



Kompozyty polimerowe zawierające skrobię termoplastyczną

Maria Rajkiewicz*
Agnieszka Mikołajska*

Rezultatem narastających zagrożeń dla środowiska i zdrowia człowieka oraz problemów technicznych i ekonomicznych związanych z recyklingiem materiałowym odpadów z tworzyw polimerowych jest koncepcja zrównoważonego rozwoju, która stała się podstawą niektórych kluczowych działań Unii Europejskiej. Opracowanie materiałów podatnych na biodegradację jest aktualnym kierunkiem badań zarówno w dziedzinie tworzyw polimerowych, jak i ochrony środowiska. Coraz częściej dąży się do stopniowego zastępowania polimerów wytwarzanych z surowców petrochemicznych biopolimerami pochodzącymi ze źródeł odnawialnych. Większość produkowanych obecnie tworzyw biodegradowalnych stanowią mieszaniny naturalnych polimerów głównie ze skrobią, skrobią modyfikowaną i celulozą, poliestry wytwarzane z surowców naturalnych, a także uznawane za 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 występujących w wielu rejonach świata nadwyżek niektórych produktów rolnych.

Skrobię termoplastyczną (TPS) zawierającą plastyfikator (glicerynę), uzyskiwaną metodą obrobki termomechanicznej podczas wyłaczania, zastosowano do wytwarzania biodegradowalnych kompozytów z polimerami syntetycznymi i poliestrem alifatycznym (PEA). W artykule podano wyniki badań właściwości fizycznych TPS i kompozytów TPS/PEA oraz scharakteryzowano ich strukturę metodami SEM, WAXS oraz spektrofotometrii FTIR. Oznaczono odporność kompozytów skrobiowych na działanie amyloglukozydazy.

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

Polymer compositions 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, 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 generation 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 many regions of the world.

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 aliphatic polyester (PEA). The TPS and TPS/PEA compositions were characterized by mechanical property measurements, scanning electron microscopy SEM, wide-angle X-ray scattering WAXS and FTIR spectrophotometry.

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

* Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie, Piastów





1. Wprowadzenie

Opracowanie materiałów podatnych na biodegradację jest zagadnieniem istotnym zarówno z punktu widzenia technologii tworzyw polimerowych, jak i ochrony środowiska. Technologie proekologiczne mają tu ogromne znaczenie, 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. Odpowiednie połączenie ekologii z ekonomią może być szansą na szybkie zastąpienie tworzyw polimerowych materiałami przyjaznymi dla środowiska i tym samym na skuteczne rozwiązanie problemu zalegania uciążliwych odpadów. Do tego może przyczynić się również nacisk wywierany przez organizacje zajmujące się segregacją i przetwarzaniem odpadów [2] na kierunki rozwoju rynku.

Wyroby z tradycyjnych tworzyw polimerowych nie ulegają znaczącym przemianom podczas kompostowania, nie są zatem przydatne do kompostowania. Charakteryzują się strukturą niewrażliwą na enzymy bakterii i grzybów. Stąd też obok różnych form odzysku materiałów, przez ich ponowne przetworstwo lub odzysk energii (spalanie z rekuperacją energii cieplnej), dąży się do wytwarzania tworzyw polimerowych podatnych na biodegradację.

Coraz częściej próbuje się zastępować polimery wytwarzane z surowców petrochemicznych biopolimerami pochodzącymi ze źródeł odnawialnych [3]. Większość produkowanych obecnie tworzyw biodegradowalnych stanowią mieszaniny polimerów naturalnych zawierających głównie skrobię, skrobię modyfikowaną i celulozę, poliestry wytwarzane z surowców naturalnych; stosuje się również, ze względu na cenę, uznawane za częściowo biodegradowalne polimery syntetyczne zawierające skrobię modyfikowaną [1].

W ostatnich latach daje się zauważyć zdecydowany postęp w dziedzinie produkcji biodegradowalnych materiałów opakowaniowych i szybko wzrasta rynek surowców do ich wytwarzania, głównie skrobi i poli(kwasu mlekowego) wytwarzanego podczas bezpośredniej kondensacji kwasu mlekowego. Kwas mlekowy otrzymuje się różnymi metodami, jedną z nich jest proces biotechnologiczny analogiczny do fermentacyjnego wytwarzania alkoholu etylowego. Najbardziej uzasadniona ekonomicznie jest fermentacja mlekowa prostych cukrów, takich jak glukoza, maltoza i dekstroza (otrzymywanych ze skrobi ziemniaczanej lub kukurydzianej), sacharozy (z buraków cukrowych lub trzciny cukrowej) albo laktozy [4-8].

2. Materiały biodegradowalne

Zgodnie z opracowaną strategią Unii Europejskiej na rzecz zrównoważonego rozwoju gospodarki euro-

pejskiej, kluczowym zagadnieniem jest zdolność technologii do tworzenia synergii polegającej na współzależności między ochroną środowiska i wzrostem gospodarczym. Odpowiedzią na narastające zagrożenia środowiska i zdrowia człowieka oraz problemy techniczne i ekonomiczne związane z recyklingiem materiałowym odpadów, w tym opakowaniowych z tworzyw polimerowych, jest koncepcja zrównoważonego rozwoju, która stała się podstawą kluczowych 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].

Badania nowych biodegradowalnych materiałów opakowaniowych z udziałem skrobi podejmowane były już w latach osiemdziesiątych i nadal dotyczą przede wszystkim dwóch rodzajów produktów [10]:

- materiałów skrobiowych, które stanowią poliolefiny zawierające skrobię lub produkty jej modyfikacji w ilości do ok. 20% wag., czyli tzw. „częściowo biodegradowalnych” materiałów polimerowych. Komponenty skrobiowe wprowadzane są do osnowy polimerowej metodami fizycznymi i nie oddziałują z nią chemicznie. W takich układach stosuje się również dodatkowo środki przyspieszające degradację tworzywa (np. sensybilizatory UV) w środowisku naturalnym [11-17];
- skrobi termoplastycznej i termoplastycznych kompozytów polimerowo-skrobiowych. W kompozytach polimerowo-skrobiowych skrobia modyfikowana chemicznie lub skrobia termoplastyczna poddawane są modyfikacji syntetycznymi lub naturalnymi polimerami biodegradowalnymi w stanie uplastycznionym, w procesie technologicznym typowym dla tworzyw polimerowych [5]. Głównym składnikiem takich kompozytów jest skrobia (połączenia fizykochemiczne), a jej zawartość przekracza 50%.

Podstawową wadą skrobi niemodyfikowanej jest zła mieszalność z elastomerami [18,19]. W każdym pierścieniu glukopirazonowym skrobi znajdują się trzy grupy hydroksylowe, które nadają jej hydrofilowość i dużą polarność. Uzasadnia to całkowitą niemieszalność skrobi 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 materiału amorficznego przydatnego do dalszego przetworstwa. Zakłócenie struktury krystalicznej skrobi przez rozerwanie wiązań wodorowych (np. przez obróbkę cieplno-mechaniczną) pozwala na przeprowadzenie jej w postać termoplastyczną.

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

- termoplastyczna skrobia kompleksowana z syntetycznymi kopolimerami zawierającymi ugrupowa-





nia hydrofilowe i hydrofobowe, gdzie jest prawdopodobne utworzenie kompleksów amylozy i polimeru (tzw. struktura V),

- termoplastyczna skrobia w kompozycji z niekompatybilnymi syntetycznymi polimerami, np. alifatycznymi poliestrami lub pochodnymi celulozy oraz
- termoplastyczna skrobia częściowo kompleksowana lub kompatybilizowana polimerami syntetycznymi.

Przewiduje się, że polimery biodegradowalne produkowane z odnawialnych źródeł stanowią będą ok. 70-80% ogółu wytwarzanych biopolimerów. Zastosowanie biodegradowalnych i kompostowalnych polimerów w miejsce nie ulegających rozpadowi materiałów i wytworów z poliolefin (folie gospodarcze, kubki, tacki, sztucce, wyroby formowane termicznie, artykuły medyczne i in.), powodujących obciążenie środowiska naturalnego, jest działaniem na rzecz zrównoważonego rozwoju gospodarczego.

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 ich biodegradowalność.

Tworzywa zdolne do bio- i fotodegradacji zawierają skrobię modyfikowaną chemicznie, przy czym w zależności od stosunku skrobi do innych składników otrzymuje się tworzywa modyfikowane skrobią (do 20% skrobi) oraz kompozyty skrobiowe zawierające powyżej 60% tego polimeru lub jego zmodyfikowanej postaci [3].

Modyfikację skrobi należy rozumieć jako reakcję zachodzącą w obrębie makrocząsteczki, w wyniku której następuje podstawienie lub wprowadzenie do niej nowych grup funkcyjnych [20–22]. W konsekwencji zmieniają się początkowe właściwości fizyczne i/lub chemiczne skrobi.

W IPGum „Stomil” Piastów (obecnie IIMPiB – Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie) prowadzono badania nad skrobią niemodyfikowaną (ziemniaczaną natywną, kukurydzianą natywną, pszeną, grochową i in.) oraz modyfikowaną chemicznie, próbując zastosować ją jako składnik mieszanek kauczukowych [18, 19]. Niestety, dodatek różnych rodzajów skrobi niemodyfikowanej, nawet gatunków drobnoziarnistych, do mieszanek z SBR bardzo wyraźnie pogarszał wytrzymałość wulkanizatów. W celu zwiększenia możliwości stosowania skrobi ziemniaczanej w elastomerach podjęto próby jej modyfikacji metodami chemicznymi i fizykochemicznymi. Najlepsze właściwości wulkanizatów SBR uzyskano w

przypadku kompozytów skrobi i żywicy nonylofenolowo-formaldehidowej oraz plastyfikatora wysokoaromatycznego. W mieszkankach NBR dobre wyniki uzyskano dla skrobi z żywicą nonylofenolowo-formaldehidową i plastyfikatorem poliestrowym oraz z żywicą fenolowo-formaldehidową nowolakową. Badania prowadzono pod kątem opracowania nowych mieszanek produkcyjnych na bieźniki opon wielkogabarytowych i spody obuwia. Nie potwierdzono jednak informacji o korzystnym wpływie skrobi na współczynnik tarcia gumy na gładkiej, zarówno suchej, jak i mokrej nawierzchni [19].

4. Część doświadczalna

4.1. Materiały

Przedmiotem naszych badań były następujące materiały:

- skrobia ziemniaczana natywna o zawartości ok. 25% amylozy,
- gliceryna,
- poliester alifatyczny PEA – PBT (politereftalan butylenu firmy Polimarky); wskaźnik szybkości płynięcia (g/10 min, 230°C/10kg) – 19,2].

4.2. Przygotowanie próbek

• *Termoplastyfikacja skrobi*

Skrobię wstępnie zmieszaną z gliceryną poddawało obróbce cieplnej w laboratoryjnej jednoślismakowej wylączarce Brabendera w czasie 15-20 min, przy szybkości obrotowej ślimaka 60 obr./min. Temperatura stref wylączarki wynosiła odpowiednio 160, 170 i 200°C.

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

• *Kompozyty TPS / PEA*

Zdestrukuryzowaną skrobię (TPS) i poliester alifatyczny PEA, po wstępnej homogenizacji w mieszalniku szybkoobrotowym w temperaturze nie przekraczającej 60°C, poddano uplastycznieniu w wylączarce jednoślismakowej Brabendera w czasie 15 min, przy szybkości obrotowej ślimaka 60 obr./min, stosując następujące temperatury stref wylączarki: 160, 170, 200°C.

• *Próbki do badań*

Kompozyty otrzymane w wylączarce Brabendera płytowano używając walcarki laboratoryjnej, w temperaturze 160-165°C. Następnie z tak przygotowanej folii prasowano płytki o wymiarach 100×100×1 mm: w przypadku kompozytów TPS/PEA – w temperaturze 190°C.

4.3. Metodyka badań

• *Właściwości reologiczne i mechaniczne*

Właściwości wytrzymałościowe kompozytów przy statycznym rozciąganiu badano wg PN-EN ISO-527.



Pomiar twardości wykonano metodą Shore'a, skala D, wg PN-ISO 868. Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) określono wg PN-ISO 1033.

- **Odporność kompozytów skrobiowych na działanie amyloglukozydazy**

Oznaczenia wykonywano w dwóch wariantach: w temperaturze pokojowej i w temperaturze 80°C. Zawiesinę preparatu skrobiowego poddawano działaniu roztworu enzymu amyloglukozydazy w obecności buforu octanowego (stosunek enzymu do buforu octanowego 1:4). Po upływie 20 min, 1, 2, 3, 4, 5, 6 lub 7 godzin, albo w momencie uzyskania maksymalnego scukrzenia próbki, pobierano po 5 ml hydrolizatów, które po odwirowaniu poddawano pomiarowi absorbancji długości fali $\lambda = 500$ nm za pomocą kolorymetru CECIL CE 2010. Wyniki odnoszono do próby zerowej, którą stanowił odczynnik z buforem octanowym. Ilość glukozy odczytywano z krzywej wzorcowej.

- **Morfologia kompozytów skrobiowych**

Morfologię TPS oraz kompozytów TPS/PEA badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) Zeiss/LEO 1530. Próbki do badań zamrażano w ciekłym azocie, a następnie napyłano warstwą węgla o grubości 4 nm.

- **Badania spektrofotometryczne w podczerwieni**

Próbki kompozytów skrobiowych badano metodą spektrofotometrii w zakresie podczerwieni (500 – 4000 cm^{-1}) z zastosowaniem techniki całkowitego wewnętrznego odbicia – FTIR – ATR. Widma FTIR-ATR zarejestrowano za pomocą kryształu ZnSe/45°.

- **Badania metodą szerokokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (WAXS)**

Badania rentgenowskie przeprowadzono na dyfraktometrze URD 6 firmy Seifert, stosując promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ oraz następujące warunki pracy: napięcie przyspieszające – 40 kV, natężenie prądu anodowego – 30 mA. Monochromatyzację wiązki uzyskano przez zastosowanie filtru niklowego i analizatora wysokości impulsów. Jako detektor stosowano licznik scyntylicyjny.

Dyfraktogramy rentgenowskie wykonano w przedziale kątów ugięcia od 4° do 60° metodą krokową, stosując krok 0,1° i czas zliczeń impulsów 20 s.

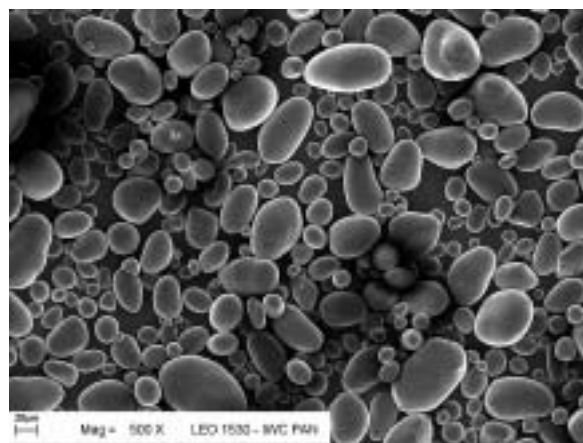
5. Wyniki badań

5.1. Właściwości skrobi termoplastycznej

Do uplastycznienia skrobi ziemniaczanej użyto gliceryny – substancji polarnej zdolnej do tworzenia wiązań wodorowych z amylozą i amylopektyną.

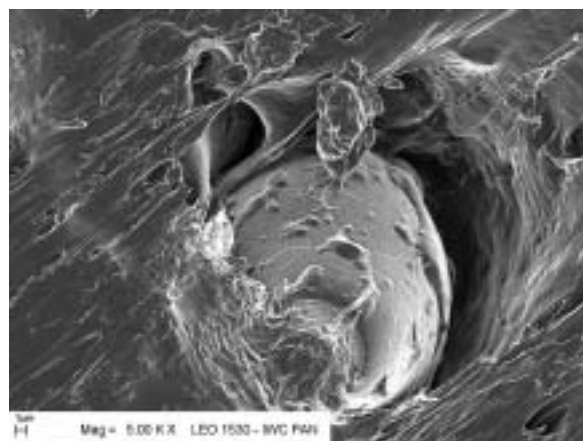
Wytypowany w badaniach najbardziej korzystny układ skrobia/gliceryna w powiązaniu z opracowanym rozkładem temperatur pozwolił uzyskać odpowiedni wysoki poziom uplastycznienia skrobi przydatnej do dalszego termoplastycznego przetwórstwa.

Termoplastyfikacja skrobi jest procesem egzotermicznym. Skrobia homogenizowana pod wpływem



Rys. 1. Fragmenty powierzchni folii skrobi ziarnistej natywnej

Fig. 1. Fragments of native potato starch surface



Rys. 2. Fragmenty powierzchni folii skrobi termoplastycznej TPS

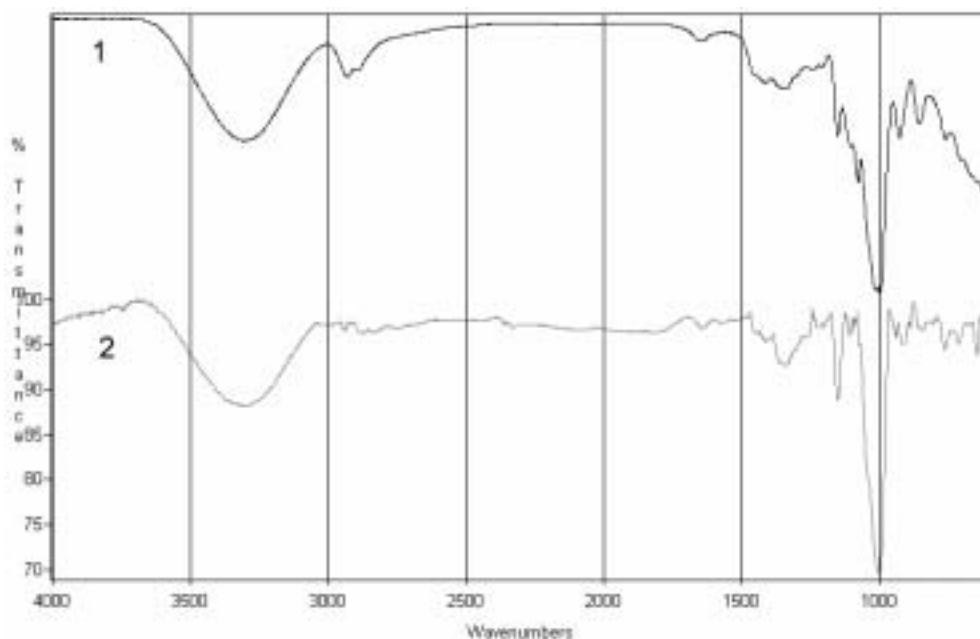
Fig. 2. Fragments of thermoplastic starch TPS surface

energii mechanicznej i ciepłej uległa uplastycznieniu termicznemu podczas wytłaczania w obecności plastifikatora, który obniżył jej temperaturę topnienia do 140-150°C.

Destrukuryzację skrobi, uzyskaną podczas wytłaczania, potwierdzają badania struktury metodą SEM (rys. 2) w porównaniu ze strukturą skrobi ziarnistej niezdestrukuryzowanej (rys. 1), FTIR (rys. 3) oraz WAXS (rys. 4).

W widmie FTIR skrobi ziemniaczanej natywnej (rys. 3) widoczne jest intensywne, charakterystyczne pasmo absorpcji o długości fali 1018 cm^{-1} , odpowiadające drganiom struktury pierścieniowej zawierającej wiązania C-H i C-O, oraz dość intensywne pasmo w zakresie 3600-3100 cm^{-1} pochodzące od grupy OH. Obecne są również mało intensywne pasma o długości fali 1154, 924 i 853 cm^{-1} związane z budową pierścieniową cząsteczki skrobi.

Morfologię skrobi naturalnej i zdestrukuryzowanej termoplastycznej (TPS) przedstawiono na fotografiach SEM (rys. 1 i 2). Owalne, zróżnicowane pod względem rozmiaru granulki skrobi natywnej podczas



Rys. 3. Widma FT IR: 1) skrobia natywna; 2) skrobia termoplastyczna (TPS)
Fig. 3. FT IR spectra of: (1) native potato starch, (2) thermoplastic starch (TPS)

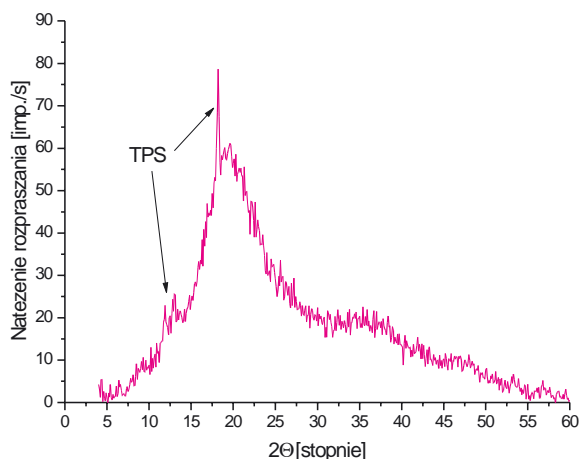
termoplastyfikacji ulegają odkształceniu i stopieniu, czego efektem jest prawie całkowicie homogeniczna struktura skrobi termoplastycznej. Jednak widoczne na zdjęciach zarysy globul mogą świadczyć o strukturze krystalicznej. Podczas kolejnych procesów przetworstwa, w których TPS jest poddana dodatkowym działaniom termomechanicznym, następuje dalsza destrukcja jej krystalicznej struktury.

Dyfraktogram próbki TPS (rys. 4) pokazuje, że badana skrobia jest amorficzna. Brak jest jakichkolwiek pików krystalicznych charakterystycznych dla skrobi natywnej. Widoczne ostre maksima pochodzą najprawdopodobniej od plastyfikatora zawartego w TPS.

6.2. Właściwości kompozytów TPS/PEA

Kompozyt TPS/PEA charakteryzuje się dobrymi cechami wytrzymałościowymi i reologicznymi: wysoką wartością naprężenia przy zerwaniu, czemu towarzyszy bardzo duże wydłużenie i wysoki indeks płynięcia.

Strukturę morfologiczną kompozytu TPS/PEA przedstawiają zdjęcia SEM (rys. 5). W tym przypadku mamy również do czynienia z układem niemieszalnych polimerów tworzących układ dyspersyjny. W fazie ciągłej, którą stanowi prawdopodobnie poliester – komponent o największym udziale procentowym, widoczne są cząsteczki drugiego komponentu – TPS o zróżnicowanych rozmiarach oraz subtelną dyspersję, którą tworzą cząstki o rozmiarach ok. 1 μm . Widoczne na fotografiach „połączenia” w kształcie prostych linii przecinające matrycę polimerową pochodzą prawdopodobnie od składnika o największej elastyczności, tj. PEA.



Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski WAXS skrobi termoplastycznej TPS

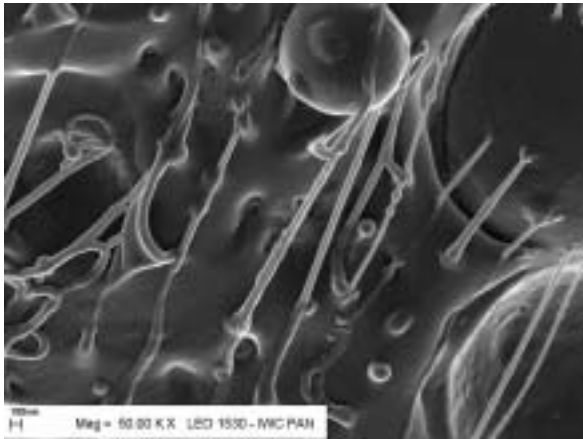
Fig. 4. X-ray diffractogram of thermoplastic starch TPS

Widma FTIR badanych kompozytów TPS/PEA, oznaczonych numerami 35 i 36, przedstawiono na rys. 6. Zamieszczono również, widmo poliesteru alifatycznego (PEA) i skrobi termoplastycznej TPS (rys. 6), zaś na rys. 7 widmo kompozytu odniesienia NF01U oraz kompozytu 37.

W widmie PEA występują pasma absorpcji charakterystyczne dla związków alifatycznych, odpowiadające długościom fali 2943 i 2867 cm^{-1} (C-H) i 1418, 1363 i 731 cm^{-1} (grupy CH_2 , CH_3) oraz pasma odnoszące się do grup estrowych (C=O, C-O) przy 1723 cm^{-1} , a także w zakresie 1239 do 1107 cm^{-1} .

W widmach kompozytów 35, 36 i 37 widoczne są głównie pasma absorpcji pochodzące od poliesteru alifatycznego oraz mało intensywne pasma charakterystyczne dla struktury cyklicznej skrobi. Wskazuje to na dużą





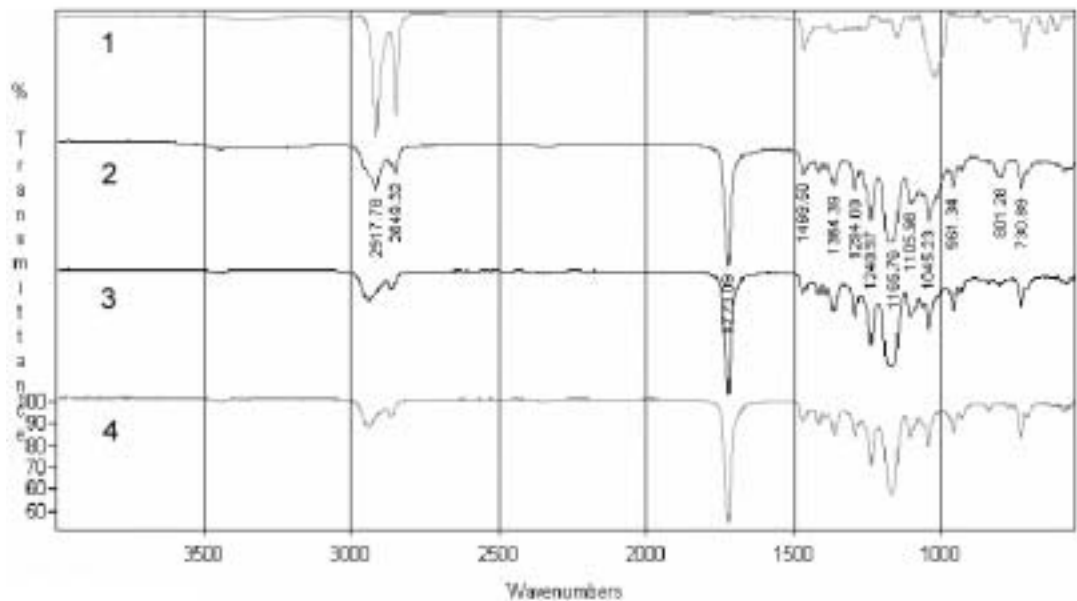
zawartość poliestru alifatycznego w kompozycie TPS/PEA, zaś znacznie mniejszą w kompozycie 37, co potwierdzają również obliczone stosunki absorpcji pasma 1723 cm^{-1} (proporcjonalnej do zawartości grup estrowych) do absorpcji pasma $2943\text{-}2867\text{ cm}^{-1}$ (proporcjonalnej do zawartości grup CH , CH_2 i CH_3).

Widmo FTIR kompozytu odniesienia o symbolu NF01U, obok charakterystycznego dla struktury cy-



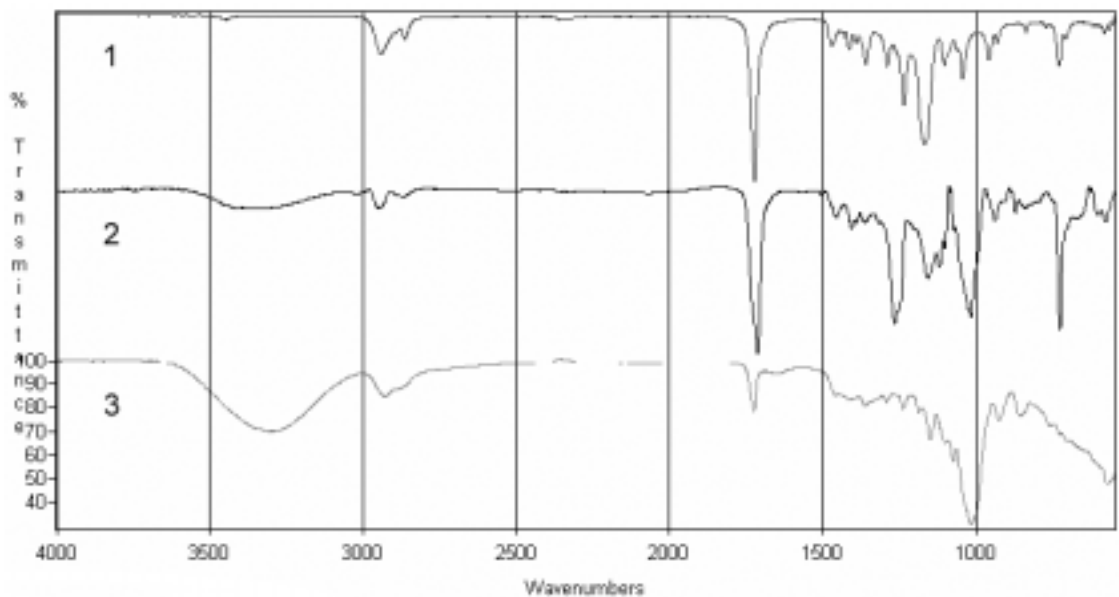
Rys. 5. Fragmenty powierzchni kompozytu TPS/PEA (36)

Fig. 5. Fragments of TPS/PEA (36) composition surface



Rys. 6. Widmo FTIR: 1) skrobia TPS; 2) kompozyt 35; 3) kompozyt 36; 4) poliester PEA

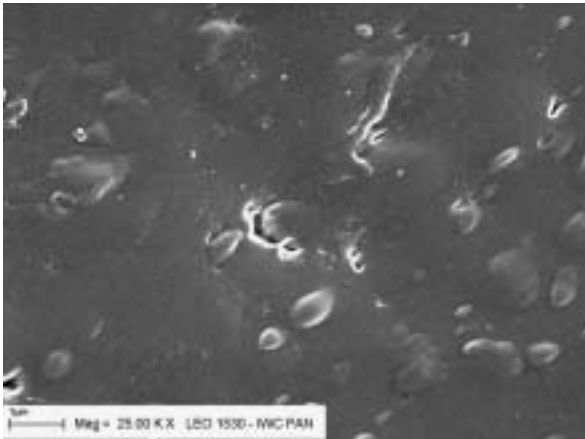
Fig. 6. FT IR spectra of: (1) TPS and the compositions: (2) 35, (3) 36, respectively and (4) PEA



Rys. 7. Widma FTIR: 1) PEA; 2) kompozyt odniesienia NF01U; 3) kompozyt TPS/PEA (37)

Fig. 7. FT IR spectra of: (1) PEA and the compositions: (2) NF01U and (3) TPS/PEA (37)





Rys. 8. Fragmenty powierzchni folii kompozytu odniesienia NF01U

Fig. 8. Fragments of the reference composition NF01U surface

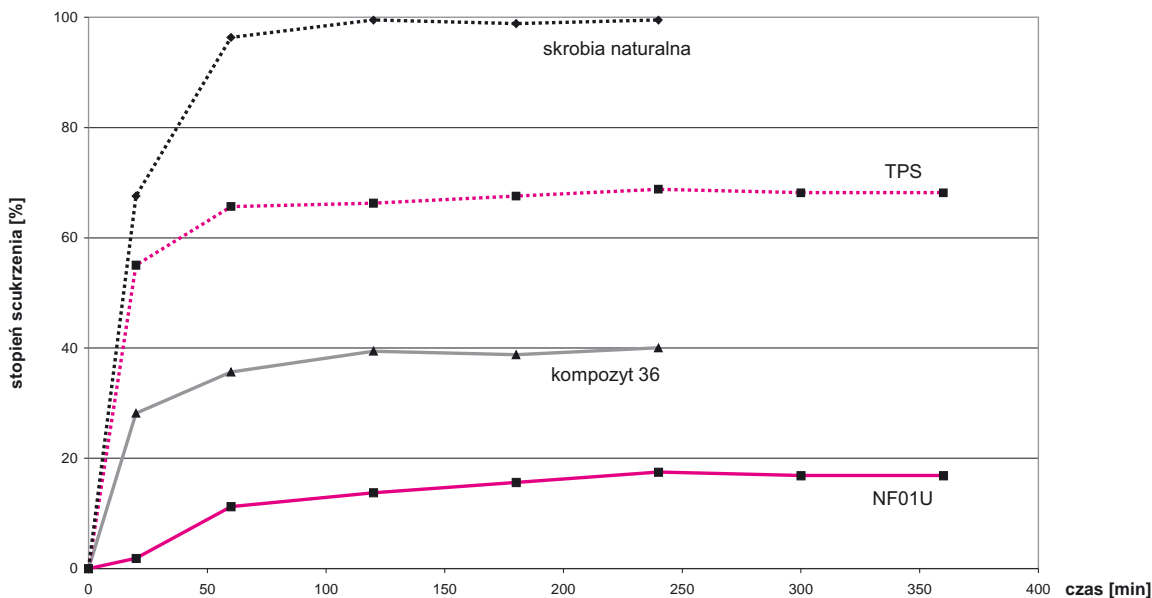
klicznej skrobi pasma przy 1020 cm^{-1} , zawiera intensywne pasma w zakresie $1720\text{--}1700$ i 1272 cm^{-1} związane z absorpcją grup $\text{C}=\text{O}$ i $\text{C}-\text{O}$. Obecność wymienionych pasm oraz innych mniej intensywnych pasm przy 726 cm^{-1} świadczy o złożonym charakterze próbki, w której obok skrobi występują związki o charakterze estrów i węglowodorów alifatycznych. Porównanie widma kompozytu odniesienia z widmami badanych kompozytów (35, 36 i 37) wskazuje jednak na obecność innego typu związków z grupy estrów alifatycznych.

struktur polimerów wchodzących w skład kompozytu, co świadczy o dużej kompatybilności układu. Można również przypuszczać, że proces destrukuryzacji skrobi w próbce odniesienia został przeprowadzony w sposób różniący się od zastosowanego w naszych badaniach.

Dokonano oceny podatności na enzym amyloglukozydazę opracowanych kompozytów TPS i TPS/PEA, kompozytu odniesienia NF01U i skrobi natywnej. Amyloglukozydaza hydrolizuje wiązania alfa-1,4 glikozydowe z nieredukujących końców łańcuchów polisacharydowych, w wyniku czego uwalniane są cząsteczki glukozy (rys. 9).

7. Wnioski

- Skrobię termoplastyczną (TPS), otrzymaną metodą wytłaczania po uprzedniej plastyfikacji, można użyć do wytworzenia biodegradowalnych kompozytów z poliestrem alifatycznym PEA.
- Morfologia kompozytów TPS/PEA jest typowa dla niemieszalnych układów polimerowych z dwiema wyraźnie zaznaczonymi fazami. Układy TPS/PEA odznaczają się stosunkowo dużym wydłużeniem przy zerwaniu, nawet w przypadku użycia znacznej ilości TPS.
- Podatność materiałów na atak mikroorganizmów zależy w dużym stopniu od masy cząsteczkowej i stopnia rozgałęzienia. Opracowane kompozyty TPS i TPS/PEA ulegają rozpadowi pod wpływem



Rys. 9. Stopień scukrzenia w temperaturze $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 9. The degree of hot sugary ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Również badania mikroskopowe SEM wykazały całkowicie odmienną morfologię badanej próbki NF01U. Na zdjęciu SEM (rys. 8) wyraźnie jest widoczna subtelna dyspersja, prawdopodobnie zdestrukuryzowanej skrobi w fazie wzajemnie przenikających się

enzymu amyloglukozydazy, który hydrolizując wiązania glikozydowe powoduje pęknięcie głównego łańcucha prowadzące do zmniejszenia masy cząsteczkowej i tym samym zwiększa ich podatność na biodegradację.





Literatura

1. Pawełczak R.: *Tworzywa sztuczne i chemia* 2006, 4, (29), 51
2. Kempa E. S.: „*Gospodarka odpadami miejskimi*” 1983, Arkady, Warszawa
3. Wilpiszewska K., Sychaj T.: *Polimery* 2006, 51, 325
4. Kowalczyk M.: *Plastics Review* 2003, 4, 48
5. *Mater- Bi – The biodegradable thermoplastic material*, 1997
6. *Biopol – nature’s plastik. Properties and processing*, Brochure Monsanto 1997
7. Roper H., Koch K.: *Starch* 1990, 4/42, 12
8. Mikołajska A., Rajkiewicz M., Świerż-Motysia B.: *Elastomery* 2007, 11, (1), 3
9. *Directive 94/62/EC of December 1994 on packaging and packaging waste*
10. *The Wiley: Encyclopedia of Packaging Technology, Second edition* 1997, 77
11. Prinós J., Bikiaris D., Theodoridis S., Panayiotou C.: *Polym. Eng. Sci.* 1998, 38, 954
12. Żuchowska D., Steller R., Meissner W.: *Polymer Degrad. and Stability*, 1998, 60, 471
13. Boryniec S., Ślusarczyk Cz., Żakowska Z., Stobińska H.: *Polimery* 2004, 49, 424
14. Jeziórska R. i inni: *Polimery* 2003, 48, 211
15. Chellini E., Cinelli P., D’Antone S., Ilieva V.I.: *Polimery* 2002, 47, 538
16. Thakore I.M., Sonal Desai, Saravede B.D., Surekha D.: *Europ. Polym. Journal* 2001, 37, 151
17. Figiel A. Zięba T., Leszczyński W.: *Polimery* 2004, 49, 547
18. Pyskło L. i inni: *Elastomery* 2003, 7, (3), 23
19. Pyskło L. i inni: *Elastomery* 2004, 8, (1), 3
20. Whistler R. L. i in.: „*Starch Chemistry and Technology*”, Academic Press Inc. 1984
21. Stephens H.L., Murphy R.J., Reed T.F.: *Rubb. World* 1969, 161, (2), 77
22. Stephens H.L., Winkler D.S.: *Rubb. World* 1972, 167, (3), 27

„Poradnik Technologa Gumy”

„Poradnik Technologa Gumy” stanowi polski przekład książki „Rubber Technologist’s Handbook”. Jest to pierwsza tego rodzaju pozycja w języku polskim od czasu wydania w 1981 r. książki „Guma – Poradnik Inżyniera i Technika”.

Poradnik ten jest przeznaczony dla szerokiego kręgu odbiorców, zarówno praktyków zatrudnionych w zakładach przemysłu gumowego, projektantów maszyn i urządzeń oraz obiektów budowlanych, jak i osób, które chcą dopiero poznać zagadnienia technologii i stosowania gumy. Będzie on również przydatny dla studentów kierunków chemicznych, mechanicznych, budowy maszyn itp.

Cena jednego egzemplarza 150 zł, VAT 0%. Do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki.

Zamówienie prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
 Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy
 Zakład Informacji i Dokumentacji Naukowo-Technicznej
 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30

Teresa Jędrzejak

e-mail t.jedrzejak@ipgum.pl

fax: (0 22) 723 71 96, tel. (0 22) 723 60 25 do 29 wew. 264

