

Karolina Gzyra-Jagięła

Streszczenie

„Opracowanie modyfikowanych włókien z polilaktydu wytworzonych metodą przędzenia ze stopu”

Rynek tworzyw sztucznych dynamicznie się rozwija, w Europie kierunek zarówno badawczy jak i przemysłowy zmierza w stronę recyklingu, obiegu zamkniętego i biopolimerów. Jest to spowodowane polityką Unii Europejskiej i większą dbałością o środowisko naturalne. Zielona gospodarka i zielony rozwój są często wymieniane jako kluczowe elementy zrównoważonej polityki w Europie. Obie koncepcje mają na celu promowanie zmian w kierunku bardziej zrównoważonych wzorców produkcji i konsumpcji, przy jednoczesnym uwzględnieniu sprawiedliwości społecznej i równowagi środowiskowej. Dlatego rośnie zainteresowanie biopolimerami, które mogą pochodzić ze źródeł odnawialnych i ulegać biodegradacji. Mogą one w niektórych sektorach zastąpić tworzywa pochodzenia petrochemicznego, dzięki podobnym właściwościom oraz mniejszemu wpływowi na środowisko i zdrowie. Jest to spowodowane zdolnością biopolimerów do biodegradacji, nietoksycznością, biokompatybilnością czy mniejszym śladem węglowym.

Poszukiwanie nowych rozwiązań w tym również modyfikacji biopolimerów pozwalających na zmianę ich właściwości mechanicznych, fizyko-chemicznych, termicznych czy użytkowych, jest ważnym działaniem pozwalającym wpisać się w obecne trendy. Modyfikacje pozwalające na dostosowanie materiałów do zastosowania i możliwość sterowalności ważnymi właściwościami są szczególnie pożądane. W pracy podjęto temat modyfikacji polilaktydu w wyniku fizycznej modyfikacji, wykorzystując małowcząsteczkowe estrowe związki, oraz biodegradowalny kopoliester alifatyczno-aromatyczny, który został opatentowany przez Sieć Badawcza Łukasiewicz- Łódzki Instytut Technologiczny. W pracy wprowadzono modyfikację procesu syntezy, aby uzyskać dwa typy polimeru różniące się średnią masą molową. Celem badań było sprawdzenie jaki wpływ będzie miał wprowadzony modyfikator na właściwości polilaktydu i proces przetwórczy. Jako formę materiału wybrano włókna ciągle wytwarzane w technologii formowania ze stopu. Modyfikacja miała na celu zmianę właściwości termicznych, mechanicznych oraz użytkowych włókien.

Modyfikatory wprowadzono do struktury polilaktydu za pomocą wyłaczarki, poprzez mieszanie w stanie plastycznym. W trakcie procesu opracowano optymalne warunki wyłaczania, takie jak: gradient temperatury w strefie grzewczej ekstrudera, szybkość przetłaczania i odbioru. Następnie modyfikowany biogranulat wykorzystano jako surowiec do procesu formowania włókien ciągłych ze stopu. Opracowano optymalne warunki przędzenia. W wyniku zastosowania modyfikowanego polimeru proces przędzenia w strefie ekstrudera i na głowicy przędzalniczej prowadzono w temperaturze o 40°C niższej niż dla bazowego materiału niemodyfikowanego. Możliwe było wytworzenie modyfikowanych włókien z małowcząsteczkowymi związkami do 7% wag.. Dla wyższych stężeń ze względu na silny efekt plastyfikujący, niemożliwe było przetłoczenie biogranulatu przez ekstruder przędzarki. Uzyskano modyfikowane włókna z poliestrem alifatyczno-aromatyczny o wyższej masie molowej tylko w ilości 5% wag., dla poliestru o niższej masie molowej możliwe było wprowadzenie 10% wag. modyfikatora. W wyniku modyfikacji podczas przędzenia uzyskano

w procesie krystalizacji pierwotnej materiał o wyższym stopniu krystaliczności co spowodowało, że proces rozciągania był prowadzony w niższych wartościach krotności rozciągu niż dla polimeru niemodyfikowanego. Pomimo zastosowania niższych wartości rozciągu niż dla włókna niemodyfikowanego, uzyskano modyfikowane włókna o lepszych parametrach mechanicznych i wyższym stopniu krystaliczności.

Zastosowane modyfikatory wpłynęły na dynamikę procesów degradacji hydrolytycznej prowadzonej w warunkach *in vitro* w roztworze Ringera, oraz biodegradacji prowadzonej w kompoście. Na podstawie przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że zastosowanie cytrynianu trietylu i adypinian bis (2-etyloheksylu) spowodowało szybszą hydrolizę polilaktydu. Było to spowodowane obecnością modyfikatorów małowcząsteczkowych w fazie amorficznej polimeru ale również tym, że podczas krystalizacji sprzyjały one powstawaniu struktury drobnokrystalicznej. Cytrynian trietylu jest mniejszą cząsteczką niż adypinian bis (2-etyloheksylu), dlatego był szybciej uwalniany z fazy amorficznej co powodowało przyspieszenie degradacji. W przypadku obu modyfikacji zaszła intensywne degradacja wiązań chemicznych, co potwierdziła analiza rozkładu mas molowych. W przypadku poliestru alifatyczno-aromatycznego uzyskano podobne efekty. Dla wariantu o niższej masie molowej uzyskano szybszą degradację. W przypadku modyfikacji wykorzystując poliestr alifatyczno-aromatyczny szybszej degradacji podlegał syntetyzowany poliestr. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że hydroliza przebiegała zgodnie z reakcją I- rzędu. Na podstawie uzyskanych wyników, zaobserwowano również znaczące różnice w szybkości biodegradacji w kompoście zależne od rodzaju modyfikatora. Najszybciej degradował materiał modyfikowany adypinianem bis (2-etyloheksyl), następnie cytrynianem trietylu, poliestrem alifatyczno-aromatycznym o wyższej masie molowej i poliestrem alifatyczno-aromatycznym o niższej masie molowej. Uzyskane wyniki wskazują, że modyfikacja znacząco przyspieszyła biodegradację w pierwszych etapach procesu. Biodegradacja niemodyfikowanych włókien przebiegała zgodnie z reakcją I- rzędu, natomiast po modyfikacji zgodnie z reakcją II- rzędu.