

Barbara Świerz-Motysia*
Maria Rajkiewicz*
Agnieszka Mikołajska*

Charakterystyka kompozycji polimerowych zawierających skrobię termoplastyczną

Skrobię termoplastyczną otrzymaną w procesie wytłaczania z plastyfikatorem (gliceryną) zastosowano do wytwarzania biodegradowalnych kompozycji z polimerami syntetycznymi: polietylenem (PE-LD) i poliestrem alifatycznym (PEA).

Scharakteryzowano właściwości fizyczne kompozycji TPS/PE-LD i TPS/PE-LD/PEA oraz strukturę metodami SEM i spektrofotometrii FT IR. Morfologia kompozycji TPS/PE-LD i TPS/PE-LD/PEA jest typowa dla niemieszalnych mieszanin polimerowych z oddzielnymi wyraźnymi fazami. Układy charakteryzują się dużymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu, nawet w przypadku użycia znacznej ilości TPS, przykładem czego jest kompozycja TPS/PE-LD o składzie 50/50% wag.

Słowa kluczowe: skrobia termoplastyczna, polietylen, poliester alifatyczny, kompozycje polimer – skrobia, właściwości, struktura

Characterization of polymer compositions containing thermoplastic starch

Thermoplastic potato starch (TPS) prepared by extrusion processing in the presence of plasticizer (glycerol) was used to formation of the biodegradable compositions with synthetic polymers, such as polyethylene (LPE-LD) and aliphatic polyester (PEA). The TPS/PE-LD and TPS/PE-LD /PEA compositions were characterized by mechanical property measurements, scanning electron microscopy (SEM) and FTIR spectrophotometry.

The both types of compositions displayed morphological characteristics typical of immiscible polymer blends with distinct phases, but demonstrate high elongational properties at break, even at high TPS loading, such as TPS/PE-LD composition with weight ratio 50/50.

Key words: thermoplastic starch, polyethylene, aliphatic polyester, polymer-starch compositions, properties, structure

1. Wprowadzenie

Jednym z najważniejszych problemów związanych z ochroną środowiska w Unii Europejskiej jest zwiększenie się ilości odpadów z tworzyw sztucznych, a w szczególności zużytych opakowań. Dochodzą tu również do głosu czynniki ekonomiczne, zmiany w biosferze i inne skutki stale postępującej degradacji środowiska przyrodniczego [1,2].

Jednym z rozwiązań w ramach opracowanej strategii Unii Europejskiej na rzecz zrównoważonego rozwoju gospodarki jest wprowadzenie na szeroką skalę opakowań z polimerów biodegradowalnych, w szczególności bazujących na naturalnych surowcach odnawialnych. Stanowi to nie tylko alternatywę dla recyklingu tworzyw niedegradowalnych, ale zmniejsza zużycie światowych zasobów ropy naftowej, jednocześnie

umożliwiając wykorzystanie nadwyżek produktów rolnych występujących w wielu rejonach świata [3,4].

Podjęto próby uregulowania tego problemu; 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 [5].

Kompostowanie biodegradowalnych odpadów opakowaniowych jest metodą znacznie tańszą od recyklingu surowcowego oraz materiałowego tworzyw sztucznych. Metoda ta jest akceptowana ekologicznie, gdyż opiera się na naturalnych procesach biochemicznych, zintensyfikowanych w sztucznie wytworzonych warunkach dzięki zapewnieniu optymalnych parametrów przebiegu procesów oraz możliwości sterowania tymi procesami [3,6].

Obowiązujące w krajach Unii Europejskiej uregulowania prawne wymuszają zintensyfikowanie prac w dziedzinie ekologii produkcji oraz unowocześnienia

* Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów

procesów technologicznych pod względem spełnienia zawartych w nich wymagań.

W ostatnich latach dokonano się zdecydowany postęp w dziedzinie produkcji biodegradowalnych materiałów opakowaniowych i szybko wzrasta rynek surowców do ich wytwarzania, głównie skrobi i kwasu poli(mlekowego) otrzymywanego syntetycznie na bazie naturalnie występujących laktydów [7-11]

Badania nad nowymi biodegradowalnymi materiałami opakowaniowymi z udziałem skrobi podejmowane były już w latach osiemdziesiątych. Koncentrują się one przede wszystkim na dwóch obszarach [12]:

– Pierwszą generację materiałów skrobiowych stanowią poliolefiny ze skrobią lub skrobią modyfikowaną w ilości do ok 20%, tzw. „częściowo biodegradowalne” materiały polimerowe. Skrobia, wprowadzona do matrycy polimerowej metodami chemicznymi bez chemicznej interakcji, pełni rolę wypełniacza. W takich układach stosuje się również dodatkowo środki przyspieszające degradację tworzywa (np. uwrażliwienie na UV), które ulegają degradacji i fragmentaryzacji w środowisku naturalnym [13-19].

– Druga generacja materiałów skrobiowych to skrobia termoplastyczna i termoplastyczne kompozycje polimerowo-skrobiowe. W kompozycjach polimerowo-skrobiowych skrobia modyfikowana chemicznie lub skrobia termoplastyczna poddawane są procesowi chemicznej integracji z syntetycznymi lub naturalnymi polimerami biodegradowalnymi w stanie uplastycznionym, w procesie technologicznym typowym dla tworzyw sztucznych [8]. W takich kompozycjach skrobia jest immanentnym składnikiem układu (połączenia fizykochemiczne), a jej zawartość przekracza 50%.

Do przemysłowych zastosowań skrobia wymaga różnych modyfikacji. Jest to konieczne, gdyż temperatura zeszklenia i topnienia skrobi są wyższe od temperatury, w której następuje jej rozkład [11, 20, 21]. Skrobia musi być poddana destrukuryzacji, tj. skonwertowana do amorficznego materiału, który można termoplastycznie przetwarzać. Zakłócenie krystalicznej struktury skrobi (przez rozerwanie wiązań wodorowych) pozwala na przeprowadzenie jej w postać termoplastyczną. Efekt ten można osiągnąć przez wytlaczanie skrobi z plastyfikatorami, przez derywatyzację grup hydroksylowych lub na drodze kopolimeryzacji szczepionej.

Proces termoplastyfikacji polegający na wytłaczaniu w obecności plastyfikatora dostępnych gatunków skrobi, różniących się zawartością amylozy i amylopektyny, stopniem krystaliczności i rozrzutem mas cząsteczkowych oraz zastosowanie otrzymanych produktów w kompozycjach polimerowych opisano w literaturze fachowej i patentowej [22-26]. 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 czy mocznik [20].

Skrobia może być również destrukuryzowana w mieszaninie z różnymi syntetycznymi polimerami, co jest obecnie najbardziej obiecującym kierunkiem

w dziedzinie wytwarzania termoplastycznych kompozycji polimerowo-skrobiowych jako biodegradowalnych materiałów opakowaniowych [8, 27-30].

Firmą wiodącą w opracowywaniu materiałów biodegradowalnych jest włoska firma Novamont, która systematycznie wprowadza na rynek nowości – gamę produktów o marce handlowej Mater-Bi [8]. Wg opracowań tej firmy, z termoplastycznej skrobi w kombinacji z syntetycznymi polimerami można uzyskać trzy różne rodziny materiałów:

- kompleksy skrobi termoplastycznej z syntetycznymi kopolimerami zawierającymi ugrupowania hydrofilowe i hydrofobowe, takimi jak: kopolimery alkoholu winylowego, kopolimery etylen-alkohol winylowy, poliuretan, kopolimery etylen-kwas akrylowy – prawdopodobne jest tworzenie kompleksów amylozy i polimeru (tzw. struktura V);
- kompozycje termoplastycznej skrobi z niekompatybilnymi polimerami, jak np. pochodne celulozy, alifatyczne poliestry;
- kompozycje termoplastycznej skrobi tworzące kompleksy z niekompatybilnymi lub częściowo kompatybilnymi syntetycznymi polimerami, również w układach zawierających kompatybilizator.

Obiecującą klasę biodegradowalnych kompozycji polimerowych stanowią połączenia skrobi termoplastycznej z poliestrami alifatycznymi.

Tego typu materiały są już dostępne na rynku europejskim, a popyt na opakowania biodegradowalne rośnie, pomimo że cena ich znacznie przekracza cenę tradycyjnych tworzyw sztucznych (4 euro/kg). Wg prognoz na 2010 rok produkcja biodegradowalnych materiałów opakowaniowych w Europie powinna kształtować się na poziomie 0,5-1,0 mln ton, z czego 60% powinno pochodzić ze źródeł naturalnych.

W Polsce prowadzone są badania nad syntezą nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych, jednak do tej pory nie wprowadzono ich na rynek krajowy.

Sygnalizowane w krajowej literaturze prace dotyczą metod badań biodegradacji [32, 33], procesu biodegradacji produktów komercyjnych, m.in. poli(kwasu mlekowego) [31], poli(ε-kaprolaktonu) [34,35] oraz kompozycji polietylenu z syntetycznymi poliestrami, jak również i biodegradowalnych nanokompozytów [36-39].

W artykule przedstawiono wyniki wstępnych badań prowadzonych w IPG, zmierzających do opracowania biodegradowalnych materiałów opakowaniowych z wykorzystaniem surowców odnawialnych – rodzimej skrobi ziemniaczanej. Termoplastyczną skrobię ziemniaczaną (TPS), otrzymaną w procesie wytłaczania w obecności plastyfikatora, zastosowano do wytwarzania biodegradowalnych i częściowo biodegradowalnych materiałów polimerowych z udziałem polietylenu (PE) i syntetycznego biodegradowalnego poliestru alifatycznego (PEA). Realizację przyjętych założeń oceniano przez pryzmat właściwości fizycznych i morfologii wytypowanych kompozycji TPS/PE i TPS/PE/PEA.

2. Część doświadczalna

2.1. Surowce

- skrobia ziemniaczana o zawartości ok. 25% amylozy, producent POCh;
- polietylen liniowy małej gęstości, MFR – 2,2 g/10 min, gęstość 0,919 g/cm³, producent firma DSM, Holandia;
- gliceryna – producent POCh;
- poliestr alifatyczny, produkt firmy Solvay.

2.2. Metodyka badań

● Termoplastyfikacja skrobi

Skrobię zmieszaną z gliceryną poddawano dynamicznej obróbce termicznej w laboratoryjnej jednoślismakowej wylączarce Brabendera (próby wykonano grzeźnościowo w Zakładzie dysponującym tymi urządzeniami) o następującej charakterystyce: średnica ślimaka 19 mm, L/D = 20:1, stopień sprężania 3:1,

Parametry procesu termoplastyfikacji:

- obroty ślimaka 40/min, średnica ustnika 3 mm,
- temperatura stref wylączarki 175/180/190 °C

Na podstawie wyników przeprowadzonych prób destrukuryzacji skrobi opracowano założenia do ciągłego procesu wytwarzania skrobi termoplastycznej metodą wylączania.

● Kompozycje TPS/PE-LD

Zdestrukuryzowaną skrobię (TPS) i polietylen, po wstępnej homogenizacji w mieszalniku szybkoobrotowym w temperaturze nieprzekraczającej 50°C, poddano uplastycznieniu dwuślismakowej wylączarce Brabendera stosując następujące parametry: temperatura stref wylączarki 170/175/180/185 °C; obroty ślimaka – 60/min.

● Kompozycje TPS/PE-LD/PEA

Kompozycję TPS/PE o wytypowanym składzie 50/50% wag. poddano uplastycznieniu i homogenizacji z odpowiednią ilością poliustru alifatycznego. Proces prowadzono w gniotowniku Brabendera typ W 50 H w temperaturze 165 °C, przy szybkości obrotów 40/min.

● Przygotowanie próbek do badań właściwości

Z kompozycji otrzymanych w urządzeniach Brabendera formowano „skóry” na dwuwalcach laboratoryjnej w temperaturze 160-165°C, przy obrotach walców 13/min. Następnie ze skór oraz granulatów wytworzonych w procesie wylączania prasowano folie o wymiarach 200×200×1 mm:

- z kompozycji TPS/PE-LD – w temperaturze 190 °C,
- z kompozycji TPS/PE-LD/PEA – w temperaturze 160 °C.

Cykl obejmował prasowanie wstępne w czasie 4 min, a po odpowietrzeniu prasowanie właściwe pod ciśnieniem 10 MPa w czasie 4 min. Z wyprasek wycinano wiosełka typu W-1 do badań właściwości mechanicznych.

● Metody badań właściwości kompozycji

Właściwości fizyczne

- Właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu statycznym wg PN-EN ISO-527 na urządzeniu Instron 4505, przy prędkości zrywania 50 mm/min,
- Twardość metodą Shore’a skala D wg PN-ISO 868,
- Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) wg PN-ISO 1033.

Badania struktury

- Strukturę kompozycji TPS/PE-LD oraz TPS/PE-LD/PEA badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Zeiss/LEO 1530, który charakteryzuje się małym prądem wiązki i dużą czułością detektorów wtórnych. W porównaniu ze standardowymi mikroskopami, z katodą wolframową wykorzystującą efekt termoemisji, mikroskop LEO 1530 pozwala na kilkudziesięciokrotne zmniejszenie energii kierowanej na obszar skanowany przy znacznie wyższej zdolności rozdzielczej. Próbki do badań zamrażano w ciekłym azocie, a następnie napyłano warstwą węgla o grubości 4 nm.
- Próbki kompozycji w postaci folii badano metodą spektrofotometrii w zakresie podczerwieni (4000 – 6000 cm⁻¹) z zastosowaniem techniki wewnętrznej odbicia – FT IR – AR.

3. Wyniki badań

3.1. Właściwości TPS

Do plastyfikacji skrobi ziemniaczanej zastosowano glicerynę – substancję polarną zdolną do tworzenia wiązań wodorowych z amylozą i amylopektyną.

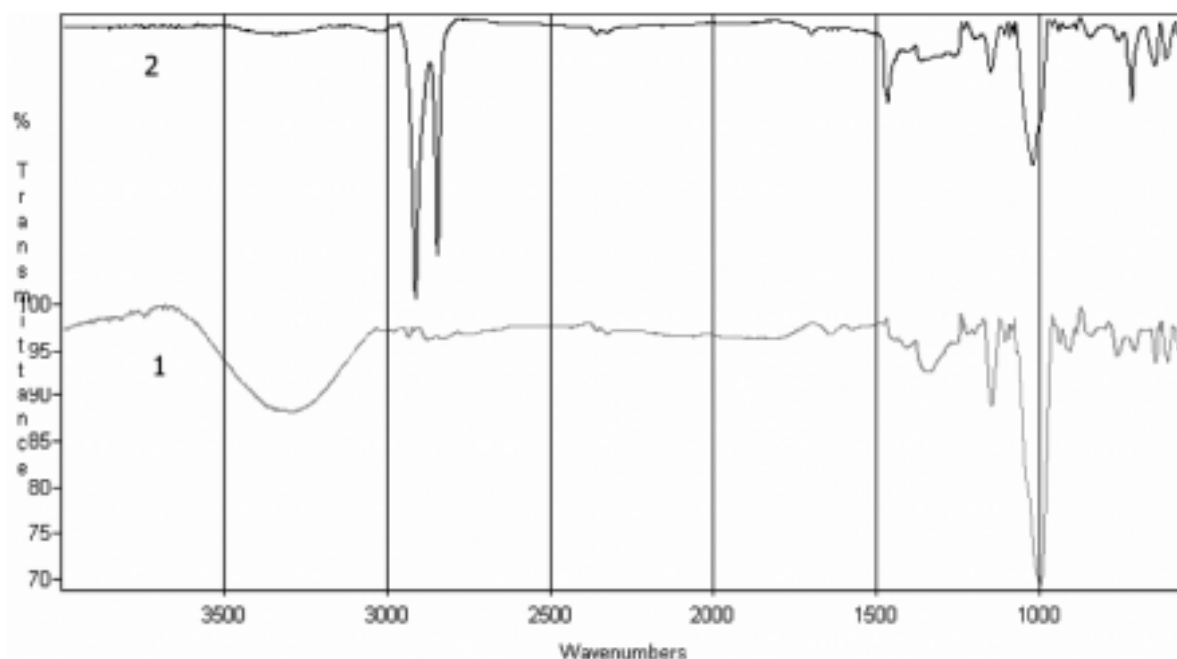
Wytypowany w badaniach najbardziej korzystny układ skrobia/gliceryna w powiązaniu z opracowanym reżimem temperatury pozwolił uzyskać odpowiedni wysoki poziom plastyfikacji skrobi przydatnej do termoplastycznego przetwórstwa.

Termoplastyfikacja skrobi jest procesem egzotermicznym. Skrobia homogenizowana pod wpływem energii mechanicznej i cieplnej ulega stopieniu podczas wylączania w obecności plastyfikatora, który obniża jej temperaturę topnienia do 140-150°C. Otrzymana termoplastyczna, zdestrukuryzowana skrobia charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- wytrzymałość na rozciąganie 6-8 MPa,
- wydłużenie przy zerwaniu 14-15%.

Destrukuryzację skrobi uzyskaną w procesie wylączania potwierdzają badania przemian chemicznych i fizycznych metodą DSC – Perkin Elmer 7 oraz badania struktury metodą FT IR (rys.1) i SEM (rys.2).

Wystąpienie dwóch temperatur zeszklenia w zakresie temperatur ujemnych, tj. -82, 14°C i -12°C świadczy o tym, że granulki skrobi przeszły znaczącą przemianę cieplną podczas procesu przetwórstwa. Wyższa temperatura, tj. -12°C odpowiada fazie bogatej w skrobię, a niższa fazie bogatej w glicerynę.



Rys. 1. Widma FT IR: 1) skrobia natywna; 2) skrobia termoplastyczna (TPS)
 Fig. 1. FT IR spectra of: (1) native potato starch, (2) thermoplastic starch (TPS)

W widmie FT IR skrobi ziemniaczanej natywnej (rys.1) widoczne jest intensywne, charakterystyczne pasmo absorpcji o długości fali 1018 cm^{-1} , odpowiadające drganiom struktury pierścieniowej zawierającej wiązania C-H i C-O, dość intensywne pasmo w zakresie $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ pochodzące od grupy OH oraz pasma drgań rozciągających wiązania C-H w związkach alifatycznych przy 2944 i 2874 cm^{-1} . Obecne są również mało intensywne pasma o długości fali 1154 , 924 i 853 cm^{-1} związane z budową pierścieniową cząsteczki skrobi.

Przedstawione również na rys.1 widmo FT IR skrobi termoplastycznej zawierające – obok pasma struktury cyklicznej skrobi – znacznie intensywniejsze pasma przy 2917 i 2852 cm^{-1} (wiązania C-H w strukturach alifatycznych) oraz pasma przy 1463 i 722 cm^{-1} , świadczy o obecności w składzie próbki prostych związków alifatycznych.

Morfologię skrobi naturalnej i zdestrukturyzowanej przedstawiono na mikrofotografiach SEM (rys. 2).

Owalne, zróżnicowane pod względem rozmiaru granulki skrobi natywnej o średnicy $10\text{--}60\text{ }\mu\text{m}$ i $5\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$, podczas termoplastyfikacji ulegają deformacji i stopieniu, czego efektem jest prawie całkowicie homogeniczna struktura skrobi termoplastycznej. Jednak widoczne na zdjęciach zarysy globul mogą świadczyć o obecności regionów o strukturze krystalicznej. Podczas kolejnych procesów przetwórstwa, w których TPS jest poddana dodatkowym działaniom termomechanicznym, następuje dalsza destrukcja jej krystalicznej struktury.

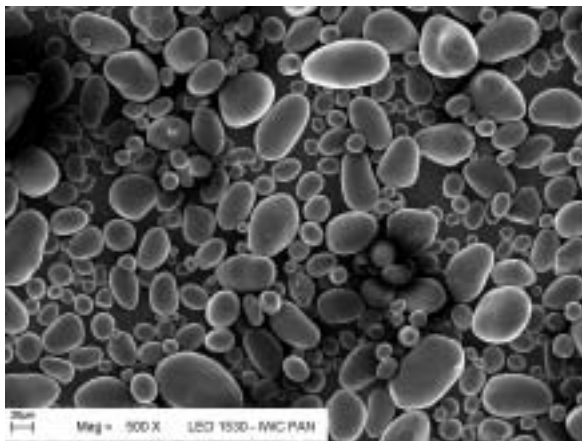
3.2. Właściwości kompozycji TPS/PE-LD

Wykonano kompozycje TPS/ PE-LD – zawierające 30 i 50% TPS (kompozycje P-1 i P-2). Właściwości fizyczne kompozycji TPS/PE-LD przedstawione w tabeli 1 pokazują, że wprowadzenie raczej kruchego po-

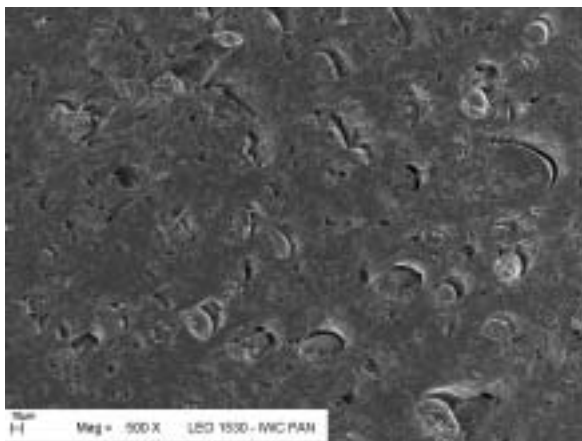
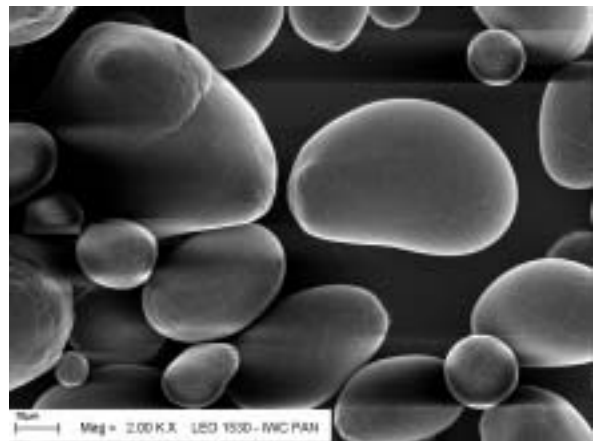
Tabela 1. Właściwości kompozycji zawierających skrobię termoplastyczną
 Table 1. Properties of composition with thermoplastic starch

Symbol kompozycji	PE-LD	P-1	P-2	P-3	P-4	PEA
TPS/PE-LD		30/70	50/50	20/20	10/10	—
PEA	—	—	—	60	80	100
Granica plastyczności, MPa	8,1	9,02	8,9	11,4	10,7	15,4
Wydłużenie na granicy plastyczności, %	66,5	30,4	10,4	14,4	13,2	15,1
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	26,4	14,2	9,0	14,7	24,2	48,6
Wydłużenie przy zerwaniu, %	886	590,0	146,0	453,0	628,0	907,0
Indeks płynięcia g/10 min, 190°C; 2,16 kG	6,6	1,40	0,89	5,8	6,4	30,0*
Twardość wg Shore'a D; 3"/15"	39/34	39/37	41/39	45/44	44/43	—

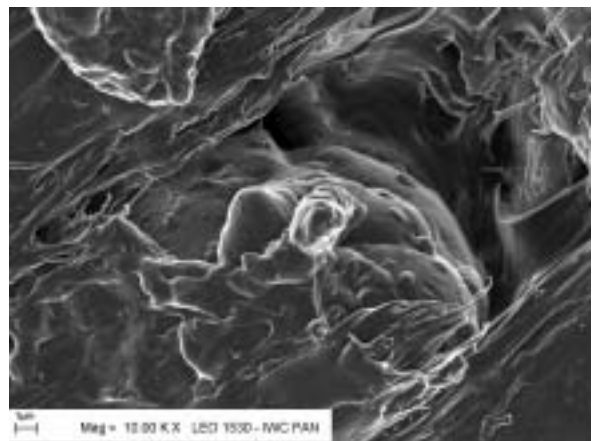
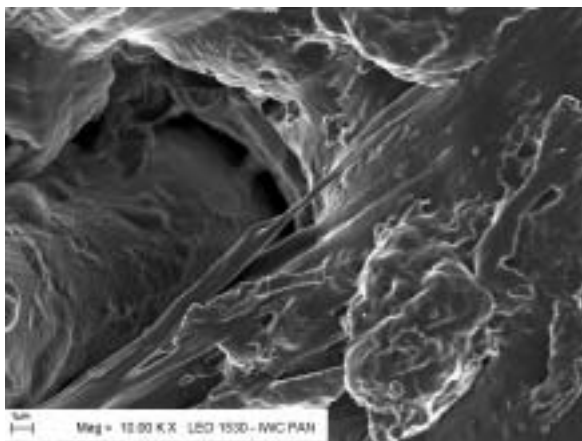
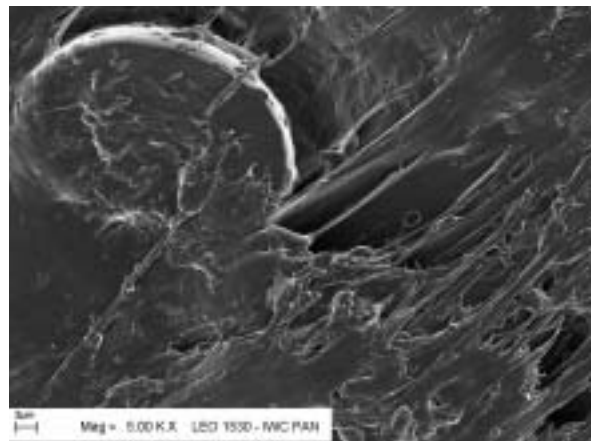
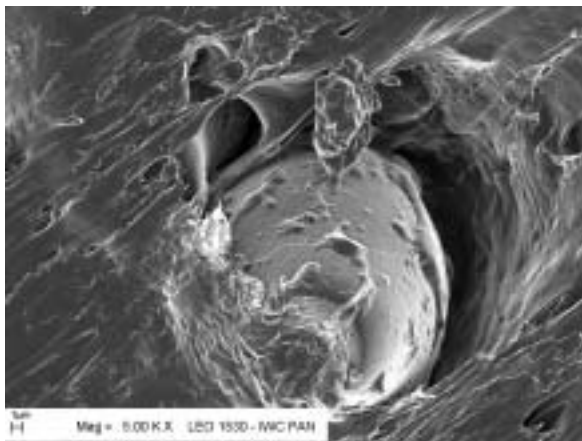
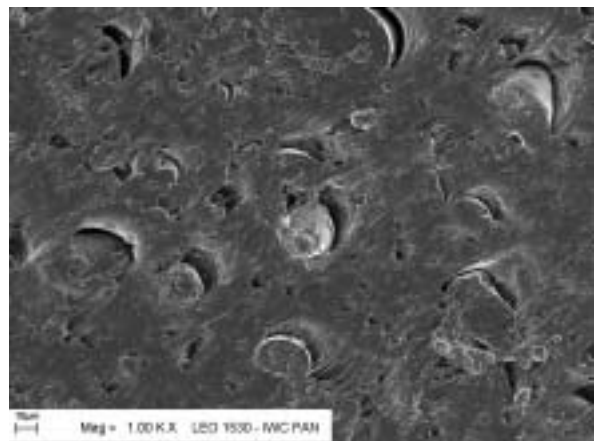
* 120°C, 10 kG

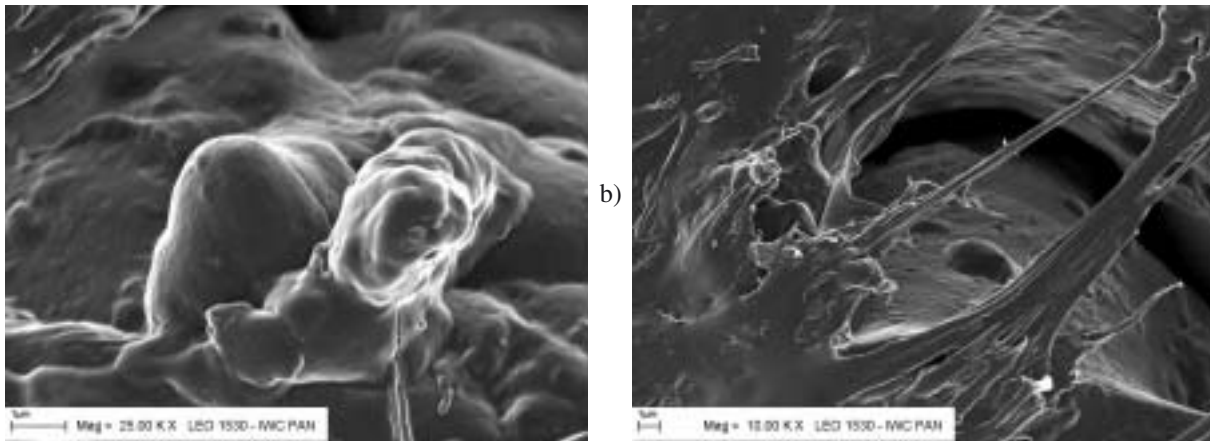


a)



b)





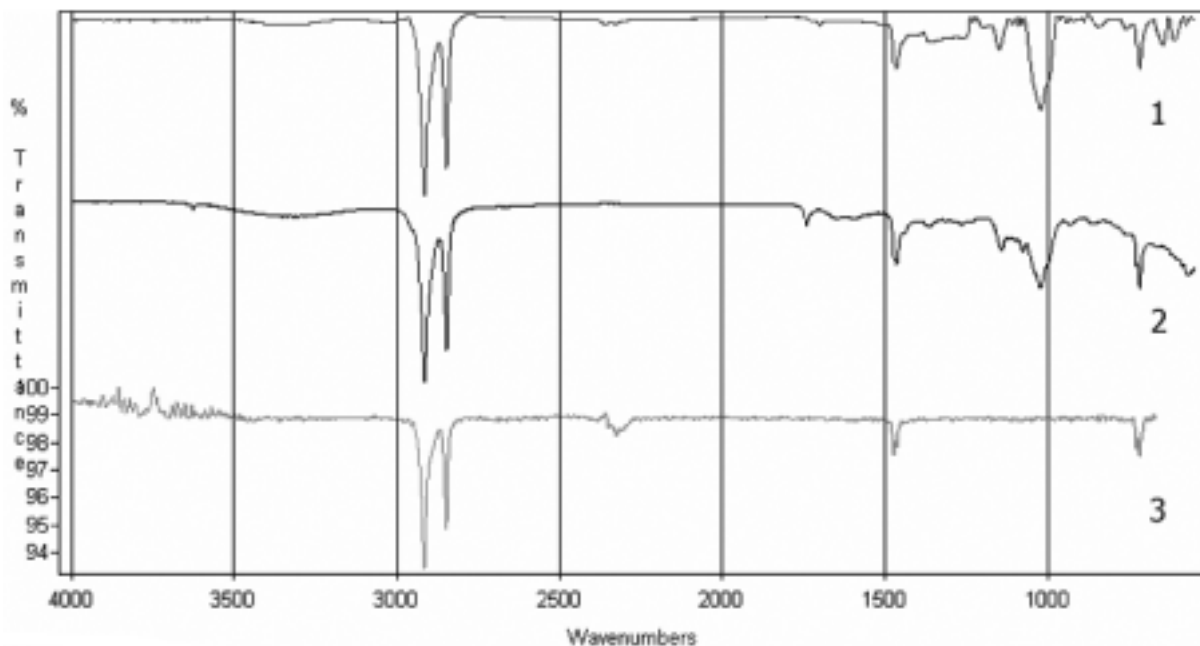
Rys. 2. Mikrofotografie SEM skrobi ziarnistej (a) i zdestrukuryzowanej (b)
 Fig. 2. SEM microphotographs of granular (a) and deconstructed starch (b)

limeru – jakim jest TPS – do polietylenu o znacznie większej elastyczności, spowodowało znaczące zmniejszenie ich elastyczności i wytrzymałości na zerwanie w porównaniu z czystym PE. Wprowadzenie niemieszalnej fazy polimerowej do elastycznego polimeru (PE) powoduje, że ten ulega transformacji do materiału sztywnego. Zwiększa się twardość, ulegają pogorszeniu właściwości reologiczne, lecz przede wszystkim znacząco zmniejsza się wydłużenie przy zerwaniu. Z przedstawionych danych wynika, że kompozycja zawierająca nawet 50% TPS ma jeszcze dostatecznie duże wydłużenie przy zerwaniu.

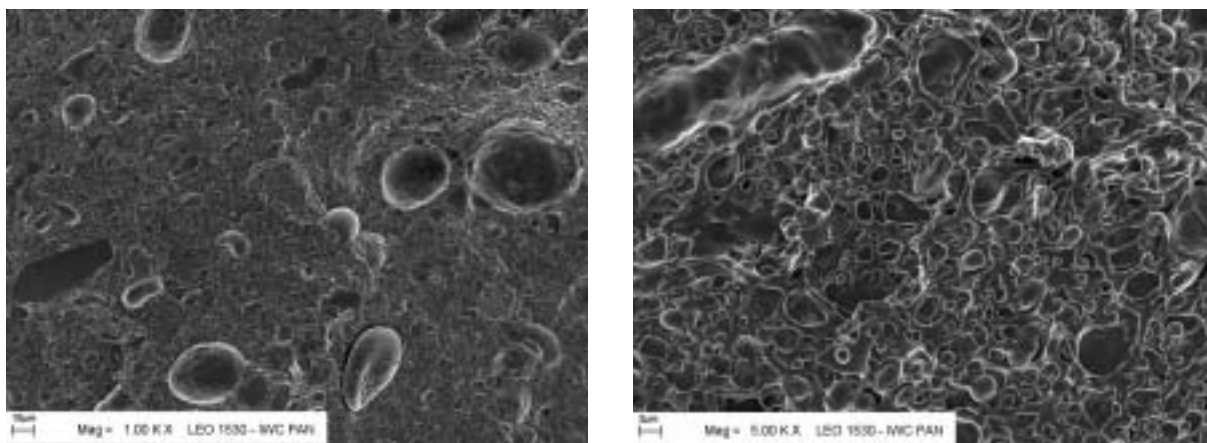
W celu polepszenia kompatybilności między skrobią termoplastyczną i polietylenem konieczne będzie zastosowanie odpowiednich kompatybilizatorów, ulegających biodegradacji w środowisku naturalnym. Do-

danie kompatybilizatorów powinno zaowocować zwiększeniem adhezji międzyfazowej, a tym samym poprawą właściwości fizycznych kompozycji, tj. zwiększoną wytrzymałością mechaniczną oraz wzrostem wydłużenia przy rozciąganiu.

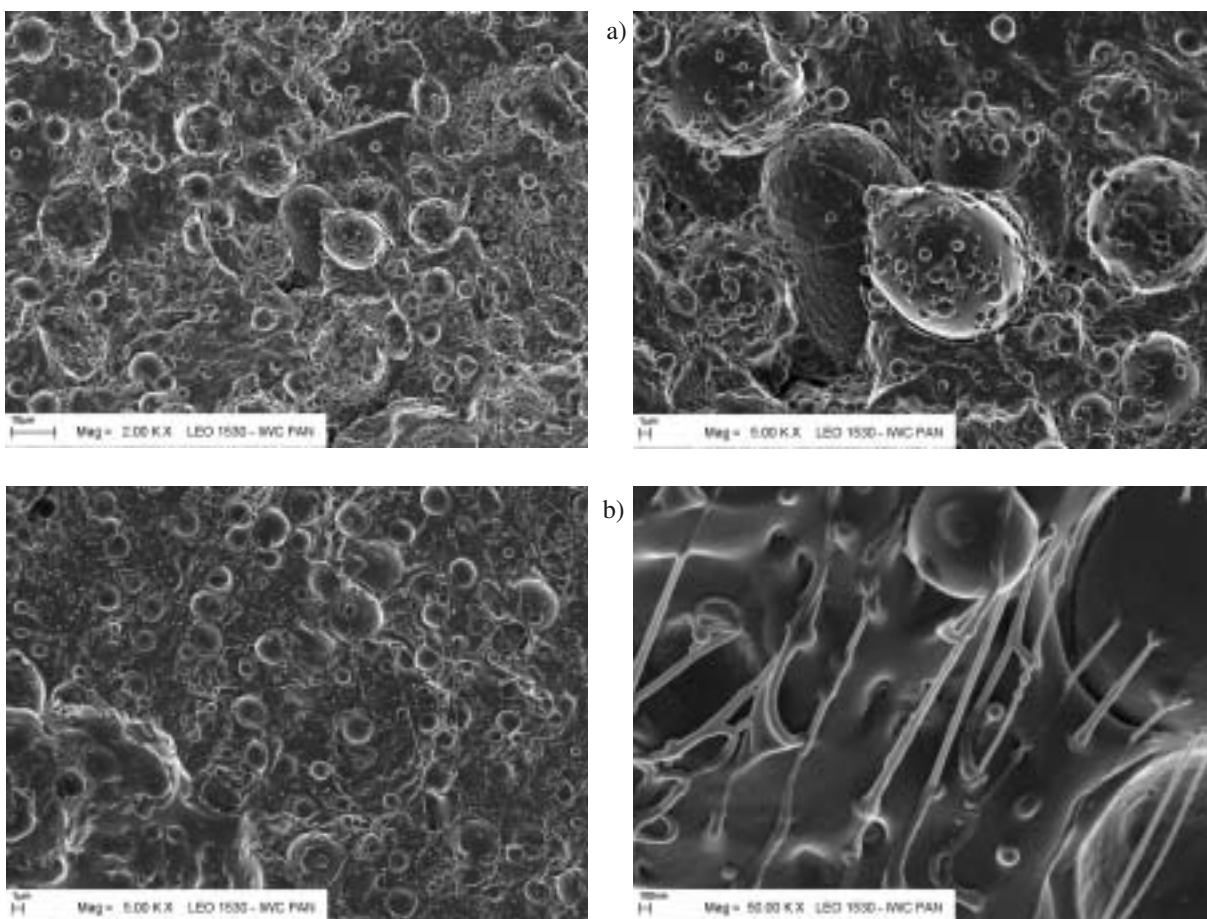
Na rys.3 przedstawiono widmo FT IR kompozycji TPS/PE-LD o składzie 50/50 cz. wag., jak również widma użytych do jej wykonania składników. Jak widać, widmo TPS/PE-LD zawiera pasma charakterystyczne dla TPS (jak na rys.1 dla skrobi termoplastycznej) i PE. Pasma przy długości fali 725 cm^{-1} i 1450 cm^{-1} jest charakterystyczne dla grup CH_2 występujących zarówno w PE, jak i w skrobi. Występujący w widmie kompozycji pik w paśmie 1745 cm^{-1} jest charakterystyczny dla ugrupowania C=O , które prawdopodobnie pochodzi od grupy estrowej poliestru.



Rys. 3. Widma FT IR: 1) skrobia termoplastyczna TPS; 2) kompozycja TPS/PE-LD; 3) PE-LD
 Fig. 3. FT IR spectra of: (1) thermoplastic starch (TPS), (2) TPS/PE-LD composition, (3) PE-LD



Rys. 4. Mikrofotografie SEM kompozycji TPS/PE-LD (P-2)
Fig. 4. SEM microphotographs of TPS/PE-LD composition (P-2)

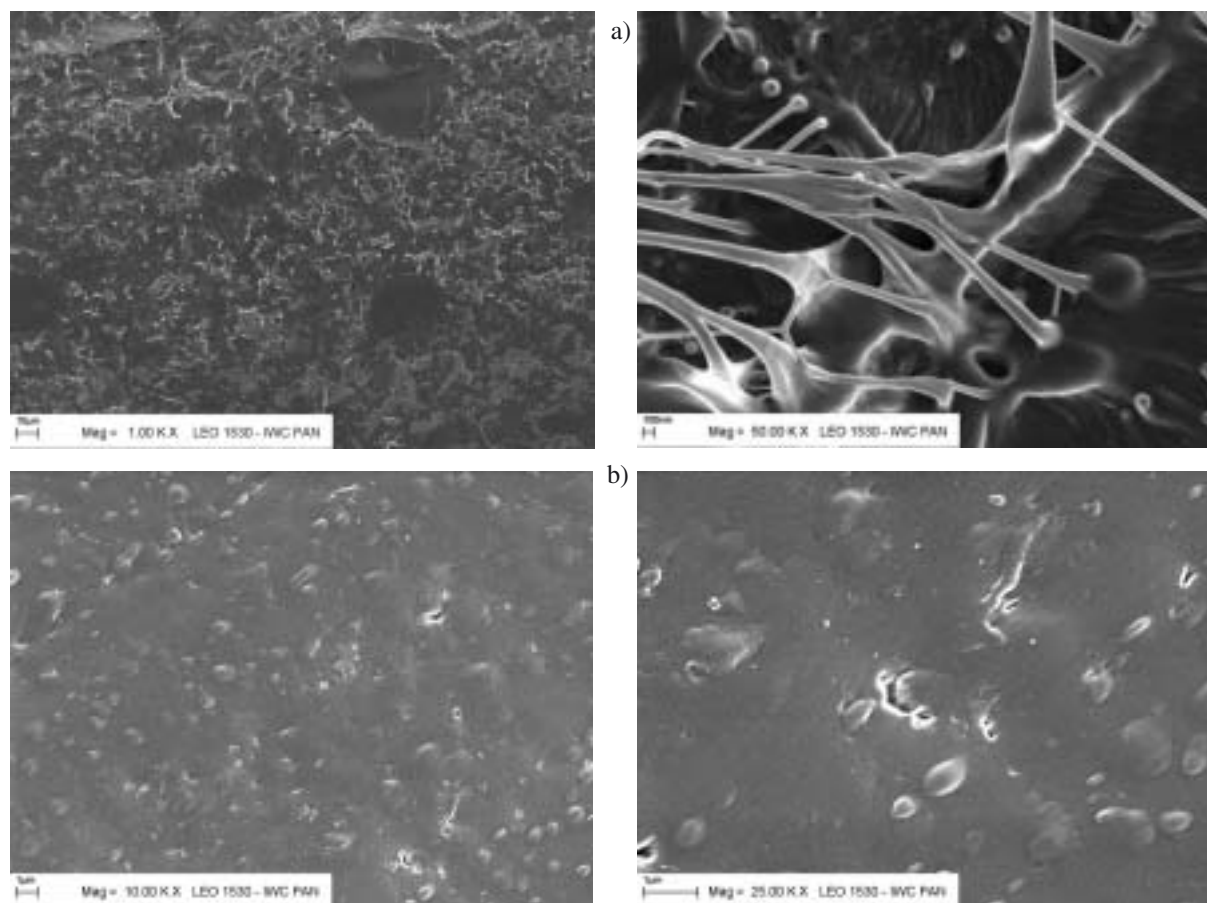


Rys. 5. Mikrofotografie SEM kompozycji TPS/PE-LD/PEA: a) kompozycja P-3; b) kompozycja P-4
Fig. 5. SEM microphotographs of TPS/PE-LD/PEA compositions: (a) P-3, (b) P-4, respectively

Morfologia kompozycji TPS/PE-LD i jest typowa dla mieszanin niemieszalnych polimerów z dwiema wyraźnymi fazami tworzących układ dyspersyjny (rys.4). Polietylen jako komponent o większej lepkości tworzy fazę ciągłą, zaś TPS fazę rozproszoną. Termoplastyczna skrobia zostaje podczas procesu mieszania

i przetwórstwa zdyspergowana w polietylenie, rozmiar zdyspergowanych cząsteczek wynosi 10-30 μm .

Badania kompozycji TPS/PE-LD metodą DSC również wykazały istnienie dwóch oddzielnych faz. Zarejestrowane dwa piki w zakresie temperatur dodatnich odpowiadają temperaturze topnienia PE-LD i TPS, tj.



Rys. 6. Mikrofotografie SEM: a) kompozycja TPS/PEA (P-5); b) kompozycja odniesienia K-Z
 Fig. 6. SEM microphotographs of the composition: (a) TPS/PEA (P-5) and (b) reference composition K-Z

122 °C i ok. 155-160°C odpowiednio, temperatura zeszklenia badanych układów wynosi -44 ± 2 °C.

3.3. Właściwości kompozycji TPS/PE-LD/PEA

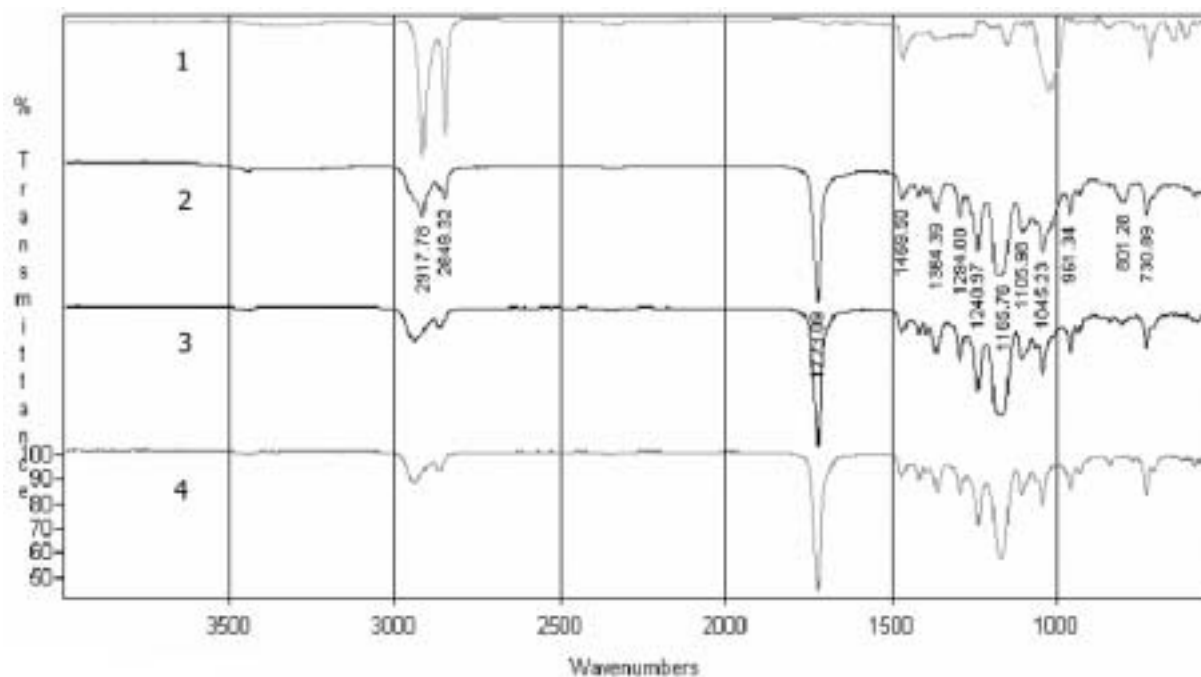
Kompozycje TPS/PE-LD o składzie 50/50% zastosowano jako komponent bazowy materiałów polimerowych wykonanych z udziałem syntetycznego termoplastycznego poliestru alifatycznego (PEA), który może być wzięty pod uwagę przy wytwarzaniu kompostowalnych kompozycji opakowaniowych, przeznaczonych do recyklingu organicznego.

Właściwości kompozycji TPS/PE-LD/PEA zawierających mniejszą (P-3) i większą ilość poliestru (P-4) oraz poliestru alifatyczny PEA przedstawiono w tabeli 1. Oznaczone właściwości poliestru wynoszą: wydłużenie względne przy zerwaniu > 907% i wytrzymałość na rozciąganie 48,6 MPa i są wyższe w porównaniu z PE-LD, tj. 750% i 26,4 MPa, odpowiednio. Wykonane kompozycje TPS/PE-LD/PEA charakteryzują się doskonałymi cechami wytrzymałościowymi i reologicznymi: wysokim wskaźnikiem naprężenia zrywającego, czemu towarzyszy bardzo duże wydłużenie i wysoki indeks płynięcia. Udział kompozycji TPS/PE wpłynął korzystnie na własności przetwórcze PEA

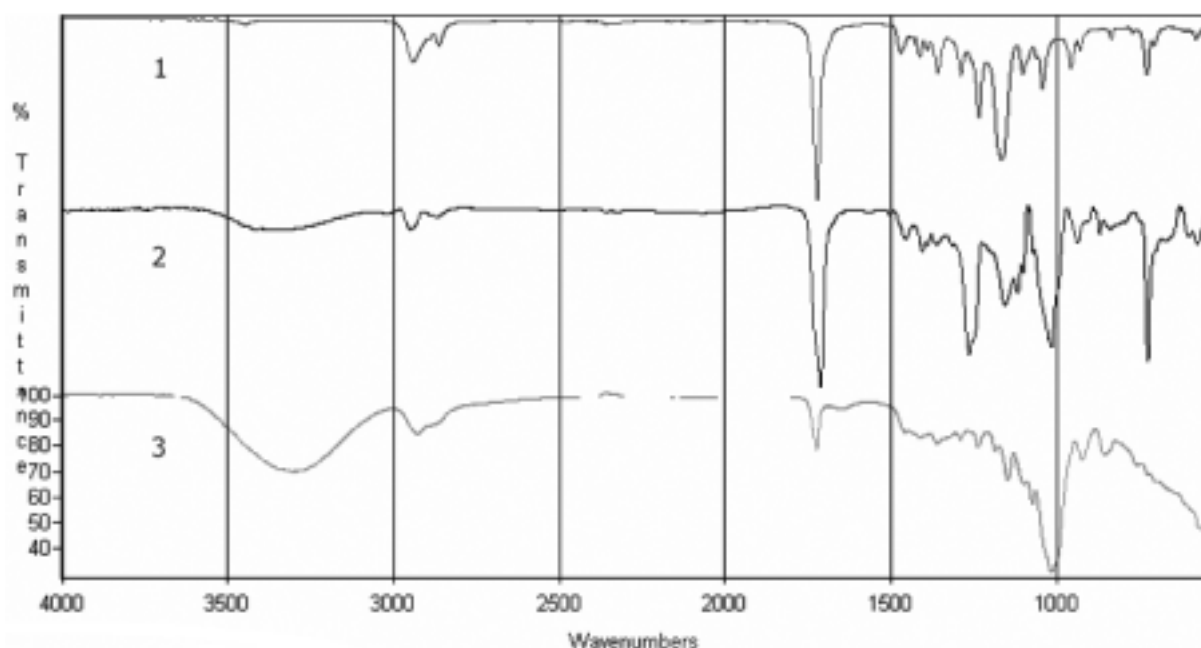
przez zmniejszenie bardzo znacznej elastyczności, lepkości i rozciągliwości, jakimi charakteryzuje się ten polimer. Wg ostatnich doniesień literaturowych biodegradowalne alifatyczne poliestry stymulują również biodegradację PE. W ślad za tym można przypuszczać, że badane układy zawierające 80% termoplastycznych biodegradowalnych polimerów – TPS i PEA – będą przyspieszać biodegradację PE-LD, a tym samym mogą ulegać całkowitej biodegradacji w środowisku naturalnym.

Strukturę morfologiczną omawianych kompozycji przedstawiają mikrofotografie SEM (rys. 5). W tym przypadku mamy również do czynienia z układem niemieszalnych polimerów tworzących układ dyspersyjny. W fazie ciągłej, którą stanowi prawdopodobnie poliestru – komponent o największym udziale procentowym, widoczne są cząsteczki drugiego komponentu TPS/PE-LD o zróżnicowanych rozmiarach ok. 10 μm i 5 μm (w P-3 i P-4 odpowiednio) oraz subtelna dyspersja, którą tworzą cząstki o rozmiarach ok. 1 μm w obu kompozycjach. Widoczne na fotografiach przecinające matrycę polimerową „połączenia” w kształcie prostych linii pochodzą prawdopodobnie od składnika mającego największą elastyczność, tj. PEA.

Potwierdzenie tej hipotezy stanowi mikrofotografia przedstawiająca strukturę kompozycji TPS/PEA, o znacznie mniejszym udziale poliestru niż w omawia-



Rys. 7. Widmo FTIR: 1) skrobia TPS; 2) Kompozycja P-3; 3) Kompozycja P-4; 4) Poliester PEA
 Fig. 7. FTIR spectra of: (1) TPS and the compositions: (2) P-3, (3) P-4, respectively and (4) virgin PEA



Rys. 8. Widma FTIR: 1) PEA; 2) kompozycja odniesienia K-Z; 3) kompozycja TPS/PEA (P-5)
 Fig. 8. FTIR spectra of: (1) virgin PEA, (2) reference composition K-Z and (3) composition TPS/PEA (P-5)

nych wyżej kompozycjach (P-5) (rys. 6). Na zdjęciu widoczne są identyczne „liniowe połączenia” pochodzące bez wątpienia od poliestru alifatycznego. Na tym samym rysunku zamieszczono również – dla porównania – obraz struktury morfologicznej kompozycji odniesienia (K-Z) rekomendowanej jako biodegradowalna kompozycja polimerowa.

Widma FT IR badanych kompozycji TPS/PE-LD/PEA (P-3 i P-4) oraz TPS/PEA (P-5) przedsta-

wiono na rys. 7 i 8, odpowiednio. Na pierwszym z wymienionych zamieszczono również widmo poliestru alifatycznego (PEA) i skrobi termoplastycznej TPS (rys. 7), zaś na drugim kompozycji odniesienia K-Z (rys. 8).

W widmie PEA występują charakterystyczne dla związków alifatycznych pasma absorpcji przy długości fali 2943 i 2867 cm^{-1} (C-H) i 1418, 1363 i 731 cm^{-1} (grupy CH_2 , CH_3) oraz odnoszące się do grup estro-

wych (C=O, C-O) pasma przy 1723 cm^{-1} , a także w zakresie 1239 do 1107 cm^{-1} .

W widmach kompozycji P-3, P-4 i P-5 widoczne są głównie pasma absorpcji pochodzące od poliestru alifatycznego oraz mało intensywne pasma charakterystyczne dla struktury cyklicznej skrobi. Wskazuje to na wysoką zawartość poliestru alifatycznego w kompozycjach P-1 i P-2, zaś znacznie mniejszą w kompozycji P-5, co potwierdzają również obliczone stosunki absorpcji pasma 1723 cm^{-1} (proporcjonalnej do zawartości grup estrowych) do absorpcji pasma $2943\text{-}2867\text{ cm}^{-1}$ (proporcjonalnej do zawartości grup CH, CH₂ i CH₃), tj. $A_{1723}/A_{2943\text{-}2867}$ wynoszą: PEA = 2,1; kompozycja P-2 = 1,9; kompozycja P-1 = 1, 2.

W przypadku kompozycji TPS/PEA niezawierającej polietylenu (P-5) stosunek absorpcji tych pasm ten wynosi = 0,45.

W widmach kompozycji TPS/PE-LD/PEA (rys.7) występuje także nowe, niezbyt intensywne pasmo o długości fali 803 cm^{-1} , związane prawdopodobnie z powstaniem wiązań nienasyconych R₁R₂=CHR₃.

Widmo FT IR kompozycji o symbolu K-Z obok charakterystycznego dla struktury cyklicznej skrobi pasma przy 1020 cm^{-1} zawiera intensywne pasma w zakresie $1720\text{-}1700$ i 1272 cm^{-1} związane z częstotliwościami grup C=O i C-O. Obecność wymienionych pasm oraz innych mniej intensywnych pasm przy 726 cm^{-1} świadczy o złożonym charakterze próbki, w której obok skrobi występują związki o charakterze estrów i węglowodorów alifatycznych. Porównanie widma tej kompozycji z widmami badanych kompozycji (P-3, P-4 i P-5) wskazuje jednak na obecność innego typu związków z grupy estrów alifatycznych.

Również badania mikroskopowe wykazały całkowicie odmienną strukturę badanej próbki K-Z. Na zdjęciu SEM (rys. 6) wyraźnie widoczna jest subtelna dyspersja, prawdopodobnie zdestrukturyzowanej skrobi w fazie wzajemnie przenikających się struktur polimerów wchodzących w skład kompozycji, co świadczy o dużej kompatybilności układu. Można również przypuszczać, że proces destrukuryzacji skrobi w próbce odniesienia przeprowadzony został w sposób różniący się od stosowanego w naszych badaniach.

4. Wnioski

■ Skrobię termoplastyczną (TPS) otrzymaną w procesie wytłaczania z plastifikatorem zastosowano do wytworzenia częściowo i całkowicie biodegradowalnych kompozycji z polimerami syntetycznymi: polietylenem i poliestrem alifatycznym (PE-LD i PEA).

■ Morfologia kompozycji TPS/PE-LD i TPS/PE-LD/PEA jest typowa dla niemieszalnych mieszanin polimerowych z dwiema wyraźnymi fazami. Układy odznaczają się dużym wydłużeniem, nawet w przypadku użycia znacznej ilości TPS.

■ Do wytwarzania mieszanin bazujących na TPS należy użyć odpowiedniego modyfikatora międzyfazowego, aby doprowadzić do homogenizacji hydrofilo-

wej i polarnej struktury skrobi oraz hydrofobowej i niepolarniej drugiej fazy polimerowej, w następstwie transestryfikacji *in situ* podczas procesu produkcji.

■ Ze względu na oczywiste korzyści dla środowiska opakowania biodegradowalne powinny być szerzej wprowadzane na rynek europejski oraz rynek krajowy. Ograniczone zasoby ropy naftowej oraz wysoka cena tego surowca skłaniają do poszukiwań rozwiązań alternatywnych, bazujących na tanich materiałach naturalnych corocznie odnawialnych.

Literatura

1. Pawełczak R., *Tworzywa Sztuczne i Chemia 2006*, nr 4, „Biopolimery – Nowoczesne materiały w branży opakowań”
2. Association of plastics manufacture in Europe (APME), *Information leaflet, Brussels, 1999*
3. Żakowska H., *Plastic Review 2001*, nr 10, 38, „Biodegradowalne materiały opakowaniowe”
4. Domka F.L., Czaja N: *Europrofit 2004*, „Opakowania biodegradowalne alternatywą dla opakowań z tworzyw sztucznych”
5. EN 13432:2000 *Packaging Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging*
6. Kikolski P., Dłuska-Smolik E., Bolińska A., *Polimery 2005*, **51**, 208 „Method of assessment of polymers biodegradability for investigation of their usability to organic recovery by composting”
7. Kowalczyk M., *Plastic Review 2003*, nr 4, s. 48 „Polimery biodegradowalne”
8. Mater-Bi – *The biodegradable thermoplastic material, 1997*
9. BIOPOL- *nature's plastik. Properties and processing, Brochure Monsanto 1997*
10. Roper H., Koch K.: *Starch 1990*, nr 4/42, 12 „The role of starch in biodegradable thermoplastic materials”
11. Mikołajska A., M. Rajkiewicz, Świerż-Motysia B., *Elastomery 2007*, **11**, nr 1, 3 „Materiały biodegradowalne zawierające skrobię termoplastyczną”
12. *The Wiley, Encyclopedia of Packaging Technology, Second edition 1997*, s.77
13. Prinos J., Bikiaris D., Thedokidis S., Panayiotou C., *Polym. Eng.Sci. 1998*, **38**, 954
14. Żuchowska D., Steller R., Meissner W., *Polymer Degrad. and Stability 1998*, **60**, 471
15. Boryniec S., Ślusarczyk Cz., Żakowska Z., Stobińska H., *Polimery 2004*, **49**, 424, „Biodegradation of the films of PE modified with starch. Studies on changes of supramolecular structure of PE”
16. Jeziórska R., Żakowska Z., Stolbińska H., Ratajska M., Zielonka M., *Polimery 2003*, **48**, 211, „Properties of blend of starch, PE and poly(ethylene-co-acrylic acid) copolymer”
17. Chellini E., Cinelli P., D'Antone S., Ilieva V.I., *Polimery 2002*, **41**, 538, „Environmentally degrad-

- able polymeric materials in agricultural applications – an overview”
18. Thakore I.M., Sonal Desai, Saravede B.D., Surekha Devi, *Europ. Polym. Journal* 2001, **37**, 151
 19. Figiel A., Zięba T., Leszczyński W., *Polimery* 2004, **49**, 547, „The effect of moisture content and composition on tensile properties of the synthetic polymer/starch composition”
 20. Wilpiszewska K., Spychaj T., *Polimery* 2006, **51**, 325, „Heat plastification of starch by extrusion in the presence of plasticizers”
 21. Villett J.L., Millard M.M., Jasberg B.K., *Polymer* 1997, **38**, 5983, „Wytłaczanie skrobi i degradacja amylopektyny”
 22. Pat USA 5 258 430 (1993)
 23. Pat USA 5 672 639 (1997)
 24. Poutanten K., Forsell P., *TRIP* 1996, **4**, nr 4 „Modyfikacja skrobi plastyfikatorami”
 25. Moates G.K., Noel T.R., Parker R., Ring S.G., *Carbohydrate Polymers* 2001, **44**, 247, „Dynamic mechanical and dielectric characterization of amylose – glycerol films”
 26. Rudnik E., Żukowska E., *Polimery* 2004, **49**, 132, „Starch succinate by reactive extrusion”
 27. Pat. USA 5 095 054
 28. Pat. USA 4 900 361
 29. Koenig M.F., Huang S.J., *Polymer* 1995, **36**, 1877, „Biodegradable blends and compositions of PCL and starch”
 30. Seidenstucker T., Fritz H.G., *Polymer Degrad. and Stability* 1998, **59**, 279, „Innovative biodegradable materials based upon starch and thermoplastic poly(ester–urethane).
 31. Duda A., Penczek S., *Polimery* 2003, **48**, „Poly(lactic acid): synthesis, properties and applications”
 32. Bajer K., Kaczmarek H., *Polimery* 2007, **52**, 13, „Methods of biodegradation study of polymeric materials. Part II. Experimental techniques”
 33. Kaczmarek H., Bajer K., *Polimery* 2006, **51**, 716, „Basic definitions of methods of evaluation of biodegradation of polymer materials”
 34. Krasowska K., Heimowska A., Rutkowska M., *Polimery* 2006, **51**, 21, „Enzymatic and hydrolytic degradation of poly(ϵ -caprolactone) in natural environment”
 35. Rutkowska M., Krasowska K., Heimowska A., Steinka I., *Polimery* 2002, **47**, „Effect of PCL modification on its biodegradation in natural environments”
 36. Nowak B., Majdiuk E., Karcz J., *Polimery* 2002, **47**, „Biodegradation of polyethylene modified with Bionelle polyester”
 37. Łabuźek S., Pająk J., Nowak B., *Polimery* 2005, **50**, 675 „Biodegradation of aged composition of polyethylene with synthetic polyester”
 38. Łabuźek S., Nowak B., Pająk J., *Polimery* 2006, **51**, 27, „Biodegradation of aged composition of polyethylene with synthetic polyester”
 39. Spasówka E., Rudnik E., Kijeński J., *Polimery* 2006, **51**, 617, „Biodegradable nanocomposites. Part I. Methods of preparation”

ELASTOMERY 2007

„PRZEMYSŁ GUMOWY – NAUKA I PRAKTYKA”

XII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna
organizowana przez
Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Stowarzyszenie EKOGUMA
i firmę WERBA-CHEM GmbH

Konferencja odbędzie się w dniach 14-16 listopada 2007 r. w Warszawie
w Hotelu Gromada Centrum, Plac Powstańców Warszawy 2.

Informacja dotycząca Konferencji zamieszczona w *Elastomerach* nr 5/2006
jest nieaktualna

więcej informacji na stronie www.ipgum.pl