

Dominik Pauksza

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów

Skład chemiczny zdrewniałej części łodygi słomy rzepakowej*

Chemical composition of wooden parts of rape stem

Słowa kluczowe: materiały kompozytowe, słoma rzepakowa, celuloza, lignina

Odpadowa słoma rzepakowa może znaleźć zastosowanie jako wypełniacz w kompozytach z polimerami termoplastycznymi, takimi jak polietylen i polipropylen. Podczas prac badawczych nad otrzymywaniem nowych materiałów kompozytowych istotne jest zbadanie podstawowych właściwości oraz składu chemicznego użytych komponentów.

Celem niniejszej pracy było zbadanie składu chemicznego materiału lignocelulozowego otrzymanego ze słomy rzepakowej. Badano materiał czterech odmian: Californium, Kaszub, Kronos F₁ oraz Lisek. Próbkę do badań analitycznych otrzymano w następujący sposób: z fragmentów łodygi o długości ok. 50 mm mechanicznie oddzielono tkankę miękiszową, następnie łodygi rozdrobniono, po czym na drodze analizy sitowej wydzielono frakcję 0,4–0,1 mm.

Stwierdzono, że zawartość celulozy w zdrewniałych fragmentach słomy wynosi od 37,4% dla odmiany Californium do 39,3% dla odmiany Kronos. Wartości te są porównywalne z zawartością celulozy w niektórych gatunkach drzewa.

Nie stwierdzono różnic międzyodmianowych w zawartości ligniny, wynosi ona od 18,3% dla odmiany Lisek do 21% dla odmiany Californium. Zawartość substancji ekstrahowalnych rozpuszczalnikami organicznymi wynosi w słomie od 2 do 5%.

Na podstawie wyników prezentowanych badań oraz analogii z materiałem lignocelulozowym z różnych gatunków drzewa można stwierdzić, że zdrewniała łodygi rzepaku mogą być cennym źródłem materiału lignocelulozowego przeznaczonego do produkcji kompozytów polimerów termoplastycznych.

Key words: composites, rapeseed straw, cellulose, lignin

Rapeseed straw may be used for manufacturing composites with thermoplastic polymers. Polyolefin composites reinforced with wood or natural fibres such as flax, hemp, sisal and jute are used in furniture, building and automotive industries.

In the course of the research work on new composites it is important to determine the properties and also chemical composition of the components used.

In order to characterise selected components of wooden parts of the stem of winter rape, a chemical analysis of four rape varieties (Californium, Kaszub, Kronos F₁ and Lisek) was performed.

The samples for the analytical investigations were prepared in the following way: parenchyma was removed from approx. 50 mm sections of rape stem, subsequently the wooden parts of stem were crumbled and 0.4–0.1 mm particles were separated with the use of sieves.

* Niniejsza praca była finansowana z projektu badawczego BW 32-085/06.

For the analysis of the content of substances extracted with organic solvents, the extraction of wooden parts of rape stem in the mixture of ethanol and benzene was performed. The mercerization process was carried out at room temperature with the application of 15 and 20% NaOH solutions. The analysis of cellulose content involved dissolution of lignin and other substances with the mixture of acetylacetone and dioxane in presence of hydrochloric acid. The analysis of lignin content involved transformation of carbohydrates into simple sugars with the use of H₂SO₄.

It has been found that the content of cellulose in rapeseed straw ranges from 37.4% for Californium to 39.3% for Kronos. These values are similar to the content of cellulose in certain kinds of wood.

The content of lignin in investigated rapeseed straw ranges from 18.3% (for Lisek) to 21% (for Californium). The content of substances extracted with organic solvents is within the range 2–5% of the whole mass.

On the basis of the results of the investigation it has been ascertained that the wooden parts of the rape stem can be a valuable source of lignocellulosic materials which can be used in the production of composites with thermoplastic polymers, such as polypropylene or polyethylene.

Wprowadzenie

Coraz więcej badań, jak również prac nad wdrożeniem do masowej produkcji poświęca się kompozytom polimerów syntetycznych z materiałami naturalnymi. Kompozyty te stopniowo wypierają laminaty wzmocnione włóknem szklanym. Napełniacze naturalne w wielu nowych materiałach zastępują napełniacze mineralne. Kompozyty zawierające materiały naturalne mają bardzo dobre właściwości użytkowe, ponadto można je poddawać recyklingowi materiałowemu lub energetycznemu (Marcovich i in. 2003, Błędzki i in. 2005, Albano i in. 2004, Garbarczyk i in. 2006).

Podstawowe miejsce wśród naturalnych materiałów wzmocniających oraz wypełniających stosowanych do otrzymywania kompozytów z polimerami stanowią włókna oraz drewno. Obecnie powszechnie stosuje się kompozyty zawierające włókna lnu, konopi, sizalu, kenafu, rami, juty oraz drewno o różnym stopniu rozdrobnienia. Nowym kompozytem jest tworzywo otrzymane na bazie polimerów termoplastycznych (polietylenu, polipropylenu) z materiałem lignocelulozowym pochodzącym ze słomy rzepakowej będącej materiałem odpadowym (Garbarczyk i in. 2006, Borysiak i in. 2002, Paukszta 2005a).

Podczas badań nad otrzymaniem nowych materiałów kompozytowych niezbędne jest zbadanie właściwości stosowanych komponentów. Podstawową informacją o stosowanym materiale lignocelulozowym jest jego skład chemiczny. Celem niniejszej pracy jest określenie składu chemicznego materiału lignocelulozowego otrzymanego ze zdrewniałych fragmentów słomy różnych odmian rzepaku ozimego. Do tej pory nie podejmowano takich badań, jedynie nasze wcześniejsze wstępne badania określiły zawartość celulozy w słomie rzepakowej na poziomie 35–40% (Paukszta 2005b).

Celuloza zapewnia ścianom komórkowym wysoką sztywność i wytrzymałość na rozciąganie (Urbańczyk 1985). Lignina uzupełniając przestrzenie pomiędzy uporządkowanymi łańcuchami celulozowymi nadaje materiałowi lignocelulozowemu wytrzymałość na ściskanie. Obecność obydwu składników w odpowiednio wysokiej ilości i właściwej proporcji jest niezbędna dla wysokiej sztywności i wytrzymałości łodyg rzepakowych na obciążenia mechaniczne (Skubisz 2001).

Material i metody

Materiał do badań uzyskano z roślin rzepaku ozimego następujących odmian: Californium, Lisek, Kaszub i Kronos F₁ pochodzących z Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin w Poznaniu ze zbioru w roku 2004. Analizie składu chemicznego poddane zostały łodygi roślin odpowiednio przygotowane do oznaczeń.

W celu wyznaczenia udziału masowego substancji zdrewniałej w łodydze badaniom poddano fragmenty łodyg o długości około 50 mm.

Dla pozostałych badań materiał roślinny rozdrobniono mechanicznie i przesiano przez odpowiedni zestaw sit zgodnie z normą dla drewna i materiałów lignocelulozowych (Polska Norma PN 92). Do analiz wybrano frakcje o wymiarach pomiędzy 0,4 a 0,1 mm. Wszystkie oznaczenia zostały wykonane dla każdej z odmian w trzech powtórzeniach, w próbkach suszonych do stałej masy w temperaturze $103 \pm 2^\circ\text{C}$ (Polska Norma PN92). Błąd wartości średniej pomiarów obliczono jako odchylenie standardowe pomnożone przez współczynnik Studenta-Fischer'a wynoszący 1,3 dla $n = 3$, gdzie n oznacza ilość prób przy oznaczaniu zawartości celulozy lub ligniny w badanym materiale lignocelulozowym.

W celu wyznaczenia zawartości substancji zdrewniałej badano zarówno pędy główne (średnica $\sim 1,0$ cm), jak i boczne (średnica $\sim 0,5$ cm). To zróżnicowanie było podyktowane pytaniem, czy do otrzymywania kompozytów należy stosować tylko pędy główne, czy także pędy boczne. Z łodyg słomy wycięto fragmenty o długości 50 ± 5 mm, suszono je przez 2 godziny w temperaturze $103 \pm 2^\circ\text{C}$, zważono z dokładnością $\pm 0,0001$ g, po czym mechanicznie usunięto z nich tkankę miękiszową. Uzyskany materiał zważono po wysuszeniu przez 1 godzinę. Zawartość substancji zdrewniałej w łodygach wyliczono z różnicy masy łodygi przed i po usunięciu tkanki miękiszowej.

Oznaczenie zawartości substancji ekstrahowalnych rozpuszczalnikami organicznymi przeprowadzono na drodze ekstrakcji rozdrobnionej słomy rzepakowej mieszaniną etanolu i benzenu w stosunku objętościowym 2 : 1, stosując zestawy Soxhleta z chłodnicami Allihana. Wykonano po trzy próby ekstrakcji dla każdej odmiany rzepaku. Czas ekstrakcji wynosił 6 godzin. Badane próbki po ekstrakcji zostały wysuszone na powietrzu, a następnie w temperaturze $103 \pm 2^\circ\text{C}$ do uzyskania stałej wagi.

Proces merceryzacji przeprowadzano w temperaturze pokojowej w czasie 2 godzin stosując 15 oraz 20% roztwór NaOH (Surmiński 2000; Gassan, Błędzki 1999; Dinand i in. 2002; Borysiak, Garbarczyk 2003). Próbki badanych materiałów o masie 1 g umieszczano w zlewkach zawierających 50 cm³ odpowiedniego roztworu. Wykonano po trzy oznaczenia dla każdej odmiany rzepaku. Określenie ubytku masy materiału lignocelulozowego po merceryzacji zbadano na podstawie różnicy mas próbek przed procesem i po procesie, suszonych w temperaturze $103 \pm 2^\circ\text{C}$ do stałej wagi.

Zasada oznaczania zawartości celulozy opiera się na rozpuszczeniu ligniny oraz innych substancji zawartych w materiale lignocelulozowym mieszaniną acetyloacetonu i dioksanu zakwaszoną kwasem solnym (Prosiński 1984). Przeprowadzono po trzy pomiary dla każdego z badanych materiałów. Naważkę rozdrobioną słomy rzepakowej o masie $1 \pm 0,0001$ g umieszczono w kolbie okrągłodennej dodając mieszaninę: 6 ml acetyloacetonu, 2 ml dioksanu i 1,5 ml kwasu solnego. Kolbę reakcyjną ogrzewano przez 40 minut w czaszy grzejnej, a następnie dodano 40 ml alkoholu metylowego, po czym całą zawartość kolby przeniesiono do tygla ze spiekane go szkła zamocowanego do kolby ssawkowej. Osad w tyglu przemywano kolejno: 100 ml alkoholu metylowego, 40 ml wody destylowanej, 40 ml dioksanu, 40 ml alkoholu metylowego oraz 40 ml eteru etylowego. Zawartość celulozy obliczono na podstawie różnicy masy tygla z osadem i bez osadu (suszonych do stałej masy w temperaturze $103 \pm 2^\circ\text{C}$). Zgodnie z normą, w badaniach uwzględniono wyznaczoną uprzednio suchość próbki dla badanego materiału lignocelulozowego.

Zasada oznaczania zawartości ligniny nierozpuszczalnej w kwasach polega na przeprowadzeniu za pomocą kwasu siarkowego związków węglowodanowych w rozpuszczalne cukry proste. Próbki badanego materiału o masie 1 g umieszczano w zlewkach o pojemności 100 ml, po czym dodawano 15 ml 72% H₂SO₄. Tak przygotowane mieszaniny odstawiano na 2 godziny, mieszając co 15 minut. Następnie zawartość każdej zlewki przenoszono do kolby o pojemności 1000 ml i uzupełniono wodą destylowaną do 575 ml otrzymując roztwór 3%. Kolbę mocowano w czaszy grzejnej, po czym roztwór gotowano przez 4 godziny. Po przesączeniu osadu, przemyciu gorącą wodą destylowaną i wysuszeniu do stałej masy zawartość ligniny nierozpuszczalnej w kwasie obliczono na podstawie różnicy masy próbki przed i po procesie ekstrakcji.

Wyniki i dyskusja

Badania zawartości udziału substancji zdrewniałej w pędach głównych słomy rzepakowej wykazały, że dla każdej z odmian wynosi ona ponad 90%.

Wyniki podano w tabeli 1. Badania wykazały, że przekrój poprzeczny łodygi ma nieznaczny wpływ na udział tkanki zdrewniałej i mięksiszowej w łodydze (Paukszta, Strońska 2005).

Tabela 1

Zawartość substancji zdrewniałej w łodygach rzepaku ozimego o różnych przekrojach
Content of wood substances in rapeseed stems with various cross-section

Odmiana <i>Variety</i>	Substancja zdrewniała — <i>Wood substance</i> [%]	
	średnica — <i>diameter</i> ~0,5cm	średnica — <i>diameter</i> ~1,0 cm
Californium	94,4 ± 1,5	91,5 ± 1,6
Kaszub	92,8 ± 1,0	92,5 ± 1,5
Kronos F ₁	93,5 ± 1,5	94,2 ± 1,5
Lisek	92,1 ± 3,0	92,4 ± 1,4

W wyniku ekstrakcji mieszaniną etanolu i benzenu z materiału lignocelulozowego usuwane są żywice, woski i kwasy tłuszczowe. Wyniki oznaczania zawartości substancji ekstrahowalnych rozpuszczalnikami organicznymi przedstawiono w tabeli 2. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono występowanie znacznych różnic pomiędzy badanymi odmianami rzepaku. Największy ubytek masy podczas ekstrakcji wystąpił w przypadku odmian Californium i Kronos F₁ (ponad 4%), co oznacza że łodygi tych odmian zawierają zdecydowanie większą ilość żywic, wosków i kwasów tłuszczowych w porównaniu z odmianami Kaszub i Lisek (poniżej 3%).

Tabela 2

Zawartość substancji ekstrahowalnych rozpuszczalnikami organicznymi ze słomy rzepakowej
Percentage of compounds extracted with organic solvents from rapeseed straw

Odmiana — <i>Variety</i>	Ubytek masy — <i>Mass decrease</i> [%]
Californium	5,1 ± 0,1
Kaszub	2,8 ± 0,1
Kronos F ₁	4,4 ± 0,2
Lisek	2,1 ± 0,1

Proces merceryzacji ma istotne znaczenie podczas otrzymywania kompozytów materiałów lignocelulozowych z polimerami. W wyniku działania roztworu NaOH następuje polimorficzne przejście natywnej celulozy I w celulozę II,

charakteryzującą się zdecydowanie korzystniejszymi właściwościami mechanicznymi, na przykład przędza z juty może zwiększyć swoją wytrzymałość na zerwanie o 120% (Gassan, Błędzki 1999). Ponadto w procesie merceryzacji usuwane są woski i tłuszcze, częściowemu przejściu do roztworu ulega także lignina znajdująca się w materiale lignocelulozowym. Jak widać z wyników zestawionych w tabeli 3, ubytek masy materiału lignocelulozowego otrzymanego ze słomy rzepakowej jest znaczny i dla wyższego stężenia NaOH przekracza 30% dla odmian Kaszub i Kronos F₁. Tak wysoka utrata masy podczas procesu merceryzacji ma znaczenie technologiczne i powinna być uwzględniona przy podjęciu produkcji kompozytów na bazie słomy rzepakowej.

Tabela 3

Ubytek masy materiału po procesie merceryzacji w 15 i 20% roztworze NaOH
Mass decrease of materials after mercerization process in 15 and 20% NaOH solution

Odmiana <i>Variety</i>	Ubytek masy — <i>Mass decrease</i> [%]	
	15% NaOH	20% NaOH
Californium	26,1 ± 0,8	29,5 ± 0,9
Kaszub	28,3 ± 0,3	30,3 ± 0,9
Kronos F ₁	28,2 ± 0,8	30,9 ± 0,2
Lisek	27,3 ± 0,8	29,8 ± 0,7

Celuloza jest tym składnikiem, który odpowiedzialny jest w głównej mierze za właściwości mechaniczne materiałów lignocelulozowych. Przedstawione w tabeli 4 wyniki wskazują, że zawartość celulozy w badanych próbach słomy rzepakowej waha się od 35 do 40%. Różnice pomiędzy poszczególnymi odmianami nie są znaczące. Porównując zawartość celulozy w zdrewniałych fragmentach słomy rzepakowej można stwierdzić, że jest ona tylko nieznacznie niższa w porównaniu z zawartością celulozy w drewnie. Na przykład zawartość celulozy w drewnie świerkowym (świerk pospolity) wynosi od 38,1 do 58%, w drewnie jodły pospolitej od 40,6 do 44,0%, a w drewnie wierzby białej od 37,2 do 50% (Prosiński 1984).

Tabela 4

Zawartość celulozy w próbach słomy rzepakowej
The content of cellulose in samples of rapeseed straw

Odmiana — <i>Variety</i>	Celuloza — <i>Cellulose</i> [%]
Californium	37,4 ± 0,9
Kaszub	38,1 ± 0,9
Kronos F ₁	39,3 ± 0,9
Lisek	39,1 ± 0,9

Wyniki oznaczania zawartości ligniny w badanych próbach słomy rzepakowej przedstawiono w tabeli 5. Najwyższą zawartość wykazała odmiana Californium — około 20%. Natomiast pozostałe badane odmiany miały około 18% ligniny. Są to wyniki zbliżone do zawartości ligniny w materiale pochodzącym z drewna drzew iglastych (Prosiński 1984).

Taka zawartość ligniny przy zastosowaniu materiału rzepakowego jako składnika kompozytu powinna korzystnie wpływać na wytrzymałość na ściskanie.

Tabela 5

Zawartość ligniny w próbach słomy rzepakowej
The content of lignin in samples of rapeseed straw

Odmiana — <i>Variety</i>	Lignina — <i>Lignin</i> [%]
Californium	21,0 ± 0,5
Kaszub	18,8 ± 0,2
Kronos F ₁	18,7 ± 0,3
Lisek	18,3 ± 0,2

W zdrewniałych fragmentach łodyg badanych odmian rzepaku znajduje się około 40% celulozy i 20% ligniny. Zawartość celulozy jest porównywalna z zawartością celulozy w wybranych gatunkach drewna zarówno drzew iglastych, jak i liściastych.

Podsumowanie

Nie stwierdzono różnic międzyodmianowych w zawartości celulozy oraz ligniny w zdrewniałej słomie rzepakowej. Zawartość celulozy w zdrewniałych fragmentach słomy wynosi od 37,4% dla odmiany Californium do 39,3% dla odmiany Kronos. Wartości te są porównywalne z zawartością celulozy w niektórych gatunkach drewna. Zawartość ligniny wynosi od 18,3% dla odmiany Lisek do 21% dla odmiany Californium. W słomie rzepakowej zawartość substancji ekstrahowalnych rozpuszczalnikami organicznymi wynosi od 2 do 5%.

Na podstawie wyników prezentowanych badań oraz analogii z materiałem lignocelulozowym z różnych gatunków drzewa można stwierdzić, że zdrewniałe łodygi rzepaku mogą być cennym źródłem materiału lignocelulozowego przeznaczonego do produkcji kompozytów polimerów termoplastycznych.

Podziękowanie

Autor składa podziękowanie Pani mgr inż. Beacie Stroińskiej za pomoc w realizacji niniejszej pracy.

Literatura

- Albano C., Poleo R., Reyes J., Ichazo M., Gonzalez J., Brito M. 2004. Effect of γ -irradiation on the kinetics behavior of PP/woodflour and PP/sisal fiber composites. *e-Polymers*, 022.
- Błędzki A.K., Letman M., Viksne A., Rence L. 2004. A comparison of compounding processes for wood and fibre-PP composites. *Composites, Part A* 36: 789-797.
- Borysiak S., Garbarczyk J., Kozłowski R., Mańkowski J., Paukszta D. 2002. Sposób otrzymywania kompozytu poprzez łączenie polimerów termoplastycznych oraz słomy rzepakowej. Zgłoszenie nr 358038 w Urzędzie Patentowym RP w dniu 30.12.2002.
- Borysiak S., Garbarczyk J. 2003. Applying the WAXS metod to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerisation. *Fibres & Textiles in East. Eur.*, Vo 11 (14): 104-106.
- Garbarczyk J., Paukszta D., Borysiak S. 2006. Zastosowania materiałów lignocelulozowych jako napelniaczy tworzyw sztucznych. *Przemysł Chemiczny*, 8-9 (85): 910-912.
- Gassan J., Błędzki A.K. 1999. Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoksy composites by alkali treatment of fibres. *Composites Science and Technology*, 59: 1303-1309.
- Marcovich N.E., Viller M.A. 2003. Thermal and mechanical characterization of linear low-density polyethylene/wood flour composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 90: 2775.
- Paukszta D. 2005a. Kompozyty otrzymywane z materiału lignocelulozowego ze słomy rzepakowej oraz z polimerów termoplastycznych. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XXVI (2): 489-498.
- Paukszta D. 2005b. Investigations of lignocellulosic materials from rape for the purpose of producing composites with thermoplastic polymers. *Fibres & Text. East. Eur.*, 13, 5 (53): 90-92.
- Paukszta D., Stroińska B. 2005. Raport Instytutowy. Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.
- Polska Norma PN-92/P-50092 Surowce dla przemysłu papierniczego, drewno, analiza chemiczna.
- Prosiński S. 1984. *Chemia drewna*. PWRiL, Warszawa.
- Skubisz G. 2001. *Metody oceny właściwości mechanicznych łądyg rzepaku ozimego*. Wyd. Instytutu Agrofizyki PAN w Lublinie.
- Surmiński J. 2000. *Zarys chemii drewna*. Wyd. Akademii Rolniczej w Poznaniu.
- Urbańczyk G.W. 1985. *Nauka o włóknie*. WNT, Warszawa.