

Politechnika
Łódzka

Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów

mgr inż. Karolina Chmielewska-Pruska

„Badanie kompozycji z poliestrów pochodzenia biologicznego w projektowaniu biodegradowalnych materiałów inżynierskich dla rolnictwa”

Rozprawa doktorska
w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa
wykonana pod kierunkiem

promotora:

dra hab. Michała Puchalskiego, prof. uczelni

ŁÓDŹ 2024

Podziękowania

Przed wszystkim pragnę podziękować mojemu promotorowi dr hab. Michałowi Puchalskiemu, prof. Uczelni, za wsparcie i wiarę w moją osobę, a także za nieocenioną pomoc, cierpliwość oraz wiele cennych uwag merytorycznych w trakcie pisania niniejszej rozprawy doktorskiej oraz całego okresu studiów doktoranckich.

Chciałabym podziękować również wszystkim pracownikom, koleżankom i kolegom z Instytutu Włókiennictwa za ciepłą atmosferę i okazaną pomoc w prowadzonych pracach badawczych.

Na koniec pragnę podziękować moim Najbliższym, w szczególności mojemu Mężonkowi Mateuszowi za bezgraniczną wiarę w moją osobę, nieustające wsparcie i opiekę w momentach zwątpienia.

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI	5
Wykaz używanych skrótów	9
Streszczenie	11
Abstract	13
1. Wstęp teoretyczny	15
1.1. Wykorzystanie materiałów polimerowych w rolnictwie i ogrodnictwie	15
1.1.1. Wprowadzenie	15
1.1.2. Folie i włókniny do ściółkowania	17
1.1.3. Doniczki i tace rozsadowe	20
1.1.4. Sznurki i siatki	24
1.1.5. Otoczki nasion i systemy kontrolowanego uwalniania agrochemikaliów	27
1.1.6. Pokrywy uprawowe, okrywy do sianokiszzonek	29
1.1.7. Recykling i ponowne użycie materiałów polimerowych stosowanych w rolnictwie i ogrodnictwie	33
1.1.8. Zrównoważone materiały polimerowe stosowane w rolnictwie i ogrodnictwie ...	37
1.2. Poliestry	40
1.2.1. Wprowadzenie	40
1.2.2. Poliestry alifatyczne	41
1.2.3. Poliestry alifatyczno-aromatyczne	42
1.2.4. Degradacja poliestrów	42
1.3. Biopoliestry	44
1.3.1. Wprowadzenie	44
1.3.2. Poli(kwas mlekowy)	45
1.3.2.1. Wprowadzenie	45
1.3.2.2. Struktura cząsteczkowa i nadcząsteczkowa	46
1.3.2.3. Właściwości i zastosowania	48
1.3.3. Poli(bursztynian butylenu)	50
1.3.3.1. Wprowadzenie	50

1.3.3.2. Struktura cząsteczkowa i nadcząsteczkowa	51
1.3.3.3. Właściwości i zastosowania	52
1.3.4. Polihydroksyalkaniany	55
1.3.4.1. Poli(hydroksymaślan)	56
1.3.4.1.1. Struktura cząsteczkowa i nadcząsteczkowa	56
1.3.4.1.2. Właściwości i zastosowania	58
1.3.4.2. Poli(hydroksymaślan i hydroksywalerianian)	60
1.3.4.2.1. Struktura cząsteczkowa i nadcząsteczkowa	60
1.3.4.2.2. Właściwości i zastosowania	61
1.3.5. Poli(adypinian butylenu i tereftalan butylenu)	63
1.3.5.1. Struktura cząsteczkowa i nadcząsteczkowa	63
1.3.5.2. Właściwości i zastosowania	65
2. Cel i tezy pracy	67
3. Część doświadczalna	69
3.1. Metody badawcze	69
3.1.1. Wyznaczenie masowego wskaźnika szybkości płynięcia według normy PN-EN ISO 1133-1:2022	69
3.1.2. Pneumotermiczna metoda wytwarzania włókien	70
3.1.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa	72
3.1.4. Analiza właściwości powierzchniowych	74
3.1.4.1. System oceny Kawabaty - Tester Powierzchni KESFB4	74
3.1.4.2. Pomiar chropowatości w mikroskali – cyfrowy mikroskop 4K o wysokiej precyzji z analizatorem powierzchni	76
3.1.4.3. Pomiar kąta zwilżania	77
3.1.5. Znormalizowane metody analizy z zakresu metrologii włókienniczej	78
3.1.5.1. Pomiar masy powierzchniowej według normy PN-EN ISO 9073-1:2023 ..	78
3.1.5.2. Pomiar grubości włókniny według normy PN-EN ISO 9073-2:2002	78
3.1.5.3. Pomiar przepuszczalności powietrza według normy PN-EN ISO 9073-15:2009	79
3.1.5.4. Wyznaczanie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia według normy PN-EN ISO 9073-3:2021	80
3.1.5.5. Odporność na przebicie mechaniczne (metoda wypychania kulką) według normy PN-EN ISO 9073-5:2008	82

3.1.6. Badanie degradacji włókninowych doniczek w różnych środowiskach	82
3.1.6.1. Degradacja w środowisku wodnym wspomagana termicznie	82
3.1.6.2. Biodegradacja w glebie w warunkach naturalnych	83
3.1.7. Wyznaczenie kinetyki degradacji na podstawie procentowej utraty masy próbek	86
3.1.8. Szerokokątowa Dyfraktometria Rentgenowska	86
3.1.9. Skaningowa kalorymetria różnicowa	89
3.2. Struktura i właściwości fizyczne włóknin wytworzonych metodą pneumotermiczną z BioPBS	92
3.2.1. Wprowadzenie	92
3.2.2. Wytworzenie włóknin z BioPBS metodą pneumotermiczną	93
3.2.3. Ocena mikrostruktury włóknin przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego	95
3.2.4. Analiza właściwości powierzchniowych wytworzonych włóknin	100
3.2.5. Analiza właściwości fizycznych wytworzonych włóknin	106
3.2.6. Analiza właściwości mechanicznych wytworzonych włóknin	109
3.2.7. Podsumowanie	115
3.3. Analiza porównania wpływu różnych warunków degradacji porowatych doniczek wykonanych z biopochodnych poliestrów i ich mieszanek na ich strukturę i właściwości	117
3.3.1. Wprowadzenie	117
3.3.2. Wytworzenie doniczek z biopochodnych poliestrów metodą pneumotermiczną	118
3.3.3. Analiza makroskopowa i mikroskopowa efektów degradacji doniczek	122
3.3.4. Oznaczenie kinetyki utraty masy	130
3.3.5. Analiza zmian struktury nadcząsteczkowej	135
3.3.6. Analiza zmian właściwości termicznych – DSC	143
3.3.7. Ocena zmian właściwości mechanicznych	157
3.3.8. Podsumowanie	160
4. Wnioski końcowe	161
Dorobek naukowy	165

Publikacje	165
Zgłoszenia patentowe.....	165
Wystąpienia na konferencjach naukowych	165
Bibliografia.....	166
Spis Rysunków	188
Spis Tabel	193

Wykaz używanych skrótów

AGD – artykuły gospodarstwa domowego
ASTM – z *ang. American Society for Testing and Materials*, Międzynarodowe Amerykańskie Towarzystwo Badania Materiałów
BA – jednostka adypinianu butylenu
BT – jednostka tereftalanu butylenu
d – grubość
DCD – z *ang. Die-to-Collector Distance*, odległość głowicy formującej od odbiornika
DSC – z *ang. Differential Scanning Calorimetry*, Skaningowa Kalorymetria Różnicowa
hf-DSC – z *ang. heat flux Differential Scanning Calorimetry*, Skaningowa Kalorymetria Różnicowa z przepływem ciepła
pc-DSC – z *ang. power compensation Differential Scanning Calorimetry*, Skaningowa Kalorymetria Różnicowa z kompensacją mocy
D_t – procentowa utrata masy
EN – z *ang. European Norm*, norma europejska
FDA - z *ang. Food and Drug Administration*, Agencja Żywności i Leków
HB – jednostka hydroksymaślan
HDPE – polietylen o wysokiej gęstości
HESC- z *ang. Hand Evaluation Standardization Committee*, Normalizacyjny Komitet Oceny Chwytu
HV – jednostka hydroksywalerianu
IBWCH – Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych
ICI – z *ang. Imperial Chemical Industries*, Brytyjski Koncern Chemiczny
ISO – z *ang. International Organization for Standardization*, Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna
k_e – pseudo-pierwszorzędowa stała szybkość erozji
KES-FB4 – z *ang. Kawabata Evaluation Systems*, System Oceny Kawabaty
KT – kilo ton
LDPE – polietylen o niskiej gęstości
L_{hkl} -średnia wielkość obszarów krystalicznych
MD – *ang. machine direction*, kierunku maszynowym
Me - mediana
MFI - z *ang. Melt flow index*, masowy wskaźnik szybkości płynięcia
MIU – z *ang. mean value of coefficient of friction*, współczynnik tarcia powierzchniowego
Mo – moda,
MP – mikroplastik
M_p – masa powierzchniowa
MT – milion ton
NP – nanoplastik
PBS – poli(bursztynian butylenu)
PBAT – poli(adypinian butylenu i tereftalan butylenu)
PBSA - poli(bursztynian butylenu i adypinian butylenu)
PBT – poli(tereftalan butylenu)
PCL – poli(ε-kaprolaton)
PCV – poli(chlorek winylu)
PDLA – poli(kwas D-mlekowy)
PE – polietylen
PEG – poli(glikol etylenowy)

PET – poli(tereftalan etylenu)
PHA – polihydroksyalkaniany
PHB – poli(hydroksyasmałan)
PHBV – poli(hydroksyasmałan i hydroksywalerianian)
PLA – poli(kwas mlekowy)
PLLA – poli(kwas L-mlekowy)
PLDA – poli(kwas DL-mlekowy)
PMMA – poli(metakrylan metylu)
PN – Polska Norma
PN-EN – Polska Norma wprowadzająca normę europejską
PN-EN ISO - Polska Norma wprowadzająca normę międzynarodową
PP – polipropylen
PS – polistyren
PVA – poli(alkohol winylowy)
Ra - średnią arytmetyczną profilu chropowatości
ROP – z *ang. Ring-Opening Polymerisation*, polimeryzacja z otwarciem pierścienia
SEM – z *ang. Scanning Electron Microscope*, Skaningowy Mikroskop Elektronowy
SMD – z *ang. surface roughness mean deviation*, geometryczna chropowatość powierzchni tkaniny
SD – odchylenie standardowe
T_c - temperatura zimnej krystalizacji
TD – z *ang. transverse direction*, kierunek poprzeczny
T_g – temperatura zeszklenia
t_{on} – czas początkowy
T_m – temperatura topnienia
UE – Unia Europejska
USA – z *ang. United State of America* - Stany Zjednoczone Ameryki
UV - z *ang. Ultraviolet* - promieniowanie z zakresu nadfioletu
UK - z *ang. United Kingdom*, Wielka Brytania lub Zjednoczone Królestwo
WAXD - z *ang. Wide-angle X-ray diffraction*, Szerokokątowa Dyfraktometria
X_c – stopień krystaliczności

Streszczenie

Tworzywa sztuczne w rolnictwie i ogrodnictwie wykorzystywane są do produkcji doniczek, folii do ściółkowania lub pokryć tuneli w celu poprawy jakości produktów rolnych, ochrony upraw a także umożliwiania wzrostu owoców i warzyw poza sezonem. Najczęściej wykorzystywane w takich zastosowaniach są tak zwane konwencjonalne tworzywa sztuczne, zwykle poliolefiny. Są to bardzo wytrzymałe i tanie tworzywa, ale wyroby z nich używane w rolnictwie i ogrodnictwie są trudne do utylizacji, ze względu na organiczne zanieczyszczenia wykluczające recykling materiałowy. Poliolefiny do których zaliczamy polietylen i polipropylen nie mają zdolności do całkowitej biodegradacji, dlatego też użytkowanie ich generuje dużo odpadów i przyczynia się do zwiększenia zanieczyszczenia środowiska. W dobie zrównoważonego rozwoju, coraz częściej w wielu dziedzinach życia można spotkać wyroby z polimerowych tworzyw biodegradowalnych i biopochodnych, które powoli wypierają użycie konwencjonalnych tworzyw sztucznych. Wykorzystanie biopochodnych poliestrów biodegradowalnych jest proekologiczną alternatywą, którą od lat realizowano na Politechnice Łódzkiej m.in. w ramach projektu kluczowego "Biodegradowalne produkty włókniste" (akronim: Biogratex) POIG. 01. 03. 01-00-007/08-0.

Zaprezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej badania, koncentrują się analizie właściwości wybranych biopochodnych poliestrów – takich jak PLA, BioPBS, PHA i PBAT w aspekcie opracowania innowacyjnych, biodegradowalnych materiałów inżynierskich o potencjalnym zastosowaniu w rolnictwie i ogrodnictwie. W tym celu przygotowano nowatorskie kompozycje polimerowe oparte na wymienionych biopochodnych poliestrach a następnie opracowano warunki formowania struktur takich jak np. doniczka rozsadowa, włókninową metodą pneumatyczną (*z ang. meltblown*)

W pierwszym etapie badań opracowane zostały warunki formowania włóknin z nowego na rynku biotworzywa - BioPBS, które zostały poddane pełnej analizie mikrostruktury, charakterystyce powierzchni oraz ocenie właściwości fizycznych. Uzyskane wyniki badań doprowadziły do sformułowania warunków granicznych procesu technologicznego formowania włóknin metodą pneumatyczną z BioPBS, oraz do określenia właściwości uzyskanych struktur włókninowych. Badania te stanowiły podstawę do dalszych prac nad materiałami wytworzonymi z biopochodnego PBS w tym z kompozycji polimerowych na bazie tego tworzywa.

W drugim etapie opracowano warunki formowania doniczek rozsadowych metodą pneumatyczną na bazie BioPBS oraz kompozycji polimerowych takich jak BioPBS z PHA, BioPBS z PBAT a także jako referencji z PLA. Wytworzone doniczki oprócz charakterystyki metrologicznej, poddano degradacji w dwóch różnych środowiskach: degradacji hydrolitycznej w warunkach laboratoryjnych oraz biodegradacji w glebie w warunkach polowych. Instrumentalna ocena efektów degradacji opracowanych prototypowych wyrobów dla potrzeb rolnictwa i ogrodnictwa pozwoliła poznać kinetykę procesu, zwłaszcza w przypadku zaproponowanych kompozycji polimerowych oraz umożliwiła poznanie mechanizmów degradacji, w tym zmian strukturalnych zwłaszcza na poziomie nadcząsteczkowym. W eksperymencie polowym biodegradacja była prowadzona w symulowanym procesie uprawy roślin selera naciowego, co pozwoliło wstępnie oszacować wpływ zaproponowanych innowacji materiałowych na plonowanie i rozwój roślin oraz stwarza perspektywy na interesujące badania nie tylko z zakresu inżynierii materiałowej ale i inżynierii środowiska, rolnictwa i ogrodnictwa.

Abstract

Plastics in agriculture and horticulture are used to make pots, mulch films or tunnel coverings, to improve the quality of agricultural products, protect crops and allow fruit and vegetables to grow out of season. Commonly used in such applications are so-called conventional plastics, usually polyolefins. These are very durable and inexpensive materials, but products made from them for agriculture and horticulture are difficult to recycle due to organic pollutants that prevent material recycling. Polyolefins, to which we include polyethylene and polypropylene, also do not have the capacity to fully biodegrade, so this solution generates a lot of waste and contributes to increased environmental pollution. In the era of sustainable development, products made from biodegradable plastics can increasingly be found in many areas of life, which are slowly displacing the use of conventional plastics. The use of biodegradable polyesters is a pro-ecological alternative, has been implemented for years at the Lodz University of Technology, among others, in the framework of the key project "Biodegradable fiber products" (acronym: Biogratex) of POIG. 01. 03.01.00-0.

The research presented in this doctoral thesis focused on the analysis of the properties of selected bio-derived polyesters - such as PLA, BioPBS, PHA and PBAT - in the development of innovative biodegradable engineering materials with potential applications in agriculture and horticulture. For this purpose, novel polymer compositions based on these bio-derived polyesters were prepared and then the conditions for the formation of nonwoven structures by the pneumothermic (meltblown) method were developed.

In the first stage of the research, the conditions for the formation of nonwovens made from BioPBS were developed. Nonwovens were subjected to a full analysis of the microstructure, surface characteristics and physical properties. The results of the research led to the formulation of boundary conditions of the technological process of forming nonwovens with BioPBS, and to determine the properties of the obtained structures. This research formed the basis for further work on materials produced from BioPBS, including polymer compositions based on this plastic.

In the second stage, conditions for the formation of seedlings were developed by pneumothermic method based on BioPBS and polymer compositions BioPBS with PHA, BioPBS with PBAT and also as reference from PLA. In addition to metrological characterization, the produced pots were subjected to degradation in two different

environments: hydrolytic degradation in laboratory conditions and biodegradation in soil under field conditions. Instrumental evaluation of the degradation effects of the developed prototype products for agriculture and horticulture made it possible to understand the kinetics of the process especially in the case of the proposed polymer compositions and beyond the mechanisms of degradation including structural changes especially at the supramolecular level.

In the field experiment degradation was carried out in a simulated process of plant cultivation of celery, which allowed to preliminary estimate the impact of the proposed material innovations on crop yield and plant development and provides prospects for interesting research not only in the field of materials engineering but also in environmental engineering, agriculture and horticulture.

1. Wstęp teoretyczny

1.1. Wykorzystanie materiałów polimerowych w rolnictwie i ogrodnictwie

1.1.1. Wprowadzenie

Termin „polimer” (od greckiego *polys* oznaczającego „wiele” i *meros* oznaczającego „część”) został po raz pierwszy wprowadzony w 1833 roku przez szwedzkiego chemika, Jönsa Jakoba Berzeliusa [1], jednak współczesna koncepcja polimerów została sformułowana w 1920 roku przez Hermanna Staudingera. Choć jego praca „Über Polymerisation” [2] w której zaproponował, że polimery to długie łańcuchy atomów połączone wiązaniami kowalencyjnymi, przez wiele lat była kwestionowana przez środowisko naukowe, to ostatecznie została zaakceptowana i nagrodzona Nagrodą Nobla w 1953 roku [1], [3]. Potencjał polimerów oferujący innowacyjne i tanie materiały szybko został potwierdzony, skutkując licznymi pracami nad modyfikacjami naturalnych polimerów. Prace m.in. Parkesa, Hyatta czy Hancocka doprowadziły do wielu znaczących postępów w tej dziedzinie inżynierii materiałowej poprzez odkrycia takich tworzyw polimerowych jak celuloid czy parkesyna [3], które szybko trafiły do przemysłu i dotarły do gospodarstw domowych jako w postaci guzików czy elementów dekoracyjnych itp.

W latach 30. XIX w. miały miejsce dwa znaczące odkrycia, które napędziły dalszy rozwój tworzyw polimerowych. Pierwszym z nich była synteza materiału polimerowego o zadanej strukturze i zbadanie w jaki sposób wpływa ona na jego właściwości. Badania te prowadzone przez zespół badawczy Wallacea Carothersa w Du Pont de Nemours & Co. i doprowadziły do stworzenia syntetycznej gumy zwanej neoprenem a w następstwie do wyprodukowania sztucznego jedwabiu (poliamidu 6.6, *ang. nylon 6.6 (PA 6.6)*), który początkowo stosowany był w wyrobach pończoszniczych, jednak szybko został również wprowadzony do zastosowań medycznych m.in. jako nici chirurgiczne [3]. W 1933 roku Brytyjski Koncern Chemiczny (*ang. Imperial Chemical Industries (ICI)*) zainicjował program badawczy, który miał zbadać wpływ ciśnienia na przebieg reakcji polimeryzacji. Wynikiem tego była synteza oraz szybka komercjalizacja polietylenu (PE), który początkowo dzięki swoim właściwościom izolacyjnym znalazł zastosowanie w łodziach podwodnych [3]. Obecnie polimery mają niezliczone zastosowania w różnych gałęziach przemysłu ze względu na ich wszechstronność i szeroki zakres korzystnych właściwości,

są to technologie elektroniczne, opakowania i pojemniki (folie, butelki, opakowania żywności), budownictwo, motoryzacja, a także, zastosowania medyczne.

Jedną z gałęzi przemysłu, która znacząco polega na materiałach polimerowych jest rolnictwo i ogrodnictwo. W obliczu gwałtownie rosnącej populacji, popyt na produkcję rolną rośnie, a co za tym idzie wzrasta zapotrzebowanie na zużycie tworzyw sztucznych, czyli materiałów, w których składzie znajduje się polimer wraz z dodatkami poprawiającymi ich właściwości przetwórcze oraz użytkowe [4]. Polimerowe systemy wspomagające uprawę roślin w rolnictwie i ogrodnictwie nazywamy „agropłastikami” [5], [6]. Rolnictwo i ogrodnictwo w dużym stopniu opiera się na glebie, wodzie i innych zasobach naturalnych, dlatego też, postępujące zmiany klimatu negatywnie wpływają na produkcję rolną i powodują poważne obawy o globalne bezpieczeństwo żywnościowe [6]. Kluczowymi cechami wyrobów z tworzyw sztucznych, które powodują, że są one atrakcyjnymi materiałami, są przystępność cenowa, niska gęstość a co za tym idzie masa wyrobu, łatwość użytkowania i trwałość. Obecnie brakuje alternatywnego materiału, który posiadałby tak szeroki zakres cennych właściwości [6]. W rolnictwie i ogrodnictwie stosuje się liczne wyroby tekstylne do różnych zastosowań i określa się je terminem „agrotekstyli” [7,8]. Obejmuje on wszystkie wyroby włókiennicze przeznaczone do wykorzystania w produkcji rolnej z bezpośrednim udziałem w praktyce agrotechnicznej. Agrotekstyli to wyroby włókiennicze z włókien syntetycznych lub z włókien naturalnych takie jak tkaniny, włókniny i dzianiny stosowane w rolnictwie i ogrodnictwie, obejmujące ochronę zwierząt gospodarskich, kontrolę nasłonecznienia upraw, zwalczanie chwastów i owadów, przedłużenie sezonu wegetacyjnego oraz stosowanych do pakowania produktów rolnych. Agropłastiki są z powodzeniem wykorzystywane do produkcji materiałów takich jak:

- folie i włókniny do ściółkowania,
- doniczki i tace rozsadowe,
- sznurki i siatki,
- otoczki nasion i systemy kontrolowanego uwalniania agrochemikaliów,
- pokrycia uprawowe, okrywy do sianokiszzonek.

Szeroka gama agropłastików jest obecnie produkowana z konwencjonalnych, niedegradowalnych polimerów, takich jak polietylen, polipropylen (PP), poli(chlorek winylu) (PCV) i poli(metakrylan metylu) (PMMA). W krajach Unii Europejskiej (UE)

zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne w rolnictwie w 2021 r. oszacowano na 14 milion ton (MT), co stanowi 4% światowej produkcji [9]. Oznacza to, że rynek ten nie jest największym konsumentem tworzyw sztucznych, ale generuje znaczącą ilość odpadów, ponieważ większość takich produktów jest używana jednorazowo. Zgodnie z prognozami, badania w dziedzinie rolnictwa powinny koncentrować się nie tylko na rozwoju produkcji, ale także na aspektach środowiskowych takich jak ograniczenie odpadów czy też produkcja wyrobów z tworzyw pochodzących ze źródeł odnawialnych

1.1.2. Folie i włókniny do ściółkowania

Ściółkowanie jest jednym ze sposobów ochrony roślin przed chorobami, szkodnikami i chwastami oraz wpływa na poprawę właściwości fizykochemicznych gleby. Pokrycie gleby ściółką ma wiele zalet, wśród których wymienia się:

- ograniczenie rozwoju chwastów,
- stabilizacja temperatur gleby,
- ochrona przed rozmywaniem w czasie deszczu i podlewania oraz przed wypłukiwaniem składników odżywczych,
- ochrona przed nadmiernym odparowaniem wody z gleby.

Poza pozytywnym wpływem ściółkowania na rozwój roślin, należy również wspomnieć, że proces ten bezpośrednio ułatwia pracę rolnika, gdyż dzięki prawidłowo zastosowanej ściółce ma on mniej pracy przy odchwaszczaniu, spulchnianiu gleby i nawożeniu uprawy. Plony nie są zabrudzone ziemią, łatwiej je zbierać a dodatkowo dzięki blokowaniu odparowywania wody z gleby, zmniejsza się konieczność częstego podlewania, nie wspominając o podniesieniu czytelności rabat i ogólnym wrażeniu czystości uprawy [10]. Ściółkowanie gleby może odbywać się przy użyciu materiałów organicznych i nieorganicznych, które dobiera się w zależności od potrzeb. Wśród popularnych i szeroko dostępnych ściółek organicznych możemy wyróżnić słomę, która jest dobrym materiałem do stosowania w długotrwałej uprawie warzyw, gdyż rozkłada się bardzo wolno, dzięki czemu zachowuje swoje funkcje przez odpowiednio długi czas [10]. W przemyśle rolniczym i ogrodniczym do tego celu używa się głównie materiałów takich jak folie czy włókniny, zwane również agrowłókninami¹.

¹ włókniny przeznaczone do użytku rolniczego.

Istnieje wiele prac, które dowodzą skuteczności stosowania ściółkowania w odniesieniu do wielkości i jakości plonów [11 - 13]. W badaniu wzrostu papryki prowadzonym przez Szafirowską i Kołosowskiego [14] porównano wpływ ściółki organicznej ze świeżo ściętej kończyny, z czarną włókniną z PP na jakość plonów papryki. Zauważono, że ściółkowanie korzystnie wpływa na poprawę warunków wzrostu rośliny, co skutkowało zwiększeniem dostępności wapnia w roślinach i zmniejszyło występowanie zgnilizny. Dodatkowo autorzy wnioskowali, że użycie ściółki organicznej ograniczyło występowanie mszyc na roślinach, co pokazuje także istotność zabarwienia ściółki, ponieważ mszyce, kierując się wzrokiem, łatwiej znajdują roślinę żywicielską, kiedy jest ona silnie kontrastująca z otoczeniem.

Jednym z najpopularniejszych materiałów nieorganicznych są folie do ściółkowania, czyli cienkie arkusze materiału, używane w rolnictwie i ogrodnictwie do pokrywania powierzchni gleby w celu zmiany jej mikroklimatu, zachowania wilgoci, zmniejszenia rozrostu chwastów i co za tym idzie ochrony upraw. Folie z tworzyw sztucznych zostały po raz pierwszy wprowadzone do pokryć szklarniowych i ściółkowania w 1960 roku [11]. Folie ściółkowe są wykorzystywane zarówno w uprawie warzyw, owoców jak i roślin ozdobnych. Dzięki ich stosowaniu, można zwiększyć ilość i jakość produkcji, poprzez tłumienie wzrostu chwastów, utrzymywanie odpowiedniego nawilżenia gleby i kontrolowanie jej temperatury [15]. Folie takie zwykle wytwarzane są z polietylenu o niskiej gęstości (LDPE) lub poli(chloru winylu) [16]. Franczuk i inni [17] w badaniach polowych porównali ściółkowanie folią wykonaną z PE, z włókniną z PP oraz z tkaniną z PP w uprawie papryki słodkiej. Wykazali, że ściółkowanie czarną folią polietylenową sprzyjało uzyskaniu najwyższych plonów, a plony uprawiane w glebie pokrytej włókniną polipropylenową miały największą zawartość kwasu L-askorbinowego. Jednocześnie zauważono, że stosowanie ściółek syntetycznych powoduje zwiększenie zawartości cukrów i zmniejszenie zawartości suchej masy w owocach.



Rysunek 1. Zastosowanie włókniny do ściółkowania w różnych kolorach.

Źródło własne.

Włókniny stosowane do ściółkowania to igłowane włókniny z włókien naturalnych oraz włókniny otrzymane metodą spod filier² z polimerów syntetycznych [18]. Pokrycia tekstylne konkurują z foliowymi, ponieważ mają lepszą przepuszczalność powietrza i większą elastyczność, jednak nie są tak skuteczne w ochronie przed zamarzaniem gruntu, dlatego nadają się głównie do klimatów umiarkowanych lub ciepłych. Rysunek 1. przedstawia zastosowanie włóknin wykonanych metodą spod filier do ściółkowania w różnych kolorach. Innym rozwiązaniem mogą być tekstylne maty ściółkowe wykonane z włókien syntetycznych takich jak PP, LDPE, polietylen o wysokiej gęstości (HDPE) oraz poli(tereftalan etylenu) (PET). Należy jednak mieć na uwadze, że ściółki wykonane z takich tworzyw mają duży wpływ na środowisko gleby, tak więc pod koniec ich żywotności, muszą być zutylizowane w odpowiedni sposób.

Agrowłókniny są jednym z produktów do użytku rolniczego, który można wytwarzać również z włókien naturalnych (takich jak len, konopie, juta, włókna kokosowe) lub/ oraz biopochodnych i biodegradowalnych tworzyw polimerowych (na przykład polilaktyd (PLA), polihydroksyalkaniany (PHA) czy poli(bursztynian butylenu) (PBS)) [18]. Korzystne wykorzystanie biodegradowalnej ściółki do poprawy jakości i wydajności

² z ang. spun-bond.

upraw zostało potwierdzone w badaniach Siwka i innych [19]. Zastosowanie włókniny wykonanej z PBS (Bionolle®) do bezpośredniego pokrywania okazało się mieć duży wpływ na przeżywalność zimową i dało możliwość uzyskania większych plonów [20]. W podobnym doświadczeniu zastosowano biodegradowalną włókninę wykonaną z PLA i PP z fotodegradantem³. Testy wykazały, że biodegradowalne pokrycia z PLA zapewniały lepsze warunki do wzrostu roślin, a ich funkcjonalność porównano z działaniem włóknin wykonanych z PP [21].

Biodegradowalność to nie jedyna zaleta ściółki wykonanej z tworzyw takich jak PLA czy PBS. Poza tym mają one również inne zalety w porównaniu z konwencjonalnymi, m.in. takie jak zwiększona absorpcja wody, zmniejszony rozwój chwastów i zwiększona wydajność rolnicza. Qi i inni [22] w badaniu porównawczym obserwowali wpływ fragmentów LDPE i biodegradowalnej folii ściółkowej na parametry hydrologiczne i fizykochemiczne gleby. Zaobserwowano, że zarówno zanieczyszczenia LDPE, jak i biodegradowalną ściółką, w rozmiarach makro- lub mikro, miały zauważalny wpływ na parametry fizykochemiczne i hydrologiczne gleby. Obecność fragmentów LDPE zmniejszyła połowę pojemność wodną⁴, podczas gdy obecność biodegradowalnego polimeru ją zwiększyła. Według przeglądu Menossi i innych [23], na rynku znaleźć można wiele folii do ściółkowania wyprodukowanych na bazie polisacharydów, które poza tym, że są biodegradowalne a także pochodzą ze źródeł odnawialnych, mają istotne wady: są trudne do wykorzystania przez rolników, nie są odpowiednio skuteczne w zatrzymywaniu wody, a przede wszystkim ich koszt produkcji jest wysoki w porównaniu do innych biopochodnych tworzyw syntetycznych.

1.1.3. Doniczki i tace rozsadowe

Kolejnym wyrobem, który opiera się na materiałach polimerowych są doniczki oraz tace rozsadowe używane przy wysiewie, rozroście oraz transporcie roślin. Wysiew jest czynnością polegającą na umieszczaniu nasion (lub innych materiałów siewnych) w podłożu, w jednakowych odstępach. Nasiona muszą znajdować się na odpowiedniej głębokości oraz zostać przykryte warstwą gleby. Wysiew może odbywać się bezpośrednio na polu, zwłaszcza w dużych gospodarstwach skoncentrowanych na konkretnej uprawie, ale również na mniejszą skalę. Często w przypadku mniejszych upraw (lub specyficznych

³ dodatek aktywujący fotodegradację.

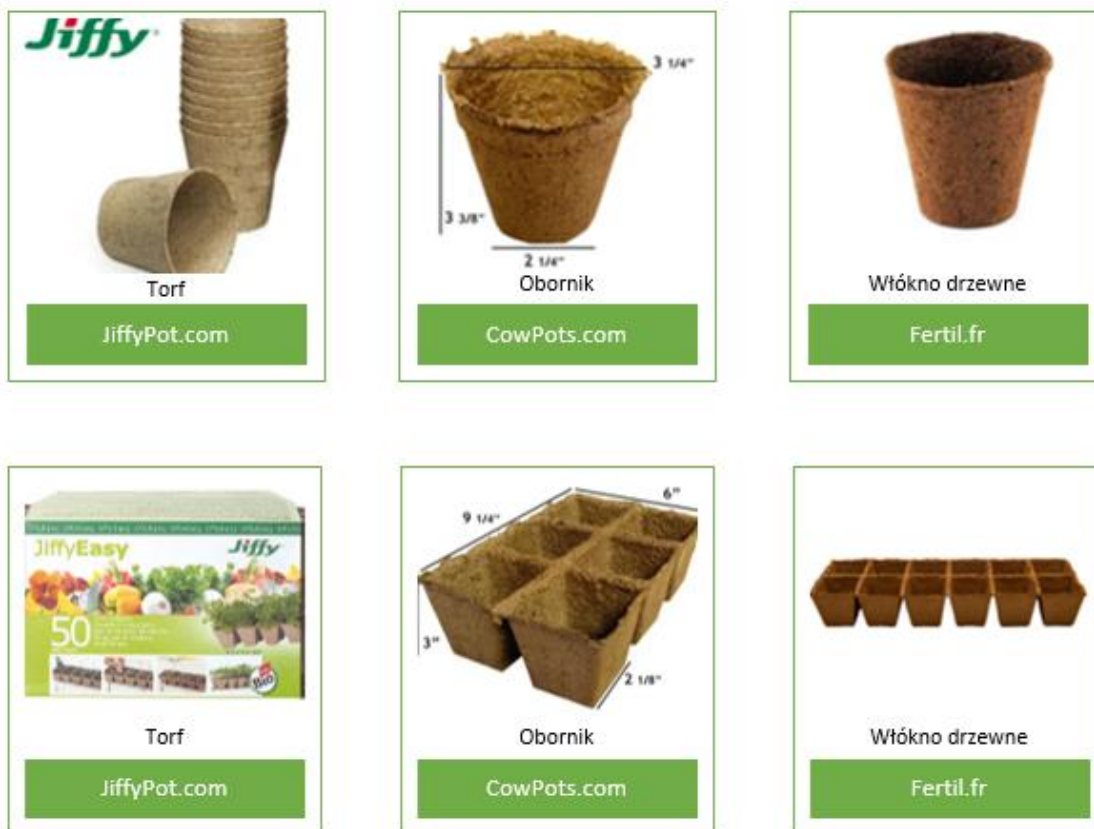
⁴ ilość wody jaką gleba może zatrzymać po odprowadzeniu wód grawitacyjnych.

roślin) stosuje się rozsady, czyli propagację rośliny w mniejszych pojemnikach, takich jak doniczki i tace rozsadowe, w kontrolowanych warunkach, zanim zostanie ona przeniesiona do docelowego miejsca wzrostu. Rozsady pozwalają na wcześniejsze rozpoczęcie okresu wzrostu roślin, co często przekłada się na silniejsze i zdrowsze plony. Doniczki, pojemniki oraz tace rozsadowe wykonane są z różnego rodzaju tworzyw, w wielu kształtach, kolorach i o wielu wymiarach, tak aby sprostać specyficznym potrzebom rolników.

Znaczna większość powszechnie używanych doniczek jest produkowana z konwencjonalnych, niedegradowalnych materiałów wytwarzanych ze źródeł kopalnianych, takich jak PP, PE czy polistyren (PS) [24]. Mają one przede wszystkim niską cenę, dobre właściwości mechaniczne i są odporne na działanie różnych chemikaliów. Zwykle jednak doniczki po jednym sezonie nie nadają się do ponownego użycia, dlatego są utylizowane, często z pominięciem odpowiedniego recyklingu, który wymaga dokładnego oczyszczenia z ziemi, chemikaliów (nawozów) i innych zanieczyszczeń [25]. Prowadzi to do generowania dużych ilości odpadów, a w przypadku spalania czy wyrzucania na składowiska odpadów, znaczne obciążenie dla środowiska [25]. Poza problemami związanymi ze zrównoważonym rozwojem, funkcjonalną wadą stosowania takich produktów ogrodniczych pochodzących z ropy naftowej, jest utrudniona cyrkulacja korzeni, która jest istotna w uprawach średnio- i długookresowych [24]. Dodatkowo, problem może stanowić przegrzewanie korzeni, zwłaszcza gdy tworzywo, z którego wykonana jest doniczka, ma ciemne zabarwienie. Jest ono konieczne ze względu na stres roślin, ale właściwości tworzyw sztucznych, takie jak przenikanie i absorpcja ciepła, mogą utrudniać uprawę roślin w oparciu o rozsady doniczkowe. Podobne problemy mogą generować doniczki wykonane z produktów recyklingu, które mogą być wzbogacane włóknami naturalnymi [25], jednak nadal nie są one całkowicie biodegradowalne lub kompostowalne.

Z tego względu wydaje się, że odpowiednią praktyką może być zastępowanie konwencjonalnych tworzyw polimerowych przy produkcji doniczek tymi biodegradowalnymi, które po spełnieniu swojej funkcji mogłyby bezpiecznie zdegradować w glebie. Obecnie coraz większą popularność zyskują doniczki wytwarzane z materiałów naturalnych, takich jak włókna bananowe, torf, włókna kokosowe, papier, biomasa [25]. Rozwiązanie to jest również obciążone wadami, wśród których można wymienić podatność na rozwój pleśni i grzybów czy zbyt szybki lub za długi czas degradacji. Pierwsze doniczki torfowe zostały opatentowane przez firmę Hartmann Brothers

International Co. LTD już w roku 1951 [26] i wytwarzane były na zasadzie osadzania wilgotnej mieszaniny włókien torfowo-celulozowych na metalowych matrycach z wykorzystaniem podciśnienia we wnętrzu formy. Obecnie takie doniczki produkowane są przez wiele przedsiębiorstw i są powszechnie dostępne w sklepach ogrodniczych i budowlanych. Doniczki torfowe charakteryzuje duża przepuszczalność powietrza, znaczna chłonność wody i pęcznienie pod jej wpływem oraz zatrzymywanie składników odżywczych potrzebnych roślinom do prawidłowego wzrostu. Siewki roślin są pikowane do wypełnionych ziemią doniczek, po osiągnięciu odpowiednich rozmiarów rozsada umieszcza się wraz z doniczką w glebie, a z biegiem czasu korzenie rośliny przerastają ścianki doniczki. Sharma i inni [27] w swoich badaniach przygotowali doniczki z powszechnie dostępnych w Indiach włókien bananowych i badali ich absorbcję wody oraz wzrost pomidorów w warunkach rzeczywistych, co wykazało wysoki potencjał aplikacyjny proponowanego rozwiązania. Grazuleviciene i inni [28] wykazali, że biodegradowalne kompozyty polimerowe oparte na skrobi, torfie i poli(alkoholu winylowym) (PVA) nadają się do produkcji pojemników do rozsądów. Porównali je z dostępnymi doniczkami torfowymi, wykazując poprawę właściwości mechanicznych, zwiększenie sorpcji wilgoci i zmniejszenie przepuszczalności pary, co jest wymagane do utrzymania stałych warunków w glebie. Przykłady doniczek wykonanych z materiałów naturalnych, które są już dostępne na rynku przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2. Przykłady doniczek i tac rozsadowych wykonanych z surowców naturalnych.

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych od producentów.

Obecnie największy potencjał na zastąpienie konwencjonalnych polimerów przy produkcji doniczek i tac rozsadowych upatruje się w biopochodnych poliestrach. Wiele z dostępnych materiałów polimerowych może osiągać podobne właściwości mechaniczne i fizykochemiczne, jednocześnie wykazując przewagę w postaci zrównoważonej produkcji i zdolności do biodegradacji w glebie. Oczywiście największą przeszkodą we wprowadzeniu globalnie takiego rozwiązania są wysokie koszty produkcji biopochodnych materiałów polimerowych. Istnieją patenty opisujące różne technologie wytwarzania doniczek biodegradowalnych. Z opisu patentowego PL236220B1, znana jest biodegradowalna doniczka wykonana z rozdrobnionego biowęgla, otrzymanego w procesie pirolizy i/lub torfikacji⁵ biomasy, oraz biodegradowalnego lepiszcza w postaci roztworu żywicy mocznikowo-formaldehydowej i/lub lepiszcza białkowego. Z japońskiego opisu patentowego JP2001190157 znana jest metoda przygotowania pojemnika/doniczki przeznaczonego do wzrostu sadzonek roślin, wytworzonej z mieszanki materiału węglowego z biodegradowalną żywicą, określoną jako poliester alifatyczny lub oparty na

⁵ in. prażenia

kwasicie mlekowym. W opisie patentowym US8,474,181 przedstawiono sposób konstrukcji biodegradowalnej doniczki z warstw papieru wzmocnionych przez sklejenie na gorąco z biodegradowalną folią polietylenową. Biodegradowalna doniczka według opisu zawiera podłoże tekturowe utworzone z naturalnych włókien celulozowych, wewnętrzną kompozycję zakleszczającą wprowadzoną do tekturowego podłoża tak, aby uczynić tekturowe podłoże zasadniczo odporne na nasycenie ciekłą wodą oraz warstwę termoplastycznego polimeru na jednej z głównych powierzchni podłoża tekturowego. Istnieje również kilka prac badawczych dotyczących przygotowania i charakterystyki biodegradowalnych doniczek. Castronuovo i inni [29] badali wpływ doniczek wykonanych z różnych materiałów na rozrost wilczomlecza nadobnego (*Euphorbia pulcherrima Willd. ex Klotzsch*). Testowano doniczki wykonane z biodegradowalnego poliestru czystego oraz wzmocnionego włóknami naturalnymi oraz klasyczne z PP. Analiza mechaniczna doniczek potwierdziła, że pojemniki wykonane w 100% z biodegradowalnego poliestru nadają się do 18-tygodniowego cyklu uprawy rośliny.

1.1.4. Sznurki i siatki

Kolejnym wyrobem użytkowanym w rolnictwie i ogrodnictwie są sznurki i siatki, dziane. Stosuje się je w wielu celach, takich jak ochrona przed gradem, wiatrem, śniegiem lub ulewnymi opadami deszczu, modyfikowanie nasłonecznienia lub mikrośrodowiska szklarni [30], wsparcie rozwoju roślin a także usprawnienie zbiorów i transportu. Ze względu na swoją wysoką wytrzymałość, trwałość i inne właściwości odpowiednie dla zastosowań rolniczych, włókna syntetyczne są szeroko stosowanym surowcem przy produkcji zwłaszcza takich wyrobów, jak włókna z poliolefin. W niektórych zastosowaniach spotkać można również siatki i sznurki wykonane z włókien naturalnych, takich jak juta, wełna, sizal, len i konopie. Wyroby sznurkowe i siatkowe można podzielić ze względu na ich zastosowanie:

- sznurki do podwiązywania roślin,
- sieci rybackie,
- siatki ochronne przeciwsłoneczne,
- siatki ochronne przeciw ptakom i insektom,
- sznurki i siatki wykorzystywane przy zbiorach i transporcie.

Sznurki do podwiązywania roślin stosowane są głównie do roślin pnących, takich jak winogrona, pomidory, papryka czy fasola. Takie rozwiązanie ma na celu wsparcie

rośliny, przede wszystkim po to, aby pnącza nie ugięły się pod ciężarem owoców. Łodygi roślin są delikatne i wymagają zabezpieczenia również z uwagi na trudne warunki atmosferyczne – deszcz, silny wiatr. Aby uniknąć złamania, przewiązuje się roślinę sznurkiem i mocuje go do stabilnej konstrukcji, na przykład stelażu szklarni. Sznurki do podwiązywania roślin są zwykle wykonane z włókien z PP lub z PE [7]. Coraz częściej stosuje się też sznurki na bazie włókien sizalu i konopi [31]. Dzięki temu, owoce które rosną blisko ziemi, można trzymać z dala od wilgotnej gleby, pozwalając im rosnąć i ograniczając ilość gnijących owoców do minimum. Przykłady zastosowania sznurków do podwiązywania roślin przedstawia Rysunek 3.



Rysunek 3. Przykłady podwiązywania roślin.

Źródło własne.

Sieci rybackie są tekstyliami wykorzystywanymi w przemyśle rybackim do połowów morskich i śródlądowych. Cechy i specyfikacje sieci rybackich różnią się w zależności od metody stosowanej do połowów. Sieci łowieckie są produkowane z HDPE [7]. Ich średnia żywotność wynosi 2 – 3 lata. Liny i sieci rybackie można również produkować z włókien lnianych, które są odporne na działanie promieni słonecznych [31].

Siatki przeciwsłoneczne, to siatki wykonywane z przędzy polietylenowej lub polipropylenowej o różnych stopniach zacienienia [7]. Siatki te częściowo zmniejszają

natężenie światła i umożliwiają kontrolę ciepła w ciągu dnia. Często stosowane są w tzw. szklarnie cieniujące, gdzie używa się siatek o różnym stopniu zaciemnienia, od 15 do nawet 90% [8], dzięki czemu można dostosować uprawę do potrzeb poszczególnych roślin. Stosowanie siatek przeciwsłonecznych umożliwia uprawę nawet poza sezonem. Wpływ stosowania siatek zaciemniających o różnych barwach w uprawie papryki został zbadany przez Elad i innych [32]. Zaobserwowano, że w porównaniu z uprawą na otwartym terenie, rośliny w zaciemnieniu wykształciły więcej węzłów i większe liście (największe w uprawie pod czerwoną siatką), które były również bardziej sprężyste. Znacznie zwiększyła się również ilość plonów. Zwrócono jednak uwagę na fakt, że ilość liści pokrytych pleśnią jest większa w uprawie zacienionej, nawet o 275% w porównaniu do uprawy otwartej. Wpływ koloru siatek zaciemniających na jakość plonu pomidorów badał Ilić i inni [33]. Wyniki pokazują, że zastosowanie siatek barwionych skutecznie poprawiło parametry wzrostu rośliny (powierzchnia liści i ich pigmentacja) oraz jakość owoców (masa, grubość owocni, zawartość likopenu, wskaźnik smaku).

W większości upraw duże straty powodowane są przez ptaki i insekty, dlatego aby uchronić się przed nimi, stosuje się siatki ochronne. Działaninowe siatki monofilamentowe zapewniają skuteczną ochronę nasion, upraw i owoców przed szkodnikami. Siatki chroniące uprawy przed ptactwem, produkowane są głównie z przędzy monofilamentowej z polipropylenu lub polietylenu o wysokiej gęstości [7]. Specjalna otwarta struktura odstrasza ptaki, zapewnia minimalne zaciemnienie i doskonałą cyrkulację powietrza przez co pozwala roślinom kwitnąć, jednocześnie unikając ryzyka rozwoju groźnej pleśni na owocach. Siatki przeciwowadowe to przezroczyste, tkane siatki z monofilamentu polietylenowego. Ze względu na swoje działanie, siatki przeciwowadowe często uznawane są za zdrowszą alternatywę dla pestycydów w uprawach organicznych [30], gdyż z powodzeniem blokują dostęp wielu insektom. Dla tego rodzaju siatek niezwykle ważna jest barwa, ponieważ wiele owadów jest wrażliwych na jasne kolory, które je przyciągają. Siatki przeciw owadom umieszcza się również nad otworami szklarni, aby zapobiec ucieczce owadów zapylających, takich jak trzmiele [7]. Yang i inni [34] badali wpływ siatek przeciw owadom na mikroklimat zamkniętej uprawy ryżu. Wykazano, że obecność siatek znacznie spowalnia przepływ powietrza, przez co zwiększa się temperatura powietrza oraz gleby, a także wilgotność względna w nocy.

Siatki można również znaleźć w transporcie plonów. Aby zapewnić bezpieczny transport owoców i warzyw, pojedyncze skrzynki są zbierane w większych jednostkach,

a następnie przykrywane szerokimi, dużymi siatkami lub wiązane linami na paletach, aby zapobiec ich wywróceniu się lub zgniataniu się nawzajem (Rysunek 4). Wyroby stosowane do tego celu mają na ogół dużą wytrzymałość na rozciąganie i są wykonane z polipropylenu [7]. Tkane worki polipropylenowe są uważane za najtrwalsze worki do pakowania i powszechnie stosowane do pakowania materiałów zbożowych, cukru, grochu itp. Często stosowane są również worki wykonane z juty [7], które ze względu na swoją porowatą strukturę zapewniają cyrkulację powietrza wewnątrz worka. Jest to materiał tani, wytrzymały oraz naturalny, wykorzystywany do przechowywania przypraw, produktów sypkich, warzyw i owoców na całym świecie [8].



Rysunek 4. Przykład zastosowania siatki do paletowania worków z ziemniakami.

Źródło: producent siatek do paletowania - timbernet.pl

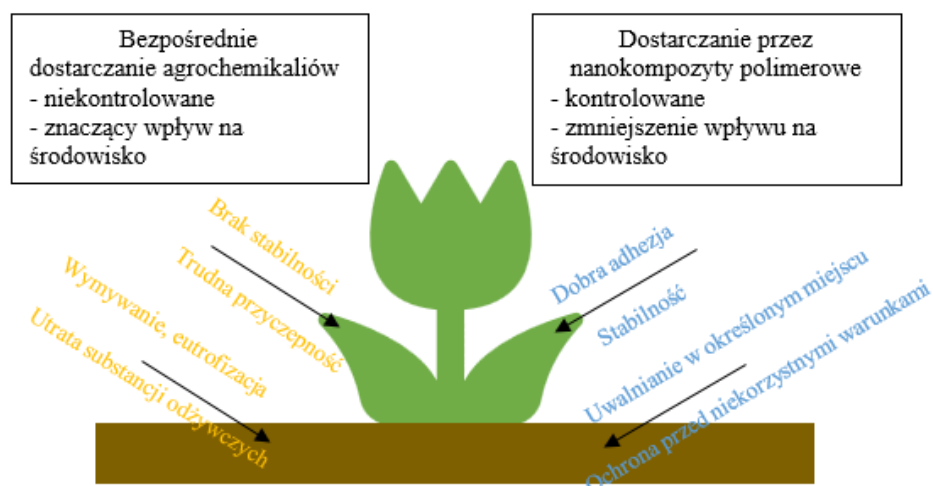
1.1.5. Otoczki nasion i systemy kontrolowanego uwalniania agrochemikaliów

Siew wysokiej jakości nasion jest niezbędny, aby otrzymać obfite plony. Jednak nasiona mogą być narażone na szeroki zakres obciążeń biotycznych i abiotycznych, co skutkuje zmniejszoną wydajnością wysiewu. Celem stosowania polimerowych otoczek nasiennych jest ochrona nasion przed owadami, chorobami i niekorzystnymi czynnikami atmosferycznymi, co zwiększa wzrost i jakość upraw. Historia powlekania nasion sięga końca XIX w. Wtedy, aby usprawnić wysiew bawełny, nasiona pokrywano pastą z mąki pszennej [35]. Obecnie do tego celu wykorzystuje się szeroką gamę tworzyw polimerowych oraz różnych technik.

Podczas kiełkowania i początkowych faz rozwoju otoczki nasienne chronią przed stresorami biotycznymi i abiotycznymi, zapewniają kontrolowane uwalnianie składników odżywczych, chronią przed insektami i chorobami oraz poprawiają właściwości fizyczne gleby [15]. Co więcej, powłoki nasienne mogą poprawić dokładność sadzenia, co skutkuje lepszymi plonami rolniczymi. Najbardziej rozpowszechnionymi materiałami polimerowymi wykorzystywanymi do enkapsulowania są: celuloza, chitozan, alginiany, PLA, PHA i polimery na bazie skrobi [35]. Materiały te są bezpieczne, biodegradowalne i uniwersalne w stosunku do szczególnych wymagań nasion i upraw.

Jednym z głównych czynników wysokiej wydajności i skuteczności uprawy roślin jest właściwe zaopatrzenie ich w makro i mikroelementy, nawozy oraz substancje odstraszające owady, przez cały okres ich wzrostu. Ze względu na swoje rozmiary i dobre proporcje objętościowo/wielkościowe, polimerowe nanokompozyty są wysoce wydajne jako kontrolowane uwalniacze agrochemikaliów (np. nawozów, pestycydów). Chronią one również przed gwałtowną degradacją i spływem powierzchniowym wraz z wodą deszczową, co z kolei zapobiega gromadzeniu się tych substancji w żywności [36].

Celem zastosowania polimerowych nanonośników jest zmniejszenie ogólnej ilości agrochemikaliów, które można osiągnąć przez ochronę przed degradacją i poprzez trwałe uwalnianie (Rysunek 5).



Rysunek 5. Porównanie sposobów dostarczenia agrochemikaliów do roślin.

Źródło: opracowanie własne na podstawie Dhiman i inni [36]

Środek czynny może być rozpuszczony, zdyspergowany, hermetyzowany w polimerowej matrycy, powleczony lub może stanowić część szkieletu makromolekularnego. Chemikalia rolnicze, których to dotyczy, to pestycydy i składniki

odżywcze, nawozy oraz feromony odstrasżające owady. Tworzywami polimerowymi stosowanymi w systemach kontrolowanego uwalniania są zazwyczaj skrobia, celuloza, chityna, PLA oraz PHA [15]. Ze stosowaniem kompostowalnych materiałów polimerowych do dystrybucji agrochemikaliów wiąże się wiele korzyści. Zmniejsza się ilość potrzebnych chemikaliów, co wpływa bezpośrednio na zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska i wód gruntowych oraz minimalizuje narażanie ludzi na substancje niebezpieczne. Polimery ulegające biodegradacji mogą również zwiększyć skuteczność rozkładu agrochemicznego poprzez obniżenie wymaganej ilości składnika aktywnego i wydłużenie okresu uwalniania [15]. Niemniej jednak stosowanie biodegradowalnych materiałów polimerowych stwarza szereg wyzwań. Oczywiście najważniejszym z nich jest wysoki koszt tych materiałów w porównaniu z konwencjonalnymi substratami. Ponadto szybkość degradacji tych materiałów może się różnić w zależności od warunków środowiskowych, co może wpływać na ich skuteczność.

1.1.6. Pokrywy uprawowe, okrywy do sianokiszzonek

Pokrywy uprawowe umieszczane są bezpośrednio nad rośliną, często jako konstrukcja zwana „niskim tunelem”, różnią się one od mat ściółkowych tym, że pokrywają roślinę a nie podłoże, przez co zapewniają ochronę przed czynnikami zewnętrznymi, takimi jak mróz, szkodniki, obfite opady deszczu, grad itd. Rysunek 6 przedstawia przykład zastosowania niskiego tunelu wykonanego z włókien. Okrycia uprawowe mają stosunkowo krótki okres użytkowania, ale ich ponowne wykorzystanie przez kilka cykli jest możliwe, pod warunkiem, że nie ma znaczącego pogorszenia odporności przed promieniowaniem UV⁶ i uszkodzeń mechanicznych oraz jeśli są wolne od zanieczyszczeń [18]. Dawniej do pokrywania upraw stosowano tkaniny bawełniane, które z biegiem czasu zostały wyparte przez folie i włókniny wykonane z konwencjonalnych materiałów polimerowych.

⁶ z ang. *ultraviolet*, promieniowanie z zakresu nadfioletu



Rysunek 6. Przykład konstrukcji niskiego tunelu.

Źródło własne.

W chłodniejszej atmosferze okrywy uprawowe są często umieszczane nad bezpośrednio wysiewanymi rzędami lub świeżo usuniętymi roślinami, aby stworzyć cieplejsze, bardziej wilgotne środowisko, które pomaga w szybkim zakładaniu upraw ciepłych sezonowych. Pokrywa tworzy mikroklimat (bez utrudniania wentylacji), który zapewnia ochronę przed niekorzystnymi warunkami atmosferycznymi - poprawiając zarówno jakość, jak i ilość plonów. Siwek i inni [37] w swoim badaniu porównali trzy różne pokrywy tunelowe wykonane z PE (przezroczystą, białą i czarną) i ich wpływ na uprawę selera. Ponieważ nie zauważono znaczących różnic w wielości selerów, wyniki tego badania wskazują na dużą tolerancję selera na niedobór promieniowania słonecznego, co może być ważnym odkryciem dla praktyki ogrodniczej. Wpływ zabarwienia pokrywy tunelowej na uprawę truskawki badał Henschel i inni [38]. Autorzy użyli sześciu pokryw tunelowych różniących się kolorem oraz przejrzystością. Rośliny o najlepszej produkcji owoców otrzymano wykorzystując czerwone, przezroczyste i nieprzezroczyste pokrywy, najlepszą jakość owoców, otrzymano pod żółtymi i niebieskimi. Autorzy sugerują jednak, że różnice te nie są znaczące.

Pokrywy uprawowe są zwykle tkaninami lub foliami polipropylenowymi, są bardzo wytrzymałe i muszą być stabilizowane przeciwko promieniowaniu UV, tak aby można było użytkować je wielosezonowo. Ich elastyczność sprawia, że bardzo łatwo się nimi posługiwać. Pokrycia tunelu wykonuje się również tworzyw takich jak LDPE, HDPE czy PET [6]. Zaobserwować można również wzrastające wykorzystywanie biodegradowalnych polimerów takich PLA czy PBT, które w postaci włókien wytworzonych techniką pneumatyczną oraz spod filii były testowane jako pokrywy uprawowe przez Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych (IBWCh) w Łodzi⁷ we współpracy z Uniwersytetem Rolniczym w Krakowie. Włókniny wykonane z tych biodegradowalnych poliestrów wykorzystane zostały w badaniu polowym przeprowadzonym przez Zawiską i Siwka [39] podczas uprawy ogórka. Zastosowanie włókien biodegradowalnych (niezależnie od rodzaju polimeru) zwiększyło wydajność plonów w porównaniu do kontroli średnio o 86%.

Sianokiszonka to rodzaj paszy dla zwierząt, która jest wytwarzana przez beztlenową fermentację zbóż i zielonych roślin pastewnych. Rośliny są konserwowane beztlenowo w workach, przechodzą fermentację i zamieniają się w kiszonkę, która jest wysoko odżywcza paszą dla zwierząt [40]. Proces fermentacji wspomaga długoterminowe zachowanie wartości odżywczych paszy [41]. Folie z tworzyw sztucznych są używane do izolacji od powietrza i deszczu co zapewnia odpowiednie warunki dla fermentacji. Folie do okrywania siana muszą charakteryzować się wyjątkową wytrzymałością i jednocześnie elastycznością, ponieważ ich użytkowanie może wiązać się z uszkodzeniem foli, np. przez naruszenie jej ciągłości. Są one produktami jednorazowego użytku, ponieważ ulegają zanieczyszczeniom nie tylko od środka, ale także z zewnątrz podczas transportu. Takie zanieczyszczenia obejmują glebę, odchody zwierzęce, materiały ściółkowe i inne odpady rolnicze co znacznie ogranicza możliwości recyklingu [41].

⁷ Obecnie Łukasiewicz Łódzki Instytut Technologiczny



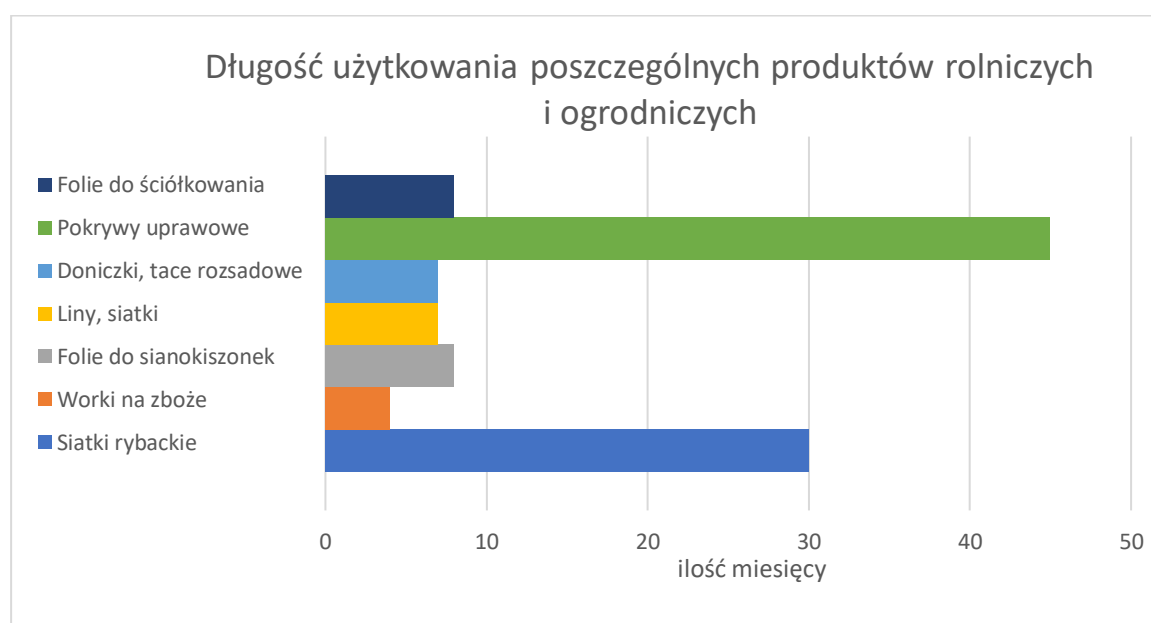
Rysunek 7. Bela siana okryta folią w celu wytworzenia sianokiszonki.

Źródło: uk.ecosyl.com

Okrycia na kiszonki są zwykle wytwarzane z HDPE lub LDPE i dodatkowo zabezpiecza się je polipropylenową siatką, do przykrycia można również użyć folii wykonanej z PCV o grubości 0,15-0,30 mm [40] (Rysunek 7). Zastosowana w tym celu osłona z tworzywa sztucznego powinna zapewniać pełną ochronę przed promieniami UV, z tego powodu zabarwienie pokrywy na jasny (najlepiej biały kolor) jest również bardzo ważne. Wpływ różnych metod okrywania na wartość odżywczą kiszonki kukurydzianej dla krów mlecznych badali Amaral i inni [42]. W badaniu wzięto pod uwagę folie barierowe dla tlenu pokryte foliami polietylenowymi o grubości 200 μm , odpowiednio w kolorze biało-czarnym i czarnym, oraz czarną folią polietylenową pochodzącą z recyklingu. Badanie temperatury, zawartości suchej masy oraz ilości wyprodukowanego przez krowy mleka wskazały, że wykorzystanie folii barierowych dla tlenu wraz z biało-czarną folią polietylenową to skuteczna metoda produkcji kiszzonek, mająca na celu zwiększenie wydajności produkcji krów mlecznych w okresie laktacji. Borreani i Tabacco donoszą w swoich badaniach [43], że materiały okrywowe, wykonane z biodegradowalnych polimerów, dają podobne efekty do okryć z polietylenu i nie zmieniają jakości kiszonki podczas 6-miesięcznej fermentacji. Istnieją również naturalne materiały, których można używać do okrywania siana, takie jak pulpa z buraka cukrowego, piasek czy ziemia, jednak nie dają one tak wysokiej skuteczności w ochronie przed chłodem.

1.1.7. Recykling i ponowne użycie materiałów polimerowych stosowanych w rolnictwie i ogrodnictwie

Głównym problemem związanym z produktami z tworzyw sztucznych jest to, że gdy osiągną one koniec zamierzonego okresu użytkowania, większość z nich nie nadaje się do ponownego użytku. Większość tworzyw sztucznych stosowanych w rolnictwie i ogrodnictwie to produkty jednorazowego użytku, większość z nich (folie do ściółkowania, worki, liny, doniczki do sadzonek) staje się odpadem w ciągu 7 miesięcy (Rysunek 8).



Rysunek 8. Typowa długość użytkowania wybranych produktów rolniczych i ogrodniczych.

Źródło: opracowanie własne na podstawie [41]

Z punktu widzenia ochrony środowiska najważniejszym aspektem materiałów polimerowych stosowanych w rolnictwie powinna być ich zdolność do rozkładu lub biodegradacji w czasie odpowiadającym ich zastosowaniu. W przypadku gdy po użyciu nie jest możliwe zebranie całego produktu z pola lub gdy zebrane frakcje są w stanie, który nie pozwala na ponowne użycie i recykling powstaje problem zagospodarowania takich odpadów. Obecnie realną opcją zastąpienia produktów z klasycznych tworzyw sztucznych, jest użycie biodegradowalnych polimerów. Jednak, aby to się powiodło, należy dokładnie zbadać szeroką gamę biodegradowalnych tworzyw sztucznych, aby upewnić się, że faktycznie ulegają biodegradacji w rozsądnych, określonych ramach czasowych. Obecnie badania nad biodegradacją tworzyw sztucznych prowadzone są w laboratoriach i na polach, gdzie są one inkubowane w glebie lub kompoście, w stałych warunkach (wilgotność, temperatura) [44].

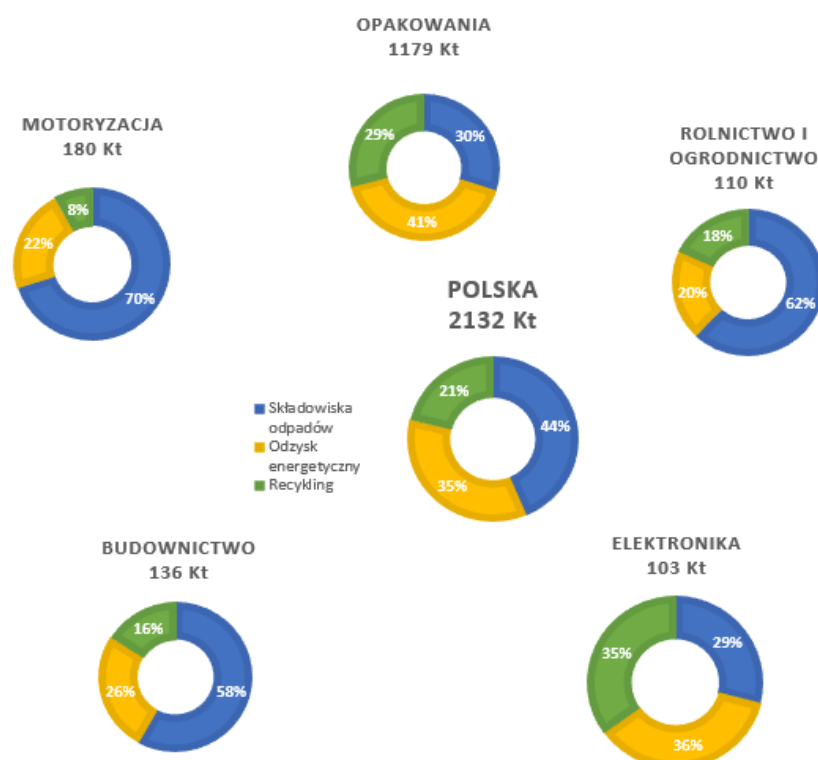
Zrównoważone użytkowanie materiałów wykonanych z tworzyw sztucznych w rolnictwie i ogrodnictwie wymaga stosowania hierarchii opadów „5R”. Jest to koncepcja oparta na:

- odmawianiu użytkowania produktów problematycznych w późniejszym przetworzeniu (Refuse),
- ograniczeniu konsumpcji (Reduce),
- ponownym wykorzystaniu produktów które ma się już w posiadaniu (Reuse),
- znajdowaniu zastosowań dla produktów w różnych dziedzinach (Repurpose),
- odpowiednim recyklingu tworzyw sztucznych (Recycle).

Po zebraniu tworzywa sztuczne nienadające się do ponownego użycia muszą być poddane rygorystycznemu procesowi czyszczenia w celu wyeliminowania zanieczyszczeń oraz segregacji przed wysłaniem do placówek zajmujących się recyklingiem [16]. Warunkiem poddania tworzyw polimerowych do recyklingu jest oddzielenie ich od pozostałych odpadów, w tym odpadów organicznych, szkła, metali, papieru itd. Jeśli separacja nie odbywa się w gospodarstwie, jest bardzo uciążliwa i wymaga identyfikacji poszczególnych odpadów ze złożonych mieszanin. Z uwagi na to, atrakcyjnym rozwiązaniem wydaje się odzysk energetyczny, czyli utylizacja z odpadami palnymi [45]. Z jednej strony może to wydawać się rozwiązaniem problemu deficytu energetycznego globalnej gospodarki. Materiały polimerowe zwłaszcza poliolefiny charakteryzują się wysoką wartością opałową, a spalanie odpadów polimerowych z komunalnymi jest możliwy bez wprowadzania dodatkowego paliwa. Z drugiej strony odzysk energetyczny z mieszanych odpadów powoduje powstawanie dużej ilości toksycznych związków takich jak benzen, chlor, formaldehyd, kwas mrówkowy, cyjanowodor, amoniak oraz powstawanie znacznych ilości dwutlenku węgla. Jest to jednak problem, którego można uniknąć kładąc większy nacisk na uświadamianie społeczeństwa o konieczności dokładnej segregacji odpadów już na etapie gospodarstw domowych. Odpowiednio oddzielone odpady dają możliwość dobrania odpowiednich metod spalania i oczyszczania gazów odlotowych z niebezpiecznych substancji. Wtedy odzysk energetyczny może być bardzo korzystny z energetycznego i ekonomicznego punktu widzenia [45].

Niektóre tworzywa sztuczne w rolnictwie, mogą być skutecznie odkażane i ponownie wykorzystywane przez długi czas. Według raportu *Plastics Europe* dotyczącego roku 2022, zebrane odpady z tworzyw sztucznych z rolnictwa i ogrodnictwa wynosiły 110 kiloton

(KT). Tylko 18% z nich zostało przekazanych do recyklingu a 20% do odzysku energetycznego, pozostałe 60% znalazło się na składowiskach odpadów (Rysunek 9) [46].



Rysunek 9. Analiza ilości zebranych odpadów z tworzyw sztucznych w Polsce oraz wybranych gałęziach przemysłu.

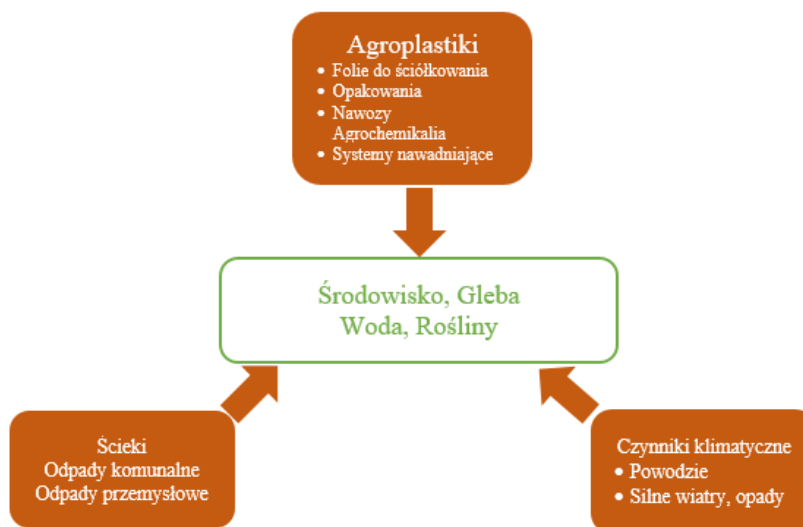
Źródło: opracowanie własne na podstawie raportu Plastics Europe [46]

Należy również wspomnieć o problemie zanieczyszczenia upraw rolniczych. Istnieje wiele badań [47 - 49], które dowiodły, że są dwa główne źródła, przez które zanieczyszczenia z tworzyw sztucznych mogą przedostać się do rolnictwa. Pierwotne, obejmują zanieczyszczenia, które dostają się bezpośrednio podczas prac rolniczych takich jak ściółkowanie, nawadnianie, nawożenie. Wtórne przedostają się z działalności pozarolniczej [6]. Udowodniono również, że takie zanieczyszczenia mogą wpływać na erozję gleby co umożliwiać może dalsze przedostawanie się ich do zbiorników wodnych [50]. Ze względu swoją trwałość, fragmenty tworzyw sztucznych gromadzą się w glebie i z czasem, rozpadają się na różnej wielkości cząstki, znane jako mikroplastiki⁸ (MP) i nanoplastiki⁹ (NP), które negatywnie wpływają na jakość gleby i mogą dalej przedostawać

⁸ heterogeniczna mieszanina różnego kształtu cząsteczek tworzyw sztucznych o wielkości w zakresie od 0,1µm do 5 mm

⁹ heterogeniczna mieszanina różnego kształtu cząsteczek tworzyw sztucznych o wielkości poniżej 0,1µm

się do obiegu uprawowego. Rysunek 10 przedstawia główne źródła zanieczyszczeń w rolnictwie i ogrodnictwie.



Rysunek 10. Główne źródła i drogi zanieczyszczeń w rolnictwie.

Źródło: opracowanie własne na podstawie Lakhari i inni [6]

Problem pojawia się w przypadku zastosowań, w których nie można całkowicie zebrać produktów po użyciu lub gdy są one zbyt zdegradowane lub zabrudzone, co uniemożliwia ich ponowne wykorzystanie lub recykling. Dodatki chemiczne obecne w produktach z tworzyw sztucznych znacząco wpływają na ich zdolność do recyklingu. Ekspozycja na promieniowanie słoneczne, ciepło oraz chemikalia rolnicze mogą powodować degradację niektórych tworzyw sztucznych. W przypadku folii do ściółkowania główną przeszkodą w recyklingu są zanieczyszczenia glebą i pozostałościami roślinnymi, które mogą stanowić nawet do 80% całkowitej masy, podczas gdy zakłady recyklingowe wymagają poziomu zanieczyszczenia poniżej 5% [16]. W związku z tym istnieje potrzeba poprawy technik oczyszczania i odkażania, które ułatwić mogą zbiórkę i recykling. W takich zastosowaniach, preferowane powinny być biodegradowalne polimery, zwłaszcza w przypadku produktów o krótkim czasie użytkowania, takich jak folie ściółkowe, doniczki lub powłoki polimerowe do nawozów o kontrolowanym uwalnianiu [16]. Tworzywa sztuczne ulegające biodegradacji muszą być w stanie spełniać swoją funkcję przez cały okres użytkowania, a po wykorzystaniu być całkowicie przekształcone w wodę, dwutlenek węgla i biomasę.

1.1.8. Zrównoważone materiały polimerowe stosowane w rolnictwie i ogrodnictwie

Konsekwencją konieczności stosowania znacznych ilości materiałów polimerowych w rolnictwie i ogrodnictwie jest stale rosnące zanieczyszczenie środowiska. Jak dowodzą badania z ostatnich lat, większość produktów do użytku rolniczego i ogrodniczego może być jednak produkowana z biopochodnych poliestrów biodegradowalnych. Możliwość taką daje użycie do ich produkcji surowców naturalnych i odnawialnych (m.in. kukurydza, trzcina cukrowa, skrobia ziemniaczana). Przy zastosowaniu biodegradowalnych materiałów polimerowych kluczowym czynnikiem jest ich cykl życia, który powinien pokrywać się z czasem wzrostu roślin, który zwykle wynosi 3 – 6 miesięcy. Z praktycznego punktu widzenia, stosowanie w rolnictwie materiałów ulegających biodegradacji wymaga określonych warunków do pełnej degradacji niektórych poliestrów, np. ściółka wykonana z PLA wymaga do biodegradacji temperatury 55 – 60°C, która jest praktycznie nieosiągalna. Z punktu widzenia rolników, świadomość ekologiczna pozostaje na niskim poziomie, a dodatkowo wysoka cena zrównoważonych produktów nie stanowi dobrej alternatywy dla konwencjonalnych, tanich produktów [5].

Szczególny wkład w rozpowszechnianie użycia biodegradowalnych materiałów włóknistych miał prowadzony w latach 2010 – 2015 projekt „Biodegradowalne wyroby włókniste, acr. BIOGRATEX” którego liderem była Katedra Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej¹⁰ Politechniki Łódzkiej, która między innymi z dawnym IBWCh w Łodzi oraz Katedrą Roślin Warzywnych i Zielarskich Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie opracowała szereg rozwiązań dla rolnictwa [51]. W ramach niego opracowano i wykonano techniką spod filiiery prototypy włóknin i doniczek (Rysunek 11) z biodegradowalnych materiałów polimerowych - PLA, PBS oraz modyfikowanego PP. Zastosowane włókniny wytworzone z PLA i PP z fotodegradantem, przeznaczone do ściółkowania i pokrywania upraw, posiadały podobne właściwości jak powszechnie używane agrowłókniny polipropylenowe stosowane dotychczas w ogrodnictwie [51]. Rozsady sadzone w doniczkach wykonanych z włókniny PBS dały zbliżoną ilość plonów ogórków i pomidorów jak przy użyciu standardowych pojemników. Doniczki zachowały formę i wytrzymałość w okresie wzrostu rośliny a następnie po umieszczeniu w glebie, uległy stopniowej degradacji w wyniku działania mikroorganizmów i rozrastania się systemu korzeniowego. Testy i doświadczenia w polu prowadzone były przez kilka lat,

¹⁰ Dziś Instytut Włókiennictwa Politechniki Łódzkiej

i pozwoliły uzyskać pozytywne wyniki. Efekty powodowane przez biodegradowalne polimery były podobne do standardowych materiałów [51]. Jednakże zauważono, że degradacja nowych materiałów w warunkach polowych, a także w kompostach zachodziła powoli i ten aspekt wymaga dalszej pracy badawczej. Ponadto, opracowane technologie bazowały na włókninach formowanych metodą spod filiiery, a doniczki wymagały co najmniej dwuetapowego procesu w którym z włóknin metodą cięcia i łączenia na gorąco formowano wyrób finalny.



Rysunek 11. Przykłady materiałów zastosowanych w projekcie "Biogratex". Po lewej włóknina ściółkowa z PLA, po prawej doniczka z włókniny PBS.

Źródło własne.

Głównym produktem, nad którym prowadzone są liczne badania w kontekście skuteczności używania biopochodnych tworzyw, są folie i włókniny do ściółkowania. Przykłady porównania wpływu ściółek wykonanych z włókniny PP, PP z fotodegradantem i PLA na środowisko wokół roślin, jest pozytywne niezależnie od materiału, a nawet może wpływać na poprawę plonów ogórków, cukinii, i malin [52], [53], [54]. Autorzy badań porównawczych na temat wpływu ściółkowania foliami polietylenowymi jak i biodegradowalnymi [55] przetestowali powszechnie dostępne folie do ściółkowania wykonane z:

- Mater-Bi© - mieszanina skrobi i poli(adypinianu butylenu i tereftalanu butylenu) (PBAT),
- Biofilm© - folia do ściółkowania z biopolimeru opartego na oleju warzywnym i skrobi,
- Enviroplast© - folia do ściółkowania z mieszaniny skrobi kukurydzianej, skrobi ziemniaczanej i PLA,
- Mimcord© - ściółka na bazie filmu celulozowego,
- Saikraft© - ściółka na bazie papieru.

W przypadku biodegradowalnych tworzyw sztucznych stwierdzono dobrą kontrolę chwastów i wysoką wydajność plonów, co dowodzi, że mogą być one rozważane jako alternatywa dla PE. Wyniki dla ściółki papierowej, były nieco gorsze, ale nadal podobne do PE. Przykłady innych biopochodnych tworzyw, które mogą mieć zastosowanie do produkcji produktów do użytku w rolnictwie i ogrodnictwie, przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Przykładowe biopochodne tworzywa do wytwarzania produktów do użytku rolniczego i ogrodniczego.

Kompozycja	Produkty	Producent	Źródło
Fibrolon® - kompozycja PLA i włókien naturalnych	Doniczki	FKuR Kunststoff GmbH	FkuR.com
I'm green™ SHE 150 - biopochodny HDPE	siatki, liny	FKuR Kunststoff GmbH	FkuR.com
Inego™ - PLA	folie do ściółkowania, doniczki, sznurki	NatureWorks LLC	Natureworksllc.com
Ecovio® - kompozycja PBAT i surowców naturalnych	sznurki, folie do ściółkowania,	BASF	BASF.com
BioPBS™ - PBS	folie do ściółkowania, siatki, torby	PTT MCC Biochem	Pttmcc.com

Źródło: opracowanie na podstawie danych od producentów.

1.2. Poliestry

1.2.1. Wprowadzenie

W ciągu ostatniego wieku syntetyczne tworzywa polimerowe stały się jednymi z najbardziej atrakcyjnych segmentów rozwoju inżynierii materiałowej. Do grupy poliestrów zaliczamy polimery zawierające wiązanie estrowe w łańcuchu głównym [56]. Historia syntezy poliestrów sięga pierwszej połowy XIX w. Brezelius, Gay-Lussac, Carothers to tylko niektóre nazwiska, które zapisały się w chemii jako pionierzy syntez poliestrów, opierających się na podgrzewaniu kwasu mlekowego czy glikolidu. Największe znaczenie dla rozwoju tego segmentu miała synteza PET oraz poli(tereftalanu butylenu) (PBT) w 1940 r. [57]. Pierwszy z nich jest obecnie najpopularniejszym tworzywem na świecie, produkuje się go w ilości prawie 70 milionów ton rocznie [58], a zastosowanie znajduje on w wielu dziedzinach życia ze względu na użyteczne właściwości termiczne i mechaniczne. Poliestry są szeroko stosowane w przemyśle opakowaniowym, tekstylnym, rolniczym, AGD¹¹ itp. Popularność PET wynika przede wszystkim z niskiego kosztu produkcji, łatwo osiągalnej powtarzalności oraz z wysokiej odporności na starzenie atmosferyczne.

Istnieją dwie główne metody syntezy poliestrów. Pierwszą jest polikondensacja alkoholi dihydroksylowych z kwasami dihydroksylowymi, drugą estryfikacja ω -hydroksykwasów [57]. Pod względem budowy chemicznej, poliestry można podzielić na:

- aromatyczne,
- alifatyczne,
- alifatyczno-aromatyczne.

Ze względu na swoją strukturę cząsteczkową i obecność hydrofobowego pierścienia benzenowego, poliestry aromatyczne nie są podatne na hydrolizę i tym samym są trudno biodegradowalne. Dlatego też w przedstawionej pracy doktorskiej skupiono się na poliestrach alifatycznych i alifatyczno-aromatycznych, które dzięki obecności wiązań estrowych ulegają degradacji nie tylko hydrolitycznej, ale również enzymatycznej.

¹¹ artykuły gospodarstwa domowego

Obecnie coraz większą uwagę przykuwają poliestry biodegradowalne, które historycznie były syntezowane z surowców pochodzących z przetwórstwa ropy naftowej, jednak w ostatnich dziesięcioleciach obserwuje się proekologiczny trend odchodzenia od paliw kopalnych i wykorzystywanie do syntezy tworzyw polimerowych w tym poliestrów z naturalnych surowców. Są to surowce odnawialne, roślinne czy bakteryjne, co w połączeniu z zdolnością do biodegradacji syntezowanego polimeru stwarza potencjał do otrzymywania wysoce ekologicznych tworzyw polimerowych. To struktura chemiczna polimeru jest głównym czynnikiem, który określa jego biodegradowalność. Pojedyncza cząsteczka polimeru może mieć strukturę liniową lub rozgałęzioną i może składać się z dowolnej liczby monomerów. Fakt, że większość syntetycznych biodegradowalnych polimerów posiada wiązania podatne na hydrolizę wzdłuż łańcuchów polimerowych (na przykład wiązania estrowe, amidowe, mocznikowe czy uretanowe) czyni je podatnymi na biodegradację przez mikroorganizmy i enzymy hydrolityczne [59].

1.2.2. Poliestry alifatyczne

Poliestry alifatyczne stanowią obszernie badaną grupę poliestrów, z uwagi na ich różnorodność i wszechstronność zastosowań. Poliestry alifatyczne są praktycznie jedynymi polimerami biodegradowalnymi o wysokiej masie cząsteczkowej. Poliestry alifatyczne możemy podzielić na 3 grupy:

- poliestry wytwarzane metodami chemicznymi z surowców pochodzących z ropy naftowej,
- poliestry wytwarzane metodami chemicznymi z surowców odnawialnych,
- poliestry wytwarzane metodami biotechnologicznymi z surowców odnawialnych [60].

Obecnie znane są liczne metody otrzymywania poliestrów alifatycznych, z uwagi na szeroką gamę dostępnych monomerów. Polikondensacja dwufunkcyjnych monomerów pozwala na otrzymywanie polimerów o niskiej masie cząsteczkowej. Polimeryzacja z otwarciem pierścienia (*ang. Ring-opening polymerization, (ROP)*) jest preferowana, w celu otrzymania tworzyw o wysokiej masie cząsteczkowej. Większość biodegradowalnych poliestrów jest przygotowywana przez polimeryzację sześciu lub siedmiu członowych laktonów.

Biodegradacja alifatycznych poliestrów była do tej pory szeroko badana i jako główne czynniki wpływające na biodegradację wyodrębniono: strukturę cząsteczkową, strukturę nadcząsteczkową, sieciowanie i długość łańcucha, obecność podstawników i równowagę hydrofilowo-hydrofobową [61]. Do biodegradowalnych poliestrów alifatycznych zaliczamy:

- poliestry oparte na kwasie mlekowym,
- poliestry oparte na kwasie bursztynowym,
- polihydroksyalkaniany,
- poli(ϵ -kaprolaton) (PCL).

1.2.3. Poliestry alifatyczno-aromatyczne

Jednym ze skutecznych podejść do poprawy właściwości termicznych i mechanicznych alifatycznych poliestrów jest włączenie aromatycznych grup estrowych do łańcucha poliestrowego [58]. Relatywnie niska cena oraz dobre właściwości użytkowe połączone ze zdolnością do hydrolizy stanowią dużą zaletę poliestrów alifatyczno-aromatycznych. Poliestry alifatyczno-aromatyczne ze względu źródło surowców do syntezy podzielić na dwa rodzaje:

- poliestry wytwarzane z surowców pochodzących z ropy naftowej,
- poliestry wytwarzane z surowców częściowo odnawialnych.

Należy jednak pamiętać, że ich złożona budowa chemiczna nadal nie pozwala na całkowitą zdolność do degradacji, dlatego dalsze prace nad udoskonaleniem tych mechanizmów są stale prowadzone. Jednym z takich rozwiązań jest połączenie kwasu tereftalowego, kwasu adypinowego i 1,4-butanodiolu – jest to poliester znany jako poli(adypinian butylenu i tereftalan butylenu).

1.2.4. Degradacja poliestrów

Degradacja łańcucha polimerowego prowadzi do zmniejszenia masy cząsteczkowej polimeru pod wpływem czynników zewnętrznych takich jak promieniowanie UV, ciepło, woda, atmosfera utleniająca, powodując zmiany cech makroskopowych tworzywa takich jak utrata właściwości fizycznych i chemicznych [62]. Biodegradacja jest szczególnym rodzajem degradacji, gdzie następuje rozkład polimeru przy udziale żywych organizmów do substancji takich jak woda, dwutlenek węgla, metan i biomasa. Aby opisać degradację

tworzyw sztucznych, należy wziąć pod uwagę trzy czynniki: mechanizmy degradacji, strukturę polimeru i warunki środowiskowe.

Mechanizmy degradacji mogą występować w różnych fazach procesu. Fragmentacja mechaniczna jest ważna we wczesnych stadiach i może być wynikiem działania siły. Degradacja chemiczna zachodzi poprzez chemiczne zmiany w składzie tworzyw polimerowych, co prowadzi do fragmentacji makrocząsteczki. Zarówno degradacja mechaniczna, jak i chemiczna może prowadzić do erozji powierzchni. Degradacja enzymatyczna jest przeprowadzana przez obecne w środowisku enzymy (wytwarzane przez mikroorganizmy) prowadzące do rozszczepienia łańcucha polimerowego [9].

Struktura polimeru jest kluczowa do szybkości degradacji tworzyw sztucznych. Najważniejszymi właściwościami polimeru, które wpływają na proces degradacji są struktura makrocząsteczki, masa cząsteczkowa, powierzchnia, charakter hydrofobowy i hydrofilowy itp. Rodzaje wiązań, atomy i stereochemia są ważne, ponieważ enzymy często oddziałują na specyficzną konfigurację wiązań w łańcuchu polimerowym, co sprawia, że polimer może być szczególnie odporny na degradację hydrolityczną [63]. Grupy funkcyjne w strukturze polimerowej wpływają na krystaliczność, a co za tym idzie na właściwości mechaniczne. Dodatek przeciwutleniaczy w tworzywie sztucznym zwiększa jego odporność na czynniki degradujące. Ważna jest również masa cząsteczkowa i stopień krystaliczności. Biodegradowalne polimery charakteryzują się pewnymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi związanymi z cechami strukturalnymi określonymi powyżej, są to gęstość, temperatura zeszklenia (T_g), temperatura topnienia (T_m), wytrzymałość na rozciąganie itp. [64].

Warunki środowiskowe różnią się w zależności od danego środowiska, głównie istotna jest temperatura, poziom tlenu, wody, naświetlenie, czy obecność mikroorganizmów. Niektóre mechanizmy degradacji mogą być niedostępne w nieodpowiednich warunkach. Należy również wspomnieć o stężeniu substancji chemicznych, które mogą reagować z tworzywami sztucznymi [65].

1.3. Biopoliestry

1.3.1. Wprowadzenie

Przemysł biopochodnych poliestrów jest innowacyjnym i stosunkowo młodym sektorem o ogromnym potencjale ekonomicznym i ekologicznym, ale obecnie stanowi zaledwie 1,5% z 390 MT tworzyw sztucznych produkowanych rocznie [9]. Biopoliestry to tworzywa sztuczne syntezowane z surowców pochodzenia biologicznego i tworzywa biodegradowalne. Oznacza to, że substraty, z których są wykonane, pochodzą z zasobów odnawialnych oraz/lub, że polimer ulega rozkładowi do substancji naturalnych, takich jak woda, kompost i dwutlenek węgla. Zgodnie z tą selekcją biopoliestry można podzielić na trzy grupy:

- biopochodne i nie ulegające biodegradacji,
- biopochodne i biodegradowalne,
- niebiopochodne, ale ulegające biodegradacji.

Ze względu na postęp technologiczny i liczne zainteresowane badaczy, takie tworzywa mogą odgrywać istotną rolę, stopniowo zastępując klasyczne tworzywa sztuczne w różnych sektorach - biomedycznym, rolniczym, opakowaniowym itp. Udział rynkowy biopoliestrów w ujęciu ogólnym jest niski, ponieważ różne czynniki, takie jak utrudnione przetwórstwo (w porównaniu z klasycznymi polimerami) czy wyższy koszt jednostkowy ze względu na dostępność surowców, ograniczają ich powszechne wykorzystanie. Niemniej jednak liczne grupy badawczo-rozwojowe nieustannie pracują nad rozwiązaniem tych problemów, zwłaszcza pod kątem łączenia różnych polimerów, stosowania dodatków w postaci plastyfikatorów czy dostosowywania procesów produkcyjnych. Znane i popularne są biodegradowalne poliestry alifatyczne oraz alifatyczno-aromatyczne, których surowce, w całości lub częściowo, pochodzą ze źródeł odnawialnych. Obecnie wytwarza się wiele różnych biopochodnych tworzyw między innymi, takie jak:

- poli(kwas mlekowy),
- poli(bursztynian butylenu),
- poli(hydroksyalkaniany).
- poli(adypinian butylenu i teraftalan butylenu).

1.3.2. Poli(kwas mlekowy)

1.3.2.1. Wprowadzenie

Poli(kwas mlekowy) zwany również w nomenklaturze przemysłowej polilaktydem, jest liniowym, alifatycznym poliestrem o powtarzającej się jednostce podstawowej: $[-O-(CH_2)-CHCO]_n-$, zazwyczaj syntetyzowanym przez kondensację kwasu mlekowego z katalizatorem [66] lub polimeryzującą z otwarciem pierścienia laktydu [67]. Firma Cargill Dow Polymers wprowadziła na skalę przemysłową syntezę PLA metodą ROP z kwasu mlekowego pozyskiwanego z bakteryjnego produktu fermentacji skrobi kukurydzianej przez bakterie *Lactobacillus genus*. Skrobia ulega rozkładowi do cukru, który ulega fermentacji do kwasu mlekowego, który jest głównie kwasem L-mlekowym, i może zostać przekształcony w polimer [67]. Uzyskiwany na tej drodze polimer jest biodegradowalny, termoplastyczny, a także posiada dobre właściwości mechaniczne i jest łatwy w obróbce termicznej. Głównymi wadami PLA są kruchość i słaba stabilność termiczna, a ze względu na obecność metylowych grup bocznych, poli(kwas mlekowy) jest hydrofobowy [67]. Niektóre z głównych właściwości fizycznych komercyjnie dostępnych tworzyw PLA przedstawiono szczegółowo w Tabeli 2.

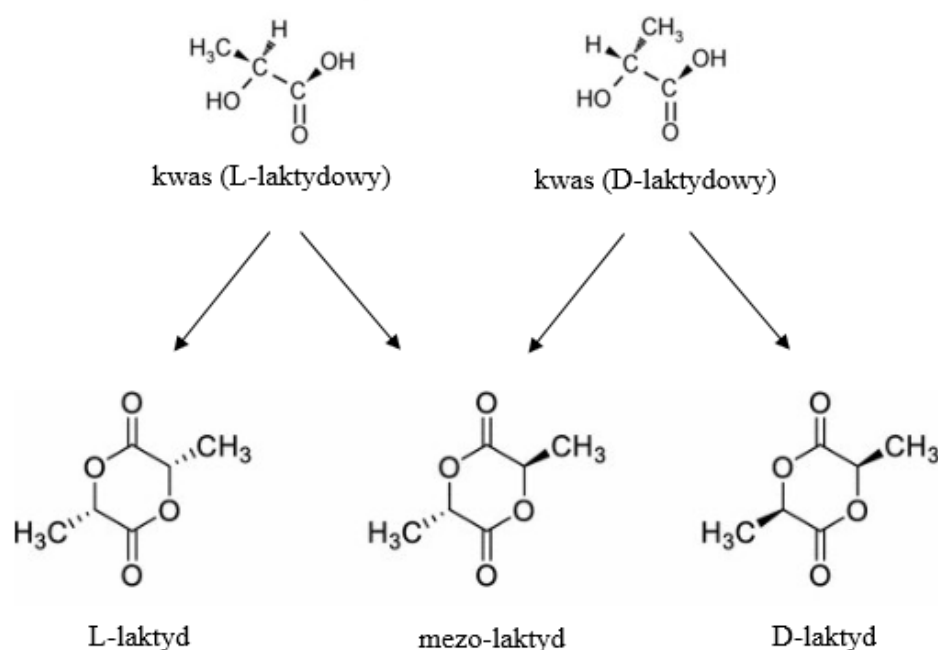
Tabela 2. Nazwy handlowe oraz główni producenci PLA.

Nazwa handlowa	Inego™ 2003D	Futerro® PLA Extrusion	Luminy® L105	Bio-Flex® F1137
Producent	NatureWorks LLC/USA	Futerro	Corbion	KFuR Kunststoff GmbH
Gęstość (g/cm ³)	1,24	1,24	1,24	1,47
MFI (190 °C, 2,16/10min), (g/10 min)	6 (210 °C, 2,16/10min)	2-4	30	3-6
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	7,7	55	50	14
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	6	6	<5	425
Temperatura topnienia (°C)	140-155	145-175	175	>155

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych od producentów.

1.3.2.2. Struktura cząsteczkowa i nadcząsteczkowa

Poli(kwas mlekowy) należy do rodziny kwasów poli- α -hydroksylowych. Kwas mlekowy ma dwie czynne optycznie odmiany: enancjomer lewoskrętny (L-) oraz prawoskrętny (D-), jak pokazano na Rysunku 12. Otrzymany rodzaj PLA, przy użyciu odpowiednio enancjomerów L- i D- określa się jako kwas (poli L-mlekowy) (PLLA), kwas poli (D-mlekowy) (PDLA) oraz mieszaninę racemiczną - kwas (poli DL-mlekowy) (PDLLA) [68], [69]. Rodzaj otrzymanego PLA będzie zależał nie tylko od formy źródłowej, ale również od procesu wytwarzania. Polimery PLA wykazują różną charakterystykę cząsteczkową, w zależności od sekwencji powtarzających się jednostek L- i D-kwasu mlekowego. Stosunek tych dwóch jednostek wpływa na właściwości PLA, takie jak stopień krystaliczności i temperatura topnienia.

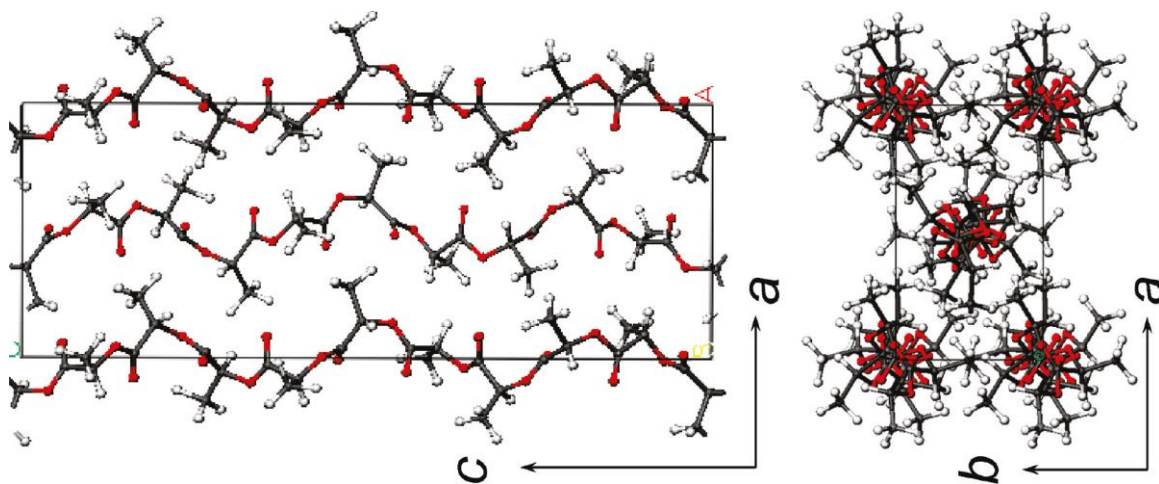


Rysunek 12 Postaci enancjomeryczne laktydu.

Źródło: opracowanie własne na podstawie Gupta i inni [70] oraz Farah i inni [69]

Homochiralny PLA jest izotaktycznym, stereoregularnym i semikrystalicznym polimerem o stopniu krystaliczności osiągającym 60 %, temperaturze topnienia ~ 180 °C i temperaturze zeszklenia ~ 53 °C [67]. Obniżenie czystości optycznej poprzez zwiększenie udziału izomeru D-kwasu mlekowego skutkuje zmniejszeniem zdolności do krystalizacji oraz zmniejszeniem temperatury topnienia. Krystaliczne łańcuchy cząsteczkowe PLA mają słabą ruchliwość, podczas procesu formowania, gdy PLA jest szybko schładzany ze stanu stopionego do stanu szklistego, regularne rozmieszczenie łańcuchów molekularnych jest

trudne, a szybkość krystalizacji jest niska, w efekcie otrzymuje się niską krystaliczność, co ogranicza zakres jego zastosowania. Z tego względu, powszechnie stosuje się dodatki w postaci plastyfikatorów, na przykład poli(glikolu etylenowego) (PEG), który usprawnia mobilność łańcuchów molekularnych PLA [71]. Temperatura ma istotny wpływ na ruch segmentów struktury cząsteczkowej polimeru. PLLA wykazuje zdolność do krystalizacji w formy krystaliczne α , α' , β i γ w zależności od różnych warunków procesu krystalizacji [71]. Najczęściej obserwowane są formy pseudo-rombowa α' o wymiarach komórek $a=1,06$ nm, $b=0,61$ nm, $c=2,88$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ i rombowa α $a=1,05$ nm, $b=0,61$ nm, $c=2,88$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [72] (Rysunek 13). Formy β i γ są rzadziej spotykane. W krystalizacji ze stopu lub zimnej krystalizacji PLA w temperaturze wyższej niż 120°C można zwykle uzyskać postać krystaliczną α o lepszej stabilności. W krystalizacji w niższej temperaturze, ruch łańcucha cząsteczkowego jest utrudniony, co nie sprzyja wzrostowi krystalitów i w rezultacie uzyskuje się mniej stabilną postać krystaliczną α' [71], [72], co objawia się niższą temperaturą topnienia. Czekalski i inni [73] oceniali wpływ stabilizacji skrętu przędzy na strukturę krystaliczną PLA, a także analizowali wpływ tych zmian struktury nadcząsteczkowej na wytrzymałość przędzy. Wykazano, że stabilizacja termiczna w temperaturze $80-90^\circ\text{C}$ zwiększyła stopień krystaliczności PLA z 52 % do 56 % oraz zmieniła formę krystaliczną z α' na α , co znacząco wpłynęło na wytrzymałość.



Rysunek 13 Struktura krystaliczna formy α PLLA zasymulowana w oprogramowaniu do chemii cząsteczkowej na podstawie danych z pomiaru szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej.

Źródło: Wasanasuk i inni [74]

Ataktyczny PLA zbudowany jest z beładnie powtarzających się jednostek L i D-kwasu mlekowego, jest polimerem amorficznym, przez co nie wykazuje temperatury topnienia. Właściwości PDLA mogą być modulowane na podstawie różnych proporcji izomerów L- i D- tworzących związek. Jeśli chodzi o właściwości reologiczne, lepkość ścinająca

polimeru wzrasta wraz ze wzrostem izomeru L- w mieszaninie, z powodu rosnącej krystaliczności PLA. Temperatura zeszklenia amorficznego PLA jest wyższa niż semikrystalicznego i wynosi ~59 °C [75].

1.3.2.3. Właściwości i zastosowania

Obecnie poli(kwas mlekowy) jest jednym z najlepiej poznanych biotworzyw pod względem biodegradowalności i możliwych zastosowań. PLA poza wieloma zaletami jakimi są biokompatybilność (jest materiałem zatwierdzonym przez FDA¹² do kontaktu z płynami biologicznymi [70]), niskie koszty produkcji czy możliwość przetwarzania różnymi metodami, ma również wady, głównie są to kruchość i słaba wytrzymałość termiczna. Aby poprawić niską odporność na topnienie (w porównaniu z tradycyjnymi polimerami), a tym samym zwiększyć możliwości przetwarzania, PLA jest często mieszany z innymi polimerami lub wzbogacany plastyfikatorami [76]. Aby zwiększyć jego właściwości mechaniczne, zwłaszcza wytrzymałość, kompozycje polimerowe PLA badano z polimerami takimi jak PBS i PBAT. Wang i in. [77] w swoich badaniach nad mieszanekami PLA/PBAT wykazali, że elastyczność PLA można znacznie zwiększyć dzięki dodatkowi już 2 % PBAT. Ponadto folie wykonane z mieszanek PLA/PBAT wykazywały efekt pochłaniania promieniowania UV bez utraty przejrzystości. W zastosowaniu do pakowania ziemniaków i zielonej cebuli, folie zapobiegały zazielenianiu pakowanych ziemniaków. Haugaard i wsp. [78] w swoich badaniach odkryli, że opakowania z PLA i poli(hydroksymaślan) (PHB) mogą być równie użyteczne jak te wykonane z HDPE. W eksperymencie płyn imitujący sok pomarańczowy przechowywano w opakowaniach wykonanych z PLA, z PHB i z HDPE. Po okresie 10 tygodni, zbadano płyn pod kątem zmian barwy, utraty kwasu askorbinowego i redukcji tokoferoli co w efekcie wykazało wysoki potencjał PLA i PLA z dodatkiem PHB jako materiału do produkcji opakowań na soki owocowe.

Podstawowym mechanizmem degradacji PLA jest hydroliza indukowana, a następnie fragmentacja przy udziale bakterii. Wielu badaczy badało biodegradację PLA w różnych środowiskach - glebie, wodzie lub kompoście. Ho i in. [79] badali degradację folii z PLA w glebie na Kostaryce i w środowisku kompostowym z liści. Zgodnie z uzyskanymi wynikami średnia szybkość degradacji na poziomie cząsteczkowym

¹² z ang. *Food and Drug Administration*, Agencja Żywności i Leków

wynosiła $7675 M_w^{13}$ /tydzień, a widoczne makroskopowe efekty degradacji w glebie stwierdzono po okresie 6 miesięcy, zaś w kompoście już po 3 tygodniach. Z drugiej strony, śródziemnomorskie badania degradacji glebowej, przeprowadzone przez Rudnik i Briassoulisa [80] wykazały powolny postęp degradacji wskazując, że jest to proces złożony i zależny od warunków środowiskowych. Shi i wsp.[81] badali selektywną degradację enzymatyczną kompozycji polimerowych PLA z PBS, które były rozkładane przez proteinazę K i kutynazę. Badania wykazały, że dodatek PBS przyspiesza degradację PLA. W oparciu o aktualny stan nauki można stwierdzić, że poli(kwas mlekowy) charakteryzuje się więc szerokim okresem półtrwania rozkładu (6 miesięcy - 2 lata), w zależności od warunków środowiskowych, kształtu i wielkości produktu oraz oczywiście jego budowy strukturalnej. Ponadto w światowych badaniach zauważono, że kinetyka degradacji zależy silnie od uporządkowania na poziomie nadcząsteczkowym i szybciej degradują obszary amorficzne PLA [66].

Poli (kwas mlekowy) jest wrażliwy na warunki przetwarzania, jednak nadaje się do masowej produkcji, włókien ze stopu lub z roztworu na mokro, profili poprzez formowanie wtryskowe, czy folii metoda rozdmuchu ze stopu. Szczególnie w postaci włókien zwłaszcza formowanych metoda spod filiiery, PLA znajduje zastosowanie w odzieży wielokrotnego użytku, pieluchach. W postaci włókien PLA można znaleźć jako wypełnienie poduszek oraz w kołdrach [68]. Wcześniej w procesie przędzenia ze stopu stosowano poli(tereftalan etylenu), ale ze względu na biodegradowalność i właściwości mechaniczne, w przemyśle zaobserwowano odchodzenie od wykorzystywania PET na rzecz PLA. Dotyczy to również produktów takich jak jednorazowe kubki do kawy i herbaty oraz materiały opakowaniowe [68]. Ponadto niskie wytwarzanie dymu po spaleniu, wysoka odporność na promieniowanie z zakresu nadfioletu i dobra zdolność odprowadzania wilgoci wskazują, że może to być odpowiedni materiał dla rolnictwa i ogrodnictwa. PLA znaleźć może również zastosowanie w rolnictwie jako folie do ściółkowania, doniczki, worki kompostowalne i inne, zapewniając wiele korzyści, takich jak zapobieganie zmianom temperatury i możliwość zakopania w glebie po spełnieniu swojego przeznaczenia [82].

¹³ Średnia wagowa masa cząsteczkowa

1.3.3. Poli(bursztynian butylenu)

1.3.3.1. Wprowadzenie

Poli(bursztynian butylenu) jest poliestrem składającym się z powtarzających się jednostek podstawowych $-[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{CO}]_n-$, syntetyzowanych przez polikondensację 1,4-butanediolu i kwasu bursztynowego. PBS został z powodzeniem wprowadzony na rynek w 1993 roku pod nazwą handlową BionolleTM i był produkowany z produktów ropopochodnych przez firmę Showa Denko. Obecnie jednak firma nie produkuje już BionolleTM [83]. Rozwój biotechnologii w ostatnich dziesięcioleciach przyczynił się do opracowania substratów do syntezy poli(bursztynianu butylenu) z produktów fermentacji biomasy. Biopochodny PBS został wprowadzony do produkcji masowej przez połączone firmy PTT Global Chemical Public Company Limited i Mitsubishi Chemical Corporation pod znakiem towarowym BioPBSTM. Niektóre z głównych właściwości tego tworzywa przedstawiono szczegółowo w Tabeli 3.

Tabela 3. Główne właściwości różnych rodzajów BioPBSTM.

Nazwa handlowa	BioPBS TM FZ71	BioPBS TM FZ91	BioPBS TM FD92
Producent	PTT MCC Biochem	PTT MCC Biochem	PTT MCC Biochem
Gęstość(g/cm ³)	1,26	1,26	1,24
MFI (190 °C, 2,16/10min), (g/10 min)	22	5	4
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	30	36	24
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	170	210	380
Temperatura topnienia (°C)	115	115	84

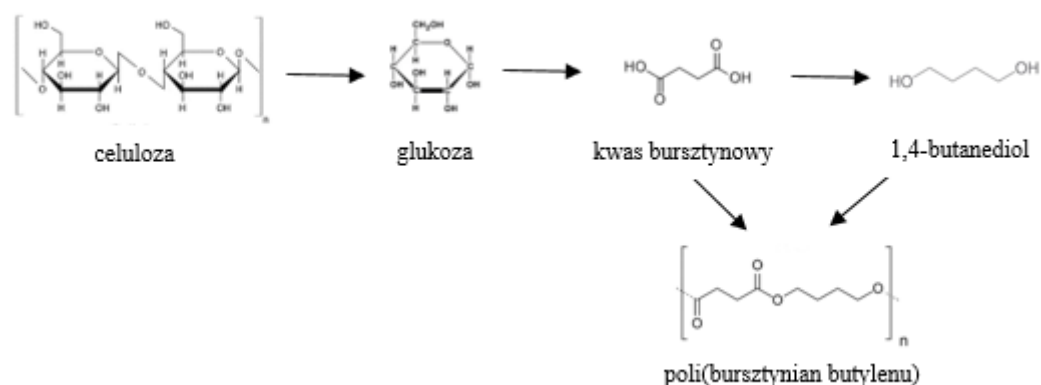
Źródło: opracowanie własne na podstawie danych od producenta.

Popularnym, ale jednak nie masowo produkowanym obecnie kopolimerem PBS jest poli(bursztynian butylenu i adypinian butylenu) (PBSA), Polimer ten otrzymany jest z 1,4-butanediolu, kwasu bursztynowego i kwasu adypinowego [84]. Jest to semikrystaliczny kopolimer o dużej elastyczności i dobrej odporności termicznej. Przeprowadzone do tej pory badania nad PBSA wykazały, że stopień krystaliczności, temperatura zeszklenia i temperatura topnienia kopolimeru zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości adypinianu [85]. Pokazuje to, że właściwości mechaniczne PBSA można kontrolować poprzez kontrolowanie stężenia zawartości adypinianu i stwarza potencjał nad

aplikacjami PBSA w różnych dziedzinach życia, jako tworzywo o dostosowywanych w zależności od zapotrzebowania właściwościach fizycznych.

1.3.3.2. Struktura cząsteczkowa i nadcząsteczkowa

Poli(bursztynian butylenu) jest alifatycznym poliestrem otrzymywanym z kwasu bursztynowego i 1,4-butanediolu, obecnie, jak wspomniano powyżej, substraty te można również pozyskiwać z zasobów odnawialnych. Rysunek 14 przedstawia schemat otrzymywania PBS z substratów naturalnych.



Rysunek 14. Schemat otrzymywania PBS.

Źródło: opracowanie własne na podstawie Barletta i inni [86] oraz Rafiqah i inni [87]

PBS krystalizuje umiarkowanie szybko poniżej temperatury topnienia $T_{m,0} \sim 130$ °C, krystalizacja stopu przy niskim przechłodzeniu przebiega poprzez wzrost lameli i tworzenie sferolitów, przy czym łańcuchy układają się w jednoskośną komórkę elementarną [88]. Maksymalna frakcja krystaliczna jest niższa niż 50 %. Czas wzrostu pojedynczego kryształu PBS zależy od temperatury formowania i wynosi od 1 do 36 godzin [89].

Poli(bursztynian butylenu) krystalizuje do dwóch odmian polikrystalicznych, formy α i formy β . Forma α to układ jednoskośny o wymiarach komórki elementarnej $a = 0,523$ nm, $b = 0,908$ nm, $c = 1,079$ nm, $\beta = 124^\circ$ powstaje w wyniku konformacji łańcuchów T_7GTG^- [89]. Ichikawa i inni [90], [91] zaproponowali w wyniku swoich badań, że forma β również tworzy układ jednoskośny o wymiarze komórki elementarnej $a = 0,584$ nm, $b = 0,832$ nm, $c = 1,186$ nm, $\beta = 132^\circ$ z konformacją helisy T_{10} . Według autorów forma β jest niestabilna i pojawia się tylko pod wpływem naprężeń zewnętrznych, i może powrócić do formy α po ich usunięciu.

1.3.3.3. Właściwości i zastosowania

Jest to polimer termoplastyczny o temperaturze topnienia ~ 115 °C i temperaturze zeszklenia od -40 °C do -10 °C [86], którego właściwości mechaniczne wykazują podobieństwo do polietylenu oraz polipropylenu [67], [92]. PBS ma szeroki zakres przetwarzania, ponieważ jego temperatura zeszklenia osiągnięta jest poniżej temperatury pokojowej, umożliwia to przetwarzanie na różne sposoby, w tym wytłaczanie, formowanie wtryskowe i termoformowanie. W zależności od poziomu krystaliczności, może być bardziej sztywny lub ciągliwy.

PBS jest zwykle mieszany z PLA, aby zwiększyć jego odkształcalność, już proste mieszanie małych ilości PLA z PBS może zwiększyć wydłużenie przy zerwaniu [89], [93]. Prace w tym zakresie spotyka się również w przypadku wyrobów włókienniczych. Pratumpong i inni. [94] badali wpływ warunków przetwarzania włókien z poli(bursztynianu butylenu) z dodatkiem poli(kwasu mlekowego) metodą pneumatyczną (z ang. meltblown). Autorzy pracy sprawdzili wpływ zmian ciśnienia powietrza i odległości głowicy formującej od kolektora odbiornika¹⁴ (DCD) na poszczególne właściwości włókien i wykazali, że zwiększenie ciśnienia powietrza i odległości odbioru skutkuje otrzymaniem włókien o włóknach mniejszej grubości. Tangnorawich i inni [95] badali wpływ zawartości poli(bursztynianu butylenu) na fizyczne, termiczne, mechaniczne i chemiczne właściwości otrzymanych włókien z kompozycji polimerowych PLA z PBS. Włókniyny formowano z PLA/PBS w różnych proporcjach (od 2,5 do 10 % PBS) z użyciem technologii pneumatycznej. Przeprowadzona analiza wyników prac eksperymentalnych wskazuje, że dodatek PBS zwiększa grubość włókien w runie i wpływa na zmniejszenie chropowatości powierzchni włókniny.

PBS może potencjalnie znaleźć zastosowanie w rolnictwie i ogrodnictwie również jako kapsuły do nawozów. Lubkowski i inni [96] przygotowali i scharakteryzowali wieloskładnikowy nawóz enkapsulowany PBS i estrem butylenowym nasyconego kwasu dilynolenowego w różnych wariantach. Nawóz w otoczce polimerowej został przebadany pod względem właściwości mechanicznych, które okazały się znacznie lepsze od

¹⁴ z ang. Die-to-Collector Distance

nieniekapsulowanych granulek, a także pod względem aplikacyjnym gdzie potwierdzono, że spełniają one wymagania nawozów o kontrolowanym uwalnianiu.

Poli(bursztynian butylenu) jest łatwo rozkładany przez różne mikroorganizmy w środowisku naturalnym [87], [97]. Biodegradacja PBS w warunkach środowiskowych trwa zwykle dłużej niż degradacja hydrolityczna PBS. Jednym ze sposobów na przyspieszenie degradacji tego poliestru może być dodatek włókien naturalnych. Badania przeprowadzone przez Kim i innych [98] przedstawiły biodegradację w glebie PBS, która wykazała utratę masy próbek w wysokości zaledwie 8% po 120 dniach. Liu i inni [99] sprawdzali wpływ dodatku włókien juty na polepszenie degradacji glebowej PBS. Wytworzony kompozyt po 180 dniach zdegradował w aż 62,5%. Natomiast Huang i in. [100] wzmocnili PBS włóknami z trzciny cukrowej (SRF) i przeprowadzili 100-dniowy eksperyment degradacji w glebie. Wyniki wykazały, że dodanie 5% SRF do PBS ma wpływ na przyspieszenie degradacji polimeru.

Zbadano, że obróbka termiczna, obecność enzymów i zastosowanie mikroorganizmów mogą poprawić szybkość biodegradacji PBS [101]. Badanie biodegradacji PBS w kontrolowanych warunkach kompostowych w temperaturze 58 °C (w oparciu o normę ISO 14855-2) wykazało, że sproszkowane próbki PBS charakteryzowały się 60% utraty masy w ciągu 40 dni oraz 80% w czasie krótszym niż 80 dni [102]. PBS należy do poliestrów które mogą ulegać degradacji w wodnym środowisku kwaśnym lub zasadowym poprzez rozszczepienie wiązania estrowego. Badania degradacji hydrolitycznej dla PBS wykazały, że próbki o wyższej krystaliczności wykazywały niższą szybkość degradacji, jest to związane z tym, że w obszarze amorficznym cząsteczkom wody łatwiej jest dyfundować do matrycy polimerowej niż w przypadku obszarów krystalicznych [103].

Kopoliester PBSA charakteryzuje się lepszą biodegradowalnością niż PBS zwłaszcza w procesach enzymatycznych, ze względu na niższą krystaliczność struktury nadcząsteczkowej [104]. Yamamoto-Tamura i in. [105] badali degradację w glebie próbek folii PBSA, wyniki wykazały szybkość degradacji w zależności od próbki gleby, nawet do 95,9% po 4 tygodniach. Chien i inni [84] wyizolowali dwa szczepy *Aspergillus*, które wykazały dobrą biodegradowalność błon PBSA. W badaniu tym gleba została wzbogacona drobnoustrojami *Aspergillus terreus*, co wpłynęło na poprawę wydajności degradacji. Lichocik i in. [106] w swoich badaniach włókien spun-bonded PBSA udowodnili, że temperatura formowania ma wpływ na czas biodegradacji włókien. Wraz ze wzrostem

temperatury formowania zmniejsza się średnia masa cząsteczkowa, co zwiększa szybkość biodegradacji w środowisku kompostowym, skracając czas biodegradacji z 8 do 4 tygodni. W badaniu [104] kinetyki biodegradacji w różnych warunkach - kompostu, gleby i kontrolowanego starzenia, badano PBS i PBSA. Najkorzystniejszym środowiskiem do degradacji w przypadku obu polimerów był kompost. Analiza zmian molekularnych wykazała zmniejszenie mas molowych i wzrost krystaliczności obu polimerów, ale większe zmiany zaobserwowano w PBSA, wraz z lepszą degradacją.

Biopochodny PBS może być z powodzeniem stosowany do produkcji worków kompostowych, folii do ściółkowania, a także innych biodegradowalnych opakowań i produktów jednorazowych stosowanych w rolnictwie i ogrodnictwie [107]. W Unii Europejskiej (UE), Stanach Zjednoczonych Ameryki (USA), Japonii i Chinach niektóre serie BioPBS™ zostały już dopuszczone do kontaktu z żywnością [92], co zwiększa potencjał do wykorzystania tego biopoliestru w opakowaniach mających bezpośredni kontakt z żywnością, takich jak butelki czy jednorazowe naczyniach. Wartym wspomnienia przykładem zastosowania PBS jest używanie go zamiast PE do pokrywania elementów papierowych (jednorazowe kubeczki, talerzyki), gdzie jego główną zaletą jest zdolność do hydrolizy, w związku z czym nie ma konieczności oddzielania „plastikowej” warstwy od papierowej w celu odpowiedniego recyklingu. Przykłady zastosowań BioPBS obejmujące opakowania, naczynia jednorazowe, kapsułki do kawy oraz sposoby ich utylizacji sugerowane przez producenta zaprezentowano na Rysunku 15.

	BioPBS™ Grade	Recyclable & Recyclable	Industrial Compostable	Home Compostable
 <p>Barrier packaging (The best sealant layer)</p>	FD82PM			
 <p>Paper coating (The best bioplastic for paper coating)</p>	FZ79AC			
 <p>Coffee Capsule/ Cutlery (Increase impact strength)</p>	FZ71/FZ91			
 <p>Synthetic Fiber (Increase heat stability)</p>	FZ78TM			

Rysunek 15 Przykładowe zastosowania BioPBS według producenta.
Źródło: broszura informacyjna PTT MCC Biochem.

1.3.4. Polihydroksyalkaniany

Polihydroksyalkaniany są poliestrami, syntetyzowanymi przez mikroorganizmy z kwasów hydroksyalkanowych w środowisku o ograniczonym źródle azotu [108]. Są produkowane i przechowywane przez bakterie jako zapasowe źródło energii do wykorzystania w trudnych warunkach [109], niektóre bakterie mogą gromadzić od 30 do 80% swojej suchej masy komórkowej w PHA, jako materiał rezerwowy. Jednostką podstawową polihydroksyalkanianów jest $-\text{[O-CH(R)-CH}_2\text{-CO]}_n-$, gdzie "R" oznacza podstawnik alkilowy, łańcuch boczny monomeru może być inny, w wyniku czego powstają różne typy PHA. Poliestry te mogą różnić się strukturą, masą cząsteczkową i budową chemiczną w zależności od rodzaju mikroorganizmu, warunków wzrostu i sposobu ekstrakcji. PHA cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich właściwości podobne do konwencjonalnych tworzyw sztucznych oraz fakt, że mogą być wytwarzane z zasobów odnawialnych takich jak cukry [110]. Do najpopularniejszych polihydroksyalkanianów zaliczamy poli(hydroksymaślan) oraz poli(hydroksymaślan i hydroksywalerianian) (PHBV).

W środowisku biodegradacja PHA odbywa się poprzez odrywanie ogniw z końców łańcucha. Zbadano degradację produktów PHA w środowisku morskim [111], a wnioski wskazują, że całkowita degradacja butelek wykonanych z PHA trwa od 1,5 do 3,5 roku.

Główne wady, a co za tym podąża, niskie zainteresowanie PHA to wysoki koszt i niska wydajność produkcji. Istnieje kilka wymagań, które producent musi zapewnić, aby rzetelnie produkować polihydroksyalkaniany, są to czystość genetyczna, wysoka szybkość wzrostu czy nieszkodliwe produkty fermentacji. Prace badawcze w tym zakresie są nadal prowadzone. Naukowcy z Syberyjskiego Uniwersytetu Federalnego i Instytutu Biofizyki SB RAS w Krasnojarsku w projekcie „Agropreparaty nowej generacji: strategia budowy i wdrożenia” wykorzystali szczep bakterii o nazwie *Cupriavidus necator* B-1064. PHA syntetyzowano z gliceryny (taniego odpadu z produkcji biodiesla), oleju roślinnego i różnych kwasów tłuszczowych. Badania te wykazały, że najbardziej obiecującym substratem są kwasy tłuszczowe i oleje roślinne, zapewniające najwyższą zawartość PHA na jednostkę spożywanego substratu węglowego [108].

1.3.4.1. Poli(hydroksymaślan)

Poli(hydroksymaślan) jest polihydroksyalkanianem, w którym grupą podstawnika „R” jest metyl. Poza syntezą z udziałem ponad 300 gatunków bakterii, polimer ten można otrzymać również w wyniku polimeryzacji z otwarciem pierścienia butyrolaktonu [112]. PHB ulega degradacji w różnych środowiskach przez bakterie, grzyby lub glony, w wyniku czego powstaje kwas 3-hydroksymasłowy. Niektóre z głównych właściwości fizycznych komercyjnie dostępnych PHB i jego głównych producentów przedstawiono szczegółowo w Tabeli 4.

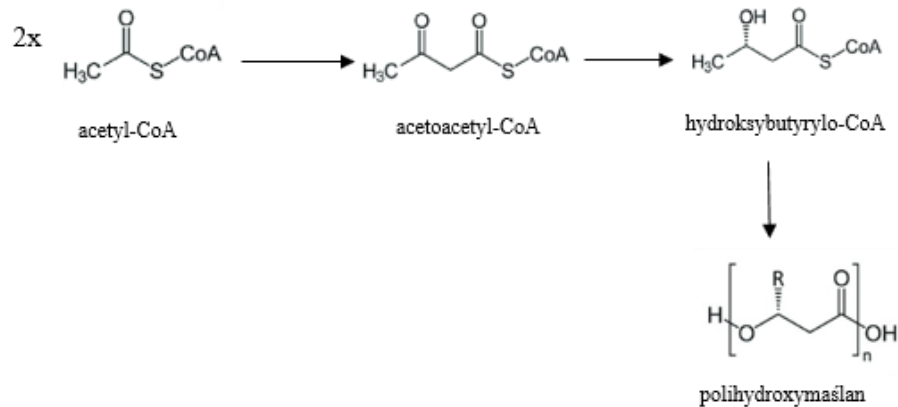
Tabela 4. Nazwy handlowe oraz główni producenci PHB.

Nazwa handlowa	PHB granulata	Biomer® P209/P209E	Mirel™ P1003
Producent	Goodfellow	Biomer	Metabolix
Gęstość (g/cm ³)	1,25	1,20	1,4
MFI (190 °C, 2,16/10min), (g/10 min)	-	10 (180°C, 2,16/10min)	-
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	40	15-20	25
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	6	11-18	4
Temperatura topnienia (°C)	-	-	160-165

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych od producentów

1.3.4.1.1. Struktura cząsteczkowa i nadcząsteczkowa

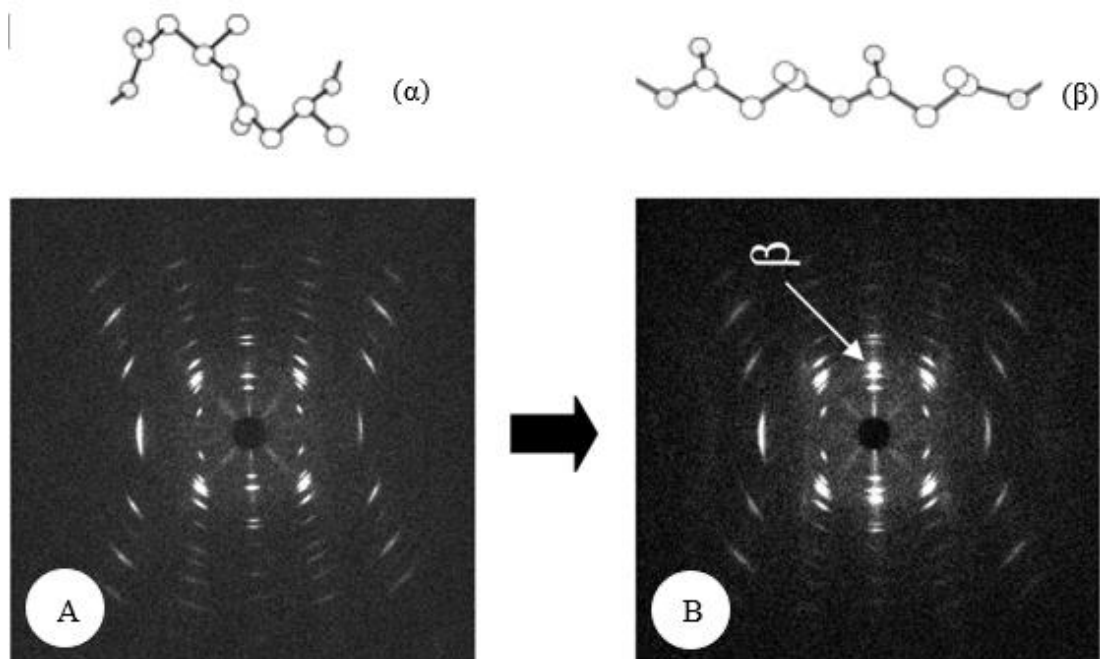
PHB jest liniowym poliestrem kwasu 3-D-hydroksymasłowego [109]. Mikrobiologiczna biosynteza PHB (schemat przedstawiony na Rysunku 16) zaczyna się od kondensacji dwóch cząsteczek acetylokoenzymu A (Acetylo-CoA) w celu uzyskania acetoacetylu-CoA, który jest następnie redukowany do hydroksybutyrylo-CoA. To ten ostatni związek jest następnie stosowany jako monomer do polimeryzacji PHB [109]. W przypadku syntezy mikrobiologicznej, masa cząsteczkowa PHB różni się w zależności od użytego mikroorganizmu, warunków wzrostu i sposobu ekstrakcji, i może się osiągać od 50 000 Da do ponad miliona Da. Biologicznie produkowany polihydroksymaślan jest izotaktycznym polimerem regularnym z konfiguracją 100% R, która pozwala na wysoki poziom degradacji [109].



Rysunek 16 Schemat syntezy PHB.

Źródło: opracowanie własne na podstawie Koch i inni [113]

Poli(hydroksymaślan) ma wysoki stopień krystaliczności $\sim 70\%$ i może krystalizować do różnych form polikrystalicznych. W procesie formowania włókien ze stopu lub z roztworu, PHB krystalizuje do stabilnej termicznie formy α o konformacji 2_1 helisy i strukturze rombowej o wymiarach komórki elementarnej $a = 0,576$ nm, $b = 1,320$ nm i $c = 0,596$ nm [114]. Ze względu na orientację wolnych łańcuchów w fazie amorficznej między kryształami lameli w formie α , przy deformacji można uzyskać metastabilną formę β . Komórka elementarna formy β jest również rombowa o stałych sieci $a = 0,528$ nm, $b = 0,920$ nm i $c = 0,470$ nm [114]. Najbardziej stabilną konformacją strukturalną w kryształach PHB jest więc forma α , natomiast forma β znika, gdy podczas formowania następuje wielokrotne wyżarzanie w temperaturach sięgających 160 °C (Rysunek 17) [115].



Rysunek 17. Diagramy przedstawiające rodzaje struktur molekularnych folii z PHB wytworzonych po rozciąganiu na gorąco.

Źródło: Iwata i inni [115]

Struktura krystaliczna PHB wpływa na właściwości mechaniczne wyrobu. Furuhashi i inni [116] stwierdzili, że twardość PHB wzrasta wraz ze wzrostem udziału formy β i orientacji postaci α . Istnieją również prace w których sugeruje się, że forma β jest *mezofazą*, która składa się z wysoce zorientowanych i rozciągniętych makrocząsteczek ułożonych w jednym kierunku [117]. Ponadto, sam mechanizm powstawania kryształów β jest kontrowersyjny, pierwszy zaproponowany mechanizm sugeruje, że forma β pochodzi ze struktury amorficznej pomiędzy lamelami formy α , drugi sugeruje, że forma β pochodzi z przejścia fazowego formy α [118]. Tymczasem Xia i inni [119] zaproponowali, że kryształy β pochodzą zarówno z kryształów formy α , jak i regionów amorficznych, a proporcja kryształów β jest różna w różnych etapach orientowania mechanicznego.

1.3.4.1.2. Właściwości i zastosowania

PHB to polimer semikrystaliczny, o temperaturze topnienia 155 – 180 °C, która jest zbliżona do jego temperatury degradacji wynoszącej ~200 °C. Przejście szkliste tego polimeru rozpoczyna się w temperaturze 55 °C [67]. PHB jest nierozpuszczalny w wodzie i odporny na degradację hydrolityczną. Zaobserwowano, że podczas długotrwałego przechowywania w temperaturze pokojowej może dojść do wtórnej krystalizacji, skutkującej zwiększoną kruchością i twardością [120]. PHB jest kruchym, sztywnym homopolimerem o pewnych właściwościach mechanicznych, które można porównać do

polimerów syntetycznych, zwykle jest on porównywany z polipropylenem [112], [114]. Ze względu na bliskość temperatury topnienia i degradacji, PHB ma niskie możliwości obróbki cieplnej, które można zwiększyć przez dodanie plastyfikatorów, takich jak kwas cytrynianowy [67].

Potencjał wykorzystania PHB w opakowaniach był badany przez Bucci i innych [121] gdzie opakowania PHB i PP oceniano za pomocą testów fizycznych oraz testów biodegradacji. Opakowania wykonane z PHB okazały się obiecującą barierą dla światła z zakresu nadfioletu i zapobiegającą migracji składników żywności. PHB ma również obiecujące perspektywy zastosowania w medycynie. Kompozytowe rusztowania porowate na bazie PHB pozyskiwanego ze źródeł naturalnych wykazują duże predyspozycje do współfunkcjonowania z hydroksyapatytem [122]. Polimer był również badany w kontekście zastosowania w rolnictwie i ogrodnictwie. Costa i inni [123] w badaniu nawozu mocznikowego enkapsulowanego PHB zmierzali uwalnianie mocznika w wodzie destylowanej i wykazali, że powłoki wykonane z tego polimeru mogą zmniejszać straty azotu co zaobserwowali przy zastosowaniu etylocelulozy. Niestety, ze względu na wysokie koszty produkcji i przetwarzania, PHB nadal nie może być uważany alternatywę dla konwencjonalnych tworzyw polimerowych.

Polihydroksymaślan ulega całkowitej degradacji w różnych warunkach [110] z wyjątkiem degradacji hydrolitycznej. Volova i inni [124] badali biodegradację polihydroksyalkanianów w środowisku morskim i wyizolowali trzy gatunki mikroorganizmów degradujących PHB - *Enterobacter cloacae* sp. IBP-V001, *Bacillus* sp. IBP-V002 i *Gracilibacillus* sp. IBP-V003. Przeprowadzone przez Plavec i innych [125] badanie, w którym sprawdzono wpływ wielokrotnego wyciągania na mechaniczne, optyczne i termiczne właściwości kompozycji polimerowych PLA z PHB pokazało, że mieszanka polimerów, w porównaniu z czystymi polimerami, charakteryzuje się lepszą odpornością na degradację termiczną, dzięki czemu możliwe jest przeprowadzenie aż 11 cykli przerobu, zanim wystąpią znaczące zmiany. Aby zmniejszyć kruchość PHB, Righetti i inni przeprowadzili badania [126], wpływu dodatków na poprawę tej właściwości, były to kompozycje poliimrowe PHB z PBS i PHB z PBSA. Zgodnie z oczekiwaniami, plastyczność wzrastała wraz ze zwiększeniem zawartości PBS i PBSA. To sprawia, że PHB a zwłaszcza kompozycje polimerowe z jego udziałem, jest obiecującym polimerem do stosowania w przemyśle opakowaniowym, zwłaszcza ze względu na dobrą odporność na wilgoć, wysoką czystość i odporność na promieniowanie UV [127].

1.3.4.2. Poli(hydroksymaślan i hydroksywalerianian)

Poli(hydroksymaślan i hydroksywalerianian) jest kopolimerem hydroksymaślanu i hydroksywalerianianu, wytwarzanym przez bakterie w obecności kwasu propionowego lub walerynowego w ich pożywieniu. W rezultacie kopolimer ten posiada lepsze termiczne i mechaniczne właściwości w porównaniu do PHB i wszystkich innych PHA [128]. Po raz pierwszy PHBV zsyntezowany został w 1983 przez Imperial Chemical Industries [67]. Z uwagi na ulepszone względem PHB właściwości fizyczne i chemiczne PHBV przyciąga uwagę wielu naukowców [128]. W Tabeli 5 przedstawiono producentów oraz główne właściwości dostępnych na rynku tworzyw PHBV.

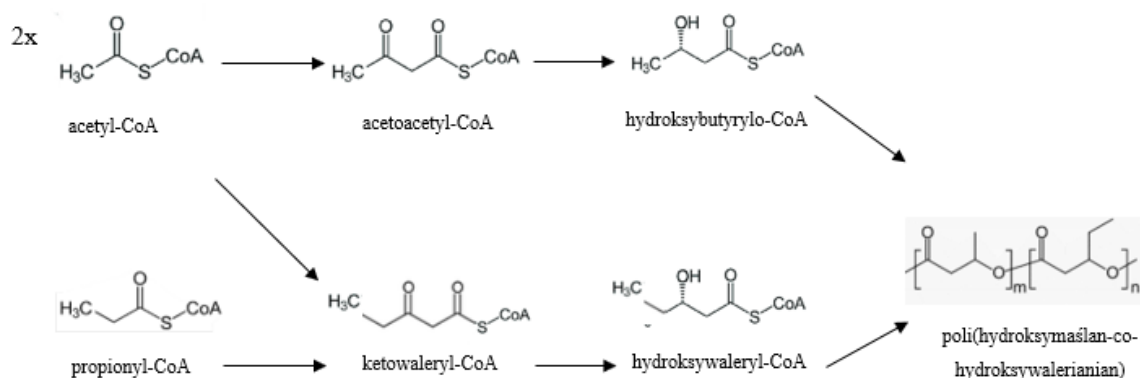
Tabela 5. Główne właściwości PHBV dostępnych w przemyśle.

Nazwa handlowa	PHB/PHV 92:8	ENMAT™ Y1000P	Biocycle® 1000
Producent	Good Fellow	TIANAN	PHB Industrial Brasil S.A
Gęstość (g/cm ³)	1,25	1,25	1,20
MFI (190 °C, 2,16/10min), (g/10 min)	-	15	6,5
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	28	36	35
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	15	5	3,5
Temperatura topnienia (°C)	-	170	-

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych od producentów

1.3.4.2.1. Struktura cząsteczkowa i nadcząsteczkowa

PHBV to biopoliester termoplastyczny, który powstaje na drodze biosyntezy z użyciem mikroorganizmów, zarówno gram dodatnich oraz gram ujemnych [128]. Pochodzi z wprowadzenia jednostek 3-hydroksywalerianu (HV) do biopolimeru PHB (Rysunek 18). Masa cząsteczkowa zależy od rodzaju mikroorganizmu, zastosowanej metody ekstrakcji oraz substratów oraz użytego rodzaju mikroorganizmów [129].



Rysunek 18 Schemat otrzymywania PHBV.

Źródło: opracowanie własne na podstawie Policastro i inni [130]

PHBV to wysoce krystaliczny polimer (stopień krystaliczności powyżej 50% [127]). Według badań, istnieją dwie odmiany polikrystaliczne PHBV. Forma α występuje powszechnie w stopach polimerowych poddanych chłodzeniu i ma kształt rombowy o wymiarach komórki elementarnej $a = 0,567$ nm, $b = 1,315$ nm i $c = 0,591$ nm [131]. Xia i inni [119] badali mechanizm tworzenia kryształów β podczas rozciągania formy α PHBV, a ich wnioski sugerują, że mechanizm ten może być wspólny dla PHA zawierających jednostki monomeru HB (3-hydroksymaślan) jako główny monomer. Zaproponowali również, że istnienie kryształów w heksagonalnej postaci β jest jednym z ważnych czynników odpowiedzialnych za poprawę właściwości mechanicznych. Struktura krystaliczna formy β jest nadal niejasna i kontrowersyjna. Postać β jest obecnie uważana za rombowa o wymiarach $a = 0,528$ nm, $b = 0,920$ nm i $c = 0,470$ nm [119]. Jednakże Perret i inni [117] zaproponowali, że forma β jest *mezofazą*, która składa się z nieuporządkowanego, ale wysoce zorientowanej i rozciągniętej makrocząsteczki. Yang i inni [131] stwierdzili, że większość wysoce zorientowanej formy β bezpośrednio przekształca się w formę α w wyniku obróbki termicznej.

1.3.4.2.2. Właściwości i zastosowania

Jest to termoplastyczny poliester o temperaturze topnienia, w zależności od zawartości frakcji hydroksywalerianowej od 108 – 170 °C [110], przejście szkliste mieści się w zakresie od -5 °C do 20 °C [112]. Tworzywo to jest odporne na promieniowanie UV oraz wybrane alkohole i tłuszcze [132]. PHBV może być przetwarzany za pomocą typowych technik ze stopu polimeru, takich jak rozdmuchiwanie ze stopu, formowanie wtryskowe i wytłaczanie [127]. Właściwości fizyczne i mechaniczne PHBV w dużym stopniu zależą

od udziału frakcji HV w kopolimerze. Wraz z jej wzrostem zmniejsza się krystaliczność polimeru, a więc rośnie szybkość degradacji [132]. Zaobserwowano również, że im wyższe stężenie frakcji HV, tym niższa temperatura topnienia [133]. Dlatego ważne jest, aby wybrać PHBV z pożądaną zawartością HV w zależności od jego planowanego zastosowania. W porównaniu z PHB, PHBV ma ulepszone właściwości mechaniczne, takie jak mniejsza sztywność i kruchość, ma również wysoką lepkość w stanie ciekłym, co jest korzystne w procesach wytłaczania oraz lepsze właściwości mechaniczne, przede wszystkim większą elastyczność. [132]. Właściwości mechaniczne można zmieniać poprzez modyfikację zawartości jednostek hydroksywalerianów, zwiększenie zawartości monomerów [134]

Wysokie koszty związane z produkcją PHBV przypisuje się kilku czynnikom związanym z kosztami fermentacji, ekstrakcją i, jeśli to konieczne, oczyszczaniem [133]. Aby obniżyć koszty i zwiększyć dostępność PHBV, prowadzone są badania kompozycji polimerowych z innymi polimerami. Na przykład kompozycja równowagowa PHBV z PLA (50:50) została zbadana pod kątem możliwości recyklingu i właściwości mechanicznych po sześciu cyklach ponownego przetwarzania wtryskowego. Wyniki pokazały, że kompozycja polimerowa jest bardziej stabilna i mniej podatna na oddziaływanie niż sam polimer, co wskazuje, że dodanie PLA może stabilizować PHBV i otwiera pewne możliwości dla nowych zastosowań [135].

Kinetyka degradacji PHBV zależy ściśle od jego struktury i krystaliczności, jako konsekwencja warunków przetwarzania. Biodegradacja PHBV i wpływ dodatku plastyfikatorów w kompostowaniu w biotopach słodkowodnych były badane przez Brdlik i innych [136]. Najwyższą szybkość biodegradacji zaobserwowano w kompostowaniu termofilnym, po 90 dniach była ona wyższa niż 90%. Niektóre badania [37, 38] pokazują, że włączenie naturalnych składników, takich jak skrobia lub trawa morska, może poprawić szybkość biodegradacji.

W porównaniu do innych Polihydroksyalkanianów, PHBV jest najbardziej obiecujący, jeśli chodzi o możliwość zastąpienia tworzyw sztucznych opartych na substratach z ropy naftowej, w szerokim zakresie zastosowań (np. inżynieria tkankowa, zastosowania biomedyczne, aplikacje biomateriałowe, produkty jednorazowe) [128].

1.3.5. Poli(adypinian butylenu i tereftalan butylenu)

Poli(adypinian butylenu i tereftalan butylenu) jest alifatyczno-aromatycznym poliestrem otrzymywanym przez polikondensację 1,4-butanediolu, kwasu adypinowego i kwasu tereftalowego w obecności związków metalicznych jako katalizatora [139]. W porównaniu z innymi alifatycznymi, biodegradowalnymi poliestrami, PBAT dzięki obecności pierścienia aromatycznego wykazuje lepsze właściwości mechaniczne. W Tabeli 6 zamieszczono nazwy handlowe i głównych producentów PBAT dostępnych na rynku.

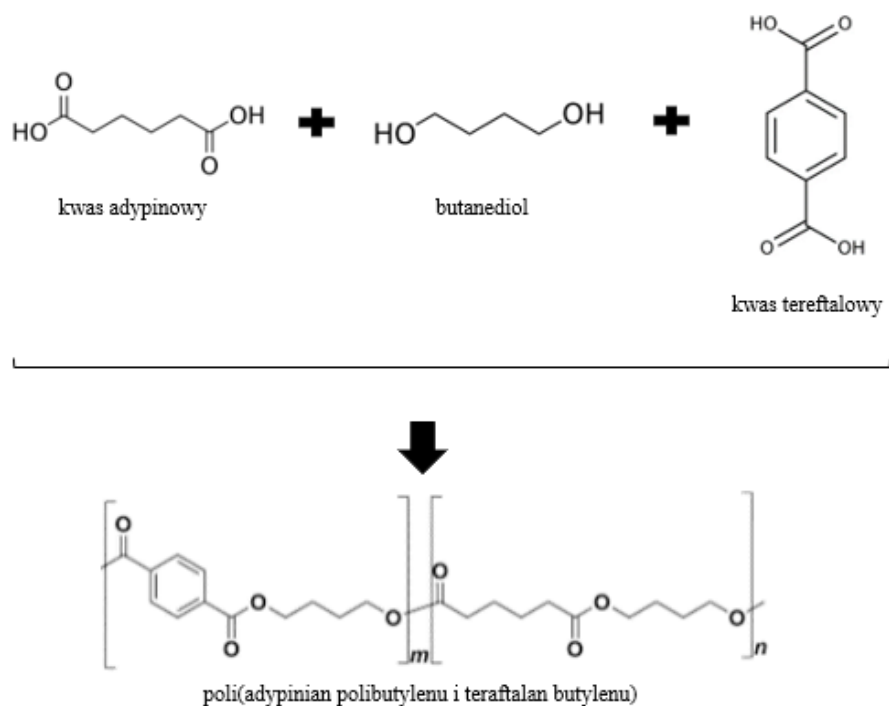
Tabela 6. Główne właściwości PBAT dostępnych na rynku.

Nazwa handlowa	Ecoflex ®	Ecoworld ®	Eastar-Bio™
Producent	BASF	Jinhui Zhaolong High Technology Co., Ltd.	Eastman Chemicals
Gęstość (g/cm ³)	1,25-1,27	1,26	1,27
MFI (190 °C, 2,16/10min), (g/10 min)	2,7-4,9	3-5	-
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	35/44	18	40
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	560/710	500	590
Temperatura topnienia (°C)	110-120	115	120

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych od producentów

1.3.5.1. Struktura cząsteczkowa i nadcząsteczkowa

Poli(adypinian butylenu i tereftalan butylenu) otrzymywany jest w kilkustopniowej polikondensacji w obecności katalizatorów takich jak cynk, cyna i metaloorganiczne związki tytanu [140]. Procedura otrzymywania PBAT składa się z kilku etapów, w tym estryfikacji, kondensacji i polimeryzacji, wymaga długiego czasu reakcji, wysokiego ciśnienia i temperatur sięgających 200°C [139]. Schemat syntezy przedstawiono na Rysunku 19. Na proces syntezy PBAT wpływa wiele czynników, a właściwości PBAT można modelować poprzez dostosowanie warunków reakcji. Na przykład, masa cząsteczkowa PBAT może być kontrolowana poprzez dostosowanie temperatury estryfikacji, stosunku reagentów i czasu reakcji [140].



Rysunek 19 Schemat syntezy PBAT.

Źródło: opracowanie własne na podstawie Yang i inni [141]

PBAT podczas krystalizacji tworzy małe obszary uporządkowania o szerokim rozkładzie wielkości (zamiast typowych sferolitów), co sugeruje, że region krystaliczny PBAT jest mniej uporządkowany w porównaniu z i innymi homopolimerami poliestrowymi. Poza tym wykazano izomorficzną krystalizację PBAT, w której jednostki adypinianu butylenu (BA) i tereftalanu butylenu (BT) współkrystalizują w fazie krystalicznej [142]. W przypadku PBAT oznacza to, że jednostki adypinianu pasują do sieci krystalicznej poli(tereftalanu butylenu) (PBT), co umożliwia tworzenie dobrze rozwiniętej struktury krystalicznej podobnej do PBT, pomimo jego losowości. Na tej podstawie przedstawia się dwie formy krystaliczne PBAT: forma α o wymiarach komórki elementarnej $a = 0,483$ nm, $b = 0,594$ nm, $c = 1,159$ nm oraz forma β o wymiarach komórki elementarnej $a = 0,495$ nm, $b = 0,567$, $c = 1,295$ nm [143]. Badania dotyczące przejścia fazowego z formy α do formy β , wykazały, że PBAT ulega przemianie polikrystalicznej a jego krystaliczne lamele doświadczają rekrytalizacji stopionej podczas rozciągania i są znacząco zależne od temperatury krystalizacji oraz temperatury rozciągania [144]. Indukowana poprzez odkształcanie PBT forma β , posiadająca przedłużoną konformację makrocząsteczki, jest metastabilna i wraca do bardziej stabilnej termicznie formy α , gdy naprężenie jest poniżej wartości krytycznej [144].

1.3.5.2. Właściwości i zastosowania

PBAT ma temperaturę topnienia w zakresie 110 – 125 °C, a krystalizacja zachodzi w 60 °C [139]. Niektóre właściwości mechaniczne można zmienić poprzez dostosowanie parametrów procesu, takich jak naprężenie i temperatura [44, 45]. PBAT jest elastyczny i ma większe wydłużenie przy zerwaniu niż większość biodegradowalnych poliestrów, dzięki czemu znajduje zastosowanie w produkcji folii opakowaniowych [147]. Właściwości mechaniczne zależą ściśle od masy cząsteczkowej i dokładnego składu kopolimeru. Zwiększając ilość jednostek tereftalanowych, zwiększa się moduł Younga i zmniejsza wydłużenie przy zerwaniu [139]. Jednocześnie, zwiększenie masy cząsteczkowej zmniejsza wydłużenie przy zerwaniu i zwiększa wytrzymałość na zerwanie. Głównymi ograniczeniami dla szerszych zastosowań przemysłowych są jego słaba odporność termiczna i mechaniczna, niemniej, powyższe wady można zniwelować poprzez wykorzystanie różnego rodzaju wypełniaczy. Fukushima i wsp. [147] przygotowali nanokompozyty w osnowie z PBAT do potencjalnego wykorzystania m.in. w medycynie. Zauważono, że dodatek nanocząstek gliny zwiększa stabilność termiczną PBAT oraz jego właściwości mechaniczne. Polimer ten został bardzo słabo zbadany pod kątem wykorzystania w wyrobach medycznych, tylko bardzo niewiele publikacji wskazuje na możliwości jego zastosowania w medycynie po powierzchniowym pokryciu chitozanem, heparyną i kwasem hialuronowym [147, 148].

Proces degradacji PBAT w pierwszym etapie obejmuje hydrolizę wiązania estrowego i prowadzi do powstawania mniejszych oligomerów, które są rozpuszczalne w wodzie, następnie ma miejsce degradacja mikrobiologiczna [149]. Badania przeprowadzone zgodnie z normami europejskimi (EN) i normami Amerykańskiego Towarzystwa Badania Materiałów (ASTM), wskazują polimer spełnia kryteria oceny dla norm EN 13432¹⁵ i ASTM D6400¹⁶ w zakresie biodegradacji, rozkładu i jakości kompostowania, co pozwala stwierdzić, że PBAT jest w pełni kompostowalny [139] jednak szybkość jego naturalnej degradacji jest niska [149]. W konsekwencji produkty degradacji mogą kumulować się jako odpad i powodować problemy środowiskowe. Wyniki badań toksyczności, w procesie degradacji PHBV wykazały, że produkty degradacji mogą mieć działanie bardziej

¹⁵ PN-EN 13432:2002 Opakowania – Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację. Program badań i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań

¹⁶ ASTM D6400 z ang. Standardowa specyfikacja etykietowania tworzyw sztucznych przeznaczonych do kompostowania tlenowego w obiektach komunalnych lub przemysłowych

toksyczne niż powstające na wcześniejszych etapach tego procesu mikroplastiki [149], [150], [151].

Poli(adypinian butylenu i tereftalan butylenu) może być do produkcji opakowań na żywność, worków na śmieci, folii opakowaniowych, czy wyrobów higienicznych takich jak jednorazowe prześcieradła, pieluchy. PBAT może być też stosowany w rolnictwie w postaci folii ściółkowych do poprawy warunków glebowych i zwiększenia produkcji plonów roślinnych [151].

2. Cel i tezy pracy

Głównym celem badań opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej było opracowanie biodegradowalnych materiałów inżynierskich na bazie poliestrów alifatycznych o potencjalnym zastosowaniu w rolnictwie i ogrodnictwie.

Pierwszym etapem realizacji celu pracy było opracowanie nowatorskich kompozycji biotworzywowych na bazie BioPBS dla potrzeb formowania struktur włókninowych, wytypowaną metodą pneumatyczną i wykazanie ich potencjalnego zastosowania w rolnictwie i ogrodnictwie jako materiałów biodegradowalnych. Kolejnym etapem było opracowanie w oparciu o wytypowane kompozycje polimerowe warunków procesu formowania wyrobu na potrzeby rolnictwa i ogrodnictwa w postaci doniczki rozsadowej, o czasie biodegradacji w warunkach aplikacji krótszym niż zbiory plonów rolnych.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury zostały przyjęte następujące tezy pracy:

1. Skład kompozycji z biopoliestrów alifatycznych zastosowany do formowania włóknin przy użyciu metody pneumatycznej pozwala na uzyskanie materiałów do zastosowań w rolnictwie i ogrodnictwie o sterowalnym czasie biodegradacji w warunkach polowych.
2. Procesy degradacji hydrolitycznej oraz biodegradacji biopoliestrów sauw warunkowane zmianami struktury nadcząsteczkowej prowadzących do powstawania trudniej degradowalnych krystalitów, które w postaci mikroplastiku są rozkładalne w środowisku naturalnym.

Udowodnienie założonych tez pracy oraz realizacja głównego celu rozprawy doktorskiej związana była z realizacją celów szczegółowych zestawionych poniżej:

1. Opracowanie warunków technologicznych wytwarzania włóknin i doniczek włókninową metodą pneumatyczną z różnych kompozycji biopochodnych poliestrów.
2. Analiza wytworzonych materiałów w celu scharakteryzowania ich właściwości strukturalnych i mechanicznych.

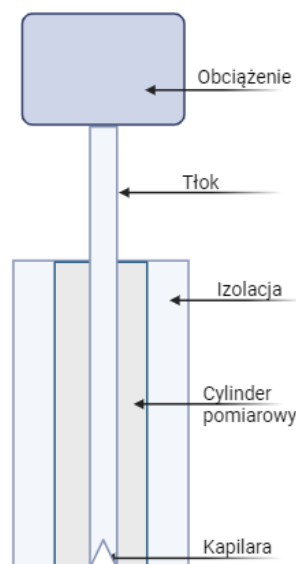
3. Ocena zdolności do biodegradacji opracowanych materiałów w różnych warunkach środowiskowych.
4. Analiza mikro i makroskopowa efektów biodegradacji wyrobów włókninowych z poszczególnych kompozycji polimerowych wraz z oceną kinetyki procesu.

3. Część doświadczalna

3.1. Metody badawcze

3.1.1. Wyznaczenie masowego wskaźnika szybkości płynięcia według normy PN-EN ISO 1133-1:2022

Pomiar masowego wskaźnika szybkości płynięcia jest standardowym testem reologicznym w kontroli jakości wg ISO i ASTM [152] oraz do określania warunków przetwarzania tworzyw polimerowych np. metodą pneumatycznego formowania włókien. Wskaźnik płynięcia jest zasadniczo definiowany jako masa polimeru wytłaczanego w ciągu 10 minut przez kapilarę o określonej średnicy i długości pod ciśnieniem przyłożonym przez ciężar własny w określonych warunkach temperaturowych. Norma PN-EN ISO 1133-1:2022 określa szczegóły warunków przeprowadzenia badań. W trakcie pomiaru granulaty, proszki lub rozdrobnione tworzywo ogrzewane jest w cylindrze plastometru, a następnie przy stałym obciążeniu tłoka, wytłaczane przez kapilarę (Rysunek 20).



Rysunek 20. Schemat budowy plastometru.

Źródło: opracowanie własne.

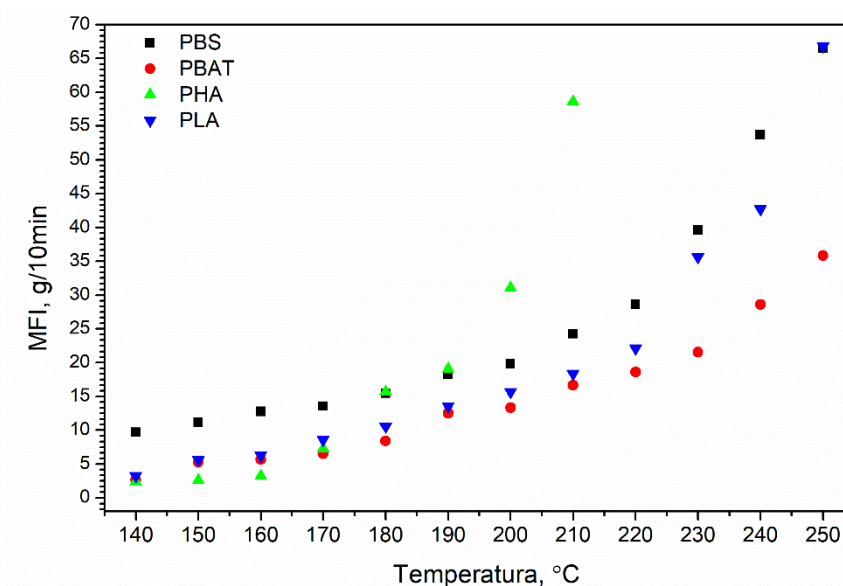
Wielkość obciążenia jest określona w normach przedmiotowych, najczęściej stosuje się obciążniki 2,16 kg lub 5 kg. Kiedy uplastyczniony polimer zaczyna się wytłaczać, szybkość wytłaczania należy mierzyć przez odcinanie wytłoczyn w odpowiednich odstępach czasu

tak by otrzymać długość wytłoczek w zakresie 10 – 20 mm [153]. Masę wszystkich odcięć, które nie zawierają pęcherzyków powietrza (co najmniej trzy) należy wyznaczyć z dokładnością do 1 mg i obliczyć średnią masę wytłoczki. Według normy PN-EN ISO 1133-1:2022 wartość wskaźnika MFI wyznacza się zgodnie z:

$$MFI(T, m) = \frac{600 \cdot m_w}{t} \left[\frac{g}{10 \text{ min}} \right] \quad (1)$$

gdzie: T – temperatura pomiaru, °C; m – masa obciążenia, kg; m_w – masa wytłoczki, g; t – czas odcinania, s.

Pomiar MFI przeprowadzono zgodnie z przedstawioną metodyką przy użyciu platometru Melt Flow Indexer MFI-A (Haanatek, UK). Wyznaczono wartości MFI dla BioPBS, PLA, PHA oraz PBAT w zakresie temperaturowym 140 – 220 °C i przedstawiono na Rysunku 21.



Rysunek 21. Wskaźnik szybkości płynięcia oznaczony dla biopochodnych poliestrów użytych w pracy doktorskiej.
Źródło: opracowanie własne.

3.1.2. Pneumotermiczna metoda wytwarzania włóknin

Technologia pneumotermiczna formowania włóknin rozwinięta została na polecenie rządu USA w latach 50. XX w. Koncepcja rozdmuchiwania stopionych tworzyw termoplastycznych w celu wytworzenia mikrowłóknin została po raz pierwszy zademonstrowana w 1954 roku przez Van A. Wente z Laboratoriów Badawczych Marynarki Wojennej USA. Miało to miejsce w ramach projektu nakierowanego na opracowanie materiałów filtracyjnych przeznaczonych do zbierania radioaktywnych

cząstek w górnych warstwach atmosfery, celem monitorowania światowych testów broni jądrowej [154]. Kilka lat później, technologia ta została udoskonalona i opatentowana przez Exxon Research.

Rozdmuchiwanie ze stopu to jednoetapowy proces, w którym termoplastyczny polimer jest podgrzewany w wylączarce, a następnie wytłaczany przez specjalną głowicę z otworami. Zbieżne strumienie gorącego powietrza (wychodzące z górnej i dolnej strony końcówki głowicy lub całkowicie otaczające każdy jej otwór) szybko zestalają wytłaczane strumienie stopionego polimeru, tworząc włókna o bardzo małej średnicy. Strumienie polimeru są wydmuchiwane przez gorące powietrze o dużej prędkości na kolektor tworząc w ten sposób drobnowłókniste, samowiążące się runo. Proces ten jest wykorzystywany do produkcji mikrowłókien, które są znacznie cieńsze niż te pochodzące z klasycznego przędzenia [155]. Mikrowłókna (zwane również włóknami superfine) mają grubość mniejszą niż 10 μm , a zazwyczaj 2 – 5 μm [156]. Zmienne procesu pneumatycznego formowania wpływają na charakterystykę wytworzonej struktury włókniny. Dostosowanie parametrów ma na celu kontrolowanie rozmiaru włókien, ponieważ to właśnie rozkład rozmiaru włókien w głównej mierze odpowiada za właściwości końcowe wyrobu. Zmienne, takie jak temperatura powietrza, odległość głowicy od kolektora odbiorczego, natężenie przepływu powietrza, prędkość obrotu kolektora i temperatura głowicy wpływają na właściwości włóknin [155]. Niektóre z głównych cech i właściwości włóknin formowanych metodą pneumatyczną to:

- losowa orientacja włókien i prawie płaska struktura izotropowa,
- wysoki współczynnik pokrycia (włóknina jest nieprzejrzysta),
- grubość pojedynczego włókna waha się od 0,5 μm do 30 μm , ale typowy zakres wynosi 2 – 7 μm ,
- podstawowa masa powierzchniowa waha się od 8 g/m^2 do 350 g/m^2 ,
- włókna nie mają rozwiniętej powierzchni i są przeważnie okrągłe w przekroju poprzecznym,
- włókna różnią się średnicą wzdłuż ich długości, jak również w całej wstędze.

Przykłady produktów zawierających włókniny wytworzone tą technologią obejmują na przykład maty sorbujące olej, fartuchy chirurgiczne, półmaski filtracyjne, separatory baterii litowych, izolacje odzieży i produkty higieny kobiecej (płatki kosmetyczne) [156].

W ramach pracy doktorskiej opracowano sposób wytwarzania włókniny metodą pneumatyczną, z tworzywa na bazie biopochodnego poli(bursztynianu butylenu), oraz małych doniczek na bazie BioPBS, PLA, mieszanek BioPBS z PHA oraz BioPBS z PBAT, z wykorzystaniem wylączarki dwuślimakowej ZAMAK (Polska) przedstawionej na Rysunku 22. Na podstawie oznaczonych wartości MFI określono parametry procesu (szczegółowo opisane w dalszej części pracy).



Rysunek 22. Wylączarka dwuślimakowa ZAMAK (Polska).

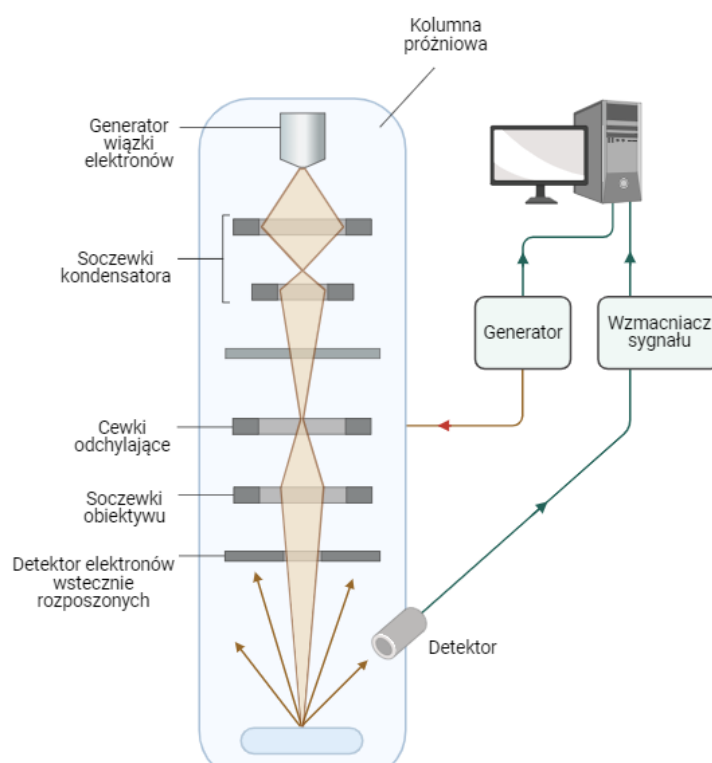
Źródło własne.

3.1.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Pierwszy skaningowy mikroskop elektronowy (z ang. *Scanning Electron Microscope*, (SEM)) został opisany i rozwinięty przez Zworykina, Hillera i Syndera w 1942 roku. Do obrazowania powierzchni próbki mikroskop ten wykorzystywał emisję elektronów z powierzchni badanej próbki pod wpływem działania wysokoenergetycznej wiązki elektronów pierwotnych [157].

W procesie skanowania skupiona wiązka elektronów przenosi się linia po linii po powierzchni próbki i tworzy sygnały na podstawie interakcji między wiązką a próbką, które są elektronicznie wykrywane i wzmacniane przez odpowiednie detektory. Wiązka elektronów oddziałując z powierzchnią próbki emituje nie tylko elektrony o różnych energiach, ale również promieniowanie elektromagnetyczne. Mikroskop SEM (Rysunek 23) składa się z poniżej przedstawionych współpracujących ze sobą elementów:

- układ próżniowy - próżnia jest wymagana przy użyciu wiązki elektronów, ponieważ elektrony szybko się rozpraszają cząsteczkami powietrza,
- źródło wiązki elektronów - znajduje się w górnej części kolumny mikroskopu, generuje wiązkę elektronów,
- elektrooptyki - składa się z elektromagnetycznych soczewek i cewek zlokalizowanych w kolumnie, które kontrolują rozmiar, kształt i położenie wiązki elektronowej,
- system detekcji – składa się z różnych detektorów, każdy wyczulony jest na inną energię /emisję cząstek, które emituje próbki,
- system przetwarzania sygnału - przetwarza sygnał generowany przez system detekcji i umożliwia otrzymanie obrazu,
- system wyświetlania i nagrywania - umożliwia wizualizację sygnału elektronicznego oraz zapis wyników [158].



Rysunek 23. Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego.

Źródło: opracowanie własne.

Skaningowa mikroskopia elektronowa stosowana jest na całym świecie w wielu różnych dyscyplinach naukowych. Można ją uznać za skuteczną metodę analizy materiałów organicznych i nieorganicznych w skali od nanometra (nm) do mikrometra

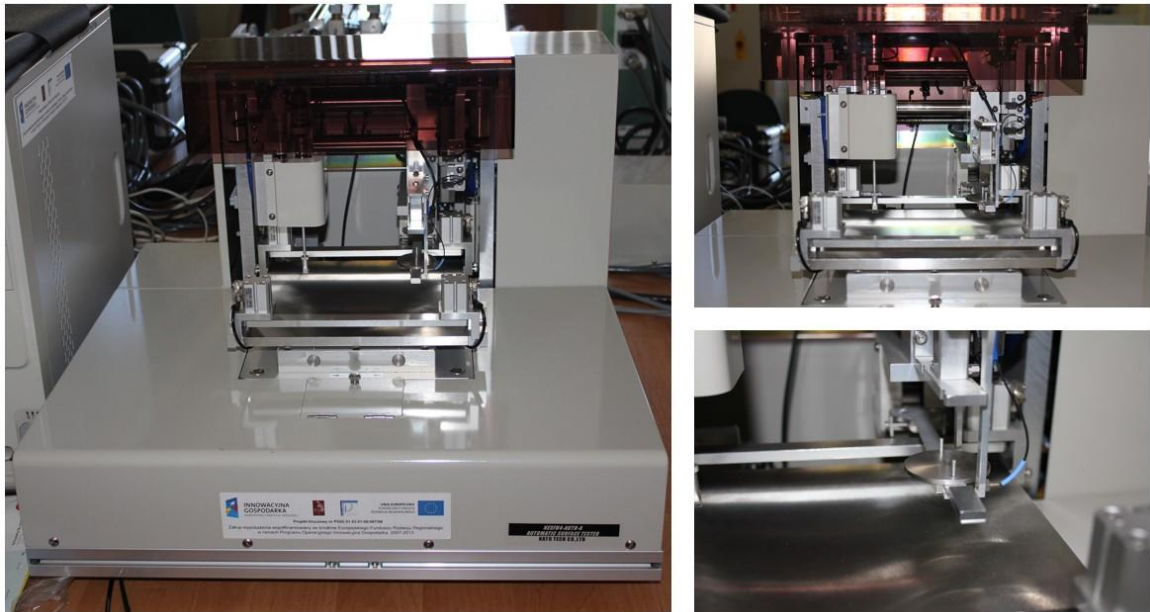
(μm). SEM pracuje przy dużym powiększeniu sięgającym $\times 300000$, a nawet $\times 1000000$ (w niektórych nowoczesnych modelach) i pozwala uzyskać wysokorozdzielcze obrazy szerokiej gamy materiałów [157]. SEM może dostarczyć informacji na temat grubości włókien a także służyć do oceny powierzchni, zwłaszcza w kontekście oceny erozji oraz fragmentacji włókien w procesach degradacji [159].

W niniejszej pracy doktorskiej skaningowa mikroskopia elektronowa została użyta do określenia mikrostruktury wytworzonych włókien. Analiza prowadzona była przy użyciu mikroskopu Nova nanoSEM 230 FEI Company (Eindhoven, Holandia), oraz mikroskopu JSM.5500 LV firmy JEOL. Do pomiaru grubości włókien użyto programu ImageJ 1.42 (NIH, LOCI, Uniwersytet Wisconsin, USA). Analizę statystyczną przeprowadzono przy użyciu programu OriginPro 2015 (OriginLab, Northampton, USA) dla prób statystycznych o liczebności 1000.

3.1.4. Analiza właściwości powierzchniowych

3.1.4.1. System oceny Kawabaty - Tester Powierzchni KESFB4

Odczucia sensoryczne, zwłaszcza dotyku, są istotnym czynnikiem przy podejmowaniu decyzji o zakupie wyrobów tekstylnych. Obiektywna ocena wyrobu tekstylnego jest jednym z najważniejszych czynników w przemyśle tekstylnym i odzieżowym. Normalizacyjny Komitet Oceny Chwytu (z *ang.* *Hand Evaluation Standardization Committee* (HESC)), utworzony na Uniwersytecie w Kioto w Japonii w 1972 r. we współpracy z Profesorem Sueo Kawabatą opracował „System oceny płaskich wyrobów włókienniczych Kawabata” (KES-FB) [160]. System służy do dokonywania obiektywnych pomiarów właściwości dotykowych oraz pomiaru właściwości mechanicznych i powierzchniowych tkanin, takich jak rozciąganie, zginanie, ścinanie, ściskanie, tarcie i chropowatość powierzchni.



Rysunek 24. Tester powierzchni Kawabata Surface Tester KESFB4 (Japonia).

Źródło własne.

System Kawabaty zawiera również profilometr (moduł KES-FB4), który jest urządzeniem wykorzystywanym do określenia chropowatości i falistości powierzchni wyrobów włókienniczych (Rysunek 24). Moduł ten wykorzystuje dwa różne czujniki elektroniczne, rejestrujące geometryczną chropowatość powierzchni materiału (SMD) i współczynnik tarcia powierzchniowego (MIU) [161]. Współczynniki chropowatości i tarcia są obliczane dla dwucentymetrowego odcinka pomiarowego powierzchni wyrobu włókienniczego. Wskaźnik opisujący chropowatość powierzchni, średnia chropowatość powierzchni, wyznaczany jest zgodnie ze wzorem:

$$SMD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - Z_{\bar{sr}}| \quad (2)$$

gdzie: $Z_{\bar{sr}}$ – poziom średni, Z_i – odległość i-tego punktu od poziomu średniego, N -liczba punktów pomiarowych.

W pracy doktorskiej pomiary przeprowadzono po obu stronach wytworzonych włókien tylko w kierunku maszynowym (z *ang. machine direction*, (MD)). Każdy pomiar przeprowadzono w 3 powtórzeniach, a wynik przedstawiono w postaci średniej i odchylenia standardowego

3.1.4.2. Pomiar chropowatości w mikroskali – cyfrowy mikroskop 4K o wysokiej precyzji z analizatorem powierzchni

Rozwinięcie powierzchni, w którym nierówności w postaci wzgórz i rowów pojawiają się w ciągłej sekwencji w stosunkowo krótkich odstępach nazywany jest chropowatością (chropowatością powierzchni). W przypadku profilu chropowatości parametr R_a jest określany jako średnia arytmetyczna bezwzględnych wartości rzędnych odcinka elementarnego i obliczany według równania:

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - Z_{sr}| \quad (2)$$

gdzie: Z_{sr} – poziom średni, Z_i – odległość i -tego punktu od poziomu średniego, N -liczba punktów pomiarowych.

Chropowatość powierzchni jest często decydującym czynnikiem na wysoce konkurencyjnym rynku, który należy wziąć pod uwagę w kontekście potencjalnych zastosowań produktu. Rozwinięcie powierzchni, jest wynikiem operacji z wcześniej zdefiniowanymi parametrami technologicznymi. Pomiar i analizy nierówności dostarczają technologom ważnych informacji wyjściowych, dzięki którym możliwa jest retrospektywna optymalizacja parametrów wytwarzania.



Rysunek 25. Mikroskop cyfrowy VHX-7000 KEYENCE (UK).

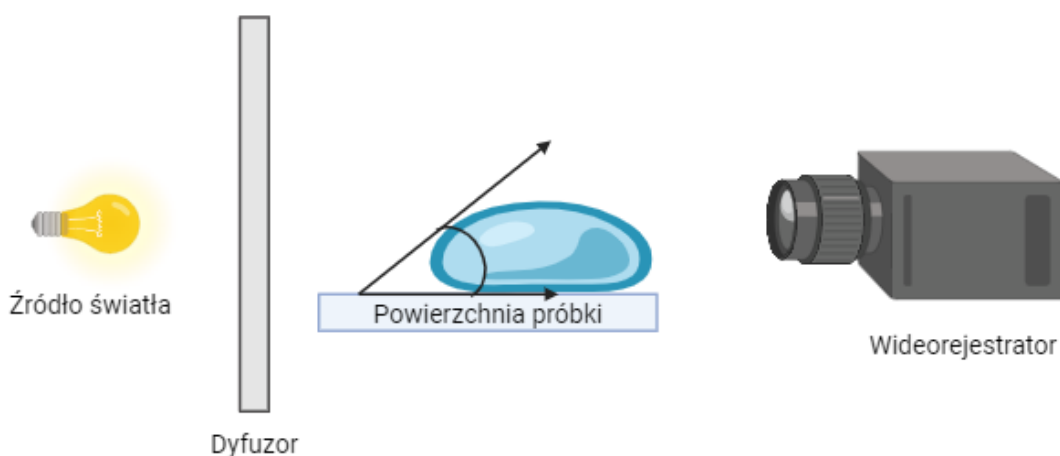
Źródło: katalog producenta keyence.eu

Pomiar chropowatości wykonano w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie przy wykorzystaniu narzędzia programowego (VHX-H5M) w mikroskopie optycznym VHX-7000 KEYENCE (UK) (Rysunek 25). Jest to bezkontaktowa optyczna metoda charakteryzacji topografii powierzchni wykorzystująca

światło padające i odbite. Jej główną zaletą jest szybkość oceny i dobra powtarzalność pomiarów. Oszacowano średnią arytmetyczną profilu chropowatości (Ra) na odcinku 4 mm w celu zbadania wpływu parametrów technologicznych na topografię otrzymanych włókien w mikroskali.

3.1.4.3. Pomiar kąta zwilżania

Kąt zwilżania jest ważnym parametrem często używanym do oceny zwilżalności cieczy do powierzchni stałej, który jest zdefiniowany jako kąt między styczną ciała stałe-ciecz. Informacje dotyczące hydrofilowości powierzchni (lub zwilżalności wody) są niezbędne do oceny struktury powierzchni [162]. Analiza kąta styku cieczy na natywnych i modyfikowanych powierzchniach nieorganicznych i polimerowych jest preferowanym, prostym i rutynowo stosowanym podejściem do oceny swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego, napięcia powierzchniowego i charakterystyki zwilżalności powierzchni [163].



Rysunek 26. Schemat pomiaru kąta zwilżania.

Źródło: opracowanie własne.

Pomiar kąta zwilżania przeprowadzono metodą „sessile drop”, która polega na rejestrowaniu obrazu kropli cieczy (w tym przypadku wody) na powierzchni materiału, a następnie ocenie kąta zwilżania w oparciu o menisk kropli. Schemat pomiaru przedstawiono na Rysunku 26. Próbkę umieszczono na stabilnym stoliku, następnie osadzono na niej kroplę wody o objętości 1 μl przy pomocy mikrostrzykawki. Obraz menisku kropli był rejestrowany za pomocą kamery wizyjnej i następnie w programie ImageJ 1.42 (NIH, LOCI, Uniwersytet Wisconsin, USA) zmierzono kąt zwilżania z dwóch

stron kropli. Pomiar dla każdej z włókniń wykonano 10 razy, po obu stronach materiału. Wynik podano w postaci wartości średniej i odchylenia standardowego.

3.1.5. Znormalizowane metody analizy z zakresu metrologii włókienniczej

3.1.5.1. Pomiar masy powierzchniowej według normy PN-EN ISO 9073-1:2023

Wyznaczenie podstawowych wymiarów geometrycznych tekstyliów oraz parametru takiego jak masa powierzchniowa jest istotnym elementem podczas prac dotyczących charakteryzowania materiałów należących do grupy płaskich wyrobów włókienniczych. Jako masę powierzchniową (M_p) określamy masę 1 m² płaskiego wyrobu włókienniczego. Masa powierzchniowa w przypadku płaskich wyrobów włókienniczych jest jednym z głównych parametrów branż pod uwagę podczas projektowania materiałów.

Masę powierzchniową płaskiego wyrobu włókienniczego oznaczono według normy PN-EN ISO 9073-1:2023 „Włókniny - Metody badania - Część 1: Wyznaczanie masy powierzchniowej” (z ang. *Nonwovens - Test methods – Part 1: Determination of mass per unit area*). Oznaczenia prowadzono w warunkach klimatu normalnego (20 °C, RH 65 %) po uprzedniej aklimatyzacji próbek przez 24 godz. Z każdej włókniny wycięto 5 próbek roboczych o powierzchni 50 000 mm² (200 mm × 250 mm), następnie dla każdej wyznaczono masę przy użyciu wagi laboratoryjnej WD 310 RADWAG (Polska) z dokładnością do 1 mg. Masę powierzchniową obliczono zgodnie ze wzorem:

$$M_p = \frac{m}{A} \cdot 10^6, \left[\frac{g}{m^2} \right] \quad (3)$$

gdzie: M_p - masa powierzchniowa, g/m²; m – średnia masa próbki, g; A – powierzchnia próbki, mm².

3.1.5.2. Pomiar grubości włókniny według normy PN-EN ISO 9073-2:2002

Wśród ważnych aspektów morfologii włókniń jest grubość. Jej zmiany mogą wpływać na właściwości otrzymanej włókniny a także na jej wytrzymałość mechaniczną. Grubość włókniny (d) jest definiowana jako odległość pomiędzy dwiema najbardziej wysuniętymi powierzchniami materiału mierzona pod nałożonym ciśnieniem [164]. Z uwagi na często niejednorodną powierzchnię włókniń, grubość może przyjmować różne wartości w zależności od miejsca pomiaru.

Grubość włókniń oznaczono według normy PN-EN ISO 9073-2:2002 „Tekstylija – Metody badania włókniń – Część 2: Wyznaczanie grubości (z ang. *Textiles - Test methods*

for nonwovens - Part 2: Determination of thickness). Pomiar grubości otrzymanych włókien przeprowadzono przy użyciu grubościomierza J-40 Kontech (Polska) z dokładnością do 0,01 mm. Badania przeprowadzono w warunkach klimatu normalnego (20 °C, RH 65 %) po uprzedniej aklimatyzacji próbek przez 24 h. Wynik pomiaru włókniny w 10 miejscach zaprezentowano w postaci średniej arytmetycznej i odchylenia standardowego.

3.1.5.3. Pomiar przepuszczalności powietrza według normy PN-EN ISO 9073-15:2009

Przepuszczalność powietrza jest istotną właściwością w niektórych zastosowaniach końcowych włókien, takich jak materiały filtracyjne, izolacje termiczne i bariery dla pyłów. Parametr ten jest definiowany jako szybkość przepływu powietrza przez materiał pod ciśnieniem różnicowym między dwiema powierzchniami tkaniny w określonym czasie [165]. Zastosowanie różnych testów do określenia przepuszczalności tekstyliów i materiałów włókienniczych jest praktykowane w przemyśle od lat. Parametr ten jest zależny od grubości wyrobu, gęstości pozornej oraz grubości i orientacji włókien, wykazano, że przepuszczalność powietrza zmniejsza się wraz ze wzrostem grubości oraz gęstości wyrobu włókienniczego [166].



Rysunek 27 Urządzenie do pomiaru przepuszczalności powietrza - Textest FX 3300-II (Szwajcaria).

Źródło własne.

Przepuszczalność powietrza oznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 9073-15:2009 „Tekstyli - Metody badania włókien - Część 15: Przepuszczalność powietrza” (z ang. *Textiles - Test methods for nonwovens - Part 15: Determination of air permeability*). Pomiary przeprowadzono przy aparacie FX 3300-II firmy Textest (Szwajcaria) (Rysunku 27) z dokładnością do $1 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Badania przeprowadzono w warunkach klimatu normalnego (20 °C, RH 65 %) po uprzedniej aklimatyzacji próbek przez 24 godziny. Wynik pomiaru włókniny w 10 miejscach zaprezentowano w postaci średniej arytmetycznej i odchylenia standardowego.

3.1.5.4. Wyznaczanie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia według normy PN-EN ISO 9073-3:2021

Wytrzymałość włókien jest bardzo ważną właściwością ze względu na szerokie spektrum ich możliwych zastosowań. Istnieje wiele parametrów, takich jak mikrostruktura włókien, typ polimeru, orientacja włókien, splątanie włókien i średnica włókien wpływających na właściwości mechaniczne włókien. Właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość na rozciąganie, zależą również w dużym stopniu od warunków formowania

- kierunku przędzenia, DCD i natężenia oraz temperatury powietrza. Siła zrywająca jest definiowana jako siła potrzebna do rozpoczęcia procesu rozrywania w określonych warunkach. Właściwości mechaniczne włóknin muszą być oceniane zarówno w kierunku maszynowym, jak i w kierunku poprzecznym (z *ang. transverse direction, (TD)*) [164]. Pomiar polega na zastosowaniu stale rosnącej siły w kierunku wzdłużnym, tak aby dochodziło do wydłużenia badanej próbki w taki sposób, aby rozdzarcie rozprzestrzeniło się na całej szerokości.



Rysunek 28. Maszyna wytrzymałościowa Instron 5544 (USA), po lewej przystosowana do badania wytrzymałości na rozciąganie, po prawej przystosowana do badania wytrzymałości na przebicie kulką.

Źródło: opracowanie własne.

Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu wyznaczono zgodnie z PN-EN ISO 9073-3:2023-11 „Włókniny - Metody badania - Część 3: Wyznaczanie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia zrywającego z użyciem metody paska” (z *ang. Nonwovens - Test methods - Part 3: Determination of tensile strength and elongation at break using the strip method*), Pomiaru dokonano za pomocą maszyny wytrzymałościowej model 5544 firmy Instron (USA) (Rysunek 28), przy odległości zacisków 200 mm i prędkości przesuwu ramy 100 mm/min. Badanie wykonano dla 5 próbek o wymiarach 50 mm × 250 mm pobranych w kierunku maszynowym i poprzecznym.

3.1.5.5. Odporność na przebicie mechaniczne (metoda wypychania kulką) według normy PN-EN ISO 9073-5:2008

W wielu zastosowaniach materiały włókninowe poddawane są cyklicznym obciążeniom rozrywającym, które wpływają poważnie na ich użyteczność. Wytrzymałość na przebicie definiowana jest jako siła nacisku wymagana do rozerwania materiału włókienniczego poprzez rozciąganie go siłą, przyłożoną pod kątem prostym do płaszczyzny tkaniny w określonych warunkach. Odporność na przebicie mechaniczne oznaczono według normy PN-EN ISO 9073-5:2008 „Tekstyliia - Metody badania włóknin - Część 5: Odporność na przebicie mechaniczne (metoda wypychania kulką)” (z ang. *Textiles - Test methods for nonwovens - Part 5: Determination of resistance to mechanical penetration (ball burst procedure)*). Pomiaru dokonano za pomocą maszyny wytrzymałościowej model 5544 firmy Instron (USA) (Rysunek 28), stosując kulkę ze stali polerowanej o średnicy 25 mm i prędkość przesuwu ramy 300 mm/min. Do badania pobrano 5 próbek o wymiarach 125 mm × 125 mm z każdej włókniny, tak aby można było je stabilnie zamontować w uchwycie maszyny.

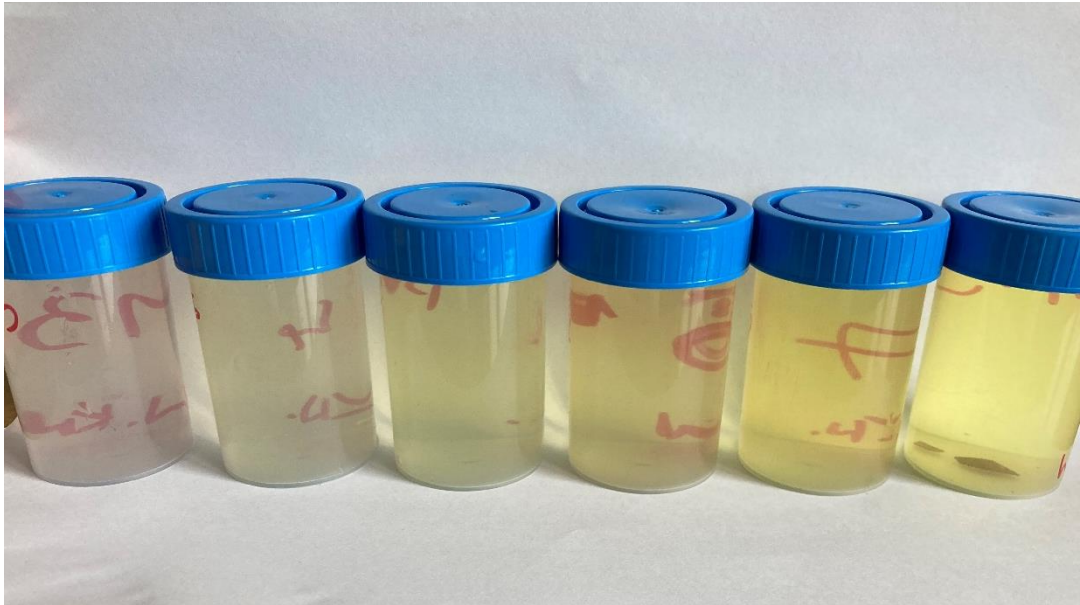
3.1.6. Badanie degradacji włókninowych doniczek w różnych środowiskach

3.1.6.1. Degradacja w środowisku wodnym wspomagana termicznie

Proces degradacji hydrolitycznej wspomaganej termicznie prowadzono w trzech mediach na bazie wody destylowanej o różnych wartościach pH:

- pH 10 (wodny roztwór węgla sodu),
- pH 6,6,
- pH 3,5 (wodny roztwór kwasu octowego).

Próbki doniczek o masie 0,4 g umieszczono w pojemnikach z 50 ml cieczy (Rysunek 29). Proces wspomaganej termicznie degradacji hydrolitycznej prowadzono w kontrolowanej temperaturze 90 °C i wilgotności 95 % zgodnie z normą ISO 21701:2019-09 (z ang. *Textiles — Test method for accelerated hydrolysis of textile materials and biodegradation under controlled composting conditions of the resulting hydrolysate*). Próbki doniczek degradowano kolejno przez 1, 2, 3, 4, 8 i 12 tygodni. Po usunięciu z pojemnika, każdą z próbek obficie opłukiwano wodą destylowaną a następnie osuszano w temperaturze pokojowej.



Rysunek 29 Przykład pojemników wykorzystanych do degradacji hydrolytycznej doniczek z BioPBS.

Źródło własne.

3.1.6.2. Biodegradacja w glebie w warunkach naturalnych

Z uwagi na charakter pracy doktorskiej i Indywidualny Plan Badawczy, eksperyment z degradacji glebowej podzielony został na dwie części. Jako pierwsze, w 2021 roku wytworzono doniczki z BioPBS oraz PLA i wykorzystano je w uprawie sałaty w Plovdiv (Bułgaria) – Rysunek 30. oraz w rozsadzie sałaty na Stacji Doświadczalnej Katedry Ogrodnictwa Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, zlokalizowanej w Mydlnikach. Warunki klimatyczne obu lokalizacji eksperymentu przedstawiono w Tabeli 7. W obu lokalizacjach użyto tego samego podłoża. Doniczki degradowano kolejno 4, 8 i 12 tygodni, następnie je wykopywano, delikatnie osuszano, czyszczono mechanicznie, opłukiwano wodą destylowaną i ponownie suszono w temperaturze pokojowej. Proces oczyszczania w razie potrzeb był powtarzany, tak aby uzyskać próbki o jak najmniejszym zanieczyszczeniu.



Rysunek 30. Doniczki z BioPBS (brązowe) i PLA (czarne) wykorzystane w rozsadach sałaty.

Źródło własne.

Tabela 7. Warunki degradacji glebowej w pierwszej części eksperymentu.

	PhAR ¹⁷ ($\text{minimol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Średnia temperatura gleby (°C)	Średnia wilgotność (powietrze/gleba) (%)	CO ₂ (ppm)	pH
Plovdiv, Bułgaria	2810	33,1	33,1/60-70	472	6-6,6
Mydlniki, Polska	2216	27,3	22,2/60-70	402	6-6,6

Źródło własne.

W drugiej części eksperymentu, w 2022 roku wytworzono doniczki z BioPBS, mieszanek BioPBS i PHA oraz BioPBS i PBAT. Zostały one użyte w eksperymencie rozsady selera naciowego na Stacji Doświadczalnej Katedry Ogrodnictwa Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, zlokalizowanej w Mydlnikach (Rysunek 31). Warunki procesu przedstawiono w Tabeli 8. Doniczki degradowano przez 12 tygodni, po tym czasie wykopywano, delikatnie osuszano, czyszczono mechanicznie, opłukiwano wodą

¹⁷ (z ang. *Photosynthetically Active Radiation*) Promieniowanie czynne fotosyntetycznie (400-700nm)

destylowaną i ponownie suszono w temperaturze pokojowej. Proces oczyszczania w razie potrzeb był powtarzany, tak aby uzyskać próbki o jak najmniejszym zanieczyszczeniu.



Rysunek 31. Uprawa selera naciowego w doniczkach w ramach drugiego etapu eksperymentu degradacji glebowej.
Źródło własne.

Tabela 8. Warunki procesu degradacji glebowej w drugim etapie eksperymentu.

	PhAR ($\text{minimol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Średnia temperatura gleby ($^{\circ}\text{C}$)	Średnia wilgotność (powietrze/gleba) (%)	CO_2 (ppm)	pH
Mydlniki, Polska	2090	30	22/60-70	430	6-6,6

Źródło: opracowanie własne.

3.1.7. Wyznaczenie kinetyki degradacji na podstawie procentowej utraty masy próbek

Kinetykę degradacji wyznaczono na podstawie procentowej utraty masy. Masę oczyszczonych próbek po degradacji, sprawdzano na wadze precyzyjnej PS.R1 (Radwag, Radom). Procentowa utrata masy próbki (D_t) obliczona została według następującego równania:

$$D_t = \frac{m_a}{m_0} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdzie: m_a – masa próbki po degradacji, g; m_0 – masa próbki przed degradacją, g.

Typowy profil erozji opisują dwa parametry czas początkowy (t_{on}) oraz pseudo-pierwszorzędowa stała szybkość erozji (k_e). Do określenia k_e wyznacza się wartość nachylenia zgodnie z równaniem:

$$\ln(Dt) = A - k_e t \quad (5)$$

gdzie: A – wyraz wolny, t – czas degradacji od momentu pojawienia się znaczącej erozji.

Czas początkowy oznacza się z przecięcia linii regresji równania (5) z początkową wartością masy według równania:

$$t_{on} = \frac{A - \ln(100)}{k_e} \quad (6)$$

Do oszacowania parametrów opisujących kinetykę degradacji wykorzystano oprogramowanie OriginPro 2015 od OriginLab (Northampton, USA).

3.1.8. Szerokokątowa Dyfraktometria Rentgenowska

Szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska (z ang. *Wide-angle X-ray diffraction*, (WAXD) jest ściśle związana z odkryciem promieni X przez Wilhelma Konrada Röntgena, które miało miejsce w 1895 r. podczas badania zjawiska wyładowania energii elektrycznej przez gazy rozcieńczone [167]. W 1912 roku Max Laue wykonał eksperyment dowodzący, że promienie X mogą ulegać dyfrakcji przez kryształy, ponieważ promieniowanie rentgenowskie jest falą elektromagnetyczną o długości fali porównywalnej do odległości między węzłami sieci krystalicznej [167]. Niedługo później William Henry i William Lawrence Braggowie, na podstawie swojego eksperymentu, w którym badali zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego przez kryształy NaCl, opracowali prawo

(znane obecnie jako prawo Braggów), zgodnie z którym dyfrakcja i wzmocnienie fali następuje dla kąta padania fali θ , jeśli spełnione zostaje równanie:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (7)$$

gdzie: n – rząd odbicia, λ – długość fali rentgenowskiej, d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa dyfrakcji, θ – kąt dyfrakcji.

Dyfraktometria rentgenowska jest obecnie bardzo popularną techniką dla analizy krystalicznych struktur. Technika WAXD jest najczęściej stosowana do identyfikacji nieznanymi materiałów krystalicznych (np. minerałów, związków nieorganicznych). Określenie nieznanymi ciał stałych ma kluczowe znaczenie dla badań geologii, nauk o środowisku, materiałoznawstwa, inżynierii i biologii [168]. Analiza jakościowa i ilościowa materiałów daje możliwość oceny struktur krystalicznych, które są charakterystyczne dla danego materiału. Porównanie otrzymanego widma z dostępnymi w różnych bazach wzorcami umożliwia identyfikację krystalograficzną badanego materiału.

Dyfraktometria rentgenowska polimerów służy nie tylko do określenia ich struktury krystalicznej, ale także do oszacowania stopnia krystaliczności. W analizie wykorzystywane jest zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na obszarach krystalicznych oraz rozproszenia na obszarach amorficznych. Rozdzielenie układów amorficznych i krystalicznych jest niezbędnym krokiem w badaniu struktury mniej uporządkowanych regionów i w obliczaniu krystaliczności polimeru semikrystalicznego [169]. Jedną z metod rozkładu dyfraktogramu jest metoda Hindeleha i Johnsona, która bazuje na rozłożeniu krzywej eksperymentalnej na części pochodzące odpowiednio od obszarów krystalicznych i amorficznego tła, poprzez opisanie pików przez odpowiednie modele matematyczne [170] z zastosowaniem krzywych Lorentza i Gaussa. Stopień krystaliczności (X_c) po rozłożeniu krzywej można wyznaczyć korzystając z równania [170]:

$$X_c = \frac{A_k}{A_k + A_a} \quad (8)$$

gdzie: A_k – pole powierzchni pod pikami krystalicznymi, A_a – pole powierzchni pod krzywą amorficzną.

Dodatkowo, korzystając z widma dyfrakcyjnego po dekonwolucji można wyznaczyć średnią wielkość obszarów krystalicznych (L_{hkl}) stosując wzór Scherrera [170]:

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_{hkl}} \quad (9)$$

gdzie: k – stała Scherrera (dla polimerów równa 1), λ – długość fali promieniowania X, B – szerokość połowkowa pików dyfrakcyjnych dla płaszczyzn hkl , θ – kąt dyfrakcji dla płaszczyzn hkl .



Rysunek 32. Szerokokątowy dyfraktometr rentgenowski X'Pert Pro PANalytical (Holandia).

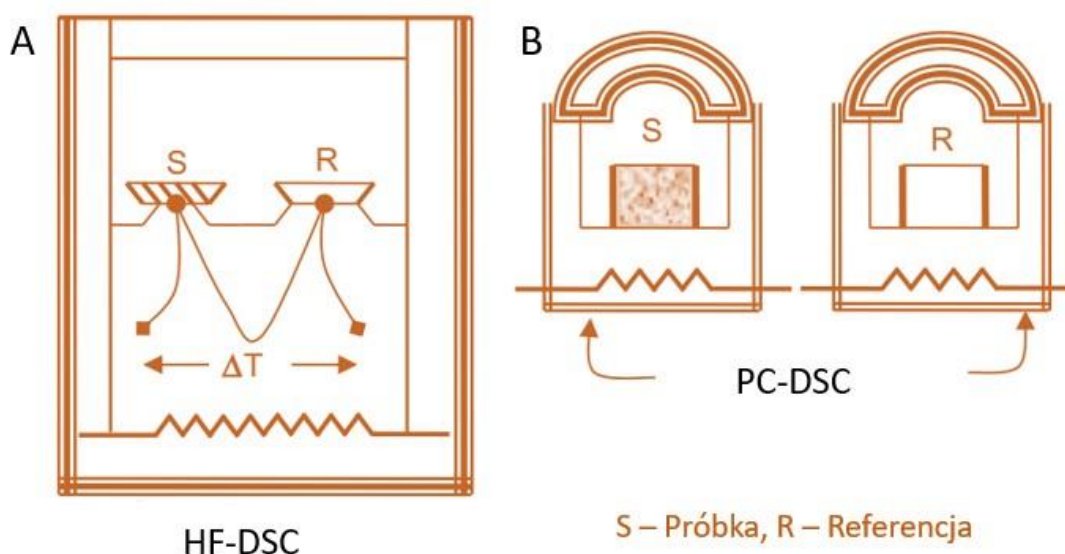
Źródło własne

Szerokokątowy dyfraktometr rentgenowski X'Pert Pro PANalytical (Holandia) przedstawiony na Rysunku 32 został użyty do określenia zmian w strukturach molekularnych oraz stopnia krystaliczności biopochodnych poliestrów. Dyfraktogramy otrzymano stosując źródło promieniowania rentgenowskiego $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) i parametry pracy lampy: napięcie 30 kV i prąd anodowy 40 mA. Badania prowadzono dla preparatów proszkowych wykonanych poprzez mechaniczne rozdrabnianie i skłębienie. Widma dyfrakcyjne zarejestrowano w zakresie 2θ 5° - 40° z wielkością kroku $0,015^\circ$. Stopień krystaliczności oraz średni rozmiar obszarów krystalicznych szacowano za pomocą oprogramowania WAXSFIT zgodnie z metodą Hindeleha i Johnsona.

3.1.9. Skaningowa kalorymetria różnicowa

Skaningowa kalorymetria różnicowa (*ang. Differential Scanning Calorimetry, (DSC)*) jest uznaną metodą pomiarową, która jest stosowana na dużą skalę w różnych obszarach badań, rozwoju oraz kontroli jakości w zakresie przemian termicznych. Szeroki zakres temperatur pozwala na szybką identyfikację efektów termicznych takich jak pojemność cieplna, ciepło przejścia, dane kinetyczne, temperatura topnienia, krystalizacja i przejście szkliste. Termogramy DSC służą do identyfikacji substancji oraz do tworzenia diagramów fazowych i określania stopnia krystaliczności [171]. Początki techniki DSC sięgają już końca XIX wieku i eksperymentu Le Chateliera, w wyniku którego zaprezentował zapis krzywej procesu grzania próbki gliny z użyciem kalorymetru [172].

Określenie „DSC” odnosi się do dwóch podobnych, ale nieco różnych technik analizy termicznej. Ich wspólną cechą jest możliwość wykrywania pojemności cieplnej, temperatury topnienia i krystalizacji oraz ciepła topnienia przy stałych prędkościach ogrzewania lub chłodzenia. Jedną z tych technik jest stworzona przez Graya i O’Neila w Perkin - Elmer Corporation w 1963 roku [172] skaningowa kalorymetria różnicowa z kompensacją mocy (*z ang. power compensation differential scanning calorimetry, (pc-DSC)*). Drugą techniką jest skaningowa kalorymetria różnicowa z przepływem ciepła (*z ang. heat flux differential scanning calorimetry, (hf-DSC)*) (Rysunek 33). W przedstawianej pracy doktorskiej, wykorzystana została technika hf-DSC.



Rysunek 33. Schemat kalorymetrów, A) HF-DSC, B) PC-DSC.

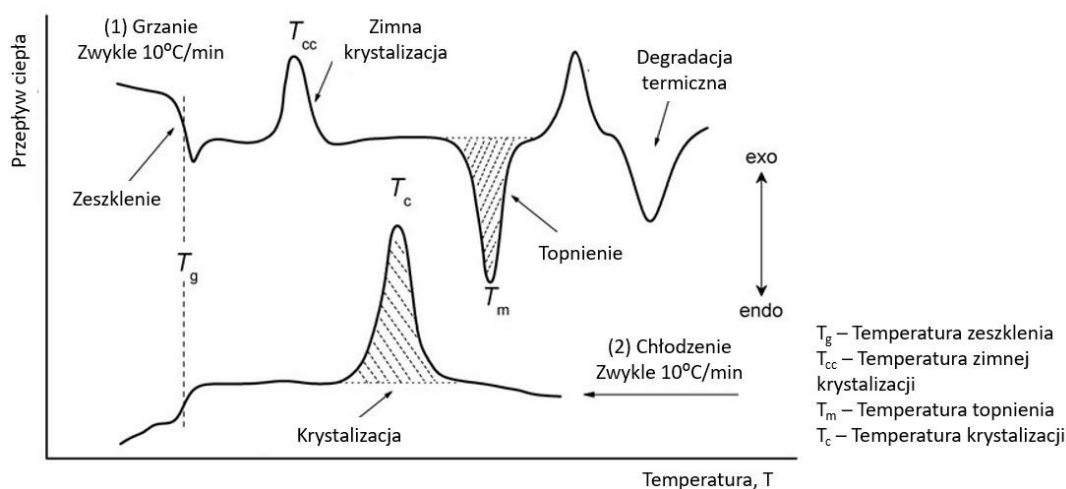
Źródło: opracowanie własne.

W typowym kalorymetrze hf-DSC w komorze głównej znajdują się dwa stoliki odizolowane od otoczenia. Na jednym umieszcza się próbkę do analizy, na drugim próbkę referencyjną (zwykle pusty tygiel analityczny). Oba stoliki umieszczone są bezpośrednio na systemach grzewczych, pozwalających na podnoszenie i obniżanie temperatury, dodatkowo wyposażonymi w sensory które informują o aktualnej temperaturze [172]. Wykorzystując sterowane komputerowo czujniki układy grzewcze są ustawione na ogrzewanie próbek ze stałą szybkością, która jest spowodowana takimi samymi zmianami temperatury, na przykład 10°C na minutę. Komputer rejestruje temperaturę początkową, szybkość ogrzewania i przepływ ciepła oraz rejestruje różnicę w przepływie strumieni ciepłych ($\Delta\Phi_{SR}$) między próbką a referencją:

$$\Delta\Phi_{SR} = \Phi_S - \Phi_R \quad (10)$$

gdzie: Φ_S – strumień ciepła pomiędzy próbką a piecem, Φ_R – strumień ciepła pomiędzy referencją a piecem.

Podczas pracy kalorymetru, układ próbka-referencja jest ogrzewany symetrycznie, a więc gdy w tyglu z próbką zachodzi przemiana termiczna dochodzi do zakłócenia równowagi termodynamicznej i powstania asymetrii cieplnej (z powodu różnicy pojemności cieplnej próbki i referencji). Na podstawie zależności przepływu ciepła od temperatury otrzymujemy wykres zwany termogramem (Rysunek 34). Termogram określa różne zjawiska termiczne oraz przejścia fazowe (jeśli występują), które rejestrowane są jako piki egzo- lub endotermiczne (Tabela 9)



Rysunek 34. Przykładowy termogram DSC oraz rejestrowane zjawiska i przejścia fazowe.

Źródło: opracowanie własne na podstawie Kalogeras [173]

Tabela 9. Podział zjawisk rejestrowanych na termogramie DSC.

	Pik egzotermiczny	Pik endotermiczny
Topnienie	-	+
Krystalizacja	+	-
Zeszklenie	-	+
Parowanie	-	+
Adsorpcja	+	-
Desorpcja	-	+
Rozkład termiczny	+	-
Utwardzenie	+	-
Polimeryzacja	+	-

Źródło: opracowanie własne na podstawie Kalogeras [173]

Właściwości termiczne biopochodnych poliestrów scharakteryzowano za pomocą urządzenia DSC Q2000 (TA Instruments, Wielka Brytania). Próbkę włókna i doniczek pobrano zgodnie z normą PN-EN ISO 11357:2009 do aluminiowych tygli (naczyniek). Analizy prowadzone były w trybie grzanie/chłodzenie/grzanie (z ang. *heat/cool/heat*) z prędkością ogrzewania/chłodzenia 10 °C/min. Pomiar przeprowadzono w atmosferze azotu w reżimach temperaturowych dobranych odpowiednio do poszczególnych rodzajów tworzyw polimerowych i ich kompozycji:

- BioPBS zakres od -40 °C do 160 °C,
- PLA zakres od -40 °C do 200 °C,
- BioPBS:PHA zakres od -40 °C do 160 °C,
- BioPBS:PBAT zakres od -40 °C do 200 °C.

3.2. Struktura i właściwości fizyczne włókien wytworzonych metodą pneumatyczną z BioPBS

3.2.1. Wprowadzenie

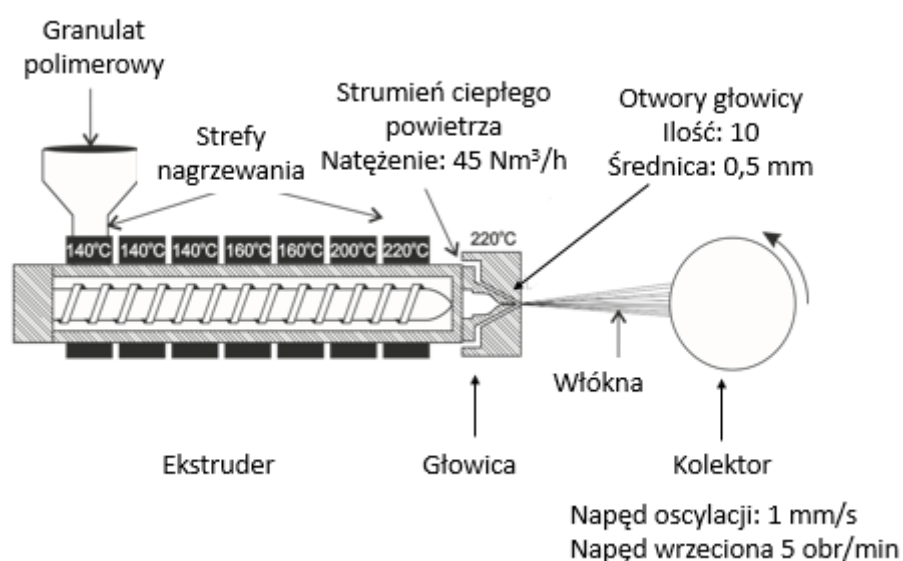
Celem eksperymentu było sprawdzenie właściwości przetwórczych BioPBS w procesie pneumatycznego formowania włókien. BioPBS ma szansę stać się jednym z najbardziej obiecujących tworzyw polimerowych o szerokim zakresie zastosowań, w tym do wytwarzania kompozytów foliowych i włókninowych [11]. Użyty rodzaj tworzywa to BioPBS FZ71PM i według producenta jest odpowiedni do formowania wtryskowego i wylączania. Polimer ten ma certyfikat „OK COMPOST” oraz został zatwierdzony przez FDA do kontaktu z żywnością. Zbadano wpływ zmiany warunków przetwarzania roztopionego polimeru na właściwości włókien wytworzonych z biopochodnego poli(bursztynianu butylenu).

Włókniny są szeroko stosowane w rolnictwie ze względu na ich elastyczność, porowatość oraz przepuszczalność powietrza i wody [20, 21]. Aby chronić młode rośliny przed szkodliwymi warunkami, stosuje się osłony, pokrycia, niskie tunele oraz siatki i ściółki. Ich głównym celem jest zachowanie odpowiedniej wilgotności oraz stabilizacja temperatury gleby w celu poprawy wzrostu roślin i zmniejszenia zachwaszczenia, dzięki czemu możliwe są zbiory o wyższej jakości [18]. Dotychczasową alternatywą dla folii do ściółkowania są włókniny wytwarzane w procesie spod filii [19]. Technologia ta jest jednak mało ekonomiczna ze względu na pochłanianie energii nie tylko w samym procesie formowania runa, ale również na etapie kalandrowania. Z tego względu zdecydowano się na sprawdzenie alternatywnej włókninowej metody pneumatycznej. W okresie pandemii COVID-19, technika formowania pneumatycznego służyła głównie do produkcji półmasek, stąd wiele przedsiębiorstw zaopatrzyło się w maszyny odpowiednie do takiej produkcji. W związku z tym uznano, że sprawdzenie możliwości przetwórczych BioPBS może przyczynić się do rozpowszechnienia stosowania tego polimeru w mniej energochłonnym procesie produkcji biodegradowalnych materiałów do ściółkowania.

W szczególności badania koncentrowały się na uzyskanej strukturze, właściwościach powierzchniowych i właściwościach mechanicznych, które mogłyby wskazywać na potencjalne zastosowania włókien BioPBS w rolnictwie jako np. ściółki rolnicze itp.

3.2.2. Wytworzenie włókien z BioPBS metodą pneumatyczną

W ramach eksperymentu wytworzono włókniny metodą pneumatyczną w oparciu o poniżej przedstawione parametry. W pierwszym etapie granulaty polimerowe suszono w temperaturze nie przekraczającej 100 °C, w czasie do 7 godzin. Następnie poddano go topieniu i uplastycznieniu w kolejnych strefach wylączarki, o temperaturach na poszczególnych strefach zaprezentowanych na Rysunku 35. Polimer wylączany był z prędkością 20 lub 30 obr/min, po czym rozdmuchiwany w postaci włókien, powietrzem o temperaturze 200 °C lub 240 °C przepływającym z natężeniem 45 Nm³/h. Włókna odbierane były na kolektorze usytuowany w odległości 20 – 40 cm, od głowicy wylączarki.



Rysunek 35. Schemat wylączarki do wytwarzania włókien metodą pneumatyczną z wartościami parametrów technologicznych zastosowanych w eksperymencie.

Źródło: Opracowanie własne.

Wytworzono 20 włókien, różniących się temperaturą strumienia wydmuchiwanego powietrza (200 °C i 240 °C), prędkością wylączania (20 obr/min i 30 obr/min) i odległością głowicy do kolektora (20 - 40 cm), jak pokazano w Tabeli 10. Zakres zmienności parametrów technologicznych został dobrany tak, aby obejmował parametry graniczne poniżej i powyżej których nie było możliwe uzyskanie materiału o właściwościach włókniny. Włókniny odbierane były na kolektor w jednakowych odstępach czasu, tak aby zapewnić możliwie jak największą porównywalność.

Tabela 10. Szczegółowe parametry wytwarzania włókien z BioPBS

Nazwa próby	S240-20-20	S240-20-25	S240-20-30	S240-20-35	S240-20-40	S240-30-20	S240-30-25	S240-30-30	S240-30-35	S240-30-40
Temperatura powietrza, °C	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
Prędkość wytłaczania, obr/min	20	20	20	20	20	30	30	30	30	30
DCD, cm	20	25	30	35	40	20	25	30	35	40
Nazwa próby	S200-20-20	S200-20-25	S200-20-30	S200-20-35	S200-20-40	S200-30-20	S200-30-25	S200-30-30	S200-30-35	S200-30-40
Temperatura powietrza, °C	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Prędkość wytłaczania, obr/min	20	20	20	20	20	30	30	30	30	30
DCD, cm	20	25	30	35	40	20	25	30	35	40

Źródło: opracowanie własne.

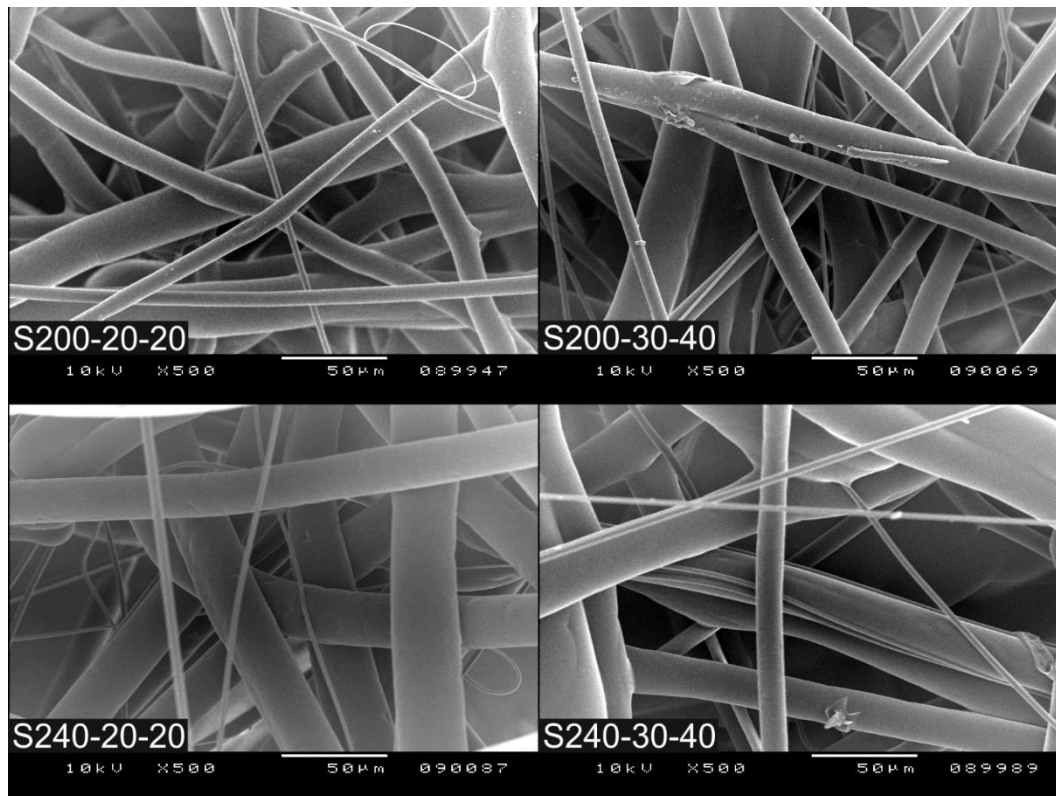
Wytworzone włókniny poddano wstępnej ocenie organoleptycznej, gdyż podczas doboru parametrów procesu zauważono dualizm strukturalny otrzymywanych materiałów (Rysunek 36). W ocenie dotyku, strona materiału od głowicy jest zdecydowanie bardziej szorstka, charakteryzuje się pojedynczymi zgrubieniami i chropowatą strukturą. Z drugiej strony, materiał od strony kolektora, ma gładką strukturę, przypominającą folię. Zjawisko to zaobserwowano w każdym z wariantów. Z tego względu wytworzone materiały charakteryzują się szczególnie ciekawą strukturą, która mogłaby być potencjalnie zastosowana w ogrodnictwie i rolnictwie jako połączenie włókninowo-foliowego materiału gotowego do zastąpienia konwencjonalnych materiałów np. ściółkowych, pokryć roślinnych czy włókninowych doniczek.



Rysunek 36. Zdjęcie przedstawiające strukturę otrzymanych włókien, po lewej - strona od kolektora, gładka; po prawej- strona od głowicy, chropowata.
Źródło: Opracowanie własne.

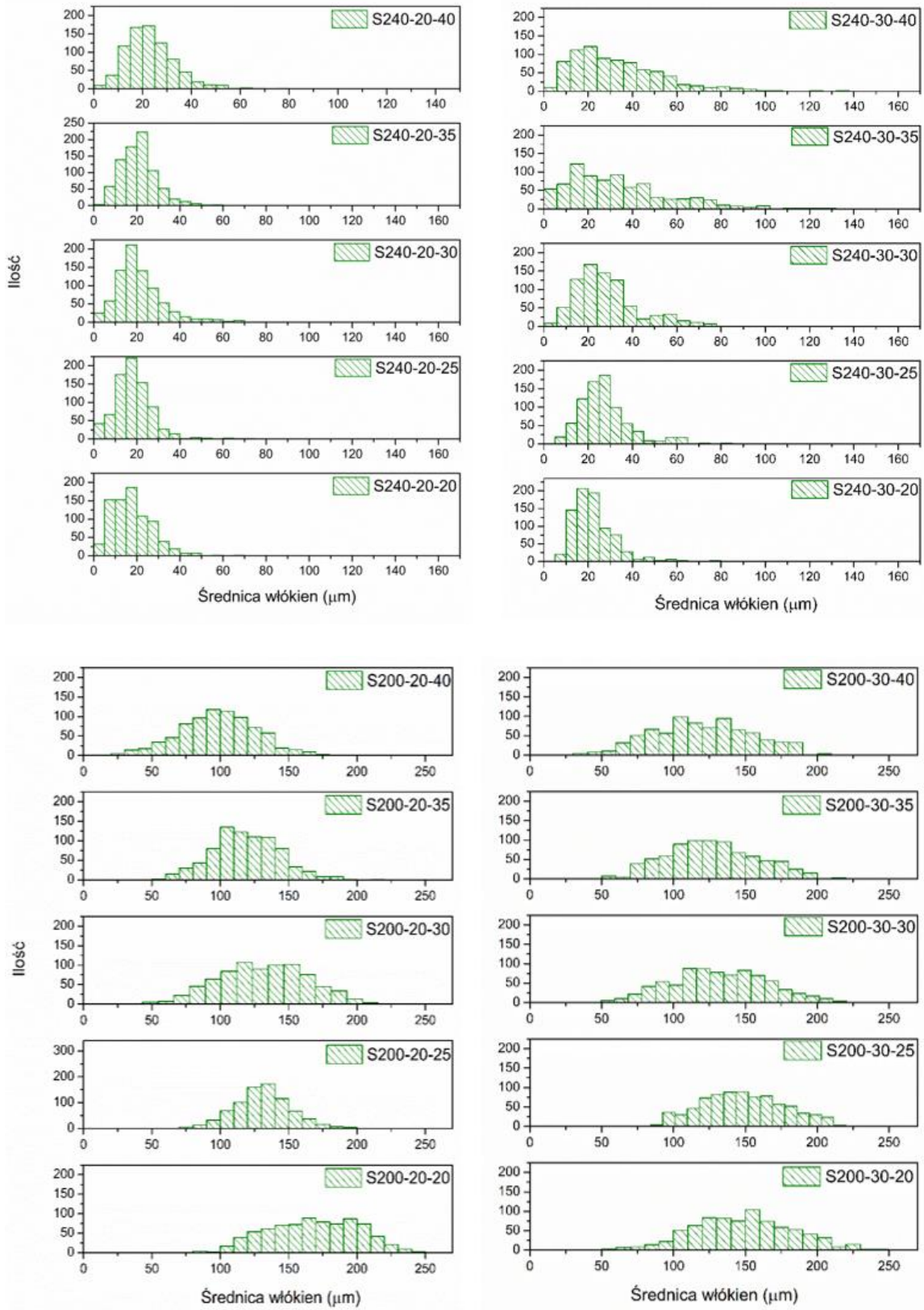
3.2.3. Ocena mikrostruktury włókien przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego

Pierwsza część badań skupia się na analizie wpływu zmiany parametrów technologicznych na mikrostrukturę włókien wytworzonych metoda pneumatyczną, które determinują właściwości fizyczne materiału. Na rysunku 37 przedstawiono obrazy SEM uzyskane dla włókien wykonanych przy ekstremalnych wartościach wybranych parametrów technologicznych. Wytworzone włókniny charakteryzują się nieorientowanymi włóknami o różnych grubościach. Matryca dużych włókien została uzupełniona włóknami cieńszymi, co jest typowe dla włókien formowanych metodą rozdmuchiwania stopionego materiału [174]. Struktura badanych materiałów była gęsta, a duża głębia pola mikroskopu elektronowego pozwoliła na obserwację całego przekroju struktury morfologicznej w widoku powierzchniowym. Przedstawione obrazy SEM potwierdzają ocenę organoleptyczną, w której wartość dotykowa jednej strony otrzymanych materiałów z BioPBS jest bardziej zbliżona do folii niż do puszystej włókniny filtrującej, które zazwyczaj otrzymywano tą techniką [175], [176].



Rysunek 37 Obrazy SEM uzyskane dla włókien wykonanych przy ekstremalnych wartościach wybranych parametrów technologicznych metody pneumatycznej.
Źródło: Opracowanie własne.

Analiza obrazu wykonana za pomocą oprogramowania ImageJ pozwoliła na określenie rozkładu grubości włókien dla wszystkich otrzymanych włókien po zebraniu 1000 pomiarów dla każdej włókniny (Rysunek 38). Analizę statystyczną przeprowadzono przy użyciu oprogramowania OriginPro 2015. Wyniki oznaczania parametrów rozkładu grubości włókien, takich jak moda (M_o), mediana (M_e), wartość średnia (\bar{x}) i odchylenie standardowe (SD) przedstawiono w Tabeli 11. Istotność różnicy między wariantami na poziomie istotności 0,05 została określona po weryfikacji hipotezy o normalności rozkładu testem Kołmogorowa-Smirnowa przy użyciu testów Mooda, ANOVA i Tuckeya.



Rysunek 38 Rozkład średnic włókien dla wszystkich otrzymanych włókien, na podstawie 1000 pomiarów dla każdej włókniny.

Źródło: Opracowanie własne.

Tabela 11. Wyniki analizy statystycznej dotyczącej średnic włókien otrzymanych materiałów.

Nazwa próby	Mo (μm)	Me (μm)	X (μm)	SD (μm)	Nazwa próby	Mo (μm)	Me (μm)	X (μm)	SD (μm)
S240-20-20	16,9	16,2	17,7	9,2	S200-20-20	186,4	169,1	167,9	32,9
S240-20-25	10,2	17,6	18,1	8,6	S200-20-25	106,9	131,0	131,0	20,4
S240-20-30	11,5	19,2	21,4	11,1	S200-20-30	95,6	130,6	131,3	31,9
S240-20-35	18,3	20,4	20,9	8,1	S200-20-35	98,1	117,5	118,9	24,7
S240-20-40	14,6	21,7	23,3	9,1	S200-20-40	99,8	99,3	98,7	27,5
S240-30-20	25	20,6	22,4	9,5	S200-30-20	130,0	147,4	148,6	34,4
S240-30-25	22,1	25,6	27,6	11,9	S200-30-25	125,4	146,7	148,2	28,1
S240-30-30	6,7	26,0	28,7	14,8	S200-30-30	101,5	130,8	132,1	33,6
S240-30-35	26,9	29,0	33,5	22,8	S200-30-35	71,9	125,8	128,1	31,8
S240-30-40	14,1	29,2	33,2	20,3	S200-30-40	55,1	119,3	120,6	34,5

Źródło: opracowanie własne.

Rozkład grubości włókien we włókninach formowanych w temperaturze powietrza 240 °C niezależnie od odległości głowicy do kolektora i prędkości wytłaczania, charakteryzował się rozkładem innym niż normalny. W tych warunkach technologicznych średnica włókien wzrastała wraz ze wzrostem odległości odbierania, na co wskazuje wzrost wartości mediany i średniej. Mediana dla próbek utworzonych przy prędkości wytłaczania 20 obr/min i 30 obr/min mieściła się odpowiednio w zakresie 16 – 22 μm i 20 – 29 μm . W oparciu o wartości mody, włókniną z najcieńszymi włóknami była próbka S240-30-30 ($M_o=6,7 \mu\text{m}$), podczas gdy najgrubsze włókna zaobserwowano dla próbki S240-30-40.

Analiza statystyczna z wykorzystaniem testu Mooda wykazała istotną różnicę między próbkami w przypadku wartości mediany. Test ANOVA oraz analiza średnich wartości Tuckeya pokazuje, że część próbek może charakteryzować się nieznacznymi różnicami średnich wartości na poziomie istotności 0,05. Podobieństwo średnich wartości średnic włókien zostało potwierdzone pomiędzy próbkami otrzymanymi w temperaturze powietrza 240 °C i prędkości wytłaczania 20 obr/min, a odległością matrycy do kolektora w zakresie 20-35 cm. Włókniny otrzymywane w parametrach technologicznych, w których odległość głowicy od kolektora wynosiła 40 cm, charakteryzowały się istotnie odmiennymi wartościami średnimi w stosunku do prób uzyskanych przy mniejszej odległości odbioru. Podobne wnioski statystyczne uzyskano dla prędkości 30 obr/min, gdzie włóknina

otrzymana w odległości 40 cm również różniła się znacząco pod względem wartości średniej grubości włókien.

Włókniny wytworzone w temperaturze powietrza 200 °C charakteryzują się zdecydowanie odmienną mikrostrukturą. W tym przypadku, rozkład grubości włókien charakteryzuje się normalnym rozkładem, niezależnie od DCD i prędkości wytłaczania. Średnia wartość grubości włókien dla tych włókien mieściła się w zakresie 120 – 168 μm, a próba z najcieńszymi włóknami (w tej temperaturze powietrza) to włóknina S200-30-40 (Mo=55,1 μm). Co ciekawe, w tych reżimach technologicznych cienkość włókien znacznie się zmniejsza wraz ze wzrostem odległości głowicy od kolektora, co jest zjawiskiem zdecydowanie odmiennym w porównaniu do włókien formowanych w temperaturze powietrza 240 °C.

Analiza różnic między próbkami za pomocą testu ANOVA i testu Tuckeya wykazała, istotne różnice między próbkami, z wyjątkiem włókien utworzonych przy DCD 20 cm i 25 cm. Przeprowadzone doświadczenie wskazuje zatem na znaczący wpływ parametrów przetwarzania, głównie temperatury powietrza, na mikrostrukturę produktu końcowego, co może wpływać na właściwości otrzymanych włókien, co będzie analizowane w kolejnych częściach pracy.

Podsumowując obserwacje SEM, należy zauważyć, że mikrostruktura otrzymanych włókien składa się z włókien nieorientowanych, czego można było się spodziewać, o znacznie większej grubości włókien niż w przypadku włókien formowanych tą techniką z konwencjonalnych tworzyw polimerowych [177], [178]. Dostrzeżona właściwość mikrostruktury włókien wynika ze struktury cząsteczkowej zastosowanego polimeru. W celu uzyskania bardziej „puszystej” włókniny o mniejszej grubości włókien, można dodać innego alifatycznego poliestru – polilaktydu [94]. Niemniej jednak uzyskana mikrostruktura, jest interesująca dla potencjalnej produkcji agrowłókien przy użyciu metod pneumatycznej, co byłoby praktyczną alternatywą dla przedsiębiorców, którzy w dobie COVID-19 zainwestowali w zakup maszyn do produkcji półmasek filtracyjnych.

3.2.4. Analiza właściwości powierzchniowych wytworzonych włókien

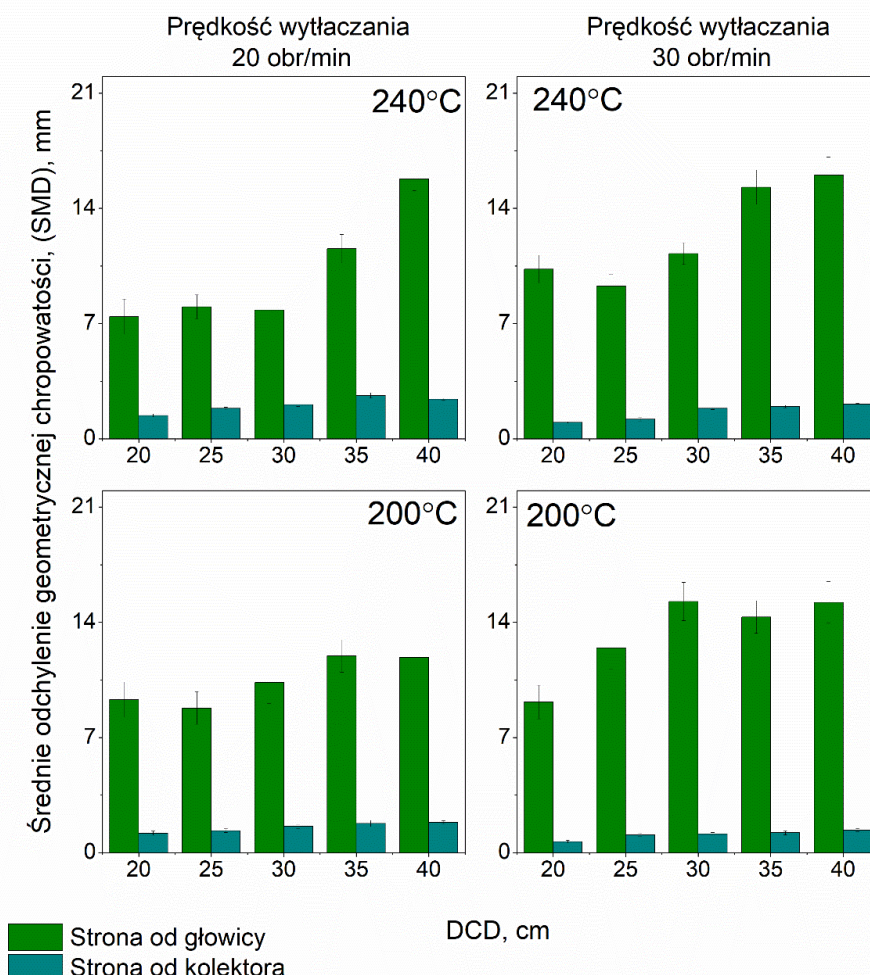
Właściwości powierzchniowe otrzymanych włókien zostały scharakteryzowane przez następujące parametry:

- średnie odchylenie geometrycznej chropowatości powierzchni w skali makroskopowej,
- średnia wartość współczynnika tarcia,
- średnia arytmetyczna profilu chropowatości w skali mikroskopowej,
- kąt zwilżania wody.

Po pierwsze, parametry SMD i MIU zostały określone za pomocą Kawabata Evaluation Systems – FB4 (KES-FB4) z pomiarem na odcinku 2 cm. Uzyskane z testu wartości współczynnika SMD wyraźnie odzwierciedlają wrażenia organoleptyczne pod kątem znaczącej różnicy między stronami otrzymanych włókien (Rysunek 39). Średnia chropowatość geometryczna powierzchni w skali makro jest znacznie większa od strony głowicy niż od strony kolektora, gdzie powierzchnia jest podobna organoleptycznie do folii. Zjawisko to zależy od właściwości polimeru, takich jak właściwości termiczne i reologiczne. W związku z tym, uznano, że cechą charakterystyczną wytworzonego materiału jest jego dualizm właściwości powierzchni charakteryzujący się różniącą się w zależności od strony materiału chropowatą i jednocześnie gładką powierzchnią, w zależności od jego strony.

Analiza wpływu zmian parametrów technologicznych na wartości SMD mierzonych w kierunku maszynowym (Rysunek 39) pokazuje, że chropowatość geometryczna zwiększa się wraz ze wzrostem DCD i jest ona obserwowana po obu stronach włókniny. Zależność ta jest najbardziej widoczna, dla włókien formowanych w temperaturze powietrza 240 °C. W przypadku temperatury powietrza 200 °C główne zmiany chropowatości są widoczne dla DCD 25 cm oraz 30 cm. Najbardziej zauważalna różnica pomiędzy dwiema stronami otrzymanego materiału jest widoczna dla włókien wytworzonych w temperaturze powietrza 200 °C i prędkości wytłaczania 30 obr/min, natomiast najniższa dla włókniny wytworzonej w temperaturze powietrza 240 °C i prędkości wytłaczania 20 obr/min. Chropowatość mierzona w makroskali dla obu stron materiałów wzrasta wraz ze wzrostem DCD. Pozostałe parametry technologiczne również wpływają na chropowatość, ale korelacja tych zmian jest trudna do wyrażenia. Przegląd wszystkich wartości SMD poszczególnych włókien daje średnią wartość 11,6 μm i 1,6 μm ,

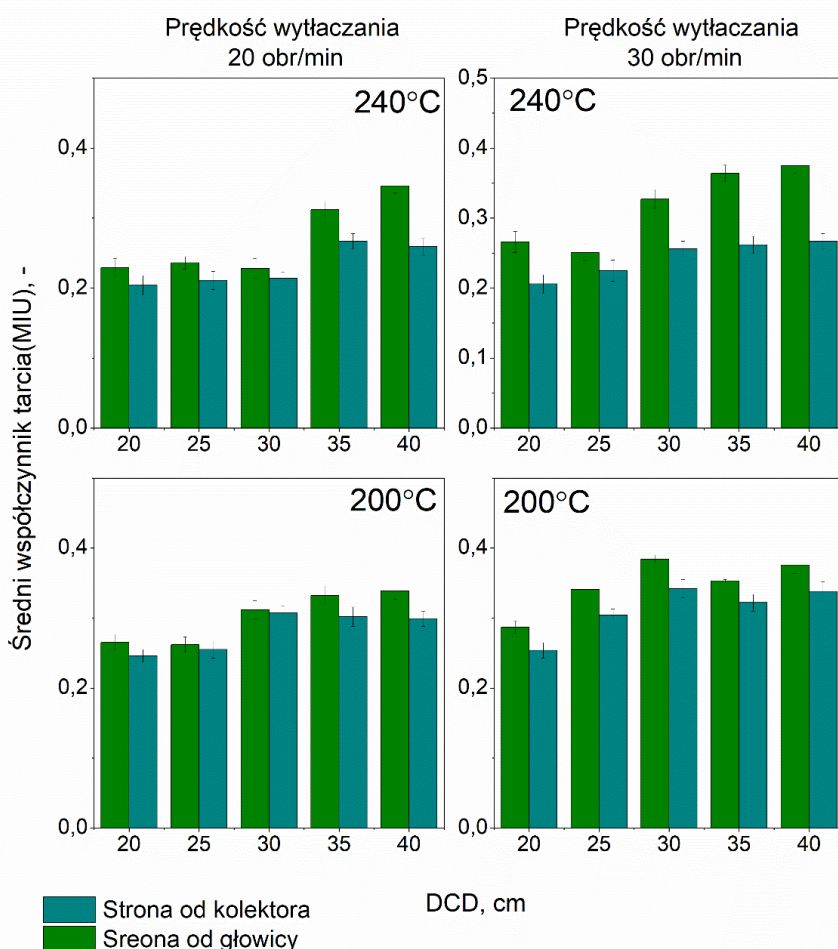
odpowiednio dla strony od głowicy i od kolektora. Na podstawie tej analizy wnioskuje się, że najbardziej szorstkim materiałem jest włóknina 240/20/40, gdzie różnica SMD między stroną głowicy i kolektora wynosi 15,8 μm .



Rysunek 39 Średnie odchylenie geometrycznej chropowatości powierzchni (SMD) badanych włókien, mierzone w skali makro za pomocą systemu KES-FB4.
Źródło: opracowanie własne.

Na Rysunku 40 pokazano wpływ parametrów technologicznych na średnią wartość współczynnika tarcia (MIU). Tarcie na powierzchni jest nieco niższe po stronie materiału od kolektora, ale różnice te nie są tak wyraźne jak w przypadku parametru SMD. Analiza wyników wskazuje podobny wpływ parametrów technologicznych na uzyskiwane wartości, jak w przypadku chropowatości. Wzrost współczynnika tarcia jest widoczny wraz ze wzrostem prędkości wyłaczania. Wyniki uzyskane ze średniej wartości współczynnika tarcia wskazują, że w przypadku badanych włókien topografia powierzchni ma mniejszy wpływ na wartość współczynnika tarcia niż właściwości organoleptyczne powierzchni

materiału. Pomimo znacznych różnic w chropowatości (średnia wartość około 11,6 μm), różnice wysokości współczynnika tarcia są niewiele większe od obliczonego odchylenia standardowego, a w kilku przypadkach nawet mniejsze (próbka 240/20/30 oraz 200/20/30). Zaobserwowane zjawisko wynika ze stosunkowo niskiej chropowatości materiału, która wynosiła około 12 mikrometrów, a zatem średni współczynnik tarcia wynika głównie z właściwości powierzchniowych polimeru, a nie rozwinięcia powierzchni wytworzonego produktu.

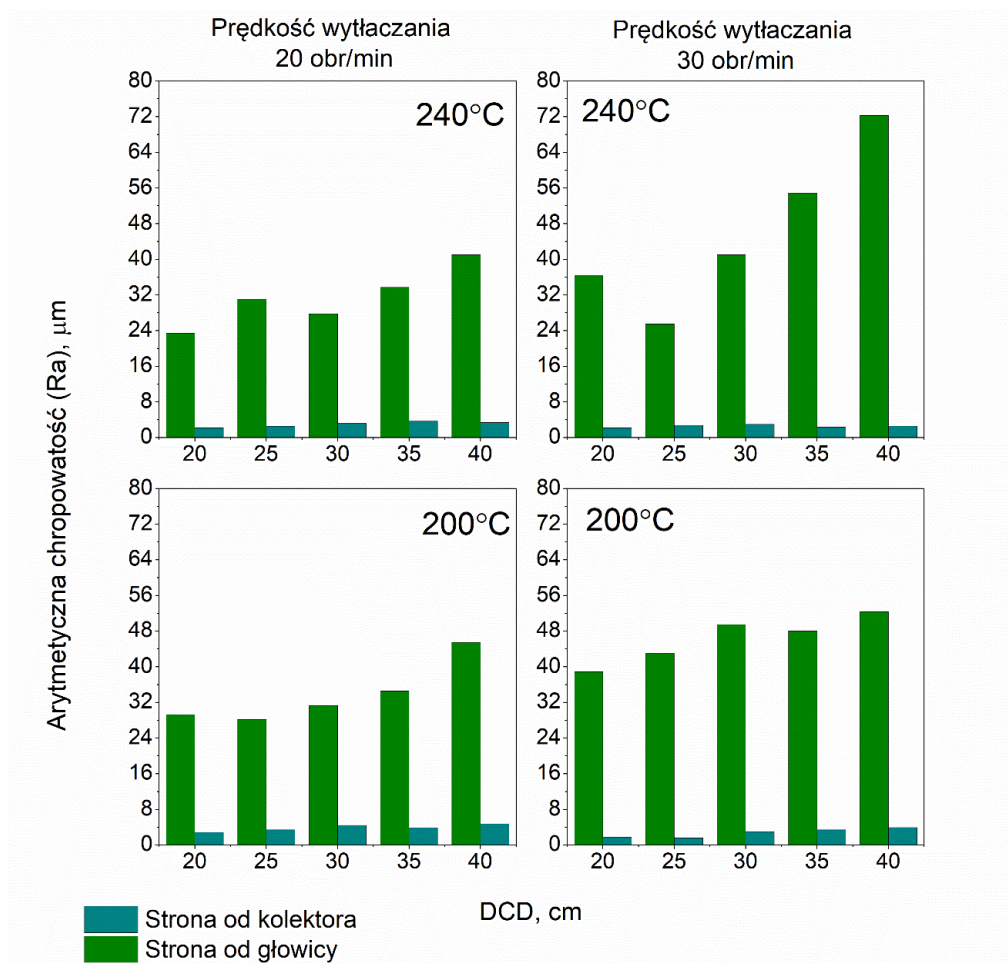


Rysunek 40 Średnia wartość współczynnika tarcia (MIU) badanych włókien, mierzona w skali makro za pomocą systemu KES-FB4.

Źródło: opracowanie własne.

Kolejnym etapem badań właściwości powierzchniowych otrzymanych włókien z BioPBS była analiza chropowatości w mikroskali za pomocą laserowego mikroskopu skaningowego 3D. Oznaczano średnią arytmetyczną profilu chropowatości w celu zbadania wpływu parametrów technologicznych na topografię otrzymanych włókien w mikroskali. Na Rysunku 41 przedstawiono wpływ zmian wybranych parametrów technologicznych na wartość R_a . Zgodnie z oczekiwaniami, podobnie jak w przypadku

wyników pomiarów chropowatości w makroskali, tak i w mikroskali wpływ parametrów technologicznych na chropowatość jest wyraźnie widoczny. Różnica w wartościach bezwzględnych wynika z metodologii pomiarów. System KES-FB4 bazował na zastosowaniu specjalnej sondy, której punkt styku wynosi co najmniej 5 mm^2 , przez co pomiar mechaniczny dawał niższe i uśrednione wartości parametrów chropowatości. W przypadku pomiarów współczynnika R_a za pomocą cyfrowego mikroskopu 4K o wysokiej precyzji z analizatorem powierzchni, wyniki zależały od wielkości plamki świetlnej, którą można było zogniskować do średnicy mikrometra. Badania mikroskopowe są zatem bardziej precyzyjne i coraz częściej zastępują profilometr mechaniczny, ale warto zauważyć, że są ograniczone co do skali i powiększenia. W badaniach przedstawionych w niniejszej pracy wykorzystano obie techniki, aby przeprowadzić kompleksowe badania powierzchniowe. Wyniki, uzyskane za pomocą obu metod analizy chropowatości, zgodnie potwierdzają występowanie zjawiska związanego z różnicą chropowatości w zależności od strony materiału. Zgodnie z przedstawionymi wynikami maksymalną chropowatość powierzchni i maksymalną różnicę między obiema stronami włókniny zaobserwowano dla próbki uformowanej w temperaturze powietrza $240 \text{ }^\circ\text{C}$, prędkości wytłaczania 30 obr/min i DCD 40 cm . Natomiast najmniejszą różnicę między badanymi stronami materiału i minimalną wartość R_a zmierzono dla próbki uformowanej w temperaturze powietrza $240 \text{ }^\circ\text{C}$, prędkości wytłaczania 20 obr/min i odległości głowica-kolektor 20 cm .

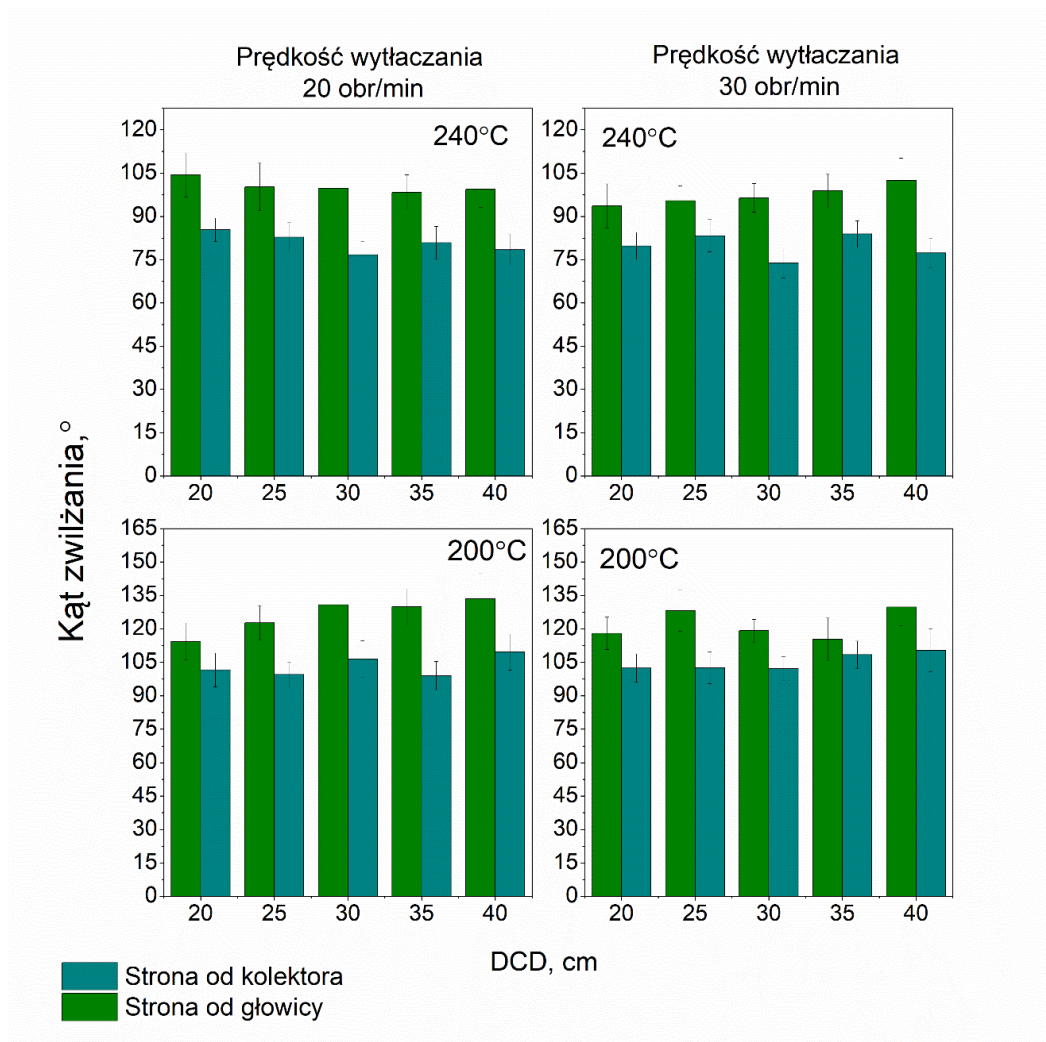


Rysunek 41. Średnia arytmetyczna profilu chropowatości (R_a) powierzchni badanych włókien.

Źródło: opracowanie własne.

Ostatnią analizą powierzchniową była ocena zwilżalności otrzymanych włókien BioPBS przy użyciu pomiaru kąta zwilżania. Zgodnie z uzyskanymi wynikami (Rysunek 42) można zauważyć, że wartość kąta styku zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury wydychanego powietrza. Jednocześnie zauważono również, podobnie jak przy pomiarach współczynnika SMD i R_a , że dla materiałów otrzymanych w temperaturze 240 °C włóknina 240/20/20 ma najniższą wartość kąta styku, co odpowiada wnioskowi, że ma ona najbardziej rozwiniętą strukturę powierzchni spośród tych włókien. Co więcej, włóknina ta wykazuje znaczną różnicę pomiędzy stroną od głowicy formującej a stroną od kolektora (29,1°), największą spośród wszystkich przygotowanych włókien. Podobieństwo zaobserwowano również we właściwościach powierzchni włókniny 240/30/30 - kąt zwilżania włókniny zarówno po stronie głowicy, jak i po stronie kolektora ma podobną wartość, co sugeruje, że struktura powierzchni włókniny jest podobna. Wniosek ten

odpowiada wartościom SMD i R_a oszacowanym odpowiednio za pomocą KES-FB4 i cyfrowego mikroskopu 4K o wysokiej precyzji z analizatorem powierzchni. Warto zauważyć, że całkowite wartości kąta zwilżania dla włókien uzyskanych w temperaturze powietrza 200 °C są wyższe niż włókien uzyskanych w temperaturze powietrza 240 °C.



Rysunek 42. Średnie wyniki pomiaru kąta zwilżania.

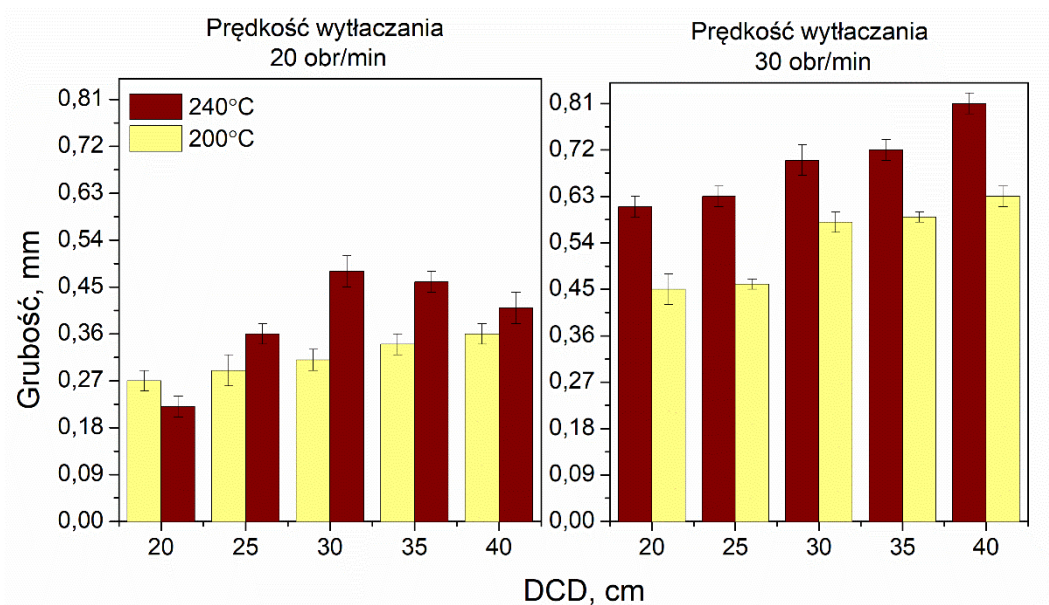
Źródło: opracowanie własne.

W analizie SEM stwierdzono, że otrzymane włókniiny charakteryzują się losowo rozmieszczonymi włóknami, a co za tym idzie w wyniku formowania doszło do powstawania porów o małej średnicy, które mają znaczący wpływ na właściwości, takie jak zwilżalność czy przepuszczalność powietrza. Meng i inni [179] badali mikrostrukturę włókien formowanych metodą pneumatyczną z kompozycji polimerowej PLA/PBS i ustalili, że w porównaniu do średniego rozmiaru porów czystych włókien PLA, dodatek zaledwie 10 % wagowych PBS powoduje zwiększenie średniego rozmiaru porów, co może być spowodowane wzrostem krystaliczności. Może to wskazywać na istotny wpływ

właściwości BioPBS oraz struktury wytworzonej podczas formowania włókien, na ich końcową charakterystykę.

3.2.5. Analiza właściwości fizycznych wytworzonych włókien

Właściwości fizyczne włókien, takie jak: masa powierzchniowa, grubość, gęstość pozorna i przepuszczalność powietrza, zostały oszacowane zgodnie z odpowiednimi normami. Właściwości te określają makrostrukturę materiałów, a także wpływają na wybór końcowego zastosowania produktu i wskazują możliwości dalszych ulepszeń. Rysunek 43 przedstawia wpływ zmiany parametrów technologicznych wytwarzania na grubość włókien z BioPBS. Można z niego wnioskować, że istnieją dwa ważne parametry, które wpływają na grubość włókniny wytwarzanej w procesie pneumatycznym. Pierwszym jest prędkość wytłaczania, która powoduje większą ilość wytłaczanego polimeru, co skutkuje uzyskaniem grubszych materiałów. Maksymalna grubość włókniny uzyskana przy prędkości wytłaczania 20 obr/min wynosiła $\sim 0,47$ mm, podczas gdy przy prędkości 30 obr/min najgrubsza włóknina miała grubość 0,80 mm. Istotna jest również temperatura powietrza, zwiększenie temperatury wydmuchiwanego powietrza z 200 °C do 240 °C pozwala uzyskać grubsze materiały. Co więcej, odległość głowicy od kolektora również okazała się ważnym parametrem, a jej zwiększenie spowodowało proporcjonalny wzrost grubości włókniny. Obserwacja ta jest szczególnie interesująca, biorąc pod uwagę badania Pratumponga i innych [94] dotyczące włókien formowanych metodą pneumatyczną, wytworzonych z PBS, w których stwierdzono, że zwiększenie DCD prowadzi do zmniejszenia grubości uzyskanych włókien. Dowodzi to, że wszystkie parametry procesu formowania mają niezwykle istotny wpływ na końcowe właściwości produktu.



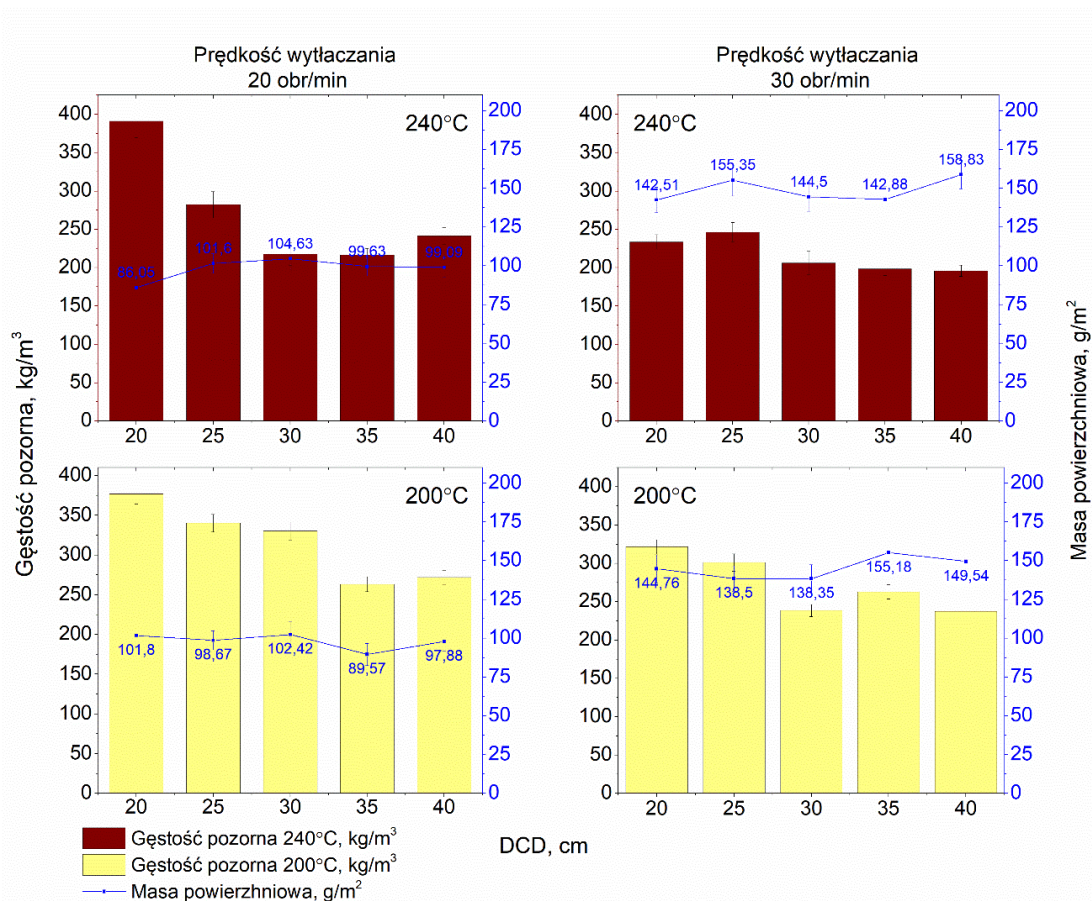
Rysunek 43. Wpływ zmiany warunków procesu formowania na grubość włókna z BioPBS.

Źródło: opracowanie własne.

Kolejnym podstawowym parametrem jest masa powierzchniowa. Zgodnie z wynikami przedstawionymi na Rysunku 44 oraz analizą statystyczną za pomocą testów ANOVA i Tuckey'a, tylko jeden parametr technologiczny miał istotny wpływ na masę powierzchniową i była to prędkość wytlaczania. Włókna otrzymane przy prędkości 20 obr/min charakteryzowały się M_p na poziomie 100 g/m^2 , natomiast otrzymane przy 30 obr/min charakteryzowały się masą powierzchniową na poziomie 150 g/m^2 . Wynik ten nie jest zaskakujący i typowy dla technologii pneumatycznego formowania włókna. Bezpośrednio powiązana z masą powierzchniową jest gęstość pozorna (ρ_A) włókna, która jest wyznaczana na podstawie grubości i masy powierzchniowej zgodnie ze wzorem:

$$\rho_A = \frac{M_p}{d}, \text{ kg/m}^3 \quad (11)$$

Ponieważ grubość włókna była zmienna jako funkcja wszystkich analizowanych parametrów technologicznych, a masa powierzchniowa była stała, gęstość pozorna zmieniała się odwrotnie proporcjonalnie do zmian grubości, czego należało się spodziewać zgodnie ze wzorem (10). Wpływ zmiany parametrów technologicznych procesu formowania pneumatycznego na masę powierzchniową i gęstość pozorną uformowanych włókna z BioPBS przedstawiono na Rysunku 44.

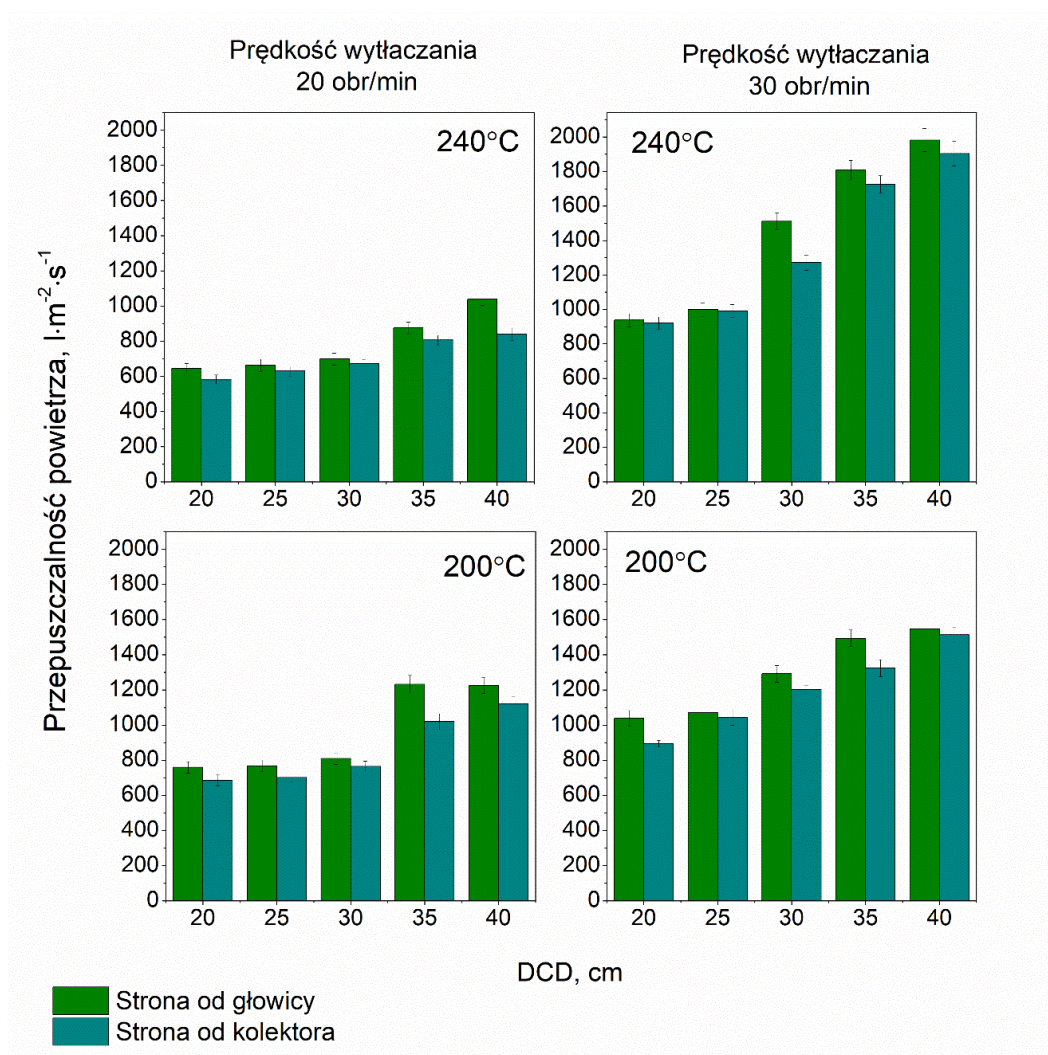


Rysunek 44. Wpływ zmiany parametrów technologicznych procesu formowania na masę powierzchniową i gęstość pozorną uformowanych włókien z BioPBS.

Źródło: opracowanie własne.

Ostatnim z podstawowych parametrów była przepuszczalność powietrza. Na Rysunku 45 przedstawiono wpływ zmiany wybranych parametrów technologicznych na przepuszczalność powietrza przez włókniyny z BioPBS. W analizie uwzględniono dodatkowo różnice w strukturze powierzchni badanego produktu. Jak wyraźnie widać pomiar od strony chropowatej włókniyny (strona od głowicy) charakteryzuje się nieznacznie wyższą przepuszczalnością powietrza. Zauważono, że przepuszczalność powietrza badanych włókien zmienia się w taki sam sposób, wraz ze zmianą wybranych parametrów technologicznych niezależnie od testowanej strony tkaniny. Warto również zwrócić uwagę, że parametr taki jak przepuszczalność powietrza jest ściśle zależny od grubości włókien uzyskanych w procesie formowania włókien, co zostało zauważone w przypadku włókien meltblown z PBS [177], [178] w przytoczonych pracach. Przepuszczalność powietrza zależy od grubości włókna, która jest bezpośrednio zależna od parametrów procesu. Stwarza to zatem możliwość modelowania pożądanych właściwości otrzymanych materiałów. Znaczący wzrost przepuszczalności powietrza można wyraźnie zaobserwować

w przypadku włókien otrzymanych przy wyższej prędkości wytłaczania, gdzie prędkość wytłaczania ma wpływ na bardziej nieuporządkowaną orientację włókien, a tym samym tworzenie większych porów. Widoczna jest również zależność między odległością odbioru włókniny a jej przepuszczalnością powietrza. Im dalej umieszczony jest kolektor, tym włóknina jest grubsza, ale jednocześnie bardziej przepuszczalna.



Rysunek 45. Wpływ zmiany parametrów formowania na przepuszczalność powietrza włókien z BioPBS.

Źródło: opracowanie własne.

3.2.6. Analiza właściwości mechanicznych wytworzonych włókien

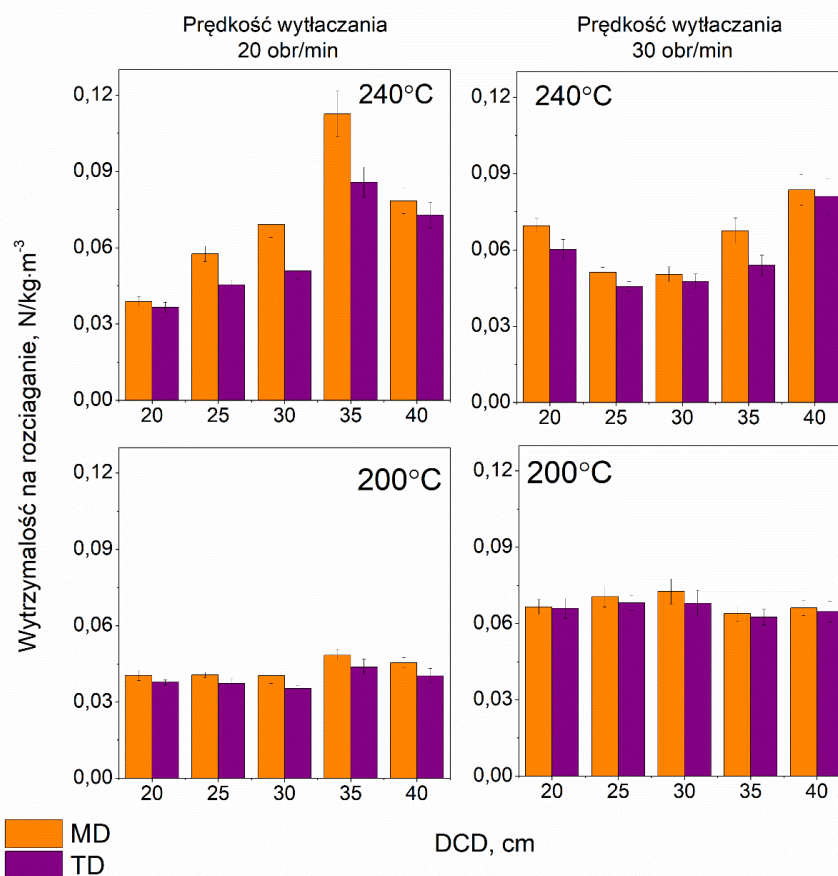
Ostatnią częścią prezentowanej charakterystyki wytworzonych włókien z BioPBS była analiza wpływu parametrów formowania na właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów. Badane materiały tekstylne scharakteryzowano przy użyciu trzech parametrów:

- wytrzymałość na rozciąganie,
- wydłużenie przy zerwaniu,
- wytrzymałością na przebicie kulką.

Wytrzymałość na rozciąganie oraz na przebicie kulką (T) zdefiniowano jako stosunek zmierzonej maksymalnej siły przy zerwaniu lub przebiciu kulką (σ) do gęstości pozornej włókniny według wzoru [180]:

$$T = \frac{\sigma}{\rho_A} , \frac{N}{kg \cdot m^{-3}} \quad (12)$$

Normalizacja za pomocą parametru gęstości pozornej jest szczególnie przydatna w charakteryzowaniu niejednorodnych materiałów ze względu na zmiany grubości i masy powierzchniowej. Na Rysunku 46 przedstawiono wpływ odległości głowicy od kolektora oraz zmian temperatury powietrza na wartości wytrzymałości (w odniesieniu do maksymalnej siły zrywającej) badanych włókien w kierunku maszynowym i poprzecznym.



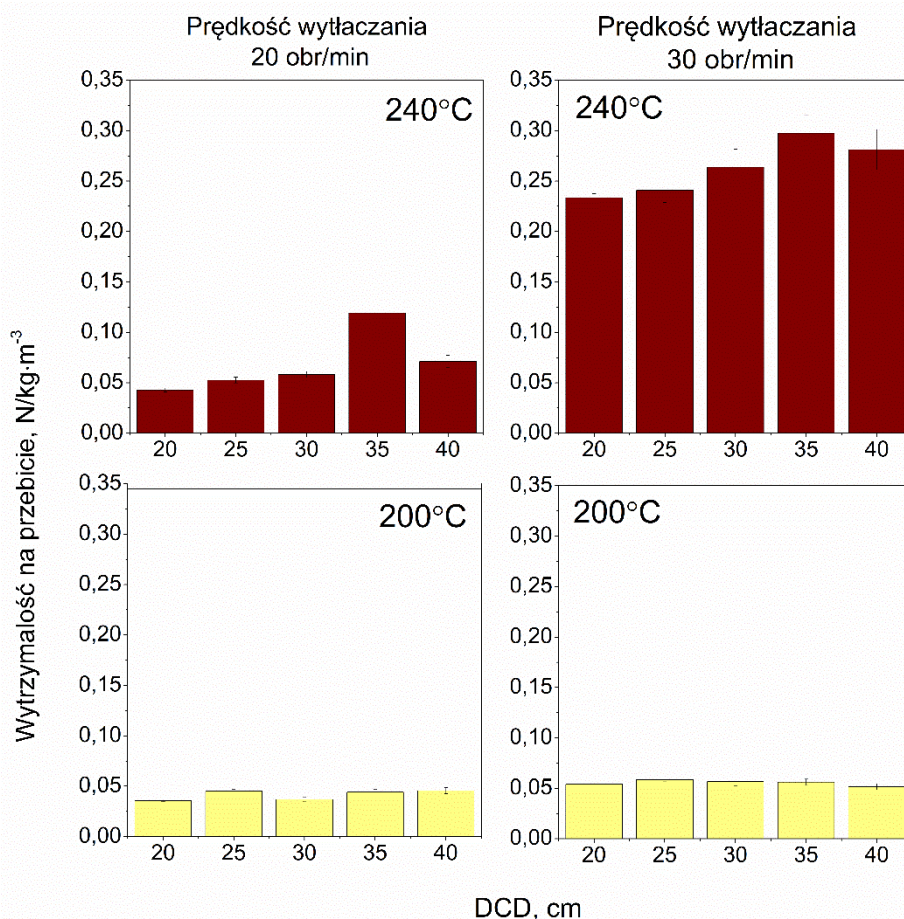
Rysunek 46. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie w funkcji odległości głowicy od kolektora i temperatury powietrza formowania włókna.

Źródło: opracowanie własne.

Z wykresu można odczytać, że wartość wytrzymałości na rozciąganie jako funkcja maksymalnej siły przy zerwaniu do gęstości pozornej zmienia się w zależności od temperatury powietrza ustalonej podczas formowania włókna. W przypadku włókna wytworzonych w temperaturze 240 °C, obliczona wytrzymałość na rozciąganie jest wyższa w porównaniu do włókna wytworzonych w temperaturze 200 °C. Ponadto, jedna włókna odznacza się znacznie wyższą wytrzymałością na rozciąganie w porównaniu do innych. Uzyskano ją przy temperaturze powietrza 240 °C, prędkości wytłaczania 20 obr/min oraz odległości matrycy od kolektora 35 cm - włókna 240/20/35, o wytrzymałości na rozciąganie 0,113 N/(kg/m³) w kierunku maszynowym i 0,090 N/(kg/m³) w kierunku poprzecznym. Warto nadmienić, że dla włókna przygotowanych w temperaturze powietrza 240 °C i prędkości wytłaczania 30 obr/min występuje zależność, zgodnie z którą wytrzymałość włókna początkowo maleje, osiągając minimum dla włókna zebranej z DCD 30 cm - 0,050 N/(kg/m³), a następnie znacząco rośnie, osiągając najwyższą wartość dla włókna zebranej z DCD 40 cm - 0,084 N/(kg/m³) w kierunku maszynowym.

Zależność ta występuje analogicznie w kierunku poprzecznym. Obserwowane zmiany właściwości mechanicznych są wynikiem odmiennej morfologii uzyskanej w procesie formowania, co skutkuje niejednorodną strukturą włókniny. Jednakże, dla włókien otrzymanych w temperaturze powietrza 200 °C, wartości wytrzymałości są podobne dla kierunku maszynowego i poprzecznego niezależnie od DCD. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że wytrzymałość na rozciąganie w zakresie zależności między gęstością pozorną a maksymalną siłą zrywającą przygotowanych włókien z BioPBS jest ściśle zależna od warunków formowania.

Mając na uwadze możliwe przyszłe zastosowania badanych włókien, postanowiono zbadać ich odporność na przebicie mechaniczne. Na Rysunku 47, wytrzymałość przygotowanych włókien zdefiniowano jako stosunek zmierzonej siły rozrywającej do gęstości pozornej włókniny. Wytrzymałość na przebicie mechaniczne w funkcji maksymalnej wytrzymałości na przebicie kulką do gęstości pozornej różni się w zależności od temperatury powietrza utrzymywanej podczas formowania włókniny. Obserwacja ta jest analogiczna do analizy maksymalnej siły zrywającej, gdzie włókniny wytworzone w 240 °C mają wyższą wytrzymałość, w porównaniu do włókien wytworzonych w 200 °C.



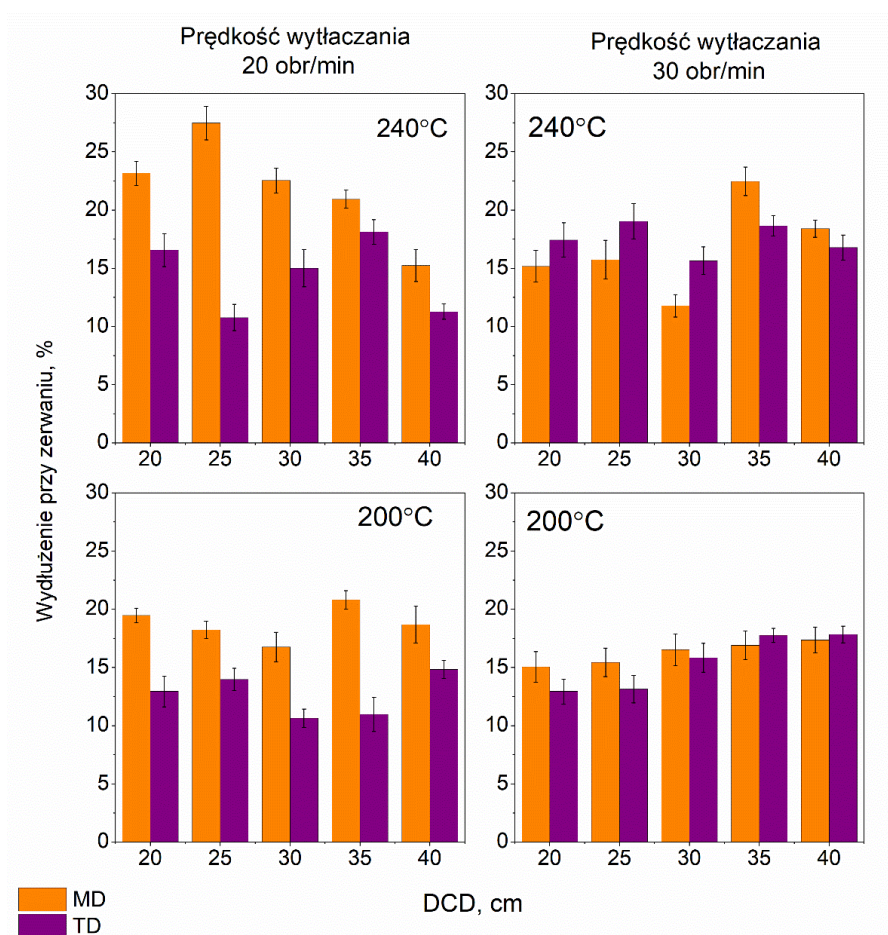
Rysunek 47. Zmiany wytrzymałości na przebicie w funkcji odległości głowicy od kolektora i temperatury powietrza formowania włókien.

Źródło: opracowanie własne.

Należy jednak zauważyć, że istnieje znacząca różnica w trwałości włókien otrzymanych w temperaturze powietrza 240 °C i prędkości wyłaczania 30 obr/min. Zaobserwowana kilkukrotnie wyższa wytrzymałość na przebicie może być efektem lepszej orientacji włókien w wyższej temperaturze powietrza. Wyższy gradient temperatury pomiędzy głowicą a kolektorem sprzyja uzyskaniu materiału o większej wytrzymałości na przebicie, na drodze lepszej orientacji struktury włókien. Zgodnie z pomiarem średnicy włókien, formowanie włókniny z BioPBS w temperaturze powietrza 240 °C pozwala uzyskać włókna nawet sześciokrotnie grubsze niż formowane w temperaturze 200 °C. Na podstawie właściwości mechanicznych należy zatem zauważyć, że cieńsze włókna charakteryzują się silniej zorientowaną strukturą nadcząsteczkową.

Ostatnim badanym parametrem mechanicznym było wydłużenie przy zerwaniu, zmierzone dla wszystkich włókien w kierunku maszynowym i poprzecznym i przedstawione na Rysunku 48. Analizując wydłużenie przy zerwaniu mierzone w MD,

możemy zauważyć znaczącą różnicę dla włókien formowanych w temperaturze powietrza 240 °C i przy prędkości wytlaczania 20 obr/min. Włóknina zebrana przy DCD 25 cm - 240/20/25, jest niemal dwukrotnie bardziej elastyczna (27,5 %) niż włóknina uzyskana przy tych samych parametrach przetwarzania, ale zebrana przy DCD 40 cm - 240/20/40 (15,2 %). Elastyczność włókien wytworzonych w temperaturze powietrza 200 °C, przy prędkości wytlaczania 30 obr/min, rośnie nieznacznie, niemal liniowo wraz z oddalaniem kolektora od głowicy ekstrudera. Warto również zauważyć, że dla włókien formowanych w temperaturze powietrza 200 °C, przy prędkości wytlaczania 30 obr/min i zebranych kolejno z DCD 30 i 35 cm, wydłużenie przy zerwaniu różni się prawie dwukrotnie - 240/30/30 - 11,7 % i 240/30/35 - 22,5 %.



Rysunek 48. Zmiany wydłużenia przy zerwaniu włókien wytwarzanych przy różnych parametrach przetwarzania. Źródło: opracowanie własne.

Badania przeprowadzone w kierunku poprzecznym wykazały, że włóknina o wyższej elastyczności w kierunku maszynowym - 240/20/25, ma najniższą wartość w kierunku poprzecznym - 10,8 %. Wpływ zmiany odległości odbierania jest wyraźnie widoczny we włókninach formowanych w temperaturze powietrza 200 °C i prędkości wytlaczania

30 obr/min, wydłużenie przy zerwaniu rośnie wraz ze wzrostem odległości odbierania. Ogólnie zaobserwowano, że wszystkie przygotowane włókniny mają stosunkowo wysoką elastyczność, w porównaniu z podobnymi badaniami przedstawionymi przez Pratumponga i innych [94]. Zaobserwowane zmiany wydłużenia przy zerwaniu są również wynikiem właściwości fizycznych materiałów włókninowych, takich jak szczególna morfologia i uporządkowanie mikrostruktury powstałe podczas procesu technologicznego.

3.2.7. Podsumowanie

Celem opisaney części pracy było zbadanie wpływu reżimu technologicznego na strukturę i właściwości mechaniczne włóknin formowanych metodą pneumotermiczną, z nowego, biopochodnego poliestru alifatycznego – BioPBS. Przygotowano różne warianty włóknin, a cel badań został zrealizowany poprzez pełną analizę mikrostruktury, powierzchni, właściwości fizycznych i mechanicznych. Przeprowadzone badania pozwoliły na sprawdzenie możliwości formowania włóknin z niemodyfikowanego i niemieszanego BioPBS w technologii pneumotermicznej oraz oszacowanie granicznych wartości wybranych parametrów technologicznych.

Na podstawie analizy metrologicznej przeprowadzonych badań otrzymanych włóknin stwierdzono, że zmiana parametrów procesu produkcyjnego, takich jak temperatura przepływu powietrza, prędkość wytłaczania i odległość kolektora odbiorczego od głowicy formującej, mają znaczący wpływ na właściwości otrzymanych materiałów. Badania SEM z analizą obrazu wyraźnie pokazują, że grubość włókien poszczególnych włóknin otrzymanych w różnych warunkach technologicznych, skutkuje wzrostem grubości włókien średnio o 110 μm .

Parametry warunków formowania wpływają na wytrzymałość na rozciąganie przygotowanych włóknin z BioPBS. Badanie właściwości mechanicznych, takich jak wydłużenie przy zerwaniu i wytrzymałość na przebicie w teście wypychania kulką, wyraźnie sugeruje wpływ struktury nadcząsteczkowej BioPBS, utworzonej podczas formowania włókniny, na jej właściwości. Zaobserwowane zmiany wydłużenia przy zerwaniu są również wynikiem właściwości fizycznych włóknin, takich jak specyficzna morfologia i uporządkowanie mikrostruktury powstałe podczas procesu formowania.

Otrzymane włókniny charakteryzują się odmiennymi właściwościami powierzchniowymi, różniącymi się chropowatością, co pokazują zmiany średniego odchylenia geometrycznej chropowatości powierzchni (SMD) włóknin po stronie głowicy

formującej w porównaniu do strony od kolektora odbiorczego. To zaobserwowane zjawisko jest zależne od parametrów technologicznych i może definiować dalsze możliwe zastosowanie takich materiałów.

Otrzymane włókniny z BioPBS pod względem właściwości fizycznych znacznie różnią się od włóknin wytworzonych z konwencjonalnych polimerów. Może to być interesująca alternatywa dla konwencjonalnych folii, które często mogą być stosowane w rolnictwie do pokrywania sadzonek, ściółkowania, pokrywania tuneli i ochrony roślin, ale także stanowią obiecującą bazę do produkcji innych produktów, np. doniczek, tacek rozsadowych, worków itp.

3.3. Analiza porównania wpływu różnych warunków degradacji porowatych doniczek wykonanych z biopochodnych poliestrów i ich mieszanek na ich strukturę i właściwości.

3.3.1. Wprowadzenie

Celem prowadzonych prac było przedstawienie pogłębionego przeglądu zmian makroskopowych, mikroskopowych oraz nadcząsteczkowych zachodzących podczas biodegradacji włókninowych doniczek z biopochodnych poliestrów. Znane sposoby otrzymywania doniczek, nie odnoszą do otrzymywania doniczek z polimerów biodegradowalnych, które mają strukturę włókninową. W badaniu wykorzystano następujące biopochodne poliestry oraz ich mieszanki:

- poli(bursztynian butylenu),
- poli (kwas mlekowy),
- amorficzny polihydroksyalnianian,
- poli(adypinian butylenu i tereftalan butylenu).

Produkty z tworzyw sztucznych zrewolucjonizowały wydajność rolnictwa i ogrodnictwa na całym świecie. Już od wielu lat rozwijający się przemysł tworzyw sztucznych pomaga poprawić jakość upraw i zwiększyć produkcję żywności i roślin. Jednak z punktu widzenia środowiska, najważniejszym aspektem materiałów polimerowych używanych w rolnictwie i ogrodnictwie powinna być ich zdolność do biodegradacji w odpowiednim czasie. Realną możliwością zastąpienia produktów z konwencjonalnych tworzyw sztucznych, jest użycie biodegradowalnych polimerów. Jednak, aby to się powiodło, należy dokładnie zbadać szeroką gamę biodegradowalnych tworzyw sztucznych, aby upewnić się, że faktycznie ulegają biodegradacji w rozsądnych, określonych ramach czasowych. Obecnie badania nad biodegradacją tworzyw sztucznych prowadzone są w laboratoriach i na polach, gdzie są one inkubowane w glebie lub kompoście, w stałych warunkach (wilgotność, temperatura) [181 - 183].

Bazując na udanym eksperymencie z wytworzeniem włóknin z biopochodnego poli(bursztynianu butylenu), które dzięki swoim właściwościom mogą mieć potencjalne zastosowanie jako materiał do ściółkowania, uznano, że bazując na opracowanej metodzie, możliwe może być wykonanie małych doniczek rozsadowych. Opracowano więc metodę wytwarzania doniczek z wymienionych biopoliestrów i ich mieszanek a następnie

zdecydowano się przetestować wykonane włókninowe doniczki w dwóch środowiskach degradacji:

- hydrolitycznej degradacji w warunkach laboratoryjnych, w medium o różnym pH,
- biodegradacji w glebie, w warunkach polowych, w tym w procesie symulowanej aplikacji w uprawie roślin.

3.3.2. Wytworzenie doniczek z biopochodnych poliestrów metodą pneumatyczną

Opracowany w ramach eksperymentu sposób otrzymywania włókninowych doniczek metodą pneumatyczną, wyróżnia się prostą i szybką metodą wytwarzania, nie wymagającą zmiany powszechnie używanych w przemyśle maszyn na specjalistyczną aparaturę. Jako tworzywo, z którego wytworzono doniczkę zastosowano się poli(kwas mlekowy), biopochodny poli(bursztynianu butylenu) lub jego mieszaninę z polimerem, takim jak poli(hydroksyalkanian) i poli(kopolimer adypinianu butylenu i tereftalanu butylenu). W poniższej Tabeli 12 porównano podstawowe informacje dostarczone przez producentów wybranych do badania biopochodnych poliestrów.

Tabela 12. Porównanie biopochodnych poliestrów wykorzystanych w pracy doktorskiej.

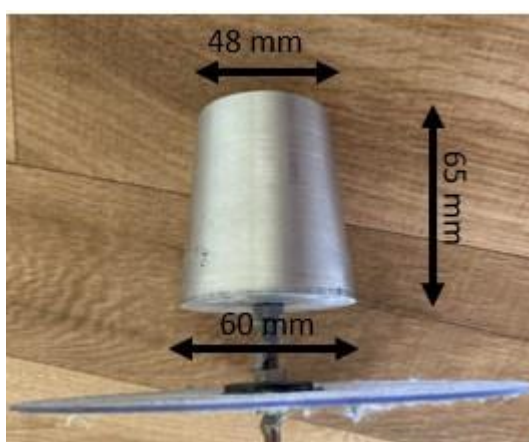
Nazwa handlowa	BioPBS™ FZ71	Inego™ 6201D	PHACT™ A1000P	PBAT
Producent	PTT MCC Biochem	NatureWorks LLC/USA	CJ Biomaterials	BIOTEC
Kompozycja	PBS	PLA	Amorficzny PHA (P3HB i P4HB) (60:40)	PBAT
Gęstość (g/cm ³)	1,26	1,25	1,23	1,27
MFI (190 °C, 2,16), (g/10 min)	22	15-30 (210 °C, 2,16)	<5 (165 °C,5)	-
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	30	-	<2,2	35/44
Wydłużenie przy zerwaniu (%)	170	10-70	<50	<150
Temperatura topnienia (°C)	115	160-170	-	110-120

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych od producentów.

Granulat polimerowy suszono w temperaturze nie przekraczającej 100 °C, w czasie do 7 godzin. Następnie dodano składnik barwiący w postaci:

- dla doniczek z PBS oraz PLA - TERASIL Schwarz B - biodegradowalny granulat na bazie polilaktydu nadający zabarwienie brązowe dla BioPBS oraz czarne dla PLA,
- dla doniczek z mieszanek BioPBS:PHA oraz BioPBS:PBAT - węgiel aktywny – PURE CHEMICAL – czysty węgiel aktywny w proszku, nadający zabarwienie szare.

Tak przygotowany materiał poddano topieniu i uplastycznieniu w kolejnych strefach wylączarki o temperaturach na poszczególnych strefach podanych w Tabeli 13. Polimer lub mieszanka wylączany był z prędkością z zakresu 30 - 50 obr/min, po czym rozdmuchiwany w postaci włókien powietrzem o temperaturze 200 - 260 °C, przepływającym z natężeniem 45 Nm³/h z głowicy wylączarki o temperaturze 190 - 260 °C. Następnie runo włókien odbierano na formę o pożądanym kształcie doniczki (Rysunek 49), obracającą się ze stałą prędkością 2000 obr/min umiejscowioną w odległości 30 cm od głowicy formującej. Doniczki zdejmowano z formy w jednakowych odstępach czasu co 30 sekund, w zależności od wydajności wylączarki i prędkości obrotowej odbieralnika. Zakres zmienności parametrów technologicznych dobrany był dla poszczególnych biopoliestrów oraz mieszanek tak, aby obejmował parametry, w których było możliwe uzyskanie stabilnej doniczki.



Rysunek 49. Fotografia formy doniczki wykorzystanej do wytwarzania doniczek w pracy doktorskiej.

Źródło własne.

Tabela 13. Szczegółowe parametry wytwarzania doniczek.

Kompozycja	Temperatura stref wylączarki (°C)								Temp. powietrza (°C)	Natężenie przepływu (Nm ³ /h)	Prędkość wylączania (obr/min)
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	G			
PBS	180	190	200	200	210	210	220	220	220	45	50
PLA	180	200	210	210	220	220	220	220	230	45	50
PBS:PHA 75:25	160	170	180	180	190	190	200	200	220	45	40
PBS:PHA 50:50	150	160	170	170	180	180	190	190	200	45	40
PBS:PBAT 75:25	180	190	190	200	210	220	240	260	260	45	30
PBS:PBAT 50:50	180	190	190	200	210	220	240	250	260	45	40
PBS:PBAT 25:75	180	190	190	200	210	220	230	240	260	45	40

Źródło: opracowanie własne.

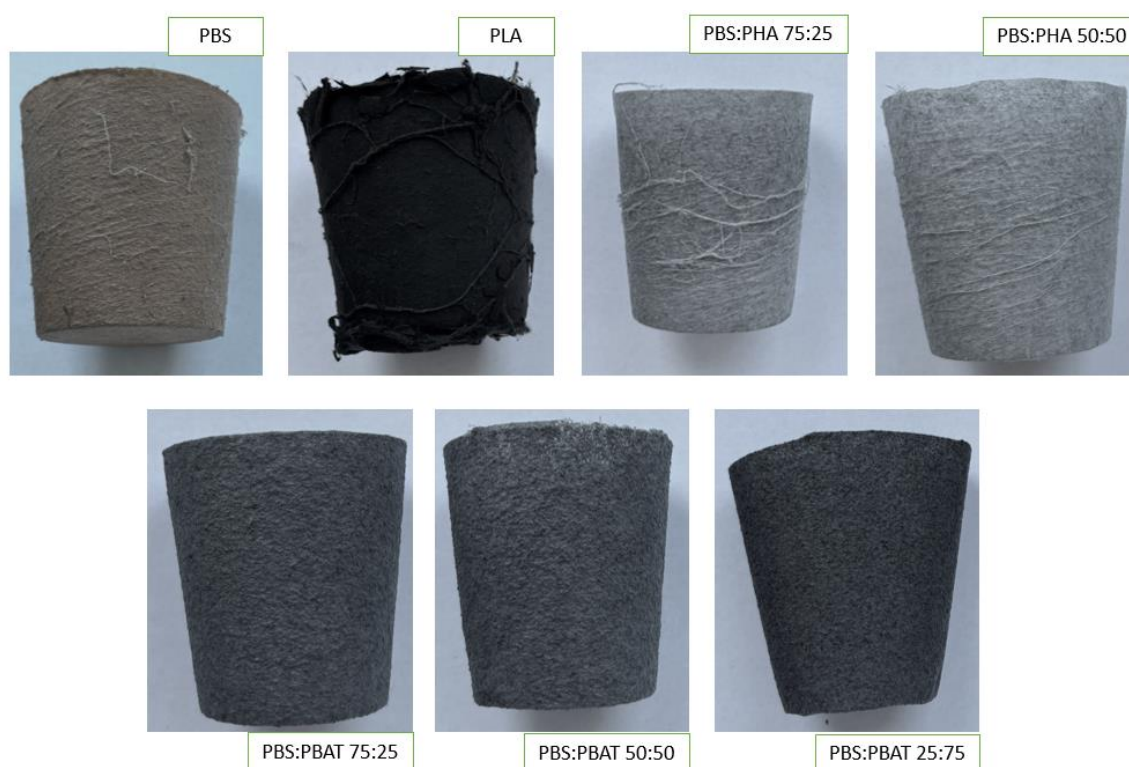
Tabela 14. Właściwości fizyczne doniczek wytworzonych z biopochodnych poliestrów.

Kompozycja	Średnica włókien (μm)	d (mm)	M _p (g/m ²)	Przepuszczalność powietrza (wew/zew) (l/m ² ·s ⁻¹)	Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	Wydłużenie przy zerwaniu (%)
PBS	5,39	0,481	261	274/176	16,76	31,96
PLA	6,47	0,818	142	351/248	8,08	28,57
PBS:PHA 75:25	9,30	0,454	170	753/665	23,41	35,83
PBS:PHA 50:50	5,34	0,461	117	1162/1011	8,36	32,65
PBS:PBAT 75:25	7,27	0,205	270	521/266	16,19	36,26
PBS:PBAT 50:50	32,02	0,489	333	676/592	91,22	27,68
PBS:PBAT 25:75	47,85	0,215	238	449/381	37,45	43,49

Źródło: opracowanie własne

Włókninowe doniczki wytworzone jednoetapową metodą pneumatyczną, charakteryzowały się masą powierzchniową ścianek w zakresie 117 - 333 g/m² oraz grubością w zakresie 0,205 - 0,818 mm w zależności od wybranej kompozycji polimerowej i parametrów technologicznych procesu. Właściwości fizyczne, takie jak przepuszczalność powietrza czy wytrzymałość na przebicie, zależą od parametrów technologicznych i są zróżnicowane, szczegółowo opisano je w Tabeli 14.

Ocena organoleptyczna otrzymanych doniczek wykazała odczucia sensoryczne podobne do włóknin wytworzonych w ramach pierwszej części pracy doktorskiej. Doniczki z zewnątrz miały strukturę chropowatą, charakteryzującą się drobnymi nierównościami, natomiast od strony wewnętrznej były gładkie. Wygląd wytworzonych doniczek przedstawiono na Rysunku 50. Warto zwrócić uwagę na różne odcienie zabarwienia każdej z doniczek. Próbkę z PBS i PLA barwione były biodegradowalnym granulem na bazie polilaktydu, co doprowadziło do wybarwienia odpowiednio na brązowo i czarno. Próbkę z mieszanek poliestrów PBS:PHA oraz PBS:PBAT zabarwione zostały przez dodatek węgla aktywnego w postaci proszku. Doniczki zawierające PHA mają zdecydowanie jaśniejszy odcień szarości niż doniczki zawierające PBAT.



Rysunek 50. Włókninowe doniczki wytworzone technologią pneumatyczną.

Źródło własne














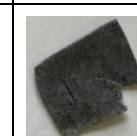

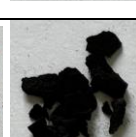





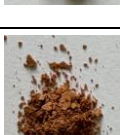

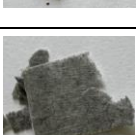
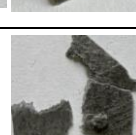

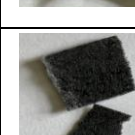

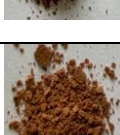
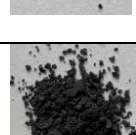
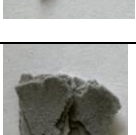




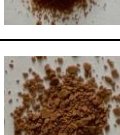

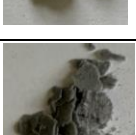

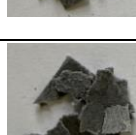


3.3.3. Analiza makroskopowa i mikroskopowa efektów degradacji doniczek

W pierwszej kolejności przeanalizowano zmiany w morfologii włókninowych doniczek po obu rodzajach degradacji. Każda z próbek charakteryzowała się niewielkimi lub dużymi oznakami degradacji. Podczas degradacji objętość próbek zmniejszyła się, co sugeruje znaczną utratę masy. Dla większości próbek widoczne zmiany w strukturze zaobserwować można już po 2 tygodniach degradacji w środowisku hydrolitycznym, niezależnie od pH. Tabela 15. przedstawia poglądowe przedstawienie degradowanych próbek, na różnych etapach degradacji hydrolitycznej w środowisku wodnym o pH 3,5. Degradacja badanego materiału nastąpiła wraz z zauważalną organoleptycznie fragmentacją, oraz pęknięciami struktury. Zwykle jest to oznaka erozji, która odbywa się na molekularnych obszarach o strukturze amorficznej.

Najważniejszą informacją uzyskaną z dokumentacji organoleptycznej i fotograficznej jest brak wyraźnego wpływu pH ośrodka hydrolitycznego na szybkość degradacji próbek. Biorąc pod uwagę ocenę organoleptyczną i fotograficzną próbek doniczek wykonanych z BioPBS oraz mieszanek PBS:PHA, PBS:PBAT poddanych degradacji hydrolitycznej, można zauważyć, że w pierwszym tygodniu hydrolizy próbki były nienaruszone. Niezależnie od wartości pH, po 2 tygodniach zaobserwować można powolną defragmentację próbek z BioPBS oraz PBS:PHA. Po 3 tygodniach próbki doniczkowe straciły swój pierwotny kształt, stały się delikatne i kruche. Pierwsze oznaki fragmentacji doniczek z mieszanki PBS:PBAT zauważono dopiero po 4 tygodniach hydrolizy.

W odniesieniu do oceny organoleptycznej skutków degradacji hydrolitycznej można stwierdzić, że początkowa struktura polimeru (lub mieszanki polimerowej) i parametry przetwarzania, które określają strukturę i krystaliczność wytworzonych włókien, mają znaczący wpływ na szybkość hydrolizy.

Tabela 15. Fotografie fragmentów doniczek na różnych etapach degradacji hydrolytycznej w pH 3,5.












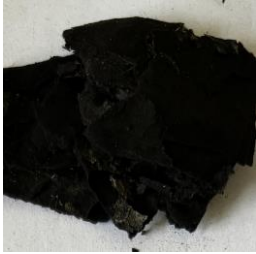
	PBS	PLA	PBS:PHA 75:25	PBS:PHA 50:50	PBS:PBAT 75:25	PBS:PBAT 50:50	PBS:PBAT 25:75
1 tydzień							
2 tygodnie							
3 tygodnie							
4 tygodnie							
8 tygodni							
12 tygodni							

Źródło własne.

Po usunięciu z gleby, doniczki poddano suszeniu, płukaniu wodą destylowaną i dalszemu suszeniu w celu pozbycia się jak największej ilości resztek gleby i innych zanieczyszczeń. Proces czyszczenia prowadzono najdelikatniej, jak to możliwe, aby uniknąć utraty fragmentów próbek, ale jednocześnie dokładnie, aby próbki były oczyszczone. W pierwszej części eksperymentu biodegradacji w glebie w warunkach polowych, zastosowano przy uprawie sałaty i pobierano do badań odpowiednio po 4, 8 i 12 tygodni w dwóch lokalizacjach (Mydlniki oraz Plovdiv) różniących się klimatem. W kontekście oceny organoleptycznej degradacja w obu lokalizacjach dała podobne wyniki. Ogólnie doniczki z PLA od samego porządku były bardziej miękkie niż te z PBS, dlatego już po 4 tygodniach praktycznie nie zachowały swojego pierwotnego kształtu (Tabela 16). Doniczki z PBS miały zauważalne pęknięcia, stały się kruche

i łamliwe, podczas gdy częściowo zachowały swój pierwotny kształt. Zauważalne rozdrobnienie obserwowano po 8 tygodniach degradacji, każda z doniczek rozpadła się na mniejsze lub większe fragmenty. Po 12 tygodniach doniczki były całkowicie sfragmentowane.

Tabela 16. Fotografie doniczek na różnych etapach pierwszej części eksperymentu degradacji glebowej.


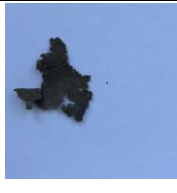



	PBS	PLA	PBS	PLA
	Mydlniki		Plovdiv	
4 tygodnie				
8 tygodni				
12 tygodni				

Źródło własne.

W drugiej części eksperymentu doniczki z BioPBS oraz jego mieszanek z PHA i PBAT zastosowano przy uprawie selera naciowego przez 12 tygodni. Doniczki z PBS w ocenie organoleptycznej wypadły podobnie do degradowanych w pierwszym etapie. Po 12 tygodniach zauważono znaczną fragmentację, kruchość i łamliwość. Doniczki z mieszanek PBS:PBAT wraz ze zwiększaniem się zawartości PBAT charakteryzowały się coraz mniejszym stopniem erozji. Doniczka zawierająca 75 % PBS i 25 % PBAT całkowicie straciła swój pierwotny kształt, doniczka zawierająca po 50 % każdego poliestru pękła po długości ścianki, ale zachowała swoje rozmiary. Doniczka zawierająca 25 % PBS i 75 % PBAT poza pęknięciem spodniej części, nie uległa praktycznie żadnej fragmentacji i zachowała swój pierwotny kształt. Jeśli chodzi o doniczki

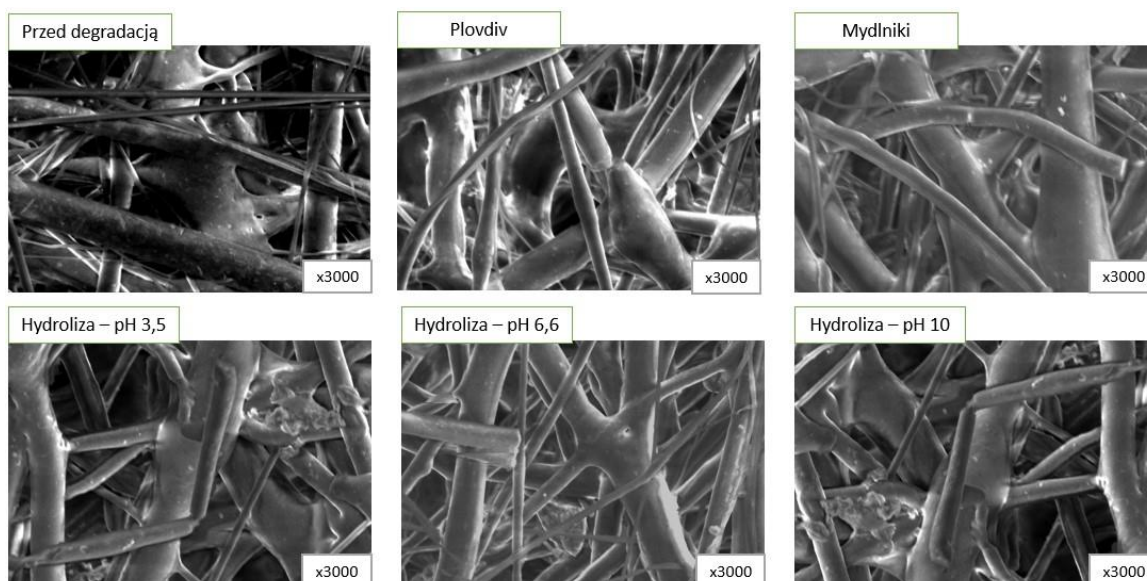
zawierające 75 % PBS oraz 25 % PHA, to uległy one znacznemu rozłożeniu. Z całej doniczki zachował się jedynie fragment ścianki bocznej. Całkowitej degradacji uległa doniczka zawierająca po 50% każdego poliestru (stąd brak zdjęcia w Tabeli 17).

Tabela 17. Fotografie doniczek po degradacji w drugiej części eksperymentu.

	PBS	PBS:PHA 75:25	PBS:PHA 50:50	PBS:PBAT 75:25	PBS:PBAT 50:50	PBS:PBAT 25:75
12 tygodni			-			

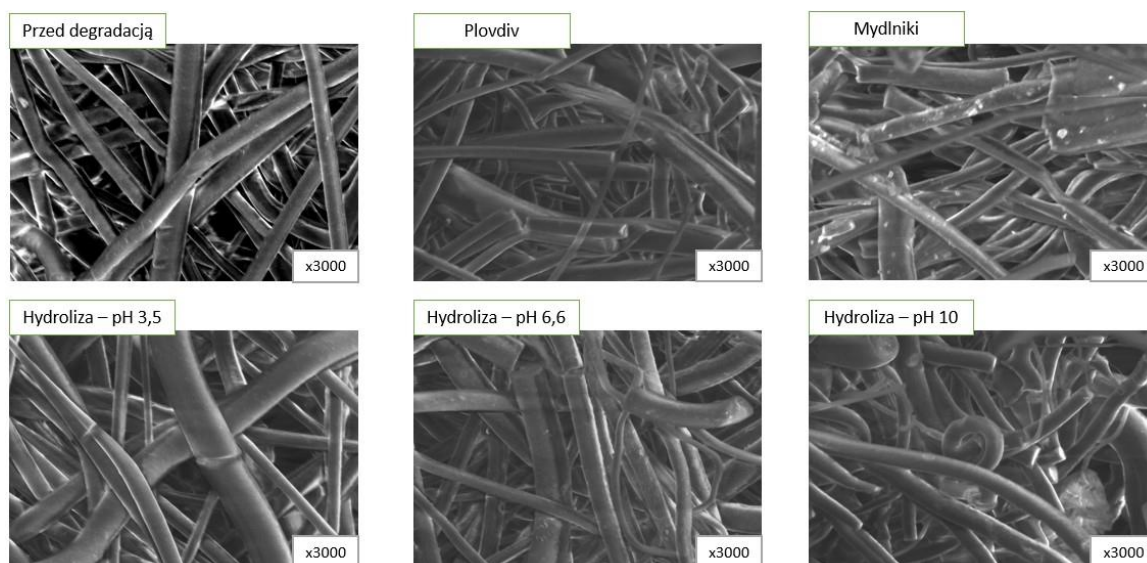
Źródło własne.

Wpływ degradacji na zmiany morfologii włókninowych doniczek oceniano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Zdjęcia wszystkich próbek ujawniły liczne perforacje na powierzchni materiału. Rysunki 51-57 przedstawiają reprezentacyjne obrazy SEM zarejestrowane przy powiększeniu $\times 3000$ dla próbek przed i po 12 tygodniach degradacji odpowiednio hydrolitycznej oraz glebowej. Początkowa struktura doniczek wytworzona w procesie formowania pnneumotermicznego charakteryzowała się dwiema podstawowymi cechami - dwoistością powierzchni (wewnętrzna strona doniczki była gładka, zewnętrzna strona chropowata) i niejednorodnością powierzchni (obecność zgrubienia). Analiza SEM próbek doniczek wyraźnie pokazuje postęp zmian w morfologii, które nastąpiły w wyniku różnych mechanizmów występujących podczas degradacji hydrolitycznej i glebowej. Fragmentacja pokazana na obrazach SEM ma miejsce w amorficznych obszarach wytworzonej struktury, które można zobaczyć w postaci erozji na powierzchni włókien.



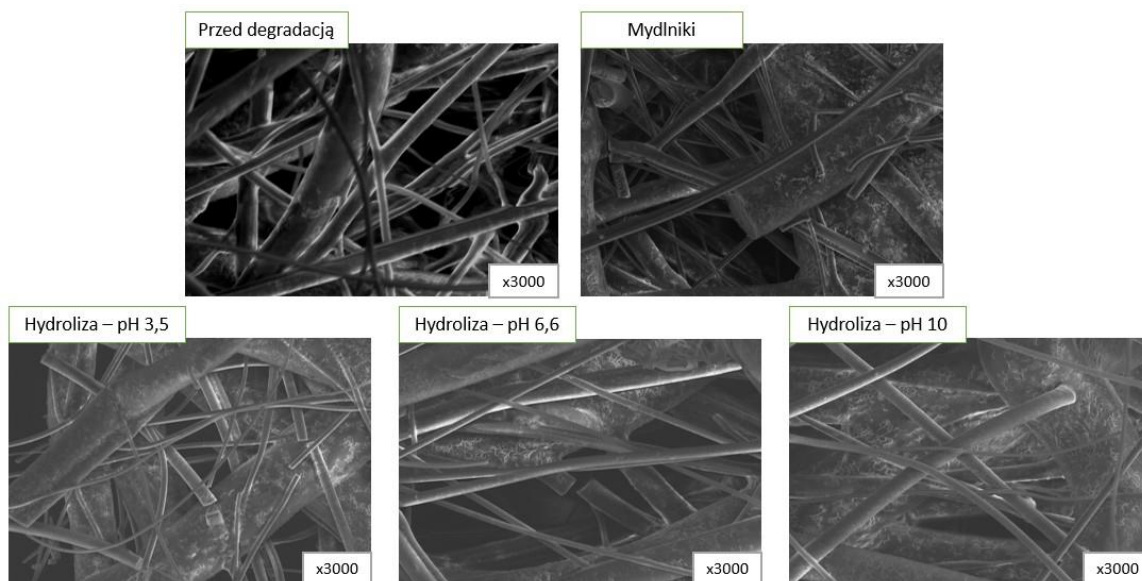
Rysunek 51. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z PBS, przed i po degradacji w różnych warunkach.

Źródło własne.



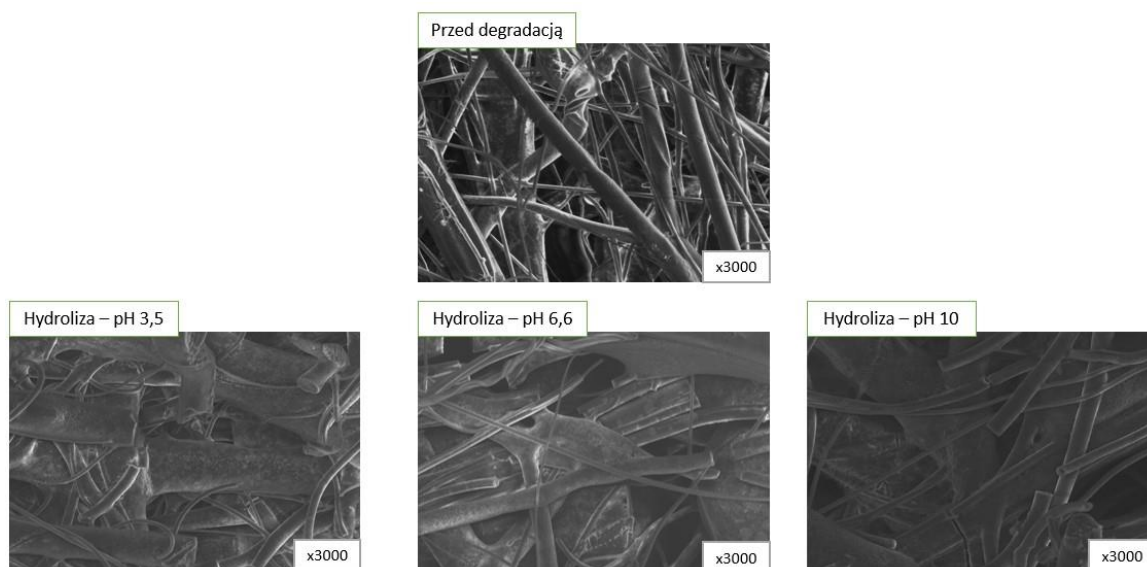
Rysunek 52. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z PLA, przed i po degradacji w różnych warunkach.

Źródło własne.



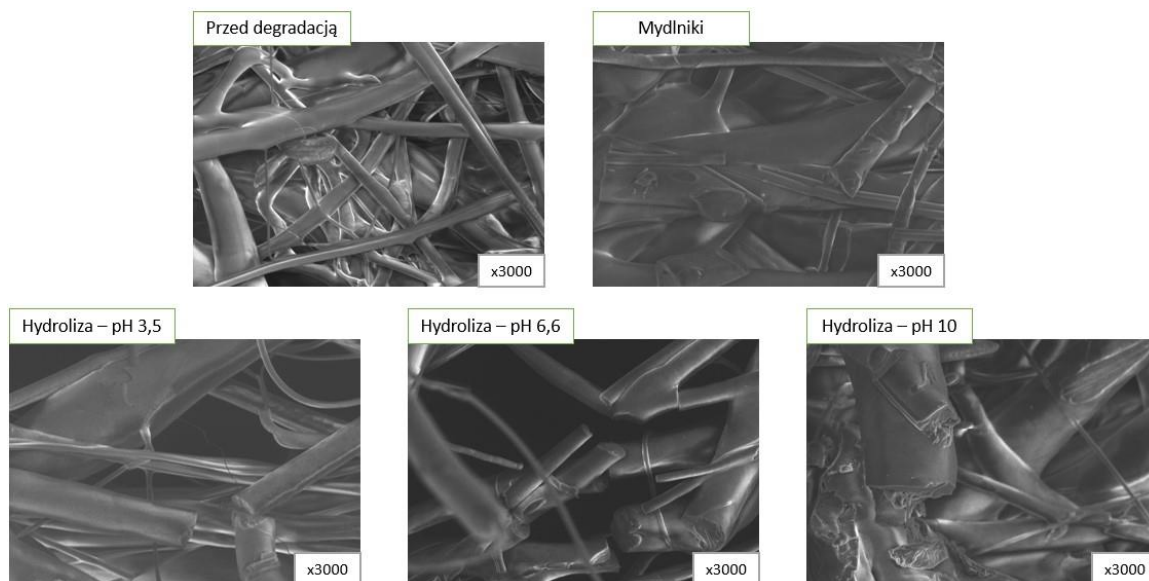
Rysunek 53. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z mieszanki PBS:PHA 75:25, przed i po degradacji w różnych warunkach.

Źródło własne.



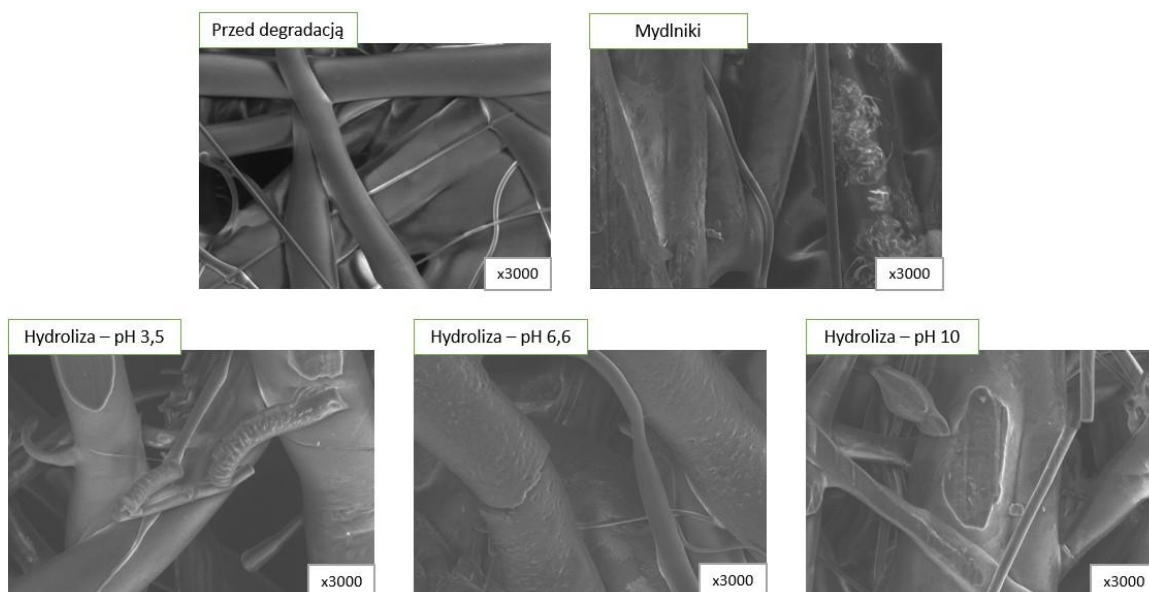
Rysunek 54. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z mieszanki PBS:PHA 50:50, przed i po degradacji w różnych warunkach.

Źródło własne.



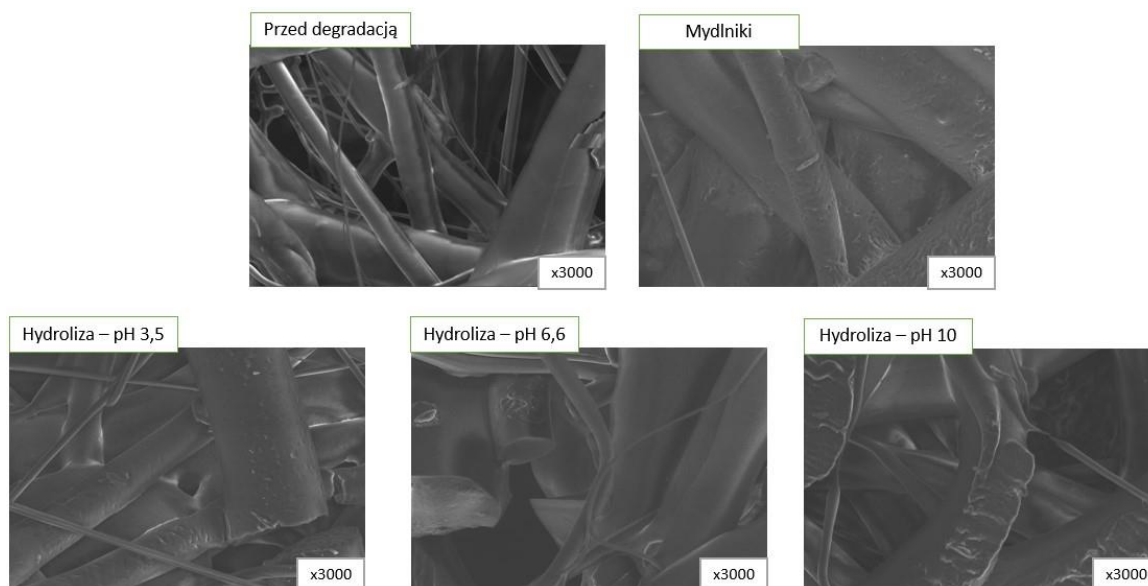
Rysunek 55. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z mieszanki PBS:PBAT 75:25, przed i po degradacji w różnych warunkach.

Źródło własne.



Rysunek 56. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z mieszanki PBS:PBAT 50:50, przed i po degradacji w różnych warunkach.

Źródło własne.



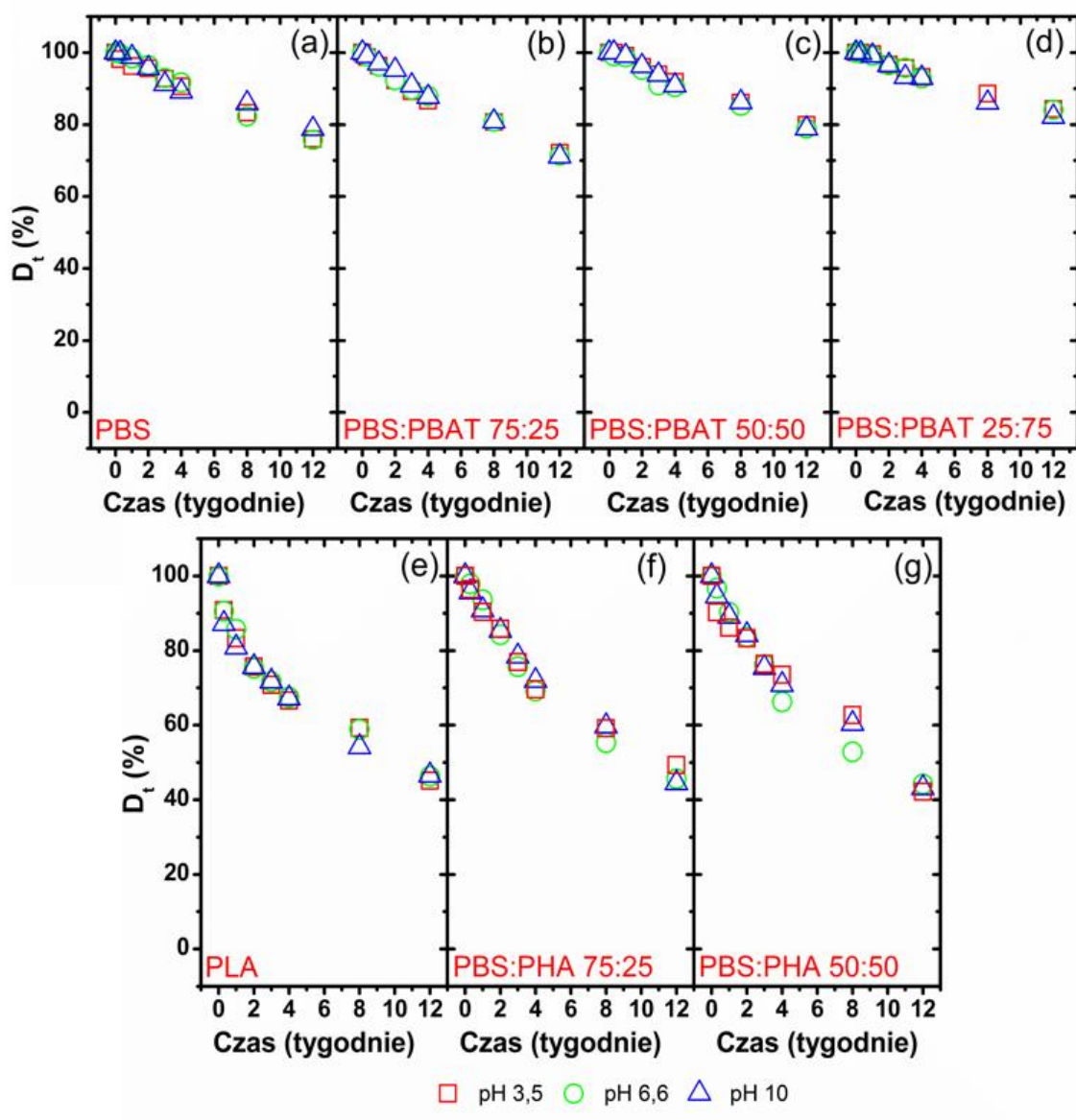
Rysunek 57. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z mieszanki PBS:PBAT 25:75, przed i po degradacji w różnych warunkach.

Źródło własne.

Obrazy SEM doniczek wykonanych z PLA pokazują bardziej wyraźną fragmentację pojedynczych włókien niż w przypadku pozostałych tworzyw. Degradacja PLA była związana z procesem fragmentacji i dezintegracji PLA, który zachodzi początkowo w obszarach nieuporządkowanych struktury wytworzonej włókninowej doniczki. Potwierdza to widoczna obecność pęknięć poprzecznych próbek oraz ich kruchość. Należy również pamiętać, że w doniczkach zawierających BioPBS spodziewać się można erozji powierzchniowej poprzedzającej fragmentację pojedynczych włókien, gdyż jest on polimerem o strukturze semikrystalicznej. Analizując dokładnie zdjęcia po 12 tygodniach degradacji hydrolitycznej jak i biodegradacji w glebie, zauważalne jest, że wraz ze zwiększaniem się zawartości PBS w poszczególnych kompozycjach, uszkodzenia na powierzchni włókien są coraz bardziej widoczne. Uwagę zwraca również fakt, że postęp degradacji doniczek z mieszanek PBS:PBAT po 12 tygodniach jest coraz mniej zauważalny wraz z rosnącym udziałem polimeru PBAT w kompozycji. Analiza SEM potwierdza, że szybkość degradacji próbek zależy ściśle od warunków formowania oraz materiału z którego wykonana jest doniczka, dlatego do określenia dokładnej dynamiki procesu potrzebna jest bardziej szczegółowa analiza struktury nadcząsteczkowej i określenie ubytku masy każdej z próbek.

3.3.4. Oznaczenie kinetyki utraty masy

Dokumentacja fotograficzna oraz obrazy SEM wyraźnie przedstawiają zmiany morfologii w skali makro i mikroskopowej doniczek degradowanych zarówno w warunkach hydrolitycznych oraz glebowych. Kolejnym etapem eksperymentu było ilościowe zbadanie skutków degradacji. W tym celu przeprowadzono analizę ubytku masy w funkcji czasu degradacji przedstawioną jako pozostały procent masy, oraz podjęto próbę wyznaczenia kinetyki degradacji. Na Rysunku 58 przedstawiono procentową utratę masy próbek na różnych etapach degradacji hydrolitycznej wspomaganej termicznie.



Rysunek 58. Wykresy przedstawiające procentową utratę masy próbek na różnych etapach degradacji hydrolitycznej. Źródło: opracowanie własne.

W przypadku wszystkich doniczek zaobserwowano, że masa próbek zaczęła nieznacznie spadać po pierwszym tygodniu, niezależnie od pH środowiska wodnego. Po czwartym tygodniu degradacji hydrolytycznej zaobserwowano znaczny spadek masy próbek degradowanych. Według Qu i innych [184] ogólna szybkość utraty masy podczas hydrolyzy PBS wykazuje tendencję do wygładzania na początku, a następnie przyspieszania. Procent masy pozostały po degradacji w środowisku hydrolytycznym pokazuje, że po 12 tygodniach hydrolyzy przy neutralnym i alkalicznym pH, fragmenty doniczek wykonanych z czystego PBS mają ubytek masy około 25%. Doniczki wykonane z mieszanki PBS i PBAT charakteryzuje podobne tempo utraty masy, jednak zaobserwowano, że wraz ze zwiększaniem się ilości poliestru alifatyczno-aromatycznego, ogólna procentowa pozostałość masy jest coraz wyższa. Wskazuje to na pewne ograniczenia w hydrolyzie włókninowych materiałów wykonanych z PBAT. Doniczki wykonane z mieszanki BioPBS i amorficznego PHA charakteryzuje znacząco większa utrata masy, sięgająca 58%, podobnie w przypadku PLA.

Tabela 18. przedstawia oszacowane parametry kinetyczne opisujące degradację hydrolytyczną doniczek wykonanych w ramach eksperymentu. Z uwagi na ograniczoną ilość pomiarów dla każdej analizowanej doniczki, wyniki charakteryzują się wysokim współczynnikiem korelacji (R) oraz niskim błędem standardowym (SE). Parametry wyznaczono zgodnie z równaniami (7) oraz (8).

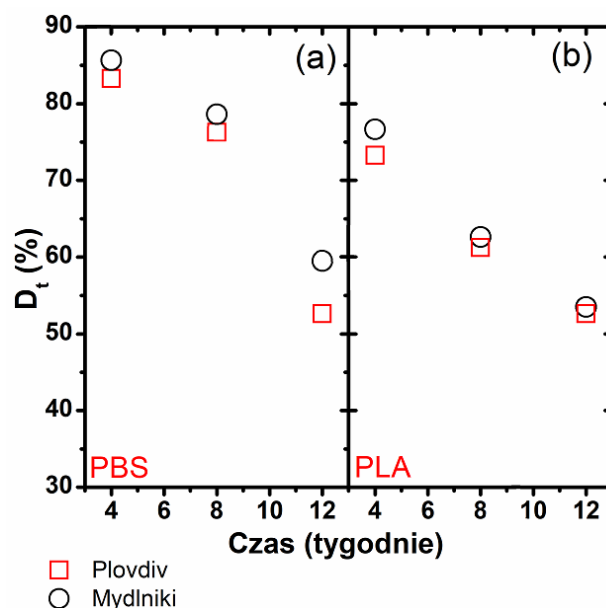
Tabela 18. Parametry opisujące kinetykę degradacji hydrolytycznej badanych doniczek

Próbka	pH medium hydrolytycznego	A±SE	$k_e \pm SE$ (dni ⁻¹)	R	t_{on} (dni)
PBS	6,6	4,59±0,01	0,01±0,001	0,996	3,12
	10	4,59±0,01	0,01±0,001	0,996	3,12
	3,5	4,59±0,01	0,01±0,001	0,996	3,12
PBS:PBAT 75:25	6,6	4,59±0,01	0,01±0,001	0,979	3,12
	10	4,59±0,01	0,01±0,001	0,979	3,12
	3,5	4,59±0,01	0,01±0,001	0,979	3,12
PBS:PBAT 50:50	6,6	4,61±0,01	0,01±0,001	0,987	3,59
	10	4,61±0,01	0,01±0,001	0,987	3,59
	3,5	4,61±0,01	0,01±0,001	0,987	3,59
PBS:PBAT 25:75	6,6	4,61±0,01	0,01±0,001	0,987	3,59
	10	4,61±0,01	0,01±0,001	0,984	3,59
	3,5	4,61±0,01	0,01±0,001	0,984	3,59
PBS:PHA 75:25	6,6	4,57±0,02	0,12±0,03	0,973	1,79
	10	4,57±0,02	0,12±0,02	0,969	1,79
	3,5	4,57±0,02	0,13±0,01	0,969	1,63
PBS:PHA 50:50	6,6	4,56±0,03	0,18±0,04	0,968	1,34
	10	4,56±0,03	0,18±0,02	0,968	1,34
	3,5	4,56±0,03	0,18±0,01	0,968	1,34
PLA	6,6	4,98±0,03	0,08±0,02	0,930	2,12
	10	4,98±0,03	0,08±0,02	0,930	2,12
	3,5	4,98±0,03	0,08±0,03	0,930	2,12

Źródło: opracowanie własne.

Analiza oszacowanych parametrów kinetycznych krzywej erozji doniczek poddanych wspomaganą termicznie degradacji hydrolytycznej wskazuje, że zmiana pH medium hydrolytycznego nie ma wpływu na szybkość erozji pierwszorzędowej. Zgodnie z oczekiwaniami, wartość k_e jest dużo wyższa w przypadku mieszanki BioPBS i amorficznego PHA. W przypadku czasu początkowego istotna okazuje się struktura nadcząsteczkowa polimeru wytworzona podczas formowania doniczek, co potwierdzają przedstawione w dalszej części wyniki analiz WAXS i DSC.

Procentowa pozostałość masy doniczek z BioPBS oraz PLA będących przedmiotem pierwszego etapu eksperymentu degradacji glebowej, który miał miejsce jednocześnie w Plovdiv oraz w Mydlnikach przedstawiona została na Rysunku 59.



Rysunek 59. Przedstawienie procentowego ubytku masy doniczek poddanych biodegradacji w glebie w uprawie sałaty, w Plovdiv oraz w Mydlnikach.

Źródło: opracowanie własne.

Analizując utratę masy doniczek wykonanych z BioPBS zauważono, że po 12 tygodniach doniczki z Plovdiv utraciły prawie 50% masy, natomiast próbki z Mydlniki jedynie 40%. Wyraźny wpływ na degradację miał zatem klimat miejsca prowadzonego badania, a dokładniej średnia temperatura powietrza i gleby. W przypadku doniczek z PLA nie zauważono znaczącej różnicy wpływu miejsca degradacji na utratę masy. Z uwagi na małą ilość punktów pomiarowych zdecydowano się nie wyznaczać kinetyki degradacji.

W drugiej części eksperymentu doniczki z BioPBS oraz mieszanek BioPBS i PHA oraz PBAT ubytek masy określono na podstawie jednego punktu pomiarowego po 12 tygodniach degradacji w glebie. Wyniki przedstawiono w Tabeli 19.

Tabela 19. Przedstawienie procentowego ubytku masy po 12 tygodniach degradacji w glebie w uprawie selera naciowego.

	BioPBS	PBS:PBAT 75:25	PBS:PBAT 50:50	PBS:PBAT 25:75	PBS:PHA 75:25	PBS:PHA 50:50
D _t , %	58,5	65,65	70,5	72,5	22,5	-

Źródło: opracowanie własne.

Zauważono, że utrata masy doniczek z BioPBS oscylowała na podobnym poziomie do zanotowanej w prowadzonym rok wcześniej eksperymencie. Doniczki wytworzone z mieszanek zawierających PBAT zdegradowały w niewielkim stopniu. Zaobserwowano, że zwiększając udział polimeru PBAT w mieszance, zmniejsza się ubytek masy, co może

sugerować, że głównie degradującą frakcją w takich doniczkach jest poli(bursztynian butylenu). Poli(adypinian butylenu i tereftalan butylenu) jest poliestrem alifatyczno-aromatycznym, jego szybkość degradacji jest znacznie wolniejsza niż PBS ze względu na zwiększoną odporność przestrzenną wynikającą z istnienia pierścieni benzenowych. Alifatyczna struktura PBS i wyższa zawartość końcowych grup karboksylowych ułatwiają rozpad poliestru w środowisku glebowym oraz hydrolitycznym. Dodatkowo, podczas zbierania próbek doniczek z pola doświadczalnego zauważono, że doniczki zawierające kolejno 50 % i 75 % PBAT spowodowały zahamowanie wzrostu selera naciowego (Rysunek 60). Powodem może być potencjalna możliwość pozostawiania toksycznych produktów rozkładu w podłożu, które hamują prawidłowy rozwój rośliny. Z drugiej strony, wysoka wytrzymałość oraz niezdolność do zdegradowania w odpowiednim czasie do potrzeb rośliny, może być przyczyną problemów dla korzeni, przez co przebicie się przez ścianki doniczki staje się niemożliwe a roślina bez dostępu do składników mineralnych zawartych w glebie nie ma możliwości rozwoju.



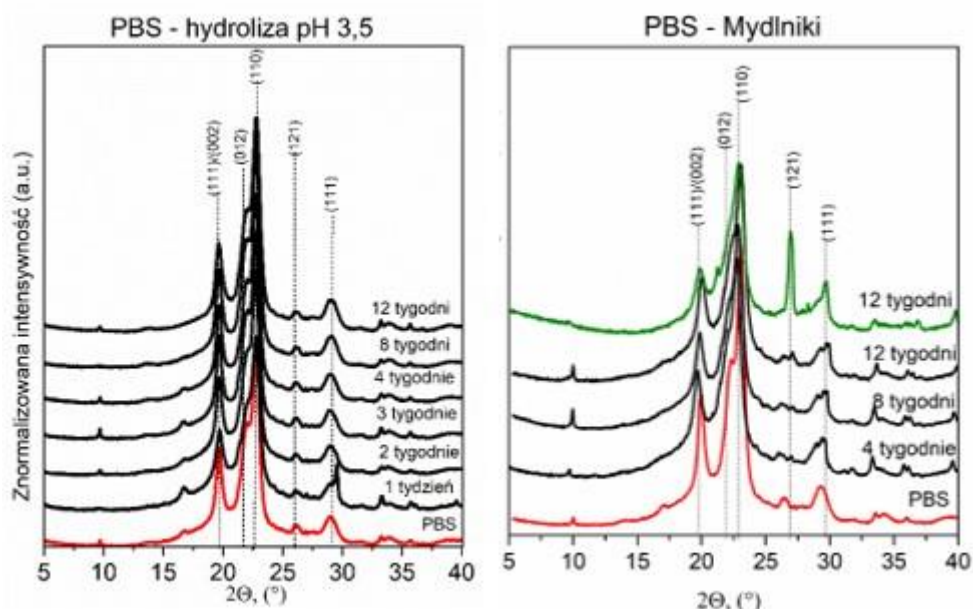
Rysunek 60. Fotografie doniczek po 12 tygodniach biodegradacji w glebie przy rozsadach selera naciowego.

Źródło własne.

W przypadku doniczek z mieszanek PBS i PHA zaobserwowano znaczącą utratę masy w wysokości ponad 80% dla doniczek zawierających 25% PHA oraz 100% w przypadku doniczek wytworzonych z mieszanki 50:50. Wynik taki może wskazywać na potencjalnie dobry materiał do wywarzania doniczek, które ulegają degradacji w glebie w określonym czasie, nie powodując zahamowania wzrostu rośliny oraz nie pozostawiając fragmentów w postaci odpadów wymagających segregacji i recyklingu. Dodatkowo zauważono, że doniczki te nie zahamowały wzrostu selera naciowego, z uwagi na obecność amorficznego poliestru podatnego na szybką degradację, przez co korzenie nie miały problemu z przedostaniem się do gleby z której pobierają składniki odżywcze.

3.3.5. Analiza zmian struktury nadcząsteczkowej

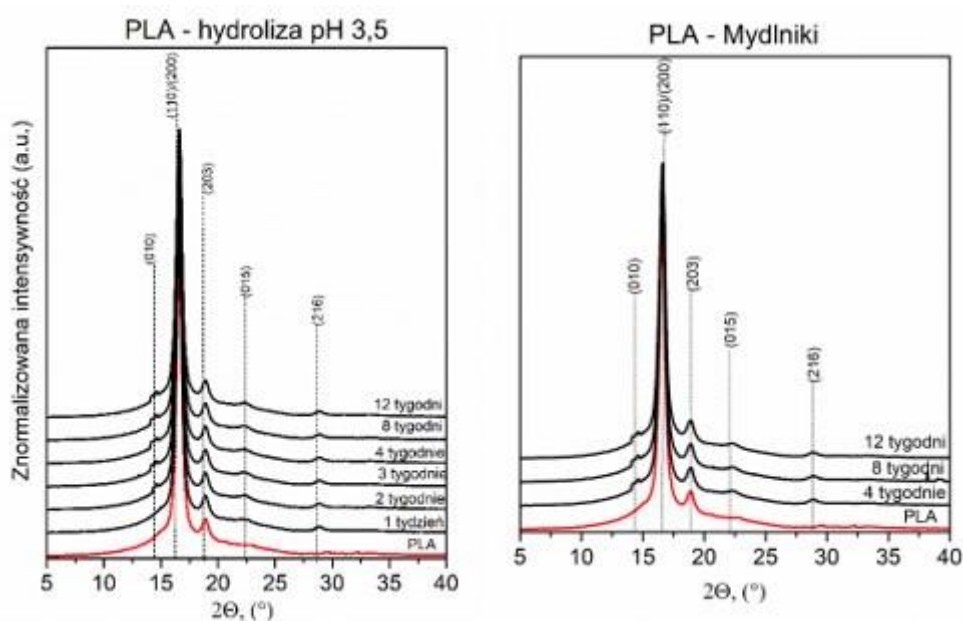
Szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska została wykorzystana do oszacowania zmian w strukturze nadcząsteczkowej, które zachodzą podczas degradacji hydrolytycznej i biodegradacji w glebie. Jest to najbardziej szczegółowe badanie dające wgląd w zmiany uporządkowania struktury molekularnej. Na Rysunkach 61 – 67 przedstawiono dyfraktogramy badanych próbek doniczek na różnych etapach degradacji hydrolytycznej (reprezentacyjne dla pH 3,5) oraz degradacji w glebie.



Rysunek 61. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z BioPBS poddanych degradacji hydrolytycznej w pH 3,5 (po lewej) oraz biodegradacji w glebie (po prawej).

Źródło: opracowanie własne.

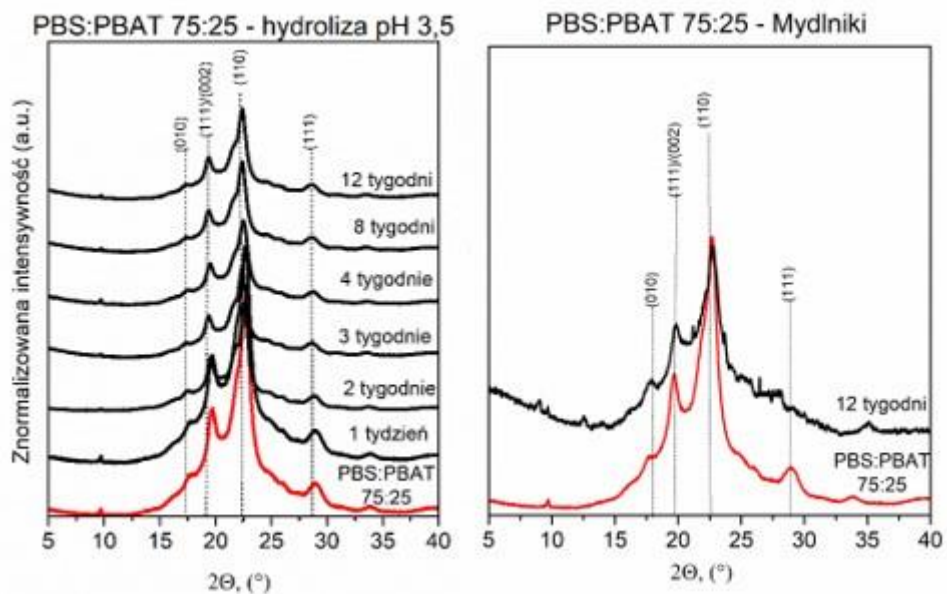
Przed degradacją doniczki wytworzone z BioPBS wykazały charakterystyczne piki dyfrakcyjne PBS dla $2\theta = 19.7^\circ, 22.1^\circ, 22.8^\circ, 26.2^\circ, 29.1^\circ$ odpowiadające płaszczyznom krystalograficznym odpowiednio (111)/(203), (012), (110), (121), (111). Z uwagi na wysoką zawartość PBS oraz amorficzność PHA, te same piki dyfrakcyjne wykryto w doniczce PBS:PHA 75:25. Wraz z postępem degradacji hydrolitycznej zauważyć można zmniejszanie się obszarów amorficznych, co skutkuje lepszą prezentacją struktury krystalicznej na profilach dyfrakcji rentgenowskiej.



Rysunek 62. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w pH 3,5 (po lewej) oraz biodegradacji w glebie (po prawej).

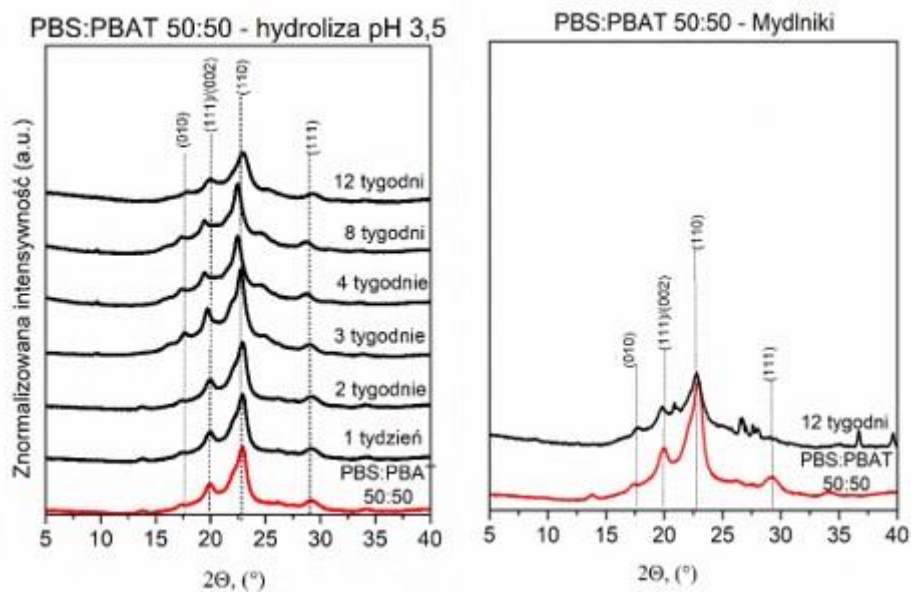
Źródło: opracowanie własne.

Dyfraktogramy rentgenowskie doniczek z semikrystalicznego PLA wykazały charakterystyczne piki dyfrakcyjne $2\theta = 16,7^\circ, 18,8^\circ, 22,2^\circ$ oraz $28,8^\circ$ odpowiadające odpowiednio płaszczyznom krystalograficznym (110)/(200), (203), (015) i (216).



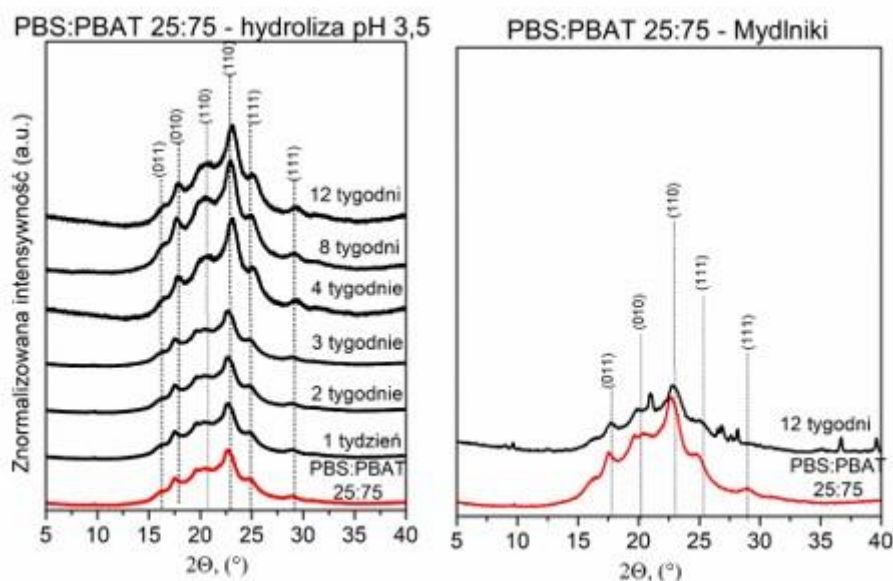
Rysunek 63. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z PBS:PBAT 75:25 poddanych degradacji hydrolytycznej w pH 3,5 (po lewej) oraz biodegradacji w glebie (po prawej).

Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 64. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z PBS:PBAT 50:50 poddanych degradacji hydrolytycznej w pH 3,5 (po lewej) oraz biodegradacji w glebie (po prawej).

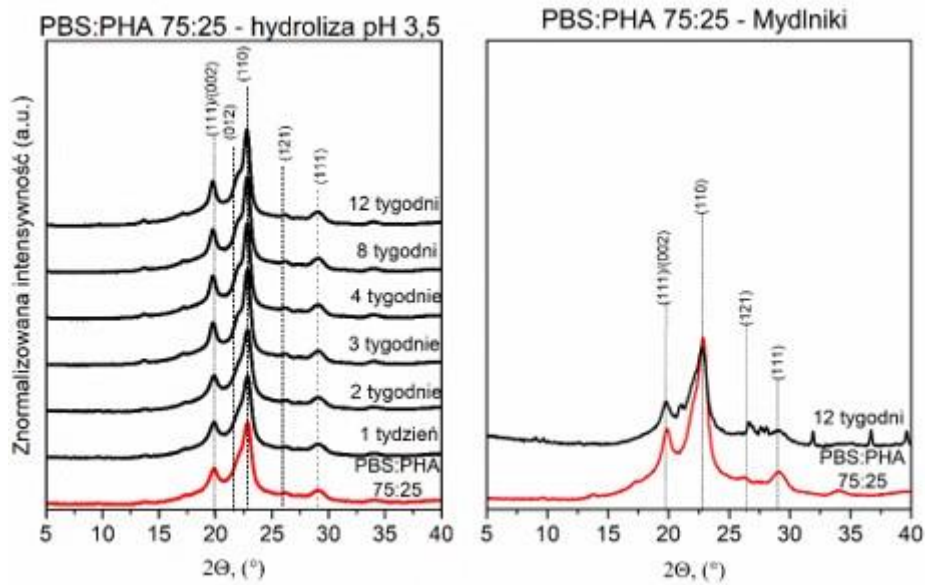
Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 65. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z PBS:PBAT 25:75 poddanych degradacji hydrolytycznej w pH 3,5 (po lewej) oraz biodegradacji w glebie (po prawej).

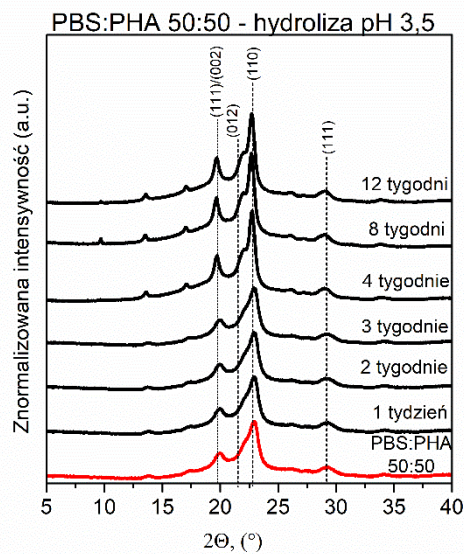
Źródło: opracowanie własne

PBAT jest kopolimerem o niewielkiej krystaliczności ze względu na obecność grupy tereftalanowej z szerokim pikiem krystalicznym zawierającym szereg słabych pików między 15° a 28° [185], które można przypisać jednostkom krystalicznym grup tereftalanu butylenu [186]. PBS jest bardziej uporządkowany i dobrze krystalizuje z roztworu oraz stopu [187], [188]. Obecność szerokiego piku w doniczkach PBS:PBAT należy do matrycy polimerowej PBAT, wskazuje to więc na możliwość, że PBS jest rozproszony w PBAT. Wraz ze zwiększaniem się ilości PBAT w mieszance zaobserwować można więc zanikanie pików charakterystycznych dla poli(bursztynianu butylenu), a pojawiają się piki dyfrakcyjne $2\theta = 16,3^\circ$, $17,7^\circ$, $20,5^\circ$ oraz $25,3^\circ$ odpowiadających odpowiednio płaszczyznom krystalograficznym (011), (010), (010) oraz (111). Można wywnioskować, że większa obecność PBS poprawia ogólną krystaliczność mieszanki. Po biodegradacji intensywność pików zmniejszyła się, wskazując na asymilację związków niskocząsteczkowych głównie w amorficznych obszarach próbki [189].



Rysunek 66. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z PBS:PHA 75:25 poddanych degradacji hydrolytycznej w pH 3,5 (po lewej) oraz biodegradacji w glebie (po prawej).

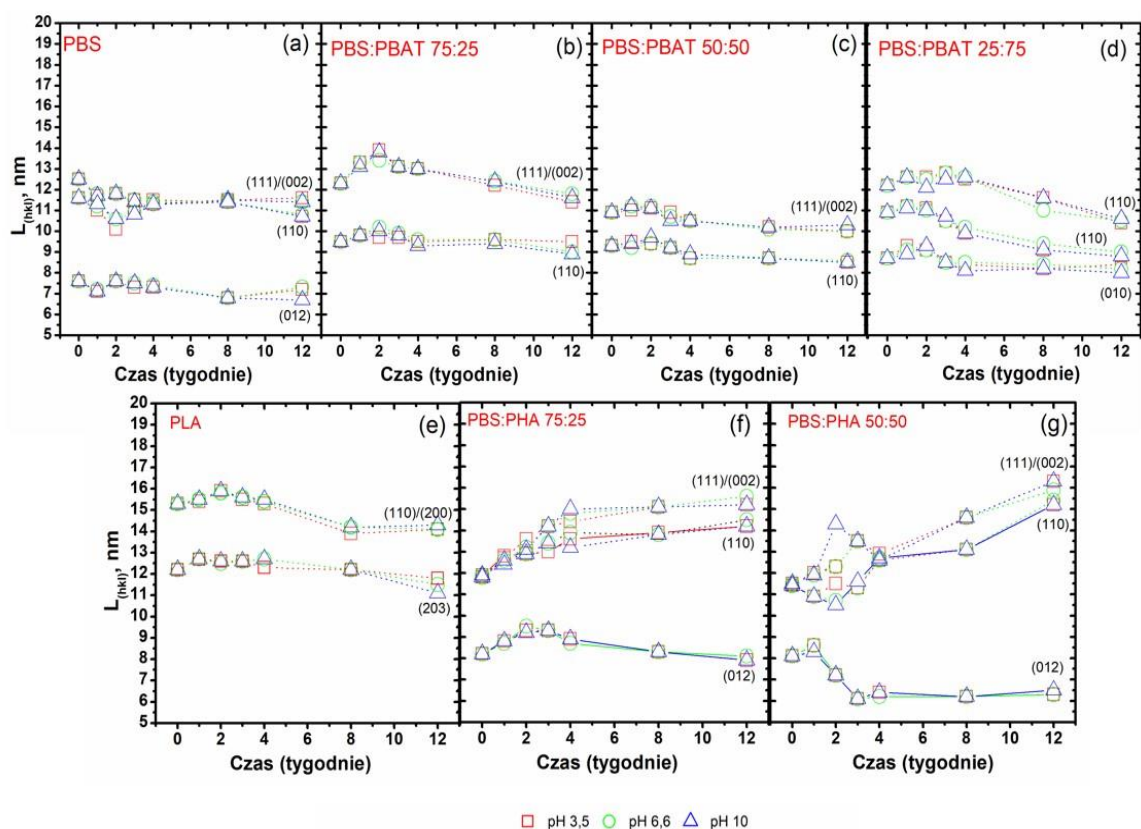
Źródło: opracowanie własne.



Rysunek 67. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z PBS:PHA 50:50 poddanych degradacji hydrolytycznej w pH 3,5 (po lewej).

Źródło: opracowanie własne.

Średnie wielkości obszarów krystalicznych wyznaczono dla najintensywniejszych pików dyfrakcyjnych odpowiadających płaszczyznom które były widoczne w profilach dyfrakcyjnych uzyskanych dla materiałów semikrystalicznych, używając równania Scherrera (9). Na Rysunku 68. przedstawiono poglądowy wykres zmian dla degradacji hydrolytycznej.

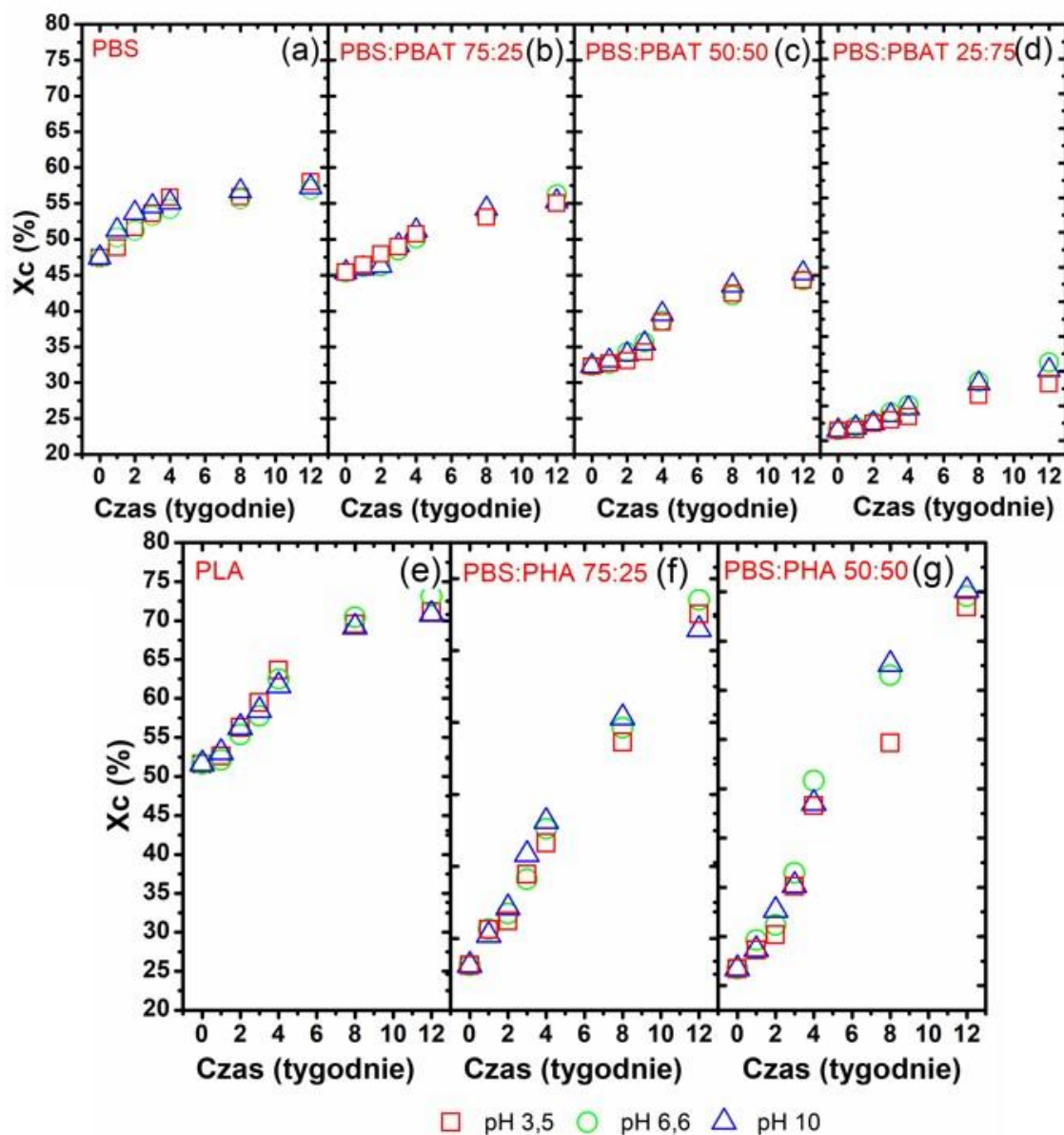


Rysunek 68. Zmiany w rozmiarach obszarów krystalicznych, w zależności od czasu prowadzenia degradacji hydrolytycznej.

Źródło: opracowanie własne

Na Rysunku 68. przedstawiono zmiany wielkości obszarów krystalicznych, mierzonych prostopadle do płaszczyzn sieci krystalograficznych dających najintensywniejsze piki dyfrakcyjne dla danego tworzywa. Proces degradacji w warunkach hydrolytycznych zapewnił krystalizację wszystkich badanych poliestrów i mieszanek, z widocznym tworzeniem wzrostem wielkości obszarów krystalicznych. Tworzenie się krystalitów sugeruje powstawanie trwałych i trudnych do degradacji struktur zwanych mikroplastikami. Jednakże, jak wykazano w przeprowadzonym eksperymencie, średnie rozmiary krystalitów próbek zawierających PBS, PBAT oraz PLA nieznacznie zmniejszyły się w dalszym czasie degradacji, co sugeruje ich erozję w procesie hydrolizy. Na podstawie uzyskanych wyników można zatem przypuszczać, że degradacja hydrolytyczna powoduje erozję krystalitów. Odwrotny wniosek zauważono w przypadku doniczek zawierających PHA, gdzie zaobserwowano znaczący wzrost obszarów krystalicznych prostopadłych do płaszczyzn krystalograficznych charakterystycznych dla PBS - (111)/(002) oraz (110).

W celu oszacowania ilościowego wpływu degradacji na struktury nadcząsteczkowe badanych materiałów przeprowadzono rozdzielanie obszarów amorficznych i krystalicznych w oparciu o równanie (8). Wyznaczony stopień krystaliczności dla próbek poddanych degradacji przedstawiono na Rysunku 69 i 70 oraz w Tabeli 20.

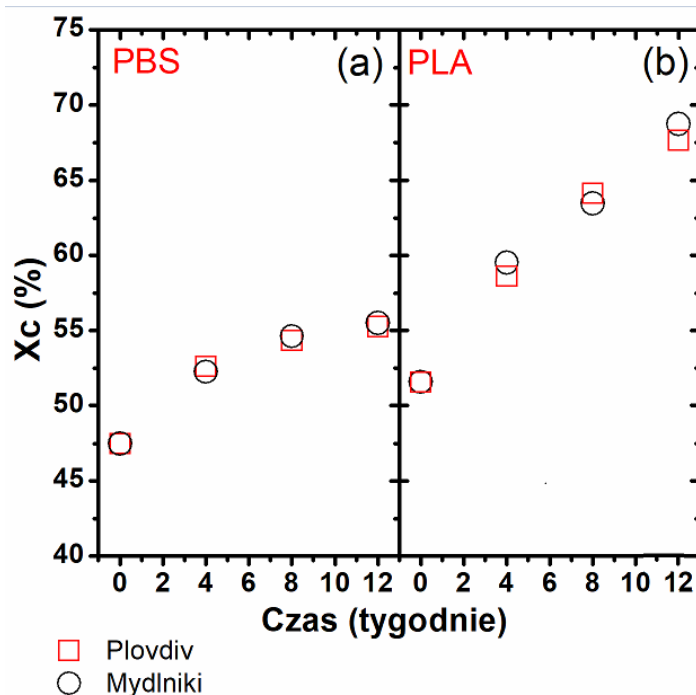


Rysunek 69. Zmiany stopnia krystaliczności badanych próbek poddanych degradacji hydrolytycznej.

Źródło: opracowanie własne.

Wyraźnie największą zmianę stopnia krystaliczności zaobserwowano po 12 tygodniach degradacji hydrolytycznej doniczek wykonanych z mieszanki PBS:PHA. Stopień krystaliczności tych materiałów wzrósł z 32 do 70% dla degradacji hydrolytycznej w pH 10. Wysoka krystaliczność próbek po degradacji wyjaśnia ich podatność do fragmentacji. Struktura nadcząsteczkowa stała się bardziej uporządkowana, z mniejszą zawartością

mezofazy i fazy amorficznej, co spowodowało, że materiały stały się bardziej kruche, co było widoczne również organoleptycznie. Zauważono również, że stopień krystaliczności próbek poddanych degradacji hydrolytycznej wzrastał niemal liniowo. Najmniejszą zmianę stopnia krystaliczności zaobserwowano dla doniczki PBS:PBAT 25:75, gdzie zmiana po 12 wynosiła zaledwie 10%. Przedstawione wyniki korelują z przedstawionymi wyżej zmianami w rozmiarach krystalitów.



Rysunek 70. Wzrost krystaliczności doniczek poddanych degradacji glebowej w pierwszym etapie eksperymentu.
Źródło: opracowanie własne.

W przypadku biodegradacji w glebie, przy uprawie sałaty w Polsce i w Bułgarii, również zauważono niemal liniowy wzrost stopnia krystaliczności, w wysokości podobnej do degradacji hydrolytycznej doniczek z BioPBS oraz PLA. Zauważono jednak, że PLA ulega krystalizacji szybciej i osiąga $X_c = 70\%$ po 12 tygodniach biodegradacji w glebie. Stopień krystaliczności doniczek z BioPBS wzrósł w tym samym czasie jedynie o $\sim 8\%$. Lokalizacja eksperymentu nie miała więc wpływu na zmiany stopnia krystaliczności.

W drugim etapie eksperymentu biodegradacji w glebie, tj. przy uprawie selera naciowego, BioPBS wykazał się podobnie niską zmianą stopnia krystaliczności. Zgodnie z oczekiwaniami w odniesieniu do wyżej wymienionych analiz, spośród doniczek z drugiego eksperymentu najwyższą zmianę zanotowano dla doniczek PBS:PHA 75:25.

Brak danych dotyczących doniczek PBS:PHA 50:50 wynika z braku materiału do analizy (jak wspomniano wcześniej, doniczka uległa całkowitej degradacji).

Tabela 20. Zmiana stopnia krystaliczności po 12 tygodniach degradacji glebowej doniczek w drugim etapie eksperymentu.

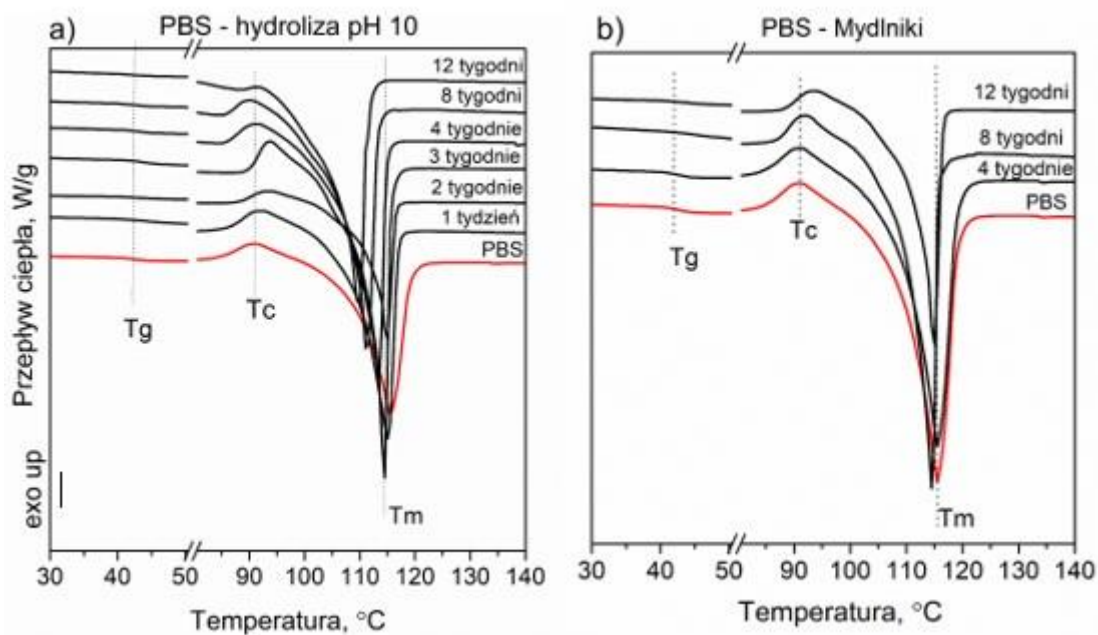
	BioPBS	BS:PBAT 75:25	PBS:PBAT 50:50	PBS:PBAT 25:75	PBS:PHA 75:25	PBS:PHA 50:50
Przed biodegradacją X _c ,%	47,46	45,41	32,23	21,45	43,13	31,71
Po 12 tygodniach X _c ,%	56,62	55,54	45,32	28,62	59,92	-

Źródło: opracowanie własne.

Zmiany opisanych parametrów określających strukturę nadcząsteczkową poliestrów wykorzystanych w badaniu wyraźnie pokazują różnice między badanymi próbkami. Wzrost krystaliczności jest wynikiem hydrolizy i degradacji enzymatycznej, która początkowo zachodzi w amorficznych częściach polimerów, a następnie w krystalicznych. Nie mniej zjawisko krystalizacji termicznej zaobserwowano również w postaci wzrostu obszarów krystalicznych, co zresztą było uprzywilejowane przez makrocząsteczki o mniejszej masie cząsteczkowej po degradacji na drodze hydrolizy czy działaniu enzymów. Pozwala to zrozumieć obserwowane makroskopowe zmiany w badanych próbkach takie jak fragmentacja, kruchość i łamliwość próbek.

3.3.6. Analiza zmian właściwości termicznych – DSC

Kolejna część badań obejmowała ocenę wpływu różnych środowisk degradacji na charakterystykę termiczną wytworzonych włóknin, którą przeprowadzono przy użyciu techniki skaningowej kalorymetrii różnicowej. Na Rysunkach 71 – 77 przedstawiono porównanie termogramów DSC pierwszego ogrzewania próbek przed i po degradacji hydrolytycznej w warunkach laboratoryjnych z biodegradacją w glebie w warunkach naturalnych. Pierwszy wniosek z badań laboratoryjnych to brak istotnego wpływu pH medium na ewolucję zmian właściwości termicznych. Kształt termogramów dla zastosowanych pH medium w którym prowadzono laboratoryjny proces degradacji hydroliczynej nie różnił się znacząco od zaprezentowanych na poniższych Rysunkach dla pH 10.



Rysunek 71. Termogramy DSC dla doniczek z BioPBS poddanych degradacji hydrolitycznej (a) oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych (b).

Źródło: opracowanie własne.

W przypadku termogramów dotyczących doniczek z BioPBS zauważono, że rodzaj degradacji w inny sposób oddziałuje na parametry termiczne polimeru. Biodegradacja w warunkach naturalnych i hydroliza laboratoryjna w podatnych alifatycznych jednostkach poliesterowych prowadzi do wyższego stopnia regularności strukturalnej materiału (Tabela 21).

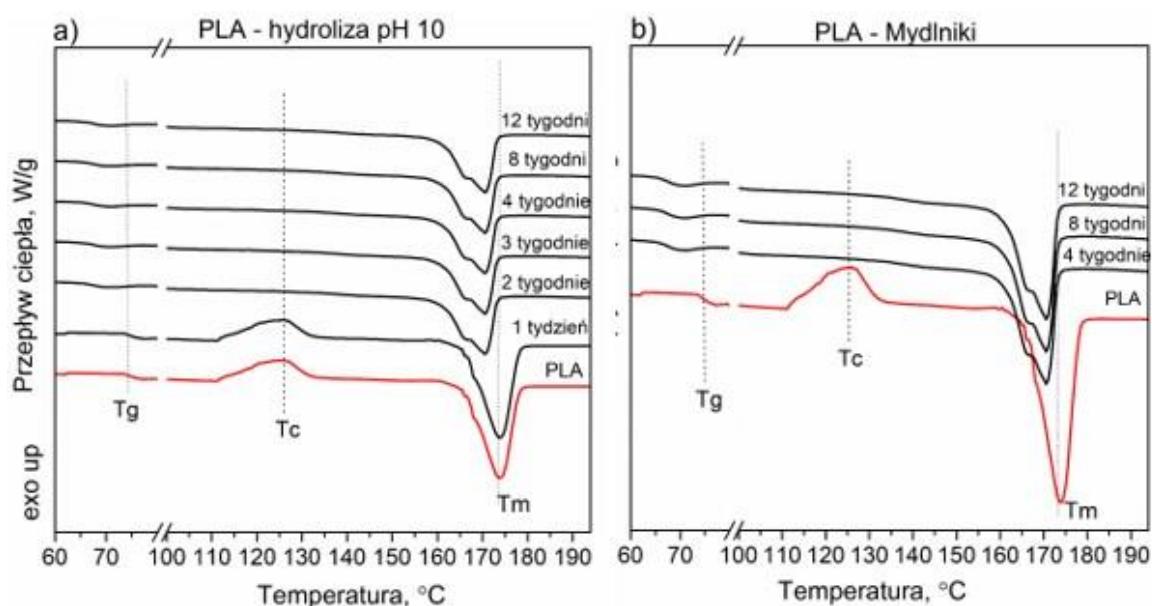
Tabela 21. Zestawienie właściwości termicznych doniczek z PBS poddanych degradacji.

Próbka	Środowisko degradacji	Czas degradacji (tygodnie)	Temperatura zeszklenia T_g , (°C)	Temperatura krystalizacji T_c , (°C)	Temperatura topnienia T_i , (°C)	Stopień krystaliczności X_c , (%)
PBS	-	0	44,73	87,97	114,87	47,46
Degradacja hydrolytyczna						
PBS	pH - 6,6	1	44,15	88,79	114,62	48,85
	pH - 10	1	44,95	87,87	114,53	47,46
	pH - 3,5	1	44,62	88,26	114,98	47,46
PBS	pH - 6,6	2	43,65	90,64	113,25	48,85
	pH - 10	2	43,15	91,25	113,78	50,26
	pH - 3,5	2	43,89	91,36	112,98	51,32
PBS	pH - 6,6	3	42,78	94,26	112,78	53,62
	pH - 10	3	43,02	94,26	112,12	53,26
	pH - 3,5	3	43,05	93,87	112,06	54,62
PBS	pH - 6,6	4	42,89	91,86	111,06	55,87
	pH - 10	4	42,75	91,78	111,26	54,26
	pH - 3,5	4	42,56	92,16	110,87	55,12
PBS	pH - 6,6	8	42,06	91,12	110,06	55,93
	pH - 10	8	41,98	91,02	109,27	55,62
	pH - 3,5	8	41,92	90,87	108,97	56,72
PBS	pH - 6,6	12	41,98	-	109,12	58,03
	pH - 10	12	41,65	-	108,18	56,98
	pH - 3,5	12	41,16	-	108,87	57,26
Biodegradacja w glebie						
PBS	Plovdiv	4	43,12	90,21	113,87	52,62
		8	42,02	92,26	112,65	54,32
		12	41,56	94,92	112,02	55,26
PBS	Mydlniki	4	42,82	90,12	113,05	52,26
		8	41,62	91,95	112,26	54,62
		12	40,98	94,62	112,05	55,51

Źródło: opracowanie własne.

Podczas procesu degradacji hydrolytycznej doszło do znacznego obniżenia temperatury topnienia (T_i) z 114 °C do 108 °C, co może również odzwierciedlać degradowanie amorficznych rejonów polimeru oraz prawdopodobnie jest efektem tworzenia struktury krystalicznej. Przemiana egzotermiczna zimnej krystalizacji, którą typowo można znaleźć przed endotermicznym pikiem topnienia PBS ($T_c = 87$ °C), powoli wzrastała przez pierwsze 3 tygodnie, a następnie stopniowo zanikała, co potwierdza porządkowanie się

struktury nadcząsteczkowej w procesie degradacji. Można też przyjąć poprzez nie znaczny spadek wartości T_g , że w procesie degradacji tworzy się struktura krystaliczna drobnoziarnista. W przypadku termogramów doniczek degradowanych w glebie zmiany właściwości termicznych tworzywa są mniej intensywne co wynika z niższej średniej temperatury środowiska w jakim był realizowany proces. Obserwacja ta potwierdza analizę widm WAXD, gdzie po 8 tygodniach degradacji glebowej zaobserwowano pojawienie się nowych, niskich pików krystalicznych dla kolejnych płaszczyzn krystalograficznych co jest typowe dla struktur o wysokim uporządkowaniu.



Rysunek 72. Termogramy DSC dla doniczek z BioPBS poddanych degradacji hydrolytycznej (a) oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych (b).

Źródło: opracowanie własne.

Kolejnym analizowanym materiałem były doniczki wytworzone z PLA. Tworzywo charakteryzuje się wysoką wartością T_g ($73,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) i strukturą semikrystaliczną co wynika z dodatku barwiącego dodanego do wyrobu. Zaprezentowane na Rysunku 72 oraz w Tabeli 22. zmiany właściwości termicznych, zwłaszcza w po procesie degradacji w glebie potwierdza dane literaturowe zgodnie z którymi, degradacja PLA na drodze enzymatycznej występuje głównie na amorficznych frakcjach o niskiej masie cząsteczkowej, co jest wynikiem uprzedniej hydrolizy [190].

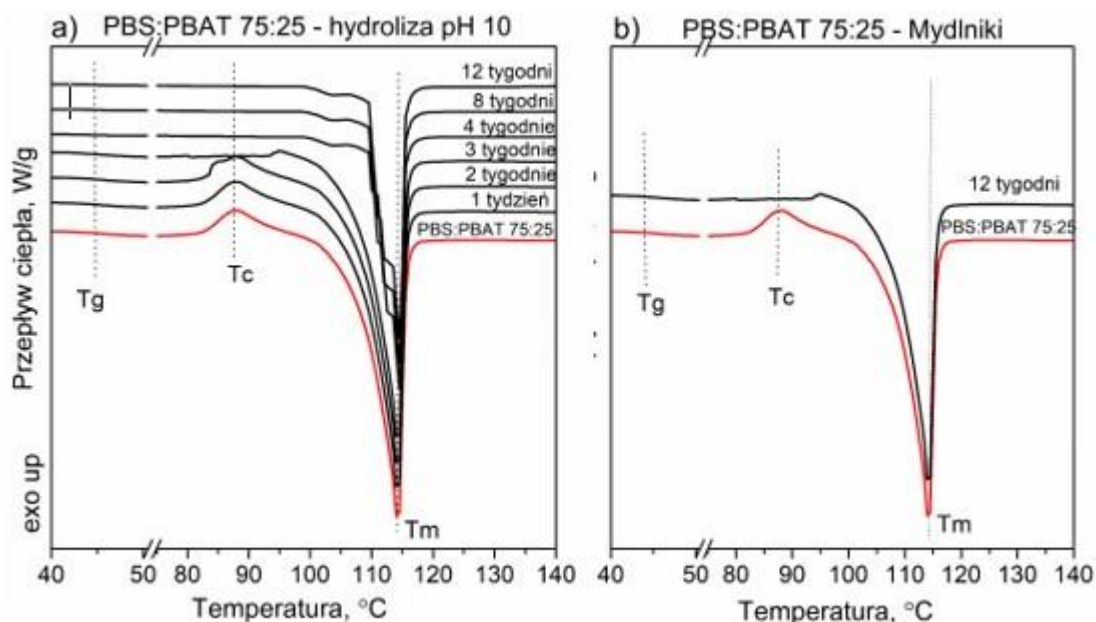
Tabela 22. Zestawienie właściwości termicznych doniczek z PLA poddanych degradacji.

Próbka	Środowisko degradacji	Czas degradacji (tygodnie)	Temperatura zeszklenia T_g , (°C)	Temperatura krystalizacji T_c , (°C)	Temperatura topnienia T_i , (°C)	Stopień krystaliczności X_c , (%)
PLA	-	0	73,61	126,86	176,26	54,58
Degradacja hydrolityczna						
PLA	pH - 6,6	1	72,65	125,45	176,16	52,62
	pH - 10	1	72,42	125,62	176,26	52,12
	pH - 3,5	1	72,54	124,15	176,10	53,05
PLA	pH - 6,6	2	71,32	-	175,49	56,26
	pH - 10	2	71,45	-	175,56	53,38
	pH - 3,5	2	71,06	-	175,68	56,26
PLA	pH - 6,6	3	71,12	-	173,98	59,46
	pH - 10	3	70,98	-	174,06	57,76
	pH - 3,5	3	70,84	-	173,78	58,46
PLA	pH - 6,6	4	70,65	-	172,62	63,65
	pH - 10	4	70,05	-	172,65	62,51
	pH - 3,5	4	70,09	-	172,75	61,65
PLA	pH - 6,6	8	69,06	-	171,12	69,54
	pH - 10	8	69,41	-	171,06	70,42
	pH - 3,5	8	69,75	-	170,98	69,14
PLA	pH - 6,6	12	67,89	-	170,62	71,12
	pH - 10	12	68,03	-	170,68	73,12
	pH - 3,5	12	67,85	-	169,89	70,78
Biodegradacja w glebie						
PLA	Plovdiv	4	70,15	-	173,98	59,52
		8	69,87	-	172,01	63,45
		12	68,95	-	171,65	68,73
PLA	Mydlniki	4	71,02	-	174,09	58,62
		8	70,03	-	172,87	64,12
		12	68,75	-	171,65	67,65

Źródło: Opracowanie własne.

Głównym efektem degradacji na właściwości termiczne polimeru jest powolne zanikanie przejścia szklistego oraz brak obecności zimnej krystalizacji już po pierwszym tygodniu degradacji hydrolitycznej. Jest to zjawisko typowe dla uporządkowanych struktur polimerowych i zarazem potwierdzenie omówionej wcześniej analizy zmian struktury nadcząsteczkowej metodą WAXD. Podczas pierwszego grzania, wyraźnie zauważono pik topnienia PLA z temperatura topnienia ~ 176 °C. Wraz ze wzrostem długości degradacji

odnotowano nie tylko zanik wymienionych przejść fazowych, ale również stopniowe obniżenie temperatury topnienia do 170 °C po 12 tygodniach hydrolizy oraz do ~172 °C po degradacji glebowej.



Rysunek 73. Termogramy DSC dla doniczek z mieszanki PBS:PBAT 75:25 poddanych degradacji hydrolitycznej (a) oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych (b).

Źródło: Opracowanie własne.

Przed degradacją mieszanki PBS:PBAT 75:25 wykazywały szeroki pik topnienia, z uwagi na zbliżoną temperaturę topnienia obu polimerów, odpowiednio 114 °C i 117 °C, ponieważ mieszanka ma charakter fizyczny, nie chemiczny [191]. We wszystkich mieszankach zaobserwowano również pojedynczą temperaturę zeszklenia (T_g), ponieważ wartości T_g obu czystych polimerów również są bardzo zbliżone do siebie. Ta zmiana może być spowodowana reakcją wymiany, która zachodzi podczas procesu mieszania w stanie stopionym, a także jest dowodem na kompatybilność polimerów w mieszankach [192]. Zaobserwowano, że wraz ze zwiększaniem się udziału PBAT w mieszankach, pik krystalizacyjny PBS zanikał (Rysunek 73 - 75). W Tabelach 23-25 przedstawiono zestawienie właściwości termicznych doniczek z PBS:PBAT poddanych degradacji.

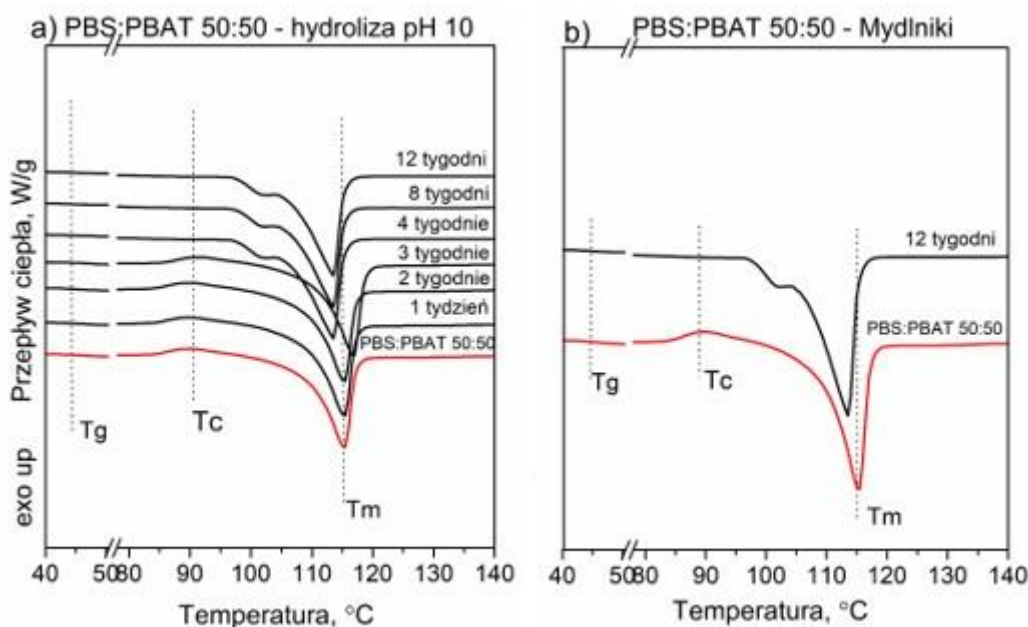
Tabela 23. Zestawienie właściwości termicznych doniczek PBS:PBAT 25:75 poddanych degradacji.

Próbka	Środowisko degradacji	Czas degradacji (tygodnie)	Temperatura zeszklenia T_g , (°C)	Temperatura krystalizacji T_c , (°C)	Temperatura topnienia T_i , (°C)	Stopień krystaliczności X_c , (%)
PBS:PBAT 75:25	-	0	45,83	89,94	115,63	45,4
Degradacja hydrolytyczna						
PBS:PBAT 75:25	pH - 6,6	1	45,83	90,62	115,65	46,12
	pH - 10	1	45,81	90,25	114,98	45,92
	pH - 3,5	1	45,68	90,12	115,16	46,46
PBS:PBAT 75:25	pH - 6,6	2	45,36	92,15	115,89	46,25
	pH - 10	2	45,65	92,65	115,69	46,26
	pH - 3,5	2	45,43	92,34	115,87	47,95
PBS:PBAT 75:25	pH - 6,6	3	45,24	98,15	116,12	48,45
	pH - 10	3	45,12	97,98	116,25	49,15
	pH - 3,5	3	45,16	98,26	116,03	48,95
PBS:PBAT 75:25	pH - 6,6	4	44,98	-	116,58	50,12
	pH - 10	4	44,87	-	116,59	51,23
	pH - 3,5	4	44,92	-	116,15	50,72
PBS:PBAT 75:25	pH - 6,6	8	44,68	-	116,56	53,26
	pH - 10	8	44,63	-	116,36	54,26
	pH - 3,5	8	44,54	-	116,15	53,09
PBS:PBAT 75:25	pH - 6,6	12	44,01	-	117,65	56,26
	pH - 10	12	44,12	-	117,46	55,28
	pH - 3,5	12	43,62	-	117,54	55,06
Biodegradacja w glebie						
PBS:PBAT 75:25	Mydlniki	12	44,65	98,56	116,15	55,55

Źródło: opracowanie własne.

W przypadku doniczek zawierających największą ilość PBS, zaobserwowano pik krystalizacyjny $T_c = 89,94$ °C, podobnie jak w przypadku czystego polimeru. Po 2 tygodniach degradacji hydrolytycznej zaobserwowano wyraźne przesunięcie piku krystalizacji, a w następnych tygodniach jej zanik, a także stopniowe obniżanie się punktu zeszklenia, co sugeruje porządkowanie się struktury pod wpływem wspomaganiej termicznie degradacji hydrolytycznej. Po 4 tygodniu hydrolyzy obserwowano również zawężenie piku endotermicznego topnienia, co w oparciu o analizę widm WAXS może sugerować, powolne zanikanie struktur amorficznych w wyniku termicznie wspomaganiej

hydrolizy. Zwężony pik topnienia charakteryzuje się również nieznacznie wyższą temperaturą, podobną do T_i czystego PBAT, co oznacza, że zwiększenie uporządkowania struktur krystalicznych może mieć miejsce w strukturach PBS. W przypadku biodegradacji w glebie, nie zaobserwowano takiego zjawiska.



Rysunek 74. Termogramy DSC dla doniczek z mieszanki PBS:PBAT 50:50 poddanych degradacji hydrolitycznej (a) oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych (b).

Źródło: Opracowanie własne.

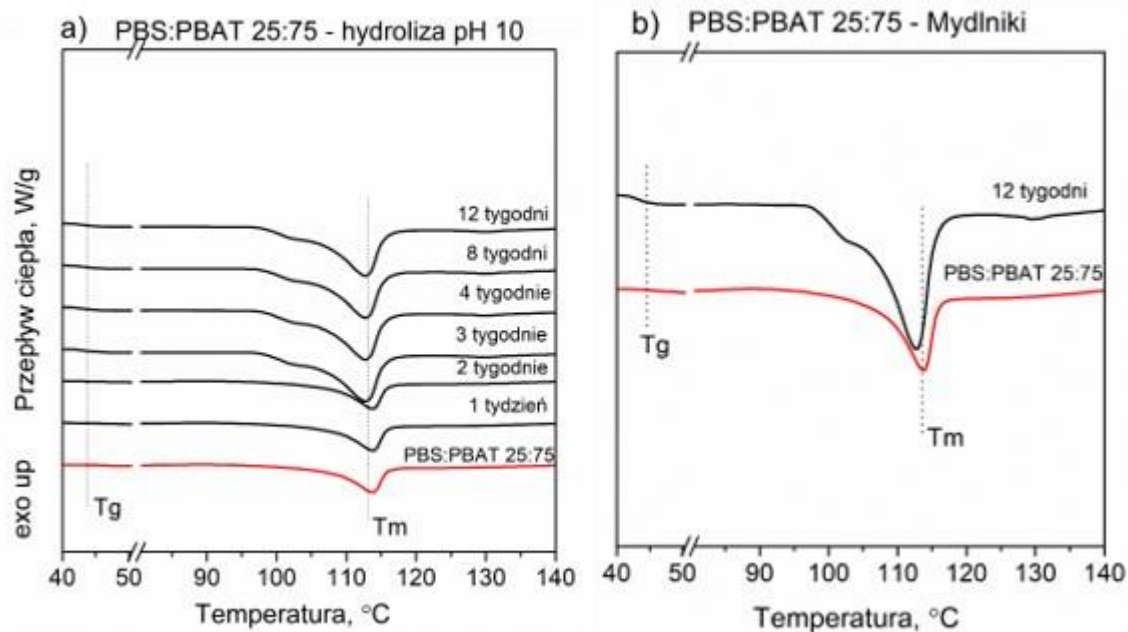
Analizując termogramy DSC dla doniczek z mieszanki PBS:PBAT 50:50 zauważono obecność dużo niższego piku zimnej krystalizacji, w temperaturze 90 °C, który zanikał po 3 tygodniach degradacji hydrolitycznej (Rysunek 74a). Temperatura zeszklenia stopniowo obniżała się, co sugeruje porządkowanie się struktury pod wpływem wspomaganej termicznie degradacji hydrolitycznej. Podobnie jak w przypadku doniczki wytworzonej z mieszanki PBS:PBAT 75:25, po 4 tygodniu hydrolizy wspomaganej termicznie zaobserwowano zawężenie piku endotermicznego topnienia, co w oparciu o analizę widm WAXS może sugerować, powolne zanikanie struktur amorficznych w wyniku termicznie wspomaganej hydrolizy. Jednak przeciwnie do wspomnianej mieszanki, pik topnienia PBS:PBAT 50:50 charakteryzuje się niższą temperaturą topnienia, co prawdopodobnie jest efektem tworzenia się niewielkich struktur krystalicznych. W przypadku analizy termogramu z degradacji w naturalnych warunkach glebowych, po 12 tygodniach T_g nie uległo znaczącej zmianie, natomiast podobnie jak w przypadku degradacji hydrolitycznej, degradowanie struktur amorficznych spowodowało zniknięcie piku krystalizacji. Fakt ten,

znajduje również potwierdzenie w zwiększeniu stopnia krystaliczności badanej próbki, z 35 % do 39 % oraz pojawieniu się nowego pików charakterystycznych dla PBAT w widmie WAXS.

Tabela 24. Zestawienie właściwości termicznych doniczek PBS:PBAT 50:50 poddanych degradacji.

Próbka	Środowisko degradacji	Czas degradacji (tygodnie)	Temperatura zeszklenia T _g , (°C)	Temperatura krystalizacji T _c , (°C)	Temperatura topnienia T _t , (°C)	Stopień krystaliczności X _c , (%)
PBS:PBAT 50:50	-	0	43,52	90,12	116,51	32,29
Degradacja hydrolytyczna						
PBS:PBAT 50:50	pH - 6,6	1	44,63	90,25	116,35	32,62
	pH - 10	1	44,81	90,27	116,25	33,05
	pH - 3,5	1	44,81	90,31	116,14	32,75
PBS:PBAT 50:50	pH - 6,6	2	44,65	91,76	116,01	34,26
	pH - 10	2	44,65	91,45	115,84	33,92
	pH - 3,5	2	44,83	91,85	115,95	33,06
PBS:PBAT 50:50	pH - 6,6	3	44,14	92,01	119,26	35,61
	pH - 10	3	44,19	92,16	119,12	35,45
	pH - 3,5	3	44,26	92,25	118,98	34,26
PBS:PBAT 50:50	pH - 6,6	4	43,88	-	114,03	38,62
	pH - 10	4	43,81	-	113,87	39,54
	pH - 3,5	4	43,62	-	113,95	38,42
PBS:PBAT 50:50	pH - 6,6	8	43,58	-	113,98	42,15
	pH - 10	8	43,62	-	113,68	43,56
	pH - 3,5	8	43,64	-	113,58	42,45
PBS:PBAT 50:50	pH - 6,6	12	43,01	-	112,49	44,26
	pH - 10	12	43,12	-	112,57	45,24
	pH - 3,5	12	42,22	-	112,68	44,29
Biodegradacja w glebie						
PBS:PBAT 50:50	Mydlniki	12	43,98	-	112,58	45,36

Źródło: Opracowanie własne.



Rysunek 75. Termogramy DSC dla doniczek z mieszanki PBS:PBAT 50:50 poddanych degradacji hydrolytycznej (a) oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych (b).

Źródło: Opracowanie własne.

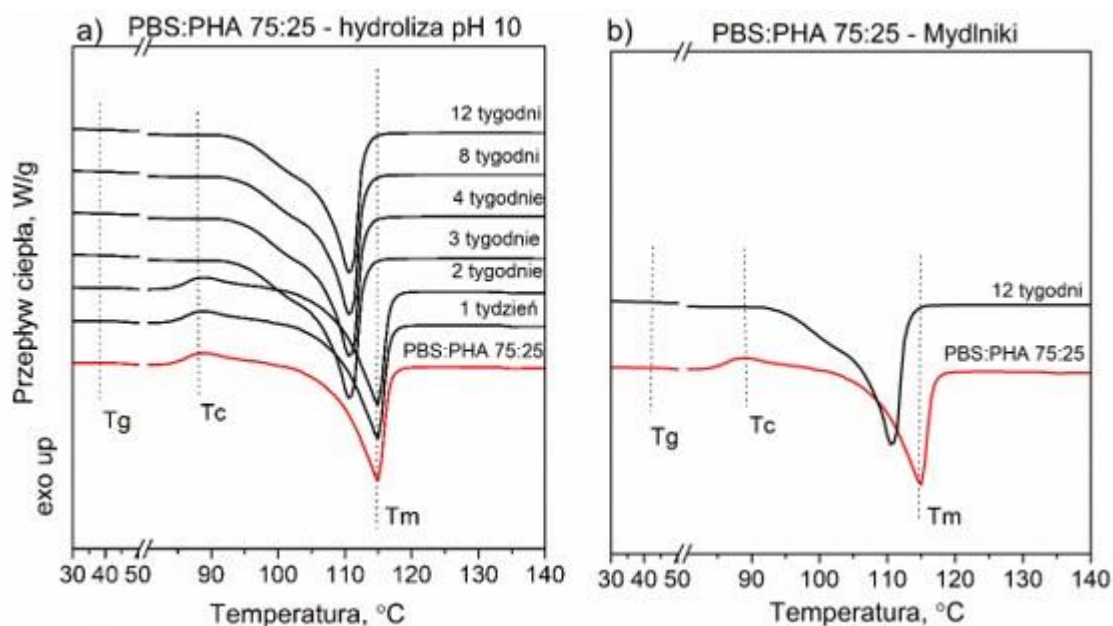
Ostatnia z mieszanek PBS:PBAT 25:75 podczas analizy termicznej DSC nie wykazała charakterystycznego dla PBS pików krystalizacyjnego, który zaobserwować można było w pozostałych próbkach. Wyznaczony stopień krystaliczności próbki przed degradacją był o ponad połowę niższy od mieszanki PBS:PBAT 75:25. Po 12 tygodniach degradacji zaobserwowano niski wzrost krystaliczności (zaledwie $\sim 8\%$), co jest jednocześnie najniższym wynikiem dla wszystkich badanych doniczek. W trakcie wspomaganie termicznie hydrolizy, po 3 tygodniach zaobserwowano pojawienie się wyraźniejszego przejścia szklanego oraz poszerzenie endotermicznego pików topnienia. To samo zjawisko zaobserwowano również po 12 tygodniach biodegradacji w glebie. Podobnie jak w przypadku innych mieszanek PBS:PBAT, potwierdza to analizę widm WAXS związaną z porządkowaniem się struktury krystalicznej PBAT, co wydać poprzez pojawianie się coraz wyraźniejszych pików na dyfraktogramach. Zaobserwowano jednak, że mniejsza zawartość PBS w mieszance, wyraźnie zmniejsza skłonność do krystalizacji próbek.

Tabela 25. Zestawienie właściwości termicznych doniczek PBS:PBAT 25:75 poddanych degradacji

Próbka	Środowisko degradacji	Czas degradacji (tygodnie)	Temperatura zeszklenia T_g , (°C)	Temperatura krystalizacji T_c , (°C)	Temperatura topnienia T_i , (°C)	Stopień krystaliczności X_c , (%)
PBS:PBAT 25:75	-	0	43,56	-	114,16	21,45
Degradacja hydrolityczna						
PBS:PBAT 25:75	pH - 6,6	1	43,58	-	114,26	22,02
	pH - 10	1	43,86	-	114,18	21,85
	pH - 3,5	1	43,72	-	114,12	21,56
PBS:PBAT 25:75	pH - 6,6	2	43,82	-	114,03	22,65
	pH - 10	2	43,52	-	114,08	22,45
	pH - 3,5	2	43,46	-	114,11	22,45
PBS:PBAT 25:75	pH - 6,6	3	43,01	-	113,98	24,03
	pH - 10	3	43,12	-	113,87	23,61
	pH - 3,5	3	43,22	-	113,78	22,98
PBS:PBAT 25:75	pH - 6,6	4	42,82	-	112,95	25,14
	pH - 10	4	42,74	-	112,87	24,62
	pH - 3,5	4	42,98	-	112,98	23,45
PBS:PBAT 25:75	pH - 6,6	8	42,65	-	112,65	28,45
	pH - 10	8	42,58	-	112,45	28,19
	pH - 3,5	8	42,46	-	112,68	26,51
PBS:PBAT 25:75	pH - 6,6	12	42,12	-	111,95	30,12
	pH - 10	12	42,17	-	112,03	29,15
	pH - 3,5	12	42,06	-	112,01	30,26
Biodegradacja w glebie						
PBS:PBAT 25:75	Mydlniki	12	42,03	-	112,62	28,62

Źródło: Opracowanie własne

Zmiany zaobserwowane dla doniczek z mieszanek PBS i PHA kształtowały się podobnie jak w przypadku doniczek z PBS. Wykorzystany w pracy PHA był polimerem amorficznym, przez co na początkowych dyfraktogramach nie obserwujemy dodatkowego endotermicznego pik topnienia (tylko pik pochodzący z PBS). Zanotowano również jedno przejście szkliste, ponieważ T_g obu polimerów ma podobną wartość. Rysunek 76 przedstawia dyfraktogramy DSC dla doniczek PBS:PHA 75:25.



Rysunek 76. Termogramy DSC dla doniczek z mieszanki PBS:PHA 75:25 poddanych degradacji hydrolitycznej (a) oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych (b).

Źródło: opracowanie własne.

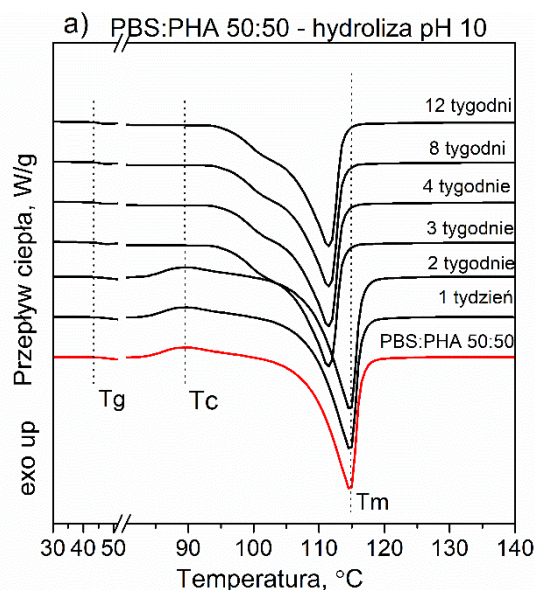
Po 2 tygodniach degradacji hydrolitycznej, dostrzeżono pojawienie się poszerzonego piku topnienia, z obniżoną temperaturą topnienia (110 °C), który wskazuje tworzenie się struktur krystalicznych w miarę postępu degradacji. Jak ustalono metodą WAXD, próbki zawierające PHA krystalizowały szybko w trakcie termicznie wspomagannej degradacji hydrolitycznej, co zostało również zauważone podczas analizy wyników DSC. Zanikanie piku krystalizacji PBS uznano za wskaźnik rosnącej ilości mniejszych struktur krystalicznych obecnych w badanej próbce w wyniku postępującej degradacji obszarów amorficznych. Odzwierciedla to wyniki analizy nadcząsteczkowej w której przedstawiono silną krystalizację tej mieszanki polimerowej. W Tabeli 26 przedstawiono zestawienie zmian właściwości termicznych doniczek z mieszanki PBS:PHA 75:25 zachodzących podczas wspomagannej termicznie degradacji hydrolitycznej oraz po 12 tygodniach degradacji glebowej.

Tabela 26. Zestawienie właściwości termicznych doniczek PBS:PHA 75:25 poddanych degradacji.

Próbka	Środowisko degradacji	Czas degradacji (tygodnie)	Temperatura zeszklenia T _g , (°C)	Temperatura krystalizacji T _c , (°C)	Temperatura topnienia T _i , (°C)	Stopień krystaliczności X _c , (%)
PBS:PHA 75:25	-	0	43,82	89,12	114,56	43,13
Degradacja hydrolytyczna						
PBS:PHA 75:25	pH - 6,6	1	43,98	90,12	114,12	45,62
	pH - 10	1	43,87	90,19	114,09	45,21
	pH - 3,5	1	43,82	89,87	114,02	45,62
PBS:PHA 75:25	pH - 6,6	2	43,65	90,98	113,85	46,72
	pH - 10	2	43,62	91,06	113,75	47,12
	pH - 3,5	2	43,82	90,87	113,98	46,19
PBS:PHA 75:25	pH - 6,6	3	43,12	-	111,89	49,12
	pH - 10	3	43,09	-	112,03	50,82
	pH - 3,5	3	43,06	-	111,87	49,45
PBS:PHA 75:25	pH - 6,6	4	42,98	-	110,26	52,62
	pH - 10	4	42,87	-	110,85	53,12
	pH - 3,5	4	42,86	-	110,67	51,62
PBS:PHA 75:25	pH - 6,6	8	42,46	-	109,89	59,62
	pH - 10	8	42,39	-	109,87	60,32
	pH - 3,5	8	42,34	-	110,02	58,62
PBS:PHA 75:25	pH - 6,6	12	41,58	-	109,52	68,51
	pH - 10	12	41,65	-	109,16	66,45
	pH - 3,5	12	41,42	-	109,65	67,52
Biodegradacja w glebie						
PBS:PHA 75:25	Mydlniki	12	42,15	-	110,56	59,92

Źródło: Opracowanie własne

Jak wspomniano we wcześniejszej części pracy, doniczki wykonane z mieszanki PBS:PHA 50:50 uległy całkowitej degradacji w warunkach glebowych, dlatego zaprezentowano termogram DSC oraz tabela z zestawieniem właściwości termicznych przedstawiona jest tylko dla próbek doniczek poddanych degradacji hydrolytycznej (Rysunek 71).



Rysunek 77. Termogramy DSC dla doniczki z mieszanki PBS:PHA 50:50 poddanych degradacji hydrolitycznej.

Źródło: opracowanie własne.

Podobnie jak w przypadku doniczki z mieszanki PBS:PHA 75:25, po 2 tygodniach degradacji hydrolitycznej, na dyfraktogramach dostrzeżono pojawienie się poszerzonego pik topnienia, ze znacznie obniżoną temperaturą topnienia (108 °C). Zauważono jednak, że był on znacznie szerszy. Opierając się na analizie WAXS, tworzenie się struktur krystalicznych przebiegało szybko w trakcie termicznie wspomaganą degradacji hydrolitycznej, co zostało również zauważone podczas analizy wyników DSC. Egzotermiczny pik krystalizacji pochodzący z PBS był bardzo niski, T_c wynosiło 88,71 °C, a po 2 tygodniach całkowicie zniknął, co w porównaniu z rosnącym stopniem krystaliczności, można uznać za wskaźnik rosnącej ilości struktur krystalicznych o niewielkich rozmiarach, które obecne są w badanej próbce w wyniku postępującej degradacji obszarów amorficznych. Degradacja hydrolityczna nie wpłynęła jednak znacząco na zmianę T_g badanej mieszanki.

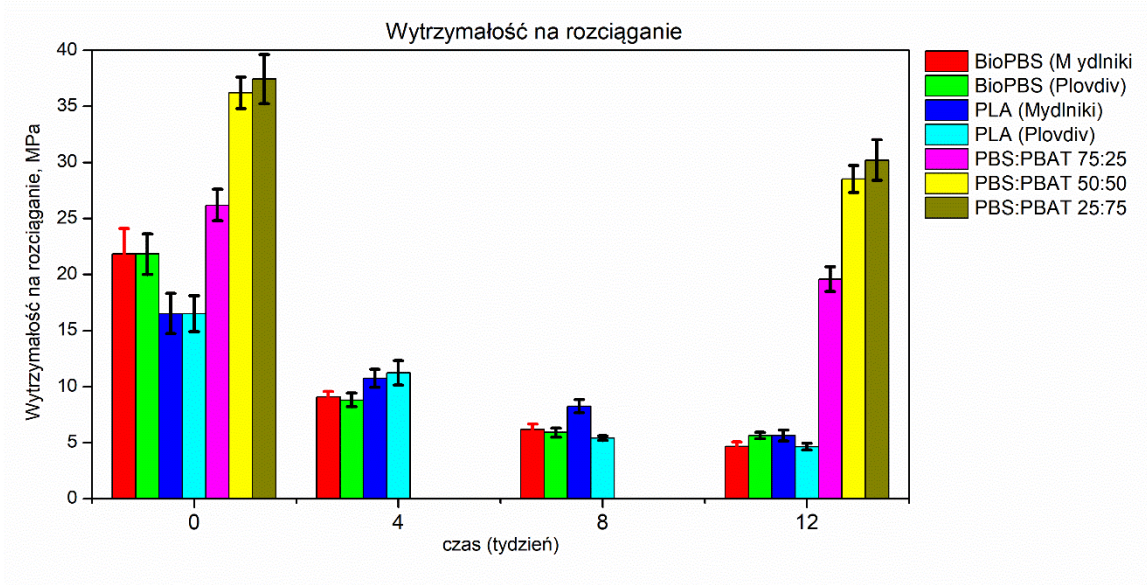
Tabela 27. Zestawienie właściwości termicznych doniczek PBS:PHA 50:50 poddanych degradacji.

Próbka	Środowisko degradacji	Czas degradacji (tygodnie)	Temperatura zeszklenia Tg, (°C)	Temperatura krystalizacji Tc, (°C)	Temperatura topnienia Tt, (°C)	Stopień krystaliczności Xc, (%)
PBS:PHA 50:50	-	0	42,26	88,71	115,25	31,71
Degradacja hydrolytyczna						
PBS:PHA 50:50	pH - 6,6	1	42,36	88,92	115,36	34,62
	pH - 10	1	42,26	89,26	115,42	33,65
	pH - 3,5	1	42,36	89,12	115,36	33,61
PBS:PHA 50:50	pH - 6,6	2	42,16	90,16	114,85	36,16
	pH - 10	2	42,08	90,26	114,95	37,65
	pH - 3,5	2	42,08	90,16	114,87	35,18
PBS:PHA 50:50	pH - 6,6	3	41,98	-	111,62	41,45
	pH - 10	3	41,97	-	111,87	40,16
	pH - 3,5	3	41,85	-	111,98	40,09
PBS:PHA 50:50	pH - 6,6	4	41,62	-	110,75	50,82
	pH - 10	4	41,52	-	110,85	48,51
	pH - 3,5	4	41,78	-	110,72	48,26
PBS:PHA 50:50	pH - 6,6	8	40,52	-	110,01	61,54
	pH - 10	8	40,68	-	109,87	62,62
	pH - 3,5	8	40,74	-	109,98	54,65
PBS:PHA 50:50	pH - 6,6	12	40,26	-	108,25	69,54
	pH - 10	12	40,28	-	108,10	70,15
	pH - 3,5	12	40,18	-	107,98	68,45

Źródło: opracowanie własne.

3.3.7. Ocena zmian właściwości mechanicznych

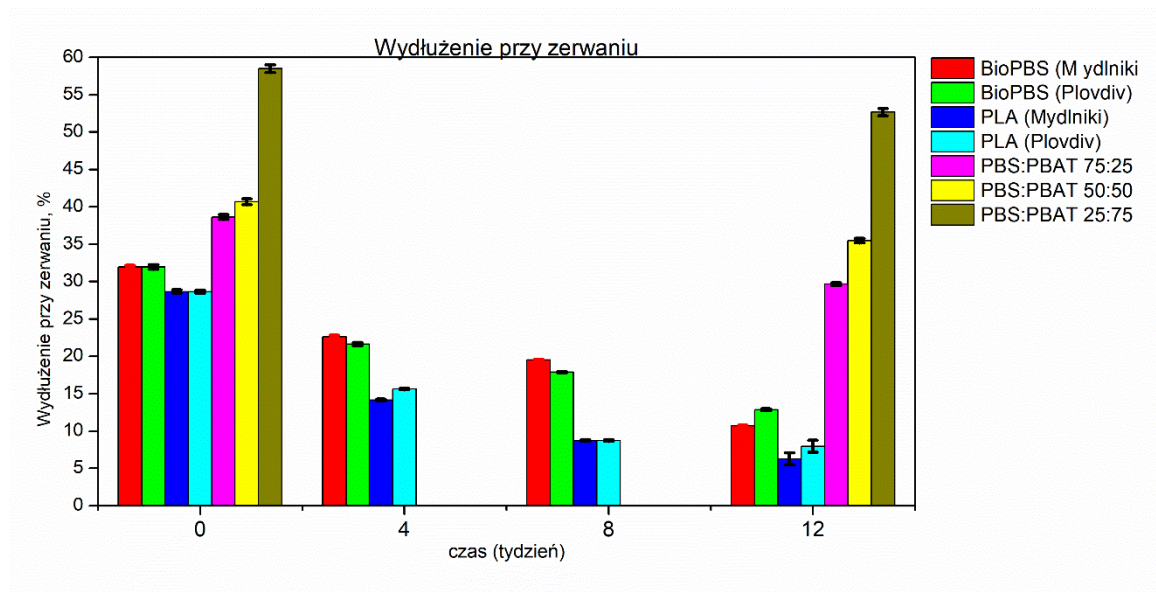
W ostatnim etapie analizy wpływu degradacji na strukturę doniczek wykonanych z biopochodnych poliestrów scharakteryzowano podstawowe właściwości mechaniczne próbek po degradacji. Dokładne oznaczenie parametrów, które zapewniają wgląd w zniszczenie próbki, takich jak wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu nie było jednak możliwe dla wszystkich próbek. Praktycznie wszystkie próbki poddane degradacji hydrolytycznej po 2 tygodniach stały się kruche i łamliwe, co uniemożliwiło przeprowadzenie analizy właściwości mechanicznych. W związku z tym analizie poddano próbki po biodegradacji w glebie a wyniki przedstawiono na Rysunku 78. W zestawieniu nie uwzględniono doniczek z mieszanki PBS:PHA, ponieważ duży stopień degradacji nie pozwolił na wykonanie testu.



Rysunek 78. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie próbek poddanych biodegradacji w glebie.

Źródło: opracowanie własne.

Wytrzymałość na rozciąganie wszystkich badanych doniczek zmniejszała się stopniowo wraz z upływem czasu degradacji. W przypadku doniczek z BioPBS oraz PLA, już po 4 tygodniach zaobserwowano spadek wytrzymałości średnio o 60%, a po 12 tygodniach o 80%. Jak stwierdzono w analizie struktury krystalicznej, podczas procesu degradacji obszary amorficzne stopniowo rozpadają się i zanikają. Skutkuje to brakiem ciągłych faz pomiędzy obszarami krystalicznymi. Gdy próbki zostały wystawione na działanie sił zewnętrznych, powstały pęknięcia i erozja powierzchniowa, które są widoczne nie tylko w analizowanych danych, ale także organoleptycznie. Na podstawie tych wyników można zauważyć, że pomimo iż degradacja obszarów amorficznych zachodzi w losowych obszarach w sposób niekontrolowany, struktura powstająca w procesie pneumatycznego formowania włókninowych doniczek powoduje, że degradacja w próbkach zachodzi w podobny sposób, a zatem nie obserwuje się znaczącego błędu między poszczególnymi próbkami. Doniczki wytworzone z mieszanki PBS i PBAT mają znacznie większą wytrzymałość, co było oczekiwane z uwagi na charakterystykę tego alifatyczno-aromatycznego poliestru, który ma dużą trwałość i elastyczność. Ogólna wytrzymałość doniczek wytworzonych z tych mieszanek zwiększa się wraz z udziałem PBAT. Zgodnie z przedstawionymi wyżej danymi dotyczącymi zmian mikroskopowych i nadcząsteczkowych zachodzących w doniczkach podczas degradacji, wytrzymałość tych doniczek zmniejszyła się nieznacznie i nadal pozostała na wysokim poziomie.



Rysunek 79. Przedstawienie zmian wydłużenia przy zerwaniu próbek poddanych biodegradacji w glebie.

Źródło: opracowanie własne.

Rysunek 79 przedstawia zmiany wydłużenia przy zerwaniu próbek degradowanych w środowisku glebowym. Podobnie jak w przypadku testu wytrzymałości na rozciąganie, można zaobserwować znaczny spadek elastyczności badanych próbek. W przypadku doniczek z PBS oraz PLA, spadek wydłużenia przy zerwaniu wyniósł średnio 61,4 % dla PBS oraz prawie 80% dla PLA po 12 tygodniach degradacji. Zmniejszenie elastyczności związane jest ze wspomnianymi wcześniej procesami zachodzącymi w strukturze polimerów podczas różnych mechanizmów degradacji. Zmiany właściwości mechanicznych badanego polimeru w czasie, wyraźnie wskazują na znaczny spadek elastyczności materiałów podczas degradacji. Doniczki wykonane z mieszanek PBS:PBAT zgodnie z oczekiwaniami charakteryzowały się znacznie większym wydłużeniem, niż te wykonane z czystego PBS. Jest to atrybut PBAT, który posiada wysoką elastyczność, więc wydłużenie przy zerwaniu doniczek z mieszanin PBS:PBAT ma tendencję do zwiększania się ze wzrostem zawartości PBAT [193]. Duża wytrzymałość doniczek z PBAT mogła być również jednym z czynników które wpłynęły na zahamowanie rozwoju roślin podczas eksperymentu polowego.

3.3.8. Podsumowanie

W ramach tej części pracy wytworzono włókninowe doniczki z biopochodnych poliestrów oraz z ich kompozycji polimerowych, które następnie poddane zostały degradacji w dwóch środowiskach – laboratoryjnej degradacji hydrolitycznej oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych. Włókninowe doniczki otrzymane metodą formowania pneumatycznego, charakteryzowały się porowatą strukturą włókninową oraz wysoką przepuszczalnością powietrza, co jest niezbędne dla prawidłowego wzrostu rośliny.

Doniczki z poliestrów oraz kompozycji polimerowych degradowano we wspomaganym termicznie środowisku wodnym w różnym pH przez okres 1, 2, 3, 4, 8, 12 tygodni, oraz w warunkach biodegradacji w glebie w warunkach polowych. Eksperyment w glebie przeprowadzono w dwóch etapach przy rozsadach różnych roślin. Zmiany właściwości termicznych i mechanicznych oraz wzrost stopnia krystaliczności zaobserwowano w każdej próbce w obu środowiskach degradacyjnych. Wiele próbek włókninowych doniczek uległo częściowej, znacznej lub całkowitej degradacji po 12 tygodniach degradacji hydrolitycznej oraz biodegradacji w glebie.

Analiza SEM potwierdziła, że szybkość degradacji próbek zależy ściśle od warunków formowania oraz kompozycji biopoliestrowej, z której wykonana jest doniczka.

Zmiany parametrów określających strukturę nadcząsteczkową poliestrów wykorzystanych w badaniu, takich jak stopień krystaliczności, określenie rozmiarów krystalitów czy określenie kinetyki degradacji, wyraźnie pokazują różnice między badanymi próbkami. Wzrost krystaliczności w pierwszym etapie jest wyraźnie wynikiem hydrolizy i degradacji enzymatycznej, która początkowo zachodzi w amorficznych częściach polimerów, a następnie następuje krystalizacja termiczna, a powstałe mikrokrystality powoli degradują na drodze erozji w wyniku działania enzymów i zjawiska hydrolizy. Pozwala to zrozumieć obserwowane makroskopowe zmiany w badanych próbkach takie jak fragmentacja, kruchość i łamliwość próbek.

Zmiany właściwości mechanicznych w funkcji czasu degradacji wyraźnie wskazują na znaczny spadek elastyczności doniczek, zarówno w przypadku degradacji glebowej, jak i degradacji hydrolitycznej przy różnym pH. Wyniki tej analizy mogą być przydatne przy wyborze najbardziej efektywnego sposobu degradacji dla danego zastosowania włókninowych doniczek wykonanych z wybranych biopochodnych poliestrów i ich

mieszanek. Nieznaczne zmiany zaobserwowane w analizie nadcząsteczkowej zdają się potwierdzać powolną krystalizację mieszanek PBS:PBAT.

4. Wnioski końcowe

Celem przedstawionej pracy doktorskiej było opracowanie materiałów inżynierskich na bazie biopochodnych poliestrów alifatycznych o potencjalnym zastosowaniu w rolnictwie i ogrodnictwie. W pierwszym etapie opracowano sposób wytwarzania włókien z BioPBS, włókninową metodą pneumatyczną, w ramach którego opracowano zgłoszenie patentowe P.442079 „Sposób wytwarzania hybrydowej membrany do zastosowań w ogrodnictwie i rolnictwie, włókninową metodą pneumatyczną”. Na podstawie analizy mikrostruktury a także właściwości fizycznych otrzymanych włókien stwierdzono, że:

- Zmiany parametrów procesu technologicznego, takich jak temperatura przepływu powietrza, prędkość wytłaczania i odległość kolektora odbiorczego od głowicy formującej, mają znaczący wpływ na właściwości otrzymanych materiałów.
- W projektowaniu procesów technologicznych formowania włókien metodą pneumatyczną z BioPBS istotna jest temperatura powietrza, która powinna mieścić się w zakresie 200 °C – 240 °C. Badania SEM z analizą obrazu wyraźnie pokazują, że analizując średnicę włókien poszczególnych włókien otrzymanych w różnych warunkach technologicznych, obniżenie temperatury powietrza z 240 °C do 200 °C (przy zachowaniu pozostałych parametrów na niezmiennym poziomie), skutkuje wzrostem średnicy włókien średnio o 110 µm. Parametr ten wpływa bezpośrednio również na inne właściwości fizyczne, takie jak grubość włókniny, gęstość pozorna czy przepuszczalność powietrza.
- Parametry warunków formowania wpływają na wytrzymałość na rozciąganie przygotowanych włókien z BioPBS, która jest maksymalną siłą zrywającą znormalizowaną przez gęstość pozorną. Badanie właściwości mechanicznych, takich jak wydłużenie przy zerwaniu i wytrzymałość na przebicie w teście rozerwania kulką, wyraźnie sugeruje wpływ struktury nadcząsteczkowej BioPBS, utworzonej podczas formowania włókniny, na jej właściwości. Zaobserwowane zmiany wydłużenia przy zerwaniu są również wynikiem właściwości fizycznych włókien, takich jak morfologia i uporządkowanie mikrostruktury powstałe podczas procesu technologicznego. Na podstawie przeprowadzonych badań należy

zauważyć, że cieńsze włókna charakteryzują się silniej zorientowaną strukturą nadcząsteczkową, co było istotnym przedmiotem dalszych badań.

- Otrzymane włókniny charakteryzują się odmiennymi właściwościami powierzchniowymi różniącymi się chropowatością, co pokazują zmiany średniego odchylenia geometrycznej chropowatości powierzchni (SMD) włóknin po stronie od głowicy formującej w porównaniu do strony od kolektora odbiorczego. Chropowatość geometryczna powierzchni w makroskali jest znacznie wyższa od strony głowicy niż od strony kolektora odbiorczego, gdzie powierzchnia w dotyku jest podobna do folii. W analizie właściwości powierzchniowych zaobserwowano korelację pomiędzy wynikami analizy SMD i średnią arytmetyczną profilu chropowatości (Ra). Pierwsza analiza została przeprowadzona w skali makro, a druga w skali mikro, ale obie analizy potwierdzają swoje wyniki i fakt, że otrzymane włókniny mają dwie różne struktury w zależności od ich strony. To zaobserwowane zjawisko jest zależne od parametrów technologicznych i może definiować dalsze możliwe zastosowanie takich materiałów. Co warto podkreślić, chropowatość w niewielkim stopniu wpływa na pomiary tarcia i kąta zwilżania, co wskazuje na znaczenie właściwości fizykochemicznych polimeru dla tych parametrów powierzchniowych.
- Otrzymane włókniny z BioPBS pod względem właściwości fizycznych znacznie różnią się od włóknin wytworzonych z konwencjonalnych polimerów. Może to być interesująca alternatywa dla konwencjonalnych folii, które często mogą być stosowane w rolnictwie do pokrywania sadzonek, ściółkowania, pokrywania tuneli i ochrony roślin, ale także stanowią obiecującą bazę do produkcji innych produktów, np. doniczek, tacek rozsadowych, worków itp.
- Uzyskane wyniki doprowadziły do odkrycia zarówno ograniczeń technologicznych przetwarzania BioPBS metodą meltblown, jak i właściwości uzyskanych struktur włókninowych, które wskazują na ogromny potencjał w projektowaniu i produkcji materiałów. Biorąc pod uwagę, że BioPBSTM jest nowym biopochodnym i biodegradowalnym polimerem, badania te mogą być przydatne we wspomnianych zastosowaniach, ale także mogą stanowić podstawę do dalszych badań nad włókninami wykonanymi z biopochodnego PBS, zwłaszcza biorąc pod uwagę jego zdolność do degradacji w różnych warunkach środowiskowych, bo będzie przedmiotem dalszej części niniejszej pracy doktorskiej.

W ramach drugiej części pracy opracowano metodę wytwarzania małych doniczek rozsadowych z BioPBS, PLA oraz mieszanek biopochodnych poliestrów PBS i PHA oraz PBS i PBAT. Sposób wytwarzania doniczek stał się przedmiotem zgłoszenia patentowego P.448053 „Sposób wytwarzania włókninowych doniczek do zastosowań w ogrodnictwie rolnictwie, metodą pneumatyczną z polimerów biodegradowalnych”. Włókninowa doniczka otrzymana metodą pneumatyczną, nie wymaga suszenia ani długotrwałego kształtowania i jest zdatna do użycia od razu po wytworzeniu. Dodatkowo, struktura doniczki wykazuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz wysoką przepuszczalnością powietrza, co jest niezbędne dla prawidłowego wzrostu rośliny. Dzięki porowatej i elastycznej strukturze takich doniczek, korzenie rośliny z łatwością mogą wydostać się poza nią, co nie hamuje jej wzrostu. Doniczki poddano następnie dwóm metodom degradacji – wspomaganej termicznie degradacji hydrolitycznej w pH 3,5; 10; 6,6 oraz degradacji w naturalnym środowisku glebowym. Na podstawie analizy struktury mikro i makroskopowej oraz właściwości fizycznych otrzymanych włókien stwierdzono, że:

- Dzięki dostosowaniu parametrów otrzymywania oraz zastosowaniu odpowiedniej mieszanki polimerów, można otrzymać doniczki o różnej masie powierzchniowej i grubości, co daje realną możliwość wytworzenia doniczki odpowiedniej do danego zastosowania.
- Należy mieć również na uwadze, że obecnie stosowane tworzywa sztuczne do konstrukcji doniczek, w dużej większości nie są materiałami biodegradowalnymi, a wprowadzanie ich do gleby prowadzi do jej zanieczyszczenia. Proponowane rozwiązanie jest ekologiczne i innowacyjne za sprawą wybranych biopochodnych poliestrów i ich mieszanek.
- Wpływ degradacji na zmiany morfologii włókninowych doniczek oceniano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, zdjęcia wszystkich próbek ujawniły liczne perforacje na powierzchni materiału. Początkowa struktura doniczek wytworzona w procesie formowania pneumatycznego, podobnie do włókien wytworzonych w pierwszym etapie pracy, charakteryzowała się dwiema podstawowymi cechami - dwoistością powierzchni (wewnętrzna strona doniczki była gładka, zewnętrzna strona chropowata) i niejednorodnością powierzchni (obecność zgrubienia).

- Oznaczona utrata masy jasno wskazuje, że doniczki zawierające PBAT wykazują najwolniejsze tempo degradacji, w porównaniu z doniczkami z PLA lub zawierającymi PHA. Informacja ta jest istotna z punktu widzenia potencjalnego projektowania materiałów do użytku rolniczego, które powinny degradować w czasie odpowiednim do zastosowania.
- Zmiany parametrów takich jak stopień krystaliczności, rozmiary krystalitów czy właściwości termiczne, określające strukturę nadcząsteczkową poliestrów wykorzystanych w badaniu wyraźnie pokazują różnice między badanymi próbkami. Wzrost krystaliczności jest wynikiem hydrolizy i degradacji enzymatycznej, która początkowo zachodzi w amorficznych częściach polimerów, a następnie w krystalicznych. Pozwala to zrozumieć obserwowane makroskopowe zmiany w badanych próbkach takie jak fragmentacja, kruchość i łamliwość próbek. Wniosek ten stanowi potwierdzenie jednej z tez pracy, ponieważ w badaniach wykazano, że degradacja hydrolityczna oraz biodegradacja biopoliestrów to procesy w których zmiany struktury nadcząsteczkowej prowadzą do powstania trudniej degradowalnych mikrokrytalitów, które stanowić mogą mikroplastik rozkładalny w środowisku naturalnym.
- Na podstawie zgromadzonych badań, możliwe jest również potwierdzenie drugiej tezy o formowaniu włókien z biopoliestrów alifatycznych oraz ich kompozycji przy użyciu metody pneumatycznej, które pozwala uzyskać materiały do zastosowań w rolnictwie i ogrodnictwie o sterowalnym czasie biodegradacji w warunkach polowych, zależnym od składu kompozycji.

Dorobek naukowy

Publikacje

1. Chmielewska-Pruska Karolina, Szparaga Grzegorz, Figiel Paweł, Puchalski Michał, „Structure and physical properties of BioPBS meltblown nonwovens”, *AUTEX Research Journal*, na dzień 30.09.2024 w recenzji.

Zgłoszenia patentowe

1. Zgłoszenie patentowe nr P.442079 z dnia 1.07.2022 „Sposób wytwarzania hybrydowej membrany do zastosowań w ogrodnictwie i rolnictwie, włókninową metodą pneumatyczną”
Karolina Chmielewska-Pruska, Michał Puchalski, Izabella Krucińska, Grzegorz Szparaga
2. Zgłoszenie patentowe nr P.448053 z dnia 26.02.2024 „Jednoetapowy sposób wytwarzania biodegradowalnych doniczek z biopochodnych poliestrów alifatycznych włókninową metodą pneumatyczną do zastosowań w ogrodnictwie i rolnictwie”
Karolina Chmielewska-Pruska, Michał Puchalski, Grzegorz Szparaga

Wystąpienia na konferencjach naukowych

1. VII Konferencja Naukowa Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2023, Międzyzdroje 24-26 maja 2023, ustna prezentacja „Porowate struktury włókninowe z BioPBS o potencjalnym zastosowaniu w ogrodnictwie”
2. 2nd International Conference of Quality and Management Sciences 2023, Poznań 13-15 września 2023, ustna prezentacja “The comparison of the effect of various environments on the degradation of porous pots made from bio-poly(butylene succinate)

Bibliografia

- [1] A. M. Díez-Pascual, “Polymers and Nanotechnology for Industry 4.0,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 17, p. 3556, Aug. 2023, doi: 10.3390/polym15173556.
- [2] H. Staudinger, “On Polymerization,” in *A Source Book in Chemistry, 1900-1950*, H. M. Leicester, Ed., Cambridge, MA and London, England: Harvard University Press, 1968, pp. 259–264. doi: doi:10.4159/harvard.9780674366701.c90.
- [3] N. G. McCrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, 2nd ed. Oxford, NY: Oxford University Press, 1997.
- [4] H. Kretek and A. Kuzior, Eds., *ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ WEKTOREM NA DRODZE DOSKONALENIA WARSZTATU NAUKOWCA*. Gliwice: WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ, 2020.
- [5] P. Siwek, I. Domagala-Swiatkiewicz, P. Bucki, and M. Puchalski, “Biodegradable agroplastics in 21st century horticulture,” *Polimery*, vol. 64, no. 07/08, pp. 480–486, Jul. 2019, doi: 10.14314/polimery.2019.7.2.
- [6] I. A. Lakhari *et al.*, “Plastic Pollution in Agriculture as a Threat to Food Security, the Ecosystem, and the Environment: An Overview,” *Agronomy*, vol. 14, no. 3, p. 548, Mar. 2024, doi: 10.3390/agronomy14030548.
- [7] K. Bhavani, N. Mallikarjun, and N. Suniklumar, “Agro textiles - Their applications in agriculture and scope for utilizing natural fibers in agro tech sector,” *International Journal of Applied Home Science*, vol. 4, no. (7 & 8), pp. 653–662, 2017.
- [8] F. Azam and S. Ahmad, “Fibers for Agro Textiles,” in *Fibers for Technical Textiles*, S. Ahmad, A. Rasheed, and Y. Nawab, Eds., Springer, 2020, pp. 151–168. doi: 10.1007/978-3-030-49224-3_8.
- [9] Plastics Europe, “Plastics-the Facts 2022. An analysis of European plastics production, demand and waste data.” Accessed: Sep. 15, 2023. [Online]. Available: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf>,
- [10] K. Stefaniak, “Pożyteczne ściółkowanie,” *Wiś Mazowiecka. Mazowiecki Ośrodek Doradztwa Rolniczego w Warszawie*, no. 4, p. 31, 2014.

- [11] H. S. El-Beltagi *et al.*, “Mulching as a Sustainable Water and Soil Saving Practice in Agriculture: A Review,” *Agronomy*, vol. 12, no. 8, 2022, doi: 10.3390/agronomy12081881.
- [12] L. N. Mulumba and R. Lal, “Mulching effects on selected soil physical properties,” *Soil Tillage Res.*, vol. 98, no. 1, pp. 106–111, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.still.2007.10.011.
- [13] M. Ray and M. Ray, “Impact of Mulching on Crop Production : A Review,” Sep. 2020.
- [14] A. Szafirowska and S. Kołosowski, “Wpływ ściółkowania na występowanie chorób i szkodników w ekologicznej uprawie papryki,” *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, pp. 122–126, 2012.
- [15] K. Verma, C. Sarkar, and S. Saha, “Biodegradable Polymers for Agriculture,” 2023, pp. 191–212. doi: 10.1007/978-981-99-3307-5_9.
- [16] T. Hofmann *et al.*, “Plastics can be used more sustainably in agriculture,” *Commun Earth Environ*, vol. 4, no. 1, p. 332, Sep. 2023, doi: 10.1038/s43247-023-00982-4.
- [17] J. Franczuk, A. Zaniewicz-Bajkowska, and M. Tartanus, “Wpływ ściółkowania gleby na wielkość i jakość plonu papryki słodkiej,” *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, no. 1, pp. 19–31, 215AD.
- [18] Adriana Restrepo-Osorio, Catalina Álvarez-López, Natalia Jaramillo-Quiceno, and Patricia Fernández-Morales, “10. Agrotexiles and Crop Protection Textiles,” in *High Performance Technical Textiles*, John Wiley & Sons, 2019, pp. 279–319. [Online]. Available: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt0125L1N3/high-performance-technical/agrotextil-introduction>
- [19] P. Siwek, A. Kalisz, I. Domagała-Świątkiewicz, M. Puchalski, and K. Sulak, “Evaluation of two degradable mulches in sweet pepper greenhouse cultivation,” *Acta Horti*, no. 1252, pp. 227–236, Sep. 2019, doi: 10.17660/ActaHortic.2019.1252.30.
- [20] P. Siwek, A. Libik, A. Kalisz, and I. Zawiska, “The effect of biodegradable nonwoven direct covers on yield and quality of winter leek,” *Folia Horticulturae*, vol. 25, no. 1, pp. 61–65, Jun. 2013, doi: 10.2478/fhort-2013-0007.

- [21] A. Kalisz, P. Siwek, and A. Libik, "Evaluation of degradable nonwoven covers on the growth and yield of overwintering leeks," *Eur J Hortic Sci*, vol. 82, no. 2, pp. 98–104, Apr. 2017, doi: 10.17660/eJHS.2017/82.2.5.
- [22] Y. Qi *et al.*, "Impact of plastic mulch film debris on soil physicochemical and hydrological properties," *Environmental Pollution*, vol. 266, p. 115097, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115097.
- [23] M. Menossi, M. Cisneros, V. A. Alvarez, and C. Casalongué, "Current and emerging biodegradable mulch films based on polysaccharide bio-composites. A review," *Agron Sustain Dev*, vol. 41, no. 4, p. 53, Aug. 2021, doi: 10.1007/s13593-021-00685-0.
- [24] Tomadoni B., Merino D., Casalongue C., and Alvarez V., "Biodegradable Materials for Planting Pots," in *Advanced Applications of Bio-degradable Green Composites*, A. I. Al-Ahmed, Ed., Materials Research Forum LLC, 2020, pp. 85–103. doi: 10.21741/9781644900659-4.
- [25] A. Gupta, N. Urahn, A. Dey, N. Yodo, D. Grewell, and C. W. Lee, "Sustainable bio-based planting pots as an approach to reduce plastic waste in the agriculture industry," *International Journal of Agriculture Innovation, Technology and Globalisation*, vol. 3, no. 3, pp. 215–244, 2023, doi: 10.1504/IJAITG.2023.136904.
- [26] Z. Haber and P. Batanowski, "DONICZKI TORFOWE JAKO ELEMENT PODŁOŻY UPRAWOWYCH W OGRODNICTWIE ," *ZESZYTY PROBLEMOWE POSTĘPÓW NAUK ROLNICZYCH* , pp. 113–117, 1996.
- [27] B. Sharma, Dr. S. L. Pooja, Dr. L. Challa, and Dr. M. Preethi, "Banana fibre pots: A green solution for sustainable agriculture," *International Journal of Agriculture Extension and Social Development*, vol. 7, no. 6S, pp. 179–182, Jun. 2024, doi: 10.33545/26180723.2024.v7.i6Sc.733.
- [28] V. Grazuleviciene, L. Augulis, J. V. Grazulevicius, P. Kapitanovas, and J. Vedegyte, "Biodegradable starch, PVA, and peat composites for agricultural use," *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 80, no. 11, pp. 1928–1930, Nov. 2007, doi: 10.1134/S1070427207110304.

- [29] D. Castronuovo, P. Picuno, C. Manera, A. Scopa, A. Sofo, and V. Candido, “Biodegradable pots for Poinsettia cultivation: Agronomic and technical traits,” *Sci Horti*, vol. 197, pp. 150–156, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.scienta.2015.09.025.
- [30] S. Castellano *et al.*, “Plastic Nets in Agriculture: A General Review of Types and Applications,” *Appl Eng Agric*, vol. 24, no. 6, pp. 799–808, 2008, doi: 10.13031/2013.25368.
- [31] V. Dorugade *et al.*, “Agrotextiles: Important Characteristics of Fibres and Their Applications – a Review,” *Journal of Natural Fibers*, vol. 20, no. 2, Nov. 2023, doi: 10.1080/15440478.2023.2211290.
- [32] Y. Elad, Y. Messika, M. Brand, D. R. David, and A. Sztejnberg, “Effect of colored shade nets on pepper powdery mildew (*Leveillula taurica*),” *Phytoparasitica*, vol. 35, no. 3, pp. 285–299, Jun. 2007, doi: 10.1007/BF02981163.
- [33] Z. S. Ilić, L. Milenković, L. Šunić, and E. Fallik, “Effect of coloured shade-nets on plant leaf parameters and tomato fruit quality,” *J Sci Food Agric*, vol. 95, no. 13, pp. 2660–2667, Oct. 2015, doi: 10.1002/jsfa.7000.
- [34] G. Yang, Z. Guo, H. Ji, J. Sheng, L. Chen, and Y. Zhao, “Application of insect-proof nets in pesticide-free rice creates an altered microclimate and differential agronomic performance,” *PeerJ*, vol. 6, p. e6135, Dec. 2018, doi: 10.7717/peerj.6135.
- [35] I. Afzal, T. Javed, M. Amirkhani, and A. G. Taylor, “Modern Seed Technology: Seed Coating Delivery Systems for Enhancing Seed and Crop Performance,” *Agriculture*, vol. 10, no. 11, p. 526, Nov. 2020, doi: 10.3390/agriculture10110526.
- [36] A. Dhiman, A. K. Sharma, and G. Agrawal, “Polymer Based Engineered Materials for Sustainable Agriculture,” *ACS Agricultural Science & Technology*, vol. 2, no. 4, pp. 693–711, Aug. 2022, doi: 10.1021/acsagscitech.1c00278.
- [37] P. Siwek, R. Wojciechowska, A. Libik, and A. Kalisz, “The Effect of Different Kind of Polyethylene Film Used as a Low Tunnel Cover on Celery Yield and Stalk Quality,” *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, vol. 70, no. 1, pp. 91–100, Jan. 2009, doi: 10.2478/v10032-009-0009-8.
- [38] J. M. Henschel, J. T. Resende, P. C. Giloni-Lima, A. R. Zeist, R. B. Lima Filho, and M. H. Santos, “Production and quality of strawberry cultivated under different colors

- of low tunnel cover,” *Hortic Bras*, vol. 35, no. 3, pp. 364–370, Sep. 2017, doi: 10.1590/s0102-053620170308.
- [39] I. Zawiska and P. Siwek, “The effect of biodegradable direct covers on the root development, yield and quality of cucumber,” *Folia Horticulturae*, vol. 26, no. 1, pp. 43–48, Jun. 2014, doi: 10.2478/fhort-2014-0004.
- [40] H. Citlak and U. Kilic, “Innovative Approaches in Covering Materials Used in Silage Making ,” *International Multilingual Journal of Science and Technology*, vol. 5, no. 12, pp. 2045–2050, Dec. 2020.
- [41] FAO, *Assessment of agricultural plastics and their sustainability: A call for action*. Rome: FAO, 2021. doi: 10.4060/cb7856en.
- [42] R. C. do Amaral *et al.*, “The influence of covering methods on the nutritive value of corn silage for lactating dairy cows,” *Revista Brasileira de Zootecnia*, vol. 43, no. 9, pp. 471–478, Sep. 2014, doi: 10.1590/S1516-35982014000900003.
- [43] G. Borreani and E. Tabacco, “Bio-based biodegradable film to replace the standard polyethylene cover for silage conservation,” *J Dairy Sci*, vol. 98, no. 1, pp. 386–394, Jan. 2015, doi: 10.3168/jds.2014-8110.
- [44] R. Mouhoubi, M. Lasschuijt, S. Ramon Carrasco, H. Gojzewski, and F. R. Wurm, “End-of-life biodegradation? how to assess the composting of polyesters in the lab and the field,” *Waste Management*, vol. 154, pp. 36–48, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.09.025>.
- [45] J. Kijęński, A. Błędzki, and R. Jeziórska, Eds., *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011.
- [46] Plastics Europe, “ ‘Circular Economy for Plastics – A European Analysis,’ ” 2024.
- [47] S. Li *et al.*, “Macro- and microplastic accumulation in soil after 32 years of plastic film mulching,” *Environmental Pollution*, vol. 300, p. 118945, May 2022, doi: 10.1016/j.envpol.2022.118945.
- [48] M. Rezaei, M. J. P. M. Riksen, E. Sirjani, A. Sameni, and V. Geissen, “Wind erosion as a driver for transport of light density microplastics,” *Science of The Total Environment*, vol. 669, pp. 273–281, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.382.

- [49] R. S. Quilliam, C. J. Pow, D. J. Shilla, J. J. Mwesiga, D. A. Shilla, and L. Woodford, “Microplastics in agriculture – a potential novel mechanism for the delivery of human pathogens onto crops,” *Front Plant Sci*, vol. 14, 2023, doi: 10.3389/fpls.2023.1152419.
- [50] R. Rehm, T. Zeyer, A. Schmidt, and P. Fiener, “Soil erosion as transport pathway of microplastic from agriculture soils to aquatic ecosystems,” *Science of The Total Environment*, vol. 795, p. 148774, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148774.
- [51] P. Siwek *et al.*, “Biodegradowalne materiały włókniste dla rolnictwa,” *Aura*, no. 8, pp. 10–12, 2019.
- [52] P. Siwer, I. Domagała-Swatkiewicz, and A. Kalisz, “The influence of degradable polymer mulches on soil properties and cucumber yield,” *Agrochimica*, no. 2, 2015, doi: 10.12871/0021857201522.
- [53] P. Bucki, P. Siwek, I. Domagała-Świątkiewicz, and M. Puchalski, “Effect of Agri-Environmental Conditions on the Degradation of Spunbonded Polypropylene Nonwoven with a Photoactivator in Mulched Organically Managed Zucchini,” *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, vol. 26, no. 2(128), pp. 55–60, Apr. 2018, doi: 10.5604/01.3001.0011.5739.
- [54] K. Król-Dyrek and P. Siwek, “The influence of biodegradable mulches on the yielding of autumn raspberry (*Rubus idaeus* L.),” *Folia Horticulturae*, vol. 27, no. 1, pp. 15–20, Jun. 2015, doi: 10.1515/fhort-2015-0010.
- [55] A. Cirujeda *et al.*, “Biodegradable mulch instead of polyethylene for weed control of processing tomato production,” *Agron Sustain Dev*, vol. 32, no. 4, pp. 889–897, Oct. 2012, doi: 10.1007/s13593-012-0084-y.
- [56] P. Santhana Gopala Krishnan and S. T. Kulkarni, “Polyester Resin,” in *Polyesters and Polyamides*, B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, and B. Gupta, Eds., Woodhead Publishinh Limited, 2008, ch. 1, pp. 3–35.
- [57] R. Ukielski, F. Kondratowicz, and D. Kotowski, “Production, properties and trends in development of biodegradable polyesters with particular respect to aliphatic-aromatic copolymers,” *Polimery*, vol. 58, no. 3, pp. 167–176, Mar. 2013, [Online]. Available: <https://polimery.ichp.vot.pl/index.php/p/article/view/721>

- [58] Y.-M. Tu *et al.*, “Biobased High-Performance Aromatic–Aliphatic Polyesters with Complete Recyclability,” *J Am Chem Soc*, vol. 143, no. 49, pp. 20591–20597, Dec. 2021, doi: 10.1021/jacs.1c10162.
- [59] S. Khoshtinat, “State-of-the-Art Review of Aliphatic Polyesters and Polyolefins Biodeterioration by Microorganisms: From Mechanism to Characterization,” *Corrosion and Materials Degradation*, vol. 4, no. 4, pp. 542–572, Oct. 2023, doi: 10.3390/cmd4040029.
- [60] I. Krucińska, T. Biela, M. Kowalczyk, and M. Puchalski, “Charakterystyka surowców biodegradowalnych stosowanych w projekcie,” in *Biodegradowalne wyroby włókniste*, 2014, pp. 16–25.
- [61] M. Okada, “Chemical syntheses of biodegradable polymers,” *Prog Polym Sci*, vol. 27, no. 1, pp. 87–133, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0079-6700(01)00039-9.
- [62] D. Kopitar, P. Marasovic, N. Jugov, and I. Schwarz, “Biodegradable Nonwoven Agrotextile and Films—A Review,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 11, p. 2272, Jun. 2022, doi: 10.3390/polym14112272.
- [63] G. Scott, “‘Green’ polymers,” *Polym Degrad Stab*, vol. 68, no. 1, pp. 1–7, Apr. 2000, doi: 10.1016/S0141-3910(99)00182-2.
- [64] M. Palencia, T. A. Lerma, V. Garcés, M. A. Mora, J. M. Martínez, and S. L. Palencia, “Biodegradable polymer chemistry,” in *Eco-friendly Functional Polymers*, Elsevier, 2021, pp. 51–72. doi: 10.1016/B978-0-12-821842-6.00018-X.
- [65] I. Kyrikou and D. Briassoulis, “Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review,” *J Polym Environ*, vol. 15, no. 2, pp. 125–150, Apr. 2007, doi: 10.1007/s10924-007-0053-8.
- [66] M. A. S. Patwary, S. M. Surid, and M. A. Gafur, “Properties and Applications of Biodegradable Polymers,” *Journal of Research Updates in Polymer Science*, vol. 9, pp. 32–41, Aug. 2020, doi: 10.6000/1929-5995.2020.09.03.
- [67] I. Vroman and L. Tighzert, “Biodegradable Polymers,” *Materials*, vol. 2, no. 2, pp. 307–344, Apr. 2009, doi: 10.3390/ma2020307.

- [68] L. Ranakoti *et al.*, “Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites,” *Materials*, vol. 15, no. 12, p. 4312, Jun. 2022, doi: 10.3390/ma15124312.
- [69] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, “Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” *Adv Drug Deliv Rev*, vol. 107, pp. 367–392, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.06.012.
- [70] B. Gupta, N. Revagade, and J. Hilborn, “Poly(lactic acid) fiber: An overview,” *Prog Polym Sci*, vol. 32, no. 4, pp. 455–482, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005.
- [71] X. Zhao, J. Yu, X. Liang, Z. Huang, J. Li, and S. Peng, “Crystallization behaviors regulations and mechanical performances enhancement approaches of polylactic acid (PLA) biodegradable materials modified by organic nucleating agents,” *Int J Biol Macromol*, vol. 233, p. 123581, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123581.
- [72] M. Puchalski, I. Krucińska, K. Sulak, M. Chrzanowski, and H. Wrzosek, “Influence of the calender temperature on the crystallization behaviors of polylactide spunbonded non-woven fabrics,” *Textile Research Journal*, vol. 83, no. 17, pp. 1775–1785, Oct. 2013, doi: 10.1177/0040517513478480.
- [73] J. Czekalski, I. Krucińska, S. Kowalska, and M. Puchalski, “Effect of Twist Stabilisation and Dyeing on the Structural and Physical Properties of Agricultural Strings,” *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, no. 6 (102), pp. 39–44, 2013.
- [74] K. Wasanasuk *et al.*, “Crystal Structure Analysis of Poly(α -lactic Acid) α Form On the basis of the 2-Dimensional Wide-Angle Synchrotron X-ray and Neutron Diffraction Measurements,” *Macromolecules*, vol. 44, no. 16, pp. 6441–6452, Aug. 2011, doi: 10.1021/ma2006624.
- [75] M. Annunziata, L. Natri, G. Cecoro, and L. Guida, “The Use of Poly-d,l-lactic Acid (PDLA) Devices for Bone Augmentation Techniques: A Systematic Review,” *Molecules*, vol. 22, no. 12, p. 2214, Dec. 2017, doi: 10.3390/molecules22122214.

- [76] F. P. La Mantia, M. Ceraulo, P. Testa, and M. Morreale, “Biodegradable polymers for the production of nets for agricultural product packaging,” *Materials*, vol. 14, no. 2, pp. 1–10, Jan. 2021, doi: 10.3390/ma14020323.
- [77] L.-F. Wang, J.-W. Rhim, and S.-I. Hong, “Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application,” *LWT - Food Science and Technology*, vol. 68, pp. 454–461, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.12.062>.
- [78] V. K. Haugaard, B. Danielsen, and G. Bertelsen, “Impact of polylactate and poly(hydroxybutyrate) on food quality,” *European Food Research and Technology*, vol. 216, no. 3, pp. 233–240, 2003, doi: 10.1007/s00217-002-0651-6.
- [79] K.-L. G. Ho, A. L. Pometto III, A. Gadea-Rivas, J. A. Briceño, and A. Rojas, “Degradation of Polylactic Acid (PLA) Plastic in Costa Rican Soil and Iowa State University Compost Rows,” *J Polym Environ*, vol. 7, no. 4, pp. 173–177, 1999, doi: 10.1023/A:1022874530586.
- [80] E. Rudnik and D. Briassoulis, “Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing,” *Ind Crops Prod*, vol. 33, no. 3, pp. 648–658, May 2011, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.12.031.
- [81] K. Shi, Z. Bai, T. Su, and Z. Wang, “Selective enzymatic degradation and porous morphology of poly(butylene succinate)/poly(lactic acid) blends,” *Int J Biol Macromol*, vol. 126, pp. 436–442, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.168.
- [82] J. Rydz, W. Sikorska, M. Kyulavska, and D. Christova, “Polyester-Based (Bio)degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development,” *Int J Mol Sci*, vol. 16, no. 1, pp. 564–596, Dec. 2014, doi: 10.3390/ijms16010564.
- [83] “Showa Denko abandons production of Bionolle biodegradable polyester - bioplastics MAGAZINE.” Accessed: Apr. 16, 2024. [Online]. Available: <https://www.bioplasticsmagazine.com/en/news/meldungen/20161122-Showa-Denko-quits-Bionolle-business.php>

- [84] H.-L. Chien *et al.*, “Biodegradation of PBSA Films by Elite *Aspergillus* Isolates and Farmland Soil,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 7, p. 1320, Mar. 2022, doi: 10.3390/polym14071320.
- [85] T. Debuissy, E. Pollet, and L. Avérous, “Synthesis and characterization of biobased poly(butylene succinate- ran -butylene adipate). Analysis of the composition-dependent physicochemical properties,” *Eur Polym J*, vol. 87, pp. 84–98, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.12.012.
- [86] M. Barletta *et al.*, “Poly(butylene succinate) (PBS): Materials, processing, and industrial applications,” *Prog Polym Sci*, vol. 132, p. 101579, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101579.
- [87] S. A. Rafiqah *et al.*, “A Review on Properties and Application of Bio-Based Poly(Butylene Succinate),” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 9, p. 1436, Apr. 2021, doi: 10.3390/polym13091436.
- [88] R. Androsch, K. Jariyavidyanont, A. Janke, and C. Schick, “Poly (butylene succinate): Low-temperature nucleation and crystallization, complex morphology and absence of lamellar thickening,” *Polymer (Guildf)*, vol. 285, p. 126311, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.polymer.2023.126311.
- [89] L. Aliotta, M. Seggiani, A. Lazzeri, V. Gigante, and P. Cinelli, “A Brief Review of Poly (Butylene Succinate) (PBS) and Its Main Copolymers: Synthesis, Blends, Composites, Biodegradability, and Applications,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 4, p. 844, Feb. 2022, doi: 10.3390/polym14040844.
- [90] Y. Ichikawa, H. Kondo, Y. Igarashi, K. Noguchi, K. Okuyama, and J. Washiyama, “Crystal structures of α and β forms of poly(tetramethylene succinate),” *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 12, pp. 4719–4727, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00659-X.
- [91] Y. Ichikawa, J. Suzuki, J. Washiyama, Y. Moteki, K. Noguchi, and K. Okuyama, “Strain-induced crystal modification in poly(tetramethylene succinate),” *Polymer (Guildf)*, vol. 35, no. 15, pp. 3338–3339, Jul. 1994, doi: 10.1016/0032-3861(94)90144-9.

- [92] S. Kato, T. Ueda, T. Aoshima, N. Kosaka, and S. Nitta, "BioPBS™ (Polybutylene Succinate)," in *Synthetic Biodegradable and Biobased Polymers: Industrial Aspects and Technical Products*, A. Künkel, G. Battagliarin, M. Winnacker, B. Rieger, and G. Coates, Eds., Cham: Springer International Publishing, 2024, pp. 269–304. doi: 10.1007/12_2023_159.
- [93] S. Su, R. Kopitzky, S. Tolga, and S. Kabasci, "Polylactide (PLA) and Its Blends with Poly(butylene succinate) (PBS): A Brief Review," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 7, p. 1193, Jul. 2019, doi: 10.3390/polym11071193.
- [94] P. Pratumpong *et al.*, "Effects of Melt-Blown Processing Conditions on Nonwoven Polylactic Acid and Polybutylene Succinate," *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 20, p. 4189, Oct. 2023, doi: 10.3390/polym15204189.
- [95] B. Tangnorawich, A. Magmae, N. Roungpaisan, S. Toommee, Y. Parcharoen, and C. Pechyen, "Effect of Polybutylene Succinate Additive in Polylactic Acid Blend Fibers via a Melt-Blown Process," *Molecules*, vol. 28, no. 20, p. 7215, Oct. 2023, doi: 10.3390/molecules28207215.
- [96] K. Lubkowski, A. Smorowska, B. Grzmił, and A. Kozłowska, "Controlled-Release Fertilizer Prepared Using a Biodegradable Aliphatic Copolyester of Poly(butylene succinate) and Dimerized Fatty Acid," *J Agric Food Chem*, vol. 63, no. 10, pp. 2597–2605, Mar. 2015, doi: 10.1021/acs.jafc.5b00518.
- [97] H. Moussa, S. Young, and Y. Gérard, "Polybutylene succinate life cycle assessment variations and variables," *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, Jan. 2012.
- [98] H.-S. Kim, H.-J. Kim, J.-W. Lee, and I.-G. Choi, "Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil," *Polym Degrad Stab*, vol. 91, no. 5, pp. 1117–1127, May 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.002.
- [99] L. Liu, J. Yu, L. Cheng, and X. Yang, "Biodegradability of poly(butylene succinate) (PBS) composite reinforced with jute fibre," *Polym Degrad Stab*, vol. 94, no. 1, pp. 90–94, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.013.

- [100] Z. Huang, L. Qian, Q. Yin, N. Yu, T. Liu, and D. Tian, “Biodegradability studies of poly(butylene succinate) composites filled with sugarcane rind fiber,” *Polym Test*, vol. 66, pp. 319–326, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.02.003.
- [101] H. S. Cho, H. S. Moon, M. Kim, K. Nam, and J. Y. Kim, “Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment,” *Waste Management*, vol. 31, no. 3, pp. 475–480, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.029>.
- [102] M. Kunioka, F. Ninomiya, and M. Funabashi, “Biodegradation of Poly(butylene succinate) Powder in a Controlled Compost at 58 °C Evaluated by Naturally-Occurring Carbon 14 Amounts in Evolved CO₂ Based on the ISO 14855-2 Method,” *Int J Mol Sci*, vol. 10, no. 10, pp. 4267–4283, Sep. 2009, doi: 10.3390/ijms10104267.
- [103] V. Rajgond, A. Mohite, N. More, and A. More, “Biodegradable polyester-polybutylene succinate (PBS): a review,” *Polymer Bulletin*, vol. 81, no. 7, pp. 5703–5752, May 2024, doi: 10.1007/s00289-023-04998-w.
- [104] M. Puchalski, G. Szparaga, T. Biela, A. Gutowska, S. Sztajnowski, and I. Krucińska, “Molecular and Supramolecular Changes in Polybutylene Succinate (PBS) and Polybutylene Succinate Adipate (PBSA) Copolymer during Degradation in Various Environmental Conditions,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 3, p. 251, Mar. 2018, doi: 10.3390/polym10030251.
- [105] K. Yamamoto-Tamura *et al.*, “Contribution of soil esterase to biodegradation of aliphatic polyester agricultural mulch film in cultivated soils,” *AMB Express*, vol. 5, no. 1, p. 10, Dec. 2015, doi: 10.1186/s13568-014-0088-x.
- [106] M. Lichocik, I. Krucińska, D. Ciecchanska, and M. Puchalski, “Investigations into the Impact of the Formation Temperature on the Properties of Spun-Bonded Nonwovens Manufactured from PBSA,” *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, vol. 96, pp. 70–76, Jan. 2012.
- [107] O. Platnieks, S. Gaidukovs, V. Kumar Thakur, A. Barkane, and S. Beluns, “Bio-based poly (butylene succinate): Recent progress, challenges and future opportunities,” *Eur Polym J*, vol. 161, p. 110855, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110855.

- [108] E. G. Kiselev, N. O. Zhila, and T. G. Volova, “Biodegradable polymers – perspectives and applications in agriculture,” *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, vol. 689, no. 1, p. 012036, Mar. 2021, doi: 10.1088/1755-1315/689/1/012036.
- [109] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, and V. Alvarez, “Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging,” *Express Polym Lett*, vol. 8, no. 11, pp. 791–808, 2014, doi: 10.3144/expresspolymlett.2014.82.
- [110] G. Gahlawat, “Introduction and Background,” in *Polyhydroxyalkanoates Biopolymers*, Springer, 2019, pp. 1–14. doi: 10.1007/978-3-030-33897-8_1.
- [111] L. S. Dilkes-Hoffman, P. A. Lant, B. Laycock, and S. Pratt, “The rate of biodegradation of PHA bioplastics in the marine environment: A meta-study,” *Mar Pollut Bull*, vol. 142, pp. 15–24, May 2019, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.03.020.
- [112] M. Avella, B. Immirzi, M. Malinconico, E. Martuscelli, and M. G. Volpe, “Reactive blending methodologies for biopol,” *Polym Int*, vol. 39, no. 3, pp. 191–204, Mar. 1996, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199603\)39:3<191::AID-PI478>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199603)39:3<191::AID-PI478>3.0.CO;2-H).
- [113] M. Koch and K. Forchhammer, “Polyhydroxybutyrate: A Useful Product of Chlorotic Cyanobacteria,” *Microb Physiol*, vol. 31, no. 2, pp. 67–77, 2021, doi: 10.1159/000515617.
- [114] M. Eesaee, P. Ghassemi, D. D. Nguyen, S. Thomas, S. Elkoun, and P. Nguyen-Tri, “Morphology and crystallization behaviour of polyhydroxyalkanoates-based blends and composites: A review,” *Biochem Eng J*, vol. 187, p. 108588, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.bej.2022.108588.
- [115] T. Iwata, M. Fujita, Y. Aoyagi, Y. Doi, and T. Fujisawa, “Time-Resolved X-ray Diffraction Study on Poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate] Films during Two-Step-Drawing: Generation Mechanism of Planar Zigzag Structure,” *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 3, pp. 1803–1809, May 2005, doi: 10.1021/bm050152s.
- [116] Y. Furuhashi, Y. Imamura, Y. Jikihara, and H. Yamane, “Higher order structures and mechanical properties of bacterial homo poly(3-hydroxybutyrate) fibers

- prepared by cold-drawing and annealing processes,” *Polymer (Guildf)*, vol. 45, no. 16, pp. 5703–5712, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2004.05.069.
- [117] E. Perret and R. Hufenus, “Insights into strain-induced solid mesophases in melt-spun polymer fibers,” *Polymer (Guildf)*, vol. 229, p. 124010, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124010.
- [118] S. Phongtamrug and K. Tashiro, “X-ray Crystal Structure Analysis of Poly(3-hydroxybutyrate) β -Form and the Proposition of a Mechanism of the Stress-Induced α -to- β Phase Transition,” *Macromolecules*, vol. 52, no. 8, pp. 2995–3009, Apr. 2019, doi: 10.1021/acs.macromol.9b00225.
- [119] Z. Xia, H. Zhao, Y. Li, Y. Ma, F. Tian, and W. Chen, “Stress-Induced Crystallization of the Metastable β -Form of Poly((*R*)-3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxybutyrate),” *ACS Appl Polym Mater*, vol. 3, no. 8, pp. 4109–4117, Aug. 2021, doi: 10.1021/acsapm.1c00590.
- [120] A. El-Hadi, R. Schnabel, E. Straube, G. Müller, and S. Henning, “Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends,” *Polym Test*, vol. 21, no. 6, pp. 665–674, 2002, doi: 10.1016/S0142-9418(01)00142-8.
- [121] D. Z. Bucci, L. B. B. Tavares, and I. Sell, “Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging,” *Polym Test*, vol. 26, no. 7, pp. 908–915, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.06.013>.
- [122] M. Degli Esposti, F. Chiellini, F. Bondioli, D. Morselli, and P. Fabbri, “Highly porous PHB-based bioactive scaffolds for bone tissue engineering by in situ synthesis of hydroxyapatite,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 100, pp. 286–296, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.msec.2019.03.014.
- [123] M. M. E. Costa, E. C. M. Cabral-Albuquerque, T. L. M. Alves, J. C. Pinto, and R. L. Fialho, “Use of Polyhydroxybutyrate and Ethyl Cellulose for Coating of Urea Granules,” *J Agric Food Chem*, vol. 61, no. 42, pp. 9984–9991, Oct. 2013, doi: 10.1021/jf401185y.

- [124] T. G. Volova *et al.*, “Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in the South China Sea and identification of PHA-degrading bacteria,” *Microbiology (N Y)*, vol. 80, no. 2, pp. 252–260, Apr. 2011, doi: 10.1134/S0026261711020184.
- [125] R. Plavec *et al.*, “Recycling possibilities of bioplastics based on PLA/PHB blends,” *Polym Test*, vol. 92, p. 106880, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106880.
- [126] M. C. Righetti *et al.*, “Immiscible PHB/PBS and PHB/PBSA blends: morphology, phase composition and modelling of elastic modulus,” *Polym Int*, vol. 71, no. 1, pp. 47–56, Jan. 2022, doi: 10.1002/pi.6282.
- [127] E. Rudnik, “13 - Compostable Polymer Properties and Packaging Applications,” in *Plastic Films in Food Packaging*, S. Ebnesajjad, Ed., Oxford: William Andrew Publishing, 2013, pp. 217–248. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3112-1.00013-2>.
- [128] G. Policastro, A. Panico, and M. Fabbricino, “Improving biological production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) co-polymer: a critical review,” *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 20, no. 2, pp. 479–513, Jun. 2021, doi: 10.1007/s11157-021-09575-z.
- [129] G.-Y. Tan *et al.*, “Start a Research on Biopolymer Polyhydroxyalkanoate (PHA): A Review,” *Polymers (Basel)*, vol. 6, no. 3, pp. 706–754, Mar. 2014, doi: 10.3390/polym6030706.
- [130] G. Policastro, A. Panico, and M. Fabbricino, “Improving biological production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) co-polymer: a critical review,” *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 20, no. 2, pp. 479–513, Jun. 2021, doi: 10.1007/s11157-021-09575-z.
- [131] J. Yang *et al.*, “The Structural Evolution of β -to- α Phase Transition in the Annealing Process of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate),” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 8, p. 1921, Apr. 2023, doi: 10.3390/polym15081921.
- [132] A. L. Rivera-Briso and Á. Serrano-Aroca, “Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement Strategies for Advanced Applications,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 7, p. 732, Jul. 2018, doi: 10.3390/polym10070732.

- [133] S. García-Chumillas *et al.*, “PHBV cycle of life using waste as a starting point: from production to recyclability,” *Front Mater*, vol. 11, Jun. 2024, doi: 10.3389/fmats.2024.1405483.
- [134] W.-C. Hsieh, Y. Wada, T. Mitobe, H. Mitomo, N. Seko, and M. Tamada, “Effect of hydrophilic and hydrophobic monomers grafting on microbial poly(3-hydroxybutyrate),” *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 40, no. 4, pp. 413–417, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.jtice.2008.10.005.
- [135] I. Zembouai, S. Bruzard, M. Kaci, A. Benhamida, Y.-M. Corre, and Y. Grohens, “Mechanical Recycling of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Based Blends,” *J Polym Environ*, vol. 22, no. 4, pp. 449–459, Dec. 2014, doi: 10.1007/s10924-014-0684-5.
- [136] P. Brdlík, M. Borůvka, L. Běhálek, and P. Lenfeld, “The Influence of Additives and Environment on Biodegradation of PHBV Biocomposites,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 4, p. 838, Feb. 2022, doi: 10.3390/polym14040838.
- [137] M. Seggiani *et al.*, “Novel Sustainable Composites Based on Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Seagrass Beach-CAST Fibers: Performance and Degradability in Marine Environments,” *Materials*, vol. 11, no. 5, p. 772, May 2018, doi: 10.3390/ma11050772.
- [138] S. H. Imam, S. H. Gordon, R. L. Shogren, T. R. Tosteson, N. S. Govind, and R. V. Greene, “Degradation of Starch–Poly(β -Hydroxybutyrate-Co- β -Hydroxyvalerate) Bioplastic in Tropical Coastal Waters,” *Appl Environ Microbiol*, vol. 65, no. 2, pp. 431–437, Feb. 1999, doi: 10.1128/AEM.65.2.431-437.1999.
- [139] J. Jian, Z. Xiangbin, and H. Xianbo, “An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT,” *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 3, no. 1, pp. 19–26, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.aiepr.2020.01.001.
- [140] S. Roy, T. Ghosh, W. Zhang, and J.-W. Rhim, “Recent progress in PBAT-based films and food packaging applications: A mini-review,” *Food Chem*, vol. 437, p. 137822, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.foodchem.2023.137822.

- [141] Y. Yang *et al.*, “Complete bio-degradation of poly(butylene adipate-co-terephthalate) via engineered cutinases,” *Nat Commun*, vol. 14, no. 1, p. 1645, Mar. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-37374-3.
- [142] E. Cranston, J. Kawada, S. Raymond, F. G. Morin, and R. H. Marchessault, “Cocrystallization Model for Synthetic Biodegradable Poly(butylene adipate- *co* -butylene terephthalate),” *Biomacromolecules*, vol. 4, no. 4, pp. 995–999, Jul. 2003, doi: 10.1021/bm034089n.
- [143] M. Yokouchi, Y. Sakakibara, Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Tanaka, and K. Yoda, “Structures of Two Crystalline Forms of Poly(butylene terephthalate) and Reversible Transition between Them by Mechanical Deformation,” *Macromolecules*, vol. 9, no. 2, pp. 266–273, Mar. 1976, doi: 10.1021/ma60050a018.
- [144] J. Zhou, Y. Zheng, G. Shan, Y. Bao, W. Wang, and P. Pan, “Stretch-Induced α -to- β Crystal Transition and Lamellae Structural Evolution of Poly(butylene adipate- *ran* -terephthalate) Aliphatic–Aromatic Copolyester,” *Macromolecules*, vol. 52, no. 3, pp. 1334–1347, Feb. 2019, doi: 10.1021/acs.macromol.8b02011.
- [145] S. H. Lee, S. W. Lim, and K. H. Lee, “Properties of potentially biodegradable copolyesters of (succinic acid–1,4-butanediol)/(dimethyl terephthalate–1,4-butanediol),” *Polym Int*, vol. 48, pp. 861–867, 1999, [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:97265335>
- [146] R. Herrera, L. Franco, A. Rodriguez-Galan, and J. Puiggali, “Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s,” *J Polym Sci A Polym Chem*, vol. 40, pp. 4141–4157, Dec. 2002, doi: 10.1002/pola.10501.
- [147] K. Fukushima, M.-H. Wu, S. Bocchini, A. Rasyida, and M.-C. Yang, “PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 32, no. 6, pp. 1331–1351, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.msec.2012.04.005.
- [148] W. Jao, C. Lin, J. Hsieh, Y. Yeh, C. Liu, and M. Yang, “Effect of immobilization of polysaccharides on the biocompatibility of poly(butylene adipate- *co* -terephthalate) films,” *Polym Adv Technol*, vol. 21, no. 8, pp. 543–553, Aug. 2010, doi: 10.1002/pat.1459.

- [149] A. Martínez, E. Perez-Sanchez, A. Caballero, R. Ramírez, E. Quevedo, and D. Salvador-García, “PBAT is biodegradable but what about the toxicity of its biodegradation products?,” *J Mol Model*, vol. 30, no. 8, p. 273, Aug. 2024, doi: 10.1007/s00894-024-06066-0.
- [150] U. Witt, T. Einig, M. Yamamoto, I. Kleeberg, W.-D. Deckwer, and R.-J. Müller, “Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates,” *Chemosphere*, vol. 44, no. 2, pp. 289–299, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0045-6535(00)00162-4.
- [151] P. M. S. Souza, L. R. D. Sommaggio, M. A. Marin-Morales, and A. R. Morales, “PBAT biodegradable mulch films: Study of ecotoxicological impacts using *Allium cepa*, *Lactuca sativa* and HepG2/C3A cell culture,” *Chemosphere*, vol. 256, p. 126985, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126985.
- [152] A. V. Shenoy and D. R. Saini, “Melt flow index: More than just a quality control rheological parameter. Part I,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 6, no. 1, pp. 1–58, Mar. 1986, doi: 10.1002/adv.1986.060060101.
- [153] M. Polok-Rubiniec, A. Włodarczyk-Fligier, and B. Chmielnicki, “Badanie własności reologicznych polipropylenu z napełniaczem węglowym na przykładzie masowego wskaźnika szybkości płynięcia MFR,” *LAB*, vol. 1, pp. 32–35, 2020.
- [154] J. G. McCulloch, “The History of the Development of Melt Blowing Technology,” *International Nonwovens Journal*, vol. os-8, no. 1, pp. 1558925099OS–80, Mar. 1999, doi: 10.1177/1558925099OS-800123.
- [155] D. Moyo, A. Patanaik, and R. D. Anandjiwala, “Process control in nonwovens production,” in *Process Control in Textile Manufacturing*, Elsevier, 2013, pp. 279–299. doi: 10.1533/9780857095633.3.279.
- [156] G. S. Bhat, S. R. Malkan, and S. Islam, “Spunbond and meltblown web formation,” in *Handbook of Nonwovens*, Elsevier, 2022, pp. 217–278. doi: 10.1016/B978-0-12-818912-2.00001-X.

- [157] “Scanning Electron Microscopy (SEM),” in *Electron Microscopy of Polymers*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 87–120. doi: 10.1007/978-3-540-36352-1_5.
- [158] M. Dunlap, “Introduction to the Scanning Electron Microscope,” 1997.
- [159] S. Tejyan, A. Patnaik, A. Rawal, and B. K. Satapathy, “Structural and mechanical properties of needle-punched nonwoven reinforced composites in erosive environment,” *J Appl Polym Sci*, vol. 123, no. 3, pp. 1698–1707, Feb. 2012, doi: 10.1002/app.34656.
- [160] E. S. Namligöz, M. İ. Bahtiyari, A. E. Körlü, and S. Çoban, “Evaluation of Finishing Processes for Linen Fabrics Using the Kawabata Evaluation System,” *J Test Eval*, vol. 36, no. 4, pp. 384–391, Jul. 2008, doi: 10.1520/JTE101461.
- [161] R. Parachuru, “THE KAWABATA EVALUATION SYSTEM AND ITS APPLICATIONS TO PRODUCT/PROCESS ENHANCEMENT,” in *BeltwideCottonConferences*, Atlanta, 2002.
- [162] G. Bamorovat Abadi and M. Bahrami, “The effect of surface roughness on capillary rise in micro-grooves,” *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, p. 14867, Sep. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-19111-w.
- [163] R. S. Faibish, W. Yoshida, and Y. Cohen, “Contact Angle Study on Polymer-Grafted Silicon Wafers,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 256, no. 2, pp. 341–350, Dec. 2002, doi: 10.1006/jcis.2002.8612.
- [164] N. Mao, S. J. Russell, and B. Pourdeyhimi, “Characterisation, testing and modelling of nonwoven fabrics,” in *Handbook of Nonwovens*, Elsevier, 2007, pp. 401–514. doi: 10.1533/9781845691998.401.
- [165] H. H. Epps and K. K. Leonas, “Pore Size and Air Permeability of Four Nonwoven Fabrics,” *International Nonwovens Journal*, vol. os-9, no. 2, pp. 1558925000OS–90, Jun. 2000, doi: 10.1177/1558925000OS-900215.
- [166] O. Berkalp, “Air Permeability & Porosity in Spun-laced Fabrics,” *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, vol. 14, no. 3, pp. 81–85, 2005.
- [167] N. Robotti, “The discovery of X-ray diffraction,” *Rendiconti Lincei*, vol. 24, no. S1, pp. 7–18, Feb. 2013, doi: 10.1007/s12210-012-0205-1.

- [168] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” *Crit Rev Anal Chem*, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, Oct. 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [169] A. Chauhan, “Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology,” *J Anal Bioanal Tech*, vol. 5, no. 6, 2014, doi: 10.4172/2155-9872.1000212.
- [170] M. BĄCZEK and C. ŚLUSARCZYK, “Wykorzystanie dyfraktometrii rentgenowskiej do badania morfologii polimerów stosowanych do produkcji geosyntetyków,” *Polish Journal of Materials and Environmental Engineering*, vol. 3, pp. 10–20, Jun. 2022, doi: 10.53052/pjmee.2022.3.02.
- [171] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. doi: 10.1007/978-3-662-06710-9.
- [172] J. D. Menczel and R. B. Prime, Eds., *Thermal Analysis of Polymers*. Wiley, 2009. doi: 10.1002/9780470423837.
- [173] I. M. Kalogeras, “Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends,” in *Encyclopedia of Polymer Blends*, Wiley, 2016, pp. 1–134. doi: 10.1002/9783527653966.ch1.
- [174] A. Brochocka, A. Nowak, K. Majchrzycka, M. Puchalski, and S. Sztajnowski, “Multifunctional Polymer Composites Produced by Melt-Blown Technique to Use in Filtering Respiratory Protective Devices,” *Materials*, vol. 13, no. 3, p. 712, Feb. 2020, doi: 10.3390/ma13030712.
- [175] G. Liu, J. Guan, X. Wang, J. Yu, and B. Ding, “Polylactic Acid (PLA) Melt-Blown Nonwovens with Superior Mechanical Properties,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 11, no. 10, pp. 4279–4288, Mar. 2023, doi: 10.1021/acssuschemeng.3c00159.
- [176] M. Peng, H. Jia, L. Jiang, Y. Zhou, and J. Ma, “Study on structure and property of PP/TPU melt-blown nonwovens,” *The Journal of The Textile Institute*, vol. 110, no. 3, pp. 468–475, Mar. 2019, doi: 10.1080/00405000.2018.1485461.
- [177] M. A. Hassan, B. Y. Yeom, A. Wilkie, B. Pourdeyhimi, and S. A. Khan, “Fabrication of nanofiber meltblown membranes and their filtration properties,” *J Memb Sci*, vol. 427, pp. 336–344, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2012.09.050.

- [178] E. Irzmańska, K. Majchrzycka, I. Krucińska, M. Puchalski, A. Brochocka, and A. Adamus-Włodarczyk, "Evaluation of Functional Insoles for Protective Footwear Under Simulated Use Conditions," *Autex Research Journal*, vol. 22, no. 1, pp. 26–34, Mar. 2022, doi: 10.2478/aut-2020-0045.
- [179] L. Meng, M. Chen, X. Sun, Z. Li, N. Liu, and X. Wang, "Tailoring the Microstructure of Biodegradable PLA/PBS Melt-Blown Nonwovens with Enhanced Mechanical Performance by In Situ PBS Fibrils Formation," *Ind Eng Chem Res*, vol. 63, no. 29, pp. 13016–13024, Jul. 2024, doi: 10.1021/acs.iecr.4c00591.
- [180] M. Puchalski, K. Sulak, M. Chrzanowski, S. Sztajnowski, and I. Krucińska, "Effect of processing variables on the thermal and physical properties of poly(L-lactide) spun bond fabrics," *Textile Research Journal*, vol. 85, no. 5, pp. 535–547, Mar. 2015, doi: 10.1177/0040517514547215.
- [181] J. C. Knowles and G. W. Hastings, "In vitro degradation of a PHB/PHV copolymer and a new technique for monitoring early surface changes," *Biomaterials*, vol. 12, no. 2, pp. 210–214, Mar. 1991, doi: 10.1016/0142-9612(91)90202-L.
- [182] A. Manna and A. K. Paul, "Degradation of microbial polyester poly(3-hydroxybutyrate) in environmental samples and in culture," *Biodegradation*, vol. 11, no. 5, pp. 323–329, 2000, doi: 10.1023/A:1011162624704.
- [183] H. Tsuji and K. Suzuyoshi, "Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater," *Polym Degrad Stab*, vol. 75, no. 2, pp. 347–355, 2002, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00240-3.
- [184] D. Qu, Z. Yang, J. Zhang, S. Wang, and Y. Lu, "Brief Analysis on the Degradation of Sugar-Based Copolyesters," *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 22, p. 4372, Nov. 2023, doi: 10.3390/polym15224372.
- [185] A. Rasyida, K. Fukushima, and M.-C. Yang, "Structure and properties of organically modified poly(butylene adipate-co-terephthalate) based nanocomposites," *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 223, p. 012023, Jul. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/223/1/012023.

- [186] Y. Song, S. Sun, Q. Hao, S. Gao, W. Wang, and H. Hou, "Effect of polydimethylsiloxane on the structure and barrier properties of starch/PBAT composite films," *Carbohydr Polym*, vol. 336, p. 122119, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.carbpol.2024.122119.
- [187] K. J. Ihn, E. S. Yoo, and S. S. Im, "Structure and Morphology of Poly(tetramethylene succinate) Crystals," *Macromolecules*, vol. 28, no. 7, pp. 2460–2464, Mar. 1995, doi: 10.1021/ma00111a045.
- [188] Y. Ichikawa, H. Kondo, Y. Igarashi, K. Noguchi, K. Okuyama, and J. Washiyama, "Crystal structures of α and β forms of poly(tetramethylene succinate)," *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 12, pp. 4719–4727, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00659-X.
- [189] P. A. Palsikowski, C. N. Kuchnier, I. F. Pinheiro, and A. R. Morales, "Biodegradation in Soil of PLA/PBAT Blends Compatibilized with Chain Extender," *J Polym Environ*, vol. 26, no. 1, pp. 330–341, Jan. 2018, doi: 10.1007/s10924-017-0951-3.
- [190] K. Fukushima, C. Abbate, D. Tabuani, M. Gennari, and G. Camino, "Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites," *Polym Degrad Stab*, vol. 94, no. 10, pp. 1646–1655, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.001.
- [191] S. Chuakhao, J. T. Rodríguez, S. Lapnonkawow, G. Kannan, A. J. Müller, and S. Suttiruengwong, "Formulating PBS/PLA/PBAT blends for biodegradable, compostable packaging: The crucial roles of PBS content and reactive extrusion," *Polym Test*, vol. 132, p. 108383, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.polymertesting.2024.108383.
- [192] R. Muthuraj, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation," *J Polym Environ*, vol. 22, no. 3, pp. 336–349, Sep. 2014, doi: 10.1007/s10924-013-0636-5.
- [193] A. Boonprasertpoh, D. Pentrakoon, and J. Junkasem, "Effect of PBAT on physical, morphological, and mechanical properties of PBS/PBAT foam," *Cellular Polymers*, vol. 39, no. 1, pp. 31–41, Jan. 2020, doi: 10.1177/0262489319873859.

Spis Rysunków

Rysunek 1. Zastosowanie włókniny do ściółkowania w różnych kolorach.	19
Rysunek 2. Przykłady doniczek i tac rozsadowych wykonanych z surowców naturalnych.	23
Rysunek 3. Przykłady podwiązywania roślin.	25
Rysunek 4. Przykład zastosowania siatki do paletowania worków z ziemniakami.	27
Rysunek 5. Porównanie sposobów dostarczania agrochemikaliów do roślin.	28
Rysunek 6. Przykład konstrukcji niskiego tunelu.	30
Rysunek 7. Bela siana okryta folią w celu wytworzenia sianokiszonki.	32
Rysunek 8. Typowa długość użytkowania wybranych produktów rolniczych i ogrodniczych.	33
Rysunek 9. Analiza ilości zebranych odpadów z tworzyw sztucznych w Polsce oraz wybranych gałęziach przemysłu.	35
Rysunek 10. Główne źródła i drogi zanieczyszczeń w rolnictwie.	36
Rysunek 11. Przykłady materiałów zastosowanych w projekcie "Biogratex". Po lewej włóknina ściółkowa z PLA, po prawej doniczka z włókniny PBS.	38
Rysunek 12 Postaci enancjomeryczne laktydu.	46
Rysunek 13 Struktura krystaliczna formy α PLLA zasymulowana w oprogramowaniu do chemii cząsteczkowej na podstawie danych z pomiaru szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej.	47
Rysunek 14. Schemat otrzymywania PBS.	51
Rysunek 15 Przykładowe zastosowania BioPBS według producenta. Źródło: broszura informacyjna PTT MCC Biochem.	54
Rysunek 16 Schemat syntezy PHB.	57
Rysunek 17. Diagramy przedstawiające rodzaje struktur molekularnych folii z PHB wytworzonych po rozciąganiu na gorąco.	58
Rysunek 18 Schemat otrzymywania PHBV.	61
Rysunek 19 Schemat syntezy PBAT.	64
Rysunek 20. Schemat budowy plastometru.	69
Rysunek 21. Wskaźnik szybkości płynięcia oznaczony dla biopochodnych poliestrów użytych w pracy doktorskiej. Źródło: opracowanie własne.	70
Rysunek 22. Wyłaczarka dwuślimakowa ZAMAK (Polska).	72

Rysunek 23. Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego.....	73
Rysunek 24. Tester powierzchni Kawabata Surface Tester KESFB4 (Japonia).	75
Rysunek 25. Mikroskop cyfrowy VHX-7000 KEYENCE (UK).....	76
Rysunek 26. Schemat pomiaru kąta zwilżania.	77
Rysunek 27. Urządzenie do pomiaru przepuszczalności powietrza - Textest FX 3300-II (Szwajcaria).	80
Rysunek 28. Maszyna wytrzymałościowa Instron 5544 (USA), po lewej przystosowana do badania wytrzymałości na rozciąganie, po prawej przystosowana do badania wytrzymałości na przebicie kulką.	81
Rysunek 29. Przykład pojemników wykorzystanych do degradacji hydrolytycznej doniczek z BioPBS.....	83
Rysunek 30. Doniczki z BioPBS (brązowe) i PLA (czarne) wykorzystane w rozsadałach sałaty.....	84
Rysunek 31. Uprawa selera naciowego w doniczkach w ramach drugiego etapu eksperymentu degradacji glebowej. Źródło własne.	85
Rysunek 32. Szerokokątowy dyfraktometr rentgenowski X'Pert Pro PANalytical (Holandia).	88
Rysunek 33. Schemat kalorymetrów, A) HF-DSC, B) PC-DSC.....	89
Rysunek 34. Przykładowy termogram DSC oraz rejestrowane zjawiska i przejścia fazowe.	90
Rysunek 35. Schemat wytłaczarki do wytwarzania włókien metodą pneumatyczną z wartościami parametrów technologicznych zastosowanych eksperymentach.	93
Rysunek 36. Zdjęcie przedstawiające strukturę otrzymanych włókien, po lewej - strona od kolektora, gładka; po prawej- strona od głowicy, chropowata. Źródło: Opracowanie własne.	95
Rysunek 37. Obrazy SEM uzyskane dla włókien wykonanych przy ekstremalnych wartościach wybranych parametrów technologicznych metody pneumatycznej. Źródło: Opracowanie własne.....	96
Rysunek 38. Rozkład średnic włókien dla wszystkich otrzymanych włókien, na podstawie 1000 pomiarów dla każdej włókniny. Źródło: Opracowanie własne.	97
Rysunek 39. Średnie odchylenie geometrycznej chropowatości powierzchni (SMD) badanych włókien, mierzone w skali makro za pomocą systemu KES-FB4. Źródło: opracowanie własne.	101

Rysunek 40. Średnia wartość współczynnika tarcia (MIU) badanych włókien, mierzona w skali makro za pomocą systemu KES-FB4. Źródło: opracowanie własne.....	102
Rysunek 41. Średnia arytmetyczna profilu chropowatości (R_a) powierzchni badanych włókien.	104
Rysunek 42. Średnie wyniki pomiaru kąta zwilżania.	105
Rysunek 43. Wpływ zmiany warunków procesu formowania na grubość włókien z BioPBS.	107
Rysunek 44. Wpływ zmiany parametrów technologicznych procesu formowania na masę powierzchniową i gęstość pozorną uformowanych włókien z BioPBS.....	108
Rysunek 45. Wpływ zmiany parametrów formowania na przepuszczalność powietrza włókien z BioPBS.	109
Rysunek 46. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie w funkcji odległości głowicy od kolektora i temperatury powietrza formowania włókien.	111
Rysunek 47. Zmiany wytrzymałości na przebicie w funkcji odległości głowicy od kolektora i temperatury powietrza formowania włókien.	113
Rysunek 48. Zmiany wydłużenia przy zerwaniu włókien wytwarzanych przy różnych parametrach przetwarzania. Źródło: opracowanie własne.	114
Rysunek 49. Fotografia formy doniczki wykorzystanej do wytwarzania doniczek w pracy doktorskiej.	119
Rysunek 50. Włókninowe doniczki wytworzone technologią pneumatyczną.	121
Rysunek 51. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z PBS, przed i po degradacji w różnych warunkach.	126
Rysunek 52. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z PLA, przed i po degradacji w różnych warunkach.	126
Rysunek 53. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z mieszanki PBS:PHA 75:25, przed i po degradacji w różnych warunkach.	127
Rysunek 54. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z mieszanki PBS:PHA 50:50, przed i po degradacji w różnych warunkach.	127
Rysunek 55. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z mieszanki PBS:PBAT 75:25, przed i po degradacji w różnych warunkach.	128
Rysunek 56. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z mieszanki PBS:PBAT 50:50, przed i po degradacji w różnych warunkach.	128
Rysunek 57. Obrazy SEM struktury włókien doniczek z mieszanki PBS:PBAT 25:75, przed i po degradacji w różnych warunkach.	129

Rysunek 58. Wykresy przedstawiające procentową utratę masy próbek na różnych etapach degradacji hydrolitycznej. Źródło: opracowanie własne.	130
Rysunek 59. Przedstawienie procentowego ubytku masy doniczek poddanych biodegradacji w glebie w uprawie sałaty, w Plovdiv oraz w Mydlnikach.	133
Rysunek 60. Fotografie doniczek po 12 tygodniach biodegradacji w glebie przy rozsadach selera naciowego.	134
Rysunek 61. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z BioPBS poddanych degradacji hydrolitycznej w pH 3,5 (po lewej) oraz biodegradacji w glebie (po prawej).	135
Rysunek 62. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z PLA poddanych degradacji hydrolitycznej w pH 3,5 (po lewej) oraz biodegradacji w glebie (po prawej).	136
Rysunek 63. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z PBS:PBAT 75:25 poddanych degradacji hydrolitycznej w pH 3,5 (po lewej) oraz biodegradacji w glebie (po prawej).	137
Rysunek 64. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z PBS:PBAT 50:50 poddanych degradacji hydrolitycznej w pH 3,5 (po lewej) oraz biodegradacji w glebie (po prawej).	137
Rysunek 65. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z PBS:PBAT 25:75 poddanych degradacji hydrolitycznej w pH 3,5 (po lewej) oraz biodegradacji w glebie (po prawej).	138
Rysunek 66. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z PBS:PHA 75:25 poddanych degradacji hydrolitycznej w pH 3,5 (po lewej) oraz biodegradacji w glebie (po prawej).	139
Rysunek 67. Porównanie dyfraktogramów rentgenowskich próbek doniczek z PBS:PHA 50:50 poddanych degradacji hydrolitycznej w pH 3,5 (po lewej).	139
Rysunek 68. Zmiany w rozmiarach obszarów krystalicznych, w zależności od czasu prowadzenia degradacji hydrolitycznej.	140
Rysunek 69. Zmiany stopnia krystaliczności badanych próbek poddanych degradacji hydrolitycznej.	141
Rysunek 70. Wzrost krystaliczności doniczek poddanych degradacji glebowej w pierwszym etapie eksperymentu. Źródło: opracowanie własne.	142
Rysunek 71. Termogramy DSC dla doniczek z BioPBS poddanych degradacji hydrolitycznej (a) oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych (b).	144

Rysunek 72. Termogramy DSC dla doniczek z BioPBS poddanych degradacji hydrolitycznej (a) oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych (b).	146
Rysunek 73. Termogramy DSC dla doniczek z mieszanki PBS:PBAT 75:25 poddanych degradacji hydrolitycznej (a) oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych (b).	148
Rysunek 74. Termogramy DSC dla doniczek z mieszanki PBS:PBAT 50:50 poddanych degradacji hydrolitycznej (a) oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych (b).	150
Rysunek 75. Termogramy DSC dla doniczek z mieszanki PBS:PBAT 50:50 poddanych degradacji hydrolitycznej (a) oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych (b).	152
Rysunek 76. Termogramy DSC dla doniczek z mieszanki PBS:PHA 75:25 poddanych degradacji hydrolitycznej (a) oraz biodegradacji w glebie w warunkach naturalnych (b).	154
Rysunek 77. Termogramy DSC dla doniczek z mieszanki PBS:PHA 50:50 poddanych degradacji hydrolitycznej.	156
Rysunek 78. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie próbek poddanych biodegradacji w glebie.	158
Rysunek 79. Przedstawienie zmian wydłużenia przy zerwaniu próbek poddanych biodegradacji w glebie.	159

Spis Tabel

Tabela 1. Przykładowe biopochodne tworzywa do wytwarzania produktów do użytku rolniczego i ogrodniczego.....	39
Tabela 2. Nazwy handlowe oraz główni producenci PLA.	45
Tabela 3. Główne właściwości różnych rodzajów BioPBS™.....	50
Tabela 4. Nazwy handlowe oraz główni producenci PHB.	56
Tabela 5. Główne właściwości PHBV dostępnych w przemyśle.	60
Tabela 6. Główne właściwości PBAT dostępnych na rynku.	63
Tabela 7. Warunki degradacji glebowej w pierwszej części eksperymentu.....	84
Tabela 8. Warunki procesu degradacji glebowej w drugim etapie eksperymentu.....	85
Tabela 9. Podział zjawisk rejestrowanych na termogramie DSC.	91
Tabela 10. Szczegółowe parametry wytwarzania włókien z BioPBS	94
Tabela 11. Wyniki analizy statystycznej dotyczącej średnic włókien otrzymanych materiałów.	98
Tabela 12. Porównanie biopochodnych poliestrów wykorzystanych w pracy doktorskiej.	118
Tabela 13. Szczegółowe parametry wytwarzania doniczek.	120
Tabela 14. Właściwości fizyczne doniczek wytworzonych z biopochodnych poliestrów.	120
Tabela 15. Fotografie fragmentów doniczek na różnych etapach degradacji hydrolitycznej w pH 3,5.....	123
Tabela 16. Fotografie doniczek na różnych etapach pierwszej części eksperymentu degradacji glebowej.....	124
Tabela 17. Fotografie doniczek po degradacji w drugiej części eksperymentu.	125
Tabela 18. Parametry opisujące kinetykę degradacji hydrolitycznej badanych doniczek	132
Tabela 19. Przedstawienie procentowego ubytku masy po 12 tygodniach degradacji w glebie w uprawie selera naciowego.....	133
Tabela 20. Zmiana stopnia krystaliczności po 12 tygodniach degradacji glebowej doniczek w drugim etapie eksperymentu.	143
Tabela 21. Zestawienie właściwości termicznych doniczek z PBS poddanych degradacji.	145

Tabela 22. Zestawienie właściwości termicznych doniczek z PLA poddanych degradacji.	147
Tabela 23. Zestawienie właściwości termicznych doniczek PBS:PBAT 25:75 poddanych degradacji.	149
Tabela 24. Zestawienie właściwości termicznych doniczek PBS:PBAT 50:50 poddanych degradacji.	151
Tabela 25. Zestawienie właściwości termicznych doniczek PBS:PBAT 25:75 poddanych degradacji.	153
Tabela 26. Zestawienie właściwości termicznych doniczek PBS:PHA 75:25 poddanych degradacji.	155
Tabela 27. Zestawienie właściwości termicznych doniczek PBS:PHA 50:50 poddanych degradacji.	157