

STANISŁAW KUCIEL^{1)*}, ANETA LIBER-KNEĆ^{1)*}, STANISŁAW ZAJCHOWSKI²⁾

Biokompozyty na osnowie termoplastycznej skrobi lub mieszaniny polilaktydu ze skrobią napełniane włóknami naturalnymi

Streszczenie — Wytworzono kompozyty polimerowe nowej generacji na osnowie termoplastycznej skrobi kukurydzianej (BGS) lub ziemniaczanej (S2 i S3) albo mieszaniny polilaktydu ze skrobią (GBR), z napełniaczami naturalnymi (mączką drzewną bądź włóknami kenafu), przetwarzalne metodą wtryskiwania. Scharakteryzowano (metodą SEM) stopień homogenizacji biokompozytów oraz chłonność wody w funkcji czasu moczenia w niej. Oceniono podstawowe statyczne i dynamiczne właściwości mechaniczne jak również przetwórcze omawianych materiałów a także zbadano wpływ temperatury i czasu moczenia w wodzie (do 90 dni) na ich cechy wytrzymałościowe. Stwierdzono, że biokompozyty wykazują duży moduł sprężystości i dobrą odporność na działanie długotrwałych obciążeń, co wskazuje na możliwość ich zastosowania na wyroby techniczne.

Słowa kluczowe: biokompozyty, skrobia, polilaktyd, mączka drzewna, włókna kenafu, chłonność wody, właściwości mechaniczne.

BIOCOMPOSITES BASED ON THERMOPLASTIC STARCH OR POLYLACTIDE/STARCH BLENDS AS THE MATRICES FILLED WITH NATURAL FIBERS

Summary — The polymer composites of new generation, consisting of thermoplastic corn starch (BGS) or potato starch (S2 and S3) or blend of polylactide with starch (GBR) filled with natural fillers (wood flour or kenaf fibers, Table 1), for injection molding processing, were prepared. The degree of homogenization of biocomposite was characterized by SEM method (Fig. 1—4). Water absorption versus soaking time (Fig. 5, 6) was also determined. The basic static and dynamic mechanical properties and processing properties of the materials discussed were evaluated. The effects of temperature and soaking time (in water) up to 90 days on the strength properties were studied as well (Table 2, Fig. 7—12). It was found that biocomposites showed high modulus of elasticity and good resistance to long-term loading, pointing to possibility of their applications as technical products.

Key words: biocomposites, starch, polylactide, wood flour, kenaf fibers, water absorption, mechanical properties.

BIOPOLIMERY — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA, SPOSOBY WYTWARZANIA I MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA

Światowe zużycie polimerów biodegradowalnych w przemyśle opakowań (przede wszystkim spożywczych) w 2006 roku wyniosło 43 000 ton, przy czym znaczny udział w tym rynku — ok. 40 % — przypada na polilaktyd. Głównymi producentami polimerów biodegradowalnych są: Nature Works LLC (USA) oraz (działające na terenie Europy) BSF i Novamont. Produkcja polimerów biodegradowalnych stanowi jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi przemysłu agrochemicznego w krajach Ameryki i Europy oraz w Japonii [1—3]. Zmiany regulacji prawnych promujące pozyskiwanie biopolimerów z surowców odnawialnych spowo-

dowały szybki wzrost ich produkcji, która w roku 2010 ma osiągnąć poziom 1 mln ton, a w roku 2020 przekroczyć 5 mln ton. Francja, w lutym 2007 roku, zaproponowała nowe rozwiązania prawne, które w ciągu kilku lat zakazałyby stosowania polimerów innych niż biodegradowalne w przemyśle.

Wyróżnia się dwa główne typy biopolimerów, mianowicie: tzw. biopolimery naturalne występujące w organizmach żywych i przez nie produkowane oraz tzw. biopolimery sztuczne powstające w wyniku polimeryzacji substancji pochodzących ze źródeł odnawialnych. Do biopolimerów naturalnych zalicza się węglowodory i proteiny [przykładem są tu polisacharydy (celuloza, skrobia, pektyna, chityna) i białka (jedwab, kolagen, żelatyna)], ligniny oraz kauczuki. Natomiast spośród substancji produkowanych przez organizmy żywe (np. przez bakterie w ich własnych komórkach) można wymienić polihydroksykwasy [PHB — poli(kwas masłowy), PHV — poli(kwas walerianowy), PLA — poli(kwas mlekowy) i PGA — poli(kwas glikolowy)].

Biopolimery sztuczne to najczęściej poliestry alifatyczne tworzone z monomerów PHB, PGA, PLA lub

¹⁾ Politechnika Krakowska, Katedra Mechaniki Doświadczalnej i Biomechaniki, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków.

²⁾ Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, ul. Ks. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: stask@mech.pk.edu.pl, aliber@pk.edu.pl

PHV. Sztucznymi biopolimerami są także wszystkie inne „tradycyjne” związki wielkocząsteczkowe wytwarzane przez przemysł petrochemiczny, m.in. z bioetanolu (np. biopolietylen) lub z polimerów petrochemicznych po dodaniu do nich środków degradujących w celu uzyskania biodegradowalności [4, 5].

Obecnie wykorzystuje się dwie podstawowe technologie otrzymywania biopolimerów: „technikę ułamkowo-fragmentaryczną” i „technologię enzymatyczną”. Metoda fragmentaryczna ma na celu rozłożenie produktów rolnych i drewna na poszczególne składniki (np. na celulozę i ligninę) przy użyciu technik fizykochemicznych. Technologia enzymatyczna natomiast wykorzystuje enzymy — hydrolazy, które rozkładają np. skrobię do glukozy. Są to technologie całkowicie odrębne, mimo to jednak stosuje się je łącznie zwiększając tym samym diametralnie sumaryczną wydajność procesu. Dzięki wykorzystaniu procesów fizycznych i chemicznych a także biotechnologii oczyszczony, podstawowy surowiec można przekształcić w ogromną liczbę złożonych produktów. Z łatwo dostępnych naturalnych polimerów, takich jak skrobia lub celuloza, otrzymuje się materiały używane przez człowieka w życiu codziennym [1, 6]. Należy przy tym podkreślić, że właściwości mechaniczne termoplastycznych biopolimerów produkowanych ze skrobi bądź innych wielocukrów są często lepsze niż z używanych dotychczas ich syntetycznych odpowiedników. Ponadto, można je przetwarzać za pomocą tradycyjnych wtryskarek, rozdmuchiwarek, maszyn do termoformowania albo wytłaczarek, w warunkach niższych wartości temperatury przetwórstwa (140—190 °C) i niższego ciśnienia, co ogranicza zużycie energii, a nie zmienia wydajności produkcji [1].

Dzięki uruchomieniu nowych linii produkcyjnych o dużej wydajności ceny niektórych rodzajów polilaktydów oraz skrobi termoplastycznej osiągnęły obecnie poziom 1—2 euro za kilogram. Umożliwia to wykorzystanie tych biopolimerów do produkcji już nie tylko opakowań spożywczych, ale także całego szeregu wyrobów technicznych.

Skrobię termoplastyczną otrzymuje się zazwyczaj z nasion zbóż (kukurydzy, pszenicy i ryżu), bulw (ziemniaków) i korzeni (tapioka). Skrobia pochodząca z różnych źródeł jest chemicznie podobna, a jej właściwości zależą od udziału dwóch składowych węglowodanów — amylozy i amylopektyny [7].

Mączka drzewna jako napełniacz była dotychczas używana do wytwarzania kompozytów na podstawie poliolefin lub poli(chloroku winylu). Badano zależności właściwości takich kompozytów od różnych czynników (np. rodzaju, ilości i parametrów geometrycznych napełniacza), możliwości wykorzystania maleinowanego polipropylenu jako kompatybilizatora, oddziaływanie wody na wytrzymałość mechaniczną i zmęczeniową oraz wpływ mikroorganizmów i warunków starzenia na trwałość produktów [3, 8—10].

Kawashima z laboratorium NEC dodawał włókna kenafu (20 %) do polilaktynu i odnotował wzrost odporności termicznej oraz modułu przy zginaniu z 4,5 do 7,6 GPa [1].

Istnieje wiele publikacji dotyczących wytwarzania różnego rodzaju biopolimerów, zwłaszcza polilaktydów, ich właściwości oraz możliwości zastosowania zarówno w technice, jak i np. w medycynie [1, 11]. Błędzki i Jaśkiewicz badali wpływ rodzaju wzmocnienia włóknistego [regenerowanej celulozy i włókien bananowca (abaki)] na właściwości mechaniczne biokompozytów z osnową z polilaktynu. Wykazali oni, iż dodatek włóknistego wzmocnienia powoduje wzrost sztywności, wytrzymałości oraz udarności badanych kompozytów, a najkorzystniejszy udział włókien wynosi 30 %.

Na świecie tematyka biokompozytów jest podejmowana często, szczególnie w aspekcie wytwarzania przyjaznych dla środowiska materiałów odnawialnych.

Celem naszej pracy była ocena stopnia homogenizacji, efektu zwiększenia sztywności, podstawowych właściwości mechanicznych i przetwórczych a także chłonności wody biokompozytów w zależności od rodzaju osnowy (termoplastycznej skrobi bądź jej mieszaniny z polilaktynem) oraz od rodzaju i ilości napełniacza (mączki drzewnej lub kenafu).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań wybrano trzy rodzaje naturalnych i biodegradowalnych polimerów:

— Termoplastyczną skrobię (BGS) Bioplast GS 2189 otrzymaną z kukurydzy, produkt niemieckiej firmy BIOTEC Biologische Naturverpackungen GmbH & Co.

Bioplast to nowy, całkowicie biodegradowalny termoformowalny materiał bardzo dobrze przetwarzalny metodą wtryskiwania, nadający się również do wytłaczania różnego rodzaju folii. Może być barwiony i stosowany na opakowania mające kontakt z żywnością. Okres degradacji Bioplastu jest bardzo krótki wynosi bowiem ok. 6 miesięcy. Wymiary cząstek 2—3 mm, gęstość 1,2—1,4 g/cm³, wskaźnik płynięcia 15—40 g/10 min, zawartość wody <0,2 %, przepuszczalność tlenu 40—60 cm³/(m²d).

— Polilaktyn PLC BOR-P-680Z (z dodatkiem ok. 20 % mas. skrobi, GBR), produkt chińskiej firmy Shenzhen Greenplast Co. Jest to nowy termoplastyczny, w pełni biodegradowalny i przyjazny dla środowiska polimer. Do jego produkcji wykorzystuje się specjalnie modyfikowaną mieszaninę kwasu mlekowego i skrobi (kwas mlekowy + modyfikowana skrobia >80 %, proszek nieorganiczny <15 %, dodatki <5 %). Połączenie dwóch organicznych składników sprawia, że ulega on degradacji po krótkim czasie użytkowania. Wskaźnik płynięcia >3 g/10 min, zawartość wody <0,5 %, gęstość <1,1 g/cm³.

— Skrobia ziemniaczana typu Solanyl® BP blend 20F (S2) lub Solanyl® BP blend 30F (S3) o mniejszej zawartości plastyfikatora; produkty niemieckiej firmy Rodenburg Biopolymers B.V.

Napełniaczami były: mączka drzewna CB 120 (M) produkt niemieckiej firmy J. Rettenmaier & Söhne GmbH Co. oraz włókna kenafu (K), produkt włoskiej firmy Kenaf Eco Fibers [2].

Mączka drzewna wytwarzana z drewna sosnowego odznacza się strukturą włóknistą, wymiary jej cząstek mieszczą się w przedziale 70–150 µm, pozostałość po prażeniu wynosi 0,5 %, wartość pH 5,5, ciężar nasypowy 100–145 g/l, wilgotność ≤6 %.

Włókna kenafu uzyskiwano z niezdrewniałej kory (skóry) łądy kenafu; po rozdrobnieniu w młynku laboratoryjnym firmy Retsch miały one średnią długość 200–300 µm i średnicę 40–50 µm.

Przygotowanie kompozytów

Kompozyty w postaci granulatu otrzymywano w wyniku zmieszania określonych udziałów biopolimeru i mączki drzewnej (CB 120 z apreturą producenta i z dodatkiem maleinowanego polipropylenu) lub kenafu za pomocą dwuślimakowej wylączarki w Zakładach Azotowych SA w Tarnowie. Dwuślimakowa wylączarka z dozownikiem grawimetrycznym umożliwiała dokładne wymieszanie polimeru z napełniaczem, nie używano zatem środków zwiększających mieszalność ani kompatybilizatorów. Wartości temperatury w dwóch strefach cylindra wynosiły 80 i 120 °C a temperatura głowicy — 145 °C (Bioplast), bądź, odpowiednio, 80 i 110 °C, temperatura głowicy 125 °C (polilaktyd i Solanyl). Szybkość obrotowa ślimaka — 32 obr./min, średni czas przebywania tworzywa w wylączarce — 30 s, ciśnienie w głowicy — 15 MPa.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki w kształcie wiosełek wytworzono metodą wtryskiwania zgranulowanych kompozytów wg PN-EN ISO 294-1:2002 w następujących warunkach:

temperatura wtrysku 150 °C (Bioplast), 130 °C (polilaktyd) lub 170 °C (Solanyl), temperatura formy 50 °C lub 30 °C (Solanyl), ciśnienie wtrysku 80 MPa, czas cyklu 40 s [w tym czas chłodzenia 15 s lub 20 s (Solanyl)]. W tabeli 1 przedstawiono oznaczenia i rodzaje wytworzonych kompozytów.

Metody badań

— W celu oceny stopnia homogenizacji składników kompozytu wykonano zdjęcia (SEM) mikrostruktury przełomów próbek suchych lub moczonych (3 miesiące w wodzie) przy użyciu mikroskopu skaningowego JOEL JSN5510LV z zapisem cyfrowym. Przełomy uzyskiwano w wyniku łamania próbek w temp. -196 °C (ciekły N₂).

— Chłonność wody oznaczano wg PN-81/C-89032 na podstawie pomiaru masy próbek w postaci wtryskiwanych beleczek o wymiarach 4 × 10 × 100 mm.

— Wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości i odkształcenie przy zerwaniu w warunkach statycznych określano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy Instron wg PN-EN ISO 527-1. Pomiary prowadzono w warunkach trzech wartości temperatury: 23 °C, 40 °C i 60 °C. Próbki w postaci wiosełek ogrzewano w komorze do badań termicznych w ciągu jednej godziny, a następnie wkładano je do komory termicznej maszyny wytrzymałościowej.

— Badania dynamicznych właściwości mechanicznych (obciążenia zmienne w czasie) realizowano z wymuszeniem dynamicznym, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron typ 8511.20, podczas 20 000 cykli „obciążenia—odciążenia”, z częstotliwością 5 Hz. Poziomą siłę wymuszającą zmieniał się cyklicznie w przedziale 0,1–0,7 kN. Co setną pętlę histerezy mechanicznej zapisywano do pliku w układzie siła—wydłużenie próbki i następnie za pomocą specjalnie do tego celu napisanego programu komputerowego dla każdej zarejestrowanej pętli histerezy mechanicznej obliczano moduł sprężystości (sieczny), energię mechaniczną rozproszoną w każdym cyklu oraz średnią wartość odkształcenia [9].

— Temperaturę mięknięcia wg Vicata określano aparatem firmy Ceast, w łaźni olejowej, zgodnie z PN-EN ISO 306:2002 (U).

T a b e l a 1. Symbole i składy próbek kompozytów

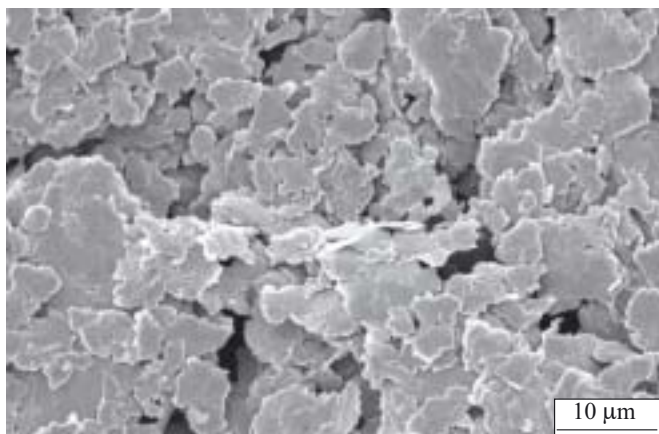
T a b l e 1. Symbols and compositions of the composites

Symbol próbki	Rodzaj biopolimeru	Rodzaj i udział masowy napełniacza, %
BGS 15 BGS 25	termoplastyczna skrobia	mączka drzewna, 15 mączka drzewna, 25
GBR 15 GBR 25	mieszanina polilaktydu z 20 % mas. skrobi	mączka drzewna, 15 mączka drzewna, 25
S225M S225K S325M S325K	skrobia ziemniaczana	mączka drzewna, 25 kenaf, 25 mączka drzewna, 25 kenaf, 25

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

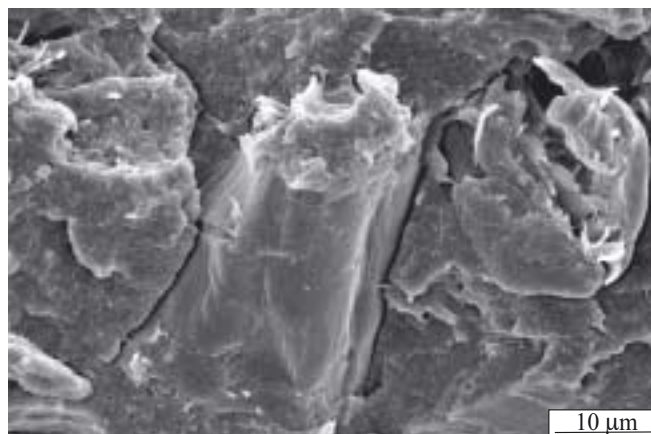
Mikrostruktura biokompozytów

Na zdjęciach SEM próbek termoplastycznej skrobi BGS są widoczne charakterystyczne dla tego typu polimerów ugrupowania w kształcie „wysp” (rys. 1). Na obrazie przełomu polimeru GBR (mieszanki 80 % PLA i 20 % termoplastycznej skrobi, rys. 2) obserwujemy dobrze rozproszone, małe (średnicy ok. 1 µm) cząstki skrobi na tle polilaktydu.



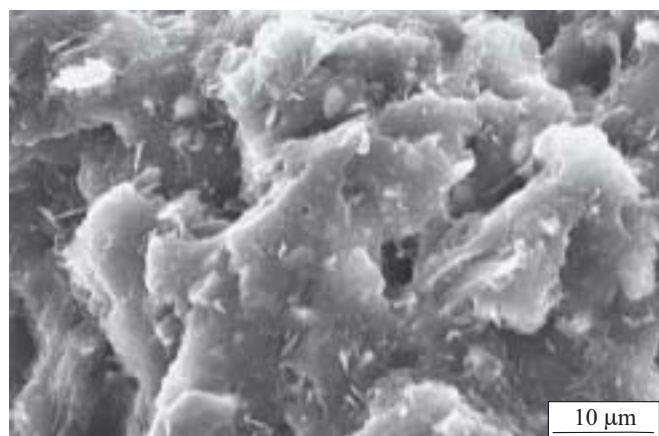
Rys. 1. Obraz SEM przełomu termoplastycznej skrobi BGS w temperaturze otoczenia

Fig. 1. SEM image of thermoplastic BGS starch fracture at ambient temperature



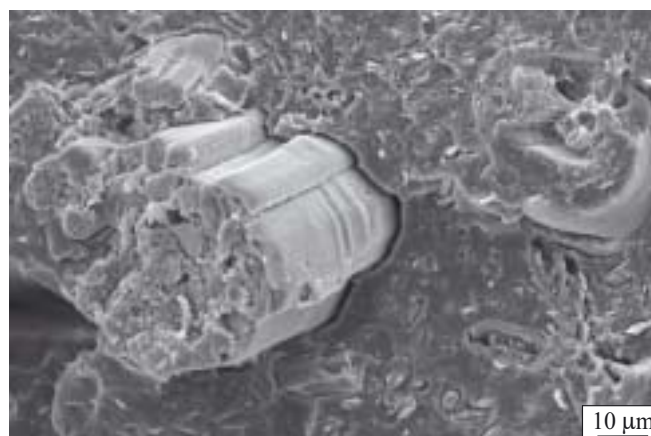
Rys. 3. Obraz SEM przełomu po rozciągnięciu skrobi S2 z 25 % mas. mączki drzewnej (S225M) (temperatura otoczenia)

Fig. 3. SEM image of fracture at ambient temperature after elongation of S2 starch filled with 25 wt. % of wood flour



Rys. 2. Obraz SEM przełomu mieszaniny polilaktydu ze skrobią GBR w temperaturze otoczenia

Fig. 2. SEM image of GBR poly(lactide)/starch blend fracture at ambient temperature



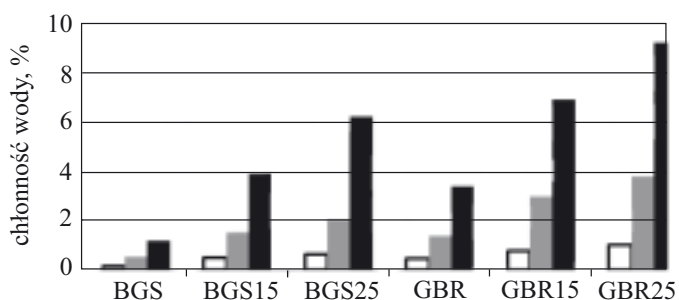
Rys. 4. Obraz SEM przełomu po rozciągnięciu skrobi S2 z 25 % mas. kenafu (S225K) (temperatura otoczenia)

Fig. 4. SEM image of fracture at ambient temperature after elongation of S2 starch filled with 25 wt. % of kenaf fibers

Analiza obrazów SEM przełomów po rozciągnięciu kompozytów z włóknami naturalnymi (rys. 3 i 4) dowodzi, iż włókna kenafu pękają poprzecznie do swojej długości i pozostają osadzone w osnowie (por. rys. 4), natomiast w przypadku kompozytów z mączką drzewną następuje pęknięcie na granicy włókno-osnowa (por. rys. 3). Taki mechanizm pęknięcia jest przyczyną większej wytrzymałości biokompozytów termoplastycznej skrobi z kenafem (próbka S225K).

Chłonność wody

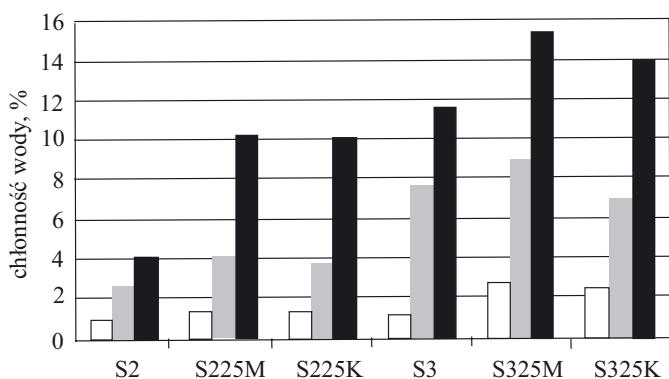
Z oznaczania chłonności wody po 1, 7 i 50 dobach moczenia w wodzie próbek badanych kompozytów (rys. 5) wynika, że większą zdolność wchłaniania wody wykazuje polimer GBR (mieszanina polilaktydu i 20 % mas. termoplastycznej skrobi) niż BGS (czysta termoplastyczna skrobia). Dodatek mączki drzewnej do biopolimeru powoduje oczekiwany wzrost wchłaniania



Rys. 5. Porównanie chłonności wody biokompozytów z mączką drzewną: □ próbki moczone przez 24 h, ■ — próbki moczone przez 7 dób, ■ — próbki moczone przez 50 dób

Fig. 5. Comparison of water absorption by biocomposites filled with wood flour: □ samples soaked for 24 hours, ■ — samples soaked for 7 days, ■ — samples soaked for 50 days

wody przez kompozyty do maksymalnego poziomu ok. 9 % po 50 dobach moczenia (próbka GBR25).



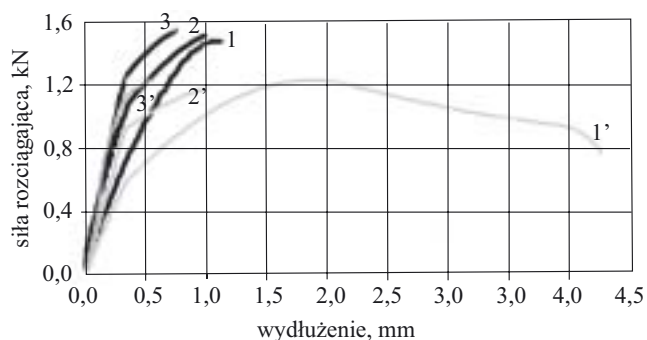
Rys. 6. Porównanie chłonności wody skrobi ziemniaczanej S2 i S3 i ich kompozytów z mączką drzewną (S225M i S325M) oraz z kenafem (S225K i S325K): □ próbki moczone przez 24 h, ■ próbki moczone przez 7 dób, ■ próbki moczone przez 50 dób

Fig. 6. Comparison of water absorption by S2 and S3 potato starch and biocomposites with either wood flour (S225M, S325M) or kenaf fibers (S225K, S325K): □ samples soaked for 24 hours, ■ — samples soaked for 7 days, ■ — samples soaked for 90 days

Biokompozyty na podstawie termoplastycznej skrobi Solanyl wzmacniane dodatkiem 25 % mączki drzewnej wykazują większą chłonność wody niż napełnione 25 % kenafu (rys. 6), przy czym Solanyl S2 i biokompozyty z jego udziałem są mniej chłonne niż produkty na osnowie Solanylu S3, co dowodzi iż dodatek większej ilości plastyfikatora prowadzi do ograniczenia chłonności wody.

Właściwości mechaniczne

Rysunek 7 przedstawia typowe krzywe rozciągania odnoszące się do termoplastycznej skrobi BGS i jej kompozytów z mączką drzewną. Z porównania próbek w



Rys. 7. Porównanie krzywych rozciągania (siła—wydłużenie) próbek kompozytów termoplastycznej skrobi BGS z mączką drzewną, suchych lub moczonych przez 7 dób: 1 — BGS suchy, 2 — BGS15 suchy, 3 — BGS25 suchy, 1' — BGS moczo-ny, 2' — BGS15 moczo-ny, 3' — BGS25 moczo-ny

Fig. 7. Comparison of tensile curves (stress—strain) for BGS thermoplastic starch composites filled with wood flour, for dry samples and soaked for 1 day: 1 — dry BDS, 2 — dry BGS15, 3 — dry BGS25, 1' — soaked BGS, 2' — soaked BGS15, 3' — soaked BGS25

stanie suchym i po namoczeniu (przez 7 dób) wynika, że wytrzymałość badanych biokompozytów maleje pod wpływem wody, a jednocześnie wzrasta wydłużenie, zwłaszcza w przypadku niewzmocnionej próbki (krzywa 1). Warto tu dla porównania zaznaczyć, że tego typu efektów nie obserwuje się w kompozytach poliolefin napełnianych mączką drzewną [3, 9, 10].

W tabeli 2 zestawiono zmiany podstawowych statycznych właściwości mechanicznych badanych biokompozytów pod wpływem długotrwałego (7-, 50- lub 90-dobowego) moczenia w wodzie, będące wynikiem częściowej biodegradacji materiału próbki. Jak widać, dodatek mączki drzewnej powoduje znaczny wzrost modułu sprężystości (E) widoczny zwłaszcza w przypadku polimeru BGS.

T a b e l a 2. Statyczne właściwości mechaniczne badanych kompozytów i stanowiących ich osnowę biopolimerów po różnym czasie moczenia (etapie degradacji) w wodzie (temperatura badań 23 °C)^{a)}

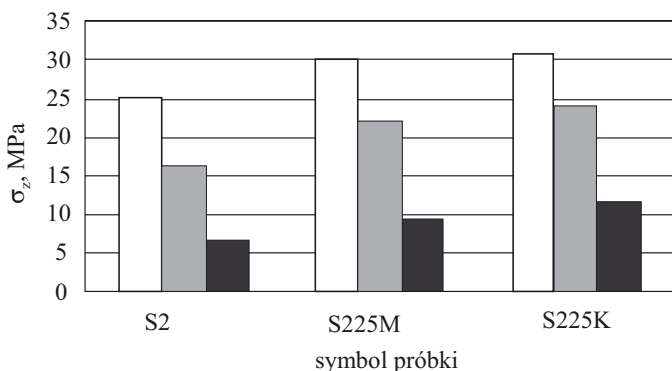
T a b l e 2. Static mechanical properties of the composites and biopolymers being their matrices, after various soaking times in water (I step of degradation; test temperature 23 °C)

Symbol próbki	σ_z , MPa			E , MPa			ε_z , %		
	suche	7 dób	50/90 ^{a)} dób	suche	7 dób	50/90 ^{a)} dób	suche	7 dób	50/90 ^{a)} dób
GBR	36,4	28,7	24,6	7350	6000	5320	2	2,8	1,0
GBR 15	33,3	24,6	16,4	11 000	5230	4980	0,6	1,3	0,6
GBR 25	34,3	25,5	17,7	12 000	5360	5200	0,55	0,7	0,6
BGS	37,2	32,0	31,0	3000	3000	2500	12	9,3	8,4
BGS 15	38,0	31,0	27,7	4620	3900	3025	4,3	3,7	3,4
BGS 25	42,0	34,1	29,8	7400	5140	3300	3,6	4,0	3,0
S2	25,1	24,7	19,5 ^{a)}	2100	1970	1800 ^{a)}	3,2	3,4	4,4 ^{a)}
S225M	30,0	25,8	18,4 ^{a)}	4300	3074	2010 ^{a)}	0,9	1,5	2,0 ^{a)}
S225K	39,6	36,1	25,0 ^{a)}	5400	6000	3060 ^{a)}	1,0	1,1	2,5 ^{a)}
S3	22,2	15,8	3,8 ^{a)}	3060	2100	1500 ^{a)}	1,6	0,7	0,6 ^{a)}
S325M	27,2	17,2	10,6 ^{a)}	5460	6000	2030 ^{a)}	0,6	1,1	0,7 ^{a)}
S325K	29,3	23,4	14,3 ^{a)}	6000	4470	2300 ^{a)}	0,6	0,8	0,75 ^{a)}

^{a)} σ_z — wytrzymałość na rozciąganie, E — moduł sprężystości, ε_z — wydłużenie przy zerwaniu.

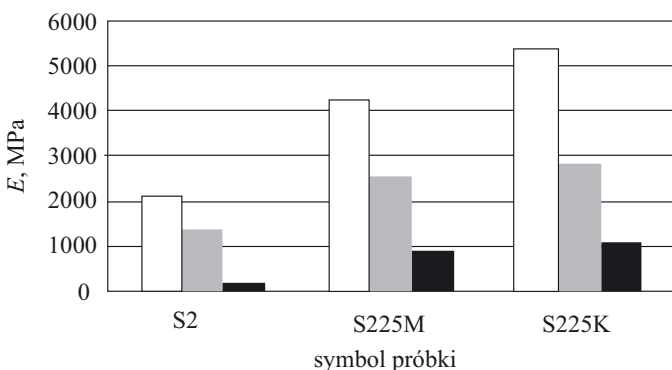
Napełnianie włóknem drzewnym suchego BGS poprawia jego wytrzymałość (σ_z) oraz zmniejsza wydłużenie (ε_z), efekt wzmocnienia słabnie jednak wraz z przedłużającym się czasem oddziaływania wody na kompozyty.

Porównanie biokompozytów z osnową z termoplastycznej skrobi Solanyl z różnymi napełniaczami wskazuje, że włókna kenafu stanowią lepsze wzmocnienie niż mączka drzewna. W przypadku obydwu analizowanych rodzajów skrobi zarówno wytrzymałość na rozciąganie, jak i moduł sprężystości suchych biokompozytów z kenafem są większe. Ten efekt wzrostu jest wyraźniejszy w odniesieniu do próbek długotrwanie moczonych w wodzie (90 dób). Obserwujemy większą zdolność do biodegradacji skrobi z mniejszą ilością plastyfikatorów (Solanylu S3), której wytrzymałość po moczeniu przez 90 dób w wodzie maleje z 22,2 do 3,8 MPa a moduł sprężystości — z 3060 do 1500 MPa.



Rys. 8. Porównanie wytrzymałości na rozciąganie biokompozytu S2 z mączką drzewną lub kenafem oznaczonej w różnej temperaturze: □ 25 °C, ■ 40 °C, ■ 60 °C

Fig. 8. Comparison of tensile strength of S2 biocomposites with wood flour or kenaf, determined at various temperatures: □ — 25 °C, ■ — 40 °C, ■ — 60 °C



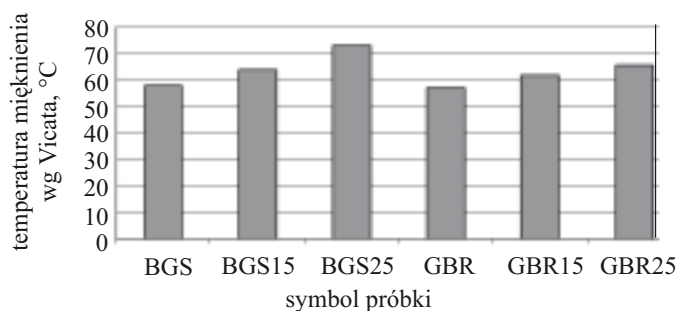
Rys. 9. Porównanie modułu sprężystości biokompozytu S2 z mączką drzewną lub kenafem oznaczonej w różnej temperaturze: □ 23 °C, ■ 40 °C, ■ 60 °C

Fig. 9. Comparison of modulus of elasticity of S2 biocomposites with wood flour or kenaf, determined at various temperatures: □ — 23 °C, ■ — 40 °C, ■ — 60 °C

Porównanie zmian wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu sprężystości biokompozytów z Solanylem S2, wyznaczonych w temp. 23, 40 i 60 °C (rys. 8 i 9) wskazuje na istotny wpływ wartości temperatury na oceniane właściwości. Jest to szczególnie ważne ze względu na potencjalne możliwe aplikacje techniczne takich materiałów. Wzrost temperatury do 40 °C powoduje 20—25-proc. pogorszenie wytrzymałości mechanicznej. Dodatek włókna naturalnego do biopolimeru, zwłaszcza kenafu, poprawia nieco właściwości mechaniczne w podwyższonej temperaturze i chociaż spadek wytrzymałości biokompozytu w temperaturze oznaczania 60 °C jest wyraźny to jednak należy uznać, że wyroby techniczne wykonane z tych materiałów mogą być poddawane krótkotrwałemu działaniu takiej temperatury. Podobne wyniki uzyskaliśmy w odniesieniu do kompozytów Solanylu S3 z mączką drzewną lub kenafem.

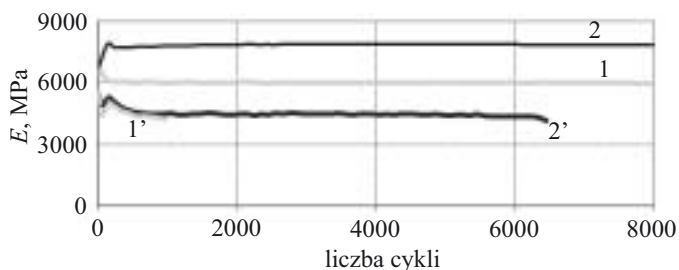
Wzmocnienie biopolimerów włóknami drzewnymi powoduje korzystny wzrost temperatury mięknięcia wg Vicata o ok. 15 °C (zwiększenie odporności cieplnej, rys. 10).

Badania dynamicznej wytrzymałości mechanicznej pokazują niewielki wpływ obciążeń cyklicznych na



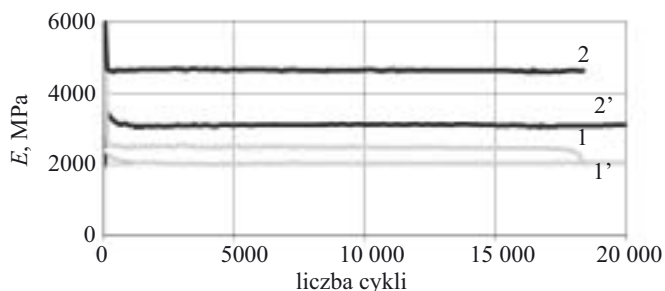
Rys. 10. Temperatura mięknięcia wg Vicata biokompozytów z mączką drzewną

Fig. 10. Vicat softening point of biocomposites filled with wood flour



Rys. 11. Zależność modułu sprężystości oznaczanego w kolejnych cyklach w pętli histerezy mechanicznej (częstotliwość 5 Hz, wymuszenie na poziomie 17 MPa): 1 — suchy GBR, 2 — suchy GBR25, 1' — moczony GBR, 2' — moczony GBR25 (moczenie 50-dobowe)

Fig. 11. Modulus of elasticity, determined in subsequent cycles in mechanical hysteresis loop (frequency 5 Hz, stress 17 MPa): 1 — dry GBR, 2 — dry GBR25, 1' — soaked GBR, 2' — soaked GBR25



Rys. 12. Zależność modułu sprężystości oznaczanego w kolejnych cyklach w pętli histerezy mechanicznej (częstotliwość 5 Hz, wymuszenie na poziomie 17 MPa): 1 — suchy BGS, 2 — suchy BGS25, 1' — moczony BGS, 2' — moczony BGS25 (moczenie 50-dobowe)

Fig. 12. Modulus of elasticity, determined in subsequent cycles in mechanical hysteresis loop (frequency 5 Hz, stress 17 MPa): 1 — dry BGS, 2 — dry BGS25, 1' — soaked BGS, 2' — soaked BGS25 (soaked for 50 days)

zmianę wartości modułu sprężystości zarówno biopolimerów, jak i ich kompozytów z mączką drzewną, natomiast znaczny spadek wartości E , podobnie jak w przypadku badań statycznych, dotyczy biopolimerów i ich kompozytów z udziałem 25 % mas. mączki drzewnej, moczonych w ciągu 50 dób w wodzie (rys. 11, 12). Zwłaszcza interesujący jest tu wniosek, iż wprawdzie w wyniku długotrwałego oddziaływania wody wartość modułu sprężystości biokompozytów zmniejszyła się, ale postępująca wskutek moczenia w wodzie biodegradacja nie spowodowała drastycznej utraty ich zdolności do przenoszenia obciążeń zmęczeniowych.

PODSUMOWANIE

Uzyskane wyniki wskazują, iż kompozyty na osnowie termoplastycznej skrobi oraz polilaktydu modyfikowane włóknami naturalnymi, tj. mączką drzewną bądź kenafem, mogą być przetwarzane metodą wtryskiwania i charakteryzują się dobrą statyczną wytrzymałością mechaniczną. Biokompozyty te cechuje także duża stabilność dynamicznych właściwości mechanicznych na poszczególnych etapach wyężenia. Prawdopodobnie wiąże się to z dobrą adhezją naturalnych napełniaczy do termoplastycznych, wytworzonych z roślin biopolimerów. Potwierdzeniem są zdjęcia SEM, na których widać regularny rozkład włókien i wysoki stopień ich homogenizacji, mechanizmy zniszczenia — z popękaniem poprzecznie, lecz mocno osadzonymi w osnowie włóknami — a także wyraźny wzrost wytrzymałości na rozciąganie kompozytów na podstawie BGS lub Solanylów S2

i S3. Tak więc termoplastyczna skrobia wydaje się bardziej przydatna do wytwarzania biokompozytów niż jej mieszanina z polilaktydem, jednak stosując ją w materiałach na wyroby techniczne należy pamiętać, iż zwykle ulega ona szybkiej biodegradacji. Wzmocnienie omawianych biokompozytów kenafem bardziej niż dodatek mączki drzewnej poprawia zarówno ich wytrzymałość, jak i sztywność. Celowe zatem jest opracowywanie przemysłowych metod otrzymywania włóknistych roślinnych napełniaczy polimerów termoplastycznych, tak aby uwzględniały one wykorzystanie odpowiedniej apretury i technologii rozdrabniania włókien.

Dodatek naturalnych napełniaczy do termoplastycznej skrobi zwiększa jej odporność na podwyższoną temperaturę i ogranicza pogorszenie właściwości mechanicznych będące efektem degradacji wywołanej moczeniem w wodzie.

Istnieją szerokie potencjalne możliwości zastosowań biokompozytów napełnianych włóknami naturalnymi na wiele wyrobów technicznych, co wiąże się z rozwojem — również w Polsce — biotechnologii i produkcji termoplastycznych biopolimerów z surowców roślinnych.

LITERATURA

1. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T.: „Natural fibres, biopolymers, and their biocomposites”, CRC Press UK 2005, str. 896 i 592.
2. Andres G., Kuciel S., Liber-Kneć A.: „Ocena możliwości wytwarzania kompozytów na osnowie termoplastycznej skrobi modyfikowanych napełniaczami naturalnymi”, Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, Poznań 2007, nr 4, str. 15—19.
3. Błędzki A. K., Sperber V. E.: „Development in wood fibre composite”, „Wood and Natural Fibre Composites Seminar University of Kassel” 2005, mat. konf. str. 19—28.
4. Fowler P., Hughes M., Elias R.: *J. Sci. Food. Agric.* 2006, **86**, 1781.
5. Kuciel S., Liber-Kneć A.: *Chemik* 2007, **4**, 222.
6. Boryniec S., Ślusarczyk Cz., Żakowska Z., Stobińska H.: *Polimery* 2004, **49**, 424.
7. Ellis R. P. i in.: *J. Sci. Food Agric.* 1998, **77**, 289.
8. Klyosov A. A.: „Wood-plastic composites”, Wiley-Interscience USA 2007, str. 696.
9. Liber-Kneć A., Kuciel S., Dziadur W.: *Polimery* 2006, **51**, 571.
10. Kuciel S., Liber A.: *Polimery* 2005, **50**, 436.
11. Fakirov S., Bhattacharyya D.: „Handbook of Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends, and Composites”, Hanser Gardner USA 2007, str. 932.