

Streszczenie

Prezentowane w pracy doktorskiej badania skupiają się na analizie struktury i właściwości nowo opracowanych folii kompozytowych 3-warstwowych, wytwarzanych w technologii rozdmuchu wspomaganego precyzyjnym systemem dozowania grawimetrycznego. W celu oceny wpływu dodatku regranulatu i wypełniacza mineralnego na właściwości folii przeznaczonej do zautomatyzowanych linii pakujących typu FFS (Form-Fill-Seal), przeprowadzono szereg testów i badań obejmujących sztuczne starzenie folii, analizę FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), DSC (Differential Scanning Calorimetry), OOT (Oxidative Onset Temperature), XRD (X-ray Diffraction) oraz testy mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie, rozdieranie, przebicie, w tym także określono współczynnik tarcia. Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe przekroju poprzecznego folii oraz analizę SEM (Scanning Electron Microscopy) przełamów przygotowanych próbek foliowych.

W ramach badań wytworzono trójwarstwowe folie LDPE (Low Density Polyethylene) o zaproponowanym podziale warstw: A- 20%, B-60%, C-20%, z różnym udziałem regranulatu RPE1 (regranulat wybrany do badań) i węgla wapnia w środkowej części folii. Folie wytworzono na trójwarstwowej linii laboratoryjnej Labtech Engineering. Przygotowano osiem próbek folii, w tym folie referencyjną oznaczoną symbolem E11 wykonaną tylko i wyłącznie z tworzyw pierwotnych oraz siedem folii z modyfikowaną warstwą środkową B, zawierającą regranulat i węgiel wapnia w ustalonych proporcjach.

W celu określenia struktury i własności modyfikowanych folii w trakcie oraz po okresie ekspozycji w zmiennych warunkach atmosferycznych, przeprowadzono proces sztucznego starzenia próbek folii w komorze klimatycznej, symulując długoterminowe działanie takich czynników atmosferycznych jak: wilgotność, temperatura oraz promieniowanie UV na strukturę i właściwości mechaniczne folii. Wyniki wykazały, że sztuczne starzenie w zadanych warunkach (*naprzemienne cykle światła UV i wilgoci w temperaturze $60\pm 3^{\circ}\text{C}$*) nie wpłynęło negatywnie na kondycję badanych folii. Mając to na uwadze dla folii przed i po procesie sztucznego starzenia przeprowadzono badania dyfrakcji rentgenowskiej oraz wytrzymałości mechanicznej folii i zgrzewów wykonanych na folii. Wyniki tych badań były istotne aby zweryfikować trwałości opakowania i zgrzewu przechowywanego w zmiennych warunkach atmosferycznych w czasie. Pierwszym etapem analizy badawczej było sprawdzenie wpływu procesów starzeniowych na strukturę folii. W tym celu przeprowadzono badania XRD. Analizy potwierdziły, że dodatek regranulatu oraz węgla wapnia nie powoduje degradacji struktury krystalicznej folii. Co więcej, w foliach po sztucznym starzeniu odnotowano minimalnie

większy udział fazy krystalicznej niż w foliach przed procesem sztucznego starzenia, co prawdopodobnie wynikało z tzw. wtórnej krystalizacji. Wyniki te stanowiły podstawę do wykonania badań mechanicznych, które obejmowały testy wytrzymałości folii oraz folii ze zgrzewami na rozciąganie zarówno wzdłuż, jak i w poprzek kierunku wytłaczania. Badania te przeprowadzono zarówno przed jak i po procesie sztucznego starzenia co było istotne z punktu widzenia oceny długoterminowej stabilności mechanicznej i wytrzymałości folii w warunkach eksploatacyjnych.

Pozostałą część badań przeprowadzono dla próbek niestarzonych. Wykonano badania wytrzymałości zgrzewu folii na gorąco (HOT-TACK) oraz oznaczenie wytrzymałości na rozdieranie metodą "spodni". Dodatkowo przeprowadzono badania odporności na uderzenie metodą spadającego grotu oraz oznaczenie współczynnika tarcia folia-stal. Badania te przeprowadzono tylko dla folii niestarzonych, ponieważ analizowane aspekty były istotne jedynie z punktu widzenia procesu pakowania, a badania folii po procesie sztucznego starzenia nie dostarczyłyby istotnych danych do analizy. Wyniki tych testów potwierdziły, że folia zachowuje odpowiednie właściwości mechaniczne i jest zdolna do efektywnego eksploataowania w wymagających warunkach przemysłowych.

Istotnym elementem cyklu eksperymentalnego w doktoracie były badania mikroskopowe, które miały na celu szczegółową ocenę morfologii i struktury przekrojów folii. Badania folii wykonane za pomocą mikroskopu optycznego potwierdziły jej trójwarstwową strukturę, z wyraźnie widocznymi granicami między poszczególnymi warstwami. Analiza mikroskopowa SEM przełamów folii, wykazała obecność i równomiernie rozmieszczenie w matrycy polimerowej regranulatu, węgla wapnia o wielkości cząsteczek nie przekraczającej 24 μm i dwutlenku tytanu (barwnika białego o wielkości cząstek w zakresie 200 – 600 nm). Jak dowiedziono struktura warstwy B przy granicy z warstwą A charakteryzowała się w większości przypadków przełomem krystalicznym, natomiast przy granicy z warstwą C wykazywała bardzo często lokalną strukturę włóknistą z widocznymi obszarami plastycznego odkształcenia wokół cząstek wypełniacza, wskazującymi na ich słabą adhezję do osnowy polimerowej, w szczególności w przypadku folii o zawartości węgla wapnia 30 i 40%. Wynika to zapewne z zastosowanego rodzaju chłodzenia, które wpływa na strukturę przygotowanych folii. Proces chłodzenia uformowanego "balona" folii przebiegał od strony warstwy A do warstwy C, co znacząco wpływa na charakterystykę uzyskanej struktury.

Analiza SEM pozwoliła także udowodnić, że modyfikacja warstwy B regranulatem o wyższym współczynniku płynięcia niż tworzywo pierwotne, nie spowodowała migracji regranulatu i węgla wapnia do warstw zewnętrznych. Zakładano, że taka migracja mogłaby

negatywnie wpłynąć na funkcjonalność folii, jednak badania spektroskopowe FTIR powierzchni folii wykluczyły tę możliwość. W celu oceny własności termicznych i stabilności oksydacyjnej badanych próbek wykonano pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. Pozwoliły one na określenie temperatury topnienia i krystalizacji badanych folii. Wyniki DSC wykazały, że dodatek regranulatu nieznacznie obniża temperaturę topnienia folii, co jednak nie wpływa istotnie na właściwości użytkowe materiału. Analiza DSC potwierdziła również, że struktura krystaliczna folii nie uległa znaczącym zmianom mimo wprowadzenia modyfikacji regranulatem i węglanem wapnia. Poziom krystaliczności folii modyfikowanych mieścił się w granicach od 33,63 do 40,82%, gdzie dla próbki referencyjnej wynosił 41,35%. Aby ocenić, czy folie zawierające regranulat i węglan wapnia są bardziej podatne na utlenianie w warunkach wysokiej temperatury niż folia referencyjna i tworzywo pierwotne, przeprowadzono badania odporności na utlenianie metodą OOT w atmosferze tlenowej. Testy OOT wykazały, że folie modyfikowane mają niższą odporność na utlenianie niż folia referencyjna, jednak różnica ta nie była na tyle znacząca, żeby silnie negatywnie wpływać na trwałość modyfikowanych folii w rzeczywistych warunkach eksploatacji, przez co można zakładać, że folie modyfikowane będą odpowiednim zamiennikiem folii pierwotnych w tym względzie. Dodatkowo warto zauważyć, że wyniki OOT otrzymane dla próbek modyfikowanych były korzystniejsze niż wyniki badań OOT otrzymane dla czystego pierwotnego granulatu LDPE oraz folii z niego wykonanej. Nawet najniższa temperatura OOT w próbkach modyfikowanych (EIV 604: 223,7°C) była wyższa od temperatury OOT czystego granulatu LDPE oraz folii z niego wykonanej, odpowiednio o 12,4°C i 10,6°C. Co dodatkowo potwierdza, że modyfikacje regranulatem i węglanem wapnia nie powodują drastycznej degradacji termicznej i utleniającej folii.

Reasumując, przeprowadzone badania dowodzą, że trójwarstwowe folie opakowaniowe LDPE, wytwarzane z dodatkiem regranulatu i węglanu wapnia w środkowej warstwie trójwarstwowej folii FFS, zachowują pożądane właściwości mechaniczne i termiczne oraz utrzymują jednolitą strukturę w zakresie testowanych warunków. Czyni je to odpowiednimi zamiennikami dla konwencjonalnych folii FFS wytwarzanych wyłącznie z tworzyw pierwotnych do zastosowań przemysłowych.