

Załącznik nr 1

Streszczenie

Biokompozyty polimerowe zawierające biodegradowalną osnowę polimerową i napełniacz pochodzenia roślinnego są materiałami, których znaczenie nieustannie wzrasta. Ocena interakcji pomiędzy wrażliwą na biodegradację osnową a napełnieniem pochodzenia naturalnego oraz ich wpływ na właściwości otrzymanych kompozytów jest istotna dla procesu przetwórstwa oraz aplikacji biokompozytów.

W ramach przeprowadzonych badań określono wpływ niemodyfikowanych napełniaczy takich jak korek, włókna juty oraz mączka drzewna na właściwości mechaniczne, reologiczne i termiczne kompozytów na osnowie wybranych polihydroksyalkanianów (PHA): homopoliestru PHB oraz kopoliestrów PHBV i P3HB4HB. Stwierdzono, że wszystkie badane układy zachowują się jak ciecze pseudoplastyczne. Wykazano wpływ niemodyfikowanych napełniaczy na zmianę właściwości fizyko-mechanicznych otrzymanych biokompozytów. Kompozyty PHB i PHBV z jutą i mączką drzewną osiągały wyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie, wyższy moduł Younga oraz udarność niż nienapełnione osnowy, a wytrzymałość kompozytów zwiększała się ze wzrostem zawartości napełniacza. Dodatek korka obniżył wartość modułu Younga kompozytów PHB i PHBV, które wykazywały najwyższy stopień krystaliczności spośród zastosowanych osnow. Opiswane właściwości nie uległy poprawie w przypadku osnowy P3HB4HB. Zbadano również wpływ dodatku domieszki PHB o strukturze usieciowanej (clPHB), którą uzyskano metodą reaktywnego wytlączania co ograniczyło w znaczącym stopniu podatność osnowy PHB na wtórną krystalizację, co wykazały badania metodą DSC. Zaobserwowano także obniżenie wartości modułu Younga oraz wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie dla kompozytów zawierających clPHB.

PHA są materiałami charakteryzującymi się relatywnie niską stabilnością termiczną. Jednakże stwierdzono, że spośród użytych napełniaczy korek wykazał wpływ na zwiększenie wartości T_{max} przygotowanych biokompozytów, niezależnie od zastosowanej osnowy. W ramach prowadzonych badań wytypowano substancje zawarte w korku, które mogły potencjalnie odpowiadać za zwiększenie stabilności termicznej PHA. Przeprowadzone badania mieszanin PHBV zawierających dodatek kwasu elagowego lub galusowego wykazały wpływ tych kwasów na zwiększenie stabilności termicznej PHBV. W toku prowadzonych badań wykazano istotny wpływ dodatku również innych związków zawierających kwaśne wodory, np. kwas *p*-toluenosulfonowy, na stabilność termiczną badanych PHA, jednakże uzyskane wyniki nie pozwoliły na jednoznaczną odpowiedź, jaki jest mechanizm tego procesu (oba procesy degradacji PHA tj. wg mechanizmu *cis*-eliminacji oraz eliminacji katalizowanej zasadą prowadzą do tych samych produktów).

Badania (bio)degradacji kompozytów P3HB4HB z korkiem wykazały, że dodatek tego napełniacza, nie wpływa na jego zdolność do (bio)degradacji w warunkach kompostowania przemysłowego.

Załącznik nr 2

Abstract

Polymer biocomposites containing biodegradable polymer matrix and vegetable filler are materials of continually increasing significance. The evaluation of the interaction between biodegradable matrix and natural filler and their impact on properties of obtained composites is important for polymer processing and applications of composites.

The influences of unmodified filler such as cork, jute and wood flour on the mechanical, rheological and thermal properties of composites were studied. Polymer matrices based on selected polyhydroxyalkanoates (PHA) were: PHB homopolyester, PHBV and P3HB4HB copolyesters. It was found that the tested compositions exhibited a character of pseudoplastic fluids. The influence of unmodified fillers on physical and mechanical properties of obtained biocomposites was also demonstrated. PHB and PHBV biocomposites with jute fibres and wood flour presented improved tensile strength, Young's modulus and impact strength in comparison with unfilled matrices. Tensile strength of composites increased with increasing of filler content. Cork filler caused the increase of the elasticity (decrease of Young's modulus value) of composites based on polyester matrix: PHB and PHBV which moreover showed the highest degree of crystallinity among the used matrices. The described properties were not improved in the case of the P3HB4HB matrix. The effect of addition of cross-linked PHB (clPHB) obtained by reactive extrusion was also examined. The addition of clPHB reduced the susceptibility of the PHB matrix to secondary crystallization, that was proved by DSC investigation. The decrease of Young's modulus and the increase of tensile strength for composites PHB/clPHB were also observed.

PHAs are low thermal stability materials. However it was found that a cork as a filler in PHA biocomposites showed the increase of T_{max} value of obtained biocomposites, regardless of the used matrix. During the studies the substances contained in cork, which may be responsible for increased thermal stability of PHA were selected. The tests of PHBV mixtures with ellagic or gallic acid showed the effect of these acids on increasing of thermal stability of PHBV. The studies proved a significant effect of the addition of the other compounds containing acid hydrogens (e.g. p-toluenesulfonic acid) on thermal stability of tested PHAs. The obtained results have not given an unequivocal answer confirming the mechanism of thermal stability process (both PHA degradation process i.e.: *cis*-elimination and elimination catalyzed by base, lead to obtaining the same products).

(Bio)degradation studies of P3HB4HB/cork composites do not affect their ability to (bio)degradation in industrial composting conditions.