

## Materiały biodegradowalne zawierające skrobię termoplastyczną

Agnieszka Mikołajska\*,  
Maria Rajkiewicz\*,  
Barbara Świerz-Motysia\*

*Rezultatem narastających zagrożeń dla środowiska i zdrowia człowieka oraz problemów technicznych i ekonomicznych związanych z recyklingiem materiałowym odpadów z tworzyw sztucznych jest koncepcja zrównoważonego rozwoju środowiska przyrodniczego, która stała się kluczowym celem działań Unii Europejskiej. Opracowanie materiałów podatnych na biodegradację jest aktualnym kierunkiem badań zarówno w dziedzinie polimerów, jak i ochrony środowiska. Coraz częściej dąży się do stopniowego zastępowania polimerów otrzymywanych z surowców petrochemicznych biopolimerami pochodzącymi ze źródeł odnawialnych. Większość produkowanych obecnie tworzyw biodegradowalnych stanowią mieszaniny naturalnych polimerów zawierających głównie skrobię, skrobię modyfikowaną i celulozę, poliestry wytwarzane z surowców naturalnych, a także uznawane jako częściowo biodegradowalne polimery syntetyczne zawierające skrobię termoplastyczną. Zastosowanie do wytwarzania biopolimerów surowców pochodzenia naturalnego stanowi nie tylko alternatywę dla recyklingu tworzyw niedegradowalnych, ale oszczędza światowe zasoby ropy naftowej, jednocześnie umożliwiając wykorzystanie nadwyżek produktów rolnych, występujących w wielu rejonach świata.*

**Słowa kluczowe:** materiał biodegradowalny, skrobia modyfikowana, skrobia termoplastyczna, kompozyty polimerowo-skrobiowe, recykling

## Biodegradable materials containing thermoplastic starch

*The result of increasing dangers for the natural environment and human health, technical and economical problems, connected with material recycling of wastes from plastics, is an idea of balanced development of natural environment, which became the key for the purpose of European Union.*

*The study of materials which are susceptible to biodegradation is present direction of researches, both in polymers and environmental protection.*

*More often it is aspired to gradually replace polymers which are received from petrochemical sources with biopolymers coming from renewable sources.*

*Most of currently produced biodegradable plastics are composed of mixture of natural polymers containing mostly starch, modified starch and cellulose, polyesters made of natural sources, and also regarded as part of biodegradable synthetic polymers which contain modified starch.*

*Natural sources application to produce biopolymers is not only an alternative to recycle undegradable plastics, but it is also saving global resources of crude oil, at the same time making possible using the excess of farm produces, which are founded in a lot of regions of the world.*

**Key words:** biodegradable materials, modified starch, thermoplastic starch, polymer-starch composites, recycling

## 1. Wprowadzenie

Opracowanie materiałów podatnych na biodegradację jest zagadnieniem istotnym zarówno z punktu widzenia technologii polimerów, jak i ochrony środowiska. Technologie proekologiczne mają tu ogromne zna-

czenie, gdyż dzięki ograniczeniu zużycia energii i surowców powodują zmniejszenie emisji zanieczyszczeń i odpadów [1]. Materiały biodegradowalne nadal są droższe od tradycyjnych, chociaż i w tym względzie widoczny jest już duży postęp. Istnieje jednak szansa, że odpowiednie połączenie ekologii z ekonomią może być szansą na szybkie zastąpienie tzw. plastików przez materiały przyjazne dla środowiska i tym samym na skuteczne rozwiązanie problemu zalegania uciążliwych odpadów. Do tego może przyczynić się również stwo-

\* Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil” w Piastów

rzenie rzeczywistego rynku przez organizacje zajmujące się segregacją i przetwarzaniem odpadów [2, 3].

Rozwój produkcji i stosowania tworzyw sztucznych, wykazujący od wielu lat dużą dynamikę, związany jest w znacznym stopniu z ich dobrą odpornością na działanie czynników środowiskowych. Te korzystne z punktu widzenia wytwarzania i użytkowania cechy tworzyw sztucznych postrzegane są jako ich wady, gdyż wyroby tworzywowe po wykorzystaniu zalegają przez wiele lat w postaci odpadów na wysypiskach.

Jedną z metod zagospodarowywania odpadów jest ich kompostowanie – rozkładanie przez mikroorganizmy na wodę, CO<sub>2</sub> i biomasę. Kompostowanie jest najbardziej naturalną metodą postępowania z odpadami – powszechnie kompostuje się wszystkie naturalne odpady pochodzące od organizmów żywych. Metodę tę można w pewnych specyficznych warunkach zastosować również do zużytych opakowań – w przypadku gdy opakowanie jest biodegradowalne, albo gdy chociaż ich części mogą ulec rozkładowi [4].

Wyroby z tradycyjnych tworzyw sztucznych nie ulegają biologicznemu przetworzeniu na kompost, nie są zatem przydatne do kompostowania. Tworzywa sztuczne charakteryzują się strukturą niewrażliwą na enzymy bakterii i grzybów. Stąd też obok różnych form odzysku materiałów, przez ich ponowne przetwórstwo, czy też odzysk energii (spalanie z rekuperacją energii cieplnej), naturalne stało się dążenie do wytwarzania tworzyw sztucznych podatnych na biodegradację. Zapoczątkowanie procesu degradacji tradycyjnych materiałów z tworzyw sztucznych może odbywać się jedynie przez modyfikację samego tworzywa lub wprowadzenie odpowiednich dodatków. Bardziej podatne na biodegradację są polimery zawierające w łańcuchu głównym grupy wrażliwe na hydrolityczne działanie mikroorganizmów, tj. grupy estrowe, karboksylowe, hydroksylowe [4].

Coraz częściej próbuje się zastępować polimery otrzymane z surowców petrochemicznych biopolimerami pochodzącymi ze źródeł odnawialnych [5,6]. Większość produkowanych obecnie tworzyw biodegradowalnych stanowią mieszaniny naturalnych polimerów zawierających głównie skrobię, skrobię modyfikowaną i celulozę, poliestry wytwarzane z surowców naturalnych, a także uznawane jako częściowo biodegradowalne polimery syntetyczne zawierające skrobię modyfikowaną [7].

## 2. Materiały biodegradowalne

Zgodnie z opracowaną strategią Unii Europejskiej na rzecz zrównoważonego rozwoju gospodarki europejskiej kluczowym zagadnieniem jest zdolność technologii do tworzenia synergii między ochroną środowiska i wzrostem gospodarczym. Jednym z rozwiązań w ramach tej koncepcji jest wprowadzenie na szeroką skalę opakowań z polimerów biodegradowal-

nych, a także wykonanych z materiałów bazujących na naturalnych surowcach odnawialnych. Zastosowanie do wytwarzania biopolimerów surowców pochodzenia naturalnego stanowi nie tylko alternatywę dla recyklingu tworzyw niedegradowalnych, ale ogranicza zużycie światowych zasobów ropy naftowej, jednocześnie umożliwiając wykorzystanie nadwyżek produktów rolnych, występujących w wielu rejonach świata [5,6].

Zwiększanie się ilości odpadów z opakowań wytwarzanych w przeważającej ilości z tradycyjnych tworzyw sztucznych, stanowiących ok. 60% odpadów stałych, jest jednym z najważniejszych problemów środowiskowych Wspólnoty Europejskiej. Związane są z tym również problemy społeczne, takie jak bezpieczeństwo, zmiany w biosferze i inne szkody wynikające ze stale postępującej degradacji środowiska przyrodniczego [1,8].

Odpowiedzią na narastające zagrożenia dla środowiska i zdrowia człowieka oraz problemy techniczne i ekonomiczne związane z recyklingiem materiałowym odpadów, w tym opakowaniowych z tworzyw sztucznych, jest koncepcja zrównoważonego rozwoju środowiska przyrodniczego, która stała się kluczowym celem działań Unii Europejskiej.

Szczegółowe przepisy mające na celu ochronę środowiska naturalnego zostały zawarte w dyrektywie UE 94/62/WE dotyczącej wszystkich opakowań, odpadów opakowaniowych i ich utylizacji, tj. podlegających recyklingowi organicznemu, biodegradacji i kompostowaniu [9]. Dyrektywa ta realizuje postanowienia piątego programu Wspólnoty Europejskiej w zakresie zrównoważonej ochrony środowiska, regulującej m.in. poziom ilości odpadów, poziom odzysku i recyklingu ustalony dla poszczególnych materiałów. Zharmonizowana z tą dyrektywą jest wydana przez UE w 2000 r. norma EN 13432, która wprowadza kryteria oceny przydatności i procedury dotyczące kompostowania oraz obróbki beztlenowej (recykling organiczny biodegradowalnych tworzyw sztucznych) [10].

Obowiązujące w krajach Unii Europejskiej uregulowania prawne wymuszają zintensyfikowanie prac w dziedzinie ekologii produkcji oraz unowocześnienia procesów technologicznych pod względem spełnienia zawartych w nich wymagań.

Na światowym rynku i w krajach UE pojawia się coraz więcej biopolimerów i biomateriałów polimero- wych stosowanych m. in. do wytwarzania opakowań biodegradowalnych [11-14]. Są to:

- kompozycje polimerowo-skrobiowe, w których skrobia modyfikowana chemicznie lub termoplastyczna poddawana jest chemicznej integracji z syntetycznymi lub biodegradowalnymi polimerami (produkty handlowe Mater-bi, BIOPLAST):
  - skrobia/kopolimer etylenu z kwasem akrylowym,
  - skrobia/kopolimer etylenu z alkoholem winylowym,
  - skrobia/polialkohol winylowy,
  - skrobia/poliestry alifatyczne,

- poli(kwasy alkanowe) PHA wytwarzane przez mikroorganizmy lub genetycznie modyfikowane bakterie (PHB, PHV, PHB/V),
- kwas polimlekowy (PLA) otrzymywany syntetycznie z naturalnie występujących laktydów,
- materiały otrzymywane z celulozy, np. octan celulozy,
- polimery wytwarzane z surowców petrochemicznych:
  - poliestry na podstawie olejów mineralnych,
  - poliestroamidy,
  - kopoliestry,
  - poliuretany.

W zależności od warunków wytwarzania układu skrobia/kopolimer i od rodzaju skrobi i kopolimeru można uzyskać materiały o różnej strukturze morfologicznej i właściwościach.

W zasadzie z termoplastycznej skrobi w kombinacji z syntetycznymi polimerami można generować trzy różne rodziny materiałów biodegradowalnych [1]. Są to:

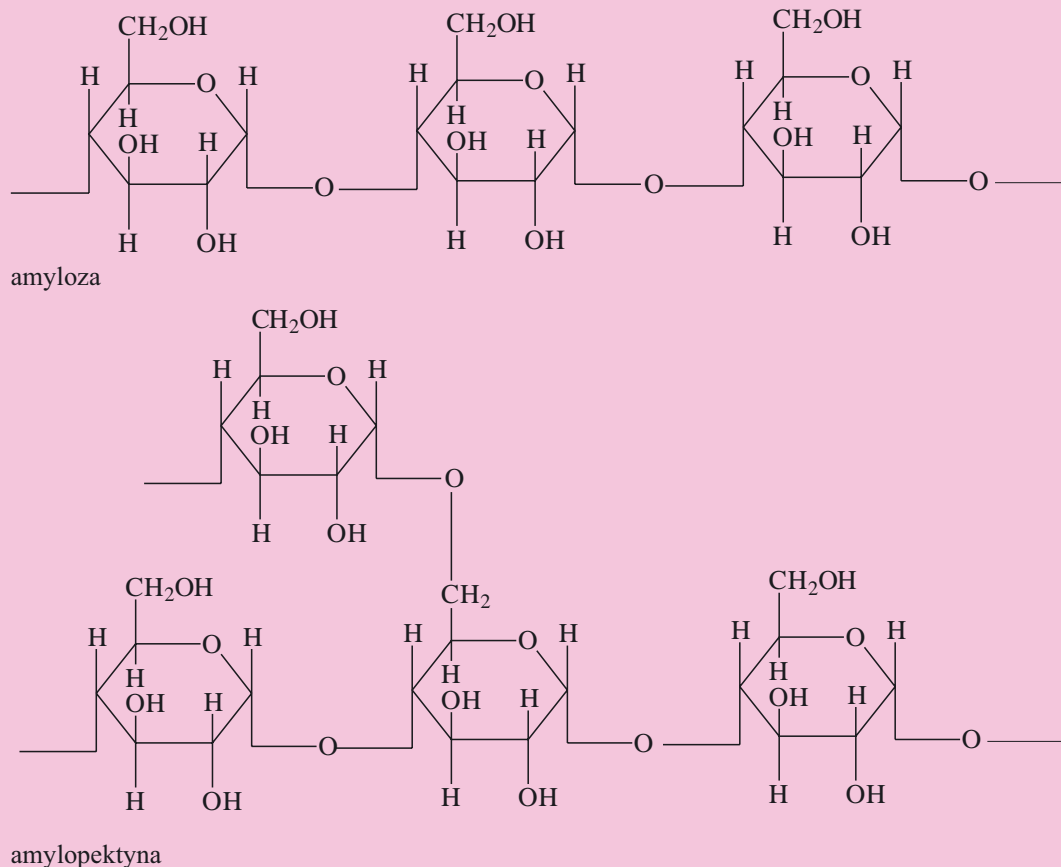
- termoplastyczna skrobia kompleksowana z syntetycznymi kopolimerami zawierającymi ugrupowania hydrofilowe i hydrofobowe, gdzie prawdopodobne jest utworzenie kompleksów pomiędzy amylozą i polimerem (tzw. struktura V),
- termoplastyczna skrobia w kompozycji z niekompatybilnymi syntetycznymi polimerami, np.: alifatycznymi poliestrami lub pochodnymi celulozy,

- termoplastyczna skrobia częściowo kompleksowana i/lub kompatybilizowana z niekompatybilnymi lub częściowo kompatybilnymi polimerami syntetycznymi.

Zgodnie z prognozami wg wielu źródeł polimery biodegradowalne produkowane z odnawialnych źródeł stanowią będą ok. 70-80% ogółu wytworzonych biopolimerów. Zastosowanie biodegradowalnych i kompostowalnych polimerów w miejsce trwałych, nieulegających rozpadowi materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych (folie gospodarcze, kubki, tacki, akcesoria do cateringu, wyroby termoformowalne, artykuły medyczne i in.), powodujących skażenie środowiska naturalnego, jest działaniem na rzecz zrównoważonego rozwoju gospodarczego.

Popyt na opakowania biodegradowalne rośnie i wg prognoz na 2010 rok ich produkcja w Europie powinna kształtować się na poziomie 0,5-1,0 mln ton, z czego 60% powinno pochodzić ze źródeł naturalnych.

Biorąc pod uwagę ogromną ilość powstających rokrocznie odpadów opakowaniowych i problemy techniczne związane z ich recyklingiem, zastosowanie biodegradowalnych materiałów do produkcji opakowań stanowi ekonomicznie i ekologicznie uzasadnioną alternatywę. Większość przedsiębiorstw sektora przemysłu opakowaniowego produkuje wyroby z tradycyjnych niebiodegradowalnych tworzyw sztucznych. Obecna sytuacja gospodarcza oraz dostępność tanich



Rys. 1. Łańcuchy polimerowe amylozy i amylopektyny  
Fig. 1. Polymer chains of amylose and amylopectin

tworzywu sztucznych nie działa pozytywnie na postęp we wdrażaniu nowych technologii produkcji materiałów opakowaniowych korzystnych dla środowiska. Konieczne jest przezwyciężenie barier utrudniających stosowanie opakowań biodegradowalnych oraz promocja materiałów biodegradowalnych w krajowych regulacjach prawnych i popularnych publikacjach, pozwalająca zmniejszyć obawy producentów opakowań z tradycyjnych tworzyw sztucznych przed utratą nabywców.

### 3. Skrobia jako składnik materiałów polimerowych

Skrobia, z natury swej hydrofilowa, jest tanim biodegradowalnym polimerem naturalnym, który w układzie z polimerami niepodatnymi na biodegradację (np. polietylenem, polipropylenem, polistyrenem) spełnia rolę czynnika zwiększającego podatność tych polimerów na degradację. Skrobia jest polisacharydem zawierającym makrocząsteczki amylopektyny (zawartość ok. 75-85%) o budowie rozgałęzionej i makrocząsteczki amylozy (zawartość ok. 15-25%) o budowie liniowej [15]. Na stopień krystaliczności i strukturę nadcząsteczkową skrobi naturalnej wpływa przede wszystkim jej frakcja amylopektynowa (rys. 1).

Skrobia po odpowiedniej modyfikacji chemicznej znalazła szerokie zastosowanie głównie w przemyśle opakowaniowym. Przemysłowe znaczenie ma skrobia pochodząca z pszenicy, kukurydzy oraz ryżu. Skrobia ziemniaczana ze względu na słabe właściwości mechaniczne cieszy się mniejszym zainteresowaniem, przy czym wykorzystywana jest frakcja z wysokim udziałem amylozy. Tworzywa zdolne do bio- i fotodegradacji zawierają skrobię chemicznie modyfikowaną, przy czym w zależności od stosunku skrobi do innych składników otrzymuje się tworzywa modyfikowane skrobią (do 20% skrobi) oraz tworzywa na bazie skrobi (powyżej 60%) [3].

#### 3.1. Skrobia modyfikowana chemicznie

Modyfikacja chemiczna skrobi polega na reakcji zachodzącej na makrocząsteczce, w wyniku której następuje podstawienie lub wprowadzenie nowych grup funkcyjnych. W konsekwencji zmieniają się początkowe właściwości fizyczne lub chemiczne skrobi [16].

Badania skrobi jako napełniacza wzmacniającego elastomerów prowadzono już pod koniec lat 60. Stwierdzono, że pochodne skrobi, takie jak: ksantogienian, ksantyd i produkt jej reakcji z rezorcyną i formaldehydem mają działanie wzmacniające w mieszankach z kauczukiem naturalnym, butadienowo-styrenowym

i butadienowo-akrylonitrylowym [17,18,19]. Bardzo interesujące wyniki uzyskano w przypadku mieszanek NBR napełnionych produktem reakcji skrobi, rezorcyny i formaldehydu. W celu zmniejszenia lepkości mieszanek i poprawy odporności wulkanizatów na zginanie zastosowano plastyfikatory estrowe [19]. Najlepsze działanie wzmacniające – na poziomie sadz termicznych – wykazywał ksantyd skrobi w mieszankach SBR [20]. Zmniejsza on jednak znacznie wydłużenie przy zerwaniu wulkanizatów oraz zwiększa naprężenie przy stałym wydłużeniu i pęcznienie w wodzie. Próby modyfikacji ksantylu skrobi w reakcji cyjanoetylowania lub z diizocyjanianami miały na celu zmniejszenie pęcznienia w wodzie badanych wulkanizatów [21,22]. Zabiegi powodujące poprawę właściwości przerobowych mieszanek gumowych i właściwości fizycznych wulkanizatów [21,22] zwiększają jednak znacznie koszt samych mieszanek.

W IPGum prowadzono badania nad skrobią niemodyfikowaną (ziemniaczaną natywną, kukurydzianą natywną, pszenną, grochową i in.) i modyfikowaną chemicznie jako składnikiem mieszanek gumowych [23,24]. Jednak dodatek różnych rodzajów skrobi niemodyfikowanej do mieszanek SBR bardzo wyraźnie pogarszał właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów. W celu zwiększenia zakresu stosowalności skrobi ziemniaczanej w elastomerach podjęto próby jej modyfikacji metodami chemicznymi i fizykochemicznymi. Najlepsze właściwości wulkanizatów SBR uzyskano w przypadku kompozytów skrobi i żywicy nonylofenolowo-formaldehadowej oraz plastyfikatora wysokoaromatycznego. Dobre wyniki uzyskano dla skrobi z żywicą nonylofenolowo-formaldehadową i plastyfikatorem poliestrowym oraz z żywicą fenolowo-formaldehadową nowolakową, użytych w mieszankach NBR. Badania prowadzono pod kątem opracowania mieszanek produkcyjnych na bieżniki opon wielkogabarytowych i spody obuwia. Nie potwierdzono jednak informacji o korzystnym wpływie skrobi na współczynnik tarcia gumy na gładkiej suchej i mokrej nawierzchni [24].

Zachęcające rezultaty osiągnięto również w przypadku kauczuku napełnianego skrobią modyfikowaną przez cyjanoetylowanie [25].

Jednym z modelowych układów polimer syntetyczny/biodegradowalny polimer naturalny jest kompozycja polietylen/skrobia (naturalna bądź modyfikowana). Od wielu lat na rynku znajdują się folie z PE modyfikowanego skrobią, podatne na rozkład w wyniku oddziaływania środowiska [26]. Jednak klasyczne metody modyfikacji skrobi nie znalazły szerszego zastosowania w produkcji takiego polietylenu napełnionego skrobią. Jest to związane ze słabymi właściwościami fizykochemicznymi otrzymanych skrobi modyfikowanych i jednocześnie ich wysoką ceną [16]. W skali laboratoryjnej dobre wyniki uzyskano poprzez syntezę oktenylobursztynianów skrobiowych [27]. Jako napełniacz polietylenu stosowano również produkt wytłaczania skrobi z kopolimerem etylen/kwas akrylowy oraz podjęto próby stosowania kopolimerów szczepionych skrobi [28].

### 3.2. Skrobia termoplastyczna

Podstawową wadą skrobi niemodyfikowanej jest zła mieszalność z elastomerami [15,23,24]. W każdym pierścieniu glukopirazonowym skrobi znajdują się trzy grupy hydroksylowe, które nadają jej hydrofilowość i wysoką polarność. Uzasadnia to całkowitą niemieszalność z niepolarnymi i hydrofobowymi polimerami i elastomerami. Ze względu na to, że nie wykazuje ona właściwości tworzenia z nimi stopu polimerowego, musi być poddana modyfikacji, w celu uzyskania amorficznego materiału zdolnego do termoplastycznego przetworstwa. Zakłócenie krystalicznej struktury skrobi przez rozerwanie wiązań wodorowych pozwala na przeprowadzenie jej w postaci termoplastyczną. Efekt ten można osiągnąć głównie przez wyłaczanie z plastyfikatorami, ale także przez derywatyzację grup hydroksylowych lub na drodze kopolimeryzacji szczeniowej [5]. Jest to niezbędne, gdyż temperatury zeszczenia i topnienia skrobi wynoszące odpowiednio 230 °C i 220-240 °C są wyższe od temperatury, w której następuje rozkład stopu polimerowego, tj. 220 °C [29].

Istotną rolę odgrywa tu dodatek kompatybilizatorów i innych środków pomocniczych wpływających na strukturę oraz właściwości przetwórcze i użytkowe. Podstawowym etapem otrzymywania skrobi termoplastycznej jest jej plastyfikacja w odpowiednich warunkach temperatury i czasu, prowadząca do całkowitego zburzenia struktury pierwotnej [30,31]. Stwierdzono, że dodatek plastyfikatora obniża wartość  $T_g$  skrobi [26]. Wpływ ten zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia plastyfikatora, niezależnie od rodzaju skrobi [32,33,34]. Zależy natomiast w sposób znaczący od rodzaju użytego plastyfikatora. Do najczęściej stosowanych plastyfikatorów skrobi należą: woda, gliceryna [35,36], sorbitol [37], glikol etylenowy [38], glikol dietylenowy [33], mocznik [39] i inne. Plastyfikowane skrobie pszeniczna i ziemniaczana, z niewielką zawartością gliceryny (ok. 15%), są bardziej kruche, co przejawia się korzystnymi wartościami modułów Younga (ok. 700–900 MPa), a także wytrzymałości na rozciąganie [31]. Polepszają się również inne właściwości mechaniczne produktu. Obecność gliceryny zmniejsza oddziaływanie między łańcuchami skrobi, nadając im w ten sposób większą mobilność. Stąd też im więcej gliceryny w układzie, tym większe wydłużenie przy zerwaniu. Wzrost ilości gliceryny w plastyfikowanej skrobi zwiększa również jej udarność [5].

Spośród wielu przebadanych plastyfikatorów skrobi, mieszanina gliceryny i wody (50/50% wag.) okazała się najlepszą w przypadku kompozytu skrobia/alkohol poliwinylowy (PVA). Uzyskano poprawę właściwości mechanicznych, reologicznych oraz odporności na warunki środowiska. Dodatek samego PVA nie wpłynął znacząco na poprawę właściwości mechanicznych, jak się spodziewano, głównie ze względu na słabą adhezję międzyfazową polimeru i skrobi [40].

Główną wadą termoplastyfikowanej skrobi jest wrażliwość na wilgoć, co w znaczący sposób ogranicza jej powszechne stosowanie [32]. Właściwości mecha-

niczne skrobi termoplastycznej zmieniają się nawet podczas przechowywania jej w warunkach o określonej wilgotności i temperaturze [41]. Zmiany te powodują problem natury technologicznej, jakim jest skurcz przetwórczy [32]. Ponadto większa zawartość wilgoci sprzyja hydrolitycznej degradacji łańcuchów polisacharydowych [42]. Z tego względu bardzo często zaleca się przetwarzanie skrobi w warunkach wilgotności równej tej, w której dany produkt będzie użytkowany.

Pierwszym producentem wykorzystującym możliwośći wzmacniającej biopolimerycznego napełniacza otrzymywanego ze skrobi kukurydzianej jest firma GoodyearTire&Rubber Co. Stosuje ona kompozyt skrobi z kopolimerem etylen/alkohol winylowy (EVAL) w połączeniu z sadzą jako napełniacz mieszank gumowych przeznaczonych na różne części opon samochodowych, uzyskując zmniejszenie masy opon, zmniejszenie oporów toczenia oraz polepszenie właściwości jezdnych na mokrej nawierzchni. Odporność na ścieranie takich opon jest na takim samym poziomie jak energooszczędnych opon zawierających krzemionkę [43]. Zastąpienie w mieszankach gumowych surowców pochodzących z ropy naftowej surowcami z naturalnych odnawialnych źródeł to duży krok naprzód w kierunku ochrony środowiska.

Na świecie znanych jest tylko kilku producentów termoplastycznych materiałów skrobiowych, które charakteryzują się całkowitą biodegradowalnością. Należą do nich m. in.: Novamont (Master-Bi), National Starch (ECO-FOAM) oraz Capsulgel/Warner Lambert (CAPILL) [44].

## 4. Opakowania z materiałów biodegradowalnych

Prowadzone na świecie badania nad nowymi biodegradowalnymi materiałami opakowaniowymi z udziałem skrobi koncentrują się przede wszystkim w dwóch obszarach [1]:

- poliolefiny ze skrobią jako napełniaczem: do ośrodka polimerowego (głównie tradycyjnych tworzyw sztucznych PE, PP) wprowadza się metodami fizycznymi skrobię lub skrobię modyfikowaną. Stosuje się dodatkowo środki przyspieszające degradację tworzywa (np. uwrażliwienie na UV) [26],
- termoplastyczne kompozycje polimerowo-skrobiowe, w których skrobia modyfikowana chemicznie lub skrobia termoplastyczna jest immanentnym składnikiem układu (połączenia fizykochemiczne), a jej zawartość przekracza 50% [30].

Z punktu widzenia przydatności opakowań do kompostowania kompozycje polimerowo-skrobiowe są bardziej interesującym obszarem badań niż materiały polimerowe zawierające skrobię jako napełniacz, zwane popularnie częściowo biodegradowalnymi. Rozwój badań w tym zakresie oraz liczne doniesienia literaturowe przypadają na lata 90. ubiegłego wieku [17-22].

Skrobia termoplastyczna, czyli inaczej zdestrukturyzowana skrobia niemodyfikowana chemicznie, zależy od parametrów procesu wytwarzania, rodzaju i ilości plastyfikatora, wilgoci, będzie produktem o właściwościach kauczukopodobnych lub polimerem termoplastycznym, przydatnym do wielu zastosowań. Toteż proces wytwarzania zdestrukturyzowanej skrobi jest ściśle związany z jej docelowym zastosowaniem. Jak dotąd za najbardziej efektywny plastyfikator uważana jest gliceryna, chociaż jest tylko częściowo mieszalna z amylozą, ale i tak uznana za lepszą od innych badanych, jak sorbitol, glikol etylenowy i mocznik.

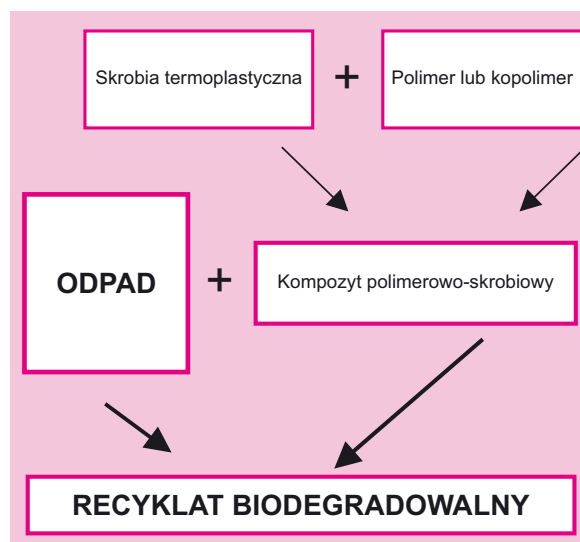
Badania w zakresie termoplastyfikacji, polegającej na wyłaczaniu w obecności plastyfikatora różnych gatunków skrobi zbożowej czy ziemniaczanej, różniących się zawartością amylozy i amylopektyny oraz ich zastosowanie w kompozycjach polimerowych zostały szeroko opisane w światowej literaturze fachowej i patentowej [44-47].

Ze względu na dużą chłonność wody wyroby wykonane z samej termoplastycznej skrobi zmieniają kształt i właściwości mechaniczne. Obecność niewielkich ilości termoplastycznych polimerów tworzących kompleksy i mieszających się jednorodnie ze skrobią w stanie stopionym polepszy trwałość wymiarową kształtu. Takimi parametrami charakteryzują się kompozycje polimerowo-skrobiowe, które są zwykle materiałami biodegradowalnymi i kompostowalnymi i mogą być przetwarzane różnymi metodami z zaprojektowanym z góry przeznaczeniem. Stosowane są jako opakowania żywności, artykuły higieny osobistej, folie gospodarcze, wyroby termoformowalne, artykuły sportowe i medyczne, w przemyśle rolnym.

W zależności od warunków prowadzenia procesu wytwarzania kompozycji polimerowo-skrobiowych, rodzaju skrobi, a ściślej stosunku amylopektyny do amylozy oraz właściwości fizykochemicznych polimeru można uzyskać materiały o różnej strukturze morfologicznej i właściwościach [48-51].

## 5. Biodegradowalne re-cyklaty polimerowe

W ramach projektu badawczego zamawianego nr PBZ-MNiSW-5/3/2006: „Gospodarka i rozwój technicznego wykorzystania odpadów z tworzyw polimerowych w Polsce” w punkcie 3 i 4 IPGum we współpracy z IPTS „Metalchem” w Toruniu będzie realizować temat pt. „Urządzenia do wytwarzania innowacyjnych re-cyklatów biodegradowalnych z odpadów polimerowych”. Temat dotyczy opracowania innowacyjnej metody recyklingu materiałowego odpadów polimerowych – poprodukcyjnych i użytkowych. Skonstruowana zostanie oryginalna prototypowa linia technologiczna do prowadzenia recyklingu materiałowego. Re-cyklat biodegradowalny będzie mieszaniną polimerowych odpadów materiałowych z kompozytem skrobiowo-polimerowym, w którym podstawowym składni-



Rys. 2. Schemat otrzymywania re-cyklatu biodegradowalnego

Fig. 2. Diagram of receiving biodegradable recyc-lat

kiem będzie zdestrukturyzowana skrobia, przydatna do termoplastycznego przetwórstwa (rys. 2). Realizacja procesu prowadzona będzie w trzech kompatybilnych etapach technologicznych, których produktami będą:

- 1\*. skrobia termoplastyczna – destrukcyjna skrobia ziemniaczanej w obecności plastyfikatora,
- 2\*. kompozyt polimerowo-skrobiowy,
3. re-cyklat biodegradowalny – z odpadów poprodukcyjnych i użytkowych oraz kompozycji polimerowo-skrobiowych.

\* W zależności od zastosowanych urządzeń procesy technologiczne 1 i 2 mogą być prowadzone w jednym lub dwóch etapach.

Połączenie w jednym kompozycie składników odpornych na rozkład biologiczny ze składnikami łatwo ulegającymi biodegradacji może prowadzić do otrzymania tworzywa, którego struktura ulega częściowemu lub całkowitemu rozkładowi pod wpływem czynników biologicznych. Biodegradacja nierozłożonej pozostałości, będącej już składnikiem gleby, może trwać wiele lat nie stwarzając przy tym poważniejszych zagrożeń dla środowiska [52].

Badania nad mieszaniną polimerowych odpadów materiałowych z kompozytem skrobiowo-polimerowym otwierają nowe możliwości w zakresie ochrony środowiska. Stanowi to odpowiedź na ogólnoeuropejskie regulacje dotyczące zagospodarowania odpadów.

## 6. Podsumowanie

Opracowanie materiałów podatnych na biodegradację jest ciągle aktualnym w kraju problemem kompleksowego wykorzystania surowców odnawialnych pochodzenia naturalnego dla celów niespożywczych oraz zminimalizowania zagrażających środowisku naturalnemu ogromnych ilości powstających rokrocznie odpadów z tworzyw sztucznych.

Ustalenie zależności między parametrami procesu destrukuryzacji skrobi i jej właściwościami oraz określenie czynników zwiększających mieszalność tak zmodyfikowanej skrobi z elastomerami stwarza przesłanki do projektowania nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych: termoplastycznej skrobi, kompozycji polimerowo-skrobiowych oraz biodegradowalnych recyklatów polimerowych. Recyklat biodegradowalny będzie mieszaniną polimerowych odpadów materiałowych poprodukcyjnych i użytkowych z kompozytem polimerowo-skrobiowym.

Otrzymana skrobia termoplastyczna, oprócz wykorzystania jako wypełniacz elastomerów, będzie mogła znaleźć zastosowanie w różnych gałęziach gospodarki, m. in. do wytwarzania biodegradowalnych materiałów polimerowych, jako biodegradowalne modyfikatory i wypełniacze w przetwórstwie elastomerów i polimerów. Przeprowadzone badania umożliwią racjonalne zagospodarowanie krajowej nadwyżki w produkcji skrobi i gliceryny odpadowej. Zwiększający się z roku na rok areal uprawy rzepaku i jego przerób na biopaliwo wskazują, jak ważne jest zagospodarowanie produktów ubocznych estryfikacji kwasów oleju rzepakowego, a przede wszystkim gliceryny. Uzyskane wyniki badań będą mieć istotne znaczenie w wielu dziedzinach nauki i gospodarki.

## Literatura

- Pawelczak R.: *Tworzywa sztuczne i Chemia* 2006, **4**, 29, 51
- Kempa E. S.: „*Gospodarka odpadami miejskimi*”, Arkady, Warszawa, 1983
- Domka F. L., Czaja N.: „*Opakowania biodegradowalne alternatywą dla opakowań z tworzyw sztucznych. Chemia z dodatkiem natury*”, Ekoprofit, 2004
- Korzeniowski A., Skrzypek M.: „*Ekologistyka zużytych opakowań*”, [www.odpady.org.pl](http://www.odpady.org.pl)
- Wilpiszewska K., Spychaj T.: *Polimery* 2006, **5**, 325
- Kikolski P., Dłuska-Smolik E., Bolińska A.: *Polimery* 2005, **50**, 3
- Łędzki A.K., Pawlaczek K.: *Aspekty ekologiczne wytwarzania i stosowania opakowań, opakowania żywności, Agro Food Technology, Czeladź*, 1998
- Association of plastics manufacture in Europe (APME), *Information leaflet, Brussels*, 1999
- Directive 94/62/EC of December 1994 on packaging and packaging waste
- EN 13432:2000 *Packaging Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging*
- Kowalczyk M.: *Plastics Review* 2001, **10**, 34
- Kowalczyk M.: *Plastics Review* 2003, **4**, 48
- Mater-Bi – *The biodegradable thermoplastic material*, 1997
- BIOPOL – *nature's plastic: Properties and processing, Brochure Monsanto* 1997
- Pyskło L. i in.: *Badanie wpływu skrobi na właściwości wytrzymałościowe i trybologiczne układów elastomerowych, projekt badawczy nr T7O8E01718*
- Whistler R. L. i in.: „*Starch Chemistry and technology*”, Academic Press Inc. 1984
- Stephens H.L., Murphy R.J., Reed T.F.: *Rubb. World* 1969, **161**, (2), 77
- Buchanan R.A., Russell C.R., Rist C.E.: *Rubb. Chem. Technol.* 1968, **41**, 1380
- Stephens H.L., Winkler D.S.: *Rubb. World* 1972, **167**, (3), 27
- Anon.: *Rubb. World* 1974, **17**, (2), 42
- Hota A.K.: *J. Appl. Pol. Sci.* 1998, **36**, 545
- Denenberg R.J., Bagley E.B.: *J. Appl. Pol. Sci.* 1975, **19**, 519
- Pyskło L. i in.: *Elastomery* 2003, **7**, (3), 23
- Pyskło L. i in.: *Elastomery* 2004, **8**, (1), 3
- Hota A. K., Maiti M. M.: *Starch/Stärke* 1988, **40**, 256
- Boryniec S., Ślusarczyk C., Żakowska Z., *Polimery* 2004, **49**, 6
- Jane J., *Final Raport: Research and Technology Transfer Program UCAP Research Agreement Number 89-38811-4569*
- Shogren R. L., Fanta G. F., Doane W. M.: *Starch/Stärke* 1993, **45**, 276
- Wirpsza K., Spychaj T.: *Polimery* 2006, **51**, 5
- Anon.: *Eur. Rubb. J.* 1975, **157**, (4), 34
- Patent USA nr 4 900 361 z 13.02.1990
- De Graaf R. A., Karman A. P., Janssen L. P. B. M.: *Starch/Stärke* 2003, **55**, 80
- Lourdin D., Coignard L., Bizot H., Colonna P.: *Polymer* 1997, **38**, 5401
- You X., Li L., Gao J., Yu J., Zhao Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 627
- Liu Z. Q., Yi S. X., Feng Y.: *J. Mater. Sci.* 2001, **36**, 1809
- Jovanovic S., Jeremic K., Jovanovic R., Djonlagic J., Dunjic B.: *J. Serb. Chem. Soc.* 1997, **62**, 623-629
- Wang L., Shogren R., Carriere C.: *Polym. Eng. Sci.* 2000, **40**, 499
- Smith A. L. M., Kruiskamp P. H., Van Soest J. J. G., Vliegthart J. F. G.: *Carbohydr. Polym.* 2003, **53**, 409
- Ma X. F., Yu J. G., Feng J.: *Chinese Chemical Letters* 2004, **15**, (6), 741-744
- Liu Z., Feng Y., Cio-Su Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 2667-2673
- Kuutti L., Peltonen J., Myllärinen P., Telemann O., Forsell P.: *Carbohydr. Polym.* 1998, **37**, 7
- Sterto R. F. T.: *Macromol. Symp.* 2003, **201**, 203
- Patent USA nr 5 672 639 z 30.09.1997
- Lourdin D., Coignard L., Bizot H., Colonna P., *Polymer* 1997, **38**, (21), 5401-5406
- Poutanen K., Forsell P., *TRIP* 1996, **4**, 4
- Van Siet J.J.G., Benes K., De Vit D., *Polymer* 1996, **37**, (16), 3543-3552
- Villett J.L., Millard M.M., Jasberg B.K., *Polymer* 1997, **38**, (24), 5983-5989
- Patent USA 5 095 054
- Żakowska H.: „*Opakowania biodegradowalne*”, COBR Opakowań, 2003
- Koenig M.F., Huang S.J.: *Polymer* 1995, **36**, 1877
- Seidenstucker T., Fritz H.G.: *Polymer Degradation and Stability* 1998, **59**, 279
- Chiellini E., Cinelli P., D'Antone S., Ivanova Ilieva V.: *Polimery* 2002, **47**, 538