

Dorota BINIAŚ¹, Weronika DRABEK²

¹ University of Bielsko-Biala, Department of Environmental Protection and Engineering, Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biala, Poland

² Graduate of the University of Bielsko-Biala, Poland

ORCID / e-mail:

¹ 0000-0002-2548-1774 / dbinias@ubb.edu.pl

Otrzymywanie i degradacja kompozytów na bazie polilaktydu i paździerzy konopnych modyfikowanych stearyną

Słowa kluczowe:

polilaktyd (PLA), paździerze konopne, kompozyty, biodegradacja

Preparation and degradation of composites based on polylactide and hemp shives modified with stearin

Keywords:

polylactide (PLA), hemp shives, composites, biodegradation

Abstract

As a result of the work carried out, composites were obtained whose matrix was polylactide (PLA) and the filler was hemp shives with the addition of stearin. Using a heating press, composites with different shares of both PLA and hemp shives were obtained. The amount of stearin was always 15% in relation to the mass of hemp shives used. Samples were prepared from the obtained composites to test the biodegradation process, which were measured and weighed. The biodegradation process was carried out in the environment, placing the appropriately prepared batches of composites in compost derived from grass. Samples were taken at monthly intervals to analyze changes in mass and thickness and morphological assessment. The degradation process of the obtained composites was carried out for 3 months. The mass of the samples after the first month of biodegradation did not change significantly, however, with the biodegradation time, the masses of the tested composite samples decrease. The thickness of composite samples after the first month of biodegradation increased in relation to the initial value, which may be caused by the adsorption of water from the substrate. However, after three months of biodegradation, a decrease in thickness was observed for all samples in comparison to the initial value. Analysis of the surface morphology of the composite samples carried out using a stereoscopic microscope and a scanning electron microscope confirmed the biodegradation process for the obtained composites. Stearin, which is a mixture of fatty acids, used as a composite modifying additive turned out to be a nutrient for microorganisms present in the compost, which accelerated the decomposition of the samples. As a result of the conducted research, it can be stated that the obtained composite has properties that support ecological processing, which is in line with the assumptions of a circular economy.

1. WSTĘP

Kompozyty, które są otrzymywane z udziałem surowców odnawialnych, odgrywają coraz większą rolę w zastępowaniu konwencjonalnych kompozytów polimerowych w różnych aplikacjach. Biokompozyt to kompozyt polimerowy, w którym przynajmniej jeden składnik jest pochodzenia biologicznego lub ulega biodegradacji. Wprowadzenie biokompozytów może przynieść wiele korzyści, takich jak zapobieganie nadmiernemu wykorzystywaniu surowców kopalnych, zrównoważona gospodarka odpadami, redukcja emisji dwutlenku węgla oraz ułatwiony proces recyklingu. Do otrzymywania biokompozytów stosuje się polimery naturalne, modyfikowane polimery naturalne oraz mieszaniny polimerów syntetycznych i naturalnych (polimery na bazie skrobi oraz celulozy), biodegradowalne polimery syntetyczne np. poli(alkohol winylowy) (PVA), poli(glikol etylenowy) (PEG), poliglikolid (PGA), polilaktyd (PLA), polikaprolakton (PCL) oraz polimery pochodzenia bakteryjnego np. „biopoliestry” [Barton i in. 2014, Gołębiewski i in. 2022, Kaczmar i in. 2006].

Ośrodek polimerowy jest istotnym elementem materiału, który łączy wszystkie składniki. Tworzy barierę przed niekorzystnymi warunkami atmosferycznymi, chroni powierzchnię włókien przed uszkodzeniami mechanicznymi oraz przenosi obciążenia między składnikami. Decyduje również o kształcie kompozytów, wyglądzie ich powierzchni, ogólnej wytrzymałości i zastosowaniu. Wybór ośrodka polimerowego jest ograniczony przez temperaturę rozkładu termicznego napelnacza. Większość naturalnych włókien wykorzystywanych do wzmacniania kompozytów jest niestabilna termicznie powyżej 200°C, czasami możliwe jest przetwarzanie ich w wyższej temperaturze przez krótki okres. Najczęściej spotykanymi termoplastami zdolnymi do przetwarzania w takich warunkach są: polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS), poli(tereftalan etylenu) (PET) i polichlorek winylu (PVC). Obecnie istniejące społeczne obawy dotyczące środowiska, zmian klimatycznych i wykorzystywania ograniczonych zasobów paliw kopalnych, motywują do poszukiwania alternatywnych materiałów wytwarzanych bez udziału produktów naftowych. Aktualne trendy w rozwoju biokompozytów koncentrują się na materiałach z biodegradowalnych poliestrów, takich jak kwas polilaktydowy (PLA) i polihydroksyalkaniany (PHA), produkowanych z odnawialnych surowców. Ze względów ekologicznych coraz częściej wykorzystuje się recyklaty jako źródło polimerów do produkcji biokompozytów, zamiast czystych surowców. Recyklaty to materiały polimerowe powstałe podczas produkcji lub przetwarzania odpadów, takich jak butelki, reklamówki, plastikowe opakowania itp. Jednakże, recyklaty zazwyczaj mają gorsze parametry w porównaniu do czystych surowców, co wpływa na jakość otrzymywanego kompozytu [Miedzianowska i in. 2018, Penczek i in. 2013, Salasinska i in. 2021].

Znaczną część na rynku kompozytów stanowią kompozyty z polilaktydem. Ze względu na jego dobre właściwości przetwórcze jest atrakcyjnym materiałem na osnowę. Zainteresowanie naturalnymi wypełniaczami związane jest z tendencją do obniżania kosztów wytwórczych oraz w związku z prowadzeniem polityki zrównoważonego rozwoju i recyklingu. Ze względu na ogólnodostępność, niską cenę, biodegradowalność włókna roślinne stanowią atrakcyjny materiał na rynku nowoczesnych materiałów kompozytowych. Najczęściej stosuje się odpady poprodukcyjne takie jak np. włókna z łodyg roślinnych. Doskonałym przykładem są włókna konopi. Są one mocne i sztywne, co stanowi podstawowy wymóg dotyczący wzmocnienia materiału kompozytowego, a jednocześnie elastyczne. Właściwości tego rodzaju włókien są porównywalne z właściwościami włókien szklanych. Stosowane jako wzmocnienia kompozytów mają szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu np. samochodowym, tekstylnym czy budowlanym [Spasówka i in. 2006, Ziąbka i Szaraniec 2010].

Celem pracy było otrzymanie kompozytów na bazie polilaktydu z dodatkiem paździerzy konopnych modyfikowanych stearyną i zbadanie procesu ich biodegradacji.

2. EKSPERYMENT

2.1. Zastosowane materiały i otrzymywanie kompozytów

Do otrzymywania kompozytów zastosowano: polilaktyd Luminy® L105 firmy Total Energies Corbion, Tajlandia, o gęstości $1,24 \text{ g/cm}^3$, 99% L – izomer, o temperaturze topnienia 175°C . Osnową kompozytu były paździerze konopne pokazane na fotografii 1 (Rys. 1), pozyskane dzięki współpracy z firmą Kombinat Konopny, Gronowo Górne. Jako dodatek modyfikujący osnowę konopną zastosowano stearynę produkcji firmy Pol-Aura Sp. z o.o., Zabrze.

Przygotowanie próbek kompozytów rozpoczęto od wykonania krążków z polilaktydu pokazanych na fotografii 2 (Rys. 2), które stanowiły matrycę wiążącą dla próbek kompozytów. Odważoną jednakową ilość granulatu PLA prasowano na prasie grzejnej Elcometer K 8400 firmy SciTeeX, w temperaturze 175°C pod naciskiem 200 kg w czasie 20 s. W ten sam sposób przygotowano wszystkie krążki PLA.



Rys. 1. Paździerze konopne – wypełnienie kompozytu.

Fig. 1. Hemp shives – composite filling.



Rys. 2. Krążek wykonany z PLA – matryca kompozytu.

Fig. 2. A disc made of PLA – composite matrix.

W kolejnym etapie przygotowania próbek dwukrotnie zmielono paździerze konopne (Rys. 3 i 4).



Rys. 3. Proces mielenia paździerz konopnych.

Fig. 3. The process of grinding hemp shives.



Rys. 4. Paździerze konopne po zmieleniu.

Fig. 4. Hemp shives after grinding.

Zawartość wilgoci w zmielonych paździerzach konopnych wyznaczono za pomocą suszarki laboratoryjnej, w której suszono je do stałej masy w 100°C . Wyznaczona zawartość wilgoci w paździerzach konopnych wynosiła około 10%. Dodatkiem modyfikującym kompozyty była stearyna, która powinna zwiększyć adhezję paździerz do PLA, a jej ilość wynosiła 15% w stosunku do ilości zastosowanych paździerz konopnych.

Kompozyty otrzymywano, umieszczając krążek PLA na foli aluminiowej, a następnie przesiewano przez sito odpowiednią ilość paździerzy konopnych i przykrywano drugim krążkiem PLA. Tak przygotowane warstwy składników umieszczono w prasie grzejnej w temperaturze 175°C pod naciskiem 1000 kg w czasie 30 s. Próbkę przygotowano zgodnie z Tabelą 1 zamieszczoną poniżej.

Tab. 1. Ilość i rodzaj poszczególnych składników zastosowanych do otrzymywania kompozytów.

Table 1. Quantity and type of individual components used to obtain composites.

Numer próbki	Ilość PLA [%]	Ilość paździerzy [%]	Ilość stearyny [%]*
0	100	0	0
1	50	50	15
2	67	33	15
3	60	40	15
4	43	57	15
5	33	67	15
6	50	50	0

Objaśnienie: *zawartość stearyny przyjęto 15% w stosunku do masy paździerzy.

Na Rysunku 5 zamieszczono przykładowy otrzymany krążek kompozytowy.



Rys. 5. Kompozyt otrzymany w wyniku prasowania.

Fig. 5. Composite obtained as a result of pressing.

Z każdego krążka kompozytu wycięto po 3 próbki. Próbkę zostały odpowiednio oznakowane i umieszczone w specjalnie przygotowanych siatkach (Rys. 6), umożliwiającym dostęp powietrza, wilgoci oraz mikroorganizmów. Dodatkowo próbki umieszczono pionowo w kartonie, którego dno wyłożono kompostem (Rys. 7). Tak przygotowane próbki zakopano na głębokości 30 cm pod ziemią i zasypano kompostem pochodzącym z trawy. Utrzymanie odpowiedniej wilgoci było możliwe dzięki naturalnym warunkom pogodowym. Co miesiąc wyjmowano partię próbek do analizy.



Rys. 6. Przygotowane próbki do procesu biodegradacji.

Fig. 6. Samples prepared for the biodegradation process.



Rys. 7. Próbkę umieszczone w kartonie.

Fig. 7. Samples placed in a cardboard box.

2.2. Metodyka badań

Do wykonania kompozytów wykorzystano prasę grzejną Elcometer K 8400 firmy SciTeeX, Polska. Badania morfologii powierzchni otrzymanych kompozytów przeprowadzono za pomocą mikroskopu stereoskopowego (PZMO, Warszawa) wyposażonego w kamerę CCD ARTCAM (Olympus).

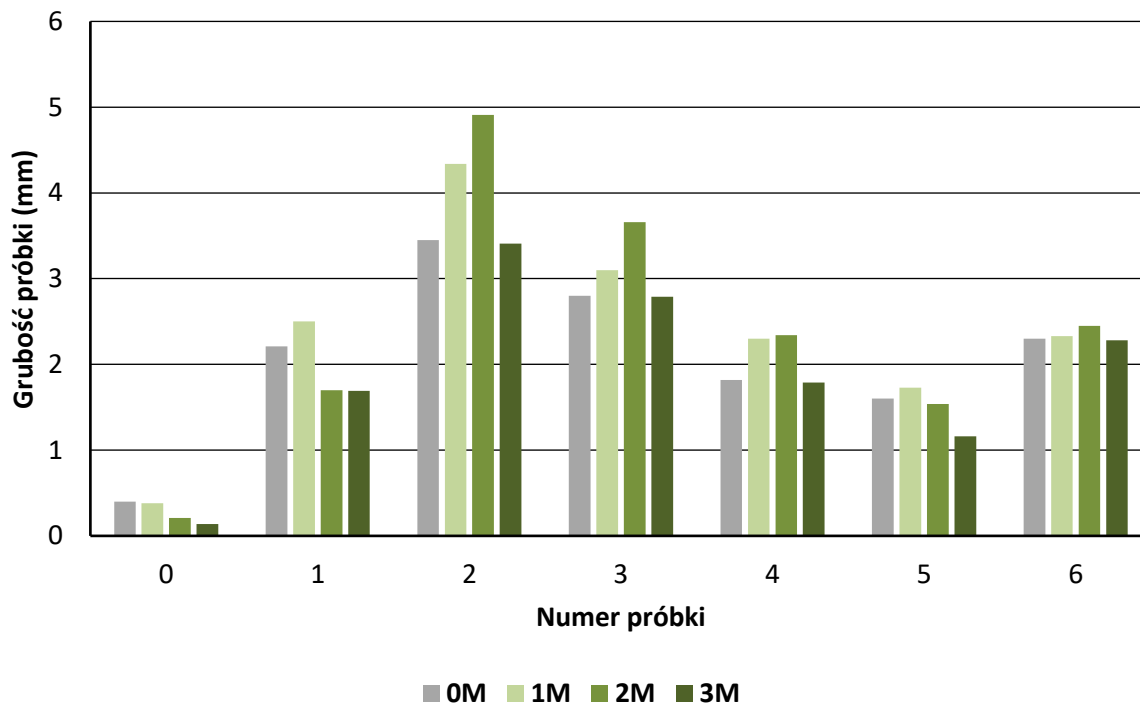
Morfologia powierzchni kompozytów została zbadana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM 5500 LV (Tokyo, Japan). Mikroskop pracował w trybie elektronów wstecznie rozproszonych przy napięciu przyspieszającym 10 kV. Obserwacje próbek z kompozytów przeprowadzono przy powiększeniu 100x.

Dla otrzymanych kompozytów wyznaczono grubość przed i po kolejnych etapach procesu biodegradacji za pomocą suwmiarki elektronicznej.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Wszystkie próbki oznaczono odpowiednio: 0÷6 – 0M – próbki kontrolne, 0÷6 – 1M – próbki po pierwszym miesiącu biodegradacji, 0÷6 – 2M – próbki pod drugim miesiącu biodegradacji oraz 0÷6 – 3M – próbki po trzecim miesiącu biodegradacji.

Poniżej zamieszczono wyniki pomiaru grubości kompozytów przed i po kolejnych miesiącach procesu biodegradacji (Rys. 8).

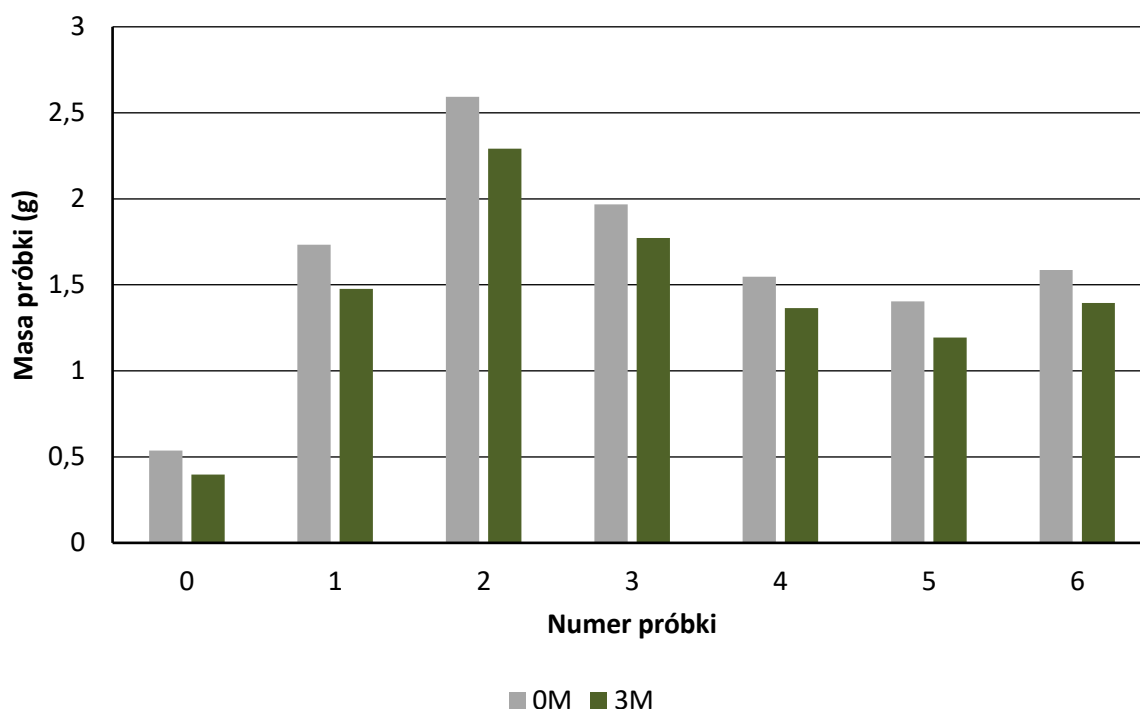


Rys. 8. Wyniki grubości kompozytów na poszczególnych etapach biodegradacji.

Fig. 8. Composite thickness results at individual stages of biodegradation.

Na podstawie analizy pomiaru grubości wszystkich otrzymanych próbek kompozytowych można stwierdzić, że po pierwszym miesiącu biodegradacji próbki charakteryzowały się większą grubością w porównaniu do próbek wyjściowych. Może to być spowodowane zaadsorbowaniem wody przez próbki w efekcie opadów atmosferycznych. W kolejnych miesiącach procesu biodegradacji obserwowano spadek grubości dla wszystkich próbek kompozytów w porównaniu do wyjściowych wartości, co potwierdza postępujący proces biodegradacji kompozytów.

Poniżej zamieszczono przykładowe wyniki pomiaru masy kompozytów – wyjściowej oraz po trzech miesiącach procesu biodegradacji (Rys. 9).



Rys. 9. Wyniki masy kompozytów na poszczególnych etapach biodegradacji.

Fig. 9. Mass results of composites at individual stages of biodegradation.

Analiza wyników zmiany masy oraz grubości w czasie biodegradacji biokompozytu wytworzonego z polilaktydu, paździerzy konopnych oraz stearyny pozwoliła stwierdzić, że biodegradacja zachodzi w przewidywany sposób.

Poniżej zamieszczono przykładowe zdjęcia uzyskane za pomocą mikroskopu stereoskopowego (Rys. 10-13) uzyskane dla próbki oznaczonej jako 1 (50% PLA, 50% paździerzy konopnych, 15% stearyny w stosunku do ilości paździerzy) w kolejnych etapach biodegradacji.



Rys. 10. Zdjęcie próbki oznaczonej numerem 1 – 0M (próbka wyjściowa).

Fig. 10. Photo of the sample marked with number 1 – 0M (initial sample).



Rys. 11. Zdjęcie próbki oznaczonej numerem 1 – 1M (próbka po pierwszym miesiącu biodegradacji).

Fig. 11. Photo of the sample marked with number 1 – 1M (sample after the first month of biodegradation).



Rys. 12. Zdjęcie próbki oznaczonej numerem 1 – 2M (próbka po drugim miesiącu biodegradacji).

Fig. 12. Photo of the sample marked with number 1 – 2M (sample after the second month of biodegradation).



Rys. 13. Zdjęcie próbki oznaczonej numerem 1 – 3M (próbka po trzecim miesiącu biodegradacji).

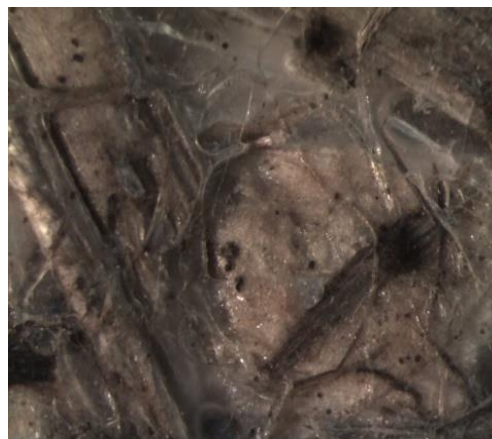
Fig. 13. Photo of the sample marked with number 1 – 3M (sample after the third month of biodegradation).

W celu oceny wpływu dodatku stearyny na postępujący w czasie proces biodegradacji poniżej zamieszczono zdjęcia (Rys. 14-17) uzyskane za pomocą mikroskopu stereoskopowego dla próbki oznaczonej numerem 6 bez dodatku stearyny (50% PLA, 50% paździerzy konopnych) w kolejnych etapach biodegradacji.



Rys. 14. Zdjęcie próbki oznaczonej numerem 6 – 0M (próbka wyjściowa).

Fig. 14. Photo of the sample marked with number 6 – 0M (initial sample).



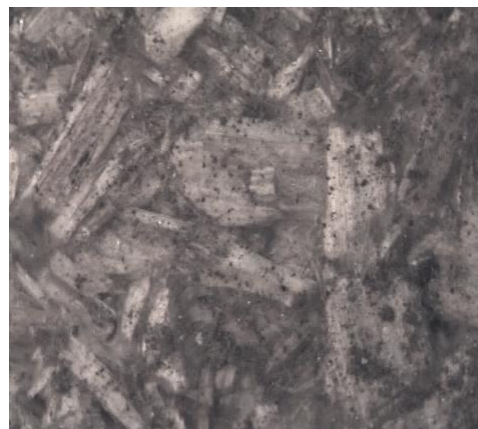
Rys. 15. Zdjęcie próbki oznaczonej numerem 6 – 1M (próbka po pierwszym miesiącu biodegradacji).

Fig. 15. Photo of the sample marked with number 6 – 1M (sample after the first month of biodegradation).



Rys. 16. Zdjęcie próbki oznaczonej numerem 6 – 2M (próbka po drugim miesiącu biodegradacji).

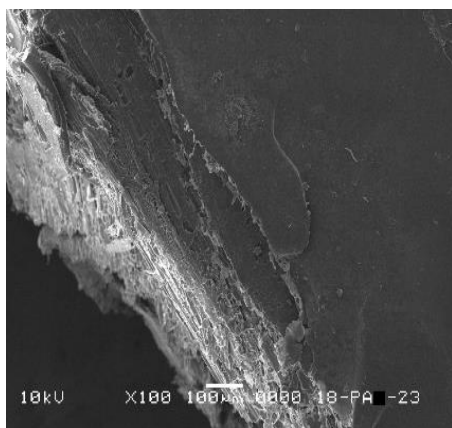
Fig. 16. Photo of the sample marked with number 6 – 2M (sample after the second month of biodegradation).



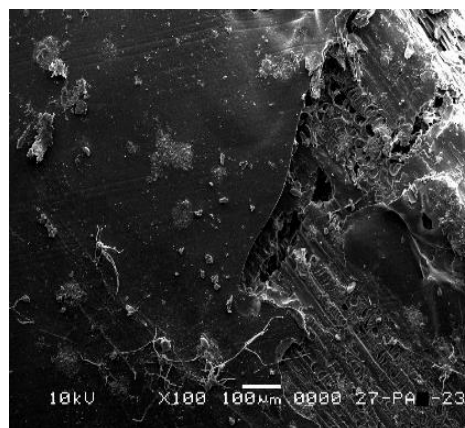
Rys. 17. Zdjęcie próbki oznaczonej numerem 6 – 3M (próbka po trzecim miesiącu biodegradacji).

Fig. 17. Photo of the sample marked with number 6 – 3M (sample after the third month of biodegradation).

Poniżej zamieszczono przykładowe zdjęcia uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego SEM (Rys. 18-21) uzyskane dla próbki oznaczonej jako 1 (50% PLA, 50% paździerzy konopnych, 15% stearyny w stosunku do ilości paździerzy) w kolejnych etapach biodegradacji.



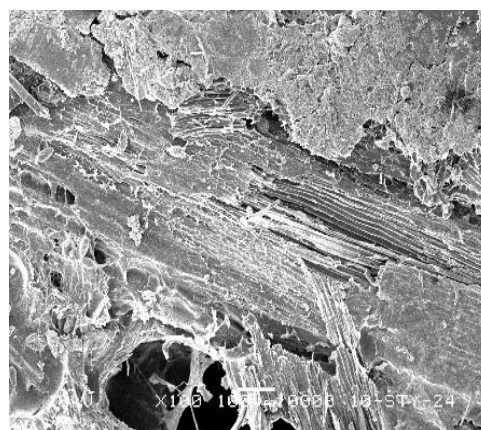
Rys. 18. Zdjęcie SEM próbki oznaczonej numerem 1 – 0M (próbka wyjściowa).
Fig. 18. SEM photo of the sample marked with number 1 – 0M (initial sample).



Rys. 19. Zdjęcie SEM próbki oznaczonej numerem 1 – 1M (próbka po pierwszym miesiącu biodegradacji).
Fig. 19. SEM photo of the sample marked with number 1 – 1M (sample after the first month of biodegradation).



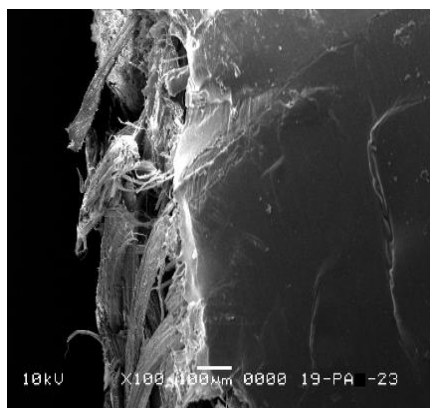
Rys. 20. Zdjęcie SEM próbki oznaczonej numerem 1 – 2M (próbka po drugim miesiącu biodegradacji).
Fig. 20. SEM photo of the sample marked with number 1 – 2M (sample after the second month of biodegradation).



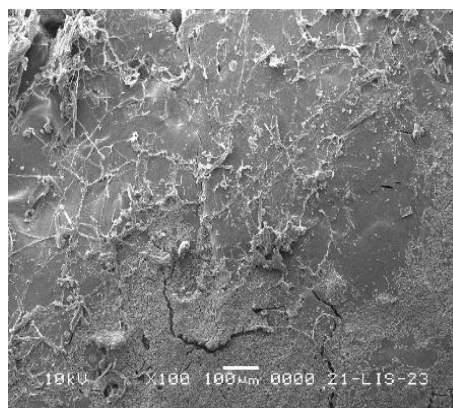
Rys. 21. Zdjęcie SEM próbki oznaczonej numerem 1 – 3M (próbka po trzecim miesiącu biodegradacji).
Fig. 21. SEM photo of the sample marked with number 1 – 3M (sample after the third month of biodegradation).

Analiza morfologii powierzchni dla przykładowej próbki 1 na podstawie zdjęć otrzymanych za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej SEM wskazuje na zachodzące procesy biodegradacji, w trakcie których kompozyt uległ znacznemu rozkładowi. Zauważalny jest postępujący rozkład matrycy polimerowej, a kompozyty stają się porowate i pokryte materia organiczną.

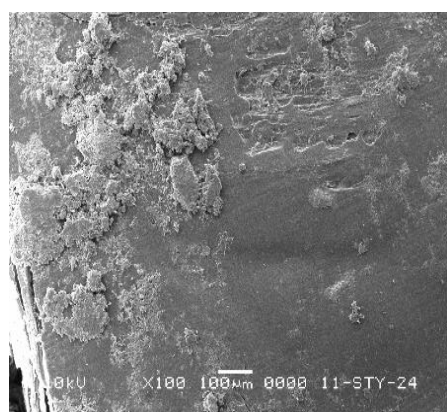
Poniżej zamieszczono przykładowe zdjęcia (Rys. 22-25) uzyskane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego SEM dla próbki oznaczonej numerem 6 bez dodatku stearyny (50% PLA, 50% paździerzy konopnych) do oceny wpływu dodatku stearyny na postępujący w czasie proces biodegradacji w kolejnych etapach biodegradacji.



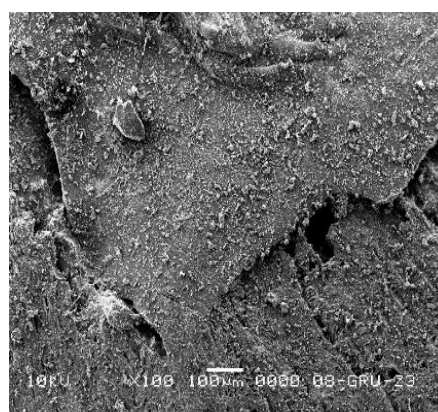
Rys. 22. Zdjęcie SEM próbki oznaczonej numerem 6 – 0M (próbka wyjściowa).
Fig. 22. SEM photo of the sample marked with number 6 – 0M (initial sample).



Rys. 23. Zdjęcie SEM próbki oznaczonej numerem 6 – 1M (próbka po pierwszym miesiącu biodegradacji).
Fig. 23. SEM photo of the sample marked with number 6 – 1M (sample after the first month of biodegradation).



Rys. 24. Zdjęcie SEM próbki oznaczonej numerem 6 – 2M (próbka po drugim miesiącu biodegradacji).
Fig. 24. SEM photo of the sample marked with number 6 – 2M (sample after the second month of biodegradation).



Rys. 25. Zdjęcie SEM próbki oznaczonej numerem 6 – 3M (próbka po trzecim miesiącu biodegradacji).
Fig. 25. SEM photo of the sample marked with number 6 – 3M (sample after the third month of biodegradation).

W wyniku analizy zdjęć SEM uzyskanych dla próbki oznaczonej numerem 6 można zaobserwować, że kompozyt uzyskany bez dodatku stearyny w mniejszym stopniu niż pozostałe próbki ulegał procesowi biodegradacji. Prawdopodobnie jest to spowodowane brakiem dodatku stearyny do modyfikacji paździerzy konopnych tego kompozytu. Dodatek stearyny z jednej strony hydrofobizuje paździerz, co wpływa na ich adhezję z PLA, a jednocześnie jako kwasy tłuszczowe stanowi może pożywkę dla mikroorganizmów, przyspieszając procesy gnilne. Widoczne zmiany na powierzchni kompozytu oraz ubytki w osnowie polimerowej świadczą o przebiegającej biodegradacji oraz licznych śladach obecności mikroorganizmów na powierzchni próbki. Kompozyt sprzyjał rozwojowi mikroorganizmów, co powinno sprzyjać również wegetacji roślin na podłożach zawierających odpady poużytkowe z zastosowaniem badanych kompozytów.

4. WNIOSKI

1. Odpowiedni dobór osnowy oraz napelnacza umożliwił otrzymanie trwałych mechanicznie kompozytów na bazie polilaktydu i paździerzy konopnych z dodatkiem stearyny.
2. Wszystkie uzyskane kompozyty uległy częściowej degradacji w badanym okresie czasu.
3. Dodatek stearyny do kompozytów w znaczący sposób wpłynął na trwałość mechaniczną kompozytów oraz na przyspieszenie procesu biodegradacji.
4. Otrzymany kompozyt na bazie polilaktydu i paździerzy konopnych z dodatkiem stearyny spełnia założenia gospodarki o obiegu zamkniętym.

5. PODSUMOWANIE

Proces biodegradacji kompozytów na bazie polilaktydu z dodatkiem paździerzy konopnych modyfikowanych stearyną przeprowadzono w gruncie, umieszczając odpowiednio przygotowanie partie kompozytów w kompoście pochodzącym z trawy. Badania biodegradacji kompozytów prowadzono przez 3 miesiące.

Analiza wyników zmiany masy oraz grubości w czasie biodegradacji biokompozytu wytworzonego z polilaktydu, paździerzy konopnych oraz stearyny pozwoliła stwierdzić, że biodegradacja zachodzi w przewidywany sposób.

Analiza morfologii powierzchni próbek kompozytowych przeprowadzona przy zastosowaniu mikroskopu stereoskopowego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego SEM potwierdziła zachodzący proces biodegradacji dla otrzymanych kompozytów.

Dla oceny wpływu dodatku stearyny do próbek kompozytów wykonano próbkę kontrolną oznaczoną numerem 6 bez stearyny. Stwierdzono, że zastosowany dodatek stearyny do próbek kompozytów wpływał na szybszy proces ich biodegradacji. Prawdopodobnie zastosowana stearyna, która jest mieszaniną kwasów tłuszczowych, jest pożywką dla obecnych w kompoście mikroorganizmów, które przyspieszały przebieg rozkładu próbek z dodatkiem stearyny.

Na podstawie badań można stwierdzić, że otrzymany kompozyt ma właściwości sprzyjające ekologicznemu przetwórstwu, które jest zgodne z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym. Biotworzywa są jednak wciąż na wczesnym etapie rozwoju (zajmują niewielką niszę rynkową), który będzie związany z udoskonaleniem właściwości i poprawą możliwości przetwórczych.

LITERATURA

- Barton J., Niemczyk A., Czaja K., Korach Ł., Sacher-Majewska B. 2014. Kompozyty, biokompozyty i nanokompozyty polimerowe. Otrzymywanie, skład, właściwości i kierunki zastosowań. *CHEMIK*, 68, 4, 280–287.
- Gołębiowski J., Gibas E., Malinowski R. 2022. Selected biodegradable polymers – preparation, properties, applications. *Polimery*, 53, 11-12, 799–807.
- Kaczmar J.W., Pach J., Kozłowski R. 2006. Wykorzystanie włókien naturalnych jako napelnaczy kompozytów polimerowych. *Polimery*, 51, 10, 722–726.
- Miedzianowska J., Masłowski M., Strzelec K. 2018. Kompozyty polimerowe zawierające włókna roślinne – czynniki wpływające na wytrzymałość mechaniczną. *Technologia i Jakość Wytwarzania*, 63, 45–54.
- Penczek S., Pretula J., Lewiński P. 2013. Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne. *Polimery*, 58, 11-12, 833–958.
- Salasinska K., Polka M., Gloc M., Ryszkowska J. 2021. Natural fiber composites: the effect of the kind and content of filler on the dimensional and fire stability of polyolefin-based composites. *Polimery*, 61, 4, 255–265.
- Spasówka E., Rudnik E., Kijeński J. 2006. Biodegradowalne nanokompozyty polimerowe. *Polimery*, 51, 617–626.
- Ziąbka M., Szaraniec B. 2010. Kompozyty polimerowe z dodatkiem włókien naturalnych. *Kompozyty*, 10, 2, 138–142.