

Anna Czajka-Warowna

Tytuł rozprawy: *Biokompozyty z modyfikowanymi chemicznie pozostałościami z przetwórstwa roślin*

Streszczenie

Słowa kluczowe: biokompozyty, kwas mlekowy, chemiczna modyfikacja, lignoceluloza

Ochrona środowiska i racjonalna gospodarka odpadami to częściej poruszane zagadnienia, głównie z powodu stale rosnącego zanieczyszczenia środowiska tworzywami sztucznymi. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie lignocelulozy jako napełniacza tworzyw sztucznych. Takie rozwiązanie pozwala na zmniejszyć użycie polimerowej osnowy dzięki zastąpieniu jego części lignocelulozą. Dodatkową korzyścią dla środowiska jest użycie napełniaczy pochodzących ze źródeł odpadowych oraz biodegradowalnego biotworzywa pochodzącego ze źródeł odnawialnych. Takie kompozyty mają wiele zalet, jednak ich wady mogą limitować ich użycie. Niewielka adhezja pomiędzy hydrofilowym napełniaczem lignocelulozowym i hydrofobową osnową polimerową skutkuje obniżonymi właściwościami mechanicznymi oraz zwiększoną absorpcją wody. Jedną z metod ograniczenia tych skutków jest chemiczna modyfikacja lignocelulozy w celu jej hydrofobizacji.

Celem pracy była poprawa wybranych właściwości biokompozytów poprzez chemiczną modyfikację materiałów lignocelulozowych wykorzystywanych jako napełniacze biotworzyw. Przedmiotem badań w niniejszej pracy były biokompozyty z modyfikowanymi chemicznie napełniaczami lignocelulozowymi, które są pozostałością przemysłu rolno-spożywczego. Modyfikacja polegała na estryfikacji grup hydroksylowych napełniacza przy użyciu kwasu mlekowego (LAc) przy jednoczesnej jego kondensacji do oligomerów (OLAs). Na podstawie przeglądu literatury i badań wstępnych, do zastosowania jako napełniacze wybrano trzy pozostałości poprodukcyjne: wyłoki z aronii, wysłodki buraczane i słomę pszeną. Pracę rozpoczęto od wytypowania optymalnych parametrów modyfikacji na podstawie serii reakcji wykonanych w małej skali. Wytypowane parametry posłużyły do modyfikacji lignocelulozy prowadzonych w powiększonej skali. Wytworzono biokompozyty na osnowie biodegradowalnego polilaktydu (PLA) i na podstawie wstępnych analiz wytypowano najefektywniejszy stopień napełnienia i rozmiar cząstek. Jako uzupełnienie badań wykonano biokompozyty z dodatkiem oligomerycznego przedłużacza łańcucha. Określono wpływ chemicznej modyfikacji na właściwości mechaniczne, mechaniczno-dynamiczne, reologiczne, termiczne i chłonność wody biokompozytów. Porównano je do kompozytów z niemodyfikowanymi napełniaczami i do nienapełnionych tworzyw – PLA i poli(3-

hydroksymaślan-co-3-hydroksywalerian) (PHBV). Dodatkowo, określono wpływ modyfikacji na proces krystalizacji izotermicznej biokompozytów oraz na stopień rozdrobnienia biokompozytów w próbie symulowanego kompostowania w skali laboratoryjnej.

Wyniki badań potwierdziły zajście reakcji estryfikacji grup hydroksylowych napelnacza. Zwiększona adhezja na granicy włókno-osnowa została potwierdzona na podstawie obserwacji mikroskopowych. Przeprowadzona obróbka chemiczna ma znaczący wpływ na właściwości mechaniczne biokompozytów na bazie PLA – uzyskano zwiększenie wytrzymałości przy rozciąganiu o 29% po modyfikacji wyciągów z aronii w porównaniu do biokompozytu na bazie PLA z niemodyfikowanymi wyciągami. Wykazano zmniejszenie chłonności wody biokompozytów PHBV o 76% po modyfikacji w stosunku do niemodyfikowanego odpowiednika. OLAs zsyntezowane *in situ* w reakcji modyfikacji wykazują plastykujący charakter, obniżając temperaturę zeszklenia PLA o 19 °C. Ponadto, chemiczna modyfikacja napelnaczy przyspiesza stopień dezintegracji biokompozytów w porównaniu do biokompozytów z niemodyfikowanymi napelnaczami. Wyniki badań sugerują, że badane materiały mają potencjał w branży opakowań spożywczych.

Anna Czajka-Warowna

Tytuł rozprawy: *Biokompozyty z modyfikowanymi chemicznie pozostałościami z przetwórstwa roślin*

Abstract

Keywords: biocomposites, lactic acid, chemical modification, lignocellulose

Environmental protection and rational waste management issues are increasingly being raised, mainly due to the constantly growing environmental pollution with plastics. One solution is to use lignocellulose as a filler for plastics. This solution allows for reducing the use of polymer matrix by replacing it with lignocellulose. An additional benefit for the environment is using filler derived from waste sources, which would otherwise be disposed of, and biodegradable bioplastics derived from renewable sources. Such composites have many advantages, but their disadvantages may limit their use. Low adhesion between the hydrophilic lignocellulosic filler and the hydrophobic polymer matrix results in limited mechanical properties and increased water absorption. One of the methods to reduce these effects is the chemical modification of lignocellulose to hydrophobize it.

The aim of the work is to improve selected properties of biocomposites by chemical modification of lignocellulosic materials used as fillers for bioplastics. The subject of this work was biocomposites with chemically modified lignocellulosic fillers, which are residues of the agri-food industry. The modification consisted of esterification of the hydroxyl groups of the filler using lactic acid (LAc) while simultaneously condensing it to oligomers (OLAs). Based on a literature review and preliminary studies, three post-production residues were selected as fillers: chokeberry pomace, beetroot pulp and wheat straw. The work began with the selection of optimal modification parameters based on a series of small-scale reactions. The selected parameters were used to modify lignocellulose on a larger scale. Biocomposites based on biodegradable polylactide (PLA) were produced and based on preliminary analyses, the most effective degree of filling and particle size were selected. As a supplement to the studies, biocomposites with the addition of an oligomeric chain extender were made. The influence of chemical modification on mechanical, mechanical-dynamic, rheological, thermal and water absorption properties of biocomposites was determined. They were compared to composites with unmodified fillers and to unfilled materials – PLA and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV). Additionally, the influence of modification on the isothermal crystallization process of biocomposites and on the degree of fragmentation of biocomposites in a simulated composting test on a laboratory scale was determined.

The results confirmed the success of the esterification reaction of the hydroxyl groups of the filler. Increased adhesion at the fiber-matrix interface was confirmed based on microscopic observations. The chemical treatment has a significant influence on the mechanical properties of PLA-based biocomposites – an increase in tensile strength of up to 29% was obtained after the modification of chokeberry pomace compared to the biocomposite-based PLA with an unmodified filler. The water absorption of PHBV-based biocomposites was shown to be reduced by 76% after modification compared to the unmodified one. OLAs synthesized in situ in the modification reaction exhibited a plasticizing character, lowering the glass transition temperature of PLA by 19 °C. Moreover, chemical modification accelerates the degree of disintegration of biocomposites compared to biocomposites with unmodified fillers. The results of the study suggest that the tested materials have potential in the food packaging industry.