



POLITECHNIKA POZNAŃSKA



mgr inż. Olga Mysiukiewicz

**Właściwości przetwórcze i użytkowe kompozytów
polilaktydowych modyfikowanych makuchami lnianymi**

rozprawa doktorska

Promotor:

dr hab. inż. Mateusz Barczewski, prof. PP

Promotor Pomocniczy:

dr inż. Jacek Andrzejewski

Poznań, 2022

Dziękuję serdecznie wszystkim osobom, z którymi miałam przyjemność współpracować podczas przygotowania doktoratu, w tym współautorom artykułów, koleżankom i kolegom z Zakładu Tworzyw Sztucznych, a w szczególności mojemu Promotorowi dr hab. inż. Mateuszowi Barczewskiemu za pomoc i motywowanie do pracy.

Specjalne podziękowania pragnę złożyć panu prof. dr hab. inż. Tomaszowi Sterzyńskiemu, dzięki któremu rozpoczęłam doktorat.

Spis treści

Wykaz skrótów i oznaczeń.....	7
Streszczenie.....	9
Abstract	11
Forma rozprawy doktorskiej oraz wkład doktoranta.....	13
1. Wstęp.....	16
1.1. Uzasadnienie wybranej tematyki.....	16
1.2. Wyniki badań wstępnych.....	20
1.3. Cel pracy.....	22
2. Metodyka badań	24
2.1. Materiały.....	24
2.1.1. Przygotowanie napełniacza.....	24
2.1.2. Materiał osnowy	25
2.1.3. Przygotowanie próbek kompozytowych	26
2.2. Metody badawcze	27
2.2.1. Badania strukturalne.....	27
2.2.2. Badania właściwości mechanicznych	28
2.2.3. Badania trybologiczne.....	28
2.2.4. Badania właściwości termomechanicznych.....	29
2.2.5. Badania właściwości termicznych	29
2.2.6. Przyspieszone starzenie.....	31
3. Wyniki badań	32
3.1. Mikrostruktura kompozytów	32
3.2. Właściwości mechaniczne	34
3.3. Właściwości trybologiczne.....	37
3.4. Właściwości termomechaniczne.....	42
3.5. Proces krystalizacji	44

3.6.	Proces degradacji termicznej	49
3.7.	Palność	53
3.8.	Odporność na starzenie	54
3.9.	Kontrola migracji oleju do osnowy poprzez modyfikację napełniacza	60
3.10.	Obserwowalny efekt działania oleju a temperatura	64
4.	Podsumowanie i wnioski	66
5.	Literatura	68
Załączniki	77

Wykaz skrótów i oznaczeń

α – stosunek wykładnika Avramiego n i Ozawy m

DMTA – dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna (ang. *dynamic mechanical thermal analysis*)

DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. *differential scanning calorimetry*)

E – moduł sprężystości wzdłużnej

ε – wydłużenie w chwili zerwania

E_a – energia aktywacji degradacji termicznej

ESO – epoksydowany olej sojowy (ang. *epoxidized soybean oil*)

$F(T)$ – szybkość chłodzenia, która musi być zapewniona, by uzyskać dany stopień krystaliczności

FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*)

G' – moduł zachowawczy sprężystości poprzecznej

HDPE – polietylen dużej gęstości (ang. *high density polyethylene*)

HRR – szybkość wydzielania ciepła (ang. *heat release rate*)

k – współczynnik szybkości krystalizacji

LC – makuchy lniane (ang. *linseed cake*)

μ – współczynnik tarcia

MAHRE – maksymalny średni współczynnik emisji ciepła (ang. *maximum average rate of heat emission*)

MFI – masowy wskaźnik szybkości płynięcia (ang. *melt mass flow index*)

m_w – masa pozostała po wypaleniu

n – wykładnik Avramiego

PE – polietylen

PEG – poli(tlenek etylenu)

PET – poli(tereftalan etylenu)

pHRR – maksymalna szybkość wydzielania ciepła (ang. *peak heat release rate*)

PLA – polilaktyd, poli(kwas mlekowy)

POM – mikroskopia optyczna w świetle spolaryzowanym (ang. *polarized light optical microscopy*)

PP – polipropylen

PVA – poli(alkohol winylowy)

PVC – pol(chlorek winylu)

Rm – wytrzymałość na rozciąganie

SEA – powierzchnia ekstynkcji właściwej (ang. *specific extinction area*)

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *scanning electron microscopy*)

t – czas

T – temperatura

$t_{1/2}$ – czas połówkowy, konieczny do uzyskania 50% krystaliczności względnej

$T_{5\%}$ – temperatura 5% ubytku masy

$\tan\delta$ – współczynnik stratności mechanicznej

T_g – temperatura zeszklenia

TGA – analiza termogravimetryczna (ang. *thermogravimetric analysis*)

T_m – temperatura topnienia PLA

T_{max} – temperatura największej szybkości procesu degradacji termicznej

T_{opt} – optymalna temperatura krystalizacji (temperatura, w której $t_{1/2}$ przyjmuje minimalną wartość)

T_s – temperatura krzepnięcia oleju lnianego

TTI – czas zapłonu (ang. *time to ignition*)

X_{cr} – stopień krystaliczności

Streszczenie

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej są kompozyty na bazie polilaktydu modyfikowane makuchami lnianymi – wyłokami 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. Zrealizowane i opisane w ramach niniejszej rozprawy badania miały również na celu kompleksowe scharakteryzowanie kompozytów PLA z wyłokami nasion lnu, co umożliwiło ocenę potencjału aplikacyjnego tego napełniacza. Wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w sześciu artykułach w czasopismach indeksowanych na liście *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. Próbki kompozytowe 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 plastykującym 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 plastykujące oddziaływanie, niski koszt, zgodność z zasadami Gospodarki o 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.

Forma rozprawy doktorskiej oraz wkład doktoranta

Na rozprawę doktorską *Właściwości przetwórcze i użytkowe kompozytów polilaktydowych modyfikowanych makuchami lnianymi* składa się sześć oryginalnych artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych indeksowanych w bazie *Journal Citation Reports (JCR)*:

- [A] **Mysiukiewicz, O.**; Barczewski, M.; Skórczewska, K.; Szulc, J.; Kloziński, A. Accelerated weathering of polylactide-based composites filled with linseed cake: the influence of time and oil content within the filler, *Polymers* **2019**, *11*, 1495.
- [B] **Mysiukiewicz, O.**; Sałasińska, K.; Barczewski, M.; Szulc, J. The influence of oil content within lignocellulosic filler on thermal degradation kinetics and flammability of polylactide composites modified with linseed cake, *Polymer Composites* **2020**, *41*, 4503-4513.
- [C] **Mysiukiewicz, O.**; Barczewski, M. Crystallization of polylactide-based green composites filled with oil-rich waste fillers, *Journal of Polymer Research* **2020**, *27*, 374.
- [D] **Mysiukiewicz, O.**; Barczewski, M.; Szulc, J. The influence of poly(vinyl alcohol) on oil release behavior of polylactide-based composites filled with linseed cake, *Journal of Renewable Materials* **2020**, *8*, 347-363.
- [E] **Mysiukiewicz, O.**; Barczewski, M.; Kloziński, A. The influence of sub-zero conditions on the mechanical properties of polylactide-based composites, *Materials* **2020**, *13*, 5789.
- [F] **Mysiukiewicz, O.**; Sulej-Chojnacka, J.; Kotkowiak, M.; Wiśniewski, T.; Piasecki, A.; Barczewski, M. Evaluation of the oil-rich waste lignocellulosic fillers' influence on the tribological properties of polylactide-based composites, *Materials* **2022**, *15*, 1237.

Zgodnie z załączonymi oświadczeniami współautorów, wkład Doktorantki w powstawanie publikacji był następujący:

Publikacja [A] – udział Doktorantki polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu eksperymentu, przygotowaniu wstępu literaturowego, modyfikacji i wstępnym przygotowaniu napełniacza oraz wytworzeniu materiałów kompozytowych, określeniu właściwości mechanicznych (w próbie statycznego rozciągania oraz uderzenia metodą

Dynstat), termicznych (metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej) i termomechanicznych (metodą dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej) próbek niestarzonych i poddanych przyspieszonemu starzeniu, a także na obserwacjach mikroskopowych powierzchni badanych materiałów, interpretacji i graficznym opracowaniu wyników badań oraz przygotowaniu i edycji tekstu artykułu.

Publikacja [B] – udział Doktorantki polegał na zdefiniowaniu problemu badawczego, zaplanowaniu eksperymentu, przygotowaniu wstępu literaturowego, wytworzeniu próbek do badań, badaniu procesu degradacji termicznej materiałów kompozytowych metodą analizy termograwimetrycznej, wyznaczeniu na podstawie wybranych modeli matematycznych energii aktywacji degradacji termicznej napełniacza, osnowy polimerowej i kompozytów, ocenie zachowania badanych materiałów poddanych oddziaływaniu płomienia, a także na interpretacji i graficznym opracowaniu wyników badań oraz na przygotowaniu i edycji tekstu artykułu.

Publikacja [C] – udział Doktorantki polegał na zdefiniowaniu problemu badawczego, zaplanowaniu eksperymentu, przygotowaniu wstępu literaturowego, wytworzeniu próbek z materiałów kompozytowych, badaniu procesu krystalizacji materiałów kompozytowych metodami skaningowej kalorymetrii różnicowej i mikroskopii w świetle spolaryzowanym, analizie kinetyki krystalizacji na podstawie wybranych modeli matematycznych, a także na interpretacji i graficznym opracowaniu wyników badań oraz na przygotowaniu i edycji tekstu artykułu.

Publikacja [D] - udział Doktorantki polegał na opracowaniu koncepcji otoczkowania napełniacza lignocelulozowego przy użyciu PVA w celu uzyskania efektu kontrolowanego uwalniania oleju z napełniacza do kompozytu, zaplanowaniu eksperymentu, przygotowaniu wstępu literaturowego, modyfikacji napełniacza, wytworzeniu materiałów kompozytowych, analizie właściwości termicznych (metodami DSC i TGA), mechanicznych i termomechanicznych (metodą DMTA) badanych próbek oraz ich składu chemicznego (metodą spektroskopii w podczerwieni) i chłonności wody, a także na interpretacji i graficznym opracowaniu wyników badań oraz na przygotowaniu i edycji tekstu artykułu.

Publikacja [E] – udział Doktorantki polegał na zdefiniowaniu zagadnień badawczych stanowiących podstawę do podjęcia prac doświadczalnych, zaplanowaniu eksperymentu, przygotowaniu wstępu literaturowego, wytworzeniu materiałów kompozytowych, przeprowadzeniu pomiarów metodą dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej, zbadaniu właściwości mechanicznych tworzyw w próbie statycznego rozciągania w temperaturze -40°C

i 25°C, określeniu udarności próbek temperaturze 25°C, interpretacji i graficznym opracowaniu wyników badań oraz na przygotowaniu i edycji tekstu artykułu.

Publikacja [F] – udział Doktorantki polegał na zdefiniowaniu problemu badawczego i zaplanowaniu na jego podstawie prac eksperymentalnych, przygotowaniu wstępu literaturowego, wytworzeniu próbek do badań z materiałów kompozytowych, przeprowadzeniu pomiarów mikrotwardości metodą Vickersa i temperatury mięknięcia Vicata, odporności na zarysowanie, dokonaniu obserwacji mikroskopowych struktury próbek, interpretacji i graficznym opracowaniu wyników badań oraz na przygotowaniu i edycji tekstu artykułu.

1. Wstęp

1.1. Uzasadnienie wybranej tematyki

Tworzywa polimerowe są wytrzymałe i odporne na czynniki środowiskowe, jednocześnie cechując się niewielką gęstością. Ze względu na szerokie możliwości przetwarzania i modyfikacji, a także niski koszt, znalazły zastosowanie w niemal wszystkich gałęziach przemysłu, od jednorazowych opakowań do żywności po skomplikowane elementy konstrukcyjne. Według raportu „Plastics – the Facts 2020”, opublikowanego przez Stowarzyszenie Producentów Tworzyw Sztucznych PlasticsEurope w 2019 roku, światowa produkcja tworzyw polimerowych wynosiła 368 milionów ton, aż o 9 milionów ton więcej niż w 2018 roku [1]. Niestety, powszechność tych materiałów, a także ich odporność na degradację, sprawiają, że użytkowe i poprodukcyjne odpady z tworzyw sztucznych stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego [2]. Mimo że wiele termoplastycznych polimerów może zostać ponownie przetworzona, a ilość materiałów poddanych recyklingowi w krajach Unii Europejskiej podwoiła się od 2006 roku [1], rocznie prawie 10 milionów ton odpadów trafia do mórz i oceanów, a ich masa stale rośnie [2]. Co więcej, większość polimerów mających przemysłowe zastosowanie syntezowana jest z pochodnych ropy naftowej, a więc ze źródeł nieodnawialnych. Niemniej jednak, mimo oczywistych zagrożeń dla środowiska naturalnego, a także coraz bardziej restrykcyjnych przepisów prawa i rosnącej świadomości konsumentów, całkowite zaprzestanie użytkowania tworzyw polimerowych oraz wyrobów z nich wytworzonych jest nierealistyczne. Z tego powodu podejmowane są działania mające na celu zminimalizowanie negatywnych skutków ich stosowania.

Jednym ze sposobów redukcji niekorzystnego wpływu tworzyw sztucznych na ekosystem jest zastępowanie konwencjonalnych materiałów biodegradowalnymi polimerami syntezowanymi ze źródeł odnawialnych [3]. Obecnie światowa produkcja tzw. biotworzyw (ang. *bioplastics*) to około 2 miliony ton rocznie [4], co nie stanowi nawet jednego procenta wszystkich tworzyw polimerowych produkowanych w tym samym czasie na całym świecie. Biorąc pod uwagę, że biopochodne i biodegradowalne materiały polimerowe coraz częściej nie ustępują konwencjonalnym tworzywom pod względem właściwości użytkowych, a przy tym ich zastosowanie zgodne jest z założeniami zrównoważonego rozwoju i Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (ang. *Circular Economy*) [5], należy dążyć do ich popularyzacji i coraz szerszego zastosowania.

Istnieje wiele biotworzyw, z których znaczna część znajduje zastosowanie na szeroką skalę w różnych gałęziach przemysłu, a jednym z najciekawszych jest polilaktyd albo poli(kwas mlekowy). Jest to termoplastyczny alifatyczny poliester syntezowany z kwasu mlekowego, będącego produktem fermentacji skrobi [6]. Ten sztywny i wytrzymały materiał ma właściwości mechaniczne porównywalne do polipropylenu (PP) czy poli(tereftalanu etylenu) (PET) [7], jednak w przeciwieństwie do tych polimerów po zakończeniu cyklu życia może zostać poddany nie tylko recyklingowi mechanicznemu, ale też przemysłowemu kompostowaniu [8]. W zależności od zawartości izomeru D kwasu mlekowego PLA może krystalizować lub pozostawać w transparentnej formie amorficznej [9]. Na rynku dostępnych jest wiele odmian polilaktydu, które w zależności od masy cząsteczkowej, jej rozkładu i lepkości wynikającej ze struktury makrocząsteczkowej przeznaczone są do przetwarzania za pomocą różnych technologii, od formowania wtryskowego po wytłaczanie z rozdmuchiwaniami [10]. W efekcie możliwe stało się powszechne zastosowanie PLA do produkcji opakowań, ale też aplikacji biomedycznych czy też wytwarzania filamentów do druku 3D [8]. Mimo wielu zalet polilaktydu, w roku 2020 jego światowa produkcja wynosiła jedynie 400 tysięcy ton, co stanowi 18,7% wszystkich biotworzyw, wliczając w to biopochodne polimery niebiodegradowalne [4]. Przyczyną stosunkowo niewielkiego zastosowania polilaktydu mogą być jego wady, do których zaliczyć można kruchość [9], dyskwalifikującą materiał ten z niektórych zastosowań, a także charakterystyczny dla termoplastycznych poliestrów wolny proces krystalizacji [11]. Powolne tworzenie się fazy krystalicznej ze stopu wymusza stosowanie określonych warunków przetwarzania, takich jak wysoka temperatura formy i długi czas chłodzenia, co niekorzystnie wpływa na wydajność produkcji wyrobów z PLA o zwiększonej krystaliczności. Inną niekorzystną cechą, wynikającą częściowo z wolnej krystalizacji, jest niska stabilność termomechaniczna fazy amorficznej polilaktydu – wartość temperatury mięknięcia zawiera się w zakresie 50-70°C [12]. Należy podkreślić, że wymienione wady mogą zostać zredukowane lub całkowicie wyeliminowane dzięki zastosowaniu różnych metod modyfikacji, takich jak tworzenie kopolimerów na bazie PLA oraz mieszanin polimerowych, a także wprowadzenie środków pomocniczych i napełniaczy [9].

Środki pomocnicze stosowane w celu zminimalizowania tych niekorzystnych cech PLA dzielą się na kilka grup, wśród których wyróżnić można¹:

¹ Jako modyfikatory polilaktydu stosuje się również antypireny, przedłużacze łańcucha, barwniki i pigmenty, antyoksydanty i inne substancje, które nie są przedmiotem niniejszej pracy, dlatego też nie będą szczegółowo omawiane.

- plastyfikatory – pozwalające na ograniczenie podatności na kruche pękanie poprzez zwiększenie możliwości ruchu łańcuchów polimerowych. Wśród najczęściej stosowanych wymienić należy poli(tlenek etylenu) (PEG) [9], cytrynian acetylotributyłu [13] czy oligomery kwasu mlekowego [14];
- nukleanty – stanowiące zarodki fazy krystalicznej, których obecność przyspiesza tworzenie się fazy krystalicznej. Jednym z najpopularniejszych środków nukleujących jest sól potasowa 5-dimetyl sulfoizotalanu znana pod nazwą handlową LAK-301, produkowana przez Takemoto Oil & Fat Co Ltd. [12], jak również inne substancje, w tym nanowłókna celulozowe [15] czy talk [16];
- napełniacze – których wprowadzenie pozwala na zastąpienie części polimeru w tworzonym kompozycie przy zachowaniu jego właściwości mechanicznych, przetwórczych i eksploatacyjnych na żądanym poziomie. Istnieje bardzo wiele substancji, które spełniają taką rolę, jak na przykład mączka drzewna [17,18] czy też włókna roślinne różnego pochodzenia [19].

Wszystkie środki modyfikujące, niezależnie od swojego głównego przeznaczenia powinny spełniać kilka funkcji. Oczekuje się, by były niedrogie, łatwe w zastosowaniu oraz aby ich działanie nie zmieniało się w czasie eksploatacji produktu. Powinny być również nietoksyczne względem człowieka i środowiska, a także odnawialne i biodegradowalne. Substancjami, które często spełniają większość z tych wymagań, są napełniacze pochodzenia odpadowego (ang. *waste fillers*) – produkty uboczne powstające wskutek procesów produkcyjnych w różnych gałęziach przemysłu [20]. Mimo że w opublikowanych dotychczas pracach badawczych wymienia się przykłady napełniaczy odpadowych z przemysłu wydobywczego, takich jak pył bazaltowy [21], zwykle są to substancje pochodzenia naturalnego (rzadziej zwierzęcego) będące produktami ubocznymi rolnictwa czy też powstającymi w trakcie produkcji żywności [22]. Wśród nich wymienić można łuski nasion [23–25], łupiny orzechów [26–28], zużyte ziarna kawy [29], łodygi [30,31] i wyłoki roślin oleistych [32,33], a nawet odpady z produkcji soków owocowo-warzywnych [34,35]. Są to więc substancje odnawialne i biodegradowalne, które nie stwarzają zagrożenia dla człowieka i środowiska naturalnego, a ich zastosowanie jest zgodne z zasadami Gospodarki o Obiegu Zamkniętym [36]. Rodzi się jednak pytanie, w jaki sposób wpływają one na właściwości kompozytów polimerowych?

Mimo że napełniacze odpadowe pochodzenia roślinnego są zróżnicowaną grupą materiałów, ich główne składniki stanowią lignina i celuloza [37], będące również budulcem drewna [38], często wprowadzane do kompozytów polimerowych w postaci mączki, a także

stosowanych z powodzeniem od lat włókien roślinnych [39]. Z tego powodu właściwości większości kompozytów polimerowych zawierających w swym składzie napełniacze odpadowe pochodzenia roślinnego, nie różnią się znacząco od dotychczas wytwarzanych kompozytów polimerowo-drzewnych (ang. *wood-polymer composites*). Wiele napełniaczy odpadowych zawiera także dodatkowe składniki takie jak białko [40], oleje [41], substancje mineralne [42] czy też naturalne barwniki i antyoksydanty [43,44], dlatego też mają one o wiele większy potencjał modyfikacyjny niż mączka drzewna albo oczyszczone włókna roślinne.

Wytłoki z roślin oleistych czyli produkty uboczne powstające w trakcie procesów wytwarzania oleju są jednym z bardziej obiecujących napełniaczy odpadowych ze względu na zawartość oleju roślinnego, który w przetworzonej chemicznie formie jest efektywnym modyfikatorem polimerów [45]. Oleje pochodzenia roślinnego składają się z triglicerydów nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych. Te ostatnie w swoich łańcuchach zawierają wiązania podwójne węgiel-węgiel, które są stosunkowo reaktywne i dlatego też mogą dość łatwo zostać poddane modyfikacji chemicznej [46]. Epoksydowany olej sojowy od kilkadziesiąt lat stosowany jest jako nietoksyczny plastyfikator poli(chloroku winylu) (PVC) [47], a w ostatnich latach znajduje coraz szersze zastosowanie jako dodatek do polilaktydu. Jego wprowadzenie do PLA pozwala na ograniczenie kruchości polimeru [48], jak również umożliwia uzyskanie efektu kompatybilizacji w przypadku wytwarzania kompozytów i mieszanin polimerowych [49]. Oprócz ESO badane i stosowane w praktyce są również inne modyfikowane chemicznie oleje roślinne, w tym olej słonecznikowy [50] i lniany [51,52], które mogą zostać poddane epoksydowaniu oraz szczepieniu bezwodnikiem maleinowym. Co ciekawe, również niemodyfikowane oleje roślinne mogą pełnić rolę plastyfikatora PLA, choć ze względu na gorszą mieszalność z polimerem ich efektywność oddziaływania jest mniejsza [45]. Niemniej jednak biorąc pod uwagę koszty oraz energochłonność modyfikacji chemicznej, można stwierdzić, że napełniacze odpadowe bogate w naturalny olej powinny stanowić korzystny dodatek dla polimerów termoplastycznych, w tym polilaktydu.

W literaturze przedmiotu można znaleźć stosunkowo niewiele wyników badań dotyczących zastosowania wyłoków roślin oleistych i podobnych napełniaczy odpadowych jako dodatku do termoplastycznych tworzyw polimerowych. Finkenstadt wraz ze współpracownikami opisali wpływ wyłoków z roślin takich jak *Cuphea viscosissima* x *C. lanceolata* (kufea), *Lesquerella fenderli* i *Asclepis syriaca* (tojeść amerykańska) na właściwości kompozytu polilaktydowego [33]. Jak wykazano, dodatek tych napełniaczy skutkuje zwiększeniem stopnia krystaliczności i obniżeniem temperatury zeszklenia osnowy

polimerowej, jak również wzrostem wydłużenia w chwili zerwania, co świadczy o plastyfikującym oddziaływaniu napełniaczy. Zupełnie inne rezultaty uzyskano w przypadku polipropylenu modyfikowanego wyciekami nasion słonecznika, którego wartości modułu sprężystości wyznaczone w próbie zginania i rozciągania uległy zauważalnemu zwiększeniu w porównaniu do niemodyfikowanej osnowy polimerowej [32]. Odmienne wpływy napełniacza mógł być związany ze stosunkowo niewielką zawartością oleju w jego strukturze, co bezpośrednio przełożyło się na efektywność oddziaływania wycieków słonecznikowych. Zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości wzdłużnej bez obniżenia wartości wydłużenia w chwili zerwania odnotowano również w przypadku kompozytów polietylenowych (PE) z rozdrobnioną łuską słonecznika [53]. Podsumowując, w zależności od typu napełniacza, zawartości oleju oraz materiału osnowy, wycieki z nasion oleistych mogą w różny sposób wpływać na właściwości tworzywa kompozytowego wytworzonego z ich udziałem, dlatego też pozostają one wciąż obiecującym i niezgłębionym przedmiotem badań.

1.2. Wyniki badań wstępnych

W ramach badań wstępnych przygotowano kompozyty na bazie polimerów termoplastycznych z dodatkiem makuchów lnianych, czyli wycieków z nasion lnu (*Linum usitatissimum* L.). Ich roczna produkcja w krajach Unii Europejskiej to 470 ton [54], lecz jak dotąd nie znalazły one przemysłowego zastosowania na szeroką skalę. Makuchy lniane zawierają ligninę, holocelulozę, białko, sacharydy i aż do 30% mas. oleju [55]. Mimo że są one wykorzystywane jako dodatek paszowy dla zwierząt czy też zanęta dla ryb [56], ze względu na wyniki badań dotyczących oleju lnianego oraz napełniaczy odpadowych jako modyfikatorów polimerów należy stwierdzić, że potencjalnie mogą one znaleźć zastosowanie w przetwórstwie tworzyw sztucznych.

Pierwszym etapem badań wstępnych była analiza wpływu makuchów lnianych na właściwości kompozytów na osnowie polietylenu dużej gęstości (HDPE) [57], który stanowi trzecie tworzywo pod względem zapotrzebowania w Europie [1]. Niemodyfikowane makuchy w ilości 5-30% mas. wprowadzono do osnowy polimerowej w procesie mieszania w stanie stopionym. Zbadano właściwości fizykochemiczne, mechaniczne, termiczne i termomechaniczne otrzymanych materiałów, które analizowano w odniesieniu do zmian strukturalnych spowodowanych obecnością napełniacza. Stwierdzono, że wprowadzenie makuchów lnianych skutkuje obniżeniem wartości wytrzymałości na rozciąganie, modułu

sprężystości wzdłużnej, a także udarności i wydłużenia w chwili zerwania, co wynikało z niedostatecznej adhezji między osnową i cząstkami napełniacza. Kompozyty cechowały się niewielką twardością i temperaturą mięknienia, a także wysoką chłonnością wody. Jedynym obiecującym wynikiem było zwiększenie stopnia krystaliczności polietylenu wskutek dodania makuchów lnianych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastosowanie innego materiału osnowy może przynieść korzystniejsze rezultaty.

Podczas drugiego etapu badań wstępnych jako osnowę zastosowano polilaktyd, który napełniano niemodyfikowanym napełniaczem. Ponadto wytworzono serię próbek zawierających częściowo odtłuszczone makuchy lniane [58]. Oba napełniacze zawierały odpowiednio 28,7 i 17,4% mas. oleju lnianego. Kompozyty modyfikowane 5-30% mas. makuchów poddano badaniom strukturalnym, a także określono ich właściwości mechaniczne, termiczne i termomechaniczne. Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że dodatek co najmniej 10% mas. nieodtłuszczonego napełniacza przyspiesza proces krystalizacji PLA. Świadczyły o tym zanik maksimum obserwowanego na termogramach DSC wynikający z występowania egzotermicznego zjawiska tzw. zimnej krystalizacji oraz wzrost stopnia krystaliczności kompozytów w porównaniu do niemodyfikowanego polimeru. Interesujące rezultaty uzyskano również w przypadku właściwości mechanicznych. Zauważono, że dodatek niemodyfikowanych makuchów lnianych skutkuje stopniowym obniżaniem się modułu sprężystości wzdłużnej, podczas gdy w przypadku zastosowania częściowo odtłuszczonego napełniacza kompozyty wytworzone z jego udziałem wykazywały porównywalną wartość E bez względu na zawartość napełniacza. Najbardziej nieoczekiwany wynik uzyskano dla wydłużenia w chwili zerwania próbki zawierającej 10% mas. nieodtłuszczonych makuchów, którego wartość była dwukrotnie wyższa w porównaniu do niemodyfikowanego polilaktydu. Na podstawie obserwacji mikroskopowych odnotowano brak właściwej adhezji pomiędzy cząstkami napełniacza i osnową PLA, a zjawisko to zostało zinterpretowane jako przesłanka świadcząca o plastyfikującym działaniu makuchów w wyniku migracji oleju z napełniacza do obszaru międzyfazowego i osnowy polimerowej. Zauważono również, że kompozyty zawierające większą ilość napełniacza niemodyfikowanego podobnie jak próbki z odtłuszczonymi makuchami wykazują o wiele mniejsze wartości wydłużenia w chwili zerwania. Wywnioskowano stąd, że jedynie przy odpowiednim stosunku ilości oleju i szytywnej frakcji lignocelulozowej w makuchach można zaobserwować efekt plastyfikacji, będący dodatkową cechą funkcjonalną napełniacza odpadowego.

Analizie poddano również właściwości reologiczne kompozytów polilaktydowych z wytlókami nasion lnu [59]. Stwierdzono, że zastosowany napełniacz plastyfikuje materiał

osnowy, co prowadzi do obniżonej lepkości stopionego kompozytu, a obserwowany efekt jest najbardziej zauważalny dla materiałów zawierających nie więcej niż 10% mas. makuchów. Wykazano również, że wytwarzanie kompozytów o takim składzie nie powinno utrudniać procesu przetwórstwa. Wprowadzenie zwiększonej ilości napełniacza o dużej zawartości oleju skutkowało bowiem pogorszeniem się właściwości przetwórczych w wyniku znaczącego obniżenia się efektywności uplastyczniania kompozytów.

1.3. Cel pracy

Dzięki przeprowadzonym badaniom wstępnym za najbardziej obiecujący materiał uznano kompozyt na bazie polilaktydu z dodatkiem 10% mas. nieodtłuszczonych makuchów lnianych. Postawiono *hipotezę*, że olej lniany zawarty w makuchach jest składnikiem odpowiedzialnym za obserwowany efekt plastyfikacji, a napełniacz ten może być uznany za wykazujący dodatkowe cechy funkcjonalne. Na jej podstawie sformułowano *cel naukowy* niniejszej pracy, którym jest opis oddziaływania oleju lnianego zawartego w makuchach lnianych (cząstkach napełniacza) na osnowę polimerową oraz określenie jego wpływu na strukturę i właściwości materiału kompozytowego.

Aby zrealizować cel naukowy pracy, przygotowano pięć serii kompozytów na bazie PLA o stałej zawartości napełniacza (10% mas.), lecz różniących się ilością oleju obecnego w makuchach lnianych. Strukturę wytworzonych próbek poddano obserwacjom przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Informacji na temat interakcji faz tworzących kompozyt dostarczyły również wyniki dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej, dzięki której ustalono w jaki sposób obecność oleju wpływa na przemiany fazowe osnowy polimerowej. Ocenę struktury wewnętrznej materiałów kompozytowych powtórzono po przeprowadzeniu przyspieszonego starzenia w obecności wody przez 250 i 500 h. Umożliwiło to nie tylko opisanie wpływu napełniacza na proces degradacji badanych tworzyw, ale też sformułowanie wniosków dotyczących zmian oddziaływań między osnową kompozytów a cząstkami napełniacza oraz olejem lnianym w czasie eksploatacji.

W ramach badań wstępnych określono tylko wybrane właściwości badanych materiałów, co nie pozwoliło na ocenę możliwości ich praktycznego zastosowania. Dlatego też *celem użytkowym* rozprawy jest scharakteryzowanie szerokiego spektrum właściwości kompozytów polilaktydowych z makuchami o różnej zawartości oleju, aby określić ich potencjał aplikacyjny

oraz opracować metody kontroli ich efektu modyfikacji, by móc świadomie projektować tworzywa przeznaczone do określonych zastosowań.

Realizacja celu utylitarnego niniejszej pracy możliwa była dzięki przeprowadzeniu licznych badań właściwości eksploatacyjnych kompozytów na osnowie polilaktydu modyfikowanych makuchami lnianymi o różnej zawartości oleju. Ocenie poddano quasi-statyczne i dynamiczne właściwości mechaniczne, stosując odpowiednio próbę statycznego rozciągania oraz pomiar udarności metodą Charpy'ego przeprowadzane zarówno w temperaturze pokojowej (ok. 25°C), jak i obniżonej (-40°C). Wpływ oleju zawartego w napełniaczu na proces tworzenia fazy krystalicznej PLA został scharakteryzowany w warunkach izotermicznych i podczas chłodzenia ze stopu dzięki zastosowaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym. Przeprowadzono również analizę kinetyki krystalizacji według wybranych modeli matematycznych. Oszacowanie potencjału aplikacyjnego badanych kompozytów nie byłoby możliwe bez oceny ich procesu degradacji termicznej i palności. Zastosowano przy tym analizę termograwimetryczną, a na jej podstawie określono wartość energii aktywacji degradacji termicznej. Zachowanie materiałów podczas palenia zbadano metodą kalorymetrii stożkowej. Znaczącym elementem rozprawy była również ocena właściwości trybologicznych polilaktydu napełnianego makuchami lnianymi o zmiennej zawartości oleju. Przeprowadzono badania twardości, odporności na zarysowanie i współczynnika tarcia, a następnie obserwacjom mikroskopowym poddano starte powierzchnie próbek. W ramach analizy wpływu oleju lnianego na właściwości kompozytów polilaktydowych podjęto próbę ograniczenia jego działania. W tym celu przeprowadzono modyfikację napełniacza poli(alkoholem winylowym), po czym wprowadzono go do osnowy PLA, a powstałe próbki poddano ponownej ocenie właściwości. Należy zaznaczyć, że wszystkie przeprowadzane badania nie tylko dostarczyły ważnych danych do oceny potencjału aplikacyjnego kompozytów modyfikowanych makuchami lnianymi, ale również umożliwiły uzyskanie wielu informacji na temat wzajemnego oddziaływania osnowy, cząstek napełniacza i oleju lnianego oraz fizykochemicznych procesów zachodzących w warunkach tożsamyh do eksploatacji badanych materiałów.

2. Metodyka badań

2.1. *Materiały*

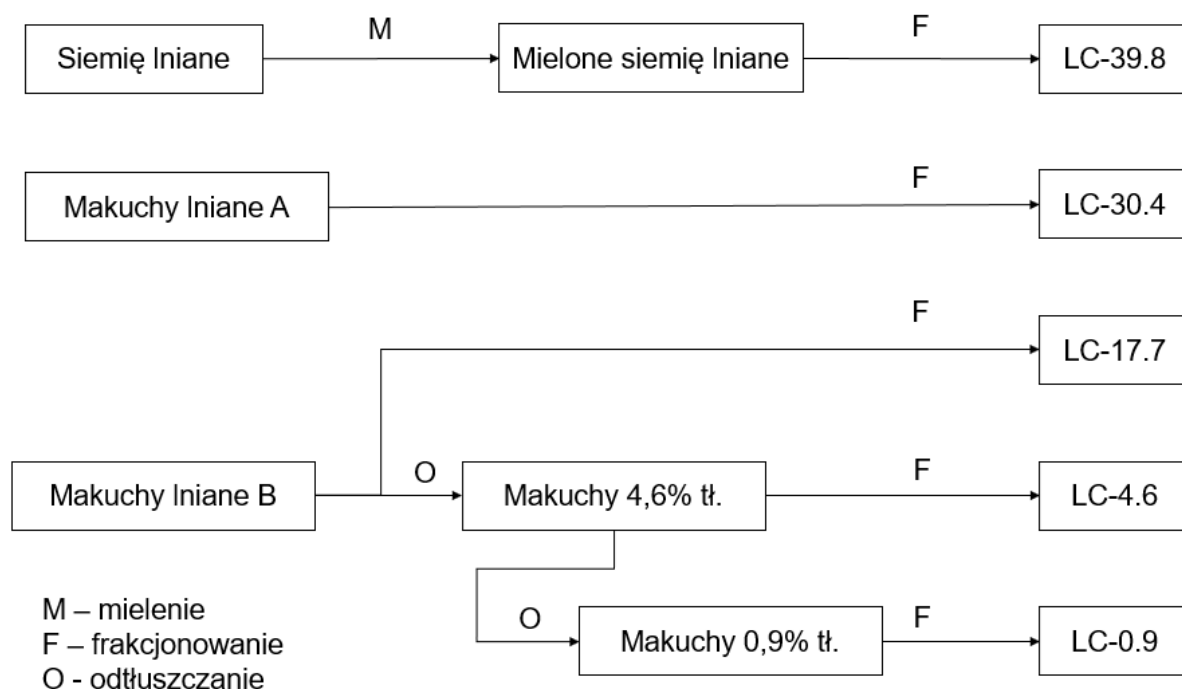
2.1.1. *Przygotowanie napelniacza*

Napelniacz o różnej zawartości oleju przygotowano, korzystając z dwóch odmian makuchów lnianych (oznaczonych jako A i B) oraz niemodyfikowanych nasion lnu, które pozyskano od lokalnych dostawców. Makuchy lniane A charakteryzowały się zawartością oleju równą 30,4% mas., a odmiana B – 17,7% mas. Dodatkowo część napelniacza o niższej zawartości oleju poddano jedno- lub dwukrotnemu odtłuszczeniu poprzez ekstrakcję realizowaną z użyciem acetonu i zastosowaniem mieszania mechanicznego. Niemodyfikowane nasiona lnu rozdrobniono w młynku nożowym, uzyskując materiał o zawartości oleju równej 39,8 % mas. Przed wprowadzeniem do osnowy polimerowej napelniacze frakcjonowano przy użyciu analizatora sitowego wyposażonego w sito o wielkości oczek równej 630 µm, co pozwoliło na uzyskanie cząstek o średniej wielkości ok. 500 µm. Zawartość tłuszczu w badanym materiale oznaczono metodą Soxhleta przy użyciu eteru naftowego. Skład chemiczny makuchów zawierających 30,4% oleju zamieszczono w tabeli 1.

Uzyskane odmiany napelniacza oznaczono za pomocą kodu LC oraz liczby wskazującej na zawartość oleju, np. LC-0.9 oznacza napelniacz o 0,9% mas. oleju. Proces przygotowania napelniacza o zmiennej zawartości oleju opisano szczegółowo w publikacji [A] i przedstawiono schematycznie na rysunku 1.

Tabela 1. Skład chemiczny napelniacza LC-30.4. [C]

Składnik	Zawartość jako % suchej masy
Olej	30,40
Celuloza	11,53
Lignina	7,33
Hemiceluloza	6,23
Substancje mineralne	4,53
Białko, sacharydy i inne	39,98



Rys. 1. Schemat procesu przygotowania napelniaczy. [A]

Aby kontrolować proces migracji oleju lnianego z makuchów do osnowy polimerowej, przeprowadzono ich modyfikację za pomocą poli(alkoholu winylowego). 100 g PVA rozpuszczono w 1 l wody demineralizowanej. Do roztworu wprowadzono 100 g makuchów o zawartości oleju równej 30,4% mas. Po wymieszaniu składników otrzymaną zawiesinę przelano do polipropylenowego pojemnika i suszono w temperaturze 80°C przez 48 h. Otrzymany produkt rozdrabniano w młynie nożowym. Proces modyfikacji został szczegółowo opisany w publikacji [D].

2.1.2. Materiał osnowy

Jako osnowę przygotowywanych kompozytów zastosowano odmianę polilaktydu o nazwie handlowej Ingeo 2500 HP produkowany przez Nature Works (Minnetonka, USA). Tworzywo to przeznaczone jest do przetwarzania metodami wylączania i formowania wtryskowego. Dzięki zawartości izomeru D poniżej 0,5% odmiana ta może tworzyć formę krystaliczną w warunkach procesu technologicznego. Charakteryzuje się masowym wskaźnikiem szybkości płynięcia (MFI) o wartości 8 g/10 min (w temperaturze 210°C i przy obciążeniu 2,16 kg) i gęstością 1,24 g/cm³.

2.1.3. Przygotowanie próbek kompozytowych

Przygotowanie próbek kompozytowych do badań obejmowało dwa etapy. Pierwszym z nich było wprowadzenie napełniacza do osnowy polimerowej, a drugim – wytworzenie kształtek do badań. Aby zbadać wpływ oleju zawartego w makuchach na strukturę i właściwości kompozytów polilaktydowych, wszystkie serie materiałowe zawierały tę samą ilość napełniacza wynoszącą 10% mas., różniły się natomiast jego typem (zawartością oleju). Jak ustalono podczas badań wstępnych [58], dodatek makuchów równy 10% mas. miał widoczny wpływ na właściwości PLA, nie utrudniając jednocześnie procesu przetwarzania kompozytu.

Kompozyty na osnowie polilaktydu wytworzono metodą mieszania w stanie stopionym. Odważono odpowiednie ilości sproszkowanych i frakcjonowanych makuchów lnianych oraz granulatu PLA, poddano je procesowi mechanicznego mieszania wstępnego, a następnie suszono w temperaturze 70°C przez ok. 20 h. Mieszanie przeprowadzono przy użyciu wylączarki dwuślimakowej współbieżnej Zamak EH-16.2D. Prędkość obrotowa ślimaków wynosiła 120 obr./min, a maksymalna temperatura nastaw układu uplastyczniającego (temperatura głowicy) 190°C. Wytłoczyny zostały schłodzone z użyciem wymuszonego obiegu powietrza, a następnie poddane granulacji.

Kształtki do badań zostały przygotowane metodą formowania wtryskowego z granulatów kompozytowych. Materiały zostały ponownie wysuszone w temperaturze 70°C przez ok. 20 h. Wtryskiwano je przy użyciu wtryskarki Battenfeld PLUS-35. Maksymalna temperatura nastaw w trakcie procesu wynosiła 210°C, temperatura formy 50°C, ciśnienie wtrysku 72 MPa, a prędkość wtrysku 75 mm/min. Niemodyfikowany materiał osnowy przetworzono w taki sam sposób jak kompozyty w celu uzyskania porównywalnej historii termomechanicznej próbek referencyjnych i kompozytowych. Wytworzone próbki oznaczono w zależności od rodzaju zastosowanego napełniacza, np. PLA-LC-39.8 oznacza kompozyt o osnowie z polilaktydu zawierający 10% mas. makuchów lnianych o zawartości 39,8% mas. oleju. Proces przygotowania próbek o zmiennej ilości tłuszczu roślinnego w napełniaczu został szczegółowo opisany w publikacji [A].

Płytki o wymiarach 100x100x4 mm³ przeznaczone do badania palności metodą kalorymetru stożkowego przygotowano bezpośrednio z granulatów kompozytowych poprzez prasowanie przy użyciu laboratoryjnej prasy hydraulicznej Remi Plast. Materiały wejściowe suszono w temperaturze 70°C przez 24 h. Formę z wysuszonym granulatem umieszczano na

stole prasy nagrzanym do temperatury 190°C, następnie wsad materiałowy podgrzewano przez 10 min, po czym prasowano pod ciśnieniem 18 MPa w czasie 10 min. Po zakończeniu procesu prasowania formę wraz z materiałem usuwano z przestrzeni roboczej prasy i chłodzono swobodnie pod obciążeniem 5 kg, co zapobiegało powstawaniu deformacji wyprasek w trakcie zestalania. Metodę przygotowania próbek materiałowych opisano szczegółowo w publikacji [B].

W przypadku materiałów zawierających napełniacz modyfikowany za pomocą poli(alkoholu winylowego) również zastosowano dwuetapowy proces przygotowania próbek, co szczegółowo opisano w publikacji [D]. W tym przypadku kompozyty zawierały zmienną ilość napełniacza, równą 5, 10, 20 lub 30% mas. Odpowiednie ilości polimeru i modyfikowanych makuchów wstępnie wymieszano oraz wysuszono przez 24 h w temperaturze 70°C. Mieszanie w stanie stopionym przeprowadzono przy użyciu wylączarki dwuślimakowej współbieżnej Zamak EH-16.2D w temperaturze 190°C i przy prędkości obrotowej ślimaków równej 100 obr./min. Schłodzone wymuszonym obiegiem powietrza wylączyny zostały poddane granulacji i wysuszone w temperaturze 70°C. Proces formowania wtryskowego kształtek przeprowadzono przy użyciu wtryskarki Battenfeld PLUS-35. Parametry procesu wtryskiwania były tożsame z zastosowanymi w przypadku kształtowania kompozytów z napełniaczem o zmiennej zawartości oleju. Uzyskane próbki oznaczono w zależności od ilości modyfikowanych makuchów, np. 5 PVA-LC oznacza tworzywo zawierające 5 % mas. napełniacza modyfikowanego przy użyciu PVA.

2.2. Metody badawcze

2.2.1. Badania strukturalne

Aby ocenić strukturę kompozytów, w tym rozmieszczenie cząstek napełniacza w osnowie oraz adhezję międzyfazową, zastosowano metodę skaningowej mikroskopii elektronowej. Próbki złamano po ochłodzeniu w ciekłym azocie w celu uzyskania kruchego przełomu, a następnie analizowane powierzchnie napyłano pyłem węglowym. Obserwacje przeprowadzono przy użyciu mikroskopu Vega Tescan.

Strukturę krystaliczną próbek kompozytowych i niemodyfikowanego polilaktydu poddanych izotermicznej krystalizacji w zakresie temperatury 100-140°C oceniono przy zastosowaniu mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym. Ścinki materiału o grubości 10 μm umieszczono między dwoma szkiełkami nakrywkowymi na stoliku grzewczym Linkam

TMHS600, podgrzano do temperatury 210°C z szybkością 30°C/min, a następnie schłodzono z tą samą szybkością do wybranej temperatury, w której następowała krystalizacja polimeru w ustalonych warunkach. Proces izotermicznej krystalizacji prowadzono przez 30 minut, po czym schładzano próbki do temperatury pokojowej. Obserwacje struktury krystalicznej prowadzono, stosując mikroskop Nikon Eclipse E400 wyposażony w kamerę cyfrową Opta Tech.

2.2.2. *Badania właściwości mechanicznych*

Właściwości mechaniczne badanych materiałów takie jak wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości wzdłużnej czy wydłużenie w chwili zerwania określono, wykonując statyczną próbę rozciągania. Badanie przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy PE-EN ISO 527-2, w temperaturze pokojowej przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick Z010. Próbę powtórzono również w temperaturze -40°C, korzystając z maszyny Zwick Z020. W obu przypadkach prędkość rozciągania wynosiła 1 mm/min podczas określania modułu sprężystości wzdłużnej i 50 mm/min w kolejnym etapie testu.

Udarność metodą Charpy'ego kompozytów oraz polilaktydu również oceniono w temperaturze pokojowej i w -40°C. Badania przeprowadzono zgodnie z wytycznymi opisanymi w normie PN-EN ISO 179:2 na próbkach z karbem, przy zastosowaniu młota Ceast 9050 wyposażonego w wahadło o energii uderzenia 5 J.

2.2.3. *Badania trybologiczne*

Aby określić wpływ ilości oleju zawartego w makuchach na właściwości cierne kompozytów polilaktydowych, wyznaczono wartość współczynnika tarcia próbek. Pomiary przeprowadzono w układzie trzpień-płytką przy użyciu testera T-17 wyprodukowanego przez Sieć Badawczą Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji w Radomiu. Przeciwpórkę stanowił krążek wykonany ze stopu CoCrMo. Zastosowano następujące parametry pomiaru: amplituda ruchu posuwisto-zwrotnego 6 mm, częstotliwość 10 Hz, obciążenie 10 N, czas testu 4 h.

W celu określenia odporności badanych tworzyw na zużycie przeprowadzono test zarysowania przy użyciu aparatu Hardness Tester Lineart 249 wyposażonego w rysik o średnicy 0,6 mm. Kompozyty napełniane makuchami lnianymi o różnej zawartości oleju badano pod

obciążeniem 10, 20 i 30 N, po czym za pomocą mikroskopu optycznego SZM-13 i oprogramowania Motic Image Plus 2.0 zmierzono cechy geometryczne powstałych rys.

2.2.4. *Badania właściwości termomechanicznych*

Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna jest metodą badawczą pozwalającą zarówno na ocenę właściwości mechanicznych, jak i na analizę przemian fazowych, relaksacji makrocząsteczkowej oraz oddziaływań między fazami tworzącymi materiał kompozytowy. Aby opisać zachowanie PLA i kompozytów wytworzonych na jego podstawie w zakresie niskich oraz podwyższonych wartości temperatury, badanie DMTA przeprowadzono podczas ogrzewania z prędkością 2°C/min w zakresie temperatury od -80°C do 30°C, a także od 30°C do 110°C. W obu przypadkach zastosowano aparat Anton Paar MCR 301. Amplituda odkształceń skręcających wynosiła 0.01%, a częstotliwość 1 Hz.

2.2.5. *Badania właściwości termicznych*

Proces krystalizacji polilaktydu i jego kompozytów badano metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej przy zastosowaniu aparatu Netzsch DSC 204F1 Phoenix, co opisano dokładnie w publikacji [C]. Próbki o masie $5 \pm 0,2$ mg umieszczano w aluminiowych tyglach o przebitej pokrywce i badano według wybranego programu temperaturowego w atmosferze azotu. W przypadku krystalizacji nieizotermicznej program temperaturowy składał się z następujących etapów: grzanie od 20°C do 210°C z szybkością 30 °C/min, przetrzymanie w 210°C przez 5 min, chłodzenie do 20°C z szybkością 2,5, 5, 7,5 lub 10 °C/min, przetrzymanie w 20°C przez 5 min i grzanie do 210°C z szybkością 10 °C/min. Program temperaturowy krystalizacji izotermicznej składał się z następujących etapów: grzanie od 20°C do 210°C z szybkością 30 °C/min, przetrzymanie w 210°C przez 5 min, chłodzenie do wybranej temperatury krystalizacji z szybkością 30°C/min, przetrzymanie w niej przez 1 h i grzanie do 210°C z szybkością 10°C/min.

Na podstawie danych uzyskanych podczas badania DSC oceniono stopień krystaliczności X_{cr} materiałów polimerowych, który wyznaczono według wzoru (1):

$$X_{cr} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{(1-\phi) \cdot \Delta H_{100\%PLA}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Gdzie: ΔH_m – entalpia topnienia próbki, ΔH_{cc} – entalpia zimnej krystalizacji próbki, $\Delta H_{100\%PLA}$ – entalpia topnienia PLA krystalicznego w 100%, $\Delta H_{100\%PLA}=93$ J/g [60], φ – zawartość napełniacza.

Kinetykę krystalizacji w warunkach izotermicznych oceniono metodą Avramiego, korzystając z zależności (2) [61]:

$$1 - X(t) = \exp[-kt^n] \quad (2)$$

Gdzie: $X(t)$ – stopień konwersji, t – czas, k – współczynnik szybkości reakcji, n – wykładnik Avramiego.

Do opisu kinetyki krystalizacji nieizotermicznej zastosowano metodę Mo opisaną przez Liu i in. [62], według której podczas procesu prowadzonego podczas chłodzenia z szybkością β , zachowane są zależności (3-4):

$$\ln \beta = \ln F(T) - \alpha \ln t \quad (3)$$

$$F(T) = [K(T)/k]^{1/m} \quad (4)$$

Gdzie: $F(T)$ – szybkość chłodzenia, która jest konieczna, aby w zdefiniowanym czasie uzyskać określony stopień krystaliczności, $\alpha = n/m$ – stosunek wykładnika Avramiego i wykładnika Ozawy dla danego stopnia konwersji.

Proces degradacji termicznej kompozytów, polilaktydu i napełniaczy o różnej zawartości oleju badano metodą analizy termogravimetrycznej, czego szczegółowy opis zamieszczono w publikacji [B]. Próbki o masie ok. 10 mg umieszczono w tyglu wykonanym z tlenku glinu i podgrzewano od 30 do 900°C z szybkością 5, 10, 15 lub 20 °C/min. Pomiar przeprowadzono w atmosferze azotu, korzystając z aparatu Netzsch TG209 Libra. Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono wartości temperatury degradacji (rozumianej jako maksimum pierwszej pochodnej krzywej TG), a także obliczono energię aktywacji degradacji termicznej E_a . Zgodnie z równaniem Arrheniusa współczynnik szybkości k reakcji może być opisany wzorem (5) [63]:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

Gdzie: T – temperatura, A – współczynnik proporcjonalności, R – stała gazowa.

W przypadku warunków nieizotermicznych, gdzie szybkość grzania jest stała i wynosi β , równanie (5) można zapisać w postaci (6):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (6)$$

Gdzie: α – stopień konwersji, $\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_f)$, m_0 – początkowa masa próbki, m_f – końcowa masa próbki, m_t – masa próbki w chwili t .

Jeśli założone zostanie, że $f(a) = (1 - \alpha)^n$ równanie (6) przyjmie formę (7)

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \left[\frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{\beta} \right] dT \quad (7)$$

Zgodnie z metodą Ozawy, energię aktywacji można ustalić, dopasowując prostą do punktów pomiarowych na wykresie $\log\beta$ w funkcji $1/T$ dla wybranych stopni konwersji [64]. Wtedy wartość E_a jest opisana zależnością (8):

$$E_a = -\text{nachylenie prostej} \cdot \frac{R}{0,457} \quad (8)$$

Palność badanych materiałów określono metodą kalorymetru stożkowego zgodnie z wymaganiami normy ISO 5660 za pomocą aparatu Fire Testing Technology. Strumień ciepła wynosił 35 kW/m^2 , a gęstość optyczną dymu mierzono za pomocą krzemowej fotodiody i lasera He-Ne.

2.2.6. Przyspieszone starzenie

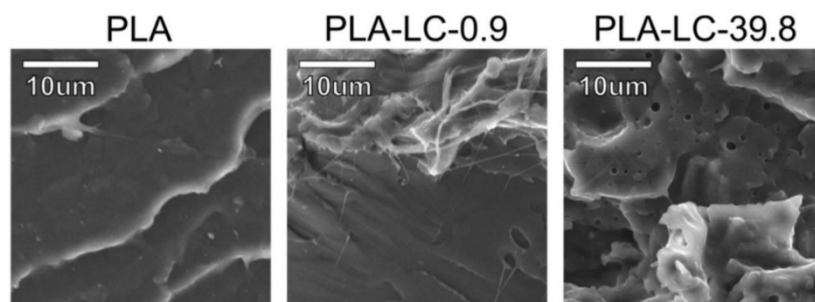
Aby ocenić proces migracji oleju z napełniacza do osnowy polimerowej w czasie eksploatacji materiału kompozytowego, przeprowadzono proces przyspieszonego starzenia, korzystając z komory starzeniowej QLAB QUV. Proces trwał 250 lub 500 h. W tym czasie próbki były wystawione na działanie promieniowania UV (340 nm, $0,76 \text{ W/m}^2$) i cyklicznie zraszane wodą. Maksymalna temperatura w komorze podczas procesu wynosiła 60°C . Zastosowane warunki opisane zostały w normie PN-EN ISO 4892-3.

3. Wyniki badań

3.1. Mikrostruktura kompozytów

Wyniki badań i dyskusja zaprezentowane w tym rozdziale zostały opublikowane w publikacjach [A] i [C]

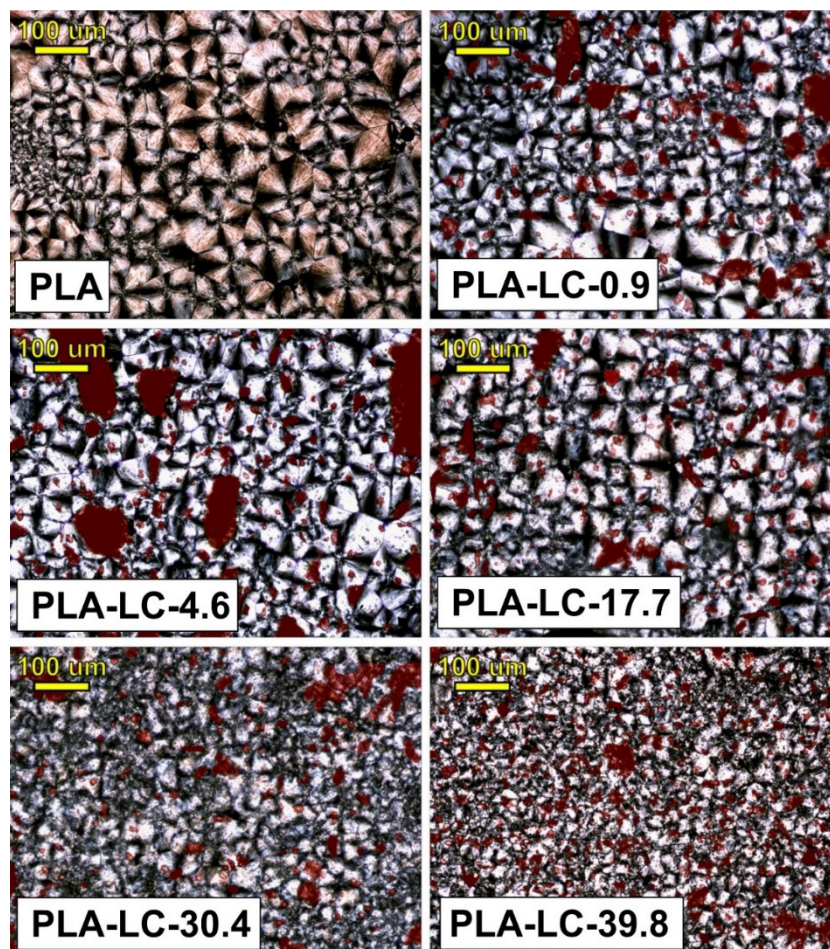
Na rysunku 2 przedstawiono obrazy SEM ukazujące mikrostrukturę polilaktydu oraz jego kompozytów zawierających 0,9 i 39,8% oleju w napelniaczu. Powierzchnia przełomu niemodyfikowanego PLA jest gładka, co jest charakterystyczne dla amorficznej formy tego polimeru [65]. Obecność napelniacza o niewielkiej zawartości oleju nie wpływa znacząco na charakter przełomu. Można zauważyć, że cząstki makuchów są dobrze związane z osnową kompozytu, co jest szczególnie korzystnym wynikiem biorąc pod uwagę brak kompatybilizatora czy modyfikacji chemicznej hydrofilowego napelniacza naturalnego. Przełom próbki PLA-LC-39.8 cechuje się bardziej skomplikowaną strukturą. Oprócz osnowy polilaktydowej i cząstek makuchów na powierzchni przełomu można zauważyć niewielkie sferyczne wydzielenia, które mogą zostać zidentyfikowane jako domeny olejowe. Rezultat ten wynika z ograniczonej mieszalności polilaktydu i oleju lnianego, którego nadmiar tworzy osobną fazę w objętości kompozytu. Niedostateczna rozpuszczalność niemodyfikowanego oleju wynika z jego składu chemicznego, a przede wszystkim z niewielkiej ilości pierścieni oksiranowych (C-O-C) [66], które w czasie przetwarzania w stanie stopionym mogą reagować grupami hydroksylowymi i karboksylowymi obecnymi w łańcuchach polilaktydu [67], co polepsza kompatybilność między polimerem a modyfikatorem. Ponadto stwierdzić można, że olej lniany, będący cieczą o stosunkowo niewielkiej lepkości, podczas procesu przetwarzania wskutek działania podwyższonej temperatury i znacznych sił ścinających migruje z cząstek napelniacza do osnowy polimerowej, a więc może wywołać efekt modyfikacji w całej objętości kompozytu.



Rys. 2. Mikrostruktura PLA i jego kompozytów. [A]

Na rysunku 3 przedstawiono strukturę krystaliczną oraz rozmieszczenie napełniacza w osnowie polilaktydowej. Zauważyć można, że cząstki makuchów są równomiernie zdyspergowane na całej obserwowanej powierzchni, lecz ich wielkość różni się w zależności od zawartości oleju. W przypadku próbek zawierających odtłuszczony napełniacz, takich jak PLA-LC-0.9 i PLA-LC-4.6, rozrzut wielkości cząstek jest największy, a znaczna ich część cechuje się wymiarami przekraczającymi 100 μm . Im więcej oleju zawiera napełniacz, tym mniejsze i bardziej równomiernie rozłożone w objętości kompozytu stają się jego cząstki. Biorąc pod uwagę, że przed procesem mieszania z osnową polimerową wszystkie typy napełniacza zostały poddane frakcjonowaniu i cechowały się zbliżonym rozkładem wielkości cząstek, obserwowane różnice wynikają z odmiennego zachowania makuchów podczas przetwarzania. Napełniacz o małej zawartości oleju zawiera stosunkowo więcej ligniny i holocelulozy, które są bardziej odporne na działanie sił ścinających występujących podczas mieszania w stanie stopionym, natomiast nieodtłuszczone makuchy lniane, których głównymi składnikami są sacharydy, białka i olej, ulegają mechanicznej degradacji. Należy zwrócić uwagę, że nawet w przypadku próbek o największej zawartości oleju cząstki napełniacza są dobrze zdyspergowane i nie tworzą aglomeratów, co świadczy o prawidłowym przeprowadzeniu procesu mieszania w stanie stopionym. Co więcej, dzięki równomiernemu rozłożeniu i niewielkim rozmiarom cząstek rozproszonych w osnowie polimerowej powierzchnia kontaktu obu faz jest duża, co zwiększa efektywność oddziaływania napełniacza na właściwości kompozytu.

Na rysunku 3 zaobserwować można, że zarówno nienapełniany polilaktyd, jak i jego kompozyty poddane izotermicznej krystalizacji cechują się obecnością struktur krystalicznych, a wielkość sferolitów zależy od zawartości oleju w makuchach. Sferolity obecne w strukturze próbek PLA-LC-0.9 i PLA-LC-4.6 mają podobną wielkość jak w przypadku niemodyfikowanego PLA, lecz ich średnica maleje wraz z ilością oleju w makuchach. Oznacza to, że w obecności nieodtłuszczonego napełniacza powstaje większa liczba zarodków krystalizacji, które następnie rosną do momentu, aż nie napotkają przeszkody w postaci innego sferolitu. Należy jednak zwrócić uwagę, że rozmieszczenie cząstek napełniacza i krystalitów nie są z sobą powiązane. Nie zaobserwowano również warstwy transkrystalicznej na granicy faz. Mimo że makuchy lniane, a w szczególności ich frakcja lignocelulozowa, nie są stanowią heterogenicznych zarodków krystalizacji polilaktydu, to ich obecność wpływa korzystnie na proces zarodkowania sferolitów oraz nie utrudnia ich wzrostu.



Rys. 3. Struktura krystaliczna PLA i jego kompozytów uzyskana w procesie izotermicznej krystalizacji w temperaturze 130°C. Na czerwono zaznaczono cząstki napelniacza. [C]

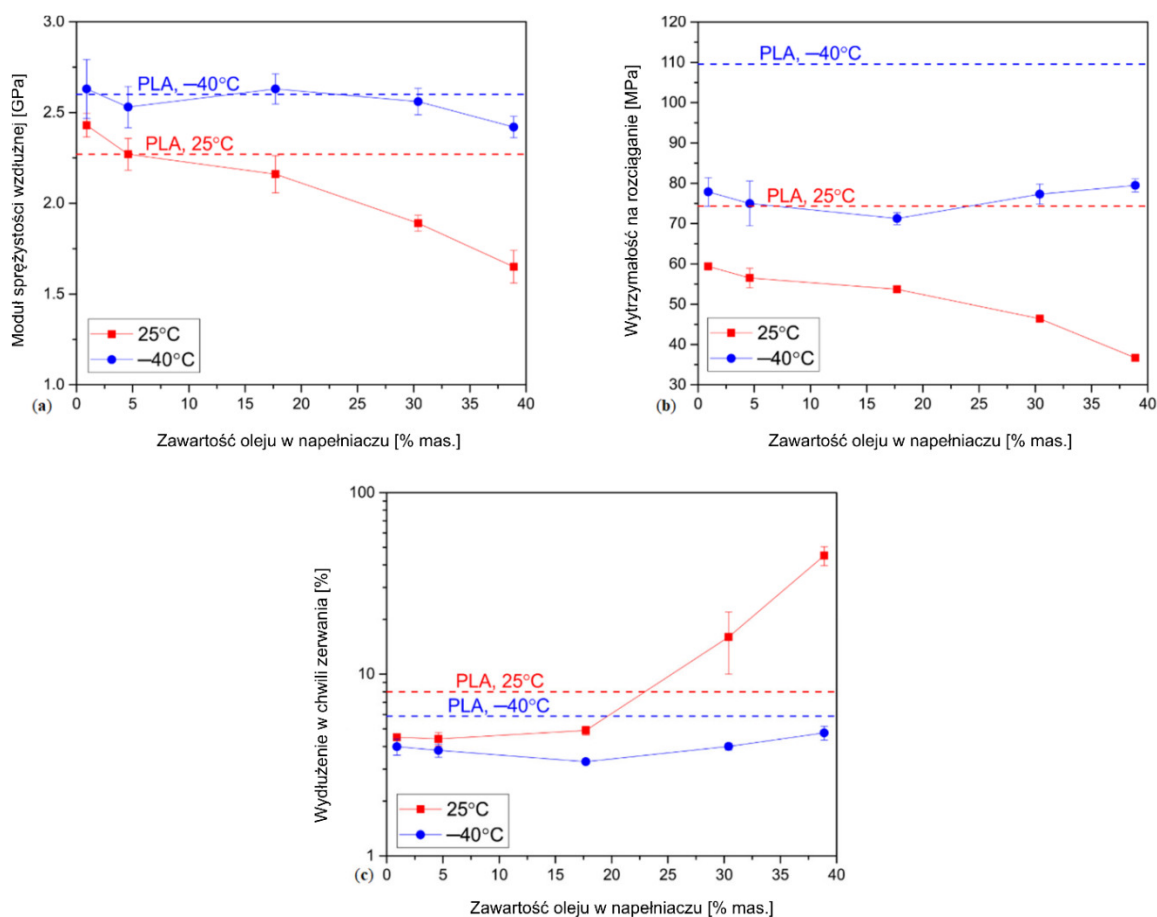
3.2. Właściwości mechaniczne

Wyniki badań i dyskusja zaprezentowane w tym rozdziale zostały opublikowane w publikacjach [A] i [E]

Na rysunku 4 przedstawiono wartości modułu sprężystości wzdłużnej, wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia w chwili zerwania wyznaczone dla próbek kompozytowych o różnej zawartości oleju w makuchach oraz dla polilaktydu, w temperaturze pokojowej (ok. 25°C) i obniżonej (-40°C). Na podstawie uzyskanych wyników odnotowano, że właściwości mechaniczne badanych próbek w zależności od warunków pomiaru kształtują się w różny sposób. W przypadku temperatury 25°C zaobserwować można, że wraz ze zwiększaniem ilości oleju w napelniaczu maleją wartości E i R_m. Przyczyną takiej zależności może być fakt, że kompozyty bogate w olej zawierają mniej sztywnej frakcji lignocelulozowej, a zamiast tego – domeny olejowe, które nie przenoszą obciążeń, *de facto* zmniejszając czynny przekrój próbek.

Biorąc jednak pod uwagę znaczny wzrost wydłużenia w chwili zerwania, jaki jest widoczny w przypadku materiałów zawierających ponad 17,7% mas. oleju w napełniaczu, można stwierdzić, że obniżenie modułu sprężystości wzdłużnej związane jest z plastyfikującym działaniem nieodtłuszczonych makuchów lnianych. Obecny w nich olej wskutek intensywnego mieszania w stanie stopionym zostaje równomiernie zdyspergowany w osnowie polimerowej i dzięki temu może bezpośrednio wpływać na intensywność ruchu makrocząsteczek polilaktydu, czego makroskopowym efektem jest ułatwienie plastycznego odkształcenia próbki kompozytowej w warunkach quasi-statycznego obciążenia.

Hipotezę dotyczącą plastyfikującego oddziaływania oleju lnianego potwierdza również analiza wyników badań przeprowadzonych w temperaturze -40°C , a więc poniżej jego temperatury krzepnięcia, które, jak przedstawiono w publikacji [E], zachodzi w temperaturze około -14°C . W warunkach niskotemperaturowych podobnie jak w temperaturze pokojowej kompozyty wykazują odmienne właściwości mechaniczne niż niemodyfikowany polilaktyd, jednak zależności między wartościami E , R_m i ε a zawartością oleju w makuchach są odmienne. Zauważyć można, że właściwości określone w próbie rozciągania dla próbek zawierających 10% mas. napełniacza przyjmują bardzo zbliżone wartości. Można przyjąć, że olej w stanie stałym nie wykazuje efektu plastyfikacji, a więc nie zwiększa mobilności makrocząsteczek polimeru. Ponadto w temperaturze -40°C wszystkie badane kompozyty podobnie jak nienapełniany PLA wykazały korzystne właściwości mechaniczne, a wartości ich modułu sprężystości wzdłużnej i wytrzymałości na rozciąganie są wyższe niż w temperaturze pokojowej. Wynik ten spowodowany jest tym, że w warunkach niskiej temperatury ze względu na zjawisko rozszerzalności temperaturowej odległości między łańcuchami polimerowymi maleją, co prowadzi do zintensyfikowania interakcji między nimi. W wyniku tego siła konieczna do zerwania próbki również ulega zwiększaniu. Co ciekawe, zauważyć można, że o ile wartość modułu sprężystości wzdłużnej polilaktydu i kompozytów na jego bazie w temperaturze -40°C różni się tylko nieznacznie, to wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie w chwili zerwania próbek z udziałem makuchów lnianych jest wyraźnie mniejsza w porównaniu do niemodyfikowanego polimeru. Zjawisko to spowodowane jest obecnością cząstek napełniacza, które niezależnie od zawartości oleju działają jak wewnętrzne karby i ułatwiają proces propagacji pęknięć, przez co próbki ulegają zniszczeniu przy mniejszych wartościach naprężenia i odkształceniach. Niemniej jednak badane materiały kompozytowe niezależnie od typu zastosowanego napełniacza cechują się dobrymi właściwościami mechanicznymi w szerokim zakresie temperatury, co pozytywnie wpływa na ich potencjał aplikacyjny.



Rys. 4. Wartości modułu sprężystości wzdłużnej (a), wytrzymałości na rozciąganie (b) i wydłużenia w chwili zerwania (c) próbek o różnej zawartości oleju w napełniaczu. Liniaj przerwaną oznaczono wartości otrzymane dla PLA. [E]

Wartości udarności zmierzone metodą Charpy'ego na próbkach z karbem w temperaturze 25 i -40°C zebrano w tabeli 2. Zamieszczono w niej także p-wartości, które wskazują, czy między wynikami otrzymanymi w różnych wartościach temperatury występuje statystycznie istotna różnica (przy założeniu poziomu istotności $\alpha=0,05$). Polilaktyd w temperaturze pokojowej wykazuje udarność na poziomie 2,4 kJ/m², natomiast kompozyty o zawartości oleju do 17,7% cechowały się niższą odpornością na pęknięcie w porównaniu do materiału osnowy. Wynik ten może być związany z obecnością stosunkowo dużych cząstek napełniacza stanowiących wewnętrzne karby i ułatwiających propagację pęknięcia w trakcie dynamicznego obciążenia materiału. Próbki takie jak PLA-LC-17.7 i PLA-LC-30.4 cechują się niemal taką samą udarnością jak w przypadku niemodyfikowanego PLA, a w przypadku materiału o największej zawartości oleju osiągnięto wartość 3,1 kJ/m². Wynik ten ponownie potwierdza, że naturalny olej lniany zawarty w napełniaczu migrując do osnowy polimerowej powoduje efekt plastyfikacji polilaktydu, jednocześnie obniżając jego kruchość – pod wpływem

dynamicznego obciążenia dzięki zwiększonej ruchliwości łańcuchów polimerowych badany materiał odkształca się plastycznie, co pochłania pewną część dostarczonej energii.

W temperaturze -40°C zarówno polilaktyd, jak i tworzywa kompozytowe wykazują inne wartości udarności niż w temperaturze pokojowej. W niemal wszystkich przypadkach różnica ta nie jest jednak statystycznie istotna ($p > 0,05$), ponieważ w zakresie temperatury od -40 do 25°C polilaktyd nie wykazuje przemian fazowych ani relaksacji makrocząsteczkowej. Jedynym wyjątkiem jest próbka PLA-LC-39.8, w przypadku której można zaobserwować istotne obniżenie udarności. Podobnie jak dla quasi-statycznych właściwości mechanicznych zmiana ta wynika ze zjawiska krzepnięcia oleju, który jedynie w fazie ciekłej może wykazywać oddziaływanie plastyfikujące względem PLA, a więc ograniczać podatność materiału na kruche pękanie. Należy jednak wspomnieć, że mimo utraty efektu plastyfikacji, udarność tego bogatego w olej kompozytu jest podobna jak w przypadku niemodyfikowanego polilaktydu, nie następuje więc pogorszenie dynamicznych właściwości mechanicznych kompozytów w porównaniu do referencyjnego materiału nienapełnionego.

Tabela 2. Udarność próbek polilaktydu i jego kompozytów określona w temperaturze 25 i -40°C . [E]

Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Udarność [kJ/m^2]					
	PLA	PLA-LC- 0.9	PLA-LC- 4.6	PLA-LC- 17.7	PLA-LC- 30.4	PLA-LC- 39.8
25	2,4 \pm 0,2	1,8 \pm 0,3	2,2 \pm 0,4	2,3 \pm 0,4	2,4 \pm 0,4	3,1 \pm 0,1
-40	2,2 \pm 0,1	2,0 \pm 0,3	2,2 \pm 0,1	2,2 \pm 0,1	2,6 \pm 0,3	2,4 \pm 0,2
p-wartość*	0,2617	0,6078	0,9448	0,4587	0,4115	0,0002

*p-wartości wyznaczone z zastosowaniem jednoczynnikowej analizy wariancji ($\alpha=0,05$)

3.3. Właściwości trybologiczne

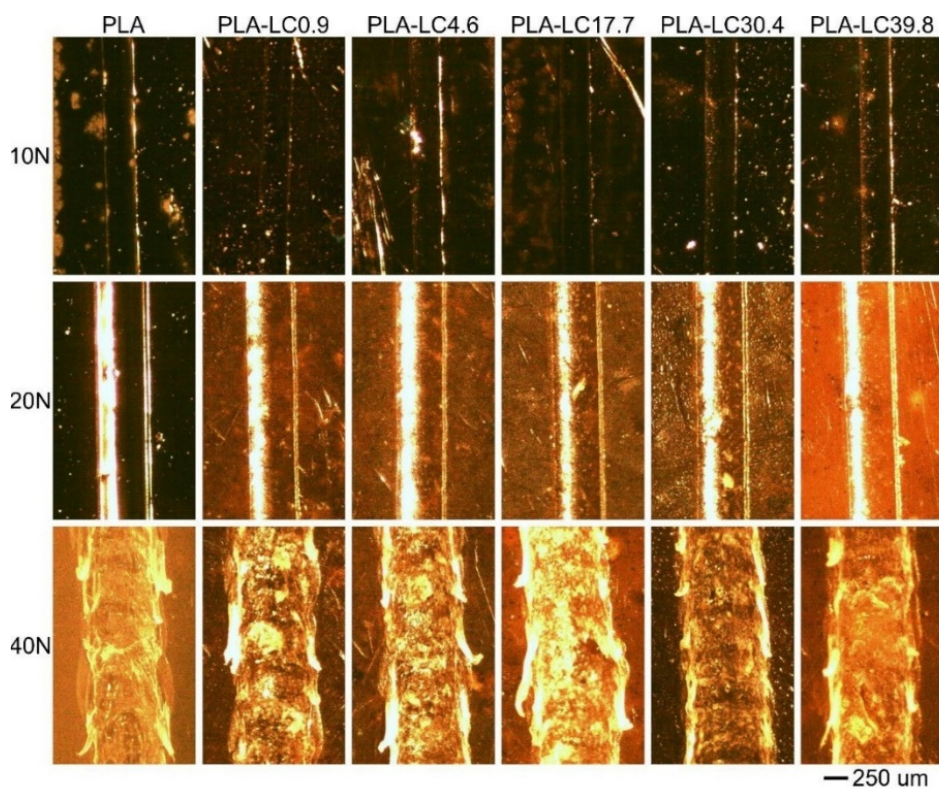
Wyniki badań i dyskusja zaprezentowane w tym rozdziale zostały opublikowane w publikacji [F]

Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe rys powstałych na powierzchni próbek podczas testu zarysowania, natomiast na rysunku 6 – wyniki pomiarów ich szerokości. Zauważyć można, że wraz z zastosowanymi obciążeniami zmienia się zależność między składem badanego materiału a kształtem i wymiarami powstałej rysy. Przy obciążeniu 10 N na

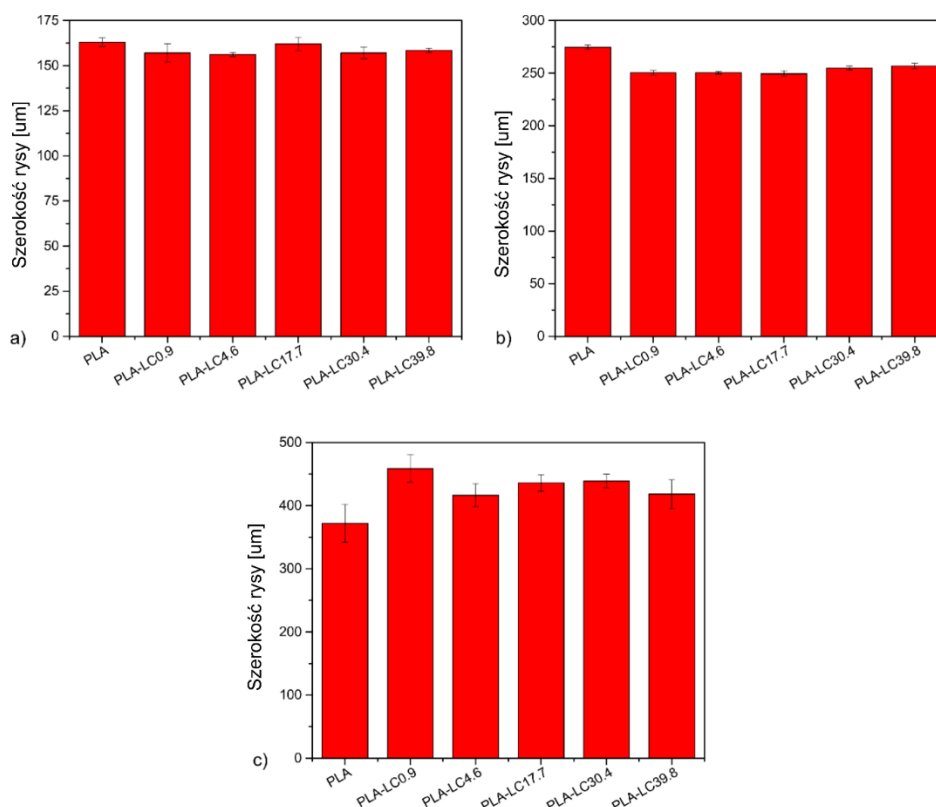
badanej powierzchni powstaje odkształcenie o niewielkiej chropowatości i szerokości 156-163 μm . Biorąc pod uwagę wielkość błędu pomiarowego można stwierdzić, że zastosowanie makuchów lnianych nie wpływa na wielkość ani kształt wytworzonej rysy, gdyż powstaje ona jedynie w zewnętrznej warstwie próbki, składającej się przede wszystkim z materiału osnowy [68]. Zastosowanie obciążenia równego 20 N skutkuje wytworzeniem szerszych i lepiej widocznych wgłębień. W przypadku materiałów kompozytowych są one wyraźnie węższe w porównaniu z nienapełnionym PLA. Można stwierdzić, że podczas ich powstawania nastąpiło plastyczne odkształcenie badanego tworzywa. Najmniejszą szerokość zmierzono dla kompozytów o zawartości oleju w makuchach nie przekraczającej 17,7 % mas., natomiast rysy powstałe na powierzchni próbek PLA-LC-30.4 i PLA-LC-39.8 są nieco szersze. Tworzywa z odtłuszczonym napełniaczem zawierają sztywne cząstki lignocelulozowe, które ograniczają możliwości ruchu łańcuchów polimeru, zwiększając jego odporność na zarysowanie w wyniku ograniczenia zdolności do odkształcenia plastycznego. W próbkach o większej zawartości oleju w makuchach następuje efekt plastyfikacji, co powinno ułatwić odkształcenie plastyczne materiału, jednak równocześnie rośnie ich stopień krystaliczności i maleje rozmiar sferolitów, co zmniejsza odkształcalność tworzywa. W związku z jednoczesnym działaniem dwóch zjawisk skutkujących tworzeniem się przeciwstawnych efektów, odporność na zarysowanie próbek PLA-LC30.4 i PLA-LC-39.8 jest mniejsza niż w przypadku kompozytów zawierających odtłuszczone serie napełniacza, lecz wciąż większa w porównaniu z niemodyfikowanym materiałem osnowy. Zastosowanie podczas testu obciążenia równego 40 N skutkuje całkowicie odmiennym mechanizmem zarysowania. Jak można wywnioskować na podstawie dużej szerokości i nierównej powierzchni rysy, w tym przypadku dochodzi do odrywania fragmentów materiału z badanego tworzywa. W przypadku materiału wielofazowego, jakim jest kompozyt PLA z makuchami lnianymi odporność na zarysowanie przy znacznym obciążeniu zależy również od adhezji między fazami, która zwykle jest mniejsza niż siły kohezji materiału osnowy. W tych warunkach nienapełniany polilaktyd wykazuje więc większą odporność na zarysowanie niż badane kompozyty. W przypadku tych ostatnich nie stwierdzono również zależności między szerokością powstałej rysy i ilością oleju w napełniaczu.

W ramach przeprowadzonych badań wykazano, że odporność na zarysowanie polilaktydu napełnianego makuchami lnianymi zależy od warunków tworzenia rysy, głównie obciążenia. Dla kompozytów najbardziej korzystne wyniki otrzymano w przypadku pomiarów przy pośrednim obciążeniu, gdy odkształcenie nie dotyczy jedynie najbardziej zewnętrznej, polimerowej warstwy próbki, ale nie następuje jeszcze zerwanie ciągłości materiału. Należy

także zwrócić uwagę, że w żadnym z badanych przypadków próbki kompozytowe nie wykazały znacznie gorszej odporności na zarysowanie niż niemodyfikowany polilaktyd, dlatego też tworzywa kompozytowe napełniane makuchami lnianymi mogą znaleźć zastosowanie tam, gdzie znaczenie ma odporność powierzchni wyrobu na zużycie.



Rys. 5. Rysy powstałe na powierzchni PLA i jego kompozytów pod wpływem różnego obciążenia podczas testu zarysowania. [F]

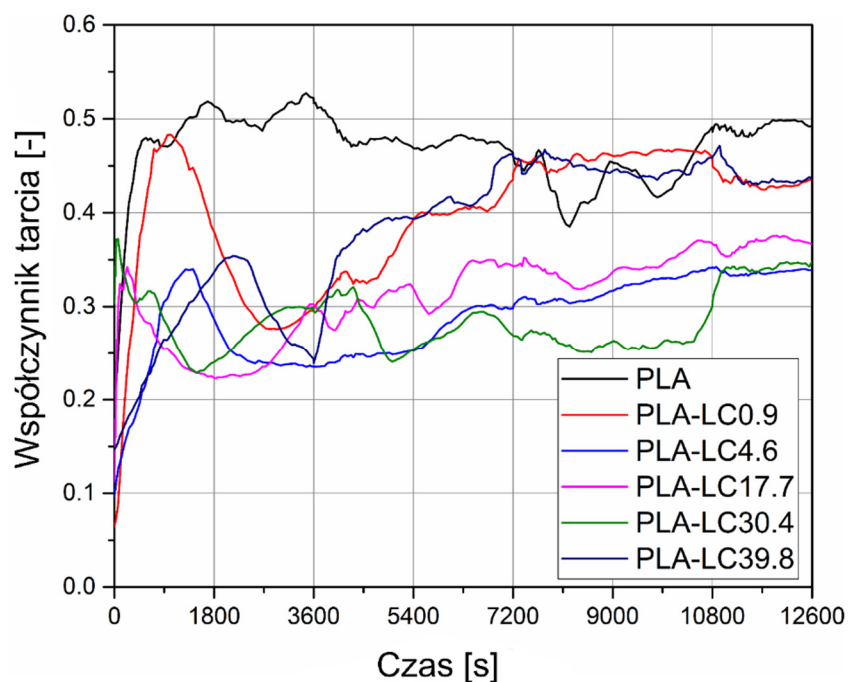


Rys. 6. Szerokość rysy wytworzonej na powierzchni PLA i jego kompozytów podczas testu zarysowania przy obciążeniu 10 N (a), 20 N (b) i 40 N (c). [F]

Na rysunku 7 przedstawiono zmiany współczynnika tarcia μ polilaktydu i jego kompozytów w czasie trwania testu w układzie trzpień-płytką. Zauważyć można, że na początku badania współczynnik tarcia w przypadku wszystkich badanych materiałów gwałtownie rośnie. Jest to tzw. etap „docierania”, podczas którego na skutek ścinania nierówności zwiększa się powierzchnia kontaktu między ciałami tworzącymi parę cierną, a razem z nią – siła tarcia. Koniec procesu docierania widoczny jest na krzywej $\mu(t)$ jako lokalne maksimum. W przypadku próbek kompozytowych przypada ono przy niższej wartości współczynnika tarcia, co wytłumaczyć można mniejszą wytrzymałością tych materiałów na ścinanie, a tym samym siłą konieczną do wyrównania nierówności na ich powierzchni. Po tym początkowym etapie wartość μ wyraźnie maleje, co świadczy o tworzeniu tzw. filmu transferowego, czyli cienkiej warstwy polimeru, która osadza się na powierzchni przeciwpróbki i działa jak środek smarny. Zauważyć można, że w przypadku materiałów kompozytowych ze względu na ich wielofazową strukturę tworzenie filmu transferowego jest bardziej efektywne. Ponadto cząstki napełniacza są stosunkowo miękkie, dlatego nie zarysowują powierzchni próbki, co zwykle przyczynia się do jej zużycia i zwiększenia siły tarcia rejestrowanej w trakcie pomiaru. Po początkowym etapie docierania i utworzeniu filmu transferowego badane próbki

nie osiągają stanu ustalonego, a ich współczynnik tarcia podlega fluktuacjom. Jest to wynikiem kilku zjawisk mających miejsce jednocześnie, takich jak niszczenie filmu transferowego, wrywanie cząstek napełniacza z osnowy, akumulacja produktów zużycia na powierzchni tarcia, rysowanie próbki polimerowej przez metaliczną przeciwpróbkę oraz ścinanie nierówności na badanej powierzchni. Zmiany współczynnika tarcia w czasie pomiaru są szczególnie wyraźne w przypadku próbek kompozytowych, jednak nienapełniany PLA również nie osiąga stanu ustalonego. Podobne zachowanie tego polimeru opisane zostało wielokrotnie w literaturze przedmiotu, jednakże jak dotąd jego przyczyny nie zostały jednoznacznie wyjaśnione. Oprócz mechanizmów takich jak powrót odkształconej sprężystości próbki do pierwotnego kształtu [69] czy zjawisko *slip-stick* [70] na zmiany współczynnika tarcia może wpływać mięknięcie badanego materiału wskutek lokalnego wzrostu temperatury [71]. Wyjaśnienie to jest szczególnie ciekawe ze względu na złożone właściwości termiczne tego polimeru, który w stosunkowo niewielkim zakresie niskich wartości temperatury może wykazywać przejście szkliste oraz podlegać zimnej krystalizacji.

Mimo że wykres $\mu(t)$ niemodyfikowanego polilaktydu i jego kompozytów ma podobny przebieg, wykazano, że tworzywa zawierające makuchy lniane przeważnie prezentują niższy współczynnik tarcia niż materiał osnowy. Nie można jednak znaleźć prostej zależności między rodzajem zastosowanego napełniacza a właściwościami ciernymi kompozytów. Wynika stąd, że w warunkach pomiaru olej lniany nie pełni roli środka smarnego i nie wpływa na obniżenie współczynnika tarcia. Jak wykazały obserwacje wykonane metodą SEM, olej lniany tworzy w osnowie osobne wydzielania, jednak na powierzchni badanych próbek istnieje cienka warstwa materiału osnowy, co zaobserwowano także podczas pomiarów odporności na zarysowanie. W czasie badania współczynnika tarcia olej lniany nie migruje ze swoich domen do warstwy wierzchniej, dlatego też nie wpływa bezpośrednio na właściwości cierne kompozytów. Należy zatem jednoznacznie odrzucić hipotezę mówiącą, że olej zawarty w makuchach lnianych stanowi środek smarny dla polilaktydu.



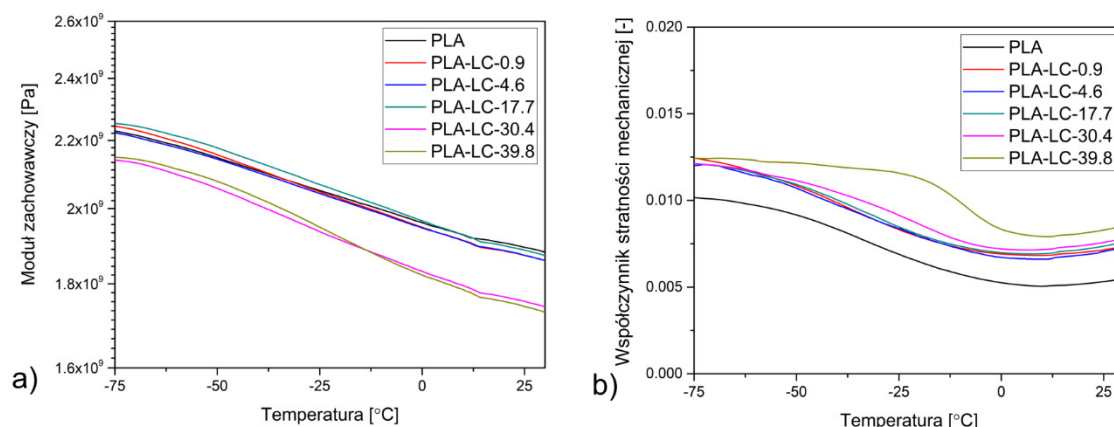
Rys. 7. Zmiany współczynnika tarcia badanych materiałów w czasie testu. [F]

3.4. Właściwości termomechaniczne

Wyniki badań i dyskusja zaprezentowane w tym rozdziale zostały opublikowane w publikacjach [A] i [E]

Na rysunku 8 zestawiono krzywe termomechaniczne przedstawiające zmiany modułu zachowawczego sprężystości poprzecznej i współczynnika stratności mechanicznej zarejestrowane podczas badania DMTA dla polilaktydu i jego kompozytów w przedziale temperatury od -80 do 30°C .

W zakresie niskiej temperatury wartości modułu zachowawczego wszystkich badanych materiałów są zbliżone. Nieco niższe wartości G' odnotowano dla próbek PLA-LC-30.4 i PLA-LC-39.8, co związane jest z obecnością w ich strukturze stosunkowo większej ilości oleju, który nawet w fazie stałej jest wykazuje mniejszą sztywność niż lignina i holoceluloza stanowiące o sztywności frakcji lignocelulozowej odtłuszczonych makuchów lnianych. Jak wskazują krzywe $G'(T)$ i $\tan\delta(T)$, polilaktyd oraz jego kompozyty w zakresie temperatury od -80 do 25°C pozostają w stanie szklistym i nie przechodzą przemian fazowych. Jedynym wyjątkiem jest kompozycja PLA-LC-39.8, która wykazuje przegięcie na krzywej $\tan\delta(T)$ około temperatury -25°C . Zjawisko to jest efektem topnienia oleju, które ma miejsce w zakresie temperatury od -26 do -6°C – ze względu na przemianę fazową jednego z komponentów tworzących badany materiał dochodzi do zmiany jego współczynnika stratności mechanicznej.

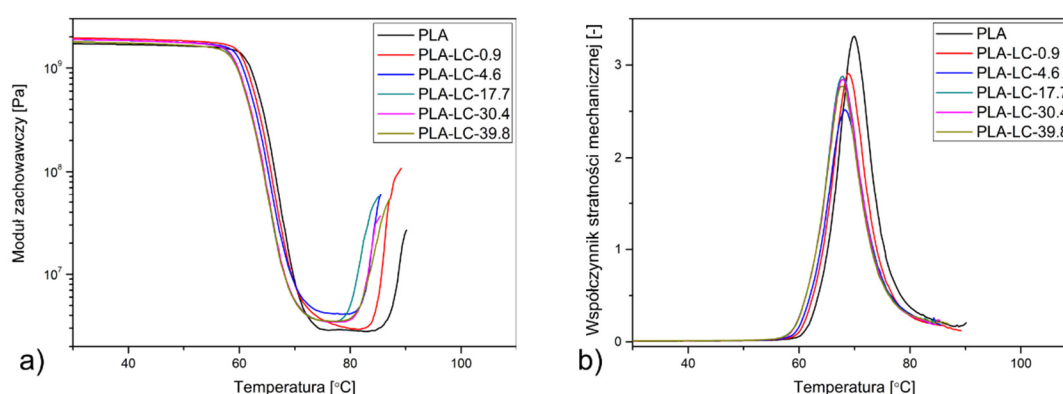


Rys. 8. Krzywe DMTA zarejestrowane w zakresie temperatury $-75-30^{\circ}\text{C}$ dla próbek kompozytowych i PLA, moduł zachowawczy (a) i współczynnik tłumienia (b). [E]

Krzywe zarejestrowane metodą DMTA w zakresie temperatury $30-110^{\circ}\text{C}$, przedstawione na rysunku 9, mają bardziej skomplikowany przebieg. Po początkowym plateau około temperatury 70°C wartość modułu zachowawczego wszystkich badanych materiałów ulega zmniejszeniu o kilka rzędów wielkości, czemu towarzyszy wyraźne maksimum na krzywej $\tan\delta(T)$. Wynik ten świadczy o wystąpieniu przejścia szklistego, czyli przemiany fazowej drugiego rodzaju, podczas której dochodzi do relaksacji łańcuchów polimerowych i wzrasta mobilność ich segmentów [72]. W przypadku tworzywa semikrystalicznego zjawisko to dotyczy jedynie fazy amorficznej, która przechodzi ze stanu szklistego do wysokoelastycznego. Analizując wyniki uzyskane metodą DMTA dla polilaktydu i materiałów kompozytowych zauważyć można, że temperatura zeszklenia spada wraz ze wzrostem ilości oleju w napełniaczu – cząstki makuchów lnianych nie tylko nie blokują ruchu makrocząsteczek polimerowych, ale w wyniku złożonego oddziaływania na osnowę polimerową ułatwiają ten proces, co powoduje obniżenie zakresu temperatury relaksacji fazy α polilaktydu stanowiącego osnowę kompozytu.

Po plateau obserwowanym w stanie wysokoelastycznym wartość G' badanych materiałów rośnie ponownie. Proces ten może być skorelowany ze zjawiskiem zimnej krystalizacji, czyli przemianą fazową w stanie stałym (ang. *solid-solid transition*) polegającą na wytworzeniu struktury krystalicznej podczas ogrzewania materiału, co jest zjawiskiem charakterystycznym zarówno dla polilaktydu [73], jak i innych poliestrów termoplastycznych. W przypadku tych materiałów ze względu na budowę łańcuchów wytworzenie struktury krystalicznej podczas chłodzenia ze stopu z szybkością typową dla standardowych procesów technologicznych nie jest w pełni możliwe – tworzywo osiąga strukturę z przewagą fazy amorficznej, w której obecne

są jednak zarodki krystalizacji. Podczas ogrzewania materiału ze względu na wysoką wartość przechłodzenia, w znaczący sposób determinującego przebieg krystalizacji, proces wzrostu sferolitów staje się termodynamicznie korzystny, dlatego też dochodzi do reorganizacji struktury materiału i przemiany fazy amorficznej w krystaliczną [74]. W trakcie prowadzonych badań odnotowano, że w przypadku wszystkich serii materiałowych wystąpiło zjawisko zimnej krystalizacji, jednak dla kompozytów wzrost G' , tożsamy z tworzeniem się uporządkowanych struktur krystalicznych PLA, zaczyna się przy niższych wartościach temperatury. Zjawisko to jest tożsamy ze zmianami właściwości termicznych PLA opisanymi w pracy [C] przy użyciu pomiarów kalorymetrycznych. Dzięki zastosowaniu metody DMTA wykazano, że dzięki zawartości oleju obecność napełniacza w kompozycie korzystnie wpływa na możliwości ruchu makrocząsteczek polilaktydu, co skutkuje przyspieszeniem występowania przejść fazowych i potwierdza plastyfikujące oddziaływanie oleju migrującego do osnowy polimerowej z makuchów lnianych.



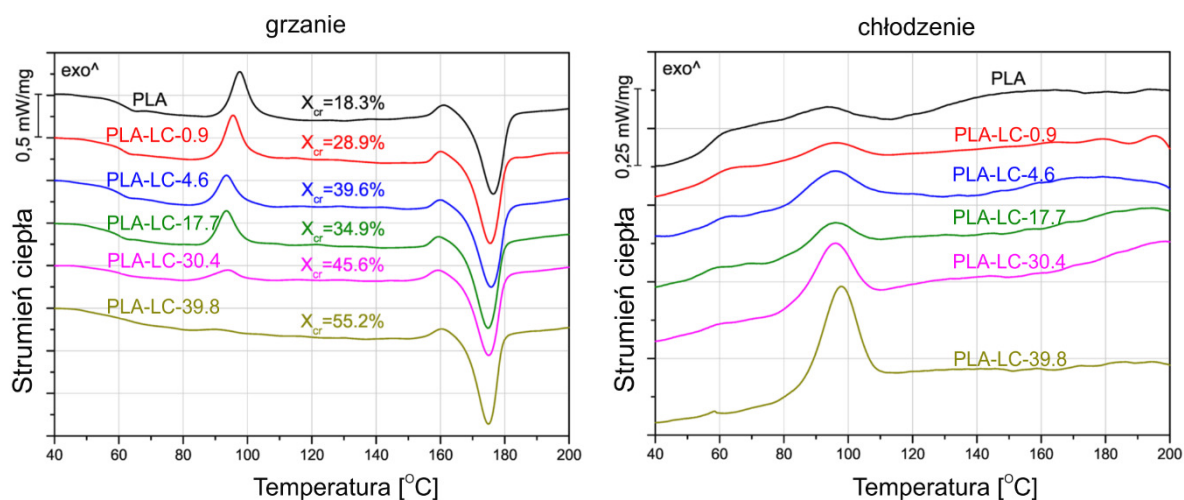
Rys. 9. Krzywe DMTA zarejestrowane w zakresie temperatur 30-110°C dla próbek kompozytowych i PLA, moduł zachowawczy (a) i współczynnik tłumienia (b). [A]

3.5. Proces krystalizacji

Wyniki badań i dyskusja zaprezentowane w tym rozdziale zostały opublikowane w publikacjach [A] i [C]

Na rysunku 10 przedstawiono termogramy DSC otrzymane podczas ogrzewania i chłodzenia z szybkością 10 °C/min polilaktydu i jego kompozytów wraz z wartościami stopnia krystaliczności obliczonymi wg wzoru (1). Termogram uzyskany dla niemodyfikowanego PLA wykazuje cechy typowe dla tego tworzywa. Na samym początku badania zaobserwować można

przejście szkliste, widoczne na krzywej ogrzewania jako przegięcie przy ok. 63°C. Wartość ta jest nieco niższa niż wyznaczona metodą DMTA, co wynika ze specyfiki technik pomiarowych [75]. Maksimum widoczne na krzywej przy 95°C oznacza wystąpienie zjawiska zimnej krystalizacji. Wynika stąd, że chłodzenie z szybkością 10 °C/min nie pozwoliło na wytworzenie istotnej zawartości fazy krystalicznej polilaktydu, na co również wskazuje brak wyraźnego maksimum na krzywej chłodzenia. Topnienie materiału ma miejsce przy ok. 173°C, o czym świadczy wyraźny pik na krzywej grzania w tej temperaturze. Stopień krystaliczności niemodyfikowanego polilaktydu to 18,3%. Na rysunku 10 można zauważyć, że dodatek każdego z zastosowanych rodzajów napełniacza skutkuje zmianą przebiegu krzywych DSC oraz stopnia krystaliczności, w porównaniu do niemodyfikowanego PLA. Wraz ze wzrostem ilości oleju w makuchach egzotermiczne zjawisko zimnej krystalizacji maleje i ostatecznie zanika, natomiast na krzywej chłodzenia pojawia się nowe maksimum przy ok. 100°C. Można stąd wywnioskować, że w kompozytach PLA-LC proces krystalizacji następuje podczas chłodzenia ze stanu stopionego. Stopień krystaliczności próbek zawierających bogate w olej makuchy jest wyraźnie wyższy w porównaniu do niemodyfikowanego PLA, a w przypadku próbki PLA-LC-39.8 przekracza 55%. Wyniki te wskazują, że obecność naturalnego oleju przyspiesza i zwiększa efektywność tworzenia się fazy krystalicznej polilaktydu w trakcie ochładzania ze stopu.



Rys. 10. Krzywe DSC otrzymane podczas grzania (po lewej) i chłodzenia próbek kompozytowych i polilaktydu. [C]

W tabeli 3 zestawiono wyniki analizy kinetyki krystalizacji nieizotermicznej przeprowadzonej metodą Mo dla polilaktydu i jego kompozytów. Wartości R^2 , określające

dopasowanie krzywej do punktów eksperymentalnych w większości przypadków przekraczają 0,95, a więc wybrany model dobrze opisuje proces tworzenia się fazy krystalicznej badanych tworzyw.

Tabela 3. Wyniki analizy kinetyki krystalizacji nieizotermicznej badanych tworzyw. [C]

Próbka	Stopień konwersji	α	$F(T)$	R^2
PLA	0,2	0,67	12,95	0,985
	0,4	0,71	15,82	0,987
	0,6	0,74	18,53	0,989
	0,8	0,78	21,99	0,990
PLA-LC-0.9	0,2	0,56	11,69	0,958
	0,4	0,64	14,42	0,971
	0,6	0,69	16,94	0,977
	0,8	0,73	20,23	0,983
PLA-LC-4.6	0,2	0,56	11,83	0,940
	0,4	0,64	14,35	0,954
	0,6	0,70	16,98	0,957
	0,8	0,76	20,39	0,960
PLA-LC-17.7	0,2	0,57	12,10	0,950
	0,4	0,63	14,34	0,959
	0,6	0,68	16,58	0,962
	0,8	0,72	19,43	0,963
PLA-LC-30.4	0,2	0,65	12,55	0,966
	0,4	0,72	14,93	0,973
	0,6	0,78	17,56	0,975
	0,8	0,86	21,49	0,974
PLA-LC-39.8	0,2	0,62	11,48	0,960
	0,4	0,69	13,57	0,969
	0,6	0,76	15,91	0,972
	0,8	0,85	19,54	0,968

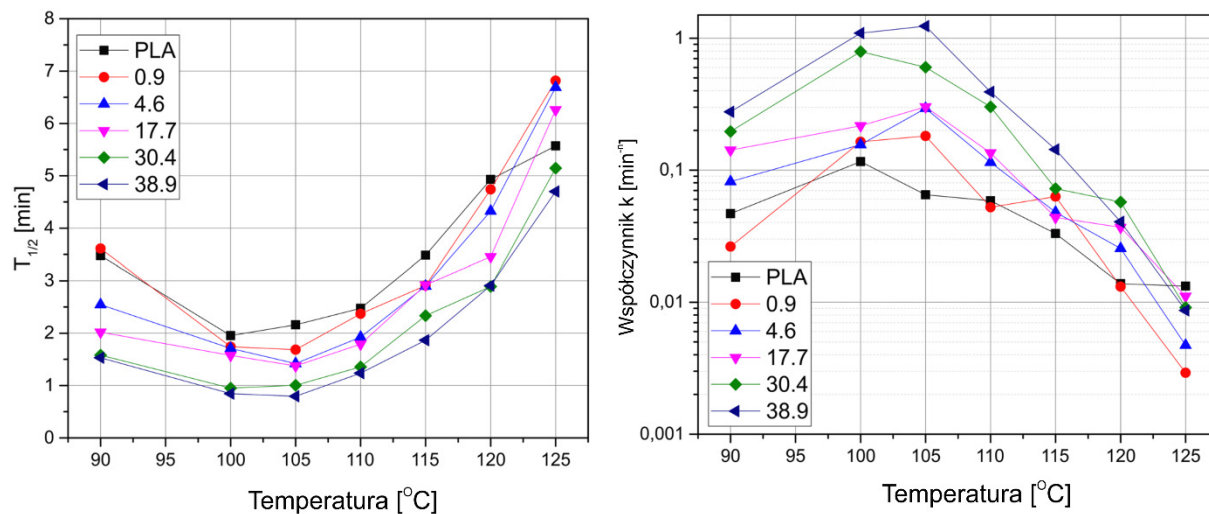
Można zauważyć, że wartości współczynnika α , będącego stosunkiem wykładnika Avramiego n i Ozawy m , w przypadku wszystkich badanych materiałów rosną wraz ze stopniem konwersji. Dla niemodyfikowanego PLA wynoszą one od 0,67 do 0,78. Kompozyty zawierające odtłuszczone makuchy lniane cechują się nieco niższymi wartościami współczynnika α , a dla próbek z wysoką zawartością oleju obliczone wartości zawierają się w zakresie od 0,62 do 0,85. Wynika stąd, że dodatek różnych typów napelniacza w odmienny sposób wpływa na sposób zarodkowania i wzrostu krystalitów PLA.

Współczynnik $F(T)$ określa szybkość chłodzenia, jaka musi być zapewniona, aby osiągnąć określony stopień krystaliczności. Zależy on od współczynnika szybkości krystalizacji i jego wyższa wartość wskazuje, że dany materiał potrzebuje większego przechłodzenia (a więc szybszego chłodzenia), aby formowanie się fazy krystalicznej było termodynamicznie możliwe. Taka interpretacja może wydawać się nieintuicyjna, jako że w praktyce zastosowanie mniejszej szybkości chłodzenia zwykle skutkuje wzrostem stopnia krystaliczności. Rozbieżność wynika z ograniczenia modelu Mo, który nie obejmuje wzrostu lepkości tworzywa polimerowego wraz ze spadkiem temperatury. Niemniej jednak porównanie wartości $F(T)$ pozwala na ocenę, w przypadku których materiałów proces krystalizacji jest łatwiejszy. Mimo że najniższe wartości zanotowano dla materiału PLA-LC-39.8, nie stwierdzono wyraźniej zależności między zawartością oleju w makuchach a tym współczynnikiem. Należy jednak zwrócić uwagę, że wszystkie próbki kompozytowe prezentują wartości $F(T)$ niższe niż materiał osnowy, można więc stwierdzić, że zastosowanie makuchów lnianych jako napelniacza korzystnie wpływa na szybkość krystalizacji polilaktydu.

Na rysunku 11 przedstawiono zależność tzw. czasu połówkowego (czasu koniecznego do uzyskania 50% krystaliczności względnej) $t_{1/2}$ PLA i jego kompozytów od temperatury izotermicznej krystalizacji. Dla wszystkich badanych materiałów zaobserwowano podobną zależność – zbyt niska lub zbyt wysoka temperatura wygrzewania skutkuje wydłużeniem czasu krystalizacji, podczas gdy jej optymalna wartość (rozumiana jako temperatura, w której wartość $t_{1/2}$ jest najmniejsza) znajduje się w zakresie 100-105°C. Powyżej T_{opt} przechłodzenie warunkujące proces krystalizacji jest zbyt małe, by badane zjawisko zaszło w krótkim czasie. Jak wiadomo, wraz z obniżaniem się temperatury maleje ruchliwość makrocząsteczek i rośnie lepkość stopu, dlatego też krystalizacja poniżej optymalnej temperatury trwa dłużej. Niezależnie od wartości temperatury procesu można zauważyć, że czas połówkowy zmienia się wraz ze składem badanych materiałów. Najniższe wartości $t_{1/2}$ otrzymano dla próbek PLA-LC-39.8 i PLA-LC-30.4, podczas gdy kompozyty zawierające odtłuszczone makuchy i niemodyfikowany polilaktyd krystalizują zdecydowanie wolniej. Różnica ta jest szczególnie

widoczna dla wartości temperatury krystalizacji poniżej T_{opt} . Można stąd wywnioskować, że obecność makuchów bogatych w olej o stosunkowo niskiej lepkości ma największy wpływ na krystalizację polilaktydu, gdy o przebiegu procesu decyduje możliwość ruchu makrocząsteczek polimerowych

Wartości współczynnika k wyznaczone metodą Avramiego dla badanych tworzyw poddanych krystalizacji izotermicznej w różnych wartościach temperatury przedstawione są na rysunku 11. Zauważyć można, że różnice jego wartości dla próbek, które krystalizowały w różnych warunkach sięgają kilku rzędów wielkości. Najwyższe wartości k zanotowano w przypadku temperatury procesu bliskiej T_{opt} . Stwierdzono również, że największym współczynnikiem szybkości krystalizacji cechują się materiały wytworzone przy użyciu napelnacza o najwyższej zawartości naturalnego oleju, takie jak kompozyt PLA-LC-39.8, w przypadku którego maksymalna wartość k przekracza 1 min^{-n} . Podobnie jak dla $t_{1/2}$, różnice między poszczególnymi materiałami są najbardziej widoczne w zakresie temperatury poniżej T_{opt} , kiedy to lepkość stopu w dużym stopniu wpływa na współczynnik szybkości krystalizacji. W takich warunkach olej lniany obecny w makuchach ułatwia ruch makrocząsteczek polilaktydu sprawiając, że szybciej tworzą one fazę krystaliczną.



Rys. 11. Wartości czasu połówkowego krystalizacji $t_{1/2}$ i współczynnika szybkości krystalizacji k w funkcji temperatury. [C]

W tabeli 4 zebrano wartości wykładnika Avramiego n , obliczone dla próbek niemodyfikowanego PLA i kompozytów na jego osnowie. Zauważyć można, że wszystkie wartości otrzymane dla nienapełnionego polilaktydu znajdują się w zakresie 2,16-3,08, co sugeruje występowanie dwuwymiarowej krystalizacji. Dodatek napelnacza nie wpływa

znacząco na sposób zarodkowania i wzrostu sferolitów – wartości wykładnika Avramiego kompozytów mieszczą się w tym samym zakresie, co w przypadku materiału osnowy. Można stwierdzić, że cząstki makuchów lnianych ani wydzielenia oleju nie stanowią heterogenicznych zarodków krystalizacji. Mimo że ich obecność przyspiesza proces krystalizacji polilaktydu, o czym świadczy wzrost współczynnika szybkości reakcji k , nie działają one jak nukleant, a plastyfikator, który ułatwia proces organizacji makrocząsteczek polilaktydu wskutek zwiększania ich mobilności, co sprzyja zjawisku tworzenia się fazy krystalicznej.

Tabela 4. Wartości wykładnika Avramiego n obliczonego dla badanych próbek podczas krystalizacji izotermicznej. [C]

Próbka	Wynik	Temperatura krystalizacji [°C]						
		90	100	105	110	115	120	125
PLA	n	2,16	2,69	3,08	2,71	2,42	2,43	2,27
	R^2	0,999	1	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998
PLA-LC-0.9	n	2,52	2,56	2,53	3,03	2,20	2,54	2,81
	R^2	0,998	0,999	0,999	0,999	0,998	0,999	0,994
PLA-LC-4.6	n	2,44	2,79	2,64	2,73	2,50	2,22	2,62
	R^2	0,998	1	0,999	0,999	0,999	0,998	0,999
PLA-LC-17.7	n	2,24	2,54	2,58	2,78	2,53	2,35	2,24
	R^2	1	1	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999
PLA-LC-30.4	n	2,73	2,45	2,68	2,87	2,64	2,30	2,64
	R^2	0,999	1	1	0,999	0,999	0,999	0,999
PLA-LC-39.8	n	2,31	2,55	2,57	2,57	2,48	2,77	2,83
	R^2	0,999	1	0,999	0,999	0,999	0,999	1

3.6. *Proces degradacji termicznej*

Wyniki badań i dyskusja zaprezentowane w tym rozdziale zostały opublikowane w publikacji [B]

Krzywe przedstawiające ubytek masy próbki w trakcie ogrzewania (TG) oraz ich pierwsza pochodna (dTG) uzyskane metodą TGA dla polilaktydu i jego kompozytów oraz wybranego napelnacza i oleju lnianego przedstawione zostały na rysunku 12. W tabeli 5 zebrano wartości

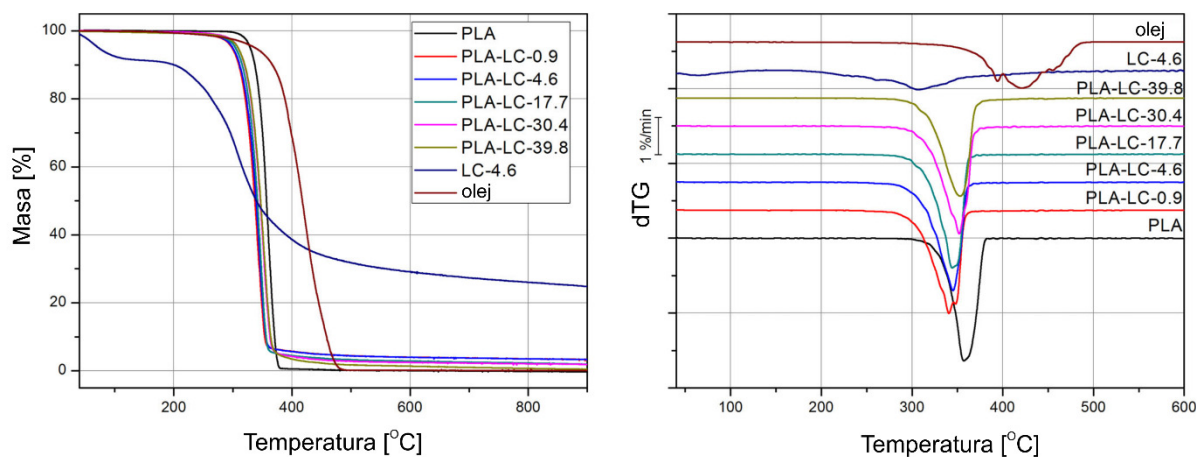
temperatury 5% ubytku masy, która przyjmowana jest jako początek procesu degradacji termicznej, temperatury największej szybkości procesu odczytanej jako maksimum na krzywej dTG oraz masy pozostałej po wypaleniu. Można zauważyć, że proces degradacji termicznej poszczególnych komponentów tworzących badane materiały przebiega w odmienny sposób. Niemodyfikowany polilaktyd podlega jednostopniowemu całkowitemu rozkładowi, który zaczyna się przy ok. 330°C, a jego maksimum intensywności przypada na temperaturę 357°C. Głównym mechanizmem degradacji termicznej PLA jest pękanie łańcuchów polimerowych, co prowadzi do wzrostu udziału ich zakończeń, które z kolei mogą przyspieszać depolimeryzację poprzez dalsze pękanie wiązań w końcowych grupach makrocząsteczek i ich transestryfikację [76]. Olej lniany w atmosferze azotu rozpoczyna degradację termiczną w temperaturze 338°C. W jego przypadku proces ten składa się z kilku etapów, o czym świadczą trzy maksima na krzywej dTG przy 394, 421 i 455°C. Wynika to z obecności w naturalnym oleju nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych o różnej długości łańcucha, które charakteryzują się odmienną odpornością na degradację termiczną. W przypadku napelnacza LC-4.6 ubytek masy obserwowany jest już w temperaturze 73°C, kiedy następuje odparowanie wilgoci pochłoniętej przez bogaty w sacharydy oraz ligninę i holocelulozę materiał. Po usunięciu wody masa makuchów nie zmienia się do ok. 200°C, można więc przyjąć, że napelnacz ten nie ulega degradacji termicznej w warunkach procesowych stosowanych w trakcie przetwarzania polilaktydu. W temperaturze 306°C następuje dekompozycja celulozy będącej jednym z głównych składników tworzących makuchy lniane, obserwowana jako maksimum o największej intensywności na krzywej dTG.

Proces degradacji termicznej kompozytów polilaktydowych z napelnaczem w postaci makuchów lnianych o różnej zawartości oleju rozpoczyna się w zakresie temperatury 310-320°C. Brak maksimum na krzywej dTG przy ok. 100°C świadczy o niskiej zawartości wilgoci w materiałach kompozytowych. Wynika to stąd, że cząstki hydrofilowego napelnacza są całkowicie zatopione w osnowie hydrofobowego polimeru, co wskazuje na dobre zdyspergowanie fazy rozproszonej w kompozycie oraz właściwe przesylenie cząstek napelnacza. Co więcej, wszystkie próbki zawierające makuchy wykazują wartość $T_{5\%}$ niższą w porównaniu do nienapełnianego PLA. Przyczyną tego zjawiska jest katalizowanie procesu degradacji termicznej polimeru przez produkty rozkładu napelnacza [77]. Niemniej jednak, wraz ze wzrostem ilości oleju w napelnaczu początek zjawiska degradacji przesunięty został do wyższych wartości temperatury. Podobną zależność można wskazać w przypadku temperatury maksymalnej szybkości rozkładu termicznego. Zachowanie to wynika ze zmiany proporcji między stabilniejszym temperaturowo olejem oraz bardziej podatną na rozkład

termiczny frakcją lignocelulozową w napełniaczu. Należy również zauważyć, że nawet w przypadku próbki PLA-LC-0.9 rozkład termiczny rozpoczyna się ok. 100°C powyżej temperatury przetwarzania biodegradowalnego poliestru, obniżenie temperatury $T_{5\%}$ nie będzie miało więc wpływu na potencjał aplikacyjny kompozytów z napełniaczem naturalnym.

Tabela 5. Wyniki badania TGA dla polilaktydu, napełniacza, oleju lnianego oraz kompozytów. [B].

Próbka	$T_{5\%}$ [°C]	T_{max} [°C]	m_w [%]
PLA	329,4	357,3	0,00
PLA-LC-0.9	298,6	340,4	3,35
PLA-LC-4.6	299,7	345,1	3,34
PLA-LC-17.7	304,7	344,2	1,96
PLA-LC-30.4	308,8	351,8	1,91
PLA-LC-39.8	308,9	353,0	0,49
LC-4.6	72,8	305,7	24,84
Olej lniany	338,0	394,3/420,9/455,4	0,09

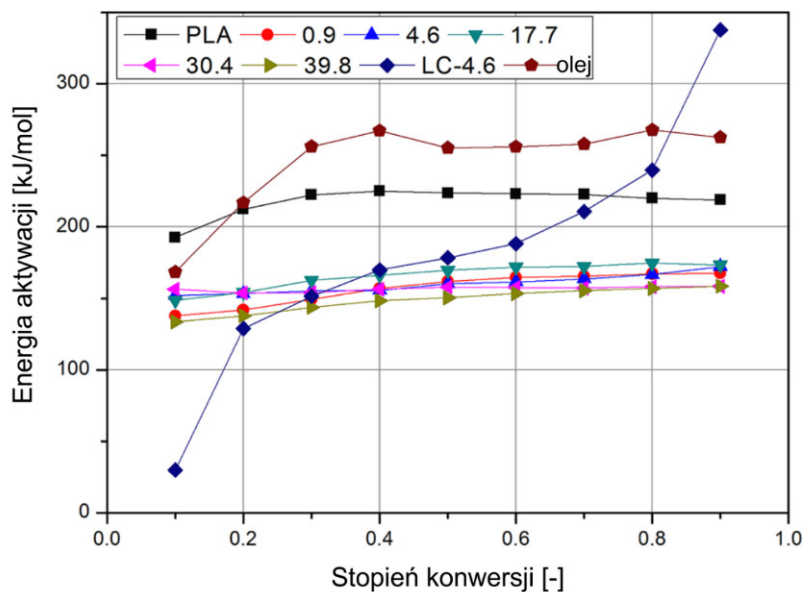


Rys. 12. Krzywe ubytku masy i ich pierwsze pochodne (dTG) wyznaczone dla polilaktydu, jego kompozytu, napełniacza LC-4.6 i oleju lnianego. [B]

Na rysunku 13 przedstawiono wartości energii aktywacji degradacji termicznej próbek polimerowych oraz napełniacza LC-4.6 i oleju lnianego jako funkcję stopnia konwersji. Zauważyć można, że wartości E_a zmieniają się podczas reakcji degradacji termicznej. W przypadku PLA energia aktywacji na początku procesu wynosi ok 193 kJ/mol i przy stopniu

konwersji równym 0,4 osiąga ok. 225 kJ/mol, którą to wartość zachowuje do końca reakcji. Wyniki otrzymane dla napełniacza LC-4.6 zmieniają się w jeszcze szerszym zakresie. Na początku procesu z badanego materiału odparowuje woda zaabsorbowana na powierzchni, do czego potrzebna jest stosunkowo niewielka energia. W późniejszych etapach reakcji odbywa się rozkład celulozy, białka i oleju, dlatego też wartości E_a stopniowo się zwiększają. Nagły wzrost energii aktywacji dla stopni konwersji 0,8 i 0,9 związany jest z tworzeniem bogatej w węgiel pozostałości po wypaleniu, której ilość to prawie 25%. Zupełnie odmienne zachowanie przejawia naturalny olej wyekstrahowany z makuchów. W jego przypadku wartość E_a na początku procesu jest stosunkowo wysoka, co więcej, stopniowo się zwiększa i stabilizuje się dopiero po osiągnięciu stopnia konwersji równego 0,4. Wynik ten jest rezultatem złożonego składu chemicznego oleju lnianego, który zawiera kwasy tłuszczowe nasycone i nienasycone, o różnej długości łańcucha.

Wszystkie próbki kompozytowe, niezależnie od odmiany zastosowanego napełniacza wykazują inną zależność między energią aktywacji degradacji termicznej a stopniem konwersji niż materiały wejściowe użyte do ich produkcji. W ich przypadku wartości E_a tylko nieznacznie rosną w czasie reakcji. Podczas całego procesu degradacji termicznej pozostają niższe niż w przypadku nienapełnionego polilaktydu i oleju lnianego, a dla stopni konwersji powyżej 0,4 – również napełniacza LC-4.6. Co ciekawe, nie odnotowano zależności między ilością oleju w makuchach a energią aktywacji wyznaczoną dla odpowiednich kompozytów. Można stwierdzić więc, że skład próbki nie jest jedynym czynnikiem warunkującym ilość energii wymaganej do jego degradacji termicznej, a ostateczny wynik zależy również od morfologii danej próbki czy też jej stopnia krystaliczności, a także przewodności cieplnej i ciepła właściwego.



Rys. 13. Energia aktywacji degradacji termicznej próbek polimerowych oraz napelniacza i oleju lnianego w funkcji stopnia konwersji reakcji. [B]

3.7. Palność

Wyniki badań i dyskusja zaprezentowane w tym rozdziale zostały opublikowane w publikacji [B]

W tabeli 6 zebrano wyniki badania palności metodą kalorymetru stożkowego takie jak czas zapłonu, szybkość wydzielania ciepła, maksymalna szybkość wydzielania ciepła, powierzchnia ekstynkcji właściwej i maksymalny średni współczynnik emisji ciepła.

Podczas badania metodą kalorymetrii stożkowej zapłon (przy zastosowaniu zapalnika iskrowego) następuje, kiedy próbka pod wpływem strumienia cieplnego o określonej mocy wytworzy odpowiednią ilość gazowych produktów rozkładu. Czas zapłonu próbek kompozytowych jest wyraźnie krótszy niż w przypadku niemodyfikowanego PLA, jednakże rośnie wraz z ilością oleju w makuchach, co wynika ze stosunkowo wysokiej energii aktywacji rozkładu termicznego oleju lnianego. Proces palenia wszystkich badanych próbek przebiega w podobny sposób. Średnia i maksymalna szybkość wydzielania ciepła polilaktydu i jego kompozytów nie różniła się znacząco. Wartość MAHRE jest często używana do oceny zachowania badanego materiału w warunkach pełnowymiarowego pożaru. Można zauważyć, że w przypadku próbek napelnianych makuchami lnianymi maksymalna średnia szybkość emisji ciepła jest nieco wyższa w porównaniu do niemodyfikowanego PLA, ale ulega zmniejszeniu wraz ze zwiększaniem ilości oleju w napelniaczu. Oznacza to, że zastosowanie

kompozytów zawierających wysokokaloryczny olej (ok. 38,3 MJ/kg) nie niesie z sobą znacząco większego zagrożenia pożarowego niż w przypadku próbek z czystego PLA lub kompozytów zawierających odłuszczone makuchy. Niestety, można również zauważyć, że w czasie spalania kompozytów z makuchami widocznie zwiększa się ilość wydzielanych dymów, o czym świadczy rosnąca wartość SEA.

Tabela 6. Wyniki badania palności metodą kalorymetru stożkowego dla badanych próbek. [B]

Próbka	TTI [s]	pHRR [kW/m ²]	HRR [kW/m ²]	MAHRE [kW/m ²]	SEA [m ² /kg]
PLA	64,0±3,61	533,6±13,04	272,3±30,83	297,4±8,86	8,6±0,49
PLA-LC-0.9	31,0±1,00	562,8±46,89	335,6±22,06	366,0±11,21	11,9±2,29
PLA-LC-4.6	34,0±1,73	561,1±49,97	348,3±49,96	387,1±7,91	15,0±0,89
PLA-LC-17.7	35,7±5,86	551,1±33,11	293,1±35,57	347,0±8,95	15,7±1,89
PLA-LC-30.4	36,7±2,52	561,1±37,6	316,3±46,20	345,2±8,17	17,4±0,53
PLA-LC-39.8	40,3±1,53	577,7±17,7	253,6±14,87	345,5±5,61	18,0±2,50

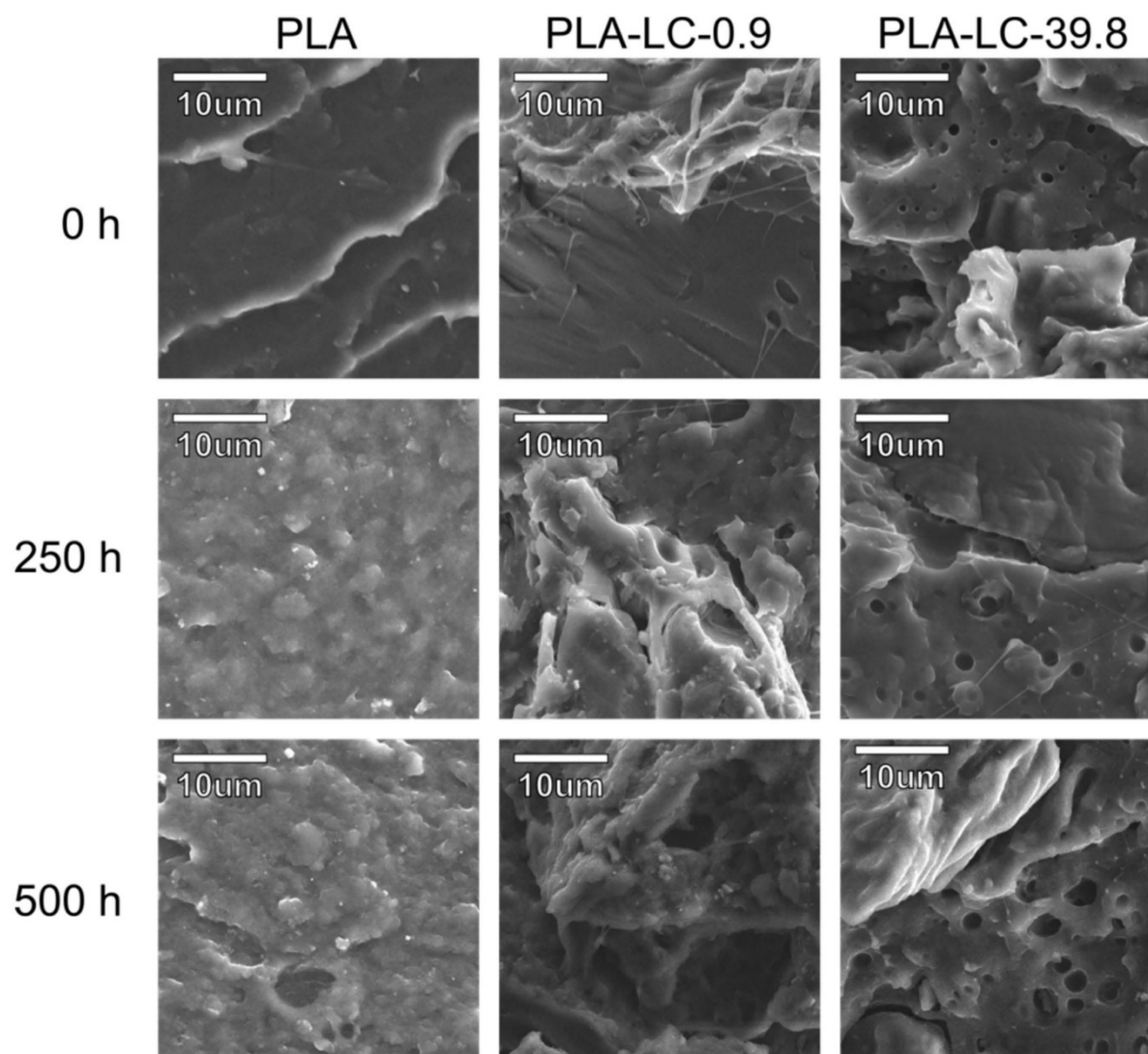
3.8. Odporność na starzenie

Wyniki badań i dyskusja zaprezentowane w tym rozdziale zostały opublikowane w publikacji [A]

Na rysunku 14 przedstawiono obrazy SEM zawierające struktury polilaktydu i jego kompozytów bezpośrednio po wytworzeniu oraz po procesie przyspieszonego starzenia realizowanego w czasie 250 i 500 h. Badania wykazały, że morfologia wszystkich badanych próbek zmienia się wskutek starzenia. Po 250 h. nienapełniony polilaktyd zamiast nierozwiniętej powierzchni charakterystycznej dla kruchego przełomu fazy amorficznej charakteryzuje się bardziej rozbudowaną strukturą powierzchni przełomu, która jest typowa dla semikrystalicznej formy tego polimeru [78]. Jedną z przyczyn zmiany stopnia krystaliczności z jednej strony może być długotrwałe przetrzymanie próbki w podwyższonej temperaturze połączone z wystawieniem jej na działanie promieni UV, co pozwoliło na wytworzenie uporządkowanych struktur i procesie chemikryształizacji – wskutek pęknięcia łańcuchów fazy amorficznej podczas ich hydrolizy tworzą się makrocząsteczki o mniejszej masie cząsteczkowej i większej mobilności, które mogą tworzyć fazę krystaliczną [79]. Wydłużenie procesu starzenia do 500 h nie skutkowało znaczącymi zmianami wyglądu powierzchni

przełomu próbki polilaktydowej, jest ona nieco bardziej rozbudowana, co może świadczyć o degradacji zarówno fazy krystalicznej, jak i amorficznej.

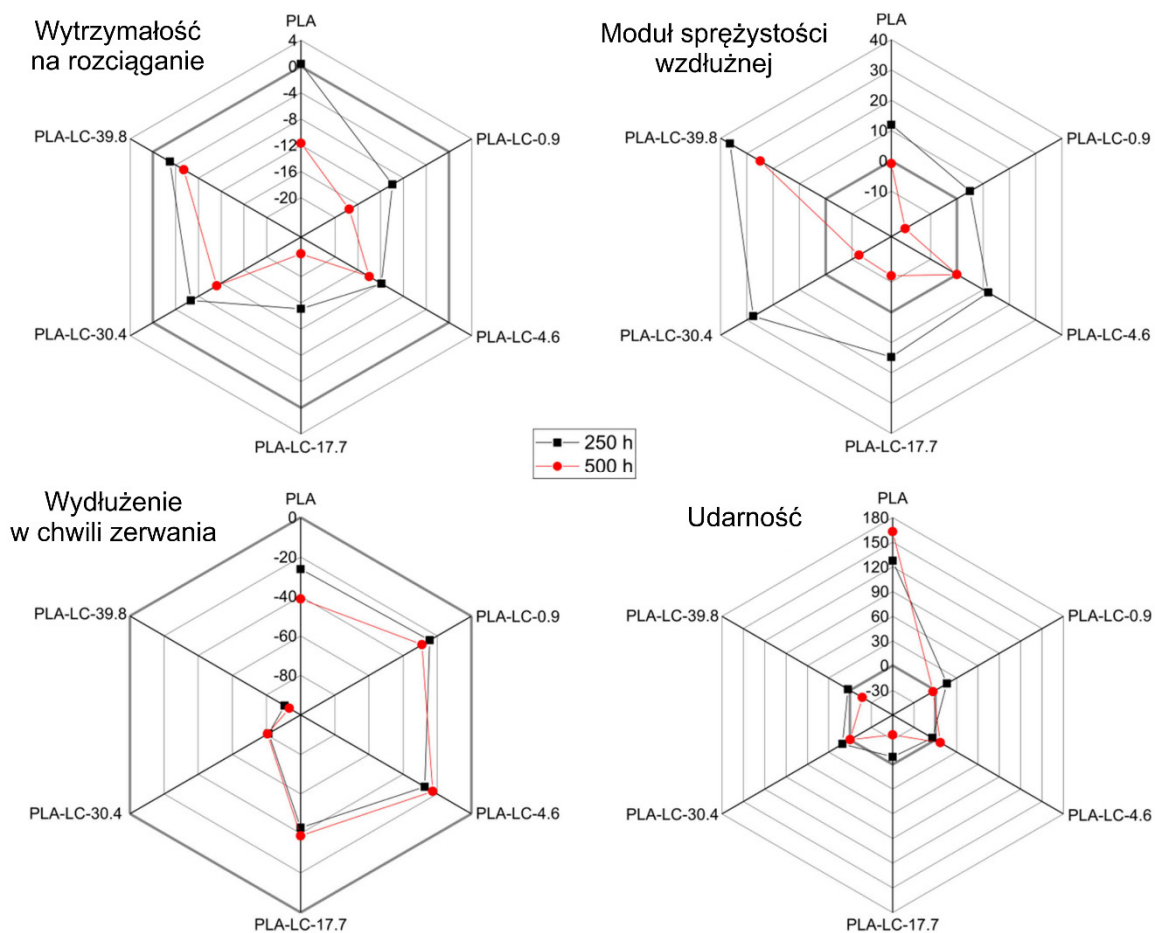
Zmiany struktury dotyczyły również próbek kompozytowych. Po 250 h w podwyższonej temperaturze i narażeniu na działanie wilgoci oraz promieniowania UV kompozyt PLA-LC-0.9, podobnie jak polilaktyd, cechował się nierówną powierzchnią przełomu charakterystyczną dla materiałów semikrystalicznych. Oprócz tego zauważono powstanie pęknięć na granicy faz polimer-napełniacz. Zjawisko to związane jest z różnicami w rozszerzalności cieplnej składników tworzących kompozyt oraz pęcznieniem cząstek hydrofilowego napełniacza pod wpływem wody. Starzenie przez 500 h skutkuje dalszym pogorszeniem adhezji pomiędzy osnową a napełniaczem, co sprawia, że dochodzi do wyrwania cząstek makuchów z powierzchni przełomu w trakcie pęknięcia próbki. Kompozyt zawierający bogaty w olej napełniacz podczas procesu przyspieszonego starzenia przechodzi podobne zmiany jak kompozyt PLA-LC-0.9 – w tym przypadku również można zauważyć powstanie struktury charakterystycznej dla semikrystalicznego polilaktydu oraz pogorszenie adhezji na granicy faz. Zauważyć można również, że po starzeniu przez 250 h zwiększa się średnica domen olejowych, a po 500 h – poszczególne wydzielения łączą się z sobą, tworząc sieć połączonych przestrzeni w całej objętości kompozytu. Można założyć, że woda, która wnika do wnętrza kompozytu przez szczeliny na granicy między osnową i napełniaczem wymywa olej i wypełnia powstałe porowatości, dzięki czemu hydroliza może odbywać się nie tylko na powierzchni próbki, ale również w jej wnętrzu. Co więcej, produkty hydrolizy mogą być łatwo usunięte z miejsca ich powstania (wypłukane), dzięki czemu wymiary porowatości zwiększają się, a w końcu – łączą z sobą.



Rys. 14. Obrazy SEM przedstawiające struktury przetłumu polilaktydu i jego kompozytów przed i po realizacji przyspieszonego starzenia w czasie 250 i 500 h. [A]

Na rysunku 15 zestawiono zmiany właściwości mechanicznych badanych materiałów na skutek starzenia przez 250 i 500 h. W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że warunki panujące w komorze starzeniowej w odmienny sposób wpływają na polilaktyd i kompozyty na jego osnowie. Realizacja procesu przyspieszonego starzenia w czasie 250 h. sprawiła, że wytrzymałość na rozciąganie próbek zawierających makuchy lniane malała, co spowodowane było powstaniem porowatości i nieciągłości na granicy faz, których obecność ukazano na obrazach SEM. W przypadku niemodyfikowanego polilaktydu dopiero wskutek starzenia przez 500 h następuje degradacja fazy krystalicznej, co powoduje obniżenie wartości R_m . Warunki panujące w komorze starzeniowej w odmienny sposób wpływają na moduł sprężystości wzdłużnej badanych materiałów. Po 250 h wartości E wszystkich tworzyw ulegają

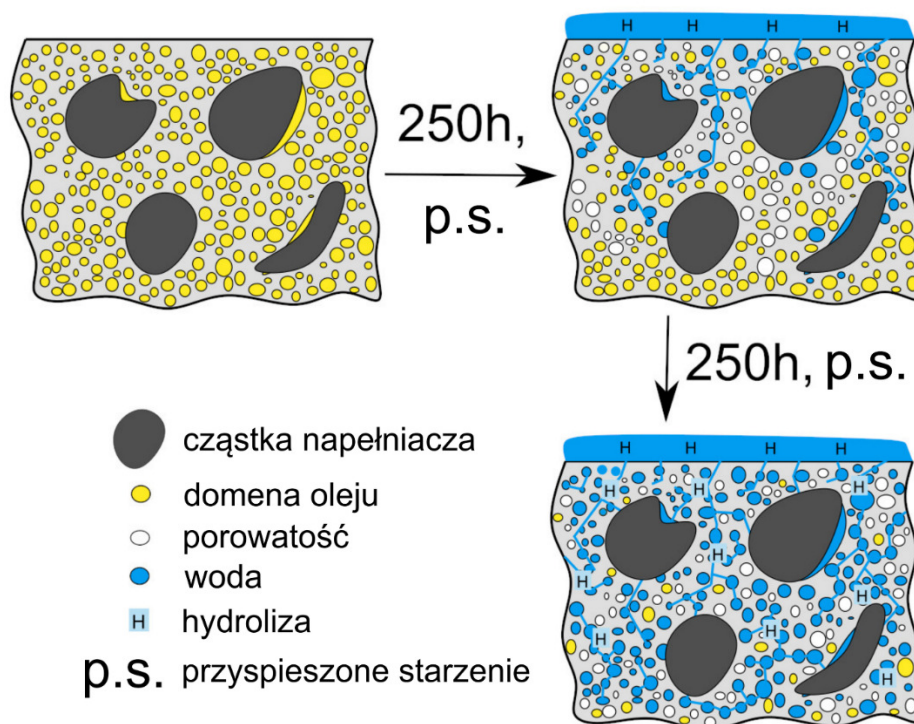
zwiększeniu, przy czym najistotniejszą zmianę zaobserwowano dla serii kompozytów modyfikowanych napełniaczem o największej zawartości oleju. Na podstawie analizy wyników stwierdzono, że zmiany te spowodowane są dwoma czynnikami: zwiększeniem stopnia krystaliczności oraz wypłukaniem oleju lnianego, który pełnił rolę plastyfikatora i obniżał moduł sprężystości wzdłużnej kompozytów. Efekt ten nazywany antyplastyfikacją (ang. *anti-plasticization*) jest często obserwowany w przypadku starzenia plastyfikowanych tworzyw polimerowych [80]. Wydłużenie czasu starzenia spowodowało, że wartości E uległy obniżeniu do poziomu referencyjnego, a w przypadku próbek PLA-LC-0.9, PLA-LC-17.7 i PLA-LC-30.4 dodatkowo zmniejszyły się o ok. 10%. Zachowanie to spowodowane było degradacją zarówno fazy amorficznej, jak i krystalicznej skutkującą prawdopodobnym obniżeniem masy cząsteczkowej polimeru. Wydłużenie w chwili zerwania próbek starzonych przez 250 i 500 h. uległo znacznemu zmniejszeniu, co związane jest z powstaniem w strukturze materiału porowatości, których obecność ułatwia propagację pęknięć w trakcie odkształcenia. Największa zmiana (powyżej 80%) została zaobserwowana w przypadku kompozytów z napełniaczem o najwyższej zawartości tłuszczu. W tym przypadku, oprócz zmiany morfologii osnowy polimerowej, przyczyną jest również wypłukanie oleju, który powodował zwiększoną mobilność makrocząsteczek i tym samym – powodował wzrost wydłużenia w chwili zerwania. Mając na uwadze istotność funkcjonalnej cechy napełniacza jaką jest plastyfikacja prowadząca do zmniejszenia kruchości PLA, próbki analizowano również pod kątem zmian udarności powodowanych procesami starzeniowymi. W przypadku próbek kompozytowych wartość tej właściwości nie zmieniała się znacząco lub ulegała obniżeniu, co ponownie związane jest ze zmianami rozkładu materiału na przekroju porowatych próbek i łatwiejszą propagacją pęknięć. Znaczący wzrost udarności zaobserwowany dla PLA związany był natomiast z modyfikacją obszaru interlamelarnego [81], wskutek działania podwyższonej temperatury, promieniowania UV i wilgoci.



Rys. 15. Procentowe zmiany właściwości mechanicznych próbek polilaktydu i jego kompozytów poddanych starzeniu przez 250 i 500 h. [A]

Na rysunku 16 przedstawiono schemat obrazujący zmiany struktury próbki kompozytowej o dużej zawartości oleju w czasie przyspieszonego starzenia. Początkowo tworzywo składa się z trzech faz: osnowy polilaktydowej, cząstek napełniacza oraz wydzieleń oleju. Pod wpływem podwyższonej temperatury, jaka utrzymywana jest w czasie przyspieszonego starzenia, a także różnic w rozszerzalności cieplnej poszczególnych faz oraz pęcznienia hydrofilowego napełniacza pod wpływem wody na granicy między osnową i napełniaczem powstają mikropęknięcia. Szczeliny te sprawiają, że olej obecny wewnątrz osobnych domen wydostaje się z objętości kompozytu. Równocześnie z tym procesem odbywa się degradacja hydrolytyczna fazy amorficznej polilaktydu, która najbardziej intensywna jest na powierzchni próbki, czyli miejscu, które poddawane jest ekspozycji na oddziaływanie środowiska wodnego. Ponadto w podwyższonej temperaturze dochodzi do reorganizacji struktury polimeru, czego skutkiem jest wzrost stopnia krystaliczności, co w początkowych etapach zjawiska degradacji hydrolytycznej zwiększa odporność materiału. Rekrystalizacja polimeru powoduje także skurcz badanych

wyprasek, co dodatkowo przyczynia się do powstawania mikropęknięć i osłabienia oddziaływań na granicy faz. Dopiero w drugim etapie procesu starzenia rozpoczyna się hydroliza fazy krystalicznej. Co więcej, dzięki obecności mikropęknięć woda wnika do wnętrza próbki, gdzie zajmuje przestrzenie wcześniej wypełnione olejem. W takich warunkach degradacja odbywa się nie tylko na powierzchni próbki kompozytowej, ale i w jej wnętrzu. Woda wypłukuje z niej małowcząstkowe produkty hydrolizy oraz mikroskopowe wydzielania oleju, dzięki czemu średnica szczelin i porowatości rośnie, aż w końcu łączą się one, tworząc sieć pęknięć w całej objętości tworzywa. Podsumowując, kompozyty PLA zawierające bogate w olej makuchy dzięki podwyższonej krystaliczności przejawiają większą odporność na starzenie na początku tego procesu, gdy dominującym zjawiskiem jest hydroliza fazy amorficznej. W późniejszych jego etapach, ze względu na złożoną i niejednorodną strukturę oraz obecność wydzielen oleju, próbki te są bardziej podatne na procesy starzeniowe i szybciej ulegają degradacji.

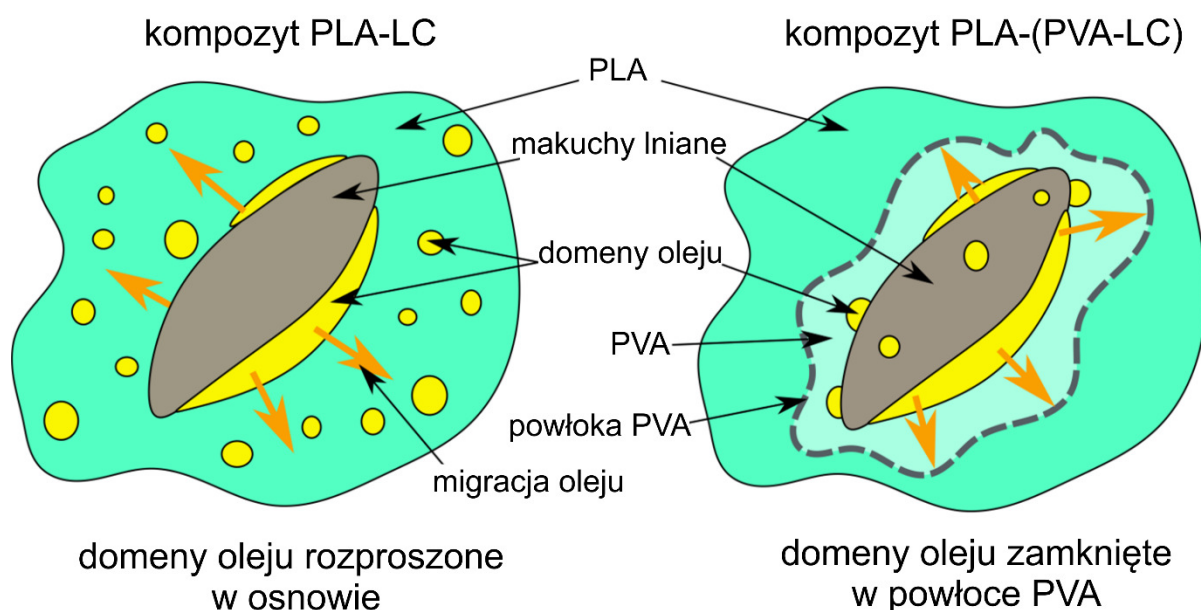


Rys. 16. Schemat zmian struktury próbki kompozytowej o dużej zawartości oleju w napelniaczu w czasie przyspieszonego starzenia. [A]

3.9. Kontrola migracji oleju do osnowy poprzez modyfikację napełniacza

Wyniki badań i dyskusja zaprezentowane w tym rozdziale zostały opublikowane w publikacji [D]

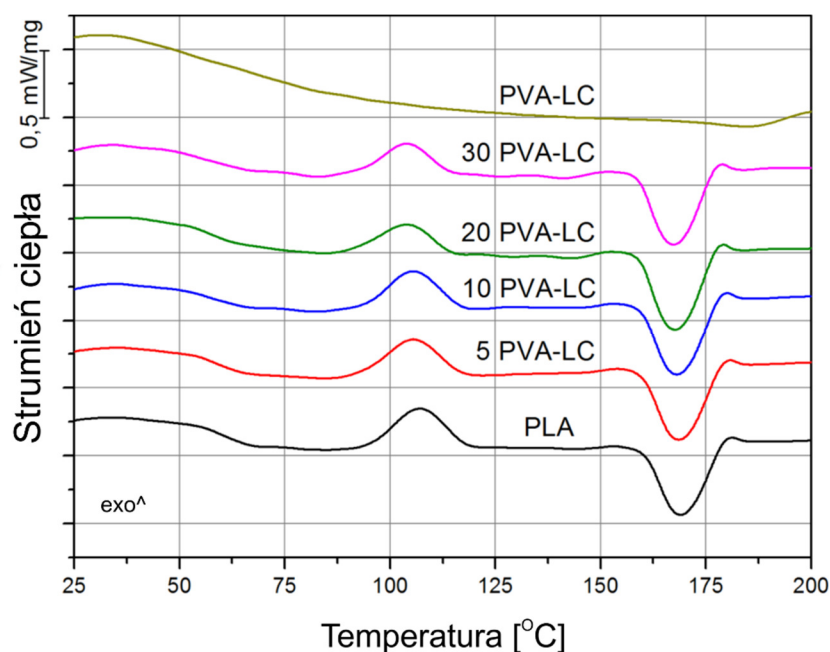
Aby lepiej zrozumieć proces migracji oleju z makuchów lnianych do osnowy polilaktydowej, podjęto próbę kontroli tego procesu zgodnie z metodą opisaną w pracy [D]. W tym celu napełniacz poddano modyfikacji za pomocą poli(alkoholu winylowego), polarnego polimeru, który dzięki obecności grup hydroksylowych (-OH) może tworzyć wiązania wodorowe z grupami hydroksylowymi obecnymi w lignocelulozowej frakcji makuchów. Jako że PVA nie miesza się dobrze z niepolarnymi substancjami takimi jak olej, postawiono hipotezę, że polimer ten utworzy na powierzchni napełniacza powłokę, która wykaże zjawisko barierowości względem oleju w obrębie jego cząstek i tym samym ograniczy jego niekontrolowaną migrację do osnowy polimerowej, skutkującą tworzeniem mikroskopowych wydzieliń w objętości kompozytu. Koncepcję tę przedstawiono schematycznie na rysunku 17.



Rys. 17. Schemat obrazujący koncepcję badania: poli(alkohol winylowy) stworzy na powierzchni makuchów powłokę, która utrudni migrację oleju do osnowy polimerowej. [D]

Na rysunku 18 przedstawiono termogramy DSC uzyskane podczas drugiego ogrzewania polilaktydu, napełniacza PVA-LC oraz próbek kompozytowych zawierających modyfikowane makuchy lniane. Zauważyć można, że kształt krzywej uzyskanej dla napełniacza modyfikowanego poli(alkoholem winylowym) nie wskazuje na wystąpienie przemian

fazowych w badanym zakresie temperatury. Dla PVA o stopniu hydrolizy około 90% typowe jest wystąpienie jedynie niewielkiego endotermicznego maksimum pochodzącego od procesu topnienia przy około 160°C [82]. Biorąc pod uwagę, że aż 50% masy badanej próbki to makuchy lniane, sygnał cieplny wywołany przez topnienie polimeru jest niewykrywalny podczas badania. PLA i jego kompozyty wykazują zachowanie typowe dla materiału osnowy. Na krzywej DSC zauważyć można pik zimnej krystalizacji przy ok. 105°C, a w temperaturze ok. 170°C następuje topnienie fazy krystalicznej PLA. W przeciwieństwie do materiałów zawierających niemodyfikowane makuchy, których proces krystalizacji opisano w rozdziale 3.5., dodatek napelnacza PVA-LC nie powoduje znaczącej zmiany stopnia krystaliczności ani nie wpływa na położenie i intensywności maksimum zimnej krystalizacji czy topnienia. Mimo że kompozyty zawierają olej lniany, jego obecność nie przyspiesza już procesu tworzenia fazy krystalicznej. Można stąd wywnioskować, że zgodnie z założoną koncepcją modyfikacji, olej pozostał zamknięty w obrębie cząstek napelnacza i nie oddziałuje z osnową polimerową.

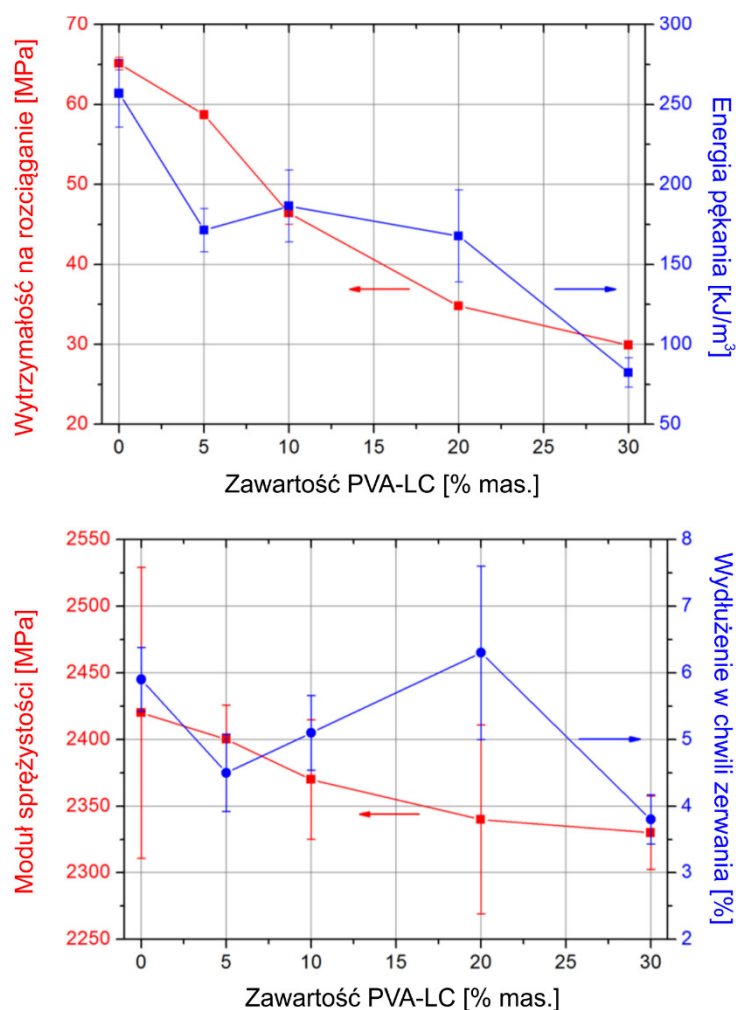


Rys. 18. Krzywe DSC uzyskane podczas drugiego grzania polilaktydu, napelnacza PVA-LC i kompozytów. [D]

Na rysunku 19 przedstawiono wyniki próby statycznego rozciągania przeprowadzonej dla polilaktydu i jego kompozytów zawierających makuchy lniane modyfikowane z użyciem PVA. Jak można zauważyć, wytrzymałość na rozciąganie badanych próbek maleje wraz z zawartością napelnacza PVA-LC, co spowodowane jest niedostateczną adhezją między poli(alkoholem winylowym) i polilaktydem, a także niższą wartością R_m samego PVA. Nie można również

wykluczyć wpływu oleju lnianego, który, jak pokazano w rozdziale 3.2 niniejszej pracy, plastyfikuje osnowę polimerową, czego skutkiem jest m.in. obniżenie wytrzymałości na rozciąganie kompozytów. Energia pęknięcia (inaczej wiązkość, ang. *toughness*) obliczona jako pole powierzchni pod wykresem krzywej rozciągania również maleje w funkcji zawartości napelnacza, jednakże wyniki uzyskane dla próbek 5 PVA-LC, 10 PVA-LC i 20 PVA-LC są porównywalne. Mimo że materiały te pękają przy mniejszych wartościach naprężenia, towarzyszące im wartości wydłużenia w chwili zerwania rosną, więc wartość energii pęknięcia nie zmienia się znacząco. Moduł sprężystości wzdłużnej także maleje wraz ze zwiększaniem się ilości napelnacza, jednak zmiana ta jest znacznie mniej zauważalna w porównaniu do kompozytów napelnianych niemodyfikowanymi makuchami o różnej zawartości oleju. Można więc stwierdzić, że w materiałach zawierających PVA-LC efekt plastyfikacji jest w znacznym stopniu ograniczony, a obniżenie wartości modułu sprężystości wzdłużnej, podobnie jak w przypadku wytrzymałości na rozciąganie, wynika ze sztywności samego poli(alkoholu winylowego) oraz adhezji międzyfazowej. Podobne wnioski można wyciągnąć, analizując zmiany wydłużenia w chwili zerwania. W tym przypadku zależność między wynikami pomiarów a składem kompozytów jest bardziej złożona. Dodatek 5% mas. napelnacza powoduje zmniejszenie się wartości ϵ , co wynika z niedostatecznych oddziaływań na granicy faz polimer-napelnacz. Dalsze zwiększanie ilości modyfikowanych makuchów do 20% mas. skutkuje wzrostem wydłużenia w chwili zerwania. Wynik ten można wyjaśnić w oparciu o zwiększającą się zawartość oleju, który powoduje zintensyfikowanie mobilności makrocząsteczek polimerowych, podobnie jak w przypadku kompozytów z niemodyfikowanym napelnaczem. Co ciekawe, próbka 20PVA-LC zawiera 10% mas. makuchów lnianych, a jak wykazano w trakcie badań wstępnych, kompozyt o takim udziale napelnacza charakteryzuje się najbardziej korzystnym stosunkiem ilości oleju lnianego, frakcji lignocelulozowej i osnowy polimerowej. Mimo że na skutek modyfikacji poli(alkoholem winylowym) wpływ makuchów lnianych został znacznie ograniczony, w dalszym ciągu najsilniejszy efekt obserwowany jest właśnie w przypadku kompozytu zawierającego 10% mas. napelnacza. Należy jednak zwrócić uwagę, że w przypadku próbek zawierających PVA-LC najwyższa wartość tylko nieznacznie przekracza wynik uzyskany dla PLA, podczas gdy dla próbek bez poli(alkoholu winylowego) uzyskiwano kilkakrotnie wyższe rezultaty. Występujący efekt plastyfikacji jest na tyle niewielki, że jedynie równoważy niekorzystne efekty zastosowania modyfikowanego napelnacza o niskiej adhezji do osnowy PLA. Zauważyć można również, że najniższą wartość ϵ zanotowano dla próbki

30 PVA-LC. W tym przypadku ilość oleju jest zbyt mała w stosunku do zawartości frakcji lignocelulozowej i PVA, dlatego też efekt plastyfikacji jest pomijalny.



Rys. 19. Właściwości mechaniczne kompozytów polilaktydowych w zależności od zawartości napelnacza PVA-LC. [D]

Podsumowując wyniki badań uzyskane dla próbek z napelniczem modyfikowanym za pomocą poli(alkoholu winylowego) można stwierdzić, że zastosowanie procesu otoczkowania makuchów lnianych znacznie zredukowało ich wpływ zarówno na procesy zachodzące w temperaturze pokojowej (jak na przykład odkształcanie w warunkach quasi-statycznych), jak i w podwyższonej (podczas topnienia i krystalizacji). Tym samym potwierdzono hipotezę, że PVA tworzy na powierzchni napelnacza powłokę nieprzepuszczalną dla oleju i tym samym ogranicza jego migrację do osnowy polimerowej. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują również, że to właśnie olej lniany odpowiedzialny jest za efekt plastyfikacji, który wystąpi tylko wtedy, gdy jego odpowiednio duża ilość przedostanie się z makuchów do osnowy

polilaktydowej – jedynie wtedy jego obecność będzie miała wpływ na mobilność makrocząsteczek polimeru.

3.10. Obserwowalny efekt działania oleju a temperatura

Na podstawie przeprowadzonych badań można opisać zależność między efektem oddziaływania oleju zawartego w makuchach lnianych na właściwości kompozytów polimerowych a temperaturą. W tabeli 7 przedstawiono zależność między strukturą osnowy PLA i oleju zawartego w makuchach a obserwowanym efektem modyfikacji w różnych zakresach temperatury. Poniżej temperatury krzepnięcia oleju lnianego (T_s), PLA jest w fazie szklistej, a zestalony olej nie wpływa na możliwości ruchu jego makrocząsteczek, dlatego też wpływ napełniacza na właściwości osnowy polimerowej jest ograniczony. Efekt wprowadzenia napełniacza zawierającego olej jest bardziej wyraźny, gdy ciekły olej rozproszony jest w szklistym polilaktydzie. W tym przypadku wpływ zależy od temperatury (jest tym większy, im bliżej przejścia szklistego PLA) oraz rodzaju badanych właściwości. Niewielki wpływ zaobserwowano w przypadku procesów dotyczących warstwy wierzchniej, takich jak tarcie, lecz quasi-statyczne właściwości mechaniczne zmieniły się zauważalnie wskutek wprowadzenia makuchów o różnej zawartości oleju. Powyżej T_g polilaktydu, ale poniżej jego temperatury topnienia, gdy olej o niewielkiej lepkości zdyspergowany jest w wysokoelastycznej czy też ciekłej formie PLA (w zależności od tego, czy materiał jest podgrzewany, czy też chłodzony) zaobserwować można wyraźny efekt plastyfikacji, a ruch makrocząsteczek polimerowych i proces tworzenia fazy krystalicznej jest zauważalnie ułatwiony. Intensywność działania oleju powyżej temperatury topnienia polilaktydu nieco maleje ze względu na mniejszą różnicę lepkości obu składników. Kiedy rozpoczyna się degradacja kompozytu, zastosowany napełniacz nie zmienia znacząco procesu rozkładu termicznego badanego materiału. Z zaprezentowanego podsumowania wynika, że zastosowanie makuchów lnianych o wysokiej zawartości oleju ma największy wpływ na procesy zachodzące powyżej T_s i poniżej T_m , ale też jego obecność nie powoduje niepożądanych w pozostałym zakresie temperatury.

Tabela 7. Zestawienie struktury PLA i oleju w różnych zakresach temperatury a obserwowanym efektem działania

Zakres temperatury	Struktura	Efekt
$<T_s^1$	Olej w stanie stałym PLA w formie szklistej	Brak wpływu
$T_s < T < T_g$	Olej w stanie ciekłym PLA w formie szklistej	Wpływ zależny od temperatury i rodzaju badanych właściwości
$T_g < T < T_m$	Olej w stanie ciekłym PLA w formie wysokoelastycznej lub plastyczno-płynnej	Wyraźny efekt plastyfikacji, wpływ na proces krystalizacji
$T_m < T < T_{5\%}$	Olej w stanie ciekłym PLA w formie plastyczno-płynnej	Mniej zauważalny efekt plastyfikacji
$>T_{5\%}$	Degradacja wszystkich faz w kompozycie	Brak wpływu

¹ T_s – temperatura krzepnięcia oleju, $T_s \approx -14^\circ\text{C}$; T_g – temperatura zeszklenia PLA, $T_g \approx 65^\circ\text{C}$, T_m – temperatura topnienia PLA, $T_m \approx 170^\circ\text{C}$; $T_{5\%}$ – temperatura początku degradacji kompozytu, $T_{5\%} \approx 310^\circ\text{C}$

4. Podsumowanie i wnioski

Dzięki przeprowadzonym badaniom osiągnięto zarówno cel naukowy, jak i użyteczny. Potwierdzono hipotezę, że olej zawarty w makuchach lnianych jest składnikiem odpowiedzialnym za obserwowany efekt modyfikacji kompozytów. Podczas procesu przetwarzania wskutek działania podwyższonej temperatury i intensywnego ścinania olej lniany migruje do osnowy polilaktydowej. Ze względu na ograniczoną mieszalność zastosowanego polimeru oraz naturalnego modyfikatora nadmiar oleju może tworzyć osobne wydzielenia w fazie PLA, lecz jego część oddziałuje z materiałem osnowy na poziomie makrocząsteczkowym, ułatwiając ruch łańcuchów polimerowych, a w efekcie powodując plastyfikację polilaktydu. Bezpośrednimi skutkami tego zjawiska jest zwiększenie skłonności do powstawania odkształceń plastycznych oraz ułatwienie procesu krystalizacji, co obserwowano w przypadku kompozytów o wysokiej zawartości oleju. Stwierdzono przy tym, że efektywność modyfikacji zależy od lepkości oleju lnianego, a więc od temperatury procesu. Poniżej -40°C naturalny olej występuje w formie zestalonej i nie wpływa na możliwości ruchu makrocząsteczek PLA związane z dynamicznymi i quasi-statycznymi właściwościami mechanicznymi kompozytów. W temperaturze pokojowej intensywność oddziaływania modyfikatora zmienia się w zależności od specyfiki badanego procesu – największy wpływ oleju zaobserwowano podczas próby statycznego rozciągania, lecz w przypadku badań tarcia był on znikomy. Zjawisko to wiąże się z obecnością tzw. warstwy naskórkowej składającej się z materiału osnowy na powierzchni próbek kompozytowych oraz faktem, że olej lniany nie migruje do warstwy wierzchniej badanego materiału. Dopiero gdy wskutek wzrostu temperatury znacząco obniża się lepkość oleju lnianego, a równocześnie polilaktyd przechodzi ze stanu szklistego w wysokoelastyczny, potencjał modyfikacyjny makuchów lnianych jest w pełni zauważalny. Z tego względu to właśnie w przypadku procesu krystalizacji zauważono wyraźną korelację między zawartością oleju w napełniaczu a szybkością i efektywnością tworzenia fazy uporządkowanej. Potwierdzono, że efekt plastyfikacji może być ograniczony nie tylko na skutek obniżenia temperatury materiału, ale również poprzez zmniejszenie ilości oleju w makuchach, a także – jeśli jego migracja do osnowy polimerowej będzie utrudniona, np. poprzez wytworzenie na powierzchni napełniacza nieprzepuszczalnej dla oleju powłoki. Materiałem, który z powodzeniem może być zastosowany w tym celu jest poli(alkohol winylowy) – polarny polimer, który może tworzyć wiązania wodorowe z frakcją lignocelulozową makuchów lnianych, jednocześnie wykazując właściwości barierowe

względem oleju, a tym samym wytwarza na powierzchni napelnacza otoczkę utrudniającą migrację związków małowcząsteczkowych do osnowy polimerowej.

Oprócz opisu oddziaływań między olejem zawartym w napelniaczu a osnową polimerową i wynikających z nich efektów plastyfikacji, przeprowadzone badania pozwoliły na kompleksowe scharakteryzowanie właściwości kompozytów polilaktydowych z makuchami lnianymi. Stwierdzono, że wykazują one korzystne dynamiczne i quasi-statyczne właściwości mechaniczne w szerokim zakresie temperatury. Na szczególną uwagę zasługuje ograniczenie podatności na kruche pękanie materiałów kompozytowych spowodowane plastyfikującym działaniem oleju zawartego w napelniaczu naturalnym. Ich właściwości trybologiczne, takie jak współczynnik tarcia i odporność na zarysowanie zależą w dużym stopniu od warunków pomiaru, ale są porównywalne do niemodyfikowanego polilaktydu. Ponadto, mimo że makuchy lniane zawierają wysokokaloryczny olej, ich wprowadzenie do PLA nie skutkuje znaczącym zwiększeniem palności i podatności na degradację termiczną, szczególnie w zakresie temperatury eksploatacji i przetwórstwa. Badane kompozyty wykazały większą tendencję do tworzenia się struktur krystalicznych w porównaniu do materiału osnowy, co korzystnie wpływa na możliwość wytwarzania wyrobów biodegradowalnych o zwiększonej stabilności termomechanicznej, powodowanej obecnością fazy amorficznej PLA. Materiały te dzięki niejednorodnej strukturze łatwiej ulegają degradacji w obecności wody, co może prowadzić do przyspieszonej utylizacji w warunkach przemysłowego kompostowania. Można zatem wnioskować, że po procesie eksploatacji opracowane materiały nie będą stanowić odpadu uciążliwego dla środowiska naturalnego

Makuchy lniane to produkt uboczny produkcji oleju, który z powodzeniem może znaleźć zastosowanie na szeroką skalę jako niedrogi, ekologiczny napelniacz polilaktydu, którego wprowadzenie pozwala zniwelować największe wady tego polimeru, a jednocześnie nie powoduje utrudnienia procesu przetwarzania ani pogorszenia innych właściwości tworzywa.

5. Literatura

1. Plastics Europe - Association of Plastic Manufacturers (Organization) Plastics – the Facts 2020. *PlasticEurope* **2020**, 16.
2. Lau, W.W.Y.; Shiran, Y.; Bailey, R.M.; Cook, E.; Stuchtey, M.R.; Koskella, J.; Velis, C.A.; Godfrey, L.; Boucher, J.; Murphy, M.B.; et al. Evaluating Scenarios toward Zero Plastic Pollution. *Science* **2020**, *369*, 1–6, doi:10.1126/SCIENCE.ABA9475.
3. Bishop, G.; Styles, D.; Lens, P.N.L. Environmental Performance Comparison of Bioplastics and Petrochemical Plastics: A Review of Life Cycle Assessment (LCA) Methodological Decisions. *Resources, Conservation and Recycling* **2021**, *168*, 105451, doi:10.1016/j.resconrec.2021.105451.
4. European Bioplastics Bioplastics Market Development Update 2019. **2018**, *2019*, 2018–2019.
5. Folino, A.; Karageorgiou, A.; Calabrò, P.S.; Komilis, D. Biodegradation of Wasted Bioplastics in Natural and Industrial Environments: A Review. *Sustainability (Switzerland)* **2020**, *12*, 1–37, doi:10.3390/su12156030.
6. Di Bartolo, A.; Infurna, G.; Dintcheva, N.T. A Review of Bioplastics and Their Adoption in the Circular Economy. *Polymers* **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13081229.
7. Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(Lactic Acid)—Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2016**, *107*, 333–366, doi:10.1016/J.ADDR.2016.03.010.
8. Farah, S.; Anderson, D.G.; Langer, R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications — A Comprehensive Review. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2016**, *107*, 367–392, doi:10.1016/j.addr.2016.06.012.
9. Rasal, R.M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D.E. Poly(Lactic Acid) Modifications. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 338–356, doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2009.12.003.
10. Lim, L.-T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing Technologies for Poly(Lactic Acid). *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 820–852, doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2008.05.004.

11. Moraczewski, K.; Stepczyńska, M.; Malinowski, R.; Karasiewicz, T.; Jagodziński, B.; Rytlewski, P. The Effect of Accelerated Aging on Polylactide Containing Plant Extracts. *Polymers* **2019**, *11*, 575, doi:10.3390/polym11040575.
12. Nagarajan, V.; Zhang, K.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Overcoming the Fundamental Challenges in Improving the Impact Strength and Crystallinity of PLA Biocomposites: Influence of Nucleating Agent and Mold Temperature. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2015**, *7*, 11203–11214, doi:10.1021/acsami.5b01145.
13. Aliotta, L.; Vannozzi, A.; Panariello, L.; Gigante, V.; Coltelli, M.B.; Lazzeri, A. Sustainable Micro and Nano Additives for Controlling the Migration of a Biobased Plasticizer from PLA-Based Flexible Films. *Polymers* **2020**, *12*, 1366, doi:10.3390/POLYM12061366.
14. Rojas-Lema, S.; Quiles-Carrillo, L.; Garcia-Garcia, D.; Melendez-Rodriguez, B.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Tailoring the Properties of Thermo-Compressed Polylactide Films for Food Packaging Applications by Individual and Combined Additions of Lactic Acid Oligomer and Halloysite Nanotubes. *Molecules* **2020**, *25*, 1–23, doi:10.3390/molecules25081976.
15. Shazleen, S.S.; Yasim-Anuar, T.A.T.; Ibrahim, N.A.; Hassan, M.A.; Ariffin, H. Functionality of Cellulose Nanofiber as Bio-Based Nucleating Agent and Nano-Reinforcement Material to Enhance Crystallization and Mechanical Properties of Polylactic Acid Nanocomposite. *Polymers* **2021**, *13*, 1–19, doi:10.3390/polym13030389.
16. Xiao, H.; Yang, L.; Ren, X.; Jiang, T.; Yeh, J.-T. Kinetics and Crystal Structure of Poly(Lactic Acid) Crystallized Nonisothermally: Effect of Plasticizer and Nucleating Agent. *Polymers and Polymer Composites* **2010**, *31*, 2057–2068, doi:10.1002/pc.21004.
17. Pilla, S.; Gong, S.; O'Neill, E.; Rowell, R.M.; Krzysik, A.M. Polylactide-Pine Wood Flour Composites. *Polymer Engineering and Science* **2008**, *48*, 578–587, doi:10.1002/pen.
18. Mihai, M.; Legros, N.; Alemdar, A. Formulation-Properties Versatility of Wood Fiber Biocomposites Based on Polylactide and Polylactide/Thermoplastic Starch Blends. *Polymer Engineering and Science* **2014**, *54*, 1325–1340, doi:10.1002/pen.23681.
19. Sangeetha, V.H.; Deka, H.; Varghese, T.O.; Nayak, S.K. State of the Art and Future Prospectives of Poly(Lactic Acid) Based Blends and Composites. *Polymer Composites* **2018**, *39*, 81–101, doi:10.1002/pc.23906.

20. Chandra Dubey, S.; Mishra, V.; Sharma, A. A Review on Polymer Composite with Waste Material as Reinforcement. *Materials Today: Proceedings* **2021**, doi:10.1016/j.matpr.2021.03.611.
21. Matykiewicz, D.; Barczewski, M.; Michałowski, S. Basalt Powder as an Eco-Friendly Filler for Epoxy Composites: Thermal and Thermo-Mechanical Properties Assessment. *Composites Part B: Engineering* **2019**, *164*, 272–279, doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2018.11.073.
22. Battezzore, D.; Noori, A.; Frache, A. Natural Wastes as Particle Filler for Poly(Lactic Acid)-Based Composites. *Journal of Composite Materials* **2018**, 002199831879131, doi:10.1177/0021998318791316.
23. Andrzejewski, J.; Krawczak, A.; Wesoly, K.; Szostak, M. Rotational Molding of Biocomposites with Addition of Buckwheat Husk Filler. Structure-Property Correlation Assessment for Materials Based on Polyethylene (PE) and Poly(Lactic Acid) PLA. *Composites Part B: Engineering* **2020**, *202*, doi:10.1016/j.compositesb.2020.108410.
24. Bledzki, A.K.; Mamun, A.A.; Volk, J. Barley Husk and Coconut Shell Reinforced Polypropylene Composites: The Effect of Fibre Physical, Chemical and Surface Properties. *Composites Science and Technology* **2010**, *70*, 840–846, doi:10.1016/j.compscitech.2010.01.022.
25. Sanyang, M.L.; Sapuan, S.M.; Haron, M. Effect of Cocoa Pod Husk Filler Loading on Tensile Properties of Cocoa Pod Husk/Poly(lactic Acid) Green Biocomposite Films. *AIP Conference Proceedings* **2017**, *1891*, doi:10.1063/1.5005459.
26. Balart, J.F.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L. Processing and Characterization of High Environmental Efficiency Composites Based on PLA and Hazelnut Shell Flour (HSF) with Biobased Plasticizers Derived from Epoxidized Linseed Oil (ELO). *Composites Part B: Engineering* **2016**, *86*, 168–177, doi:10.1016/j.compositesb.2015.09.063.
27. Zaaba, N.F.; Ismail, H. A Review on Peanut Shell Powder Reinforced Polymer Composites. *Polymer-Plastics Technology and Materials* **2019**, *58*, 349–365, doi:10.1080/03602559.2018.1471720.
28. Członka, S.; Strąkowska, A.; Kairyte, A. Application of Walnut Shells-Derived Biopolyol in the Synthesis of Rigid Polyurethane Foams. *Materials* **2020**, *13*, 2687, doi:10.3390/ma13122687.

29. Moustafa, H.; Guizani, C.; Dufresne, A. Sustainable Biodegradable Coffee Grounds Filler and Its Effect on the Hydrophobicity, Mechanical and Thermal Properties of Biodegradable PBAT Composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2017**, *134*, 1–11, doi:10.1002/app.44498.
30. Girones, J.; Vo, L.T.T.; Haudin, J.-M.; Freire, L.; Navard, P. Crystallization of Polypropylene in the Presence of Biomass-Based Fillers of Different Compositions. *Polymer* **2017**, *127*, 220–231, doi:10.1016/J.POLYMER.2017.09.006.
31. Kaymakci, A.; Ayrimis, N.; Gulec, T. Surface Properties and Hardness of Polypropylene Composites Filled with Sunflower Stalk Flour. *BioResources* **2013**, *8*, 592–602.
32. Ayrimis, N.; Kaymakci, A.; Ozdemir, F. Sunflower Seed Cake as Reinforcing Filler in Thermoplastic Composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *129*, 1170–1178, doi:10.1002/app.38806.
33. Finkenstadt, V.L.; Liu, C.K.; Evangelista, R.; Liu, L.S.; Cermak, S.C.; Hojilla-Evangelista, M.; Willett, J.L. Poly(Lactic Acid) Green Composites Using Oilseed Coproducts as Fillers. *Industrial Crops and Products* **2007**, *26*, 36–43, doi:10.1016/j.indcrop.2007.01.003.
34. Chiellini, E.; Cinelli, P.; Imam, S.H.; Mao, L. Composite Films Based on Biorelated Agro-Industrial Waste and Poly(Vinyl Alcohol). Preparation and Mechanical Properties Characterization. *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 1029–1037, doi:10.1021/bm010084j.
35. Gustafsson, J.; Landberg, M.; Bátor, V.; Åkesson, D.; Taherzadeh, M.J.; Zamani, A. Development of Bio-Based Films and 3D Objects from Apple Pomace. *Polymers* **2019**, *11*, 289, doi:10.3390/polym11020289.
36. Geissdoerfer, M.; Savaget, P.; Bocken, N.M.P.; Hultink, E.J. The Circular Economy – A New Sustainability Paradigm? *Journal of Cleaner Production* **2017**, *143*, 757–768, doi:10.1016/j.jclepro.2016.12.048.
37. Salasinska, K.; Ryszkowska, J. The Effect of Filler Chemical Constitution and Morphological Properties on the Mechanical Properties of Natural Fiber Composites. *Composite Interfaces* **2015**, *22*, 39–50, doi:10.1080/15685543.2015.984521.
38. Borysiak, S. Fundamental Studies on Lignocellulose/Polypropylene Composites: Effects of Wood Treatment on the Transcrystalline Morphology and Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *127*, 1309–1322, doi:10.1002/app.37651.

39. Pandey, J.K.; Ahn, S.H.; Lee, C.S.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Recent Advances in the Application of Natural Fiber Based Composites. *Macromolecular Materials and Engineering* **2010**, *295*, 975–989, doi:10.1002/mame.201000095.
40. Hejna, A.; Sulyman, M.; Przybysz, M.; Saeb, M.R.; Klein, M.; Formela, K. On the Correlation of Lignocellulosic Filler Composition with the Performance Properties of Poly(ϵ -Caprolactone) Based Biocomposites. *Waste and Biomass Valorization* **2018**, 1–13, doi:10.1007/s12649-018-0485-5.
41. Mittal, V.; Luckachan, G.E.; Chernev, B.; Matsko, N.B. Bio-Polyester-Date Seed Powder Composites: Morphology and Component Migration. *Polymer Engineering & Science* **2015**, *55*, 877–888, doi:10.1002/pen.
42. Battezzore, D.; Bocchini, S.; Alongi, J.; Frache, A. Rice Husk as Bio-Source of Silica: Preparation and Characterization of PLA-Silica Bio-Composites. *RSC Advances* **2014**, *4*, 54703–54712, doi:10.1039/c4ra05991c.
43. Battezzore, D.; Bocchini, S.; Alongi, J.; Frache, A. Plasticizers, Antioxidants and Reinforcement Fillers from Hazelnut Skin and Cocoa by-Products: Extraction and Use in PLA and PP. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *108*, 297–306, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.003.
44. Papadopoulou, E.L.; Paul, U.C.; Tran, T.N.; Suarato, G.; Ceseracciu, L.; Marras, S.; D'arcy, R.; Athanassiou, A. Sustainable Active Food Packaging from Poly(Lactic Acid) and Cocoa Bean Shells. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2019**, *11*, 31317–31327, doi:10.1021/acsami.9b09755.
45. Quiles-Carrillo, L.; Duart, S.; Montanes, N.; Torres-Giner, S.; Balart, R. Enhancement of the Mechanical and Thermal Properties of Injection-Molded Polylactide Parts by the Addition of Acrylated Epoxidized Soybean Oil. *Materials & Design* **2018**, *140*, 54–63, doi:10.1016/J.MATDES.2017.11.031.
46. Tayde Saurabh.a*, Patnaik M.b, Bhagt S.L.a, R.V.C. Epoxidation of Vegetable Oils: A Review. *Solutions* **2011**, *2*, 491–501, doi:E-ISSN 0976-3945.
47. He, W.; Zhu, G.; Gao, Y.; Wu, H.; Fang, Z.; Guo, K. Green Plasticizers Derived from Epoxidized Soybean Oil for Poly (Vinyl Chloride): Continuous Synthesis and Evaluation in PVC Films. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *380*, 122532, doi:10.1016/j.cej.2019.122532.

48. Chieng, B.W.; Ibrahim, N.A.; Then, Y.Y.; Loo, Y.Y. Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(Lactic Acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties. *Molecules* **2014**, *19*, 16024–16038, doi:10.3390/molecules191016024.
49. Han, Y.; Shi, J.; Mao, L.; Wang, Z.; Zhang, L. Improvement of Compatibility and Mechanical Performances of PLA/PBAT Composites with Epoxidized Soybean Oil as Compatibilizer. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2020**, *59*, 21779–21790, doi:10.1021/acs.iecr.0c04285.
50. Volpe, V.; De Feo, G.; De Marco, I.; Pantani, R. Use of Sunflower Seed Fried Oil as an Ecofriendly Plasticizer for Starch and Application of This Thermoplastic Starch as a Filler for PLA. *Industrial Crops and Products* **2018**, *122*, 545–552, doi:10.1016/j.indcrop.2018.06.014.
51. Balart, J.F.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L. Processing and Characterization of High Environmental Efficiency Composites Based on PLA and Hazelnut Shell Flour (HSF) with Biobased Plasticizers Derived from Epoxidized Linseed Oil (ELO). *Composites Part B: Engineering* **2016**, *86*, 168–177, doi:10.1016/j.compositesb.2015.09.063.
52. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Compatibilization of Highly Sustainable Polylactide/Almond Shell Flour Composites by Reactive Extrusion with Maleinized Linseed Oil. *Industrial Crops and Products* **2018**, *111*, 878–888, doi:10.1016/J.INDCROP.2017.10.062.
53. Barczewski, M.; Matykiewicz, D.; Piasecki, A.; Szostak, M. Polyethylene Green Composites Modified with Post Agricultural Waste Filler: Thermo-Mechanical and Damping Properties. *Composite Interfaces* **2018**, *25*, 287–299, doi:10.1080/09276440.2018.1399713.
54. Statistics, A.; Meals, P.O.F. 2009 Annual Statistics MEALS PRODUCTION , IMPORTS , EXPORTS AND CONSUMPTION 2009 PRODUCTION OF MEALS 2009 IMPORTS OF MEALS 2009 Annual Statistics. **2009**, 1–2.
55. Mridula, D.; Barnwal, P.; Singh, K.K. Screw Pressing Performance of Whole and Dehulled Flaxseed and Some Physico-Chemical Characteristics of Flaxseed Oil. *Journal of Food Science and Technology* **2015**, *52*, 1498–1506, doi:10.1007/s13197-013-1132-6.

56. Kolláthová, R.; Varga, B.; Ivanišová, E.; Bíro, D.; Rolinec, M.; Juráček, M.; Šimko, M.; Gálik, B. Mineral Profile Analysis of Oilseeds and Their By-Products As Feeding Sources for Animal Nutrition. *Slovak Journal of Animal Science* **2019**, *52*, 9–15.
57. Barczewski, M.; Mysiukiewicz, O.; Kloziński, A. Complex Modification Effect of Linseed Cake as an Agricultural Waste Filler Used in High Density Polyethylene Composites. *Iranian Polymer Journal (English Edition)* **2018**, *27*, 677–688, doi:10.1007/s13726-018-0644-3.
58. Mysiukiewicz, O.; Barczewski, M. Utilization of Linseed Cake as a Postagricultural Functional Filler for Poly(Lactic Acid) Green Composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2019**, *136*, 47152, doi:10.1002/app.47152.
59. Barczewski, M.; Mysiukiewicz, O.; Szulc, J.; Kloziński, A. Poly(Lactic Acid) Green Composites Filled with Linseed Cake as an Agricultural Waste Filler. Influence of Oil Content within the Filler on the Rheological Behavior. *Journal of Applied Polymer Science* **2019**, *136*, 47651, doi:10.1002/app.47651.
60. Fischer, E.W.; Sterzel, H.J.; Wegner, G. Investigation of the Structure of Solution Grown Crystals of Lactide Copolymers by Means of Chemical Reactions. *Colloid and Polymer Science* **1973**, *251*, 980–990.
61. Jeziorny A. 'Parameters Characterizing Kinetics of Nonisothermal Crystallization of Poly(Ethylene-Terephthalate) Determined by DSC. *Polymer* **1978**, *19*, 1142–1144.
62. Liu, T.; Mo, Z.; Wang, S.; Zhang, H. Isothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly(Aryl Ether Ether Ketone Ketone) (PEEKK). *European Polymer Journal* **1997**, *33*, 1405–1414, doi:10.1016/S0014-3057(97)00016-5.
63. Yao, F.; Wu, Q.; Lei, Y.; Guo, W.; Xu, Y. Thermal Decomposition Kinetics of Natural Fibers: Activation Energy with Dynamic Thermogravimetric Analysis. *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93*, 90–98, doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2007.10.012.
64. Ozawa, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1965**, *38*, 1881–1886, doi:10.1246/bcsj.38.1881.
65. Pluta, M.; Murariu, M.; da Silva Ferreira, A.; Alexandre, M.; Gałęski, A.; Dubois, P. Polylactide Compositions. II. Correlation Between Morphology and Main Properties of PLA/Calcium Sulfate Composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, *45*, 2770–2780, doi:10.1002/polb.21277.

66. Orue, A.; Eceiza, A.; Arbelaiz, A. Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid) Plasticized with Vegetable Oils and Reinforced with Sisal Fibers. *Industrial Crops and Products* **2018**, *112*, 170–180, doi:10.1016/J.INDCROP.2017.11.011.
67. Wu, D.D.; Guo, Y.; Huang, A.P.; Xu, R.W.; Liu, P. Effect of the Multi-Functional Epoxides on the Thermal, Mechanical and Rheological Properties of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate)/Polylactide Blends. *Polymer Bulletin* **2021**, *78*, 5567–5591, doi:10.1007/s00289-020-03379-x.
68. Najafi, S.K.; Tajvidi, M.; Chaharmahli, M. Long-Term Water Uptake Behavior of Lignocellulosic-High Density Polyethylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 3907–3911, doi:10.1002/app.24172.
69. Ertane, E.G.; Dorner-Reisel, A.; Baran, O.; Welzel, T.; Matner, V.; Svoboda, S. Processing and Wear Behaviour of 3D Printed PLA Reinforced with Biogenic Carbon. *Advances in Tribology* **2018**, *2018*, doi:10.1155/2018/1763182.
70. Hanon, M.M.; Marczis, R.; Zsidai, L. Impact of 3D-Printing Structure on the Tribological Properties of Polymers. *Industrial Lubrication and Tribology* **2020**, *72*, 811–818, doi:10.1108/ILT-05-2019-0189.
71. Senthilkumar, K.; Siengchin, S.; Senthil Muthu Kumar, T.; Karthikeyan, S.; Chandrasekar, M.; Yorseng, K.; Ungtrakul, T.; Rajini, N. Tribological Characterization of Cellulose Fiber-Reinforced Polymer Composites. *Tribology of Polymer Composites* **2021**, 95–113, doi:10.1016/b978-0-12-819767-7.00005-0.
72. Zuza, E.; Ugartemendia, J.M.; Lopez, A.; Meaurio, E.; Lejardi, A.; Sarasua, J.R. Glass Transition Behavior and Dynamic Fragility in Polylactides Containing Mobile and Rigid Amorphous Fractions. *Polymer* **2008**, *49*, 4427–4432, doi:10.1016/j.polymer.2008.08.012.
73. Pluta, M.; Galeski, A. Crystalline and Supermolecular Structure of Polylactide in Relation to the Crystallization Method. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86*, 1386–1395, doi:10.1002/app.11280.
74. Vyazovkin, S. Activation Energies and Temperature Dependencies of the Rates of Crystallization and Melting of Polymers. *Polymers* **2020**, *12*, doi:10.3390/POLYM12051070.
75. Sterzyński, T.; Tomaszewska, J.; Andrzejewski, J.; Skórczewska, K. Evaluation of Glass Transition Temperature of PVC/POSS Nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2015**, *117*, 398–403, doi:10.1016/j.compscitech.2015.07.009.

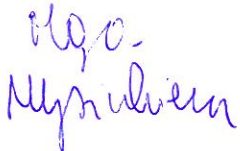
76. Najafi, N.; Heuzey, M.C.; Carreau, P.J.; Wood-Adams, P.M. Control of Thermal Degradation of Polylactide (PLA)-Clay Nanocomposites Using Chain Extenders. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97*, 554–565, doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2012.01.016.
77. Battegazzore, D.; Alongi, J.; Frache, A. Poly(Lactic Acid)-Based Composites Containing Natural Fillers: Thermal, Mechanical and Barrier Properties. *Journal of Polymers and the Environment* **2014**, *22*, 88–98, doi:10.1007/s10924-013-0616-9.
78. Barczewski, M.; Matykiewicz, D.; Mysiukiewicz, O.; Kloziński, A.; Andrzejewski, J.; Piasecki, A. Synergistic Effect of Different Basalt Fillers and Annealing on the Structure and Properties of Polylactide Composites. *Polymer Testing* **2020**, *89*, 106628.
79. Rasselet, D.; Ruellan, A.; Guinault, A.; Miquelard-Garnier, G.; Sollogoub, C.; Fayolle, B. Oxidative Degradation of Polylactide (PLA) and Its Effects on Physical and Mechanical Properties. *European Polymer Journal* **2014**, *50*, 109–116, doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.10.011.
80. Ahmad Sawpan, M.; Islam, M.R.; Beg, M.D.H.; Pickering, K. Effect of Accelerated Weathering on Physico-Mechanical Properties of Polylactide Bio-Composites. *Journal of Polymers and the Environment* **2019**, *27*, 942–955, doi:10.1007/s10924-019-01405-2.
81. Wei, Z.; Song, P.; Zhou, C.; Chen, G.; Chang, Y.; Li, J.; Zhang, W.; Liang, J. Insight into the Annealing Peak and Microstructural Changes of Poly(l-Lactic Acid) by Annealing at Elevated Temperatures. *Polymer* **2013**, *54*, 3377–3384, doi:10.1016/J.POLYMER.2013.04.027.
82. Restrepo, I.; Medina, C.; Meruane, V.; Akbari-Fakhrabadi, A.; Flores, P.; Rodríguez-Llamazares, S. The Effect of Molecular Weight and Hydrolysis Degree of Poly(Vinyl Alcohol)(PVA) on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid)/PVA Blends. *Polimeros* **2018**, *28*, 169–177, doi:10.1590/0104-1428.03117.


Załączniki

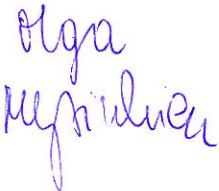
Politechnika Poznańska
 Wydział Inżynierii Mechanicznej
 Instytut Technologii Materiałów
 Zakład Tworzyw Sztucznych
 ul. Piotrowo 3
 61-138 Poznań

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracach wyszczególnionych poniżej, mój udział oraz szacowany wkład procentowy jest następujący:

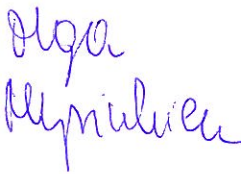
Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysukiewicz, Mateusz Barczewski, Katarzyna Skórczewska, Joanna Szulc, Arkadiusz Kloziński</p> <p>Tytuł: <i>Accelerated weathering of polylactide-based composites filled with linseed cake: the influence of time and oil content within the filler</i></p> <p>Polymers, 11, 9, 1495 (2019). https://doi.org/10.3390/polym11091495</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badań, zaplanowaniu eksperymentu, przygotowaniu wstępu literaturowego, modyfikacji i wstępnym przygotowaniu napelnacza oraz wytworzeniu materiałów kompozytowych, określeniu właściwości mechanicznych (w próbie statycznego rozciągania oraz metodą Dynstat), termicznych (metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej) i termomechanicznych (metodą dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej) próbek nie starzonych i poddanych przyspieszonemu starzeniu, a także na obserwacjach mikroskopowych powierzchni badanych materiałów oraz na interpretacji i graficznym opracowaniu wyników badań oraz na przygotowaniu i edycji tekstu artykułu.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 65%</p>	

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Kamila Sałasińska, Mateusz Barczewski, Joanna Szulc</p> <p>Tytuł: <i>The influence of oil content within lignocellulosic filler on thermal degradation kinetics and flammability of polylactide composites modified with linseed cake</i></p> <p>Polymer Composites, 41, 11, 4503-4513 (2020). https://doi.org/10.1002/pc.25727</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na zdefiniowaniu problemu badawczego, zaplanowaniu eksperymentu, przygotowaniu wstępu literaturowego, wytworzeniu próbek do badań, badaniu procesu degradacji termicznej materiałów kompozytowych metodą termogravimetryczną, wyznaczeniu na podstawie wybranych modeli matematycznych energii aktywacji degradacji termicznej napelniaczy, osnowy polimerowej i kompozytów, ocenie zachowania badanych materiałów w obecności płomienia, a także na interpretacji i graficznym opracowaniu wyników badań oraz na przygotowaniu i edycji tekstu artykułu.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 65%</p>	

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Mateusz Barczewski</p> <p>Tytuł: <i>Crystallization of polylactide-based green composites filled with oil-rich waste fillers</i></p> <p>Journal of Polymer Research, 27, 374 (2020). https://doi.org/10.1007/s10965-020-02337-5</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na zdefiniowaniu problemu badawczego, zaplanowaniu eksperymentu, przygotowaniu wstępu literaturowego, przygotowaniu próbek z materiałów kompozytowych, badaniu procesu krystalizacji materiałów kompozytowych metodami skaningowej kalorymetrii różnicowej i mikroskopii w świetle spolaryzowanym, wyznaczeniu parametrów krystalizacji na podstawie wybranych modeli matematycznych, a także na interpretacji i graficznym opracowaniu wyników badań oraz na przygotowaniu i edycji tekstu artykułu.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 95%</p>	

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Mateusz Barczewski, Joanna Szulc</p> <p>Tytuł: <i>The influence of poly(vinyl alcohol) on oil release behavior of polylactide-based composites filled with linseed cake</i></p> <p>Journal of Renewable Materials, 8, 4, 347-363 (2020). https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09276</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji otoczkowania napelniacza lignocelulozowego przy uzyciu PVA w celu uzyskania efektu kontrolowanego uwalniania oleju z napelniacza do kompozytu, zaplanowaniu eksperymentu, przygotowaniu wstepu literaturowego, modyfikacji napelniacza, wytworzeniu materialow kompozytowych, analizie wlasciwosci termicznych (metodami skaningowej kalorymetrii roznicowej i analizy termograwimetrycznej), mechanicznych i termomechanicznych (metoda dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej) badanych probek oraz ich skladu chemicznego (metoda spektroskopii w podczerwieni FTIR) i chlonnosci wody, a takze na interpretacji i graficznym opracowaniu wynikow badan oraz na przygotowaniu i edycji tekstu artykulu.</p> <p>Wklad procentowy w pracy: 65%</p>	<p>Olga Mysiukiewicz</p>


Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Mateusz Barczewski, Arkadiusz Kloziński</p> <p>Tytuł: <i>The influence of sub-zero conditions on the mechanical properties of polylactide-based composites</i></p> <p>Materials, 13, 24, 5789 (2020). https://doi.org/10.3390/ma13245789</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na zdefiniowaniu zagadnień badawczych stanowiących podstawę do podjęcia prac doświadczalnych, zaplanowaniu eksperymentu, przygotowaniu wstępu literaturowego, wytworzeniu materiałów kompozytowych, przeprowadzeniu pomiarów metodą dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej (DMTA), zbadaniu właściwości mechanicznych tworzyw w próbie statycznego rozciągania w temperaturze 25°C i -40°C, określeniu udarnośći próbek temperaturze 25°C, interpretacji i graficznym opracowaniu wyników badań oraz na przygotowaniu i edycji tekstu artykułu.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 75%</p>	<p>Olga Mysiukiewicz</p>


Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Joanna Sulej-Chojnacka, Mateusz Kotkowiak, Tomasz Wiśniewski, Adam Piasecki, Mateusz Barczewski</p> <p>Tytuł: <i>Evaluation of the oil-rich waste fillers' influence on the tribological properties of polylactide-based composites</i></p> <p>Materials, 15, 3, 1237 (2022). https://doi.org/10.3390/ma15032137</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na zdefiniowaniu problemu badawczego i zaplanowaniu na jego podstawie prac eksperymentalnych, przygotowaniu wstępu literaturowego, wytworzeniu próbek do badań z materiałów kompozytowych, przeprowadzeniu pomiarów mikrotwardości metodą Vickersa, odporności na zarysowanie, dokonaniu obserwacji mikroskopowych struktury próbek, interpretacji i graficznym opracowaniu wyników badań oraz na przygotowaniu i edycji tekstu artykułu.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 65%</p>	

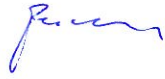
Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Mechanicznej
Instytut Technologii Materiałów
Zakład Tworzyw Sztucznych
ul. Piotrowo 3
61-138 Poznań


OŚWIADCZENIE


Oświadczam, że w pracach wyszczególnionych poniżej, mój udział oraz szacowany wkład procentowy jest następujący:


Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysukiewicz, Mateusz Barczewski, Katarzyna Skórczewska, Joanna Szulc, Arkadiusz Kloziński</p> <p>Tytuł: <i>Accelerated weathering of polylactide-based composites filled with linseed cake: the influence of time and oil content within the filler</i></p> <p>Polymers, 11, 9, 1495 (2019). https://doi.org/10.3390/polym11091495</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na przygotowaniu kształtek do badań metodą wtryskiwania oraz na konsultacjach merytorycznych dotyczących interpretacji wyników badań.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 20%</p>	

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Kamila Sałasińska, Mateusz Barczewski, Joanna Szulc</p> <p>Tytuł: <i>The influence of oil content within lignocellulosic filler on thermal degradation kinetics and flammability of polylactide composites modified with linseed cake</i></p> <p>Polymer Composites, 41, 11, 4503-4513 (2020). https://doi.org/10.1002/pc.25727</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na konsultacji merytorycznej i weryfikacji wyników obliczeń kinetyki procesu degradacji termicznej badanych materiałów.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 10%</p>	

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Mateusz Barczewski</p> <p>Tytuł: <i>Crystallization of polylactide-based green composites filled with oil-rich waste fillers</i></p> <p>Journal of Polymer Research, 27, 374 (2020). https://doi.org/10.1007/s10965-020-02337-5</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na konsultacji merytorycznej dotyczącej interpretacji wyników badań.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 5%</p>	

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Mateusz Barczewski, Joanna Szulc</p> <p>Tytuł: <i>The influence of poly(vinyl alcohol) on oil release behavior of polylactide-based composites filled with linseed cake</i></p> <p>Journal of Renewable Materials, 8, 4, 347-363 (2020). https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09276</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na przygotowaniu kształtek do badań metodą wtryskiwania i konsultacji merytorycznej opisu prac doświadczalnych.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 20%</p>	

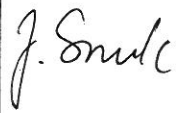
Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Mateusz Barczewski, Arkadiusz Kloziński</p> <p>Tytuł: <i>The influence of sub-zero conditions on the mechanical properties of polylactide-based composites</i></p> <p>Materials, 13, 24, 5789 (2020). https://doi.org/10.3390/ma13245789</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na realizacji pomiarów udarności próbek metodą Charpy'ego w temperaturze -40°C, na wyznaczeniu temperatury krzepnięcia oleju zawartego w napełniaczu przy użyciu metody reometrii rotacyjnej oraz konsultacji merytorycznej opisu prac doświadczalnych.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 20%</p>	


Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Joanna Sulej-Chojnacka, Mateusz Kotkowiak, Tomasz Wiśniewski, Adam Piasecki, Mateusz Barczewski</p> <p>Tytuł: <i>Evaluation of the oil-rich waste fillers' influence on the tribological properties of polylactide-based composites</i></p> <p>Materials, 15, 3, 1237 (2022). https://doi.org/10.3390/ma15031237</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na konsultacji merytorycznej dotyczącej interpretacji wyników badań i doboru metod pomiarowych.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 10%</p>	


Politechnika Bydgoska im. J. J. Śniadeckich
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii i Inżynierii Przemysłu Spożywczego
ul. Seminaryjna 3
85-326 Bydgoszcz

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracach wyszczególnionych poniżej, mój udział oraz szacowany wkład procentowy jest następujący:

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysukiewicz, Mateusz Barczewski, Katarzyna Skórczewska, Joanna Szulc, Arkadiusz Kloziński</p> <p>Tytuł: <i>Accelerated weathering of polylactide-based composites filled with linseed cake: the influence of time and oil content within the filler</i></p> <p>Polymers, 11, 9, 1495 (2019). https://doi.org/10.3390/polym11091495</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na określeniu zawartości oleju w próbkach napełniacza metodą Soxhleta.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 5%</p>	


Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Kamila Sałasińska, Mateusz Barczewski, Joanna Szulc</p> <p>Tytuł: <i>The influence of oil content within lignocellulosic filler on thermal degradation kinetics and flammability of polylactide composites modified with linseed cake</i></p> <p>Polymer Composites, 41, 11, 4503-4513 (2020). https://doi.org/10.1002/pc.25727</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na dokonaniu pomiaru ciepła spalania próbki napelniacza przy użyciu bomby kalorymetrycznej.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 10%</p>	

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Mateusz Barczewski, Joanna Szulc</p> <p>Tytuł: <i>The influence of poly(vinyl alcohol) on oil release behavior of polylactide-based composites filled with linseed cake</i></p> <p>Journal of Renewable Materials, 8, 4, 347-363 (2020). https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09276</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na analizie procesu migracji napelniacza z kompozytu do roztworu wodnego metodą spektroskopii UV-Vis.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 15%</p>	

Politechnika Bydgoska im. J. J. Śniadeckich
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych
ul. Seminaryjna 3
85-326 Bydgoszcz

OŚWIADCZENIE

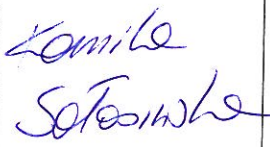
Oświadczam, że w pracach wyszczególnionych poniżej, mój udział oraz szacowany wkład procentowy jest następujący:

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysukiewicz, Mateusz Barczewski, Katarzyna Skórczewska, Joanna Szulc, Arkadiusz Kloziński</p> <p>Tytuł: <i>Accelerated weathering of polylactide-based composites filled with linseed cake: the influence of time and oil content within the filler</i></p> <p>Polymers, 11, 9, 1495 (2019). https://doi.org/10.3390/polym11091495</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na realizacji pomiarów gęstości napelnacza oraz materiałów polimerowych metodą piknometryczną.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 10%</p>	

Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej
Zakład Materiałów Ceramicznych i Polimerowych
ul. Wołowska 141
02-507 Warszawa

OŚWIADCZENIE


Oświadczam, że w pracach wyszczególnionych poniżej, mój udział oraz szacowany wkład procentowy jest następujący:


Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Kamila Salasińska, Mateusz Barczewski, Joanna Szulc</p> <p>Tytuł: <i>The influence of oil content within lignocellulosic filler on thermal degradation kinetics and flammability of polylactide composites modified with linseed cake</i></p> <p>Polymer Composites, 41, 11, 4503-4513 (2020). https://doi.org/10.1002/pc.25727</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na realizacji pomiarów palności materiałów kompozytowych metodą kalorymetrii stożkowej i konsultacji merytorycznej wyników badań.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 15%</p>	

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracach wyszczególnionych poniżej, mój udział oraz szacowany wkład procentowy jest następujący:


Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysukiewicz, Mateusz Barczewski, Katarzyna Skórczewska, Joanna Szulc, Arkadiusz Kloziński</p> <p>Tytuł: <i>Accelerated weathering of polylactide-based composites filled with linseed cake: the influence of time and oil content within the filler</i></p> <p>Polymers, 11, 9, 1495 (2019). https://doi.org/10.3390/polym11091495</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na przeprowadzeniu procesu przyspieszonego starzenia próbek polimerowych.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 5%</p>	

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Mateusz Barczewski, Arkadiusz Kloziński</p> <p>Tytuł: <i>The influence of sub-zero conditions on the mechanical properties of polylactide-based composites</i></p> <p>Materials, 13, 24, 5789 (2020). https://doi.org/10.3390/ma13245789</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na pomocy technicznej podczas przeprowadzania próby statycznego rozciągania próbek w temperaturze -40°C.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 5%</p>	

Sieć Badawcza Łukasiewicz-
Poznański Instytut Technologiczny
ul. Ewarysta Estkowskiego 6
61-755 Poznań

OŚWIADCZENIE


Oświadczam, że w pracach wyszczególnionych poniżej, mój udział oraz szacowany wkład procentowy jest następujący:

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Joanna Sulej-Chojnacka, Mateusz Kotkowiak, Tomasz Wiśniewski, Adam Piasecki, Mateusz Barczewski</p> <p>Tytuł: <i>Evaluation of the oil-rich waste fillers' influence on the tribological properties of polylactide-based composites</i></p> <p>Materials, 15, 3, 1237 (2022). https://doi.org/10.3390/ma15031237</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na konsultacji merytorycznej dotyczącej doboru metodyki badań oraz interpretacji wyników pomiarów tribologicznych.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 5%</p>	

Sieć Badawcza Łukasiewicz-
Poznański Instytut Technologiczny
ul. Ewarysta Estkowskiego 6
61-755 Poznań

OŚWIADCZENIE


Oświadczam, że w pracach wyszczególnionych poniżej, mój udział oraz szacowany wkład procentowy jest następujący:

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Joanna Sulej-Chojnacka, Mateusz Kotkowiak, Tomasz Wiśniewski, Adam Piasecki, Mateusz Barczewski</p> <p>Tytuł: <i>Evaluation of the oil-rich waste fillers' influence on the tribological properties of polylactide-based composites</i></p> <p>Materials, 15, 3, 1237 (2022). https://doi.org/10.3390/ma15031237</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na przeprowadzeniu badań tarcia próbek kompozytowych w układzie trzpień-płaszczyzna.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 10%</p>	

Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. Jana Pawła II 24
61-138 Poznań

OŚWIADCZENIE

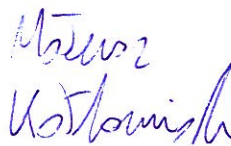
Oświadczam, że w pracach wyszczególnionych poniżej, mój udział oraz szacowany wkład procentowy jest następujący:

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Joanna Sulej-Chojnacka, Mateusz Kotkowiak, Tomasz Wiśniewski, Adam Piasecki, Mateusz Barczewski</p> <p>Tytuł: <i>Evaluation of the oil-rich waste fillers' influence on the tribological properties of polylactide-based composites</i></p> <p>Materials, 15, 3, 1237 (2022). https://doi.org/10.3390/ma150312379</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na przeprowadzeniu obserwacji struktury próbek metodą Skaningowej Mikroskopii Elektronowej.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 5%</p>	

Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. Jana Pawła II 24
61-138 Poznań



OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracach wyszczególnionych poniżej, mój udział oraz szacowany wkład procentowy jest następujący:

Publikacja	Podpis współautora
<p>Autorzy: Olga Mysiukiewicz, Joanna Sulej-Chojnacka, Mateusz Kotkowiak, Tomasz Wiśniewski, Adam Piasecki, Mateusz Barczewski</p> <p>Tytuł: <i>Evaluation of the oil-rich waste fillers' influence on the tribological properties of polylactide-based composites</i></p> <p>Materials, 15, 3, 1237 (2022). https://doi.org/10.3390/ma150312379</p>	
<p>Udział współautora: Mój udział polegał na pomocy technicznej podczas przeprowadzania pomiarów mikrotwardości próbek metodą Vickersa.</p> <p>Wkład procentowy w pracy: 5%</p>	

Article

Accelerated Weathering of Polylactide-Based Composites Filled with Linseed Cake: The Influence of Time and Oil Content within the Filler

Olga Mysiukiewicz ^{1,*}, Mateusz Barczewski ¹, Katarzyna Skórczewska ², Joanna Szulc ² and Arkadiusz Kloziński ³

¹ Institute of Material Technology, Poznan University of Technology, Piotrowo 3, 61-138 Poznan, Poland; mateusz.barczewski@put.poznan.pl

² Faculty of Technology and Chemical Engineering, University of Technology and Life Science, Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz, Poland; katarzyna.skorczevska@utp.edu.pl (K.S.); joanna.szulc@utp.edu.pl (J.S.)

³ Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, 60-965 Poznan, Poland; arkadiusz.klozinski@put.poznan.pl

* Correspondence: olga.mysiukiewicz@put.poznan.pl

Received: 6 August 2019; Accepted: 10 September 2019; Published: 12 September 2019



Abstract: This paper presents the effects of accelerated weathering on the properties of polylactide (PLA) composites filled with linseed cake. The particle-shaped waste filler with different linseed oil content (0.9–39.8 wt %) was incorporated with constant amount of 10 wt % to a polymeric matrix and subjected to accelerated weathering tests with different exposition times. The structure of the composites, their mechanical, thermal, and thermo-mechanical properties were evaluated by means of scanning electron microscopy, tensile test, dynamic mechanical thermal analysis, and differential scanning calorimetry prior to and after weathering. The results of the measurements were analyzed in reference to the amount of crude oil contained in the filler. The behavior of the multiphase composite during weathering was described. It was found that the oil-rich samples during the first stage of the process showed increased resistance to hydrolytic degradation due to their relatively high crystallinity. The presence of water and elevated temperatures caused swelling of the filler and cracking of the polymeric matrix. Those discontinuities enabled the plasticizing oil to be rinsed out of the composite and thus water penetrated into the samples. As a result, the PLA-based composites containing oil-rich linseed cake were found to be more vulnerable to hydrolytic degradation in a longer time.

Keywords: polylactide; bio-based composites; waste filler; accelerated weathering

1. Introduction

Polymeric materials are lightweight, durable, easy to produce, and cheap—therefore they dominate the market of consumer products. Unfortunately, the production of plastic products characterized with a short lifespan results in excessive amounts of waste, which affects the natural environment. Even though the majority of popular plastics such as polyolefins or polyesters can be recycled, other solutions need to be implemented in order to manage plastic waste and thus effectively protect the environment.

One of the available methods of achieving this goal is replacing conventional polymers with their bio-based and biodegradable counterparts. Various environmentally-friendly plastics have been proposed, including thermoplastic starch, polyhydroxyalkanoates (PHA) and polylactide (PLA) [1–7]. PLA is commonly used due to its good mechanical properties and possible conventional processing technology applications [8]. What is more, the properties of this polymer can be tuned for

specific applications using different modifying agents such as plasticizers, nucleating agents or chain extenders [9,10]. Polylactide can also be successfully used as a matrix for polymeric composites [11,12].

Even though PLA is mostly used for short-lifespan applications such as food packages or drinking cups, it is becoming increasingly popular in the automotive, electronic or fiber industries where reliability is prioritized [13]. Therefore, the knowledge of ageing behavior is crucial to fully benefit from the polylactide's utilization. It is common knowledge that this biodegradable polymer is susceptible to both enzymatic and hydrolytic degradation. During the latter process, water diffuses into the polymeric matrix and causes a cleavage reaction of the polymeric chains. The polar, water-soluble low molecular weight products of the hydrolysis further promote the degradation of PLA due to the presence of carboxylic end groups [13,14]. There are numerous factors which influence the process of hydrolytic degradation of PLA. External factors such as temperature or the aqueous medium's pH can be distinguished from the internal ones, including the polymer's crystallinity [13,14] or the presence of modifying agents. It is generally accepted that the first stage of hydrolysis takes place in the amorphous regions of the polymer, where the diffusion of water is possible. Degradation of the crystalline domains can be observed in the second stage of this process [14]. Hydrolysis of the PLA matrix also changes due to the addition of various modifying agents and fillers [15]. In the case of the polylactide-based composites, the interface between the filler and the polymer is crucial for the hydrolysis. When the affinity between the filler and the polymer is insufficient, due to the presence of gaps and discontinuities, water can penetrate the composite more easily, thus facilitating the degradation. The application of coupling agents or chemical treatment of the filler also influences hydrolytic degradation of the composite. Gill-Castel et al. found that the application of maleic anhydrite improves the adhesion of sisal fibers and PLA matrix making the composites more resilient to degradation [16]. As described by Islam, Pickering, and Foreman in the case of alkali treatment of hemp fiber, the polylactide composites also caused showed resistance to ageing in humid conditions [17]. What is more, some of the natural fillers contain active ingredients which inhibit degradation of the composite [18].

The so-called waste fillers are gaining popularity among the environmentally-friendly fillers with potential modifying ability [19]. Waste fillers are various additives to composites, which are by-products from different branches of industry. Agriculture or food industry-derived plant-based waste fillers are especially advantageous as they are biodegradable and CO₂-neutral. What is more, they mostly comprise of lignocellulose, therefore they can replace wood flour or natural fibers. Additionally, plant-based waste fillers oftentimes contain active ingredients such as essential oils or tannins, which may provide a modifying effect. Different waste fillers such as nut shells [20,21], grain husks [22,23], seeds [24,25], fruit waste [26] or even fish scales [27] have been proposed for polymeric composites. Linseed cake (LC), a by-product of mechanical oil extraction from linseed (*Linum usitatissimum* L.), is an advantageous filler for PLA-based composites [28,29]. It contains up to 30 wt % of vegetable oil, which increases the segmental mobility of macromolecules. This behavior simultaneously causes a plasticizing effect and increases polylactide crystallinity. As a result, LC-filled composites are characterized with high crystallinity, good deformability, and low viscosity. Unfortunately, linseed oil (which provides the modifying effect) is not fully miscible with the polymeric matrix [30]. As both the filler and the polymer are biodegradable, the influence of the LC and the oil on the properties of the composites may change over time. What is more, Mittal et al. studied PLA-based composites filled with date seed powder and showed that the vegetable oil migrates from the filler during its lifespan [24]. Therefore, it may be hypothesized that the efficiency of the composite's plasticization can be influenced during the ageing of this product. Moreover, the addition of linseed cake may potentially increase the resistance to hydrolysis of the composites by increasing the polymeric matrix's crystallinity.

The aim of the study is to analyze the influence of linseed oil on the weathering behavior of polylactide-based composites.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

A commercially available grade of polylactide Ingeo 2500 HP by Nature Works (Minnetonka, MN, USA, melt flow rate of 8 g/10 min (190 °C, 2.16 kg) and the density of 1.24 g/cm³) was used as the matrix of the composites.

Two grades of linseed cake with different oil content (LCA and LCB) as well as unmodified linseed were obtained from a local Polish supplier. In order to further diversify the oil content in the fillers, LCA was divided into three parts. One part was left unmodified, one was subjected to oil removal using the solvent method, according to the procedure described in our previous work (mechanical stirring with acetone, $t = 30$ min, $r = 300$ rpm) [28], whereas for one part the oil removal procedure was repeated twice. Unmodified linseed was subjected to grinding using a Bosch MKM 6003 high speed knife grinder (Gerlinger, Germany). All of the used fillers were sieved with a Fritsch Analysette Pro 3 sieve shaker (Idar-Oberstein, Germany) equipped with a 630 μm mesh. A schematic representation of the preliminary filler preparation procedure with the LC series assignment dependent on oil content which was used in the study is shown in Figure 1.

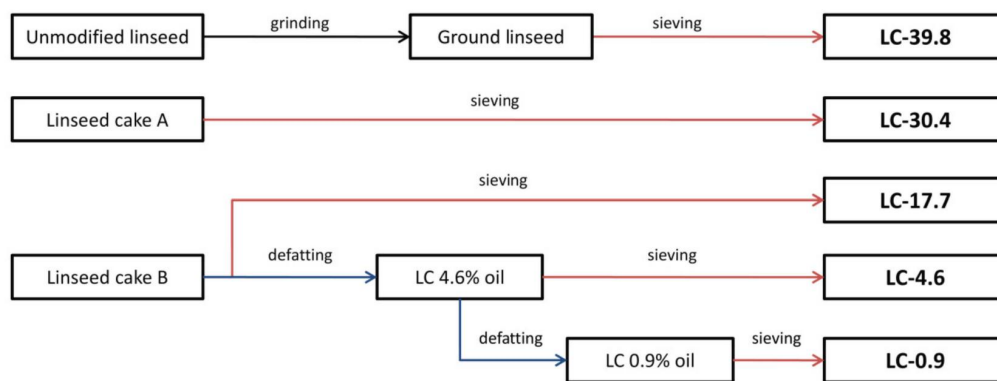


Figure 1. Schematic representation of the filler preparation.

The standard Soxhlet extraction procedure was employed in order to determine total oil content in the unmodified and as-received fillers. A Büchi Universal Extraction System B-811 (Flawil, Switzerland) was used, with petroleum ether as a solvent and a total extraction time of 150 min. The crude oil content values in LCA defatted twice, LCA defatted once, LCA, LCB, and ground linseed were 0.9, 4.6, 17.7, 30.4 and 39.8 wt %, respectively.

The particle size of different grades of linseed cake was evaluated with a laser particle sizer Fritsch Analysette 22. The particle size distribution curves $Q_3(x)$ and their derivatives $dQ_3(x)$ obtained for the fillers are presented in Figure 2 as a function of the particle size x . The linseed cake particles, regardless of the oil content or the preparation method, are characterized by a size within the range of 5–1100 μm , with the mean value of 480 μm in the case of LC-39.8 and 530 μm for the remaining grades. It can also be noticed that linseed cake with a lower amount of crude oil (17.7 wt % and less) contained more particles smaller than 200 μm compared to its LC-30.4 and LC-39.8 counterparts. It may be concluded that the crude oil on the surface of the waste filler particles promotes the formation of aggregates, hence the lack of the small particle fraction in the case of the linseed cake characterized with a higher oil content. However, it should be observed that the preliminary treatment of the filler does not markedly influence the particle size nor the $Q_3(x)$ curve shape. Therefore, it may be concluded that any changes in the composites filled with different grades of linseed cake are caused by the differences in the fillers' composition rather than their particle size.

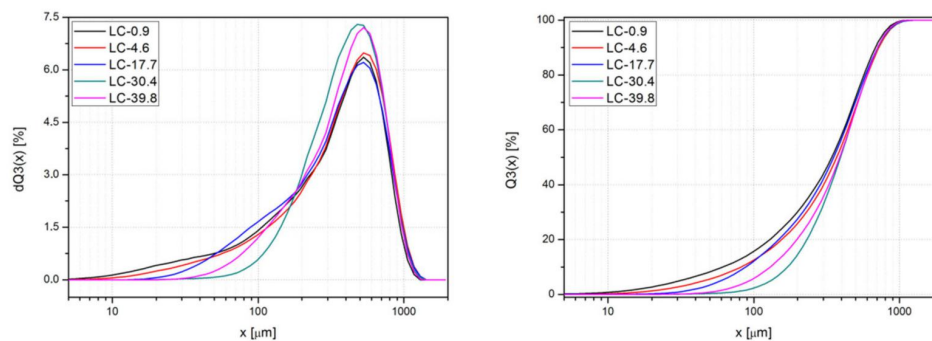


Figure 2. The particle size distribution curves $Q3(x)$ and their derivatives $dQ3(x)$ as a function of the particle size x obtained for the fillers.

2.2. Sample Preparation

The polymeric composites containing 10 wt % of the filler were manufactured using polylactide as the matrix. The choice of 10 wt % content of the filler was based on our previous studies, since beneficial modifying effects were observed for this LC concentration [28]. Both the filler and the polymer were physically mixed and dried at 70 °C overnight in a Memmert ULE500 laboratory cabinet drier (Schwabach, Germany) prior to processing. The mixing of the components in a molten state was performed, using a ZAMAK EH-16.2 D co-rotating twin screw extruder (Skawina, Poland) operating at 120 rpm and 190 °C. The extrudates were cooled at air temperature, pelletized, and dried as before. Samples were injection molded using a Battenfeld PLUS-35 machine (Kottingbrunn, Austria) with the following parameters: $T_{\text{injection}} = 210$ °C, $T_{\text{mold}} = 50$ °C, $p_{\text{injection}} = 72$ MPa, $v_{\text{injection}} = 75$ mm/min for further testing. The samples were named in reference to the type of the used filler, e.g., PLA-LC-39.8 is the composite sample containing 10 wt % of the filler containing 39.8 wt % of crude oil.

The accelerated weathering process was conducted using a QLAB QUV chamber (Westlake, OH, USA) according to the ISO 4892-3 standard for 250 and 500 h. The samples were exposed to UV light (340 nm, 0.76 W/m²) as well as periodically sprayed with water—an 18 min spraying was followed by a 102 min dry period. The temperature inside the chamber was set to 60 °C, which is slightly below the glass transition temperature of polylactide. The weathered samples were conditioned in room conditions for at least seven days before testing.

2.3. Methods

The density of the composite samples was determined using the hydrostatic method with distilled water as the immersion fluid ($\rho_{\text{water}, 23\text{ °C}} = 0.9975$ g/cm³). The sample mass was measured in the air (m_1) and then after submerged in water (m_2) using an AXIS AD200 balance (Gdańsk, Poland). The density of the material was calculated according to the following formula (1):

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_{\text{water}, 23\text{ °C}}}{(m_1 - m_2)} \quad (1)$$

The density of the waste fillers was measured with a Helium pycnometer Thermo Scientific Pycnomatic (Waltham, MA, USA) according to the ASTM 792-66 standard.

The surface of the selected samples was examined using a Leevenhuk optical microscope (Tampa, FL, USA) equipped with a 4× lens. The pictures of the unaged and weathered samples were digitally captured.

Surfaces of the composites' brittle fractures were subjected to scanning electron microscope (SEM) observations using a Vega Tescan apparatus (Brno, Czech Republic). Prior to the tests, the examined surfaces were sputtered with carbon. The electron accelerating voltage of 12.0 kV was applied. The magnification of 3000× was applied. The images were digitally captured.

Differential scanning calorimetry (DSC) was applied in order to evaluate the thermal properties of the composite samples and pure PLA, as well as their crystallinity. The samples of approximately 5.0 ± 0.2 mg were placed in standard aluminum crucibles with pierced lids. The measurement was performed using a Netzsch DSC 204F1 Phoenix apparatus (Selb, Germany). The material was heated from 20 °C to 190 °C, held in a molten state for 10 min and cooled back to the initial temperature, with a heating/cooling rate of 10 °C/min and an inert Nitrogen atmosphere. This cycle was repeated twice in order to evaluate the properties of the composites independently from their thermal history. The crystallinity degree X_C was calculated according to the following formula (2)

$$X_C = \frac{\Delta H_M - \Delta H_{CC}}{(1 - \varphi)\Delta H_{100\%PLA}} \cdot 100\% \quad (2)$$

where: ΔH_M —is the melting enthalpy of a sample, ΔH_{CC} —is the cold crystallization enthalpy of a sample, $\Delta H_{100\%PLA}$ —is the melting enthalpy of the 100% crystalline PLA, $\Delta H_{100\%PLA} = 93$ J/g [31], φ —is the filler content, and $\varphi = 0.1$ for the composite samples.

In order to evaluate the thermo-mechanical properties of the investigated samples, the dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) was implemented, using an Anton Paar MCR 301 apparatus (Graz, Austria). The measurements were conducted on $50 \times 10 \times 4$ mm³ rectangular samples, in the torsion mode, at a frequency of 1 Hz and strain of 0.01%. The temperature range was set to 30–110 °C, with the heating rate of 2 °C/min. Storage modulus G' , loss modulus G'' , and loss factor $\tan\delta$ values were determined as a function of the temperature. The position of $\tan\delta$ maximum was used to determine the glass transition temperature T_g of the neat polymer and its composites.

Mechanical properties in static conditions, such as tensile strength R_m , tensile modulus E , and elongation at break ε of the samples were evaluated by means of the static tensile test, according to the ISO 527-2 standard. A Zwick Z010NT universal testing machine (Ulm, Germany) was used. The crosshead speed was 1 mm/min during the determination of the tensile modulus and 50 mm/min during the remaining part of the test.

The impact strength of PLA and PLA-based composites was assessed according to the DIN 53435 standard using a 0.98 J hammer and Dys-e 8421 apparatus. Unnotched samples of $15 \times 10 \times 4$ mm³ were tested.

3. Results and Discussion

3.1. Density

The evaluation of the volume void content of a composite material helps to assess the quality of the material, especially the adhesion between the filler and the matrix. As it is based on the comparison of theoretical and measured density of the sample, it provides useful information on the whole volume of the tested material, not just its fracture surface (as in the case of microscopic observations). The theoretical density ρ_T of the composite materials was calculated according to the following formula (3):

$$\rho_T = \frac{\rho_M \cdot \rho_F}{W_M \cdot \rho_F + W_F \cdot \rho_M} \quad (3)$$

where: ρ_M —density of the composite matrix, ρ_F —density of the filler, W_M —weight content of the matrix, W_F —weight content of the filler.

The void volume content u_V of the samples was calculated according to the following formula (4) [32]:

$$u_V = \frac{\rho_T - \rho_R}{\rho_T} \cdot 100\% \quad (4)$$

where ρ_R —is the measured density of the composite matrix.

The values of measured density, theoretical density, and volume void content of the fillers, neat PLA, and composite samples subjected to accelerated ageing are collected in Table 1. The u_V could

not be calculated for the weathered samples, as the density of the fillers subjected to ageing could not be measured.

The void volume content of all the composite samples did not exceed 2%, which indicates good quality and lack of porosities [31,33]. The lowest value was denoted for the PLA-LC-4.6 sample and the highest for the PLA-LC-39.8 one. A considerably high value of 0.94% was also found for the composite containing the lowest amount of linseed oil. As epoxidized vegetable oil acts as a compatibilizing agent for PLA-based lignocellulose-filled composites [30], presumably its presence helped to achieve good affinity between the phases of the samples, hence the lack of porosities. However, when an excess of crude oil is present in the composite, it is no longer miscible and it creates a separate phase in the form of oil-filled voids [34], as in the case of the PLA-LC-39.8 sample. The volume void content value calculated for the neat resin can be ignored as it shows the differences between the manufacturer's data and the actual density value.

Table 1. Measured and theoretical density and volume void content of the samples.

Sample	Measured Density	Theoretical Density	Volume Void Content
	(g/cm ³)		(%)
Fillers	LC-0.9	1.4540 ± 0.00098	-
	LC-4.6	1.4012 ± 0.00120	-
	LC-17.7	1.3358 ± 0.00079	-
	LC-30.4	1.2732 ± 0.00098	-
	LC-39.8	1.1238 ± 0.00096	-
Unaged	PLA	1.2388 ± 0.01145	1.2400-
	PLA-LC-0.9	1.2455 ± 0.00834	1.2574
	PLA-LC-4.6	1.2488 ± 0.00800	1.2533
	PLA-LC-17.7	1.2382 ± 0.01033	1.2479
	PLA-LC-30.4	1.2276 ± 0.01105	1.2421
	PLA-LC-39.8	1.2090 ± 0.00714	1.2297
Aged, 250 h	PLA	1.2164 ± 0.00630	-
	PLA-LC-0.9	1.2315 ± 0.00765	-
	PLA-LC-4.6	1.2213 ± 0.00642	-
	PLA-LC-17.7	1.2154 ± 0.00704	-
	PLA-LC-30.4	1.2177 ± 0.00612	-
Aged, 500 h	PLA-LC-39.8	1.2125 ± 0.00359	-
	PLA	1.2234 ± 0.01043	-
	PLA-LC-0.9	1.2385 ± 0.00821	-
	PLA-LC-4.6	1.2315 ± 0.00692	-
	PLA-LC-17.7	1.2277 ± 0.00710	-
	PLA-LC-30.4	1.2173 ± 0.00599	-
	PLA-LC-39.8	1.2187 ± 0.00649	-

The density of the studied composites depended on both their composition and weathering. It can be observed that the density of the LC-0.9 filler is almost equal to the one of typical flax fiber [35] and decreases along with the growing content of low-density crude oil, characterized with a specific gravity of 0.925 [36]. A reduction in the material's density and consequently in the weight of a part resulting from the addition of linseed cake is an advantageous outcome, especially for manufacturing

purposes. The density of the neat polymer as well as the composite specimens changed due to accelerated weathering. Even though an increase in weight of the PLA-based samples' weathered for less than 750 h is reported in the literature [17], in the case of the linseed-cake filled specimens an opposite effect can be noticed. The only exception is the PLA-LC-39.8 sample weathered for 250 h whose density slightly increased. The increase of the samples' density is usually explained by the absorption of water, whereas in this study the composites were conditioned in room conditions prior to testing, which allowed the absorbed moisture to evaporate. A decrease in the density of PLA-based samples may be attributed to the formation of microcavities and voids [37] due to swelling of the lignocellulosic filler and leaching the low molecular fractions out of the polymer during ageing [17].

3.2. Morphology

The images of the samples' surfaces are shown in Figure 3. In order to keep the discussion simple, only the appearance of PLA-LC-0.9 and PLA-LC-39.8 weathered for different periods are presented for comparison.

As can be observed, the surface of the unaged samples is dark and smooth, with several filler particles dispersed homogeneously. They are easier to notice in the case of the PLA-LC-39.8 sample, which is lighter. The difference in the appearance of the two specimens may be caused by differences in crystallinity and the resulting optical properties (to be discussed in detail in paragraph 3.3).

Accelerated weathering for 250 h resulted in a prominent change in the samples' appearance, regardless of the oil content in the filler. The surfaces of the composites are noticeably lighter, but the most significant change can be seen in the case of the filler particles. They are easily visible in the whole studied area because of light discoloration around them. This effect can be attributed to small cracks in the polymeric matrix surrounding the filler, caused by its cyclic dilatation during weathering [17,38]. Usually, when the PLA is subjected to elevated temperatures and humidity, changes in its structure occur, resulting in shrinkage as well as embrittlement [39]. On the other hand, the lignocellulosic filler particles swell, thus causing an increase in stress on the interface and subsequent cracking of the composites. Apart from the filler particles, different discontinuities such as voids and porosities can also contribute to the deformation-caused cracking. On the other hand LC, as a polysaccharide-rich organic waste filler, is a highly hygroscopic substance [40,41], which increases its volume due to the absorption of water. As the polymeric matrix does not show this behavior, the filler particles stretch it. Due to the insufficient ability to deform the PLA matrix, cracks occur. What is more, surface whitening caused by changes in the refraction index was observed in the case of hydrolytic degradation of PLA, due to the presence of hydrolysis products and absorbed water [42]. Interestingly, surface whitening did not noticeably intensify due to weathering for 500 h.

Images of the samples' brittle fractured surfaces obtained by scanning electron microscopy are presented in Figure 4. The sample of non-weathered, unmodified polylactide reveals a smooth fracture surface typical for the amorphous form of this polymer. The incorporation of 10 wt % of defatted linseed cake (LC-0.9) did not considerably change the character of the fracture. The lignocellulosic particles are partially covered with the polymeric matrix, therefore a good affinity between the phases can be noticed. In the case of the addition of the oil-rich filler (LC-39.8), the morphology of the composites changed. Small (<1 μm) spherical domains, which can be seen dispersed on the fracture surfaces can be identified as oil droplets [25]. Linseed oil is only partially miscible with polylactide, therefore its excess oozes as separate domains. Similar behavior was observed in the case of PLA modified with epoxidized linseed or soybean oil [30,43].

Accelerated weathering of polylactide results in changes in its microstructure. The sample weathered for 250 h shows a typical morphology for semi-crystalline polymers deformed in a plastic way. This behavior may be explained by the degradation of the amorphous phase and solid-state recrystallization due to the presence of water and elevated temperature. The pure PLA sample subjected to accelerated weathering for 500 h can also be characterized with a fracture surface typical

for the crystalline form, however, it is more uneven compared to the one weathered for 250 h. This change may suggest the degradation of the crystalline as well as amorphous regions.

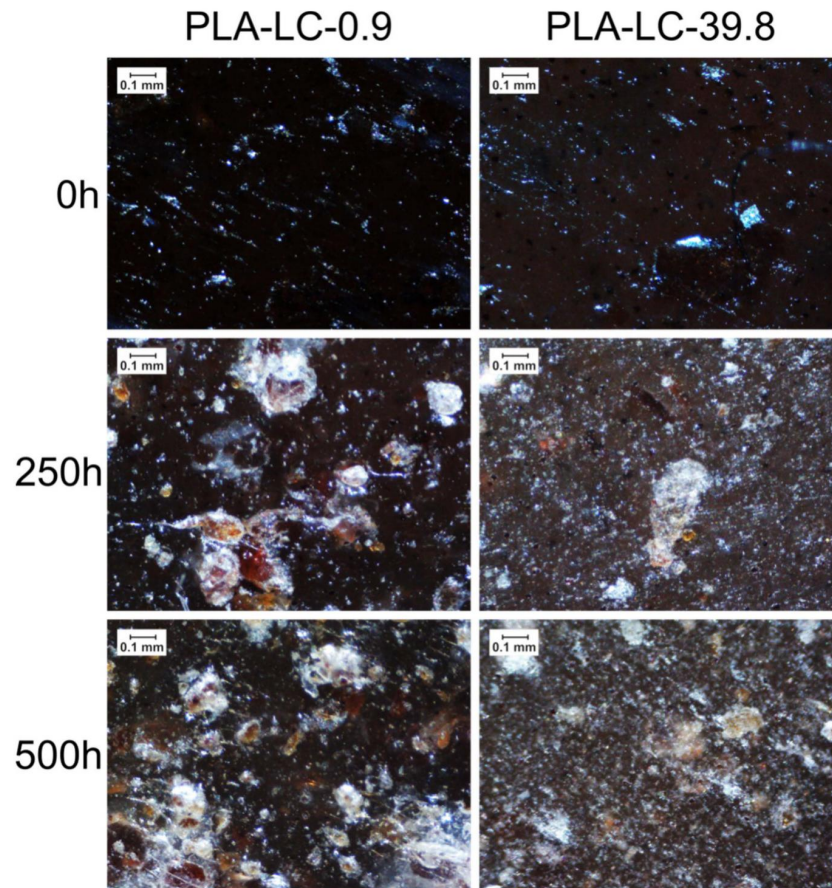


Figure 3. Surfaces of polylactide-linseed cake (PLA-LC)-0.9 and PLA-LC-39.8 samples weathered for different periods.

The composites filled with the LC-0.9 filler subjected to weathering for 250 h show a fracture surface typical to semi-crystalline polymers, similarly to the neat polymer. The appearance of the polymeric matrix is not the only change due to weathering—in this case cracks or gaps can be observed on the interface, which is in good agreement with the results of surface observations. Weathering for 500 h further reduced the affinity between the filler and the matrix—in this case the LC particles cannot be seen on the fracture surfaces, as they were pulled out of it during the impact break of the sample.

The morphology of the PLA-LC-39.8 samples subjected to the accelerated weathering changed in three different ways. First of all, the appearance of the polymeric matrix is typical to the semi-crystalline polymer, as in the case of the neat PLA. Cracks are also visible on the interface, as in the case of the PLA-LC-0.9 composites. Unlike in the remaining cases, the oil droplets become noticeably bigger. It is especially noticeable for the sample weathered for 500 h—in this case the diameter of the oil domains exceeds 5 μm , and they are also connected with each other, creating a network throughout the composites' volume. Presumably, oil leaches out of the composite during ageing. The former droplets become voids which can be filled with water. Therefore, the hydrolysis of the polymer can begin within these domains. The degradation products can be easily removed (i.e., be rinsing out) and the hydrolysis proceeds, thus resulting in the increase in the domains' dimensions.

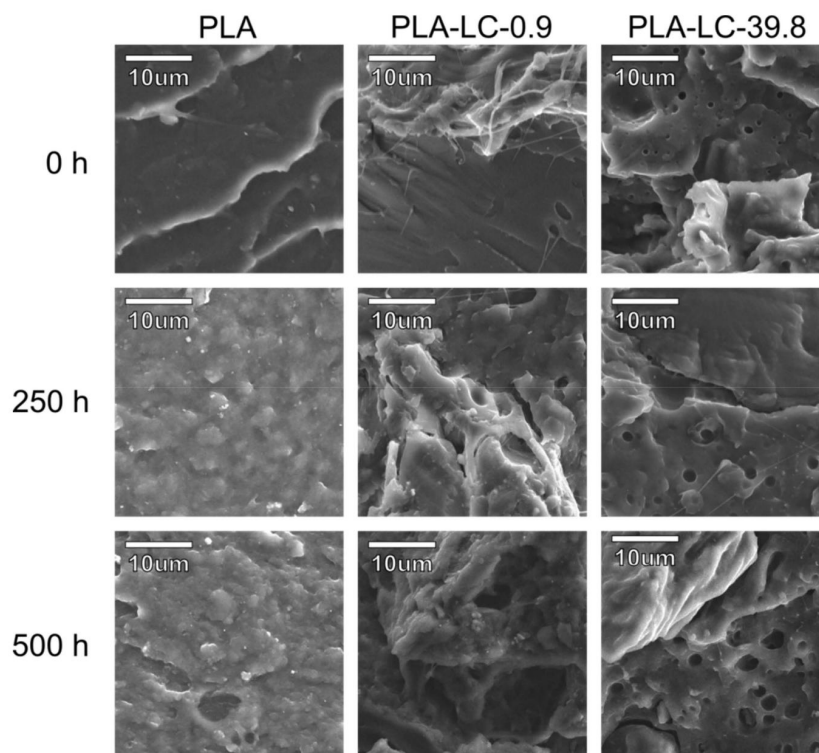


Figure 4. SEM images of the chosen samples weathered for 0, 250, and 500 h.

3.3. Thermal Properties

The crystallinity values of PLA and PLA-based composites calculated according to formula (2) are collected in Table 2 and selected DSC thermograms are presented in Figure 5. When comparing X_C values of unaged samples, a positive correlation between the crystallinity and linseed oil content can be observed. The crystallinity of the PLA-LC-39.8 sample measured during the second heating is over twice as high as in the case of the pure PLA. This behavior is in line with what we found in our previous studies, i.e., that the presence of linseed oil makes the crystallization of the polymer easier by increasing the chain mobility [28]. Similar results have been obtained in the case of the PLA modified with different plasticizing agents, such as polyethylene glycol [44], epoxidized fatty acid esters [45] or epoxidized linseed oil [30]. What is more, the X_C value of unaged samples calculated during the first heating was considerably lower in comparison to the results obtained during the second heating. Apparently, the low mold temperature during injection molding resulted in a high cooling rate of the molten polymer, therefore suitable conditions for effective melt crystallization of PLA were not achieved.

Both composite and unfilled samples subjected to accelerated weathering for 250 h reveal higher crystallinity calculated during the first heating in comparison to the reference samples. Similar results have already been reported in the case of weathered PLA-based composites [17,46]. As the temperature during accelerated weathering was only 60 °C, this rearrangement of the crystalline structure was caused by the simultaneous influence of both heat and UV radiation, inducing partial degradation of the polymer and the process known as chemi-crystallization [17,47]. The growth of X_C values measured by DSC is an effect of macromolecular rearrangement of the PLA amorphous phase as a result of chain scission mechanism caused by the initial degradation of PLA, starting in the amorphous regions [14]. The greatest difference of crystallinity can be observed for the PLA-LC-0.9 sample, whose X_C increased from 27.01% to 71.55%. The magnitude of changes decreases with the growing vegetable oil content, the smallest growth was denoted in the case of the PLA-LC-39.8 composite. The samples already

characterized by high crystallinity did not show such profound changes because both the solid state recrystallization and hydrolytic degradation predominantly take place in the amorphous regions [14,48].

When comparing the changes of samples' crystallinity measured during the first and second heating, it is possible to divide the temporary effects of chemi-crystallization from permanent changes caused by accelerated ageing. X_C values of the samples weathered for 250 h are higher than the ones of the reference specimens, but the increase is not as pronounced as in the case of the first heating—the growth did not exceed 28% for the neat resin and 21% for the composite samples. During the degradation of polylactide the chain scission leads to a decrease in the polymer's molecular weight. The shorter macromolecules are able to create the crystalline phase more easily, hence the increase in X_C values [47,49]. Therefore, an increase in the samples' crystallinity indirectly indicates a decrease in the molecular weight due to accelerated weathering. The composite samples characterized with high X_C value before ageing, such as PLA-LC-30.4 and PLA-LC-39.8 show a less pronounced increase in crystallinity compared to the remaining specimens. Once again, the reason is their lower initial content of the amorphous phase, which makes them less susceptible to degradation [14]—hence smaller changes in their structure.

The crystallinity of the samples weathered for 500 h calculated during the first heating is higher in comparison to the unaged specimens, but lower in reference to the composites weathered for 250 h. This result indicates that the second stage of the hydrolytic degradation, in which the crystalline as well as amorphous domains are subjected to hydrolysis, occurred [14]. When comparing the crystallinity of the samples calculated during the second run of DSC, a growth can be noticed in the case of PLA and PLA-LC-0.9 only. Once again, this behavior can be explained by polymeric chain scission and the resulting higher mobility of macromolecules [47]. The composites containing a higher percentage of vegetable oil show a decrease in X_C values. It may be hypothesized that during the accelerated weathering linseed oil is rinsed out of its domains, which can be then filled with water. In this way, hydrolytic degradation can occur not only on the surface of the composites, but throughout their entire volume. Another explanation of the suppression of the crystallization process is the presence of molecular defects caused by hydrolysis and UV radiation of the polymer [47].

During the first stage of degradation, vegetable oil-rich samples are more stable due to fewer amorphous domains. When the crystalline domains are also subjected to degradation, the non-homogeneous structure of the oil-rich samples become more vulnerable to water, which can penetrate the whole volume of the composite, thus accelerating its degradation.

Table 2. Crystallinity (X_C) of PLA and PLA-based composites before and after the accelerated weathering process.

Sample	XC, 1st Heating (%)			XC, 2nd Heating (%)		
	0 h	250 h	500 h	0 h	250 h	500 h
PLA	27.36	60.72 (+122%) ^a	53.20 (−12%) ^b	32.47	41.44 (+28%) ^a	36.89 (+11%) ^b
PLA-LC-0.9	27.01	71.55 (+165%) ^a	60.35 (−16%) ^b	40.25	44.55 (+11%) ^a	42.32 (+5%) ^b
PLA-LC-4.6	35.06	69.75 (+99%) ^a	67.14 (−4%) ^b	40.95	49.58 (+21%) ^a	44.12 (−11%) ^b
PLA-LC-17.7	39.49	63.46 (+61%) ^a	57.93 (−9%) ^b	43.70	52.45 (+20%) ^a	42.33 (−19%) ^b
PLA-LC-30.4	39.75	65.95 (66%) ^a	64.54 (−2%) ^b	57.57	58.34 (+1%) ^a	57.40 (−2%) ^b
PLA-LC-39.8	44.63	67.66 (+52%) ^a	62.96 (−7%) ^b	65.16	66.39 (+2%) ^a	61.88 (−7%) ^b

^a change of the X_C value in reference to the unaged sample; ^b change of the X_C value in reference to the sample aged for 250 h.

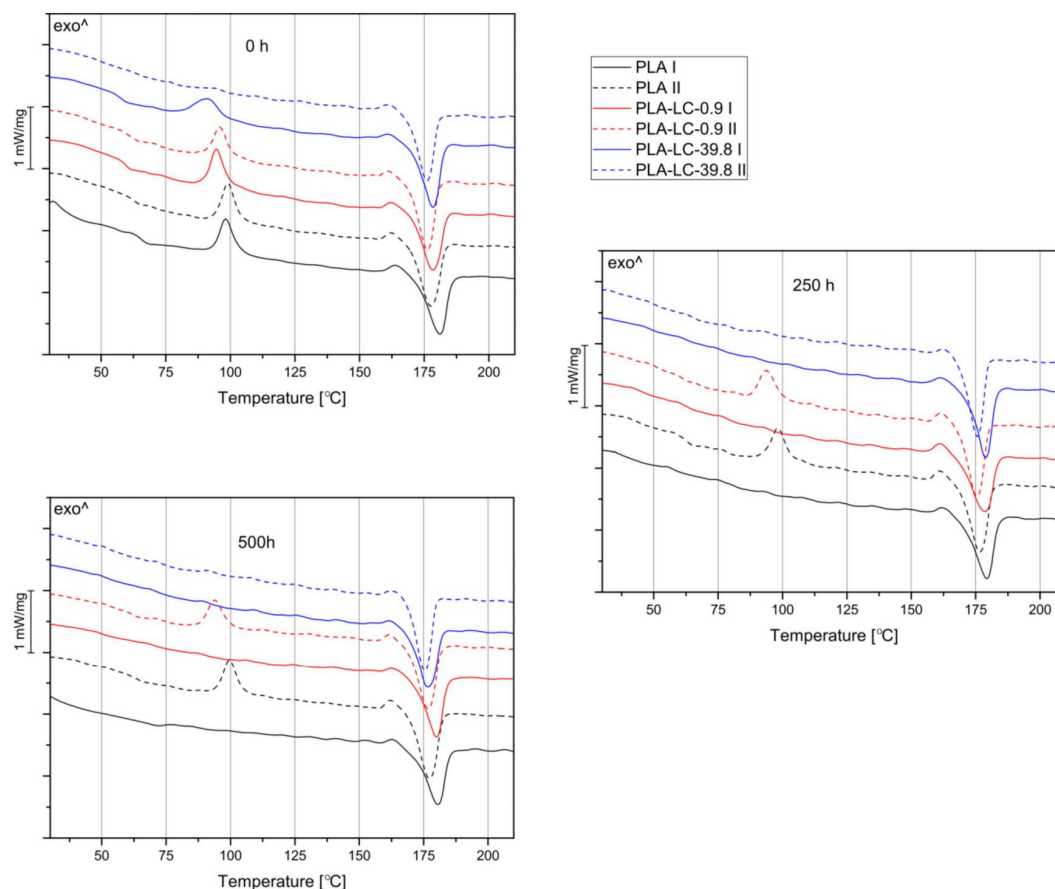


Figure 5. Differential scanning calorimetry (DSC) curves obtained during the first (I) and second heating (II) of selected samples weathered for 0, 250, and 500 h.

3.4. Thermomechanical Properties

The results of dynamic mechanical thermal analysis, i.e., the values of storage modulus G' , loss modulus G'' , and damping factor $\tan\delta$ as functions of the temperature are presented in Figure 6. A typical run of G' compared to the temperature curve observed for amorphous polylactide consists of four stages: An initial plateau in the glassy state, a decrease attributed to glass transition followed by a plateau in the rubbery state, and an increase due to cold crystallization. These four stages can be easily observed for the untreated samples, regardless of their composition. Even though the shape of G' as a function of the temperature does not change and the storage modulus of the composite samples in the glassy state does not differ notably, some differences between the samples can be seen. First of all, the specimens containing linseed cake enter the second stage (i.e., the decrease of G') at lower temperatures. The increase of the storage modulus attributed to crystallization also begins earlier for the LC-filled composites. This observation is consistent with the results of the DSC measurements, which shows that the incorporation of oil-rich waste fillers causes a decrease of the cold crystallization temperature. The fact that the composite samples enter the phase transition at lower temperatures in comparison to the neat polymer may also indicate that the presence of linseed oil is characterized by low molecular weight and relatively low viscosity, which promotes the movements of macromolecules.

The shape of G' curve changes due to accelerated weathering for 250 and 500 h. In this case, the transition between the glassy and rubbery state is not as sharp and the observed decrease of the G' value is much smaller. What is more, the cold crystallization no longer occurs. Increased crystallinity of the samples (also confirmed by the DSC measurements and SEM observations) is the reason for

this behavior—the crystalline domains retain their storage modulus when the amorphous part of the polymer gains increased mobility and enters the rubbery region. Interestingly, the composite samples weathered for 250 h show higher storage modulus values at elevated temperatures in comparison to the neat polymer. This difference may be explained by two phenomena: Increased crystallinity of the LC-filled samples, or the stiffening influence of the rigid lignocellulosic particles within the linseed cake. In the case of the untreated samples, this influence may have been suppressed by the presence of the plasticizing oil. As the oil leaches during weathering, the reinforcing effect of LC dominates, causing an increase in the G' values. Nevertheless, this correlation does not fully apply to the composites weathered for 500 h—as the hydrolysis of the crystalline regions can be observed in their case, the increased crystallinity no longer provides the stiffening effect. What is more, as the SEM observations showed, the oil-rich samples due to their non-homogeneous morphology are subjected to a more intensive degradation within their whole volume, so the reinforcing effect of lignocellulosic is limited.

When analyzing the shape of the damping factor as a function of the temperature, a single peak can be observed for all the samples, both the newly made and the weathered ones. This maximum can be attributed to glass transition, i.e., relaxation of the amorphous regions. A very sharp peak can be seen for the unaged samples. It is slightly higher for the neat polymer in comparison to the composites. This can be explained with higher crystallinity and the presence of rigid structures in the LC-filled composites. However, the amount of linseed oil does not visibly influence the damping properties of the samples. The specimens subjected to accelerated weathering show a much lower and less defined, as well as wider $\tan\delta$ peak. This change can be explained by different processes which take place in the polymer's structure due to weathering. First of all, their crystallinity increases, the material becomes stiffer and its damping ability is lower—hence the decrease in the peak's height. What is more, the hydrolysis of the polymer along with the shortening of macromolecules lead to higher polydispersity. The presence of polymeric chains characterized by different molecular weights and different lengths results in a wider temperature range.

The values of glass transition temperatures understood as the $\tan\delta$ maximum for the studied samples are presented in Table 3. The T_g value for pure, untreated PLA is 70.2 °C. The glass transition temperature decreases along with the increasing linseed oil content in the filler to 67.4 °C measured for the PLA-LC-38.9 sample. Even though the change is rather small, the overall observable trend indicates that the oil-rich filler has a plasticizing effect on the polylactide-based composites. Similar behavior was observed in the case of the PLA plasticized with different vegetable oils, including epoxidized linseed oil [50].

The samples weathered for 250 h are characterized by higher T_g values in comparison to the untreated ones. The highest value of 77.3 °C was observed for the neat polymer and the lowest temperature of 75.2 °C was denoted in the case of the PLA-LC-39.8 specimen. Even though the sample containing the highest linseed oil content shows relaxation at the lowest temperature, the relationship between the oil content and T_g value can no longer be observed. Increasing the weathering time to 500 h results in further growth of the glass transition temperature for all the samples, except for the PLA-LC-30.4 one. The increase of T_g values is commonly observed in the case of weathered PLA-based samples [38] and can be explained by the growth of the crystallinity of the samples. What is more, in the case of the samples containing linseed oil, the increase of T_g may result from the antiplasticization effect, that is the leaching of the plasticizer [39,51].

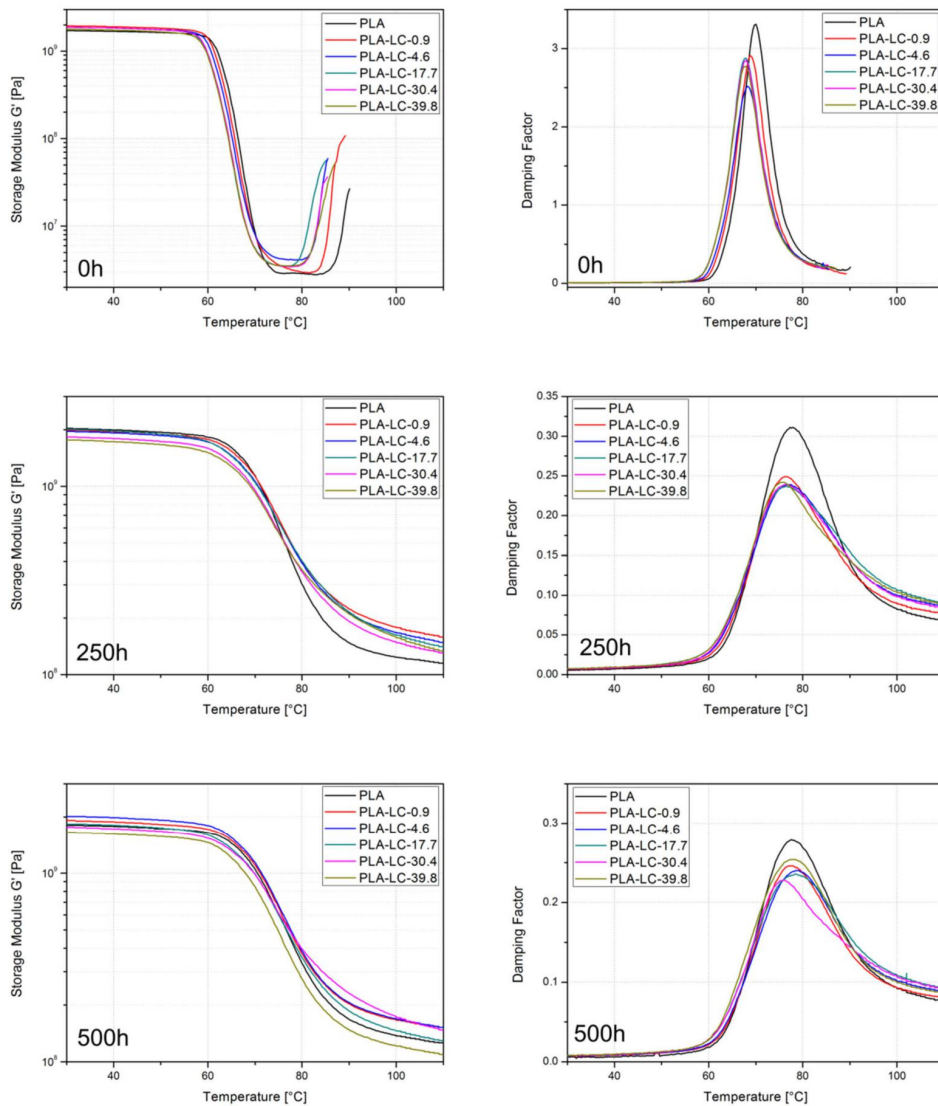


Figure 6. The run of storage modulus (G') versus temperature, loss modulus (G'') versus temperature and damping factor ($\tan\delta$) versus temperature curves for the composite samples weathered for different periods of time.

Table 3. Glass transition temperatures (understood as $\tan\delta$ maximum) for pure PLA and composite samples weathered for different periods of time.

Sample	Untreated	Weathered for 250 h	Weathered for 500 h
	Glass Transition Temperature (°C)		
PLA	70.2	77.3	77.6
PLA-LC-0.9	69.6	76.1	77.0
PLA-LC-4.6	68.2	76.7	78.5
PLA-LC-17.7	68.2	76.3	78.5
PLA-LC-30.4	67.8	76.1	75.7
PLA-LC-39.8	67.4	75.2	77.3

3.5. Mechanical Properties

The data on mechanical properties of the composite samples are collected in Table 4. As can be observed, the addition of oil-rich linseed cake changed the mechanical properties of the PLA-based composites. Tensile strength decreased due to the addition of the LC, which is a common behavior in the case of the lignocellulosic waste fillers characterized with hydrophilicity and low aspect ratio [21,52,53]. What is more, the oil-rich grades of linseed cake contain a considerably low amount of rigid particles, which could contribute to the composites' strength. Moreover, the excessive oil creates a separate phase, as proven by the SEM observations, which results in the lack of the composite's homogeneity, hence lower values of tensile strength [30].

Tensile modulus of the PLA-based samples changes due to the addition of the waste filler, but the magnitude of such changes depends on the oil content. The PLA-LC-0.9 specimen shows higher modulus values in comparison to the neat resin, which is caused by the presence of rigid lignocellulosic particles [54,55]. Along with the growing linseed oil content E values decrease, which can be explained by both the presence of the plasticizing crude oil and a lowering content of lignocellulose [50]. Even though the oil-rich samples can be characterized by higher crystallinity in comparison to the pure PLA, as it was described earlier in this paper, the plasticizing effect of linseed oil is strong enough to suppress the stiffening caused by changes in crystallinity [56].

Elongation at break of pure, unaged polylactide was determined as 8%, which is consistent with the literature data [4]. The addition of 10 wt % of the lignocellulose-rich, particle-shaped filler resulted in the reduction of ϵ values. This result is common in the case of utilizing waste fillers and has been attributed to numerous factors such as lack of compatibility between the filler and the matrix, stress concentration on the lignocellulosic particles, or the presence of voids. The linseed cake-filled composites show a similar behavior but only if the crude oil content in the filler does not exceed 17.7 wt %; elongation at break noticeably increases past this point. The PLA-LC-39.8 sample reveals the ϵ value of 45%, which is over five times higher than in the case of pure PLA. This increase in the samples' deformability under the static load is perhaps the most notable evidence of the plasticizing effect of linseed oil.

Unmodified, amorphous PLA is a brittle material, so the value of tensile strength around 8.5 kJ/m² is a predictable result. The addition of the particle-like filler characterized with low oil content results in further deterioration of this characteristic. Similar results have been described in the case of different particle-shaped natural and waste fillers [55,57]—because of low affinity between the filler and the matrix less energy is required to cause the fracture. However, along with the growing content of crude oil within the filler, the impact strength of the samples increases. This behavior may be explained by two phenomena: The presence of linseed oil characterized by low viscosity increases the efficiency of melt blending, which allows to obtain better dispersion of the filler in the polymeric matrix [58] and it plasticizes the polymer. Therefore, more energy is consumed during the impact. What is more, linseed oil-rich samples have a higher degree of crystallinity, which can also improve their impact strength. It should also be noticed that in the case of impact strength, the influence of linseed oil is less pronounced in comparison to the elongation at break. This behavior can be explained with the fact that LC-filled composites have a non-homogeneous structure, where any discontinuities can facilitate cracks.

The relative change in the mechanical properties due to accelerated weathering is shown in Figure 7. Apart from the neat PLA, all the samples weathered for 250 h show lower values of tensile strength in comparison with the reference specimens. This result can be explained by the presence of microcracks around the filler particles (as revealed by microscopic observations), which caused a decrease in the effective cross-section of the sample. Consequently, a lower value of stress caused the fracture. The decrease in tensile strength is even more notable in the case of the composite and neat polymer samples weathered for 500 h. It may be concluded that in this case, the reasons are more complex: It is not only the presence of cracks, but also structural changes in the PLA matrix. As the DSC

have shown, during accelerated weathering for 500 h both the amorphous and crystalline phase of the polymer are subjected to hydrolysis, which causes the deterioration of tensile strength.

Table 4. Mechanical properties of PLA-LC composites.

Sample	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (MPa)	Elongation at Break (%)	Impact Strength (kJ/m ²)
PLA	74.3 ± 0.39	2270 ± 400	8.0 ± 1.8	8.39 ± 2.007
PLA-LC-0.9	59.4 ± 0.18	2430 ± 65	4.5 ± 0.2	4.44 ± 1.231
PLA-LC-4.6	56.5 ± 2.43	2270 ± 88	4.4 ± 0.4	5.17 ± 0.781
PLA-LC-17.7	53.7 ± 0.64	2160 ± 102	4.9 ± 0.3	5.66 ± 1.020
PLA-LC-30.4	46.4 ± 0.87	1890 ± 44	16 ± 6.0	5.54 ± 0.634
PLA-LC-39.8	36.7 ± 0.22	1650 ± 90	45 ± 5.4	6.85 ± 0.974

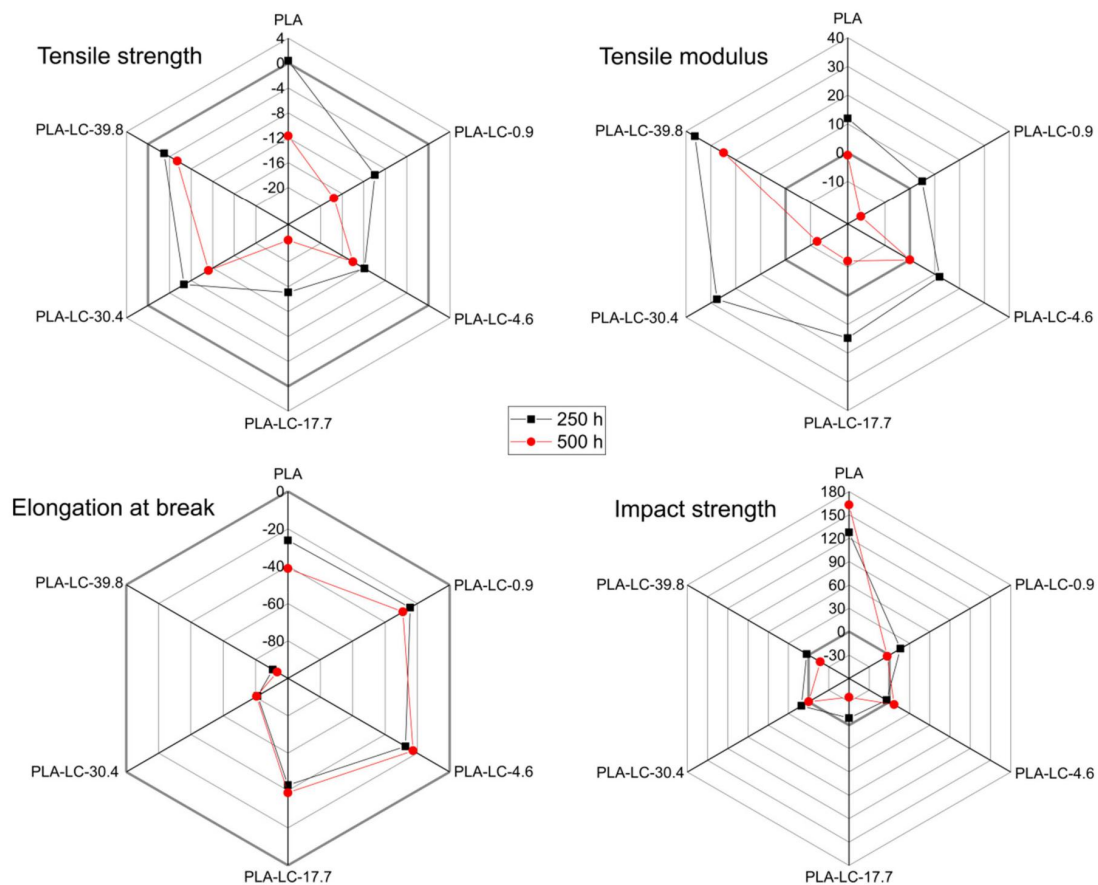


Figure 7. Relative change (in %) of the tensile strength, tensile modulus, elongation at break, and impact strength of the composite samples weathered for 250 and 500 h.

An increase in tensile modulus can be observed in the case of the samples subjected to accelerated weathering for 250 h. This result may seem counterintuitive, but it can be explained with two phenomena. First, the weathered samples reveal higher crystallinity than the reference samples; it has been proven that the crystalline PLA is characterized with higher stiffness than the amorphous one [59]. What is more, the composite samples filled with LC can be characterized with lower values of tensile modulus because of the plasticizing effect of linseed oil. Presumably, in the case of the weathered samples, this phenomenon no longer occurred. The viscosity of linseed oil decreases at elevated

temperatures, therefore it may be supposed that it leaches out of the composite during weathering through small cracks and discontinuities. Linseed oil cannot plasticize the polylactide when it is not present in the composite. Further weathering up to 500 h changes the samples tensile modulus in a different way. For all the specimens, except for the PLA-LC-39.8 one, the E value is equal or lower in comparison with the non-weathered samples. This phenomenon is probably caused by the already mentioned hydrolysis of the crystalline regions. The composite containing the highest amount of oil does not show this behavior—its initial low tensile modulus value was caused by the presence of the plasticizing linseed oil. Its leaching combined with the PLA solid-state structure rearrangement during weathering reduces this modification effect. Even though the hydrolysis of the polymer takes place, the stiffness is still higher than in the case of the plasticized composite.

The elongation at break values of all the samples decrease due to accelerated weathering; the higher the oil content in the filler, the more profound the decrease. The ε value measured for the PLA-LC-39.8 weathered for 250 h is almost 100% lower than in the case of the newly-manufactured sample. The decrease in the elongation at break of the weathered samples can be explained with the presence of microcracks, which make the propagation of a crack easier. However, in the case of the oil-rich specimens the effect is even more profound due to the reduction of the plasticizing effect of linseed oil, as described in the case of the tensile modulus. The samples weathered for 500 h reveal only slightly lower elongation at break values in comparison with those subjected to weathering for 250 h. It can be concluded that the relationship of the weathering time and elongation at break reduction is not linear.

The impact strength of the composite samples does not change notably after accelerated weathering, except for the neat polymer sample. In this case, a profound increase in the impact strength can be noticed. The longer the weathering time, the higher the impact strength. Similar effects have been described in various studies [38,48], which are usually explained by the modification of the interlamellar region of the polymer due to the elevated temperature, hydrolysis, and UV radiation. In the case of the composite samples this effect is suppressed by the microcracks resulting from cyclic dilatation of the phases during weathering. The two processes balance each other, therefore the overall impact strength of the LC-filled composites does not increase nor decrease.

Brittleness is a commonly used term in materials description, which was first defined by Brostow et al. as an inverse ductility defined in static and dynamic conditions. Its value B can be calculated using the following formula (5) [60]:

$$B = \frac{1}{\varepsilon_B E'} \quad (5)$$

where: ε_B —elongation at break, E' —storage modulus of a specimen. In order to evaluate the brittleness of the studied samples, G' values were used instead of E' due to the applied DMTA analysis operated in the torsion mode.

Toughness τ of a material is the amount of energy required to crack a material. Even though it can be measured in different conditions, it is often defined according to the following formula (6) as the integrated stress–strain curve [61]:

$$\tau = \int_0^{\varepsilon_B} \sigma d\varepsilon \quad (6)$$

As described by Brostow et al. there is an empirical correlation of brittleness and toughness [61]. For commonly-used single phase materials, it can be described using the following formula (7):

$$B = \frac{b + cB}{1 + aB} \quad (7)$$

The coefficients a , b , c proposed by Brostow and calculated for the obtained data are presented in Table 5. The experimental points, fitted curve, and Brostow's curve are presented

in Figure 8. Even though a , b , and c coefficients obtained by Brostow and proposed in this research differ, the two curves almost overlap. The slight difference between them probably results from the fact that in the original study storage modulus used to calculate brittleness was measured in the tension mode. Nevertheless, it can be concluded that the composite materials reveal predictable brittleness–toughness relationship, which does not change due to weathering. As the original curve was plotted for single phase materials, the shape of the obtained function may also suggest good affinity between the phases in the composite.

Table 5. Fitting coefficients proposed by Brostow and calculated for the obtained data.

Curve	a	b	c	R ²
Brostow's	−111	−14.102	−1640	0.934
Fitting	-6.919×10^8	-9.547×10^{10}	-1.633×10^8	0.977

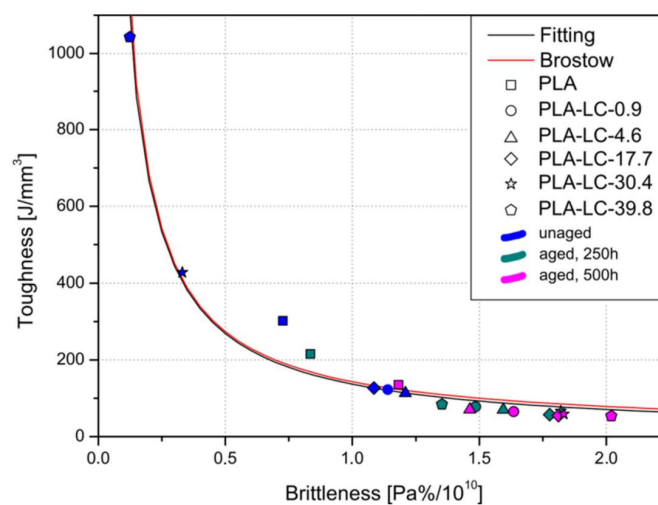


Figure 8. Experimental points and theoretical curves representing the correlation between the toughness and brittleness of the samples.

Even though the shape of the curve does not change due to weathering, the placement of the individual points differs. It may be observed that the unaged composites, especially the ones containing higher amounts of linseed oil, can be characterized with low brittleness and high toughness. Weathering of the samples for 250 and 500 h causes a shift of the points' positions towards lower τ values accompanied with high brittleness. In their case, the correlation between the point's placement and oil content cannot be seen. This fact indicates that ductility of the materials is profoundly reduced during accelerated weathering of the material.

4. Conclusions

In the study we analyzed the influence of the linseed oil content on accelerated weathering of linseed cake-filled polylactide composites. Based on the results it can be concluded that the composite samples subjected to elevated temperature, humidity, and UV radiation undergo notable changes in their structure and properties. Initially, mutual dilatation of the waste filler and the matrix occurs. Due to different thermal expansion coefficients and mechanical properties of both phases, debonding of the linseed cake particles occurs and microcracks emerge on the surface and throughout the volume of the specimens. Excessive amounts of linseed oil contained by the linseed cake, which is not fully miscible with the polymeric matrix, leaches out of the composite using these crevices. This results in a noticeable increase in their brittleness. Simultaneously the hydrolytic degradation of the amorphous phase of the semicrystalline polymer occurs. The oil-rich samples, which are initially characterized

by higher crystallinity due to the nucleating effect of LC, are therefore less susceptible to this process. However, the hydrolysis of the amorphous part combined with chemi-crystallization, caused by UV irradiation and cyclic exceeding the glass transition temperature of the material in humid conditions, results in a prominent increase in the composites' crystallinity, hence their higher stiffness, increased glass transition temperature, and worse damping behavior. In the next stage of accelerated weathering (500 h weathering time) hydrolytic degradation of the crystalline domains begins. What is more, water penetrates the whole volume of the samples through cracks and voids resulting from debonding of the filler and leaching of the oil. This behavior is especially noticeable in the case of the oil-rich samples due to their non-homogeneous morphology. Even though the samples weathered for 500 h can be characterized with higher crystallinity than the untreated ones, their mechanical properties are visibly worse.

The addition of the linseed cake, an oil-rich waste filler, improves the properties of the polylactide-based properties such as crystallinity, elongation at break or impact strength. It can also act as a plasticizer. During weathering over a prolonged time, the presence of this filler accelerates the degradation due to the non-homogeneous structure of the composites. It can be stated that linseed-cake filled biodegradable composites are a good material for producing consumer products characterized with a short lifespan.

Author Contributions: Conceptualization, O.M.; Methodology, O.M., M.B., K.S., J.S., and A.K.; Formal Analysis, O.M.; Investigation, O.M., K.S., and J.S.; Resources, O.M. and M.B.; Writing—Original Draft Preparation, O.M.; Writing—Review and Editing, O.M. and M.B.; Visualization, O.M.; Supervision, O.M.; Project Administration, M.B.; Funding Acquisition, O.M. and M.B.

Funding: This research was funded by the Polish Ministry of Science and Higher Education, grant number 02/25/SBAD/4631.

Acknowledgments: This research was also realized with equipment allocated in the University of Technology and Life Science in Bydgoszcz.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Soroudi, A.; Jakubowicz, I. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 2839–2858. [[CrossRef](#)]
2. Mohanty, A.K.; Vivekanandhan, S.; Pin, J.-M.; Misra, M. Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations. *Science* **2018**, *362*, 536–542. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Elvers, D.; Song, C.H.; Steinbüchel, A.; Leker, J. Technology Trends in Biodegradable Polymers: Evidence from Patent Analysis. *Polym. Rev.* **2016**, *56*, 584–606. [[CrossRef](#)]
4. Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835–864. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 333–366. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Rytlewski, P.; Stepczyńska, M.; Moraczewski, K.; Malinowski, R. Mechanical properties and biodegradability of flax fiber-reinforced composite of polylactide and polycaprolactone. *Polimery* **2018**, *63*, 603–610. [[CrossRef](#)]
7. Siwek, P.; Domagała-świątkiewicz, I.; Bucki, P.; Puchalski, M. Biodegradable agroplastics in 21 st century horticulture. *Polimery* **2019**, *64*, 480–486. [[CrossRef](#)]
8. Lim, L.-T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 820–852. [[CrossRef](#)]
9. Liao, R.; Yang, B.; Yu, W.; Zhou, C. Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 310–317. [[CrossRef](#)]
10. Huang, H.; Chen, L.; Song, G.; Tang, G. An efficient plasticization method for poly(lactic acid) using combination of liquid-state and solid-state plasticizers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46669. [[CrossRef](#)]
11. Bajpai, P.K.; Singh, I.; Madaan, J. Development and characterization of PLA-based green composites: A review. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2014**, *27*, 52–81. [[CrossRef](#)]

12. Stepczynska, M. Influence of active compounds on the degradation of polylactide biocomposites. *Polimery* **2019**, *64*, 410–416. [[CrossRef](#)]
13. Porfyrus, A.; Vasilakos, S.; Zotiadis, C.; Papaspyrides, C.; Moser, K.; Van der Schueren, L.; Buyle, G.; Pavlidou, S.; Vouyiouka, S. Accelerated ageing and hydrolytic stabilization of poly(lactic acid) (PLA) under humidity and temperature conditioning. *Polym. Test.* **2018**, *68*, 315–332. [[CrossRef](#)]
14. Elsayy, M.A.; Kim, K.-H.; Park, J.-W.; Deep, A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *79*, 1346–1352. [[CrossRef](#)]
15. Azwa, Z.N.; Yousif, B.F.; Manalo, A.C.; Karunasena, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater. Des.* **2013**, *47*, 424–442. [[CrossRef](#)]
16. Gil-Castell, O.; Badia, J.D.; Kittikorn, T.; Strömberg, E.; Ek, M.; Karlsson, S.; Ribes-Greus, A. Impact of hydrothermal ageing on the thermal stability, morphology and viscoelastic performance of PLA/sisal biocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *132*, 87–96. [[CrossRef](#)]
17. Islam, M.S.; Pickering, K.L.; Foreman, N.J. Influence of accelerated ageing on the physico-mechanical properties of alkali-treated industrial hemp fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 59–65. [[CrossRef](#)]
18. Moraczewski, K.; Stepczyńska, M.; Malinowski, R.; Karasiewicz, T.; Jagodziński, B.; Rytlewski, P. The Effect of Accelerated Aging on Polylactide Containing Plant Extracts. *Polymers* **2019**, *11*, 575. [[CrossRef](#)]
19. Väisänen, T.; Haapala, A.; Lappalainen, R.; Tomppo, L. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. *Waste Manag.* **2016**, *54*, 62–73. [[CrossRef](#)]
20. Zaaba, N.F.; Ismail, H. A Review on Peanut Shell Powder Reinforced Polymer Composites. *Polym. Technol. Mater.* **2019**, *58*, 349–365. [[CrossRef](#)]
21. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *111*, 878–888. [[CrossRef](#)]
22. Bledzki, A.K.; Mamun, A.A.; Volk, J. Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70*, 840–846. [[CrossRef](#)]
23. Ogah, A.O.; Afiukwa, J.N. Characterization and comparison of mechanical behavior of agro fiber-filled high-density polyethylene bio-composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2014**, *33*, 37–46. [[CrossRef](#)]
24. Mittal, V.; Luckachan, G.E.; Chernev, B.; Matsko, N.B. Bio-polyester-date seed powder composites: Morphology and component migration. *Polym. Eng. Sci.* **2015**, *55*, 877–888. [[CrossRef](#)]
25. Mittal, V.; Chaudhry, A.U.; Matsko, N.B. True biocomposites with biopolyesters and date seed powder: Mechanical, thermal, and degradation properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 1–15. [[CrossRef](#)]
26. Chiellini, E.; Cinelli, P.; Chiellini, F.; Imam, S.H. Environmentally Degradable Bio-Based Polymeric Blends and Composites. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 218–231. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Chiarathanakrit, C.; Riyajan, S.A.; Kaewtatip, K. Transforming fish scale waste into an efficient filler for starch foam. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *188*, 48–53. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Mysiukiewicz, O.; Barczewski, M. Utilization of linseed cake as a postagricultural functional filler for poly(lactic acid) green composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47152. [[CrossRef](#)]
29. Barczewski, M.; Mysiukiewicz, O.; Kloziński, A. Complex modification effect of linseed cake as an agricultural waste filler used in high density polyethylene composites. *Iran. Polym. J. (Engl. Ed.)* **2018**, *27*, 677–688. [[CrossRef](#)]
30. Balart, J.F.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L. Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO). *Compos. Part B Eng.* **2016**, *86*, 168–177. [[CrossRef](#)]
31. Fischer, E.W.; Sterzel, H.J.; Wegner, G.K.Z.Z. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Colloid Polym. Sci.* **1973**, *251*, 980–990.
32. Agarwal, B.D.; Broutman, L.J.; Chandrashekhara, K. *Analysis and Performance of Fiber Composites*, 3rd ed.; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2006; ISBN 978-0-471-26891-8.
33. Fiore, V.; Di Bella, G.; Scalici, T.; Valenza, A. Effect of plasma treatment on mechanical and thermal properties of marble powder/epoxy composites. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, 309–317. [[CrossRef](#)]
34. Robertson, M.L.; Chang, K.; Gramlich, W.M.; Hillmyer, M.A. Toughening of polylactide with polymerized soybean oil. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1807–1814. [[CrossRef](#)]

35. John, M.J.; Anandjiwala, R.D. Recent development in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polym. Compos.* **2008**, *29*, 187–207. [[CrossRef](#)]
36. Kasote, D.M.; Badhe, Y.S.; Hegde, M.V. Effect of mechanical press oil extraction processing on quality of linseed oil. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *42*, 10–13. [[CrossRef](#)]
37. Lila, M.K.; Shukla, K.; Komal, U.K.; Singh, I. Accelerated thermal ageing behaviour of bagasse fibers reinforced Poly (Lactic Acid) based biocomposites. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *156*, 121–127. [[CrossRef](#)]
38. Barczewski, M.; Andrzejewski, J.; Matykiewicz, D.; Krygier, A.; Kloziński, A. Influence of accelerated weathering on mechanical and thermomechanical properties of poly(lactic acid) composites with natural waste filler. *Polimery* **2019**, *64*, 119–126. [[CrossRef](#)]
39. Ahmad Sawpan, M.; Islam, M.R.; Beg, M.D.H.; Pickering, K. Effect of Accelerated Weathering on Physico-Mechanical Properties of Polylactide Bio-Composites. *J. Polym. Environ.* **2019**, *27*, 942–955. [[CrossRef](#)]
40. Khattab, R.Y.; Arntfield, S.D. Functional properties of raw and processed canola meal. *LWT Food Sci. Technol.* **2009**, *42*, 1119–1124. [[CrossRef](#)]
41. Madhusudhan, K.T.; Singh, N. Effect of Heat Treatment on the Functional Properties of Linseed Meal. *J. Agric. Food Chem.* **1985**, *33*, 1222–1226. [[CrossRef](#)]
42. Fukushima, K.; Abbate, C.; Tabuani, D.; Gennari, M.; Camino, G. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 1646–1655. [[CrossRef](#)]
43. Przybytek, A.; Sienkiewicz, M.; Kucińska-Lipka, J.; Janik, H. Preparation and characterization of biodegradable and compostable PLA/TPS/ESO compositions. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *122*, 375–383. [[CrossRef](#)]
44. Jia, S.; Yu, D.; Zhu, Y.; Wang, Z.; Chen, L.; Fu, L. Morphology, Crystallization and Thermal Behaviors of PLA-Based Composites: Wonderful Effects of Hybrid GO/PEG via Dynamic Impregnating. *Polymers* **2017**, *9*, 528. [[CrossRef](#)]
45. Ferri, J.M.; Samper, M.D.; García-Sanoguera, D.; Reig, M.J.; Fenollar, O.; Balart, R. Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 5356–5366. [[CrossRef](#)]
46. Barczewski, M.; Matykiewicz, D.; Krygier, A.; Andrzejewski, J.; Skórczewska, K. Characterization of poly(lactic acid) biocomposites filled with chestnut shell waste. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2018**, *20*, 914–924. [[CrossRef](#)]
47. Craig, I.H.; White, J.R.; Kin, P.C. Crystallization and chemi-crystallization of recycled photo-degraded polypropylene. *Polymer (Guildf.)* **2005**, *46*, 505–512. [[CrossRef](#)]
48. Wei, Z.; Song, P.; Zhou, C.; Chen, G.; Chang, Y.; Li, J.; Zhang, W.; Liang, J. Insight into the annealing peak and microstructural changes of poly(l-lactic acid) by annealing at elevated temperatures. *Polymer (Guildf.)* **2013**, *54*, 3377–3384. [[CrossRef](#)]
49. Pan, P.; Kai, W.; Zhu, B.; Dong, T.; Inoue, Y. Polymorphous Crystallization and Multiple Melting Behavior of Poly(l-lactide): Molecular Weight Dependence. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6898–6905. [[CrossRef](#)]
50. Orue, A.; Eceiza, A.; Arbelaiz, A. Preparation and characterization of poly(lactic acid) plasticized with vegetable oils and reinforced with sisal fibers. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *112*, 170–180. [[CrossRef](#)]
51. Earl, J.S.; Sheno, R.A. Hygrothermal ageing effects on FRP laminate and structural foam materials. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2004**, *35*, 1237–1247. [[CrossRef](#)]
52. Moustafa, H.; Guizani, C.; Dufresne, A. Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 1–11. [[CrossRef](#)]
53. Hejna, A.; Formela, K.; Saeb, M.R. Processing, mechanical and thermal behavior assessments of polycaprolactone/agricultural wastes biocomposites. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *76*, 725–733. [[CrossRef](#)]
54. Essabir, H.; Raji, M.; Laaziz, S.A.; Rodrigue, D.; Bouhfid, R.; el kacem Quaiss, A. Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *149*, 1–11. [[CrossRef](#)]
55. Salasinska, K.; Ryszkowska, J. The effect of filler chemical constitution and morphological properties on the mechanical properties of natural fiber composites. *Compos. Interfaces* **2015**, *22*, 39–50. [[CrossRef](#)]
56. Suryanegara, L.; Nakagaito, A.N.; Yano, H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1187–1192. [[CrossRef](#)]

57. Tisserat, B.; Reifschneider, L.; O’Kuru, R.H.; Finkenstadt, V.L. Mechanical and thermal properties of high density polyethylene - dried distillers grains with solubles composites. *BioResources* **2013**, *8*, 59–75. [[CrossRef](#)]
58. Barczewski, M.; Mysiukiewicz, O.; Szulc, J.; Kloziński, A. Poly(lactic acid) green composites filled with linseed cake as an agricultural waste filler. Influence of oil content within the filler on the rheological behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47651. [[CrossRef](#)]
59. Sarasua, J.R.; Arraiza, A.L.; Balerdi, P.; Maiza, I. Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends. *Polym. Eng. Sci.* **2005**, *45*, 745–753. [[CrossRef](#)]
60. Brostow, W.; Hagg Lobland, H.E.; Narkis, M. Sliding wear, viscoelasticity, and brittleness of polymers. *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 2422–2428. [[CrossRef](#)]
61. Brostow, W.; Hagg Lobland, H.E.; Khoja, S. Brittleness and toughness of polymers and other materials. *Mater. Lett.* **2015**, *159*, 478–480. [[CrossRef](#)]



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The influence of oil content within lignocellulosic filler on thermal degradation kinetics and flammability of polylactide composites modified with linseed cake

Olga Mysiukiewicz¹  | Kamila Sałasińska²  | Mateusz Barczewski¹  | Joanna Szulc³

¹Institute of Materials Technology, Poznan University of Technology, Poznań, Poland

²Department of Chemical, Biological and Aerosol Hazards, Central Institute for Labour Protection—National Research Institute, Warsaw, Poland

³Faculty of Technology and Chemical Engineering, University of Technology and Life Science, Bydgoszcz, Poland

Correspondence

Olga Mysiukiewicz, Institute of Materials Technology, Poznan University of Technology, Piotrowo 3, 61-138 Poznań, Poland.
Email: olga.mysiukiewicz@put.poznan.pl

Funding information

Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Grant/Award Number: 0613/SBAD/4630

Abstract

Linseed cake (LC), a by-product of oil extraction from linseed, due to high content of natural oil can be applied as a filler and modifying agent for polymeric composites. However, the presence of the flammable oil may change thermal properties of the resulting materials. The aim of this study is evaluation of the influence of oil content on flammability and thermal degradation of polylactide composites. The samples filled with 10 wt% of LC containing from 0.9% to 39.8% of oil were subjected to cone calorimetry, horizontal burning test and thermogravimetric analysis. Activation energy values of the thermal decomposition of the composites were calculated using Ozawa and Kissinger methods. The different LC grades and the crude oil were tested as well. Even though all the composite grades presented higher flammability and lower thermal stability than the neat resin, their burning behavior and the process of thermal decomposition did not depend on the oil content. Therefore, the oil-rich grades of LC can be applied as an effective filler for polylactide without an increase in fire risk.

KEYWORDS

activation energy, composites, thermal properties, waste

1 | INTRODUCTION

Linseed cake (LC) is a by-product of oil extraction from linseed, produced in great quantities of 445 tons in Europe in 2018,^[1] but having little industrial application. LC contains lignocellulosic fiber, proteins, and up to 30 wt% of oil,^[2] therefore, it can be used as a dietary supplement for livestock^[3]; however, more possible applications should be found. According to the idea of Circular Economy, the byproducts from different industries should be treated not as a waste, but rather as resource.^[4] A common idea is the addition of post agricultural and food waste products as fillers for polymeric composites. The application of the so-called “waste fillers,” such as shells,^[5–9] husks,^[10,11] coffee grounds,^[12,13] stems,^[14,15] seedcake,^[16,17] or brewer’s spent

grain^[18] not only reduces the amount of the polymer needed to produce a part, but also can improve certain properties of a resulting material. As the waste fillers are usually rich in lignocellulosic components,^[19] they often improve the mechanical properties of the composites, especially their stiffness. For example, Sałasińska and Ryszkowska in their study found out that the addition of sunflower husk to polyethylene results in 168% increase of tensile modulus, as well as growth of tensile strength and hardness.^[20] Similarly, the addition of ground date seeds causes an increase of tensile modulus of poly(ϵ -caprolactone).^[21] Rice husk ash, due to high content of silica, may be successfully used as a filler for various polymeric materials, as it was studied by Ayswarya et al., who used high-density polyethylene.^[22] LC can also be successfully added as a filler for polymeric composites.

Unlike most of the waste fillers, LC contains the oil, which can facilitate the movement of polymeric chains, and in fact act as a plasticizer. As we showed in our previous research, the addition of oil-rich LC to polylactide causes an increase of crystallinity and elongation at break.^[23,24] Nevertheless, the presence of the oil, apart from the aforementioned benefits, may cause serious problems, including lowered thermal stability of the composites.^[25]

Linseed oil is one of the so-called drying oils.^[26] It is mostly composed of triglyceride esters of monocarboxylic fatty acids, such as palmitic, stearic, oleic, linoleic, and linolenic acids.^[26–28] During the drying process, the polyunsaturated fatty acids can easily react with the oxygen in the air and with one another, thus creating a polymeric network.^[29] The autoxidation, which provides the drying effect, can also in specific conditions lead to self-ignition of the oil.^[26,30] What is more, the linseed oil is a good fuel, with heating value about 39.3 kJ/g.^[31] Therefore, it may be hypothesized that polymer composites filled with oil-rich ingredients may ignite more easily and release big amounts of energy during the fire.

Apart from the oil influence, the thermoplastic composites filled with lignocellulosic waste fillers oftentimes present better flammability and lower thermal stability than the pure polymer.^[32] Pan, Mei, and Song tested fire behavior of HDPE-based composites filled with 30% of wood flour and found out that the addition of the lignocellulosic filler resulted in 116% increase in total heat release (THR) and 64% increase in total smoke release (TSR) during the cone calorimetry test.^[33] Hejna et al. showed in their study that presence of different lignocellulosic waste fillers in poly(ϵ -caprolactone) causes a severe deterioration of thermal stability of the composites; in the case of 50% addition of wheat bran, the temperature of 10% mass loss dropped off 120°C.^[21] Similarly, in the case of polylactide filled with banana fiber, the presence of the filler caused an almost 140°C decrease of thermal degradation temperature.^[34]

As it reveals from the literature data, it is reasonable to hypothesize that LC-filled polylactide (PLA) composites show low thermal stability and increased flammability. To comprehensively evaluate the potential risks and limitations of using this material, the aim of this study is the analysis of the influence of the linseed oil content on thermal properties and fire behavior of PLA-LC composites.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 | Materials

A commercial grade of polylactide Ingeo 2500HP by Nature Works (melt flow rate of 8 g/10 min_{210°C}, 2.16 kg,

density of 1.24 g/cm³) was used as the matrix of the composites. LC and linseed were obtained from a local Polish supplier. In order to diversify the oil content within the filler, the LC was subjected to partial defatting by mechanical mixing in acetone. Then, the particles were fractionated using a Fritsch Analysette Pro 3 sieve shaker equipped with a 630 μ m mesh. As a result, five grades of the filler characterized with the oil content of 0.9% to 39.8% were obtained: LC-0.9, LC-4.6, LC-17.7, LC-30.4, and LC-39.8, where the number is the oil content in weight percent, determined by a Büchi Universal Extraction System B811 using petroleum ether as a solvent, with extraction time of 150 minutes at a temperature of 100°C. A more detailed description of the filler preparation can be found in our previous article.^[23]

2.2 | Sample preparation

The composites containing 10 wt% of the fillers with different oil content were manufactured by mixing in a molten state and injection molding, as described in our previous work.^[23] The filler content of 10 wt% was chosen because of good mechanical properties, high crystallinity, and the highest application potential of the resulting composites, as it reveals from our previous works.^[24] First, the components were dry-mixed and dried at 70°C for 24 hours using a Memmert ULE 500 cabinet dryer. Then, they were melt-blended using a co-rotating twin-screw extruder operating at 100 rpm and 190°C. The extrudates were air-dried, pelletized, and injection molded into composite samples. The neat resin was processed along with the composite samples in order to obtain the same thermal history.

For the cone calorimetry test the 100 × 100 × 4 mm³ samples were compression molded using a RemiPlast laboratory hydraulic press. The ground composite material was dried for 24 hours at 70°C in a binder cabinet dryer. Then, it was heated at 190°C for 10 minutes and then molded for another 10 minutes at 18 MPa. To prevent the deformation, the obtained samples were freely cooled down under 5 kg load.

2.3 | Methods

2.3.1 | Cone calorimetry

The cone calorimetry test was performed in order to evaluate the fire behavior of the composites and the pure resin, using a Fire Testing Technology apparatus. The test was conducted on 100 × 100 × 4 mm³ and 50 g samples placed in aluminum trays, according to the ISO 5660

standard, with a heat flux of 35 kW/m². The optical density of smoke was measured using silicon photodiode and a He-Ne laser.

2.3.2 | Heat of combustion measurements

The measurements of the fillers heat of combustion were performed using a Parr 6300 isoperibol oxygen bomb calorimeter. Samples of 0.5 to 0.8 g were placed in the calorimeter filled with oxygen (99.5% purity) in a temperature of 30.00 ± 0.05°C. After the ignition of the sample, the heat of combustion was calculated based on the increase of temperature in the bomb calorimeter.

2.3.3 | Horizontal burning test

The horizontal burning test was conducted on 125 × 10 × 4 mm³ samples. The burning time t was measured in order to calculate the burning speed V according to the Equation (1):

$$V = \frac{L}{t} \quad (1)$$

Where L is the length of the thermally destructed part of the sample [mm], t is the burning time [min].

Dripping of drops was also observed. At least three samples of each kind were tested and classified using the UL-94 classification.

2.3.4 | Thermogravimetric analysis

The thermogravimetric analysis (TGA) of the composite samples, the fillers and the neat resin was conducted on approximately 10 mg samples in Al₂O₃ pans, using a Netzsch TG 209 F1 Libra apparatus. The measurements were performed in the temperature range of 30°C to 900°C with a heating rate of 5, 10, 15, or 20°C/min in nitrogen ambient atmosphere with gas flow of 30 mL/min.

Thermal degradation activation energy calculations were based on TGA results obtained during the tests realized with different heating rates. The procedure of its calculation is described by following equations and procedures. The rate of conversion in a chemical reaction $d\alpha/dt$ in a constant temperature T can be expressed as a function of the rate constant k and the reduction in the reactant concentration^[35]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Where $f(\alpha)$ is a function dependent on the reaction mechanism. The conversion degree α can be defined as:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (3)$$

Where m_t is the sample's mass at a time t , m_0 is the initial sample's mass and m_f is the final mass.

The rate constant k is given by the Arrhenius equation:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

Where E_a is the apparent activation energy, R is the gas constant, A is the pre-exponential factor, and T is the absolute temperature.

The combination of (1) and (2) gives the formula:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha) \quad (5)$$

In the nonisothermal heating conditions with a constant heating rate of β , the Arrhenius equation can be converted to the following equation:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right)e^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha) \quad (6)$$

If we assume that $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, the Formula (6) can be expressed in the following way:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \left[\frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{\beta}\right] dT \quad (7)$$

In the Ozawa's method, the activation energy is established from the plots of $\log\beta$ vs $1/T$ for given conversions degree.^[36] The E_a values can be calculated using formula (8):

$$E_a = -\text{slope} \cdot \frac{R}{0.457} \quad (8)$$

The Kissinger method takes into consideration only the temperature in which the reaction rate is maximum.^[37] In the case of TG measurements, it can be identified as the temperature (T_{\max}) of the maximum peak on

the dTG curve. Therefore, the activation energy can be described using Formula (9):

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_{\max}}\right)} = \frac{-E_a}{R} \quad (9)$$

When $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ is plotted against $(1/T_{\max})$, the values of activation energy can be obtained as:

$$E_a = -\text{slope} \cdot R \quad (10)$$

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Thermal properties of the fillers

The thermal properties of the fillers with different oil content were evaluated using TGA and bomb calorimetry. The TG curves and their derivatives are presented in Figure 1. The values of the temperature of 5%, 10%, and 50% mass loss ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$, and $T_{50\%}$, respectively), maximum degradation rate (peak of the dTG curve, T_{\max}) as well as the residual mass and calorific value are given in Table 1.

As it can be observed in Figure 1, mass loss of all the LC-derived samples begins below 100°C, which is reflected by a dTG peak around 70°C. This phenomenon can be attributed to moisture evaporation and it is typical to the hydrophilic lignocellulosic fillers.^[12,38] Because of this, both $T_{5\%}$ and $T_{10\%}$ values of the different LC types are relatively low in comparison with one of the pure oil,

which does not contain any water. After dehydration, the mass of the filler samples remains almost stable up to about 200°C. At this temperature, the multistep decomposition takes place, which is also reflected by the presence of several overlapping peaks in the dTG curve. The maximum of the first one is around 260°C and it can be recognized as decomposition of hemicellulose.^[35] The next dTG maximum indicates the degradation of protein,^[39] as well as cellulose.^[38] The last peak visible on the dTG vs temperature curves for the filler specimens containing at least 17.7 wt% of oil as well as for the oil sample around 400°C can be attributed to decomposition of lipids.^[38,40]

When comparing the results obtained for the filler with different oil content, some differences can be distinguished. First, the TG curves are shifted along the Y-axis due to differences in the initial mass loss due to moisture evaporation. The LC grades containing a lower amount of oil tend to contain more water, as they also contain relatively higher amount of the hydrophilic lignocellulosic particles. The temperatures of the dTG peaks around 260°C and 310°C for all the studied samples are almost the same. As it was mentioned, the 400°C peak attributed to decomposition of oil appears for the LC-17.7, LC-30.4, and LC-39.8 samples only. Its height increases along with the oil content, which is accompanied by a decrease of the protein/cellulose peak. It can be concluded that the thermal decomposition of LC results from the degradation of all the components of the filler. The LC grades, which contain more oil characterized with higher thermal stability, also are less susceptible to thermal decomposition in comparison with their defatted counterparts.

The content of oil in the filler also influences its calorific value. The linseed oil extracted from LC can be

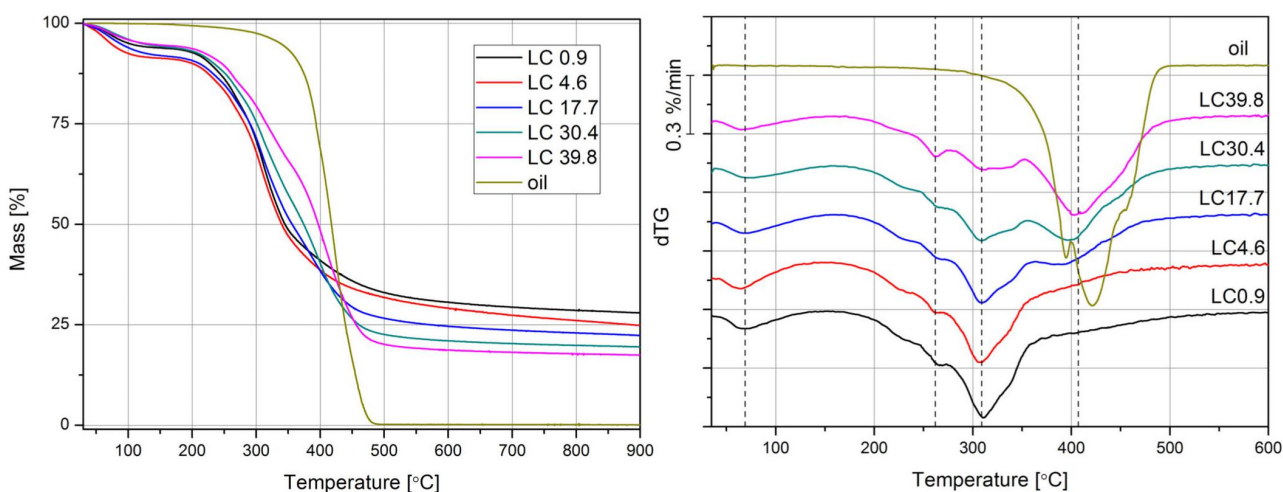
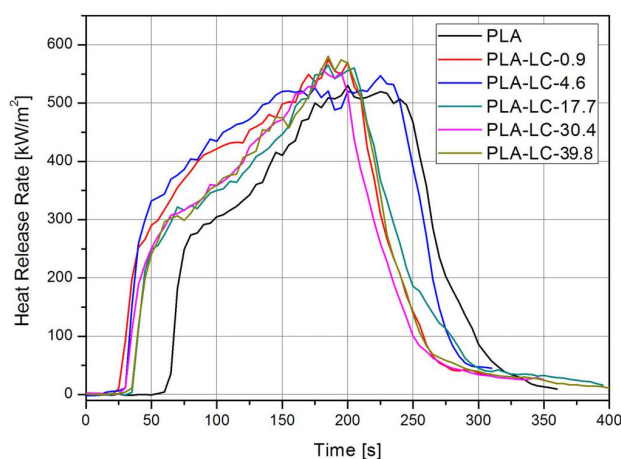


FIGURE 1 TG and dTG curves of the filler samples with different oil content [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

TABLE 1 Thermal properties of the filler samples

Sample	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	Residual mass (%)	Calorific value (MJ/kg)
LC-0.9	101	228	344	311	27.9	9.25 ± 0.132
LC-4.6	73	200	340	306	24.8	18.11 ± 0.026
LC-17.7	87	211	356	309	22.3	21.09 ± 0.035
LC-30.4	121	234	374	308/396	19.5	23.12 ± 0.163
LC-39.8	125	246	386	309/403	17.4	25.55 ± 0.093
oil	338	387	418	422	0.09	38.28 ± 0.128

**FIGURE 2** The heat release rate curves obtained by means of cone calorimetry for the composite samples and the neat polymer [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

characterized with combustion heat of 38.28 MJ/kg, which is a typical value.^[31]

3.2 | Fire behavior

3.2.1 | Cone calorimetry

The heat release rate (HRR) curves obtained during the cone calorimetry test are presented in Figure 2. Values of time to ignition (TTI), peak heat release rate (pHRR), average HRR, THR, maximum average rate of heat emission (MAHRE), specific extinction area (SEA) and TSR for the studied samples are collected in Table 2.

HRR is one of the most important fire characteristics of a material. The HRR curves obtained for all the materials are similar. A strong initial increase of the HRR is followed by a quasi-steady state; no distinct peak can be observed. This behavior is typical for thermally thick, noncharring samples.^[41] The fire behavior indicated by the shape of the curves and the pHRR and HRR values change due to addition of the oil-rich filler, but the

changes are small. The lowest and the highest pHRR values were measured for the PLA and PLA-LC-39.8, respectively. It needs to be stressed, that the difference between them is lower than 10%. Even though the composite containing the highest amount of oil showed the highest pHRR value, no correlation between the pHRR and linseed oil content can be found. When we compare the average HRR values, the lowest one of 253.6 kW/m² was denoted for the PLA-LC-39.8 one and the highest one of 348.3 kW/m²—for the PLA-LC-4.6 one. For the neat polymer, the HRR value of 272.3 kW/m².

THR is another important fire characteristic of a material. In this case, the lowest value was recorded for the pure PLA and the highest one—for the PLA-LC-4.6 composite. Similarly, to the HRR, the amount of linseed oil does not directly influence the THR values; however, slightly more heat is released during burning of the composites than for the pure polymer.

The analysis of the MAHRE during the cone calorimetry test allows to evaluate the fire behavior of a material in full-scale conditions.^[42] The composites show MAHRE values notably higher than in the case of pure PLA. However, once again, no correlation between the oil content and the cone calorimetry test results can be noticed in this case.

Ignition of the sample during cone calorimetry test takes place when the amount of the produced volatiles is sufficient to start the burning.^[41] It can be noticed that the TTI value of the neat polymer is much higher than in the case of the composite samples; however, it increases along with the oil content. We can conclude that in presence of linseed oil production of flammable volatiles is less intensive than in the case of the PLA-based composites filled with lignocellulosic fillers only.

Values of SEA and TSR are correlated to the amount of smoke produced during the test. In both cases, the lowest values are achieved by the pure PLA. Then, the SEA and TSR grow along with the oil content. For the PLA-LC-39.8 sample, their values are over twice higher than for the neat polymer. A similar increase of the SEA and TSR values was observed by Pan and coworkers in the case of wood flour-filled polyethylene.^[33]

TABLE 2 Results of the cone calorimetry test

	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	MARHE (kW/m ²)	SEA (m ² /kg)	TSR (m ² /m ²)
PLA	64.0 ± 3.61	533.6 ± 13.04	272.3 ± 30.83	86.4 ± 4.78	297.37 ± 8.86	8.6 ± 0.49	44.1 ± 2.34
PLA-LC-0.9	31.0 ± 1.0	562.8 ± 46.89	335.6 ± 22.06	97.4 ± 4.66	366.0 ± 11.21	11.9 ± 2.29	66.9 ± 16.02
PLA-LC-4.6	34.0 ± 1.73	561.1 ± 49.97	348.3 ± 49.96	103.5 ± 7.60	387.1 ± 7.91	15.0 ± 0.89	83.9 ± 11.78
PLA-LC-17.7	35.7 ± 5.86	551.1 ± 33.11	293.1 ± 35.57	96.4 ± 4.77	347.0 ± 8.95	15.7 ± 1.98	86.3 ± 8.58
PLA-LC-30.4	36.7 ± 2.52	560.1 ± 37.6	316.3 ± 46.2	90.1 ± 7.93	345.2 ± 8.17	17.4 ± 0.53	89.7 ± 5.78
PLA-LC-39.8	40.3 ± 1.53	577.7 ± 17.70	253.6 ± 14.87	91.4 ± 5.28	345.5 ± 5.61	18.0 ± 2.50	92.2 ± 12.42

Abbreviations: HRR, heat release rate; pHRR, peak heat release rate; SEA, specific extinction area; THR, total heat release; TSR, total smoke release; TTI, time to ignition.

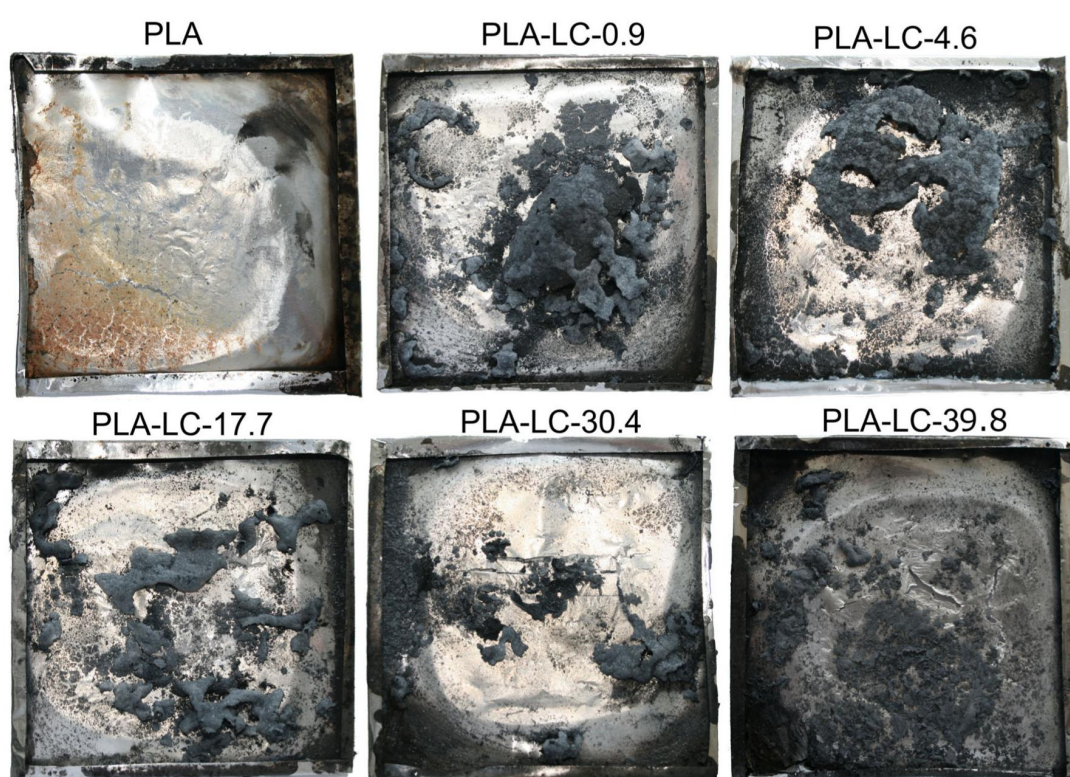


FIGURE 3 Photographs of the residue of the specimens after cone calorimetry test [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

The images of the residues obtained after burning of different samples are presented in Figure 3. The pure PLA sample does not create a visible residue, apart from a brownish stain on the aluminum tray. In the case of the composite samples, a nonuniform carbonaceous layer can be seen, which can be identified as char. The most prominent char layer was created for the PLA-LC-0.9 sample, which contains relatively the highest amount of char-producing lignocellulose. The composites containing LC with a higher amount of oil create rather

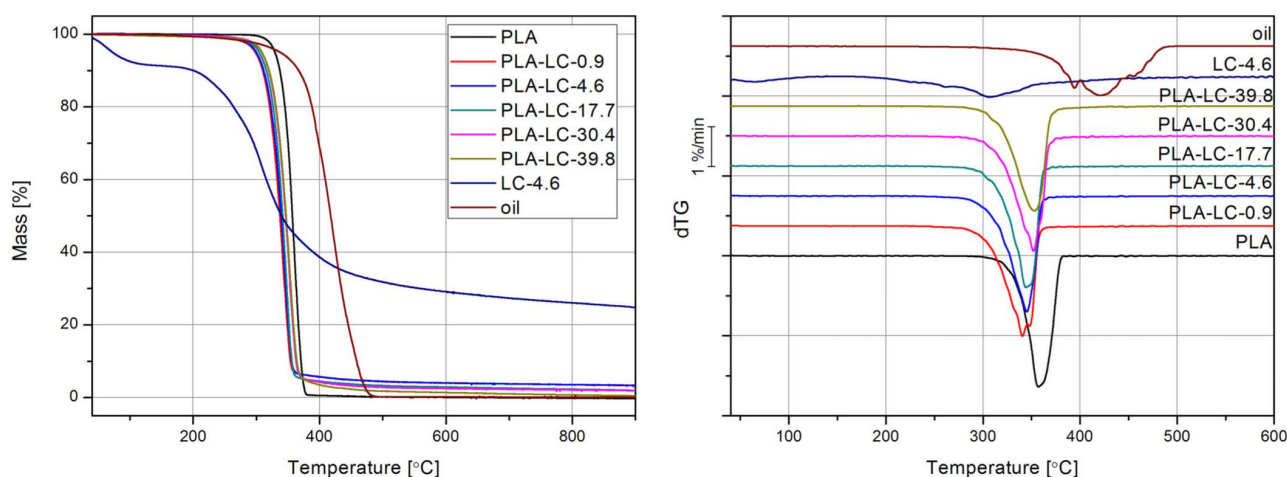
small, separate pieces scattered throughout the surface, rather than a solid layer. Therefore, the presence of this residue does not significantly limit the burning of the material.

3.2.2 | Horizontal burning test

The results of the horizontal burning test are given in Table 3. Even though burning occurred for all the tested

TABLE 3 The results of the horizontal burning test

Parameter	PLA	PLA-LC-0.9	PLA-LC-4.6	PLA-LC-17.7	PLA-LC-30.4	PLA-LC-39.8
V [mm/min]	29.6; 29.6; 30.4	31.5; 33.8; 31.9	32.4; 37.5; 33.3	28.7; 28.3; 30.4	32.1; 33.6; 34.6	30.0; 34.9; 34.9
Dripping drops	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Classification	HB	HB	HB	HB	HB	HB

**FIGURE 4** Thermogravimetric analysis (TGA) and dTG curves obtained for the composites, pure polymer, and the oil extracted from the filler [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

samples, its rate was low enough to let for the HB classification. The lowest V values of 28.3–30.4 and 29.6–30.4 were denoted for the PLA-LC-17.7 and PLA samples, respectively. The highest burning rate of 37.5 was observed in the case of the PLA-LC-4.6 composite, but comparable results were observed for the remaining samples. Dripping of burning drops occurred independently on the composition of the studied specimens. The dripping behavior in flammability test of the composites may be related to its rheological properties as it was described by Sanchez-Olivares et al.^[43] In our previous studies, the rheology of the LC-filled PLA composites was investigated.^[25] It was found that in the case of the filler content of 10 wt%, even for the LC grades with the highest percentage of rigid lignocellulosic particles, the composites do not present the “solid-like” behavior at low shear rates, which may partially suppress the flow of the polymer and prevent the drip formation. The viscosity of the specimens filled with 10 wt% of LC was low enough to allow the formation and dripping of drops during the test, independently on the actual oil and lignocellulose content in the filler. It can be concluded that introduction of the oil-rich waste filler to polylactide does not significantly influence its burning behavior in the horizontal test conditions.

3.3 | Thermal properties

3.3.1 | Thermogravimetric analysis

The TG and dTG curves obtained for the pure polymer, the composites and the oil extracted from the LC are presented in Figure 4. The temperature values measured at 5%, 10%, and 50% mass loss as well as the dTG peak temperature and residual mass obtained during the TGA measurements are presented in Table 4.

The pure polylactide undergoes a single stage degradation, which begins at a temperature around 330°C, which is consistent with the literature data.^[44,45] The dTG peak attributed to the maximum rate of degradation occurs at 357.3°C, which is also common for this polymer.^[46] The whole mass of the PLA sample is volatilized in the experiment.

The linseed oil extracted from the filler begins the process of thermal decomposition at a temperature of 338°C, about 8°C higher than the PLA resin. In this case, the pyrolysis is a multistep process, as indicated by three partially overlapping dTG peaks. A similar behavior can be observed for different vegetable oils and it is caused by the presence of saturated and unsaturated fatty acids, which decompose at different temperatures—the double

TABLE 4 Thermal degradation parameters obtained during TGA test in nitrogen atmosphere and 10°C/min heating rate

Sample	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{\max} (°C)	Residual mass (%)
PLA	329.4	337.1	357.0	357.3	0.00
PLA-LC-0.9	298.6	310.0	337.1	340.4	3.35
PLA-LC-4.6	299.7	311.4	339.4	345.1	3.34
PLA-LC-17.7	304.7	315.8	341.7	344.2	1.96
PLA-LC-30.4	308.8	319.6	346.3	351.8	1.91
PLA-LC-39.8	308.9	320.1	347.0	353.0	0.49
Oil	338.0	366.9	417.6	394.3/420.9/455.4	0.09
LC-4.6 filler	72.8	200.4	339.9	305.7	24.84

Abbreviation: TGA, thermogravimetric analysis.

C=C bond of unsaturated acids is the least stable and therefore it degrades sooner.^[40] The residual mass is close to zero; the residue is caused by impurities contained by the nonrefined oil.

The 5% mass loss of the LC-4.6 filler can be denoted at 73°C. This behavior is typical for highly hydrophilic natural fillers and can be attributed to moisture evaporation.^[47] After that, the mass of the sample remains relatively stable and around 200°C, the main stage of degradation begins. The peak of dTG can be observed at 306°C, accompanied by a small shoulder around 260°C. They can be attributed to decomposition of cellulose and hemicellulose, respectively.^[21,35] The residual mass after the experiment is almost 25%, which is typical for lignocellulosic fillers.^[35]

The composite samples begin the decomposition at 299°C to 309°C. Unlike in the case of the LC-4.6 filler, no mass loss in the low temperature range is visible, which indicates that the amount of water absorbed by the samples is negligible. Impenetrable polymeric coating was created around the hydrophilic particles of the filler and at the surface of injection molded samples and protect the plant-based components of the composites from atmospheric moisture absorption.^[48] Even though the composite samples contain multiple phases characterized by different thermal stability, single-step degradation takes place. The maximum of the dTG curves can be seen at temperatures of 340°C to 353°C. There is a correlation between the oil content and thermal stability of the composites. It can be noticed that the higher the oil content, the decomposition takes place at higher temperatures. This behavior can be explained by changing the ratio of less thermally stable lignocellulose and more stable oil within the filler. For example, the T_{\max} values of PLA-LC-0.9 sample, whose filler contains only 0.9% of the oil, is 340°C only. The increase of the oil content within the filler to almost 40% results in T_{\max} value of 353°C, which is only 4°C lower than in the case of the neat PLA. The

T_5 value follows a similar pattern—a growth from 299°C for PLA-LC-0.9 sample to 309°C for PLA-LC-39.8 sample can be observed. Nevertheless, in this case, even the highest T_5 value is 20°C lower than the one of the pure PLA. However, it may be suggested that the addition of the oil-rich LC partially limits the decrease of thermal stability caused by the presence of lignocellulose.

3.3.2 | Activation energy evaluation

The Ozawa plots for pure PLA and the composite sample containing the highest oil content are presented in Figure 5. The relationships of heating rate and temperature for different conversion degrees are almost perfectly linear; therefore, the Ozawa model can be applied in the case of neat and filled polymer.

The activation energy values are presented in Figure 6 as a function of the conversion degree. For the pure PLA, the E_a increases gradually from 192.7 to 225.0 kJ/mol at the conversion degree of 0.4 and then remains at a constant level. Similar effects have been reported in the literature^[49] and they suggest that the decomposition mechanism changes during the process. Both the ester interchange and cis-elimination take place at lower conversion degrees and then the former process is limited—the cis-elimination dominates during the final stages of decomposition.^[49]

The composite samples show lower activation energy values of 133.6 to 174.6 kJ/mol in comparison with the pure resin. Similar results have been reported in the case of different polymeric composites filled with organic and inorganic fillers^[49] and are usually explained by factors, such as lower thermal stability of natural fibers^[50] that decompose all lower temperature values than the polymeric matrix. However, as it can be seen in Figure 6, the filler shows lower activation energy only for the conversion degrees up to 0.2. After that, the E_a values grow

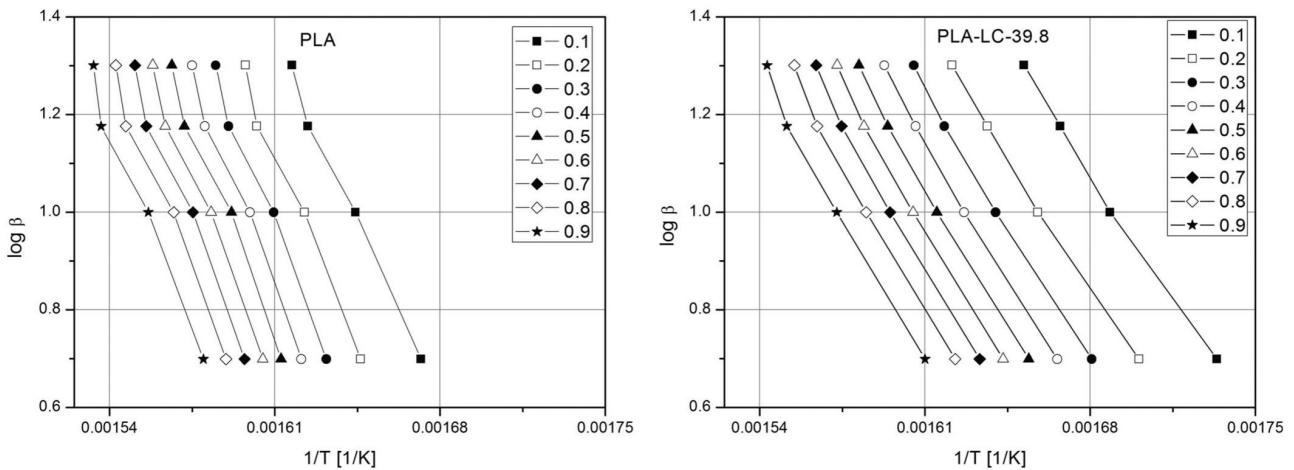


FIGURE 5 Ozawa plots for the pure PLA and the PLA-LC-39.8 composite sample

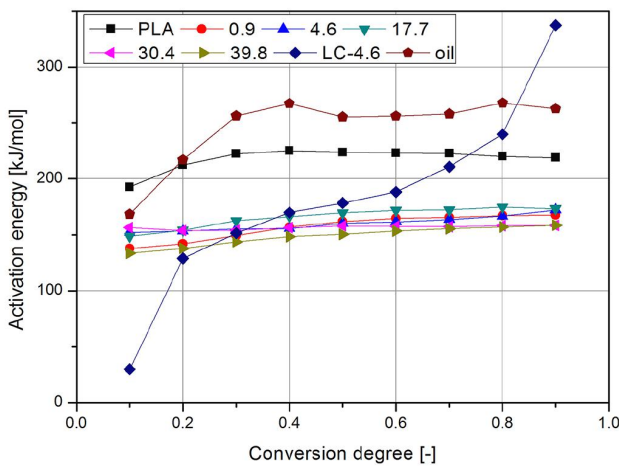


FIGURE 6 Activation energy as a function of conversion degree for the composite samples, the pure PLA, and the oil extracted from the filler [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

steadily and for $\alpha = 0.8$ they exceed the activation energy for the neat resin. Therefore, the lowering of the composite's activation energy cannot be explained solely by the presence of the filler. What is more, no direct correlation of the E_a values and the composition of the samples can be observed. This outcome is surprising, as the oil-rich samples presented higher thermal degradation temperatures. It may be suggested that the composites characterized by different morphology and crystallinity (as described in our previous article)^[23] also present different thermal conductivity and specific heat, therefore, the needed energy is absorbed by the sample at different temperature.

LC, a multicomponent filler, which comprises of cellulose, mucilage, proteins, and oil as well as mineral

compounds,^[51,52] which need different activation energy to decompose, as it is reflected by the shape of the E_a vs α curve. The low activation energy values calculated for conversion degrees of 0.1 to 0.2 can be attributed to evaporation of moisture^[38,53] and some low molecular weight carbohydrates.^[35,39] The subsequent steady increase of activation degree indicates degradation of cellulose, proteins, and the oil.^[39,54] The sharp increase observed at conversion degrees of 0.8 to 0.9 is an effect of creation of inert carbonaceous residue.^[55]

The E_a values measured for the composites, increase in a function of conversion degree at with a variable rate. The only exception is the PLA-LC-30.4 sample whose activation energy remains at a constant level during the whole experiment. However, no relationship between the filler type and the E_a values or E_a vs α curves run can be seen. Even though the fillers introduced to the composites contain different ratios of cellulose, protein and oil, their thermal decomposition in nitrogen atmosphere has a similar course.

Interestingly, the activation energy of the linseed oil extracted from the seedcake is higher than in the case of the polymeric samples, especially for the conversion degrees above 0.2. The E_a vs α curve increases from 168.4 to 267.3 kJ/mol at a conversion degree of 0.4, and then it stabilizes at around 256 kJ/mol, with a smaller peak of 267.8 at $\alpha = 0.8$. This run of the curve shows that the pyrolysis of linseed oil consists of different processes that is the decomposition of saturated and unsaturated fatty acids.^[40] The fact that the presence of linseed oil characterized with higher thermal stability does not increase the E_a values of the composites indicates poor adhesion between the filler and the matrix—the study conducted by Oza et al. showed that in the case of PLA composites filled with chemically modified hemp fibers high energy

TABLE 5 The comparison of the activation energy values calculated using the Ozawa and Kissinger method

Sample	Mean activation energy by Ozawa method (kJ/mol)	Activation energy by Kissinger method (kJ/mol)
PLA	217.9 ± 10.19	218.87
PLA-LC-0.9	157.0 ± 11.31	169.91
PLA-LC-4.6	160.1 ± 6.66	160.40
PLA-LC-17.7	165.9 ± 9.18	160.87
PLA-LC-30.4	156.7 ± 1.69	158.34
PLA-LC-39.8	148.7 ± 8.67	161.18
Oil	245.4 ± 32.59	147.99/183.53/218.99
LC-4.6 filler	181.7 ± 64.99	192.99

bonds between the phases resulted in elevated E_a values.^[47] What is more, this result shows that there are the proteins and lignocellulose, which are responsible for limited thermal stability of LC-filled composites rather than the natural oil.

The activation energy values calculated using Ozawa and Kissinger models are slightly different, but of the same order of magnitude (Table 5). The biggest difference can be seen in the case of the linseed oil. It can be explained by the fact that the polymeric samples undergo a single stage decomposition and its maximum rate is achieved at the dTG curve peak, whereas linseed oil degrades in a more complex way, with three partially overlapping dTG peaks. Therefore, a separate E_a value can be established for each of them. The value obtained for the LC-4.6 filler is slightly higher than the mean activation energy of natural fibers, established by Yao et al to be 161.8 ± 8.2 .^[35] The difference can result from the presence of oils or proteins in the LC, which changes the mechanism of pyrolysis. What is more, it is known that activation energy values obtained in different experiments, using various models, lay in a wide range of 50 to 250 kJ/mol,^[35] therefore the small observable differences are acceptable.

4 | CONCLUSIONS

In the presented study, fire behavior of polylactide-based composites filled with 10 wt% of LC was tested in relation to the oil content in the filler. It was shown that the presence of the oil-rich filler does not visibly influence the burning of the sample. Presumably, the 10 wt% contribution of the LC and even lower content of the oil is not enough to alter the flammability of the composites.

Nevertheless, the thermal stability in nitrogen atmosphere of the composites is slightly lower than in the case of the neat polymer and much lower than in the case of the oil extracted from the filler. Presumably, it is the presence of protein and lignocellulose, which lower the degradation temperature, not the oil.

The values of activation energy of thermal decomposition of the composites and their components were calculated, which helped to identify complex phenomena during degradation of multiphase materials. Even though the activation energy of the composites is lower than the one of neat resin, it does not depend on the LC type and consequently—the oil content.

It can be stated that the addition of LC to PLA-based composites does not increase the fire risk—the beneficial mechanical and structural properties of these materials can be fully utilized without additional safety precautions.

ACKNOWLEDGMENTS

The cone calorimetry investigations were realized using equipment allocated in Central Institute for Labor Protection – National Research Institute.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

ORCID

Olga Mysiukiewicz  <https://orcid.org/0000-0003-4273-9869>

Kamila Sałasińska  <https://orcid.org/0000-0002-2793-8555>

Mateusz Barczewski  <https://orcid.org/0000-0003-1451-6430>

REFERENCES

- [1] Fediol (2019) Annual Statistics. *Meals production, imports, exports and consumption*. <https://www.fediol.eu/web/2018/1011306087/list1187970187/f1.html> (accessed 3 July 2020).
- [2] D. Mridula, P. Barnwal, K. K. Singh, *J. Food Sci. Technol.* **2015**, *52*, 1498.
- [3] R. Kolláthová, B. Varga, E. Ivanišová, D. Bíro, M. Rolinec, M. Juráček, M. Šimko, B. Gálik, *Slovak Journal of Animal Science* **2019**, *52*, 9.
- [4] M. Geissdoerfer, P. Savaget, N. M. P. Bocken, E. J. Hultink, *J. Clean. Prod.* **2017**, *143*, 757.
- [5] N. F. Zaaba, H. Ismail, *Polym. Plast. Technol. Mater.* **2019**, *58*, 349.
- [6] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, C. Sammon, R. Balart, S. Torres-Giner, *Ind. Crop Prod.* **2018**, *111*, 878.
- [7] V. K. Singh, *Sci. Eng. Compos. Mater.* **2015**, *22*, 383.
- [8] J. F. Balart, V. Fombuena, O. Fenollar, T. Boronat, L. Sánchez-Nacher, *Compos. Part B Eng.* **2016**, *86*, 168.
- [9] A. Das, H. Rastin, H. Saeidi, S. H. Jafari, H. Vahabi, F. Najafi, H. A. Khonakdar, K. Formela, M. Jouyandeh, P. Zarrintaj,

- M. R. Saeb, *Journal of Polymers and the Environment* **2019**, *27*, 2478.
- [10] K. S. Chun, S. Husseinsyah, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2017**, *30*, 938.
- [11] K. Salasinska, M. Polka, M. Gloc, J. Ryszkowska, *Polimery* **2016**, *61*, 255.
- [12] H. Essabir, M. Raji, S. A. Laaziz, D. Rodrique, R. Bouhfid, A. Qaiss, *Compos. Part B Eng.* **2018**, *149*, 1.
- [13] H. Moustafa, C. Guizani, A. Dufresne, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 1.
- [14] J. Girones, L. T. T. Vo, J. M. Haudin, L. Freire, P. Navard, *Polymer* **2017**, *127*, 220.
- [15] A. Kaymakci, N. Ayrimis, T. Gulec, *BioResources* **2013**, *8*, 592.
- [16] M. A. Fuqua, V. S. Chevali, C. A. Ulven, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 862.
- [17] N. Ayrimis, A. Kaymakci, F. Ozdemir, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 1170.
- [18] A. Hejna, K. Formela, M. R. Saeb, *Ind. Crop Prod.* **2015**, *76*, 725.
- [19] A. C. Gowman, M. C. Picard, L. T. Lim, M. Misra, A. K. Mohanty, *BioResources* **2019**, *14*, 10047.
- [20] K. Salasinska, J. Ryszkowska, *Compos. Interfaces* **2015**, *22*, 39.
- [21] M. Sulyman, M. Przybysz, M. R. Saeb, M. Klein, K. Formela, *Waste and Biomass Valorization* **2020**, *11*, 1467. <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-018-0485-5>.
- [22] E. P. Ayswarya, K. F. Vidya Francis, V. S. Renju, E. T. Thachil, *Materials & Design* **2012**, *41*, 1.
- [23] O. Mysiuikiewicz, M. Barczewski, K. Skórczewska, J. Szulc, A. Kloziński, *Polymers* **2019**, *11*, 1495.
- [24] O. Mysiuikiewicz, M. Barczewski, *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*.
- [25] M. Barczewski, O. Mysiuikiewicz, J. Szulc, A. Kloziński, *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47651.
- [26] Juitaa, B. Z. Dlugogorski, E. M. Eric, J. C. Mackie, *Proc. Combust. Inst.* **2011**, *33*, 2625.
- [27] D. M. Kasote, Y. S. Badhe, M. V. Hegde, *Ind. Crop Prod.* **2013**, *42*, 10.
- [28] S. Dixit, S. kanakraj, A. Rehman, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 4415.
- [29] V. Stava, M. Erben, D. Vesely, P. Kalenda, *J. Phys. Chem. Solid* **2007**, *68*, 799.
- [30] C. J. Abraham, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *54*, 157.
- [31] A. Demirbaş, *Fuel* **1998**, *77*, 1117.
- [32] S. Fu, P. Song, X. Liu, *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, Woodhead Publishing, Sawston **2016**, p. 479.
- [33] M. Pan, C. Mei, Y. Song, *BioResources* **2012**, *7*, 1760.
- [34] M. Avella, R. Avolio, I. Bonadies, C. Carfagna, M. E. Errico, G. Gentile, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, *102*, 975.
- [35] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, Y. Xu, *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 90.
- [36] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 1881.
- [37] J. A. Augis, J. E. Bennett, *J. Thermal Anal.* **1978**, *13*, 283.
- [38] K. Van De Velde, P. Kiekens, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 2634.
- [39] X. Wang, L. Sheng, X. Yang, *Bioresour. Technol.* **2017**, *229*, 119.
- [40] A. Souza, J. C. Santos, M. M. Conceição, M. C. Silva, S. A. Prasad, *Braz. J. Chem. Eng.* **2004**, *21*, 265.
- [41] B. Schartel, T. R. Hull, *Fire Mater.* **2007**, *31*, 327.
- [42] K. Salasinska, M. Barczewski, M. Borucka, R. L. Górný, P. Kozikowski, M. Celiński, A. Gajek, *Polymers* **2019**, *11*, 1234.
- [43] G. Sanchez-Olivares, S. Rabe, R. Pérez-Chávez, F. Calderas, B. Schartel, *Compos. Part B Eng.* **2019**, *177*, 107370.
- [44] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O. O. Santana, M. L. Maspoch, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 116.
- [45] S. VP, S. Mohanty, S. K. Nayak, *Polym. Compos.* **2018**, *38*, 2067.
- [46] E. Olewnik, J. Richert, *Polym. Compos.* **2014**, *35*, 1330.
- [47] S. Oza, H. Ning, I. Ferguson, N. Lu, *Compos. Part B Eng.* **2014**, *67*, 227.
- [48] S. K. Najafi, M. Tajvidi, M. Chaharmahli, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 3907.
- [49] J. Li, W. Zheng, L. Li, Y. Zheng, X. Lou, *Thermochimica Acta* **2009**, *493*, 90.
- [50] P. J. Jandas, S. Mohanty, S. K. Nayak, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *114*, 1265.
- [51] C. Acikgoz, O. M. Kockar, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78*, 406.
- [52] S. Alix, S. Marais, C. Morvan, L. Lebrun, *Compos. A Appl. Sci. Manuf.* **2008**, *39*, 1793.
- [53] M. Poletto, A. J. Zattera, R. M. C. Santana, *Bioresour. Technol.* **2012**, *126*, 7.
- [54] B. Maddi, S. Viamajala, S. Varanasi, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 11018.
- [55] Y. Yang, L. Haurie, J. Wen, S. Zhang, A. Ollivier, D. Y. Wang, *Ind. Crop Prod.* **2019**, *130*, 301.

How to cite this article: Mysiuikiewicz O, Sałasińska K, Barczewski M, Szulc J. The influence of oil content within lignocellulosic filler on thermal degradation kinetics and flammability of polylactide composites modified with linseed cake. *Polymer Composites*. 2020;1–11. <https://doi.org/10.1002/pc.25727>



Crystallization of polylactide-based green composites filled with oil-rich waste fillers

Olga Mysiukiewicz¹ · Mateusz Barczewski¹

Received: 2 June 2020 / Accepted: 31 October 2020
© The Author(s) 2020

Abstract

Poly lactide is a highly demanded biopolymer, whose industrial application constantly increases. Its disadvantages such as brittleness and slow crystallization rate can be overcome by application of different additives. Because of environmental issues, using natural waste fillers as modifying agents for polylactide is especially interesting. In this study linseed cake, a byproduct of oil extraction from linseed, characterized by oil content of 0.9–39.8 wt.%, was added to polylactide to influence its crystallization behavior. The formation of the crystalline phase was studied by differential scanning calorimetry in isothermal and non-isothermal conditions and analyzed according to methods by Jeziorny, Ozawa, Mo and Avrami. The samples' microstructures were observed using polarized light microscopy. The crystallization rate and Avrami exponent of samples crystallized in different conditions were evaluated. It was found that addition of 10 wt.% of linseed cake containing at least 17.7 wt.% oil notably changes the crystallization of polylactide, increasing its crystallinity and promoting the growth of crystallites.

Keywords Polylactide · Linseed cake · Composite · Waste filler · Crystallization kinetics

Introduction

Since 1990s, when a need to find a sustainable alternative to conventional polymeric materials became evident, polylactide or poly(lactic acid) (PLA) is gaining more and more popularity. This so-called biopolymer, which can be synthesized from the lactic acid resulting from fermentation of starch [1–4] and can undergo biodegradation in industrial conditions [1, 4–7] is successfully applied as a 3D-printing filament and as a material for production of packages, disposable goods, biomedical devices, automotive applications and fiber [1, 2, 8–10]. Environmental friendliness is not the sole feature which makes polylactide so popular these days. PLA is an aliphatic polyester whose mechanical properties are similar to those of poly(ethylene terephthalate) or polypropylene [11]. It is relatively strong (tensile strength around 45–65 MPa [2]), rigid (tensile modulus > 3 GPa [2]) and easy to process using conventional technologies [1]. Polylactide is a semi-crystalline

polymer, whose crystalline form can be characterized with good mechanical properties and thermal stability (heat deflection temperature exceeding 90°C [12]). Unfortunately, due to lack of the flexible methylene segment in its backbone, the crystallization rate of PLA is very slow [3, 13]. A profound knowledge of polylactide crystallization behavior is crucial to improve its properties and make the processing more efficient [14]. Thanks to the relentless efforts of the researchers and dozens of studies, there are multiple procedures which can be applied to overcome the disadvantages caused by amorphous structure of PLA. One of them is modification of PLA by nucleating agents (NAs), which serve as crystallization seeds and increase the rate of crystallization. Different substances, including aromatic sulfonate derivatives [12, 15], talc [16, 17], montmorillonite [18, 19] and other silicates [20], calcium carbonate [14], carbon nanotubes [19, 21] or graphene [22] were shown as effective NAs for PLA and some of them are successfully applied in industrial applications. Apart from NAs, plasticizers are also a common additive for PLA. Even though their primary role is reducing brittleness and increasing impact strength, they also influence the crystallization behavior of this polymer, especially when they are applied together with a nucleating agent.

✉ Olga Mysiukiewicz
olga.mysiukiewicz@put.poznan.pl

¹ Institute of Material Technology, Poznan University of Technology, Piotrowo 3, 61-138 Poznan, Poland

For example, addition of triphenyl phosphate, a plasticizer commonly used for poly(vinyl chloride) increased crystallization rate of polylactide [23]. Plasticizers such as poly(ethylene glycol) and acetyl triethyl citrate combined with talc caused an increase in PLA's crystallinity [24]. Natural jojoba oil also increased crystallization rate of polylactide, but did not influence the kinetic energy of crystallization [25]. Properties of polylactide can also be changed by producing composites based on this material. The resulting properties of a PLA-based composites depend on multiple factors including the chemical composition of the filler, its shape and size, preparation procedure and the amount of the additive. Among many other features, the crystallization behavior can also be altered by addition of certain fillers to polylactide matrix. This effect is especially prominent in the case of nanocomposites, as the nanoparticles of silica, montmorillonite or calcium carbonate were shown to act as nucleating agents [19], however various micrometric fillers such as ground eggshells [26], babassu mesocarp [13] or basalt powder [27] also showed an advantageous influence on PLA crystallinity.

As PLA is considered a "green" polymer, it is important to not to "spoil" its environmental friendliness by application of unsustainable modifying agents. To achieve this goal, many natural- or plant-based substances were tested for its influence on polylactide properties. For example, epoxidized or maleinized natural oils were shown as effective plasticizers for PLA [28–31]. Hazelnut skins and cocoa waste were successfully used for production of plasticizers, antioxidants and reinforcements for polylactide [32]. Natural extracts from cocoa, coffee and cinnamon have an anti-aging effect on PLA, but their application does not limit the biodegradation of the polymer [5]. Numerous natural and waste fillers can improve mechanical properties of the PLA-based composites [33–36]

One of the promising environmentally friendly additives for polylactide is linseed cake (LC). It is a waste product of oil extraction from linseed (*Linum usitatissimum* L.), which does not have a large-scale industrial application [37]. As our previous research has shown, because of simultaneous presence of rigid lignocellulosic particles and natural linseed oil, LC can be successfully used as a filler for PLA-based composites. Its addition reduces brittleness, changes the aging behavior and crystallization of polylactide [38–40]. Even though notable changes such as the disappearance of cold crystallization and an increase of crystallinity degree was observed in PLA-based composites filled with linseed cake, the phenomena behind these changes were not identified.

The aim of this paper is an analysis of the influence of linseed cake on melt crystallization behavior of PLA performed in both non-isothermal and isothermal conditions according to the methods by Jeziorny, Ozawa, Mo and Avrami. This work is intended to provide a better insight into the

crystallization kinetics of biopolyester filled with natural-based waste fillers as well as to obtain useful, practical information to optimize the production of PLA-based composites.

Materials and methods

Materials

A multipurpose injection molding polylactide grade Ingeo 2500 HP by Natureworks characterized by mass flow index (MFI) of 8 g/10 min (210°C, 2.16 kg) and d-isomer content of <0.5% was used. Linseed cake was purchased from a local Polish supplier as an oil production waste. Its chemical composition is given in Table 1. In order to analyze the influence of natural oil content in the filler on the crystallization of the PLA-based composites, LC was subjected to partial defatting in acetone, according to the procedure described in our study [38]. As a result, 5 grades of linseed cake with various oil content were obtained. The oil content established by Soxhlet extraction in petroleum ether (total extraction time of 150 min) using a Büchi Universal Extraction System B-811 was equal to 0.9%, 4.6%, 17.7%, 30.4% and 39.8%, respectively. The linseed cake particles were also screened using a Fritsch Analysette Pro 3 sieve shaker using a 630 µm mesh.

Sample preparation

The composite samples were prepared by mixing in molten state method. First, PLA pellets and 10 wt% of chosen linseed cake powder were preliminarily mixed and dried at 70°C overnight in a Memmert ULE500 cabinet drier. This step was necessary to minimize the moisture content in the hydrophilic natural filler, which could cause a hydrolytic degradation of polylactide during processing [41]. Then, the polymer and the filler were mixed using a ZAMAK EH-16.2 D co-rotating twin screw extruder at maximum processing temperature of 190°C (set at the die) and screws speed of 100 rpm. The extrudates were cooled in the forced

Table 1 Chemical composition of linseed cake containing 30.4 wt% of oil

Component	Amount as a wt% of dry mass
Oil	30.40
Cellulose	11.53
Lignin	7.33
Hemicellulose	6.23
Mineral matter	4.53
Proteins, saccharides, and other components	39.98

air flow, pelletized, and dried as before. The samples were prepared using the injection molding method using a Battenfeld PLUS-35 machine with the following parameters: $T_{injection} = 210^{\circ}\text{C}$, $T_{mold} = 50^{\circ}\text{C}$, $p_{injection} = 72\text{ MPa}$, $v_{injection} = 75\text{ mm/min}$. The unfilled PLA was processed in the same way as the composites.

The samples were named according to the used linseed cake grade, that is LC0.9, LC4.6, LC17.7, LC30.4 and LC39.8. The unfilled sample was marked as PLA.

Experimental

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Non-isothermal crystallization

The DSC crystallization studies of the PLA and its composites was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) technique using a Netzsch DSC 204 F1 apparatus. Samples of $5 \pm 0.2\text{ mg}$ were placed in aluminum crucibles with pierced lids and examined in a Nitrogen atmosphere. During non-isothermal crystallization investigations, the specimens were firstly heated at a rate of 30°C/min from 20°C to 210°C and held at this temperature for 5 min in order to ensure, that the material was completely molten and its thermal history was erased. Then, it was cooled back to 20°C at a rate of $2.5, 5, 7.5^{\circ}$ and 10 C/min . After stabilizing the sample at 20°C for 5 min, it was heated once again to 210°C at a rate of 10°C . The crystallinity degree X_{cr} was calculated based on the melting and cold crystallization enthalpy obtained from the second heating cycle according to the formula (1):

$$X_{cr} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{(1 - \varphi)\Delta H_{100\%PLA}} \cdot 100\% \quad (1)$$

where: ΔH_m —melting enthalpy of the sample, ΔH_{cc} —cold crystallization enthalpy of the sample, $\Delta H_{100\%PLA}$ —melting enthalpy of a 100% crystalline PLA, $\Delta H_{100\%PLA} = 93\text{ J/g}$ [42], φ —filler content, $\varphi = 0.1$ for the composite samples with 10 wt% of the filler and $\varphi = 0$ for the pure PLA.

Based on the obtained data, the values of crystallization rate k_j and the exponent n_j were calculated using a method proposed by Jeziorny [43]. According to Avrami, crystallization of polymers proceeds according to the relationship (2)

$$1 - X(t) = \exp[-kt^n] \quad (2)$$

where: $X(t)$ —the relative crystallinity (the degree of conversion), t —time, k —rate constant, n —Avrami exponent.

To determine the k and n , formula (2) can be written in the following form (3) [44]:

$$\log[-\ln(1 - X(t))] = n \log t + \log k \quad (3)$$

The values of the relative crystallinity $X(t)$ obtained at a time t during the DSC experiment can be plotted as $\log[-\ln(1 - X(t))]$ vs. $\log(t)$. The calculations were performed for the conversion degree in the range of 3%—20%, to exclude the secondary crystallization phenomena which may take place afterwards [44, 45]. When a straight line can be fitted to the plot, the value of Avrami exponent can be read from its slope and $\log k$ is the intercept.

Taking into consideration that the Avrami equation is true for the reactions taking place in at a constant temperature, Jeziorny proposed the corrected form of the crystallization rate k_j [43], as shown in formula (4):

$$\log k_j = \frac{\log k}{\beta} \quad (4)$$

where $\beta = dT/dt$ —cooling rate.

Taken into consideration that crystallization of polymers is a complex process composed of many simultaneous phenomena, such as crystallite nucleation and growth, other models were also used, to fully understand the crystallization of PLA.

According to Ozawa, non-isothermal crystallization can be divided into infinitesimal isothermal steps and hence described as in formula (5) [46]:

$$X(T) = 1 - \exp(-K(T)/\beta^m) \quad (5)$$

where: $X(T)$ —cooling function of non-isothermal crystallization, m —Ozawa exponent. The value of m can be obtained from plots of $\ln[-\ln(1 - X(T))]$ vs $\ln(\beta)$ as the slope of the curve according to the formula (6)

$$\ln[-\ln(1 - X(T))] = \ln K(T) - m \ln \beta \quad (6)$$

Another method was developed by Liu et al. [44, 47]. For a given conversion degree obtained with the cooling rate of β and temperature T the following Eqs. (7–9) are true:

$$\ln \beta = \ln F(T) - \alpha \ln t \quad (7)$$

$$F(T) = [K(T)/k]^{1/m} \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{n}{m} \quad (9)$$

where $F(T)$ is the cooling rate needed at a unit crystallization time when the measured system amounts to the certain degree of crystallinity and α is the ratio of the Avrami exponent to the Ozawa exponent for the chosen conversion degree.

Isothermal crystallization

Crystallization of PLA and PLA-based composites was also studied in isothermal conditions using differential scanning calorimetry. The DSC measurement were conducted in the following way: samples were prepared as in the case of non-isothermal tests. They were heated from 20°C to 210°C at a rate of 30°C/min and held in this temperature for 5 min to erase the thermal history of the material. Then, they were cooled at a rate of 30°C/min to the chosen crystallization temperature and held for 1 hour. Finally, the samples were heated once again to 210°C at a rate of 10°C/min to evaluate the melting behavior.

The crystallization kinetics was evaluated according to Avrami method, using formulas (2) and (3). The values of k and n were determined by plotting $\log[-\ln(1-X(t))]$ as a function of $\log(t)$ and fitting a linear function. The experimental points in the conversion degree of 3% to 50% were used in order to exclude the secondary crystallization phenomenon, which is not described by the Avrami formula [45]. The Avrami exponent was found as the slope of the line and $\log k$ is the intercept.

Crystallization of PLA and PLA-based composites was supplemented by isothermal crystallization studies conducted by polarized light optical microscopy (POM). Application of POM allows to observe the crystallites of the samples subjected to crystallization at different temperature values (100–140°C). First, 10 μm thick slices were cut out of the injection molded samples using a Leica RM2265 microtome. The samples were placed on glass slides on a Linkam TMHS 600 hot plate. The heating/cooling program was the same as in the case of DSC measurements, but after crystallization the samples were cooled to room

temperature at a rate of 30°C/min. The crystalline structures were observed using a Nikon Eclipse E400 microscope with a magnification of 80x, equipped with an Opta Tech digital camera. To evaluate both the spherulitic structure and filler dispersion in the samples with different LC grades, the isothermal crystallization at 130°C was performed. Based on the preliminary studies it was decided, that this temperature results in structure with relatively big crystallites, which are easy to observe.

Results and discussion

Non-isothermal crystallization

The DSC curves obtained with the heating/cooling rate of 10°C/min are presented in Fig. 1. The values of crystallinity degree calculate according to formula (1) based on the second heating cycle are presented in the graph. For the pure PLA sample, typical thermograms were obtained. The inflection visible at the heating curve around 63°C can be attributed to relaxation of the PLA amorphous domains (glass transition). Then, the exothermic peak around 95°C indicates presence of so-called cold crystallization, that is crystallization of a material during heating. This behavior is typical for the aliphatic polyesters such as PLA, which due to the build of the macromolecules does not crystallize easily [15, 48, 49]. It means that the cooling rate of 10°C/min are high enough to quench the molten polymer [50]. Melting of PLA takes place around 160–180°C, as indicated by an endothermic peak. A small exothermic peak visible on the heating curve just before melting can be attributed to additional crystallization [51]. Another explanation is

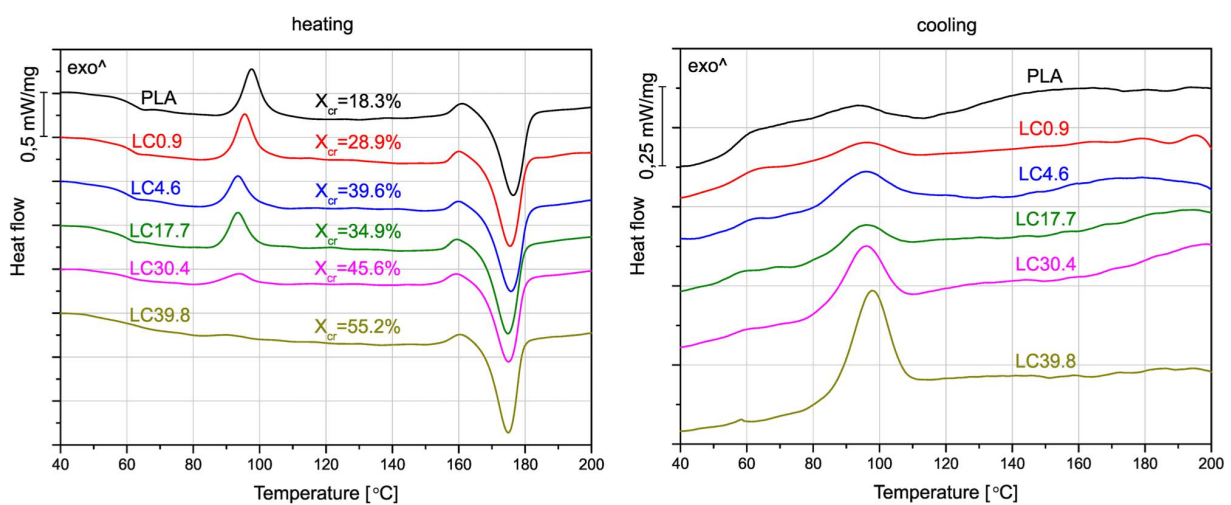


Fig. 1 DSC curves obtained during heating (left) and cooling (right) of the samples with a rate of 10°C/min

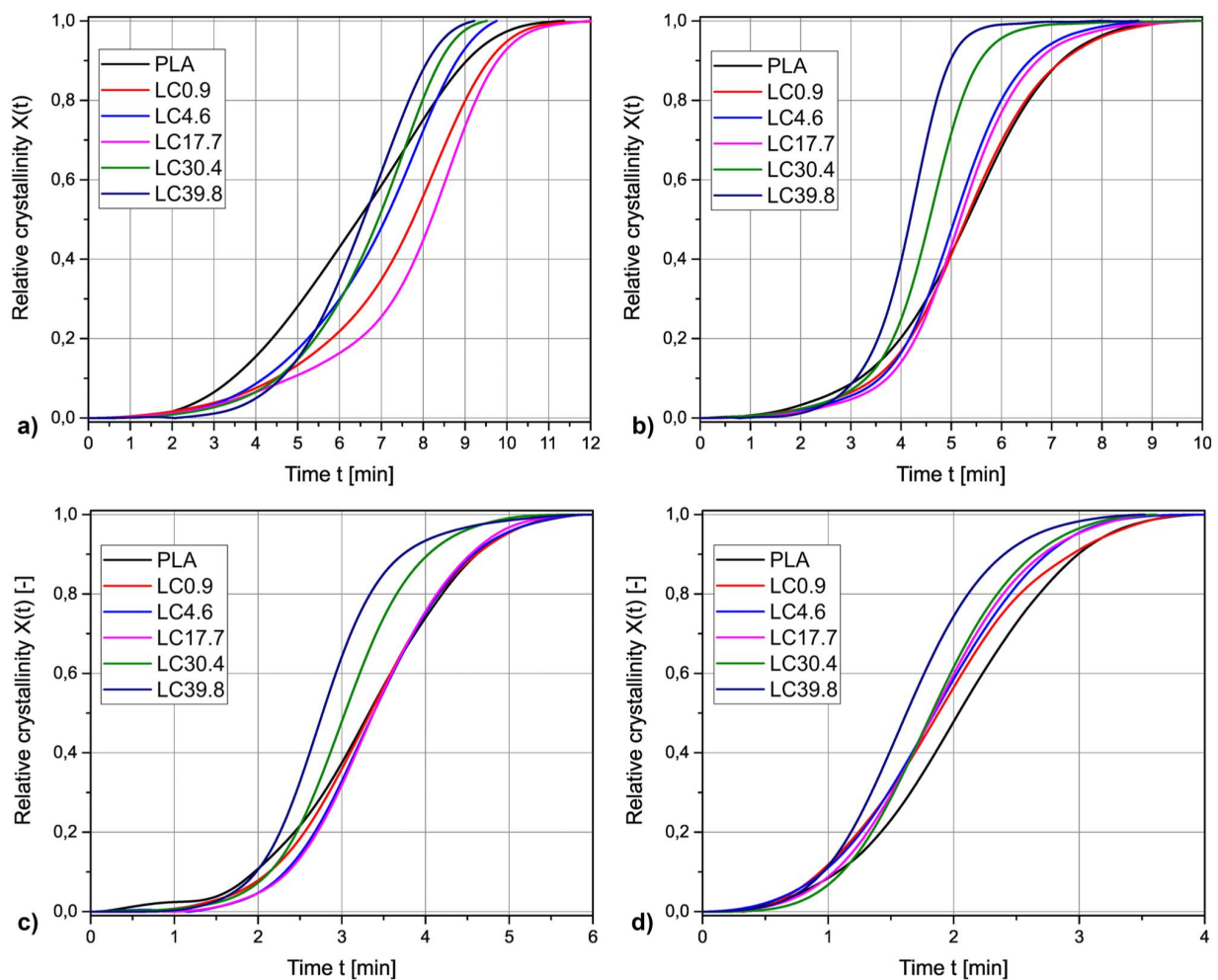


Fig. 2 Relative crystallinity $X(t)$ in function of crystallization time t obtained for PLA and its composites during cooling at a rate of: a) 2.5°C/min, b) 5°C/min, c) 7.5°C/min and d) 10°C/min

disorder-to-order (α' to α) phase transition, as it was in the case of PLLA by Zhang et al. [52]. When analyzing the cooling curve of pure PLA, only a broad and not distinctive crystallization peak around 95°C can be seen. This result confirms that the crystallization rate of PLA is too slow to obtain semicrystalline structure during cooling at a rate of 10°C/min.

Addition of linseed cake with different oil content changes the melting and crystallization behavior of PLA, even though the temperatures of cold crystallization, melting and melt crystallization (T_{cc} , T_m and T_c , respectively) change insignificantly. However, it can be observed that the cold crystallization peak decreases along with increasing oil content in the filler, whereas the melt crystallization exotherm grows. In the case of the composite containing the highest amount of oil, that is LC39.8, the cold crystallization does not exist. These changes are also reflected by the values

of the degree of crystallinity, which increases from 18.3% for PLA to 55.2% for the composite sample with the highest oil content. It can be presumed, that the crystallization rate is high enough, so the polymeric composite is not quenched during cooling with 10°C/min rate. This phenomenon can also be explained by changes of the nucleation of crystallites. Based on the obtained data it can be hypothesized that in the case of the oil-rich composites a higher number of active nucleation centers can be formed during cooling and then, during the subsequent heating it is rather growth of spherulites that takes place instead of its nucleation. This change of the phenomena taking place in the polymer results in a different shape of melt and cold crystallization peaks. This result suggests that presence of linseed oil modifies the crystallization behavior of PLA and it is consistent with our previous studies [53], but an in-depth analysis of the kinetics of this process is needed.

Table 2 The Avrami exponent and crystallization rate values modified according to the Jeziorny's method for the studied samples

Sample	Cooling rate [°C/min]	n_j	k_j [min ^{-n_j}]	R ²
PLA	2.5	3.23	0.082	0.9996
	5	2.72	0.343	0.9952
	7.5	3.65	0.533	0.9987
	10	2.48	0.786	0.9993
LC0.9	2.5	2.60	0.086	0.9980
	5	3.13	0.295	0.9909
	7.5	3.84	0.504	0.9984
	10	2.86	0.812	0.9990
LC4.6	2.5	3.30	0.061	1.0000
	5	3.49	0.265	0.9842
	7.5	5.21	0.413	0.9999
	10	2.57	0.808	0.9991
LC17.7	2.5	2.45	0.087	0.9996
	5	3.75	0.240	0.9806
	7.5	4.96	0.422	0.9984
	10	3.15	0.788	0.9997
LC30.4	2.5	3.62	0.046	0.9969
	5	3.64	0.270	0.9869
	7.5	4.82	0.456	0.9981
	10	3.88	0.766	0.9999
LC39.8	2.5	5.22	0.016	0.9999
	5	5.23	0.196	0.9990
	7.5	5.21	0.462	0.9990
	10	3.47	0.811	0.9997

The plots of relative crystallinity $X(t)$ vs time obtained during cooling with different rates for all the studied materials are presented in Fig. 2. All the samples present an S-shaped curve, which is typical for crystallization of polymers [26]. In the case of both the pure PLA and its composites, the increase of cooling rate results in the shorter time needed to complete the crystallization, but the degree of the changes depends on the linseed cake grade. During the experiment conducted with the lowest cooling rate, pure PLA sample presents a visibly different curve shape in comparison with the composites. In its case the crystallization begins earlier but due to less steep slope of the curve, the samples LC30.4 and LC39.8 achieve the 100% of relative crystallinity at a shorter time. The increase of heating rate results in a more similar run of the conversion degree curves for the pure polymer and its composites. During the test performed with heating rates of 5–10°C/min, the samples with the highest oil content complete the process at the shortest time. The composites containing up to 17.7 wt% of linseed oil crystallize slower and its crystallization time is comparable to the one of the pure PLA. Even though the LC30.4 and LC39.8 complete crystallization at a shortest time, no

clear relationship of the linseed oil content and the run of conversion degree curves was found.

As it can be seen, the influence of oil content in the filler and the crystallization of PLA-based composites is complex. Therefore, the crystallization rate k was calculated using the method proposed by Jeziorny. The values of the Avrami exponent and crystallization rate calculated according to the Jeziorny's method are collected in Table 2.

As it is indicated by $R^2 > 0.98$, the experimental points are well fitted to the model. The n_j values indicate the nucleation and crystallite growth mechanism during the non-isothermal crystallization. For the pure PLA, the exponent values obtained for different cooling rates are in the range of 2.48–3.65. The n_j values around 2.61–3.23 are commonly obtained for this polymer [20, 26, 54] and they indicate spherulitic growth from the crystallization seeds initiated at the beginning of the process and plate-like growth from the nuclei initiated in further stages of the process [44]. The lowest value denoted for the highest heating rate may indicate two-dimensional growth of nuclei [44]. It can be concluded that fast cooling of PLA changes the mechanism of crystallization. In the case of the crystallization rate k_j of the neat polymer a visible relationship of this parameter and cooling rate can be observed. The fastest the cooling, the higher crystallization rate, which is also a typical behavior [54].

The Avrami exponent for the composite samples is the range of 2.45 – 5.52, but its values change with both the cooling rate and the linseed oil content. The lowest n_j values were obtained for β of 2.5°C/min and they increased with the cooling rate up to 7.5°C/min. Afterwards, a decrease of the Avrami exponent was observed for all the samples. It can be stated that the nucleation and growth of the crystallites is influenced by the cooling rate and consequently, supercooling. When β is either too low or too high, the spherulites cannot fully develop [26]. For the majority of the studied composites, the highest n_j values around 5 were obtained with 7.5°C/min cooling rate, indicating three dimensional solid-sheaf growth with athermal nucleation [55]. Interestingly, the Avrami exponents of the LC-filled samples containing lower amounts of the oil change in the function of heating rate to a greater extent than the oil-rich ones. For example, in the case of the LC17.7 composite, the n_j values increase from 2.45 to 4.96 and for the LC30.4 one – from 3.62 to 4.82. Therefore, it may be concluded that addition of the oil-rich waste filler makes the crystallization behavior of PLA more uniform and less dependent on the cooling conditions. What is more, the Avrami exponent values of specimen with the highest linseed oil content are notably high (up to 5.52) even for the lowest cooling rate. Addition of linseed cake to PLA changes the nucleation behavior from two-dimensional to three dimensional, but the most notable results can be achieved for the samples with the highest oil

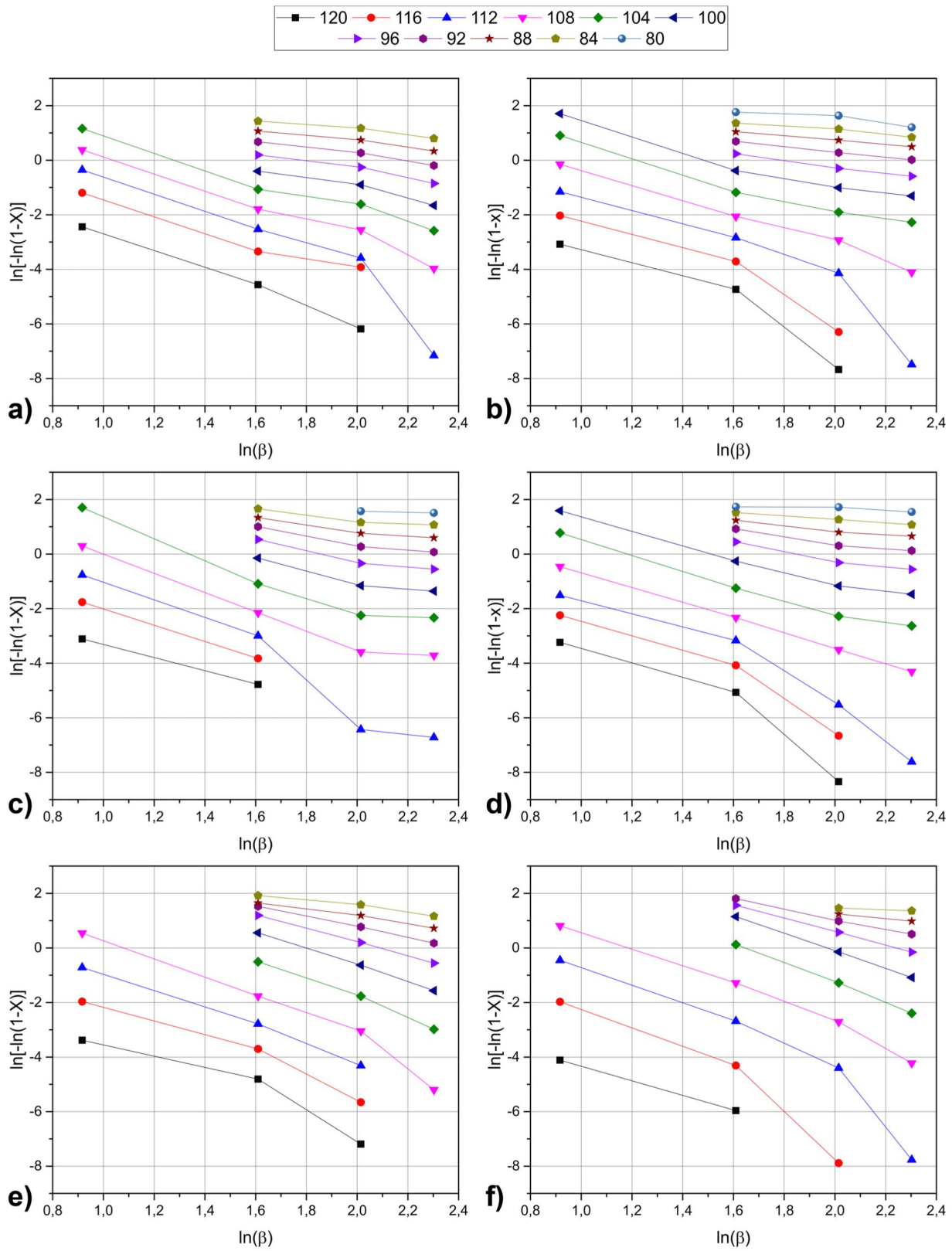


Fig. 3 Ozawa plots for a) PLA, b) LC0.9, c) LC4.6, d) LC17.7, e) LC30.4 and f) LC39.8 samples. Separate curves were drawn for each temperature

Table 3 The values of α and $F(T)$ parameters for different conversion degrees

Sample	Conversion degree	α	$F(T)$	R^2
PLA	0.2	0.67	12.95	0.9849
	0.4	0.71	15.82	0.9870
	0.6	0.74	18.53	0.9892
	0.8	0.78	21.99	0.9900
LC0.9	0.2	0.56	11.69	0.9584
	0.4	0.64	14.42	0.9712
	0.6	0.69	16.94	0.9766
	0.8	0.73	20.23	0.9832
LC4.6	0.2	0.56	11.83	0.9403
	0.4	0.64	14.35	0.9541
	0.6	0.70	16.98	0.9574
	0.8	0.76	20.39	0.9599
LC17.7	0.2	0.57	12.10	0.9495
	0.4	0.63	14.34	0.9589
	0.6	0.68	16.58	0.9619
	0.8	0.72	19.43	0.9634
LC30.4	0.2	0.65	12.55	0.9661
	0.4	0.72	14.93	0.9730
	0.6	0.78	17.56	0.9751
	0.8	0.86	21.49	0.9737
LC39.8	0.2	0.62	11.48	0.9595
	0.4	0.69	13.57	0.9687
	0.6	0.76	15.91	0.9722
	0.8	0.85	19.54	0.9682

content. The relative independence on the heating rate and Avrami exponent values presented by the LC39.8 sample suggests that presence of linseed oil facilitates the growth of polylactide crystallites. Similar results were obtained in the case of PLA plasticized with PEG, where the plasticizer promoted the crystal growth [56]. Therefore, it may be concluded that the linseed oil act as a plasticizer in PLA matrix.

Similarly to the pure PLA, the crystallization rate of the composites increases with the cooling rate. The highest crystallization rate of 0.812 was obtained for the LC0.9 sample cooled at a rate of 10°C/min, but no direct relationship of k_f and oil content in the linseed cake was found. The crystallization rate values calculated for the different samples cooled with the same heating rate are comparable and the changes can be explained by random factors, such as the signal processing by the measuring system and its resolution, as well as the shape and size of samples. This result can be counterintuitive, as the oil-rich samples were shown to complete the crystallization earlier than their counterparts (see Fig. 2). Apparently, the observed changes in non-isothermal crystallization time result from

the changes of nucleation and crystallite growth behavior rather than the increase of crystallization rate. When the crystallites growth in 3 dimensions, a shorter time is needed to complete this process in comparison to the 2-D layer-by-layer growth, even when the k_f values are comparable. It can be also assumed that due to differences in growth of the nuclei, the influence of oil content on crystallization rate is more pronounced in the further stages of the process, as the analysis was performed for the conversion degree in the range of 3–20%.

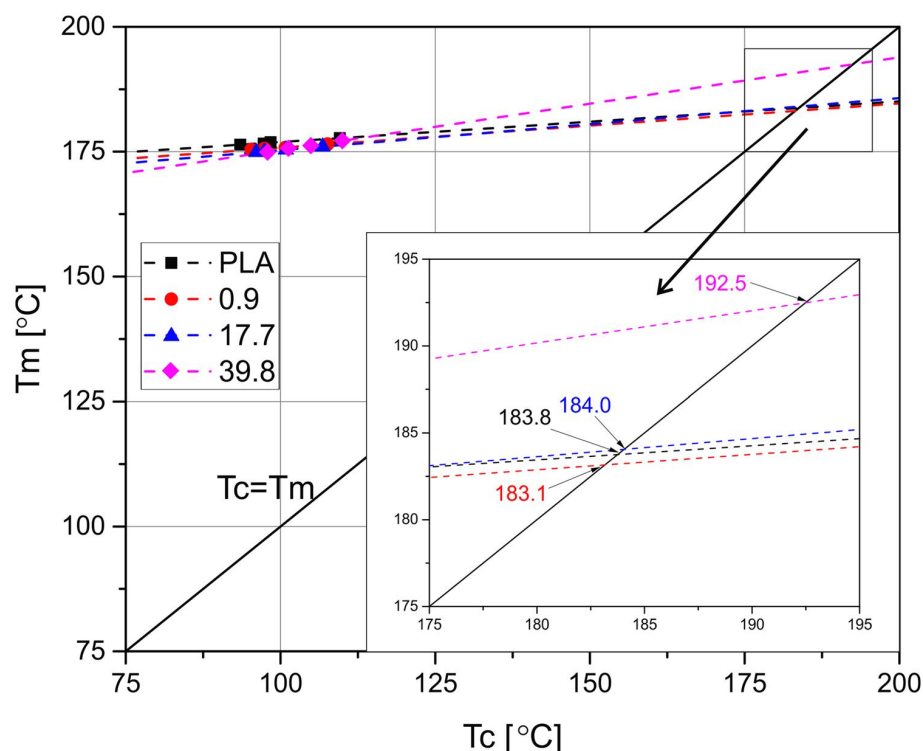
The $\ln[-\ln(1-X(t))]$ vs. $\ln\beta$ plots shown in Fig. 3 were prepared in order to evaluate the non-isothermal crystallization of the PLA-based samples according to the method proposed by Ozawa [46]. The crystallization rate $k(T)$ as well as the exponent m describing the crystallites' growth should be obtained from the intercept and slope of the lines fitted to the experimental points. However, as it can be observed in Fig. 3, the experimental points do not fit to the Ozawa's model. The changes in the lines' slopes indicates that the value of m is not constant during the process and secondary crystallization takes place [44]. The changes of crystallization rate in temperature could also explain the incoherence of the crystallization time and k_f comparison. Similar results were obtained in the case of non-isothermal melt crystallization PLA-based composites modified with carbon black [20] or polylactide filled with egg shells and plasticized with poly(ethylene glycol) [26].

In similar cases the method created by Mo et al. was successfully used [44, 47]. The values of α and $F(T)$ parameters for the pure PLA and the composites obtained for the conversion degrees of 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8 are collected in Table 3. The R^2 values, also presented in Table 3 are mostly above 0.95, which indicates that the studied materials fit the model. Nevertheless, the fitting is not perfect which presumably results from the presence of multiple phases in the materials.

The α parameter is the ratio of Avrami exponent n to the Ozawa exponent m . For the pure PLA it is in the range of 0.67–0.78 and it increases in the function of conversion degree. The α values of the composites follow a similar pattern. For the samples LC0.9, LC4.6 and LC17.7 they are lower than for the pure resin, from 0.56 at 20% relative crystallinity to 0.76 at 80%. A visible increase of α values can be observed in the case of the composites with the highest oil content – the ratio of Avrami and Ozawa exponent is as high as 0.85 at a conversion degree of 80%.

The $F(T)$ is a parameter which indicates the cooling rate which is needed to obtain a chosen degree of crystallinity [26]. It is connected to the polymer's crystallization rate and its higher value signalizes slower crystallization [17]. As it can be seen in Table 3, $F(T)$ generally

Fig. 4 Determination of equilibrium melting temperature for chosen samples



increases with the relative crystallinity, which means that at the higher conversion degree a higher cooling rate should be applied [17]. Pure PLA can be characterized with $F(T)$ in the range of 12.95–21.99 in the crystallinity range of 20–80%, which is rather low for this polymer but not atypical [20]. Even though the lowest $F(T)$ values of 11.48–19.54 are achieved by the LC39.8, no clear correlation of the linseed oil content and this parameter can be seen. Nevertheless, all the composite samples reveal lower $F(T)$ values than pure PLA, which indicates that the process of crystallization is faster for the LC-filled materials. This result is in line with the simple comparison of the crystallization curves presented in Fig. 2.

Based on the experimental data, equilibrium melting temperature values T_m^0 of the chosen samples were obtained from the crossover point of $T_m = T_c$ line and the extrapolation of T_m as a function of T_c [57], as it is shown in Fig. 4. The equilibrium melting temperature of pure PLA is 183.8°C, which is in the range typically obtained for this polymer [20, 23]. The composites with the lower oil content present T_m^0 values almost identical to the one of the neat polymer. Interestingly, the equilibrium melting temperature of the LC39.8 sample is about 10°C higher than for the remaining samples. This behavior can be explained by a more perfect structure of the crystallites in the composite modified by linseed oil [23, 57].

Isothermal crystallization

The microstructures of the isothermally crystallized LC39.8 composite and the pure PLA observed using the optical microscope in the polarized light are presented in Fig. 5. As it can be observed, crystalline structure was obtained for both materials crystallized in all the chosen temperatures. The lowest T_c results in exceptionally fine structure with individual crystallites measuring below 10 μm . The rate of nucleation is higher than the rate of spherulites' growth, therefore the crystallites are densely packed, small and irregular. This behavior can be attributed to the regime III of crystallization, according to Hoffman theory [58]. When crystallization takes place in 100°C or 110°C, no observable difference between the pure PLA and the linseed cake-filled composite can be spotted. The increase of T_c to 120°C causes a notable increase of spherulites, which is especially prominent for the pure PLA. When the crystallization temperature of 130°C is applied, the polylactide crystallites achieve a size of almost 100 μm . Their shape is almost spherical, however, the growth of one crystallite is limited by the others. It can be stated that in 130°C the crystallization regime II by Hoffman [58] takes place. In the case of LC-filled sample, the structure is comparable to the one of pure polymer, but the crystallites are smaller. The major difference between the PLA and LC39.8 can be

Fig. 5 Microstructures of PLA and LC39.8 samples crystallized isothermally in different temperatures

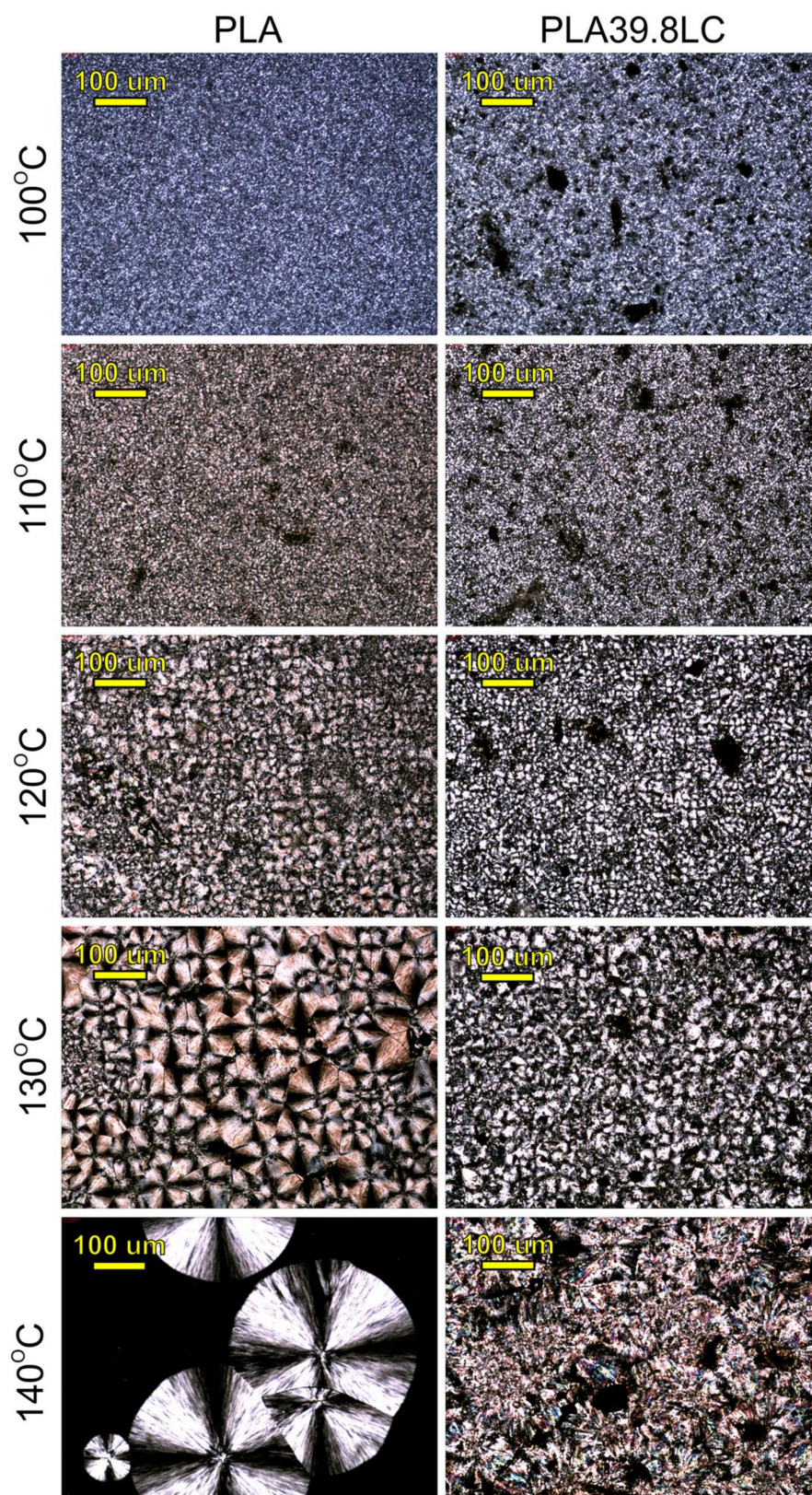
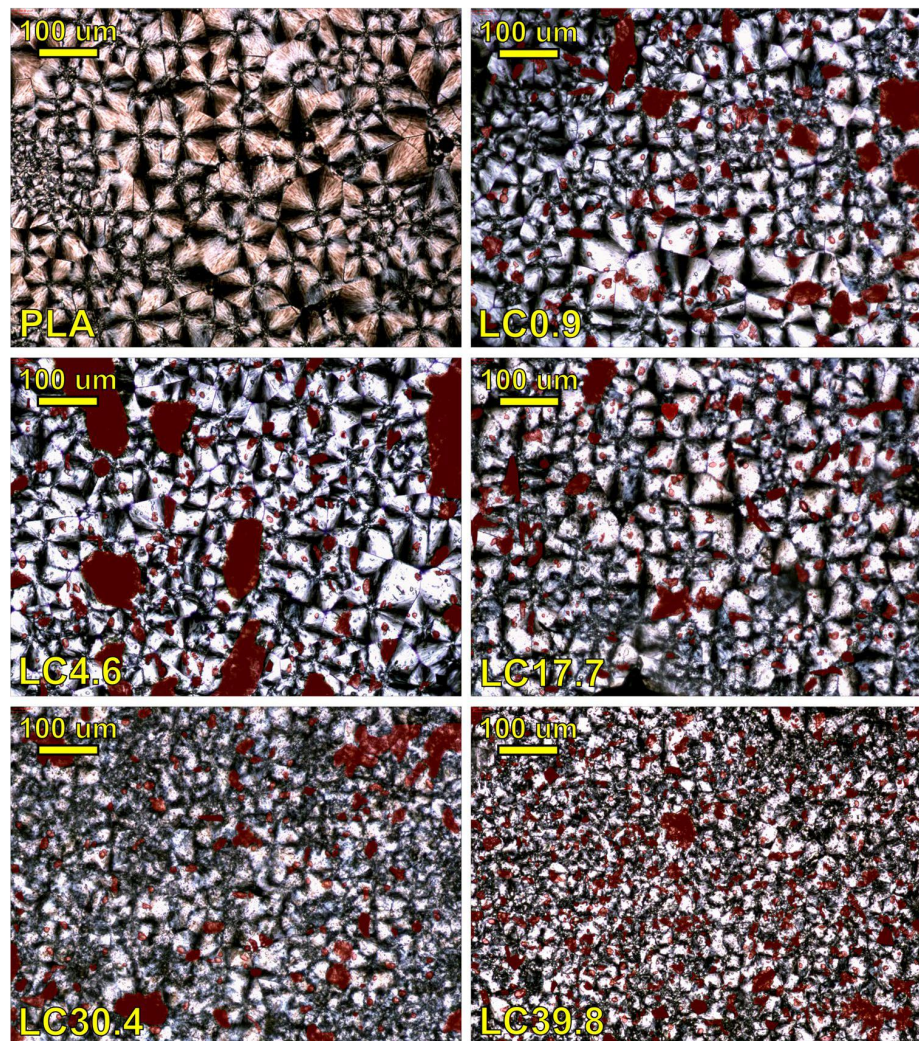


Fig. 6 Microstructures of PLA and different LC-filled composites crystallized isothermally at 130°C. Filler particles are colored in red



noticed for the samples crystallized in 140°C. In the case of pure polyester, individual spherulites with the diameter about 100–400 μm can be seen, but most of the sample stays amorphous. Apparently, the supercooling is too low to cause the crystallization of the whole volume of the polymer. The rate of nucleation is visibly lower than the rate of the crystallite growth, which can be ascribed to the crystallization regime I by Hoffman [58]. The composite sample shows a completely different behavior. The whole observable sample is in a crystalline form, the only dark spots are the lignocellulosic filler particles. Large crystallites differ in shape and optical properties from the spherulites observed for pure PLA sample. The differences in the microstructure's appearance can result from lamellar twisting during crystallization [59] due to unbalanced stress on the lamellar growth front [60]. It can be presumed that the linseed oil can be absorbed on crystal boundaries and therefore increase the

surface stress at lamellas, similarly to the non-crystallizing components of polymeric blends which show this behavior [59]. Interestingly, the lignocellulosic particles do not act as centers of crystallites' growth. As addition of LC did not significantly change the melting point of the polymer, the supercooling for the LC39.8 particle was roughly the same as for the pure polymer, yet it did allow the crystallization. Therefore, it can be concluded, that presence of linseed cake increases the crystallite growth rate in PLA. It also needs to be noticed that LC particles are not the crystallization seeds, so linseed cake is not a nucleating agent for PLA, even though it influences its crystallization.

To further analyze the influence of the filler and its dispersion on the crystalline structure of the composites, isothermally crystallized composite samples with different LC grades are shown in Fig. 6. First, the filler particles (marked in red) are dispersed in the whole volume

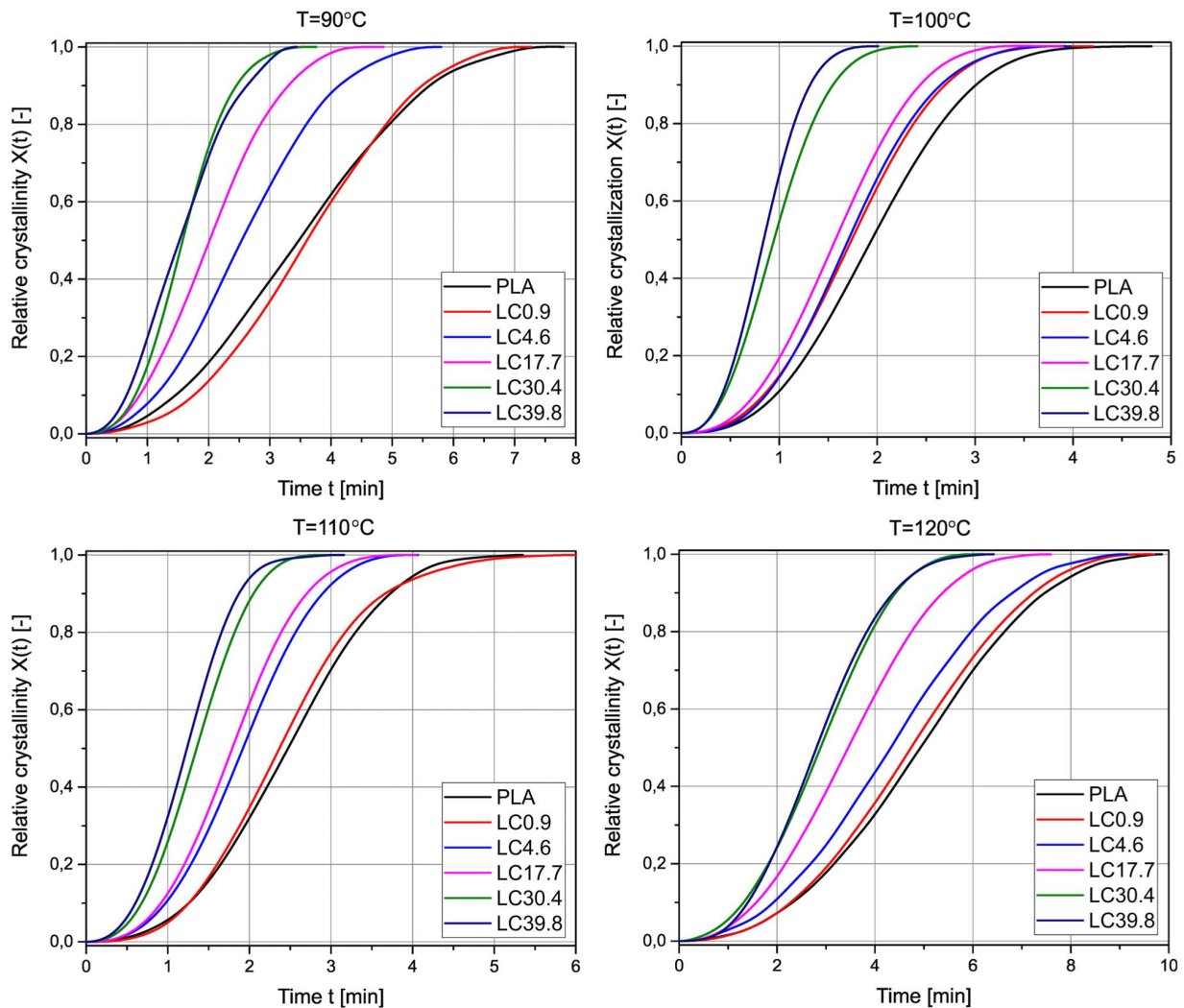


Fig. 7 Relative crystallinity $X(t)$ in function of crystallization time t obtained for PLA and its composites during isothermal crystallization at temperature of 90, 110, 110 or 120°C

of the composite, but their size differs among the studied samples. The composites such as LC0.9 and LC 4.6, containing the lowest oil content, can be characterized with the largest particle size and distribution. Presumably, the defatted LC particles, containing more lignin and holo-cellulose are more resistant to shearing forces during the melt mixing of the composite using the twin-screw extruder and injection molding of the samples, whereas the oil-rich linseed cake is softer and easier to pulverize. It needs to be noticed that the used filler particles, especially in the case of the higher oil content, do not create aggregates, which confirms its good compatibility with PLA.

Spherulites are present in microstructures of all the studied materials. The size of the crystallites in the LC0.9 and LC4.6 composites is similar to the one present in the unfilled PLA. The higher the oil content, the smaller spherulites can be observed, which indicates that the oil is the main factor influencing the crystallization of PLA. Moreover, the fact that both the particle and spherulite size decrease for the oil-rich samples, it can be presumed that the finer particles have larger contact area with the polymeric matrix, so their interaction are more intense and the influence on the crystallization is more notable. However, the placement of the crystallites is not connected to the particles – they do not serve as centers of crystallization. It can be concluded that

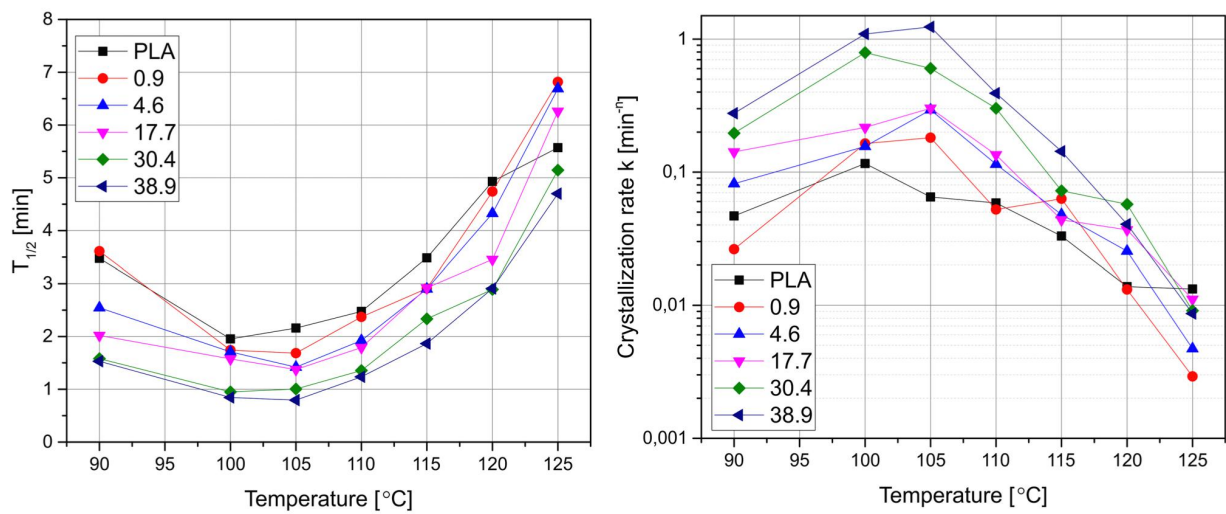


Fig. 8 Crystallization half time (left) and crystallization half time (right) as functions of temperature for the pure PLA and its composites

oil present in the linseed cake influences both the filler distribution and spherulitic structure of PLA-based composites, but the LC particles do not serve as seeds of crystallization.

The run of crystallization curves obtained during the isothermal experiment are shown in Fig. 7 and the plots of crystallization rate k and crystallization half time $t_{1/2}$ (i.e. the time needed to obtain 50% relative crystallinity) in function of temperature are presented in Fig. 8. It can be observed that the $t_{1/2}$ values determined for all the studied materials present a similar relationship with the temperature – the minimum of crystallization half time (the optimum crystallization temperature T_{opt}) takes place about 100–105°C. There is a notable difference of $t_{1/2}$ values between the PLA and its composites in the whole temperature range. The neat polymer has the

crystallization half time of 2.16–5.57 min. The samples LC0.9, LC4.6 and LC17.7 present similar but smaller $t_{1/2}$ values. The only exception is the result obtained during isothermal crystallization at 125°C, when the pure PLA achieved 50% relative crystallinity sooner than the composites with 0.9–17.7% oil in the filler. The composites with the highest oil content have the shortest crystallization half time – for LC39.8 it is in the range of 0.80–4.70 min. The values of crystallization rate obtained during isothermal crystallization are presented in Fig. 8 as a function of temperature. Logarithmic y-axis was chosen to better present the differences between the k value obtained for the studies samples, as the differences between them are several orders of magnitude high. The isothermal crystallization rate is notably influenced by

Table 4 The Avrami exponent n values for the studied samples crystallized at different temperatures

Sample	Result	Crystallization temperature [°C]						
		90	100	105	110	115	120	125
PLA	n	2.16	2.69	3.08	2.71	2.42	2.43	2.27
	R^2	0.999	1	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998
LC0.9	n	2.52	2.56	2.53	3.03	2.20	2.54	2.81
	R^2	0.998	0.999	0.999	0.999	0.998	0.999	0.994
LC4.6	n	2.44	2.79	2.64	2.73	2.50	2.22	2.62
	R^2	0.998	1	0.999	0.999	0.999	0.998	0.999
LC17.7	n	2.24	2.54	2.58	2.78	2.53	2.35	2.24
	R^2	1	1	0.999	0.999	0.998	0.999	0.999
LC30.4	n	2.73	2.45	2.68	2.87	2.64	2.30	2.64
	R^2	0.999	1	1	0.999	0.999	0.999	0.999
LC39.8	n	2.31	2.55	2.57	2.57	2.48	2.77	2.83
	R^2	0.999	1	0.999	0.999	0.999	0.999	1

Table 5 Comparison of the kinetic parameters of melt crystallization of PLA-based materials determined in the present study and described in the literature

Conditions		Material	n	k	Ref	
Non-isothermal melt crystallization	Cooling rate of 5 °C/min	PLA	2.72	0.323	Present study	
		LC39.8	5.23	0.196		
		PLA	4.77	0.384	[19]	
		PLA + 2.5 wt%SiO ₂	6.15	0.427		
		PLA + 2.5 wt%MMT	4.52	0.302		
		PLA + 2.5 wt%MWCNT	2.63/7.69	0.220/0.287		
		PLA	-	-	[54]	
		PLA + 1%PTMC	2.29	0.980		
		PLA + 1%PPETC	2.15	1.050		
		PLA	2.8	0.020	[17]	
		PLA + 15wt% TPP	2.9	0.006		
		PLA	3.94	0.578	[25]	
		PLA + 7% jojoba oil	3.08	0.679		
		Isothermal melt crystallization	$T_c = 100$ °C	PLA	2.69	0.116
LC39.8	2.55			1.092		
PLA	3.30			$2.19 \cdot 10^{-4}$	[21]	
PLA + 0.2 wt%CNT	3.00			0.017		
PLA	3.06			$8.709 \cdot 10^{-14}$	[16]	
PLA + 5wt% talc	2.31			0.025		
PLA	2.23			0.005	[51]	
PLA + 10wt% starch	2.36			0.083		
PLA + 1wt% talc	1.69			2.800		
$T_c = 104$ °C	PLA			2.50	0.003	[61]
	PLA + 1wt% Graphene nanosheets			2.52	0.008	
$T_c = 114$ °C	PLA			2.26	$2.69 \cdot 10^{-4}$	[23]
	PLA + 10wt% Triphenyl Phosphate			2.24	0.002	
$T_c = 120$ °C	PLA			2.60	$1.25 \cdot 10^{-5}$	[26]
	PLA + 20wt% PEG		2.30	0.001		
	PLA + 20wt% eggshells		2.60	0.031		
	PLA + 20wt%PEG + 20%eggshells		2.20	0.251		
$T_c = 140$ °C	PLA		2.40	$7.94 \cdot 10^{-11}$	[15]	
	PLA + 1%Lak		2.80	0.127		

both the temperature and the sample's composition. The highest k values were denoted in the case of crystallization temperature around T_{opt} , for all the composites. As it reveals from Fig. 8, the linseed cake-modified samples with the highest oil content present the highest crystallization rate. For the LC39.8 specimen the maximum values exceed 1 min^{-n} . The difference between pure PLA and its composites is especially visible for crystallization temperatures below T_{opt} , where the crystal growth determines the overall crystallization rate [24] due to the increased mobility of polylactide macromolecules in the presence of the natural oil, especially in the lower range of the temperatures, i.e. around T_{opt} and below.

The values of the Avrami exponent n obtained during isothermal crystallization of PLA and its composites are collected in Table 4. For pure PLA, the n values are in the range of 2.16–3.08 and the highest value was recorded for crystallization at T_{opt} . The composite samples have the Avrami exponent values in a similar range as the pure PLA. No clear relationship of the n value and the temperature or linseed cake type was seen. As the n values around 2 indicate two dimensional crystallite growth on a lamellar structure and the Avrami exponent close to 4 suggest three dimensional heterogeneous crystal growth from an instantaneous nucleation [16, 21], it can be concluded that a mixed nucleation and crystallite growth takes place in the case of PLA and its composites.

Conclusion

In influence of linseed oil grades with different oil content on crystallization of PLA was studied. A comparison of the crystallization parameters determined in the present study and described in the literature is presented in Table 5. A clear influence of oil content in the filler on non-isothermal as well as isothermal crystallization was observed, but the exact behavior depended on the measurement conditions. It was observed that crystallization of oil-rich composites is faster in both isothermal and non-isothermal conditions, but the mechanism of the changes is different. When the process is conducted at constant temperature (constant supercooling), the addition of oil-rich linseed cake notably increases the crystallization rate of PLA, but the mechanism of nucleation and growth of crystallites does not change in comparison with pure polymer. The difference between the linseed cake-filled and neat polylactide is especially prominent in the lower range of temperatures, when the crystallization rate is mostly dependent on the crystallites growth. In non-isothermal conditions the crystallization rate of the composite samples and the unmodified polylactide is comparable but the nucleation of crystallites is faster and their growth changes from two- to three dimensional. Based on the obtained data it can be concluded that LC particles do not act as nucleation seeds by themselves, but natural oil promotes the movement of macromolecules, which results in easier self-nucleation and subsequent growth of crystallites.

In the industrial practice non-isothermal crystallization usually takes place, e.g. during cooling injection molded polymer in the mold. It can be predicted that addition of LC to PLA can result creation of more perfect crystalline structure in a shorter time, and consequently – a faster production of good quality parts.

Acknowledgements Presented work has been financed by the Ministry of Science & Higher Education in Poland in 2020 year under Project No 0513/SBAD/4608.

Compliance with ethical standard

Conflict of interests The authors declare no conflict of interests.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

1. Castro-Aguirre E, Iñiguez-Franco F, Samsudin H et al (2016) Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv Drug Deliv Rev* 107:333–366. <https://doi.org/10.1016/j.ADDR.2016.03.010>
2. Auras R, Harte B, Selke S (2004) An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol Biosci* 4:835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
3. Jin FL, Hu RR, Park SJ (2019) Improvement of thermal behaviors of biodegradable poly(lactic acid) polymer: A review. *Compos B Eng* 164:287–296. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.078>
4. McKeown P, Jones MD (2020) The Chemical Recycling of PLA: A Review. *Sustainable Chemistry* 1:1–22. <https://doi.org/10.3390/suschem1010001>
5. Moraczewski K, Malinowski R, Sikorska W et al (2019) Composting of Polylactide Containing Natural Anti-Aging Compounds of Plant Origin. *Polymers* 11:1582. <https://doi.org/10.3390/polym11101582>
6. Fukushima K, Abbate C, Tabuani D et al (2009) Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. *Polym Degrad Stab* 94:1646–1655. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2009.07.001>
7. Sikorska W, Musioł M, Rydz J, et al (2019) Kompostowanie przemysłowe jako metoda zagospodarowania odpadów z materiałów poliestrowych otrzymanych z surowców odnawialnych. *Polimery* 64:818–827. <https://doi.org/10.14314/polimery.2019.11.11>
8. Hossain KMZ, Parsons AJ, Rudd CD et al (2014) Mechanical, crystallisation and moisture absorption properties of melt drawn polylactic acid fibres. *Eur Polymer J* 53:270–281. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.001>
9. Andrzejewski J, Cheng J, Anstey A et al (2020) Development of Toughened Blends of Poly(lactic acid) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) for 3D Printing Applications: Compatibilization Methods and Material Performance Evaluation. *ACS Sustainable Chem Eng* 8:6576–6589. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04925>
10. Benwood C, Anstey A, Andrzejewski J et al (2018) Improving the Impact Strength and Heat Resistance of 3D Printed Models: Structure, Property, and Processing Correlations during Fused Deposition Modeling (FDM) of Poly(Lactic Acid). *ACS Omega* 3:4400–4411. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00129>
11. Carrasco F, Pagès P, Gámez-Pérez J et al (2010) Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polym Degrad Stab* 95:116–125. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>
12. Nagarajan V, Zhang K, Misra M, Mohanty AK (2015) Overcoming the fundamental challenges in improving the impact strength and crystallinity of PLA biocomposites: Influence of nucleating agent and mold temperature. *ACS Appl Mater Interfaces* 7:11203–11214. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01145>
13. dos Santos Silva ID, Schäfer H, Jaques NG et al (2020) An investigation of PLA/Babassu cold crystallization kinetics. *J Therm Anal Calorim* 141:1389–1397. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09062-2>
14. Liao R, Yang B, Yu W, Zhou C (2007) Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents. *J Appl Polym Sci* 104:310–317. <https://doi.org/10.1002/app.25733>
15. Nagarajan V, Mohanty AK, Misra M (2016) Crystallization behavior and morphology of polylactic acid (PLA) with aromatic sulfonate derivative. *J Appl Polym Sci* 133:43673. <https://doi.org/10.1002/app.43673>

16. Battezzore D, Bocchini S, Frache A (2011) Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites. *Express Polymer Letters* 5:849–858. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.84>
17. Xiao H, Yang L, Ren X et al (2010) Kinetics and crystal structure of poly(lactic acid) crystallized nonisothermally: effect of plasticizer and nucleating agent. *Polym Polym Compos* 31:2057–2068. <https://doi.org/10.1002/pc.21004>
18. Antoniadis G, Paraskevopoulos KM, Vassiliou AA et al (2011) Nonisothermal melt-crystallization kinetics for in situ prepared poly(ethylene terephthalate)/monmorilonite (PET/OMMT). *Thermochim Acta* 521:161–169. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.04.019>
19. Papageorgiou GZ, Achilias DS, Nanaki S et al (2010) PLA nanocomposites: Effect of filler type on non-isothermal crystallization. *Thermochim Acta* 511:129–139. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.08.004>
20. Su Z, Guo W, Liu Y et al (2009) Non-isothermal crystallization kinetics of poly (lactic acid)/modified carbon black composite. *Polym Bull* 62:629–642. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0047-x>
21. Park SH, Lee SG, Kim SH (2013) Isothermal crystallization behavior and mechanical properties of polylactide/carbon nanotube nanocomposites. *Compos A Appl Sci Manuf* 46:11–18. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.10.011>
22. Yang B, Wang D, Chen F et al (2019) Melting and Crystallization Behaviors of Poly(Lactic Acid) Modified with Graphene Acting as a Nucleating Agent. *J Macromol Sci Part B Phys* 58:290–304. <https://doi.org/10.1080/00222348.2018.1564222>
23. Xiao H, Lu W, Yeh J-T (2009) Effect of Plasticizer on the Crystallization Behavior of Poly(lactic acid). *J Appl Polym Sci* 113:112–121. <https://doi.org/10.1002/app.29955>
24. Li H, Huneault MA (2007) Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). *Polymer* 48:6855–6866. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.020>
25. Saad GR, Elsayy MA, Aziz MSA (2017) Nonisothermal crystallization behavior and molecular dynamics of poly(lactic acid) plasticized with jojoba oil. *J Therm Anal Calorim* 128:211–223. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5910-z>
26. Li Y, Han C, Yu Y et al (2018) Crystallization behaviors of poly(lactic acid) composites fabricated using functionalized eggshell powder and poly(ethylene glycol). *Thermochim Acta* 663:67–76. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.03.011>
27. Barczewski M, Mysiukiewicz O, Matykievicz D et al (2020) Development of polylactide composites with improved thermo-mechanical properties by simultaneous use of basalt powder and a nucleating agent. *Polym Compos* 41:2947–2957. <https://doi.org/10.1002/pc.25589>
28. Orue A, Eceiza A, Arbelaz A (2018) Preparation and characterization of poly(lactic acid) plasticized with vegetable oils and reinforced with sisal fibers. *Ind Crops Prod* 112:170–180. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2017.11.011>
29. Chieng BW, Ibrahim NA, Then YY, Loo YY (2014) Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: Mechanical, thermal and morphology properties. *Molecules* 19:16024–16038. <https://doi.org/10.3390/molecules191016024>
30. Xu Y-Q, Qu J-P (2009) Mechanical and rheological properties of epoxidized soybean oil plasticized poly(lactic acid). *J Appl Phys* 112:3185–3191. <https://doi.org/10.1002/app>
31. Ferri JM, Garcia-Garcia D, Sánchez-Nacher L et al (2016) The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. *Carbohydr Polym* 147:60–68. <https://doi.org/10.1016/J.CARPOL.2016.03.082>
32. Battezzore D, Bocchini S, Alongi J, Frache A (2014) Plasticizers, antioxidants and reinforcement fillers from hazelnut skin and cocoa by-products: Extraction and use in PLA and pp. *Polym Degrad Stab* 108:297–306. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.003>
33. Bajpai PK, Singh I, Madaan J (2014) Development and characterization of PLA-based green composites: A review. *J Thermoplast Compos Mater* 27:52–81. <https://doi.org/10.1177/0892705712439571>
34. Rytlewski P, Stepczynska M, Moraczewski K, et al (2018) Mechanical properties and biodegradability of flax fiber-reinforced composite of polylactide and polycaprolactone. *Polymer* 63:603–610. <https://doi.org/10.14314/polimery.2018.9.4>
35. Sałasinska K, Ryszkowska J (2013) Composites of polylactic acid reinforced with plant fillers obtained from farm and food industry. *Przemysl Chemiczny* 92:2027–2031.
36. Barczewski M, Matykievicz D, Krygier A et al (2018) Characterization of poly(lactic acid) biocomposites filled with chestnut shell waste. *J Mater Cycles Waste Manage* 20:914–924. <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0658-5>
37. Zuk M, Richter D, Matuła J, Szopa J (2015) Linseed, the multipurpose plant. *Ind Crops Prod* 75:165–177. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.005>
38. Mysiukiewicz O, Barczewski M, Skórczewska K et al (2019) Accelerated Weathering of Polylactide-Based Composites Filled with Linseed Cake: The Influence of Time and Oil Content within the Filler. *Polymers* 11:1495. <https://doi.org/10.3390/POLYM11091495>
39. Mysiukiewicz O, Barczewski M (2019) Utilization of linseed cake as a postagricultural functional filler for poly(lactic acid) green composites. *J Appl Polym Sci* 136:47152. <https://doi.org/10.1002/app.47152>
40. Barczewski M, Mysiukiewicz O, Szulc J, Kloziński A (2019) Poly(lactic acid) green composites filled with linseed cake as an agricultural waste filler. Influence of oil content within the filler on the rheological behavior. *J Appl Polym Sci* 136:47651. <https://doi.org/10.1002/app.47651>
41. Najafi N, Heuzey MC, Carreau PJ, Wood-Adams PM (2012) Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. *Polym Degrad Stab* 97:554–565. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2012.01.016>
42. Fischer EW, Sterzel HJ, Wegner G (1973) Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Colloid Polym Sci* 251:980–990
43. Jeziorny A (1978) Parameters characterizing kinetics of nonisothermal crystallization of poly(ethylene-terephthalate) determined by DSC. *Polymer* 19:1142–1144
44. Wu D, Wu L, Wu L et al (2007) Nonisothermal cold crystallization behavior and kinetics of polylactide/clay nanocomposites. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 45:1100–1113. <https://doi.org/10.1002/polb.21154>
45. Lorenzo AT, Arnal ML, Albuerne J, Müller AJ (2007) DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems. *Polym Testing* 26:222–231. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.10.005>
46. Ozawa T (1971) Kinetics of non-isothermal. *Polymer* 12:150–158
47. Liu T, Mo Z, Wang S, Zhang H (1997) Isothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone) (PEEK). *Eur Polymer J* 33:1405–1414. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00016-5](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00016-5)
48. Schmidt SC, Hillmyer MA (2001) Polylactide Stereocomplex Crystallites as Nucleating Agents for Isotactic Polylactide. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 39:300–313. [https://doi.org/10.1002/1099-0488\(20010201\)39:3%3c300::AID-POLB1002%3e3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1099-0488(20010201)39:3%3c300::AID-POLB1002%3e3.0.CO;2-M)
49. Gilbert M, Hybart FJ (1974) Effect of chemical structure on crystallization rates and melting of polymers: 2. Aliphatic polyesters *Polymer* 15:407–412. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(74\)90102-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(74)90102-5)
50. Shieh Y-T, Liu G-L (2007) Temperature-modulated differential scanning calorimetry studies on the origin of double melting peaks

- in isothermally melt-crystallized poly(L-lactic acid). *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 45:466–474. <https://doi.org/10.1002/polb>
51. Ke T, Sun X (2003) Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly(lactic acid) composites. *J Appl Polym Sci* 89:1203–1210. <https://doi.org/10.1002/app.12162>
 52. Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, Domb AJ (2008) Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules* 41:1352–1357. <https://doi.org/10.1021/ma0706071>
 53. Mysiukiewicz O, Barczewski M, Skórczewska K et al (2019) Accelerated Weathering of Polylactide-Based Composites Filled with Linseed Cake: The Influence of Time and Oil Content within the Filler. *Polymers* 11:1495. <https://doi.org/10.3390/POLYM11091495>
 54. Gui Z, Lu C, Cheng S (2013) Comparison of the effects of commercial nucleation agents on the crystallization and melting behaviour of polylactide. *Polym Testing* 32:15–21. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.08.011>
 55. Qiu Z, Mo Z, Yu Y et al (2000) Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ketone ether ketone). *J Appl Polym Sci* 77:2865–2871. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000923\)77:13%3c2865::AID-APP7%3e3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000923)77:13%3c2865::AID-APP7%3e3.0.CO;2-2)
 56. Chen L, Dou Q (2020) Influence of the combination of nucleating agent and plasticizer on the non-isothermal crystallization kinetics and activation energies of poly(lactic acid). *J Therm Anal Calorim* 139:1069–1090. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08507-y>
 57. Wu TM, Chen EC (2006) Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/multiwalled carbon nanotube composites. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 44:598–606. <https://doi.org/10.1002/polb.20722>
 58. Patki R, Mezghani K, Phillips PJ (2007) Crystallization kinetics of polymers. In: *Physical Properties of Polymers Handbook*. pp 282–347
 59. Li J, Li Y, Zhou J et al (2011) Increasing lamellar twisting frequency with poly(lactic acid) segments incorporation in poly(trimethylene terephthalate) ring-banded spherulites. *Macromolecules* 44:2918–2925. <https://doi.org/10.1021/ma1025434>
 60. Lohmeijer PJA, Goossens JGP, Peters GWM (2017) Quiescent crystallization of poly(lactic acid) studied by optical microscopy and light-scattering techniques. *J Appl Polym Sci* 134:2–10. <https://doi.org/10.1002/app.44566>
 61. Wu D, Cheng Y, Feng S et al (2013) Crystallization behavior of polylactide/graphene composites. *Ind Eng Chem Res* 52:6731–6739. <https://doi.org/10.1021/ie4004199>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

The Influence of Poly(Vinyl Alcohol) on Oil Release Behavior of Polylactide-Based Composites Filled with Linseed Cake

Olga Mysiukiewicz^{1,*}, Mateusz Barczewski¹ and Joanna Szulc²

¹Division of Polymer Processing, Institute of Material Technology, Poznan University of Technology, Poznan, 61-138, Poland

²Department of Food Industry Technology and Engineering, Faculty of Chemical Technology and Engineering, UTP University of Science and Technology, Bydgoszcz, 85-326, Poland

*Corresponding Author: Olga Mysiukiewicz. Email: olga.mysiukiewicz@put.poznan.pl

Received: 28 November 2019; Accepted: 18 February 2020

Abstract: In order to limit the negative impact of industry on natural environment, ecological alternatives to conventional polymers are being proposed. One of the most popular “green” polymers is polylactide, which can also be successfully applied as a matrix of composites. The application of ground linseed cake as a filler for polylactide-based composites is in line with the idea of Circular Economy, and moreover it provides a modifying effect on the polymer by increasing its crystallinity and reducing its brittleness. This effect is caused by the presence of linseed oil which can be released to the polymeric matrix in a non-controlled way. In order to control the miscibility of the oil and the polymer, we modified the filler particles with poly(vinyl alcohol) before introducing it to the polylactide. We concluded that poly(vinyl alcohol), which does not mix with oil, encapsulated the active ingredients inside the filler particles. We evaluated the mechanical properties of the composites containing 5, 10, 20 and 30 wt% of the filler in a static tensile stress and by means of dynamic mechanical thermal analysis. Crystallinity and thermal properties were tested using differential scanning calorimetry as well as thermogravimetric analysis. Composites’ microstructure was evaluated by Scanning Electron Microscopy. It was found that modifying the oil-rich filler with poly(vinyl alcohol) helps to reduce its release to the matrix and thus limits the plasticizing effect of linseed cake. This result was in accordance with our hypothesis.

Keywords: Polylactide; poly(vinyl alcohol); waste filler; oil release

1 Introduction

In the era of environmental pollution, excessive waste production and climate crisis, product sustainability has become a crucial factor for consumers and producers alike. In order to fulfill the market’s demands and to limit the negative impact of today’s industry on our planet, researchers have been developing environmentally friendly alternatives for conventional products, especially in the field of polymeric materials. Commonly used plastics, which are mostly non-biodegradable and synthesized from non-renewable resources, can now be replaced with bio-based and biodegradable alternatives, such as polyhydroxyalkanoates (PHBs), thermoplastic starch, poly(butylene succinate) (PBS) or polylactide



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(PLA) [1–7]. Out of these, PLA is the most common choice due to its relatively low price, good mechanical properties (comparable to those of poly(ethylene terephthalate)) and the ability to be processed in conventional ways [7]. What is more, the properties of PLA can be finely tuned using different modifiers: nucleating agents [8], chain extenders [9], plasticizers [10,11] or fillers [12–14]. Polylactide can also be successfully applied as a matrix of different composites. Even though conventional fillers (such as glass fiber) improve the mechanical properties of PLA [15], the organic, plant-based options are gaining more interest [16]. These “waste fillers”, i.e., byproducts from different branches of industry, are of special interest due to being in line with the idea of Circular Economy. For example, brewer’s spent grain has been successfully introduced to polycaprolactone biocomposites [17], the addition of coffee grounds has been shown to improve the stiffness of poly(butylene adipate-co-terephthalate) [18], and the application of almond shell flour as a filler for PLA results in increased hardness of composites [19]. The majority of post-agricultural waste fillers such as grain husks or nut shells mostly comprise of lignocellulose and improve the mechanical properties of composites [20,21], but some of them can also provide a more complex modifying effect. In our previous research we studied the application of linseed cake in the PLA-based composites [22–24]. As linseed cake (leftovers from mechanical oil extraction of linseed [25]) contains natural oil [26], it influences crystallization behavior and plasticizes the polymeric matrix [23,24]. Even though this modifying effect is mostly considered to be beneficial, it cannot be controlled and depends on the miscibility of the oil and PLA. What is more, the oil content in the linseed cake depends on the method of oil extraction, therefore it can vary to a great extent [26]. Therefore, a method of oil release control needs to be found in order to adjust the properties of the filler for the desired application. What is more, the analysis of the properties of PLA-based composites filled with modified linseed cake will help to fully understand the phenomena taking place during preparation and lifespan of similar materials.

There are numerous methods of chemical modification of plant-based fillers for polymeric composites, such as mercerization, silane treatment, benzylation and acetylation [2,27,28]. The main purpose of chemical treatment of lignocellulosic fillers is to remove impurities, change the structure, and graft chosen functional groups on their surface, in order to improve their affinity to the polymeric matrix, as well as to increase thermal stability and limit moisture absorption [29,30]. However, in the case of oil-rich fillers a different approach needs to be applied.

Poly(vinyl alcohol) (PVA) is a polar, water-soluble polymer which can undergo biodegradation [31,32]. Due to the presence of -OH groups in its structure it can form hydrogen bonds with hydrophilic lignocellulosic particles. On the other hand, it does not mix well with nonpolar compounds such as vegetable oil, and it is known for its good barrier properties [33]. The blends of PLA and poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol) have been evaluated by Park and Im who found out that they are mutually immiscible [34]. However, as Yeh et al. point out, the -OH groups of PVA can interact with carbonyl groups of polylactide [35]. Considering all the aforementioned questions, we can hypothesize that PVA may be a good modifying agent for LC in order to control the oil release behavior: when the waste filler is covered with poly(vinyl alcohol), it can create a barrier surface to encapsulate the oil inside it and limit its release to the PLA matrix. This idea is schematically shown in Fig. 1. What is more, the polar nature of PVA will ensure its good adhesion to the lignocellulosic part of the waste filler and, to a certain degree, to PLA. The aim of this study is to evaluate the influence of PVA-modified linseed cake on the properties of PLA composites.

2 Materials and Methods

2.1 Materials

A commercially available grade of polylactide (PLA) Ingeo Biopolymer 4032D produced by Natureworks characterized by mass flow rate (MFR) of 7 g/10 min (210°C, 2.16 kg), density of 1.24 g/cm³ and weight average molecular weight 100 000 g/mol was selected for the matrix of the composites.

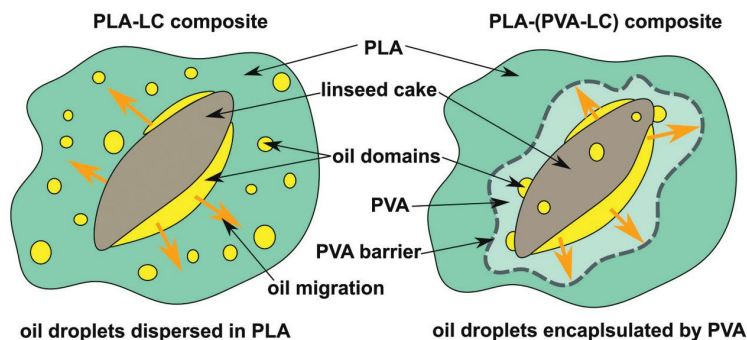


Figure 1: The idea of the study: application of PVA in order to control oil migration from linseed cake particles to PLA matrix

Linseed cake (LC) was obtained from a local Polish supplier. The waste filler contained about 30.4 wt% of natural oil, as established by Soxhlet extraction in petroleum ether. In order to modify the linseed cake, poly (vinyl alcohol) (PVA) grade Selvol Polyvinyl Alcohol 523 (hydrolysis degree of 87-89%, weight average molecular weight of 85000-124000 g/mol) produced by Sekisui Specialty Chemicals was applied.

2.2 Sample Preparation

The filler was modified in the following way: first, 100 g of PVA was dissolved in 1 L demineralized water. To ensure the complete dissolution of the polymer, the mixture was agitated for 15 minutes in 70°C. Then, 100 g of as-received linseed cake was added to the solution of PVA. After mixing with a magnetic mixer, the obtained suspension was poured to polypropylene containers. It was left to dry in a Pol Eko cabinet drier in 80°C for 48 h. The resulting PVA-LC sheets were crushed and then ground into a fine powder using a Bosch MKM 6003 grinder.

In order to prepare the PLA-based composites containing 5, 10, 20 and 30 wt% of the modified filler, the selected amounts of PVA-LC powder were hand-mixed with polymer pellets. In order to limit the risk of PLA hydrolysis during processing, the mixtures were dried for 24 h in 70°C in a Memmert ULE cabinet drier prior to each step of processing. The composites were manufactured by blending in a molten state using a Zamak EHD 16.2 co-rotating twin screw extruder with rotational speed of the screws set to 100 rpm and die temperature of 190°C. The extrudates were cooled in the air and pelletized. Normalized samples were injection molded using a Battenfeld PLUS-35 machine operating at the following parameters: $T_{\text{injection}} = 210^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{mold}} = 50^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{injection}} = 72 \text{ MPa}$, $v_{\text{injection}} = 75 \text{ mm/min}$. Pure PLA was processed along with the composite samples, which were named according to their composition, e.g. the 5 PVA-LC sample contains 5 wt% of the PVA-LC filler. In order to evaluate the influence of PVA modification, the obtained results were compared with properties of PLA filled with 10% of unmodified linseed cake containing 30.4 wt% of oil. This reference material was named 10 LC, its wider characteristic can be found in our previous study [24].

2.3 Experimental Methods

The morphology of the composites was evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM). The samples' brittle fracture surfaces were sputtered with gold prior to the observations. The analysis was performed using a Zeiss Evo scanning electron microscope with electron accelerating voltage of 12 kV. Pictures were captured with a magnification of 300 \times and digitally processed.

The mechanical properties of the samples were evaluated according to the ISO 527-2 standard by means of a static tensile test using a Zwick Z010NT universal testing machine. The crosshead speed was 1 mm/min

during the measurement of tensile modulus and 10 mm/min during the remaining part of the test. The values of tensile modulus E , tensile strength R_m , elongation at break ε and toughness were determined based on 7 separate measurements.

Thermomechanical properties of the composites and the neat polymer were tested using the dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) technique in torsion mode using an Anton Paar MCR 301 apparatus. The $50 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ samples were tested in the temperature range of 30-110°C, with 2°C/min heating rate, strain of 0.01%, and frequency of 10 Hz. The run of storage modulus (G') and loss modulus (G'') curves was evaluated across the whole temperature range. The value of glass transition temperature (T_g) was determined as a peak of G'' vs. temperature curve. Based on the obtained data, filler effectiveness C and brittleness B [36] were calculated according to formulae 1 and 2, respectively:

$$C = \frac{G'_{30,C}/G'_{75,C}}{G'_{30,M}/G'_{75,M}} \quad (1)$$

where: $G'_{30,C}$ – value of storage modulus evaluated for a composite sample at 30°C, $G'_{75,C}$ – value of storage modulus evaluated for a composite sample at 75°C, $G'_{30,M}$ – value of storage modulus evaluated for the matrix polymer at 30°C, $G'_{75,M}$ – value of storage modulus evaluated for the matrix polymer at 75°C.

$$B = \frac{1}{G'_{30} \cdot \varepsilon_b} \quad (2)$$

where: G'_{30} – value of storage modulus at 30°C [Pa], ε_b – value of elongation at break obtained in the tensile test [%].

Differential scanning calorimetry (DSC) was applied to assess the crystallization behavior and melting of the polymeric samples using a Netzsch DSC 204F1 Phoenix apparatus. The samples of $5.0 \pm 0.2 \text{ mg}$ were placed in aluminum crucibles with pierced lids, heated from 20°C to 210°C with the heating rate of 10°C/min, held in this temperature for 10 minutes and then cooled back to 20°C with the cooling rate of 10°C/min. An inert nitrogen atmosphere was applied. The heating and cooling cycle was performed twice in order to erase the thermal history of the samples. The crystallinity degree (X_{cr}) was calculated based on the second heating, using the following formula (3):

$$X_{cr} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{(1 - \varphi)\Delta H_{100\%PLA}} \cdot 100\% \quad (3)$$

where: ΔH_m – melting enthalpy of a sample [J/g], ΔH_{cc} – cold crystallization enthalpy of a sample [J/g], $\Delta H_{100\%PLA}$ – melting enthalpy of a 100% PLA, $\Delta H_{100\%} = 93 \text{ J/g}$ [37], φ – filler content.

Thermal degradation of the PLA and PLA-based composites was evaluated using thermogravimetric analysis technique (TGA). Samples of $10 \pm 0.2 \text{ mg}$ were placed in open Al_2O_3 crucibles and heated from 30°C to 900°C with the heating rate of 10°C/min, in a Nitrogen atmosphere, using a Netzsch TG Libra apparatus. The obtained curve was differentiated using Netzsch Proteus software.

In order to analyze the ability of the composites and the pure PLA to absorb water, all samples were weighted using a laboratory balance and submerged in demineralized water. They were stored in 23°C in closed beakers for 480 hours. The samples were periodically removed from the water, wiped with a dry cloth and weighted again. The moisture absorption MA was calculated according to formula 2:

$$MA = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (4)$$

where: m – mass of a sample [mg], m_0 – initial mass of a sample [mg].

The absorption spectra of 10% solution of water used for immersion test of PLA and PLA-based composites in the range of 190-1100 nm with wavelength accuracy of 0.3 nm was determined with the use of Rayleigh UV 2601 UV-Vis spectrophotometer.

The chemical composition of the samples was analyzed using infrared spectroscopy method. FT-IR spectra were obtained in the attenuated total reflection (ATR) mode, using a Jasco FT/IR 4600 apparatus equipped with a diamond cell. A total of 64 scans were collected with scanning speed of 1 cm/min.

3 Results

3.1 Morphology

The SEM pictures of the samples brittle fracture surfaces are shown in Fig. 2. The unmodified PLA presents a structure typical for the amorphous form of this polymer. The fracture surface is smooth, which indicates that the material did not deform in a plastic way. No porosities or other structural defects can be seen. Addition of 5 wt% of the modified linseed cake changes the structure of the sample. Even though the surface is still typical for amorphous PLA fractured in a brittle way, it is more uneven. The filler particles are easy to distinguish in the fracture plane. No gap at the interface between the LC particles and PLA can be noticed, which indicates that modification with PVA provides good affinity of the phases. The linseed cake particles are well dispersed within the composite's volume and they do not form clusters. Interestingly, only two phases: the filler particles and the polymeric matrix can be distinguished in the picture. Therefore, the PVA remains on the surface on the filler during mixing with PLA and it does not create a separate phase. The increase of the PVA-LC percentage to 10 wt% does not result in notable changes of the composite's morphology. The filler particles are still well dispersed and embedded in the polymeric matrix. The fracture surface is more uneven due to presence of modified linseed cake, whose particles change propagation of cracks. The composite samples containing 20 and 30 wt% of

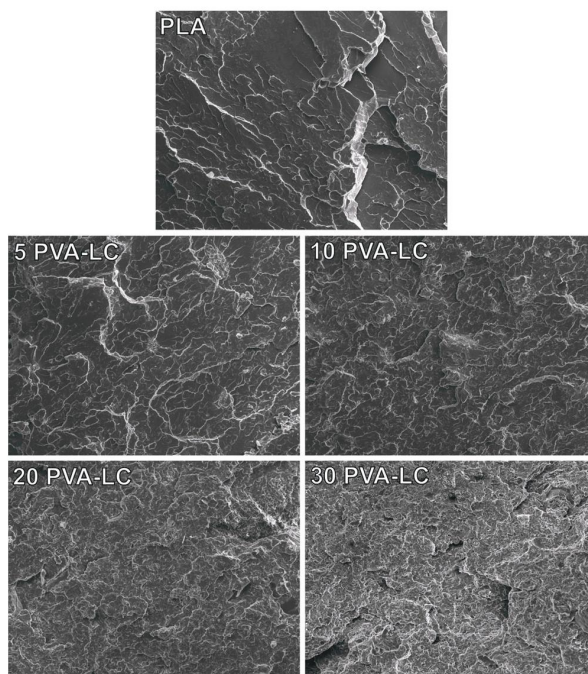


Figure 2: Brittle fractured surfaces of the pure PLA and its composites observed using SEM at a magnification of 300×

PVA-LC present the most distinct changes of morphology. The fracture surfaces are uneven and “granular” which is typical for plastic deformation of the semicrystalline polymer. This result can indicate addition of the modified waste filler causes and increase of PLA crystallinity. What is more, small pockets can be seen, whose presence indicates that pull out of the filler particles took place. Because of the high volumetric content of the filler its particles cannot be fully covered with the polymer and they can detach easily during fracture. What is more, in the case of the highly filled composites, a separate phase can be seen in the fracture surface. It can be recognized as PVA, which does not perfectly mix with PLA. It can be concluded that modification with poly(vinyl alcohol) is beneficial only in the case of addition up to 10 wt % of the filler.

3.2 Thermal Properties

The thermograms obtained during the second heating of the samples are shown in Fig. 3. The exothermic peak visible around 90-110°C can be attributed to cold crystallization of polylactide. It is then followed by endothermic melting peak around 160-180°C. This behavior is typical for polylactide, characterized by its dominant amorphous structure as an effect of the slow crystallization rate of polymers [10]. It can be observed that the addition of the hybrid filler did not change the course of the DSC curves. What is more, no additional peak coming from PVA melting is visible. This can be easily explained by the fact that the poly(vinyl alcohol) contained by the filler is amorphous, as it is shown by its thermogram in Fig. 3. Therefore, the peak visible for the composite samples comes from the melting of PLA and can be used for evaluating the crystallinity of the composites' matrices.

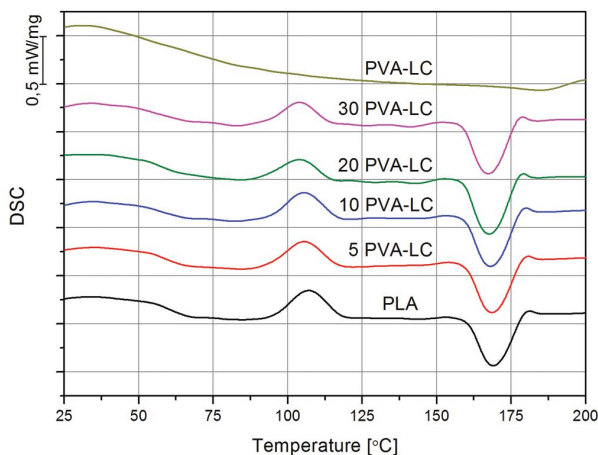


Figure 3: DSC thermograms obtained during the second heating of the samples

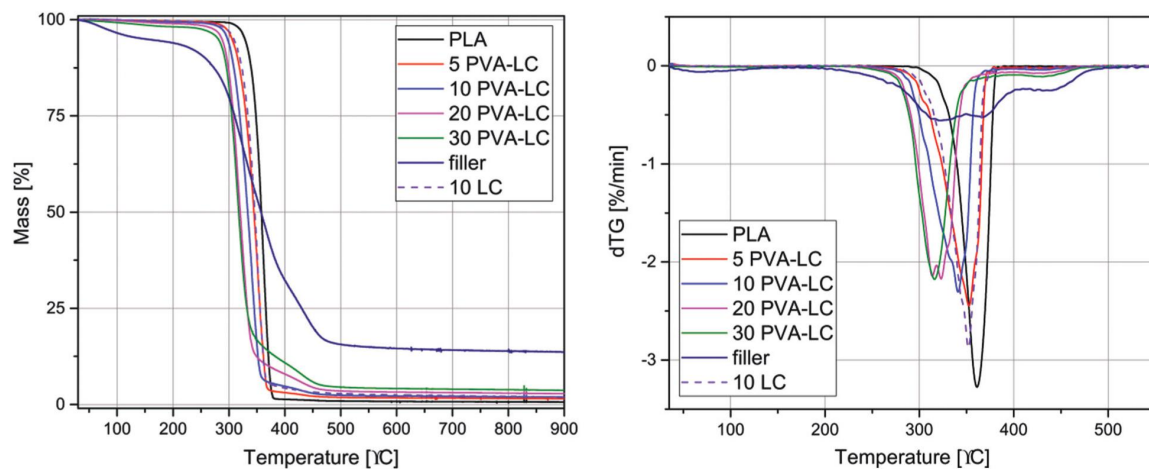
Based on the DSC measurements, the values of cold crystallization temperature (T_{cc}), melting temperature (T_m), cold crystallization enthalpy (ΔH_{cc}), melting enthalpy (ΔH_m), as well as crystallinity degree X_{cr} , were determined and are collectively presented in Tab. 1. It can be observed that both T_{cc} and T_m values decrease slightly as a function of filler content. Even though the decrease in the melting temperature can be an indicator of compatibility between the phases [34], the change is insignificant. A decrease in T_{cc} as well as an increase in crystallinity were observed in the case of PLA composites filled with unmodified linseed cake [23], which can be explained by the presence of the natural oil facilitating the arrangement of macromolecules. Even though a similar result is achieved due to the addition of PVA-modified LC, it cannot be solely ascribed to the modifying effect of the oil. As Yeh et al. have shown in their publication [35], blending PLA with poly(vinyl alcohol) also causes an enhancement of crystallinity

Table 1: Thermal properties of the composites and the PLA

Sample	T_{cc} [°C]	T_m [°C]	ΔH_{cc}	ΔH_m	X_{cr} [%]
PLA	108.0	170.3	22.64	33.25	9.26
5 PVA-LC	106.0	170.0	22.51	37.72	17.22
10 PVA-LC	106.2	169.6	24.13	36.36	14.93
20 PVA-LC	104.9	168.9	18.14	38.18	26.94
30 PVA-LC	104.4	168.5	23.10	34.61	17.68
10 LC [24]	94.5	176.0	9.09	57.64	57.57

due to good interactions between the phases. However, the results obtained for PVA-LC filled polylactide defy a simple explanation. Considering the non-linear relationship of the filler content and the X_{cr} value, it can be concluded that the crystallization behavior of the studied composites are a result of multiple factors.

The TGA and dTG curves obtained for the pure PLA, the composites, and the filler, are presented in Fig. 4. It can be observed that polylactide undergoes a typical one-stage decomposition [38] and its maximum rate (peak of dTG curve) is achieved at 361°C. The filler shows a different behavior: an initial mass loss in the temperature range of 40-120°C can be observed, which can be attributed to evaporating moisture [39]. The actual decomposition of the filler starts above 200°C, as indicated by multiple overlapping peaks 200-500°C. Their presence can be explained by thermal degradation of PVA side chains (around 300-350°C) and the polymeric backbone (the shoulder at 440°C) [39]. The peak around 360°C indicates the decomposition of cellulose [40]. What is more, the decomposition of the remaining linseed cake components such as protein and oil also occur in a similar temperature range, affecting the shape of the dTG curve [40–42]. The composite samples undergo a one-stage decomposition, similarly to pure PLA. Nevertheless, the dTG maximum is shifted to lower temperatures, towards the point of PVA side chains decomposition. A small shoulder indicating degradation of PVA backbone can also be seen around 450°C. It is understood that the addition of the filler characterized by low thermal stability also decreases the degradation temperature range of the composites. What is more, a similar effect was observed in the case of the addition of 1% of PVA to PLA and was explained by reduced molecular weight of the polymeric matrix due to the addition of the filler [43]. This explanation cannot be excluded either, but it is less probable, as the remaining tests did not show any decrease in the PLA's molecular weight.

**Figure 4:** TG and dTG curves of the composite samples, the pure PLA and the filler

3.3 Mechanical Properties

Fig. 5 shows exemplary stress-strain curves obtained during tensile test. The relationship of the hybrid filler and the mechanical properties of the composites, that is tensile strength, toughness, tensile modulus and elongation at break, is presented in Fig. 6. It can be seen that tensile strength decreases along with the growing filler content. The R_m value of the composite containing 30 wt% of the PVA-LC filler is over 50% lower in comparison to the pure PLA. Similar effects were reported in the case of the PLA-PVA blends [44] as well as polylactide-based composites filled with linseed cake [24]. The decrease of R_m can be therefore explained by various factors, such as low mechanical strength of poly(vinyl alcohol) or insufficient adhesion between the polymer and the filler. Considering that the fracture of the filled samples occurs at higher strain than for the neat PLA, it can also be assumed that plasticization of the matrix by the linseed oil occurs.

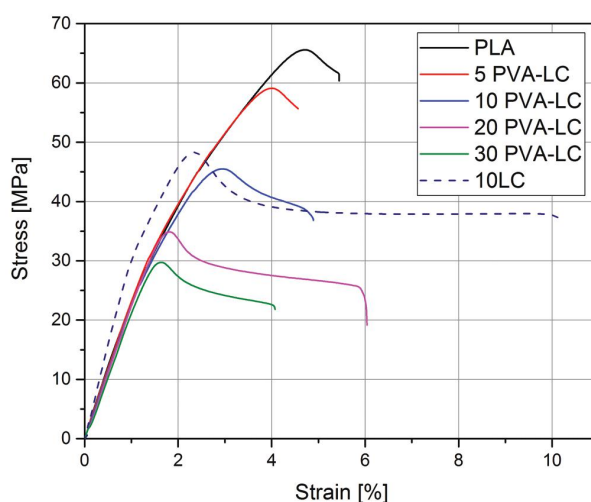


Figure 5: Stress-strain curves of the studied samples

Material toughness is the amount of energy required to break it. It can be evaluated in static conditions as the area under the stress-strain curve. As it can be seen in Fig. 6, the toughness of the composites changes due to the addition of PVA-LC filler. Incorporating as little as 5 wt% of the modified linseed cake into the polymer causes a drop from 256.8 kJ/m^2 to 171.4 kJ/m^2 . However, further increase in the filler content up to 20 wt% does not cause a visible change in toughness, whose value remains stable around 170 kJ/m^2 . Even though the samples break subjected to different stress the overall amount of energy needed to cause the fracture remains the same. Growing strain at break values compensate the decrease in stress. Only the composite containing the highest PVA-LC content needs notably lower amount of energy to break – its toughness is only 82.4 kJ/m^2 .

Similarly to the values of tensile strength, tensile modulus also decreases as a function of filler content. As can be seen in Fig. 6, the relationship of E value and PVA-LC content is almost linear, but its slope is rather gentle—the difference between the highest and the lowest values is only 90 MPa. As demonstrated in our previous study, the addition of 30 wt% of the unmodified linseed cake to PLA caused a 300 MPa decrease in tensile modulus, which is a considerably more distinct change [23]. However, it should be stressed that the samples containing 30 wt% of PVA-LC in fact contain only 15 wt% of linseed cake. Nevertheless, it can be assumed that the plasticization of the polymeric matrix was partially limited due to the application of PVA.

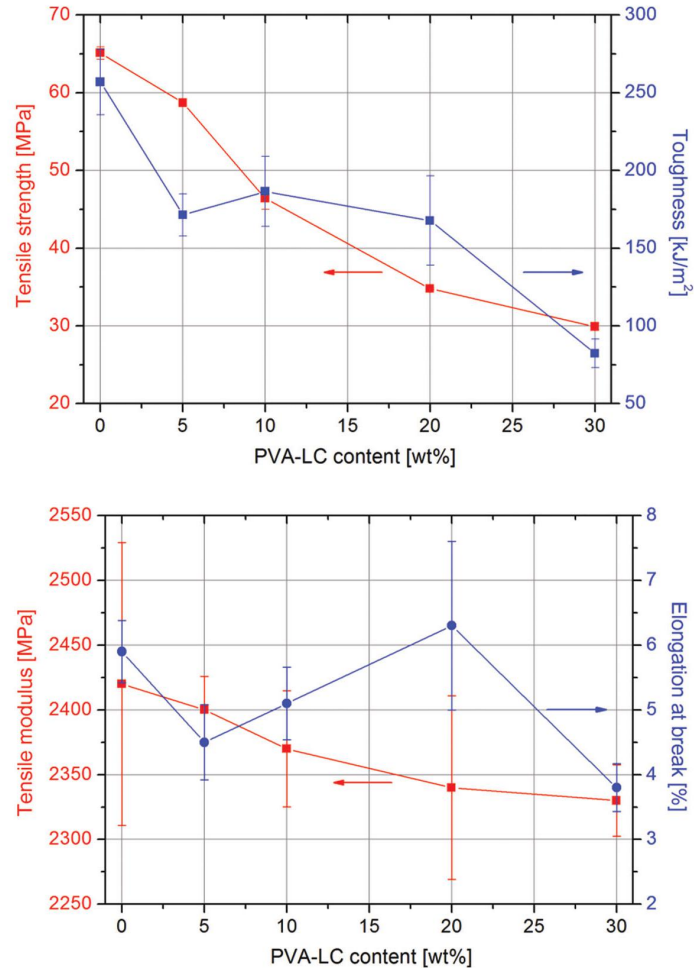


Figure 6: Mechanical properties of PVA-LC filled composites

The changes in elongation at break as a function of filler content are rather complex, but not random. As can be seen in Fig. 6, the addition of 5 wt% of PVA-LC causes a decrease in ϵ value, which can be caused by insufficient filler dispersion and low affinity between the phases in the composite. After that, elongation at break increases and achieves its maximum at 20 wt% of the modified linseed cake. This effect can be explained by the growing content of linseed oil, which facilitates the movement of macromolecules, enabling the sample to deform. In the case of the 30 PVA-LC specimen the content of plasticizing oil is too small to limit the influence of rigid lignocellulosic particle covered with PVA, which can act as internal notches, decreasing the elongation at break. Interestingly, in the case of PLA-based composites filled with unmodified linseed cake, the highest ϵ values were also achieved with the samples containing 10 wt% of the filler, which corresponds to the 20 PVA-LC sample [23].

3.4 Thermomechanical Properties

The run of storage and loss moduli (G' and G'' respectively) as a function of temperature is shown in Fig. 7. The values of glass transition temperature (T_g) understood as peak of G'' , G' at 30°C and 75°C as well as filler effectiveness C and brittleness B are collected in Tab. 2.

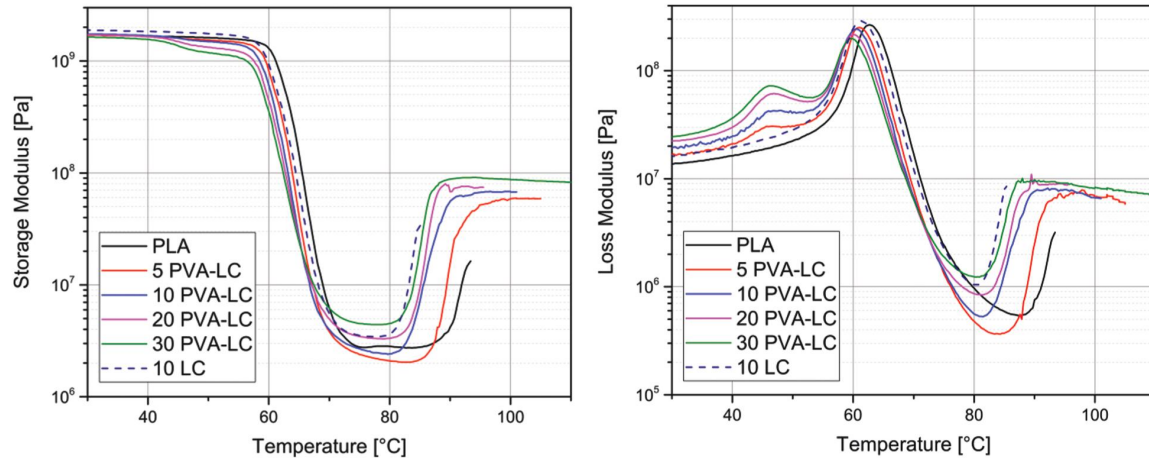


Figure 7: Storage and loss modulus values of PVA-LC filled composites as a function of temperature

Table 2: Thermal properties of the composites and the PLA

Sample	T_g [°C]	$G'_{30^\circ\text{C}}$ [Pa]	$G'_{75^\circ\text{C}}$ [Pa]	C [-]	B [Pa%/10 ¹⁰]
PLA	62.7	$1.71 \cdot 10^9$	$2.77 \cdot 10^6$	—	0.99
5 PVA-LC	61.1	$1.70 \cdot 10^9$	$2.38 \cdot 10^6$	1.16	1.31
10 PVA-LC	60.6	$1.74 \cdot 10^9$	$2.70 \cdot 10^6$	1.04	1.13
20 PVA-LC	59.9	$1.72 \cdot 10^9$	$3.45 \cdot 10^6$	0.81	0.92
30 PVA-LC	59.6	$1.64 \cdot 10^9$	$4.51 \cdot 10^6$	0.59	1.60
10 LC [24]	61.3	$1.89 \cdot 10^9$	$3.52 \cdot 10^6$	1.10	0.33

The changes in thermomechanical properties of PLA consist of 4 stages. Initially the material is in a glassy state, as indicated by a plateau of G' . Around 60°C the value of storage modulus decreases several orders of magnitude and a distinct peak is visible on the G'' , which can be attributed to relaxation of the PLA amorphous phase. After that, the polymer enters the rubbery state and another G' plateau can be observed. Along with the increase in the temperature, the storage and loss moduli values increase once again, which is caused by cold crystallization of the PLA. This behavior of polylactide is consistent with the literature data [45,46] and with the results of the DSC measurement.

The composite samples showed a more complex run of G' and G'' curves. The major difference can be seen in the lower temperature stage, below glass transition of PLA. A distinct decrease in storage modulus and peak of loss modulus around 46°C can be attributed to β -relaxation of the PVA phase [47]. The intensity of the low temperature G'' peak increases along with the filler content and corresponding PVA contribution. Similarly to the neat polymer, the composites enter the rubbery state and then undergo cold crystallization. However, the values of the G' measured for the composites in elevated temperatures are higher than in the case of PLA. This difference is also indicated by the filler effectiveness. It can be seen that along with the PVA-LC content the C factor value decreases, which indicates higher effectiveness of the filler. This result is presumably caused by increased crystallinity of the PVA-LC filled samples in comparison to polylactide, as indicated by DSC results.

The values of PLA phase glass transition decrease as a function of filler content. A similar effect was observed for the polylactide samples filled with unmodified linseed cake and were explained by plasticizing effect of the filler [23]. Even though in this case the plasticization cannot be fully excluded, there are different factors which need to be taken into consideration. The decrease of T_g can indicate insufficient wetting of the filler particles by the polymer [48]. It can also be assumed that the presence of a higher amount of the relaxed PVA phase facilitates the relaxation of PLA macromolecules.

Brittleness is a complex parameter which combines both static and dynamic properties of a material. The higher its value, the worse the ductility of a substance. In the case of the studied materials, all of them can be classified as brittle ones. However, it can be seen that along with increasing filler content the B values initially decrease, achieve their minimum for the 20 PVA-LC sample, and then increase. The presence of 20 wt% of the modified linseed cake does not increase brittleness in comparison with the neat polymer, which can indicate a plasticizing effect of the linseed oil. In the case of the composite filled with 30 wt% of the filler the volumetric content is high enough to facilitate crack propagation.

3.5 Water Absorption

The amount of water absorbed by the samples over time is shown in Fig. 8. It can be seen that the neat PLA samples absorbed less than 0.6% of water and the equilibrium was achieved around 100 h. This result is typical for the hydrophobic polylactide [49] and also indicates lack of porosities in the injection molded samples. The addition of 5 and 10 wt% of the filler resulted in a 2- and 3-fold increase in water absorption, respectively. Nevertheless, the highest water absorption was denoted for the samples containing the highest amount of the filler—the 30 PVA-LC composite absorbed 12.7 wt% of water in 480 h. Taken into consideration that linseed cake containing mucilage [50] as well as poly(vinyl alcohol) are both hydrophilic [32], the result is reasonable.

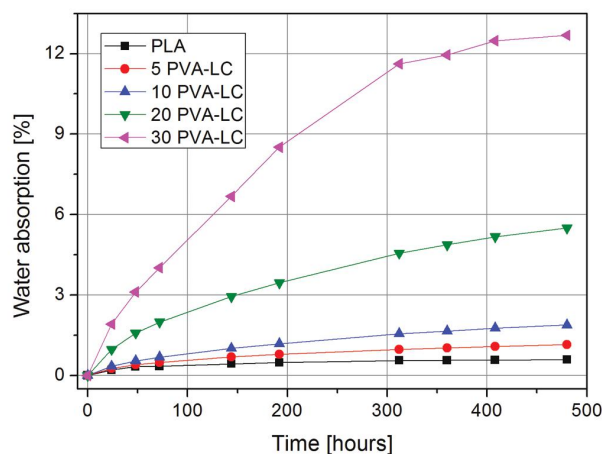


Figure 8: Water absorption of the samples as a function of time

The water used for immersing the samples for 480 h was tested using UV-Vis technique and the results are presented in Fig. 9. The increased absorbance band observed in the range of UV light for water after immersion of the composite samples may be an effect of partial migration of the oil from the linseed cake particles to water medium during immersion [51]. Interestingly, the composite samples show a peak around 200 nm, which is especially intensive for the materials containing 20 and 30 wt% of the filler. As similar spectra were recorded for the water solution of pure PVA [52], it can be assumed that this polymer is rinsed out of the PLA matrix. Considering that both the highest water absorption and the

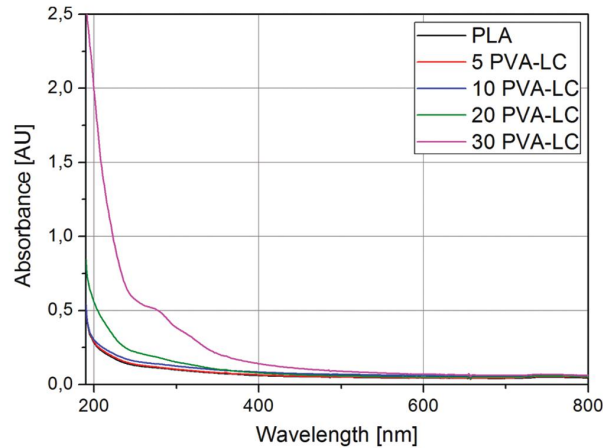


Figure 9: UV-Vis spectra of the water used to immerse the samples during water absorption test

amount of the dissolved PVA were obtained for the 20 PVA-LC and 30 PVA-LC, it can be concluded that in their case the modified filler particles created a continuous network inside the matrix, which enabled easier penetration of moisture inside the polymer and leaking of PVA. In the case of the composites containing lower percentage of PVA-LC the filler particles are covered with the hydrophobic PLA and separated from each other, so the water cannot easily diffuse into the sample. The additional overlapping inflexion at 280 nm observed for 20 PVA-LC and 30 PVA-LC samples may be ascribed to the absorption band of aliphatic carboxyl groups caused by the effect of scission of the PLA main chain at aliphatic ester bonds of PLA [53].

3.6 Infrared Spectroscopy

The FT-IR spectra of the pure PLA and its composites are presented in Fig. 10. Assignment of peaks is collected in Tab. 3. The result obtained for unmodified polylactide is typical for this polymer: the bands at 2996 cm^{-1} and 2946 cm^{-1} come from stretching of CH_2 groups of the polymeric backbone. The intensive

Table 3: FT-IR peak assignment

Peak [cm^{-1}]	Assignment	Reference
3504	OH stretching	[54]
2996	C-H stretching	[55]
2946	C-H stretching	[55]
1747	carbonyl stretching	[56]
1452	C-H stretching in methyl groups	[55–57]
1382	C-H stretching in methyl groups	[57]
1360	C-H stretching in methyl groups	[57]
1206	alkyl ketone chain vibration	[58]
1080	C-O-C stretching	[56]
1043	C- CH_3 stretching	[56]
920	flexural C-H	[58]

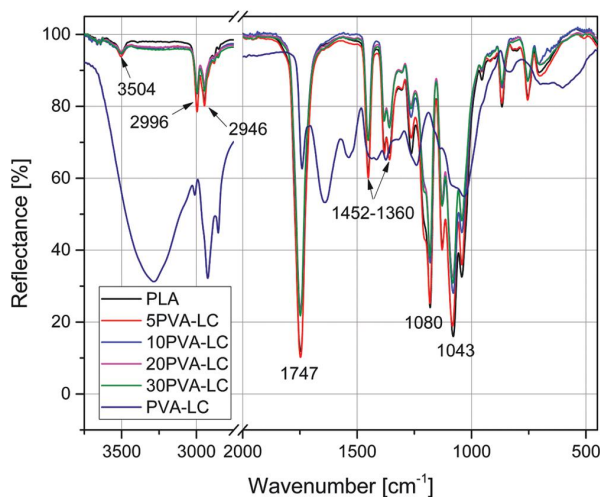


Figure 10: FT-IR spectra of the composite the samples and pure PLA

peak at 1747 cm^{-1} can be assigned to stretching vibrations of carbonyl groups. Presence of C-O-C and C-CH₃ groups are indicated by peaks at 1080 cm^{-1} and 1043 cm^{-1} , respectively. The infrared spectra of the composite samples are almost the same as the one obtained for the pure polymer. The spectrum obtained for PVA-LC filler does not overlap with the one of the composite sample. This result can be caused by several reasons. First of all, the FT-IR ATR method allows to obtain the information about the surface of the material only. It can be concluded that external layer of the composite samples is mainly composed of the matrix material. Any similarities of the filler and composite spectra come from the fact that the FT-IR peaks characteristic for poly(vinyl alcohol) such as C=O stretching around 1730 cm^{-1} and C-O stretching around 1100 cm^{-1} [39] are the same as the bands obtained for PLA. Therefore it can be concluded that the filler particles are well covered by the composite matrix.

4 Conclusion

Poly lactide-based composites filled with PVA-modified linseed cake were successfully manufactured using the melt blending method. The results of the performed tests confirm the hypothesis that the application of the polar polymer helps to encapsulate the oil inside the filler particles and prevent its release to the composites' matrix. Because of this fact, the plasticizing effect of the linseed oil was limited, and no direct influence of the natural oil on the crystallization process of the PLA was observed. Obtained composite samples were stiffer in comparison with the PLA-based composites filled with unmodified LC, they also contained lower percentage of the crystalline phase. Separate oil domains could be observed only in the case of the samples with the highest content of oil-rich waste filler, which confirms the initial hypothesis about PVA influence. Nevertheless, the manufactured composites presented lower mechanical properties (both in terms of tensile modulus and toughness) in comparison with the pure polymer due to low interaction between the hydrophobic polylactide and hydrophilic poly(vinyl alcohol), especially in the case of highly-filled samples. The addition of the modified filler characterized by low thermal stability also caused a shift of thermal degradation to lower temperatures. It was shown that up to 10 wt.% of the PVA-LC the filler particles are well dispersed and covered with PLA. The addition of a higher percentage of the modified waste filler resulted in the clustering of its particles, which promoted water absorption and caused a deterioration of mechanical properties, which was especially notable in the case of the 30 PVA-LC sample.

In summary, it can be concluded that PVA as a biodegradable, non-toxic polymer may be a good modifying agent used for surface treatment of oil-rich natural fillers, which helps to limit the oil release to the polymeric matrix.

Funding Statement: This work was supported by Polish Ministry of Science and Higher Education, grant number 02/25/SBAD/4631.

Conflicts of Interest: The authors declare that they have no conflicts of interest to report regarding the present study.

References

1. Elvers, D., Song, C. H., Steinbüchel, A., Leker, J. (2016). Technology trends in biodegradable polymers: evidence from patent analysis. *Polymer Reviews*, 56(4), 584–606. DOI 10.1080/15583724.2015.1125918.
2. Mohanty, A. K., Vivekanandhan, S., Pin, J. M., Misra, M. (2018). Composites from renewable and sustainable resources: challenges and innovations. *Science*, 362(6414), 536–542. DOI 10.1126/science.aat9072.
3. Vytejšková, S., Vápenka, L., Hradecký, J. D., Dobiáš, J., Hajšlová, J. et al. (2017). Testing of polybutylene succinate based films for poultry meat packaging. *Polymer Testing*, 60, 357–364. DOI 10.1016/j.polymertesting.2017.04.018.
4. Krishna, B. S., Sarva, G., Nikhilesh, S., Tarun, B. (2018). Industrial production of lactic acid and its applications. *International Journal of Biotech Research*, 1(1), 42–54.
5. Moraczewski, K., Malinowski, R., Sikorska, W., Karasiewicz, T., Stepczyńska, M. et al. (2019). Composting of polylactide containing natural anti-aging compounds of plant origin. *Polymers*, 11(10), 1582. DOI 10.3390/polym11101582.
6. Siwek, P., Domagała-Świątkiewicz, I., Bucki, P., Puchalski, M. (2019). Biodegradable agroplastics in 21st century horticulture. *Polimery*, 64(7), 480–486. DOI 10.14314/polimery.2019.7.2.
7. Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., Auras, R. (2016). Poly(lactic acid)—mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 333–366. DOI 10.1016/j.addr.2016.03.010.
8. De Santis, F., Pantani, R., Titomanlio, G. (2011). Nucleation and crystallization kinetics of poly(lactic acid). *Thermochimica Acta*, 522(1-2), 128–134. DOI 10.1016/j.tca.2011.05.034.
9. Najafi, N., Heuzey, M. C., Carreau, P. J. (2013). Crystallization behavior and morphology of polylactide and PLA/clay nanocomposites in the presence of chain extenders. *Polymer Engineering & Science*, 53(5), 1053–1064. DOI 10.1002/pen.23355.
10. Saad, G. R., Elsayy, M. A., Aziz, M. S. A. (2017). Nonisothermal crystallization behavior and molecular dynamics of poly(lactic acid) plasticized with jojoba oil. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128(1), 211–223. DOI 10.1007/s10973-016-5910-z.
11. Piorkowska, E., Kulinski, Z., Galeski, A., Masirek, R. (2006). Plasticization of semicrystalline poly(l-lactide) with poly(propylene glycol). *Polymer*, 47(20), 7178–7188. DOI 10.1016/j.polymer.2006.03.115.
12. Orue, A., Eceiza, A., Arbelaiz, A. (2018). The effect of sisal fiber surface treatments, plasticizer addition and annealing process on the crystallization and the thermo-mechanical properties of poly(lactic acid) composites. *Industrial Crops and Products*, 118, 321–333. DOI 10.1016/j.indcrop.2018.03.068.
13. Finkenstadt, V. L., Liu, C. K., Evangelista, R., Liu, L. S., Cermak, S. C. et al. (2007). Poly(lactic acid) green composites using oilseed coproducts as fillers. *Industrial Crops and Products*, 26(1), 36–43. DOI 10.1016/j.indcrop.2007.01.003.
14. Trifol, J., van Drongelen, M., Clegg, F., Plackett, D., Szabo, P. et al. (2019). Impact of thermal processing or solvent casting upon crystallization of PLA nanocellulose and/or nanoclay composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(20), 47486. DOI 10.1002/app.47486.

15. Ahmed, I., Cronin, P. S., Abou Neel, E. A., Parsons, A. J., Knowles, J. C. et al. (2009). Retention of mechanical properties and cytocompatibility of a phosphate-based glass fiber/poly(lactic acid) composite. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 89B(1), 18–27. DOI 10.1002/jbm.b.31182.
16. Bajpai, P. K., Singh, I., Madaan, J. (2014). Development and characterization of PLA-based green composites: a review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(1), 52–81. DOI 10.1177/0892705712439571.
17. Hejna, A., Formela, K., Saeb, M. R. (2015). Processing, mechanical and thermal behavior assessments of polycaprolactone/agricultural wastes biocomposites. *Industrial Crops and Products*, 76, 725–733. DOI 10.1016/j.indcrop.2015.07.049.
18. Moustafa, H., Guizani, C., Dufresne, A. (2017). Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(8), 1–11. DOI 10.1002/app.44498.
19. Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Sammon, C., Balart, R., Torres-Giner, S. (2018). Compatibilization of highly sustainable poly(lactide)/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Industrial Crops and Products*, 111, 878–888. DOI 10.1016/j.indcrop.2017.10.062.
20. Salasinska, K., Ryszkowska, J. (2015). The effect of filler chemical constitution and morphological properties on the mechanical properties of natural fiber composites. *Composite Interfaces*, 22(1), 39–50. DOI 10.1080/15685543.2015.984521.
21. Salasinska, K., Polka, M., Gloc, M., Ryszkowska, J. (2016). Natural fiber composites: the effect of the kind and content of filler on the dimensional and fire stability of polyolefin-based composites. *Polimery/Polymers*, 61(4), 255–265.
22. Barczewski, M., Mysiukiewicz, O., Kloziński, A. (2018). Complex modification effect of linseed cake as an agricultural waste filler used in high density polyethylene composites. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 27(9), 677–688. DOI 10.1007/s13726-018-0644-3.
23. Mysiukiewicz, O., Barczewski, M. (2019). Utilization of linseed cake as a postagricultural functional filler for poly(lactic acid) green composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(10), 47152. DOI 10.1002/app.47152.
24. Mysiukiewicz, O., Barczewski, M., Skórczewska, K., Szulc, J., Kloziński, A. (2019). Accelerated weathering of poly(lactide)-based composites filled with linseed cake: the influence of time and oil content within the filler. *Polymers*, 11(9), 1495. DOI 10.3390/polym11091495.
25. Zuk, M., Richter, D., Matuła, J., Szopa, J. (2015). Linseed, the multipurpose plant. *Industrial Crops and Products*, 75, 165–177. DOI 10.1016/j.indcrop.2015.05.005.
26. Mridula, D., Barnwal, P., Singh, K. K. (2015). Screw pressing performance of whole and dehulled flaxseed and some physico-chemical characteristics of flaxseed oil. *Journal of Food Science and Technology*, 52(3), 1498–1506. DOI 10.1007/s13197-013-1132-6.
27. Huda, M. S., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., Misra, M. (2008). Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Composites Science and Technology*, 68(2), 424–432. DOI 10.1016/j.compscitech.2007.06.022.
28. John, M. J., Anandjiwala, R. D. (2008). Recent development in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, 29(2), 187–207. DOI 10.1002/pc.20461.
29. Wei, L., McDonald, A. G. (2016). A review on grafting of biofibers for biocomposites. *Materials*, 9(4), 303. DOI 10.3390/ma9040303.
30. Jandas, P. J., Mohanty, S., Nayak, S. K. (2013). Thermal properties and cold crystallization kinetics of surface-treated banana fiber (BF)-reinforced poly(lactic acid) (PLA) nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114(3), 1265–1278. DOI 10.1007/s10973-013-3102-7.
31. Tan, B., Ching, Y., Poh, S., Abdullah, L., Gan, S. (2015). A review of natural fiber reinforced poly(vinyl alcohol) based composites: application and opportunity. *Polymers*, 7(11), 2205–2222. DOI 10.3390/polym7111509.
32. Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S., Solaro, R. (2003). Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials. *Progress in Polymer Science*, 28(6), 963–1014. DOI 10.1016/S0079-6700(02)00149-1.
33. Avella, M., Errico, M. E., Rimedio, R. (2004). PVA/PTFE nanocomposites: thermal, mechanical, and barrier. *Journal of Materials Science*, 39(19), 6133–6136. DOI 10.1023/B:JMSE.0000041718.18548.10.

34. Park, J. W., Im, S. S. (2003). Miscibility and morphology in blends of poly(l-lactic acid) and poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol). *Polymer*, 44(15), 4341–4354. DOI 10.1016/S0032-3861(03)00346-X.
35. Yeh, J. T., Yang, M. C., Wu, C. J., Wu, X., Wu, C. S. (2008). Study on the crystallization kinetic and characterization of poly(lactic acid) and poly(vinyl alcohol) blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47(12), 1289–1296. DOI 10.1080/03602550802497958.
36. Brostow, W., Hagg Lobland, H. E. (2010). Brittleness of materials: implications for composites and a relation to impact strength. *Journal of Materials Science*, 45(1), 242–250. DOI 10.1007/s10853-009-3926-5.
37. Fischer, E. W., Sterzel, H. J., Wegner, G. (1973). Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Colloid and Polymer Science*, 251, 980–990.
38. Battagazzore, D., Alongi, J., Frache, A. (2014). Poly(lactic acid)-based composites containing natural fillers: thermal, mechanical and barrier properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(1), 88–98. DOI 10.1007/s10924-013-0616-9.
39. Sukudom, N., Jariyasakoolroj, P., Jarupan, L., Tansin, K. (2019). Mechanical, thermal, and biodegradation behaviors of poly(vinyl alcohol) biocomposite with reinforcement of oil palm frond fiber. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21(1), 125–133. DOI 10.1007/s10163-018-0773-y.
40. Maddi, B., Viamajala, S., Varanasi, S. (2011). Comparative study of pyrolysis of algal biomass from natural lake blooms with lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 102(23), 11018–11026. DOI 10.1016/j.biortech.2011.09.055.
41. Wang, X., Sheng, L., Yang, X. (2017). Pyrolysis characteristics and pathways of protein, lipid and carbohydrate isolated from microalgae *Nannochloropsis* sp. *Bioresource Technology*, 229, 119–125. DOI 10.1016/j.biortech.2017.01.018.
42. Santos, J. C. O., Santos, I. M. G., Conceição, M. M., Porto, S. L., Trindade, M. F. S. et al. (2004). Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75(2), 419–428. DOI 10.1023/B:JTAN.0000027128.62480.db.
43. González, A., Dasari, A., Herrero, B., Plancher, E., Santarén, J. et al. (2012). Fire retardancy behavior of PLA based nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 97(3), 248–256. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.021.
44. Gajria, A. M., Davé, V., Gross, R. A., McCarthy, S. P. (1996). Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate). *Polymer*, 37(3), 437–444. DOI 10.1016/0032-3861(96)82913-2.
45. Suryanegara, L., Nakagaito, A. N., Yano, H. (2009). The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Composites Science and Technology*, 69(7-8), 1187–1192. DOI 10.1016/j.compscitech.2009.02.022.
46. Battagazzore, D., Alongi, J., Frache, A. (2014). Poly(lactic acid)-based composites containing natural fillers: thermal, mechanical and barrier properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(1), 88–98. DOI 10.1007/s10924-013-0616-9.
47. Cendoya, I., López, D., Alegria, A., Mijangos, C. (2001). Dynamic mechanical and dielectrical properties of poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl alcohol)-based nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 39(17), 1968–1975. DOI 10.1002/polb.1172.
48. Rittigstein, P., Torkelson, J. M. (2006). Polymer-nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(20), 2935–2943. DOI 10.1002/polb.20925.
49. Pantani, R., De Santis, F., Auriemma, F., De Rosa, C., Di Girolamo, R. (2016). Effects of water sorption on poly(lactic acid). *Polymer*, 99, 130–139. DOI 10.1016/j.polymer.2016.07.008.
50. Singh, K. K., Mridula, D., Rehal, J., Barnwal, P. (2011). Flaxseed: a potential source of food, feed and fiber. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(3), 210–222. DOI 10.1080/10408390903537241.
51. Szmatoła, M., Chrobak, J., Grabowski, R., Iłowska, J., Woch, J. et al. (2018). Spectroscopic methods in the evaluation of modified vegetable base oils from *Crambe abyssinica*. *Molecules*, 23(12), 3243. DOI 10.3390/molecules23123243.

52. Anitha, J., Krithikadevi, R., Dheep, G. R., Daniel, S. C. G, Nehru, K. et al. (2012). Biosynthesis of Ag nanoparticles using *Amaranthus tristis* extract for the fabrication of nanoparticle embedded PVA membrane. *Current Nanoscience*, 8(5), 703–708. DOI 10.2174/157341312802884436.
53. Tanjung, F. A., Arifin, Y., Husseinsyah, S. (2018). Enzymatic degradation of coconut shell powder-reinforced polylactic acid biocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 96(7), 1–17. DOI 10.1177/0892705718811895.
54. Al-Mulla, E. A. J., Yunus, W. M. Z. W., Ibrahim, N. A. B., Rahman, M. Z. A. (2010). Properties of epoxidized palm oil plasticized poly(lactic acid). *Journal of Materials Science*, 45(7), 1942–1946. DOI 10.1007/s10853-009-4185-1.
55. Singh, S. K., Anthony, P., Chowdhury, A. (2018). High molecular weight poly(lactic acid) synthesized with apposite catalytic combination and longer time. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(4), 1984–1990. DOI 10.13005/ojc/3404036.
56. Paragkumar, N., Edith, D., Six, J. L. (2006). Surface characteristics of PLA and PLGA films. *Applied Surface Science*, 253(5), 2758–2764. DOI 10.1016/j.apsusc.2006.05.047.
57. Quiles-Carrillo, L., Montanes, N., Sammon, C., Balart, R., Torres-Giner, S. (2018). Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Industrial Crops and Products*, 111(2017), 878–888. DOI 10.1016/j.indcrop.2017.10.062.
58. Carrasco, F., Pagès, P., Gámez-Pérez, J., Santana, O. O., MasPOCH, M. L. (2010). Processing of poly(lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 95(2), 116–125. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045.

Article

The Influence of Sub-Zero Conditions on the Mechanical Properties of Polylactide-Based Composites

Olga Mysiukiewicz ^{1,*}, Mateusz Barczewski ¹ and Arkadiusz Kloziński ²

¹ Institute of Material Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Poznan University of Technology, 61-138 Poznan, Poland; mateusz.barczewski@put.poznan.pl

² Institute of Chemical Technology and Engineering, Faculty of Chemical Technology, Poznan University of Technology, 61-138 Poznan, Poland; arkadiusz.klozinski@put.poznan.pl

* Correspondence: olga.mysiukiewicz@put.poznan.pl; Tel.: +48-61-647-5951

Received: 20 November 2020; Accepted: 16 December 2020; Published: 18 December 2020



Abstract: Polylactide-based composites filled with waste fillers due to their sustainability are a subject of many current papers, in which their structural, mechanical, and thermal properties are evaluated. However, few studies focus on their behavior in low temperatures. In this paper, dynamic and quasi-static mechanical properties of polylactide-based composites filled with 10 wt% of linseed cake (a by-product of mechanical oil extraction from linseed) were evaluated at room temperature and at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ by means of dynamic mechanical analysis (DMA), Charpy's impact strength test and uniaxial tensile test. It was found that the effect of plasticization provided by the oil contained in the filler at room temperature is significantly reduced in sub-zero conditions due to solidification of the oil around $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, as it was shown by differential scanning calorimetry (DSC) and DMA, but the overall mechanical performance of the polylactide-based composites was sufficient to enable their use in low-temperature applications.

Keywords: polylactide; waste filler; mechanical properties; sub-zero properties

1. Introduction

Polylactide or poly(lactic acid) (PLA) is an aliphatic polyester that can be synthesized from renewable sources, including corn starch [1–3]. Due to its relatively good availability and satisfactory mechanical properties, it is a common choice when an eco-friendly alternative to conventional polymeric materials is needed [4,5]. PLA can be processed using various technologies, including injection molding [3,6–8], extrusion [2,7,9] or fused deposition modeling 3D printing [10–13], and its properties can be tuned by different modifiers such as plasticizers [14–17], chain extenders [18] or nucleating agents [19–21]. Therefore, it can be successfully used in many applications, including the automotive industry, production of packages and disposable goods, or even special medical products [1,3,22–24]. Research works published in recent years, as well as industrial implementations, also indicate that polylactide can also be used as a matrix of composites. Even though conventional fillers such as glass fiber can be successfully embedded in PLA matrix [25], environmentally friendly fillers are the most common choice, as they allow us to obtain a fully bio-based biodegradable material. Numerous examples of polylactide-based composites reinforced with sisal fibers [26,27], flax fibers [28–31], wood [23,32] or hemp [33] can be found in the literature, but an even more sustainable solution is the application of the so-called waste fillers, i.e., the by-products mainly from agriculture or food industry such as nutshells, husks, seeds, waste fibers [9,34–38] and more. The application of waste fillers is not only in line with the idea of Circular Economy [5,39], but oftentimes improves different properties of the resulting composites [40,41]. In our previous works, we have shown that addition of linseed cake (i.e., the by-product of oil extraction from linseed or flax, *Linum usitatissimum* L.) to PLA

causes an increase in crystallinity and elongation at break of the composites, which is attributed to the plasticizing effect of linseed oil contained by the filler [42,43]. It can be concluded that polylactide and its composites are a versatile group of environmentally friendly materials, which can be successfully used for different applications. According to the 2020 report by European Bioplastics, PLA makes up for 13.9% of 2.11 million tons of globally produced bioplastics and its production capacity is expected to grow significantly in the next years [44]. Therefore, a comprehensive analysis of polylactide properties is needed to fully benefit on its large-scale applications.

Like any other material, PLA has its disadvantages, such as brittleness and low crystallization rate [21]. However, from the application point of view, its thermomechanical stability at elevated temperatures is usually the main concern. Different strategies can be implemented to increase the thermomechanical stability of PLA, including the addition of mineral fillers [45,46] or application of nucleating agents [21,47]. A less researched area is the behavior of polylactide and its composites at sub-zero conditions. This situation is understandable as the glass transition temperature of PLA is around 50–80 °C [1] and its properties in the glassy state are considered stable. Nevertheless, as Kuciel et al. showed in their paper, the mechanical properties of polylactide-based composites change in sub-zero conditions [32]—a significant increase in tensile strength was denoted at −24 °C in comparison with its +24 °C value. It also needs to be realized that the addition of fillers or modifying agents to PLA can significantly alter its low-temperature behavior. The additives can significantly decrease the glass transition temperature of the matrix polymer or, in some cases, freeze or solidify in low temperatures [48]. The waste fillers, such as seed cake, can be very susceptible to the temperature changes due to the presence of the natural oil, which solidifies below 0 °C [49,50].

Even though room temperature properties are crucial in most applications, the sub-zero behavior of a material is also important, especially in the case of e.g., packages for frozen foods and other goods stored in low temperatures as well as outdoor applications in winter in colder climates. The temperature-induced embrittlement can result in a failure of a part, therefore the need for evaluation of the sub-zero behavior of materials is reasonable from both scientific and economic points of view.

The aim of this paper is a comprehensive analysis of sub-zero behavior of polylactide-based composites filled with linseed cake (LC). The dynamic and quasi-static mechanical properties of the composites with different LC grades were determined at room and sub-zero conditions and analyzed in relation to the phase transitions of the natural oil contained by the filler to describe the low temperature-induced changes of the material properties and to identify their causes. The temperature of −40 °C was chosen for the analysis, as it is slightly below the lowest temperatures denoted in Poland in last years, which is −35 °C [51]. Therefore, the paper will help to evaluate the performance of PLA-based composites in outdoor applications in Eastern European climate.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

A multipurpose grade of polylactide Ingeo 2500 HP by Natureworks (Minnetonka, MN, USA), with Melt Flow Index of 8 g/10 min (210 °C, 2.16 kg), a density of 1.24 g/cm³ and d-isomer content <0.5%, was used as the matrix of the composites.

Linseed cake (LC) was obtained from a local Polish supplier (Laboratorium Biooil, Zielona Góra, Poland). To evaluate the influence of oil content on the composite's properties, the LC was partially defatted to obtain 5 grades with 0.9, 4.6, 17.7, 30.4 and 39.8 wt% of natural oil, respectively. The defatting procedure consisted of mechanical mixing of the linseed cake with acetone, filtration and drying. The fillers were then screened through a 630 µm sieve. A more comprehensive description of the preparation of linseed cake with various oil content can be found in our previous study [43]. The natural oil extracted from linseed cake was also examined after removing the acetone by evaporation.

2.2. Sample Preparation

Composite samples with filler content fixed to 10 wt% were produced using a melt blending method and specimens for evaluation of mechanical properties were injection molded. First, the components were preliminarily mixed and dried overnight at 70 °C in a cabinet drier (Memmert, Schwabach, Germany). They were blended in a molten state using a Zamak EHD 16.2 co-rotating twin-screw extruder (Zamak Mercator, Skawina, Poland) operating at 120 rpm and 190 °C. The pelletized composites were dried as before and injection molded in a Battenfeld PLUS-35 machine (Heilbronn, Germany) with the following parameters: injection temperature of 210 °C, mold temperature of 50 °C, the injection pressure of 72 MPa. Pure PLA was processed along with its composites. The samples were named in reference to the used LC grade (for example, sample LC17.7 contains 10 wt% of linseed cake containing 17.7 wt% of natural oil). A detailed description of the linseed cake preparation and manufacturing of the composites can be found in our previous paper [43].

2.3. Methods

To evaluate the solidification of the oil extracted from the filler, its viscosity was evaluated using an oscillatory rotational rheometer Anton Paar MCR 301 (Anton Paar, Graz, Austria) in a 25 mm cone-plate configuration. The measurements were carried out in the temperature range from 30 to −80 °C with a cooling rate of 1 °C/min. A strain of 0.5% and a frequency of 10 Hz were applied.

The thermal properties of the linseed oil were analyzed by means of differential scanning calorimetry (DSC) using a Netzsch DSC 204 F1 apparatus (Netzsch, Selb, Germany). A sample of 10 mg was placed in a standard aluminum crucible (Netzsch, Selb, Germany) with pierced lid and cooled from 25 to −50 °C. It was held at −50 °C for 10 min and then heated to 200 °C. After that, the oil was cooled back to −50 °C. The measurements were performed with a heating/cooling rate of 10 °C/min in a Nitrogen atmosphere with a flow rate of 20 mL/min.

The dynamic mechanical properties of the composites and the pure PLA were assessed by Dynamic Mechanical Analysis (DMA, Anton Paar, Graz, Austria) in the oscillatory mode using an Anton Paar MCR 301 apparatus. The strain was fixed to 0.01% and the frequency was 1 Hz. The measurements were conducted in the temperature range from −80 to 25 °C.

The impact strength of notched samples was determined by Charpy's method for two temperatures: −40 and 25 °C using a Ceast 9050 tester equipped with a 5 J pendulum. At least 5 samples of each type were tested. The differences between the mean values obtained by the composites tested in different conditions were evaluated by a one-way analysis of variance method ($\alpha = 0.05$).

The tensile strength of the composites and pure PLA was evaluated in quasi-static conditions at 25 and −40 °C using a Zwick/Roell Z020 universal testing machine (Kennesaw, GA, USA). The crosshead speed was 2 mm/min during the tensile modulus evaluation and 50 mm/min during the remaining part of the test. At least 6 samples of each kind were tested. The differences between the mean values measured in different conditions were evaluated by one-way analysis of variance method ($\alpha = 0.05$).

Brittleness B of the samples was evaluated according to the Equation (1) proposed by Brostow et al. [52], based on the results of the tensile test and DMA.

$$B = \frac{1}{\varepsilon G'} \quad (1)$$

where: ε —elongation at break determined in the quasi-static tensile test, G' —storage modulus evaluated by means of DMA.

3. Results

3.1. Linseed Oil Evaluation

The changes of complex viscosity of linseed oil extracted from the filler in the function of temperature, as well as the DSC curve registered during cooling of the oil, are presented in Figure 1.

The DSC thermogram shows two overlapping peaks at $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$. They indicate solidification (crystallization) of the vegetable oil [49]. The presence of the multiple crystallization peaks is typical for vegetable oil, which usually shows polymorphism and can create a hexagonal α form, an orthorhombic perpendicular β' structure and a triclinic parallel β polymorph, each of them characterized with a different level of stability [50,53]. The crystalline form of the oil depends on solidification conditions as well as the amount of saturated and unsaturated fatty acids of different length [50]. The phase transition of natural oil is also shown by the changes in the complex viscosity, as presented in Figure 1. The η^* value at room temperature is about $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s}$, which is typical for vegetable oil [54]. Cooling to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ results in only a slight increase in viscosity, which results from less intensive movements of the molecules [54]. After that, a drastic increase in complex viscosity takes place, which can be identified as the solidification of the oil. The highest rate of the change takes place in the temperature range of -11 to $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$, which overlaps with the slope of the crystallization peak recorded during the DSC measurements. According to the literature, linseed oil solidification takes place around $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, which is consistent with the result of our experiment [55]. After that, the η^* value stabilizes around $40\text{ Pa}\cdot\text{s}$ and then increases again, which may result from the phase transition. The complex viscosity of linseed oil at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ is $1640\text{ Pa}\cdot\text{s}$, which is 4 orders of magnitude higher than at room temperature. Based on those results, it can be predicted that the influence of linseed oil on the linseed cake-filled composites may be different in the room and sub-zero temperature ranges.

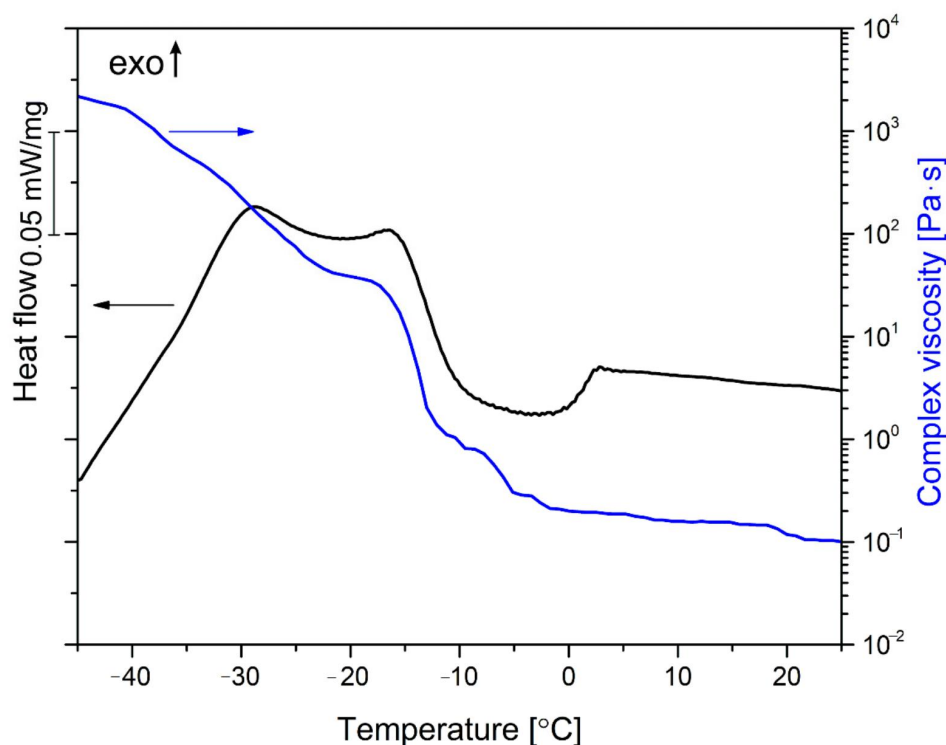


Figure 1. Changes of complex viscosity and the run of DSC curve for the linseed oil.

3.2. Evaluation of Polymeric Composites

3.2.1. Dynamic Mechanical Analysis

The run of the loss modulus of the linseed oil registered during the rheological measurements is shown in Figure 2a. The runs of storage and loss moduli (G' and G'' , respectively) evaluated by DMA for the composite samples and the pure PLA vs. temperature are shown in Figure 2b,c. The run of the damping factor $\tan\delta$ as a function of temperature evaluated by DMA for the composite samples is shown in Figure 2d.

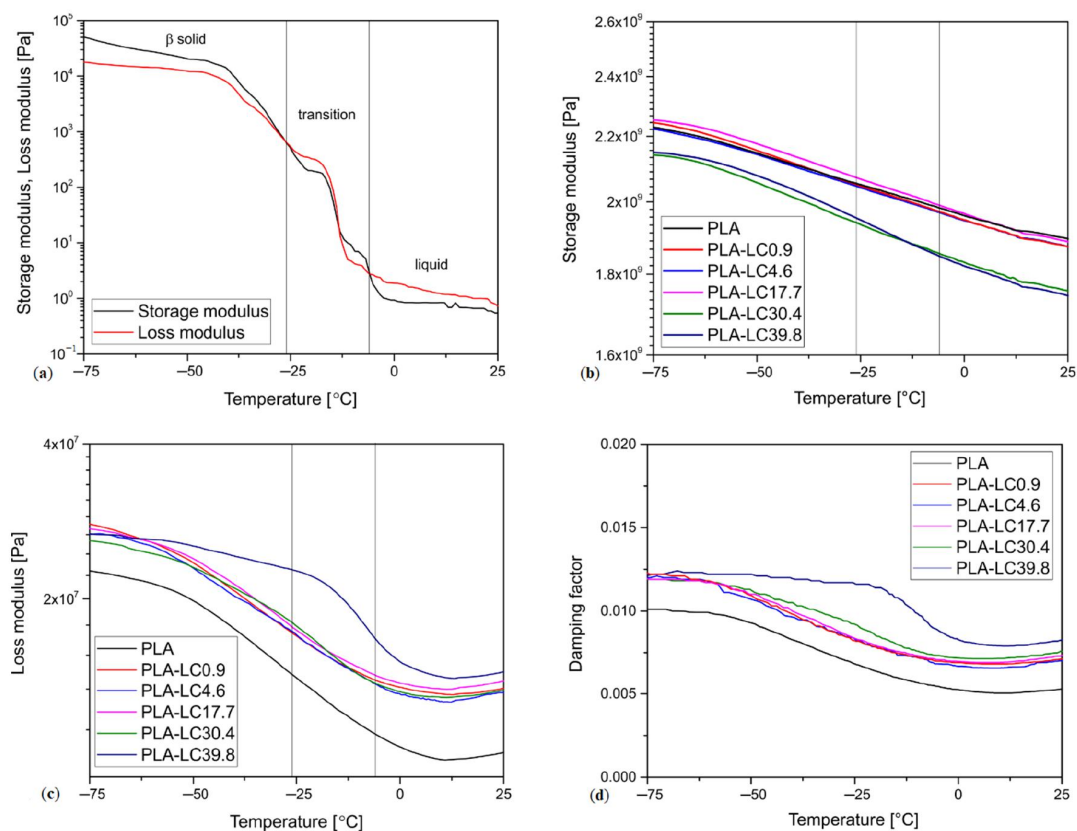


Figure 2. Changes of (a) storage and loss moduli of the linseed oil, determined by oscillatory rheology, (b) loss modulus of the polymeric samples (c) storage modulus and (d) damping factor of the polymeric samples in function of temperature, determined by DMA.

When the value of G' is higher than G'' the elastic properties of the material dominate, and it can be concluded that it behaves as a viscoelastic solid. For $G' < G''$ the viscous behavior is prevalent, and the sample can be considered a viscoelastic liquid. Therefore, the $G' = G''$ crossover points can be associated with the phase transition of the oil [56]. As can be seen in Figure 1, below $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ linseed oil is in its solid form and above $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ it is liquid. In the range from -26 to $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, it can be presumed that phase transitions between its polymorphs take place. The melting point of a fat-based substance can also be determined if a sudden drop of complex modulus below 100 Pa takes place [57]. In the case of linseed oil, this behavior takes place around $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$. Based on that information, it can be predicted that the properties of the linseed oil-modified polymeric composites can change due to phase transitions of the oil. The thermomechanical properties of the linseed cake-filled composites were evaluated by DMA and the resulting curves of G' and G'' vs. temperature are presented in Figure 2b,c.

The storage modulus of the PLA and PLA-based composite samples does not change notably in the studied temperature range, but a steady decrease can be observed. The slope of the curve is steeper in the case of the PLA-LC-30.4 and PLA-LC-39.8 composites, which indicates that they are more prone to changes of properties in function of temperature. The oil-rich samples are also characterized by the lowest G' values, which can be associated with a lower amount of rigid lignocellulosic particles [58,59] and the fact that the linseed oil is softer than PLA, even in its solid form. The analysis of G'' vs. temperature curve brings more insight into the thermomechanical properties of linseed cake-filled composites. The pure PLA and the linseed cake-based composites show a similar behavior: the values of G'' decrease slowly in the function of temperature, which is a typical result for this polymer [60]. However, the changes in the loss modulus in the function of temperature are not the same for all the studied polymers. The unfilled PLA and its composites containing up to 30.4 wt% of oil in the

filler present a similar, steady decrease in G' , whereas the loss modulus of the PLA-LC-39.4 sample remains stable up to -25 °C and then decreases rapidly. Interestingly, this sudden change of G' takes place in the same temperature range as the phase transition of the natural oil contained by the sample. Therefore, it can be concluded that it is melting of the linseed oil contained by the filler, which causes a distinct change in loss modulus of the composite. The decrease in the oil's G'' results in a lowering of the composite's loss modulus, which indicates that the influence of this modifying agent on the PLA-based material is notable. The fact that the relaxation of the oil contained by the composite can be identified in its G'' plot in the same temperature range as in the case of the rheological measurements indicates that PLA and linseed oil are not well miscible [61]. A similar result was denoted during observations by scanning electron microscopy of the linseed cake-filled samples, as it is described in our previous research [43].

Interestingly, the melting of the oil can be also observed on the $\tan \delta$ curve presented in Figure 2d. In this case, a deviation from the linear shape of the damping factor plot can be also spotted for the PLA-LC-30.4 composite. Nevertheless, due to small values of $\tan \delta$ in this temperature range, the signal is noisy; therefore, it can be decided that the run of the G'' curve is a more reliable indicator of oil relaxation in the PLA-LC composites.

3.2.2. Impact Strength Evaluation

The mean values of impact strength evaluated in room temperature and at -40 °C along with p -values obtained in one-way analysis of variance, indicating the presence of significant differences between the dynamic mechanical properties of the samples tested in different conditions are collected in Table 1. The impact strength of pure PLA measured at 25 °C is about 2.4 kJ/m² and, due to the addition of the low-fat linseed cake, it decreases (for the PLA-LC0.9 and PLA-LC4.6 samples) or remains at the same level (in the case of PLA-LC17.7 and PLA-LC30.4 ones). This result is typical in the case of polymeric composites containing low aspect ratio filler, whose particles act as points of stress concentration and facilitate the propagation of cracks [62]. Similar behavior was denoted by Andrzejewski et al. in the case of polycarbonate filled with biochar, whose Izod impact strength dropped from 650 J/m to 13 J/m [63]. However, the application of the oil-rich LC, such as LC39.8, causes an increase in impact strength. This result can be attributed to the plasticizing effect of the natural oil, which promotes the movements of macromolecules. Consequently, the material can deform during the impact and dissipates more energy. It can be observed that the plasticizing effect of the natural oil compensates for the decrease in impact strength due to the presence of rigid lignocellulosic particles.

Table 1. The impact strength of the samples tested at different temperatures.

Impact Strength [kJ/m ²]	PLA	PLA-LC0.9	PLA-LC4.6	PLA-LC17.7	PLA-LC30.4	PLA-LC39.8
25 °C	2.38 ± 0.2	1.83 ± 0.3	2.17 ± 0.4	2.34 ± 0.4	2.42 ± 0.4	3.12 ± 0.1
-40 °C	2.24 ± 0.1	1.95 ± 0.3	2.19 ± 0.1	2.18 ± 0.1	2.63 ± 0.3	2.35 ± 0.2
p -value	0.2617	0.6078	0.9448	0.4587	0.4115	0.0002

The decrease in the testing temperature to -40 °C causes a change in the impact strength for all the tested materials, but no relationship between the low and room temperature values can be observed. What is more, as indicated by the p -values > 0.05 , the difference is statistically insignificant for all the samples except for the PLA-LC39.8. In the case of the latter, the impact strength tested at -40 °C is 0.77 kJ/m² lower in comparison with the result of the room temperature measurement. This effect can be explained by solidification of the natural oil, whose molecules lose the abilities to move and thus promote the movements of PLA macromolecules. Even though the oil solidification of oil takes place in all the linseed cake-modified samples, only in the case of PLA-LC39.8 its content is high enough to cause a significant difference.

3.2.3. Tensile Strength Evaluation

The changes of tensile modulus E , tensile strength R_m , elongation at break ε and brittleness B of the samples evaluated in different conditions are presented in the function of oil content in the filler in Figure 3. The difference between the corresponding samples of each kind tested at -40°C and 25°C was statistically significant (p -values < 0.05).

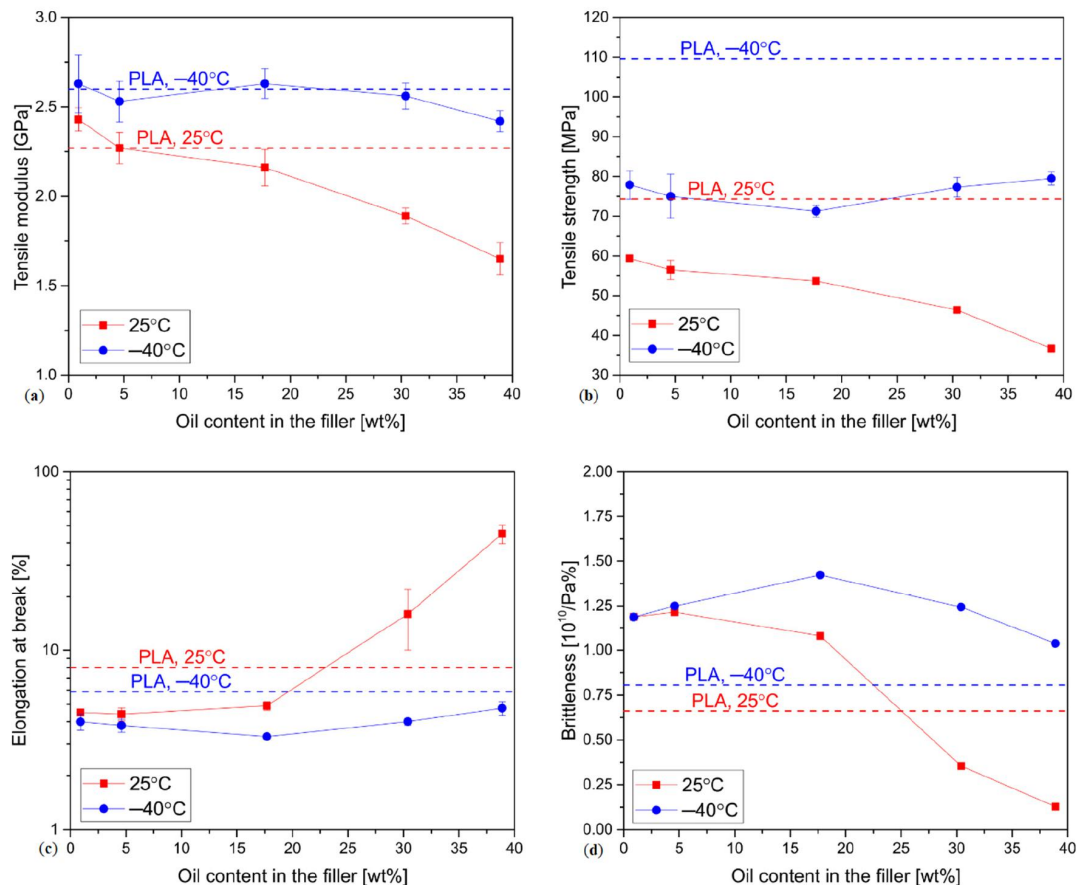


Figure 3. Tensile properties of the composites and pure PLA tested at different temperatures in function of oil content in the fillers, (a) tensile modulus; (b) tensile strength; (c) elongation at break; (d) brittleness. The values obtained for pure polylactide are indicated by the dashed line.

The tensile modulus of the unfilled PLA tested at room temperature is 2.26 GPa. The addition of 10% of the defatted linseed cake results in a small growth of the E value, but increasing the oil content in the filler causes a steady decrease in Young's modulus, which indicates the plasticizing effect of LC on PLA. The PLA-LC39.8 sample shows the E value of about 1 GPa lower than the neat polylactide. The decrease in the testing temperature to -40°C results in a significant increase in the tensile modulus for all the samples. Its value for pure PLA increases from 2.26 GPa to 2.60 GPa. This behavior is common for the thermoplastic polymers and it can be explained by a decrease in the distance between the molecules and a resulting increase in the binding forces [64]. Even though the Young's modulus of the composite samples tested at -40°C is different from the one of the unfilled polymer, only in the case of the sample with the highest oil content, the difference is statistically significant ($p < 0.05$). Therefore, the plasticizing effect of linseed cake is notably reduced. This behavior can be attributed to the solidification of the oil (as shown by the rheological measurements), which can no longer facilitate the movements of the macromolecules. This unwanted effect of solidification is, in fact, a common problem among the plasticizers [48]. Nevertheless, the composite containing the highest content of linseed oil presents a significantly lower E value. This behavior is presumably due to a replacement of

a part of the rigid polymer with considerably softer solidified linseed oil. It also needs to be noticed that a similar situation was observed in the case of the storage modulus of the PLA and PLA-LC-39.8 samples tested at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

The tensile strength of the pure PLA at room temperature is 74.3 MPa, which is a common value for this polymer [1]. The linseed cake-filled composites show considerably lower R_m values, which decrease with the linseed oil content. This is typical to polylactide plasticized with non-epoxidized oils, which lack epoxy groups capable of reacting with the polymeric chains [26]. What is more, the linseed oil does not mix well with PLA, creating separate domains [43], so the limited interactions of the matrix and the plasticizer also reduce the tensile strength of the composite [65,66]. The tensile strength of PLA tested at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ is 110 MPa. Similarly to the increase in Young's modulus, the enhancement of R_m at sub-zero temperatures can be explained by the intensification of the interactions between the polymeric chains, which come into close proximity with one another [67]. The composites show tensile strength $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ lower than the pure polymer but still higher in comparison to the results achieved at room temperature. No clear relationship between the R_m and oil content can be distinguished, which can indicate that oil solidification improves its interactions with PLA, presumably due to the differences in thermal expansion coefficients and mechanical interlocking of the solidified oil particles and the polymeric matrix. Therefore, the tensile strength of the composites is mostly influenced by the filler dispersion and structural flaws such as porosities created in the injection molding process.

The changes of elongation at the break due to the addition of oil-rich linseed cake were considered one of the main arguments to support the hypothesis of the plasticizing influence of this filler in our previous research [42], therefore its change should be observed due to oil solidification. The results of the tensile test confirm this prediction. At room temperature pure PLA shows ε of 8%. The addition of the defatted linseed cake causes a decrease in elongation to about 4.5–5.0%, which is a typical effect of lignocellulosic particle-like filler. When the oil content in the filler exceeds 30%, the ε increases to 45%. The linseed oil acts as an internal lubricant for PLA and enables it to deform before fracture. Completely different behavior can be observed in the case of the LC-filled composites tested at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. The values of elongation at break of the pure PLA and its composites are lower in comparison to the room temperature results. This result is typical for thermoplastic composites and it is commonly explained by reduced molecular mobility of the polymer at low temperatures [67]. What is more interesting, the elongation at break of the composites no longer depends on the oil content in the filler—the ε value of the PLA-LC-39.8 sample decreases from 45% at $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ to 4.8% at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Therefore, the reduction of the plasticizing effect of the linseed cake not only influences the tensile modulus and tensile strength of the composites but, even more notably, their elongation at break.

Brittleness, as proposed by Brostow et al., depends on both dynamic (storage modulus) and quasi-static mechanical (elongation at break) properties of a material [52,68]. The higher its value, the more brittle (i.e., less ductile, more prone to cracking) is a material. The PLA-based composites tested at room temperature initially show higher brittleness, but its values decrease with oil content, proving its plasticizing influence. In the case of the sub-zero measurements, the values denoted for the composites containing the defatted linseed cake are almost the same as in the case of the room temperature testing. The difference gets more and more visible as the oil content increases—the brittleness of the oil-rich samples does not decrease as the solid oil does not have the same modifying properties as the liquid one.

4. Conclusions

Both the sub-zero and room temperature mechanical properties of polylactide and its composites filled with linseed cake were tested. It was found that tensile modulus and tensile strength of the studied materials notably increase in low temperatures—the E values changed from 1.65–2.43 GPa at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ to 2.42–2.63 GPa at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. This growth was associated with intensification of the interactions of the macromolecules at low temperatures. The impact strength of the PLA and most of its LC-filled composites did not change significantly except for the PLA-LC39.8 sample, whose impact strength

decreased significantly. Even though all the studied materials showed lower elongation values at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ than at room temperature, the decrease was especially notable for the composites with the highest oil content. This behavior was attributed to the solidification of the linseed oil around $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, as it was shown in by DSC and DMA. It was found that even though the plasticizing effect of linseed oil is highly reduced due to its phase transition, the LC-filled polylactide composites present good mechanical properties at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and therefore can be successfully used in sub-zero applications, especially if strength and rigidity are needed.

Author Contributions: Conceptualization, O.M. and M.B.; methodology, O.M.; investigation, O.M., M.B. and A.K.; resources, O.M.; writing—original draft preparation, O.M.; writing—review and editing, O.M. and M.B.; supervision, M.B.; project administration, O.M.; funding acquisition, O.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Ministry of Science & Higher Education in Poland in 2020 year under Project No 0513/SBAD/4608.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835–864. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Carrasco, F.; Pagès, P.; Gámez-Pérez, J.; Santana, O.O.; MasPOCH, M.L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 116–125. [[CrossRef](#)]
3. Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 333–366. [[CrossRef](#)]
4. Bałdowska-Witos, P.; Kruszelnicka, W.; Kasner, R.; Tomporowski, A.; Flizikowski, J.; Kłós, Z.; Piotrowska, K.; Markowska, K. Application of LCA method for assessment of environmental impacts of a polylactide (PLA) bottle shaping. *Polymers* **2020**, *12*, 388. [[CrossRef](#)]
5. Czarnecka-Komorowska, D.; Wiszumirska, K. Zrównoważone projektowanie opakowań z tworzyw sztucznych w gospodarce cyrkularnej. *Polimery* **2020**, *65*, 8–17. [[CrossRef](#)]
6. Quiles-Carrillo, L.; Duarte, S.; Montanes, N.; Torres-Giner, S.; Balart, R. Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil. *Mater. Des.* **2018**, *140*, 54–63. [[CrossRef](#)]
7. Lim, L.-T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 820–852. [[CrossRef](#)]
8. Iozzino, V.; De Meo, A.; Pantani, R. Micromolded Polylactid Acid With Selective Degradation Rate. *Front. Mater.* **2019**, *6*, 305. [[CrossRef](#)]
9. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *111*, 878–888. [[CrossRef](#)]
10. Bulanda, K.; Oleksy, M.; Oliwa, R.; Budzik, G.; Gontarz, M. Biodegradable polymer composites based on polylactide used in selected 3D technologies (Rapid communication). *Polimery/Polymers* **2020**, *65*, 557–562.
11. Benwood, C.; Anstey, A.; Andrzejewski, J.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Improving the Impact Strength and Heat Resistance of 3D Printed Models: Structure, Property, and Processing Correlations during Fused Deposition Modeling (FDM) of Poly(Lactic Acid). *ACS Omega* **2018**, *3*, 4400–4411. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Andrzejewski, J.; Cheng, J.; Anstey, A.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Development of Toughened Blends of Poly(lactic acid) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) for 3D Printing Applications: Compatibilization Methods and Material Performance Evaluation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 6576–6589. [[CrossRef](#)]
13. Cicala, G.; Giordano, D.; Tosto, C.; Filippone, G.; Recca, A.; Blanco, I. Polylactide (PLA) filaments a biobased solution for additive manufacturing: Correlating rheology and thermomechanical properties with printing quality. *Materials* **2018**, *11*, 1191. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Kulinski, Z.; Piorkowska, E. Crystallization, structure and properties of plasticized poly(l-lactide). *Polymer* **2005**, *46*, 10290–10300. [[CrossRef](#)]

15. Huang, H.; Chen, L.; Song, G.; Tang, G. An efficient plasticization method for poly(lactic acid) using combination of liquid-state and solid-state plasticizers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46669. [[CrossRef](#)]
16. Zubrowska, A.; Piorkowska, E.; Kowalewska, A.; Cichorek, M. Novel blends of polylactide with ethylene glycol derivatives of POSS. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *293*, 23–33. [[CrossRef](#)]
17. Saad, G.R.; Elsayy, M.A.; Aziz, M.S.A. Nonisothermal crystallization behavior and molecular dynamics of poly(lactic acid) plasticized with jojoba oil. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *128*, 211–223. [[CrossRef](#)]
18. Najafi, N.; Heuzey, M.C.; Carreau, P.J.; Wood-Adams, P.M. Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 554–565. [[CrossRef](#)]
19. Gui, Z.; Lu, C.; Cheng, S. Comparison of the effects of commercial nucleation agents on the crystallization and melting behaviour of polylactide. *Polym. Test.* **2013**, *32*, 15–21. [[CrossRef](#)]
20. Courgneau, C.; Ducruet, V.; Averous, L.; Grenet, J.; Domenek, S. Nonisothermal crystallization kinetics of poly(lactide)—Effect of plasticizers and nucleating agent. *Polym. Eng. Sci.* **2012**, *53*, 1085–1098. [[CrossRef](#)]
21. Nagarajan, V.; Mohanty, A.K.; Misra, M. Crystallization behavior and morphology of polylactic acid (PLA) with aromatic sulfonate derivative. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43673. [[CrossRef](#)]
22. Singh, S.K.; Anthony, P.; Chowdhury, A. High molecular weight poly(lactic acid) synthesized with apposite catalytic combination and longer time. *Orient. J. Chem.* **2018**, *34*, 1984–1990. [[CrossRef](#)]
23. Cicala, G.; Saccullo, G.; Blanco, I.; Samal, S.; Battiato, S.; Dattilo, S.; Saake, B. Polylactide/lignin blends: Effects of processing conditions on structure and thermo-mechanical properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *130*, 515–524. [[CrossRef](#)]
24. Blanco, I. End-life prediction of commercial pla used for food packaging through short term TGA experiments: Real chance or low reliability. *Chin. J. Polym. Sci.* **2014**, *32*, 681–689. [[CrossRef](#)]
25. Ahmed, I.; Cronin, P.S.; Abou Neel, E.A.; Parsons, A.J.; Knowles, J.C.; Rudd, C.D. Retention of mechanical properties and cytocompatibility of a phosphate-based glass fiber/polylactic acid composite. *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* **2009**, *89B*, 18–27. [[CrossRef](#)]
26. Orue, A.; Eceiza, A.; Arbelaiz, A. Preparation and characterization of poly(lactic acid) plasticized with vegetable oils and reinforced with sisal fibers. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *112*, 170–180. [[CrossRef](#)]
27. Duan, J.; Wu, H.; Fu, W.; Hao, M. Mechanical Properties of Hybrid Sisal/Coir Fibers Reinforced Polylactide Biocomposites. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, E188–E199. [[CrossRef](#)]
28. Arbelaiz, A.; Trifol, J.; Peña-Rodriguez, C.; Labidi, J.; Eceiza, A. Modification of Poly(Lactic Acid) Matrix by Chemically Modified Flax Fiber Bundles and Poly(Ethylene Glycol) Plasticizer. In *Polyethylene-Based Biocomposites and Bionanocomposites*; Scrivener Publishing: Beverly, MA, USA, 2016; pp. 429–445. ISBN 9781119038467.
29. Stepczyńska, M.; Rytlewski, P. Enzymatic degradation of flax-fibers reinforced polylactide. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2018**, *126*, 160–166. [[CrossRef](#)]
30. Xia, X.; Liu, W.; Zhou, L.; Hua, Z.; Liu, H.; He, S. Modification of flax fiber surface and its compatibilization in polylactic acid/flax composites. *Iran. Polym. J.* **2016**, *25*, 25–35. [[CrossRef](#)]
31. Andrzejewski, J.; Szostak, M. Preparation of hybrid poly(lactic acid)/flax composites by the insert overmolding process: Evaluation of mechanical performance and thermomechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *138*, 49646. [[CrossRef](#)]
32. Kuciel, S.; Mazur, K.; Hebda, M. The Influence of Wood and Basalt Fibres on Mechanical, Thermal and Hydrothermal Properties of PLA Composites. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 1204–1215. [[CrossRef](#)]
33. Oza, S.; Ning, H.; Ferguson, I.; Lu, N. Effect of surface treatment on thermal stability of the hemp-PLA composites: Correlation of activation energy with thermal degradation. *Compos. Part B Eng.* **2014**, *67*, 227–232. [[CrossRef](#)]
34. Bledzki, A.K.; Mamun, A.A.; Volk, J. Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70*, 840–846. [[CrossRef](#)]
35. Mittal, V.; Chaudhry, A.U.; Matsko, N.B. True biocomposites with biopolyesters and date seed powder: Mechanical, thermal, and degradation properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40816. [[CrossRef](#)]
36. Mittal, V.; Luckachan, G.E.; Chernev, B.; Matsko, N.B. Bio-polyester-date seed powder composites: Morphology and component migration. *Polym. Eng. Sci.* **2015**, *55*, 877–888. [[CrossRef](#)]
37. Balart, J.F.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L. Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO). *Compos. Part B Eng.* **2016**, *86*, 168–177. [[CrossRef](#)]

38. Sanchez-Olivares, G.; Rabe, S.; Pérez-Chávez, R.; Calderas, F.; Schartel, B. Industrial-waste agave fibres in flame-retarded thermoplastic starch biocomposites. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *177*, 107370. [[CrossRef](#)]
39. Geissdoerfer, M.; Savaget, P.; Bocken, N.M.P.; Hultink, E.J. The Circular Economy—A new sustainability paradigm? *J. Clean. Prod.* **2017**, *143*, 757–768. [[CrossRef](#)]
40. Członka, S.; Strąkowska, A.; Kairytė, A. Effect of walnut shells and silanized walnut shells on the mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams. *Polym. Test.* **2020**, *87*, 106534. [[CrossRef](#)]
41. Członka, S.; Bertino, M.F.; Strzelec, K.; Strąkowska, A.; Masłowski, M. Rigid polyurethane foams reinforced with solid waste generated in leather industry. *Polym. Test.* **2018**, *69*, 225–237. [[CrossRef](#)]
42. Mysiukiewicz, O.; Barczewski, M. Utilization of linseed cake as a postagricultural functional filler for poly(lactic acid) green composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47152. [[CrossRef](#)]
43. Mysiukiewicz, O.; Barczewski, M.; Skórczewska, K.; Szulc, J.; Kloziński, A. Accelerated weathering of polylactide-based composites filled with linseed cake: The influence of time and oil content within the filler. *Polymers* **2019**, *11*, 1495. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. European Bioplastics. Bioplastics Market Data 2019. In *Global Production Capacities of Bioplastics 2019–2024*; European Bioplastics: Berlin, Germany, 2020.
45. Tábi, T.; Zarrelli, M. Development of poly(Lactic acid) filled with basalt fibres and talc for engineering applications. *Mater. Sci. Forum* **2017**, *885*, 303–308. [[CrossRef](#)]
46. Sinha Ray, S.; Yamada, K.; Okamoto, M.; Ogami, A.; Ueda, K. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High-performance biodegradable materials. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1456–1465. [[CrossRef](#)]
47. Tang, Z.; Zhang, C.; Liu, X.; Zhu, J. The crystallization behavior and mechanical properties of polylactic acid in the presence of a crystal nucleating agent. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 1108–1115. [[CrossRef](#)]
48. Rahman, M.; Brazel, C.S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1223–1248. [[CrossRef](#)]
49. Nassu, R.T.; Gonçalves, L.A.G. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique. *Grasas y Aceites* **1999**, *50*, 16–22. [[CrossRef](#)]
50. Sharma, M.; Lokesh, B.R. Effect of enzymatic trans- and interesterification on the thermal properties of groundnut and linseed oils and their blends. *JAOCs J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, *89*, 805–813. [[CrossRef](#)]
51. Ustrnul, Z.; Czekierda, D.; Wypych, A. Extreme values of air temperature in Poland according to different atmospheric circulation classifications. *Phys. Chem. Earth* **2010**, *35*, 429–436. [[CrossRef](#)]
52. Brostow, W.; Hagg Lobland, H.E. Sliding wear, viscoelasticity, and brittleness of polymers. *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 2422–2428. [[CrossRef](#)]
53. Bayés-García, L.; Sato, K.; Ueno, S. Polymorphism of Triacylglycerols and Natural Fats. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2020; pp. 1–49. ISBN 047167849X.
54. Hashempour-Baltork, F.; Torbati, M.; Azadmard-Damirchi, S.; Savage, G.P. Chemical, rheological and nutritional characteristics of sesame and olive oils blended with linseed oil. *Adv. Pharm. Bull.* **2018**, *8*, 107–113. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
55. Skrzyńska, E.; Matyja, M. Porównanie właściwości fizykochemicznych wybranych tłuszczów naturalnych oraz ich estrów metylowych. *Chemik* **2011**, *65*, 923–935.
56. Bell, A.; Gordon, M.H.; Jirasubkunakorn, W.; Smith, K.W. Effects of composition on fat rheology and crystallisation. *Food Chem.* **2007**, *101*, 799–805. [[CrossRef](#)]
57. Borwankar, R.P.; Frye, L.A.; Blaurock, A.E.; Sasevich, F.J. Rheological Characterization of Melting of Margarines and Tablesreads. *Rheol. Foods* **1992**, *16*, 55–74.
58. Andrzejewski, J.; Barczewski, M.; Szostak, M. Injection molding of highly filled polypropylene-based biocomposites. Buckwheat husk and wood flour filler: A comparison of agricultural and wood industry waste utilization. *Polymers* **2019**, *11*, 1881. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
59. Salasinska, K.; Ryszkowska, J. The effect of filler chemical constitution and morphological properties on the mechanical properties of natural fiber composites. *Compos. Interfaces* **2015**, *22*, 39–50. [[CrossRef](#)]
60. Piorkowska, E.; Kulinski, Z.; Galeski, A.; Masirek, R. Plasticization of semicrystalline poly(l-lactide) with poly(propylene glycol). *Polymer* **2006**, *47*, 7178–7188. [[CrossRef](#)]
61. Badia, J.-D.; Santonja-Blasco, L.; Martinez-Felipe, A.; Ribes-Greus, A. Dynamic Mechanical Thermal Analysis in Polymer Blends. In *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2015; pp. 365–392.

62. Liang, J.Z.; Yang, Q.Q. Mechanical properties of carbon black-filled high-density polyethylene antistatic composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2009**, *28*, 295–304. [[CrossRef](#)]
63. Andrzejewski, J.; Misra, M.; Mohanty, A.K. Polycarbonate biocomposites reinforced with a hybrid filler system of recycled carbon fiber and biocarbon: Preparation and thermomechanical characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46449. [[CrossRef](#)]
64. Eslami-Farsani, R.; Reza Khalili, S.M.; Hedayatnasab, Z.; Soleimani, N. Influence of thermal conditions on the tensile properties of basalt fiber reinforced polypropylene-clay nanocomposites. *Mater. Des.* **2014**, *53*, 540–549. [[CrossRef](#)]
65. Chieng, B.W.; Ibrahim, N.A.; Then, Y.Y.; Loo, Y.Y. Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: Mechanical, thermal and morphology properties. *Molecules* **2014**, *19*, 16024–16038. [[CrossRef](#)]
66. Al-Mulla, E.A.J.; Yunus, W.M.Z.W.; Ibrahim, N.A.B.; Rahman, M.Z.A. Properties of epoxidized palm oil plasticized poly(lactic acid). *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 1942–1946. [[CrossRef](#)]
67. Soleimani, N.; Khalili, S.M.; Farsani, R.E.; Nasab, Z.H. Mechanical properties of nanoclay reinforced polypropylene composites at cryogenic temperature. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2012**, *31*, 967–976. [[CrossRef](#)]
68. Brostow, W.; Hagg Lobland, H.E. Brittleness of materials: Implications for composites and a relation to impact strength. *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 242–250. [[CrossRef](#)]

Publisher’s Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Communication

Evaluation of the Oil-Rich Waste Fillers' Influence on the Tribological Properties of Polylactide-Based Composites

Olga Mysiukiewicz ^{1,*} , Joanna Sulej-Chojnacka ², Mateusz Kotkowiak ³, Tomasz Wiśniewski ², Adam Piasecki ³  and Mateusz Barczewski ¹ 

¹ Institute of Materials Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Poznan University of Technology, Piotrowo 3, 61-139 Poznan, Poland; mateusz.barczewski@put.poznan.pl

² Łukasiewicz Research Network—Metal Forming Institute, Jana Pawła II 14, 61-139 Poznan, Poland; joanna.chojnacka@inop.poznan.pl (J.S.-C.); tomasz.wisniewski@inop.poznan.pl (T.W.)

³ Institute of Materials Science and Engineering, Faculty of Materials Engineering and Technical Physics, Poznan University of Technology, pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznan, Poland; mateusz.kotkowiak@put.poznan.pl (M.K.); adam.piasecki@put.poznan.pl (A.P.)

* Correspondence: olga.mysiukiewicz@put.poznan.pl; Tel.: +48-61-647-5951

Abstract: In recent years, natural-based polymeric composites have gained the attention of researchers and the industry due to their low environmental impact and good applicational properties. A promising example of these materials is polylactide-based composites filled with linseed cake. Even though they can be characterized by reduced brittleness and enhanced crystallization rate, their applicational potential cannot be fully evaluated without knowing their tribological properties. This paper is aimed to analyze the influence of the oil contained by the filler on the mechanical and frictional properties of polylactide-based composites. Specimens of unfilled polylactide and its composites containing 10 wt % of linseed cake with different oil content were prepared by injection molding. Their microhardness was measured by the Vickers method. The softening temperature was determined by the Vicat method. The scratch resistance of the samples was tested with the loading of 10, 20 and 40 N. The coefficient of friction was evaluated by the pin-on-plate method, using CoCrMo alloy as the counter surface. It was found that the oil content in the filler does not directly influence the mechanical and tribological properties, but the composite samples present comparable hardness and lower coefficient of friction than the unfilled polymer, so they can be a good eco-friendly alternative to the unfilled polylactide when the frictional properties are an important factor.

Keywords: polylactide; composite; tribology; waste filler; linseed oil



check for updates

Citation: Mysiukiewicz, O.; Sulej-Chojnacka, J.; Kotkowiak, M.; Wiśniewski, T.; Piasecki, A.; Barczewski, M. Evaluation of the Oil-Rich Waste Fillers' Influence on the Tribological Properties of Polylactide-Based Composites. *Materials* **2022**, *15*, 1237. <https://doi.org/10.3390/ma15031237>

Academic Editor: Klaus Werner Stöckelhuber

Received: 13 January 2022

Accepted: 4 February 2022

Published: 7 February 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Polylactide or poly(lactic acid) (PLA) is an aliphatic polyester synthesized from renewable resources, which can be subjected to biodegradation in industrial composting conditions [1]. Even though the procedure of its synthesis was developed by Carothers et al. in 1932 and patented by Du Pont in 1954, its high-scale production started in the 1990s [2]. The researchers, manufacturers, and consumers alike have appreciated PLA for its relative environmental friendliness [3], good mechanical properties [4], processability [5], and various modification possibilities [6]; therefore, its market has been dynamically expanding. Polylactide can replace conventional, petroleum-based plastics in the production of consumer goods and be used in special medical applications, e.g., tissue engineering [4]. PLA-based filaments are also widely utilized in industrial or home fused deposition modeling (FDM) 3D printing [7]. As polylactide in its unfilled and unmodified form is characterized by low crystallinity and crystallization rate [8], low thermal stability [9], and brittleness [10], various fillers or modifying agents are commonly used to improve its properties and widen the application possibilities [11]. Additives of almost all types, from

nanometric particles [12] to micrometric fibers [13], from functionalized compounds synthesized for special applications [14] to barely processed plant-based components [15] have been successfully applied in PLA, as it is reported in numerous scientific papers. However, from the environmental point of view, the most beneficial procedure is the utilization of the so-called waste fillers, mainly the by-products from different branches of industry such as agriculture or food production [16].

Linseed cake (LC) is the residue obtained during the extraction of natural oil from flax seeds (*Linum usitatissimum* L.), which contains lignin, holocellulose, saccharides, proteins, and up to 40 wt % of the natural oil [17]. As a result of the presence of various components such as rigid lignocellulosic particles and the oil fraction, LC is an effective filler for PLA. As it was shown in our previous studies, the linseed oil contained in this waste filler has the most significant impact on the properties of the resulting composites, improving the crystallization rate [18], reducing the brittleness of the material [19], and changing its sub-zero mechanical properties [20]. The LC-filled polylactide composites are complex multiphase materials that are gaining ground in scientific research and potential high-quality polymeric composites, which can be used in various industrial applications, but the tribological properties such as friction, wear, and hardness of the composites modified with linseed cake is still an obscure area. The scope of research is even more interesting and necessary to verify experimentally, considering the potential impact of the increased content of oil migrating from the filler. Considering that friction and wear cause severe annual financial losses in the industry [21], this topic needs further research.

Friction is a force that opposes the movement of two bodies sliding against each other. It results from various phenomena in the contact objects' surface layers, such as their adhesion and deformation [22]. As a result of their viscoelastic nature, the tribological properties of polymers are sensitive to the conditions such as sliding speed, load, external temperature, and testing time [23]. Therefore, there can be discrepancies between the results obtained in different studies, but some general ideas about the wear and friction of polylactide can be found in the literature. As revealed from the literature research, the coefficient of friction of unmodified PLA was studied for the first time by Rafael Auras in 2004, who determined its value at 0.32–0.37 [24]. The first widely available study of the tribological properties of polylactide-based composites was published nine years later by Bajpai, Singh, and Madaan [25]. They found that the coefficient of friction depends on the testing conditions (such as the applied load and sliding speed) as well as the interactions between the matrix and the filler. The majority of the most current studies about the tribological performance of PLA-based materials focus on the FDM-printed specimens [26]. The polylactide composites containing natural waste fillers remain a mostly obscure area, which needs research. The tribology of linseed cake-filled PLA is an especially interesting subject because of the presence of natural oil. As it was found by Quinchia et al., different vegetable oils can serve as lubricants in a wide range of conditions [27]. As Myshkin, Grigoriev, and Kavaliova found out, linseed oil presents even better tribological characteristics than a base mineral oil [28]. The advantageous tribological properties of different plant oils modified with boric acid were also shown by Trzepieciński in their paper [29]. To summarize, while the mechanisms of the influence of various types of natural oils on the tribological properties of polymers have been considered before [14,28,29], no description of the influence of complex modification phenomena induced by the incorporation of fillers with high oil content on tribological properties of thermoplastic composites has been reported so far. In this case, the influence of oil on changes in the wear of composite samples will result from both polymeric structural changes caused by the presence of lignocellulosic filler and the effects of oil migration. Based on the previously conducted research [30], a question should be asked as to whether the increasing share of oil in the fillers will allow classifying composites modified with natural waste from the food industry as functional fillers showing a beneficial effect on tribological properties.

The research results have shown the compatibility of various natural oils, including linseed oil, with the polylactide matrix [30]. The oil was established in the interphase in the form of micro-scale domains and at the level of macromolecular dispersion; however, there was no effect of oil exudation from polymer samples. Therefore, it can be hypothesized that the natural linseed oil contained by the waste filler could act as an internal lubricant and improve the frictional characteristics of PLA, leading to obtaining self-lubricating sustainable composites. This paper aims to analyze the influence of the oil content in the linseed cake on the tribological properties of PLA-based composites, including coefficient of friction, microhardness, scratch resistance, and wear.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Linseed cake was purchased from a local supplier and fractioned using an Analysette sieve shaker (Fritsch, Weimar, Germany) equipped with a 630 μm mesh. To investigate the influence of linseed oil on the tribological properties of the composites, the filler was subjected to partial defatting in acetone. As a result of the procedure described in our previous study [19], 5 grades of linseed cake with 0.9, 4.6, 17.7, 30.4 and 39.8 wt % of natural oil were obtained and used to produce the composites.

A multipurpose PLA grade Ingeo 2500HP (Natureworks, Minnetonka, MN, USA) characterized by a density of 1.24 g/cm^3 and melt flow index of 8 $\text{g}/10 \text{ min}$ (210 $^{\circ}\text{C}$, 2.16 kg) was chosen as the matrix of the composites.

2.2. Composite Preparation

The filler and the polymer were dried at 70 $^{\circ}\text{C}$ overnight in a laboratory cabinet drier before each processing step. The samples containing 10 wt % of the filler were obtained by the melt mixing method using a Zamak EHD 16.2 co-rotating twin-screw extruder (Zamak, Skawina, Poland) with processing parameters of 100 rpm screw rotational speed and maximum temperature set of 190 $^{\circ}\text{C}$. After mixing in a molten state, the extrudates were pelletized and formed by injection molding using a Battenfeld PLUS-35 machine (Battenfeld, Kottlingbrunn, Austria). The injection temperature of 210 $^{\circ}\text{C}$, the mold temperature of 50 $^{\circ}\text{C}$, and the injection pressure of 72 MPa were applied. The specimens of unfilled PLA were prepared in the same way as the composites. A more detailed description of the samples' extrusion and injection molding can also be found in our previous paper [19]. The samples were named in reference to the oil content in the filler, e.g., the name PLA-LC4.6 indicates the polylactide-based composite filled with 10 wt % of the linseed cake containing 4.6 wt % of linseed oil.

Pretreatment of the Samples for the Frictional Measurements

The injection-molded polymeric samples were cut into 9 mm rectangles and polished by hand with 2000 grid sandpaper, so the resulting surface roughness R_a was approximately 0.5 μm . To mount them in the testing machine, a dedicated resin fixture had to be prepared. The samples were placed in silicone molds and filled with a 100:28 mixture of the Epidian CHS-EPODUR 574-0512 A epoxy resin with the CHSE 574-0512 B hardener (Ciech, Nowa Sarzyna, Poland). The specimens were cured for 48 h at room temperature and then post-cured at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 4 h. Prior to the measurement, the tested surface was cleaned with ethanol. The specimen used in the test is schematically shown in Figure 1.

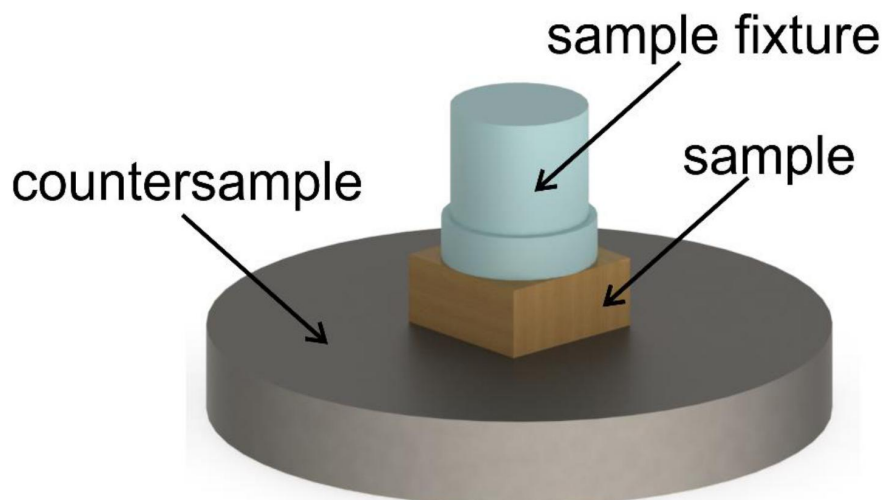


Figure 1. Friction test setup—a composite sample in the resin fixture which was needed to mount it in the apparatus.

2.3. Methods

2.3.1. Microhardness

Microhardness of PLA and its composites was tested by the Vickers method using the Micromet II tester (Buehler, Uzwil, Switzerland). The load time was set to 15 s. The test load of 50 g was applied. The mean value and the standard deviation for each material were calculated from at least 8 separate measurements.

2.3.2. Vicat Softening Temperature

The Vicat softening temperature (VST) of the studied materials was determined according to the ISO 306 standard using an HDT/Vicat testing apparatus RV300C (Testlab, Warsaw, Poland). A loading of 10 N and heating rate of 120 °C/h were applied.

2.3.3. Scratch Resistance

The scratch resistance of the samples was evaluated using a Line Art 249 hardness tester (Erichsen, Hemer, Germany) equipped with a tip of 0.6 mm. During the test, the speed of the tip was set to 35 mm/s. Samples of each kind were tested with the load of 10 N, 20 N and 40 N. The scratch width was measured using the optical microscope SMZ-143 (Motic, Hong Kong) and the Images Plus 2.0 software (Motic, Hong Kong). The scratches created under the 10 N loading and, in the case of unmodified PLA, 20 N loading were blackened with a marker pen to make them more visible. The mean scratch width and standard deviation were calculated for each test based on 15 individual measurements.

2.3.4. Scanning Electron Microscopy

The scanning electron microscope (SEM) Tescan MIRA3 (Tescan, Brno, Czech Republic) was used to assess the surface after tribological evaluation of the PLA and its composites. The worn surfaces of the tested samples were assessed with an accelerating voltage of 12 kV and a working distance 16 mm. The thin carbon coating with a thickness of approximately 20 nm was deposited on samples using the Jeol JEE 4B vacuum evaporator.

2.3.5. Coefficient of Friction

Measurements of the coefficient of friction were performed in a pin-on-plate configuration using a T-17 apparatus manufactured by Institute for Sustainable Technologies—National Research Institute (Radom, Poland). A disc of a CoCrMo alloy characterized by surface roughness Ra of 0.01 µm was used as the counter surface during the test. It was

chosen because of its corrosion resistance, so it does not react with the polymeric samples, and the results obtained for the composites with different fillers could be compared.

At least three separate measurements were performed for each material. Averaged and smoothed curves of coefficient of friction vs. time were prepared using Origin software.

The measurements were conducted in the following conditions: amplitude of the reciprocating movement: 6 mm, frequency of 10 Hz, a load (F_n) of 10 N, and testing time of 4 h. The friction force T was recorded during the test as a function of time, and the coefficient of friction μ was calculated according to Formula (1):

$$\mu = \frac{T}{F_n}. \quad (1)$$

The worn surfaces were observed using an Opta Tech SK stereoscopic microscope equipped with RT 16 Mpx digital camera (Opta Tech, Warsaw, Poland).

The specific wear rate W_s of the samples subjected to the friction test was calculated according to Formula (2)

$$W_s = \frac{\Delta V}{F_n \cdot D} \quad (2)$$

where ΔV —the volume difference (mass loss/sample density) (mm^3), F_n —load, $F_n = 10$ N, D —sliding distance, $D = 432$ m.

3. Results

3.1. Characteristics of the Materials

The most important mechanical, thermal, and thermomechanical properties of PLA and linseed-cake composites are collected in Table 1. It can be observed that the addition of the oil-rich filler to polylactide makes the composites less stiff, more prone to plastic deformation, and resistant to impact fracture. The LC-filled samples also undergo glass transition at a lower temperature and achieve a higher degree of crystallinity in comparison to the unmodified polymer. These results can be explained by the plasticizing influence of the oil contained in the filler, which enhances movement possibilities of macromolecules, facilitating the relaxation and the formation of the crystalline phase during cooling from the melt. The presence of the plasticizing filler prevents brittle fractures during quasi-static and dynamic loading. A much more in-depth analysis of the influence of the oil contained by linseed cake on mechanical, thermal, thermomechanical, and structural properties of polylactide-based composites can be found in our previous studies [18,19,31].

Table 1. Mechanical, thermal, and thermomechanical properties of PLA-based composites.

Property	PLA	PLA-LC0.9	PLA-LC4.6	PLA-LC17.7	PLA-LC30.4	PLA-LC39.8
Tensile strength [MPa] ¹	74.3 ± 0.39	59.4 ± 0.18	56.5 ± 2.43	53.7 ± 0.64	46.4 ± 0.87	36.7 ± 0.22
Tensile modulus [MPa] ¹	2270 ± 400	2430 ± 65	2270 ± 88	2160 ± 102	1890 ± 44	1650 ± 90
Elongation at break [%] ¹	8.0 ± 1.80	4.5 ± 0.21	4.4 ± 0.37	4.9 ± 0.27	16.0 ± 6.0	45.0 ± 5.4
Impact strength [kJ/m^2] ²	2.38 ± 0.20	1.83 ± 0.30	2.17 ± 0.40	2.34 ± 0.40	2.42 ± 0.40	3.12 ± 0.10
Glass transition [$^{\circ}\text{C}$] ¹	70.2	69.6	68.2	68.2	67.8	67.4
Crystallinity [%] ¹	32.5	40.2	40.9	43.7	57.6	65.2

¹ Measurement conditions and an in-depth interpretation of the results can be found in our previous paper [19].

² Measurement conditions and an in-depth interpretation of the results can be found in our previous paper [20].

3.2. Microhardness

The Vickers microhardness of PLA and linseed cake-modified composites is presented in Figure 2a. The unfilled polylactide can be characterized by a microhardness of about 20.6 HV, which is a commonly observed value [32]. The composite samples present slightly lower values in the range of 19.2–20.3 HV. There is no clear relationship between the specimen's composition and its microhardness—the lowest value was measured for PLA-LC4.6 and the highest (except for the unmodified PLA) was measured for the PLA-LC17.7. This behavior is understandable, as the microhardness of a composite material results from

multiple factors such as the mechanical properties of the phases [33], the presence of plasticizers [34], the crystallinity of the polymeric matrix, and the interactions of the filler and the polymer [35]. The slight decrease in the microhardness can be attributed to the presence of lignocellulosic particles, which are softer than PLA [33], and to the influence of the linseed oil, which has a plasticizing effect on the polymeric matrix [36]. On the other hand, the presence of the natural oil simultaneously improves PLA's ability to crystallize [18], which should increase the hardness of the material. As multiple factors influence the microhardness of the material, which counteract each other, the final value remains comparable. Similar results were reported by Agüero et al. in the case of PLA modified by flaxseed flour and modified linseed oil—the hardness of the composites also remained constant, regardless of their content [37].

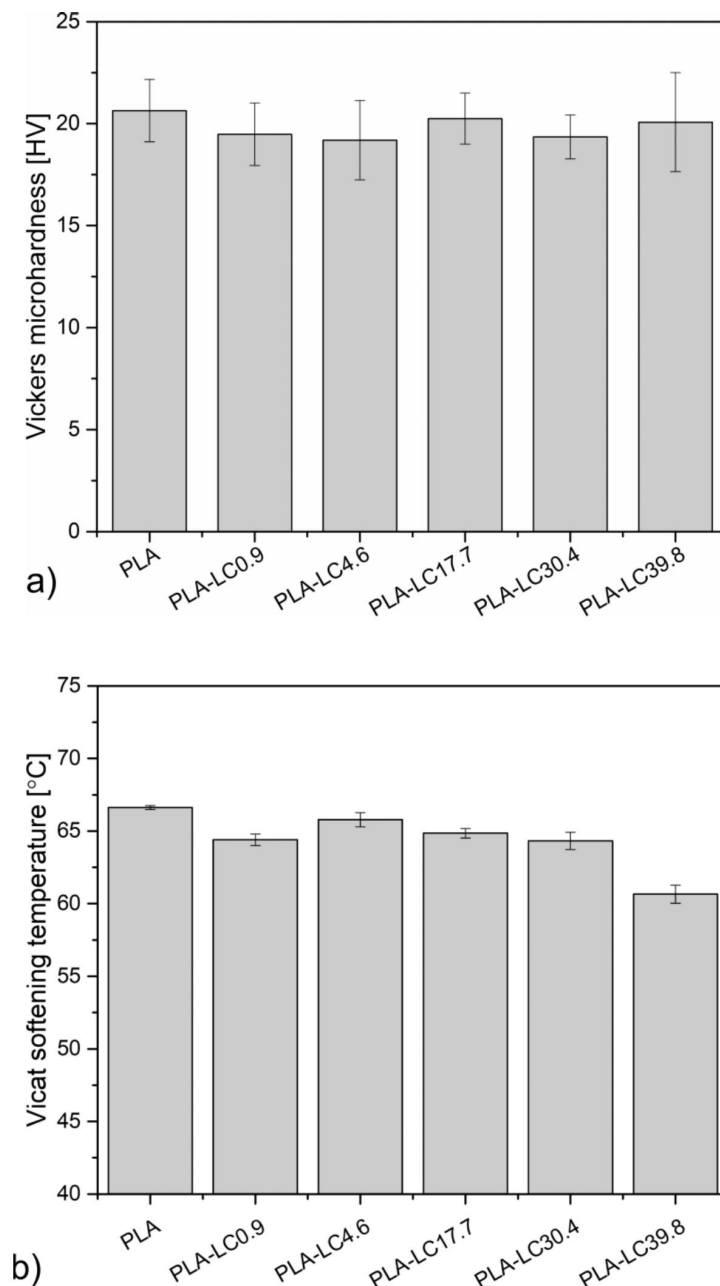


Figure 2. Vickers microhardness (a) and Vicat softening temperature (b) of PLA and its composites.

Considering the possible occurrence of thermal effects induced by friction during the tribological measurements [38], it is essential to evaluate the changes in the softening temperature of the various composite materials in order to exclude the risk of not taking into account additional factors on measured data. The Vicat softening temperature (VST) allows evaluating the thermomechanical properties of a materials' surface, as it depends on both the hardness and the glass transition. Its values obtained for PLA and the composites are presented in Figure 2b. Unfilled polylactide softens at about 66.6 °C, which is associated with this glass transition taking place around this temperature [39]. The addition of linseed cake causes a decrease in the VST, which is especially notable in the case of the PLA-LC39.8 sample. As the addition of the rigid plant-originated fillers such as buckwheat husk or wood usually causes an increase in the VST values [9,10], this result should be connected as an effect of the linseed oil present in the filler. As shown by Balart et al., the addition of epoxidized linseed oil caused a decrease in the polylactide's softening temperature, which was attributed to the plasticizing effect of the additive [36]. Similar results were reported in the case of PLA plasticized by octyl epoxy stearate [40]. The described differences between the unfilled polymer and its composites are less pronounced than in the cases described in the cited literature, which can be attributed to the stiffening effect of the rigid lignocellulosic fraction, which limits the softening effect of the oil. Based on the VTS and microhardness analysis, it can be stated that the oil contained by the filler acts as a plasticizer and facilitates the movement of the polylactide macromolecules, but its influence is much more pronounced at elevated temperatures.

3.3. Scratch Test

The optical microscope images of the scratches are shown in Figure 3. Their mean width is presented in Figure 4. The damage resulting from the scratch test procedure can be typically ascribed to one of three stages: invisible damage (smooth indentation) under the lowest loading (Stage I), groove formation under the intermediate loading (Stage II), and finally, material removal (plowing) under the highest loading (Stage III) [41]. As it can be seen in Figure 3, under the load of 10 N, all the studied materials present Stage I damage, which is indicated by smooth, shallow indentation. Its width is in the range of 156–163 µm, and similar values were recorded for PLA and its composites with different filler content. It can be presumed that in this stage, the deformation only occurs in the outermost layer of the sample, which in the composite samples mainly consists of the matrix material [42], so the presence of the additives does not influence the resulting scratch. Different behavior can be observed under the loading of 20 N—the visibly more pronounced grooves shown in Figure 3 can be ascribed to Stage II, which indicates plastic deformation of the material. The width of the scratch created on unfilled PLA is 275 µm and 249–257 µm for the composite samples. The thinnest grooves (249 and 250 µm) can be observed on the surfaces of the specimens containing up to 17.7 wt % of the linseed oil. For the oil-rich samples, the scratches are slightly wider. It can be assumed that the presence of the defatted linseed cake particles limits the movement possibilities of the polymeric chains, so the composites are more resistant to plastic deformation during scratching. However, in the case of the materials containing a considerable amount of linseed oil with the plasticizing ability, the polymeric matrix can deform more easily because of the enhanced mobility of the macromolecules. The potential for oil domains to accumulate in the polymer–filler interface for the fillers with the highest oil concentration should also be considered [30]. This phenomenon can cause a reduction in adhesion between the filler and the polymer, which will result in additional pull-out effects in the contact area. Simultaneously, the presence of the natural oil causes an increase in the material crystallinity [18], which improves the scratch resistance of the polymeric material [41]. As an effect of the two phenomena, the PLA-LC30.4 and PLA-LC39.8 specimens present better resistance to Stage II scratch than the unfilled polylactide but not as good as the composites containing the partially defatted filler.

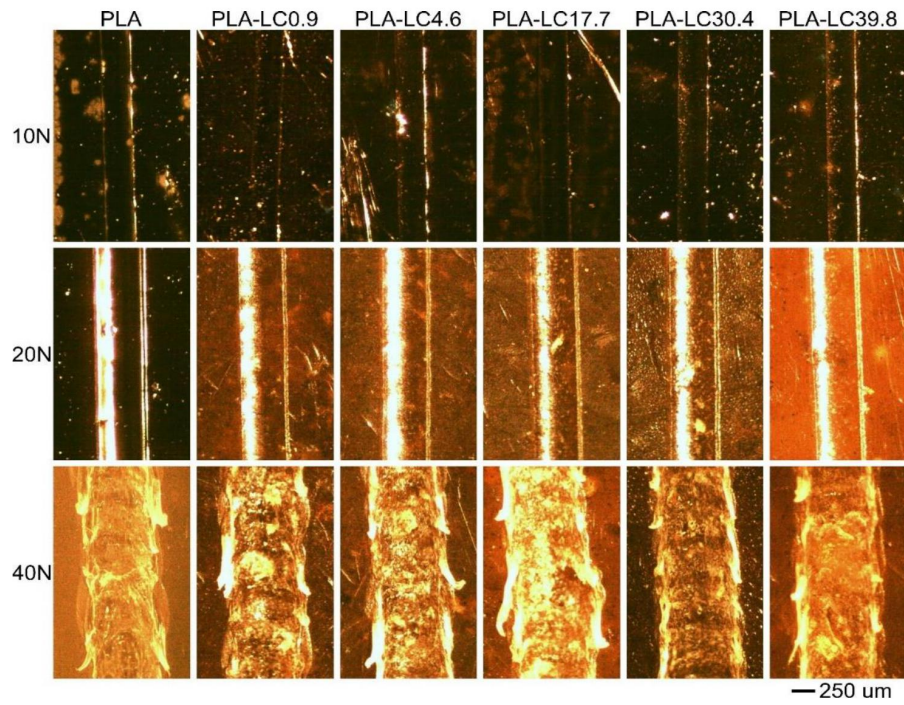


Figure 3. Microscopic images of scratches created on the samples during the scratch resistance evaluation.

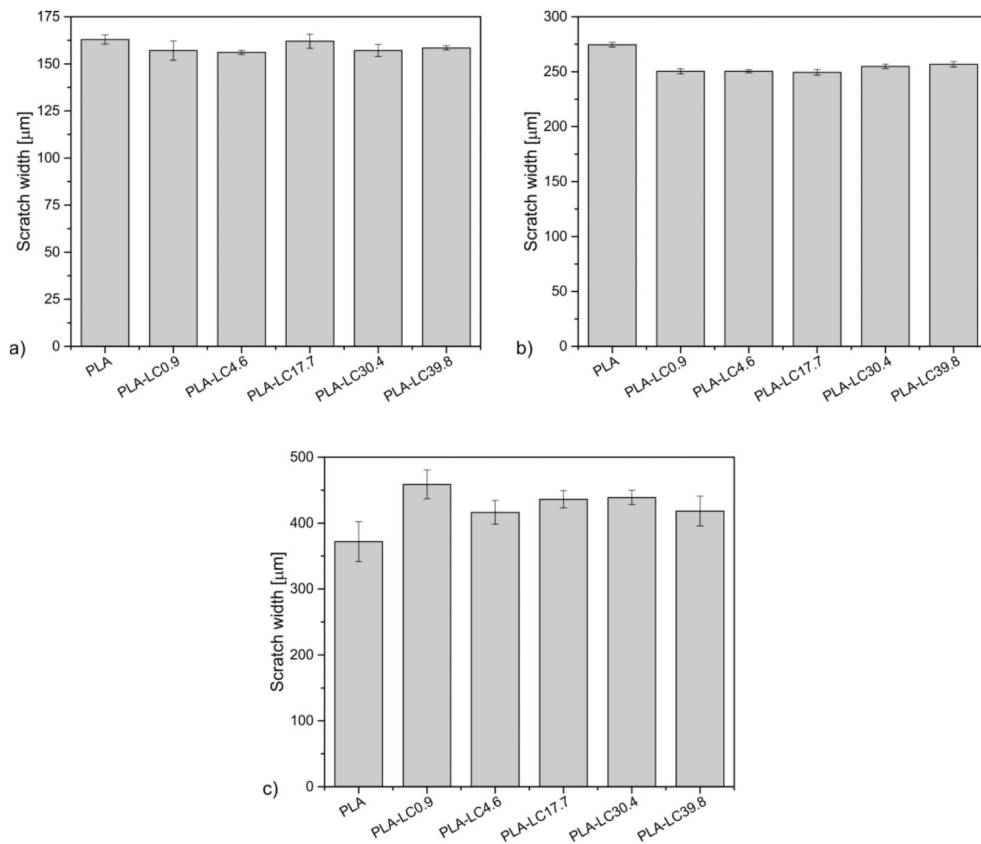


Figure 4. Scratch width created on samples under the load of 10 N (a), 20 N (b), and 40 N (c).

The differences in the scratch resistance of the studied materials are lower when the 40 N load is applied. The Stage III damage, which is material removal caused by the excessive tangential force [43], can be observed both for PLA and its composites. The naked eye can see the uneven scratches and can be characterized by a width of 372–459 μm . Unlike in the 20 N loading case, the thinnest scratch was measured for the unfilled PLA, and the widest was measured for the PLA-LC0.9 sample, whereas the remaining composite samples present the scratch width of 416–438 μm independently of their composition. This divergence can be explained by a different damage mechanism—in Stage III, the continuity of the material needs to be broken. The material removal is easier in the multiphase samples when the adhesion between the filler and the matrix is insufficient. Therefore, the scratch width increases in the composites containing the hydrophobic polylactide [44] and hydrophilic linseed cake [45]. It can be concluded that the scratch resistance of the linseed cake-filled PLA composites depends on the loading and the addition of the oil-rich waste filler. The effect is most advantageous when the material is subjected to intermediate loading—in Stage I mode, the depth of the scratch is so small that it only affects the outermost polymeric layer of the sample and in Stage III, plowing of the material is easier because of the low affinity between the phases. However, in the plastic deformation conditions, the filler limits the movement possibilities of the polymeric chains, increasing the resistance of the composite. Even though the linseed oil acts as a plasticizer in PLA, which could make the material more susceptible to Stage II damage, it also improves the crystallinity of the polymeric matrix, which counteracts the decrease in scratch resistance [41].

3.4. Coefficient of Friction

The changes of the coefficient of friction (μ) during the pin-on-plate test are presented for PLA and its composites in Figure 5. In the first stage of the test, the value of μ increases rapidly to a maximum. As it is generally known, the frictional force F depends on the real contact area A_r between the two bodies and the effective shear strength of contacts τ in a way described by Formula 3 [23]:

$$F = A_r \cdot \tau. \quad (3)$$

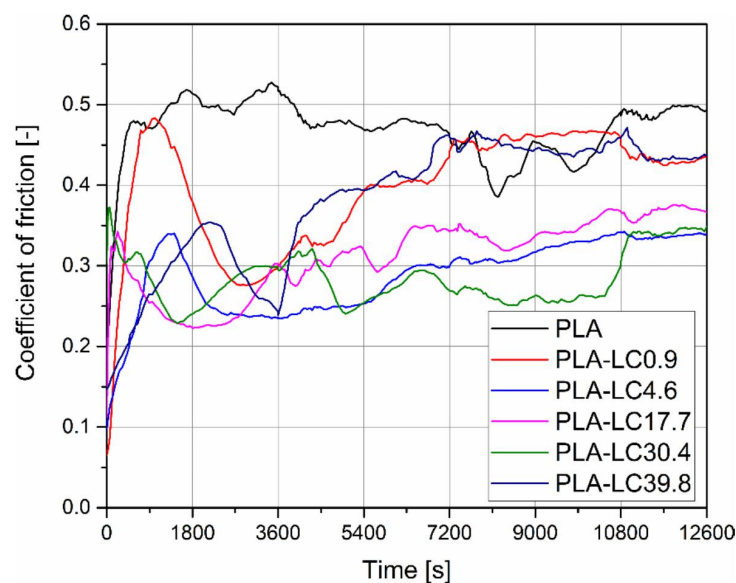


Figure 5. The changes of the coefficient of friction of PLA and its composites during the test.

During the run-in period, only the peaks of the asperities present on the surfaces of the tribological pair come into contact, and the resulting real contact area is relatively small, which results in low frictional force. When the asperities are sheared, the A_r increases, resulting in the rapid growth of the coefficient of friction. For the unfilled PLA, it takes about 570 s (9.5 min) to reach a maximum μ of 0.48. In the case of all the composite samples apart from PLA-LC0.9 (which, in this stage of the test, behaves similarly to the unmodified polylactide), the value of the first peak of the coefficient of friction is in the range of 0.32 to 0.37. This discrepancy can be explained by the lower shear strength of the linseed oil-modified polymer. The asperities present in the surface of the samples are easier to even out, which, according to Formula 3, results in lower shear strength.

During the tribological test performed in constant conditions such as sliding speed and load, polymeric materials tend to achieve a steady state, when the value of the coefficient of friction oscillates around a constant value [23]. However, even in the case of the unfilled polymer, the coefficient of friction fluctuates during the remaining part of the test. Interestingly, the steady state is typically not achieved in published studies on the tribological properties of polylactide-based materials [46]. For example, in the case of 3D-printed PLA, fluctuation of the coefficient of friction was explained by elastic recovery of the material [47]. Hanon et al. connected this behavior to the slip-stick phenomenon or transfer of the material on the counter sample [48]. Another possible factor is the softening of PLA due to a local increase in temperature, which changes the type of contact between the two bodies [49]. The latter explanation of the lack of the steady state observed in the case of polylactide-based materials is especially interesting because of the complex thermal properties of this polymer, which undergoes glass transition and cold crystallization in a relatively small range of temperatures, and each of these changes can influence the tribological performance of this polymer.

The linseed cake-filled samples also do not achieve the steady state under the testing conditions, but their behavior is different: After the first maximum attributed to the run-in period, the μ value decreases visibly. For example, the PLA-LC0.9 shows a drop of the coefficient of friction from 0.48 to 0.28, and PLA-LC39.8 shows a drop from 0.35 to 0.24. This decrease can be attributed to the formation of the transfer film, which acts as a lubricating agent [50]. It may be presumed that in the composite samples, because of their more complex structure and lower shear strength, the transfer of the material to the counter surface is easier, and the transfer film creation is more effective. What is more, the presence of the filler is also known to facilitate the formation of the transfer film. The addition of micro-sized fillers such as Ni or Al_2O_3 particles is known to result in the creation of more uniform and thinner transfer film, which results in a reduction of wear [51]. Even though the linseed cake particles are larger than most of the studied fillers intended for tribological applications, they are also relatively softer (in comparison with metallic or ceramic materials), so they do not cause excessive ploughing of the polymeric surface. Moreover, as it was shown by the analysis of the Vicat softening temperature, the linseed oil contained by the filler has a softening influence on polylactide. During the frictional test, the sample's surface is locally heated due to the dissipated energy. In these conditions, the influence of the linseed oil is intensified, it reduces the intermolecular attraction forces between the macromolecules of PLA [36], so they can create the transfer film more easily and efficiently. During the remaining part of the test, after the decrease in the coefficient of friction, the μ rises again, but the increase is not steady. This complex behavior can be explained by several simultaneous phenomena, such as destruction of the transfer film [51], debonding of the filler particles from the polymeric matrix [52], deposition of the wear products in the wear track [47], plowing of the polymeric surface by the metallic counter surface [53], and also shearing of the asperities [54].

Analyzing the coefficient of friction of PLA and its composites, it can be seen that the μ value of the linseed cake-filled materials is almost in the entire course of the test lower than in the case of the unmodified polymer. However, there is no direct relationship between the filler's oil content and the frictional properties—at the final stage of the test, the PLA-LC0.9

and PLA-LC39.8 present almost the same values of μ . Therefore, it can be concluded that the natural oil present in the filler does not act as an internal lubricant in the measurement conditions. Even though the linseed oil and polylactide miscibility is limited and the excess of the oil creates droplet-like domains in the polymeric matrix [19], it does not leach out of the composite material to the sample's surface during the test. In fact, the performed tribological test helped reveal useful information about the internal structure of the studied composites: it was confirmed that the oil contained by the filler does not migrate to the sample's surface. What is more, the frictional properties of polymeric materials are strongly linked to their mechanical properties, such as hardness [55]. As we have already shown in the microhardness evaluation and scratch resistance analysis, there is no direct influence of the linseed oil content on these parameters; therefore, the tribological properties of different composites are also similar. Finally, the influence of the counter sample on the results of the tribological measurements cannot be omitted. As it was shown by Menezes et al., the coefficient of friction is controlled by the more rigid counter surface [53], and the ratio of the hardness of different PLA-based composites and CoCrMo alloy is similar, regardless of the type of the linseed cake. From the application point of view, it can be concluded that the LC-filled composites show similar or even better tribological properties compared to PLA, which is a beneficial result.

The microscopic images of the worn surfaces are shown in Figure 6. All the studied specimens look similar: apart from scratches and grooves present on the entire worn surface, smaller “polished” regions are visible in the middle of the samples, which are marked with blue squares and magnified in Figure 6. Accumulated debris can be seen next to the smooth regions, which indicates that the wear products polished them. It is also possible that despite precise polishing of the samples before the test, the actual contact area was smaller than the entire sample's surface, which was presumably due to the plastic deformation of the sample in the holder of the T-17 apparatus. The filler particles can be easily seen on the worn surface in the composite samples, which are accompanied by cracks on the filler–matrix interface. Debonding of several linseed cake particles also took place, but most of them are still embedded in the polymeric matrix. As it can be seen in Figure 6, the wear resistance of the PLA-based composites is not severely influenced by the addition of linseed cake.

In order to evaluate the wear behavior of PLA and the composites made using oil-rich filler, SEM images of their surfaces before and after the frictional testing were obtained and presented in Figure 7. As it can be seen, all the samples prepared for the testing have a similar appearance. They can be characterized by randomly distributed scratches resulting from grinding the specimens with sandpaper. The worn surfaces of the studied materials also reveal some standard features—the grooves and asperities resulting from the samples' pretreatment are evened out. However, apart from the “polished” appearance, there are noticeable differences between the PLA and its composites. The unfilled polymer subjected to the frictional test reveals microcracks and delaminations on its surface. They can be attributed to the formation of the transfer film on the counter surface. However, due to the brittle nature of PLA, the transferred material is “pulled out” of the sample, as the sharp edges of the delaminations indicate it. In the case of the composite samples, filler particles can be easily observed on the worn surfaces. Some of them are still embedded in the polymeric material, but debonding of the linseed cake particles also occurs. This behavior results from limited adhesion of the hydrophilic plant-based filler and hydrophobic polymer and commonly occurs in the case of polymeric composites filled with natural substances [46]. Interestingly, the number of visible filler particles and debonding sites decreases along with the oil content in linseed cake. This phenomenon is presumably caused by fragmentation of the less stiff oil-rich filler in the polymeric matrix during melt processing at high shearing rates [18]. Plowing can also be spotted on the worn surfaces of the PLA-LC4.6 and PLA-LC39.8, which can be identified as plastic deformation of the material. Considering “brittle” delamination of the unfilled polylactide's surface, it can be decided that this behavior results from the plasticization of the polymer by the oil-rich

filler. Finally, debris (wear products such as broken transfer film or debonded particles) can also be seen in the SEM images of the worn composite surfaces, as it was also noticed during the optical microscopy observations.

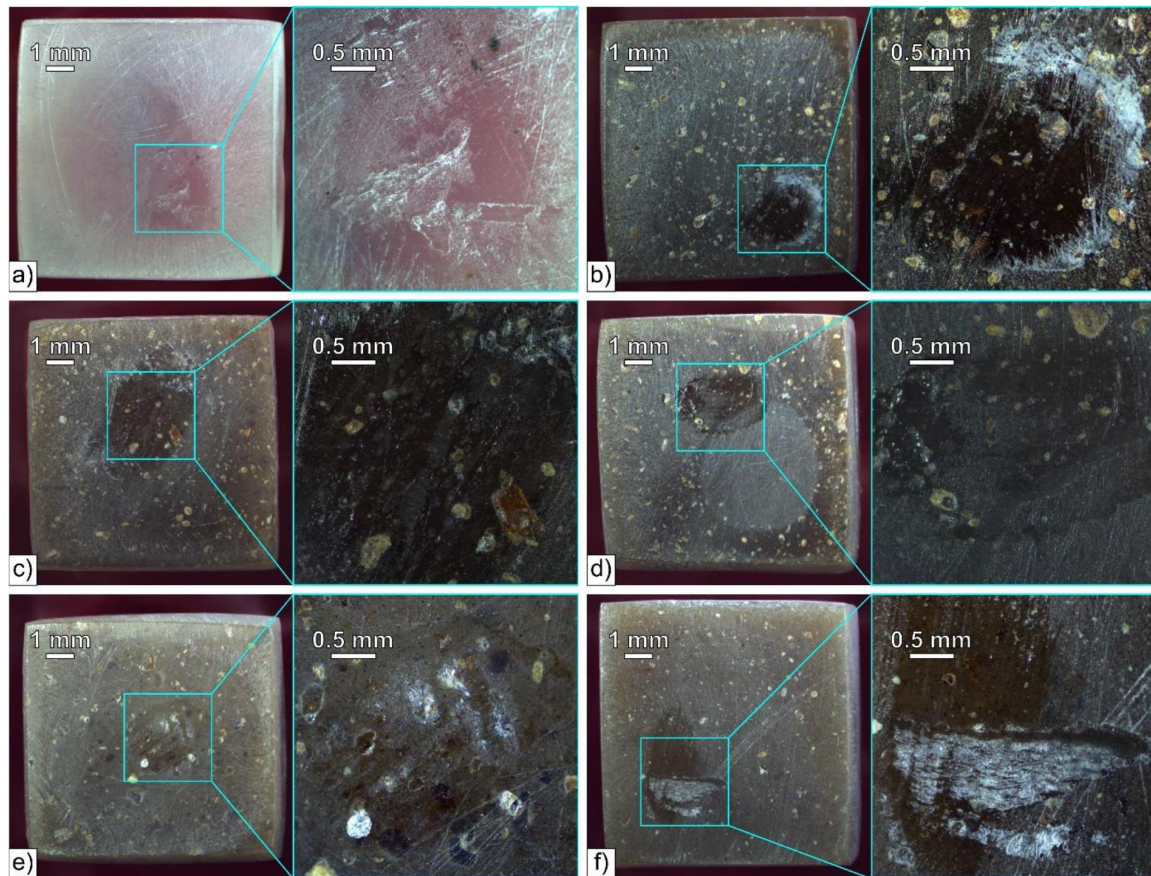


Figure 6. Microscopic images of the worn surfaces of PLA (a), PLA-LC0.9 (b), PLA-LC4.6 (c), PLA-LC17.7 (d), PLA-LC30.4 (e), and PLA-LC39.8 (f).

The values of the specific wear rate of the samples subjected to the friction test are collected in Table 2. As it can be seen, the results obtained for all the samples do not exceed $5.2 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$, which is comparable with the results obtained by Bajpai et al. for plant fiber-reinforced PLA composites [25]. Even though the lowest W_s value is obtained for the unfilled polymer, its composites show comparable values. Similar to the remaining tribological properties studied in this paper, no direct correlation of the samples' composition and the specific wear rate can be noticed, especially for the composites containing less than 17.7 wt % of oil in the filler. In the case of the oil-rich samples, their W_s values decrease along with the oil content, which the improved crystallinity of these materials can cause.

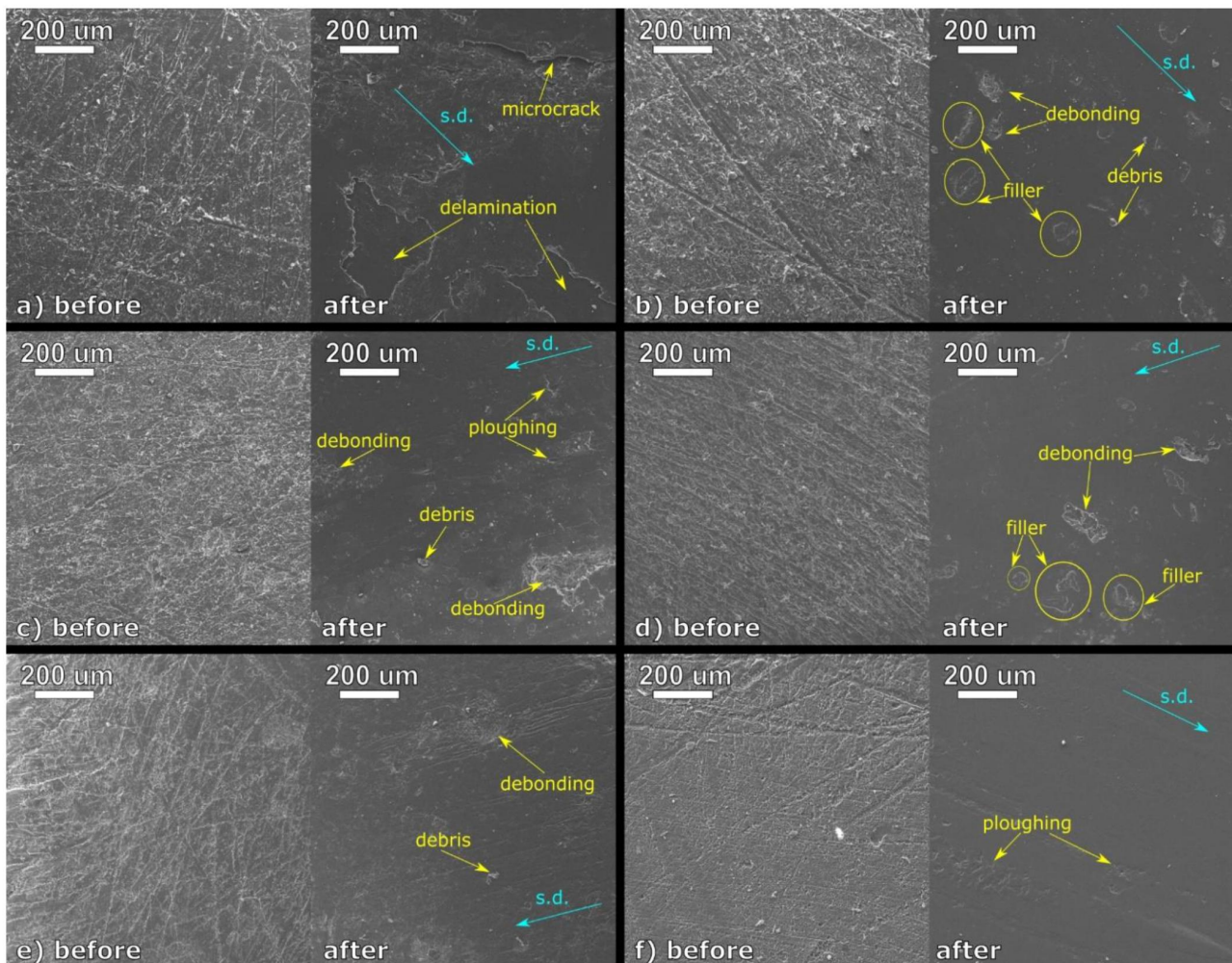


Figure 7. SEM images of the surfaces of the samples before and after the frictional test: PLA (a), PLA-LC0.9 (b), PLA-LC4.6 (c), PLA-LC17.7 (d), PLA-LC30.4 (e), and PLA-LC39.8 (f). S.d. indicates the sliding direction.

Table 2. Mass loss, density, and the specific wear rate of the worn samples.

Sample	Mass Loss [10^{-4} g]	Density ¹ [g/cm ³]	Volume Difference [10^{-4} mm ³]	Specific Wear Rate [10^{-8} mm ³ /(Nm)]
PLA	0.7	1.239	0.6	1.3
PLA-LC0.9	2.8	1.246	2.2	5.2
PLA-LC4.6	1.3	1.249	0.10	2.4
PLA-LC17.7	2.0	1.238	0.16	3.7
PLA-LC30.4	1.6	1.228	0.13	3.0
PLA-LC39.8	1.3	1.209	0.11	2.5

¹ The analysis of the density of the PLA-based composites with linseed cake was presented in our previous article [19].

4. Discussion

Based on all the performed measurements, the conclusions can be made about the influence of the oil contained by the filler on the tribological performance of polylactide-based composites. First, the hypothesis that linseed cake provides an internal lubricant for PLA-based materials was disproved. This result was explained by the fact that the natural oil, which is only partially miscible with the polymeric resin and forms separate domains in the polymer, does not migrate to the sample's surface. Even though this

observation can be perceived as disadvantageous from the tribological point of view, it is highly beneficial, considering the long-term performance of linseed cake-filled composites for non-tribological applications.

Although most of the linseed oil remains in its domains during the tribological test, a small fraction that is miscible with the polymeric material influences its behavior. Based on the SEM observations of the worn surfaces, the LC-filled samples deform in a plastic way, in contrast to the brittle fractures seen on the unfilled polylactide's surface. It can be explained by the plasticizing effect of the oil, which facilitates the movements of the macromolecules. This effect is much more pronounced in elevated temperatures, as indicated by the decrease in the Vicat softening temperatures observed for the oil-rich samples. However, when friction takes place at room conditions and only a local increase in temperature is observed, the presence of the filler does not significantly change the tribological behavior of the studied composites.

5. Conclusions

The tribological and mechanical properties of polylactide-based composites were successfully evaluated. It was found that even though the natural oil present in the linseed cake influences the structure of the PLA composites, it does not have a significant influence on the microhardness, which remains stable around 20 HV, regardless of the used LC type. The influence of the filler on the scratch resistance of the studied samples is more complex and depends on the mode of deformation and the value of the loading. When the composites are subjected to plastic deformation, the presence of the filler particles improves their resistance to scratching. The most interesting results were obtained in the case of the frictional properties. Although the linseed oil contained by the filler does not act as an internal lubricant in polylactide, the composite samples present lower coefficient of friction values than the unfilled polymer. This result can be explained by the formation of more uniform and thinner transfer film due to the presence of the filler and lower shear strength of the composites. It was also found that the oil contained by the filler does not migrate to the surface of the sample, which is highly beneficial taking into consideration the long-term non-tribological applications of the composites. It can be also decided that polylactide filled with linseed cake, a cost-effective, sustainable waste filler, can be successfully used in industrial applications, where the tribological properties are an important factor.

Author Contributions: Conceptualization, O.M. and M.B.; methodology, O.M., J.S.-C., M.K., T.W., A.P. and M.B.; formal analysis, O.M.; investigation, O.M., J.S.-C. and A.P.; resources, O.M. and M.B.; writing—original draft preparation, O.M.; writing—review and editing, O.M. and M.B.; visualization, O.M.; supervision, O.M. and M.B.; funding acquisition, O.M. and M.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by Ministry of Education and Science in Poland, grant number 0613/SBAD/4710.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 333–366. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Masutani, K.; Kimura, Y. PLA Synthesis. From the monomer to the polymer. In *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*; Jimenez, A., Peltzer, M., Ruseckaite, R., Eds.; Royal Society of Chemistry: London, UK, 2015; pp. 1–36. ISBN 9781782624806.
3. Yates, M.R.; Barlow, C.Y. Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers—A critical review. *Resour. Conserv. Recycl.* **2013**, *78*, 54–66. [[CrossRef](#)]

4. DeStefano, V.; Khan, S.; Tabada, A. Applications of PLA in modern medicine. *Eng. Regen.* **2020**, *1*, 76–87. [[CrossRef](#)]
5. Lim, L.-T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 820–852. [[CrossRef](#)]
6. Rasal, R.M.; Janorkar, A.V.; Hirt, D.E. Poly(lactic acid) modifications. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 338–356. [[CrossRef](#)]
7. Mazzanti, V.; Malagutti, L.; Mollica, F. FDM 3D printing of polymers containing natural fillers: A review of their mechanical properties. *Polymers* **2019**, *11*, 1094. [[CrossRef](#)]
8. Fernandez, M.J.; Fernandez, M.D. Effect of organic modifier and clay content on non-isothermal cold crystallization and melting behavior of polylactide/organovermiculite nanocomposites. *Polymers* **2020**, *12*, 364. [[CrossRef](#)]
9. Kuciel, S.; Mazur, K.; Hebda, M. The influence of wood and basalt fibres on mechanical, thermal and hydrothermal properties of PLA composites. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 1204–1215.
10. Andrzejewski, J.; Krawczak, A.; Wesoły, K.; Szostak, M. Rotational molding of biocomposites with addition of buckwheat husk filler. Structure-property correlation assessment for materials based on polyethylene (PE) and poly(lactic acid) PLA. *Compos. Part B Eng.* **2020**, *202*, 108410. [[CrossRef](#)]
11. Sangeetha, V.H.; Deka, H.; Varghese, T.O.; Nayak, S.K. State of the art and future prospectives of poly(lactic acid) based blends and composites. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, 81–101. [[CrossRef](#)]
12. Banerjee, R.; Ray, S.S. An overview of the recent advances in polylactide-based sustainable nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* **2021**, *61*, 617–649. [[CrossRef](#)]
13. Duan, J.; Wu, H.; Fu, W.; Hao, M. Mechanical properties of hybrid sisal/coir fibers reinforced polylactide biocomposites. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, E188–E199. [[CrossRef](#)]
14. Alam, J.; Alam, M.; Raja, M.; Abduljaleel, Z.; Dass, L.A. MWCNTs-reinforced epoxidized linseed oil plasticized polylactic acid nanocomposite and its electroactive shape memory behaviour. *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15*, 19924–19937. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Siakeng, R.; Jawaid, M.; Ariffin, H.; Sapuan, S.M.; Asim, M.; Saba, N. Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, 446–463. [[CrossRef](#)]
16. Sujin Jose, A.; Athijayamani, A.; Jani, S.P. A review on the mechanical properties of bio waste particulate reinforced polymer composites. *Mater. Today Proc.* **2020**, *37*, 1757–1760. [[CrossRef](#)]
17. Łopusiewicz, Ł.; Drożdowska, E.; Tarnowiecka-Kuca, A.; Bartkowiak, A.; Mazurkiewicz-Zapałowicz, K.; Salachna, P. Biotransformation of Flaxseed oil cake into bioactive camembert-analogue using lactic acid bacteria, *Penicillium camemberti* and *Geotrichum candidum*. *Microorganisms* **2020**, *8*, 1266. [[CrossRef](#)]
18. Mysiukiewicz, O.; Barczewski, M. Crystallization of polylactide-based green composites filled with oil-rich waste fillers. *J. Polym. Res.* **2020**, *27*, 374. [[CrossRef](#)]
19. Mysiukiewicz, O.; Barczewski, M.; Skórczewska, K.; Szulc, J.; Kloziński, A. Accelerated weathering of polylactide-based composites filled with linseed cake: The influence of time and oil content within the filler. *Polymers* **2019**, *11*, 1495. [[CrossRef](#)]
20. Mysiukiewicz, O.; Barczewski, M.; Kloziński, A. The influence of sub-zero conditions on the mechanical properties of polylactide-based composites. *Materials* **2020**, *13*, 5789. [[CrossRef](#)]
21. Brostow, W.; Khoja, S.; Simoes, R. Sliding wear behavior of polymers studied with mesoscopic molecular dynamics. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 1203–1213. [[CrossRef](#)]
22. Myshkin, N.K.; Petrokovets, M.I.; Kovalev, A.V. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer. *Tribol. Int.* **2005**, *38*, 910–921. [[CrossRef](#)]
23. Cho, D.-H.; Bhushan, B.; Dyess, J. Mechanisms of static and kinetic friction of polypropylene, polyethylene terephthalate, and high-density polyethylene pairs during sliding. *Tribol. Int.* **2016**, *94*, 165–175. [[CrossRef](#)]
24. Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835–864. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Bajpai, P.K.; Singh, I.; Madaan, J. Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites. *Wear* **2013**, *297*, 829–840. [[CrossRef](#)]
26. Ramachandran, M.G.; Rajeswari, N. Influence of nano silica on mechanical and tribological properties of additive manufactured PLA bio nanocomposite. *Silicon* **2022**, *14*, 703–709. [[CrossRef](#)]
27. Quinchia, L.A.; Delgado, M.A.; Reddyhoff, T.; Gallegos, C.; Spikes, H.A. Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers. *Tribol. Int.* **2014**, *69*, 110–117. [[CrossRef](#)]
28. Myshkin, N.K.; Grigoriev, A.Y.; Kavaliyova, I.N. Influence of composition of plant oils on their tribological properties. *Tribol. Int.* **2017**, *39*, 207–210. [[CrossRef](#)]
29. Trzepieciński, T. Tribological performance of environmentally friendly bio-degradable lubricants based on a combination of boric acid and bio-based oils. *Materials* **2020**, *13*, 3892. [[CrossRef](#)]
30. Mysiukiewicz, O.; Barczewski, M. Utilization of linseed cake as a postagricultural functional filler for poly(lactic acid) green composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47152. [[CrossRef](#)]
31. Barczewski, M.; Matykiewicz, D.; Mysiukiewicz, O.; Kloziński, A.; Andrzejewski, J.; Piasecki, A. Synergistic effect of different basalt fillers and annealing on the structure and properties of polylactide composites. *Polym. Test.* **2020**, *89*, 106628. [[CrossRef](#)]
32. Okutan Baba, B.; Ozmen, U. Preparation and mechanical characterization of chicken feather/PLA composites. *Polym. Compos.* **2017**, *38*, 837–845. [[CrossRef](#)]
33. Raj Sachin, S.; Kandasamy Kannan, T.; Rajasekar, R. Effect of wood particulate size on the mechanical properties of PLA biocomposite. *Pigment Resin Technol.* **2020**, *49*, 465–472. [[CrossRef](#)]

34. Dadras Chomachayi, M.; Jalali-arani, A.; Beltrán, F.R.; de la Orden, M.U.; Martínez Urreaga, J. Biodegradable Nanocomposites Developed from PLA/PCL Blends and silk fibroin nanoparticles: Study on the microstructure, thermal behavior, crystallinity and performance. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 1252–1264. [[CrossRef](#)]
35. Díez-Rodríguez, T.M.; Blázquez-Blázquez, E.; Pérez, E.; Cerrada, M.L. Composites based on poly(Lactic acid) (pla) and sba-15: Effect of mesoporous silica on thermal stability and on isothermal crystallization from either glass or molten state. *Polymers* **2020**, *12*, 2743. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Balart, J.F.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L. Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO). *Compos. Part B Eng.* **2016**, *86*, 168–177. [[CrossRef](#)]
37. Agüero, Á.; Lascano, D.; Garcia-Sanoguera, D.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S. Valorization of linen processing by-products for the development of injection-molded green composite pieces of polylactide with improved performance. *Sustain.* **2020**, *12*, 652. [[CrossRef](#)]
38. Yousif, B.F.; El-Tayeb, N.S.M. Adhesive Wear Performance of T-OPRP and UT-OPRP Composites. *Tribol. Lett.* **2008**, *32*, 199–208. [[CrossRef](#)]
39. Carrasco, F.; Pagès, P.; Gámez-Pérez, J.; Santana, O.O.; Maspocho, M.L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 116–125. [[CrossRef](#)]
40. Ferri, J.M.; Samper, M.D.; Garcia-Sanoguera, D.; Reig, M.J.; Fenollar, O.; Balart, R. Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 5356–5366. [[CrossRef](#)]
41. Yi, L.; Zhang, J.; Yang, J.; Sun, F.; Zhang, H.; Zhao, L. Effect of annealing induced crystalline evolution on the scratch resistance of polylactide. *Tribol. Int.* **2018**, *128*, 328–336. [[CrossRef](#)]
42. Pušnik Crešnar, K.; Bek, M.; Luxbacher, T.; Bruncko, M.; Fras Zemljic, L. Insight into the surface properties of wood fiber-polymer composites. *Polymers* **2021**, *13*, 1535. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
43. Li, Y.; Han, C.; Yu, Y.; Xiao, L.; Shao, Y. Crystallization behaviors of poly(lactic acid) composites fabricated using functionalized eggshell powder and poly(ethylene glycol). *Thermochim. Acta* **2018**, *663*, 67–76. [[CrossRef](#)]
44. Khakestani, M.; Jafari, S.H.; Zahedi, P.; Bagheri, R.; Hajiaghaee, R. Physical, morphological, and biological studies on PLA/nHA composite nanofibrous webs containing Equisetum arvense herbal extract for bone tissue engineering. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 1–10. [[CrossRef](#)]
45. Khattab, R.Y.; Arntfield, S.D. Functional properties of raw and processed canola meal. *LWT-Food Sci. Technol.* **2009**, *42*, 1119–1124. [[CrossRef](#)]
46. Kanakannavar, S.; Pitchaimani, J.; Ramesh, M.R. Tribological behaviour of natural fibre 3D braided woven fabric reinforced PLA composites. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* **2020**, *235*, 1353–1364. [[CrossRef](#)]
47. Ertane, E.G.; Dorner-Reisel, A.; Baran, O.; Welzel, T.; Matner, V.; Svoboda, S. Processing and Wear Behaviour of 3D Printed PLA Reinforced with Biogenic Carbon. *Adv. Tribol.* **2018**, *2018*, 1763182. [[CrossRef](#)]
48. Hanon, M.M.; Marcziš, R.; Zsidai, L. Impact of 3D-printing structure on the tribological properties of polymers. *Ind. Lubr. Tribol.* **2020**, *72*, 811–818. [[CrossRef](#)]
49. Senthilkumar, K.; Siengchin, S.; Senthil Muthu Kumar, T.; Karthikeyan, S.; Chandrasekar, M.; Yorseng, K.; Ungtrakul, T.; Rajini, N. Tribological characterization of cellulose fiber-reinforced polymer composites. *Tribol. Polym. Compos.* **2021**, *2021*, 95–113.
50. Bahadur, S. The development of transfer layers and their role in polymer tribology. *Wear* **2000**, *245*, 92–99. [[CrossRef](#)]
51. Ye, J.; Burris, D.L.; Xie, T. A review of transfer films and their role in ultra-low-wear sliding of polymers. *Lubricants* **2016**, *4*, 4. [[CrossRef](#)]
52. Bajpai, P.K.; Singh, I.; Madaan, J. Frictional and adhesive wear performance of natural fibre reinforced polypropylene composites. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* **2013**, *227*, 385–392. [[CrossRef](#)]
53. Menezes, P.L.; Kishore; Kailas, S.V.; Lovell, M.R. Friction and transfer layer formation in polymer-steel tribo-system: Role of surface texture and roughness parameters. *Wear* **2011**, *271*, 2213–2221. [[CrossRef](#)]
54. Cardoso, P.H.M.; de Oliveira, M.F.L.; de Oliveira, M.G.; da Silva Moreira Thiré, R.M. 3D printed parts of polylactic acid reinforced with carbon black and alumina nanofillers for tribological applications. *Macromol. Symp.* **2020**, *394*, 1–13. [[CrossRef](#)]
55. Cho, D.H.; Bhushan, B. Nanofriction and nanowear of polypropylene, polyethylene terephthalate, and high-density polyethylene during sliding. *Wear* **2016**, *352–353*, 18–23. [[CrossRef](#)]