

Effect of wax type on selected properties of biocomposites

Wpływ rodzaju wosków na wybrane właściwości biokompozytów

DOI: 10.15199/62.2024.7.4

Poly lactide (PLA) was modified by addn. of amorphous diatomaceous earth, synthetic wax and beeswax (2.5–15% by mass, 0.5% by mass and 0.5% or 1% by mass, resp.) and direct injection molding to improve its rheol. properties and then studied for tensile strength, elongation at break, flexural stress and flexural modulus as well as for wetting angle optionally after conditioning the samples in a climate chamber for 20 days. The modification resulted in increasing of PLA elasticity as well as in changing hydrophobic-hydrophilic character of the PLA surface and in an increase of the wetting angle up to 27.4° when compared to the pure PLA.

Keywords: diatomaceous earth, ageing, polylactide composites, beeswax

Polilaktyd (PLA) zaliczany jest do biopolimerów ze względu na jego zdolność do biodegradacji oraz pozyskiwanie ze źródeł naturalnych, głównie poprzez fermentację mikrobiologiczną produktów ubocznych rolnictwa¹⁾. Polilaktyd może występować w trzech odmianach stereochemicznych: jako PLLA (poli(L-laktyd), PDLA (poli(D-laktyd) oraz PDLA (poli(DL-laktyd). Dzięki swoim właściwościom może z powodzeniem zastępować wiele innych polimerów ropopochodnych. Może być przetwarzany na tych samych liniach produkcyjnych co tworzywo PET (formowanie z rozdmuchem, termoformowanie), a w przypadku polilaktynu o wyższym wskaźniku szybkości płynięcia

W celu zbadania wpływu symulowanych niekorzystnych warunków atmosferycznych na właściwości mechaniczne i powierzchniowe kompozytów na osnowie polilaktynowej, wytworzono metodą wtrysku bezpośredniego kilka materiałów zawierających jako napętniacz amorficzną ziemię okrzemkową oraz różne rodzaje wosków, które zastosowano w celu poprawy właściwości reologicznych. Wytworzone kompozyty cechowały się zawartością ziemi okrzemkowej w zakresie 2,5–15% mas. oraz wosku pszczelego (zawartość 0,5% lub 1% mas.) lub wosku syntetycznego (zawartość 0,5% mas.). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek ziemi okrzemkowej w połączeniu z dodatkiem wosków korzystnie wpływa m.in. na hydrofobowo-hydrofilowy charakter powierzchni kompozytów, gdzie po 20 dniach kondycjonowania próbek w komorze klimatycznej dla największych stężeń ziemi okrzemkowej odnotowano wzrost kąta zwilżania do maksymalnie 27,4° w porównaniu z czystym polilaktynem.

Słowa kluczowe: ziemia okrzemkowa, starzenie, kompozyty polilaktynowe, wosk pszczeli

może zastępować polistyren (formowanie wtryskowe) lub polipropylen (wytlaczanie włókien). PLA w określonych, kontrolowanych warunkach (temp. min. 70°C, wilgotność min. 70%) może być poddawany kompostowaniu, gdzie ulega biodegradacji. Właściwości polilaktynu zależą od temperatury przetwarzania, od izomerów składowych, czasu wygrzewania oraz masy cząsteczkowej²⁾. PLA cechuje się modułem Younga na poziomie ok. 3 GPa, wytrzymałością na rozciąganie 50–70 MPa i wydłużeniem przy zerwaniu 4–7% oraz udarnością ok. 2,5 kJ/m². W porównaniu z innymi polimerami (PS lub PET), PLA cechują lepsze właściwości mechaniczne, m.in. wytrzymałość na rozciąganie,



Mgr Marta DOBROSIELSKA (ORCID: 0000-0001-6925-2298) ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Obecnie jest doktorantką na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, gdzie realizuje badania do pracy doktorskiej związane z zastosowaniem biokrzemionki w innowacyjnych biokompozytach. Specjalność – materiały kompozytowe.



Dr hab. Renata DOBRUCKA, prof. UEP (ORCID: 0000-0003-1486-9412), pracuje w Instytucie Nauk o Jakości Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu. Jej działalność naukowa związana jest z materiałami opakowaniowymi, kompozytowymi i produktami przemysłowymi. Dotyczy to zarówno badań jakościowych, jak i opracowywania nowych materiałów do konkretnych zastosowań. Dzięki wieloletniej pracy w branży farmaceutycznej wykorzystuje w swoich badaniach surowce oraz ekstrakty roślinne, szczególnie przy opracowywaniu innowacyjnych biomateriałów. Należy do grupy 2% najczęściej cytowanych naukowców na świecie w latach 2021 oraz 2022 wg Stanford University.

* Adres do korespondencji:

Katedra Jakości Produktów Przemysłowych i Opakowań, Instytut Nauk o Jakości, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań, tel.: (61) 856-90-59, e-mail: renata.dobrucka@ue.poznan.pl

jednakże, podobnie jak PS, PLA jest materiałem kruchym o małej uduarności³⁾.

Dodatek ziemi krzemkowej (DE) do polilaktydu nie tylko wpływa na wzmocnienie kompozytu⁴⁻⁶⁾, ale też sprzyja zwiększonej szybkości degradacji kompozytu⁷⁾, co jest istotne ze względu na problem zagospodarowania odpadów. W odpowiednich warunkach i przy zastosowaniu odpowiednich dodatków kompozyt PLA/DE może ulegać całkowitej degradacji już w ciągu 42 dni⁸⁾, ale zbyt szybki rozkład takiego kompozytu również nie jest do końca pożądany, ze względu na chociażby zużycie energii potrzebnej do jego wyprodukowania. Zwiększona szybkość degradacji kompozytu oraz zwiększona odporność materiału na niekorzystne warunki atmosferyczne jest zależna od charakteru produktu końcowego i jego przeznaczenia.

W pracy przeprowadzono badania wytrzymałości mechanicznej oraz badania charakteru hydrofobowo-hydrofilowego powierzchni kompozytów, które poddano badaniom starzeniowym w komorze klimatycznej przez 5 i 20 dni. Układy referencyjne poddano jedynie kondycjonowaniu w warunkach standardowego ciśnienia atmosferycznego i temperatury pokojowej. Kompozyty na osnowie polilaktydowej poddane badaniom zawierały 2,5; 5; 10 i 15% dodatku napelnacza (amorficznej ziemi krzemkowej) oraz 0,5 i 1% dodatku wosku pszczelego lub 0,5% wosku syntetycznego (WTH-B). Kompozyty wytworzono analogicznie jak w poprzedniej pracy⁹⁾.

Część doświadczalna

Surowce

Stosowano polilaktyd (PLA) typ Ingeo 4043D (NatureWorks), amorficzną ziemię krzemkową (PermaGuard), wosk syntetyczny WTH-B (C₂₂H₄₅NO, WTH GmbH) oraz wosk naturalny pszczelego (Spółdzielnia Pszczelarska APIS).

Metodyka badań

Przygotowanie granulatu

Czysty polimer wraz z napelniczem i modyfikatorem homogenizowano, używając walcarki laboratoryjnej Zamak Mercator WG 150/280. Porcję 500 g PLA Ingeo™ 4043 D mieszano z ziemią krzemkową i woskiem aż do uzyskania końcowej zawartości ziemi krzemkowej 5%, 10%, 20%

i 30% mas., zawartości wosku pszczelego 1% i 2% mas. lub zawartości wosku syntetycznego 1% mas. Mieszanie prowadzono w temp. 215°C przez 20 min do uzyskania pełnej homogeniczności. Przedmieszki granulowano za pomocą młyna do mielenia tworzyw Wanner C17.26 sv, a następnie suszono przez 24 h w temp. 60°C.

Formowanie wtryskowe

Przygotowane przedmieszki rozcieńczano 1:1 czystym PLA bezpośrednio we wtryskarce Engel e-victory170/80, analogicznie jak w poprzedniej pracy⁹⁾. Znormalizowane próbki do badań mechanicznych otrzymano zgodnie z normą¹⁰⁾. Końcowy skład układu przedstawiono w tabeli 1.

Właściwości materiałów

W celu wykonania badań mechanicznych (udarność, wytrzymałość na rozciąganie statyczne oraz wytrzymałość na zginanie) otrzymane granulaty formowano wtryskowo zgodnie z normami^{11, 12)} w celu utworzenia wioseł pomiarowych. Badanie wytrzymałości na zginanie i rozciąganie przeprowadzono za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Instron 5969. Zastosowano prędkość przesuwu trawersy 2 mm/min, zarówno dla badania wytrzymałości na rozciąganie, jak

Table 1. Final compositions of the samples, % by mass

Tabela 1. Końcowe składki próbek, % mas.

Próbka	Ziemia krzemkowa	Wosk pszczelego	Wosk syntetyczny (WTH-B)
PLA	0	0	0
2,5DE	2,5	0	0
5DE	5	0	0
10DE	10	0	0
15DE	15	0	0
2,5DE/0,5BW	2,5	0,5	0
5DE/0,5BW	5	0,5	0
10DE/0,5BW	10	0,5	0
15DE/0,5BW	15	0,5	0
2,5DE/1BW	2,5	1	0
5DE/1BW	5	1	0
10DE/1BW	10	1	0
15DE/1BW	15	1	0
2,5DE/0,5SW	2,5	0	0,5
5DE/0,5SW	5	0	0,5
10DE/0,5SW	10	0	0,5
15DE/0,5SW	15	0	0,5



Prof. dr hab. inż. Krzysztof J. KURZYDŁOWSKI (ORCID: 0000-0003-3875-4820) w roku 1978 ukończył studia na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Warszawskiej. W 1981 r. uzyskał stopień doktora, a w 1989 r. stopień doktora habilitowanego na Wydziale Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej. W 1995 r. otrzymał tytuł profesora nauk technicznych. Jest doktorem honoris causa Politechniki Rzeszowskiej, Politechniki Śląskiej, Politechniki Wrocławskiej i Politechniki Białostockiej. Należy do licznych stowarzyszeń międzynarodowych i krajowych. Specjalność – nauka o materiałach i inżynieria materiałowa, w tym nanomateriały inżynierskie oraz degradacja materiałów konstrukcyjnych i funkcjonalnych.



Dr hab. Robert PRZEKOP, prof. UAM (ORCID: 0000-0002-7355-5803), ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień doktora habilitowanego uzyskał na Politechnice Poznańskiej w 2020 r. Od 2021 r. jest profesorem w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM. Jest członkiem Zarządu Głównego Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Warszawie, przewodniczącym Panelu Nauki Wielkopolskiej Platformy Wodorowej (od 2019 r.), członkiem Rady Koordynacyjnej ds. Gospodarki Wodorowej przy Ministerstwie Klimatu (od 2022 r.), a także przewodniczącym Panelu Nauki w Platformie Wodorowej Urzędu Marszałkowskiego Województwa Wielkopolskiego. Specjalność – chemia materiałowa, kataliza heterogeniczna, biopaliwa.

** Adres do korespondencji:

Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań, tel.: (61) 829-18-83, e-mail: r.przekop@amu.edu.pl lub r.przekop@gmail.com

i na zginanie. Badanie udarności metodą Charpy'ego przeprowadzono, wykorzystując maszynę Instron Ceast 9050, zgodnie z normą¹³⁾. Badanie kąta zwilżania powierzchni kompozytów przeprowadzono metodą wiszącej kropli w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym, przy użyciu goniometru Krüss DSA100. Objętość dozowanej kropli wynosiła 5 μL . Badania starzeniowe kompozytów przeprowadzono w komorze klimatycznej ESPEC ARS-0220, stosując zakres temperatur od -10°C do -50°C oraz wilgotność na poziomie 85%. Badanie prowadzono przez 5 oraz 20 dni. Badania wytrzymałości mechanicznej oraz badanie kąta zwilżania powierzchni kompozytów przeprowadzono zarówno dla próbek referencyjnych (przed starzeniem), jak i po 5 oraz 20 dniach kondycjonowania w komorze klimatycznej.

Wyniki badań i ich omówienie

Właściwości mechaniczne

Udarność czystego polilaktydu po procesie wtrysku wynosiła ok. 19 kJ/m^2 . Dodatek już 2,5% ziemi okrzemkowej powodował znaczący wzrost udarności, bo aż do wartości ok. 25 kJ/m^2 . Dodatek 1% wosku pszczelego spowodował wzrost udarności do powyżej 25 kJ/m^2 dla 5% DE, a więc wyższej niż dla czystej ziemi okrzemkowej oraz próbek z zawartością 0,5% wosku. Umieszczenie badanych próbek w komorze klimatycznej na 5 i 20 dni, gdzie poddane zostały zmiennej temperaturze i wilgotności, spowodowało zmiany w udarności zarówno dla referencyjnego polilaktydu, jak i dla układów modyfikowanych, co obrazują dane zestawione w tabeli 2. Po 5 dniach przebywania w komorze klimatycznej każda próbka cechowała się wyższą wartością udarności, zależnie od modyfikacji. Największy wzrost odnotowano dla próbek z dodatkiem 0,5% wosku pszczelego oraz dla dodatku 1%, ale przy większych stężeniach diatomitu (10 i 15%). Dla próbek modyfikowanych woskiem syntetycznym początkowo (po 5 dniach) nie odnotowano zbyt dużego wzrostu udarności, ale po 20 dniach w komorze klimatycznej jako jedyne nadal cechowały się coraz wyższymi wartościami. Większość pozostałych układów po tak długim pobycie w niekorzystnych warunkach uległa osłabieniu i udarność zmniejszyła się. Duże odchylenia od wartości zmierzonej wynikały zarówno z faktu, że modyfikacja kompozytów miała wpływ na jednorodność struktury, ale i ze względu na samo narażenie próbek na niekorzystne warunki atmosferyczne, gdzie nierównomiernie ulegały degradacji.

Wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu uległy zmianom po kondycjonowaniu kompozytów w komorze klimatycznej przez 5 i 20 dni, co obrazują dane na rys. 1 i 2. Czysty polilaktyd nie wykazywał zbyt drastycznych zmian w obrębie tych dwóch parametrów, nawet obserwowano niewielki wzrost wytrzymałości na rozciąganie po 20 dniach w komorze klimatycznej. Kompozyty modyfikowane ziemią okrzemkową bez wosków, co było spodziewane ze względu na charakterystykę napelnacza, cechowały się spadkiem wytrzymałości mechanicznej, zwłaszcza po 5 dniach w komorze klimatycznej, a dalsze ich narażenie

Table 2. Impact strength for samples after conditioning in room temperature (RT), 5 days and 20 days in climate chamber, kJ/m^2

Tabela 2. Udarność dla próbek kondycjonowanych w temperaturze pokojowej (RT), 5 i 20 dni w komorze klimatycznej, kJ/m^2

Próbka	RT	SD	5 dni KK	SD	20 dni KK	SD
PLA	19,54	0,90	24,77	1,95	25,0	1,95
2,5DE	20,76	2,79	21,17	2,21	22,6	2,21
5DE	18,76	2,3	19,47	1,98	22,4	1,98
10DE	16,4	0,77	18,21	1,43	21,1	1,43
15DE	15,53	1,41	19,25	2,06	19,0	2,06
2,5DE/0,5BW	23,86	2,27	29,43	2,32	27,5	2,32
5DE/0,5BW	17,95	1,75	27,12	2,89	25,1	2,89
10DE/0,5BW	16,57	1,43	20,49	2,24	17,5	2,24
15DE/0,5BW	16,21	2,71	20,84	1,02	16,2	1,04
2,5DE/1BW	19,33	1,35	26,99	2,22	26,1	2,22
5DE/1BW	17,78	1,61	24,65	1,88	24,8	1,88
10DE/1BW	14,44	1,63	22,02	0,67	17,01	0,67
15DE/1BW	12,91	1,96	13,87	2,63	14,1	2,63
2,5DE/0,5SW	22,71	2,94	23,18	3,46	24,1	3,46
5DE/0,5SW	25,57	1,74	26,94	3,4	22,6	3,40
10DE/0,5SW	17,93	1,18	26,20	2,64	18,4	2,64
15DE/0,5SW	16,18	2,58	25,29	4,39	11,9	4,39

KK – komora klimatyczna

na zmiany temperatury i wilgotności powodowało, w miarę wzrostu stężenia napelnacza, dotwardzenie próbek, a co za tym idzie poprawę wytrzymałości na rozciąganie. Wzrost napelnienia kompozytu powodował zwiększenie porowatości układu, a zarazem chłonności wody, szybkości hydrolizy i erozji, spowodowanej cyklami zamarzania i rozmarzania. Podobnymi wartościami i podobnym trendem cechowały się układy z 0,5-proc. dodatkiem wosku pszczelego, jednak wraz ze wzrostem stężenia napelnacza i wzrostem czasu kondycjonowania w komorze klimatycznej można było zaobserwować, że wosk naturalny wywierał nieznacznie negatywny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie, co odzwierciedliło się w tendencji spadkowej tego parametru w przypadku dużych stężeń ziemi okrzemkowej. Większy dodatek wosku naturalnego (1%) powodował dalsze pogorszenie właściwości mechanicznych (wytrzymałości na rozciąganie) kompozytów, ale pozytywny wpływ dodatku odnotowano dla układów zawierających wosk syntetyczny, dla których mimo zastosowania ziemi okrzemkowej jako napelnacza, wartości wytrzymałości na rozciąganie kształtowały się na bardzo dobrym poziomie, nawet dla układów wysoko napelnionych. Podobnie w przypadku wydłużenia przy zerwaniu, gdzie również pozytywny wpływ odnotowano dla wosku syntetycznego. Otrzymano poprawę tego parametru, zwłaszcza dla układów kondycjonowanych w komorze klimatycznej przez 20 dni, w porównaniu z czystym niemodyfikowanym polilaktydem. Największym brakiem zależności pomiędzy stopniem napelnienia a wynikami wydłużenia przy zerwaniu charakteryzował się układ zawierający 0,5% wosku pszczelego, co mogło wskazywać na niedostateczną dyspersję modyfikatora i zbyt wczesną propagację pęknięcia lub też powstanie aglomeratów, na co potencjalnie mógł mieć wpływ dodatek wosku tego rodzaju. Mimo wysokiego stopnia napelnienia (15% ziemi okrzemkowej), w każdym analizowanym układzie odnotowano najwyższe wyniki po 20 dniach w komorze klimatycznej właśnie dla tych

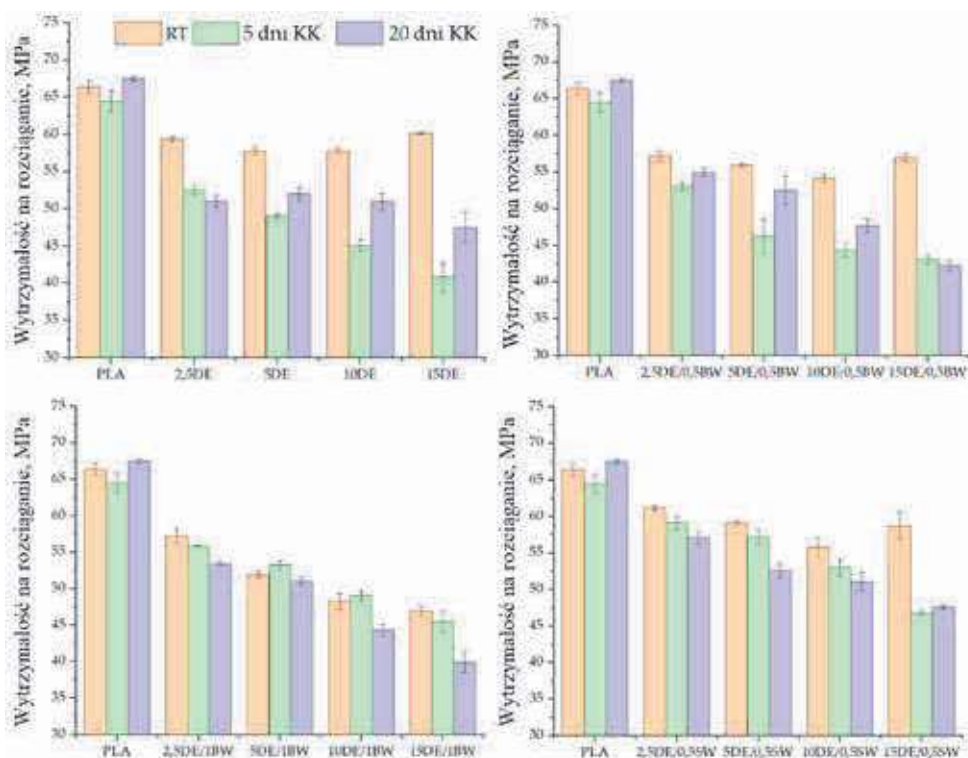


Fig. 1. Tensile strength for samples after conditioning in room temperature (RT), 5 and 20 days in climatic chamber (CCh)

Rys. 1. Wytrzymałość na rozciąganie dla próbek kondycjonowanych w temperaturze pokojowej (RT), 5 i 20 dni w komorze klimatycznej (KK)

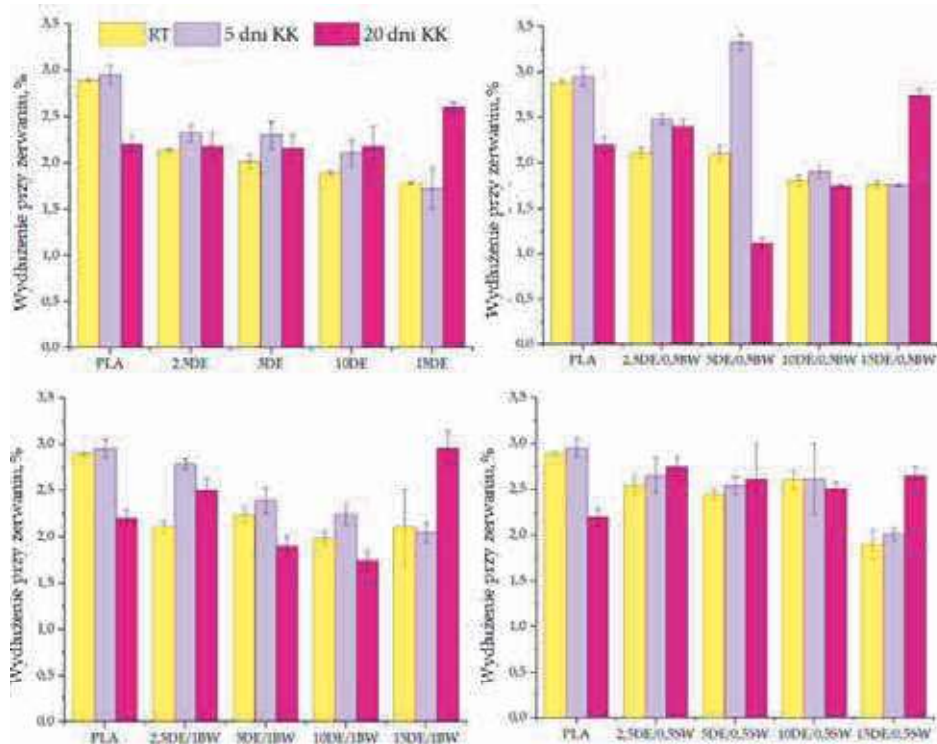


Fig. 2. Elongation for samples after conditioning in room temperature (RT), 5 and 20 days in climatic chamber (CCh)

Rys. 2. Wydłużenie przy zerwaniu dla próbek kondycjonowanych w temperaturze pokojowej (RT), 5 i 20 dni w komorze klimatycznej (KK)

kompozytów. Oznacza to, że mimo zastosowania jako napelnacza ziemi krzemkowej, która powodowała zwiększenie kruchości materiałów, narażenie próbek na potencjalnie niekorzystne warunki środowiskowe spowodowało zdecydowane polepszenie parametrów wytrzymałościowych (wydłużenie

przy zerwaniu), co było związane z podwyższeniem elastyczności kompozytów. Przy zawartości 0,5% wosku syntetycznego efekt starzenia zmniejszał się z uwagi na jego hydrofobowość i brak podatności na hydrolizę.

Wytrzymałość na zginanie kompozytów również zbadano dla układów kondycjonowanych w temperaturze pokojowej (RT) oraz po 5 i 20 dniach w komorze klimatycznej (KK), co przedstawiono na rys. 3. Moduł elastyczności w każdym przypadku wzrastał wraz ze wzrostem stężenia napelnacza i był zdecydowanie wyższy niż dla czystego polilaktidu, nawet w zakresie małych zawartości. Ziemia krzemkowa bez dodatku wosków osiągała wartość maks. 4,47 GPa, podczas gdy dla referencyjnego polilaktidu było to jedynie 3,8 GPa. Nie odnotowano znaczących różnic pomiędzy różnymi czasami kondycjonowania i próbką odnośną (temperatura pokojowa), co oznaczało znikomy wpływ niekorzystnych warunków środowiskowych na wytrzymałość kompozytów. Najkorzystniejszy wpływ na moduł elastyczności, zwłaszcza w zakresie największych stężeń, odnotowano dla układów modyfikowanych woskiem naturalnym (pszczelim), w których zarówno dla 0,5-proc., jak i 1-proc. dodatku osiągnięto wyniki wyższe niż w pozostałych układach (odpowiednio 4,8 i 4,7 GPa), aczkolwiek dla największych stężeń odnotowano wpływ warunków środowiskowych w komorze klimatycznej, o czym świadczy niewielki spadek wartości modułu elastyczności w miarę upływu czasu. Wosk syntetyczny również pozytywnie wpływał na parametry wytrzymałościowe, jednak maksymalny uzyskany wynik dla największego stężenia wynosił 4,4 GPa. Zupełnie inaczej kształtowały się wyniki maksymalnego naprężenia zginającego przedstawione również na rys. 3. W miarę wzrostu zawartości napelnacza zauważalny był spadek tego parametru, również w porównaniu z czystym polilaktidem. Próbkę bez dodatku

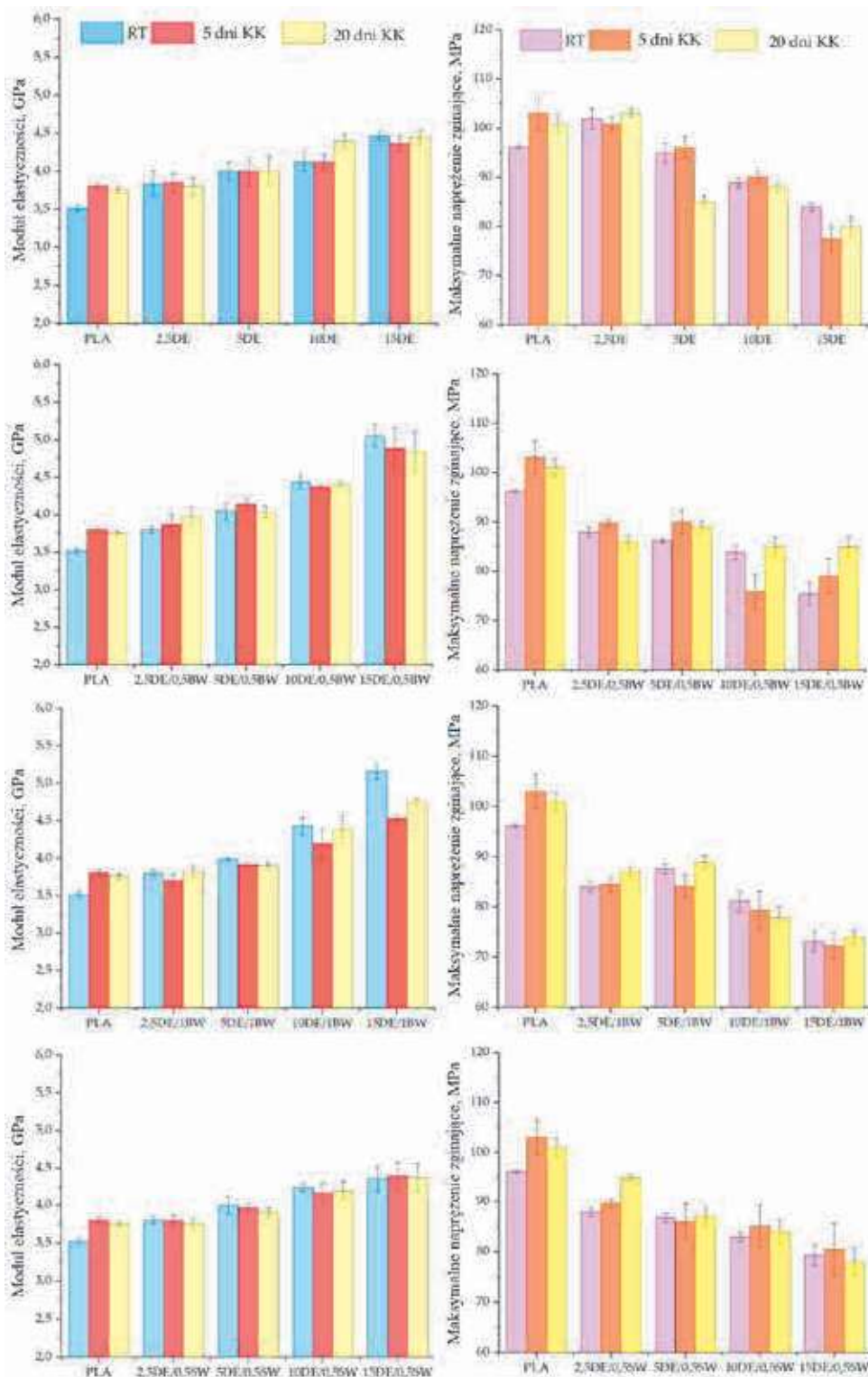


Fig. 3. Maximum flexural stress and flexural modulus for samples after conditioning in room temperature (RT), 5 and 20 days in climatic chamber (CCh)

Rys. 3. Maksymalne naprężenie zginające i moduł elastyczności dla próbek kondycjonowanych w temperaturze pokojowej (RT), 5 i 20 dni w komorze klimatycznej (KK)

wosków cechowały się zdecydowanie wyższą wartością maksymalnego naprężenia zginającego, zwłaszcza w zakresie małych zawartości napelnacza (2,5%), aczkolwiek dla tego układu oraz układu zawierającego 0,5% wosku pszczelego nie zauważono zależności pomiędzy wartościami maksymalnego naprężenia zginającego, stężeniem napelnacza oraz czasem spędzonym w komorze klimatycznej. Dla układów modyfikowanych 1-proc. dodatkiem wosku pszczelego najwyższe

uzyskane wartości to 5%. Przy dalszym dodatku napelnacza wartość maksymalnego naprężenia zginającego, zwłaszcza dla 20 dni w komorze klimatycznej, odnotowano spadek wartości. Dla układów modyfikowanych 0,5-proc. dodatkiem wosku syntetycznego najwyższe wyniki odnotowano dla układów o najmniejszym stężeniu, ale w miarę wzrostu czasu spędzonego w komorze klimatycznej maksymalne naprężenie zginające przyjmowało coraz niższe wartości.

Kąt zwilżania powierzchni kompozytów

Kąt zwilżania został zmierzony dla układów kondycjonowanych w temperaturze pokojowej oraz w komorze klimatycznej przez 5 i 20 dni (tabele 3–5). Referencyjny polilaktyd cechował się hydrofilowym charakterem powierzchni przed komorą klimatyczną, ale po 5 dniach charakter ten uległ zmianie w kierunku wartości hydrofobowych (kąt zwilżania ok. 90°), co było spowodowane zmianami mikrostrukturalnymi powierzchni tworzywa oraz wzrostem krystaliczności pod wpływem wody i zmian temperatury¹⁴⁾. Dalsze narażenie próbek na zmienną temperaturę i wilgotność spowodowało spadek kąta zwilżania do ok. 70°, co wynikało z procesu hydrolizy polimeru, prowadzącej do spadku średniej masy cząsteczkowej i tworzenia oligomerów kwasu mlekowego na powierzchni tworzywa¹⁵⁾. Próbki zawierające czystą ziemię okrzemkową niezależnie od zawartości i warunków kondycjonowania cechowały się kątem zwilżania w zakresie 86–104°, co czyniło ich powierzchnię hydrofobową w większości przypadków. Było to spowodowane dodatkową mikrochropowatością wprowadzoną przez napelniacz. Tak jak w przypadku polilaktydu kondycjonowanie w komorze przez 5 dni również spowodowało niewielki wzrost hydrofobowości powierzchni kompozytów, ale po 20 dniach kąt zwilżania zmalał, jednak spadek ten był nieistotny ze względu na błąd pomiarowy. Kompozyty zawierające wosk pszczeli (przed komorą klima-

Table 3. Contact angle of composites and PLA after conditioning in room temperature (RT), deg

Tabela 3. Kąt zwilżania powierzchni kompozytów oraz PLA po kondycjonowaniu próbek w temperaturze pokojowej, deg

Kompozyt	Kąt zwilżania	Kompozyt	Kąt zwilżania	Kompozyt	Kąt zwilżania	Kompozyt	Kąt zwilżania
2,5DE	102,2	2,5DE/0,5BW	73,8	2,5DE/1BW	89,3	2,5DE/0,5SW	93,6
5DE	96,0	5DE/0,5BW	96,1	5DE/1BW	95,1	5DE/0,5SW	86,3
10DE	99,1	10DE/0,5BW	94,2	10DE/1BW	96,3	10DE/0,5SW	92,9
15DE	85,1	15DE/0,5BW	91,5	15DE/1BW	91,5	15DE/0,5SW	85,8
PLA	93,2						

Table 4. Contact angle of composites and PLA after conditioning in climate chamber (KK) for 5 days, deg

Tabela 4. Kąt zwilżania powierzchni kompozytów oraz PLA po kondycjonowaniu próbek przez 5 dni w komorze klimatycznej (KK), deg

Kompozyt	Kąt zwilżania	Kompozyt	Kąt zwilżania	Kompozyt	Kąt zwilżania	Kompozyt	Kąt zwilżania
2,5DE	103,1	2,5DE/0,5BW	85,4	2,5DE/1BW	99,9	2,5DE/0,5SW	94,2
5DE	96,6	5DE/0,5BW	93,7	5DE/1BW	73,7	5DE/0,5SW	91,7
10DE	99,7	10DE/0,5BW	93,6	10DE/1BW	95,7	10DE/0,5SW	91,1
15DE	90,7	15DE/0,5BW	80,9	15DE/1BW	92,7	15DE/0,5SW	92,1
PLA	90,5						

Table 5. Contact angle of composites and PLA after conditioning in climate chamber (CCh) for 20 days, deg

Tabela 5. Kąt zwilżania powierzchni kompozytów oraz PLA po kondycjonowaniu próbek przez 20 dni w komorze klimatycznej (KK), deg

Kompozyt	Kąt zwilżania	Kompozyt	Kąt zwilżania	Kompozyt	Kąt zwilżania	Kompozyt	Kąt zwilżania
2,5DE	99,8	2,5DE/0,5BW	86,1	2,5DE/1BW	98,9	2,5DE/0,5SW	78,2
5DE	95,1	5DE/0,5BW	91,0	5DE/1BW	85,8	5DE/0,5SW	85,2
10DE	99,5	10DE/0,5BW	92,1	10DE/1BW	84,7	10DE/0,5SW	93,1
15DE	86,3	15DE/0,5BW	90,4	15DE/1BW	92,4	15DE/0,5SW	97,4
PLA	70,3						

tyczną) najwyższe wartości posiadały dla układów zawierających 5 i 10% ziemi okrzemkowej. Po komorze dla układów o najmniejszym stężeniu odnotowano znaczny wzrost wartości zarówno po 5, jak i po 20 dniach, a dla pozostałych układów spadek kąta zwilżania. Modyfikacja woskiem syntetycznym nie spowodowała znaczących różnic pomiędzy układami z woskiem pszczelim a syntetycznym przed komorą klimatyczną, a po kondycjonowaniu w niesprzyjających warunkach atmosferycznych, zwłaszcza po 20 dniach, trend ten uległ zmianie. Wraz ze wzrostem stężenia napełniacza liniowo wzrastał również kąt zwilżania i dla największego stężenia DE osiągnął wartość powyżej 95°.

Podsumowanie

Modyfikacja polilaktydu ziemią okrzemkową i dwoma rodzajami wosków (naturalny, syntetyczny) oraz narażenie tych kompozytów na niekorzystne warunki środowiskowe pozwoliły stwierdzić, że w przypadku badania charakteru hydrofilowo-hydrofobowego kompozytów ziemia okrzemkowa korzystnie wpływała na zachowanie wartości kąta zwilżania po kondycjonowaniu próbek w komorze klimatycznej. Zaobserwowano również, że dodatek 0,5% wosku pszczelego i syntetycznego powodował wzrost stopnia hydrofobowości powierzchni. Zawartość 1% wosku pszczelego była korzystna z tego punktu widzenia, ale nie odnotowano tak dużego zwiększenia kąta zwilżania. Stąd można podejrzewać, że optymalny dodatek wosku to 0,5% mas. Zaobserwowano również zmiany we właściwościach mechanicznych kompozytów, w tym w elastyczności próbek. Kompozyty wysoko napełnione, bez względu na pochodzenie użytego wosku, cechowały się wzrostem tego parametru po 20-dniowym kondycjonowaniu w komorze klimatycznej, w przeciwieństwie do czystego polilaktydu, gdzie

odnotowano zwiększenie sztywności, co ma również odzwierciedlenie w wartościach wytrzymałości na rozciąganie.

Praca została wsparta finansowo w ramach projektu „Zaawansowane biokompozyty dla gospodarki jutra BIOGNET”, FNP POIR.04.04.00-00-1792/18-00. Projekt realizowany był w ramach programu TEAM-NET Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

Artykuł jest finansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej w ramach Programu Nawa Partnerstwa Strategiczne w ramach projektu pt. „Zintegrowany system badawczy i dydaktyczny dla wdrożeń technologii przyrostowych” nr BPI/PTS/2021/00092.



Otrzymano: 22-05-2024

LITERATURA

- [1] R.P. John, K.M. Nampoothiri, A. Pandey, *Proc. Biochem.* 2006, **41**, 759.
- [2] K.M. Nampoothiri, N.R. Nair, R.P. John, *Biores. Technol.* 2010, **101**, 8493.
- [3] J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, *Progr. Polymer Sci.* 2013, **38**, 1504.
- [4] M. Dobrosielska, R. Dobrucka, D. Brząkałski, M. Frydrych, P. Kozera, M. Wiecezorek, M. Jątbrzykowski, K.J. Kurzydłowski, R.E. Przekop, *Materials* 2022, **15**, 3607.
- [5] T. Li, H. Sun, B. Wu, H. Han, D. Li, J.-K. Wang, J. Zhang, J. Huang, D. Sun, *Mater. Design* 2020, **195**, 109003.
- [6] F. Carrasco, J. Gamez-Perez, O.O. Santana, M.L. MasPOCH, *Chem. Eng. J.* 2011, **178**, 451.
- [7] T. Li, H. Sun, H. Han, C. Zhang, B. Li, J. Huang, D. Sun, *Compos. Sci. Technol.* 2022, **22326**, 109410.
- [8] C. Zhang, J. Sun, S. Lyu, Z. Lu, T. Li, Y. Yang, B. Li, H. Han, B. Wu, H. Sun, D. Li, J. Huang, D. Sun, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 2022, **5**, 1221.
- [9] M. Dobrosielska, R. Dobrucka, P. Kozera, D. Brząkałski, E. Gabriel, J. Głowacka, M. Jątbrzykowski, K.J. Kurzydłowski, R.E. Przekop, *Sci. Rep.* 2023, **13**, 1.
- [10] PN-EN ISO 20753:2019-01, *Tworzywa sztuczne. Kształtki do badań*.
- [11] PN-EN ISO 527-1:2020-0133, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Cz. 1. Zasady ogólne*.
- [12] PN-EN ISO178:2019-06, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości przy zginaniu*.
- [13] PN-EN ISO 179-1:2023-11, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego. Cz. 1. Nieinstrumentalne badanie udarności*.
- [14] C. Kaynak, B. Sari, *Appl. Clay Sci.* 2016, **121-122**, 86.
- [15] S.D. Varsavas, C. Kaynak, *Mater. Today Comm.* 2018, **15**, 344.