

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Wydział Chemii
Katedra Chemii Środowiska i Bioanalityki
oraz
Sieć Badawcza Łukasiewicz –
Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

Rozprawa doktorska

mgr Daria Lisewska

**Wpływ warunków wytlaczania polimerów
na właściwości mechaniczne oraz gazowe
produkty degradacji termicznej**

Promotor

Prof. dr hab. Tomasz Ligor

Opiekun pomocniczy

*Dr inż. Andrzej Stasiak – Sieć Badawcza
Łukasiewicz – IMPiB*

Toruń 2024

**Influence of polymer extrusion conditions
on mechanical properties and gaseous thermal
degradation products**

*Praca powstała w wyniku realizacji programu „Doktorat wdrożeniowy”
w ramach zatrudnienia w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Inżynierii
Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu.*

*Podziękowania dla promotora prof. dr hab. Tomasza Ligora
oraz opiekuna pomocniczego dr inż. Andrzeja Staśka
za poświęcony czas, pomoc merytoryczną, cenne wskazówki
w trakcie realizacji niniejszej pracy.*

*Podziękowania składam mojemu mężowi Marcinowi i Rodzicom
za wsparcie, pomoc i bycie przy mnie w trudnych chwilach.*

*Dziękuję Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów
Polimerowych i Barwników za umożliwienie mi realizacji pracy doktorskiej.
W szczególny sposób pragnę podziękować koleżankom i kolegom z pracy
Wyrażam wdzięczność zwłaszcza dr Katarzynie Janczak i dr Anecie Raszkowskiej-
Kaczor za pomoc merytoryczną, słowa otuchy, wiarę i wsparcie w trudnych chwilach.*

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW	9
Życiorys naukowy	11
CZĘŚĆ TEORETYCZNA	19
I WSTĘP	20
1. Przemysł tworzyw polimerowych	21
1.1. Polimery	21
1.2. Metody otrzymywania	22
1.3. Katalizatory	24
2. Zastosowanie tworzyw polimerowych	25
3. Naturalne tworzywa polimerowe	26
3.1. Celuloza	26
3.2. Chitozan	27
4. Syntetyczne tworzywa polimerowe	29
4.1. Polietylen (PE)	30
4.2. Polipropylen (PP)	31
4.3. Politereftalan etylenu (PET)	32
5. Biodegradowalne tworzywa polimerowe	32
5.1. Polilaktyd (PLA)	34
5.2. Polikaprolakton (PCL)	36
5.3. Polihydroksyalkaniiany (PHA) i polihydroksymaślan (PHB)	36
6. Przetwórstwo tworzyw polimerowych	37
6.1. Proces wytłaczania	38
6.2. Metoda wtryskiwania	40

6.3.	Formowanie z rozdmuchiwaniami.....	40
7.	Degradacja tworzyw polimerowych	41
7.1.	Degradacja PE.....	43
7.2.	Degradacja PLA.....	45
7.3.	Degradacja tworzyw podczas wytłaczania	47
8.	Metody analizy zmian degradacyjnych tworzyw polimerowych	47
II CEL PRACY		50
III MATERIAŁY I METODY		51
1.	Zastosowane tworzywa polimerowe.....	51
2.	Wytłaczanie	51
2.1.	Proces wytłaczania PE	53
2.2.	Proces wytłaczania PLA	54
2.3.	Konstrukcje ślimaka układu uplastyczniającego do procesu wytłaczania LDPE.....	55
2.4.	Konstrukcje ślimaka układu uplastyczniającego do procesu wytłaczania PLA	57
3.	Proces wtrysku.....	59
4.	Badania właściwości mechanicznych.....	60
4.1.	Udarność z karbem	61
4.2.	Statyczne rozciąganie	62
4.3.	Zginanie trzypunktowe	63
5.	Badania właściwości struktury materiałowej	64
5.1.	Właściwości termiczne (DSC).....	64
5.2.	Badania reologiczne (MFR).....	65
5.3.	Chromatografia żelowa (GPC)	66
6.	Chromatografia gazowa i spektrometria mas (GC/MS)	67

6.1.	Adsorpcja produktów gazowych	67
7.	Analiza statystyczna	68
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA		69
IV WYNIKI		70
1.	Proces wyłaczania	70
1.1.	Właściwości mechaniczne PE	74
1.1.1.	Udarność Charpy'ego z karbem	74
1.1.2.	Statyczne rozciąganie	75
1.1.3.	Zginanie trzypunktowe	77
1.1.4.	Omówienie właściwości mechanicznych PE	80
1.2.	Właściwości mechaniczne PLA	81
1.2.1.	Udarność Charpy'ego z karbem	81
1.2.2.	Statyczne rozciąganie	83
1.2.3.	Zginanie trzypunktowe	85
1.2.4.	Omówienie właściwości mechanicznych PLA	88
1.3.	Właściwości struktury materiałowej PE	90
1.3.1.	Analiza termiczna	90
1.3.2.	Masowy wskaźnik szybkości płynięcia	94
1.3.3.	Omówienie właściwości struktury materiałowej PE	96
1.4.	Właściwości struktury materiałowej PLA	97
1.4.1.	Analiza termiczna	97
1.4.2.	Masowy wskaźnik szybkości płynięcia	104
1.4.3.	Chromatografia żelowa	106
1.4.3.1.	Zależność GPC i MFR	111
1.4.4.	Omówienie właściwości struktury materiałowej PLA	112
1.5.	Analiza produktów gazowych	118

1.5.1.	Produkty gazowe PE	119
1.5.1.1.	Konfiguracja ślimaka zawierająca dwie strefy ugniatająco-mieszające (KŚ 2).....	119
1.5.1.2.	Konfiguracja ślimaka zawierająca cztery strefy ugniatająco-mieszające (KŚ 4).....	129
1.5.2.	Omówienie analizy produktów gazowych PE	137
1.5.3.	Produkty gazowe PLA	140
1.5.3.1.	Konfiguracja ślimaka zawierająca dwie strefy ugniatająco-mieszające (KŚ 2).....	140
1.5.3.2.	Konfiguracja ślimaka zawierająca cztery strefy ugniatająco-mieszające (KŚ 4).....	147
1.5.4.	Omówienie analizy produktów gazowych PLA	153
V	PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	156
	Opracowanie procedury badawczej analizy produktów gazowych wydzielających się w trakcie procesu wyłaczania	160
VII	STRESZCZENIE	161
VIII	ABSTRACT	163
IX	LITERATURA	165
X	ZAŁĄCZNIK	181

WYKAZ SKRÓTÓW

WYKAZ SKRÓTÓW

ABS	– akrylonitryl-butadien-styrenu
ATRP	– polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (<i>atom transfer radical polymerization</i>)
DSC	– skaningowa kalorymetria różnicowa (<i>differential scanning calorimetry</i>)
EFSA	– <i>European Food Safety Authority</i>
EG	– glikol etylenowy
FTIR	– spektroskopia w podczerwieni (<i>infrared spectroscopy</i>)
GC/MS	– chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (<i>gas chromatography – mass spectrometry</i>)
GPC	– chromatografia żelowa (<i>gel permeation chromatography</i>)
HDPE	– polietylen wysokiej gęstości (<i>high density polyethylene</i>)
LA	– kwas mlekowy, kwas 2-hydroksypropanowy
LDPE	– polietylen niskiej gęstości (<i>low density polyethylene</i>)
MFR	– masowy wskaźnik szybkości płynięcia (<i>mass flow rate</i>)
M_n	– liczbowo średni ciężar cząsteczkowy
M_w	– wagowo średni ciężar cząsteczkowy
PBSA	– poli(bursztynian-ko-adypinian butylenu)
PCL	– polikaprolakton (<i>polycaprolactone</i>)
PD	– stopień polidispersji
PDLA	– poli(<i>D</i> -laktyd)
PDLLA	– poli(<i>DL</i> -laktyd)
PE	– polietylen (<i>polyethylene</i>)
PET	– politereftalan etylenu (<i>polyethylene terephthalate</i>)
PGA	– poli(kwas glikolowy)

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

PHA	– polihidroksyalkaniiany (<i>polyhydroxyalkanoates</i>)
PHB	– polihidroksymaślan (<i>polyhydroxybutyrate</i>)
PLA	– polilaktyd (<i>polylactide</i>)
PLLA	– poli(<i>L</i> -laktyd)
PMMA	– poli(metakrylan metylu)
PP	– polipropylen (<i>polypropylene</i>)
PTA	– kwas tereftalowy
PVC	– polichlorek winylu (<i>polyvinyl chloride</i>)
ROP	– polimeryzacja z otwarciem pierścienia (<i>ring-opening polymerization</i>)
RAFT	– odwracalna polimeryzacja addycyjno-fragmentacyjna z przeniesieniem łańcucha (<i>reversible addition-fragmentation chain-transfer</i>)
T_c	– temperatura krystalizacji (°C)
T_{cc}	– temperatura zimnej krystalizacji (°C)
T_g	– temperatura zeszklenia (°C)
THF	– tetrahydrofuran
T_m	– temperatura topnienia (°C)
VOC	– lotne związki organiczne (<i>volatile organic compounds</i>)
ΔH_c	– entalpia krystalizacji (J/g)
ΔH_{cc}	– entalpia krystalizacji na zimno (J/g)
ΔH_m	– entalpia topnienia (J/g)

Życiorys naukowy

Urodziłam się w 1993 roku, ukończyłam II Liceum Ogólnokształcące im. Mikołaja Kopernika we Włocławku egzaminem maturalnym w 2012 roku. Po czym rozpoczęłam studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. W 2017 roku obroniłam pracę magisterską pt. „Synteza i fotostabilność dialdehydowej pektyny jako nowego czynnika sieciującego dla powłok polimerowych”.

W 2017 roku rozpoczęłam studia doktoranckie w ramach Programu „Doktorat Wdrożeniowy” początkowo pod opieką prof. dr hab. Haliny Kaczmarek z Katedry Chemii i Fotochemii Polimerów, później prof. dr Tomasza Ligora z Katedry Chemii Środowiska i Bioanalitiky, Wydziału Chemii, UMK w Toruniu. Opiekunem pomocniczym ze strony przedsiębiorstwa jest dr inż. Andrzej Stasiak.

Bezpośrednio po ukończeniu studiów podjęłam pracę w Instytucie Inżynierii Materiałów w 2017 r. na stanowisku Laborant, następnie w latach 2020-2021 byłam Młodszym Specjalistą, a do 2023 r. Specjalistą. Obecnie pracuję w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu na stanowisku Starszy Specjalista w Pionie Badawczym.

Zajmuję się przetwarzaniem tworzyw polimerowych oraz badaniem ich właściwości fizyko-mechanicznych. Specjalność – wpływ warunków procesu wytlaczania na degradację klasycznych i biodegradowalnych polimerów. W Instytucie realizuję prace z zakresu analizy produktów gazowych na chromatografii gazowej oraz mikrobiologii, wykonując badania biodegradacji i oznaczania właściwości biobójczych i grzybostatycznych tworzyw polimerowych. Brałam udział w 39 szkoleniach z zakresu m. in: metod chromatograficznych, pracy zgodnej z wymaganiami normy PN-EN ISO 17025:2018 dla laboratoriów akredytowanych, szeregu szkoleń z metod mikrobiologicznych i sposobów pracy z mikroorganizmami, zdobyłam uprawnienia dozoru i eksploatacji urządzeń energetycznych wytwarzających parę o mocy powyżej 50 kW. Biorę czynny udział w pracach dążących do poszerzenia zakresu akredytacji Laboratorium Badawczego „Polimer”. Aktywnie uczestniczę w badaniach komercyjnych i projektach B+R.

Jestem członkiem Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Mechaników Polskich oraz Towarzystwa Przetwórców Tworzyw Polimerowych.

Na dorobek naukowy składają się:

Publikacje

1. Kaczmarek Halina, Kosmalska Daria, Malinowski Rafał, Bajer Krzysztof „Postępy w badaniach degradacji termicznej materiałów polimerowych. Cz. I. Badania literaturowe." *Polimery* 64.4 (2019): 241-251. IF =1,097; pkt. MEiN = 40.
2. Kosmalska Daria, Kaczmarek Halina, Malinowski Rafał, Bajer Krzysztof „Postępy w badaniach degradacji termicznej materiałów polimerowych. Cz. II. Wpływ różnych czynników na degradację termiczną materiałów polimerowych podczas ich przetwórstwa." *Polimery* 64.5 (2019): 317-326. IF =1,097; pkt. MEiN = 40.
3. Malinowski Rafał, Krasowska Katarzyna, Sikorska Wanda, Moraczewski Krzysztof, Kaczor Daniel, Kosmalska Daria, Królikowski Bogusław „Studies on manufacturing, mechanical properties and structure of poly (butylene adipate-co-terephthalate)-based green composites modified by coconut fibers." *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* 7.6 (2020): 1095-1105. IF =1,097; pkt. MEiN = 200.
4. Janczak Katarzyna, Kosmalska Daria, Kaczor Daniel, Raszowska-Kaczor Aneta, Wedderburn Lauren, Malinowski Rafał "Bactericidal and fungistatic properties of LDPE modified with a biocide containing metal nanoparticles." *Materials* 14.15 (2021): 4228. IF =3,748; pkt. MEiN = 100
5. Janczak Katarzyna, Bajer Krzysztof, Malinowski Rafał, Wedderburn Lauren, Kosmalska Daria, Królikowski Bogusław „Bactericidal Properties of Low-Density Polyethylene (LDPE) Modified with Commercial Additives Used for Food Protection in the Food Industry." *Environments* 9.7 (2022): 84. IF =5,9; pkt. MEiN = 20.
6. Kosmalska Daria, Janczak Katarzyna, Raszowska-Kaczor Aneta, Stasiak Andrzej, Ligor Tomasz „Polylactide as a Substitute for Conventional Polymers-Biopolymer Processing under Varying Extrusion Conditions." *Environments* 9.5 (2022): 57. IF =5,9; pkt. MEiN = 20.
7. Janczak Katarzyna, Lisewska Daria, Mazuryk Alicja, Malinowski Rafał „Effect of Modification with a Biocide Containing Metal Nanoparticles on

Selected LDPE Properties." *Journal of Composites Science* 7.1 (2023): 13.
IF =9,879; pkt. MEiN = 20.

8. Janczak Katarzyna, Mazuryk Alicja, Lisewska Daria, Puszczykowska Natalia, Fiedurek Kacper „Mikroorganizmy jako czynnik zmniejszający zanieczyszczenie środowiska mikroplastikami” *Przemysł Chemiczny* (2023), 926-931, 102/10.
IF =0,50; pkt. MEiN = 100.

Monografia:

Rozdział pt.: „Optymalizacja wyłaczania wysokosprawnego tworzywa polimerowego poprzez analizę wydzielających się produktów gazowych w procesie wyłaczania”, w monografii pt.: „Na pograniczu chemii, biologii i fizyki: rozwój nauk T.1” Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika 2020, redakcja Edward Szlyk, ISBN: 978-83-231-4362-8, str. 117-125.

Udział w konferencjach naukowych:

1. XII Copernican International Young Scientists Conference, Nicolaus Copernicus University in Toruń, 28-29.06.2018 r.:
 - „Absorption and analysis of gaseous products emitted during plastic extrusion” Kosmalska Daria, Malinowski Rafał, Kaczmarek Halina.
 - „A new apparatus for polymer orientation and effect of polyolefin films orientation on their properties” Kosmalska Daria, Kaczmarek Halina, Królikowski Bogusław.
2. XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Bachotek, 16-18.06.2019 r.:
 - „Optymalizacja przetwórstwa tworzyw polimerowych przez analizę wydzielających się produktów gazowych w procesie wyłaczania” Kosmalska Daria, Ligor Tomasz, Malinowski Rafał.
 - „Optymalizacja wyłaczania wysokosprawnego tworzywa polimerowego poprzez analizę wydzielających się produktów gazowych w procesie wyłaczania” Kosmalska Daria, Żuk Tomasz, Ligor Tomasz, Malinowski Rafał.
3. VII Konferencja Naukowa Pomerania-Plast 2019, Międzyzdroje, 5-7.06.2019 r.:
 - „Analiza produktów gazowych procesu wyłaczania wysokosprawnego

- tworzywa polimerowego” Żuk Tomasz, Kosmalska Daria, Ligor Tomasz, Malinowski Rafał.
- „Wytłaczarka ślimakowa W25i z innowacyjnym systemem grzania” Żuk Tomasz, Błaszowski Mariusz, Kosmalska Daria.
4. Sympozjum Młodych Naukowców pod patronatem Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, 3.08-03.09.2021 r.:
- „Wpływ warunków wytłaczania na wybrane właściwości otrzymanego tworzywa PLA.” Kosmalska Daria.
5. XXVI Konferencja Naukowa Modyfikacji Polimerów „MODPOL,” Karpacz 11-14.09.2023 r.:
- „Bioprodukt przyspieszający kompostowanie tworzyw polimerowych” Lisewska Daria, Mazuryk Alicja, Puszczykowska Natalia, Fiedurek Kacper, Źarski Arkadiusz, Kurańska Maria, Janczak Katarzyna.
 - „Bioprodukt przyspieszający kompostowanie tworzyw polimerowych” Lisewska Daria, Mazuryk Alicja, Puszczykowska Natalia, Fiedurek Kacper, Źarski Arkadiusz, Kurańska Maria, Janczak Katarzyna.
 - „Badania rury z ochroną mikrobiologiczną do przesyłu wody i innych płynów” Mazuryk Alicja, Lisewska Daria, Janczak Katarzyna.
 - „Kompozycja polimerowa na bazie skrobi z dodatkiem odpadowych produktów rolnych I spożywczych” Fiedurek Kacper, Puszczykowska Natalia, Lisewska Daria, Mazuryk Alicja, Janczak Katarzyna.
 - „Sposób wytwarzania wieloskładnikowych kompozycji skrobiowych jako nośnik liofilizatów bakteryjnych” Puszczykowska Natalia, Fiedurek Kacper, Lisewska Daria, Mazuryk Alicja, Janczak Katarzyna.
6. XIV Międzynarodowa Konferencja „Ochrona i Inżynieria Środowiska – Zrównoważony Rozwój,” AGH Kraków, 21-22.09.2023 r.:
- „Mikroorganizmy i enzymy zmniejszające ilość zanieczyszczeń tworzywami polimerowymi w kompoście” Janczak Katarzyna, Lisewska Daria, Mazuryk Alicja, Fiedurek Kacper, Puszczykowska Natalia, Źarski Arkadiusz, Kurańska Maria.
 - „Nanocząsteczki metali ciężkich w ochronie mikrobiologicznej rur do przesyłu wody i innych płynów” Janczak Katarzyna, Mazuryk Alicja, Lisewska Daria
 - „Bezpieczne dla środowiska materiały polimerowe o właściwościach

- antybakteryjnych” Mazuryk Alicja, Lisewska Daria, Janczak Katarzyna.
- „Mikroorganizmy środowiskowe o aktywności hydrolitycznej jako czynnik zmniejszający zanieczyszczenie środowiska mikroplastikami” Mazuryk Alicja, Lisewska Daria, Puszczkowska Natalia, Fiedurek Kacper, Janczak Katarzyna.
 - „Enzymy pochodzenia roślinnego w degradacji polilaktydu (PLA)” Lisewska Daria, Mazuryk Alicja, Puszczkowska Natalia, Fiedurek Kacper, Janczak Katarzyna.
7. XVI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa Tygiel 2024, 21-24.03.2024 Lublin:
- „Ocena parametrów fizykomechanicznych tworzyw polimerowych po degradacji” Lisewska Daria, Janczak Katarzyna, Mazuryk Alicja.
 - „Bioprodukt przyspieszający kompostowanie przemysłowe tworzyw polimerowych” Janczak Katarzyna, Lisewska Daria, Mazuryk Alicja.
 - „Aktywność enzymatyczna szczepów bakteryjnych o potencjale do degradacji tworzyw” Mazuryk Alicja, Janczak Katarzyna, Lisewska Daria.
8. II Konferencja Naukowa Zrównoważony Rozwój i Ochrona Środowiska, 12-14.04.2024, Jelenia Góra:
- „Chromatograficzny pomiar wydzielonych gazów jako wskaźnik degradacji tworzyw polimerowych” Lisewska Daria.

Współautorka zgłoszeń patentowych w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej:

1. Zgłoszenie Patentowe: P.444773. Biokompozyt i sposób otrzymywania biokompozytu do wytwarzania produktów biologicznie aktywnych oraz zastosowanie biokompozytu. 2023 r. Współtwórcy: Janczak Katarzyna, Puszczkowska Natalia, Fiedurek Kacper, Lisewska Daria, Mazuryk Alicja
2. Zgłoszenie Patentowe: P.443706. Sposób otrzymywania płynnego środka i sposób biodegradacji termoplastycznych materiałów polimerowych w kompoście. 2023 r. Współtwórcy: Janczak Katarzyna, Bajer Krzysztof, Mazuryk Alicja, Lisewska Daria, Kossakowski Sebastian, Uptas Adam

3. Zgłoszenie Patentowe: P.445889. Biokompozyt i sposób otrzymywania biokompozytu do wytwarzania produktów enzymatyczno-bakteryjnych oraz zastosowanie biokompozytu wraz z enzymami i bakteriami do kompostowania. 2023 r. Współtwórcy: Janczak Katarzyna, Lisewska Daria, Mazuryk Alicja, Fiedurek Kacper, Puszczykowska Natalia
4. Zgłoszenie Patentowe: P.445496. Ślimak wytłaczarki. 2023 r. Współtwórcy: Janczak Katarzyna, Puszczykowska Natalia, Lisewska Daria, Mazuryk Alicja, Fiedurek Kacper
5. Zgłoszenie Patentowe: P.447807. Nowe szczepy bakterii należących do rodzaju Pseudomonas oraz sposób izolacji i selekcji mikroorganizmów środowiskowych z gleby i osadu czynnego przyspieszających biodegradację tworzyw polimerowych w warunkach mezofilnych 2024 r. Współtwórcy: Janczak Katarzyna, Lisewska Daria, Mazuryk Alicja, Fiedurek Kacper, Puszczykowska Natalia

Projekty badawcze i badawczo-rozwojowe realizowane w ramach pracy w Łukasiewicz-IMPIB:

1. Wykonawca w projekcie pt. „Development and testing of innovative solutions for the processing of hybrid materials and nanomaterials using artificial intelligence algorithms” HORIZON MSCA Staff Exchanges, 2024 – 2027 (nr 101129698).
2. Wykonawca w projekcie pt. „Płyty budowlane z udziałem surowców wtórnych” 2023 – 2025 (1/Ł/IMPIB/CŁ/2023).
3. Wykonawca w projekcie pt. „Opracowanie kompozytów otrzymywanych z termoplastów z wykorzystaniem granulatu pozyskanego z recyklingu opon i jego wdrożenie na rynkach europejskich”, 2024 (nr 01/01/2024/PM).
4. Wykonawca w projekcie badawczym pt. „Bioprodukt przyspieszający rozkład biodegradowalnych materiałów polimerowych w kompoście”, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, 2022 – 2025 (nr LIDER/48/0247/L-12/20/NCBR/2021).
5. Wykonawca w projekcie badawczym pt. „Uzyskanie nowego kompozytu biodegradowalnego na bazie wycisków jabłkowych przeznaczonych na pojemniki

- i tacki”, Państwowa Agencja Rozwoju Przedsiębiorczości, 2021 – 2023 (nr POIR.02.03.02-28-0060/20).
6. Wykonawca w projekcie badawczym pt. „Opracowanie biopreparatu mikrobiologiczno-enzymatycznego przyspieszającego kompostowanie wyrobów z polilaktydu (PLA)” Program Operacyjny Inteligentny Rozwój, 2021 – 2022 (nr POIR.02.03.02-10-0013/20).
 7. Wykonawca w projekcie badawczym pt. „Opracowanie central wentylacyjnych wykonanych z EPP z wielofunkcyjną kompozycją powłokową służącą do biokontroli zakażeń mikrobiologicznych”, Program Operacyjny Inteligentny Rozwój 2014-2020 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego. EFRR 2019-2021 (nr POIR.01.01-00-0144/19).
 8. Wykonawca umowy pomiędzy firmą Zbigniew Kotulski Zakład Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych Ingremio-Peszal z Bolesławia, a Siecią Badawczą Łukasiewicz Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, zadanie: Prace badawcze polegające na przeprowadzeniu mikrobiologicznych badań laboratoryjnych w zakresie oznaczania właściwości antybakteryjnych i grzybobostacyjnych poliolefin 2020 r. (nr 1/UBR/01/06/20).
 9. Wykonawca w pracy badawczo-rozwojowej w ramach projektu „Opracowanie technologii przetwarzania poużytkowego PVB w postaci regranulatu” 2019 r. (nr POIR.02.03.02-02-0037/17-00).
 10. Kierownik projektów działalności statutowej w Łukasiewicz-IMPIB:
 - 2018 r. - „Wpływ warunków wytłaczania polimerów na właściwości mechaniczne oraz gazowe produkty degradacji termicznej (badania wstępne).” nr: 110038/2018.
 - 2019 r. - „Wpływ warunków wytłaczania polimerów na właściwości mechaniczne oraz gazowe produkty degradacji termicznej (badania właściwe).” nr: 110029/2019.
 - 2020 r. - „Wpływ warunków wytłaczania polimerów na właściwości mechaniczne oraz gazowe produkty degradacji termicznej, projekt realizowany w ramach doktoratu wdrożeniowego (badania właściwe – etap III).” nr: 110030/2020.

2021 r. - „Wpływ warunków wytlaczania polimerów na właściwości mechaniczne oraz gazowe produkty degradacji termicznej, projekt realizowany w ramach doktoratu wdrożeniowego (badania właściwe – etap IV).” nr: 110041/2021.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

I WSTĘP

Unikalne właściwości tworzyw polimerowych, takie jak odporność na chemikalia, wysoka wytrzymałość mechaniczna, plastyczność sprawiają, że są szeroko stosowanymi materiałami w codziennym życiu każdego człowieka, a także w zastosowaniach przemysłowych [1]. Gwałtowny wzrost zapotrzebowania na tworzywa polimerowe spowodował gromadzenie odpadów polimerowych i zanieczyszczenie środowiska. Każdego roku produkuje się ponad 350 milionów ton tworzyw na całym świecie, a ilość ta cały czas rośnie [2]. Na zrównoważony rozwój można wpłynąć poprzez ingerencję w wiele różnych aspektów całego procesu przetwórczego, od stosowanych surowców (właściwości użytkowe, koszt, wpływ na środowisko), przez przebieg procesu (budowa urządzeń, temperatura procesu), aż do zmniejszenia zużycia energii i ograniczenia kosztów produkcji [3].

Przetwarzanie tworzyw polimerowych często powoduje ich degradację, co wpływa na wydajność procesu oraz cykl „życia” otrzymywanych produktów. O degradacji polimeru w pierwszej kolejności świadczą zwykle zmiany masy cząsteczkowej. Podczas przetwórstwa są one konsekwencją narażenia na wysoką temperaturę przetwarzania oraz naprężenia mechaniczne [4,5].

W niniejszej pracy zbadano wpływ procesu wytłaczania polietylenu małej gęstości (LDPE) i polilaktydu (PLA) w różnych warunkach termomechanicznych. Materiały przetwarzano przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej przy różnych nastawach temperatur, prędkościach obrotowych ślimaków i konstrukcjach ślimaka układu uplastyczniającego. Przetworzone i otrzymane materiały analizowano pod względem właściwości mechanicznych, termicznych i reologicznych jakie zaszły w wyniku przetwarzania materiału w porównaniu z materiałem w stanie nieprzetworzonym. Ponadto analizowano produkty gazowe wydzielające się w trakcie procesu wytłaczania w celu identyfikacji związków powstałych w wyniku procesu przetwórczego.

1. Przemysł tworzyw polimerowych

Pierwsze syntetyczne tworzywa polimerowe pojawiły się na początku XX wieku. Powszechniejsze ich stosowanie poza wojskiem rozpoczęto po II wojnie światowej. Natomiast produkcję i stosowanie tworzyw na szeroką skalę datuje się na około 1950 rok. Szacuje się, że wówczas na całym świecie produkowano 1,5 mln ton tworzyw polimerowych. W ciągu ostatnich kilku dziesięcioleci produkcja tworzyw polimerowych gwałtownie wzrosła, prowadząc do wyprzedzenia innych produkowanych materiałów [6]. Obecnie na całym świecie produkuje się około 380 milionów ton tworzyw polimerowych rocznie, z czego mniej niż 20% pochodzi z recyklingu, choć odsetek ten gwałtownie wzrasta [7]. Szacuje się, że produkcja tworzyw w 2025 roku wyniesie 500 mln ton [8]. W Europie główny popyt na tworzywa generuje sześć krajów: Niemcy (24,2%), Włochy (13,8%), Francja (9,5%), Hiszpania (7,8%), Wielka Brytania (7,1%) i Polska (7,0%). Łącznie te państwa stanowią prawie 70% unijnego rynku tworzyw sztucznych [9].

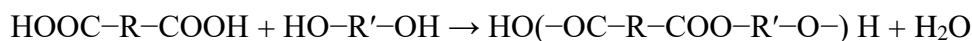
1.1. Polimery

Polimery to związki wielkocząsteczkowe, które składają się z makrocząsteczek zbudowanych z powtarzających się jednostek strukturalnych (merów). Zwykle polimery są mieszaniną związków o różnej długości łańcucha. Substancje te często tworzą strukturę przypominającą łańcuch. Polimery mają bardzo dużą masę cząsteczkową i małą gęstość, a zatem są lekkimi materiałami. Mają wysoką trwałość, są stabilne w szerokim zakresie temperatur, ponadto ich produkcja jest ekonomicznie opłacalna. Masa cząsteczkowa jest ważną cechą determinującą właściwości polimeru i jest ściśle związana z polimeryzacją, czyli jednym ze sposobów tworzenia związków wielkocząsteczkowych. Stopień polimeryzacji polimeru jest liczbą nienominalną informującą o tym, ile razy dany mer powtarza się w strukturze związku cząsteczkowego [10,11].

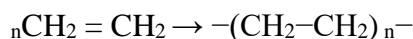
1.2. Metody otrzymywania

Podstawowymi reakcjami chemicznymi, w wyniku których syntetyzowane są polimery są polikondensacja i polimeryzacja (Rysunek 1).

Polikondensacja:

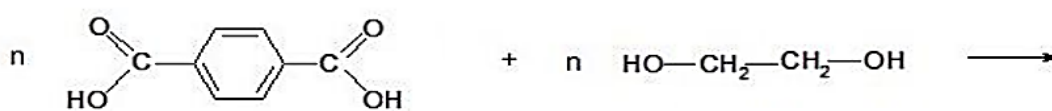


Polimeryzacja:



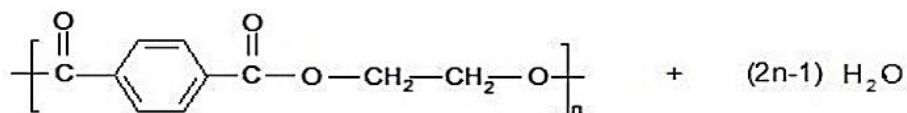
Rysunek 1. Reakcje polikondensacji i polimeryzacji.

W pierwszym przypadku grupy funkcyjne (np. -COOH, -OH, -NH₂) dwóch monomerów reagują ze sobą tworząc najpierw dimer, następnie dimery reagują ze sobą tworząc tetramery itd. Na skutek tego procesu wydzielają się produkty o małej masie cząsteczkowej np. woda (Rysunek 2). Ponadto w tym typie reakcji na końcach powstałych makrocząsteczek pozostają grupy funkcyjne, które w odpowiednich warunkach są zdolne do dalszej reakcji [12].



Kwas tereftalowy

Glikol etylenowy



Poli(tereftalan etylenu)

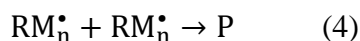
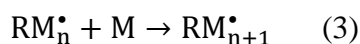
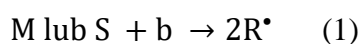
Rysunek 2. Reakcja polikondensacji na przykładzie poli(tereftalanu etylenu) (PET).

Drugi typ reakcji otrzymywania polimerów to polimeryzacja. Proces polega na łączeniu się cząstek monomeru w łańcuchu. Monomerami w przypadku polimeryzacji są głównie związki zawierające podwójne lub potrójne wiązania oraz związki cykliczne o nietrwałej budowie pierścieniowej (takie jak laktony, laktamy, bezwodniki). W przypadku tego typu reakcji nie wydzielają się produkty o małej masie cząsteczkowej [12].

CZEŚĆ TEORETYCZNA

Polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ROP) jest metodą, w której monomerami są związki zawierające pierścień w swojej budowie. ROP działa poprzez różne mechanizmy w zależności od zastosowanego monomeru, inicjatora i układu katalitycznego. ROP jest dobrze znaną techniką polimeryzacji monomerów cyklicznych, takich jak laktony i laktydy. Za pomocą ROP otrzymywany jest polilaktyd (PLA) [13–15].

Innym rodzajem polimeryzacji ze wzrostem łańcucha jest polimeryzacja rodnikowa. Jest najczęściej stosowanym mechanizmem syntezy sieci polimerowych ze względu na szeroki zakres monomerów i tolerancję grup funkcyjnych (Schemat 1) [16].



Schemat 1. Szereg reakcji związanych z polimeryzacją rodnikową, gdzie można wyróżnić następujące etapy: (1) oddziaływanie monomeru (M) lub rozpuszczalnika (S) z czynnikiem inicjującym polimeryzację (b) generującym aktywne rodniki; (2) inicjacja; (3) namnażanie; (4) terminacja dwucząsteczkowa z wytworzeniem polimeru (P).

Jednak konwencjonalna polimeryzacja rodnikowa zapewnia ograniczoną kontrolę nad wzrostem łańcucha, co skutkuje wytwarzaniem martwych łańcuchów polimerowych niezdolnych do dalszego wydłużania łańcucha [17].

Odwracalna polimeryzacja addycyjno-fragmentacyjna z przeniesieniem łańcucha (RAFT) i polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP) to dwie najpowszechniejsze metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej. Obie metody dają funkcjonalne polimery o określonej długości, składzie, dyspersji i grupie końcowej. Jednak mechanizmy, za pomocą których metody ATRP i RAFT kontrolują wzrost łańcucha, są różne, więc każda metoda stwarza wyjątkowe możliwości i wyzwania, w zależności od oczekiwanego zastosowania [18]. Od czasu odkrycia w latach 90. polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP), stała się jedną z najbardziej wszechstronnych i najczęściej stosowanych metod polimeryzacji do syntezy materiałów polimerowych o dobrze zdefiniowanych strukturach. ATRP jest szeroko stosowana w różnych przemysłowych zastosowaniach, w tym: do produkcji powłok, klejów, kosmetyków, wydruków atramentowych. Jednak metoda ATRP opiera się na

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

katalizatorach kompleksów metali przejściowych (miedź, ruten), co powoduje zanieczyszczenie metalami przejściowymi końcowego produktu. Budzi to obawy w przypadku zastosowania takich polimerów w obszarach wrażliwych na zanieczyszczenia metalami [19]. Alternatywą jest opracowana w 1998 roku metoda RAFT, która jest wysoce wszechstronną metodą polimeryzacji rodnikowej, którą można zastosować do wytwarzania ogromnej liczby złożonych struktur makrocząsteczkowych. RAFT opiera się na degeneracyjnym przeniesieniu łańcucha w celu odwracalnej dezaktywacji propagujących się rodników. Do prowadzenia polimeryzacji RAFT stosowano termiczne inicjatory rodnikowe, a także enzymy, głównie fotoinicjatory i/lub fotokatalizatory [20].

1.3. Katalizatory

Katalizatory są zwykle wymagane do zainicjowania polimeryzacji. Odgrywają także kluczową rolę w kontrolowaniu masy cząsteczkowej, polidispersyjności i występujących w polimerze grup końcowych. Polimeryzację cyklicznych estrów inicjować można za pomocą katalizatorów organicznych, a także kompleksów glinu, cynku, magnezu, żelaza [21]. Inicjatory kompleksów metalowych składają się z elektrododatnich centrów metalu, pomocniczego ligandu i grupy inicjującej, takiej jak amid lub alkohol. Można je łatwo modyfikować, są wysoce aktywne i wysoce stereoselektywne [13].

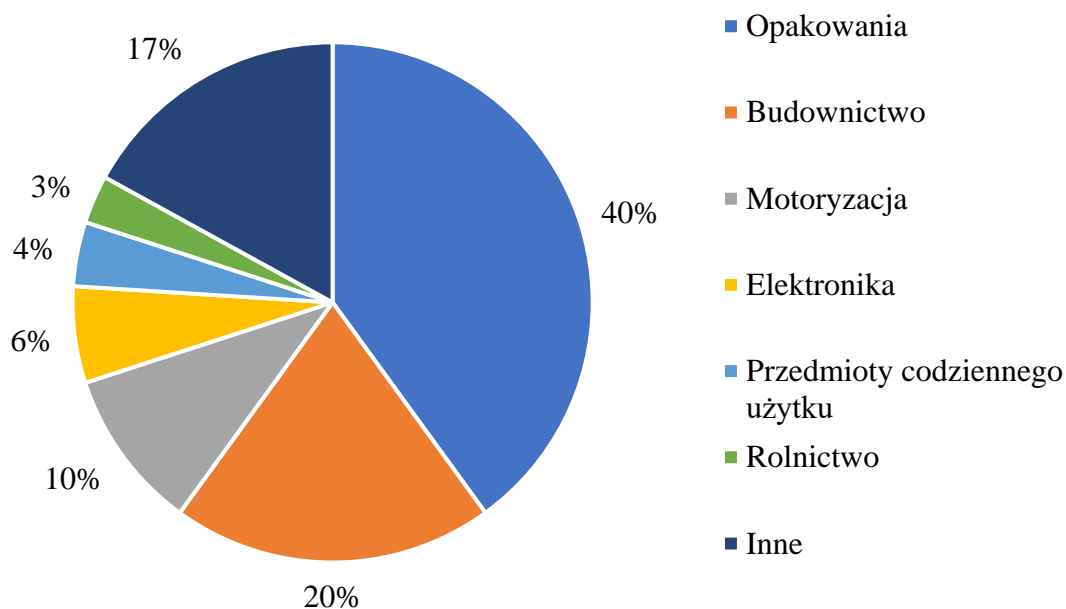
Karl Ziegler w 1952 roku odkrył katalityczne właściwości $TiCl_4$ ze związkiem glinoorganicznym ($Al(C_2H_5)_3$ lub $Al(C_2H_5)_2Cl$) w polimeryzacji polietylenu wysokiej gęstości (HDPE). Natomiast w 1954 roku Giulio Natta prowadził polimeryzację z $TiCl_3$ i związkiem glinoorganicznym otrzymując polipropylen (PP). Te odkrycia sprawiły, że do dzisiaj odkryte przez Zieglera i Nattę metaloorganiczne katalizatory są stosowane w celu wytwarzania HDPE i PP. Katalizatory Zieglera-Natty składają się z metalu przejściowego i nośnika, na którym jest osadzony. Metal przejściowy pełni rolę aktywnego składnika w układzie katalitycznym, często stosowany jest tytan i wanad. W zależności od rodzaju nośnika istnieją dwie metody przygotowania katalizatorów Zieglera-Natty. W pierwszej metodzie (rekrytalizacji) jako nośnik stosuje się $MgCl_2$ – alkohol. W drugiej metodzie (reakcji chemicznej) stosowany jest $Mg(OEt)_2$ jako nośnik. Oba rodzaje katalizatorów wytwarzanych wyżej wymienionymi metodami zapewniają doskonałe wyniki polimeryzacji olefin na skalę przemysłową. Różne rodzaje

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

katalizatorów Zieglera-Natta wykazują odmienne właściwości katalityczne oraz wytwarzają polimery o różnej morfologii. Katalizator na bazie $Mg(OEt)_2$ charakteryzuje się większą powierzchnią właściwą w odróżnieniu od katalizatora na bazie $MgCl_2$. Natomiast w początkowej fazie polimeryzacji katalizator na bazie $Mg(OEt)_2$ ma niższą aktywność niż ten bazowany na $MgCl_2$ [22–26].

2. Zastosowanie tworzyw polimerowych

Tworzywa polimerowe ze względu na szeroką gamę właściwości znalazły zastosowanie w codziennym życiu, ale także są stosowane w specjalistycznych obszarach przemysłu (Rysunek 3) [9].



Rysunek 3. Zapotrzebowanie na tworzywa polimerowe według sektorów przemysłu.

Tworzywa polimerowe stosuje się w praktycznie każdym sektorze gospodarki:

- branża spożywcza: opakowania i folie [27-30];
- branża kosmetyczna: pojemniki i obudowy np. pomadek, kredek koloryzujących [31];
- w gospodarstwie domowym i przedmiotach codziennego użytku: meble, zabawki, przedmioty osobiste np. okulary [32,33];
- medycyna: opakowania leków, akcesoria laboratoryjne implanty medyczne [34-37];
- przemysł budowlany: folie, izolacje, rury [38–40];

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

- motoryzacyjna: elementy konstrukcyjne o obniżonej masie i kosztach [41];
- elektryka i elektronika: elementy instalacji i obudowy sprzętów;
- zastosowania specjalistyczne: np. jako filamenty do druku 3D, sieci rybackie, folie rolnicze, ogrodnicze [42].

3. Naturalne tworzywa polimerowe

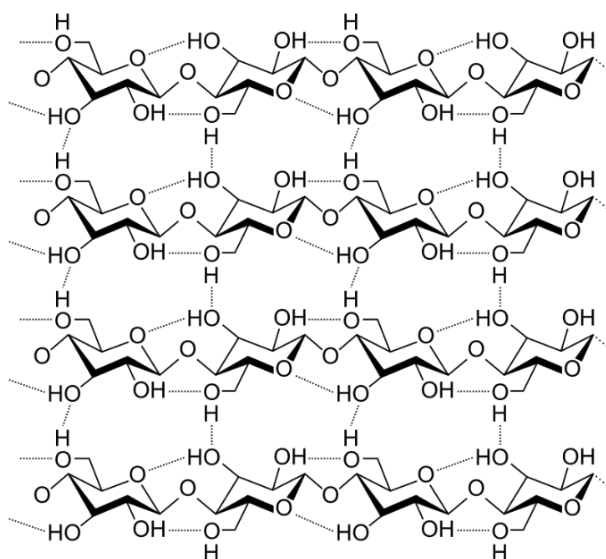
Naturalne tworzywa polimerowe to substancje powstające w naturze podczas cyklu wzrostu wszystkich organizmów. Pozyskiwane są z żywej materii, która jest dostępna w naturalnym środowisku lub wymagają syntezy. Ich synteza na ogół obejmuje katalizowane przez enzymy łańcuchowe reakcje polimeryzacji aktywowanych monomerów, które zwykle powstają w komórkach w wyniku złożonych procesów metabolicznych. Tworzywa naturalne łączą w sobie elementy budulcowe, takie jak cukry, aminokwasy lub hydroksykwasy, tworząc cząsteczki o wysokiej masie cząsteczkowej. Materiały te pochodzą z odnawialnych surowców leśnych i rolniczych, takich jak drewno, kompost rolniczy, oleje roślinne i włókna naturalne, a także od zwierząt. Przykładami naturalnych tworzyw polimerowych są celuloza, chitozan, żelatyna, kauczuk, skrobia [43–45].

3.1. Celuloza

Celuloza jest naturalnym i odnawialnym polimerem na bazie polisacharydów. Jest podstawowym budulcem roślin i drzew, duże jej ilości znajdują się w ścianach komórkowych roślin wyższych, w organizmach morskich, a nawet tworzona jest przez biosyntezę drobnoustrojów (algi, grzyby, bakterie). Celuloza to liniowy łańcuch pierścieniowych cząsteczek glukozy z powtarzalną jednostką składającą się z dwóch jednostek D-anhydroglukopiranozowych połączonych ze sobą wiązaniem β -1-4-glikozydowym (Rysunek 4). Występujące w celulozie wiązania van der Waalsa i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe sprzyjają równoległemu układaniu wielu łańcuchów celulozy, tworząc elementarne fibryle. Dalsza agregacja prowadzi do powstania większych mikrofibryl (o średnicy 5–50 nm i długości kilku mikrometrów), które są głównym wzmocnieniem np. drzew i roślin. Włókna celulozowe zawierają obszary o wysoce uporządkowanej (krystalicznej) strukturze i inne obszary nieuporządkowane (podobne do bezpostaciowych). Celuloza nie występuje w naturze jako pojedyncza cząsteczka, ale jako struktura włóknista utworzona przez wiele

CZEŚĆ TEORETYCZNA

łańcuchów molekularnych. Silne wewnątrzcząsteczkowe lub międzycząsteczkowe wiązania wodorowe powodują, że celuloza jest nierozpuszczalna w wodzie i słabo rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych. Do tego celuloza ma niską gęstość, słabą stabilność wymiarową i nie ma właściwości antybakteryjnych. Materiały powstałe z celulozy posiadają dobre właściwości mechaniczne, dużą odporność chemiczną, wysoką stabilność termiczną, dobrą elastyczność, biokompatybilność i biodegradowalność, a koszty pozyskiwania tego surowca są niskie. Liczne zalety pozwoliły stosować celulozę w przemyśle tekstylnym, spożywczym, farmaceutycznym, papierniczym oraz do produkcji materiałów wybuchowych. Obecnie celuloza do produkcji pozyskiwana jest z drzew oraz odpadów z upraw rolnych [46–50].



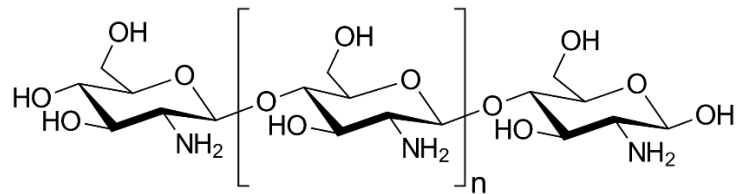
Rysunek 4. Struktura celulozy.

3.2. Chitozan

Chitozan jest drugą najbardziej rozpowszechnioną formą polimeru występującego w przyrodzie, po celulozie. Ma złożoną strukturę podwójnej helisy o skoku 0,5 nm i 6 reszt cukrowych w każdej płaszczyźnie helisy. W jego strukturze występują wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Chitozan jest polimerem 2-amino-2-dezoksy-D-glukozy (Rysunek 5). Chitozan najczęściej otrzymuje się przez deacetylację (w warunkach zasadowych) i depolimeryzację chityny. Chityna naturalnie występuje w egzoszkielecie bezkręgowców, takich jak mięczaki, skorupiaki, owady, grzyby i algi. Chityna w swej strukturze jest zbliżona do celulozy, natomiast chemicznie do monomerów glukozaminy i N-acetyloglukozaminy połączonych wiązaniem β -1-4-glikozydowym. Jako polimer

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

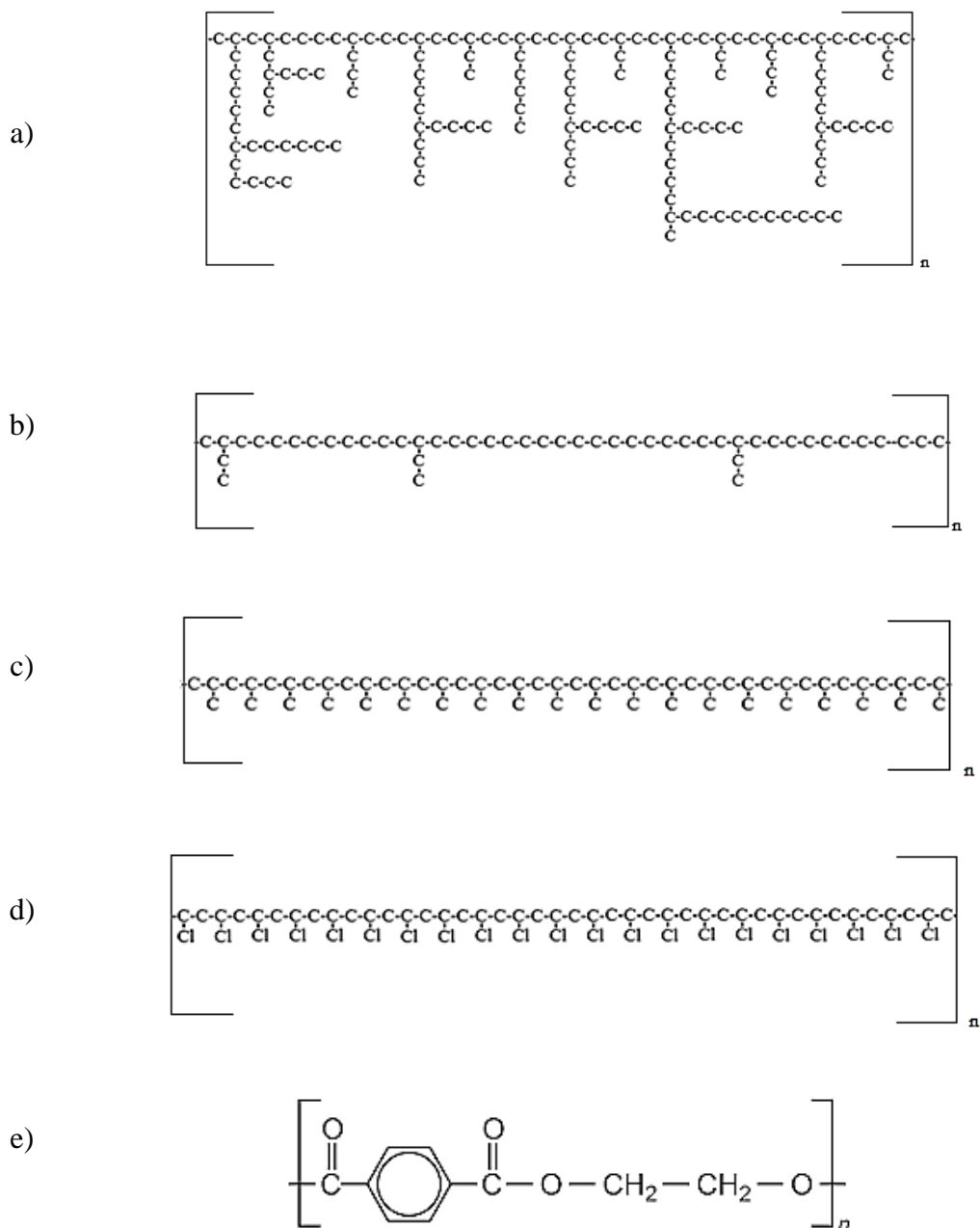
naturalny posiada wiele właściwości: nietoksyczność, biokompatybilność, podatność na modyfikację strukturalną, stabilność termiczną i chemiczną. Chitozan działa hamująco na rozwój bakterii i grzybów, a na jego intensywność działania biobójczego wpływa masa cząsteczkowa. Chemiczna modyfikacja chitozanu pozwala na otrzymywanie materiałów o różnorodnych właściwościach fizycznych i mechanicznych, dzięki czemu materiał ten jest szeroko stosowany w przemyśle. Główne zastosowania chitozanu obejmują medycynę, uzdatnianie wody i ścieków, rolnictwo oraz biotechnologię [50–55].



Rysunek 5. Struktura chitozanu.

4. Syntetyczne tworzywa polimerowe

Syntetyczne tworzywa polimerowe wytwarzane są z surowców kopalnych. Posiadają wysoką odporność na degradację [42]. Najczęściej używanymi tworzywami ropopochodnymi są polietylen o małej gęstości – LDPE, polietylen o dużej gęstości – HDPE, polipropylen – PP, polichlorek winylu – PVC i politereftalan etylenu – PET (Rysunek 6).



Rysunek 6. Szkielety węglowe najbardziej rozpowszechnionych tworzyw polimerowych: a) LDPE, b) HDPE, c) PP, d) PVC, e) PET.

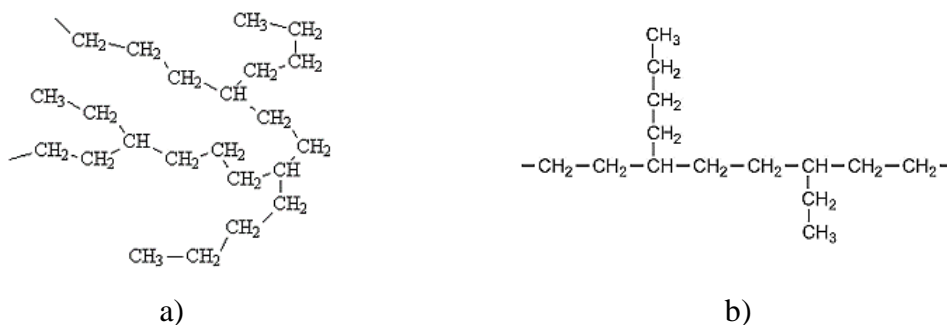
4.1. Polietylen (PE)

PE jest najczęściej produkowanym syntetycznym tworzywem polimerowym na bazie ropy naftowej. Powstał w 1933 roku w firmie Imperial Chemical Industries w Wielkiej Brytanii. To odkrycie zainicjowało rozwój i produkcję polietylenu o małej gęstości (LDPE) [56]. Szacuje się, że każdego roku na całym świecie produkuje się go ponad 90 milionów ton metrycznych [57]. PE jest tworzywem termoplastycznym o ogólnym wzorze C_nH_{2n} , gdzie „n” oznacza liczbę atomów węgla. Jest zbudowany z pojedynczych jednostek – monomerów etylenu. Powtarzająca się jednostka w strukturze polimeru czyni go homopolimerem. Składa się z 4 000 – 40 000 atomów węgla. Obecnie wyróżniamy dwa rodzaje PE, o małej gęstości (LDPE) oraz o dużej gęstości (HDPE), które różnią się m. in. właściwościami (Tabela 1) i strukturą [58,59].

Tabela 1. Porównanie wybranych właściwości LDPE i HDPE.

	LDPE	HDPE
Temperatura topnienia	105 °C – 115 °C	135 °C
Wytrzymałość na rozciąganie	9,65 MPa	27,47 MPa
Wydłużenie przy rozciąganiu	3,44 MPa	4,13 MPa
Moduł sprężystości przy zginaniu	206,84 MPa	1378,59 MPa
Gęstość	0,91 – 0,94 g/cm ³	0,93 – 0,97 g/cm ³

LDPE jest mieszaniną krótkich i długich rozgałęzionych łańcuchów polimerowych o różnej długości. Tworzywo to oprócz mniejszej gęstości ma luźniej upakowane cząsteczki niż HDPE. Z kolei HDPE posiada liniowy łańcuch o niskim stopniu rozgałęzienia, za to z większym upakowaniem kryształów. Dzięki swej budowie wykazuje większą sztywność i trwałość w porównaniu do LDPE (Rysunek 7) [60].



Rysunek 7. Struktura polietylenu, gdzie: a) LDPE, b) HDPE.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

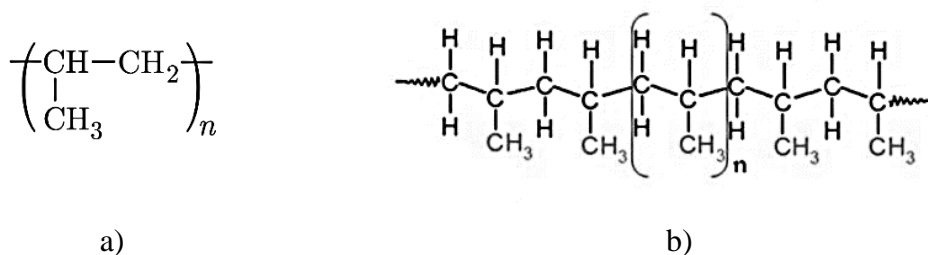
Początkowo PE otrzymywany był na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej. Późniejszy rozwój technologii pozwolił na przeprowadzenie polimeryzacji opartej na katalizie chromowej i katalizie Zieglera-Natty [24]. Obecnie najczęściej otrzymywanie polietylenu odbywa się przez modyfikację i ulepszenia katalizatora Zieglera-Natty.

PE jest syntetyzowany w reakcji polimeryzacji identycznych cząsteczek etylenu. LDPE jest wytwarzany w określonych warunkach wysokiej temperatury (80 °C – 300 °C) i ciśnienia (1 000 – 3 000 barów) poprzez polimeryzację wolnorodnikową. LDPE może być wytwarzany w reaktorze rurowym i w autoklawie z mieszadłem. Proces produkcyjny obejmuje sprężanie gazowego etylenu, następnie polimeryzację przy użyciu odpowiedniego katalizatora oraz separację gazów. Obecnie reaktory rurowe są częściej stosowane niż autoklawy ze względu na ich zalety, takie jak szybsza polimeryzacja [61].

Ze względów ekonomicznych PE jest często wybierany przez przetwórców tworzyw polimerowych (niska cena surowca). Dodatkowo może być przetwarzany w szerokim zakresie parametrów przetwórczych, a także ma dobre właściwości mechaniczne – twardy i elastyczny, półprzezroczysty, hydrofobowy, nierozpuszczalny w wodzie [60,62].

4.2. Polipropylen (PP)

PP jest liniowym termoplastycznym tworzywem, który zbudowany jest z merów o wzorze jak na Rysunku 8:



Rysunek 8. Budowa PP, gdzie: a) jednostka powtarzalna, b) struktura polimeru [63].

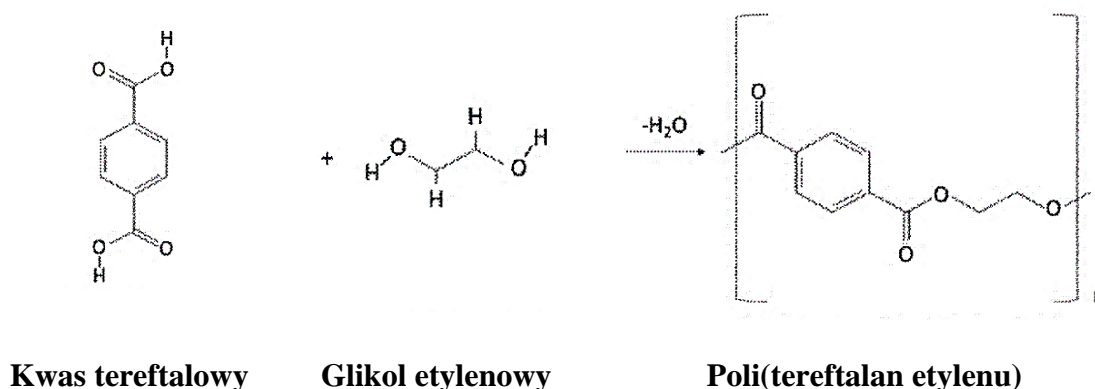
PP otrzymywany jest w wyniku niskociśnieniowej polimeryzacji propylenu, który jest produktem ubocznym rafinacji ropy naftowej, dzięki czemu jego produkcja jest tania. Odnacza się wysoką odpornością chemiczną, łatwością obróbki, dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, a prosta budowa powoduje, że można go

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

z łatwością modyfikować [64,65]. Prosty i niedrogi sposób otrzymywania tego tworzywa oraz liczne zalety sprawiły, że jest często stosowany w różnych gałęziach przemysłu (budownictwo, transport, elektrotechnika, medycyna).

4.3. Politereftalan etylenu (PET)

PET to poliester powstały z kwasu tereftalowego (PTA) i glikolu etylenowego (EG) (Rysunek 9). Jednostki monomeryczne PTA i EG są połączone wiązaniami estrowymi. PET jest jednym z najczęściej stosowanych tworzyw poliestrowych, którego roczne zużycie przekracza 300 milionów ton, co stanowi ~13% całkowitej światowej produkcji tworzyw sztucznych. Podobnie jak inne syntetyczne tworzywa polimerowe jest niebiodegradowalnym i trudnym do rozkładu materiałem [66–68]. Tworzywo to charakteryzuje się doskonałą przezroczystością, lekkością, dobrymi właściwościami barierowymi dla gazów i wody oraz wysoką odpornością na promieniowanie UV [69].



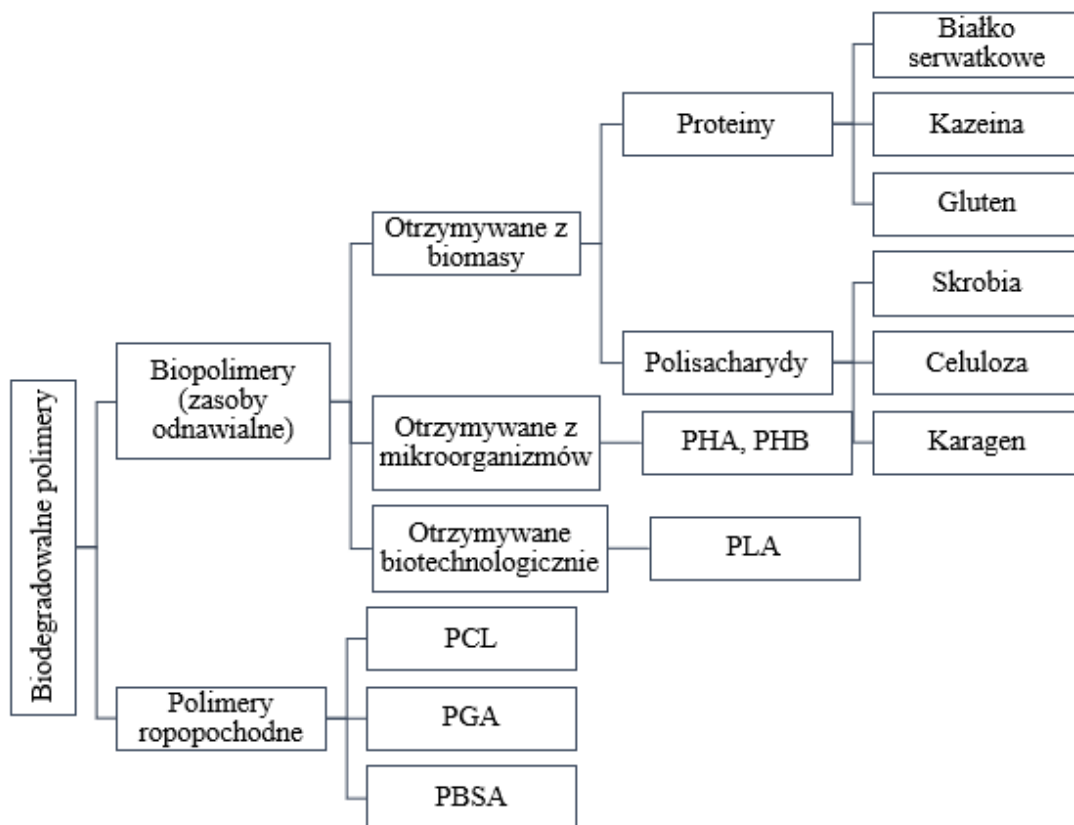
Rysunek 9. Otrzymywanie PET.

5. Biodegradowalne tworzywa polimerowe

Jak wspomniano wcześniej zdecydowana większość syntetycznych tworzyw polimerowych wytwarzana jest z surowców petrochemicznych. Coraz większa świadomość społeczna na temat ekologii oraz zmniejszających się zasobów kopalnych spowodowały, że zaczęto poszukiwać nowych surowców do otrzymywania polimerów. Terminy biotworzywa, biopolimery odnoszą się do materiałów, których węgiel organiczny, czyli główny budulec pochodzi w całości lub w części z odnawialnego surowca biomasy i które ulegają biodegradacji [70,71].

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

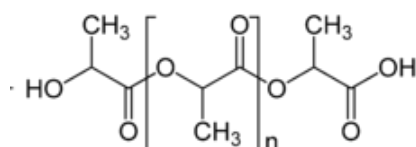
Biodegradowalne tworzywa można podzielić na różne typy w zależności od ich syntezy i źródła pochodzenia (Rysunek 10). Biotworzywa mogą być otrzymywane bezpośrednio z biomasy (białka i polisacharydy), syntetyzowane z biomasy (polilaktyd – PLA) lub produkowane z produktów petrochemicznych (polikaprolakton – PCL, poli(kwas glikolowy) – PGA, poli(bursztynian-ko-adypinian butylenu) – PBSA). Istnieje również grupa tworzyw biodegradowalnych otrzymywanych na drodze fermentacji mikrobiologicznej (poli(hydroksyalkaniany) – PHA, poli(hydroksymaślan) – PHB) [72].



Rysunek 10. System klasyfikacji polimerów biodegradowalnych ze względu na ich pochodzenie [72].

5.1. Polilaktyd (PLA)

PLA jest odnawialnym, biodegradowalnym poliestrem alifatycznym (Rysunek 11) [73]. Polimer ten otrzymywany jest na drodze fermentacji substratów powstałych z odnawialnych surowców takich jak kukurydza, trzcina cukrowa, burak cukrowy, melasa i ziemniaki. Ze względu na liczne zalety jest szeroko stosowanym tworzywem w przemyśle, a także obiektem badań wielu prac naukowych. Jako tworzywo przyjazne środowisku stanowi alternatywę dla tworzyw opartych na paliwach kopalnych. Dzięki swoim kompostowalnym właściwościom może zmniejszyć problem z utylizacją stałych odpadów komunalnych [35,74]. Jest jednym z najczęściej produkowanych komercyjnie tworzyw biodegradowalnych, stanowi 25% światowej produkcji biopolimerów [75].



Rysunek 11. Wzór strukturalny PLA.

Jednostką składową PLA jest kwas mlekowy (kwas 2-hydroksypropionowy, LA). LA jest cząsteczką chiralną występującą w postaci dwóch enancjomerów, kwasu L- i D-mlekowego (Rysunek 12) [76]. PLA może występować jako poli(L-laktyd) (PLLA), poli(D-laktyd) (PDLA) i poli(DL-laktyd) (PDLLA) [77,78].

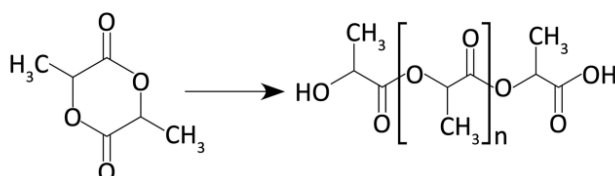


Rysunek 12. Formy enancjomeryczne kwasu mlekowego, gdzie: a) L – (+) – kwas mlekowy, b) D – (-) – kwas mlekowy.

Po raz pierwszy syntezy PLA dokonał Carothers w 1932 roku w firmie DuPont. Otrzymano wówczas polimer o niskiej masie cząsteczkowej przez ogrzewanie kwasu mlekowego pod zmniejszonym ciśnieniem z jednoczesnym usuwaniem wody. Obecnie DuPont jest czołowym producentem PLA pod marką Nature Works [36,77].

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Syntezę PLA przeprowadzana jest w trzech etapach. W pierwszym zachodzi produkcja LA na drodze fermentacji mikrobiologicznej. Następnie synteza laktydu. Ostatnim etapem jest polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ROP) (Rysunek 13) laktydów [79]. Jednak zamiast ROP może też nastąpić polimeryzacja kondensacyjna monomerów kwasu mlekowego. Metoda ta obejmuje kolejno usunięcie wody, następnie polikondensację oligomeru oraz polikondensację PLA o wysokiej masie cząsteczkowej [35].



Rysunek 13. Otrzymywanie PLA poprzez otwarcie pierścienia laktydu.

Główne zalety PLA to biodegradowalność i produkcja w oparciu o odnawialne zasoby naturalne. Dodatkowo badania dowodzą, że jest biodegradowalnym, a nawet kompostowalnym materiałem w zależności od modyfikacji materiału docelowego i metody badawczej [80,81]. Do produkcji PLA zużywa się o 25-55% mniej energii w porównaniu do tworzyw na bazie ropy naftowej. Niższe zużycie energii oraz wytwarzanie z naturalnych surowców odnawialnych powoduje, że produkcja PLA jest korzystniejsza niż produkcja konwencjonalnych tworzyw polimerowych [77].

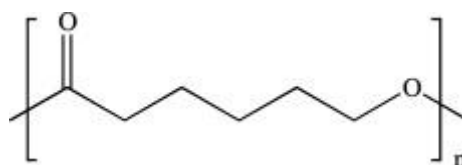
PLA charakteryzuje się szerokim zakresem przetwarzalności – może być formowany wtryskowo i z rozdmuchiwaniami. Jego właściwości mechaniczne (Tabela 2) są porównywalne z tak trwałymi tworzywami jak PET czy PS ponadto jest też biokompatybilny.

Tabela 2. Wybrane właściwości PLA.

	PLA
Temperatura topnienia	155 °C
Temperatura zeszklenia	60 °C
MFR (190 °C/2,16 kg)	3 g/10 min
Gęstość	1,24 g/cm ³
Moduł sprężystości	3 500 MPa
Wytrzymałość na rozciąganie	45 MPa

5.2. Polikaprolakton (PCL)

PCL to alifatyczny poliester (Rysunek 14), który może być rozkładany przez mikroorganizmy. Został po raz pierwszy otrzymany w latach 30. XX wieku. Tworzywo to jest syntetyzowane głównie przez polimeryzację ϵ -kaprolaktonu z otwarciem pierścienia katalizowanego heptamolibdenianem amonu. Charakteryzuje się wyjątkowo niską temperaturą zeszklenia ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) i niską temperaturą topnienia ($57\text{ }^{\circ}\text{C}$), za to ma dobrą odporność na wodę, oleje, rozpuszczalniki i chlor. Ponadto jego degradacja jest powolna, a jego właściwości określane są jako zbliżone do gumy [50,53,82–85].



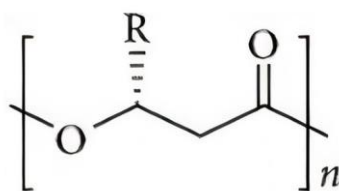
Rysunek 14. Struktura PCL.

5.3. Polihydroksyalkaniany (PHA) i polihydroksymaślan (PHB)

PHA to naturalne i biodegradowalne polihydroksyestry wytwarzane poprzez bakteryjną fermentację cukrów lub lipidów. Struktura PHA składa się z monomerów 3-hydroksykwasów tłuszczowych (Rysunek 15). Z tego względu uważa się, że są one biodegradowalne i biokompatybilne. Właściwości fizyczne i chemiczne zależą od składu monomerów oraz rodzaju mikroorganizmów produkujących PHA. Dzielą się na grupy utworzone na podstawie liczby atomów węgla obecnych w wytwarzanych jednostkach monomeru. Krótkie łańcuchy (*short chain length* – *scl*-PHA) zawierają od trzech do pięciu atomów węgla w monomerze. Średniołańcuchowe (*medium chain length* – *mcl*-PHA) zawierają od 6 do 14 atomów węgla w monomerze. Długie łańcuchy (*long chain length* – *lcl*-PHA) zawierają 15 lub więcej atomów węgla w monomerze. Masa cząsteczkowa PHA sprawia, że mają one właściwości porównywalne do związków termoplastycznych. Właściwości fizyczne i mechaniczne (*scl*-PHA) są zbliżone do konwencjonalnych tworzyw sztucznych. Polimery te mają charakter krystaliczny i są zwykle sztywnymi, twardymi strukturami. *Mcl*-PHA mają właściwości elastomerowe, adhezyjne i są amorficznymi tworzywami termoplastycznymi o różnym stopniu krystaliczności. *Lcl*-PHA posiadają dłuższy łańcuch węglowy, wykazują zmniejszoną

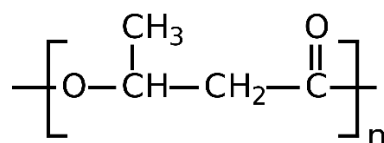
CZĘŚĆ TEORETYCZNA

krystaliczność i zwiększoną elastyczność, przypominają elastomery i mają właściwości podobne do lateksu. Mają również niską temperaturę zeszklenia i niższą masę cząsteczkową w porównaniu do *scl*-PHA [50,86,87].



Rysunek 15. Struktura chemiczna PHA, gdzie: n – liczba powtarzających się jednostek w łańcuchu polimeru; R – grupa funkcyjna w strukturze, zależna od typu PHA.

PHB został odkryty w 1925 roku przez Lemoine’a. Polimer ten był pierwszym wyizolowanym i scharakteryzowanym z rodziny PHA. Obecnie jest najczęściej stosowanym polimerem tej grupy. Jest makrocząsteczką składającą się z powtarzających się monomerów kwasu butanowego. Dzięki liniowej strukturze łańcuchowej jest wysoce krystaliczny, zawiera zarówno fazy amorficzne jak i krystaliczne. W swojej budowie ma metylowe grupy funkcyjne ($-\text{CH}_3$) i grupę estrową ($-\text{COOR}$) (Rysunek 16). Wymienione grupy są odpowiedzialne za właściwości termoplastyczne, hydrofobowe, kruchość i wysoką krystaliczność [50,87].



Rysunek 16. Struktura chemiczna PHB, gdzie n – liczba powtarzających się jednostek w łańcuchu polimeru.

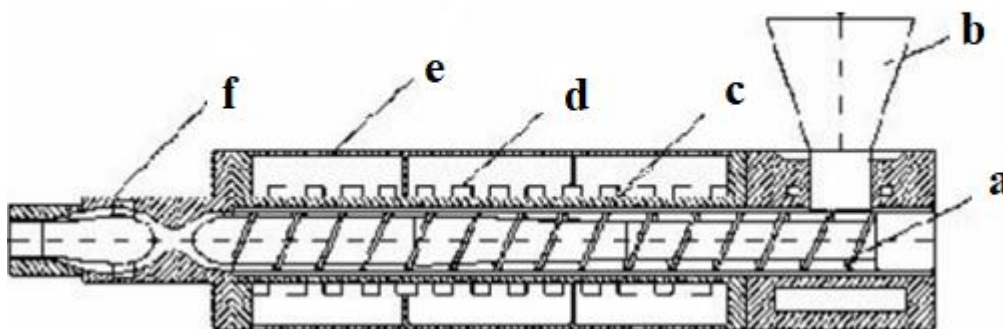
6. Przetwórstwo tworzyw polimerowych

Przetwórstwo tworzyw polega na obróbce materiału, dzięki czemu możliwe jest wytworzenie gotowego detalu lub modyfikacja w celu uzyskania produktu o odpowiednich właściwościach, wymiarze i kształcie. Istnieje wiele metod przetwórstwa tworzyw, jednak najczęściej stosuje się procesy wytłaczania (przetwarzanie odbywa się w sposób ciągły) oraz wtryskiwanie (przetwarzanie odbywa się w powtarzalnych cyklach). Występują trzy podstawowe etapy przetwarzania tworzywa: ogrzewanie, kształtowanie (obejmujące przepływ ścinający i rozciągający) oraz chłodzenie [88].

6.1. Proces wytłaczania

Proces wytłaczania polega na poddawaniu materiału działaniu wysokiej temperatury, na skutek której dochodzi do topnienia tworzywa polimerowego poprzez przewodzenie ciepła i lepkie ścinanie między obracającym się ślimakiem a cylindrem wytłaczarki. Wytłaczanie jest szeroko stosowane do produkcji folii, arkuszy, rur, profili, mieszanek polimerów lub tworzyw z dodatkami w formie granulatu czy proszku [89].

Wytłaczarki (Rysunek 17), będące zasadniczym urządzeniem w tym procesie, klasyfikuje się jako jednoślimakowe i dwuślimakowe. Wytłaczarki jednoślimakowe są szeroko stosowane do ogólnego przetwarzania tworzyw. Są wydajnymi urządzeniami i wymagają niskiej inwestycji kosztów w porównaniu do innych urządzeń. Natomiast wytłaczarki dwuślimakowe mogą być stosowane do włókien, mieszanek polimerów, stosowania różnych wypełniaczy i dodatków do tworzyw.

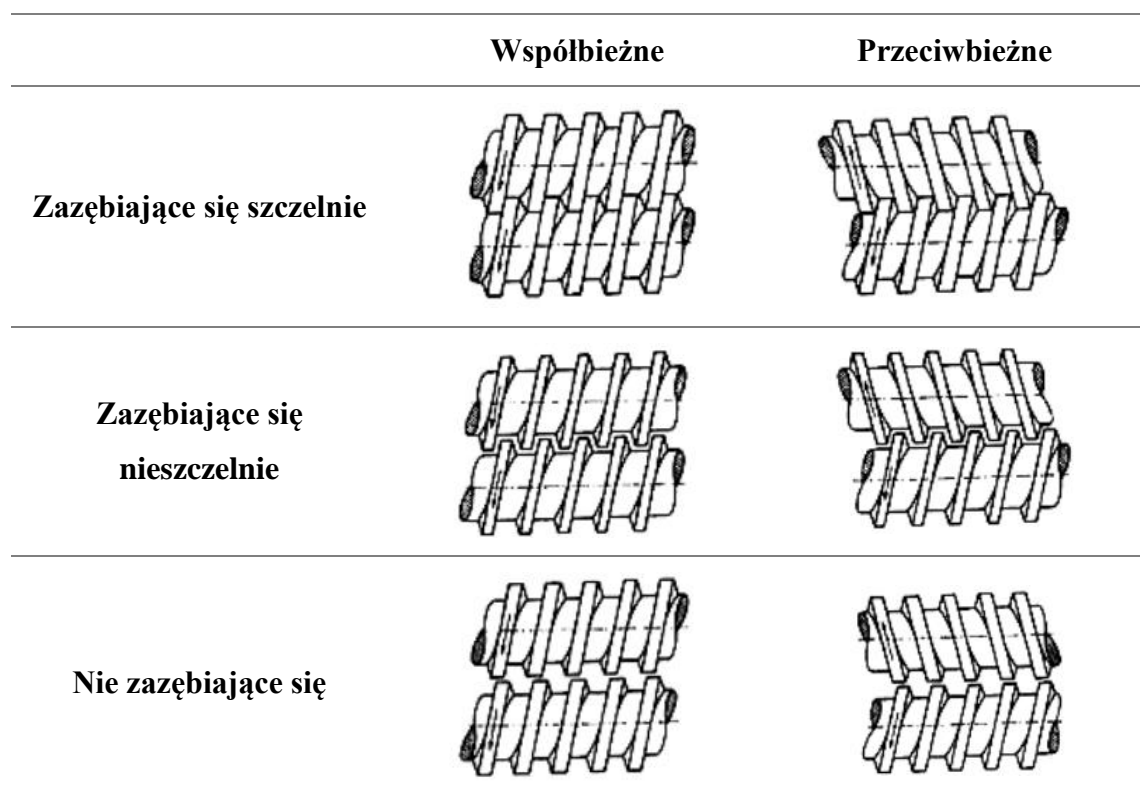


Rysunek 17. Schemat wytłaczarki, gdzie: a) ślimak, b) lej zasypowy, c) cylinder, d) grzałki, e) obudowa cylindra, f) głowica [90].

Wytłaczarka dwuślimakowa ma około trzy razy większą wydajność niż wytłaczarka jednoślimakowa o podobnej wielkości i prędkości obrotowej ślimaka. Wytłaczarki dwuślimakowe dzieli się na dwa rodzaje ze względu na kierunek obrotu ich ślimaków są to przeciwbieżne i współbieżne (Rysunek 18). Wytłaczarki dwuślimakowe przeciwbieżne posiadają wzdłużne i poprzeczne zamknięte odcinki kanałów ślimaków. W tym typie wytłaczarki transport tworzywa jest wymuszony, wówczas materiał przebywa w układzie uplastyczniającym przez krótki czas. Prędkość maksymalna w wytłaczarce dwuślimakowej przeciwbieżnej uzyskuje się w obszarze zazębienia [89].

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

W wylączarkach współbieżnych w wyniku dużej różnicy prędkości liniowej w szczelinach międzyzwojowych występują znaczne siły ścinające. Wylączarki dwuślimakowe współbieżne mogą pracować z dużymi prędkościami obrotowymi ślimaków, a ich prędkość maksymalna osiągnięta jest na końcach ślimaka. Szczególnie ważne przy tego typu maszynach jest fakt, że posiadają samoczyszczące się segmenty ślimaka, zarówno transportujące, jak i ugniatające. Do tego odcinki śrubowe kanałów współpracujących ślimaków są w dużym stopniu połączone wzdłużnie. Transport tworzywa odbywa się przy wykorzystaniu przepływu wlezonego oraz wymuszonego. Uplastycznianie tworzywa może odbywać się na bardzo krótkim odcinku. Wylączanie dwuślimakowe współbieżne jest najbardziej popularną metodą wylączania. Wynika to z możliwości licznych modyfikacji układu uplastyczniającego tj. ślimaka wylączarki, co sprawia, że można dostosować cały układ do pożądanego zastosowania. W przemyśle najczęściej stosuje się niezazębiające się wzajemnie ślimaki [91].



Rysunek 18. Typy układów uplastyczniających w wylączarkach dwuślimakowych [92].

Prędkość układu uplastyczniającego wylączarki (ślimaka) może być zmienna, a dodatkowo segmenty ślimaka można zmieniać w zależności od celu zastosowania [93]. Często, aby zwiększyć wydajność produkcji zwiększana jest prędkość obrotowa ślimaka. Jednak należy wówczas pamiętać, że skutkuje to uzyskaniem produktu niskiej jakości.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

Jest to spowodowane niewystarczającym czasem przebywania w strefie wstępnego podgrzewania, gdzie materiał osiąga temperaturę mięknięcia. Stanowi to przyczynę spadku ciśnienia podczas przepływu tworzywa przez strefę uplastyczniania, a w konsekwencji w wyniku dużego rozproszenia energii mechanicznej napędu ślimaków wzrasta degradacja tworzywa w układzie uplastyczniającym [89,94].

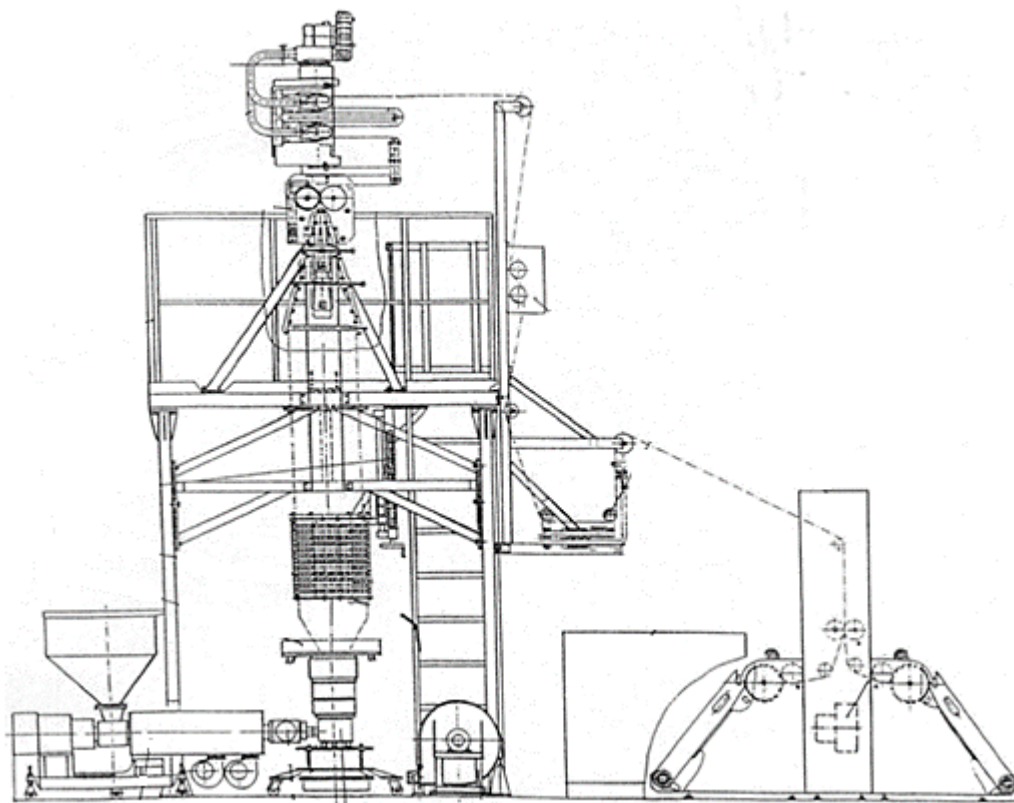
6.2. Metoda wtryskiwania

Formowanie wtryskowe jest jednym z najważniejszych procesów przetwórczych stosowanych w przemyśle od 1973 roku. Urządzeniem stosowanym w tym procesie jest wtryskarka. Dzięki formowaniu wtryskowemu można wyprodukować elementy o różnych kształtach oraz wielkościach. Proces polega na stopieniu tworzywa wewnątrz urządzenia i wprowadzeniu go do wnęk formy [95].

Wtryskiwanie jest techniką, która pozwala na masową produkcję wyrobów przy stosunkowo niskich kosztach. Cykl procesu wtryskiwania jest krótki, możliwa jest autonomia procesu, a także dobre odwzorowanie wytwarzanych elementów [96,97]. Parametry procesu wtrysku, takie jak temperatura urządzenia oraz formy i czas przebywania tworzywa wewnątrz mają bezpośredni wpływ na jakość wyrobów, a także na ich koszt [98].

6.3. Formowanie z rozdmuchiwaniami

Kolejnym ważnym procesem w przetwórstwie tworzyw polimerowych jest technika formowania z rozdmuchiwaniami (Rysunek 19), dzięki której można wyprodukować różne rodzaje folii. W trakcie tego procesu można uzyskać folię jedno lub wielowarstwową, zależy to od ilości wytłaczarek. W folii jednowarstwowej stosuje się jedną wytłaczarkę, a do uzyskania wielowarstwowej folii stosuje się odpowiednio dwie lub kilka wytłaczarek. W procesie wytłaczania z głowicy formowany jest strumień uplastycznionego tworzywa w kształcie rury cienkościennej. Następnie równocześnie następuje formowanie i ochładzanie tworzywa w postaci folii na drodze jej wyciągania i rozdmuchiwania do wymaganych rozmiarów, później folia jest spłaszczana i zwijana [91].



Rysunek 19. Schemat linii do procesu wytłaczania z rozdmuchiwaniem [99].

Oprócz folii w wyniku wytłaczania z rozdmuchiwaniem można uzyskać materiały trójwymiarowe np. butelki. Różni się to od wytłaczania folii z rozdmuchiwaniem tym, że na początku wytwarzana jest pusta rurka zwana kształtką wstępną, która jest formowana wtryskowo. Następnie kształtka jest chwyтана przez formę i nadmuchiwana na gorąco, aż do zetknięcia się ze schłodzonymi ściankami formy. Po rozdmuchu wyrób posiada kształt formy i zachowuje swój kształt [76,100–102].

7. Degradacja tworzyw polimerowych

Degradacja dowolnego tworzywa polimerowego powoduje zmiany powierzchniowe takie jak pękanie, odbarwienie lub separację faz. Degradacja struktury tworzywa prowadzi do nieodwracalnych zmian, które w konsekwencji ulegają zniszczeniu z powodu utraty właściwości. Wywoływana jest przez działanie różnych czynników, na które narażony jest materiał w trakcie procesów przetwórczych lub w trakcie eksploatacji.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

W wyniku degradacji następuje rozerwanie łańcucha głównego lub bocznego struktury polimeru. Zmiana właściwości mechanicznych może nastąpić w wyniku wielu mechanizmów [103–105]. Najczęściej są to reakcje takie jak: sieciowanie, utlenianie, podział łańcuchów na krótsze fragmenty lub powstanie nowych związków z fragmentów rozerwanego łańcucha polimerowego. Zmiany te wpływają na budowę cząsteczkową tworzywa. Następuje wówczas spadek masy cząsteczkowej, spada siła wiązań grup bocznych oraz dochodzi do przebudowy struktury morfologicznej. Zmiany te powodują utratę właściwości pierwotnych polimeru – pogorszenie właściwości mechanicznych (tworzywo staje się bardziej kruche, mniej odporne na działanie sił mechanicznych), termicznych (może nastąpić spadek temperatury topnienia) lub zmiany wizualne (np. żółknięcie, zmatowienie) [106].

Przebieg degradacji tworzyw zależy od ich właściwości, takich jak: skład chemiczny, budowa, masa cząsteczkowa, krystaliczność [107–109]. Amorficzne polimery są podatniejsze na degradację niż krystaliczne, natomiast polimery liniowe szybciej degradują od tych z rozgałęzionym łańcuchem. Z kolei im wyższa masa cząsteczkowa polimeru, tym wolniejszy jest rozkład. Obecność łatwo hydrolizujących grup funkcyjnych takich jak grupy estrowe, amidowe i mocznikowe przyspieszają rozkład polimeru [106].

Degradacja tworzyw polimerowych polega na stopniowej defragmentacji tworzywa pod wpływem zjawisk abiotycznych i biotycznych. Proces ten trwa, aż do momentu, w którym wielkość cząstek wg badaczy staje się potencjalnie niebezpieczna dla ludzi poprzez wytworzenie cząstek mikroplastiku [110,111]. Według *European Food Safety Authority* (EFSA) mikroplastik to heterogeniczna mieszanina różnego kształtu materiałów w postaci fragmentów, włókien, granulek, drobin, płatków o wielkości w zakresie od 0,1 μm do 5 mm [112]. Proces defragmentacji może również uwalniać toksyczne chemikalia lub pierwiastki śladowe z barwników czy innych dodatków [62].

Rozkład tworzyw polimerowych w warunkach naturalnych jest złożony i dlatego nie jest możliwe wskazanie jednego czynnika lub mechanizmu odpowiedzialnego za ten proces. Zwykle proces ten zachodzi dzięki obecności kilku równocześnie działających czynników. Naturalna degradacja przebiega w kilku etapach. Pierwsze etapy zachodzą poza komórką bakteryjną i zwykle obejmują wiele czynników środowiskowych, takich jak promieniowanie UV, temperatura, wilgoć lub czynniki chemiczne. Skutkiem tych

CZEŚĆ TEORETYCZNA

działań jest zmiana i pogorszenie podstawowych właściwości materiału (fałdowanie, łamanie, fragmentacja itp.). Zmiany te spowodowane są skróceniem łańcucha polimeru (depolimeryzacja), a tym samym zmniejszeniem masy cząsteczkowej polimeru. Powstające w kolejnych etapach produkty procesu rozkładu polimeru to: oligomery, dimery, monomery (rozpuszczalne w wodzie), które mogą przechodzić przez półprzepuszczalną błonę komórkową i być zastosowane jako źródło węgla (energii) dla mikroorganizmów. Końcowymi produktami mineralizacji pośrednich produktów degradacji polimerów są całkowicie bezpieczne dla środowiska dwutlenek węgla i woda [10,113–117].

7.1. Degradacja PE

Naturalna degradacja materiałów ropopochodnych przebiega bardzo wolno (od 10 do 1000 lat). Przyjmuje się, że całkowita degradacja PE wystawionego na działanie środowiska naturalnego może trwać kilkaset lat [118,119]. PE poddany działaniu środowiska naturalnego wykazuje dużą stabilność. Folia PE w warunkach o zwiększonej wilgotności może być przechowywany przez 12 lat bez utraty masy. Natomiast inkubacja w glebie w okresie 32 lat wykazała tylko częściową degradację folii z PE [120,121].

Degradacja PE zachodzi przez rozerwanie łańcucha z wytworzeniem niewielkich ilości monomeru (etylenu). Proces ten zachodzi według mechanizmu wolnorodnikowego, składającego się z trzech etapów: inicjacja, propagacja oraz terminacja (Schemat 2).

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Schemat 2. Etapy degradacji, gdzie: P – polimer, P' – rodnik.

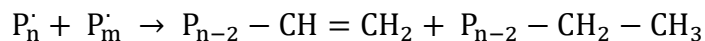
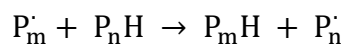
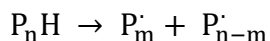
Inicjacja	Polimer \rightarrow P' + P'
Propagacja	$P' + O_2 \rightarrow POO'$
	$POO' + PH \rightarrow POOH + P'$
Rozgałęzienie łańcucha	$POOH \rightarrow PO' + \cdot OH$
	$POOH + POOH \rightarrow PO' + POO' + H_2O$
	$PH + \cdot OH \rightarrow P' + H_2O$
	$PH + PO' \rightarrow P' + POH$
Terminacja	$P' + P' \rightarrow$ produkt bezrodnikowy
	$P' + POO' \rightarrow$ produkt bezrodnikowy
	$POO' + POO' \rightarrow$ produkt bezrodnikowy + O_2

W pierwszym etapie zachodzi rozszczepienie łańcucha głównego i utworzenie rodników na końcach łańcucha. Następnie dochodzi do wewnątrzcząsteczkowego przyłączania wodoru przez pierwszorzędowe rodniki. Towarzyszy temu wytworzenie węglowodorów alifatycznych o parzystej liczbie atomów węgla, np. C₆, C₁₀, C₁₄ [122]. Propagacja jest reakcją powtarzającą się, gdzie tlen łączy się z rodnikami alkilowymi, szybkość zależy od łatwości absorpcji wodoru. Ostatnim etapem degradacji jest terminacja, która jest reakcją dwucząsteczkową. W obecności wystarczającej ilości powietrza (w przypadku długotrwałej degradacji polimerów) tylko reakcje dwóch rodników nadtlenowych są brane pod uwagę. Reakcja zależy od rodzaju obecnego rodnika nadtlenowego, w przypadku PE są to drugorzędowe rodniki nadtlenkowe w wyniku ich reakcji powstaje alkohol i keton [123].

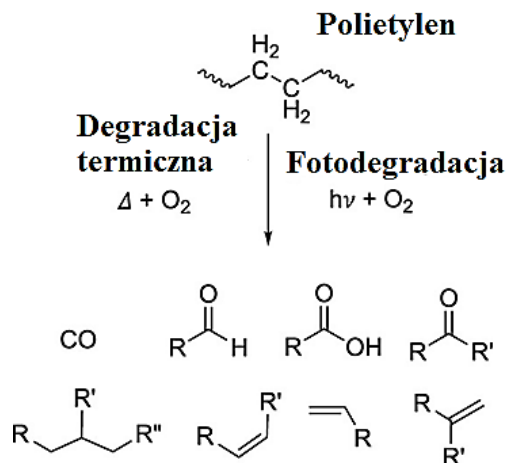
PE ulega degradacji na skutek czynników termicznych i termo-oksydacyjnych. W wyniku degradacji termicznej powstają nienasycone i częściowo nasycone produkty węglowodorowe. Mechanizm degradacji termicznej przedstawiony jest poniżej (Schemat 3):

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Schemat 3. Degradacja termiczna, gdzie: P – polimer, P' – rodnik.



Degradacja oksydacyjna przebiega zgodnie z mechanizmem reakcji autoutleniania. W wyniku tej reakcji następuje tworzenie i rozkład wodoronadtlenków oraz utworzenie alkoholi, aldehydów, ketonów i kwasów karboksylowych (Rysunek 20). Rodniki polimerowe utworzone w stopie mogą reagować z tlenem albo łączyć się i w ten sposób tworzyć większe cząsteczki lub usieciowane żele [124].

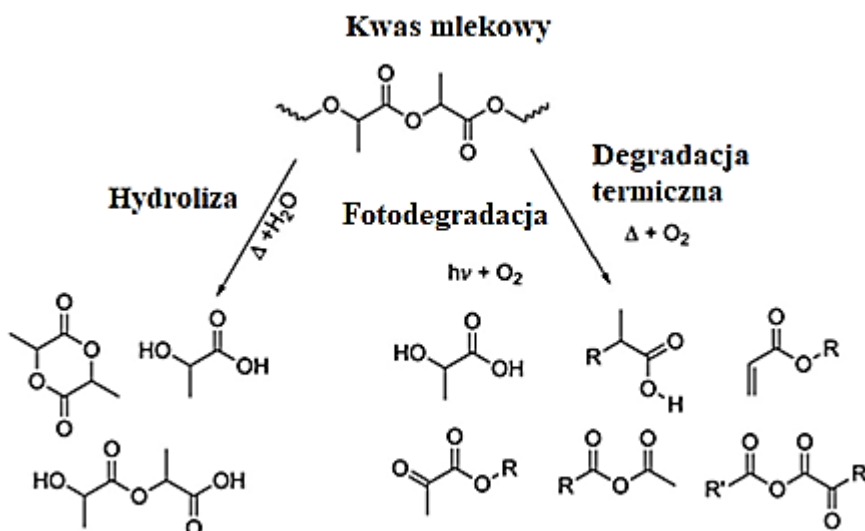


Rysunek 20. Typowe produkty degradacji termicznej i fotooksydacyjnej PE, gdzie R, R' i R'' to łańcuchy polimerowe o różnej długości.

7.2. Degradacja PLA

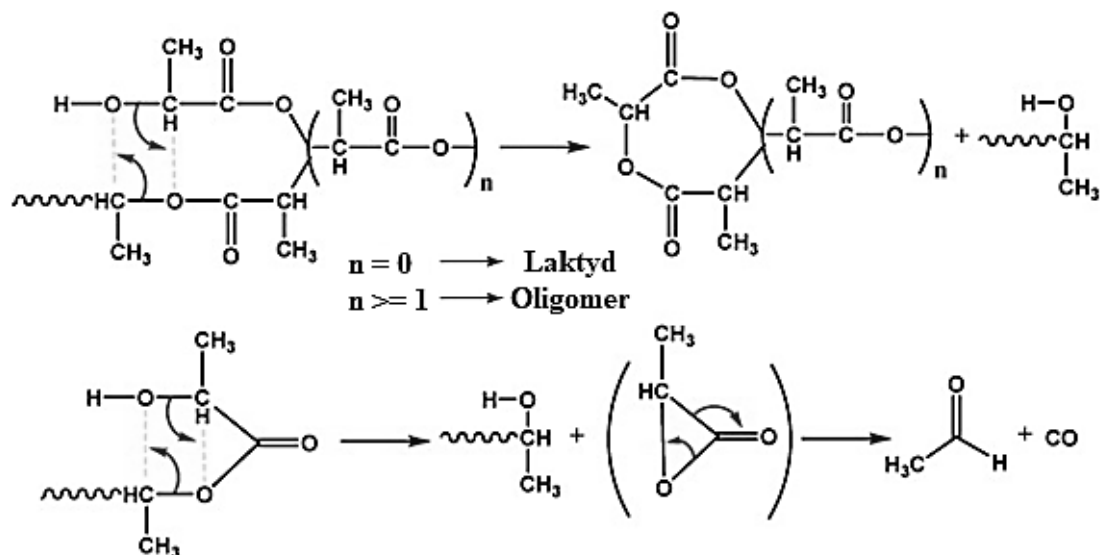
Odmienne procesy degradacji przebiegają dla PLA. Może on ulegać degradacji hydrolitycznej, która zachodzi na skutek długiego przebywania w środowisku o dużej zawartości wilgoci lub gdy materiał narażony jest na bezpośrednie działanie wilgoci (Rysunek 21). W wyniku dyfuzji cząsteczek wody do obszarów amorficznych grupy estrowe głównego łańcucha polimeru ulegają rozszczepieniu, co powoduje spadek masy cząsteczkowej i uwolnienie rozpuszczalnych oligomerów i monomerów [125].

CZĘŚĆ TEORETYCZNA



Rysunek 21. Typowe produkty degradacji hydrolitycznej, fotooksydacyjnej i termicznej kwasu polimlekowego, gdzie: R i R' to łańcuchy polimerowe o różnej długości.

PLA również ulega degradacji termicznej, która jest złożonym zjawiskiem prowadzącym do powstania cząsteczek o małej masie cząsteczkowej, liniowych i cyklicznych oligomerów o różnej masie cząsteczkowej, laktydu, tlenku węgla, dwutlenku węgla, aldehydu octowego oraz acetonu (Rysunek 22) [126–129].



Rysunek 22. Mechanizm degradacji termicznej PLA.

7.3. Degradacja tworzyw podczas wytłaczania

Do degradacji dochodzi także w trakcie procesów przetwórczych. Degradacja cząsteczki polimeru jest związana z naprężeniami mechanicznymi – w tym z naprężeniem ścinającym i rozciągającym, obecnością tlenu, a także występującym ciepłem. W warunkach przetwarzania dochodzi do reakcji rozszczepienia łańcucha w połączeniu z reakcjami utleniania. Utlenianie może wystąpić podczas wytłaczania w cylindrze wytłaczarki poprzez reakcje z tlenem obecnym w polimerze lub na wyjściu z głowicy, gdy stopiony polimer wchodzi w kontakt z otaczającym powietrzem. Utlenione produkty degradacji składają się głównie z alkoholi, aldehydów, ketonów i kwasów organicznych. Dlatego degradacja polimeru podczas procesu wytłaczania jest spowodowana połączeniem degradacji mechanicznej, termicznej i oksydacyjnej, przez co jest procesem dość złożonym. Nieunikniony efekt termomechaniczny powoduje zmianę właściwości, które mają silny wpływ na żywotność polimeru [124,130–133].

Podczas procesów przetwórczych przy nieodpowiednio dobranych parametrach, dochodzić może do niszczenia łańcucha polimerowego, co ma wpływ na właściwości tworzywa (spadek masy cząsteczkowej, osłabienie właściwości reologicznych i mechanicznych) [35,75]. Podatność na degradację tworzyw zależy od krystaliczności, masy cząsteczkowej, morfologii oraz zawartości stereoizomerów. Szybkość degradacji jest ważnym kryterium przy wyborze tworzyw do zastosowań w przemyśle, szczególnie istotne jest to przy zastosowaniach biomedycznych [134,135].

Czynniki wpływające na stopień degradacji tworzywa w procesie przetwórczym to między innymi: lokalne wartości temperatury i jej rozkład wzdłuż układu uplastyczniającego (ślimak i cylinder), intensywność odkształceń w układzie uplastyczniającym, czas przebywania w układzie uplastyczniającym.

8. Metody analizy zmian degradacyjnych tworzyw polimerowych

W trakcie przetwórstwa część surowca ulega przekształceniu w odpad poprodukcyjny. Materiał ten można zawrócić w procesie technologicznym, czyli ponownie poddać procesom przetwórczym. Jednak m. in. na skutek źle dobranych parametrów przetwórstwa materiału niekiedy nie nadaje się do ponownego zastosowania.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

W niektórych przypadkach materiał po przeprowadzeniu procesów przetwórczych od razu posiada cechy degradacji w postaci przypaleń, zmiany koloru i spękanej powierzchni. Uszkodzenia na powierzchni tworzywa mogą prowadzić do dalszej degradacji poprzez odsłonięcie wewnętrznej matrycy tworzywa. Takie działanie prowadzi do kruchości materiału i jego rozpadu [136].

Czasem jednak dopiero badania właściwości gotowego materiału wskazują na niespełnianie określonych kryteriów takich jak: zbyt mała wytrzymałość oraz udarność materiału, podwyższony wskaźnik szybkości płynięcia, zmiany liczby falowej próbki polimeru określone za pomocą techniki podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).

Za pomocą chromatografii żelowej (GPC) możliwe jest określenie spadku masy cząsteczkowej (np. na skutek rozerwania łańcucha polimerowego), która świadczy o degradacji tworzywa.

Stopień krystaliczności, który ulega zmianie podczas degradacji jest możliwy do określenia za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Pomiar stopnia krystaliczności jest istotny ze względu na proces degradacji, który rozpoczyna się w fazie amorficznej, gdzie wnikanie tlenu jest łatwiejsze niż w uporządkowanej strukturze krystalicznej. Oprócz tego metodą DSC można dokonać analizy termicznej, która umożliwia określenie zawartości środków pomocniczych (takich jak napelniacze, plastyfikatory, barwniki, uniepalniacze) w tworzywie polimerowym.

Kolejną techniką do monitorowania produktów wycłaczania jest spektroskopia Ramana, która jest nieniszczącą techniką analityczną. Dzięki tej technice możliwe jest sprawdzenie zawartości składników, interakcji molekularnych oraz stanów fazowych tworzywa polimerowego. Pomiar intensywności i długości fali rozpraszania ramanowskiego, dostarcza wielu informacji na temat drgań molekularnych. Intensywność rozpraszania Ramana jest proporcjonalna do liczby cząsteczek wzbudzonych przez światło stymulowane, co jest podstawą do ilościowej analizy. Stąd spektroskopia Ramana może pomóc w ocenie degradacji polimeru podczas procesu wycłaczania [133].

Metoda oparta na chromatografii gazowej ze spektrometrią mas w połączeniu z pirolizerem (Py-GC-MS) stanowi sprawdzoną metodę jakościową do analizy polimerów [137–141].

Analizie poddawane są również gazowe produkty wydzielające się w toku przetwórstwa tworzyw. Lotne związki organiczne (*Volatile Organic Compounds*, VOC)

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

analizowane są za pomocą chromatografii gazowej ze spektrometrem mas (GC/MS). Analiza GC/MS produktów gazowych umożliwia określenie składu powstałych produktów gazowych. Głównymi produktami rozkładu są najczęściej alkany, alkeny, ketony, aldehydy, alkohole i kwasy karboksylowe, a także tlen, dwutlenek węgla i woda. Monitoring gazowych produktów powstających w trakcie procesu wyciągania służy do oceny zanieczyszczeń atmosfery powstałych w trakcie przetwórstwa polimerów [132,142–146].

II CEL PRACY

Celem pracy było określenie wpływu warunków procesu wytłaczania tworzyw polimerowych (na przykładzie konwencjonalnego materiału jakim jest LDPE i najbardziej popularnego biotworzywa jakim jest PLA) na właściwości mechaniczne, reologiczne i termiczne oraz gazowe produkty procesu wytłaczania. Zadaniem było zweryfikowanie czy analiza produktów gazowych obecnych w trakcie przetwórstwa pozwala na wychwycenie zachodzących zmian degradacyjnych. Celem było opracowanie skutecznej i sprawnej metody oceny degradacji materiału w trakcie przetwórstwa. Szczegółowe cele pracy realizowano przez:

1. Dobór warunków procesu wytłaczania (temperatura wytłaczania, prędkość obrotowa ślimaków, konstrukcja ślimaka układu uplastyczniającego wytłaczarki).
2. Opracowanie metodyki pobierania produktów gazowych wydzielających się z otworów odgazowujących wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej.
3. Opracowanie metodyki identyfikacji lotnych produktów za pomocą chromatografii gazowej ze spektrometrem mas.
4. Ocena zmian mechanicznych, reologicznych i termicznych tworzywa polimerowego po procesie wytłaczania na podstawie analiz wytrzymałościowych (udarność, statystyczne rozciąganie, zginanie trzypunktowe), masowego wskaźnika szybkości płynięcia, średniego ciężaru cząsteczkowego oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej.
5. Ocena wpływu warunków procesu wytłaczania (temperatura wytłaczania, prędkość obrotowa ślimaków, budowa układu uplastyczniającego wytłaczarki) na produkty gazowe oraz stałe produkty procesu wytłaczania.
6. Optymalizacja procesu wytłaczania LDPE i PLA.
7. Opracowanie procedury badawczej analizy produktów gazowych (lotnych związków organicznych) wydzielających się w trakcie procesu wytłaczania.

III MATERIAŁY I METODY

1. Zastosowane tworzywa polimerowe

W badaniach zastosowano granulaty tworzyw polimerowych jak w Tabeli 3:

Tabela 3. Granulaty tworzyw polimerowych.

Tworzywo polimerowe	Rodzaj	Producent	Właściwości wg deklaracji producenta
LDPE	LDPE Malen E FABS 23- D022	Bassel Orlen Polyolefins, Polska	gęstość $d = 0,923 \text{ g/cm}^3$ masowy wskaźnik szybkości płynięcia (PN-EN ISO 1133, 190 °C/2,16 kg) 1,95 g/10min
PLA	PLA LUMINY LX175	Total Corbion, Gorinchem, Holandia	gęstość $d = 1,24 \text{ g/cm}^3$ masowy wskaźnik szybkości płynięcia (PN-EN ISO 1133, 190 °C/2,16 kg) 3 g/10min.

2. Wytłaczanie

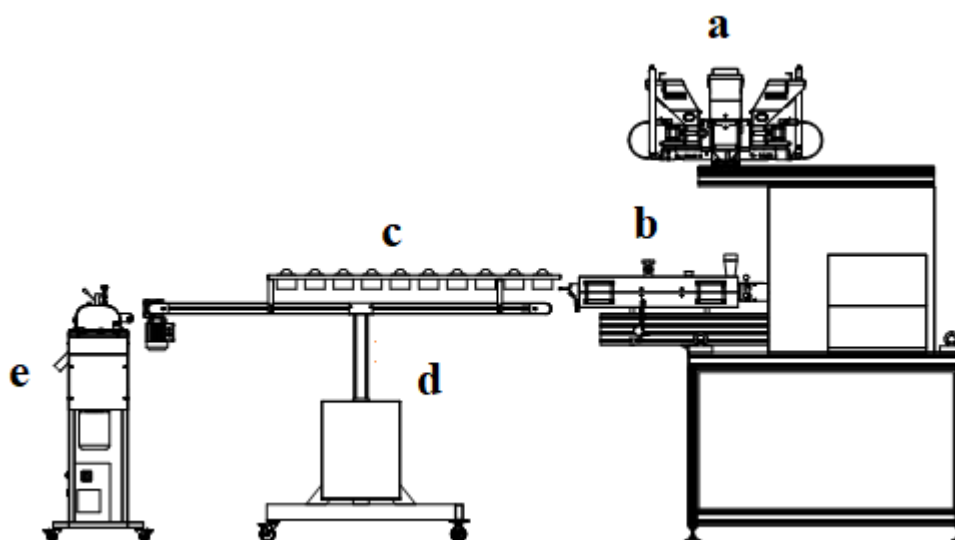
Do procesu wytłaczania tworzyw polimerowych stosowano laboratoryjną linię technologiczną składającą się z wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej typu BTSK 20/40D (Bühler, Szwajcaria). Wytłaczarka wyposażona była w ślimaki o średnicy 20 mm i długości 790 mm. Stanowisko badawcze znajdowało się w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu (Rysunek 23).

MATERIAŁY I METODY



Rysunek 23. Wyłaczarka dwuślimakowa współbieżna typu BSK 20 / 40D (Bühler, Szwajcaria).

Linia do procesu wyłaczania wyposażona była w dozownik granulatu, odciąg taśmowy z wentylatorami chłodzącymi wytłoczyny oraz granulator (Rysunek 24).



Rysunek 24. Schemat laboratoryjnej linii technologicznej do procesu wyłaczania, gdzie: a) dozownik granulatu, b) odgazowanie wyłaczarki, c) wentylatory chłodzące, d) odciąg taśmowy, e) granulator.

Proces wyłaczania prowadzony był z otwartymi dwoma odgazowaniami – przy głowicy oraz na środku ślimaków wyłaczarki.

2.1. Proces wytłaczania PE

Proces wytłaczania LDPE był prowadzony w nastawach temperatur: 140 °C, 200 °C i 300 °C. Zadane temperatury wprowadzono na wszystkich strefach cylindra wytłaczarki i głowicy dwuotworowej. Procesy wytłaczania prowadzone były przy różnych prędkościach obrotowych ślimaków: 200 min⁻¹, 400 min⁻¹ i 600 min⁻¹. Zestawienie parametrów wytłaczania w Tabeli 4. Wytłaczanie dla każdego z wariantów powtarzano 5-krotnie.

Tabela 4. Zestawienie parametrów procesu wytłaczania LDPE.

LDPE	Temperatura wytłaczania [°C]	Prędkość obrotowa ślimaków [min ⁻¹]
KŚ 2 - Konstrukcja ślimaka układu uplastyczniającego składająca się z dwóch stref ugniatająco-mieszających	140	200
		400
		600
	200	200
		400
		600
	300	200
		400
		600
KŚ 4 - Konstrukcja ślimaka układu uplastyczniającego składająca się z czterech stref ugniatająco-mieszających	140	200
		400
		600
	200	200
		400
		600
	300	200
		400
		600

2.2. Proces wytłaczania PLA

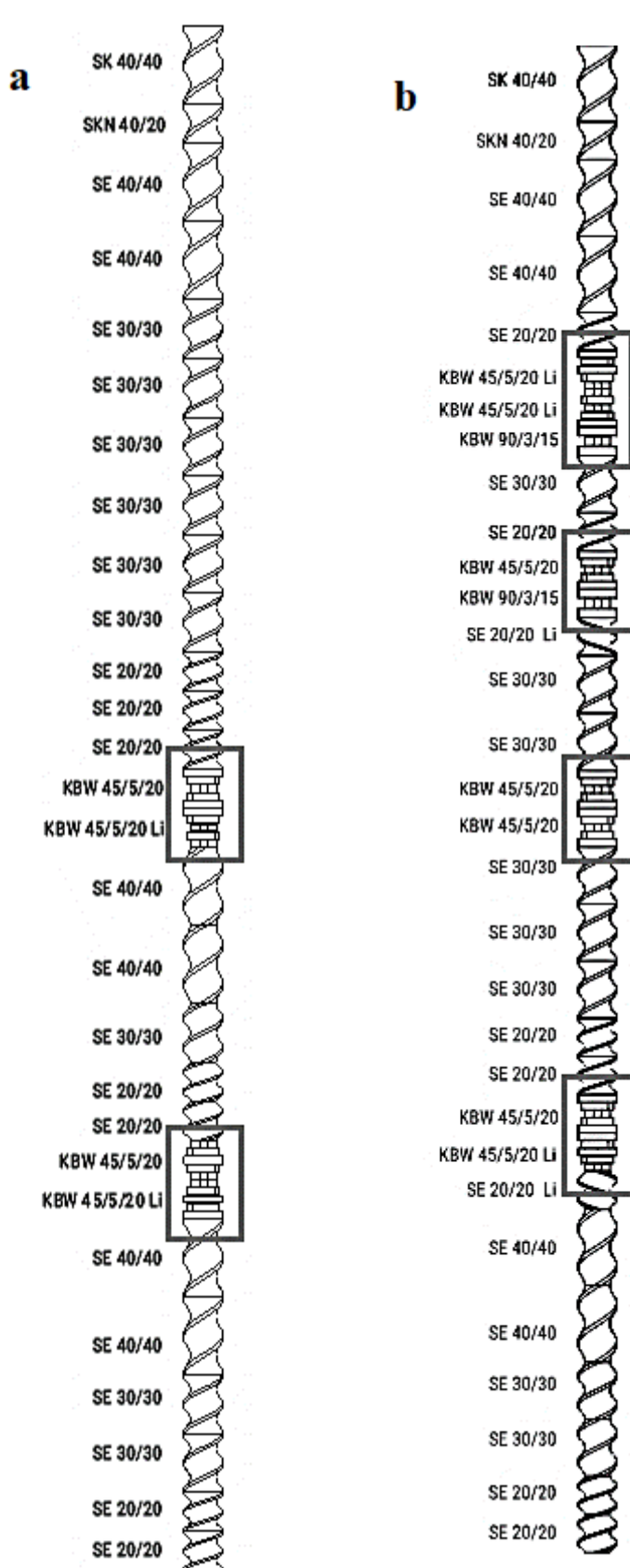
Proces wytłaczania PLA był prowadzony w nastawach temperatur: 210 °C, 230 °C i 250 °C. Temperatury wprowadzono na wszystkich strefach wytłaczarki i głowicy dwuotworowej. Procesy wytłaczania prowadzone były przy różnych prędkościach obrotowych ślimaków: 200 min⁻¹, 400 min⁻¹ i 600 min⁻¹. Zestawienie parametrów w Tabeli 5. Wytłaczanie dla każdego z wariantów powtarzano 5-krotnie. Przed procesem wytłaczania tworzywo było suszone przez 5 godzin w temperaturze 80 °C.

Tabela 5. Zestawienie parametrów wytłaczania PLA.

PLA	Temperatura wytłaczania [°C]	Prędkość obrotowa ślimaków [min ⁻¹]
KŚ 2 - Konstrukcja ślimaka układu uplastyczniającego składająca się z dwóch stref ugniatająco-mieszających	210	200
		400
		600
	230	200
		400
		600
	250	200
		400
		600
KŚ 4 - Konstrukcja ślimaka układu uplastyczniającego składająca się z czterech stref ugniatająco-mieszających	210	200
		400
		600
	230	200
		400
		600
	250	200
		400
		600

2.3. Konstrukcje ślimaka układu uplastyczniającego do procesu wytłaczania LDPE

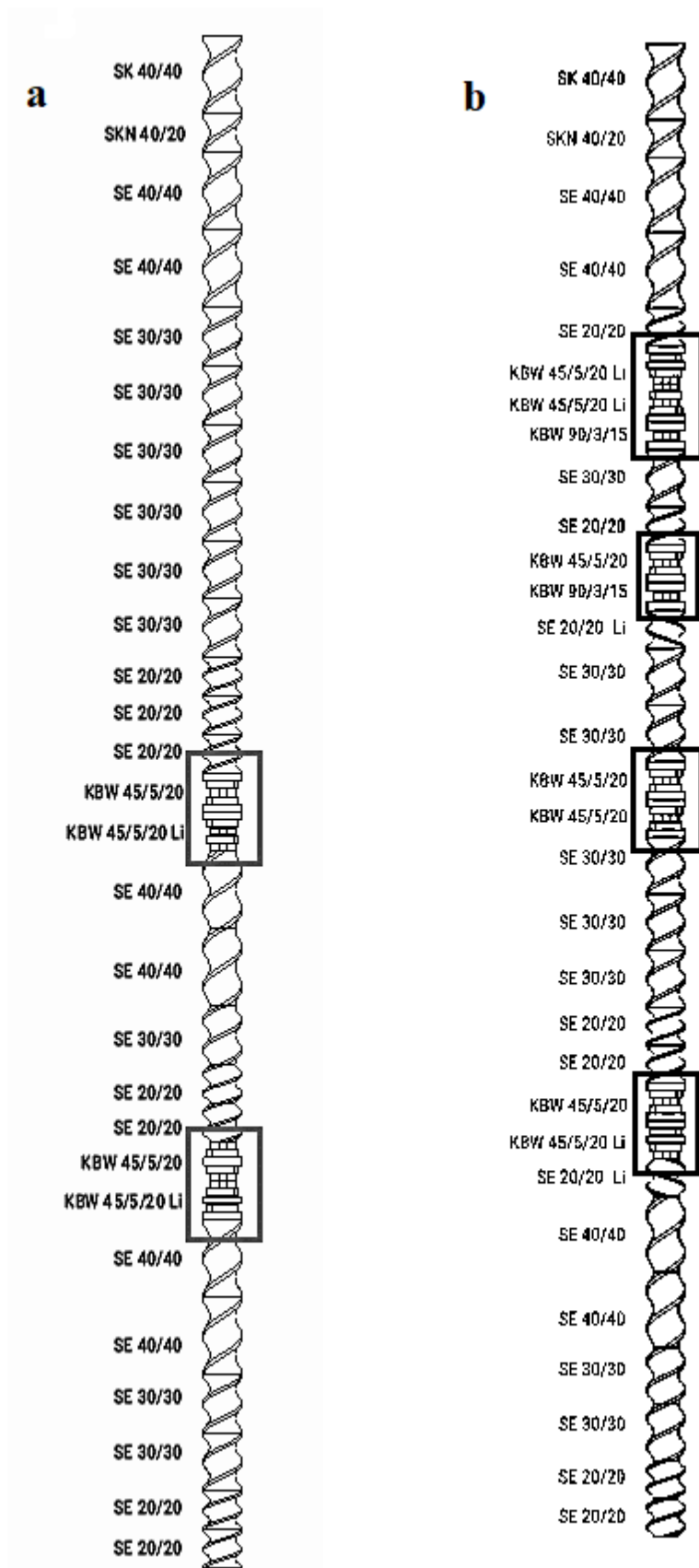
Proces wytłaczania LDPE był realizowany przy dwóch konstrukcjach ślimaka układu uplastyczniającego (układ uplastyczniający składał się z dwóch identycznych ślimaków i cylindra). Konstrukcja ślimaka zawierająca dwie strefy ugniatająco-mieszające w dalszej części pracy określana jako KŚ 2 (Rysunek 25a). Druga konstrukcja ślimaka zawierała cztery strefy ugniatająco-mieszające w dalszej części pracy określana jako KŚ 4 (Rysunek 25b).



Rysunek 25. Schemat konstrukcji łożyska układu uplastyczniającego LDPE: a) o dwóch strefach ugniatająco-mieszających (KŚ 2), b) czterech strefach ugniatająco-mieszających (KŚ 4), gdzie: SK – segment jednozwojowy, SE – segment dwuzwojowy transportujący, SKN – segment przejściowy jedno - i dwuzwojowy; KBW – segmenty ugniatające; Cyfry: pierwsza – kąt wzajemnego położenia współpracujących tarcz krzywkowych od -90° do 90° , druga – ilość elementów krzywkowych, trzecia – długość segmentów, litera – kierunek pochylenia pozornej linii śrubowej grzbietów tarcz (elementów krzywkowych), gdzie Li – kierunek lewy litera, brak litery – kierunek prawy.

2.4. Konstrukcje ślimaka układu uplastyczniającego do procesu wytłaczania PLA

Do wytłoczenia próbek z PLA zastosowano dwie konstrukcje ślimaka układu uplastyczniającego. Pierwszy z nich składał się z dwóch stref ugniatająco-mieszających w dalszej części pracy określana jako KŚ 2 (Rysunek 26a). Drugi układ uplastyczniający składał się z czterech stref ugniatająco-mieszających w dalszej części pracy określana jako KŚ 4 (Rysunek 26b).



Rysunek 26. Schemat konstrukcji ślimaka układu uplastyczniającego PLA składający się z: a) dwóch stref ugniatająco-mieszających (KŚ 2), b) czterech stref ugniatająco-mieszających (KŚ 4). Objaśnienie symboli: jak na Rysunku 27.

3. Proces wtrysku

W celu przygotowania próbek badawczych do badań mechanicznych stosowano metodę wtrysku, w tym celu użyto wtryskarki laboratoryjnej typ PLUS 35 (Battenfeld, Niemcy) (Rysunek 27). Układ uplastyczniający zawierał ślimak o średnicy 22 mm i długości roboczej $L/D = 17$. Siła zamykania osiągała wartość 350 kN, maksymalne ciśnienie wtryskiwania wynosiło 20 MPa.



Rysunek 27. Wtryskarka laboratoryjna – PLUS 35 Battenfeld (Battenfeld, Niemcy).

Zestawienie parametrów wtryskiwania dla próbek LDPE i PLA zamieszczono w Tabeli 6. Ze względu na odmienne właściwości tych tworzyw warunki były różne dla każdego z nich.

Tabela 6. Parametry wtryskiwania kształtek z LDPE i PLA.

	LDPE	PLA
Temperatura I strefy cylindra [°C]	190	175
Temperatura II strefy cylindra [°C]	200	185
Temperatura głowicy [°C]	200	185
Ciśnienie wtryskiwania [MPa]	120	140
Ciśnienie docisku [MPa]	120	120
Przeciwcisnienie [MPa]	30	30
Objętość wtrysku wioselek [cm³]	50	51
Objętość wtrysku beleczek [cm³]	69	71,5
Prędkość obrotowa ślimaków [min⁻¹]	5, 10, 20, 40	10, 20, 30, 30

Przed wtryskiwaniem kształtek z PLA, granulat był suszony przez 5 godzin w temperaturze 80 °C, ze względu na dużą zawartość wilgoci.

4. Badania właściwości mechanicznych

W celu określenia właściwości mechanicznych badano: udarność z karbem, statyczne rozciąganie, zginanie trzypunktowe. Badania mechaniczne prowadzono na kształtkach wykonanych zgodnie z normą PN-EN ISO 294-1 [147].

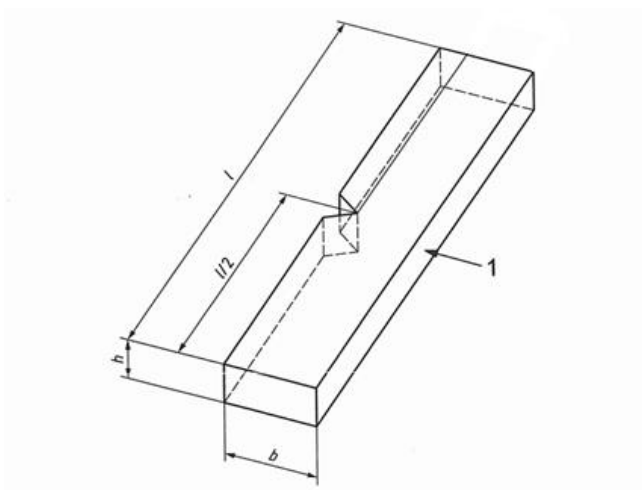
Aby wyeliminować wpływ temperatury i wilgotności na właściwości tworzyw przed przystąpieniem do badań próbki były kondycjonowane. Proces prowadzono przez 48 godzin w stałych warunkach otoczenia w temperaturze 23 °C ± 1 °C i przy wilgotności 50% ± 5% zgodnie z normą PN-EN ISO 291 [148]. Badania prowadzono w tych samych warunkach.

4.1. Udarność z karbem

Badanie udarności z karbem przeprowadzono według normy PN-EN ISO 179-1 [149] przy użyciu aparatu typu IMPats-15 (ATS FAAR, Włochy) przedstawionym na Rysunku 28. Do badań zastosowano kształtki w formie beleczek z naciętym karbem (Rysunek 29).



Rysunek 28. Urządzenie do badań udarności– IMPats-15 (ATS FAAR, Włochy).



Rysunek 29. Kształtka w formie beleczki z naciętym karbem do badań udarności metodą Charpy'ego, według normy PN-EN ISO 179-1 [149]. Gdzie: l – długość (80 mm), b – szerokość (10 mm), h – grubość (4 mm), 1 – kierunek uderzenia.

MATERIAŁY I METODY

Badania udarności z karbem przeprowadzono z zastosowaniem młota udarowego metodą Charpy'ego (Tabela 7). Wykonano 25 pomiarów dla każdej próbki.

Tabela 7. Parametry badania udarności z karbem.

	LDPE	PLA
Energia młota udarowego [kJ]	5	1
Prędkość młota udarowego [m/s]	2,90	
Typ karbu	A: o promieniu 0,25 mm i kącie 45 °	
Wymiary próbki [mm]	80 × 4 × 10	
Szerokość zredukowana pod karbem [mm]	8	

4.2. Statyczne rozciąganie

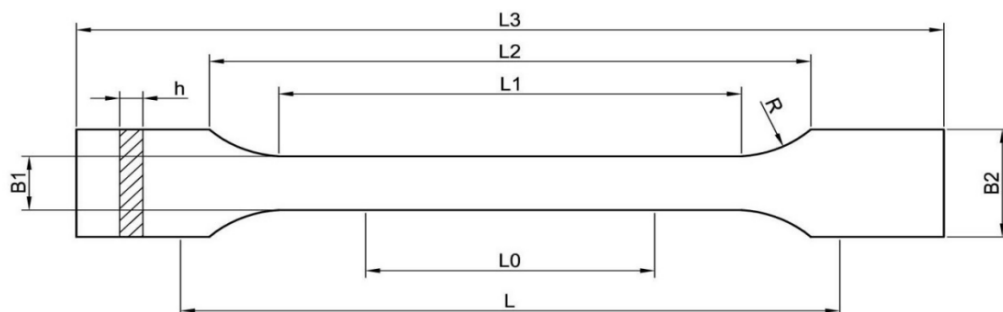
Badanie właściwości mechanicznych przeprowadzono z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej TIRAtest 27025 (TIRA GmbH, Niemcy) (Rysunek 30).



Rysunek 30. Urządzenie do przeprowadzenia badań statycznego rozciągania – TIRAtest 27025 (TIRA GmbH, Niemcy).

MATERIAŁY I METODY

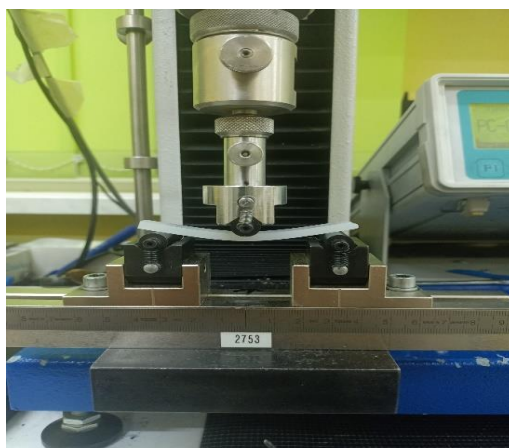
Badania statycznego rozciągania prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527 [150]. Zastosowano próbki w postaci wiosełek (Rysunek 31). Wykonano 25 pomiarów dla każdej próbki (5 serii badań po 5 powtórzeń).



Rysunek 31. Kształtka w formie wioselka do badań statycznego rozciągania według normy PN-EN ISO 527 [150]., gdzie: R – promień (60 mm), H – grubość (4 mm), B1 – szerokość wąskiej części (10 mm), B2 – szerokość na końcach (20 mm), L – początkowa odległość między uchwytami (115 mm), L0 – długość pomiarowa (50 mm), L1 – długość części ograniczonej liniami (40 mm), L2 – odległość między szerokimi równoległe usytuowanymi częściami (106 mm), L3 – długość całkowita (150 mm).

4.3. Zginanie trzypunktowe

Badania zginania trzypunktowego wykonano z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej TIRAtest 27025 (TIRA Maschinebau GmbH, Niemcy). Urządzenie było wyposażone w głowicę o sile 3 kN z układem podporowym do badań zginania (Rysunek 32). Oznaczenie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 178 [151]. Zastosowano próbki w postaci beleczek.



Rysunek 32. Głowica z układem podporowym do badania zginania trzypunktowego.

MATERIAŁY I METODY

Próbki umieszczano na dwóch cylindrycznych podporach, których osie były od siebie oddalone o 64 mm. Badanie prowadzone było ze stałą prędkością 2 mm/min do chwili złamania kształtki lub do maksymalnego możliwego ugięcia równego 18 mm. Wykonano 25 pomiarów dla każdej próbki (5 serii badań po 5 powtórzeń).

5. Badania właściwości struktury materiałowej

Przeprowadzono analizę właściwości termicznych za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), właściwości reologiczne oznaczono poprzez masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) dla próbek LDPE i PLA oraz wykonano analizę za pomocą chromatografii żelowej (GPC) dla PLA.

Aby wyeliminować wpływ temperatury i wilgotności na właściwości tworzyw przed przystąpieniem do badań próbki były kondycjonowane. Proces prowadzono przez 48 godzin w stałych warunkach otoczenia w temperaturze $23\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ i przy wilgotności $50\% \pm 5\%$ zgodnie z normą PN-EN ISO 291 [148]. Badania prowadzono w tych samych warunkach.

5.1. Właściwości termiczne (DSC)

Badania właściwości termicznych prowadzono techniką różnicowej kalorymetrii skaningowej za pomocą DSC1 (Mettler Toledo, Szwajcaria) (Rysunek 33). Postępowano zgodnie z normą ISO 11357 (części 1–3) [152–154]. Aparat DSC skalibrowano wzorcami czystego indu i cynku.



Rysunek 33. Aparat DSC – DSC1 (Mettler Toledo, Szwajcaria).

MATERIAŁY I METODY

Każdą próbkę o masie od 4,5 mg do 5,5 mg umieszczano w aluminiowym tyglu. Pomiar prowadzono w trzech etapach: dwa etapy ogrzewania i jedno chłodzenie. Procesy ogrzewania prowadzono w temperaturach od 0 °C do 200 °C dla LDPE i od 0 °C do 300 °C dla PLA. Pierwsze ogrzewanie służy do wymazywania historii termicznej próbki po procesie wytłaczania. Drugie ogrzewanie dotyczy właściwości termicznych tworzywa. Analizy prowadzono w przepływie azotu 55 ml/min. Szybkość ogrzewania i chłodzenia wynosiła 10 °C/min. Przed schłodzeniem i drugim ogrzewaniem próbkę utrzymywano w stałej temperaturze przez 3 min (przed schłodzeniem w 200 °C – LDPE i 300 °C – PLA, przed ogrzaniem w 0 °C). Wykonano po 10 pomiarów dla każdej próbki.

5.2. Badania reologiczne (MFR)

Badania reologiczne przeprowadzono przy użyciu plastometru obciążnikowego LMI 4003 (Dynisco, USA) (Rysunek 34). Badania MFR były przeprowadzane na granulatach próbek wytłaczanych w zmiennych warunkach. Analizy były wykonywane w temperaturze 190 °C i pod obciążeniem tłoka 2,16 kg. Postępowano zgodnie z normą PN-EN ISO 1133 [155]. Wykonano 25 pomiarów dla każdej próbki (5 serii badań po 5 powtórzeń).



Rysunek 34. Urządzenie do MFR – LMI 4003 (Dynisco, USA).

5.3. Chromatografia żelowa (GPC)

Badania wykonano we współpracy z Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Zastosowano chromatograf cieczowy Agilent 1260 Infinity z detektorem refrakcyjnym RI (Agilent, Niemcy) wyposażony w pompę binarną oraz oprogramowanie do zbierania i przetwarzania danych (Chemstation, Agilent). Aparatura wyposażona była w kolumnę GPC/SEC Phenogel 10 μm Linear (2) 300 mm \times 7,8 mm. (Phenomenex, USA). Badania wykonano dla próbek PLA.

W celu rozpuszczenia tworzywa próbki umieszczono w 1,5 ml tetrahydrofuranie (THF) na 24 godziny. Próbka nieprzetworzonego PLA dodatkowo była potraktowana ultradźwiękami w łaźni wodnej, następnie inkubowana w temperaturze 40 °C przez 15 minut i pozostawiona na 24 godziny. Następnie wszystkie próbki przefiltrowano przez 0,45 μm filtr.

Podczas analizy przepływ fazy ruchomej wynosił 1 ml/min, temperatura kolumny wynosiła 35 °C, a temperatura celi detektora 35 °C. Czas analizy wynosił 15 minut. Masy cząsteczkowe oraz ich rozrzut zostały wyznaczone względem standardów liniowych poli(styrenów) o masach cząsteczkowych w zakresie 1 000 u – 3 500 000 u.

Z analizy GPC na podstawie czasów retencji obliczano takie parametry jak liczbowo średnia masa cząsteczkowa (M_n), która jest liczbowym udziałem makrocząstek w polimerze. Otrzymywano też wagowo średnią masę cząsteczkową (M_w), która opisuje udział wagowy makrocząstek w polimerze. Ponadto obliczano stopień polidispersji (PD). Wartości te oznacza się z następujących wzorów:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad PD = \frac{M_w}{M_n}$$

Gdzie N_i - liczba cząstek o masie M_i ; $\sum N_i M_i$ - masa próbki.

6. Chromatografia gazowa i spektrometria mas (GC/MS)

Badania produktów gazowych wydzielanych podczas procesu wyłaczania wykonywano na chromatografie gazowym Agilent 7820A ze spektrometrem mas MSD 59772 (Agilent, Niemcy) (Rysunek 35). Do identyfikacji stosowano bazę widm NIST 2008.



Rysunek 35. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas – Agilent Technologies 7820A, Agilent GC/MSD 59772.

Chromatograf wyposażony był w dozownik split/splitless oraz kolumnę kapilarną HP-5MS Agilent ($30\text{ m} \times 0,25\text{ mm ID} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$). Temperatura dozownika $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, dozowanie splitless 30 s. Jako gaz nośny stosowano hel (99,99%) przy stałym natężeniu przepływu 1 ml/min . Program temperaturowy termostatu kolumny $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min.), następnie ogrzewano z prędkością $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ do $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min.). Zastosowano jonizację elektronową (EI) 70 eV. Skanowanie prowadzono w zakresie mas 30 - 350 m/z. Temperatura linii transferowej wynosiła $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.1. Adsorpcja produktów gazowych

Próbki wydzielonych produktów gazowych pobierano przy otwartych otworach odgazowania przy głowicy i w połowie długości ślimaków. Substancje gazowe adsorbowano w próbnikach szklanych w postaci rurek (Analytik, Polska) wypełnionych dwiema warstwami węgla aktywnego o masie 100 mg i 50 mg (Rysunek 36). Próbki pobierano za pomocą pompy perystaltycznej (Autoclude, Chiny), przy przepływie 24 ml/min przez 30 min. Następnie próbki szczelnie zamykano i niezwłocznie

MATERIAŁY I METODY

poddawano analizie lub przechowywano w zamrażarce, w temperaturze $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, nie dłużej niż 5 dni. Wyniki wskazują na brak wpływu przechowywania na wartość wyników. Próbkę rozmrażano przed badaniem doprowadzając do temperatury pokojowej.



Rysunek 36. Rurka do adsorpcji produktów gazowych.

Każdą warstwę węgla (100 mg i 50 mg) przesypywano do oddzielnej szklanej fiolki o pojemności 2 ml i dodawano po 1 ml acetonu o czystości cz.d.a. (Merck, Polska), Fiolki zakręcane i wstrząsano przez 3 min. Następnie pozostawiono do opadnięcia osadu węgla (ok. 5 min) i z nad osadu pobierano ostrożnie ciecz do strzykawki i dozowano w ilości 1 μl do dozownika chromatografu gazowego. Pobieranie próbek produktów gazowych powtarzano 3-krotnie dla każdej próbki.

Dodatkowo analizowano warstwę kontrolną węgla (50 mg) z każdej próbki w celu sprawdzenia utraty lotnych związków z warstwy analitycznej. Analizę wykonywano dla wszystkich próbek w celu sprawdzenia, czy wszystkie związki zostały całkowicie zatrzymane przez główną warstwę (100 mg). Stwierdzono, że warstwa kontrolna nie zawierała znaczących ilości analitów (znacznie poniżej 1% w porównaniu do warstwy analitycznej).

7. Analiza statystyczna

Dla uzyskanych wyników z poszczególnych oznaczeń wykonano analizę statystyczną z zastosowaniem programu PAST 321 (Softpedia, 2018). Różnice istotne statystycznie wyznaczono na podstawie jednoczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) z zastosowaniem testu Tukey`a dla $P < 0,05$.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

IV WYNIKI

1. Proces wytłaczania

W wyniku procesów wytłaczania prowadzonych w zmiennych warunkach otrzymano granulaty, których część w dalszej kolejności poddano procesowi wtrysku, w celu otrzymania znormalizowanych kształtek do badań.

Dla ułatwienia interpretacji wyników zastosowano skrótowe objaśnienia próbek według zapisu: rodzaj tworzywa (PE lub PLA) – konstrukcja ślimaka układu uplastyczniającego (konstrukcja ślimaka z dwiema lub czterema strefami ugniatająco-mieszającymi) – nastawa temperatury wytłaczania (140 °C lub 200 °C lub 300 °C dla PE i 210 °C lub 230 °C lub 250 °C dla PLA) – prędkość obrotowa ślimaków (200 min⁻¹ lub 400 min⁻¹ lub 600 min⁻¹). Oznaczenia wariantów jak w Tabeli 8:

Tabela 8. Opis próbek.

Wariant	Znaczenie
PE-KŚ2-140-200	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 140 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min ⁻¹
PE-KŚ2-140-400	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 140 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min ⁻¹
PE-KŚ2-140-600	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 140 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min ⁻¹
PE-KŚ2-200-200	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 200 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min ⁻¹
PE-KŚ2-200-400	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 200 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min ⁻¹

WYNIKI

PE-KŚ2-200-600	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 200 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min ⁻¹
PE-KŚ2-300-200	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 300 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min ⁻¹
PE-KŚ2-300-400	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 300 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min ⁻¹
PE-KŚ2-300-600	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 300 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min ⁻¹
PE-KŚ4-140-200	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 140 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min ⁻¹
PE-KŚ4-140-400	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 140 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min ⁻¹
PE-KŚ4-140-600	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 140 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min ⁻¹
PE-KŚ4-200-200	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 200 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min ⁻¹
PE-KŚ4-200-400	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 200 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min ⁻¹
PE-KŚ4-200-600	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 200 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min ⁻¹
PE-KŚ4-300-200	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 300 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min ⁻¹

WYNIKI

PE-KŚ4-300-400	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 300 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min ⁻¹
PE-KŚ4-300-600	PE wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 300 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min ⁻¹
PLA-KŚ2-210-200	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 210 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min ⁻¹
PLA-KŚ2-210-400	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 210 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min ⁻¹
PLA-KŚ2-210-600	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 210 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min ⁻¹
PLA-KŚ2-230-200	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 230 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min ⁻¹
PLA-KŚ2-230-400	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 230 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min ⁻¹
PLA-KŚ2-230-600	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 230 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min ⁻¹
PLA-KŚ2-250-200	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 250 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min ⁻¹
PLA-KŚ2-250-400	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 250 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min ⁻¹
PLA-KŚ2-250-600	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego dwie strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 250 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min ⁻¹

WYNIKI

PLA-KŚ4-210-200	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 210 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min ⁻¹
PLA-KŚ4-210-400	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 210 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min ⁻¹
PLA-KŚ4-210-600	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 210 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min ⁻¹
PLA-KŚ4-230-200	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 230 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min ⁻¹
PLA-KŚ4-230-400	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 230 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min ⁻¹
PLA-KŚ4-230-600	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 230 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min ⁻¹
PLA-KŚ4-250-200	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 250 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min ⁻¹
PLA-KŚ4-250-400	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 250 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min ⁻¹
PLA-KŚ4-250-600	PLA wytłaczany z zastosowaniem konstrukcji ślimaka zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające z nastawą temperatur 250 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min ⁻¹

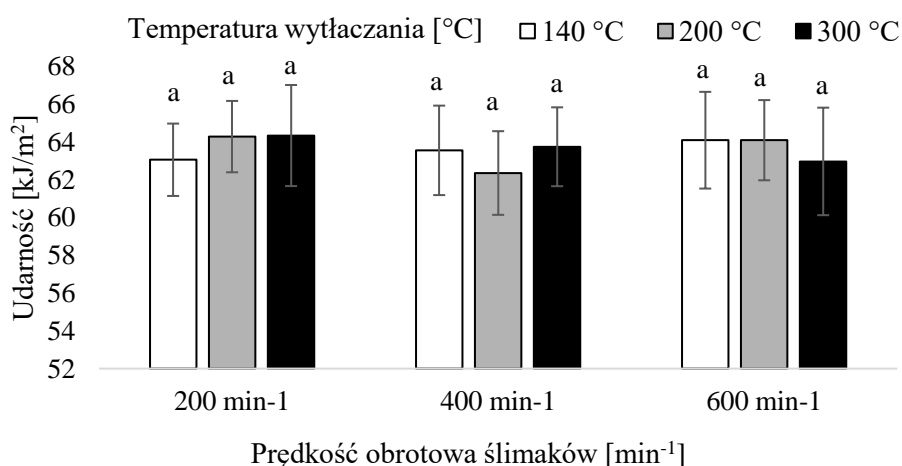
1.1. Właściwości mechaniczne PE

1.1.1. Udarność Charpy'ego z karbem

Wartość udarności dla PE wytłaczanego przy użyciu ślimaków z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi znajdowały się w zakresie od 62,35 kJ/m² (200 °C /400 min⁻¹) do 64,34 kJ/m² (300 °C/200 min⁻¹) (Rysunek 37a, Załącznik, Tabela I). Pomędzy tymi wariantami stwierdzono brak różnic istotnych statystycznie.

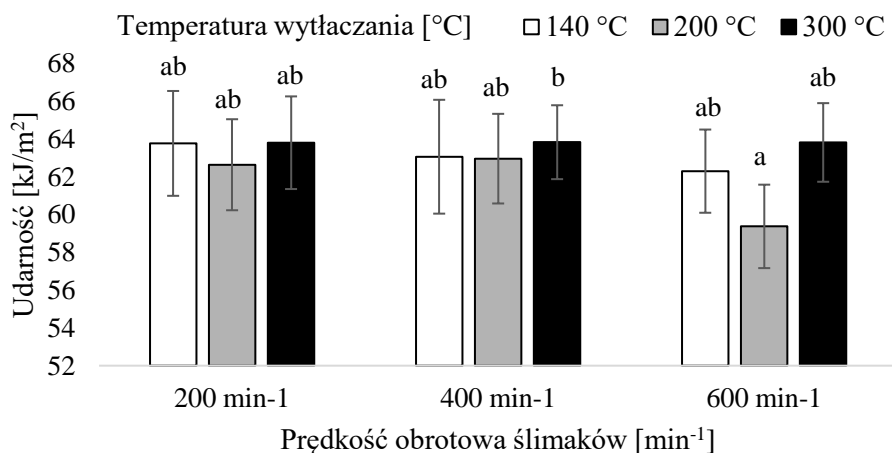
W próbkach PE wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka składającej się z czterech stref ugniatająco-mieszających uzyskano udarność w zakresie od 59,37 kJ/m² (200 °C/600 min⁻¹) do 63,83 kJ/m² (300 °C/400 min⁻¹) (Rysunek 37b, Załącznik, Tabela I). Wartość udarności nieprzetworzonego PE wynosiła 63,93 kJ/m². Dla próbki PE wytłaczanej w temperaturze 200 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ stwierdzono istotny statystycznie spadek wartości udarności względem kontroli. Dla próbki wytłoczonej w tych warunkach wartość udarności wyniosła 59,37 kJ/m². Dla pozostałych próbek wartości udarności były zbliżone do nieprzetworzonego PE.

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi



WYNIKI

b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi



Rysunek 37. Udarność PE, różnice istotne statystycznie oznaczono odrębnymi literami alfabetu.

1.1.2. Statyczne rozciąganie

Wytrzymałość na rozciąganie dla próbek PE wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi mieściły się w zakresie od 14,30 MPa (300 °C/600 min⁻¹) do 19,65 MPa (200 °C/200 min⁻¹) (Rysunek 38a, Załącznik, Tabela II).

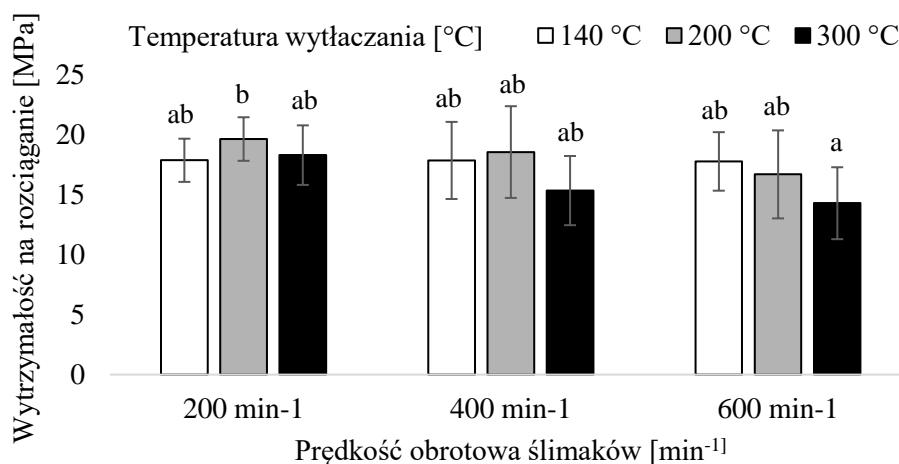
Dla PE wytłaczanego z zastosowaniem ślimaków z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi najniższą wytrzymałość na rozciąganie (13,52 MPa) obserwowano dla próbki wytłaczanej w temperaturze 300 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹. Najwyższą wytrzymałość na rozciąganie (15,57 MPa) zanotowano dla próbki wytłaczanej w 200 °C przy prędkości obrotowej 200 min⁻¹ (Rysunek 38b, Załącznik, Tabela II).

Wytrzymałość na rozciąganie dla nieprzetworzonego tworzywa wynosiła 14,55 MPa. Na podstawie analizy wyników dla obu konstrukcji ślimaka zauważono wyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie dla próbek wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi. Wartości te były też wyższe niż dla tworzywa nieprzetworzonego. Z kolei przy

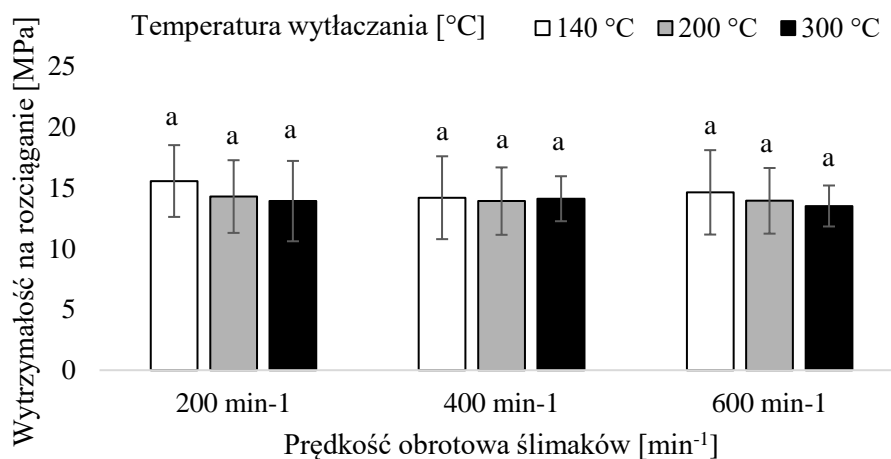
WYNIKI

zastosowaniu czterech stref ugniatająco-mieszających zauważono niższe wartości wytrzymałości na rozciąganie i były niższe od nieprzetworzonego PE. Dodatkowo obserwowano zależność malejącą wytrzymałości na rozciąganie wobec prędkości obrotowej ślimaków.

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi



b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi



Rysunek 38. Wytrzymałość na rozciąganie PE, oznaczenia jak na Rysunku 37.

WYNIKI

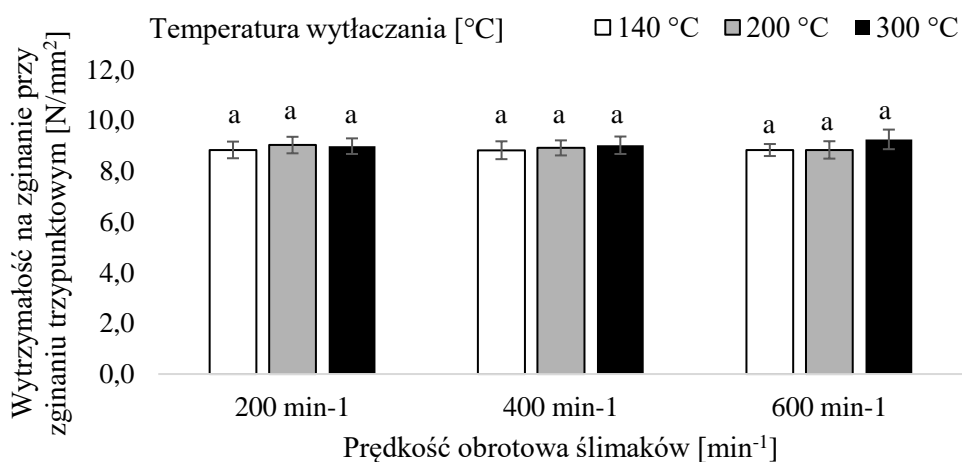
1.1.3. Zginanie trzypunktowe

Wytrzymałość na zginanie podczas zginania trzypunktowego dla próbek PE wytłoczonych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszącymi zawierały się w zakresie od 8,8 N/mm² do 9,3 N/mm² (300 °C/600 min⁻¹) (Rysunek 39a, Załącznik, Tabela III). Wytrzymałość na zginanie o wartości 8,8 N/mm² otrzymano dla próbek: 140 °C/200 min⁻¹, 140 °C/400 min⁻¹, 140 °C/600 min⁻¹ i 200 °C/600 min⁻¹.

Dla próbek PE wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszącymi wartości wytrzymałości na zginanie znajdowały się w zakresie od 8,5 N/mm² (140 °C/600 min⁻¹ i 200 °C/200 min⁻¹) do 9,5 N/mm² (300 °C/600 min⁻¹) (Rysunek 39b, Załącznik, Tabela III).

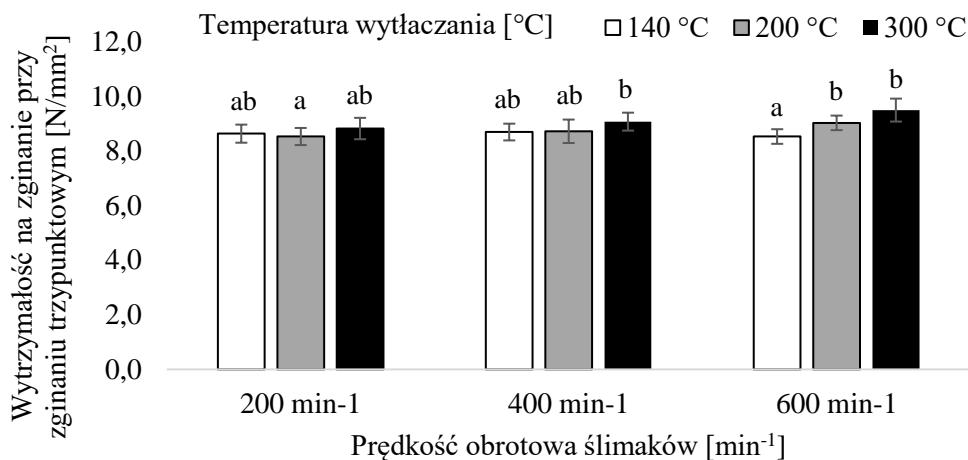
Uzyskane wyniki wytrzymałości na zginanie podczas zginania trzypunktowego były zbliżone do wartości nieprzetworzonego PE (8,6 N/mm²). Wytrzymałość na zginanie wszystkich wytłoczonych próbek były wyższe niż nieprzetworzonego PE. Stwierdzono brak zależności wytrzymałości na zginanie względem temperatury wytłaczania lub prędkości obrotowej ślimaków. Zastosowanie większej ilości stref ugniatająco-mieszących nie wpłynęło na wytrzymałość na zginanie podczas zginania trzypunktowego. Kształtki podczas zginania trzypunktowego nie uległy pęknięciu, a jedynie odkształceniu.

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszącymi



WYNIKI

b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi



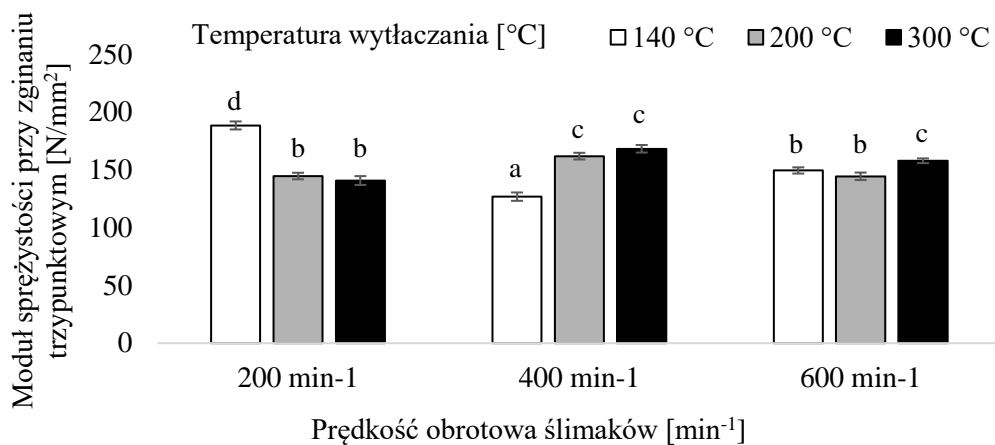
Rysunek 39. Wytrzymałość na zginanie podczas zginania trzypunktowego PE, oznaczenia jak na Rysunku 37.

Dla próbek PE wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka złożonej z dwóch stref ugniatająco-mieszających moduł sprężystości przy zginaniu trzypunktowym mieścił się w zakresie od 126,8 N/mm² (140 °C/400 min⁻¹) do 188,4 N/mm² (140 °C/200 min⁻¹) (Rysunek 40a, Załącznik, Tabela IV).

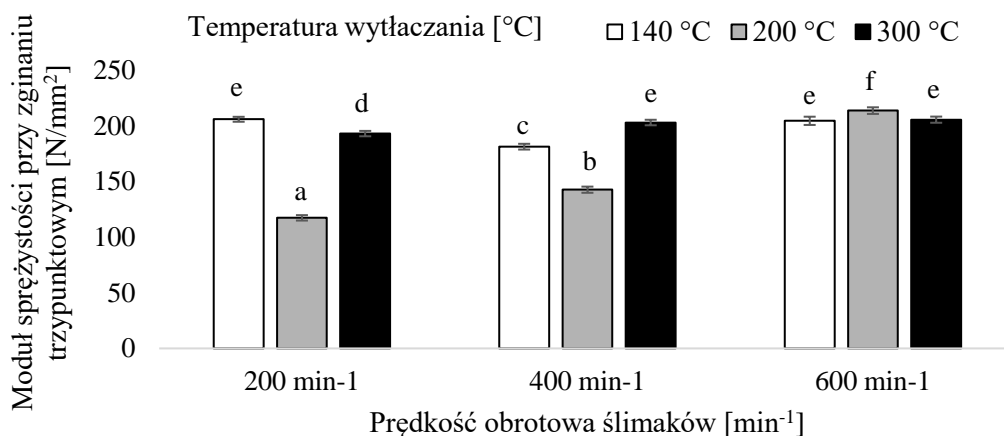
Najniższą wartość modułu sprężystości przy zginaniu trzypunktowym (117,3 N/mm²) próbek PE wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi uzyskano dla próbki wytłaczanej w temperaturze wytłaczania 200 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹. Najwyższą wartość modułu sprężystości przy zginaniu trzypunktowym (213,6 N/mm²) obserwowano dla próbki wytłaczanej w temperaturze 200 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ (Rysunek 40b, Załącznik, Tabela IV). W przypadku nieprzetworzonego PE moduł sprężystości przy zginaniu wynosił 176,5 N/mm².

WYNIKI

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi



b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi



Rysunek 40. Moduł sprężystości przy zginaniu trzypunktowym PE, oznaczenia jak na Rysunku 37.

1.1.4. Omówienie właściwości mechanicznych PE

Właściwości mechaniczne produktu polimerowego mają kluczowe znaczenie na etapie jego użytkowania, zmieniają się pod wpływem degradacji. W przeprowadzonych badaniach obserwowano niewielkie różnice między wariantami wytłaczanych próbek PE. Uzyskane wyniki nie różniły się od tworzywa nieprzetworzonego. Wyniki udarności Charpy'ego zawierały się w małym zakresie. Z wyników statycznego rozciągania wynika, że mniejsza ilość stref ugniatająco-mieszających podwyższa wartość wytrzymałości na rozciąganie. Większe różnice obserwowano w module sprężystości przy zginaniu trzypunktowym. W tym parametrze dla próbek wytłaczanych z zastosowaniem konfiguracji składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających otrzymano wyraźne różnice w stosunku do nieprzetworzonego PE.

Właściwości mechaniczne dowolnego polimeru są krytycznym czynnikiem decydującym o jego zastosowaniach przemysłowych. Jest oczywiste, że zmiany właściwości mechanicznych w wyniku przetwarzania są bezpośrednim odzwierciedleniem zmian w strukturze polimeru. Jeśli przeważają reakcje sieciowania, polimer staje się twardszym i sztywniejszym materiałem, wykazując wzrost modułu sprężystości i spadek wytrzymałość na zginanie oraz wytrzymałość na rozciąganie. Odwrotnie będzie się działo, gdy dominować będą reakcje rozszczepienia. Jeżeli nie zostanie wykryty żaden wyraźny trend albo oba rodzaje reakcji znoszą się wzajemnie, albo ewentualnie trzeci mechanizm kontroluje proces wówczas możliwa jest obserwacja braku zmian właściwości mechanicznych. W związku z tym zmierzone właściwości będą zależą od wszystkich czynników determinujących te reakcje, to znaczy rodzaju i stopnia rozgałęzień, warunków przetwarzania, pozostałości polimeryzacji i obecnych stabilizatorów. Ponadto polimery bardziej rozgałęzione (jak w przypadku LDPE) wykazują małą wrażliwość na degradację podczas przetwarzania [156]. Badacze Sevensson i wsp. [157] przetwarzali wielokrotnie HDPE z 3% nanorurek, jednak nie stwierdzili zmian właściwości udarności Charpy'ego i statycznego rozciągania. Wielokrotne wytłaczanie nie wpłynęło też na wyniki analiz DSC, GPC ani FTIR. Zauważalnego wpływu na właściwości mechaniczne nanokompozytów z PP nie zaobserwowali Peltola i wsp. [158].

WYNIKI

Dzieje się tak, ponieważ większa prędkość obrotowa ślimaków powoduje większą szybkość ścinania. Powoduje to zmniejszenie długości łańcucha polimerowego poprzez rozbijanie na mniejsze fragmenty [93,158]. Zwiększenie prędkości obrotowej ślimaków powoduje również skrócenie czasu przebywania tworzywa wewnątrz układu uplastyczniającego wylączarki, a tym samym tworzywo jest krócej wystawione na działanie wysokich temperatur i ścinania, co zmniejsza stopień degradacji. Ogrzewanie ścinające powoduje również zmniejszenie lepkości, a tym samym mniejsze naprężenia ścinające działające na stopiony materiał [159–164]. Jednak z przeprowadzonych badań wynika, że wytłaczanie PE w zmiennych prędkościach obrotowych ślimaków nie wpływa znacząco na otrzymane wyniki.

1.2. Właściwości mechaniczne PLA

1.2.1. Udarność Charpy'ego z karbem

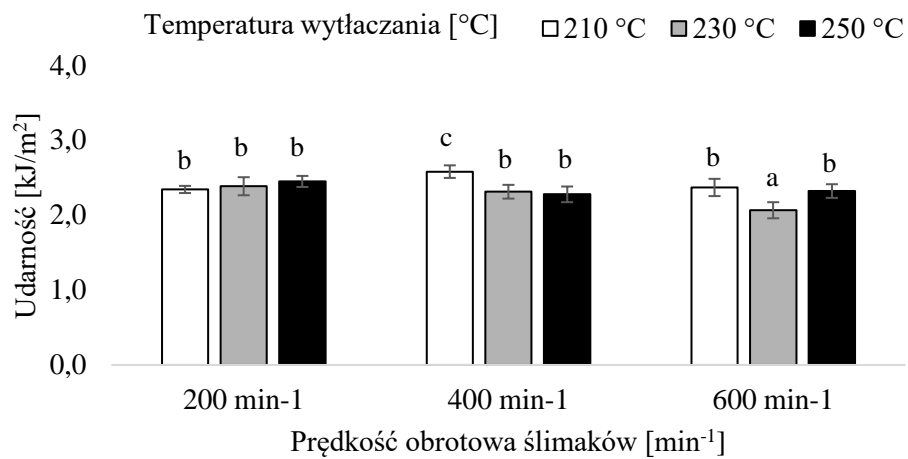
Uzyskane wartości udarności PLA z zastosowaniem konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających mieściły się w zakresie od $2,06 \text{ kJ/m}^2$ ($230 \text{ }^\circ\text{C}/600 \text{ min}^{-1}$) do $2,58 \text{ kJ/m}^2$ ($210 \text{ }^\circ\text{C}/400\text{min}^{-1}$) (Rysunek 41a, Załącznik, Tabela V).

W przypadku konstrukcji ślimaka składającej się z czterech stref ugniatająco-mieszających zakres udarności wyniósł od $2,47 \text{ kJ/m}^2$ ($210 \text{ }^\circ\text{C}/200 \text{ min}^{-1}$) do $3,39 \text{ kJ/m}^2$ ($210 \text{ }^\circ\text{C}/400 \text{ min}^{-1}$) (Rysunek 41b, Załącznik, Tabela V).

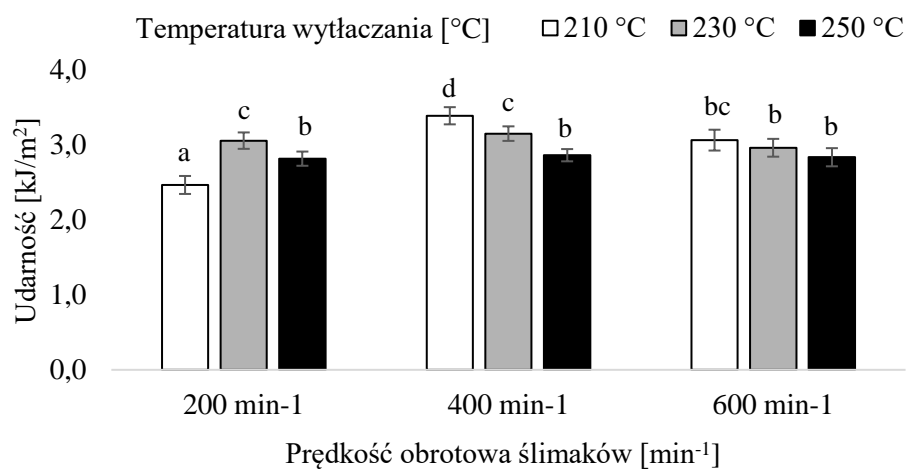
Wyższe wartości udarności uzyskano dla próbek wytłaczanych z użyciem układu uplastyczniającego składającego się z czterech stref ugniatająco-mieszających. Obserwowano spadek wartości udarności wraz ze wzrostem temperatury wytłaczania. Udarność dla nieprzetworzonego PLA wyniosła $2,46 \text{ kJ/m}^2$.

WYNIKI

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi



b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi



Rysunek 41. Udarność PLA, oznaczenia jak na Rysunku 37.

1.2.2. Statyczne rozciąganie

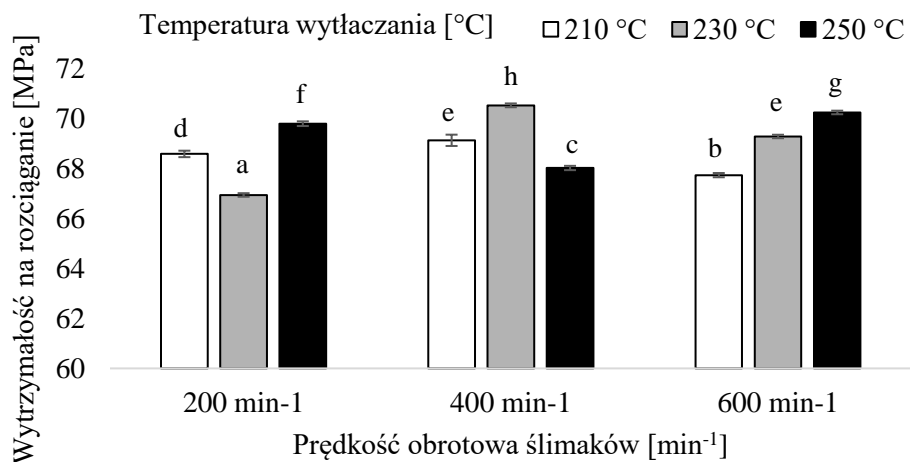
Wytrzymałość na rozciąganie próbek PLA wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi mieściła się w zakresie od 66,59 MPa (210 °C/200 min⁻¹) do 70,53 MPa (230 °C/400 min⁻¹) (Rysunek 42a, Załącznik, Tabela VI). Zaobserwowano wzrost parametru przy wzroście temperatury wytłaczania dla próbek wytłaczanych z prędkością obrotową ślimaków 600 min⁻¹.

Z kolei, dla konstrukcji ślimaka składającej się z czterech stref ugniatająco-mieszających zakres wytrzymałość na rozciąganie mieścił się w zakresie od 64,26 MPa (250 °C/400 min⁻¹) do 69,31 MPa (210 °C/200 min⁻¹) (Rysunek 42b, Załącznik, Tabela VI). Zaobserwowano spadek wytrzymałości na rozciąganie przy wzroście temperatury wytłaczania dla próbek wytłaczanych z prędkością obrotową ślimaków 200 min⁻¹ i 600 min⁻¹.

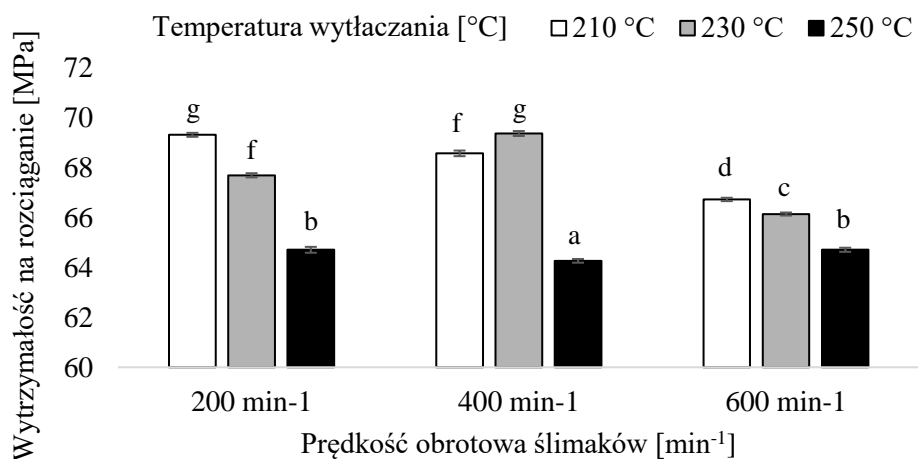
Wytrzymałość na rozciąganie dla nieprzetworzonego tworzywa wynosiła 75,83 MPa. Wytrzymałość na rozciąganie wytłaczanych próbek były niższe niż nieprzetworzonego tworzywa. Wytrzymałości na rozciąganie próbek wytłaczanych z zastosowaniem ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi były wyższe niż w konstrukcji ślimaka z czterema takimi strefami. Zaobserwowano również spadek wytrzymałości na rozciąganie przy wzroście temperatury wytłaczania z zastosowaną konstrukcją ślimaka składającą się z czterech stref ugniatająco-mieszających. Nie zauważono wpływu prędkości obrotowej ślimaków na właściwości mechaniczne podczas statycznego rozciągania próbek PLA.

WYNIKI

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi



b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi



Rysunek 42. Wytrzymałość na rozciąganie PLA, oznaczenia jak na Rysunku 37.

WYNIKI

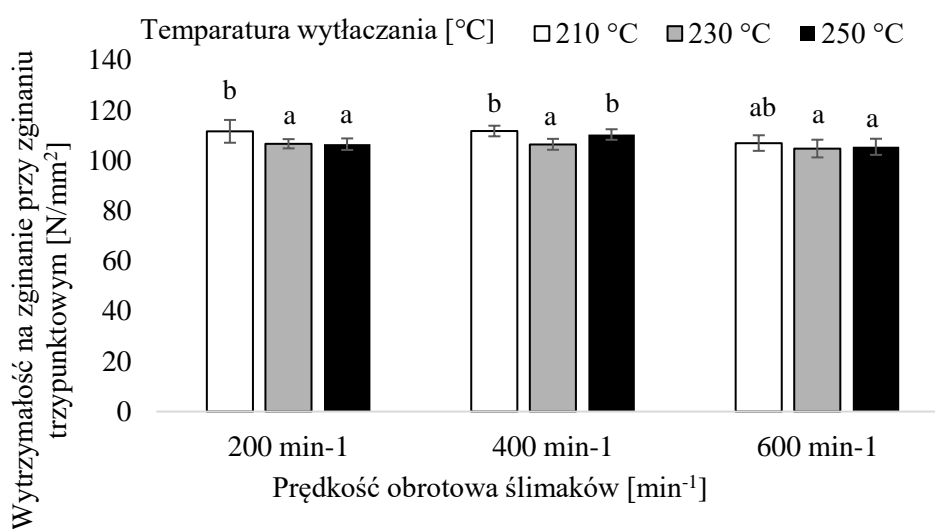
1.2.3. Zginanie trzypunktowe

Wytrzymałość na zginanie próbek PLA wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi zmieniała się w zakresie od 104,7 N/mm² (230 °C/600 min⁻¹) do 111,7 N/mm² (210 °C/200 min⁻¹) (Rysunek 43a, Załącznik, Tabela VII).

Z kolei, dla próbek PLA wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi wytrzymałość na zginanie mieściła się w zakresie od 84,6 N/mm² (250 °C/600 min⁻¹) do 114,4 N/mm² (230 °C/200 min⁻¹) (Rysunek 43b, Załącznik, Tabela VII).

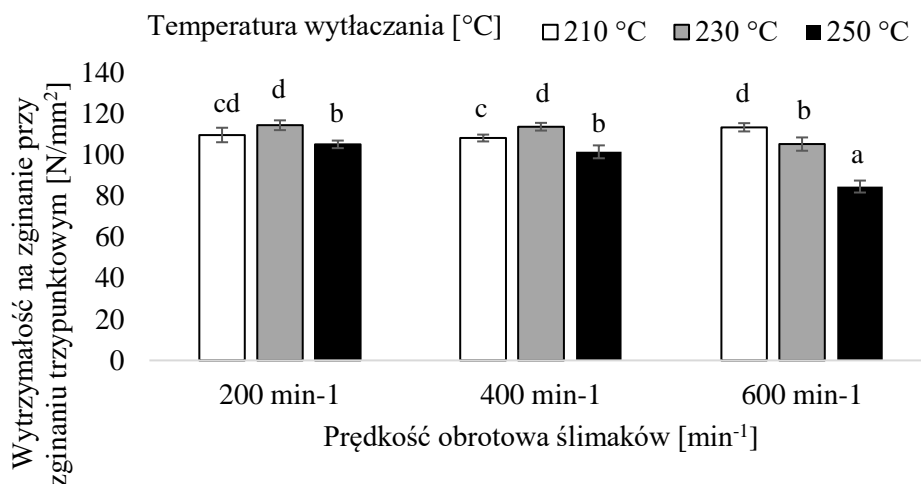
Dla nieprzetworzonego PLA wytrzymałość na zginanie wynosiła 112,8 N/mm². Nie obserwowano zależności wytrzymałość na zginanie podczas zginania trzypunktowego od temperatury lub prędkości obrotowej ślimaków. Najniższą wartość wytrzymałości na zginanie (84,6 N/mm²) odnotowano dla próbki uzyskanej przy najwyższej temperaturze wytłaczania (250 °C), najwyższej prędkości obrotowej ślimaków (600 min⁻¹) oraz przy zastosowaniu konstrukcji ślimaka składającej się z czterech stref ugniatająco-mieszających. Pozostałe próbki i nieprzetworzone tworzywo uzyskały znacznie wyższe wartości (wszystkie ponad 100 N/mm²). Kształtki podczas zginania trzypunktowego uległy złamaniu.

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi



WYNIKI

b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi



Rysunek 43. Wytrzymałość na zginanie PLA, oznaczenia jak na Rysunku 37.

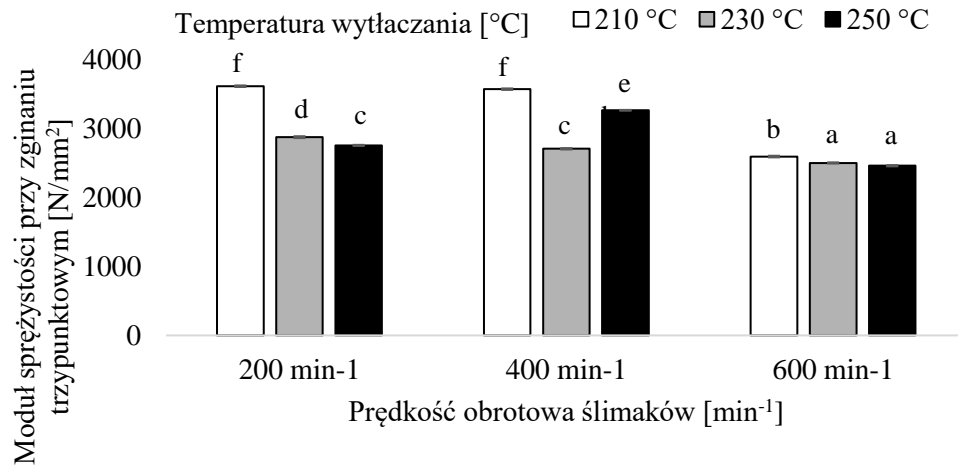
Moduł sprężystości przy zginaniu trzypunktowym dla próbek PLA wytłoczonych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi mieścił się w zakresie od 2461,2 N/mm² (250 °C/600 min⁻¹) do 3615,30 N/mm² (210 °C/200 min⁻¹) (Rysunek 44a, Załącznik, Tabela VIII).

Dla próbek wytłoczonych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka złożonej z czterech stref ugniatająco-mieszających moduł sprężystości przy zginaniu trzypunktowym mieścił się w zakresie od 1792,0 N/mm² (250 °C/600 min⁻¹) do 3321 N/mm² (230 °C/200 min⁻¹) (Rysunek 44b, Załącznik, Tabela VIII).

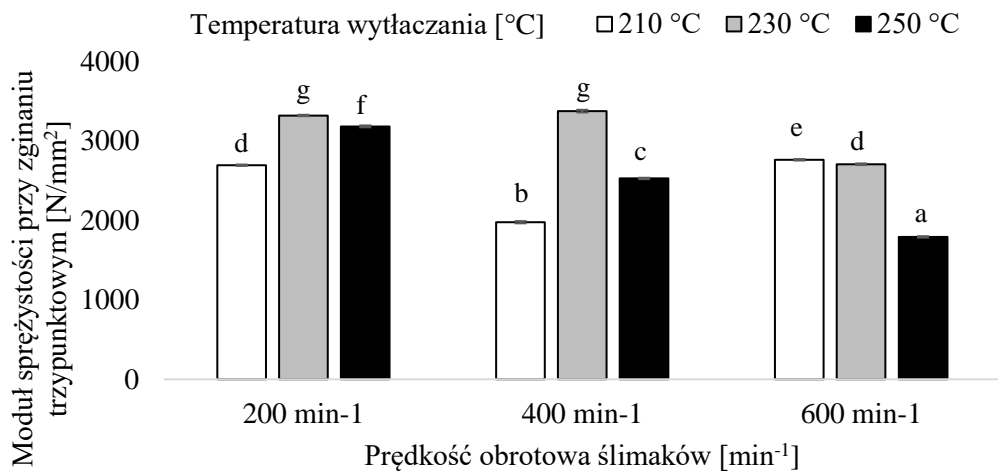
Dla nieprzetworzonego PLA uzyskano wartość modułu sprężystości przy zginaniu trzypunktowym 3518,7 N/mm². Zbliżoną wartość uzyskano dla próbek wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi w temperaturze wytłaczania 210 °C, przy prędkości obrotowej ślimaka 200 min⁻¹ (3615,30 N/mm²) oraz 400 min⁻¹ (3572,52 N/mm²). Dla pozostałych próbek moduł sprężystości był niższy niż dla nieprzetworzonego tworzywa. Nie obserwowano zależności modułu sprężystości przy zginaniu od temperatury wytłaczania lub prędkości obrotowej ślimaków.

WYNIKI

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi



b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi



Rysunek 44. Moduł sprężystości przy zginaniu trzypunktowym PLA, oznaczenia jak na Rysunku 37.

1.2.4. Omówienie właściwości mechanicznych PLA

Podobnie jak w PE właściwości mechaniczne dla PLA były w wąskim zakresie. Uzyskano wyższe wyniki udarności Charpy'ego z karbem dla próbek PLA wytłaczanych z użyciem układu uplastyczniającego zawierającego cztery strefy ugniatająco-mieszające. Pomiar statycznego rozciągania wskazał na niższą wytrzymałość na rozciąganie dla wytłoczonych próbek w porównaniu do nieprzetworzonego PLA. Kształtki PLA podczas zginania trzypunktowego uległy złamaniu, co świadczy o kruchości tworzywa. Zauważono, że wytłoczone próbki miały niższe wyniki wytrzymałości na zginanie i moduł sprężystości podczas analizy zginania trzypunktowego niż dla nieprzetworzonego PLA.

Dłuższy czas przebywania polimeru w układzie uplastyczniającym ma znacznie większy wpływ na zmiany masy cząsteczkowej niż sama temperatura [165]. Dłuższy czas przebywania tworzywa wewnątrz urządzenia przetwórczego powoduje więcej miejsc rozerwania łańcucha [166,167]. Struktura molekularna i krystaliczność PLA mogą wpływać na jego zachowanie podczas degradacji. Krystalizacja PLA zależy od masy cząsteczkowej i warunków przetwarzania [167,168]. Podaje się, że obszary amorficzne są bardziej podatne na degradację niż struktury krystaliczne. Obszary amorficzne ulegają selektywnej degradacji znacznie wcześniej, podczas gdy zwarta struktura molekularna krystalitów opóźnia degradację PLA [169,170]. Simmons i wsp. [171] wykazali, że w miarę postępu degradacji, w wyniku selektywnej degradacji obszarów amorficznych, pozostałe obszary krystaliczne będą zwiększać nieprzezroczystość i kruchość próbek. PLA jest szczególnie wrażliwy na temperaturę w czasie przetwarzania, co przejawia się tendencją do degradacji termicznej. Związane jest to zarówno z temperaturą procesu, jak i czasem przebywania w nagrzanym wytłaczarce. PLA jest niestabilny termicznie i wykazuje szybkie zmniejszenie M_w , a w konsekwencji zmiany jego właściwości mechanicznych. Wiązania estrowe występujące w PLA mają tendencję do degradacji podczas obróbki termicznej [172]. Wrażliwość PLA na wysoką temperaturę, wilgoć i naprężenia ścinające stanowi poważny problem w popularnych technikach przetwarzania tworzywa, takich jak wytłaczanie i formowanie wtryskowe.

Wielu badaczy w swoich pracach nie zaobserwowało znaczących zmian właściwości mechanicznych PLA podczas stosowania zmiennych warunków wytłaczania. Agüero i wsp. [173] mimo poddania PLA 3-krotnemu wytłaczaniu

WYNIKI

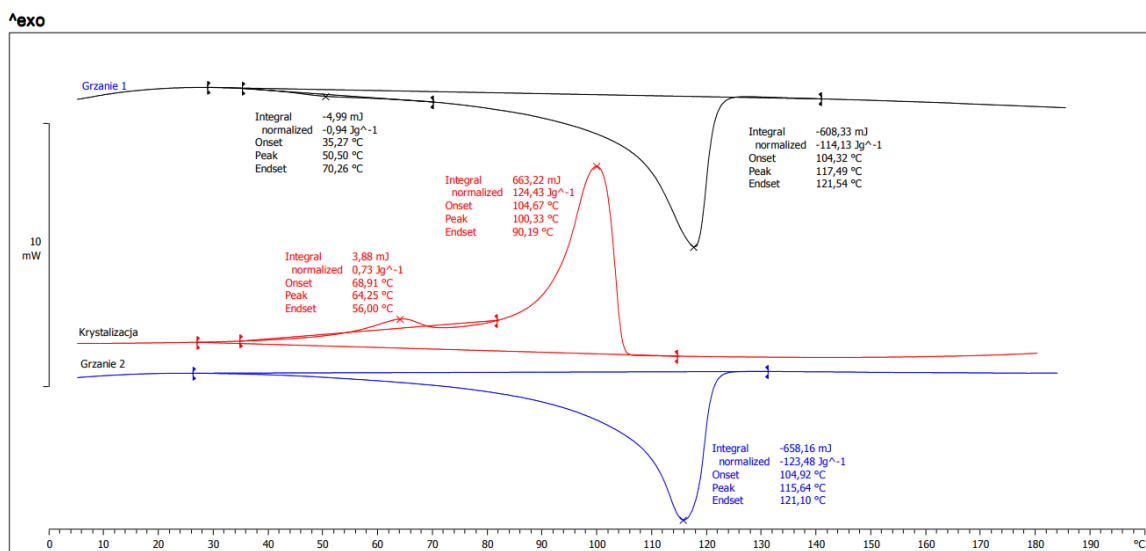
w wyciarkarce dwuślimakowej współbieżnej, na podstawie właściwości mechanicznych i termicznych stwierdzili, że ulega on degradacji w niewielkim stopniu. Dalsze cykle procesu wyciarkania powodowały zmniejszenie udarności z 58 kJ/m^2 do 30 kJ/m^2 , a MFR wzrósł z 10 g/10 min do 20 g/10 min. Wielokrotne wyciarkanie nie wpłynęło też na wartość T_g . Beltrán i wsp. [174] po przeprowadzeniu procesów przetwórczych na PLA nie stwierdzili zmian właściwości mechanicznych, mimo obserwacji zmiany masy cząsteczkowej. Young [175] wyciarkał PLA wzmocniony włóknem drzewnym w różnych temperaturach (200 °C, 210 °C, 220 °C i 230 °C). Pomiary wykazały, że temperatura wyciarkania nie miała znaczącego wpływu na większość właściwości. Zmiany właściwości mechanicznych są często widoczne dla materiałów w zaawansowanym procesie degradacyjnym i niekiedy dają się zauważyć wspólnie ze zmianami wizualnymi. Jest to szczególnie często spotykane zjawisko dla próbek po biodegradacji w glebie czy kompoście [176]. Ogólnie można zatem stwierdzić, że badanie właściwości mechanicznych jest nieodpowiednie do monitorowania pierwszych sygnałów degradacyjnych wywołanych procesem przetwórczym.

WYNIKI

1.3. Właściwości struktury materiałowej PE

1.3.1. Analiza termiczna

Analiza parametrów termicznych PE w pierwszym i drugim ogrzewaniu próbek pozwala na obserwację endotermicznego pików topnienia, a egzotermiczny pik odpowiada za krystalizację próbki. Entalpię krystalizacji i entalpię topnienia oceniono na podstawie zintegrowanych pików. Na rysunku 45 zamieszczono przykładowy termogram różnicowej kalorymetrii skaningowej. Wyniki analizy termicznej zamieszczono w Tabeli 9.



Rysunek 45. Termogram różnicowej kalorymetrii skaningowej próbki PE wytłaczanej z zastosowaniem konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających w temperaturze wytłaczania 140 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹.

WYNIKI

Tabela 9. Wyniki różnicowej kalorymetrii skaningowej PE.

Wariant	Pierwsze ogrzewanie		Krystalizacja		Drugie ogrzewanie	
	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	T _c [°C]	ΔH _c [J/g]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]
PE-KŚ2-140-200	117,5	114,1	100,3	-124,4	115,6	123,5
PE-KŚ2-140-400	117,8	121,8	100,7	-122,9	114,8	119,2
PE-KŚ2-140-600	118,4	121,2	100,2	-126,6	115,5	112,7
PE-KŚ2-200-200	115,8	119,2	100,5	-117,3	114,8	116,1
PE-KŚ2-200-400	117,1	122,4	99,3	-122,0	116,0	121,4
PE-KŚ2-200-600	116,3	124,9	99,5	-123,1	115,9	121,9
PE-KŚ2-300-200	117,1	127,2	100,2	-122,1	115,6	124,1
PE-KŚ2-300-400	117,1	129,5	100,5	-132,8	115,3	126,3
PE-KŚ2-300-600	117,2	117,9	100,8	-118,8	115,5	118,0
PE-KŚ4-140-200	115,7	139,4	101,5	-135,7	114,4	136,7
PE-KŚ4-140-400	114,9	140,6	102,4	-142,3	113,5	139,5
PE-KŚ4-140-600	114,8	136,7	102,4	-135,1	113,6	134,1
PE-KŚ4-200-200	116,1	137,3	102,3	-134,4	114,1	132,6
PE-KŚ4-200-400	117,4	137,4	100,4	-131,1	119,3	132,1
PE-KŚ4-200-600	115,8	132,7	102,1	-135,1	113,8	132,2
PE-KŚ4-300-200	116,5	138,6	101,2	-133,4	114,8	133,0
PE-KŚ4-300-400	115,0	143,2	101,9	-137,6	114,0	135,7
PE-KŚ4-300-600	115,4	135,1	100,4	-124,6	119,5	130,9
Nieprzetwarzany PE	114,3	131,7	101,4	-128,8	114,0	132,6

Przyjęto następujące oznaczenia: T_m – temperatura topnienia (°C), ΔH_m – entalpia topnienia (J/g), T_c — temperatura krystalizacji (°C) i ΔH_c — entalpia krystalizacji (J/g).

WYNIKI

W wyniku pierwszego ogrzewania dla PE wytłaczanego z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi uzyskano temperaturę topnienia w zakresie od 115,8 °C (200 °C/200 min⁻¹) do 118,4 °C (140 °C/600 min⁻¹) (Tabela 9). Dla konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi zakres T_m wynosił od 114,8 °C (140 °C/600 min⁻¹) do 117,4 °C (200 °C/400 min⁻¹) (Tabela 9, Załącznik, Tabela IX). Temperatura topnienia mieściła się w wąskim zakresie, przy czym wytłaczane próbki charakteryzowały się wyższą T_m niż nieprzetworzonego PE (114,3 °C). W przypadku próbek wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających najwyższe wartości T_m uzyskano dla próbek wytłaczanych w temperaturze 140 °C. Z kolei w konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi temperatury topnienia próbek wytłaczanych w najniższej temperaturze (140 °C) były najniższymi wartościami ze wszystkich próbek. Brak zależności T_m od temperatury wytłaczania, prędkości obrotowej ślimaków lub konstrukcji ślimaka.

W wyniku drugiego ogrzewania dla próbek PE wytłaczanych z zastosowaną konstrukcją ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi zmierzono T_m w zakresie od 114,8 °C (140 °C/400 min⁻¹ i 200 °C/200 min⁻¹) do 115,9 °C (200 °C/600 min⁻¹) (Tabela 9, Załącznik, Tabela X). Natomiast dla konstrukcji z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi zakres temperatury topnienia wynosił od 113,5 °C (140 °C/400 min⁻¹) do 119,5 °C (300 °C/600 min⁻¹) (Tabela 9, Załącznik, Tabela X). T_m rejestrowana podczas drugiego ogrzewania PE nieprzetworzonego wynosił 114 °C. Uzyskane wyniki pomiarów temperatury topnienia przetwarzanych próbek PE były zbliżone do nieprzetworzonego tworzywa. Obserwowano wyższe wyniki T_m dla próbek wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami-ugniatająco-mieszającymi dla procesów przetwórczych 200 °C/400 min⁻¹ i 300 °C/600 min⁻¹ w porównaniu do pozostałych próbek.

Entalpia topnienia pierwszego ogrzewania dla próbek PE wytłoczonych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi mieściła się w zakresie od 114,1 J/g (140 °C/200 min⁻¹) do 129,5 J/g (300 °C/400 min⁻¹) (Tabela 9, Załącznik, Tabela XI). Obserwowano wzrost ΔH_m przy wzroście temperatury wytłaczania dla próbek wytłaczanych z prędkością obrotową ślimaków 200 min⁻¹. Z kolei dla próbek wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi ΔH_m mieścił się w zakresie od

WYNIKI

132,7 °C (200 °C/600 min⁻¹) do 143,2 °C (300 °C/400 min⁻¹) (Tabela 9, Załącznik, Tabela XI). Entalpia topnienia próbek wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi jest niższa niż PE nieprzetworzonego (131,7 J/g). Natomiast wartości ΔH_m próbek wytłoczonych z zastosowaniem ślimaków z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi były w większości próbek wyższe niż nieprzetworzonego tworzywa.

Podczas drugiego ogrzewania próbek PE wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi ΔH_m mieściła się w zakresie od 112,7 J/g (140 °C/600 min⁻¹) do 126,3 J/g (300 °C/400 min⁻¹) (Tabela 9, Załącznik, Tabela XII). Obserwowano zależność rosnącą między ΔH_m , a wzrostem temperatury wytłaczania przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min⁻¹. Próbkę wytłaczaną z prędkością obrotową ślimaków 200 min⁻¹ i 600 min⁻¹ nie wykazywały takiej zależności. ΔH_m próbek wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi była niższa niż nieprzetworzonego PE (132,6 J/g). Zakres entalpii topnienia próbek PE wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi wynosił od 130,9 J/g (300 °C/600 min⁻¹) do 139,5 J/g (140 °C/400 min⁻¹) (Tabela 9, Załącznik, Tabela XII). Różnica wartości wynosząca 8,6 J/g między tymi dwiema próbkami jest istotna statystycznie. ΔH_m dla nieprzetworzonego PE była zbliżona do wyników uzyskanymi dla próbek wytłoczonych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi. Zaobserwowano spadek entalpii topnienia przy wzroście temperatury wytłaczania dla próbek wytłaczanych z prędkością obrotową ślimaków 600 min⁻¹.

Dla PE wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi temperatura krystalizacji mieściła się w zakresie od 99,3 °C (200 °C/400 min⁻¹) do 100,8 °C (300 °C/600 min⁻¹) (Tabela 9, Załącznik, Tabela XIII). Zakres T_c dla próbek wytłaczanych z zastosowaniem ślimaków z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi mieścił się w przedziale od 100,4 °C (300 °C/600 min⁻¹) do 102,4 °C (140 °C/400 min⁻¹) (Tabela 9, Załącznik, Tabela XIII). Różnica T_c między próbkami wytłaczanymi z prędkościami obrotowymi ślimaków 200 min⁻¹ i 400 min⁻¹ w temperaturze 200 °C z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi jest istotna statystycznie. Natomiast przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ T_c malała wraz ze wzrostem temperatury wytłaczania.

WYNIKI

Temperatura krystalizacji nieprzetworzonego PE wyniosła 101,4 °C. Uzyskane wyniki T_c wytłaczanych z zastosowaniem obu konstrukcji ślimaka były zbliżone do wartości nieprzetworzonego PE.

Entalpia krystalizacji próbek PE przetwarzanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi mieściła się w zakresie od 117,3 J/g (200 °C/200 min⁻¹) do 132,8 J/g (300 °C/400 min⁻¹) (Tabela 9, Załącznik, Tabela XIV). ΔH_c dla próbek PE wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi zmieniała się w zakresie od 124,6 J/g (300 °C/600 min⁻¹) do 142,3 J/g (140 °C/400 min⁻¹) (Tabela 9, Załącznik, Tabela XIV). Różnica ΔH_c między pomiarami jest istotna statystycznie. Przy wzroście temperatury wytłaczania obserwowano spadek entalpii krystalizacji próbek wytłaczanych z prędkością obrotową ślimaków 200 min⁻¹. ΔH_c nieprzetworzonego PE wynosiła 128,8 J/g.

1.3.2. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia

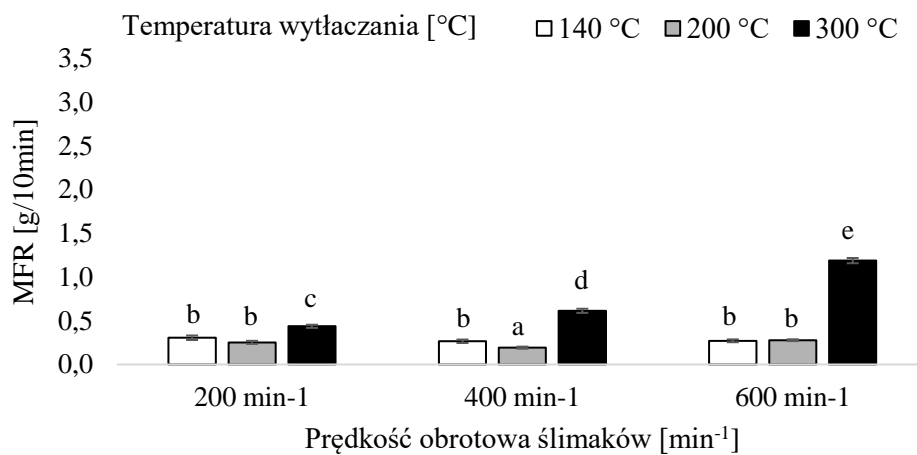
Wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) dla próbek PE wytłoczonych przy użyciu konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi mieścił się w zakresie od 0,192 g/10min. (200 °C/400 min⁻¹) do 1,187 g/10min (300 °C/600 min⁻¹) (Rysunek 46a, Załącznik, Tabela XV). Różnica MFR dla obu próbek jest istotna statystycznie. Próbki wytłaczane w 300 °C wykazywały wyższe MFR w stosunku do próbek wytłaczanych w temperaturach 140 °C i 200 °C. Można zaobserwować tendencję wzrostową wartości MFR wraz ze wzrostem temperatury wytłaczania oraz ze wzrostem prędkości obrotowej ślimaków.

Wartości MFR dla próbek wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi mieściły się w zakresie od 0,271 g/10min. (140 °C/600 min⁻¹) do 3,157 g/10min. (300 °C/600 min⁻¹) (Rysunek 46b, Załącznik, Tabela XV). Próbki wytłaczane w temperaturze 300 °C charakteryzowały się najwyższym MFR. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia dla nieprzetworzonego PE wyniósł 0,284 g/10min. Wyniki MFR uzyskane dla próbek z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi są wyższe niż dla próbek

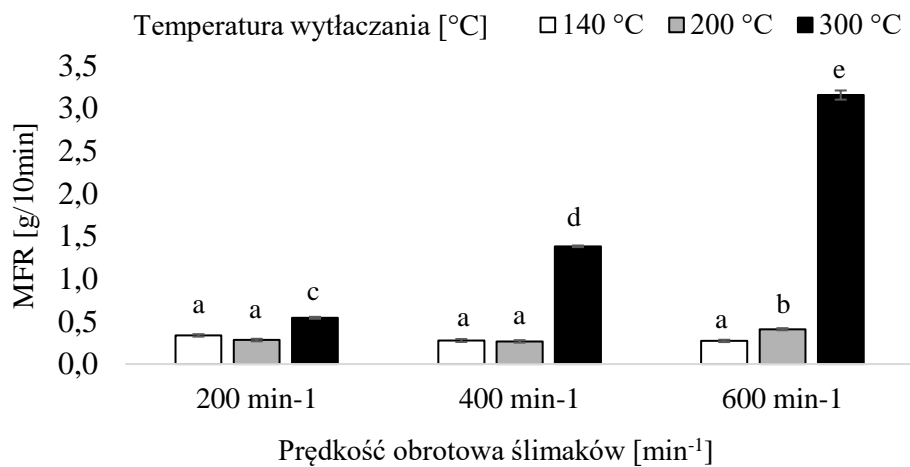
WYNIKI

wytłaczanych z zastosowaną konstrukcją ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi.

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi



b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi



Rysunek 46. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia PE, oznaczenia jak na Rysunku 37.

1.3.3. Omówienie właściwości struktury materiałowej PE

Analiza DSC próbek PE dostarczyła informacji o właściwościach termicznych tworzywa. Nie otrzymano znaczących różnic w wynikach. Temperatury topnienia (T_m pierwszego ogrzewania od 114,8 °C PE-KŚ4-140-600 do 118,4 °C PE-KŚ2-140-600; T_m drugiego ogrzewania od 113,5 °C PE-KŚ4-140-400 do 119,5 °C PE-KŚ4-300-600) zmieniały się w wąskim zakresie, co wskazuje, że przetwarzanie PE w różnych warunkach procesu wytłaczania nie wpływa na jego właściwości termiczne. W pierwszym ogrzewaniu temperatury topnienia we wszystkich wariantach były wyższe dla nieprzetworzonego PE. W drugim ogrzewaniu dla próbek wytłaczanych z udziałem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi wartości te również były wyższe. Natomiast wzrost ten obserwowano jedynie dla próbek z konstrukcją ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi tylko próbki PE z najniższą temperaturą wytłaczania (200 °C) i przy średniej prędkości obrotowej ślimaka (400 min⁻¹). Pozostałe wartości temperatur topnienia w tym wypadku były niższe. Temperatura krystalizacji próbek PE również mieściła się w wąskim zakresie niezależnie od zastosowanych parametrów przetwórczych. Z tą różnicą, że zauważono spadek entalpii krystalizacji wraz ze wzrostem temperatury wytłaczania.

Podobne wyniki otrzymali badacze Thyashan i wsp. [177], którzy na wyłaczarce dwuślimakowej wytłaczali PS, LDPE i poli(metakrylan metylu) (PMMA) stosując zmienną temperaturę procesu i prędkość obrotową ślimaków. Wykazali, że różne warunki przetwarzania miały znikomy wpływ na temperaturę topnienia tworzyw. Również badania prowadzone przez Ono i Yamaguchiego [178] na wyłaczarce jednoślimakowej dostarczyły informacji o LDPE. W wyniku procesu wytłaczania w czterech temperaturach (170 °C, 260 °C, 320 °C, 350 °C) wartości termiczne nie zmieniły się w zależności od zastosowanych warunków wytłaczania.

Zastosowane zmienne procesowe najbardziej wpłynęły na właściwości reologiczne. MFR jest konwencjonalną i łatwą metodą stosowaną do pomiaru natężenia przepływu materiału polimerowego przez otwór o określonej długości i średnicy w określonych warunkach temperatury i ciśnienia. Dzięki temu można ocenić jakość polimeru, powiązać jego właściwości płynięcia z jego zastosowaniem i zmierzyć lepkość polimeru w stanie stopionym. Dla PE najwyższe wyniki MFR uzyskano dla próbek wytłaczanych w najwyższej temperaturze (300 °C). Pozostałe próbki miały podobny

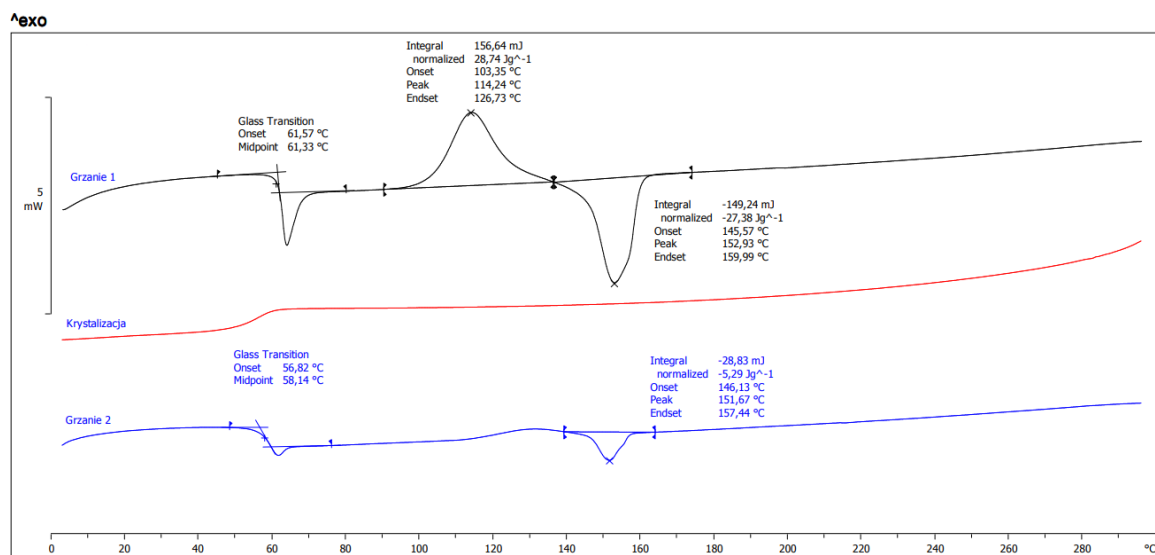
WYNIKI

zakres do nieprzetworzonego PE. Zauważalny wpływ temperatury wytłaczania, gdzie wysokie wyniki uzyskano dla próbek wytłaczanych szczególnie w najwyższej temperaturze (300 °C). Signori i wsp. [179] potwierdzili, że wzrost parametrów reologicznych wiąże się z degradacją materiału i defragmentacją łańcucha polimeru. Wzrost wartości MFR świadczy o degradacji materiału polimerowego [180]. Analiza MFR jest stosunkowo prostym narzędziem do określenia degradacji.

1.4. Właściwości struktury materiałowej PLA

1.4.1. Analiza termiczna

Pierwsze i drugie ogrzewanie próbek PLA pozwala na obserwację endotermicznego pikę zeszklenia, po którym następuje egzotermiczny pik (proces zimnej krystalizacja) i endotermiczny pik (procesu topnienia). Punkt przegięcia każdego zeszklenia przyjęto jako temperaturę zeszklenia (T_g). Entalpię topnienia i entalpię zimnej krystalizacji oceniono na podstawie zintegrowanych pików. Wyniki analiz zamieszczono w Tabeli 10 dla pierwszego ogrzewania, a w Tabeli 11 dla drugiego ogrzewania. Na rysunku 47 zamieszczono przykładowy termogram różnicowej kalorymetrii skaningowej próbki PLA.



Rysunek 47. Termogram różnicowej kalorymetrii skaningowej próbki PLA wytłaczanej z zastosowaniem konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających w temperaturze wytłaczania 140 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹.

WYNIKI

Tabela 10. Wyniki różnicowej kalorymetrii skaningowej pierwszego ogrzewania PLA.

Wariant	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	ΔH _{cc} [J/g]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]
PLA-KŚ2-210-200	61,3	114,2	28,7	152,9	27,4
PLA-KŚ2-210-400	60,9	114,9	30,1	156,3	27,2
PLA-KŚ2-210-600	60,1	116,7	30,2	153,5	27,9
PLA-KŚ2-230-200	59,7	118,4	28,7	152,7	27,2
PLA-KŚ2-230-400	61,3	118,6	30,1	154,3	27,0
PLA-KŚ2-230-600	60,6	122,8	28,1	153,4	22,5
PLA-KŚ2-250-200	60,8	126,9	18,6	155,1	15,3
PLA-KŚ2-250-400	61,7	127,5	9,6	155,7	16,8
PLA-KŚ2-250-600	60,6	125,0	14,8	160,0	17,9
PLA-KŚ4-210-200	62,0	113,9	27,0	153,1	28,8
PLA-KŚ4-210-400	57,8	114,6	33,1	151,6	27,7
PLA-KŚ4-210-600	61,2	118,8	28,7	153,8	26,3
PLA-KŚ4-230-200	61,0	116,2	30,2	153,4	28,3
PLA-KŚ4-230-400	61,9	119,2	31,5	154,4	28,0
PLA-KŚ4-230-600	60,5	124,7	22,7	154,8	19,4
PLA-KŚ4-250-200	61,1	119,9	29,0	153,1	27,9
PLA-KŚ4-250-400	61,0	129,2	8,7	155,0	10,2
PLA-KŚ4-250-600	60,8	128,6	10,7	156,1	14,7
nieprzetworzony PLA	61,0	-	-	153,6	35,7

Przyjęto następujące oznaczenia: T_g – temperatura zeszklenia (°C), T_m – temperatura topnienia (°C), ΔH_m – entalpia topnienia (J/g), T_{cc} – temperatura krystalizacji na zimno (°C), ΔH_{cc} – entalpia krystalizacji na zimno (J/g).

WYNIKI

Podczas pierwszego ogrzewania PLA wytłaczanego z zastosowaniem konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco mieszających uzyskano T_g w zakresie od 59,7 °C (230 °C/200 min⁻¹) do 61,7 °C (250 °C/400 min⁻¹) (Tabela 10, Załącznik, Tabela XVI). Przy wzroście temperatury wytłaczania obserwowano wzrost temperatury zeszklenia dla próbek wytłaczanych z prędkością obrotową ślimaków 400 min⁻¹ (wszystkie temperatury) i 600 min⁻¹ (w temperaturach 210 °C i 230 °C). Nie stwierdzono takiej zależności dla próbek wytłaczanych z prędkością obrotową ślimaków 200 min⁻¹. Dla próbek PLA wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszających obserwowano T_g w zakresie od 57,8 °C (210 °C/400 min⁻¹) do 62,0 °C (210 °C/200 min⁻¹) (Tabela 10, Załącznik, Tabela XVI). Różnica między tymi dwiema próbkami była istotna statystycznie. Dla PLA nieprzetworzonego T_g wynosiła 61,0 °C.

Dla próbek PLA wytłoczonych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi T_{cc} w pierwszym ogrzewaniu mieściła się w zakresie od 114,2 °C (210 °C/200 min⁻¹) do 127,5 °C (250 °C/400 min⁻¹) (Tabela 10, Załącznik, Tabela XVIII). Zaobserwowano zależność wzrostu temperatury zimnej krystalizacji względem wzrostu temperatury wytłaczania oraz prędkości obrotowej ślimaków. T_{cc} dla próbek PLA wytłoczonych przy użyciu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi była w zakresie od 113,9 °C (210 °C/200 min⁻¹) do 129,2 °C (250 °C/400 min⁻¹) (Tabela 10, Załącznik, Tabela XVIII). Występowała zależność wzrostu temperatury zimnej krystalizacji względem wzrostu temperatury wytłaczania oraz prędkości obrotowej ślimaków. Wyjątek stanowiła próbka wytłaczana w 250 °C przy 600 min⁻¹. Dla PLA nieprzetworzonego nie zarejestrowano T_{cc} .

Entalpia zimnej krystalizacji pierwszego ogrzewania dla PLA wytłaczanego przy użyciu konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających mieściła się w zakresie od 9,6 J/g (250 °C/400 min⁻¹) do 30,2 J/g (210 °C/600 min⁻¹) (Tabela 10, Załącznik, Tabela XX). Natomiast dla PLA z konstrukcją ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi ΔH_{cc} wynosiła od 8,7 J/g (250 °C/400 min⁻¹) do 33,1 J/g (210 °C/400 min⁻¹) (Tabela 10, Załącznik, Tabela XX). Przy obu konstrukcjach ślimaka obserwowano zależność entalpii zimnej krystalizacji odwrotnie proporcjonalna względem wzrostu temperatury wytłaczania dla próbek wytłaczanych z prędkością obrotową ślimaków 600 min⁻¹. Dla nieprzetworzonego PLA nie występował pik ΔH_{cc} .

WYNIKI

W trakcie pierwszego ogrzewania PLA wytłaczanego z użyciem konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających obserwowano endotermiczny pik odpowiadający temperaturze topnienia w zakresie od 152,7 °C (230 °C/200 min⁻¹) do 160,0 °C (250 °C/600 min⁻¹) (Tabela 10, Załącznik, Tabela XXII). Dla próbki wytłaczanej w temperaturze 230 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ obserwowano podwójny pik. Zależność rosnąca T_m względem wzrostu temperatury wytłaczania w prędkości obrotowej ślimaków 400 min⁻¹ oraz względem prędkości obrotowej ślimaków w temperaturze wytłaczania 250 °C. Dla nieprzetworzonego PLA wartość T_m wyniosła 153,6 °C. Temperatura topnienia dla próbek PLA wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi mieściła się w przedziale od 151,6 °C (210 °C/400 min⁻¹) do 156,1 °C (250 °C/600 min⁻¹) (Tabela 10, Załącznik, Tabela XXII). Zależność rosnąca T_m względem wzrostu temperatury wytłaczania w prędkościach obrotowych ślimaków 400 min⁻¹ i 600 min⁻¹. Zaobserwowano wzrost temperatury topnienia wraz ze wzrostem prędkości obrotowej ślimaków z 400 min⁻¹ na 600 min⁻¹ we wszystkich temperaturach wytłaczania.

Entalpia topnienia pierwszego ogrzewania dla PLA wytłaczanego z zastosowaniem konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających mieściła się w zakresie od 15,3 J/g (250 °C/200 min⁻¹) do 27,4 J/g (210 °C/200 min⁻¹) (Tabela 10, Załącznik, Tabela XXIV). Przy prędkościach obrotowych ślimaków 200 min⁻¹ i 400 min⁻¹ zaobserwowano niewielką różnicę ΔH_m w temperaturach wytłaczania 210 °C i 230 °C. Dla próbek wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka złożonej czterech stref ugniatająco-mieszających entalpia topnienia mieściła się w zakresie od 10,2 J/g (250 °C/400 min⁻¹) do 28,8 J/g (210 °C/200 min⁻¹) (Tabela 10, Załącznik, Tabela XXIV). Dla nieprzetworzonego PLA entalpia topnienia wynosiła 35,7 J/g. Biorąc pod uwagę konstrukcje ślimaka obserwowano zależność malejącą ΔH_m względem temperatury wytłaczania w prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹.

WYNIKI

Tabela 11. Wyniki różnicowej kalorymetrii skaningowej drugiego ogrzewania PLA.

Wariant	T_g [°C]	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]
PLA-KŚ2-210-200	58,1	-	-	151,7	5,3
PLA-KŚ2-210-400	57,5	128,5	2,5	151,1	6,4
PLA-KŚ2-210-600	57,2	-	-	151,1	4,5
PLA-KŚ2-230-200	57,2	-	-	151,0	5,9
PLA-KŚ2-230-400	57,7	124,4	26,6	149,3	22,3
PLA-KŚ2-230-600	57,3	124,9	20,0	149,2	20,8
PLA-KŚ2-250-200	57,6	129,0	7,1	150,5	5,6
PLA-KŚ2-250-400	57,1	128,8	6,0	155,5	5,6
PLA-KŚ2-250-600	57,9	-	-	157,2	6,8
PLA-KŚ4-210-200	58,0	129,4	3,8	151,3	5,1
PLA-KŚ4-210-400	54,3	-	-	149,3	1,3
PLA-KŚ4-210-600	56,2	-	-	157,1	9,6
PLA-KŚ4-230-200	58,2	129,2	4,1	151,7	5,0
PLA-KŚ4-230-400	57,8	-	-	150,8	5,1
PLA-KŚ4-230-600	57,6	127,0	11,1	156,7	11,1
PLA-KŚ4-250-200	57,3	128,2	7,9	150,0	9,2
PLA-KŚ4-250-400	57,7	128,9	-	150,2	7,8
PLA-KŚ4-250-600	56,6	128,7	8,9	149,6	9,4
nieprzetworzony PLA	58,2	-	-	152,5	5,9

Przyjęto następujące oznaczenia: T_g – temperatura zeszklenia (°C), T_m – temperatura topnienia (°C), ΔH_m – entalpia topnienia (J/g), T_{cc} – temperatura krystalizacji na zimno (°C), ΔH_{cc} – entalpia krystalizacji na zimno (J/g).

WYNIKI

W trakcie drugiego ogrzewania T_g dla próbek PLA wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających mieściła się w zakresie od $57,1\text{ °C}$ ($250\text{ °C}/400\text{ min}^{-1}$) do $58,1\text{ °C}$ ($210\text{ °C}/200\text{ min}^{-1}$) (Tabela 11, Załącznik, Tabela XVII). Stwierdzono zależność rosnącą między temperaturą zeszklenia, a wzrostem temperatury wytłaczania przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min^{-1} . Najniższą T_g ($54,3\text{ °C}$) obserwowano dla próbki PLA wytłaczanej z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi dla wariantu $210\text{ °C}/400\text{ min}^{-1}$, a najwyższą ($58,2\text{ °C}$) dla wariantu $230\text{ °C}/200\text{ min}^{-1}$ (Tabela 11, Załącznik, Tabela XVII). Dla nieprzetworzonego PLA temperatura zeszklenia miała wartość $58,2\text{ °C}$.

Nie we wszystkich próbkach PLA wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających zarejestrowano T_{cc} przy drugim ogrzewaniu. W próbkach wytłaczanych z prędkością obrotową ślimaków 200 min^{-1} zarejestrowano temperaturę zimnej krystalizacji ($129,0\text{ °C}$) tylko dla wariantu $250\text{ °C}/200\text{ min}^{-1}$. Przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min^{-1} zarejestrowano T_{cc} dla wszystkich próbek, z których najniższą obserwowano dla $230\text{ °C}/400\text{ min}^{-1}$ ($124,4\text{ °C}$), a najwyższą dla $250\text{ °C}/400\text{ min}^{-1}$ ($128,8\text{ °C}$). Przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min^{-1} zarejestrowano T_{cc} ($124,9\text{ °C}$) tylko dla wariantu $230\text{ °C}/600\text{ min}^{-1}$ (Tabela 11, Załącznik, Tabela XIX). W próbkach wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka złożonej z czterech stref ugniatająco-mieszających nie we wszystkich wariantach zarejestrowano temperaturę zimnej krystalizacji (Tabela 11, Załącznik, Tabela XIX). Przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min^{-1} zarejestrowano wszystkie wartości T_{cc} , z której najniższą ($128,9\text{ °C}$) obserwowano dla próbki $250\text{ °C}/200\text{ min}^{-1}$, a najwyższą ($128,2\text{ °C}$) dla $210\text{ °C}/200\text{ min}^{-1}$. Wystąpiła zależność odwrotnie proporcjonalna między T_{cc} , a wzrostem temperatury wytłaczania. Dla próbek wytłaczanych przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min^{-1} zarejestrowano pik pochodzący od próbki wytłaczanej w $250\text{ °C}/400\text{ min}^{-1}$ ($128,9\text{ °C}$). Nie zarejestrowano temperatury zimnej krystalizacji dla próbki wytłaczanej w temperaturze 210 °C z prędkością obrotową ślimaków 600 min^{-1} . Dla nieprzetworzonego PLA nie występował pik T_{cc} .

Przy drugim ogrzewaniu nie we wszystkich próbkach PLA wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi zarejestrowano ΔH_{cc} (Tabela 11, Załącznik, Tabela XXI). W próbkach wytłaczanych z prędkością obrotową ślimaków 200 min^{-1} zarejestrowano entalpię zimnej krystalizacji

WYNIKI

tylko przy temperaturze wytlaczania 250 °C (7,1 J/g). Przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ zarejestrowano ΔH_{cc} dla próbki wytlaczanej w temperaturze 230 °C wartość ta wynosiła 20 J/g. Różnica ΔH_{cc} między tymi dwiema próbkami jest istotna statystycznie. Przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min⁻¹ zarejestrowano entalpię zimnej krystalizacji dla wszystkich trzech temperatur wytlaczania. Najniższą ΔH_{cc} (2,5 J/g) obserwowano dla próbki wytlaczanej w temperaturze 210 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min⁻¹, a najwyższa (26,6 J/g) dla 230 °C/400 min⁻¹. Różnica ΔH_{cc} między tymi próbkami jest istotna statystycznie. Entalpia zimnej krystalizacji drugiego ogrzewania dla PLA wytlaczanego z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi mieściła się w zakresie od 3,8 J/g (210 °C/200 min⁻¹) do 11,1 J/g (230 °C/600 min⁻¹) (Tabela 11, Załącznik, Tabela XXI). Przy czym dla próbek wytlaczanych w następujących warunkach: 210 °C/400 min⁻¹, 210 °C/600 min⁻¹, 230 °C/400 min⁻¹ oraz dla nieprzetworzonego PLA nie zarejestrowano ΔH_{cc} .

Temperatura topnienia podczas drugiego ogrzewania próbek PLA wytlaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi były w zakresie od 149,2 °C (230 °C/600 min⁻¹) do 157,2 °C (250 °C/600 min⁻¹) (Tabela 11, Załącznik, Tabela XXIII). Przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹ obserwowano odwrotnie proporcjonalną zależność między T_m , a wzrostem temperatury wytlaczania. Zakres temperatury topnienia dla próbek PLA wytlaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka złożonej z czterech stref ugniatająco-mieszających mieścił się w przedziale od 149,3 °C (210 °C/400 min⁻¹) do 157,1 °C (210 °C/600 min⁻¹) (Tabela 11, Załącznik, Tabela XXIII). Dla nieprzetworzonego PLA T_m osiągnęła wartość 152,5 °C.

ΔH_m zmierzona podczas drugiego ogrzewania próbek PLA wytlaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających mieściła się w zakresie od 4,5 J/g (210 °C/600 min⁻¹) do 22,3 J/g (230 °C/400 min⁻¹) (Tabela 11, Załącznik, Tabela XXV). Dla próbek wytlaczanych w temperaturach 210 °C i 250 °C obserwowano wąski zakres wartości ΔH_m , z kolei znacznie wyższe wartości dla próbek wytlaczanych w temperaturze 230 °C. Biorąc pod uwagę konstrukcje ślimaka złożoną z czterech stref ugniatająco-mieszających najniższą entalpię topnienia (1,3 J/g) obserwowano dla próbki wytlaczanej w temperaturze 210 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min⁻¹. W temperaturze wytlaczania 230 °C, przy

WYNIKI

prędkości obrotowej ślimaków 600 min^{-1} uzyskano najwyższą wartość ΔH_m ($11,1 \text{ J/g}$) (Tabela 11, Załącznik, Tabela XXV). Wystąpiła zależność rosnąca między ΔH_m , a temperaturą wytłaczania obserwowana przy prędkościach obrotowych ślimaków 200 min^{-1} i 400 min^{-1} . Dla nieprzetworzonego PLA entalpia topnienia wynosiła $5,9 \text{ J/g}$.

1.4.2. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia

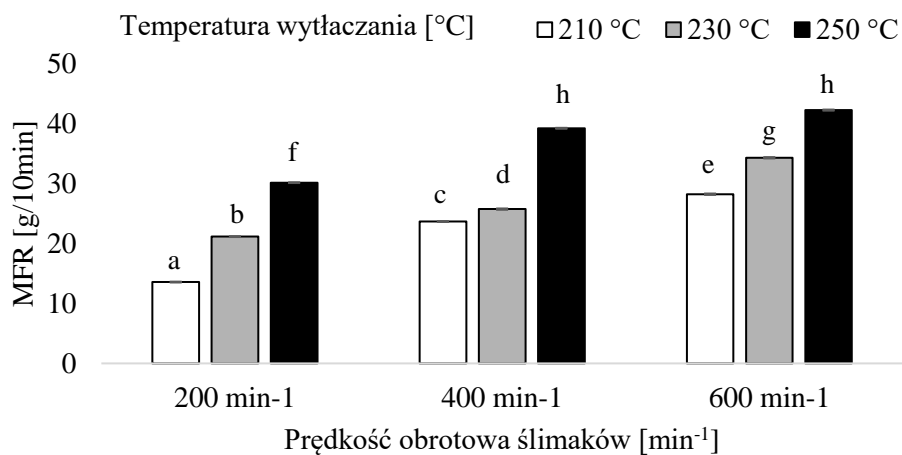
Dla próbek PLA wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających wartości MFR mieściły się w zakresie od $13,6 \text{ g/10min.}$ ($210 \text{ °C/200 min}^{-1}$) do $42,3 \text{ g/10min.}$ ($250 \text{ °C/600 min}^{-1}$) (Rysunek 48a, Załącznik, Tabela XXVI). Zaobserwowano wzrost MFR przy rosnącej temperaturze wytłaczania i prędkości obrotowej ślimaków.

Dla próbek PLA wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi najniższą wartość MFR ($36,7 \text{ g/10min.}$) obserwowano dla próbki wytłaczanej w temperaturze 210 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min^{-1} . Najwyższą wartość MFR ($118,4 \text{ g/10min.}$) zarejestrowano dla próbki wytłaczanej w $250 \text{ °C/600 min}^{-1}$ (Rysunek 48b, Załącznik, Tabela XXVI). Podobnie jak przy konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi obserwowano zależność rosnąca między MFR, a wzrostem temperatury wytłaczania i prędkości obrotowej ślimaków.

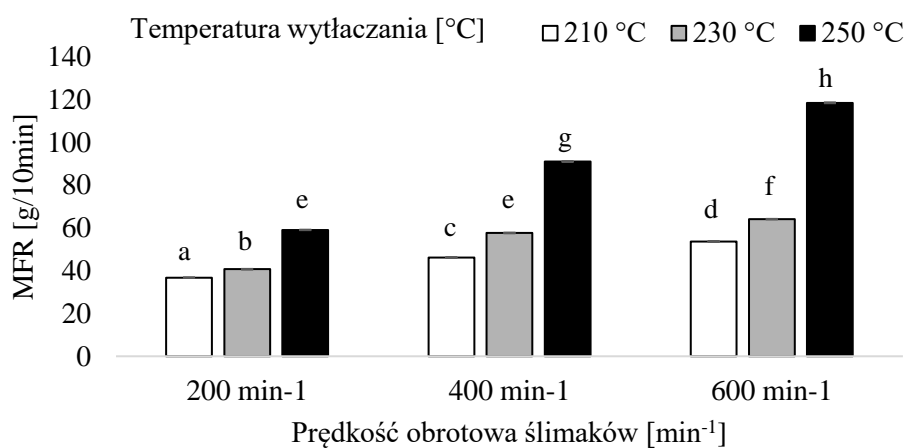
Dla nieprzetworzonego PLA wartość MFR wynosiła $12,0 \text{ g/10min.}$ Wytłaczane próbki PLA uzyskały wyższe wartości MFR niż dla tworzywa nieprzetworzonego.

WYNIKI

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi



b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi



Rysunek 48. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia PLA, oznaczenia jak na Rysunku 37.

WYNIKI

1.4.3. Chromatografia żelowa

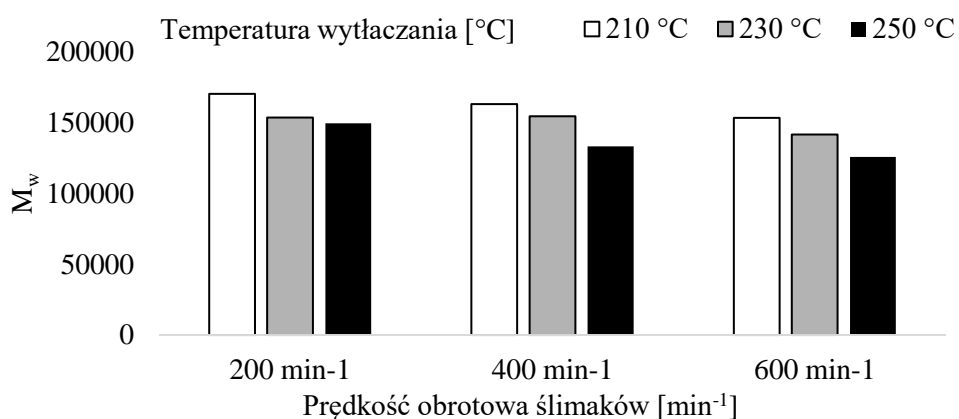
Tabela 12. Wyniki chromatografii żelowej dla PLA.

Wariant	Wagowo	Liczbowo	Stopień
	średni ciężar cząsteczkowy	średni ciężar cząsteczkowy	polidispersji
	M_w	M_n	$PD=M_w/M_n$
PLA-KŚ2-210-200	170039	86570	1,964
PLA-KŚ2-210-400	162844	85869	1,896
PLA-KŚ2-210-600	152972	79865	1,915
PLA-KŚ2-230-200	153250	74455	2,058
PLA-KŚ2-230-400	154221	76745	2,010
PLA-KŚ2-230-600	141336	66841	2,115
PLA-KŚ2-250-200	149170	73960	2,017
PLA-KŚ2-250-400	132959	63644	2,089
PLA-KŚ2-250-600	125531	59192	2,121
PLA-KŚ4-210-200	148350	72124	2,057
PLA-KŚ4-210-400	137918	66124	2,086
PLA-KŚ4-210-600	132381	63767	2,076
PLA-KŚ4-230-200	142184	68284	2,082
PLA-KŚ4-230-400	131147	61866	2,120
PLA-KŚ4-230-600	130676	61579	2,122
PLA-KŚ4-250-200	131717	65597	2,008
PLA-KŚ4-250-400	118318	53456	2,213
PLA-KŚ4-250-600	108098	49504	2,184
nieprzetworzony PLA	183099	81221	2,254

WYNIKI

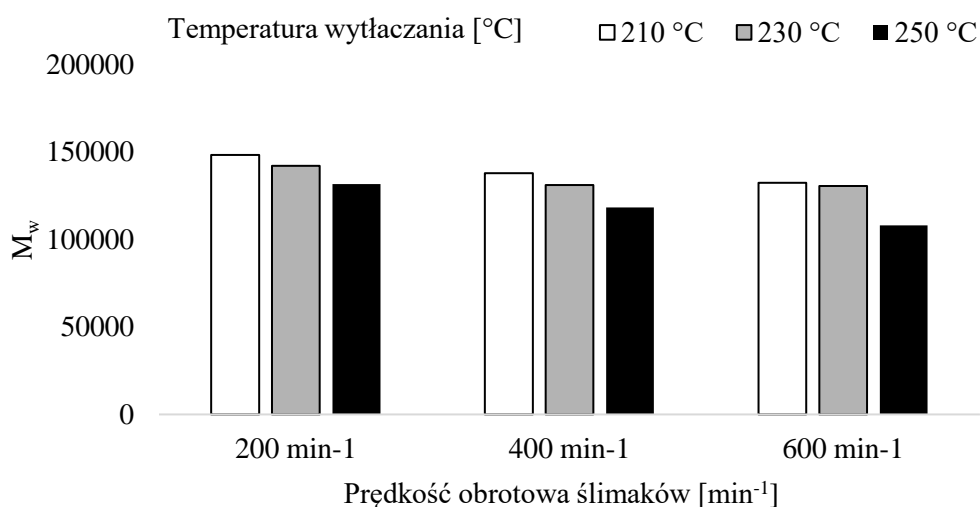
Dla próbek PLA wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi wagowo średni ciężar cząsteczkowy (M_w) zawierał się w zakresie od 125 531 ($250\text{ °C}/600\text{ min}^{-1}$) do 170 039 ($210\text{ °C}/200\text{ min}^{-1}$) (Rysunek 49a). M_w próbek PLA wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi obserwowano w zakresie od 108 098 ($250\text{ °C}/600\text{ min}^{-1}$) do 148 350 ($210\text{ °C}/200\text{ min}^{-1}$) (Rysunek 49b). Z kolei dla nieprzetworzonego PLA wartość M_w wynosiła 183 099. Próbki miały niższe wartości wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego niż tworzywa nieprzetworzonego. W obu konstrukcjach ślimaka najwyższe wartości wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego miały próbki wytłaczane w najniższej temperaturze (210 °C), przy najniższej prędkości obrotowej ślimaków (200 min^{-1}). Zaobserwowano zależność odwrotnie proporcjonalną między M_w , a wzrostem temperatury wytłaczania. Spadek parametru obserwowany jest również względem wzrostu prędkości obrotowej ślimaków. Niższe wyniki wagowo średniego ciężaru cząsteczkowy uzyskano dla próbek wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi (Tabela 12).

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi



WYNIKI

b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi

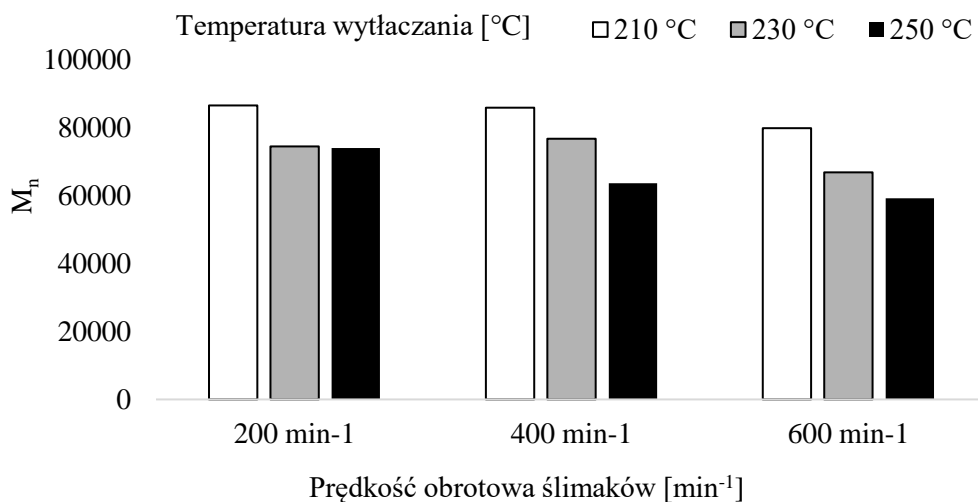


Rysunek 49. Wagowo średni ciężar cząsteczkowy PLA.

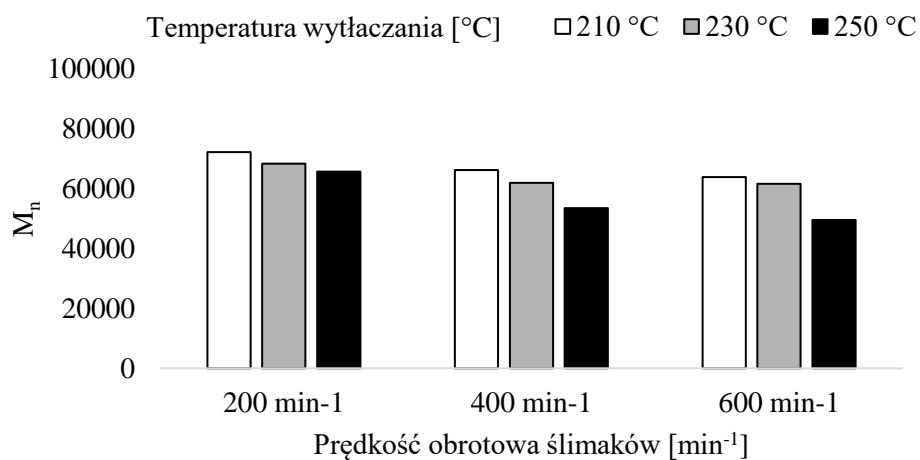
Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy próbek PLA wytłoczonych przy użyciu konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi mieścił się w zakresie od 59 192 ($250\text{ °C}/600\text{ min}^{-1}$) do 86 570 ($210\text{ °C}/200\text{ min}^{-1}$) (Rysunek 50a). Dla konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi zakres ten mieścił się od 49 504 ($250\text{ °C}/600\text{ min}^{-1}$) do 72 124 ($210\text{ °C}/200\text{ min}^{-1}$) (Rysunek 50b). M_n nieprzetworzonego tworzywa wynosił 81 221 (Tabela 12). Dla próbek wytłaczanych z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi w warunkach $210\text{ °C}/200\text{ min}^{-1}$ i $210\text{ °C}/400\text{ min}^{-1}$ wartości liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego były znacznie wyższe niż tworzywa nieprzetworzonego. Zaobserwowano zależność odwrotnie proporcjonalną między M_n , a wzrostem temperatury wytłaczania, prędkością obrotową ślimaków oraz wzrostem ilości stref ugniatająco-mieszających w konstrukcji ślimaka.

WYNIKI

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi



b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi



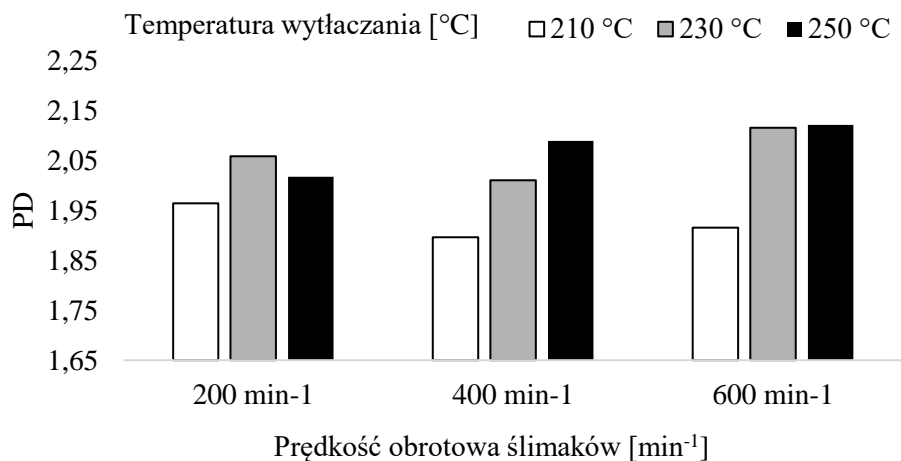
Rysunek 50. Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy PLA.

Dla PLA wytłaczanego przy użyciu konstrukcji ślimaka zawierającej dwie strefy ugniatająco-mieszające obserwowano stopień polidispersji (PD) w zakresie od 1,896 (210 °C/400 min^{-1}) do 2,121 (250 °C/600 min^{-1}). Dla konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi zakres stopnia polidispersji mieścił się

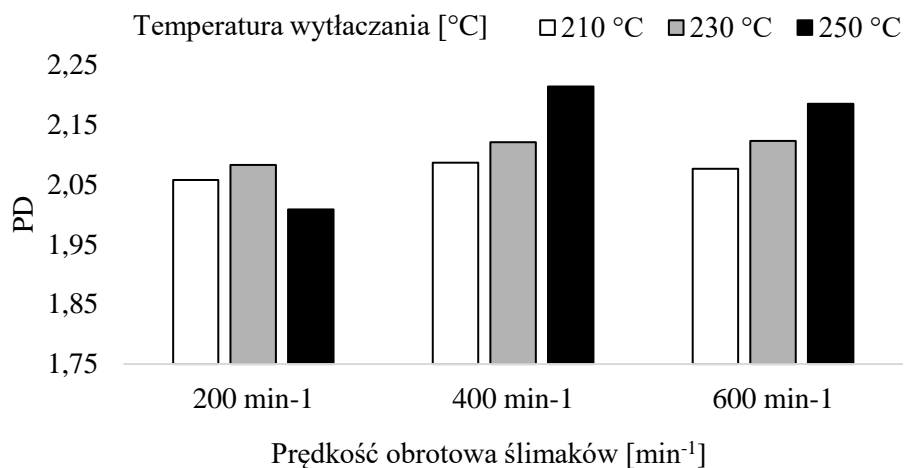
WYNIKI

w zakresie od 2,057 (210 °C/200 min⁻¹) do 2,213 (250 °C/400 min⁻¹) (Rysunek 51).
Dla PLA nieprzetworzonego wartość PD wynosiła 2,254 (Tabela 12).

a) Konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi



b) Konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi



Rysunek 51. Stopień polidispersji PLA.

WYNIKI

1.4.3.1. Zależność GPC i MFR

Tabela 13. Zależność wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego od masowego wskaźnika szybkości płynięcia w PLA.

Wariant	Wagowo średni ciężar cząsteczkowy M_w	Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR [g/10min.]
PLA-KŚ2-210-200	170039	13,58
PLA-KŚ2-210-400	162844	23,68
PLA-KŚ2-210-600	152972	28,23
PLA-KŚ2-230-200	153250	21,15
PLA-KŚ2-230-400	154221	25,74
PLA-KŚ2-230-600	141336	34,3
PLA-KŚ2-250-200	149170	30,15
PLA-KŚ2-250-400	132959	39,22
PLA-KŚ2-250-600	125531	42,27
PLA-KŚ4-210-200	148350	36,74
PLA-KŚ4-210-400	137918	46,13
PLA-KŚ4-210-600	132381	53,62
PLA-KŚ4-230-200	142184	40,69
PLA-KŚ4-230-400	131147	57,59
PLA-KŚ4-230-600	130676	64,06
PLA-KŚ4-250-200	131717	59,02
PLA-KŚ4-250-400	118318	90,95
PLA-KŚ4-250-600	108098	118,4
nieprzetworzony PLA	183099	11,98

Zaobserwowano zależność odwrotnie proporcjonalną między wagowo średnim ciężarem cząsteczkowym, a masowym wskaźnikiem szybkości płynięcia. Wraz ze wzrostem M_w rejestrowano spadek MFR (Tabela 13).

1.4.4. Omówienie właściwości struktury materiałowej PLA

W przeprowadzonych badaniach temperatury zeszklenia próbek PLA znajdowały się w wąskim zakresie. Dla pierwszego ogrzewania najwyższa wartość wyniosła 57,8 °C dla próbki wytłaczanej z konstrukcją ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi przy niskiej temperaturze wytłaczania (210 °C) i niskiej prędkości obrotowej ślimaków (200 min⁻¹). Najwyższą wartość temperatury zeszklenia pierwszego ogrzewania 62,0 °C obserwowano dla próbki wytłaczanej z zastosowaniem drugiej konstrukcji ślimaka (cztery strefy ugniatająco-mieszające) z najniższą temperaturą wytłaczania (210 °C) i przy średniej prędkości obrotowej ślimaków (400 min⁻¹). Z kolei dla drugiego ogrzewania zakres ten obejmował wartości od 54,3 °C do 58,2 °C, gdzie najniższa wartość odpowiadała próbce wytłaczanej przy użyciu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi, przy najniższej nastawie temperatur (210 °C) i średniej prędkości obrotowej ślimaków (400 min⁻¹), a najwyższą wartość obserwowano dla próbki wytłaczanej przy użyciu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi, średniej temperatury wytłaczania (230 °C) i przy najniższej prędkości obrotowej ślimaków (200 min⁻¹). Również zakres temperatur topnienia PLA (T_m pierwszego ogrzewania od 151,6 °C PLA-KŚ4-210-400 do 160,0 °C PLA-KŚ2-250-600; T_m drugiego ogrzewania od 149,2 °C PLA-KŚ2-230-600 do 157,1 °C PLA-KŚ4-210-600) nie był szeroki. Zaobserwowano zależność wzrostu temperatury topnienia względem wzrostu temperatury wytłaczania i prędkości obrotowej ślimaków. Znacznie wyższe różnice obserwowano dla entalpii topnienia PLA w pierwszym ogrzewaniu, zakres ten wynosił od 10,0 J/g (PLA z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi, w 250 °C/600 min⁻¹) do 28,5 J/g (PLA wytłaczany przy użyciu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi, w 210 °C/200 min⁻¹). Najniższą wartość entalpii topnienia drugiego ogrzewania (1,3 J/g) obserwowano dla PLA wytłaczanego przy użyciu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi, z najniższą temperaturą wytłaczania (210 °C) i najniższą prędkością obrotową ślimaka (200 min⁻¹), a najwyższa entalpia topnienia wynosząca 22,3 J/g odpowiadała próbce wytłaczanej z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi, przy średniej nastawie temperatury (230 °C) i najniższej prędkości obrotowej ślimaków (200 min⁻¹). Wysokie wartości entalpii topnienia (22,3 J/g i 20,8 J/g) drugiego ogrzewania obserwowano dla próbek wytłaczanych przy użyciu konstrukcji ślimaka z dwiema

WYNIKI

strefami ugniatająco-mieszającymi w temperaturze wytlaczania 230 °C przy prędkościach obrotowych ślimaków 400 min⁻¹ i 600 min⁻¹. Dla PLA oznaczono wartość temperatury zimnej krystalizacji, jednak w drugim ogrzewaniu nie zarejestrowano pików temperatury zimnej krystalizacji dla wszystkich wariantów. Pik odpowiadający temperaturze zimnej krystalizacji nie wystąpił również ten pik dla nieprzetworzonego PLA zarówno w pierwszym i drugim ogrzewaniu. W pierwszym ogrzewaniu zanotowano zależność wzrostu entalpii zimnej krystalizacji od temperatury wytlaczania dla wszystkich próbek. Z kolei w entalpii zimnej krystalizacji obserwowano spadek wartości tego parametru wraz ze wzrostem temperatury wytlaczania.

W przeprowadzonych badaniach dla próbki PLA wytłaczanej przy użyciu konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi, temperaturą wytłaczania 230 °C i przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ przy temperaturze topnienia pierwszego ogrzewania obserwowano podwójny pik. Ahmed i wsp. [181] wyjaśnili, że podczas ogrzewania zachodzą bimodalne zmiany termiczne, które objawiają się dwoma endotermicznymi pikami. Te dwa piki topnienia są związane z obecnością dwóch typów kryształitów o różnej wielkości i nieuporządkowaniu. Występowanie podwójnego pikowania można przypisać topnieniu niedoskonałych kryształów (małej grubości), a drugie topnienie pozostałej frakcji krystalicznej (dużej grubości) [182]. Innym wyjaśnieniem tego jest model topnienia i rekrytalizacji [183]. W tym procesie stopione części amorficzne poddawane są ciągłemu procesowi rekrytalizacji w grubsze kryształy, które topią się w wyższych temperaturach, aż do powstania doskonałego kryształu i wówczas obserwowany jest drugi pik przy temperaturze topnienia.

Powszechnie wiadomo, że temperatura zeszklenia jest jedną z podstawowych rozpatrywanych właściwości polimeru i ma zasadnicze znaczenie w przetwarzaniu, zwłaszcza polimerów amorficznych [184]. W przeprowadzonych badaniach temperatura zeszklenia dla wszystkich próbek utrzymywała się na poziomie około 60 °C. Agüero i wsp. [173] również nie stwierdzili znaczącej zmiany temperatury zeszklenia przed, po jednym lub większej liczbie cykli przetwarzania. Również Żenkiewicz i wsp. [185] podczas procesu wielokrotnego wytłaczania PLA odnotowali brak zmian w temperaturze zeszklenia i niewielki wpływ na temperaturę zimnej krystalizacji i temperaturę topnienia, w przeciwieństwie do istotnych zmian reologicznych. Brak pików temperatury zimnej krystalizacji tłumaczą inne badania. Niewielu badaczy

WYNIKI

zaobserwowało krystalizację podczas chłodzenia, ponieważ PLA charakteryzuje się powolną kinetyką krystalizacji. Temperatura zimnej krystalizacji jest optymalną właściwością termiczną do monitorowania degradacji wywołanej procesem, podczas której krystalizacja na zimno zachodzi częściej. Pik zimnej krystalizacji jest związany z reorganizacją części amorficznych w krystaliczne, na skutek zwiększonej ruchliwości makrocząsteczek i elastyczności przetwarzanego polimeru. Według literatury jest to mniej powszechny wskaźnik [184]. Wzrost temperatury zeszklenia, temperatury zimnej krystalizacji i entalpii zimnej krystalizacji wskazują, na zjawisko losowego rozszczępienia łańcucha, który prowadzi do powstania produktów degradacji [186]. Degradacja PLA częściowo rozpoczyna się w temperaturach niższych niż temperatura topnienia polimeru, ale szybkość degradacji gwałtownie wzrasta powyżej temperatury topnienia [172]. Obniżeniu temperatury topnienia towarzyszy znaczny spadek krystaliczności i szybkości krystalizacji, co wiąże się z postępowaniem procesu degradacji [187]. Jednak wartość ta według większości doniesień nie zmienia się znacząco w trakcie procesów. Zależy ona w dużym stopniu od masy cząsteczkowej [188].

W przeprowadzonych badaniach dla PLA stwierdzono wzrost wartości MFR wraz ze wzrostem temperatury wytłaczania oraz prędkości obrotowej ślimaków. Na wzrost wartości MFR wpłynęło zastosowanie większej ilości stref ugniatająco-mieszających w konstrukcji ślimaka. Ogólnie jest przyjęte stwierdzenie, że prędkość obrotowa ślimaków ma istotny wpływ na wartość MFR. Z przeprowadzonych badań wynika, że budowa układu uplastyczniającego również wpływa na wartość MFR. Według Staśka [94] zwiększenie prędkości obrotowej ślimaków powoduje wzrost MFR, bez względu na zastosowaną konfigurację układu uplastyczniającego. Większa ilość elementów ugniatająco-mieszających sprawia, że tworzywo dłużej przebywa w maszynie przetwórczej, a to oznacza, że materiał dłużej jest poddawany działaniu temperatur wytłaczania. Wzrost temperatury powoduje zwiększenie ruchliwości makrocząsteczek i objętości swobodnej między nimi, a to prowadzi do spadku lepkości tworzywa, czyli wzrostu MFR. Do spadku lepkości materiału polimerowego dochodzi na skutek degradacji mechanicznej. Jest to związane z energią drgań wiązań polimerowych, która wzrasta wraz z temperaturą, przez co wiązania są bardziej podatne na pękanie [189]. Materiał o małej masie cząsteczkowej (krótsze łańcuchy) jest bardziej podatny na płynięcie tzn. ma wyższy MFR, niż materiał o dużej masie cząsteczkowej [188]. Dodatkowo wzrost temperatury wytłaczania lub dłuższe oddziaływanie zadanej

WYNIKI

temperatury na materiał powodują, że cząsteczki tlenu stają się bardziej mobilne, co sprzyja degradacji oksydacyjnej [172,189]. Wyniki reologiczne wskazują na efekt synergistyczny, jaki temperatura, naprężenia mechaniczne i czas przebywania tworzywa wewnątrz wylączarki wywierają na zjawisko rozrywania łańcucha [186]. We wspomnianej wcześniej pracy Agüero [173] ponowne przetwarzanie PLA doprowadzało do zauważalnego wzrostu wartości MFR z 10 g/10 min. do około 20 g/10 min. po sześciu cyklach przetwarzania. Praca Sikory i wsp. [62]. dotyczyła procesu wylączania z rozdmuchiwaniami tworzyw biodegradowalnych: PLA, tworzywa na bazie skrobi ziemniaczanej, tworzywa na bazie skrobi kukurydzianej i porównano je z konwencjonalnym LDPE. Zastosowano różne prędkości obrotowe ślimaków. Stwierdzono, że folie biodegradowalne wylączane z większą szybkością miały wyższy MFR, ale były mniej stabilne termiczne.

Przeprowadzona analiza GPC dla PLA wykazała spadek wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego wraz ze wzrostem wszystkich trzech zmiennych: temperatury wylączania, prędkości obrotowej ślimaków oraz przy zastosowaniu układu uplastyczniającego składającego się z większej ilości stref ugniatająco-mieszających. Najniższe wartości wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego (108 098) uzyskano dla próbki wytaczanej z najwyższymi parametrami wylączania (konstrukcja ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi, najwyższa temperatura wylączania 250 °C, najwyższa prędkość obrotowa ślimaków 600 min⁻¹). Natomiast najwyższą wartość wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego obserwowano dla próbki wytaczanej w łagodnych warunkach (konstrukcja ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi, najniższa temperatura wylączania 210 °C, najniższa prędkość obrotowa ślimaków 200 min⁻¹). Tendencja wzrostu tego parametru obserwowano dla obu konstrukcji ślimaka. Dla nieprzetworzonego PLA uzyskano znacznie wyższą wartość wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego (183 099) niż dla wylączanych próbek.

Taubner i Shishoo [172] badający wpływ temperatury (210 °C i 240 °C) oraz prędkości obrotowej ślimaków (20 min⁻¹ i 120 min⁻¹) na PLA. Wykazali, że masa cząsteczkowa zależna jest od temperatury wylączania oraz czasu przebywania tworzywa wewnątrz wylączarki, a więc od prędkości obrotowej ślimaków. Ze względu na obecność grup estrowych. Tworzywo to wykazuje dużą wrażliwość na obecność wilgoci podczas przetwórstwa. Duża wilgotność może prowadzić do hydrolitycznej degradacji tych ugrupowań. Zjawisko to powoduje rozerwanie łańcucha, co prowadzi do powstania

WYNIKI

krótszych łańcuchów i spadku masy cząsteczkowej, co skutkuje obniżeniem szeregu właściwości fizycznych materiału [180].

Podobne tendencje jak dla wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego otrzymano dla liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono spadek wartości liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego w zależności od temperatury i prędkości obrotowej ślimaków. Dla nieprzetworzonego PLA uzyskano niższy wynik (81 221) niż dla pozostałych próbek. Wyjątek stanowiły próbki PLA wytłaczane przy użyciu konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi, przy najniższej temperaturze wytłaczania (210 °C) i przy niskiej i średniej prędkości obrotowej ślimaków (odpowiednio 200 min⁻¹ i 400 min⁻¹). Spadek parametru świadczy o degradacji materiału w wyniku rozszczepienia łańcucha [190].

Bardziej złożonym parametrem jest stopień polidispersji (PD). Na podstawie analizy PD można wywnioskować, z jakiej długości łańcuchów składa się polimer. Uzyskane wyniki w trakcie przeprowadzonych badań wykazały, że przetwarzanie z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi, z najwyższą temperaturą wytłaczania (250 °C) i z najwyższą prędkością obrotową ślimaków (600 min⁻¹) najmniej wpływa na właściwości PLA w stosunku do nieprzetworzonego materiału. W pozostałych przypadkach zaobserwowano niższe wartości. Przy zastosowaniu konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi nastąpił wyraźny wzrost PD wraz ze wzrostem temperatury wytłaczania. Zakres PD przy tej konfiguracji wynosił od 1,89 do 2,12. Natomiast w przypadku zastosowania wymagającej konstrukcji ślimaka takiej tendencji już nie zaobserwowano. Wartości PD mieściły się w przedziale od 2,06 do 2,18. Wyjątek stanowiła próbka wytłaczana przy użyciu wymagającej konstrukcji ślimaka, najwyższej temperatury wytłaczania i przy najniższej prędkości obrotowej ślimaków, której PD wyniósł 2,00. Stopień polidispersji jest miarą rozkładu masy cząsteczkowej [187]. Wzrost tego parametru można wytłumaczyć utworzeniem krótszych łańcuchów w wyniku degradacji, podczas gdy inne łańcuchy pozostają długie, poszerzając w ten sposób rozkład masy cząsteczkowej [191].

Degradację polimerów można przyspieszać przez rozerwanie łańcucha na mniejsze fragmenty w celu obniżenia wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego [126,140,184,190,192–196]. Większa liczba elementów ugniatających i mieszających

WYNIKI

komplikuje przetwarzanie i zwiększa czas przebywania stopu wewnątrz wylączarki. Tworzywo polimerowe przetwarzane w bardziej wymagającej konfiguracji ślimaka powoduje większy spadek masy cząsteczkowej (podczas przetwarzania w różnych temperaturach i prędkościach obrotowych ślimaków) w porównaniu do stosowania mniej wymagającej konfiguracji ślimaka [184,189]. Kluczowe jest poznanie wpływu warunków przetwarzania na spadek masy cząsteczkowej, gdyż skutkuje to obniżeniem jakości produktu końcowego. Spadek masy cząsteczkowej prowadzi do pogorszenia właściwości termicznych, reologicznych i mechanicznych. Nawet niewielkie zmiany masy cząsteczkowej można ocenić za pomocą chromatografii żelowej (GPC). Według literatury jest to jedna z najbardziej odpowiednich metod oceny zmian degradacji. Obróbka w stanie stopionym, do której dochodzi w trakcie wylączania powoduje rozszczępienie łańcuchów na krótsze fragmenty.

PLA jest niezwykle wrażliwy na warunki przetwarzania, w związku z czym następuje znaczne zmniejszenie jego masy cząsteczkowej w wyniku degradacji termicznej i mechanicznej [168]. Biorąc pod uwagę wpływ warunków przetwarzania na właściwości materiałów polimerowych, zmiany wartości MFR są równoważne zmianom wartości M_w . W przeprowadzonych badaniach zauważono właśnie taką zależność. W procesie degradacji obserwujemy spadek M_w i wzrost MFR, co wskazuje na zmniejszenie długości łańcuchów polimeru na skutek jego rozpadu na mniejsze fragmenty [133,180,189,197]. Zarówno pomiar MFR, jak i wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego wyraźnie odzwierciedlają postępującą degradację PLA

1.5. Analiza produktów gazowych

Ocena zmian degradacyjnych jest trudna, zależna od materiału i często wskazująca na zmiany degradacyjne dopiero w zaawansowanym stopniu, gdyż są na tyle znaczne, aby aparatura mogła wychwycić zmiany w stałym produkcie. Jak wspomniano wcześniej alternatywą dla przeprowadzonych analiz właściwości mechanicznych, termicznych i reologicznych może być pomiar produktów gazowych w trakcie procesu wytłaczania. Analiza produktów gazowych dostarcza informacji już w trakcie procesu wytłaczania tworzywa. Pomiar jest stosunkowo krótki, nie wymaga specjalnego przygotowania próbek ani ich kondycjonowania. Do analiz właściwości mechanicznych, należy np. przygotować kształtki metodą wtrysku. Jest to również uniwersalna metoda, która może być stosowana dla różnych rodzajów tworzyw polimerowych (ropopochodnych i biotworzyw).

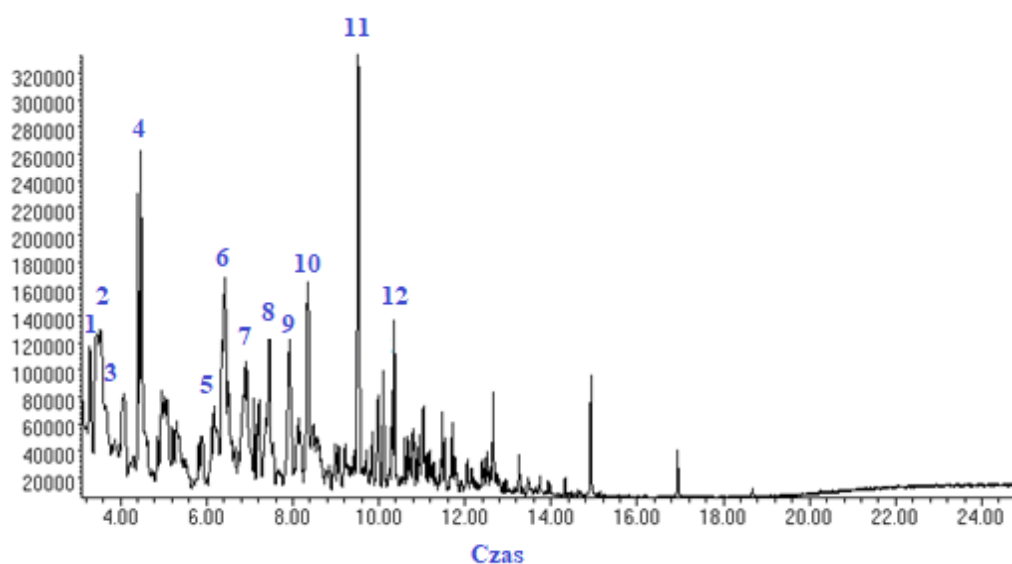
Ze względu na różną skalę procesu wytłaczania w przetwórstwie używa się wytlaczarek o różnych konstrukcjach układu uplastyczniającego. Z zastosowaniem analizy chromatograficznej możliwe jest sprawdzenie każdego etapu uplastyczniania tworzywa wewnątrz wytłaczarki. Proces wymaga jedynie otwarcia odgazowania wytłaczarki, co umożliwi adsorpcję produktów gazowych i pomiar na aparacie GC/MS. Takie rozwiązanie wpływa też na dużą oszczędność surowca, czasu, energii, a co za tym idzie obniżenie kosztów produkcji. Niewątpliwą zaletą analiz gazowych produktów wytłaczania jest to, że pobieranie próbki nie zakłóca przebiegu procesu. Analiza produktów gazowych procesu wytłaczania ma tę znaczącą zaletę, że jest techniką, która nie wpływa na tworzywo wewnątrz układu uplastyczniającego, a co za tym idzie na gotowy produkt. Uwalniane związki często powodują powstanie zapachów, które mogą być nieprzyjemne, a ponadto takie substancje mogą być szkodliwe [198].

WYNIKI

1.5.1. Produkty gazowe PE

1.5.1.1. Konfiguracja ślimaka zawierająca dwie strefy ugniatająco-mieszające (KŚ 2)

Na rysunku 52 przedstawiono przykładowy chromatogram próbki PE wyłaczanej z zastosowaniem konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających w temperaturze 140 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹.



Rysunek 52. Chromatogram GC/MS produktów gazowych próbki PE-KŚ2-140-200, gdzie: 1) Heksan; 2) Heptan; 3) 3-Heksen; 4) 2-Pentanon; 5) 2-Hepten; 6) Oktan; 7) 3-Etyloheptan; 8) Nonan; 9) 4-Okten; 10) Dekan; 11) 5-Undeken; 12) 3-Undeken.

WYNIKI

Tabela 14. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wytlaczania polietylenu (PE-KŚ2-140-200).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	3,29	Heksan	2015195	3,62
2	3,47	Heptan	5188971	9,31
3	3,54	3-Heksen	6010977	10,79
4	4,47	2-Pentanon	7342246	13,18
5	6,18	2-Hepten	3952028	7,09
6	6,37	Oktan	3533187	6,34
7	6,43	3-Etyloheptan	6673523	11,98
8	6,93	Nonan	4960047	8,90
9	7,93	4-Okten	6366855	11,43
10	8,35	Dekan	6918792	12,42
11	9,52	5-Undeken	320533	0,58
12	10,37	3-Undeken	2441344	4,38

Produkty gazowe powstałe podczas procesu wytłaczania PE z zastosowaną konstrukcją ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi w temperaturze 140 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹ to mieszanina węglowodorów (Tabela 14). Wśród nich można wyróżnić związki pochodzące od takich grup jak alkany i alkeny. Obserwowano też piki pochodzące od 2-pentanonu. Zaobserwowano największe wydzielanie 2-pentanonu, a najmniejsze 5-undekenu.

WYNIKI

Tabela 15. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wytlaczania polietylenu (PE-KŚ2-140-400).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	3,27	Heksan	3015738	4,11
2	3,44	Heptan	6221998	8,48
3	3,53	3-Heksen	6293902	8,57
4	4,46	2-Pentanon	8959087	12,20
5	6,12	2-Hepten	5744371	7,82
6	6,35	Oktan	5356398	7,30
7	6,4	3-Etyloheptan	9086656	12,38
8	7,92	4-Okten	10754139	14,65
9	9,52	5-Undeken	15090677	20,56
10	10,35	3-Undeken	2892605	3,94

Podczas analizy produktów gazowych zaadsorbowanych podczas wytłaczania PE w $140\text{ }^\circ\text{C}/400\text{ min}^{-1}$ na chromatogramie obserwowano mieszaninę związków organicznych: alkanów, alkenów oraz 2-pentanon (Tabela 15). Większość otrzymanych związków były liniowymi węglowodorami. Najmniejszą wydzielaną ilość obserwowano 3-undekenu, a największą 5-undekenu.

WYNIKI

Tabela 16. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wytlaczenia polietylenu (PE-KŚ2-140-600).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	3,32	Heksan	6912848	4,56
2	3,45	Heptan	20474190	13,50
3	4,47	2-Pentanon	12240622	8,07
4	6,38	Oktan	12363962	8,15
5	6,44	3-Etyloheptan	13496512	8,90
6	6,93	Nonan	7677703	5,06
7	7,24	2-Nonen	4990966	3,29
8	7,93	4-Okten	17872448	11,78
9	8,35	Dekan	20504889	13,52
10	9,52	5-Undeken	28298444	18,66
11	11,02	1-Undeken	6854361	4,52

Na chromatogramie produktów gazowych wydzielanych podczas wytłaczania próbki PE w temperaturze 140 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ zidentyfikowano głównie alkany i alkeny (Tabela 16). Najmniejszą wydzielaną ilość obserwowano 2-nonenu, a największą 5-undekenu.

WYNIKI

Tabela 17. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polietylenu (PE-KŚ2-200-200).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	3,48	Heptan	15061044	6,94
2	3,56	3-Heksen	15758649	7,26
3	4,49	2-Pentanon	10879288	5,02
4	6,37	Oktan	30105165	13,88
5	6,96	Nonan	16171270	7,46
6	7,24	2-Nonen	9004568	4,15
7	7,94	4-Okten	22541471	10,39
8	8,37	Dekan	25270276	11,65
9	9,54	5-Undeken	36426283	16,79
10	10,00	1-Dekanol	11035917	5,09
11	10,38	3-Undeken	10686076	4,93
12	11,03	1-Undeken	9450662	4,36
13	13,27	Tridekan	4522402	2,08

Gazowe produkty powstałe podczas procesu wyłaczania PE z zastosowaną konstrukcją ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi w temperaturze 200 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹ to głównie liniowe węglowodory (alkany i alkeny). Ponadto na chromatogramie obserwowano piki 2-pentanonu i 1-dekanolu (Tabela 17). Zaobserwowano najmniejsze wydzielanie tridekanu, a największe 5-undekenu.

WYNIKI

Tabela 18. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polietylenu (PE-KŚ2-200-400).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	3,32	Heksan	5618983	3,77
2	3,44	Heptan	8484281	5,69
3	3,55	3-Heksen	7396236	4,96
4	4,46	2-Pentanon	11268037	7,55
5	6,37	Oktan	11883317	7,96
6	7,92	4-Okten	17699479	11,86
7	8,34	Dekan	21875181	14,66
8	9,52	5-Undeken	37557932	25,17
9	9,99	1-Dekanol	10795702	7,24
10	10,37	3-Undeken	11812830	7,92
11	13,26	Tridekan	4807230	3,22

Podczas analizy produktów gazowych z procesu wyłaczania PE w 200 °C/400 min⁻¹ obserwowano na chromatogramie liniowe węglowodory (Tabela 18). Ponadto występowały 2-pentanon i 1-dekanol. W najmniejszej ilości wydzielany był tridekan, a w największej 5-undeken.

WYNIKI

Tabela 19. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polietylenu (PE-KŚ2-200-600).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	3,47	Heptan	10518705	4,86
2	3,56	3-Heksen	14075178	6,51
3	4,49	2-Pentanon	10555777	4,88
4	6,37	Oktan	25811733	11,93
5	6,95	Nonan	15463357	7,15
6	7,94	4-Okten	22080387	10,20
7	8,37	Dekan	26797816	12,39
8	9,54	5-Undeken	42997037	19,87
9	10,00	1-Dekanol	12362983	5,71
10	10,38	3-Undeken	14234995	6,58
11	11,05	1-Undeken	13545110	6,26
12	13,27	Tridekan	7929262	3,66

Wśród produktów gazowych próbki PE wyłaczanej w temperaturze 200 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ obserwowano piki pochodzące od alkanów i alkenów (Tabela 19). Oprócz tych związków zarejestrowano piki pochodzące od 2-pentanonu i 1-dekanolu. Zaobserwowano najmniejsze wydzielanie tridekanu, a największe 5-undekenu.

WYNIKI

Tabela 20. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polietylenu (PE-KŚ2-300-200).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	3,32	Heksan	155299509	10,18
2	3,49	Heptan	290440392	19,05
3	3,53	3-Heksen	118938212	7,80
4	6,37	Oktan	183975026	12,06
5	6,93	Nonan	109484053	7,18
6	8,35	Dekan	231995113	15,21
7	9,23	Undekan	64654065	4,24
8	9,53	5-Undeken	127122324	8,34
9	9,96	1-Dekanol	101566780	6,66
10	10,37	3-Undeken	58977798	3,87
11	12,23	Dodekan	50210156	3,29
12	13,27	Tridekan	32334646	2,12

Podczas analizy lotnych produktów wyłaczania próbki PE w temperaturze 300 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹ obserwowano głównie alkany i alkeny o liniowej budowie (Tabela 20). Wśród zidentyfikowanych związków obecny był również 1-dekanol. W najmniejszej ilości wydzielany był tridekan, a w największej heptan.

WYNIKI

Tabela 21. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wytłaczania polietylenu (PE-KŚ2-300-400).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	3,32	Heksan	215176340	10,87
2	3,49	Heptan	604434985	30,54
3	3,53	3-Heksen	149058542	7,53
4	6,37	Oktan	216493987	10,94
5	6,93	Nonan	130858213	6,61
6	7,94	4-Okten	58857890	2,97
7	8,38	Dekan	229877431	11,61
8	9,24	Undekan	68694742	3,47
9	9,54	5-Undeken	123092791	6,22
10	9,97	1-Dekanol	100596353	5,08
11	12,23	Dodekan	57194542	2,89
12	13,27	Tridekan	25105727	1,27

Wśród wydzielonych produktów gazowych próbki PE wytłaczanej z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi w temperaturze 300 °C, przy prędkości obrotowej 400 min⁻¹ obserwowano alkanę, alkeny i 1-dekanol (Tabela 21). W najmniejszej ilości wydzielany był tridekan, a w największej heptan.

WYNIKI

Tabela 22. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wytlaczania polietylenu (PE-KŚ2-300-600).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	3,32	Heksan	84805570	6,43
2	3,47	Heptan	244141492	18,51
3	3,53	3-Heksen	265516748	20,13
4	6,37	Oktan	178878381	13,56
5	6,93	Nonan	102650443	7,78
6	7,94	4-Okten	67246501	5,10
7	8,36	Dekan	166118232	12,59
8	9,53	5-Undeken	96245661	7,30
9	9,95	1-Dekanol	82250952	6,24
10	13,26	Tridekan	31110291	2,36

Wśród produktów gazowych wydzielanych podczas wytłaczania PE w 300 °C/600 min⁻¹ obserwowano piki pochodzące od alkanów, alkenów i dekanolu (Tabela 22). W najmniejszej ilości wydzielany był tridekan, a w największej 3-heksen.

1.5.1.2. Konfiguracja ślimaka zawierająca cztery strefy ugniatająco-mieszające (KŚ 4)

Tabela 23. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wytłaczania polietylenu (PE-KŚ4-140-200).

Lp.	Czas retencji tr [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,36	Etanodiol	75589	6,82
2	4,46	2-Pentanon	698547	63,04
3	5,19	Butanodiol	102351	9,24
4	6,76	Propanodiol	72449	6,54
5	10,95	1-Undeken	124374	11,22
6	11,78	3-Metylo-1-Undeken	34843	3,14

Produkty gazowe powstałe w wyniku wytłaczania PE z zastosowaną konstrukcją ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi w temperaturze 140 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹ obejmowały alkohole wielowodorotlenowe (diole), 2-pentanon, 1-undeken i 3-metylo-1-undeken (Tabela 23). Zaobserwowano największe wydzielanie 2-pentanonu, a najmniejsze 3-metylo-1-undekenu.

WYNIKI

Tabela 24. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polietylenu (PE-KŚ4-140-400).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,38	Etanodiol	160991	10,89
2	4,46	2-Pentanon	556113	37,60
3	5,01	3-Penten-2-on	56857	3,84
4	5,20	Butanodiol	77791	5,26
5	6,78	Propanodiol	107685	7,28
6	7,24	2-Nonen	130306	8,81
7	10,96	1-Undeken	291600	19,72
8	12,46	2,6,10-Trimetylododekan	97534	6,60

Podczas analizy produktów gazowych próbki wyłaczanej w 140 °C/400 min⁻¹ zidentyfikowano alkan, alkeny, a także związki zawierające tlen w swojej strukturze (Tabela 24). Zaobserwowano najmniejsze wydzielanie 2,6,10-trimetylododekanu, a największe 2-pentanonu.

WYNIKI

Tabela 25. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wytlaczania polietylenu (PE-KŚ4-140-600).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,37	Etanodiol	401210	8,79
2	4,46	2-Pentanon	875544	19,17
3	6,43	3-Etyloheptan	823235	18,03
4	6,78	Propanodiol	525392	11,50
5	6,93	Nonan	207243	4,54
6	7,24	2-Nonen	231362	5,07
7	8,35	Dekan	211634	4,63
8	8,94	1-Deken	112846	2,47
9	9,23	Undekan	308905	6,76
11	10,96	1-Undeken	506413	11,09
12	11,38	5-Etylodekan	235639	5,16
13	11,78	3-Metylo-1-Undeken	127271	2,79

W wyniku analizy produktów gazowych próbki wytłaczanej w temperaturze 140 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ z zastosowaną konstrukcją ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi obserwowano węglowodory i związki zawierające tlen w swojej strukturze (Tabela 25). Zaobserwowano najmniejsze wydzielanie 3-metylo-1-undekenu, a największe 2-pentanonu.

WYNIKI

Tabela 26. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polietylenu (PE-KŚ4-200-200).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,04	2-Butanon	1090423	18,90
2	4,46	2-Pentanon	2934398	50,86
3	4,99	3-Penten-2-on	1744231	30,23

W wyniku analizy produktów gazowych PE wyłaczanego w temperaturze 200 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹ zidentyfikowano piki pochodzące od ketonów (Tabela 26). W największej ilości był wydzielany 2-pentanon, a w najmniejszej 2-butanon.

Tabela 27. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania Polietylenu (PE-KŚ4-200-400).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	3,86	4-Penten	2641057	25,34
2	4,03	2-Butanon	1380727	13,25
3	4,46	2-Pentanon	4560669	43,76
4	4,98	3-Penten-2-on	1840549	17,66

Produkty gazowe PE wyłaczanego w 200 °C /400 min⁻¹ zostały zidentyfikowane jako ketony i alken (Tabela 27). Większość tych związków składała się z łańcucha złożonego z C₅. W największej ilości wydzielany był 2-pentanon, a w najmniejszej 2-butanon.

WYNIKI

Tabela 28. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polietylenu (PE-KŚ4-200-600).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	6,46	3-Etyloheptan	5834123	21,24
2	6,78	Propanodiol	3932110	14,32
3	6,93	Nonan	2298406	8,37
4	7,92	4-Okten	1415973	5,15
5	8,36	Dekan	1534368	5,59
6	8,71	3-Metylononan	1041389	3,79
7	8,95	1-Deken	988666	3,60
8	9,96	1-Dekanol	4965786	18,08
9	10,97	1-Undeken	2323364	8,46
10	11,39	5-Etylodekan	1953964	7,11
11	11,79	3-Metylo-1-Undeken	648347	2,36
12	12,23	Dodekan	531572	1,94

Podczas analizy lotnych związków wydzielanych w trakcie procesu wyłaczania próbki PE z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi w temperaturze 200 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ obserwowano piki pochodzące od alkanów, alkenów i alkoholi (Tabela 28). W najmniejszej ilości wydzielany był dodekan, a w największej 1-dekanol.

WYNIKI

Tabela 29. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polietylenu (PE-KŚ4-300-200).

Lp.	Czas retencji tr	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,46	2-Pentanon	5719988	9,42
2	4,96	3-Penten-2-on	1377210	2,27
3	6,79	Propanodiol	6656094	10,96
4	6,93	Nonan	3809945	6,28
5	8,36	Dekan	9323810	15,36
6	8,95	1-Deken	11852045	19,52
7	9,96	1-Dekanol	5111760	8,42
8	10,66	1-Undeken	4689550	7,72
9	11,38	5-Etylodekan	1120868	1,85
10	12,23	Dodekan	1452604	2,39
11	13,27	Tridekan	3051323	5,03
12	15,04	Pentadekan	1744130	2,87
13	16,32	Heksadekan	1241499	2,05
14	18,67	Nonadekan	3557080	5,86

Na chromatogramie lotnych produktów wyłaczania próbki wyłaczanej w 200 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ z zastosowaną konstrukcją ślimaka składającą się z czterech stref ugniatająco-mieszających w większości obserwowano piki pochodzące od alkanów (Tabela 29). Licznie występowały alkany z łańcuchem o długości większej niż C₁₀. Zaobserwowano najmniejsze wydzielanie 5-etylodekanu, a największe 1-dekenu.

WYNIKI

Tabela 30. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polietylenu (PE-KŚ4-300-400).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,46	2-Pentanon	1789367	4,28
2	4,97	3-Penten-2-on	1819525	4,36
3	6,44	3-Etyloheptan	1568210	3,75
4	6,78	Propanodiol	3759682	9,00
5	6,93	Nonan	7378627	17,67
6	8,35	Dekan	4392997	10,52
7	8,92	1-Deken	7459939	17,86
8	10,66	1-Undeken	3493287	8,36
9	11,38	5-Etylodekan	2749393	6,58
10	12,23	Dodekan	1613446	3,86
11	13,27	Tridekan	286500	0,69
12	15,04	Pentadekan	1925078	4,61
13	17,52	Heptadekan	3086156	7,39
14	18,67	Nonadekan	442316	1,06

Analiza produktów gazowych próbki wyłaczanej z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi w temperaturze 300 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min⁻¹ pozwoliła na obserwację głównie węglowodorów (Tabela 30). Są to głównie alkany składające się z ponad C₁₀. Zaobserwowano najmniejsze wydzielanie tridekanu, a największe 1-dekenu.

WYNIKI

Tabela 31. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polietylenu (PE-KŚ4-300-600).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,99	3-Penten-2-on	3252024	6,78
2	6,45	3-Etyloheptan	4151734	8,65
3	6,78	Propanodiol	2905209	6,06
4	6,93	Nonan	1744130	3,64
5	7,24	2-Nonen	1497841	3,12
6	8,36	Dekan	2251759	4,69
7	8,7	3-Metylononan	6068199	12,65
8	8,95	1-Deken	5800365	12,09
9	9,96	1-Dekanol	3754656	7,83
10	10,67	1-Undeken	8414047	17,54
11	10,97	1-Undeken	1347052	2,81
12	11,39	5-Etylodekan	1849683	3,86
13	12,23	Dodekan	2447814	5,10
14	13,27	Tridekan	884631	1,84
15	13,68	Tetradekan	583052	1,22
16	15,04	Pentadekan	547868	1,14
17	16,32	Heksadekan	479157	1,00

Podczas analizy gazowych produktów procesu wyłaczania PE w temperaturze 300 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ z zastosowaną konstrukcją ślimaka składającą się z czterech stref ugniatająco-mieszających zidentyfikowano alkany, alkeny i alkohole (Tabela 31). W najmniejszej ilości wydzielany był heksadekan, a w największej 1-undeken.

1.5.2. Omówienie analizy produktów gazowych PE

W przeprowadzonych analizach produktów gazowych podczas przetwarzania PE za pomocą GC/MS wykryto wiele związków organicznych. Były to głównie węglowodory, takie jak alkany i alkeny, obserwowano również ketony, alkohole i związki rozgałęzione. Produkty gazowe jakie powstają podczas wytlaczania PE, są przede wszystkim związane z budową polimeru. Jednak w wyniku obecnego w atmosferze tlenu obserwowano również związki, które miały obecny tlen w swojej strukturze. Produkty gazowe próbek powstałych w trakcie wytlaczania z zastosowaną konstrukcją ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi były bardziej złożonymi mieszaninami. W tych próbkach obserwowano więcej związków o długości łańcucha większej niż C₁₀. Licznie występowały diole i związki rozgałęzione (np. 3-metylo-1-undeken, 5-etylodekan). Podczas wytlaczania LDPE zaobserwowano większą ilość wydzielanych substancji przy zastosowaniu konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi. W większości przypadków ilość produktów gazowych była też związana z podwyższoną prędkością obrotową ślimaków i wyższą temperaturą wytlaczania. Charakterystycznymi związkami świadczącymi o zajściu degradacji w trakcie procesu wytlaczania dla LDPE są alkohole a w mniejszym stopniu diole, związki rozgałęzione oraz alkany o długości łańcucha większej niż C₁₃.

Rozpatrując degradację polimeru należy pamiętać o tym, że ilość powstających węglowodorów jest związana z jego strukturą. W procesie wytlaczania w warunkach niekorzystnych dla tworzywa bardziej podatne na degradację są struktury nieuporządkowane oraz rozgałęzione. W niektórych przypadkach o stabilności termicznej tworzywa decydują dodatki, przez co analiza gazowych produktów rozpadu może być utrudniona. Poza tym na ilość i jakość powstających węglowodorów mają również wpływ takie czynniki jak: izomeria konfiguracyjna, sekwencja merów w łańcuchu, taktyczność, polidispersyjność, ciężar cząsteczkowy, a także w niektórych przypadkach stopień usieciowania. Proces autoutleniania poliolefin, a w tym PE w trakcie procesu wytlaczania prowadzi do włączenia tlenu w strukturę polimeru, skrócenie i pęknięcie łańcucha, a także może prowadzić do sieciowania łańcucha. W związku z tym reakcja PE z tlenem pochodzącym z powietrza może doprowadzić do powstania takich związków jak kwasy karboksylowe, ketony czy alkohole. Obecność ketonów tłumaczy fakt, że do polimeryzacji stosuje się często ketonowe środki przenoszące łańcuch, które

WYNIKI

w wyniku jego dalszego przetwarzania mogą zostać uwolnione w postaci lotnych związków. Powstawanie niektórych gazowych produktów wytlaczania przypisuje się przegrzaniu tworzywa [199].

Metodę GC/MS wykorzystali m. in. Stasiak i wsp. [143] identyfikując lotne związki organiczne uwalniane podczas wytlaczania z rozdmuchem folii PE. Zidentyfikowali węglowodory, głównie alkany o liczbie atomów węgla od C_{11} do C_{24} . Stwierdzili, że wpływ na to miała temperatura wytlaczania. Vilberga i wsp. [144,200] wytlaczali LDPE w $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $320\text{ }^{\circ}\text{C}$. Adsorbowali produkty gazowe wydzielające się w trakcie wytlaczania na stałym adsorbencie Tenax, następnie przeprowadzili desorpcję termiczną i analizowali za pomocą GC/MS. Zauważyli, że związki lotne powstające w trakcie procesu wytlaczania są źródłem nieprzyjemnego zapachu i ich ilość zależała od temperatury wytlaczania. W niższej temperaturze otrzymali mniej związków, które identyfikowali jako ketony (np. 2-pentanon, 3-heksanon, 3-penten-2-on), aldehydy (np. butanal, pentanal, heksanal) i kwasy karboksylowe (np. kwas mrówkowy, propanowy, pentanowy, butanowy), a w większości węglowodory. W pracy Hodgsona i wsp. [199] opisane są badania Gregory'ego, w których badał wytlaczanie LDPE w zakresie temperatur od $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $315\text{ }^{\circ}\text{C}$. Czas przebywania wewnątrz układu uplastyczniającego, czyli prędkość obrotowa ślimaków i długość układu uplastyczniającego, a tym samym jego konfiguracja spowodowała degradację termooksydacyjną. Proces ten przyczynił się do otrzymania szeregu gazowych produktów, przy czym więcej związków otrzymano dla procesu prowadzonego w wyższych temperaturach wytlaczania. W badaniu Hoffa i Jacobssona [131] przetwarzali LDPE w temperaturze od $264\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $289\text{ }^{\circ}\text{C}$, dzięki czemu obserwowali pojawienie się 44 związków. Zidentyfikowali węglowodory, alkohole, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe i związki cykliczne. Spośród tych związków aż 16 zawierało w swojej strukturze tlen. Najczęściej pojawiającym się związkiem był kwas mrówkowy. Andersson [124,201–203] prowadził szereg badań poświęconych degradacji polietylenu w trakcie procesu wytlaczania folii. W swoich pracach ze związków lotnych zidentyfikował ketony (np. propanon, 2-butanon, 2-pentanon, 2-heptanon), aldehydy liniowe C_2 do C_{12} i kwasy karboksylowe C_2 do C_{12} . Dłuższy czas przetwarzania powodował wzrost ilości produktów degradacji. Wraz ze wzrostem temperatury procesu wytlaczania i/lub czasu ekspozycji na tlen (powietrze) następuje przesunięcie produktów degradacji wytlaczania w stronę krótszych łańcuchów węglowych C_2 i C_4 . Z badań Anderssona można

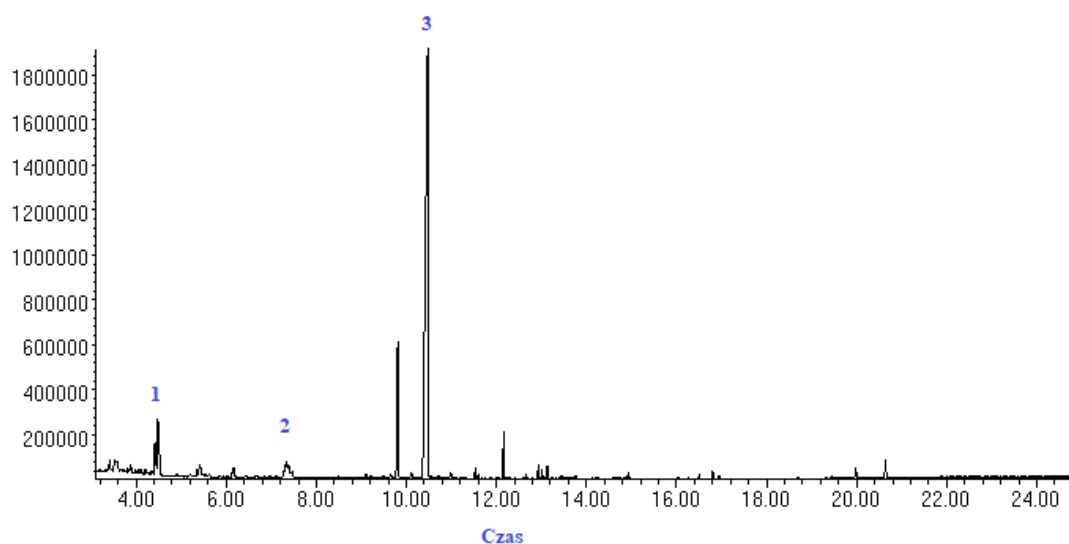
WYNIKI

wyciągnąć wniosek, że degradacja polietylenu zachodząca w układzie uplastyczniającym wytłaczarki, obok degradacji termomechanicznej, jest zależna od ilości tlenu obecnego w układzie. Fernandes i wsp. podczas procesu wytłaczania polimerów termoplastycznych zidentyfikowali lotne produkty jako węglowodory, aldehydy, ketony i alkohole. Obserwowano między innymi takie substancje jak butanal, pentanal, pentanon, heksanon, heptanon. Dodatkowo potwierdzili że ilość uwalniania związków zależy od temperatury wytłaczania [204]. W innym badaniu wytłaczania folii PE stwierdzono, że poziomy produktów wskaźnikowych procesu wytłaczania, takich jak kwasy dikarboksyłowe, korelują liniowo ze spadkiem masy cząsteczkowej polimeru, a co za tym idzie postępującą degradacją [205]. Chen i wsp. [206] przeprowadzili analizę przy użyciu headspace-GC/MS 8 rodzajów PE pochodzących z recyklingu i 6 rodzajów nieprzetworzonego HDPE i LDPE. Wykryto 47 lotnych produktów organicznych, zidentyfikowanych jako węglowodory alifatyczne, dodatki do tworzyw i zanieczyszczenia. Badanie to pozwoliło określić 16 substancji, dzięki którym można odróżnić PE pochodzący z recyklingu od nieprzetworzonego. Zasadniczą różnicą pomiędzy tymi rodzajami tworzyw jest ilość węglowodorów alifatycznych. Związki takie jak dekan, tridekan, tetradekan, heksadekan, oktadekan, rozgałęzione alkany, rozgałęzione alkeny i inne węglowodory zostały uznane za produkty degradacji. W pracy Hakkarainen i wsp. [207] przedstawiono analizę GC/MS folii PE wystawionych na działanie promieniowania UV ($\lambda = 280\text{--}359\text{ nm}$), a następnie ogrzewanych przez pięć tygodni w temperaturze 80 °C. Zidentyfikowali produkty degradacji oksydacyjnej, takie jak ketony, kwasy karboksylowe i furanony.

1.5.3. Produkty gazowe PLA

1.5.3.1. Konfiguracja ślimaka zawierająca dwie strefy ugniatająco-mieszające (KŚ 2)

Na rysunku 53 przedstawiono przykładowy chromatogram produktów gazowych powstałych podczas wytłaczania PLA z zastosowaniem konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających w temperaturze 210 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹.



Rysunek 53. Chromatogram GC/MS produktów gazowych próbki PLA-KŚ2-210-200, gdzie: 1) 2-Pentanon; 2) Cyklopentanon; 3) Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion.

WYNIKI

Tabela 29. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ2-210-200).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,48	2-Pentanon	7126109	8,59
2	7,33	Cyklopentanon	1773841	2,14
3	10,47	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	74085702	89,28

W produktach gazowych próbki PLA wyłaczanej z zastosowaniem konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających w temperaturze 200 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹ zaobserwowano ketony i cyklopentanon (Tabela 29). W największej ilości wydzielany był 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion, czyli laktyd, a w najmniejszej cyklopentanon.

Tabela 30. Produkty gazowe otrzymane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ2-210-400).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,46	2-Pentanon	6542264	22,61
2	7,31	Cyklopentanon	2240128	7,74
3	10,41	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	20150589	69,65

Podczas analizy produktów gazowych próbki PLA wyłaczanej z zastosowanej konstrukcji ślimaka składającej się z dwóch stref ugniatająco-mieszających w 210 °C, przy 400 min⁻¹ zaobserwowano na chromatogramach ketony (2-pentanon i 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion), a także cyklopentanon (Tabela 30). Zaobserwowano najmniejsze wydzielanie cyklopentanonu, a największe 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dionu.

WYNIKI

Tabela 31. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ2-210-600).

Lp.	Czas retencji tr [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,47	2-Pentanon	6109953	22,78
2	7,31	Cyklopentanon	2733363	10,19
3	10,4	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	17192686	64,09
4	10,96	2-Heksanon	789521	2,94

Na chromatogramie lotnych produktów wyłaczania próbki PLA z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi w temperaturze 210 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ zarejestrowano piki 2-pentanonu, cyklopentanonu, 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dionu, 1-dekenu i 2-heksanonu (Tabela 31). Zaobserwowano największe wydzielanie dla 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dionu, a najmniejsze dla 2-heksanonu.

Tabela 32. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ2-230-200).

Lp.	Czas retencji tr [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,49	2-Pentanon	7108033	11,56
2	7,33	Cyklopentanon	6050002	9,84
3	10,46	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	46368015	75,38
4	10,98	1-Heksanon	1986905	3,23

W produktach gazowych próbki PLA wyłaczanej w 230 °C, przy 200 min⁻¹ obserwowano ketony i związek cykliczny (Tabela 32). Związki te oprócz cyklopentanonu zawierały tlen w swojej strukturze. Zaobserwowano najmniejsze wydzielania dla heksan-1-onu, a największe dla 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dionu.

WYNIKI

Tabela 33. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wytlaczania polilaktydu (PLA-KŚ2-230-400).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,04	2-Butanon	1784530	18,26
2	4,47	2-Pentanon	6624178	67,78
3	10,37	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	1364095	13,96

Podczas analizy produktów gazowych PLA wytłaczanego w 230 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 400 min⁻¹ obserwowano piki pochodzące od ketonów (Tabela 33). W najmniejszej ilości wydzielany był 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion, a w największej 2-pentanon.

Tabela 34. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wytlaczania polilaktydu (PLA-KŚ2-230-600).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,48	2-Pentanon	6602287	14,22
2	7,33	Cyklopentanon	7056674	15,20
3	10,44	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	32776915	70,59

Podczas analizy produktów gazowych próbki PLA wytłaczanej z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwoma strefami ugniatająco-mieszającymi w temperaturze 230 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ zidentyfikowano mieszaninę związków organicznych (Tabela 34). Zaobserwowano najmniejsze wydzielanie 2-pentanonu, a największe 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dionu.

WYNIKI

Tabela 35. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ2-250-200).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	3,48	Kwas butanowy	8285286	10,19
2	4,49	2-Pentanon	7285328	8,96
3	6,99	Pentanol	5097249	6,27
4	7,33	Cyklopentanon	18047910	22,19
5	10,43	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	32159573	39,54
6	11,62	2,2-Dimetylo-1,3-dioksolan	10450256	12,85

Na chromatogramie lotnych produktów próbki PLA wyłaczanej w 250 °C, przy 200 min⁻¹ obserwowano piki ketonów, kwasu butanowego, pentanolu, cyklopentanonu i 2,2-dimetylo-1,3-dioksolanu (Tabela 35). Zaobserwowano największe wydzielanie 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dionu. W najmniejszej ilości wydzielany był pentanol.

WYNIKI

Tabela 36. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ2-250-400).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,31	1,3-Dioksolan	4341400	4,17
2	4,48	2-Pentanon	8290992	7,97
3	5,78	2-Butanol	3544507	3,41
4	6,98	Pentanol	8099428	7,78
5	7,30	2-Deken	14668786	14,09
6	7,32	Cyklopentanon	17535663	16,85
7	9,14	Kwas pentanowy	4694990	4,51
8	9,23	Undekan	4302895	4,13
9	10,43	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	26594605	25,55
10	11,62	2,2-Dimetylo-1,3-dioksolan	11999168	11,53

Podczas analizy produktów gazowych próbki PLA wyłaczanej w 250 °C przy 400 min⁻¹ obserwowano alkan, alken, ketony i alkohole. Ponadto na chromatogramie zarejestrowano piki pochodzące od 1,3-dioksolanu, cyklopentanonu, kwasu pentanowego i 2,2-dimetylo-1,3-dioksolanu (Tabela 36). W najmniejszej ilości wydzielany był butanol, a największej 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dionu.

WYNIKI

Tabela 37. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ2-250-600).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,33	1,3-Dioksolan	18496477	9,40
2	4,46	2-Pentanon	7132838	3,63
3	7,31	Cyklopentanon	49986469	25,41
4	9,12	Kwas pentanowy	15345156	7,80
5	10,47	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	81989794	41,68
6	10,82	Dodekan	6275394	3,19
7	11,61	2,2-Dimetylo-1,3-dioksolan	10780274	5,48
8	13,65	Tetradekan	6694144	3,40

W produktach gazowych powstających podczas wyłaczania PLA z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z dwiema strefami ugniatająco-mieszającymi w temperaturze 250 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ zarejestrowano piki pochodzące od alkanów i ketonów (Tabela 37). Obserwowano również takie związki jak 1,3-dioksolan, cyklopentanon, kwas pentanowy i 2,2-dimetylo-1,3-dioksolan. W najmniejszej ilości wydzielany był dodekan, a w największej 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion.

1.5.3.2. Konfiguracja ślimaka zawierająca cztery strefy ugniatająco-mieszające (KŚ 4)

Tabela 38. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ4-210-200).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	3,47	Kwas butanowy	2798261	2,62
2	4,47	2-Pentanon	6851812	6,40
3	7,32	Cyklopentanon	11588070	10,83
4	10,47	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	85755567	80,15

Podczas analizy produktów gazowych próbki PLA wyłaczanej z zastosowaniem konstrukcji ślimaka składającej się z czterech stref ugniatająco-mieszających w temperaturze 250 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ obserwowano piki ketonów, kwasu karboksylowego i związku cyklicznego (Tabela 38). W najmniejszej ilości wydzielany był 2-propen-1-olu, a największej 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion.

WYNIKI

Tabela 39. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ4-210-400).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,47	2-Pentanon	6807285	5,71
2	7,31	Cyklopentanon	10381274	8,71
3	10,47	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	102002452	85,58

W produktach gazowych powstałych podczas wyłaczania PLA w 210 °C/400 min⁻¹ stwierdzono obecność ketonów i cyklopentanonu (Tabela 39). Zaobserwowano najmniejsze wydzielanie 2-pentanonu, a największe 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dionu.

Tabela 40. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ4-210-600).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,32	1,3-Dioksolan	17151293	11,89
2	4,47	2-Pentanon	6558608	4,55
3	7,31	Cyklopentanon	33971085	23,55
4	10,46	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	86556982	60,01

Wśród produktów gazowych próbki PLA wyłaczanej w temperaturze 210 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 600 min⁻¹ obserwowano mieszaninę związków organicznych (Tabela 40). W najmniejszej ilości wydzielana był 2-pentanon, a w największej 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion.

WYNIKI

Tabela 41. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ4-230-200).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,46	2-Pentanon	7028756	22,15
2	7,30	Cyklopentanon	2322807	7,32
3	10,4	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	22385441	70,53

W wyniku analizy produktów gazowych próbki PLA wyłaczanej w 230 °C przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹ obserwowano piki pochodzące w większości od związków zawierających tlen w swojej strukturze (Tabela 41). Oprócz tego obserwowano cyklopentanon. Zaobserwowano najmniejsze wydzielanie cyklopentanonu, a największe 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dionu.

Tabela 42. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ4-230-400).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,46	2-Propanon	6675805	8,24
2	7,30	Cyklopentanon	17021527	21,00
3	10,43	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	48441012	59,77
4	10,96	2-Heksanon	1786904	2,20
5	11,59	2,2-Dimetylo-1,3-dioksolan	7122262	8,79

Z analizy produktów gazowych próbki wyłaczanej 230 °C/400 min⁻¹ obserwowano ketony, cyklopentanon i 2,2-dimetylo-1,3-dioksolan (Tabela 42). W największej ilości wydzielany był 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion, a w najmniejszej 2-heksanon.

WYNIKI

Tabela 43. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ4-230-600).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,34	1,3-Dioksolan	28001854	19,49
2	4,49	2-Pentanon	6621163	4,61
3	7,30	Cyklopentanon	27043481	18,82
4	8,50	5-Heksen-2-ol	12900401	8,98
5	9,13	Kwas pentanowy	4798340	3,34
6	10,44	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	56532509	39,34
7	11,60	2,2-Dimetylo-1,3-dioksolan	5208861	3,62
8	13,65	Tetradekan	2592969	1,80

Produkty gazowe wydzielone podczas wyłaczania PLA z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi 230 °C/600 min⁻¹ zawierały mieszaninę związków organicznych (Tabela 43). Zaobserwowano najmniejsze wydzielanie tetradekanu, a największe 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dionu.

WYNIKI

Tabela 44. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ4-250-200).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,33	1,3-Dioksolan	10211549	11,08
2	4,47	2-Pentanon	7458532	8,10
3	6,97	Pentanol	8964169	9,73
4	7,31	Cyklopentanon	16462744	17,87
5	7,63	Kwas propanowy	3846276	4,17
6	10,41	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	29928360	32,48
7	11,61	2,2-Dimetylo-1,3-dioksolan	15258974	16,56

Na chromatogramie produktów gazowych próbki PLA wyłaczanej w temperaturze 250 °C, przy prędkości obrotowej ślimaków 200 min⁻¹ zidentyfikowano między innymi piki pochodzące od alkoholu, ketonów, kwasu karboksylowego. Ponadto obserwowano takie związki jak 1,3-dioksolan, cyklopentanon, 2,2-dimetylo-1,3-dioksolan. W najmniejszej ilości wydzielany był kwas propanowy, a w największej 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion (Tabela 44).

WYNIKI

Tabela 45. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ4-250-400).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,31	1,3-Dioksolan	21957865	14,83
2	4,46	2-Pentanon	7744056	5,23
3	5,78	2-Butanol	9313160	6,29
4	6,40	1,3-Dioksan	7609567	5,14
5	6,96	Pentanol	10490624	7,08
6	7,30	Cyklopentanon	26824526	18,11
7	9,12	Kwas pentanowy	5162156	3,49
8	10,42	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	39461566	26,65
9	11,60	2,2-Dimetylo-1,3-dioksolan	19520005	13,18

Podczas analizy produktów gazowych próbki PLA wyłaczanej 250 °C/400 min⁻¹ zidentyfikowano w większości związki zawierające tlen w swojej strukturze, takie jak alkohole i ketony (Tabela 45). Obserwowano również 1,3-dioksolan, cyklopentanon, kwas karboksylowy i 2,2-dimetylo-1,3-dioksolan. W najmniejszej ilości wydzielany był kwas pentanowy, a w największej 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion.

WYNIKI

Tabela 46. Produkty gazowe wydzielane podczas procesu wyłaczania polilaktydu (PLA-KŚ4-250-600).

Lp.	Czas retencji t_R [min]	Związek	Powierzchnia pod pikiem	Zawartość [%]
1	4,32	1,3-Dioksolan	33111100	18,74
2	4,40	2-Pentanon	7344481	4,16
3	5,78	2-Butanol	11425282	6,47
4	6,41	1,3-Dioksan	21218005	12,01
5	6,96	Pentanol	6901223	3,91
6	7,30	Cyklopentanon	52617601	29,78
7	9,12	Kwas pentanowy	4771361	2,70
8	10,45	3,6-Dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion	31177526	17,64
9	11,60	2,2-Dimetylo-1,3-dioksolan	8145885	4,61

Podczas analizy gazowych produktów próbki PLA wyłaczanej z zastosowaniem konstrukcji ślimaka z czterema strefami ugniatająco-mieszającymi w temperaturze 250 °C, przy prędkości obrotowej 600 min⁻¹ obserwowano mieszaninę związków organicznych (Tabela 46). Zaobserwowano najmniejsze wydzielanie kwasu pentanowego, a największe cyklopentanonu.

1.5.4. Omówienie analizy produktów gazowych PLA

Podczas analiz produktów gazowych powstających podczas wyłaczania PLA zidentyfikowano mieszaninę związków zawierającą alkohole, ketony, kwasy karboksylowe i związki cykliczne. Jednym z najważniejszych zidentyfikowanych związków był 3,6-dimetylo-1,4-dioksano-2,5-dion (dimer kwasu mlekowego), czyli laktyd. Związek, ten był wydzielany w największej ilości podczas wyłaczania PLA, a może pochodzić z transestryfikacji wewnątrzcząsteczkowej, depolimeryzacji lub procesów oksydacyjnych. Charakterystycznymi związkami dla PLA były również 2-pentanon i cyklopentanon. Związki te obserwowano we wszystkich wariantach

WYNIKI

wytłaczania PLA. Ponadto, w próbkach PLA obserwowano też 1,3-dioksan, 1,3-dioksolan, 2,2-dimetylo-1,3-dioksolan związki te świadczyły o wystąpieniu degradacji w trakcie procesu wytłaczania. Więcej pików na chromatogramie otrzymano dla próbek PLA wytłaczanych z zastosowaniem wyższej prędkości obrotowej ślimaków (600 min^{-1}) i przy wyższej temperaturze wytłaczania ($250 \text{ }^\circ\text{C}$). Konstrukcja ślimaka też miała wpływ na ilość sygnałów na chromatogramie, jednak nie tak duży jak w LDPE. Podczas wytłaczania LDPE obserwowano większą liczbę sygnałów na chromatogramach, co jest związane z budową tworzywa, a wynika to z większej ilości łańcuchów bocznych niż w PLA. Ponadto podczas wytłaczania PLA obserwowano mniej związków o prostym łańcuchu węglowodorowym takim jak alkany i alkeny, niż w trakcie wytłaczania LDPE.

Degradacja termiczna PLA zachodzi głównie w wyniku przypadkowych rozcięć łańcuchów w wyniku reakcji nierodnikowych wzdłuż grzbietu polimeru. W zależności od punktu w szkielecie, w którym zachodzi ta reakcja, produktem końcowym może być cząsteczka laktydu, pierścień z więcej niż dwiema powtarzającymi się jednostkami lub aldehyd octowy i tlenek węgla [186]. Monomery powstałe w wyniku transestryfikacji pojedynczego łańcucha mogą rozprzestrzenić się na wszystkie łańcuchy w układzie. Transestryfikacja podlega reakcjom rozszczepienia i rekombinacji. Końcowa grupa hydroksylowa w PLA uczestniczy głównie w degradacji polimeru prowadząc do reakcji molekularnych i rodnikowych. Degradacja PLA może powodować uszkodzenie urządzenia przetwórczego przez uwalniany się lotny laktyd [184]. W wyniku zachodzących zmian w urządzeniu przetwórczym mogą powstać aldehydy (heksanal, heptanal, octanal, nonanal, dekanal) w wyniku reakcji transestryfikacji. W wyniku hydrolizy grup estrowych obserwuje się powstawanie alkoholi [208].

Ubeda i wsp. [209] prowadzili analizy za pomocą GC/MS migracji PLA do płynów imitujących żywność. W badaniach zidentyfikowano 15 związków lotnych, wśród których były 2-pentanol, cyklopentanon, aldehydy i laktyd. Inne związki wykryte w próbkach to cyklopentanon, undekan i nonanal. Powstawanie cyklopentanonu można wytłumaczyć rodnikową reakcją pomiędzy aldehydami i ketonami. Undekan może być związkiem stosowanym w procesie polimeryzacji PLA lub produktem degradacji z dodatków lub substancji pomocniczych w przetwórstwie. Nonanal może powstawać w reakcjach transestryfikacji. Byrley i wsp. [210] analizowali kopolimer akrylonitryl-butadien-styrenu (ABS) i PLA (w formie granulatu i proszku) w trakcie wytłaczania

WYNIKI

filamentów do drukarki 3D. Podczas analizy gazowych produktów procesu wytłaczania PLA obserwowano m. in.: benzen, laktyd, butanol, aceton, dodekanol, kwas octowy, heksanol, fenol. Salazar i wsp. [208] identyfikowali lotne związki organiczne w trakcie przetwarzania PLA. W tym celu korzystali z GC/MS. Stwierdzili, że produktami gazowymi są aldehyd octowy, laktyd i pierścieniowe oligomery o różnej wielkości, które są produktami pierwotnej degradacji.

V PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedmiotem pracy było określenie wpływu zmiennych warunków przetwarzania tworzyw polimerowych na zmiany właściwości mechanicznych, reologicznych i termicznych LDPE i PLA w wyniku obróbki przy użyciu wyciarki dwuślimakowej współbieżnej. Zastosowano trzy zmienne procesu. Jedną z nich była konstrukcja ślimaka układu uplastyczniającego (dwie lub cztery strefy ugniatająco-mieszające). Zmienną stanowiła również prędkość obrotowa ślimaków (200 min^{-1} , 400 min^{-1} , 600 min^{-1}). Ostatnim zmiennym parametrem była temperatura wytłaczania identyczna na wszystkich strefach wyciarki, włącznie z głowicą. Temperatury ustalono indywidualnie dla każdego tworzywa na podstawie specyfikacji producenta (LDPE: $140 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$; PLA: $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $230 \text{ }^\circ\text{C}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$). Po każdej zmianie parametru oceniano, wpływ na właściwości materiału oraz czy obserwowane zmiany mogą świadczyć o procesie degradacji. Opracowano metodę pobierania i analizy produktów gazowych w trakcie procesu wytłaczania w celu sprawniejszej optymalizacji procesu.

Przetwarzanie tworzyw polimerowych zmienia ich właściwości termiczne oraz mechaniczno-reologiczne w wyniku zajścia procesu degradacji. Jest to wynikiem złożonej równowagi pomiędzy zmiennymi warunkami prowadzenia procesu i właściwościami zastosowanego rodzaju i gatunku tworzywa. Na ostateczny stan tworzywa wpływają następujące składowe: naprężenia w trakcie procesu wytłaczania, temperatury wytłaczania, czas przebywania tworzywa w układzie uplastyczniającym, a także konstrukcja ślimaka całej linii procesowej.

Pomiary właściwości mechanicznych, termicznych, reologicznych oraz analiza produktów gazowych w trakcie procesu wytłaczania mogą być stosowane do oceny procesu degradacji. Degradacja jest procesem wysoce nieliniowym. Rozpoczyna się od rozerwania dłuższych łańcuchów ze względu na większe prawdopodobieństwo splątania. Krótsze łańcuchy są bardziej mobilne i szepiają makrorodniki, zwiększając masę cząsteczkową poprzez rozgałęzienia łańcuchów. Wyższe profile temperaturowe zwiększają te efekty. Następstwem tego jest redukcja zarówno dłuższych, jak i krótszych łańcuchów, zawężenie polidispersyjności i zwiększenie średniej masy cząsteczkowej.

Wyniki badań właściwości mechanicznych i termicznych LDPE oraz PLA zawierały się w wąskim zakresie i były zbliżone do nieprzetworzonych tworzyw.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Świadczy to o podobnej wielkości kryształów tworzyw w stosunku do nieprzetworzonego materiału. Ocenę stałego produktu wytlaczania najlepiej określić za pomocą analizy masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) lub na podstawie masy cząsteczkowej. Te badania dostarczyły najwięcej cennych informacji o stałych produktach uzyskanych w różnych warunkach procesu wytłaczania.

Wyniki analiz produktów gazowych pokazują, że degradacja różnych polimerów powoduje emisję lotnych związków organicznych. Analiza produktów gazowych powstających podczas procesu wytłaczania dostarcza informacji o degradacji i umożliwia monitorowanie jej postępu. Budowa polimeru ma wpływ na tworzenie lotnych produktów degradacji. Rodzaj i ilość gazowych produktów procesu wytłaczania tworzyw jest związane ze strukturą chemiczną polimeru i stosowanymi warunkami przetwarzania. Zmiany parametrów w trakcie procesu wytłaczania miały wpływ na ilość i rodzaj wydzielanych lotnych produktów wytłaczania. Podczas wytłaczania LDPE w przy zastosowaniu konstrukcji ślimaka złożonej z czterech stref ugniatająco-mieszających, przy najwyższej temperaturze wytłaczania (300 °C) i przy najwyższych obrotach ślimaka (600 min⁻¹) obserwowano alkanany o długich łańcuchach węglowodorowych (powyżej C₁₀), alkohole (w tym diole) i związki z rozgałęzieniami bocznymi. Natomiast podczas wytłaczania PLA w najwyższych parametrach wytłaczania (konstrukcja ślimaka złożona z czterech stref ugniatająco-mieszających, 250 °C, 600 min⁻¹) obserwowano 1,3-dioksan, 1,3-dioksolan, 2,2-dimetylo-1,3-dioksolan. Wydzielanie powyższych związków świadczyło o procesie degradacji LDPE i PLA. Ilości poszczególnych produktów degradacji powstających podczas wytłaczania LDPE i PLA zależą głównie od temperatury wytłaczania. Na ilość i rodzaj produktów gazowych podczas wytłaczania mają wpływ wszystkie stosowane zmienne procesowe, czyli temperatura wytłaczania, konstrukcja ślimaka i prędkość obrotowa ślimaków. Analiza GC/MS jest prostą metodą, która na etapie procesu wytłaczania dostarcza informacji o wystąpieniu i stopniu degradacji tworzywa. Może być alternatywną metodą oceny stopnia degradacji względem analiz mechanicznych, termicznych i reologicznych przetwarzanego tworzywa.

Badania mechaniczne, reologiczne i termiczne są dobrze poznanymi metodami, które jednak w ograniczony sposób mogą dostarczyć informacji o wpływie procesów przetwórczych na materiał. Takie analizy wymagają przygotowania próbki i kondycjonowania jej przed badaniem. Natomiast chromatograficzny pomiar produktów

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

gazowych w trakcie procesu, może usprawnić kontrolę procesu wytłaczania, a tym samym jakość wytłaczanego materiału.

Dokonano zestawienia, które z zastosowanych parametrów przetwórczych są najbardziej korzystne dla wytłaczania PE i PLA, a które należy unikać, by zapobiec stratom materiału w trakcie przetwórstwa. Spośród trzech zmiennych procesowych największy wpływ na tworzywo polimerowe miała konstrukcja ślimaka, a najmniejszy prędkość obrotowa ślimaków. Ogólnie można stwierdzić, że dużo lepsze właściwości materiału można otrzymać przy ograniczeniu ilości stosowanych stref ugniatająco-mieszających. Efekt ten szczególnie dotyczył PLA. Dla LDPE najbardziej korzystnymi warunkami procesu wytłaczania okazała się temperatura wytłaczania 200 °C i prędkość obrotowa ślimaków 400 min⁻¹ z zastosowaną konstrukcją ślimaka składającą się z dwóch stref ugniatająco-mieszających. Przeprowadzone badania wskazują, że należy unikać przetwarzania PE w temperaturze 300 °C. Natomiast dla PLA optymalnymi parametrami przetwórczymi są temperatura wytłaczania 210 °C, prędkość obrotowa ślimaków 400 min⁻¹ i konstrukcja ślimaka składająca się z dwóch stref ugniatająco-mieszających. Przy przetwórstwie PLA zmiana prędkości wpływała znacząco na właściwości materiału. Łącuchy polimerowe podczas przetwarzania ulegają degradacji termicznej, termomechanicznej i oksydacyjnej, a nawet mogą ulec degradacji hydrolitycznej. Dzieje się tak pod wpływem wysokiej temperatury i ścinania, długiego czasu przebywania wewnątrz urządzenia oraz dużej zawartości wilgoci.

Degradacja tworzyw polimerowych zachodząca podczas procesu wytłaczania prowadzi do nieodwracalnych zmian właściwości mechanicznych, reologicznych i termicznych. W następstwie ma to wpływ na właściwości użytkowe. Degradacja w wyniku procesów przetwórczych jest skutkiem jednoczesnego działania wielu czynników takich jak temperatura, naprężenia mechaniczne, a także czas oddziaływania tych czynników. Chociaż nie można całkowicie uniknąć degradacji wywołanej procesem przetwórczym, niezwykle ważne jest zrozumienie, w jaki sposób wybór zmiennych procesowych wpływa na łańcuchy polimeru, aby zminimalizować degradację i powstawanie czasami szkodliwych produktów gazowych procesu wytłaczania. Degradacja tworzywa w trakcie procesu wytłaczania zależy od równowagi pomiędzy czterema podstawowymi parametrami (rodzaj tworzywa, temperatura wytłaczania, konstrukcja ślimaka układu uplastyczniającego, prędkość obrotowa ślimaków). Ogólnie można stwierdzić, że należy unikać dużych naprężeń ścinających

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

i że czas przebywania w układzie uplastyczniającym powinien być jak najkrótszy. Zakres przetwarzania tworzyw polimerowych jest wynikiem kompromisu pomiędzy przetwarzaniem materiału w możliwie najłagodniejszych i optymalnych warunkach, aby zminimalizować degradację, a uzyskaniem dobrej jakości produktu końcowego.

Otrzymane wyniki wskazują, że ważne jest, aby zrozumieć, które właściwości ulegają zmianie w wyniku przetwarzania tworzywa, a zatem mogą służyć jako wskaźniki do monitorowania degradacji. Zmiany degradacyjne najszybciej można ocenić za pomocą analizy produktów w trakcie procesu wyłaczania przy użyciu GC/MS. Jest to skuteczna metoda, która wskazuje potrzebę zmiany warunków przetwarzania. Natomiast analiza MFR oraz analiza masy cząsteczkowej są najlepszymi badaniami do pomiaru degradacji stałych produktów wyłaczania. Ponadto analiza masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) koreluje z wagowo średnim ciężarem cząsteczkowym (M_w). Właściwy dobór parametrów przetwarzania może zminimalizować degradację indukowaną procesem, co doprowadzi do zminimalizowania zmian właściwości (mechaniczne, reologiczne i termiczne) tworzywa. Ma to kluczowe znaczenie podczas przemysłowego przetwarzania produktów konsumenckich. Wyłaczarka dwuślimakowa współbieżna po właściwie dobranych parametrach wyłaczania to odpowiednie urządzenie do przetwarzania różnych rodzajów tworzyw polimerowych, wydajny i umożliwiający krótki czas przebywania tworzywa wewnątrz układu uplastyczniającego.

Otrzymane wyniki pozwolą na ograniczenie zużycia surowca, a także odpadów przemysłowych powstających w trakcie przetwarzania na skutek źle dobranych parametrów procesów przetwórczych i strat energii, a tym samym przyczynią się do zmniejszenia kosztów produkcji. Bardzo ważne jest sprawdzenie, w jakim stopniu poszczególne parametry procesu wyłaczania wpływają na degradację materiału. Jest to ważne zarówno z aspektu ekologicznego o znaczeniu globalnym, jak i ekonomicznego dla samego przetwórcy tworzyw polimerowych.

Opracowanie procedury badawczej analizy produktów gazowych wydzielających się w trakcie procesu wycłaczania

Otrzymane wyniki posłużyły do przygotowania procedury badawczej analizy produktów gazowych (lotnych związków organicznych) wydzielających się w trakcie procesu wycłaczania. Procedurę sporządzono zgodnie z wytycznymi systemu zarządzania obowiązującego w Laboratorium Badawczym „Polimer” Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników. Wytyczne zostały zawarte w dokumentacji Laboratorium Badawczego „Polimer” zgodnej z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 oraz wytycznymi Polskiego Centrum Akredytacji.

VII STRESZCZENIE

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 wyłaczarce dwuślimakowej współbieżnej, w tym temperatury wytłaczania, prędkości obrotowej ślimaków oraz konstrukcji ślimaka układu uplastyczniającego wyłaczarki 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.

STRESZCZENIE

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.

VIII ABSTRACT

This study covers the processing of low-density polyethylene (LDPE), the most popular and still one of the cheapest synthetic materials, and polylactide (PLA), which is currently the most common biodegradable material.

The aim of the study was to optimize extrusion conditions for LDPE and PLA, which will in the future, reduce the generation of large amounts of production waste during processing processes. The study assessed the influence of the parameters of the extrusion process in a co-rotating twin-screw extruder, including the extrusion temperature, the rotational speed of the screws and the screw configuration of the extruder's plasticizing system, on the structure and properties of both polymer materials.

To assess processing parameters and thermo-oxidative-mechanical degradation, mechanical analyzes were used: Charpy impact strength, static stretching and three-point bending. Thermal measurements were performed using the differential scanning calorimetry (DSC) technique. The effect of processing parameters on rheological properties was assessed using mass melt flow rate (MFR) and by molecular weight estimation determined by gel permeation chromatography (GPC).

So far, there are few reports on gas products generated during processing processes. Meanwhile, they are a valuable source of information about the processes occurring in the material inside the device, which may provide, among others, details about material degradation. The study attempted to examine the gaseous products released during the extrusion process. The analysis was performed using a gas chromatograph with a mass spectrometer (GC/MS).

The performed analyses of mechanical properties did not show the influence of the applied variable extrusion process parameters on the obtained LDPE results, the exception was the screw configuration of the plasticizing system. There was no influence of extrusion parameters on thermal properties. The analysis of the mass melt flow rate (MFR) was of great importance, as it turned out to be crucial in the analyses of the solid extrusion product of LDPE samples. An increase in this parameter was observed, mainly due to the screw configuration of the plasticizing system, but also the extrusion temperature and rotational speed of the screws.

STRESZCZENIE

In turn, in the case of tests carried out on the solid extrusion product of PLA, the influence of mainly the screw configuration on the obtained values of mechanical properties was also observed. No changes were observed during thermal analysis of PLA samples. Most samples had a narrow range of values, only for melting enthalpy measurements significant differences up to 21 J/g were observed. Similarly to the LDPE samples, the most reliable results were observed for rheological analyses. A significant increase in the mass melt flow rate (MFR) was observed, while the average molecular weight (Mw) decreased. Both parameters were influenced by all applied extrusion process variables.

As a result of the analysis of gaseous products formed during the extrusion of LDPE and PLA using GC/MS, alkanes, alkenes, ketones, alcohols, polyhydric alcohols, carboxylic acids and cyclic compounds were identified. Hydrocarbons above C₁₀ dominated. A characteristic compound during extrusion of PLA was 3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione, i.e. lactide. The analysis provided information about the influence of the applied extrusion process parameters on the complexity of the obtained compounds. Characteristic compounds for LDPE that indicate degradation during extrusion are alcohols with a single hydroxyl group and, to a lesser extent, diols, branched compounds, as well as alkanes with a chain length above C₁₃. However, for PLA samples, 1,3-dioxane, 1,3-dioxolane, 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane were observed, which indicated degradation during extrusion. In both materials, a greater number of signals were observed in the chromatograms as the extrusion parameters increased.

The obtained data verified the influence of individual extrusion process parameters on the properties of LDPE and PLA. It has been shown that the causes of large amounts of post-production waste and degradation of polymer materials are most often poorly selected extrusion conditions. In order to avoid or minimize material degradation during processing, first of all, attention should be paid to the configuration of the extruder's plasticizing system and the extrusion temperature. With rising prices of raw materials, it is particularly important to ensure that the amount of post-production waste, which cannot always be reused, is kept to a minimum, especially in the case of biodegradable plastics.

IX LTERATURA

1. Namazi H. Polymers in our daily life. *BioImpacts BI*. 2017;7(2):73-74.
2. Martín AJ, Mondelli C, Jaydev SD, Pérez-Ramírez J. Catalytic processing of plastic waste on the rise. *Chem*. 2021;7(6):1487-1533.
3. Czajka K, Kawalec W, Król R, Sówka I. Modelling and Calculation of Raw Material Industry. *Energies*. 2022;15(14):5035.
4. Tayal, Akash. Degradation of a Water-Soluble Polymer: Molecular Weight Changes and Chain Scission Characteristics. *Macromolecules*. 2020;33(26):9488-9493.
5. Kaczmarek H, Kosmalska D, Malinowski R, Bajer K. Postępy w badaniach degradacji termicznej materiałów polimerowych. Cz. I. Badania literaturowe. *Polimery*. 2019;64(4):241-251.
6. Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv*. 2017;3(7):170072.
7. Odpady z tworzyw sztucznych i recykling w UE: fakty i liczby. <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20181212STO21610/odpady-z-tworzyw-sztucznych-i-recykling-w-ue-fakty-i-liczby>.
8. Du H, Xie Y, Wang J. Microplastic degradation methods and corresponding degradation mechanism: Research status and future perspectives. *J Hazard Mater*. 2021;418:126377.
9. PlasticsEurope (the Association of Plastics Manufacturers in Europe). Plastics—The Facts 2020. An analysis of European Plastics Production, Demand and Waste. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/>.
10. Mierzwa-Hersztek M, Gondek K, Kopeć M. Degradation of Polyethylene and Biocomponent-Derived Polymer Materials: An Overview. *J Polym Environ*. 2019;27(3):600-611.
11. More CV, Alsayed Z, Badawi MohamedS, Thabet AbouzeidA, Pawar PP. Polymeric composite materials for radiation shielding: a review. *Environ Chem Lett*. 2021;19(3):2057-2090.
12. Fakirov S. Condensation Polymers: Their Chemical Peculiarities Offer Great Opportunities. *Prog Polym Sci*. 2019;89:1-18.
13. Kremer AB, Mehrkhodavandi P. Dinuclear catalysts for the ring opening polymerization of lactide. *Coord Chem Rev*. 2019;380:35-57.
14. Kaler S, D. Jones M. Recent advances in externally controlled ring-opening polymerisations. *Dalton Trans*. 2022;51(4):1241-1256.

LITERATURA

15. Carlmark A, Larsson E, Malmström E. Grafting of cellulose by ring-opening polymerisation – A review. *Eur Polym J.* 2012;48(10):1646-1659.
16. McKenzie, T. G., Karimi, F., Ashokkumar, M., & Qiao, G. G. Ultrasound and Sonochemistry for Radical Polymerization: Sound Synthesis. *Chemistry–A European Journal.* 2019;21(25):5372-5388.
17. Bagheri A, Fellows CM, Boyer C. Reversible Deactivation Radical Polymerization: From Polymer Network Synthesis to 3D Printing. *Adv Sci.* 2021;8(5):2003701.
18. Truong NP, Jones GR, Bradford KGE, Konkolewicz D, Anastasaki A. A comparison of RAFT and ATRP methods for controlled radical polymerization. *Nat Rev Chem.* 2021;5(12):859-869.
19. Metal-free atom transfer radical polymerization: reaching ppm catalyst loading under sunlight. Published online October 13, 2020.
20. Hartlieb, M. Photo-iniferter RAFT polymerization. *Macromolecular Rapid Communications.* 2022;43(1).
21. Bhattacharjee J, Sarkar A, Panda TK. Alkali and Alkaline Earth Metal Complexes as Versatile Catalysts for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *Chem Rec.* 2021;21(8):1898-1911.
22. Bahri-Laleh N, Hanifpour A, Mirmohammadi SA, et al. Computational modeling of heterogeneous Ziegler-Natta catalysts for olefins polymerization. *Prog Polym Sci.* 2018;84:89-114.
23. Abazari M, Jamjah R, Bahri-Laleh N, Hanifpour A. Synthesis and evaluation of a new three-metallic high-performance Ziegler–Natta catalyst for ethylene polymerization: experimental and computational studies. *Polym Bull.* 2022;79(9):7265-7280.
24. Dashti A, Ramazani SAA, Hiraoka Y, Kim SY, Taniike T, Terano M. Kinetic and Morphological Investigation on the Magnesium Ethoxide-Based Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization Using Typical External Donors. *Macromol Symp.* 2009;285(1):52-57.
25. Funako T, Chammingkwan P, Taniike T, Terano M. Addition of a second alcohol in magnesium ethoxide synthesis as a way to vary the pore architecture of Ziegler-Natta catalysts. *Polyolefins J.* 2015;2(2):65-71.
26. Taniike T, Funako T, Terano M. Multilateral characterization for industrial Ziegler–Natta catalysts toward elucidation of structure–performance relationship. *J Catal.* 2014;311:33-40.
27. Dhaliwal H, Browne M, Flanagan W, Laurin L, Hamilton M. A life cycle assessment of packaging options for contrast media delivery: comparing polymer bottle vs. glass bottle. *Int J Life Cycle Assess.* 2014;19(12):1965-1973.
28. Wan YJ, Li G, Yao YM, Zeng XL, Zhu PL, Sun R. Recent advances in polymer-based electronic packaging materials. *Compos Commun.* 2020;19:154-167.

LITERATURA

29. Tian B, Liu J. The application and prospects of cyclodextrin inclusion complexes and polymers in the food industry: a review. *Polym Int.* 2020;69(7):597-603.
30. Janczak K, Bajer K, Malinowski R, Wedderburn L, Kosmalska D, Królikowski B. Bactericidal Properties of Low-Density Polyethylene (LDPE) Modified with Commercial Additives Used for Food Protection in the Food Industry. *Environments.* 2022;9(7):84.
31. Ibrahim ID, Hamam Y, Sadiku ER, et al. Need for Sustainable Packaging: An Overview. *Polymers.* 2022;14(20):4430.
32. Rodrigues MO, Abrantes N, Gonçalves FJM, Nogueira H, Marques JC, Gonçalves AMM. Impacts of plastic products used in daily life on the environment and human health: What is known? *Environ Toxicol Pharmacol.* 2019;72:103239.
33. Rai P, Mehrotra S, Priya S, Gnansounou E, Sharma SK. Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers. *Bioresour Technol.* 2021;325:124739.
34. Wróblewska-Krepsztul J, Rydzkowski T, Michalska-Požoga I, Thakur VK. Biopolymers for Biomedical and Pharmaceutical Applications: Recent Advances and Overview of Alginate Electrospinning. *Nanomaterials.* 2019;9(3):404.
35. Castro-Aguirre E, Iniguez-Franco F, Samsudin H. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv Drug Deliv Rev.* 2016;107:333-366.
36. Lasprilla AJR, Martinez GAR, Lunelli BH, Jardini AL, Filho RM. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnol Adv.* 2012;30(1):321-328.
37. Madhavan Nampoothiri K, Nair NR, John RP. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour Technol.* 2010;101(22):8493-8501.
38. Souza VGL, Fernando AL. Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food—A review. *Food Packag Shelf Life.* 2016;8:63-70.
39. Gómez-Estaca J, Gavara R, Catala R. The Potential of Proteins for Producing Food Packaging Materials: A Review. *Packag Technol Sci.* 2016;29(4-5):203-224.
40. Janczak K, Lisewska D, Mazuryk A, Malinowski R. Effect of Modification with a Biocide Containing Metal Nanoparticles on Selected LDPE Properties. *J Compos Sci.* 2023;7(1):13.
41. To'ychiyev X, Soliyev B. Prospects for the use of polymeric materials in machine parts. *Asian J Multidimens Res.* 2022;11(5):151-156.
42. Buchard A, Junkers T. Introduction to the themed collection on sustainable polymers. *Polym Chem.* 2022;13(13):1785-1786.

LITERATURA

43. George A, Sanjay MR, Srisuk R, Parameswaranpillai J, Siengchin S. A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. *Int J Biol Macromol.* 2020;154:329-338.
44. Moradali MF, Rehm BHA. Bacterial biopolymers: from pathogenesis to advanced materials. *Nat Rev Microbiol.* 2020;18(4):195-210.
45. Chandra, R. U. S. T. G. I., and Renu Rustgi. Biodegradable polymers. *Prog Polym Sci.* 1998;23(7):1273-1335.
46. Moon RJ, Martini A, Nairn J, Simonsen J, Youngblood J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem Soc Rev.* 2011;40(7):3941-3994.
47. Li T, Chen C, Brozena AH, et al. Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. *Nature.* 2021;590(7844):47-56.
48. Bahloul A, Kassab Z, El Bouchti M, et al. Micro- and nano-structures of cellulose from eggplant plant (*Solanum melongena* L) agricultural residue. *Carbohydr Polym.* 2021;253:117311.
49. Liu K, Du H, Zheng T, et al. Recent advances in cellulose and its derivatives for oilfield applications. *Carbohydr Polym.* 2021;259:117740.
50. Donato, Ricardo K., and Alice Mija. Keratin associations with synthetic, biosynthetic and natural polymers: An extensive review. *Polymers.* 2019;1(12):32.
51. Zargar, Vida, Morteza Asghari, and Amir Dashti. A review on chitin and chitosan polymers: structure, chemistry, solubility, derivatives, and applications. *ChemBioEng reviews.* 2015;3(2):204-226.
52. Nunes YL, de Menezes FL, de Sousa IG, et al. Chemical and physical Chitosan modification for designing enzymatic industrial biocatalysts: How to choose the best strategy? *Int J Biol Macromol.* 2021;181:1124-1170.
53. Zhang Z, Ortiz O, Goyal R, Kohn J. 13 - Biodegradable Polymers. In: Modjarrad K, Ebnesajjad S, eds. *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices.* Plastics Design Library. William Andrew Publishing; 2014:303-335.
54. Wang W, Meng Q, Li Q, et al. Chitosan Derivatives and Their Application in Biomedicine. *Int J Mol Sci.* 2020;21(2):487.
55. Wang W, Xue C, Mao X. Chitosan: Structural modification, biological activity and application. *Int J Biol Macromol.* 2020;164:4532-4546.
56. Paulik C, Spiegel G, Jeremic D. Bimodal Polyethylene: Controlling Polymer Properties by Molecular Design. In: Alburnia AR, Prades F, Jeremic D, eds. *Multimodal Polymers with Supported Catalysts: Design and Production.* Springer International Publishing; 2019:243-265.
57. Montazer Z, Habibi Najafi MB, Levin DB. Challenges with Verifying Microbial Degradation of Polyethylene. *Polymers.* 2020;12(1):123.

LITERATURA

58. El-Sayed MT, Rabie GH, Hamed EA. Biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) using the mixed culture of *Aspergillus carbonarius* and *A. fumigates*. *Environ Dev Sustain*. 2021;23(10):14556-14584.
59. Demirors M. The History of Polyethylene. In: *100+ Years of Plastics. Leo Baekeland and Beyond*. Vol 1080. ACS Symposium Series. American Chemical Society; 2011:115-145.
60. Ghatge S, Yang Y, Ahn JH, Hur HG. Biodegradation of polyethylene: a brief review. *Appl Biol Chem*. 2020;63(1):27.
61. Evode N, Qamar SA, Bilal M, Barceló D, Iqbal HMN. Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability. *Case Stud Chem Environ Eng*. 2021;4:100142.
62. Sikora J, Majewski Ł, Puszka A. Modern Biodegradable Plastics—Processing and Properties: Part I. *Materials*. 2020;13(8):1986.
63. Maddah, Hisham A. Polypropylene as a promising plastic: A review. *Am J Polym Sci*. 2016;6(1):1-11.
64. Zhao W, Kumar Kundu C, Li Z, Li X, Zhang Z. Flame retardant treatments for polypropylene: Strategies and recent advances. *Compos Part Appl Sci Manuf*. 2021;145:106382.
65. Spoerk M, Holzer C, Gonzalez-Gutierrez J. Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage. *J Appl Polym Sci*. 2020;137(12):48545.
66. Gao R, Pan H, Lian J. Recent advances in the discovery, characterization, and engineering of poly(ethylene terephthalate) (PET) hydrolases. *Enzyme Microb Technol*. 2021;150:109868.
67. Kushwaha A, Goswami L, Singhvi M, Kim BS. Biodegradation of poly(ethylene terephthalate): Mechanistic insights, advances, and future innovative strategies. *Chem Eng J*. 2023;457:141230.
68. Maurya A, Bhattacharya A, Khare SK. Enzymatic Remediation of Polyethylene Terephthalate (PET)–Based Polymers for Effective Management of Plastic Wastes: An Overview. *Front Bioeng Biotechnol*. 2020;8.
69. Benyathiar, Patnarin, i in. Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review. *Polymers*. 2022;14(12):2366.
70. Law KL, Narayan R. Reducing environmental plastic pollution by designing polymer materials for managed end-of-life. *Nat Rev Mater*. 2022;7(2):104-116.
71. Rosenboom JG, Langer R, Traverso G. Bioplastics for a circular economy. *Nat Rev Mater*. 2022;7(2):117-137.

LITERATURA

72. Zhong Y, Godwin P, Jin Y, Xiao H. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. *Adv Ind Eng Polym Res.* 2020;3(1):27-35.
73. Zhao X, Hu H, Wang X, Yu X, Zhou W, Peng S. Super tough poly(lactic acid) blends: a comprehensive review. *RSC Adv.* 2020;10(22):13316-13368.
74. Gálvez J, Correa Aguirre JP, Hidalgo Salazar MA, Vera Mondragón B, Wagner E, Caicedo C. Effect of Extrusion Screw Speed and Plasticizer Proportions on the Rheological, Thermal, Mechanical, Morphological and Superficial Properties of PLA. *Polymers.* 2020;12(9):2111.
75. Kalita NK, Damare NA, Hazarika D, Bhagabati P, Kalamdhad A, Katiyar V. Biodegradation and characterization study of compostable PLA bioplastic containing algae biomass as potential degradation accelerator. *Environ Chall.* 2021;3:100067.
76. Taib NAAB, Rahman MR, Huda D, et al. A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer. *Polym Bull.* 2023;80(2):1179-1213.
77. Farah S, Anderson DG, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Adv Drug Deliv Rev.* 2016;107:367-392.
78. Lopes MS, Jardini AL, Filho RM. Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications. *Procedia Eng.* 2012;42:1402-1413.
79. Naser AZ, Deiab I, Defersha F, Yang S. Expanding Poly(lactic acid) (PLA) and Polyhydroxyalkanoates (PHAs) Applications: A Review on Modifications and Effects. *Polymers.* 2021;13(23):4271.
80. Janczak K, Dąbrowska GB, Raszewska-Kaczor A, Kaczor D, Hryniewicz K, Richert A. Biodegradation of the plastics PLA and PET in cultivated soil with the participation of microorganisms and plants. *Int Biodeterior Biodegrad.* 2020;155:105087.
81. Boonluksiri Y, Prapagdee B, Sombatsompop N. Promotion of polylactic acid biodegradation by a combined addition of PLA-degrading bacterium and nitrogen source under submerged and soil burial conditions. *Polym Degrad Stab.* 2021;188:109562.
82. Gurlek AC, Sevinc B, Bayrak E, Erisken C. Synthesis and characterization of polycaprolactone for anterior cruciate ligament regeneration. *Mater Sci Eng C.* 2017;71:820-826.
83. Gross RA, Kalra B. Biodegradable Polymers for the Environment. *Science.* 2002;297(5582):803-807.
84. Pekdemir ME, Öner E, Kök M, Qader IN. Thermal behavior and shape memory properties of PCL blends film with PVC and PMMA polymers. *Iran Polym J.* 2021;30(6):633-641.

LITERATURA

85. Leite MJ, Agner T, Machado F, Neto BAD, Araujo PHH, Sayer C. ϵ -caprolactone ring-opening polymerization catalyzed by imidazolium-based ionic liquid under mild reaction conditions. *J Polym Res*. 2022;29(2):56.
86. Samrot AV, Samanvitha SK, Shobana N, et al. The Synthesis, Characterization and Applications of Polyhydroxyalkanoates (PHAs) and PHA-Based Nanoparticles. *Polymers*. 2021;13(19):3302.
87. McAdam B, Brennan Fournet M, McDonald P, Mojicevic M. Production of Polyhydroxybutyrate (PHB) and Factors Impacting Its Chemical and Mechanical Characteristics. *Polymers*. 2020;12(12):2908.
88. Gedde UW, Hedenqvist MS, Hakkarainen M, Nilsson F, Das O. Processing of Polymeric Materials. In: Gedde UW, Hedenqvist MS, Hakkarainen M, Nilsson F, Das O, eds. *Applied Polymer Science*. Springer International Publishing; 2021:453-487.
89. Hyvärinen M, Jabeen R, Kärki T. The Modelling of Extrusion Processes for Polymers—A Review. *Polymers*. 2020;12(6):1306.
90. Nastaj A. Proces wytłaczania jednoślismakowego z zastosowaniem dozownika – zwiększanie skali. *Polimery*. 2021;66(9):472-479.
91. Stasiek J. *Wytłaczanie Tworzyw Polimerowych Zagadnienia Wybrane*. I. Wydawnictwa Uczelniane Technologiczno-Przyrodniczego; 2007.
92. Bienioszek, G., et al. Wpływ warunków wytłaczania w wytłaczarce dwuślismakowej na ujednorodnienie kompozytu. 2015
93. Lertwimolnun W, Vergnes B. Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polym Eng Sci*. 2007;47(12):2100-2109.
94. Stasiek A. Wpływ konstrukcji segmentów ślimaków wytłaczarek dwuślismakowych na charakterystykę procesu wytłaczania. *Przetw Tworzyw*. 2007;([R.] 13, nr 5):138-141.
95. Vlachopoulos J, Strutt D. Polymer processing. *Mater Sci Technol*. 2003;19(9):1161-1169.
96. Attia UM, Marson S, Alcock JR. Micro-injection moulding of polymer microfluidic devices. *Microfluid Nanofluidics*. 2009;7(1):1-28.
97. Chen Z, Lih-Sheng T. A review of current developments in process and quality control for injection molding. *Adv Polym Technol J Polym Process Inst*. 2005;24(3):165-182.
98. Zhao P, Zhou H, Li Y, Li D. Process parameters optimization of injection molding using a fast strip analysis as a surrogate model. *Int J Adv Manuf Technol*. 2010;49(9):949-959.

LITERATURA

99. Stasiek J. Współczesne technologie i urządzenia do wytłaczania folii metodą wytłaczania z rozdmuchiowaniem. Cz. I. Wytłaczanie z rozdmuchiowaniem folii z tworzyw polimerowych. *Polimery*. 2005;50(3):169-175.
100. Michels P, Grommes D, Oeckerath A, Reith D, Bruch O. An integrative simulation concept for extrusion blow molded plastic bottles. *Finite Elem Anal Des*. 2019;164:69-78.
101. Raber, Stanley F. *Raber, Stanley F. "Blowmolding." Plastics Products Design Handbook*. CRC Press; 2020.
102. Nguyen TT, Luo YM, Chevalier L, Baron A, Lesueur F, Utheza F. Numerical Simulation of Infrared Heating and Ventilation before Stretch Blow Molding of PET Bottles. *Int J Mater Form*. 2023;16(4):37.
103. Auras R, Harte B, Selke S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol Biosci*. 2004;4(9):835-864.
104. Hawkins WL. Polymer Degradation. In: Hawkins WL, ed. *Polymer Degradation and Stabilization*. Polymers Properties and Applications. Springer; 1984:3-34.
105. Müller RJ. Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing. In: - Müller - Major Reference Works - Wiley Online Library. Major Reference Works - Wiley Online Library; 2005.
106. Rojek M. Metodologia bada diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej. 2011;2.
107. Nowak B, Pająk J, Płociniczak T, Łabużek S. Enzymy uczestniczące w biodegradacji polimerów. Published online 2008.
108. Żenkiewicz M, Richert A, Malinowski R, Moraczewski K. A comparative analysis of mass losses of some aliphatic polyesters upon enzymatic degradation. *Polym Test*. 2013;32(2):209-214.
109. Stępień AE. Biologiczna degradacja polieterouretanów. *Polimery*. 2010;55(6):431-434.
110. Rilling MC, Lehmann A. Microplastic in terrestrial ecosystems. *Science*. 2020;368(6498):1430-1431.
111. Koelmans AA, Redondo-Hasselerharm PE, Nor NHM, de Ruijter VN, Mintenig SM, Kooi M. Risk assessment of microplastic particles. *Nat Rev Mater*. 2022;7(2):138-152.
112. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood. Published online 2016.
113. Ali SS, Elsamahy T, Koutra E, et al. Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal. *Sci Total Environ*. 2021;771:144719.

LITERATURA

114. Mohanan N, Montazer Z, Sharma PK, Levin DB. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. *Front Microbiol.* 2020;11.
115. Pinto M, Langer TM, Hüffer T, Hofmann T, Herndl GJ. The composition of bacterial communities associated with plastic biofilms differs between different polymers and stages of biofilm succession. *PLOS ONE.* 2019;14(6):e0217165.
116. Pająk J, Nowak B., Łabużek S. Biodegradacja wybranych polimerów syntetycznych. *Probl Ekol.* 2009;13:154-159.
117. Sunte J. The Municipal Plastic Waste Degradation Techniques. *Int J Sci Res Mech Mater Eng.* 2022;6(4).
118. Singh N, Hui D, Singh R, Ahuja IPS, Feo L, Fraternali F. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Compos Part B Eng.* 2017;115:409-422.
119. Pol VG, Thiyagarajan P. Remediating plastic waste into carbon nanotubes. *J Environ Monit.* 2010;12(2):455-459.
120. Kumar Sen S, Raut S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. *J Environ Chem Eng.* 2015;3(1):462-473.
121. Chamas A, Moon H, Zheng J, Qiu Y. Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustain Chem Eng.* 2020;8(9):3494-3511.
122. Pielichowski K, Njuguna J, Majka TM. *Thermal Degradation of Polymeric Materials.* Elsevier; 2022.
123. Gijsman P, Meijers G, Vitarelli G. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polym Degrad Stab.* 1999;65(3):433-441.
124. Andersson T, Wesslen B. Degradation of low density polyethylene during extrusion. I. Volatile compounds in smoke from extruded films. *J Appl Polym Sci.* 2002;86(7):1580-1586.
125. Chu C. Hydrolytic degradation of polyglycolic acid: Tensile strength and crystallinity study. *J Appl Polym Sci.* 1981;26(5):1727-1734.
126. Kopinke FD, Remmler M, Mackenzie K, Möder M, Wachsen O. Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly(lactic acid). *Polym Degrad Stab.* 1996;53(3):329-342.
127. McNeill IC, Leiper HA. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—1. Polylactide: General features of the degradation under programmed heating conditions. *Polym Degrad Stab.* 1985;11(3):267-285.
128. McNeill IC, Leiper HA. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polym Degrad Stab.* 1985;11(4):309-326.

LITERATURA

129. Zou H, Yi C, Wang L, Liu H, Xu W. Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy. *J Therm Anal Calorim.* 2009;97(3):929-935.
130. Mitera J, Michal J, Kubát J, Kubelka V. Analysis of thermo-oxidation products of polypropylene and polyethylene by Gas chromatography/mass spectrometry. *Fresenius Z Für Anal Chem.* 1976;281(1):23-27.
131. Hoff A, Jacobsson S. Thermo-oxidative degradation of low-density polyethylene close to industrial processing conditions. *J Appl Polym Sci.* 1981;26(10):3409-3423.
132. Kosmalska D, Kaczmarek H, Malinowski R, Bajer K. Postępy w badaniach degradacji termicznej materiałów polimerowych. Cz. II. Wpływ różnych czynników na degradację termiczną materiałów polimerowych podczas ich przetwórstwa. *Polimery.* 2019;64(5):317-326.
133. Guo X, Lin Z, Wang Y, He Z, Wang M, Jin G. In-Line Monitoring the Degradation of Polypropylene under Multiple Extrusions Based on Raman Spectroscopy. *Polymers.* 2019;11(10):1698.
134. Janorkar AV, Metters AT, Hirt DE. Modification of Poly(lactic acid) Films: Enhanced Wettability from Surface-Confined Photografting and Increased Degradation Rate Due to an Artifact of the Photografting Process. *Macromolecules.* 2004;37(24):9151-9159.
135. Tokiwa Y, Calabia BP. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Appl Microbiol Biotechnol.* 2006;72(2):244-251.
136. Gewert B, M. Plassmann M, MacLeod M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ Sci Process Impacts.* 2015;17(9):1513-1521.
137. Garnai Hirsch S, Barel B, Segal E. Characterization of surface phenomena: probing early stage degradation of low-density polyethylene films. *Polym Eng Sci.* 2019;59(S1):129-137.
138. Gomiero A, Øysæd KB, Agustsson T, van Hoytema N, van Thiel T, Grati F. First record of characterization, concentration and distribution of microplastics in coastal sediments of an urban fjord in south west Norway using a thermal degradation method. *Chemosphere.* 2019;227:705-714.
139. Martínez-Jothar L, Montes-Zavala I, Rivera-García N, Díaz-Ceja Y, Pérez E, Waldo-Mendoza MA. Thermal degradation of polypropylene reprocessed in a co-rotating twin-screw extruder: kinetic model and relationship between Melt Flow Index and Molecular weight. *Rev Mex Ing Quím.* 2021;20(2):1079-1090.
140. Carrasco F, Pagès P, Gámez-Pérez J, Santana OO, MasPOCH ML. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polym Degrad Stab.* 2010;95(2):116-125.

LITERATURA

141. Stachurek I. Problemy z biodegradacją tworzyw sztucznych w środowisku. *Zesz Nauk Wyższej Szk Zarządzania Ochr Pr W Katowicach*. 2012;Nr 1(8):71-108.
142. Formela K, Gągol M, Haponiuk J. Chromatografia gazowa jako skuteczne narzędzie kontroli procesu wytłaczania. *Przem Chem*. 2015;94:1286-1290.
143. Stasiek J, Malinowski R, Ligor T, Buszewski B. GC/MS analysis of gaseous degradation products formed during extrusion blow molding process of PE films. *Chem Pap*. 2010;64(5):579-583.
144. Villberg, Kirsi, and Anja Veijanen. Analysis of a GC/MS thermal desorption system with simultaneous sniffing for determination of off-odor compounds and VOCs in fumes formed during extrusion coating of low-density polyethylene. *Analytical chemistry*. 2001;5(73):971-977.
145. Monti M, Perin E, Conterposito E, et al. Development of an advanced extrusion process for the reduction of volatile and semi-volatile organic compounds of recycled HDPE from fuel tanks. *Resour Conserv Recycl*. 2023;188:106691.
146. Strangl M, Ortner E, Fell T, Ginzinger T, Buettner A. Odor characterization along the recycling process of post-consumer plastic film fractions. *J Clean Prod*. 2020;260:121104.
147. PN-EN ISO 294-1 - Tworzywa sztuczne -- Wtryskiwanie kształtek do badań z tworzyw termoplastycznych -- Część 1: Zasady ogólne, formowanie uniwersalnych kształtek do badań i kształtek w postaci beleczek.
148. PN-EN ISO 291 - Tworzywa sztuczne -- Znormalizowane warunki klimatyczne kondycjonowania i badania.
149. PN-EN ISO 179-1 - Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego -- Część 1: Nieinstrumentalne badanie udarności.
150. PN-EN ISO 527-1 - Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu -- Część 1: Zasady ogólne.
151. PN-EN 178 - Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości przy zginaniu.
152. ISO 11357 -1 - Tworzywa sztuczne -- Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) -- Część 1: Zasady ogólne.
153. ISO 11357-2 - Tworzywa sztuczne -- Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) - - Część 2: Wyznaczanie temperatury zeszklenia i stopnia przejścia w stan szklisty.
154. ISO 11357-3 - Tworzywa sztuczne -- Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) - - Część 3: Oznaczanie temperatury oraz entalpii topnienia i krystalizacji.
155. PN-EN ISO 1133 - Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych -- Część 1: Metoda standardowa.

LITERATURA

156. Mendes AA, Cunha AM, Bernardo CA. Study of the degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing. *Polym Degrad Stab.* 2011;96(6):1125-1133.
157. Svensson S, Åkesson D, Bohlén M. Reprocessing of High-Density Polyethylene Reinforced with Carbon Nanotubes. *J Polym Environ.* 2020;28(7):1967-1973.
158. Peltola, P., Välipakka, E., Vuorinen, J., Syrjälä, S., & Hanhi, K. Effect of rotational speed of twin screw extruder on the microstructure and rheological and mechanical properties of nanoclay-reinforced polypropylene nanocomposites. *Polym Eng Sci.* 2006;8(46):995-1000.
159. Mysiukiewicz O, Barczewski M, Skórczewska K, Matykiewicz D. Correlation between Processing Parameters and Degradation of Different Polylactide Grades during Twin-Screw Extrusion. *Polymers.* 2020;12(6):1333.
160. Atalay SE, Bezci B, Özdemir B, et al. Thermal and Environmentally Induced Degradation Behaviors of Amorphous and Semicrystalline PLAs Through Rheological Analysis. *J Polym Environ.* 2021;29(10):3412-3426.
161. Fasulo PD, Rodgers WR, Ottaviani RA, Hunter DL. Extrusion processing of TPO nanocomposites. *Polym Eng Sci.* 2004;44(6):1036-1045.
162. Dennis HR, Hunter DL, Chang D, et al. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer.* 2001;42(23):9513-9522.
163. Lertwimolnun, Wiboon, and Bruno Vergnes. Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. *Polymer Engineering & Science.* 2006;43(3):314-323.
164. Aldhafeeri T, Alotaibi M, Barry CF. Impact of Melt Processing Conditions on the Degradation of Polylactic Acid. *Polymers.* 2022;14(14):2790.
165. Frick A, Rochman A. Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). *Polym Test.* 2004;23(4):413-417.
166. Scaffaro, R., Botta, L., Passaglia, E., Oberhauser, W., Frediani, M., & Di Landro, L. Comparison of different processing methods to prepare poly (lactid acid)–hydrotalcite composites. *Polymer Engineering & Science.* 2014;54(8):1804-1810.
167. Le Marec PE, Ferry L, Quantin JC, et al. Influence of melt processing conditions on poly(lactic acid) degradation: Molar mass distribution and crystallization. *Polym Degrad Stab.* 2014;110:353-363.
168. Pantani R, De Santis F, Sorrentino A, De Maio F, Titomanlio G. Crystallization kinetics of virgin and processed poly(lactic acid). *Polym Degrad Stab.* 2010;95(7):1148-1159.
169. Mitchell, Mary K., Douglas E. Hirt. Degradation of PLA fibers at elevated temperature and humidity. *Polymer Engineering & Science.* 2015;(55):7.

LITERATURA

170. Han X, Pan J, Buchanan F, Weir N, Farrar D. Analysis of degradation data of poly(l-lactide-co-l,d-lactide) and poly(l-lactide) obtained at elevated and physiological temperatures using mathematical models. *Acta Biomater.* 2010;6(10):3882-3889.
171. Simmons H, Tiwary P, Colwell JE, Kontopoulou M. Improvements in the crystallinity and mechanical properties of PLA by nucleation and annealing. *Polym Degrad Stab.* 2019;166:248-257.
172. Taubner V, Shishoo R. Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion. *J Appl Polym Sci.* 2001;79(12):2128-2135.
173. Agüero A, Morcillo M del C, Quiles-Carrillo L, et al. Study of the Influence of the Reprocessing Cycles on the Final Properties of Polylactide Pieces Obtained by Injection Molding. *Polymers.* 2019;11(12):1908.
174. Beltrán FR, Lorenzo V, Acosta J, de la Orden MU, Martínez Urreaga J. Effect of simulated mechanical recycling processes on the structure and properties of poly(lactic acid). *J Environ Manage.* 2018;216:25-31.
175. Yang, Teng-Chun. Effect of extrusion temperature on the physico-mechanical properties of unidirectional wood fiber-reinforced polylactic acid composite (WFRPC) components using fused deposition modeling. *Polymers.* 2018;10(9):976.
176. Janczak K, Hryniewicz K, Znajewska Z, Dąbrowska G. Use of rhizosphere microorganisms in the biodegradation of PLA and PET polymers in compost soil. *Int Biodeterior Biodegrad.* 2018;130:65-75.
177. Thyashan N, Perera YS, Xiao R, Abeykoon C. Investigation of the effect of materials and processing conditions in twin-screw extrusion. *Int J Lightweight Mater Manuf.* 2024;7(3):353-361.
178. Ono K, Yamaguchi M. Thermal and mechanical modification of LDPE in single-screw extruder. *J Appl Polym Sci.* 2009;113(3):1462-1470.
179. Signori F, Coltelli MB, Bronco S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polym Degrad Stab.* 2009;94(1):74-82.
180. Kwiatkowski, K., & Kwiatkowska, M. Ocena degradacji elastomerów estrowych na podstawie wskaźnika szybkości płynięcia MFR. *Inżynieria Materiałowa.* 2012;33(5):497-500.
181. Ahmed J, Mulla MZ, Vahora A, Bher A, Auras R. Polylactide/graphene nanoplatelets composite films: Impact of high-pressure on topography, barrier, thermal, and mechanical properties. *Polym Compos.* 2021;42(6):2898-2909.
182. Wang, Y., Gómez Ribelles, J. L., Salmerón Sánchez, M., & Mano, J. F. Morphological contributions to glass transition in poly (L-lactic acid). *Macromolecules.* 2005;38(11):4712-4718.
183. Kaczor D, Fiedurek K, Bajer K, et al. Impact of the Graphite Fillers on the Thermal Processing of Graphite/Poly(lactic acid) Composites. *Materials.* 2021;14(18):5346.

LITERATURA

184. Velghe, I., Buffel, B., Vandeginste, V., Thielemans, W., & Desplentere, F. Review on the Degradation of Poly(lactic acid) during Melt Processing. 2023;9(15):2047.
185. Żenkiewicz M, Richert J, Rytlewski P, Moraczewski K, Stepczyńska M, Karasiewicz T. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). *Polym Test*. 2009;28(4):412-418.
186. Cuadri AA, Martín-Alfonso JE. Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal properties. *Polym Degrad Stab*. 2018;150:37-45.
187. Spinu M, Jackson C, Keating MY, Gardner KH. Material Design in Poly(Lactic Acid) Systems: Block Copolymers, Star Homo- and Copolymers, and Stereocomplexes. *J Macromol Sci Part A*. 1996;33(10):1497-1530.
188. Yan G, Cao Z, Devine D, Penning M, Gately NM. Physical Properties of Shellac Material Used for Hot Melt Extrusion with Potential Application in the Pharmaceutical Industry. *Polymers*. 2021;13(21):3723.
189. Kosmalka D, Janczak K, Raszowska-Kaczor A, Stasiak A, Ligor T. Polylactide as a Substitute for Conventional Polymers—Biopolymer Processing under Varying Extrusion Conditions. *Environments*. 2022;9(5):57.
190. Migliaresi C, Cohn D, De Lollis A, Fambri L. Dynamic mechanical and calorimetric analysis of compression-molded PLLA of different molecular weights: Effect of thermal treatments. *J Appl Polym Sci*. 1991;43(1):83-95.
191. Benvenuta-Tapia JJ, Vivaldo-Lima E. Reduction of molar mass loss and enhancement of thermal and rheological properties of recycled poly(lactic acid) by using chain extenders obtained from RAFT chemistry. *React Funct Polym*. 2020;153:104628.
192. Capone C, Di Landro L, Inzoli F, Penco M, Sartore L. Thermal and mechanical degradation during polymer extrusion processing. *Polym Eng Sci*. 2007;47(11):1813-1819.
193. Elsayy MA, Kim KH, Park JW, Deep A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renew Sustain Energy Rev*. 2017;79:1346-1352.
194. Yu TH, Wilkes GL. Orientation determination and morphological study of high density polyethylene (HDPE) extruded tubular films: effect of processing variables and molecular weight distribution. *Polymer*. 1996;37(21):4675-4687.
195. Gamon G, Evon Ph, Rigal L. Twin-screw extrusion impact on natural fibre morphology and material properties in poly(lactic acid) based biocomposites. *Ind Crops Prod*. 2013;46:173-185.
196. Hartmann, M. Biopolymers from renewable resources. *DL Kaplan*. Published online 1998:367-411.

LITERATURA

197. Spicker C, Rudolph N, Kühnert I, Aumnate C. The use of rheological behavior to monitor the processing and service life properties of recycled polypropylene. *Food Packag Shelf Life*. 2019;19:174-183.
198. Curran, Katherine, and Matija Strlič. Polymers and volatiles: Using VOC analysis for the conservation of plastic and rubber objects. *Studies in Conservation*. 2015;60(1):1-14.
199. Hodgson SC, Casey RJ, Bigger SW, Scheirs J. Review of Volatile Organic Compounds Derived from Polyethylene. *Polym-Plast Technol Eng*. 2000;39(5):845-874.
200. Villberg K. Volatile organic compounds in LDPE films and air during extrusion coating. *Tappi J*. 1998;81(8):165-170.
201. Andersson T, Stålbom B, Wesslén B. Degradation of polyethylene during extrusion. II. Degradation of low-density polyethylene, linear low-density polyethylene, and high-density polyethylene in film extrusion. *J Appl Polym Sci*. 2004;91(3):1525-1537.
202. Andersson T, Nielsen T, Wesslén B. Degradation of low density polyethylene during extrusion. III. Volatile compounds in extruded films creating off-flavor. *J Appl Polym Sci*. 2005;95(4):847-858.
203. Andersson T, Holmgren MH, Nielsen T, Wesslén B. Degradation of low density polyethylene during extrusion. IV. Off-flavor compounds in extruded films of stabilized LDPE. *J Appl Polym Sci*. 2005;95(3):583-595.
204. Fernandes MH. Study of the Degradation Products Formed During Extrusion Lamination of an Ionomer. *Journal of Food Science*. 1986;51(3):722-725.
205. Hakkarainen M, Albertsson AC. Indicator Products: A New Tool for Lifetime Prediction of Polymeric Materials. *Biomacromolecules*. 2005;6(2):775-779.
206. Chen ZF, Lin QB, Song XC, Chen S, Zhong HN, Nerin C. Discrimination of Virgin and Recycled Polyethylene Based on Volatile Organic Compounds Using a Headspace GC-MS Coupled with Chemometrics Approach. *Food Packag Shelf Life*. 2020;26:100553.
207. Hakkarainen M, Albertsson AC, Karlsson S. Solid phase microextraction (SPME) as an effective means to isolate degradation products in polymers. *J Environ Polym Degrad*. 1997;5(2):67-73.
208. Salazar, Rómulo, et al. Quantitative determination of volatile organic compounds formed during Polylactide processing by MHS-SPME. *Polymer Degradation and Stability*. 2017;136:80-88.
209. Ubeda S, Aznar M, Nerín C. Determination of volatile compounds and their sensory impact in a biopolymer based on polylactic acid (PLA) and polyester. *Food Chem*. 2019;294:171-178.

LITERATURA

210. Byrley P, Geer Wallace MA, Boyes WK, Rogers K. Particle and volatile organic compound emissions from a 3D printer filament extruder. *Sci Total Environ.* 2020;736:139604.

X ZALĄCZNIK

Tabela I. Udarność Charpy'ego PE

Wariant	Wartość [kJ/m ²]	Odchylenie standardowe
PE-KŚ2-140-200	63,06	1,92
PE-KŚ2-140-400	63,55	1,89
PE-KŚ2-140-600	64,09	2,67
PE-KŚ2-200-200	64,28	2,37
PE-KŚ2-200-400	62,35	2,21
PE-KŚ2-200-600	64,09	2,09
PE-KŚ2-300-200	64,34	2,56
PE-KŚ2-300-400	63,74	2,12
PE-KŚ2-300-600	62,97	2,85
PE-KŚ4-140-200	63,77	2,77
PE-KŚ4-140-400	63,06	2,41
PE-KŚ4-140-600	62,30	2,45
PE-KŚ4-200-200	62,64	3,01
PE-KŚ4-200-400	62,96	2,37
PE-KŚ4-200-600	59,37	1,96
PE-KŚ4-300-200	63,80	2,20
PE-KŚ4-300-400	63,83	2,21
PE-KŚ4-300-600	63,82	2,08
Nieprzetworzony PE	63,93	2,58

ZAŁĄCZNIK

Tabela II. Wytrzymałość na rozciąganie podczas statycznego rozciągania PE

Wariant	Wartość [MPa]	Odchylenie standardowe
PE-KŚ2-140-200	17,88	1,80
PE-KŚ2-140-400	17,87	1,81
PE-KŚ2-140-600	17,78	2,48
PE-KŚ2-200-200	19,65	3,22
PE-KŚ2-200-400	18,56	3,83
PE-KŚ2-200-600	16,70	2,88
PE-KŚ2-300-200	18,31	2,44
PE-KŚ2-300-400	15,35	3,67
PE-KŚ2-300-600	14,30	3,00
PE-KŚ4-140-200	15,57	2,95
PE-KŚ4-140-400	14,20	2,99
PE-KŚ4-140-600	14,64	3,31
PE-KŚ4-200-200	14,30	3,41
PE-KŚ4-200-400	13,92	2,77
PE-KŚ4-200-600	13,95	1,85
PE-KŚ4-300-200	13,92	3,47
PE-KŚ4-300-400	14,12	2,70
PE-KŚ4-300-600	13,52	1,68
Nieprzetworzony PE	14,55	2,14

ZAŁĄCZNIK

Tabela III. Wytrzymałość na zginanie podczas zginania trzypunktowego PE

Wariant	Wartość [N/mm ²]	Odchylenie standardowe
PE-KŚ2-140-200	8,84	0,33
PE-KŚ2-140-400	8,83	0,32
PE-KŚ2-140-600	8,84	0,30
PE-KŚ2-200-200	9,03	0,35
PE-KŚ2-200-400	8,92	0,30
PE-KŚ2-200-600	8,84	0,34
PE-KŚ2-300-200	8,99	0,23
PE-KŚ2-300-400	9,02	0,34
PE-KŚ2-300-600	9,26	0,38
PE-KŚ4-140-200	8,63	0,33
PE-KŚ4-140-400	8,69	0,31
PE-KŚ4-140-600	8,53	0,39
PE-KŚ4-200-200	8,53	0,31
PE-KŚ4-200-400	8,72	0,43
PE-KŚ4-200-600	9,03	0,33
PE-KŚ4-300-200	8,82	0,27
PE-KŚ4-300-400	9,07	0,27
PE-KŚ4-300-600	9,50	0,42
Nieprzetworzony PE	8,57	0,31

ZAŁĄCZNIK

Tabela IV. Moduł sprężystości podczas zginania trzypunktowego PE

Wariant	Wartość [N/mm ²]	Odchylenie standardowe
PE-KŚ2-140-200	188,40	3,47
PE-KŚ2-140-400	126,78	2,83
PE-KŚ2-140-600	149,44	3,84
PE-KŚ2-200-200	144,61	3,62
PE-KŚ2-200-400	161,83	2,89
PE-KŚ2-200-600	144,38	3,27
PE-KŚ2-300-200	140,72	2,67
PE-KŚ2-300-400	168,20	3,25
PE-KŚ2-300-600	157,82	2,06
PE-KŚ4-140-200	205,81	2,21
PE-KŚ4-140-400	181,20	2,43
PE-KŚ4-140-600	204,42	2,41
PE-KŚ4-200-200	117,27	2,58
PE-KŚ4-200-400	142,55	2,77
PE-KŚ4-200-600	213,58	2,47
PE-KŚ4-300-200	192,95	3,70
PE-KŚ4-300-400	202,88	2,97
PE-KŚ4-300-600	205,45	2,76
Nieprzetworzony PE	176,50	2,00

ZAŁĄCZNIK

Tabela V. Udarność Charpy'ego PLA

Wariant	Wartość [kJ/m ²]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	2,34	0,05
PLA-KŚ2-210-400	2,58	0,12
PLA-KŚ2-210-600	2,37	0,07
PLA-KŚ2-230-200	2,39	0,08
PLA-KŚ2-230-400	2,31	0,09
PLA-KŚ2-230-600	2,06	0,11
PLA-KŚ2-250-200	2,45	0,11
PLA-KŚ2-250-400	2,28	0,11
PLA-KŚ2-250-600	2,32	0,09
PLA-KŚ4-210-200	2,47	0,12
PLA-KŚ4-210-400	3,39	0,11
PLA-KŚ4-210-600	3,07	0,09
PLA-KŚ4-230-200	3,06	0,11
PLA-KŚ4-230-400	3,15	0,10
PLA-KŚ4-230-600	2,96	0,08
PLA-KŚ4-250-200	2,82	0,14
PLA-KŚ4-250-400	2,86	0,12
PLA-KŚ4-250-600	2,84	0,12
Nieprzetworzony PLA	2,46	0,07

ZAŁĄCZNIK

Tabela VI. Wytrzymałość na rozciąganie podczas statycznego rozciągania PLA

Wariant	Wartość [MPa]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	68,59	0,13
PLA-KŚ2-210-400	69,13	0,07
PLA-KŚ2-210-600	67,74	0,09
PLA-KŚ2-230-200	66,94	0,23
PLA-KŚ2-230-400	70,53	0,08
PLA-KŚ2-230-600	69,29	0,09
PLA-KŚ2-250-200	69,80	0,08
PLA-KŚ2-250-400	68,02	0,07
PLA-KŚ2-250-600	70,25	0,07
PLA-KŚ4-210-200	69,31	0,08
PLA-KŚ4-210-400	68,56	0,08
PLA-KŚ4-210-600	66,72	0,12
PLA-KŚ4-230-200	67,69	0,11
PLA-KŚ4-230-400	69,36	0,10
PLA-KŚ4-230-600	66,14	0,07
PLA-KŚ4-250-200	64,70	0,07
PLA-KŚ4-250-400	64,26	0,06
PLA-KŚ4-250-600	64,70	0,08
Nieprzetworzony PLA	75,83	0,09

ZAŁĄCZNIK

Tabela VII. Wytrzymałość na zginanie podczas zginania trypunktowego PLA

Wariant	Wartość [N/mm ²]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	111,54	4,54
PLA-KŚ2-210-400	111,66	1,89
PLA-KŚ2-210-600	106,87	2,29
PLA-KŚ2-230-200	106,59	2,11
PLA-KŚ2-230-400	106,37	2,17
PLA-KŚ2-230-600	104,68	2,10
PLA-KŚ2-250-200	106,42	3,10
PLA-KŚ2-250-400	110,27	3,52
PLA-KŚ2-250-600	105,39	3,21
PLA-KŚ4-210-200	109,68	3,53
PLA-KŚ4-210-400	108,22	2,37
PLA-KŚ4-210-600	113,43	1,85
PLA-KŚ4-230-200	114,43	1,66
PLA-KŚ4-230-400	113,71	1,88
PLA-KŚ4-230-600	105,26	3,14
PLA-KŚ4-250-200	105,12	2,01
PLA-KŚ4-250-400	101,49	3,24
PLA-KŚ4-250-600	84,60	2,91
Nieprzetworzony PLA	112,8	2,92

ZAŁĄCZNIK

Tabela VIII. Moduł sprężystości podczas zginania trzypunktowego PLA

Wariant	Wartość [N/mm ²]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	3615,32	11,49
PLA-KŚ2-210-400	3572,52	13,40
PLA-KŚ2-210-600	2594,64	8,11
PLA-KŚ2-230-200	2876,47	10,73
PLA-KŚ2-230-400	2707,20	9,98
PLA-KŚ2-230-600	2502,11	2,96
PLA-KŚ2-250-200	2756,60	11,88
PLA-KŚ2-250-400	3265,87	8,32
PLA-KŚ2-250-600	2461,25	8,86
PLA-KŚ4-210-200	2694,72	8,61
PLA-KŚ4-210-400	1977,29	8,72
PLA-KŚ4-210-600	2763,07	11,67
PLA-KŚ4-230-200	3320,99	13,97
PLA-KŚ4-230-400	3375,59	16,81
PLA-KŚ4-230-600	2707,06	8,73
PLA-KŚ4-250-200	3183,88	8,93
PLA-KŚ4-250-400	2528,18	10,22
PLA-KŚ4-250-600	1791,97	9,05
Nieprzetworzony PLA	3518,7	10,50

ZAŁĄCZNIK

Tabela IX. Temperatura topnienia pierwszego ogrzewania PE

Wariant	Wartość [°C]	Odchylenie standardowe
PE-KŚ2-140-200	117,49	0,05
PE-KŚ2-140-400	117,80	0,03
PE-KŚ2-140-600	118,43	0,05
PE-KŚ2-200-200	115,81	0,05
PE-KŚ2-200-400	117,13	0,06
PE-KŚ2-200-600	116,33	0,05
PE-KŚ2-300-200	117,13	0,05
PE-KŚ2-300-400	117,12	0,04
PE-KŚ2-300-600	117,20	0,05
PE-KŚ4-140-200	115,75	0,05
PE-KŚ4-140-400	114,95	0,05
PE-KŚ4-140-600	114,78	0,05
PE-KŚ4-200-200	116,08	0,05
PE-KŚ4-200-400	117,43	0,07
PE-KŚ4-200-600	115,76	0,07
PE-KŚ4-300-200	116,45	0,07
PE-KŚ4-300-400	115,03	0,06
PE-KŚ4-300-600	115,37	0,05
Nieprzetworzony PE	114,27	0,06

ZAŁĄCZNIK

Tabela X. Temperatura topnienia drugiego ogrzewania PE

Wariant	Wartość [°C]	Odchylenie standardowe
PE-KŚ2-140-200	115,64	0,07
PE-KŚ2-140-400	114,80	0,05
PE-KŚ2-140-600	115,46	0,07
PE-KŚ2-200-200	114,83	0,06
PE-KŚ2-200-400	115,98	0,06
PE-KŚ2-200-600	115,85	0,10
PE-KŚ2-300-200	115,64	0,07
PE-KŚ2-300-400	115,31	0,07
PE-KŚ2-300-600	115,54	0,08
PE-KŚ4-140-200	114,40	0,08
PE-KŚ4-140-400	113,48	0,07
PE-KŚ4-140-600	113,60	0,08
PE-KŚ4-200-200	114,09	0,07
PE-KŚ4-200-400	119,33	0,06
PE-KŚ4-200-600	113,80	0,05
PE-KŚ4-300-200	114,80	0,07
PE-KŚ4-300-400	114,02	0,07
PE-KŚ4-300-600	119,52	0,09
Nieprzetworzony PE	114,3	0,07

ZAŁĄCZNIK

Tabela XI. Entalpia topnienia pierwszego ogrzewania PE

Wariant	Wartość [J/g]	Odchylenie standardowe
PE-KŚ2-140-200	114,13	0,05
PE-KŚ2-140-400	121,78	0,06
PE-KŚ2-140-600	121,20	0,04
PE-KŚ2-200-200	119,18	0,05
PE-KŚ2-200-400	122,42	0,05
PE-KŚ2-200-600	124,85	0,06
PE-KŚ2-300-200	127,23	0,07
PE-KŚ2-300-400	129,47	0,05
PE-KŚ2-300-600	117,93	0,06
PE-KŚ4-140-200	113,37	0,07
PE-KŚ4-140-400	140,58	0,07
PE-KŚ4-140-600	136,71	0,04
PE-KŚ4-200-200	137,33	0,06
PE-KŚ4-200-400	137,39	0,06
PE-KŚ4-200-600	132,68	0,06
PE-KŚ4-300-200	138,58	0,07
PE-KŚ4-300-400	143,16	0,06
PE-KŚ4-300-600	135,09	0,07
Nieprzetworzony PE	131,72	0,07

ZAŁĄCZNIK

Tabela XII. Entalpia topnienia drugiego ogrzewania PE

Wariant	Wartość [J/g]	Odchylenie standardowe
PE-KŚ2-140-200	123,48	0,07
PE-KŚ2-140-400	119,16	0,07
PE-KŚ2-140-600	112,72	0,07
PE-KŚ2-200-200	116,07	0,05
PE-KŚ2-200-400	121,37	0,05
PE-KŚ2-200-600	121,92	0,05
PE-KŚ2-300-200	124,13	0,06
PE-KŚ2-300-400	126,30	0,05
PE-KŚ2-300-600	118,03	0,09
PE-KŚ4-140-200	136,71	0,06
PE-KŚ4-140-400	139,46	0,09
PE-KŚ4-140-600	134,07	0,06
PE-KŚ4-200-200	132,61	0,06
PE-KŚ4-200-400	132,10	0,06
PE-KŚ4-200-600	132,20	0,06
PE-KŚ4-300-200	132,96	0,06
PE-KŚ4-300-400	135,73	0,07
PE-KŚ4-300-600	130,90	0,07
Nieprzetworzony PE	132,56	0,07

ZAŁĄCZNIK

Tabela XIII. Temperatura krystalizacji PE

Wariant	Wartość [°C]	Odchylenie standardowe
PE-KŚ2-140-200	100,33	0,06
PE-KŚ2-140-400	100,66	0,06
PE-KŚ2-140-600	100,19	0,05
PE-KŚ2-200-200	100,48	0,08
PE-KŚ2-200-400	99,32	0,07
PE-KŚ2-200-600	99,50	0,06
PE-KŚ2-300-200	100,20	0,08
PE-KŚ2-300-400	100,53	0,08
PE-KŚ2-300-600	100,83	0,06
PE-KŚ4-140-200	101,48	0,07
PE-KŚ4-140-400	102,43	0,06
PE-KŚ4-140-600	102,35	0,07
PE-KŚ4-200-200	102,29	0,08
PE-KŚ4-200-400	100,43	0,05
PE-KŚ4-200-600	102,10	0,05
PE-KŚ4-300-200	101,17	0,06
PE-KŚ4-300-400	101,86	0,06
PE-KŚ4-300-600	100,36	0,07
Nieprzetworzony PE	101,34	0,05

ZAŁĄCZNIK

Tabela XIV. Entalpia krystalizacji PE

Wariant	Wartość [J/g]	Odchylenie standardowe
PE-KŚ2-140-200	124,43	0,09
PE-KŚ2-140-400	122,87	0,08
PE-KŚ2-140-600	126,65	0,08
PE-KŚ2-200-200	117,26	0,08
PE-KŚ2-200-400	121,99	0,08
PE-KŚ2-200-600	123,09	0,08
PE-KŚ2-300-200	122,13	0,07
PE-KŚ2-300-400	132,76	0,07
PE-KŚ2-300-600	118,84	0,07
PE-KŚ4-140-200	135,68	0,05
PE-KŚ4-140-400	142,28	0,07
PE-KŚ4-140-600	135,11	0,05
PE-KŚ4-200-200	134,41	0,05
PE-KŚ4-200-400	131,06	0,06
PE-KŚ4-200-600	135,15	0,06
PE-KŚ4-300-200	133,38	0,07
PE-KŚ4-300-400	137,60	0,08
PE-KŚ4-300-600	124,58	0,08
Nieprzetworzony PE	128,85	0,06

ZAŁĄCZNIK

Tabela XV. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia PE

Wariant	Wartość [g/10min]	Odchylenie standardowe
PE-KŚ2-140-200	0,305	0,03
PE-KŚ2-140-400	0,265	0,02
PE-KŚ2-140-600	0,271	0,02
PE-KŚ2-200-200	0,252	0,02
PE-KŚ2-200-400	0,192	0,01
PE-KŚ2-200-600	0,277	0,02
PE-KŚ2-300-200	0,436	0,02
PE-KŚ2-300-400	0,613	0,01
PE-KŚ2-300-600	1,187	0,03
PE-KŚ4-140-200	0,0336	0,01
PE-KŚ4-140-400	0,276	0,01
PE-KŚ4-140-600	0,271	0,01
PE-KŚ4-200-200	0,282	0,01
PE-KŚ4-200-400	0,266	0,01
PE-KŚ4-200-600	0,409	0,01
PE-KŚ4-300-200	0,543	0,01
PE-KŚ4-300-400	1,382	0,01
PE-KŚ4-300-600	3,157	0,05
Nieprzetworzony PE	0,284	0,01

ZAŁĄCZNIK

Tabela XVI. Temperatura zeszklenia pierwszego ogrzewania PLA

Wariant	Wartość [°C]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	61,33	0,05
PLA-KŚ2-210-400	60,87	0,04
PLA-KŚ2-210-600	60,05	0,05
PLA-KŚ2-230-200	59,66	0,05
PLA-KŚ2-230-400	61,29	0,04
PLA-KŚ2-230-600	60,60	0,04
PLA-KŚ2-250-200	60,83	0,05
PLA-KŚ2-250-400	61,68	0,04
PLA-KŚ2-250-600	60,63	0,05
PLA-KŚ4-210-200	61,98	0,04
PLA-KŚ4-210-400	57,82	0,04
PLA-KŚ4-210-600	61,22	0,04
PLA-KŚ4-230-200	61,02	0,05
PLA-KŚ4-230-400	61,90	0,05
PLA-KŚ4-230-600	60,47	0,03
PLA-KŚ4-250-200	61,12	0,03
PLA-KŚ4-250-400	61,01	0,04
PLA-KŚ4-250-600	60,80	0,04
Nieprzetworzony PLA	61,00	0,05

ZAŁĄCZNIK

Tabela XVII. Temperatura zeszklenia drugiego ogrzewania PLA

Wariant	Wartość [°C]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	58,14	0,03
PLA-KŚ2-210-400	57,46	0,04
PLA-KŚ2-210-600	57,25	0,05
PLA-KŚ2-230-200	57,20	0,05
PLA-KŚ2-230-400	57,75	0,05
PLA-KŚ2-230-600	57,33	0,04
PLA-KŚ2-250-200	57,59	0,05
PLA-KŚ2-250-400	57,10	0,04
PLA-KŚ2-250-600	57,86	0,05
PLA-KŚ4-210-200	58,03	0,06
PLA-KŚ4-210-400	54,34	0,05
PLA-KŚ4-210-600	56,20	0,04
PLA-KŚ4-230-200	58,19	0,04
PLA-KŚ4-230-400	57,82	0,04
PLA-KŚ4-230-600	57,60	0,05
PLA-KŚ4-250-200	57,33	0,05
PLA-KŚ4-250-400	57,67	0,04
PLA-KŚ4-250-600	56,95	0,05
Nieprzetworzony PLA	58,20	0,03

ZAŁĄCZNIK

Tabela XVIII. Temperatura zimnej krystalizacji pierwszego ogrzewania PLA

Wariant	Wartość [°C]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	114,24	0,04
PLA-KŚ2-210-400	114,90	0,04
PLA-KŚ2-210-600	116,70	0,05
PLA-KŚ2-230-200	118,36	0,05
PLA-KŚ2-230-400	118,56	0,06
PLA-KŚ2-230-600	122,77	0,06
PLA-KŚ2-250-200	126,87	0,04
PLA-KŚ2-250-400	127,49	0,04
PLA-KŚ2-250-600	125,04	0,05
PLA-KŚ4-210-200	113,91	0,05
PLA-KŚ4-210-400	114,57	0,05
PLA-KŚ4-210-600	118,77	0,05
PLA-KŚ4-230-200	116,24	0,04
PLA-KŚ4-230-400	119,25	0,05
PLA-KŚ4-230-600	124,74	0,05
PLA-KŚ4-250-200	119,91	0,05
PLA-KŚ4-250-400	129,21	0,05
PLA-KŚ4-250-600	128,55	0,05
Nieprzetworzony PLA	-	-

ZAŁĄCZNIK

Tabela XIX. Temperatura zimnej krystalizacji drugiego ogrzewania PLA

Wariant	Wartość [°C]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	-	-
PLA-KŚ2-210-400	128,46	0,05
PLA-KŚ2-210-600	-	-
PLA-KŚ2-230-200	-	-
PLA-KŚ2-230-400	124,39	0,06
PLA-KŚ2-230-600	124,39	0,05
PLA-KŚ2-250-200	129,02	0,05
PLA-KŚ2-250-400	128,83	0,06
PLA-KŚ2-250-600		
PLA-KŚ4-210-200	129,36	0,07
PLA-KŚ4-210-400	-	-
PLA-KŚ4-210-600	-	-
PLA-KŚ4-230-200	129,19	0,05
PLA-KŚ4-230-400	-	-
PLA-KŚ4-230-600	127,05	0,05
PLA-KŚ4-250-200	128,88	0,06
PLA-KŚ4-250-400	128,21	0,06
PLA-KŚ4-250-600	127,75	0,05
Nieprzetworzony PLA	-	-

ZAŁĄCZNIK

Tabela XX. Entalpia zimnej krystalizacji pierwszego ogrzewania PLA

Wariant	Wartość [J/g]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	28,74	0,04
PLA-KŚ2-210-400	30,07	0,06
PLA-KŚ2-210-600	30,24	0,05
PLA-KŚ2-230-200	28,71	0,05
PLA-KŚ2-230-400	30,15	0,04
PLA-KŚ2-230-600	28,06	0,06
PLA-KŚ2-250-200	18,64	0,05
PLA-KŚ2-250-400	9,57	0,05
PLA-KŚ2-250-600	14,81	0,04
PLA-KŚ4-210-200	27,00	0,06
PLA-KŚ4-210-400	33,14	0,05
PLA-KŚ4-210-600	28,69	0,05
PLA-KŚ4-230-200	30,20	0,04
PLA-KŚ4-230-400	31,48	0,05
PLA-KŚ4-230-600	22,67	0,05
PLA-KŚ4-250-200	29,00	0,05
PLA-KŚ4-250-400	8,67	0,05
PLA-KŚ4-250-600	10,74	0,05
Nieprzetworzony PLA	-	-

ZAŁĄCZNIK

Tabela XXI. Entalpia zimnej krystalizacji drugiego ogrzewania PLA

Wariant	Wartość [J/g]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	-	-
PLA-KŚ2-210-400	2,54	0,05
PLA-KŚ2-210-600	-	-
PLA-KŚ2-230-200	-	-
PLA-KŚ2-230-400	26,56	0,06
PLA-KŚ2-230-600	19,97	0,07
PLA-KŚ2-250-200	7,12	0,06
PLA-KŚ2-250-400	6,01	0,06
PLA-KŚ2-250-600	-	-
PLA-KŚ4-210-200	-	-
PLA-KŚ4-210-400	-	-
PLA-KŚ4-210-600	-	-
PLA-KŚ4-230-200	-	-
PLA-KŚ4-230-400	-	-
PLA-KŚ4-230-600	-	-
PLA-KŚ4-250-200	-	-
PLA-KŚ4-250-400	-	-
PLA-KŚ4-250-600	-	-
Nieprzetworzony PLA	-	-

ZAŁĄCZNIK

Tabela XXII. Temperatura topnienia pierwszego ogrzewania PLA

Wariant	Wartość [°C]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	152,91	0,11
PLA-KŚ2-210-400	153,62	0,07
PLA-KŚ2-210-600	156,37	0,08
PLA-KŚ2-230-200	152,69	0,06
PLA-KŚ2-230-400	154,29	0,05
PLA-KŚ2-230-600	156,42	0,05
PLA-KŚ2-250-200	155,14	0,06
PLA-KŚ2-250-400	157,75	0,06
PLA-KŚ2-250-600	160,03	0,06
PLA-KŚ4-210-200	153,11	0,05
PLA-KŚ4-210-400	151,59	0,07
PLA-KŚ4-210-600	153,78	0,04
PLA-KŚ4-230-200	153,40	0,05
PLA-KŚ4-230-400	154,39	0,05
PLA-KŚ4-230-600	154,78	0,04
PLA-KŚ4-250-200	153,09	0,05
PLA-KŚ4-250-400	154,99	0,05
PLA-KŚ4-250-600	156,13	0,05
Nieprzetworzony PLA	153,6	0,02

ZAŁĄCZNIK

Tabela XXIII. Temperatura topnienia drugiego ogrzewania PLA

Wariant	Wartość [°C]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	151,67	0,05
PLA-KŚ2-210-400	151,06	0,06
PLA-KŚ2-210-600	150,08	0,06
PLA-KŚ2-230-200	151,00	0,07
PLA-KŚ2-230-400	149,27	0,04
PLA-KŚ2-230-600	149,27	0,05
PLA-KŚ2-250-200	150,48	0,05
PLA-KŚ2-250-400	155,49	0,07
PLA-KŚ2-250-600	157,20	0,05
PLA-KŚ4-210-200	157,16	0,07
PLA-KŚ4-210-400	151,32	0,06
PLA-KŚ4-210-600	149,34	0,06
PLA-KŚ4-230-200	156,74	0,06
PLA-KŚ4-230-400	151,67	0,07
PLA-KŚ4-230-600	150,83	0,07
PLA-KŚ4-250-200	149,86	0,06
PLA-KŚ4-250-400	150,26	0,06
PLA-KŚ4-250-600	149,60	0,05
Nieprzetworzony PLA	152,49	0,02

ZAŁĄCZNIK

Tabela XXIV. Entalpia topnienia pierwszego ogrzewania PLA

Wariant	Wartość [J/g]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	27,38	0,05
PLA-KŚ2-210-400	27,24	0,05
PLA-KŚ2-210-600	27,92	0,04
PLA-KŚ2-230-200	27,15	0,05
PLA-KŚ2-230-400	26,96	0,06
PLA-KŚ2-230-600	22,46	0,08
PLA-KŚ2-250-200	15,33	0,05
PLA-KŚ2-250-400	16,76	0,05
PLA-KŚ2-250-600	17,91	0,05
PLA-KŚ4-210-200	28,85	0,06
PLA-KŚ4-210-400	27,70	0,05
PLA-KŚ4-210-600	26,35	0,04
PLA-KŚ4-230-200	28,26	0,04
PLA-KŚ4-230-400	27,98	0,04
PLA-KŚ4-230-600	19,38	0,03
PLA-KŚ4-250-200	27,89	0,05
PLA-KŚ4-250-400	14,70	0,04
PLA-KŚ4-250-600	10,19	0,03
Nieprzetworzony PLA	35,70	0,02

ZAŁĄCZNIK

Tabela XXV. Entalpia topnienia drugiego ogrzewania PLA

Wariant	Wartość [J/g]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	6,42	0,06
PLA-KŚ2-210-400	5,29	0,06
PLA-KŚ2-210-600	4,56	0,08
PLA-KŚ2-230-200	22,33	0,06
PLA-KŚ2-230-400	20,80	0,06
PLA-KŚ2-230-600	20,80	0,06
PLA-KŚ2-250-200	5,63	0,06
PLA-KŚ2-250-400	6,40	0,05
PLA-KŚ2-250-600	6,84	0,06
PLA-KŚ4-210-200	1,33	0,05
PLA-KŚ4-210-400	5,15	0,06
PLA-KŚ4-210-600	9,58	0,08
PLA-KŚ4-230-200	5,05	0,07
PLA-KŚ4-230-400	8,09	0,05
PLA-KŚ4-230-600	8,09	0,06
PLA-KŚ4-250-200	9,17	0,05
PLA-KŚ4-250-400	8,83	0,06
PLA-KŚ4-250-600	9,44	0,06
Nieprzetworzony PLA	5,90	0,03

ZAŁĄCZNIK

Tabela XXVI. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia PLA

Wariant	Wartość [g/10min]	Odchylenie standardowe
PLA-KŚ2-210-200	13,57	0,07
PLA-KŚ2-210-400	23,66	0,07
PLA-KŚ2-210-600	28,23	0,06
PLA-KŚ2-230-200	21,15	0,04
PLA-KŚ2-230-400	25,74	0,11
PLA-KŚ2-230-600	34,30	0,08
PLA-KŚ2-250-200	30,15	0,11
PLA-KŚ2-250-400	39,22	0,11
PLA-KŚ2-250-600	42,26	0,09
PLA-KŚ4-210-200	36,72	0,11
PLA-KŚ4-210-400	46,13	0,15
PLA-KŚ4-210-600	53,62	0,11
PLA-KŚ4-230-200	40,66	0,10
PLA-KŚ4-230-400	57,59	0,15
PLA-KŚ4-230-600	64,06	0,10
PLA-KŚ4-250-200	59,02	0,09
PLA-KŚ4-250-400	90,95	0,12
PLA-KŚ4-250-600	118,40	0,20
Nieprzetworzony PLA	11,98	0,10