

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA /

DZIEDZINA NAUK TECHNICZNO-INŻYNIERYJNYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Anna Czajka-Warowna

**Biokompozyty z modyfikowanymi chemicznie pozostałościami
z przetwórstwa roślin**

Promotorzy

Prof. dr hab. inż. Joanna Ryszkowska
Dr hab. inż. Andrzej Plichta, prof. Uczelni

WARSZAWA, 2024

Składam serdeczne podziękowania:

*Pani prof. dr hab. inż. Joannie Ryszkowskiej,
za wieloletnią pomoc w realizacji tej rozprawy doktorskiej,
ciągłą motywację - w szczególności w momentach mojego zwątpienia.*

*Panu dr hab. inż. Andrzejowi Plichcie, prof. Uczelni,
za wsparcie podczas realizacji tej rozprawy doktorskiej,
dzielenie się niezwykle rozległą wiedzą chemiczną
oraz cenne i trafne rady.*

*Pracownikom i doktorantom Zakładu Materiałów Ceramicznych i Polimerowych WIM PW,
za niepowtarzalną atmosferę – dzięki Wam z przyjemnością przychodziłam do pracy!
Dziękuję, że razem stworzyliśmy tak zgrany zespół – JESTEŚCIE SUPER.*

*W szczególności dr inż. Rafałowi Kozarze i dr inż. Paulinie Latko-Duralek,
za danie mi możliwości realizacji wielu ciekawych projektów, których byliście kierownikami.*

*Pracownikom i doktorantom Katedry Chemii i Technologii Polimerów WCh PW,
za ciepłe przyjęcie mnie w swoim zespole.*

*Mgr inż. Mariuszowi Nycowi, za wsparcie w badaniach reologicznych,
dr inż. Annie Iuliano, za rady w interpretacji badań ^1H NMR i GPC,
dr inż. Maciejowi Dębowskiemu, za wskazówki dotyczące interpretacji analizy krystalizacji
izotermicznej,
mgr inż. Radosławowi Bulskiemu, za wsparcie w pracach laboratoryjnych.*

*Moim Rodzicom,
za zaszczepienie we mnie potrzeby nauki i ciągłego rozwoju.*

*Najważniejszej osobie - mojemu świeżo upieczonemu Mężowi,
którego cierpliwość, wyrozumiałość (a potrzebował ich dużo) i wsparcie zaskakują mnie
nieustannie.*

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 pszenną. 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 wyłoków z aronii w porównaniu do biokompozytu na bazie PLA z niemodyfikowanymi wyłokami. 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.

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.

STRESZCZENIE	5
ABSTRACT	7
WYKAZ NAJWAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW	12
1 WPROWADZENIE.....	15
2 PRZEGLĄD LITERATURY	17
2.1 NATURALNE NAPEŁNIACZE TWORZYW SZTUCZNYCH.....	17
2.1.1 Napełniacze naturalne w postaci włókien i proszków	17
2.1.2 Charakterystyka lignocelulozy	19
2.1.3 Pozostałości przemysłu rolno-spożywczego jako napełniacze tworzyw sztucznych	23
2.1.3.1 Wyłoki z aronii.....	25
2.1.3.2 Wysłodki buraczane	26
2.1.3.3 Słoma pszenna.....	27
2.2 TWORZYWA SZTUCZNE	28
2.2.1 Biotworzywa	31
2.2.1.1 Poli(kwas mlekowy).....	32
2.2.1.2 Polihydroksyalkaniany	46
2.3 BIOKOMPOZYTY	53
2.4 MODYFIKACJE MATERIAŁÓW LIGNOCELULOZOWYCH I ICH BIOKOMPOZYTY	60
2.4.1 Modyfikacje fizyczne	60
2.4.2 Modyfikacje biologiczne	61
2.4.3 Modyfikacje chemiczne	61
2.5 PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ	65
3 CEL I ZAKRES PRACY	68
4 BADANE MATERIAŁY I METODY	71
4.1 MATERIAŁY	71
4.1.1 Biomasa używana jako napełniacze proszkowe w biokompozytach.....	71
4.1.2 Odczynniki chemiczne używane do chemicznej modyfikacji.....	73
4.1.3 Tworzywa sztuczne używane jako osnowy biokompozytów	73
4.2 CHEMICZNA MODYFIKACJA NAPEŁNIACZY LIGNOCELULOZOWYCH	74
4.2.1 Polimeryzacja kondensacja w obniżonym ciśnieniu	75
4.3 METODY WYTWARZANIA BIOKOMPOZYTÓW.....	77
4.4 METODYKA BADAŃ NAPEŁNIACZY LIGNOCELULOZOWYCH	78
4.4.1 Analiza składu chemicznego	78
4.4.2 Analiza spektroskopowa napełniaczy.....	82
4.4.3 Analiza spektroskopowa napełniaczy po procesie modyfikacji	82
4.4.4 Analiza rozkładu wielkości cząstek.....	83
4.4.5 Analiza mikrostruktury powierzchni cząstek	83
4.4.6 Analiza termograwimetryczna	84

4.5	METODY BADAŃ BIOKOMPOZYTÓW	84
4.5.1	Analiza mikrostruktury biokompozytów	84
4.5.2	Analiza właściwości termicznych	84
4.5.3	Analiza właściwości reologicznych	86
4.5.4	Chłonność wody biokompozytów	87
4.5.5	Właściwości dynamiczno-mechaniczne i mechaniczne	87
4.5.6	Analiza stopnia rozdrobnienia w próbie symulowanego kompostowania w skali laboratoryjnej	88
5	WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA.....	91
5.1	BADANIA NAPEŁNIACZY PRZED MODYFIKACJĄ CHEMICZNĄ	91
5.1.1	Analiza składu chemicznego	91
5.1.2	Analiza spektroskopowa napelniaczy.....	93
5.2	CHEMICZNA MODYFIKACJA NAPEŁNIACZY LIGNOCELULOZOWYCH METODĄ POLIMERYZACJI KONDENSACYJNEJ W MAŁEJ SKALI.....	94
5.2.1	Analiza spektroskopowa napelniaczy modyfikowanych w małej skali.....	98
5.3	CHEMICZNA MODYFIKACJA NAPEŁNIACZY LIGNOCELULOZOWYCH METODĄ POLIMERYZACJI KONDENSACYJNEJ W POWIĘKSZONEJ SKALI	101
5.4	BADANIA NAPEŁNIACZY LIGNOCELULOZOWYCH	105
5.4.1	Analiza spektroskopowa napelniaczy po procesie modyfikacji	105
5.4.2	Analiza rozkładu wielkości cząstek.....	106
5.4.3	Analiza mikrostruktury powierzchni cząstek	108
5.4.4	Analiza termograwimetryczna	111
5.5	BADANIA NAD BIOKOMPOZYTAMI	115
5.5.1	Wpływ wielkości cząstek na właściwości mechaniczne biokompozytów na osnowie PLA	115
5.5.2	Wpływ czasu homogenizacji na właściwości reologiczne biokompozytów na osnowie PLA	118
5.5.3	Wpływ zawartości napelniacza i niezwiązanych OLAs na właściwości biokompozytów na bazie wyłoków aronii i osnowie PLA	120
5.5.3.1	Analiza mikrostruktury biokompozytów	120
5.5.3.2	Analiza termiczna biokompozytów	122
5.5.3.3	Analiza właściwości reologicznych.....	139
5.5.3.4	Właściwości dynamiczno-mechaniczne i mechaniczne.....	141
5.5.4	Wpływ epoksydowanego przedłużacza łańcucha na właściwości biokompozytów na bazie wyłoków aronii, wysłoków buraczanych, słomy pszennej i osnowie PLA	145
5.5.4.1	Analiza mikrostruktury biokompozytów	147
5.5.4.2	Analiza termiczna biokompozytów	150
5.5.4.3	Analiza właściwości reologicznych.....	154
5.5.4.4	Analiza chłonności wody biokompozytów	156
5.5.4.5	Właściwości dynamiczno-mechaniczne i mechaniczne.....	158
5.5.5	Wpływ chemicznej modyfikacji z użyciem LAc na właściwości biokompozytów na bazie wyłoków aronii, wysłoków buraczanych i słomy pszennej i osnowy PLA i PHBV	162
5.5.5.1	Analiza mikrostruktury biokompozytów	163
5.5.5.2	Analiza termiczna biokompozytów	166

5.5.5.3	Analiza reologiczna biokompozytów	174
5.5.5.4	Analiza chłonności wody biokompozytów	176
5.5.5.5	Właściwości dynamiczno-mechaniczne i mechaniczne.....	179
5.5.6	Analiza stopnia rozdrobnienia biokompozytów na bazie PLA w próbie symulowanego kompostowania w skali laboratoryjnej	185
6	PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE	199
	SPIS RYSUNKÓW	203
	SPIS TABEL.....	208
	LITERATURA	210
	DOŚWIADCZENIE NAUKOWE MGR INŻ. ANNY CZAJKI-WAROWNEJ	229

Wykaz najważniejszych skrótów

WA – wyłoki z aronii

WB – wysłodki buraczane

SP – słoma pszenna

PLA – poli(kwas mlekowy), polilaktyd

PLLA - poli-L-laktyd

PDLA - poli-D-laktyd

PDLLA - poli-DL-laktyd

LAc – kwas mlekowy, kwas 2-hydroksypropanowy

OLAs – oligomery kwasu mlekowego

LA – laktyd kwasu mlekowego

ROP - polimeryzacja z otwarciem pierścienia

PHA – polihydroksyalkaniany

ScI-PHA – PHA o krótkich łańcuchach

Mcl-PHA - PHA o łańcuchach średniej długości

Lcl-PHA - PHA o długich łańcuchach

PHBV - poli(3-hydroksymaślan-co-3-hydroksywalerian)

P3HB - poli(3-hydroksymaślan)

WPC - kompozyty polimerowo-drzewne

NFC - kompozyty z włóknem naturalnym

MA – bezwodnik maleinowy

PE - polietylen

PP – polipropylen

PET - poli(tereftalan etylenu)

PVC - poli(chlorek winylu)

PS – polistyren

PCL – polikaprolakton

PBAT - poli(adypinian-ko-tereftalan butylenu)

PBS - poli(bursztynian butylenu)

Bio-PE - bio-polietylen

Bio-PET - bio-poli(tereftalan etylenu)

TPS – skrobia termoplastyczna

POM – mikroskopia optyczna w świetle spolaryzowanym

DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa

T_g – temperatura zeszklenia, °C

T_m – temperatura topnienia fazy krystalicznej, °C

T_{cc} – temperatura zimnej krystalizacji, °C

T_c – temperatura krystalizacji, °C

X_c – stopień krystalizacji, %

$X_{c\max}$ – maksymalny stopień krystalizacji, %

ΔH_{cc} – entalpia zimnej krystalizacji, J/g

ΔH_m^0 – teoretyczna entalpia topnienia 100% krystalicznego polimeru, J/g

$X(t)$ – względny wagowy stopień krystaliczności

$t_{1/2}$ – połówkowy czas krystalizacji

n – wykładnik Avrami’ego

k – współczynnik szybkości krystalizacji

TGA – analiza termogravimetryczna

TG - krzywa ubytku masy

DTG – krzywa pochodnej ubytku masy

T_d – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu, °C

$T_{5\%}$ – temperatura 5% ubytku masy, °C

R_{800} – pozostałość masy w 800 °C, %

V_d – szybkość rozkładu przy maksymalnej temperaturze degradacji, %/°C

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa

FTIR - spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

$X_{C=O}$ – zawartość wiązań estrowych

1H NMR – protonowa spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

M_p – masa cząsteczkowa w maksimum piku, Da

M_w - wagowo średnia masa cząsteczkowa, Da

DP – stopień polimeryzacji

R_m – wytrzymałość na rozciąganie, MPa

DMA – dynamiczno – mechaniczna analiza termiczna

E' - moduł zachowawczy, MPa

E_{20} , E_0 – wartość modułu zachowawczego w 20 i 0 °C, MPa

$\tan\delta$ – współczynnik stratności

$T_{gE'}$ – temperatura zeszklenia wyznaczona jako początek przegięcia krzywej modułu zachowawczego, °C

$T_{g \tan\delta}$ - temperatura zeszklenia wyznaczona jako maksimum współczynnika stratności, °C

1 Wprowadzenie

Komercjalizacja tworzyw sztucznych przyczyniła się do szybkiego rozwoju niemal każdej gałęzi przemysłu. Tworzywa sztuczne są szeroko używane do wytwarzania opakowań w branży spożywczej, co przyczyniło się do zmniejszenia problemu marnowania żywności. Wnętrze aut wytworzone z tworzyw sztucznych spowodowało zmniejszenie masy samochodu, a tym samym mniejsze spalanie paliwa i możliwość osiągnięcia większych prędkości [1]. W branży elektronicznej, kosmetycznej, odzieżowej czy medycznej, dzięki tworzywom również nastąpił bardzo duży progres w porównaniu do poprzednich wieków. Niestety, odpowiednia utylizacja tych odpadów nie zawsze jest wykorzystywana. Tym samym, zanieczyszczenie środowiska odpadami z tworzyw sztucznych stało się realnym problemem XXI wieku. Zwiększona świadomość ekologiczna popycha naukowców i producentów do odnajdywania nowych rozwiązań materiałowych, niezależnych od nieodpowiedzialnej gospodarki odpadami.

Jednym z nich jest zastąpienie części osnowy polimerowej lignocelulozowymi napełniaczami. Najpopularniejszymi są napełniacze drzewne. Kompozyty polimerowo-drzewne (*ang. Wood Polymer Composite*), z powodzeniem zastępują drewno, gdyż są bardziej odporne na działanie czynników środowiskowych i nie wymagają impregnacji. W ostatnich czasach ceny drewna znacząco wzrosły, co skutkuje również większymi cenami WPC. Alternatywą dla tej sytuacji jest rezygnacja z biomasy drzewnej na rzecz napełniaczy pozyskanych z przemysłu rolno-spożywczego [2]. Nieużyte pozostałości porolnicze i pozostałości poprodukcyjne przemysłu spożywczego stały się ciekawą alternatywą, gdyż ich ilość jest znacząca i niedostatecznie wykorzystana [3]. Zaletą tego typu napełniaczy jest możliwość ich pozyskania z każdej części rośliny. Obniża to koszty surowca a także zwiększa korzyści dla środowiska, gdyż pozostałość poprodukcyjna może być zagospodarowana, a nie wyrzucona na pola czy wysypiska. Dodatkowo, części roślin mogą nieść inne, unikatowe właściwości. Biokompozyty na bazie lignocelulozowych napełniaczy i termoplastów można produkować metodami typowymi do przetwórstwa tworzyw sztucznych. Aby jeszcze bardziej uwypuklić walory ekologiczne tych kompozytów jako osnowę można zastosować polimer pochodzący ze źródeł odnawialnych i/lub biodegradowalny - biotworzywo. Jednymi z najbardziej popularnych biopolimerów wytwarzanych ze źródeł odnawialnych i zdolnych do biodegradacji są poli(kwas mlekowy) i polihydroksyalkaniany, wśród których najkorzystniejsze właściwości posiada poli(3-hydroksymaślan-co-3-hydroksywalerian) [4]. Wśród napełniaczy lignocelulozowych w dużych ilościach wytwarzane jako odpady przemysłu

rolno-spożywczego są wyłoki z aronii, wysłodki buraczane i słoma pszenna. Są to przykładowe pochodne owoców, warzyw i zbóż. Biokompozyty na bazie biotworzyw i odpadów lignocelulozowych są mniej obciążające dla środowiska niż nienapełniona, konwencjonalna osnowa polimerowa. Tego typu materiały mają duży potencjał aplikacyjny, jednak ich użycie jest ograniczone ze względu na ich wady. Materiały te często charakteryzują się gorszymi właściwościami mechanicznymi i zwiększoną chłonnością wody w porównaniu do nienapełnionej osnowy. Przyczyną tego jest niewielka adhezja na granicy faz napełniacza i osnowy. Wynika to z różnic w budowie chemicznej tych komponentów, która determinuje słabą zwilżalność lignocelulozy przez polimerową osnowę [5], [6].

Jednym z rozwiązań tych problemów może być modyfikacja napełniacza lignocelulozowego. Jej głównym celem jest wyżej wspomniane zwiększenie adhezji na granicy komponentów poprzez zwiększenie hydrofobowości napełniacza i/lub jego chemiczne związanie z osnową [7]. Oprócz poprawy właściwości fizycznych i mechanicznych, w zależności od modyfikacji, możliwa jest poprawa lub uzyskanie innych właściwości, np. stabilność termiczna [8], bakteriobójczość [9], plastyfikacja [10], antyoksydacja [11], itp.

W literaturze dostępne są prace opisujące modyfikację chemiczną włókien celulozowych czy modelowych materiałów lignocelulozowych, na przykład na drodze estryfikacji, w tym w warunkach kondensacji kwasu mlekowego. Jednakże nie można znaleźć danych dotyczących estryfikacji włókien odpadowych kwasem mlekowym i zastosowania takich materiałów do tworzenia biokompozytów z biopolimerami syntetycznymi.

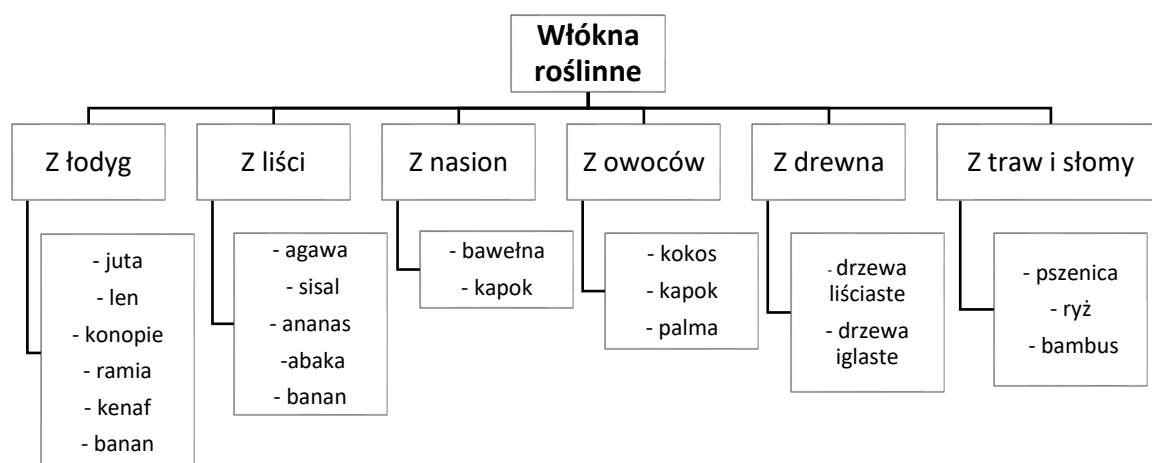
Hipotezą badawczą w niniejszej pracy jest polepszenie wybranych właściwości biokompozytów na bazie biotworzyw syntetycznych i odpadów lignocelulozowych z przemysłu spożywczego poprzez modyfikacje chemiczne tych ostatnich, na drodze estryfikacji kwasem mlekowym.

2 Przegląd literatury

2.1 Naturalne napelniacze tworzyw sztucznych

2.1.1 Napelniacze naturalne w postaci włókien i proszków

Włóknami naturalnymi możemy nazwać ogół włókien pochodzenia roślinnego, zwierzęcego lub mineralnego. Ich charakter aplikacyjny jest znany od tysięcy lat. Wytwarzanie koszy czy pokryć dachów z liści i łodyg było charakterystyczne dla pradawnych ludów. Już w starożytnym Egipcie budowlanym materiałem kompozytowym była glina wysuszona na słońcu wzmocniona słomą. Szczególnym zainteresowaniem w przemyśle kompozytowym cieszą się włókna pochodzenia roślinnego, ze względu na ich odnawialność, dostępność, niską cenę i gęstość oraz zadowalające właściwości mechaniczne [12]. Ich przetwórstwo jest bardziej przyjazne dla maszyn ze względu na brak właściwości ściernych. Jednak najważniejszą przesłanką skłaniającą do ich użycia jest przyjazność dla środowiska [13]. Włókna roślinne dzieli się w zależności od ich źródła pochodzenia (Rysunek 1).



Rysunek 1 Podział włókien roślinnych na podstawie ich pochodzenia; opracowanie własne na podstawie: [12], [14]

Włókna naturalne mogą konkurować z włóknami syntetycznymi, szczególnie z włóknem szklanym, pod względem właściwości mechanicznych. Jest to szczególnie widoczne pod względem modułu właściwego i wytrzymałości właściwej włókna na rozciąganie w przeliczeniu na gęstość [12] (Tabela 1). Właściwości mechaniczne włókien roślinnych zależą od wielu czynników. Jednym z nich jest skład chemiczny, a głównymi składnikami są celuloza, hemicelulozy i lignina. Skład chemiczny różni się w zależności od gatunku włókna, ale również od warunków wzrostu rośliny. Oznacza to, że włókno konopne pozyskane z upraw europejskich może różnić się chemicznie od włókna z upraw w Azji, a co

za tym idzie, mieć inne właściwości mechaniczne. Ta sama zależność może charakteryzować poszczególne zbiory w różnych latach. Generalnie, im włókno posiada więcej celulozy o wyższym stopniu polimeryzacji (DP, *ang. polymerization degree*) i kąt ułożenia mikrofibrilli (strukturalnej jednostki ściany komórkowej roślin) jest mniejszy, tym lepsze są właściwości mechaniczne. Jednak ze względu na złożoną budowę włókien, nie można jednoznacznie oszacować właściwości mechanicznych tylko na podstawie zawartości celulozy i ułożenia mikrofibrilli [15]. Na właściwości mechaniczne wpływ ma również metoda pozyskania. Dla przykładu, mechanicznie wyodrębnione włókna lniane mają o 20% mniejszą wytrzymałość niż te wyodrębnione ręcznie. Warunki przechowywania (podatność na grzyby, bakterie i pleśń, duża wilgotność) może również negatywnie wpłynąć na właściwości mechaniczne [14]. Niepowtarzalne właściwości włókna, zależne od wielu czynników są jednym z podstawowych problemów w ich komercyjnym użyciu.

Tabela 1 Właściwości mechaniczne i skład chemiczny wybranych włókien

Material włókna	Gęstość, g/cm ³ [13]	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa [13]	Wydłużenie przy zerwaniu, % [13]	Moduł właściwy, g/tex [12]	Wytrzymałość właściwa, g/tex [12]	Zawartość celulozy, %wt. [15]	Zawartość ligniny, %wt. [15]	Zawartość hemiceluloz, %wt. [15]	Zawartość pektyn, %wt. [15]
Wytworzone przez naturę									
Konopie	1,47	690	2,0–4,0	-	-	70,2-74,4	3,7-5,7	17,0-22,4	0,9
Len	1,5	500–1500	2,7–3,2	1840	0,8	71	2,2	18,6-20,6	2,3
Sizal	1,5	511–635	2,0-2,5	2500	0,5	67-78	8,0-11,0	10,0-14,2	10,0
Juta	1,3	393–773	1,5–1,8	1750	0,5	61-71,5	12-13	13,6-20,4	0,2
Bawelna	1,5-1,6	287–597	7,0–8,0	500	1,3	82,7	-	5,7	-
Wytworzone przez człowieka									
Szkło	2,5	2000–3500	2,8	3000	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Węgiel	1,4	4000	1,4–1,8	10 000	10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

W literaturze dotyczącej biokompozów (definicja tego znaczenia znajduje się w osobnym rozdziale 2.3) na bazie lignocelulozy, często używane jest pojęcie „włókna” lignocelulozowego lub naturalnego, jako ogółu napełnienia tych biokompozytów. Pod względem biologicznym, każde zbrojenie lignocelulozowe może być rozważane jako włókniste ze względu na podłużną strukturę makro i mikrofibrilli. Z technicznego punktu widzenia, roślinnymi składnikami kompozytów mogą być nie tylko włókna, rozumiane jako struktury

o znacznej długości i niewielkim przekroju poprzecznym, ale również włókna w formie napełniacza proszkowego o niewielkiej różnicy między długością a średnicą [16]. Przykładowo, włókno lniane może zostać użyte jako zbrojenie biokompozytu w formie długich włókien lub zostać zmielone na postać drobnego proszku. Ze względu na formę i ułożenie zbrojenia, uzyskane biokompozyty będą miały zupełnie inne właściwości, a co za tym idzie, inne możliwości aplikacyjne. W niniejszej pracy używane będzie techniczne określenie włókien. Włókna w postaci długich struktur o niewielkiej średnicy będą określane jako **włókna**, natomiast włókna w postaci proszku – **napełniaczem proszkowym**. Ogół materiałów lignocelulozowych używanych jako składnik biokompozytów nazywany będzie **napełniaczem**. Włókna długie w postaci tkanin (głównie włókna z Tabela 1) mogą również stanowić **zbrojenie** biokompozytu (w szczególności żywic utwardzalnych), jednak nie są one przedmiotem niniejszej rozprawy.

Najbardziej popularnym lignocelulozowym napełniaczem proszkowym jest drewno, pochodzące głównie z tartaków zajmujących się obróbką drzew iglastych i liściastych. Mogą występować w postaci, trocin, wiórów (choć te noszą znamiona napełniaczy włóknistych), pyłu czy w najbardziej popularnej formie – mączki. Ze względu na coraz to wyższe ceny drewna, zaczyna się również wykorzystywać inne rodzaje napełniaczy proszkowych, takich jak łupiny, niejadalne części owoców, pestki, nasiona, części łodyg czy ziarna zbóż [2]. Tego typu napełniacze mogą być odpadami przemysłu rolno-spożywczego, co dodatkowo zwiększa ekologiczny aspekt ich użycia.

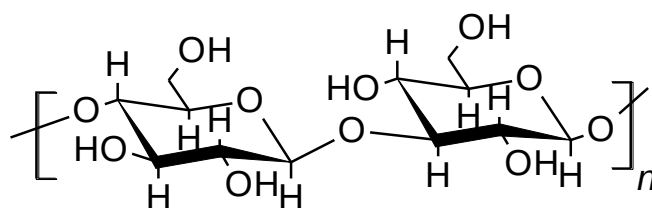
2.1.2 Charakterystyka lignocelulozy

Napełniacze lignocelulozowe zbudowane są z dwóch głównych grup związków – składników pierwszo i drugorzędowych. Do pierwszej grupy zalicza się celulozę, hemicelulozy i ligninę. Drugą grupę stanowią związki pomocnicze, do których zalicza się woski, pektyny, białka i inne [17].

Celuloza jest polisacharydem i głównym składnikiem ściany komórkowej roślin. Jest liniowym polimerem D-glukopiranozy, połączonej wiązaniami glikozydowymi konfiguracji β w pozycjach 1 i 4 (Rysunek 2) [18].

Budowa łańcucha celulozy jest taka sama we wszystkich roślinach, różni się jednak jej DP [15] wynoszący 300-1000 do nawet 150000 jednostek. Łańcuch celulozy jest stosunkowo sztywny poza wiązaniem glikozydowym, nadającym makrocząsteczce pewną elastyczność. Dzięki regularnej strukturze i regularnym rozmieszczeniu licznych grup hydroksylowych, mogą powstawać wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe ułożone wzdłuż osi łańcucha,

usztyniające tę strukturę. Dodatkowo, makrocząsteczki celulozy tworzą międzycząsteczkowe wiązania wodorowe pozycjonując dwa łańcuchy równolegle względem siebie [19]. Grupy hydroksylowe mogą również tworzyć wiązania wodorowe z wodą z powietrza, dlatego też celuloza (a co za tym idzie, włókno lignocelulozowe) charakteryzuje się znaczą chłonnością wody nawet do 8÷12,6% [15]. Celuloza jest biopolimerem (polimerem wytwarzanym przez organizmy żywe) semikrystalicznym; w ścianie komórkowej roślin możemy rozróżnić obszary krystaliczne, silnie uporządkowane, oraz amorficzne. Stopień krystaliczności i rodzaj struktury krystalicznej, ma wpływ na najważniejsze właściwości materiału, takie jak właściwości termiczne, mechaniczne, rozpuszczalność i degradowalność [18]. Dodatkowo, postać amorficzna celulozy będzie bardziej podatna na modyfikację ze względu na większą dostępność grup hydroksylowych przez cząsteczkę modyfikatora [7].



Rysunek 2 Struktura celulozy

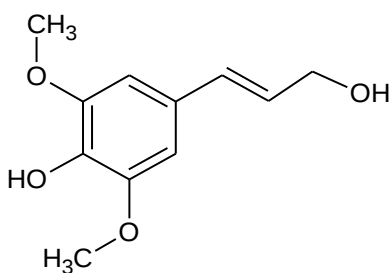
Celuloza stosowana jest komercyjnie jako surowiec do wytwarzania materiałów budowlanych i konstrukcyjnych, papieru oraz źródło energii. Ważnym kierunkiem zastosowania celulozy są produkty jej modyfikacji chemicznej, takie jak octan celulozy (produkcja błon filmowych i włókien octowych), azotany celulozy (produkcja prochu strzelniczego, dodatek do farb i lakierów, produkcja celuloideu). Jednym z najważniejszych i najpowszechniejszych produktów wytwarzanych z celulozy są włókna celulozowe (wiskozowe), cenny surowiec dla przemysłu włókienniczego. Wytwarza się je w formie włókien ciętych jako materiał podobny właściwościami do bawełny lub włókien ciągłych, jako jedwab włókienniczy [18].

Hemicelulozy należą do grupy polisacharydów występujących w ścianach komórkowych roślin, obok pektyn i omawianej wcześniej celulozy. Monomery budujące hemicelulozy to głównie pentozy, heksozy i kwasy cukrowe [20]. Do grupy hemiceluloz należą m.in. ksylany, galaktany, mannany i galaktomannany i inne polisacharydy. Charakteryzują się rozgałęzioną i nieregularną strukturą oraz amorficznym charakterem. Skład chemiczny hemiceluloz różni się głównie w zależności od gatunku rośliny. Hemicelulozy są budulcem ściany komórkowej oraz sklejają pozostałe składniki; rzadziej pełnią funkcję zapasową [21].

Również posiadają charakter hydrofilowy, ze względu na występowanie wielu grup hydroksylowych. Są więc podatne na pęcznienie. Hemicelulozy oddziałują z celulozą za pośrednictwem wiązań wodorowych i sił Van der Waalsa [22]. Najważniejszym i najczęściej występującym składnikiem hemicelulozy jest ksylan, który we wtórnych ścianach komórkowych drzew liściastych i roślin zielonych stanowi około 20÷30% biomasy. Ksylan może również wiązać się z ligniną za pomocą wiązań estrowych i eterowych. Mannany i galaktomannany stanowią zaś główny składnik drzew iglastych, gdzie w drzewach liściastych stanowią mniejszość [20], [21]. Podobnie jak w przypadku amorficznej celulozy, nieuporządkowana struktura hemiceluloz z licznymi grupami hydroksylowymi będzie uprzywilejowana w procesie modyfikacji chemicznych.

Zastosowanie hemiceluloz to głównie produkcja biopaliw i bioetanolu. Jednak ze względu na możliwość degradacji do słabych kwasów i furanu (które mogą być inhibitorami fermentacji), mają mniejsze zastosowanie w porównaniu do celulozy. Stanowią one surowiec do produkcji sorbitolu, ważnego składnika kosmetyków, pasty do zębów, żywności, papieru i materiałów wybuchowych. Pentozy są używane do produkcji ksylitolu, kwasu furano-2-karboksylowego i ksylozy. Ksylooligosacharydy (produkty degradacji ksylanów) są używane w farmacji i produkcji żywności funkcjonalnej. W ostatnich latach panuje większe zainteresowanie aplikacyjne hemicelulozami, między innymi jako nowoczesnymi biomateriałami opakowaniowymi i absorbentami [22].

Lignina jest amorficznym biopolimerem tworzącym usieciowaną i rozgałęzioną strukturę przestrzenną. Dokładna struktura ligniny nie została poznana, gdyż prawdopodobnie nie ma ona określonej struktury chemicznej, różni się ona w zależności od występowania, jednak posiada ten sam podstawowy skład. Przyjmuje się, że podstawowym merem ligniny jest ugrupowanie fenylopropylowe, najczęściej odpowiadające alkoholowi sinapylowemu (synapinowemu) (Rysunek 3), koniferylowemu i p-kumarylowemu [18].

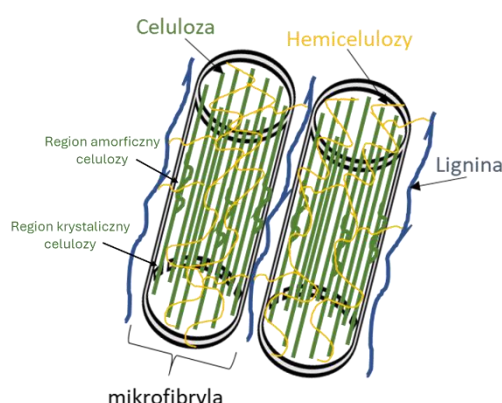


Rysunek 3 Struktura alkoholu sinapylowego

Dzięki strukturze ze znaczną liczbą ugrupowań aromatycznych, lignina charakteryzuje się zwiększoną hydrofobowością w porównaniu do hemiceluloz i celulozy. Jej funkcje w roślinie można porównać do rusztowania – oplata celulozę będąc jej nośnikiem, dodatkowo chroni przed uszkodzeniami mechanicznymi i zwiększa wytrzymałość włókna [15]. Znaczne ilości ligniny powstają jako produkt uboczny w trakcie otrzymywania masy celulozowej i w większości jest wykorzystywana jako źródło bioenergii [23]. Lignina wykorzystywana jest również jako nośnik herbicydów o kontrolowanym uwalnianiu, dodatek do cementów, emulgator czy środek wiążący [18].

Jak wcześniej wspomniano, obok wyżej wymienionych składników pierwszorzędowych, strukturę włókien lignocelulozowych kształtują również inne składniki takie jak woski, pektyny, składniki rozpuszczalne w wodzie i inne [17]. W kontekście niniejszej pracy, ważnym składnikiem lignocelulozy są pektyny. Pektyny to skomplikowana struktura rozgałęzionych heteropolisacharydów kwasu poli- α -(1-4)-D-galakturonowego. Ze względu na występowanie grup karboksylowych, jest najbardziej hydrofilowym składnikiem ściany komórkowej [24]. Niewielkie ilości pektyn znajdują się we włóknach pochodzących z łądy; najwięcej pektyn znajduje się w owocach. Pektyny nadają roślinie elastyczność, a ich degradacja prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości [25].

Budowę mikrofibrilli wraz z umiejscowieniem ligniny, celulozy i hemiceluloz przedstawia Rysunek 4. W Tabeli 1 przedstawiono zawartości składników pierwszorzędowych i pektyn w wybranych włóknach. Warto również pamiętać, że skład chemiczny lignocelulozy może różnić się w zależności od metody jego oznaczania.



Rysunek 4 Budowa mikrofibrilli; opracowanie własne na podstawie [24]

Poszczególne składniki pierwszorzędowe mają bezpośredni wpływ na właściwości napelnacza. Biodegradacja lignocelulozy jest ważnym aspektem w kontekście ich zastosowania jako naturalne napelnienie kompozytów. Mikroorganizmy rozpoznają mery polisacharydów i posiadają odpowiednie enzymy zdolne do ich hydrolizy. Składnikiem najbardziej podatnym na biodegradację są hemicelulozy, głównie ze względu na łatwiejszy dostęp enzymów do ich wiązań. Natomiast lignina ulega najtrudniej degradacji spowodowanej działaniem mikroorganizmów. Ochroniające umiejscowienie ligniny w mikrofibryllach i jej wysoka odporność termiczna, wpływa na zwiększenie stabilności termicznej całego włókna. Jednocześnie wysoka zawartość ligniny wpływa negatywnie na wytrzymałość materiału. Dostępność grup hydroksylowych wpływa na podatność włókna na proces modyfikacji. Jak wspomniano wcześniej, grupy hydroksylowe amorficznej celulozy są bardziej dostępne aniżeli postaci krystalicznej. Grupy zawarte w hemicelulozach i ligninie również są podatne na modyfikację, ze względu na ich amorficzny charakter. Dostępność grup hydroksylowych jest jednak powodem absorpcji wody przez włókno, a co za tym idzie, pęcznienia i zmiany wymiarów. Składnikiem najbardziej podatnym na wilgoć jest hemiceluloza, a najmniej podatnym krystaliczna postać celulozy [15].

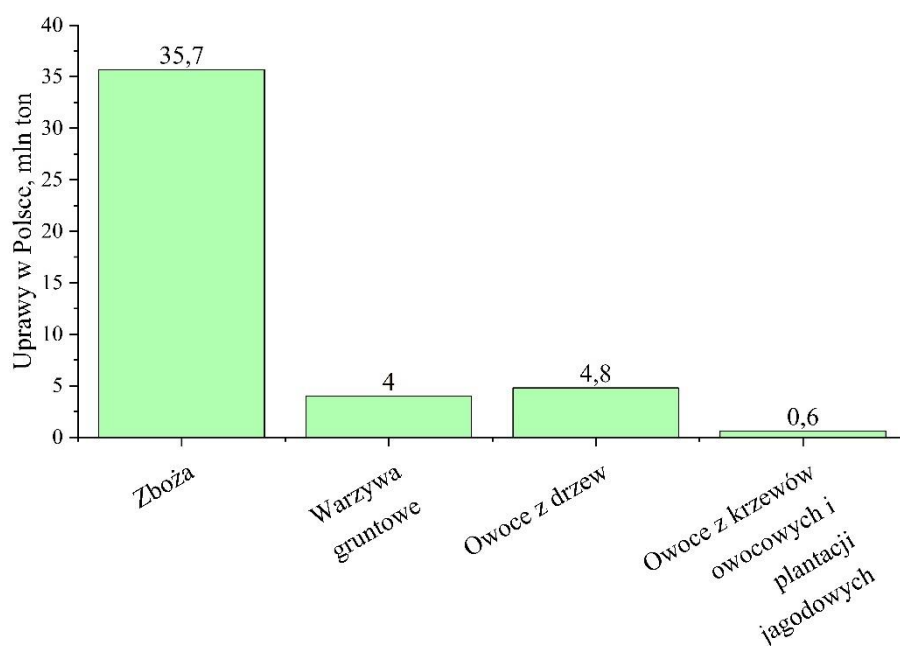
2.1.3 Pozostałości przemysłu rolno-spożywczego jako napelniacze tworzyw sztucznych

Lignoceluloza do produkcji biokompozytów może być pozyskiwana ze źródeł pierwotnych, czyli z dedykowanych upraw roślin, głównie włóknotwórczych, takich jak: len, bawełna czy szał. Może być również pozyskana ze źródła wtórnego jako produkt uboczny produkcji innego zastosowania, np. liście ananasa, wyłoki z trzciny cukrowej czy słoma ryżowa. Stanowią one pozostałości przemysłu rolnego i spożywczego, a ich użycie jako naturalny napelnacz może przyczynić się do stworzenia biokompozytów bardziej przyjaznych środowisku [26]. Warto zaznaczyć, że skorzystanie ze źródła wtórnego nie konkuruje pod względem powierzchni upraw na cele żywieniowe, a uzyskane włókno może charakteryzować się równie dobrymi właściwościami co włókno pierwotne [12]. Niewłókniste pozostałości lignocelulozowe częściej będą przybierać formę napelnacza proszkowego, ze względu na dużą nieregularność ich kształtu, przez co wymagają zmielenia w celu umożliwienia ich przetwórstwa.

Uprawa rolna w Polsce stanowi jeden z najważniejszych filarów gospodarki (Rysunek 5). Rolnictwo oraz przetwórstwo plonów rolnych generują jednak znaczną ilość odpadów, głównie w postaci biomasy lignocelulozowej. Lignoceluloza uważana jest za odnawialne i obfite źródło energii. Globalna produkcja lignocelulozy wynosi około 120×10^9 ton rocznie, co odpowiada 22×10^{20} J zmagazynowanej energii [23], [27]. Jest to kilka razy więcej niż

zapotrzebowanie energetyczne gospodarki światowej, szacowane na rok 2040 na $8,6 \times 10^{20}$ J [23].

Pozostałości porolnicze stanowią większą część produkcji masy lignocelulozowej i nie mają większego zastosowania. W Tabeli 2 zestawiono zawartość niewykorzystanej masy surowca przy produkcji wybranej żywności roślinnej, będących odpadami poprodukcyjnymi. Warto zauważyć, że w większości przypadków wykorzystujemy stosunkowo niewielką część masy surowca wejściowego. Ze względu na ciągły wzrost populacji ludzi, a co za tym idzie, wzrost produkcji żywności, ilości odpadów są olbrzymie. Pozostałości zbóż i innych roślin wykorzystywane są jako pasza dla zwierząt i wyściółka budynków hodowlanych [27]. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie wykorzystaniem masy lignocelulozowej jako źródła biopaliw i bioenergii [23], [27]–[32]. Niemniej jednak, niezagospodarowane pozostałości lignocelulozowe pozostawione na polach uprawnych są potencjalnym źródłem gazów cieplarnianych oraz niekontrolowanych pożarów, stanowiących poważne zagrożenie dla ekosystemu [27]. Składowanie lub kompostowanie odpadów lignocelulozowych jest możliwe, jednak nie jest to zrównoważone działanie w myśl GOZ.



Rysunek 5 Zestawienie wybranych zbiorów w Polsce w 2022 roku; opracowanie własne na podstawie [33]

Przedmiotem badań w ramach rozprawy doktorskiej są pozostałości poprodukcyjne: wytloki aronii, wysłodki buraczane i słoma pszenna, dlatego też opisano je obszerniej.

Tabela 2 Pozostałość poprodukcyjna podczas wytwarzania wybranych produktów [3]

Produkcja	Pozostałość poprodukcyjna, %
Cukier z buraków cukrowych	86
Soki owocowe i warzywne	30-50
Konserwy owocowe i warzywne	5-30
Oleje roślinne	40-70
Skrobia z pszenicy	50
Skrobia z ziemniaków	80

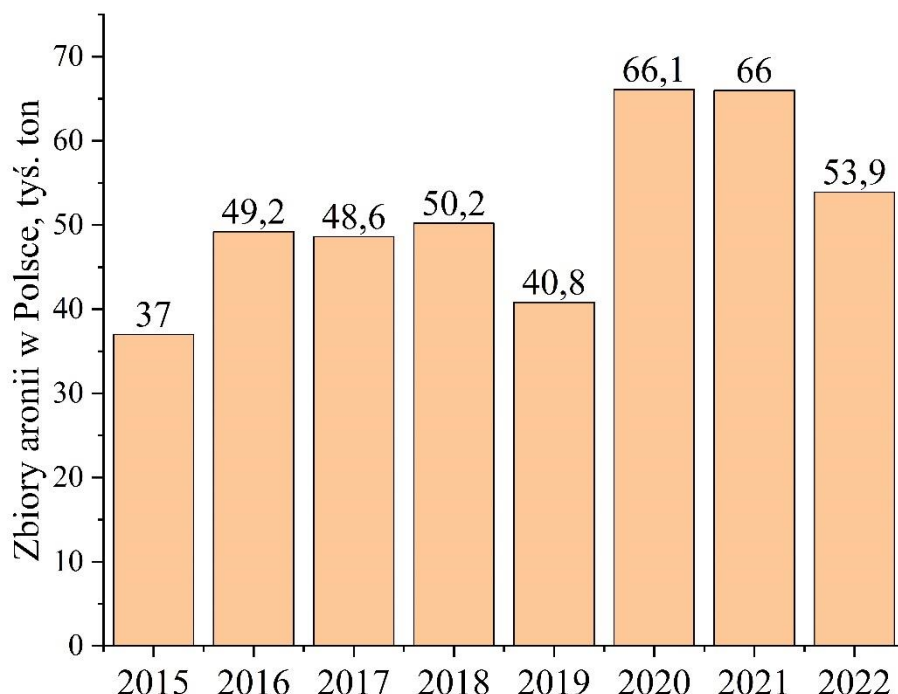
Przedmiotem badań w ramach rozprawy doktorskiej są pozostałości poprodukcyjne: wyciągi aronii, wyciągi buraczane i słoma pszenna, dlatego też opisano je obszerniej.

2.1.3.1 Wyciągi z aronii

Aronia (ang. chokeberry) jest owocem krzewu liściastego z rodziny różowatych, pochodzący z Ameryki Północnej. Sam krzew charakteryzuje się niewielkimi wymaganiami glebowymi, jest odporny na mróz i szkodniki, co ogranicza potrzebę użycia chemicznych środków ochrony roślin. Szczególnie w Europie Wschodniej i Północnej, aronia jest popularnym owocem do produkcji dżemów, soków, konfitur, wyrobów alkoholowych (nalewek, win i likierów) i innych. Jest również surowcem do produkcji ekstraktów i barwników spożywczych [34]. Według danych Głównego Urzędu Statystycznego, w latach 2015÷2022 średnie zbiory aronii w Polsce wynosiły 51,5 tys. ton rocznie (Rysunek 6) [33]. Polska jest eksporterem koncentratu, soku lub suszu aronii do krajów takich jak: Czechy, Słowacja, Węgry, Czarnogóra i innych [34].

Owoc aronii uznawany jest za pokarm prozdrowotny i odżywczy, głównie ze względu na zawartość polifenoli, obejmujących flawonoidy, antycyjaniny, taniny i kwasy fenolowe. Aronia zawiera 2080 mg polifenoli na 100 g suchej masy. Dla porównania, czarna porzeczka i żurawina zawierają ich odpowiednio: 560 i 120÷315 mg. Mimo właściwości prozdrowotnych aronia nie jest popularnym owocem, głównie ze względu na swój cierpki smak [34]. Wyciągi z aronii (WA) są pozostałością poprodukcyjną. Pozostałość po procesie wytwarzania soków warzywnych i owocowych wynosi 30÷50%, a konserw warzywnych i owocowych 5÷30% (Tabela 2) [3]. Na podstawie tych danych można więc założyć, że WA stanowią podobny procent niewykorzystania. Porównując wartości zbiorów i niewykorzystanej biomasy okazuje się, że ilość WA wynosi wiele tysięcy ton. Wykorzystanie samych WA jest niewielkie i nie są popularne jako surowiec. Są używane jako pokarm dla zwierząt i przeznaczone do

kompostowania. Wiele prozdrowotnych składników aronii pozostaje w WA, dlatego trwają prace związane z ekstrakcją tych składników [35]. Skład chemiczny WA określony przez A. Nawirską i M. Kwaśniewską to: 34,6% celulozy, 33,5% hemiceluloz, 24,1% ligniny i 7,85% pektyn [36].



Rysunek 6 Zbiory aronii w Polsce; opracowanie własne na podstawie [33]

2.1.3.2 Wysłodki buraczane

Wysłodki buraczane (WB) są produktem ubocznym przetwórstwa buraka cukrowego. Według European Association of Sugar Manufacturers, w sezonie 2021÷2022 w UE wyprodukowano 16,2 mln ton cukru, co stanowi wzrost produkcji o 14,2% w porównaniu do sezonu 2020÷2021. Polska jest trzecim producentem cukru w UE z wartością 2,305 mln ton, zaraz po Francji: 4,550 mln ton i Niemczech: 4,547 mln ton [37]. W Polsce w roku 2022 zbiory buraków cukrowych wyniosły 14,2 mln ton [33], a buraki cukrowe to jedyne źródło polskiego cukru [38]. Produkcja cukru z buraków cukrowych generuje dużą ilość WB; pozostałość surowca w produkcie końcowym wynosi aż 86% (Tabela 2). W ostatnich latach ilość WB jako odpadu w Polsce znacząco spadła; w roku 2011 wynosiła 517 tys. ton, a w roku 2016 już jedynie 9 tys. ton [38]. Oznacza to odejście od utylizacji WB na rzecz ich ponownego wykorzystania. WB mogą być wykorzystywane jako pasza dla zwierząt, w szczególności bydła. WB występują w postaci suchej (np. w formie brykietu lub granulatu), prasowanej lub świeżej (mokrej). Stanowią wartościową paszę, chętnie wykorzystywaną w formie kiszonki lub suszu melasowanego lub niemelasowanego, co przedłuża jej przydatność do spożycia [39]. WB mogą być wykorzystane

do produkcji biopaliw [40]; w mieście Strzelin zlokalizowana jest biogazownia działająca wyłącznie z użyciem tej pozostałości [38]. W krajach zachodnioeuropejskich powszechnie używa się ich do produkcji metanu w procesie fermentacji beztlenowej. Ciekawostką jest, że użyte w niniejszej pracy WB posłużyły również jako substrat do mikrobiologicznej produkcji polihydroksyalkanianów (PHA) (więcej o nich w Rozdziale 2.2.1.2) w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. W ostateczności, WB mogą być potraktowane jako odpad i kompostowane; kompost taki może być zamiennikiem torfu i być użyty w uprawach [39]. Warto jednak zaznaczyć, że ta metoda utylizacji kończy życie produktu, a podczas procesu wytwarzane są znaczne ilości CO₂, uważanego za gaz cieplarniany. Inne sposoby na wykorzystanie WB to produkcja bioetanolu [38] oraz jako surowiec do produkcji: kleju pektynowego, pektyny spożywczej, błonnika spożywczego czy kwasu mlekowego [39]. W porównaniu do masy lignocelulozowej popularnej w produkcji biokompozytów (Tabela 1), WB charakteryzują się znaczącą zawartością pektyn; typowy skład chemiczny WB to 20÷25% celulozy, 25÷36% hemiceluloz, 20÷25% pektyn, 10÷15% protein i niewielkie ilości ligniny: 1÷2% [41].

2.1.3.3 Słoma pszenna

Słoma jest wysuszonym źdźbłem (łodygą) oraz liśćmi roślin zbożowych, strączkowych, lnu, rzepaku i innych. Powstaje jako produkt uboczny produkcji roślin spożywczych i gospodarczych. Słoma pszenna (SP) jest produktem ubocznym produkcji pszenicy. W Polsce dominują dwa typy pszenicy: jara i ozima. Sumaryczne zbiory zbóż w 2022 roku wyniosły w kraju 35,7 mln ton (Rysunek 5), z czego samej pszenicy 13,4 mln ton [33], co stanowi 37,5% ogólnej produkcji w 2022 roku. Słoma używana jest lokalnie jako ściółka dla zwierząt, z której otrzymuje się obornik. Używana jest również jako ściółka w ogrodnictwie i rolnictwie, podłoże do uprawy grzybów i materiał izolacyjny budynków [42]. Produkcja biopaliw i bioetanolu jest również silnie rozwijana w oparciu o różne rodzaje słomy [42], [43]. Nie licząc słomy zbożowej użytej do produkcji pasz, ściółki i substratów do produkcji grzybów, w latach 2010÷2014 udało się wykorzystać 12,1 mln ton suszonych łodyg do energetycznych celów [42]. Słoma jest często wybieraną biomasą w Polsce i Europie w celu współspalania w połączeniu z węglem w konwencjonalnych kotłach energetycznych [44]. Niestety, szczególnie w krajach, gdzie wypalanie traw jest wciąż popularną praktyką, wiele ton tej biomasy jest wypalanych na polach, przyczyniając się do zanieczyszczenia powietrza (smogu) i efektu cieplarnianego. Typowy skład chemiczny SP to 35÷45% celulozy, 20÷30% hemiceluloz, 8÷15% ligniny [43].

2.2 Tworzywa sztuczne

Tworzywa sztuczne bez wątpienia odmieniły gospodarkę światową i życie ludzi. Według *Plastic Europe*, w 2022 roku światowa produkcja tworzyw sztucznych wyniosła 400,3 mln ton, z czego aż 90,6% stanowią tworzywa wyprodukowane z surowców ropopochodnych. Co więcej, notowany jest ciągły wzrost światowej produkcji tworzyw sztucznych – w 2020 i 2021 roku wynosiła ona odpowiednio 380,4 i 394 mln ton rocznie [45]. Ciągły wzrost produkcji jest uzasadniony, gdyż upowszechnienie tworzyw sztucznych przyczyniło się do zwiększenia jakości i higieny życia. Praktycznie każda branża produkcyjna zanotowała gwałtowny wzrost dzięki innowacjom związanych z rozwojem przemysłu tworzyw sztucznych. Przyczyną tego są ogólne zalety tych materiałów – niewielka masa wyrobu w połączeniu z zadowalającymi właściwościami mechanicznymi i odporność na działanie czynników środowiskowych. Dzięki tym zaletom, w 2022 roku w Unii Europejskiej tworzywa znalazły głównie zastosowanie w branży opakowaniowej (39%), budownictwie (23%), motoryzacji (8%), elektronice (6%) i innych [45].

Pozostałe 9,4% produkcji światowej stanowią tworzywa po recyklingu mechanicznym (głównie ze źródeł ropopochodnych) (8,9%) tworzywa biopochodne (0,5%), po recyklingu chemicznym (<0,1%) i z wychwyconego CO₂ (<0,1%) [45]. Ilość tworzyw biopochodnych (pochodzących ze źródeł odnawialnych) z roku na rok wzrasta, głównie ze względów proekologicznych. Pomimo, że dużą zaletą termoplastycznych tworzyw sztucznych jest możliwość ich ponownego przetwórstwa, to kroki w tym zakresie wprowadzono za późno. W rezultacie, skutki długotrwałego zanieczyszczenia środowiska tworzywami sztucznymi są widoczne i alarmujące.

Biodegradowalność i kompostowalność tworzyw sztucznych

Jedną z możliwości zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska odpadami tworzyw sztucznych jest proces ich biodegradacji. Biodegradacja jest rozkładem związków organicznych na proste związki nieorganiczne przez organizmy żywe, takie jak bakterie, glony, grzyby, pierwotniaki i inne. Organizmy żywe rozpoznają materię organiczną jako źródło pożywienia i z pomocą odpowiednich enzymów, metabolizują ją. W kontekście tworzyw sztucznych i ich budowy, proces biodegradacji można podzielić na dwa podstawowe etapy. Pierwszy z nich to fragmentacja łańcucha polimerowego. Etap ten przebiega z udziałem mikroorganizmów, jednak głównie na skutek działania czynników zewnętrznych, takich jak obecność wody, promieniowania czy temperatury, które skutkują szeregiem reakcji chemicznych. Głównymi reakcjami towarzyszącymi pierwszemu etapowi biodegradacji są

utlenianie i hydroliza. Materiał ulega wtedy fragmentacji (fizycznemu rozpadowi na mniejsze elementy). Po tym następuje właściwa faza procesu biodegradacji – mineralizacja. Fragmenty łańcucha polimerowego są substratami w cyklach metabolicznych mikroorganizmów, których produktami, oprócz energii potrzebnej do życia, są małocząsteczkowe związki nieorganiczne i humus. Ze względu na silny wpływ wyżej wymienionych czynników zewnętrznych na ten proces, reakcje mogą przebiegać równolegle i/lub stopniowo, a sam mechanizm jest trudny do jednoznacznego scharakteryzowania. Biodegradacja może przebiegać w warunkach tlenowych (przez mikroorganizmy tlenowe w obecności powietrza) na wodę, dwutlenek węgla i kompost (nawóz organiczny). Drugim, rzadziej występującym procesem jest biodegradacja w warunkach beztlenowych (przez mikroorganizmy beztlenowe bez obecności powietrza) na metan, dwutlenek węgla, śladowe ilości związków siarki, wodoru oraz kompost. W teorii więc, skoro wszystkie tworzywa sztuczne są materią organiczną, to wszystkie ulegają biodegradacji. W praktyce i w kontekście kumulacji odpadów z tworzyw sztucznych, biodegradacja trwająca przykładowo dziesiątki, setki czy tysiące lat, nie ma większego znaczenia. Dla lepszego opisu procesu biodegradacji w kontekście tworzyw sztucznych używa się terminu kompostowalności, który w przestrzeni dyskusji na temat tworzyw sztucznych jest często stosowany wymiennie z biodegradowalnością [4]. Kompostowanie jest metodą utylizacji odpadów organicznych. Prowadzony jest w warunkach tlenowych przez naturalnie występujące organizmy. Podczas kompostowania przemysłowego, temperatura w przyrodzie dochodzi do 70 °C. Niezmiernie ważne jest zachowanie odpowiedniej wilgotności i cyrkulacji powietrza. Jeden cykl kompostowania przemysłowego trwa do 6 miesięcy [46]. Według normy EN 13432, tworzywo kompostowalne to takie, które ulega mineralizacji w 90% w czasie krótszym niż 6 miesięcy w warunkach kompostowania. Każde tworzywo kompostowalne jest więc biodegradowalne, jednak nie każde tworzywo biodegradowalne jest kompostowalne. Aspekt ten jest niezmiernie ważny w kontekście projektowania komercyjnych biodegradowalnych tworzyw sztucznych, gdyż docelowo trafiają one do kompostownika przydomowego lub przemysłowego. Muszą więc być one nie tylko biodegradowalne, ale kompostowane [4].

W procesie biodegradacji ważny jest całościowy skład tworzywa sztucznego – stabilizatory, barwniki, napelniacze, itp., również te substancje muszą ulegać temu procesowi. Dla dodatków, których łączna masa nie przekracza 1%, ich zdolność do kompostowania może zostać pominięta, jednak łączny ich udział nie może przekraczać 5% masy. Warto również zaznaczyć, że dodatek biodegradowalnego napelniacza (np. skrobi) do niebiodegradowalnego tworzywa lub niebiodegradowalnego napelniacza do biodegradowalnego tworzywa nie sprawi,

że materiał ulegnie kompostowaniu. Dodatkowo, produkty rozkładu muszą być nietoksyczne i nie zawierać metali ciężkich. W kontekście biodegradacji, ważnym aspektem jest grubość kompostowanego materiału [4]. Wymiary materiału mają wpływ na dostępność łańcuchów polimerowych dla mikroorganizmów i wody. Dlatego też producenci kompostowalnych tworzyw sztucznych deklarują grubość maksymalną wytworzonego produktu, która spełnia warunki kompostowalności według odpowiednich norm. Dla przykładu, maksymalna grubość wyrobu z tworzywa BIOPLAST 105 z firmy BIOTEC ulegająca kompostowaniu przemysłowemu wynosi 425 μm [47].

Według normy EN 13432 (ang.: *Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging*) [48], która obowiązuje na terenie Unii Europejskiej, materiał musi pozytywnie przejść cztery testy, aby został uznany za kompostowalny:

1. Test fragmentacji – w ciągu 3 miesięcy minimum 90% materiału musi ulec rozpadowi na fragmenty mniejsze niż 2 mm;
2. Test biodegradacji - w ciągu 6 miesięcy biodegradacji musi ulec minimum 90% materiału;
3. Test ekotoksyczności – kompostowany materiał nie może mieć negatywnego wpływu na roślinność;
4. Badanie zawartości metali ciężkich [48], [49].

Produkt, który przeszedł powyższe testy pozytywnie, może uzyskać odpowiedni certyfikat potwierdzający jego zdolność do kompostowania przemysłowego i/lub przydomowego. W zależności od państwa i organizacji certyfikującej, oznaczenia mogą się nieznacznie różnić. Kilka popularnych oznaczeń graficznych widnieje na Rysunek 7. Należy pamiętać, że tylko produkty posiadające te symbole mogą trafić do kompostownika – obietnice producenta nie są wystarczające.

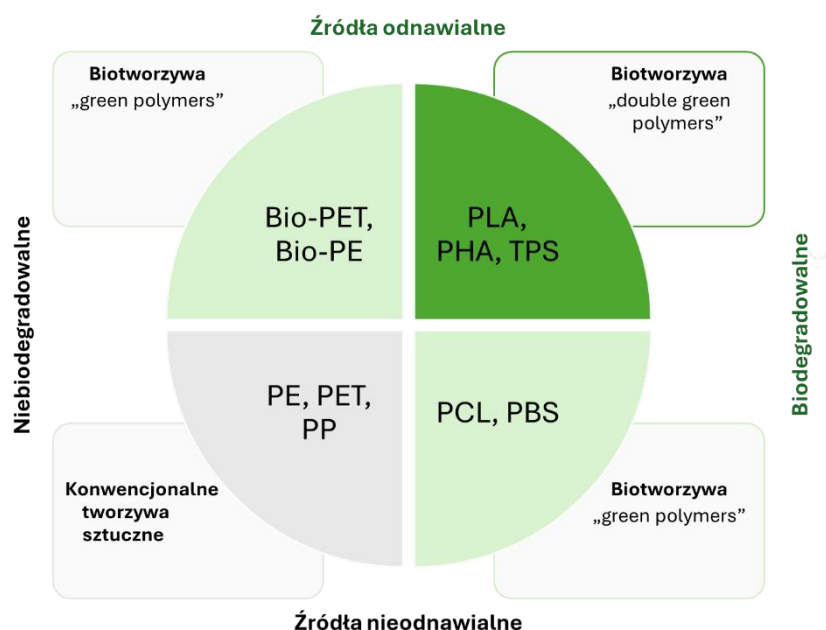


Rysunek 7 Przykładowe symbole graficzne potwierdzające kompostowalność wyrobu; źródło grafiki: <https://famag.pl/edukacja/oznaczenia-bez-tajemnic/>

2.2.1 Biotworzywa

Biotworzywami nazywamy grupę tworzyw, które pochodzą ze źródeł odnawialnych i/lub ulegają biodegradacji. Ten termin jest również używany zamiennie z tworzywami używanymi w medycynie, kompatybilnymi z tkankami ludzkimi i zwierzęcymi. Te ostatnie tworzywa nie są jednak przedmiotem niniejszej rozprawy. Do biotworzyw możemy zaliczyć tworzywa ulegające biodegradacji i pochodzące ze źródeł kopalnych (nieodnawialnych), np. polikaprolakton (PCL), poli(adypinian-ko-tereftalan butylenu) (PBAT) czy poli(bursztynian butylenu) (PBS); biotworzywa nie ulegające biodegradacji pochodzące ze źródeł odnawialnych, np. bio-polietylen (bio-PE), bio-poli(tereftalan etylenu) (bio-PET). Te dwie grupy materiałów nazywane są również mianem „zielonych polimerów” (ang. *green polymers*), co uwydatnia ich przyjazny wpływ na środowisko naturalne. Biotworzywa ulegające procesowi biodegradacji i pochodzące ze źródeł odnawialnych to np. poli(kwas mlekowy) (PLA), skrobia termoplastyczna (TBS), PHA. Ideą użycia tworzyw ze źródeł odnawialnych jest ograniczenie zużycia nieodnawialnych zasobów, jakimi są ropa naftowa czy gaz ziemny. Główne źródła odnawialne to skrobia, głównie z kukurydzy, celuloza z masy lignocelulozowej, ale również etanol (produkt fermentacji cukrów, głównie z trzciny cukrowej). Ta grupa tworzyw jest również określana mianem „podwójnie zielonych polimerów” (ang. *double green polymers*) [4].

Czwartą, ostatnią grupą, nie zaliczającą się do biotworzyw są tworzywa konwencjonalne, nie ulegające biodegradacji i nie pochodzące ze źródeł odnawialnych. Jak wspomniano wcześniej, mimo wszystko stanowią największą grupę tych materiałów, głównie ze względu na powszechność stosowania, niską cenę (w porównaniu do biotworzyw) oraz dobre właściwości mechaniczne i użytkowe. Należą do nich polietylen (PE, w tym wysokiej i niskiej gęstości oraz liniowy o niskiej gęstości), poli(tereftalan etylenu) (PET), polipropylen (PP), poli(chlorek winylu) (PVC), polistyren (PS, w tym ekspandowany i ekstrudowany) i inne. Podział tworzyw sztucznych ze względu na ich źródło pochodzenia i biodegradowalność przedstawia Rysunek 8.

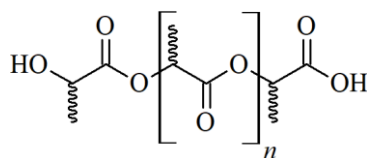


Rysunek 8 Podział tworzyw sztucznych ze względu na ich pochodzenie i biodegradowalność; opracowanie własne na podstawie [4]

Poniżej szczegółowo opisano dwa biotworzywa, które zostały użyte jako osnowa biokompozytów wytworzonych w ramach niniejszej pracy.

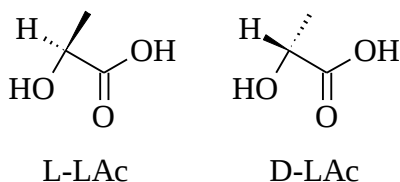
2.2.1.1 Poli(kwas mlekowy)

Jak wspomniano wcześniej, w 2022 roku wyprodukowano na świecie 400,3 mln ton tworzyw sztucznych, z czego jedynie 0,5% stanowią biotworzywa, czyli niewiele ponad 2 mln ton. Wśród nich jednym z najpopularniejszych jest termoplastyczny poliester alifatyczny - PLA. Zainteresowanie zdobył głównie ze względu na porównywalne właściwości mechaniczne z PS czy PET, otrzymywaniem ze źródeł odnawialnych, możliwością biodegradacji i kompostowania, biokompatybilnością i bioresorbowalnością w ludzkim ciele. Z tego względu rośnie jego zainteresowanie jako materiału opakowaniowego i medycznego [50]. Według raportu Komisji Europejskiej, w 2014 roku produkcja PLA wyniosła około 0,120 mln ton [51]. W 1954 roku, firma DuPont jako pierwsza opatentowała technologię produkcji PLA o dużej masie cząsteczkowej. Obecnie liderem produkcji jest firma Nature Works LLC (USA) [52]; inne znane firmy na rynku europejskim to Futerro (Belgia), Synbra Technology (Holandia), Pyramid Bioplastic, Cellulac (Niemcy) i wiele innych firm, działających przede wszystkim na terenie Azji [51]. Strukturę chemiczną PLA przedstawiono na Rysunek 9.



Rysunek 9 Struktura poli(kwasu mlekowego)

Prekursorem produkcji PLA jest **kwas mlekowy** (2-hydroksypropanowy) (ang. lactic acid, LAc), który może być wytworzony ze źródeł kopalnych i odnawialnych. LAc ze źródeł kopalnych pochodzi najczęściej z utleniania etylenu (produkowanego z ropy naftowej) do aldehydu octowego, który następnie jest przetwarzany do laktonitrylu. Laktonitryl ulega hydrolizie do mieszaniny racemicznej LAc. LAc ze źródeł odnawialnych pochodzi z fermentacji mikrobiologicznej (głównie z udziałem mikroorganizmów *Lactobacillus*) biomasy; uzyskuje się wtedy optycznie czynne odmiany enancjomerów (L-LAc i D-LAc, Rysunek 10) w zależności od użytego szczepu bakterii [52]–[54]. Grzyby gatunku *Rhizopus oryzae* wytwarzają L-LAc, a produkcja LAc z ich użyciem niesie za sobą mniejsze wymagania hodowlane i proste techniki oczyszczania w porównaniu do produkcji bakteryjnej [55]. Z powodu możliwości otrzymania czystych enancjomerów, preferowana jest synteza biologiczna, która dodatkowo podwyższa ekologiczny charakter PLA, czyniąc go podwójnie zielonym polimerem (Rysunek 8). Ponad 90% LAc otrzymywane jest na drodze fermentacji mikrobiologicznej [54]. Dodatkowo, synteza biologiczna pozwala na użycie tanich substratów (głównie trzciny cukrowej, kukurydzy czy ziemniaków), niższej temperatury procesu, a co za tym idzie, niższych kosztów energetycznych. LAc jest słabym kwasem, dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Produkcja LAc może odbywać się również z pozostałości przemysłu rolnospożywczego (np. odpady z produkcji marchwi, otręby pszenne, melasa, łodygi i kolby kukurydzy, łuski nasion bawełny itp.), co dodatkowo obniża koszt produkcji i zwiększa potencjał ekologiczny procesu [52].

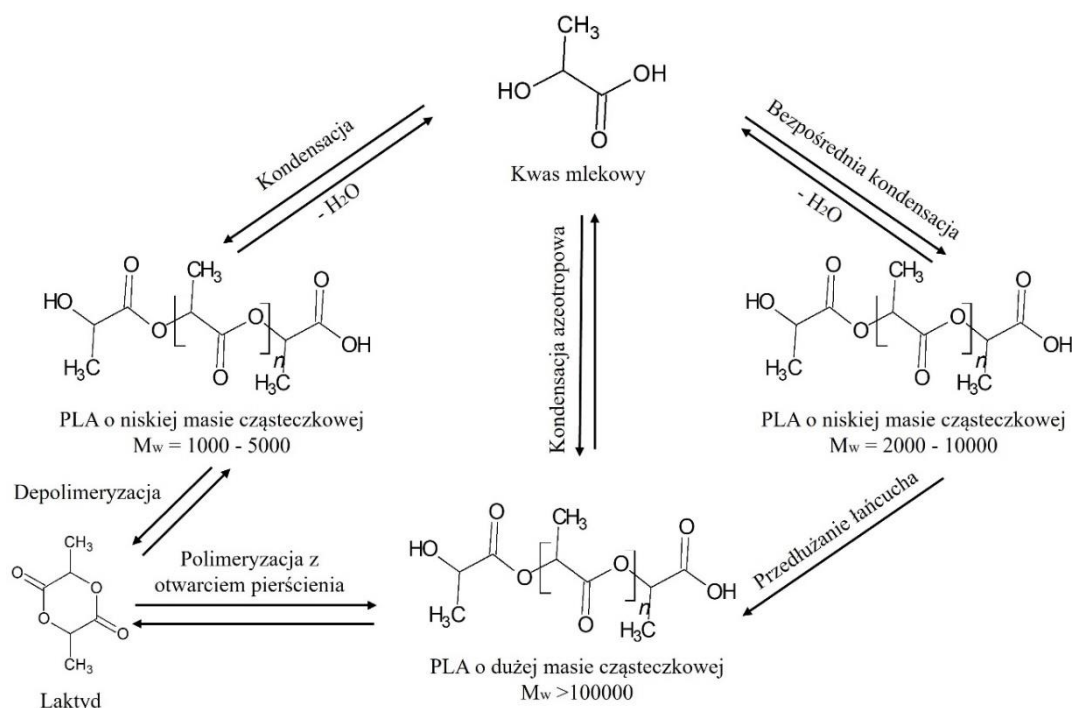


Rysunek 10 Enancjomery kwasu mlekowego

Oprócz produkcji PLA, LAc używany jest powszechnie w branży spożywczej, głównie jako regulator kwasowości, substancja poprawiająca smak i konserwująca, np. do zakwaszania produktów spożywczych, takich jak soki owocowe i warzywne, majonez, twarogi, produkty

garmazeryjne i przetwory mięsne i rybne. Jest szeroko używany w przemyśle piekarniczym jako regulator kwasowości ciasta pszennego i żytniego oraz w przemyśle masarskim jako konserwant i wspomagacz procesu peklowania. LAc używany jest w hodowli zwierząt jako dodatek do wody i mleka oraz do produkcji kiszonek paszowych. Stosowany jest w farmacji do produkcji leków i w kosmetologii jako produkt złuszczący, przeciwmarszczkowy i przeciwtrądzikowy. W produkcji tekstyliów stosowany jest do utrwalania kolorów podczas farbowania tkanin i do odwapniania i garbowania skór naturalnych [56]. W 2022 roku, polski koncern Orlen stworzył pierwszą pilotażową instalację do produkcji LAc, która docelowo produkować będzie do 5000 ton LAc rocznie, co pokryje większość zapotrzebowania krajowego (ok. 8000 ton) na ten produkt. Substratem jest melasa – odpad poprodukcyjny cukru z buraka cukrowego (sekcja 2.1.3.2) [57]. Światowe zapotrzebowanie na LAc (w tym na PLA) szacowane jest na 0,472 mln ton, przy możliwościach produkcyjnych około 0,750 mln ton. Głównymi europejskimi producentami LAc są Corbion Purac, Galactica, Direvo Industrial Biotechnology, Plastica i Jungbunzlauer [51]. Należy jednak zwrócić uwagę, że w przypadku zwiększenia woluminu PLA na rynku zapotrzebowanie na LAc będzie także wzrastać.

PLA może być otrzymywany z LAc trzema podstawowymi metodami (Rysunek 11).



Rysunek 11 Metody otrzymywania poli(kwasu mlekowego); opracowanie własne na podstawie [58]

Pierwszą z nich, najtańszą, jest bezpośrednia kondensacja LAc. Metoda ta nie pozwala jednak na otrzymanie PLA o wysokiej masie cząsteczkowej. Uzyskany PLA charakteryzuje się

niską wagowo średnią masą cząsteczkową (M_w) ($M_w = 2000-10000$) i równomolowym stosunkiem grupy hydroksylowej do karboksylowej [58]. Reakcje kondensacji prowadzi się w różnych warunkach, wymagane jest jednak zastosowanie obniżonego ciśnienia i podwyższonej temperatury w celu efektywnego usuwania wody, oraz długiego czasu reakcji. Popularnymi katalizatorami są mocne kwasy np. kwas siarkowy(VI) oraz związki metaloorganiczne; doniesienia wskazują, że większą masę cząsteczkową można uzyskać przy użyciu tetrabutanolanu tytanu(IV), SnO i innych związków cyny, mieszaniny kwasu p-toluenosulfonowego z SnCl₂. Reakcji często towarzyszą reakcję transestryfikacji prowadzące do uzyskania cyklicznych struktur, takich jak laktyd kwasu mlekowego (ang. lactide, LA). Są one negatywnym produktem reakcji, gdyż obniżają średnią masę cząsteczkową PLA. Aby uniknąć formowania się LA, reakcje powinno prowadzić się poniżej temperatury 200 °C; niższa temperatura prowadzi jednak do uzyskania mieszaniny o wysokiej lepkości, co utrudnia proces mieszania i usuwania wody. Bezpośrednią kondensację LAc można podzielić na trzy podstawowe etapy: usuwanie niezwiązanej wody z roztworu LAc (1); kondensacja oligomerów kwasu mlekowego (ang. lactic acid oligomers, OLAs) (2); oraz kondensacja w stopie do uzyskania PLA (3). Etapy te charakteryzują się:

1. Komercyjny LAc jest najczęściej spotykany jako 85% roztwór wodny. Podczas usuwania wody, LAc ulega samoistnej polimeryzacji z utworzeniem krótkich OLAs (liniowych dimerów, trimerów, itp.). W tym etapie kluczowe jest efektywne usuwanie wody roztworowej;
2. W drugim etapie usuwana jest woda będąca produktem ubocznym reakcji kondensacji (estryfikacji). Szybkość reakcji zależy przede wszystkim od zastosowanego katalizatora. Produktem reakcji są OLAs lub PLA o niskiej masie cząsteczkowej. Estryfikacja jest reakcją równowagową, dlatego tak ważne jest usuwanie produktu małowcząsteczkowego – wody, ze środowiska reakcji;
3. Ostatnim etapem jest kondensacja w stopie w celu wytworzenia PLA o wysokiej masie cząsteczkowej. W tym etapie efektywne usuwanie wody również jest kluczowe, aby nie dopuścić do zajścia reakcji transestryfikacji. Decydującym parametrem szybkości tego etapu jest transport wody i ciepła, który jest utrudniony przez wysoką lepkość mieszaniny. Dlatego niezbędne jest użycie urządzeń z wydajnym odprowadzaniem ciepła i efektywnym systemem mieszania/ugniatania [59].

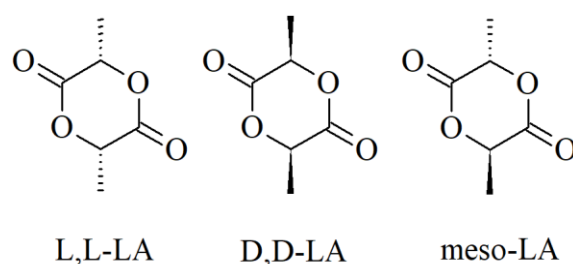
Jak wspomniano wcześniej, bezpośrednia kondensacja nie prowadzi do uzyskania wysokiej masy cząsteczkowej, nie jest więc stosowana w produkcji przemysłowej. Rozwiązaniem może

być użycie środków sprzęgających, zwanych również przedłużaczami łańcucha. Ich zadaniem jest reakcja z grupami końcowymi makrocząsteczek, co powoduje łączenie łańcuchów polimeru i zwiększenie jego masy cząsteczkowej. Dodatkowo metoda ta pozwala na otrzymanie PLA zakończonych jedynie grupą karboksylową lub hydroksylową. W celu otrzymania PLA zakończonego dwiema lub więcej grupami hydroksylowymi, do układu dodaje się wielofunkcyjne związki hydroksylowe, takie jak glikol etylenowy, propan-1,3-diol, butan-1,4-diol 2-buten-1,4-diol, glicerol, trimetylolopropan, pentaerytryt, itp., które reagują z grupami karboksylowymi. Aby uzyskać PLA zakończony grupą karboksylową należy dodać wielofunkcyjne kwasy karboksylowe (np. kwas bursztynowy czy maleinowy). Zmianę grupy końcowej można przeprowadzić bez przedłużania łańcucha używając jednofunkcyjnych związków reagujących z preferowaną grupą [58]. Najpopularniejszymi przedłużaczami łańcucha są diizocyjaniany, a wśród nich, ze względu na niską toksyczność, diizocyjanian 1,6-heksametyleny [59].

Drugą metodą jest kondensacja azeotropowa. Początkowe etapy tej kondensacji nie różnią się od etapu (1) i (2) opisanych powyżej, ostatni etap prowadzony jest jednak w rozpuszczalniku. Usuwanie wody z mieszaniny azeotropowej jest łatwiejsze (poprzez użycie sit molekularnych czy nasadek azeotropowych), co pozwala na osiągnięcie wyższej masy cząsteczkowej. Rozpuszczalnik musi być jednak suszony przed użyciem, np. z użyciem sit molekularnych, wodoroków metali lub pięciotlenku fosforu. Używanymi rozpuszczalnikami tej reakcji są anizol i eter difenyłowy, a popularnymi katalizatorami związki cyny (SnCl_2 , SnO , Sn), sole haloiminowe czy kwas p-toluenosulfonowy. Wadami tej metody jest użycie znacznej ilości rozpuszczalników, co obniża ekologiczny aspekt życia PLA, dodatek dodatkowych czasochłonnnych kroków produkcyjnych (izolacja polimeru z rozpuszczalnika, suszenie go; osuszanie rozpuszczalnika z wody reakcyjnej). Wybór rozpuszczalnika jest również kluczowy ze względu na temperaturę wrzenia. Szybkość polimeryzacji ulega przyspieszeniu w aprotonowych rozpuszczalnikach węglowodorowych o temperaturze wrzenia powyżej $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, które tworzą azeotropy z wodą. Bardzo istotna jest również czystość układu; LAc otrzymywany na drodze fermentacji może zawierać zanieczyszczenia kwasów (octowego, pirogronowego, fumarowego), etanolu, metanolu czy mleczanów etylu i metylu. Im więcej zanieczyszczeń tym krótsze łańcuchy PLA przez zablokowanie reakcji polimeryzacji, dąży się więc zatem do utrzymania niskiego poziomu zanieczyszczeń, poniżej 0,01% [58], [59].

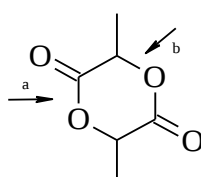
Obecnie używaną komercyjnie metodą syntezy PLA jest polimeryzacja z otwarciem pierścienia LA (ang. ring opening polymerization, ROP), która pierwszy raz została

przeprowadzona w roku 1932 przez Corothers'a i jego współpracowników, jednak wysokocząsteczkowy PLA tą metodą udało się uzyskać dopiero w 1954 roku przez firmę DuPont, po opracowaniu wydajnych technik oczyszczania i produkcji LA. LA jest cyklicznym dimerem LAc i może występować pod postacią trzech diastereoizomerów: L,L-, D,D- i L,D-LA (tzw. meso-LA) (Rysunek 12) oraz mieszaniny racemicznej dwóch pierwszych (D,L-LA). Warto zauważyć, że w przypadku dwóch pierwszych odmian LA, zarówno monomer jak i otrzymany z niego polimer wykazuje czynność optyczną, podczas gdy w dwóch pozostałych przypadkach nie występuje skręcanie płaszczyzny światła spolaryzowanego przez te związki.



Rysunek 12 Diastereoizomery laktydu kwasu mlekowego

Mechanizm i kinetyka ROP LA zależy głównie od rodzaju użytego katalizatora i miejsca otwarcia pierścienia. Rozerwaniu może ulegać wiązanie między węglem grupy acylowej a tlenem lub węglem grupy alkilowej a tlenem (Rysunek 13). Możemy wyszczególnić trzy główne mechanizmy reakcji: anionowy, kationowy i koordynacyjny, przy czym ten ostatni ma największe znaczenie przemysłowe [60], [61].



Rysunek 13 Miejsce otwarcia pierścienia laktydu; między grupą acylową a tlenem (a), między grupą alkilową a tlenem (b), opracowanie własne na podstawie [60], [61]

Mechanizm anionowy przebiega według rozerwania wiązania (a) na Rysunek 13. Inicjacja polega na ataku anionu inicjatora na egzocykliczny atom tlenu LA. Następnie, na etapie propagacji obserwuje się atak anionu wzrastającego łańcucha na wiązanie acetylowo-tlenowe LA. Inicjatorami używanymi w anionowym mechanizmie ROP są najczęściej alkoholany metali alkalicznych i butylolit. Mechanizm reakcji często prowadzi do częściowej racemizacji i ograniczenia średniej masy cząsteczkowej [60], [61].

W przypadku mechanizmu kationowego postuluje się różny przebieg procesu: poprzez rozerwanie wiązania (a) lub (b) na Rysunek 13. Przez długi czas metoda ta nie była mocno rozpowszechniona, głównie z powodu dużego ryzyka racemizacji, który rośnie wraz ze wzrostem temperatury [60]. Niemniej jednak, rośnie zainteresowanie tym sposobem, a dokładnie mechanizmem Aktywnego Monomeru (ang. Activated Monomer). Mechanizm ten pozwala na ścisłe kontrolowanie grup końcowych oraz na ograniczeniu reakcji ubocznych. Wzrost łańcucha następuje w wyniku ataku nukleofilowego atomu tlenu grupy hydroksylowej na atom węgla w protonowanym monomerze. Związki zawierające grupy hydroksylowe, najczęściej alkohole, są inicjatorami tej reakcji. Grupa funkcyjna inicjatora pozostaje w rosnącym łańcuchu makrocząsteczki, dlatego możliwa jest synteza reaktywnych oligomerów i telechelicznych kopolimerów zakończonych obustronnie grupami hydroksylowymi (przy użyciu diolu małowcząsteczkowego jako inicjatora). Reakcje te są jednoetapowe, przebiegają w łagodnych warunkach z użyciem łatwo dostępnych inicjatorów [62].

Trzecim mechanizmem, najbardziej rozpowszechnionym jest mechanizm koordynacyjny. Otwarcie pierścienia następuje w wyniku rozerwania wiązania (a) na Rysunek 13. Zaletami tej metody polimeryzacji są produkty o dużej masie cząsteczkowej i w niektórych przypadkach możliwością precyzyjnej kontroli liczbowo średniej masy molowej. Nawet przy wysokiej temperaturze ryzyko racemizacji jest minimalne. Katalizatorów używanych w tej metodzie jest wiele, głównie wyróżnia się alkoholany glinu, cyny(IV), cynku, lantanu; karboksylany glinu, cyny(II), cynku, żelaza. Popularnym katalizatorem o zasocjowanych centrach aktywnych jest 2-etyloheksanian cyny (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Jest on silnym kwasem Lewisa. Tworzy kompleksy z alkoholami wykorzystując grupy hydroksylowe rosnącego łańcucha. Kompleks może zareagować z LA w wyniku rozerwania wiązania tlen-acyl. Cechą charakterystyczną jest fakt, że ligand biorący udział w inicjowaniu staje się centrum aktywnymi i jest wytwarzane od nowa w kolejnych etapach propagowania. Wiązanie pomiędzy atomem tlenu i metalem nie bierze udziału w reakcji propagacji [60], [61], [63]. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ otrzymało atest organizacji Food and Drug Administration jako dodatek do produktów spożywczych, dlatego też jest katalizatorem używanym w produkcji opakowań do żywności.

Struktura i właściwości PLA

PLA jest termoplastycznym poliestrem o wzorze strukturalnym przedstawionym na Rysunek 9. Jest bezbarwny, sztywny i lśniący. Jego właściwości silnie zależą od masy cząsteczkowej i stereochemii łańcucha (taktyczności). W zależności od użytego enancjomeru LA możemy uzyskać różne formy stereochemiczne PLA. Homochiralne makrocząsteczki

o budowie izotaktycznej (poli-L-laktyd (PLLA) i poli-D-laktyd (PDLA)) charakteryzują się temperaturą zeszklenia (T_g) wynoszącą $55\div 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ i temperaturą topnienia fazy krystalicznej (T_m) wynoszącą $170\div 183\text{ }^{\circ}\text{C}$. Szeroki zakres T_m jest związany z niedoskonałymi i niewielkimi krystalitami i możliwymi zanieczyszczeniami. PLA o budowie ataktycznej, zbudowany z heterochiralnych łańcuchów (poli-DL-laktyd (PDLLA)) charakteryzuje się $T_g = 59\text{ }^{\circ}\text{C}$ i brakiem T_m ze względu na amorficzne właściwości. Mieszanina łańcuchów PLLA i PDLA jest zdolna do wytworzenia stereokompleksów PLLA/PDLA o $T_m \leq 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ [53], [63]. Najpopularniejszym stereoizomerem jest PLLA, rzadko jest jednak używany w czystej postaci, głównie ze względu na znaczny stopień krystaliczności i mniejszą podatność na biodegradację. Komercyjnie używane są mieszaniny PLLA z kilkuprocentowym, statystycznym udziałem monomeru D-, które mogą charakteryzować się innymi właściwościami. PLA o zawartości większej od 90% PLLA charakteryzować się będzie semi-krystaliczną strukturą (jak czysty PLLA i PDLA). Znajduje to swoje odzwierciedlenie przede wszystkim w przypadku T_m , która maleje wraz ze zmniejszeniem zawartości PLLA [50], [54]. Wraz ze zwiększeniem nieuporządkowania struktury (zwiększeniem zawartości formy D- o losowym wbudowaniu) struktura krystaliczna zostaje zaburzona a X_c spada. W temperaturze pokojowej PLA posiada więc strukturę amorficzną lub semikrystaliczną, w zależności od zawartości enancjomerów L- i D-. Semikrystaliczny polimer charakteryzuje się wolnym procesem nukleacji i niewielką szybkością krystalizacji, dlatego po klasycznych procesach przetwórstwa polimer ten pozostaje niemal w 100% stanie amorficznym (ale zdolnym do krystalizacji) [64]. Dlatego też na właściwości PLA silny wpływ ma jego historia termiczna. Wygrzewanie PLA oraz czas i temperatura tego procesu, wpływa na wielkość i morfologię sferolitów, a co za tym idzie, na właściwości jego wyrobów. Wygrzewanie prowadzi się w zakresie temperatury $T_g\div T_m$; w przypadku PLA rozpoczyna się od $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Krystalizacja w tym zakresie temperatury nazywana jest zimną krystalizacją, a jej maksimum temperaturą zimnej krystalizacji (T_{cc}). Wygrzewanie w temperaturze bliskiej T_m prowadzi do wytworzenia krystalitów o wyższej T_m ale przy dłuższym czasie ich formowania; im niższa temperatura tym krystality charakteryzują się niższą T_m , jednak czas ich tworzenia jest krótszy [50]. Przeważnie wygrzewanie przeprowadza się w temperaturze bliskiej średniej arytmetycznej T_g i T_m . Krystality PLA zwykle przybierają formę sferolityczną.

Wraz ze wzrostem X_c oraz stereoregularności (a co za tym idzie, zdolność do krystalizacji) ulegają poprawie właściwości mechaniczne PLA. Dla przykładu, wygrzewany PLLA charakteryzował się wytrzymałością na rozciąganie (R_m) wynoszącą 66 MPa , podczas

gdy niewygrzewany PLLA – 59 MPa (dla objętościowo średniej masy cząsteczkowej wynoszącej 66 000 Da). Odkształcenie przy zerwaniu uległo zmniejszeniu po wygrzewaniu z 7 na 4%. [50], [58]. Głównym problemem ograniczającym możliwości aplikacyjne PLA jest niewielkie odkształcenie przy zerwaniu, wynoszące mniej niż 10% [63]. Znaczny wzrost R_m i odkształcenia przy zerwaniu można osiągnąć poprzez orientację łańcuchów PLA. **Tabela 3** przedstawia właściwości mechaniczne PLA w zależności od stereoregularności i metody przetwarzania mającej wpływ na strukturę tworzywa.

Tabela 3 Porównanie właściwości mechanicznych PLA w zależności od jego struktury [65], [66]

Stosunek L-PLA/D,L-PLA	Proces	Struktura	R_m , MPa	Moduł Younga, GPa	Odkształcenie, %	M_w , Da
100/0	Wtrysk	Krystaliczna	64,8	4,00	-	800 000
90/10	Wtrysk	Amorficzna	53,4	1,03	4,6	-
90/10	Wtrysk	Krystaliczna	58,6	1,29	5,1	-
90/10	Wytłaczanie	Krystaliczna, zorientowana dwuosiowo	80,9	3,41	41,2	145 000
80/20	Wtrysk	Amorficzna	51,7	2,10	5,7	268 000
80/20	Wytłaczanie	Krystaliczna, zorientowana dwuosiowo	84,1	2,94	18,2	268 000

PLA charakteryzują trzy ważne, rzadziej spotykane cechy: biodegradowalność, bioresorbowalność i biozgodność. Termin biodegradacji został już omówiony w poprzednich rozdziałach, a biodegradacja PLA zostanie omówiona na końcu tego rozdziału. Biozgodność (biokompatybilność) jest cechą substancji/materiału warunkująca prawidłowe działanie w organizmie żywym. Materiały biozgodne (ani produkty ich rozkładu) nie mogą być toksyczne dla organizmu ani dawać odpowiedzi od układu odpornościowego. Biozgodność PLA jest ściśle powiązana z bioresorbowalnością, ponieważ produktem jego hydrolitycznego rozkładu jest LAc, który włącza się do cyklu kwasów trikarboksylowych i jest wydalany; nie wykazuje on toksyczności. Można więc użyć go jako materiał, który po zakończeniu swojej funkcji w organizmie zostanie wchłonięty przez organizm, bez negatywnych skutków tego procesu [63]. Warto nadmienić, że LAc jest naturalnym metabolitem organizmu żywego, produkowanym między innymi w mięśniach w trakcie wysiłku fizycznego.

Zastosowanie PLA

Zmniejszony negatywny wpływ na środowisko, możliwość kompostowania, ale również i recyklingu sprawia, że zainteresowanie tym tworzywem stale rośnie. PLA można kształtować z użyciem większości dostępnych metod przetwórstwa tworzyw

termoplastycznych, takich jak: wtrysk, wytłaczanie, wtrysk z rozdmuchem, odlewanie i wytłaczanie folii, termoformowanie, druk 3D i inne. Ta mnogość możliwości pozwala na zastosowanie tego biotworzywa w wielu aplikacjach. Podobny wachlarz zastosowań, wynikający z podobnych właściwości mechanicznych i użytkowych jest porównywalny do konwencjonalnych tworzyw, przeważnie do PS i PET [50], [67]. PLA jako materiał opakowaniowy zostanie szerzej omówiony w dalszej części.

Z racji biogodności, PLA został szeroko doceniony w branży medycznej. Zastąpił materiały ceramiczne i metalowe używane jako śruby, płytki i inne elementy mocujące, najczęściej w ortopedii. Po spełnieniu swojej funkcji (np. stabilizacji kości po złamaniu) implant ulega bioresorpcji. Zastąpienie nieresorbowalnych elementów przez wyroby z PLA przynosi wiele korzyści. Elementy metalowe lub ceramiczne posiadają znacznie wyższy moduł Younga niż kość, co powoduje jej erozję na skutek generowanych naprężeń w okolicy implantu. Użycie bioresorbowalnych materiałów eliminuje potrzebę ponownej operacji w celu ich usunięcia, co zmniejsza koszty medyczne i obciążenie organizmu związane z narkozą i samym zabiegiem. Kolejnym zastosowaniem PLA związanym z bioresorbowalnością jest możliwość uwalniania leków w konkretnym miejscu (ang. drug release/delivery). Pozwala to na punktowe dostarczenie leków i ich kontrolowane uwalnianie, co może być wykorzystywane w terapiach przeciwnowotworowych lub stymulować regenerację tkanek. Stało się to podstawą zainteresowania tym biotworzywem przez inżynierię tkankową, która dostarcza rusztowania (scaffoldy) 3D do przeszczepiania komórek, używanych np. w regeneracji kości [54].

Przemysł farmaceutyczny jest żywo zainteresowany systemami uwalniania leków na bazie PLA. Związki terapeutyczne dostarczone bezpośrednio do wybranego miejsca pozwalają na maksymalizację efektu terapeutycznego (przy częstym użyciu mniejszej dawki leku) oraz zmniejszenie skutków ubocznych. Mikrocząstki i nanocząstki lipidowe na nośniku PLA używane są do ukierunkowanego dostarczania leków, peptydów/białek i RNA/DNA ze względu na ich mały rozmiar umożliwiający ich przenikanie przez bariery biologiczne. Mikroksułki i mikrosfery są szeroko stosowane w systemach dostarczania leków do długotrwałego podawania środków medycznych, takich jak środki antykoncepcyjne, szczepionki, czy miejscowe środki przeciwbólowe, znieczulające i przeciwnowotworowe [54].

W wymienionych aplikacjach przeważnie nie używa się czystego PLLA, gdyż charakteryzuje się on wysoką krystalicznością, a co za tym idzie, niewielką szybkością bioresorpcji. Używane są mieszaniny PLLA/PDLA lub blokowe kopolimery PLA, np. z poli(tlenkiem etylenu), aby zmniejszyć hydrofobowość powierzchni. Stosuje się także

kopolimery statystyczne PLA z glikolidem, kaprolaktonem, dioksolanonem, itp., co służy zaburzeniu zdolności do krystalizacji i obniżeniu T_g . Często stosowane są powierzchniowe modyfikacje (np. z użyciem hydroksyapatytu) w celu zwiększenia przyczepności komórek i ich preferencyjnego namnażania na rusztowaniu [54].

Inne zastosowania PLA to między innymi materiał włóknotwórczy czy matryca do kontrolowanego uwalniania herbicydów w ogrodnictwie [52]. Używany jest jako alternatywa jednorazowych produktów, takich jak: sztucce, kubki, talerzyki czy wieczka na kubki. Używany jest również jako składnik do produkcji worków na biodegradowalne odpady.

PLA jako tworzywo opakowaniowe produktów spożywczych

Opakowanie do żywności musi spełniać wiele wymagań. Nadrzędnym celem użycia opakowania spożywczego jest ochrona żywności przed czynnikami zewnętrznymi, takimi jak bakterie, zanieczyszczenia, woda, gazy. Szczelne opakowanie tworzy odrębną atmosferę (często ochronną, o obniżonej zawartości tlenu) w celu konserwacji i przedłużenia przydatności do spożycia. Kolejnym ważnym czynnikiem jest identyfikacja wizualna firmy, która przyciąga uwagę konsumenta. Na opakowaniu znajdują się również wszelkie informacje dotyczące produktu, takie jak data produkcji/przydatności do spożycia, składniki, kraj produkcji, alergeny itp. Opakowania z tworzyw sztucznych zyskały dużą popularność ze względu na znakomitą barierowość (choć często selektywną w stosunku do różnych gazów). Przedłuża to trwałość produktów, a tym samym zmniejsza ilość marnowanego pożywienia. Opakowania z tworzyw sztucznych charakteryzują również dobre właściwości mechaniczne i małą gęstość (ok. $1\div 1,5\text{ g/cm}^3$). Najczęstszymi tworzywami stosowanymi w opakownictwie są: PET, PP, PE, PS czy PVC. Zauważalne zanieczyszczenie planety odpadami opakowaniowymi, większe wymagania prawne i środowiskowe oraz świadomość konsumentów dotycząca ekologii sprawia, że producenci opakowań i żywności muszą sięgać po nowe produkty. Efektywne rozwiązania i regulacje powinny być wprowadzone jak najszybciej, gdyż spodziewa się, że ze względu na zwiększenie populacji ludzkiej nastąpi wzrost produkcji żywności o 50% do 2050 roku [67].

Branża opakowaniowa jest zdecydowanie największym odbiorcą tego tworzywa. Monomer PLA, LAc, uznawany jest za bezpieczny konserwant i dodatek do żywności przez Agencję Żywności i Leków (ang. *Food and Drug Administration*). Udowodniono, że uwalnianie LAc z opakowania do żywności jest pomijalnie małe (znacznie większe jego ilości znajdują się w pożywieniu). Tym samym PLA jest uznane za bezpieczne jako materiał opakowaniowy do żywności. Wśród produktów najczęściej wytwarzana jest folia, głównie ze

względem na możliwość orientacji makrocząsteczek, a co za tym idzie, znacząco wyższego odkształcenie przy zerwaniu i R_m , co jest niezmiernie ważne w kontekście wytwarzania folii (Tabela 3). Kruchość materiału, która jest największą wadą PLA, można poprawić poprzez użycie plastyfikatorów. Dodatki te mogą pogorszyć właściwości barierowe i zmniejszyć transparentność materiału. Innymi produktami są opakowania do żywności o krótkim okresie przydatności (ang. *short shelf life*) takie jak pojemniki, np. na sałatki, lody, wyżej wspomniane kubki, tacki na mięso, owoce i warzywa [50], [67], [68]. Oprócz zadowalających właściwości mechanicznych i nietoksyczności, materiał opakowaniowy powinien spełniać szereg innych wymagań, przedstawionych w Tabeli 4.

Tabela 4 Cechy materiału opakowaniowego w porównaniu do właściwości PLA

Cecha materiału opakowaniowego	Właściwości PLA
Transparentność	Transparentny [67], [69]; transmisja światła widzialnego wynosi 90% [70] (dla PET 67÷99% [71])
Selektywna przepuszczalność	Przepuszczalność CO ₂ wydzielanego z produktu (76,0÷118 cc-mm/m ² -24h-atm [70]), w porównaniu z O ₂ jest wyższa niż dla większości konwencjonalnych tworzyw sztucznych [67]
Bariera tlenowa	Niezadowalająca bariera tlenowa [68]; współczynnik przenikalności tlenu wynosi aż 130÷1450 cc/m ² /24h [70] (dla PET 2,00÷20,0 cc/m ² /24h [71])
Odporność na tłuszcze i oleje	Odporny na tłuszcze i oleje [69]
Przepuszczalność wody	Znaczna przepuszczalność wody [68]; 3.88÷170 g/m ² /24h [70] (dla PET 0.490÷6.00 g/m ² /24h [71])
Przetwarzalność termiczna	Stosunkowo niska temperatura przetwórstwa ze względu na niskie T_m ; możliwość zgrzewania w niskiej temperaturze: $T_g > T > T_m$; niewielka odporność termiczna [69]
Gospodarka odpadami	Kompostowalny; możliwy recykling chemiczny i materiałowy [72]

Podsumowując, PLA jest tworzywem dobrze sprawdzającym się w roli opakowania. Charakteryzuje się dobrą zgrzewalnością, selektywną przepuszczalnością i odpornością na działanie lipidów. Może ulegać kompostowaniu, dzięki temu jego odpady nie ulegają kumulacji w środowisku naturalnym. Cechuje go doskonała transparentność wyrobów. Wadami PLA są jednak znaczna przepuszczalność wody i niewielka bariera tlenowa, która przyczynia się do rozwoju bakterii tlenowych w produktach spożywczych, tym samym skraca się okres ich przydatności do spożycia.

Wady te można zniwelować. Barrierowość wyrobów oraz ich właściwości mechaniczne można poprawić produkując wyroby wielowarstwowe, np. metodą współwytłaczania lub termoformowania [73], blend z innymi polimerami [68] lub dodatkiem napelnaczy. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się napelniacze dwuwymiarowe lub o kształcie dysków. Działają one jak fizyczne przeszkody na drodze dyfuzji, wydłużając czas przenikania. Do tego celu często stosowane są nanocząstki gliny takie jak mikka, saponit, montmorylonit czy kaolinit [74]. Każde tworzywo ma inne właściwości barierowe wobec różnych gazów, dlatego często stosowane są wyroby składające się z kilku warstw, zapewniających odrębną barrierowość wobec poszczególnych związków. Warto zaznaczyć, że gdy dana kompozycja dająca dobre efekty w modyfikacji właściwości barierowych nie nadaje się do kontaktu z żywnością, to można ją oddzielić od produktu cienką warstwą czystego PLA. Jak wspomniano wcześniej, zwiększenie elastyczności i R_m można zwiększyć poprzez użycie plastyfikatorów tworzyw sztucznych. Podczas tworzenia kompozycji złożonych z różnych polimerów i dodatków, należy pamiętać, żeby również one ulegały kompostowaniu. Jest to szczególnie istotne w kontekście opakowań warstwowych, które w przeciwnym wypadku raczej nie nadają się do recyklingu materiałowego (alternatywą dla nich jest spalanie przemysłowe z odzyskiem energii, szczególnie, jeśli pochodziłyby ze źródeł odnawialnych).

Biodegradacja PLA

Jak wspomniano w sekcji 2.2, wpływ na biodegradację ma wiele czynników środowiskowych. Analizując wpływ warunków zewnętrznych, na szybkość i przebieg biodegradacji PLA główny wpływ mają: temperatura, dostępność wody oraz oczywiście samych mikroorganizmów (i ich efektywność), zdolnych do mineralizacji. Innymi czynnikami są pH, siła jonowa i pojemność buforowa [53].

Analizując własności PLA, duży wpływ na przebieg biodegradacji ma stopień krystaliczności. Im wyższy, tym degradacja zachodzi wolniej. Regiony amorficzne, głównie ze względu na mniejszy stopień upakowania, są bardziej dostępne dla wody i mikroorganizmów w porównaniu do uporządkowanej struktury krystalicznej. Dlatego też budowa stereochemiczna odgrywa kluczową rolę w biodegradacji, przy czym wprowadzenie na etapie syntezy odpowiedniej ilości merów o konfiguracji D-LAc do PLLA pozwoli na szybszą hydrolizę próbek, ze względu na amorfizację polimeru. Im wyższa masa cząsteczkowa i T_m , tym biodegradacja również zachodzi wolniej. Na biodegradację mają również wpływ: hydrofobowość próbki, jej T_g , moduł Younga i polidispersyjność [53], [65].

Biodegradacja PLA przebiega w dwóch podstawowych etapach omawianych w 2.2. W pierwszym z nich następuje degradacja hydrolityczna, polegająca na hydrolizie wiązań estrowych. Produktem tego etapu są OLAs i LAc. Kolejny etap to fizyczna erozja próbki i jej fragmentacja. W zależności od szybkości dyfuzji produktów hydrolizy i wody, możemy mieć do czynienia z erozją powierzchniową, gdy szybkość dyfuzji produktów jest większa niż dyfuzja wody, lub erozję w całej objętości próbki w sytuacji odwrotnej. Gdy produkty rozkładu PLA posiadające grupy karboksylowe (środowisko kwaśne) uwalniają się powoli z wnętrza materiału, to mogą one działać autokatalitycznie na proces degradacji; mamy wówczas do czynienia z przyspieszoną erozją rdzenia próbki. Mechanizmy te często zachodzą równolegle, a ich udział w procesie zależy od kształtu i morfologii próbki, środowiska i temperatury. Hydroliza łańcuchów PLA może zachodzić również z udziałem enzymów wydzielanych przez mikroorganizmy, tkanki, układ odpornościowy. Typowymi enzymami są esterazy, proteazy i lipazy (degradacja enzymatyczna) [53], [75].

W drugim etapie następuje metabolizacja LAc i OLAs przez mikroorganizmy, z wydzieleniem wody i dwutlenku węgla. W kontekście walki z zanieczyszczeniem środowiska, ważne jest również, aby szybkość metabolizacji tych produktów degradacji przez drobnoustroje była na tyle szybka, aby nie kumulowały się w środowisku [53].

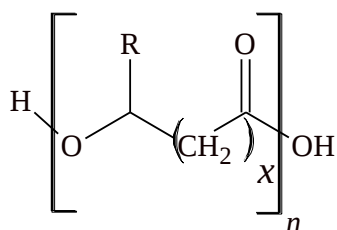
Badania biodegradacji PLA w środowisku naturalnym pokazują, że degraduje on w glebie bardzo wolno, szczególnie w porównaniu do innych poliestrów alifatycznych. T. Ohkita i S. H. Lee nie zaobserwowali degradacji folii PLA w glebie przez 6 tygodni, jednak 50% dodatek skrobi kukurydzianej pozwolił na spadek masy o ok. 30% [76]. Podobny efekt otrzymali H. Tsuji i współ., którzy porównywali degradację PLLA, PCL i ich blend w glebie. Folia PLLA nie zmniejszyła swojej masy w czasie 20 miesięcy, a folia PCL zdegradowała w 100% w ciągu 4 miesięcy w tych samych warunkach. Biodegradacja tworzyw silnie zależy od temperatury otoczenia. Im bliższa lub wyższa T_g , tym proces zachodzi szybciej. Dodatkowo, udowodniono preferowaną enzymatyczną degradację PCL i nieznaczną enzymatyczną degradację PLLA [77]. H. Urayama i współ. wykonali próbę biodegradacji w glebie PLA o zawartości odpowiednio 99 i 77% zawartości enanjomeru L. Wyniki wykazały, że średnia masa cząsteczkowa zmniejszyła się po 20 miesiącach odpowiednio o około 20 i 75% (przy początkowej wartości odpowiednio 142 i 115 kDa); początkowy X_c wynosił odpowiednio 56,7 i 0%. Zmianę szybkości biodegradacji uzasadniają różnicami strukturalnymi, które mają bezpośredni wpływ na krystaliczność [78]. Niemniej jednak, PLA wykazuje zdolność do biodegradacji w warunkach kompostowania przemysłowego. PLA używany w niniejszej

pracy, Ingeo™ 2003D z firmy NatureWorks LLC jest kompostowalny w warunkach przemysłowych dla maksymalnej grubości wyrobu wynoszącej 3,2 mm [79].

Podczas biodegradacji w środowisku naturalnym lub kompoście, w procesie uczestniczą różne, często trudne do wyizolowania mikroorganizmy. W warunkach laboratoryjnych wykazano podatność PLA na degradację przez następujące mikroorganizmy: *Amycolatopsis* sp. (HT 32, 3118, KT-s-9, 41, K104-1), *Tritirachium album* ATCC 22563, *Brevibacillus*, *Bacillus stearothermophilus*, *Geobacillus thermocatenulatus*, *Bacillus sinithii* PL 21, *Paenibacillus amylolyticus* TB-13, *Cryptococcus* sp. S-2. Z mikroorganizmów wyizolowano również enzymy zdolne do rozkładu PLA, a jednym z pierwszych była proteinaza K z *Tritirachium album* [53], [80].

2.2.1.2 Polihydroksyalkaniany

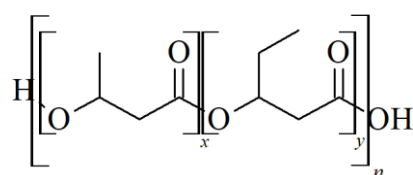
Polihydroksyalkaniany (PHA) są rodziną poliestrów liniowych, w których formalnymi monomerami są hydroksykwasy o różnej strukturze. Ich ogólną strukturę przedstawia Rysunek 14. PHA są polimerami termoplastycznymi lub elastomerami, biodegradowalnymi i biokompatybilnymi z ludzkimi tkankami. Dzięki tym właściwościom oraz mnogością innych (w zależności od rodzaju PHA) grupa ta zyskała duże zainteresowanie w ostatnich latach [81]. Według *Global Market Insights*, rynek PHA w 2021 i 2022 roku wyniósł odpowiednio 87,1 i 98,6 mln USD, a według prognoz w 2032 wyniesie 275,8 mln USD. Znaczący wzrost w prognozach związany jest ze wzrostem zainteresowania produktami biodegradowalnymi w przemyśle, zwiększeniem świadomości ekologicznej i wspierającymi regulacjami rządowymi. Największymi producentami PHA na rynku są między innymi: Danimer Scientific, Newlight Technologies, RWDC [82], Biomatera, Biomer, czy TianAn Biologic Materials Co. Ltd. [83].



Rysunek 14 Ogólna struktura polihydroksyalkanianów; R - grupa alkilowa lub inna; x = 1-4; n = 100-30000, opracowanie własne na podstawie [84]

PHA dzieli się na trzy podstawowe grupy różniące się zawartością atomów węgla w monomerze. PHA o krótkiej długości łańcucha (ang. short chain length PHA, scl-PHA) posiadają w monomerze od 3 do 5 atomów węgla. Przykładami scl-PHA są: poli(3-

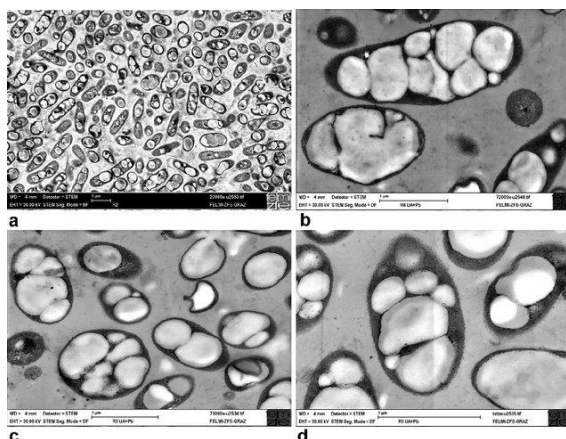
hydroksymaślan) (P3HB), poli(4-hydroksymaślan), oraz kopolimery takie jak poli(3-hydroksymaślan-co-3-hydroksywalerian) (PHBV). PHBV jest polimerem używanym w niniejszej pracy, dlatego zostanie mu poświęcone najwięcej uwagi. Jego strukturę przedstawia Rysunek 15. PHA o średniej długości łańcucha (ang. medium chain length PHA, mcl-PHA) posiadają od 6 do 14 atomów węgla w monomerze (np. poli(3-hydroksyheksanian) i poli(3-hydroksyoktanian)). Najmniej poznaną grupą polimerów są PHA o długich łańcuchach (ang. long chain length PHA, lcl-PHA) z liczbą atomów węgla większą od 14 (np. poli(3-hydrokspentadekarian) i poli(3-hydroksyheksadekarian)). Najlepiej poznaną i komercyjnie wykorzystywaną grupą są scl-PHA [85].



Rysunek 15 Struktura chemiczna kopolimeru poli(3-hydroksymaślanu-co-3-hydroksywalerianu)

PHA wytwarzane są przez bakterie w procesie fermentacji cukrów, lipidów, alkanów, alkenów czy kwasów karboksylowych. Scl-PHA wytwarzane są przez wiele rodzajów bakterii, między innymi *Cuprivadus necator* i *Alcaligenes latus*. Mcl-PHA wytwarzane są przez bakterie *Pseudomonas putida* i *Pseudomonas mendocina*. Bakteryjna synteza PHA jest stereospecyficzna. Oznacza to, że wszystkie monomery występują w konfiguracji R(-), co warunkuje biokompatybilność PHA [86]. Pierwszy raz syntezę PHA przeprowadził Maurice Lemoigne w 1923 roku przy użyciu bakterii gram-dodatnich *Bacillus megaterium*. W 1958 roku Wilkinson Macre zaobserwował, że zwiększenie stężenia źródeł węgla, przy jednoczesnym ograniczeniu źródeł azotu powoduje gromadzenie się PHA w komórkach bakteryjnych. W latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku, kryzys na rynku ropy naftowej spowodował silny wzrost zainteresowania alternatywnymi źródłami energii w obawie o nagły wzrost cen konwencjonalnych tworzyw sztucznych. Brytyjska firma Imperial Chemical Industries (obecnie znana pod nazwą Zeneca Bio Products), określiła warunki wzrostu bakterii *Alcaligenes latus* do produkcji P3HB do 70% suchej masy komórki. P3HB nie spełnił oczekiwań mechanicznych, co przy braku spodziewanego wzrostu cen tworzyw sztucznych zmniejszyło zainteresowanie jego produkcją. Imperial Chemical Industries zaczęło produkować PHBV – nowy kopolimer o nazwie handlowej BIOPOL®, o znacznie lepszych właściwościach mechanicznych niż homopolimer [81]. Obecnie, bakteria *Ralstonia Eutropha* jest jednym z najbardziej obiecujących mikroorganizmów pod kątem wydajnej produkcji PHA

z kilku źródeł węgla [85]. Zdjęcia komórki bakteryjnej ze zmagazynowanym PHA przedstawia Rysunek 16.



Rysunek 16 Zdjęcia z mikroskopu elektronowego komórek *Cupriavidus necator* DSM 545 ze zmagazynowanym PHA. Powiększenie: $\times 20,000$ a), $\times 72,000$ b), $\times 70,000$ c) i $\times 150,000$ d). Zawartość PHA w stosunku do suchej masy komórki: 48% a), 65% b) i 69% c, d), źródło grafiki: Koller, M., Atlić, A., Dias, M., Reiterer, A., Braunneg, G. (2010). *Microbial PHA Production from Waste Raw Materials*. In: Chen, GQ. (eds) *Plastics from Bacteria. Microbiology Monographs*, vol 14. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-03287-5_5

Otrzymywanie PHA

W większości przypadków syntezę PHA inicjuje się poprzez zmianę składu pożywki bakteryjnej na ubogą w siarczany, magnez oraz na ograniczenia w dostępie azotu, fosforanów czy tlenu, przy jednoczesnym dostępie do węgla. Brak tych mikroelementów wpływa na ograniczenie możliwości podziału bakterii. Mikroorganizmy magazynują źródło węgla właśnie w postaci PHA, w wyniku stresu środowiskowego spowodowanego niedoborem mikroelementów w pożywce [87]. Tego typu bakterie kategoryzuje się do grupy pierwszej, a ich przykładami są *R. Eutropha*, *P. Oleovorans* i *P. Putida*. Natomiast do drugiej grupy należą między innymi bakterie rekombinowane *Escherichia coli*, które nie wymagają ograniczeń w mikroskładnikach, aby kumulować PHA podczas wzrostu komórek [85]. Otrzymany w syntezie mikrobiologicznej rodzaj PHA zależy od rodzaju użytych mikroorganizmów, a ilość wyprodukowanego PHA osiąga do 90% suchej masy komórki. Wang i współ. poinformowali o akumulacji 90% P3HB używając modyfikowanych genetycznie bakterii *E. Coli* [88], a rekombinowane organizmy stanowią zainteresowanie naukowców, z powodu zwiększonej mocy produkcyjnej i możliwości użycia tańszych substratów (pożywek). Większość znanych bakterii produkuje PHA, które kumuluje się wewnątrzkomórkowo, w cytoplazmie. Sabinova i współ. użyli genetycznie modyfikowanych *Alcanivorax borkumensis* SK2 i opisali zewnątrzkomórkową produkcję PHA [89]. W celu obniżenia kosztów produkcji, stosuje się

również mieszaniny kultur bakterii. W kontekście niniejszej pracy warto zwrócić uwagę na fakt, że jako substratów do produkcji PHA coraz częściej używa się pozostałości przemysłu rolno-spożywczego takich jak: pozostałości trzciny cukrowej [90], słomy pszennej [91], pozostałości restauracyjnych [92], fusów z kawy [93] i wiele więcej [85].

Produkcja PHA zależy od jego rodzaju i opatentowanych technologii. Ogólnie jednak można wyróżnić kilka etapów. Pierwszy, proces fermentacji obejmujący wzrost mikroorganizmów i wytwarzanie PHA w postaci materiału zapasowego z powodu stresu środowiskowego. Następnie należy oddzielić komórki ze zmagazynowanym PHA z przestrzeni reakcyjnej za pomocą metod takich jak wirowanie, filtrowanie. Dalej komórki są rozrywane w celu wyodrębnienia biopolimeru. Można to zrobić na dwa sposoby: metodą rozpuszczalnikową i bezrozsączalnikową. Metoda rozpuszczalnikowa obejmuje ekstrakcję polimeru z biomasy z użyciem np. chloroformu, chlorku metylenu, węgla propylenu, dichloroetanu. W tym procesie wymagane są duże ilości rozpuszczalnika. Metody bezrozsączalnikowe bazują na użyciu mieszaniny enzymów hydrolizujących takich jak: lizozymu, fosfolipazy, lecytynazy, proteinazy alkalazy i innych. Składniki komórek zostają zhydrolizowane, natomiast PHA zostaje nienaruszone. Po tym etapie następuje kolejny etap mycia, wirowania i suszenia. Ostatnim etapem jest wytworzenie granulatu [94]. Produkcja PHA jest droga i wieloetapowa, co ogranicza ich komercyjne użycie.

Właściwości PHA

W zależności od rodzaju monomeru, PHA mogą charakteryzować się właściwościami od sztywnych i kruchych termoplastów do przypominających elastomery termoplastyczne. Scl-PHA charakteryzują się wysoką X_c (nawet do 80%). Cechują się T_g wynoszącą około $7\div 9\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz wysoką T_m ($173\div 180\text{ }^{\circ}\text{C}$) [84]. Przetwórstwo P3HB może być trudne, gdyż temperatura degradacji jest zbliżona do T_m . Wprowadzenie do struktury komonomeru, np. kwasu 3-hydroksywalerianowego, będzie skutkowało zmniejszeniem T_m i T_g , gdzie najniższe wartości zostaną osiągnięte przy $40\div 60\text{ mol\%}$ zawartości komonomeru [95]. Poprawa parametrów termicznych silnie wpływających na przetwórstwo i przyczynia się do silnego zainteresowania kopolimerami PHA w porównaniu do ich homopolimerów. Homopolimery są sztywne i kruche, charakteryzują się niewielkim odkształceniem przy zerwaniu. Właściwości mechaniczne kopolimerów można zaś kształtować w zależności od zawartości komponentów [85]. Wprowadzenie drugiego monomeru do silnie krystalicznej struktury P3HB prowadzi do rozerwania sieci krystalicznej aż do osiągnięcia punktu pseudoeutektycznego (około $45\div 55\text{ mol\%}$ zawartości komonomeru) [96]. Powoduje to znaczne zwiększenie wartości odkształcenia

przy zerwaniu, kosztem R_m i modułu Younga, co ukazują wyniki w Tabeli 5 otrzymane przez I. N. Gogotov i współ. Zsyntezowali oni przy użyciu bakterii *Methylobacterium extroquens* P3HB oraz P3HB z kwasem β -hydroksywalerianowym (PHBV) [97]. Widać, że wraz ze wzrostem zawartości komonomeru maleje również T_m i X_c ze względu na zaburzenie regularności strukturalnej. P3HB cechuje się ograniczonym zastosowaniem (głównie w przemyśle opakowaniowym) z powodu wysokiej T_g , a co za tym idzie, znacznej kruchości w temperaturze użytkowania. Kopolimer PHBV posiada niższą T_g , która maleje wraz ze wzrostem zawartości komonomeru [98].

Tabela 5 Właściwości mechaniczne i termiczne P3HB w zależności od zawartości komonomeru. na podstawie [97]

Polimer	Zawartość kwasu β -hydroksywalerianowego, %	Moduł Younga, MPa	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Odkształcenie przy zerwaniu, %	T_m , °C	X_c , %
P3HB	0	1200	25	10	172	~55
PHBV	36	500	16,6	70	166	~20
PHBV	50	410	13,4	230	162	~15

Innymi przemysłowo wartościowymi kopolimerami są poli(3-hydroksymaślan-co-3-hydroksyheksanian) i poli(-3-hydroksymaślan-co-4-hydroksymaślan). Obecnie kopolimery PHA są najczęściej używane w produkcji przemysłowej, a ich właściwości mechaniczne są porównywalne do konwencjonalnych polimerów ropopochodnych, takich jak PP, PE niskiej i wysokiej gęstości[85].

Właściwości mcl-PHA przypominają cechy elastomerów termoplastycznych. Charakteryzują się zawartością fazy krystalicznej na poziomie 25%. Ze względu na bardzo niską T_m (39÷61 °C) wykazują ograniczoną przydatność użytkową. T_g wynosi znacznie poniżej zera (-43÷-25 °C) [84]. W porównaniu do scl-PHA posiadają niższą R_m i moduł Younga, jednak znacznie większe odkształcenia przy zerwaniu [81].

Zastosowanie polihydroksyalkanianów

PHA, podobnie jak PLA posiada dwie znaczące cechy: biodegradowalność i biogodność. Dlatego też ich możliwości zastosowań są podobne. Pierwszym komercyjnym zastosowaniem tej grupy tworzyw była butelka szamponu marki Wella w 1990 roku wyprodukowana z granulatu marki Biopol® (PHBV) [81]. Z Biopol® powstawały również inne pojemniki, np. na maszynki po goleniu, olej silnikowy; sieci i liny rybackie, opakowania sprzętu elektrycznego. Nodax™ jest handlowym produktem P3HB z dodatkiem mcl-PHA

produkowanym w formie pianek, włókien, folii i lateksu [81]. Metanoliza PHA, w wyniku której powstają estry metylowe 3-hydroksyalkanianów, pozwala na uzyskanie biopaliwa o podobnej wartości energetycznej do bioetanolu [99].

Ze względu na swoje właściwości: biodegradowalność i biogodność, PHA, podobnie jak PLA zyskały duże zainteresowanie w branży medycznej. P3HB oraz PHBV są najlepiej przebadanymi przedstawicielami tej grupy pod kątem zastosowania medycznego, a ponad to, PHBV wykazuje lepszą biokompatybilność w porównaniu do P3HB [100]. Używane są do wytwarzania zastawek serca, stentów, systemów kontrolowanego uwalniania leków, szwów czy płytek kostnych używanych w ortopedii. Ze względu na immunotolerację, niską toksyczność i biodegradowalność, odgrywają ważną rolę w inżynierii tkankowej [84]. L.X. Lu i współ. wytworzyli nanowłókniste rusztowanie z kompozytu PHBV/hydroksyapatyt metodą elektrospiningu. Udowodniono, że mezenchymalne komórki macierzyste zaaplikowane na takie rusztowanie mogą różnicować się w osteoblasty. Rusztowanie wszczepione do kości promieniowej królika wykazało wpływ na naprawę krytycznych ubytków kostnych [101]. R. Lorena i współ. wytworzyli folie z mieszaniny poli(3-hydroksyoktanian)/P3HB jako materiał do produkcji nerwów obwodowych. Wyniki wykazały podobne właściwości do tych nerwów, a mieszanina 25:75 pozwoliła na znaczny wzrost i różnicowanie się komórek [102].

PHA używane są również w rolnictwie. Wcześniej wspomniany materiał Nodax™ produkowany przez Procter & Gamble używany jest jako folia rolnicza. PHBV używane jest do kontrolowanego uwalniania związków owadobójczych. Środek owadobójczy uwalniany jest proporcjonalnie do aktywności szkodników, ponieważ bakterie rozkładające polimer byłyby dotknięte tymi samymi warunkami środowiskowymi co szkodniki [81].

Najważniejszą aplikacją PHA w kontekście niniejszej pracy jest ich zastosowanie jako materiał opakowaniowy. W 2007 roku Danimer Scientific nabył prawo własności intelektualnej do produkcji Nodax™ z firmy Procter & Gamble. W 2016 roku w kooperacji z firmą PepsiCo stworzyli opakowania do przekąsek (chipsów Lay's), które ulegają degradacji w wodzie morskiej. W 2018 roku nawiązali współpracę z Nestlé przy produkcji butelek, zakrętek i etykiet na wodę, również ulegających degradacji w wodzie morskiej. Należy jednak zastanowić się, czy wytwarzanie produktów niejako dedykowanych do degradacji w wodzie morskiej jest właściwą cyrkularną alternatywą dla komercyjnych tworzyw. W 2020 roku po otwarciu nowej fabryki, produkt został wprowadzony na rynek jako słomki do napojów marki WinCup phade™, torby produkowane przez Columbia Packaging Groups oraz linię tacek na wynos GenZero™ firmy GenPak [103]. PHBV posiada bardzo dobre właściwości barierowe dla tlenu

i odporność na promieniowanie ultrafioletowe i charakteryzuje się znaczną hydrofobowością. Również znajduje zastosowanie w produkcji opakowań spożywczych. Jego biokompozyty z nanocząstkami tlenku cynku wykazują właściwości antybakteryjne, a dodatkowo mogą poprawiać właściwości termiczne, mechaniczne i optyczne oraz zmniejszać chłonność wody [104], [105]. W ramach projektu europejskiego o akronimie YPACK opracowano opakowania spożywcze wykonane z PHBV. Substratem do produkcji biopolimeru były odpady produktu spożywczego - serwatka serowa i mikroceluloza z łupin migdałowych. Zastosowanie dwóch aktywnych składników – tlenku cynku i oleju z oregano pozwoliło na wydłużenie czasu przydatności produktów spożywczych i bakteriobójcze działanie do 48 dni w zamkniętym opakowaniu. Zastosowaniem tego materiału mogą być opakowania do produktów świeżych, takich jak mięso, owoce i warzywa czy świeży makaron [106]. Ułożenie warstwowe PLA/PHBV w procesie współwytłaczania może zwiększyć ciągliwość folii i podwyższyć właściwości barierowe dla gazów w porównaniu do PLA [107].

Niestety, obecnie rynek PHBV jest wciąż niewielki w porównaniu do tworzyw ropopochodnych. Głównymi problemami są wysoka cena, wynikająca ze znacznej czystości substratów i prekursorów, nieciągłego procesu produkcyjnego, użycia toksycznych rozpuszczalników, co skutkuje koniecznością dalszego oczyszczania i możliwością skażenia mikrobiologicznego. Niemniej jednak, dalszy wzrost zapotrzebowania na ekologiczne zamienniki tworzyw sztucznych skłaniają producentów do rozwiązywania tych problemów [83].

Biodegradacja PHA

Na biodegradację PHA mają wpływ następujące czynniki zewnętrzne: temperatura, wilgotność, zawartość tlenu, działanie promieni UV, ciśnienie innych materiałów odżywczych, pH, rodzaj i aktywność mikroorganizmów [108]. Biodegradacja PHA odbywa się zewnątrzkomórkowo. Organizmy z rodzin *Pseudonocardiaceae*, *Micromonosporaceae*, *Thermomonosporaceae*, *Streptosporangiaceae* and *Streptomycetaceae* są zdolne do wewnątrzkomórkowego rozkładu biopolimeru w środowisku naturalnym. Co więcej, większość mikroorganizmów produkujących PHA jest zdolnych do jego rozkładu. Mikroorganizmy rozkładające polimer zewnątrzkomórkowo zasiedlają jego powierzchnie i wydzielają enzymy depolimeryzujące makrocząsteczkę. Powstałe oligomery (niektóre mikroorganizmy wydzielają również enzymy zdolne do rozkładu oligomerów na monomery) są rozpuszczalne w wodzie i następnie wchłaniane do komórki w celu ich metabolizacji. Enzymy depolimerazy PHA działają na polimer głównie poprzez oddziaływania hydrofobowe

[81]. J. Mergaert i współ. badali wpływ temperatury na przebieg biodegradacji. Wykazano, że wzrost temperatury z 28 na 40 °C wpływa znacząco na przyspieszenie procesu biodegradacji z powodu zwiększonej aktywności mikrobiologicznej. Co więcej, homopolimer P3HB degraduje wolniej niż kopolimer PHBV, a zwieszenie zawartości komonomeru walerianowego również przyspiesza ten proces [109].

Wpływ na biodegradację PHA ma również budowa makrocząsteczki. Szybkość procesu maleje wraz ze wzrostem T_m , stereoregularności, stopnia krystaliczności i masy cząsteczkowej [108]. Jak wspomniano wyżej, kopolimery są bardziej podatne na biodegradację niż homopolimery, co jest związane z większym stopniem krystaliczności homopolimerów.

PHA ulegają biodegradacji w warunkach naturalnych. Y. Doi i współ. badali zdolność do biodegradacji kilku rodzajów PHA w wodzie rzecznej w warunkach beztlenowych. Po 28 dniach w temperaturze 25 °C próbki uległy 100% dezintegracji, a działanie mikroorganizmów zostało potwierdzone badaniem na biochemiczne zapotrzebowanie tlenu [110]. K. Kasuya i współ. (również Y. Doi) wyciągnęli podobne wnioski podczas biodegradacji między innymi PHBV w wodzie słodkiej, z rzeki i jeziora oraz słonej, z oceanu i zatoki oceanicznej, podczas gdy P3HB ulegał biodegradacji w wodzie słodkiej, a jego ubytek masy w wodzie słonej wynosił odpowiednio 41 ± 16 i $23 \pm 13\%$ dla wody z zatoki i oceanu [111]. Testy te były przeprowadzane w warunkach laboratoryjnych i potwierdziły zdolność do biodegradacji i mineralizacji PHA przez mikroorganizmy wodne. Z drugiej strony jednak, badania wykonane w rzeczywistych warunkach (kształtki na rozciąganie i arkusze zostały zanurzone w morzu lub rzece) przez P. Lyshtva i współ. na PHBV wykazały niewielkie ubytki ich masy [112].

PHBV używany w niniejszej pracy, Enmat Y1000P firmy Tianan Biologic posiada certyfikat TÜV Austria OK Biodegradable Marine. Testy wykazały, że materiał o grubości 52 μm uległ 100% dezintegracji w ciągu 12 tygodni w wodzie morskiej. Nie oznacza to jednak, że jego przeznaczeniem jest wyrzucenie produktu do morza/oceanu. Oznacza to, że niepowołane przedostanie się do zbiornika nie zanieczyści tego ekosystemu. Enmat Y1000P również posiada certyfikat OK Compost Home od TÜV Austria, co oznacza, że ulega biodegradacji w warunkach kompostowania przydomowego, jak i przemysłowego [113].

2.3 Biokompozyty

Sięgając do definicji z Encyklopedii Powszechnej PWN, **kompozyt** jest materiałem utworzonym z co najmniej dwóch komponentów (faz) o różnych właściwościach w taki sposób, że ma lepsze i/lub nowe (dodatkowe) właściwości w stosunku do komponentów

użytych osobno lub wynikających z prostego sumowania tych właściwości. Kompozyt jest materiałem zewnętrznie monolitycznym, jednakże z widocznymi granicami między komponentami [114], [115]. Natomiast **biokompozyt** jest to materiał, w którym minimum jedna faza jest biopochodna i/lub biodegradowalna [116]. Mogą być to kompozycje, gdzie fazą organiczną jest osnowa na bazie biotworzyw (sekcja 2.2.1, Rysunek 8), biokompozyty z naturalnym napełnieniem lub połączenie obydwu komponentów pochodzenia organicznego. Biokompozyty z naturalnym napełnieniem określane są w literaturze jako WPC (ang. Wood Plastic Composites, kompozyty polimerowo-drzewne,) i NFC (ang. Natural Fibre Composites, kompozyty z włóknem naturalnym).

Światowy rynek WPC wyceniany był w 2023 roku na 7,1 mld USD a prognoza dla 2032 roku wynosi 14,2 mld USD. Głównymi sektorami użycia WPC są budownictwo i konstrukcje, motoryzacja i dobra użytkowe (np. meble). W sektorze budownictwa i konstrukcji najbardziej cenione są deski WPC używane do budowy tarasów i ogrodzeń. W branży motoryzacyjnej WPC używane jest do produkcji paneli drzwi, wykładzin bagażnika i oparcie siedzeń, co zmniejsza masę pojazdu, a tym samym zużycie paliwa [1]. WPC to głównie kompozyty napełniane drewnem pochodzącym z zakładów przetwórstwa drewna (mączka drewna, pył, trociny, wióry). Jak wspomniano wcześniej, w ostatnich latach coraz częściej używa się innych napełniaczy kompozytów WPC, np. pozostałości rolno-spożywczych. Z tego względu, na ogół kompozyty z napełniaczem proszkowym kategoryzowane są jako WPC, a kompozyty z włóknami jako NFC. W zależności od zawartości napełniacza proszkowego w osnowie, WPC można podzielić na trzy grupy:

- **<30%** zawartości napełniacza. Kompozyty te charakteryzują się podobnymi właściwościami co osnowa polimerowa. Ze względu na niewielką zawartość napełniacza proszkowego możliwe jest użycie droższych gatunków drewna w celu zwiększenia cech dekoracyjnych lub użycie taniego wypełniacza w celu obniżenia kosztów produkcji. Często nie jest konieczna modyfikacja napełniacza w celu zachowania wysokich właściwości wytrzymałościowych.
- **30-70%** zawartości napełniacza. Materiały te są uznawane za typowych przedstawicieli WPC. Łączą one cechy polimeru i napełniacza. Zwykle potrzebna jest modyfikacja lignocelulozy w celu zachowania odpowiednich właściwości mechanicznych oraz użycie dodatków przetwórczych.

- **70-90%** zawartości napełniacza. Tego typu WPC często nazywany jest „płynnym drewnem”. Ze względu na problemy z przetwórstwem kompozytu o takiej zawartości proszku, osnową często jest żywica utwardzalna [2].

Jak każdy materiał, WPC i NFC posiadają szereg zalet, ale i wad. Zalety to zdecydowanie większa przyjazność dla środowiska i zmniejszona cena produktu. Gdy osnowa polimerowa pochodzi z odnawialnych źródeł i/lub jest biodegradowalna (Rysunek 8) i napełnienie jest również naturalne, możemy mówić o w pełni „zielonym” biokompozycie [117]. Wartość dodaną stanowi rozwiązanie, w którym napełniacz jest pozostałością poprodukcyjną. W przypadku kompozytów wzmacnianych włóknami, włókna naturalne mogą konkurować z włóknami konwencjonalnymi, takimi jak włókna szklane, węglowe czy aramidowe ze względu na ich niską cenę, małą gęstość i zmniejszone właściwości ściernie narzędzi skrawających i nietoksyczność [15], [118]. Włókna naturalne, takie jak kenaf, konopie, trzcina cukrowa, juta, len, są szeroko stosowane w budownictwie cywilnym, lotniczym, samochodowym itp. [119]. Wady tego typu kompozytów wynikają głównie z hydrofilowego charakteru zbrojenia w stosunku do hydrofobowej osnowy polimerowej. Powoduje to brak lub niewielką adhezję na granicy faz napełniacz-osnowa. Niewielka adhezja nie pozwala na odpowiednie przenoszenie obciążeń z osnowy na napełniacz, co powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych. Wolna przestrzeń pomiędzy napełniaczem a osnową sprzyja penetracji wody w głąb kompozytu co może skutkować zmianą wymiarów materiału, skutkować pęknięciami i jego erozją [5], [6]. Rysunek 17 ilustruje zalety i wady w pełni zielonych biokompozytów.

J. Miedzianowska i współ. [14] wymieniła szereg zagadnień istotnych podczas projektowania biokompozytów napełnianych lignocelulozą. Są to między innymi:

- Dobór osnowy (tworzywo możliwe do przetwórstwa poniżej 200 °C o dobrych parametrach wytrzymałościowych).
- Dobór napełniacza (metoda pozyskania, skład chemiczny).
- Oddziaływanie na granicy napełniacz-osnowa (rozważenie zastosowania modyfikacji/dodatków poprawiających adhezję).
- Dyspersja napełniacza.
- Proces przetwórczy.
- Orientacja napełniacza.

Zalety	Wady
• Niższa cena przy użyciu napelniacza odpadowego w porównaniu do nienapełnionej osnowy • Niższy ciężar właściwy w porównaniu do nienapełnionej osnowy • Użycie odnawialnych źródeł w przeciwieństwie do konwencjonalnych tworzyw • Biodegradowalność/kompostowalność* w przeciwieństwie do konwencjonalnych tworzyw • Nietoksyczna faza napelniająca • Nie powoduje podrażnień skórnych i oddechowych w porównaniu do np. włókna węglowego • Brak pozostałości po spaleniu • Dobra izolacja cieplna i dźwiękowa	• Przeważnie zmniejszone właściwości mechaniczne (szczególnie udurowienie, przy użyciu napelniacza proszkowego) w porównaniu do nienapełnionej osnowy • Większa absorpcja wody w porównaniu do nienapełnionej osnowy • Mniejsza trwałość w porównaniu do nienapełnionej osnowy i konwencjonalnego tworzywa • Zwiększona palność** w porównaniu do nienapełnionej osnowy • Różnice w jakości wynikające z właściwości zbrojenia zależnych od warunków wzrostu rośliny • Ograniczone okno przetwórstwa • Niewielka odporność mikrobiologiczna w porównaniu do konwencjonalnych tworzyw • Niewielka odporność termiczna w porównaniu do nienapełnionej osnowy

Rysunek 17 Zalety i wady w pełni „zielonych” biokompozytów, opracowanie własne na podstawie [117]

*w przypadku użycia biodegradowalnej/kompostowalnej osnowy

**niektóre zbrojenia naturalne mogą działać jak uniepalniacze tworzyw sztucznych [120]

Analizując rodzaje tworzyw sztucznych na podstawie ich pochodzenia i zdolności do biodegradacji (Rysunek 8), można wyróżnić wiele grup biokompozytów. Najważniejsze w kontekście niniejszej pracy, można podzielić na trzy podstawowe kategorie:

- Napelniacz konwencjonalny + biodegradowalna osnowa
- Napelniacz lignocelulozowy + konwencjonalna osnowa
- Napelniacz lignocelulozowy + biodegradowalna osnowa.

Osnowa biodegradowalna może zostać również podzielona ze względu na pochodzenie: ze źródeł odnawialnych lub nieodnawialnych.

Biokompozyty na bazie napelniacza konwencjonalnego i biodegradowalnej osnowy polimerowej

Dodatek konwencjonalnych (niebiodegradowalnych) napelniaczy do biodegradowalnej osnowy stosuje się w celu poprawy specyficznych właściwości. Często używanym napelniaczem proszkowym w biokompozytach na bazie PLA jest talk. Stosuje się go jako środek nukleujący. T. Cipriano i współ. zbadali właściwości termiczne, reologiczne

i morfologiczne PLA z zawartością $1\div 7\%$ mas. talku. Wyniki wskazują na nukleujące działanie dodatku w zakresie $1\div 5\%$ mas., a efekt zarodkujący wzrastał wraz ze zwiększeniem jego zawartości. Lepkość układu zmalała po dodaniu 1% mas., co świadczy o efekcie smarnym, jednak wraz ze zwiększeniem jego ilości, lepkość wzrasta, wskazując na wzmacniające działanie napelniacza proszkowego [121]. T. Tábi i współ. wykonali kompozyty na bazie PLA z dodatkiem talku i włókien bazaltowych. Zawartość włókien do 20% mas. pozwoliła na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i udarność. Stwierdzono jednak negatywny efekt krzyżowy pomiędzy bazaltem a zawartością talku na R_m , zginanie i udarność. Zarówno talk i bazalt wykazały charakter nukleujący, a analiza mikrostruktury SEM wykazała idealną adhezję włókna do osnowy [122]. Jak wspomniano wcześniej, dodatek hydroksyapatytu do biogodnych polimerów jak PLA [54] i PHBV [101] pozwala na zwiększenie namnażania się komórek w aplikacjach medycznych. W celu zwiększenia przewodności elektrycznej stosuje się również grafen [123] czy nanorurki węglowe [124].

Biokompozyty na bazie napelniacza lignocelulozowego i konwencjonalnej osnowy polimerowej

K. Sałasińska i współ. wykonali WPC na bazie PE z łupinami pistacji i słonecznika. Zaobserwowano spadek R_m wraz ze zwiększeniem zawartości napelniacza z łupin pistacji. Z drugiej strony jednak, dla kompozytu z łupinami słonecznika R_m wzrosło w porównaniu do PE, nawet przy 30% napelnienia. W obu przypadkach odkształcenie do zerwania maleje wraz ze wzrostem zawartości napelniacza [125]. M. Ziábka i B. Szaraniec wytworzyły biokompozyty na bazie PE z krótkim włóknem ($1\div 2$ mm) jutowym i konopnym. Zaobserwowały spadek wartości R_m dla kompozytów z włóknem jutowym o ok. 30% przy jedynie 5% zawartości włókna i porównywalne wartości dla włókna konopnego. Spadek R_m wyjaśniony był gorszą dyspersją włókna osnowie, jego większą sztywnością i sposobem ułożenia. Im lepsza dyspersja włókna, tym mniej potencjalnych pustych przestrzeni na granicy włókno-osnowa [126].

NFC zbrojone długimi, orientowanymi włóknami lub ich wyrobami, jak maty i tkaniny wykazują zazwyczaj znaczną poprawę właściwości mechanicznych w stosunku do niezbrojonego polimeru. Próby ich wykorzystania w motoryzacji sięgają lat 90-tych XX wieku, kiedy firma Mercedes-Benz produkowała panele drzwiowe zawierające włókna juty. Od lat najważniejszym włóknem naturalnym dla niemieckiego przemysłu motoryzacyjnego jest len, na drugim miejscu plasują się konopie. Typowe zastosowania kompozytów wzmocnionych włóknami naturalnymi obejmują również artykuły gospodarstwa domowego i meble, sprzęt elektryczny i elektroniczny, artykuły sportowe i rekreacyjne, przemysł spożywczy oraz

zastosowania medyczne [127]. Niemniej jednak, w porównaniu do konwencjonalnych włókien (bazaltowych, aramidowych, szklanych lub węglowych) charakteryzują się przeważnie gorszymi właściwościami mechanicznymi, a co za tym idzie, ograniczonymi możliwościami aplikacyjnymi. F. Pinto i współ. wytworzyli kompozyty epoksydowe na bazie tkaniny węglowej, konopnej oraz ich hybrydowe odpowiedniki. We wszystkich przeprowadzonych testach, wytrzymałość mechaniczna kompozytów na bazie tkaniny konopnej była znacznie gorsza w porównaniu do kompozytu węglowego [128]. Niemniej jednak, odpowiednio przeprowadzona modyfikacja zbrojenia lignocelulozowego może sprawić, że właściwości mechaniczne będą dorównywać konwencjonalnym kompozytom [127].

Biokompozyty na bazie napelniacza lignocelulozowego i biodegradowalnej osnowy polimerowej

Ta grupa biokompozytów, w którą wpisuje się niniejsza praca, stanowi najbardziej korzystne rozwiązanie pod względem zrównoważonego rozwoju. Według A. K. Mohanty i współ., połączenie napelniacza lignocelulozowego z biodegradowalną osnową powinno pozwolić na otrzymanie biodegradowalnego biokompozytu [15], a ponadto możliwe jest także zastosowanie innych niż organiczny metod recyklingu, np. mechanicznego. E. Petinakis i współ. wytworzyli biokompozyty WPC na bazie mączki drzewnej i PLA (od 5 do 40% mas. napelniacza). Badano wpływ adhezji międzyfazowej napelniacz proszkowy-osnowa na właściwości mechaniczne biokompozytów. Badania wykazały, że wytrzymałość na rozciąganie jest prawie niezależna od zawartości mączki drzewnej (i podobna do nienapelnionego PLA), co sugeruje, że pomiędzy osnową a napelniaczem proszkowym adhezja jest niewielka – potwierdziły to badania mikrostruktury. Dodatek mączki drzewnej spowodował jednak wzrost modułu Younga aż o 95% w stosunku do PLA [129]. Wprowadzenie napelniacza w formie włókien może jednak poprawić właściwości mechaniczne biokompozytów. T. Yu i współ. wytworzyli biokompozyty na bazie krótkich (1 cm) włókien jutowych i ramie. Wprowadzenie do 30% mas. włókien powodowało wzrost R_m ; zawartość 40 i 50% mas. włókien spowodowała spadek R_m , prawdopodobnie z powodu gorszej dyspersji włókien w osnowie. Dodatek włókien spowodował zwiększenie T_g i temperatury mięknięcia metodą Vicata, jednak, co często spotykane w przypadku tego typu kompozytów – zmniejszenie odporności termicznej [130]. W porównaniu do PLA, PHBV charakteryzuje się gorszą przyczepnością do włókien lignocelulozowych. Wynika to ze znacznej krystaliczności PHBV oraz skurczu tworzywa (ok. 1,5%), który spowodowany wtórną krystalizacją niszczy granicę międzyfazową włókno-osnowa [131]. Niewielka integracja na granicy faz może powodować również znaczną migrację

składników opakowania do żywności. Badania biokompozytu na bazie PHBV i słomy pszennej pokazały jego możliwe zastosowania w kontakcie z produktami oleistymi i suchymi, o niewielkiej zawartości wody [132].

Również inni naukowcy używają odpadowych materiałów lignocelulozowych jako napelniaczy biodegradowalnych osnów. R. Scaffaro i współ. zbadali wpływ zmielonych odpadowych liści rośliny morskiej *Posidonia oceanica* na właściwości mechaniczne biokompozytów PLA. Moduły sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu dla biokompozytów zwiększyły się, jednak wartości R_m i wytrzymałości na zginanie uległy zmniejszeniu. Dodatkowo, mniejszy rozmiar cząstek napelniacza ($< 150 \mu m$) bardziej wpływa na wartości wyżej wymienionych modułów i ma większy wpływ nukleujący na krystalizację w porównaniu do cząstek $150\div 300 \mu m$ [133]. Lignocelulozowe materiały odpadowe mogą nieść również dodatkowe korzyści i funkcjonalności. Użycie napelniacza bogatego w oleje może wpłynąć na krystalizację PLA. Biokompozyty na bazie PLA z 10% makuch lnianych (pozostałość po tłoczeniu oleju lnianego), zawierających co najmniej 17,7% mas. oleju wpływa na krystalizację PLA, zwiększając jego krystaliczność i sprzyjając wzrostowi nowych krystalitów [134]. Dodatek wytlóków z jabłek do poli(alkoholu winylowego) wykazuje aktywność przeciwutleniającą wytworzonego biokompozitu w zastosowaniu jako aktywnego opakowania spożywczego [11].

Podsumowując, kompozyty na bazie napelniacza lignocelulozowego i biodegradowalnej lub konwencjonalnej osnowy wykazują zróżnicowane właściwości mechaniczne w zależności od typu napelniacza, jego technicznej postaci, dyspersji, wielkości czy stopnia napełnienia. W przeważających przypadkach, włókna długie, krótkie i napelniacze o wydłużonym kształcie przyczyniają się do poprawy parametrów wytrzymałościowych biokompozytów w porównaniu do nienapełnionego tworzywa sztucznego. Z kolei napelniacze o obłym, kulistym kształcie, zazwyczaj powodują zmniejszenie parametrów mechanicznych przy zwiększeniu sztywności materiału. Ze względu na hydrofilowy charakter lignocelulozy i hydrofobową naturę osnowy polimerowej, oddziaływanie na granicy faz jest niewielkie. Przyczynia się to do niewystarczających właściwości mechanicznych w porównaniu do konwencjonalnych napelniaczy. Kompozyty te charakteryzują się zwiększoną chłonnością wody, spowodowaną higroskopijnością lignocelulozy, jak i niewielką adhezją międzyfazową, powodując tym samym tworzenie mikropęknięć. Z drugiej strony jednak biokompozyty te mają szereg zalet – zmniejszenie użycia tworzywa, biodegradowalność (w przypadku biodegradowalnej osnowy),

niska toksyczność, zmniejszona masa wyrobu i wiele więcej, co obrazuje Rysunek 17. Jednym z rozwiązań tych problemów jest modyfikacja chemiczna lignocelulozy.

2.4 Modyfikacje materiałów lignocelulozowych i ich biokompozyty

Głównym celem modyfikacji napełniaczy lignocelulozowych jest zwiększenie adhezji na granicy faz, a tym samym zmniejszenie lub wyeliminowanie wad, które były tym spowodowane. W zależności od użytej metody modyfikacji, efekt zwiększenia adhezji można osiągnąć na kilka sposobów omówionych w niniejszym rozdziale. Modyfikacje lignocelulozy można podzielić na fizyczne, chemiczne i biologiczne [7].

2.4.1 Modyfikacje fizyczne

Modyfikacje fizyczne polegają głównie na zmianie właściwości fizycznych napełniacza lignocelulozowego i morfologii jego powierzchni. Jedną z nich jest **modyfikacja parą wodną**, efektem czego jest rozpulchnianie i fibrylacja włókna. W efekcie tej modyfikacji powstaje szorstka powierzchnia o zwiększonej powierzchni właściwej. Metoda ta ułatwiła także oddzielenie różnych składników, takich jak lignina, pektyna i hemicelulozy. Po usunięciu drobnych cząsteczek zwiększa się powierzchnia włókna, poprawiając tym samym kontakt z materiałem kompozytowym. **Modyfikacja termiczna** polega na wygrzaniu lignocelulozy w podwyższonej temperaturze. Podczas tego procesu, produkty termicznego rozkładu hemicelulozy sieciują na strukturze ligniny, przez co ulega ona przegrupowaniu. Stężenie grup hydroksylowych na powierzchni ulega zmniejszeniu, co powoduje hydrofobizację włókna, a co za tym idzie, lepszą zwilżalność powierzchni lignocelulozy hydrofobową osnową [135]. Niekiedy proporcje celulozy, hemicelulozy i ligniny nie zmieniają się [136]. Modyfikacja termiczna może powodować również krystalizację celulozy, co zwiększa wytrzymałość włókna, a tym samym wytrzymałość kompozytu [137]. **Modyfikacja z użyciem plazmy** pozwala na modyfikację powierzchni nowymi grupami funkcyjnymi, oczyszczenie z zanieczyszczeń oraz zwiększenie chropowatości powierzchni (rozwinęciu powierzchni), co sprzyja mechanicznemu zazębieniu się włókien z osnową. Użycie plazmy przez 1 min pozwoliło na zwiększenie wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe dla kompozytów z włóknem lnianym, konopnym i sizalowym. Jednak przy długotrwałym czasie ekspozycji na plazmę, kompozyty z włóknem abaki i sizalu charakteryzowały się obniżoną wytrzymałością na ścinanie międzywarstwowe, co można wytłumaczyć wygenerowaniem zbyt dużej ilości ciepła i degradacją mikrofibrylli [138]. **Obróbka wyładowaniem koronowym** odbywa się poprzez wyładowanie elektryczne wysokiego napięcia, w niskiej temperaturze i niskim

ciśnieniu atmosferycznym, w którym zazwyczaj biorą udział cząstki zawierające tlen. Metoda ta jest przyjazna dla środowiska, zmienia energię powierzchniową włókien, sprzyja tworzeniu się miejsc reaktywnych na powierzchni (głównie tlenowych grup funkcyjnych, ale także rodników), zwiększa hydrofobowość włókien. Dzięki temu efekt kompatybilizacji z osnową jest widoczny. Metoda ta może być stosowana w sposób ciągły, np. w wytwórniach papieru czy odzieży [7].

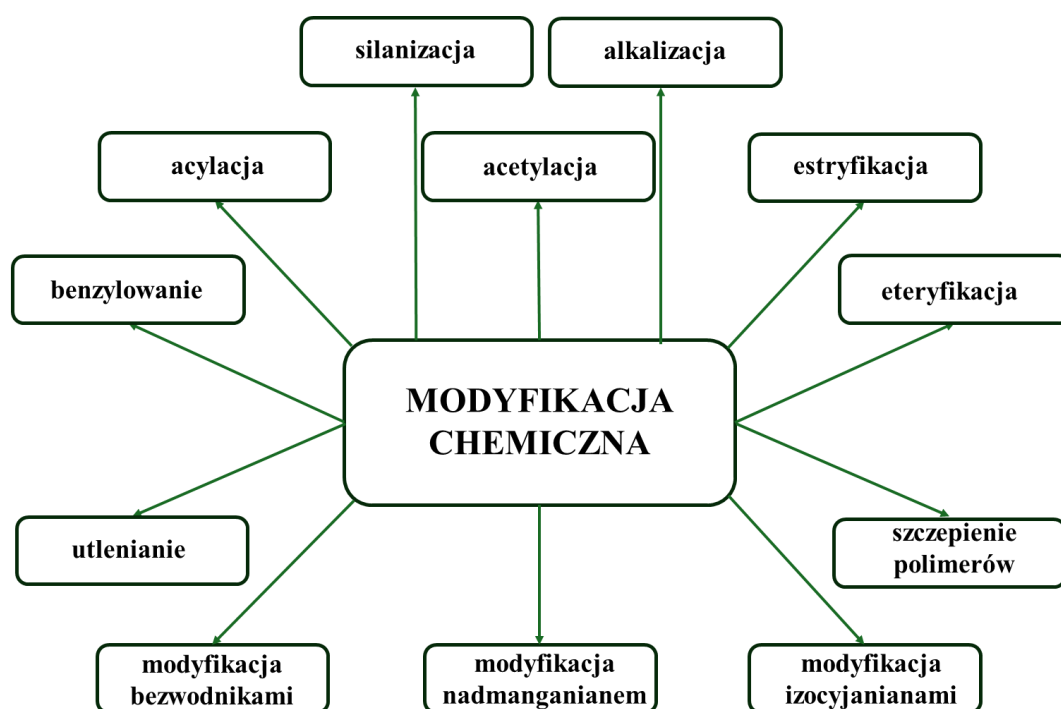
2.4.2 Modyfikacje biologiczne

Modyfikacje biologiczne skupiają się głównie na trzech typach modyfikacji – z użyciem grzybów, enzymów i bakterii. Są uważane za metody przyjazne środowisku, gdyż nie wymagają użycia szkodliwych odczynników chemicznych. Modyfikacja z **użyciem grzybów** polega głównie na usunięciu z powierzchni włókna ligniny i hemicelulozy, co zwiększa chropowatość i hydrofobowość powierzchni. Materiał początkowo jest sterylizowany z użyciem autoklawu, następnie wybrane szczepy grzybów są aplikowane na materiał i inkubowane w zadanej temperaturze przez dłuższy czas. Podczas modyfikacji, grzyby tworzą strzępki, które wnikają w głąb struktury i wydzielają specyficzne enzymy, co skutkuje ukierunkowanym atakiem mikroorganizmów. Po zakończeniu obróbki materiał jest ponownie sterylizowany, myty i suszony [7], [139]. Modyfikacje z **użyciem enzymów** katalizują reakcje selektywnie i mają ukierunkowane działanie. Ich głównym celem jest usunięcie ze struktury ligniny, hemiceluloz, wosków, pektyn i amorficznej celulozy. Hemicelulazy i pektynazy mogą usuwać w sposób selektywny odpowiednio hemicelulozę i pektyny. Proteaza odpowiada za usuwanie białek, natomiast lipaza i lakaza mogą usuwać tłuszcze i woski z powierzchni włókna [140]. Bakterie rodzajów *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Sarcina* i *Acetobacter xylinum* mogą produkować celulozę bakteryjną, przy czym najskuteczniejszym producentem tej celulozy jest ostatnia z wymienionych. **Modyfikacje bakteryjne** wiążą się z rozmnażaniem bakterii produkujących nanocelulozę bakteryjną na włóknach naturalnych. Skutkuje to nanoszeniem na powierzchnię włókna warstwy w rozmiarze nano, co znacznie zwiększa adhezję do osnowy polimerowej oraz poprawia trwałość kompozytów [141].

2.4.3 Modyfikacje chemiczne

Modyfikacje chemiczne są najbardziej rozpowszechnioną metodą modyfikacji lignocelulozy, głównie dlatego, że mnogość reagentów pozwala na sterowanie własnościami kompozytów (Rysunek 18). Głównym ich celem jest eliminacja grup hydroksylowych (poprzez ich reakcję

z modyfikatorem), co zwiększa hydrofobowość włókna. Poprawia to zwilżalność napętnienia przez hydrofobową osnowę, co zwiększa przyczepność do matrycy. Lepsza adhezja wpływa również na zmniejszenie chłonności wody, ze względu na zmniejszenie lub wyeliminowanie pustych przestrzeni pomiędzy zbrojeniem a osnową. Oprócz poprawy właściwości mechanicznych i chłonności wody, możliwe jest sterowanie innymi właściwościami biokompozytu. Są to między innymi: zwiększenie stabilności termicznej [8], bakteriobójczość [9], plastyfikacja [10] i inne.



Rysunek 18 Przykłady modyfikacji chemicznej lignocelulozy, opracowanie własne na podstawie [142], [143]

Wśród najpopularniejszych modyfikacji chemicznych wyróżniają się:

Alkalizacja. Modyfikacja ta polega na zanurzeniu włókna w roztworze wodorotlenku sodu w zmiennych warunkach czasu, stężenia i temperatury. W wyniku reakcji kationu sodu z grupą hydroksylową powstaje grupa O-Na, zwiększająca hydrofobowość włókna. Dodatkowo, reakcja ta zakłóca strukturę sieci wiązań wodorowych, zwiększając chropowatość włókna, a tym samym wpływając na rozwinięcie powierzchni i połączenie napętniacza z osnową. W wyniku działania roztworu, z powierzchni włókna usuwane są zanieczyszczenia, dlatego też metoda ta jest często stosowana jako obróbka wstępna [5]. B.S Yew i współ. wykazali, że kompozyt włókno kokosowe/epoksyd ma niższą absorpcję wody i lepszą stabilność termiczną w niższej temperaturze [144].

Acetylacja. Acetylacja polega na reakcji włókna z bezwodnikiem octowym, w wyniku której powstają grupy acetylowe. Modyfikacja celulozy w obecności katalizatora umożliwia otrzymanie polimeru termoplastycznego, octanu celulozy, stosowanego jako składnik farb, folii, włókien itp. [5]. S. A. Bam i współ. wykazali, że acetylowane włókno bagassowe ma lepszą kompatybilność z PE, wykazując wyższą odporność mechaniczną i mniejszą absorpcję wody niż włókna po alkalizacji i modyfikacji kwasem stearynowym [145].

Modyfikacja bezwodnikiem maleinowym. Szczepienie bezwodnikiem maleinowym (ang. maleic anhydride) (MA) jest jedną z najczęściej stosowanych metod zmniejszania zdolności absorpcji wilgoci przez naturalne kompozyty. Popularność zdobyła ze względu na możliwość modyfikacji bezpośrednio w trakcie wytwarzania kompozytu (wyłaczanie reaktywne lub walcowanie). Bezpośredni dodatek MA do uplastycznionego kompozytu tworzy wiązanie pomiędzy włóknem a osnową w jednoetapowym procesie [146]. Możliwe jest również wcześniejsze szczepienie (eng. grafting) na polimerze, np. reakcja w masie w mieszalniku wewnętrznym lub reakcja w roztworze [147]. Kompatybilizatory komercyjne w postaci MA szczepionego na PP są dostępne na rynku, to m.in. Likocen PP MA 6452. S. Mohanty i współ. zaproponowali kompozyty włókien bambusowych modyfikowanym MA szczepionym na PE, które wykazały lepsze właściwości mechaniczne, co potwierdziło efektywną przyczepność włókien do osnowy [148]. T. Suparanon i współ. użyli MA do modyfikacji mikrocelulozy pozyskanej z łupin po owocach palmy olejowej. Zaobserwowali synergiczny efekt modyfikowanej mikrocelulozy z dodanym fosforanem trikrezylu – poprawę właściwości ogniotrwałych i udarności [149]. MA szczepiony na PP jest często używany jako kompatybilizator biokompozytów WPC na bazie PP w celu utrzymania zadowalających właściwości mechanicznych po ponownym przetwórstwie (recyklingu mechanicznym) [150], [151].

Podobny mechanizm działania posiadają **silany**, zwane środkami sprzęgającymi. Środek sprzęgający reaguje z grupami funkcyjnymi osnowy, a następnie reaguje z grupami -OH występującymi w celulozie i hemicelulozie. Częsteczka silanu wiąże lignocelulozę z osnową (posiadającą grupy zdolne do reakcji), tworząc wiązanie chemiczne z powierzchnią włókna poprzez mostek siloksanowy, natomiast jej organofunkcyjna grupa wiąże się z matrycą polimerową [152]. Zwiększona przyczepność dzięki zastosowaniu środków sprzęgających pozwala na zmniejszenie absorpcji wody, minimalizując powstawanie szczelin i pustych przestrzeni na styku włókno-osnowa. (3-aminopropylo)trioksylosilan (APTES) jest szeroko stosowany do chemicznej modyfikacji włókien naturalnych [153]–[155]. F. K. Liew i współ.

poddali obróbce włókna juty i bambusa za pomocą APTES i stworzyli hybrydowe kompozyty PE. Modyfikacja APTES spowodowała znaczne zwiększenie R_m i modułu Younga odpowiednio o 233% i 622% [156]. B. Fathi i współ. przygotowali kompozyt na bazie włókna lnianego modyfikowanego APTES i bioepoksydu o 20% mniejszej absorpcji wody w porównaniu do niemodyfikowanych materiałów [157]. O.M.L. Asumani i współ. poddali obróbce alkaliczno-silanowej włókna kenaf i uzyskali kompozyty o osnowie PP o zwiększonych właściwościach mechanicznych (wytrzymałość na zginanie i R_m) i odpowiednio (tylko!) o 11 i 4% niższych niż odpowiadające im kompozyty z włókna szklanego [158]. Na rynku dostępne są również kompatybilizatory silanowe na matrycy polimerowej (w formie termoplastycznego granulatu) m.in. SILMALINK AX2292.

Warto zaznaczyć, że część z wymienionych modyfikacji opiera się wyłącznie na reakcji chemicznej grup hydroksylowych w celu ich wyeliminowania, co zwiększa hydrofobowość włókna, zwiększając tym samym przyczepność do matrycy hydrofobowej. W przypadku stosowania MA i silanowych środków sprzęgających możliwe jest połączenie włókna z osnową za pomocą trwałego wiązania kowalencyjnego, które zapewnia trwałe połączenie obu faz biokompozytu.

Wyżej wymienione modyfikacje mają też wady. Używane związki chemiczne mogą być toksyczne, a ich użycie wiąże się z zastosowaniem organicznych rozpuszczalników. Metody fizyczne natomiast wymagają nierzadko specjalistycznych, drogich i energochłonnych sprzętów. Z wyżej wymienionych, jedynie modyfikacje biologiczne wiążą się z użyciem nietoksycznych substratów i niskim kosztem modyfikacji. Niestety, modyfikacja biologiczna często idzie w parze z zachowaniem sterylności, co zwiększa koszty procesowe [7].

Modyfikacja użyta w niniejszej pracy, czyli **estryfikacja z użyciem LAc**. LAc został szeroko omówiony w 2.2.1.1, ponieważ jest substratem do produkcji PLA – biotworzywa używanego w niniejszej pracy. LAc jest również powszechnie używany w branży spożywczej i kosmetycznej oraz występuje naturalnie w ciele człowieka. Według posiadanej wiedzy, niewielu naukowców użyło LAc w celu chemicznej modyfikacji napelnaczy naturalnych. J. Ambrosio-Martín i współ. modyfikowali bakteryjną celulozę w formie nanowiskers [159]. R. Patwa i współ. zastosowali podobną procedurę modyfikacji celulozy bakteryjnej, również z otrzymaniem wolnych OLAs. Otrzymali folię na bazie PLA o obniżonej T_g , wyższej hydrofobowości, zwiększonym wydłużeniu i większej barierowości dla pary wodnej [160]. A. Goffin i współ. również modyfikowali powierzchnie celulozy w formie nanowiskers z użyciem LA w reakcji ROP i wytworzyli biokompozyty na bazie PLA. Zauważono, że wytworzone

biokompozyty charakteryzują się niższą T_g co świadczy o plastykującym efekcie przeszczepionych łańcuchów OLAs. Modyfikacja zwiększa stopień krystalizacji i jej szybkość, co może świadczyć o zarodkującym wpływie modyfikowanego napełniacza [161]. P. Li i współ. użyli LAc do estryfikacji skrobi kukurydzianej również metodą *in situ*, w podobnej idei do niniejszej pracy [162]. Stwierdzili zmniejszenie chłonności wody i kąta zwilżania skrobi, co świadczy o zwiększeniu hydrofobowości powierzchni. Dodatkowo stwierdzili zmniejszenie krystaliczności próbki. Granulacja ziaren skrobi nie zmieniła się, jednak cząstki złączyły się ze sobą ze względu na warstwę wytworzonych OLAs na powierzchni [162]. Y. Zhang i współ. wytworzyli włókna celulozowe modyfikowane *in situ* cyklicznym LA bezpośrednio w wyciśnarce. Włókna charakteryzowały się lepszymi właściwościami mechanicznymi niż inne komercyjne włókna celulozowe [163]. OLAs są intensywnie badane jako plastifikator PLA [164]–[168]. Pojawiły się również badania na temat plastyfikacji blend PLA/P3HB [169], [170]. N. Burgos i współ. wykazali, że OLAs o masie cząsteczkowej około 1000 Da mogą zostać zastosowane jako biodegradowalny plastifikator PLA, zastępując konwencjonalne plastifikatory [165]. Większość publikacji bazuje na komercyjnych dodatkach na bazie OLAs firmy Condensia Quimica S.A. Firma produkuje OLAs jako plastifikatory, modyfikatory udarności, kompatybilizatory, przedłużacze łańcucha czy środki nukleujące dedykowane biotworzywom. Mogą być również używane do szczepienia nanocelulozy, montmorylonitu, nanonapełniaczy [171]. Modyfikacje te bazują na modelowych, handlowych napełniaczach (celuloza bakteryjna, skrobia, itp.). Według naszej wiedzy, nie użyto tej modyfikacji na pozostałościach przemysłu rolno-spożywczego. Plastifikatory w postaci OLAs są komercyjne, dodawane bezpośrednio podczas przetwórstwa termoplastów. Niepoznanym kierunkiem jest modyfikacja *in situ* napełniacza pochodzącego ze źródeł przemysłu rolno-spożywczego z jednoczesną syntezą oligomerycznego plastifikatora.

2.5 Podsumowanie części literaturowej

W ramach przeglądu literatury scharakteryzowano biomasę lignocelulozową i jej główne komponenty: celulozę, hemicelulozy i ligninę, uwzględniając ich znaczenie technologiczne. Większą uwagę poświęcono lignocelulozie będącej produktem ubocznym przemysłu rolno-spożywczego, w szczególności: wyciśkom z aronii, wyciśkom buraczanym i słomie pszennej – materiałom używanym w niniejszej pracy. Pozostałości te mają zastosowanie w wielu branżach, jednak wciąż ich część nie jest prawidłowo zagospodarowana. Omówiono rynek tworzyw sztucznych ze szczególnym uwzględnieniem biotworzyw i ich szczególnej cechy -

biodegradowalności. Przedstawiona została synteza, charakterystyka, zastosowanie i biodegradacja biotworzyw używanych w niniejszej pracy (PLA i PHBV). Scharakteryzowano różne grupy biokompozytów w zależności od rodzaju napelniacza i osnowy. Przedstawiono metody modyfikacji fizycznej, biologicznej i chemicznej napelniaczy lignocelulozowych i ich wpływ na właściwości biokompozytów, ze szczególnym uwzględnieniem modyfikacji chemicznej z użyciem LAc.

Lignoceluloza jest obfitym i odnawialnym surowcem, którego roczna produkcja światowa wynosi ok. 120×10^9 ton. Komponenty lignocelulozy używane są praktycznie we wszystkich gałęziach przemysłu: paliwowym, kosmetycznym, spożywczym, energetycznym, tekstylnym, budowlanym i wiele więcej. Jednym z zastosowań lignocelulozy jest jej użycie jako dodatku do tworzyw sztucznych.

Kompozyty na bazie napelniaczy lignocelulozowych są znane ludziom od wieków. Mnogość rodzajów napelniaczy lignocelulozowych jest praktycznie nieograniczona. Z każdej rośliny (a jeszcze dokładniej, z każdej jej części) można wyekstrahować materiał, która posłuży jako napelniaz lignocelulozowy. Ze względu na różny skład chemiczny poszczególnych roślin oraz warunków ich wzrostu, każdy napelniaz może charakteryzować się innymi właściwościami. Napelniacze mogą przybierać różną formę (włókien długich i krótkich, tkanin, mat, trocin, mączki, pyłu itp.) i różną orientację w osnowie kompozytu, co powoduje jeszcze większą mnogość możliwości. Cele przyświecające wprowadzeniu lignocelulozy do kompozytu są różne. Przeważnie jest to zwiększenie właściwości mechanicznych. Innymi powodami mogą być względy wizualne, zwiększenie przyjazności dla środowiska, mniejsza cena produktu czy inne, nowe właściwości wynikające z użycia konkretnego napelniacza. Szczególnie interesujące w kontekście przyjaznych dla środowiska biokompozytów jest użycie pozostałości rolno-spożywczych jako napelniaz tworzyw sztucznych, w szczególności biotworzyw. Pozwala to na ograniczenie produkcji odpadów oraz na wprowadzenie nowych, często unikatowych właściwości materiałowych. Takie materiały mają wiele zalet, ale i wad.

Wady te to przede wszystkim wysoka chłonność wody i często niewystarczająca wytrzymałość mechaniczna. Jest to skutek słabej adhezji na granicy napelniaz-osnowa. Słaba zwilżalność napelniacza przez osnowę jest spowodowana odmienną budową chemiczną komponentów i ich różnym powinowactwem do wody. Polimery są z natury hydrofobowe, natomiast lignoceluloza – hydrofilowa.

Aby zniwelować te wady stosuje się modyfikacje (fizyczne, biologiczne i chemiczne) napelniacza. Głównym ich celem jest zwiększenie adhezji na granicy faz. Efekt ten można

głównie uzyskać poprzez zwiększenie chropowatości powierzchni napelnacza, jej hydrofobizację lub chemiczne związanie komponentów poprzez wiązanie kowalencyjne lub oddziaływania międzycząsteczkowe. Chemiczne metody często stoją w parze z użyciem toksycznych substratów i znacznych ilości rozpuszczalników organicznych.

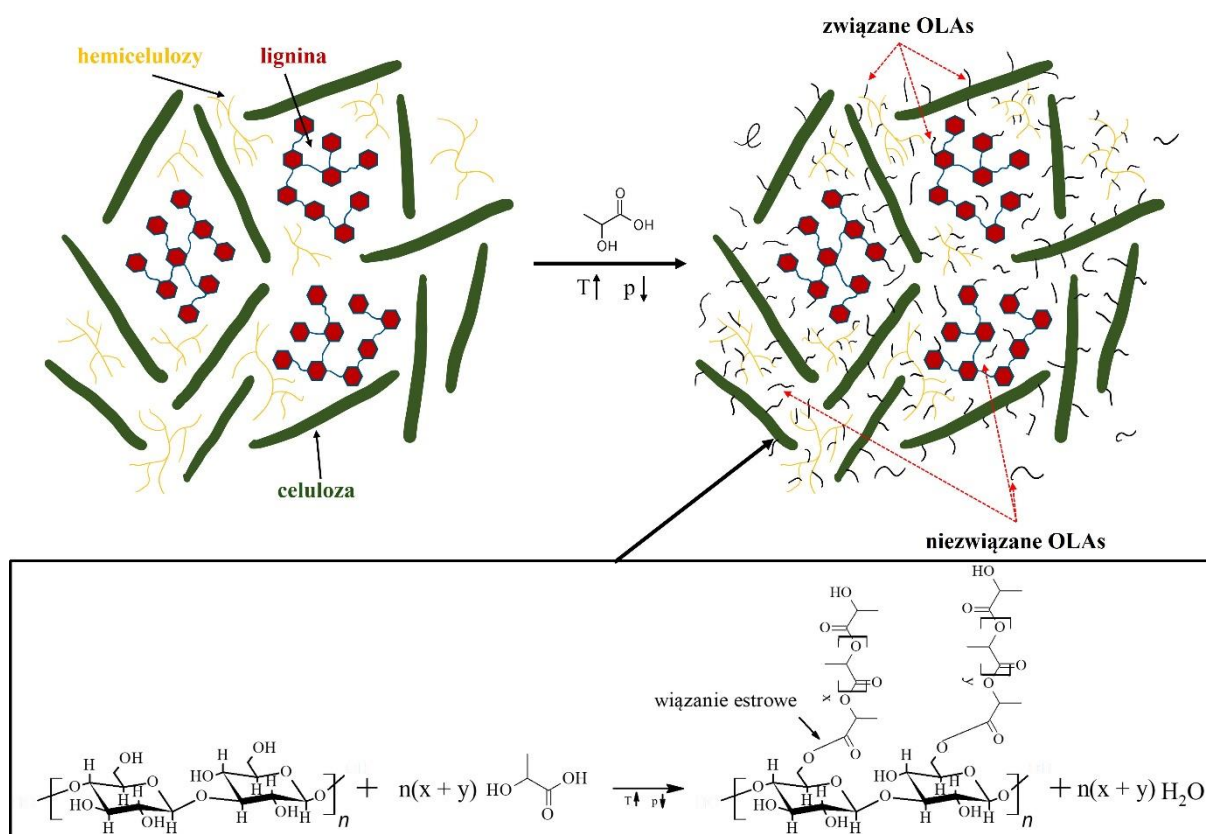
Ciekawym rozwiązaniem w kontekście modyfikacji chemicznych jest użycie LAc jako modyfikatora. Jest on naturalnie występującym kwasem w ciele człowieka i jest również stosowany w branży spożywczej, kosmetycznej oraz do produkcji PLA – biotworzywa używanego w niniejszej pracy. Estryfikacja z użyciem LAc była stosowana przez kilku naukowców, jednak głównie na modelowych i komercyjnych związkach, takich jak nanoceluloza czy skrobia. Badano również wpływ OLAs jako plastyfikator tworzyw sztucznych. Nie spotkano jednak pracy łączącej modyfikację napelnacza pochodzącego z przemysłu rolno-spożywczego przy jednoczesnej syntezie niezwiązanych OLAs, działających jak plastyfikator. Otwiera to nową ścieżkę potencjalnych modyfikacji i nowych właściwości.

3 Cel i zakres pracy

Celem pracy jest poprawa wybranych właściwości biokompozytów poprzez chemiczną modyfikację materiałów lignocelulozowych wykorzystywanych jako napelniacze biotworzyw.

Aby zrealizować ten cel, zaproponowano modyfikację napelniaczy na bazie odpadowych materiałów lignocelulozowych poprzez estryfikację grup hydroksylowych z użyciem kwasu mlekowego (LAc) i jego oligomerów (OLAs). Ideą tej modyfikacji była bezpośrednia kondensacja LAc do OLAs na włóknach lignocelulozowych, co powoduje nie tylko chemiczne, ale i fizyczne oddziaływanie z lignocelulozą. Chemiczna modyfikacja z użyciem LAc ma na celu poprawę adhezji na granicy włókno-osnowa, a co za tym idzie, poprawę właściwości mechanicznych i użytkowych. Zastosowanie LAc i OLAs wydaje się szczególnie uzasadnione w kontekście użycia modyfikowanego napelniacza jako napelnienie PLA. Struktura chemiczna OLAs jest taka sama jak PLA, różni się jedynie długością łańcucha makrocząsteczki (zwyczajowo o oligomerach mówi się, gdy $n < 100$, Rysunek 9). Oddziaływanie na granicy faz pomiędzy takimi samymi chemicznie strukturami powinno być wysokie, co zwiększy adhezję międzyfazową. Dodatkowo, wolne OLAs (niezwiązane wiązaniami chemicznymi z napelniaczem) powstałe w wyniku kondensacji mogą pełnić funkcję plastyfikatora tworzyw sztucznych o podobnej strukturze chemicznej. Schemat modyfikacji napelniacza lignocelulozowego użyty w niniejszej pracy przedstawiono na Rysunek 19.

Warto zaznaczyć, że główna modyfikacja chemiczna zaproponowana w niniejszej pracy jest pod wieloma aspektami bardziej przyjazna dla środowiska. Rozpuszczalnikiem jest woda, a sam związek modyfikujący – LAc jest naturalnym kwasem, gdzie 90% jego światowej produkcji pochodzi ze źródeł odnawialnych. Występuje w ciele człowieka, jest stosowany jako dodatek do żywności i kosmetyków. Został szeroko omówiony w 2.2.1.1, gdyż jest jednostką budującą PLA. Napelniacze naturalne, które wybrano do modyfikacji chemicznej: **wytłoki z aronii, wysłodki buraczane i słoma pszenna**, są pozostałościami po przemyśle rolno-spożywczym. Jest to zgodne z zasadami GOZ, gdzie odpady i pozostałości poprodukcyjne powinny zostać ponownie wykorzystane. Osnowy polimerowe użyte do niniejszej pracy: PLA i PHBV są tworzywami sztucznymi wytwarzanymi ze źródeł odnawialnych, wykazującymi zdolność do biodegradacji (sekcje 2.2.1.1 i 2.2.1.2), w tym PHBV jest wytwarzany bezpośrednio w procesie biotechnologicznym przez bakterie.



Rysunek 19 Schemat chemicznej modyfikacji z użyciem LAc i OLAs, opracowanie własne na podstawie [10]

W celu uzupełnienia badań, wybrane biokompozyty zostały wzbogacone komercyjnym epoksydowanym przedłużaczem łańcucha. Obecność grupy epoksydowej daje możliwość w warunkach przetwórstwa reakcji zarówno z grupą karboksylową, jak i hydroksylową (grupy końcowe PLA) poprzez otwarcie pierścienia epoksydowego [172]. Istnieje również możliwość reakcji z grupą hydroksylową napełniaczy lignocelulozowych, co pozwala na chemiczne powiązanie napełniacza z osnową z udziałem przedłużacza [173].

Osiągnięcie celu pracy możliwe było dzięki realizacji części eksperymentalnej obejmującej poniższe zadania:

- Dobór komponentów biokompozytów: osnów polimerowych i napełniaczy roślinnych w postaci surowców odpadowych pozyskanych z przemysłu rolno-spożywczego;
- Charakterystyka cech napełniaczy lignocelulozowych obejmująca: określenie składu chemicznego, stabilności termicznej, rozkładu wielkości cząstek, morfologii;
- Opracowanie parametrów modyfikacji chemicznej z użyciem LAc;
- Chemiczna modyfikacja napełniaczy lignocelulozowych z użyciem LAc w warunkach kondensacji pod obniżonym ciśnieniem;

- Charakterystyka modyfikowanych napełniaczy lignocelulozowych obejmująca: określenie składu i struktury chemicznej napełniaczy po chemicznej modyfikacji, stabilności termicznej, rozkładu wielkości cząstek, morfologii;
- Parametryzacja wielkości cząstek napełniacza w biokompozycie;
- Opracowanie metody wytwarzania i wytworzenie biokompozytów na bazie PLA i PHBV, w tym z dodatkiem epoksydowanego przedłużacza łańcucha;
- Ocena wpływu modyfikacji chemicznej napełniaczy, przedłużacza łańcucha i zawartości napełniacza na podstawie właściwości otrzymanych biokompozytów: badań właściwości mechanicznych, termicznych, termiczno-dynamicznych, analizy mikrostruktury, chłonności wody, właściwości reologicznych, przebiegu krystalizacji izotermicznej;
- Analiza dezintegracji biokompozytów w warunkach symulowanego kompostowania w skali laboratoryjnej w oparciu o normę ISO 20200:2015 i ich charakterystyka.

4 Badane materiały i metody

4.1 Materiały

4.1.1 Biomasa używana jako napelniacze proszkowe w biokompozytach

Trzy materiały lignocelulozowe, użyte jako napelniacze kompozytów w niniejszej pracy zostały wybrane na podstawie kilku kryteriów:

- Pozostałość przemysłu rolno-spożywczego z uprawy/przetwórstwa w Polsce;
- Materiały powinny pochodzić z różnych gałęzi przemysłu rolno-spożywczego;
- Materiały powinny różnić się morfologią i składem chemicznym w celu zbadania większej liczby zmiennych mogących wpłynąć na właściwości uzyskanych biokompozytów.

Analiza rynku pozostałości przemysłu rolno-spożywczego została przedstawiona w 2.1.3 niniejszej pracy. Na jej podstawie oraz analizy literaturowej, wybrano trzy materiały lignocelulozowe: **wytłoki z aronii, wysłodki buraczane i słomę pszenną** (Rysunek 20).

- Wytłoki z aronii zostały dostarczone dzięki uprzejmości AGROPOL Sp. z o. o., są pozostałością po produkcji alkoholi;
- Wysłodki buraczane zostały zakupione jako karma dla zwierząt od lokalnych dostawców;
- Słoma pszenna została zakupiona jako 2÷3 cm sieczka przeznaczona na ściólkę dla gryzoni od lokalnych dostawców.



Rysunek 20 Od lewej: wytłoki z aronii, wysłodki buraczane i słoma pszenna

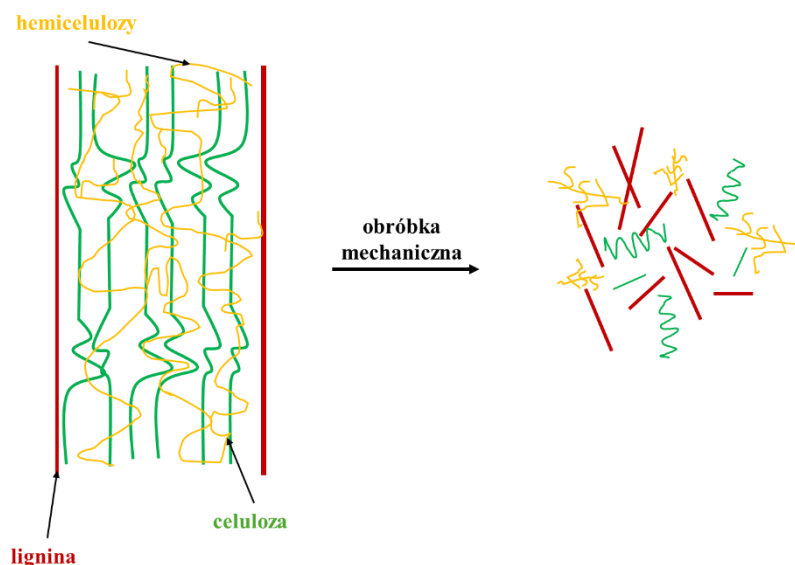
Oznaczenie i uzasadnienie wyboru konkretnych materiałów przedstawiono w Tabeli 6.

Podsumowując, do niniejszej pracy wybrano trzy materiały lignocelulozowe pochodzenia rolno-spożywczego, które są pozostałościami po roślinach uprawianych/przetwarzanych w Polsce. WA jest odpadem przemysłu spożywczego – po produkcji alkoholi. WB również są odpadem przemysłu spożywczego – po produkcji cukru białego. SP jest produktem ubocznym uprawy pszenicy (pozostałość porolnicza), której uprawa w Polsce jest dominująca.

Tabela 6 Oznaczenia nadane wybranym materiałom lignocelulozowym i uzasadnienie ich wyboru

Material	Skrót	Uzasadnienie wyboru
Wytłoki z aronii	WA	Charakteryzuje się wysoką zawartością ligniny [174]. W latach 2015,2022 średnie zbiory aronii w Polsce wynosiły 51,5 tys. ton/rok [33], a pozostałości po ich przetwórstwie nie mają konkretnego zastosowania. Użycie i modyfikacja WA jako napelniaacz tworzyw sztucznych byłoby nowym kierunkiem zagospodarowania tych odpadów.
Wysłodki buraczane	WB	Charakteryzuje się niewielką zawartością ligniny i obecnością pektyn [41]. WB są pozostałością po produkcji cukru białego. Polska jest trzecim producentem cukru w UE z wartością 2,305 mln ton (sezon 2021,2022), więc ilość WB jest znacząca [37]. Ich głównym zagospodarowaniem jest produkcja bioetanolu, biogazu i użycie jako pasza dla bydła [38]–[40]. Dlatego użycie i modyfikacja BP jako napelniaacz tworzyw sztucznych stanowiłaby alternatywę dla ich dotychczasowych zastosowań.
Słoma pszenna	SP	SP charakteryzuje się dominującą zawartością celulozy. Cechuje je odmienna morfologia cząsteczek (w porównaniu do WA i WB). Jest wykorzystywane jako ściółka dla zwierząt hodowlanych, w ogrodnictwie i izolacji budynków, do współpalania z węglem w elektrowniach [42], [44].

Zabiegi przygotowawcze obejmowały: suszenie, mielenie i wstępne przesiewanie materiałów. Głównym celem mielenia materiału (wstępnej obróbki mechanicznej) jest doprowadzenie go do postaci umożliwiającej jego przetwórstwo. Obróbka wstępna zwiększa również powierzchnie właściwą (co zwiększa ilość grup reaktywnych na powierzchni napelniaacza), obniża stopień krystaliczności celulozy i DP, co czyni ją łatwiejszą do modyfikacji chemicznej [31] (Rysunek 21). Pozostałości lignocelulozowe po procesie mielenia przedstawiono na Rysunek 22.



Rysunek 21 Idea wstępnej obróbki mechanicznej; opracowane własne na podstawie [175]



Rysunek 22 Od lewej: mielone wytłoki z aronii, wytłoki buraczane i słoma pszenna

4.1.2 Odczynniki chemiczne używane do chemicznej modyfikacji

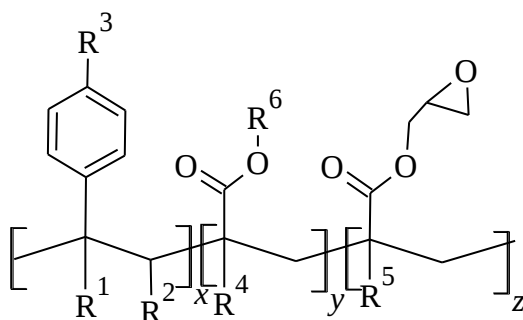
L-LAc i DL-LAc w formie 85%wt. roztworu wodnego zakupiono w Merck sp. z o.o. Chloroform, chlorek metylenu, heksan czda., zakupiono w POCH S.A. Chlorek cyny (II) w postaci dihydratu ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oraz 2-etyloheksanian cyny (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (czystość: 92,5 – 100%) używane były jako katalizatory i zakupione w Merck sp. z o.o.. Deuterowany dimetylosulfotlenek (DMSO-d_6) (stopień deuteryzacji min. 99,8%) używany do analizy spektroskopowej zakupiono w Merck sp. z o.o. Odczynniki używane były bez wcześniejszego oczyszczenia.

4.1.3 Tworzywa sztuczne używane jako osnowy biokompozytów

Na osnowy biokompozytów wybrano dwa biotworzywa z kategorii „double green polymers” – PLA i PHBV.

- Poli(kwas mlekowy) Ingeo™ 2003D od NatureWorks LLC ($M_n = 108$ kg/mol; 4 wt% zawartości izomeru). Strukturę chemiczną PLA przedstawia Rysunek 9;
- Poli(3-hydroksymaślan-co-3-hydroksywalerian) ENMAT Y1000P od TianAn Biologic Materials CO. LTD ($M_w = 485$ kg/mol; 8 mol% zawartości komonomeru HV; zawiera nukleant krystalizacji. Strukturę chemiczną PHBV przedstawia Rysunek 15.

Do modyfikacji wybranych serii biokompozytów zastosowano epoksydowany przedłużacz łańcucha Joncryl® ADR 4468 (ADR) (Rysunek 23) dostarczonym dzięki uprzejmości BASF SE Poland ($M_w = 7,25$ kg/mol; epoksydowy równoważnik masowy = 310 g/mol). Warto dodać, że ADR może być stosowany w kontakcie z żywnością.



Rysunek 23 Struktura chemiczna Joncryl® ADR 4468 gdzie x, y i z wynoszą od 1 do 20; R^1, R^2, R^3, R^4 i R^5 oznaczają H, grupę metylową, wyższą grupę alkilową lub ich kombinację; R^6 oznacza grupę alkilową

4.2 Chemiczna modyfikacja napelniaczy lignocelulozowych

WA, WB i SP zostały przygotowane do procesu modyfikacji. Przed mieleniem napelniacze wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze około 50 °C przez okres od kilku do kilkunastu dni. Do mielenia użyto młyna laboratoryjnego sitowego MUKF-10 z firmy Młynpol P.P.H., przy użyciu sita o wielkości oczek 0,2 mm. Następnie zmielony materiał przesiano przy pomocy zestawu czterech sit o następującej wielkości oczek: 125 i 250 μm . Czas trwania procesu dla każdej porcji surowca wyniósł 60 minut. Podczas badania zastosowano amplitudę wynoszącą 60% oraz tryb pracy z interwałem. Przesiewanie przeprowadzono bez użycia przesiewających kul kauczukowych. Wstępna obróbka mechaniczna i przesiewanie zostały wykonane w formie zlecenia zewnętrznego przez Centralny Instytut Ochrony Pracy w Warszawie.

4.2.1 Polimeryzacja kondensacja w obniżonym ciśnieniu

Modyfikacje w małej skali

20 g WA wsypano do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml. Z użyciem wagosuszarki oznaczano wodę zaabsorbowaną przez napełniacz w celu określenia masy suchego substratu. Następnie dodano wodę destylowaną jako rozpuszczalnik, LAc w zadanej proporcji wagowej i katalizator. Sumaryczna ilość wody (rozpuszczalnik, woda zaabsorbowana przez napełniacz oraz woda z roztworu LAc) była stała i wynosiła 70 ml, podobnie jak proporcja katalizatora w stosunku do sumy masy substratów, która wynosiła 150 ppm. Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze wrzenia z użyciem mieszadła mechanicznego przez 2 h pod refluksiem. Następnie usunięto wodę znajdującą się w układzie, stosując proces destylacji atmosferycznej i pod obniżonym ciśnieniem (600 ± 1 mbar) w temperaturze 100 ± 160 °C przez czas potrzebny na destylację całej wody wprowadzonej do układu. Następnie przeprowadzono kondensację pod obniżonym ciśnieniem z użyciem wymrażalnika przez 6 h w temperaturze 120, 140 lub 160 °C, bez mieszania. Osiągnięto wartość ciśnienia wynoszącą $6 \cdot 10^{-2}$ mbar.

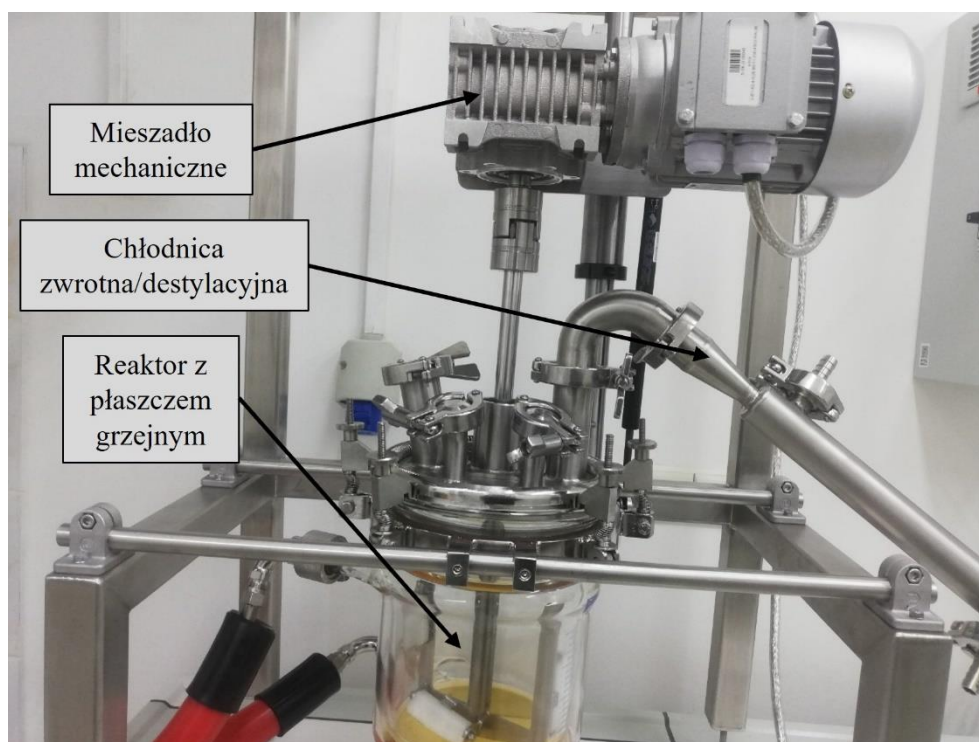
Oczyszczanie produktów modyfikacji w małej skali

Produkty zostały rozdrobnione z użyciem moździerza. Produkty zanieczyszczone parafiną zastały przemyte z użyciem heksanu. Parafina dostała się do przestrzeni reakcyjnej w sposób przypadkowy, używana była jako uszczelniacz i smar w prowadnicy mieszadła mechanicznego. W kolejnym kroku wszystkie produkty zostały obmyte kilkakrotnie z użyciem chlorku metylenu do całkowitego wymycia OLAs i LAc niezwiązanych z cząsteczkami lignocelulozy z użyciem wytrząsarki.

Modyfikacje w powiększonej skali

Do 2 litrowego reaktora szklanego z płaszczem grzeijnym (Rysunek 24) wprowadzono napełniacz lignocelulozowy (180 g WA i WB, 90 g SP), wodę destylowaną (sumaryczna jej ilość wynosiła 630 ml do modyfikacji WA, 930 ml WB i 690 ml SP), LAc (212 g do WA i WB oraz 106 g do SP 85% roztworu DL-LAc) i opcjonalnie katalizator (90 lub 150 ppm na masę substratów). Zawartość mieszano w temperaturze wrzenia przez 2 h pod refluksiem. Następnie usunięto wodę w procesie destylacji atmosferycznej i pod obniżonym ciśnieniem (600 ± 1 mbar) w temperaturze 100 ± 160 °C przez czas potrzebny na destylację całej wody wprowadzonej do układu. Ciśnienie podczas kondensacji pod obniżonym ciśnieniem obniżano powoli wskutek większej ilości wody powstałej w wyniku kondensacji LAc do wartości ok. $9 \pm 8 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Czas i temperatura kondensacji różniły się w zależności od modyfikacji i wynosiły odpowiednio od 6 do 14 h i 140 lub 160 °C. Dla 11 h kondensacji, sesję rozdzielono na dwa etapy po 5 i 6 h.



Rysunek 24 2 litrowy reaktor szklany użyty do modyfikacji w powiększonej skali

Obróbka i oczyszczanie napelniacza po modyfikacji chemicznej w powiększonej skali

Materiał rozbijano wstępnie z użyciem młotka/moździerza na mniejsze części, Następnie produkt mielono z użyciem ręcznego młynka laboratoryjnego lub ubijaka. Materiał przesiewano na sitach o wielkości oczek 63 i 125 μm przy użyciu przesiewacza Haver EML 200 Premium Remote firmy Haver & Boecker OHG. Przesiewacz wyposażony był w kule kauczukowe umieszczane na sicie o największym rozmiarze oczek, co zwiększało efektywność procesu. W celu porównywania właściwości biokompozytów napelnionego tym samym rozmiarem cząstek, niemodyfikowane napelniacze również zmielono z użyciem ręcznego młynka laboratoryjnego i przesiano według powyższej procedury.

W celu oznaczenia zawartości niezwiązanych OLAs, ok. 1,5 g materiału oczyszczano z użyciem 220 ml chloroformu przez 10 h z użyciem aparatu Soxhleta. Następnie materiał wysuszono przez ok. 12 h w 60 °C. Zawartość niezwiązanych OLAs obliczono jako różnicę masy naważki przed i po oczyszczaniu, z uwzględnieniem ekstrakcji tłuszczu surowego/produktów ubocznych (sekcja 4.4.1) według poniższych wzorów:

$$m_0 = m_1 + m_{tł} + m_{OLAs} \quad (1)$$

$$\Delta m = m_{tł} + m_{OLAs} \quad (2)$$

$$m_1 = (1 - \omega_{tł}) * (m_1 + m_{tł}) \quad (3)$$

$$\Delta m_{kor} = \Delta m - m_{tł} \quad (4)$$

$$X_{OLAs}, \% = \frac{m_{OLAs}}{m_0} \times 100, \% \quad (5)$$

Gdzie:

$m_{tł}$ – masa tłuszczu znajdującego się w modyfikowanym napelniaczu, g

m_{OLAs} – masa niezwiązanych OLAs w modyfikowanym napelniaczu, g

m_0 – masa modyfikowanego napelniacza przed ekstrakcją, g

m_1 – masa modyfikowanego napelniacza (bez tłuszczu i niezwiązanych OLAs) po ekstrakcji, g

Δm – różnica mas, g

Δm_{kor} – różnica mas skorelowana o zawartość tłuszczu, g

$\omega_{tł}$ – zawartość tłuszczu/produktów ubocznych w modyfikowanym napelniaczu (Tabela 8), %

X_{OLAs} – zawartość niezwiązanych OLAs, %

4.3 Metody wytwarzania biokompozytów

Przed procesami kształtowania biokompozytów, napelniacze i osnowy były każdorazowo suszone w 60 °C w suszarce próżniowej przez ok. 24 h.

Biokompozyty zostały wykonane przy użyciu mini-wytłaczarki Haake MiniLab II od Thermo Fisher Scientific wyposażonej w kanał powrotny i współbieżny układ ślimaków. Mieszkę napelniacza i granulatu PLA (5,5 g) dodano do mini-wytłaczarki w czasie 3 min ładowania, a następnie mieszano przez 20 min z prędkością ślimaka 25 obr/min w układzie zamkniętym w temperaturze 170 °C. Wytłoczono cylindryczny profil uformowany przy użyciu dyszy o średnicy 1 mm, który posłużył do dalszych badań (profil nie był granulowany).

Innym sposobem wytwarzania kompozytów było wytłaczanie przy użyciu mini-wytłaczarki Haake MiniLab od Thermo Fisher Scientific. 2 g porcje mieszany granulatu i napelniacza wprowadzono do cylindra i wytłoczono w układzie przepustowym (bez cyrkulacji) z użyciem ślimaków współbieżnych. Odbierano wytłoczony profil i cięto go na granulaty. W celu lepszej homogenizacji mieszaniny, proces wytłaczania powtórzono. Proces prowadzono przy stałych obrotach ślimaków wynoszących 25 obr/min. Temperatura

wytłaczania różniła się w zależności od użytej osnowy; dla PLA: 170 °C; PHBV: 180 °C. Biokompozyty na bazie WA zawierały 10 i 30% mas. napelniacza, WB 30% mas., natomiast biokompozyty z SP zawierały go 20% lub 30% mas.

Wybrane serie biokompozytów w pierwszym kroku homogenizowano z użyciem ręcznej prasy Lemur firmy Sita Wuja Toma. Porcje mieszany granulatu i napelniacza prasowano kilkakrotnie przez 1 min, aż do wstępnego połączenia się komponentów. Wypraszkę cięto na kawałki umożliwiające wprowadzenie ich do mini-wytłaczarki Haake MiniLab od Thermo Fisher Scientific. Temperatura prasowania różniła się w zależności od użytej osnowy; dla PLA: 175 °C; PHBV: 185 °C. Maksymalne ciśnienie docisku wynosiło 0,70 kg/cm². Tak wytworzono kompozyty opisane w 5.5.5.

Przed procesem wtrysku, przygotowane granulaty zostały wysuszone w 60 °C w suszarce próżniowej przez ok. 24 godziny.

Wytworzone granulaty kształtowano metodą wtrysku z użyciem mini-wtryskarki HAAKE MiniJet Pro firmy Thermo Fisher Scientific w celu wytworzenia kształtek do dalszych badań. W przypadku kompozytów na osnowie PLA, temperatura cylindra i formy wynosiła odpowiednio 175 i 65 °C. Ciśnienie wtrysku i docisku wynosiło odpowiednio 800 bar przez 8 s i 650 bar przez 16 s. Biokompozyty z przedłużaczem łańcucha ADR wymagały wyższego ciśnienia wtrysku i docisku (odpowiednio 900 i 800 bar). Próbką do dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) jest cienkościenna, do jej formowania potrzebna jest niższa lepkość mieszanek, dlatego podwyższono temperaturę wtrysku do 190 °C. Próbkę o osnowie PHBV kształtowano przy takich samych parametrach wtrysku jak PLA, z wyjątkiem temperatury cylindra wynoszącej 185 °C.

4.4 Metodyka badań napelniaczy lignocelulozowych

4.4.1 Analiza składu chemicznego

Analiza zawartości celulozy, hemiceluloz, ligniny, tłuszczu surowego, produktów ubocznych (substancji rozpuszczalnych w mieszaninie chloroformu z etanolem) i substancji rozpuszczalnych w wodzie została wykonana w formie zlecenia zewnętrznego przez Katedrę Nauk o Drewnie i Ochronie Drewna Instytutu Nauk Drzewnych i Meblarstwa Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie.

Przed analizą wszystkie materiały zostały wysuszone w suszarce próżniowej w 103 °C przez 6 h do stałej wartości masy. Do analiz wykonano po trzy powtórzenia.

Analiza zawartości **tluszczu surowego** została przeprowadzona na próbce o masie ok. 2 g z użyciem chloroformu w aparacie Soxhleta. Proces ekstrakcji trwał przez 10 h, następnie oddestylowano rozpuszczalnik z kolby a kolbę wraz z zawartością wysuszono i zważono. Procentową zawartość tłuszczu surowego w odniesieniu do masy suchej próbki określono na podstawie wzoru (6):

$$A = \frac{100 \times a}{b}, \% \quad (6)$$

Gdzie:

A – zawartość tłuszczu surowego, %

a – masa substancji rozpuszczalnych w chloroformie, g

b – masa bezwzględnie suchej próbki przed ekstrakcją, g

W analogiczny sposób określono zawartość **substancji ubocznych** w mieszaninie chloroformu i etanolu w proporcji wagowej 93:7 [176] (przy czym masa naważki wynosiła 6 - 7 g) oraz **substancji rozpuszczalnych w wodzie** (przy czym masa naważki wynosiła 6 - 7 g a czas ekstrakcji wydłużono do 20 h). Procentową zawartość substancji ubocznych i rozpuszczalnych w wodzie obliczono na podstawie wzoru (7) i (8):

$$U = \frac{100 \times u}{b}, \% \quad (7)$$

Gdzie:

U – zawartość substancji ubocznych, %

u – masa substancji rozpuszczalnych w mieszaninie chloroformu z etanolem, g

b – masa bezwzględnie suchej próbki przed ekstrakcją, g

$$W = \frac{100 \times w}{b}, \% \quad (8)$$

Gdzie:

W – zawartość substancji rozpuszczalnych w wodzie, %

w – masa substancji rozpuszczalnych w wodzie, g

b – masa bezwzględnie suchej próbki przed ekstrakcją, g

Przed oznaczeniem zawartości procentowej składników pierwszorzędowych (celulozy, hemiceluloz i ligniny), próbki zostały wyekstrahowane w mieszaninie chloroformu z etanolem

w stosunku wagowym (93:7), a następnie w wodzie destylowanej według wyżej opisanej metodyki. Następnie próbki zostały wysuszone do stałej masy (103 ± 2 °C prze 6 h).

Zawartość **celulozy** wyznaczono metodą Seiferta w oparciu o normę PN-92/P-50092. W skrócie, metoda ta polega na wygrzaniu 1 g próbki przez 0,5 h w 95 °C w mieszaninie acetyloacetonu, dioksanu oraz 36% kwasu solnego w ilości – 12:4:3 cm³ (ilość odczynników została zwiększona w stosunku do normy PN-92/P-50092). Następnie zawartość przeniesiono na sączek i przemyto kilkukrotnie metanolem i dioksanem. W ostatnim kroku materiał przemyto 40 cm³ eterem etylenowym. Próbkę wysuszono, a zawartość celulozy obliczono według wzoru (9):

$$C = \frac{100 \times c}{b}, \% \quad (9)$$

Gdzie:

C – zawartość celulozy, %

c – masa celulozy, g

b – masa bezwzględnie suchej próbki przed oznaczeniem, g

Zawartość **hemicelulozy** określono na podstawie normy PN-92/P-50092 poprzez różnicę zawartości holocelulozy (hemiceluloza + celuloza) i celulozy. Ok. 1 g materiału zalano 45 ml wody destylowanej i ogrzewano w 78 °C pod chłodnicą zwrotną przez 10 min. Po tym czasie dodano 0,5 g chlorynu sodowego i 6 kropel lodowatego kwasu octowego. Następnie ponownie zaczęto ogrzewać kolbę z materiałem w temperaturze 78 °C przez 1 h. Po 1 h powtórnie dodano do kolby 0,5 g chlorynu sodowego i 6 kropel lodowatego kwasu octowego. Całość ponownie ogrzewano przez 60 min. W przypadku próbki WB, procedurę dodawania chlorynu sodowego lodowatego kwasu octowego powtórzono łącznie dwa razy, dla SP trzy razy, a dla WA jedenaście razy. Następnie mieszaninę ochłodzono i przemyto wodą uzyskania pH = 7. Sączek z materiałem wysuszono do stałej masy. Zawartość hemicelulozy obliczono na podstawie wzoru (10):

$$H = \frac{100 \times h}{b} - C, \% \quad (10)$$

Gdzie:

C – zawartość celulozy, %

H – zawartość hemicelulozy, %

h – masa holocelulozy, g

b – masa bezwzględnie suchej próbki przed oznaczeniem, g

Zawartość **ligniny** określono na podstawie normy PN-92/P-50092. Całkowitą zawartość ligniny stanowi suma zawartości ligniny rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej (po korekcie popiołu) w kwasie siarkowym (VI). Do ok. 1 g próbki dodano 15 ml 72% kwasu siarkowego (VI). Próbkę z kwasem pozostawiono na 2 h w 20 °C, mieszając cyklicznie. Mieszaninę zobojętniono wodą destylowaną (560 ml) do uzyskania stężenia kwasu 3%. Mieszaninę doprowadzono do wrzenia i gotowano przez 4 h. Podczas ochładzania roztworu następuje proces sedymentacji ligniny. Ligninę odsączono oraz pobrano ok. 100 ml przesączu do badań spektrofotometrycznych. Osad ligniny nierozpuszczalnej przemyto gorącą wodą destylowaną aż do obojętnego pH, wysuszono i zważono. Następnie próbki spalono i prażono w 575±25 °C w celu wyznaczenia zawartości popiołu. Przesącz umieszczono w kuwecie kwarcowej i zmierzono absorbancję przy długości fali 205 nm. Roztworem wzorcowym był 3% kwas siarkowy (VI). Wartość absorbancji powinna mieścić się w zakresie 0,2÷0,7.

Całkowita zawartość ligniny obliczono wg poniższego wzoru (11):

$$L = \frac{100 \times l}{b} - \frac{100 \times p}{b} + \frac{C_{kwas} \times V}{b \times 10}, \% \quad (11)$$

Gdzie:

L – zawartość ligniny, %

l – zawartość ligniny nierozpuszczalnej w wodzie, %

p – masa popiołu, g

V – objętość roztworu, ml (575 ml)

b – masa bezwzględnie suchej próbki przed oznaczeniem, g

Gdzie C_{kwas} to stężenie ligniny rozpuszczalnej w kwasie, obliczone ze wzoru (12):

$$C_{kwas} = \frac{Abs}{\epsilon \times l} \quad (12)$$

gdzie:

C_{kwas} – stężenie ligniny rozpuszczalnej w kwasie (mg/cm³)

Abs – absorbancja badanej próbki

ϵ – współczynnik ekstynkcji (110 cm³/(mg×cm))

l – droga jaką pokonuje światło w kuwecie (1 cm)

4.4.2 Analiza spektroskopowa napelniaczy

Budowa chemiczna napelniaczy została przeanalizowana z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (**FTIR**) za pomocą spektrometru Nicolet 6700 firmy Thermo Electrone Corporation. Dane zbierano jako średnia 32 skanów w zakresie długości fali $4000\div400\text{ cm}^{-1}$. Zastosowano manualną korektę linii bazowej. Analizę widm dokonano przy użyciu oprogramowania OMNIC 8.2.0 firmy ThermoFisher Scientific Inc.

4.4.3 Analiza spektroskopowa napelniaczy po procesie modyfikacji

Po procesie modyfikacji, struktura chemiczna napelniaczy oraz sukces reakcji estryfikacji potwierdzony był za pomocą **FTIR** używając parametrów opisanych w 4.4.2. Zastosowano manualną korektę linii bazowej. Próbkę po ekstrakcji w aparacie Soxhleta (bez niezwiązanych OLAs i tłuszczu) poddano analizie intensywności wiązania estrowego. Analizowano absorbancję pików pochodzącego od drgań grupy C=O wiązania estrowego przy długości fali ok. 1730 cm^{-1} w stosunku do pików pochodzącego od drgań rozciągających wiązania C=C od pierścienia aromatycznego ligniny (przy długości fali ok. 1605 cm^{-1} [177]). Od wartości odjęto iloraz pochodzący z widma niemodyfikowanego napelniacza oczyszczonego w takiej samej procedurze z użyciem aparatu Soxhleta według wzoru (13). Analiza miała charakter jakościowy.

$$X_{C=O} = \frac{A_{1730\ 1}}{A_{1605\ 1}} - \frac{A_{1730\ 0}}{A_{1605\ 0}} \quad (13)$$

Gdzie:

$X_{C=O}$ – zawartość wiązań estrowych

A_{1730} – absorbancja drgań grupy C=O wiązania estrowego (0) – przed modyfikacją, (1) – po modyfikacji

A_{1605} - absorbancja drgań wiązania C=C od pierścienia aromatycznego ligniny, (0) – przed modyfikacją, (1) – po modyfikacji

Do określania struktury niezwiązanych OLAs z matrycą lignocelulozy wykorzystano protonową spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR). Pomiary wykonano na urządzeniu Varian NMR System 500 firmy Varian Inc. przy częstotliwości 500 Hz w temperaturze pokojowej. Próbkę wytrząsano przez około 24 h z DMSO- d_6 i filtrowano. Do określenia stopnia polimeryzacji OLAs (DP_{OLA}) wykorzystano wzór (14) bazujący na metodzie grup końcowych:

$$DP_{OLA} = \frac{I_{5,0-5,25} + I_{4,15-4,25}}{I_{4,15-4,25}} \quad (14)$$

Gdzie:

$I_{5,0-5,25}$ – pole powierzchni pików/pików w zakresie 5,0÷5,25 ppm

$I_{4,15-4,25}$ - pole powierzchni pików/pików w zakresie 4,15÷4,25 ppm

Ułamki molowe LAc i LA (X_{LAc} i X_{LA}) zostały wyznaczone na podstawie wzorów (15) i (16) bazujących na metodzie grup końcowych:

$$X_{LAc} = \frac{I_{3,95-4,05}}{I_{5,0-5,25} + I_{4,15-4,25} + I_{3,95-4,05} + I_{4,8-5,0} + 0,5 \cdot I_{5,4-5,5}} \quad (15)$$

$$X_{LA} = \frac{0,5 \cdot I_{5,4-5,5}}{I_{5,0-5,25} + I_{4,15-4,25} + I_{3,95-4,05} + I_{4,8-5,0} + 0,5 \cdot I_{5,4-5,5}} \quad (16)$$

Gdzie:

$I_{3,95-4,05}$ – pole powierzchni pików/pików w zakresie 3,95÷4,05 ppm

$I_{4,8-5,0}$ - pole powierzchni pików/pików w zakresie 4,8÷5,0 ppm

$I_{5,4-5,5}$ – pole powierzchni pików/pików w zakresie 5,4÷5,5 ppm

4.4.4 Analiza rozkładu wielkości cząstek

Wielkość cząstek określono w laserowym analizatorze rozkładu wielkości cząstek Horiba LA-950 z wykorzystaniem metody dyfrakcji światła w zawiesinie. Średnicę obliczano metodą równoważnej kuli o identycznej objętości. Pomiary przeprowadzono w trybie mokrym w dwóch ośrodkach: wodzie (SP i modyfikowana SP) i 2-propanolu (WA, WB, modyfikowane WA i WB). Ze względu za niejednorodność składu chemicznego napełniaczy, podczas pomiarów przyjęto współczynnik rozpraszania światła wynoszący 1,56 (ustalony doświadczalnie dla drewna bielastego sosny [178]). Współczynnik rozpraszania światła dla wody i 2-propanolu wynosił odpowiednio: 1,333 i 1,378.

4.4.5 Analiza mikrostruktury powierzchni cząstek

Mikrostruktura i morfologia powierzchni napełniaczy przeprowadzona była przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) TM3000 firmy Hitachi. Obserwacje przeprowadzone były pod napięciem przyspieszającym 5÷15 kV. Przed obserwacjami, próbki umieszczono na przewodzącej taśmie węglowej i napyłono mieszaniną palladu i złota

z użyciem napyłarki Polaron SC7640 firmy Quorum Technologies Ltd. Podczas napyłania stosowano następujące parametry procesu: 10 mA, 1,5 kV przez 80 s. Uzyskane zdjęcia SEM zostały edytowane w programie ImageJ wersja 1.54j.

4.4.6 Analiza termograwimetryczna

Analiza termograwimetryczna (TGA) przeprowadzona była przy użyciu analizatora termicznego TGA Q500 firmy TA Instruments. Masa próbek wynosiła ok 8÷10 mg. Próbki umieszczono w szalce aluminiowej i ogrzewano z prędkością 10 °C/min w atmosferze azotu od temperatury pokojowej do 830 °C.

4.5 Metody badań biokompozytów

4.5.1 Analiza mikrostruktury biokompozytów

Analiza mikrostruktury biokompozytów była przeprowadzona z użyciem SEM zgodnie z metodyką opisaną w 4.4.5. Analizie poddano kruchy przełom próbki powstały w wyniku zanurzenia w ciekłym azocie na ok. 30 min i następującego po nim natychmiastowym przełamaniem próbki.

4.5.2 Analiza właściwości termicznych

Analiza TGA biokompozytów była wykonana według metodyki opisanej w 4.4.6 w celu poznania charakterystyki procesu degradacji biokompozytów.

Różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia DSC Q1000 firmy TA Instruments w celu poznania temperatury przemian fazowych i wpływu modyfikacji na ich wartości. Próbki o masie 5÷10 mg umieszczono w hermetycznym aluminiowym naczynku. Analiza obejmowała 3 cykle: grzanie z prędkością 10 °C/min od -80 do 190 °C (I cykl); chłodzenie z prędkością 5 °C/min od 190 do -80 °C i ponowne grzanie z prędkością 10 °C/min od -80 do 190 °C (II cykl). X_c i $X_{c\max}$ PLA i PHBV został obliczony na podstawie wzoru (17):

$$X_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) \times 100}{\Delta H_m^0}, \% \quad (17)$$

Gdzie:

X_c – stopień krystaliczności, %

ΔH_m - entalpia topnienia wyznaczona na podstawie krzywej DSC (I cykl), J/g

ΔH_{cc} – entalpia zimnej krystalizacji wyznaczona na podstawie krzywej DSC (I cykl), J/g

ΔH_m^0 - teoretyczna entalpia topnienia 100% krystalicznego PLA i PHBV wynosząca odpowiednio 93,6 J/g [179] i 146 J/g [180]

ω_{tw} – ułamek wagowy tworzywa w biokompozycie.

W celu wyznaczenia maksymalnego stopnia krystaliczności ($X_{c\ max}$), we wzorze (17) $\Delta H_{cc} = 0$; ΔH_m została wyznaczona na podstawie krzywej DSC z II cyklu grzania.

Kinetyka krystalizacji została określona na podstawie krystalizacji izotermicznej prowadzonej z użyciem DSC. Metoda ta pozwala na określenie szybkości krystalizacji pierwotnej [181]. Przeprowadzono następujący eksperyment: próbkę o masie ok. 5÷6 mg podgrzano do 190 °C z prędkością 40 °C/min i pozostawiono w tej temperaturze przez 3 min w celu całkowitego stopienia fazy krystalicznej i usunięcia historii termicznej. Następnie próbkę schłodzono z prędkością 40 °C/min do zadanej temperatury krystalizacji i pozostawiono przez 60 min. W ostatnim kroku próbka została podgrzana do temperatury 190 °C w tempie 40 °C/min. Przeprowadzony eksperyment pozwala na analizę kinetyki krystalizacji w oparciu o model i równanie Avrami'ego (Avrami'ego-Evans'a) [182]. Otrzymane dane pozwoliły na wyznaczenie względnego stopnia krystaliczności ($X(t)$) według następującego wzoru (18):

$$X(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt} \quad (18)$$

Gdzie:

$X(t)$ - względny wagowy stopień krystaliczności

dH/dt – strumień ciepła przemiany

0, t i ∞ - odpowiednio początek, dowolny moment i koniec krystalizacji.

Teoria krystalizacji zakłada uzyskanie względnego objętościowego stopnia krystaliczności. W obliczeniach zastosowano często używane przybliżenie, że gęstość fazy amorficznej i krystalicznej są równe sobie [182].

Zgodnie z równaniem Avrami'ego, zmianę względnego stopnia krystaliczności w trakcie izotermicznej krystalizacji polimerów można opisać zgodnie z poniższym wzorem (19):

$$1 - X(t) = e^{-kt^n} \quad (19)$$

Gdzie:

t – czas krystalizacji izotermicznej

n – wykładnik Avrami'ego

k – współczynnik szybkości krystalizacji.

Aby wyznaczyć współczynnik szybkości krystalizacji oraz wykładnik Avrami'ego, powyższy wzór można zapisać w postaci funkcji liniowej [134], [181] według wzoru (20):

$$\log [-\ln(1 - X(t))] = n \log t + \log k \quad (20)$$

Wartości n i k mogą zostać wyznaczone z powyższego równania poprzez dopasowanie funkcji liniowej $\log[-\ln(1-X(t))] = f(\log t)$ i wyznaczenie współczynnika kierunkowego i wyrazu wolnego funkcji liniowej.

Połówkowy czas krystalizacji ($t_{1/2}$), czyli czas potrzebny do osiągnięcia 50% względnego stopnia krystaliczności, został wyznaczony na podstawie poniższego wzoru [183] (21):

$$t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n} \quad (21)$$

Struktura krystalitów po izotermicznej krystalizacji została scharakteryzowana z użyciem mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym (**POM**). Początkowo, na ultramikrotomie Leica EM UC7 w komorze niskotemperaturowej wycięto próbkę o grubości 80 nm za pomocą noża szklanego, z której przygotowano preparat mikroskopowy z użyciem kropli olejku immersyjnego. Preparat poddano procedurze termicznej takiej samej jak w przypadku krystalizacji izotermicznej z użyciem DSC. Obserwacje prowadzono z użyciem mikroskopu optycznego PZO Biolar ze stolikiem grzewczym w powiększeniu x10. Zdjęcia wykonano przy użyciu kamery cyfrowej Retiga 4000R marki QImaging®. Zdjęcia zostały edytowane w programie ImageJ wersja 1.54j. Średnica sferolitów została wyznaczona poprzez wyznaczenie średnicy okręgu opisanego na sferolicie w programie ImageJ wersja 1.54j na podstawie średniej z 10-15 pomiarów.

4.5.3 Analiza właściwości reologicznych

Pomiary względnej lepkości (ang. relative melt viscosity) przeprowadzono z użyciem mini-wytlaczarki Haake MiniLab II od Thermo Fisher Scientific, wykorzystując dwa czujniki ciśnienia umieszczone w kanale zwrotnym. Pomiary prowadzone były przez 20 min (plus 3 min załadunku mieszaniny do cylindra) w 170 °C przy obrotach ślimaków (tryb współbieżny) 25 obr/min w układzie zamkniętym, podczas wytwarzania biokompozytów o kształcie profili

cyldrycznych opisanych w 4.3. Dane analizowano za pomocą oprogramowania PolySoft 2.40.

Właściwości reologiczne biokompozytów określono z użyciem oscylacyjnego reometru ARES od TA Instruments w trybie równoległych płytek. Próbki w kształcie krążka o średnicy 25 mm i grubości 1 mm uformowano metodą wtryskową. W pierwszej kolejności, w celu określenia granicy liniowego obszaru lepkośćowego wykonano test przemiatania amplitudy. Następnie przeprowadzono test przemiatania częstotliwości w temperaturze 170 °C (dla osnowy PLA) lub 180 °C (dla osnowy PHBV) od 0,1 do 80 Hz przy wartości 1% odkształcenia.

4.5.4 Chłonność wody biokompozytów

Absorpcję wody przez biokompozyty przeprowadzono metodą opisaną w pracy X. Li i współ. [184]. W skrócie, próbki do badań o wymiarach 13 x 20 x 2 mm wysuszono, zważono i umieszczono w wodzie destylowanej na 24 h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie próbki osuszono z użyciem papieru z nadmiaru wody, następnie ponownie zważono. Wyniki przedstawiono jako średnią z trzech próbek zgodnie ze wzorem (22):

$$W = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100, \% \quad (22)$$

Gdzie:

W – chłonność wody po 24 h w wodzie destylowanej, %

M₀ – masa próbki przed zanurzeniem w wodzie destylowanej, g

M₁ – masa próbki po zanurzeniu w wodzie destylowanej, g

4.5.5 Właściwości dynamiczno-mechaniczne i mechaniczne

Dynamiczno – mechaniczna analiza termiczna (DMA) biokompozytów została przeprowadzona przy pomocy analizatora mechanicznego DMA Q800 firmy TA Instruments. Próbki do badań o szerokości 10 mm i grubości 1 mm zostały uformowane metodą wtryskową. Do badań wykorzystano uchwyt mocujący typu *single cantilever* (zginanie z pojedynczym mocowaniem). Próbka była grzana od 0 °C (dla PLA i jego biokompozytów) lub -20 °C (dla PHBV i jego biokompozytów) do 130 °C z prędkością 3 °C/min przy odkształceniu 0,1% i stałej częstotliwości wynoszącej 1 Hz.

Oprogramowanie Universal Analysis 2000 w wersji 4.7 a od TA Instruments wykorzystano do analizy danych TGA, DSC i DMA.

Właściwości mechaniczne profilu o przekroju cylindrycznym (średnica ok. 1, 5 mm) wytworzonego w procesie wytłaczania zostały wyznaczone na podstawie próby statycznego rozciągania z użyciem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Instron 5566. Profile cylindryczne pocięto na próbki o długości 80 mm i zważono w celu określenia współczynnika tex. Szybkość badania wynosiła 20 mm/min. Baza pomiarowa wynosiła 20 mm. Przekrój poprzeczny określono jako masę liniową (tex). Aby zmienić jednostkę na MPa, wynik otrzymany w jednostce N/tex pomnożono przez 900. Pomiary wykonano na co najmniej 15 próbkach.

Właściwości mechaniczne biokompozytów w postaci znormalizowanych kształtek pomiarowych określono na podstawie statycznej próby rozciągania z użyciem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej ProLine Z005 firmy Zwick Roel Group. Wiosełka (typ 5A według normy PN-EN ISO 527-2) zostały uformowane metodą wtryskową. Rozciąganie przeprowadzono przy prędkości rozciągania 20 mm/min z początkową siłą 0,1 N.

Ze względu na nieużywanie ekstensometru podczas badań wytrzymałościowych, moduł Younga nie został wyznaczony.

4.5.6 Analiza stopnia rozdrobnienia w próbie symulowanego kompostowania w skali laboratoryjnej

Analiza stopnia dezintegracji próbek pozwoliła na ocenę kompostowalności wytworzonych materiałów. Test wykonany był w oparciu o normę ISO 20200:215 „*Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test*” [185]. Test polegał na umieszczeniu próbek w przygotowanym kompoście syntetycznym na czas 30, 60 i 90 dni w podwyższonej temperaturze.

Próbki do testu przygotowano przy użyciu prasy hydraulicznej wykonanej na zamówienie przez firmę Elbit Firma Innowacyjno – Wdrożeniowa. Około 0,8 g biokompozytu sprasowano w formie o wymiarach 25 x 25 x 1 mm. Biokompozyt został uprzednio wysuszony w 60 °C w suszarce próżniowej przez okres ok. 24 h. Próbki były prasowane 2-stopniowo: prasowanie wstępne z siłą 25 kN przez 15 s i 50% prędkości maszyny. Następnie siłę wstępną odpuszczono i przyłożono 100 kN przez 45 s z prędkością 90% prędkości maksymalnej. Prasowanie przeprowadzono w temperaturze 175 °C. Przed analizą próbki ponownie wysuszono w temperaturze 40 °C przez ok. 12 h i zważono.

Kompost syntetyczny przygotowany na bazie trocin, karmy dla królika (zawierający lucernę), torfu kwasowego, mąki kukurydzianej, sacharozy, oleju kukurydzianego i mocznika

w proporcji masowej odpowiednio: 40:30:10:10:5:4:1. Następnie suche składniki kompostu zmieszano z wodą destylowaną tak, aby jej zawartość wynosiła 55% mas.

Mokry kompost (ok. 110 g) umieszczono w pojemnikach (reaktorach) z pokrywką o wymiarach 136 x 87 x 55 mm z dwoma otworami zapewniającymi stały przepływ powietrza. Masa mokrego kompostu i wymiary reaktora różniły się od tych ustalonych w normie, jednak udział masy próbki ($0,5 \pm 2\%$) w mokrym kompoście został zachowany. Próbkę umieszczano w centrum reaktora. Reaktory zostały umieszczone w suszarce laboratoryjnej z wymuszonym obiegiem powietrza w temperaturze 58 °C. Wykonano próbę kompostowania z użyciem 3 próbek z każdego z materiałów.

Miejsca reaktorów w suszarce były regularnie zmieniane (codziennie (pon-pt) do 60 dni; 2 razy w tygodniu od 60 do 90 dni) w celu równomiernego parowania wody i oddziaływania temperatury. W trakcie trwania procesu, wykonywano następujące czynności w określonych dniach według wyżej wymienionej normy (Tabela 7).

Tabela 7 Czynności podczas symulowanego procesu kompostowania w skali laboratoryjnej według normy ISO 20200:215 [185]

Czas od rozpoczęcia procesu, dni	Czynności
0	Rozpoczęcie procesu
1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 14	Zważenie reaktora i dodanie wody do początkowej masy kompostu mokrego. Mieszanie kompostu.
8, 10, 16, 18, 21, 23, 25*, 28	Zważenie reaktora i dodanie wody do początkowej masy kompostu mokrego.
30, 45 i od 30 do 60, dwa razy w tygodniu	Zważenie reaktora i dodanie wody do 80% początkowej masy kompostu mokrego. Mieszanie kompostu.
Od 60 do 90, dwa razy w tygodniu	Zważenie reaktora i dodanie wody do 70% początkowej masy kompostu mokrego. Mieszanie kompostu.

**dzień ten został pominięty z powodu dnia wolnego na PW (zamknięcie Wydziału)*

Po czasie 30, 60, 90 dni odpowiednie reaktory zostawały wyjęte z suszarki, otworzone i umieszczone w suszarce w 60 °C w celu odparowania wody. Następnie kompost przesiano przez sita 10, 5 i 2 mm (gdy było to konieczne). Elementy próbek testowych >2 mm zostały zebrane i oczyszczone z resztek kompostu za pomocą tryskawki z wodą destylowaną. Cały proces przeprowadzono niezwykle ostrożnie tak, aby nie spowodować mechanicznej dezintegracji materiałów. Próbki wysuszono w 40 °C w suszarce próżniowej przez kilkadziesiąt dni. Stopień dezintegracji próbki obliczono według wzoru (23):

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i} \times 100, \% \quad (23)$$

Gdzie:

D – stopień dezintegracji, %

m_i – masa próbki przed kompostowaniem, g

m_r – masa próbki po kompostowaniu, g

Próbki po 0, 30, 60 i 90 dniach zostały przebadane z użyciem metod mikroskopowych oraz została określona ich masa cząsteczkowa.

Analiza mikrostruktury biokompozytów została przeprowadzona przy użyciu **mikroskopii cyfrowej**. Do tego celu wykorzystano mikroskop cyfrowy marki KEYENCE model VHX-970F. Obserwacji poddano powierzchnie próbek.

Analiza mikrostruktury biokompozytów była przeprowadzona z użyciem **SEM** zgodnie z metodyką opisaną w 4.4.5. Obserwacji poddano powierzchnie próbek (próbki nie były łamane w ciekłym azocie).

Analizie poddano zmianę masy cząsteczkowej w szczycie pików (M_p) próbek po 0, 30, 60 i 90 dniach analizy stopnia dezintegracji. Do tego celu użyto chromatografii żelowej (ang. *Gel Permeation Chromatography*, **GPC**) Viscotek (Malvern Instruments) GPCmax z modułem Triple Detector TDA 305 (RI, IV, LS) i żelową kolumnę DVB-Jordi z mieszanym złożem. Pomiarów zostały wykonane w oparciu o kalibrację z wzorcem PS. Badanie przeprowadzono w chlorku metylenu jako eluencie w temperaturze 30 °C przy szybkości przepływu 1,0 ml/min. W tym celu, ok. 2 mg biokompozytu rozpuszczono w 1,5 ml chlorku metylenu (z 0,5% dodatkiem chloroformu pełniącego funkcję wewnętrznego wzorca) i wytrząsano przez ok. 12 h. Po tym czasie zawartość przefiltrowano i poddano analizie.

5 Wyniki badań i ich analiza

Badania materiałów rozpoczęto od określenia składu chemicznego i charakterystyki spektroskopowej napelniaczy. Następnie scharakteryzowane materiały zostały poddane modyfikacji chemicznej. Potwierdzono sukces modyfikacji z użyciem LAc i zdefiniowano optymalne parametry reakcji na podstawie badań FTIR i ^1H NMR. W kolejnym kroku przeprowadzono modyfikację chemiczną napelniaczy w powiększonej skali oraz powtórnie scharakteryzowano je po tym procesie. Badania wytworzonych biokompozytów na bazie modyfikowanych napelniaczy miały na celu porównanie ich właściwości z biokompozytami na bazie niemodyfikowanych napelniaczy i czystych osnów. Celem tych badań było określenie właściwości mechanicznych, termicznych i fizycznych kompozytów z modyfikowanymi napelniającami i ich przydatności do zastosowania jako materiał biodegradowalny, np. do celów opakowaniowych. Zwieńczeniem badań był test dezintegracji biokompozytów w warunkach symulowanego kompostowania.

5.1 Badania napelniaczy przed modyfikacją chemiczną

WA, WB i SP scharakteryzowano z użyciem metod spektroskopowych i określono ich skład chemiczny metodami chemicznymi. Napelniacze zostały wyselekcjonowane na podstawie poniższych badań oraz przeglądu literaturowego podsumowanego w Tabeli 6.

5.1.1 Analiza składu chemicznego

Jak wspomniano w sekcji 2.1.2, skład chemiczny ma decydujący wpływ na wszelkie właściwości napelniaczy lignocelulozowych. Zawartość celulozy, jej stopień krystaliczności i DP wpływają na właściwości termiczne, mechaniczne, rozpuszczalność i degradowalność materiałów lignocelulozowych [18]. Wysoka zawartość hemiceluloz i amorficznej celulozy ma znaczący wpływ na absorpcje wody, a co za tym idzie, możliwość pęcznienia biokompozytów na ich bazie. Wysoka zawartość ligniny wpływa na stabilność termiczną lignocelulozy. W kontekście modyfikacji chemicznej, ważna jest ilość grup hydroksylowych zdolnych do estryfikacji. Grupy hydroksylowe zawarte w celulozie amorficznej i hemicelulozach są najbardziej podatne na modyfikację ze względu na ich dostępność [15]. Lignina również może ulegać modyfikacji, choć posiada niewielki udział grup hydroksylowych w swojej strukturze. Zawartość składników pierwszo i drugorzędowych obliczono na podstawie wzorów (6)-(12) i przedstawiono w Tabeli 8. Skład chemiczny napelniacza WA został uprzednio opublikowany

w związku z innymi prac Zespołu, jednak został wyznaczony tymi samymi metodami co pozostałe napelniacze.

Tabela 8 Skład chemiczny użytych napelniaczy

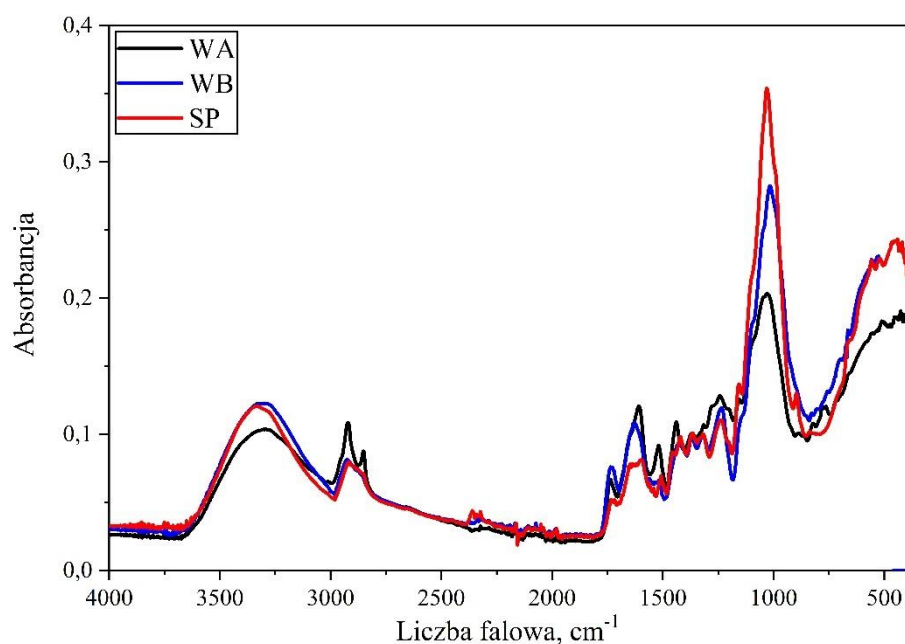
Napelniaz	Zawartość, %					
	Celuloza	Hemicelulozy	Lignina	Substancje rozpuszczalne w wodzie	Tłuszcz surowy	Substancje uboczne
WA [174]	20,6±0,2	21,7±0,5	58,0±0,5	21,7	7,3±0,1	8,7±0,0
WB	30,9±0,7	36,5±1,4	6,6±0,6	28,9±0,4	bd	3,0±0,1
SP	42,9±0,5	37,1±1,0	12,7±0,8	8,4±0,1	bd	2,2±0,0

Pochodzenie, jak i skład chemiczny napelniaczy użytych w niniejszej pracy znacząco różni się od siebie. Zawartość celulozy kształtuje się na poziomie 20÷40%, gdzie najniższą wartością charakteryzuje się WA (20,6±0,2%), z kolei WB posiada 30,9±0,7% celulozy. Najwyższa zawartość celulozy charakteryzuje SP, z wartością 42,9±0,5%. Zawartość celulozy w tych napelniaczach jest znacznie niższa od zawartości we włóknach łykowych (len, konopie, itp.), które kształtują się w granicach 60±70%. Dodatkowo, stopień krystaliczności celulozy włókien łykowatych jest wysoki (50±90%), co przyczynia się do lepszych właściwości wzmacniających tych materiałów [26]. Porównywalną zawartość celulozy możemy znaleźć w trawach (25÷40%), łuskach ryżowych (28,7÷35,6%) czy wyłokach trzciny cukrowej (25÷45%) [29]. Zawartość hemiceluloz kształtuje się na podobnym poziomie co zawartość celulozy i jest to wartość zbliżona do wielu włókien naturalnych. Zawartość hemiceluloz w SP wynosząca 37,1±1,0% jest relatywnie wysoka niż dane przedstawione w literaturze (23,0÷25,9% [29]; 20÷30% [43]), podczas gdy ich zawartość w WB oznaczona w pracy jest spójna z danymi literaturowymi (25÷36% [41]). Znaczną zawartość hemiceluloz (powyżej >35%) można zaobserwować w łuskach słonecznika (37,3±0,2% [125]), włóknie alfa [25] czy łupinach migdałów [186]. Zawartość ligniny w WA jest wyraźnie większa niż w większości materiałów lignocelulozowych. Najwyższe wartości odnotowano dla włókna kokosowego (45%) [25], czy orzecha laskowego 38,7±0,24% [187] i wyłokach czarnej porzeczki: 59,3% [36]. W przypadku większości materiałów lignocelulozowych, zawartość ligniny nie przekracza 20% [25], [117], [188]. Prawdopodobną przyczyną bardzo wysokiej zawartości ligniny w WA jest znaczna liczba nasion w owocach aronii, które zawierają dużą ilość ligniny. Wysoka zawartość ligniny może sprzyjać stosowaniu podwyższonej temperatury modyfikacji chemicznej, gdyż pełni ona funkcję ochronną, antyutleniającą [189].

Substancje rozpuszczalne w wodzie to głównie garbniki roślinne (taniny). Garbniki roślinne są naturalnymi materiałami polifenolowymi, składającymi się głównie z powtarzających się jednostek flawan-3-olu jak i mniejszych frakcji polisacharydów [190]. Najwyższą zawartością tanin charakteryzują się WB ($28,9 \pm 0,4\%$), z kolei najniższą SP ($8,4 \pm 0,1\%$). Dla przykładu, zawartość tanin w korach: akacji srebrzystej, w krzewie mimosa tenuiflora i sosny kalifornijskiej, wynosi odpowiednio 17,2, 42,5 i 20% [190]. Substancje uboczne to głównie tłuszcz surowy i inne składniki rozpuszczalne w mieszaninie chloroform-etanol, jak woski i inne składniki oleiste. Największa zawartość tłuszczu surowego jak i składników ubocznych znajduje się w WA, natomiast WB i SP charakteryzują się ich niewielką zawartością. Warto również zauważyć, że suma składników pierwszorzędowych WB nie jest zbliżona do 100%. Pozostała wartość (ok. 26%) prawdopodobnie pochodzi od pektyn i białek, których ilość według doniesień literaturowych wynosi odpowiednio $20 \div 25\%$ i $10 \div 15\%$ [41], a w niniejszej pracy nie były oznaczane.

5.1.2 Analiza spektroskopowa napelniaczy

Widma FTIR napelniaczy WA, WB i SP przed modyfikacją przedstawia Rysunek 25. Przyporządkowanie charakterystycznych ugrupowań/wiązań chemicznych obecnych w strukturze napelniaczy do odpowiednich pasm prezentuje Tabela 9. Charakterystyka widm i występowanie pasm są zbliżone pomiędzy trzema badanymi napelniaczami lignocelulozowymi. Ze względu na występowanie podobnych wiązań w strukturze celulozy, hemiceluloz i ligniny, wiele pików nachodzi na siebie, tworząc szerokie pasma. Widma różnią się od siebie intensywnością pików, wynikającą z różnej zawartości składników pierwszorzędowych. Przykładowo, pasma przy liczbie falowej ok. 1605 i 1518 cm^{-1} dla WA charakteryzują się największą absorbancją, co koresponduje z wysoką zawartością ligniny określoną metodami chemicznymi w 5.1.1. Podobną zależność możemy zauważyć w intensywności pasma przy 1030 cm^{-1} SP, odpowiadającej drganiom pierścienia piranozy w celulozie, której jest najwięcej w SP.



Rysunek 25 Widma FTIR napelniaczy WA, WB i SP

Tabela 9 Przypisanie wybranych pasm w analizie FTIR napelniaczy WA, WB i SP do charakterystycznych grup chemicznych; na podstawie [191], [192]

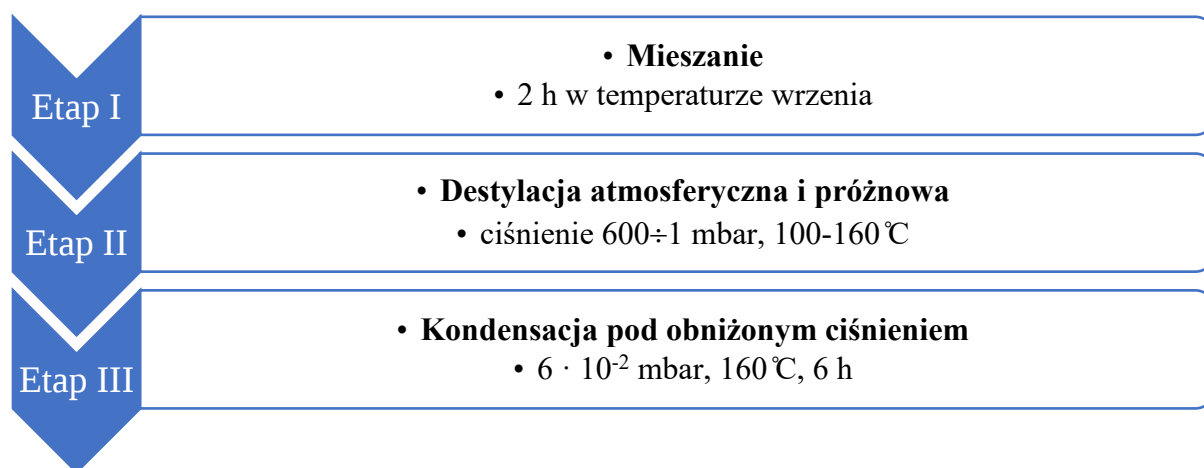
Liczba falowa, cm ⁻¹	Rodzaj wiązania	Pochodzenie
Ok. 3200	O-H rozciągające	Lignina, celuloza, hemicelulozy
Ok. 2920; 2850	C-H rozciągające	Lignina, celuloza, hemicelulozy
Ok. 1730	C=O rozciągające	Hemicelulozy, tłuszcze
Ok. 1605; 1518	C=C wibracje pierścienia aromatycznego	Lignina
Ok. 1440	O-H zginające w płaszczyźnie	Celuloza, hemicelulozy, lignina
Ok. 1245	C-C rozciągające pierścienia guacylu	Lignina
Ok. 1030	C-O-C wibracje pierścienia piranozy	Celuloza

5.2 Chemiczna modyfikacja napelniaczy lignocelulozowych metodą polimeryzacji kondensacyjnej w małej skali

Chemiczną modyfikację napelniacza lignocelulozowego zaproponowaną w ramach rozprawy rozpoczęto od parametryzacji procesu chemicznej modyfikacji z użyciem LAc w małej skali. Dobrano optymalne parametry: stężenia i rodzaju LAc oraz temperatury kondensacji.

Pierwszym z modyfikowanych parametrów było stężenie (stosunek) LAc do napelniacza lignocelulozowego. Do tego etapu wykorzystano WA w rozmiarze cząstek 125-

200 μm . Celem tego było określenie optymalnego stężenia LAc do dalszej modyfikacji. Z racji wodnego środowiska modyfikacji, napełniacze lignocelulozowe nie były suszone bezpośrednio przed modyfikacją. Przebieg reakcji składał się z kilku etapów opisanych w 4.2.1. W pierwszym, mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze wrzenia z użyciem mieszadła mechanicznego. Ten etap miał na celu wymieszanie substratów i przeniknięcie LAc w mikrostrukturę WA. Następnie usuwano wodę znajdującą się w układzie, stosując proces destylacji atmosferycznej i pod obniżonym ciśnieniem. Etap ten przeprowadzono przez czas potrzebny na destylację tzw. wody roztworowej wprowadzonej do układu. W momencie zatrzymywania się mieszadła w wyniku zbrylania się materiału związanego z destylacją wody, przerywano mieszanie. W trzecim etapie przeprowadzono kondensację pod obniżonym ciśnieniem, w której następuje docelowa reakcja estryfikacji lignocelulozy z równoległą kondensacją LAc. Wizualizację przeprowadzonych etapów przedstawiono na Rysunek 26, a szczegółowe parametry reakcji przedstawiono w Tabela 10.



Rysunek 26 Schemat reakcji modyfikacji z użyciem LAc w celu parametryzacji warunków procesu

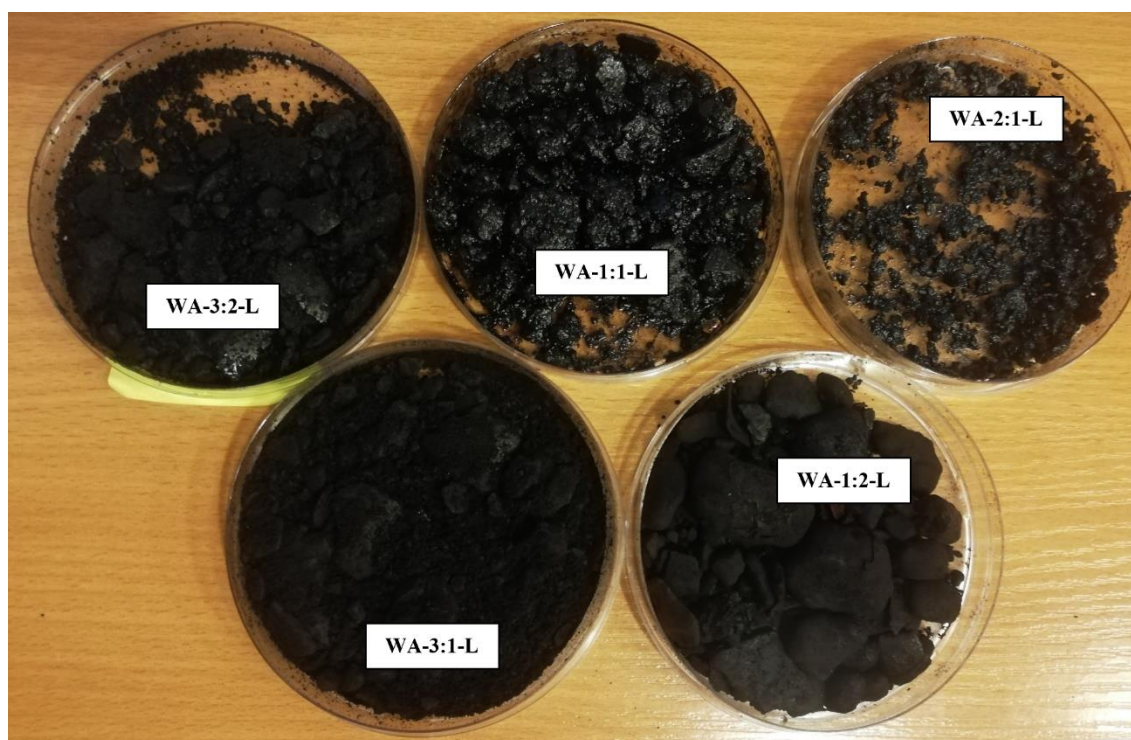
Badania rozpoczęto od pierwszych pięciu eksperymentów przedstawionych na Rysunek 27. Podczas pracy napotkano trudności związane ze zbrylaniem się napełniacza (co widoczne jest na Rysunek 27), co powodowało chwilowe zatrzymanie mieszania i osadzanie zbrylonego materiału na ściankach kolby reakcyjnej. W kilku przypadkach produkty zostały zanieczyszczone parafiną używaną w przewodnicy mieszadła mechanicznego. Warto również zauważyć zmianę koloru WA z fioletowego na ciemno-fioletowy. Może być to spowodowane samą obecnością LAc i OLAs w strukturze WA, jak i również możliwą częściową degradacją termiczną najmniej odpornych termicznie składników lignocelulozy. Zmianę koloru z białej

(bakteryjna celuloza i celuloza) na brązową po modyfikacji LAc lub LA również zaobserwowali inni naukowcy [160], [163].

Tabela 10 Parametry modyfikacji WA o rozmiarze cząstek 125-200 μm w małej skali z użyciem LAc

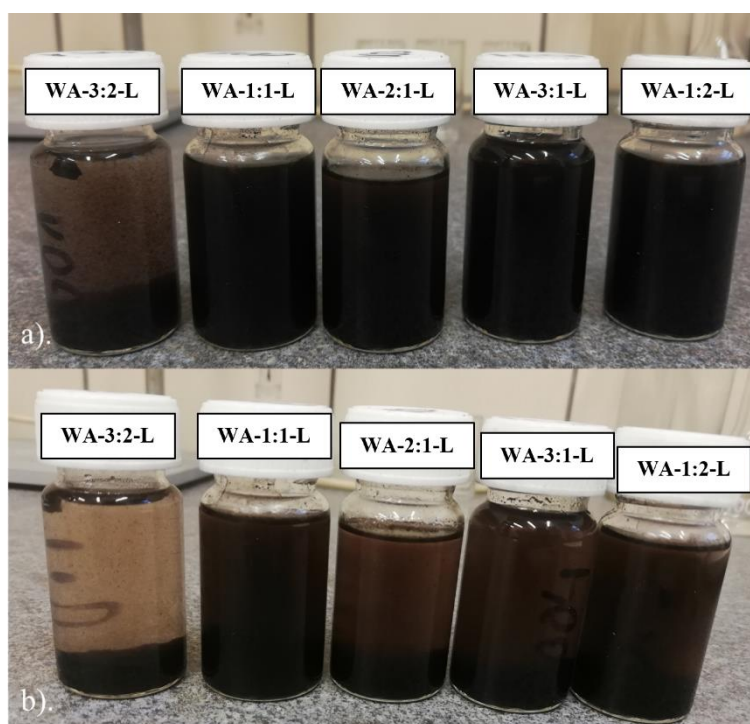
Lp.	Nazwa próbki	Rodzaj (izomer) LAc	Stosunek masowy napelniaz : LAc	Temperatura reakcji, °C
1	WA-3:2-L	L-	3:2	160
2	WA-1:1-L	L-	1:1	160
3	WA-2:1-L	L-	2:1	160
4	WA-3:1-L	L-	3:1	160
5	WA-1:2-L	L-	1:2	160
6	WA-1:1-DL	DL-	1:1	160
7	WA-2:1-DL	DL-	2:1	160
8	WA-1:5-DL	DL-	1:5	160
9	WA-1:1-L-120	L-	1:1	120
10	WA-1:1-L-140	L-	1:1	140

Uwagi: jako katalizator stosowano 150 ppm (na masę substratów) SnCl_2 , sumaryczna ilość wody – 70 ml (woda zawarta w napelniaczu + woda z roztworu LAc + rozpuszczalnik), czas kondensacji 6 godzin.



Rysunek 27 Zdjęcie modyfikowanych WA w zmiennym stężeniu LAc

W celu potwierdzenia zajścia reakcji estyfikacji, produkty zostały oczyszczone z wolnych OLAs i nieprzereagowanego LAc. Produkty zostały rozdrobnione z użyciem młódkarza. Produkty incydentalnie zanieczyszczone parafiną stanowiącą uszczelniacz i smar w prowadnicy mieszadła mechanicznego (WA-1:1-L i WA-2:1-L) zastały przemyte z użyciem heksanu. W kolejnym kroku wszystkie produkty zostały obmyte z użyciem chlorku metylenu do całkowitego wymycia OLAs i LAc. Zachowanie obmytego materiału w chlorku metylenu po 1,5 h wytrząsania w tym ośrodku po czasie: 0 i 15 min przedstawia Rysunek 28. Można zauważyć, że modyfikowane produkty różnią się w tworzeniu stabilnej zawiesiny. Najmniej stabilną suspensją w czasie wykazuje próbka WA-3:2-L i WA-2:1-L. Najstabilniejszą suspensję w czasie, wydaje się osiągnąć w przypadku WA-1:1-L. Przyczyną tego zjawiska jest obecność łańcuchów OLAs połączonych wiązaniami kowalencyjnymi z grupami hydroksylowymi na powierzchni materiału, OLAs wykazują bardzo dobrą rozpuszczalność w medium (chlorek metylenu) zwiększając stabilność zawiesiny na bazie lignocelulozy w tym rozpuszczalniku [159], [161].



Rysunek 28 Produkty modyfikacji WA po wytrząsaniu 1,5 h (ośrodek: chlorek metylenu); a) po 0 min, b) po 15 min

5.2.1 Analiza spektroskopowa napelniaczy modyfikowanych w małej skali

Optimalizacja stosunku masowego napelniacz : LAc i rodzaju LAc z użyciem FTIR

Jakościową metodą określającą wydajność reakcji była analiza intensywności pasma pochodzącego od wiązania estrowego (ok. 1730 cm^{-1}). Metoda ta posłużyła do wytypowania najlepszego stosunku masowego napelniacz : LAc do dalszych modyfikacji zgodnie ze współczynnikiem obliczonym na podstawie równania (13), określającym zawartość wiązań estrowych $X_{C=O}$. Analizie z użyciem FTIR poddano oczyszczone próbki przygotowane w małej skali (Tabela 10, Lp. 1-7). Wyniki przedstawiono w Tabeli 11 i Rysunek 29.

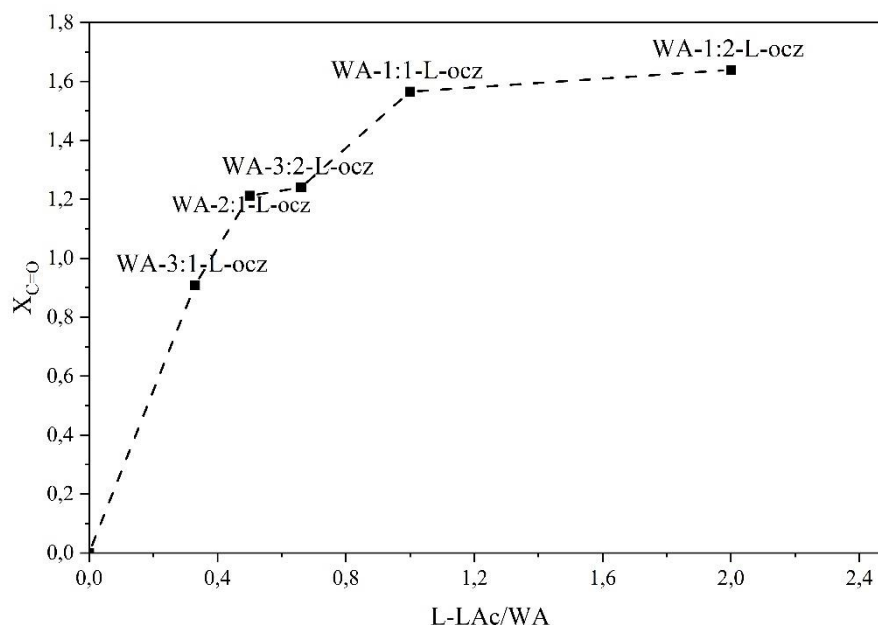
Wraz ze zwiększeniem ilości L-LAc (Rysunek 29) $X_{C=O}$ wzrasta, jednak krzywa ma charakter logarytmiczny. Powoduje to zbliżone wartości $X_{C=O}$ proporcji 1:1 i 1:2. Największy współczynnik $X_{C=O}$ charakteryzuje próbkę WA-1:2-L-ocz, wynoszący 1,639. Z ekonomicznego punktu widzenia (użycie mniejszej ilości LAc), korzystną proporcją wydaje się jednak 1:1 ze współczynnikiem $X_{C=O}$ na poziomie 1,565. Drugą wybraną proporcją jest 2:1, uzasadnione podobnymi wyborami co 1:1 (w porównaniu do 3:2).

Tabela 11 Analiza wiązania estrowego z użyciem FTIR

Lp.	Próbka	$X_{C=O}$
<i>L-LAc</i>		
1	WA-3:2-L-ocz	1,240
2	WA-1:1-L-ocz	1,565
3	WA-2:1-L-ocz	1,212
4	WA-3:1-L-ocz	0,909
5	WA-1:2-L-ocz	1,639
<i>DL-LAc</i>		
6	WA-1:1-DL-ocz	1,541
7	WA-2:1-DL-ocz	1,210
8	WA-1:5-DL-ocz	1,411

W kolejnym etapie wykonano syntezę z użyciem DL-LAc przy wyżej wybranych proporcjach (1:1, 2:1) w stosunku do WA. Analizując modyfikowane napelniacze można zauważyć, że przy tych samych proporcjach LAc osiągany jest podobny współczynnik $X_{C=O}$, niezależnie od użytego rodzaju kwasu. Sugeruje to, że stereoizomeria LAc nie wpływa na przebieg reakcji z WA i tym samym na stopień estryfikacji napelniacza. Dlatego ze względów ekonomicznych, do dalszych badań wytypowano DL-LAc (mieszanina racemiczna jest tańsza niż stereoizomer). W toku dalszych badań zauważono, że pięciokrotne zwiększenie ilości DL-LAc powoduje obniżenie współczynnika $X_{C=O}$ do wartości 1,411. Prawdopodobnie oznacza to, że nadmiar racemicznego LAc ulega kondensacji do wolnych OLAs zamiast wbudowywać się

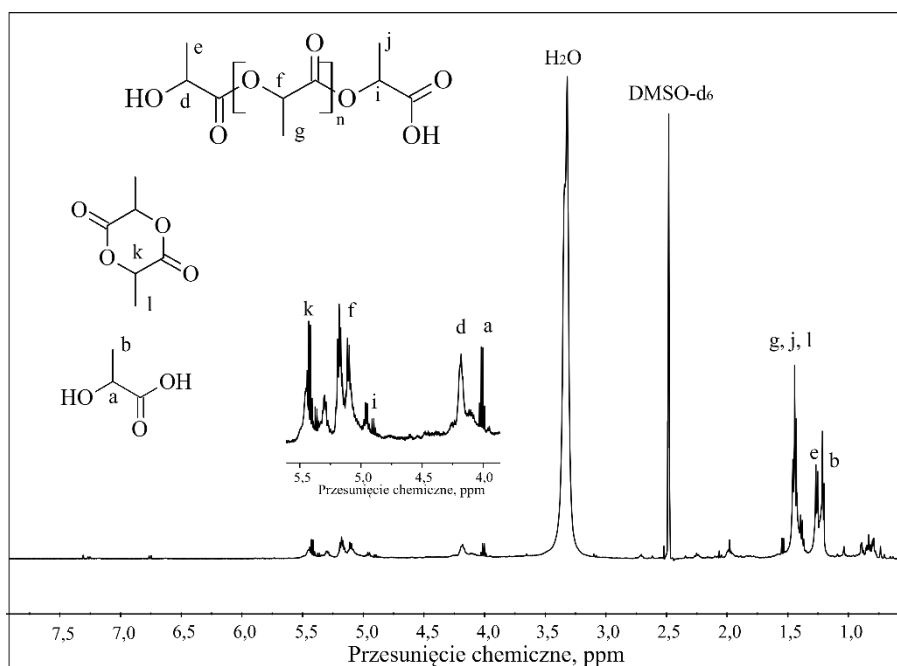
w strukturę napętniacza poprzez wiązanie estrowe, z powodu maksymalnego obsadzenia grup hydroksylowych.



Rysunek 29 Współczynnik $X_{C=O}$ w funkcji zawartości L-LAc

Optimalizacja temperatury reakcji w małej skali na podstawie analizy 1H NMR

Na podstawie J. Espartero i współ., na widmach 1H NMR modyfikowanego WA przed oczyszczeniem przypisano sygnały pochodzące od OLAs, LA i LAc i przedstawiono na Rysunek 30 [193].



Rysunek 30 Przykładowe widmo 1H NMR próbki WA-g-OLA (DMSO- d_6)

Analiza ^1H NMR została przeprowadzona na napełniaczach modyfikowanych w temperaturze kondensacji 120, 140 i 160 °C, a jej wyniki przedstawia Tabela 12. DP_{OLA} (obliczone na podstawie wzoru (14)) dla tych wartości temperatury wynosiło, odpowiednio, 1,64, 2,00 i 2,14. W kontekście użycia lignocelulozy jako napełniacza tworzyw sztucznych, korzystne jest osiągnięcie jak najwyższego DP_{OLA} . W przeciwnym razie, krótkie łańcuchy OLAs będą podatne na parowanie i/lub degradację podczas procesów przetwórczych. Taki problem zaobserwował N. Burgos i współ., którzy obserwowali pory w wytworzonej folii PLA z dodatkiem plastyfikatora w formie OLAs ($\text{DP} = 7\div 11$) [165]. Dlatego też, pomimo niewielkich różnic w DP_{OLA} pomiędzy temperaturą 140 i 160 °C, do dalszych badań została wybrana temperatura kondensacji **160 °C**.

Tabela 12 Wyniki analizy ^1H NMR parametryzacji temperatury reakcji

Napełniacz	Temperatura, °C	DP_{OLA}	X_{LA}	X_{LAc}
WA-1:1-L-120	120	1,64	0,03	0,38
WA-1:1-L-140	140	2,00	0,04	0,25
WA-1:1-L	160	2,14	-	0,27

Uwagi: do modyfikacji użyto L-LAc w stosunku masowym napełniacz : LAc wynoszącym 1:1

X_{LAc} wyznaczony także w oparciu o spektrometrię ^1H NMR wyznaczony na podstawie wzoru (15) zmniejsza się wraz z podniesieniem temperatury reakcji ze 120 °C od 0,38 do 0,25 w temperaturze 140 °C i podobną wartością w 160 °C (0,27). Jest to związane ze zwiększeniem wydajności oligomeryzacji w wyższej temperaturze. Jednocześnie wraz ze zwiększeniem temperatury zwiększa się udział cyklizacji LAc lub/i OLAs do LA (X_{LA} , obliczone na podstawie wzoru (16)). Brak LA w próbce WA-1:1-L prawdopodobnie jest związany ze wstępnym obmyciem próbki heksanem, opisane w 4.2.1.

Podsumowując, na podstawie przeprowadzanych badań FTIR i ^1H NMR zdecydowano, że optymalną proporcją napełniacz : LAc do dalszych badań jest **1:1** (WA-1:1-L) i **2:1** (WA-2:1-L).

Przeprowadzono reakcję modyfikacji na bazie wyżej wymienionych stosunków masowych napełniacz : LAc z użyciem DL-LAc (WA-1:1-DL i WA-2:1-DL, Tabela 10). W celu zmniejszenia energochłonności procesu, przeprowadzono również reakcje przy niższych wartościach temperatury kondensacji (III etap, Rysunek 26): 120 i 140 °C (odpowiednio WA-1:1-L-120 i WA-1:1-L-140). Na podstawie przeprowadzanych badań zdecydowano, że do

dalszych badań zostanie wykorzystana proporcja **1:1, DL-LAc** oraz temperatura wynosząca **160 °C**.

5.3 Chemiczna modyfikacja napelniaczy lignocelulozowych metodą polimeryzacji kondensacyjnej w powiększonej skali

Po określeniu optymalnej temperatury, proporcji substratów i rodzaju LAc przeniesiono reakcję do większego naczynia reakcyjnego. Celem tego kroku było określenie możliwości zwiększenia skali modyfikacji, ale również wyeliminowanie problemów związanych z pracą w mniejszej skali – zbrylanie się materiału podczas usuwania wody, co powodowało zatrzymywanie się mieszańca oraz przedostawanie się parafiny z układu mieszającego do mieszaniny. Rozwiązaniem tych problemów miała być konstrukcja reaktora – mieszańca U-kształtne ze zgarniaczami, zwiększona moc silnika mieszalnika oraz bezolejowy system mieszający. W tym celu użyto 2 l reaktor szklany z płaszczem grzejnym, mieszalnikiem U-kształtnym ze zgarniaczami oraz termostatem (Rysunek 24). W Tabeli 13 przedstawiono przeprowadzone modyfikacje w powiększonej skali.

Tabela 13 Parametry modyfikacji z użyciem LAc w powiększonej skali

Lp.	Nazwa próbki	Napelniacz	Katalizator	Ilość katalizatora (na masę substratów), ppm	Sumaryczna ilość wody, ml	Masa suchego napelniacza, g	Czas kondensacji, h	Temperatura reakcji, °C
1	WA-g-OLA-6	WA	SnCl ₂	150	630	180	6	160
2	WA-g-OLA-SnCl ₂	WA	SnCl ₂	90	630	180	8	160
3	WA-g-OLA-SnCl ₂ -1*	WA	SnCl ₂	90	630	180	11	160
4	WA-g-OLA-SnCl ₂ -2*	WA	SnCl ₂	90	630	180	14	160
5	WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂	WA	Sn(Oct) ₂	150	630	180	11	140
6	WA-g-OLA	WA	-	-	630	180	11	160
7	SP-g-OLA	SP	-	-	690	90	11	160
8	WB-g-OLA	WB	-	-	930	180	11	160

*reakcja kondensacji przeprowadzona w kolbie o objętości 50 ml

Uwagi: Do modyfikacji użyto napelniaczy o rozmiarze cząstek 125-200 µm oraz kwasu DL-LAc stosunku masowym napelniacz : LAc wynoszącym **1:1**

Próbka WA-g-OLA-6 została wykonana z użyciem parametrów opracowanych w poprzednim kroku (modyfikacji w małej skali). Podczas pierwszej próby modyfikacji również napotkano problemy natury technicznej. Mimo zwiększenia mocy mieszania i zmiany

kształtu mieszadła, nie wyeliminowano problemu zbrylania napelnacza. Większe, zbite odłamki nadal utrudniały pracę mieszadła. Dodatkowo, zaobserwowano krystalizację produktu ubocznego – LA, na metalowych częściach układu (mimo ich dogrzewania). Etapy modyfikacji w powiększonej skali były zbieżne z Rysunek 26 i opisane w 4.2.1. Ciśnienie podczas kondensacji pod obniżonym ciśnieniem obniżano powoli wskutek większej ilości wody powstałej w wyniku kondensacji LAc do wartości ok $9 \div 8 \cdot 10^{-2}$ mbar. Na podstawie badań ^1H NMR próbki WA-g-OLA-6 (Tabela 14) postanowiono zmniejszyć ilość katalizatora i wydłużyć czas kondensacji z 6 na 8 h w reakcji WA-g-OLA-SnCl₂. Badania pokazały zasadność ponownego zwiększenia czasu kondensacji. Pobrano ok. 2 g próbki WA-g-OLA-SnCl₂ i przełożono do 50 ml kolby okrągłodennej w celu przeprowadzenia dodatkowej reakcji kondensacji. Materiał poddano dodatkowej kondensacji przez 3 h (WA-g-OLA-SnCl₂-1) i 6 h (WA-g-OLA-SnCl₂-2). Stwierdzono, że do dalszych badań sumaryczny czas kondensacji 11 h jest optymalny. Przeprowadzono kolejne reakcje z użyciem katalizatora Sn(Oct)₂, powszechnie używanego w syntezie PLA, posiadającym atest organizacji Food and Drug Administration (2.2.1.1) i niższej temperaturze wynoszącej 140 °C (WA-g-OLA-Sn(Oct)₂). Obniżenie temperatury jest spowodowane znaczną transestryfikacją LAc do LA w wyższej temperaturze [194]. Wykonano również modyfikacje bez użycia katalizatora (WA-g-OLA). Na podstawie wyników badań mechanicznych biokompozytów wytworzonych na bazie WA-g-OLA-SnCl₂, WA-g-OLA-Sn(Oct)₂ i WA-g-OLA (5.5.3), wytypowano parametry reakcji WA-g-OLA jako podstawę do przeprowadzenia modyfikacji pozostałych napelnaczy (SP-g-OLA i WB-g-OLA).

Optymalizacja reakcji w powiększonej skali z użyciem ^1H NMR

Wyniki analizy ^1H NMR znajdują się w Tabela 14.

Tabela 14 Wyniki analizy ^1H NMR w powiększonej skali

Lp.	Nazwa próbki	Czas reakcji, h	Katal.	DP _{OLA}	X _{LA}	X _{LAc}	[COOH]/[OH]
1	WA-g-OLA-6	6	SnCl ₂	3,15	0,14	0,07	0,3
2	WA-g-OLA-SnCl ₂	8	SnCl ₂	2,9	0,11	0,09	0,6
3	WA-g-OLA-SnCl ₂ -1	11	SnCl ₂	3,6	0,05	0,03	0,1
4	WA-g-OLA-SnCl ₂ -2	14	SnCl ₂	3,7	0,04	0,03	0,1
5	WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂	11	Sn(Oct) ₂	3,0	0,04	0,08	0,6
6	WA-g-OLA	11	-	2,8	0,04	0,08	0,4
7	SP-g-OLA	11	-	2,33	0,01	0,12	0,5
8	WB-g-OLA	11	-	2,4	0,02	0,13	0,3

Wartość $[\text{COOH}]/[\text{OH}]$ odbiegająca od 1 sugeruje, że w próbce część grup OLAs połączyło się przez grupy karboksylowe ze szkieletem lignocelulozowym. Sygnały protonów obecnych w szkielecie hemicelulozy i celulozy nie są widoczne na widmach ze względu na nierozpuszczalność szkieletu w DMSO- d_6 , więc prawdopodobnie powstaje dyspersja, która nie jest rejestrowana w warunkach pomiaru. Niektórzy naukowcy otrzymali sygnały na widmach ^1H NMR w DMSO- d_6 jednostek hemiceluloz [195], celulozy szczepionej (w 80 °C) [196] i ligniny [197]. W niniejszych wynikach, trudno jest jednak przypisać protony do wykrytych sygnałów. Prawdopodobnie aromatyczne i alifatyczne jednostki ligniny ukazują się w zakresie odpowiednio 6÷8 ppm i 0,5÷2,75 ppm [197]. Pierwsza modyfikacja przeprowadzona w powiększonym układzie osiągnęła DP_{OLA} równe 2,15. Zwiększenie czasu reakcji do 8, 11 i 14 h (próbki odpowiednio, WA-g-OLA-SnCl₂, WA-g-OLA-SnCl₂-1 i WA-g-OLA-SnCl₂-2) pozwoliło na wydłużenie łańcuchów OLAs (odpowiednio, DP_{OLA} =2,9, 3,6 i 3,7). Jednoznacznie świadczy to o wydłużaniu łańcuchów OLAs wraz ze zwiększeniem czasu reakcji. Jak wspomniano wcześniej, na podstawie DP_{OLA} do dalszych badań wybrano czas reakcji wynoszący **11 h**. Modyfikacja z dodatkiem katalizatora Sn(Oct)₂ spowodowała obniżenie DP_{OLA} do 3,0. Większa zawartość LAc (mniejszy stopień przereagowania) w tej próbce prawdopodobnie wynika z niższej temperatury reakcji. Reakcje bez użycia katalizatora (WA-g-OLA, SP-g-OLA, WB-g-OLA) spowodowały osiągnięcie niższych DP_{OLA} , ale również niższej konwersji do LA. Różnice w przebiegu modyfikacji procesów mogą wynikać przede wszystkim z rodzaju użytego napelnacza. Porównując wyniki ^1H NMR powiększonej (Tabela 14) do małej (Tabela 12) skali, osiągnięto wartości X_{LA} na podobnym poziomie (skalowanie nie wpływa na ten parametr). Znacznemu obniżeniu przy powiększeniu skali uległ X_{LAc} . Pomimo większego przereagowania LAc, osiągnięto średnio niewiele większy DP_{OLA} . Prawdopodobną tego przyczyną jest wcześniej wspomniana krystalizacja LA na wychłodzonych powierzchniach reaktora, poza środowiskiem reakcji.

Obróbka i oczyszczanie napelnacza po modyfikacji chemicznej w powiększonej skali

Wyżej opisany problem ze zbrylaniem się materiału postanowiono rozwiązać po procesie modyfikacji. Procedurę opisano w 4.2.1. W skrócie, zbrylony materiał rozbito z użyciem młotka/moździerza i mielono. Problem ten nie dotyczył modyfikowanej SP (SP-g-OLA), która ulegała nieznacznemu zbrylaniu, do aglomeratów niewymagających rozbijania mechanicznego. Prawdopodobną przyczyną innego zachowania napelnacza jest jego anizotropia (omówiona w 4.4.4 i 4.4.5). Następnie materiał przesiano z użyciem sit o wybranym rozmiarze. Zmielone i przesiane materiały po modyfikacji zostały przedstawione

na Rysunek 31. Warto zauważyć, że kolor napelniaczy po modyfikacji różni się od tego przed modyfikacją (Rysunek 22). Podobnie jak po modyfikacji w małej skali (Rysunek 27), może być to spowodowane obecnością LAc i OLAs w strukturze, jak i również możliwą częściową degradacją termiczną składników lignocelulozy.

Po procesie modyfikacji, napelniacz był oczyszczany z użyciem aparatu Soxhleta. Celem tego było oznaczenie zawartości wolnych (niezwiązanych ze szkieletem lignocelulozy) OLAs (X_{OLA}). Warto zauważyć, że oczyszczanie napelniacza z użyciem chloroformu spowoduje również usunięcie tłuszczu surowego z próbki. Dlatego też, wyekstrahowana masa była korelowana o zawartość tłuszczu surowego/substancji ubocznych z Tabela 8 według wzorów (1)-(5). Zawartość niezwiązanych OLAs przedstawia Tabela 15.

Tabela 15 Wyniki oznaczenia zawartości niezwiązanych OLAs po procesie modyfikacji

Napelniacz	m_0 , g	m_1 , g	Δm , g	Δm_{kor} , g	X_{OLA} , %
WA-g-OLA-SnCl ₂	1,501	1,265	0,236	0,136	9,09
WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂	2,620	2,320	0,300	0,210	14,48
WA-g-OLA	2,914	2,779	0,135	0,021	1,37
SP-g-OLA	3,172	3,022	0,151	0,117	7,20
WB-g-OLA	3,982	3,857	0,125	0,052	2,06

Największą wartość wolnych OLAs osiągnęła próbka WA-g-OLA-Sn(Oct)₂ i WA-g-OLA-SnCl₂ odpowiednio z wynikiem 14,48 i 9,09%. Napelniacze modyfikowane bez użycia katalizatora (WA-g-OLA i WB-g-OLA) osiągają najniższe wartości wolnych OLAs. Jednak napelniacz modyfikowany bez użycia katalizatorów, SP-g-OLA, w tych samych warunkach ciśnienia, temperatury i czasu reakcji osiągają wartości 7,20%. Różnice prawdopodobnie wynikają z różnych warunków procesów wynikających z użycia innego rodzaju napelniacza.



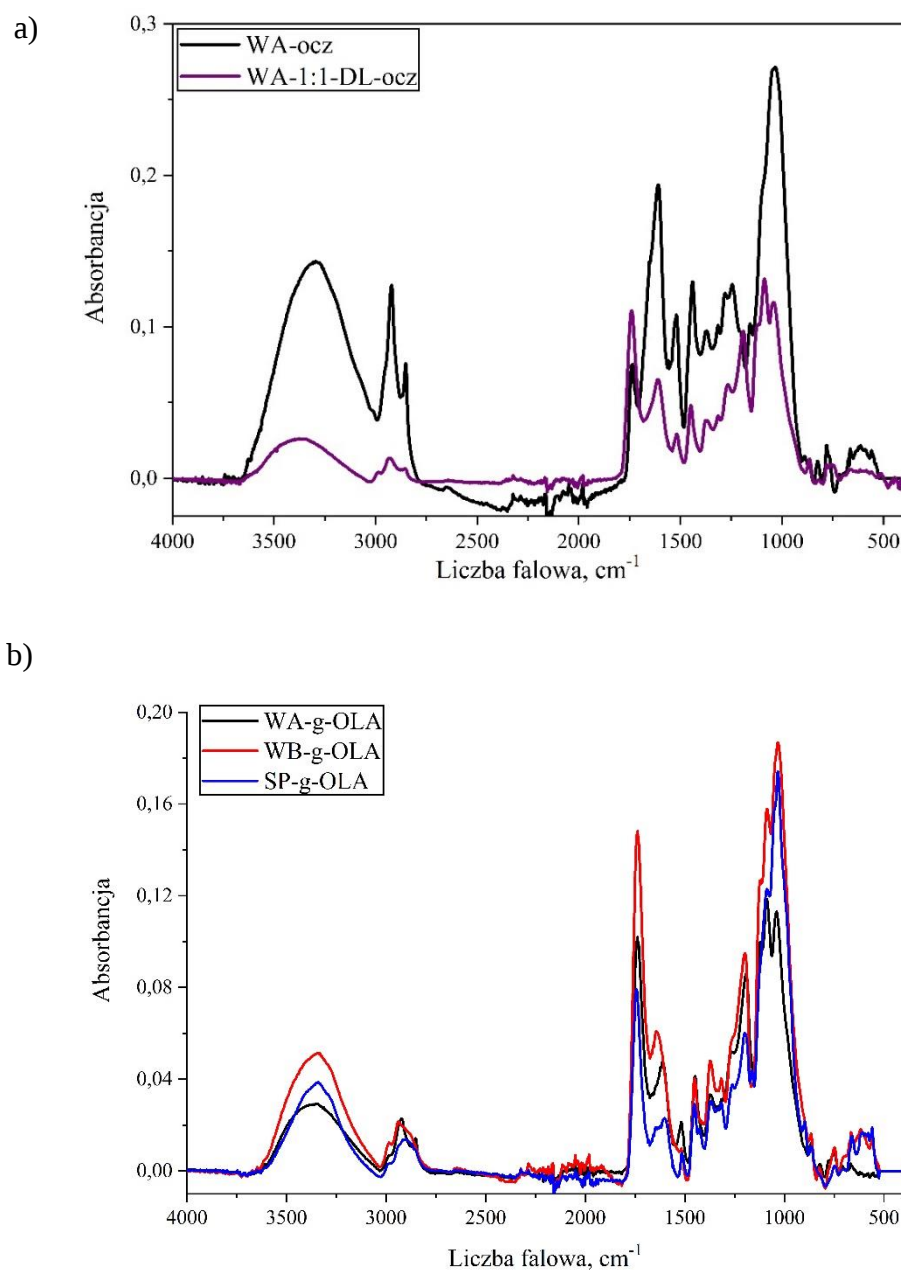
Rysunek 31 Przesiane modyfikowane napelniacze; od lewej: WA-g-OLA; SP-g-OLA; WB-g-OLA

5.4 Badania napelniaczy ligocelulozowych

5.4.1 Analiza spektroskopowa napelniaczy po procesie modyfikacji

Analiza FTIR oczyszczonych produktów pozwoliła na weryfikację zajścia reakcji estryfikacji. Przykładowe widmo FTIR oczyszczonego od wolnych OLAs (i tłuszczów) produktu WA-1:1-DL-ocz przedstawia Rysunek 32a. Podczas oczyszczania napelniacza z niezwiązanych OLAs, usuwane są również tłuszcze i inne związki rozpuszczalne w chloroformie. Dlatego też do porównania przedstawiono WA-ocz (niemodyfikowane WA oczyszczone analogicznie do modyfikowanych napelniaczy z użyciem aparatu Soxhleta). Pasma w okolicach 1735 cm^{-1} przypisano drganiom rozciągającym C=O, co świadczy o obecności wiązania estrowego. Warto zaznaczyć, że intensywność tego pasma nie pochodzi jedynie od zestryfikowanych grup hydroksylowych lignocelulozy, ale również od szkieletu OLAs szczepionych na napelniaczu w wyniku reakcji kondensacji Y. Luan i współ. uzyskał podobny wyniki podczas szczepienia octanu celulozy metodą ROP [198], takie same jak A. Goffin i współ., którzy szczepili LA na celulozie w formie nanowiskers w procesie ROP [161]. Ponadto intensywność „pasma estrowego” w stosunku do pozostałych znacząco wzrosła, co jednoznacznie świadczy o obecności OLAs w strukturze zmodyfikowanego napelniacza. Dodatkowo, widmo FTIR WA-1:1-DL-ocz ukazuje nowe pasma w okolicach 1200 i 1090 cm^{-1} przypisane wibracjom rozciągającym C-O szkieletu OLAs (PLA) [199]. Wyniki te jednoznacznie potwierdzają wbudowanie się OLAs i/lub LAc za pomocą wiązania estrowego w strukturę napelniacza WA.

Analizując Rysunek 32b modyfikowanych napelniaczy WA-g-OLA, WB-g-OLA i SP-g-OLA (nieoczyszczonych, które zostały użyte w rozdziałach 5.5.4 i 5.5.5) można zauważyć, że SP-g-OLA charakteryzuje się najmniejszą intensywnością „pasma estrowego” przy 1735 cm^{-1} (szczególnie porównując do pasma 1030 cm^{-1}) w porównaniu do pozostałych modyfikowanych napelniaczy. Pasma przy 1090 cm^{-1} przypisane drganiom wibracyjnym od szkieletu OLAs nie odznacza się wyraźnie. Możemy wywnioskować, że w układzie powstało mniej struktur bogatych w ugrupowania estrowe, co może mieć wpływ na właściwości wzmacniające i/lub plastyfikujące.

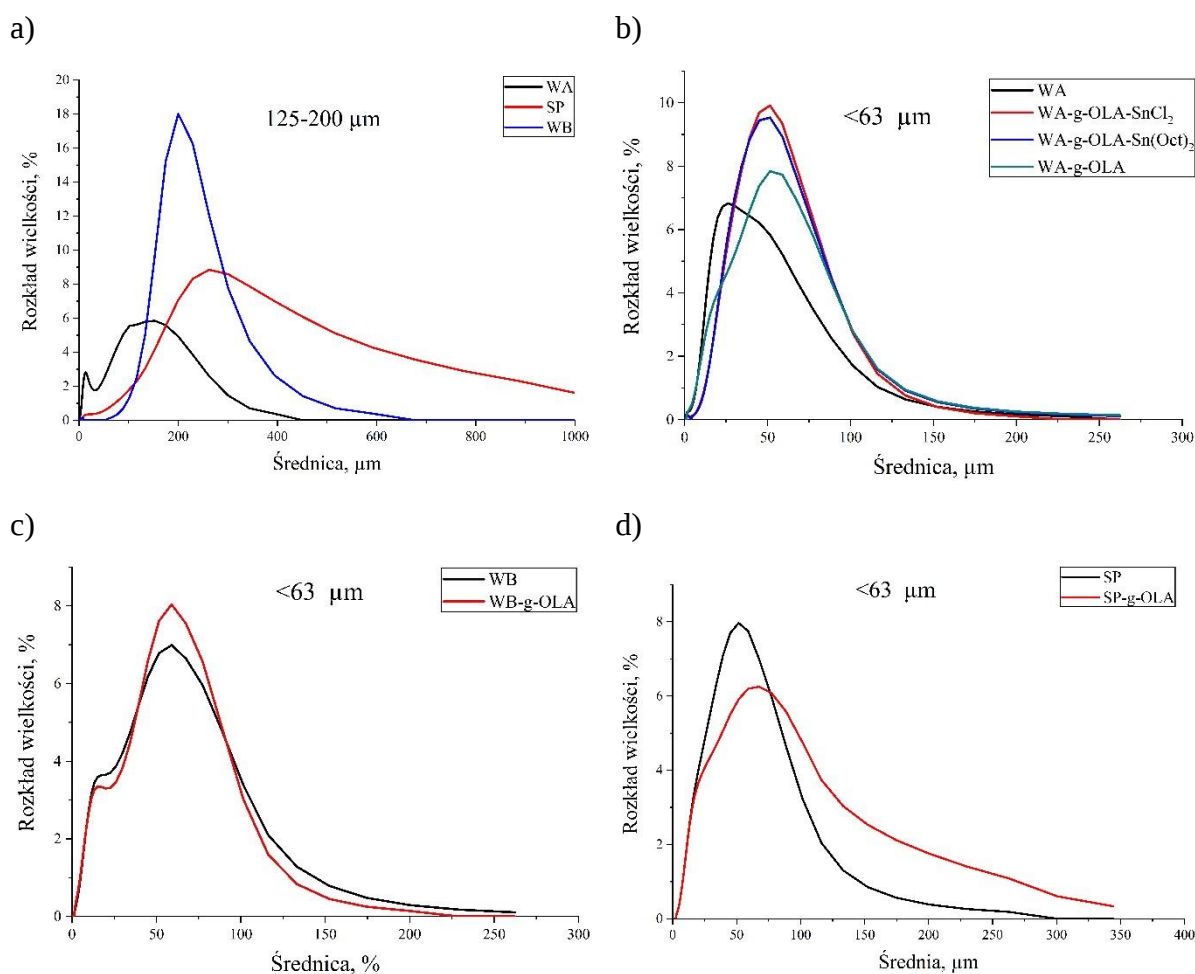


Rysunek 32 Widma FTIR oczyszczonych WA i produktu reakcji WA-1:1-DL a) i nieoczyszczonych produktów reakcji WA-g-OLA, WB-g-OLA, SP-g-OLA b)

5.4.2 Analiza rozkładu wielkości cząstek

Rozkład wielkości cząstek różni się w zależności od użytego napełniacza, a jego charakterystykę przedstawiają Rysunek 33 i Tabela 16. Analizując napełniacze podane modyfikacji, najmniejszym rozmiarem cząstek charakteryzuje się WA ze średnią średnicą wynoszącą $86,5 \pm 75,7 \mu\text{m}$. Analizując Rysunek 33a można zauważyć, że pomimo badania frakcji $125\text{--}200 \mu\text{m}$, WA charakteryzuje się bimodalnym rozkładem, z maksimami rozkładu średnicy przy wartościach około 13 i $152 \mu\text{m}$. Prawdopodobną przyczyną takiego rozkładu jest aglomeracja mniejszych cząstek i ich zlepianie spowodowane zauważalną zawartością

tłuszczów surowych (Tabela 8), co uniemożliwiło przedostanie się mniejszych cząstek przez sito. Największą medianą i średnią średnicą charakteryzuje się SP z wartościami odpowiednio 259,0 μm i $305,9 \pm 201,2 \mu\text{m}$. Znaczne wartości średniej i mediany, które są większe niż średnica oczek sita jest związana z wydłużonym kształtem cząstek SP. Znaczne odchylenie standardowe jest również związane z wydłużonym, cylindrycznym kształtem napelniacza SP. Warto przypomnieć, że napelniacze przeznaczone do procesu modyfikacji (125-200 μm) przesiewane były bez kul (piłeczek) kauczukowych, co wpływało na efektywność przesiewania.



Rysunek 33 Rozkład wielkości cząstek napelniaczy przed modyfikacją a); modyfikowanych i niemodyfikowanych WA b); WB c); SP d); przesianych przez sito o rozmiarze <63 μm

Spośród napelniaczy niemodyfikowanych przesianych przez sito 63 μm (WA, WB i SP), WA posiada najmniejszą średnią średnicą około 10 μm w porównaniu do WB i SP. Modyfikowane WA (WA-g-OLA-SnCl₂, WA-g-OLA-Sn(Oct)₂, WA-g-OLA) charakteryzują się większą średnią średnicą o około 10 μm w porównaniu do niemodyfikowanych WA. WB

cehuje się podobnym rozkładem wielkości cząstek przed i po modyfikacji (WB-g-OLA). Natomiast SP-g-OLA charakteryzuje się większą średnicą i odchyleniem w porównaniu do SP.

Tabela 16 Wyniki analizy rozkładu wielkości cząstek

Użycie	Napełniacz	Analizowana frakcja, μm	Mediana średnicy, μm	Średnia średnica, μm
Do modyfikacji	WA	125-200	71,2	86,5 $\pm$ 75,7
Do modyfikacji	WB	125-200	193,9	205,9 $\pm$ 75,9
Do modyfikacji	SP	125-200	259,0	305,9 $\pm$ 201,2
Po mieleniu	WA	<63	27,1	34,5 $\pm$ 26,8
Po mieleniu	WB	<63	35,5	42,3 $\pm$ 33,5
Po mieleniu	SP	<63	39,1	45,8 $\pm$ 32,9
Po modyfikacji i mieleniu	WA-g-OLA-SnCl ₂	<63	41,1	45,2 $\pm$ 25,2
Po modyfikacji i mieleniu	WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂	<63	40,9	46,2 $\pm$ 28,2
Po modyfikacji i mieleniu	WA-g-OLA	<63	36,8	42,3 $\pm$ 31,1
Po modyfikacji i mieleniu	WB-g-OLA	<63	36,9	40,7 $\pm$ 29,7
Po modyfikacji i mieleniu	SP-g-OLA	<63	46,4	61,7 $\pm$ 54,3

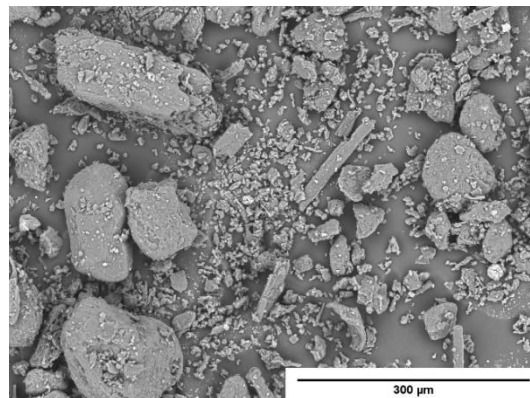
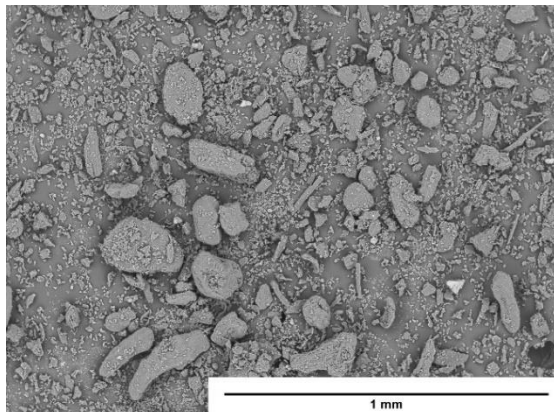
5.4.3 Analiza mikrostruktury powierzchni cząstek

Morfologia cząstek napełniaczy przeznaczonych do modyfikacji została przedstawiona na Rysunek 34. Każdy z analizowanych napełniaczy charakteryzuje się znacząco różną morfologią i rozkładem frakcji. WA (Rysunek 34a) charakteryzuje się znacznym udziałem drobnych cząstek oraz frakcją większą o nieregularnym kształcie. Wśród większej frakcji można odnaleźć cząstki o owalnym, nieregularnym, ale i cylindrycznym kształcie. Bimodalny rozkład wielkości WA potwierdza również analiza wielkości cząstek (Rysunek 33a). Warto również zauważyć mniejsze cząstki zaglomerowane na powierzchni tych większych, co prawdopodobnie, jak wspomniano w 4.4.1, spowodowane jest znaczącą ilością tłuszczu surowego. WB natomiast charakteryzuje się zbliżoną morfologią cząstek o strukturze płatkowej i jednorodnej frakcji. SP (Rysunek 34c) natomiast cechuje się cylindrycznym, wydłużonym kształtem o największej średnicy nawet 1 mm. Również zaobserwować można drobny napełniacz o wydłużonym kształcie.

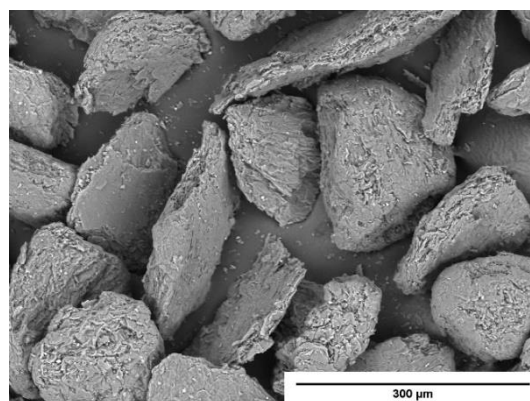
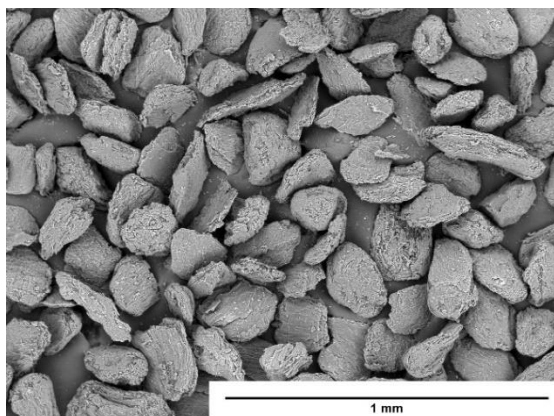
Chropowatość i kształt napełniaczy mają duży wpływ na właściwości wytworzonych biokompozytów. Im większe rozwinięcie powierzchni, tym większa jest powierzchnia kontaktu napełniacza z osnową. Chropowatość umożliwia „zazębianie się” faz, co zwiększa

wytrzymałość biokompozytu dzięki zwiększeniu adhezji. Wiele chemicznych, biologicznych i fizycznych modyfikacji ma na celu właśnie rozwinięcie powierzchni lignocelulozy, co opisano w 2.4. Rozwinięcie powierzchni WB wydają się znaczące.

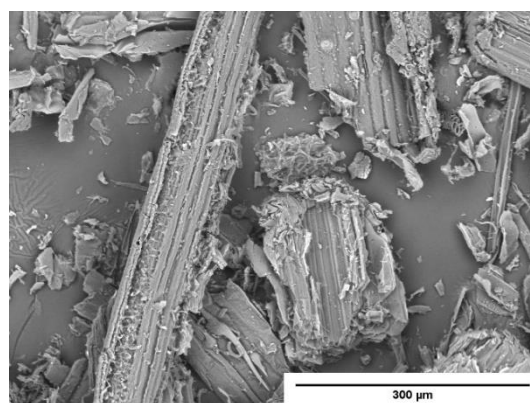
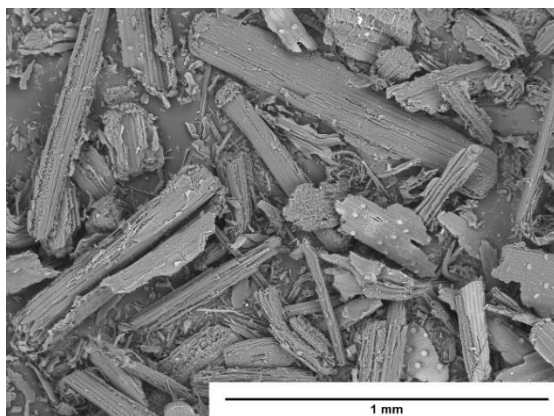
a)



b)

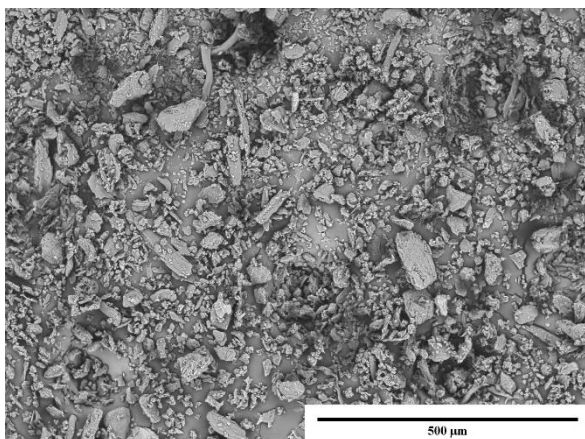


c)

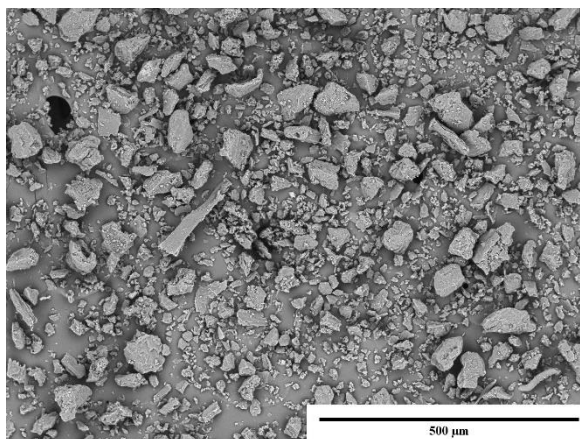


Rysunek 34 Zdjęcia SEM napelniaczy przed modyfikacją (125-200 μm): WA a); WB b); SP c); w powiększeniu x100 i x250

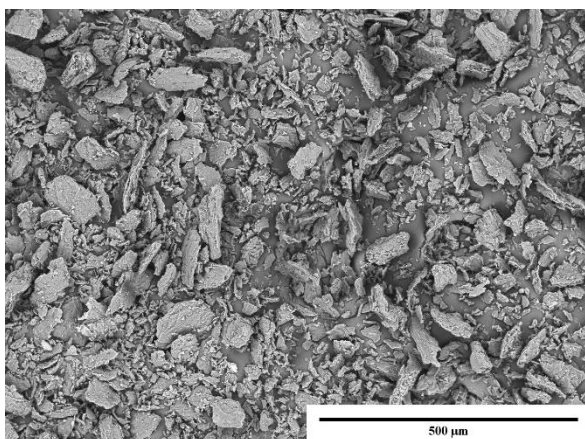
a)



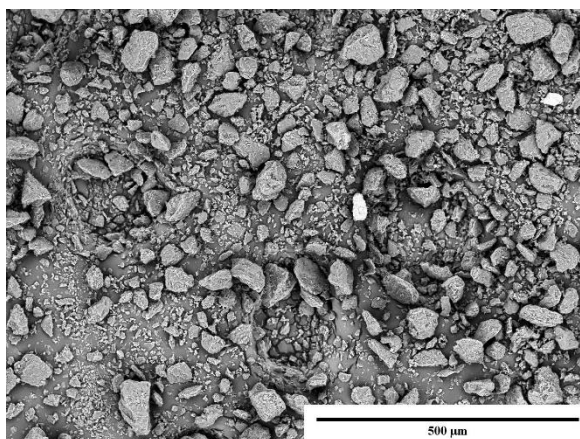
b)



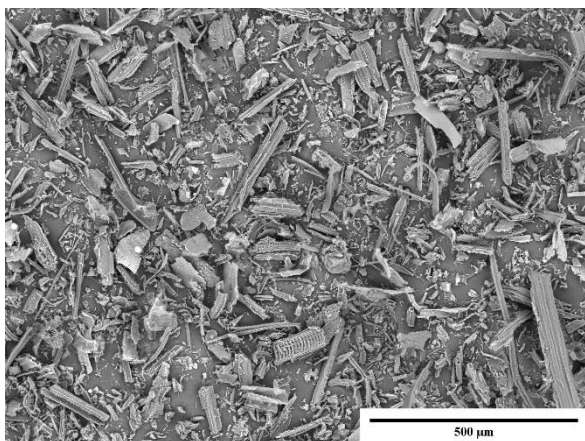
c)



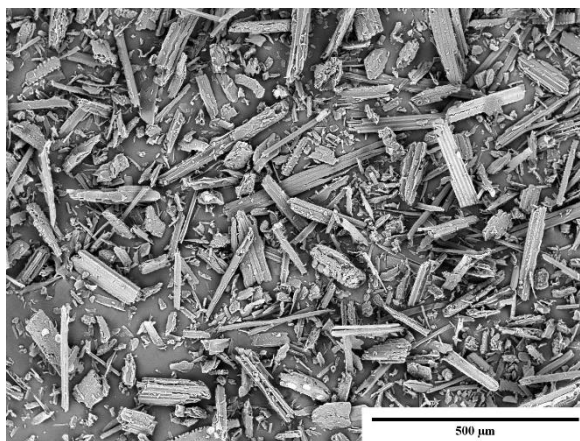
d)



e)



f)



Rysunek 35 Zdjęcia SEM napelnaczy wykorzystanych w kompozytach ($<63 \mu\text{m}$): WA a); WA-g-OLA b); WB c); WB-g-OLA d); SP e); SP-g-OLA f); w powiększeniu $\times 150$ i $\times 120$ (e) i f))

SP charakteryzuje się fibrylną mikrostrukturą, mocno rozwiniętą powierzchnią. Bardzo ważnym aspektem w kontekście napelnaczy jest współczynnik kształtu (stosunek cięciwy maksymalnej do cięciwy minimalnej rzutu cząstek na płaszczyznę) (*ang. aspect ratio*). Im większy współczynnik (bardziej wydłużony kształt napelnacza) tym skuteczniejsze

przeniesienie naprężenia z matrycy na włókno. Wraz ze wzrostem współczynnika kształtu wzrastają więc właściwości wzmacniające napelniacza [200]. Można wydedukować, że ze względu na wydłużony kształt i rozwinięcie powierzchni, napelniaz SP będzie charakteryzował się najlepszym umacniającym efektem.

Rysunek 35 przedstawia niemodyfikowane i wybrane modyfikowane napelniacze zmielone i przesiane przez sito 63 μm . WA po modyfikacji (WA-g-OLA) charakteryzuje się podobnym wyglądem, jednak z większą ilością większych cząstek, co potwierdza również analiza rozkładu wielkości cząstek (Rysunek 33b). WB przed i po modyfikacji cechuje się zbieżną morfologią. Cząstki SP-g-OLA są widocznie większe (dłuższe) niż niemodyfikowanego SP, co również potwierdzają badania rozkładu wielkości średnicy cząstek. W każdym z modyfikowanych materiałów powierzchnia i chropowatość nie uległa widocznej zmianie po modyfikacji.

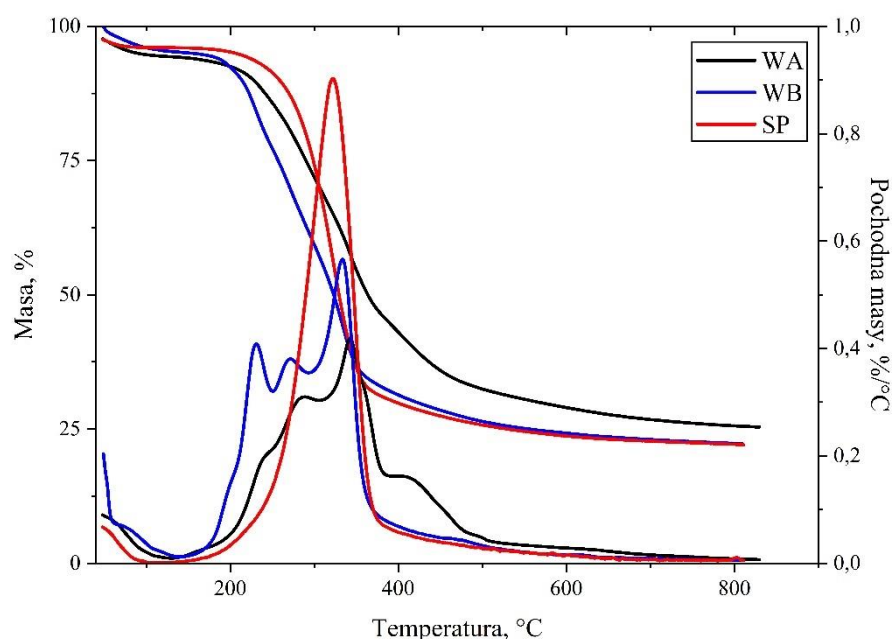
5.4.4 Analiza termograwimetryczna

Analiza TGA napelniaczy przed i po modyfikacji miała na celu poznanie przebiegu degradacji termicznej modyfikowanych i niemodyfikowanych napelniaczy. Na ich podstawie wyznaczono następujące parametry: $T_{5\%}$ - temperaturę ubytku 5% masy, T_d - temperaturę maksymalnej szybkości degradacji kolejnych etapów rozkładu, T_{dOLA} - temperaturę maksymalnej szybkości degradacji OLAs, R_{800} – pozostałość masy w 800 °C. Krzywe TG i wynikające z nich krzywe DTG niemodyfikowanych napelniaczy zostały przedstawione na Rysunek 36. Wyniki analizy tych krzywych przedstawiono w Tabela 17.

Analiza termograwimetryczna napelniaczy lignocelulozowych

Degradacja termiczna lignocelulozy przebiega w kilku charakterystycznych etapach. Etap pierwszy związany jest z parowaniem wody niezwiązanej z lignocelulozą oraz wody związanej z jej makrocząsteczkami (50÷150 °C). W temperaturze do ok. 200 °C dochodzi również do uwalniania i degradacji składników małych cząsteczkowych napelniaczy lignocelulozowych. Kolejne etapy związane są z degradacją składników pierwszorzędowych napelniaczy roślinnych: hemiceluloz w temperaturze ok. 200÷270 °C, celulozy w zakresie ok. 250÷350 °C i ligniny w zakresie ok. 280÷500 °C [201]–[203]. Szerokie pasmo degradacji ligniny związane jest z występowaniem w niej pierścieni aromatycznych i licznych rozgałęzień różnej długości, które degradują w innych przedziałach temperatury [204]. W zależności od proporcji składników, przebieg krzywej TGA może być różny. Często obserwuje się pik złożony z kilku etapów degradacji (maksima na krzywej DTG). Hemicelulozy przeważnie

ukazują się jako pik skumulowany z pikiem celulozy o podwójnym szczycie lub jako szerokie ramię piku pochodzącego od degradacji celulozy. Szeroki pik pochodzący od ligniny może uwydatnić się w ostatnim etapie degradacji, jednakże przy jej małej zawartości możemy go nie zaobserwować bez dekonwolucji piku.



Rysunek 36 Krzywe TG i DTG niemodyfikowanych napelniaczy

Tabela 17 Wyniki TGA napelniaczy lignocelulozowych

Napelniacz	T _{5%} , °C	T _{d1} , °C	T _{d2} , °C	T _{d3} , °C	T _{d4} , °C	T _{d5} , °C	R ₈₀₀ , %
WA	89	55	244	289	343	404	25,6
WB	167	55	230	272	328	-	20,2
SP	206	48	-	-	322	-	22,2

Analizując Rysunek 36 można zauważyć, że krzywe te znacząco się od siebie różnią, co odzwierciedla zróżnicowany skład chemiczny wybranych napelniaczy. T_{d1} w każdym z napelniaczy związany jest z parowaniem zaabsorbowanej wody. T_{5%} również przypisuje się parowaniu wody i łatwo lotnych składników drugorzędowych i jest różne w zależności od napelniacza, ale również warunków przechowywania. Krzywa DTG napelniacza WA charakteryzuje się złożonym pikiem z czterema maksimami. T_{d3}, T_{d4} i T_{d5} związane są z degradacją odpowiednio hemiceluloz, celulozy i ligniny [204]. T_{d2} może być przypisane degradacji garbników roślinnych, które stanowią znaczącą część WA (Tabela 8). J. Lisperguer i współ. określili T_d wynoszące 258 °C dla garbników otrzymanych z rośliny *Acacia dealbata* [190]. WB również cechuje złożona krzywa DTG. Pik T_{d2} wynoszący 230 °C można

przypisać degradacji pektyn, które według B. Sidi-Yacoub i współ. degradują przy T_d równej 233 °C [205]. T_{d3} i T_{d4} związany jest odpowiednio z degradacją hemiceluloz i celulozy. Szerokie ramię w zakresie temperatury 380÷600 °C jest związane z degradacją ligniny. SP opisuje najbardziej jednorodny przebieg, z jednym, szerokim pikiem z maksimum T_{d2} odpowiadającym degradacji wszystkich składników pierwszorzędowych [204]. W wypadku wszystkich napelniaczy, R_{800} wynosi ok. 20÷25%. Według H. Yang i współ., pozostałość hemicelulozy, celulozy i ligniny w 900 °C wynosi odpowiednio ok. 20, 6,5 i 45,7% [206]. Z racji, że WA posiada największą zawartość ligniny, R_{800} WA jest największe ze wszystkich napelniaczy i odpowiednio WB charakteryzujące się najniższą zawartością ligniny cechuje się najniższą wartością R_{800} .

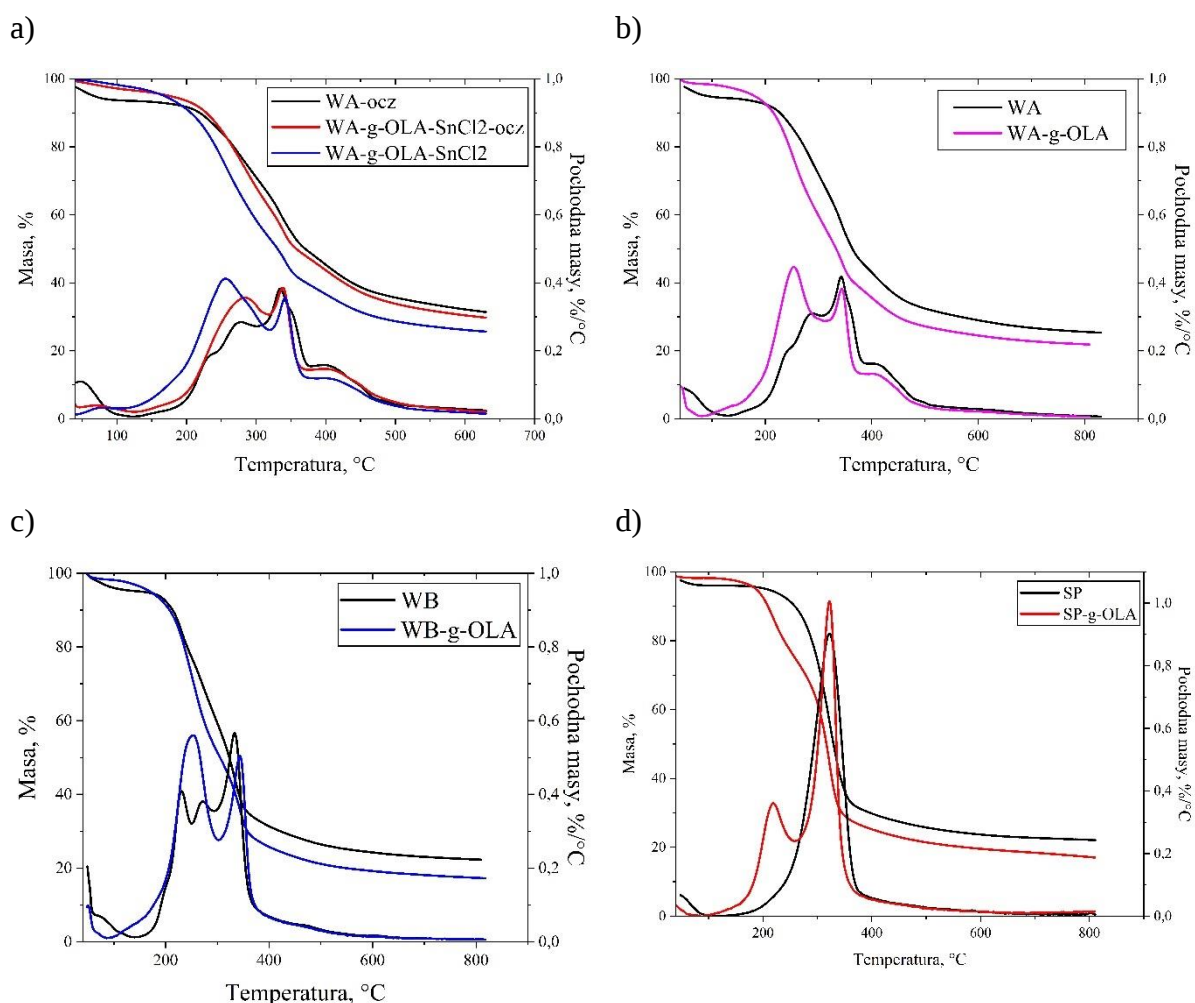
Analiza termograwimetryczna napelniaczy modyfikowanych metodą kondensacji próżniowej

Krzywe TG i DTG napelniaczy modyfikowanych metodą kondensacji próżniowej zostały przedstawione na Rysunek 37 i podsumowane w Tabela 18.

Rysunek 37a przedstawia krzywe oczyszczonego i nieoczyszczonego napelniacza WA-g-OLA-SnCl₂ oraz oczyszczonych WA (oczyszczanie było przeprowadzone z użyciem aparatu Soxhleta według procedury opisanej w 4.2.1). Różnica w kształcie krzywej DTG WA-g-OLA-SnCl₂ i WA-g-OLA-SnCl₂-ocz w zakresie temperatury około 150÷320 °C, związana jest z degradacją szczepionych i nieszczepionych OLAs. Pik nakłada się na szczyt piku degradacji garbników i hemiceluloz. Y. Guo i współ. również donieśli o dodatkowym piku T_d w temperaturze około 230 °C, odpowiadającym wszczepionym łańcuchom PLLA w szkieletie celulozy [207]. N. Burgos i współ. zsyntetyzowali OLAs jako plastifikator dla PLA i także uzyskali podobną T_{dOLA} [165]. Nieoczyszczona próbka charakteryzuje się szerszym zakresem temperatury degradacji, z maksimum przy niższej temperaturze w porównaniu do próbki oczyszczonej z wolnych OLAs. Również T_{dOLA} jest niższe (255 °C) w stosunku do oczyszczonej próbki (282 °C). Sugeruje to, że niezwiązane OLAs mogą charakteryzować się niższym DP (w porównaniu do związanych OLAs), co skutkuje niższym zakresem temperatury ich degradacji.

Rysunek 37b-d przedstawia wybrane modyfikowane (nieoczyszczone) napelniacze WA, WB i SP w porównaniu do niemodyfikowanych odpowiedników. WA-g-OLA i WB-g-OLA charakteryzują się T_{dOLA} wynoszącą ok. 250 °C, podczas gdy SP-g-OLA charakteryzuje się T_{dOLA} 219 °C. Trzeba jednak zaznaczyć, że pik T_{dOLA} może również pochodzić od produktów degradacji/hydrolizy lignocelulozy, w szczególności hemiceluloz, które hydrolizują w roztworach słabych kwasów [208]. Może być to przyczyną niższej wartości T_{dOLA} SP-g-

OLA. Piki T_{d2} i T_{d3} zostały zasłonięte przez degradację OLAs. T_{d4} i T_{d5} powiązane z degradacją odpowiednio celulozy i ligniny, nie uległy zmianie po modyfikacji chemicznej, co świadczy o stabilności termicznej tych dwóch komponentów podczas zastosowanego procesu. Z drugiej strony jednak, obniżenie temperatury degradacji celulozy świadczyłoby o zniszczeniu wiązań wodorowych w strukturze celulozy poprzez wprowadzenie do struktury OLAs [207]. Po modyfikacji, R_{800} jest niższe o ok. 3÷5% w porównaniu do niemodyfikowanych napełniaczy, co potwierdza obecność OLAs. Warto zauważyć, wszystkie modyfikowane napełniacze wykazują znacznie mniejszą utratę masy w początkowym etapie odpowiedzialnym za odparowanie wody, co oznacza, że materiały te są bardziej hydrofobowe. Dodatkowo, skoro utrata wody ma mniejszy wpływ na utratę masy z próbki, to różnice wartości R_{800} dla tych napełniaczy w porównaniu z niemodyfikowanymi w rzeczywistości są jeszcze większe, co oznacza, że ilość OLAs, w tym związanych, jest znacząca.



Rysunek 37 Krzywe TG i DTG modyfikowanych napełniaczy

Tabela 18 Wyniki TGA modyfikowanych napelniaczy lignocelulozowych

Napelniacz	T _{5%} , °C	T _{d1} , °C	T _{d2} , °C	T _{dOLA} , °C	T _{d3} , °C	T _{d4} , °C	T _{d5} , °C	R ₈₀₀ , %
WA-g-OLA-SnCl ₂	161	78	-	255	-	342	402	bd
WA-g-OLA-SnCl ₂ -ocz	168	54	-	282	-	339	392	27,9
WA-g-OLA	179	41	-	254	-	344	404	22,0
WB-g-OLA	162	43	-	245	-	336	-	17,3
SP-g-OLA	187	30	-	219	-	322	-	17,20

5.5 Badania nad biokompozytami

5.5.1 Wpływ wielkości cząstek na właściwości mechaniczne biokompozytów na osnowie PLA

Badanie biokompozytów rozpoczęto od ustalenia optymalnej wielkości cząstek. Założono, że najlepsza frakcja wielkości cząstek to taka, której biokompozyt charakteryzuje się najwyższym R_m. W tym celu, wytłoczono i zbadano profile o przekroju cylindrycznym wytworzone na bazie 30% mas. niemodyfikowanych WA i modyfikowanych WA-g-OLA-SnCl₂ o różnych frakcjach wielkości ziaren. Biokompozyty wytworzono na bazie PLA i poddano próbie rozciągania statycznego. Poniższe badania zostały zaprezentowane w publikacji [10].

Jak wspomniano w 5.3, modyfikowane WA i WB charakteryzowały się zbrylaniem po procesie modyfikacji, co stwarzało konieczność ich ponownego mielenia. Niemodyfikowane WA charakteryzował szeroki zakres rozkładu wielkości cząstek poddanych do modyfikacji, pomimo przesiania i użycia frakcji 200-125 µm, co obrazuje Rysunek 33a i Rysunek 34a. Masowy skład frakcji uzyskany poprzez ponowne przesianie z użyciem kul kauczukowych przedstawia Tabela 19. Około 50% stanowi frakcja w rozmiarze 125-63 µm (oznaczenie: „mix-przed”).

Tabela 19 Masowy udział frakcji przed i po modyfikacji WA

Napelniacz		Frakcja, µm	Udział masowy, %	Oznaczenie
Przed modyfikacją	WA	250-125	32,7	mix-przed
		125-63	49,1	
		<63	18,2	
Po modyfikacji	WA-g-OLA-SnCl ₂	250-125	43,5	mix-po
		125-63	33,4	
		<63	23,1	

Analizując jednak Tabela 19, po procesie mielenia zbrylonego WA-g-OLA-SnCl₂ zauważono, że rozkład frakcji zmienia się. Największym udziałem (43,5%) charakteryzuje się

frakcja 250-125 μm (oznaczenie „mix-po”). Może to być spowodowane nierozbiciem aglomeratów mniejszych frakcji. Zauważalny jest również wzrost najmniejszej frakcji <63 μm . Jest to spowodowane faktem, że cząsteczki nie ulegały jedynie deaglomeracji, ale również zmniejszały swój rozmiar na skutek mielenia.

Z powodu różnego składu frakcji postanowiono zbadać kompozyty z różnymi frakcjami WA w celu określenia wpływu rozmiaru cząstek na właściwości biokompozytu. Przygotowano następujące biokompozyty (Tabela 20). Warto zaznaczyć, że wszystkie kompozyty przygotowane w niniejszej pracy przygotowano z taką samą zawartością napelnacza modyfikowanego i niemodyfikowanego. Właściwości kompozytów silnie zależą od zawartości lignocelulozy, dlatego chciano porównać tożsame zawartości fazy napelniającej. W tym celu naważkę modyfikowanego napelnacza zwiększano odpowiednio o zawartość wolnych OLAs z Tabela 15. Trzeba też pamiętać, że „wolne/niezwiązane OLAs” stanowią mieszaninę OLAs z niewielką zawartością LA i LAc, co opisuje analiza ^1H NMR (Rysunek 30, Tabela 14).

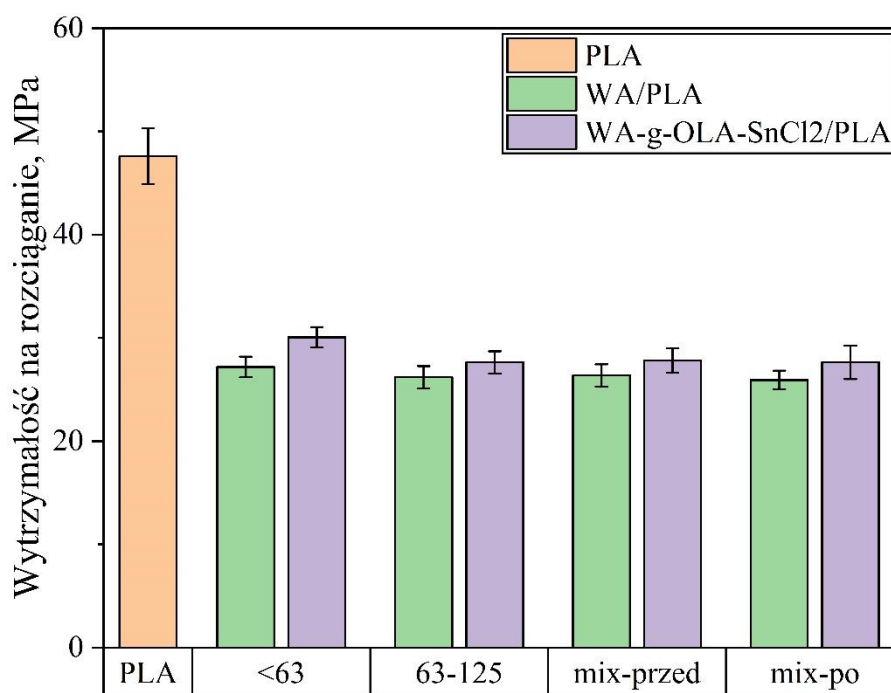
Tabela 20 Skład wytworzonych biokompozytów

Nazwa próbki	Frakcja, μm	Zawartość PLA, %	Zawartość wolnych OLAs, %
PLA	-	100	0
<63 WA/PLA	<63	70	0
63–125 WA/PLA	63-125	70	0
mix-przed WA/PLA	mix-przed	70	0
mix-po WA/PLA	mix-po	70	0
<63 WA-g-OLA-SnCl ₂ /PLA	<63	67	3,0
63–125 WA-g-OLA-SnCl ₂ /PLA	63-125	67	3,0
mix-przed WA-g-OLA-SnCl ₂ /PLA	mix-przed	67	3,0
mix-po WA-g-OLA-SnCl ₂ /PLA	mix-po	67	3,0

Uwagi: Biokompozyty zostały wytworzone z 30% mas. zawartością niemodyfikowanego napelnacza i 30% mas. zawartością modyfikowanego napelnacza nie uwzględniając wolnych OLAs

Jak wspomniano wcześniej, napelnicze w postaci włókien długich i ciętych przyczyniają się do zwiększenia właściwości mechanicznych biokompozytów. W przypadku lignocelulozowego napelnacza proszkowego funkcja wzmacniająca może być ograniczona ze względu na niewielką adhezję, jednak również obserwuje się funkcję wzmacniającą w przypadku większego współczynnika kształtu [200]. Analizując jednak kompozyty proszkowe o współczynniku kształtu bliskim 1, możemy wyciągnąć zależność zwiększenia

wytrzymałości wraz ze zmniejszeniem średnicy cząstki. Tłumaczy się to zwiększoną całkowitą powierzchnią właściwą dla danej zawartości cząstek. Oznacza to, że wytrzymałość kompozytu rośnie wraz ze zwiększeniem powierzchni właściwej co skutkuje wydajniejszym przenoszeniem obciążeń [209]. L. Avérous i F. Le Digabel wytworzyli biokompozyty na bazie PBAT z 30% zawartością napelnacza lignocelulozowego o rozmiarze frakcji: 0-1 mm, 0,1-1 mm i 0-0,1 mm. Badania wykazały, że wraz ze zwiększeniem wielkości frakcji wzrasta moduł Younga i granica plastyczności, zmniejsza się jednak R_m i wydłużenie do zerwania. Z kolei najmniejsza frakcja (0-0,1 mm) charakteryzuje się największym wydłużeniem do zerwania i porównywalną R_m do frakcji 0-1 mm [210]. Mniejszy rozmiar cząstek i ich mniejszy współczynnik kształtu jest również korzystny w przypadku biokompozytów kształtowanych metodami typowymi dla tworzyw termoplastycznych, ponieważ zniszczenie cząstek podczas przetwórstwa jest niewielkie w porównaniu do długich włókien, gdzie dochodzi do ich skracania. Droбноziarnista postać napelnacza zapewnia lepsze zwilżanie przez osnowę [200]. R_m otrzymanych biokompozytów obrazuje Rysunek 38. Dokładny wpływ napelnacza i jego modyfikacji na właściwości wytrzymałościowe biokompozytów PLA zostaną omówione szeroko w kolejnych rozdziałach. R_m w przypadku wszystkich frakcji WA/PLA jest na podobnym poziomie, w granicach 26÷28 MPa i nie zmienia się w funkcji wielkości cząstek. Możliwe, że wielkości cząstek poddane badaniu są zbyt zbliżone do siebie, aby zaobserwować znaczące różnice. Nie ma również większych zmian w wytrzymałości pomiędzy mieszaninami frakcji mix-przed i mix-po. W każdym przypadku również R_m nieznacznie (w granicach odchylenia standardowego) wzrasta po modyfikacji (WA-g-OLA-SnCl₂/PLA) w odniesieniu do korespondujących frakcji. Największy wzrost R_m (ok. 10%) biokompozytów z napelnaczem modyfikowanym (w porównaniu z biokompozytami z napelnaczem niemodyfikowanym) wykazują biokompozyty o rozmiarze <63 μm . Wynik ten można uzasadnić większym rozwinięciem powierzchni, co skutkuje większą liczbą grup hydroksylowych zdolnych do reakcji z OLA i LAc, które oddziałują z osnową polimerową [31]. Dlatego też, aby uwydatnić wpływ modyfikacji, do większości kolejnych badań wybrano rozmiar frakcji napelnacza **<63 μm** .



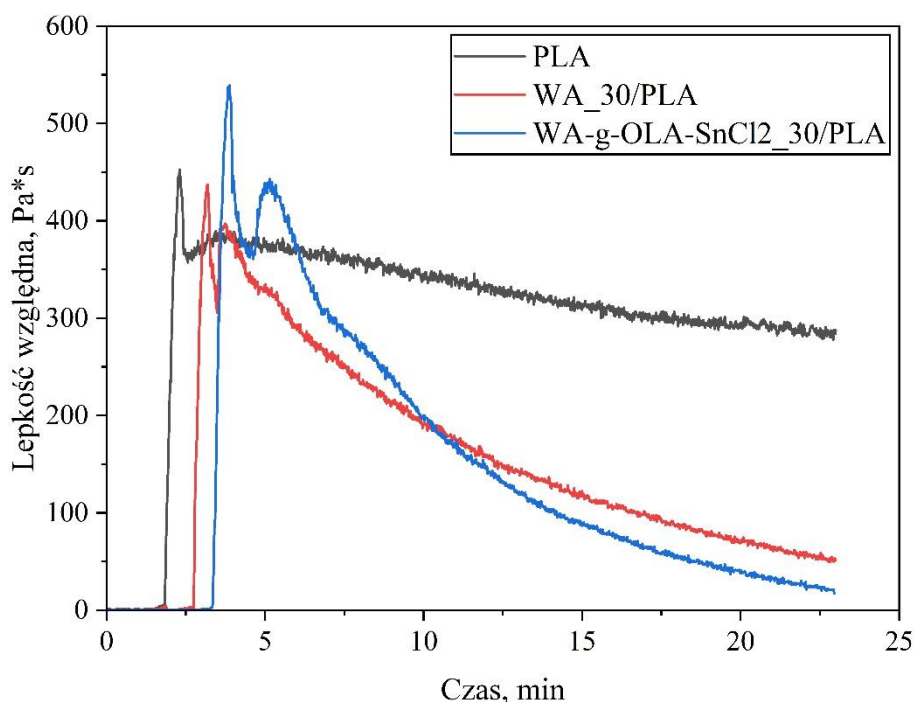
Rysunek 38 Wytrzymałość na rozciąganie biokompozytów PLA o kształcie profili cylindrycznych z różnymi frakcjami rozmiaru cząstek o 30% mas. napelnienia

5.5.2 Wpływ czasu homogenizacji na właściwości reologiczne biokompozytów na ośniewie PLA

PLA jest poliestrem, a co za tym idzie, jest wrażliwy na wilgoć i temperaturę podczas procesów jego przetwórstwa i ulega degradacji termicznej i hydrolitycznej. W degradacji hydrolitycznej cząsteczki wody odpowiedzialne są za rozszczepienie wiązania estrowego, co powoduje zmniejszenie długości łańcuchów polimerowych. Degradację hydrolityczną przyspiesza podwyższona temperatura i stężenie grup karboksylowych, które wzrasta podczas degradacji. Degradacja termiczna również przyspiesza wraz ze wzrostem temperatury przetwarzania i składa się z wielu reakcji: rodnikowych rozszczepień łańcucha, sieciowania, utleniania i dalszych reakcji wolnorodnikowych. Oba typy degradacji mogą skutkować obniżeniem masy cząsteczkowej, a co za tym idzie właściwości mechanicznych. Częściowym rozwiązaniem problemu jest suszenie/odwilżanie granulatu przed procesami przetwórstwa, jednak nie chroni to przed degradacją termiczną [211]. Dodatkowym problemem jest użycie napelniaczy lignocelulozowych, które, pomimo suszenia, zawierają niewielkie ilości zaabsorbowanej wody ze względu na swoją higroskopijność.

Podczas wytwarzania kompozytów metodą homogenizacji w mini-wytlaczarce w obiegu zamkniętym, badano względną lepkość mieszaniny. Badaniu poddano PLA i jego 30% mas. biokompozyty na bazie niemodyfikowanego WA i WA-g-OLA-SnCl₂ w rozmiarze

<63 μm (Tabela 20). Wyniki lepkości w funkcji czasu przebywania w wylączarce przedstawia Rysunek 39.



Rysunek 39 Krzywe lepkości względnej w funkcji czasu

Lepkość samego PLA maleje czasie mieszania (wylączania w obiegu zamkniętym) do wartości 287 Pa·s (20 min) z wartości 379 Pa·s (odczytanej po załadunku i 2 min mieszania). Świadczy to o zajściu degradacji polimeru, prawdopodobnie według mechanizmu hydrolitycznego i rodnikowego [211]. Mieszaniny z WA i WA-g-OLA-SnCl₂ charakteryzują się jednak znacznie większym spadkiem wartości lepkości do odpowiednio 51 i 17 Pa·s. Tak drastyczny spadek wartości po dodaniu napelniacza lignocelulozowego świadczy o akceleracji degradacji hydrolitycznej PLA związanej z wodą i ugrupowaniami kwasowymi zawartymi w napelniaczu, co jest szeroko opisywane w literaturze. Inną przyczyną może być zachowanie napelniacza jak stały środek smarny [212]. Po procesie modyfikacji, lepkość jest jeszcze niższa w porównaniu do niemodyfikowanych WA. Jest to prawdopodobnie spowodowane obecnością OLAs, które z powodu zawartości końcowych grup karboksylowych dodatkowo przyspieszają degradację hydrolityczną lub obecnością pozostałości katalizatora kondensacji, który przyspiesza reakcję hydrolizy i transestryfikacji PLA.

Z powodu znacznej degradacji łańcuchów PLA, postanowiono zmienić metodę homogenizacji mieszaniny i wytwarzania biokompozytów z uwzględnieniem krótszego czasu przebywania uplastycznionego biokompozytu w maszynach przetwórczych, opisaną w 4.3.

5.5.3 Wpływ zawartości napelniacza i niezwiązanych OLAs na właściwości biokompozytów na bazie wycieków aronii i osnowie PLA

Na bazie modyfikowanych WA o wytypowanym rozmiarze cząstek $<63 \mu\text{m}$ wytworzono biokompozyty o 10 i 30% mas. metodą podwójnego wytłaczania w układzie otwartym na mini-wytłaczarce i wtrysku próbek testowych. Skład wytworzonych biokompozytów przedstawia Tabela 21.

Tabela 21 Skład biokompozytów na bazie modyfikowanych WA

Nazwa próbki	Ilość napelniacza, %	Ilość wolnych OLAs, %	Ilość PLA, %
PLA	0	0	100
WA_10/PLA	10	0	90
WA-g-OLA-SnCl ₂ _10/PLA	10	1,00	89
WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂ _10/PLA	10	1,70	88,3
WA-g-OLA_10/PLA	10	0,14	89,86
WA_30/PLA	30	0	70
WA-g-OLA-SnCl ₂ _30/PLA	30	3,00	67
WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂ _30/PLA	30	5,10	64,9
WA-g-OLA_30/PLA	30	0,42	69,58

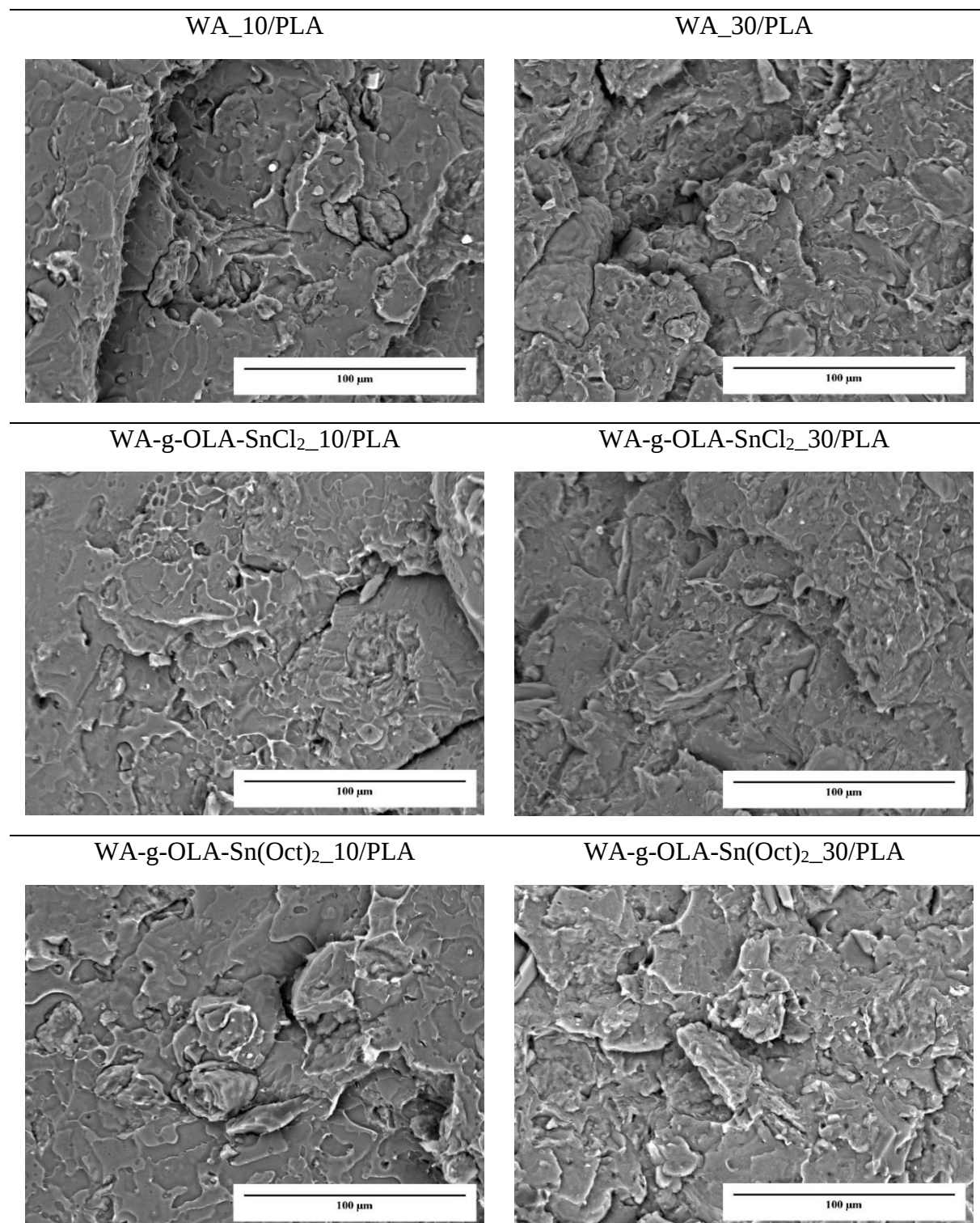
Uwagi: biokompozyty zostały wytworzone z użyciem frakcji w rozmiarze $<63 \mu\text{m}$. Biokompozyty zostały wytworzone z 10 i 30% mas. zawartością niemodyfikowanego napelniacza i z 10 i 30% mas. zawartością modyfikowanego napelniacza nie uwzględniając wolnych OLAs

Warto zauważyć, co omówiono w 5.3, że zawartość wolnych OLAs jest różna w zależności od warunków przeprowadzenia procesu modyfikacji, co wpływa na właściwości biokompozytów.

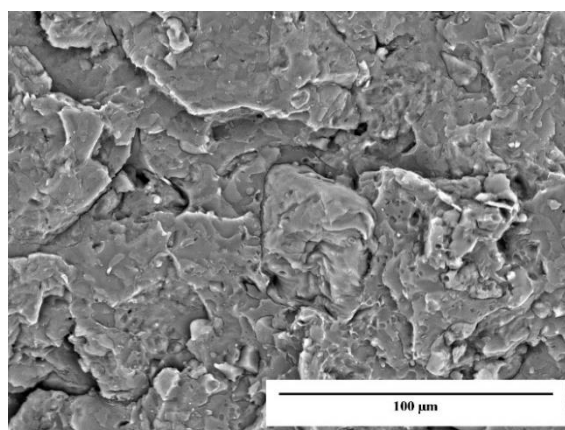
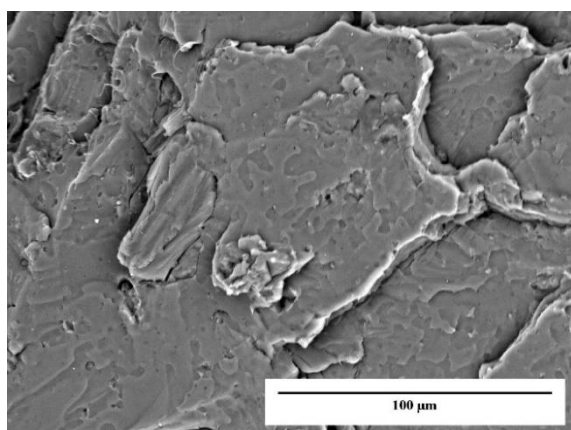
5.5.3.1 Analiza mikrostruktury biokompozytów

Zdjęcia SEM biokompozytów na bazie modyfikowanych WA i PLA zostały przedstawione na Rysunek 40. Analizując Rysunek 40 i niemodyfikowane kompozyty (WA_10/PLA i WA_30/PLA), można zauważyć wyraźne przerwy między osnową PLA a cząsteczkami napelniacza, które „izolują się” od osnowy. Świadczy to o niewielkiej zwilżalności cząstek przez polimer oraz niewielkiej adhezji na granicy napelniacz-osnowa. Jest to częsta obserwacja związana z próbą połączenia hydrofilowego materiału (lignocelulozy) z hydrofobowym (osnową PLA) [213]. Modyfikowane biokompozyty wykazują lepszą zgodność i przyczepność między napelniaczem a osnową. Granica faz wydaje się mniej ostra, a cząstki zlewają się z osnową, co powoduje trudniejsze rozróżnienie napelniacza od osnowy. Jednoznacznie wskazuje to, że modyfikacja WA z użyciem LAc i OLAs spowodowała zwiększenie kompatybilności fazy napelniającej z PLA, co skutkuje lepszą adhezją międzyfazową. C. Hong i współ. uzyskali podobne wyniki po wytworzeniu kompozytów na bazie PP z włóknem

jutowym modyfikowanym MA [214]. Ponadto, na powierzchni wszystkich biokompozytów można zaobserwować pory, które mogą pochodzić z odparowywania wody zawartej w napelniaczu, a w przypadku modyfikowanych biokompozytów również OLAs, co zaobserwowano podczas użycia OLAs o małej masie cząsteczkowej jako plastyfikator [165].



Rysunek 40 Zdjęcia SEM biokompozytów na bazie modyfikowanych i niemodyfikowanych WA i PLA; powiększenie x800

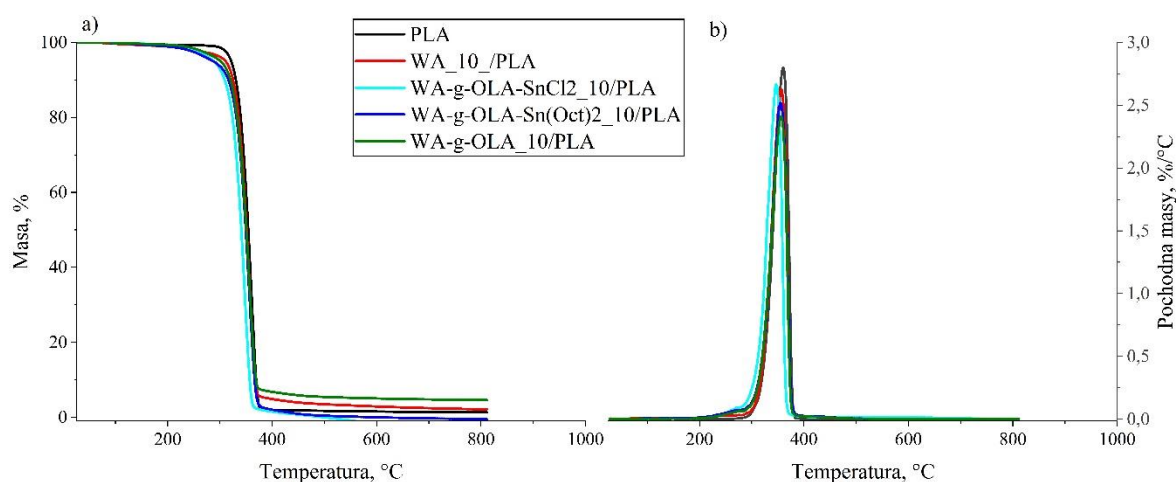


Rysunek 40 Zdjęcia SEM biokompozytów na bazie modyfikowanych i niemodyfikowanych WA i PLA; powiększenie x800 – cd.

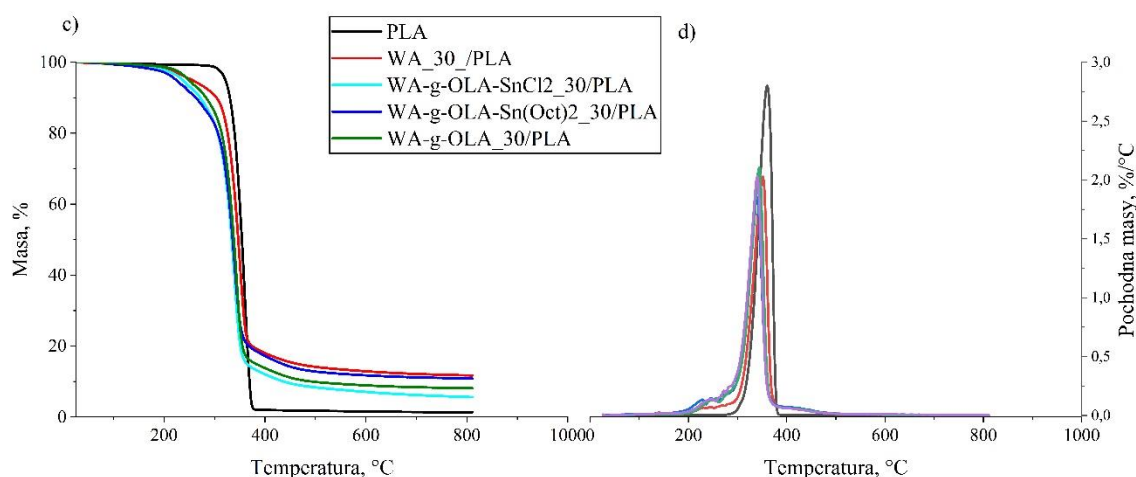
5.5.3.2 Analiza termiczna biokompozytów

Analiza stabilności termicznej biokompozytów

Stabilność termiczna biokompozytów została określona na podstawie badań TGA, gdzie wyznaczono wartości charakterystyczne: $T_{5\%}$, T_d i R_{800} i szybkość rozkładu przy maksymalnej temperaturze degradacji (V_d). Krzywe TG i DTG przedstawia Rysunek 41. Wyniki analizy przedstawiono w Tabeli 22.



Rysunek 41 Krzywe TG (po lewej) i DTG (po prawej) biokompozytów na bazie modyfikowanych WA o a), b) 10%, c), d) 30% zawartości napelniacza



Rysunek 41 Krzywe TG (po lewej) i DTG (po prawej) biokompozytów na bazie modyfikowanych WA o a), b) 10%, c), d) 30% zawartości napelniacza -cd

Tabela 22 Wyniki analizy TGA

Nazwa próbki	T _{5%} , °C	T _{d1} , °C	T _{d2} , °C	V _{d2} , %/°C	R ₈₀₀ , %
PLA	322	-	360	2,8	1,4
WA_10/PLA	311	-	356	2,6	2,2
WA-g-OLA-SnCl ₂ _10/PLA	288	-	347	2,7	b.d.
WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂ _10/PLA	287	-	355	2,5	b.d.
WA-g-OLA_10/PLA	301	-	356	2,4	4,6
WA_30/PLA	256	-	351	2,0	11,8
WA-g-OLA-SnCl ₂ _30/PLA	237	245	340	2,0	5,7
WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂ _30/PLA	224	227	340	1,9	10,9
WA-g-OLA_30/PLA	249	255	344	2,1	8,1

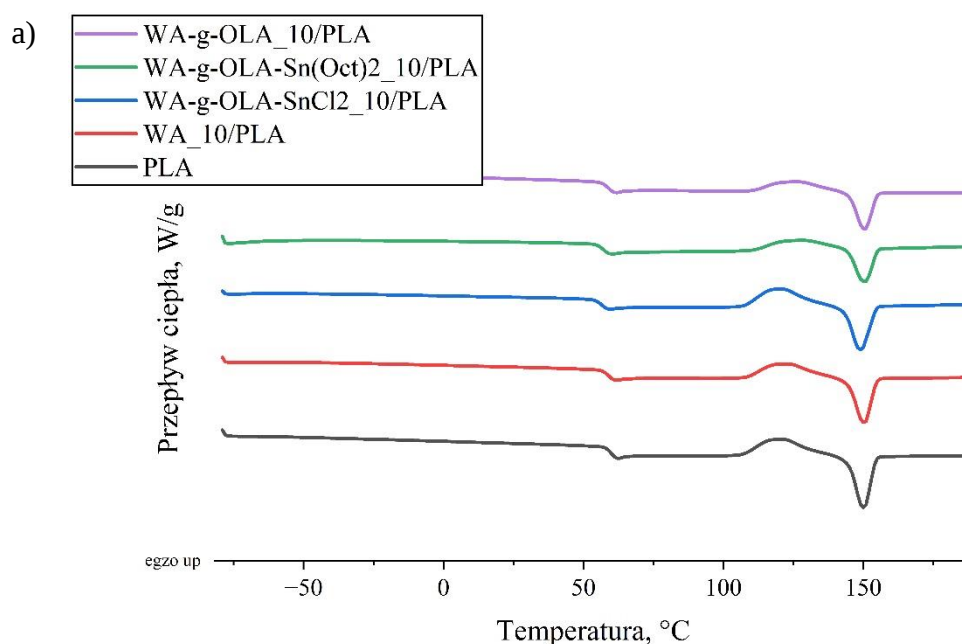
Wszystkie biokompozyty wykazują gorszą stabilność termiczną od czystego PLA. Takie zjawisko obserwowane jest często podczas użycia lignocelulozy jako napelniacza i jest wynikiem niższej stabilności termicznej samej lignocelulozy, którą obrazuje Rysunek 36 i Rysunek 37 [210], [215]–[217]. W trakcie wygrzewania biokompozyty osiągają niższe wartości T_{5%} jak i również T_{d2}. Biokompozyty o 10% napelnienia charakteryzują się większą odpornością termiczną w porównaniu do tych 30%. T_{d2} biokompozytów z 10% zawartością lignocelulozy jest niższe od PLA o 5÷13 °C, natomiast w przypadku biokompozytów o 30% napelniania, ten parametr spada o ok. 9÷20 °C. Podobną zależność wykazuje T_{5%}, który jest znacząco niższy dla 30% biokompozytów. Porównując biokompozyty z modyfikowanym i niemodyfikowanym WA, można zauważyć dodatkowy pik T_{d1}, który występuje

w WA_30/PLA, jednak jest on bardziej widoczny w biokompozytach z modyfikowanym WA. Związane jest to z degradacją lignocelulozy, ale również OLAs, które degradują w tym zakresie temperatury, co również jest widoczne na Rysunek 36 i Rysunek 37. Próbki z 10 i 30% zawartością modyfikowanych WA charakteryzują się również niższym $T_{5\%}$ w porównaniu do niemodyfikowanych odpowiedników. Jest to związane z degradacją i/lub odparowaniem OLAs. Podobny wynik otrzymał N. Burgos i współ., przypisując go lotnym OLAs o niskiej masie cząsteczkowej [165]. Warto zauważyć, że większa zawartość wolnych OLAs skutkuje mniejszą stabilnością termiczną, co jest szczególnie widoczne dla biokompozytów z 30% zawartością napełniacza (WA-g-OLA-SnCl₂_30/PLA i WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA). Biokompozyty charakteryzuje również wyższe R_{800} , które rośnie wraz ze zwiększeniem zawartości fazy napełniającej. Wraz ze zwiększeniem zawartości lignocelulozy ulega zmniejszeniu szybkość rozkładu V_{d2} , co jest korzystnym zjawiskiem.

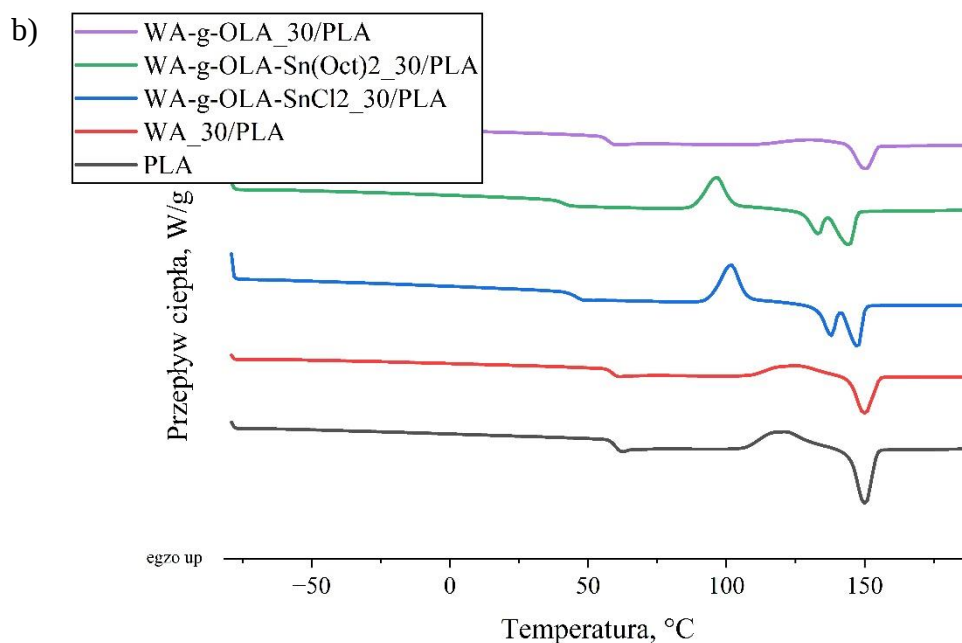
Analiza właściwości termicznych biokompozytów

Właściwości termiczne biokompozytów zostały określone na podstawie badań DSC.

Na podstawie analizy DSC wyznaczono T_g , temperaturę zimnej krystalizacji (T_{cc}), temperaturę topnienia (T_m) i X_c i $X_{c\max}$ według wzoru (17). Krzywe DSC zależności przepływu ciepła od temperatury uprzednio zamorfizowanych próbek (drugi cykl grzania) przedstawia Rysunek 42. Wyniki analizy DSC przedstawia Tabela 23.



Rysunek 42 Krzywe DSC (drugi cykl grzania) biokompozytów na bazie PLA o zawartości 10% a); 30% b) modyfikowanych i niemodyfikowanych WA



Rysunek 42 Krzywe DSC (drugi cykl grzania) biokompozytów na bazie PLA o zawartości 10% a); 30% b) modyfikowanych i niemodyfikowanych WA - cd

PLA charakteryzuje się T_g wynoszącą 60 °C. Wprowadzenie napełniacza lignocelulozowego do osnowy polimerowej może zwiększyć T_g ze względu na ograniczenie ruchliwości łańcuchów PLA przez cząsteczki zdyspergowane w tworzywie. Avella i współ. uzasadnili to poprzez interakcję grup hydroksylowych napełniacza z wiązaniami estrowymi osnowy polimerowej (na przykładzie PHBV) [218]. Inni uzasadnili wzrost T_g jako rezultat dobrego oddziaływania napełniacza z osnową [219], [220]. W tym przypadku, dodatek niemodyfikowanego napełniacza w ilości 10 i 30% powoduje jednak niewielki spadek tej wartości. Może więc to być spowodowane niewielką adhezją pomiędzy komponentami, skutkującą powstaniem wolnej przestrzeni na granicy faz [219]. Tę hipotezę potwierdzają badania SEM ukazujące brak styku na granicy napełniacz osnowa (Rysunek 40). Dodatkowo, obniżenie T_g może być związane z obecnością w napełniaczu wosków i tłuszczów, które mogą działać jako naturalne plastyfikatory tworzyw sztucznych [221]. Największą różnicą w wartościach T_g wykazują próbki o największej zawartości wolnych OLAs - WA-g-OLA-SnCl₂_30/PLA i WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA, odpowiednio 46 i 41 °C. Obniżenie T_g o odpowiednio 22 i 30% w stosunku do WA_30/PLA świadczy o plastyfikującym efekcie wolnych OLAs, gdyż T_g maleje wraz ze wzrostem ich stężenia w próbce. Mechanizm plastyfikacji tworzyw sztucznych polega na rozsuwaniu łańcuchów polimeru przez plastyfikator i otaczaniu ich, tworząc warstwę pośrednią. Powoduje to łatwiejszy ruch fragmentów (segmentów) makrocząsteczek oraz ekranowanie grup funkcyjnych polimeru. Powoduje to zmniejszenie oddziaływania międzycząsteczkowego, a tym samym zwiększenie ruchliwości makrocząsteczek i spadek T_g

[222]. R. Avolio i współ. otrzymali PLA uplastycznione 10% OLAs o wartości T_g równym 46,5 °C i 44,8 °C z wartości 57,7 °C (odpowiednio na OLAs zakończonych grupami -OH i -COOH) [164]. Podobne obniżenie T_g dla próbek o kilkuprocentowej zawartości wolnych OLAs świadczy, że związane OLAs również zachowują się jak naturalny plastyfikator. WA-g-OLA_30/PLA o niewielkiej zawartości wolnych OLAs również wykazuje nieznaczne obniżenie zawartości T_g , co potwierdza działanie związanych OLAs jako plastyfikator, jednak w mniejszym stopniu niż niezwiązane oligomery. Jest to związane z faktem, że ruchliwość niezwiązanych OLAs jest większa niż tych połączonych ze szkieletem lignocelulozy. Warto zauważyć, że modyfikacja zwiększyła oddziaływanie pomiędzy napelniaczem a osnową (Rysunek 40) co według powyższych rozważań powoduje wzrost T_g na skutek ograniczenia ruchliwości łańcuchów PLA [219], [220]. Można więc wysnuć wniosek, że zwiększenie adhezji kompensuje plastyfikujący wpływ związanych OLAs. Warto dodać, że analiza DSC wykazała tylko jedną T_g w analizowanym zakresie temperatury, co wskazuje na brak makroskopowego rozdziału faz i dobrą mieszalność PLA i OLAs w analizowanych biokompozytach [164].

Tabela 23 Wyniki analizy DSC

Nazwa próbki	T_g , °C	T_{cc} , °C	T_{m1} , °C	T_{m2} , °C	$X_{c\ max}$, %	X_c^* , %
PLA	60	122	-	150	23,9	5,0
WA_10/PLA	59	123	-	150	23,9	1,2
WA-g-OLA-SnCl ₂ _10/PLA	56	121	-	149	25,8	0,1
WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂ _10/PLA	57	127	-	150	18,5	0
WA-g-OLA_10/PLA	58	126	-	150	19,0	0,7
WA_30/PLA	59	124	-	150	31,0	2,3
WA-g-OLA-SnCl ₂ _30/PLA	46	102	138	147	40,7	2,9
WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂ _30/PLA	41	96,5	133	144	39,6	1,3
WA-g-OLA_30/PLA	58	130	-	150	14,9	4,8

* X_c zostało wyznaczone z pierwszego cyklu grzania. Pozostałe wartości wyznaczono z drugiego cyklu grzania

Piki pochodzące od zimnej krystalizacji charakteryzują się szerokim zakresem przemiany w zakresie około 100÷140 °C a koniec przemiany zimnej krystalizacji rozpoczyna proces topnienia fazy krystalicznej. Oznacza to, że w temperaturze ok. 140 °C następuje jednoczesna krystalizacja i topnienie krystalitów. Powoduje to trudności w jednoznacznym określeniu wartości entalpii tych przemian. T_{cc} PLA wynosi 122 °C a dla większości biokompozytów wartości te są wyższe bądź zbliżone. Powodem tego jest wyżej wspomniane ograniczenie ruchliwości łańcuchów PLA, które jest generalnie większe dla modyfikowanych

niż niemodyfikowanych biokompozytów. Wyjątek stanowią próbki WA-g-OLA-SnCl₂_30/PLA i WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA charakteryzujące się największym udziałem wolnych OLAs. Pik zimnej krystalizacji jest znacząco przesunięty w kierunku niższych wartości o ponad 20 °C, jego zakres jest węższy i wyraźnie rozdzielony od pik topnienia, co ukazuje Rysunek 42b. Obniżenie T_{cc} i zmniejszenie szerokości pik zimnej krystalizacji zaobserwowali również R. Avolio i współ., co jest związane z faktem, że plastyfikatory przyspieszają zimną krystalizację, zwiększając ruchliwość łańcucha PLA [164]. T_m nie ulega zmianie po dodaniu napelnacza lignocelulozowego i wynosi 150 °C. Również w tym przypadku wyjątek stanowią próbki WA-g-OLA-SnCl₂_30/PLA i WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA. T_m tych próbek charakteryzuje się podwójnym pikiem topnienia o niższych wartościach T_{m1} i T_{m2} w stosunku do PLA i pozostałych biokompozytów. Obniżenie T_m jest także związane z podwyższeniem mobilności łańcuchów PLA [164]. Obniżenie T_m i T_{cc} może być również związane z efektem nukleującym [125]. Podwójny pik topnienia związany jest natomiast z szeroko opisanym zjawiskiem topnienia fazy α' (T_{m1}), jej rekrytalizacji do fazy α i ponownym topnieniem w wyższej temperaturze (T_{m2}) [223], co może być związane ze zwiększoną zawartością niezwiązanych OLAs.

Przesunięcia temperatury T_m i T_{cc} mogą również świadczyć o wpływie napelnacza lignocelulozowego, modyfikowanego i niemodyfikowanego, oraz wolnych OLAs na przebieg procesu krystalizacji i wartości X_c . Jak wspomniano w 2.2.1.1, krystalizacja i X_c ma istotny wpływ na właściwości fizyczne i mechaniczne PLA. Właściwości termiczne PLA silnie zależą od przeszłości termicznej wytworzonego materiału [121]. K. Kang i współ. stwierdzili, że niższa T_{cc} podczas cyklu grzania z taką samą szybkością świadczy o szybszej krystalizacji [224]. T_{cc} jest istotnym parametrem przemysłowym, gdzie elementy PLA zostają wygrzane w celu ich krystalizacji, co zwiększa wytrzymałość i stabilność wymiarową wytworzonego elementu. Niższa T_{cc} oznacza, że konieczne jest dostarczenie niższej energii w celu osiągnięcia założonego X_c [121]. Warto również zaznaczyć, że żadne z kompozytów jak i PLA nie krystalizowało podczas zadanych parametrów chłodzenia. Natomiast wzrost T_m wskazuje na zwiększenie doskonałości krystalitów [224]. X_c wyznaczone z pierwszego cyklu grzania charakteryzuje rzeczywisty X_c wytworzonych próbek. Natomiast $X_{c\max}$ wyznaczone z drugiego cyklu grzania (po usunięciu historii termicznej) wyraża maksymalną możliwą zawartość fazy krystalicznej osiąganą w warunkach badania. Analizując T_{cc} w Tabeli 23 można zauważyć, że niższe wartości o ponad 20 °C w porównaniu do PLA osiągają próbki o największej zawartości wolnych OLAs (WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA i WA-g-OLA-SnCl₂_30/PLA). Materiały te

charakteryzują się również najwyższym $X_{c \max}$ wynoszącym około 40%, co stanowi niemal dwukrotny wzrost w porównaniu do PLA. Inni naukowcy również zaobserwowali nukleujący charakter OLAs [164]. Dodatkowo, $X_{c \max}$ niemodyfikowanych WA (WA_30/PLA) również wzrasta w porównaniu do PLA o około 7%, jednak T_{cc} nie zmniejsza się, a wzrasta o 2 °C. Wzrost T_{cc} i zwiększenie szerokości tego pików sugeruje utrudnienia w krystalizacji (spowolnienie kinetyki krystalizacji) polimeru. Kompozyty o zawartości OLAs poniżej 1,7% (z wyjątkiem WA-g-OLA-SnCl₂_10/PLA) charakteryzują się wyższą T_{cc} i co za tym idzie, niższym $X_{c \max}$ niż PLA.

X_c PLA i jego biokompozytów wyznaczone z pierwszego cyklu grzania wynosi poniżej 5% i potwierdza niemalże amorficzny charakter PLA niepoddanego post-procesowi krystalizacji opisanego w 2.2.1.1. Niewielkie wartości X_c świadczą o potrzebie wygrzewania biokompozytów po procesach kształtowania w celu osiągnięcia ich maksymalnie możliwego X_c . Warto dodać, że szeroki pik od zimnej krystalizacji, przechodzący bezpośrednio w pik topnienia fazy krystalicznej utrudnia jednoznaczne wyznaczenie X_c . Niektóre biokompozyty charakteryzowały się bimodalnym pikiem topnienia również w pierwszym cyklu grzania. W takim przypadku, możliwość analizy krystaliczności takich próbek dają metody rentgenostrukturalne.

Podsumowując, próbki WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA i WA-g-OLA-SnCl₂_30/PLA charakteryzujące się największą zawartością wolnych OLAs wykazują zauważalne przyspieszenie procesu krystalizacji. Wpływ niemodyfikowanych WA nie jest jednoznaczny. Pozostałe modyfikowane WA wydają się stanowić przeszkodę dla procesu krystalizacji PLA ze względu na większą wartość T_{cc} i niższą $X_{c \max}$ w warunkach badania.

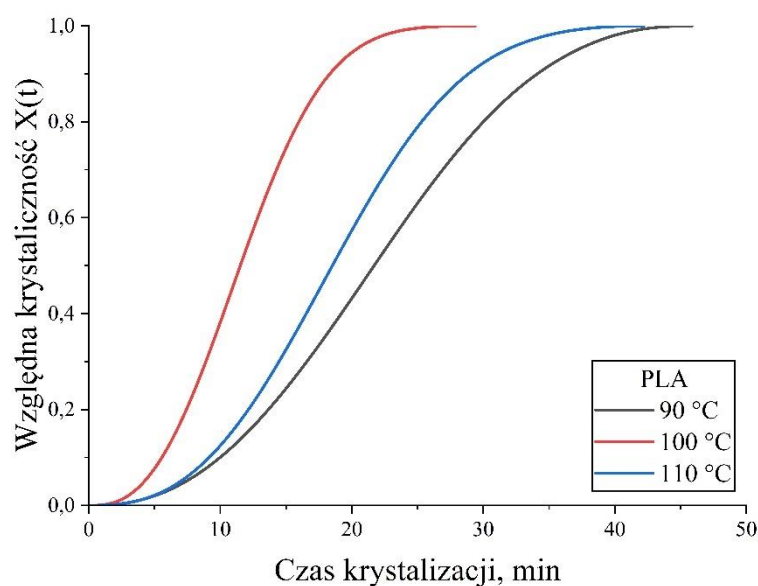
Analiza izotermicznej kinetyki krystalizacji biokompozytów za pomocą DSC

Analizując dane uzyskane z typowej analizy DSC, nie uzyskujemy kompleksowej wiedzy na temat krystalizacji biokompozytów, jej kinetyki i charakterystyki otrzymanych krystalitów. Wpływ niemodyfikowanego napełniacza również nie został jednoznacznie zweryfikowany. W kontekście tworzyw sztucznych, w tym PLA, którego parametry mechaniczne i użytkowe silnie zależą od zawartości fazy krystalicznej, wiedza na ten temat wydaje się szczególnie ważna. W tym celu przeprowadzono analizę izotermicznej krystalizacji z użyciem analizatora DSC oraz obserwację krystalitów z użyciem POM.

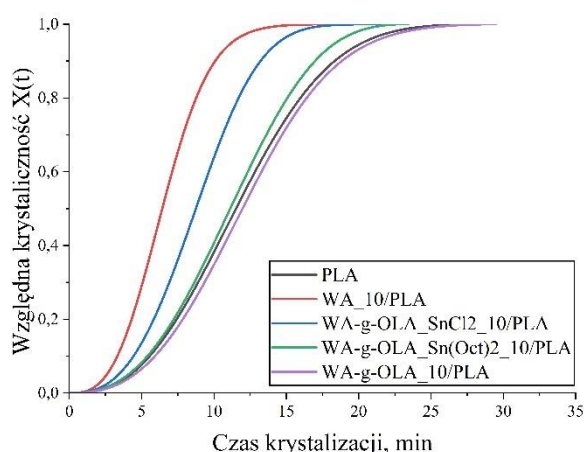
Korzystając ze wzoru (18) obliczono względny wagowy stopień krystaliczności $X(t)$ materiałów; krzywe zależności $X(t)$ od czasu krystalizacji zostały przedstawione na Rysunek 43. Krzywe charakteryzują się sigmoidalnym kształtem, a przebieg krystalizacji można

podzielić na kilka etapów. Początek krzywej (gdzie $X(t) \approx 0$) opisuje etap zarodkowania (nukleacji) lub zarodkowania pierwotnego w polimerze, w którym nukleacja nie miała wcześniej miejsca. Zarodkowanie można podzielić na homo- i heterogeniczne. Zarodkowanie homogeniczne powstaje w wyniku spontanicznej agregacji łańcuchów polimerowych wywołanej przez przechłodzenie próbki. Zarodkowanie heterogeniczne ma miejsce, gdy zarodki powstają na powierzchni niejednorodności lub zanieczyszczeń obecnych w polimerze [182]. Częstym zabiegiem jest dodatek zarodków heterogenicznych, np. talku czy skrobi, do polimerów charakteryzującym się długim czasem krystalizacji w celu przyspieszenia procesów zarodkowania i wzrostu kryształitów polimeru [121], [224]. Innym specjalnym mechanizmem zarodkowania homogenicznego jest autonukleacja. W tym przypadku zarodki powstają z fragmentów wcześniej powstałych kryształitów lub uporządkowanych segmentów łańcucha pozostałych po topnieniu polimeru. Mechanizm ten jest indukowany poprzez określoną obróbkę cieplną. Kolejny etap krystalizacji jest nazywany zarodkowaniem wtórnym lub wzrostem. Po nukleacji zarodka kryształit zaczyna się rozrastać w wyniku przyłączania segmentów łańcucha do frontu wzrostu. Kryształity mogą rosnąć w jednym kierunku tworząc strukturę fibrylarną. Struktury dyskowe lub blaszkowe powstają podczas wzrostu w dwóch kierunkach. Najczęściej kryształity rozrastają się we wszystkich kierunkach tworząc trójwymiarowe struktury polikrystaliczne – sferolity. Etap ten charakteryzuje się szybkim wzrostem $X(t)$. Kryształity będą swobodnie rosły, aż do momentu zderzenia się większości sąsiadujących ze sobą struktur. Sytuacja ta ma miejsce w przybliżeniu do osiągnięcia czasu względnej połowy krystalizacji i kończy etap zarodkowania wtórnego. Dwa wyżej opisane etapy, zarodkowania pierwotnego i wtórnego, określane są mianem krystalizacji pierwotnej. Następnie, w przybliżeniu powyżej czasu względnej połowy krystalizacji jest krystalizacja wtórna. Jej szybkość jest dużo niższa w porównaniu do krystalizacji pierwotnej. W trakcie jej trwania następują procesy krystalizacji między- i wewnątrzkryształicznej, takie jak doskonalenie kryształitów poprzez procesy zagęszczania i tworzenie lameli pomocniczych. Krystalizacja całkowita obejmuje oba powyższe rodzaje krystalizacji, pierwotną (zarodkowanie + wzrost) i wtórną [182].

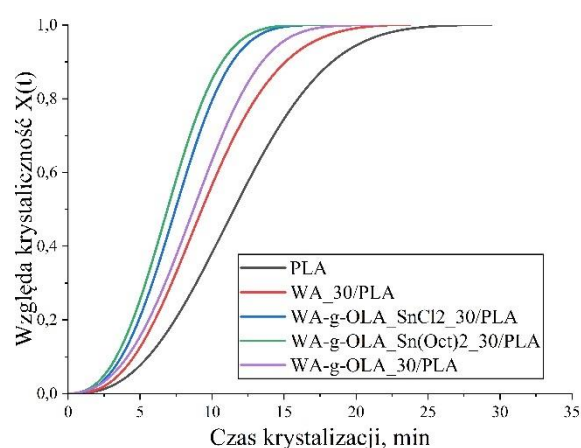
a)



b)



c)

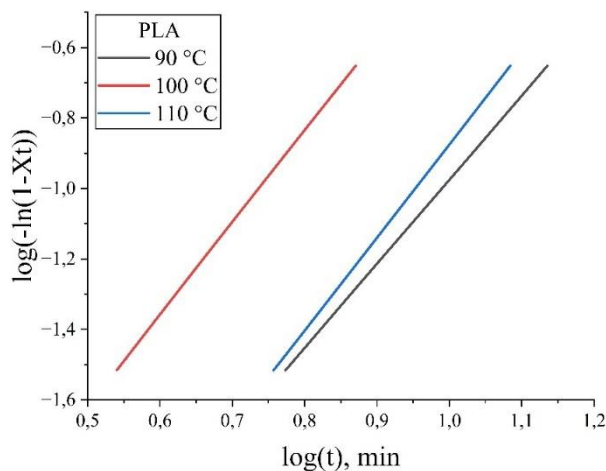


Rysunek 43 Krzywe względnej krystaliczności od czasu krystalizacji PLA: w temperaturze krystalizacji 90 °C, 100 °C i 110 °C a); biokompozytów z 10% napelniacza w temperaturze krystalizacji 100 °C b); biokompozytów z 30% napelniacza w temperaturze krystalizacji 100 °C c)

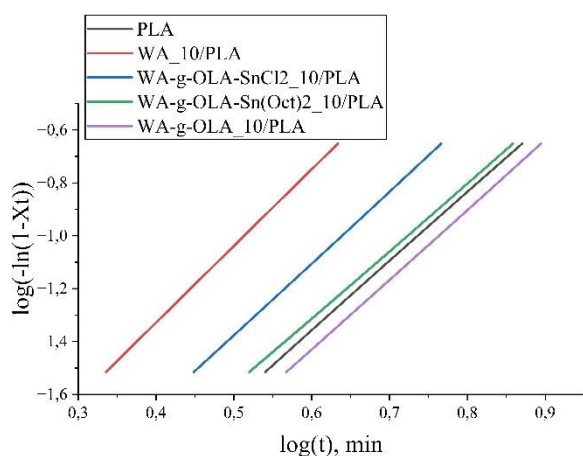
Kinetyka krystalizacji w warunkach izotermicznych może zostać opisana z użyciem równania Avrami'ego korzystając ze wzorów (19)-(20). Teoria Avrami'ego dotyczy krystalizacji pierwotnej, dlatego w literaturze zaleca się, aby za pomocą równania (20) analizować jedynie dane eksperymentalne z zakresu $X(t) = 0,03 \div 0,20$ [181], [182]. Teoria Avrami'ego opisuje zależność czasową zarodkowania i wzrostu, oraz bierze pod uwagę wymiary kryształitów. Równanie to zakłada stałą całkowitą szybkość krystalizacji. Model ten ma pewne ograniczenia, jednak jest stosunkowo prostym sposobem opisu kinetyki krystalizacji izotermicznej [182]. Na podstawie otrzymanych krzywych zależności $\log[-\ln(1-X(t))]$ od $\log(t)$ możliwe jest wyznaczenie wykładnika Avrami'ego n oraz współczynnika szybkości krystalizacji k - krzywe te przedstawiono na Rysunek 44. Literatura zaleca, aby podczas

porównywania współczynnika szybkości krystalizacji k pomiędzy materiałami o różnym n używać współczynnika wyrażonego w $k^{1/n}$ [182]. Na podstawie wzoru (21) określono $t_{1/2}$. Wyniki analizy izotermicznej krystalizacji zestawiono w Tabela 24.

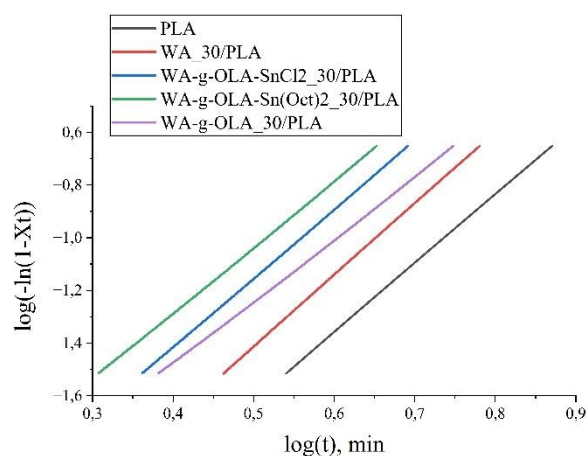
a)



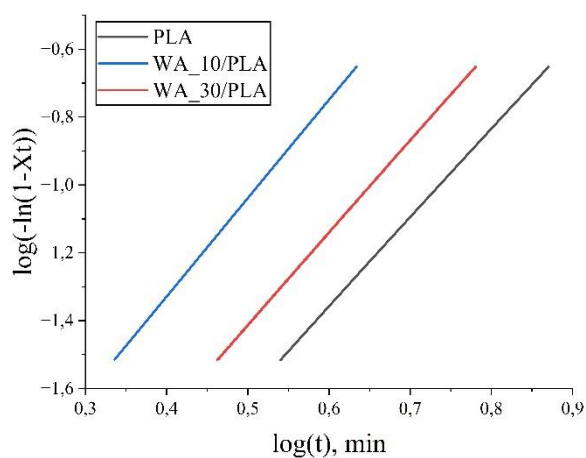
b)



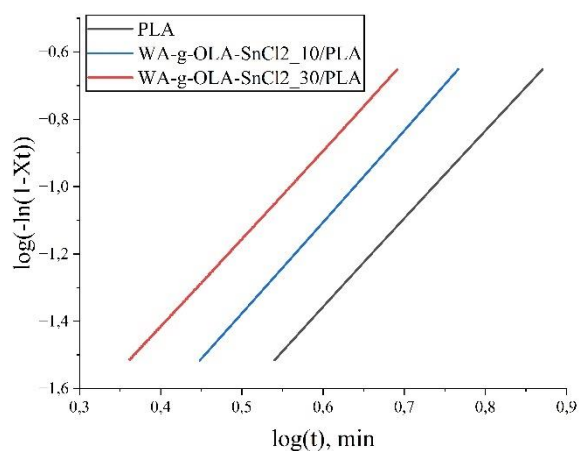
c)



d)

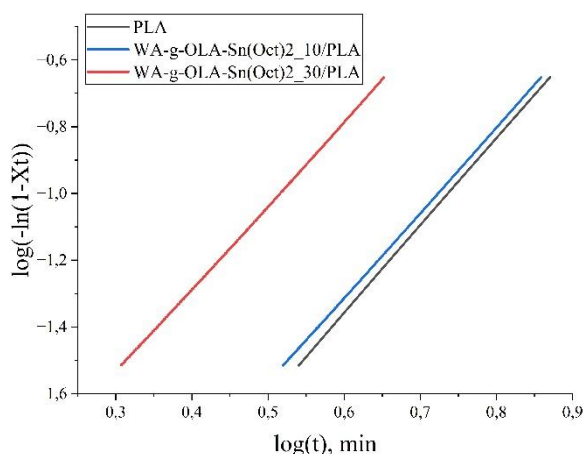


e)

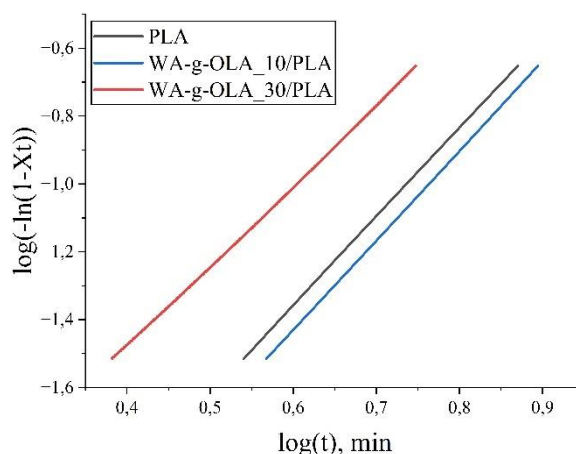


Rysunek 44 Wykresy zależności $\log[-\ln(1-X(t))]$ od $\log(t)$ krystalizacji izotermicznej: czystego PLA w funkcji czasu a); biokompozytów w 100 °C b), c), d), e)

f)



g)



Rysunek 44 Wykresy zależności $\log[-\ln(1-X(t))]$ od $\log(t)$ krystalizacji izotermicznej: czystego PLA w funkcji czasu a); biokompozytów w 100 °C b), c), d), e) – cd.

Krystalizacja jest procesem egzotermicznym, silnie zależnym od temperatury. W pierwszym etapie ustalono optymalną temperaturę krystalizacji PLA, w której szybkość krystalizacji jest najwyższa (Rysunek 43a). Temperatura krystalizacji wynosząca 90, 100 i 110 °C została wybrana na podstawie przeglądu literatury dla PLA [134]. Analizując (Rysunek 43a i Tabela 24) kinetykę krystalizacji PLA w funkcji temperatury można stwierdzić, że optymalna temperatura (z trzech charakteryzowanych) wynosi 100 °C w zadanych warunkach krystalizacji izotermicznej. Świadczy o tym najwyższa wartość współczynnika k oraz najmniejszy $t_{1/2}$, który jest niemal połowę mniejszy od $t_{1/2}$ otrzymanego w 90 °C. Wartość współczynnika $R^2 = 1$ dla liniowej postaci równania Avrami'ego potwierdza idealne dopasowanie do zastosowanego modelu w zakresie $X(t) = 0,03 \div 0,20$. Według Muller i współ., współczynnik n w równaniu Avrami'ego jest sumą dwóch zależności: wymiarowości rosnących kryształitów i zależności czasowej zarodkowania. Wymiarowość rosnących kryształitów może przyjmować wartości 1, 2 lub 3, odpowiadającym odpowiednio jedno, dwu i trójwymiarowemu wzrostowi. Najczęściej w polimerach spotyka się dwu i trójwymiarowe kryształity. Zależność czasowa nukleowania może wynosić 0 lub 1, gdzie 0 oznacza natychmiastowe, a 1 sporadyczne zarodkowanie. Przeważenie jednak występuje mieszany typ, zawierający się pomiędzy 0-1. Maksymalna wartość n może więc wynosić 4 [225]. Współczynnik n wzrasta wraz ze wzrostem temperatury z 2,38 dla 90 °C do 2,63 dla 110 °C dla czystego PLA. W związku z powyższym, sugerować to powinno lamelarny wzrost kryształów z mieszanym typem zależności czasowej zarodkowania. Zdjęcia POM (Rysunek 46) jasno obrazują kryształity w postaci sferolitów powstałe z lamel krystalicznych. Inni naukowcy przypisują do wartości n z zakresu 2-3 dla PLA trójwymiarowy wzrost i heterogeniczne

zarodkowanie oraz, że wykładnik n niższy od wartości 3 sugeruje, że występują ograniczenia fizyczne, podczas ostatnich etapów krystalizacji [183]. Jednak wzrost n dla czystego PLA wraz ze wzrostem temperatury można wytłumaczyć zmianami w zarodkowaniu. Wraz ze wzrostem temperatury krystalizacji izotermicznej podczas zarodkowania powstaje mniejsza liczba zarodków, co przybliża parametr czasowej zależności zarodkowania z 0 do 1 (przy założeniu braku zmiany we wzroście krystalitów) [182]. Podsumowując, ze względu na najwyższy współczynnik k i najniższy $t_{1/2}$, dalsze badania izotermicznej kinetyki krystalizacji przeprowadzono w temperaturze optymalnej, czyli **100 °C**.

Tabela 24 Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych z równania Avrami'ego dla krystalizacji izotermicznej badanych układów

Nazwa próbki	Temperatura krystalizacji, °C	n	k, min^{-n}	R^2	$k^{1/n*}, \text{min}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{min}$
PLA	90	2,38	0,0004	1,0000	0,0390	21,99
PLA	110	2,64	0,0003	1,0000	0,0467	18,66
PLA	100	2,61	0,0012	1,0000	0,0760	11,43
WA_10/PLA	100	2,90	0,0033	1,0000	0,1386	6,36
WA-g-OLA-SnCl ₂ _10/PLA	100	2,72	0,0018	1,0000	0,0984	8,88
WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂ _10/PLA	100	2,55	0,0014	1,0000	0,0768	11,28
WA-g-OLA_10/PLA	100	2,64	0,0010	1,0000	0,0721	12,07
WA_30/PLA	100	2,72	0,0017	1,0000	0,0956	9,14
WA-g-OLA-SnCl ₂ _30/PLA	100	2,62	0,0034	1,0000	0,1143	7,61
WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂ _30/PLA	100	2,50	0,0051	0,9999	0,1217	7,10
WA-g-OLA_30/PLA	100	2,37	0,0037	0,9998	0,0942	9,09

$$*k^{1/n} = (k, \text{min}^{-1/n})^{1/n}$$

Dla wszystkich krzywych zależności $\log[-\ln(1-X(t))]$ od $\log(t)$ biokompozytów $R^2 \geq 0,9998$ co świadczy o idealnym dopasowaniu do modelu krystalizacji według metody Avrami'ego. Analizując kinetykę krystalizacji izotermicznej w 100 °C wytworzonych biokompozytów o 10% napełnienia (Rysunek 43b, Rysunek 44b i Tabela 24), największy wzrost $k^{1/n}$ i obniżenie $t_{1/2}$ można zauważyć dla niemodyfikowanego napełniacza WA_10/PLA w porównaniu do PLA, $t_{1/2}$ maleje (odpowiednio z 11,43 do 6,36 min), a $k^{1/n}$ wzrasta o niemal połowę (z 0,0760 do 0,1386 min^{-1}). Również współczynnik n przybliża się do 3, wskazując na lepiej uformowane sferolity. Kompozyty o 10% zawartości modyfikowanego napełniacza charakteryzują się niższą szybkością krystalizacji izotermicznej niż WA_10/PLA, a WA-g-OLA_10/PLA również od czystego PLA. Świadczy to o zmniejszeniu stopnia nukleacji i zmniejszeniu szybkości krystalizacji. Współczynnik n nie uległ znaczącej zmianie, co może

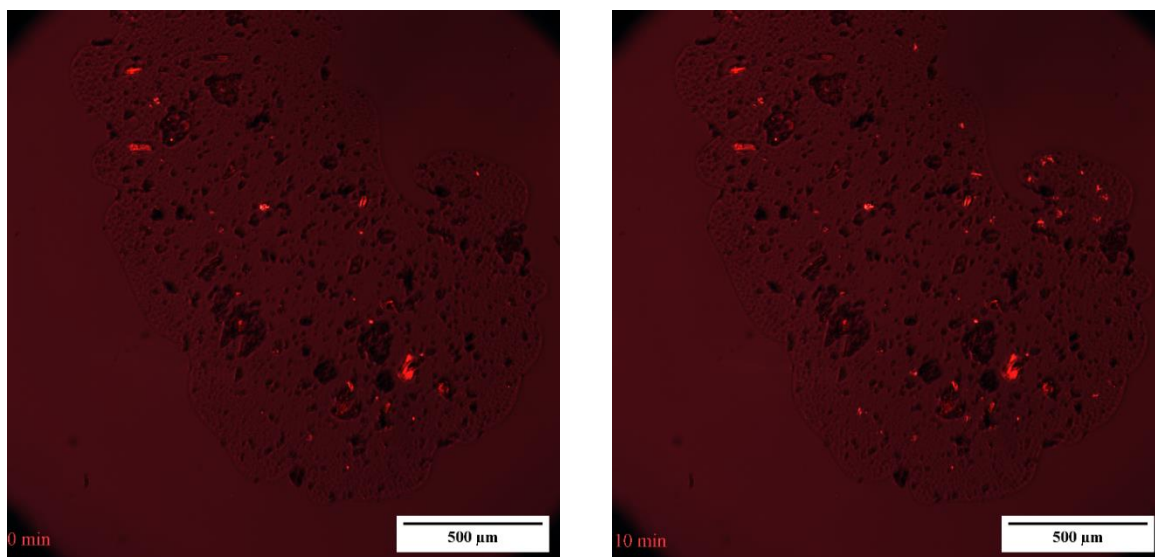
świadczyć o braku wpływu modyfikowanych napełniaczy o zawartości 10% na geometrię rosnących kryształitów. W kompozytach o 30% napełnienia (Rysunek 43c, Rysunek 44c i Tabela 24) niezależnie od użytego napełniacza, powodował on wzrost szybkości krystalizacji izotermicznej w porównaniu do PLA. Najwyższy współczynnik $k^{1/n}$ i najniższy $t_{1/2}$ charakteryzuje próbkę o największej zawartości niezwiązanych OLAs: WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA. Zauważono trend świadczący o wzroście szybkości kinetyki krystalizacji izotermicznej wraz ze zwiększeniem zawartości niezwiązanych OLAs. Może mieć to związek ze zwiększeniem ruchliwości makrocząsteczek w związku z obecnością OLAs. Wzrost mobilności może być też związany z lepkością układów z większą zawartością wolnych OLAs - jeżeli jest ona niższa (w tej samej temperaturze), to ruchliwość wzrasta. Stoi to w zgodzie z badaniami reologicznymi (5.5.3.3, Rysunek 47) gdzie lepkość zespolona tego kompozytu w 170 °C jest jedną z najniższych. Większa ruchliwość makrocząsteczek sprzyja krystalizacji, gdyż łańcuchy polimeru ulegają szybszemu przeorganizowaniu do uporządkowanych struktur krystalicznych. Współczynnik n nie zmienia się znacząco, co podobnie jak w przypadku kompozytów o 10% napełnienia, może świadczyć o braku wpływu modyfikowanych napełniaczy o zawartości 30% na geometrię rosnących kryształitów. Jednak najniższym n charakteryzuje się WA-g-OLA_30/PLA, co może świadczyć o tworzeniu zawady przestrzennej, która utrudnia trójwymiarową krystalizację sferolitów, prowadząc do tworzenia struktur dwuwymiarowych. R. Patwa i współ. donieśli, że dodatek bakteryjnej celulozy modyfikowanej LAc (z niezwiązanymi OLAs) obniża zdolność do krystalizacji izotermicznej PLA w 120 °C, jednak $t_{1/2}$ zwiększa się wraz ze wzrostem stopnia napełnienia. Odnotowali też obniżenie współczynnika n w stosunku do PLA [160].

Wpływ zawartości napełniacza (a co za tym idzie, wolnych OLAs) na kinetykę krystalizacji PLA obrazuje Rysunek 44d-g. W każdym przypadku biokompozytów z modyfikowanym napełniaczem, jego 30% zawartość powoduje zwiększenie $k^{1/n}$ i zmniejszenie czasu $t_{1/2}$ względem czystego PLA. Inną tendencję wskazują biokompozyty na bazie niemodyfikowanych WA, w przypadku których 10% zawartość jest korzystniejsza w aspekcie szybkości krystalizacji izotermicznej. Może mieć to związek z mniejszym rozmiarem cząstek niemodyfikowanych WA (Tabela 16). Obrazuje to znaczący wpływ OLAs na kinetykę krystalizacji PLA, jednak wpływ niemodyfikowanych WA o zawartości 10% na proces krystalizacji izotermicznej PLA jest najbardziej zauważalny. Jedynym biokompozytem mającym nieznacznie negatywny wpływ na szybkość krystalizacji izotermicznej jest WA-g-OLA_10/PLA.

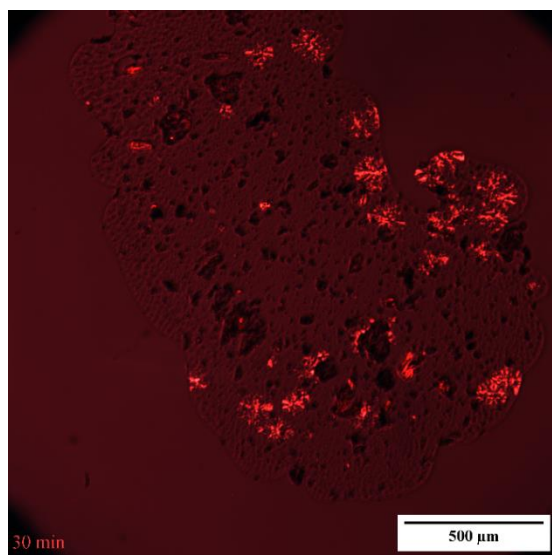
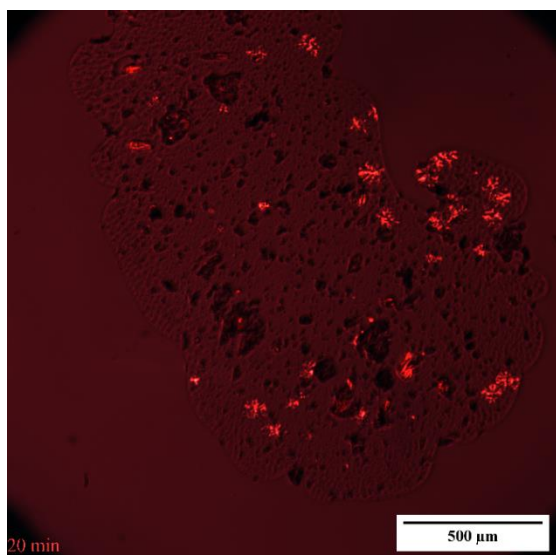
Analiza izotermicznej kinetyki krystalizacji biokompozytów za pomocą POM

Zdjęcia PLA i biokompozytów o 10% napełnienia zostały wykonane z użyciem mikroskopu POM w temperaturze krystalizacji 100 °C. Zdjęcia w funkcji czasu krystalizacji przedstawiono na Rysunek 45. Celem obserwacji było określenie, czy lignocelulozowy napełniacz rzeczywiście jest miejscem nukleacji zarodków krystalizacji. Wiele naukowców wykazało nukleujący wpływ lignocelulozy na PLA [226]. Jednak O. Mysiukiewicz i M. Barczewski stwierdzili, że dodatek makuch lnianych istotnie wpływa na kinetykę krystalizacji i wzrost krystalitów, jednak sam napełniacz nie jest miejscem zarodkowania [134]. Powstające krystality mają kształt sferolitów. Po 10 min obserwacji widać pojedyncze krystality tworzące się na krawędziach napełniacza. Jednoznacznie to potwierdza nukleujący wpływ napełniacza na PLA.

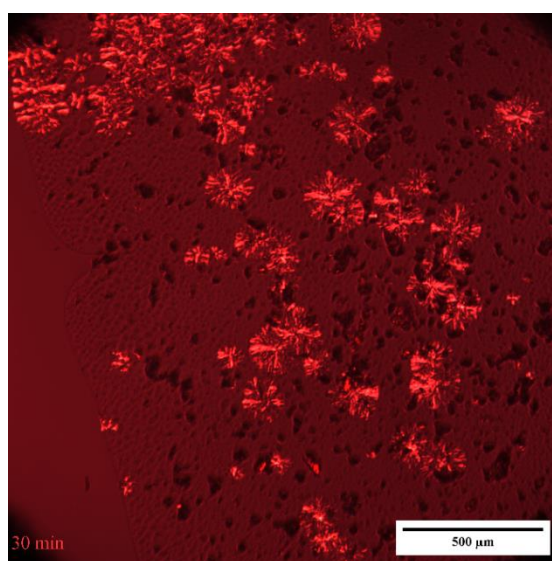
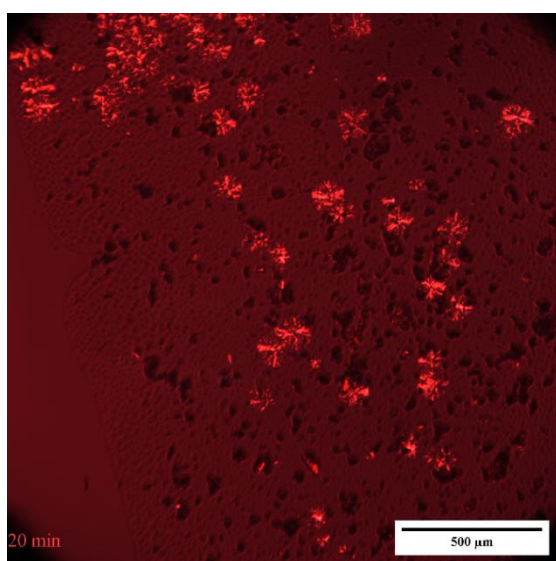
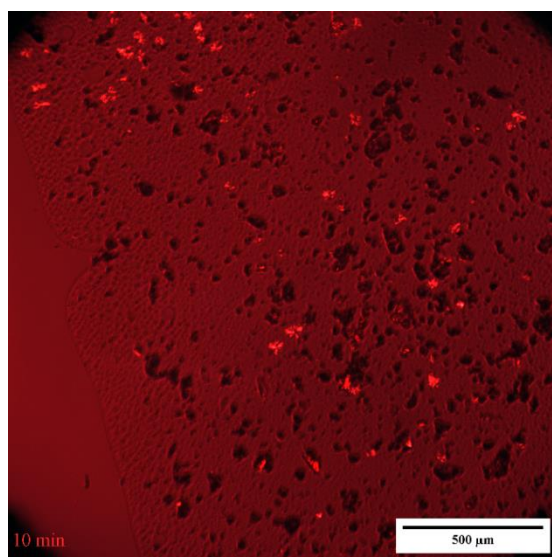
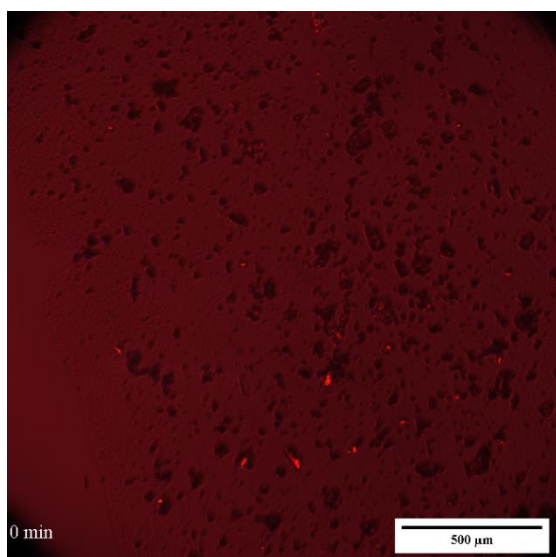
WA_10/PLA



Rysunek 45 Zdjęcia mikroskopowe WA_10/PLA i WA-g-OLA_Sn(Oct)₂_10/PLA w czasie krystalizacji 0, 10, 20 i 30 min; powiększenie x10



WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_10/PLA

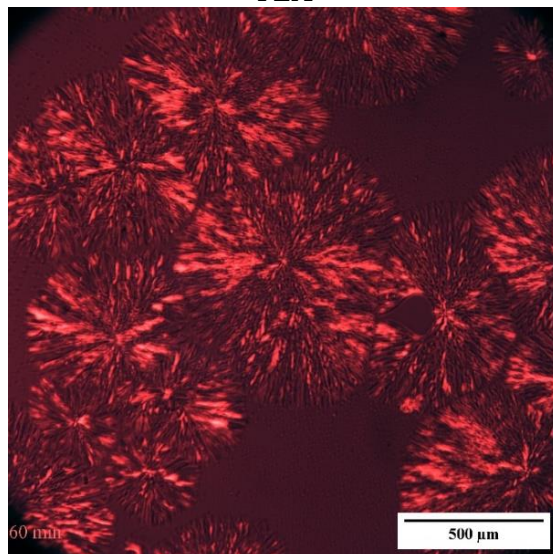


Rysunek 45 Zdjęcia mikroskopowe WA_10/PLA i WA-g-OLA_Sn(Oct)₂_10/PLA w czasie krystalizacji 0, 10, 20 i 30 min; powiększenie x10 – cd.

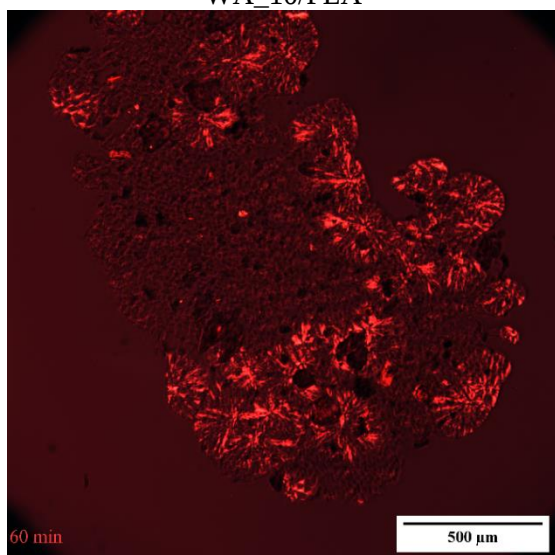
Według teorii nukleacji Hoffmana, istnieją trzy reżimy krystalizacji w zależności od szybkości zachodzenia dwóch zjawisk zachodzących równocześnie – zarodkowaniu wtórnemu (zarodkowaniu na powierzchni rosnącego krystalitu) i wzroście krystalitów. Jeśli szybkość zarodkowania jest znacząco mniejsza niż szybkość przyłączania się łańcuchów polimeru lub ich segmentów, mówimy o I reżimie. Reżim II ma miejsce, gdy szybkości obydwu procesów są do siebie porównywalne. III reżim charakteryzuje sytuację, gdy szybkość wtórnego zarodkowania jest większa od szybkości przyłączania się łańcuchów polimeru. Materiał krystalizujący według reżimu I i II charakteryzuje zwiększona kruchość i gorsze właściwości mechaniczne. Dzieje się tak, gdyż krystalizacja w tych reżimach powoduje powstanie upakowanych sfałdowań makrocząsteczek i niewielu powiązań pomiędzy krystalitami. Krystalizacja według reżimu III powoduje powstanie struktury krystalicznej o silnie związanych krystalitach, co wpływa na poprawę właściwości mechanicznych [227]. W związku z powyższym można stwierdzić, że badane biokompozyty krystalizują według reżimu II Hoffmana. Przemawia za tym niewielka ilość nowych zarodków w czasie i ciągły wzrost krystalitów powstałych na początku procesu krystalizacji.

Zdjęcia wykonane po 60 min krystalizacji przedstawiono na Rysunek 46. Analizując zdjęcie wykrystalizowanego PLA można zauważyć sferolityczne krystality o średnicy $664 \pm 207 \mu\text{m}$, których wzrost ogranicza sąsiedni sferolit. Pomiedzy krystalitami pozostaje faza amorficzna, która nie uległa krystalizacji w zadanej temperaturze. Wprowadzenie modyfikowanych i niemodyfikowanych WA powoduje zmniejszenie średnicy krystalitów, jednak nie można powiedzieć o powstaniu drobnokrystalicznej struktury. Przyczyną tego jest prawdopodobnie zawada przestrzenna. Sferolity są dobrze wykształcone i ich kształt ograniczają sąsiednie krystality oraz cząstki napelnacza. Średnica sferolitów dla WA_10/PLA, WA-g-OLA-SnCl₂_10/PLA, WA-g-OLA-SnCl₂_10/PLA i WA-g-OLA_10/PLA wynosi odpowiednio: 249 ± 37 , 414 ± 38 , 285 ± 64 i $254 \pm 18 \mu\text{m}$. Dodatek modyfikowanego jak i niemodyfikowanego WA nie zmienił reżimu krystalizacji PLA (co potwierdza również krystalizacja izotermiczna za pomocą DSC), cały czas również można zauważyć amorficzne obszary polimeru.

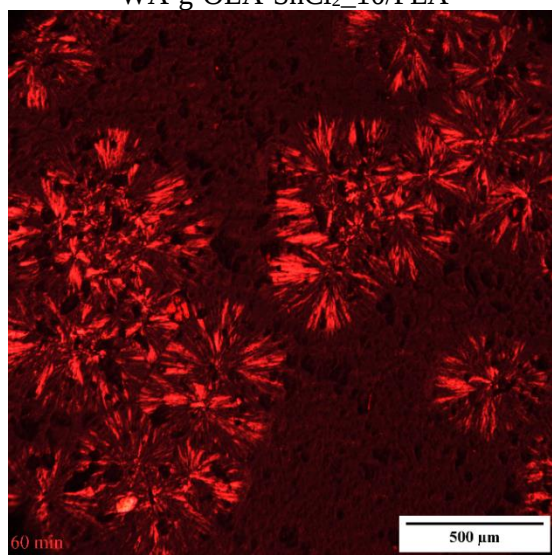
PLA



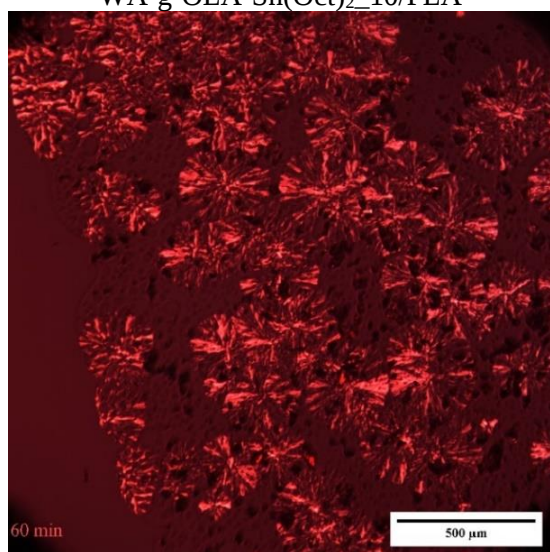
WA_10/PLA



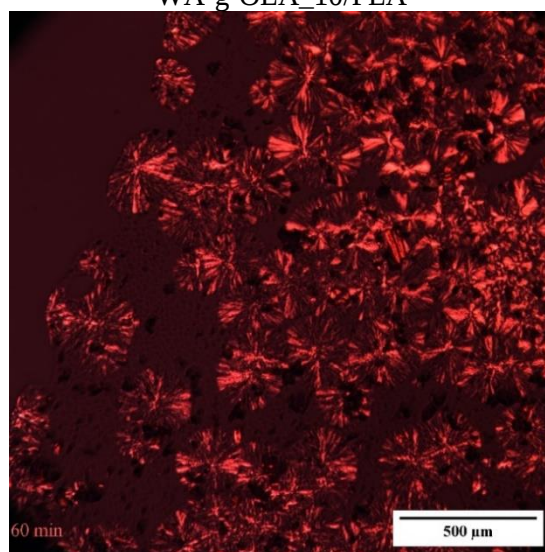
WA-g-OLA-SnCl₂_10/PLA



WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_10/PLA



WA-g-OLA_10/PLA



Rysunek 46 Zdjęcia mikroskopowe PLA i 10% biokompozytów po 60 min krystalizacji w 100 °C; powiększenie x10

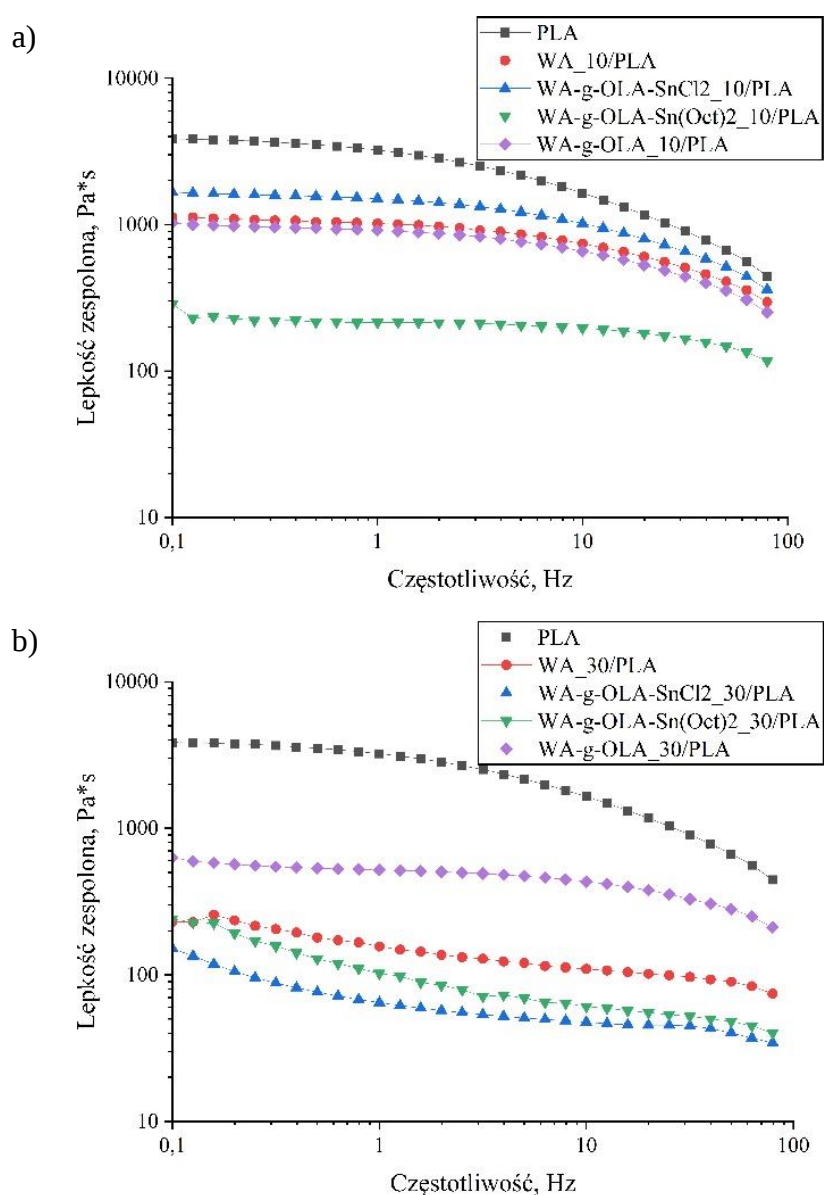
Podsumowując, na kinetykę krystalizacji PLA ma wpływ dodatek modyfikowanych i niemodyfikowanych WA. Biokompozyty z modyfikowanym napełniaczem o zawartości 30% krystalizują szybciej niż te z 30% niemodyfikowanym napełniaczem i szybciej niż czysty PLA, a OLAs ma wpływ na szybkość krystalizacji izotermicznej. Może być to powiązane z większą ruchliwością makrocząsteczek, które z większą łatwością organizują się w uporządkowane struktury jak i ze zmniejszeniem lepkości układów. Zależność ta nie zaznacza się w przypadku biokompozytów o 10% zawartości napełniacza, gdzie to WA_10/PLA odznacza się największym parametrem k i współczynnikiem n , a biokompozyt WA-g-OLA_10/PLA spowalnia szybkość krystalizacji w stosunku do PLA. Obserwacje POM pozwoliły potwierdzić, że cząstki napełniacza są miejscami nukleacji. PLA w temperaturze 100 °C krystalizuje według reżimu II Hoffmana, podobnie jak biokompozyty, które charakteryzują się mniejszą średnicą sferolitów.

5.5.3.3 Analiza właściwości reologicznych

Analiza właściwości reologicznych została przeprowadzona w temperaturze wytłaczania – 170 °C a jej wyniki prezentuje Rysunek 47.

Biokompozyty, jak również czysty PLA, pod wpływem ścinania zachowują się jak ciecze nienewtoniowskie, podobnie jak inne tworzywa termoplastyczne. Nienewtonowskie zachowanie charakteryzuje się zmniejszeniem lepkości pod wpływem naprężenia ścinającego. Czysty PLA cechuje lepkość zespolona do 3854 Pa·s przy 0,1 Hz. Wszystkie biokompozyty mają znacznie niższą lepkość zespoloną niż PLA. Dla kompozytów o zawartości 10% i 30% napełniacza wartości te zawierają się w zakresach odpowiednio 1664÷287 Pa·s i 633÷151 Pa·s przy 0,1 Hz. Jak opisano w 5.5.2, znaczny spadek lepkości świadczy o zajściu degradacji hydrolitycznej łańcuchów PLA. Powodem tego jest wprowadzenie do osnowy napełniacza lignocelulozowego zawierającego niewielkie ilości wody i kwasowych grup funkcyjnych, co jest szeroko opisane w literaturze. Dodatkowym efektem może być zachowanie napełniacza jako środek smarny [212]. Świadczy o tym wyższa lepkość układów o mniejszej zawartości fazy napełniającej. W pewnym zakresie, obniżenie lepkości może mieć pozytywny efekt – większa płynność układu ułatwia jego przetwórstwo i zwiększa dyspersję napełniacza w osnowie [228]. Wprowadzenie modyfikowanego napełniacza może dwójako wpływać na reologię materiału. WA-g-OLA_30/PLA charakteryzuje się wzrostem lepkości zespolonej w porównaniu do WA_30/PLA. Można to przypisać zmniejszonej hydrofilowości napełniacza po procesie modyfikacji. Lepsza adhezja do osnowy PLA spowodowała zmniejszenie ryzyka poślizgu między matrycą a cząstkami napełniacza. Z drugiej strony jednak, dodanie

naturalnego plastyfikatora powinno zmniejszyć lepkość, ponieważ ruchliwość łańcucha PLA wzrosła [229]. Dodatkowo, użycie OLAs jako plastyfikatora wpływa na obniżenie masy cząsteczkowej związanego z obecnością grupy karboksylowej akcelerującej degradację hydrolityczną PLA [164]. Jest to widoczne w przypadku próbek WA-g-OLA-SnCl₂_30/PLA i WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA. Dla biokompozytów o zawartości napelnacza 10% nie zaobserwowano tej tendencji. Jednak próbki WA-g-OLA-SnCl₂_10/PLA i WA-g-OLA_30/PLA, charakteryzujące się większą lepkością zespoloną od niemodyfikowanych kompozytów potwierdzają efekt kompensacji wpływu plastyfikującego dzięki zwiększonej kompatybilności na granicy faz.



Rysunek 47 Lepkość zespolona biokompozytów na bazie PLA z 10% WA a) i z 30% WA b)

5.5.3.4 Właściwości dynamiczno-mechaniczne i mechaniczne

Właściwości mechaniczne biokompozytów zostały opisane na podstawie badań DMA i statycznej próby rozciągania.

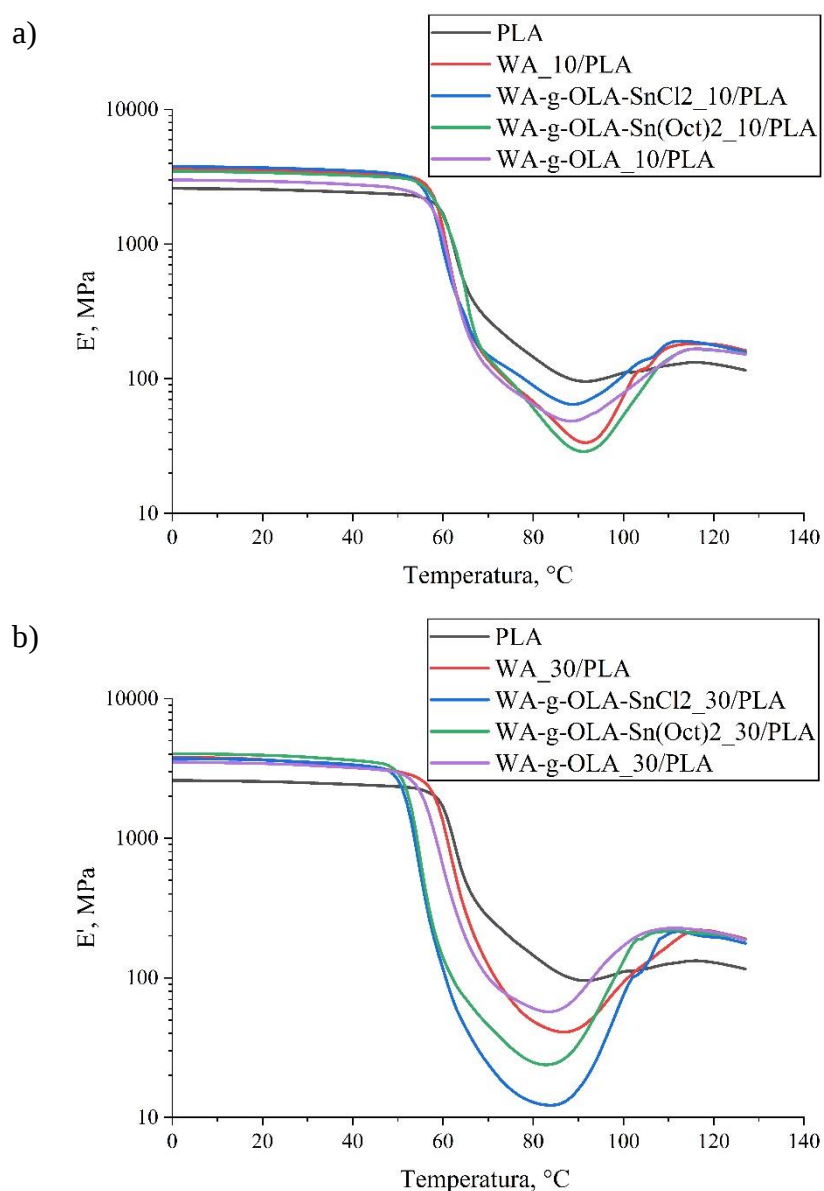
Analiza właściwości dynamiczno-mechanicznych

Na podstawie analizy DMA otrzymano krzywe modułu zachowawczego (E') w funkcji temperatury i wyznaczono T_g jako początek przegięcia krzywej E' ($T_{gE'}$) oraz E' w temperaturze 20 °C ($E_{20'}$). Została również wyznaczona zmiana wartości $E_{20'}$ w porównaniu do czystego PLA ($\Delta E_{20'}$). Krzywe DMA zależności E' od temperatury przedstawia Rysunek 48 a wyniki analizy zawiera Tabela 25.

Wprowadzenie niemodyfikowanego napełniacza do PLA spowodowało wzrost $E_{20'}$ w związku z wzmacniającym efektem WA, wyrażonym w zwiększeniu sztywności biokompozytów. Dodatkowo, większa zawartość WA (WA_30/PLA) skutkuje wyższą wartością $\Delta E_{20'}$ w porównaniu do WA_10/PLA o odpowiednio 44 i 40%. Biokompozyty z modyfikowanymi WA również charakteryzują się wyższym $E_{20'}$ niż czysty PLA, oraz w większości przypadków, charakteryzują się niższym $E_{20'}$ niż PLA z niemodyfikowanymi odpowiednikami. Uzasadnić to można plastyfikującym działaniem OLAs, który kompensuje efekt wzmacniający. Wyjątek stanowią próbki WA-g-OLA-SnCl₂_10/PLA i WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA, gdzie pomimo zawartości OLAs większej niż w pozostałych biokompozytach, efekt wzmacniający wydaje się dominować nad plastyfikującym. Gwałtowny spadek E' można zaobserwować dla wszystkich próbek w temperaturze 50÷80 °C, co związane jest z obszarem przejścia ze stanu szklanego z wymuszoną elastycznością do stanu wysokoelastycznego. Od około 85 °C E' wzrasta, co związane jest z obszarem zimnej krystalizacji.

$T_{gE'}$ biokompozytów z niemodyfikowanymi napełniaczami jest niższa od PLA o około 1 °C, przyczynę tej zmiany uzasadniono w opisie wyników analizy DSC. Największą różnicą pomiędzy biokompozytami z modyfikowanymi i niemodyfikowanymi napełniaczami jest obniżenie $T_{gE'}$ biokompozytów po modyfikacji. WA-g-OLA-SnCl₂_30/PLA i WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA, które charakteryzują się zawartością niezwiązanych OLAs odpowiednio 3,00 i 5,10% charakteryzują się obniżeniem $T_{gE'}$ o ok. 6÷7 °C. Jak wspomniano wcześniej, OLAs mogą zachowywać się jako plastyfikatory tworzyw sztucznych, w szczególności PLA. Z kolei biokompozyt WA-g-OLA_30/PLA, charakteryzujący się mniejszą zawartością wolnych OLAs, również charakteryzuje się niższą $T_{gE'}$ równą 54 °C. Świadczy to o plastyfikującym wpływie niezwiązanych, jak i związanych OLAs na PLA. Wyniki te są

zbieżne z wynikami otrzymanymi w analizie DSC, jednak wartości $T_{gE'}$ są wyższe w przypadku DMA oraz zaciera się różnica w wartościach $T_{gE'}$ pomiędzy próbkami WA-g-OLA-SnCl₂_30/PLA i WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA. Warto zauważyć, że różnice w wynikach analizy DMA w przypadku biokompozytów o 10% napełnienia nie uwydatniają się tak wyraźnie jak w przypadku biokompozytów 30%.



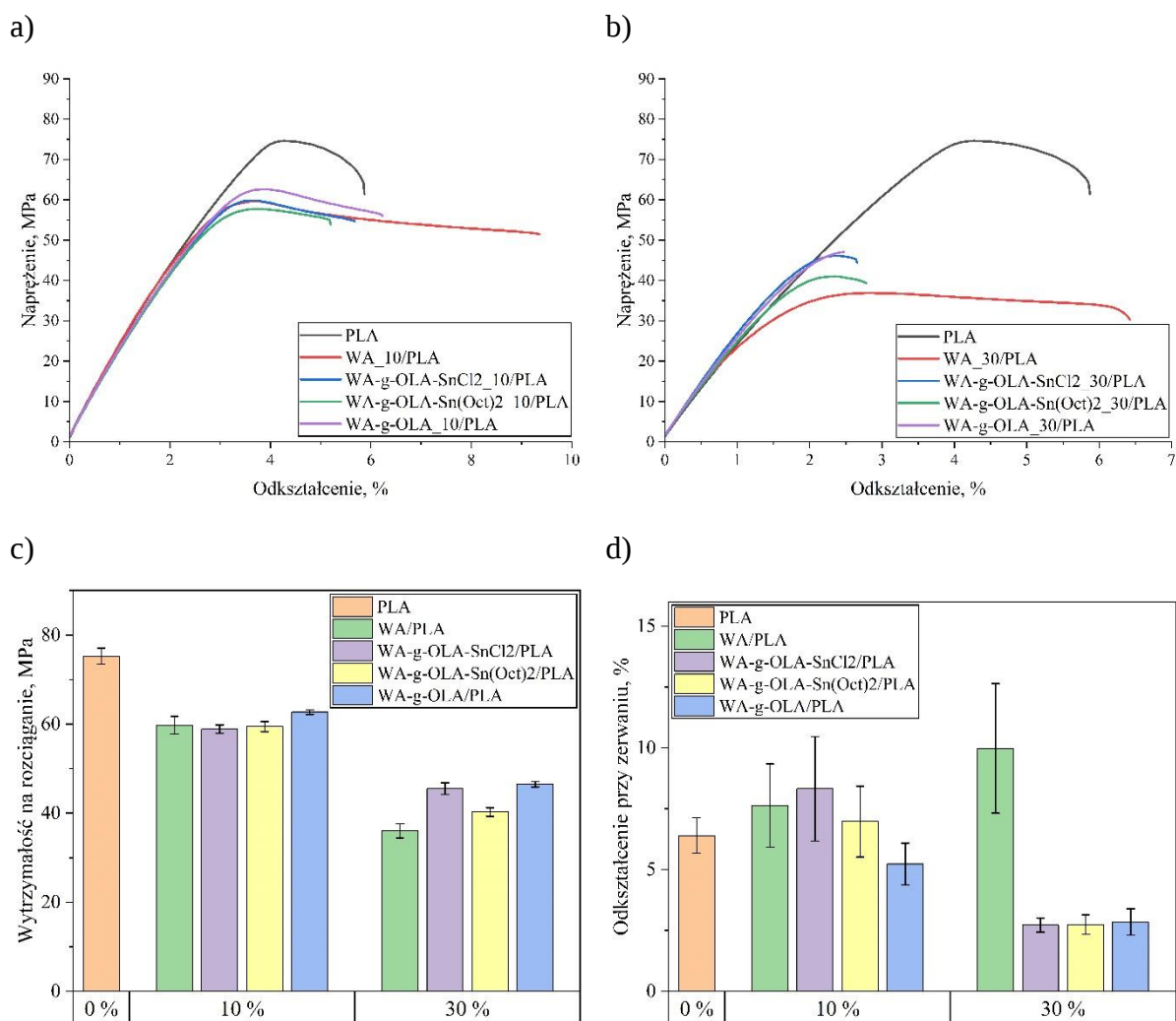
Rysunek 48 Krzywe DMA biokompozytów na bazie PLA i 10% a); 30% b) WA

Tabela 25 Wyniki analizy DMA

Nazwa próbki	E_{20}' , MPa	DE_{20}' , %	T_{gE}' , °C
PLA	2548	-	59
WA_10/PLA	3555	40	58
WA-g-OLA-SnCl ₂ _10/PLA	3691	45	57
WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂ _10/PLA	3404	34	58
WA-g-OLA_10/PLA	2934	15	58
WA_30/PLA	3657	44	57
WA-g-OLA-SnCl ₂ _30/PLA	3631	43	51
WA-g-OLA-Sn(Oct) ₂ _30/PLA	3935	54	52
WA-g-OLA_30/PLA	3426	34	54

Analiza właściwości mechanicznych

Krzywe naprężenie – odkształcenie statycznego rozciągania oraz zestawienie wyników R_m i odkształcenia przy zerwaniu zostały przedstawione na Rysunek 49.



Rysunek 49 Krzywe rozciągania biokompozytów o 10% a) i 30% b) napelnienia; wytrzymałość na rozciąganie c) i odkształcenia przy zerwaniu d)

Niemodyfikowane biokompozyty o 10 i 30% zawartości napelniacza charakteryzują się gorszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu do PLA. Jak wspomniano w 0, na właściwości mechaniczne biokompozytów z lignocelulozą silnie wpływa współczynnik kształtu napelniacza. Im jest wyższy (im bardziej wydłużony kształt napelniacza) tym skuteczniejsze przeniesienie naprężenia z matrycy na wypełnienie. Napelniacz WA nie charakteryzuje się również znaczącą chropowatością, co można zauważyć na Rysunek 35. Trzecim aspektem jest niewielka adhezja na granicy faz, spowodowana znacząco inną budową i charakterem dwóch komponentów, co można zauważyć na Rysunek 40. Dlatego też obniżenie właściwości mechanicznych było spodziewanym wynikiem. R_m niemodyfikowanych biokompozytów maleje wraz ze wzrostem zawartości napelniacza o 20,6% i 52,2% odpowiednio dla 10 i 30% napelnienia, co obserwowali również inni naukowcy [230], [231]. Analizując kompozyty z 30% modyfikowanego napelniacza, możemy zaobserwować wzrost wartości R_m w stosunku do WA_30/PLA o: 26,4%, 11,9% i 29,2% odpowiednio dla WA-g-OLA-SnCl₂_30/PLA, WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA i WA-g-OLA _30/PLA. Wzrost ten jest spowodowany modyfikacją chemiczną z użyciem LAc, co zwiększa adhezję na granicy faz, potwierdzoną w trakcie obserwacji SEM (Rysunek 40). Generalnie dodatek plastyfikatorów, którymi są OLAs, ma negatywny wpływ na właściwości mechaniczne, o czym raportowali inni badacze [165], [166], [232]. W przypadku badanych biokompozytów zaobserwowano efekt wzmocnienia. Najmniejszą poprawą wytrzymałości charakteryzuje się próbka o najwyższej zawartości wolnych OLAs, a największą – o najniższej. Oznacza to, że ilość wolnych OLAs ma wpływ na właściwości mechaniczne, a doskonała zwilżalność napelniacza rekompensuje ich negatywny wpływ na właściwości mechaniczne. Jak wcześniej wspomniano, na właściwości mechaniczne ma również wpływ krystaliczność próbki, jednak wartość X_c wyznaczona z I cyklu grzania DSC nie uległa znaczącemu zwiększeniu (Tabela 23). Obserwowany wzrost wytrzymałości prawdopodobnie jest jedynie wynikiem zwiększenia adhezji na granicy napelniacz - osnowa. Wytrzymałość modyfikowanych biokompozytów o zawartości 10% nie różni się znacząco od R_m próbki WA_10/PLA, jedynie WA-g-OLA_10/PLA charakteryzuje się niewielką poprawą R_m ponad odchylenie standardowe próbki referencyjnej.

PLA, biokompozyty z 10% WA i WA_30/PLA charakteryzują krzywe rozciągania z plastycznym regionem. Odształcenie do zerwania dla próbek z niemodyfikowanymi WA (WA_10/PLA i WA_30/PLA) jest największe i wynosi odpowiednio $7,63 \pm 1,71$ i $9,98 \pm 2,66\%$. Powodem tego może być zawartość tłuszczów w WA ($7,3 \pm 0,1\%$, Tabela 8), które mogą działać jak plastyfikator. Modyfikowane biokompozyty cechują się przełomem kruchym po zerwaniu

przy odkształceniu poniżej 3%. Wprowadzenie modyfikowanego napelniacza w ilości 30% spowodowała nieznaczne zmniejszenie odkształcenia przy zerwaniu, jednak w niektórych przypadkach wartości odchylenia standardowego są zbyt wysokie, aby można było sformułować wnioski. Teoretycznie, obecność plastyfikatora powinna zwiększyć wydłużenie i zmniejszyć kruchość, jednak dodanie niewielkiej ilości może nie przynieść takiego efektu. Podobną zależność uzyskali R. Avolio i współ., którzy zaobserwowali zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu do 15% zawartości OLAs [164].

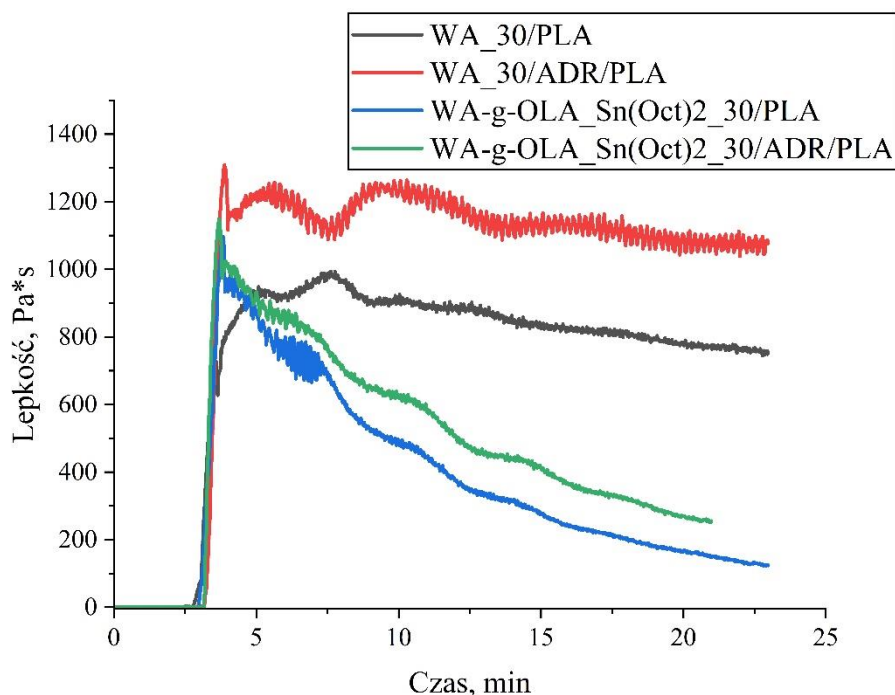
Podsumowując powyższe wyniki stwierdzono, że wprowadzenie 10% modyfikowanego napelniacza ma niewielki wpływ na właściwości kompozytów na bazie PLA w porównaniu do niemodyfikowanego napelniacza. Dlatego też, w dalszych etapach pracy postanowiono badać kompozyty z dodatkiem większej ilości napelniacza (30%). Parametry modyfikacji WA-g-OLA przyczyniły się do uzyskania korzystnych właściwości mechanicznych wytworzonych biokompozytów na ich bazie. Dlatego też, podobne parametry użyto do modyfikacji napelniaczy WB i SP (Tabela 13) oraz wytworzenia biokompozytów z ich dodatkiem.

5.5.4 Wpływ epoksydowanego przedłużacza łańcucha na właściwości biokompozytów na bazie wytlóków aronii, wyslóków buraczanych, słomy pszennej i osnowie PLA

Kolejnym etapem prac było zbadanie wpływu komercyjnie dostępnego epoksydowanego przedłużacza łańcucha na właściwości kompozytów na bazie PLA z modyfikowanymi i niemodyfikowanymi napelniaczami lignocelulozowymi.

Wielofunkcyjne reaktywne oligomery na bazie styrenu, monomerów akrylowych, w tym zawierających grupy epoksydowe są najpowszechniejszym przedłużaczem łańcucha w układzie PLA [172]. Obecność grupy epoksydowej daje możliwość reakcji zarówno z grupami karboksylowymi, jak i hydroksylowymi, które są grupami końcowymi łańcuchów tego polimeru. Joncryl ADR® 4468 (ADR), użyty w niniejszej pracy jest również przeznaczony do kontaktu z żywnością. Jest używany jako przedłużacz łańcucha lub środek sieciujący i kompatybilizator do blend polimerowych. Jego użycie zwiększa masę cząsteczkową i stabilność hydrolityczną [233]. Strukturę ADR przedstawia Rysunek 23.

W pierwszej kolejności do próbki WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA i WA_30/PLA (o składzie zaprezentowanym w Tabela 21) wprowadzono 0,75% mas. ADR z użyciem mini-wytłaczarki w obiegu zamkniętym i badano względną lepkość mieszaniny w temperaturze 155 °C. Wykres zależności lepkości względnej w funkcji czasu homogenizacji przedstawia Rysunek 50.



Rysunek 50 Krzywe lepkości względnej w funkcji czasu kompozytów z dodatkiem ADR

Jak wspomniano w 5.5.2, PLA ulega degradacji termicznej i hydrolitycznej, co jest dużą wadą tego tworzywa. Jednym z rozwiązań może być użycie modyfikatorów PLA, które kompensują niektóre skutki tych procesów. Kompozyt bez dodatku ADR, WA_30/PLA charakteryzuje się lepkością 752 Pa·s po 20 min mieszania, podczas gdy materiał z dodatkiem ADR (WA_30/ADR/PLA) osiąga wartość 1076 Pa·s. Z kolei materiał z modyfikowanymi WA bez i z ADR charakteryzuje się lepkością względną odpowiednio 124 i 252 Pa·s. Wynik ten pozwala stwierdzić, że dodatek ADR wpływa na zachowanie większej lepkości podczas homogenizacji, a co za tym idzie, na utrzymanie większej masy cząsteczkowej. ADR może nie tylko reagować z grupami końcowymi PLA, ale również z grupami hydroksylowymi lignocelulozy. E. Sanchez-Safont i współ. stwierdzili, że izocyjanuran triglicydyłu i Joncryl® wydają się zwiększać kompatybilność między celulozą a osnową polimerową [234]. M. Hao i współ. stosując analizę FTIR udowodnili reakcję między włóknami PLA i sizalu po wprowadzeniu Joncryl® 4368 [173]. Potwierdzenie reakcji pomiędzy WA i ADR zostało również potwierdzone w toku niniejszych badań w publikacji pt. *PLA reinforced with modified chokeberry pomace and beetroot pulp fillers. Effect of oligomeric chain extender on the properties of biocomposites* [235]. Większy wzrost lepkości charakteryzuje kompozyt z niemodyfikowanym napełniaczem w porównaniu kompozytu z modyfikowanym napełniaczem. Wskazywać to może na preferencyjną reakcję ADR z lignocelulozowym napełniaczem niż z OLAs [235]. W związku z pozytywnym wpływem ADR na kompozyty na

bazie PLA, przygotowano biokompozyty PLA z ADR o zawartości 20 i 30% mas. napelniacza metodą podwójnego wytłaczania w układzie otwartym na mini-wytłaczarce i wtrysku próbek testowych. Skład wytworzonych biokompozytów przedstawia Tabela 26.

Tabela 26 Skład wytworzonych biokompozytów z dodatkiem ADR

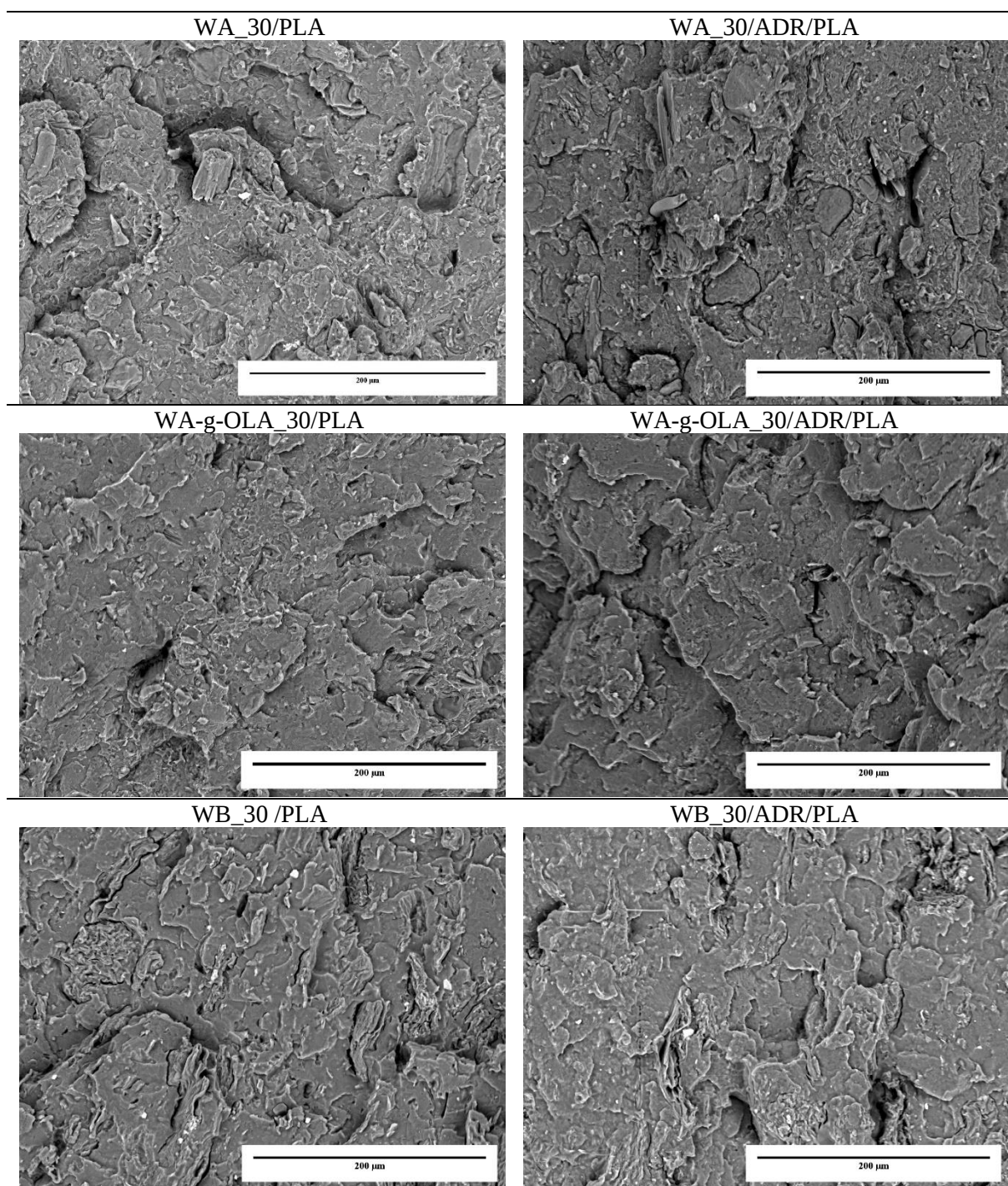
Nazwa próbki	Napelniaz	Rozmiar cząstek, μm	Zawartość napelniacza, %	Zawartość PLA, %	Zawartość wolnych OLAs, %	Zawartość ADR, %
PLA	-	-	0	100	0	0
WA_30/PLA	WA	<63	30	70	0	0
WA_30/ADR/PLA	WA	<63	30	69,25	0	0,75
WA-g-OLA_30/PLA	WA	<63	30	69,58	0,42	0
WA-g-OLA_30/ADR/PLA	WA	<63	30	68,83	0,42	0,75
WB_30/PLA	WB	<125	30	70	0	0
WB_30/ADR/PLA	WB	<125	30	69,25	0	0,75
WB-g-OLA_30/PLA	WB	<125	30	69,37	0,63	0
WB-g-OLA_30/ADR/PLA	WB	<125	30	68,62	0,63	0,75
SP_20/PLA	SP	250-125	20	80	0	0
SP_20/ADR/PLA	SP	250-125	20	79,25	0	0,75
SP-g-OLA_20/PLA	SP	250-125	20	78,45	1,55	0
SP-g-OLA_20/ADR/PLA	SP	250-125	20	77,7	1,55	0,75

Uwagi: Biokompozyty zostały wytworzone z 20 i 30% mas. zawartością niemodyfikowanego napelniacza i z 20 i 30% mas. zawartością modyfikowanego napelniacza nie uwzględniając wolnych OLAs

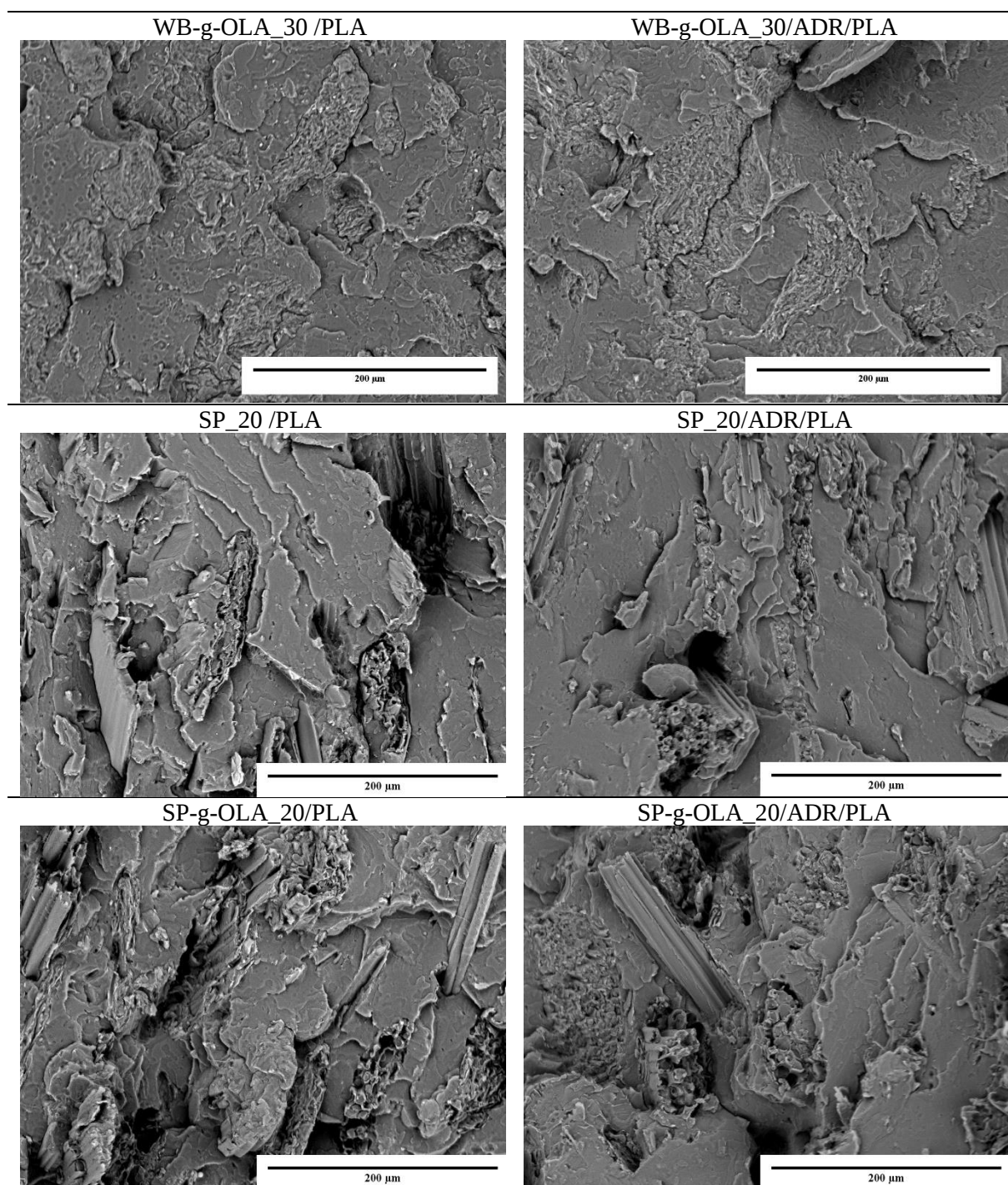
Materiały PLA, WA_30/PLA i WA-g-OLA_30/PLA zostały już omówione w rozdziale 5.5.3. W tym rozdziale omówiono wpływ ADR na właściwości kompozytów na bazie modyfikowanych i niemodyfikowanych napelniaczy. Charakterystyka biokompozytów z modyfikowanymi i niemodyfikowanymi napelniaczami WB i SP zostanie omówiona w kolejnym rozdziale, gdzie rozmiar napelniacza i jego zawartość będą tożsame we wszystkich biokompozytach. Poniższe wyniki dla kompozytów z niemodyfikowanymi i modyfikowanymi napelniaczami WA i WB zostały opublikowane w publikacji [235].

5.5.4.1 Analiza mikrostruktury biokompozytów

Zdjęcia SEM biokompozytów z dodatkiem ADR prezentuje Rysunek 51.



Rysunek 51 Zdjęcia SEM biokompozytów z dodatkiem ADR; powiększenie x400



Rysunek 51 Zdjęcia SEM biokompozytów z dodatkiem ADR; powiększenie x400 – cd.

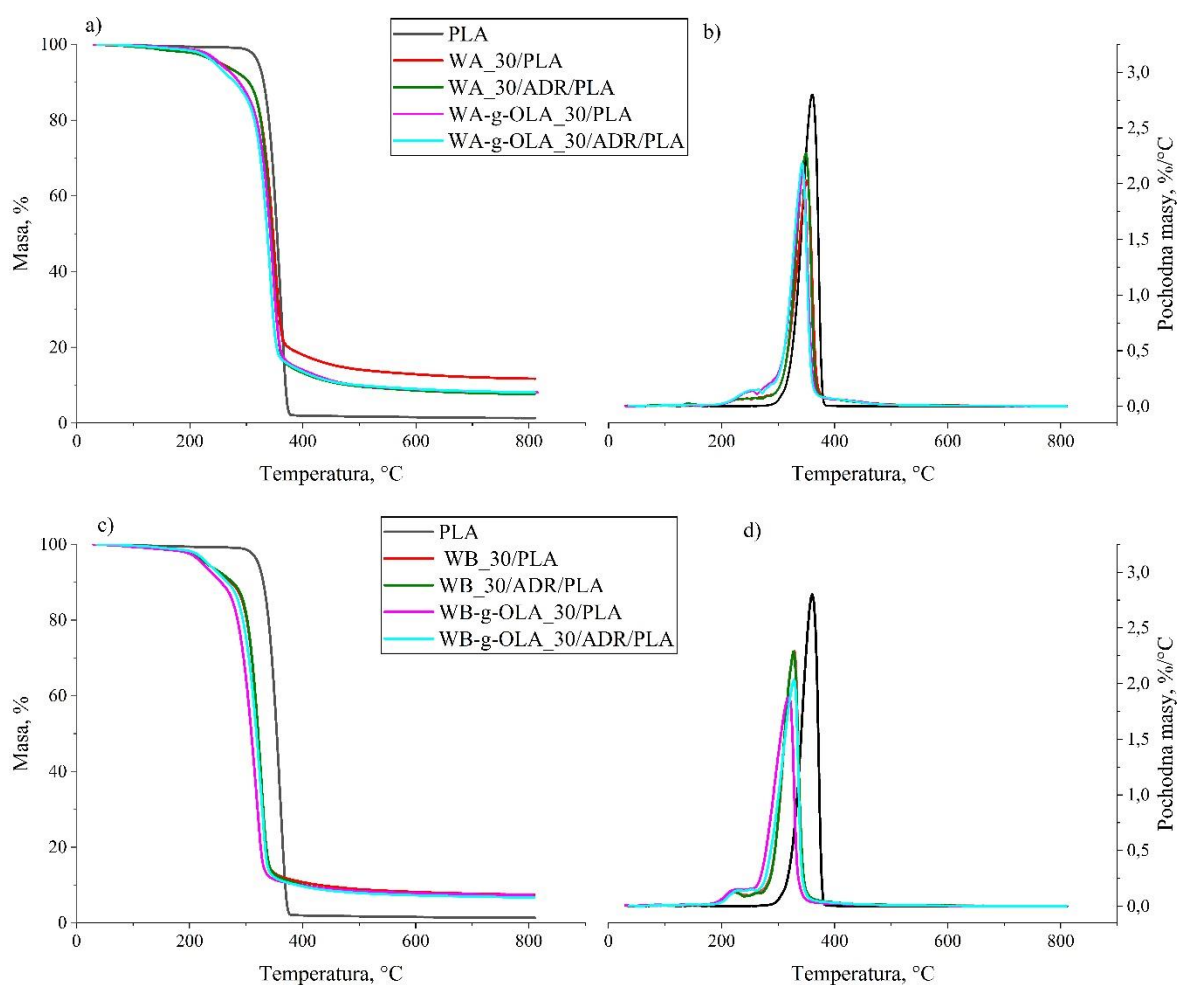
Wprowadzenie ADR do biokompozytu na bazie WA (WA_30/ADR/PLA) nie powoduje zwiększenia adhezji na granicy napelniaz-osnowa. Granica faz jest dobrze widoczna, a przerwa na granicy wyraźna. Jednak dodatek ADR do kompozytów na bazie WB i SP wydaje się powodować poprawę zwilżalności napelniazcy. P. Nanthananon i współ. również zaobserwowali zwiększenie adhezji podczas kompatybilizacji włókna eukaliptusowego i PLA [236], podobnie jak M. Hao i współ., którzy zaobserwowali częstsze pękanie włókien sizalowych na przełomie po próbie rozciągania i udarności, aniżeli ich

wyrywanie z osnowy PLA, co sugeruje poprawę adhezji włókien do osnowy [173]. Analizując kompozyty z modyfikowanymi napełniaczami, nie stwierdzono wizualnej poprawy zwilżalności po dodaniu ADR. Może to być spowodowane tym, że już po modyfikacji adhezja jest znacznie lepsza w porównaniu do niemodyfikowanych kompozytów.

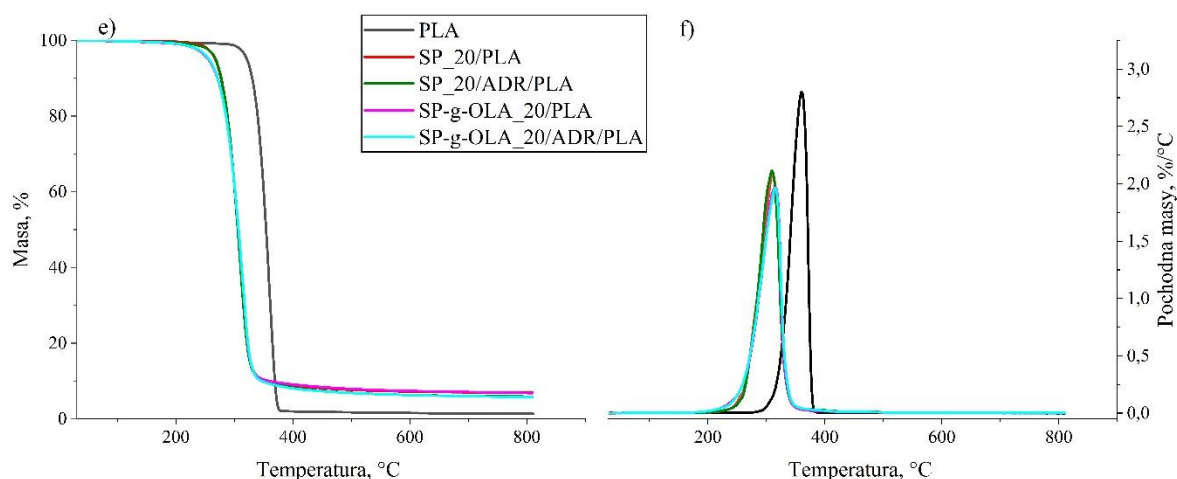
5.5.4.2 Analiza termiczna biokompozytów

Analiza stabilności termicznej biokompozytów

Termogramy biokompozytów z dodatkiem ADR zostały zaprezentowane na Rysunek 53. Wyniki analizy TGA ukazuje Tabela 27.



Rysunek 52 Krzywe TG (po lewej) i DTG (po prawej) kompozytów na bazie PLA z niemodyfikowanymi i modyfikowanymi: WA a), b); WB c), d) i SP e), f) z dodatkiem ADR



Rysunek 53 Krzywe TG (po lewej) i DTG (po prawej) kompozytów na bazie PLA z niemodyfikowanymi i modyfikowanymi: WA a), b); WB c), d) i SP e), f) z dodatkiem ADR – cd.

Tabela 27 Wyniki analizy TGA biokompozytów z dodatkiem ADR

Nazwa próbki	T ₅ , °C	T _{d1} , °C	T _{d2} , °C	V _{d2} , %/°C	R ₈₀₀ , %
PLA	322	-	360	2,8	1,4
WA_30/PLA	256	-	351	2,0	11,8
WA_30/ADR/PLA	253	-	349	2,3	7,7
WA-g-OLA_30/PLA	249	255	344	2,1	8,1
WA-g-OLA_30/ADR/PLA	245	254	342	2,2	8,1
WB_30/PLA	230	223	329	2,3	7,4
WB_30/ADR/PLA	230	222	327	2,3	6,8
WB-g-OLA_30/PLA	226	227	322	1,9	7,4
WB-g-OLA_30/ADR/PLA	232	228	328	2,0	6,7
SP_20/PLA	267	-	310	2,1	6,9
SP_20/ADR/PLA	268	-	310	2,1	5,9
SP-g-OLA_20/PLA	256	-	315	2,0	6,8
SP-g- SP_20/ADR/PLA	257	-	315	2,0	5,8

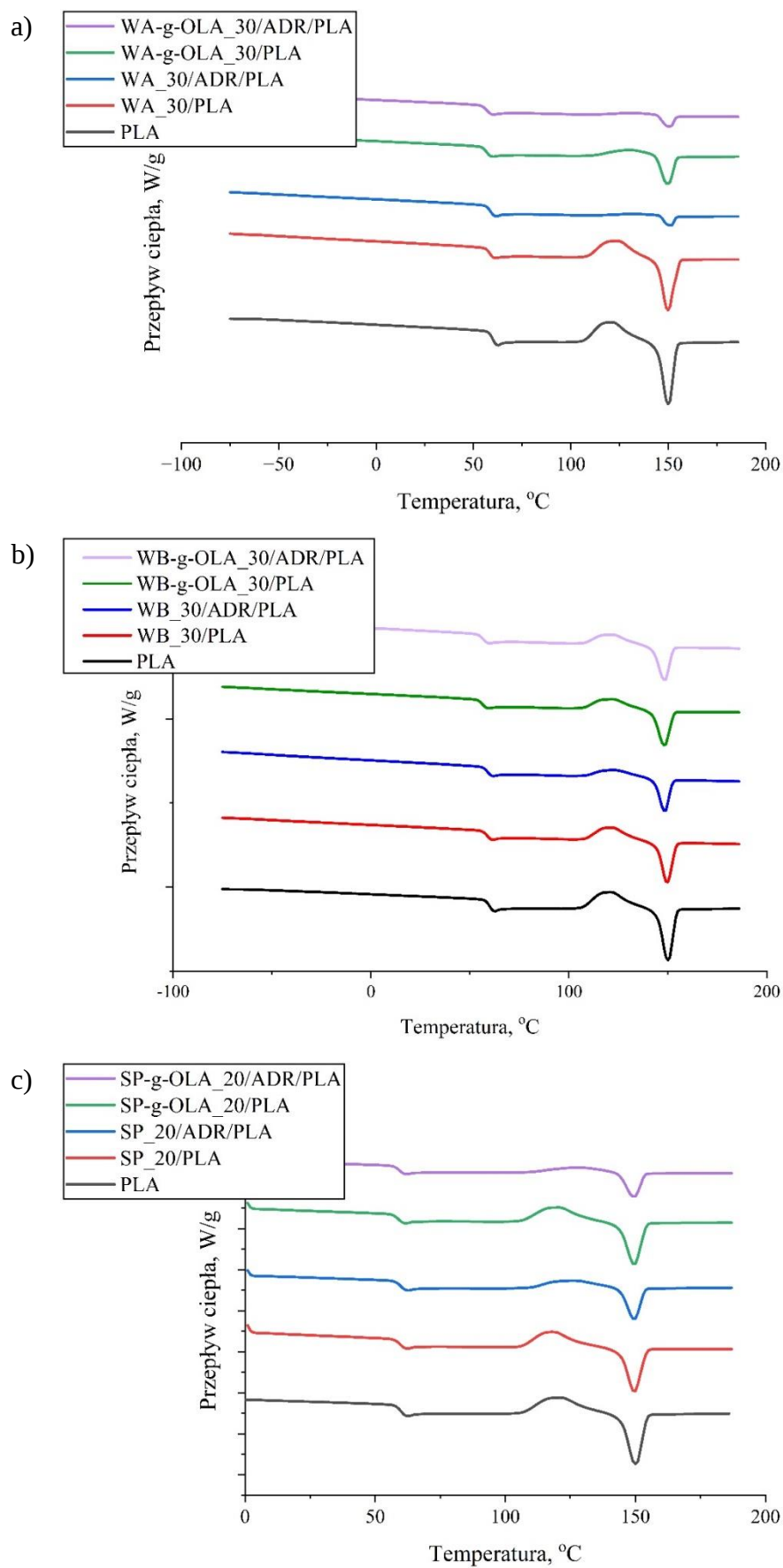
Biokompozyty z modyfikowanymi i niemodyfikowanymi WA i ADR charakteryzują się niższymi o kilka stopni wartościami T_{5%} i T_{d2}, co świadczy o obniżeniu stabilności termicznej spowodowanym wprowadzeniem ADR. Porównując WB_30/PLA i WB_30/ADR/PLA obserwujemy obniżenie T_{d2} o 2 °C, jednak dodanie ADR do WB-g-OLA_30/PLA powoduje wzrost T_{5%} i T_{d2} o 6 °C. Z kolei ADR wydaje się nie mieć wpływu na stabilność termiczną biokompozytów na bazie modyfikowanej i niemodyfikowanej SP. Generalnie wydaje się, że wprowadzenie ADR do badanych biokompozytów nie ma znaczącego wpływu na ich stabilność termiczną. Podobne wnioski wyciągnęli F. Iñiguez-Franco i współ., gdzie dodatek Joncryl®ADR 4368 do PLA spowodował obniżenie

temperatury początku degradacji o jedynie 1 °C. Zostało to wytłumaczone jako skutek usieciowanej struktury PLA, gdzie stężenie końcowych grup hydroksylowych jest wyższe, co zmniejsza stabilność liniową w porównaniu do liniowego PLA [237]. Podobne wnioski wyciągnęli X. Li i współ. kompatybilizując blendę PLA/PBAT [238] i Q. Sun i współ. badający blendę PLA/PPC [239]. Z kolei X. Wang i współ. zaraportowali obniżenie $T_{5\%}$ o około 10 °C, przy jednoczesnym wzroście $T_{\max}$, co tłumaczy podwyższeniem stabilności termicznej blendy PLA/PBAT [240].

Analiza właściwości termicznych biokompozytów

Właściwości termiczne biokompozytów z ADR zostały określone na podstawie badań DSC. Wyznaczono T_g , T_{cc} , T_m , X_c i $X_{c \max}$. Krzywe DSC zależności przepływu ciepła od temperatury zostały przedstawione na Rysunek 54. Wyniki analizy zestawiono w Tabeli 28.

Analizując termogramy DSC (Rysunek 54) można stwierdzić, że ich przebieg po dodaniu ADR różni się od pozostałych. Pik związany z zimną krystalizacją jest niemal niewidoczny dla biokompozytów na bazie WA i SP. Dodatkowo, pik związany z topnieniem fazy krystalicznej zmniejsza się, co uwydatnia się najbardziej w przypadku biokompozytów na bazie WA. Ma to swoje odzwierciedlenie w wartościach $X_{c \max}$. Analizując biokompozyty na bazie niemodyfikowanych WA, materiały te charakteryzują się $X_{c \max}$ równym 31,0 i 3,5% odpowiednio dla WA_30/PLA i WA_30/ADR/PLA. Wskazuje to, że dodatek ADR znacznie obniżył zdolność próbki do krystalizacji w zadanych warunkach. Efekt ten zaobserwowali inni badacze i uzasadniają to utrudnieniem krystalizacji PLA z powodu rozgałęzienia i sieciowania jego makrocząsteczek po dodaniu ADR [241]. Podobny efekt zaobserwowano w przypadku pozostałych biokompozytów, z wyjątkiem WB-g-OLA_30/ADR/PLA. Jak wspomniano wyżej, pik związany z zimną krystalizacją jest niemal niewidoczny podczas drugiego cyklu grzania dla kompozytów na bazie WA i SP z dodatkiem ADR. Dodatkowo, T_{cc} dla tych próbek są przesunięte w kierunku wyższej temperatury, co również świadczy o ograniczeniu ruchliwości łańcuchów polimeru. Wydaje się, że dodanie ADR do biokompozytów na bazie niemodyfikowanych i modyfikowanych WB nie wpływa na T_{cc} . ADR nie ma również wpływu na T_g i T_m . Niejednoznaczny zdaje się wpływ ADR na X_c , wyznaczoną z pierwszego cyklu grzania, jednak w przypadku wszystkich biokompozytów jest to wartość niższa niż PLA (niższa niż 5,0%). Aby osiągnąć założoną zawartość fazy krystalicznej wyroby trzeba dodatkowo wygrzewać.



Rysunek 54 Krzywe DSC (II cykl grzania) biokompozytów na bazie PLA z WA a); WB; SP c) z dodatkiem ADR

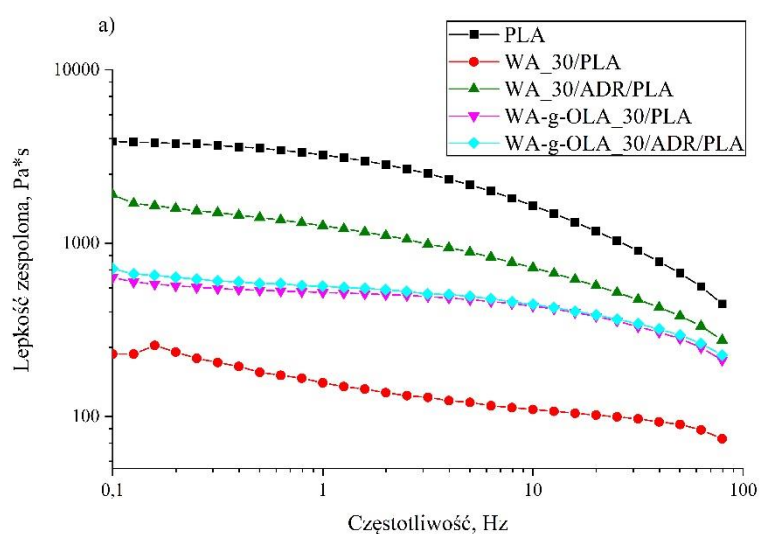
Tabela 28 Wyniki analizy DSC biokompozytów z dodatkiem ADR

Nazwa próbki	T _g , °C	T _{cc} , °C	T _m , °C	X _{c max} , %	X _c *, %
PLA	60	122	150	23,9	5,0
WA_30/PLA	59	124	150	31,0	2,3
WA_30/ADR/PLA	59	133	150	3,5	2,8
WA-g-OLA_30/PLA	58	130	150	14,9	4,8
WA-g-OLA_30/ADR/PLA	57	132	150	5,9	4,3
WB_30/PLA	59	122	150	25,2	3,4
WB_30/ADR/PLA	59	122	149	18,2	3,6
WB-g-OLA_30/PLA	57	122	148	23,6	0,5
WB-g-OLA_30/ADR/PLA	57	122	148	23,4	0,3
SP_20/PLA	60	119	149	27,0	2,3
SP_20/ADR/PLA	60	126	149	17,7	0,3
SP-g-OLA_20/PLA	59	120	149	27,1	2,0
SP-g-OLA_20/ADR/PLA	59	128	149	14,0	0,6

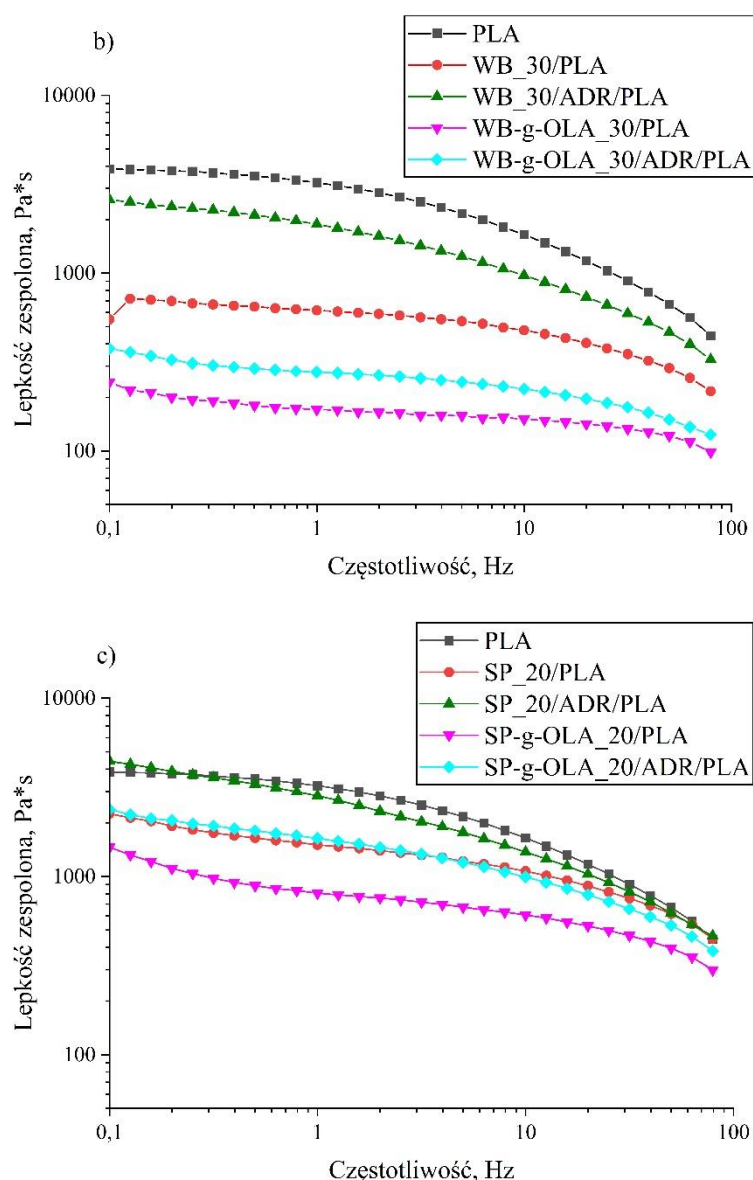
*X_c zostało wyznaczone z pierwszego cyklu grzania. Pozostałe wartości zostały wyznaczone z drugiego cyklu grzania.

5.5.4.3 Analiza właściwości reologicznych

Krzywe lepkości zespolonej w funkcji częstotliwości w 170 °C biokompozytów z dodatkiem ADR przedstawia Rysunek 55.



Rysunek 54 Krzywe lepkości zespolonej biokompozytów na bazie WA a), WB b), SP c) z dodatkiem ADR



Rysunek 55 Krzywe lepkości zespolonej biokompozytów na bazie WA a), WB b), SP c) z dodatkiem ADR -cd.

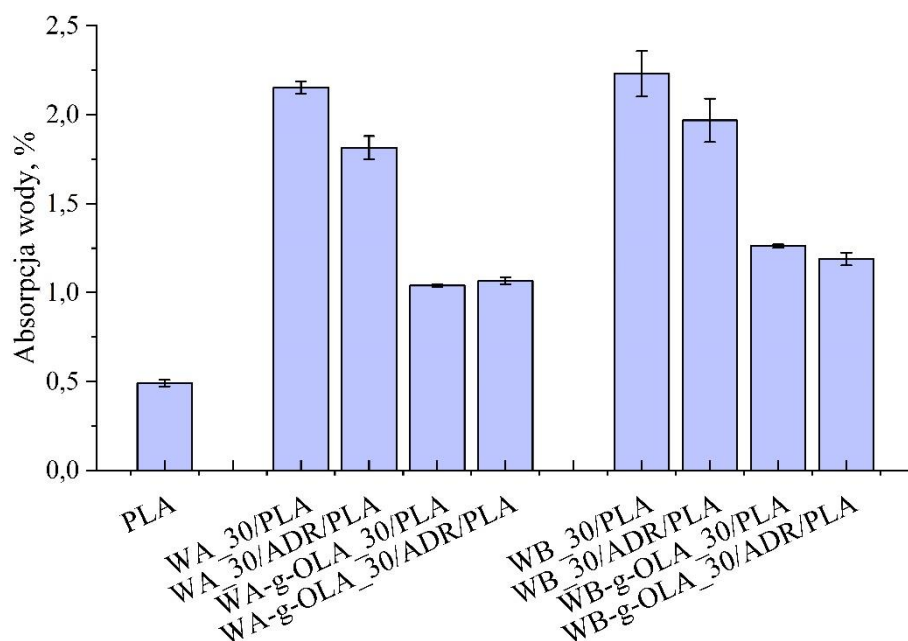
Analogicznie jak w 5.5.3, lepkość wszystkich biokompozytów zmienia się jak cieczy nienewtoniowskich i jest to typowe dla tworzyw termoplastycznych. Lepkość zespolona biokompozytów również jest znacznie niższa niż dla czystego PLA, co tłumaczy się postępującymi procesami degradacji termicznej i hydrolitycznej związanej z obecnością lignocelulozowego napełniacza i OLAs. Analizując biokompozyty na bazie niemodyfikowanych napełniaczy lignocelulozowych po dodatku ADR, można zaobserwować zwiększenie ich lepkości. WA_30/PLA charakteryzuje się lepkością zespoloną równą 156 Pa*s, podczas gdy WA_30/ADR/PLA aż 1258 Pa*s dla 1 Hz. Podobny efekt charakteryzuje biokompozyt na bazie WB (wzrost z 617 do 1883 Pa*s dla 1 Hz dla biokompozytu z dodatkiem ADR). Co więcej, dla niższych wartości częstotliwości SP_20/ADR/PLA charakteryzuje

lepkość zespolona wynosząca 4431 Pa·s, wyższa niż dla czystego PLA (3854 Pa·s w 0,1 Hz). Przy wyższych wartościach częstotliwości lepkość jest nieznacznie niższa niż dla PLA, jednak wyższa niż dla kompozytu bez ADR (SP_20/PLA). Efekt ten związany jest z rozgałęzieniem i usieciowaniem struktury PLA na skutek działania ADR [242]. Rozgałęziony i usieciowany PLA jest również mniej podatny na degradację hydrolityczną. Reakcja ADR z lignocelulozowym napełniaczem i PLA, która zwiększa adhezję na granicy napełniacza i osnowy poprzez wytworzenie trwałego wiązania kowalencyjnego, spowodowała zmniejszenie ryzyka poślizgu między matrycą a cząstkami napełniacza. Analizując materiały z dodatkiem modyfikowanych napełniaczy, dodatek ADR również powoduje wzrost wartości lepkości zespolonej, jednak do znacznie mniejszych wartości. Powodem tego może być wspomniana na początku rozdziału preferowana reakcja ADR z grupami hydroksylowymi lignocelulozy niż związanych OLAs. ADR może również preferencyjnie reagować z krótkimi i ruchliwymi wolnymi OLAs zamiast związanymi oligomerami. W przypadku SP-g-OLA_20/ADR/PLA, efektywność ADR jest podobna jak w przypadku SP_20/PLA. Warto zauważyć, że biokompozyty na bazie niemodyfikowanej, jak i modyfikowanej SP, charakteryzują się znacząco większymi wartościami lepkości zespolonej w porównaniu do biokompozytów na bazie WA i WB. Może to świadczyć o mniejszym wpływie SP i SP-g-OLA na degradację hydrolityczną PLA, przez co ograniczenie hydrolizy po dodaniu ADR jest mniejsze. Efekt ten zostanie dokładnie omówiony w kolejnym rozdziale. Niemniej jednak, ADR efektywnie rekompensuje hydrolizujący wpływ wilgoci i napełniacza lignocelulozowego na PLA, w szczególności w przypadku lignocelulozy niemodyfikowanej LAc.

5.5.4.4 Analiza chłonności wody biokompozytów

Analiza chłonności wody biokompozytów z dodatkiem ADR została obliczona na podstawie wzoru (22) i przedstawiona na Rysunek 56.

Można wyróżnić trzy podstawowe mechanizmy dyfuzji wody w kompozytach. Pierwszy z nich dotyczy dyfuzji wody pomiędzy łańcuchami polimeru. Drugi związany jest z kapilarnym transportem wody pomiędzy wolnymi przestrzeniami pomiędzy osnową a napełniaczem. Ostatni związany jest z dyfuzją wody przez mikropęknięcia osnowy polimerowej. Wszystkie trzy mechanizmy, w różnym udziale w zależności od badanego kompozytu, składają się na proces absorpcji wody [243].



Rysunek 56 Absorpcja wody PLA i biokompozytów na bazie WA i WB z dodatkiem ADR

Po 24 h w wodzie, masa PLA wzrosła o $0,491 \pm 0,019\%$. Z kolei biokompozyty niemodyfikowane na bazie WA i WB bez ADR charakteryzowały się wzrostem odpowiednio o $2,153 \pm 0,034$ i $2,231 \pm 0,128\%$. Większa chłonność wody WB_30/PLA od WA_30/PLA jest związana z większą zawartością hemicelulozy i celulozy w WB (Tabela 8), które są bardziej higroskopijne od ligniny występującej w znacznej zawartości w WA [15]. Biokompozyty z niemodyfikowanymi WA i WB charakteryzują się więc około czterokrotnie większą wartością absorpcji wody niż czyste PLA. Analizując wyniki obserwacji SEM (Rysunek 51) można stwierdzić, że w analizowanym przypadku adsorpcja wody związana jest głównie z dyfuzją wody pomiędzy napelniaczem a osnową. Dodatek przedłużacza łańcucha ADR spowodował obniżenie chłonności wody do wartości $1,815 \pm 0,065\%$ i $1,968 \pm 0,122\%$ odpowiednio dla WA_30/ADR/PLA i WB_30/ADR/PLA. Mniejsza absorpcja wody jest związana z wcześniej omawianą reakcją pomiędzy lignocelulozą, ADR i PLA, a co za tym idzie lepszą zwilżalnością napelniacza (Rysunek 51). Można więc potwierdzić, że dyfuzja opiera się na drugim mechanizmie dyfuzji związanym z transportem kapilarnym pomiędzy komponentami. Mniejsza absorpcja wody może być również wynikiem reakcji sieciowania PLA przy pomocy ADR, co można powiązać z trzecim mechanizmem dyfuzji wody pomiędzy makrocząsteczkami polimeru. F. Iniguez-Franco i współ. odkryli, że mniejsza przenikalność pary wodnej charakteryzowała folię PLA z 1,5% zawartością Joncryl® ADR-4368 w porównaniu do PLA bez ADR. Naukowcy uzasadnili to rozgałęzieniami, które mogą wspierać mechanizm hydrolizy poprzez erozję powierzchni i interakcję wody z grupami hydroksylowymi na powierzchni [237]. Efekt chemicznej modyfikacji z użyciem LAc na

absorpcję wody modyfikowanych biokompozytów zostanie omówiony w kolejnym rozdziale. Nie zaobserwowano znacznego obniżenia absorpcji wody po dodaniu ADR do biokompozytów na bazie modyfikowanych WA i WB (WA-g-OLA_30/ADR/PLA i WB-g-OLA_30/ADR/PLA), prawdopodobnie ze względu na wcześniej wspomnianą preferowaną reakcję ADR z lignocelulozą w porównaniu do OLAs.

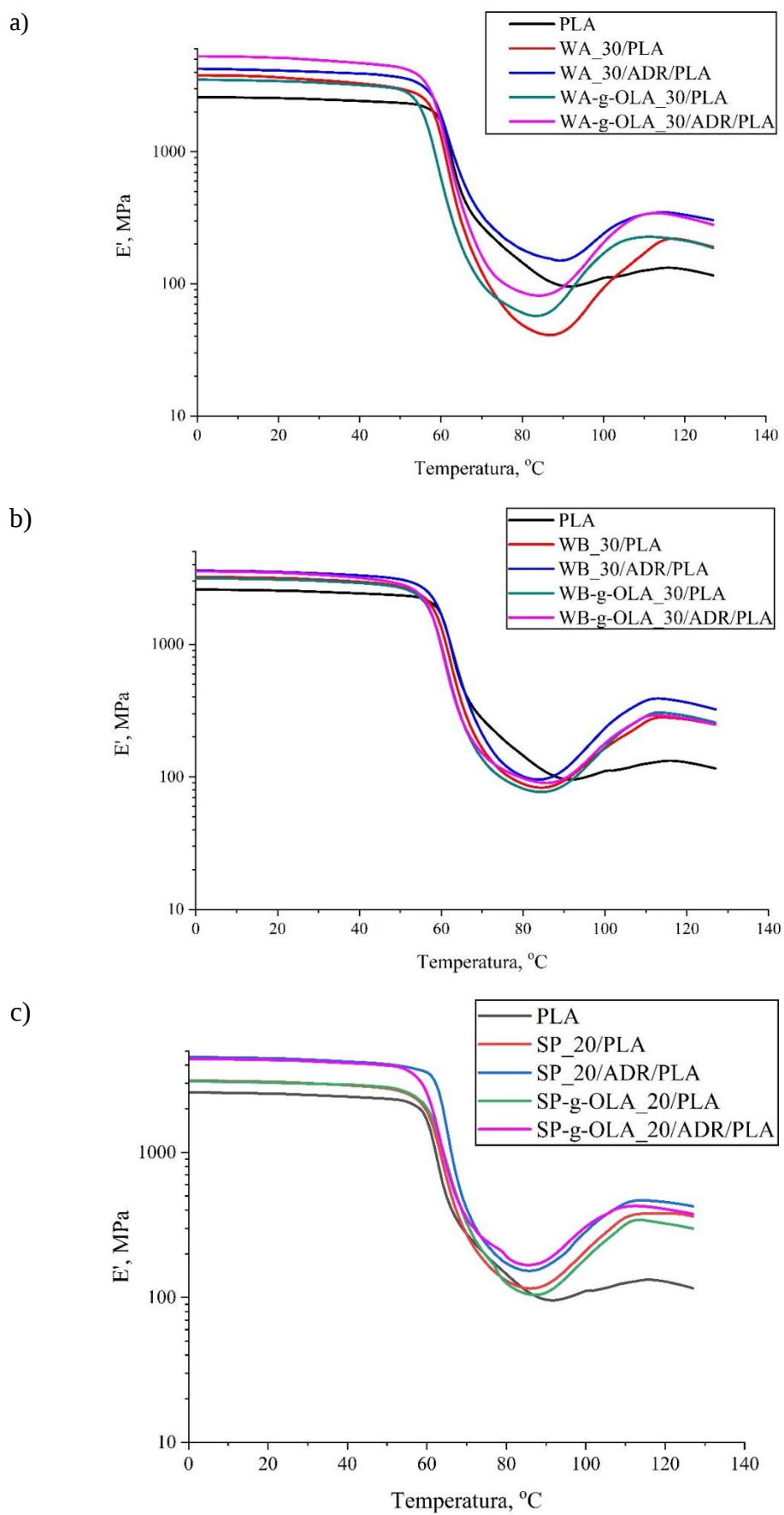
5.5.4.5 Właściwości dynamiczno-mechaniczne i mechaniczne

Właściwości mechaniczne biokompozytów z dodatkiem ADR zostały opisane na podstawie badań DMA i statycznej próby rozciągania.

Analiza właściwości dynamiczno-mechanicznych

Na podstawie analizy DMA wyznaczono $T_{gE'}$, $E_{20'}$ oraz $\Delta E_{20'}$. Krzywe DMA zależności E' od temperatury przedstawia Rysunek 57. Wyniki analizy DMA zestawiono w Tabeli 29.

Dodatek ADR nie wpływa na przebieg i kształt krzywych E' (Rysunek 57). Analizując wartość $E_{20'}$, dodatek ADR powoduje znaczący wzrost E' w stosunku do PLA, nawet o 102% w przypadku WA-g-OLA_30/ADR/PLA. Wzrost tej wartości zauważany jest również w stosunku do kompozytu z niemodyfikowanym odpowiednikiem, a największa różnica odnotowana jest dla modyfikowanych WA (z 3426 na 5144 MPa) i kompozytów na bazie niemodyfikowanej i modyfikowanej SP (odpowiednio z 3071 na 4464 i z 3035 na 4351 MPa). Spowodowane jest to użyciem ADR, który spowodował sieciowanie PLA. Reakcja ADR z lignocelulozą również powoduje wzrost sztywności biokompozytu związany z lepszą interakcją napełniacza z osnową. Według naukowców, dodatek przedłużacza łańcucha powinien spowodować niewielki wzrost $T_{gE'}$ związany ze zwiększeniem adhezji na granicy faz [173]. W przypadku niniejszej pracy, dodatek ADR również spowodował niewielki wzrost $T_{gE'}$ o 1÷3 °C lub nie zmienił tego parametru w porównaniu do materiałów bez przedłużacza łańcucha.



Rysunek 57 Krzywe DMA biokompozytów na bazie PLA i: WA a); WB b); SP) z dodatkiem ADR

Tabela 29 Wyniki analizy DMA biokompozytów z dodatkiem ADR

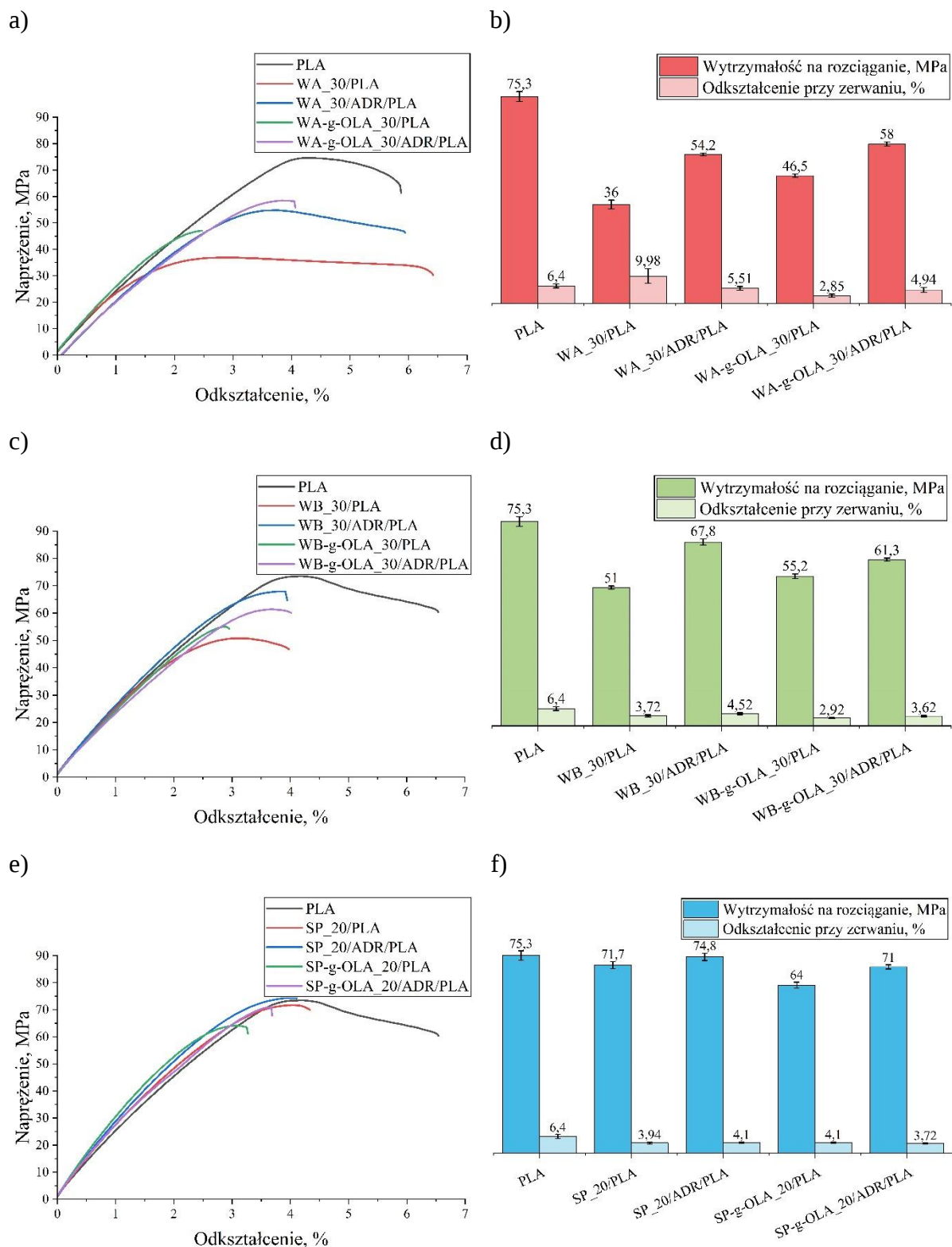
Nazwa próbki	E ₂₀ , Mpa	ΔE ₂₀ , %	T _{gE} , °C
PLA	2548	-	59
WA_30/PLA	3657	44	57
WA_30/ADR/PLA	4121	62	57
WA-g-OLA_30/PLA	3426	34	54
WA-g-OLA_30/ADR/PLA	5144	102	57
WB_30/PLA	3173	25	57
WB_30/ADR/PLA	3523	38	58
WB-g-OLA_30/PLA	3088	21	56
WB-g-OLA_30/ADR/PLA	3473	36	56
SP_20/PLA	3071	21	60
SP_20/ADR/PLA	4464	75	62
SP-g-OLA_20/PLA	3035	19	60
SP-g-OLA_20/ADR/PLA	4351	71	59

Analiza właściwości mechanicznych

Krzywe naprężenie – odkształcenie biokompozytów z dodatkiem ADR i wyniki ich analizy - R_m i odkształcenie przy zerwaniu zostały przedstawione na Rysunek 58.

Dodatek ADR nie zmienia charakteru przebiegu krzywych naprężenie - odkształcenie. R_m czystego PLA wynosi 75,3±1,8 MPa a wszystkie wytworzone biokompozyty charakteryzują się niższą wartością R_m, co jest charakterystyczne po zastosowaniu napelniaczy o niewielkim współczynniku kształtu i znacznym ich udziale w biokompozycie. Wzrost R_m dla kompozytów z ADR zaobserwowano w przypadku wszystkich biokompozytów (w porównaniu do korespondującego kompozytu bez ADR). Tak więc w przypadku biokompozytów z niemodyfikowanymi i modyfikowanymi WA wzrost R_m po użyciu dodatku ADR wynosi odpowiednio 51 i 25%, 30 i 11% w przypadku kompozytów na bazie WB i WB-g-OLA oraz 4 i 11% dla biokompozytów na bazie SP i SP-g-OLA. W przypadku biokompozytów na bazie WA i WB, wpływ ADR jest większy dla niemodyfikowanych niż modyfikowanych napelniaczy, co ma związek z wcześniej omawianą i potwierdzoną innymi badaniami preferencyjną reakcją ADR z niemodyfikowaną lignocelulozą. Warto zauważyć, że SP_20/ADR/PLA charakteryzuje się R_m wynoszącym 74,8±1,4 MPa, co zawiera się w granicy odchylenia standardowego PLA. Jest to największa wartość R_m charakteryzująca uzyskane biokompozyty. Przyczyną tego jest wydłużony kształt napelniacza jak i również niewielka podatność na degradację hydrolityczną potwierdzona badaniami reologicznymi (Rysunek 55). Oprócz materiałów WA_30/ARD/PLA i SP-g-OLA_20/ADR/PLA, odkształcenie przy zerwaniu nieznacznie wzrasta wraz z dodatkiem kompatybilizatora ADR. H. Wu i M. Hao

uzyskali podobne wyniki po kompatybilizacji kompozytów włókno szitalowe/PLA/PBAT [244].



Rysunek 58 Krzywe rozciągania i właściwości mechaniczne biokompozytów na bazie PLA i WA a,b); WB c,d); SP e,f) z dodatkiem ADR

5.5.5 Wpływ chemicznej modyfikacji z użyciem LAc na właściwości biokompozytów na bazie wytlóków aronii, wysłóków buraczanych i słomy pszennej i osnowy PLA i PHBV

W celu porównania wpływu modyfikowanych WA, WB i SP na właściwości biokompozytów wytworzono materiały z napełniaczami o rozmiarze cząstek $<63\ \mu\text{m}$ i 30%mas. napełnienia. Warto przypomnieć, że ten rozmiar cząstek został wytypowany na podstawie analizy właściwości mechanicznych opisanych w 5.5.1, a optymalna zawartość napełniacza wynosząca 30% mas. została wytypowana w rozdziale 5.5.3. Biokompozyty wytworzono na bazie dwóch biodegradowalnych osnów: PLA i PHBV w celu określania kompatybilności modyfikowanego napełniacza także z biodegradowalną osnową PHBV.

Biokompozyty na bazie PHBV z napełniaczami lignocelulozowymi są intensywnie badane przez naukowców [180], [245]–[251]. Ze względu na wysoką sztywność i kruchość PHBV oraz trudnościach w jego przetwórstwie, naturalne plastyfikatory są również częstym dodatkiem do tego tworzywa. Wśród nich wyróżnia się mieszaniny oligomerycznych poliestrów [252], cytryniany [245], [253], epoksydowane oleje sojowe [254], glikol polietylenowy, kwasy tłuszczowe [255] i inne.

Z powodu problemów technicznych podczas homogenizacji biokompozytu na bazie PLA z 30% SP w mini-wytłaczarce, mieszaninę SP z PLA wstępnie prasowano. Etap ten umożliwiał wprowadzenie materiału do mini-wytłaczarki. Dokładny opis procedury opisano w 4.3. PLA jak i PHBV są polimerami wrażliwymi na degradację termiczną i hydrolityczną, dlatego w celu jak najdokładniejszego porównania biokompozytów pomiędzy sobą, wszystkie materiały poddano tej samej procedurze wytwórczej. Serię tych materiałów oznaczono przedrostkiem „p”. Skład wytworzonych biokompozytów przedstawia Tabela 30.

Próbka SP_30/pPHBV charakteryzowała się znaczą kruchością, co uniemożliwiało wyjęcie niektórych kształtek testowych z formy wtryskowej. Z powodu braku możliwości wytworzenia biokompozytu referencyjnego, wszystkie próbki SP-g-OLA_30/pPHBV również nie zostały wytworzone. W związku z tym, wybrane badania (próba statycznego rozciągania i chłonność wody) nie zostały przeprowadzone na tych biokompozytach.

Tabela 30 Skład wytworzonych kompozytów na bazie PLA i PHBV

Nazwa próbki	Napełniacz	Osnowa	Rozmiar cząstek, μm	Zawartość napełniacza, %	Zawartość osnowy, %	Zawartość wolnych OLAs, %
pPLA	-	PLA	-	0	100	0
WA_30/pPLA	WA	PLA	<63	30	70	0
WA-g-OLA_30/pPLA	WA	PLA	<63	30	69,58	0,42
WB_30/pPLA	WB	PLA	<63	30	70	0
WB-g-OLA_30/pPLA	WB	PLA	<63	30	69,37	0,63
SP_30/pPLA	SP	PLA	<63	30	70	0
SP-g-OLA_30/pPLA	SP	PLA	<63	30	67,68	2,32
pPHBV	-	PHBV	-	0	100	0
WA_30/pPHBV	WA	PHBV	<63	30	70	0
WA-g-OLA_30/pPHBV	WA	PHBV	<63	30	69,58	0,42
WB_30/pPHBV	WB	PHBV	<63	30	70	0
WB-g-OLA_30/pPHBV		PHBV	<63	30	69,37	0,63
SP_30/pPHBV	SP	PHBV	<63	30	70	0
SP-g-OLA_30/pPHBV		PHBV	<63	30	67,68	2,32

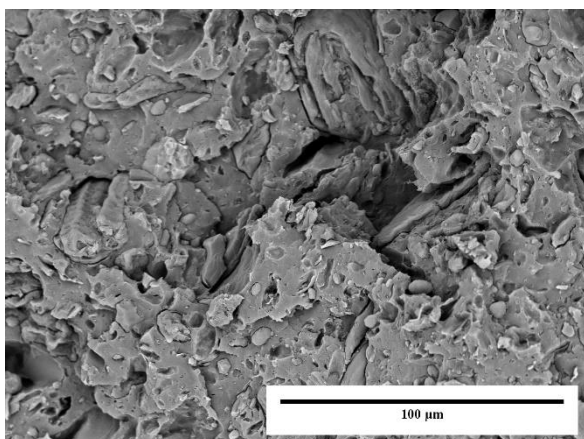
Uwagi: Biokompozyty zostały wytworzone z 30% mas. zawartością niemodyfikowanego napełniacza i z 30% mas. zawartością modyfikowanego napełniacza nie uwzględniając wolnych OLAs

5.5.5.1 Analiza mikrostruktury biokompozytów

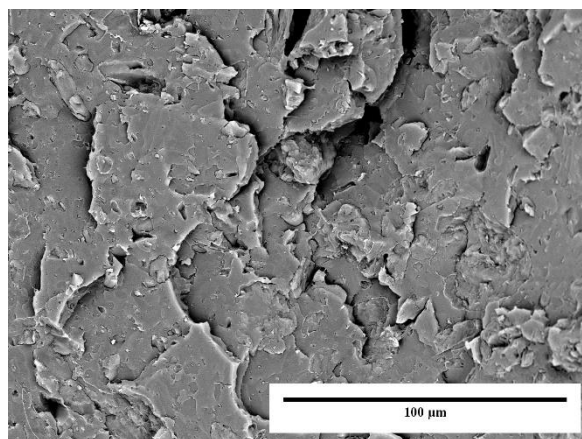
Zdjęcia SEM biokompozytów na bazie PLA i PHBV ukazują Rysunek 59 i Rysunek 60.

Mikrostruktura biokompozytów na bazie PLA różni się pomiędzy rodzajami użytych napełniaczy (Rysunek 59). Biokompozyt WA_30/pPLA charakteryzuje się znaczną chropowatością i wieloma mikroporami. Cząstki napełniacza są trudno widoczne ze względu na rozbudowaną powierzchnię. Natomiast próbka WA-g-OLA_30/pPLA charakteryzuje się gładką powierzchnią. Cząsteczki modyfikowanego napełniacza są mało widoczne, co świadczy o dobrej zwilżalności napełniacza WA-g-OLA. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku biokompozytów z dodatkiem WB. WB_30/pPLA charakteryzuje się gładką strukturą i widoczną granicą na stuku napełniacza i osnowy. Z kolei wolna przestrzeń pomiędzy napełniaczem a osnową w WB-g-OLA_30/pPLA jest mniejsza w porównaniu do WB_30/pPLA.

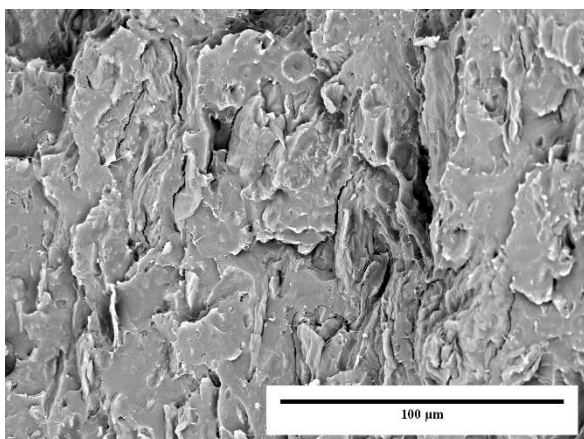
WA_30/pPLA



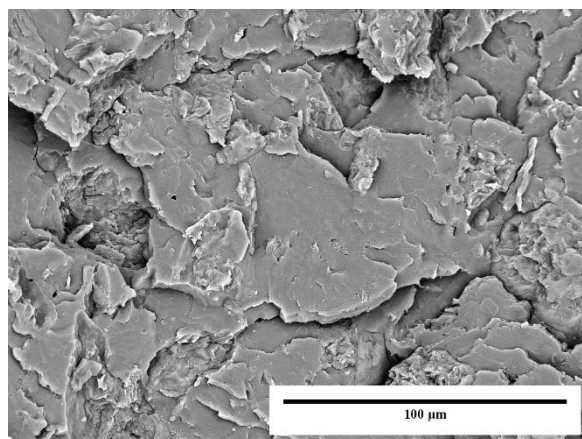
WA-g-OLA_30/pPLA



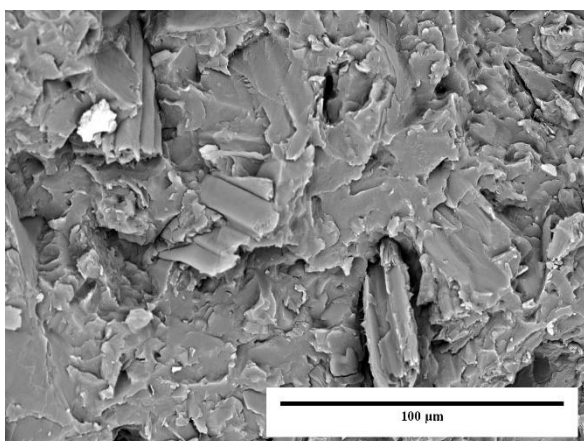
WB_30/pPLA



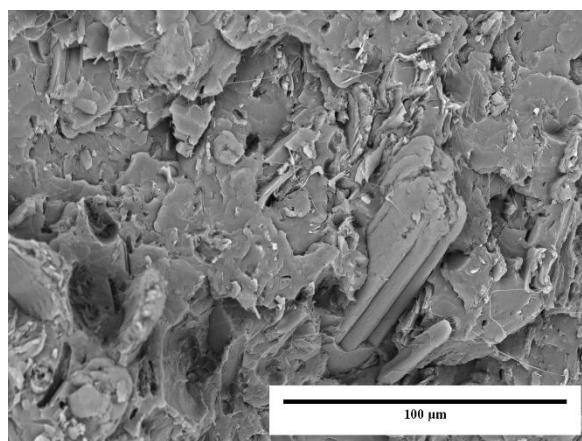
WB-g-OLA_30/pPLA



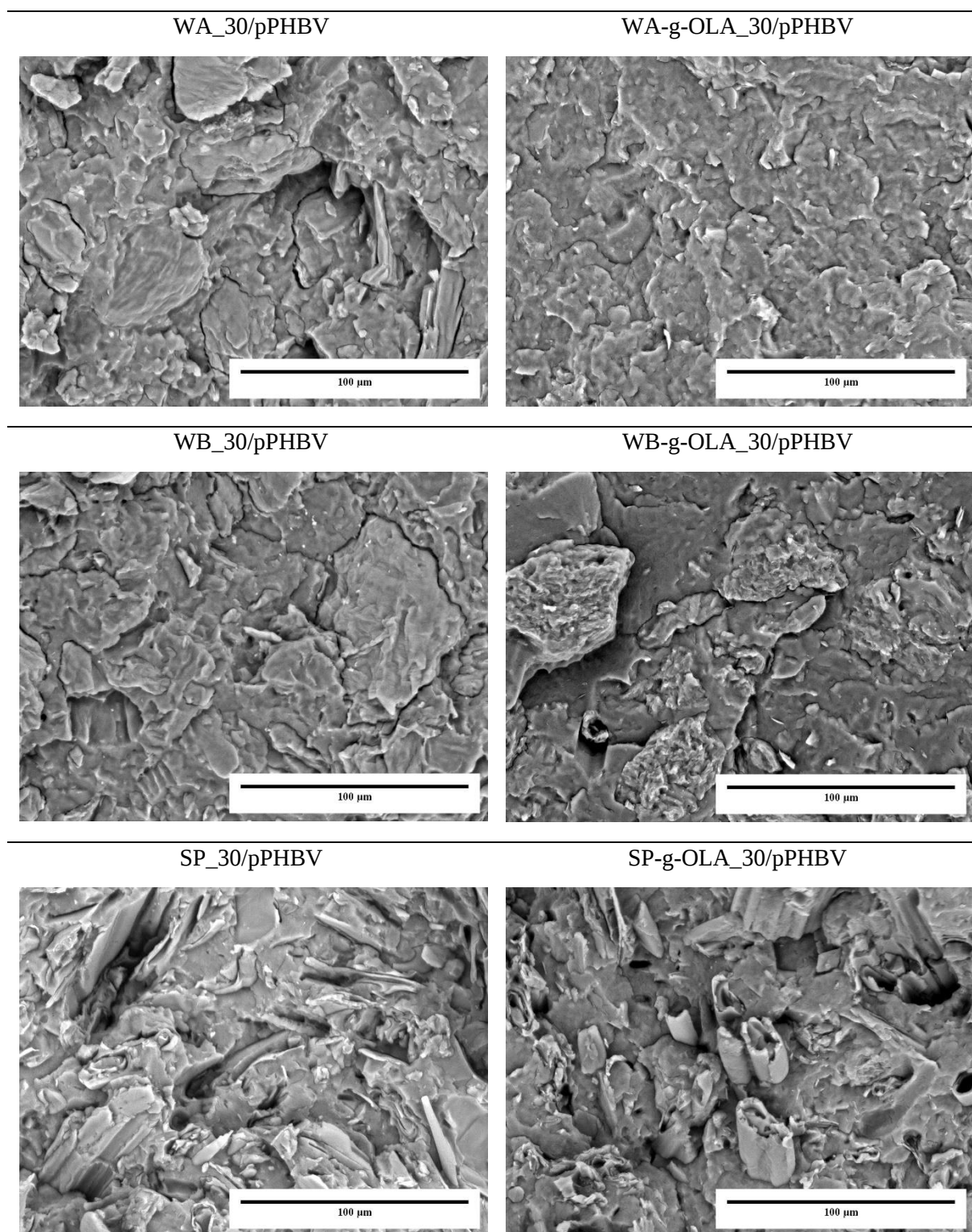
SP_30/pPLA



SP-g-OLA_30/pPLA



Rysunek 59 Zdjęcia SEM biokompozytów na bazie PLA



Rysunek 60 Zdjęcia SEM biokompozytów na bazie PHBV

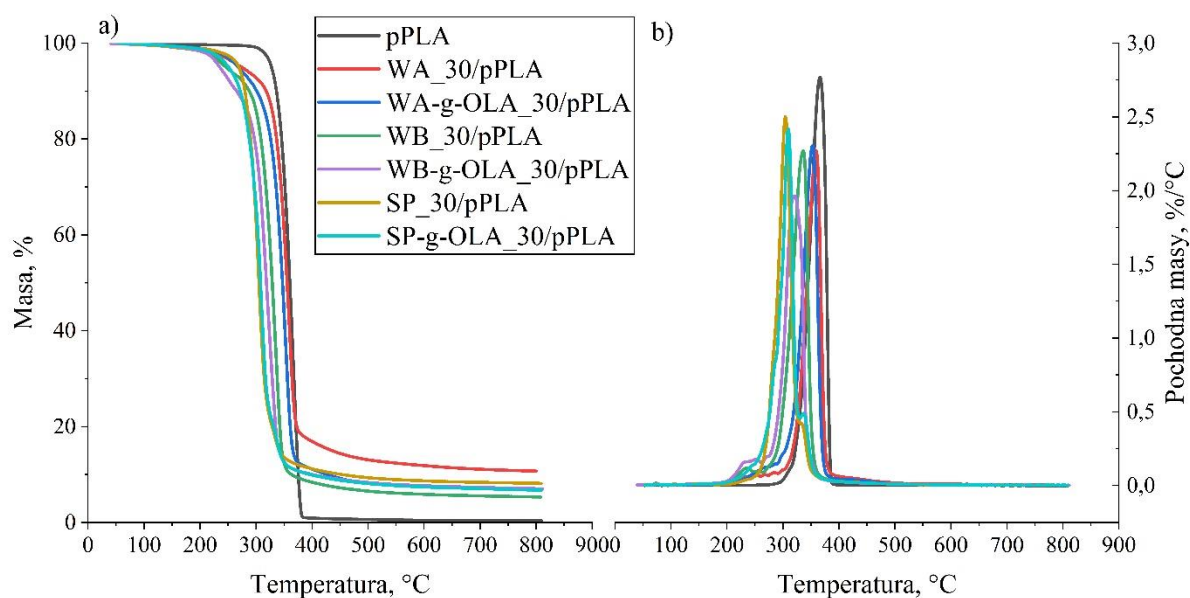
Podobne wnioski można wysnuć dla biokompozytów o osnowie PHBV (Rysunek 60). Świadczy to o zwiększeniu zwilżalności WA i WB po chemicznej modyfikacji z użyciem LAc. Modyfikacja zwiększa hydrofobowość włókna, a przyłączone łańcuchy OLAs do powierzchni napelnacza zwiększają adhezję do PLA, ale również i do PHBV. Analizy związane ze zwiększeniem zwilżalności włókna i zwiększoną adhezją na granicy faz są częstą obserwacją

naukowców potwierdzającą skuteczność najróżniejszych modyfikacji chemicznych [117], [256]. Biokompozyty na bazie PLA i SP (Rysunek 59) charakteryzują się mocno rozwiniętą powierzchnią, podobnie jak te na bazie PHBV (Rysunek 60). Podobną mikrostrukturę zaobserwował S. Ahankari i współ. dla kompozytu na bazie PHBV i PP z dodatkiem napelnacza SP [250]. Co ciekawe, inni naukowcy zaobserwowali dobrą adhezję słomy pszennej bez zastosowania modyfikacji [248], [250] i innych włókien lignocelulozowych do PHBV [246]. M. Berthet i współ. zauważyli, że adhezja słomy pszennej do osnowy PHBV jest największa dla najmniejszych jej cząstek [248]. Powodem tego może być znaczna chropowatość SP, widoczna na Rysunek 35. Ze względu na silnie rozwiniętą strukturę, ciężko jest wyciągnąć jednoznaczne wnioski z obserwacji SEM w przypadku niniejszych materiałów na bazie SP i SP-g-OLA. Zdaje jednak, że wydłużone cząstki SP-g-OLA w SP-g-OLA_30/pPHBV są dobrze zwilżone przez osnowę.

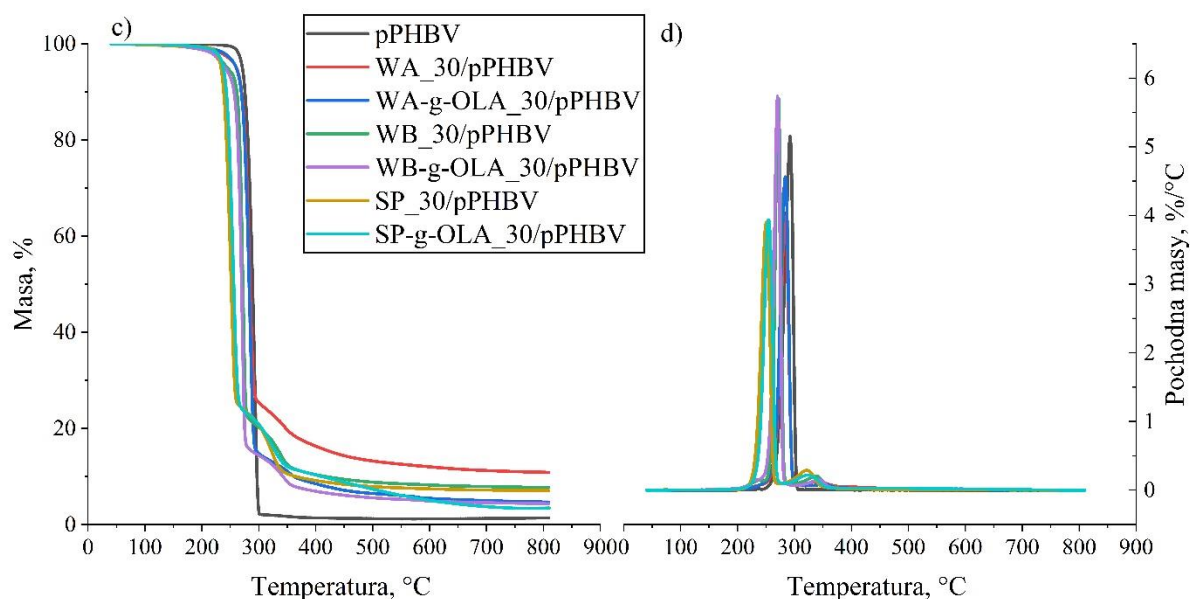
5.5.5.2 Analiza termiczna biokompozytów

Analiza stabilności termicznej biokompozytów

Krzywe TG i DTG biokompozytów na bazie PLA i PHBV przedstawia Rysunek 61. Wyniki analizy zostały podsumowane w Tabeli 31.



Rysunek 60 Krzywe TG i DTG biokompozytów o osnowie PLA a,b) i PHBV c,d)



Rysunek 61 Krzywe TG i DTG biokompozytów o podstawie PLA a,b) i PHBV c,d) – cd.

Tabela 31 Wyniki analizy TGA biokompozytów na bazie PLA i PHBV

Nazwa próbki	T _{5%} , °C	T _{d1} , °C	T _{d2} , °C	T _{d3} , °C	V _{d2} , %/°C	R ₈₀₀ , %
pPLA	327	-	366	-	2,8	0,3
WA_30/pPLA	274	262	359	-	2,3	10,7
WA-g-OLA_30/pPLA	268	269	353	-	2,3	7,0
WB_30/pPLA	246	237	336	-	2,3	5,3
WB-g-OLA_30/pPLA	235	252	321	-	2,0	7,1
SP_30/pPLA	269	-	304	333	2,5	8,2
SP-g-OLA_30/pPLA	251	240	310	337	2,4	6,7
pPHBV	271	-	292	-	5,2	1,4
WA_30/pPHBV	261	-	283	345	4,0	10,9
WA-g-OLA_30/pPHBV	260	-	284	352	4,6	4,7
WB_30/pPHBV	245	238	272	337	5,7	7,7
WB-g-OLA_30/pPHBV	241	234	270	341	5,7	4,4
SP_30/pPHBV	234	-	250	322	3,9	7,1
SP-g-OLA_30/pPHBV	237	-	254	323	3,9	3,4

Biokompozyty na bazie PLA charakteryzują się mniejszą stabilnością termiczną niż pPLA. Jak wspomniano w 5.5.3, jest to częsta obserwacja związana z użyciem lignocelulozy jako napełnianie tworzywa sztucznego. Warto zauważyć, że kompozyty z modyfikowanymi, jak i niemodyfikowanymi WA charakteryzują się najwyższą stabilnością termiczną w stosunku do biokompozytów z WB i SP. Jest to związane z obecnością znacznej zawartości ligniny w WA (Tabela 8), która charakteryzuje się wysoką stabilnością termiczną [4].

Biokompozyty na bazie PLA z modyfikowanymi WA, WB i SP charakteryzują się niższą stabilnością termiczną w porównaniu do niemodyfikowanych odpowiedników. Powodem tego jest niższa stabilność termiczna modyfikowanych napełniaczy, związana z obecnością OLAs, co ukazuje Rysunek 37. Pik T_{d1} związany jest z degradacją/odparowaniem

OLAs [165] jak i degradacją lignocelulozy, gdyż występuje również w próbkach z niemodyfikowanymi napełniaczami (z wyjątkiem SP_30/pPLA). SP_30/pPLA i SP-g-OLA_30/pPLA charakteryzują się najniższą stabilnością termiczną wśród biokompozytów PLA. $T_{5\%}$ w porównaniu do pPLA maleje odpowiednio o 58 i 76 °C. T_{d2} obniża się odpowiednio o 62 i 56 °C w stosunku do pPLA. Co ciekawe, SP-g-OLA_30/pPLA stanowi wyjątek i charakteryzuje się wyższą T_{d2} od SP_30/pPLA o 6 °C, jednak $T_{5\%}$ jest niższe o 18 °C.

PHBV jest tworzywem sztucznym charakteryzującym się wąskim, jednoetapowym profilem degradacji termicznej. Próbką pPHBV charakteryzuje się oknem degradacji w zakresie ok. 260-300 °C, przy T_{d2} wynoszącym 292 °C. Jest to znacząco niższa wartość w porównaniu do PLA (gdzie T_{d2} pPLA wynosi 366 °C) jak i innych tworzyw. Sprawia to potrzebę szczególnej uwagi podczas przetwórstwa PHBV, aby temperatura przetwórstwa znajdowała się poniżej temperatury początku degradacji. Mechanizm termicznej degradacji zachodzi prawie wyłącznie poprzez nierodnikowy mechanizm losowego rozszczepienia łańcucha. Produktami są łańcuchy zakończone grupami winylowymi i karboksylowymi; te ostatnie katalizują reakcję hydrolizy. Końcowymi produktami termicznej degradacji PHBV są woda i dwutlenek węgla [249], [257].

Wprowadzenie niemodyfikowanych napełniaczy lignocelulozowych do PHBV spowodowało obniżenie stabilności termicznej w każdym przypadku. Podobnie jak w przypadku biokompozytów na bazie PLA, zauważyć można zależność stabilności termicznej od składu chemicznego napełniaczy. WA charakteryzujące się największą zawartością ligniny (Tabela 8), co przekłada się na najwyższą stabilność termiczną WA_30/pPHBV. Podobny wniosek wyciągnęli K. Mazur i współ., badając kompozyty na bazie PHBV i orzechów włoskich (o 44% zawartości ligniny) charakteryzowały się najwyższą stabilnością termiczną z badanych kompozytów [249]. Obniżenie stabilności termicznej biokompozytów związane jest z wprowadzeniem lignocelulozy degradującej w szerokim zakresie temperatury, ale również wprowadzeniem wody katalizującej reakcję degradacji termicznej. Produkty degradacji lignocelulozy (np. kwas octowy powstający w wyniku termicznej degradacji hemiceluloz) mogą promować mechanizm losowego rozszczepienia łańcucha, a tym samym obniżyć stabilność termiczną biokompozytu [246]. Pik T_{d2} występuje jedynie w próbkach WB_30/pPHBV i WB-g-OLA_30/pPHBV, co może sugerować degradację pektyn występujących w WB [205]. W związku z niższą stabilnością termiczną kompozytów na bazie PHBV, degradacja lignocelulozy następuje po głównym pikie degradacji jako pik T_{d3} . Ich degradacja termiczna pokrywa się z T_{d3} z termogramów degradacji napełniaczy

lignocelulozowych (Rysunek 36 i Rysunek 37). Podobną obserwację zanotowali S. Singh i współ., którzy wytworzyli biokompozyty z dodatkiem włókna bananowca [247].

Wprowadzenie modyfikowanych napełniaczy WA, WB i SP do osnowy PHBV nie spowodowało znaczącego obniżenia stabilności termicznej biokompozytów. Co więcej, $T_{5\%}$ i T_{d2} próbki SP-g-OLA_30/pPHBV wzrasta w porównaniu do SP_30/pPHBV. Może to świadczyć o mniejszym wpływie karboksylowej grupy końcowej OLAs na termiczną degradację biokompozytów i hydrofobizacji napełniacza na skutek modyfikacji, co ogranicza jego chłonność wody. Pik związany z degradacją/parowaniem OLAs nie występuje, gdyż prawdopodobnie pokrywa się z pikiem T_{d2} występującym w niższej temperaturze.

Wszystkie biokompozyty, na bazie PLA jak i PHBV, charakteryzują się niższą V_d w porównaniu do odpowiadających osnów, z wyjątkiem WB_30/pPHBV i WB-g-OLA_30/pPHBV. Chemiczna modyfikacja WA, WB i SP nie ma zauważalnego wpływu na V_d . Wzrost R_{800} w przypadku biokompozytów jest związany z wysoką zawartością pozostałości w napełniaczach (Rysunek 36 i Rysunek 37).

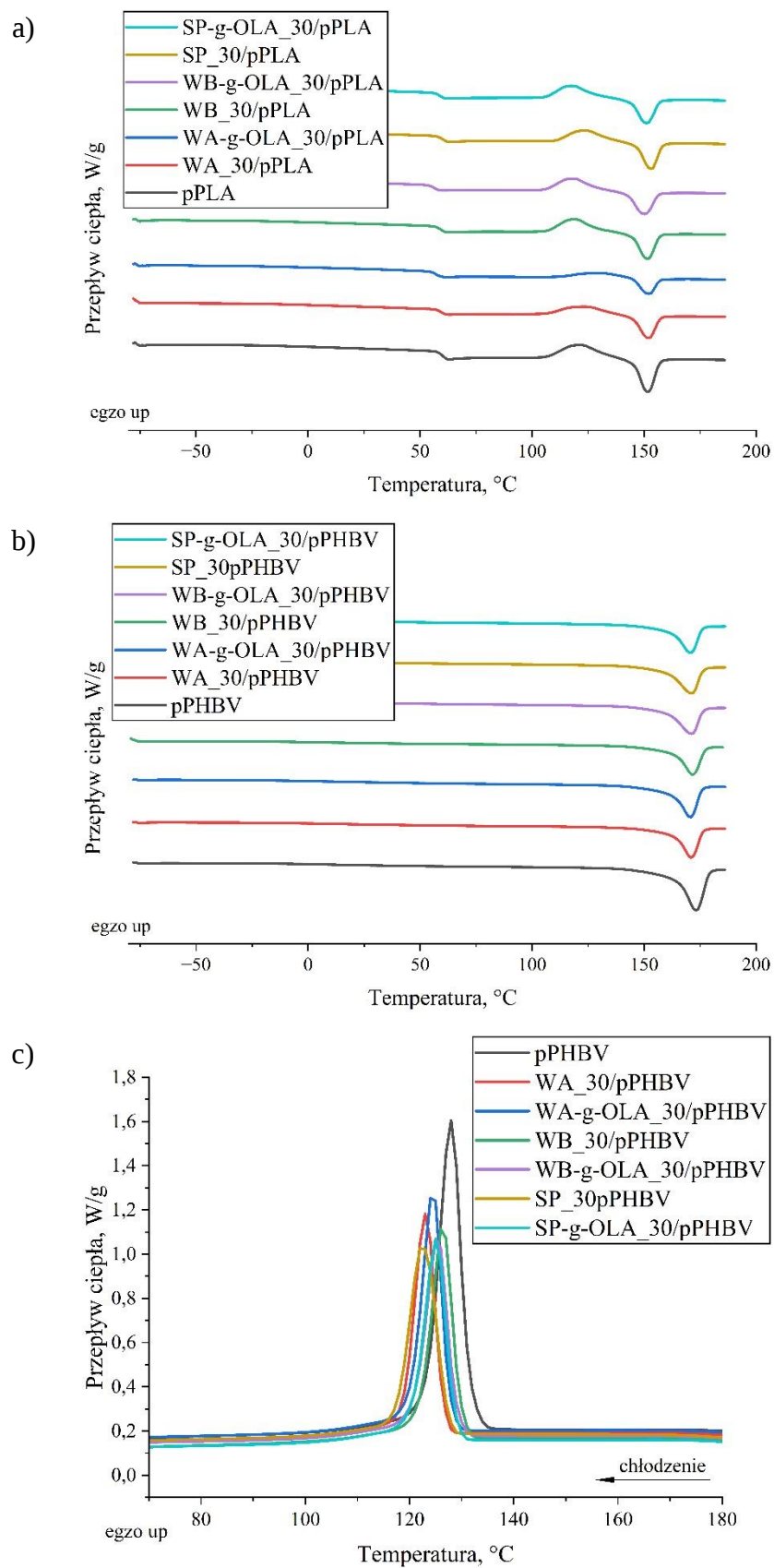
Analiza właściwości termicznych biokompozytów

Krzywe DSC biokompozytów PLA i PHBV zostały przedstawione na Rysunek 62. Z krzywych wyznaczono następujące parametry: T_g , T_{cc} , T_m , X_c i $X_{c\max}$. Dodatkowo, dla PHBV wyznaczono temperaturę krystalizacji (T_c) z cyklu chłodzenia (Rysunek 62c). Wyniki analizy zestawiono w Tabeli 32.

Przebieg krzywych biokompozytów na bazie WA, WB, SP i osnowie PLA jest zbliżony do czystego pPLA. Biokompozyty na bazie PLA charakteryzuje jedno przegięcie związane z T_g . Jak opisano w 5.5.3.2, po wprowadzeniu napełniacza lignocelulozowego do osnowy polimerowej, T_g może ulec zmniejszeniu w wyniku kilku czynników - niewielkiej adhezji na granicy faz czy wprowadzeniem tłuszczów i wosków działających jak plastyfikatory [219], [221]. W przypadku WA_30/pPLA i WB_30/pPLA obserwowane obniżenie T_g może być spowodowane niewielką adhezją, co potwierdza analiza SEM (Rysunek 59) i skład chemiczny badanach biokompozytów (Tabela 8). Wyjątek stanowi SP_30/pPLA, gdzie wprowadzenie SP w ilości 30% nie spowodowało zmiany T_g . Ilość substancji ubocznych rozpuszczalnych w mieszaninie chloroformu i etanolu wynosi 2,2% (podczas gdy WA i WB odpowiednio: 8,7 i 3,0%, Tabela 8). Możliwe, że wynik ten jest skutkiem kilku czynników; SP działa ograniczająco na ruch makrocząsteczek PLA, co powoduje wzrost T_g przy jednoczesnym przeciwnym działaniu związanym z obecnością wosków i tłuszczu.

Analizując biokompozyty z modyfikowanymi wypełniaczami: WA-g-OLA_30/pPLA i WB-g-OLA_30/pPLA możemy zauważyć obniżenie T_g związane z obecnością OLAs i ich plastyfikującym efektem. Zawartość wolnych OLAs w tych materiałach wynosi odpowiednio 0,42 i 0,63% i powoduje obniżenie T_g o odpowiednio 1 i 3 °C. Co zaskakujące, SP-g-OLA_30/pPLA charakteryzująca się zawartością wolnych OLAs wynoszącą 2,32% charakteryzuje się obniżeniem T_g o jedynie 1 °C w stosunku do SP_30/pPLA. Warto przypomnieć, że próbki opisywane w 5.5.3: WA-g-OLA-SnCl₂_30/PLA i WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_30/PLA o zawartości wolnych OLAs odpowiednio 3,00 i 5,10% spowodowały obniżenie T_g do wartości odpowiednio 46 i 41 °C. Jednak już biokompozyty o 10% wypełnienia WA-g-OLA-SnCl₂_10/PLA i WA-g-OLA-Sn(Oct)₂_10/PLA o zawartości wolnych OLAs 1,0 i 1,7% charakteryzują się T_g odpowiednio 56 i 57 °C. Trzeba pamiętać, że związane OLAs również są plastyfikatorami. Ilość ugrupowań estrowych oszacowana na podstawie FTIR (Rysunek 32b) jest mniejsza niż dla WA-g-OLA i WB-g-OLA, co może być przyczyną braku plastyfikującego wpływu. Dodatkowo, SP i SP-g-OLA bardziej ograniczają ruch makrocząsteczek PLA (w porównaniu do pozostałych wypełniaczy), co zostanie omówione w kolejnych rozdziałach.

Egzotermiczny pik pochodzący od zimnej krystalizacji charakteryzuje się szerokim zakresem ok. 100÷140 °C. Dla próbki pPLA T_{cc} wynosi 121 °C. Zmiana wartości T_{cc} jest również związana z jednej strony z ograniczającym ruch makrocząsteczek użyciem wypełniacza, z drugiej plastyfikującym efektem OLAs i substancji oleistych zwiększającym mobilność. Biokompozyty z niemodyfikowanymi wypełniaczami charakteryzują się niższą (WB_30/pPLA), taką samą (WA_30/pPLA) jak i wyższą (SP_30/pPLA), wartością T_{cc} w stosunku do pPLA. Generalnie jednak wartości te są zbliżone do pPLA. Z kolei biokompozyty z modyfikowanymi wypełniaczami (WB-g-OLA_30/pPLA i SP-g-OLA_30/pPLA) charakteryzują się niewielkim obniżeniem tej wartości w stosunku do pPLA jak i korespondującego biokompozytu. Materiał WA-g-OLA_30/pPLA, podobnie jak w 5.5.3.2, zwiększył wartość T_{cc} do 130 °C, a sam pik jest wypłaszczony i mniej widoczny. Świadczy to o negatywnym wpływie na zdolność do krystalizacji. Endotermiczny pik związany z topnieniem fazy krystalicznej znajduje się w zakresie ok. 140÷160 °C o T_m ok. 150 °C i nie zmienia się znacząco wśród biokompozytów. PLA jak i kompozyty na jego bazie nie krystalizowały w zadanych warunkach chłodzenia.



Rysunek 62 Krzywe DSC (drugi cykl grzania) biokompozytów na bazie PLA a) i PHBV b) oraz cykl chłodzenia biokompozytów na osnwie PHBV c)

Tabela 32 Wyniki analizy DSC biokompozytów na bazie PLA i PHBV

Nazwa próbki	T _g , °C	T _{cc} , °C	T _c ^{**} , °C	T _m , °C	X _{c max} , %	X _c [*] , %
pPLA	60	121	-	152	25,9	1,7
WA_30/pPLA	59	121	-	151	25,0	2,4
WA-g-OLA_30/pPLA	58	130	-	150	16,6	3,1
WB_30/pPLA	59	119	-	152	27,9	0,2
WB-g-OLA_30/pPLA	56	118	-	152	29,4	0,8
SP_30/pPLA	60	123	-	153	27,5	0,5
SP-g-OLA_30/pPLA	59	117	-	151	27,9	3,2
pPHBV	-	-	128	173	69,6	58,6
WA_30/pPHBV	-	-	123	171	61,7	56,7
WA-g-OLA_30/pPHBV	-	-	125	171	69,6	61,9
WB_30/pPHBV	-	-	126	173	63,3	56,7
WB-g-OLA_30/pPHBV	-	-	125	170	64,0	53,7
SP_30/pPHBV	-	-	123	171	65,6	63,1
SP-g-OLA_30/pPHBV	-	-	125	171	62,5	54,3

*X_c zostało wyznaczone z pierwszego cyklu grzania. **T_c materiałów na osnowie PHBV zostało wyznaczone z cyklu chłodzenia. Pozostałe wartości zostały wyznaczone z drugiego cyklu grzania.

X_{c max} pPLA wynosi 25,9% a biokompozyty charakteryzują się zbliżoną lub wyższym X_{c max} do ok. 3,5% w stosunku do pPLA. X_{c max} wydaje się nie zależeć od rodzaju napelnacza. Wyjątek stanowi materiał WA-g-OLA_30/pPLA, gdzie wartość X_{c max} jest mniejsza o 56% w stosunku do pPLA i 51% w stosunku do WA_30/pPLA. Dodatkowo, T_{cc} WA-g-OLA_30/pPLA jest wyższe (130 °C) co świadczy o zmniejszeniu ruchliwości łańcuchów polimerowych, co tłumaczy niższą wartość X_{c max} [224]. Sugerować by to mogło antynukleujący wpływ WA-g-OLA, jednak badania izotermicznej krystalizacji przedstawione w 5.5.3.2 wskazują na zwiększenie szybkości krystalizacji i zmniejszenie czasu krystalizacji w stosunku do biokompozytu z niemodyfikowanym napelnaczem. W tym momencie również warto zaznaczyć, że SP-g-OLA_30/pPLA (wolne OLAs 2,32%) nie mają wpływu na X_{c max}, gdzie w przypadku próbki o 3,00% wolnych OLAs zanotowano znaczący wzrost krystaliczności (5.5.3.2, Tabela 23). Niemniej jednak, maksymalna możliwa zawartość fazy krystalicznej jest mniejsza. X_c poniżej 3,2% wskazuje na amorficzność wytworzonych próbek i wskazuje konieczność wygrzewania ich w celu osiągnięcia zamierzonego X_c.

Krzywe DSC biokompozytów na bazie PHBV z dodatkiem niemodyfikowanych i modyfikowanych WA, WB i SP charakteryzują się podobnym przebiegiem co nienapełniony PHBV. Charakteryzuje je słabo widoczne przegięcie związane z T_g (z powodu wysokiej zawartości fazy krystalicznej) w temperaturze ok. 10 °C. Nie występuje proces zimnej krystalizacji w żadnym z dwóch cykli grzania. Faza krystaliczna topnieje w zakresie

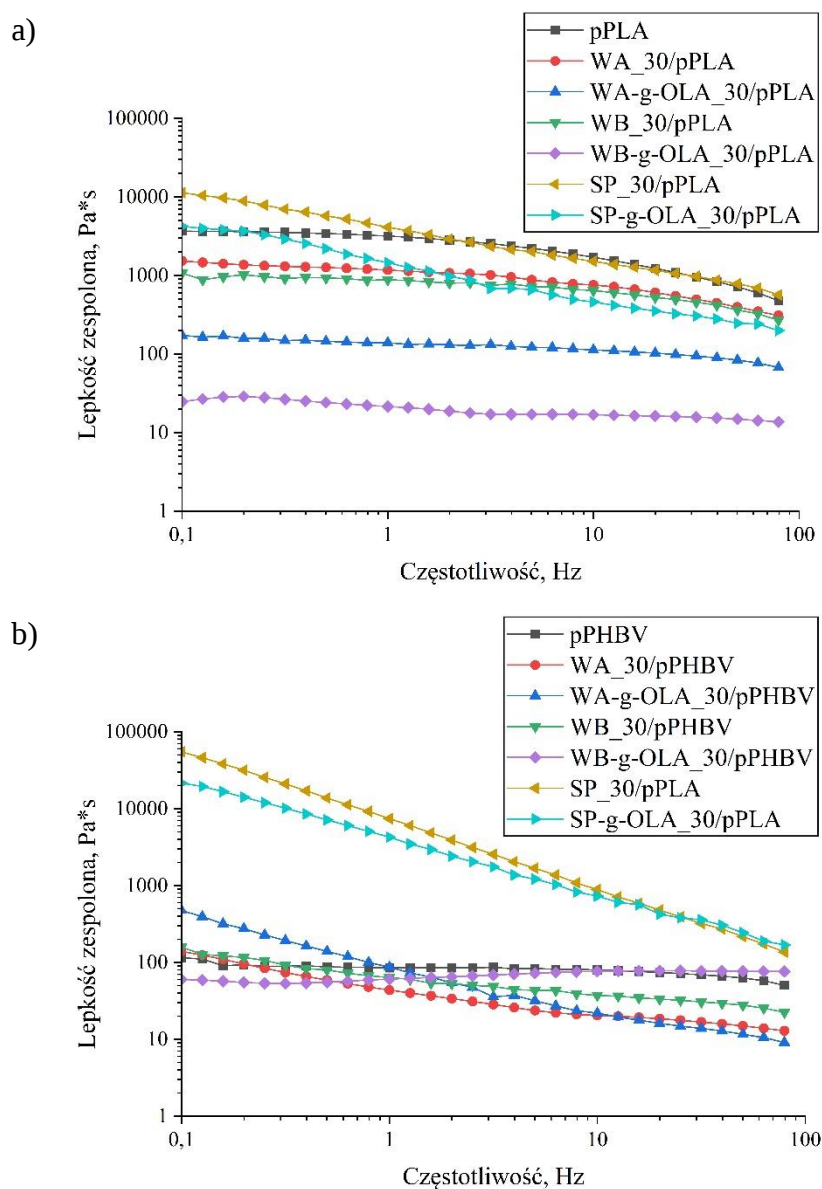
temperatury $160\div 180$ °C, następnie krystalizuje nieizotermicznie podczas chłodzenia w zakresie ok. $115\div 135$ °C.

T_m pPHBV wynosi 173 °C. Biokompozyty z dodatkiem niemodyfikowanych WA, WB i SP charakteryzuje niewielkie obniżenie tej temperatury o $2\div 3$ °C (z wyjątkiem próbki WB_30/pPHBV). Obniżenie T_m świadczy o zwiększeniu ruchliwości łańcuchów. PHBV często charakteryzuje się bimodalnym pikiem topnienia, związanym z rekrytalizacją. W pierwszym etapie następuje topienie i rekrytalizacja krystalitów o niższej T_m , a następnie topienie krystalitów o wyższej T_m , które powstają w wyniku rekrytalizacji. Zjawiska wielokrotnego topnienia można przypisać różnym formacjom lameli kryształów, co skutkuje heterogeniczną morfologią kryształów [246]. W niniejszym przypadku, analizując Rysunek 62b, pik topnienia jest pojedynczy zarówno dla pPHBV jak i biokompozytów na ich bazie. Dodatek napelniaaczy lignocelulozowych, niemodyfikowanych jak i modyfikowanych, nie wpływa więc na morfologię kryształów, które są homogeniczne. Jedynie w przypadku kompozytów WA_30/pPHBV i SP-g-OLA_30/pPHBV podczas pierwszego cyklu grzania (dane nie zostały pokazane) występuje niewielkie rozdwojenie piku topnienia, jednak nie występuje to podczas drugiego cyklu grzania.

T_c pPHBV wynosi 128 °C a dla biokompozytów jest $3\div 5$ °C niższa (Rysunek 62c). Zwykle obniżenie T_c podczas cyklu chłodzenia świadczy o wolniejszej krystalizacji związanej z ograniczeniem mobilności łańcuchów [224]. Łącząc z tym $X_{c\ max}$, które jest niższe o wartość do ok. 8% dla wszystkich biokompozytów (z wyjątkiem WA-g-OLA_30/pPHBV), można stwierdzić wpływ ograniczający mobilność i krystalizację PHBV. Jest to częsta obserwacja po prowadzeniu napelniaacza lignocelulozowego do struktury PHBV [180], [246]. Co ciekawe, napelniaacz WA-g-OLA wprowadzony do osnowy PLA zmniejsza $X_{c\ max}$, z kolei w przypadku PHBV jako jedyny nie ma wpływu na krystaliczność. Poza tym przykładem, modyfikacja napelniaaczy naturalnych z użyciem LAc wydaje się nie mieć wpływu na krystaliczność PHBV. Również zawartość 2,32% wolnych OLAs w SP-g-OLA_30/pPHBV nie wpływa na krystaliczność PHBV, podobnie jak na PLA. Jak wspomniano na początku 5.5.5, nie udało się uformować niektórych detali metodą wtryskową kompozytu SP_30/pPHBV. Przyczyną tego może być znaczna wartość X_c wynosząca 63,2%, co znacząco zwiększa kruchość materiału. Wartości X_c są niższe od maksymalnej możliwej wartości $X_{c\ max}$, co świadczy, że dodatkowe wygrzewanie mogłoby zwiększyć X_c , jeżeli byłaby taka konieczność (o ile kruchość nie wpłynęłaby negatywnie na właściwości użytkowe).

5.5.5.3 Analiza reologiczna biokompozytów

Analiza właściwości reologicznych biokompozytów na bazie PLA i PHBV została przeprowadzona w temperaturze wytłaczania – 170 i 180 °C odpowiednio dla PLA i PHBV. Wyniki analizy przedstawia Rysunek 63.



Rysunek 63 Krzywe lepkości zespolonej biokompozytów na bazie PLA a); PHBV b)

Nienapełniony pPLA charakteryzuje się nienewtonowską zmianą lepkości w funkcji częstotliwości (Rysunek 63a). WA_30/pPLA i WB_30/pPLA charakteryzują się niższą lepkością aniżeli pPLA. Podobnie jak w rozdziałach 5.5.3.3 i 5.5.5.3, powodem tego jest głównie hydrolizujące działanie wody i związków kwasowych zawartych w hydrofilowych napełniaczach (a co za tym idzie, zmniejszenie lepkości wynikające z obniżenia masy

cząsteczkowej) i działanie napelniaczy jako stały środek smarny [212]. Kompozyty te, podobnie jak pPLA, charakteryzują się nienewtonowskim przebiegiem krzywych. Po modyfikacji napelniacza, lepkość WA-g-OLA_30/pPLA i WB-g-OLA_30/pPLA jest mniejsza w całym zakresie częstotliwości w porównaniu do niemodyfikowanych odpowiedników. Największym obniżeniem lepkości charakteryzuje się WB-g-OLA_30/pPLA, gdzie lepkość zawiera się w zakresie $25 \div 14$ Pa·s dla zakresu częstotliwości $0,1 \div 80$ Hz. Przypisać to można akceleracji degradacji wywołanej przez OLAs oraz ich plastyfikującemu wpływowi. Co ciekawe, te dwa kompozyty zachowują się bardziej jak ciecze newtonowskie – ich lepkość nie zależy od częstotliwości. Biokompozyty na bazie niemodyfikowanej i modyfikowanej SP zachowują się zgoła inaczej. W niskiej częstotliwości lepkość SP_30/pPLA jest większa od lepkości pPLA i podobna w wyższej częstotliwości. Z kolei SP-g-OLA_30/pPLA notuje niższe wartości lepkości od SP_30/pPLA i pPLA w całym zakresie częstotliwości (z wyjątkiem przedziału $0,1 \div 0,5$ Hz dla pPLA). Świadczy to ponownie o plastyfikującym efekcie OLAs, jednak w tym przypadku efekt wzmacniający, zmniejszający ruch łańcuchów polimerowych, jest dominujący. Kompozyty z dodatkiem SP i SP-g-OLA charakteryzują się nienewtonowskim zmianą lepkości.

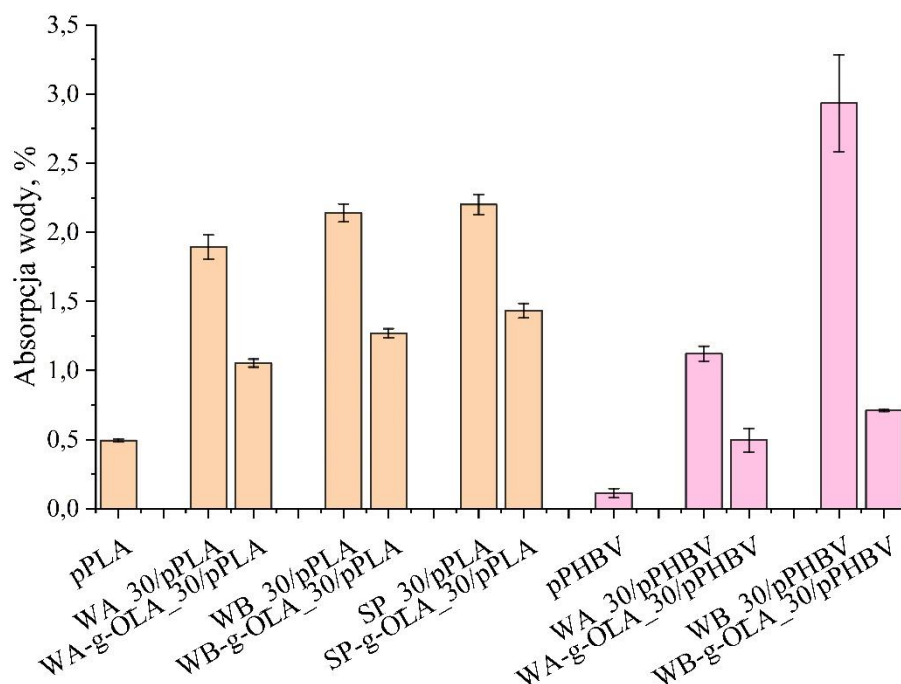
Czysty PHBV charakteryzuje się zmianą lepkości taką jak ciecze newtonowskie, gdyż spadek lepkości w funkcji częstotliwości jest stosunkowo niewielki – od 115 Pa·s w 0,1 Hz do 50 Pa·s w 80 Hz (Rysunek 63b). WA_30/pPHBV i WB_30/pPHBV wykazują się spadkiem lepkości w funkcji częstotliwości, co klasyfikuje je jako ciecze nienewtonowskie, a ich lepkość jest większa od pPHBV w niskiej częstotliwości. WA-g-OLA_30/pPHBV cechuje się wyższą lepkością zespoloną od pPHBV w częstotliwości do 1 Hz, jednak w wyższej częstotliwości lepkość jest niższa od pPHBV. Co ciekawe, lepkość zespolona WA-g-OLA_30/pPHBV jest wyższa od WA_30/pPHBV od 0,1 do 12 Hz. Odwrotny charakter wykazują materiały z napelniaczami WB i WB-g-OLA. Lepkość WB_30/pPHBV jest większa od WB-g-OLA_30/pPHBV do 1 Hz, następnie tendencja odwraca się. Krzywa WB-g-OLA_30/pPHBV wykazuje nienewtonowski charakter do około 1 Hz, następnie lepkość wzrasta wraz ze wzrostem częstotliwości (płyn zagęszczany ścinaniem), i od 12 Hz jest wyższa również od pPHBV. Kompozyty z dodatkiem SP cechują się znacznie wyższą lepkością od pPHBV i pozostałych kompozytów w całym zakresie częstotliwości. Świadczy to o wzmacniającym efekcie napelniacza, który ogranicza ruchy łańcuchów polimeru. Lepkość zespolona SP_30/pPHBV w 0,1 Hz wynosi 54783 Pa·s i spada do wartości 136 Pa·s w 80 Hz. Modyfikowana SP-g-OLA_30/pPHBV, wykazuje się niższą lepkością od SP_30/pPHBV do

około 27 Hz, gdzie wykazuje niewielki wzrost w stosunku do niemodyfikowanego odpowiednika. Świadczy to o plastyfikującym efekcie SP-g-OLA i/lub o zwiększonej degradacji PHBV z powodu obecności OLAs. Znaczny wzrost lepkości biokompozytów z SP i SP-g-OLA może stanowić problem technologiczny z powodu wzrostu momentu obrotowego, zwiększającego zużycie energetyczne. Większa lepkość idzie jednak w parze z wysoką wytrzymałością w stanie stopionym, która jest korzystna w przypadku wytwarzania folii metodą rozdmuchu [253]. Reologiczne właściwości biokompozytów na bazie PHBV i WA i WB są trudne do jednoznacznej interpretacji. Krzywe niektórych kompozytów przecinają się przy różnych częstotliwościach, co może sugerować różne mechanizmy odpowiedzi reologicznej zależne od częstotliwości. Ten efekt jest szczególnie widoczny pomiędzy krzywymi WB-30/pPHBV i WB-g-OLA 30/pPHBV, co może świadczyć o zmieniającej się interakcji między składnikami kompozytu przy różnych warunkach dynamicznych. Nie odnaleziono przyczyny takiego zachowania reologicznego kompozytów na bazie PHBV i lignocelulozy w literaturze.

Porównując ze sobą pPHBV i pPLA i ich biokompozyty można stwierdzić, że pPHBV charakteryzuje się znacznie niższą lepkością niż pPLA. Dla wartości 1 Hz lepkość pPLA wynosi 3177 Pa·s, zaś dla pPHBV jedynie 85 Pa·s. W stosunku do pPHBV, dodatek niemodyfikowanych i modyfikowanych WA i WB zmienia lepkość nieznacznie. Natomiast dodatek tych samych napełniaczy do PLA obniża lepkość znacząco. Napełniacze SP i SP-g-OLA w biokompozytach PHBV znacznie zwiększają lepkość, szczególnie w niskiej częstotliwości. Te same napełniacze wykazują efekt wzmacniający w niższej częstotliwości (SP_30/pPLA) lub nie wykazują go wcale (SP-g-OLA/pPLA). Świadczy to o innym wpływie napełniaczy, ich modyfikacji i OLAs na zachowanie biokompozytów na bazie PLA aniżeli PHBV. PLA charakteryzuje się większą odpowiedzią reologiczną po dodaniu modyfikowanych i niemodyfikowanych napełniaczy lignocelulozowych niż PHBV, co świadczy o większym wpływie napełniaczy i ich modyfikacji na właściwości PLA w porównaniu do PHBV.

5.5.5.4 Analiza chłonności wody biokompozytów

Analiza chłonności wody biokompozytów na bazie PLA i PHBV (z wyjątkiem SP_30/pPHBV i SP-g-OLA_30/pPHBV) została obliczona na podstawie wzoru (22) i przedstawiona na Rysunek 64.



Rysunek 64 Chłonność wody biokompozytów na bazie PLA i PHBV

Chłonność wody pPLA po 24 h immersji w wodzie wynosi $0,493 \pm 0,010\%$. Jest to znaczna wartość w porównaniu do innych tworzyw sztucznych (np. badanego PHBV, gdzie chłonność wody jest prawie 5 razy mniejsza, lub poliolefin [258]) i wynika z faktu mniej hydrofobowej natury PLA spowodowanej obecnością wiązania estrowego. Można przypisać tu pierwszy mechanizm absorpcji wody, polegający na dyfuzji wody pomiędzy łańcuchami polimeru [243]. Po dodaniu niemodyfikowanych napełniaczy WA, WB i SP absorpcja wody przez kompozyt wzrasta około czterokrotnie. Porównując trzy biokompozyty z niemodyfikowanymi napełniaczami na osnowie PLA, najmniejszą absorpcją wody charakteryzował się WA_30/pPLA ($1,894 \pm 0,088\%$). Jest to spowodowane największą ilością ligniny w WA (Tabela 8), charakteryzującej się największą hydrofobowością spośród składników pierwszorzędowych [15]. W tym przypadku dominuje drugi mechanizm dyfuzji wody, polegający na kapilarnym transporcie H_2O wolnymi przestrzeniami pomiędzy osnową i napełniaczem [243]. Stoi to w zgodzie z obserwacjami SEM, gdzie widoczna jest znaczna przerwa pomiędzy komponentami biokompozytu (Rysunek 59). Nie bez znaczenia jest również obecność samego napełniacza, który pęcznieje. Po chemicznej modyfikacji, absorpcja wody maleje w każdym przypadku o 45, 41 i 35% odpowiednio dla biokompozytów PLA z dodatkiem modyfikowanych WA, WB i SP. Wyniki te potwierdzają obserwacje SEM świadczące o zwiększeniu zwilżalności napełniacza dzięki modyfikacji chemicznej, która zabezpieczyła grupy hydroksylowe dzięki z reakcji z LAc i OLAs. Co więcej, niezwiązane

OLAs mogą fizycznie ekranować i osłaniać grupy hydroksylowe napelniacza zwiększając ich hydrofobowość, co zostało potwierdzone w poprzednich badaniach [10]. Warto wspomnieć, że absorpcja wody może ulec zwiększeniu po wprowadzeniu plastyfikatora, ponieważ rozsuwa on łańcuchy, zwiększając tym samym absorpcję według mechanizmu pierwszego. W niniejszym przypadku, zawartość wolnych OLAs jest jednak niewielka dla WA-g-OLA_30/pPLA i WB-g-OLA_30/pPLA, natomiast może to tłumaczyć najmniejsze obniżenie wartości absorpcji wody (35%) SP-g-OLA_30/pPLA. Inni naukowcy również zanotowali zmniejszenie chłonności wody po modyfikacji napelniacza lignocelulozowego różnymi odczynnikami [144], [258], [259].

Absorpcja wody pPHBV po 24 h zanurzeniu w wodzie wynosi jedynie $0,112 \pm 0,0332\%$, co jest wartością znacznie niższą niż w przypadku pPLA. Powodem tego jest znaczna krystaliczność tworzywa, gdzie łańcuchy są uporządkowane i ciasno upakowane, uniemożliwiając dyfuzję wody według pierwszego mechanizmu. Dodatek napelniacza lignocelulozowego WA i WB do PHBV powoduje odpowiednio około dziesięciokrotny i trzydziestokrotny wzrost absorpcji. Również i w tym przypadku można to przypisać zwiększonemu udziałowi dyfuzji według drugiego mechanizmu i higroskopijności napelniacza. Przyrost ten jest znacząco większy niż w przypadku biokompozytów na bazie PLA, co sugeruje gorszą kompatybilność niemodyfikowanych napelniaczy do osnowy PHBV niż do PLA.

Po modyfikacji, absorpcja wody kompozytów na bazie PHBV jest niższa od niemodyfikowanych odpowiedników o 59,5 i 76,0% odpowiednio dla biokompozytów z WA i WB. Świadczy to o zwiększonej adhezji (potwierdzonej obserwacjami SEM) faz i zwiększeniu hydrofobowości napelniacza po modyfikacji.

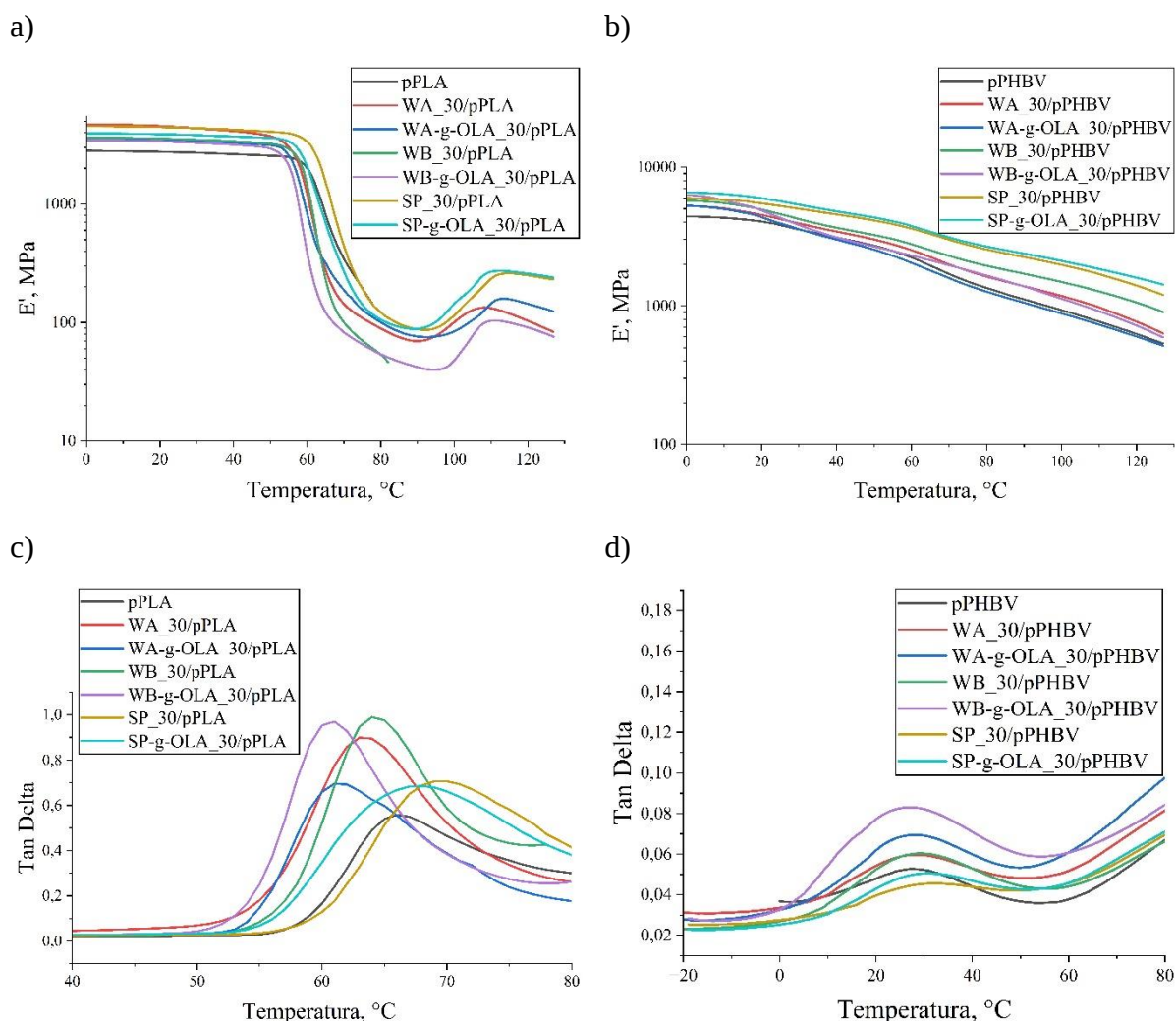
Porównując jednak biokompozyty z modyfikowanymi napelniaczami do czystych, nienapelnionych osnów PLA i PHBV zauważymy, że absorpcja wody kompozytów na bazie PLA jest o dwu-trzykrotnie wyższa od czystego pPLA. Z kolei chłonność wody dla kompozytów (z modyfikowanym napelniaczem) na bazie PHBV jest około czterosiedmiokrotnie wyższa od nienapelnionego pPHBV. Modyfikacja z użyciem LAc była dedykowana dla osnowy PLA ze względu na taką samą budowę chemiczną OLAs i PLA. Modyfikacja OLAs może więc nie mieć tak efektywnego zastosowania dla osnowy PHBV jak dla PLA.

5.5.5.5 Właściwości dynamiczno-mechaniczne i mechaniczne

Właściwości mechaniczne biokompozytów na bazie PLA i PHBV zostały opisane na podstawie badań DMA i statycznej próby rozciągania.

Analiza właściwości dynamiczno-mechanicznych

Na podstawie analizy DMA otrzymano krzywe E' w funkcji temperatury i wyznaczono $T_{gE'}$, $E_{20'}$ dla biokompozytów na bazie PLA i $E_{0'}$ dla biokompozytów na bazie PHBV. Otrzymano również krzywe $\tan\delta$ i wyznaczono T_g jako maksimum współczynnika stratności ($T_{gtan\delta}$). Krzywe DMA zależności E' i $\tan\delta$ od temperatury przedstawia Rysunek 65 a wyniki analizy zawiera Tabela 33.



Rysunek 65 Krzywe E' biokompozytów na bazie PLA a), PHBV b); krzywe $\tan\delta$ biokompozytów na bazie PLA i PHBVPLA c), PHBV d)

Krzywa E' dla biokompozytów na bazie PLA charakteryzują się takim samym przebiegiem jak pPLA. W zakresie temperatury 0÷55 °C próbka znajduje się w stanie sprężystym z wmuszoną elastycznością. Następnie następuje gwałtowny spadek wartości E'

związany z przejściem do stanu wysokoelastycznego. W kolejnym etapie, powyżej temperatury 85 °C E' wzrasta, co jest związane z zimną krystalizacją.

$E_{20'}$ pPLA wynosi 2760 MPa i jest niższe niż wszystkich biokompozytów na bazie PLA. Najwyższy wzrost odnotowano dla niemodyfikowanych biokompozytów - WA_30/pPLA i SP_30/pPLA i jest odpowiednio większy od pPLA o 64 i 62%. Świadczy to o wzmacniającym wpływie napełniacza lignocelulozowego i zwiększeniu sztywności materiału. Biokompozyty z modyfikowanymi napełniaczami charakteryzują się wyższym $E_{20'}$ od pPLA i niższym $E_{20'}$ w porównaniu do odpowiednich biokompozytów z niemodyfikowanymi napełniaczami. Spowodowane jest to plastyfikującym wpływem OLAs, które zmniejszają sztywność materiału, przy jednoczesnym usztywniającym wpływie napełniacza. Obniżenie wartości E' może być również związane z obniżeniem masy cząsteczkowej PLA w wyniku degradacji hydrolitycznej [260], co jest zgodne z badaniami reologicznymi. $T_{gE'}$ idzie w parze z wynikami T_g otrzymanymi na podstawie analizy DSC. $T_{gE'}$ obniża się po dodaniu napełniacza lignocelulozowego o 2÷5 °C i jest najniższa dla biokompozytów z modyfikowaną lignocelulozą. Wyjątek, podobnie jak w przypadku analizy DSC, stanowi materiał SP_30/pPLA, gdzie $T_{gE'}$ jest o 2 °C wyższa od pPLA. Oznacza to dominację efektu wzmacniającego nad plastyfikującym (ze względu na niewielką ilość związanych OLAs, Rysunek 32b) związanego ze zwiększeniem ograniczenia możliwości ruchów łańcuchów PLA.

Tabela 33 Wyniki analizy DMA biokompozytów na bazie PLA i PHBV

Nazwa próbki	$E_{20'}$, Mpa	$E_{0'}$, Mpa	ΔE , %	$T_{gE'}$, °C	$T_{gtan\delta}$, °C
pPLA	2760	-	-	60	65
WA_30/pPLA	4549	-	64	57	63
WA-g-OLA_30/pPLA	3517	-	27	56	61
WB_30/pPLA	3564	-	29	58	64
WB-g-OLA_30/pPLA	3384	-	23	55	61
SP_30/pPLA	4458	-	62	62	70
SP-g-OLA_30/pPLA	3885	-	41	58	68
pPHBV	-	4396	-	17	28
WA_30/pPHBV	-	5280	20	12	28
WA-g-OLA_30/pPHBV	-	5280	20	11	28
WB_30/pPHBV	-	5758	31	12	29
WB-g-OLA_30/pPHBV	-	6322	44	9	26
SP_30/pPHBV	-	5984	39	15	29
SP-g-OLA_30/pPHBV	-	6589	50	12	28

Krzywa $\tan\delta$ (Rysunek 65c) charakteryzuje się jednym głównym maksimum w okóło 65 °C, co odpowiada temperaturze relaksacji PLA. Wyznaczając $T_{gtan\delta}$ można wyciągnąć

wnioski zbieżne z analizą $T_{gE'}$. Materiał kompozytowy o słabym wiązaniu międzyfazowym będzie miał tendencję do rozpraszania większej energii, wykazując większą wartość współczynnika stratności w porównaniu do materiału o dobrej adhezji na granicy międzyfazowej [261]–[263]. Analizując Rysunek 65c, wszystkie biokompozyty charakteryzują się większą wartością współczynnika stratności od PLA. Oznacza to słabe wiązanie międzyfazowe na granicy faz. Najsłabszą interakcję wykazuje kompozyt WB_30/pPLA. Warto jednak zauważyć, że biokompozyty z modyfikowanymi napełniaczami charakteryzują się mniejszą wartością współczynnika stratności od tych z niemodyfikowanymi odpowiednikami. Znaczący spadek wartości można zauważyć dla WA-g-OLA_30/pPLA w stosunku do WA_30/pPLA, co może świadczyć o najbardziej efektywnej modyfikacji z użyciem LAc. Najmniejszymi wartościami charakteryzują się biokompozyty na bazie niemodyfikowanej i modyfikowanej SP. Jak wcześniej wspomniano, nie wykazano jednoznacznej poprawy adhezji na podstawie obserwacji SEM (5.5.5.1). Na podstawie analizy DMA można jednak jednoznacznie stwierdzić dobrą, a nawet najlepszą adhezję (wśród badanych materiałów) na granicy faz SP_30/pPLA i SP-g-OLA_30/pPLA.

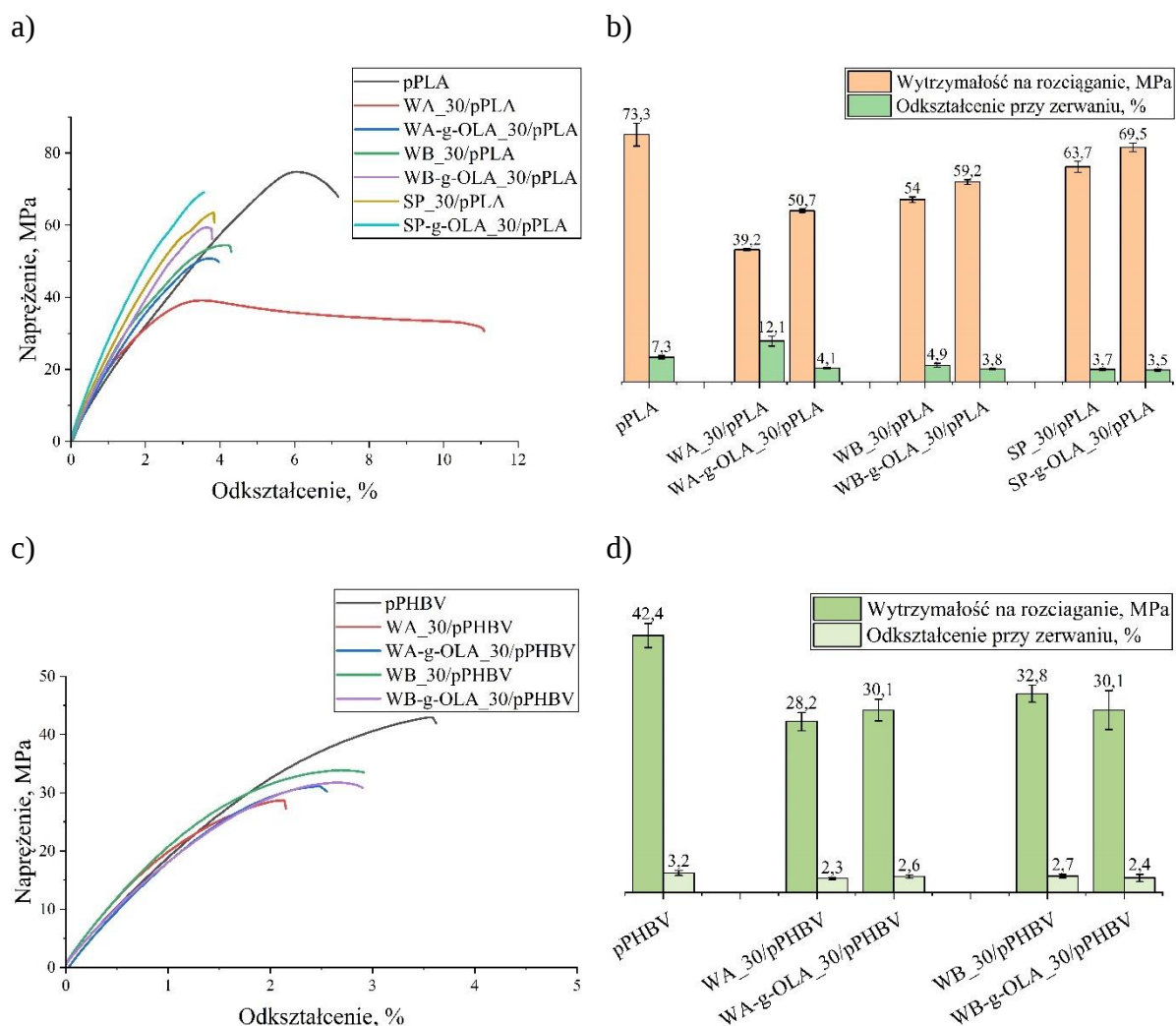
Ze względu na znaczącą zawartość fazy krystalicznej w PHBV i w jego biokompozytach, krzywe E' mają zupełnie inny kształt niż w przypadku niemal amorficznego PLA. Sam przebieg krzywych jest jednak taki sam dla pPHBV jak i jego biokompozytów (Rysunek 65bd). Materiały na bazie PHBV charakteryzują się zmniejszaniem E' w funkcji temperatury, co jest związane z mięknieniem materiałów i jest typowe dla tworzyw termoplastycznych. W zakresie temperatury ok. 5÷50 °C następuje spadek E' (Rysunek 65b) a pik na krzywej $\tan\delta$ (Rysunek 65d) związany jest z przejściem w stan wysokoelastyczny.

Wartości E_0 wzrastają po dodaniu napełniaczy, modyfikowanych i niemodyfikowanych o 20÷50%. Oznacza to efektywne działanie napełniaczy proszkowych jako wzmocnienie PHBV co zwiększa ogólną sztywność materiału. Co ciekawe, efekt usztywniający jest większy dla modyfikowanych niż niemodyfikowanych napełniaczy (z wyjątkiem biokompozytów na bazie WA, gdzie ΔE jest równe i wynosi 20%). Największą ΔE równą 50% w porównaniu do pPHBV charakteryzuje się próbka o największej ilości OLAs - SP-g-OLA_30/pPLA. Przypominając, plastyfikatory zmniejszają wartość E' , gdyż zmniejszają sztywność i kruchość polimerów. Sugeruje to, że OLAs w tak małej ilości, mogą nie działać jako plastyfikatory PHBV. Wartości $T_{gE'}$ stoją w zgodzie z wynikami T_g otrzymanymi w analizie DSC.

Krzywa $\tan\delta$ (Rysunek 65d) biokompozytów na bazie PHBV charakteryzuje się znacznie mniejszymi wartościami współczynnika stratności w porównaniu do biokompozytów PLA i mniejszym maksimum. $T_{g\tan\delta}$ pPHBV wynosi 28 °C i niemodyfikowane biokompozyty, WB_30/pPLA i SP_30/pPLA, charakteryzują się wzrostem tej wartości o 1 °C. Jedynie materiał WB-g-OLA_30/pPLA wykazuje obniżenie $T_{g\tan\delta}$ o 2 °C. Warto również zaznaczyć, że zwiększenie T_g może świadczyć o dobrej adhezji na granicy faz [262]. Trzeba jednak zauważyć, że plastyfikujący efekt PHBV jest obserwowany dla większej zawartości plastyfikatora. J. Barbosa i współ. użyli 10% mieszaniny oligomerycznych poliestrów i odnotowali obniżenie T_g o 3 °C [252]. J. Choi i W. Park użyli epoksydowanego oleju sojowego, którego 10% dodatek obniżył T_g o jedyne 2 °C [254]. Generalnie, PHA charakteryzują się słabą mieszalnością z plastyfikatorami [252]. Trzeba więc wziąć pod uwagę, że możliwa jest niewystarczająca mieszalność OLAs z PHBV, co czyni je modyfikatorami udarności, a dwie T_g mogą nie być obserwowane ze względu na zbyt małą ilość wolnych OLAs. Wartość współczynnika stratności jest najniższa (oraz niższa niż pPHBV) dla kompozytów z dodatkiem modyfikowanej i niemodyfikowanej SP. Najwyższe wartości osiągane są dla kompozytów z dodatkiem modyfikowanych WA i WB. Co ciekawe, biokompozyty z modyfikowanymi wypełniaczami charakteryzują się wyższą wartością współczynnika stratności (z wyjątkiem SP-g-OLA_30/pPHBV), co sugeruje, że ich adhezja do osnowy jest gorsza w porównaniu do niemodyfikowanych odpowiedników. Wniosek ten nie idzie w parze z analizą SEM, gdzie jednoznacznie obserwowano lepszą zwilżalność na granicy-napełniacz osnowa. Koresponduje to jednak z wynikami chłonności wody, gdzie wzrost absorpcji jest większy dla kompozytów z modyfikowanymi wypełniaczami na osnowie PHBV (w porównaniu do pPHBV) niż dla tych samych biokompozytów na osnowie PLA (w porównaniu do pPLA). Potwierdza to wniosek, że modyfikacja z użyciem LAc może mieć większe zastosowanie dla osnowy PLA aniżeli PHBV. Z drugiej strony jednak, modyfikacja ta zwiększa hydrofobowość wypełniacza (co zostało udowodnione w publikacji [10]), która powinna zwiększyć adhezję do hydrofobowej osnowy polimerowej. Wyniki analizy pozwalają potwierdzić dobre połączenie modyfikowanej i niemodyfikowanej SP i osnowy PHBV (choć SP-g-OLA_30/pPHBV wykazuje niewiele lepszą adhezję od SP/30_pPHBV), czego nie dało się jednoznacznie stwierdzić na podstawie obserwacji SEM.

Analiza właściwości mechanicznych

Krzywe naprężenie – odkształcenie biokompozytów na bazie PLA i PHBV oraz wyniki ich analizy - R_m i odkształcenie przy zerwaniu zostały przedstawione na Rysunek 66.



Rysunek 66 Krzywe rozciągania i właściwości mechaniczne biokompozytów na bazie PLA a,b); PHBV c,d)

Czysta osnowa pPLA charakteryzuje się R_m równą $73,3 \pm 3,4$ MPa. Wszystkie biokompozyty na bazie niemodyfikowanych WA, WB i SP charakteryzują się gorszymi właściwościami mechanicznymi od pPLA (Rysunek 66ab). Powodem tego jest wielokrotnie wspomniana niewielka adhezja na granicy napełniacz osnowa, uniemożliwiająca poprawne przenoszenie obciążeń z napełniacza na osnowę. Jednak SP_30/pPLA, charakteryzująca się największym współczynnikiem anizotropii napełniacza SP (Rysunek 35) charakteryzuje się obniżeniem R_m jedynie o 13% w stosunku do pPLA. Jest to niewiele, zważywszy na fakt, że kompozyt ten zawiera aż 30% napełniacza pochodzącego z przemysłu rolno-spożywczego.

WA_30/pPLA i WB_30/pPLA charakteryzują się większym obniżeniem R_m w stosunku do pPLA ze względu na obły kształt napelnacza. Materiały na bazie PLA i modyfikowanych WA, WB i SP charakteryzują się wzrostem R_m o odpowiednio 29, 10, 9% w stosunku do WA_30/pPLA, WB_30/pPLA i SP_30/pPLA. Wyniki te są zgodne z obserwacjami SEM (Rysunek 59) oraz analizą $\tan\delta$ w DMA (Rysunek 65). Potwierdza to skuteczność modyfikacji chemicznej z użyciem LAc i jej największą efektywność dla napelnacza WA. Powodem tego może być największa zawartość ligniny w WA, która chroni go przed negatywnym działaniem wysokiej temperatury w trakcie modyfikacji poprzez kondensację LAc.

W tym miejscu warto również wspomnieć o 20% biokompozytach na bazie PLA i SP w rozmiarze 200-125 μm użytych w rozdziale 5.5.4 pt. „Wpływ epoksydowanego przedłużacza łańcucha na właściwości biokompozytów na bazie wyłoków aronii, wysłodków buraczanych, słomy pszennej i osnowie PLA”. W tamtym przypadku, R_m SP-g-OLA_20/PLA zmniejszyła się w stosunku do SP_20/PLA o 11%. Przyczyną tego może być większy rozmiar cząstek napelnacza jak i wyżej omawiany wpływ mniejszej zawartości związanych OLAs (4.4.3).

pPLA charakteryzuje się odkształceniem przy zerwaniu około 7%. pPLA i WA_30/pPLA charakteryzują krzywe rozciągania z plastycznym regionem. Dla pozostałych próbek, krzywe rozciągania charakteryzują się kruchym przełomem i odkształceniem przy zerwaniu do ok. 5%. Modyfikacja wydaje się nie mieć wpływu na odkształcenie przy zerwaniu (z wyjątkiem biokompozytów na bazie WA-g-OLA) co jest zbieżne z wynikami z 5.5.3.4.

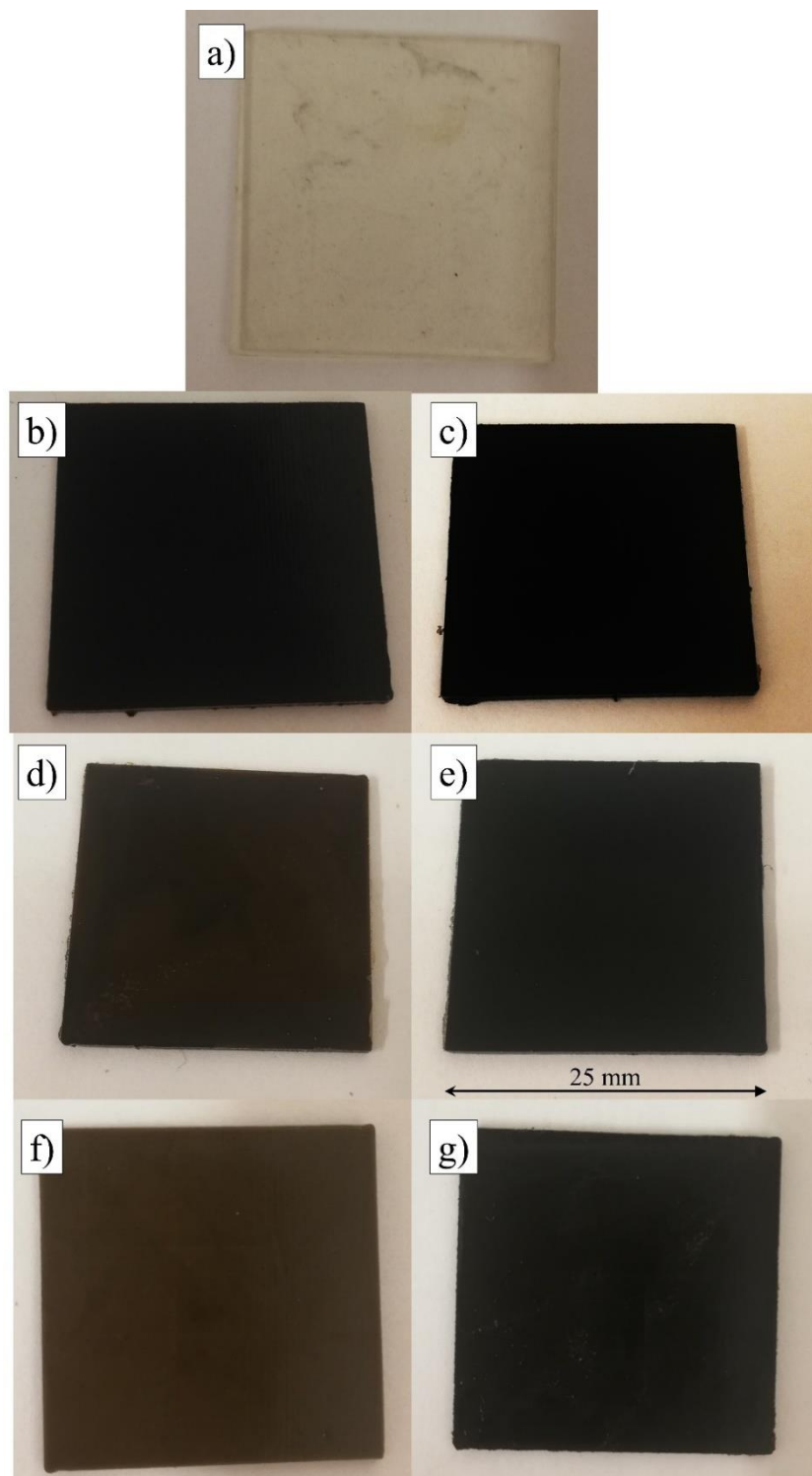
Biokompozyty na osnowie pPHBV z WA i WB (Rysunek 66cd) również charakteryzują się niższą wartością R_m w porównaniu do czystego pPHBV, co również uzasadnić można słabą adhezją na granicy faz potwierdzoną obserwacjami SEM (Rysunek 60). Po modyfikacji, WA-g-OLA_30/pPHBV i WB-g-OLA_30/pPHBV charakteryzują się jednak niższą R_m od niemodyfikowanych odpowiedników. Na tej podstawie można wywnioskować, że modyfikacja WA i WB z użyciem LAc nie jest kompatybilna z osnową PHBV. Wniosek ten jest zbieżny z wynikami badań chłonności wody i analizy DMA. pPHBV charakteryzuje się kruchym przełomem i niewielkim odkształceniem przy zerwaniu wynoszącym $3,2 \pm 0,4\%$ co jest spowodowane wysoką krystalicznością materiału. Po dodaniu napelnacza odkształcenie jeszcze się zmniejsza. Modyfikacja wydaje się nie mieć wpływu na odkształcenie przy zerwaniu, podobnie jak w przypadku biokompozytów na osnowie PLA.

5.5.6 Analiza stopnia rozdrobnienia biokompozytów na bazie PLA w próbie symulowanego kompostowania w skali laboratoryjnej

Jak wspomniano w rozdziale 2.2, jednym z czterech testów, jakie musi przejść opakowanie, aby zostać uznane za kompostowane według normy EN 13432, jest test fragmentacji. Aby przejść go pozytywnie, w ciągu 3 miesięcy minimum 90% materiału musi uleć rozpadowi na fragmenty mniejsze niż 2 mm. Norma ISO 20200:2015 pt. „Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test” [185] określa warunki tego testu. Metoda ta określa stopień rozpadu testowanych materiałów w skali laboratoryjnej w warunkach symulujących intensywny proces kompostowania tlenowego. Warto zaznaczyć, że niniejszy test nie jest bezpośrednim pomiarem stopnia biodegradacji [264]. Kompostowaniu poddano biokompozyty na bazie PLA opisane w Tabeli 30 (po trzy próbki oznaczone A, B i C). **Głównym celem badania było określenie wpływu chemicznej modyfikacji napelnacza lignocelulozowego z użyciem LAc na proces dezintegracji.**

Próbki przeznaczone do próby dezintegracji zostały przedstawione na Rysunek 67.

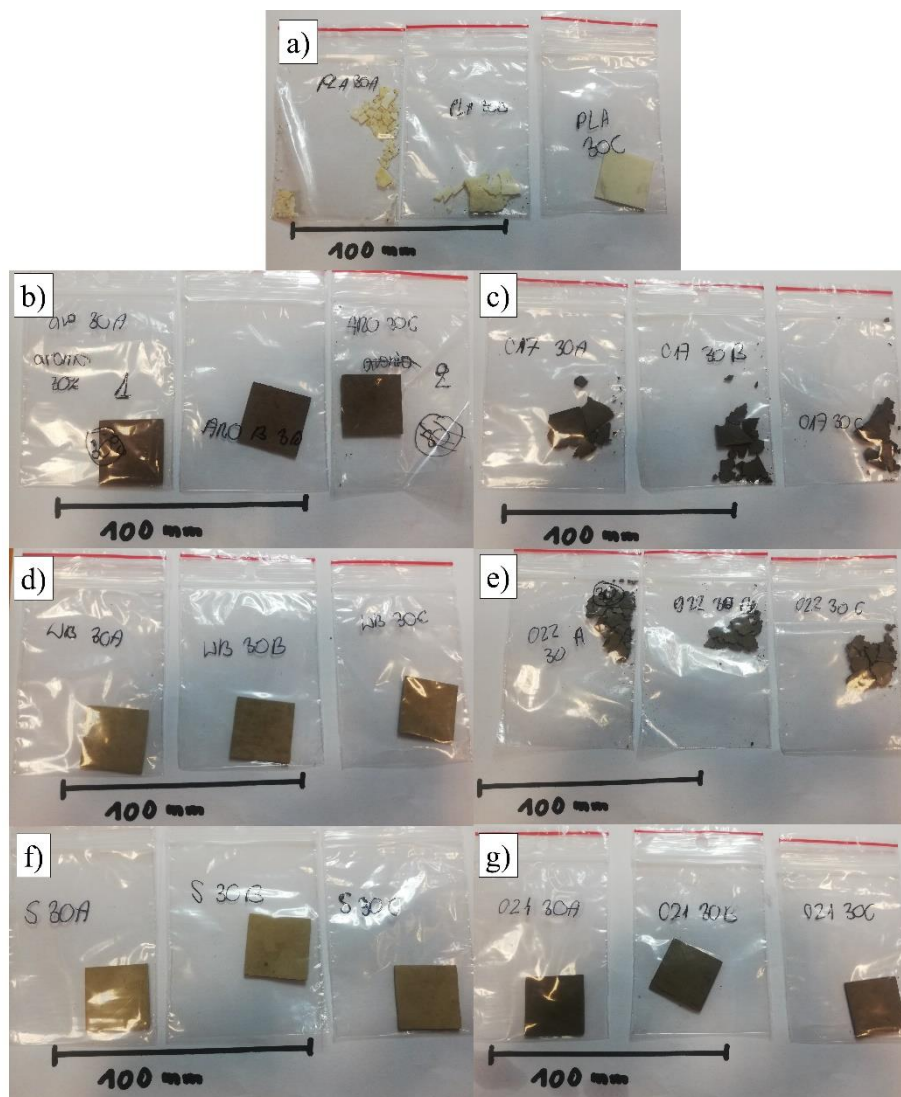
Głównym problemem powstałym podczas badania było szybkie i intensywne odparowywanie wody, wynikające z użycia suszarki z wymuszonym obiegiem powietrza zamiast komory klimatycznej. W zależności od umiejscowienia reaktora w suszarce, zawartość wody zmniejszała się nawet o 90% pomiędzy kolejnymi czynnościami w poszczególne dni opisanymi w Tabeli 7. Aby wyeliminować różnice w przebiegu eksperymentu spowodowane różną zawartością wody, umiejscowienie reaktorów w suszarce regularnie zmieniano. Nie zmieniło to jednak problemu znacznego parowania wody. Wiedząc, że pierwszym etapem biodegradacji PLA jest degradacja hydrolityczna, można założyć, że odpowiednie zachowanie wilgotności w kompoście przyspieszyłoby dezintegrację materiałów. Kompost w kilku reaktorach zmienił barwę na ciemną charakteryzował się zmianą zapachu z bezzapachowego na kwaśny. Nie zauważono jednak wpływu tych zmian na masę testowanych próbek.



Rysunek 67 Zdjęcia próbek po 0 dniach w symulowanym kompoście: pPLA a); WA_30/pPLA b); WA-g-OLA_30/pPLA c); WB_30/pPLA d); WB-g-OLA_30/pPLA e); SA_30/pPLA f); SP-g-OLA_30/pPLA g)

Obserwacje po 30 dniach przebywania w symulowanym kompoście

Zdjęcia makroskopowe próbek po 30 dniach spędzonych w symulowanym kompoście przedstawia Rysunek 68.

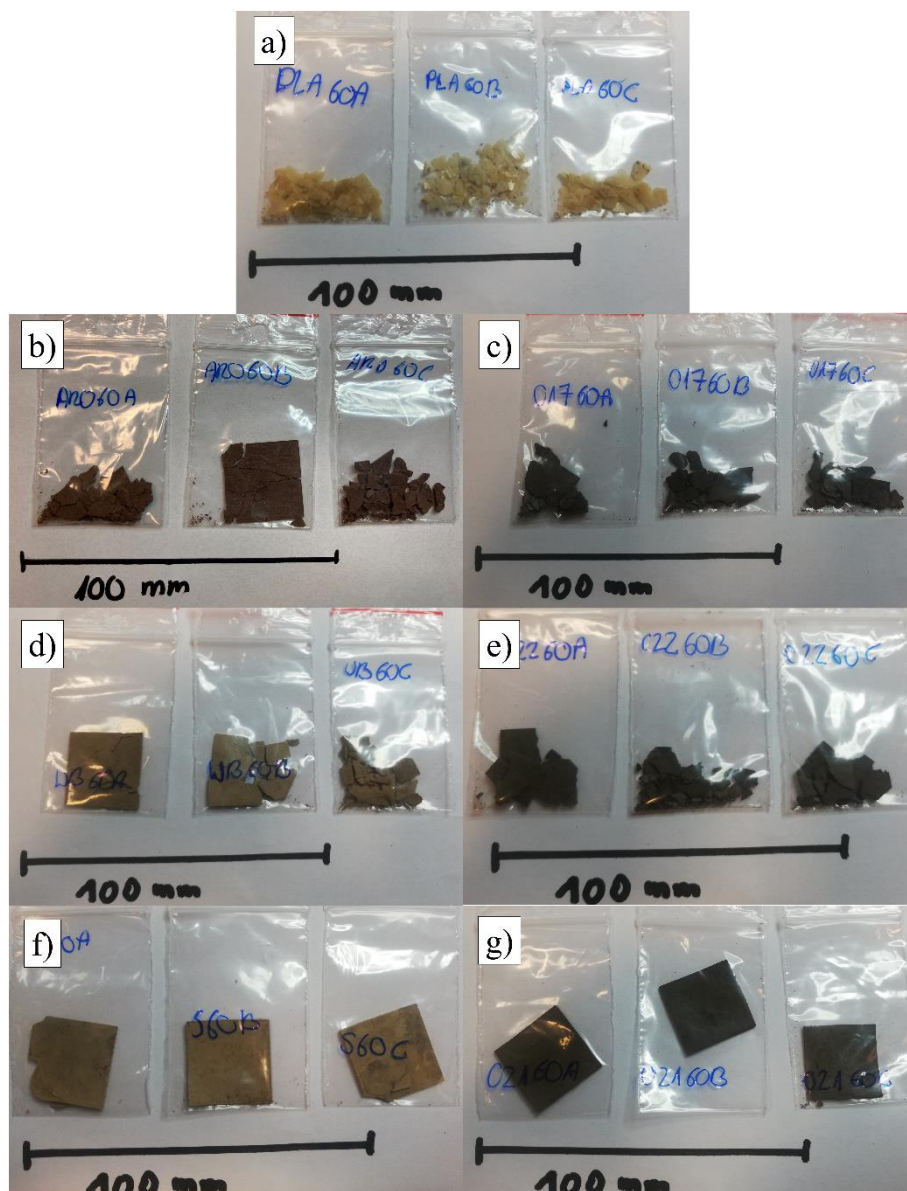


Rysunek 68 Zdjęcia próbek po 30 dniach w symulowanym kompoście: pPLA a); WA_30/pPLA b); WA-g-OLA_30/pPLA c); WB_30/pPLA d); WB-g-OLA_30/pPLA e); SA_30/pPLA f); SP-g-OLA_30/pPLA g); próbki od lewej: A, B, C

Po 30 dniach wszystkie próbki (oprócz PLA_A, która była w trzech kawałkach >2 mm) były w jednym kawałku po przebywaniu w kompoście. Dezintegracja próbek pPLA, WA-g-OLA_30/pPLA i WB-g-OLA_30/pPLA nastąpiła podczas procedury oczyszczania i suszenia próbek pomimo niezwykle ostrożnego postępowania. Generalnie, zwiększona kruchość próbek jest jednym ze skutków degradacji materiałów [265]. Próbki WA_30/pPLA, WB_30/pPLA, SP_30/pPLA i SP-g-OLA_30/pPLA nie uległy dezintegracji podczas procedury oczyszczającej.

Obserwacje po 60 dniach przebywania w symulowanym kompoście

Zdjęcia makroskopowe próbek po 60 dniach spędzonych w symulowanym kompoście przedstawia Rysunek 69.

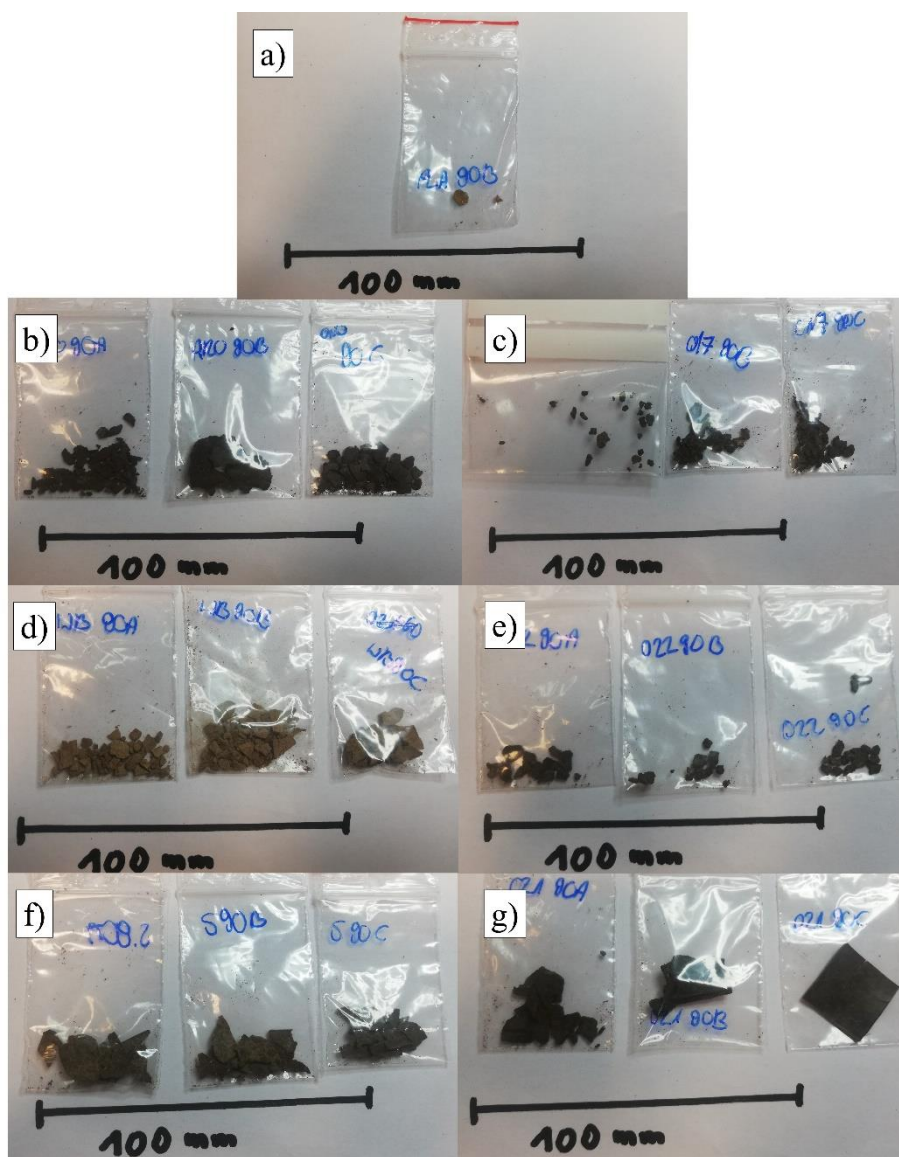


Rysunek 69 Zdjęcia próbek po 60 dniach w symulowanym kompoście: pPLA a); WA_30/pPLA b); WA-g-OLA_30/pPLA c); WB_30/pPLA d); WB-g-OLA_30/pPLA e); SA_30/pPLA f); SP-g-OLA_30/pPLA g); próbki od lewej: A, B, C

Po 60 dniach, wszystkie próbki czystego pPLA uległy znacznej dezintegracji. WA_30/pPLA_A również uległa dezintegracji w kompoście, natomiast WA_30/pPLA_B i WA_30/pPLA_C uległy rozdrobnieniu dopiero podczas oczyszczania. Wszystkie próbki WA-g-OLA_30/pPLA uległy dezintegracji, podobnie jak WB_30/pPLA_C. Z kolei WB_30/pPLA_A i WB_30/pPLA_B uległy dezintegracji dopiero podczas procedury oczyszczającej. Biokompozyty na bazie modyfikowanych WB uległy dezintegracji. Rogi próbek SP_30/pPLA uległy niewielkiemu rozpadowi podczas mycia, z kolei próbki SP-g-OLA_30/pPLA pozostały w całości po 60 dniach testu.

Obserwacje po 90 dniach przebywania w symulowanym kompoście

Zdjęcia makroskopowe próbek po 90 dniach spędzonych w symulowanym kompoście przedstawia Rysunek 70.

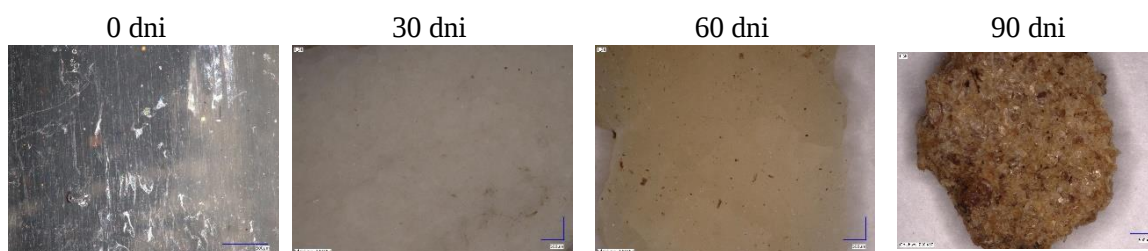


Rysunek 70 Zdjęcia próbek po 90 dniach w symulowanym kompoście: pPLA a); WA_30/pPLA b); WA-g-OLA_30/pPLA c); WB_30/pPLA d); WB-g-OLA_30/pPLA e); SA_30/pPLA f); SP-g-OLA_30/pPLA g); próbki od lewej: A, B, C

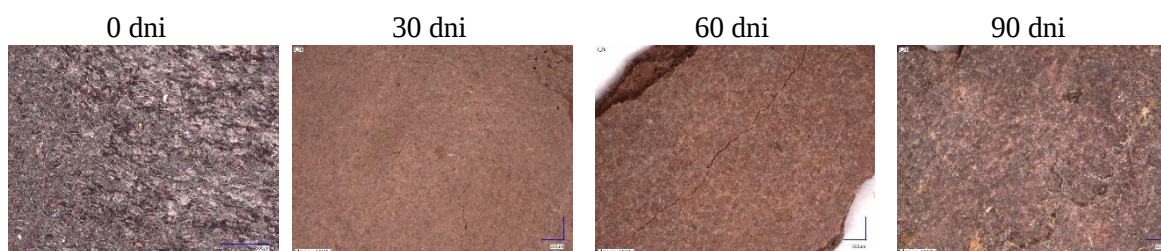
Wszystkie próbki uległy dezintegracji po 90 dniach w kompoście oprócz jednej: SP-g-OLA_30/pPLA_C. Co więcej, próbki pPLA_A i pPLA_C uległy 100% dezintegracji (wszystkie elementy były mniejsze niż 2 mm).

Obserwacje mikroskopowe powierzchni z użyciem SEM i mikroskopii cyfrowej

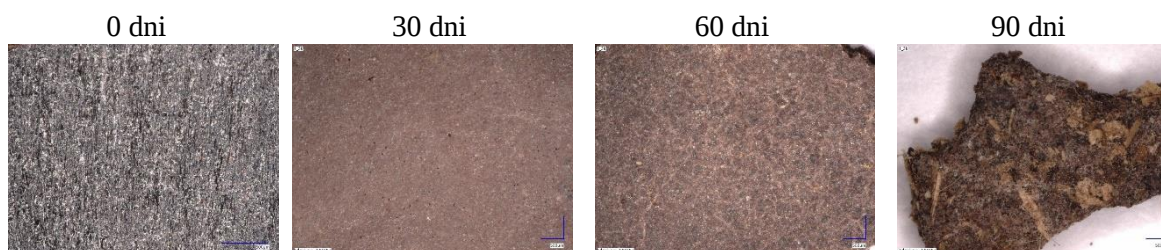
Zdjęcia z mikroskopu cyfrowego po 0, 30, 60 i 90 dni symulowanego kompostowania zostały przedstawione na Rysunek 71 Rysunek 72 Rysunek 77.



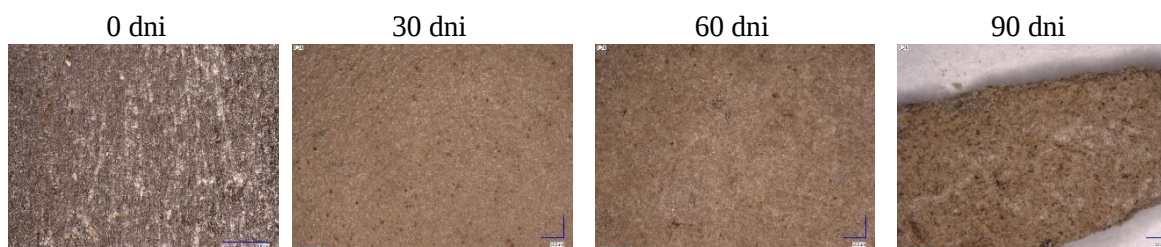
Rysunek 71 Powierzchnia próbek pPLA po 0, 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50



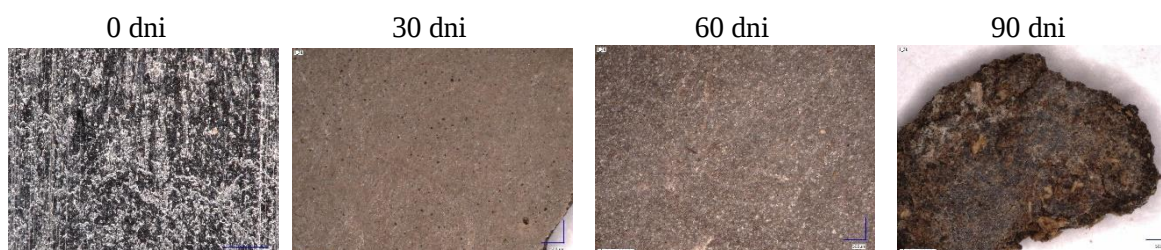
Rysunek 72 Powierzchnia próbek WA_30/pPLA po 0, 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50



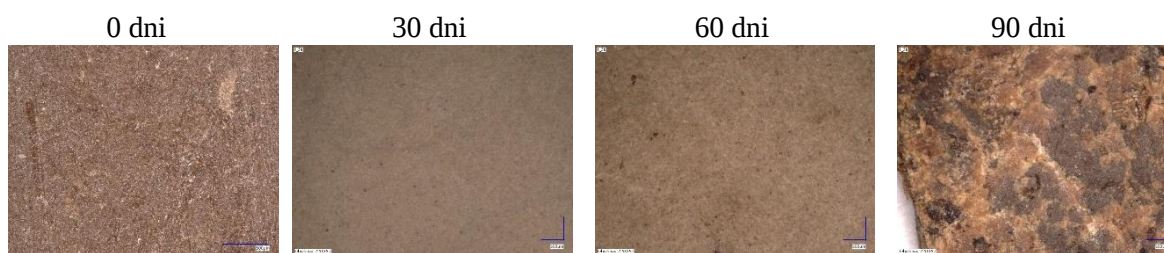
Rysunek 73 Powierzchnia próbek WA-g-OLA_30/pPLA po 0, 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50



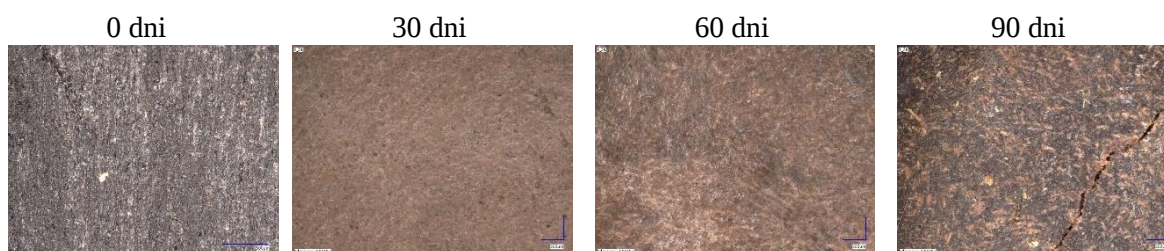
Rysunek 74 Powierzchnia próbek WB_30/pPLA po 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50



Rysunek 75 Powierzchnia próbek WB-g-OLA_30/pPLA po 0, 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50



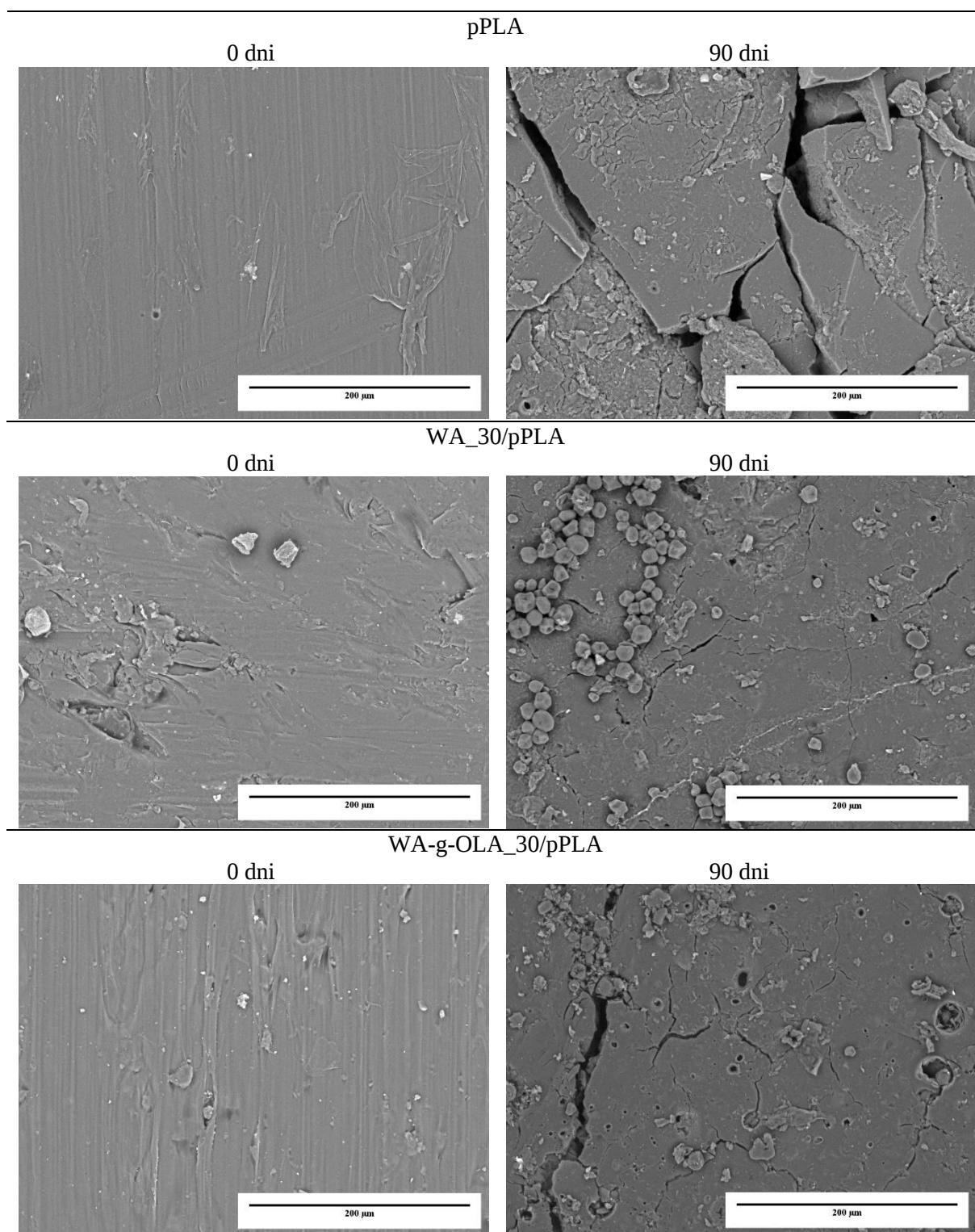
Rysunek 76 Powierzchnia próbek SP_30/pPLA po 0, 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50



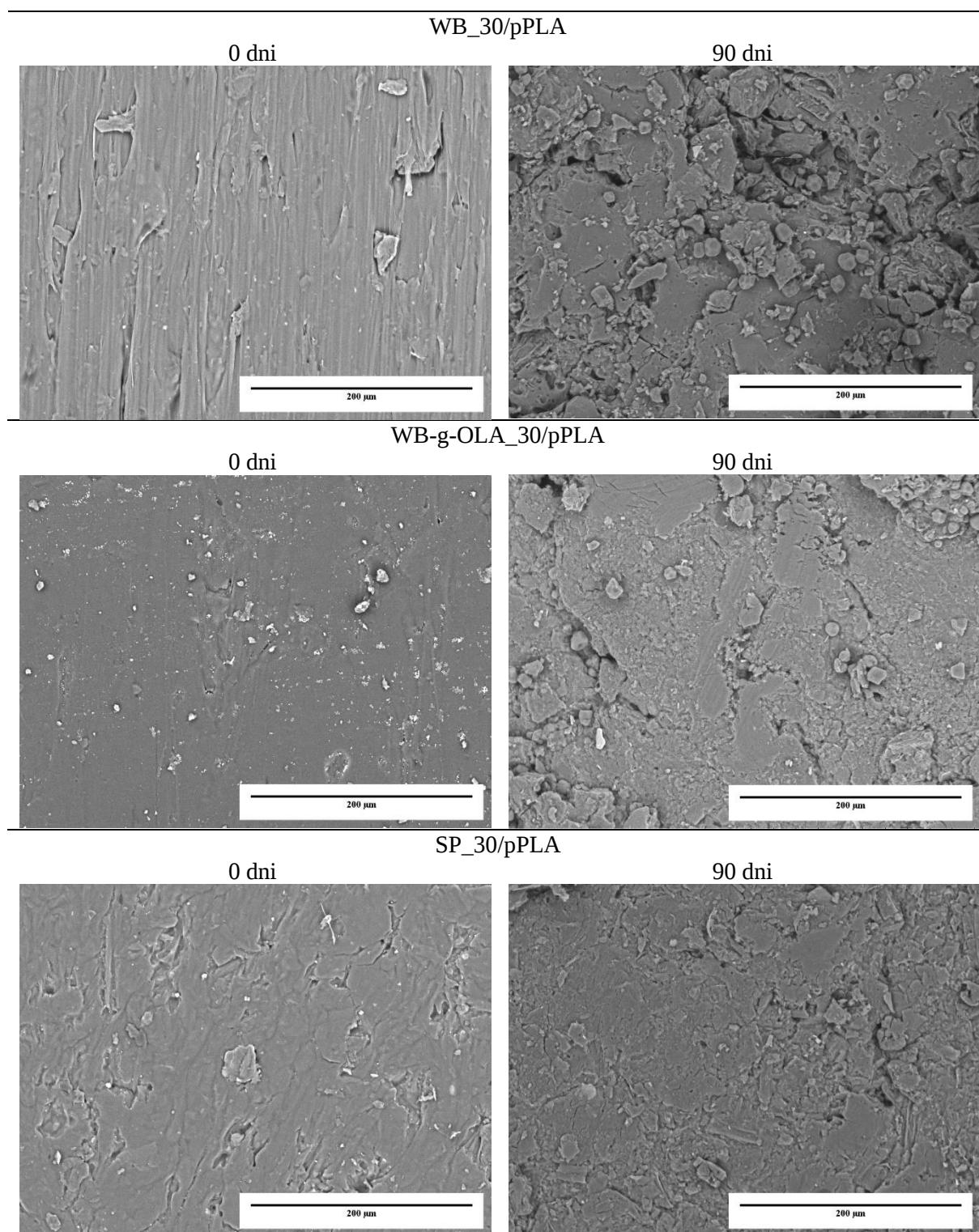
Rysunek 77 Powierzchnia próbek SP-g-OLA_30/pPLA po 0, 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50

Czysty pPLA (Rysunek 71) wykazał zmianę koloru z transparentnego na nieprzezroczysty (mleczny). W materiale osnowy PLA doszło do krystalizacji, spowodowanej zwiększeniem ruchliwości łańcuchów w temperaturze 58 °C, w której prowadzono test. Jest to temperatura zbliżona do wartości T_g [266]. Ponadto w kolejnych etapach testu preferowany jest atak mikroorganizmów na amorficzne regiony PLA. Próbki biokompozytów uległy rozjaśnieniu, co również jest związane ze zwiększeniem X_c . Po 90 dniach testu biokompozyty, szczególnie na bazie modyfikowanych napełniaczy, ciemnieją. Jest to prawdopodobnie spowodowane powierzchniową degradacją PLA, która odsłania ciemniejszy kolor napełniacza jak i samą zmianą koloru pPLA (Rysunek 71). Po 90 dniach, na próbkach o bardzo porowatej powierzchni, w szczególności pPLA, WA-g-OLA_30/pPLA i WB-g-OLA_30/pPLA, widać wbudowane w ich powierzchnię cząstki kompostu.

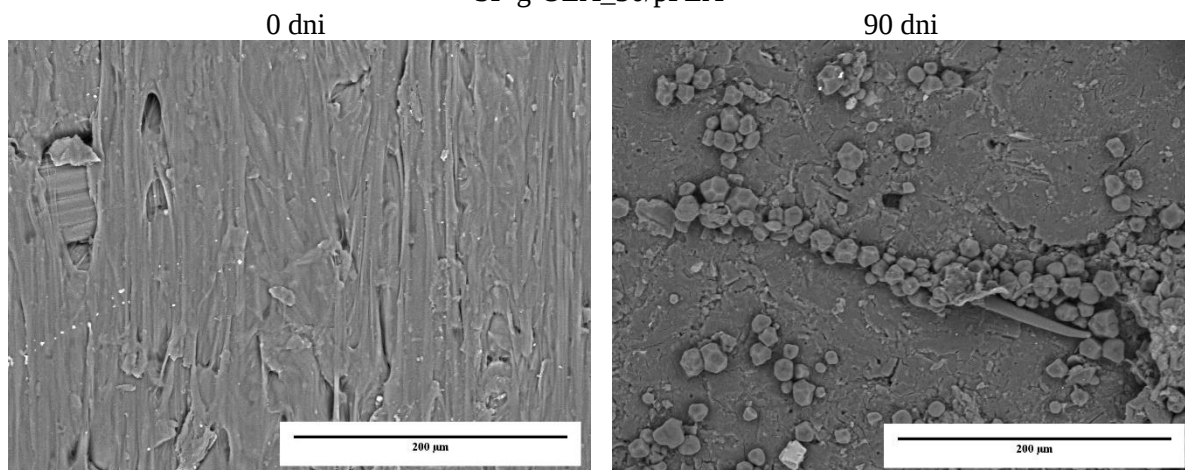
Zdjęcia SEM powierzchni próbek po 0 i 90 dniach symulowanego kompostowania zostały przedstawione na Rysunek 78.



Rysunek 77 Zdjęcia SEM próbek przed i po próbie dezintegracji; powiększenie x400



Rysunek 77 Zdjęcia SEM próbek przed i po próbie dezintegracji; powiększenie x400 – cd.



Rysunek 78 Zdjęcia SEM próbek przed i po próbie dezintegracji; powiększenie $\times 400$ - cd.

Analiza SEM pPLA po 90 dniach próby dezintegracji jasno wskazuje znaczącą degradację powierzchni próbki z licznymi poprzecznymi pęknięciami. Powierzchnia biokompozytów również charakteryzuje się wieloma pęknięciami i znacznym zwiększeniem chropowatości powierzchni, co świadczy o zajściu procesów degradacji [265]. Na powierzchni próbki WA-g-OLA_30/pPLA po 90 dniach kompostowania, możemy zauważyć erozję wżerową powierzchni. SP_30/pPLA wydaje się najmniej dotknięta skutkami przebywania w kompoście.

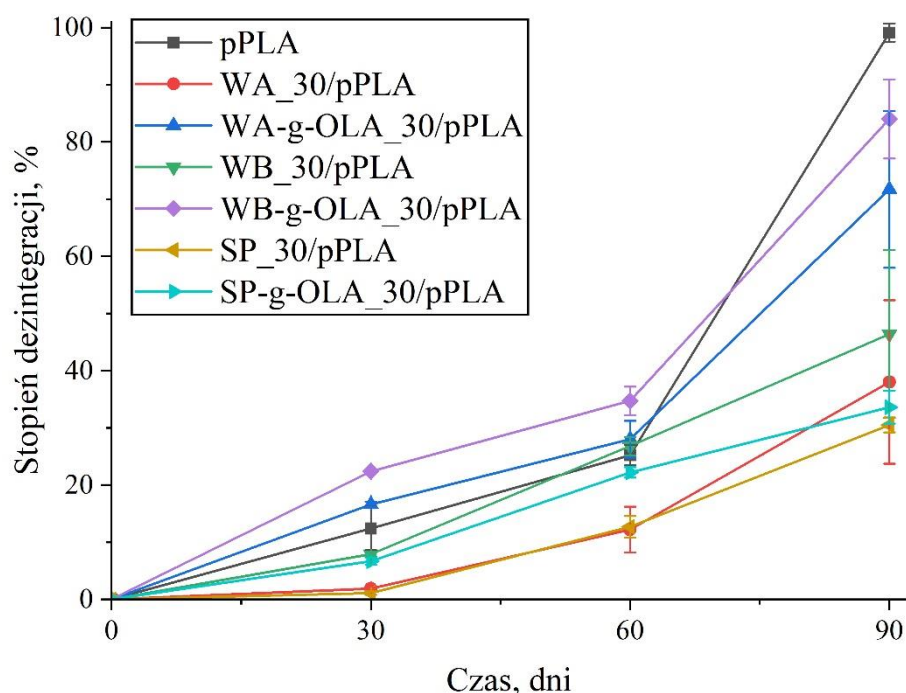
Analiza stopnia dezintegracji na podstawie ubytku masy

Próbki lub ich części, które po przebywaniu w kompoście miały rozmiar większy od 2 mm, zostały wysuszone i zważone. Stopień dezintegracji został obliczony według wzoru (23) i przedstawiony na Rysunek 79.

Po 30 dniach testu największy stopień dezintegracji charakteryzuje biokompozyty WB-g-OLA_30/pPLA i WA-g-OLA_30/pPLA odpowiednio $22,4 \pm 0,3$ i $16,6 \pm 0,5\%$. Najniższa dezintegracja cechuje biokompozyty z niemodyfikowanymi wypełniaczami – WA_30/pPLA i SP_30/pPLA. Stopień dezintegracji tych materiałów cechuje się niewielkim odchyleniem standardowym, wynikającym z faktu, że próbki pozostawały w jednym kawałku. Spadek masy związany jest więc nie tyle z dezintegracją, ale z hydrolizą powierzchni próbek. Wszystkie biokompozyty na bazie modyfikowanych wypełniaczy charakteryzują się wyższym stopniem dezintegracji w porównaniu do niemodyfikowanych odpowiedników.

Po 60 dniach testu stopień dezintegracji wszystkich próbek wzrasta. Również największym stopniem dezintegracji charakteryzują się materiały WB-g-OLA_30/pPLA i WA-g-OLA_30/pPLA odpowiednio $34,7 \pm 2,5$ i $28,0 \pm 3,2\%$. WA_30/pPLA i SP_30/pPLA

charakteryzują się najniższym stopniem dezintegracji. Wzrost odchylenia standardowego stopnia dezintegracji tych materiałów związany jest z rozpadem próbki na fragmenty.



Rysunek 79 Stopień dezintegracji w czasie biokompozytów na bazie PLA

Po 90 dniach próby dezintegracji, czyli na koniec testu, największym stopniem dezintegracji charakteryzował się czysty pPLA z wynikiem $99,1 \pm 1,6\%$. Kompozyty na bazie WA i WA-g-OLA charakteryzowały się stopniem dezintegracji odpowiednio $38,0 \pm 14,3$ i $71,7 \pm 13,7\%$. Z kolei biokompozyty na bazie WB i WB-g-OLA $46,4 \pm 14,7$ i $84,0 \pm 6,9\%$. Najniższym stopniem dezintegracji charakteryzują się próbki na bazie SP i SP-g-OLA odpowiednio $30,5 \pm 1,3$ i $33,6 \pm 2,9\%$.

Znaczny stopień dezintegracji pPLA wynika z cech tworzywa użytego do badań. Ingeo™ 2003D od NatureWorks LLC jest kompostowalne dla wyrobów o grubości do 3,2 mm [79]. Sprzyja temu 4% dodatek D-PLA, a co za tym idzie, amorficzna postać próbki, która sprzyja atakowi mikroorganizmów [53].

Dziwić może gorsza fragmentacja biokompozytów niż samego pPLA. Według doniesień literaturowych, materiał powstały w wyniku połączenia biodegradowalnej osnowy z biodegradowalnym wypełnieniem również będzie biodegradowalny [15]. W toku niniejszej pracy, często podkreślana była zaleta napelnaczy lignocelulozowych jako ekologicznego i biodegradowalnego surowca. W większości przypadków, dodatek lignocelulozy zwiększa stopień dezintegracji/biodegradacji biokompozytów w porównaniu do nienapełnionej osnowy

[251], [267]–[269]. Spowodowane jest to hydrofilowością napelnacza i przerwą na granicy włókno-osnowa, co sprzyja zwiększonemu transportowi wody i mikroorganizmów/enzymów do wnętrza próbki [266]. W przypadku biokompozytów z dodatkiem niemodyfikowanych WA, WB i SP wykazują one niższy stopień dezintegracji niż pPLA. Niektórzy naukowcy donoszą jednak, że biokompozyty na bazie PLA i lignocelulozy mogą charakteryzować się gorszym stopniem dezintegracji/biodegradacji niż czysty PLA [270], [271]. Powodem tego jest wolniejsza degradacja samej lignocelulozy od PLA ze względu na wysoki stopień krystaliczności celulozy, który utrudnia działanie enzymów. Powiązanie celulozy i hemiceluloz z ligniną w mikrofibrillę (której budowę przedstawia Rysunek 4), tworzy naturalną barierę przed atakiem wody i mikroorganizmów [268]. Szybszą degradację PLA od lignocelulozy potwierdzają obserwacje mikroskopii cyfrowej. Sama lignina charakteryzuje się najmniejszą podatnością na biologiczną degradację; najbardziej na nią podatne są hemicelulozy [15]. Dodatek samej ligniny do PLA może opóźnić proces biodegradacji i pozwolić na jej kontrolę [272]. Wysoka zawartość ligniny w WA może być powodem niewielkiego stopnia dezintegracji kompozytu WA_30/pPLA.

Chemiczna modyfikacja z życiem LAc mogłaby powodować dwa przeciwstawne efekty. Zwiększona adhezja na granicy włókno-osnowa i zwiększenie hydrofobowości napelnacza, a tym samym mniejsza chłonność wody biokompozytów z modyfikowanymi napelnaczami (Rysunek 64) przyczynia się do zmniejszenia stopnia dezintegracji [266], [269]. Z drugiej strony, OLAs i LAc są produktami hydrolitycznej degradacji PLA i mogą działać autokatalitycznie na proces degradacji [53]. Wyniki jasno pokazują, że modyfikacja napelnaczy z użyciem LAc zwiększa stopień dezintegracji (w przypadku WA-g-OLA_30/pPLA i WB-g-OLA_30/pPLA prawie dwukrotnie w stosunku do WA_30/PLA i WB_30/PLA). Powodem tego jest prawdopodobnie autokatalityczne działanie OLAs. W toku niniejszej rozprawy udowodniono (np. poprzez badania reologiczne w mini-wytłaczarce), że OLAs przyspiesza procesy degradacji hydrolitycznej. Podobnie jest w przypadku fragmentacji próbki, gdzie hydroliza wiązania estrowego jest podstawowym mechanizmem skracania łańcuchów PLA [53]. Podobny rezultat uzyskali M. Arrieta i współ., plastyfikujący blendę PLA/P3HB 10 i 20% dodatkiem OLAs. Wyniki wykazały przyspieszenie procesu dezintegracji po wprowadzeniu OLAs uzasadnione zwiększeniem mobilności łańcuchów, co zwiększa podatność na hydrolizę [170].

Podsumowując, jedynie pPLA spełniło wymagania normy ISO 20200:2015 odnośnie do minimum 90% ubytku masy po 3 miesiącach. Warto jednak zaznaczyć, że gdyby nie szybkie

parowanie wody z kompostu symulowanego, próbki z pewnością osiągnęłyby większe stopnie dezintegracji. Dodatkowo warto przypomnieć, że wiele próbek było na tyle nietrwałych, że rozpadało się pod wpływem przenoszenia czy mycia. Wprowadzenie napelnaczy, modyfikowanych i niemodyfikowanych, do PLA wydłuża jego żywotność użytkową w porównaniu do czystego PLA. Biokompozyty z modyfikowanymi napelniaczami charakteryzują się większym stopniem dezintegracji w porównaniu do biokompozytów z niemodyfikowanymi odpowiednikami. Wskazuje to na autokatalityczne działanie zestryfikowanych OLAs na proces dezintegracji PLA. Biokompozyty na bazie niemodyfikowanych napelnaczy degradują wolniej niż pPLA, co jest spowodowane wolniejszą degradacją lignocelulozy niż PLA. W czasie 90 dniowego cyklu w warunkach badania nie osiągnięto wymaganego stopnia rozdrobnienia, ale na podstawie dynamiki fragmentacji można sądzić, że w ciągu 120÷180 dni uzyskano by pełną dezintegrację.

Analiza masy cząsteczkowej na podstawie GPC

Masę cząsteczkową w maksimum piku, M_p , próbek po 0, 30, 60 i 90 dniach symulowanego kompostowania przedstawia Tabela 34.

Tabela 34 Masa cząsteczkowa próbek na bazie PLA po próbie symulowanego kompostowania po 0, 30, 60 i 90 dniach

	0 dni	30 dni		60 dni		90 dni	
Próbka	M _{p1} , Da	M _{p1} , Da	M _{p2} , Da	M _{p1} , Da	M _{p2} , Da	M _{p1} , Da	M _{p2} , Da
pPLA	184 541	2 599	274	1 198	188	914	128
WA_30/pPLA	174 543	23 021	-	2 580	294	1 690	201
WA-g-OLA_30/pPLA	135 427	2 583	262	1 783	156	1083	-
WB_30/pPLA	148 686	24 912	-	2 333	262	1 690	201
WB-g-OLA_30/pPLA	121 207	2 551	264	1 646	266	642	90
SP_30/pPLA	140 364	15 532	-	2 157	261	1 186	156
SP-g-OLA_30/pPLA	153 619	18 029	-	2 224	260	1 062	141

Próbki przed próbą symulowanego kompostowania (0 dni) charakteryzują się monomodalnym rozkładem o M_{p1} powyżej 120 kDa. Wszystkie biokompozyty charakteryzują się niższą wartością M_{p1} od pPLA, co potwierdza rozważania na temat degradacji hydrolitycznej biokompozytów spowodowanej obecnością hydrofilowego napelnacza. Biokompozyty na bazie modyfikowanego napelnacza charakteryzują się niższym M_{p1} w porównaniu do niemodyfikowanego odpowiednika, co również potwierdza hydrolityczne

działanie OLAs związane z obecnością grupy karboksylowej akcelerującej degradację hydrolityczną PLA [164]. Stoi to w zgodzie z wynikami reologicznymi (Rysunek 63a). Wyjątek stanowi biokompozyt na bazie SP i SP-g-OLA, gdzie dodatek SP warunkuje niższą wartość M_{p1} PLA niż SP-g-OLA_30/PLA. Ciekawym wątkiem wydaje się korelacja właściwości reologicznych i masy cząsteczkowej biokompozytu SP_30/pPLA. Kompozyt ten charakteryzuje się niższym M_{p1} od pPLA o około 40 kDa, a jednak jego lepkość zespolona jest wyższa (w niższej częstotliwości) i porównywalna w wyższej częstotliwości do pPLA. Jednoznacznie potwierdza to wzmacniający charakter napelnacza SP jak i SP-g-OLA.

Po 30 dniach symulowanego kompostowania obserwujemy gwałtowny spadek M_{p1} , w szczególności dla próbek pPLA, WA-g-OLA_30/pPLA i WB-g-OLA_30/pPLA do wartości około 2,5 kDa. Próbki te charakteryzują się również bimodalnym rozkładem o M_{p2} w zakresie 262÷274 Da, co świadczy o obecności krótkich OLAs o $DP \approx 3$. Wyższą wartość M_{p1} i monomodalny rozkład charakteryzuje biokompozyty na bazie niemodyfikowanych WA, WB i SP oraz SP-g-OLA_30/pPLA. Jest to zbieżne z poczynionymi obserwacjami (Rysunek 68), gdzie właśnie te próbki nie uległy dezintegracji nawet podczas procedury oczyszczania i mycia. Różnice w masie cząsteczkowej po 30 dniach mogą wynikać z niższej wyjściowej M_{p1} (0 dni) próbek WA-g-OLA_30/pPLA i WB-g-OLA_30/pPLA. Jednak w przypadku pPLA, wyjściowe M_{p1} jest najwyższe (184,5 kDa) a po 30 dniach również gwałtownie obniża się do 2,6 kDa. W takim przypadku można wysnuć wniosek, że niemodyfikowane WA, WB, SP oraz SP-g-OLA powodują zwolnienie procesu dezintegracji w początkowej fazie kompostowania.

Po 60 dniach symulowanego kompostowania wszystkie biokompozyty charakteryzuje bimodalny rozkład masy cząsteczkowej. Najniższe M_{p1} charakteryzuje pPLA wynoszące 1198 Da oraz (podobnie jak po 30 dniach) próbki WA-g-OLA_30/pPLA i WB-g-OLA_30/pPLA. Wszystkie biokompozyty charakteryzuje niewielkie M_{p1} wynoszące maksymalnie 2580 Da.

Po 90 dniach następuje niewielki spadek M_{p1} do wartości około 1000 Da w przypadku wszystkich biokompozytów. Najniższy M_{p1} charakteryzuje WB-g-OLA_30/pPLA i czysty pPLA wynoszący odpowiednio 642 i 914 Da. Podczas analizy stopnia dezintegracji na podstawie ubytku masy (Rysunek 79) stwierdzono, że obniżenie ubytku masy biokompozytów w porównaniu do pPLA może być spowodowane mniejszą podatnością na degradację lignocelulozy, w szczególności ligniny. Wniosek ten wydaje się potwierdzony, gdyż osnowa PLA uległa dezintegracji do OLAs w przypadku wszystkich biokompozytów, a pomimo to niektóre biokompozyty, szczególnie z niemodyfikowanym napelniaczem nie zdeintegrowały do wymaganych 90%.

6 Podsumowanie i wnioski końcowe

Tematem niniejszej rozprawy doktorskiej są biokompozyty na bazie chemicznie modyfikowanych napełniaczy lignocelulozowych. Głównym celem pracy jest poprawa wybranych właściwości biokompozytów poprzez modyfikację ich napełniaczy z użyciem LAc. Chemiczna modyfikacja użyta w niniejszej pracy polegała na estryfikacji za pomocą LAc grup hydroksylowych lignocelulozy przy jednoczesnej kondensacji *in situ* OLAs.

Wybranymi napełniaczami są WA, WB i SP. Są one pozostałościami przemysłu rolno-spożywczego. Tworzenie biokompozytów na bazie lignocelulozy ze źródeł odpadowych wydaje się szczególnie interesujące w kontekście racjonalnej gospodarki odpadami. Dodatkowym aspektem jest zmniejszenie kosztów wytworzonego materiału (poprzez zastąpienie części osnowy odpadowym napełniaczem) i jego większa przyjazność dla środowiska. Kompozyty na bazie lignocelulozy mają swoje wady. Są to między innymi: gorsze właściwości mechaniczne w porównaniu do nienapełnionej osnowy, zwiększona chłonność wody, a co za tym idzie – zmiana wymiarów detalu. Przyczyna tego jest jedna: znaczna hydrofilowość lignocelulozy i jej gorsza kompatybilność z hydrofobową, inną w strukturze chemicznej osnową polimerową. Lepszą adhezję można uzyskać poprzez chemiczną modyfikację napełniacza, co zwiększy jego powinowactwo do osnowy.

W ramach prac określono optymalne parametry reakcji modyfikacji: rodzaj kwasu (racemat LAc), jego stosunek masowy do suchego napełniacza (1:1) i temperaturę (160 °C) w reakcjach prowadzonych w małej skali. W reakcjach w powiększonej skali określono optymalny czas kondensacji (11 h) i wybrano bezkatalityczne środowisko reakcji.

Modyfikowane i niemodyfikowane napełniacze przebadano z użyciem metod spektroskopowych i termicznych. Określono rozkład wielkości i morfologię cząstek. Na podstawie badań FTIR potwierdzono modyfikację napełniaczy na drodze reakcji estryfikacji. Analizy spektroskopowe potwierdziły, że produktem takiej reakcji jest estryfikowany napełniacz lignocelulozowy LAc i/lub OLAs, niezwiązane OLAs, resztki nieprzereagowanego substratu i produkt uboczny: LA. Skład mieszaniny i efektywność estryfikacji różnią się w zależności od zastosowanych warunków procesu i użytego napełniacza. Stwierdzono, że modyfikacja z użyciem LAc zmniejsza odporność termiczną napełniaczy z powodu niskiej temperatury degradacji OLAs i możliwych produktów termicznej degradacji lignocelulozy.

Wytworzono biokompozyty z dodatkiem niemodyfikowanych i modyfikowanych napełniaczy na bazie dwóch biodegradowalnych polimerów: PLA i PHBV oraz z dodatkiem przedłużacza łańcucha. Określono optymalny rozmiar cząstek i ich zawartość w biokompozycie. Badania nad kompozytami obejmowały określenie właściwości mechanicznych, mechaniczno-dynamicznych, termicznych i reologicznych. Oceniono również adhezję napełniacza do osnowy dzięki przeprowadzeniu obserwacji mikrostruktury oraz przeanalizowano absorpcję wody przez biokompozyty. Badania zamknięto próbą symulowanego kompostowania w celu określenia stopnia dezintegracji według normy ISO 20200:2015. Analiza wykazała zwiększenie adhezji na granicy włókno osnowa PLA jak i PHBV. Odporność termiczna biokompozytów na bazie PLA jest mniejsza w porównaniu do czystego PLA i ulega pogorszeniu po wprowadzeniu modyfikowanego napełniacza. Spowodowane jest to mniejszą stabilnością termiczną samej lignocelulozy jak i OLAs. Modyfikacja napełniaczy nie ma jednak znaczącego wpływu na stabilność biokompozytów na bazie PHBV. Modyfikacja ma znaczący wpływ na właściwości reologiczne materiałów, w szczególności na osnowie PLA. Spowodowane jest to głównie hydrolizującym wpływem wody i OLAs, co zmniejsza masę cząsteczkową, a tym samym wpływa na lepkość układu. Właściwości mechaniczne są lepsze dla biokompozytów PLA z modyfikowanymi napełniaczami w porównaniu do biokompozytów z niemodyfikowanymi odpowiednikami. Wpływ modyfikacji na właściwości mechaniczne biokompozytów PHBV jest nieznaczny, co potwierdza większą kompatybilność modyfikantów PLA aniżeli z PHBV. Najwyższą wartość R_m uzyskał kompozyt na bazie PLA i niemodyfikowanej SP z przedłużaczem łańcucha ADR, który ma działanie kompatybilizujące oraz może działać jako środek rozgałęziający lub sieciujący. Chłonność wody biokompozytów z modyfikowanymi napełniaczami jest mniejsza niż z ich niemodyfikowanymi odpowiednikami. Zmniejszoną absorpcję wody stwierdzono również dla biokompozytów z dodatkiem ADR. Większą higroskopijność przypisuje się biokompozytom PHBV, co potwierdza przeznaczenie modyfikacji z użyciem LAc/OLAs do napełniaczy wprowadzanych do osnowy PLA.

Na podstawie przeprowadzonych badań i analiz sformułowano następujące najważniejsze obserwacje i wnioski:

- Bazując na analizie FTIR potwierdzono sukces estryfikacji grup hydroksylowych WA, WB i SP z użyciem LAc i na podstawie zwiększenia intensywności pasma pochodzącego od wiązania estrowego (przy liczbie falowej ok. 1735 cm^{-1}). Potwierdzono wbudowanie OLAs w strukturę

napelniaczy na podstawie pojawienia się w ich widmach pasm pochodzących od szkieletu OLAs (ok. 1200 i 1090 cm^{-1}).

- Modyfikacja znacząco wpłynęła na poprawę adhezji na granicy napelniacz-osnowa. Zmiany adhezji analizowano w trakcie obserwacji SEM. Dotyczyło to zarówno kompozytów na bazie PLA jak i PHBV. Jest to spowodowane hydrofobizacją napelniacza i zwiększeniem jego kompatybilności z osnową. Badania mechaniczne i DMA sugerują jednak, że kompatybilność modyfikowanego napelniacza z PLA jest lepsza w niż PHBV. Powodem tego jest jednakowa budowa chemiczna OLAs i PLA (różniąc się jedynie długością łańcuchów makrocząsteczek).
- Niezwiązane, jak i związane OLAs wytworzone *in situ* w procesie modyfikacji napelniacza mogą działać jak plastyfikatory PLA, a ich zdolność do plastyfikacji zwiększa się wraz ze zwiększeniem zawartości wolnych OLAs. Modyfikacja i wytworzone w jej wyniku wolne OLAs mają znaczący wpływ na kinetykę izotermicznej krystalizacji. Plastyfikujący wpływ modyfikowanego napelniacza jest kompensowany przez wzmacniający efekt wywołany kompatybilizacją lignocelulozy z osnową PLA.
- Na podstawie badań stwierdzono, że oligomeryczny przedłużacz łańcucha ADR preferencyjnie reaguje z grupami funkcyjnymi lignocelulozy aniżeli z OLAs.
- ADR wpływa znacząco na zdolność do krystalizacji kompozytów i wpływa pozytywnie na właściwości mechaniczne, w szczególności dla biokompozytów napelnionych cząstkami o wydłużonym kształcie.
- Modyfikacja napelniacza WA z użyciem LAc pozwoliła uzyskać najbardziej korzystne zmiany właściwości jego biokompozytów w porównaniu do biokompozytów z modyfikowanymi WB i SP. Powodem tego może być znaczna zawartość ligniny w WA, która chroni napelniacz przed negatywnym działaniem podwyższonej temperatury reakcji w trakcie modyfikacji poprzez kondensację LAc.
- Modyfikacja z użyciem LAc ma pozytywny wpływ na dezintegrację biokompozytów w warunkach symulowanego kompostowania. OLAs katalizują procesy hydrolizy, co zwiększa szybkość dezintegracji.

Na podstawie wysuniętych wniosków potwierdzono hipotezę badawczą, a ponadto stwierdzono, że estryfikowane z użyciem LAc napelniacze lignocelulozowe (w szczególności

WA) mają potencjał jako wypełnienie PLA pełniącego funkcję opakowania spożywczego. W celu podjęcia próby wdrożenia tego typu materiałów na rynek, niezbędne jest przeprowadzenie w przyszłości dodatkowych badań obejmujących między innymi:

- Wygrzanie w celu krystalizacji detalu po uformowaniu, określenie stopnia krystalizacji metodami rentgenostrukturalnymi i określenie wpływu procesu wygrzewania na właściwości biokompozytów na bazie modyfikowanych wypełniaczy.
- Badania migracji składników biokompozytów w kontakcie z mediami spożywczymi.
- Analiza pozostałych właściwości mechanicznych takich jak udarność, zginanie.
- Określenie stopnia nie tylko dezintegracji, ale biodegradacji biokompozytu na podstawie pomiarów uwolnionego CO₂ według normy PN-EN 14046 lub innych.

Spis rysunków

Rysunek 1 Podział włókien roślinnych na podstawie ich pochodzenia; opracowanie własne na podstawie: [12], [14]	17
Rysunek 2 Struktura celulozy.....	20
Rysunek 3 Struktura alkoholu sinapylowego	21
Rysunek 4 Budowa mikrofibrylli; opracowanie własne na podstawie [24].....	22
Rysunek 5 Zestawienie wybranych zbiorów w Polsce w 2022 roku; opracowanie własne na podstawie [33]	24
Rysunek 6 Zbiory aronii w Polsce; opracowanie własne na podstawie [33]	26
Rysunek 7 Przykładowe symbole graficzne potwierdzające kompostowalność wyrobu; źródło grafiki: https://famag.pl/edukacja/oznaczenia-bez-tajemnic/	30
Rysunek 8 Podział tworzyw sztucznych ze względu na ich pochodzenie i biodegradowalność; opracowanie własne na podstawie [4].....	32
Rysunek 9 Struktura poli(kwasu mlekowego)	33
Rysunek 10 Enancjomery kwasu mlekowego.....	33
Rysunek 11 Metody otrzymywania poli(kwasu mlekowego); opracowanie własne na podstawie [58]	34
Rysunek 12 Diastereoizomery laktydu kwasu mlekowego.....	37
Rysunek 13 Miejsce otwarcia pierścienia laktydu; między grupą acylową a tlenem (a), między grupą alkilową a tlenem (b), opracowanie własne na podstawie [60], [61]	37
Rysunek 14 Ogólna struktura polihydroksyalkanianów; R - grupa alkilowa lub inna; x = 1-4; n = 100-30000, opracowanie własne na podstawie [84]	46
Rysunek 15 Struktura chemiczna kopolimeru poli(3-hydroksymaślanu-co-3-hydroksywalerianu).....	47
Rysunek 16 Zdjęcia z mikroskopu elektronowego komórek <i>Cupriavidus necator</i> DSM 545 ze zmagazynowanym PHA. Powiększenie: ×20,000 a), ×72,000 b), ×70,000 c) i ×150,000 d). Zawartość PHA w stosunku do suchej masy komórki: 48% a), 65% b) i 69% c, d), źródło grafiki: Koller, M., Atlić, A., Dias, M., Reiterer, A., Braunnegg, G. (2010). Microbial PHA Production from Waste Raw Materials. In: Chen, GQ. (eds) <i>Plastics from Bacteria. Microbiology Monographs</i> , vol 14. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-03287-5_5	48
Rysunek 17 Zalety i wady w pełni „zielonych” biokompozytów, opracowanie własne na podstawie [117]	56

Rysunek 18 Przykłady modyfikacji chemicznej lignocelulozy, opracowanie własne na podstawie [144], [145]	62
Rysunek 19 Schemat chemicznej modyfikacji z użyciem LAc i OLAs, opracowanie własne na podstawie [10]	69
Rysunek 20 Od lewej: wyłoki z aronii, wyłoki buraczane i słoma pszenna.....	71
Rysunek 21 Idea wstępnej obróbki mechanicznej; opracowane własne na podstawie [175] .	73
Rysunek 22 Od lewej: mielone wyłoki z aronii, wyłoki buraczane i słoma pszenna	73
Rysunek 23 Struktura chemiczna Joncryl® ADR 4468 gdzie x, y i z wynoszą od 1 do 20; R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴ i R ⁵ oznaczają H, grupę metylową, wyższą grupę alkilową lub ich kombinację; R ⁶ oznacza grupę alkilową	74
Rysunek 24 2 litrowy reaktor szklany użyty do modyfikacji w powiększonej skali	76
Rysunek 25 Widma FTIR napelnaczy WA, WB i SP	94
Rysunek 26 Schemat reakcji modyfikacji z użyciem LAc w celu parametryzacji warunków procesu	95
Rysunek 27 Zdjęcie modyfikowanych WA w zmiennym stężeniu LAc	96
Rysunek 28 Produkty modyfikacji WA po wytrząsaniu 1,5 h (ośrodek: chlorek metylenu); a) po 0 min, b) po 15 min	97
Rysunek 29 Współczynnik X _{C=O} w funkcji zawartości L-LAc	99
Rysunek 30 Przykładowe widmo ¹ H NMR próbki WA-g-OLA (DMSO-d ₆).....	99
Rysunek 31 Przesiane modyfikowane napelniacze; od lewej: WA-g-OLA; SP-g-OLA; WB-g-OLA.....	104
Rysunek 32 Widma FTIR oczyszczonych WA i produktu reakcji WA-1:1-DL a) i nieoczyszczonych produktów reakcji WA-g-OLA, WB-g-OLA, SP-g-OLA b).....	106
Rysunek 33 Rozkład wielkości cząstek napelnaczy przed modyfikacją a); modyfikowanych i niemodyfikowanych WA b); WB c); SP d); przesianych przez sito o rozmiarze <63 µm ..	107
Rysunek 34 Zdjęcia SEM napelnaczy przed modyfikacją (125-200 µm): WA a); WB b); SP c); w powiększeniu x100 i x250.....	109
Rysunek 35 Zdjęcia SEM napelnaczy wykorzystanych w kompozytach (<63 µm): WA a); WA-g-OLA b); WB c); WB-g-OLA d); SP e); SP-g-OLA f); w powiększeniu x150 i x120 (e i f)).....	110
Rysunek 36 Krzywe TG i DTG niemodyfikowanych napelnaczy.....	112
Rysunek 37 Krzywe TG i DTG modyfikowanych napelnaczy.....	114
Rysunek 38 Wytrzymałość na rozciąganie biokompozytów PLA o kształcie profili cylindrycznych z różnymi frakcjami rozmiaru cząstek o 30% mas. napelnienia	118

Rysunek 39 Krzywe lepkości względnej w funkcji czasu	119
Rysunek 40 Zdjęcia SEM biokompozytów na bazie modyfikowanych i niemodyfikowanych WA i PLA; powiększenie x800 – cd.	122
Rysunek 41 Krzywe TG (po lewej) i DTG (po prawej) biokompozytów na bazie modyfikowanych WA o a), b) 10%, c), d) 30% zawartości napelniacza -cd.....	123
Rysunek 42 Krzywe DSC (drugi cykl grzania) biokompozytów na bazie PLA o zawartości 10% a); 30% b) modyfikowanych i niemodyfikowanych WA - cd.....	125
Rysunek 43 Krzywe względnej krystaliczności od czasu krystalizacji PLA: w temperaturze krystalizacji 90 °C, 100 °C i 110 °C a); biokompozytów z 10% napelniacza w temperaturze krystalizacji 100 °C b); biokompozytów z 30% napelniacza w temperaturze krystalizacji 100 °C c).....	130
Rysunek 44 Wykresy zależności $\log[-\ln(1-X(t))]$ od $\log(t)$ krystalizacji izotermicznej: czystego PLA w funkcji czasu a); biokompozytów w 100 °C b), c), d), e) – cd.....	132
Rysunek 45 Zdjęcia mikroskopowe WA _10/PLA i WA-g-OLA_Sn(Oct) ₂ _10/PLA w czasie krystalizacji 0, 10, 20 i 30 min; powiększenie x10 – cd.	136
Rysunek 46 Zdjęcia mikroskopowe PLA i 10% biokompozytów po 60 min krystalizacji w 100 °C; powiększenie x10.....	138
Rysunek 47 Lepkość zespolona biokompozytów na bazie PLA z 10% WA a) i z 30% WA b)	140
Rysunek 48 Krzywe DMA biokompozytów na bazie PLA i 10% a); 30% b) WA	142
Rysunek 49 Krzywe rozciągania biokompozytów o 10% a) i 30% b) napelnienia; wytrzymałość na rozciąganie c) i odkształcenia przy zerwaniu d)	143
Rysunek 50 Krzywe lepkości względnej w funkcji czasu kompozytów z dodatkiem ADR.	146
Rysunek 51 Zdjęcia SEM biokompozytów z dodatkiem ADR; powiększenie x400 – cd. ...	149
Rysunek 52 Krzywe TG (po lewej) i DTG (po prawej) kompozytów na bazie PLA z niemodyfikowanymi i modyfikowanymi: WA a), b); WB c), d) i SP e), f) z dodatkiem ADR.....	150
Rysunek 52 Krzywe TG (po lewej) i DTG (po prawej) kompozytów na bazie PLA z niemodyfikowanymi i modyfikowanymi: WA a), b); WB c), d) i SP e), f) z dodatkiem ADR – cd.	151
Rysunek 53 Krzywe DSC (II cykl grzania) biokompozytów na bazie PLA z WA a); WB; SP c) z dodatkiem ADR.....	153
Rysunek 54 Krzywe lepkości zespolonej biokompozytów na bazie WA a), WB b), SP c) z dodatkiem ADR -cd.....	155

Rysunek 55 Absorpcja wody PLA i biokompozytów na bazie WA i WB z dodatkiem ADR	157
Rysunek 56 Krzywe DMA biokompozytów na bazie PLA i: WA a); WB b); SP) z dodatkiem ADR	159
Rysunek 57 Krzywe rozciągania i właściwości mechaniczne biokompozytów na bazie PLA i WA a,b); WB c,d); SP e,f) z dodatkiem ADR	161
Rysunek 58 Zdjęcia SEM biokompozytów na bazie PLA	164
Rysunek 59 Zdjęcia SEM biokompozytów na bazie PHBV	165
Rysunek 60 Krzywe TG i DTG biokompozytów o osnowie PLA a,b) i PHBV c,d) – cd. ...	167
Rysunek 61 Krzywe DSC (drugi cykl grzania) biokompozytów na bazie PLA a) i PHBV b) oraz cykl chłodzenia biokompozytów na osnowie PHBV c)	171
Rysunek 62 Krzywe lepkości zespolonej biokompozytów na bazie PLA a); PHBV b)	174
Rysunek 63 Chłonność wody biokompozytów na bazie PLA i PHBV	177
Rysunek 64 Krzywe E' biokompozytów na bazie PLA a), PHBV b); krzywe tan δ biokompozytów na bazie PLA i PHBVPLA c), PHBV d).....	179
Rysunek 65 Krzywe rozciągania i właściwości mechaniczne biokompozytów na bazie PLA a,b); PHBV c,d)	183
Rysunek 66 Zdjęcia próbek po 0 dniach w symulowanym kompoście: pPLA a); WA_30/pPLA b); WA-g-OLA_30/pPLA c); WB_30/pPLA d); WB-g-OLA_30/pPLA e); SA_30/pPLA f); SP-g-OLA_30/pPLA g)	186
Rysunek 67 Zdjęcia próbek po 30 dniach w symulowanym kompoście: pPLA a); WA_30/pPLA b); WA-g-OLA_30/pPLA c); WB_30/pPLA d); WB-g-OLA_30/pPLA e); SA_30/pPLA f); SP-g-OLA_30/pPLA g); próbki od lewej: A, B, C	187
Rysunek 68 Zdjęcia próbek po 60 dniach w symulowanym kompoście: pPLA a); WA_30/pPLA b); WA-g-OLA_30/pPLA c); WB_30/pPLA d); WB-g-OLA_30/pPLA e); SA_30/pPLA f); SP-g-OLA_30/pPLA g); próbki od lewej: A, B, C	188
Rysunek 69 Zdjęcia próbek po 90 dniach w symulowanym kompoście: pPLA a); WA_30/pPLA b); WA-g-OLA_30/pPLA c); WB_30/pPLA d); WB-g-OLA_30/pPLA e); SA_30/pPLA f); SP-g-OLA_30/pPLA g); próbki od lewej: A, B, C	189
Rysunek 70 Powierzchnia próbek pPLA po 0, 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50.....	190
Rysunek 71 Powierzchnia próbek WA_30/pPLA po 0, 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50	190

Rysunek 72 Powierzchnia próbek WA-g-OLA_30/pPLA po 0, 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50	190
Rysunek 73 Powierzchnia próbek WB_30/pPLA po 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50	190
Rysunek 74 Powierzchnia próbek WB-g-OLA_30/pPLA po 0, 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50	190
Rysunek 75 Powierzchnia próbek SP_30/pPLA po 0, 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50	191
Rysunek 76 Powierzchnia próbek SP-g-OLA_30/pPLA po 0, 30, 60 i 90 dniach, powiększenie x150 (0 dni) i x50	191
Rysunek 77 Zdjęcia SEM próbek przed i po próbie dezintegracji; powiększenie x400 - cd.	194
Rysunek 78 Stopień dezintegracji w czasie biokompozytów na bazie PLA.....	195

Spis tabel

Tabela 1 Właściwości mechaniczne i skład chemiczny wybranych włókien	18
Tabela 2 Pozostałość poprodukcyjna podczas wytwarzania wybranych produktów [3]	25
Tabela 3 Porównanie właściwości mechanicznych PLA w zależności od jego struktury [65], [66]	40
Tabela 4 Cechy materiału opakowaniowego w porównaniu do właściwości PLA	43
Tabela 5 Właściwości mechaniczne i termiczne P3HB w zależności od zawartości komonomeru, na podstawie [97]	50
Tabela 6 Oznaczenia nadane wybranym materiałom lignocelulozowym i uzasadnienie ich wyboru.....	72
Tabela 7 Czynności podczas symulowanego procesu kompostowania w skali laboratoryjnej według normy ISO 20200:215 [185]	89
Tabela 8 Skład chemiczny użytych napelnaczy	92
Tabela 9 Przypisanie wybranych pasm w analizie FTIR napelnaczy WA, WB i SP do charakterystycznych grup chemicznych; na podstawie [191], [192]	94
Tabela 10 Parametry modyfikacji WA o rozmiarze cząstek 125-200 μm w małej skali z użyciem LAc	96
Tabela 11 Analiza wiązania estrowego z użyciem FTIR	98
Tabela 12 Wyniki analizy ^1H NMR parametryzacji temperatury reakcji	100
Tabela 13 Parametry modyfikacji z użyciem LAc w powiększonej skali.....	101
Tabela 14 Wyniki analizy ^1H NMR w powiększonej skali	102
Tabela 15 Wyniki oznaczenia zawartości niezwiązanych OLAs po procesie modyfikacji ..	104
Tabela 16 Wyniki analizy rozkładu wielkości cząstek.....	108
Tabela 17 Wyniki TGA napelnaczy lignocelulozowych	112
Tabela 18 Wyniki TGA modyfikowanych napelnaczy lignocelulozowych	115
Tabela 19 Masowy udział frakcji przed i po modyfikacji WA	115
Tabela 20 Skład wytworzonych biokompozytów	116
Tabela 21 Skład biokompozytów na bazie modyfikowanych WA	120
Tabela 22 Wyniki analizy TGA	123
Tabela 23 Wyniki analizy DSC.....	126
Tabela 24 Zestawienie parametrów kinetycznych wyznaczonych z równania Avrami'ego dla krystalizacji izotermicznej badanych układów	133
Tabela 25 Wyniki analizy DMA	143

Tabela 26 Skład wytworzonych biokompozytów z dodatkiem ADR	147
Tabela 27 Wyniki analizy TGA biokompozytów z dodatkiem ADR	151
Tabela 28 Wyniki analizy DSC biokompozytów z dodatkiem ADR.....	154
Tabela 29 Wyniki analizy DMA biokompozytów z dodatkiem ADR	160
Tabela 30 Skład wytworzonych kompozytów na bazie PLA i PHBV	163
Tabela 31 Wyniki analizy TGA biokompozytów na bazie PLA i PHBV	167
Tabela 32 Wyniki analizy DSC biokompozytów na bazie PLA i PHBV	172
Tabela 33 Wyniki analizy DMA biokompozytów na bazie PLA i PHBV	180
Tabela 34 Masa cząsteczkowa próbek na bazie PLA po próbie symulowanego kompostowania po 0, 30, 60 i 90 dniach	197

Literatura

- [1] “Global Wood Plastic Composites Market 2024–2033,” 2024. <https://www.custommarketinsights.com/report/wood-plastic-composites-market/> (accessed Jul. 07, 2024).
- [2] A. Włodarczyk-Fligier, M. Polok-Rubiniec, and B. Chmielnicki, “Kompozyty polimerowe z napełniaczem naturalnym,” *Przetwórstwo Tworzyw*, vol. 24, no. 5 (185), pp. 50–57, 2018.
- [3] Z. Daniel, T. Juliszewski, Z. Kowalczyk, M. Malinowski, Sobol Zygmunt, and Wrona Paulina, “Metoda szczegółowej klasyfikacji odpadów z sektora rolniczego i rolno-spożywczego,” *Infrastrukt. I Ekol. Teren. Wiej*, vol. 2/IV/2012, pp. 141–152, 2012, doi: doi.org/10.1038/nmeth.1860.
- [4] M. Šprajcar, P. Horvat, and A. Kržan, “Biopolimery i biotworzywa - tworzywa zgodne z naturą,” *PLASTiCE*, pp. 1–32, 2012, [Online]. Available: plastice.org.
- [5] X. Li, L. G. Tabil, and S. Panigrahi, “Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review,” *J. Polym. Environ.*, vol. 15, no. 1, pp. 25–33, 2007, doi: 10.1007/s10924-006-0042-3.
- [6] S. K. Ramamoorthy, Q. Di, K. Adekunle, and M. Skrifvars, “Effect of water absorption on mechanical properties of soybean oil thermosets reinforced with natural fibers,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 31, no. 18, pp. 1191–1200, 2012, doi: 10.1177/0731684412455257.
- [7] F. Tanasă, M. Zănoagă, C. A. Teacă, M. Nechifor, and A. Shahzad, “Modified hemp fibers intended for fiber-reinforced polymer composites used in structural applications—A review. I. Methods of modification,” *Polym. Compos.*, vol. 41, no. 1, pp. 5–31, 2020, doi: 10.1002/pc.25354.
- [8] J. S. S. Neto, R. A. A. Lima, D. K. K. Cavalcanti, J. P. B. Souza, R. A. A. Aguiar, and M. D. Banea, “Effect of chemical treatment on the thermal properties of hybrid natural fiber-reinforced composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 47154, pp. 1–13, Mar. 2019, doi: 10.1002/app.47154.
- [9] A. Pawłowska, M. Stepczyńska, and M. Walczak, “Flax fibres modified with a natural plant agent used as a reinforcement for the polylactide-based biocomposites,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 184, no. 115061, pp. 1–11, 2022, doi: 10.1016/j.indcrop.2022.115061.
- [10] A. Czajka, R. Bulski, A. Iuliano, A. Plichta, K. Mizera, and J. Ryszkowska, “Grafted Lactic Acid Oligomers on Lignocellulosic Filler towards Biocomposites,” *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 1, pp. 1–17, Jan. 2022, doi: 10.3390/ma15010314.
- [11] K. K. Gaikwad, J. Y. Lee, and Y. S. Lee, “Development of polyvinyl alcohol and apple pomace bio-composite film with antioxidant properties for active food packaging application,” *J. Food Sci. Technol.*, vol. 53, no. 3, pp. 1608–1619, 2016, doi: 10.1007/s13197-015-2104-9.
- [12] A. Błędzki, Ed., *Recykling materiałów polimerowych*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1997.
- [13] M. A. Al-Maadeed and S. Labidi, “Recycled polymers in natural fibre-reinforced polymer composites,” in *Natural Fibre Composites: Materials, Processes and Applications*, Elsevier Inc., 2013, pp. 103–114.
- [14] J. Miedzianowska, M. Masłowski, and K. Strzelec, “Kompozyty polimerowe zawierające włókna roślinne - czynniki wpływające na wytrzymałość mechaniczną,” *Technol. i Jakość Wyr.*, vol. 63, pp. 45–54, 2019.
- [15] A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, “Biofibres, biodegradable polymers and

- biocomposites: An overview,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 276–277, pp. 1–24, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W.
- [16] O. Mertens, J. Gurr, and A. Krause, “The utilization of thermomechanical pulp fibers in WPC: A review,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 31, 2017, doi: 10.1002/app.45161.
- [17] M. Aly *et al.*, “Optimization of Alkaline Treatment Conditions of Flax Fiber Using Box-Behnken Method,” *J. Nat. Fibers*, vol. 9, no. 4, pp. 256–276, 2012, doi: 10.1080/15440478.2012.738036.
- [18] Z. Floriańczyk and S. Penczak, Eds., *Chemia polimerów tom III. Polimery naturalne i polimery o specjalnych właściwościach*, Wydanie dr. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1998.
- [19] R. A. Shanks, “Chemistry and structure of cellulosic fibres as reinforcements in natural fibre composites,” in *Natural Fibre Composites: Materials, Processes and Applications*, Elsevier Inc., 2013, pp. 66–83.
- [20] F. M. Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L. C. Duarte, S. Marques, and R. Bogel-Lukasik, “Hemicelluloses for fuel ethanol: A review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 4775–4800, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.01.088.
- [21] M. Wesołowska-Trojanowska and Z. Targoński, “Hemicelulazy – właściwości, otrzymywanie i zastosowanie,” *Nauk. Inżynierskie i Technol.*, vol. 2, no. 17, pp. 79–94, 2015, doi: 10.15611/nit.2015.2.07.
- [22] L. Z. Huang, M. G. Ma, X. X. Ji, S. E. Choi, and C. Si, “Recent Developments and Applications of Hemicellulose From Wheat Straw: A Review,” *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 9, no. June, pp. 1–14, 2021, doi: 10.3389/fbioe.2021.690773.
- [23] M. Guo, W. Song, and J. Buhain, “Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 712–725, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.10.013.
- [24] M. S. S. Godara, “Effect of chemical modification of fiber surface on natural fiber composites: A review,” *Mater. Today Proc.*, vol. 18, pp. 3428–3434, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.270.
- [25] A. Komuraiah, N. Shyam Kumar, and B. Durga Prasad, “Chemical Composition of natural fibers and its influence on their mechanical properties,” *Mech. Compos. Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 359–376, 2014, doi: 10.1007/s11029-014-9422-2.
- [26] D. U. Shah, “Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: A critical review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 18, pp. 6083–6107, 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7458-7.
- [27] A. Abraham *et al.*, “Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 301, no. January, p. 122725, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122725.
- [28] K. Singh, M. Risse, K. C. Das, and J. Worley, “Determination of composition of cellulose and lignin mixtures using thermogravimetric analysis,” *J. Energy Resour. Technol. Trans. ASME*, vol. 131, no. 2, pp. 0222011–0222016, 2009, doi: 10.1115/1.3120349.
- [29] J. Cai *et al.*, “Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, no. October 2016, pp. 309–322, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.072.
- [30] M. V. Kok and E. Ozgur, “Characterization of lignocellulose biomass and model compounds by thermogravimetry,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 39, no. 2, pp. 134–139, 2017, doi: 10.1080/15567036.2016.1214643.
- [31] F. R. Amin *et al.*, “Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic

- digestion,” *AMB Express*, vol. 7, no. 1, 2017, doi: 10.1186/s13568-017-0375-4.
- [32] A. M. Pérez-Merchán *et al.*, “Recent Advances in Mechanochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass,” *Energies*, vol. 15, no. 16, p. 5948, Aug. 2022, doi: 10.3390/en15165948.
- [33] “Produkcja upraw rolnych i ogrodniczych w 2022 roku,” Warszawa, 2023. [Online]. Available: <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/rolnictwo-lesnictwo/uprawy-rolne-i-ogrodnicze/produkcja-upraw-rolnych-i-ogrodniczych-w-2022-roku,9,21.html#>.
- [34] K. Wilczyński, K. Olesińska, K. Kałwa, and Z. Kobus, “ANALIZA SPOSOBU UPRAWY, SKŁADU, ŻYWIENIOWYCH ORAZ PROZDROWOTNYCH WŁAŚCIWOŚCI OWOCÓW ARONII CZARNOOWOCOWEJ (*Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliott),” *Acta Sci. Pol. Tech. Agrar.*, vol. 16, no. 1–2, pp. 3–11, 2018, doi: 10.24326/aspta.2017.1-2.1.
- [35] V. Kitrytė, V. Kraujalienė, V. Šulniūtė, A. Pukalskas, and P. R. Venskutonis, “Chokeberry pomace valorization into food ingredients by enzyme-assisted extraction: Process optimization and product characterization,” *Food Bioprod. Process.*, vol. 105, pp. 36–50, 2017, doi: 10.1016/j.fbp.2017.06.001.
- [36] A. Nawirska and M. Kwaśniewska, “Dietary fibre fractions from fruit and vegetable processing waste,” *Food Chem.*, vol. 91, no. 2, pp. 221–225, 2005, doi: 10.1016/j.foodchem.2003.10.005.
- [37] “CEFS STATISTICS 2021/22,” Brussels. [Online]. Available: <https://cefs.org/wp-content/uploads/2023/04/CEFS-European-Sugar-Statistics-Report-for-the-marketing-year-2021-22.pdf>.
- [38] M. Ptak, A. Skowrońska, H. Pińkowska, and M. Krzywonos, “Sugar beet pulp in the context of developing the concept of circular bioeconomy,” *Energies*, vol. 15, no. 1. MDPI, Jan. 01, 2022, doi: 10.3390/en15010175.
- [39] T. Sumańska and M. Sierakowska, “Wysłodki buraczane wartosciową paszą dla zwierząt,” *Postępy Nauk. i Technol. Przem. Rolno-Spożywczego*, vol. 74, no. 2, pp. 48–59, 2019.
- [40] K. Ziemiński and M. Kowalska-Wentel, “Effect of enzymatic pretreatment on anaerobic co-digestion of sugar beet pulp silage and vinasse,” *Bioresour. Technol.*, vol. 180, pp. 274–280, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.12.035.
- [41] Y. Zheng *et al.*, “Dilute acid pretreatment and fermentation of sugar beet pulp to ethanol,” *Appl. Energy*, vol. 105, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.11.070.
- [42] M. Herkowiak *et al.*, “Analysis of the possibility of obtaining thermal energy from combustion of selected cereal straw species,” *J. Res. Appl. Agric. Eng.*, vol. 63, no. January 2019, p. 68, 2018.
- [43] U. Asghar *et al.*, “Effect of alkaline pretreatment on delignification of wheat straw,” *Nat. Prod. Res.*, vol. 29, no. 2, pp. 125–131, 2015, doi: 10.1080/14786419.2014.964712.
- [44] M. Grzesik, S. Szufa, and B. Z. Romanowska-Duda, “Rośliny energetyczne i urządzenia dla przetwarzania i spalania biomasy,” in *Inwestowanie w odnawialne Źródła Energii*, PAN Komisja Ochrony Środowiska w Łodzi, 2012, pp. 1–14.
- [45] “Tworzywa - Fakty 2023 w pigułce,” Warszawa, 2023. [Online]. Available: <https://plasticseurope.org/pl/knowledge-hub/tworzywa-fakty-w-pigulce-2023/>.
- [46] “SUSTAINABLE PAPER-PLASTICS DESIGN.” <https://programme2014-20.interreg-central.eu/Content.Node/BIOCOMPACT-CE.html> (accessed May 01, 2024).
- [47] “Specyfikacja techniczna tworzywa BIOPLAST 105.” <https://www.biotech.de/products/bioplast-105/> (accessed Jun. 08, 2024).
- [48] “EN 13432:2000 Packaging – Requirements for packaging recoverable through

- composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging.”
- [49] “Certyfikaty dla produktów kompostowalnych.” <https://okcompost.pl/> (accessed May 01, 2024).
 - [50] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, “An overview of polylactides as packaging materials,” *Macromol. Biosci.*, vol. 4, no. 9, pp. 835–864, 2004, doi: 10.1002/mabi.200400043.
 - [51] E4tech, Re-Cord, and Wur, “From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals,” *Final Rep. Eur. Comm. Dir. Energy*, pp. 1–183, 2015, [Online]. Available: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/EC_Sugar_Platform_final_report.pdf.
 - [52] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, “An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 22, pp. 8493–8501, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
 - [53] B. Nowak and J. Pająk, “Biodegradacja polilaktydu (PLA),” *Arch. Gospod. Odpad. i Ochr. Środowiska*, vol. 12, no. 2, pp. 1–10, 2010.
 - [54] M. S. Singhvi, S. S. Zinjarde, and D. V. Gokhale, “Polylactic acid: synthesis and biomedical applications,” *J. Appl. Microbiol.*, vol. 127, no. 6, pp. 1612–1626, 2019, doi: 10.1111/jam.14290.
 - [55] M. Pałys, Z. Targoński, E. Komoń-Janczara, and A. Glibowska, “Selekcja nowo wyizolowanych szczepów *Rhizopus Oryzae* do wydajnej produkcji kwasu L(+) mlekowego,” *Zywn. Nauk. Technol. Jakosc/Food. Sci. Technol. Qual.*, vol. 24, no. 1, pp. 48–58, 2017, doi: 10.15193/zntj/2017/110/172.
 - [56] M. Pałys, “Biotechnologiczna Produkcja Kwasu Mlekowego Przez Grzyby Z Rodzaju *Rhizopus* i Jego Wykorzystanie,” *Biotechnologiczny Portal Interentowy*. <https://e-biotechnologia.pl/artykuly/biotechnologiczna-produkcja-kwasu-mlekowego-przez-grzyby-z-rodzaju-rhizopus-i-jego-wykorzystanie/>.
 - [57] “W ORLEN Południe powstaje innowacyjny bioprodukt,” *Orlen*, 2022. <https://www.orlen.pl/pl/o-firmie/media/komunikaty-prasowe/2022/kwiecien/W-ORLEN-Poludnie-powstaje-innowacyjny-bioprodukt> (accessed May 01, 2024).
 - [58] M. H. Hartmann, “High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers,” in *Biopolymers from Renewable Resources*, 1998, pp. 367–411.
 - [59] A. Södergård and M. Stolt, “Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid),” in *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2022, pp. 27–41.
 - [60] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Jürgens, and D. Wolter, “Polylactides - synthesis, characterization and medical application,” *Macromol. Symp.*, vol. 103, no. 1, pp. 85–102, 1996, doi: 10.1002/masy.19961030110.
 - [61] P. J. Z. Foltynowicz, “Poli(kwas mlekowy) - biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych,” *Polimery*, vol. nr 11-12, no. 11, pp. 1–23, 2002.
 - [62] M. Baśko, “Kationowa (ko)polimeryzacja L,L-laktydu,” Polska Akademia Nauk w Łodzi, 2015.
 - [63] X. Pang, X. Zhuang, Z. Tang, and X. Chen, “Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization,” *Biotechnol. J.*, vol. 5, no. 11, pp. 1125–1136, 2010, doi: 10.1002/biot.201000135.
 - [64] Nature Works, “Processing Guides of Crystallizing and Drying Ingeo™ Biopolymer,” 2016. https://www.natureworkslc.com/~media/Technical_Resources/Processing_Guides/ProcessingGuide_Crystallizing-and-Drying_pdf.pdf.

- [65] D. Garlotta, "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)," *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 9, no. 2, pp. 63–84, 2001, doi: 10.1023/A:1020200822435.
- [66] "D. M. Bigg (1996) in Society of Plastics Engineers—Annual Technical Conference 54(2), 2028–2039."
- [67] T. A. Swetha *et al.*, "A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 234, no. February, p. 123715, 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123715.
- [68] M. J. Fabra, A. López-Rubio, and J. M. Lagaron, "Biopolymers for food packaging applications," in *Smart Polymers and their Applications*, 2014, pp. 476–509.
- [69] S. Panseri *et al.*, "Feasibility of biodegradable based packaging used for red meat storage during shelf-life: A pilot study," *Food Chem.*, vol. 249, pp. 22–29, 2018, doi: 10.1016/j.foodchem.2017.12.067.
- [70] "Overview of materials for Polylactic Acid (PLA) Biopolymer," *MAtWeb Material Property Data*.
<https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=ab96a4c0655c4018a8785ac4031b9278&ckck=1> (accessed Nov. 07, 2024).
- [71] "Overview of materials for Polyethylene Terephthalate (PET), Unreinforced," *MAtWeb Material Property Data*.
<https://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=a696bdcdff6f41dd98f8eec3599eaa20> (accessed Nov. 07, 2024).
- [72] R. N. Darie-Niță, C. Vasile, A. Irimia, R. Lipșa, and M. Râpă, "Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 13, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1002/app.43223.
- [73] O. Martin, E. Schwach, L. Avérous, and Y. Couturier, "Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch," *Starch/Stärke*, vol. 53, no. 8, pp. 372–380, 2001, doi: 10.1002/1521-379X(200108)53:8<372::AID-STAR372>3.0.CO;2-F.
- [74] S. Singha and M. S. Hedenqvist, "A review on barrier properties of poly(lactic Acid)/clay nanocomposites," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 5, 2020, doi: 10.3390/POLYM12051095.
- [75] A. Duda and S. Penczek, "Polilaktyd [poli(kwas mlekowy)]: Synteza, właściwości i zastosowania," *Polimery/Polymers*, vol. 48, no. 1, pp. 16–27, 2003.
- [76] T. Ohkita and S. H. Lee, "Thermal degradation and biodegradability of poly (lactic acid)/corn starch biocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 4, pp. 3009–3017, 2006, doi: 10.1002/app.23425.
- [77] H. Tsuji, A. Mizuno, and Y. Ikada, "Blends of aliphatic polyesters. III. Biodegradation of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly(ε-caprolactone)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 70, no. 11, pp. 2259–2268, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19981212)70:11<2259::AID-APP20>3.0.CO;2-J.
- [78] H. Urayama, T. Kanamori, and Y. Kimura, "Properties and biodegradability of polymer blends of poly(L-lactide)s with different optical purity of the lactate units," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 287, no. 2, pp. 116–121, 2002, doi: 10.1002/1439-2054(20020201)287:2<116::AID-MAME116>3.0.CO;2-Z.
- [79] Natureworks LLC, "Karta charakterystyki tworzywa Ingeo™ 2003D," pp. 1–3, 2010, [Online]. Available: www.natureworkslc.com.
- [80] Y. Tokiwa and B. P. Calabia, "Biodegradability and biodegradation of poly(lactide)," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 72, no. 2, pp. 244–251, 2006, doi: 10.1007/s00253-006-0488-1.

- [81] S. Philip, T. Keshavarz, and I. Roy, "Polyhydroxyalkanoates: Biodegradable polymers with a range of applications," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, no. 3, pp. 233–247, 2007, doi: 10.1002/jctb.1667.
- [82] "Polyhydroxyalkanoate (PHA) Market - By Product (Short Chain Length, Medium Chain Length, Long Chain Length), By PHA Type (P3H4B +PHB, PHBH, PHBV), By Production Methods, By Application, & Forecast, 2023 – 2032," 2023. doi: Report ID: GMI5355.
- [83] C. Kourmentza *et al.*, "Recent advances and challenges towards sustainable polyhydroxyalkanoate (PHA) production," *Bioengineering*, vol. 4, no. 2, pp. 1–43, 2017, doi: 10.3390/bioengineering4020055.
- [84] J. Możejko-Ciesielska and R. Kiewisz, "Bacterial polyhydroxyalkanoates: Still fabulous?," *Microbiol. Res.*, vol. 192, no. 2016, pp. 271–282, 2016, doi: 10.1016/j.micres.2016.07.010.
- [85] S. Pradhan, P. K. Dikshit, and V. S. Moholkar, *Production, Characterization, and Applications of Biodegradable Polymer: Polyhydroxyalkanoates*, no. March. Springer Singapore, 2020.
- [86] E. Akaraonye, T. Keshavarz, and I. Roy, "Production of polyhydroxyalkanoates: The future green materials of choice," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 6, pp. 732–743, 2010, doi: 10.1002/jctb.2392.
- [87] K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi, "Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: Biological polyesters," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 10, pp. 1503–1555, 2000, doi: 10.1016/S0079-6700(00)00035-6.
- [88] Q. Wang, H. Yu, Y. Xia, Z. Kang, and Q. Qi, "Complete PHB mobilization in *Escherichia coli* enhances the stress tolerance: A potential biotechnological application," *Microb. Cell Fact.*, vol. 8, p. 47, 2009, doi: 10.1186/1475-2859-8-47.
- [89] J. S. Sabirova *et al.*, "Mutation in a 'tesB-like' hydroxyacyl-coenzyme A-specific thioesterase gene causes hyperproduction of extracellular polyhydroxyalkanoates by *Alcanivorax borkumensis* SK2," *J. Bacteriol.*, vol. 188, no. 24, pp. 8452–8459, 2006, doi: 10.1128/JB.01321-06.
- [90] M. S. G. Lopes, J. G. C. Gomez, M. K. Taciro, T. T. Mendonça, and L. F. Silva, "Polyhydroxyalkanoate biosynthesis and simultaneous removal of organic inhibitors from sugarcane bagasse hydrolysate by *Burkholderia* sp.," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 41, no. 9, pp. 1353–1363, 2014, doi: 10.1007/s10295-014-1485-5.
- [91] M. T. Cesário, R. S. Raposo, M. C. M. D. de Almeida, F. van Keulen, B. S. Ferreira, and M. M. R. da Fonseca, "Enhanced bioproduction of poly-3-hydroxybutyrate from wheat straw lignocellulosic hydrolysates," *N. Biotechnol.*, vol. 31, no. 1, pp. 104–113, 2014, doi: 10.1016/j.nbt.2013.10.004.
- [92] M. K. Eshtaya, N. A. Rahman, and M. A. Hassan, "Bioconversion of restaurant waste into Polyhydroxybutyrate (PHB) by recombinant *E. coli* through anaerobic digestion," *Int. J. Environ. Waste Manag.*, vol. 11, no. 1, pp. 27–37, 2013, doi: 10.1504/IJEW.2013.050521.
- [93] S. Obruca, P. Benesova, D. Kucera, S. Petrik, and I. Marova, "Biotechnological conversion of spent coffee grounds into polyhydroxyalkanoates and carotenoids," *N. Biotechnol.*, vol. 32, no. 6, pp. 569–574, 2015, doi: 10.1016/j.nbt.2015.02.008.
- [94] P. E. Kolattukudy *et al.*, *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*. 2000.
- [95] L. Feng *et al.*, "Studies on comonomer compositional distribution of bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)s and thermal characteristics of their fractions," *Biomacromolecules*, vol. 3, no. 5, pp. 1071–1077, 2002, doi: 10.1021/bm0200581.

- [96] Y. Wang, S. Yamada, N. Asakawa, T. Yamane, N. Yoshie, and Y. Inoue, "Comonomer compositional distribution and thermal and morphological characteristics of bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)s with high 3-hydroxyvalerate content," *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 4, pp. 1315–1323, 2001, doi: 10.1021/bm010128o.
- [97] I. N. Gogotov, V. A. Gerasin, Y. V. Knyazev, E. M. Antipov, and S. K. Barazov, "Composite biodegradable materials based on polyhydroxyalkanoate," *Appl. Biochem. Microbiol.*, vol. 46, no. 6, pp. 607–613, 2010, doi: 10.1134/S0003683810060086.
- [98] S. Modi, K. Koelling, and Y. Vodovotz, "Assessment of PHB with varying hydroxyvalerate content for potential packaging applications," *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 2, pp. 179–186, 2011, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.11.010.
- [99] A. M. Gumel, M. S. M. Annuar, and Y. Chisti, "Recent Advances in the Production, Recovery and Applications of Polyhydroxyalkanoates," *J. Polym. Environ.*, vol. 21, no. 2, pp. 580–605, 2013, doi: 10.1007/s10924-012-0527-1.
- [100] M. I. Ibrahim, D. Alsafadi, K. A. Alamry, and M. A. Hussein, "Properties and Applications of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Biocomposites," *J. Polym. Environ.*, vol. 29, no. 4, pp. 1010–1030, 2021, doi: 10.1007/s10924-020-01946-x.
- [101] L. X. Lü *et al.*, "Effects of hydroxyapatite-containing composite nanofibers on osteogenesis of mesenchymal stem cells in vitro and bone regeneration in vivo," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 2, pp. 319–330, 2013, doi: 10.1021/am302146w.
- [102] L. R. Lizarraga-Valderrama *et al.*, "Nerve tissue engineering using blends of poly(3-hydroxyalkanoates) for peripheral nerve regeneration," *Eng. Life Sci.*, vol. 15, no. 6, pp. 612–621, 2015, doi: 10.1002/elsc.201400151.
- [103] "Biopolymers: Danimer Scientific's new kind of plastics are biodegradable." <https://eu.tallahassee.com/story/life/causes/2020/10/19/danimer-scientifics-new-plastics-biodegradable/3670468001/> (accessed Apr. 30, 2024).
- [104] J. L. Castro-Mayorga, M. J. Fabra, A. M. Pourrahimi, R. T. Olsson, and J. M. Lagaron, "The impact of zinc oxide particle morphology as an antimicrobial and when incorporated in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) films for food packaging and food contact surfaces applications," *Food Bioprod. Process.*, vol. 101, pp. 32–44, 2017, doi: 10.1016/j.fbp.2016.10.007.
- [105] A. M. Díez-Pascual and A. L. Díez-Vicente, "ZnO-reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bionanocomposites with antimicrobial function for food packaging," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 12, pp. 9822–9834, 2014, doi: 10.1021/am502261e.
- [106] "Biodegradable Food Packaging Extending Food Shelf Life." <https://bioplasticsnews.com/2020/06/12/ypack-biodegradable-food-packaging-shelf-life/> (accessed Apr. 30, 2024).
- [107] M. Boufarguine, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, and C. Sollogoub, "PLA/PHBV films with improved mechanical and gas barrier properties," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 298, no. 10, pp. 1065–1073, 2013, doi: 10.1002/mame.201200285.
- [108] T. V. Ojumu, J. Yu, and B. O. Solomon, "Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer," *African J. Biotechnol.*, vol. 3, no. 1, pp. 18–24, 2004, doi: 10.5897/AJB2004.000-2004.
- [109] J. Mergaert, C. Anderson, A. Wouters, J. Swings, and K. Kersters, "Biodegradation of polyhydroxyalkanoates," *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 103, no. 2–4, pp. 317–321, 1992, doi: 10.1016/0378-1097(92)90325-I.
- [110] Y. Doi *et al.*, "Evaluation of biodegradabilities of biosynthetic and chemosynthetic

- polyesters in river water,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 51, no. 3, pp. 281–286, 1996, doi: 10.1016/0141-3910(95)00178-6.
- [111] K. I. Kasuya, K. I. Takagi, S. I. Ishiwatari, Y. Yoshida, and Y. Doi, “Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, no. 1–3, pp. 327–332, 1998, doi: 10.1016/s0141-3910(97)00155-9.
- [112] P. Lyshtva *et al.*, “Degradation of a poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) compound in different environments,” *Heliyon*, vol. 10, no. 3, 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e24770.
- [113] “Enmat Y1000P PHBV certified OK Biodegradable Marine,” *Renewable Carbon News*, 2022. <https://renewable-carbon.eu/news/enmat-y1000p-phbv-certified-ok-biodegradable-marine/> (accessed May 01, 2024).
- [114] *Encyklopedia Powszechna, tom 5*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998.
- [115] A. Boczkowska and G. Krzesiński, *Kompozyty i techniki ich wytwarzania*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2016.
- [116] J. Barton, A. Niemczyk, K. Czaja, Ł. Korach, and B. Sacher-Majewska, “Kompozyty , biokompozyty i nanokompozyty i kierunki zastosowań,” *CHEMIK*, vol. 68, no. 4, pp. 280–287, 2014.
- [117] A. Gholampour and T. Ozbakkaloglu, *A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications*, vol. 55, no. 3. Springer US, 2020.
- [118] Z. Al-Maqdasi *et al.*, “Conductive regenerated cellulose fibers for multi-functional composites: Mechanical and structural investigation,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 7, 2021, doi: 10.3390/ma14071746.
- [119] K. N. Keya, N. A. Kona, F. A. Koly, K. M. Maraz, M. N. Islam, and R. A. Khan, “Natural fiber reinforced polymer composites: history, types, advantages, and applications,” *Mater. Eng. Res.*, vol. 1, no. 2, pp. 69–87, 2019, doi: 10.25082/mer.2019.02.006.
- [120] P. Bazan, K. Salasińska, and S. Kuciel, “Flame retardant polypropylene reinforced with natural additives,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 164, no. 113356, pp. 1–12, 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2021.113356.
- [121] T. F. Cipriano, A. L. N. Da Silva, A. H. M. Da Fonseca Thomé Da Silva, A. M. F. De Sousa, G. M. Da Silva, and M. G. Rocha, “Thermal, rheological and morphological properties of poly (Lactic Acid) (PLA) and talc composites,” *Polimeros*, vol. 24, no. 3, pp. 276–282, 2014, doi: 10.4322/polimeros.2014.067.
- [122] T. Tábi and M. Zarrelli, “Development of poly(Lactic acid) filled with basalt fibres and talc for engineering applications,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 885, pp. 303–308, 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.885.303.
- [123] J. Santo and P. K. Penumakala, “Influence of processing techniques on mechanical and electrical performance of PLA-graphene composite feedstock filaments,” *J. Manuf. Process.*, vol. 108, no. August, pp. 513–528, 2023, doi: 10.1016/j.jmapro.2023.11.021.
- [124] X. Zhou *et al.*, “Additive manufacturing of CNTs/PLA composites and the correlation between microstructure and functional properties,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 60, pp. 27–34, 2021, doi: 10.1016/j.jmst.2020.04.038.
- [125] K. Salasinska, M. Polka, M. Gloc, and J. Ryszkowska, “Natural fiber composites: The effect of the kind and content of filler on the dimensional and fire stability of polyolefin-based composites,” *Polimery/Polymers*, vol. 61, no. 4, pp. 255–265, 2016, doi: 10.14314/polimery.2016.255.
- [126] M. Ziabka and B. Szaniec, “KOMPOZYTY POLIMEROWE Z DODATKIEM WŁÓKIEN NATURALNYCH,” *Kompozyty*, vol. 10, no. 2, pp. 138–142, 2010.

- [127] M. S. Fogorasi and I. Barbu, "The potential of natural fibres for automotive sector - Review," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Oct. 2017, vol. 252, no. 1, doi: 10.1088/1757-899X/252/1/012044.
- [128] F. Pinto, L. Boccarusso, D. De Fazio, S. Cuomo, M. Durante, and M. Meo, "Carbon/hemp bio-hybrid composites: Effects of the stacking sequence on flexural, damping and impact properties," *Compos. Struct.*, vol. 242, no. March, p. 112148, 2020, doi: 10.1016/j.compstruct.2020.112148.
- [129] E. Petinakis, L. Yu, G. Edward, K. Dean, H. Liu, and A. D. Scully, "Effect of matrix-particle interfacial adhesion on the mechanical properties of poly(lactic acid)/wood-flour micro-composites," *J. Polym. Environ.*, vol. 17, no. 2, pp. 83–94, 2009, doi: 10.1007/s10924-009-0124-0.
- [130] T. Yu, Y. Li, and J. Ren, "Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 19, no. SUPPL. 3, pp. s651–s655, 2009, doi: 10.1016/S1003-6326(10)60126-4.
- [131] A. K. Bledzki and A. Jaszkievicz, "Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres - A comparative study to PP," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 12, pp. 1687–1696, 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.06.005.
- [132] H. Angellier-Coussy, D. Kemmer, N. Gontard, and S. Peyron, "Physical–chemical and structural stability of PHBV/wheat straw fibers based biocomposites under food contact conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. e49231, pp. 1–15, 2020, doi: 10.1002/app.49231.
- [133] R. Scaffaro, F. Lopresti, and L. Botta, "PLA based biocomposites reinforced with Posidonia oceanica leaves," *Compos. Part B Eng.*, vol. 139, no. September 2017, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.11.048.
- [134] O. Mysiukiewicz and M. Barczewski, "Crystallization of polylactide-based green composites filled with oil-rich waste fillers," *J. Polym. Res.*, vol. 27, no. 12, 2020, doi: 10.1007/s10965-020-02337-5.
- [135] P. Boustingorry, P. Grosseau, R. Guyonnet, and B. Guilhot, "The influence of wood aqueous extractives on the hydration kinetics of plaster," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 11, pp. 2081–2086, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.05.052.
- [136] C. Onésippe, N. Passe-Coutrin, F. Toro, S. Delvast, K. Bilba, and M. A. Arsène, "Sugar cane bagasse fibres reinforced cement composites: Thermal considerations," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 4, pp. 549–556, 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.01.002.
- [137] J. Wei and C. Meyer, "Improving degradation resistance of sisal fiber in concrete through fiber surface treatment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 289, pp. 511–523, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.11.024.
- [138] A. Baltazar-y-Jimenez, M. Bistriz, E. Schulz, and A. Bismarck, "Atmospheric air pressure plasma treatment of lignocellulosic fibres: Impact on mechanical properties and adhesion to cellulose acetate butyrate," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 1, pp. 215–227, 2008, doi: 10.1016/j.compscitech.2007.04.028.
- [139] K. L. Pickering, Y. Li, R. L. Farrell, and M. Lay, "Interfacial Modification of Hemp Fiber Reinforced Composites Using Fungal and Alkali Treatment," *J. Biobased Mater. Bioenergy*, vol. 1, pp. 109–117, 2007, doi: 10.1166/jbmb.2007.1984.
- [140] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, A. Jaszkievicz, and K. Erdmann, "Polypropylene composites with enzyme modified abaca fibre," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 5, pp. 854–860, 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.02.003.

- [141] M. Nouredine, "Study of composite-based natural fibers and renewable polymers, using bacteria to ameliorate the fiber/matrix interface," *J. Compos. Mater.*, vol. 53, no. 4, pp. 455–461, 2019, doi: 10.1177/0021998318785965.
- [142] D. K. Patel, S. D. Dutta, and K. T. Lim, "Nanocellulose-based polymer hybrids and their emerging applications in biomedical engineering and water purification," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 33, pp. 19143–19162, 2019, doi: 10.1039/c9ra03261d.
- [143] Pankaj, C. S. Jawalkar, and S. Kant, "Critical Review on Chemical Treatment of Natural Fibers to Enhance Mechanical Properties of Bio Composites," *Silicon*, 2021, doi: 10.1007/s12633-021-01194-1.
- [144] B. S. Yew, M. Muhamad, S. B. Mohamed, and F. H. Wee, "Effect of alkaline treatment on structural characterisation, thermal degradation and water absorption ability of coir fibre polymer composites," *Sains Malaysiana*, vol. 48, no. 3, pp. 653–659, Mar. 2019, doi: 10.17576/jsm-2019-4803-19.
- [145] S. A. Bam, D. T. Gundu, and F. A. Onu, "The Effect of Chemical Treatments on the Mechanical and Physical Properties of Bagasse Filler Reinforced Low Density Polyethylene Composite," *Am. J. Eng. Res.*, vol. 8, no. 4, pp. 95–98, 2019, [Online]. Available: www.ajer.org.
- [146] S. Lv, J. Gu, H. Tan, and Y. Zhang, "Modification of wood flour/PLA composites by reactive extrusion with maleic anhydride," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 15, Apr. 2016, doi: 10.1002/app.43295.
- [147] H. Oliver-Ortega, R. Reixach, F. X. Espinach, and J. A. Méndez, "Maleic Anhydride Polylactic Acid Coupling Agent Prepared from Solvent Reaction: Synthesis, Characterization and Composite Performance," *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 3, Feb. 2022, doi: 10.3390/ma15031161.
- [148] N. S. Mohanty S, "Short Bamboo Fiber-reinforced HDPE Composites: Influence of Fiber Content and Modification on Strength of the Composite," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 29, no. 14, pp. 2199–2210, 2010.
- [149] T. Suparanon, N. Phusunti, and W. Phetwarotai, "Properties and flame retardancy of polylactide composites incorporating tricresyl phosphate and modified microcrystalline cellulose from oil palm empty fruit bunch waste," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 253, no. 127580, pp. 1–13, 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127580.
- [150] A. Arbelaiz, B. Fernández, J. A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, "Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 10, pp. 1582–1592, 2005, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.01.008.
- [151] A. Bourmaud, A. Le Duigou, and C. Baley, "What is the technical and environmental interest in reusing a recycled polypropylene-hemp fibre composite?," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 10, pp. 1732–1739, 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.08.003.
- [152] J. George, M. S. Sreekala, and S. Thomas, "A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 9, pp. 1471–1485, 2001, doi: 10.1002/pen.10846.
- [153] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 7, pp. 806–819, 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.03.005.
- [154] M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, and F. Cardona, "Effects of chemical treatments on hemp fibre structure," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 13–23, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.02.086.

- [155] Q. Wang, Y. Zhang, W. Liang, J. Wang, and Y. Chen, "Effect of silane treatment on mechanical properties and thermal behavior of bamboo fibers reinforced polypropylene composites," *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 15, no. 33, 2020, doi: 10.1177/1558925020958195.
- [156] F. K. Liew, S. Hamdan, M. R. Rahman, M. Rusop, and A. Khan, "Thermo-mechanical properties of jute/bamboo/polyethylene hybrid composites: The combined effects of silane coupling agent and copolymer," *Polym. Compos.*, vol. 41, no. 11, pp. 4830–4841, 2020, doi: 10.1002/pc.25755.
- [157] B. Fathi, M. Foruzanmehr, S. Elkoun, and M. Robert, "Novel approach for silane treatment of flax fiber to improve the interfacial adhesion in flax/bio epoxy composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 53, no. 16, pp. 2229–2238, 2019, doi: 10.1177/0021998318824643.
- [158] O. M. L. Asumani, R. G. Reid, and R. Paskaramoorthy, "The effects of alkali-silane treatment on the tensile and flexural properties of short fibre non-woven kenaf reinforced polypropylene composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 9, pp. 1431–1440, 2012, doi: 10.1016/j.compositesa.2012.04.007.
- [159] J. Ambrosio-Martín, M. J. Fabra, A. Lopez-Rubio, and J. M. Lagaron, "Melt polycondensation to improve the dispersion of bacterial cellulose into polylactide via melt compounding: enhanced barrier and mechanical properties," *Cellulose*, vol. 22, no. 2, pp. 1201–1226, 2015, doi: 10.1007/s10570-014-0523-9.
- [160] R. Patwa, N. Saha, P. Saha, and V. Katiyar, "Biocomposites of poly(lactic acid) and lactic acid oligomer-grafted bacterial cellulose: It's preparation and characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 35, 2019, doi: 10.1002/app.47903.
- [161] A. L. Goffin *et al.*, "From interfacial ring-opening polymerization to melt processing of cellulose nanowhisker-filled polylactide-based nanocomposites," *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 7, pp. 2456–2465, 2011, doi: 10.1021/bm200581h.
- [162] P. Li, X. He, Y. Zuo, X. Li, and Y. Wu, "Synthesis and characterization of lactic acid esterified starch by an in-situ solid phase method," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 156, pp. 1316–1322, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.11.171.
- [163] Y. Zhang, X. Li, Y. Yang, A. Lan, X. He, and M. Yu, "In situ graft copolymerization of l-lactide onto cellulose and the direct melt spinning," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 65, pp. 34584–34590, 2014, doi: 10.1039/c4ra02727b.
- [164] R. Avolio *et al.*, "Plasticization of poly(lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: Effect of the physical aging on properties," *Eur. Polym. J.*, vol. 66, pp. 533–542, 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.02.040.
- [165] N. Burgos, D. Tolaguera, S. Fiori, and A. Jiménez, "Synthesis and Characterization of Lactic Acid Oligomers: Evaluation of Performance as Poly(Lactic Acid) Plasticizers," *J. Polym. Environ.*, vol. 22, no. 2, pp. 227–235, 2014, doi: 10.1007/s10924-013-0628-5.
- [166] O. Martin and L. Avérous, "Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems," *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 14, pp. 6209–6219, 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00086-6.
- [167] R. Avolio *et al.*, "PLA-based plasticized nanocomposites: Effect of polymer/plasticizer/filler interactions on the time evolution of properties," *Compos. Part B Eng.*, vol. 152, no. June, pp. 267–274, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.07.011.
- [168] R. Capuano *et al.*, "Poly(lactic acid)/Plasticizer/Nano-Silica Ternary Systems: Properties Evolution and Effects on Degradation Rate," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 7, pp. 1–16, 2023, doi: 10.3390/nano13071284.
- [169] I. Armentano *et al.*, "Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for

- biodegradable multiphase systems,” *Express Polym. Lett.*, vol. 9, no. 7, pp. 583–596, 2015, doi: 10.3144/expresspolymlett.2015.55.
- [170] M. P. Arrieta, M. Perdiguero, S. Fiori, J. M. Kenny, and L. Peponi, “Biodegradable electrospun PLA-PHB fibers plasticized with oligomeric lactic acid,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 179, 2020, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109226.
- [171] “Portfolio produktów na bazie oligomerów kwasu mlekowego od Condensia Quimica S.A.” <https://www.condensia.com/en/products/bioplastic-additives/lactic-acid-oligomers> (accessed Nov. 08, 2024).
- [172] T. Standau, C. Zhao, S. M. Castellón, C. Bonten, and V. Altstädt, “Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA),” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 2, pp. 1–38, 2019, doi: 10.3390/polym11020306.
- [173] M. Hao, H. Wu, F. Qiu, and X. Wang, “Interface bond improvement of sisal fibre reinforced polylactide composites with added epoxy oligomer,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 3, 2018, doi: 10.3390/ma11030398.
- [174] M. Leszczyńska *et al.*, “Vegetable fillers and rapeseed oil-based polyol as natural raw materials for the production of rigid polyurethane foams,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 7, pp. 1–22, 2021, doi: 10.3390/ma14071772.
- [175] P. D. Muley and D. Boldor, “Advances in Biomass Pretreatment and Cellulosic Bioethanol Production Using Microwave Heating,” in *SEEP2017*, 2017, no. June, pp. 173–180, doi: 10.18690/978-961-286-048-6.18.
- [176] A. Antczak, A. Radomski, and J. Zawadzki, “Benzene Substitution in Wood Analysis,” *Ann. Warsaw Agric. Univ. – SGGW, For. Wood Technol.* 58, no. 58, 2006.
- [177] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis,” *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [178] H. Juttula and A. J. Mäkynen, “Determination of refractive index of softwood using immersion liquid method,” in *2012 IEEE I2MTC - International Instrumentation and Measurement Technology Conference, Proceedings*, 2012, no. 690, pp. 1231–1234, doi: 10.1109/I2MTC.2012.6229360.
- [179] M. Barczewski *et al.*, “The effect of surface treatment with isocyanate and aromatic carbodiimide of thermally expanded vermiculite used as a functional filler for polylactide-based composites,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 6, 2021, doi: 10.3390/polym13060890.
- [180] X. Zhao, K. Presnell, L. Tolu, and Y. Vodovotz, “Value-added use of spent coffee ground for low-cost poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposite development,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 141, no. 29, pp. 1–8, 2024, doi: 10.1002/app.55680.
- [181] X. Wen, Y. Su, S. Li, W. Ju, and D. Wang, “Isothermal crystallization kinetics of poly(Ethylene oxide)/poly(ethylene glycol)-g-silica nanocomposites,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 4, pp. 1–16, 2021, doi: 10.3390/polym13040648.
- [182] R. A. Pérez-Camargo, G. M. Liu, D. J. Wang, and A. J. Müller, “Experimental and Data Fitting Guidelines for the Determination of Polymer Crystallization Kinetics,” *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)*, vol. 40, no. 6, pp. 658–691, 2022, doi: 10.1007/s10118-022-2724-2.
- [183] O. Yousefzade, L. Franco, M. Nami, J. Puiggali, and H. Garmabi, “Nanocomposites based on chain extended poly(l-lactic acid)/carboxylated carbon nanotubes: Crystallization kinetics and lamellar morphology,” *J. Compos. Mater.*, vol. 53, no. 15, pp. 2131–2147, 2019, doi: 10.1177/0021998318822720.

- [184] X. Li, S. Panigrahi, and L. G. Tabil, "A study on flax fiber-reinforced polyethylene biocomposites," *Appl. Eng. Agric.*, vol. 25, no. 4, pp. 525–531, 2009, doi: 10.13031/2013.27454.
- [185] "ISO 20200:2015(E) Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test," 2015.
- [186] H. Pirayesh and A. Khazaeian, "Using almond (*Prunus amygdalus* L.) shell as a bio-waste resource in wood based composite," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 3, pp. 1475–1479, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2011.06.008.
- [187] K. Sałasińska, "Kompozyty polimerowe z napełniaczami pochodzenia roślinnego otrzymywane z materiałów odpadowych," Politechnika Warszawska, Warszawa, 2014.
- [188] P. Jagadeesh, M. Puttegowda, S. Mavinkere Rangappa, and S. Siengchin, "A review on extraction, chemical treatment, characterization of natural fibers and its composites for potential applications," *Polymer Composites*, vol. 42, no. 12. John Wiley and Sons Inc, pp. 6239–6264, Dec. 01, 2021, doi: 10.1002/pc.26312.
- [189] A. Y. Al-Maharma and N. Al-Hunuti, "Critical review of the parameters affecting the effectiveness of moisture absorption treatments used for natural composites," *J. Compos. Sci.*, vol. 3, no. 1, 2019, doi: 10.3390/jcs3010027.
- [190] J. Lisperguer, Y. Saravia, and E. Vergara, "Structure and thermal behavior of tannins from *Acacia dealbata* bark and their reactivity toward formaldehyde," *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 61, no. 4, pp. 3188–3190, 2016, doi: 10.4067/S0717-97072016000400007.
- [191] F. Xu, J. Yu, T. Tesso, F. Dowell, and D. Wang, "Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review," *Appl. Energy*, vol. 104, pp. 801–809, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.12.019.
- [192] M. J. Pancholi, A. Khristi, K. M. Athira, and D. Bagchi, "Comparative Analysis of Lignocellulose Agricultural Waste and Pre-treatment Conditions with FTIR and Machine Learning Modeling," *Bioenergy Res.*, vol. 16, no. 1, pp. 123–137, Mar. 2023, doi: 10.1007/s12155-022-10444-y.
- [193] J. L. Espartero, I. Rashkov, S. M. Li, N. Manolova, and M. Vert, "NMR analysis of low molecular weight poly(lactic acid)s," *Macromolecules*, vol. 29, no. 10, pp. 3535–3539, 1996, doi: 10.1021/ma950529u.
- [194] L. Cederholm, J. Wohler, P. Olsén, M. Hakkarainen, and K. Odelius, "'Like Recycles Like': Selective Ring-Closing Depolymerization of Poly(L-Lactic Acid) to L-Lactide," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 61, no. 33, 2022, doi: 10.1002/anie.202204531.
- [195] W. Zhao, L. Glavas, K. Odelius, U. Edlund, and A. C. Albertsson, "A robust pathway to electrically conductive hemicellulose hydrogels with high and controllable swelling behavior," *Polymer (Guildf.)*, vol. 55, no. 13, pp. 2967–2976, 2014, doi: 10.1016/j.polymer.2014.05.003.
- [196] K. N. Onwukamike, T. Tassaing, S. Grelier, E. Grau, H. Cramail, and M. A. R. Meier, "Detailed Understanding of the DBU/CO₂ Switchable Solvent System for Cellulose Solubilization and Derivatization," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 1496–1503, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b04053.
- [197] H. Mainka *et al.*, "Lignin - An alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 4, no. 3, pp. 283–296, 2015, doi: 10.1016/j.jmrt.2015.03.004.
- [198] Y. Luan, J. Wu, M. Zhan, J. Zhang, J. Zhang, and J. He, "'One pot' homogeneous synthesis of thermoplastic cellulose acetate-graft-poly(l-lactide) copolymers from unmodified cellulose," *Cellulose*, vol. 20, no. 1, pp. 327–337, 2013, doi: 10.1007/s10570-012-9818-x.

- [199] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, and M. Z. Hussein, "Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graphene nanoplatelets," *Polymers (Basel)*, vol. 6, no. 1, pp. 93–104, 2014, doi: 10.3390/polym6010093.
- [200] C. R. Reddy, A. P. Sardashti, and L. C. Simon, "Preparation and characterization of polypropylene-wheat straw-clay composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 12, pp. 1674–1680, 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.04.021.
- [201] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, and Y. Xu, "Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 1, pp. 90–98, 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.012.
- [202] T. Väisänen, A. Haapala, R. Lappalainen, and L. Tomppo, "Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review," *Waste Manag.*, vol. 54, pp. 62–73, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2016.04.037.
- [203] M. V. Ramiah, "Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 14, no. 5, pp. 1323–1337, 1970, doi: 10.1002/app.1970.070140518.
- [204] M. Poletto, H. L. Ornaghi Jnior, and A. J. Zattera, *Thermal Decomposition of Natural Fibers: Kinetics and Degradation Mechanisms*, no. July. 2015.
- [205] B. Sidi-Yacoub, F. Oudghiri, M. Belkadi, and R. Rodríguez-Barroso, "Characterization of lignocellulosic components in exhausted sugar beet pulp waste by TG/FTIR analysis," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 138, no. 2, pp. 1801–1809, 2019, doi: 10.1007/s10973-019-08179-8.
- [206] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [207] Y. Guo *et al.*, "Direct grafting modification of pulp in ionic liquids and self-assembly behavior of the graft copolymers," *Cellulose*, vol. 20, no. 2, pp. 873–884, 2013, doi: 10.1007/s10570-012-9847-5.
- [208] L. Vilcocq, P. C. Castilho, F. Carvalheiro, and L. C. Duarte, "Hydrolysis of oligosaccharides over solid acid catalysts: A review," *ChemSusChem*, vol. 7, no. 4, pp. 1010–1019, 2014, doi: 10.1002/cssc.201300720.
- [209] S. Y. Fu, X. Q. Feng, B. Lauke, and Y. W. Mai, "Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 39, no. 6, pp. 933–961, 2008, doi: 10.1016/j.compositesb.2008.01.002.
- [210] L. Avérous and F. Le Digabel, "Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers," *Carbohydr. Polym.*, vol. 66, no. 4, pp. 480–493, 2006, doi: 10.1016/j.carbpol.2006.04.004.
- [211] M. Szewczyk-Łagodzińska *et al.*, "Multifunctional Block Copolymers, Acting as Recycling Aids, by Atom Transfer Radical Polymerization," *ChemSusChem*, vol. 17, no. 6, 2024, doi: 10.1002/cssc.202301232.
- [212] M. J. Le Guen *et al.*, "Influence of Rice Husk and Wood Biomass Properties on the Manufacture of Filaments for Fused Deposition Modeling," *Front. Chem.*, vol. 7, no. October, pp. 15–20, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00735.
- [213] X. Cui, A. Ozaki, T. A. Asoh, and H. Uyama, "Cellulose modified by citric acid reinforced Poly(lactic acid) resin as fillers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 175, 2020, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109118.
- [214] C. K. Hong *et al.*, "Mechanical properties of maleic anhydride treated jute

- fibre/polypropylene composites,” *Plast. Rubber Compos.*, vol. 37, no. 7, pp. 325–330, 2008, doi: 10.1179/174328908X314334.
- [215] M. P. Robert Masirek, Zbigniew Kulinski, Donatella Chionna, Ewa Piorkowska, “Composites of poly(L-lactide) with hemp fibers: Morphology and thermal and mechanical properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, no. 1, pp. 255–268, 2007, doi: 10.1002/app.26090.
- [216] F. X. Espinach, S. Boufi, M. Delgado-Aguilar, F. Julián, P. Mutjé, and J. A. Méndez, “Composites from poly(lactic acid) and bleached chemical fibres: Thermal properties,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 134, no. 2018, pp. 169–176, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.09.055.
- [217] N. Eselini, S. Tirkes, A. O. Akar, and U. Tayfun, “Production and characterization of poly (lactic acid)-based biocomposites filled with basalt fiber and flax fiber hybrid,” *J. Elastomers Plast.*, vol. 52, no. 8, pp. 701–716, 2020, doi: 10.1177/0095244319884716.
- [218] M. Avella, G. La. Rota, E. Martuscelli, and M. Raimo, “Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and wheat straw fibre composites: thermal, mechanical properties and biodegradation behaviour,” *J. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 829–836, 2000, doi: 10.1023/A:1004773603516.
- [219] M. C. Righetti, P. Cinelli, N. Mallegni, C. A. Massa, L. Aliotta, and A. Lazzeri, “Thermal, mechanical, viscoelastic and morphological properties of poly(lactic acid) based biocomposites with potato pulp powder treated with waxes,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 6, 2019, doi: 10.3390/ma12060990.
- [220] Y. Du, T. Wu, N. Yan, M. T. Kortschot, and R. Farnood, “Fabrication and characterization of fully biodegradable natural fiber-reinforced poly(lactic acid) composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 56, pp. 717–723, 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.09.012.
- [221] O. Mysiukiewicz and M. Barczewski, “Utilization of linseed cake as a postagricultural functional filler for poly(lactic acid) green composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 10, 2019, doi: 10.1002/app.47152.
- [222] Z. Floriańczyk and S. Penczak, Eds., *Chemia polimerów tom II. Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowania*, Wydanie dr. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2002.
- [223] E. H. Backes, L. de N. Pires, L. C. Costa, F. R. Passador, and L. A. Pessan, “Analysis of the degradation during melt processing of pla/biosilicate® composites,” *J. Compos. Sci.*, vol. 3, no. 2, 2019, doi: 10.3390/jcs3020052.
- [224] K. S. Kang, S. Il Lee, T. J. Lee, R. Narayan, and B. Y. Shin, “Effect of biobased and biodegradable nucleating agent on the isothermal crystallization of poly(lactic acid),” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 3, pp. 599–608, 2008, doi: 10.1007/s11814-008-0101-7.
- [225] A. J. Müller, V. Balsamo, and M. L. Arnal, “Nucleation and crystallization in diblock and triblock copolymers,” *Adv. Polym. Sci.*, vol. 190, no. 1, pp. 1–63, 2005, doi: 10.1007/12_001.
- [226] B. Wang *et al.*, “Nucleation of Poly(lactide) on the Surface of Different Fibers,” *Macromolecules*, vol. 52, no. 16, pp. 6274–6284, 2019, doi: 10.1021/acs.macromol.9b01078.
- [227] P. Palutkiewicz and W. Baranowski, “Ocena wpływu stopnia krystaliczności polietylenu dużej gęstości na twardość rur z PE-HD,” *Przetwórstwo Tworzyw*, vol. 4, pp. 331–338, 2016.
- [228] R. Dangtungee, K. Petcharoen, K. Pinijsattawong, and S. Siengchin,

- “INVESTIGATION OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES AND DIE SWELL OF POLYLACTIC ACID/NANOCLAY COMPOSITES IN A CAPILLARY RHEOMETER,” *Mech. Compos. Mater.*, vol. 47, no. 6, 2012, doi: <https://doi.org/10.1007/s11029-011-9246-2>.
- [229] A. A. Singh, M. E. Genovese, G. Mancini, L. Marini, and A. Athanassiou, “Green Processing Route for Polylactic Acid-Cellulose Fiber Biocomposites,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 10, pp. 4128–4136, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06760.
- [230] L. S. Liu, M. L. Fishman, K. B. Hicks, and C. K. Liu, “Biodegradable composites from sugar beet pulp and poly(lactic acid),” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 23, pp. 9017–9022, 2005, doi: 10.1021/jf058083w.
- [231] A. Dufresne, D. Le Dupeyre, and M. Paillet, “Lignocellulosic Flour-Reinforced Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) Composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 87, no. 8, pp. 1302–1315, 2002, doi: 10.1002/app.11546.
- [232] H. Ge, F. Yang, Y. Hao, G. Wu, H. Zhang, and L. Dong, “Thermal, mechanical, and rheological properties of plasticized poly(L -lactic acid),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 4, pp. 2832–2839, 2013, doi: 10.1002/app.37620.
- [233] “Technical Information of Joncryl® ADR 4468,” 2014. <https://pic.dginfo.com/upfile/file/2020/01/07/10/ori/6371399111773954075835672.pdf> (accessed Aug. 25, 2022).
- [234] E. L. Sánchez-Safont, A. Arrillaga, J. Anakabe, L. Cabedo, and J. Gamez-Perez, “Toughness enhancement of PHBV/TPU/cellulose compounds with reactive additives for compostable injected parts in industrial applications,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 19, no. 7, Jul. 2018, doi: 10.3390/ijms19072102.
- [235] A. Czajka *et al.*, “PLA reinforced with modified chokeberry pomace and beetroot pulp fillers. Effect of oligomeric chain extender on the properties of biocomposites,” *Polymer (Guildf)*, vol. 289, p. 126472, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.polymer.2023.126472.
- [236] P. Nanthananon, M. Seadan, S. Pivsa-Art, H. Hiroyuki, and S. Suttirungwong, “Biodegradable polyesters reinforced with eucalyptus fiber: Effect of reactive agents,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1914, no. December, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1063/1.5016739.
- [237] F. Iñiguez-Franco *et al.*, “Control of hydrolytic degradation of Poly(lactic acid) by incorporation of chain extender: From bulk to surface erosion,” *Polym. Test.*, vol. 67, pp. 190–196, May 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.02.028.
- [238] X. Li *et al.*, “Improvement of compatibility and mechanical properties of the poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends and films by reactive extrusion with chain extender,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 10, pp. 1868–1878, 2018, doi: 10.1002/pen.24795.
- [239] Q. Sun, T. Mekonnen, M. Misra, and A. K. Mohanty, “Novel Biodegradable Cast Film from Carbon Dioxide Based Copolymer and Poly(Lactic Acid),” *J. Polym. Environ.*, vol. 24, no. 1, pp. 23–36, Mar. 2016, doi: 10.1007/s10924-015-0743-6.
- [240] X. Wang, S. Peng, H. Chen, X. Yu, and X. Zhao, “Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 173, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107028.
- [241] D. Battezzatore, A. Frache, T. Abt, and M. L. MasPOCH, “Epoxy coupling agent for PLA and PHB copolymer-based cotton fabric bio-composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 148, no. May, pp. 188–197, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.04.055.
- [242] D. Wu *et al.*, “Effect of blending procedures and reactive compatibilizers on the properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(lactic acid)

- blends,” *J. Polym. Eng.*, vol. 41, no. 2, pp. 95–108, 2021, doi: 10.1515/polyeng-2020-0161.
- [243] A. Espert, F. Vilaplana, and S. Karlsson, “Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 11, pp. 1267–1276, 2004, doi: 10.1016/j.compositesa.2004.04.004.
- [244] M. H. H. Wu, “Strengthening and Toughening of Polylactide/Sisal Fiber Biocomposites via in-situ Reaction with Epoxy-Functionalized Oligomer and Poly (butylene-adipate-terephthalate),” *Polymers (Basel)*, vol. 11, pp. 1–14, 2019, doi: 10.3390/polym11111747.
- [245] K. W. Meereboer *et al.*, “Sustainable PHBV/Cellulose Acetate Blends: Effect of a Chain Extender and a Plasticizer,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 24, pp. 14221–14231, 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b03369.
- [246] M. A. Masanabo *et al.*, “Development and Characterization of Poly(butylene succinate-co-adipate)/Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with Cowpea Lignocellulosic Fibers as a Filler via Injection Molding and Extrusion Film-Casting,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 309, no. 8, pp. 1–15, 2024, doi: 10.1002/mame.202400037.
- [247] S. Singh, A. K. Mohanty, T. Sugie, Y. Takai, and H. Hamada, “Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, no. 5, pp. 875–886, 2008, doi: 10.1016/j.compositesa.2008.01.004.
- [248] M. A. Berthet, H. Angellier-Coussy, V. Chea, V. Guillard, E. Gastaldi, and N. Gontard, “Sustainable food packaging: Valorising wheat straw fibres for tuning PHBV-based composites properties,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 72, pp. 139–147, 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.02.006.
- [249] K. E. Mazur, P. Jakubowska, A. Gawęł, and S. Kuciel, “Mechanical, thermal and hydrodegradation behavior of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) composites with agricultural fibers as reinforcing fillers,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 31, no. January, 2022, doi: 10.1016/j.susmat.2022.e00390.
- [250] S. S. Ahankari, A. K. Mohanty, and M. Misra, “Mechanical behaviour of agro-residue reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), (PHBV) green composites: A comparison with traditional polypropylene composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 5, pp. 653–657, 2011, doi: 10.1016/j.compscitech.2011.01.007.
- [251] S. Muniyasamy *et al.*, “Thermal-chemical and biodegradation behaviour of alginic acid treated flax fibres/ poly(hydroxybutyrate-co-valerate) PHBV green composites in compost medium,” *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, vol. 22, no. September, p. 101394, 2019, doi: 10.1016/j.bcab.2019.101394.
- [252] J. L. Barbosa, G. B. Perin, and M. I. Felisberti, “Plasticization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with an Oligomeric Polyester: Miscibility and Effect of the Microstructure and Plasticizer Distribution on Thermal and Mechanical Properties,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 4, pp. 3278–3290, 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c05765.
- [253] J. Resch, M. Kreutzbruck, and C. Bonten, “Modification of phbv-blends with a biodegradable plasticizer,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2289, no. 020059, 2020, doi: 10.1063/5.0028771.
- [254] J. S. Choi and W. H. Park, “Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) plasticized by biodegradable soybean oils,” *Macromol. Symp.*, vol. 197, pp. 65–76, 2003, doi: 10.1002/masy.200350707.

- [255] R. Requena, A. Jiménez, M. Vargas, and A. Chiralt, "Effect of plasticizers on thermal and physical properties of compression-moulded poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)] films," *Polym. Test.*, vol. 56, pp. 45–53, 2016, doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.09.022.
- [256] B. A. Khan, H. Na, V. Chevali, P. Warner, J. Zhu, and H. Wang, "Glycidyl methacrylate-compatible poly(lactic acid)/hemp hurd biocomposites: Processing, crystallization, and thermo-mechanical response," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 2, pp. 387–397, 2018, doi: 10.1016/j.jmst.2017.03.004.
- [257] Q. S. Liu, M. F. Zhu, W. H. Wu, and Z. Y. Qin, "Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 1, pp. 18–24, 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.016.
- [258] H. S. Yang, H. J. Kim, H. J. Park, B. J. Lee, and T. S. Hwang, "Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler-polyolefin bio-composites," *Compos. Struct.*, vol. 72, no. 4, pp. 429–437, 2006, doi: 10.1016/j.compstruct.2005.01.013.
- [259] A. Dilek K. F., Z. jin Che, and G. jun Xian, "Grafting of nano-silica onto ramie fiber for enhanced mechanical and interfacial properties of ramie/epoxy composite," *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 20, no. 9, pp. 660–674, 2019, doi: 10.1631/jzus.A1900186.
- [260] T. Yu, N. Jiang, and Y. Li, "Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 64, pp. 139–146, 2014, doi: 10.1016/j.compositesa.2014.05.008.
- [261] S. Mohanty, S. K. Verma, and S. K. Nayak, "Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 3–4, pp. 538–547, 2006, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.06.014.
- [262] L. A. Pothan, Z. Oommen, and S. Thomas, "Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, no. 2, pp. 283–293, 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(02)00254-3.
- [263] G. Chui-gen, S. Yong-ming, W. Qing-wen, and S. Chang-sheng, "Dynamic-mechanical analysis and SEM morphology of wood flour/polypropylene composites," *J. For. Res.*, vol. 17, no. 4, pp. 315–318, 2006.
- [264] L. Rajeshkumar, P. S. Kumar, M. Ramesh, M. R. Sanjay, and S. Siengchin, "Assessment of biodegradation of lignocellulosic fiber-based composites – A systematic review," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 253, no. P5, p. 127237, 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127237.
- [265] D. Czarnecka-Komorowska, K. Bryll, E. Kostecka, M. Tomasik, E. Piesowicz, and K. Gawdzińska, "The composting of PLA/HNT biodegradable composites as an eco-approach to the sustainability," *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.*, vol. 69, no. 2, pp. 1–13, 2021, doi: 10.24425/bpasts.2021.136720.
- [266] I. Dominguez-Candela, J. Gomez-Caturla, S. C. Cardona, J. Lora-García, and V. Fombuena, "Novel compatibilizers and plasticizers developed from epoxidized and maleinized chia oil in composites based on PLA and chia seed flour," *Eur. Polym. J.*, vol. 173, no. February, p. 111289, 2022, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111289.
- [267] S. A. Casarin, C. Rodriguesa, and O. Souza, "Biodegradation in Soil of the PHB/Wood Flour (80/20) and PHB/Sisal Fiber (80/20) Tubes," *Mater. Res.*, pp. 1–4, 2017, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0904.
- [268] A. Zandi, A. Zanganeh, F. Hemmati, and J. Mohammadi-Roshandeh, "Thermal and biodegradation properties of poly(lactic acid)/rice straw composites: effects of modified pulping products," *Iran. Polym. J. (English Ed.)*, vol. 28, no. 5, pp. 403–415, 2019, doi:

10.1007/s13726-019-00709-3.

- [269] R. Siakeng, M. Jawaid, M. Asim, and S. Siengchin, “Accelerated weathering and soil burial effect on biodegradability, colour and texture of coir/pineapple leaf fibres/PLA biocomposites,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 2, 2020, doi: 10.3390/polym12020458.
- [270] A. P. Mathew, K. Oksman, and M. Sain, “Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, no. 5, pp. 2014–2025, 2005, doi: 10.1002/app.21779.
- [271] R. Kumar, M. K. Yakubu, and R. D. Anandjiwala, “Biodegradation of flax fiber reinforced poly lactic acid,” *Express Polym. Lett.*, vol. 4, no. 7, pp. 423–430, 2010, doi: 10.3144/expresspolymlett.2010.53.
- [272] S. Park *et al.*, “Biodegradation behavior of acetylated lignin added polylactic acid under thermophilic composting conditions,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 253, no. P7, p. 127472, 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127472.

Doświadczenie naukowe mgr inż. Anny Czajki-Warownej

Liczba cytowań (bez autocytowań): 47; *h*-index (Scopus) = 3

Mgr inż. Anna Czajka-Warowna rozpoczęła studia I-stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej na kierunku Technologia Chemiczna w październiku 2013 roku. W lutym 2017 roku rozpoczęła studia II-stopnia na Wydziale Inżynierii Materiałowej, kierunek Inżynieria Materiałowa; specjalność: Nowoczesne Materiały Funkcjonalne. W trakcie trwania studiów I i II stopnia była aktywnym członkiem Koła Naukowego Politechniki Warszawskiej „PMArt- Koło Naukowe Zarządzania Projektami” (marzec 2015 r. – czerwiec 2018 r.). W lutym 2019 roku rozpoczęła studia III stopnia na Wydziale Inżynierii Materiałowej. W trakcie trwania studiów doktoranckich była aktywnym członkiem Wydziałowej Rady Doktorantów, Rady Doktorantów Politechniki Warszawskiej, członkiem wielu komisji wydziałowych i Senackiej Komisji ds. Etyki Zawodowej kadencji 2021/2022.

a) autorstwo i współautorstwo w artykułach naukowych:

Artykuły związane z tematyką rozprawy doktorskiej:

- 1) **Czajka, A.**; Bulski, R.; Iuliano, A.; Plichta, A.; Mizera, K.; Ryszkowska, J. *Grafted Lactic Acid Oligomers on Lignocellulosic Filler towards Biocomposites*. *Materials* (Basel) 2022, 15, doi:10.3390/ma15010314., Data publikacji: 2.01.2022, **IF = 3,623; MNiSW = 140**
- 2) Czajka, A.; Plichta, A.; Bulski, R.; Pomilovskis, R.; Iuliano, A.; Cygan, T.; Ryszkowska, J. *PLA Reinforced with Modified Chokeberry Pomace and Beetroot Pulp Fillers. Effect of Oligomeric Chain Extender on the Properties of Biocomposites*. *Polymer*. 2023, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126472>, Data publikacji: 16.02.2024, **IF = 4,6; MNiSW = 100**

Pozostałe artykuły:

- 3) Wrześniewska-Tosik, K.; Ryszkowska, J.; Mik, T.; Wesołowska, E.; Kowalewski, T.; Połczyńska, M.; Sałasińska, K.; Wasilak, D.; **Czajka, A.** *Composites of Semi-Rigid Polyurethane Foams with Keratin Fibers Derived from Poultry Feathers and Flame Retardant Additives*. *Polymers* 2020, vol. 12, nr. 12, strona: 1-25; Data publikacji: 9.12.2020, **IF = 4,231; MNiSW = 100**
- 4) Uram, K.; Leszczyńska, M.; Prociak, A.; **Czajka, A.**; Gloc, M.; Leszczyński, M.K.; Michałowski, S.; Ryszkowska, J. *Polyurethane Composite Foams Synthesized Using*

Bio-Polyols and Cellulose Filler. *Materials* 2021, 14, 3474. <https://doi.org/10.3390/ma14133474>, Data publikacji: 22.06.21, **IF = 3,623; MNiSW = 140**

- 5) Leszczyńska, M.; Ryszkowska, J.; Prządka, M.; **Czajka, A.**; Szczepkowski, L. *Kompozyty poliuretanowych pianek sztywnych i napelnaczy roślinnych*. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, t. 6, ss. 33–39, 2020
- 6) Skorupska, M.; Kulczyk, M.; Denis, P.; Grzęda, D.; **Czajka, A.**; Ryszkowska, J. *Structural Hierarchy of PA6 Macromolecules after Hydrostatic Extrusion*. *Materials* 2023, 16, 3435. <https://doi.org/10.3390/ma16093435>, Data publikacji: 28.04.2023, **IF = 3,623; MNiSW = 140**
- 7) Szewczyk-Łagodzińska, M.; Oleksiuk, D.; Kowalczyk, S.; **Czajka, A.**; Dużyńska, A.; Łapińska, A.; Ryszkowska, J.; Dziewit, P.; Janiszewski, J.; Plichta, A. 2023. „*Multifunctional Block Copolymers, Acting as Recycling Aids, by Atom Transfer Radical Polymerization*”. *Chemsuschem*, 1–16. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301232>, Data publikacji: 16.02.2024, **IF = 15,5; MNiSW = 140**

Rozdziały w monografiach:

- 8) Czajka, A., Leszczyńska, M., Bulski, R., Uram, K., Ryszkowska, J., Prociak, A., & Michałowski, S. (2021). Kompozytowe pianki poliuretanowe z dodatkiem mikrocelulozy do zastosowań termoizolacyjnych. W (red.), *Modyfikacja polimerów: stan i perspektywy w roku 2021* (s. 46–50). Wydaw. Tempo. **MNiSW = 5**

b) udział w konferencjach naukowych:

- 1) Poster pt: A. Czajka, D. Grzęda, M. Maciągowska, R. Bulski, J. Ryszkowska, „Ocena wpływu temperatury zgrzewania na wytrzymałość połączeń folii i opakowań żywności”, Seminarium Nauka-Przemysł WIM PW, Polska, Warszawa, 07.07.19
Poster pt: A. Czajka, A. Pielużek, K. Stochaj, M. Gruszkowski, J. Ryszkowska, „Ocena wpływu działania mediów spożywczych na folię wykonaną z polilaktydu (PLA)” Seminarium Nauka-Przemysł WIM PW, Polska, Warszawa, 07.07.19
- 2) Poster pt: A. Czajka, D. Grzęda, M. Maciągowska, R. Bulski, J. Ryszkowska, „Opracowanie parametrów zgrzewania biodegradowalnych folii i opakowań żywności”, XXII Profesorskie Warsztaty Naukowe, Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych, Polska, Nowy Adamów, 30.06-2.07.2019

- 3) Poster pt: A. Czajka, B. Wysocki, M. Gloc, W. Świąszkowski, "The influence of architecture and thermal treatment on crystallinity of the 3D printed polyethereetherketone (PEEK)", EMRS Fall Meating 2019, Warszawa, 16-19.09.2019
- 4) Poster pt: M. Auguścik, K. Mizera, J. Ryszkowska, A. Czajka, A. Fridrihsone, M. Kirpluks, U. Cabulis, „Analysis of nanocrystalline cellulose”, GCNPM 2019, Ryga, Łotwa, 9-11.10.2019
- 5) Poster pt: M. Leszczyńska, A. Czajka, K. Uram, J. Ryszkowska, A. Prociak; „Charakterystyka mikrocelulozy ARBOCEL® P 4000 X oraz opracowanie optymalnej metody jej dyspergowania w poliolach”; XIV Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Kierunki Modyfikacji i Zastosowań Tworzyw Polimerowych, Rdzyna, 19-21.10.2020
- 6) Poster pt: „Kompozytowe pianki poliuretanowe z dodatkiem mikrocelulozy do zastosowań termoizolacyjnych” A. Czajka, M. Leszczyńska, R. Bulski, K. Uram, J. Ryszkowska, A. Prociak, S. Michałowski; XXV Konferencja Naukowa pt: „Modyfikacja Polimerów” (MODPOL 2021); Szklarska Poręba, 6-9.09.21
 Poster pt: A. Czajka, A. Iuliano, A. Plichta, J. Ryszkowska, „Chemiczna modyfikacja wytlóków z aronii w celu zwiększenia ich hydrofobowości”; XXV Konferencja Naukowa pt: „Modyfikacja Polimerów” (MODPOL 2021); Szklarska Poręba, 6-9.09.21
- 7) Poster pt: A. Czajka; R. Bulski; A. Iuliano, A. Plichta; K. Mizera; J. Ryszkowska: „Biocomposites of chokeberry pomace grafted by Lactic Acid Oligomers” POLYMAT2022, Zabrze, Poland 17.03.2022
- 8) Prezentacja ustna: A. Czajka, R. Bulski, A. Plichta, A. Iuliano, J. Ryszkowska, „Biokompozyty z modyfikowanymi chemicznie pozostałościami przemysłu spożywczego”, XIV Konferencja Naukowo-Techniczna Ustroń 2022, Ustroń, Polska, 19-21.10.2022
- 9) Prezentacja ustna: A. Czajka, R. Bulski, A. Iuliano, A. Plichta, J. Ryszkowska, „Chemically modified lignocellulose as a polylactide filler”, BIOPOL2022, Alicante, Hiszpania, 14-16.11.2022
- 10) Prezentacja ustna: A. Czajka, R. Bulski, A. Plichta, J. Ryszkowska; „Estryfikowany napelniaz naturalny o zwiększonej adhezji do biodegradowalnej osnowy”, XXV Sympozjum “KOMPOZYTY -Teoria i praktyka”, Brenna, Polska, 31.05-2.06.2023
- 11) Udział jako słuchacz: XIII Konferencja Materiały Węglowe i Kompozyty Polimerowe, Ustroń, Polska, 23-26.11.21

c) udział w projektach badawczych:

- 1) ‘Metoda leczenia dużych ubytków tkanki kostnej u chorych onkologicznych z wykorzystaniem inżynierii tkankowej in vivo’, Instytut Technologii Elektronowej (ITE); STRATEGMED3/306888/3/NCBR/2017 Kierownik: prof. dr hab. Inż. W. Świąszkowski, **wykonawca**
- 2) ‘Development of Biobased Cryogenic Insulation Modified with Nanocrystalline Cellulose (Rozwój biomateriałów modyfikowanych nanokrystaliczną celulozą do zastosowań termoizolacyjnych w niskich temperaturach’, M-ERA.NET Joint Call 2017. Kierownik: Dr hab. Inż. Joanna Ryszkowska, prof. PW, **wykonawca**
- 3) POB PW “Chemiczna modyfikacja lignocelulozowych pozostałości z przetwórstwa roślin jednorocznych do wytwarzania materiałów przeznaczonych do wyrobu opakowań”, 504/04496/1090/45.010506, MNiSW, IDUB PW, Kierownik: Dr hab. Inż. J. Ryszkowska, prof. PW, **wykonawca**
- 4) Projekt badawczy realizowany na podstawie umowy Nr 719/2020/4900240234 na zlecenie firmy Orlen, 13.02.2021-30.12.21, Kierownik: prof. dr hab. Inż. J. Ryszkowska
- 5) „Opracowanie znacząco lepszej mieszanki kompozytowej oraz optymalizacja form do zastosowań w produktach konglomeratowych dla gospodarstw domowych”, NCBR, POIR Szybka ścieżka, kierownik: dr inż. Rafał Kozera, **wykonawca**
- 6) “Polish-Norwegian sustainable research and innovation ecosystem for improving composites’ waste management and recyclability” (“GREEN-COMP”), Norway Grants, Kierownik: dr inż. Paulina Latko-Durałek, **wykonawca**
- 7) “Multi-level Circular Process Chain for Carbon and Glass Fibre Composites” (MC4 Project), Horizon Europe, kierownik: dr inż. Rafał Kozera, **wykonawca**
- 8) Grant dydaktyczny, „Projektowanie zgodnie z zasadami cyklu życia”, MNiSW, IDUB PW, Kierownik: prof. dr hab. Inż. J. Ryszkowska, **wykonawca**
- 9) “Strengthening mazovian multifunctional composite ecosystem through a holistic approach and a strategic alliance with European leaders”, Horizon Europe, Kierownik: prof dr hab. inż. Anna Boczkowska, **wykonawca**
- 10) Young PW II – „Ekologiczna modyfikacja włókien naturalnych i ich biokompozyty na bazie bio-żywicy epoksydowej”, 504/04496/1090/45.01001, MNiSW, IDUB PW, kierownik: prof. dr hab. Inż. J. Ryszkowska, **wnioskodawca i główny wykonawca**

d) wyjazdy w celach naukowych na staże, studia, badania itp.:

- 1) Krajowy staż doktorski w celu chemicznej modyfikacji napełniaczy naturalnej z użyciem silanów, 3-16.10.2022, UAM, Poznań, Polska
- 2) Zagraniczny staż doktorski związany z tematyką badań nieniszczących, 6-17.05.2024, TU Delft, Delft, Holandia
- 3) Zagraniczne szkolenie o tematyce: „Workshop on paper writing” i „Workshop on testing”, 23-27.09.2024, TU Drezden, Drezno, Niemcy
- 4) Zagraniczny staż doktorski związany z tematyką badań nieniszczących, 07-18.10.2024, TU Delft, Delft, Holandia

e) patenty:

- 1) ‘Method of sufrace modification of a polyester composites with organosilicon compounds’, PCT/PL2023/050107, 22.12.2023

f) inne osiągnięcia:

- 1) Certyfikat Prince2® Foundation – nr certyfikatu GR656264849AC (11.10.22-11.10.25)
- 2) Laureatka **sześciu** nagród Rektora za działalność samorządową
- 3) Udział w szkoleniu: Obliczanie śladu węglowego organizacji, 01.08.2024, online
- 4) Udział w szkoleniu: program SimaPro i analiza LCA, 05 i 13.09.2024, online
- 5) Udział w szkoleniu: program SimaPro i analiza LCA, 28.02-1.03.2024, online
- 6) Udział w szkoleniu: Ślad węglowy organizacji i produktu - szkolenie wprowadzające. Analiza śladu węglowego z elementami warsztatów obliczeniowych, 26-27.09.24, online
- 7) Współorganizator konferencji i warsztatów networkingowych: "Zrównoważone Podejścia do Zielonej Transformacji w Materiałach Polimerowych", 22-23.05.2024, Kielce, Polska