

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

pt. „Reaktywne mieszanie naturalnych i syntetycznych polimerów degradowalnych”

Autor: mgr inż. Elżbieta Getner

Promotor: prof. dr hab. inż. Ryszard Steller

W pracy przedstawiono rezultaty badań procesu mieszania (reaktywnego) wybranych polimerów naturalnych z biodegradowalnymi poliestrami alifatycznymi. Wykonane badania miały na celu ocenę wpływu niektórych elementów budowy chemicznej i fizycznej polimerów, dodatku modyfikatorów oraz warunków przetwarzania na strukturę i właściwości mieszanin, w których dominuje składnik naturalny.

Sporządzono pięć serii kompozycji stanowiących kombinację trzech poliestrów alifatycznych, tj. polikaprolaktonu (PCL), poli(kwasu mlekowego) (PLA) i polihydroksymaślanu (PHB) oraz dwóch polimerów naturalnych - skrobi ziemniaczanej i glutenu pszennego. W każdej serii zawartość polimeru naturalnego wynosiła od 50 do 70% wag. W celu obniżenia temperatur przemian oraz poprawy przetwarzalności kruchego PHB przeprowadzono jego plastyfikację w trojaki sposób: za pomocą trimaślanu gliceryny w ilości 10% wag. (w układach ze skrobią), za pomocą 25% wag. poli(glikolu etylenowego) oraz za pomocą 30% wag. PEG i 5% wag. trimaślanu gliceryny (w układach z glutenem). Plastyfikacji poddano też polimery naturalne. W przypadku glutenu zastosowano glicerynę w ilości 20% wag. całkowitej masy suchego glutenu oraz kwas mlekowy w ilości 25, 30 i 35% wag. Do plastyfikacji skrobi użyto gliceryny w ilości 20 i 25% wag. W celu poprawy kompatybilności pomiędzy poliestrami a skrobią zastosowano reaktywny dodatek w postaci kwasów dikarboksylowych - szczawiowego lub bursztynowego.

Mieszaniny sporządzono metodą (praktycznie niestosowanego dotychczas w takich przypadkach) walcowania, a warunki przetwarzania dla poszczególnych serii dobrano tak, aby (przy uwzględnieniu wrażliwości termicznej składników) uzyskać możliwie najlepszą ich homogenizację. Próbkę do badań formowano metodą prasowania. Z uwagi na trudności związane z formowaniem próbek, dla mieszanin PHB-skrobia i PHB-gluten przygotowano jedynie kompozycje o składzie 50/50.

Dla wszystkich układów przeprowadzono badania właściwości mechanicznych, płynności, temperatury mięknienia oraz podatności na biodegradację i działanie wody. Dodatkowo, tylko dla mieszanin o składzie 50/50 (z uwagi na obszerność materiału) przeprowadzono szczegółowe badania strukturalne, reologiczne i termiczne.

Badania pokazały, że walcowanie jest efektywną metodą homogenizacji mieszanin polimerów biodegradowalnych, a odpowiednia modyfikacja składników, zwłaszcza polimerów naturalnych, sprzyja poprawie ich kompatybilności. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że plastyfikowane polimery naturalne mogą wykazywać dobrą mieszalność głównie z fazą amorficzną poliestrów. Plastyfikująco-kompatybilizujące działanie gliceryny (jako plastyfikatora skrobi) jest jednak połączone z niekorzystnym zjawiskiem antyplastyfikacji, zanikającym przy udziale gliceryny powyżej 20% wag. Poprawę proadhezyjnego, kompatybilizującego działania gliceryny zapewnia niewielki dodatek kwasu dikarboksylogowego, prawdopodobnie wskutek chemicznego wiązania składników mieszanin. W układach z glutenem bardziej efektywnym czynnikiem kompatybilizującym od gliceryny okazał się kwas mlekowy, który prowadzi do powstania ciągłej sieci fizycznej białka połączonej z inwersją faz. Wyniki wskazały ponadto, że poprawie kompatybilności układów z glutenem sprzyja także odpowiednia plastyfikacja poliestru.

Mieszanie poliestrów z polimerami naturalnymi przyczynia się do istotnych zmian właściwości mechanicznych i reologicznych. Z reguły wiąże się ono ze spadkiem wytrzymałości i deformowalności, przy opcjonalnym wzroście sztywności. Przetwarzalność i właściwości reologiczne układów zmieniają się zależnie od rodzaju poliestru i obecności dodatków, a także od temperatury i czasu obróbki termicznej kompozycji. Mieszanie poliestrów ze skrobią lub glutenem wpływa także na zmianę termoodporności, podatności na biodegradację i wodochłonności mieszanin. Badania potwierdziły jedno z podstawowych założeń pracy, że obecność polimeru naturalnego wpływa na poprawę biodegradowalności poliestrów, między innymi z powodu zwiększonej wodochłonności.

O wzroście kompatybilności poszczególnych układów świadczą między innymi charakterystyczne zmiany na krzywych rozciągania obserwowane na przykład w układach z glutenem, gdzie stwierdzono występowanie bardzo interesującej właściwości charakterystycznej dla elastomerów, jaką jest istnienie zakresu małej sztywności związanego prawdopodobnie z entropową naturą sprężystości układów lecz przy małych deformacjach. Kompatybilność kompozycji determinują także zmiany struktury fizycznej oraz chemicznej. Istotne zmiany struktury fizycznej (oraz pośrednio chemicznej zwłaszcza przy użyciu dikwasów) obserwowano w badaniach mikroskopowych (zmniejszenie lub zanik granul polimeru naturalnego, rozmycie lub zanik granicy

faz składników), termomechanicznych (maksyma modułu i zmiany temperatur zeszklenia) oraz kalorymetrycznych (zmiany stopnia krystaliczności i temperatur topnienia). O zmianach struktury chemicznej świadczą natomiast wtórne zmiany charakteru widm FTIR, wskazujące na prawdopodobieństwo zachodzenia reakcji estryfikacji lub transestryfikacji pomiędzy składnikami mieszanin.