

Wpływ wybranych substancji chemicznych na degradację tworzyw poliolefinowych

Monika CZOP, Jolanta BIEGAŃSKA – Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Politechnika Śląska, Gliwice

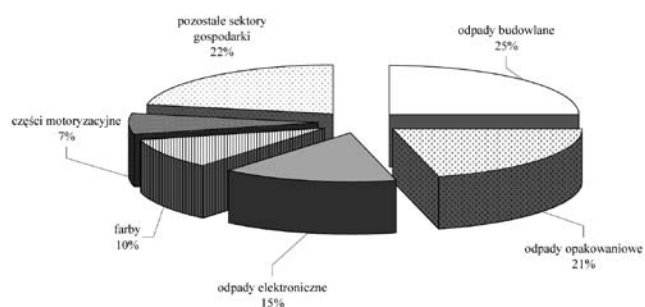
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 4, 307-314

Wstęp

Tworzywa sztuczne odgrywają we współczesnej cywilizacji ważną rolę niemal we wszystkich dziedzinach naszego życia. Ich szerokie zastosowanie w technice, medycynie czy budownictwie stało się niezbędne. Przedmioty wykonywane z materiałów, takich jak: żeliwo, beton, szkło, zaczęto zastępować lżejszymi materiałami z tworzyw sztucznych [1 ÷ 3].

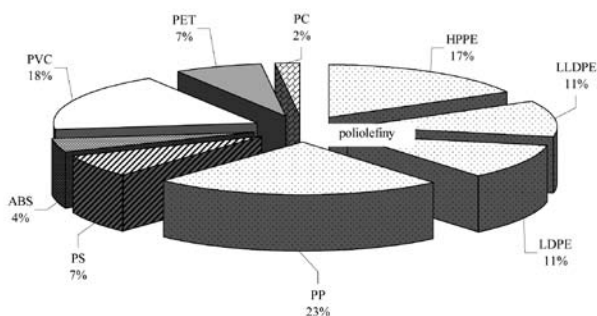
Tworzywa sztuczne to materiały, które mają określone właściwości fizykochemiczne, a także wytrzymałość w trakcie stosowania. Spośród wielu zastosowań, można wyróżnić 4 główne gałęzie przemysłu: budownictwo, przemysł maszynowy, chemiczny i lekki (elektrotechnika, wyroby włókiennicze, opakowania). Ich zastosowanie obejmuje również artykuły powszechnego użytku oraz inne gałęzie gospodarki. Większość odpadów z tworzyw stanowią odpady budowlane (25%), opakowaniowe (21%), elektrotechniczne (15%), farby (10%), części motoryzacyjne (7%) i inne (Rys. 1) [1 ÷ 3].

Stosowanie tworzyw sztucznych znacznie się rozpowszechniło, zarówno w Polsce, jak i na świecie. Wzrasta ich produkcja, rośnie zużycie, zwiększa się zatem także ilość odpadów, które trafiają na składowiska. Produkcja wyrobów z tworzyw sztucznych na świecie [1] przekroczyła już 100 mln Mg i wciąż wzrasta. Szacuje się, że średnio na rok przybywa ok. 500 tys. Mg odpadów.



Rys. 1. Tworzywa sztuczne w sektorach przemysłowych [2]

Bardzo ważne jest racjonalne gospodarowanie odpadami z tworzyw sztucznych. W państwach wyżej rozwiniętych ten dział gospodarki należy do najważniejszych kierunków ochrony środowiska. Zużycie tworzyw sztucznych pokazano na Rysunku 2 [2].



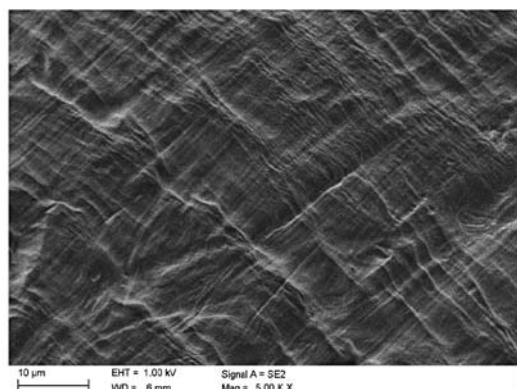
Rys. 2. Światowe zużycie tworzyw sztucznych w 2010 r. [2]

Charakterystyka badanych tworzyw poliolefinowych

Do badań został zastosowany granulát tworzyw sztucznych z grupy poliolefin (Rys. 3). W skład mieszaniny wchodziły odpady z polietyleny (np. folie, rury) i polipropylenu (np. butelki, torby) [4].



a)



b)

Rys. 3. Granulat tworzyw poliolefinowych zastosowany w badaniach a) próba mechanicznie rozdrobniona; b) powierzchnia granulatu przed przystąpieniem do badań

Granulat użyty do badań zostały pobrane z firmy EKOPARTNER – SILESIA SP. z o.o. Firma zajmuje się pozyskiwaniem odpadów z tworzyw sztucznych, a następnie ich przetwarzaniem w taki sposób, aby w efekcie końcowym uzyskać produkt w postaci granulatu, który stanowi surowiec wyjściowy dla firm zajmujących się wytwarzaniem produktów z tworzyw sztucznych [4].

Do głównych źródeł pozyskiwania odpadów z tworzyw sztucznych przez spółkę należą odpady: pochodzące z sortowni odpadów komunalnych, ze zbiórki selektywnej, poprodukcyjne.

Substancje chemiczne stosowane w badaniach

Do badań zastosowano cztery rodzaje substancji, które zaliczane są do nieorganicznych związków chemicznych [7]. W Tabelcy 1 zamieszczono podstawowe właściwości fizykochemiczne zastosowanych substancji.

Tablica I

Właściwości fizykochemiczne wybranych substancji chemicznych

	nadtlenek wodoru	wodorotlenek sodu	kwas chlorowodorowy	kwas siarkowy(VI)
Wzór sumaryczny	H ₂ O ₂	NaOH	HCl	H ₂ SO ₄
Masa molowa, g/mol	34,01	40,00	36,46	98,08
Gęstość, g/cm ³	1,47	2,13	1,18	1,8356
Rozpuszczalność w wodzie	w każdej proporcji	silnie higroskopijny	Rozpuszczalny	bez ograniczeń
Temperatura topnienia, °C	-0,9	318-323	-25	10,38
Temperatura wrzenia, °C	150	1388-1390	51	279,6

Metodyka badań

Badanie polegało na całkowitym zanurzeniu odpadów z tworzyw sztucznych, w czasie długoterminowego magazynowania, z umiarkowanym dostępem promieniowania UV w ciekłych substancjach chemicznych, takich jak: wodorotlenek sodu (NaOH o stężeniu 40%); nadtlenek wodoru (H₂O₂ o stężeniu 3%); kwas chlorowodorowy (HCl o stężeniu 37%) i kwas siarkowy(VI) (H₂SO₄ o stężeniu 98%).

Temperatura prowadzonych badań była równa temperaturze otoczenia (22°C). Całkowity czas eksperymentu wynosił 84 dni, a krok pomiarowy został ustalony na 7 dni. Próbkę granulatu zanurzonego w substancjach chemicznych, zgodnie z obowiązującą normą, były wyjmowane z cieczy, osuszane i ważone z dokładnością do 0,1 mg [8].

Zmianę masy, w stosunku do masy początkowej obliczono w procentach wg wzoru [8]:

$$C_2 = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \cdot 100[\%] \quad (1)$$

gdzie:

m₁ – masa początkowa, [g],

m₂ – masa próbki po zanurzeniu w substancji chemicznej mierzona co 7 dni, [g]. Systematyczne prowadzenie procesu pozwoliło na określenie zmian masy, jakie następowały w wyniku oddziałujących substancji chemicznych w jednostce czasu.

Wyniki badań

Zmiany masy polimerów poddanych działaniu substancji chemicznych

Przyjęta w eksperymencie metodyka prowadzenia badań umożliwiła określenie wpływu substancji chemicznych na masę badanych tworzyw z grupy poliolefin. Wyniki badań przedstawiono w postaci graficznej (Rys. 4); ze względu na dużą liczbę powtórzeń prezentowane wartości są średnią arytmetyczną z trzech pomiarów.

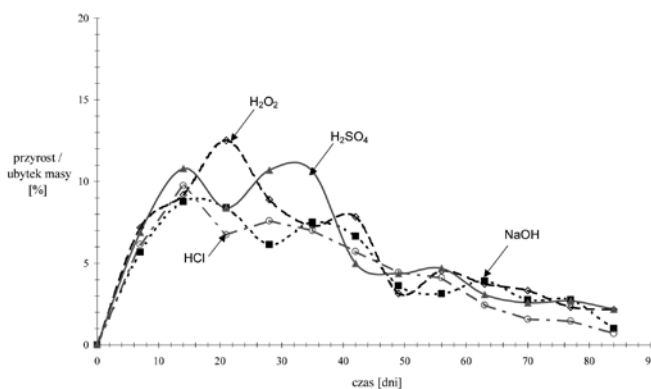
Próbkę tworzyw poliolefinowych zanurzonych w 3% nadtlenku wodoru cechuje największy przyrost masy w stosunku do masy początkowej. Ekstremum przyrostu masy badanego granulatu zaobserwowano w 21 dniu eksperymentu, był on rzędu 12,51% w odniesie-

niu do wartości wyjściowej. W kolejnych zadanych krokach czasowych eksperymentu odnotowano sukcesywny ubytek masy w stosunku do osiągniętego maksimum w 21 dniu badań.

Granulat poliolefinowy zanurzony w 40% wodorotlenku sodu w rozpatrywanym czasie cechują trzy fazy, w pierwszym etapie odnotowano przyrost masy w stosunku do masy początkowej. Największy przyrost masy badanej próbki odnotowano w 14 dniu eksperymentu. Przyrost masy był rzędu 8,77%. W drugim etapie zaobserwowano krótkotrwały spadek masy w stosunku do maksimum osiągniętego w 14 dniu badań. W 28 dniu eksperymentu masa granulatu poliolefinowego spadła w stosunku do wartości osiągniętej w 14 dniu o 2,67%. W kolejnym kroku czasowym (35 dzień badań) zadana masa granulatu wzrosła o 1,40%. Natomiast od 42 dnia badań zaobserwowano sukcesywny ubytek masy tworzywa poliolefinowego zanurzonego w 40% wodorotlenku sodu.

Przebieg zmiany masy granulatu poliolefinowego zanurzonego w 37% kwasie chlorowodorowym był zróżnicowany: najpierw przyrost masy w stosunku do masy początkowej, w kolejnym kroku pomiarowym delikatny spadek w stosunku do maksymalnie osiągniętej wartości. Natomiast od 35 dnia badań zaobserwowano stały, sukcesywny ubytek masy, który w końcowym etapie badań osiągnął masą zbliżoną do zadanej masy początkowej analizowanego granulatu.

Największy przyrost masy granulatu poliolefinowego zanurzonego w 37% kwasie chlorowodorowym odnotowano w 14 dniu badań, uzyskany przyrost był rzędu 9,74% w stosunku do masy początkowej.



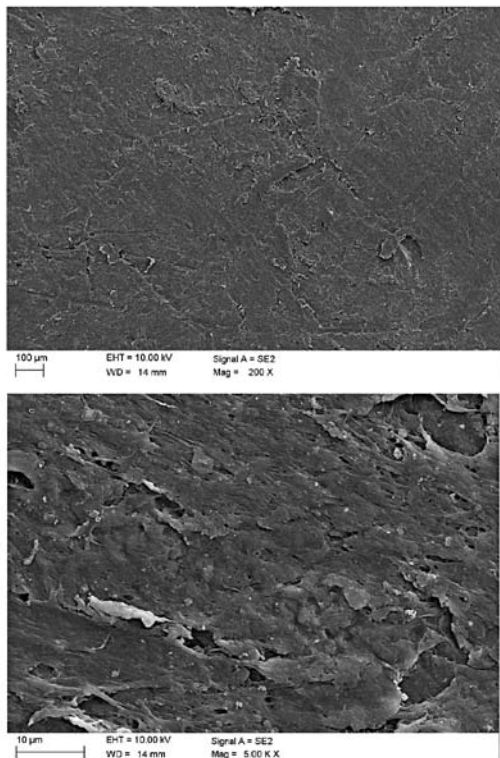
Rys. 4. Przyrost/ubytek masy badanego materiału zanurzonego w wybranych substancjach chemicznych w zadanej jednostce czasu

Największy przyrost masy tworzywa poliolefinowego zanurzonego w 98% kwasie siarkowym(VI) zaobserwowano w 14 dniu badań; był rzędu 10,78% w stosunku do masy początkowej. W 21 dniu badań odnotowano krótkotrwały ubytek masy w odniesieniu do największego przyrostu masy. Natomiast w dwóch kolejnych krokach pomiarowych zaobserwowano wzrost i chwilową stabilizację masy. Od 42 dnia badań odnotowano stały i sukcesywny ubytek masy badanego granulatu poliolefinowego.

Struktura tworzyw poliolefinowych poddanych działaniu substancji chemicznych

Długotrwałe działanie substancji chemicznych na polimery może wywierać wpływ na zmiany strukturalne badanego materiału. Aby stwierdzić istnienie takich zmian, przeprowadzono badania z zastosowaniem SEM (elektronowa mikroskopia skaningowa).

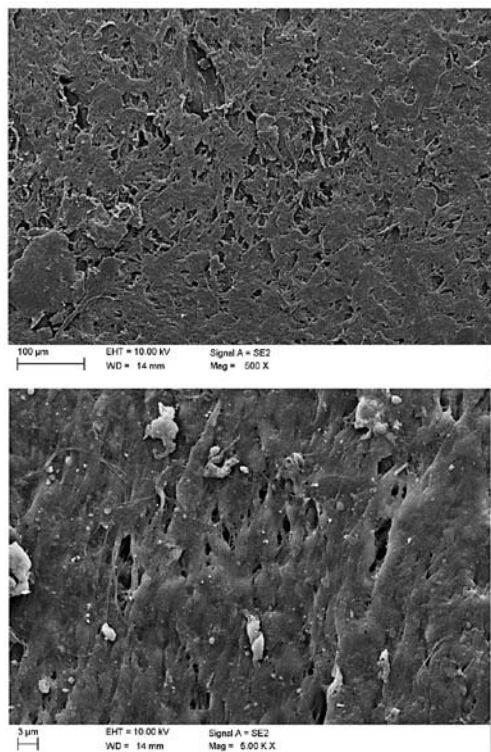
Wyniki badań skaningowych struktury warstwy wierzchniej próbek granulatu poliolefinowego po zanurzeniu w substancjach chemicznych przedstawiono na Rysunkach 5–8.



Rys. 5. Mikrofotografie obrazujące powierzchnię badanego granulatu tworzyw z grupy poliolefin zanurzonych w 40% wodorotlenku sodu

Analizując zdjęcia skaningowe granulatu zanurzonego w 40% wodorotlenku sodu, można zauważyć naruszoną strukturę powierzchni (Rys. 5).

Podczas analizy wizualnej nie zauważono szczególnych zmian, jakie mogły nastąpić pod wpływem działania H_2O_2 (Rys. 6). Nie zauważono powstałych zniszczeń na zewnątrz, ani zmian w wielkości próbek.



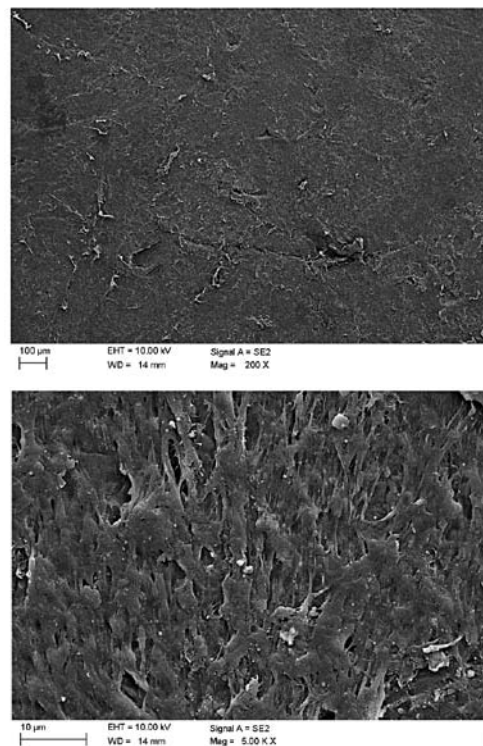
Rys. 6. Mikrofotografie obrazujące powierzchnię badanego granulatu tworzyw z grupy poliolefin zanurzonych w 3% nadtlenuku wodoru

Analiza mikroskopii skaningowej uwidocznia naruszenie struktury badanego granulatu. Na powierzchni zaobserwowano liczne uszkodzenia wielkości $3 \mu m$ oraz powstałe pory wielkości $100 \mu m$. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż nadtlenek wodoru (H_2O_2)

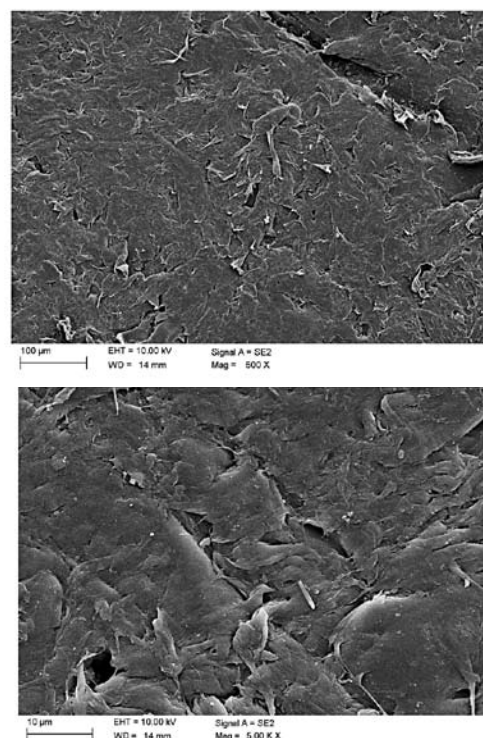
wykazuje silne działanie utleniające na granulaty poliolefinowy. W powiększeniu widoczne są pofałdowania powierzchni badanej próby.

Analiza wizualna nie ujawniła żadnych szczególnych zmian, jakie mogły nastąpić pod wpływem długotrwałego działania stężonego kwasu siarkowego(VI) (Rys. 8). Nie zaobserwowano powstałych zniszczeń na zewnątrz, jedyną zmianą obserwowaną „gołym okiem” było wygładzenie poszarpanych krawędzi granulatu podczas mechanicznej obróbki.

Analizując zdjęcia skaningowe, widać lekkie naruszenie struktury badanego materiału. Na powierzchni badanej próbki widoczne są lekkie pory. Dodatkowo zaobserwowano zjawisko zaadsorbowania siarki przez analizowany granulaty (Rys. 9).

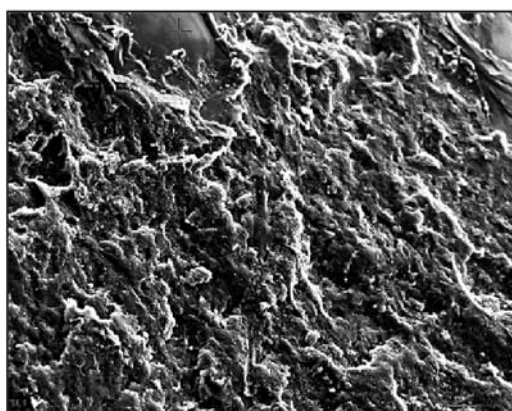
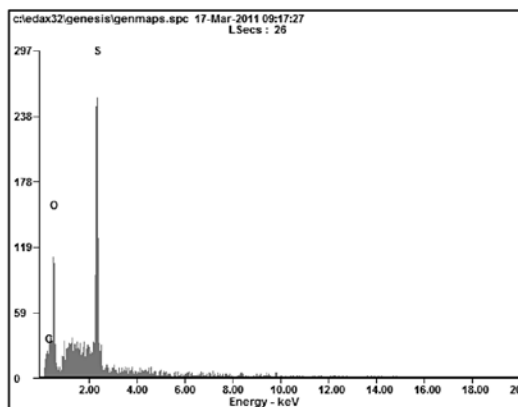


Rys. 7. Mikrofotografie obrazujące powierzchnię badanego granulatu tworzyw z grupy poliolefin zanurzonych w 37% kwasie chlorowodorowym



Rys. 8. Mikrofotografie obrazujące powierzchnię badanego granulatu tworzyw z grupy poliolefin zanurzonych w 98% kwasie siarkowym(VI)

Przeprowadzono oznaczenie zawartości siarki całkowitej metodą Eschki na próbce zanurzonej w stężonym kwasie siarkowym(VI). Analiza wykazała, iż zawartość siarki w próbce zanurzonej w kwasie siarkowym zwiększyła się o 0,13% w porównaniu z pierwotnym składem elementarnym.



Rys. 9. Obecność siarki w granulacie po zanurzeniu w 98% kwasie siarkowym(VI)

Wnioski

Na podstawie wykonanych badań zmiany masy i strukturalnych próbek granulatu poliolefinowego stwierdzono, że:

- w przypadku odczynników chemicznych zauważalne są znaczne wahania w pomiarze masy
- w odniesieniu do pomiarów masy próbek poddanych działaniu odczynnikom chemicznym, największe ubytki masy zauważalne są przy 3% nadtlenu wodoru natomiast najmniejszy wpływ na zmiany masy granulatu miał 40% wodorotlenek sodu
- zaobserwowane zmiany masy badanego granulatu poliolefinowego mogą być dowodem znacznej penetracji substancji chemicznych w warstwę powierzchniową próbek
- obrazy skaningowe badanych próbek zanurzonych w wybranych substancjach chemicznych przedstawiają zróżnicowany charakter destrukcyjnego działania tych środków na wierzchnią warstwę tworzywa

Literatura

1. Kozłowski E., Krop E., Czachowska-Kozłowska D., Wiatowski M.: *Procesy rozkładu zużytych tworzyw sztucznych*. Przemysł Chemiczny 2005, **84**, 12, 915-922.
2. www.komunalny.pl/index.php?name=archive&op=show&id=7126 20.04.2010.
3. Mroziński A.: *Recykulacja Tworzyw sztucznych w Polsce i w Europie*. Materiały Koła Naukowego TOPgran Wydziału Mechanicznego Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy, <http://www.topgran.utp.edu.pl/pdfy/Recykulacja%20tworzyw%20sztucznych%20w%20Polsce.pdf> 20.05.2011.

4. Czop M., Kozielska B.: *Właściwości fizykochemiczne mieszanki odpadów z grupy poliolefin*. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska 2010, **12**, 1, 47-56.
5. Saechtling H.: *Tworzywa Sztuczne*. Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 2000.
6. Hyla I.: *Tworzywa Sztuczne. Właściwości. Przetwórstwo. Zastosowanie*. Wydawnictwo Politechnika Śląska, Gliwice 2000.
7. Gościński M., Kapcińska D., Łabęcki M., Szulczyk J.: *Fizykochemiczne i mechaniczne aspekty nasycania środkami chemicznymi stosowanymi w rolnictwie (w tym środkami ochrony roślin) wybranych tworzyw konstrukcyjnych termoplastycznych, stosowanych w budowie maszyn rolniczych*. Prace PIMR, TT-3/2007.
8. PN-EN ISO 175:2010. Tworzywa sztuczne – metody badań stosowane do określenia skutków zanurzenia w cieplych chemikaliach.

Dr inż. Monika CZOP – ukończyła Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej (1999). Od 2005 r. jest adiunktem w Katedrze Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów. Pełni funkcję opiekuna specjalności Gospodarka Odpadami na kierunku Inżynieria Środowiska. Jest koordynatorem obciążenia dydaktycznego Katedry. Od 2009 r. jest kierownikiem Laboratorium Analiz Fizykochemicznych w Katedrze Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów.

Dr hab. inż. Jolanta BIEGAŃSKA, prof. nzw. w Pol. Śl. – ukończyła Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach (1981). W 1988 r. obroniła pracę doktorską, a w 2008 uzyskała stopień doktora habilitowanego. Od 1996 r. pracuje na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej. Od września 2009 r. jest Kierownikiem Katedry Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów. Główny obszar zainteresowań naukowych, to odpady specjalne i niebezpieczne oraz technologia materiałów wybuchowych.

IPOEX 2012

Materiały wybuchowe.

Badania – Zastosowanie – Bezpieczeństwo

4-6 czerwca 2012 r.

Hotel „Jaskółka”, Ustroń Zawodzie

Cel Konferencji

prezentacja, analiza oraz dyskusja na temat: technologii wytwarzania oraz zastosowania materiałów wybuchowych dla celów militarnych i cywilnych, bezpieczeństwa stosowania ich w górnictwie podziemnym i odkrywkowym, utylizacji materiałów wybuchowych.

Koszt konferencji

Wysokość opłaty konferencyjnej wynosi 1100 PLN + VAT (pokój 1-os.) lub 950 PLN + VAT (pokój 2-os.) i obejmuje udział w konferencji, materiały konferencyjne, noclegi oraz wyżywienie.

Opłata osoby towarzyszącej obejmuje noclegi oraz posiłki i wynosi 500 PLN + VAT.

Konto

Opłatę Konferencyjną należy przelać do 8 maja 2012 r. na konto:

Instytut Przemysłu Organicznego

ul. Annopol 6, 03-236 Warszawa,

Bank PEKAO Oddział w Warszawie

nr 84 1240 6074 1111 0000 4989 1458

z adnotacją „IPOEX 2012”

SEKRETARIAT KONFERENCJI IPOEX 2012

tel. +48 22 811 12 31, e-mail: ipoex_office@ipo.waw.pl

mgr Agnieszka Lewandowska wew. 241

mgr inż. Tomasz Ślaciński wew. 306

www.konferencja.ipo.waw.pl