

UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANËS
FAKULTETI I INXHINIERISË FIZIKE DHE MATEMATIKE
DEPARTAMENTI INXHINIERI FIZIKE

Punim Doktorature

STUDIMI I VETIVE TË STRUKTURËS,
KRISTALIZIMIT E SJELLJES TERMIKE TË DISA
POLIMEREVE

Paraqitur nga

M.Sc. Blerina H. Papajani

Udhëheqës

Prof. Dr. Partizan Malkaj

Korrik 2015

Tiranë

DISERTACION PËR MBROJTJE DOKTORATURE

STUDIMI I VETIVE TË STRUKTURËS, KRISTALIZIMIT E SJELLJES TERMIKE TË DISA POLIMEREVE

Paraqitur nga

M.Sc. Blerina H. Papajani

Udhëheqës

Prof. Dr. Partizan MALKAJ

KOMISIONI I VLERËSIMIT

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------|
| 1. Prof. Dr. Spiro DRUSHKU | KRYETAR |
| 2. Prof. Dr. Teuta DILO | ANËTAR (OPONENT) |
| 3. Prof. Dr. Genti GUXHO | ANËTAR (OPONENT) |
| 4. Prof. Dr. Afërdita VEVEÇKA | ANËTAR |
| 5. Prof. Dr. Lulëzime ALIKO | ANËTAR |

DATA E MBROJTJES .../.../2015

FALËNDERIME

Punimi i doktoraturës nuk mund të realizohej pa ndihmën dhe preokupimin e profesorëve të mi, që më këshilluan dhe udhëzuan gjatë gjithë kohës.

Fillimisht dua të falënderoj udhëheqësin tim shkencor Prof. Dr. PARTIZAN MALKAJ që me njohuritë e thella, eksperiencën dhe gadishmërinë e tij më ka ndihmuar për realizimin dhe përfundimin me sukses të këtij punimi.

Falënderoj Prof. MERI TRESKA në Institutin e Teknologjisë së Massachusetts, për asistencën dhe këshillimet shkencore të vazhdueshme që më ka dhënë.

Një falënderim i veçantë shkon për Prof.Dr. TEUTA DILO që me preokupimin, eksperiencën dhe papërtueshmërinë e saj më ka ndihmuar e këshilluar gjatë gjithë kohës.

Falënderoj përzemërsisht Dr. ALBANA HASIMI e cila me gadishmërinë e korrektësinë e saj më mundësoi realizimin dhe përpunimin e interpretimin të analizave në Laboratorin e Fenomeneve të Transportit të Lëndës në Polimerë, të Institutit të Nanoshkencës e Nanoteknologjisë pranë Qendrës Kombëtare për Kërkime Shkencore “DEMOKRITOS” në Athinë, Greqi.

Së fundmi falënderoj gjithashtu për bashkëpunimin dhe kontributin e tyre në realizimin e matjeve:

Dr. ATHANASIA PANOU (NCSR DEMOKRITOS)

Dr (në proces) ELSA QOKU (Institute of Ceramic, Glass- and Construction Materials Freiburger)

Dr (në proces) LEDIAN CAMA (PROFARMA)

Një falënderim i veçantë i dedikohet familjes time, që më ka përkrahur gjatë gjithë këtij rrugëtimi plot sakrifica dhe mund.

PËRMBAJTJA E LËNDËS

PËRMBAJTJA E LËNDËS	V
PËRMBAJTJA E FIGURAVE	IX
PËRMBAJTJA E TABELAVE	XVI
SHKURTIMET E FJALËVE.....	XVIII
SIMBOLET E PËRDORURA	XVIII
PËRMBLEDHJE	XIX
ABSTRACT	XXI
PJESA TEORIKE	1
KAPITULLI I MATERIALET POLIMERIKE. KLASIFIKIMI, SINTEZA, PËRPUNIMI DHE RICIKLIMI	1
1.1 HYRJE	1
1.2 NATYRA KIMIKE E POLIMERËVE.....	2
<i>1.2.1 Klasifikimi i polimerëve.....</i>	<i>3</i>
1.3 SINTEZA E POLIMERËVE DHE POLIMERIZIMI	4
1.4 PËRPUNIMI I POLIMERËVE	5
1.5 RICIKLIMI I MATERIALEVE PLASTIKE	6
<i>1.5.1 Cfarë është riciklimi i plastikës?</i>	<i>6</i>
<i>1.5.2 Sfidat e riciklimit</i>	<i>7</i>
1.6 LLOJET E RICIKLIMIT.....	8
<i>1.6.1 Riciklimi sipas vetive mekanike.</i>	<i>8</i>
<i>1.6.2 Riciklimi sipas vetive kimike.....</i>	<i>8</i>
1.7 HAPAT QË NDIQEN PËR PROÇESIN E RICIKLIMIT.	9
<i>1.7.1 Klasifikimi i lëndëve plastike:.....</i>	<i>9</i>
<i>1.7.2 Copëtimi - Reduktimi i madhësisë</i>	<i>9</i>
<i>1.7.3 Proçesi i larjes.....</i>	<i>10</i>
<i>1.7.4 Shkrirja dhe peletizimi.....</i>	<i>10</i>
KAPITULLI II VETITË TERMIKE TË MATERIALEVE POLIMERIKE	11
2.1 PËRCJELLSHMËRIA TERMIKE.	11

2.2 SHKRIRJA.....	14
2.3 KALIMI NË GJENDJEN E QELQTË.....	14
KAPITULLI III KRISTALIZIMI I POLIMERËVE	16
3.1 HYRJE	16
3.2 TEORIA E AVRAMIT PËR KRISTALIZIMIN E PËRGJITHSHËM	17
3.3 KINETIKA E KRISTALIZIMIT	19
3.4 TEORIA E KRISTALIZIMIT SFERULITIK	20
3.4.1 Bërthamëzimi homogjen në polimerë	22
3.4.2 Bërthamëzimi heterogjen.....	25
KAPITULLI IV KARAKTERISTIKA TË PËRGJITHSHME TË MATERIALEVE TË PËRDORURA PËR STUDIM.	27
4.1 GOMA.....	27
4.2 POLIPROPILENI (PP)	28
4.3 POLIETILENI (PE)	31
KAPITULLI V METODAT E PËRDORURA PËR STUDIMIN E POLIMERËVE.....	34
5.1 MIKROSKOPIA OPTIKE.....	34
5.2 PËRCAKTIMI I PËRCJELLSHMËRISË	36
5.3 ANALIZA TERMIKE ME KALORIMETRI DIFERENCIALE ME SKANIM (TMDSC).....	37
5.4 DIFRAKSIONI ME RREZE X.....	41
5.4.1 Shpërhapja në kënd të gjerë (WAXS).....	41
5.4.2 Difraksioni në polimerë.....	42
5.5 SPEKTROSKOPIA INFRA KUQE (IR)	43
PJESA EKSPERIMENTALE	47
KAPITULLI VI MATERIALET DHE APARATURAT E PËRDORURA	47
6.1 LËNDËT E PËRDORURA PËR STUDIM	47
6.2 PËRCAKTIMI I PËRCJELLSHMËRISË TERMIKE TË GOMAVE POLIURETHAN (PUR).	48
6.3 MIKROSKOPIA OPTIKE ME DRITË TË POLARIZUAR DHE TRYEZË NGROHËSE.	50
6.4. ANALIZA SPEKTROMETRIKE INFRA TË KUQE.....	52
6.5 ANALIZA DIFRAKTOMETRIKE ME XRD.....	54
6.6 ANALIZA TERMIKE ME TMDSC.....	55
6.6.1 Karakterizimi Termik.....	55

6.6.2 Isotermat e LDPE në temperatura të ndryshme kristalizimi	56
KAPITULLI VII REZULTATE DHE PËRFUNDIME	57
7.1 PËRCJELLSHMËRIA TERMIKE E GOMAVE POLIURETHAN (PUR)	57
7.1.1 Llogaritja e përcjellshmërisë termike dhe rezistencës së kalimit të nxehtësisë	57
7.1.2 Disa përfundime për përcjellshmërinë termike	61
7.2 KINETIKA E KRISTALIZIMIT DHE MORFOLOGJIA E STRUKTURËS.	61
7.2.1 Numri i bërthamave dhe shpejtësia e bërthamëzimit si funksion i kohës dhe temperaturës së kristalizimit T_C	65
7.2.2 Shpejtësia e rritjes së rrezes së sferuliteve.	67
7.2.3 Kristalizimi i IPP 100% të pastër në shpejtësi të ndryshme ftohjeje.....	70
7.2.4 Disa përfundime për kinetikën e kristalizimit dhe morfologjisë së strukturës.....	71
7.3.KARAKTERIZIMI ME IR	72
7.3.1 Disa përfundime të karakterizimit me IR.....	77
7.4 KARAKTERIZIMI ME XRD	77
7.4.1 Llogaritja e përqindjes së kristalinitetit me difraksionin me rreze X	83
7.4.1 Përfundime të karakterizimit me XRD.....	88
7.5 ANALIZA TERMIKE	88
7.5.1 Karakterizimi me TMDSC	88
7.5.1 Diskutim mbi vetite termike LDPE	90
7.5.2. Disa përfundime të karakterizimit Termik.....	95
7.6 ISOTERMAT E LDPE	95
7.6.1 Kristalizimi me Shpejtësi të Ndryshme Ftohjeje.....	95
7.6.2 Kinetika e kristalizimit Izotermik.....	97
7.6.3 Disa përfundime për kinetikën izotermike	102
7.7 KOEFICIENTËT E AVRAMIT	103
7.7.1 Përcaktimi i koeficientëve të Avramit.....	103
7.7.2 Analizimi i vlerave të koeficientëve të Avramit.....	112
7.7.3 Disa përfundime për koeficientët e Avramit.	115
KAPITULLI VIII KONKLUSIONE DHE REKOMANDIME.....	116
8.1 KONKLUSIONE TË PËRGJITHSHME	116
8.2 REKOMANDIME	119
BIBLIOGRAFIA.....	120

SHTOJCA E MATJEVE	126
ANEKS 1. MIKROSKOPIA OPTIKE	127
1.1. <i>Imazhet e Mikroskopit të Polarizimit</i>	<i>127</i>
1.2. <i>Numri i bërthamave dhe shpejtësia e bërthamëzimit si funksion i kohës dhe temperaturës së kristalizimit T_C</i>	<i>132</i>
ANEKS 2. SPEKTROSKOPIA INFRA E KUQE.....	134
ANEKS 3. ANALIZA TERMIKE	136
3.1. <i>Termogramat e LDPE së ricikluar</i>	<i>136</i>
3.2. <i>Termogramat në temperaturë kristalizimi të paracaktuar</i>	<i>144</i>
ANEKS 4. PËRCJELLSHËRIA TERMIKE E PUR.....	147

PËRMBAJTJA E FIGURAVE

Figura 1.1. (A) Polimer Linear, (B) Polimer i Degëzuar, (C) Polimer Rrjetor.....	3
Figura 1.2. Simbolika e polimereve te riciklueshëm.....	7
Figura 1.3. Paraqitje skematike e riciklimit.....	7
Figura 3.1. Formimi i strukturës gjysmë kristaline të polimerit.....	17
Figura 3.2. Seksioni acetalit me pole të kryqëzuara, (X150).....	21
Figura 3.3. Evolucion skematik i një sferuliti nga një kristal i vargut të palosur.....	21
Figura 3.4. Paraqitje skematike e varësisë së energjisë së lirë nga përmasat e bërthamave	22
Figura 3.5. Diagramë skematike që tregon bërthamëzimin e një grimce sferike të ngurtë në lëng	23
Figura 3.6. Paraqitja skematike e shpejtësisë së bërthamëzimit n si funksion i temperaturës së kristalizimit.....	24
Figura 3.7. Shpejtësia e bërthamëzimit si funksion i shkallës së superftohjes për poly (decamethylene sebacate, për bërthamëzim tredimensional.....	25
Figura 3.8. Numri i bërthamave si funksion i kohës për Poly (Decamethylene Terphthalate), në temperatura të ndryshme kristalizimi.....	26
Figura 4.1. Konfigurimi i gomës natyrale.....	27
Figura 4.2. Proçesi i vullkanizimit ku dy kryqëzimet e treguara përbëhen nga m dhe n atome squfuri.....	27
Figura 4.3. Sintezë e Polyurethanit.....	28
Figura 4.4. Struktura e Polipropilenit.....	29
Figura 4.5. Tipet e Polipropilenit.....	30
Figura 4.6. Përdorime të Polipropilenit.....	31
Figura 4.7. Struktura Kimike E Polietilenit Të Pastër.....	31
Figura 4.8. Prodhime të Kompanisë Shqiptare Everest I.E. me LDPE të Ricikluar.....	33
Figura 5.1. Mikroskopia Optike.....	35
Figura 5.2. Fluksi i Energjisë Termike përmes murit.....	36
Figura 5.3. Skema e aparaturës DSC.....	38

Figura 5.4. Termograma e TMDSC me të gjithë sinjalet:të rikthyeshë, të parikthyeshëm dhe total	39
Figura 5.5. (A) Pasqyrimi nga pasqyra, (B) Pasqyrimi i Bragg-ut.....	42
Figura.5.6. Difraktograma e polietilenit.....	43
Figura 5.7. Spektrograma Infra të Kuqe e LDPE së pastër.....	45
Figura 6.1. Procesi i selektimit te lendes se pare ne Everest I.E.....	48
Figura 6.2. Aparati i përcjellshmërisë termike.....	49
Figura 6.3. Mikroskopi me dritë të polarizuar me transmetim dhe me reflektim.....	50
Figura 6.4. Aparati për analizën e spektrave Infra Kuq (IR).....	52
Figura 6.5. Mostrave e polietilenit te ricikluar e përgatitur për tu futur në spektrofotometer.....	53
Figura 6.6. Spektrogramat për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyra të ndryshme.....	54
Figura 6.7. Aparati i difraktometrit me rreze X.....	54
Figura 6.8. Foto të përgatitjes së mostrave për matje me XRD.....	54
Figura 6.9. Aparati i TMDSC.....	55
Figura 6.10. Granulat E LDPE së ricikluar (Everest I.E.), të përdorura për studim.....	57
Figura 7.1. Varësia e temperaturës nga koha për murin e jashtëm dhe të brendshëm të gomës pur me densitet 240 g/L dhe trashësi 0.004M.....	58
Figura 7.2. Varësia e temperaturës nga koha për murin e jashtëm dhe të brendshëm të gomës pur me densitet 240 G/L dhe trashësi 0.014m.....	59
Figura 7.3. Varësia e temperaturës nga koha për murin e jashtëm dhe të brendshëm të gomës PUR me densitet 850 g/L dhe trashësi 0.014m.....	59
Figura 7.4. Varësia e temperaturës nga koha për murin e jashtëm dhe të brendshëm të gomës PUR me densitet 850 g/L dhe trashësi 0.004 m.....	60
Figura 7.5. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar me polarizatorë të kryqëzuar për strukturën sferulitike të IPP 100% të pastër çdo 1s, në intervale të ndryshme kohe, kristalizuar në $T_c=120^{\circ}\text{C}$ (X200).....	62
Figura 7.6. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar me polarizatorë të kryqëzuar për strukturën sferulitike të IPP 100% të pastër çdo 1s, në intervale të ndryshme kohe, kristalizuar në $T_c=130^{\circ}\text{C}$ (X200).....	62

Figura 7.7. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar me polarizatorë të kryqëzuar për strukturën sferulitike të IPP 100% të pastër çdo 2s, në intervale të ndryshme kohe, kristalizuar në $T_c=140^\circ\text{C}$ (X200).....	63
Figura 7.8. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar me polarizatorë të kryqëzuar për strukturën sferulitike të IPP 100% të pastër çdo 20s, në intervale të ndryshme kohe, kristalizuar në $T_c=150^\circ\text{C}$ (X200).....	63
Figura 7.9. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar me polarizatorë të kryqëzuar për strukturën sferulitike të IPP 100% të pastër çdo 20s, në intervale të ndryshme kohe, kristalizuar në $T_c=160^\circ\text{C}$ (X200).....	64
Figura 7.10. Varësia e numrit të bërthamave nga koha për IPP 100% të pastër, në $T_c=130^\circ\text{C}$	65
Figura 7.11. Varësia e numrit të bërthamave stable n^* nga temperatura e kristalizimit T_c për IPP 100% të pastër.....	66
Figura 7.12. Varësia e shpejtësisë së bërthamëzimit nga temperatura e kristalizimit T_c , për IPP 100% të pastër.....	67
Figura 7.13. Varësia e rrezes së sferulitit nga koha për IPP 100% të pastër, për $T_c=140^\circ\text{C}$	68
Figura.7.14. Varësia e rrezes së sferulitit nga temperatura e kristalizimit T_c për IPP 100% të pastër.....	69
Figura 7.15. Varësia e shpejtësisë së rritjes së rrezes së sferulitit nga temperatura e kristalizimit T_c për IPP 100% të pastër.....	69
Figura 7.16. Polipropilen izotaktik 100% i pastër i vërtetuar me mikroskop me dritë të polarizuar me transmetim me nikolë të kryqëzuar; (a, b, c) me pllakë vonese me gjatësi vale λ , (d) pa pllakë vonese; për shpejtësi ftohjeje të ndryshme, (a) 76°C/s , (c,d) 176°C/s , (b) 186°C/s (X400).....	70
Figura 7.17. Polipropilen izotaktik 100% i pastër dhe ricikluar në të njëjtën slide i vërtetuar me mikroskop me dritë të polarizuar me transmetim me polarizatorë të kryqëzuar me vonese me gjatësi vale λ e plotë (X200). majtas poshtë është IPP e pastër, djathtas lart PP i ricikluar.....	71
Figura 7.18. Spektrograma për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyrë blu.....	73
Figura 7.19. Spektrogramat për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyra të ndryshme.....	73
Figura 7.20. Spektrogramat e IR për LDPE e ricikluar (qese) të zhvendosura ndaj njëra tjetrës sipas oy.74	
Figura 7.21. Spektrogramat për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyra të ndryshme të zhvendosura ndaj njëra tjetrës sipas oy dhe hapje sipas ox nga $1900-800\text{ cm}^{-1}$	75
Figura 7.22. Spektrogramat për LDPE e ricikluar (qese) nga $780-680\text{ cm}^{-1}$	76
Figura 7.23. Spektrogramat e LDPE së ricikluar me ngjyrë të kuqe dhe të zezë.....	76

Figura 7.24. Difraktograma e LDPE 100% të pastër.....	77
Figura 7.25. Difraktograma e LDPE (ricikluar) me ngjyrë të kuqe.....	78
Figura 7.26. Difraktograma e LDPE (ricikluar) me ngjyrë të zezë.....	78
Figura 7.27. Difraktograma e LDPE (ricikluar) me ngjyrë jeshile.....	79
Figura 7.28. Difraktograma e LDPE (ricikluar) me ngjyrë të verdhë.....	79
Figura 7.29. Difraktograma e LDPE (ricikluar) me ngjyrë opak.....	80
Figura 7.31. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuar, pa pllakë vonese për LDPE e ricikluar(X100).....	82
Figure 7.32. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ kurba dekonvolucionit të peak-ve për LDPE 100% e pastër.....	83
Figure 7.33. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ kurba dekonvolucionit të peak-ve për LDPE e ricikluar ngjyrë të kuqe.....	84
Figure 7.34. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ kurba dekonvolucionit të peak-ve për LDPE e ricikluar ngjyrë të verdhë.....	84
Figura 7.35. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ kurba dekonvolucionit të peak-ve për LDPE e ricikluar ngjyrë të zezë.....	85
Figura 7.36. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ kurba dekonvolucionit të peak-ve për LDPE e ricikluar ngjyrë blu.....	85
Figura 7.37. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ kurba dekonvolucionit të peak-ve për LDPE e ricikluar ngjyrë jeshile.....	86
Figura 7.38. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ kurba dekonvolucionit të peak-ve për LDPE e ricikluar ngjyrë opak.....	86
Figura 7.39. Difraktogramat e LDPE së ricikluar me ngjyrë të kuqe dhe të zezë.....	87
Figura 7.40. Termograma e çdo cikli ngrohje-ftohje për ldpe e ricikluar me ngjyrë opak.....	88
Figura 7.41. Termograma karaktersistike e LDPE së ricikluar me ngjyrë të kuqe a) cikli1 b) cikli 2.....	89
Figura 7.42. Termogramat e te gjitha mostrave, sipas ngjyrave përkatësisht, ΔH në varësi të kohës.Cikli i parë.....	90
Figura 7.45. Termogramë e LDPE së ricikluar me ngjyrë te kuqe [— —] dhe të zezë [—].(varësia nga temperatura).....	92

Figura 7.46. Termogramat e ldpe me ngjyrë të zezë me temperaturë kristalizimi 115°C, me ritëm të lirë ftohjeje [—] dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje 10°C/min [- - -]. Varësia nga koha.....	96
Figura 7.47. termogramat e ldpe me ngjyrë të zezë me temperaturë kristalizimi 115°C, me ritëm të lire ftohjeje (—) dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje 10°C/min(- - -). Varësia nga temperatura.....	97
Figura 7.48. Termogramat për studimin izotermik në temperaturat T_c	98
Figura 7.49. Termogramat e LDPE së kuqe në të gjitha temperaturat e paracaktuara të kristalizimit T_c , [111 °C, 115 °C, 118 °C, 120 °C, 122 °C],	99
Figura 7.50. Termogramat e LDPE e zezë në të gjitha temperaturat e paracaktuara T_c , [111 °C, 115 °C, 118 °C, 120 °C, 122 °C],	100
Figura 7.51. Trendi i kristalinitetit në varësi nga temperatura e kristalizimit izotermik për LDPE e kuqe dhe për LDPE të zezë.....	102
Figura 7.52. Kristaliniteti relativ kundrejt kohës reale te matjes ne TMDSC për LDPE e kuqe.....	104
Figura 7.53. Kristaliniteti relativ kundrejt kohës reale te matjes ne TMDSC për LDPE e zezë.....	104
Figura 7.54. Kristaliniteti relativ kundrejt kohës eksperimentale te kristalizimit për LDPE e kuqe.....	105
Figura 7.55. Kristaliniteti relativ kundrejt kohës eksperimentale te kristalizimit për LDPE e zezë.....	105
Figura 7.56. Linearizimi i Log (-Ln (1- X_{ct})) kundrejt Log T_{exp} në $T=111^\circ\text{C}$ për LDPE e kuqe.....	106
Figura 7.57. Linearizimi i Log (-Ln (1- X_{ct})) kundrejt Log T_{exp} në $T=115^\circ\text{C}$ për LDPE e kuqe.....	107
Figura 7.58. Linearizimi i Log (-Ln (1- X_{ct})) kundrejt Log T_{exp} në $T=118^\circ\text{C}$ për LDPE e kuqe.....	107
Figura 7.59. Linearizimi i Log (-Ln (1- X_{ct})) kundrejt Log T_{exp} në $T=120^\circ\text{C}$ për LDPE e kuqe.....	108
Figura 7.60. Linearizimi i Log (-Ln (1- X_{ct})) kundrejt Log T_{exp} në $T=122^\circ\text{C}$ për LDPE e kuqe	108
Figura 7.58. Linearizimi i Log (-Ln (1- X_{ct})) kundrejt Log T_{exp} në $T=111^\circ\text{C}$ për LDPE e zezë.....	107
Figura 7.59. Linearizimi i Log (-Ln (1- X_{ct})) kundrejt Log T_{exp} në $T=115^\circ\text{C}$ për LDPE e zezë.....	108
Figura 7.60. Linearizimi i Log (-Ln (1- X_{ct})) kundrejt Log T_{exp} në $T=118^\circ\text{C}$ për LDPE e zezë.....	108
Figura 7.61. Linearizimi i Log (-Ln (1- X_{ct})) kundrejt Log T_{exp} në $T=120^\circ\text{C}$ për LDPE e zezë.....	109
Figura 7.62. Linearizimi i Log (-Ln (1- X_{ct})) kundrejt Log T_{exp} në $T=122^\circ\text{C}$ për LDPE e zezë.	110
Figura 7.63. Trendi i Log K kundrejt temperaturave të paracaktuara të kristalizimit, për LDPE e kuqe dhe për LDPE e zezë.....	110
Figura 7.64. Linearizimi i log (-ln (1- x_{ct})) kundrejt log t_{exp} në $T=120^\circ\text{C}$ për LDPE e zezë.....	111
Figura 7.65. Linearizimi i log (-ln (1- x_{ct})) kundrejt log t_{exp} në $T=122^\circ\text{C}$ për LDPE e zezë.....	111

Figura 7.66. Trendi i log K kundrejt temperaturave të paracaktuara të kristalizimit, për LDPE të kuqe [■] dhe për LDPE të zezë [□].....	112
Shtojca e Matjeve.....	126
<u>ANEKS 1. MIKROSKOPIA OPTIKE.....</u>	127
Figura A.1.1. Foto të mikroskopit optic me dritë të polarizuar për $T_c=120^\circ\text{C}$ çdo 1s.....	127
Figura A.1.2. Foto të mikroskopit optic me dritë të polarizuar për $T_c=130^\circ\text{C}$. çdo 1s.....	128
Figura A.1.3. Foto Të mikroskopit optic me dritë të polarizuar për $T_c=140^\circ\text{C}$. çdo 2s.....	129
Figura A.1.4. Foto të mikroskopit optic me dritë të polarizuar për $T_c=150^\circ\text{C}$. cdo 20 s.....	130
Figura A.1.5. Foto të mikroskopit optic me dritë të polarizuar për $T_c=160^\circ\text{C}$ cdo 20 s.....	131
Figura A.1.6. Varësia e shpejtësisë së kristalizimit nga koha, IPP 100% të pastër, $T_c=120^\circ\text{C}$	132
Figura A.1.7. Varësia e shpejtësisë së kristalizimit nga koha, IPP 100% të pastër, $T_c=130^\circ\text{C}$	132
Figura A.1.8. Varësia e shpejtësisë së kristalizimit nga koha, IPP 100% të pastër, për $T_c=150^\circ\text{C}$	132
Figura A.1.9. Varësia e shpejtësisë së kristalizimit nga koha, IPP 100% të pastër, për $T_c=160^\circ\text{C}$	132
Figura A.1.10. Varësia e rrezes së sferulitit nga koha, IPP 100% të pastër, në $T_c=120^\circ\text{C}$	133
Figura A.1.11. Varësia e rrezes së sferulitit nga koha, IPP 100% të pastër, në $T_c=130^\circ\text{C}$	133
Figura A.1.12. Varësia e rrezes së sferulitit nga koha, IPP 100% të pastër, për $T_c=150^\circ\text{C}$	133
Figura A.1.13. Varësia e rrezes së sferulitit nga koha, për IPP 100% të pastër, për $T_c=160^\circ\text{C}$ me shpejtësi ftohjeje.....	133
<u>Aneks 2. Spektroskopia Infra e Kuqe.....</u>	134
Figura A.2.1. Spektrograma për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyrë të zezë.....	134
Figura A.2.2. Spektrograma për LDPE e ricikluar (qese) industrialisht e pastër.....	134
Figura A.2.3. Spektrograma për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyrë jeshile.....	134
Figura A.2.4. Spektrograma për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyrë të kuqe.....	134
Figura A.2.5. Spektrograma për LDPE e ricikluar (qese) opake.....	135
Figura A.2.6. Spektrograma për LDPE e ricikluar në ngjyrë të verdhë.....	135
<u>ANEKS 3. ANALIZA TERMIKE</u>	136
Figura A.3.1. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë të kuqe në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 1).....	137
Figura A.3.2. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyre te kuqe në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 2).....	137

Figura A.3.3. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë opak në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 1).....	138
Figura A.3.4. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë opak në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 2).....	138
Figura A.3.5. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë jeshile në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 1).....	139
Figura A.3.6. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë jeshile në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 2).....	139
Figura A.3.7. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë të verdhë në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 1).....	140
Figura A.3.8. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë të verdhë në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 2).....	140
Figura A.3.9. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë të tejdukshme në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 1).....	141
Figura A.3.10. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë të tejdukshme në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 2).....	141
Figura A.3.11. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë blu në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 1).....	142
Figura A.3.12. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë blu në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 2).....	142
Figura A.3.13. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë të zezë në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 1).....	143
Figura A.3.14. Termogramë karaktersistike e LDPE te ricikluar me ngjyrë të zezë në një varësi të ΔH nga temperatura (Run 2).....	143
Figura A.3.15. Termogramat e LDPE me ngjyrë të zezë me temperaturë kristalizimi 118°C, me ritëm të lirë ftohjeje [—] dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje 10°C/min [- - -]. varësia e ΔH me kohën).....	145
Figura A.3.16. Termogramat e LDPE me ngjyrë të zezë me temperaturë kristalizimi 118°C, me ritëm të lirë ftohjeje [—] dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje 10°C/min [- - -]. Vvarësia e ΔH me temperaturën....	145
Figura A.3.17. Varësia e ΔH me kohën në termogramat e LDPE me ngjyrë të zezë me temperaturë kristalizimi 120°C, me ritëm të lirë ftohjeje [—] dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje 10°C/min [- - -].....	146
Figura A.3.18. Varësia e ΔH me temperaturën në termogramat e LDPE me ngjyrë të zezë me temperaturë kristalizimi 120°C, me ritëm të lirë ftohjeje [—] dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje 10°C/min [- - -].....	146

PËRMBAJTJA E TABELAVE

Tabela 4.1. Vetitë kryesore të polipropilenit.....	29
Tabela 4.2. Vetitë kryesore të polietilenit me densitet të ulët.....	33
Tabela 5.1. Llojet dhe ndyshimet termike karakteristike.....	40
Tabela 5.2. Frekuencat karakteristike në spektrit infrakuq të polietilenit.....	46
Tabela 6.1. Lista e mostrave të marra për studim.....	47
Tabela 6.2. Lista e mostrave të marra për studim.....	48
Tabela 6.3. Proçedura e kryer për eksperimentin e parë.....	51
Tabela 6.4. Proçedura e kryer për eksperimentin e dytë.....	51
Tabela 7.1. Përcaktimi përcjellshmërisë termike dhe rezistencës së kalimit të nxehtësisë për gomën pur 240 g/l dhe trashësi 0.014 m.....	57
Tabela 7.2. Vlera mesatare e përcjellshmërisë termike dhe koeficientit të transmetimit të nxehtësisë në varësi nga densiteti dhe trashësia e gomave poliurethan.....	58
Tabela 7.3. Numri i bërthamave në varësi nga koha për IPP 100% e pastër, $T_c=130^{\circ}\text{C}$	65
Tabela 7.4. Numri i bërthamave stabël dhe shpejtësia e bërthamëzimit në temperatura të ndryshme kristalizimi T_c për IPP 100% të pastër.....	66
Tabela 7.5. Rrezja dhe shpejtësia e rritjes së rrezes në temperatura të ndryshme kristalizimi për IPP 100% të pastër.....	68
Tabela 7.6. Llogaritja e largësive ndërplanare për peak-un e rutilit TiO_2 dhe kalцитit(CaCO_3).....	81
Tabela 7.7. Sipërfaqet e peak-ve kristalinë dhe amorfë dhe përqindjet e kristalinitetit për të gjitha mostrat e LDPE.....	87
Tabela 7.8. Rezultate përmbledhëse për të gjitha mostrat e LDPE së ricikluar në ciklin e parë të ngrohjes.....	93
Tabela 7.9. Rezultate përmbledhëse për të gjitha mostrat e LDPE së ricikluar në ciklin e dytë të ngrohjes	94
Tabela 7.10. Të dhënat eksperimentale të termogramave dhe llogaritjet e kristalinitetit për LDPE e ricikluar me ngjyrë të kuqe dhe ngjyrë të zezë.....	101
Tabela 7.11. Tabelë përmbledhëse e koeficientëve të Avramit.....	114

Shtojca e Matjeve.....	127
Tabela A.4.1. Përcaktimi përcjellshmërisë termike dhe rezistencës së kalimit të nxehtësisë për gomën pur 240 g/l dhe trashësi 0.004 m.....	147
Tabela A.4.2. Përcaktimi përcjellshmërisë termike dhe rezistencës së kalimit të nxehtësisë për gomën pur 850 g/l dhe trashësi 0.004 m.....	147
Tabela A.4.3. Përcaktimi përcjellshmërisë termike dhe rezistencës së kalimit të nxehtësisë për gomën pur 850 g/l dhe trashësi 0.014 m.....	148

SHKURTIMET E FJALËVE

PE	Polietilen
HDPE	Polietilen me densitet të lartë
LDPE	Polietilen me densitet të ulët
PP	Polipropilen
IPP	Polipropilen Izotaktik
PUR	Poliurethan
IR	Spektroskopia Infra e Kuqe
XRD	Difraktometria me rreze X
TMDSC	Analiza Termike me Kalorimetri Diferenciale me Skanim
WAXS	Difraktometria me kënd të gjerë

SIMBOLET E PËRDORURA

T_m	Temperatura e shkrirjes
T_g	Temperatura e tranzicionit të qelqit
T_c	Temperatura e kristalizimit
X_c	Përqindja e kristalinitetit
ΔH_m	Entalpia e shkrirjes
ΔH_c	Entalpia e kristalizimit
K	Koefiçienti i Avramit
n	Koefiçienti i Avramit
λ	Përcjellshmëria termike
k	Rezistenca e kalimit të nxehtësisë

PËRMBLEDHJE

Çdokush sot është i familjarizuar me polimerët. Polimerët janë rreth nesh në përdorimin e përditshëm, në gomë, në plastikë, dhe tapa adezive. Vitet e fundit është rritur ndjeshëm prodhimi dhe konsumi i materialeve plastike. Sipas Programit të Mjedisit të Kombeve të Bashkuara, konsumi global i plastikave ka shkuar nga 5.5 milion ton në 1950 në 110 milion ton në vitin 2014. Përpunimi i këtyre materialeve dhe ripërdorimi i tyre po zë një vend të gjerë në ekonominë botërore por vitet e fundin edhe në atë shqiptare.

Riciklimi i mbetjeve plastike është një mënyrë shumë e rëndësishme menaxhimi për mbetjet e ngurta dhe ka një impakt të madh në mbrojtjen e mjedisit. Krahësuar me riciklimin fitimprurës të materialeve, të tilla si qelqi dhe metali, riciklimi i polimerëve plastikë është shpesh më sfidues për shkak të kostos së ulët. Një ton plastikë e riciklur kursen: 5774 kWh të energjisë elektrike, 685 litra vaj, 98 milionë BTUs e energjisë. 30 metra kub të hapësirës së landfillit. Riciklimi plastikës merr 88% më pak energji sesa të bësh plastikë nga lëndët e para. Shoqëritë e vendeve në zhvillim i kanë dhënë një rëndësi të veçantë riciklimit të mbetjeve të ngurta. Në vendin tonë kjo industri ka marrë një zhvillim shumë të madh në këtë dhjetëvjeçarin e fundit. Sasia në përqindje e mbeturinave plastike shkon në 9 % të mbetjeve totale, ose 72270 ton në vit, referuar të dhënave të publikuara nga Ministria e Mjedisit në 2014. Duke parë këtë trend në rritje të përdorimit të plastikës dhe zhvillimin e shpejtë të industrisë së riciklimit në Shqipëri vendosëm të kryejmë këtë punim doktore për: “Studimin e vetive, të strukturës, kinetikës së kristalizimit dhe vetive termike të disa plastikave të pastra dhe të ricikluara”.

Konkretisht, janë studjuar mostra gome poliurethan (PUR) që përdoren si shoje këpucësh, polipropilen (IPP) i pastër dhe IPP e ricikluar që përdoret për tuba plastikë, polietilen (LDPE) i pastër dhe LDPE e ricikluar në trajtë qese për përdorim të përditshëm.

Fillimisht është përcaktuar përcjellshmëria termike e gomave (PUR). Në varësi nga densiteti i tyre dhe nga trashësia, gomat shfaqin përcjellshmëri termike dhe rezistencë të kalimit të nxehtësisë të ndryshme.

Më pas është bërë studimi i kinetikës së kristalizimit të polimerëve dhe faktorëve që ndikojnë në kristalizim nëpërmjet metodës së Mikroskopisë Optike. Me të dhënat e nxjerra nga fotot është përcaktuar numri i bërthamave dhe shpejtësia e bërthamëzimit si funksion i kohës dhe temperaturës së kristalizimit T_C . Për shpejtësi të ndryshme ftohjeje është përcaktuar mënyra e

kristalizimit të IPP së pastër dhe është krahasuar struktura morfologjike e kristalizimit të IPP së pastër me IPP e ricikluar.

Për studimin e mikrostrukturës është përdorur metoda e spektroskopisë së vibrimit Infra të Kuqe, për analizën fazore dhe përcaktimin e përqindjes së kristalinitetit të mostrave është përdorur Difraktometria e rrezeve X.

Në pjesën e fundit të studimit është bërë analiza termike e mostrave të LDPE së pastër e të ricikluar me anë të kalorimetrisë diferenciale më skanim me temperaturë të moduluar (TMDSC). Karakterizmi termik i të gjitha mostrave është bërë duke marrë termodiagramat për secilën, dhe është përcaktuar përqindja e kristalinitetit të tyre. Kinetika e kristalizimit izotermik është analizuar për shpejtësi të ndryshme ftohjeje të mostrave.

Në kushtet e kristalizimit izotermik për LDPE e ricikluar me ngjyrë të kuqe dhe të zezë janë përcaktuar koeficientët e Avramit duke logaritmuar ekuacionin e tij. Në këtë mënyrë është analizuar kristalizimi i përgjithshëm i mostrave me anë të vlerave të këtyre koeficientëve dhe është bërë një vlerësim i përgjithshëm nga këndvështrimi i aditivëve që përmbajnë mostrat dhe që ishte një nga qëllimet në këtë punim.

Shpresojmë që ky punim të jetë një pikënisje për hulumtime më të thelluara në fushën e riciklimit duke dhënë kështu kontribut konkret në mbrojtjen mjedisore të vendit tonë.

Duke qenë se në studimin tonë janë përdorur materiale polimerikë të tregut industrial shqiptar do të shikohet në studimet në vazhdim mundësia e krahasimeve të cilësisë së produkteve midis kompanive të ndryshme shqiptare që merren më riciklimin

ABSTRACT

Nowadays everyone is familiarized with polymers. Polymers are around us in everyday usage. They are in rubber, plastics, and corks adhesion. Recent years the production and consumption of plastics is increased significantly. Seeing this increasing usage of plastics and rapid development of the recycling industry in Albania, we decided to perform this doctoral thesis. For this purpose samples of PUR Rubber used as shoe sole, pure polypropylene (IPP) and recycled (IPP) used as plastic tubes, pure polyethylene (LDPE) and recycled (LDPE) used as plastic bags were studied. At first, the study is aimed at determination of thermal conductivity of PUR rubber. They exhibit different thermal conductivity and heat resistance, depending on their density and thickness. The crystallization kinetics of polymers and the factors affecting the crystallization is carried out in the second part of the study by optical microscopy method. With the data obtained from the photos is determined the number of nuclei and the growth rates as a function of time and crystallization temperature T_c . It is determined crystallization mode of pure IPP at different cooling rates and it is compared the morphological crystallization structure of pure and recycled IPP. Spectroscopic method of infrared vibration is used for microstructure analysis of the samples and the X-rays diffraction is carried out for phase compound analysis and for the determination of crystallinity. Finally is made the thermal analysis of pure and recycled LDPE through differential scanning calorimetry temperature modulated (TMDSC). It is made thermal characterizing of all the samples and presented thermo diagrams for each of them, from where it is determined percentage of their crystallinity. At isothermal crystallization conditions are determined the Avrami coefficients for red and black recycled LDPE by taking logarithm of his equation. One of the aims of this study is the analysis of overall crystallization for red and black samples with the values of these coefficients and is made an overall assessment from the viewpoint of additives that contain samples. We hope that this paper is a starting point for more in-depth research in the field of recycling by giving a concrete contribution to environmental protection of our country.

Keywords – crystallization kinetics, spherulit, recycled polymers, Avrami coefficient, LDPE, IPP.

PJESA TEORIKE

KAPITULLI I Materialet Polimerike. Klasifikimi, sinteza, përpunimi dhe riciklimi

1.1 Hyrje

Shumë nga historitë njerëzore janë influencuar nga vlefshmëria e materialeve. Në fakt historia është e ndarë në epoka të emërtuara sipas materialeve të para të përdorura: Epoka e gurit, epoka e Bronzit dhe epoka e Hekurit. Në mënyrë të ngjashme mund të themi se në shekullin e njëzetë ne hymë në epokën e polimereve. Njerëzit, për shekuj kanë përdorur polimeret e ndodhura në natyrë, të quajtura biopolimere. Shembulli i parë është kaucuku, ose goma natyrale, që vjen nga *Hevea brasiliensis*, pema e gomës. Goma natyrale u përdor për shumë shekuj derisa u identifikua si polimer [1, 2].

Megjithëse ndoshta shumë njerëz nuk e kuptojnë, por çdokush është i familjarizuar me polimerët. Polimerët janë rreth nesh në përdorimin e përditshëm, në gomë, në plastikë, dhe tapa adezive. Disa nga polimeret sintetike u zbuluan në të vërtetë gjatë shekullit të nëntëmbëdhjetë, por kjo zgjati deri në fund të viteve 1930 me fillimin e prodhimit dhe përdorimit të materialeve të tilla. Kishte disa arsye për këtë. Njëra prej tyre ishte nevoja në vitet luftime për të zëvendësuar materialet natyrore si goma, të cilat ishin me pakicë. Një arsye e dytë ishte se ka pasur që atëherë një kuptim të natyrës së këtyre materialeve. Në 1920, Staudinger propozoi hipotezën makromolekulare: polimeret janë molekula të lidhura me lidhje kovalente midis njësive elementare, të quajtura monomere. Në këtë pikëpamje vetitë koloidale të polimereve iu atribuuan përmasave të brendshme të këtyre molekulave të mëdha, të quajtura makromolekula, ose polimerë. Fjala polimer do të thotë shumë pjesë, dhe i referohet molekulave me shumë njësi elementare, të quajtura monomer [1].

Kimistët filluan të polimerizojnë makromolekulat sintetike, në mes të shekullit të nëntëmbëdhjetë. Por ata nuk besonin se po krijonin molekula shumë të mëdha. Pika e vrojtimit në fillim të shekullit të njëzetë ishte, që këto materiale ishin koloide, të shoqëruara me grumbuj molekulash të vogla, me lidhje misterioze jokovalente që mbajnë grumbujt bashkë [2].

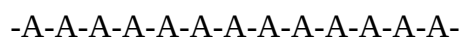
Në 1929 Carothers sintetizoi një polimer të ndryshëm me struktura të mirëpërcaktuara, dhe kështu lindi epoka e polimereve. Ai ngriti hipotezën makromolekulare dhe zbuloi najlonin dhe neoprenet. Në 1953 Ziegler zhvilloi procesin me presion të ulët për prodhimin e polietilenit duke përdorur katalizatorët. Viti 1954 pa polimerizimin e parë të suksesshëm të propylenit, i cili dha një polimer dobishëm të ngurtë me një masë të lartë molare. Kjo u arrit nga Natta, duke përdorur katalizatorë të tipit Ziegler dhe u pasua menjëherë më pas me realizimin e polimerizimit stereospecifik dhe që nga 1962 polypropylene filloi të prodhohej në sasi të madhe. Nga 1930-1960 u stabilizuan shumë koncepte të shkencës së polimereve. Këtu mund të përmendim punë e bërë nga Kuhn për përmasat makromolekulare, punën e bërë nga Flori në termodinamikë, James dhe Guth në elasticitetin e gomës.

Në 1960-1980, u zhvilluan parimet themelore të fizikës moderne të polimereve. Këtu mund të përmendim modelin e Edwards, për vargjet polimerikë dhe teorinë e tij për vetitë e rrjedhjes së polimereve të shkruara [2, 3]. Vitet 80-të sollën zhvillimin dhe prodhimin e ko-polimerëve të ndryshëm me më pak kosto dhe me veti shumë të mira fizike. Kjo nuk do të thotë që zbulimi i polimerëve të rinj ka marrë fund. Kimistët sot merren me zbulimin e polimerëve të rinj dhe me rrugëve e reja të polimerizimit për polimerët ekzistues.

Studimet e bëra në vite, kanë nxjerrë që polimerët janë një klasë materialesh jashtëzakonisht e veçantë. Për shembull, vlera e modulit të Jungut për një gomë tipike kur ajo është tërhequr nga vetëm pak % është më pak se 10MPa, ndërsa për një fibër të një polimeri gjysëmkrystalin, mund të jetë rreth 350GPa, ose 35000 herë më e lartë. Një rend akoma më i lartë vlerash është i vlefshëm për përcjellshmërinë elektrike të polimereve: polimerët më të mirë izolues kanë një vlerë përcjellshmërie rreth $10^{-18}\Omega^{-1}$.

1.2 Natyra kimike e polimerëve

Termi polimer përdoret për një klasë të veçantë të makromolekulave të përbërë, së paku në përafrimin e parë me një grup njësisht kimike të të njëjtit lloj të përsëritura rregullisht, apo ndoshta i një numri shumë të kufizuar llojesh të ndryshme (zakonisht vetëm dy), të bashkuara fund me fund, ose ndonjëherë në mënyrë më të komplikuar, për të formuar një varg molekular. Polimerët e thjeshta janë zinxhirë të ngjashëm me molekulat e tipit



ku A është një grup i vogël atomesh të lidhura në mënyrë kovalente dhe grupet janë lidhur me njëri tjetrin me lidhje kovalente [3-7].

1.2.1 Klasifikimi i polimerëve

Ka shumë klasifikime të mundshme të polimereve. Njëri është sipas llojeve të përgjithshme të proceseve të polimerizimit të përdorura për prodhimin e tyre. Dy klasifikime të tjera të dobishme janë si më poshtë.

a) Klasifikime të bazuara në strukturë.

Polimerët Linearë: Polimerët janë ata në të cilët njësitë *mer* bashkohen së bashku fund pas fundi në një varg të vetëm. Vargje e gjata janë fleksible dhe mund të mendohen si një masë spaghetti. Në polimerët lineare midis vargjeve mund të kenë lidhje të gjera të Van der Waalsit dhe lidhje hidrogjenore.

Polimerët e Degëzuar: Polimerët mund të sintetizohen në vargje me degëzime anësore tek kryesori. Degët, e konsideruara si pjesë të molekulës vargore kryesore, rezultojnë nga reaksionet anësore që ndodhin gjatë sintezës së polimerëve.

Polimerët e Kryqëzuar: Në këta polimerë, vargjet lineare fqinjë janë bashkuar tek njëri-tjetri në pozicione të ndryshme me lidhje kovalente. Kryqëzimi arrihet gjatë sintezës, ose nga reaksione kimike jo të kthyeshme që zakonisht ndodhin në temperatura të ngritura. Shpesh kryqëzimi shoqërohet nga atome ose molekula shtesë, të lidhura në mënyrë kovalente tek vargjet

Polimerët Rrjetorë: Njësitë *mer* trefunksionale, kanë tre lidhje kovalente aktive dhe formojnë rrjeta tredimensionale [3, 4, 5].

Figura më poshtë jep një paraqitje skematike të këtyre klasifikimeve.

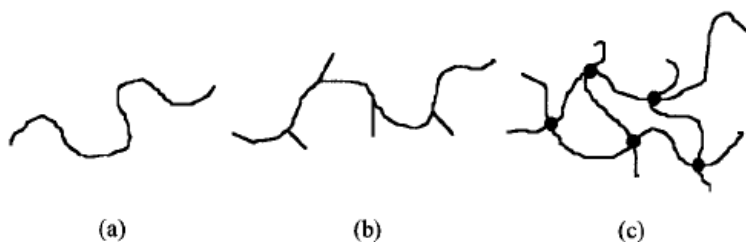


Figura.1.1. (a) polimer linear, (b) polimer i degëzuar, (c) polimer rrjetor

b) Klasifikime të bazuara në veti:

Thermoplastikat formojnë pjesën më të madhe të polimerëve në përdorim. Ato përbëhen nga molekula lineare ose të degëzuara dhe zbuten ose shkrihen kur nxehen, në mënyrë që të mund të modelohen dhe rimodelohen nga ngrohja. Në gjendjen e shkrirë ato përbëhen nga një masë e përzier molekulash. Në ftohje ata mund të formojnë një lëng të qelqtë (një lloj 'lëngu i ngrirë') nën një temperaturë të quajtur temperaturë e tranzicionit të qelqit, T_G , ose mund të kristalizohen. Nëse ata kristalizohen ata e bëjnë këtë vetëm pjesërisht, pjesa tjetër e mbetur në një gjendje të ngjashme me lëngun e cila quhet zakonisht amorfe (jo-kristaline).

Gomat ose elastomerët, janë polimerë rrjetorë që janë pak të kryqëzuara dhe janë të kthyeshme ndaj zgjerimeve të larta. Kur janë të patërhequra ata kanë mjaft molekula në formë spirale shumë të rastësishme që janë të tendosura kur polimeri është i tërhequr. Kjo shkakton që vargjet të jenë më pak të rastësishme, materiali ka entropi më të vogël dhe forca tërheqëse e vëzhguar është në sajë të kësaj entropie të ulur. Në ftohje gomat bëhen kristaline, ndërsa në nxehje ata nuk mund të rrjedhin për shkak të kryqëzimeve, kështu që materiali ka një entropi që ulët, forca e re që vëzhgohet është për shkak të kësaj ulje të entropisë.

Termosetët janë polimerë rrjetorë shumë të kryqëzuar, për të dhënë një rrjetë të dendur tredimensionale rrjetore. Ata janë normalisht të fortë, nuk shkrijnë në nxehje dhe shpërbëhen në temperaturë të larta [4, 5, 6].

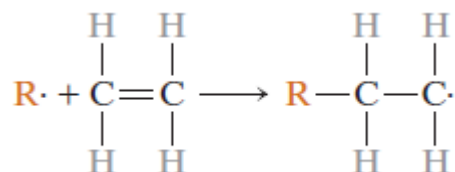
1.3 Sinteza e Polimerëve dhe Polimerizimi

Polimerizim quhet procesi i sintezës së molekulave me peshë molekulare të madhe, nëpërmjet të cilit njësitë monomere bashkohen njëra pas tjetrës për të krijuar molekulat gjigante. Si lënda e parë për polimerizimin përdoret lënda e djegëshme dhe produktet e naftës, të cilat kanë në përbërje molekula me peshë të vogël molekulare. Sipas llojit të reaksioneve nëpërmjet të cilave ndodh ka dy lloj polimerizimesh: polimerizim shtesë dhe polimerizim me kondensim [5, 6]

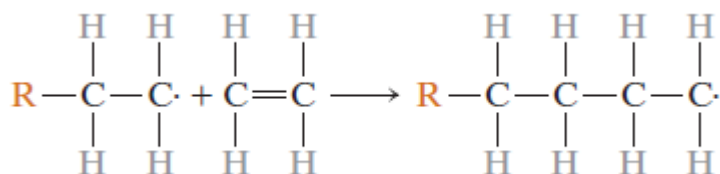
Polimerizimi shtesë: në këtë proces monomerët bifunksionale shtohen kohë pas kohe në varg për të formuar një makromolekulë lineare; përbërja e molekulës produkt është një shumëfish ekzakt i monomerit reaktiv origjinal. Ky proces quhet ndryshe edhe polimerizim me reaksion në vargje. Polimerizimi shtesë përfshin tre stadi: fillimi, përhapja dhe përfundimi. Gjatë stadi të

fillimit formohet një qendër aktive që përhapet nga reaksioni midis katalizatorit dhe njësisë monomer.

Skema e stadi të parë për polietilenin jepet si më poshtë.



Ku R është katalizatori dhe $\cdot$ është elektroni i paçiftëzuar. Nëpërmjet reaksionit të përhapjes, njësitet monomer shtohen njëra pas tjetrës për të formuar molekulën vargore si më poshtë.



Polimerizimi me reaksion shtimi përdoret për sintezën e polietilenit, polipropilenit, polivinilkloridit, polistirenit etj.

Polimerizimi me kondensim: quhet ndryshe edhe reaksioni me hapa, gjatë të cilit formimi i polimerëve ndodh nga reaksionet ndërmolekulare të cilat përfshijnë më shumë se një lloj monomeri, ndodhet zakonisht një produkt anësor me peshë molekulare të vogël si uji, i cili eliminohet. Asnjë lloj speciejeje reaktive nuk ka formulën e njësisë përsëritëse dhe reaksioni ndërmolekular ndodh çdo herë që formohet njësia përsëritëse. Kimia e reaksioneve specifike nuk është e rëndësishme, por është mekanizmi i polimerizimit me kondensim, për më tepër koha e reaksionit është përgjithësisht më e gjatë se sa koha për polimerizimin shtesë. Reaksionet e kondensimit shpesh prodhojnë monomerë trifunksionalë të aftë për të formuar polimerë të kryqëzuar dhe polimerë rrjetorë [3-7]

1.4 Përpunimi i Polimerëve

Materialet polimerike në përdorim aktual janë shpesh jo të thjeshtë. Ato shpesh përmbajnë aditivë, të futur ose për të lehtësuar përpunimin ose për të përmirësuar performancën.

Aditivët

Aditivët plastike janë molekula organike tipike që janë shtuar në polimerë në sasi të vogla (zakonisht 0,1-5,0 % të peshës) gjatë prodhimit, përpunimit, ose konvertimit me qëllim që të

përmirësojnë cilësitë e trashëguara të polimerit rezin. Aditivët janë të kategorizuara në tri segmente kryesore: (a) modifikues polimeri, (b) rregullim të performances, (c) ndihmës përpunimi. Aditivët janë inkorporuar në matricat polimerike me një shumëllojshmëri metodash dhe në pika të ndryshme në procesin e prodhimit. Prodhuesit e polimerëve zakonisht inkorporojnë aditivë si komponente të vetëm ose si bashkimi i dy apo më shumë aditivëve gjatë hapit të peletizim / izolimit [8]

Modifikuesit

Modifikuesit e polimerëve janë shtuar shumë që nga 1990-ta kryesisht për të ndryshuar vetitë fizike dhe mekanike të plastikave. Këtu përfshihen: plasticizuesit, agjentët fryrës, agjentët bashkues, peroksidet organike, dhe agjentët e bërthamëzimit dhe pastrimit. Plasticizuesit e përdorur fillimisht në PVC fleksibël, janë aditivët me vëllimin më të lartë. Agjentët bashkues janë ndër aditivët që po rriten me shpejtësi (6-7%) në këtë lloj.

Përmirësues të performancës

Përmirësuesit e performancës janë shtuar në plastika për të siguruar funksionalitetin e vet polimerit. Këtu përfshihen parandaluesit e flakës, stabilizuesit e ngrohjes, antioksidantët, stabilizuesit e dritës, bioksidet dhe agjentët antistatike të performances.

Ndihmësit e procesit

Ndihmësit e procesit janë agjentë tipike me veprim aktiv sipërfaqësor që janë shtuar nga konvertuesit / transformuesit e plastikave për të përmirësuar xhirot dhe për të ndryshuar vetitë e sipërfaqes së produktit të përfunduar. Aditivët në këtë klasë përfshijnë lubrifikantët dhe agjentët e rrëshqitjes [5, 8, 9]

1.5 Riciklimi i materialeve plastike

1.5.1 Cfarë është riciklimi i plastikës?

Riciklimi i materialeve plastike është një proces i rikuperimit të mbeturinave e mbetjeve plastike dhe ripërpunimit të tyre në produkte të dobishme, shpesh krejt të ndryshme nga forma e tyre origjinale. Në mënyrë tipike një plastikë nuk riciklohet në të njëjtin tip plastike dhe produktet e përbëra nga plastikat e ricikluara shpesh janë të pariciklueshme.

Riciklimi është shumë i rëndësishëm në shoqërinë e sotme e cila është një shoqëri shumë e madhe konsumi. Nëpërmjet riciklimit ka mundësi të bëhet:

1. Përdorimi e një materiali në vend të një materiali ndotës.
2. Përpunimi molekulës plastike që çon në një prodhim të ri me ose pa ndryshuar formulën kimike të materialit të riciklueshëm.
3. Ekstraktimi ose nxjerrja e materialeve të dobishme nga mbeturina [10, 11]



Figura.1.2. Simbolika e polimereve të riciklueshëm

1.5.2 Sfidat e riciklimit

Proçesi i riciklimit ka edhe pengesa të shumta teknike për tu kapërcyer. Një molekulë makro ndërvepron me mjedisin përreth saj përgjatë tërë gjatësisë së saj, kështu që energjia totale që duhet për ta përzierë atë është e lartë. Vetëm ngrohja nuk është e mjaftueshme për shpërbërjen e një molekulë të madhe, kështu që plastikat e përbëra shpesh duhet të kenë përbërës gati identike për tu bashkuar në mënyrë efikase.



Figura.1.3. Paraqitje skematike e riciklimit

Kur lloje të ndryshme të plastikës janë shkrirë së bashku, ata kanë tendencë që të ndahen në faza të veçanta, si vaji dhe uji dhe të vendosen në shtresa. Kufijtë fazorë shkaktajnë dobësi strukturore në materialin përfundimtar, do të thotë që polimerët e përzierë janë të dobishme vetëm në përdorime të kufizuara. Një tjetër pengesë për riciklimin është përdorimi i gjerë i ngjyrave, mbushësve, si dhe shtesave të tjera në plastikë. Polimeri është përgjithësisht shumë viskoz dhe për të hequr mbushësit duhet kujdes i madh për të mos e dëmtuar nga proceset e heqjes së ngjyrave. Aditivët duhet të përdoren më pak në kontejnerë pijesh dhe qesesh plastike, duke i lejuar ata që të riciklohen më shpesh [10, 12-14].

1.6 Llojet e Riciklimit

1.6.1 Riciklimi sipas vetive mekanike.

Ka të bëjë me grumbullimin ndarjen degëzimin dhe përfitim e materialit përfundimtar me material të riciklueshëm.

Grumbullimi realizohet nëpërmjet kazanëve të vendosur në vendet e grumbulluara dhe nëpërmjet pikave të vecanta të grumbullimit. Ndarja realizohet në mënyrë të mekanizuar dhe manuale:

a)-duke patur parasysh ngjyrën.b)-madhësinë e materialit, c)-dendësinë.

Ndërsa ndarja automatike realizohet nëpërmjet fluoreshencës me rreze X

1.6.2 Riciklimi sipas vetive kimike.

Është procesi i ripërpunimit të mbetjeve për të prodhuar një materjal të ri duke ndryshur strukturën kimike. Bazohet në shpërndarjen e polimerëve në monomer ose në komponent të tjerë përbërës dhe mund përdoret në rafineri ose në proces të prodhimit kimik.

Monomerët e përfutuara përdoren më vonë për të prodhuar plastika të tjera: si psh polisterenet të cilat shërbejnë për të prodhuar shishe lëngjesh të gazuara. Proceset që përdoren për realizimin kimik janë piroliza që ka të bëjë me nxehjen e termoplastikave në mungesë të O_2 dhe kur poliolefinat formojnë një masë veshtullore si vaj dhe nga ku formohen monomeret e etilenit dhe të poli propilenit. Gazifikimi është një metode që çon në përzjerjen e gazeve H^+ që përdoren me

tej në industrinë e naftës dhe industrinë kimike. Së fundmi bëhet edhe zbërthimi kimik i procesit ekzotermik oksidues që shoqërohet me çlirimin e nxehtësisë, CO₂ dhe ujë (H₂O) [11].

1.7 Hapat që ndiqen për procesin e riciklimit.

Faza e pare: klasifikimi plastikave

Faza e dytë: Copëzimi i plastikave

Faza e tretë: Larja e mbeturinave plastike

Faza e katërt: Identifikimi dhe klasifikimi i plastikave

Faza e pestë: Shkrirja dhe peletizimi

1.7.1 Klasifikimi i lëndëve plastike:

Riciklimi plastikës është më kompleks se riciklimi i metalit ose qelqit për shkak të llojeve shumë të ndryshme të plastikave. Përveç kësaj, plastikat e përziera nuk mund të shfrytëzohen në prodhim pa u bërë një klasifikim i plotë i mbeturinave plastike në kategori të ndryshme para se të shkojnë në fazën e ardhshme në procesin e riciklimit.

a. Ndarja mekanike përfshin identifikimin e karakteristikave të ndryshme të materialeve në kontenierë nga persona me sy të stërvitur ndërkohë që kontenierët lëvizin përgjatë transportuesit lëvizës.

b. Metodat e ndarjes të bazuara në densitet përfshijnë rezervuaret e tretjes dhe hidroklonet.

c. Ndarja me metodën optike përdoret për të ndarë copa polimeri në bazë të ngjyrës dhe transparences [10, 12].

1.7.2 Copëtimi - Reduktimi i madhësisë

Në procesin të riciklimit një ndër hapat më të rëndësishme është copëtimi i mbetjeve plastike para se ato të kalojnë në procesin e shkrirjes. Së pari për faktin se plastika duke qenë me natyrë abrasive përziehet me çdo lloj çeliku. Së dyti, sepse plastika që do të riciklohet zakonisht përmban ndotës të llojeve dhe natyrave të ndryshme. Për këto arsye makineria e copëtimit duhet të zgjidhet në përputhje me:

1. Llojin e plastikës që do të copëtohet

2. Madhësinë e plastikës

3. Nëse proçesi është i njomë apo i thatë
4. Kapacitetin e makinerisë
5. Lloji dhe sasia e ndotjes në skrap

1.7.3 Proçesi i larjes

Pasi mbeturinat plastike janë identifikuar, klasifikuar dhe copëzuar në pjesë më të vogla fillon proçesi i larjes për të hequr papastërtitë, etiketat e letrës, ngjitësat dhe çdo papastërti tjetër që mund të përmbajë produkti. E gjithë masa në rastin e PET lahet në 90°C, për të paktën 12 minuta, dhe në rastin e HDPE e cila ka temperaturë shkrirje më të vogël duhet të lahet në 40°C për të parandaluar dekolorimin. Solucioni larës përbëhet nga detergjent alkaline të tretur në ujë, i cili largon papastërtitë, yndyrnat dhe degradon proteinat.

1.7.4 Shkrirja dhe peletizimi

Kjo është faza finale në proçesin e riciklimit të plastikës ku copat e plastikës hidhen në një mikser dhe nxehen deri të temperaturën e shkrirjes së materialit plastik. Proçesi i peletizimit bëhet nëpërmjet shkrirjes dhe ekstrudimit në peleta të vogla në formë ovale.

KAPITULLI II Vetitë termike të materialeve polimerike

2.1 Përcjellshmëria termike.

Mekanizmat që përcaktojnë vetitë termike të polimereve janë të njëjta me ato që përcaktojnë vetitë e izoluesve. Disa prej këtyrë vetive janë: *temperatura e shkrirjes, nxehtësia specifike në temperaturën e dhomës, zgjerimi termik, përcjellshmëria termike, koeficienti termik i zgjerimit vëllimor*. Për polimerët është tipike vlera e lartë e koeficientit termik të zgjerimit të vëllimit β , për shkak të fleksibiliteti të molekulave [3].

Në qoftëse njëri fund i një shufre trupi të ngurtë, mbahet në një temperaturë më të lartë se fundi tjetër, nxehtësia tejçohet në drejtim të uljes së temperaturës. Fononet krijohen në fundin e nxehtë dhe shpërhapen drejt fundit të ftohtë, ku ato përthithen [3]. Fluksi termik (energja për njësi sipërfaqe, për njësi kohe), jepet nga ligji Fourier:

$$J_Q = -\lambda \nabla T \quad (2.1)$$

ku λ është përcjellshmëria termike. Një përcjellës i mirë termik ka vlerë të lartë të λ , ndërsa një izolues termik ka një vlerë të ulët të saj. Shpërhapja termike e cila përkufizohet si $\lambda / C_p \rho$, ku C_p është nxehtësia specifike për njësi mase në presion konstant, dhe ρ është densiteti i masës, përdoret gjithashtu për të karakterizuar rrjedhjen e nxehtësisë në trupa të ngurtë. Njësia e λ , është $W/m \cdot K$ dhe njësia e shpërhapjes është m^2/s . Kontributi i elektroneve në përcjellshmërinë termike është shumë i rëndësishëm. Në kuadrin e fizikës klasike, por në temperatura të ulëta efektet e mekanikës kuantike bëhen të rëndësishme, kështu që përdoret përshkrimi i gjysmëkristalinëve për të shpjeguar përcjellshmërinë termike dhe trupi i ngurtë i aktivizuar termikisht shikohet si një fonon i gaztë, në një fushë temperature johomogjene. Fillimisht përcaktohet ekuilibri lokal termodinamik. Densiteti i energjisë së brendshme termodinamike të këtij gazi “ u ”, varet nga $T(r)$ dhe kështu është një funksion i r . Fononet përhapen me shpejtësi c_s , në të gjitha drejtimet dhe vijnë nga zona me temperatura të ndryshme, kështu që tentojnë të prishin ekuilibrin lokal termik. Megjithatë fononet përplasen me fononet e tjera, defektet, dhe elektronet, me një kohë përplasjeje τ , dhe kjo rikthen ekuilibrin lokal termik. Fononet përhapen pastaj në drejtime të çfarëdoshme, dhe procesi përsëritet vetë. Rezultati përfundimtar është që fononet lëvizin në një rrugë të çfarëdoshme në rrjetë [3, 4, 6]. Në procesin e shpërhapjes së fononeve duhet marrë parasysh fakti

që fononet kanë një kohë jete të fundme. Ato mund të shpërbëhen në dy ose më shumë fonone në frekuenca të tjera. Për të thjeshtuar trajtimin statistikor, mendohet që rivendosja e ekuilibrit termik vendoset në kohën τ , dhe shikohet trupi i ngurtë para se të ndodhë rivendosja. Marrim në konsideratë një sipërfaqe dA , në vendodhjen $\mathbf{r}$ dhe një vëllim $d\mathbf{r}'$ në $\mathbf{r}'$

Energjia që vjen nga $d\mathbf{r}'$ dhe kalon përmes dA është:

$$dU = u(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \frac{d\Omega}{4\pi} = u(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \frac{dA \cos \theta''}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \quad (2.2)$$

ku $d\Omega$ është harku këndor i trupit të ngurtë të përcaktuar nga dA në $\mathbf{r}'$. Fluksi i energjisë është:

$$J_Q = -\frac{dU}{dAdt} = -\int u(\mathbf{r} + c_s \tau \hat{\mathbf{r}}'') \frac{\cos \theta''}{4\pi} c_s d\Omega'' \quad (2.3)$$

Duke integruar në të gjithë shtrirjen e këndit të ngurtë:

$$J_Q = -\frac{1}{3} c_s^2 \tau \frac{du}{dT} \nabla T \quad (2.4)$$

Kështu përcjellshmëria termike e rrjetës varet nga prodhimi i rrugës së lirë mesatare me shpejtësinë e tingullit, dhe me nxehtësinë specifike për njësi vëllimi të rrjetës $C=du/dT$:

$$\text{Pra kemi:} \quad \lambda = \frac{1}{3} \kappa c_s C \quad (2.5)$$

Varësia nga temperatura e $\lambda(T)$, është e përcaktuar nga $\kappa(T)$ dhe $C(T)$ [3].

Mekanizmi i transferimit të nxehtësisë tek gjysmëkristalet mendohet të jetë i ndryshëm se ai i kristaleve të rregullta. Shumë gjysmëkristale, kanë grumbuj atome me orientim të njëjtë, por në pozicione të çfarëdoshme në rrjetë. Kështu ndodh lokalizimi termik; që do të thotë që në qoftë se një grumbull atome është i eksituar termikisht, ai e mban këtë eksitim, derisa energjia transferohet në mënyrë rezonuese tek një grumbull tjetër identik pak më larg. Transferimi i nxehtësisë vazhdon nga një seri kërcimesh të rastësishme. Eksitimi bën një rrugë të çfarëdoshme përmes gjysmëkristalit.

Vlerat e λ tentojnë të jenë të vogla për pjesën më të madhe të polimereve, në sajë të natyrës fleksibël të vargjeve polimerikë dhe të shpejtësisë së vogël të tingullit. Polimeret kristalinë kanë rrugë të lirë mesatare më të gjatë se polimerët e qelqtë.

Varësia e $\lambda(T)$ nga temperatura, varet nga një sërë faktorësh, së pari nga $\kappa(T)$. Këtu hyjnë një sërë mekanizmash si: goditjet fonon-fonon, goditjet fonon-defekt, fonon-kundërveprimet e lidhjeve [4, 6].

Një ndër qëllimet e kryesore është të dihet se çfarë ndodh me vetitë e polimerëve si funksion i temperaturës, T . Vetitë termike janë të lidhura ngushtë me karakteristikat e rrjedhjes, dhe janë kështu me interes të madh në proceset e këtyre materialeve.

Në temperatura të larta polimeri është një lëng me molekula tërësisht të lira për të lëvizur përreth [4]. Ndërsa temperatura ulet, polimeri do të ngurtësohet në një trup të ngurtë, nën temperaturën e shkrirjes T_m . Natyra e këtij solidi varet në mënyrë kritike nga shpejtësia e ftohjes dT/dt . Për shpejtësi shumë të ulëta të ftohjes, polimeri mund të kristalizojë, me monomerët që zënë pozicione të përcaktuara qartë në strukturën e kristalit. Për shpejtësi të mëdha ftohjeje, polimeri mund të formojë një material amorf gome. Ky material gome është një trup i ngurtë viskoelastik, pra ai ka së bashku veti elastike dhe aftësinë për të rrjedhur. Për shpejtësi të ndërmjetme të ftohjes, mund të ketë një bashkëekzistencë të fazës amorge dhe asaj kristaline si domene të ndara. Prania e fazës kristaline mund të vrojtohet duke përdorur difraksionin e rrezeve X, dhe shkalla e kristalinitetit (fraksioni i sasisë së fazës kristaline), mund të sigurohet duke matur intensitetin e pikeve të Bragg-ut dhe normalizimin e tyre kundrejt një mostre të kristalizuuar plotësisht. Në qoftë se faza kristaline dhe amorge janë të krahasueshme, atëherë kristali është i dendur.

Kur lënda është ftohur, vëllimi i tij zvogëlohet, dhe molekulat vijnë në fqinjësi të afërta me njëri-tjetrin. Molekulat e polimerit lidhen bashkë me lidhjet e dobëta të Van der Waals-it. Nuk ka akoma në këtë fazë rend të lartë rregullsie. Duke i dhënë më shumë kohë, mund të ketë aktivizim termik jashtë këtyre lidhjeve të përkohshme dhe sistemi do të kërkojë gjendjen me energji të lirë më të ulët, pra solidin kristalin. Kjo kërkon që molekulat të mbeten plotësisht të lëvizshme gjatë kësaj periudhe [4]

Për molekulat e gjata, vargjet ngatërrohen shumë me njëra-tjetrën, sikurse makaronat në tenxhere. Tipet e mundshme të lëvizjes bëhen shumë të kufizuara. Megjithatë është një lëvizje që është relativisht e lehtë. Ajo është zhvendosja përgjatë vetë vargut. Kjo lëvizje e ngjashme me atë të gjarpërit është quajtur "gjarpërim"[3].

Vargjet e shkurtra janë të karakterizuara më mirë, për shkak të të qenit lëngje viskoelastike, ndërsa vargjet e gjatë janë materiale gomë. [3, 4, 6].

2.2 Shkrirja

Shkrirja e një kristali polimeri i korrespondon shndërrimit të materialit të ngurtë nga një strukturë e rregullt dhe e drejtuar e vargjeve molekulare, në një lëng viskoz me strukturë shumë të rastësishme. Fenomeni i këtij kalimi ndodh gjatë ngrohjes së polimerit në temperaturën e shkrirjes T_m . Shkrirja e polimerëve ndryshe nga metalet dhe qeramikat ka disa veçori dalluese si pasojë e strukturës molekulare të tyre dhe morfologjisë lamelare kristalore. Shkrirja e polimerëve ndodh në një interval temperaturash dhe sjellja në shkrirje e tyre varet nga historia termike e mostrës dhe nga temperatura e kristalizimit. Sa më e madhe trashësia e lamelave të vargjeve të palosur aq më e madhe temperatura e shkrirjes [5].

2.3 Kalimi në gjendjen e qelqtë

Kalimi në gjendje qelqore shkaktohet nga zvogëlimi i lëvizjes së segmenteve të gjëra të vargjeve molekulare me uljen e temperatures dhe ndodh në polimerët amorfë dhe gjysëm kristalinë. Ndërsa temperatura ulet, dhe nëse $-dT/dt$, është mjaftueshmërisht e madhe, ekziston një temperaturë T_g , në të cilën nuk ka më viskozitet të materialit gomë amorf dhe ai bëhet një trup i ngurtë. Kjo është temperatura e tranzicionit të qelqit. Në qoftë se T_g është mbi temperaturën e dhomës, atëherë polimeri është plastik; në qoftë se T_g është nën temperaturën e dhomës, polimeri quhet elastomer ose gomë. Nën T_g , lëvizja e qendrës së masës për molekulë nuk është e mundur të jetë e gjatë, sepse ka pavijueshmëri të koeficientit të zgjerimit vëllimor nën T_g dhe vlera e tij zvogëlohet nën T_g . Gjithashtu pavijueshmëri janë vrojtuar edhe në module elastike të ndryshme. Temperatura në të cilën polimeri kalon nga gjendja kauçuk në gjendje të shtangët quhet temperaturë e tranzicionit të qelqit (T_g). Ky kalim i korrespondon shndërrimit gradual të materialit nga lëng në një material gomë-kauçuk dhe përfundimisht në një gjendje të ngurtë të shtangët, (të cilat mund të ndryshojnë me një faktor të njëmijëfishtë për ndryshime të vogla ΔT). Tranzicioni shfaqet si një tranzicion fazor termodinamik. Tranzicioni i qelqtë është tranzicioni fazor i rendit të parë, kështu derivatet e energjisë së lirë të Gibbs-it nuk janë të vazhdueshme në temperaturën e shkrirjes T_m . Si rrjedhim në T_m ka edhe një pavijueshmëri në entropi $S = (\partial G / \partial T)_p$ dhe vëllim $V = (\partial G / \partial P)_T$. Kjo nënkupton ekzistencën e nxehtësisë së fshehur të

shkrirjes, $\Delta H_m = \Delta G + \Delta(TS) = T_m \Delta S_m$, kur polimeri shkrin, me ndryshim relativ vëllimi $\Delta V / V$.

Madhësia e këtij parametri varet nga kristaliniteti i polimerit.

Tufa e molekulave të palëvizshme që fillojnë të formohen në fazën amorfe, ndoshta rriten në madhësi, ndërsa T është më e ulët kundrejt T_g dhe eventualisht të formojë një pafundësi tufash në temperaturën e tranzicionit të qelqit.

Temperaturat e shkrirjes dhe të tranzicionit të qelqtë janë parametra shumë të rëndësishëm të lidhur me përdorimet e polimerëve që përcaktojnë, respektivisht, kufijtë e temperaturës së sipërme dhe të poshtme, veçanërisht për polimerët gjysëm kristalinë [3-5].

KAPITULLI III Kristalizimi i polimerëve

3.1 Hyrje

Kur ftohet një material ai mund të kristalizohet ose të qelqëzohet. Për kristalizimin e polimerëve vetitë themelore fizike si transparenca, dendësia, stabiliteti termik dhe të tjera janë të lidhura ngushtë nga temperatura e ngurtësimit të tyre. Temperatura e kristalizimit përcakton përmasën e kristaleve dhe kohën e kristalizimit. Përshkrimi teorik i bërthamëzimit dhe procesit të rritjes së kristaleve u zhvillua në vitet 20-30 të shekullit paraardhës nga grupe të ndryshme shkencëtarësh në Gjermani (Becker, Doring, Volmer), Rusi (Frenkel, Zeldovich), Bullgari (Stranski, Kaschiew) dhe në Shtetet e Bashkuara (Fisher, Turnbull, Reiss), e shumë të tjerë. Kjo teori rezultonte në devijimin e të ashtuquajturës gjendje e qëndrueshme e shpejtësisë së bërthamëzimit, përshkrimin e periudhës së bërthamëzimit të paqëndrueshëm që filloi me Zeldovich-in dhe u zbatua më vonë për herë të parë në kristalizimin e qelqit të shkrirë nga Gutzow dhe Kashchiev [15]. Në zhvillimet e mëvonshme kjo teori u zbatua gjerësisht për interpretimin e të dhënave eksperimentale. Në mënyrë të veçantë u tregua se teoritë klasike të bërthamëzimit mbivlerësojnë punën e formimit të klasterave (grumbujve) dhe nënvlerësojnë shpejtësinë e bërthamëzimit. Në shumë raste kjo teori çonte në devijime midis teorisë dhe rezultateve eksperimentale. Ajo mund të kapërcehet, siç tregohet në një seri artikujsh, duke numëruar devijimet e vetive të pjesës së grupimeve kritike në krahasim me vetitë e evolucionit të fazës makroskopike. Modifikime të tjera të teorisë klasike të bërthamëzimit dhe të rritjes janë të lidhura me zbatimin e tyre në kristalizimin e polimerëve. Një skemë e kristalizimit të polimerëve siç është trajtuar në mënyrë skematike në teori jepet në fig.3.1 të paraqitur më poshtë.

Një teori e zbatuar gjerësisht për kristalizimin e polimerëve u propozua nga Hoffman Lauritzen. Teoria bazohet në teorinë e bërthamëzimit klasik dhe të rritjes për sisteme molekulash të vogla. Në sajë të kësaj teorie, pengesa potenciale e nevojshme për palosje vargut të parë të polimerit përcakton shpejtësinë e bërthamëzimit. Një tjetër barrierë (pengesë) e energjisë së lirë është në sajë të palosjes së vargjeve të njëpasnjëshme të polimerit në pjesën e përparme të rritjes së kristalit. Kjo barrierë përcakton shpejtësinë e rritjes së kristalit. Gjetjet kryesore të kësaj teorie ishin parashikimi i trashësisë së lamelës finale dhe shpejtësisë së rritjes në temperatura të veçanta.

Për të gjitha këto karakteristika së bashku u gjet varësia direkte e ftohjes nën temperaturën e shkrirjes.

Aspektet e ndryshme të kristalizimit të polimerëve ende nuk janë trajtuar plotësisht nga kjo teori, si psh: shpjegimi i bërthamëzimit primar dhe i gjithë bërthamëzimit në përgjithësi, krijimi i lamelës nga një bërthamë primare, degëzimet lamelare që shkaktojnë lindjen e sferulitit.

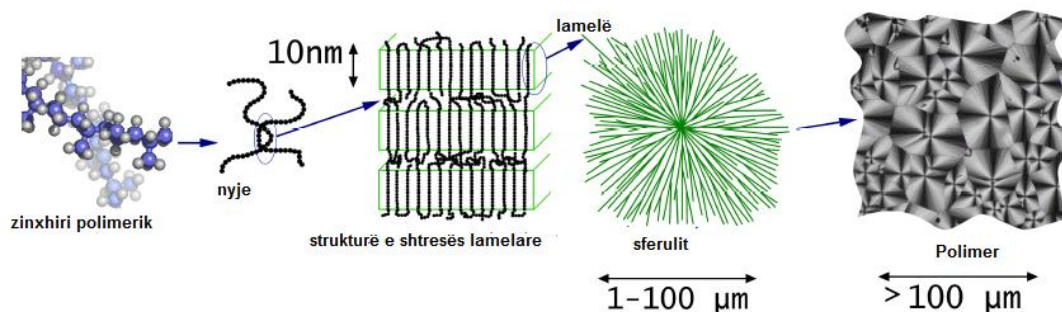


Figura.3.1. Formimi i strukturës gjysmë kristaline të polimerit

Për të kapërcyer disa mospërpunje të teorisë më rezultatet eksperimentale shumë zgjatime të teorisë u zhvilluan nga qasja e Hoffman Lauritzen-it. Tre regjime të rritjes së kristalit (bërthamëzimi sekondar) u propozuan me qëllim që të shpjegohej shpejtësisë së rritjes tek polietileni (PE). Sadler dhe Gilmer zbuluan modelin e tyre të bazuar në simulime të frontit të rritjes së kristalit. Disa hapa të formimit të lamelave u propozuan nga Muthukumar. Analizat e tij ishin bazuar në simulimet e dinamikës molekulare të procesit të kristalizimit duke përfshirë stadi shumë të hershme. Këto rezultate ishin nga ana sasiore të ndryshme nga parashikimet e Hoffman Lauritzen-it. Në sajë të këtij modeli faza fillestare e kristalizimit konsiston në rritjen e densitetit të lindjeve të bërthamave bebe, të cilat shndërrohen në lamela duke kaluar në fazat e evolucionit të saj [16, 17].

3.2 Teoria e Avramit për kristalizimin e përgjithshëm

Kristalizimi i përgjithshëm është përshkruar zakonisht nga ekuacioni i Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami. Në fund të viteve 1930 dhe 1940, Michael Avrami zhvilloi një teori mbi kinetikën e ndryshimit të fazës [18-20]. Teoria fillimisht pranon si të vërtetë një tablo të veçantë të procesit të kristalizimit, pastaj të mund të përgjithësohet rezultati. Supozimet e modelit dhe zbatueshmëria e tij janë si më poshtë:

1. Kristalet supozohen fillimisht të jetë disqe rrethore. Kjo gjeometri është në përputhje me konkluzionet e mëparshme termodinamike dhe ka avantazhin e përshkrimit të lehtë matematikor.

2. Disqet supozohen të shtrihen në të njëjtin plan. Kjo ka kuptim për e rritjen e kristaleve në membranat shumë të holla, ngjitur me sipërfaqet e mostrave të tendosura. Një formalizëm i ngjashëm matematikor do të konceptohet për rritjen sferike dhe disku mund të konsiderohet si një kryqëzim i kësaj.

3. Bërthamëzimi supozohet të fillojë në të njëjtën kohë nga qendrat e pozicionuara në mënyrë të rastësishme në të gjithë liquidin. Kjo është më shumë përshkruese i bërthamëzimit heterogjen nga trupat e huaj të futura në një moment të caktuar sesa të bërthamëzimit të rastësishëm dhe për këtë duhet më pas të hiqet dorë nga kërkesa e njëkohshmërisë.

4. Rritja në drejtimin radial supozohet të ndodhë me shpejtësi konstante. [18]

Sipas teorisë së Avramit ndryshimet në vëllimin e kristaleve si një funksion të kohës gjatë kristalizimit kanë formën e përgjithshme:

$$F = \frac{V - V_0}{V_m - V_0} = 1 - e^{-Btk} \quad (3.1)$$

ku V është vëllimi i kristaleve, V_0 është vëllimi fillestar kristaliv (zakonisht zero), V_m është vëllimi maksimal që arrihet kur kristalizimi është i plotë, B dhe k janë konstantet e Avramit,. Sigurisht, në ekuacionin 3.1 në vend të vëllimit mund të përdoret sasia në masë. Ky funksion është sigmoidal, me një vonesë kohe fillestare, ku kristalizimi ndodh shumë ngadalë, I ndjekur nga një rritje e shpejtë e vëllimit të kristaleve (apo masës). Në përgjithësi, forma e përgjithshme e ekuacionit të Avramit jepet si:

$$\ln[-\ln(1-F)] = \ln(B) + k \ln(t) \quad (3.2)$$

Në përgjithësi për të përshkruar kristalizimin izotermik të polimerëve përdoret ekuacioni i Avramit :

$$X = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (3.3)$$

ku $1-X$ është përqindja e materialit të pakristalizuar, dhe K , n koeficientët e Avramit në varësi të gjeometrisë së kristaleve në rritje dhe në procesin e bërthamëzimit. Konstantet e Avramit janë tregues i mekanizmave të kristalizimit të përfshirë në të. 'K' është e varur nga forma e njësive kristaline, sasia dhe tipi i kristalizimit. Koeficienti 'K' lidhet me 'G' shpejtësinë e rritjes lineare të molekulave kristaline. Për shembull, në rastin e bërthamëzimit spherulitik tre-dimensional të paracaktuar, 'K' mund të shprehet si:

$$K = (4\pi/3) N_0 G. \quad (3.4)$$

Këtu N_0 është densiteti i bërthamëzimit, kurse eksponenti 3 është tek termi i shpejtësisë së bërthamëzimit, tregon koeficientin e Avramit për këtë process. Koeficienti 'n' në ekuacionin e Avramit jep informacion mbi gjeometrinë e rritjes së kristalit, por jo sasinë e bërthamëzimit. Për shembull, nëse ata janë sfera, disqe apo shufra, si dhe jep informacion mbi tipin dhe sasinë e bërthamëzimit (sporadike apo e paracaktuar) [18, 21, 22].

Parametrat në ekuacionin (3.3), përcaktohen zakonisht duke marrë logaritmin e dyfishtë të të dyja anëve të ekuacionit dhe duke e shprehur në këtë formë:

$$\text{Log}[-\ln(1 - X_c(t))] = \log(K) + n \log(t) \quad (3.5)$$

Analiza termike me DSC është mënyra kryesore për të kryer një analizë të tillë ku fraksioni i normalizuar kristalin i materialit jepet si më poshtë:

$$X_c(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H(\infty)} \quad (3.6)$$

Ku $\Delta H(t)$ është fraksioni i nxehtësisë kristalizimit pas kohës 't' dhe $\Delta H(\infty)$ është nxehtësia totale e kristalizimit e vrojtuar në temperaturën e kristalizimit izotermik. Rritja dhe forma kërkohet sigmoidale. Megjithatë, mostra nuk e arrin të plotë kristalizimin siç kërkohet për modelin. Për të vazhduar analizën supozohet se kristalizimi i plotë është arritur.

3.3 Kinetika e kristalizimit

Kinetika e kristalizimit është fusha e shkencës së polimerëve që merret me shpejtësinë në të cilën vargjet e renditura në mënyrë të rastësishme transformohen në kristale shumë të renditura, dhe përfshin çdo aspekt të strukturës që varet nga rrugët e kalimit midis këtyre gjendjeve të ndryshme. Si në çdo transformim, është e mundur të matet shpejtësia e kristalizimit e pjesës më të madhe të polimerit dhe të karakterizohet procesi në aspektin e formës së këtyre kurbave të transformimit. Çdo sistem i superftohur ose superngopur përfshin luhatje lokale në rregullsi dhe densitet, e cila do t'i korrespondojë në kohë, renditjes kristalografike. Këto zona kristaline janë të njohur si embrione dhe ofrojnë mundësinë, për të filluar procesin e transformimit fazor. Shumë nga këto embrione kanë jetë të shkurtër, por në varësi nga shkalla e superftohjes, ndonjë luhatje e veçantë arrin përmasën kritike. Kjo përmasë kritike është përmasa në të cilën ka një ekuilibër jo të qëndrueshëm të fazës koresponduese dhe ka një probabilitet të madh të vazhdimin të rritjes në

përmasa makroskopike. Bërthamëzimi mund të ndahet në bërthamëzim homogjen dhe heterogjen. I pari ka të bëjë me formimin sporadic të bërthamave kritike në fazen e pastër, i dyti ndodh në sipërfaqe të papastërtive brenda sistemit. Bërthamëzimi primar mund të jetë si homogjen ashtu dhe heterogjen, ndërsa bërthamëzimi sekondar është heterogjen që në origjinë. Në qoftëse bërthamëzimi është i tillë që të gjitha bërthamat fillojnë të formohen në të njëjtën kohë, atëherë bërthamëzimi thuhet të jetë jotermik. Një bërthamëzim i tillë çon në formimin e sferuliteve më të njëjtën përmasë, gjatë kristalizimit izotermik. Në qoftë se bërthamat e krijuara nga kristalizimi në një temperaturë të caktuar kanë përmasa të ndryshme sferulitesh, atëherë bërthamëzimi thuhet të jetë termik. Pra nuk është e vështirë të kuptohet që bërthamëzimi homogjen është shpesh i tipit termik, ndërsa bërthamëzimi heterogjen mund të jetë termik ose jotermik [15, 23, 24].

3.4 Teoria e kristalizimit sferulitik

Studimet e kristalinitetit të polimerëve kanë çuar në një koncept të unifikuar të morfologjisë të polimerëve kristalinë. Subjekti më i zakonshëm i identifikur në kristalizimin nga shkrirja është sferuliti. Sferulitet janë identifikuar si të tilla për shkak të morfologjisë së tyre karakteristike. Në formën e tyre më të thjeshtë sferulitet shfaqen si zonë rrethore e me thyerje të dyfishtë me një zonë të errët në formën e kryqit Maltez. Në formën e tyre më të thjeshtë sferulitet shfaqen si zonë rrethore e me thyerje të dyfishtë me një zonë të errët në formën e kryqit Maltez, njëri krah i të cilit shtrihet sipas drejtimit të lëkundjes së polarizatorit dhe krah tjetër sipas drejtimit të lëkundjes së analizatorit. Me rrotullimin e mostrës kjo zonë mbetet stacionare, krahët e kryqit Maltez mbeten paralel me drejtimet e lëkundjeve të poleve. Kjo tregon se zona e sferuliteve ka simetri rrethore, e cila mund të jetë ose radiale ose tangenciale [18, 25].

Sferulitet nuk janë vetë kristale, ato janë përbërje e shumë kristaliteve më të vogla. Diametri final i sferulitit të plotë të formuar nuk pasqyron kristalinitetin e përgjithshëm të polimerit apo përmasën e kristaliteve individuale, por më tepër kushtet në të cilat është kristalizuuar polimeri. Ato janë megjithatë një produkt i kristalizimit primar, jo një rirregullim i materialit të kristalizuuar tashmë; d.m.th kristalitet e formuar nga shkrirja në pozicionin final do të zënë sferulitin ndërsa ai rritet.

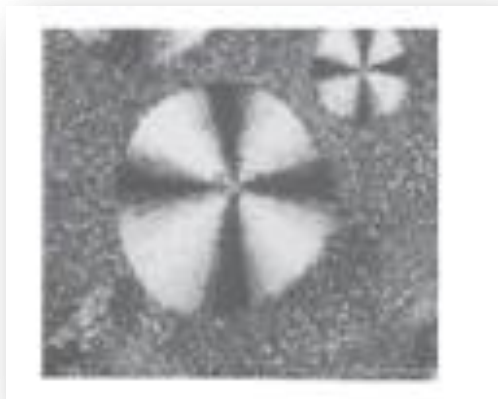


Figura.3.2. Seksioni acetalit me pole të kryqëzuara, shkalla=200 μm ($\times 150$) [25].

Mekanizmi i kristalizimit që rezulton në sferulite është e ndryshme nga ajo në veprim në pjesën më të madhe të formave të tjera kristaline. Në secilin nga këto bërthama formohet një kristal i vetëm në të cilin materiali është shtrirë në shtresa të poshtme të njëpasnjëshme me të gjitha molekulat, duke patur orientim të njëjtë tredimensional. Shpejtësia e rritjes së sferuliteve është e tillë që në kushte izotermike, rrezja rritet me shpejtësi konstante. Kjo nënkupton që kur sferulitet që ishin bërthamëzuar në të njëjtën kohë takohen gjatë rritjes, kufiri midis tyre është një vijë e drejtë e barazlanguar nga dy bërthamat ngjitur [17, 18, 25].

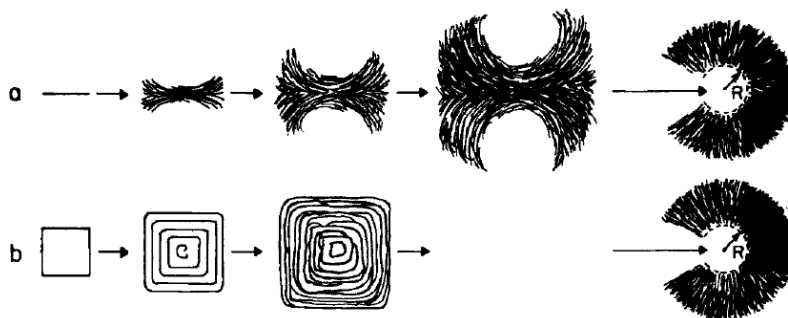


Figura.3.3. Evolucioni skematik i një sferuliti nga një kristal i vargut të palosur. (a) paraqet pamjen anësore të evolucionit të sferulitit ndërsa (b) paraqet pamjen nga sipër[26].

Formimi i këtyre kristaliteve polimerike përfshin një proces me dy faza: bërthamëzimin dhe rritjen. Bërthamëzimi ndodh përmes krijimit të një bërthamë të qëndrueshme e sjellë nga renditja e vargjeve në drejtimin paralel. Kjo është e stabilizuar nga forcat valencës dytësore brenda shkrirjes, të cilat ndihmojnë në paketimin e molekulave në një mënyrë tre-dimensionale. Faza e dytë e krijimit të kristaliteve është rritja. Kjo është kur temperatura luan një rol kyç në

ngadalësimin e procesit të çrregullimit dhe lejon shtimin e zinxhirëve me bërthama të qëndrueshme për të formuar kristalitë tre dimensionale[25, 27, 28].

3.4.1 Bërthamëzimi homogjen në polimerë

Teoria klasike të bërthamëzimit në molekulat e vogla, balancon zvogëlimin e energjisë së lirë që ndodh sepse gjendja e ngurtë është më e qëndrueshme se lëngu super i ftohur, kundrejt krijimit të ndërfaqes midis gjendjes së ngurtë-e asaj të lëngët. Për formimin e bërthamave stabël, nevojitet të kapërcehet barriera e energjisë së lirë. Përmasa e kësaj bërthame kritike, varet nga barriera e kësaj energjie, bërthama kritike më të mëdha, kërkojnë më shumë kohë për tu formuar[5, 29].

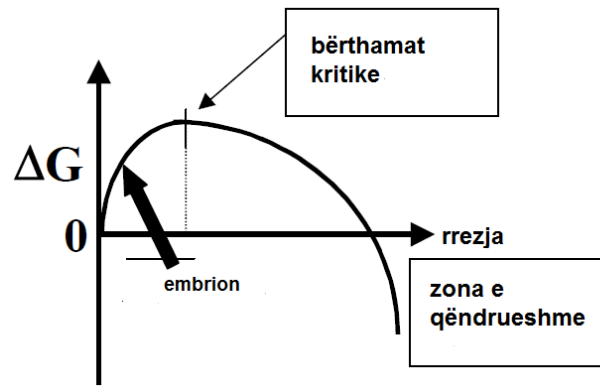


Figura.3.4. Paraqitje skematike e varësisë së energjisë së lirë nga përmasat e bërthamave [29].

Barriera e energjisë së lirë fillestare duhet të kalohet që bërthama të jetë e qëndrueshme.

Për një kristalit sferik energjia e lirë jepet si:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (3.7)$$

Ku ΔG është energjia e lirë e Gippsi-it, r është rrezja e sferës, ΔG_v është diferenca e energjisë së lirë midis pjesës së lëngët dhe fazës kristaline, dhe σ është energjia e lirë sipërfaqësore e ndërfaqes së fluidit kristal. Funksioni ΔG , ka një maksimum në përmasën kritike të bërthamës, duke rezultuar në një barrierë bërthamëzimi. Maksimumi në rritje të energjisë së lirë, i nevojshëm për të krijuar bërthamat kritike jepet nga formula 3.8.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (3.8)$$

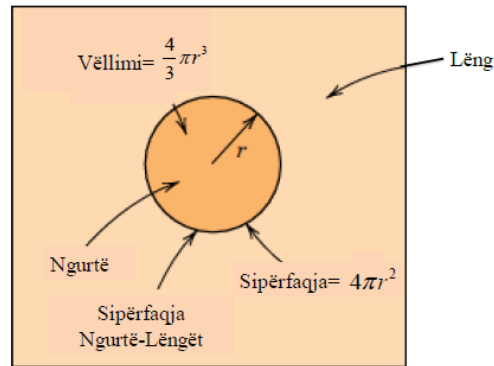


Figura.3.5. Diagramë skematike që tregon bërthamëzimin në lëng të një grimce sferike të ngurtë [5].

Për polimerët situata është pak më e ndryshme nga dy faktorë. Së pari, lidhjet përgjatë vargut të njësive identike të kristalizueshme, do të thotë se bërthama fatkeqësisht nuk mund të jetë sferike, dhe një përafrim i parë më i mire është kuboidi. Së dyti, sipërfaqja pingul me vargjet ka një energji shumë të ndryshme nga sipërfaqja anësore. Këto të çojnë në një ekuacion pak më të ndryshëm, që lejon në një gjeometri të ndryshme.

$$\Delta G = -\nu\mu a_0 b_0 \Delta G_v + 2\mu\nu a_0 b_0 \sigma_e + 2\sigma l (\mu b_0 + \nu a_0) \quad (3.9)$$

Ku ν dhe μ janë numri i degëzimeve në gjerësinë dhe gjatësinë e lamelës, a_0 dhe b_0 janë përmasat e prerjes tërthore të degëzimit dhe l është trashësia e lamelës. ΔG_v është diferenca e pjesës më të madhe të energjisë së lirë midis fazës kristaline dhe asaj të lëngshme, σ_e është energjia e lirë e sipërfaqes së palosur dhe σ është energjia e sipërfaqes anësore.

Kjo formulë gjen zbatim në polimerët me masë molekulare të madhe [5]. Për të shpjeguar në këtë mënyrë bërthamëzimin një alternativë është që të supozohet se bërthamëzimi është një bandë nyjesh të cilat vijnë nga vargje polimerike të ndryshëm duke formuar “mishela me flokë” [29]

Lamelat kristaline kur kristalizojnë nga shkrirja formojnë agregate. Agregati më i përgjithshëm në qoftë se shkrirja është e patrazuar, është sferuliti. Shpejtësia e rritjes së sferuliti është matur si funksion i temperaturës së kristalizimit, për një gamë të madhe polimerësh të ndryshëm. Teoritë e kristalizimit kanë synim kryesor të shpjegojnë tre vëzhgime: varësinë e trashësisë së kristalit në superftohje, varësinë e shpejtësisë së rritjes kristalit në superftohje, dhe formimi i një kristali të vetëm nga tretësirat e holluara. Në të gjitha sistemet, kristalizimi ndodh për shkak të energjisë së lirë më të ulët, në një gamë të caktuar të temperaturës e fazës së kristaltë në krahasim me fazën e çrregullt të tretësirës së shkrirë. Proçeset që ndodhin gjatë transformimit të materialit nga një gjendje në një tjetër janë shumë të komplikuar dhe të ndryshme. Megjithatë ato mund të

kategorizohen në rritje ndërfaqore dhe rritje difuzive të kontrolluar. Në rritjen difuzive të kontrolluar, shpejtësia e rritjes limitohet nga shpejtësia e transportit të nxehtësisë, të masës, ose nga rritja ballore. Në rritjen ndërfaqore ajo që kontrollon procesin e rritjes është procesi i bashkëngjitjes dhe i shkëputjes së molekulave. Në rastin e polimerëve, pjesa më e madhe e aktivitetit është përqëndruar në zhvillimin e teorive në të cilat konsiderohet që rritja e kontrolluar ndërfaqësore dominon [5, 18, 27].

Trajtimi teorik i bërthamëzimit sporadik homogjen është bazuar në idetë e zhvilluara nga Turnbull dhe Fisher, dhe rezultatet në një relacion midis shpejtësisë së bërthamëzimit dhe temperaturës jepen si më poshtë:

$$N = N_0 \exp(-E_D / kT - \Delta G^* / kT) \quad (3.10)$$

Ku E_p është energjia e aktivizimit për transportin përgjatë sipërfaqes së bërthamës dhe ΔG^* është energjia e lirë e formimit të përmasës kritike të bërthamës.

Për një bërthamë normale tre-dimensionale ΔG^* është proporcionale me $T_m^2/\Delta T^2$, ku T_m është temperaturat e shkrires dhe ΔT është shkalla e superftohjes. Në shkallë të vogla të superftohjes është parashikuar se shpejtësia e bërthamëzimit do të rritet shumë shpejt me zvogëlimin e temperaturës së kristalizimit pas një pike fillestare të ftohjes. Superftohjet midis 5-20°C janë zakonisht të domosdoshme në praktikë përpara se të vrojtohet një bërthamëzim i dukshëm. Në temperatura më të ulëta dominon termi E_p/kT , kështu N kalon përmes një maximumi. dhe më pas zvogëlohet me temperaturën derisa arrihet pika e qelqit(temp e tranzicionit të qelqit) [30, 31]. Kjo gjendje është paraqitur në figurën më poshtë.

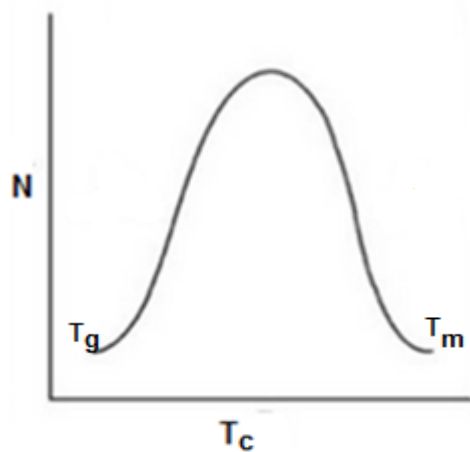


Figura 3.6. Paraqitja skematike e shpejtësisë së bërthamëzimit N si funksion i temperaturës së kristalizimit [30].

Të dhënat eksperimentale për të tërë procesin e kristalizimit tregojnë se ky është rasti në praktikë. Lidhja midis N dhe temperaturës së kristalizimit është përcaktuar në një numër limit të rasteve për rende temperaturash poshtë pikës së shkrirjes dhe të dhëna të tilla që ekzistojnë konform parashikimit se N do të rritet shumë shpejt sapo shkalla e superftohjes tejkalon një vlerë të caktuar. Rezultatet e Flory and McIntyre për poli (decamethylene sebacate) në sajë të ekuacionit (3.10), duke supozuar bërthamëzimin tre dimensional, japin vijat e drejta të kërkuara si më poshtë.

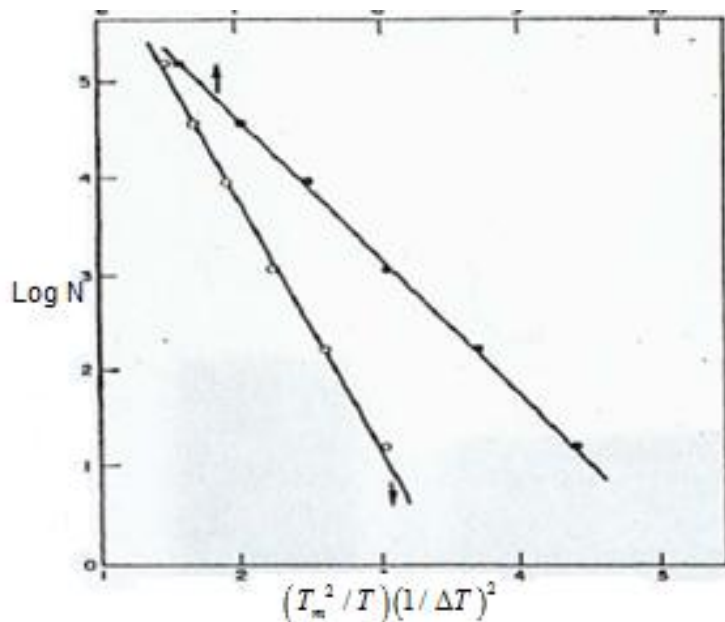


Figura 3.7. Shpejtësia e bërthamëzimit si funksion i shkallës së superftohjes për poly (decamethylene sebacate, për bërthamëzim tre dimensional [30].

3.4.2 Bërthamëzimi heterogjen

Shumë raste janë raportuar ku procesi i bërthamëzimit është i çastit gjë që tregon se është prezent një numër i kufizuar i qendrave heterogjene. Bërthamëzimi heterogjen mund të ndahet në grupe të ndryshme: epitax-et në të cilat ka një rrjetë midis planit të kristalit e sipërfaqes së lirë në papastërti dhe sipërfaqe e bërthamëzimit jo specifike në të cilën prania e papastërtive çon në konformim të vargut afër me kristalin. Grupi i fundit i bërthamëzimit heterogjen është bërthamëzimi vetjak, në të cilin gjatë shkrirjes së polimerit, temperatura mund të ketë qenë shumë e ulët, ose koha në atë temperaturë shumë e shkurtër, që të lejojë mostrën të shkrijë

Price në 1952, ishte një nga të parët që e vrojtoi këtë efekt në polimerin poly-chlorofluoroethylene) ku densiteti i bërthamave N', rritet me shkallën e superfthohjes. Qendrat e heterogjenitetit mund të futen në lojë në mënyrë të njëpasnjëshme dhe kështu të rezultojnë në varësinë nga koha dhe në procesin sporadik. Në fakt është një rast i fortë për të besuar se bërthamëzimi i çastit dhe sporadic të dyja së bashku përfshijnë heterogjenite. Të dhënat për të mbështetur këtë koncept janë të vlefshme në rastin e poly (demethylene terephthalate), ku në disa temperatura kristalizimi vihet re një relacion fillestar linear midis densitetit të bërthamëzimit dhe kohës, e cila ndiqet nga një rënie graduale në shpejtësi derisa përftohet një vlerë limite konstante [31]. Rezultatet për këtë rend temperature janë dhënë në Fig.3.8.

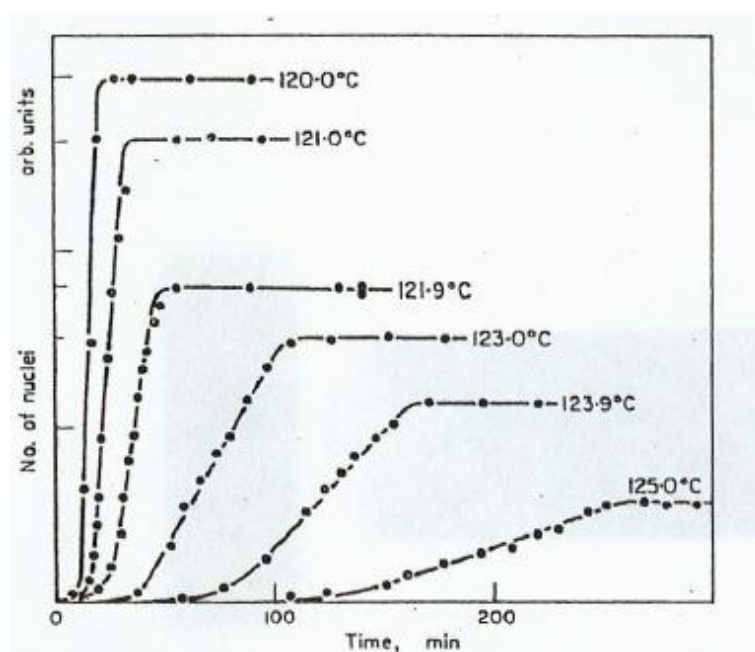


Figura.3.8. Numri i bërthamave si funksion i kohës për poly-(decamethylene terphthalate), në temperatura të ndryshme kristalizimi [31]

Kështu porçesi i bërthamëzimit mund të duket sporadik ose i çastit në varësi të kohës kur arrihet vlera limite në varësi nga koha totale e kristalizimit. Pika interesante është se në të dyja rastet një proces heterogjen është i ndikuar nga fakti se limiti është arritur në numrin e bërthamave të formuara në disa kondita të dhëna. Kjo konfirmohet për këtë polimer të vecantë nga fakti se bërthamat duken në pozita të njëjta në mënyrë të njëspanjëshme shkrirjesh dhe rikristalizimesh. Është gjithashtu e mundshme se në raste të tjera të bërthamëzimit të dukshëm sporadik, qendrat e përfshira mund të jenë ato heterogjenet.

KAPITULLI IV Karakteristika të përgjithshme të materialeve të përdorura për studim.

4.1 Goma

Goma hyn në grypin e elastomerëve e ndarë në këto kategori kryesore

a) Goma natyrale: Nga rezonanca e spektroskopisë magnetike bërthamore është vërtetuar, se goma natyrale nga pema e *Havea Braziliensis* është më shumë se 98% poly(1,4 cis isoprene), me një konfigurim, si më poshtë:

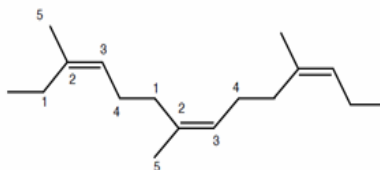


Figura.4.1. Konfigurimi i gomës natyrale

Goma merret nga pema në formën e emulsionit, të quajtur "qumësht", i cili ka 40% poli(1,4 cis isoprene), 40% ujë, sapun dhe NH_3 . Me avullimin e ujit piklat nën-mikronëshe të gomës bashkohen, duke dhënë një material që është i fortë mekanikisht, akoma veshtullor.

Kontributi i peshës molekulare është shumë i gjërë: disa fraksione shkojnë në disa million g/mol të peshës molekulare (ky fraksion është burimi i fortësisë), dhe të tjerët janë vetëm pak mijëra g/mol (ky fraksion është origjina e veshtullisë) [4].

b) Goma natyrale e vullkanizuar: Procesi i kryqëzimit në elastomerët quhet vullkanizim, ai arrihet nëpërmjet reaksioneve kimike joreversibël që zakonisht ndodhin në temperatura të ngritura.

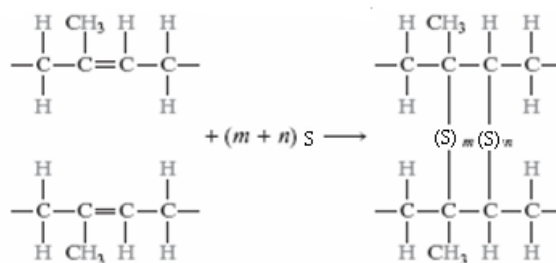


Figura.4.2. Proçesi i vullkanizimit ku dy kryqëzimet e treguara përbëhen nga m dhe n atome squfuri.

Në shumë reaksione vullkanizimi komponime sqfuri shtohen tek elastomeri i ngrohur; vargjet e atomeve të sqfurit lidhen me skeletin e vargjeve polimerë fqinj dhe i kryqëzojnë ato sipas reaksionit të paraqitur në figurën 4.2.

Pozicionet kryesore të kryqëzimit të vargjeve janë atomet e karbonit që ishin të lidhur dyshe para vullkanizimit, por pas vullkanizimit ato bëhen lidhje njëfishe.

c) Goma Polyurethan:

Polimeri polyuethan (PUR dhe PU) është i përbërë nga vargje njësisish organike të bashkuara nga lidhjet karbamate (urethane) -NHCOO-

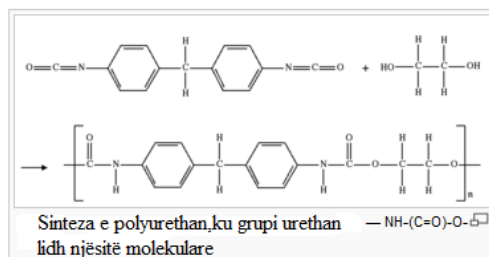


Figura.4.3. Sinteza e polyurethanit

Polimeret polyurethan janë formuar përmes polimerizimit me shtim-hapash nga bashkëveprimi i një monomeri (me së paku dy grupe funksionale isocyanate) me një monomer tjetër (me së paku dy grupe hidroksil, ose alkool) në prani të katalizatorëve.

Polyurethanet gjejnë përdorim të gjerë në jetën e përditshme, sepse kanë një sërë vetish të rëndësishme dhe të dobishme: janë të përkulshëm, kanë qëndrueshmëri të lartë ndaj goditjeve, viskozitet dinamik. Ato përdoren si rrota dhe litarë të fortë elastomerekë, si mbulesa sipërfaqësore, pjesë për pajisje elektronike, si tapet izolues, shoje këpucësh, çizmesh etj [26].

Një lidhje urethane prodhohet nga bashkëveprimi i një grupi isocyanate -N=C=O-me një grup hidroksil (alcohol) -OH. Polyurethanët prodhohen nga reksionet e shtimit të polyisicyanate me një polyalcohol në prani të katalizatorëve dhe aditivëve të tjerë.

4.2 Polipropileni (PP)

Paul Hogan dhe pasuesi i tij kimisti Robert Banka, në 1951, shpiku polypropylenin kristalin. Në 1954, ai u sintetizua nga G. Natta i cili zbuloi një mekanizëm të ri polimerizimi, në të cilin një komponim tranzicion metali mbart një lidhje metal-karbon e aftë për të kryer një futje të

përsëritur të njësive Olefin. Me këtë mënyrë, një rregullim strukturor i rastësishëm i polimereve jo të kristalizueshme mund të transformohet në struktura me rregullsi të lartë kimike dhe gjeometrike. Shumë lloje katalizatorësh u përmirësuan për të marrë polypropylenin. Në ditët e sotme, metallocenes janë përdorur gjerësisht si katalizatorë, sepse këto katalizatorë sigurojnë kontroll të zgjeruar mbi molekulat që përbëjnë polypropylene dhe shkallë jashtëzakonisht të lartë të isotakticitetit [32]. Polipropileni si material termoplastik është prodhuar nga polimerizimi i molekulave të propilenit në molekula të gjata polimerike siç tregohet në fig.4.4. Vargu i tij linear i hidrokarbonit mbetet i pangopur [33]

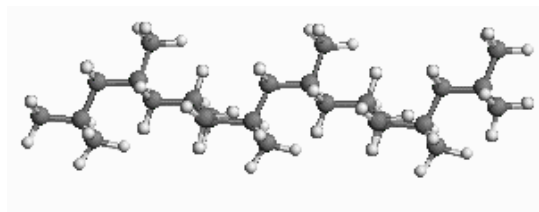


Figura.4.4. Struktura e polipropilenit

Polipropileni densiteti i të cilit është 0.905g/cm^3 është një polimer i lehtë, semikristalin që i përfshim të dyja fazat amorge dhe kristaline. Temperatura e tij e shkrirjes, e varur nga shkalla e shpeshësisë së nxehjes, është $160\text{-}170^\circ\text{C}$. Për shkak të përcjellshmërisë së ulët termike, ai mund të përdoret si izolues, në paketim ushqimi. Sikurse plastikët e tjerë, polipropileni ka koeficient të zgjerimit termik më të lartë se metalet.

Tabela.4.1. Vetitë kryesore të polipropilenit [32]

Vetia	Vlera
Densiteti	$0,905\text{ g/cm}^3$
Temperatura e shkrirjes	$160\text{-}170^\circ\text{C}$
Temperatura maksimale e përdorimit	100°C
Qëndrueshmëria në tërheqje	33Mpa
Temperatura e devijimit në ngarkesën (sforcon) (18MPa)	55°C
Temperatura e devijimit në ngarkesën (sforcon) (0.45MPa)	85°C
Koeficienti i zgjerimit termik	$1,35 \times 10^{-4}$
Rezistenca vëllimore (Ωcm)	10^{17}

Vetitë termike të polipropilenit varen shumë nga pesha molekulare. Zvogëlimi i peshës molekulare çon në zvogëlim të qëndrueshmërisë në tërheqje, fortësisë dhe ngurtësisë së tij. Ky

efekt i peshës molekulare të polipropilenit është në kundërshtim me pjesën më të madhe të plastikave. Ai është dhe një izolues shumë i mirë elektrik, siç pritet nga hidrokarboni jopolar. Për shkak të kësaj vetie ai përdoret si izolues shumë i mirë për telat telefonikë. Granulat e polipropilenit janë të bardha dhe të tejdukshme, megjithatë paraqitja e materialit ndryshon në fortësi, në ngjyrë dhe fleksibilitet në varësi nga procesi [34, 35]

Tipet e Polipropilenit

Në sajë të vendosjes sterike të grupit metil të ngjitur me grupin CH në varg, karakteri i polipropilenit është i ndryshëm. Në fig.4.5 paraqiten tre tipet e polipropilenit, në varësi të vendosjes së grupit metil në vargun polimerik. Polipropileni ku grupi metil është zëvendësuar në mënyrë të çfarëdoshme në strukturën e vargut polimerik, quhet ataktik dhe propileni në këtë rast është material amorf e fortësia e tij është e ulët Fig (4.5).

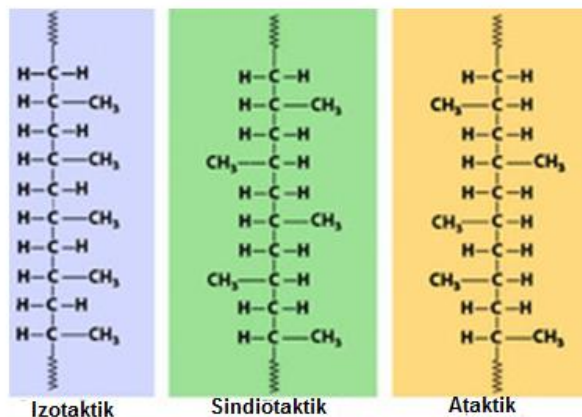


Figura.4.5. Tipet e polipropilenit

Në qoftëse grupi metil, është lidhur me grupin CH në një anë dhe një tjetër është lidhur në anën tjetër, ky polipropilen është quajtur sindiotaktik.

Në qoftë se të gjitha grupet metil të lidhura me vargun janë të gjitha në të njëjtën anë të vargut, siç tregohet në fig.4.5 ky polipropilen është quajtur izotaktik dhe ka një shkallë të lartë kristaliniteti [5]

Avantazhet e polipropilenit: I krahasuar me polietilenin, polipropileni ka ngurtësi më të madhe në dendësi më të vogël dhe rezistencë në temperature më të larta, gjithashtu ka rezistencë të mirë kimike, rezistencë të shkëlqyer ndaj sforcove, fortësi dhe transparencë të mirë, lehtësi në prodhim.

Disavantazhet e polipropilenit: Krahasuar me termoplastikat si disavantazhe të polipropilenit përmendim: tkurrjen më të lartë, impaktin më të ulët ndaj forcës dhe zgjerimin më të madh termik

janë. Mbi të gjitha ai ka rezistencë të ulët ndaj UV në prezencë të ndonjë metali. Karboni i tretë në varg i jep mundësinë për oksidim, kështu që polipropileni ka një stabilitet të ulët krahasuar me polietilenin. Të tjera disavantazhe të polipropilenit janë: ndezshmëria e ulët, tretës dhe ngjitës i vështirë lidhjesh dhe problematik në aplikimet e fërkimit [34, 36,].

Fushat e përdorimit: Polipropileni ka qenë një nga plastikatat më të rëndësishme në katër dekadat e fundit. Pas polietilenit dhe polivinilkloridit, ai është plastika e tretë më e madhe në përdorim. Polipropileni përdoret në video kaseta, valixhe, lodra, mbulues parakolp, veshje rrotash, kasa baterie, mbulues sipërfaqesh sportive, monofilament (fije veshjeje) për litarë e kavo, thasë paketimi, fibra të trasha dhe filament, kabinet mikrovale, pjesë frigoriferike, paketime ushqimesh etj [26, 32, 33, 37].



Figura.4.6. Përdorime të polipropilenit

4.3 Polietileni (PE)

Në formën e tij të thjeshtë një molekulë polietilen përbëhet nga një varg i gjatë e një numri i atomeve karboni të lidhur në mënyrë kovalente me atomet hidrogjen bashkangjitur tek secili karbon; fundet e vargut mbyllen nga grupe metil [38]. Kjo strukturë tregohet në mënyrë skematike në fig. 5.

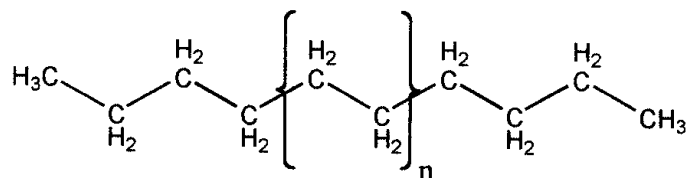


Figura.4.7. Struktura kimike e polietilenit të pastër

Kimikisht polietileni i pastër përbëhet nga alkane me formulën $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}$, ku n është shkalla e polimerizimit, dmth, numri i monomerëve të polimerizuar të etilenit që formojnë vargun. Shumë lloje të polietilenit ekzistojnë, të gjithë duke pasur në thelb të njëjtin varg kryesor të lidhjeve kovalente

atomeve të karbonit me hallkën e hidrogjenit; variacionet linden kryesisht nga degëzimet që modifikojnë natyrën e materialit [38].

Avantazhet: Për shkak të vetive të mira fizike, polietileni gjen përdorim në një sërë produktesh të prodhuara. Çelësi për përshtatshmërinë e polietilenit qëndron në morfologjinë gjysmëkristaline të tij, e cila mund të kontrollohet nga manipulimi dhe përpunimi i variablave molekulare. Qëndrueshmëria, fortësia, qartësia dhe karakteristika të tjera fizike mund të rregullohen duke ndryshuar peshën molekulare mesatare, tipin dhe përqëndrimin e monomerit bazë. Rezinat më të përshtatshme të procesit të fabrikimit të pjesës më të madhe të materialit termoplastik, mund të krijohen nga kontrolli i peshës molekulare mesatare, shpërndarjes së saj dhe karakteristikat e degëve. Nga pikëpamja ekonomike, çmimi përgjithësisht i ulët i resinave të polietilenit mund t'u japë atyre një avantazh konkurrues në krahasim me materiale të tjera së bashku (polimerike dhe jopolimerike) [4, 38]

Disavantazhet: Tregu i madh i LDPE në sektorin e filmave vazhdon të bjerë për shkak të përdorimit në rritje të LDPE në shumë aplikacione. Tendencia në paketimin e ushqimit është drejt strukturave të filmit me performancë të lartë, që janë bërë për të rritur jetëgjatësinë e produkteve. Paketimi i materialeve jo ushqimore kërkon filma më të fortë që durojnë shtypjen, kursejnë materialin dhe reduktojnë kostot. Konkurenca me e madhe me LDPE është tek aplikacionet jo të paketueshme: çantat për ushqim, shtresat për koshat e plehrave, filmat e ndërtimit, paketimet një përdorimshme. Është gjithashtu një sektor që po i bën rezistencë depërtimit të LDPE, ku përfshihen çantat, filmat e furrave, tekstileve dhe mbështjelljet e letrës.

Polietileni me densitet të ulët (LDPE): është quajtur kështu sepse polimere të tilla përmbajnë përqendrimet esenciale të degëve që vështirësojnë procesin e kristalizimit duke rezultuar me densitet relativisht të ulët. Degët kryesisht përbëhen nga grupet etilik dhe butil së bashku me disa degëzime vargësh të gjata. Një paraqitje e thjeshtë e strukturës së polietilenit me densitet të ulët, jepet në Tabelën 4.2, më poshtë.

Në sajë të procesit të polimerizimit me densitet të lartë, nga i cili është prodhuar polietileni me densitet të ulët, degët e grupeve etil dhe metil, janë shpesh të grumbulluara së bashku, të ndara nga vargjet e gjata të padegëzuara. Degët e vargjeve të gjata, përsëriten në intervale përgjatë vargut kryesor. Degët e vargjeve të gjata nga ana tjetër mund të jenë vetë të degëzuara. Degët e shumta që janë karakteristike për molekulat e polietilenit me densitet të ulët, e pengojnë aftësinë e tyre për të kristalizuar [38].

Tabela.4.2. Vetitë kryesore të polietilenit me densitet të ulët [38]

Vetia	Vlera
Densiteti	0.90-0.94 gr/cm ³
Konstantja dielektrike	2.3
Moduli i elasticitetit MPa	137-520
Temperatura e tranzicionit të qelqit, (°C)	-125
Temperatura e shkrirjes (°C)	105-110

Për shkak të natyrës radikale të procesit me presion të lartë me anë të të cilëve janë bërë resinat e polietilenit me densitet të ulët, ato përmbajnë shumë degë të shkurtra. Numri i madh i degëve të shkurtra, zvogëlon efektivisht shkallën e kristalinitetit, shumë më poshtë se e polietilenit me densitet të lartë, duke rezultuar në një produkt të elastik me temperaturë shkrirjeje të ulët.

**Figura.4.8.** Prodhime të kompanisë Shqiptare EVEREST I.E. me LDPE të ricikluar

Degët me vargje të gjata, japin karakteristikat e dëshirueshme të reologjisë jo-Njutoniane që konsiston në pikën e lartë të shkrirjes të kombinuar me viskozitetin relativisht të ulët në deformimin e shkarjes gjatë përpunimit. Këto karakteristika reologjike i përshtaten jashtëzakonisht polietilenit me densitet të ulët në procesin e formimit të shtresave me fryrje. Shtresa me fryrje është e para dalje e kësaj klase të polietilenit, e cila përbën më shumë se gjysma e të gjithë përdorimit. Kristaliniteti i ulët i LDPE, është shumë efikas në shtresat (filmat) e holla transparente dhe të buta në prekje. Përdorimet kryesore të shtresave (filmave) të hollë të polietilenit me densitet të ulët, përfshijnë përdorimet tregtare dhe ato me pakicë. Përdorime të tjera janë në qeset e pastrimit kimik, mbulesa toke për bujqësinë, mbulesa serash, veshjet izoluese të telave, kablllove dhe tubave fleksibël [7, 38].

KAPITULLI V Metodat e përdorura për studimin e polimerëve.

5.1 Mikroskopia optike

Mikroskopi optik ka një rëndësi të veçantë si instrumenti i parë optik për studimin morfologjik të mikrostrukturës në fusha të ndryshme të shkencës, në mjekësi dhe inxhinieri. Polimerët vëzhgohen me mikroskop me reflektim dhe me polarizim. Fazat kristaline zakonisht studiohen me mikroskop optik me transmetim. Në dritë të polarizuar kristalet e polimerëve tregojnë kontrast, që është karakteristikë e orientimit të rrjetës kristaline optikisht anizotropike në lidhje me vektorin e polarizimit të tufës rënëse [4, 7, 39]

Tek një mikroskop që punon me dritë të transmetuar dhe me dritë të reflektuar për ta përdorur edhe si mikroskop me dritë të polarizuar vendoset polarizatori midis burimit të dritës dhe objektivit, ndërsa analizatori vendoset midis objektivit dhe okularit. Rrezja e dritës me drejtim lëkundjeje të çfarëdoshëm kur bie në kampion është e polarizuar, domethënë ka drejtim lëkundjeje të përcaktuar paralele me drejtimin bazë të polarizatorit. Drita e polarizuar rrit kontrastin e imazhit në materialet me anizotropi optike. Mikroskopia me transmetim e tufës së dritës të polarizuar përdoret në studimin e mineraleve, qeramikave dhe polimerëve. Shumë materiale janë optikisht anizotropikë, domethënë indeksi i refraksionit dhe gjatësia e valës së dritës në material, janë funksion i drejtimit të përhapjes. Kristalet e simetrisë kubike janë optikisht izotropë, ndërsa ata të simetrive tetragonale, romboedrale ose heksagonale karakterizohen nga dy indekse refraksioni, paralel dhe pingul me aksin e simetrisë kryesore [39]. Matjet sasiore të anizotropisë optike shpesh realizohen me ndihmën e mjeteve të specializuara, të quajtura pllaka vonuese dhe kompensatorë. Pasi drita kalon përmes pllakës së polaroidit lëkundjet e saj zotërojnë një orientim të përcaktuar në planin e polarizimit. Drejtimi i polarizimit të fotonit dhe gjithashtu i vektorit të intensitetit të fushës E përputhet me drejtimin e spinit të fotonit. Pas bashkëveprimit me atomet e lëndës së polarizatorit, momentet dipolare të cilëve janë radhitur në drejtime të përcaktuara, tufa e dritës rezulton e polarizuar në të njëjtin drejtim.

Në qoftë se dy pllaka të polarizuara vendosen në mënyrë të tillë që drejtimet e polarizimeve të tyre të jenë paralele, atëherë tufa e dritës që kalon përmes tyre është e polarizuar, nëse pllakat kthehen njëra ndaj tjetrës saktësisht me 90° , atëherë drita do të absorbohet. Një vendosje e tillë e polarizatorëve quhet “polarizatorë të kryqëzuar”. Kur drita hyn në kristalin anizotrop të vendosur

në tryezën e mikroskopit pas thyerjes ajo ndahet në dy komponente që lëkunden paralel me akset kristalografike: rrezën e zakonshme dhe rrezën e jashtëzakonshme, lëkundjet e të cilave janë në plane pingul me njëra-tjetrën. Valët e dritës së polarizuar më pas kalojnë në analizator, i cili lejon të kalojnë vetëm ato komponente të valëve të dritës që lëkunden paralele me drejtimin e polarizimit të analizatorit, kurse ato që janë pingul absorbohen. Drita e përshkon kristalin me shpejtësi të ndryshme. Rrezja e zakonshme e përshkon me të njëjtën shpejtësi në të gjitha drejtimet, ndërsa rrezja e jashtëzakonshme e përshkon me një shpejtësi të varur nga drejtimi dhe kur dalin nga kristali të dy komponentet nuk janë në fazë me njëra-tjetrën [39].

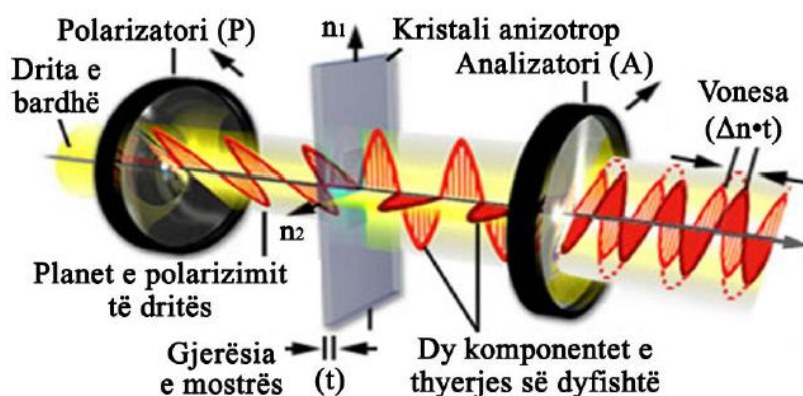


Figura.5.1. Kristali me thyerje të dyfishtë në mikroskopin më dritë të polarizuar me polarizatorë të kryqëzuar [39].

Kjo vonesë relative varet nga ndryshimet e shpejtësisë së dy rrezeve dhe nga trashësia e mostrës për këtë arsye themi se shfaqet thyerja e dyfishtë. Vonesa relative është trashësia e kristalit e shumëzuar me diferencën e treguesve të thyerjes dhe mund të shprehet në vlerë absolute me ekuacionin:

$$\text{Diferenca e rrugës optike } \Delta = (n_1 - n_2) \cdot t \text{ (trashësia)} \quad (5.1)$$

Duke përdorur mikroskopin e polarizimit, mund të matet treguesi i thyerjes së dyfishtë të tij. Kjo mund të përcaktohet si $\Delta n = n_r - n_t$, ku n_r është treguesi i thyerjes në drejtimin radial dhe n_t është treguesi i thyerjes në drejtimin tangencial. Nëse sferuliti e ka treguesin e tij të thyerjes më të madh në drejtimin radial, atëherë ai ka një thyerje të dyfishtë pozitive, ndërsa nëse drejtimi tangencial ka treguesin më të lartë, atëherë sferuliti ka një thyerje të dyfishtë negative. Shenja e thyerjes së dyfishtë të sferulitit është karakteristikë e një polimeri, e formës së veçantë kristaline të materialit polimerik. Shenja e thyerjes së dyfishtë e një sferuliti mund të përcaktohet me shumë

lehtësi duke përdorur një pllakë vonuese, e cila do të shtojë diferencën e rrugëve optike të sferulitit, gjë që varet nëse njësia me thyerje të dyfishtë është orientuar paralel ndaj pllakës ose pingul me të [25].

5.2 Përcaktimi i përcjellshmërisë

Fluksi i energjisë termike përmes një muri të rrafshtë dhe homogjen është përcaktuar në gjendje të qëndrueshme, duke nënkuptuar transferimin e nxehtësisë ajër-mur dhe përcjellshmërinë termike të murit. Fluksi i energjisë varet nga sipërfaqja e murit A dhe nga diferenca e temperaturave në faqet përkatëse.

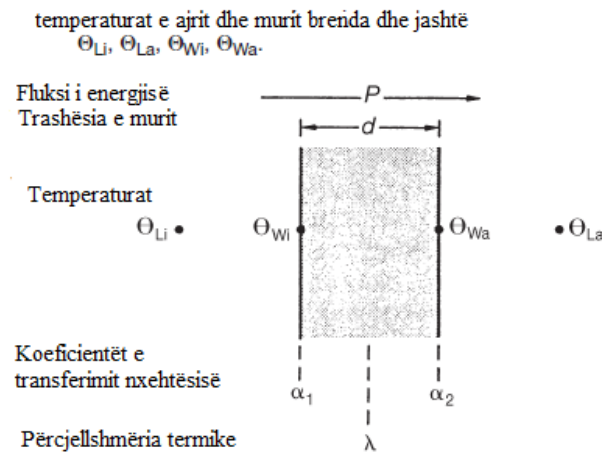


Figura.5.2. Fluksi i energjisë termike përmes murit

Transferimi i brendshëm i nxehtësisë ajër-mur;

α_i = koeficienti i transferimit të brendshëm të nxehtësisë.

$$P = \alpha_i \cdot A \cdot (\Theta_{Li} - \Theta_{Wi}) \quad (5.2)$$

Transmetimi i jashtëm i nxehtësisë mur-ajër:

$$P = \alpha_a \cdot A \cdot (\Theta_{Wa} - \Theta_{La}) \quad (5.3)$$

Ku α_a është koeficienti i transferimit të jashtëm të nxehtësisë.

Përcjellshmëria termike në mur:

d = trashësia, λ = përcjellshmëria termike

$$P = \frac{\lambda}{d} \cdot A \cdot (\Theta_{wi} - \Theta_{wa}) \quad (5.4)$$

Nga mbledhja dhe sistemimi i tre ekuacioneve rrjedh:

$$P = k \cdot A (\Theta_{Li} - \Theta_{La}) \quad (5.5)$$

në të cilin “k” është koeficienti i kalimit të nxehtësisë.

Fluksi i energjisë termike përmes një muri përcaktohet nga diferenca e temperaturës së murit jashtë me temperaturën e ajrit jashtë. Koeficienti i transferimit të nxehtësisë në rastin e lëvizjes natyrale të ajrit, brenda një dhome të mbyllur është për të gjithë materialet e mureve , i llogaritur $\alpha = 8.1W / Km^2$.

Rrugët e llogaritjes janë:

- i. Ekuacioni (5.3) nxjerr P/A
- ii. Ekuacioni (5.4) nxjerr λ
- iii. Ekuacioni (5.5) nxjerr k.

Trashësia e murit ushtron një ndikim të konsiderueshëm në rezistencën e kalimit të nxehtësisë, vecanërisht në rastin e përcjellësve të këqinj të nxehtësisë (materialet izolues)[40].

5.3 Analiza Termike me Kalorimetri Diferenciale me Skanim (TMDSC)

Përgjithësisht me termin Analizë Termike përcaktohet, totali i teknikave me të cilat matim veti fizike në varësi të temperaturës ose kohës, ku kampioni i nënshtohet një programi të paracaktuar, kontrolli të temperaturës së saj[41]. Ndër metodat termike të analizës më të përdorurat është DSC (Differential Scanning Calorimetry) dhe ndër më specifiket TMDSC (Temperature Modulated DSC).

DSC përdoret për matjen e temperaturës dhe entalpisë që lidhen me ndryshimet që pëson lënda në funksion të kohës dhe temperaturës. Nga këto matje sigurojmë të dhëna sasiore dhe cilësore mbi ndryshimet e vetive fizike apo edhe kimike të cilat varen nga proceset endo ose ekzotermike si dhe ndryshimin e kapacitetit termik. DSC është tashmë metoda më e përdorur për përcaktimin e vetive termike të polimereve, komponimeve organike e në disa raste edhe të komponimeve inorganike.

Në një eksperiment në DSC, matet sasia e nxehtësisë që nevojitet për të mbajtur të njëjtën temperaturë si në kapsulën ku është mbyllur mostra edhe në kapsulën e referencës. Në këtë

mënyrë masim ndryshimet e entalpisë që rrjedhin si pasojë e ndryshimeve (fizike ose kimike) të gjendjes së lëndës[41, 42]. Mostra, e mbyllur në një kapsulë adiabatike së bashku me kapsulën referencë, vendosen në diskun termoelektrik të aparaturës, që përbën dhe burimin e nxehtësisë për mostrat.

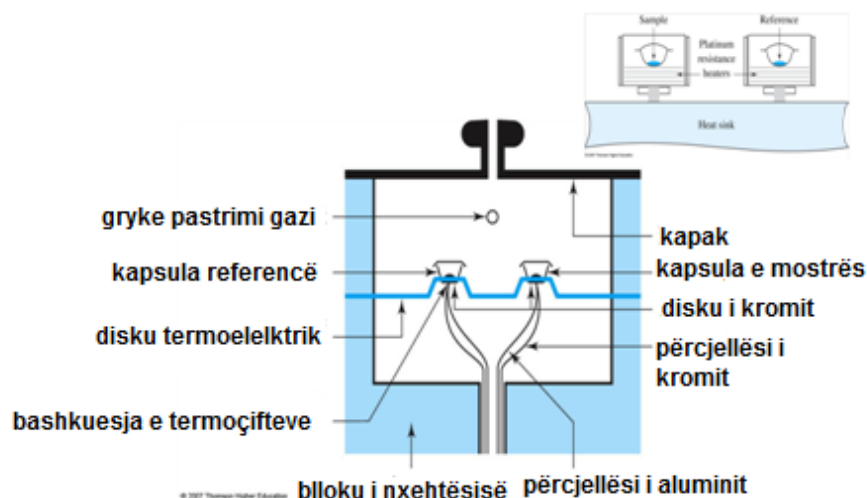


Figura.5.3. Skema e aparaturës DSC

Dy kapsulat nxehen në mënyrë të pavarur. Temperatura e burimit kryesor të nxehësisë rritet në mënyrë lineare, ndërsa rrjedha e nxehësisë kontrollohet me termoçifte të vendosura në pozicionet e kapsulave. Temperatura gjatë gjithë kohës së matjes duhet të jetë e njëjtë në të dy kapsulat. Ky ekuilibër termik sigurohet me anë të një qarku elektrik. Nëse ky ekuilibër zhvendoset pasi mund të kemi çlirim ose përthithje nxehtësie nga kampioni atëherë aktivizohet qarku elektrik duke rivendosur ekuilibrin termik në të dy kapsulat. Ky ç'ekuilibrim njëkohësisht do të pasqyrohet grafikisht në kompjuter. Një qark i dytë bën të mundur ndryshimin e temperaturës në të dy kapsulat (reference dhe mostër) sipas programit të paracaktuar.

Tek TMDSC përdoret e njëjta skemë si tek DSC por paralelisht kemi edhe një sinjal sinusoidal me frekuencë të ulët që ka pikëprerje me sinjalin analog të temperaturës. Parametrat janë ritmi i nxehjes, perioda dhe frekuenca. Kështu kemi relacionin:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT}{dt} (C_p + f'(t, T)) + f(t, T) \quad (5.6)$$

Ku: dQ/dt është fluksi i nxehtësisë kundrejt mostrës, dT/dt ndryshimi i temperaturës, C_p kapaciteti termik i mostrës, t koha, T temperatura, $f'(t, T)$ komponenti termodinamik i fluksit të nxehtësisë, $f(t, T)$ komponenti kufizues kinetik i fluksit të nxehtësisë.

Në ekuacionin (5.6) bëhet e qartë se fluksi i nxehtësisë përbëhet nga dy komponente, një i varur nga ritmi i nxehjes dhe i dyti i varur nga vlera absolute (reale) e temperaturës. Ndikimi sasior i këtyre dy parametrave varen nga shndërrimi që pëson lenda. Shndërrimet që varen nga ritmi i nxehjes tentojnë të jenë më të larta kur maten me ritme të shpejta nxehjesh dhe janë të rikthyeshme. Kjo nënkupton që këto shndërime përsëriten me përsëritjen e ciklit ngrohje-ftohje. Ndërsa shndërrimet që varen nga vlera e temperaturës nuk përsëriten me përsëritjen e ciklit ngrohje-ftohje dhe janë të parikthyeshme [43].

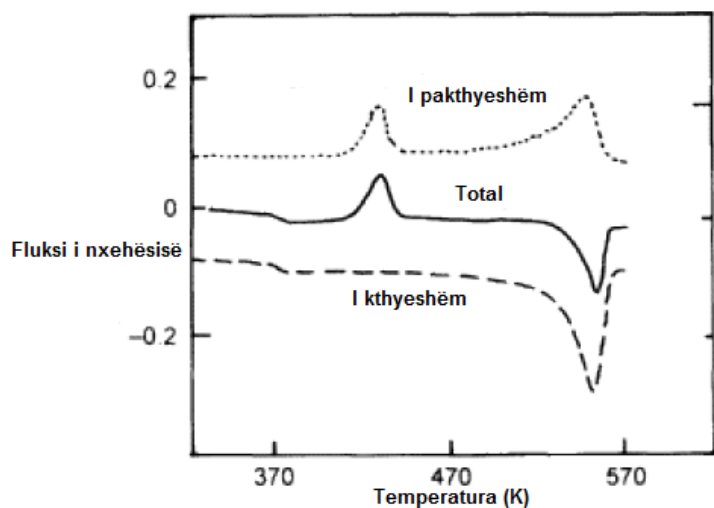


Figura.5.4. Termograma e TMDSC me të gjithë sinjalet: të rikthyeshëm, të parikthyeshëm dhe total [43].

Me këtë teknikë matim një numër të rëndësishëm ndryshimesh fizike dhe kimike që mund të pësojë një lëndë polimerike. Këtu përfshihen temperatura e ndryshimit të gjendjes së qelqtë (T_g), temperatura e kristalizimit (T_c), temperatura e shkrirjes (T_m), entalpia e shkrirjes (ΔH_m), entalpia e kristalizimit për polimerët që paraqesin kristale (ΔH_c) si dhe temperaturën e shpërbërjes (T_D). Mund të studiohen gjithashtu dhe ndryshimet termike që lidhen me reaksione polimerizimi apo formim kryqëzimesh.

Kalibrimi i aparaturës përmbledh rregullimin e temperaturës dhe energjisë që nevojitet për çdo ndryshim. Për kalibrimin e temperaturës përdoret indium ($T_m=156.60^\circ\text{C}\pm 0.1^\circ\text{C}$). i njëjti element përdoret dhe për kalibrimin e entalpisë ($\Delta H_f=28.6 \text{ J/g}$).

Në TMDSC rrjedha totale e temperatures, e cila përfaqëson sinjalin klasik të temperaturës që merren në një aparat DSC (viza e vazhduar në fig. 5.4) analizohet me transformin Fourier në:

(i) Sinjal të rikthyeshëm që lidhet me ndryshime të kapacitetit termik që janë pasojë e fenomeneve termike të rikthyeshme në kufijtë ku luhetet temperatura e matjes (shih tab.5.1).

(ii) Sinjal të parikthyeshëm që lidhet me ndryshime që janë në varësi të vlerës së temperaturës dhe nuk përsëriten me përsëritjen e cikleve ngrohje-ftohje mbi mostrën (shih tab.5.1).

Tabela.5.1. Llojet dhe ndyshimet termike karakteristike

Lloji i procesit	Karakteristikat
Temperatura e ndryshimit të gjendjes së qelqtë T_g	I Rikthyeshem (varet nga frekuenca)
Shkrirje	I Rikthyeshem (varet nga frekuenca,
Kristalizim	I Pa-rikthyeshem
Relaksim	I Pa-rikthyeshem
Krijim kryqlidhjesh	I Pa-rikthyeshem
Shpërbërje	I Pa-rikthyeshem
Avullim	I Pa-rikthyeshem

Vlera e T_g , varet nga ritmi i ngrohjes dhe tenton të jetë më e lartë në ritme të shpejta ngrohjeje, e cila është qartësisht e dukshme, në sinjalin e rikthyeshëm. Kristalizimi shfaqet vetëm në sinjalin e parikthyeshëm, ndërsa shkrirja pasqyrohet në të dy sinjalet. Piqet endotermike në sinjalin e rikthyeshëm janë tregues i shkrirjes së pjesshme të kristaleve të parregullt që rikristalizojnë shumë shpejt mbi bazën e kristaleve egzistues. Nga ana tjetër ekzistenca e piqeve endotermike në sinjalin e parikthyeshëm janë tregues i pranisë së kristaleve me rregullsi më të madhe që nuk rikristalizojnë shpejt. Kështu, për studime të fenomeneve të shkrirjes dhe kristalizimit që shoqërohen me ekzistencën e një gjendjeje të ndërmjetme, TMDSC është më e përshtatshme se DSC klasike [42].

5.4 Difraksioni me rreze X

Shpërhapja e valëve nga çdo strukturë mund të japë informacion në lidhje me dhënat e strukturës me kusht që gjatësia e valëve të mos jetë është shumë më e vogël dhe as shumë më e madhe sesa karakteristikat e rëndësishme të strukturës. Rrezet X janë valë elektromagnetike me gjatësi vale shumë të shkurtër; Rrezet X që përdoren në studimet polimerike kanë gjatësi vale rreth 0,1-0,2 nm. Dy tipe rrezesh X përdoren për studimin e polimerëve: rrezet X me kënd të gjerë (WAXS) dhe rrezet X me kënd të ngushtë (SAXS). Shpërhapja nga strukturat e çdo madhësie është e rregullt, dmth ndodh në kënde të përcaktuara mirë, vetëm kur strukturat janë periodike. Atëherë zakonisht shpërhapja quhet difraksion. Strukturat më të rëndësishme të përshtatshme për difraksionin me rreze X në kënde të gjerë janë kristalet, të cilat janë periodike në tre dimensionet.

5.4.1 Shpërhapja në kënd të gjerë (WAXS)

Një kristal tani mund të imagjinohet i formuar nga vendosja e atomeve identike, grupeve e atomeve dhe molekulave në secilin pikë të rrjetës. Në mënyrë që struktura të qëndrojë periodike grupet e atomeve dhe molekulave duhet të vendosen në të njëjtin orientim në secilën pikë të rrjetës. Kur një tufë rrezesh X monokromatike, bie mbi një kristal; atomi, grupet e atomeve apo molekula, në secilën pikë të rrjetës, do të shpërhapin rrezet X në të njëjtin mënyrë, domethënë me të njëjtin intensitet në një drejtim por me intensitete të ndryshme në drejtime të ndryshme. Konsiderojmë shpërhapjen në një drejtim të caktuar [3]. Kristali si një i tërë do të shpërhapë sipas këtij drejtimi, në qoftë se shpërhapja nga e gjithë struktura është në fazë. Kjo do të thotë që duhet të ketë një diferencë rruge e të gjithë numrit të gjatësive të valëve për shpërhapjen nga çdo dy pika të rrjetës kristaline. Shpërhapja në drejtim të tillë do të prodhojë një njollë difraksioni në tablonë e difraksionit. Konsiderohet një tufë planesh paralele që kalojnë përmes pikave të rrjetës, kështu çdo pikë e rrjetës shtrihet në një nga planet. Kjo të çon në idenë e pasqyrimin të Bragg-ut, në analogji me pasqyrimin nga pasqyra. Dihet që kur një tufë paralele rrezesh drite bie mbi një pasqyrë, pasqyrohet në anën tjetër të pingules me pasqyrën në të njëjtin kënd. Kjo ndodh për faktin se nuk ka diferencë rruge midis rrezeve brenda tufës si në Fig.5.5 [3].

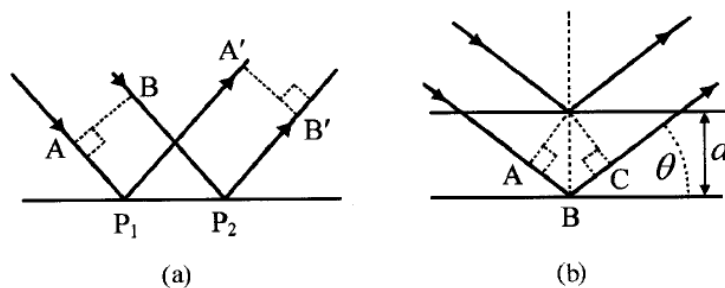


Figura.5.5. (a) Pasqyrimi nga pasqyra, (b) pasqyrimi i Bragg-ut

Nuk ka diferencë për rrezet e shpërhapura nga çdo pikë e rrjetës në qoftë se, rrezet formojnë të njëjtin kënd θ me planin dhe shtrihen në anë të kundërt të normales më planin. Tufat e rrezeve të pasqyrurara duhet të jenë në fazë. Në difraksionin me rreze X, matet këndi θ mbi sipërfaqjen e planit, sesa nga pingulja me planin si bëhet zakonisht tek pasqyrimi optik. Kushti për pasqyrim të fortë nga planet me largësi d ndërmjet tyre jepet si më poshtë:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.7)$$

Ku n është një numër i plotë, λ - gjatësia e valës e rrezeve X, dhe θ është këndi midis rrezeve X dhe planeve atomike. Ekuacioni më sipër është quajtur ligji i Bragg-ut dhe këndi θ , këndi i Bragg-ut. Numri i plotë n që është diferenca e rrugëve të gjatësive të valëve, është quajtur rendi i difraksionit. Rrezet X shpërhapen nga elektronet e ndryshme dhe inteferojnë me njëri-tjetrin. Kjo interferencë jep modelin e tablosë së difraksionit, pozicionin e peak-ve të difraksionit dhe lartësitë e tyre respektive në të cilat intensitetet ndryshojnë në varësi nga këndi i shpërhapjes.

5.4.2 Difraksioni në polimerë

Nga analiza e tablosë së difraksionit mund të merret informacion mbi: formën dhe përmasën e qelizës elementare nga pozicioni i peak-ve, ndërsa pozicioni i atomeve në qelizën elementare është i lidhur me lartësinë relative të peak-ve të difraksionit. Rrezet X janë të nevojshme në pëcaktimin e strukturës së rrjetës, sepse gjatësitë e tyre janë të rendit të $1\text{\AA}$ anstrong, në njëjtin rend madhësie si distance ndëratomike në materien e kondensuar. Rrezet X shpërhapen nga periodiciteti i elektroneve të një materiali kristalin perfekt duke dhënë peak-e të mprehtë difraksioni që i binden ligjit të Bragg-ut. Materialet amorfe gjithashtu difraktojnë rreze X nga elektronet, por difraksioni është më shumë difuzësht. Kjo është zonë me intensitet të ulët, ose e ashtuquajtur “zonë amorfe”. Analiza e peak-ve të difraksionit nga materialet amorfe, të jep informacion mbi vendosjen e atomeve në fqinjësi me një atom tjetër. Në polimerë të cilët nuk

janë perfekt kristalinë, ndodh një mbivendosje e shpërhapjes difuze dhe asaj të mprehtë. Së pari, kristalet prezent në polimerë janë shumë të vegjël në madhësi. Kjo çon në zgjerim të konsiderueshëm të peak-ut krahasuar me një material plotësisht kristalin. Së dyti ekzistojnë disa fraksione të zonave jokristaline në pjesën më të madhe të polimerëve me kristalinitet të madh dhe kjo rezulton në një sfond të gjerë amorf në tablonë e difraksionit [3]. Një difraktogramë e përgjithshme e një polimeri mund të ketë një peak të gjerë amorf dhe në qoftëse polimeri ka kristalinitet atëherë kjo difraktogramë do të tregojë peak-e të mprehtë në majë të peak-ut të madh amorf[44]. Më poshtë jepet difraktograma e Polietilenit.

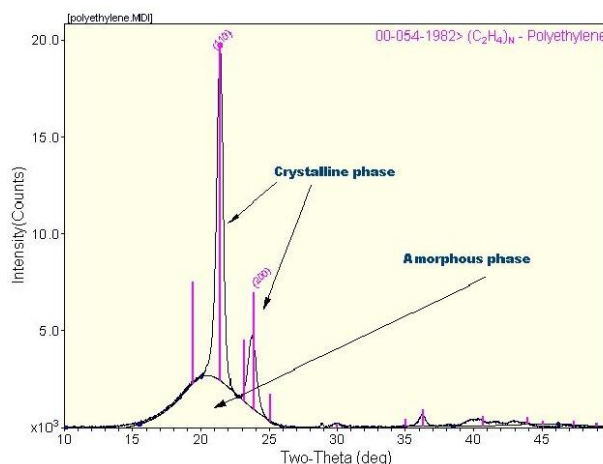


Figura.5.6. Difraktograma e polietilenit [43]

Sipërfaqja e saktë e peak-ve kristalinë dhe amorfë mund të përcaktohet nga software-et kompjuterike të cilat performojnë një dekonvolucion të peak-ve. Përqindja e kristalinitetit të polimerëve mund të përcaktohet nga ekuacioni i mëposhtëm:

$$\% \text{ Kristalinitetit} = \frac{\text{Sipërfaqja e pjesës kristaline}}{\text{Sipërfaqja e pjesës kristaline dhe amorfë}} \times 100\% \quad (5.8)$$

5.5 Spektroskopia Infra Kuqe (IR)

Spektroskopia Infra e Kuqe është ndoshta metoda më e përdorur spektroskopike në shkencën e polimerëve pasi është e përshtatshme si në analizat cilësore ashtu edhe në analizat sasiore të materialeve polimerike. Spektroskopia moderne IR është e metodë e thjeshtë analizimi, dhe jep rezultate të drejtpërdrejta. Duke përdorur IR mund të identifikojmë materiale të panjohura, të përcaktojmë cilësinë ose qëndrueshmërinë e një mostre, të monitorojmë prodhimin dhe

përpunimin e tyre, p.sh. shkallën e kryqë-lidhjeve apo të krystalinitetit si dhe të përcaktojë përbërjen e një përzierjeje lëndësh.

Spektroskopia infrakuqe (IR) është spektroskopia e cila merret me rajonin infra të kuq të spektrit elektromagnetik, që është dritë me një gjatësi vale më të gjatë dhe frekuencë më të ulët se drita e dukshme. Ajo mbulon një sërë teknikash, kryesisht të bazuara në spektroskopinë e absorbimit. IR duke bërë të mundur analizën e lëkundjeve molekulare. Në terma elementare, spektri infra të kuq është formuar si pasojë e thithjes së rrezatimit elektromagnetik në frekuenca që i përkasin lëkundjeve të grupe specifike të lidhjeve kimike nga brenda një molekule. Së pari, është e rëndësishme për të reflektuar mbi shpërndarjen e energjisë që zotëron një molekulë në çdo moment të caktuar, të përcaktuar si shuma e termave të energjisë që kontribuojnë:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{lëkundëse}} + E_{\text{rrotulluese}} + E_{\text{translative}} \quad (5.9)$$

Energjia translative lidhet me zhvendosjen e molekulës në hapësirë si pasojë e lëvizjes termike normale të materies. Energji rrotulluese, e cila i jep një rritje në formën e vet spektroskopisë, është vërejtur si akrobaci në lëvizjen e një molekule e cila është rezultat i enegjisë së thithur në zonën e mikrovalëve. Komponentetja e energjisë lëkundëse është termi me energjinë më të madhe dhe i korrespondon absorbimit të energjisë nga molekula ndërsa komponentja e atomeve lëkundet rreth qendrës së lidhjes vetjake kimike. Termi elektronik është i lidhur me energjinë e kalimit të elektroneve siç ato janë të shpërndara në molekulë, qoftë të lokalizuar në lidhje të veçanta qoftë të delokalizuar mbi strukturë të tilla si një unazë aromatike. Me qëllim që të vrojtohen të gjitha këto kalime elektronike është e nevojshme që të aplikohet (zbatohet) energjia në formën e rrezatimit të dukshëm ultravjollcë [45].

$$E = h\nu \quad (5.10)$$

Një spektër bazë IR është në thelb një grafik i absorbancës së dritës infra të kuqe ose transmetimit të saj në boshtin vertikal kundrejt frekuencës ose gjatësisë së valës në boshtin horizontal. Njësia tipike e frekuencës së përdorur në spectrin IR është centimetri (i konvertuar nganjëherë numër valor), me simbolin e shenjës cm^{-1} . Pjesa infrakuqe e spektrit elektromagnetik është zakonisht e ndarë në tre zona; infrakuqe e afërt, i mesëm dhe i largët, të quajtura kështu për lidhjen e tyre me spektrin e dukshëm. Zona e IR së afërt, përfshin përafërsisht gjatësi vale $14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ($0,8\text{--}2,5\mu\text{m}$) është zonë me energji të lartë dhe mund të ngacmojë lëkundje harmonike. Zona e mesme infrakuqe, i përket gjatësive të valëve përafërsisht $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ($2,5\text{--}25\mu\text{m}$) mund të përdoret për të studiuar lëkundjet themelore dhe të shoqëruara me lëkundje dhe

rrotullime të strukturës. Zona e largët infrakuqe, përafërsisht $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ($25\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$), shtrihet ngjitur me rajonin e mikrovalëve, ka energji të ulët dhe mund të përdoret për spektroskopinë rrotulluese. Spektroskopinë infrakuqe shfrytëzon faktin se molekulat përthithin (absorbojnë) frekuenca specifike që janë karakteristike të strukturës së tyre. Këto përthithje janë frekuenca rezonante, dmth frekuenca e rrezatimit të përthithur përputhet me energjinë e tranzicionit të lidhjes apo grupit që vibron(lëkundet).

Sikurse për pjesën më të madhe të polimerëve, spektroskopia IR është përdorur për të përcaktuar një shumëllojshmëri të karakteristikave të molekulave të polietilenit. Në fig. 5.7 paraqitet një spektrogram IR e polietilenit [46, 47].

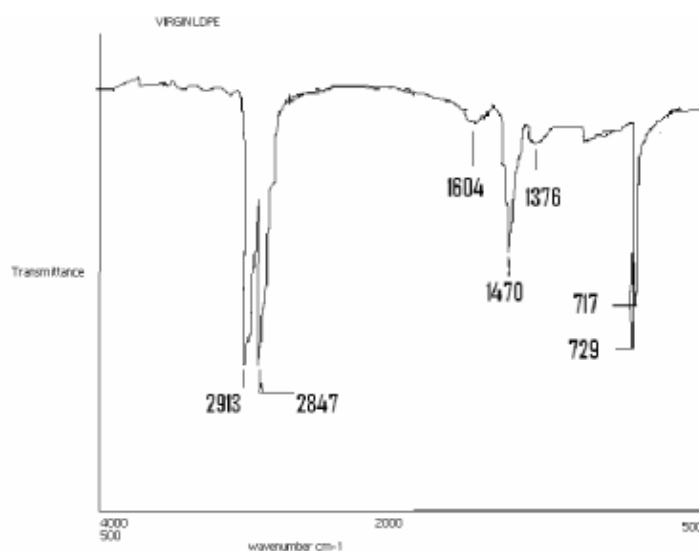


Figura.5.7. Spektrograma infra e kuqe e LDPE së pastër [45]

Spektroskopia IR mund të përdoret për të identifikuar dhe për të përcaktuar sasinë e aditivëve të ndryshëm dhe grupet kimike të bashkangjitur në vargun kryesor të polietilenit (shih tab. 5.2). Përveç kësaj ai mund të japë informacion në lidhje me morfologjinë e gjendjes së ngurtë. Për të hetuar natyrën molekulare të një mostre polietileni me spektroskopinë infra të kuqe fillimisht është e nevojshme të zvogëlohet ajo në një formë nëpërmjet të cilit mund të kalojë rrezatimi infrakuq. Kjo zakonisht përfshin derdhjen me ngjeshje të një filmi të hollë të mostrës në temperaturë të lartë. Hedhja e tretësit është gjithashtu e mundur por praktikohet rrallë. Filmi është montuar në spektrometër në mënyre konvencionale, dhe regjistrohet spektri. Absorbanca të ndryshme specifike mund të maten në lidhje me trashësinë mostrës ose një pik i kalibrimit të brendshëm për të identifikuar praninë dhe për të përcaktuar përqendrimin e grupeve të ndryshme.

Degëzimet me vargje të shkurtra, grupet metil, grupet e pangopura dhe grupet oksigjen që janë midis tyre në përgjithësi testohen. Shumë nga aditivët e përdorur zakonisht tek polietileni mund të identifikohen nga gjatësia karakteristike e valës së tyre [46]

Tabela 5.2. Frekuencat karakteristike në spektrit infrakuq të polietilenit [46]

Numri valor	Intesiteti	Funksioni
720	Shumë i fortë	CH ₂ lëkundje
731	Shumë i fortë	CH ₂ lëkundje
888	Shumë i dobët	Grupi viniliden
890	Shumë i dobët	CH ₃ lëkundje
908	Mesatare	Grupet fundore të vinilit
964	Shumë i dobët	Lidhje dyfishe trans
990	Dobët	Grupet fundore të vinilit
1050	Shumë i dobët	CH ₂ përdredhje
1176	Shumë i dobët	CH ₂ tundëse
1375	Dobët-mesatar	CH ₃ përkulje simetrike
1457	Shumë i dobët	CH ₃ përkulje asimetrrike
1463	Shumë i fortë	CH ₂ përkulje
1473	Shumë i fortë	CH ₂ përkulje
2850	Shumë i fortë	CH ₂ tërheqje simetrike
2857	Shumë i fortë	CH ₂ tërheqje simetrike
2874	Dobët	CH ₃ tërheqje simetrike
2899	Shumë i fortë	CH ₂ tërheqje asimetrrike
2924	Shumë i fortë	CH ₂ tërheqje asimetrrike
2960	Dobët	CH ₃ tërheqje asimetrrike

PJESA EKSPERIMENTALE

KAPITULLI VI Materialet dhe aparaturat e përdorura

6.1 Lëndët e përdorura për studim

Në fillim të studimit është përcaktuar e përcjellshmëria termike e gomave poliurethan. Për t'ia arritur këtij qëllimi, mostrat e marra për studim janë: goma poliurethan (PUR) nga një fabrikë këpucësh që operon në tregun shqiptar.

Më pas studimi është i drejtuar në studimin e kinetikës së kristalizimit të polimerëve dhe faktorëve që ndikojnë në kristalizim me anë të analizës termike, spektrometrike (IR) dhe difraktometrike (XRD). Për këtë qëllim është përdorur polipropilen izotaktik (IPP) i pastër dhe i ricikluar. Në tabelën më poshtë paraqitet lista e materialeve të marra në studim.

Tabela.6.1. Lista e mostrave të marra për studim

No	Mostra	Ngjyra	Forma	Përdorimi
1	IPP e pastër	Bardhë	mikrogranulë	
2	IPP e ricikluar	Bardhë	granulë	kuti plastike
3	LDPE e pastër	Bardhë	mikrogranulë	
4	LDPE industr pastër	Bardhë	qese, granulë	paketim
5	LDPE e ricikluar	Blu	qese, granulë	paketim
6	LDPE e ricikluar	Opak	qese, granulë	paketim
7	LDPE e ricikluar	Jeshile	qese, granulë	paketim
8	LDPE e ricikluar	Verdhë	qese, granulë	paketim
9	LDPE e ricikluar	Kuqe	qese, granulë	paketim
10	LDPE e ricikluar	Zezë	qese, granulë	paketim

Tabela 6.2. Karakteristikat e gomave poliurethan (PUR) për përcaktimin e përcjellshmërisë termike

Nr	Densiteti (g/l)	Trashësia (m)
1	PUR 240	0.004
2		0.014
3	PUR 850	0.004
4		0.014

Për të realizuar studimin e vetive termike, ndryshimeve morfologjike të strukturës dhe kristalinitetit të materialeve polimerikë të ricikluar në sajë të aditivëve të përdorur gjatë procesit të riciklimit është përdorur polietilen me densitet të ulët (LDPE) i pastër dhe i ricikluar në formë granulash dhe qesesh. Materialet e pastra u siguruan nga kompania Aldrich Chemical Co. Materialet ricikluara u siguruan nga kompania EVEREST I.E (Kashar) që merret me riciklimin e materialeve plastike.



Figura.6.1. Proçesi i selektimit të lëndës së parë në EVEREST I.E.

6.2 Përcaktimi i përcjellshmërisë termike të gomave Poliurethan (PUR).

Për të përcaktuar përcjellshmërinë termike dhe rezistencën e kalimit të nxehtësisë (1/k) të materialeve të ndryshme përdoret modeli i dhomës me izolim të lartë (Fig. 6.2).

Dhoma ka faqe të çmontueshme me qëllim që të vendosen mure prej materialesh të ndryshme për ti matur përcjellshmërinë termike dhe vlerën $1/k$. Dhoma ka vrima në qoshet e saj, të mbushur më sfungjer, në të cilat futen termociftet prej NiCr-Ni me rezolucion $\Delta T = 0,1^\circ\text{C}$ për të matur temperaturat brenda, temperaturën e ajrit, ashtu edhe të faqeve të brendshme të mureve. Meqenëse ka një gradient temperature nga lart-poshtë dhomës izoluse, termociftet brenda dhe jashtë dhomës vendosen në lartësi të njëjtë. Termoçifti, që përdoret për të matur temperaturën e ajrit brenda, futet 5 cm brenda aparatit dhe në lartësinë e vrimës. Gjithashtu edhe për të matur temperaturat e mureve, termoçiftet sigurohen të jenë të puthitura mirë me faqet e mureve dhe të jenë në lartësinë e vrimave dhe janë lidhur me dy matësa temperature të quajtur COBRA.4-Mobile-Link. COBRA.4, është e pajisur me një kartë memorije, e cila futet në të dhe të dhënat e regjistruara në kartë mund të merren dhe të hidhen në PC. Në brendësi të dhomës ndodhet një llambë inkandeshente 100W me një mbulesë metalike. Llamba përdoret për të ngrohur dhomën nga brenda



Figura.6.2. Aparati i përcjellshmërisë termike

Me qëllim që temperatura brenda të mbahet konstante llamba inkandeshente lidhet me një termostat. Termostati ndodhet jashtë dhomës izoluese i lidhur me llambën me anën e një fishe që ndodhet në fundin e dhomës. Çelësi i temperaturës së termostatit është vendosur në ndarjen katërt, në mënyrë që temperaturara brenda të jetë reth 60°C [40]. Parimi i punës i këtij aparati mbështetet nga baza teorike që trajtohet më poshtë (shih paragraf 5.2).

6.3 Mikroskopia optike me dritë të polarizuar dhe tryezë ngrohëse.

Aparati i përdorur për studimin e kinetikës së kristalizimit e morfologjisë së strukturës së mostrave tona është mikroskopi me dritë të polarizuar me transmetim dhe me reflektim XJP 304. Për studimet e kinetikës është përdorur një tryezë ngrohëse tip KEL 3100-08S për mikroskopin optik. Mikroskopi është i pajisur me kamera dixhitale TCC 800, tipi C dhe software TSWiew.

Për përgatitjen e mostrave transparente me qëllim që të ndiqen fazat e njëpasnjëshme të kristalizimit janë përdorur slide mikroskopi. Mbi një slide qelqi vendoset një sasi shumë e vogël polimeri. Slide i mikroskopit vendoset mbi një furnelë elektrike me pllakë metalike, temperatura e së cilës matet me një termoçift që të mos e kalojë shumë temperaturën e shkrirjes së polypropylenit afërsisht $T_m=176^\circ\text{C}$. Pasi shkrihet polimeri uniformisht, mbi të vendoset një slide mikroskopi më e hollë dhe shtypet me gishtin e dorës që të formohet një shtresë sa më e hollë dhe uniforme polimeri në gjendje të shkrirë.



Figura.6.3. Mikroskopi me dritë të polarizuar me transmetim e me reflektim dhe me tryezë ngrohëse

Tryeza e nxehtësisë vendoset mbi tryezën e mikroskopit dhe punohet me dritë të polarizuar me transmetim. Kampioni i përgatitur hiqet nga pllaka e furnelës dhe vendoset në tryezën e nxehtësisë në të njëjtën temperaturë që u shkri. Tryeza e ngrohjes siguron kushtet që kristalizimi të realizohet në mënyrë izotermike dhe për çdo eksperiment gradohet tryeza ngrohëse sipas T_c së zgjedhur. Kampioni nga temperatura e shkrirjes ftohet me një gradient të caktuar dhe

transformimi vazhdon në mënyrë izotermike. Për të vrojtuar më mirë sferulitet punohet me polarizatorin dhe analizatorin të kryqëzuar dhe me një pllakë vonuese me gjatësi vale të plotë λ .

Tabela 6.3. Proçedura e kryer për eksperimentin e parë

IPP 100% pastër	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	Superftohja $\Delta T = T_m - T_c(^{\circ}\text{C})$	Koha e ftohjes t (min)	$\Delta T/t$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
1	176	120	56	3.77	14.9
2	176	130	46	3.18	14.5
3	176	140	36	2.45	14.7
4	176	150	26	1.88	13.7
5	176	160	16	1.00	16

Regjistrimi i imazheve bëhet në funksion të kohës. Kamera jonë dixhitale minimumin e regjistrimit të fotove e ka 1 foto/s. Më tej punohet mbi fotot e rregjistruara duke matur në funksion të kohës numrin e bërthamave të sferuliteve n me qëllim nxjerrjen e varësisë së numrit të bërthamave në funksion të kohës. Gjithashtu fiksohen dy deri tre bërthama sferulitesh në çdo foto dhe matet rrezja e bërthamës së tyre R në funksion të kohës. Me matjet e realizuara ndërtohen varësitë përkatëse $n = f(t)$ dhe $R = f(t)$ për një temperaturë të dhënë kristalizimi. Me të dhënat e nxjerra nga fotot llogariten numri i bërthamave dhe shpejtësia e bërthamëzimit në funksion të kohës, rrezja dhe shpejtësia e rritjes së rrezes së sferulitit në funksion të kohës.

Tabela 6.4. Proçedura e kryer për eksperimentine dytë

IPP 100% pastër	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_{ftohjes}(^{\circ}\text{C})$	Superftohja $\Delta T = T_m - T_c(^{\circ}\text{C})$	Koha e ftohjes t (s)	$\Delta T/t$ ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)
1	176	100	76	1	76
2	176	0	176	1	176
3	176	-10	186	1	186

Gjithashtu përcaktohen numri i bërthamave stabël, shpejtësia e bërthamëzimit dhe shpejtësia e rritjes së rrezes së sferulitit për temperatura të ndryshme kristalizimi. Në eksperimentin e dytë me IPP e pastër u përgatitën slidera të cilat u shkrinë njëkohësisht në $T_m = 176^{\circ}\text{C}$ dhe pastaj u ftohën me shpejtësi të ndryshme.

Mostrat u ftohën veç e veç në ujë në $T_{ujë} = 100^{\circ}\text{C}$; në ujë në $T_{ujë} = 0^{\circ}\text{C}$ dhe në përzierjen ujë +NaCl në temperaturën $T_p = -10^{\circ}\text{C}$

Janë fotografuar mikrostrukturat pas kristalizimit në shpejtësi të ndryshme ftohjeje. Eksperimenti i tretë është realizuar duke vendosur në të njëjtën slide mikroskopi pranë njëra-tjetrës IPP të pastër dhe PP të ricikluar ne formë granule. Materialet polimerikë të vendosur në slide u shkrinë në T_m dhe u pasi u vendosën në tryezën ngrohëse të mikroskopit u rikristalizuan në $T_c = 120^{\circ}\text{C}$ për të bërë dallimet e morfologjisë të tyre.

6.4. Analiza spektrometrike Infra të Kuqe

Aparati i përdorur është Infrared Spectrophotometer TJ270-30A Dualbeam. Të gjitha mostrat e



Figura.6.4. Aparati për analizën e spektrave Infra të Kuq (IR)

analizuara janë polietilen i pastër dhe një game e gjerë LDPE e ricikluar në formë qeseje, të cilat përdoren si filma të hollë për analizë.

Së pari janë matur trashësitë e qeseve me mikrometrin SOMET dhe trashësitë e tyre rezultojnë pothuajse të njëjta të rendit $3\mu\text{m}$. Nga

secila qese është marrë një pjesë e vogël me përmasa 4×4 (cm), e mjaftueshme për të zënë çarjen rrethore që lejon kalimin rrezatimit infrakuq, në mes të mbajtëses metalike.

Matjet e bëra për të marrë spektrat e rrezatimit infrakuq janë optimizuar duke përdorur softwarin përkatës të aparatit për përpunimin e spektrave. Aparati ka këto karakteristika:

Ratio	100%
Start WN	4000.0
End WN	400.0
Max	100.0

Min 0.0

Repeat Scanning frequency 2

Rate normal 1/cm

Slit normal

Të gjitha mostrat janë analizuar sipas ngjyrës, formës dhe përdorimit praktik të tyre.



Figura.6.5. Mostra e LDPE së ricikluar e përgatitur për tu futur në Spektrofotometer.

Rezultatet e marra janë përpunuar ne programin OriginLab duke përfutur spektrat për secilën ngjyrë përkatësisht siç në fig. 6.6.

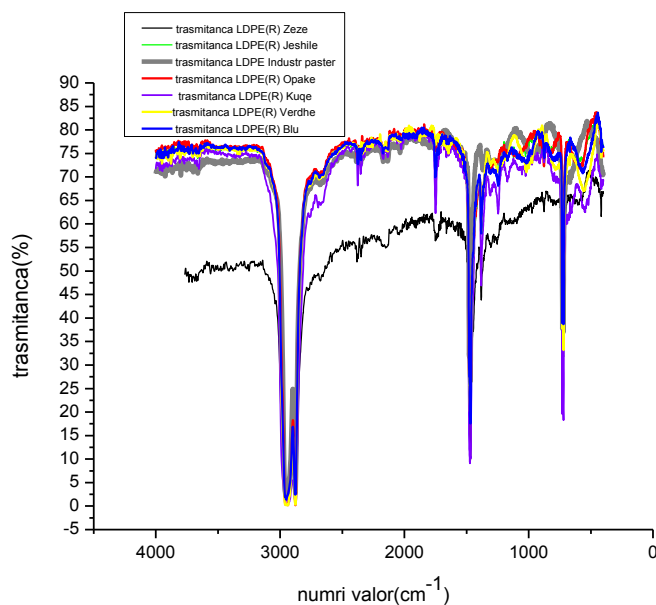


Figura.6.6. Spektrogramat për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyra të ndryshme

6.5 Analiza difraktometrike me XRD.

Analiza e mostrave tona janë kryer në Institutin e Qeramikës, qelqit dhe materialeve të ndërtimit në Frieberg, Gjermani. Analiza e përbërjes fazore dhe e përcaktimit të përqindjes së

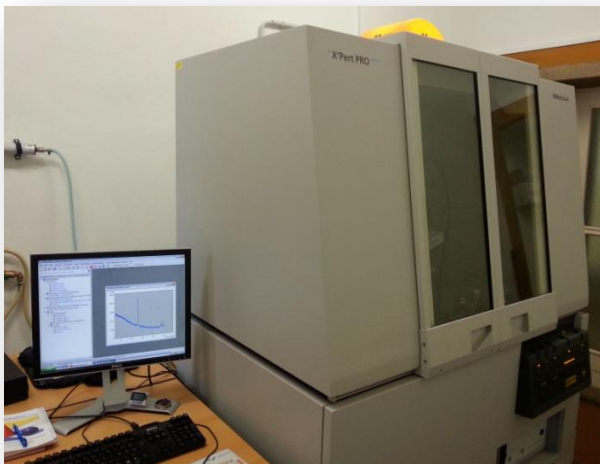


Figura.6.7. Aparati i Difraktometrisë me rreze X

kristalinitetit të LDPE së ricikluar është bërë duke përdorur difraktometrin me rreze X, X'PERT Pro MPDPW 3040/60 të PANALYTICAL me metodën me transmetim.

Analiza cilësore e përbërjes fazore përfshin identifikimin e fazave minore dhe maxhore, duke përdorur X'Pert High Score Plus Software.

Diapazoni i këndeve të difraksionit ishte nga $7.5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ me hap të këndit 0.013° , çdo 30s, rrezatim anodë bakri Cu me gjatësi vale $1.5417 \text{ \AA}$, fuqia e tubit $40\text{kV} / 40 \text{ mA}$.

Përgatitja e mostrave për WAXS

Për analizat me XRD mostrat janë përgatitur në këtë mënyrë: në slide të qelqta mikroskopi vendoset sasi e vogël e granulave të LDPE së ricikluar të ngjyrave të ndryshme dhe secila prej tyre shkrihet në temperaturë dhome në $T_m=110^\circ\text{C}$. Për matjet me transmetim çdo mostër e shkrire vendoset midis dy fletave Kapton. Letra e verdhë Kapton nuk ndikon në matje. Fleta plastike ku vendoset mostra fiksohet me një unazë metalike. Mbi mostër vendoset një fletë tjetër plastike dhe pastaj mostra fiksohet me një unazë tjetër plastike me diametër më të madh se unaza e parë.

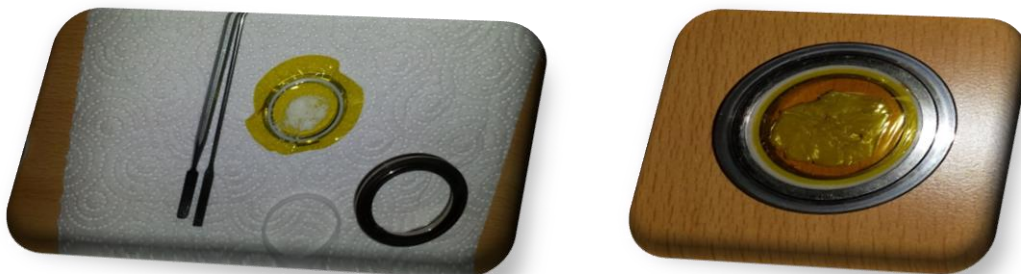


Figura.6.8. Foto të përgatitjes së mostrave për matje me XRD

6.6 Analiza termike me TMDSC

Analizimi i mostrave tona është realizuar në Laboratorin e Fenomeneve të Transportit të Lëndës në Polimerë, të Institutit të Nanoshkencës dhe Nanoteknologjisë pranë Qendrës Kombëtare për

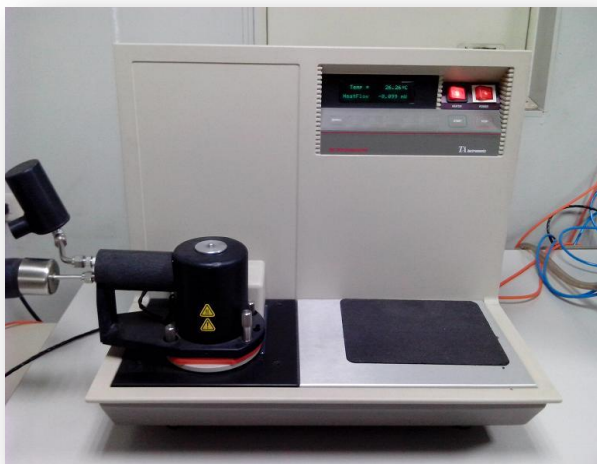


Figura.6.9. Aparati i TMDSC

Kërkime Shkencore “DEMOKRITOS” në Athinë, Greqi. Aparati i përdorur është një TMDSC i TA Instruments (2920 MDSC). Të gjitha eksperimentet janë zhvilluar në qarkullim të vazhdueshëm azoti. Baseline i aparatit TMDSC është përcaktuar duke përdorur protokollin e matjeve me kapsula bosh. Në të gjitha matjet përdoren kapsula prej alumini të pastër, dhe mbahet ritmi i ngrohjes 10 °C/min me luhatje ± 1 , 59°C për çdo 60 sek. Masa e mostrave të përdorura luhatet në 9-12 μg .

6.6.1 Karakterizimi Termik

Për karakterizimin e gjithë gamës së mostrave të analizuara është ndjekur protokollin e mëposhtëm: pasi ekuilibrohet për 2 min në 25.00°C, kampioni i nënshtrohet ngrohjes me ritëm 10 °C /min deri në 140 °C ku mbahet në kushte isoterme për 5 min, për tu ftohur në vazhdim deri në 25 °C. I njëjti cikël përsëritet për herë të dytë

Entalpia e shkrirjes së LDPE 100% kristaline është $\Delta H_{M0} = 290,0 \text{ J / g}$ [47]. Duke integruar sipërfaqen e pikut të shkrirjes që shfaqet në kufijtë 115°C-135°C përcaktojmë vlerën përkatëse për entalpinë e shkrirjes së mostrës ΔH_M (J/g). Po kështu nga integrimi i sipërfaqes së pikut të rikristalizimit që shfaqet në kufijtë 100°C-120°C përcaktojmë vlerën përkatëse për entalpinë e kristalizimit të mostrës ΔH_C (J/g) [48]. Nga raporti ΔH_C me ΔH_{M0} , llogarisim në përqindje kristalinitetin e mostrave.

6.6.2 Isotermat e LDPE në temperatura të ndryshme kristalizimi

Pas karakterizimit të vetive termike të të gjithë mostrave, për ndërtimin e isotermave të LDPE janë zgjedhur LDPE e ricikluar me ngjyrë të kuqe dhe LDPE e ricikluar me ngjyrë të zezë. Për eksperimentet e izotermave të kristalizimit, në qarkullim të vazhdueshëm azoti, fillimisht mostrat ekuilibrohen për 2 min në 25°C për të hequr ajrin nga qeliza DSC. Mostrat pastaj ngrohen deri në 160°C ku mbahet në kushte isoterme për 5 min me qëllim zhdukjen e efekteve të historikut që mbartin, e në vazhdim ftohen deri në temperaturën e paracaktuar ku mbahen për 30 min. Etapa e fundit është ringrohja e mostrave deri në 170°C[49]. Janë kryer dy kategori eksperimentale:

- i. me ritëm të lirë ftohjeje deri në temperaturën e paracaktuar të kristalizimit
- ii. me ritëm ftohjeje 10°C/min deri në temperaturën e paracaktuar të kristalizimit

Temperaturat në të cilat kryhen matjet e isotermave janë 111°C, 115°C 118°C 120°C 122°C, duke u kujdesur të mbulojnë diapazonin e temperaturës ku luhaten piqet e kristalizimit për polimerin që studiojmë.



Figura.6.10. Granulat e LDPE së ricikluar (EVERETST I.E.), të përdorura për studim

KAPITULLI VII Rezultate dhe përfundime

7.1 Përcjellshmëria Termike e Gomave Poliurethan (PUR)

7.1.1 Llogaritja e përcjellshmërisë termike dhe rezistencës së kalimit të nxehtësisë

Me anë të Cobra 4-Mobile Link janë regjistruar mbi 200 vlera çdo 5 s për çdo mostër gome dhe janë bërë llogaritje sipas formulave respektive (5.3-5.5) [40]. Në Tabelën 7.1 paraqiten rezultate për gomën PUR 240 g/l dhe trashësi 0.014 m. Janë zgjedhur për tu paraqitur vetëm 10 vlera nga totali i vlerave të matura.

Tabelat e ngjashme për çdo gomë të marrë për studim, paraqiten në shtojcën e matjeve (shih A.4)

Tabela 7.1. Përcaktimi përcjellshmërisë termike dhe rezistencës së kalimit të nxehtësisë për gomën PUR 240 g/l dhe trashësi 0.014 m.

$\theta_{Li}(^{\circ}\text{C})$	$\theta_{La}(^{\circ}\text{C})$	$\theta_{Wi}(^{\circ}\text{C})$	$\theta_{Wa}(^{\circ}\text{C})$	$\lambda(\text{W/Km})$	$1/k(\text{Km}^2/\text{W})$
42.0	26.0	43.0	29.0	0.024	0.657
42.0	26.0	42.5	29.0	0.025	0.657
41.9	25.9	42.1	28.9	0.026	0.659
41.9	26.0	42.0	29.0	0.026	0.654
41.9	26.0	41.5	29.0	0.027	0.654
41.9	26.3	41.0	29.0	0.026	0.713
41.8	26.2	40.7	29.3	0.031	0.623
41.8	26.0	40.4	30.0	0.044	0.489
41.8	26.0	40.2	30.0	0.045	0.489
41.8	26.0	40.0	29.9	0.044	0.502

Nga të dhënat eksperimentale dhe llogaritjet e kryera për 200 vlera matjesh është marrë mesatarja e këtyre vlerave të llogaritura dhe është ndërtuar Tabela 7.2 për të gjitha mostrat e gomave poliurethan (PUR).

Siç shikohet edhe në Tabelën 7.5, për gomat PUR me të njëjtën densitet por me trashësi të ndryshme, përcjellshmëria termike zvogëlohet me rritjen e trashësisë së mostrës. Për gomat PUR

me të njëjtën trashësi por me densitete të ndryshme, përcjellshmëria termike rritet me rritjen e densitetit. Goma PUR me densitet 850 g/l dhe trashësi 0.014 m ka përcjellshmëri termike më të madhe se goma PUR me densitet 240 g/l dhe me të njëjtën trashësi.

Tabela.7.2. Vlerat mesatare të përcjellshmërisë termike dhe koeficientit të transmetimit të nxehtësisë në varësi nga densiteti dhe trashësia e gomave poliurethan

Nr	Densiteti (g/l)	Trashësia (m)	λ (W/Km)	1/k (Km ² /W)
1	240	0.004	0.042	0.305
2		0.014	0.032	0.598
3	850	0.004	0.078	0.136
4		0.014	0.062	0.412

Transmetimi i nxehtësisë realizohet nëpërmjet lëkundjes dhe rrotullimit të vargjeve molekulare, për këtë arsye me rritjen e densitetit, rritet edhe numri i lëkundjeve dhe rrotullimeve për transmetimin e nxehtësisë [5]. Nga tabela më sipër shikohet që mostrat PUR me të njëjtin densitet, por me trashësi të ndryshme kanë përcjellshmëri të ndryshme e cila zvogëlohet me rritjen e trashësisë. Trashësia e mostrës ushtron një ndikim të konsiderueshëm në rezistencën e kalimit të nxehtësisë [50, 51] Rezistenca e kalimit të nxehtësisë luan një rol kryesor në izolimin e nxehtësisë. Për gomat PUR me të njëjtën trashësi, por me densitete të ndryshme, rezistenca e kalimit të nxehtësisë (1/k) zvogëlohet me rritjen e densitetit, sepse vargjet molekulare e përcjellin më mirë nxehtësinë për shkak të densitetit të lartë.

Nga përpunimi i të dhënave me software-in “Measure”, më poshtë janë paraqitur varësitë e temperaturës kundrejt kohës, për muret e jashtme dhe të brendshme të gomave PUR.

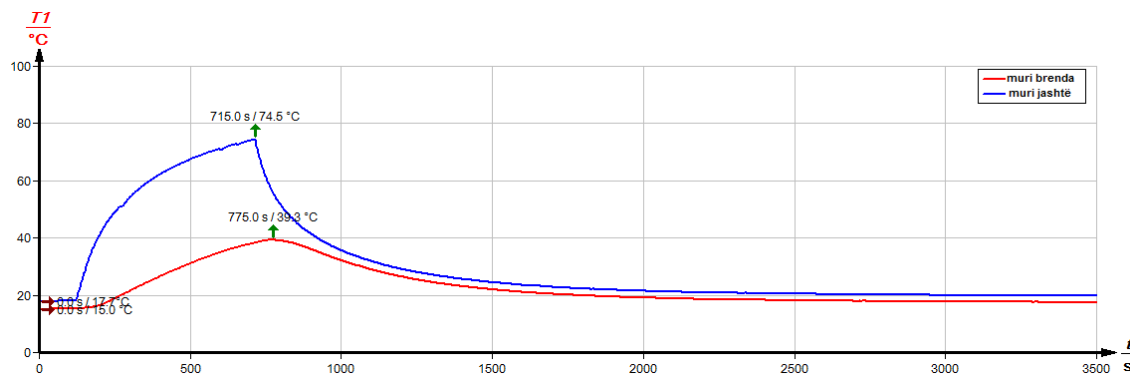


Figura.7.1. Varësia e temperaturës nga koha për murin e jashtëm dhe të brendshëm të gomës PUR me densitet 240 g/l dhe trashësi 0.004 m

Diferenca në kohë midis dy maksimumeve në Fig. 7.1, është 60s dhe diferenca në temperaturë midis maksimumeve të dy anëve të murit është 35.2°C.

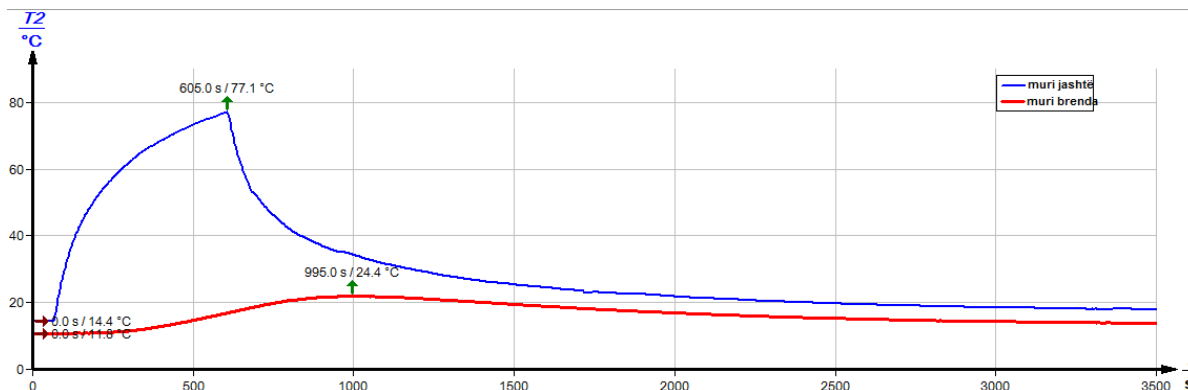


Figura.7.2. Varësia e temperaturës nga koha për murin e jashtë dhe të brendshëm të gomës PUR me densitet 240 g/l dhe trashësi 0.014m

Diferenca në kohë midis dy maksimumeve në Fig.7.2, është 390 s dhe diferenca në temperaturë midis maksimumeve të dy anëve të murit është 52.7° C

Nga dy paraqitjet grafike më sipër shikohet se gomat PUR me të njëjtin densitet 240 g/l, por me trashësi të ndryshme kanë diferenca të ndryshme temperature midis faqes së brendshme dhe faqes së jashtme të mostrave respective. Duke iu referuar edhe Tabelës 7.5, është e dukshme që goma PUR me densitet 240 g/l dhe trashësi 0.004 m ka rezistencë të kalimit të nxehtësisë më të vogël se goma me të njëjtin densitet, por me trashësi 0.014 m. në sajë të trashësisë më të vogël, nxehtësia mund të transmetohet me lehtësi midis vargjeve molekulare [50].

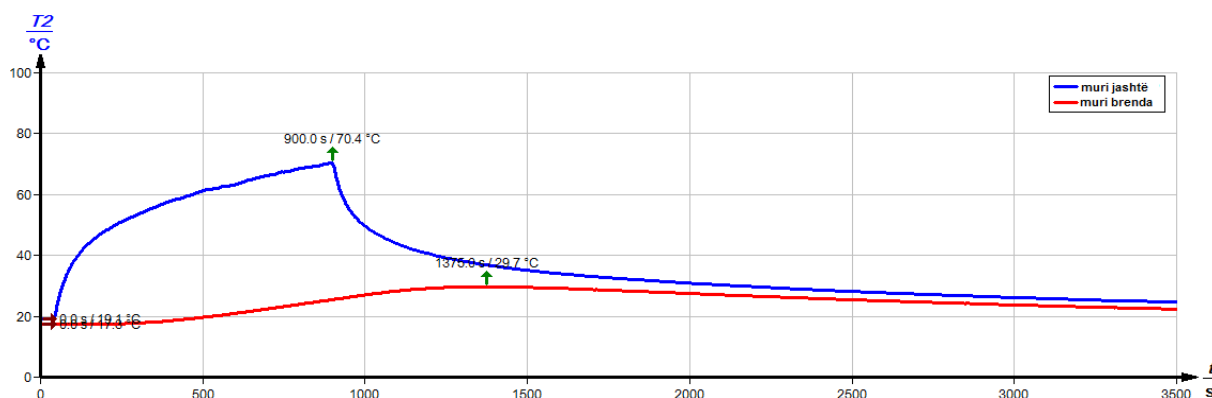


Figura.7.3. Varësia e temperaturës nga koha për murin e jashtë dhe të brendshëm të gomës PUR me densitet 850 g/l dhe trashësi 0.014m

Gjatë fazës së ngrohjes, temperatura e faqes së jashtme të gomës PUR me densitet 240 g/l dhe trashësi 0.004 m, rritet nga 17.7°C në 74.5°C. Gjatë ndriçimit të llambës maksimumi i temperaturës në faqen e brendshme është arritur për 775 s. Ndriçimi i faqes së jashtme të gomës PUR me densitet 240 g/l dhe trashësi 0.014 m, shkakton një ngritje të temperaturës nga 14.4°C në 77.1°C gjatë kohës 606s.

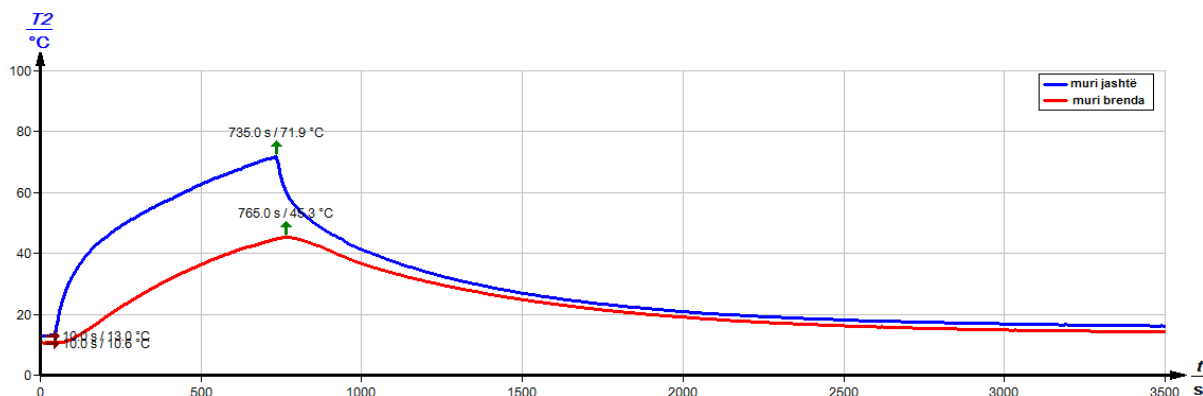


Figura.7.4. Varësia e temperaturës nga koha për murin e jashtë dhe të brendshëm të gomës PUR me densitet 850 g/l dhe trashësi 0.004 m

Diferenca në kohë midis dy maksimumeve në Fig.7.3 është 475 s dhe diferenca në temperaturë midis maksimumeve të dy anëve të murit është 40.7° C

Diferenca në kohë midis dy maksimumeve në Fig.7.4 është 30 s dhe diferenca në temperaturë midis maksimumeve të dy anëve të murit është 26.5 ° C.

Nga paraqitjet grafike të Fig.7.3 dhe Fig.7.4, vërohet se goma PUR me densitet 850 g/l dhe trashësi 0.014 m ka një diferencë temperature midis faqes së brendshme dhe faqes së jashtme më të lartë se goma PUR me të njëjtin densitet, por me trashësi 0.004 m. Ndriçimi i faqes së jashtme të gomës në Fig.7.3 shkakton një ngritje temperature nga 19.9°C në 70.4°C gjatë kohës 900 s. Ndriçimi i faqes së jashtme të gomës në Fig.7.4 shkakton një ngritje temperature nga 13°C në 71.9°C gjatë kohës 736 s. Nxehësia është transmetuar në faqen e brendshme duke e ngrohur atë me rreth 35°C. Pas shkëputjes së llambës, si në faqen e jashtme edhe në faqen e brendshme temperatura bie në vlerat fillestare gjatë intervalit kohor rreth 1765 s. kështu goma PUR me trashësi 0.004 m ka përcjellshmëri termike më të lartë se goma me të njëjtin densitet, por me trashësi 0.014 m.

Diferenca në kohë midis dy maksimumeve për gomën 240 g/l dhe trashësi 0.004 m është 60 s. Diferenca e maksimumeve për gomën PUR me densitet 850 g/l me të njëjtën trashësi (0.004 m), është 30 s. Kjo tregon që goma PUR me densitet 850 g/l gjatë fazës së ngrohjes paraqet kapacitet

termik specific më të lartë se goma me densitet 240 g/l dhe me të njëjtën trashësi [51, 52]. Në sajë të kapacitetit termik specific më të lartë, temperatura e faqes së brendshme të gomës në Fig. 7.4 ngrihet më shpejt se goma PUR në Fig. 7.1 dhe arrin amplitudë më të lartë.

7.1.2 Disa përfundime për përcjellshmërinë termike

- Për gomat PUR me të njëjtën densitet, por me trashësi të ndryshme, përcjellshmëria termike zvogëlohet me rritjen e trashësisë së mostrës.
- Për gomat PUR me të njëjtën trashësi por me densitete të ndryshme, përcjellshmëria termike rritet me rritjen e densitetit.
- Për gomat PUR me të njëjtën trashësi, por me densitete të ndryshme, rezistenca e kalimit të nxehtësisë ($1/k$) zvogëlohet me rritjen e densitetit
- Mostrat e gomave PUR me densitete të ndryshme, por me të njëjtën trashësi shfaqin kapacitete termike të ndryshme gjatë fazës së nxehtësisë.

7.2 Kinetika e kristalizimit dhe morfologjia e strukturës.

Për eksperimentin e parë të studimit të kinetikës së kristalizimit dhe morfologjisë së strukturës me anë të kamerës digjitale të Mikroskopit të Polarizmit imazhet janë regjistruar për temperatura të ndryshme kristalizimi. Më poshtë jepen imazhet e regjistruara në kohë të ndryshme për temperatura kristalizimi (T_c) të ndryshme. Në Fig. 7.5-7.9 janë paraqitur foto për IPP e pastër, të marra në 4 kohë të ndryshme për çdo temperaturë kristalizimi (T_c).

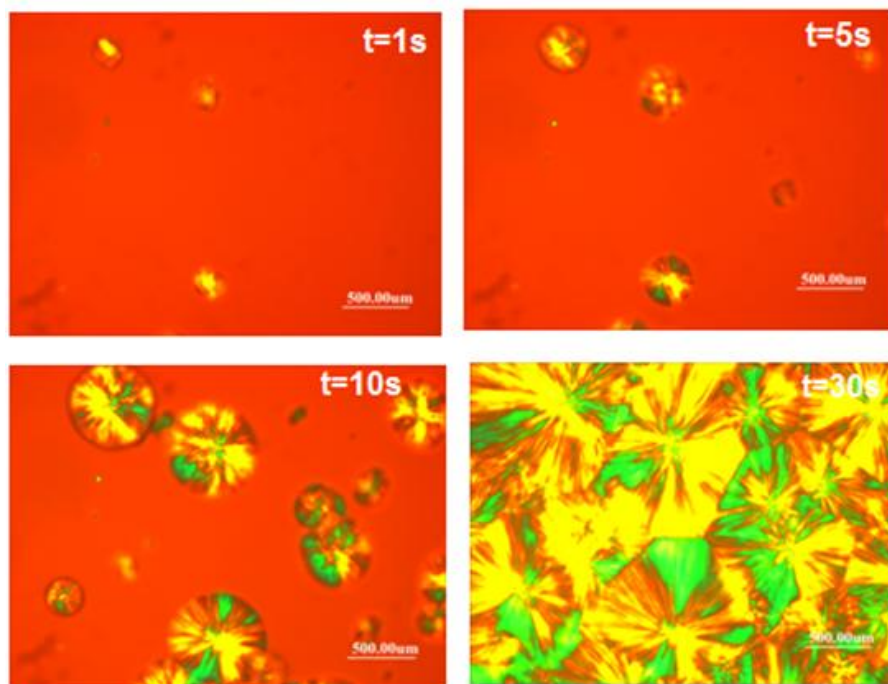


Figura.7.5. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar me polarizatorë të kryqëzuar për strukturën sferulitike të IPP 100% të pastër çdo 1s, në intervale të ndryshme kohe, kristalizuar në $T_c=120^\circ\text{C}$ ($\times 200$)

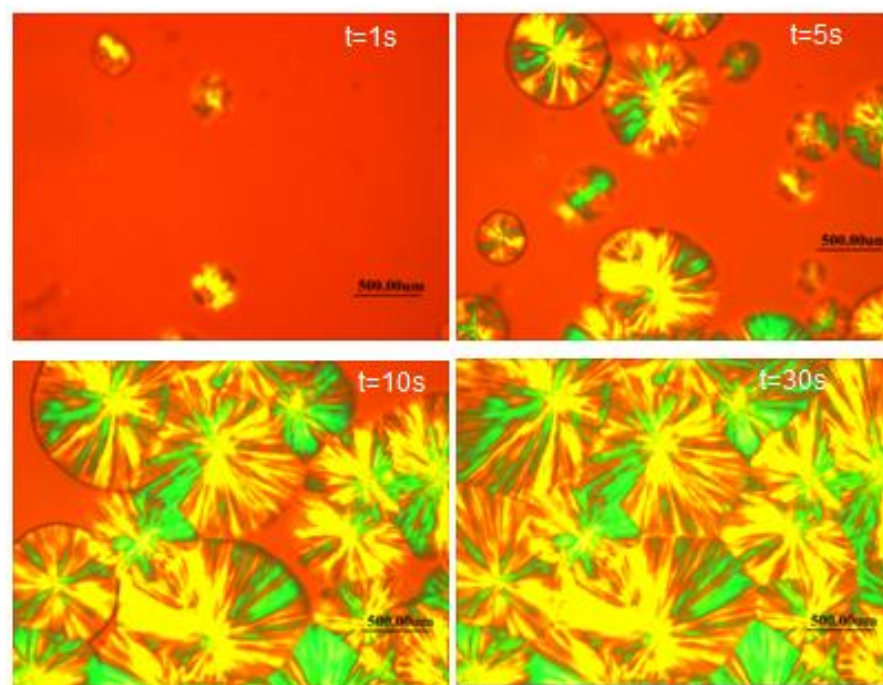


Figura.7.6. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar me polarizatorë të kryqëzuar për strukturën sferulitike të IPP 100% të pastër çdo 1s, në intervale të ndryshme kohe, kristalizuar në $T_c=130^\circ\text{C}$ ($\times 200$)

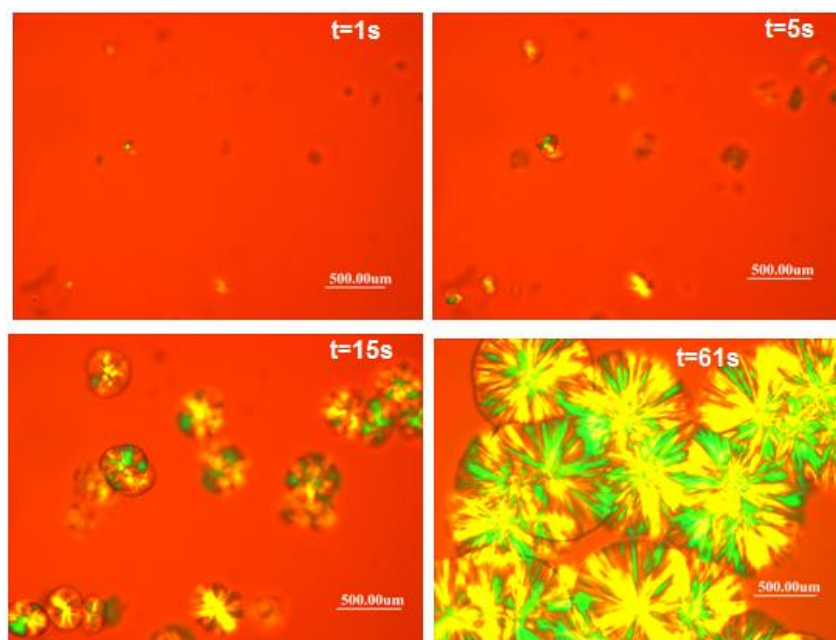


Figura.7.7. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar me polarizatorë të kryqëzuar për strukturën sferulitike të IPP 100% të pastër çdo 2s, në intervale të ndryshme kohe, kristalizuuar në $T_c=140^\circ\text{C}$ ($\times 200$)

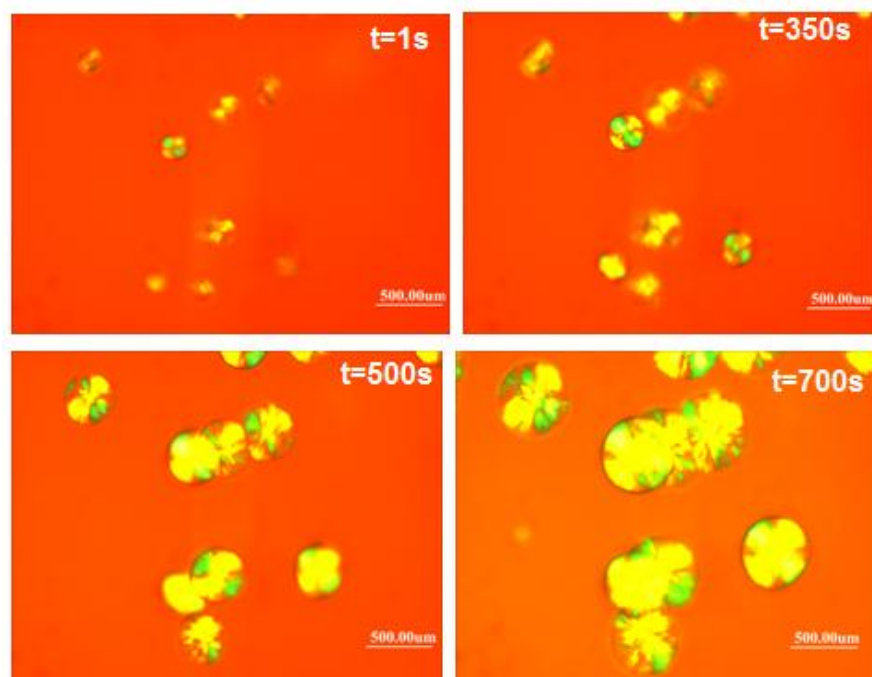


Figura.7.8. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar me polarizatorë të kryqëzuar për strukturën sferulitike të IPP 100% të pastër çdo 20s, në intervale të ndryshme kohe, kristalizuuar në $T_c=150^\circ\text{C}$ ($\times 200$)

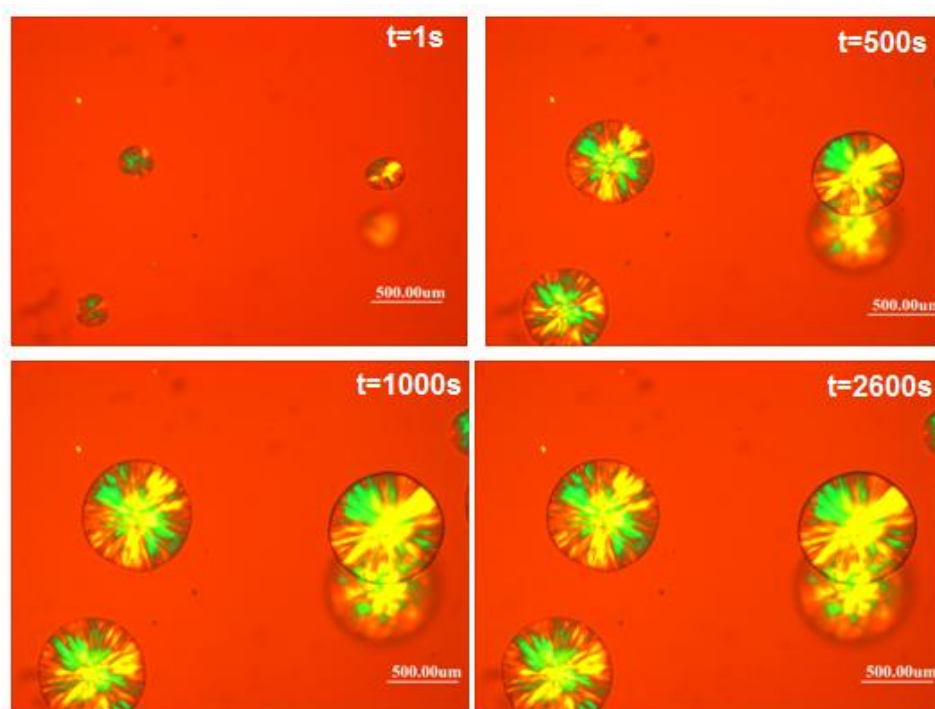


Figura.7.9. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar me polarizatorë të kryqëzuar për strukturën sferulitike të IPP 100% të pastër çdo 20s, në intervale të ndryshme kohe, kristalizuara në $T_c=160^\circ\text{C}$ ($\times 200$)

Nga imazhet e marra vihet re formimi i sferuliteve nga një bërthamë e vogël në qendër e cila me kalimin e kohës rritet në simetri sferike në të gjitha drejtimet e hapësirës. Nga vërtetimet me mikroskop vihen re degëzime që përhapen në simetri rrethore nga qendra. Sferulitet ndryshojnë ngjyrë me kalimin e kohës, sepse ndryshon trashësia e sferulitit dhe si rrjedhim ndryshon treguesi i thyerjes së dyfishtë. Treguesi i thyerjes së dyfishtë, është një veçori dalluese e sferuliteve, i cili përcaktohet si diferencë e treguesit të thyerjes në drejtimin radial me treguesin e thyerjes në drejtimin tangencial $\Delta n = n_r - n_t$. Shenja e treguesit të thyerjes së dyfishtë mund të jetë pozitive ose negative në varësi nga marrëdhënia midis n_r dhe n_t . Futja e pllakës vonuese me gjatësi λ , shton diferencën e rrugëve optike dhe siguron përcaktimin e treguesit të thyerjes së dyfishtë dhe shfaqjen e ngjyrave të ndryshme tek sferulitet [9,25, 53, 54]. Gjatë procesit të kristalizimit ndodh efekti i ndryshimit të densitetit të zonave të kristalizuara nga zonat amorfë. Në zonat e kristalizuara densiteti është më i madh në krahasim me zonat amorfë, ku vargjet nuk organizohen dot në palosje të rregullta sipas mekanizmit të palosjes, që është mekanizmi kryesor i kristalizimit të polimereve nga shkrirja. Treguesi i thyerjes së dyfishtë varet nga densiteti i materialit, edhe gjatë një fibrili. Densiteti në zona të ndryshme të modelit ndryshon, për pasojë ndryshon edhe treguesi i thyerjes së dyfishtë që shkakton edhe anizotropinë e materialit dhe shpjegon prezencën

e ngjyrave të ndryshme në imazhet fotografike [25, 54]. Për më shumë imazhe fotosh në temperaturat përkatëse si më sipër shih shtojcën Aneksi (1.1)

7.2.1 Numri i bërthamave dhe shpejtësia e bërthamëzimit si funksion i kohës dhe temperaturës së kristalizimit T_C .

Për çdo temperaturë kristalizimi ndërtuhet varësia e numrit të sferuliteve në funksion të kohës dhe përcaktohet pjerrësia e kurbës $\Delta n/\Delta t$ (shpejtësia e bërthamëzimit), siç tregohet në Fig.7.10.

Tabela.7.3. Numri i bërthamave në varësi nga koha për IPP 100% e pastër, $T_c=130^\circ\text{C}$,

koha(s)	0	1	2	3	4	5
Nr.berthamave	0	6	10	16	19	22

Siç shikohet nga Fig 7.10, varësia e numrit të bërthamave nga koha është lineare gjë që perputhet me parashikimin teorik të procesit të bërthamizimit. Shpejtësia e bërthamëzimit është $\Delta n/\Delta t = 4.42$ nr. i bërthamave/s. Pas kohës 8 sek nuk formohen më bërthama të reja dhe kështu krijohen mundësi për një studim më selektiv të procesit të rritjes së sferuliteve, sepse në përgjithësi është e vështirë ti ndash këto dy procese dhe në fillim ato zhvillohen njëkohësisht.

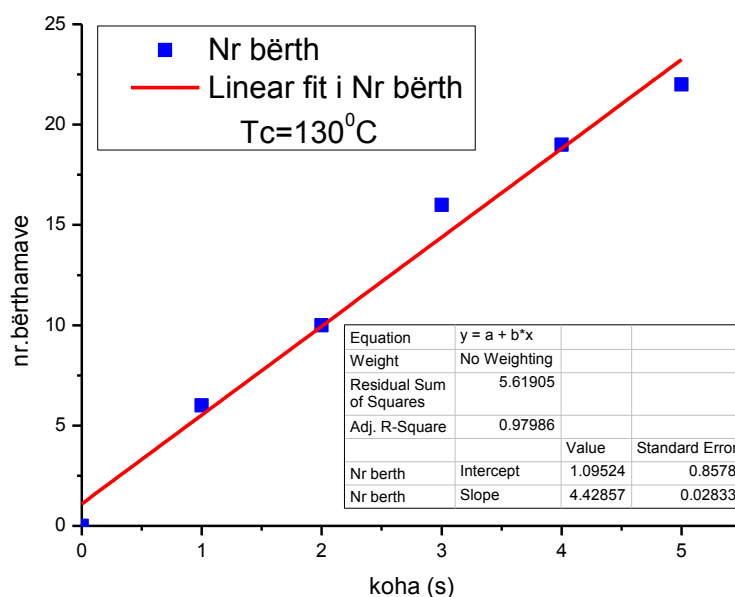


Figura.7.10. Varësia e numrit të bërthamave nga koha për IPP 100% të pastër, në $T_c=130^\circ\text{C}$

Varësitë e ngjashme për temperaturat e tjera të kristalizimit shih shtojën Aneksi (1.2). Përcaktohet numri i bërthamave stabël për temperaturën e përcaktuar të kristalizimit. Jemi në kushtet e bërthamëzimit homogjen ku bërthamat e reja krijohen në mënyrë uniforme me rritjen e intervalit kohor për një temperaturë kristalizimi T_c [55]. Me të dhënat eksperimentale për shpejtësitë e bërthamëzimit dhe numrin e bërthamave stabël në temperatura të ndryshme kristalizimi ndërtohet Tabela 7.4 dhe paraqitjet grafike të Fig.7.11 e Fig.7.12.

Tabela.7.4. Numri i bërthamave stabël dhe shpejtësia e bërthamëzimit në temperatura të ndryshme kristalizimi T_c për IPP 100% të pastër

T_c (°C)	Superftohja ΔT_c (°C)	Nr. bërthamave stable n^*	$\Delta n/\Delta t$ (nr. bërth/s)
120	56	33	4.54 ± 0.02
130	46	22	4.42 ± 0.03
140	36	20	0.68 ± 0.06
150	26	11	0.003 ± 0.001
160	16	6	0.002 ± 0.001

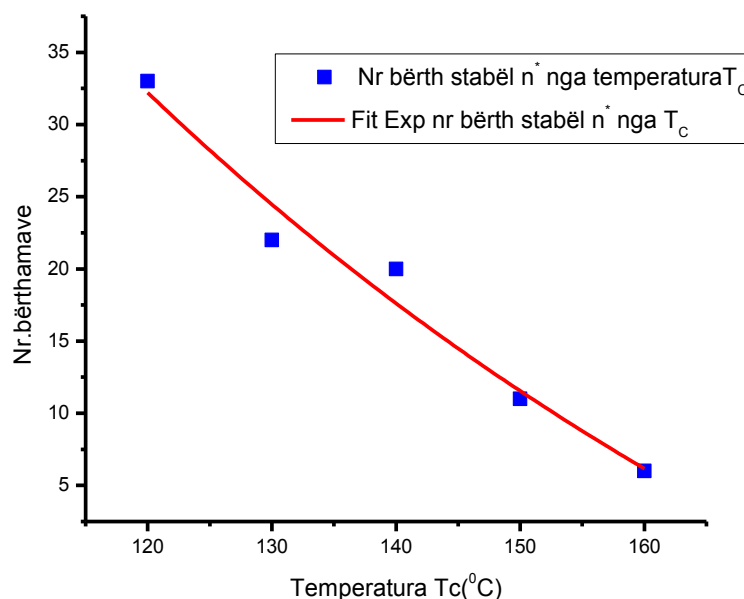


Figura.7.11. Varësia e numrit të bërthamave stable n^* nga temperatura e kristalizimit T_c për IPP 100% të pastër

Varësitë janë eksponenciale dhe kurbat e mësipërme përputhen me kurbat teorike [6, 30, 31]. Ndryshimet e temperaturës kanë ndikim të madh në madhësinë e energjisë së lirë të Gipssit ΔG^* . Me zvogëlimin e temperaturës nën temperaturën e shkrirjes T_m , termi i ΔG^* në eksponencial zvogëlohet shumë herë më tepër ekuacioni (3.10), [5]. Siç shikohet edhe nga Tabela 7.7, numri i bërthamave stabël dhe shpejtësia e bërthamëzimit zvogëlohen me rritjen e temperaturës T_C deri afër temperaturës së shkrirjes T_m . Me zvogëlimin e shkallës së superftohjes, zvogëlohet shpejtësia e bërthamëzimit.

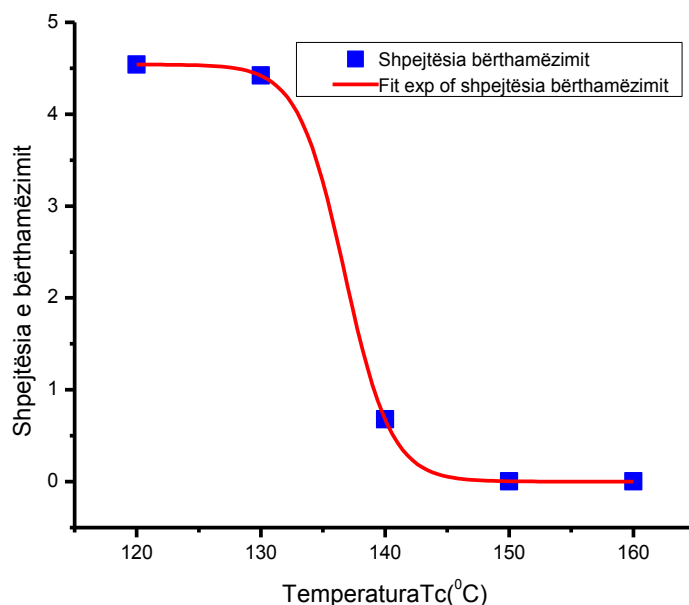


Figura 7.12. Varësia e shpejtësisë së bërthamëzimit nga temperatura e kristalizimit T_C , për IPP 100% të pastër

7.2.2 Shpejtësia e rritjes së rrezes së sferuliteve.

Për çdo temperaturë kristalizimi T_C përcaktohet rrezja e një sferuliti çfarëdo të fotografuar në intervale kohe të ndryshme nga kamera digjitale e mikroskopit, ndërtohet varësia grafike e rrezes së sferulitit nga koha dhe përcaktohet shpejtësia e rritjes në Fig.7.13. Varësi të ngjashme për temperaturat e tjera të kristalizimit shih shtojcën Aneksi (1.2). Gjithashtu është ndërtuar varësia grafike e rrezes së sferulitit dhe shpejtësisë së rritjes së rrezes së sferulitit nga temperatura e kristalizimit në Fig 7.14 dhe Fig.7.15.

Varësia është lineare me pjerrësi $\Delta R/\Delta t = 9 \mu\text{m/s}$. Në të gjitha rastet u vu re që sferulitet kanë një shpejtësi rritjeje konstante që varet vetëm nga temperatura e kristalizimit. Lineariteti është i vlefshëm derisa sferulitet bëhen aq të mëdhenj sa të takojnë sferulitet fqinjë. Kjo varësi përputhet me parashikimin teorik, për varësinë lineare të rritjes së rrezes së sferulitit nga koha [5, 30,31, 53,].

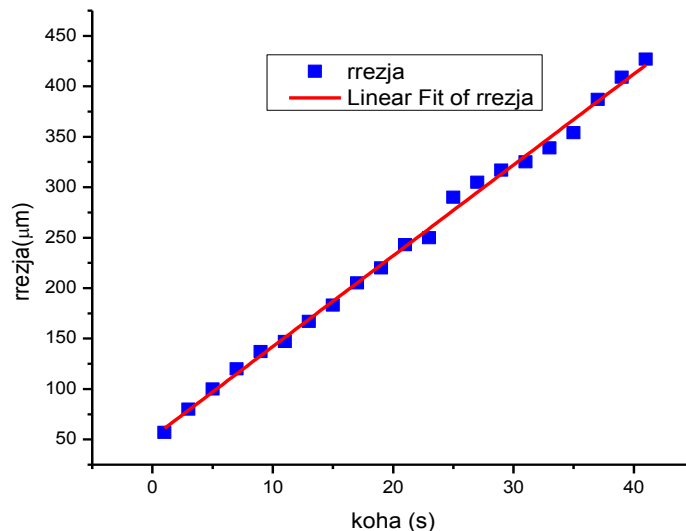


Figura.7.13. Varësia e rrezes së sferulitit nga koha për IPP 100% të pastër, për $T_c = 140^\circ\text{C}$

Me rezultatet e matjeve llogaritjeve për çdo temperaturë kristalizimi ndërtohet tabela e mëposhtme

Tabela 7.5 Rrezja dhe shpejtësia e rritjes së rrezes në temperatura të ndryshme kristalizimi për IPP 100% të pastër

T_c ($^\circ\text{C}$)	Super-ftohja ΔT_c ($^\circ\text{C}$)	Rrezja e një sferuliti (μm)	$\Delta R/\Delta t$ ($\mu\text{m/s}$)
120	56	340	50.6 ± 0.016
130	46	380	45.6 ± 0.044
140	36	393	9.00 ± 0.012
150	26	400	0.38 ± 0.002
160	16	403	0.10 ± 0.003

Në temperatura kristalizimi T_c shumë afër temperaturës së shkrirjes T_m rrezet e sferuliteve janë të mëdha dhe shpejtësia e rritjes së rrezes së tij është relativisht e vogël, sepse forca lëvizëse për kristalizim është e ulët dhe sepse procesi në këtë zonë të temperaturës kontrollohet kryesisht nga faktorët termodinamikë. Paraqitja teorike e kurbës është në formë këmbane [30, 31, 55, 56].

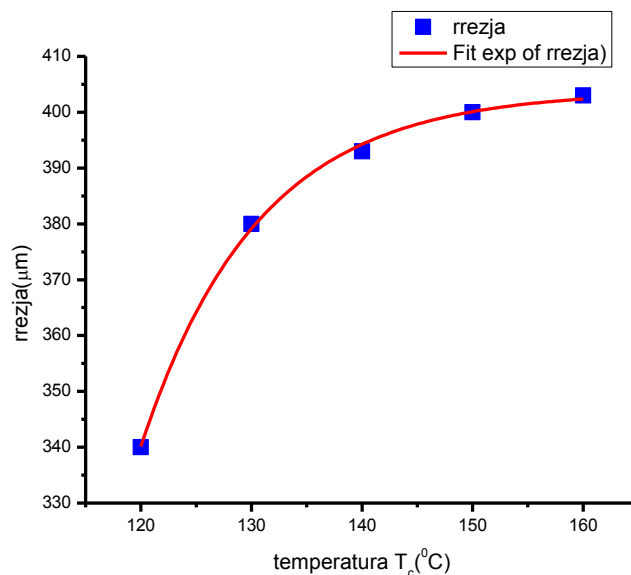


Figura.7.14. Varësia e rrezes së sferulitit nga temperatura e kristalizimit T_c për IPP 100% të pastër.

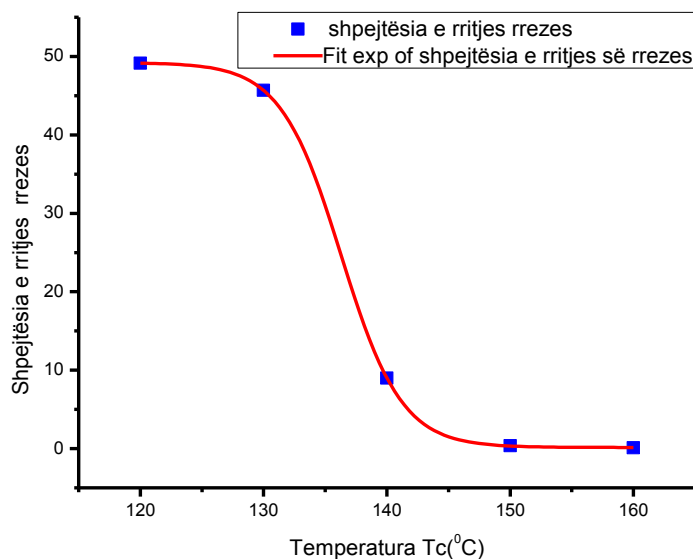


Figura.7.15. Varësia e shpejtësisë së rritjes së rrezes së sferulitit nga temperatura e kristalizimit T_c për IPP 100% të pastër

Eksperimentalisht është arritur të merret pjesa e djathtë e kurbës teorike siç shikohet në Fig.7.15, për shkak të pamundësisë praktike të llogaritjes së shpejtësisë së rritjes së rrezes për $T_C < 120^\circ\text{C}$, kjo kushtëzohet nga konditat eksperimentale, konkretisht nga shpejtësia e ftohjes së modelit. Nga të dhënat e literaturës në shumë raste studjuesit mjaftohen vetëm me pjesën e djathtë të kurbës-këmbane.

7.2.3 Kristalizimi i IPP 100% të pastër në shpejtësi të ndryshme ftohjeje.

Siç shikohet edhe nga fotot e Fig.7.16 struktura sferulitike e IPP 100% të pastër është e ndryshme për shpejtësi të ndryshme ftohjeje. Në foton (a) krahasuar me foton(c) dhe (d) të Fig 7.16 vihen re më pak bërthama dhe me rreze të sferuliteve më të madhe. Në foton (c) dhe (d) vërehen shumë bërthama me rreze shumë të vogël dhe në foton (b) nuk vërehen fare sferulite, është formuar IPP amorf. Ndryshimi i shpejtësisë së ftohjes sjell ndryshimin e shkallës së kristalinitetit të materialit polimerik [5, 29, 30].

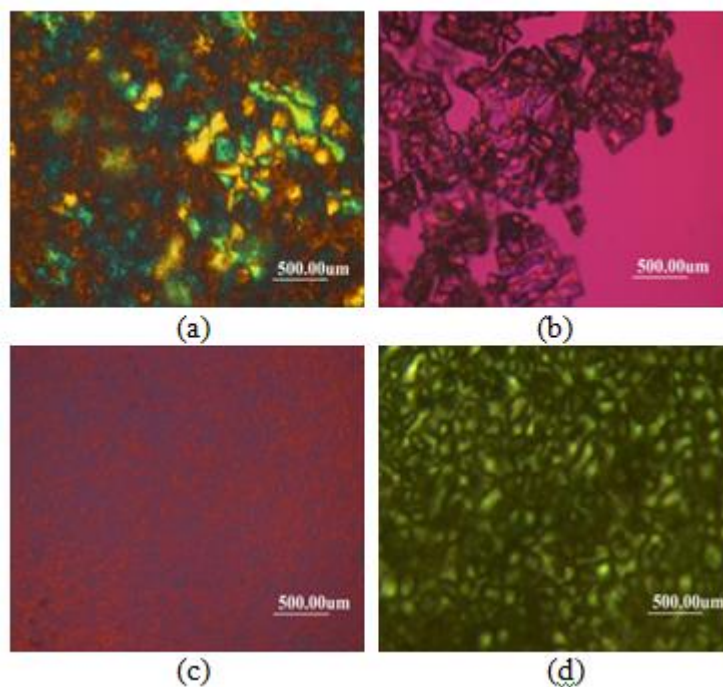


Figura 7.16. Polipropilen izotaktik 100% i pastër i vrojtuar me mikroskop me dritë të polarizuar me transmetim me nikolë të kryqëzuar; (a, b, c) me pllakë vonesë me gjatësi vale λ , (d) pa pllakë vonesë; për shpejtësi ftohjeje të ndryshme, (a) 76°C/s , (c,d) 176°C/s , (b) 186°C/s ($\times 400$)

Në fig.7.17 janë paraqitur dhe krahasuar strukturat sferulite për IPP 100% të pastër dhe PP të ricikluar, të kristalizuara në $T_c = 120^\circ\text{C}$ në të njëjtën slide, (pra gjithçka e realizuar në të njëjtat kushte kristalizimi),

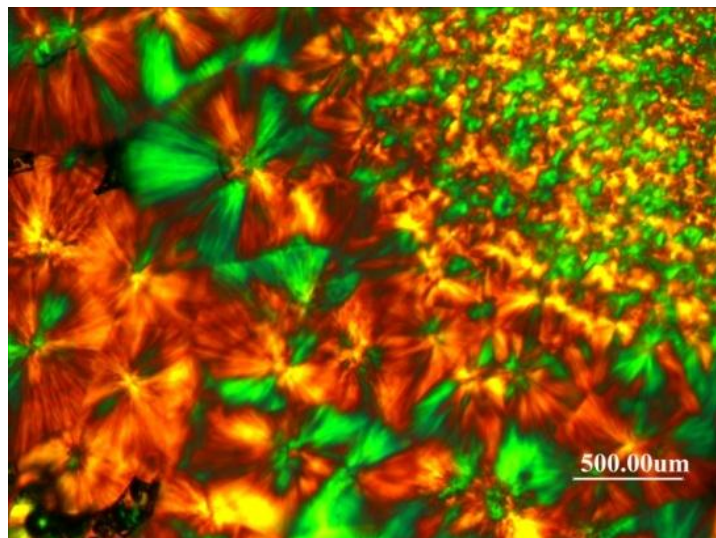


Figura.7.17. Polipropilen izotaktik 100% i pastër dhe ricikluar në të njëjtën slide i vrojtuar me mikroskop me dritë të polarizuar me transmetim me polarizatorë të kryqëzuar me vonese me gjatësi vale λ e plotë (X200). Majtas poshtë është IPP e pastër, djathtas lart PP i ricikluar

Dimensionet e sferuliteve të IPP së pastër janë shumë më të mëdha se PP të ricikluar. Tek materiali i ricikluar ka shumë më tepër bërthama me rreze më të vogla. Kjo mund të shpjegohet me faktin që tek PP i ricikluar ngaqë nuk është kimikisht i pastër, papastërtitë në të mund të luajnë rolin e agentëve të bërthamëzimit. Në prani të agentëve të bërthamëzimit shpejtësia e bërthamëzimit rritet në mënyrë të konsiderueshme dhe përmasat e sferuliteve janë më të vogla [53, 54].

7.2.4 Disa përfundime për kinetikën e kristalizimit dhe morfologjisë së strukturës.

- Nga studimi eksperimental i kinetikës së kristalizimit të Polypropylenit Izotaktik (IPP) 100% të pastër të kristalizuara në temperatura të ndryshme kristalizimi T_c dhe për shpejtësi të ndryshme ftohjeje rezulton se:
- Formimi i sferuliteve fillon me një bërthamë e vogël në qendër, e cila me kalimin e kohës rritet në simetri sferike në të gjitha drejtimet e hapësirës.
- Sferulitet ndryshojnë ngjyrë me kalimin e kohës, sepse ndryshon trashësia e sferulitit dhe si rrjedhim ndryshon treguesi i thyerjes së dyfishtë.

- Në kushtet e bërthamëzimit homogjen për një temperature kristalizimi T_C bërthamat e reja krijohen në mënyrë uniforme me rritjen e intervalit kohor.
- Me rritjen e shkallës së superftohjes ΔT , rritet numri i bërthamave dhe zvogëlohen rrezet e sferuliteve.
- Shpejtësia e bërthamëzimit është konstante në një temperaturë të caktuar kristalizimi në kushte izotermike.
- Sferulitet kanë një shpejtësi rritjeje konstante që varet vetëm nga temperatura e kristalizimit.
- Ka një përputhje të plotë të kurbës eksperimentale me parashikimet teorike për varësinë e shpejtësisë së bërthamëzimit dhe shpejtësinë e rritjes së rrezes së sferulitit nga temperatura e kristalizimit.
- Në shpejtësi të ndryshme ftohjeje IPP e pastër kristalizon në mënyra të ndryshme.
- Nga krahasimi i IPP 100% të pastër me polypropylenin e ricikluar, u vu re se në polypropylenin e ricikluar përmasat e sferuliteve ishin shumë të vogla me rreze praktikisht të pamatshme dhe në një numër shumë të madh në krahasim me IPP e pastër për shkak të papastërtive të cilët luajnë rolin e agjentëve të bërthamëzimit.

7.3.Karakterizimi me IR

Në aparatin e spektrofotometrit vendosen një nga një mostrat e LDPE së ricikluar në trajtë qeseje të përdorimit të përditshëm dhe merren spektrat IR. Në Fig.7.18 paraqitet spektrograma e një mostre të LDPE së ricikluar. Spektrogramat analoge për LDPE e ricikluar të ngjyrave të tjera janë paraqitur në shtojcë Aneksi.2.

Në Fig.7.19 paraqitet mbivendosja e spektrogramave e të gjitha mostrave duke ruajtur vlerat reale të matjeve në boshtet kordinative.

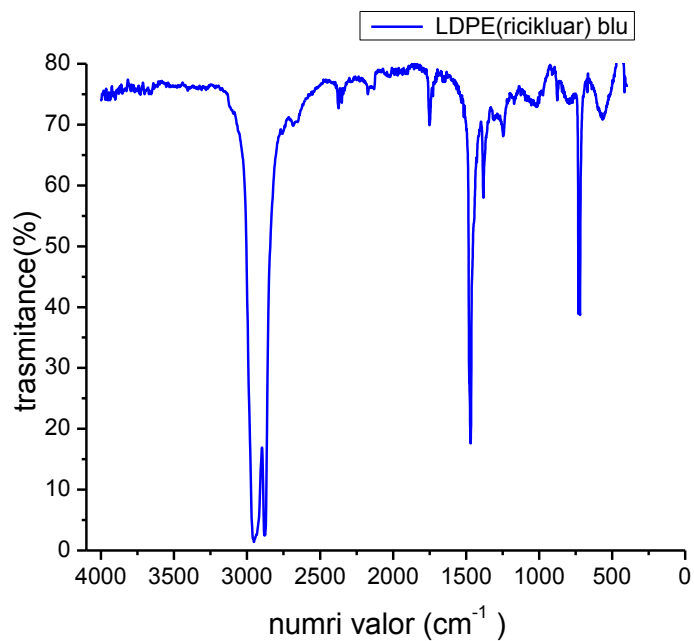


Figura.7.18. Spektrograma për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyrë blu

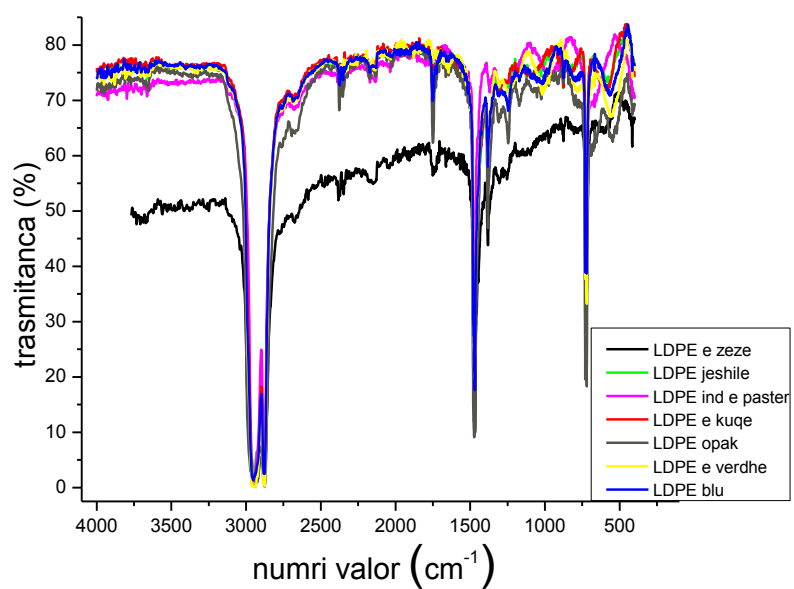


Figura.7.19. Spektrogramat për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyra të ndryshme

Është e qartë se spektrograma e LDPE së ricikluar me ngjyrë të zezë ka trasmitancë dukshëm më të ulët se mostrat e tjera.

Nga mbivendosja e spektrogramave dhe nga krahasimi me literaturën vihet re se në të gjitha mostrat e LDPE së ricikluar shfaqen tre grupet e peak-ve karakteristike të LDPE së pastër të cilat janë respektivisht në numrin valor: $2920-2850\text{ cm}^{-1}$, $1490-1420\text{ cm}^{-1}$, $750-720\text{ cm}^{-1}$ [45]. Ky fakt na bën të nxjerrim si konkluzion se të gjitha mostrat e LDPE së ricikluar që ne studiojmë ruajnë strukturën kimike të LDPE së pastër. Kështu bazuar në literaturë mund të themi se peak-et e shfaqura në bandat valore më sipër janë peak-et e absorbimeve të lidhjeve C – H dhe C – C që i përkasin zinxhirit kryesor të polietilenit në zonën infra të kuqe [44, 45].

Në Fig.7.20 kemi bërë spostimin vertical sipas OY të të gjitha spektrogramave me qëllim që të bëjmë më të qartë evidentimin e peak-ve, si dhe krahasimin dhe ndryshimet që mund të kenë peak-et respektive të mostrave të ndryshme.

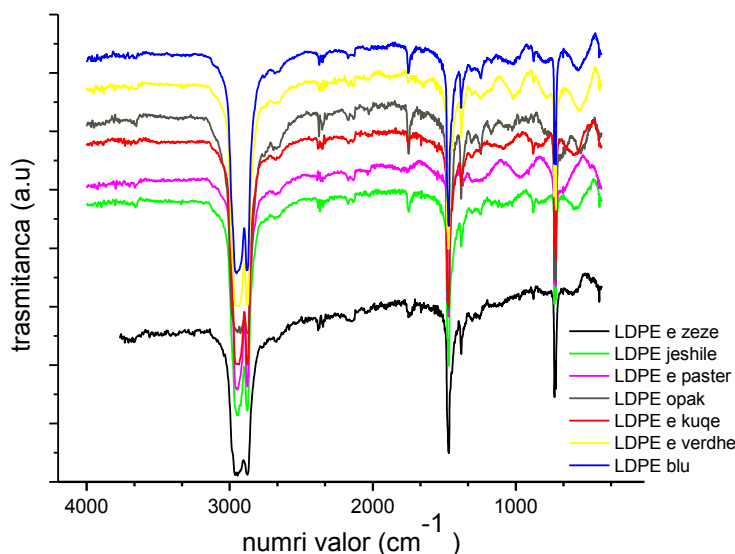


Figura.7.20. Spektrogramat e IR për LDPE e ricikluar (qese) të zhvendosura ndaj njëra tjetrës sipas OY

Nga zhvendosja vertikale shikohet që tre peak-et kryesorë për të gjitha mostrat kanë të njëjtën formë, pra të gjitha mostrat e LDPE së ricikluar të ngjyrave të ndryshme nuk kanë ndryshime të rëndësishme strukturore në përbërjen e tyre kimike. Peak-u në $2920 - 2850\text{ cm}^{-1}$, i dedikohet grupeve CH_2 [38, 44-46].

Për një prezantim dhe analizim më të detajur në Fig 7.21 është bërë një hapje e spektrogramave nga $1900 - 800\text{ cm}^{-1}$.

Peak-u i shfaqur në numrin valor 1460 cm^{-1} , i dedikohet përkuljes tip gërrshërë të grupeve CH_2 . Peak-u në 1353 cm^{-1} , i përket zonës amorfe të polimerit. Peak-et me intensitet të ulët në zonën e

numrave valorë $1300\text{-}800\text{cm}^{-1}$, për të gjitha mostrat e LDPE së ricikluar tregon për prezencën e aditivëve në këto mostra [44, 45, 57].

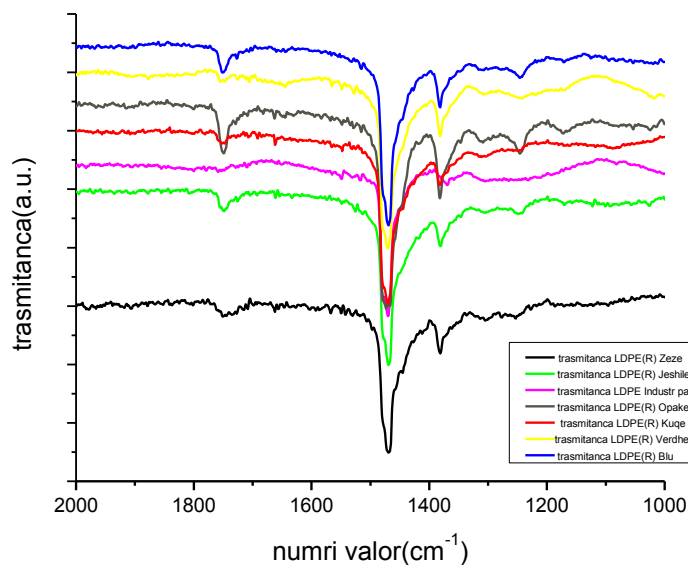


Figura.7.21. Spektrogramat për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyra të ndryshme të zhvendosura ndaj njëra tjetrës sipas OY dhe hapje sipas OX nga $1900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$

Si theksohet në literaturën të cilës i referohemi për interpretimin e spektrogramve IR të mostrave tona, peak-u në 726 cm^{-1} , përfaqëson frekuencën lëkundëse të grupit CH_2 në zinxhirin planar zig-zak dhe është tregues i ekzistencës së kristaleve në polietilen.

Për të evidentuar ndryshimet e pritshme në mostrat që studiojmë, në Fig. 7.22 spektrogramat IR riparaqiten të mbivendosura në vlerat reale të matura të trasmitancës, por fokusuar vetëm në zonën $780\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ për të parë më mirë peak-un e fundit të spektrogramave të secilës mostër LDPE të ricikluar. Nga figura shikohet që forma e peak-ut nuk ndryshon kur kalohet nga njëra ngjyrë në tjetrën, kjo e thekson edhe një herë faktin që mostrat e LDPE së ricikluar nuk kanë ndryshime strukturore nga njëra tjetra. Ajo që vërehet nga figura është që mostrat e ngjyrave të ndryshme në zonën 726cm^{-1} shfaqin intensitete të ndryshme të peak-ut, kjo tregon që ato kanë kristalinitete të ndryshme [46].

Nga spektrogramat duket që intensitetin më të lartë të peak-ut e ka LDPE e ricikluar në ngjyrë të kuqe dhe intensitetin më të ulët e ka LDPE e ricikluar më ngjyrë të zezë.

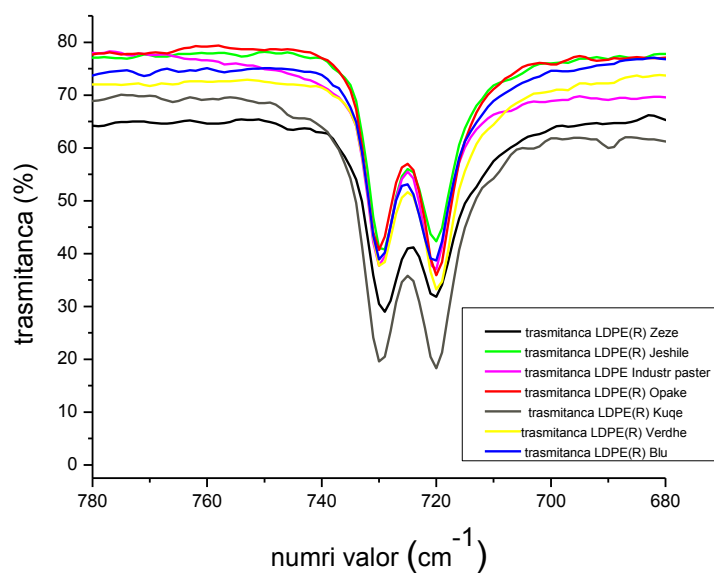


Figura.7.22. Spektrogramat për LDPE e ricikluar (qese) nga 780-680cm-1

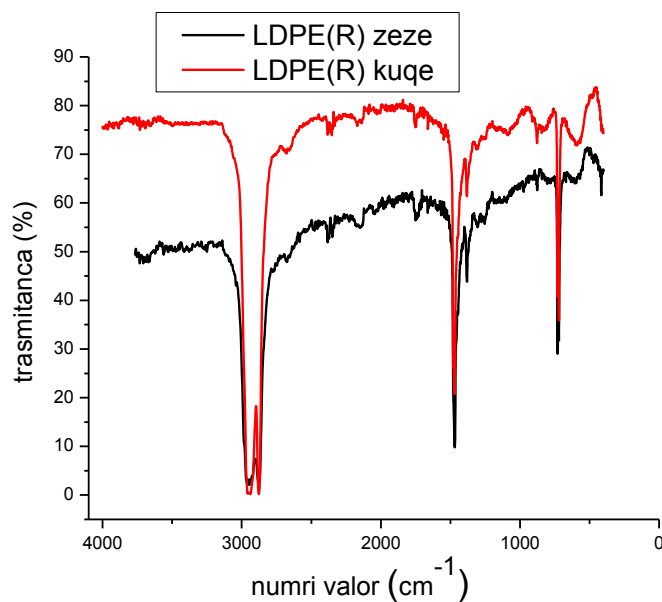


Figura.7.23. Spektrogramat e LDPE së ricikluar me ngjyrë të kuqe dhe të zezë.

Pra LDPE e kuqe ka përqindjen më të lartë të kristalinitetit se të gjitha mostrat e tjera dhe LDPE e zezë ka përqindjen më të ulët. Ky konkluzion vërtetohet edhe me analiza të tjera që do të tregohen në faqet në vijim.

7.3.1 Disa përfundime të karakterizimit me IR

- Shfaqen 3 grupet e peak-ve karakteristike të LDPE së pastër
- Peak-u në 1460 cm^{-1} , i dedikohet përkuljes *bending* (gërsherë) të grupeve CH_2
- Peak-u në 1353 cm^{-1} , i përket zonës amorse të polimerit
- Mostrat e ngjyrave të ndryshme në zonën 726 cm^{-1} shfaqin intensitete të ndryshme të peak-ut, për shkak të sasive të ndryshme të aditivëve që ato kanë.
- Prezenca e peak-ve me intensitet të ulët në zonën nën $1300\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, për të gjitha mostrat e LDPE së ricikluar, tregon për prezencën e aditivëve në LDPE e ricikluar.

7.4 Karakterizimi me XRD

Mostrat e LDPE së ricikluar janë vendosur një nga një në difraktometrin me rreze X me transmetim dhe merren difraktogramat e paraqitura në Fig. 7.24-7.30.

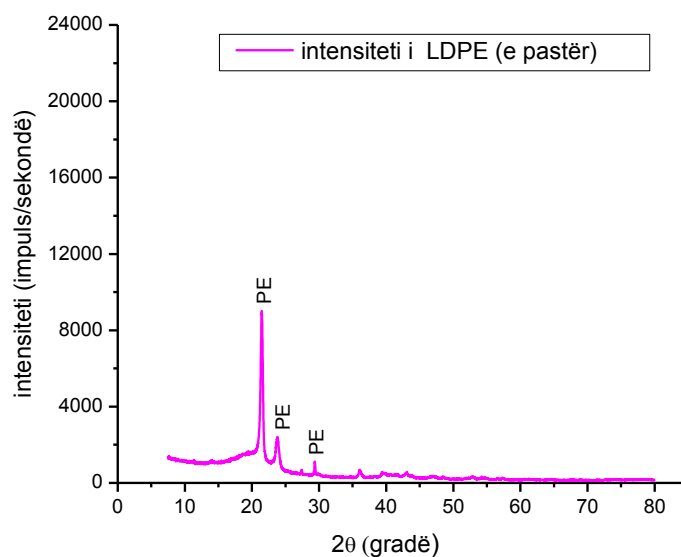


Figura.7.24. Difraktograma e LDPE 100% të pastër.

Difraktogramat e marra eksperimentalisht tregojnë që LDPE e pastër dhe e ricikluar është polimer gjysmëkristalin. Zonat kristaline japin peak-e të mprehta dhe të ngushta difraksioni, ndërsa zonat amorse japin peak-e të buta dhe të gjera.

Difraktograma e LDPE 100% të pastër në Fig 7.24, përputhet totalisht me spektrin standart të LDPE, sipas literaturës [3, 11]. Në të gjitha difraktogramat vërohet ekzistenca e peak-ve karakteristike të polietilenit (C_2H_2)_n si përbërës kryesor i mostrave të riciluara, repektivisht në këndet 2θ : 21.73° dhe 24.18° [38]. Prezenca e këtyre peake-ve kryesorë, tregon që mostrat e ricikluara nuk kanë ndryshime thelbësore strukturore nga polietileni i pastër.

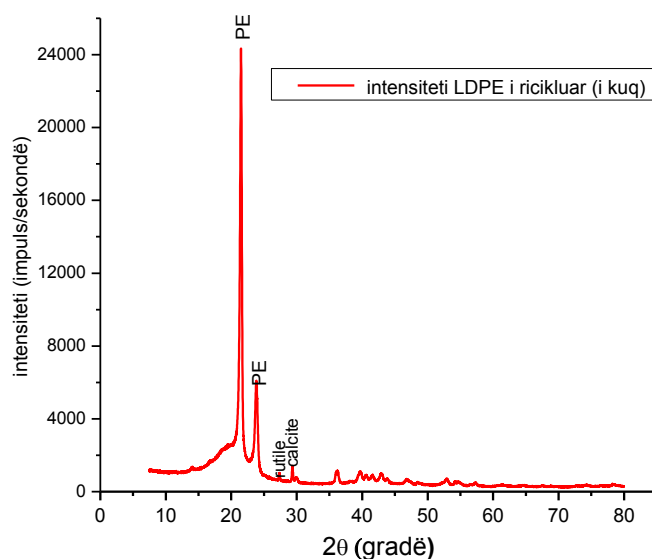


Figura.7.25. Difraktograma e LDPE (ricikluar) me ngjyrë të kuqe

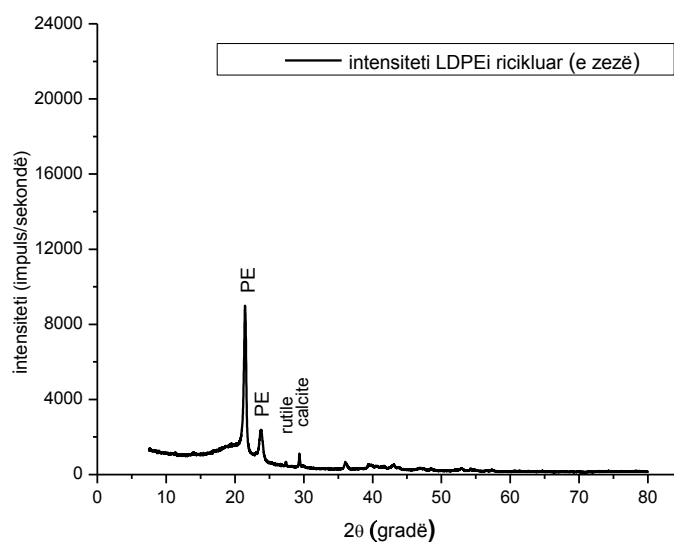


Figura.7.26. Difraktograma e LDPE (ricikluar) me ngjyrë të zezë

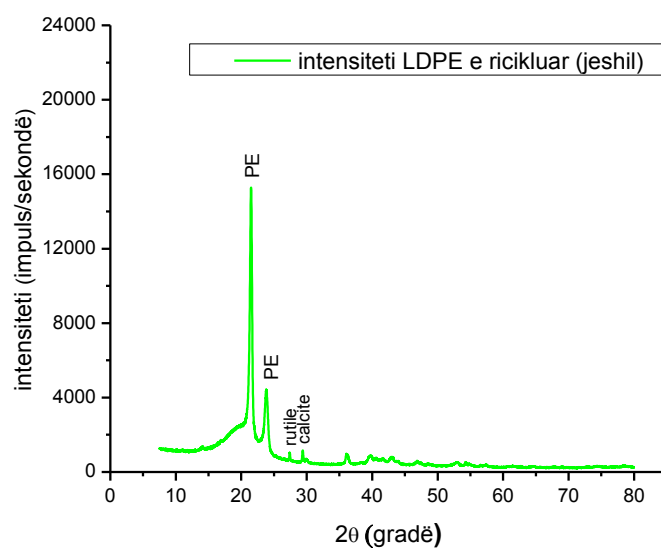


Figura.7.27. Difraktograma e LDPE (ricikluar) me ngjyrë jeshile

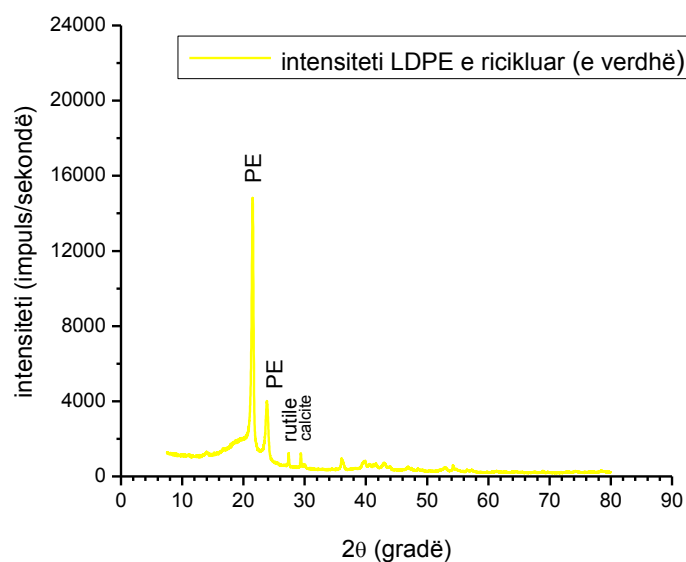


Figura.7.28. Difraktograma e LDPE (ricikluar) me ngjyrë të verdhë

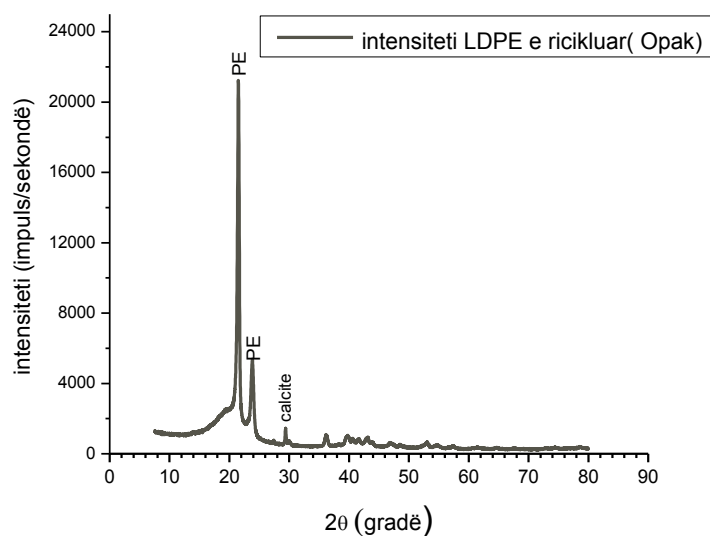


Figura.7.29. Difraktograma e LDPE (ricikluar) me ngjyrë opak.

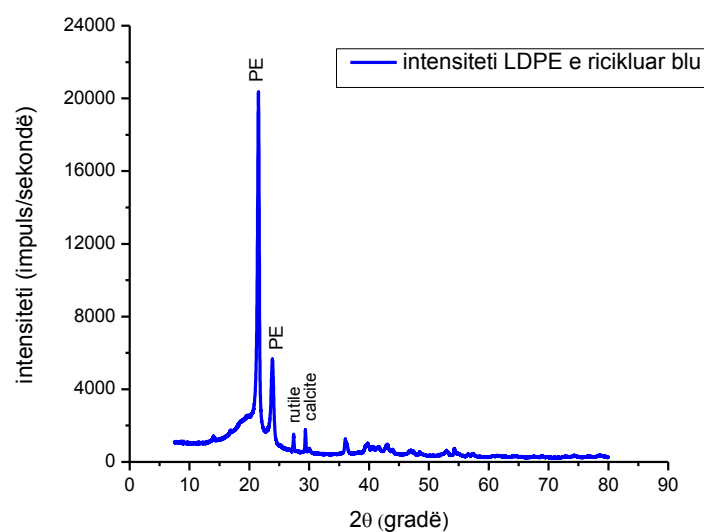


Figura.7.30. Difraktograma e LDPE (ricikluar) me ngjyrë blu.

Nga analiza cilësore fazore e bërë për secilën mostër të ricikluar me ngjyra të ndryshme duke përdorur X'Pert High Score Plus Software, u identifikuan prezenca e dy fazave të ndryshme: e rutilit (TiO_2) dhe e kalцитit (CaCO_3). Në tabelën në vijim jepen të dhënat e analizës cilësore XRD.

Tabela 7.6. Analiza cilësore me rreze X

Peak-et	2θ (gradë)	d_{hkl} (Å)	I(impuls/s)	faza
1	21.73	4.090	9056	PE
2	24.18	3.681	2388	PE
3	27.41	3.25	1343	TiO ₂
4	29.33	3.04	1548	CaCO ₃

Oksidi i titanit (TiO₂) është ngjyruesi i bardhë më i rëndësishëm që përdoret gjerësisht në industrinë e polimerëve, që jep bardhësi, shkëlqyeshmëri dhe opacitet kur kur inkorporohet në produktet plastike. Ai përdoret gjerësisht, për shkak të efikasitetit të madhë që ka në shpërhapjen e dritës së dukshme duke i mbrojtur polimerët nga degradimi ultravjollcë (UV).

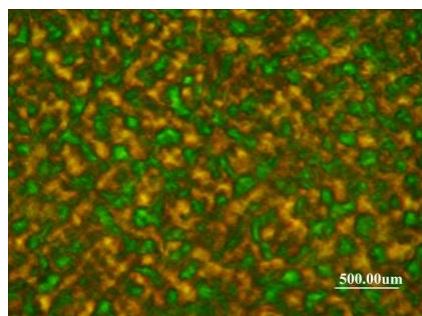
Kalciti është një mineral shkëmbformues, i cili në formë pluhuri pudër shpesh përdoret si pigment i bardhë, ose si zbardhues. Ai mund të jetë i sintetizuar edhe në ngjyra të tjera dhe mund të përdoret si pigment ngjyruar në polimerë. Prezenca e kalcitit siguron ruajtjen e transparencës në polimerë, mban të pandryshuara vettitë optike të tyre, rrit rezistencën plastike ndaj dritës dhe temperaturave të larta dhe nuk lejon ndryshimin e ngjyrës së plastikës nën ndikimin e rrezeve Ultra Violet (UV) [58].

Në të gjitha difraktogramat e dhëna në Fig.7.24 - 7.30, vërohet se intensiteti i peak-ut kryesor të polietilenit ka vlera të ndryshme në mostrat e ngjyrave të ndryshme të LDPE së ricikluar. Kjo tregon që mostrat kanë përqindje të ndryshme kristaliniteti. Aditivët e shtuar gjatë procesit të riciklimit influencojnë në përqindjen e kristalinitetit të mostrave gjë që vërehet në intensitetin dhe sipërfaqet e ndryshme të peakeve të polietilenit (PE) [11].

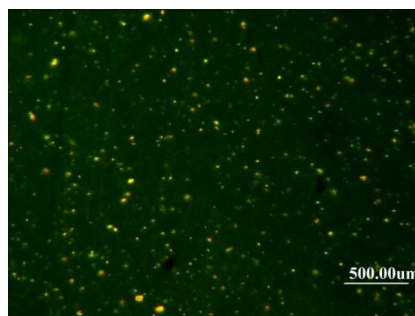
Prezenca e aditivëve është e dukshme edhe në imazhet e marra me anë të mikroskopit optik me dritë të polarizuar me transmetim. Imazhet më përfaqësuese për të gjitha mostrat e LDPE së ricikluar të ngjyrave të ndryshme paraqiten në Fig.7.31.

Fotoja e LDPE së pastër ka ngjyrë jeshile kur vërohet me nikole të kryqëzuar dhe sferulitet janë shumë të vogla dhe me ngjyra të ndryshme në varësi nga treguesi i thyerjes së dyfishtë. Nga Fig 7.31 vërohet që të gjitha fotot e LDPE së ricikluar kanë ngjyrë jeshile, që është ngjyra e LDPE si përbërës kryesor, por kanë edhe pika të ndritshme në to të shpërndara në mënyrë të çfarëdoshme. Numri i pikave të ndritshme është i ndryshëm në mostrat e ngjyrave të ndryshme. Pikat e ndritshme në foto i përkasin molekulave të rutilit dhe kalcitit si aditivë të shtuar gjatë riciklimit. Molekulat e tyre nuk kanë strukturë kubike dhe si të tilla janë anizotropike, prandaj kur

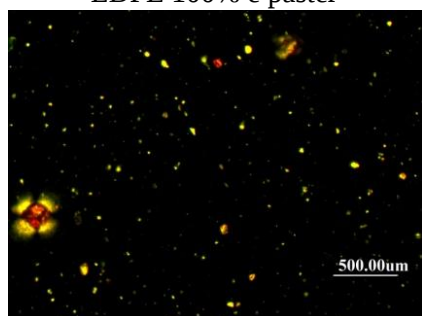
mostrat e LDPE së ricikluar vrojtohen me mikroskop me nikole të kryqëzuar pa pllakë vonese molekulat e kalcitit dhe rutilit duken në formën e pikave të ndritshme.



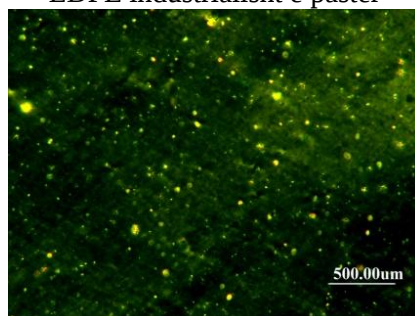
LDPE 100% e pastër



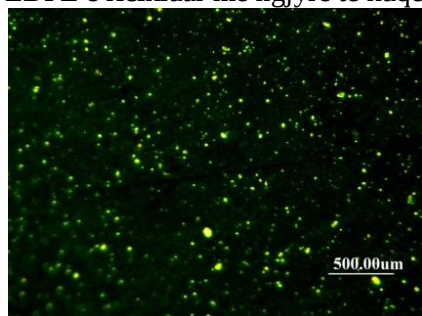
LDPE industrialisht e pastër



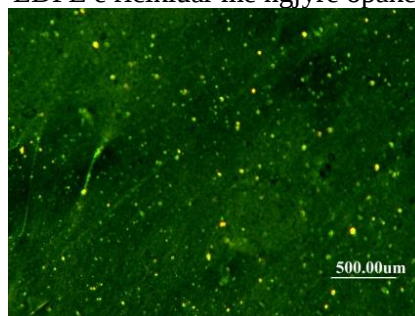
LDPE e ricikluar me ngjyrë të kuqe



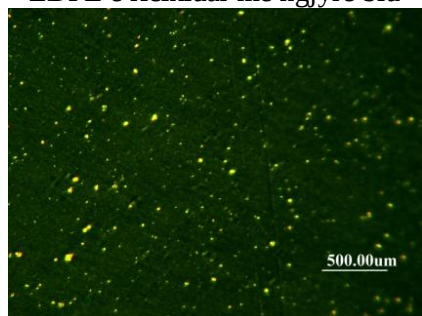
LDPE e ricikluar me ngjyrë opake



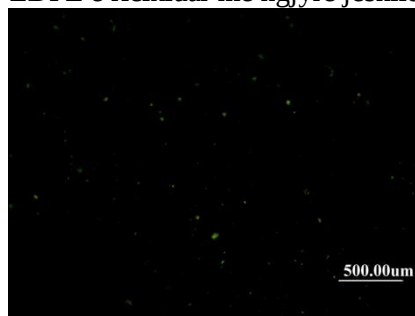
LDPE e ricikluar me ngjyrë blu



LDPE e ricikluar me ngjyrë jeshile



LDPE e ricikluar me ngjyrë të verdhë



LDPE e ricikluar me ngjyrë të zezë

Figura.7.31. Foto të Mikroskopit Optik me dritë të polarizuar me nikole të kryqëzuar, për LDPE e pastër dhe të ricikluar($\times 100$) me ngjyra të ndryshme.

Mostrat e ngjyrave të ndryshme të LDPE së ricikluar, kanë sasi të ndryshme të pikave të ndritshme, sepse përmbajnë sasi të ndryshme aditivësh. Fotoja e LDPE së rikluar me ngjyrë të

kuqe ka më shumë pika të ndritshme se të gjitha mostrat e tjera, gjë që tregon se sasia e aditivëve e përdorur jatë procesit të riciklimit është më e madhe se në të gjitha mostrat e tjera. Po kështu fotoja e LDPE së ricikluar me ngjyrë të zezë, ka shumë pak pika të ndritshme, pra sasi më të vogël aditivi se mostrat e tjera.

7.4.1 Llogaritja e përqindjes së kristalinitetit me difraksionin me rreze X

Për të llogaritur sipërfaqet e peak-ve kristaline dhe peake-ve amorfe të dhënat eksperimentale janë përpunuar me Origin Software, në zonën e këndeve nga $14^\circ < 2\theta < 28^\circ$, sepse në këtë diapazon ndodhen peak-et me intensitet më të lartë bëjmë dekonvolucionin e peak-ve për secilën mostër të LDPE së ricikluar, dhe më pas llogaritim përqindjet e kristalinitetit për secilën mostër [44].

Përqindjet e kristalinitetit të të gjitha mostrave janë llogaritur me anë të formulës:

$$\% \text{Kristaliniteti} = \frac{\text{Sipërfaqja e pjesës kristaline}}{\text{Sipërfaqja e pjesës kristaline dhe amorfe}} \times 100\%$$

Të gjitha të dhënat dhe llogaritjet janë paraqitur në Tabelën 7.7.

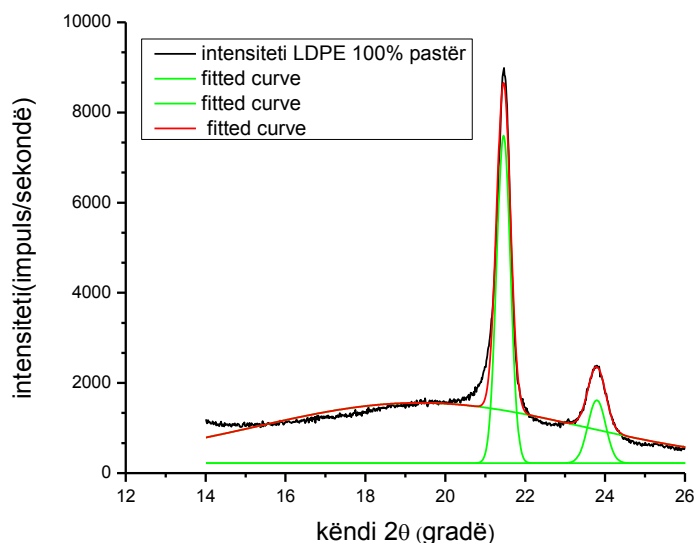


Figure.7.32. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$, kurba e dekonvolucionit të peak-ve për LDPE 100% e pastër me rrezatim CuK α

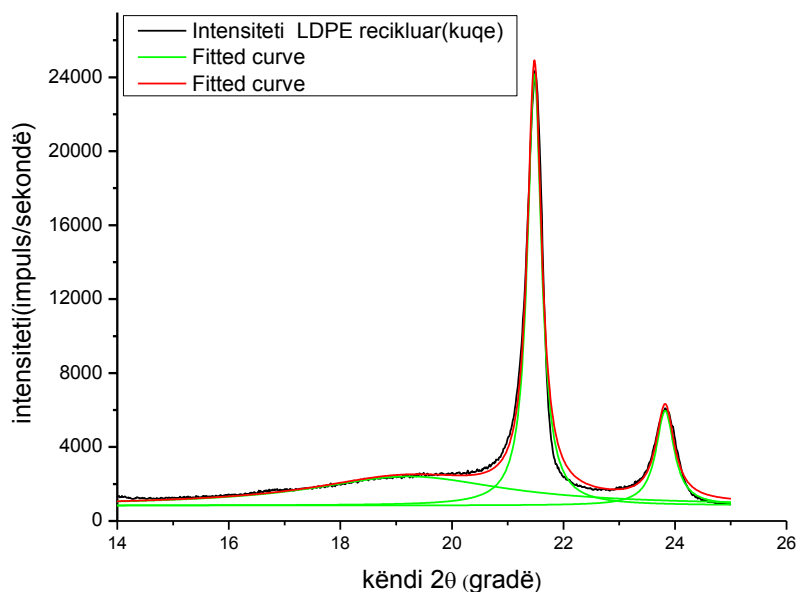


Figure.7.33. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ dhe kurbat e dekonvolucionit të peak-ve për LDPE e ricikluar ngjyrë të kuqe me rrezatim $\text{CuK}\alpha$

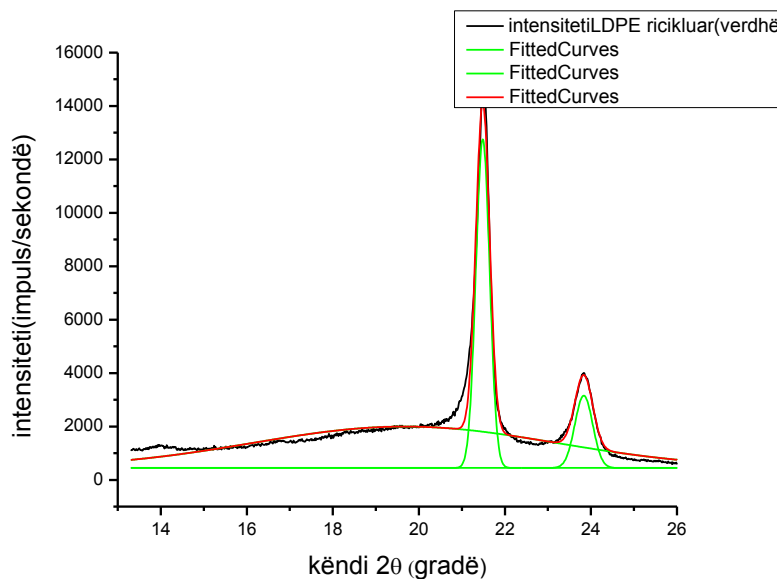


Figure.7.34. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ dhe kurbat e dekonvolucionit të peak-ve për LDPE e ricikluar ngjyrë të verdhë me rrezatim $\text{CuK}\alpha$

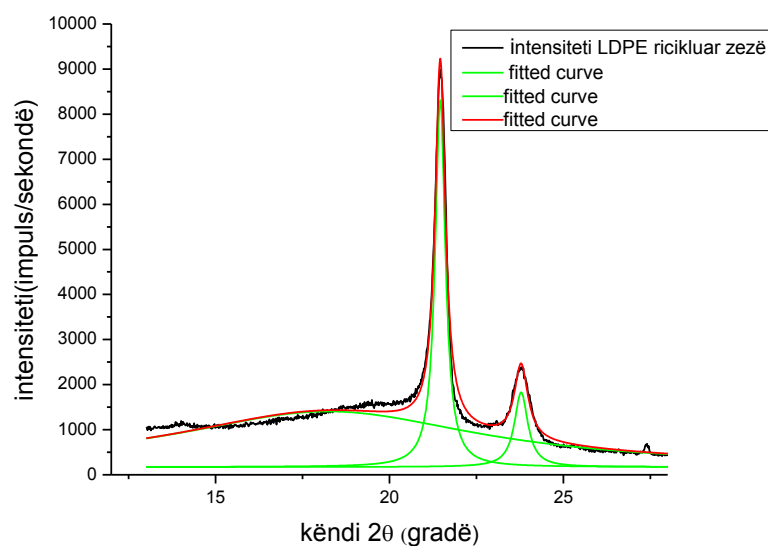


Figura.7.35. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ dhe kurbat e dekonvolucionit të peak-ve për LDPE e ricikluar ngjyrë të zezë me rrezatim $\text{CuK}\alpha$

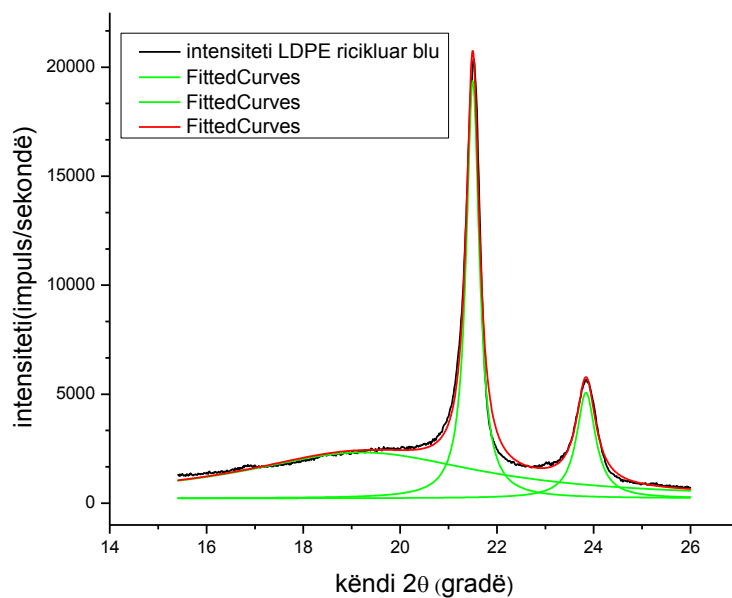


Figura.7.36. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ dhe kurbat e dekonvolucionit të peak-ve për LDPE e ricikluar ngjyrë blu me rrezatim $\text{CuK}\alpha$

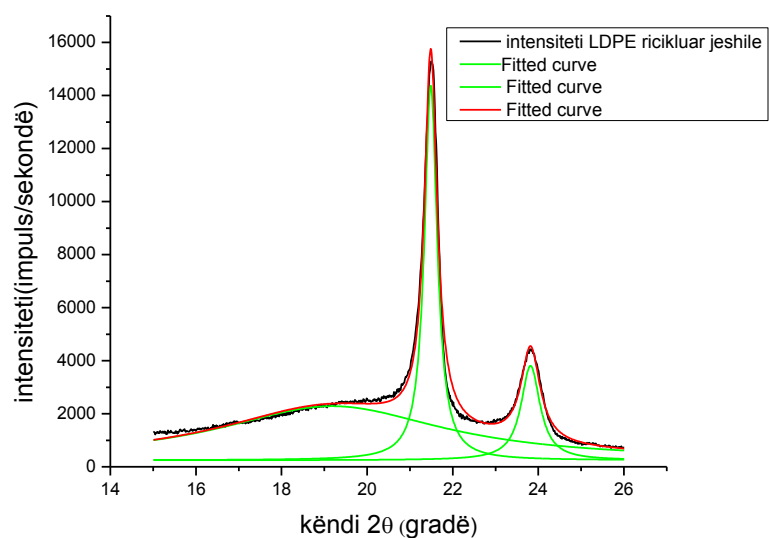


Figura.7.37. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ dhe kurbat e dekonvolucionit të peak-ve për LDPE e ricikluar ngjyrë jeshile me rrezatim $\text{CuK}\alpha$

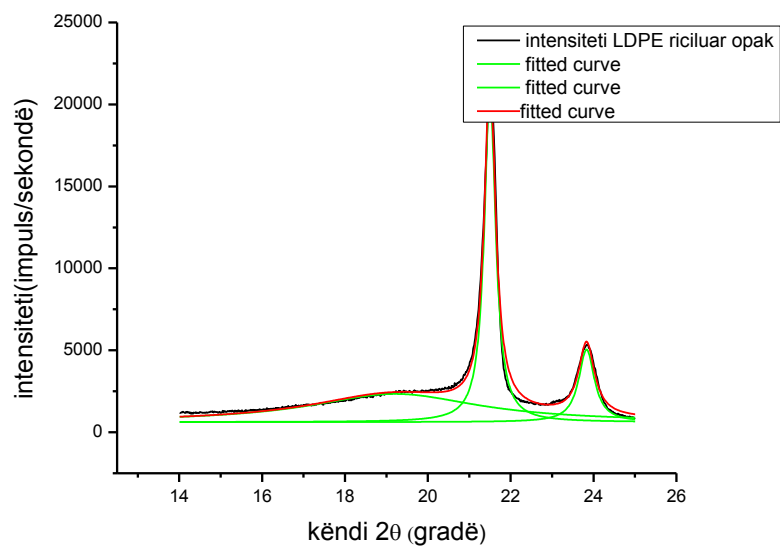


Figura.7.38. Intensiteti i peak-ve kundrejt këndit 2θ , në diapazonin e $14^\circ < 2\theta < 26^\circ$ dhe kurbat e dekonvolucionit të peak-ve për LDPE e ricikluar ngjyrë opak me rrezatim $\text{CuK}\alpha$

Tabela 7.7 Sipërfaqet e peak-ve kristalinë dhe amorfë dhe përqindjet e kristalinitetit për të gjitha mostrat e LDPE

LDPE	Pastër	Zezë	Blu	Opak	Jeshile	Kuqe	Verdhë
Sip. e peak-ve amorfë	12033	20197	2020	13410	15748	10423	13684
Sip. e peak-ve kristalinë (I)	3165	6100	8000	10442	4543	11172	4913
Sip. e peak-ve kristalinë (II)	771	1900	3008	3198	1279	3163	1403
% kristaliniteti	25	28	40	50	35	58	32

Siç shikohet në Tabelën 7.7 mostrat e LDPE së ricikluar të ngjyrave të ndryshme kanë përqindje kristaliniteti të ndryshme, për shkak të sasive të ndryshme të aditiveve të shtuar gjatë procesit të riciklimit duke patur faktorët e tjerë të njëjtë [59].

Nga mostrat e ricikluara, LDPE me ngjyrë të zezë ka përqindjen më të vogël ndërsa LDPE me ngjyrë të kuqe dhe opake ka përqindjen më të lartë të kristalinitetit.

Nga mbivendosja e të dy difraktogramave për LDPE e kuqe dhe LDPE e zezë (Fig.7.39), vërtetohet konkluzioni i thënë më sipër.

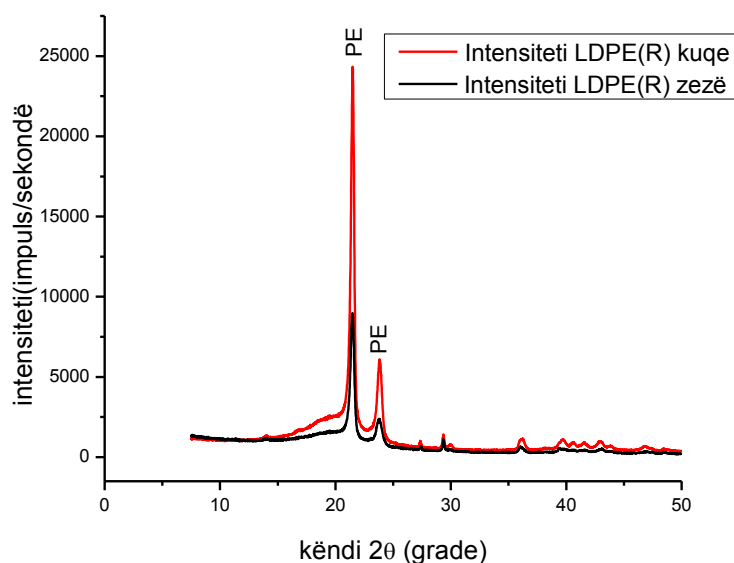


Figura.7.39. Difraktogramat e LDPE së ricikluar me ngjyrë të kuqe dhe të zezë.

7.4.1 Përfundime të karakterizimit me XRD

- Difraktogramat e marra eksperimentalisht tregojnë se LDPE e ricikluar është material gjysmëkristalin.
- Nga analiza cilësore evidentohet prania e fazës së TiO_2 dhe CaCO_3 si aditivë të shtuar për përmirësimin e kristalinitetit të polimerit dhe vetive fizike të tij.
- Nga llogaritjet konkludohet se mostrat e LDPE së ricikluar të ngjyrave të ndryshme kanë % kristaliniteti të ndryshme, për shkak të sasive të ndryshme të aditivëve të shtuar gjatë procesit të riciklimit.

7.5 Analiza Termike

7.5.1 Karakterizimi me TMDSC

Në fig 7.40 paraqitet një termogramë karakteristike në varësi të ΔH nga koha për LDPE e ricikluar me ngjyrë opake. Termogramat e të gjitha mostrave veç e veç paraqiten në shtojcë.

Vëmë re se kemi përputhshmëri të sjelljes termike të materialit në dy ciklet (përsëritshmëri në peak-et e shkrirjes dhe të rikristalizimit), veçori kjo e polimerëve termoplastikë.

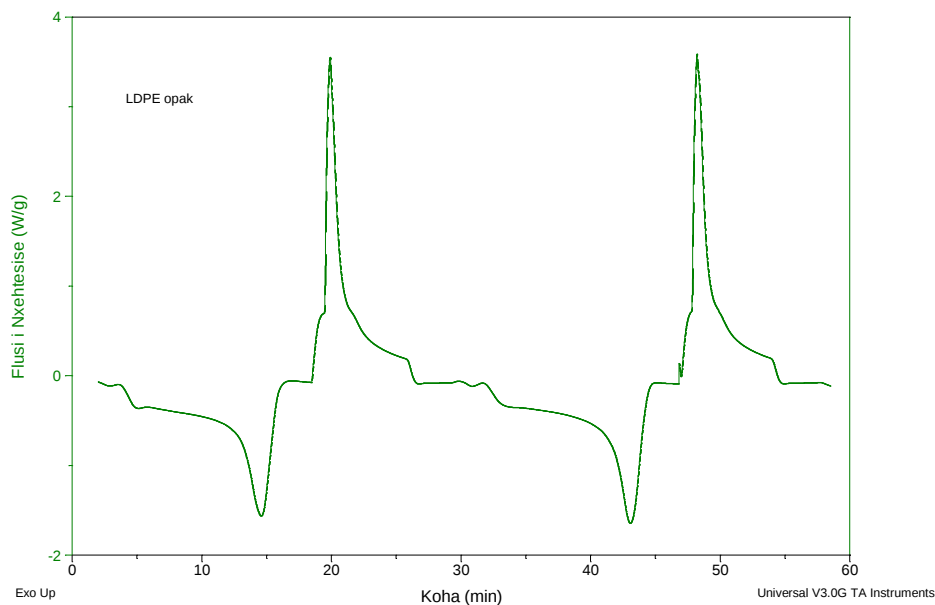


Figura.7.40. Termograma e çdo cikli ngrohje-ftohje për LDPE e ricikluar me ngjyrë opak.

Në fig.7.41 kemi paraqitur, veç e veç, në varësi nga temperatura, termogramat e çdo cikli ngrohje-ftohje për LDPE e ricikluar me ngjyrë të kuqe. Termogramat analoge për LDPE e ricikluar të ngjyrave të tjera (shih shtojcën Aneksi.3.1).

Një termodiagramë TMDSC është e ndarë në tre sinjale:

Sinjal total

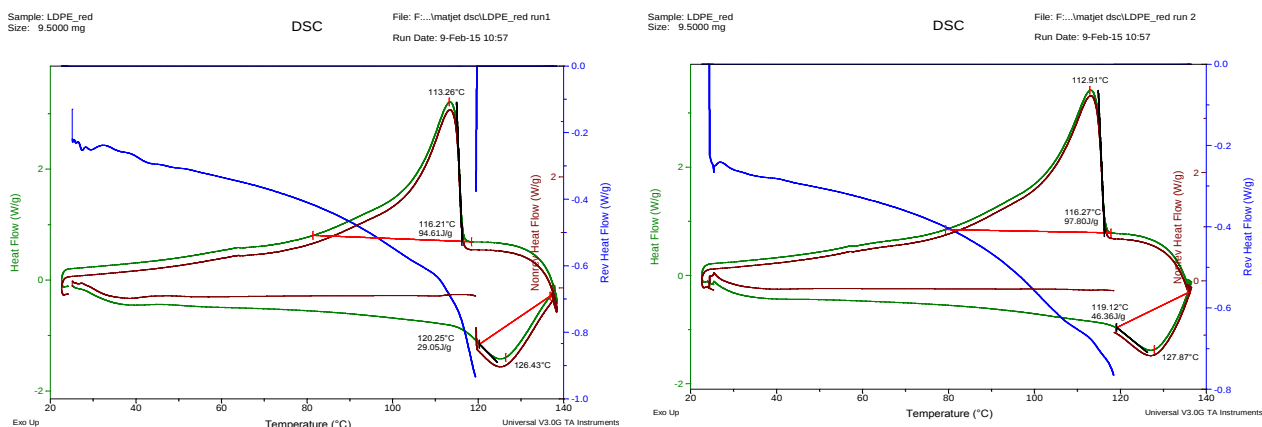
Sinjal të proceseve të rikthyeshme

Sinjal të proceseve të parikthyeshme

Nga integrimi i sipërfaqes së pikut të kristalizimit që shfaqet në kufijtë 100°C-120°C përcaktojmë vlerën përkatëse për entalpinë e kristalizimit ΔH_C (J/ g). Nga raporti i kësaj vlere me ΔH_0 , llogarisim në përqindje kristalitetin në kristalizim duke zbatuar formulën:

$$X_{CC} = \frac{\Delta H_C}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (7.1)$$

Entalpia e shkrirjes së LDPE 100% kristaline nga literatura është $\Delta H_0 = 290.0$ J/g [48]



a) cikli 1

b) cikli 2

Figura.7.41. Termogramë karakteristike e LDPE te ricikluar me ngjyrë të kuqe

a) cikli1 dhe b) cikli 2

Nga Fig.7.41, duket qartë se kemi përsëritshmëri edhe në këtë rast përsa i përket trajtës së termogramës. Pra përputhshmëri të peak-ve të shkrirjes dhe kristalizimit. Të njëjtin konkluzion nxjerrim dhe për vlerat konkrete të matura (T_M dhe T_C) të pasqyruar në Tabelën 7.8 për ciklin e parë dhe Tabelën 7.9 për ciklin e dytë, për të gjitha mostrat që po studiojmë.

7.5.1 Diskutim mbi vetitë termike LDPE

Pasi janë bërë matjet e gjithë termogramave të të gjithë mostrave për studim (LDPE e pastër dhe gjithë mostrat e LDPE së ricikluar) studimi vazhdon me krahasimin e këtyre të dhënave.

Fillimisht bëhet mbivendosja e të gjitha termogramave të mostrave LDPE së ricikluar sipas ngjyrave përkatëse, paraqitur në Fig.7.42. Nga krahasimi i termogramave të mara nga TMDSC, vihet re se kemi përsëritshmeri në formën e përgjithshme të tyre, që është tregues i qëndrueshmërisë së strukturës së LDPE së ricikluar, pavarësisht nga aditivët.

Ndryshimet që shihen në Fig. 7.42 në formën dhe madhësinë e peak-ve të shkrirjes dhe kristalizimit nga ngjyra në ngjyrë, tregojnë se për shkak të sasisë së ndryshme të aditivëve mostrat kanë kristalinitete të ndryshme, konkluzion që vërtetohet dhe nga vlerat e paraqitura në Tab 7.8 & 7.9.

Duke qënë se nga vlerat e paraqitura në këto tabela, përqindjen më të ulët të kristalinitetit e ka mostra me ngjyrë të zezë dhe përqindjen më të lartë e ka mostra me ngjyrë opake, pasuar nga ka mostra me ngjyrë të kuqe, në Fig 7.43 & 7.44 paraqitet krahasimi i termogramave të këtyre mostrave me termogramën e LDPE së pastër.

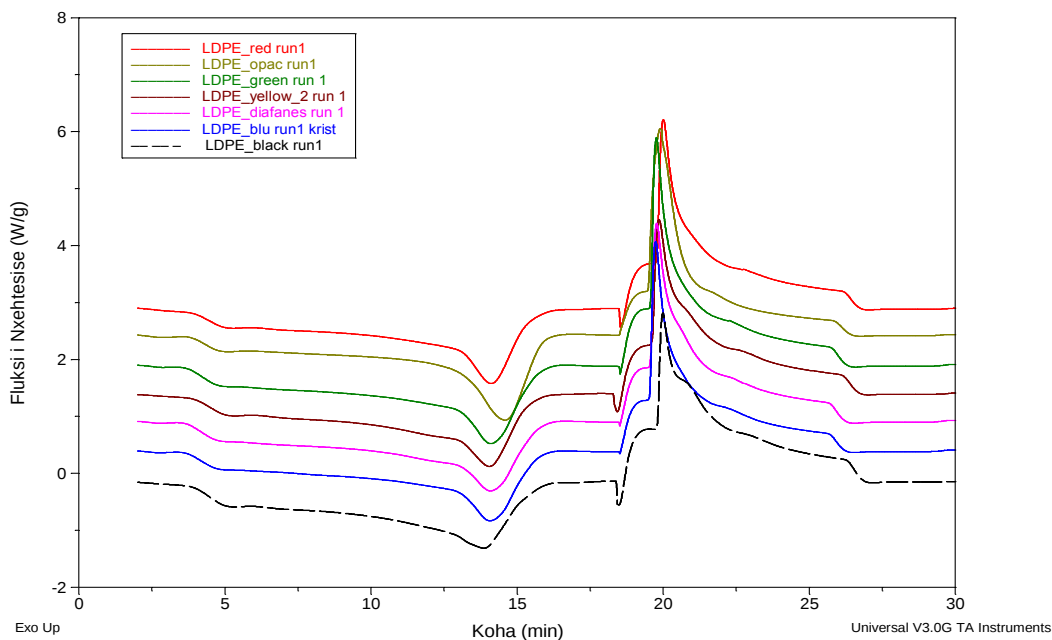


Figura.7.42. Termogramat e të gjitha mostrave të LDPE së ricikluar, sipas ngjyrave përkatësisht, për ciklin 1, (varësia e fluksit nxehtësisë nga koha)

Teorikisht nga trajta e peak-ut marrim informacion mbi sasinë dhe cilësinë e kristalinitetit të materialit. Konkretisht nje peak i mprehtë është tregues i një cilësie të mire të kristalit tek polimerët. Nga ana sasiore kristaliniteti varet nga sipërfaqja totale e peak-ut. Kështu një peak i lartë dhe i mprehtë është tregues i një strukturimi të mirë të materialit, e kundërta ndodh me një peak të butë dhe të gjerë [49, 59, 60].

Në Fig. 7.43 spostimi peak-eve, të shkrirjes dhe kristalizimit, kundrejt temperaturave për LDPE e pastër krahasuar me atë të ricikluar është tregues që materiali i ricikluar ka humbur një pjesë të elasticitetit.

Saktësojmë se sinjali i marrë në $t \sim 18$ min për ciklin e parë dhe $t \sim 47$ min për ciklin e dytë (shih Fig. 7.40, 7.42, 7.44) i përket momentit kur mostra e shkrirë mbahet në kushte isoterme në $T=140^{\circ}\text{C}$ për 5 min me qëllim zhdukjen e historikut termik të krijuar ngaqë mostra i nënshtohet skanimit termik [49]

Nga krahasimi i rezultateve të tab 7.8 me tab. 7.9 rezulton se kemi ndryshime të vogla të X_c si pasojë e historikut termik të mostrave, rezultuat i pritshëm për LDPE si material termoplastik

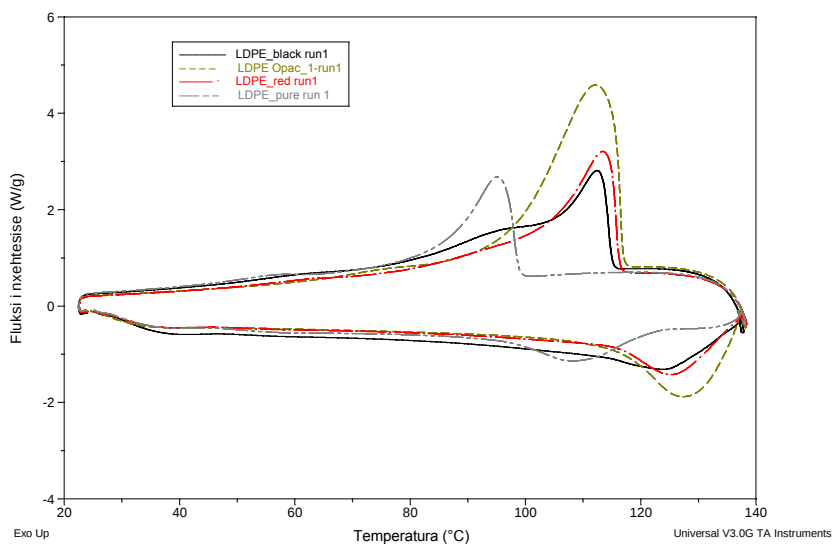


Figura.7.43. Termogramat e mbivendosura të LDPE së pastër [—] me LDPE e ricikluar me ngjyrë opake [—] me ngjyrë të kuqe [—] dhe të zezë [—]

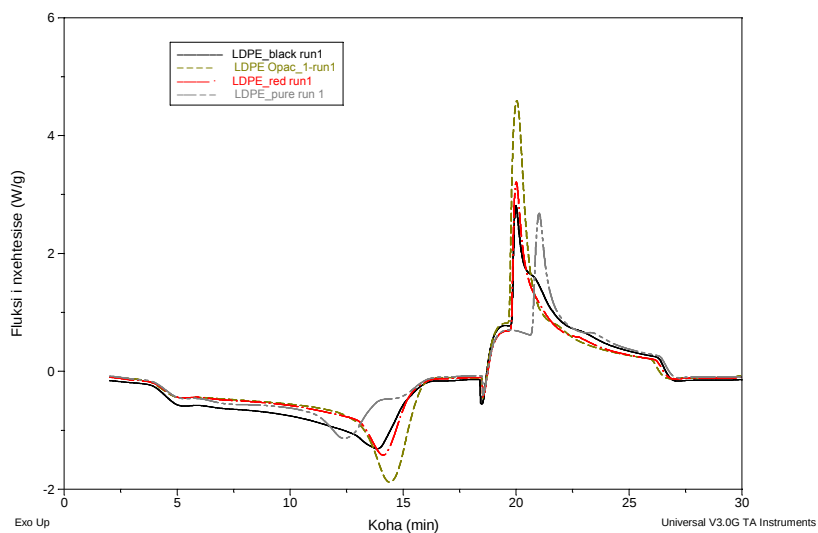


Figura.7.44. Termogramat e mbivendosura të LDPE së pastër [—] me LDPE së ricikluar me ngjyrë opake [—] me ngjyrë të kuqe [—] dhe të zezë [—], (varësia e fluksit nxehtësisë nga koha)

Në Fig. 7.45 paraqiten termogramat e LDPE së kuqe dhe të zezë si dhe temperaturat e shkrirjes kristalizimit dhe entalpi të përkatëse.

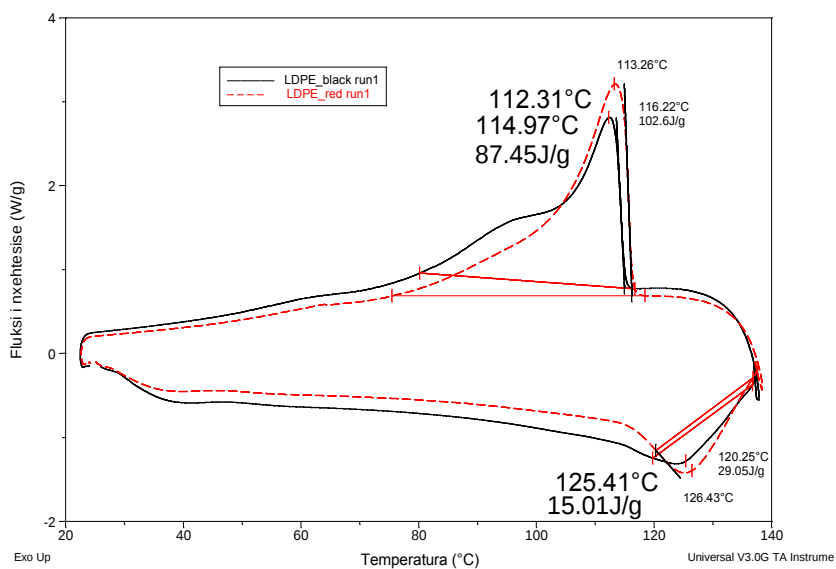


Figura.7.45. Termogramë e LDPE së ricikluar me ngjyrë të kuqe [—] dhe të zezë [—]

Tabela.7.8. Rezultate përmblendhëse për të gjitha mostrat e LDPE së ricikluar në ciklin e parë të ngrohjes

Mostrat	T_m (°C)	T_{mp} (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	T_{cp} (°C)	ΔH_c (J/g)	X_{cc} (%)
100% pastër	97.73±0.2	108.16±0.3	34.78±0.24	98.77±0.4	94.92±0.4	82.13±0.31	28.3±1.1
LDPE opak	119.8±0.6	130.1±0.5	72.5±0.46	116.6±0.7	110.3±0.3	129.9±0.26	44.8±1.8
LDPE blu	120.0±0.7	126.8±0.6	26.4±0.32	116.4±0.5	113.4±0.5	93.61±0.45	32.3±0.4
Inds pastër	119.0±0.4	126.5±0.5	33.6±0.53	116.0±0.3	113.0±0.4	95.35±0.23	32.9±0.8
LDPE jeshile	119.2±0.7	126.4±0.9	38.3±0.35	116.6±0.4	114.0±0.5	95.39±0.41	32.8±1.2
LDPE kuqe	120.3±0.1	126.4±0.7	29.1±0.24	116.2±0.6	113.3±0.7	94.61±0.26	35.4±1.3
LDPE zezë	--	125.4±0.5	15.0±0.55	115.0±0.4	112.3±0.7	87.45±0.32	30.2±0.9
LDPE verdhë	119.3±0.3	127.4±0.4	40.5±0.67	115.8±0.3	112.6±0.2	96.21±0.26	31.9±1.0

Tabela.7.9. Rezultate përmbledhëse për të gjitha mostrat e LDPEsë ricikluar në ciklin e dytë të ngrohjes

Mostrat	T _m (°C)	T _{mp} (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	T _{cp} (°C)	ΔH _c (J/g)	X _{cc} (%)
LDPE e pastër	98.59±0.4	108.56±0.5	24.54±0.23	98.49±0.4	94.84±0.5	81.24±0.43	28±0.8
LDPE opak	120±0.3	130.1±0.3	85.4±0.32	116.7±0.5	110.6±0.3	127.1±0.64	43.8 ±1.7
LDPE blu	--	128.1±0.5	43.0±0.03	116.6±0.6	113.6±0.5	90.4±0.025	31.2±1.1
Inds pastër	119.1±0.4	128.4±0.2	40.4±0.17	116.2±0.5	113.1±0.4	89.6±0.36	30.9±0.9
LDPE jeshile	119.6±0.8	128.7±0.5	47.7±0.34	116.6±0.3	113.9±0.5	94.6±0.34	32.6±1.2
LDPE e kuqe	119.1±0.9	127.9±0.7	46.4±0.48	116.3±0.5	112.9±0.4	97.8±0.40	35.8±0.7
LDPE e zezë	--	126.0±0.6	22.0±0.18	114.9±0.7	111.8±0.6	85.4±0.27	29.5±0.8
LDPE e verdhë	118.9±0.7	128.2±0.5	45.7±0.26	115.7±0.3	112.4±0.24	98.14±0.12	32.5±1.0

7.5.2. Disa përfundime të karakterizimit Termik

Prej analizës termike merren të dhëna sasiore dhe cilësore mbi ndryshimet e vetive fizike dhe kimike të cilat varen nga proceset endo ose ekzotermike si dhe ndryshimin e kapacitetit termik.

Përsa i përket interpretimit cilësor, bazuar në sa paraqiten më sipër mund të themi se:

- nga riciklimi materiali nuk pëson ndryshime strukturore
- ruhen vetitë termoplastike

Nga pikëpamja sasiore vëmë re që:

- përqindja e kristalinitetit është e varur nga aditivët e përdorur gjatë riciklimit
- sasia e kristalinitetit të matur është e krahasueshme me vlerat në literaturë (30~40%) për polimerët e ricikluar [12].
- protokoli konkret i ndjekur për riciklimin e LDPE nuk shkakton ndryshime të ndjeshme krahasuar me LDPE e pastër, nga literatura.

7.6 Isotermat e LDPE

Deri tani kemi bërë karakterizimin e LDPE së ricikluar me anë të tre metodave: IR, XRD, TMDSC. Nga të treja metodat rezulton se

- LDPE opake dhe e kuqe paraqet përqindje më të lartë kristaliniteti
- LDPE e zezë përqindje më të ulët kristaliniteti

Duke patur parasysh këtë fakt, në këtë fazë të studimit paraqet interes të veçantë studimi izotermik i kinetikës së kristalizimit dhe përcaktimi i koeficientëve të AVRAMIT për polimerin me ngjyrë të kuqe dhe të zezë. Sigurisht besojmë që limitet e këtyre koeficientëve luhaten ndërmjet vlerave që përcaktohen nga analizimi i mëtejshëm i këtyre mostrave.

Për studimin e koeficientëve që përshkruajnë izotermat e LDPE, janë kryer nje sërë matjesh dhe metodologjia e ndjekur është përshkruar më sipër (shih paragrafin 6.6.2).

7.6.1 Kristalizimi me Shpejtësi të Ndryshme Ftohjeje

Në Fig.7.46 dhe Fig.7.47 paraqiten dy termograma të LDPE me ngjyrë të zezë me temperaturë kristalizimi 115°C, me ritëm të lirë ftohjeje dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje 10°C/min. Është e

dukshme që ka ndryshime të rëndësishme në mënyrën e kristalizimit, e pasqyruar kjo nga trajta e pikeve të kristalizimit siç shikohet në Fig.7.46. Nga figura është e dukshme se në varësi nga shpejtësia e ftohjes ka edhe një spostim në kohë të pikeve të shkrirjes. Ky spostim mendohet se vjen nga mënyra se si ftohet mostra. Gjatë ftohjes së kontrolluar vargjet polimerikë janë paketuar në mënyrë të rregullt, ndaj i duhet më shumë kohë që të shkrijnë dhe “ç’paketoen” [60].

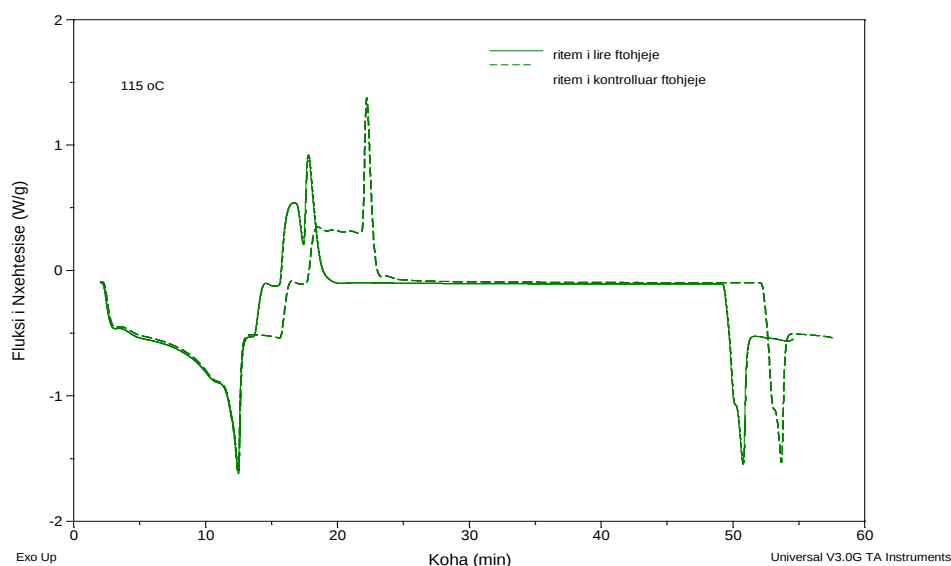


Figura.7.46. Termogramat e LDPE me ngjyrë të zezë në temperaturë kristalizimi 115°C, me ritëm të lirë ftohjeje [—] dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje 10°C/min [---], (varësia fluksit nxehtësisë nga koha)

Kur të njëjtat termograma paraqiten në varësi të temperaturës si në Fig 7.47, vëmë re se në rastin e ritmit të lirë të ftohjes, ka një kurbëzim të gjerë njëkohësisht me fillimin e ftohjes së mostrës që na bën të supozojmë se paralelisht me ngurtësimin e materialit ka dhe kristalizim fillestar jo të rregullt. Peak-u që shfaqet në temperaturën e paracaktuar në të gjitha rastet e matura (shih shtojcen) nuk janë të mprehtë, tregues ky i një cilësie jo të mirë kristalizimi. Në shpejtësi të mëdha të ftohjes (ftohja e lirë e aparatit 50°C/min), vëllimi zvogëlohet në mënyrë të shpejtë dhe pengesa e molekulave të tjera neutralizon aftësinë e molekulave për të arritur këtë gjendje. Sistemi bllokohet në gjendjen metastabël. Megjithatë lëvizja e molekulave është akoma e mundur nga difuzioni, në varësi nga shkalla e polimerizimit [4, 43, 60].

Në rastin e ritmit të kontrolluar në ndryshimin e ΔH me kohën deri kur mostra i afrohet temperaturës së paracaktuar të kristalizimit shfaqet një peak i mprehtë që është tregues i cilësisë së mirë të kristalizimit.

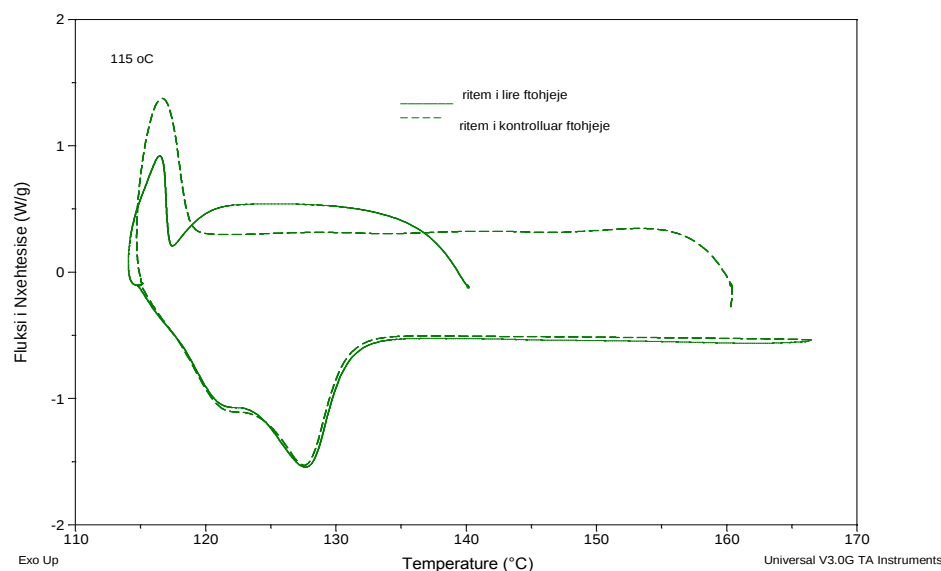


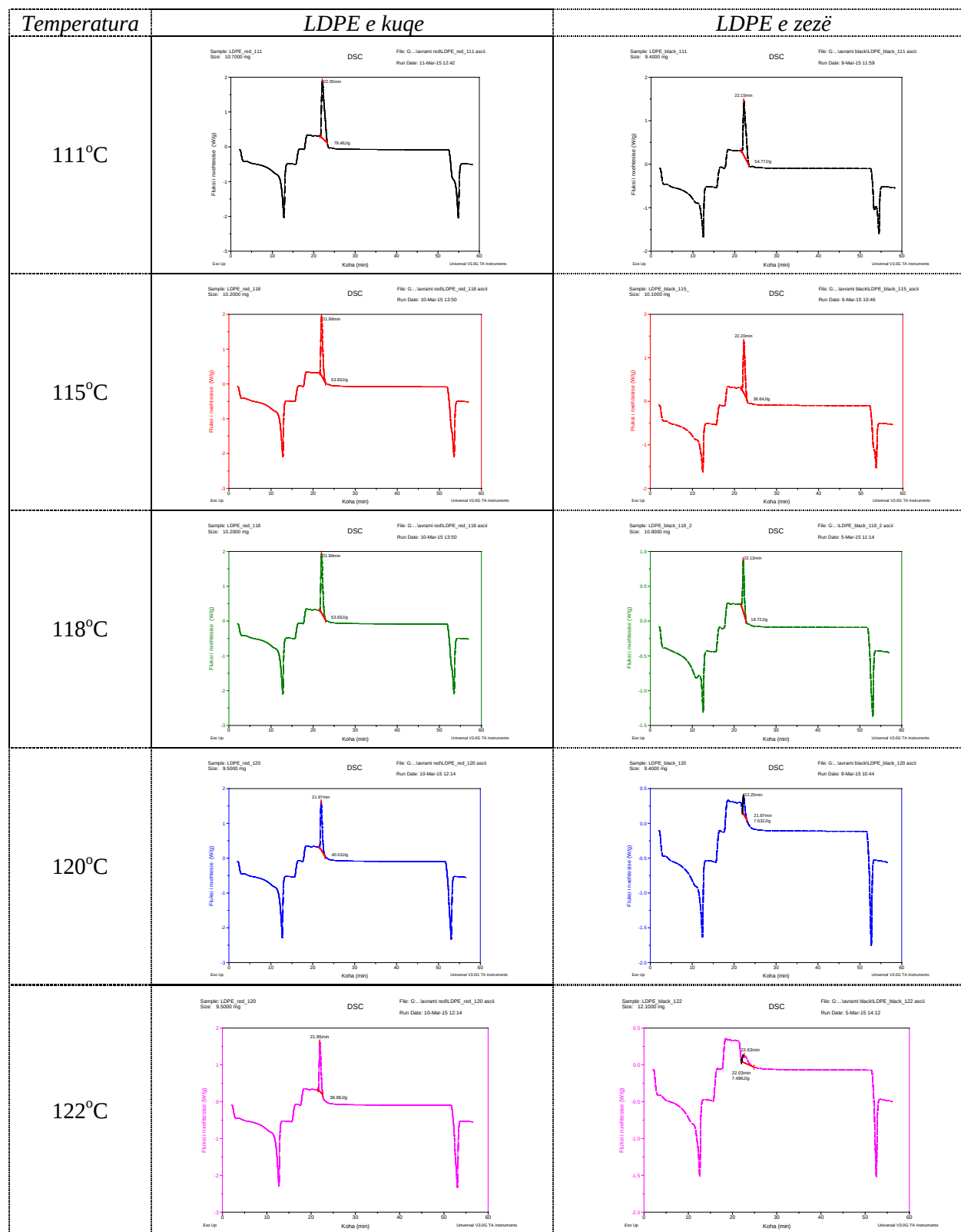
Figura.7.47. Termogramat e LDPE me ngjyrë të zezë në temperaturë kristalizimi 115°C, me ritëm të lire ftohjeje (—) dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje 10°C/min(- - -) (varësia fluksit nxehtësisë nga temperatura)

Duke vëzhguar termogramat na rezulton se:

- Shkallët që shfaqen përpara pikut të kristalizimit i dedikohen ngurtësimit të polimerit ($T < T_M$)
- Në rastin e ftohjes së lirë duke qenë se shpejtësia e kristalizimit është e madhe (shpejtësia e ftohjes e aparatit rreth 50°C/min) cilësia e kristalizimit është e dobët, peak-et e kristalizimit kanë formë jo të rregullt dhe humbet mundësia e matjes së linearitetit.
- Në rastin e ftohjes së kontrolluar, peak-u i kristalizimit në të gjitha rastet e matura ishte i pastër dhe faza e pare e kristalizimit paraqet linearitet.

7.6.2 Kinetika e kristalizimit Izotermik

Për të studiuar kinetikën e përgjithëshme të kristalizimit është analizuar efekti i temperaturave të ndryshme të kristalizimit në kushte izotermike. Temperaturat në të cilat janë kryer matjet e izotermave janë: 111°C, 115°C, 118°C, 120°C, 122°C, duke u kujdesur të mbulojnë diapazonin e temperaturës ku luhaten peak-et e kristalizimit për polimerin që studiojmë [49, 60, 61].

Figura.7.48. Termogramat për studimin izotermik në temperaturat e kristalizimit T_c

Në Fig.7.48 paraqitet nga një termogramë për cdo temperaturë të paracaktuar kristalizimi T_c , për të dy materialet e zgjedhura për studim. Për çdo rast është paraqitur analizimi i bërë nga software i TMDSC dhe llogaritja e përqindjes së kristalinitetit. Këto rezultate të përmbledhura paraqiten në Tabelën.7.10.

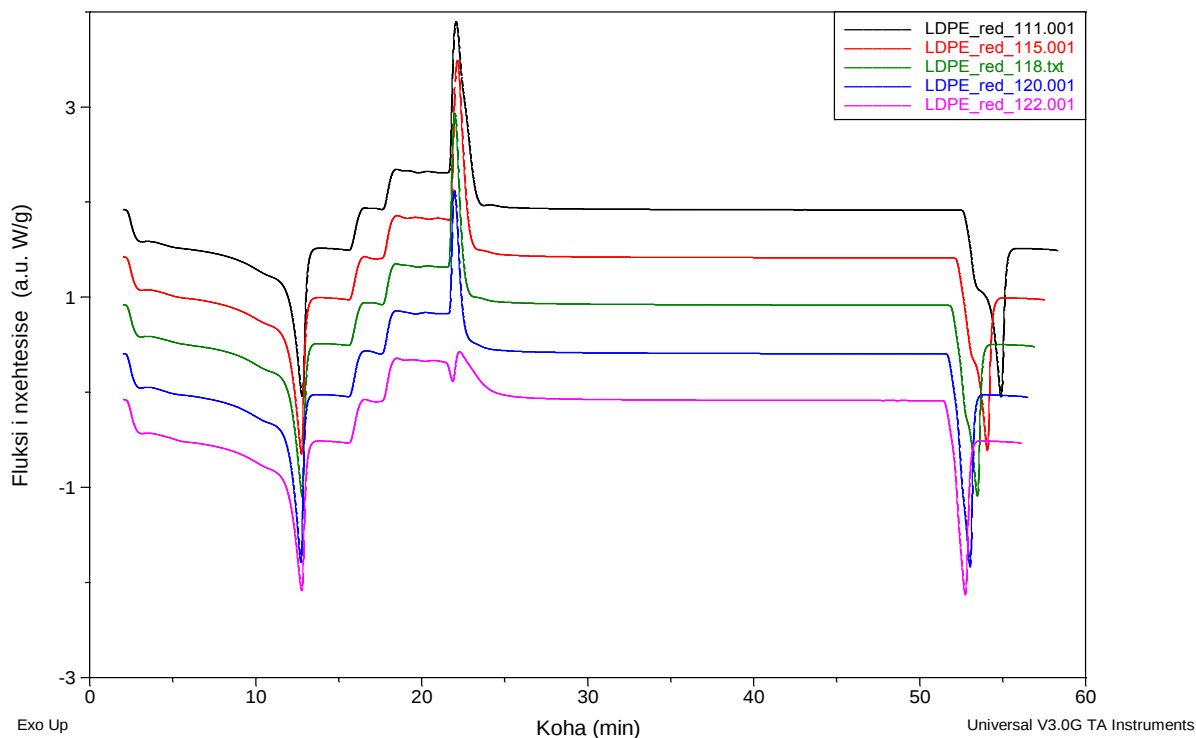


Figura7.49. Termogramat për LDPE e kuqe në të gjitha temperaturat e paracaktuara të kristalizimit T_c , [111 °C, 115 °C, 118 °C, 120 °C, 122 °C], të mbivendosura sipas OY

Për tu bërë më të qarta ndryshimet e termogramave që vijnë në temperatura të ndryshme kristalizimi brenda të njëjtës ngjyrë dhe nga ngjyra e kuqe tek e zeza, termogramat e të pesë temperaturave mbivendosen si në Fig. 7.49 dhe Fig.7.50.

Nga paraqitja e mëposhtme rikonfirmohet që ka përsëritshmëri edhe në këtë rast përse i përket trajtës së termogramës. Peak-et e shkrirjes dhe kristalizimit në ciklin e parë ndodhen pothuajse në të njëjtën vertikale, si për LDPE e kuqe ashtu edhe për LDPE e zezë. Në ciklin e dytë për të dy materialet, siç shikohet në Fig.7.49 dhe Fig. 7.50, peak-et e shkrirjes janë të spostuara në kohë. Kjo është e pritshme teorikisht për shkak të historikut termik të mostrave, sepse kanë kaluar ciklin e parë shkrirje dhe kristalizim [62]. Nga ana tjetër sa më afër temperaturës së shkrirjes të

jetë temperatura e kristalizimit, aq më pak kohë i duhet materialit për tu shkrirë, sepse vargjet molekularë nuk janë të paketuara mirë ndaj duan pak kohë për tu çorganizuar [43, 60, 61]

Ndryshimet në formën dhe madhësinë e peak-ve të shkrirjes dhe kristalizimit në varësi të temperaturës së paracaktuar të kristalizimit që shihen në Fig.7.49 dhe Fig. 7.50, tregojnë se, duke ju afruar temperaturës së shkrirjes, materiali është më tepër në gjendje amorfë sesa në gjendje kristaline[63-65] Kjo vlen si për LDPE e kuqe ashtu edhe për LDPE e zezë.

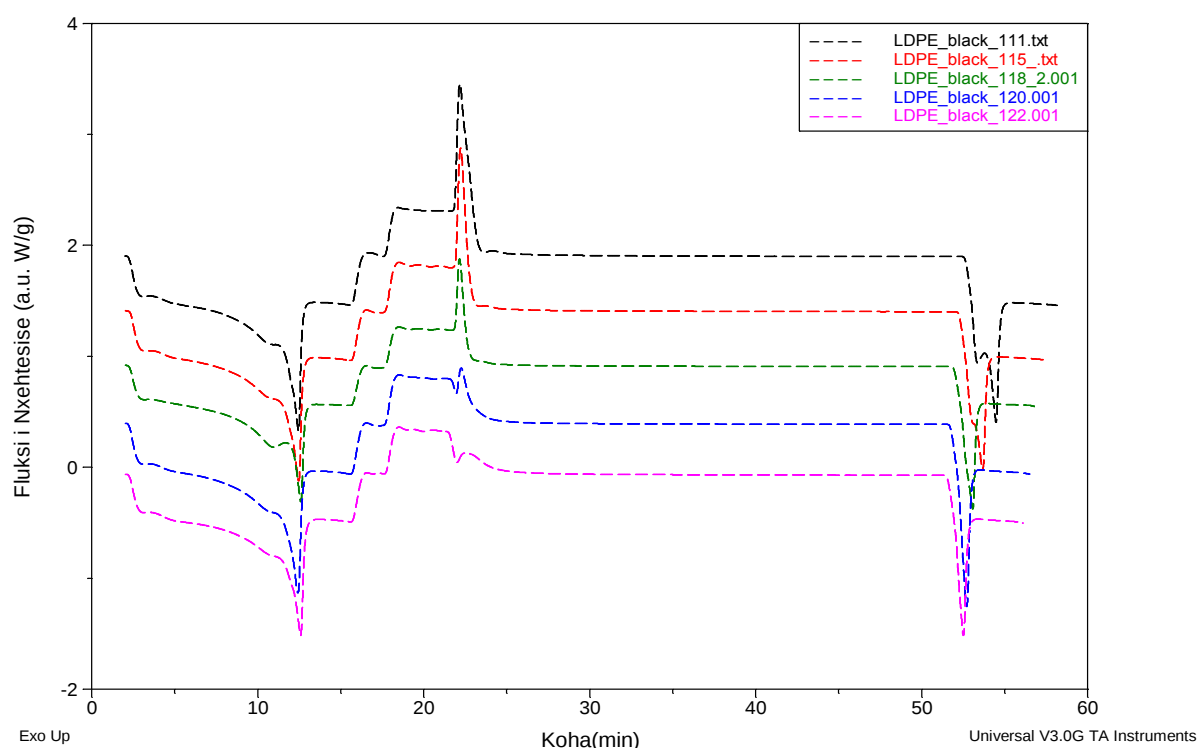


Figura.7.50. Termogramat për LDPE e zezë në të gjitha temperaturat e paracaktuara T_c , [111 °C, 115 °C, 118 °C, 120 °C, 122 °C], të mbivendosura sipas OY

Nëse bëhet krahasimi midis LDPE të kuqe dhe asaj të zezë, vërehet se në $T_c=111^\circ\text{C}$, peak-u i kristalizimit tek LDPE e kuqe më i lartë sesa tek LDPE e zezë për të njëjtën T_c . Kjo tregon se LDPE e zezë ka përqindje më të ulët kristaliniteti siç tregohet në tab 7.10. Shikohet se forma e peak-ut në $T_c=122^\circ\text{C}$, është shumë më e butë dhe e gjerë, në krahasim me të njëjtën temperaturë për LDPE kuqe. Rezultat i pritshëm po të kemi parasysh se, nga karakterizimi me të gjitha metodat, LDPE e zezë na rezulton me kristalinitet më të ulët [64, 65].

Tabela 7.10. Të dhënat eksperimentale të termogramave dhe llogaritjet e kristalinitetit për LDPE e ricikluar me ngjyrë të kuqe dhe ngjyrë të zezë

	LDPE e kuqe					LDPE e zezë				
Temperatura °C	ΔH J/g	X_{cc} %	T_{cf} °C	T_{cc} °C	Momenti kohor i kristalizimit (min)	ΔH J/g	X_{cc} %	T_{cf} °C	T_{cc} °C	Momenti kohor i kristalizimit (min)
111	79.48	27.4±0.8	120.44	118.03	22.05	54.77	18.9±0.7	119.09	116.81	22.15
115	64.13	22.1±0.9	119.97	117.58	22.13	36.64	12.6±0.4	118.82	116.60	22.2
118	53.83	18.6±1.1	120.67	119.04	21.98	19.72	6.8±0.5	118.89	118.04	22.13
120	40.03	13.8±0.6	120.60	120.30	21.97	7.69	2.7±0.3	-	119.76	22.25
122	36.86	12.7±0.8	120.58	120.32	21.95	7.49	2.6±0.6	-	121.94	22.63

Rezultatet për përqindjen e kristalinitetit në temperaturat e paracaktuara të kristalizimit, për të dy materialet në studim janë paraqitur në Fig 7.51.

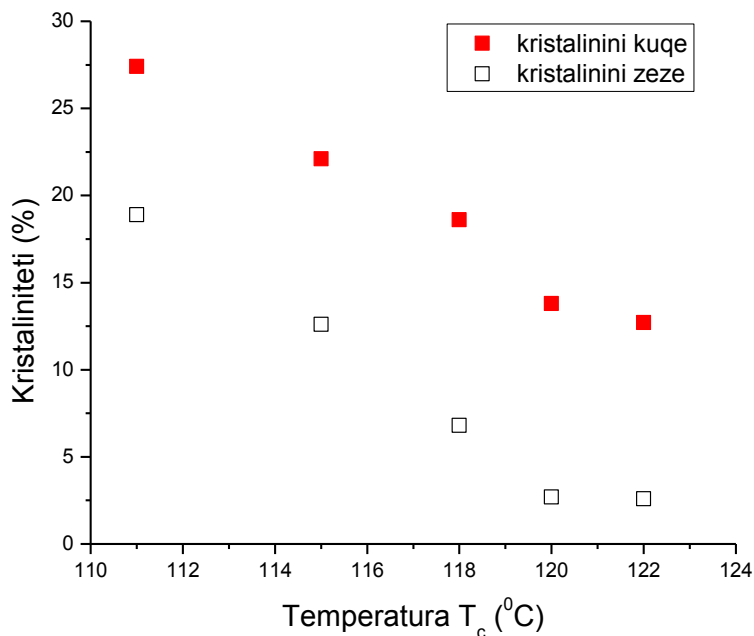


Figura.7.51. Trendi i kristalinitetit në varësi nga temperatura e kristalizimit izotermik për LDPE e kuqe [■] dhe për LDPE e zezë [□].

Siç shikohet nga paraqitja grafike, sa më shumë të afrohet temperatura e paracaktuar e kristalizimit të T_c me temperaturën e shkrirjes aq më e vogël është përqindja e kristalinitetit si për LDPE e kuqe ashtu edhe për LDPE me ngjyrë të zezë. Në krahasimin midis të kuqes dhe të zezës, shikohet qartë që për të njëjtat temperatura kristalizimi T_c , LDPE e ricikluar me ngjyrë të zezë ka kristalinitet më të ulët dhe kështu cilësi fiziko mekanike më të dobëta, duke patur parasysh që po studjojmë qese të përdorimit të përditshëm rezultuar kjo edhe me metodat më lart [68].

7.6.3 Disa përfundime për kinetikën izotermike

Në mënyrë të përmblodhur për sa i përket kinetikës izotermike konkludohet se tek të dy materialet ka:

- Përsëritshmeri në trajtën e përgjithshme të termogramës, pra nuk ka ndryshime thelbësore strukturore të materialit të ricikluar.
- Ka spostim me kohën të peak-ve të shkrirjes, siç citohet në studime të ngjashme [49]

- Peak-e janë më të mprehta në temperaturën $T_c=111^\circ\text{C}$, për të dy materialet në studim, pra kanë përqindje më e lartë kristaliniteti
- Ka ndryshime të X_c si pasojë e cilësisë së ndryshme të të dy materialeve konfirmuar dhe nga analizimet më sipër.
- Tek LDPE e zezë, duke ju afruar temperaturës së shkrirjes tendenca për të qenë më tepër amorf sesa në gjendje kristaline është më e theksuar se tek LDPE e kuqe.

7.7 Koeficientët e Avramit

Në këtë pjesë të studimit, është analizuar kristalizimi izotermik i LDPE së kuqe dhe të zezë në diapazonin e temperaturave të paracaktuara të kristalizimit ($T_c=122^\circ\text{C}$ - 111°C) nga këndvështrimi e modelit të Avramit për kristalizimin e përgjithshëm [18-21].

Shkalla e përshtatshmërisë së modelit të Avramit, është analizuar për pjesën lineare të varësisë së kristalinitetit relativ nga koha për të dy ngjyrat, dhe në të pesta temperaturat e ndryshme të kristalizimit. Rezultatet janë interpretuar duke u përpjekur të japim një shpjegim mbi mekanizmin e kristalizimit në materialet që ne studiojmë.

7.7.1 Përcaktimi i koeficientëve të Avramit

Për të sqaruar këtë pikë, të dhënat tona eksperimentale i modelojmë me ekuacionin e Avramit të dhënë në ekuacionin (3.3) [18]. dhe vlerat e parametrave janë llogaritur duke përdorur ekuacionin (3.5). Për të bërë linearizimin e kurbave, studimi është përqëndruar në pjesën e të dhënave eksperimentale nga fillimi deri në pikën maksimale të kristalizimit për çdo mostër dhe për të gjitha temperaturat e kristalizimit [20, 49, 66-68]. Në Fig.7.52 dhe Fig.7.53 paraqiten kurbat e kristalinitetit relativ kundrejt kohës e llogaritur me ekuacionin (3.6) për pjesën e kristalizimit me të dhënat e marra nga TMDSC, në çdo temperaturë kristalizimi respektivisht. Përpunimet matematikore të mëtejshme të këtyre të dhënave bëhen duke bërë korrigjimin në vlerat e kohës së matjes. Si kohë eksperimentale konsiderohet koha e fillimit të kristalizimit në cdo rast si në Fig 7.54 dhe Fig.7.55. Nga Fig 7.52 dhe Fig.7.53 shihet qartë që edhe kristaliniteti relativ ndryshon me ndryshimin e temperaturës së kristalizimit. Sa më afër temperaturës së shkrirjes të jetë ajo aq më e ulët është kristaliniteti i të dy mostrave [49, 69, 70 71] . Peak-et më të

larta të kristalinitetit janë në temperaturat 111°C dhe 115°C. Nga krahasimi i LDPE së kuqe me atë të zezë është e dukshme që kristalinitet më të lartë ka LDPE e ricikluar me ngjyrë të kuqe.

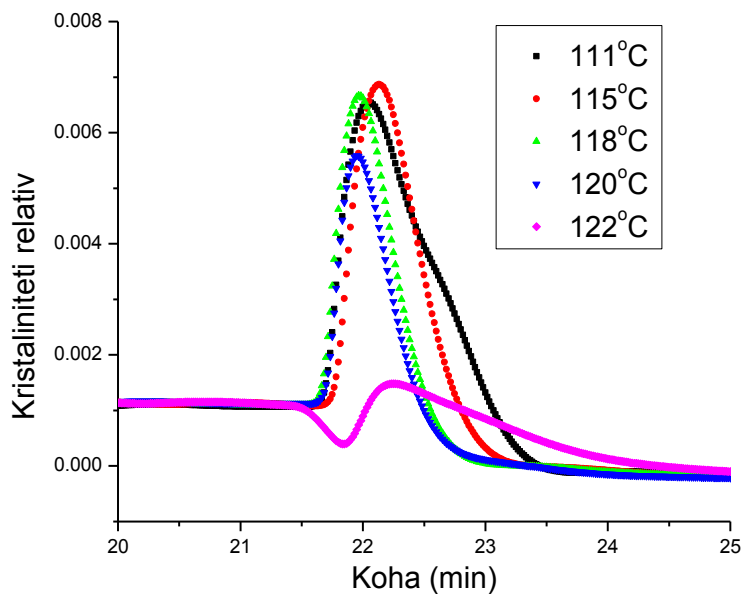


Figura.7.52. Kristaliniteti relativ kundrejt kohës reale të matjes në TMDSC për LDPE të kuqe.

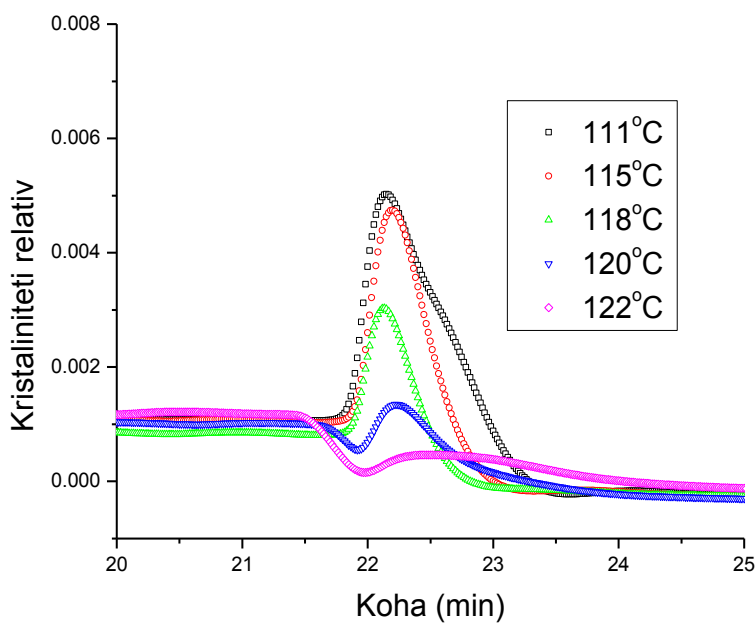


Figura 7.53. Kristaliniteti relativ kundrejt kohës reale të matjes në TMDSC për LDPE të zezë.

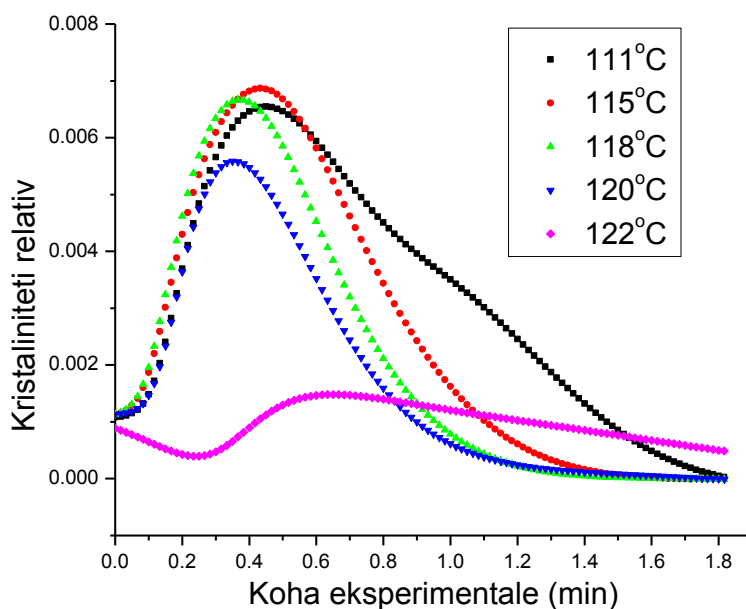


Figura.7.54. Kristaliniteti relativ kundrejt kohës eksperimentale te kristalizimit për LDPE e kuqe.

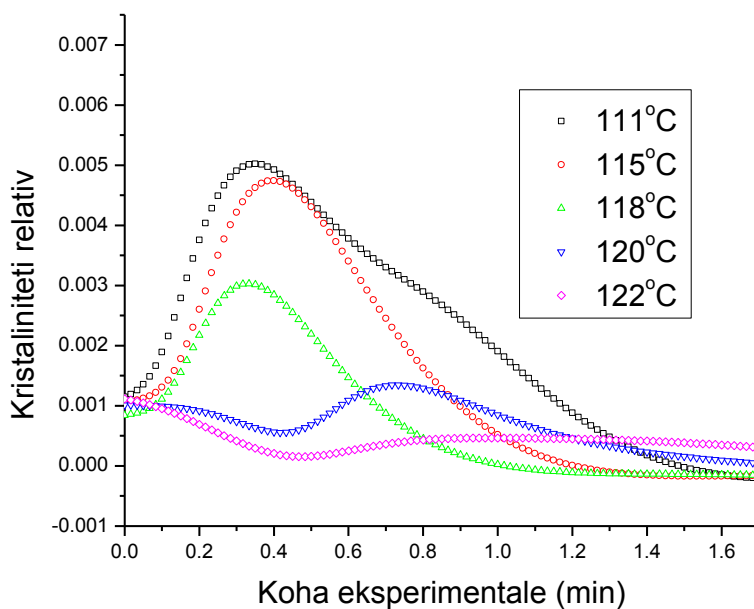


Figura. 7.55. Kristaliniteti relativ kundrejt kohës eksperimentale te kristalizimit për LDPE e zezë.

Modelimi i rezultateve eksperimentale paraqitet në Fig.7.56 - 7.65. Me anë të programit OriginLab është bërë linearizimi i kurbave eksperimentale me qëllim që të përcaktohen

koeficientët e Avramit [18, 19]. Nga paraqitjet grafike mund të shihet se ekuacioni Avramit nuk është në gjendje të kënaqë tërësinë e të dhënave eksperimentale dhe se dallimi është më i dukshëm me rritjen e temperaturës izotermike. Kështu, në fillim të procesit të kristalizimit ekuacioni Avrami përputhet mjaft mirë me të dhënat eksperimentale, duke ruajtur kuptimin fizik të parametrave. Linearizimet e bëra për pjesën e kristalizimit, për të dyja mostrat dhe në të pesta vlerat e paracaktuara të T_c janë paraqitur në figurat e mëposhtme. Në linearizimet e bëra në figurat e mëposhtme, shikohen ndryshime të vogla të pjerrësive të kurbave dhe prerjes së tyre me boshtin OY, në T_c të ndryshme për të njëjtën mostër ç'ka tregon për ndryshime të vogla të vlerave të koeficientëve të “K” dhe “n” të Avramit. Koeficienti “K” jepet nga ndërprerja e kurbës lineare me boshtin OY, ndërsa koeficienti “n” jepet nga pjerrësia e kurbës. Në temperatura të ndryshme kristalizimi [49, 72-75].

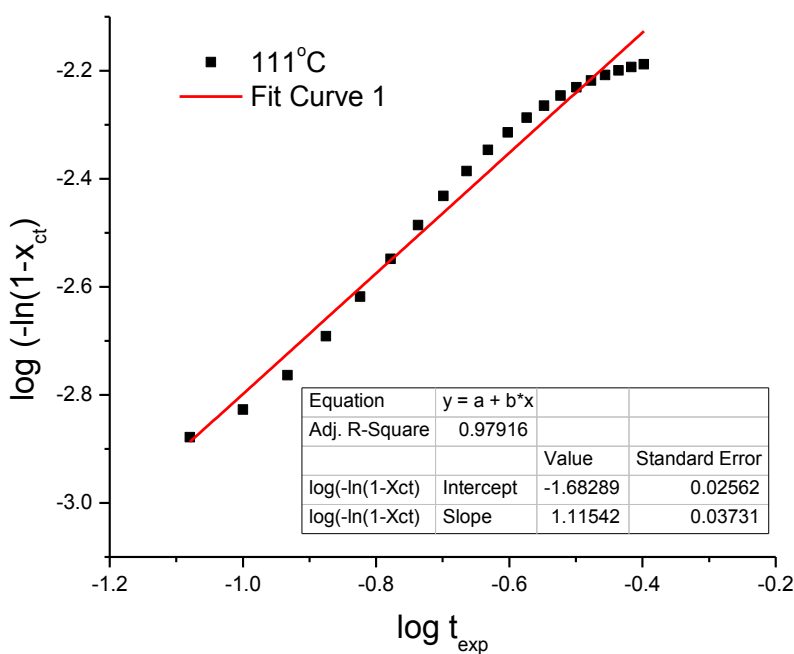


Figura.7.56. Linearizimi i $\log(-\ln(1-x_{ct}))$ kundrejt $\log t_{exp}$ në $T_c=111^\circ\text{C}$ për LDPE e kuqe.

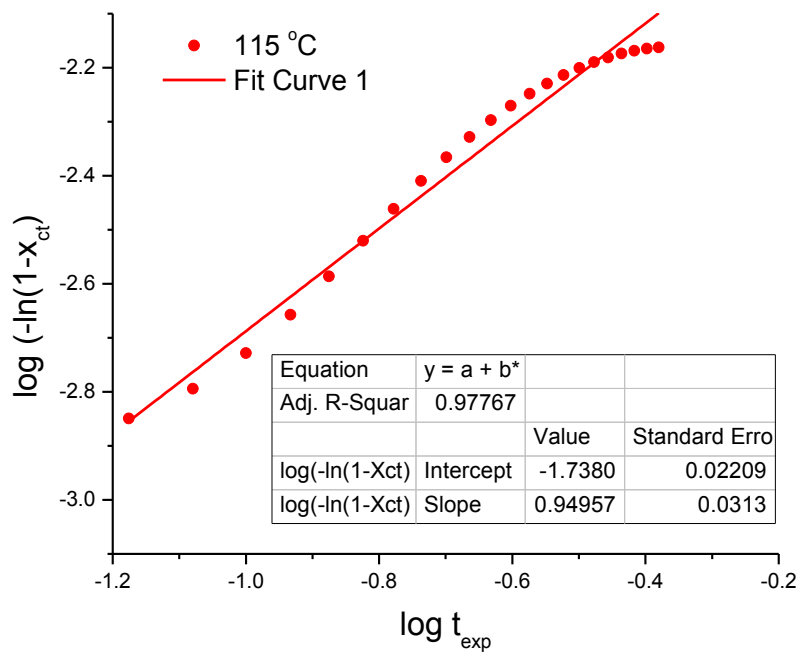


Figura.7.57. Linearizimi i $\log(-\ln(1-x_{ct}))$ kundrejt $\log t_{exp}$ në $T_c=115^\circ\text{C}$ për LDPE ekuqe.

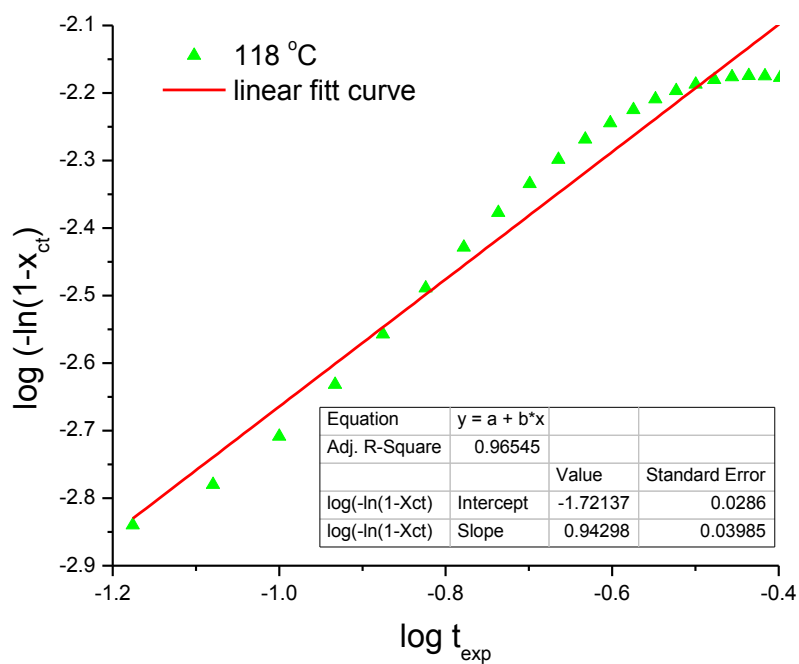


Figura.7.58. Linearizimi i $\log(-\ln(1-x_{ct}))$ kundrejt $\log t_{exp}$ në $T_c=118^\circ\text{C}$ për LDPE e kuqe

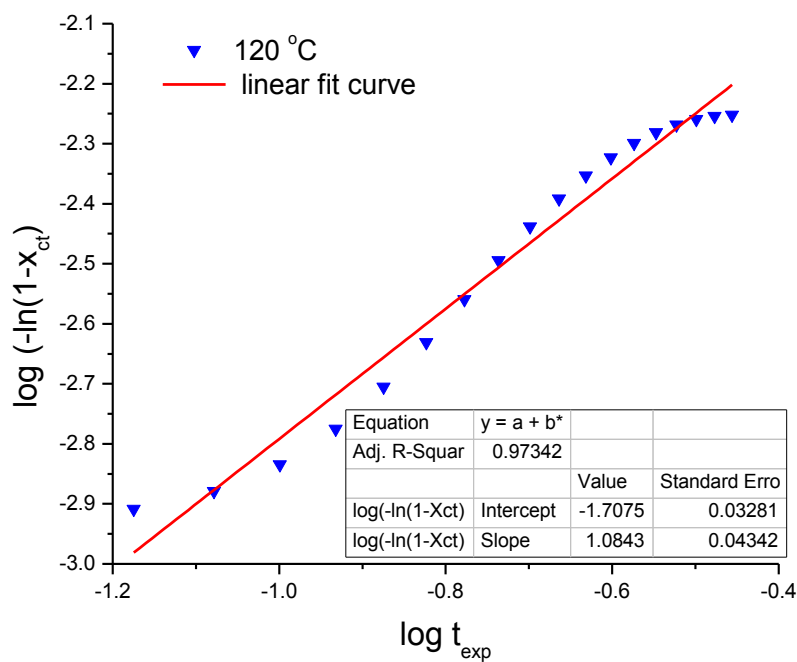


Figura.7.59. Linearizimi i $\log(-\ln(1-x_{ct}))$ kundrejt $\log t_{exp}$ në $T_c=120^\circ\text{C}$ për LDPE e kuqe

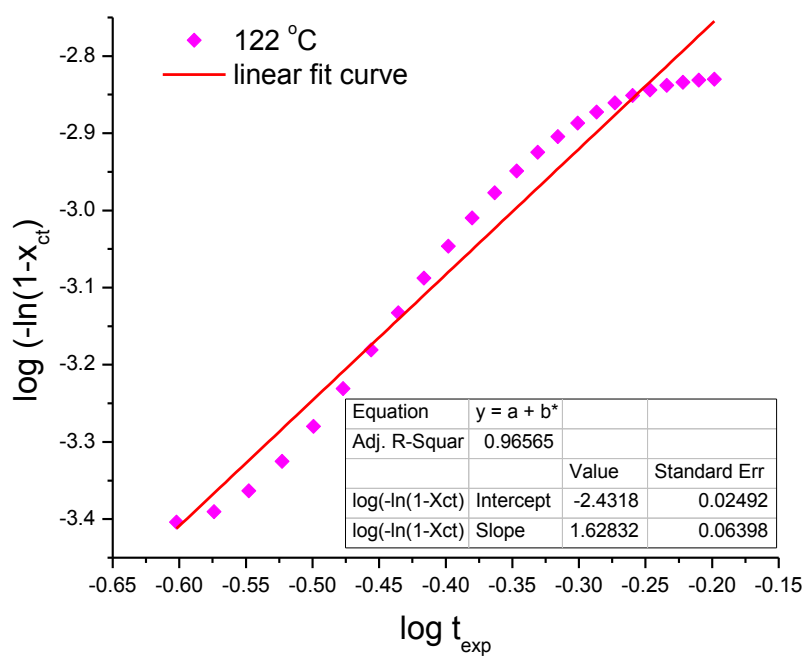


Figura.7.60. Linearizimi i $\log(-\ln(1-x_{ct}))$ kundrejt $\log t_{exp}$ në $T_c=122^\circ\text{C}$ për LDPE e kuqe

Dallimi tregon fillimin e ndryshimeve në vlerat e parametrave për shkak të ndryshimeve në forcat lëvizëse ose në lëvizjen kontrolluese, në shfaqjen e fenomenit të kristalizimit sekondar [52].

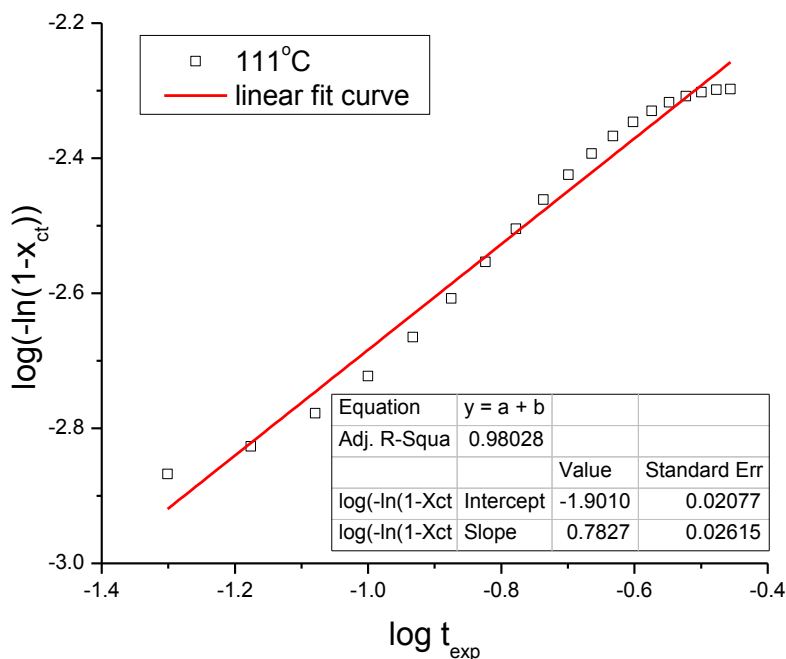


Figura.7.61. Linearizimi i $\log(-\ln(1-x_{ct}))$ kundrejt $\log t_{exp}$ në $T_c=111^\circ\text{C}$ për LDPE e zezë.

Siç shikohet nga të gjithë grafikët e fig 7.56 – 7.65, për të dy materialet në studim në të gjitha temperaturat e kristalizimit T_c , pjesa e parë e kurbave është pothuajse lineare dhe me rritjen e kohës së kristalizimit kurbat e humbin linearitetin, pra humb edhe kuptimi fizik i parametrave të Avramit [47, 48, 49]

Linearizimi për LDPE e zezë, krahasuar me LDPE e kuqe ka vlera të parametrave të Avramit pak më të vogla, për tre temperaturat e para të kristalizimit. Duket qartë nga krahasimi i Fig 7.56 – 7.60 me Fig.7.61 -7.65. Kjo lidhet me faktin së kristaliniteti i LDPE së zezë është më i ulët se i të kuqes [67, 75].

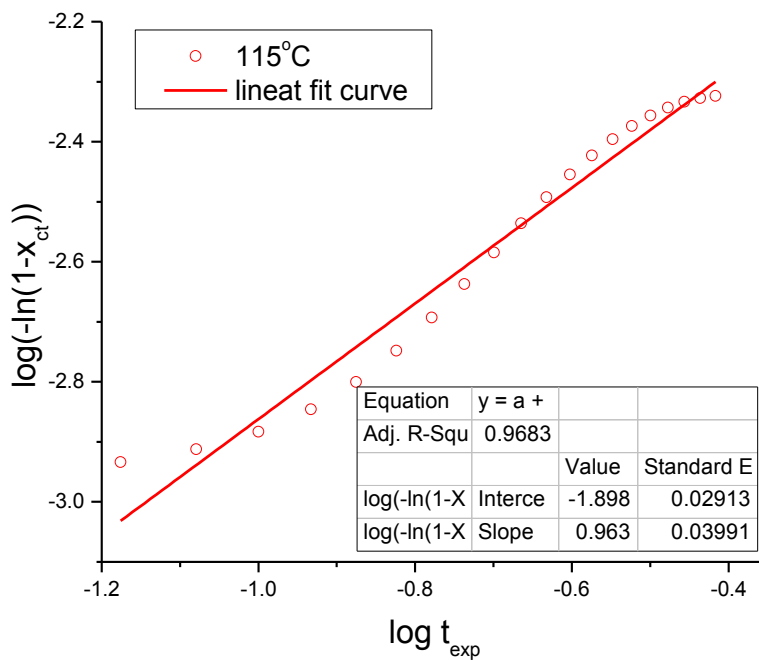


Figura.7.62. Linearizimi i $\log(-\ln(1-x_{ct}))$ kundrejt $\log t_{exp}$ në $T_c = 115^\circ\text{C}$ për LDPE e zezë.

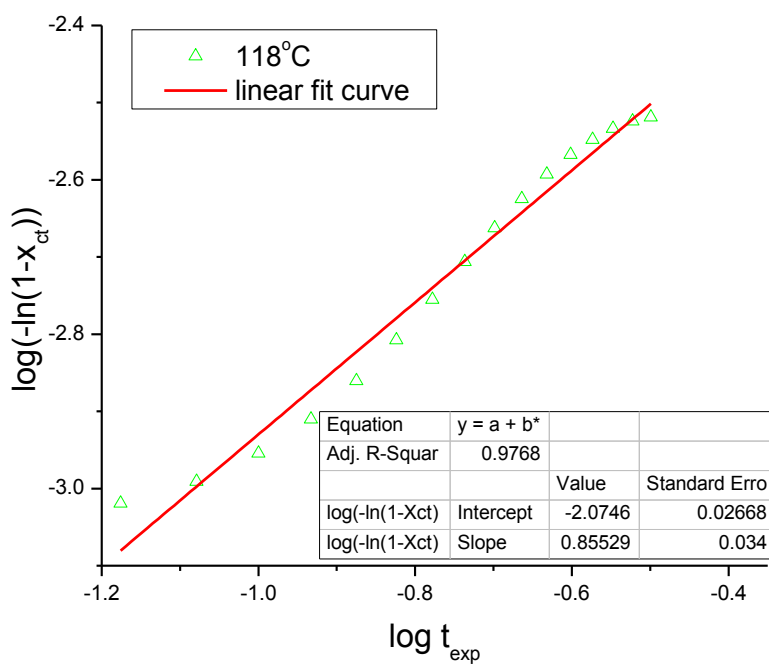


Figura.7.63. Linearizimi i $\log(-\ln(1-x_{ct}))$ kundrejt $\log t_{exp}$ në $T_c = 118^\circ\text{C}$ për LDPE e zezë.

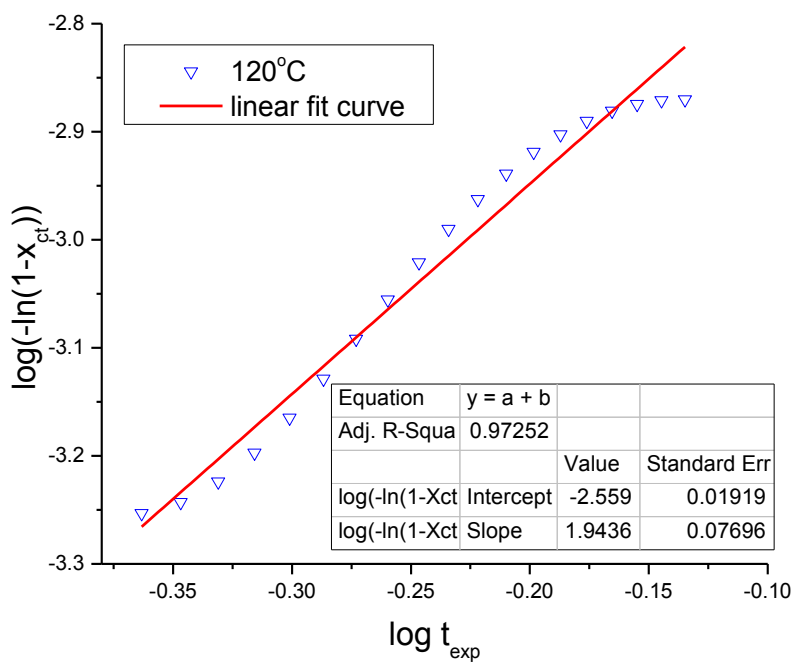


Figura.7.64. Linearizimi i $\log(-\ln(1-x_{ct}))$ kundrejt $\log t_{exp}$ në $T_c=120^\circ\text{C}$ për LDPE e zezë.

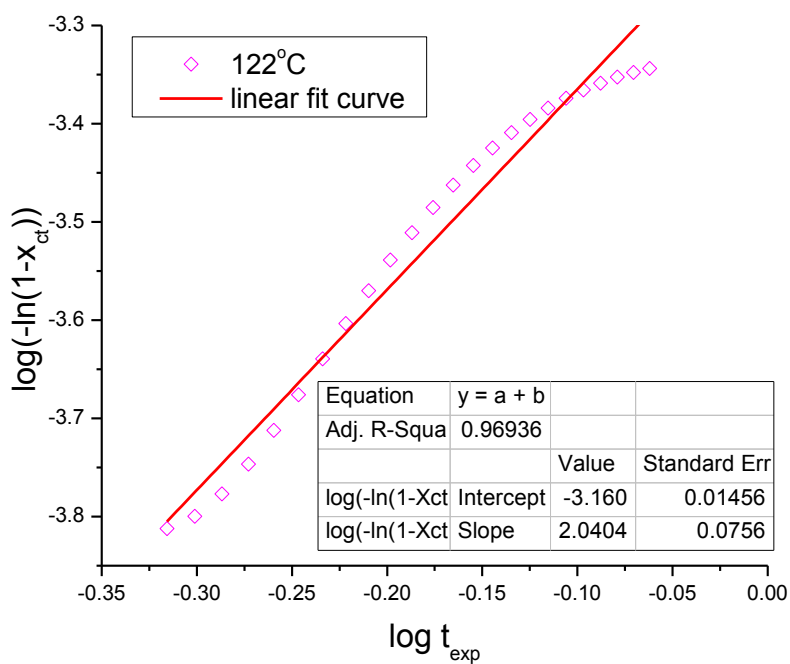


Figura.7.65. Linearizimi i $\log(-\ln(1-x_{ct}))$ kundrejt $\log t_{exp}$ në $T_c=122^\circ\text{C}$ për LDPE e zezë.

7.7.2 Analizimi i vlerave të koeficientëve të Avramit

Rezultatet e linearizimeve për koeficientët e Avramit janë paraqitur në Tabelën 7.11. Siç shikohet edhe nga tabela edhe nga Fig.7.66, $\log K$ rritet në vlerë absolute (zvogëlohet negativisht) me rritjen e temperaturës së kristalizimit po kështu edhe vlera e K , zvogëlohet me rritjen e temperaturës së kristalizimit. Kjo është e dukshme si për LDPE e kuqe ashtu edhe për LDPE e zezë. Koeficienti “ K ”, lidhet me shpejtësinë e rritjes së kristalit, mënyrën e bërthamëzimit dhe densitetin e tij [46]. Nisur nga kjo mund të thuhet për mostrat tona se me rritjen e temperaturës së kristalizimit, zvogëlohet e shpejtësia e rritjes së kristalit. Për LDPE e kuqe dhe të zezë shihet që kjo shpejtësi është më e lartë në $T_c = 111^\circ \text{C}$ dhe më e vogël për $T_c = 122^\circ \text{C}$. Shikohet se sa më afër temperaturës së shkrirjes së materialit aq më e vogël është edhe shpejtësia e rritjes së kristalit. Kjo është e pritshme teorikisht edhe e nxjerrë eksperimentalisht (paragrafi 7.2.2) [30, 31].

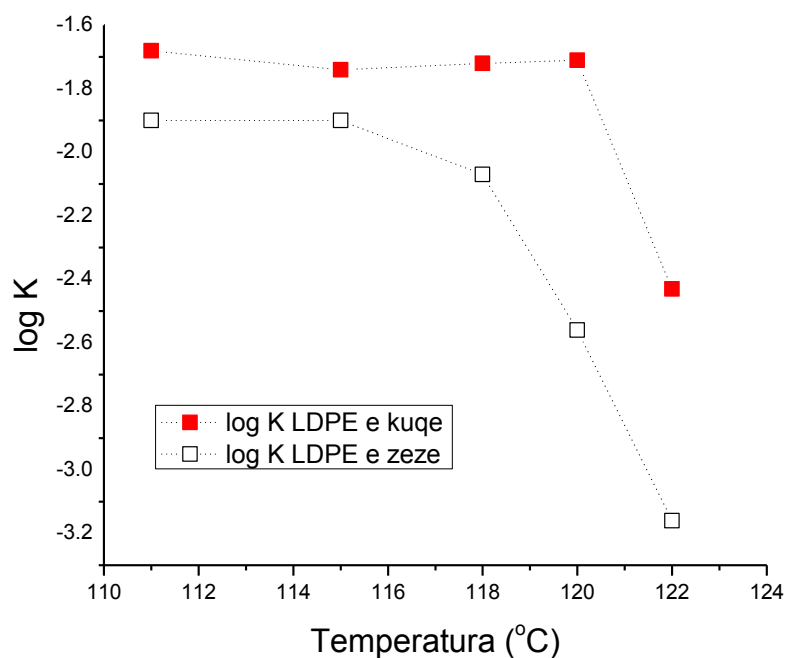


Figura.7.66. Trendi i $\log K$ kundrejt temperaturave të paracaktuara të kristalizimit, për LDPE të kuqe [■] dhe për LDPE të zezë [□].

Vlerat e $\log K$ janë më të vogla tek mostra e LDPE së zezë, krahasuar me LDPE e kuqe, pra edhe shpejtësitë e rritjes së kristalit tek LDPE e zezë janë më të vogla krahasuar me të kuqen. Kjo

lidhet edhe me kristalinitetin e ndryshëm pra edhe me sasi të ndryshme të aditivëve që ato kanë [50]. Rritja e vlerës së “K”, sa më shumë zvogëlohet temperatura e kristalizimit, tregon për rritjen e densitetit të bërthamave, prandaj edhe shpejtësia e rritjes së kristalit rritet për këto temperatura. Pra ka përputhshmëri rezultati me literaturën [49, 6, 30, 31]. Nga ana tjetër koeficienti “K”, tregon edhe mënyrën e bërthamëzimit. Duke iu referuar literaturës për vlerat tona të “K-së”, rezulton se për mostrat tona bërthamëzimi është heterogjen. Duke qenë se LDPE është e ricikluar, bërthamëzimi heterogjen, ndodh në sipërfaqe të papastërtive brenda sistemit, pra ndodh në kufijtë e molekulave të aditivëve.

Në Tabelën.7.11 janë të dukshme edhe ndryshimet e vlerave të koeficientit “n” me ndryshimin e temperaturës së kristalizimit. Ato variojnë nga $n=1.11$ në $n=1.63 \approx 2$ për LDPE e kuqe dhe nga $n=0.78$ në $n=2.04$ për LDPE e zezë. Pra kristalet e LDPE së ricikluar kanë rritje një dhe dydimensionale të kristalit në fazën e parë të kristalizimit. Pra në këtë fazë kristalet rriten në trajtë fibrilesh dhe në trajtë disku. Karakteristika kryesore e kristaleve fibrillar është mungesa e një sipërfaqe të palosur si ajo që gjendet në kristale lamellash. Në fazën e parë të kristalizimit, ku kemi dhe pjesën lineare nuk arrin të merret vlera e parametrin $n=2.5 \sim 3$ për rritjen sferike tredimensionale [18]. Rritja tredimensionale sferulitike e kristaleve mendojmë që ndodh në e fazën e dytë të kristalizimit, mbështetur edhe nga rezultatet e mikroskopisë optike të dhëna në kapitujt e parë. Vlerat e “n” janë pak më të vogla te LDPE e zezë, për shkak të kristalinitetit të ulët. Në fazën e dytë të kristalizimit humbet pjesa lineare e përafrimit të Avramit, kjo ndodh pas peak-ut të kristalizimit, Fig 7.56 – 7.65. Aty ku ndryshon pjerrësia e kurbës modeli i Avramit nuk mund të parashikojë mënyrën dhe shkallën e bërthamëzimit [18-21].

Tabela 7.11 Tabelë përmbledhëse e koeficientëve të Avramit

Materiali	LDPE të kuqe					LDPE të zezë				
Temperatura	111°C	115°C	118°C	120°C	122°C	111°C	115°C	118°C	120°C	122°C
n	1.11	0.95	0.94	1.08	1.63	0.78	0.96	0.86	1.94	2.04
log K	-1.68	-1.74	-1.72	-1.71	-2.43	-1.90	-1.90	-2.07	-2.56	-3.16
K	0.02089	0.0182	0.01905	0.0195	0.00372	0.01259	0.01259	0.00851	0.00275	6.91831E-4

7.7.3 Disa përfundime për koeficientët e Avramit.

Për sa i përket koeficientëve të Avramit konkludohet se tek të dy materialet:

- Në fillim të procesit të kristalizimit ekuacioni Avrami përputhet mjaft mirë me të dhënat eksperimentale.
- Në linearizimet e bëra për të dy mostrat në studim vihen re ndryshime të vogla të pjerrësive të kurbave dhe prerjes së tyre me boshtin OY në temperatura të ndryshme kristalizimi.
- Rezultatet e linearizimeve tregojnë se $\log K$ dhe rrjedhimisht edhe K , kanë vlera të ndryshme në temperatura të ndryshme T_c .
- Vlerat e $\log K$ janë më të vogla tek mostra e LDPE së zezë, krahasuar me LDPE e kuqe, pra edhe shpejtësitë e rritjes së kristalit tek LDPE e zezë janë më të vogla krahasuar me të kuqen
- Me rritjen e temperaturës së kristalizimit, zvogëlohet vlera e “ K ”, si rezultat zvogëlohet e shpejtësia e rritjes së kristalit, densiteti i bërthamave dhe përcaktohet mënyra e bërthamëzimit. Duke iu referuar literaturës për vlerat tona të “ K -së”, rezulton se për mostrat tona ai është bërthamëzim heterogjen. Meqenëse mostrat tona janë LDPE e ricikluar, bërthamëzimi heterogjen, ndodh në sipërfaqe të papastërtive brenda sistemit, pra ndodh në kufijtë e molekulave të aditivëve.
- Vlerat e parametrin “ n ” tregojnë se kristalet e LDPE së ricikluar kanë rritje një dhe dydimensionale, në fazën e parë të kristalizimit.

KAPITULLI VIII Konkluzione dhe Rekomandime

8.1 Konkluzione të përgjithshme

Gjatë këtij punimi është realizuar studimi i vetive, strukturës, kristalizimit dhe vetive termike të disa polimerëve industrialë që operojnë në tregun shqiptar. Për studim janë marrë mostra të gomave poliurethan (PUR), polipropilen izotaktik (IPP) i pastër dhe ricikluar, polietileni me densitet të ulët (LDPE) i pastër dhe i ricikluar. Nga studimi i përcjellshmërisë termike të gomave PUR me anë të aparatit të përcjellshmërisë termike konkludojmë se:

- Gomat PUR me të njëjtin densitet, por me trashësi të ndryshme kanë përcjellshmëri termike e cila zvogëlohet me rritjen e trashësisë së mostrës.
- Gomat PUR me të njëjtën trashësi por me densitete të ndryshme, kanë përcjellshmëri termike që rritet me rritjen e densitetit.
- Rezistenca e kalimit të nxehtësisë ($1/k$) zvogëlohet me rritjen e densitetit tek gomat PUR me të njëjtën trashësi.
- Mostrat e gomave PUR me densitete të ndryshme, por me të njëjtën trashësi shfaqin kapacitete termike të ndryshme gjatë fazës së nxehjes.

Me anë të metodës së Mikroskopisë Optike për studimin e kinetikës së kristalizimit të polimerëve nga shkrirja konkludojmë që:

- Në kushtet e bërthamëzimit homogjen dhe izotermik për një temperaturë kristalizimi T_C shpejtësia e bërthamëzimit është konstante dhe bërthamat e reja krijohen në mënyrë uniforme me rritjen e intervalit kohor.
- Me rritjen e shkallës së superftohjes ΔT , rritet numri i bërthamave dhe zvogëlohen rrezet e sferuliteve.
- Sferulitet kanë një shpejtësi rritjeje konstante që varet vetëm nga temperatura e kristalizimit. Ka një përputhje të plotë të kurbës eksperimentale me parashikimet teorike për varësinë e shpejtësisë së bërthamëzimit dhe shpejtësisë së rritjes së rrezes së sferulitit nga temperatura e kristalizimit.
- Në shpejtësi të ndryshme ftohjeje IPP e pastër kristalizon në mënyra të ndryshme.
- Nga krahasimi i IPP 100% të pastër me IPP e ricikluar, vihet re se në polypropylenin e ricikluar përmasat e sferuliteve janë shumë të vogla me rreze praktikisht të pamatshme dhe në

një numër shumë të madh në krahasim me IPP e pastër për shkak të papastërtive të cilët luajnë rolin e agjentëve të bërthamëzimit.

Në spektrogramat e marra eksperimentalisht:

- U shfaqën 3 grupet e peak-ve karakteristike të LDPE së pastër. Pra LDPE e ricikluar nuk ka ndryshime thelbësore strukturore nga LDPE e pastër.
- Peak-u në 1460 cm^{-1} , i dedikohet përkuljes *gërsherë* të grupeve CH_2
- Peak-u në 1353 cm^{-1} , i përket zonës amorge të polimerit
- Mostrat e ngjyrave të ndryshme në zonën 726 cm^{-1} shfaqin intensitete të ndryshme të peak-ut, kjo për shkak të sasive të ndryshme të aditivëve që ato kanë.
- Prezenca e peak-ve me intensitet të ulët në zonën nën $1300\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, për të gjitha mostrat e LDPE së ricikluar, tregon për prezencën e aditivëve në LDPE e ricikluar.

Me difraktogramat e marra eksperimentalisht me anë të metodës së difraksionit me rreze X, vërtetojmë se:

- LDPE e ricikluar është material gjysmëkristalin.
- Nga analiza cilësore evidentohet prania e fazës së TiO_2 dhe CaCO_3 si aditivë të shtuar për përmirësimin e kristalinitetit të polimerit dhe vetive fizike të tij.
- Nga llogaritjet konkludojmë se mostrat e LDPE së ricikluar kanë përqindje kristaliniteti të ndryshme, për shkak të sasive të ndryshme të aditivëve të shtuar gjatë procesit të riciklimit.
- Me anë të kësaj metode arrijmë në konkluzionin se LDPE opake dhe e kuqe ka cilësi më të mirë se të gjitha mostrat e tjera, sepse ka përqindjen më të lartë të kristalinitetit. LDPE e zezë ka cilësi më të keqe, sepse ka përqindjen më të ulët të kristalinitetit.

Nga rezultatet e termogramave të marra nga analiza termike e motrave të LDPE së ricikluar me ngjyra të ndryshme të kryer me aparatin TMDSC konkludojmë se

- Nga riciklimi materiali nuk pëson ndryshime strukturore dhe ruan vetitë termoplastike.
- Nga pikëpamja sasiore vumë re që përqindja e kristalinitetit është e ndryshme në mostrat e ngjyrave të ndryshme e varur nga sasia e aditivëve të përdorur gjatë riciklimit
- Sasia e kristalinitetit të matur është e krahasueshme me vlerat në literaturë (30~40%)

Nga krahasimi i termogramave gjatë ftohjes së mostrave me shpejtësi të kontrolluar dhe me ftohje të lirë nxjerrim se

- Në rastin e ftohjes së lirë, peak-et e kristalizimit kanë formë jo të rregullt, cilësia e kristalizimit është e dobët dhe humbet mundësia e matjes së linearitetit.

- Në rastin e ftohjes së kontrolluar, peak-et e kristalizimit në të gjitha rastet e matura kanë formë të rregullt e të mprehtë dhe faza e parë paraqet linearitet.

Nga termogramat e marra në analizën termike të kinetikës izotermike të mostrave të LDPE së ricikluar me ngjyrë të kuqe dhe me ngjyrë të zezë nxjerrin se tek të dy materialet ka:

- Përsëritshmëri në trajtën e përgjithshme të termodiagramës dhe spostim me kohën të peak-ve të shkrirjeve të dy materialeve në temperatura të ndryshme kristalizimi.
- Peak-et janë më të mprehta në temperaturën $T_c=111^\circ\text{C}$, pra edhe kristaliniteti dhe cilësia kristalit ishte më e mire.

Nga krahasimi i rezultateve të LDPE së ricikluar të kuqe me atë me ngjyrë të zezë nxjerrim si konkluzion që:

- Ka ndryshime të X_c si pasojë e cilësisë së ndryshme të dy materialeve konfirmuar dhe nga analizimet më sipër. Përqindje me të lartë kristaliniteti kishte LDPE e kuqe dhe përqindje më të ulët LDPE zezë.
- Tek LDPE e zezë, duke ju afruar temperaturës së shkrirjes tendenca për të qenë më tepër amorf sesa kristalin është më e theksuar se tek LDPE e kuqe.
- Nga analiza e kinetikës izotermike të kristalizimit të LDPE së kuqe dhe të zezë me anë të modelit të Avramit konkludojmë se në fillim të procesit të kristalizimit ky ekuacion të përputhet mjaft mirë me të dhënat eksperimentale për të dyja materialet në studim.
- Ka ndryshime të pjerrësive të kurbave të linerizimeve dhe prerjes së tyre me boshtin OY shoqëruar kjo me ndryshime të vlerave të koeficientit “K” dhe “n” në temperatura të ndryshme kristalizimi T_c për të njëjtën mostër dhe nga LDPE e kuqe tek e zeza.
- Vlerat e $\log K$ janë më të vogla tek mostra e LDPE së zezë, krahasuar me LDPE e kuqe, pra edhe shpejtësitë e rritjes së kristalit tek LDPE e zezë janë më të vogla krahasuar me të kuqen.
- Me rritjen e temperaturës së kristalizimit, zvogëlohet vlera e “K”, si rezultat zvogëlohet e shpejtësia e rritjes së kristalit. Duke iu referuar literaturës për vlerat tona të “K-së”, rezulton se për mostrat tona mënyra e bërthamëzimit është heterogjene. Duke qenë se LDPE është e ricikluar, bërthamëzimi ndodh në kufijtë e molekulave të aditivëve të cilat luajnë rolin e papastërtive në strukturën e polimerit.
- Vlerat e koeficientit “n” tregojnë se kristalet e LDPE së ricikluar kanë rritje një dhe dydimensionale, në fazën e parë të kristalizimit.

8.2 Rekomandime

Studimi i materialeve polimerikë dhe sidomos i polimerëve të ricikluar është një fushë mjaft interesante që po merr zhvillim shumë të madh në këto vitet e fundit dhe që ofron mundësira të shumta hulumtimi.

Duke qenë se në studimin tonë përdorëm materiale polimerikë të tregut industrial shqiptar do të shikohet në studimet në vazhdim mundësia e krahasimeve të cilësisë së produkteve midis kompanive të ndryshme shqiptare që merren më riciklimin. Do të shikohet mundësia e sugjerimeve konkrete në këto fabrika në drejtim të rritjes së cilësisë së materialit të ricikluar. Këto sugjerime do të konsistojnë në drejtim të llojit dhe sasisë së aditivëve të përdorur gjatë riciklimit.

Modeli i Avramit është një model empirik shumë i mirë për përcaktimin e disa parametrave fizikë që lidhen me mënyrën dhe shpejtësinë e bërthamëzimit, si edhe me gjeometrinë e rritjes së kristalit. Duke qenë se ky model ka kufizime vetëm për pjesën e parë të kristalizimit, do të vazhdohet puna për krahasimin e tij me një tjetër model që studjon kristalizimin e përgjithshëm të polimerëve. Do të shikohet mundësia e simulimit të vlerave tona eksperimentale me modele që kënaqin tërë procesin e kristalizimit.

Bibliografia

1. David.I.Bower, An introduction of polymer physics, Cambridge University Press, ISBN-13-978-0-511-07757-9, 2002,
2. Michael Rubinsen, Ralph Colby, Polymer Physics, Oxford University Press, ISBN-10:0-19-852059-X, 2003
3. L.H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, 4th ed by John Wiley 2006 & Sons, Inc 2006, ISBN-10 0-471-70606-X
4. A.K. Van der Vegt From polymers to plastics, John Wiley & Sons, Inc (2006) ISBN 9789065622228
5. Callister W. D. David G. Rethwisch (2012): Fundamentals of Material Science and Engineering, 4th Ed) Published by John Wiley & Sons, ISBN 978-1-118-06160-, p: 325-339
6. R.J.young, P.A.Lovell,(1991) *Introduction to Polymers*, (3th Edition), Chapman&Hall publishers, London, 443
7. Herman F. Mark, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volumes 1-4, Part 1, 3rd Edition (2000) ISBN: 978-0-471-28824-4
8. H. Hurnik, in H. Zweifel, ed., *Plastics Additives Handbook*, 5th ed., Carl Hanser Verlag, Munich, 2001, p. 699.
9. Cowie, J.M.G., *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*. 2nd Edition ed. (1991), Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, 436.
10. D.S.Achilias, C.Roupakias, P.Megalokonomos, A.A.Lappas, E.V.Antonakou, Chemical recycling of plastic waste made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP), (2007), ELSEVIER 0304-3894
11. Francesco Paola La Mantina, *Recycled plastics, additives and their effects on properties*, Chapman and Hall, 1998, London ISBN 0 412 72720 X
12. M.A. Kreiger, M.L. Mulder, A.G. Glover, J. M. Pearce, Life Cycle Analysis of Distributed Recycling of Post-consumer High Density Polyethylene for 3-D Printing Filament, *Journal of Cleaner Production*, 70, pp. 90–96 (2014).
13. Dimitris, S. "Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA), (2012)

14. Francisco Vilaplana, Sigbritt Karlsson, Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review *Macromol. Mater. Eng.* (2008), 293, 274–297, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
15. J.W.P. Schmelzer, Crystal Nucleation and Growth in Glass-forming Melts: Experiment and Theory, *J. Non-Crystal. Solids*, 354, (2008) 269-278.
16. J.P. Armistead, J.D. Hoffman, Direct Evidence of Regimes I, II, and III in Linear Polyethylene Fractions As Revealed by Spherulite Growth Rates, *J. Macromolecules*, 35(2002) 3895-3913.
17. V.V. Slezov, J. Schmelzer, Y.Y. Tkatch, Number of Clusters Formed in Nucleation-Growth Processes, *J. Chem. Phys.*, 105 (1996) 8340-8351.
18. Hiemenz, P.C. *Polymer Chemistry: The Basic Concepts* Marcel Dekker 2nd ed, New York, 2007, pg. 510-562.]
19. Avrami, M., Kinetics of Phase Change. I. General Theory, *J. Chem. Phys.* 7:1103–1112 (1939).
20. [48] Avrami, M., Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *Ibid.* 8: 212–224 (1940).
21. Avrami, M., Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure, *Ibid.* 9:177–184 (1941)
22. M. Mucha and Z. Królikowski, Application of DSC to study Crystallization kinetics of Polypropylene containing fillers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 74 (2003) 549–557.
23. D.M. Sadler, G.H. Gilmer, Rate-Theory Model of Polymer Crystallization, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986) 2708-2712
24. M. Muthukumar, Modeling Polymer Crystallization, *Adv Polym Sci*, 191 (2005) 241-274.
25. B. P. SAVILLE (1989), *Polarized Light: Qualitative Microscopy* D. A. Hemsley (ed.), *Applied Polymer Light Microscopy* Elsevier Science Publishers Ltd, p: 111-149
26. Galanti A.V., Mantell C.L., *Polypropylene Fibers and Films*, Plenum Press, NewYork, 1965
27. Keith H., Padden F., Vadimsky R., *J. Appl. Phys.*, 1971, 42, 4585-4592
28. Keith H., *J. Polym. Sci. A*, 1964, 42, 4339-4360

29. Wunderlich B, Macromolecular Physics, Crystal Nucleation, Growth, Annealing, Academic Press, New York, 1976. Vol 12(1).
30. Galeski A. (1995), Nucleation of polypropylene, Polypropylene: Structure, blends and composites. Published by Chapman& Hall, London: 117-125
31. Sharples A. (1966): Introduction to Polymer Crystallization. Published by Edward Arnold: 138 pages
32. Edward P. Moore, Jr., Polypropylene Handbook, Hanser/Gardner Publications, Inc, Cincinnati, 1996.
33. Opschoor A., Conformations of Polyethylene and Polypropylene, Rotterdam University Press, 1966
34. Devesh Tripathi, Practical Guide to Polypropylene, Rapra Technology Ltd., Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, 2002.
35. Billmeyer F.W., Textbook of Polymer, Second edition, John Wiley&Sons, Tokyo, 1971, pp 598
36. Hornsby P.R., Premphet K., Journal of Applied Polymer Science, Vol.70, 587-597, (1998)
37. Karian H. G., Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc., 2003, ISBN: 0-8247-4064-5
38. Andrew J. Peacock, Handbook of Polyethylene. Structures, Properties and Applications. Copyright & by Marcel Dekker, Inc, , ISBN: 0-8247-9546-6, 2000
39. Teuta Dilo, Olta Çakaj, Karakterizimi i strukture dhe vetive të materialeve, ISBN: 978-9928-173-15-7, INFBOTUES, 2014.
40. Phywe System GMBH & CO. Kg Laboratory experiments. D-37070 Gottingen, Heat insulation / Heat conduction, (2008), LEP 3.6.03-00
41. Boller, C. Schick, and B. Wunderlich, Thermochemica Acta, 1995. 266: p. 97-111.
42. S. Sauerbrunn, B. Crowe, M. Reading, Modulated Differential Scanning Calorimetry, TA Instruments, TA Instruments publication TN-33. Amer. Lab, 24, 44-47, 1992
43. T. Hatakeyama, F.X. Quinn, Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science, Second Edition, John Wiley & Sons 1999, ISBN 0-471-98362-4

-
44. Viktor Hauk, "Structural And Residual Stress Analysis By X-Ray Diffraction On Polymeric Materials And Composites", JCPDS-International Centre For Diffraction Data, Advances In X-Ray Analysis, vol.42, p 540-554. (2000),
 45. John Coates, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers (Ed.) pp. 10815–10837, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000
 46. S. Krimm, C. Y. Liang, G. B. B. M. Sutherland, Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene, the Journal of Chemical Physics volume 25/3 (1956), p: 549-562,
 47. J. Florestan, A. Lachambre, N. Mermilliod, J. C. Boulou, C. Marfisi, Recycling of plastics. Automatic identification of polymers by spectroscopic methods, Vol 10/2 (1994), p: 67-74, Elsevier
 48. TA Instrumnet, Thermal Analysis & Rheology Thermal solution Pigmentation effects on Polyethylene Crystallization.
 49. Varun Ratta (PhD, 1999, Faculty of Virginia Polytechnic Institute) Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides.
 50. Brian S. Mitchell, 2004, An Introduction to Materials Engineering and Science, Canada, John Wiley & Sons, Inc.
 51. Mir Hamid Reza Ghoreishy & Ghasem Naderi, A new method for the determination of the thermal conductivity of rubber compounds, Iranian Polymer Journal, Vol 10/5 (2001), Pp. 315-320
 52. P Dasora & G Gupta & J Dashora, Thermal conductivity, diffusivity and heat capacity of plasticized polyvinyl chloride, Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol 43 (2005) pp 132-136.
 53. I. Gutzow, J. Schmelzer, The Vitreous State, Kinetics of Homogeneous Nucleation (1995). ISBN 978-3-662-03187-2 (eBook)
 54. Varga J., Menyhárd A. (2012), Thermo-optical microscopy (TOM) for the investigation of the crystallisation, melting and supermolecular structure of polypropylene and their multicomponent systems, Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology, Published by Formatex Research Center: 1025-1035)
-

-
55. Young R. J., Lovell P. A. (1991): Introduction to polymers, 3rd Edition. Published by Chapman& Hall, London: 443.
 56. Barham P. J. (2006): Crystallization and Morphology of Semicrystalline Polymers, Materials Science and Technology, Published Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: 155- 208
 57. N.J. Everall, J.M. Chalmers, and P.R. Griffiths, Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practice, Wiley, Chichester, 2007.
 58. Klein, Cornelis and Cornelius S. Hurlbut, 1998, Manual of Mineralogy, 21th ed., John, ISBN: 0471312665
 59. Wunderlich, B., Macromolecular Physics, Crystal Nucleation, Growth, Annealing, Wiley and Sons, New York, p. 304-305, 1985, ISBN 0-471-80580-7.
 60. Joseph D. Menczel, R. Bruce Prime; Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications, Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Inc ISBN: 9780471769170
 61. W.Y.Zhou, Bin Duan, Min Wang, Wai Lam Cheung Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites. Edited by B. Reddy pub. InTech pg 232-260, 2011
 62. Kong, Y.; Hay, J.N. The measurement of crystallinity of polymers by DSC. J Polymer, vol 43/14, 2002, p: 3873-3878
 63. Ibeh, Christopher C. Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications. CRC Press, 2014. pg 99-115
 64. J. D. Menczel, M. Jaffe, How Did We Find The Rigid Amorphous Phase? Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 89 /2 (2007), p: 357–362.
 65. Pitt Supaphol, Joseph E. Spruiell, A New Technique for Using DSC Melting Endotherms to Study Isothermal Bulk Crystallization of Semicrystalline Polymers at Low Degrees of Undercooling Syndiotactic Polypropylene, J. Macromol. Sci.—Phys (2000), B39(5&6), 775–792
 66. A. Al-Mulla, Isothermal crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate) and poly(methyl methacrylate) blends, eXPRESS Polymer Letters Vol.1, No.6 (2007) 334–344
 67. Ali Durmus & Tuncer Yalçınyuva, Effects of additives on non-isothermal crystallization kinetics and morphology of isotactic polypropylene, J Polym Res (2009) 16:489–498
 68. Alper Kiziltas, Douglas J. Gardner, Yousoo Han, Han-Seung Yang, Thermal properties of microcrystalline cellulose-filled PET–PTT blend polymer composites, J. Therm Anal Calorim (2011) 103:163–170.
-

-
69. C. Schick, Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers, *Anal Bioanal Chem* (2009) 395:1589–1611
 70. Tao, Youji, et al. Non-isothermal crystallization, melting behavior and polymorphism of polypropylene in β -nucleated polypropylene/recycled poly (ethylene terephthalate) blends. *European Polymer Journal* 44.4 (2008): 1165-1174
 71. Mastalygina, Elena E., et al. Morphology, thermal behaviour and dynamic properties of the blends based on isotactic polypropylene and low-density polyethylene, *International Journal of Plastics Technology* (2015): 1-16
 72. [52] C. Albano, J. Papa, W. Baré, J. Gonzálezx Avrami equation inadequacy for modeling the hdpe isothermal crystallization rates, *Revista de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V.*, Vol. 22, N° 1, 2007, pp. 71–77,.
 73. Nofar, Mohammadreza, et al. Crystallization kinetics of linear and long-chain-branched polylactide. *Industrial & engineering chemistry research* 50.24 (2011): 13789-13798
 74. G. Z. Papageorgiou, D. S. Achilias, D. N. Bikiaris and G. P. Karayannidis, Isothermal And Non-Isothermal crystallization kinetics of branched and partially crosslinked PET DSC study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 84 (2006) 1, 85–89
 75. M. Mucha, Z. Królikowski, Application of DSC to study crystallization kinetics of Polypropylene containing Fillers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 74 (2003) 549–557
 76. Anita Grozdanov, Gordana Bogoeva-Gaceva, Maurizio Avella, Quantitative evaluation of iPP nucleation in the presence of carbon fibres: induction time approach, *J.Sereb.Chem.Soc.* 67(12) (2002), p:843–859
 77. Di Lorenzo, Maria Laura, et al. Isothermal and nonisothermal crystallization of HDPE composites containing multilayer carton scraps as filler. *Journal of Applied Polymer Science* 125.5 (2012), p: 3880-3887
 78. Hong -xiang Teng, Wen-hong Tang, Yi Shi, Xi-gao Jin, Crystallization Kinetics of Homogeneous and Heterogeneous LLDPE, *Chinese Journal of Polymer Science*, vol (20), No. 4(2002 Springer-Verlag), 339-345
-

SHTOJCA E MATJEVE

PËR DISERTACION E MBROJTES SË DOKTORATURËS

**STUDIMI I VETIVE TË STRUKTURËS, KRISTALIZIMIT E
SJELLJES TERMIKE TË DISA POLIMEREVE**

Aneks 1. MIKROSKOPIA OPTIKE

1.1. Imazhet e Mikroskopit të Polarizimit

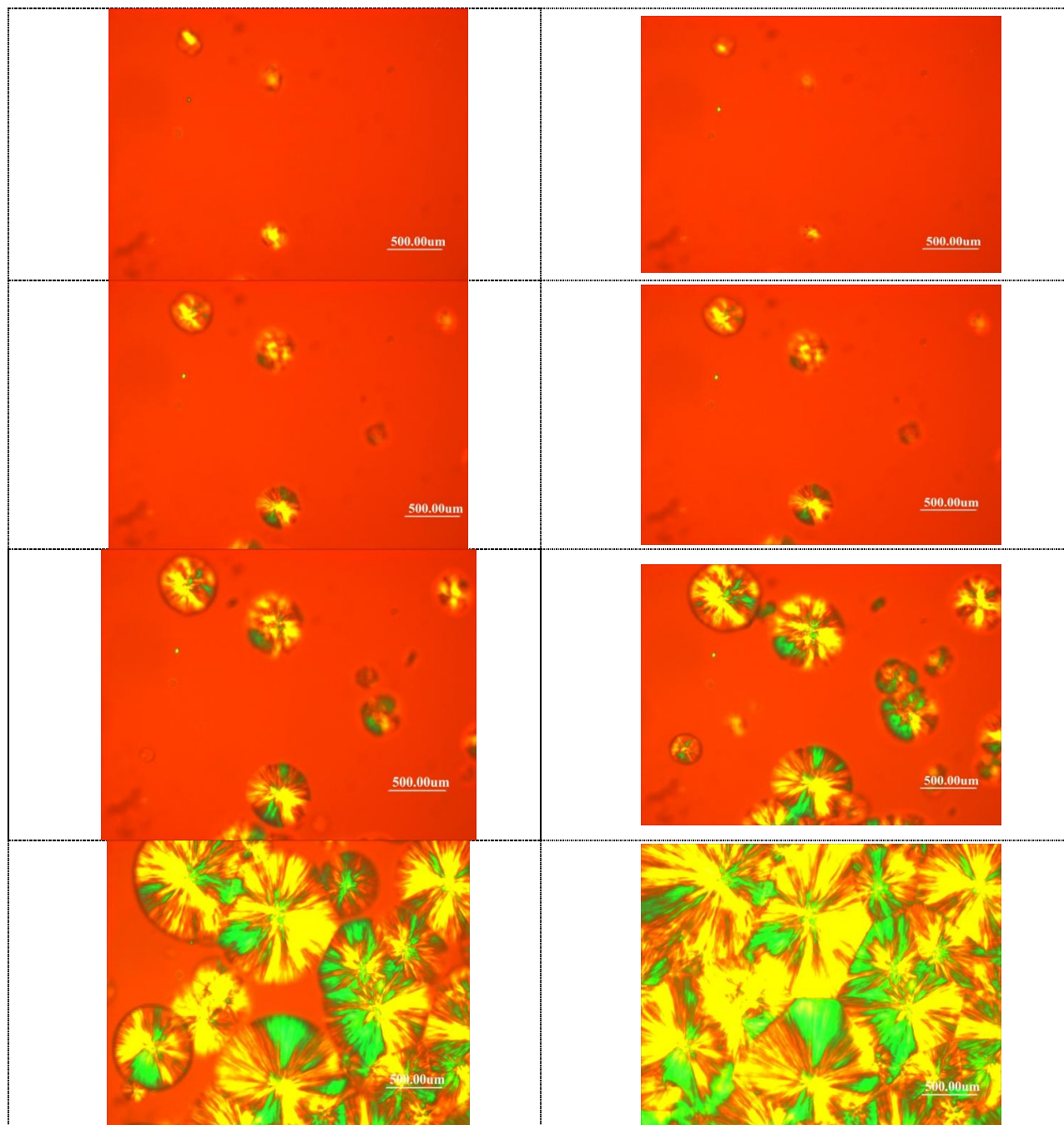


Figura A.1.1. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar për $T_c = 120^\circ\text{C}$, çdo 1s

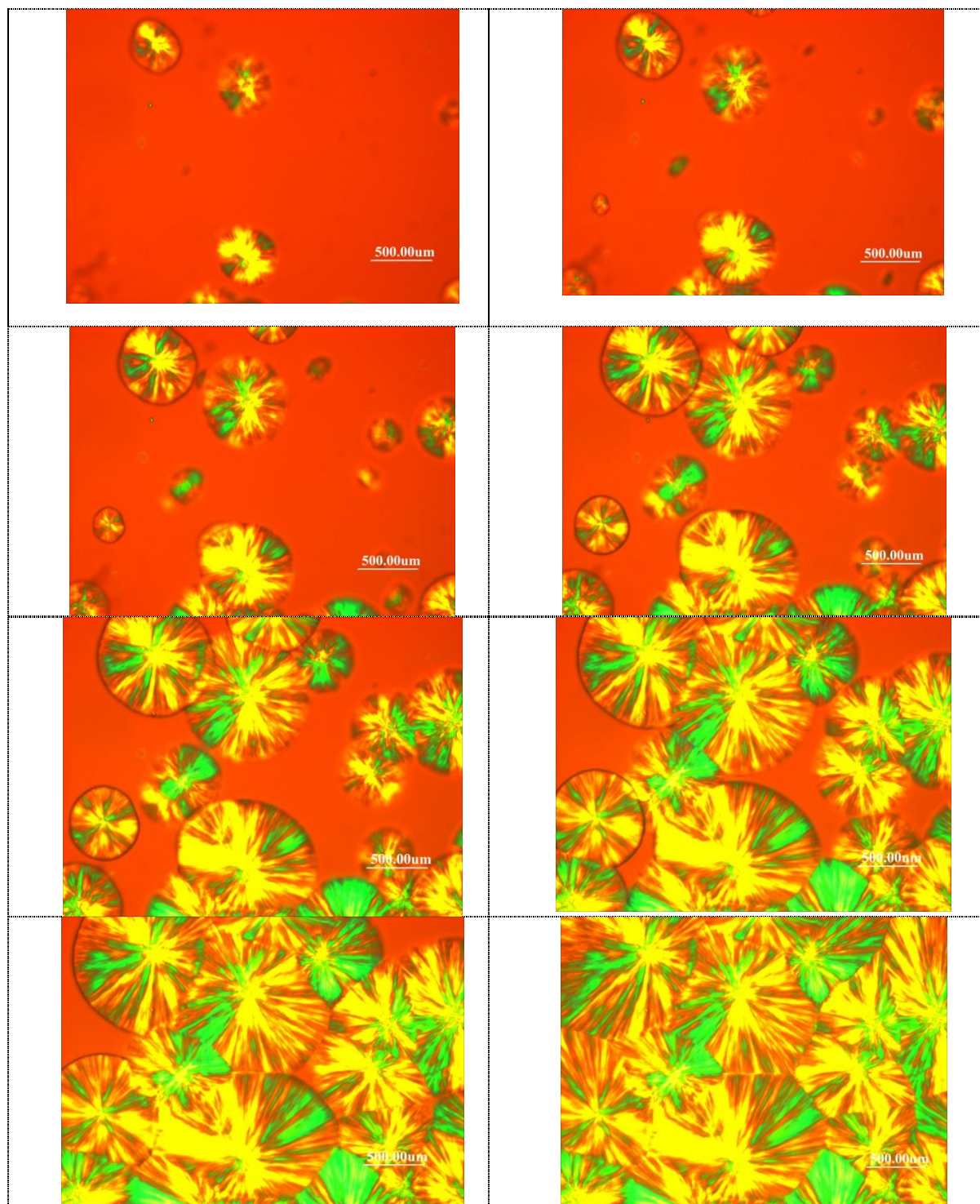


Figura A.1.2. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar për $T_c = 130^\circ\text{C}$, çdo 1s

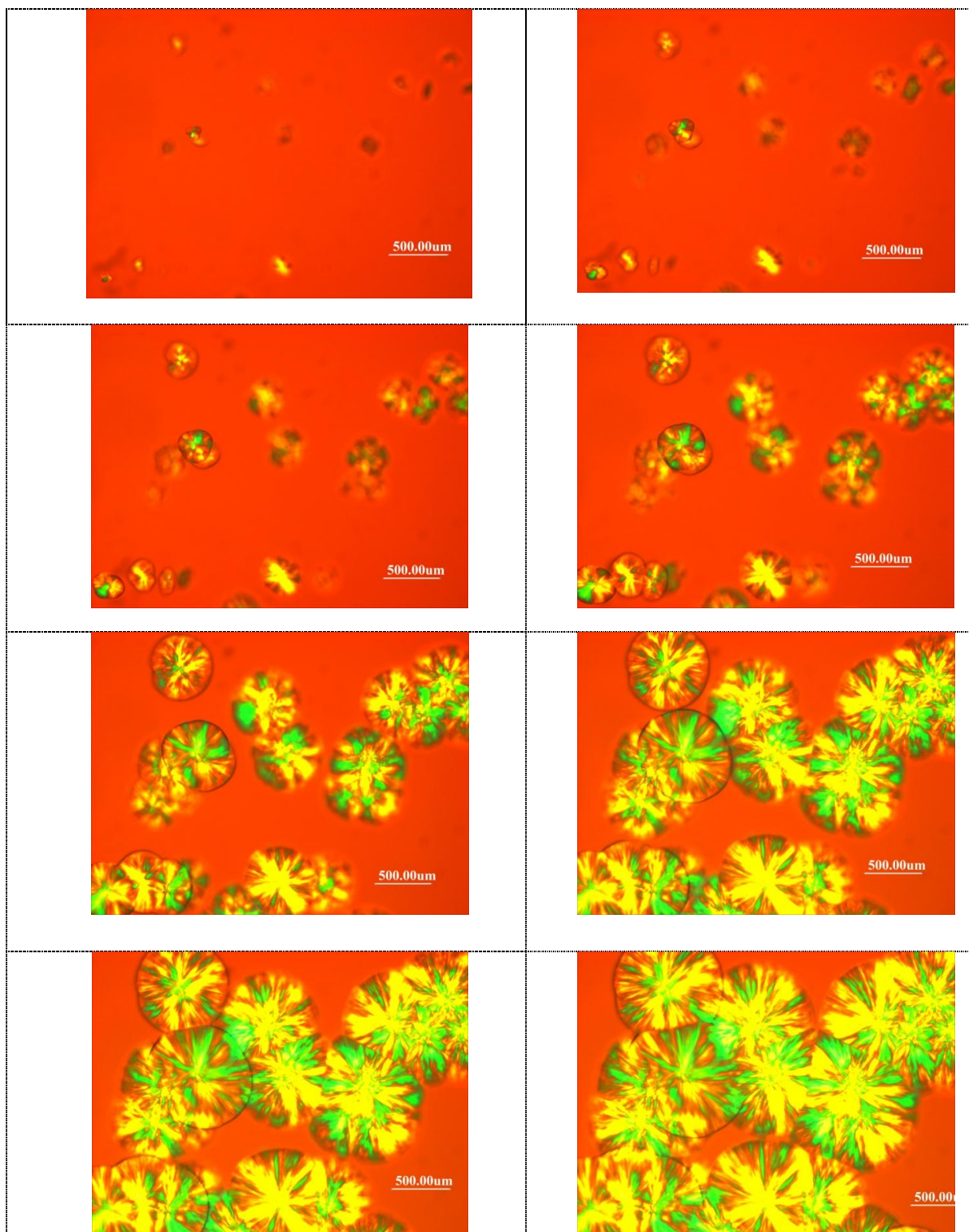


Figura A.1.3. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar për $T_c = 140^\circ\text{C}$, çdo 2

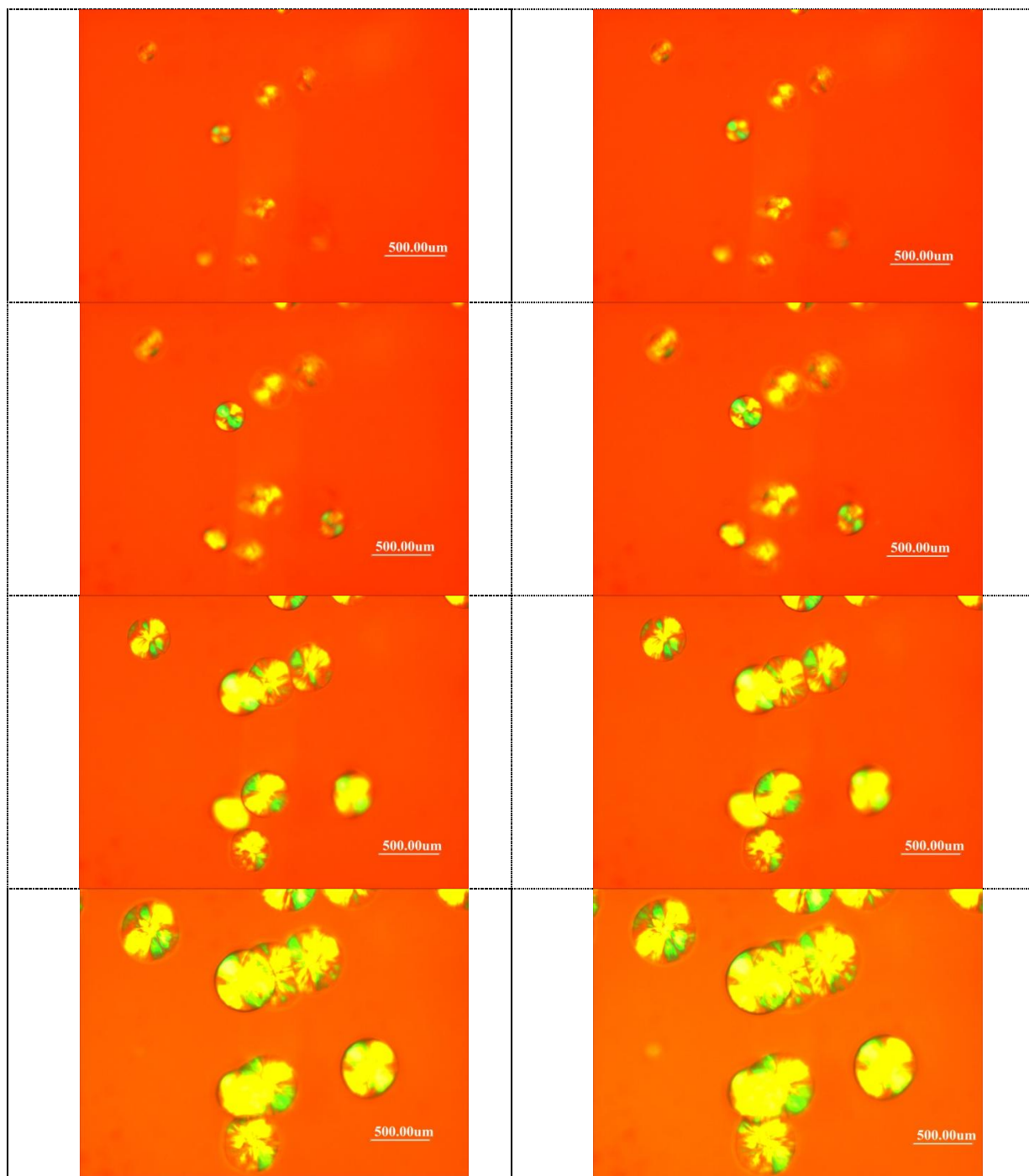


Figura A.1.4. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar për $T_c=150^\circ\text{C}$, çdo 20 s

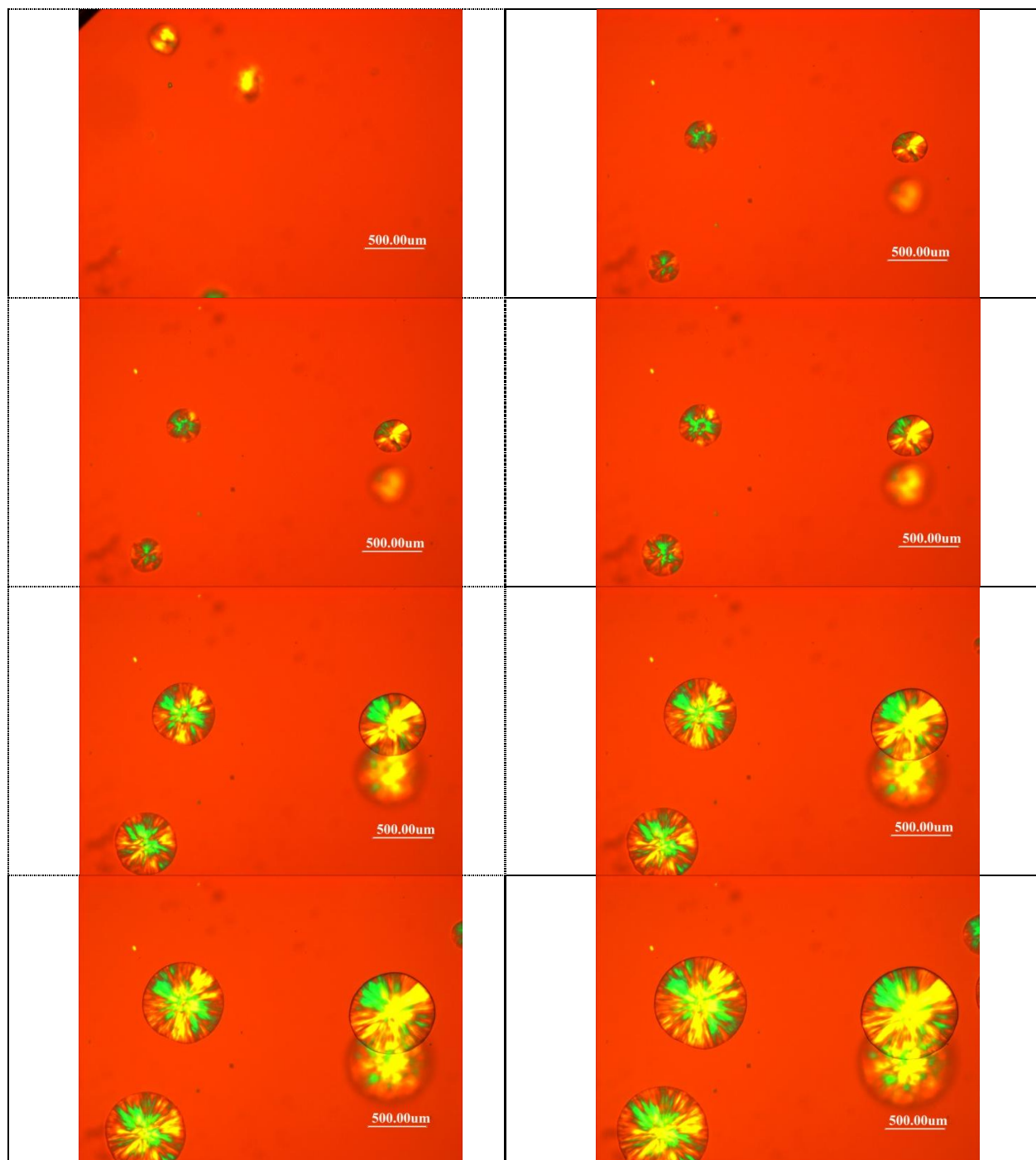


Figura A.1.5. Foto të mikroskopit optik me dritë të polarizuar për $T_c=160^\circ\text{C}$, çdo 20 s

1.2. Numri i bërthamave dhe shpejtësia e bërthamëzimit si funksion i kohës dhe temperaturës së kristalizimit T_C .

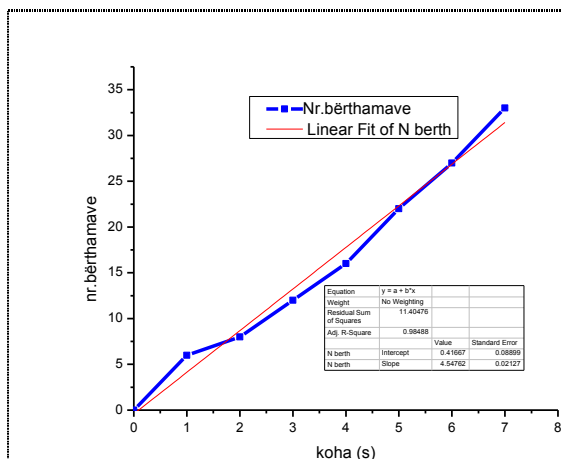


Figura A.1.6. Varësia e shpejtësisë së kristalizimit nga koha, IPP 100% të pastër, $T_c = 120^\circ\text{C}$

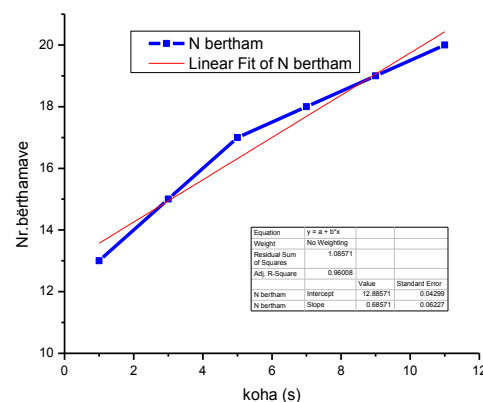


Figura A.1.7. Varësia e shpejtësisë së kristalizimit nga koha, IPP 100% të pastër, $T_c = 140^\circ\text{C}$

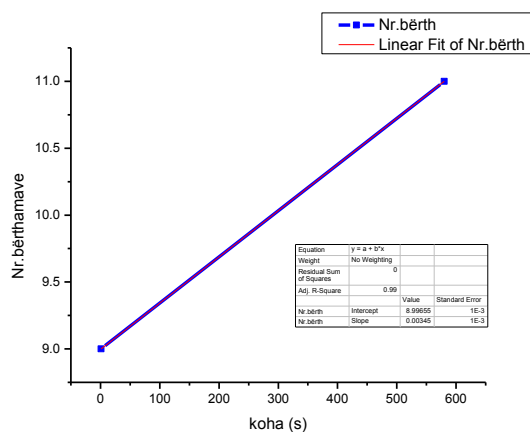


Figura A.1.8. Varësia e shpejtësisë së kristalizimit nga koha, IPP 100% të pastër, për $T_c = 150^\circ\text{C}$

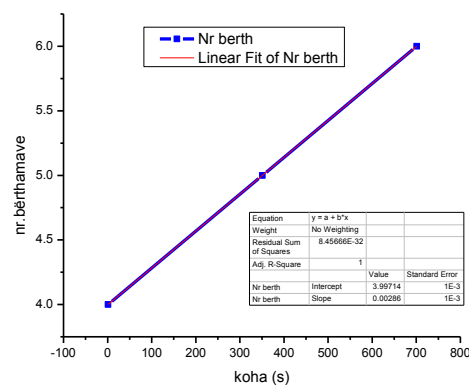


Figura A.1.9. Varësia e shpejtësisë së kristalizimit nga koha, IPP 100% të pastër, për $T_c = 160^\circ\text{C}$

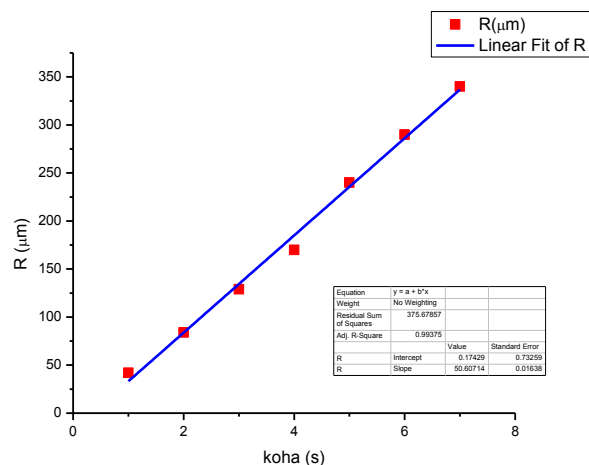


Figura A.1.10. Varësia e rrezes së sferulitit nga koha, IPP 100% të pastër, në $T_c = 120^\circ\text{C}$

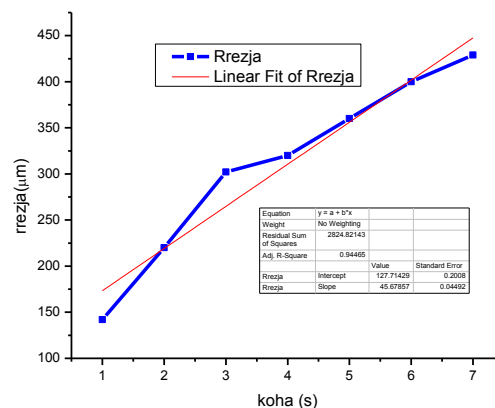


Figura A.1.11. Varësia e rrezes së sferulitit nga koha, IPP 100% të pastër, $T_c = 130^\circ\text{C}$

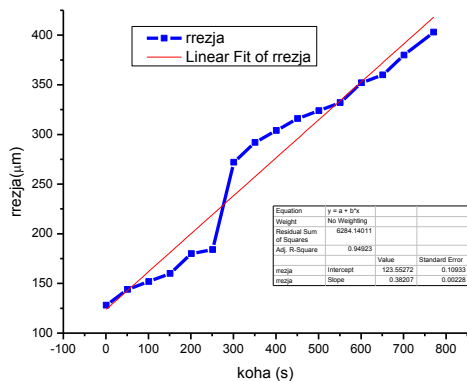


Figura A.1.12. Varësia e rrezes së sferulitit nga koha, IPP 100% të pastër, për $T_c = 150^\circ\text{C}$

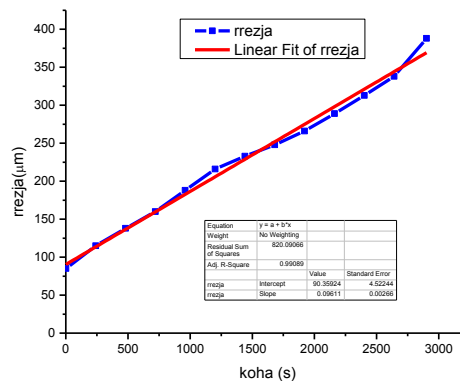


Figura A.1.13. Varësia e rrezes së sferulitit nga koha, për IPP 100% të pastër, për $T_c = 160^\circ\text{C}$ me shpejtësi ftohjeje.

Aneks 2. SPEKTROSKOPIA INFRA E KUQE

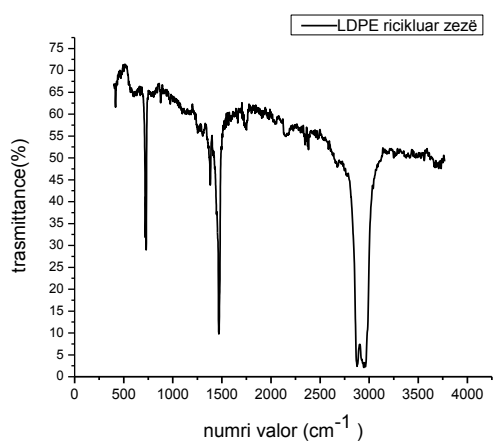


Figura A.2.1. Spektrograma për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyrë të zezë.

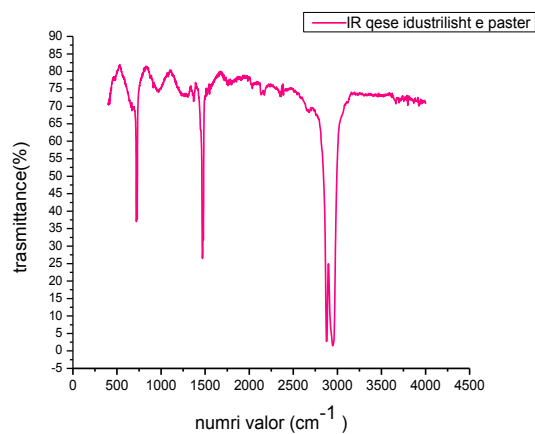


Figura A.2.2. Spektrograma për LDPE e ricikluar (qese) industrialisht e pastër.

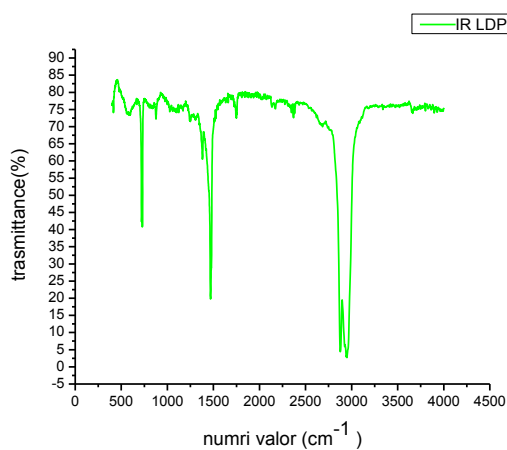


Figura A.2.3. Spektrograma për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyrë jeshile

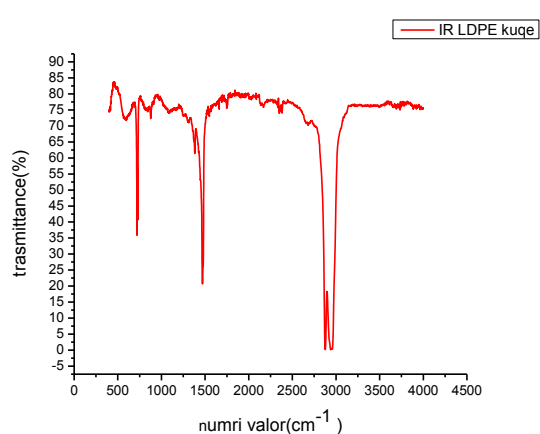


Figura A.2.4. Spektrograma për LDPE e ricikluar (qese) në ngjyrë të kuqe

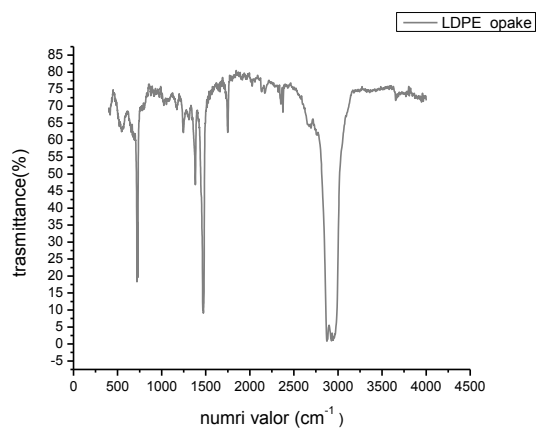


Figura A.2.5. Spektrograma për LDPE e ricikluar (qese) opake

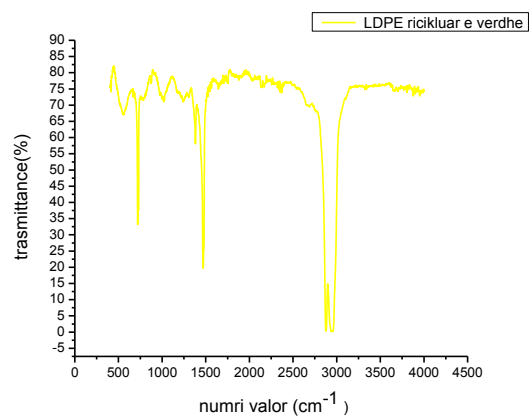


Figura A.2.6. Spektrograma për LDPE e ricikluar në ngjyrë të verdhë

Aneks 3. ANALIZA TERMIKE

3.1. Termogramat e LDPE së ricikluar

TA Instruments Thermal Analysis -- DSC Standard - Modulated

Method Log:

External event: off

Data storage: off

Equilibrate at 25.00 °C

Modulate +/- 1.59 °C every 60 seconds

Isothermal for 2.00 min

Data storage: on

Ramp 10.00 °C/min to 140.00 °C

External event: on

Isothermal for 5.00 min

Equilibrate at 25.00 °C

External event: off

Isothermal for 2.00 min

Ramp 10.00 °C/min to 140.00 °C

External event: on

Isothermal for 5.00 min

Equilibrate at 25.00 °C

External event: off

Isothermal for 2.00 min

End of method

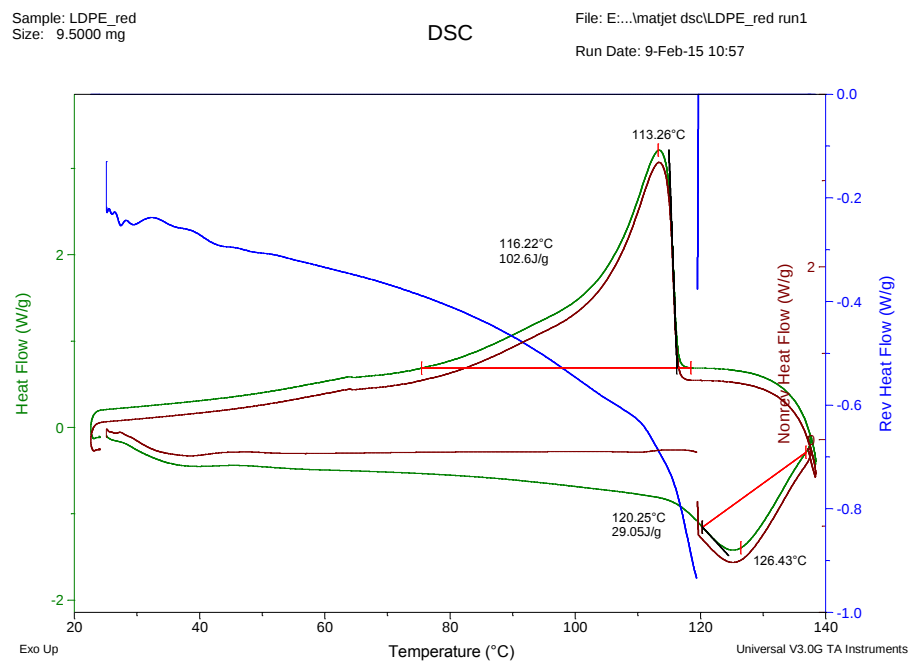


Figura A.3.1. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë të kuqe (cikli 1)

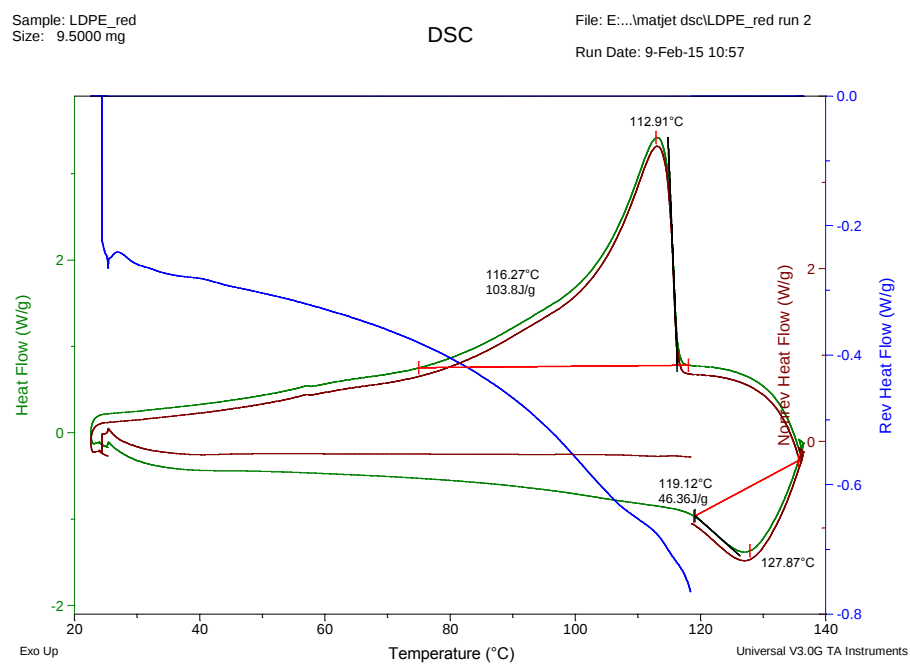


Figura A.3.2. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë të kuqe (cikli 2)

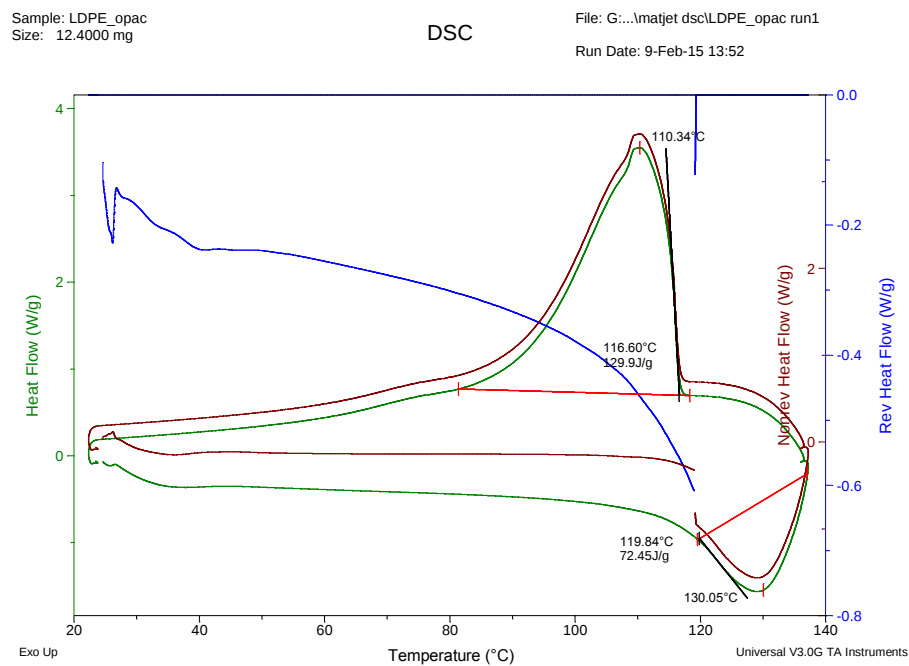


Figura A.3.3. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë opak (cikli 1)

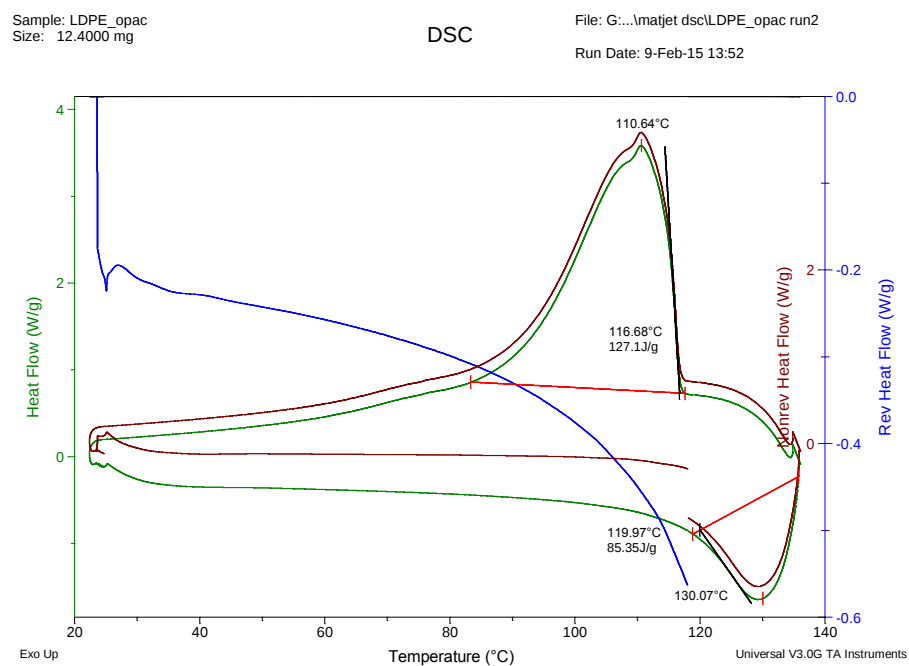


Figura A.3.4. Termogramë karakteristike e LDPE te ricikluar me ngjyrë opak (cikli 2)

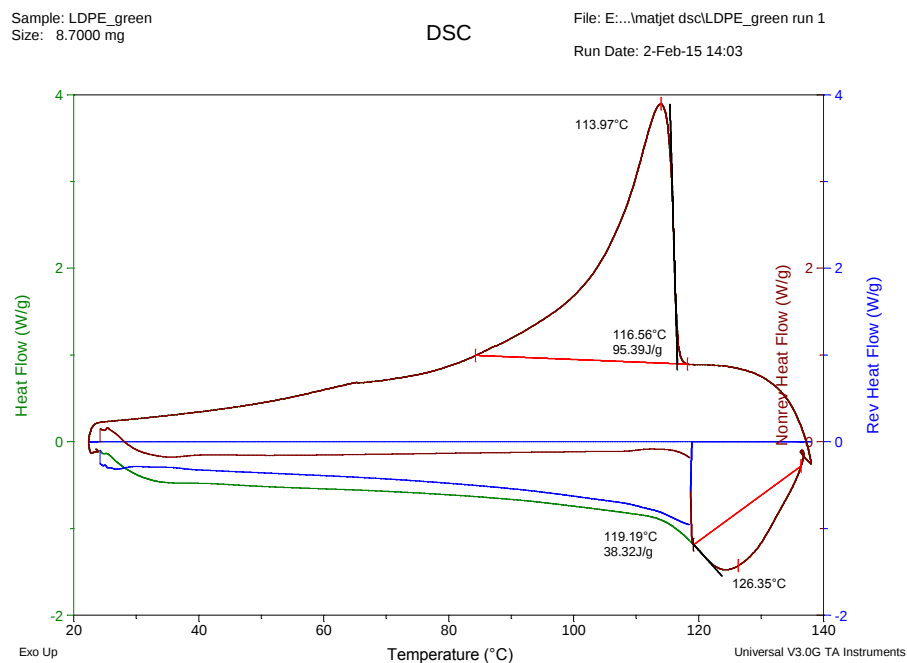


Figura A.3.5. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë jeshile (cikli 1)

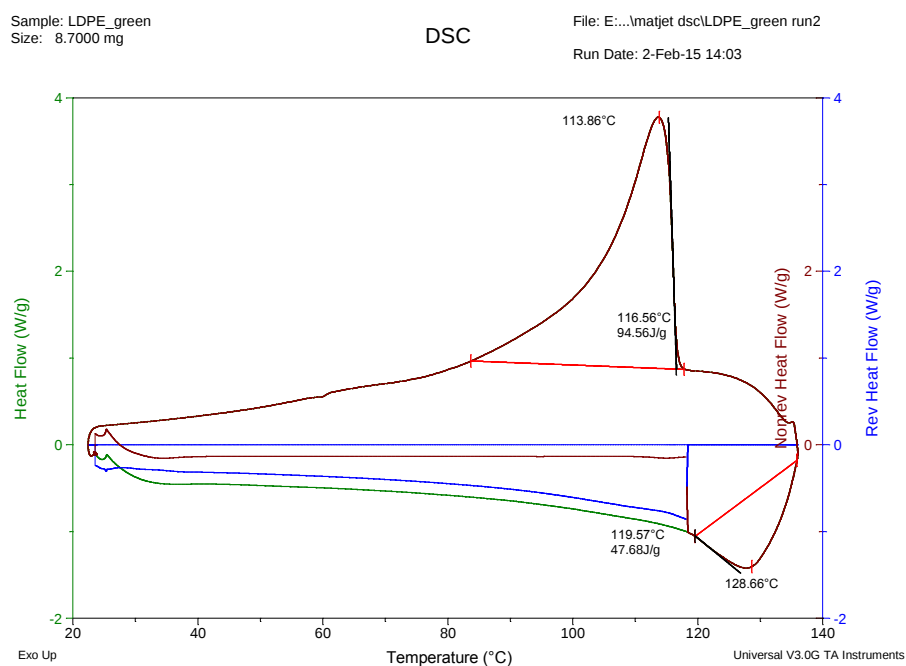


Figura A.3.6. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë jeshile (cikli2)

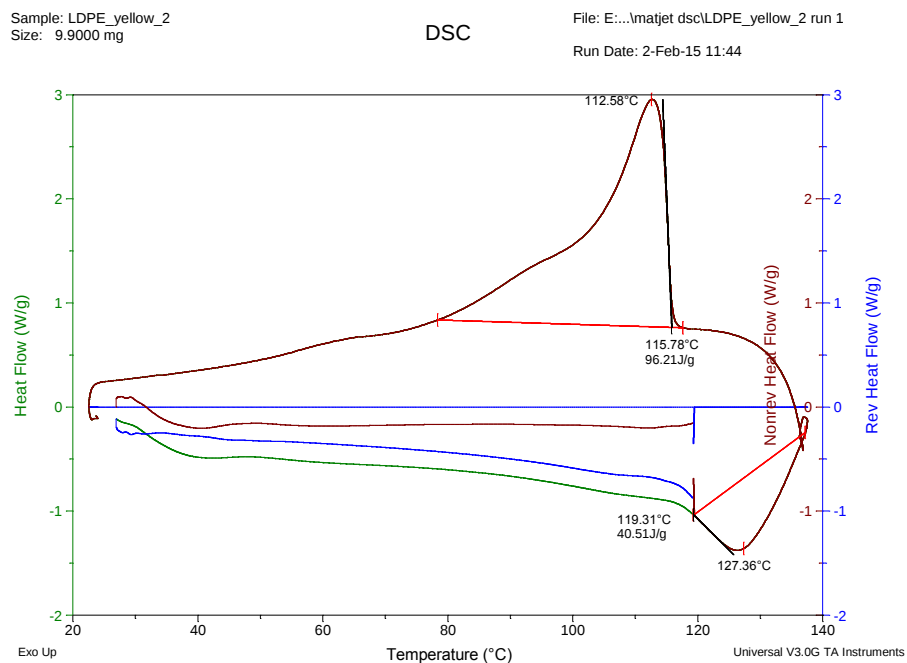


Figura A.3.7. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë të verdhë (cikli 1)

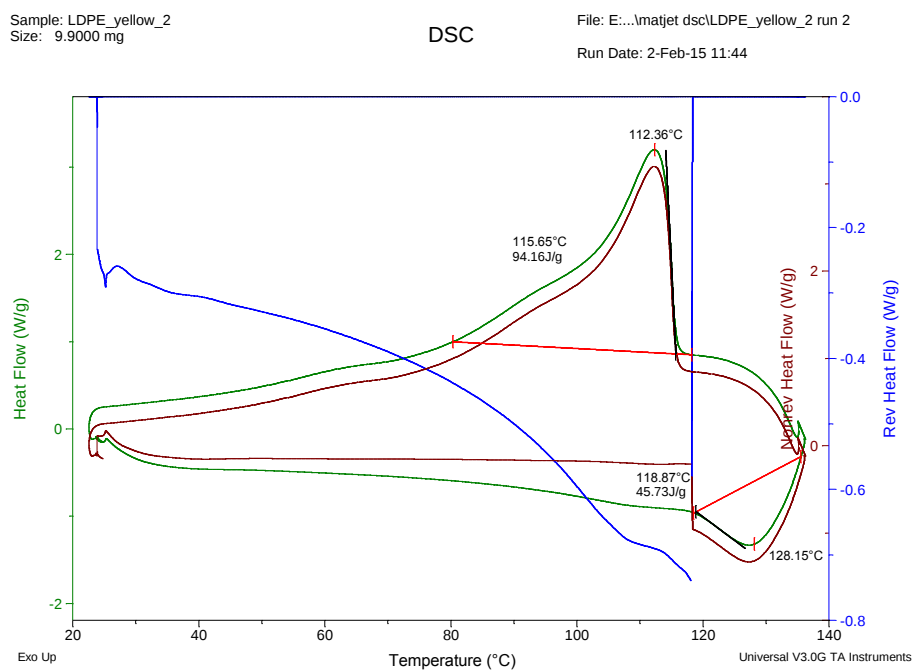


Figura A.3.8. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë të verdhë (cikli 2)

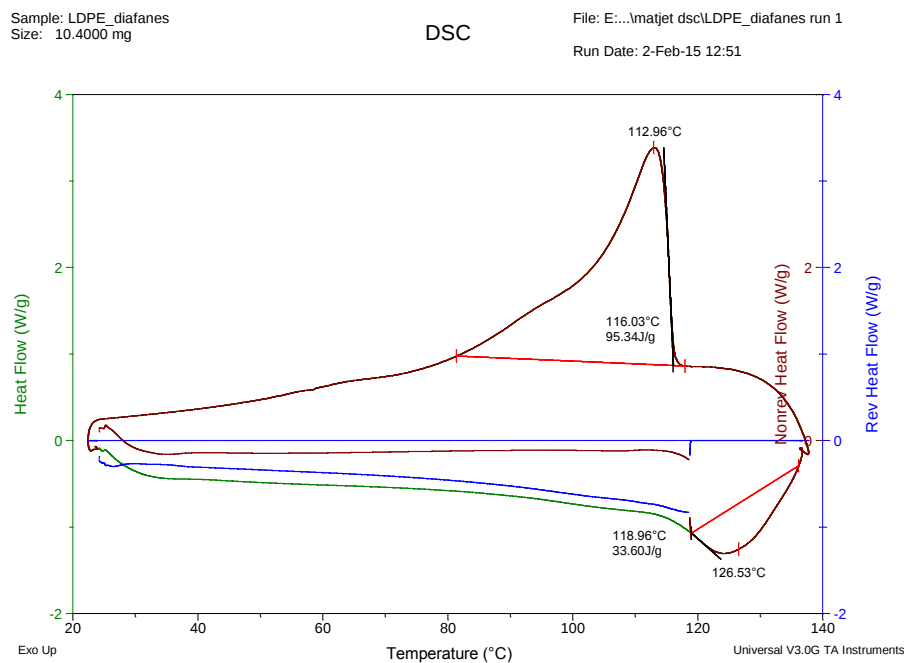


Figura A.3.9. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë të tejdukshme (cikli 1)

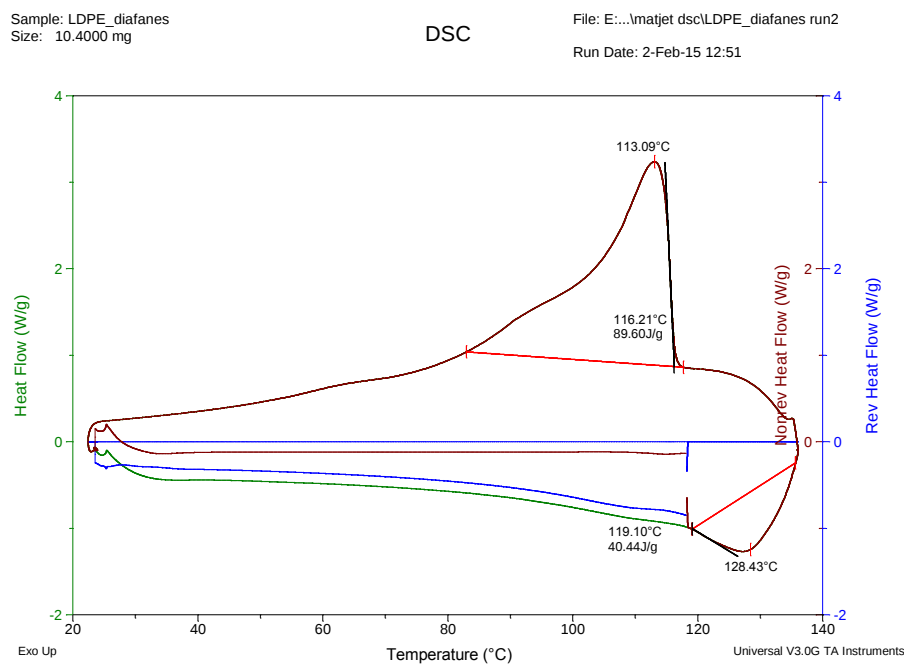


Figura A.3.10. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë të verdhë (cikli 2)

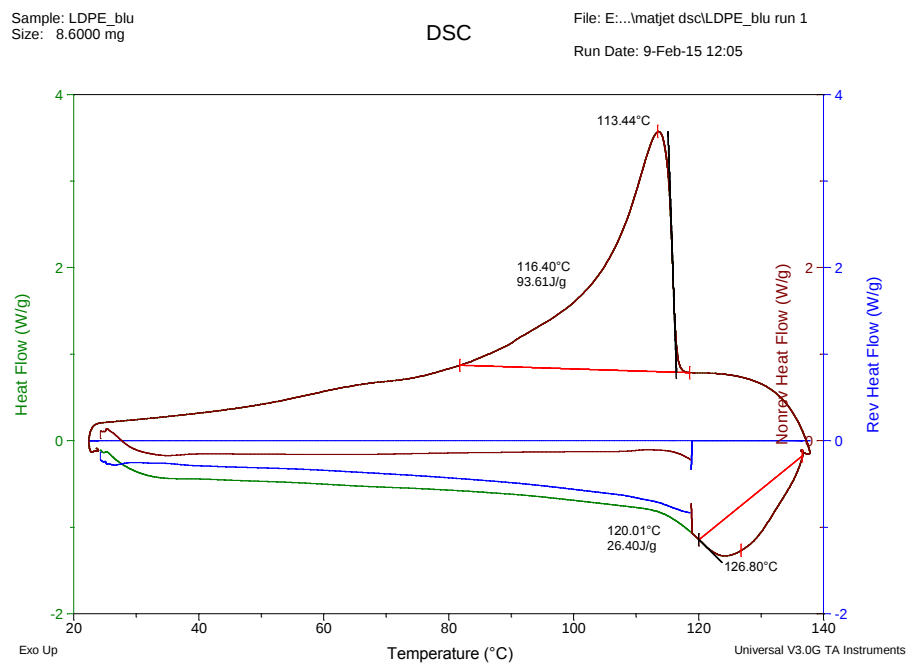


Figura A.3.11. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë blu (cikli 1)

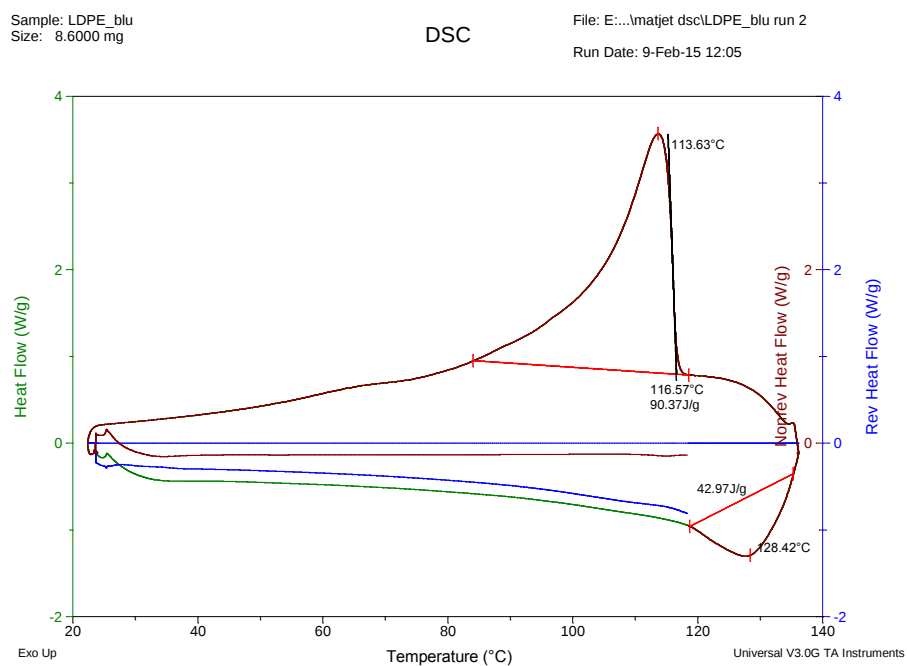


Figura A.3.12. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë blu (cikli 2)

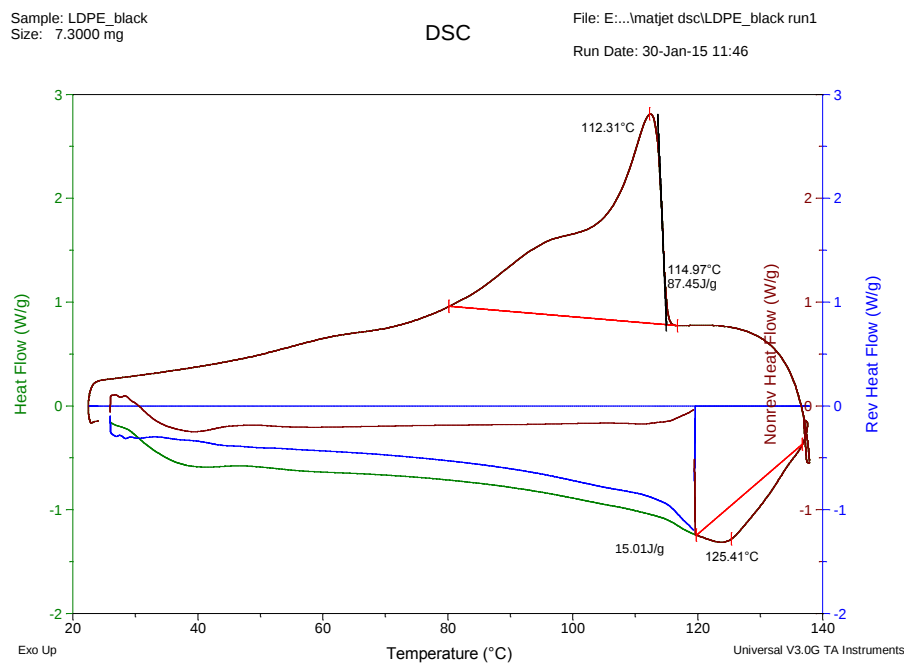


Figura A.3.13. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë të zezë (cikli 1)

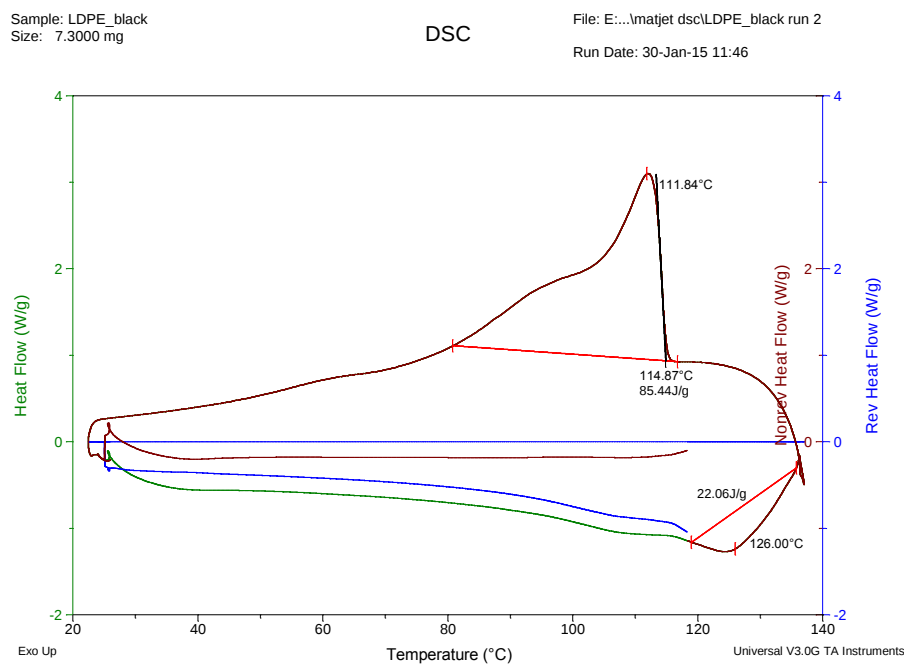


Figura A.3.14. Termogramë karakteristike e LDPE së ricikluar me ngjyrë të zezë (cikli 2).

3.2. Termogramat në temperaturë kristalizimi të paracaktuar

TA Instruments Thermal Analysis -- DSC Standard Cell

Method Log:

External event: off

Data storage: off

Equilibrate at 25.00 °C

Isothermal for 2.00 min

Data storage: on

Ramp 10.00 °C/min to 160.00 °C

External event: on

Isothermal for 2.00 min

Ramp 10.00 °C/min to 111.00 °C

External event: off

Isothermal for 30.00 min

Ramp 10.00 °C/min to 170.00 °C

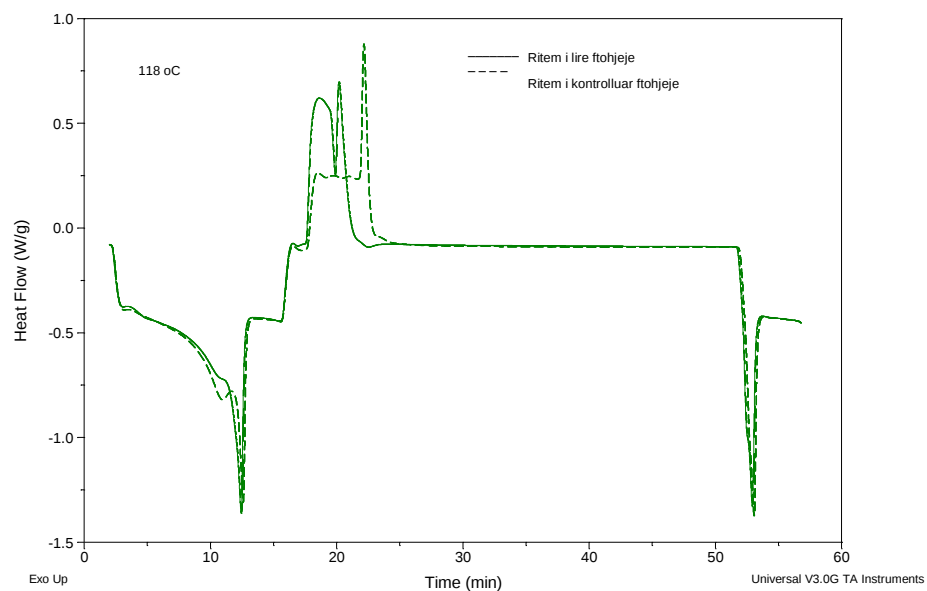


Figura A.3.15. Termogramat e LDPE me ngjyrë të zezë në temperaturë kristalizimi 118°C, me ritëm të lirë ftohjeje [—] dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje 10°C/min [- - -], (varësia fluksit nxehtësisë nga koha)

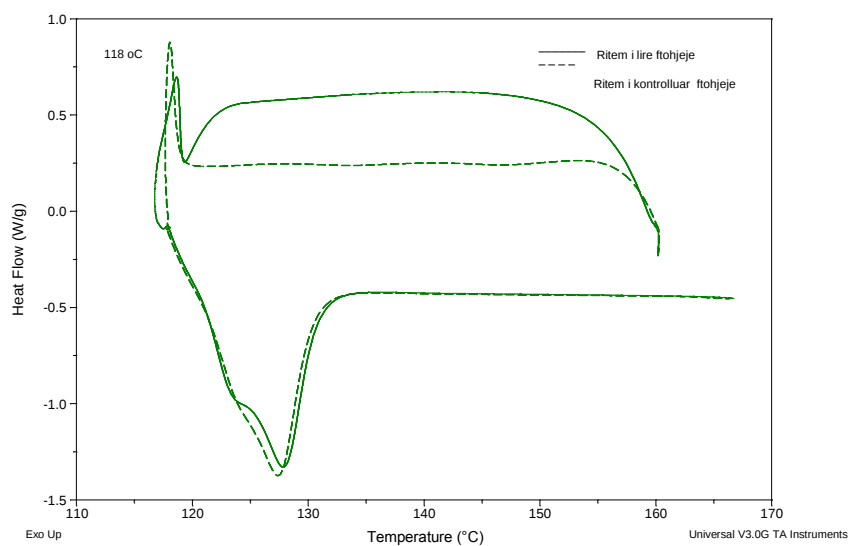


Figura A.3.16. Termogramat e LDPE me ngjyrë të zezë në temperaturë kristalizimi 118°C, me ritëm të lirë ftohjeje [—] dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje 10°C/min [- - -], (varësia fluksit nxehtësisë nga temperatura)

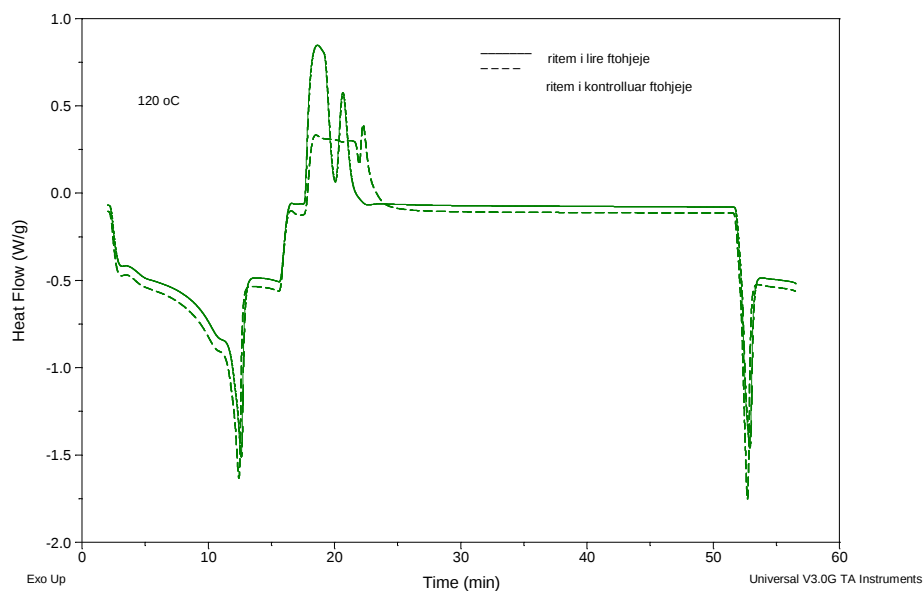


Figura A.3.17. Termogramat e LDPE me ngjyrë të zezë në temperaturë kristalizimi 120°C , me ritëm të lirë ftohjeje [—] dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [- - -], (varësia fluksit nxehtësisë nga koha)

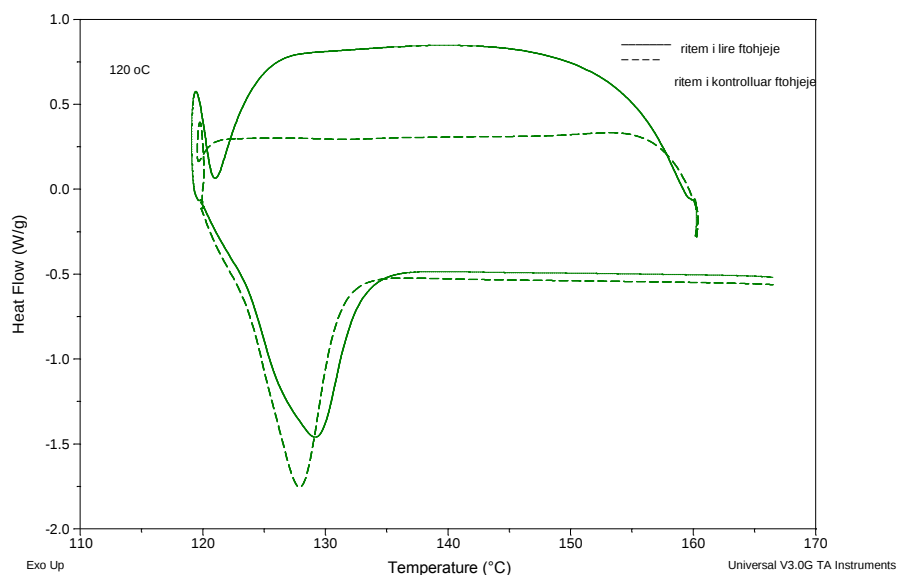


Figura A.3.18. Termogramat e LDPE me ngjyrë të zezë në temperaturë kristalizimi 120°C , me ritëm të lirë ftohjeje [—] dhe ritëm të kontrolluar ftohjeje $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [- - -], (varësia fluksit nxehtësisë nga temperatura)

Aneks 4. PËRCJELLSHMËRIA TERMIKE E PUR

Tabela A.4.1. Përcaktimi përcjellshmërisë termike dhe rezistencës së kalimit të nxehtësisë për gomën PUR 240 g/l dhe trashësi 0.004 m

$\theta_{Li}(^{\circ}C)$	$\theta_{La}(^{\circ}C)$	$\theta_{Wi}(^{\circ}C)$	$\theta_{Wa}(^{\circ}C)$	$\lambda(W/Km)$	$1/k(Km^2/W)$	$\Delta\lambda/\lambda\%$
44.9	20.5	38.0	30.4	0.042	0.304	0.264
45.0	20.4	38.0	30.4	0.042	0.305	0.264
45.0	20.4	38.0	30.4	0.043	0.303	0.264
45.0	20.5	38.0	30.4	0.042	0.306	0.264
45.0	20.5	38.0	30.4	0.042	0.306	0.264
45.0	20.4	38.0	30.4	0.042	0.305	0.264
45.0	20.4	38.0	30.4	0.042	0.305	0.264
45.0	20.4	38.0	30.4	0.042	0.305	0.264
45.0	20.4	38.0	30.4	0.043	0.303	0.264
45.0	20.4	38.0	30.4	0.043	0.303	0.264

Tabela A.4.2. Përcaktimi përcjellshmërisë termike dhe rezistencës së kalimit të nxehtësisë për gomën PUR 850 g/l dhe trashësi 0.004 m

$\theta_{Li}(^{\circ}C)$	$\theta_{La}(^{\circ}C)$	$\theta_{Wi}(^{\circ}C)$	$\theta_{Wa}(^{\circ}C)$	$\lambda(W/Km)$	$1/k(Km^2/W)$	$\Delta\lambda/\lambda\%$
41.7	27	46	40.4	0.078	0.135	0.365
41.7	27	46	40.4	0.078	0.135	0.365
41.7	27	46	40.4	0.078	0.135	0.365
41.7	27	46	40.4	0.078	0.135	0.365
41.7	27	46	40.4	0.078	0.135	0.365
41.8	27	46	40.4	0.078	0.136	0.365
41.8	27	46	40.4	0.078	0.136	0.365
41.8	27	46	40.4	0.078	0.136	0.365
41.8	27	46	40.4	0.078	0.136	0.365
41.8	27	46	40.4	0.078	0.136	0.365

Tabela A.4.3. Përcaktimi përcjellshmërisë termike dhe rezistencës së kalimit të nxehtësisë për gomën PUR 850 g/l dhe trashësi 0.014 m

$\theta_{Li}(^{\circ}C)$	$\theta_{La}(^{\circ}C)$	$\theta_{Wi}(^{\circ}C)$	$\theta_{Wa}(^{\circ}C)$	$\lambda(W/Km)$	$1/k(Km^2/W)$	$\Delta\lambda/\lambda\%$
40	20	37	26	0.062	0.412	0.185
40	20	37	26	0.062	0.412	0.185
40	20	37	26	0.062	0.412	0.185
40	20	37	26	0.062	0.412	0.185
40	20	37	26	0.062	0.412	0.185
40	20	37	26	0.062	0.412	0.185
40	20	37	26	0.062	0.412	0.185
40	20	37	26	0.062	0.412	0.185
40	20	37	26	0.062	0.412	0.185
40	20	37	26	0.062	0.412	0.185