

STRESZCZENIE

Przedmiotem rozprawy doktorskiej pt. „Ekopoliiole na bazie odpadowego PLA jako alternatywne surowce do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych” było opracowanie sposobu zagospodarowania odpadowego polilaktydu (PLA) pochodzącego z druku 3D poprzez jego recykling chemiczny oraz wykorzystanie otrzymanych ekopolioli do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych (SPPUR/PIR). Praca wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym, ponieważ łączy ograniczenie zużycia surowców petrochemicznych z przedłużeniem cyklu życia odpadowego polimeru biodegradowalnego.

Celem badań było przeprowadzenie recyklingu chemicznego PLA, otrzymanie alkoholi wielowodorotlenowych o właściwościach umożliwiających ich zastosowanie w formulacjach poliuretanowych oraz określenie wpływu rodzaju i udziału ekopoliolu na właściwości otrzymanych pianek. W pracy wykorzystano dwa czynniki transestryfikujące: glikol dietylenowy (GDE) oraz glicerol (GL). Otrzymane serie ekopolioli oznaczono odpowiednio jako ODE i OGL. Zbadano wpływ stosunku PLA do czynnika transestryfikującego na właściwości fizykochemiczne i strukturę otrzymanych produktów.

Ekopoliiole poddano kompleksowej charakterystyce obejmującej m.in. oznaczenie liczby hydroksylowej i kwasowej, gęstości, lepkości, zawartości wody, średniej masy cząsteczkowej, dyspersyjności i funkcyjności. Strukturę chemiczną potwierdzono metodami FTIR, ^1H NMR i ^{13}C NMR, natomiast właściwości termiczne określono metodą DSC. Wykazano, że rodzaj i ilość czynnika transestryfikującego istotnie wpływają na budowę i właściwości ekopolioli. Wraz ze zmniejszaniem udziału GDE lub GL wzrastała długość łańcuchów oligomerów, a tym samym masa cząsteczkowa i lepkość. Najwyższe liczby hydroksylowe uzyskano dla ODE 500 (329,49 mg KOH/g) i OGL 500 (543,93 mg KOH/g). Wszystkie analizowane ekopoliiole wykazywały wysoką podatność na biodegradację w środowisku glebowym.

W kolejnym etapie opracowano formulacje SPPUR/PIR, w których ekopoliiole częściowo zastępowały komercyjny poliol petrochemiczny Rokopol RF – 551. Otrzymane pianki poddano szerokiej ocenie obejmującej czasy technologiczne, gęstość pozorną, strukturę komórkową SEM, wytrzymałość na ściskanie, kruchość, stabilność podczas przyspieszonego starzenia, przewodnictwo cieplne, zawartość komórek zamkniętych, chłonność i nasiąkliwość wody oraz właściwości ogniowe określane testem Bütlera, LOI i z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego. Oceniono również ich podatność na biodegradację.

Wyniki wykazały wyraźny wpływ czynnika transestryfikującego na strukturę i właściwości SPPUR/PIR. Pianki ODE zachowywały wysoki udział komórek zamkniętych (89,56 % – 91,23 %), charakteryzowały się niską gęstością, wysoką wytrzymałością na ściskanie i korzystnymi właściwościami termoizolacyjnymi. Szczególnie korzystne właściwości uzyskano dla ODE 500 przy 0,5 R: gęstość 31,43 kg/m³, wytrzymałość na ściskanie 303,16 kPa, kruchość 0,60 %, około 91 % komórek zamkniętych oraz współczynnik przewodzenia ciepła 0,033 W/(m·K). Pianki OGL wykazywały znacznie silniejsze otwieranie struktury komórkowej przy 0,5 R udział komórek zamkniętych zmniejszał się do około 2,74 % – 6,54 %, co wiązało się ze wzrostem nasiąkliwości i przewodnictwa cieplnego oraz obniżeniem wytrzymałości mechanicznej.

Wprowadzenie ekopolioli w obecności TCPP korzystnie wpływało na zachowanie pianek podczas spalania. Obserwowano zwiększenie pozostałości po spaleniu oraz ograniczenie intensywności rozwoju spalania, potwierdzone wynikami kalorymetrii stożkowej. Jednocześnie indeks tlenowy zmieniał się w niewielkim zakresie, pozostając w granicach 24 %obj. O₂. Istotnym rezultatem było również zwiększenie podatności materiałów na biodegradację. Dla pianek ODE stopień biodegradacji D_t wynosił od 47,49 % do 74,25 %, podczas gdy dla pianek OGL wynosił od 10,49 % do 46,21%, wartość dla pianki referencyjnej wynosiła 8,03 %.

Uzyskane wyniki potwierdziły, że recykling chemiczny odpadowego PLA może stanowić skuteczną drogę otrzymywania pełnowartościowych surowców polioliowych do syntezy SPPUR/PIR. Rodzaj czynnika transestryfikującego umożliwia sterowanie strukturą komórkową i profilem właściwości użytkowych pianek. Wyniki wskazują, że nie jest zasadne maksymalne zastępowanie polioliu petrochemicznego, lecz dobór jego udziału do wymaganych właściwości końcowego materiału. Opracowane rozwiązanie pozwala jednocześnie zagospodarować odpadowy PLA, ograniczyć udział surowców petrochemicznych oraz uzyskać materiały o kontrolowanych właściwościach użytkowych, ogniowych i zwiększonej podatności na biodegradację.