

Daria Lisewska

„Wpływ warunków wytłaczania polimerów na właściwości mechaniczne oraz gazowe produkty degradacji termicznej”

W pracy podjęto tematykę przetwórstwa polietylenu małej gęstości (LDPE) najpopularniejszego i wciąż jednego z najtańszych tworzyw syntetycznych i polilaktydu (PLA), który jest obecnie najbardziej rozpowszechnionym tworzywem biodegradowalnego.

Celem pracy było opracowanie optymalnych warunków procesu wytłaczania LDPE i PLA, co pozwoli w przyszłości na ograniczenie powstawania dużej ilości odpadów produkcyjnych w trakcie procesów przetwórstwa. W pracy oceniano wpływ parametrów procesu wytłaczania na wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej, w tym temperatury wytłaczania, prędkości obrotowej ślimaków oraz konstrukcji ślimaka układu uplastyczniającego wytłaczarki na strukturę i właściwości obu tworzyw polimerowych.

Aby ocenić parametry przetwarzania oraz degradację termo-oksydacyjno-mechaniczną stosowano analizy mechaniczne: udarność Charpy’ego, statyczne rozciąganie, trzypunktowe zginanie. Przeprowadzono pomiary termiczne techniką różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Wpływ parametrów przetwarzania na właściwości reologiczne oceniono za pomocą masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) oraz poprzez ocenę ciężaru cząsteczkowego określoną za pomocą chromatografii żelowej (GPC).

Jak dotąd niewiele jest doniesień na temat produktów gazowych powstających w trakcie procesów przetwórczych. Tymczasem są one cennym źródłem informacji na temat procesów zachodzących w tworzywie we wnętrzu urządzenia, które mogą świadczyć m. in. o degradacji materiału. W pracy podjęto się zbadania produktów gazowych wydzielających się w trakcie procesu wytłaczania. Analizy dokonano za pomocą chromatografu gazowego ze spektrometrem masowym (GC/MS).

Przeprowadzone analizy właściwości mechanicznych nie wykazały wpływu zastosowanych zmiennych parametrów procesu wytłaczania na otrzymane wyniki LDPE, wyjątek stanowiła konstrukcja ślimaka układu uplastyczniającego. Nie obserwowano wpływu parametrów wytłaczania na właściwości termiczne. Duże znaczenie miała analiza masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR), która okazała się kluczowa w analizach stałego produktu wytłaczania próbek LDPE. Obserwowano wzrost tego parametru, wpływ miała głównie konstrukcja ślimaka układu uplastyczniającego, ale również temperatura wytłaczania i prędkość obrotowa ślimaków.

Z kolei w przypadku przeprowadzonych badań na stałym produkcie PLA również obserwowano wpływ głównie konstrukcji ślimaka na otrzymane wartości właściwości mechanicznych. Nie obserwowano zmian podczas analizy termicznej próbek PLA. W większości próbki miały wąski zakres wartości, jedynie dla pomiarów entalpii topnienia obserwowano znaczne różnice do 21 J/g. Podobnie jak dla próbek LDPE najbardziej miarodajne wyniki obserwowano dla analiz reologicznych. Obserwowano znaczne podwyższenie parametru masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR), natomiast wagowo średni ciężar cząsteczkowy (M_w) uległ spadkowi. Na oba te parametry wpływ miały wszystkie zastosowane zmienne procesu wytłaczania.

W wyniku analizy gazowych produktów powstających podczas wytłaczania LDPE i PLA za pomocą GC/MS zidentyfikowano alkanany, alkeny, ketony, alkohole, alkohole wielohydroksylowe, kwasy karboksylowe i związki cykliczne. Dominowały węglowodory powyżej C_{10} . Charakterystycznym związkiem podczas wytłaczania PLA był 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion, czyli laktyd. Analiza dostarczyła informacji o wpływie zastosowanych parametrów procesu wytłaczania na złożoność otrzymanych związków. Charakterystycznymi związkami dla LDPE świadczącymi o zajściu degradacji w trakcie procesu wytłaczania są alkohole z pojedynczą grupą hydroksylową i w mniejszym stopniu diole, związki rozgałęzione, a także alkanany o długości łańcucha powyżej C_{13} . Natomiast dla próbek PLA obserwowano 1,3-dioksan, 1,3-dioksolan, 2,2-dimetylo-1,3-dioksolan, które świadczyły o wystąpieniu degradacji w trakcie procesu wytłaczania. W obu tworzywach obserwowano większą liczbę sygnałów na chromatogramach wraz ze wzrostem parametrów wytłaczania.

Otrzymane dane pozwoliły zweryfikować wpływ poszczególnych parametrów procesu wytłaczania na właściwości LDPE i PLA. Wykazano, że przyczyną powstawania dużej ilości odpadów poprodukcyjnych oraz degradacji tworzyw polimerowych są najczęściej źle dobrane warunki procesu wytłaczania. W celu uniknięcia lub minimalizowania degradacji materiału w trakcie przetwórstwa należy przede wszystkim zwrócić uwagę na konstrukcję układu uplastyczniającego wytłaczarki, a także temperaturę wytłaczania. Przy rosnących cenach surowców szczególnie ważne jest, by zadbać o jak najmniejszą ilość odpadów poprodukcyjnych, które nie zawsze da się ponownie wykorzystać, zwłaszcza w przypadku tworzyw biodegradowalnych.

10.06.2024 r.

Diśewska Danka