

## Streszczenie

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej są kompozyty na bazie polilaktydu modyfikowane makuchami lnianymi – wytlókami powstałymi przy produkcji oleju lnianego. Celem pracy było zbadanie hipotezy mówiącej, że roślinny tłuszcz zawarty w tym napełniaczu wykazuje efekt plastyfikujący względem materiału osnowy oraz opisanie mechanizmu oddziaływania oleju lnianego na tworzywo polimerowe, w tym procesu jego migracji z cząstek makuchów do polilaktydu. Prezentowana praca miała również na celu kompleksowe scharakteryzowanie kompozytów PLA z wytlókami nasion lnu, co umożliwiło ocenę potencjału aplikacyjnego tego napełniacza. Wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w sześciu artykułach w czasopismach indeksowanych na *Journal Citation Reports* (JCR).

Aby określić, w jaki sposób olej lniany zawarty w makuchach oddziałuje na polilaktyd, przeprowadzono częściowe odtłuszczanie tego napełniacza, uzyskując pięć serii materiałowych o zawartości oleju od 0,9% mas. do 39,8% mas. Przygotowane w ten sposób makuchy lniane wprowadzono do osnowy polimerowej w ilości 10% mas., co podyktowane było wynikami badań wstępnych. Próbkę kompozytową do badań wytworzono poprzez mieszanie w stanie stopionym z użyciem technologii wytłaczania, a następnie formowano metodą wtryskiwania i prasowania. W ten sam sposób przetwarzano także nienapełniany polilaktyd, który stanowił serię referencyjną. Wytworzone próbki zostały poddane serii badań, w ramach których określono mikrostrukturę kompozytów, ich właściwości mechaniczne i termomechaniczne w szerokim zakresie temperatury, dokonano analizy procesu krystalizacji i wyznaczono jego kinetykę, zbadano palność i podatność na degradację termiczną, a także właściwości cieplne i odporność na zarysowanie. Wyniki uzyskanych prac doświadczalnych uzupełniono o ocenę zmian właściwości kompozytów spowodowanych oddziaływaniem przyspieszonego starzenia w kontrolowanych warunkach.

Aby zrozumieć proces migracji oleju z makuchów do osnowy polimerowej, podjęto próbę opracowania metody modyfikacji umożliwiającej kontrolę tego zjawiska. W tym celu napełniacz poddano otoczkowaniu przy użyciu poli(alkoholu winylowego), który miał wytworzyć na jego powierzchni powłokę nieprzepuszczalną dla oleju roślinnego. Metodą mieszania w stanie stopionym i wtryskiwania otrzymano kompozyty zawierające od 5 do 30 % mas. modyfikowanego napełniacza. Kompozyty te również poddano badaniom właściwości mechanicznych, termicznych, strukturalnych i termomechanicznych.

Analiza wyników pozwoliła na potwierdzenie hipotezy badawczej o plastyfikującym działaniu oleju zawartego w makuchach, które skutkuje ograniczeniem podatności materiału na kruche pękanie i przyspieszeniem procesu krystalizacji. Wykazano, że olej lniany jest tylko częściowo mieszalny z osnową polimerową i tworzy w niej osobne wydzielenia. Jego migracja z cząstek napełniacza do fazy polilaktydu może zostać zminimalizowana poprzez modyfikację poli(alkoholem winylowym), co ogranicza efekt plastyfikacji. Co więcej, stwierdzono, że kompozyty zawierające makuchy lniane są stosunkowo wytrzymałe i sztywne, a zarazem odporne na kruche pękanie, wykazują też korzystne właściwości trybologiczne. Mimo obecności wysokokalorycznego oleju, nie są znacząco mniej odporne na oddziaływanie płomienia niż materiał polimerowy stanowiący osnowę. Ponadto przejawiają również wystarczającą z aplikacyjnego punktu widzenia stabilność termiczną. Ze względu na swoją wielofazową budowę, kompozyty polilaktydowe zawierające w swym składzie rozdrobnione makuchy lniane ulegają degradacji hydrolitycznej, dzięki czemu można wnioskować, że po okresie zakończenia cyklu życia wyrobów z nich wytworzonych możliwa będzie ich utylizacja w procesach przemysłowego kompostowania. Co więcej, właściwości badanych materiałów mogą być kontrolowane poprzez regulowanie ilości oleju w napełniaczu czy też jego modyfikację. Ze względu na swoje plastyfikujące oddziaływanie, niski koszt, zgodność z zasadami Gospodarki w Obiegu Zamkniętym i korzystny wpływ na właściwości kompozytów polilaktydowych, makuchy lniane stanowią wartościowy surowiec, który może być wykorzystywany na szeroką skalę w technologii przetwórstwa tworzyw sztucznych.

## Abstract

The subject of the presented thesis is polylactide-based composites modified by linseed cake – the byproduct of linseed oil production. The study aimed to test the hypothesis that the linseed oil contained by the filler plasticizes the polymeric material. It was also intended to describe the interactions between the oil and the matrix of the composites, including its migration from the linseed cake to polylactide. The aim of the presented work was also a thorough evaluation of PLA-based composites filled with the byproducts of oil production in order to assess their application potential. The study results were published as six articles in journals indexed in *Journal Citation Reports (JCR)*.

To determine, how the linseed oil contained in the filler interacts with polylactide, linseed cake was subjected to partial defatting. As a result, five filler grades were obtained, which contained 0.9-39.8 wt% of the natural oil. The polylactide-based composites contained 10 wt% of different linseed cake grades. They were melt-blended using a co-rotating twin-screw extruder and injection molded. Unfilled PLA was processed in the same way. The obtained samples were subjected to a wide array of tests. Their mechanical and thermomechanical properties were evaluated in a wide range of temperatures, the crystallization process along with its kinetics were studied as well as the burning behavior and the process of thermal decomposition. Friction and scratch resistance were also determined. The composite samples and PLA were subjected to accelerated aging as well.

An attempt to control the process of the oil migration from the linseed cake to the polymeric matrix was performed. In order to achieve this goal, the filler was subjected to modification with poly(vinyl alcohol), which created a barrier layer on its surface. The modified filler's composites containing 5-30 wt% were manufactured by melt-blending and injection molding. Mechanical, thermal, and thermomechanical properties of the samples were evaluated and their morphology.

The investigations confirmed the hypothesis that the oil contained by the filler acts as a plasticizing agent, reducing the brittleness of the material and facilitating its crystallization. It was proven that the linseed oil is partially miscible with polylactide, and its excess forms separate domains in the composite's matrix. The modification can limit its migration from the linseed cake to the polymeric phase with the poly(vinyl alcohol), which also reduces the plasticizing effect. What is more, it was shown that the linseed cake-filled composites exhibit high stiffness and good mechanical performance, with simultaneous resistance to brittle

fractures. They also present advantageous tribological properties. Despite the presence of the highly energetic linseed oil, they are not more flammable than the matrix material and also can be characterized with sufficient thermal stability. Because of their multiphase structure, the composites degrade in the presence of water, so after the exploitation, they do not become a problematic waste. Moreover, the properties of the composites can be finely tuned by controlling the oil content or by modification of the filler. Because of the plasticizing effect, low cost, environmental friendliness, and beneficial influence on the composites' properties, linseed cake is a valuable source that can be widely applied in the polymeric industry.