακτινοβολημένο δείγμα. Ο συντελεστής Young δε μεταβλήθηκε σημαντικά και μόνο στα 5 kGy παρουσίασε αύξηση κατά 22,3 %.

Η ακτινοβόληση του υλικού A2 γενικά δεν προκάλεσε σημαντικές μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες και γιατί δύο κατευθύνσεις. Οι μόνες διαφορές



Πίνακας 23. Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις μηχανικές ιδιότητες των πολυστρωματικών υλικών A1, A2 και A3 κατά τη διεύθυνση της μηχανής (md) και την κάθετη διεύθυνση (cd).

Υλικό	Δόση (kGy)	Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)		% Επιμήκυνση στο όριο θραύσης (%)		Συντελεστής Young (MPa)	
		md	cd	md	cd	md	cd
A1	0	18,6±0,7	12,5±1,0	373±16	780±56	179±13	197±8
	5	19,4±1,2	13,8±1,6	370±28	757±48	199±13	241±14
	10	18,9±2,8	14,4±1,2	365±31	759±41	191±21	197±22
	30	19,5±1,5	16,8±2,2	376±48	777±54	180±15	223±19
	60	21,0±1,7	13,5±1,4	378±39	651±29	197±11	196±14
A2	0	18,4±0,3	14,4±1,0	331±10	754±25	197±15	202±7
	5	19,4±1,2	14,5±1,1	389±27	769±28	217±10	197±15
	10	16,7±3,7	15,5±0,5	341±41	792±19	196±13	213±16
	30	19,7±0,7	16,0±1,3	386±14	761±36	202±15	221±15
	60	18,8±1,5	15,7±1,4	353±31	734±31	185±9	201±11
A3	0	17,1±1,6	14,7±1,6	369±15	786±36	177±12	196±8
	5	16,1±0,9	12,0±1,2	343±28	738±33	187±11	181±22
	10	17,5±1,0	13,1±1,0	368±34	782±31	184±11	182±8
	30	18,5±0,6	13,2±1,0	398±19	736±28	185±12	182±13
	60	17,7±1,1	14,0±1,2	366±25	725±20	170±9	187±17

που παρατηρήθηκαν σε σύγκριση με τα 0 kGy ήταν αύξηση κατά 17,5 % και 16,6 % της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης στα 5 και 30 kGy, αντίστοιχα, και της αντοχής στον εφελκυσμό κατά 7,2 % στα 30 kGy στη διεύθυνση της μηχανής.

Γενικά, καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στις μηχανικές ιδιότητες και στην περίπτωση του υλικού A3 και για τις δύο κατευθύνσεις, και μόνο μικρή μείωση κατά 7,8 % στα 60 kGy της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης κατά την κάθετη κατεύθυνση.

Οι αυξομειώσεις των τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων στις διάφορες δόσεις, πιθανώς, οφείλονται σε φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα κατά την ακτινοβόληση των υλικών, όπως σχηματισμός σταυροδεσμών, διασπάσεις αλυσίδων καθώς και σε ατέλειες στη δομή τους, τα οποία επιδρούν σε αυτά με πολύπλοκο τρόπο και οδηγούν στην παρατηρούμενη συμπεριφορά. Πρέπει να σημειωθεί ότι, ο διαφορετικός τρόπος απόκρισης των υλικών κατά τη διεύθυνση της μηχανής και την κάθετη κατεύθυνση πιθανότατα οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο προσανατολισμού και τάνισης των φιλμ κατά τη διαδικασία της συνεξώθησης (Zenkiewicz, 2004).

β. Θερμικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης DSC φαίνονται στον Πίνακα 24. Τα θερμοδιαγράμματα που ελήφθησαν (δεν παρουσιάζονται εδώ) έδειξαν μία κορυφή, γεγονός που οφείλεται στη μία κρυσταλλική μορφή (PE) των πολυστρωματικών υλικών (Yagoudi και συν., 1999).

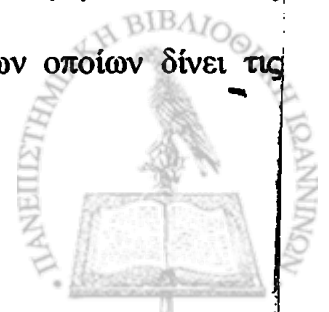
Όπως παρατηρείται, ακτινοβόληση δεν προκάλεσε σημαντική μεταβολή στην τιμή T_m των πολυστρωματικών υλικών A1, A2 και A3.



Πίνακας 24. Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στο σημείο τήξεως των πολυστρωματικών υλικών A1, A2 και A3.

Υλικό	Δόση (kGy)	Σημείο τήξεως (Tm)
		(°C)
A1	0	111,0±0,2
	5	111,6±0,2
	10	111,7±0,2
	30	111,0±0,1
	60	110,6±0,1
A2	0	111,0±0,1
	5	111,2±0,1
	10	111,6±0,1
	30	111,1±0,1
	60	111,0±0,1
A3	0	111,0±0,1
	5	111,3±0,1
	10	111,2±0,1
	30	111,2±0,1
	60	111,0±0,1

Βέβαια, όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση της γ - ακτινοβόλησης, η απουσία σημαντικών διαφορών στο σημείο τήξεως δεν εγγυάται την απουσία μεταβολών στη δομή του υλικού ως αποτέλεσμα της ακτινοβόλησης και της θερμικής κατεργασίας δεδομένου ότι λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα η δημιουργία και οι αντιδράσεις των ελευθέρων ριζών λόγω τήξεως και αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη θέρμανση των ακτινοβολημένων πολυμερών, παράγοντες που επιδρούν στο πολυμερές με διαφορετικούς τρόπους όσον αφορά διασπάσεις αλυσίδων, δημιουργία σταυροδεσμών κ.τ.λ., το τελικό αποτέλεσμα των οποίων δίνει τις αλλαγές στις θερμικές ιδιότητες.



γ. Διαπερατότητα στο οξυγόνο και την υγρασία

Στον Πίνακα 25 φαίνονται οι τιμές της διαπερατότητας σε οξυγόνο και υδρατμούς για τα ακτινοβλημένα και μη υλικά. Το LDPE και, επομένως, τα μελετούμενα υλικά παρουσιάζουν χαμηλό φραγμό στο οξυγόνο και υψηλό φραγμό στους υδρατμούς. Επομένως, η όποια μεταβολή κατά την ακτινοβόληση επηρεάζει κυρίως την πιο ευαίσθητη μέτρηση, που στην προκειμένη περίπτωση είναι η διαπερατότητα στους υδρατμούς.

Πίνακας 25. Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στη διαπερατότητα των πολυστρωματικών υλικών A1, A2 και A3 σε οξυγόνο και υδρατμούς.

Υλικό	Δόση (kGy)	Διαπερατότητα σε Οξυγόνο	Διαπερατότητα σε Υδρατμούς
		$\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$	$\text{g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$
A1	0	2693±71	1,4±0,1
	5	2740±89	1,2±0,2
	10	2698±111	1,0±0,2
	30	2736±91	1,2±0,1
	60	3105±156	1,1±0,2
A2	0	2814±52	1,0±0,2
	5	2745±94	1,5±0,2
	10	2762±161	1,4±0,2
	30	2817±73	1,0±0,1
	60	2831±32	0,9±0,1
A3	0	2640±38	1,4±0,2
	5	2695±113	1,1±0,3
	10	2707±67	1,2±0,1
	30	2831±124	1,1±0,2
	60	3206±66	1,1±0,1



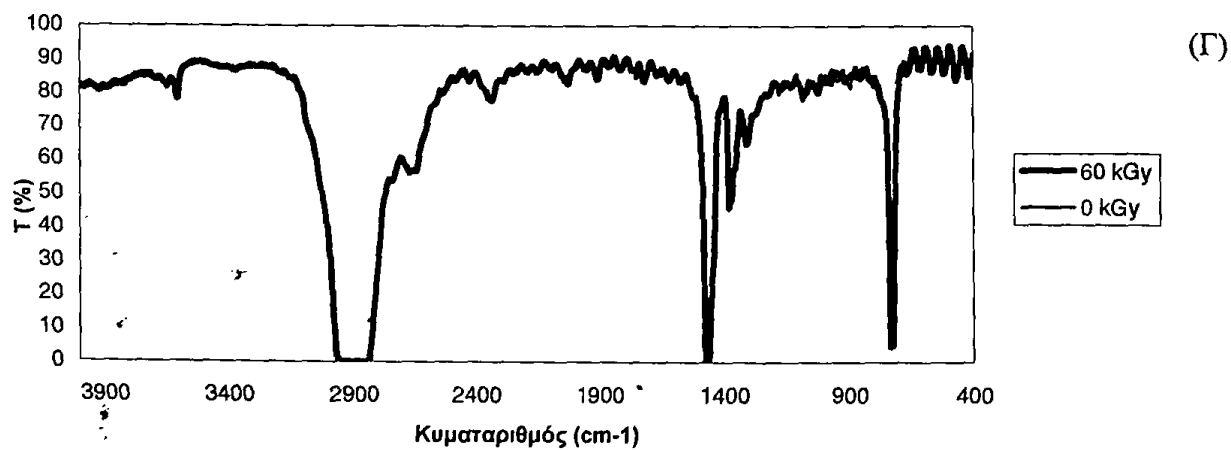
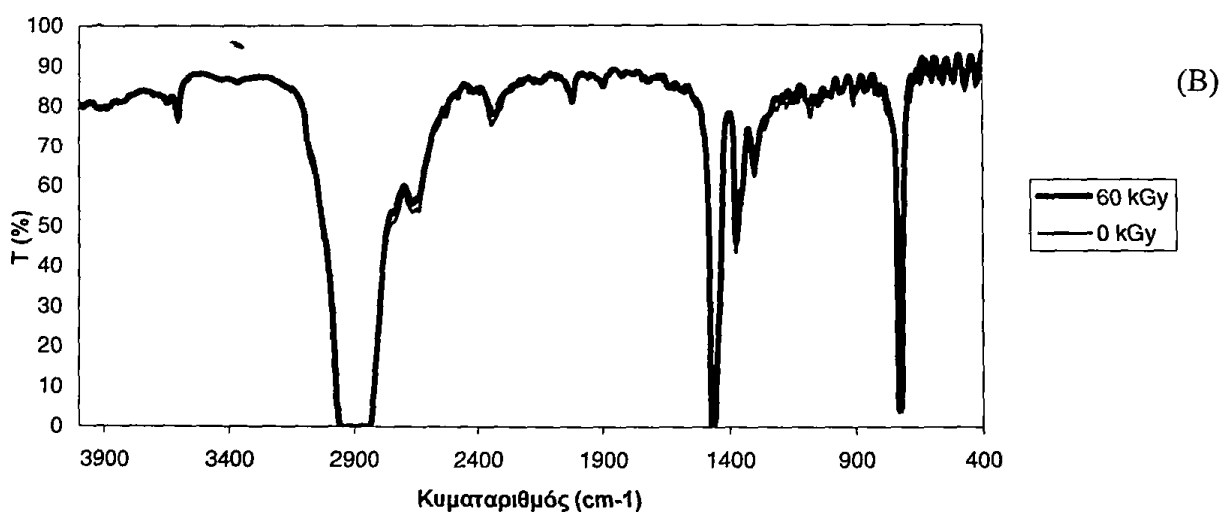
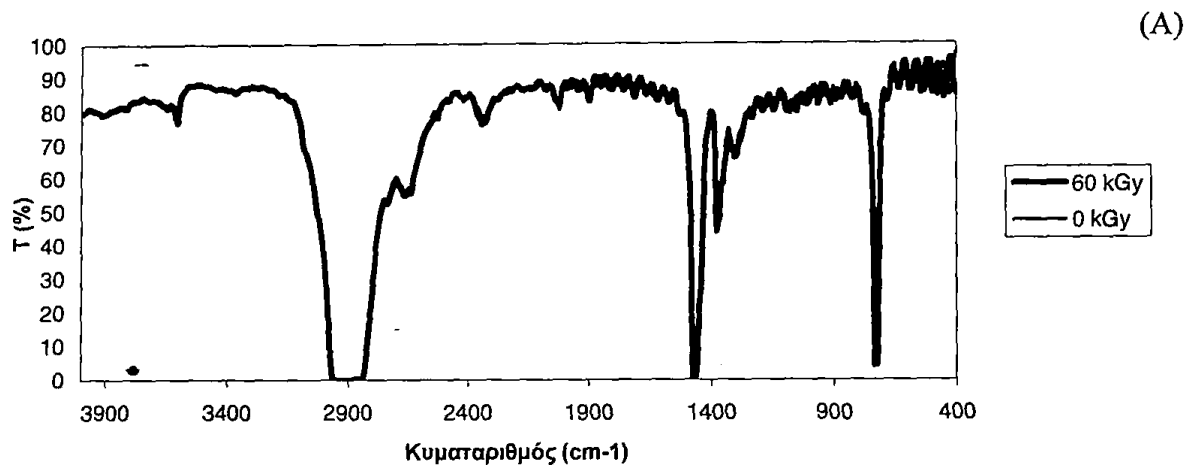
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στη διαπερατότητα των υλικών στους υδρατμούς.

Βέβαια, η μεταφορά ενός αερίου είναι πολύπλοκο φαινόμενο που εξαρτάται από παράγοντες όπως το βαθμό κρυσταλλικότητας, τη δημιουργία σταυροδεσμών, τη διάσπαση των αλυσίδων, την αποικοδόμηση λόγω οξειδωσης, τη δημιουργία και τις αντιδράσεις των παραγόμενων ελευθέρων ριζών κ.τ.λ. (Naddeo και συν., 2001), το καθαρό αποτέλεσμα οδηγεί στα αποτελέσματα που ελήφθησαν.

δ. Μελέτη της δομής με φασματοσκοπία FTIR

Στο Σχήμα 19 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα φάσματα IR των δειγμάτων A1, A2 και A3, πριν και μετά την ακτινοβόλησή τους με ακτινοβολία ηλεκτρονίων στα 0 και 60 kGy. Καμία σημαντική διαφορά και μόνο ελάχιστες μικρές διαφορές παρατηρήθηκαν με σύγκριση των φασμάτων IR των υλικών πριν και μετά την ακτινοβόληση.





Σχήμα 19. Φάσματα IR για τα δείγματα (Α) A1, (Β) A2 και (Γ) A3, πριν και μετά από ακτινοβολήσή τους με ακτινοβολία ηλεκτρονίων στα 60 kGy.



Συγκεκριμένα, για το υλικό A1 παρατηρείται πιο οξεία κορυφή στα 60 kGy σε μήκος κύματος 1895 cm^{-1} , πιθανώς αντίστοιχη αλκενίων.

Τέλος, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στα φάσματα IR των υλικών A2 και A3 σε όλες τις δόσεις ακτινοβολήσης, συγκριτικά με τα φάσματα των μη ακτινοβολημένων δειγμάτων.

ε. Μελέτη δημιουργίας σταυροδεσμών μετά την ακτινοβολήση (gel-fraction)

Στον Πίνακα 26 δίνονται τα ποσοστά σχηματισμού σταυροδεσμών (% gel-fraction) στη δομή των πολυστρωματικών υλικών A1, A2 και A3 μετά από ακτινοβολήση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στα 60 kGy. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι και στα τρία υλικά σχηματίστηκαν σταυροδεσμοί της τάξεως του 21-25 %, με το υλικό A3 να παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό.

Πίνακας 26. Ποσοστό σχηματισμού σταυροδεσμών στη δομή των πολυστρωματικών υλικών A1, A2 και A3 μετά από ακτινοβολήση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στα 60 kGy.

Υλικό	Gel-fraction (%)
A1	21,86±0,02
A2	22,70±0,40
A3	25,80±1,25



Ο σχηματισμός σταυροδεσμών μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις και ανάλογα με τη διευθέτηση των μορίων και των δεσμών, να οδηγήσει σε μείωση της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης (Robertson, 1993), όπως σημειώθηκε στα υλικά A1 και A3 κατά την κάθετη κατεύθυνση. Αντίθετα, δε βρέθηκαν διαφορές κρυσταλλικότητας από την ανάλυση DSC, οι οποίες θα οφείλονταν στο σχηματισμό σταυροδεσμών. Σύμφωνα με τους Khonakdar και συν. (2006), όπως έχει προαναφερθεί, μια πιθανή εξήγηση είναι ότι οι σταυροδεσμοί σχηματίστηκαν στην άμορφη περιοχή του LDPE, όπου η κινητικότητα των μορίων είναι μεγαλύτερη από ό,τι στην κρυσταλλική περιοχή. Το σύνθετο φαινόμενο της ακτινοβόλησης έδωσε τα λαμβανόμενα αποτελέσματα.

στ. Μελέτη παραγωγής προϊόντων ραδιόλυσης (GC/MS)

Τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού προσδιορισμού των κυριότερων προϊόντων ραδιόλυσης των υλικών A1, A2 και A3, μετά από ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στα 5, 10, 30 και 60 kGy, φαίνονται στον Πίνακα 27. Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα για τα ακτινοβολημένα και μη ακτινοβολημένα υλικά δίνονται στα Σχήματα 20α, 21α και 22α (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) και στα Σχήματα 20β, 21β και 22β (χρόνος κατακράτησης 14-52 min).

Η ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων οδήγησε στην παραγωγή αρκετών προϊόντων ραδιόλυσης από τα εξεταζόμενα υλικά συσκευασίας, τα περισσότερα από τα οποία παράχθηκαν μόλις από τα 5 kGy και των οποίων η συγκέντρωση αυξήθηκε αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης.

Τα κύρια προϊόντα ραδιόλυσης, όπως φαίνεται στον Πίνακα 27, ήταν κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, αλκένια, κετόνες και αλκοόλες. Ειδικότερα, ανιχνεύτηκαν 21 κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με 6 έως 16 άτομα άνθρακα, ένα



Πίνακας 27. Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στα προϊόντα ραδιόλυσης των πολυστρωματικών υλικών A1, A2 και A3 σε ισο-οκτάνιο.

Χ.Κ. ¹ (min)	Ένωση	Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού (ppm) (mg l ⁻¹)											
		Υλικό A1				Υλικό A2				Υλικό A3			
		5	10	30	60	5	10	30	60	5	10	30	60
3,12	2,2,5-τριμεθυλο-εξάνιο (1)	2,0	2,6	2,9	4,1	1,0	3,2	4,1	1,9	1,6	4,2	5,9	5,7
3,35	3,3-δimeθυλο-επτάνιο (2)	1,5	3,6	11,3	20,6	1,6	4,0	13,3	22,2	1,3	4,4	12,2	22,2
3,41	2,2,4-τριμεθυλο-3-εξέλιο ή ισ. ³	0,2	0,3	0,8	0,5	0,2	0,4	0,7	0,5	0,1	0,2	0,2	0,3
3,55	2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο ή ισ. (3)	3,4	6,4	13,7	23,8	3,5	7,1	10,9	22,4	3,0	5,6	5,1	18,7
3,86	2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (4)	8,7	12,8	16,3	17,3	8,9	14,5	18,5	16,1	7,6	16,9	17,5	17,8
4,24	2-αιθοξυ-2-μεθυλο-προπάνιο (5)	6,9	10,8	16,1	18,9	7,1	11,9	18,1	20,1	6,3	13,5	17,1	21,1
4,63	2-βουτεν-1-όλη (6)	12,9	17,8	20,8	19,0	12,7	20,5	23,6	19,6	10,9	22,9	22,2	21,4
5,21	2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόλη ή ισ. (7)	2,6	4,1	6,7	7,1	2,6	4,5	6,9	7,3	2,2	4,7	6,4	8,4
5,75	2,5-δimeθυλο-2-εξανόλη	1,3	1,9	2,3	2,1	1,2	2,0	1,6	1,9	0,9	1,1	1,5	1,9
5,97	5-μεθυλο-3-εξανόλη ή ισ.	0,7	1,0	1,3	1,4	0,7	1,1	1,6	1,6	0,6	1,2	1,4	1,4
6,42	2,4-δimeθυλο-πεντάνιο ή ισ. (8)	0,4	1,1	3,6	7,2	0,4	1,1	4,4	7,7	0,3	1,2	3,9	7,7
7,10	2,2,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη ή ισ. (9)	1,8	2,6	4,0	4,8	1,8	2,9	4,4	4,8	1,5	3,2	4,2	5,3
7,27	2,4,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη ή ισ.	1,9	2,7	3,9	4,5	1,8	3,0	4,4	4,2	1,7	3,3	4,2	5,0
7,41	2,2-δimeθυλο-εξανόλη ή ισ. (10)	0,5	1,7	5,7	12,0	0,8	2,0	6,7	12,3	0,7	2,2	6,3	11,9

7,73	4,4-διμεθυλο-πεντένιο ή ισ. (11)	6,2	8,6	10,1	13,2	6,2	9,5	11,2	8,7	6,5	10,5	11,0	10,4
7,93	2,4,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη ή ισ.	0,3	0,5	1,1	1,7	0,2	0,5	1,0	1,8	0,1	0,5	1,1	1,8
8,58	3-οκτανόλη	0,2	0,6	1,9	3,8	0,2	0,5	2,0	3,8	0,2	0,5	2,0	3,9
8,86	2,2,3,3,5,6-επταμεθυλο-επτάνιο ή ισ.	0,3	0,7	2,6	5,9	-	0,7	2,9	5,5	0,2	1,1	2,8	5,7
9,62	2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο ή ισ. (12)	0,4	1,5	6,9	14,3	0,4	1,5	8,0	15,0	0,4	1,8	7,5	15,3
12,11	Άγνωστη ένωση (13)	1,2	3,8	15,5	30,7	1,3	4,2	18,1	31,9	1,0	4,8	17,2	33,0
12,40	2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισ. (14)	1,6	3,1	12,9	27,0	1,4	3,5	14,9	26,2	1,1	4,0	14,1	27,5
12,75	3-μεθυλο-εννεάνιο (15)	0,7	2,9	14,7	31,6	0,6	3,2	17,5	31,2	0,6	3,8	16,3	32,7
12,90	2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισ. (16)	1,8	4,3	17,0	35,2	1,7	4,8	20,1	34,7	1,5	5,8	18,8	36,2
13,65	2,6-διμεθυλο-εντεκάνιο	0,1	0,8	1,1	2,5	-	0,5	2,2	3,8	-	0,4	2,1	4,1
13,96	Άγνωστη ένωση	1,1	2,0	2,7	2,5	1,0	1,8	2,9	4,0	0,9	1,6	2,8	1,4
14,22	2,5-διμεθυλο-εξάνιο ή ισ. (17)	0,1	0,8	3,9	8,9	0,1	0,7	4,6	8,8	0,1	0,9	4,4	9,5
14,65	Άγνωστη ένωση	0,5	1,0	2,3	4,9	0,5	1,0	2,7	4,1	0,1	0,8	2,4	4,5
15,30	2,2,4-τριμεθυλο-δεκάνιο ή ισ. (18)	0,6	1,2	2,9	6,2	0,4	1,2	3,7	5,7	0,4	1,2	3,2	6,6
15,66	2,5,9-τριμεθυλο-δεκάνιο ή ισ. (19)	0,5	1,1	3,9	7,9	0,4	1,2	4,7	7,9	0,4	1,3	4,3	8,6
16,04	2,2,6-τριμεθυλο-δεκάνιο ή ισ. (20)	0,1	0,3	2,0	4,7	-	0,5	2,3	4,9	-	0,4	2,1	4,7
17,62	2,5-διμεθυλο-δεκατετράνιο ή ισ. (21)	0,3	-	3,5	6,0	0,3	0,9	3,2	5,6	0,1	0,8	3,0	5,9
17,95	3-οκτανόλη ή ισ.	1,9	3,1	3,2	2,5	1,9	3,1	3,9	2,9	1,9	2,2	3,3	2,8
24,67	Άγνωστη ένωση (22)	0,3	0,8	3,3	7,8	0,3	0,8	4,0	7,5	0,2	0,9	3,9	7,6
26,18	2,2-διμεθυλο-1-προπανόλη ή ισ. (23)	0,3	1,0	4,8	7,9	-	1,2	5,5	10,7	0,3	1,3	0,6	10,4
26,78	Άγνωστη ένωση	-	0,5	1,7	3,9	0,1	0,5	2,2	5,7	0,1	0,6	2,6	4,1
27,91	2,2,4,4,6,8-επταμεθυλο-εννεάνιο ή ισ.	-	0,3	1,6	3,9	-	0,4	1,9	4,2	-	0,3	2,3	4,1
28,38	2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο ή ισ. (24)	0,4	2,4	11,9	25,0	0,6	2,8	14,9	28,5	0,6	3,0	15,1	27,2
28,75	2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο ή ισ. (25)	2,7	7,1	28,3	62,1	2,7	8,7	35,0	64,0	2,6	9,4	35,6	61,1



29,79	2,2,4,4,-τετραμεθυλο-οκτάνιο (26)	0,2	1,5	7,9	15,3	0,3	1,8	9,9	18,6	0,2	1,9	10,0	17,4
29,97	Άργωστη ένωση (27)	0,4	2,2	11,5	23,0	0,4	2,7	14,5	26,8	0,4	2,9	14,7	24,8
31,03	2,2,4,4,5,5,7,7-οκταμεθυλο-οκτάνιο (28)	-	0,8	4,0	7,9	0,1	0,9	4,7	9,4	0,1	0,9	5,0	8,0
41,96	Μεθυλεστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος (IS ⁴) (29)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
45,31	1,2-Benzenedicarboxylic acid (30)	1,9	4,0	3,8	0,1	0,5	3,7	4,2	0,2	-	318,1	4,0	1,0

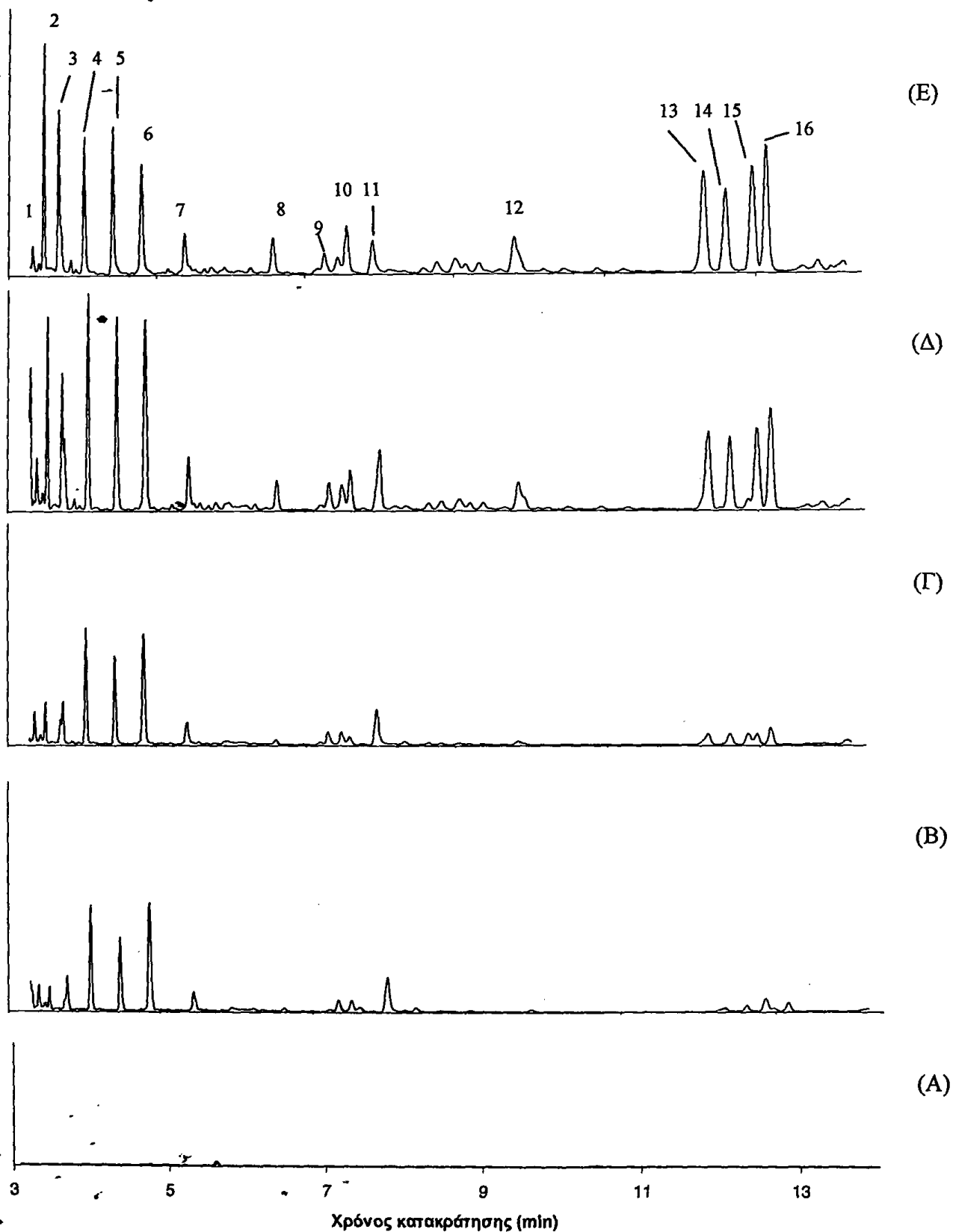
¹Χ.Κ. Χρόνος κατακράτησης

² οι αριθμοί στην παρένθεση δείχνουν τις ενώσεις στις οποίες αντιστοιχούν οι κορυφές στα χρωματογραφήματα που παρουσιάζονται πιο κάτω

³ ισ. ισομερή

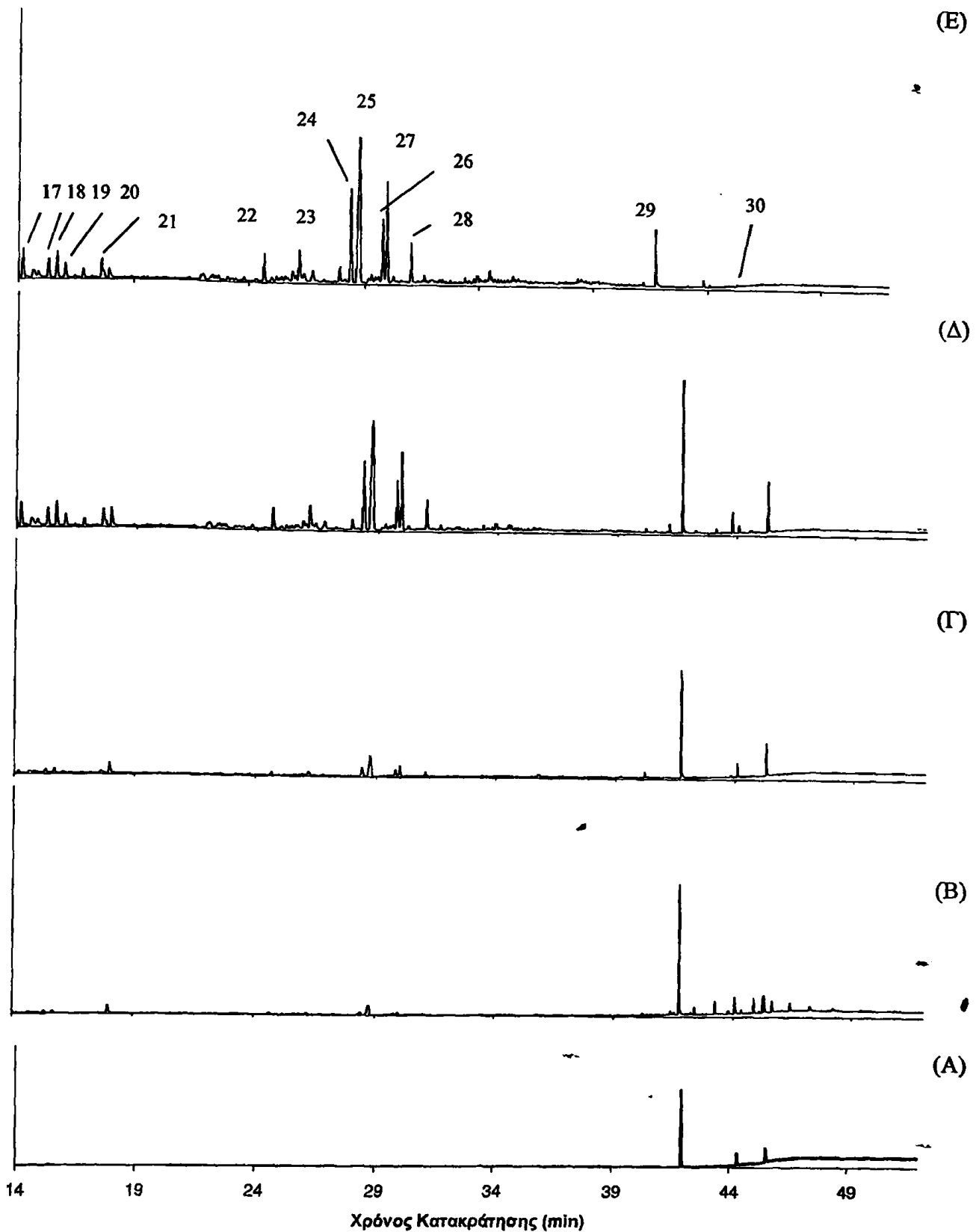
⁴ IS εσωτερικό πρότυπο



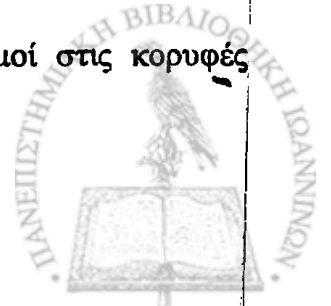


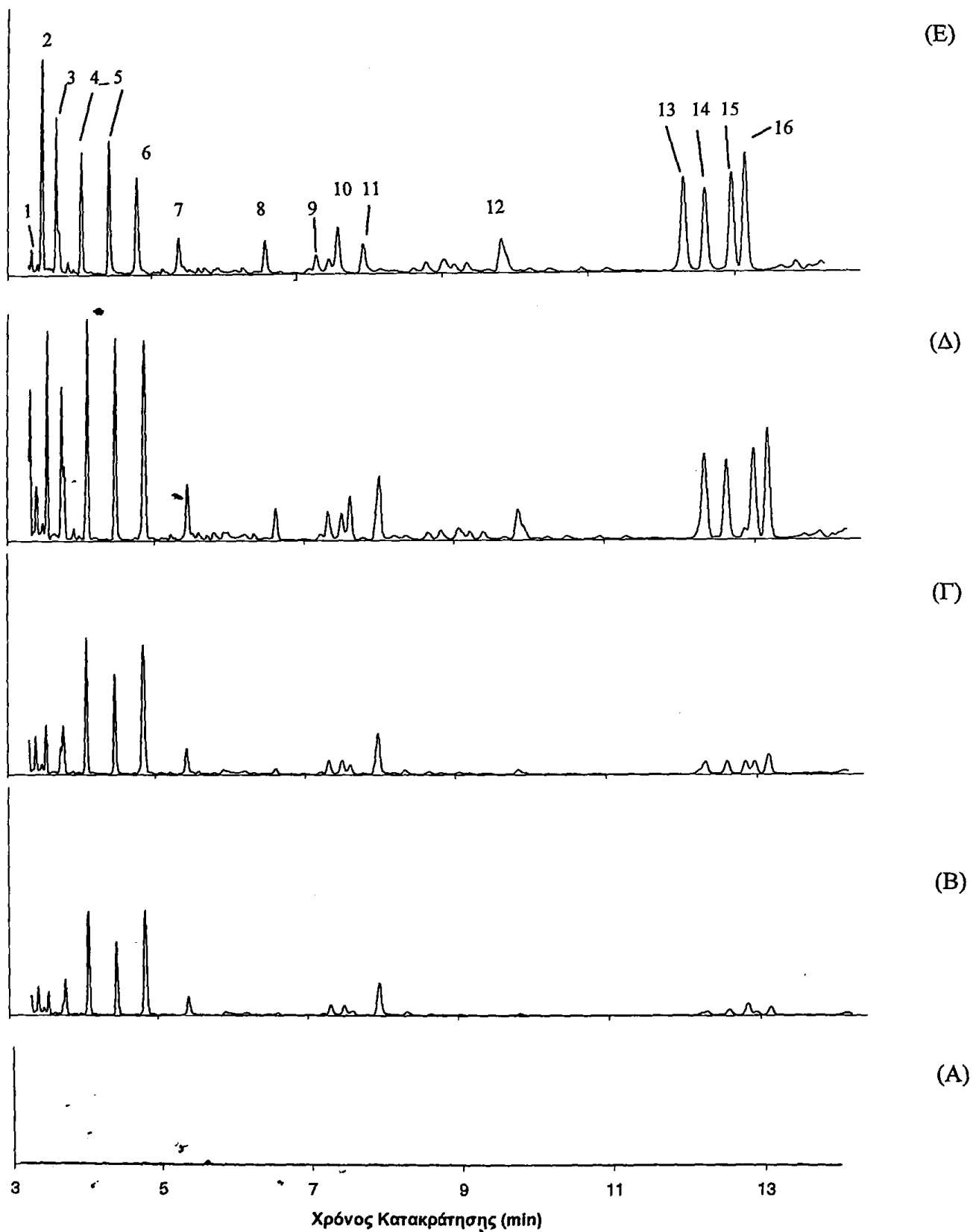
Πίνακας 20α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα A1 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (A) 1 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 27.





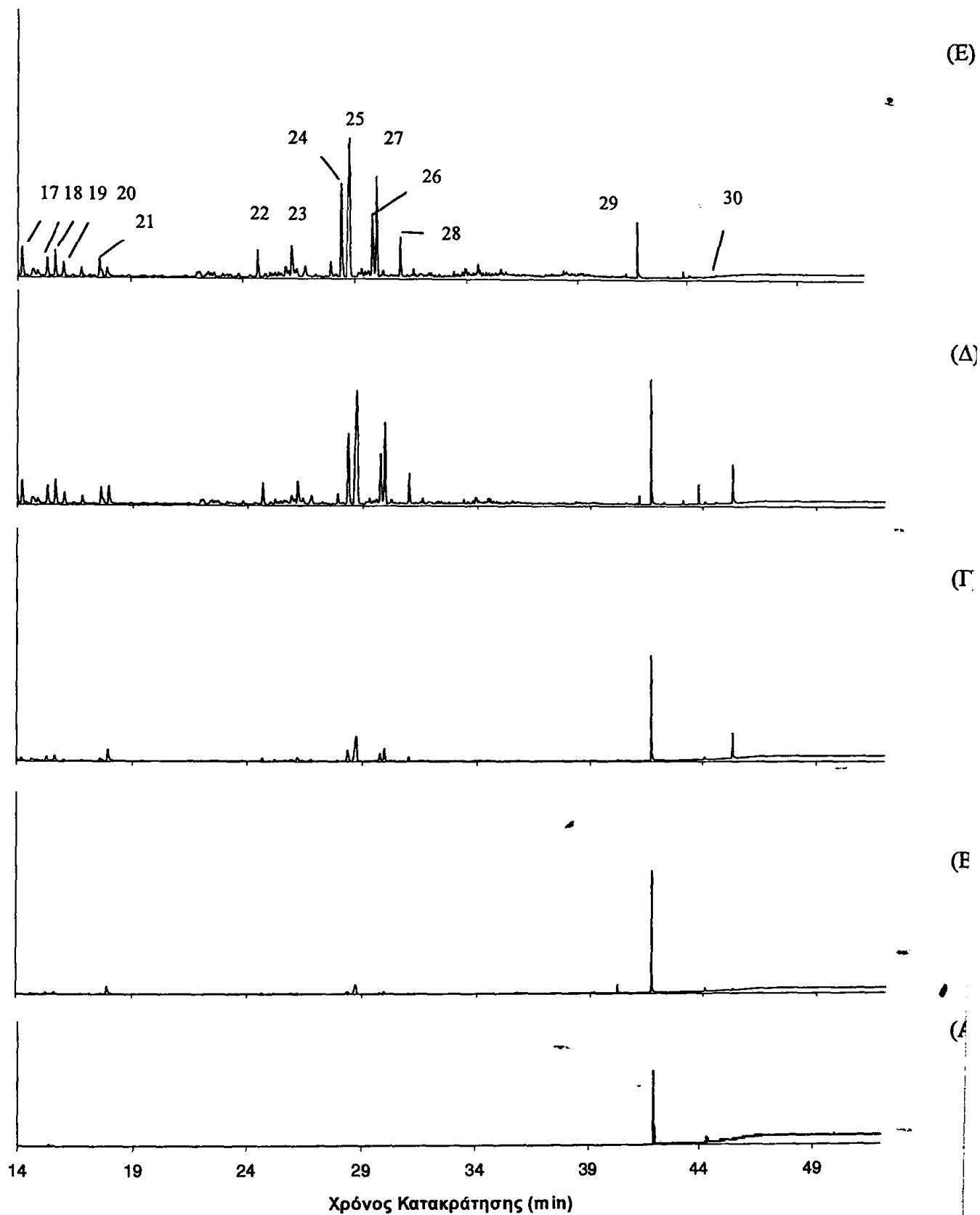
Σχήμα 20β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα A1 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 27.





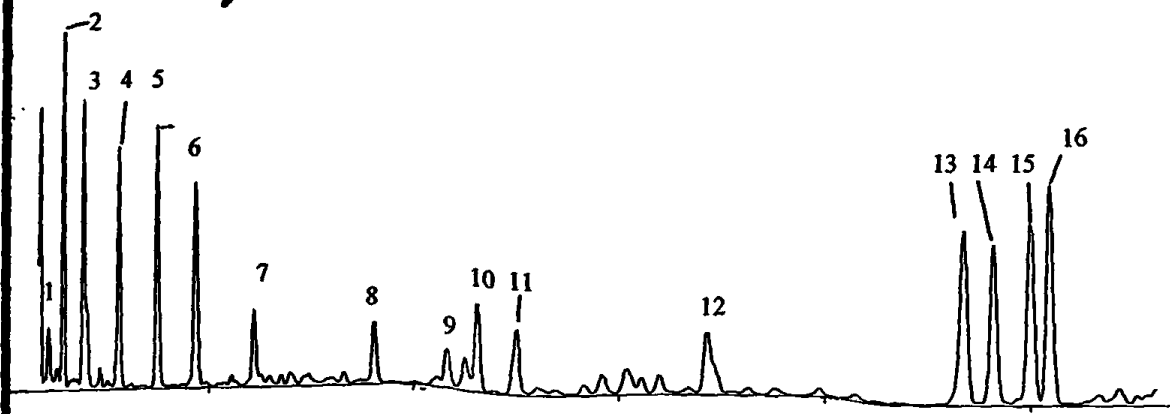
Σχήμα 21α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα A2 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (Α) 0 kGy, (Β) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (Ε) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 27.



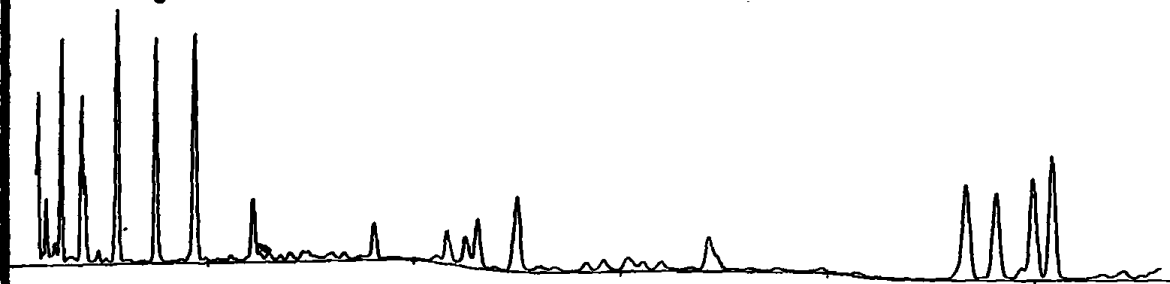


Σχήμα 21β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα A2 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 27.

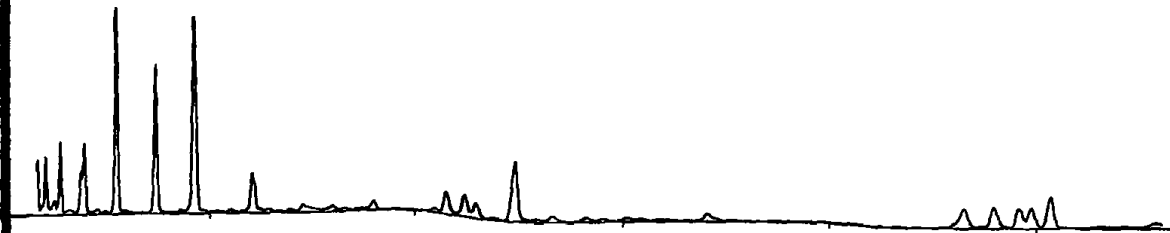
(E)



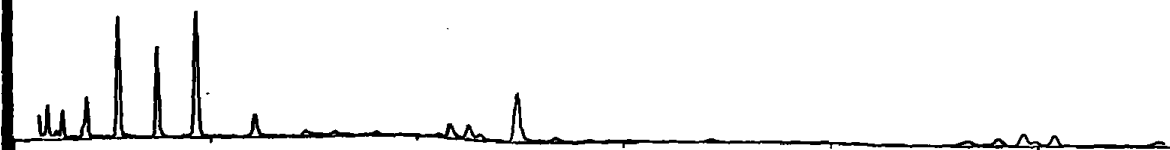
(Δ)



(Γ)



(B)

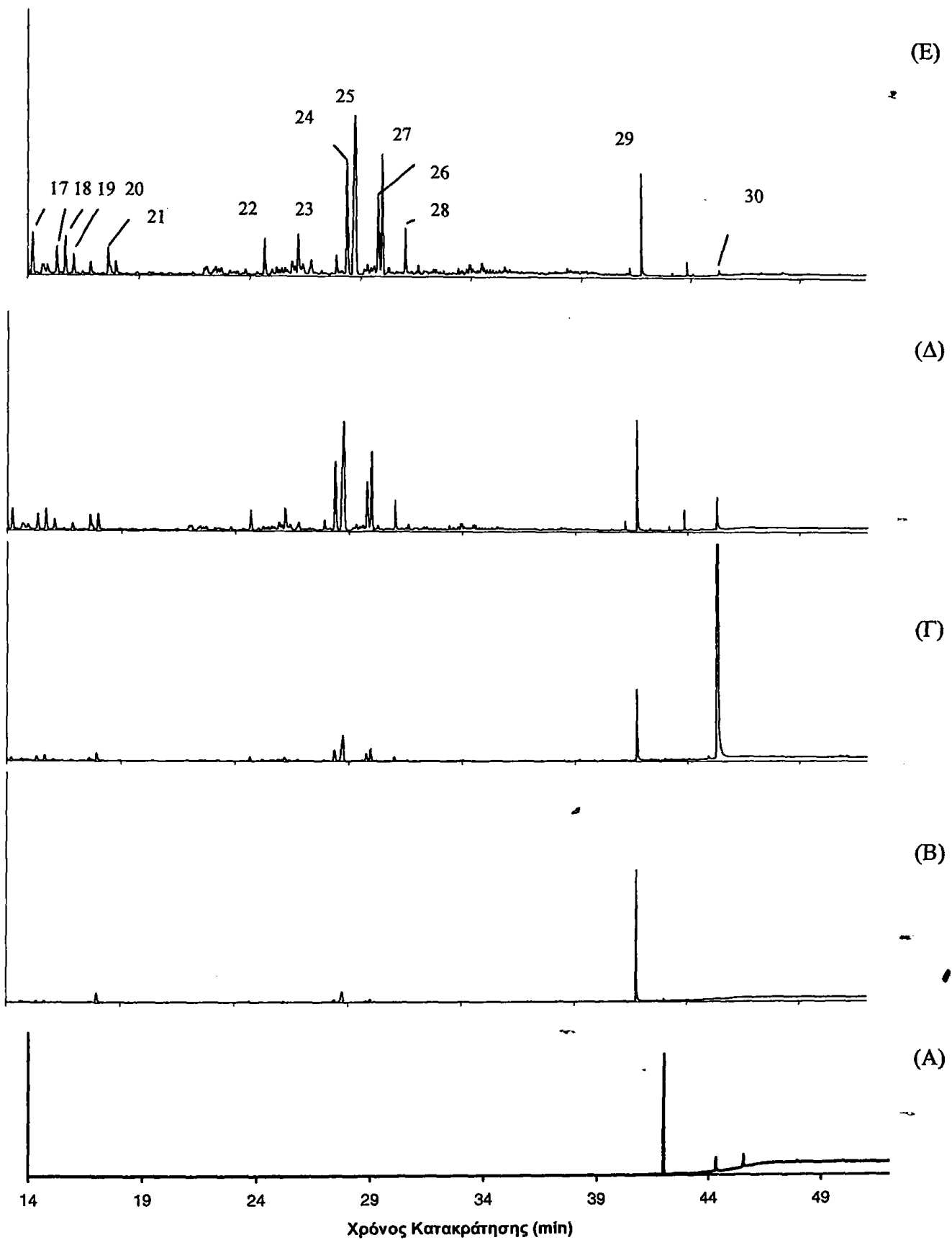


(A)



μα 22α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα A3 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 27.





Σχήμα 22β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα A3 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (Α) 0 kGy, (Β) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (Ε) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 27.

αλκένιο με 7 άτομα άνθρακα, δέκα αλκοόλες με 4 έως 8 άτομα άνθρακα, μία κετόνη με 8 άτομα άνθρακα και ένα δικαρβοξυλικό οξύ με 10 άτομα άνθρακα. Επιπλέον, καταγράφηκαν έξι άγνωστες ενώσεις.

Σύμφωνα με τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων ραδιόλυσης για το υλικό A1, όπως φαίνεται στον Πίνακα 27, τα κυριότερα προϊόντα από πλευράς συγκέντρωσης που παράχθηκαν στα 10 kGy ήταν: 2-βουτεν-1-όλη (17,8 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (12,8 ppm), 2-αιθοξυ-2-μεθυλο-προπάνιο (10,8 ppm), 4,4-διμεθυλο-πεντένιο (8,6 ppm) και 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (7,1 ppm). Στα 30 kGy κύρια προϊόντα ήταν: 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (28,3 ppm), 2-βουτεν-1-όλη (20,8 ppm), 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισομερή στα 12,90 min (17,0 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (16,3 ppm), 2-αιθοξυ-2-μεθυλο-προπάνιο (16,1 ppm), μία άγνωστη ένωση στα 12,11 min (15,5 ppm), 3-μεθυλο-εννεάνιο (14,7 ppm), 2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο (13,7 ppm), 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισομερή στα 12,40 min (12,9 ppm), 2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (11,9 ppm), μία άγνωστη ένωση στα 29,97 min (11,5 ppm), 3,3-διμεθυλο-επτάνιο (11,3 ppm) και 4,4-διμεθυλο-πεντένιο (10,1 ppm). Τέλος, στα 60 kGy κύρια προϊόντα (> 20 ppm) ήταν: 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (62,1 ppm), 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισομερή στα 12,90 min (35,2 ppm), 3-μεθυλο-εννεάνιο (31,6 ppm), μία άγνωστη ένωση στα 12,11 min (30,7 ppm), 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισομερή στα 12,40 min (27,0 ppm), 2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (25,0 ppm), 2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο (23,8 ppm), μία άγνωστη ένωση στα 29,97 min (23,0 ppm) και 3,3-διμεθυλο-επτάνιο (20,6 ppm).

Γενικά, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στα προϊόντα ραδιόλυσης μεταξύ του υλικού που περιείχε ανακυκλωμένο στρώμα LDPE και εκείνου που περιείχε παρθένο στρώμα σε όλες τις απορροφούμενες δόσεις, παρά μόνο διαφορές της τάξης των 0,1-4 ppm στη συγκέντρωση διαφόρων ενώσεων από υλικό σε υλικό.



ζ. Μελέτη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πόσιμου νερού σε επαφή με τις πολυμερικές μεμβράνες

Τα αποτελέσματα της οργανοληπτικής εξέτασης του πόσιμου νερού σε επαφή με τα ακτινοβολημένα, με ακτινοβολία ηλεκτρονίων, και μη πειραματικά υλικά A1, A2 και A3 στους 40 °C για 10 ημέρες παρουσιάζονται στον Πίνακα 28.

Καμία μεταβολή δεν παρατηρήθηκε στην οσμή το νερού που ήταν σε επαφή με τα τρία υλικά σε όλες τις δόσεις ακτινοβολήσης.

Αντίθετα, μεγάλη μεταβολή παρατηρήθηκε στη γεύση με την ακτινοβολήση, ακόμα και στη μικρότερη δόση των 5 kGy, όπου τα αποτελέσματα ήταν 3,2, 3,4 και 3,5 για τα υλικά A1,

Πίνακας 28. Επίδραση της ακτινοβολήσης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά πόσιμου νερού¹ σε επαφή² με τα υλικά A1, A2 και A3^{3,4}.

Δόση (kGy)	0	5	10	30	60
Γεύση					
A1	1,0±0,1	3,2±0,0	3,4±0,2	3,9±0,0	3,9±0,2
A2	1,5±0,2	3,4±0,0	3,4±0,1	3,9±0,1	3,9±0,2
A3	2,0±0,1	3,5±0,1	3,6±0,1	3,9±0,1	3,9±0,1
Οσμή					
A1	0	0	0	0	0
A2	0	0	0	0	0
A3	0	0	0	0	0

¹νερό από γυάλινο μπουκάλι

²10 ημέρες/ 40°C.

³όπου: 0 καμιά, 1 μικρή, 2 μέτρια, 3 έντονη, 4 πολύ έντονη διαφορά

⁴όριο αποδοχής η τιμή 1



A2 και A3, αντίστοιχα. Μετά τα 30 kGy δεν παρατηρήθηκε μεταβολή και τα αποτελέσματα έφτασαν την τιμή 3,9 και για τα τρία δείγματα. Η γεύση του νερού χαρακτηρίστηκε «γλυκίζουσα», «κεριού» (wax-like), «γλυκερή προς πλαστική». Προϊόντα ραδιόλυσης λόγω ακτινοβόλησης, όπως αλδεΐδες, κετόνες, αλκοόλες, καρβοξυλικά οξέα και υδρογονάνθρακες, συμβάλλουν στην αλλαγή των οργανοληπτικών ιδιοτήτων στα ακτινοβολημένα πολυμερή A1, A2 και A3 λόγω ανάπτυξης δυσοσμιών (Azuma και συν. 1983, 1984, Deschenes και συν. 1995, Buchalla και συν. 2000). Ωστόσο, ακόμα και στη δόση των 5 kGy παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στη γεύση του πόσιμου νερού. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι η μεγάλη διάρκεια επαφής νερού-πολυμερούς (10 ημέρες στους 40 °C). Επιπρόσθετα, η ακτινοβόληση παρουσία αέρα οδηγεί σε οξείδωση του πολυμερούς, συμβάλλοντας στην παραγωγή δυσοσμιών, η οποία συνεχίζεται και μετά την ακτινοβόληση, με διάχυση του οξυγόνου στο πολυμερές (Azuma και συν. 1984, Spadaro και συν. 1992, Goldman και συν. 1996, Carlsson και συν. 2001, Suarez and Mano 2001). Τα ανακυκλωμένα πολυμερή είναι πιο ευαίσθητα στην οξείδωση σε σύγκριση με τα παρθένα υλικά, συμβάλλοντας, έτσι, πιο έντονα στην ανάπτυξη δυσοσμιών. Επομένως, είναι πιθανό για το λόγο αυτό να παρατηρούνται και οι διαφορές στις τιμές.

Τέλος, δεν παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος του νερού μετά από επαφή με τα τρία υλικά, τόσο για τα μη ακτινοβολημένα όσο και για τα ακτινοβολημένα δείγματα σε όλες τις δόσεις. Τα αποτελέσματα στο χρώμα δεν παρουσιάζονται.



5.2.2 Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των συνεζωθημένων υλικών B1, B2, B3 (PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE, 15/5/50/15/15 % κ.β.)

α. Μηχανικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα της Αντοχής στον εφελκυσμό, της % Επιμήκυνσης στο όριο θραύσης και του Συντελεστή Young κατά την ακτινοβόληση των υλικών B1, B2 και B3 με ακτινοβολία ηλεκτρονίων δίνονται στον **Πίνακα 29**.

Παρατηρήθηκαν ορισμένες διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες σε ορισμένες περιπτώσεις μετά την ακτινοβόληση.

Το υλικό B1 δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή στην αντοχή στον εφελκυσμό και στην % επιμήκυνση στο όριο θραύσης και για τις δύο κατευθύνσεις σε όλες τις δόσεις.

Στην περίπτωση του υλικού B2 παρατηρήθηκε μείωση της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης από τα 5 kGy. Η μείωση αυτή έφτασε στα 60 kGy ποσοστό 15,8 % κατά τη διεύθυνση της μηχανής (m.d) και 17,8 % κατά την, κάθετη κατεύθυνση (c.d.). Αντίθετα, καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στην αντοχή στον εφελκυσμό και στις δύο κατευθύνσεις σε όλες τις δόσεις.

Τέλος, στην περίπτωση του υλικού B3 καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στην % επιμήκυνση στο όριο θραύσης και για τις δύο κατευθύνσεις σε όλες τις δόσεις, ενώ, αντίθετα, σημειώθηκε αύξηση της αντοχής στον εφελκυσμό στα 60 kGy, κατά 37,7 % στη διεύθυνση της μηχανής (m.d) και κατά 27,7 % στην κάθετη κατεύθυνση.



Πίνακας 29. Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις μηχανικές ιδιότητες των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3 κατά τη διεύθυνση της μηχανής (md) και την κάθετη διεύθυνση (cd).

Υλικό	Δόση (kGy)	Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)		% Επιμήκυνση στο όριο θραύσης (%)		Συντελεστής Young (MPa)		
		md	cd	md	cd	md	cd	
B1	0	18,3±1,5	13,7±2,2	340±26	384±41	140±25	169±18	
	5	21,9±3,0	16,5±1,0	393±45	405±29	164±32	165±22	
	10	20,1±2,2	16,8±2,6	368±34	414±36	157±34	167±19	
	30	23,1±2,8	17,2±3,6	398±50	412±37	174±31	178±42	
	60	18,6±1,4	15,4±2,3	334±34	342±30	164±28	171±32	
		0	22,7±1,9	17,70±2,55	411±23	438±32	164±31	185±11
B2	5	19,7±1,1	16,4±1,6	347±25	319±22	154±20	164±35	
	10	22,1±1,0	19,7±2,4	371±13	401±54	163±18	157±36	
	30	19,4±2,2	17,7±1,7	325±46	366±37	152±34	150±29	
	60	20,8±1,7	18,6±1,4	346±37	360±28	156±28	165±39	
		0	18,8±1,7	15,5±2,0	386±27	455±31	139±16	170±14
		5	22,8±2,4	18,6±1,1	401±41	424±18	109±14	183±37
B3	10	24,9±2,4	18,9±2,3	437±36	429±38	115±16	164±26	
	30	19,7±1,6	17,8±1,4	361±29	398±31	110±12	163±20	
	60	25,7±2,4	19,9±2,0	442±36	461±31	115±15	169±33	
		0	18,8±1,7	15,5±2,0	386±27	455±31	139±16	170±14
		5	22,8±2,4	18,6±1,1	401±41	424±18	109±14	183±37
		10	24,9±2,4	18,9±2,3	437±36	429±38	115±16	164±26

Καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε στο συντελεστή Young των τριών υλικών (B1, B2, B3) και για τις δύο κατευθύνσεις και σε όλες τις δόσεις.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν οφείλονται τόσο στη δομή των επιμέρους πολυμερών που αποτελούν την πολυστρωματική δομή των υλικών (η ύπαρξη ανακυκλωμένου LDPE ως ενδιάμεσο στρώμα πιθανώς οδηγεί σε αλλαγές που δεν παρατηρούνται στο παρθένο υλικό B1), όσο και σε ταυτόχρονα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβόληση των πολυμερών, όπως σχηματισμός σταυροδεσμών, διασπάσεις αλυσίδων κ.τ.λ. (Naddeo και συν., 2001). Επιπρόσθετα, η μείωση της επιμήκυνσης καθώς και η αύξηση της αντοχής στον εφέλκυσμό, που παρατηρήθηκαν για τα υλικά B2 και B3, είναι φαινόμενα που συμβαίνουν λόγω σχηματισμού σταυροδεσμών (βλ. σελ. 64), κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μελέτης σχηματισμού σταυροδεσμών (gel-fraction) (Πίνακας 32).

β. Θερμικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων στο σημείο τήξεως των υλικών B1, B2 και B3 δίνονται στον Πίνακα 30. Τα θερμοδιαγράμματα που ελήφθησαν (δεν παρουσιάζονται εδώ) έδειξαν δύο κορυφές, λόγω των δύο κρυσταλλικών μορφών, δηλαδή των PE και PA, αντίστοιχα (Yagoudi και συν., 1999).

Γενικά, η ακτινοβόληση δεν προκάλεσε σημαντικές μεταβολή στην τιμή T_m των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3.

Μια αύξηση κατά ~ 1 °C του T_m του PA παρατηρήθηκε στα 10 kGy για το υλικό B2 και στα 5 kGy για το υλικό B3 για να μειωθεί στα 60 kGy και να επανέλθει στην αρχική τιμή, αντίστοιχα, του μη ακτινοβολημένου δείγματος. Αντίθετα, το T_m του PE



Πίνακας 30. Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας

στο σημείο τήξεως των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3.

Υλικό	Δόση (kGy)	Σημείο τήξεως (Tm) (°C)	
		PA	PE
B1	0	193,8±1,5	110,9±0,1
	5	194,8±0,1	111,9±0,2
	10	196,5±0,6	112,1±0,3
	30	195,8±0,1	111,7±0,1
	60	193,7±0,4	111,7±0,1
B2	0	194,7±0,4	111,0±0,2
	5	195,3±1,0	111,9±0,1
	10	196,2±0,2	112,2±0,1
	30	195,6±0,7	111,9±0,1
	60	194,6±0,3	111,9±0,1
B3	0	194,9±0,3	111,2±0,2
	5	196,1±0,1	112,0±0,1
	10	196,0±0,2	112,1±0,3
	30	195,3±0,3	111,7±0,1
	60	194,3±0,2	111,4±0,1

αυξήθηκε κατά ~ 1 °C στα υλικά B1 και B2 (ποσοστό 0,7 και 0,8 %, αντίστοιχα) στα 60 kGy.

Οι διαφορές, ωστόσο, που παρατηρούνται στο σημείο τήξεως των υλικών B1, B2 και B3 είναι πολύ μικρές και μπορεί να οφείλονται στα πολύπλοκα φαινόμενα ταυτόχρονων διασπάσεων, σχηματισμού ελευθέρων ριζών, αντιδράσεων και σταυροδεσμών λόγω ακτινοβόλησης και αύξησης της θερμοκρασίας, το τελικό αποτέλεσμα των οποίων οδηγεί στα αποτελέσματα που ελήφθησαν.



γ. Διαπερατότητα στο οξυγόνο και την υγρασία

Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης έρχονται σε καλή συμφωνία με τις τιμές της διαπερατότητας σε οξυγόνο και τους υδρατμούς των υλικών B1, B2 και B3 στις διάφορες δόσεις ακτινοβολίας ηλεκτρονίων, όπου και εδώ δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές σύμφωνα με τον Πίνακα 31. Όπως είναι αναμενόμενο, η ύπαρξη PA και LDPE στην πολυστρωματική δομή δίνει υλικό φραγμού στα αέρια και υψηλό φραγμό στους υδρατμούς (Πίνακας 31).

Πίνακας 31. Επίδραση της ακτινοβολήσης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στη διαπερατότητα των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3 σε οξυγόνο και υδρατμούς.

Υλικό	Δόση (kGy)	Διαπερατότητα σε Οξυγόνο		Διαπερατότητα σε Υδρατμούς	
		$\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$		$\text{g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$	
B1	0	83,2±7,4		1,7±0,4	
	5	80,5±0,8		1,6±0,1	
	10	90,6±0,8		1,3±0,1	
	30	87,6±0,5		1,1±0,4	
	60	72,5±2,0		1,1±0,2	
B2	0	80,0±2,2		1,9±0,2	
	5	84,4±0,4		1,3±0,4	
	10	85,7±1,5		1,7±0,1	
	30	85,5±4,9		1,6±0,2	
	60	79,2±4,9		1,2±0,4	
B3	0	87,9±2,3		1,9±0,1	
	5	93,1±5,4		1,2±0,4	
	10	84,2±1,1		1,2±0,5	
	30	87,1±1,7		1,4±0,1	
	60	85,4±0,1		1,1±0,5	



Η διαπερατότητα στα αέρια εξαρτάται κυρίως από το PA (υλικό φραγμού σε αντίθεση με το PE που είναι υλικό χαμηλού φραγμού στα αέρια), ενώ στους υδρατμούς από το PE ως υλικό υψηλού φραγμού.

Δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στη διαπερατότητα στο οξυγόνο, και μόνο μικρές αυξήσεις στις χαμηλές δόσεις (10 kGy) με μικρή μείωση, όχι σημαντική, στα 60 kGy.

Η διαπερατότητα στους υδρατμούς παρέμεινε αμετάβλητη για το υλικό B1, ενώ για τα υλικά B2 και B3 σημείωσε μικρή μείωση, όχι σημαντική, στα 60 kGy.

Η μεταφορά ενός αερίου είναι πολύπλοκο φαινόμενο που εξαρτάται από παράγοντες όπως ο βαθμός κρυσταλλικότητας, τη δημιουργία σταυροδεσμών, η διάσπαση των αλυσίδων, η αποικοδόμηση λόγω οξείδωση, η δημιουργία και οι αντιδράσεις των παραγόμενων ελευθέρων ριζών, η ανακύκλωση κ.τ.λ., το καθαρό αποτέλεσμα των οποίων οδηγεί στα αποτελέσματα που ελήφθησαν (Naddeo και συν., 2001).

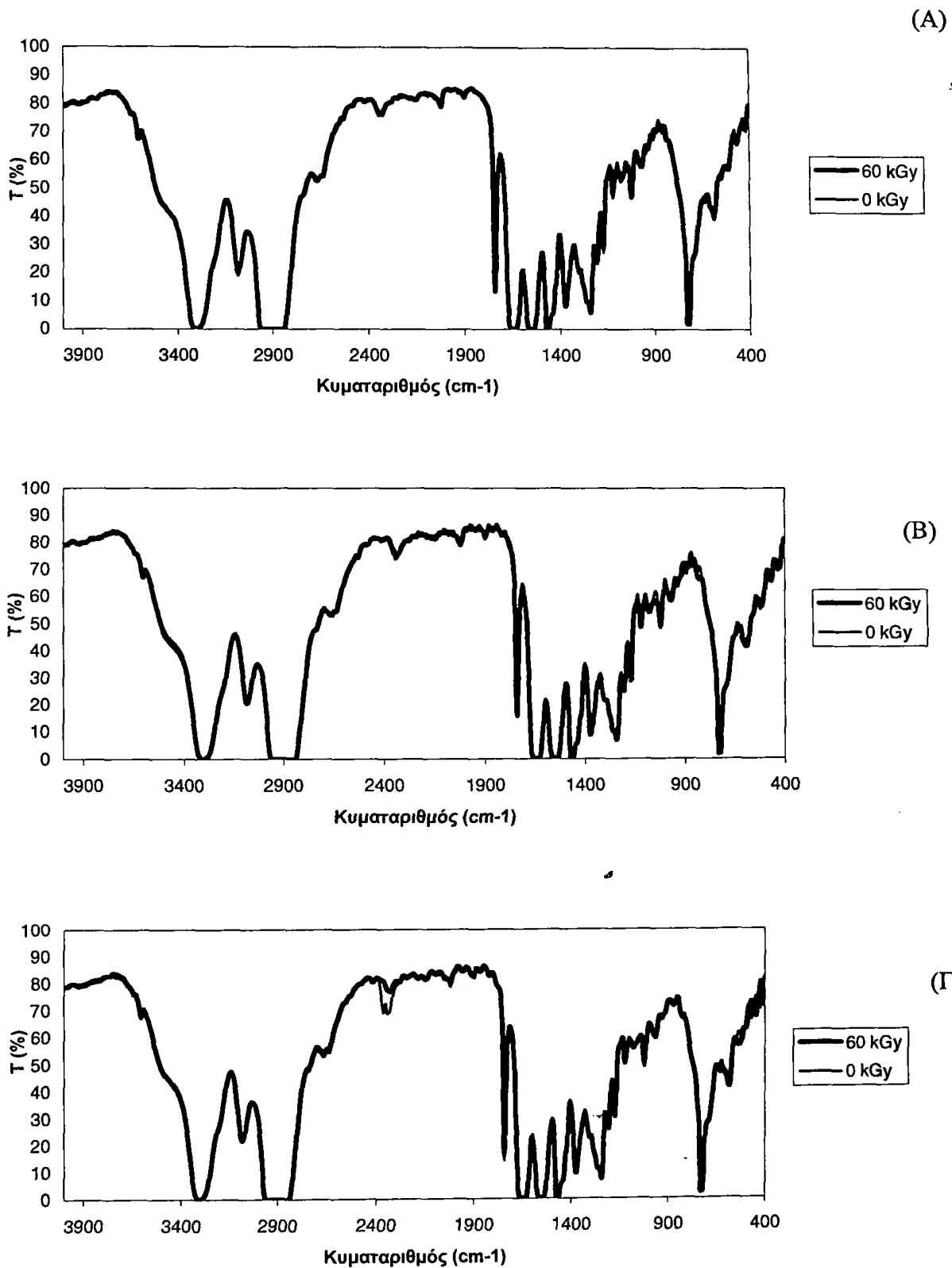
δ. Μελέτη της δομής με φασματοσκοπία FTIR

Στο Σχήμα 23 παρουσιάζονται οι συγκρίσεις των φασμάτων των τριών υλικών στα 0 και 60 kGy.

Η μελέτη των φασμάτων IR των δειγμάτων B1, B2 και B3, πριν και μετά την ακτινοβολή τους με ακτινοβολία ηλεκτρονίων δεν έδειξε σημαντικές αλλαγές στη δομή τους, και μόνο μικρές διαφορές, κυρίως στην περίπτωση του υλικού B3.

Συγκεκριμένα, για το υλικό B2 παρατηρείται πιο οξεία κορυφή στα 2336 cm^{-1} και στα 2357 cm^{-1} , πιθανώς χαρακτηριστικές διπλών δεσμών αλκενίων, που μειώνεται στα 60 kGy. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα μέχρι τώρα αποτελέσματα.





Σχήμα 23. Φάσματα IR για τα δείγματα (Α) Β1, (Β) Β2 και (Γ) Β3, πριν και μετά από ακτινοβολή τους με ακτινοβολία ηλεκτρονίων στα 60 kGy.



Στην περίπτωση του υλικού B3 η κορυφή στα 2336 cm^{-1} και στα 2357 cm^{-1} μειώνεται στα 60 kGy.

ε. Μελέτη δημιουργίας σταυροδεσμών μετά την ακτινοβολήση (gel-fraction)

Στον Πίνακα 32 δίνονται τα ποσοστά σχηματισμού σταυροδεσμών (% gel-fraction) στη δομή του LDPE των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3 μετά από ακτινοβολήση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στα 60 kGy. Το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στην κρυσταλλικότητα του LDPE (ανάλυση DSC) λόγω σχηματισμού σταυροδεσμών, μπορεί να εξηγηθεί, όπως έχει εξηγηθεί και πιο πάνω, από το ότι σταυροδεσμοί σχηματίστηκαν στην άμορφη περιοχή του LDPE, όπου η κινητικότητα των μορίων είναι μεγαλύτερη από ότι στην κρυσταλλική περιοχή (Khopakdar και συν., 2006). Το σύνθετο φαινόμενο της ακτινοβολήσης έδωσε τα συγκεκριμένα αποτελέσματα.

Πίνακας 32. Ποσοστό σχηματισμού σταυροδεσμών στη δομή των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3 μετά από ακτινοβολήση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στα 60 kGy.

Υλικό	Gel-fraction (%)
B1	37,17±0,83
B2	38,00±1,22
B3	43,12±3,81



στ. Μελέτη παραγωγής προϊόντων ραδιόλυσης (GC/MS)

Στον Πίνακα 33 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού προσδιορισμού των κυριότερων προϊόντων ραδιόλυσης των υλικών B1, B2 και B3, μετά από ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις δόσεις των 5, 10, 30 και 60 kGy. Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα για τα ακτινοβολημένα και μη υλικά δίνονται στα Σχήματα 24α, 25α και 26α (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) και στα Σχήματα 24β, 25β και 26β (χρόνος κατακράτησης 14-52 min).

Τα περισσότερα προϊόντα παράχθηκαν μόλις από τα 5 kGy, των οποίων η συγκέντρωση αυξήθηκε αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης.

Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, αλκένια, κετόνες και αλκοόλες ήταν, όπως φαίνεται στον Πίνακα 33, τα κύρια προϊόντα ραδιόλυσης και στην περίπτωση των υλικών B1, B2 και B3. Πιο συγκεκριμένα, ανιχνεύτηκαν 21 κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με 6 έως 16 άτομα άνθρακα, ένα αλκένιο με 7 άτομα άνθρακα, έντεκα αλκοόλες με 4 έως 8 άτομα άνθρακα, μία κετόνη με 8 άτομα άνθρακα και ένα δικαρβοξυλικό οξύ με 10 άτομα άνθρακα. Επιπλέον, καταγράφηκαν επτά άγνωστες ενώσεις.

Με βάση τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων ραδιόλυσης για το υλικό B1, όπως φαίνεται στον Πίνακα 33, τα κυριότερα προϊόντα από πλευράς συγκέντρωσης που παράχθηκαν στα 10 kGy ήταν: 2-βουτεν-1-όλη (19,9 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (14,5 ppm), 2-αιθοξυ-2-μεθυλο-προπάνιο (12,0 ppm), 4,4-διμεθυλο-πεντένιο (9,8 ppm) και 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (9,8 ppm). Στα 30 kGy κύρια προϊόντα (>10 ppm) ήταν: 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (36,2 ppm), 2-βουτεν-1-όλη (17,6 ppm), 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισομερή (17,5 ppm), μία άγνωστη ένωση στα 12,11 min (15,5 ppm), 2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο



Πίνακας 33: Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στα προϊόντα ραδιόλυσης των πολυστρωματικών υλικών B1, B2 και B3 σε ισο-οκτάνιο.

Χ.Κ. ¹ (min)	Ένωση	Δόση (kGy)	Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού (ppm) (mg l ⁻¹)											
			Υλικό B1			Υλικό B2			Υλικό B3					
			5	10	30	60	5	10	30	60	5	10	30	60
3,12	2,2,5-τριμεθυλο-εξάνιο (1)		1,9	3,5	2,5	0,2	1,6	3,1	2,3	1,8	0,6	0,7	1,7	2,3
3,35	3,3-διμεθυλο-επτάνιο (2)		1,6	4,3	11,1	14,2	0,2	0,2	15,2	17,6	0,3	3,8	16,1	18,1
3,55	2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο ή ισ. (3)		0,1	2,6	8,7	13,4	4,0	6,1	12,8	15,2	3,8	2,2	11,5	14,6
3,60	2,2,5,5-τετραμεθυλο-εξάνιο ή ισ.		3,6	5,0	4,5	1,6	0,2	0,5	5,6	3,5	0,1	4,6	5,5	3,8
3,86	2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (4)		9,3	14,5	14,4	10,2	10,3	17,5	20,6	13,7	9,8	14,0	20,3	13,4
4,24	2-αιθοξυ-2-μεθυλο-προπάνιο (5)		7,1	12,0	14,2	12,7	7,9	14,3	20,5	16,0	7,5	11,3	19,5	16,8
4,63	2-βουτεν-1-όλη (6)		13,5	19,9	17,6	11,5	14,6	24,3	26,5	17,1	13,9	19,0	25,8	15,9
5,21	2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόλη ή ισ. (7)		2,5	4,1	5,5	4,6	2,8	5,2	7,8	7,0	2,4	3,9	7,5	6,4
5,75	2,5-διμεθυλο-2-εξανόλη		0,7	0,8	1,2	1,5	0,3	0,7	1,7	1,2	0,3	1,3	1,2	1,5
5,97	5-μεθυλο-3-εξανόλη ή ισ.		0,6	1,1	0,7	1,0	0,7	1,3	1,6	1,2	0,6	1,1	1,7	1,1
6,42	2,4-διμεθυλο-πεντάνιο ή ισ. (8)		0,4	1,2	3,4	5,2	0,5	1,4	4,9	5,3	0,4	1,0	4,5	5,9
7,10	2,2,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη ή ισ. (9)		1,8	2,9	3,3	3,1	1,9	3,4	5,0	3,2	1,7	2,7	4,9	4,0
7,27	2,4,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη ή ισ.		1,9	3,0	2,9	2,7	1,9	3,3	5,0	3,8	1,7	2,8	4,8	3,6
7,41	2,2-διμεθυλο-εξανόλη ή ισ. (10)		0,9	2,1	6,0	8,2	1,0	2,6	7,8	11,5	0,9	1,9	7,2	9,5

7,73	4,4-διμεθυλο-πεντένιο ή ισ. (11)	6,4	9,8	7,7	5,1	7,1	11,2	12,6	7,1	6,7	9,1	12,6	7,3
7,93	2,4,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη ή ισ.	-	-	0,4	1,2	0,3	0,6	1,4	1,6	0,2	0,5	1,3	1,3
8,58	3-οκτανόλη	0,2	0,6	1,6	2,7	-	0,7	2,5	2,5	0,2	0,5	2,4	2,8
8,86	2,2,3,3,5,6,6-επταμεθυλο-επτάνιο ή ισ.	0,3	0,8	2,2	3,7	0,1	0,8	3,5	4,3	0,1	0,7	3,2	4,3
9,62	2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο ή ισ. (12)	0,5	1,9	6,3	10,2	0,6	2,0	9,6	13,7	0,7	1,7	9,0	12,0
12,11	Άγνωστη ένωση (13)	1,2	4,8	15,5	22,1	1,2	5,1	20,7	26,5	1,2	4,1	19,6	25,7
12,40	2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισ. (14)	1,3	3,9	12,1	18,3	1,4	4,3	16,2	22,6	1,3	3,4	15,8	20,1
12,75	3-μεθυλο-εννεάνιο (15)	0,7	4,0	15,3	21,5	0,7	4,4	20,4	25,6	0,7	3,3	18,6	25,2
12,90	2,2,4,4-ετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισ. (16)	1,9	5,7	17,5	24,5	1,9	6,3	23,4	28,8	1,8	4,9	21,5	28,0
13,65	2,6-διμεθυλο-εντεκάνιο	0,1	0,2	2,4	3,5	-	0,7	2,6	3,1	-	0,3	2,4	3,0
13,96	Άγνωστη ένωση	0,9	1,6	3,2	3,8	0,9	1,9	3,1	2,9	0,8	1,3	3,0	2,2
14,22	2,5-διμεθυλο-εξάνιο ή ισ. (17)	0,2	1,0	4,3	6,4	-	1,0	5,6	7,8	-	0,8	5,2	7,3
14,65	Άγνωστη ένωση	0,2	0,9	2,1	2,6	0,1	0,2	2,8	4,2	0,1	0,6	2,7	3,1
15,30	2,2,4-τριμεθυλο-δεκάνιο ή ισ. (18)	0,4	1,3	2,9	3,5	0,4	1,2	4,0	5,8	0,4	1,0	3,7	4,5
15,66	2,5,9-τριμεθυλο-δεκάνιο ή ισ. (19)	0,4	1,4	4,0	5,5	0,4	1,5	5,3	6,1	-	1,1	4,9	6,4
16,04	2,2,6-τριμεθυλο-δεκάνιο ή ισ. (20)	-	0,5 ^α	2,0	2,8	-	0,5	2,6	3,2	-	0,3	2,4	3,2
17,62	2,5-διμεθυλο-δεκατετράνιο ή ισ. (21)	0,1	0,7	2,9	3,8	-	0,9	3,8	5,4	0,1	0,6	3,5	4,6
17,95	3-οκτανόλη ή ισ.	1,6	2,7	2,4	1,1	1,7	2,6	3,2	2,0	1,4	1,7	3,1	1,8
24,67	Άγνωστη ένωση (22)	0,2	0,9	3,7	4,9	0,3	0,9	4,7	6,7	0,2	0,8	4,3	5,5
26,18	2,2-διμεθυλο-1-προπανόλη ή ισ. (23)	0,3	1,3	4,5	7,4	0,1	1,4	6,6	8,7	0,2	1,1	6,5	8,3
26,78	Άγνωστη ένωση	0,1	0,6	1,5	2,7	-	0,4	2,7	3,3	-	0,5	2,5	3,4
27,91	2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο ή ισ.	-	0,4	2,1	2,9	-	0,3	2,0	3,0	-	0,3	2,3	3,3
28,38	2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο ή ισ. (24)	0,6	3,3	15,4	17,9	0,6	3,6	17,3	22,5	0,6	2,6	16,1	21,4
28,75	2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο ή ισ. (25)	2,9	9,8	36,2	40,0	3,0	11,0	40,8	47,9	2,9	8,0	38,0	48,3

29,79	2,2,4,4,-τετραμεθυλο-οκτάνιο (26)	0,3	2,1	10,6	11,5	0,3	2,3	11,8	15,6	0,4	1,6	10,7	13,8
29,97	Άγνωστη ένωση (27)	0,5	3,2	15,4	16,3	0,5	3,5	16,9	22,3	-	2,5	15,6	19,8
31,03	2,2,4,4,5,5,7,7-οκταμεθυλο-οκτάνιο (28)	0,1	1,0	4,8	5,6	0,1	1,1	5,7	6,6	0,1	0,7	5,2	6,1
41,96	Μεθυλοστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος (IS ⁴) (29)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
44,10	Άγνωστη ένωση	5,6	0,1	-	-	0,1	-	-	1,2	0,7	4,4	-	2,9
45,31	1,2-Benzenedicarboxylic acid (30)	5,9	2,0	2,5	3,0	0,8	2,1	2,5	3,5	4,8	11,4	3,6	5,1

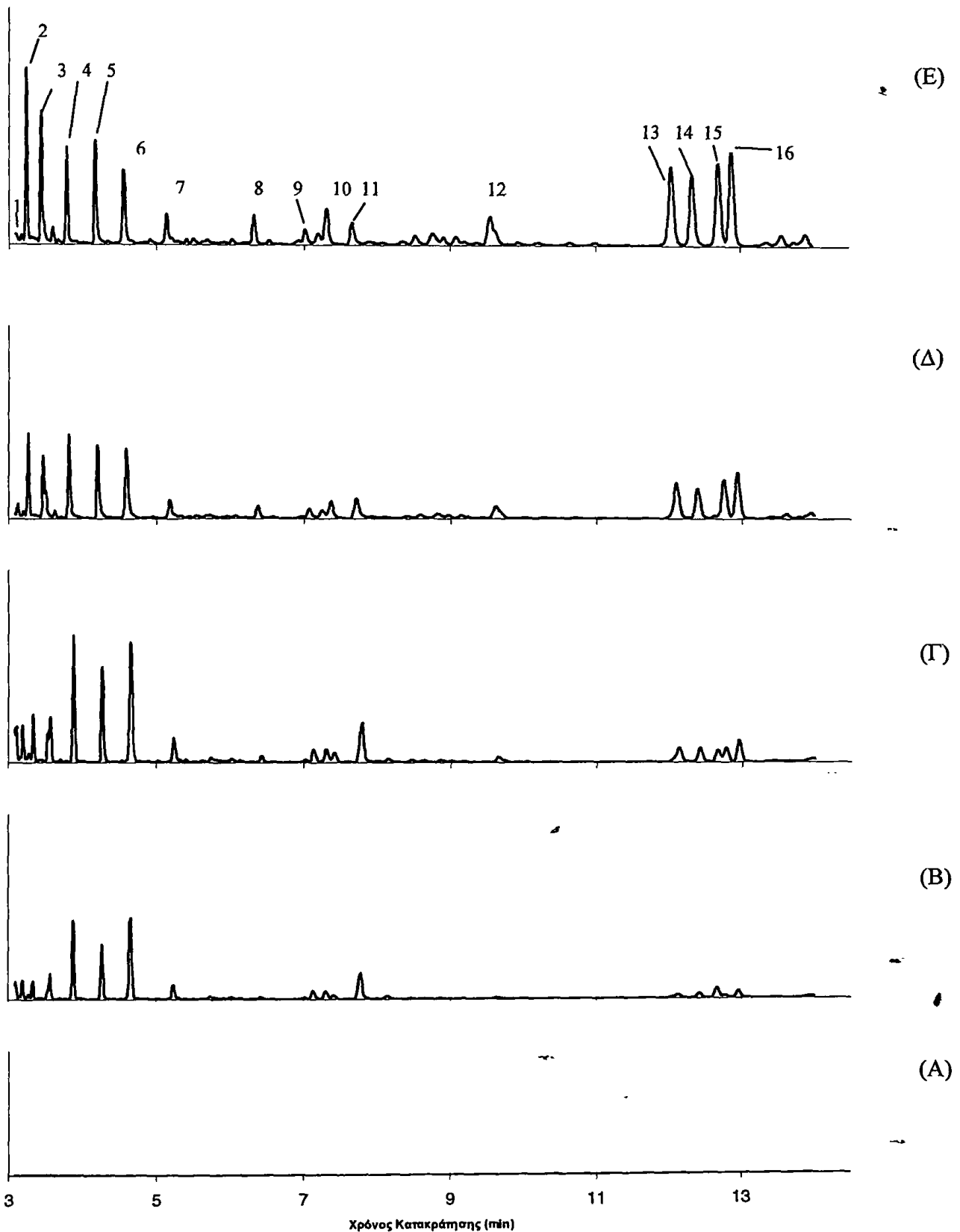
¹ Χ.Κ. Χρόνος κατακράτησης

² οι αριθμοί στην παρένθεση δείχνουν τις ενώσεις στις οποίες αντιστοιχούν οι κορυφές στα χρωματογραφήματα που παρουσιάζονται πιο κάτω

³ ισ. ισομερή

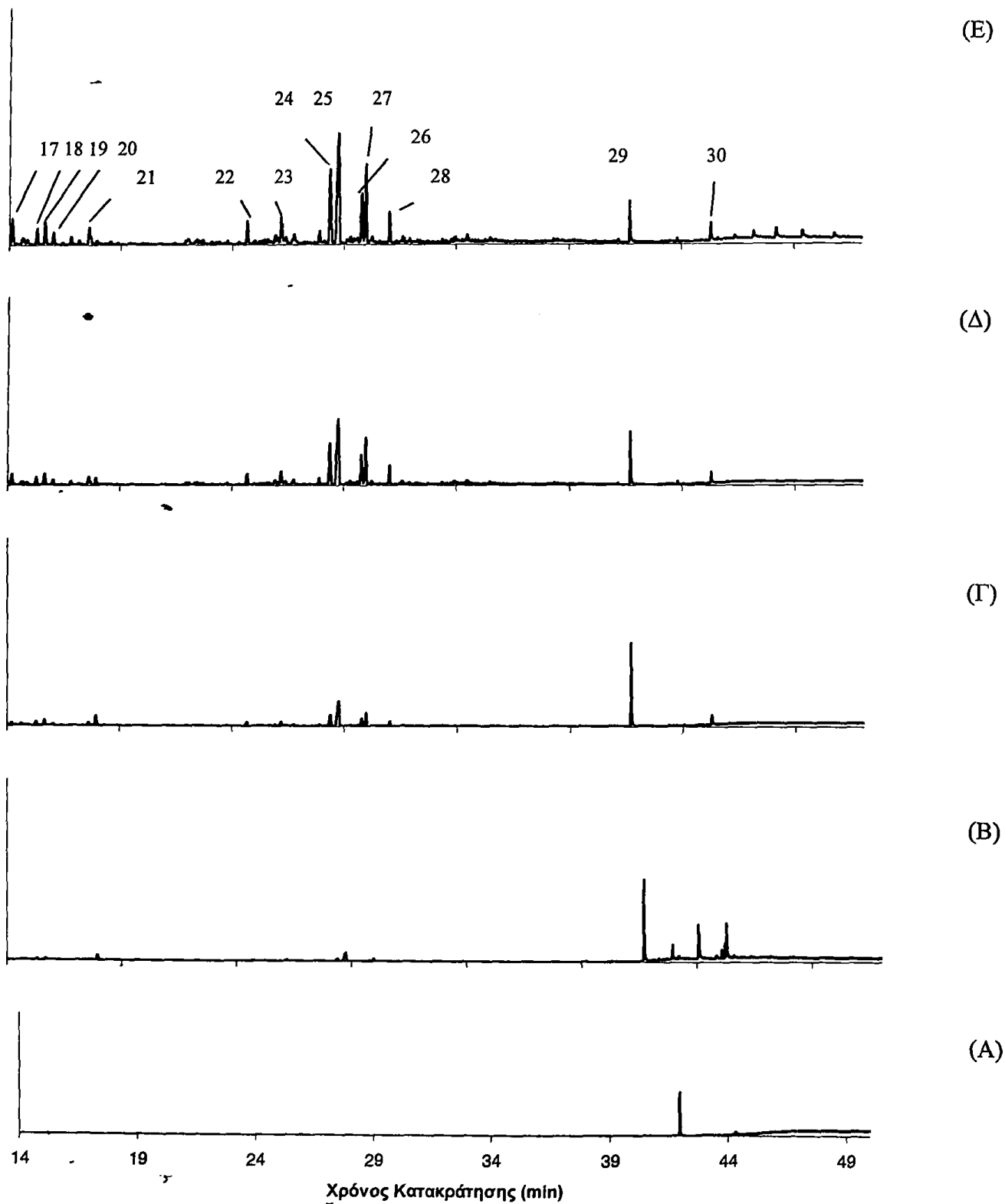
⁴ IS εσωτερικό πρότυπο





Σχήμα 24α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα B1 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (Α) 0 kGy, (Β) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (Ε) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 33.



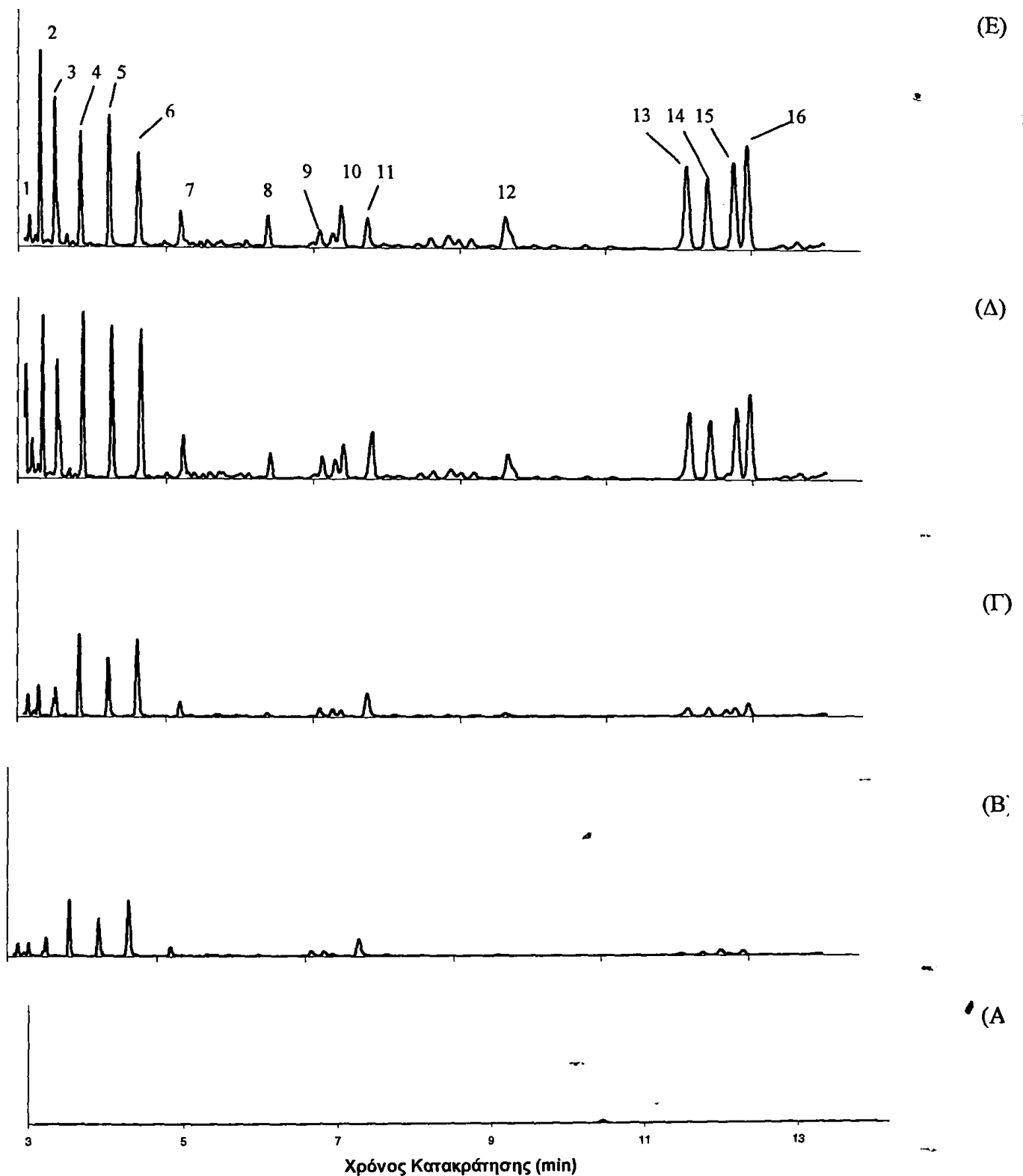


Εικόνα 24β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα Β1 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (Α)

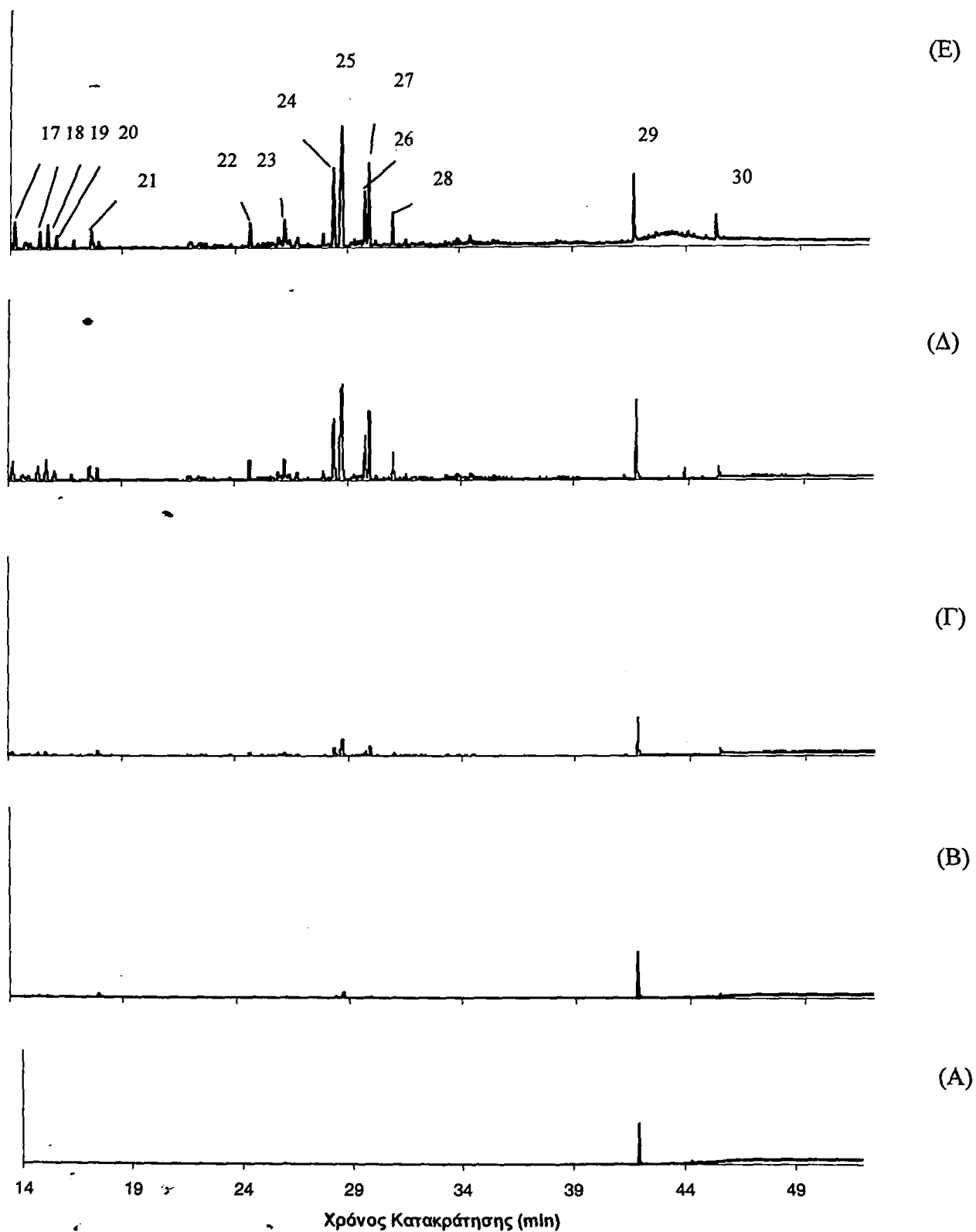
0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές

αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 33.



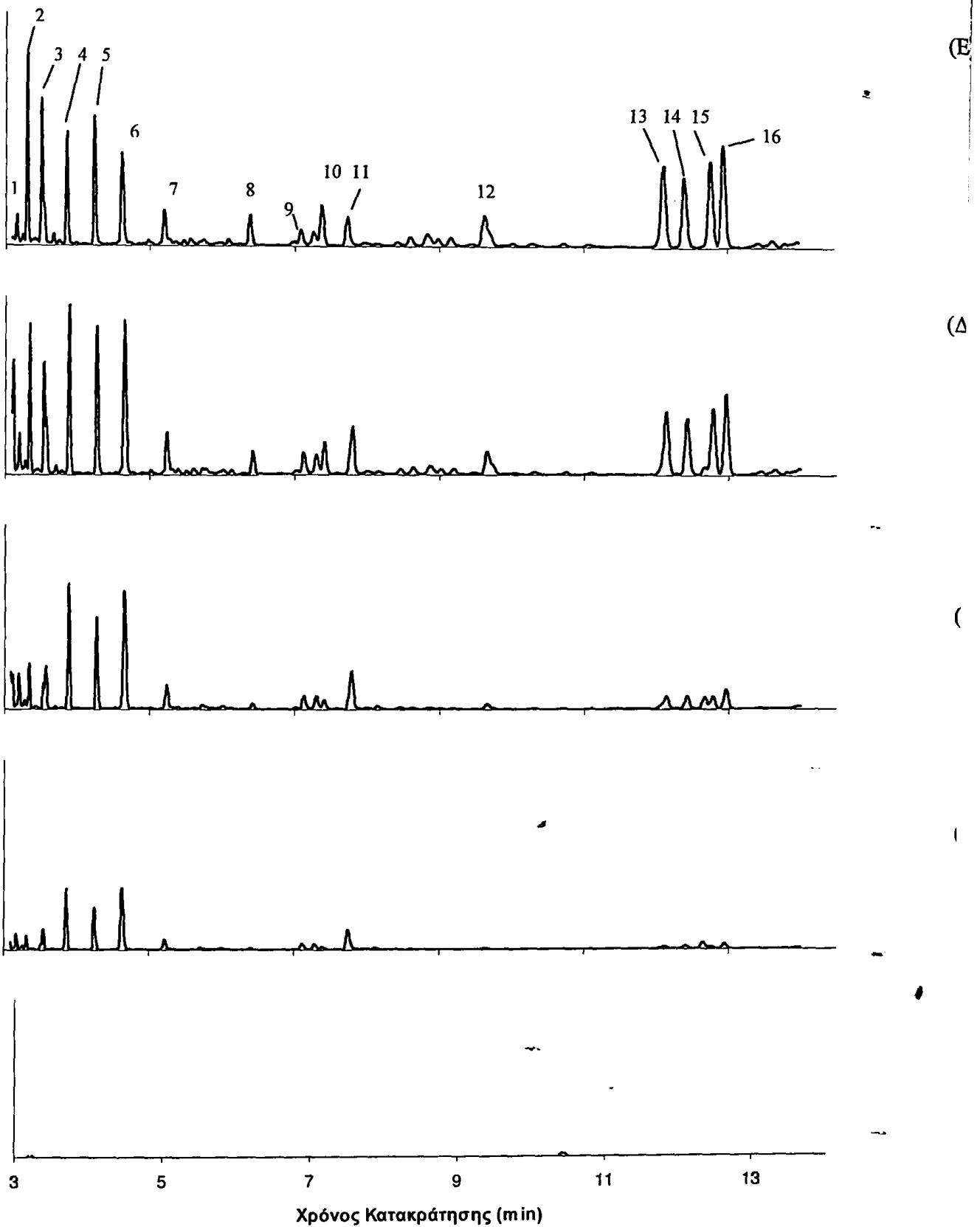


Σχήμα 21α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα B2 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 33.



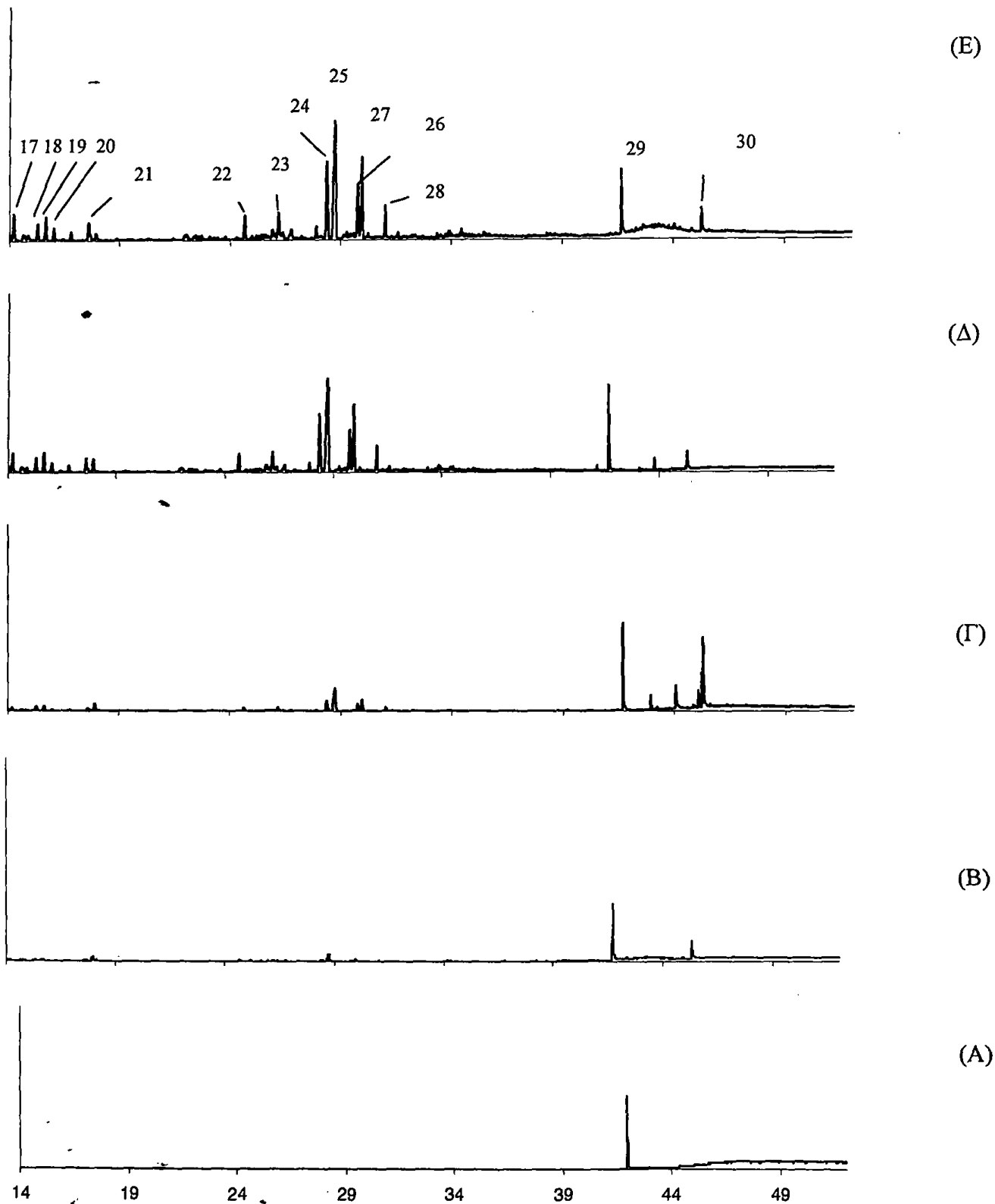
Σχήμα 21β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα B2 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 33.





Σχήμα 22α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα B3 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (Α) 0 kGy, (Β) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (Ε) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 33.





Σχήμα 22β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα B3 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 33.



και μία άγνωστη ένωση στα 29,97 min (15,4 ppm), 3-μεθυλο-εννεάνιο (15,3 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (14,4 ppm), 2-αιθοξυ-2-μεθυλο-προπάνιο (14,2 ppm), 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισομερή στα 12,40 min (12,1 ppm), 3,3-διμεθυλο-επτάνιο (11,1 ppm) και 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο (10,6 ppm). Τέλος, στα 60 kGy κύρια προϊόντα (> 20 ppm) ήταν: 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (40,0 ppm), 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισομερή στα 12,90 min (24,5 ppm), μία άγνωστη ένωση στα 12,11 min (22,1 ppm) και 3-μεθυλο-εννεάνιο (21,5 ppm).

Γενικά, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στα προϊόντα ραδιόλυσης μεταξύ του υλικού που περιείχε ανακυκλωμένο στρώμα LDPE και εκείνου που περιείχε παρθένο στρώμα σε όλες τις απορροφούμενες δόσεις. Κάποιες διαφορές παρατηρήθηκαν στη συγκέντρωση ορισμένων ενώσεων, η οποία παρουσίασε ασήμαντη αύξηση κατά 0,1-8 ppm αυξανόμενου του ποσοστού ανακυκλωμένου LDPE για τις αντίστοιχες δόσεις ακτινοβολήσης.

ζ. Μελέτη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πόσιμου νερού σε επαφή με τα πολυμερή

Ο Πίνακας 34 δείχνει τα αποτελέσματα της οργανοληπτικής εξέτασης του πόσιμου νερού σε επαφή με τα ακτινοβολημένα, με ακτινοβολία ηλεκτρονίων, και μη υλικά B1, B2 και B3 στους 40 °C για 10 ημέρες.

Στην περίπτωση της γεύσης, μεταβολή παρατηρήθηκε μόλις από τα 5 kGy ξεπερνώντας το όριο αποδοχής 1 και για τα τρία υλικά, και φτάνοντας στα 60 kGy την τιμή 3,8, 3,9 και 3,9



Πίνακας 34. Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά πόσιμου νερού¹ σε επαφή² με τα υλικά B1, B2 και B3^{3,4}.

Δόση (kGy)	0	5	10	30	60
<i>Γεύση</i>					
B1	0,7±0,1	1,0±0,2	2,0±0,2	3,0±0,1	3,8±0,0
B2	1,7±0,1	1,9±0,1	2,7±0,0	3,2±0,1	3,9±0,1
B3	1,6±0,2	2,0±0,1	2,8±0,1	3,2±0,0	3,9±0,1
<i>Οσμή</i>					
B1	0,0±0,0	0,2±0,1	1,5±0,1	2,1±0,0	2,7±0,1
B2	0,4±0,2	0,6±0,2	1,6±0,1	2,1±0,1	2,9±0,1
B3	0,5±0,1	0,9±0,1	1,4±0,2	2,3±0,1	3,1±0,0

¹νερό από γυάλινο μπουκάλι

²10 ημέρες/ 40°C

³όπου: 0 καμιά, 1 μικρή, 2 μέτρια, 3 έντονη, 4 πολύ έντονη διαφορά

⁴όριο αποδοχής η τιμή 1

αντίστοιχα για τα υλικά B1, B2 και B3. Προϊόντα ραδιόλυσης λόγω ακτινοβόλησης, συμβάλλουν, λόγω ανάπτυξης δυσοσμίων, στην αλλαγή των οργανοληπτικών ιδιοτήτων στα ακτινοβολημένα πολυμερή (Azuma και συν. 1983, 1984, Deschenes και συν. 1995, Buchalla και συν. 2000). Η γεύση του νερού χαρακτηρίστηκε «έντονη», «πλαστική».

Αντίθετα με τα υλικά που εξετάστηκαν προηγουμένως (A1, A2 και A3), στην περίπτωση των B1, B2 και B3 αναπτύχθηκε έντονη «πλαστική» οσμή στο νερό, πιθανότατα λόγω ύπαρξης του στρώματος PA, η οποία αυξήθηκε αρκετά, ξεπερνώντας το όριο αποδοχής 1 στα 10 kGy για τα υλικά B1 και B3 και στα 30 kGy για το υλικό B2. Στα 60 kGy οι τιμές της οργανοληπτικής εξέτασης της οσμής για τα B1, B2 και B3 ήταν αντίστοιχα 2,7, 2,9 και 3,1 (Πίνακας 34).



Τέλος, δεν παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος του νερού μετά από επαφή με τα τρία υλικά, τόσο για τα μη ακτινοβολημένα όσο και για τα ακτινοβολημένα δείγματα σε όλες τις δόσεις. Τα αποτελέσματα για το χρώμα δεν παρουσιάζονται στον Πίνακα 34.

5.2.3 Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών C1, C2, C3 (PA / EVOH / tie / LDPE / LDPE, 15/5/5/50/25 % κ.β.)

α. Μηχανικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών C1, C2 και C3 μετά από ακτινοβόλησή τους με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας δίνονται στον Πίνακα 35. Για το υλικό C1 δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές στις μηχανικές ιδιότητες κατά τη διεύθυνση της μηχανής (md). Αντίθετα, κατά την κάθετη κατεύθυνση (cd) παρατηρήθηκε μείωση της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης από τα 5 kGy, η οποία έφτασε στα 60 kGy ποσοστό 13,6%. Η αντοχή στον εφελκυσμό παρουσίασε μικρή αύξηση, κυρίως στα 60 kGy κατά 15,6%. Τέλος, αύξηση παρατηρήθηκε και στον συντελεστή Young, η οποία έφτασε στα 60 kGy ποσοστό 33,2 %.



Πίνακας 35. Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις μηχανικές ιδιότητες των πολυστρωματικών υλικών C1, C2 και C3 κατά τη διεύθυνση της μηχανής (md) και την κάθετη διεύθυνση (cd).

Υλικό	Δόση (kGy)	Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)		% Επιμήκυνση στο όριο θραύσης (%)		Συντελεστής Young (MPa)	
		md	cd	md	cd	md	cd
C1	0	21,5±2,0	14,1±1,0	385±34	375±22	197±38	244±18
	5	23,3±1,9	15,2±0,6	407±29	326±13	286±50	311±31
	10	21,9±1,6	16,1±0,7	389±28	322±10	261±38	334±7
	30	21,8±1,4	15,4±0,8	381±29	318±9	295±48	322±16
	60	20,7±3,6	16,3±0,8	393±34	324±11	272±34	325±26
C2	0	21,5±1,2	11,7±1,2	415±16	307±8	204±39	254±22
	5	26,1±1,7	14,3±0,8	487±18	312±5	273±52	296±23
	10	23,9±1,8	13,1±1,9	460±31	322±7	270±48	309±27
	30	22,3±1,9	14,7±0,7	419±22	317±5	298±45	302±27
	60	19,5±1,3	14,4±0,3	365±35	323±5	310±25	292±27
C3	0	21,2±1,1	12,4±0,9	396±24	331±18	203±26	250±23
	5	21,4±0,7	14,2±0,7	384±18	314±7	287±39	365±8
	10	20,3±1,5	12,3±0,6	377±25	313±4	303±47	329±13
	30	19,9±0,7	12,8±1,6	368±25	311±11	305±52	325±19
	60	22,9±2,0	13,3±0,5	408±12	322±11	339±58	337±14

Στην περίπτωση του υλικού C2 δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στην αντοχή στον εφελκυσμό κατά τη διεύθυνση της μηχανής, ενώ αύξηση παρατηρήθηκε κατά την κάθετη κατεύθυνση στις δόσεις των 5-60 kGy, φτάνοντας στα 60 kGy ποσοστό 23,1 %. Αύξηση παρατηρήθηκε στην % επιμήκυνση στο όριο θραύσης κατά τη διεύθυνση της μηχανής στα 5 και 10 kGy η οποία δεν παρατηρήθηκε στα 30 και 60 kGy, ενώ κατά την κάθετη διεύθυνση παρατηρήθηκε μικρή αύξηση κατά 5,2 % στα 60 kGy. Τέλος, ο συντελεστής Young αυξήθηκε στα 60 kGy κατά τη διεύθυνση της μηχανής κατά 52 %, ενώ δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή κατά τη κάθετη διεύθυνση (Πίνακας 35). Το υλικό C3 δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές στην αντοχή στον εφελκυσμό και στην % επιμήκυνση στο όριο θραύσης και στις δύο κατευθύνσεις, ενώ αύξηση παρατηρήθηκε στον συντελεστή Young η οποία στα 60 kGy έφτασε ποσοστό 67 % κατά τη διεύθυνση της μηχανής και 34,8 % κατά την κάθετη κατεύθυνση.

Γενικά, τα υλικά, όπως είναι αναμενόμενο, παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά κατά τις δύο κατευθύνσεις κάτι που, πιθανότατα, οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο προσανατολισμού και τάνισης των φιλμ κατά τη διαδικασία της συνεξώθησης (Zenkiewicz, 2004). Οι μεταβολές των μηχανικών ιδιοτήτων στις διάφορες δόσεις, πιθανώς, οφείλονται σε φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα κατά την ακτινοβόληση των υλικών, όπως σχηματισμός σταυροδεσμών, διασπάσεις αλυσίδων καθώς και σε ατέλειες στη δομή τους, τα οποία οδηγούν στην παρατηρούμενη συμπεριφορά.



β. Θερμικές ιδιότητες

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση DSC των υλικών C1, C2 και C3 συνοψίζονται στον Πίνακα 36. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα θερμοδιαγράμματα που ελήφθησαν (δεν παρουσιάζονται εδώ) έδειξαν τρεις κορυφές, λόγω των διαφορετικών κρυσταλλικών δομών των τριών πολυμερών PA, EVOH και PE (Yagoubi και συν., 1999).

Πίνακας 36. Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στο σημείο τήξεως των πολυστρωματικών υλικών C1, C2 και C3.

Υλικό	Δόση (kGy)	Σημείο τήξεως (Tm) (°C)		
		PA	EVOH	PE
C1	0	194,8±0,5	171,4±0,1	111,8±0,1
	5	188,2±0,1	170,3±0,9	111,9±0,1
	10	188,1±0,2	170,4±0,3	112,2±0,1
	30	186,8±0,2	169,2±0,1	112,1±0,1
	60	187,1±0,5	169,1±0,8	111,6±0,1
C2	0	195,4±0,2	171,5±0,1	112,1±0,1
	5	193,6±0,1	170,6±0,4	112,1±0,1
	10	193,9±0,1	170,7±0,1	112,1±0,1
	30	187,9±0,2	169,9±0,6	111,9±0,2
	60	185,9±0,5	167,9±0,7	111,8±0,1
C3	0	194,8±0,6	171,5±0,1	111,8±0,1
	5	193,8±0,1	170,5±0,5	111,8±0,1
	10	187,1±0,2	170,0±0,2	111,8±0,1
	30	186,6±0,6	169,9±0,1	111,8±0,1
	60	185,7±0,1	169,2±0,1	111,6±0,1



Στο υλικό C1 το σημείο τήξεως (T_m) του PA μειώθηκε κατά την ακτινοβόληση και στα 60 kGy παρατηρήθηκε μείωση κατά περίπου ~ 7 °C (4%), πιθανότατα λόγω τυχόν διασπάσεων που συμβαίνουν στη δομή του. Μικρή μείωση παρατηρήθηκε στα 60 kGy και για το T_m της EVOH (~ 2 °C ή 1,3 %), ενώ το T_m του PE δε μεταβλήθηκε σημαντικά .

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του υλικού C2. Το T_m του PA μειώθηκε, φτάνοντας περίπου τους 10 °C στα 60 kGy (μείωση κατά 4,9 %), ενώ το T_m της EVOH μειώθηκε στα 60 kGy κατά ~ 4 °C (2,1 %). Το T_m του PE δε παρουσίασε σημαντική μεταβολή .

Τέλος, κατά 10 °C μειώθηκε στα 60 kGy και το T_m του PA στην περίπτωση του υλικού C3 (4,7 %). Δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές τα T_m για την EVOH και το PE.

γ. Διαπερατότητα στο οξυγόνο και την υγρασία

Οι τιμές της διαπερατότητας σε οξυγόνο και υδρατμούς των υλικών C1, C2 και C3 μετά από ακτινοβόλησή τους με ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 37**. Τα υλικά αυτά, όπως ήταν αναμενόμενο, παρουσίασαν χαμηλή διαπερατότητα στα αέρια και τους υδρατμούς, κάτι που οφείλεται στην ύπαρξη EVOH και LDPE, αντίστοιχα, στην πολυστρωματική δομή.

Αύξηση της διαπερατότητας στο οξυγόνο παρατηρήθηκε για τα υλικά C1, C2 και C3, η οποία έφτασε στα 60 kGy ποσοστό 50 %, 76,5 % και 50 %, αντίστοιχα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε διασπάσεις που έλαβαν χώρα κυρίως στη δομή της EVOH κατά την ακτινοβόληση, και πιθανώς κυρίως στην άμορφη περιοχή όπου η κινητικότητα των μορίων είναι μεγαλύτερη, αν ληφθούν υπ' όψιν τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης DSC (**Πίνακας 36**).



Πίνακας 37. Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας

στη διαπερατότητα των πολυστρωματικών υλικών C1, C2 και C3 σε οξυγόνο και υδρατμούς.

Υλικό	Δόση (kGy)	Διαπερατότητα σε Οξυγόνο		Διαπερατότητα σε Υδρατμούς	
		$\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{day}^{-1} \text{atm}^{-1}$		$\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$	
C1	0	3,6±0,1	1,7±0,0		
	5	4,0±0,2	1,8±0,2		
	10	4,7±0,1	1,5±0,2		
	30	4,6±0,3	1,6±0,1		
	60	5,4±0,3	1,4±0,2		
C2	0	3,4±0,2	1,7±0,0		
	5	3,9±0,2	1,7±0,1		
	10	4,0±0,2	1,6±0,2		
	30	5,8±0,2	1,4±0,2		
	60	6,0±0,3	1,0±0,4		
C3	0	3,6±0,1	1,8±0,1		
	5	4,0±0,2	1,7±0,1		
	10	4,1±0,1	1,5±0,2		
	30	5,2±0,1	1,3±0,3		
	60	5,4±0,2	1,1±0,4		

Αντίθετα, μικρή μείωση, όχι σημαντική, παρατηρήθηκε στη διαπερατότητα στους υδρατμούς, στα 60 kGy. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μελέτης δημιουργίας σταυροδεσμών (βλ. Πίνακα 38) στη δομή του LDPE, δεδομένου ότι η διαπερατότητα στους υδρατμούς επηρεάζεται κυρίως από το LDPE. Πρέπει, ωστόσο, να σημειωθεί ότι ύπαρξη σταυροδεσμών δεν επιδρά στη διαπερατότητα ενός πολυμερούς στους υδρατμούς στο



βαθμό που επιδρά στη διαπερατότητα στα αέρια, καθώς η διαπερατότητα στην υγρασία επηρεάζεται από τον υδρόφιλο/υδρόφοβο χαρακτήρα του πολυμερούς. Η μικρή μείωση που παρατηρήθηκε δεν είναι σημαντική.

δ. Μελέτη της δομής με φασματοσκοπία FTIR

Στο Σχήμα 23 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά φάσματα IR που ελήφθησαν για τα δείγματα C1, C2 και C3 στα 0 και 60 kGy.

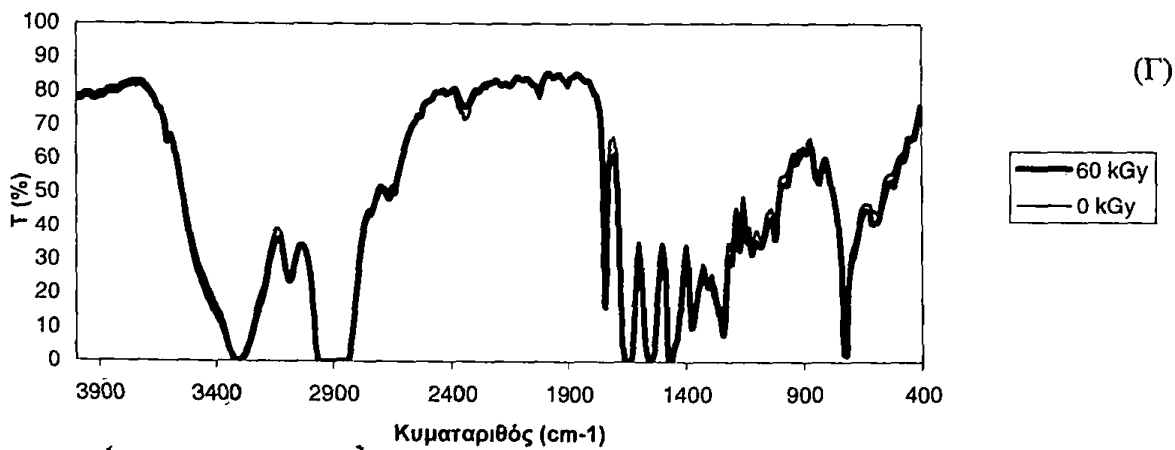
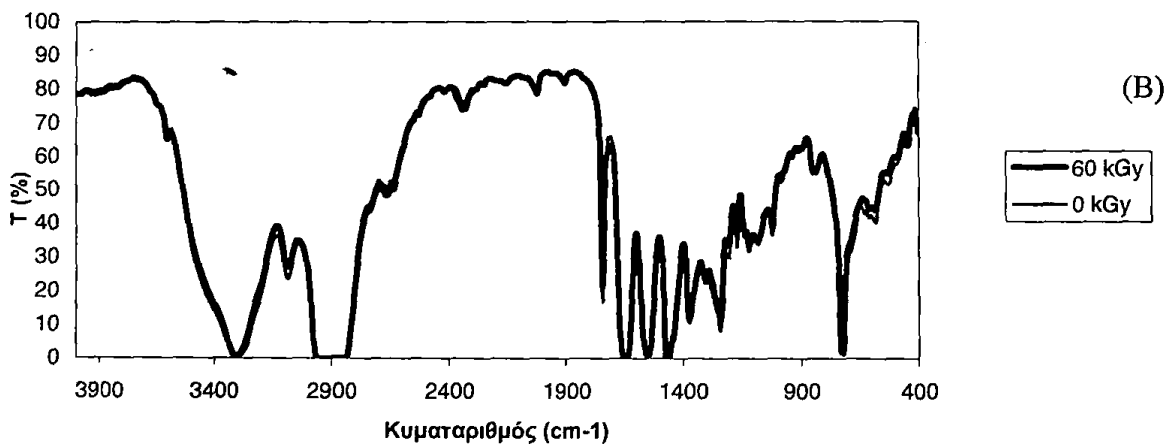
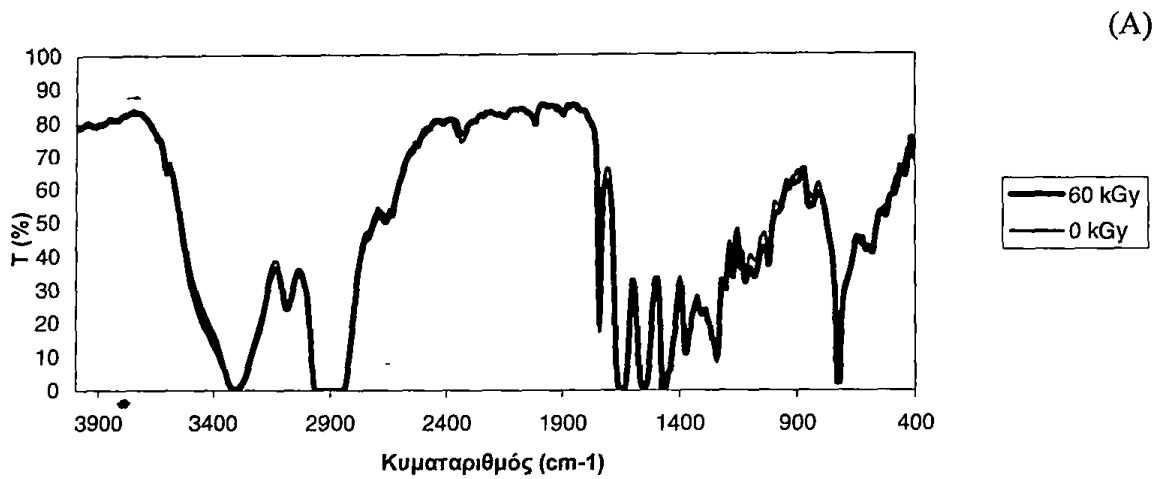
Καμία σημαντική διαφορά δεν παρατηρήθηκε με σύγκριση των φασμάτων των μη ακτινοβολημένων και των ακτινοβολημένων δειγμάτων στις δόσεις των 5, 10, 30 και 60 kGy και μόνο μικρές διαφορές στην περιοχή μήκους κύματος 2330 cm^{-1} και για τα τρία υλικά.

ε. Μελέτη δημιουργίας σταυροδεσμών μετά την ακτινοβόληση (gel-fraction)

Τα αποτελέσματα της μελέτης σχηματισμού σταυροδεσμών στη δομή του LDPE των υλικών C1, C2 και C3 στα 60 kGy δίνονται στον Πίνακα 38.

Όπως παρατηρείται, μεγαλύτερο ποσοστό σχηματισμού σταυροδεσμών βρέθηκε για το υλικό C3, κάτι που εξηγείται δεδομένου ότι επεξεργασία και ανακύκλωση του LDPE πιθανώς ευνοεί το σχηματισμό σταυροδεσμών. Μια άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι πιθανότατα, και στην περίπτωση των υλικών αυτών, σταυροδεσμοί σχηματίστηκαν κυρίως στην άμορφη περιοχή του LDPE όπου η κινητικότητα των μορίων είναι μεγαλύτερη από ότι στην κρυσταλλική περιοχή (Khopakdar και συν., 2006), λόγω του ότι δεν παρατηρήθηκε αντίστοιχη αύξηση στην κρυσταλλικότητα του πολυμερούς.





Σχήμα 23. Φάσματα IR για τα δείγματα (Α) C1, (B) C2 και (Γ) C3, πριν και μετά από ακτινοβολήσή τους με ακτινοβολία ηλεκτρονίων στα 60 kGy.



Πίνακας 38. Ποσοστό σχηματισμού σταυροδεσμών στη δομή των πολυστρωματικών υλικών C1, C2 και C3 μετά από ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στα 60 kGy.

Υλικό	Gel-fraction (%)
C1	14,78±2,02
C2	15,97±0,06
C3	22,65±0,34

στ. Μελέτη παραγωγής προϊόντων ραδιόλυσης (GC/MS)

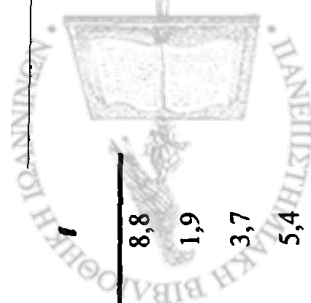
Τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού προσδιορισμού των κυριότερων προϊόντων ραδιόλυσης των υλικών C1, C2 και C3, μετά από ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις δόσεις των 5, 10, 30 και 60 kGy παρουσιάζονται στον **Πίνακα 39**. Τα χρωματογραφήματα που ελήφθησαν για τα ακτινοβολημένα και μη υλικά δίνονται στα **Σχήματα 24α, 25α και 26α** (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) και στα **Σχήματα 24β, 25β και 26β** (χρόνος κατακράτησης 14-52 min).

Τα κύρια προϊόντα ραδιόλυσης ήταν κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, αλκένια, κετόνες και αλκοόλες, τα περισσότερα από τα οποία παράχθηκαν μόλις από τα 5 kGy. Στην περίπτωση αυτή, ανιχνεύτηκαν 24 κορεσμένοι υδρογονάνθρακες με 6 έως 29 άτομα άνθρακα, ένα αλκένιο με 7 άτομα άνθρακα, έντεκα αλκοόλες με 4 έως 8 άτομα άνθρακα, μία κετόνη με 8 άτομα άνθρακα, ένα δικαρβοξυλικό οξύ με 10 άτομα άνθρακα και επτά άγνωστες ενώσεις. Η συγκέντρωση των προϊόντων αυτών αυξήθηκε αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης.



Πίνακας 39. Επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στα προϊόντα ραδιόλυσης των πολυστρωματικών υλικών C1, C2 και C3 σε ισο-οκτάνιο.

Χ.Κ. ¹ (min)	Ένωση	Αποτελέσματα ημποσοστικού προσδιορισμού (ppm) (mg l ⁻¹)											
		Υλικό C1				Υλικό C2				Υλικό C3			
		5	10	30	60	5	10	30	60	5	10	30	60
3,12	2,2,5-τριμεθυλο-εξάνιο (1)	0,9	2,5	4,8	2,9	1,0	2,3	2,7	2,2	0,5	2,5	2,8	2,1
3,35	3,3-διμεθυλο-επτάνιο (2)	1,0	3,7	16,8	20,8	0,9	3,5	14,2	21,9	1,9	5,0	12,4	21,8
3,55	2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο ή ισ. (3)	4,2	2,5	13,9	21,6	3,1	4,2	6,5	22,1	4,4	9,6	10,3	22,2
3,60	2,2,5,5-τετραμεθυλο-εξάνιο ή ισ.	0,5	4,3	6,4	1,2	0,3	0,3	1,2	1,3	-	0,4	4,4	1,3
3,86	2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (4)	0,7	13,5	22,8	16,5	9,5	12,2	22,0	15,1	11,2	21,1	16,3	15,9
4,24	2-αιθοξυ-2-μεθυλο-προπάνιο (5)	10,3	10,7	22,4	20,2	7,0	9,9	20,4	19,1	8,7	16,4	16,2	20,2
4,63	2-βουτεν-1-όλη (6)	19,6	18,2	29,1	19,9	13,2	16,4	27,3	17,9	16,1	28,7	20,8	18,9
5,21	2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόλη ή ισ. (7)	3,7	3,8	8,4	7,9	2,4	3,3	7,0	7,6	3,2	6,1	6,1	7,6
5,75	2,5-διμεθυλο-2-εξανόλη	0,7	0,8	1,8	1,7	0,4	0,4	1,7	1,7	1,1	1,2	0,8	1,8
5,97	5-μεθυλο-3-εξανόλη ή ισ.	-	0,9	1,9	1,4	-	0,8	1,5	0,2	0,8	1,5	1,3	1,4
6,42	2,4-διμεθυλο-πεντάνιο ή ισ. (8)	0,7	1,1	5,5	7,0	-	1,0	4,4	7,3	0,5	1,4	4,0	7,5
7,10	2,2,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη ή ισ. (9)	2,3	2,6	5,4	4,9	1,7	2,3	4,7	4,6	2,1	4,0	4,0	4,9
7,27	2,4,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη ή ισ.	2,3	2,7	5,4	4,6	1,7	2,3	4,5	4,1	2,2	4,1	3,9	4,3
7,41	2,2-διμεθυλο-εξανόλη ή ισ. (10)	1,4	1,9	8,4	11,1	1,0	1,8	7,4	11,3	1,0	2,6	6,4	11,7



7,73 ^a	4,4-διμεθυλο-πεντένιο ή ισ. (11)	8,4	8,2	13,1	8,7	6,2	7,3	11,4	7,2	7,4	12,6	9,1	8,8
7,93	2,4,4-τριμεθυλο-1-πεντανόλη ή ισ.	1,3	0,4	1,2	1,8	-	-	1,1	0,9	-	0,6	0,9	1,9
8,58	3-οκτανόλη	-	0,5	2,6	3,6	-	0,5	2,2	3,2	0,2	0,7	1,8	3,7
8,86	2,2,3,3,5,6,6-επταμεθυλο-επτάνιο ή ισ.	-	0,7	3,8	5,2	0,2	0,6	2,8	5,1	0,3	0,9	2,7	5,4
9,62	2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο ή ισ. (12)	0,1	1,5	10,4	13,9	0,4	1,3	7,8	13,6	0,8	1,9	7,8	14,7
12,11	Άγνωστη ένωση (13)	1,5	4,0	23,4	30,1	1,1	3,5	17,8	31,7	1,5	4,7	17,7	31,8
12,40	2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισ. (14)	1,7	3,4	20,5	22,6	1,2	3,0	15,7	23,9	1,6	4,1	13,5	23,7
12,75	3-μεθυλο-εννεάνιο (15)	1,0	3,4	22,6	29,6	0,7	3,1	17,9	31,2	0,8	3,4	17,2	31,0
12,90	2,2,4,4-ετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισ. (16)	2,3	5,0	25,6	32,6	1,7	4,4	20,9	34,4	2,1	5,8	19,4	34,3
13,65	2,6-διμεθυλο-εντεκάνιο	-	0,4	2,6	3,4	-	0,3	2,3	3,5	-	0,3	2,2	3,5
13,96	Άγνωστη ένωση	1,0	1,3	2,7	2,4	0,8	1,2	3,4	2,3	0,9	1,9	2,6	3,6
14,22	2,5-διμεθυλο-εξάνιο ή ισ. (17)	-	0,8	6,1	8,5	-	0,7	5,0	9,0	0,2	0,8	4,7	8,8
14,65	Άγνωστη ένωση	-	0,7	3,1	3,7	-	0,2	2,5	3,6	0,1	0,6	2,2	1,8
15,30	2,2,4-τριμεθυλο-δεκάνιο ή ισ. (18)	0,5	1,0	4,3	5,5	0,3	0,8	3,4	5,2	0,5	1,3	3,2	5,3
15,66	2,5,9-τριμεθυλο-δεκάνιο ή ισ. (19)	0,6	1,1	5,8	7,6	0,3	1,0	4,8	7,6	0,5	1,3	4,4	7,8
16,04	2,2,6-τριμεθυλο-δεκάνιο ή ισ. (20)	-	0,4	3,0	3,8	-	0,3	2,6	4,0	-	0,3	2,1	4,0
17,62	2,5-διμεθυλο-δεκατετράνιο ή ισ. (21)	-	0,7	4,1	5,7	-	0,5	3,0	6,0	0,1	0,6	3,3	5,9
17,95	3-οκτανόλη ή ισ.	1,3	1,7	3,8	2,3	1,1	1,8	2,6	2,1	1,6	2,5	2,2	2,0
24,67	Άγνωστη ένωση (22)	0,3	0,8	5,1	7,0	0,2	0,7	4,0	7,3	0,3	0,9	3,9	7,4
25,91	2,4,6-τριμεθυλο-οκτάνιο ή ισ.	-	0,4	2,6	3,8	-	0,1	2,2	3,8	-	0,4	2,1	4,0
26,18	2,2-διμεθυλο-1-προπανόλη ή ισ. (23)	0,4	1,2	7,0	9,9	0,3	1,0	5,8	10,9	0,2	1,3	5,4	10,4
26,40	η-εικοσιεννεάνιο ή ισ.	-	0,4	2,1	3,3	-	0,3	1,7	2,9	-	0,3	1,7	2,9
26,78	Άγνωστη ένωση	-	0,5	2,8	4,5	-	0,4	2,0	3,8	0,2	0,7	2,3	3,9
27,91	2,2,4,4,6,8-επταμεθυλο-εννεάνιο ή ισ.	-	0,3	2,5	3,8	-	0,3	2,2	4,5	-	0,2	2,1	3,9

28,38	2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο ή ισ.(24)	0,8	2,7	19,9	24,9	0,6	2,6	16,5	25,7	0,7	2,7	14,1	26,8
28,75	2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο ή ισ.(25)	3,7	8,1	45,6	56,7	2,7	7,6	39,2	57,8	3,3*	9,4	33,3	60,9
29,79	2,2,4,4,-τετραμεθυλο-οκτάνιο (26)	0,3	1,7	12,9	16,4	0,2	1,7	10,8	16,8	0,3	1,6	9,6	17,6
29,97	Άγνωστη ένωση (27)	0,6	2,6	19,0	23,0	0,4	2,5	16,3	23,6	0,5	2,5	13,7	24,9
31,03	2,2,4,4,5,7,7-οκταμεθυλο-οκτάνιο (28)	-	0,8	6,3	8,3	-	0,7	5,0	2,0	0,1	0,7	4,6	8,6
41,96	Μεθυλεστέρας του οκταδεκανοϊκού οξέος (IS ⁴) (29)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
45,31	1,2-Benzenedicarboxylic acid (30)	0,1	7,4	5,9	3,1	0,1	9,9	9,0	15,4	0,5	4,7	13,8	0,1

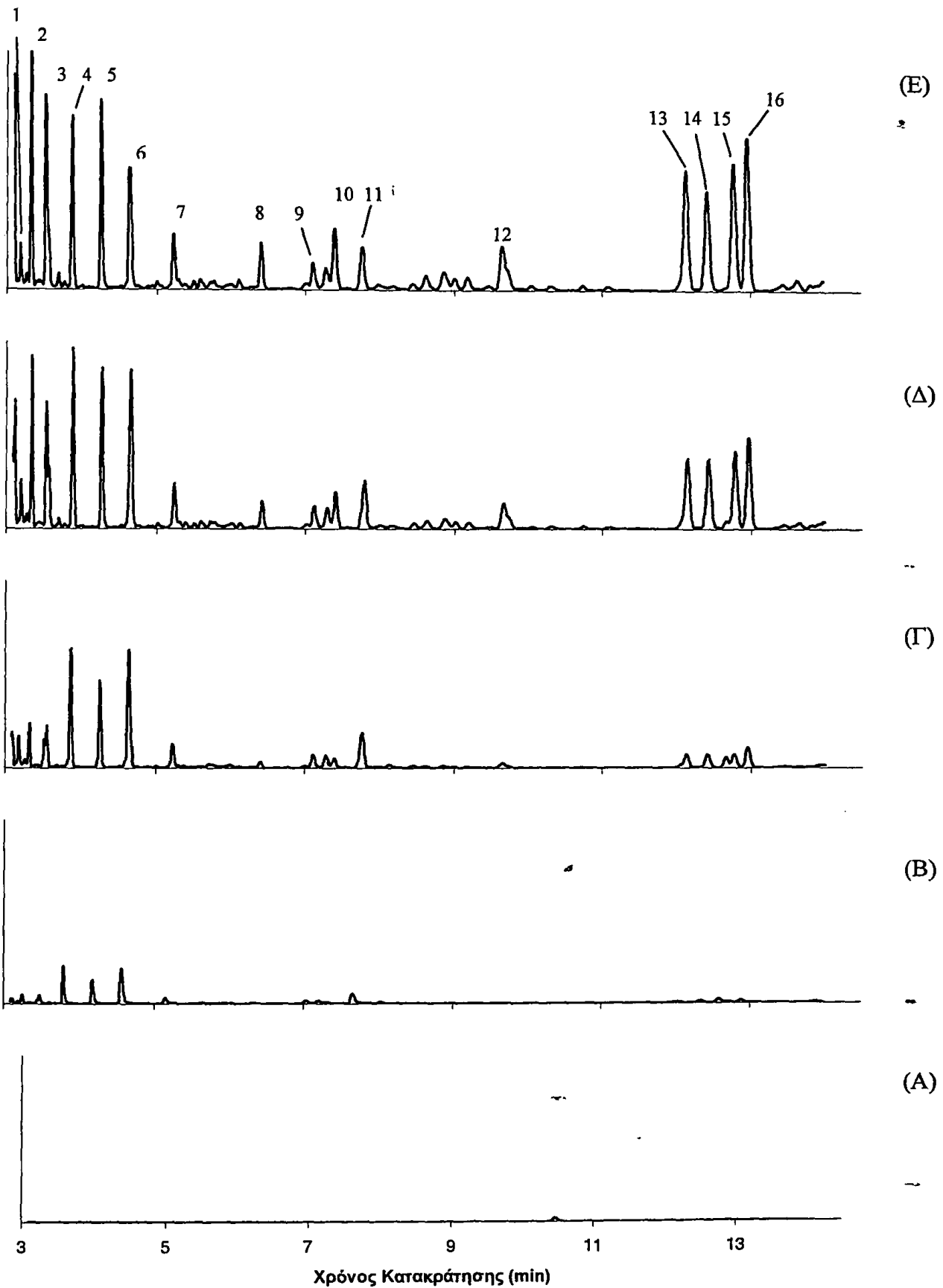
¹ X.K. Χρόνος κατακράτησης

² οι αριθμοί στην παρένθεση δείχνουν τις ενώσεις στις οποίες αντιστοιχούν οι κορυφές στα χρωματογραφήματα που παρουσιάζονται πιο κάτω

³ ισ. ισομερή

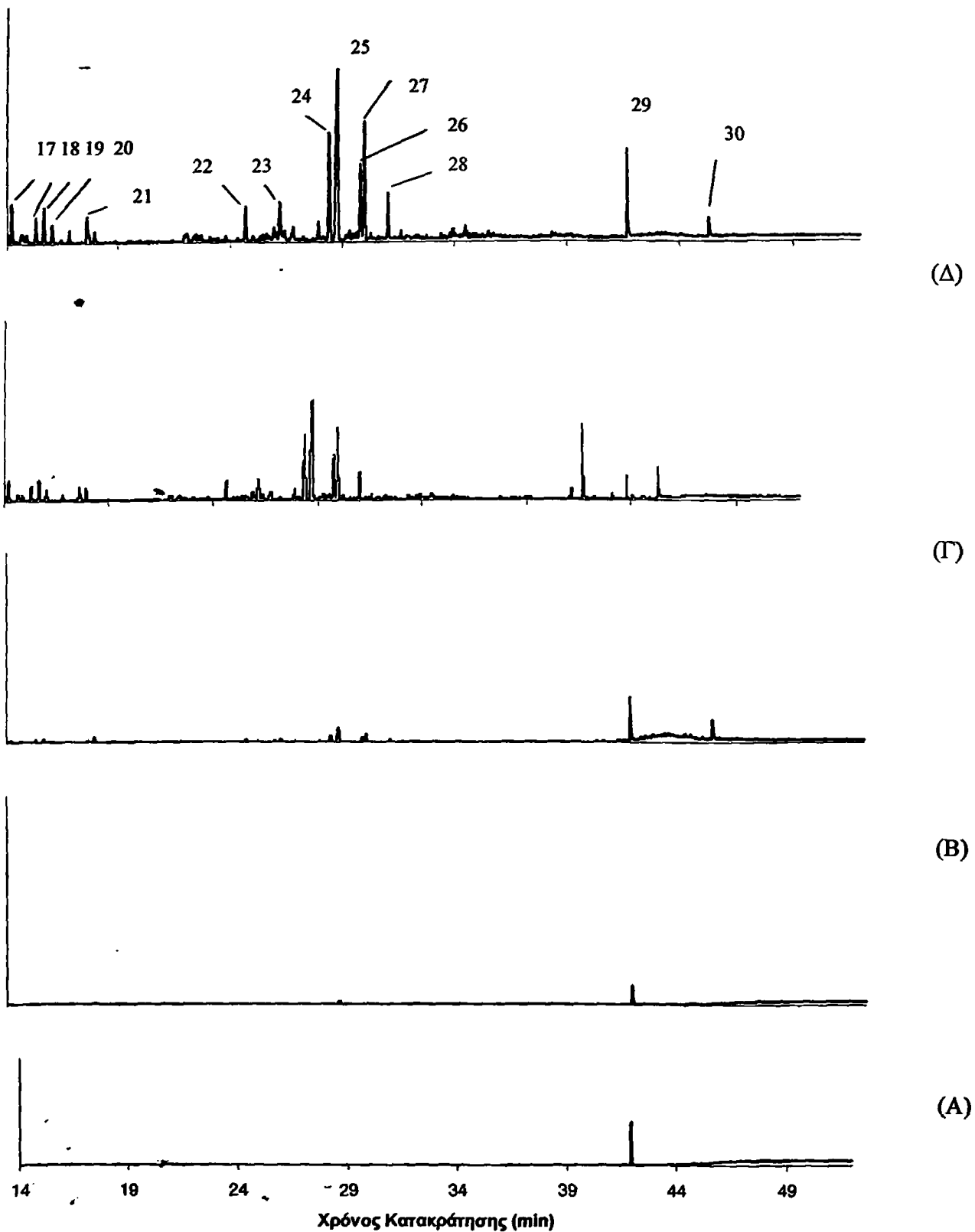
⁴ IS εσωτερικό πρότυπο





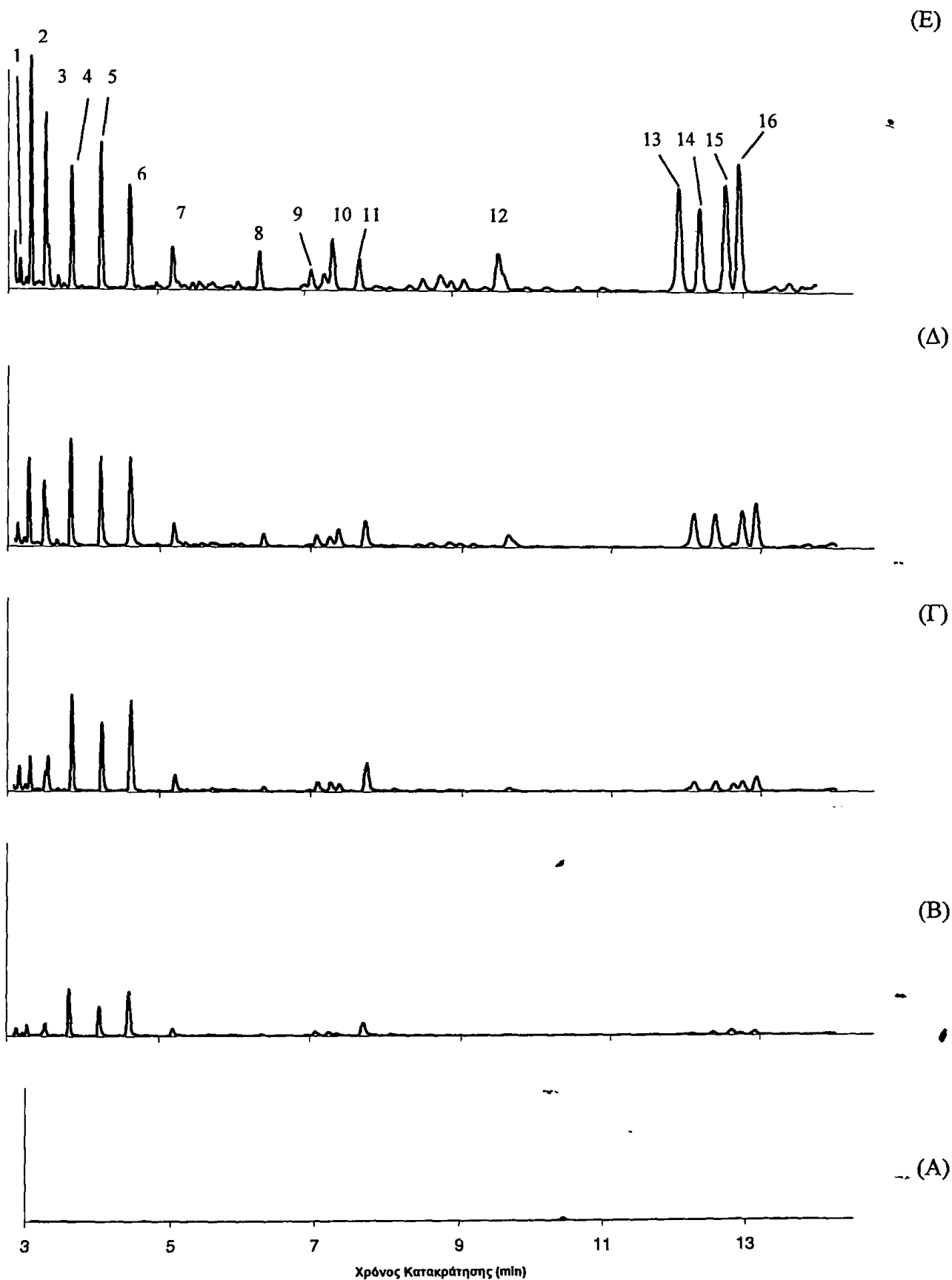
Σχήμα 24α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα C1 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 39.





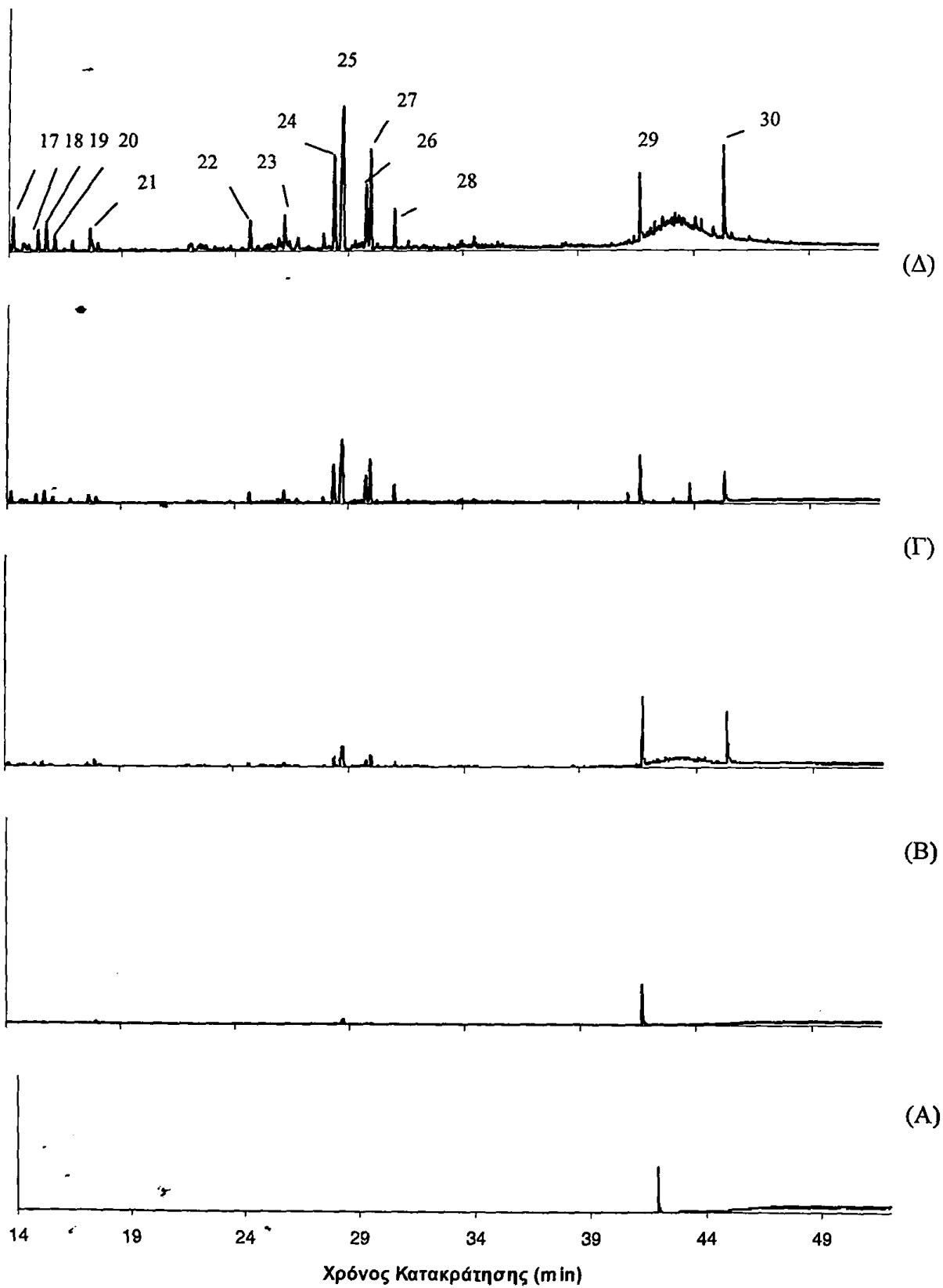
Σχήμα 24β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα C1 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 39.





Σχήμα 25α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα C2 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 39.

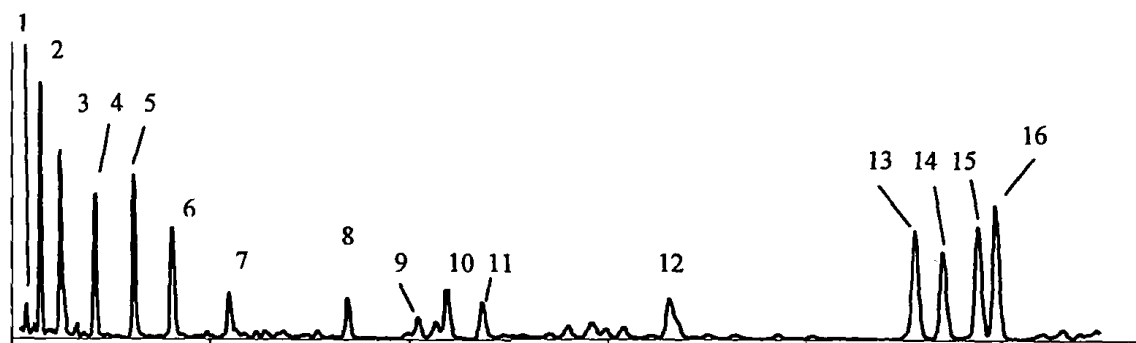




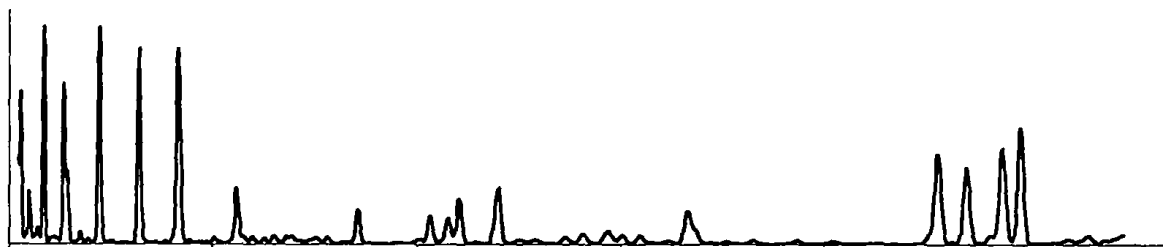
Σχήμα 25β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα C2 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 39.



(E)



(Δ)



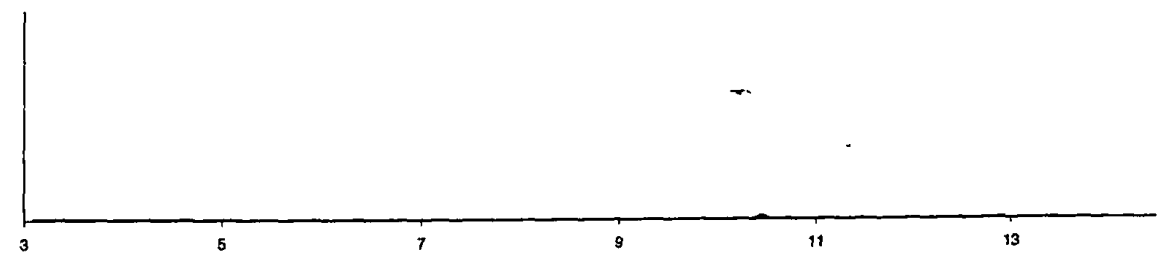
(Γ)



(B)



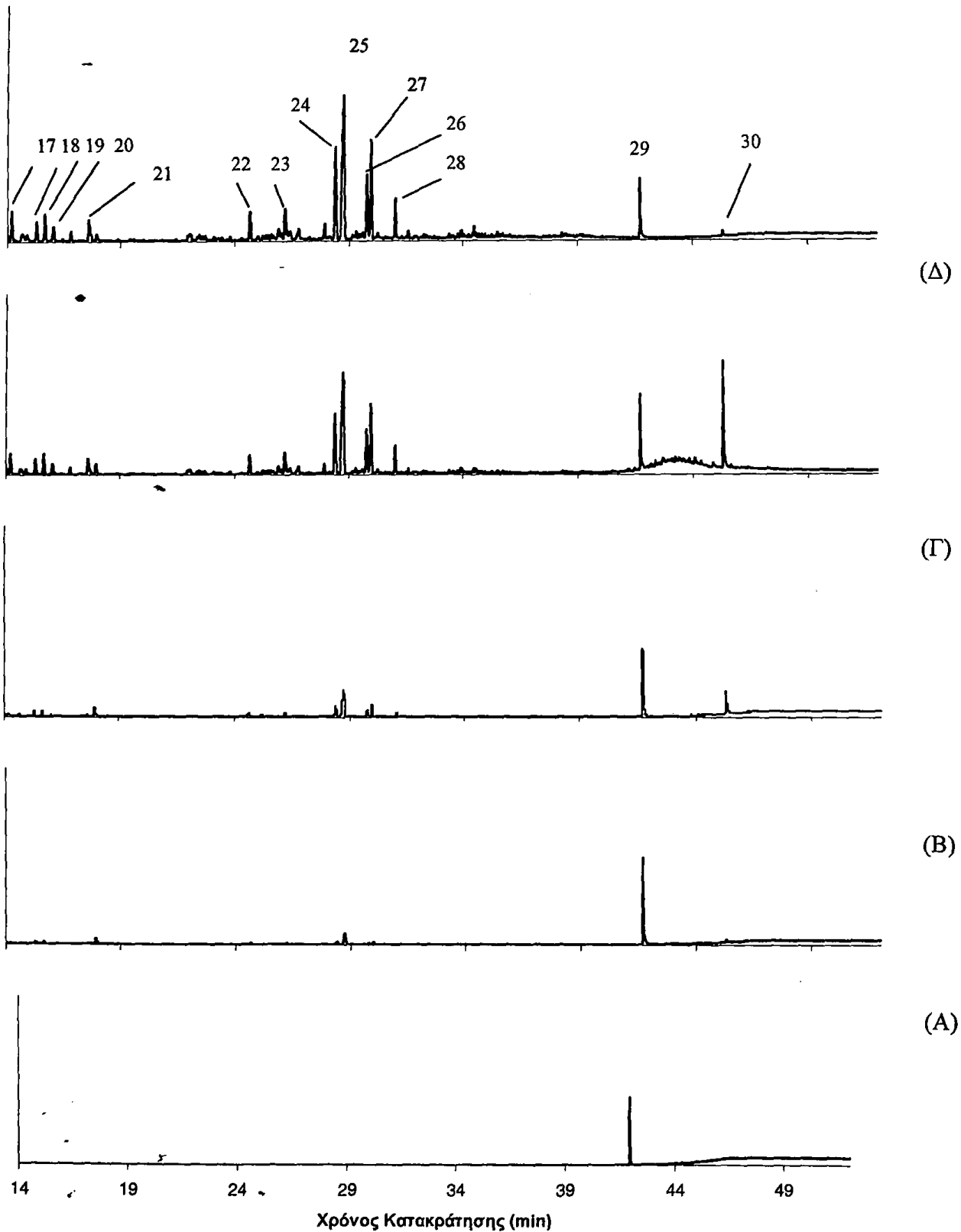
(A)



Χρόνος Κατακράτησης (min)

Σχήμα 26α. Χρωματογραφήματα για το δείγμα C3 (χρόνος κατακράτησης 3-14 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 39.





Σχήμα 26β. Χρωματογραφήματα για το δείγμα C3 (χρόνος κατακράτησης 14-52 min) στα (A) 0 kGy, (B) 5 kGy, (Γ) 10kGy, (Δ) 30 kGy και (E) 60 kGy. Οι αριθμοί στις κορυφές αντιστοιχούν στις ενώσεις που φαίνονται στον Πίνακα 39.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 39, τα κυριότερα προϊόντα ραδιόλυσης από πλευράς συγκέντρωσης, σύμφωνα τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων ραδιόλυσης για το υλικό C1, που παράχθηκαν στα 10 kGy ήταν: 2-βουτεν-1-όλη (18,2 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (13,5 ppm), 2-αιθοξυ-2-μεθυλο-προπάνιο (10,7 ppm), 4,4-διμεθυλο-πεντένιο (8,2 ppm) και 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (8,1 ppm). Στα 30 kGy κύρια προϊόντα (>10 ppm) ήταν: 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (45,6 ppm), 2-βουτεν-1-όλη (29,1 ppm), 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισομερή στα 12,90 min (25,6 ppm), μία άγνωστη ένωση στα 12,11 min (23,4 ppm), 2,2,4-τριμεθυλο-3-πεντανόνη (22,8 ppm), 3-μεθυλο-εννεάνιο (22,6 ppm), 2-αιθοξυ-2-μεθυλο-προπάνιο (22,4 ppm), 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισομερή στα 12,40 min (20,5 ppm), 2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (19,9 ppm), μία άγνωστη ένωση στα 29,97 min (19,0 ppm), 3,3-διμεθυλο-επτάνιο (16,8 ppm), 2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο (13,9 ppm), 4,4-διμεθυλο-πεντένιο (13,1 ppm), 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισομερή στα 29,79 min (12,9 ppm) και 2,2,4,6,6-πενταμεθυλο-επτάνιο (10,4 ppm). Τέλος, στα 60 kGy κύρια προϊόντα (> 20 ppm) ήταν: 2,2,4,4,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (56,7 ppm), 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισομερή στα 12,90 min (32,6 ppm), 3-μεθυλο-εννεάνιο (29,6 ppm), 2,2,3,3,6,8,8-επταμεθυλο-εννεάνιο (24,9 ppm), μία άγνωστη ένωση στα 29,97 min (23,0 ppm), 2,2,4,4-τετραμεθυλο-οκτάνιο ή ισομερή στα 12,40 min (22,6 ppm), 2,2,3,4-τετραμεθυλο-πεντάνιο ή ισομερή (21,6 ppm), 3,3-διμεθυλο-επτάνιο (20,8 ppm) και 2-αιθοξυ-2-μεθυλο-προπάνιο (20,2 ppm).

Γενικά, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στα προϊόντα ραδιόλυσης των τριών υλικών και μόνο διαφορές της τάξεως των 0,1-4 ppm στη συγκέντρωση διαφόρων ενώσεων από υλικό σε υλικό.



ζ. Μελέτη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών πόσιμου νερού σε επαφή με τα πολυμερή

Τα αποτελέσματα της οργανοληπτικής εξέτασης της οσμής και της γεύσης πόσιμου νερού σε επαφή στους 40 °C για 10 ημέρες με τα ακτινοβολημένα, με ακτινοβολία ηλεκτρονίων, και μη υλικά C1, C2 και C3 φαίνονται στον Πίνακα 40.

Και στην περίπτωση αυτή δεν παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος του νερού μετά από επαφή με τα τρία υλικά σε όλες τις δόσεις, για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα αυτά δεν παρουσιάζονται.

Πίνακας 40. Επίδραση της ακτινοβολήσης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά πόσιμου νερού¹ σε επαφή² με τα υλικά C1, C2 και C3^{3,4}.

Δόση (kGy)	0	5	10	30	60
<i>Γεύση</i>					
C1	1,0±0,1	2,1±0,3	2,6±0,3	3,1±0,3	3,2±0,1
C2	0,9±0,1	1,3±0,1	2,1±0,1	2,5±0,1	3,0±0,1
C3	1,5±0,2	1,7±0,2	2,2±0,2	2,8±0,2	3,1±0,0
<i>Οσμή</i>					
C1	0,2±0,0	0,5±0,1	0,6±0,1	0,8±0,0	0,6±0,1
C2	0,0±0,0	0,2±0,2	0,4±0,2	0,9±0,1	1,1±0,2
C3	0,6±0,1	0,7±0,1	0,9±0,1	1,1±0,1	1,6±0,1

¹νερό από γυάλινο μπουκάλι

²10 ημέρες/ 40°C

³όπου: 0 καμιά, 1 μικρή, 2 μέτρια, 3 έντονη, 4 πολύ έντονη διαφορά

⁴όριο αποδοχής η τιμή 1



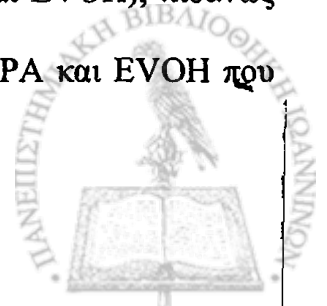
Αντίθετα, αναπτύχθηκε πλαστική γεύση στο νερό που μεταβλήθηκε αρκετά ακόμα και στις χαμηλές δόσεις των 5 και 10 kGy, φτάνοντας στα 60 kGy την τιμή 3,2, 3 και 3,1, αντίστοιχα για τα υλικά C1, C2 και C3. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με την αύξηση του αριθμού και της συγκέντρωσης των προϊόντων ραδιόλυσης αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολήσης τα οποία συμβάλλουν, λόγω ανάπτυξης δυσσομιών, στην αλλαγή των οργανοληπτικών ιδιοτήτων στα ακτινοβολημένα πολυμερή (Azuma και συν. 1983, 1984, Deschenes και συν. 1995, Buchalla και συν. 2000).

Από την άλλη, η οσμή μεταβλήθηκε σε μικρότερο βαθμό, φτάνοντας ή ξεπερνώντας το όριο αποδοχής 1 μετά τα 30 kGy, φτάνοντας στα 60 kGy την τιμή 0,6, 1,1 και 1,6 για τα υλικά C1, C2 και C3, αντίστοιχα (Πίνακας 40).

5.2.4 Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβολήσης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των τριών ειδών υλικών

Σε γενικές γραμμές, η ύπαρξη ανακυκλωμένου ενδιάμεσου στρώματος LDPE στην πολυστρωματική δομή δεν επηρέασε σημαντικά τις ιδιότητες των υλικών πριν και μετά την ακτινοβολήση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και μόνο μικρές διαφορές παρατηρήθηκαν αυξανόμενου του ποσοστού ανακυκλωμένου LDPE.

Η ακτινοβολήση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων γενικά δε μετέβαλε τις μηχανικές ιδιότητες του πρώτου είδους υλικών (υλικό τύπου A- πέντε στρώματα LDPE). Αντίθετα, αυξομειώσεις παρατηρούνται στο υλικό τύπου B που περιέχει στρώμα PA και, γενικά, μικρή αύξηση στις τιμές των ιδιοτήτων του τρίτου είδους υλικών (C-με PA και EVOH), πιθανώς λόγω διαφορετικής συμπεριφοράς στην ακτινοβολήση των στρωμάτων PA και EVOH που υπάρχουν στη δομή τους.



Η ύπαρξη PA και EVOH στην πενταστρωματική δομή δεν επηρεάζει σημαντικά την επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων στις θερμικές ιδιότητες του LDPE στα υλικά B και C συγκριτικά με το πενταστρωματικό LDPE (υλικό τύπου A). Αντίθετα, η ακτινοβολία ηλεκτρονίων προκαλεί μείωση το T_m των PA και EVOH του υλικού τύπου C.

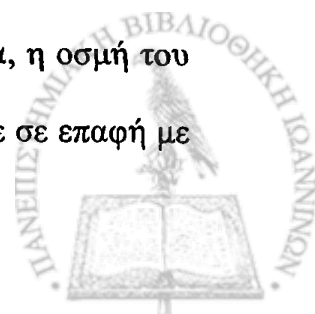
Και τα τρία υλικά παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στην επίδραση της ακτινοβόλησης στη διαπερατότητα σε οξυγόνο και υδρατμούς. Γενικά, παρατηρείται σχετική αύξηση της διαπερατότητας στο οξυγόνο και ασήμαντη μείωση της διαπερατότητας στους υδρατμούς.

Τα ποσοστά σταυροδεσμών στη δομή του LDPE στα 60 kGy, κυμάνθηκαν στα ίδια περίπου επίπεδα και για τις τρεις κατηγορίες υλικών, με τα υλικά τύπου B να παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη στρώματος PA και τη διαφορετική συμπεριφορά των υλικών στην ακτινοβόληση ή/ και την εκχύλιση.

Γενικά, δεν παρατηρούνται ουσιαστικές μεταβολές στη δομή και των τριών υλικών λόγω ακτινοβόλησης, σύμφωνα με τα φάσματα IR που ελήφθησαν.

Συγκρίνοντας τα προϊόντα ραδιόλυσης των τριών υλικών είναι φανερό ότι η ακτινοβόληση οδήγησε στην παραγωγή των ίδιων κύριων προϊόντων με ελάχιστες διαφορές από υλικό σε υλικό. Επιπρόσθετα, οι συγκεντρώσεις των προϊόντων αυτών, σύμφωνα με τον ημιποσοτικό προσδιορισμό, κυμάνθηκαν σε σχετικά ίδια επίπεδα. Μια πιθανή εξήγηση είναι ο μικρός χρόνος ακτινοβόλησης στην περίπτωση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων, καθώς και το γεγονός ότι τα διαφορετικά στρώματα PA και EVOH, που θα οδηγούσαν στην παραγωγή διαφορετικών προϊόντων, βρίσκονταν εξωτερικά, με το ισο-οκτάνιο να είναι σε επαφή με το LDPE.

Τέλος, κατά την ακτινοβόληση η γεύση πόσιμου νερού σε επαφή με τα τρία είδη πενταστρωματικών υλικών κυμάνθηκε στα ίδια περίπου επίπεδα, ενώ, αντίθετα, η οσμή του νερού μεταβλήθηκε αρκετά από υλικό σε υλικό. Ειδικότερα, στο νερό που ήλθε σε επαφή με

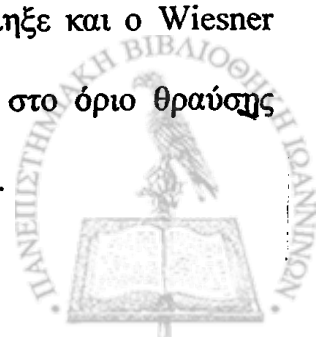


τα πολυμερή τύπου A δεν αναπτύχθηκε δυσσομία, ενώ στην περίπτωση των υλικών τύπου C και, κυρίως, των υλικών τύπου B η οσμή του νερού ήταν έντονη «πλαστική», πιθανώς λόγω ύπαρξης EVOH και PA στην πολυστρωματική δομή, καθώς και των συνθηκών αποθήκευσης (10 ημέρες/ 40 °C). Καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε στο χρώμα του νερού λόγω ακτινοβολήσεως και για τα τρία υλικά.

5.2.5 Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα

Γενικά, δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία δεδομένα για την επίδραση της ιονίζουσας ακτινοβολίας ηλεκτρονίων στις μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες πολυστρωματικών υλικών που περιέχουν ενδιάμεσο στρώμα ανακυκλωμένου πολυμερούς.

Η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού C που περιέχει PA και EVOH έρχεται σε καλή συμφωνία με τους Sensgupta και συν. (2005) οι οποίοι αναφέρουν βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων PA λόγω ακτινοβολήσεως με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις 20-500 kGy. Ο Zenkiewicz (2004) μελέτησε την επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων μέχρι 500 kGy σε LDPE, BOPP και PET και διαπιστώνει υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των BOPP και PET μόλις από τα 50 kGy. Αντίθετα, αναφέρει αύξηση της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσεως και της αντοχής στον εφελκυσμό του LDPE σε δόσεις μέχρι 250 kGy με τη μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται μέχρι τα 50 kGy. Επιπρόσθετα, οι Gheysari και συν. (2001) αναφέρουν ότι η ακτινοβολήση (e-beam) σε δόσεις 50, 100, 150, 200 και 250 kGy οδήγησε σε αύξηση της αντοχής στον εφελκυσμό του LDPE μέχρι τα 150 kGy ενώ ακολούθησε μείωση μέχρι τα 250 kGy. Σε όμοια συμπεράσματα κατέληξε και ο Wiesner (1991). Σύμφωνα με τους Gheysari και συν. (2001) η % επιμήκυνση στο όριο θραύσεως μειώθηκε στις παραπάνω αναφερόμενες δόσεις για το LDPE και το HDPE.



Οι ίδιοι (Gheysari και συν., 2001) έδειξαν ότι λαμβάνει χώρα μικρή μείωση της κρυσταλλικότητας των δειγμάτων LDPE και HDPE, λόγω σχηματισμού σταυροδεσμών, στις δόσεις των 50-250 kGy. Αντίθετα, οι Khonakdar και συν. (2006) δεν παρατήρησαν σημαντική μεταβολή του σημείου τήξεως των LDPE και HDPE μετά από ακτινοβόλησή τους με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις 50-300 kGy. Οι ίδιοι, επίσης, παρατήρησαν τη δημιουργία σταυροδεσμών, λόγω ακτινοβόλησης, στο HDPE και περισσότερο στο LDPE για την ίδια δόση, με το ποσοστό να αυξάνεται αυξανόμενης της δόσης.

Μελέτη της επίδρασης e-beam ακτινοβολίας σε δόσεις μέχρι 25 kGy στη διαπερατότητα του Nylon/PVDC/EVA σε οξυγόνο και υδρατμούς από τους Deschenes και συν. (1995), έδειξε αύξηση της διαπερατότητας του υλικού στο οξυγόνο αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης, που έρχεται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης για το υλικό τύπου C, ωστόσο, καμία σημαντική μεταβολή δε βρέθηκε στη διαπερατότητα στους υδρατμούς. Δείγματα PA ακτινοβολημένα με ακτινοβολία ηλεκτρονίων μέχρι τη δόση των 100 kGy έδειξαν αύξηση της διαπερατότητας τους σε υδρατμούς, ενώ πάνω από 100 kGy η διαπερατότητα μειώθηκε (Sensgupta και συν., 2005).

Οι ελάχιστες διαφορές που βρέθηκαν από τη σύγκριση των φασμάτων IR αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης για τα δείγματα A, B και C, συμπίπτουν με τους Riganakos και συν. (1999), οι οποίοι δεν παρατήρησαν διαφορές στα φάσματα IR υλικών LDPE, EVA, PET // PE / EVOH/ PE ύστερα από ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις 5 και 20 kGy. Στη δόση των 100 kGy αναφέρουν την ανάπτυξη κορυφής στα 1780 cm^{-1} λόγω αλδευδών και κετονών (ως προϊόντα αποικοδόμησης) και στην περιοχή 2500 και 1500 cm^{-1} , για το LDPE. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Rojas De Gante και Pascat (1990), οι οποίοι δε βρήκαν διαφορές στα φάσματα IR δειγμάτων LDPE και OPP σε δόσεις 0-50 kGy, παρά μόνο σε δόσεις $>100\text{ kGy}$, λόγω δημιουργίας διπλών δεσμών.



Οι παραπάνω (Rojas De Gante και Pascat, 1990) καθώς και οι Azuma και συν. (1983, 1984) αναφέρουν ότι η ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρουσία αέρα δειγμάτων LDPE και OPP, σε δόση 25 kGy, οδήγησε στην παραγωγή μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης, όπως υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες και καρβοξυλικά οξέα. Οι Riganakos και συν. (1999) αναφέρουν το σχηματισμό μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης από τα υλικά LDPE, EVA, PET // PE / EVOH/ PE ύστερα από ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις 5, 20 και 100 kGy, η συγκέντρωση των οποίων αυξανόταν αυξανόμενης της δόσης.

Σύμφωνα με τους Azuma και συν. (1984), η ακτινοβόληση παρουσία αέρα οδηγεί σε οξείδωση του πολυμερούς, συμβάλλοντας στη δημιουργία δυσσομιών, η οποία συνεχίζεται και μετά την ακτινοβόληση, με διάχυση του οξυγόνου στο πολυμερές. Οι Franz και Welle (2004) παρατήρησαν την ανάπτυξη «πλαστικής» οσμής και γεύσης σε νερό που ήταν σε επαφή με ακτινοβολημένα, σε δόσεις 8,5 και 23,9 kGy, δείγματα PS και PP για μία ημέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (23 °C).



5.3 Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία γ και ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των υλικών

5.3.1 Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία γ και ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών A1, A2, A3 (LDPE / LDPE – LLDPE (70%-30%) / LDPE / LDPE – LLDPE (70%-30%) / LDPE, 15/10/50/10/15 % κ.β.)

Γενικά, και τα δύο είδη ακτινοβολίας δε μετέβαλαν σημαντικά τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες καθώς και οι διαπερατότητες των υλικών της ομάδας A, με ή χωρίς ανακυκλωμένο ενδιάμεσο στρώμα.

Η γ -ακτινοβόληση προκάλεσε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων κυρίως στα 60 kGy και μικρή μεταβολή στη δομή των υλικών της ομάδας A με την εμφάνιση κορυφής στα 1720 cm^{-1} στο φάσμα IR, χαρακτηριστική καρβονυλικής ομάδας, ενώ καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε στα σημεία τήξεως και τις διαπερατότητες στο οξυγόνο και τους υδρατμούς αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης και του ποσοστού ανακυκλωμένου LDPE.

Καμία σημαντική μεταβολή δεν παρατηρήθηκε στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες και στη δομή των υλικών A1, A2 και A3 (φάσμα IR) με την επίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων σε όλες τις δόσεις. Μόνο δημιουργία σταυροδεσμών σε ποσοστό της τάξεως 21-25 % στα υλικά A1, A2 και A3 παρατηρήθηκε στην περίπτωση αυτή. Αντιθέτως, η ακτινοβολία γ οδήγησε σε σχηματισμό πολύ μικρότερου ποσοστού σταυροδεσμών. Μια πιθανή, εξήγηση, σύμφωνα με τους Deschenes και συν. (1995) μπορεί να είναι ο υψηλότερος ρυθμός ακτινοβόλησης, ή αλλιώς ο μικρότερος χρόνος μεταφοράς του ίδιου ποσού ενέργειας (απορροφούμενη δόση 60 kGy) στην περίπτωση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία



ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να λαβαίνουν χώρα απότομες και, συνεπώς, μεγαλύτερες αλλαγές στο πολυμερές.

Τόσο η ακτινοβολία γ όσο και η ακτινοβολία ηλεκτρονίων οδήγησαν στην παραγωγή μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης, τα περισσότερα από τα οποία διέφεραν ως προς τους χρόνους κατακράτησης ή/και το είδος για τις δύο ακτινοβολίες. Ελάχιστες διαφορές παρατηρήθηκαν στα χρωματογραφήματα για τα υλικά A1, A2 και A3 για το ίδιο είδος ακτινοβολίας με διαφορές της τάξεως του 0,1-4 rpm, περίπου, στις συγκεντρώσεις από υλικό σε υλικό.

Τέλος, καμία μεταβολή δεν παρατηρήθηκε στην οσμή του νερού που ήλθε σε επαφή με τα τρία υλικά κατά την ακτινοβολία με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε όλες τις δόσεις, ενώ ελάχιστες διαφορές βρέθηκαν κατά την ακτινοβολία με ακτινοβολία γ στα υλικά που περιείχαν ανακυκλωμένο LDPE μετά τα 10 kGy, πιθανότατα λόγω μεγαλύτερου χρόνου ακτινοβολίας συγκριτικά με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων, όπου το οξυγόνο έχει το χρόνο να διαχυθεί και να αντιδράσει με αποτέλεσμα ομοιόμορφη οξείδωση και μεγαλύτερη αποικοδόμηση του πολυμερούς που συμβάλλει στη δημιουργία δυσσομιών (Wüdrich 1985, Dole 1991). Η μη ύπαρξη διαφορών στην περίπτωση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων πιθανότατα μπορεί να οφείλεται και στη δημιουργία σταυροδεσμών που παρατηρήθηκε στην περίπτωση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων με επακόλουθο φραγμό στη μεταφορά δυσσομιών. Διαφορές παρατηρήθηκαν στη γεύση του νερού και στις δύο περιπτώσεις, οι οποίες ήταν πιο έντονες στα υλικά που περιείχαν ανακυκλωμένο υλικό. Αυτό, όπως έχει προαναφερθεί, μπορεί να εξηγηθεί, δεδομένου ότι η οξείδωση, λόγω ακτινοβολίας, που συμβάλλει στη δημιουργία δυσσομιών, συνεχίζεται και μετά την ακτινοβολία, με μεγαλύτερο βαθμό στα ανακυκλωμένα υλικά. Καμία αλλαγή δεν παρατηρήθηκε στο χρώμα του νερού σε όλες τις δόσεις τόσο κατά την ακτινοβολία με γ -ακτινοβολία όσο και κατά την ακτινοβολία με ακτινοβολία ηλεκτρονίων.



Σε γενικές γραμμές, οι δύο ακτινοβολίες είχαν παρόμοια επίδραση στις ιδιότητες των πενταστρωματικών υλικών A1, A2 και A3, με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων να οδηγεί σε μεγαλύτερο ποσοστό σχηματισμού σταυροδεσμών (Πίνακας 41), ενώ δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές λόγω ύπαρξης ανακυκλωμένου LDPE ως ενδιάμεσο στρώμα.

5.3.2 Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία γ και ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών B1, B2, B3 (PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE, 15/5/50/15/15 % κ.β.)

Η γ -ακτινοβολία προκάλεσε μικρή διακύμανση στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών B1, B2 και B3, ενώ δε βρέθηκαν σημαντικές διαφορές στις διαπερατότητες, στη δομή (φάσμα IR) και τις θερμικές ιδιότητες (μόνο μικρή μείωση στο T_m του PA) των υλικών κατά την ακτινοβόληση.

Στην περίπτωση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων παρατηρήθηκε μείωση της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης και αύξηση της αντοχής στον εφελκυσμό, κυρίως στα 60 kGy, στα υλικά B2 και B3, αντίστοιχα, συμπεριφορά χαρακτηριστική λόγω σχηματισμού σταυροδεσμών, όπως επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη «gel-fraction» στο LDPE, αφού, σύμφωνα με τον Robertson (1993), ο σχηματισμός σταυροδεσμών μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις και ανάλογα με τη διεύθυνση των μορίων και των δεσμών, να οδηγήσει σε μείωση της % επιμήκυνσης στο όριο θραύσης και αύξηση της αντοχής στον εφελκυσμό. Αντίθετα, δε βρέθηκαν σημαντικές διαφορές στις διαπερατότητες στο οξυγόνο και την υγρασία. Η μελέτη των θερμικών στην περίπτωση αυτή δεν έδειξε σημαντικές διαφορές και μόνο μικρή αύξηση του T_m του PA κατά ~ 1 °C στα υλικά B1 και B2 στα 60 kGy. Μικρές



διαφορές στα 2336 cm^{-1} και στα 2357 cm^{-1} στα 60 kGy παρατηρήθηκαν στα φάσματα IR των υλικών.

Τα ποσοστά σχηματισμού σταυροδεσμών στο LDPE κυμάνθηκαν στα ίδια, περίπου, επίπεδα με την επίδραση των δύο ειδών ακτινοβολιών στα 60 kGy.

Και στην περίπτωση των υλικών τύπου Β οι δύο ακτινοβολίες οδήγησαν στην παραγωγή μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης, τα περισσότερα από τα οποία διέφεραν ως προς τους χρόνους κατακράτησης ή/και το είδος συγκριτικά για τις δύο ακτινοβολίες. Ελάχιστες διαφορές παρατηρήθηκαν στα χρωματογραφήματα για τα τρία υλικά για το ίδιο είδος ακτινοβολίας με τις συγκεντρώσεις να αυξάνονται κατά 1-4 ppm, περίπου, αυξανόμενου του ποσοστού ανακύκλωσης.

Και στις δύο περιπτώσεις ακτινοβολίας αναπτύχθηκε έντονη «πλαστική» γεύση στο νερό που ήλθε σε επαφή με τα τρία υλικά με τις τιμές να είναι ελαφρώς μεγαλύτερες στην περίπτωση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων και να αυξάνονται αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολήσης. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση της γ-ακτινοβολίας τα αποτελέσματα στην οσμή του νερού ήταν κοντά στο όριο αποδοχής 1, ενώ μεγαλύτερες διαφορές παρατηρήθηκαν στην οσμή στην περίπτωση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων. Πιθανή εξήγηση και εδώ μπορεί να είναι ο μικρότερος χρόνος μεταφοράς του ίδιου ποσού ενέργειας (δόσεις 5, 10, 30 και 60 kGy) στην περίπτωση της ακτινοβολήσης με ακτινοβολία ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να λαβαίνουν χώρα απότομες και, συνεπώς, μεγαλύτερες αλλαγές στο πολυμερές. Γενικά, οι τιμές σε όλες τις περιπτώσεις ήταν μεγαλύτερες για το υλικό που περιείχε 100 % ανακυκλωμένο LDPE (υλικό Β3). Αυτό, όπως έχει προαναφερθεί, μπορεί να εξηγηθεί, δεδομένου ότι η οξειδωση, λόγω ακτινοβολήσης, που συμβάλλει στη δημιουργία δυσοσμιών, συνεχίζεται και μετά την ακτινοβολήση, με μεγαλύτερο βαθμό στα ανακυκλωμένα υλικά. Τέλος, δεν παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος του νερού μετά από επαφή με τα τρία υλικά, και στις δύο περιπτώσεις σε όλες τις δόσεις.



Συνεπώς, και σύμφωνα με τις παραπάνω διαπιστώσεις, οι δύο ακτινοβολίες είχαν παρόμοια επίδραση στα υλικά PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE με σχηματισμό σταυροδεσμών, μικρή επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες, ταυτοποίηση μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης στο ισο-οκτάνιο και μεταβολές στην οσμή και τη γεύση πόσιμου νερού σε επαφή με αυτά (Πίνακας 41). Γενικά η ύπαρξη ανακυκλωμένου LDPE ως ενδιάμεσο στρώμα δεν επηρέασε σημαντικά τα αποτελέσματα.

5.3.3 Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία γ και ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των συνεξωθημένων υλικών C1, C2, C3 (PA / EVOH / tie / LDPE / LDPE, 15/5/5/50/25 % κ.β.)

Η γ -ακτινοβολία οδήγησε σε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών που περιέχουν PA και EVOH (υλικά C), πιθανότατα λόγω διασπάσεων που λαμβάνουν χώρα όπως επιβεβαιώνεται από τη μικρή μείωση του T_m του PA και της EVOH με αντίστοιχη αύξηση της διαπερατότητας των τριών υλικών C1, C2 και C3 στο οξυγόνο. Χαρακτηριστική είναι η δημιουργία σταυροδεσμών στο LDPE του υλικού C3 με 100 % ανακυκλωμένο LDPE ως ενδιάμεσο στρώμα, καθώς επεξεργασία και ανακύκλωση του LDPE πιθανώς ευνοεί το σχηματισμό σταυροδεσμών (Selke 1990, Pospíšil και συν. 1995, Dintcheva και συν. 1996).

Η ακτινοβολία ηλεκτρονίων οδήγησε σε μερική βελτίωση των τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων, πιθανώς λόγω σχηματισμού σταυροδεσμών στο LDPE που παρατηρήθηκε στην περίπτωση αυτή και στα τρία υλικά, με ποσοστό να αυξάνεται αυξανόμενου του ποσοστού ανακυκλωμένου LDPE. Και στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε μείωση των T_m του PA και της EVOH, αύξηση της διαπερατότητας στα αέρια και μικρή, μη σημαντική, μείωση της διαπερατότητας στους υδρατμούς και των τριών υλικών C1, C2 και C3.



Πίνακας 41. Σύγκριση της επίδρασης της ακτινοβολήσης με ακτινοβολία γ και ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των υλικών.

	Είδος ακτινοβολίας	Ακτινοβολία γ	Ακτινοβολία ηλεκτρονίων
Υλικό A	Μηχανικές ιδιότητες	Μερική βελτίωση	-
	Θερμικές ιδιότητες	-	-
	Διαπερατότητες	-	-
	Φάσμα IR	1720 cm^{-1}	-
	Gel-fraction (%)	A1: 6,23 \pm 0,23 A2: 13,06 \pm 0,16 A3: -	A1: 21,86 \pm 0,02 A2: 22,70 \pm 0,40 A3: 25,80 \pm 1,25
	GC / MS	Μεγάλος αριθμός προϊόντων ραδιόλυσης	Μεγάλος αριθμός προϊόντων ραδιόλυσης
	Οργ/κά χαρακτηριστικά	Μεταβολή στην οσμή, πλαστική γεύση εντονότερη στα ανακυκλωμένα υλικά	Οσμή αμετάβλητη, πλαστική γεύση εντονότερη στα ανακυκλωμένα υλικά
Υλικό B	Μηχανικές ιδιότητες	Μερική βελτίωση για το B3	Μείωση % επιμήκ., αύξηση αντοχής στα B2 και B3
	Θερμικές ιδιότητες	Μείωση του T_m του PA	-
	Διαπερατότητες	-	-
	Φάσμα IR	-	-(2336,2357 cm^{-1})
	Gel-fraction (%)	B1: 35,53 \pm 4,44 B2: 39,00 \pm 0,30 B3: 42,34 \pm 4,36	B1: 37,17 \pm 0,83 B2: 38,00 \pm 1,22 B3: 43,12 \pm 3,81
	GC / MS	Μεγάλος αριθμός προϊόντων ραδιόλυσης	Μεγάλος αριθμός προϊόντων ραδιόλυσης
	Οργ/κά χαρακτηριστικά	Πλαστική γεύση και οσμή	Πλαστική γεύση και οσμή
Υλικό C	Μηχανικές ιδιότητες	Υποβάθμιση	Μερική βελτίωση
	Θερμικές ιδιότητες	Μείωση των T_m του PA και της EVOH	Μείωση των T_m του PA και της EVOH
	Διαπερατότητες	Αύξηση της διαπερ. στα αέρια	Αύξηση της διαπερ. στα αέρ
	Φάσμα IR	-	-
	Gel-fraction (%)	C1: - C2: - C3: 14,76 \pm 1,36	C1: 14,78 \pm 2,02 C2: 15,97 \pm 0,06 C3: 22,65 \pm 0,34
	GC / MS	Μεγάλος αριθμός προϊόντων ραδιόλυσης, μεγαλύτερος συγκριτικά με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων	Μεγάλος αριθμός προϊόντων ραδιόλυσης, μικρότερος συγκριτικά με την ακτινοβολία γ
	Οργ/κά χαρακτηριστικά	Μεταβολή στην οσμή, πλαστική γεύση εντονότερη συγκριτικά με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων	Μεταβολή στην οσμή, πλαστική γεύση με τιμές μικρότερες συγκριτικά με την ακτινοβολία γ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6-ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Σχετικά με τη χρήση ανακυκλωμένου LDPE ως ενδιάμεσου στρώματος πολυστρωματικών υλικών LDPE / LDPE / LDPE / LDPE/ LDPE (A), PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE (B) και PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE (C), προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η ύπαρξη ανακυκλωμένου ενδιάμεσου στρώματος LDPE σε ποσοστά 50 % και 100 % κ.β. δε μεταβάλλει τις ιδιότητες των υλικών (πριν την ακτινοβολήση).
- Η ύπαρξη ανακυκλωμένου ενδιάμεσου στρώματος LDPE οδηγεί σε μικρές διαφορές στις ιδιότητες των υλικών μετά την ακτινοβολήση με ιονίζουσα ακτινοβολία - γ ή ηλεκτρονίων, κυρίως στις υψηλές δόσεις των 30 και 60 kGy και κυρίως για το υλικό με 100 % ανακυκλωμένο LDPE.
- Σε γενικές γραμμές LDPE που προήλθε από ανακύκλωση προ-καταναλωτικών απορριμμάτων LDPE (pre-consumer scrap) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενδιάμεσο στρώμα πολυστρωματικών υλικών, χωρίς σημαντικές μεταβολές στις διαπερατότητες στα αέρια και τους υδρατμούς και στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των υλικών. Μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί ακόμα και στην περίπτωση ακτινοβολήσης με ιονίζουσες ακτινοβολίες στις δόσεις ακτινοβολήσης τροφίμων (παστερίωση, ≤ 10 kGy).

Σχετικά με την ακτινοβολήση των παραπάνω πολυστρωματικών υλικών με ακτινοβολία - γ σε δόσεις 5, 10, 30 και 60 kGy προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

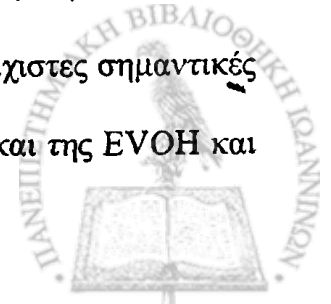
- Γενικά, η ακτινοβολήση με ακτινοβολία - γ σε ενδιάμεσες δόσεις ακτινοβολήσης τροφίμων 5 και 10 kGy (ψυχρή παστερίωση) δεν προκαλεί σημαντικές μεταβολές στη δομή, στις μηχανικές ιδιότητες, τις διαπερατότητες και τα σημεία τήξεως όλων των εξεταζομένων υλικών.



- Ακτινοβόληση στα 30 kGy και κυρίως στα 60 kGy οδηγεί σε μερικές μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών, μείωση του T_m του PA και της EVOH στα υλικά B (PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE) και C (PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE) και σχηματισμό σταυροδεσμών στο LDPE των υλικών.
- Η ακτινοβολία - γ , ακόμα και στις ενδιάμεσες δόσεις των 5 και 10 kGy, οδηγεί στην ταυτοποίηση μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, αλκένια, αλκοόλες, κετόνες κτλ) σε προσομοιωτή λιπαρών τροφίμων (ισο-οκτάνιο), η συγκέντρωση των οποίων αυξάνεται αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης. Γενικά, δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στα είδη των προϊόντων ραδιόλυσης μεταξύ των υλικών A (LDPE / LDPE / LDPE / LDPE/ LDPE) και B (PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE). Στο υλικό B η συγκέντρωση των προϊόντων είναι μεγαλύτερη, κυρίως στα 60 kGy, συγκριτικά με το A. Η ακτινοβόληση του υλικού C σε επαφή με το ισο-οκτάνιο οδηγεί σε μεγαλύτερο αριθμό προϊόντων ραδιόλυσης σε σύγκριση με τα υλικά A και B.
- Καμία μεταβολή δεν παρατηρείται στο χρώμα πόσιμου νερού σε επαφή με τα ακτινοβολημένα υλικά σε όλες τις δόσεις. Το νερό αποκτά «πλαστική» γεύση η οποία μεταβάλλεται σημαντικά, ακόμα και στις ενδιάμεσες δόσεις των 5 και 10 kGy, με τις διαφορές να είναι πιο έντονες κυρίως στο υλικό που περιέχει PA/EVOH (υλικό C: PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE) συγκριτικά με τα A (LDPE / LDPE / LDPE / LDPE/ LDPE) και B (PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE). Η οσμή του νερού επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό.

Σχετικά με την ακτινοβόληση των υλικών A (LDPE / LDPE / LDPE / LDPE/ LDPE), B (PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE) και C (PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE) με ακτινοβολία ηλεκτρονίων σε δόσεις 5, 10, 30 και 60 kGy προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η ακτινοβόληση στις ενδιάμεσες δόσεις των 5 και 10 kGy προκαλεί ελάχιστες σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες των υλικών με τάση μείωσης στο T_m του PA και της EVOH και



αύξηση στη διαπερατότητα στο οξυγόνο στην περίπτωση του υλικού C (PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE).

- Ακτινοβόληση στα 30 kGy και κυρίως στα 60 kGy οδηγεί σε σχηματισμό σταυροδεσμών στο LDPE και των τριών υλικών. Μεταβολές παρατηρούνται στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών, ενώ παρατηρείται και μείωση του T_m του PA και της EVOH.
- Γενικά, η ακτινοβόληση οδηγεί στην ταυτοποίηση μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, αλκένια, αλκοόλες, κετόνες κτλ) σε προσομοιωτή λιπαρών τροφίμων (ισο-οκτάνιο) σε όλες τις δόσεις (5-60 kGy), η συγκέντρωση των οποίων αυξάνεται αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης, με μεγάλες τιμές να παρατηρούνται και στα 30 kGy. Ελάχιστες διαφορές προκύπτουν στο είδος των προϊόντων από υλικό σε υλικό.
- Η ακτινοβόληση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων οδηγεί στην ανάπτυξη «πλαστικής» γεύσης στο νερό που βρίσκεται σε επαφή με τα ακτινοβολημένα υλικά. Δεν αναπτύσσεται οσμή στην περίπτωση του υλικού A (LDPE / LDPE / LDPE / LDPE/ LDPE), ενώ, αντίθετα, η ακτινοβολία μεταβάλλει την οσμή στα υλικά B (PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE) και C (PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE). Καμία μεταβολή δεν παρατηρείται στο χρώμα πόσιμου νερού σε επαφή με τα ακτινοβολημένα υλικά σε όλες τις δόσεις.

Σχετικά με την επίδραση της ακτινοβόλησης με ακτινοβολία γ συγκριτικά με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις ιδιότητες των υλικών A (LDPE / LDPE / LDPE / LDPE/ LDPE), B (PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE) και C (PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE) προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Και τα δύο είδη ακτινοβολιών οδηγούν σε μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών, κυρίως στα 60 kGy.



- Και οι δύο ιονίζουσες ακτινοβολίες δε μεταβάλλουν σημαντικά το σημείο τήξεως του LDPE, ενώ και στις δύο περιπτώσεις το T_m του PA (κυρίως στο υλικό C- PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE) και της EVOH μειώνονται.
- Μικρότερη είναι η επίδραση των ακτινοβολιών στη διαπερατότητα των υλικών στο οξυγόνο και τους υδρατμούς.
- Η ακτινοβολία ηλεκτρονίων γενικά οδηγεί σε μεγαλύτερα ποσοστά σχηματισμού σταυροδεσμών στο LDPE των υλικών στα 60 kGy, συγκριτικά με την ακτινοβολία -γ, και στα τρία υλικά. Πιθανή εξήγηση και εδώ μπορεί να είναι ο μικρότερος χρόνος μεταφοράς του ίδιου ποσού ενέργειας (δόσεις 5, 10, 30 και 60 kGy) στην περίπτωση της ακτινοβολίας με ακτινοβολία ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να λαβαίνουν χώρα απότομες και, συνεπώς, μεγαλύτερες αλλαγές στο πολυμερές. Δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στα φάσματα IR των πολυστρωματικών υλικών λόγω ακτινοβολίας.
- Τόσο η ακτινοβολία -γ όσο και η ακτινοβολία ηλεκτρονίων οδηγούν στην ταυτοποίηση μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης στο ισο-οκτάνιο που έρχεται σε επαφή με τα ακτινοβολημένα υλικά σε όλες τις δόσεις (5-60 kGy), η συγκέντρωση των οποίων αυξάνεται αυξανόμενης της δόσης ακτινοβολίας. Τα προϊόντα αυτά δε διαφέρουν σημαντικά από υλικό σε υλικό στην περίπτωση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων, ενώ μεγαλύτερος αριθμός προϊόντων ραδιόλυσης μπορεί να παρατηρηθεί κυρίως στην περίπτωση του υλικού C (PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE) συγκριτικά με τα άλλα υλικά στην περίπτωση της ακτινοβολίας -γ.
- Τόσο η ακτινοβολία -γ όσο και η ακτινοβολία ηλεκτρονίων οδηγούν στην ανάπτυξη «πλαστικής» γεύσης στο νερό που έρχεται σε επαφή με τα τρία υλικά, ενώ σε μικρότερο βαθμό μεταβάλλεται και η οσμή. Καμία αλλαγή δεν παρατηρείται στο χρώμα του νερού σε όλες τις δόσεις και στις δύο περιπτώσεις.



Γενικά, κάθε φορά που ένα μονοστρωματικό ή πολυστρωματικό υλικό χρησιμοποιείται στη συσκευασία ενός τροφίμου προς ακτινοβόληση, θα πρέπει να μελετάται η επίδραση της ακτινοβολίας στις ιδιότητες του υλικού στις συγκεκριμένες συνθήκες (δόση και είδος ακτινοβολίας, ατμόσφαιρα ακτινοβόλησης, πάχος υλικού, αριθμός στρωμάτων, είδος προσθέτων, μορφολογία υλικού) για το συγκεκριμένο υλικό. Μεγάλη βαρύτητα θα πρέπει να δοθεί στη μελέτη των προϊόντων ραδιόλυσης, ως αποτέλεσμα της ακτινοβόλησης τέτοιων υλικών ακόμα και στις δόσεις των 5 και 10 kGy, και κυρίως στην τοξικότητα αυτών των ενώσεων, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, δεδομένου ότι τα προϊόντα αυτά μπορούν να μεταφερθούν από το υλικό συσκευασίας στο περιεχόμενο τρόφιμο.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7-ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελέτη της επίδρασης ιονιζουσών ακτινοβολιών γ και ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες πολυστρωματικών υλικών συσκευασίας τροφίμων

Η ακτινοβόληση είναι μία μη θερμική τεχνική παστερίωσης τροφίμων όσο και αποστείρωσης των υλικών συσκευασίας. Στην περίπτωση της παστερίωσης των τροφίμων, τα τελευταία ακτινοβολούνται κατόπιν συσκευασίας τους ώστε να αποφευχθεί η μικροβιακή επαναμόλυνση του προϊόντος. Έτσι, εκτός του τροφίμου, την επίδραση της ακτινοβολίας δέχεται και το υλικό συσκευασίας.

Είναι, επομένως, ιδιαίτερης σημασίας η μελέτη της επίδρασης της ακτινοβόλησης στις ιδιότητες των πλαστικών υλικών συσκευασίας. Αποτελέσματα της ακτινοβόλησης των πλαστικών είναι η διάσπαση των πολυμερικών αλυσίδων (scission), η δημιουργία σταυροδεσμών (cross-linking), μεταβολές στη δομή του πολυμερούς, στις μηχανικές και φυσικοχημικές του ιδιότητες (διαπερατότητες, θερμικές ιδιότητες), στην ολική και ειδική μετανάστευση συστατικών της συσκευασίας στο περιεχόμενο προϊόν καθώς και στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των συσκευασμένων τροφίμων. Επιπρόσθετα, παράγεται μεγάλος αριθμός προϊόντων ραδιόλυσης χαμηλού M.B. και αερίων.

Λόγω της ολοένα και μεγαλύτερης χρήσης πλαστικών υλικών συσκευασίας σε βάρος των σύμβατικών υλικών, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίησή τους. Η ανακύκλωση, ωστόσο, οδηγεί σε υποβάθμιση των μηχανικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων των πλαστικών υλικών ενίοτε δε και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων με τα οποία τα τελευταία συσκευάζονται. Με βάση τα

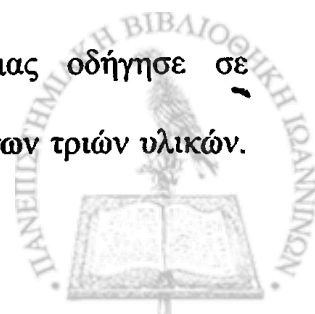


ανωτέρω, και σύμφωνα με τη διεθνή νομοθεσία, τα ανακυκλωμένα πλαστικά υλικά δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε άμεση επαφή με τα τρόφιμα αλλά μόνο ως εσωτερικό στρώμα πολυστρωματικών υλικών στα οποία τα εξωτερικά στρώματα αποτελούνται από παρθένο υλικό.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η επίδραση ιονιζουσών ακτινοβολιών γ και ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας σε δόσεις 5, 10, 30 και 60 kGy: (1) στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, στη διαπερατότητα και τη δομή πειραματικών πενταστρωματικών υλικών LDPE / LDPE – LLDPE / LDPE / LDPE – LLDPE / LDPE, PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE και PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE, στα οποία το ενδιάμεσο στρώμα ήταν 50% ή 100% ανακυκλωμένο LDPE ή 100 % παρθένο LDPE (μάρτυρας), (2) στη δημιουργία σταυροδεσμών στο LDPE των παραπάνω υλικών στα 60 kGy, (3) στην παραγωγή προϊόντων ραδιόλυσης σε προσομοιωτή λιπαρών τροφίμων (ισο-οκτάνιο), και (4) στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά πόσιμου νερού σε επαφή με τα ακτινοβολημένα πολυμερή.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η γ - ακτινοβολήση στις ενδιάμεσες δόσεις των 5 και 10 kGy (ψυχρή παστερίωση τροφίμων) δεν προκάλεσε σημαντικές μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες, διαπερατότητες και θερμικές ιδιότητες καθώς και το φάσμα IR των πολυστρωματικών υλικών, ενώ κάποιες μεταβολές παρατηρήθηκαν στις υψηλότερες δόσεις των 30 και, κυρίως, των 60 kGy. Από την άλλη, η ακτινοβολήση οδήγησε στην παραγωγή μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης σε όλες τις δόσεις (5-60 kGy), η συγκέντρωση των οποίων αυξήθηκε αυξανομένης της δόσης ακτινοβολήσης. Ο αριθμός των προϊόντων ραδιόλυσης ήταν μεγαλύτερος στην περίπτωση της τρίτης κατηγορίας υλικών (υλικό C- PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE). Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στην οσμή και, κυρίως, στη γεύση πόσιμου νερού σε επαφή με τα ακτινοβολημένα υλικά.

Η ακτινοβολήση με ακτινοβολία ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας οδήγησε σε σχηματισμό σταυροδεσμών στο LDPE (στα 60 kGy) στην περίπτωση και των τριών υλικών.



Επιπρόσθετα, μεταβολές παρατηρήθηκαν στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των υλικών. Η ακτινοβόληση οδήγησε στην ταυτοποίηση μεγάλου αριθμού προϊόντων ραδιόλυσης σε προσομοιωτή λιπαρών τροφίμων (ισο-οκτάνιο) σε επαφή με όλα τα υλικά σε όλες τις δόσεις (5-60 kGy), η συγκέντρωση των οποίων αυξήθηκε αυξανόμενης της δόσης ακτινοβόλησης. Τέλος, μεταβολές στην οσμή και, κυρίως, ανάπτυξη «πλαστικής» γεύσης παρατηρήθηκαν στο νερό σε επαφή με τα τρία υλικά,

Γενικά, οι δύο ακτινοβολίες είχαν παρόμοια επίδραση στις ιδιότητες των πολυστρωματικών υλικών, καθώς παρατηρήθηκαν ορισμένες μεταβολές και παράχθηκε μεγάλος αριθμός προϊόντων ραδιόλυσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ύπαρξη ανακυκλωμένου ενδιάμεσου στρώματος LDPE σε ποσοστά 50 % και 100 % δεν μεταβάλλει τις ιδιότητες των μη ακτινοβολημένων υλικών, ενώ οδηγεί σε μικρές διαφορές στις ιδιότητες των υλικών μετά την ακτινοβόληση, κυρίως στις υψηλές δόσεις των 30 και 60 kGy.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8-SUMMARY

Effect of ionizing gamma and electron beam irradiation on physicochemical and mechanical properties of multilayer food packaging films.

Food irradiation is a non-thermal method of food preservation used for the pasteurization of foods or sterilization of food packaging materials. The item to be irradiation processed is usually prepackaged to prevent microbial recontamination and thus the packaging material is inevitably exposed to radiation during such processing.

It is of a great interest to study the effect of irradiation on polymer properties. Plastics are affected in several ways when exposed to high-energy ionizing radiation. The polymer chain exhibits scission or cross-linking inducing changes in mechanical properties, thermal properties, transmission rates to gases and vapors, migration of polymer constituents into food simulants as well as organoleptic changes in food simulants after contact with polymers. In addition to this, a large number of gases and low molecular weight radiolysis products are produced in polymers as a result of energy transfer by ionizing radiation.

Given that food packaging materials represent a large percentage of overall plastics consumption, from an environmental point of view their recycling and reusing is an important process in order to reduce the consumption primary raw material and disposal of waste plastics. The result of recycling is a significant modification in the molecular structure of the polymer and a subsequent deterioration of its mechanical and thermal properties, gas transmission rates as well as changes of the organoleptic properties of the packaged food. Based on the above, and according to the current legislation, recycled plastics cannot be used

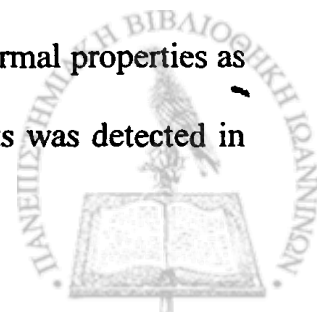


in direct contact with food but only as a buried layer of a multilayer structure in which the outer layers are composed of virgin polymers.

The objectives of the present work were to study the effects of ionizing gamma and electron beam irradiation (doses 5-60 kGy) on: (i) the mechanical, thermal and permeation properties and potential structural changes of experimental five-layer food packaging films LDPE / LDPE – LLDPE / LDPE / LDPE – LLDPE / LDPE, PA / tie / LDPE / LDPE / LDPE and PA/ EVOH / tie / LDPE / LDPE, where the middle layer was 50 % or 100 % recycled low density polyethylene (LDPE) or virgin LDPE (control), (ii) cross-linking of LDPE of the same above reported multilayer structures at 60 kGy, (iii) the formation of radiolysis products after realistic food irradiation contact conditions (plastic in contact with the food simulant iso-octane during irradiation at room temperature), and (iv) organoleptic characteristics of potable water as a food simulant after contact with above multilayer film samples. Subsequently, the results of the two types of radiation were compared with regard to the properties of materials taking into consideration the percentage of recycled LDPE.

Results showed that gamma irradiation at doses of 5 and 10 kGy (cold pasteurization) did not induce significant changes in mechanical, permeation and thermal properties as well as in the IR spectra of the multilayer films, while some differences were observed at higher doses of 30 and mainly of 60 kGy. However, a large number of radiolysis products were produced as a result of irradiation. The concentration of these compounds increased progressively with increasing dose. The number of radiolysis products was higher in the case of the third type of materials (type C). In addition, moderate differences were recorded in the odor and mainly in the taste score of potable water upon irradiation.

Electron beam irradiation at a dose of 60 kGy induced cross-linking in LDPE of all the samples. In addition, some differences were observed in mechanical and thermal properties as a result of electron beam irradiation. A large number of radiolysis products was detected in



the food simulant (isooctane) after contact with all films tested. The concentration of radiolysis products increased with increasing dose. Some differences in odor as well as 'plastic' taste transfer to potable water were observed.

Generally, the two types of irradiation had a similar effect on the properties of the multilayer films, while differences in some properties were observed and a large number of radiolysis products were detected. Results showed that the percentage of recycled LDPE in the multilayer structure did not significantly affect the properties of the non-irradiated materials. Small differences were observed in properties of irradiated materials mainly at doses of 30 and 60 kGy.



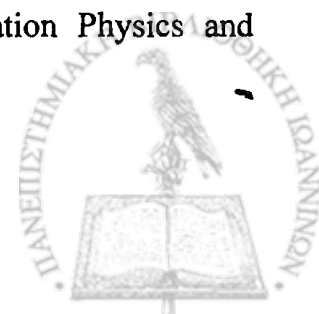
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9- ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη Βιβλιογραφία

- Adem, E., Avalos-Borja, M., Carillo, D., Vazquez, M., Sanchez, E., Carreon, M.P. and Burillo, G. (1998). Crosslinking of recycled polyethylene by gamma and electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 52: 171-173.
- Adem, E., Sanchez, E., Aliev, R. and Burillo, B. (1999). Radiation crosslinking of the virgin and recycled low density polyethylene blend. *Revista de la Sociedad de Quimica de Mexico*, 43: 201-203.
- Albertsson, A-C. and Huang, S.J. (1995). *Degradable polymers, recycling, and plastics waste management*. Marcel Dekker Inc, New York, USA.
- APC (2006). *Plastic Recycling Facts*. Plastics Resource, Information on Plastics & the Environment. American Plastics Council, <http://www.plasticsresource.com>.
- Arvanitoyannis, I.S. and Bosnea, L.A. (2001). Recycling of polymeric materials used for food packaging: current status and perspectives. *Food Reviews International*, 17: 291-346.
- Asazuma, K., Hirata, T., Tsunoda, H., Ishitani, T. and Tanaka, Y. (1983). Identification of the volatiles from Low Density Polyethylene film irradiated with an electron beam. *Agricultural and Biological Chemistry*, 47: 855-860.
- Asazuma, K., Tsunoda, H., Hirata, T., Ishitani, T. and Tanaka, Y. (1984). Effects of the conditions for electron beam irradiation on the amounts of volatiles from irradiated polyethylene films. *Agricultural and Biological Chemistry*, 48: 2009-2015.
- Bravo, A., Hotchkiss, J.H. and Acree, T.E. (1992). Identification of odor-active compounds resulting from thermal oxidation of polyethylene. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40: 1881-1885.
- Brody, A.L. and Marsh, K.S. (eds) (1997). *The Wiley encyclopedia of packaging technology*. 2nd edition, Wiley, New York, USA.
- Brown, R.P. (1988). *Handbook of Plastics Test Methods*. Longman Scientific & Technical and The Plastics & Rubber Institute, 3rd edition, New York, USA.
- Buchalla, R., Schüttler, C. and Bögl, K.W. (1993). Effects of ionizing radiation on plastic food packaging materials: A Review. Part 1. Chemical and Physical Changes. *Journal of Food Protection*, 56 (11): 991-997.



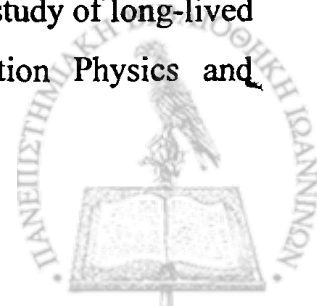
- Buchalla, R., Boess, C. and Bögl, K.W. (1999). Characterization of volatile radiolysis products in radiation-sterilized plastics by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry: screening of six medical polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 56: 353-367.
- Buchalla, R., Boess, C. and Bögl, K.W. (2000). Analysis of volatile radiolysis products in gamma-irradiated LDPE and polypropylene films by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 52: 251-269.
- Burillo, G., Clough, R.L., Czvikovszky, T., Guven, O., Le Moel, A., Liu, W., Singh, A., Yang J. and Zaharescu, T. (2002). Polymer recycling: potential application of radiation technology. *Radiation Physics and Chemistry*, 64: 41-51.
- Camacho, W. and Karlsson, S. (2002). Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multi – extruded recycled PP, HDPE and a blend thereof. *Polymer Degradation and Stability*, 78 (2): 385-391.
- Carlsson, D. J., Krzymient, M. E., Deschenes, L., Mercier, M., and Vachon, C. (2001). Phosphite additives and their transformation products in polyethylene packaging for γ -irradiation. *Food Additives and Contaminants*, 18: 581-591.
- CCR (2000). Food Irradiation. Center For Consumer Research. <http://ccr.ucdavis.edu/irr/index.shtml>.
- Cruz, S.A. and Zanin, M. (2003). Evaluation and identification of degradative processes in post – consumer recycled high – density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 80 (1): 31-37.
- Demertzis, P.G., Franz, R. and Welle, F. (1999). The effects of γ - irradiation on compositional changes in plastic packaging films. *Packaging Technology and Science*, 12: 119-130.
- Deschenes, L., Arbour, A., Brunet, F., Court, M.A., Doyon, G.J., Fortin, J. and Rodrigue, N. (1995). Irradiation of a barrier film: analysis of some transfer aspects. *Radiation Physics and Chemistry*, 46: 805-808.
- Devlieghere, F., De Meulenaer, B., Demyttenaere, J., and Huygherbaert, A. (1998). Evaluation of recycled HDPE milk bottles for food applications. *Food Additives and Contaminants*, 15: 336-345.
- Dintcheva, N.T., Jilov, N. and La Mantia, F.P. (1996). Recycling of plastics from packaging. *Polymer Degradation and Stability*, 57: 191-203.
- Dole, M. (1991). The radiation chemistry of polymer composites. *Radiation Physics and Chemistry*, 37(1): 65-70.



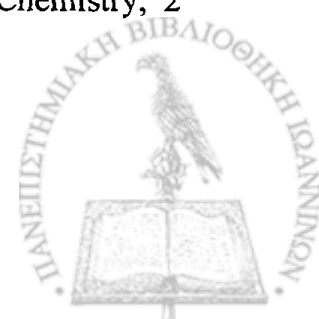
- Dongyuan, L., Lianshui, Z., Yaqi, W. and Wenxiu, C. (1987). The effect of radiation cross-linking on the mechanical properties of polyethylene sheets. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 29(3): 175-177.
- EC (1994). Council Directive 94/62/EC of the European parliament and of the Council of 20 December 1994 on packaging and packaging waste. *Official Journal of the European Communities*, L 365, pp. 10-23.
- EC (1999). Commission Directive No. 1999/3/EC of the European parliament and of the Council of 22 February 1999 on the approximation of the laws of the Member States concerning foods and food ingredients treated with ionizing radiation. *Official Journal of the European Communities*, L 66, pp. 16-22.
- EC (2004). Directive 2004/12/EC of the European parliament and of the Council of 11 February 2004 amending Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste. *Official Journal of the European Communities*, L 47, pp. 26-31.
- Ehlermann, D.A.E. (2002). Current situation of food irradiation in the European Union and forthcoming harmonization. *Radiation Physics and Chemistry*, 63: 277-279.
- Elzubair, A., Suarez, J.C.M., Chagas Bonelli, C.M. and Biasotto Mano, E. (2003). Gel fraction measurements in gamma-irradiated ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer Testing*, 22(6): 647-649.
- Ezquerro, O., Pons, B. and Tena, M.T. (2003). Direct quantitation of volatile organic compounds in packaging materials by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 985: 247-257.
- Farhataziz, I. and Rodgers, M.A.J. (1987). *Radiation Chemistry - Principles and Applications*. VCH Publishers, Inc., New York, pp. 451-475, 601-623.
- Fengmei, L., Ying, W., Xiaoguang, L. and Baoyu, Y. (2000). Evaluation of plastic packaging materials used in radiation sterilized medical products and foods. *Radiation Physics and Chemistry*, 57: 435-439.
- Fintzou, A.T., Badeka, A.V., Kontominas, M.G. and Riganakos, K.A. (2006). Changes in physicochemical and mechanical properties of γ -irradiated polypropylene syringes as a function of irradiation dose. *Radiation Physics and Chemistry*, 75: 87-97.
- Franz, R. and Welle, F. (2004). Effect of Ionizing Radiation on the Migration Behavior and Sensory Properties of Plastic Packaging Materials. *Irradiation of food and packaging-recent*



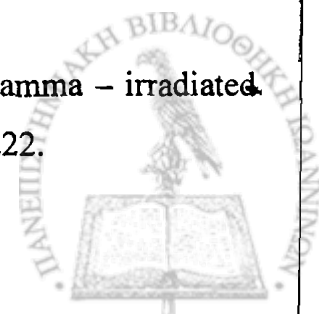
- developments, edited by V. Komolprasert and K. M. Morehouse. ACS Symposium Series No 875 (Washington, DC: American Chemical Society), pp.236-261.
- Gal, O.S., Markovic, V.M. and Novakovic, L.R. (1985). The effects of the nature of the antioxidant on the Radiation crosslinking of polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*, 26: 325-330.
- Gheysari, Dj., Behjat, A. and Haji-Saeid, M. (2001). The effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE. *European Polymer Journal*, 37: 295-302.
- Goldman, M., Gronsky, R., Ranganathan, R. and Pruitt, L. (1996). The effects of gamma radiation sterilization and ageing on the structure and morphology of medical grade ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer*, 37: 2909-2913.
- Goulas, A.E., Riganakos, K.A., Badeka, A. and Kontominas, M.G. (2002). Effect of ionizing radiation on the physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer flexible plastics packaging materials. *Food Additives and Contaminants*, 19: 1190-1199.
- Goulas, A.E., Riganakos, K.A. and Kontominas, M.G. (2003). Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial multilayer coextruded flexible plastics packaging materials. *Radiation Physics and Chemistry*, 68: 865-872.
- Goulas, A. E., Riganakos, K. A., and Kontominas, M. G. (2004a). Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer and multilayer semirigid plastics packaging materials. *Radiation Physics and Chemistry*, 69: 411-417.
- Goulas, A. E., Riganakos, K. A., and Kontominas, M. G. (2004b). Effect of electron beam and gamma radiation on the migration of plasticizers from flexible food packaging materials into foods and food simulants. *Irradiation of food and packaging-recent developments*, edited by V. Komolprasert and K. M. Morehouse. ACS Symposium Series No 875 (Washington, DC: American Chemical Society), pp. 290-304.
- Gould, G.W. (1995). *New methods of food preservation*. Blackie Academic and Professional, 1st edition, Glasgow.
- Hong, K., Rastogi, A. and Strobl, G. (2004). A Model Treating Tensile Deformation of Semicrystalline Polymers: Quasi - Static Stress - Strain Relationship and Viscous Stress Determined for a Sample of Polyethylene. *Macromolecules*, 37: 10165-10173.
- Jahan, M.S., King, M.C., Haggard, W.O., Sevo, K.L. and Parr, J.E. (2001). A study of long-lived free radicals in gamma-irradiated medical grade polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*, 62: 141-144.



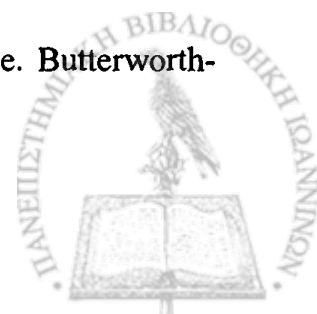
- Jeon, D.H., Lee, K.H. and Park, H.J. (2004). The effects of irradiation on physicochemical characteristics of PET packaging film. *Radiation Physics and Chemistry*, 71: 1059-1064.
- Khonakdar, H.A., Jafari, S.H., Wagenknecht, U. and Jehnichen, D. (2006). Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*, 75: 78-86.
- Komolprasert, V., McNeal, T.P., Agrawal, A., Adhikari, C. and Thayer, D.W. (2001). Volatile and non-volatile compounds in irradiated semi-rigid crystalline poly(ethylene terephthalate) polymers. *Food Additives and Contaminants*, 18: 89-101.
- Komolprasert, V. and Morehouse, K.M. (2004). *Irradiation of Food and Packaging*. American Chemical Society, Washington, USA.
- Krupa, J. and Luyt, A.S. (2001). Thermal properties of isotactic polypropylene degraded with gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 41: 165-172.
- Lagunas - Solar, M.C. (1995). Radiation processing of foods: An Overview of scientific principles and current status. *Journal of Food Protection*, 58 (2): 186-192.
- La Mantia, F.P. and Gardette, J.L. (2002). Improvement of the mechanical properties of photo-oxidized films after recycling. *Polymer Degradation and Stability*, 75 (1): 1-7. *Polymer Degradation and Stability*,
- Loaharanu, P. (2003). *Irradiated Foods*. American Council on Science and Health, 5th edition, Broadway, New York, USA.
- Martinez-Pardo, Ma.E., Zuazua, Ma.P., Hernández-Mendoza, V., Cardoso, J., Montiel, R. and Vázquez, H. (1995). Structure-properties relationship of irradiated LDPE/ EVA blend. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 105: 258-261.
- Misko, G.G. (2003). FDA Regulation of Packaging for Irradiated foods. Overcoming the Packaging Hurdle. Keller and Heckman LLP, American Chemical Society, 226th National Meeting, New York, 9 September, 2003.
- Morehouse, K.M. (1998). Food Irradiation: The treatment of foods with ionizing radiation. *Food Testing and Analysis*, 4 (3): 9, 32, 35.
- Naddeo, C., Guadagno, L., De Luca, S., Vittoria, V. and Camino, G. (2001). Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer Degradation and Stability*, 72: 239-247.
- Nicholson, J.W. (1997). *The Chemistry of Polymers*. The Royal Society of Chemistry, 2nd edition, UK.



- Piringer, O.G. and Baner, A.L. (2000). *Plastic Packaging Materials for Food, Barrier function, mass transport, quality assurance, and legislation*. WILEY-VCH, Weinheim, Germany.
- Pospíšil, J., Sitek, F.A. and Pfaendner, R. (1995). Upgrading of recycled plastics by restabilization – an overview. *Polymer Degradation and Stability*, 48: 351-358.
- Ramaswamy, R., Balasubramaniam, V.M. and Kaletunc, G. (2004). High Pressure processing. Fact Sheet FSE-1-04 Extension, pp. 1-4, The Ohio State University, Columbus, USA.
- Recycle-more (2006). *Plastics recycling - Useful statistics*, <http://www.recycle-more.co.uk>.
- Reuter, H. (1988). *Aseptic Packaging of Food*. pp. 95-105, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA.
- Revyakin, O., Zicans, J., Kalnins, M. and Kalkis, V. (1999). Properties of composites based on post – consumer poly(ethylene terephthalate) and polypropylene. *Polymer Recycling*, 4: 33-40.
- Riganakos, K.A., Koller, W.D., Ehlermann, D.A.E., Bauer, B. and Kontominas, M.G. (1999). Effects of ionizing radiation on properties of monolayer and multilayer flexible food packaging materials. *Radiation Physics and Chemistry*, 54: 527-540.
- Robertson, G.L. (1993). *Food Packaging, principles and practice*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Rojas, de Gante, C. and Pascat, B., (1990). Effects of B-ionizing radiation on the properties of flexible packaging materials. *Packaging Technology Science*, 3: 97-115.
- RONZ (2004). *LDPE plastic packaging*. Recycling Operators of New Zealand Inc., New Zealand.
- Selke, S.E.M. (1990). *Packaging and the environment - Alternatives, Trends and Solutions*. Technomic Publishing Company Inc., Pennsylvania, USA.
- Sengupta, R., Tikku, V.K., Somani, A.K., Chaki, T.K. and Bhowmick, A.K. (2005). Electron beam irradiates polyamide-6,6 films—II: mechanical and dynamic mechanical properties and water absorption behaviour. *Radiation Physics and Chemistry*, 72: 751-757.
- Spadaro, G., Acierno, D., Calderaro, E. and Valenza, A. (1992). Structural induced modifications in blends of polyamide with gamma irradiated low density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*, 40: 249-254.
- Stoffers, N.H., Linssen, J.P.H., Franz, R. and Welle, F. (2004). Migration and sensory evaluation of irradiated polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 71: 203-206.
- Suarez, J.C.M., Mano, E.B. and Pereira, R.A. (2000). Thermal behavior of gamma – irradiated recycled polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, 69: 217-222.



- Suarez, J.C.M. and Mano, E.B. (2001). Characterization of degradation on gamma-irradiated recycled polyethylene blends by scanning electron microscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 72: 217-221.
- Tam, V.W.Y. and Tam, C.M. (2006). A review on the viable technology for construction waste recycling. *Resources, Conservation and Recycling*, in press.
- Taylor-Davis, S. and Stone M.B. (2006). Food Processing and Preservation. Microsoft Encarta Online Encyclopedia.
- Thayer, D.W. (1994). Wholesomeness of irradiated foods. *Food Technology*, 48 (5): 132-137.
- The Gallup Organization (1993). Consumer awareness, knowledge, and acceptance of food irradiation. Statistical report.. American Meat Institute Foundation.
- US FDA (2000). Pulsed Electric Fields. Kinetics of Microbial Inactivation for Alternative Food Processing Technologies. U.S. Food and Drug Administration Center for Food Safety and Applied Nutrition, 2 June, 2000.
- Vergnaud, J.M. (1998). Problems encountered for food safety with polymer packages: chemical exchange, recycling. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78 (3): 267-297.
- Waste On Line (2006a). Glass recycling information sheet. <http://www.wasteonline.org>.
- Waste On Line (2006b). Metals - aluminium and steel recycling. <http://www.wasteonline.org>.
- Waste On Line (2006c). Plastics recycling information sheet. <http://www.wasteonline.org>.
- Welle, F., Mauer, A. and Franz, R. (2002). Migration and sensory changes of packaging materials caused by ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 63: 841-844.
- WHO (1981). Wholesomeness of irradiated food. Report of a joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee, Technical Report 651, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- WHO (1988). Food Irradiation: A technique for preserving and improving the safety of food. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- WHO (1999). High-dose irradiation: Wholesomeness of food irradiated with doses above 10 kGy. Report of a joint FAO/IAEA/WHO Study Group on high-dose irradiation, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Wiesner, L. (1991). Effects of radiation on polyethylene and other polyolefins in the presence of oxygen. *Radiation Physics and Chemistry*, 37: 77-81.
- Wiley Encyclopedia of Packaging Technology (1986). Bakker M. and Eckroth D. (eds), John Wiley and Sons, Inc, New York, pp. 699-775.
- Wilkinson, V.M. and Gould, G.W. (1996). Food Irradiation-A Reference Guide. Butterworth-Heinemann, Oxford.



- Woo, L. and Sandford, C.L. (2002). Comparison of electron beam irradiation with gamma processing for medical packaging materials. *Radiation Physics and Chemistry*, 63: 845-850.
- Wüdrich, K. (1985). A review of radiation resistance for plastic and elastomeric materials. *Radiation Physics and Chemistry*, 24: 503-510.
- Yagoubi, N., Peron, R., Legendre, B., Grossiord, J.L. and Ferrier, D. (1999). Gamma and electron beam radiation induced physico-chemical modifications of poly(propylene). *Nucl. Instrum. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 151: 247-254.
- Zenkiewicz, M. (2004). Effects of electron-beam irradiation on some mechanical properties of polymer films. *Radiation Physics and Chemistry*, 69: 373-378.

Ελληνική βιβλιογραφία

- Βουδούρης, Ε.Κ. και Κοντομηνάς, Μ.Γ. (1999). Εισαγωγή στη Χημεία των Τροφίμων. ΟΕΔΒ, Αθήνα.
- Γούλας, Α.Ε. (1997). Επίδραση ενδιάμεσων και υψηλών δόσεων ιονιζουσών ακτινοβολιών στη μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC από πλαστικές μεμβράνες συσκευασίας τροφίμων PVC και PVDC/PVC αντίστοιχα σε προσομοιωτές τροφίμων και επιλεγμένα τρόφιμα. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Γούλας, Α.Ε. (2003). Υλικά Συσκευασίας - Ανακύκλωση. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
- Δεμερτζής Π.Γ. και Κοντομηνάς Μ.Γ. (1999). Τεχνολογία τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
- Εφημερίδα της Κυβερνήσεως (2000). Απόφαση Αριθ. 97/2000. Τεύχος Δεύτερο, Αρ. Φύλλου 1370, 9 Νοεμβρίου 2000, σελ. 18668-118673.
- Καρακασίδης, Ν.Γ. (1991). Συσκευασία και περιβάλλον. Εκδόσεις «ΙΩΝ», Αθήνα.
- Κοντομηνάς, Μ.Γ. (1995). Πλαστική συσκευασία τροφίμων, ανάλυση και ποιοτικός έλεγχος. Ινστιτούτο Συσκευασίας Οργανισμού προώθησης Εξαγωγών, Αθήνα.
- Κοντομηνάς, Μ.Γ. και Ρηγανάκος, Κ.Α. (2005). Συντήρηση και συσκευασία τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
- Μπαδέκα, Α. (2001). Μεταφορά των πλαστικοποιητών DOA και ATBC από πλαστικά υλικά συσκευασίας PVC και P(VDC/VC) σε πρότυπους τροφικούς διαλύτες και τρόφιμα: Επίδραση της κατεργασίας σε φούρνο μικροκυμάτων. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Μπαδέκα, Α. (2004). Ταυτοποίηση δομής πλαστικών υλικών συσκευασίας τροφίμων. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.



Σκουπίδια και Ανακύκλωση (1995). Πλαστικά στη ζωή μας. Τεύχος 14, Απρίλιος, Μάιος, Ιούνιος '95.

