

POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Postępy w badaniach degradacji termicznej materiałów polimerowych Cz. II. Wpływ różnych czynników na degradację termiczną materiałów polimerowych podczas ich przetwórstwa**)

Daria Kosmalska¹⁾, Halina Kaczmarek^{2), *)}, Rafał Malinowski¹⁾, Krzysztof Bajer¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.5.1

Streszczenie: Omówiono czynniki wpływające na degradację termiczną materiałów polimerowych. Szczególną uwagę poświęcono zależności przebiegu procesów degradacyjnych w polimerach i właściwości otrzymywanych tworzyw od warunków przetwórstwa. Przedstawiono możliwości monitorowania lotnych produktów wydzielających się w procesach przetwórczych za pomocą zaawansowanych metod instrumentalnych, takich jak: chromatografia gazowa (GC), spektrometria masowa (MS) lub techniki łączone. Stwierdzono też, że zastosowanie standardowych analiz lotnych produktów rozkładu tworzyw polimerowych może być przydatne w planowaniu i optymalizacji warunków przetwórstwa.

Słowa kluczowe: degradacja termiczna tworzyw polimerowych, lotne produkty rozkładu, chromatografia gazowa, spektrometria mas, techniki łączone.

Advances in studies of thermal degradation of polymeric materials Part II. The influence of various factors on the thermal degradation of polymeric materials during their processing**)

Abstract: Part II of the literature review discusses various factors affecting the thermal degradation of polymeric materials. Particular attention was paid to the impact of processing conditions on the degradation processes in polymers and the properties of the materials obtained. The focus was on the ability to monitor products generated in plastic processing using advanced instrumental methods, such as gas chromatography (GC), mass spectrometry (MS) and combined techniques. The use of standard analyses of volatile polymer degradation products may be useful for planning and optimization of processing conditions.

Keywords: thermal degradation of the plastics, volatile degradation products, gas chromatography, mass spectrometry, combined techniques.

¹⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

²⁾ Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

*) Autor do korespondencji; e-mail: halina@umk.pl

***) Cz. I *Polimery*, 2019, 4, 241.

Właściwości użytkowe tworzyw polimerowych w dużym stopniu zależą od bardzo wielu czynników, takich jak: struktura makrocząsteczek, rodzaj i zawartość środków pomocniczych i modyfikujących, kompatybilność i oddziaływania składników oraz parametry procesu przetwórstwa, do których zalicza się temperaturę układu uplastyczniającego i głowicy, ciśnienie w układzie i w pompie, prędkość obrotową ślimaka/ów oraz szybkość dozowania [1–6]. Istotną też jest odpowiednia konstrukcja układu uplastyczniającego, a głównie geometria ślimaka i cylindra, od których zależą występujące w układzie naprężenia ścinające. W wyniku doboru odpowiednich warunków przetwórstwa można wpływać na proces uplastycznienia tworzywa i jego homogenizacji, na szybkość przepływu, a także stopień degradacji mechaniczno-termicznej. Przykładowo, zastosowanie w przetwórstwie ślimaków z segmentami silnie ścinającymi oraz wstecznie transportującymi uplastycznione tworzywo przyczynia się, z jednej strony, do dobrego wymieszania przetwarzanych składników, a z drugiej – do wydłużenia czasu przebywania tworzywa w układzie uplastyczniającym i do jego częściowej degradacji. Niepożądaną dekompozycję może przyspieszać nieodpowiednia temperatura, a także obecność wilgoci, przyczyniającej się do hydrolizy niektórych makrocząsteczek [7]. Ponadto produkty małowcząsteczkowe powstające w wyniku degradacji tworzywa nieraz działają katalitycznie na kolejnych etapach i przyspieszają proces pogarszania właściwości materiału [8].

Znaczenie ma również postać w jakiej występował surowiec użyty do przetwórstwa (np. kształt i wymiary cząstek granulatu, proszku i płatków, grubość folii), z którą wiążą się wartości współczynnika przewodzenia ciepła i pojemności cieplnej polimeru.

Materiały nowatorskie, otrzymywane w wyniku modyfikacji fizycznej lub chemicznej znanych polimerów, przetwarza się tradycyjnymi metodami przetwórczymi. Można tu wyróżnić proces wytłaczania z zastosowaniem wytłaczarek dwuślimakowych współbieżnych, umożliwiających wytwarzanie produktów z wieloskładnikowych mieszanin o dobrej dyspersji fazy rozproszonej w osnowie polimerowej [9]. Wspomniane wytłaczarki służą również do tzw. reaktywnego wytłaczania, w wyniku którego można otrzymać polimery z kowalencyjnie związanymi cząsteczkami modyfikatorów [10].

WPLYW STRUKTURY MAKROCZĄSTECZEK MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH NA PROCES ICH DEGRADACJI TERMICZNEJ

Makrocząsteczki pod wpływem ciepła ulegają procesom przedstawionym na przykładzie polietylenu w Cz. I, a ponadto różnym innym specyficznym reakcjom rozkładu, zależnym od budowy chemicznej materiału [11, 12].

Na przykład, w wypadku poli(chlorku winylu) (PVC) zachodzi głównie dehydrochlorowanie z utworzeniem sekwencji wiązań polienowych powodujących żółknię-

cie, a nawet brązowienie próbek. Równocześnie przebiega sieciowanie prowadzące do całkowitej nierozpuszczalności PVC. W wypadku poli(octanu winylu) taką specyficzną reakcją jest eliminacja kwasu octowego, w polisulfonach – eliminacja SO_2 i CO_2 , a w poliuretanach – wydzielanie toksycznych gazów: HCN, CO, NO_x i diizocyjanianów. Obecność grup metylowych w każdym merze poli(metakrylanu metylu) lub polipropylenu sprzyja procesowi depolimeryzacji, jednocześnie odrywają się podstawniki i zachodzą reakcje przeniesienia łańcucha. W odniesieniu do poliakrylonitrylu charakterystyczne są reakcje cyklizacji. Natomiast w poliestrach zachodzą reakcje dekarboksylacji, której efektem jest znaczne skrócenie łańcuchów polimerowych. W procesie degradacji polistyrenu (PS) dominują depolimeryzacja i pękanie łańcuchów głównych, w wyniku czego wydziela się styren i oligomery.

Ze względu na stosunkowo małą odporność polimerów termoplastycznych na wysoką temperaturę niezbędna jest ich stabilizacja już w procesie przetwórstwa [13–15].

Polimerem wykazującym dużą odporność cieplną jest tetrafluoroetylen, popularny Teflon ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$), dzięki dużej energii wiązań C-F (485 kJ/mol). Również w wypadku polianiliny i polisiloksanów energia wiązań $\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}$ (460 kJ/mol) i Si-O (488 kJ/mol), większa niż wiązań w typowych poliolefinach (C-H: 415 kJ/mol; C-C: 348 kJ/mol), decyduje o stabilności termicznej. Innymi czynnikami determinującymi większą termostabilność materiału są oddziaływania międzycząsteczkowe (np. wiązania wodorowe w poliamidach) oraz stabilizacja rezonansowa wiązań w polimerach aromatycznych (np. w poli-*p*-fenylenie). Natomiast obecność wiązań nienasyconych w makrołańcuchu (w polibutadienie, kauczukach naturalnych) wpływa na zwiększenie podatności na reakcje z tlenem, tym samym pogarsza jego odporność termiczną w porównaniu z termostabilnością węglowodorowych polimerów nasyconych. Negatywny wpływ na stabilność cieplną makrocząsteczek wywierają też defekty strukturalne (struktury głowa-do-głowy, przypadkowe grupy funkcyjne i rozgałęzienia).

Do materiałów o dobrej termoodporności zalicza się polimery usieciowane, np. żywice fenolowo-formaldehydowe. Pękanie pojedynczych wiązań chemicznych nie powoduje istotnej zmiany ich właściwości fizykochemicznych, dopiero odpowiednio wysoka temperatura prowadzi do zrywania wielu wiązań równocześnie i w konsekwencji do rozkładu polimeru. Należy pamiętać, że inne niż temperatura czynniki działające na polimer równocześnie, np. promieniowanie UV, zanieczyszczenia środowiskowe (np. jony metali o działaniu katalitycznym, prooksydanty, ozon), mogą wykazywać działanie synergetyczne przyspieszające proces degradacji termoutleniającej.

Mechanizmy reakcji termicznych i różne aspekty związane z degradacją polimerów szczegółowo opisano w wielu wcześniejszych pracach, np. [13, 16–21].

DEGRADACJA MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH PODCZAS ICH PRZETWÓRSTWA

Jednym ze sposobów na określenie wpływu parametrów przetwórstwa na właściwości materiałów polimerowych jest monitorowanie małocząsteczkowych produktów ich degradacji [22–32]. Badania takie zapoczątkowały pionierskie prace McNeilla [33–35], który opracował oryginalną metodę pobierania i wymrażania pod obniżonym ciśnieniem gazowych produktów wydzielających się w toku przetwórstwa polimerów. Produkty te następnie analizowano metodami spektroskopii UV-Vis (nadfiolet i światło widzialne) i FT-IR (spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera) [33–35]. Wykazano, że procesy degradacji makrocząstek rozpoczynają się od pęknięcia słabych wiązań chemicznych, najczęściej w miejscach defektów strukturalnych, co potwierdzono w późniejszej pracy [36].

Badania degradacji termicznej poliolefin (PO) podczas procesu wytłaczania, przeprowadzone na podstawie analizy lotnych produktów degradacji, szczegółowo opisano w pracach T. Anderssona [24–27]. Stwierdzono, że skład produktów rozkładu LDPE (polietylen małej gęstości) zależy nie tylko od temperatury wytłaczania, ale również od grubości wytwarzanej folii [24]. Grubsze folie wolniej się ochładzają, a tym samym są narażone na dłuższe działanie ciepła. Ponadto, wytwarzanie grubszych folii wymaga dozowania substratów z większą wydajnością i stosowania większych prędkości obrotowych ślimaka, co powoduje wzrost sił ścinających i liczby miejsc aktywnych (w tym także rodników) w makrocząsteczkach podatnych na utlenianie termiczne. W procesie przetwórstwa PO zidentyfikowano ponad 50 wydzielających się związków karbonylowych, głównie aldehydów, w tym aldehyd octowy. Ketony i karboksylowe kwasy organiczne o zawartości do 10 atomów węgla w cząsteczkach (C_1 – C_{10}) wydzielają się w mniejszej ilości, nie wykryto natomiast alkoholi. Duże znaczenie dla przebiegu degradacji ma też struktura cząsteczkowa polimeru, a zwłaszcza stopień dyspersji i rozgałęzienia makrocząstek. Intensywne procesy degradacji PO przebiegają w temperaturze przetwórstwa powyżej 280 °C [24].

W pracach Anderssona porównano również 3 rodzaje handlowych polietylenów (polietylen małej gęstości – LDPE, liniowy polietylen małej gęstości – LLDPE i polietylen dużej gęstości – HDPE) poddanych procesowi wytłaczania z powlekaniami, w którym tworzywo było dłużej utrzymywane w stanie uplastycznionym niż podczas klasycznego procesu wytłaczania [25], co przyczyniło się do zwiększenia wydajności degradacji termooksydacyjnej. Stwierdzono, że proces ten zachodzi w układzie uplastyczniającym wytłaczarki, m.in. z powodu obecności tam tlenu, a także po opuszczeniu głowicy – podczas ochładzania w powietrzu lub w wannie z wodą. Badania lepkości polimeru wykazały, że w toku przetwórstwa zachodzą konkurencyjne reakcje pęknięcia oraz sieciowania łańcuchów. Dominują one w temperaturze z zakresu 260–280 °C. Stwierdzono również, że poddanie przed wytła-

czaniem granulatu PE działaniu azotu w temperaturze pokojowej przez 14 dni powoduje zmniejszenie jego lepkości w porównaniu z lepkością granulatu PE nienasyconego azotem. Dowodzi to, że w rozpatrywanym wypadku reakcje pęknięcia łańcuchów zachodziły z większą wydajnością.

Wykazano również, że bardziej podatny na degradację był LDPE niż HDPE ze względu na występujące w LDPE w większej liczbie boczne rozgałęzienia, co skutkuje łatwiejszym odrywaniem trzeciorzędowych atomów wodoru i generowaniem wolnych rodników, ulegających następnie utlenianiu lub sieciowaniu [25].

W pracy [37] opisano wpływ parametrów przetwórczych w procesie formowania wtryskowego na właściwości mechaniczne pianek termoplastycznych poliolefin (TPO). Stwierdzono, że mikrostruktura i morfologia próbek były różne w zależności od parametrów procesu wtryskiwania, a wytrzymałość na rozciąganie i udarność TPO były skorelowane ze strukturą morfologiczną pianki. Wskazuje to na możliwość przewidywania mikrostruktury i właściwości mechanicznych pianek TPO otrzymywanych technologią wtryskiwania przy odpowiednio zaplanowanych parametrach tego procesu.

Ocenę wpływu warunków przetwórstwa na właściwości mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie i udarność) kompozytu poliwęglanowego napełnionego włóknem szklanym przedstawiono w pracy Mofokenga i współpr. [38]. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem wytłaczarek jedno- i dwuślindakowej, pozwalających na uzyskanie różnych obciążeń termomechanicznych. Zaobserwowano zwiększenie intensywności degradacji włókien szklanych wraz ze wzrostem wartości siły ścinającej, co przejawiało się zmniejszeniem modułu Younga kompozytu. Właściwości mechaniczne kompozytu zależały również od czasu przebywania materiału w układzie uplastyczniającym. Z kolei zwiększenie prędkości obrotowej ślimaka powodowało skrócenie czasu uplastyczniania, co ograniczało degradację termiczną, ale przyczyniło się do degradacji mechanicznej.

Właściwości fizykochemiczne, w tym stabilność termiczną tworzywa, można poprawić w wyniku wytworzenia na bazie polimeru bazowego różnego rodzaju mieszanin [39]. Przykładem może być mieszanina polilaktydu (PLA) i alifatyczno-aromatycznego kopoliestru (AAC) [37]. Autorzy badali właściwości przetwórcze, mechaniczne i termiczne układu PLA/AAC. Stwierdzono m.in., że AAC wykazuje plastyfikujące działanie wobec PLA i ułatwia jego przetwórstwo, a także zwiększa stabilność termiczną, mimo że oba polimery są niemieszalne termodynamicznie, a wytworzony heterogeniczny układ charakteryzuje się słabą adhezją faz polimerowych.

WPLYW DODATKÓW STOSOWANYCH W PRZETWÓRSTWIE NA DEGRADACJĘ MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Procesy termiczne zachodzące w materiałach polimerowych są bardziej złożone niż procesy przebiegające

w polimerach wyjściowych, niezawierających dodatkowych składników (stabilizatorów, napęlniaczy, plastyfikatorów, uniepalniaczy, nukleantów, barwników i in.).

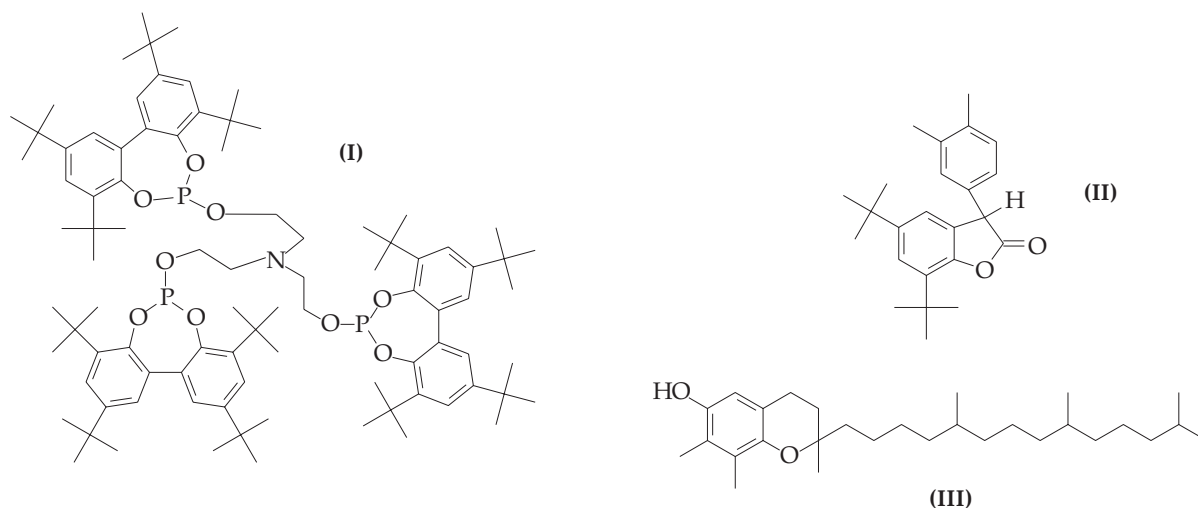
Na stabilność termiczną formowanego tworzywa istotny wpływ wywiera również obecność wszelkich pozostałości katalizatorów po procesie polimeryzacji. Na podstawie badań polietylenów (PE) otrzymywanych z udziałem różnych rodzajów katalizatorów stwierdzono, że dobre właściwości, w tym stabilność termiczną, wykazują polietyleiny syntetyzowane w obecności katalizatorów metallocenowych. W tym wypadku w makrocząsteczkach wykrywano wyjątkowo małą liczbę wiązań nienasyconych i grup karbonylowych, nawet po pięciokrotnym procesie wytlaczania [40]. Gorszą odporność termiczną wykazywał PE syntetyzowany w obecności metaloorganicznych katalizatorów Zieglera-Natty, na co wskazywały większe wartości indeksu żółknięcia [40]. W odniesieniu do PE polimeryzowanego w obecności katalizatora Philippsa (katalizator chromowo-krzemionkowy) stwierdzono natomiast największą zawartość w łańcuchu makrocząsteczki grup winylowych powstających w wyniku procesu przetwórstwa [40]. Wnioski z tej pracy są jednak trudne do uogólnienia, ponieważ porównywano wyniki badań różnych rodzajów PE (polietylen dużej gęstości – HDPE, polietylen średniej gęstości – MDPE, polietylen małej gęstości – LDPE i liniowy polietylen małej gęstości – LLDPE).

Szczegółowe badania metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) pozwoliły na wyjaśnienie mechanizmu działania antyoksydantów – skutecznego w warstwach wewnętrznych folii ze stabilizowanego PE i nieefektywnego w warstwach zewnętrznych [25]. Powierzchnia próbek ulegała w znacznym stopniu utlenieniu po przekroczeniu temp. 300 °C, podczas gdy wewnętrzne warstwy nie wykazywały zmian strukturalnych. Stwierdzono, że decydującym czynnikiem wpływającym na powierzchniową degradację PE był czas kontaktu stopu z powietrzem w miejscu wyjścia tworzywa z głowicy wytłaczarki.

Andersson w publikacji [26], w celu ograniczenia efektów działania związków powstających w wyniku

rozkładu PE na pakowane produkty żywnościowe, zaproponował wykorzystanie porowatych adsorbentów zeolitowych hamujących migrację tych związków, nawet w wypadku wytłaczania PE w wysokiej temperaturze (> 300 °C). W pracy badano również folie LDPE poddane procesowi ekstrakcji wodą w celu porównania zawartości lotnych substancji w próbkach przed kontaktem z wodą i po nim, a także w samym ekstrakcie. Jednocześnie szukano korelacji posmaku wody ze składem wydzielanych z tworzywa lotnych produktów rozkładu, których oszacowane ilości były na poziomie zaledwie ppb (liczba części na miliard, 10⁻⁹). W próbkach przed ekstrakcją wodą dominowały kwasy karboksylowe, których jednak nie wykryto w ekstraktach, co tłumaczono ich dysocjacją w bardzo rozcieńczonych roztworach. Stwierdzono, że za zmianę smaku wody odpowiadają głównie obecne w niej ketony i aldehydy.

Kolejne prace zespołu Anderssona dotyczyły wpływu produktów rozkładu stabilizowanych folii z LDPE na jakość pakowanych w nie artykułów (w tym wypadku również oceniano posmak wody) [27]. W badaniach zastosowano handlowe stabilizatory, takie jak: Irgafos 12 [wzór (I)], Irganox HP 136 [wzór (II)] i Irganox E201 [wzór (III)] (Ciba, Speciality Chemicals, Basel). Wszystkie składniki stabilizujące dodano do osnowy polimerowej w ilościach 1–600 mg/kg. Irgafos 12 to typowy dezaktywator nadtlenuków (antyutleniacz II-rzędu), podczas gdy dwa pozostałe antyoksydanty to skuteczne dezaktywatory zarówno nadtlenuków, jak i rodników (łączą funkcje antyutleniaczy I i II-rzędowych). Wykazano, że w wypadku folii PE wytłaczanych w całym zakresie temperatury najkorzystniej działa antyoksydant na bazie α -tokoferolu – Irganox E201. Stwierdzono, że zarówno zastosowane stabilizatory, jak i adsorbent zeolitowy ograniczają wydzielanie z próbki PE ketonów, aldehydów i alkoholi, co jednocześnie przyczynia się do ograniczenia niepożądanego zapachu. Jak dowodzą autorzy przytoczonej pracy [27] detekcja związków o bardzo małych ciężarach cząsteczkowych (C₁–C₄) może być utrudniona ze względu na ich dużą lotność, natomiast dyfuzja z osnowy polime-



rowej węglowodorów cięższych ($> C_{10}$) może być ograniczona, dlatego też najwięcej wykrytych produktów to produkty pośrednie (C_5-C_{10}).

Andersson w pracy [24] potwierdził również, że na skład lotnych produktów rozkładu wpływają katalizatory i ich nośniki obecne w osnowie polimerowej.

W badaniach tego typu zależności, poza monitorowaniem lotnych produktów rozkładu, analizuje się także właściwości fizykochemiczne tworzywa poddanego procesowi przetwórczemu. Bernard i współpr. [41] oceniali wpływ parametrów przetwórstwa, w tym temperatury i prędkości obrotowej ślimaka, na właściwości mechaniczne kompozytów polipropylenu (PP) z włóknami roślinnymi typu kenaf. W zoptymalizowanych warunkach przetwarzania uzyskano kompozyt wykazujący wytrzymałość na rozciąganie większą o 10 %, a jednocześnie udarność gorszą niż w wypadku PP bez dodatku włókna. Autorzy nie stwierdzili degradacji włókien, które w założonych warunkach wytwarzania kompozytu charakteryzowały się dobrą adhezją do osnowy polimerowej.

KONTROLOWANA DEGRADACJA TERMICZNA POLIMERÓW

Badania kontrolowanej degradacji polimerów są prowadzone od lat dziewięćdziesiątych XX w. Praca Suwandy i współpr. [42] dotyczy degradacji polipropylenu wytłaczanego z dodatkiem inicjatora wolnorodnikowego. Autorzy wykazali, że zwiększenie stężenia inicjatora powoduje skrócenie łańcucha oraz zmniejszenie dyspersji PP oraz że temperatura reakcji nie wywiera wpływu na przebieg procesu degradacji. Prace w tym temacie kontynuował zespół Oliveiry, który badał wpływ na degradację termiczną PP w zróżnicowanych warunkach jego wytłaczania [43]. W celu umożliwienia sterowania procesem rozkładu wykorzystano dwie różne wytłaczarki (jedno- i dwuślimakową) oraz zastosowano ciekły inicjator nadtlenkowy (LUPEROX 101). Wyniki wykazały, że największy wpływ na degradację termiczną ma jednak obecność tlenu, a reakcje pęknięcia i wzrostu łańcucha zachodzą równocześnie. Na tej podstawie opracowano modele empiryczne pozwalające na skorelowanie warunków pracy badanych wytłaczarek z pożądanymi właściwościami polimeru.

Obecnie prowadzone prace nad kontrolowaną degradacją mają na celu sfunkcjonalizowanie polimerów oraz otrzymanie substancji chemicznych (oligomerów, monomerów i innych produktów rozkładu) wykorzystywanych w przemyśle [44–49]. Zdefiniowanie warunków takich procesów, w połączeniu z degradacją chemiczną, radiacyjną, mikrofalową, czy ultradźwiękową, pozwala nie tylko na uzyskanie cennych surowców chemicznych, ale też stanowi alternatywę dla recyklingu wyrobów polimerowych.

Przykładem związku otrzymywanego w wyniku kontrolowanej degradacji poli(kwasów hydroksyalkanowych) w zakresie temperatury 160–190 °C jest kwas

hydroksyalkanowy, który znajduje zastosowanie w produkcji leków, środków antybakteryjnych i antykorozyjnych [50].

Innym aspektem badań kontrolowanej degradacji jest problem konieczności jej zapobiegania w trakcie przetwórstwa, np. nanokompozytów polilaktydu (PLA) [48]. Dodatek nanonapełniaczy mineralnych poprawia niektóre właściwości (mechaniczne, barierowe), ale przyspiesza rozkład termiczny PLA, co z kolei utrudnia proces jego przetwórstwa. Stwierdzono, że wpływ nanonapełniacza krzemianowego modyfikowanego związkami organicznymi na termiczną degradację PLA zależy od stopnia jego eksfoliacji [48]. Niepożądanemu zmniejszeniu średnich ciężarów cząsteczkowych PLA można zapobiec przez dodanie przedłużaczy łańcucha, które, w zależności od funkcyjności, przyczyniają się też do rozgałęzienia lub sieciowania polimeru podczas jego reaktywnego wytłaczania, a jednocześnie wpływają na poprawę termostabilności. Rolę przedłużaczy łańcuchów polilaktydu, stosowanych w jego kontrolowanej degradacji, pełnią polisilsekwoksany – związki krzemooorganiczne o ogólnym wzorze $(RSiO_{3/2})_n$, diizocyjanian heksametylenu, fosforan tris-(4-nonylofenylu), bezwodnik piromelitowy, polikarbodiimid, kopolimer styrenowo-akrylanowy (o nazwie handlowej Joncryl) [48].

METODYKA BADAŃ STABILNOŚCI TERMICZNEJ I EFEKTÓW DEGRADACJI TWORZYW POLIMEROWYCH

Metody badania stabilności termicznej materiałów polimerowych są jednocześnie wykorzystywane do optymalizacji procesów przetwórczych, jakościowej i ilościowej identyfikacji produktów rozkładu termodegradacji oraz ustalania limitów migracji specyficznej związków małowielkościowych. Do najczęściej stosowanych metod zaliczają się: analiza termogravimetryczna (TGA – TG, DTG, DTA), skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) i dynamiczna analiza termomechaniczna (DMTA) [19]. Techniki te umożliwiają nie tylko ocenę stabilności termicznej polimeru, ale też wyznaczenie wartości temperatury i entalpii przejść fazowych, stopnia krystaliczności lub właściwości termomechanicznych. Zmiany w strukturze chemicznej zdegradowanego materiału polimerowego ocenia się za pomocą spektroskopii FT-IR, UV-Vis lub NMR (spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego) [20].

Pomocne w analizie właściwości tworzyw są również: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) i mikroskopia sił atomowych (AFM) [51]. Metody te pozwalają na ocenę zmian struktury warstw wierzchniej i wewnętrznej w skali od mikrometrycznej do nanometrycznej (wykrywanie defektów strukturalnych, heterogeniczności, uporządkowania, aglomeracji, chropowatości, porowatości itp.). Skaningowa mikroskopia elektronowa sprzężona ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania

rentgenowskiego (SEM/EDX) umożliwia ponadto jakościową i ilościową mikroanalizę składu pierwiastkowego tworzywa, co jest szczególnie istotne w analizie kompozytów i nanokompozytów. W wypadku analizy zmian w warstwie wierzchniej materiałów polimerowych stosuje się również spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS) [52]. Istotnych informacji dostarcza pomiar kątów zwilżania, na których podstawie określa się wartość swobodnej energii powierzchniowej (SEP) [53]. W wypadku polimerów semikrystalicznych przydatna jest również szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska (WAXS) [54–57].

Stopień degradacji tworzywa można również wyznaczyć metodą chromatografii żelowej (GPC), która dostarcza informacji o średnich ciężarach cząsteczkowych i dyspersji makrocząstek [38, 58]. Stężenie i rodzaj rodników powstających w wyniku degradacji materiałów określa się głównie metodą spektroskopii elektronowego rezonansu spinowego (ESR) [59]. Efekty degradacji termicznej mogą być również oceniane na podstawie standardowych badań właściwości mechanicznych, w tym wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia względnego przy zerwaniu, modułu sprężystości lub uduarności.

Rozwój metod instrumentalnych umożliwia zastosowanie w obecnie prowadzonych pracach badawczych technik łączonych, najczęściej obejmujących techniki termiczne i spektroskopowe, np. TGA-FTIR lub DSC-FTIR, które przy użyciu małej ilości próbki w krótkim czasie dostarczają uzupełniających się danych o właściwościach tworzywa. Przykład wykresu analizy termogravimetrycznej sprzężonej ze spektroskopią w podczerwieni – TGA-FTIR – przedstawia rys. 1. Wykres Grama-Schmidta (rys. 1a) ilustruje ilość wydzielających się produktów gazowych, oszacowanych w czasie analizy termicznej na podstawie absorbancji integralnej z widm FT-IR próbek.

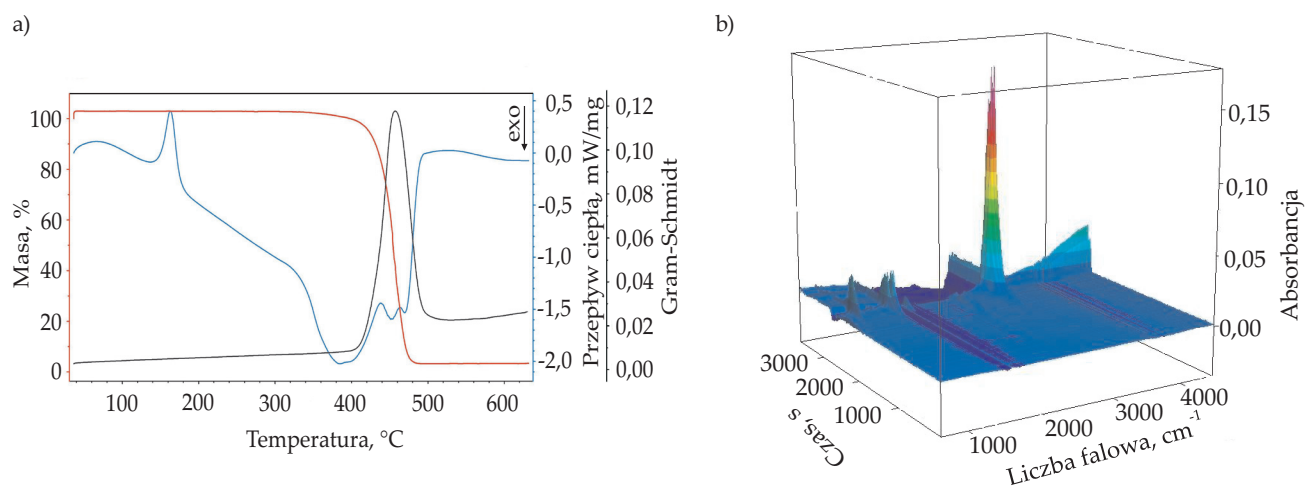
Maksimum krzywej odpowiada punktowi przegięcia na krzywej TG, który jest jednocześnie punktem maksymalnej szybkości ubytku masy. Rysunek 1b przedstawia wykres 3D widm FT-IR produktów gazowych wydzielanych z izotaktycznego polipropylenu (*i*-PP) w funkcji czasu analizy TG.

Analizę małych cząstek produktów degradacji osnowy polimerowej lub fazy rozproszonej umożliwiają techniki chromatograficzne, np. chromatografia gazowa (GC) sprzężona ze spektrometrią mas (MS) [60]. Jeszcze bardziej zaawansowane metody badawcze opierają się na połączeniu trzech lub czterech technik pomiarowych, np. TG-DSC-MS, TG-GC-MS, FTIR-GC-MS, TG-DSC-FTIR-QMS (QMS – *quadrupole mass spectrometry* – kwadropolowy analizator mas) lub piroliza sprzężona z GC/MS (Py/GC/MS) [60–65]. Wszystkie wymienione metody mogą być wykorzystane w doborze odpowiednich warunków procesu przetwórstwa, a także do oceny właściwości tworzyw polimerowych i analizy produktów degradacji.

Do oceny stabilności termicznej materiałów polimerowych stosuje się też techniki izotermiczne, polegające na badaniu ubytku masy, zmian struktury i właściwości polimeru podczas jego ogrzewania w stałej temperaturze w określonym czasie [66–70]. Zaletą tych metod jest możliwość wykrycia zmian mechanizmu i kinetyki degradacji w trakcie jej przebiegu [68–70].

Przykładem jest praca [69] dotycząca aromatycznych polieteroketonów (-Ar-O-Ar-CO-) i polieterosulfonów (-Ar-O-Ar-SO₂-), w której ustalono zależność między strukturą polimeru a jego stabilnością termiczną. Analizę wykonano w stałej temperaturze (w zakresie od 693 do 783 K) w atmosferze obojętnej i utleniającej. We wszystkich wypadkach proces rozkładu był dwuetapowy.

Do opisu kinetyki tego procesu wykorzystano równanie kinetyczne:



Rys. 1. a) Krzywe TG, DSC i krzywa Grama-Schmidta *i*-PP, b) widma FT-IR lotnych produktów rozkładu *i*-PP; analizę TG wykonano z zastosowaniem aparatu NETZSCH STA 449 F5 Jupiter® (NETZSCH-Gerätebau GmbH) sprzężonego ze spektrofotometrem FT-IR Vertex 70v (Bruker Optik, Niemcy) na Wydziale Chemii UMK

Fig. 1. a) TG, DSC and Gram-Schmidt curve of *i*-PP, b) FT-IR spectra of volatile decomposition products of *i*-PP; TG analysis was performed using NETZSCH STA 449 F5 Jupiter® (NETZSCH-Gerätebau GmbH) coupled with FT-IR spectrophotometer Vertex 70v (Bruker Optik, Germany) at the Faculty of Chemistry of the Nicolaus Copernicus University

$$\ln t = a + b \cdot 1/T_{izo} \quad (1)$$

gdzie: t – czas (s) wymagany do uzyskania stopnia degradacji D (w tej pracy było to 5–20 %), T_{izo} – temperatura eksperymentu (K), $a = \ln [F(1 - D)] - \ln A$; $b = E_a/R$; $F(1 - D)$ – funkcja stopnia degradacji, A – współczynnik przedeksponencjalny z równania Arrheniusa, E_a – energia aktywacji (J/mol), R – stała Boltzmanna [J/(mol · K)] [66].

Zależność ta jest prostoliniowa dla wszystkich badanych próbek. Wartości E_a wyznaczone w atmosferze powietrza są nieco mniejsze niż w azocie, co świadczy o udziale tlenu w procesie inicjowania degradacji. Ustalono, że grupy SO_2 , w przeciwieństwie do grup ketonowych i eterowych, wpływają na poprawę stabilności polimeru. Wyjaśniono to różnicą w charakterze wiązań chemicznych grup funkcyjnych – SO_2 wywołuje delokalizację elektronów π w pierścieniach aromatycznych, co przyczynia się do częściowego nienasycenia wiązań S-C w łańcuchach głównych. Uzyskana wiedza pozwala na projektowanie struktury termoutwardzalnych polimerów o dużej odporności na ciepło.

Metodą izotermiczną badano rozkład termooksydacyjny poli(tereftalanu trimetyleny) [71]. Oznaczono złożony skład wydzielających się produktów degradacji w zależności od temperatury. Były to: CO, CO_2 , pochodne węglowodorów aromatycznych i alifatycznych. Stwierdzono, że w temp. 400 °C w składzie produktów dominuje akroleina, a w temp. 600 °C – alkohol alilowy. W niższej temperaturze, typowej dla przetwórstwa (200–300 °C), wydzielają się również znaczne ilości gazów szkodliwych dla człowieka i środowiska, stwarzających jednocześnie niebezpieczeństwo pożaru.

ANALIZA LOTNYCH PRODUKTÓW ROZKŁADU TERMICZNEGO MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Jak już wspomniano, znane są liczne techniki badawcze pozwalające na dokładne określenie stabilności termicznej tworzyw. Brakuje jednak szybkiej i wiarygodnej metody oceny wpływu warunków przetwórczych na efekty degradacji tworzyw polimerowych, a głównie na powstawanie małocząsteczkowych produktów lotnych lub ciekłych. Z danych literaturowych wynika, że do analizy lotnych produktów wydzielających się podczas wytlaczania tworzyw stosuje się często technikę GC [22–33, 71–79]. Może być ona wykorzystana do opracowania standardowych i szybkich procedur optymalizacji warunków przetwórstwa, co powinno znaleźć praktyczne zastosowanie w sektorze produkcji tworzyw polimerowych.

Na podstawie ustalonej korelacji między mechanizmem biodegradacji a składem wydzielanych produktów rozkładu, oznaczanym metodą GC/MS [80–82], Karlsson i współpr. [80] zaproponowali w odniesieniu do tworzyw biodegradowalnych koncepcję tzw. chromatograficznego odcisku palca (ang. *chromatografic fingerprint*). Koncepcja ta pozwoliła na odróżnienie procesów bio-

tycznej i abiotycznej degradacji materiałów polimerowych [83]. Początkowo w tym celu stosowano głównie ekstrakcję ciecz-ciecz (LLE), która umożliwiała wykrycie 30–40 produktów zdegradowanego kompozytu PE zawierającego skrobię. Później, rozwój technik separacyjnych pozwolił na wykorzystanie ekstrakcji do fazy stałej (SPE), dzięki której wykryto już ponad 70 produktów zdegradowanego kompozytu PE ze skrobią, głównie: alkeny, alkeny, alkohole, ketony, aldehydy, kwasy karboksylowe i dikarboksylowe. Oprócz chromatograficznego oznaczania produktów rozkładu badania obejmowały też analizę tworzywa polimerowego z wykorzystaniem technik, takich jak: FT-IR, XRD (dyfrakcja rentgenowska), SEC (chromatografia wykluczania) lub SEM (skaningowa mikroskopia elektronowa). Opracowaną przez autorów pracy metodykę z powodzeniem wykorzystano również w badaniach innych układów polimerowych, w tym niebiodegradowalnych [84].

Lotne związki organiczne (VOC), wydzielające się z tworzyw na skutek degradacji, monitoruje się również w celu scharakteryzowania zanieczyszczenia powietrza wynikającego z recyklingu odpadów [85]. Przykładem mogą tu być badania porównawcze kilku tworzyw pierwotnych {LDPE, PP (polipropylen), PS (polistyren), PVC [poli(chlorek winylu)]} oraz recyklatów, przeprowadzone w różnych warunkach, przedstawione w pracy Yamashity [85]. Lotne produkty degradacji zbierano za pomocą adsorbentów typu Tenax/Carboxen i analizowano metodą termicznej desorpcji sprzężonej z chromatografią gazową i spektrometrią mas (TD-GC/MS). Stwierdzono, że próbki recyklatów podczas degradacji termicznej emitowały znacznie więcej toksycznych związków niż tworzywa pierwotne. Ponadto podczas rozkładu w atmosferze powietrza liczba zidentyfikowanych związków chemicznych była większa niż w analogicznych badaniach prowadzonych w atmosferze obojętnej (N_2).

Prowadzone obecnie prace badawcze obejmują również analizę lotnych produktów uwalnianych z tworzyw stopniowo w temperaturze otoczenia. Badania te są związane głównie z identyfikacją wydzielających się związków chemicznych, będących przyczyną specyficznego zapachu [86, 87]. Inne prace dotyczą lotnych związków organicznych uwalnianych z tworzyw na skutek zachodzenia w nich procesów starzeniowych [88].

PODSUMOWANIE

Na podstawie danych literaturowych stwierdzono, że degradacja termiczna polimerów, zależna od wielu czynników (struktury makrocząsteczek, warunków doświadczenia, dodatkowych środków obecnych w osnowie polimerowej, działających równocześnie sił mechanicznych), wciąż stanowi przedmiot aktualnych badań. Wiedza na temat stabilności termicznej układów polimerowych ma istotne znaczenie we wdrażaniu nowych materiałów przeznaczonych do zastosowań specjalnych, jest też niezbędna przy planowaniu produkcji określonych

wyrobów. Stosunkowo nowym kierunkiem badawczym jest prowadzenie kontrolowanej degradacji polimerów, pozwalającej na zapobieganie niekorzystnym efektom rozkładu podczas przetwórstwa lub wykorzystanie tych procesów do pozyskiwania cennych surowców do syntezy chemicznej (monomerów lub oligomerów).

Monitorowanie lotnych produktów degradacji termicznej materiałów polimerowych z wykorzystaniem precyzyjnej aparatury badawczej i technik łączonych (GC/MS, TGA/FTIR) może mieć kluczowe znaczenie w optymalizacji warunków przetwórstwa tworzyw. Uwalnianie gazowych produktów degradacji przyczynia się do zanieczyszczenia atmosfery, wpływa też niekorzystnie na artykuły przechowywane w opakowaniach polimerowych. Procesy te są szczególnie niebezpieczne w wypadku żywności, leków i kosmetyków (zmiana smaku, zapachu itp.). Nawet jeżeli ilości poszczególnych substancji wydzielanych z materiałów polimerowych są niewielkie (często poniżej dopuszczalnego limitu dla artykułów żywnościowych i farmaceutycznych), ich wpływ może się wzmacniać ze względu na efekt synergetyczny różnych składników wzajemnie oddziałujących w złożonej mieszaninie.

Opracowanie uniwersalnej metodyki badań degradacji materiałów polimerowych podczas ich przetwórstwa i skorelowanie wyznaczonego stopnia degradacji z warunkami przetwórstwa stanowi aktualne wyzwanie dla producentów tworzyw polimerowych i naukowców.

Praca została wykonana w ramach projektu IIMPiB nr 110038.

LITERATURA

- [1] Kowalska B.: *Polimery* **2007**, 52, 81.
- [2] Kwiatkowski D.: *Polimery* **2009**, 54, 221.
- [3] Barczewski M., Szostak M., Ratajewski M. i in.: *Przetwórstwo tworzyw* **2014**, 5, 381.
- [4] Olewnik E., Milcarz P., Czerwiński W.: *Przetwórstwo Tworzyw* **2012**, 147, 258.
- [5] Bociąga E.: *Polimery* **2000**, 45, 830.
- [6] Wagner Jr. J.R., Mount III E.M., Giles Jr. H.F.: "Extrusion: The definitive processing guide and handbook", Elsevier, Waltham 2014, str. 47.
- [7] Fu S., Yu B., Tang W. i in.: *Composites Science and Technology* **2018**, 163, 141.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.03.020>
- [8] Price D., Horrocks A.R.: "Handbook of Fire Resistant Textiles" (Ed. Kilinc F. Selcen), Woodhead Publishing Limited, 2013, str. 3.
- [9] Jonoobi M., Harum J., Mathew A.P. i in.: "Handbook of Fire Resistant Textiles" (Ed. Kilinc F. Selcen), Woodhead Publishing Limited, 2010.
- [10] Cassagnau P., Bounor-Legaré V., Fenouillot F.: *International Polymer Processing* **2007**, 22, 218.
<https://dx.doi.org/10.3139/217.2032>
- [11] Jellinek H.H.G.: "Thermal stability of polymers vol. 1", Elsevier, 1978.
- [12] Kulkarni A., Dasari H.: *MATEC Web of Conferences* **2018**, 144 (8), 02023.
<https://doi.org/10.1051/mateconf/201814402023>
- [13] Schin'ichi Y., Manji S., Kanako I.: *Polymer Degradation and Stability* **1993**, 39, 329.
[http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90009-8](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(93)90009-8)
- [14] Kröhnke C.: "Reference Module in Materials Science and Materials Engineering", 2016.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.01487-9>
- [15] Gijsman P.: "Handbook of Environmental Degradation of Materials", William Andrew, 2018.
- [16] Schnabel W.: "Polymer degradation. Principles and applications", Akademie-Verlag, Berlin 1981.
- [17] Beyler C.L., Hirschler M.M.: "Thermal Decomposition of Polymers. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering 2", NFPA, Quincy 2002.
- [18] Villetti M.A., Crespo J.S., Soldi S. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2002**, 67, 295.
<https://doi.org/10.1023/A:1013902510952>
- [19] Pieliowski K., Njuguna J.: "Thermal Degradation of Polymeric Materials", Rapra Technology Limited, Shawbury 2005.
- [20] Ray S., Cooney R.P.: "Handbook of Environmental Degradation of Materials (second edition)", 2012, str. 213–424.
- [21] Visakh P.M., Arao Y.: "Thermal Degradation of Polymer Blends. Composites and Nanocomposites", Springer, Switzerland 2015.
- [22] Mitchell G., Higgitt C., Gibson L.T.: *Polymer Degradation and Stability* **2014**, 107, 328.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2013.12.003>
- [23] White R.L.: *Journal of Chromatography A* **2015**, 1421, 129. <https://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2015.07.091>
- [24] Andersson T., Wesslen B., Sandstrom J.: *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86, 1580.
<https://dx.doi.org/10.1002/app.11030>
- [25] Andersson T., Stalbmom B., Wesslen B.: *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91, 1525.
<https://dx.doi.org/10.1002/app.13024>
- [26] Andersson T., Nielsen T., Wesselen B.: *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 95, 847.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.21278>
- [27] Andersson T., Holmgren M.H., Nielsen T. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 95, 583.
<https://dx.doi.org/10.1002/app.21264>
- [28] Stasiak J., Malinowski R., Ligor T. i in.: *Chemicals Papers* **2010**, 64, 579.
<http://dx.doi.org/10.2478/s11696-010-0050-6>
- [29] Zhang J.-Z., Jin J.: *Procedia Engineering* **2014**, 71, 372.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2014.04.053>
- [30] Curran K., Strlic M.: *Studies in Conservation* **2015**, 60, 1.
<https://dx.doi.org/10.1179/2047058413Y.0000000125>
- [31] Giron N.H., Celina M.C.: *Polymer Degradation and Stability* **2017**, 145, 93.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2017.05.013>

- [32] Cuccia L., Bourdon R., Dugay J. i in.: *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2017**, 60, 110.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.012>
- [33] Mc Neill I.C.: "Developments in Polymer Degradation – 1" (Ed. Grassie N.), Applied Science Publishers Ltd, London 1977, str. 43.
- [34] Mc Neill I.C.: "Developments in Polymer Degradation – 1" (Ed. Grassie N.), Applied Science Publishers Ltd, London 1977, str. 171.
- [35] Mc Neill I.C.: "Developments in Polymer Degradation – 7" (Ed. Grassie N.), Elsevier Applied Science, London 1987, str. 1.
- [36] Ma S., Webster D.C.: *Progress in Polymer Science* **2018**, 76, 65.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.005>
- [37] Malinowski R., Bajer K., Moraczewski K. i in.: *Chemical Engineering Communications* **2016**, 203, 1540.
<https://dx.doi.org/10.1080/00986445.2015.1134517>
- [38] Mofokeng J.P., Luyt A.S.: *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132, 42 138.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.42138>
- [39] Murichan N., Cherntongchai P.: *International Journal of Chemical Engineering and Application* **2014**, 5, 169.
- [40] Sanchez K., Allen N., Liauw C.: *Society of Plastic Engineers (SPE)* **2011**, 103.
- [41] Bernard M., Khalina A., Ali A. i in.: *Materials & Design* **2011**, 32, 1039.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.07.014>
- [42] Suwanda D., Lew R., Balke S.T.: *Journal of Applied Polymer Science* **1988**, 35, 1019.
<https://dx.doi.org/10.1002/app.1988.070350416>
- [43] Oliveira J.A., Biscaia Jr. E.C., Fadigas J.C.S. i in.: *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, 291, 552.
<http://dx.doi.org/10.1002/mame.200500424>
- [44] Pinheiro L.A., Chinelatto M.A., Canevarolo S.V.: *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 86, 445.
<https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2004.05.016>
- [45] Hablot E., Bordes P., Pollet E. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93, 413.
<https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2007.11.018>
- [46] Ramier J., Grande D., Langlois V. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 322.
<https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2011.12.009>
- [47] Najafi N., Heuzey M.C., Carreau P.J. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 554.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2012.01.016>
- [48] Meng Q., Heuzey M.-C., Carreau P.J.: *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2012.01.030>
- [49] Han T., Xin Z., Shi Y. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132, 41 977.
<https://doi.org/10.1002/app.41977>
- [50] Sin M.C., Tan I.K.P., Annuar M.S.M., Gan S.N.: *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2011**, 16, 337.
<https://doi.org/10.1080/1023666X.2011.588306>
- [51] Tamargo-Martinez K., Villar-Rodil S., Paredes J.I. i in.: *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 4052.
<http://dx.doi.org/10.1021/cm034336u>
- [52] Wang Z., Hu K., Hu Y., Gui Z.: *Polymer International* **2003**, 52, 1016.
<https://dx.doi.org/10.1002/pi.1188>
- [53] Zitzenbacher G., Dirnberger H., Längauer M. i in.: *Polymers* **2018**, 10, 38.
<http://dx.doi.org/10.3390/polym10010038>
- [54] Chartoff R.P., Sircar A.K.: "Thermal Analysis of Polymers", John Wiley & Sons Inc., 2004.
- [55] Brown M.E.: "Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications", Springer Science & Business Media, 2006.
- [56] Gabbott P.: "Principles and Applications of Thermal Analysis", Wiley, 2007.
- [57] Menczel J.D., Prime R.B.: "Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications", Wiley, 2009.
- [58] Barczewski M., Szostak M., Ratajewski M. i in.: *Przetwórstwo Tworzyw* **2014**, 161, 381.
- [59] Rasmussen K., Grampp G., Van Eesbeek M. i in.: *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, 2, 1879.
<http://dx.doi.org/10.1021/am100219z>
- [60] Dawson P.H.: "Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications", Elsevier Science Ltd, 1976.
- [61] Peacock P.M., McEwen C.N.: *Mass Spectrometry of Synthetic Polymers* **2006**, 78, 3957.
<http://dx.doi.org/10.1021/ac0606249>
- [62] De Hoffmann E., Stroobant V.: "Mass Spectrometry. Principles and Applications. Third Edition", John Wiley & Sons Ltd, Chichester 2007.
- [63] Eckerle P., Pursch M., Cortes H.J. i in.: *Journal of Separation Science* **2008**, 31, 3416.
<https://dx.doi.org/10.1002/jssc.200800218>
- [64] Prasain J.K.: "Tandem Mass Spectrometry – Applications and Principles", InTech, 2012.
- [65] Hübschmann H.-J.: "Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons Inc, 2015.
- [66] Abate L., Blanco A., Orestano A. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 87, 271.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2004.06.011>
- [67] Dahiya J.B., Kumar K., Muller-Hagedorn M. i in.: *Polymer International* **2008**, 57, 722.
<https://dx.doi.org/10.1002/pi.2398>
- [68] Vrandečić N.S., Andrić B., Klaric I.: *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 90, 455.
<https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2005.04.017>
- [69] Bigger S.W., Cran M.J., Bohn M.A.: *Polymer Testing* **2015**, 44, 1.
<https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2015.03.013>
- [70] Dzięcioł M.: *Polimery* **2012**, 57, 106.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.106>
- [71] Datta J., Rohn M.: *Polimery* **2008**, 53, 871.

- [72] Luo H., Zhou F., Yang Y. i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, 132, 483.
<https://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6898-8>
- [73] Tomaszewska K., Kałużna-Czaplińska J., Józwiak W.: *Polimery* **2010**, 55, 222.
- [74] Czech Z., Pelech R.: *Polymer Testing* **2008**, 27, 870.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.polymer-testing.2008.06.009>
- [75] Czech Z., Pelech R.: *Polimery* **2009**, 54, 828.
- [76] Grabowska B., Holtzer M., Eichholz S. i in.: *Polimery* **2011**, 56, 151.
- [77] Lubczak J.: *Polimery* **2007**, 52, 595.
- [78] Worzakowska M.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, 132, 543.
<https://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6950-8>
- [79] Grabowska B., Szucki M., Suchy J.S. i in.: *Polimery* **2013**, 58, 39.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.039>
- [80] Karlsson S., Banhidi Z.G., Albertsson A.-C.: *Journal of Chromatography* **1988**, 442, 267.
[https://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)94474-1](https://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(00)94474-1)
- [81] Karlsson S., Albertsson A.-C.: *Journal of Macromolecular Science* **1995**, 32, 599.
<https://dx.doi.org/10.1080/10601329508010273>
- [82] Khabbaz F., Albertsson A.-C., Karlsson S.: *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 63, 127.
[https://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00082-2](https://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00082-2)
- [83] Albertsson A.-C., Barenstedt C., Karlsson S., Lindberg T.: *Polymer* **1995**, 36, 3075.
[https://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)97868-G](https://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(95)97868-G)
- [84] Hakkarainen M., Albertsson A.-C., Karlsson S.: *Journal of Chromatography A* **1996**, 741, 251.
[https://dx.doi.org/10.1016/0021-9673\(96\)00159-8](https://dx.doi.org/10.1016/0021-9673(96)00159-8)
- [85] Yamashita K., Yamamoto N., Mizukoshi A. i in.: *Journal of the Air & Waste Management Association* **2009**, 59, 273.
<https://dx.doi.org/10.3155/1047-3289.59.3.273>
- [86] Hopfer H., Haar N., Stockreiter W.: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, 402, 903.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00216-011-5463-8>
- [87] Wypych G.: "Handbook of Odors in Plastic Materials", ChemTech Publishing, Toronto 2013.
- [88] Cangialosi D., Alegria A., Colmenero J.: *Progress in Polymer Science* **2016**, 54–55, 128.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.005>

Otrzymano 26 VI 2018 r.

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I BARWNIKÓW
 w TORUNIU

ODDZIAŁ FARB I TWORZYW w GLIWICACH

zaprasza do udziału

w XIII Międzynarodowej Konferencji

ADVANCES IN PLASTICS TECHNOLOGY

(POSTĘPY W TECHNOLOGII TWORZYW POLIMEROWYCH)

Chorzów, 29–31 października 2019 r.

Tematyka Konferencji:

- **Nowości w zakresie bazy surowcowej do produkcji tworzyw:** materiały polimerowe (żywice, mieszanki do formowania, polimery biodegradowalne, nanopolimery), kompozyty i nanokompozyty polimerowe, pigmenty i barwniki, koncentraty polimerowe, napełniacze i dodatki wzmacniające, środki pomocnicze i modyfikatory
- **Osiągnięcia w zakresie przetwórstwa tworzyw i ich stosowania**
- **Nowoczesne rozwiązania dotyczące maszyn i oprzyrządowania w przetwórstwie tworzyw**
- **Ochrona środowiska naturalnego, recykling, regulacje prawne**
- **Zagadnienia badawcze i rozwojowe oraz kontrolno-pomiarowe**
- **Trendy rynkowe**

Język konferencji: angielski i polski (symultaniczne tłumaczenie).

Czas prezentacji referatu – 25 min. (wraz z dyskusją).

Opłata konferencyjna: 1 000 zł + 23 % VAT

Termin przysłania tytuł referatu lub plakatu (w j. angielskim i polskim), skrótów (do 120 słów) oraz biografii autora (do 50 słów w j. ang.) – **31 maja 2019 r.**

Termin przysłania pełnych tekstów wystąpienia (do 10 stron formatu A-4 w j. ang.) – **30 sierpnia 2019 r.**

Jest możliwość promocji firmy w formie wkładki reklamowej, plakatu lub stanowiska promocyjnego podczas konferencji.

Miejsce konferencji: HOTEL GORCZOWSKI, Chorzów, ul. Stefana Batorego 35

Informacje: mgr inż. Anna Pajak, Maria Błach, Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników Oddział Farb i Tworzyw, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice, tel. +48 (32) 231 9043; fax: +48 (32) 231 2674; e-mail: a.pajak@impib.pl

www.impib.pl