

Leszek Mościcki*, L.P.B.M. Janssen**, M. Mitrus*

*Katedra Inżynierii Procesowej

Akademia Rolnicza w Lublinie

*Zakład Inżynierii Chemicznej

Królewski Uniwersytet w Groningen

PRZETWÓRSTWO SKROBI TERMOPLASTYCZNEJ NA CELE OPAKOWANIOWE

Streszczenie

W wielu ośrodkach badawczych na całym świecie poszukuje się nowych, przyjaznych dla środowiska, biodegradowalnych materiałów opakowaniowych. Jednym z budzących wiele nadziei materiałów jest skrobia termoplastyczna. W niniejszej pracy publikowane są wyniki badań wybranych własności fizycznych skrobi termoplastycznej wytworzonej za pomocą techniki ekstruzji.

Słowa kluczowe: skrobia termoplastyczna, własności mechaniczne, ekstruzja

Wprowadzenie

Wygodne w użyciu tworzywa sztuczne szeroko stosowane w opakownictwie trudno jest zastąpić innymi materiałami. Niestety są one całkowicie niepodatne na biodegradację w środowisku naturalnym. Innymi słowy atmosfera, woda, gleba, pleśń czy mikroorganizmy nie są w stanie ich przetworzyć na składniki ekologicznie neutralne lub akceptowane. Coraz większa troska o środowisko naturalne stała się powodem zainteresowania nowymi tworzywami, które po krótkim okresie eksploatacji ulegają rozkładowi. Wyróżnia się trzy podstawowe mechanizmy rozkładu:

- fotodegradację, w której działanie promieniowania UV na materiał tworzywa powoduje wzbudzenie reakcji rodnikowej prowadzącej w efekcie do skrócenia łańcucha polimerowego,
- degradację chemiczną, tj. reakcje chemiczne pęknięcia wiązań łańcucha polimerowego i zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego,
- degradację mikrobiologiczną, w której mikroorganizmy, takie jak grzyby i bakterie, konsumują materiał tworzywa.

Najpowszechniej stosowane polimery biodegradowalne to:

- Naturalne polimery biodegradowalne takie jak: polisacharydy (skrobia, celuloza, chityna i chitosan), polipeptydy pochodzenia naturalnego (żelatyna), poliestry bakteryjne;
- Polimery z hydrolizowalnymi łańcuchami głównymi (poliestry, polikaprolakton, poliamidy, poliuretany);
- Polimery z węglowymi łańcuchami głównymi (polimery winylu).

Zastosowania przemysłowe polimerów częściowo lub całkowicie biodegradowalnych:

1. Zastosowania medyczne: szwy chirurgiczne, środki do mocowania kości, przeszczepy naczyń, ochrona przed przywieraniem, sztuczna skóra, systemy dostarczania leków,
2. Zastosowania rolnicze: przykrycia rolnicze, kontrolowane uwalnianie rolniczych środków chemicznych, pojemniki do sadzenia,
3. Opakowania (folia i formy sztywne).

Duże nadzieje na rozwiązanie problemu odpadów opakowaniowych wiązać można z tak zwaną skrobią termoplastyczną TPS (z ang. thermoplastic starch), która może być przetwarzana za pomocą tradycyjnych technologii stosowanych w produkcji tworzyw sztucznych (ekstruzja, wytłaczanie, wtrysk wysokociśnieniowy).

W celu uzyskania skrobi termoplastycznej należy zniszczyć krystaliczną naturę ziarenek skrobi poprzez termiczne i mechaniczne przetworzenie. Ponieważ temperatura topienia czystej suchej skrobi jest znacznie wyższa niż temperatura jej rozkładu podczas przetwarzania potrzebny jest dodatek plastyfikatora takiego jak gliceryna. Pod wpływem temperatury oraz sił ścinających następuje rozerwanie naturalnej, krystalicznej struktury ziarenek skrobi i polisacharydy tworzą ciągłą polimerową fazę. W celu zwiększenia elastyczności i wytrzymałości materiału oraz poprawy przetwarzania stosuje się także inne plastyfikatory takie jak: gliceryna, glikol propylenowy, glukoza czy sorbitol. Używane są także różne dodatki, jak np.: emulgatory, celulozę, kaolin czy pektyny [Aichholzer i in. 1998; Avérous i in. 2001; De Carvalho i in. 2001; Hulleman i in. 1998; Lörcks 1998; Nashed i in. 2003; Shogren i in. 1993; Stepto 1997; Van Soest 1996].

Metodyka badań

Materiały

W badaniach wykorzystano skrobię ziemniaczaną typu Superior, skrobię kukurydzianą typu Cargill 2000 oraz skrobię pszenną typu Excelsior MB. Jako plastyfikatora wykorzystano glicerynę techniczną o czystości 99% dodawaną w ilościach 15-

30% s. m. skrobi. Z wyżej wymienionych surowców sporządzono 20kg próby, do których w trakcie mieszania w typowej mieszarce piekarskiej, dodawano glicerynę. Otrzymaną mieszaninę poddawano leżakowaniu przez 24 h w szczelnych workach polietylenowych w temperaturze pokojowej w celu doprowadzenia do ujednorodnienia całości próby. Tak przygotowane mieszanki poddawano ekstruzji w celu uzyskania granulatu – półproduktu wykorzystywanego np. do wytłaczania folii [Mitrus 2004].

Ekstruzja

Proces ekstruzji skrobi termoplastycznej prowadzony był przy użyciu zmodyfikowanej wersji jednoślismakowego ekstrudera TS-45 produkcji Z. M. Ch. Gliwice posiadającego układ plastyfikujący o $L/D = 16/1$, dodatkową instalację chłodzącą końcowej części cylindra, głowicę i matrycę z 3 otworami o średnicy $\phi = 1,5$ mm i głębokości 20mm oraz urządzenie obcinające granulatu.

Ocena własności mechanicznych granulatu

Badania przeprowadzone zostało na urządzeniu wytrzymałościowym Instron model 4200 w teście zgniatania. Urządzenie wyposażone było w głowicę 5 kN. Głowica przesuwała się z prędkością 50 mm/min. Badana była maksymalna siła zgniatania przy zgniataniu granulatu na drodze 2 mm. Z otrzymanych wyników obliczone zostało odkształcenie ϵ , naprężenie maksymalne σ oraz moduł Younga E.

Badanie mikrostruktury TPS

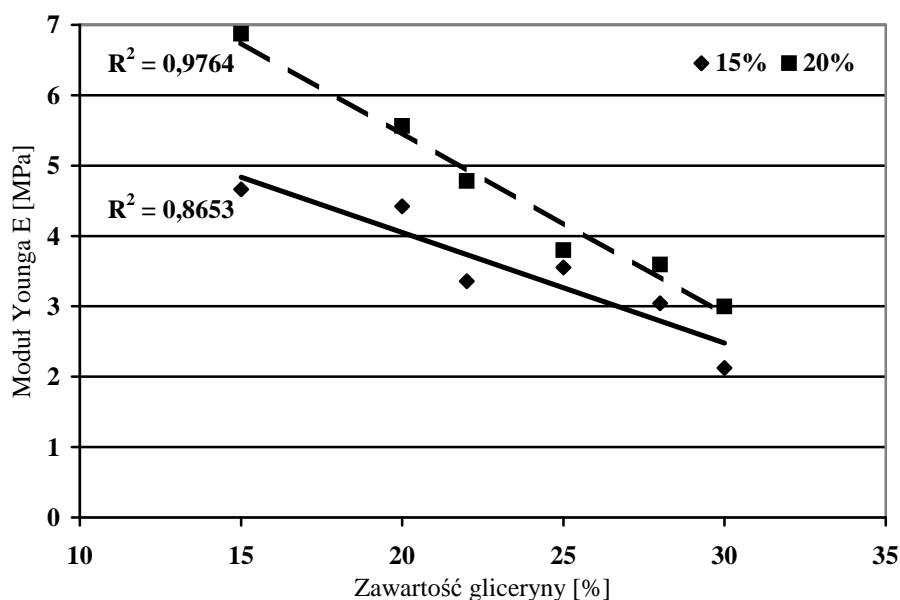
Mikrostrukturę granulatu analizowano w skaningowym mikroskopie elektronowym typu JEOL JSM 5200 stosując napięcie przyspieszające 10 kV. Badano mikrostrukturę przekroju poprzecznego oraz powierzchni granulatu stosując powiększenia od 300 do 1500 razy. W celu uniknięcia uszkodzeń preparatów przez wiązkę elektronów próbki granulatu o rozmiarach 2 – 3 mm naklejano na metalowe krążki za pomocą pasty srebrzej, a następnie napyłano złotem w napyłarce próżniowej typu JEOL JEE 400.

Wyniki badań i ich analiza

Na podstawie badań stwierdzono, że wraz ze wzrostem udziału procentowego gliceryny w mieszance surowcowej maleje naprężenie maksymalne powstające podczas zgniatania granulatu. Jednocześnie badania wykazały, że wraz ze wzrostem udziału procentowego gliceryny w mieszance surowcowej maleje moduł Younga E (rys. 1). Wzrost udziału procentowego gliceryny o 15% powoduje spadek wartości

modułu Younga o ponad 50%. Jest to równoznaczne z osłabieniem sprężystości materiału. Stwierdzono także, że wraz ze wzrostem wilgotności mieszanki surowcowej wartość modułu Younga była większa oraz odnotowano zmniejszenie jego wartości wraz ze wzrostem udziału gliceryny w mieszance.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że krotność ekstruzji ma istotny wpływ na wielkość modułu Younga. Zaobserwowano, że bez względu na udział procentowy gliceryny w mieszance surowcowej wraz ze wzrostem krotności ekstruzji rośnie wartość modułu Younga, a tym samym wzrasta sprężystość skrobi termoplastycznej. Wyniki te są zgodne z wynikami uzyskanymi podczas badań własności lepko-sprężystych skrobi termoplastycznej [Mitrus 2004].

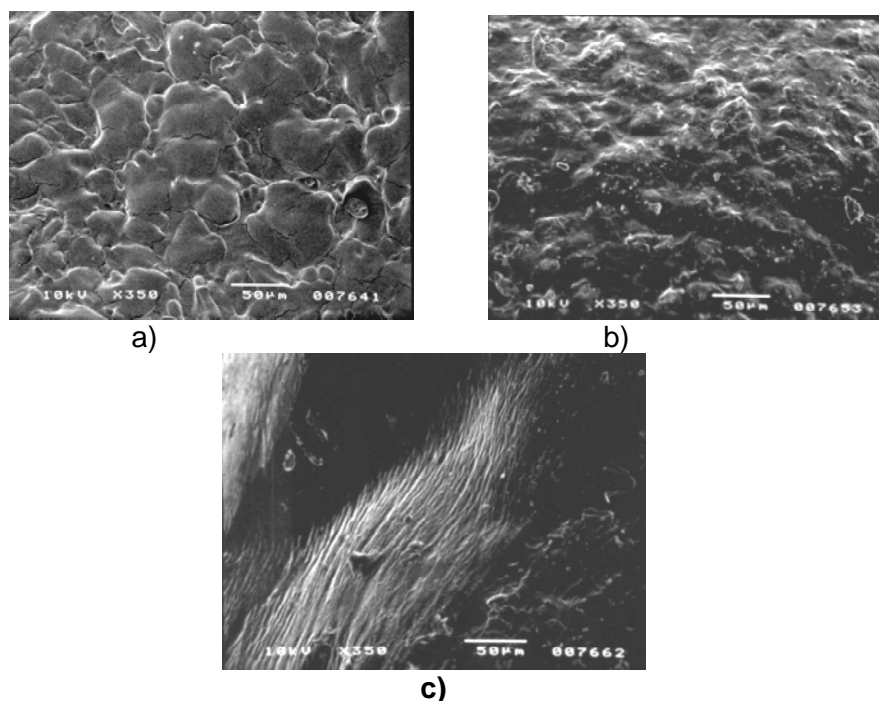


Rys. 1. Wpływ udziału procentowego gliceryny na moduł Younga granulatu uzyskanego ze skrobi ziemniaczanej

Fig. 1. Influence of the glycerol content on Young modulus of the thermoplastic starch granulate

Analiza mikroskopowa wykazała, że skład mieszanki surowcowej odgrywał duży wpływ na charakterystykę powierzchni granulatu skrobi termoplastycznej. W przypadku zastosowania skrobi ziemniaczanej obserwuje się stopniowe wygładzanie powierzchni granulatu wraz ze wzrostem udziału procentowego gliceryny. Struktura powierzchni granulatu w dużym stopniu zależała od zastosowanego

w produkcji rodzaju skrobi. Materiał uzyskany ze skrobi ziemniaczanej z dodatkiem 20% gliceryny posiadał w miarę gładką strukturę, z dobrze widocznymi fałdami o nieregularnych rozmiarach i rozmytych konturach skupisk skleikowanej i napęczniałej skrobi (fot. 1a). W przypadku skrobi kukurydzianej z tą samą zawartością gliceryny obserwowano w granulacie powierzchnię gładszą, posiadającą drobniejsze fałdy bez wyraźnie zaznaczonych frakcji skrobi (fot. 1b). Dla granulatu uzyskanego ze skrobi pszennej (fot. 1c) zaobserwowano powierzchnię o najbardziej jednolitej strukturze. W przypadku tego materiału widoczne jest równoległe ułożenie długich łańcuchów polimerowych nadające powierzchni żłobkowy wygląd. Podobna włóknista struktura zaobserwowana została [Soral-Śmietana i in. 1998] podczas analizy struktury skrobi pszennej ogrzewanej w temperaturze 121°C w obecności wody.



Fot. 1. Powierzchnia granulatu uzyskanego z różnych typów skrobi z udziałem 20% gliceryny w powiększeniu x350: a) skrobia ziemniaczana, b) skrobia kukurydziana, c) skrobia pszena

Photo 1. Surface of the granulate produced from different type of starch with 20% of glycerol, enlargement x350: a) potato starch, b) corn starch, c) wheat starch

Analizując zdjęcia przekroju poprzecznego granulatu wytworzonego ze skrobi ziemniaczanej można stwierdzić podobnie, jak w przypadku powierzchni, że wraz ze wzrostem udziału procentowego gliceryny w mieszance surowcowej zwiększa się ujednorodnienie struktury wewnętrznej materiału. Materiały uzyskane ze skrobi kukurydzianej i pszennej charakteryzują się gąbczastą budową z licznymi porami o w miarę wyrównanej wielkości i równomiernym przestrzennym rozłożeniu w całej masie granulatu. Pory te są efektem nadmiernego ekspandowania granulatu pod wpływem obróbki ciśnieniowo – termicznej tworząc charakterystyczną strukturę plastra miodu obserwowaną dla wielu ekstrudatów roślinnych. Wraz ze wzrostem udziału plastyfikatora w składzie surowcowym przetwarzanych mieszanek obserwuje się powiększanie się powstających porów [Mitrus 2004].

Uzyskany granulak skrobi termoplastycznej był półproduktem służącym do produkcji folii metodą rozdmuchu (fot. 2). Folie te charakteryzowały się własnościami zbliżonymi do folii otrzymywanych z polietylenu lub polipropylenu.



Fot. 2. Wytłaczanie folii TPS
Photo 2. TPS film blowing

Wnioski

Zastosowanie zmodyfikowanego ekstrudera jednoślismakowego TS – 45 posiadającego przedłużony układ plastyfikujący i wyposażonego w dodatkowy system chłodzenia daje możliwość ekstruzji granulatu skrobi termoplastycznej o założonych cechach użytkowych. Półprodukt ten może być wykorzystywany do produkcji biodegradowalnych materiałów opakowaniowych.

Wzrost udziału procentowego gliceryny w mieszance wpływał na obniżenie wytrzymałości mechanicznej skrobi termoplastycznej oraz wartości modułu Younga. Stwierdzono ponadto, że ekstruzja wielokrotna poprawiała sprężystość i wytrzymałość mechaniczną granulatu, co wynikało z większego ujednorodnienia struktury ekstrudatów.

Badania mikrostruktury ekstrudatów z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego potwierdziły zróżnicowaną budowę skrobi termoplastycznej w zależności od składu surowcowego przetwarzanych mieszanek. Jednolitą i zwartą strukturą charakteryzowały się materiały uzyskane ze skrobi ziemniaczanej, przy czym jakość struktury poprawiała się przy wzrastającym udziale procentowym gliceryny. Materiały otrzymane ze skrobi pszennej i kukurydzianej posiadały strukturę zbliżoną do plastra miodu, co było cechą niekorzystną w tym przypadku.

Bibliografia

- Aichholzer W., Fritz H.G. 1998. Rheological characterization of thermoplastic starch materials. *Starch*, 50, 77-83.
- Avérous L., Fringant C., Moro L. 2001. Starch – based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. *Starch*, 53, 368-371.
- De Carvalho A.J.F., Curvelo A.A.S., Agnelli J.A.M. 2001. A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydrate Polymers*, 45, 189-194.
- De Graaf R.A., Karman A.P., Janssen L.P.B.M. 2003. Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing. *Starch*, 55, 80-86.
- Hulleman S.H.D., Janssen F.H.P., Feil H. 1998. The role of water during plasticization of native starches. *Polymer*, 39, 2043 - 2048.
- Lörcks J. 1998. Properties and applications of compostable starch – based plastic material. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 245-249.

Mitrus M. 2004. Wpływ obróbki barotermicznej na zmiany właściwości fizycznych biodegradowalnych biopolimerów skrobiowych. Rozprawa doktorska. Akademia Rolnicza w Lublinie. Lublin.

Nashed G., Rutgers R.P.G., Sopade P.A. 2003. The plasticisation effect of glycerol and water on the gelatinisation of wheat starch. *Starch*, 55. 131-137.

Shogren R.L., Fanta G.F., Doane W.M. 1993. Development of starch based plastics – a reexamination of selected polymer systems in historical perspective. *Starch*, 45. 276-280.

Soral-Śmietana M., Fornal J., Wronkowska M. 1998. Microstructure and functional properties of wheat and potato resistant starch preparations. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 7. 79-85.

Stepito R.F.T. 1997. Thermoplastic starch and drug delivery capsules. *Polymer International*, 43. 155-158.

Van Soest J.J.G. 1996. Starch plastics: structure – property relationships. Rozprawa doktorska. Utrecht University. Utrecht.

PROCESSING OF THE THERMOPLASTIC STARCH FOR PACKAGING APPLICATION

Summary

New biodegradable materials for packaging application are researching in many scientific centres. Thermoplastic starch seems to be a perfect solution. Chosen results of the research of physical properties of the thermoplastic starch are presented in this paper.

Key words: thermoplastic starch, mechanical properties, extrusion