

ANTONI GOLACHOWSKI, WACŁAW LESZCZYŃSKI

WŁAŚCIWOŚCI TWORZYWA SPORZĄDZONEGO Z POLIETYLENU I SKROBI MODYFIKOWANYCH CHEMICZNIE

Streszczenie

Skrobię ziemniaczaną naturalną, acetylowaną i utlenioną poddano procesom kompleksowania z kopolimerem etylenu z kwasem akrylowym i ekstruzji w różnych wariantach, a następnie łączono z polietylenem i sporządzano folie.

Rodzaj stosowanej skrobi wpływał na stopień degradacji folii pod wpływem rozpuszczania w wodzie i działania α -amylazy. Folie sporządzone z polietylenu i kompozytu skrobi charakteryzowały się wyższą wytrzymałością na rozciąganie i mniejszym wydłużeniem przy zerwaniu niż folie sporządzone w analogicznych warunkach z polietylenu i skrobi poddanej tylko procesowi ekstruzji.

Wstęp

Nagromadzanie się znacznych ilości odpadów z tworzyw syntetycznych, praktycznie nie rozkładających się w środowisku naturalnym, stanowi poważny problem gospodarczy i ekologiczny. Jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu jest produkcja tworzyw zdolnych do biodegradacji. Efekt biodegradowalności można osiągnąć przez dodatek do polimerów syntetycznych substancji naturalnych, m.in. skrobi. Skrobia stosowana jest w postaci nie przetworzonej (naturalnej), po nadaniu jej właściwości termoplastycznych w procesie ekstruzji [4, 14] lub po skompleksowaniu jej z substancjami syntetycznymi [1, 3]. Właściwości skrobi wpływają znacząco na cechy sporządzonego z jej udziałem tworzywa [9, 10]. Odpowiednio zmieniając (modyfikując) właściwości skrobi metodami chemicznymi i fizycznymi uzyskać będzie można biodegradowalne tworzywa o pożądanym parametrach fizyko-mechanicznych i użytkowych.

Celem pracy było określenie wpływu modyfikacji chemicznej skrobi i sposobu jej przygotowania przed połączeniem jej z polietylenem na cechy otrzymanej folii.

Material i metody badań

Material badawczy stanowiły: skrobia ziemniaczana Superior wyprodukowana w PPZ w Niechlowie w 1995 r., koncentrat skrobi acetylowanej niskopodstawionej i skrobia utleniona „Sulinex” wyprodukowane przez „Unispol” w Pile w 1996 r. oraz folie sporządzane ze skrobi i polietylenu.

Doświadczenia przeprowadzono w trzech wariantach.

Wariant I

Badane skrobie poddano procesowi kopolimeryzacji z polimerem syntetycznym Primacor 5980 (kopolimer etylen-kwas akrylowy) produkcji Dow Europe (Horgen) według sposobu opisanego w poprzedniej pracy [8]. Do uzyskanego kompozytu dodawano glicerynę tak, aby stosunek wagowy kompozyt : gliceryna wynosił 10:1. Mieszanie kompozytu z gliceryną łączono z polietylenem i sporządzano folie.

Sporządzanie folii ze skrobi i polietylenu

Określoną ilość polietylenu wprowadzano na walcarkę laboratoryjną i mieszano przez około 2 minuty w temperaturze ok. 150°C. Następnie dodawano taką samą ilość skrobi przygotowanej wg opisanych wariantów. Walcowanie prowadzono do momentu uzyskania jednorodnej masy. Wycinki przewalcowanego materialu prasowano następnie w ręcznej prasie laboratoryjnej (temperatura 150°C, ciśnienie 250 atm.). Otrzymywano arkusiki folii o rozmiarach 100x100 mm i grubości 1 mm, które następnie cięto na paski o wymiarach 100x10x1 mm, służące do badań właściwości folii.

Wariant II

Badane skrobie poddano procesowi kopolimeryzacji z polimerem syntetycznym, analogicznie jak w wariantcie I. Do otrzymanego kompozytu dodawano stearynian magnezu (2% w stosunku do masy kompozytu) i glicerynę (15% w stosunku do masy kompozytu). Po wymieszaniu poddawano procesowi ekstruzji w warunkach przedstawionych w tabeli 1. Otrzymane ekstrudaty rozdrabniano, mieszano z gliceryną tak, aby stosunek wagowy ekstrudowany kompozyt : gliceryna wynosił 10:1 i sporządzano folie w sposób opisany w wariantcie I.

Tabela 1

Warunki procesu ekstruzji (Ekstruder typ AEV-650 firmy Brabender)

Material	Parametry ekstruzji			
	Temperatura [°C]	Obroty ślimaka [obr./min.]	Stopec sprężania ślimaka	Srednica dyszy [mm]
kompozyt skrobi (wariant II)	90–110	60	2 : 1	3
skrobia (wariant III)	60–95	30	4 : 1	5

Wariant III

Badane skrobie o wilgotności ok. 18% poddano procesowi ekstruzji w warunkach podanych w tabeli 1. Otrzymane ekstrudaty rozdrabniano, mieszano z gliceryną tak, aby stosunek wagowy ekstrudat : gliceryna wynosił 10:1 i sporządzano folie w sposób podany w wariantcie I.

Rodzaje oznaczeń

W surowcu (skrobia naturalna, acetylowana i utleniona) oznaczono:

- temperatury kleikowania i maksymalnej lepkości na wiskografie Brabendera [5],
- lepkość 4 % kleików skrobiowych – odczytana z charakterystyki kleikowania [5] wyrażona w jednostkach Brabendera (BU),
- wodochłonność i rozpuszczalność skrobi w sposób następujący:
1% zawiesinę skrobi w wodzie ogrzewano przy ciągłym mieszaniu do temperatury 80°C, przetrzymywano w tej temperaturze 60 min. i schładzano do 20°C. Odważano po 50 g do naczynek wirówkowych i odwirowywano przy sile odśrodkowej 22.500 g przez 1 godzinę w temperaturze +20°C. Zbierano płyn z nad osadu i ważono pozostały w naczyniu osad. Rozpuszczalność i wodochłonność obliczano według odpowiednich wzorów [13].

W wytworzonych foliach oznaczono:

- rozpuszczalność i wodochłonność w wodzie w temperaturze 80°C [8],
- ubytek masy tworzywa spowodowany działaniem enzymu i rozpuszczaniem w wodzie – na podstawie ubytku masy po 1 godzinie działania enzymu w temperaturze 80°C, wyrażony w % w stosunku do pierwotnej masy tworzywa,
- podatność na działanie α -amylazy z uwzględnieniem rozpuszczalności tworzywa w wodzie [8],
- oznaczenie wydłużenia przy zerwaniu oraz wytrzymałości na rozciąganie na urządzeniu HECKERT 10/1. Badanie prowadzono przy szybkości rozciągania 50 mm/min. na paskach folii długości 50 mm, szerokości 10 mm i grubości 1 mm.

Wytrzymałość na rozciąganie (R_r) obliczano za pomocą wzoru:

$$R_r = \frac{F_r}{b} \left[\frac{N}{m} \right]$$

gdzie:

F_r – maksymalna zmierzona siła [N],

b – powierzchnia przekroju próbki [m²].

Wydłużenie przy zerwaniu (E) obliczono za pomocą wzoru:

$$E = \frac{(l - l_0)}{l_0} \times 100 [\%]$$

gdzie:

l – długość próbki w momencie zerwania [m],

l_0 – początkowa długość próbki [m].

Otrzymane wyniki poddano obliczeniom statystycznym (analiza wariancji) stosując pakiet Statgraphics v 5.0. Statystycznie istotne różnice (HSD) ustalono metodą Tukey'a [2].

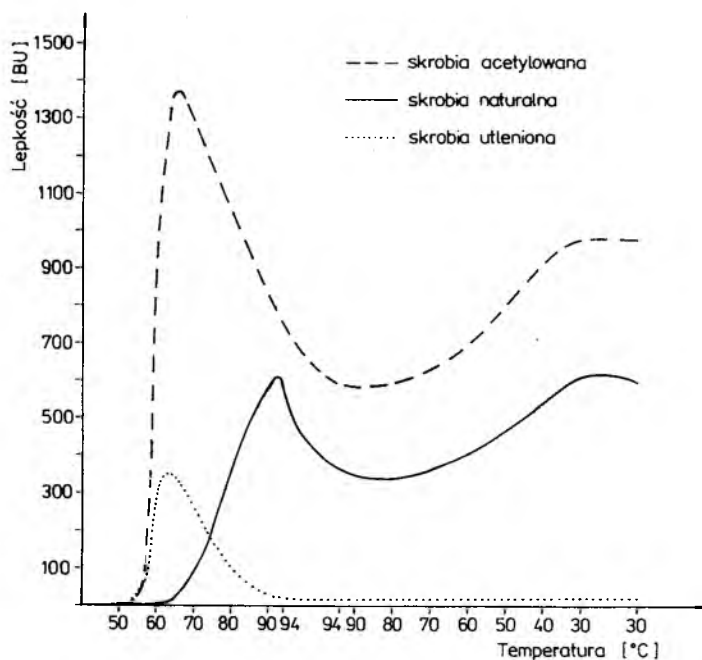
Wyniki i dyskusja

Skrobia ziemniaczana naturalna (nie modyfikowana), skrobia ziemniaczana acetylowana i skrobia ziemniaczana utleniona, użyte w doświadczeniu, różniły się wyraźnie kształtem krzywej charakterystyki kleikowania (rys. 1). Temperatura kleikowania wynosiła od 56°C (skrobia acetylowana i utleniona) do 64°C (skrobia naturalna), a temperatura maksymalnej lepkości od 62°C (skrobia utleniona) do 90,5°C (skrobia naturalna). Największymi wartościami lepkości 4% kleików charakteryzowała się skrobia acetylowana (np. lepkość maksymalna – 1370 BU, minimalna – 585 BU, lepkość mierzona w 30°C – 980 BU), a najniższymi – skrobia utleniona (odpowiednio: 350 BU; 10 BU; 15 BU). Wyraźnie różniły się też rozpuszczalność i wodochłonność badanych skrobi (tabela 2). Najwyższą rozpuszczalnością (ok. 99%) charakteryzowała się skrobia utleniona, a największą wodochłonnością (ok. 94 g/g) skrobia acetylowana. Opisane wyżej właściwości skrobi acetylowanej i utlenionej są charakterystyczne dla tego typu modyfikatorów [15].

Tabela 2

Rozpuszczalność i wodochłonność skrobi

Rodzaj skrobi	Właściwości	
	Rozpuszczalność [%]	Wodochłonność [g/g]
skrobia naturalna	19,0	33,7
skrobia acetylowana	37,3	93,8
skrobia utleniona	99,0	–



Rys. 1. Charakterystyka kleikowania skrobi ziemniaczanej naturalnej, acetylowanej i utlenionej (kleiki 4%).

Tak zróżnicowany materiał poddawany był kopolimeryzacji (wariant I), kopolimeryzacji a następnie ekstruzji (wariant II) lub procesowi ekstruzji (wariant III), a następnie po połączeniu z polietylenem stanowił surowiec do wytwarzania folii. Właściwości folii zależały zarówno od rodzaju skrobi jak też od sposobu (wariantu) jej przetwarzania (tab. 3).

Rozpuszczalność folii, mierzona na podstawie ubytku masy spowodowanego rozpuszczaniem w wodzie w temperaturze 80°C, wahała się od 3,5% do 22%. Najwyższą rozpuszczalnością charakteryzowały się folie sporządzone z udziałem skrobi utlenionej, najmniejszą zaś – zawierające skrobię naturalną. Wysoka rozpuszczalność skrobi utlenionej, która jest jedną z charakterystycznych cech tego modyfikatu, wpływała wyraźnie na tę właściwość tworzywa.

Folie sporządzone z polietylenu i kompozytu skrobi z etylenem i kwasem akrylowym (wariant I i II) wykazywały niższą rozpuszczalność niż folie zawierające skrobię nie poddaną procesowi kopolimeryzacji, a jedynie procesowi ekstruzji (wariant III). Spowodowane to było zarówno specyficznymi zmianami skrobi zachodzącymi w procesie kopolimeryzacji z etylenem i kwasem akrylowym [1, 3] jak i polepszeniem powinowactwa kompozytu do polietylenu. Wyższa rozpuszczalność folii ze skrobi eks-

trudowanej (wariant III) spowodowana być mogła zwiększeniem rozpuszczalności skrobi zachodzącym w procesie ekstruzji [11].

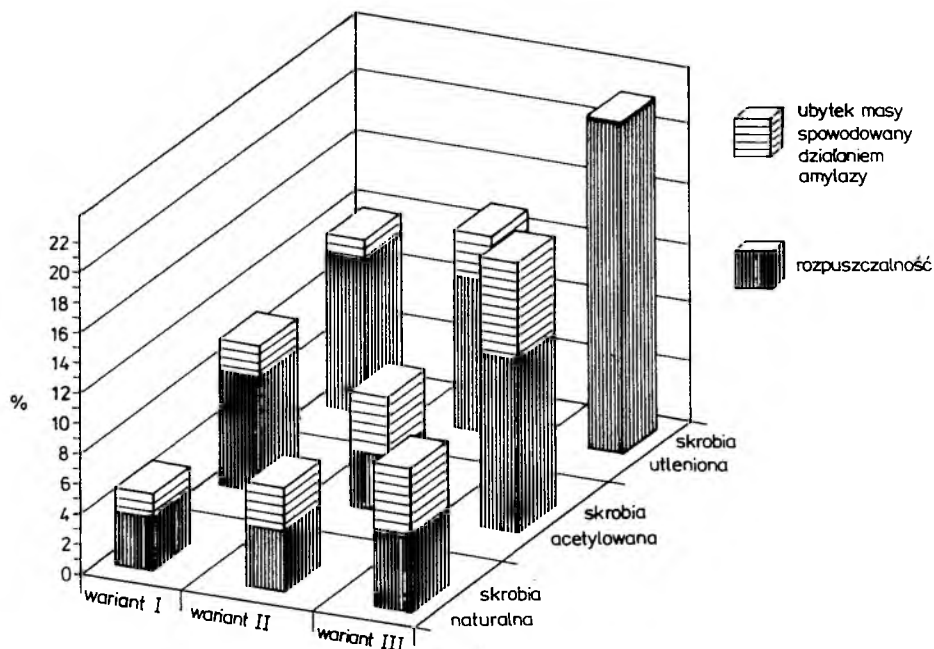
Tabela 3

Właściwości folii wytworzonych ze skrobi i polietylenu

Właściwości	Rodzaj skrobi	Wariant doświadczenia			Średnia
		I	II	III	
Rozpuszczalność [%]	naturalna	3,5	4,2	4,8	4,2
	acetylowana	7,6	3,7	11,3	7,5
	utleniona	10,0	10,0	22,0	14,0
	średnia	7,0	6,0	12,7	HSD = 1,8
Ubytek masy tworzywa spowodowany rozpuszczaniem i działaniem α -amylazy [%]	naturalna	5,2	6,9	9,6	7,2
	acetylowana	9,7	7,5	18,0	11,7
	utleniona	11,3	13,1	22,1	15,5
	średnia	8,7	9,2	16,6	HSD = 1,0
Ubytek masy tworzywa spowodowany działaniem α -amylazy [%]	naturalna	1,7	2,7	4,8	3,0
	acetylowana	2,1	3,8	6,7	4,2
	utleniona	1,3	3,1	0,1	1,5
	średnia	1,7	3,2	3,9	HSD = 2,2
Wodochłonność g/g tworzywa	naturalna	0,19	0,19	0,70	0,36
	acetylowana	0,32	0,23	0,16	0,23
	utleniona	0,22	0,22	0,12	0,18
	średnia	0,24	0,21	0,33	HSD = 0,18

W doświadczeniu badano zmiany masy pasków folii po godzinnym przetrzymaniu w wodzie z dodatkiem enzymu α -amylazy. Ubytek masy spowodowany zarówno rozpuszczaniem w wodzie jak i działaniem enzymu przedstawiono w tabeli 3 i na rysunku 2. Ubytek masy folii sporządzonej z udziałem skrobi nie poddanej procesowi kopolimeryzacji, a jedynie procesowi ekstruzji (wariant III) był około dwukrotnie większy niż ubytek masy folii zawierającej kompozyt skrobi z kopolimerem etylenu i kwasu akrylowego (wariant I i II). Folie ze skrobi utlenionej, bez względu na sposób (wariant) jej przetwarzania charakteryzowały się najwyższymi ubytkami masy (średnio ok. 15,5%), niższymi folie ze skrobi acetylowanej (średnio 12%), a najniższymi folie ze skrobi naturalnej (średnio ok. 7%). Jak wynika z rysunku 2, w foliach sporządzo-

nych z udziałem skrobi naturalnej i acetylowanej około 30–50% łącznego ubytku masy spowodowane było działaniem α -amylazy. W przypadku folii ze skrobi utlenionej ubytek masy spowodowany działaniem enzymu był znacznie mniejszy, szczególnie w folii zawierającej skrobię ekstrudowaną (wariant III). Prawdopodobnie skrobia utleniona, doskonale rozpuszczalna w wodzie, była łatwo wypłukiwana z matrycy polietylenowej. Dodatek α -amylazy, enzymu „rozpuszczającego” skrobię, nie wpłynął więc na zdolności tej skrobi do rozpuszczania się w wodzie.



Rys. 2. Ubytki masy folii spowodowane rozpuszczaniem w wodzie i działaniem α -amylazy.

Podatność badanych folii na działanie α -amylazy była kilkakrotnie niższa niż podatność tworzywa sporządzonego ze skrobi i kopolimeru etylenu i kwasu akrylowego [8]. Spowodowane to było różną zawartością skrobi w porównywanych tworzywach - ok. 80% w tworzywie ze skrobi i kopolimeru i ok. 40% w badanych foliach. Polietylen utrudniał bowiem dostęp α -amylazy do łańcuchów skrobi. W warunkach naturalnych, np. w kompostowniach, rozkład części skrobiowej następuje pod wpływem mikroorganizmów, a ściślej całego kompleksu enzymów przez nie wytwarzanych [7, 12]. Na skutek rozkładu zawartej w tworzywie skrobi następuje „rozluźnienie” matrycy polietylenowej tworzywa, powodujące zmiany we właściwościach mechanicznych (zmniejszenie objętości odpadów) i ułatwiające rozpad polimeru syntetycznego.

Na właściwości fizyko-mechaniczne badanych folii (tabela 4) nie miał wpływu rodzaj skrobi lecz jedynie sposób (wariant) przygotowania skrobi przed połączeniem jej z polietylenem.

Tabela 4

Właściwości fizyko-mechaniczne folii wytworzonych ze skrobi i polietylenu

Właściwości	Rodzaj skrobi	Wariant doświadczenia			Średnia
		I	II	III	
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	naturalna	10,4	11,1	3,5	8,3
	acetylowana	9,1	12,9	3,8	8,6
	utleniona	8,0	11,8	3,5	7,7
	średnia	9,2	11,9	3,6	HSD = 0,6
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	naturalna	6,8	10,1	21,2	12,7
	acetylowana	7,9	11,4	12,7	10,5
	utleniona	4,0	8,3	18,0	10,1
	średnia	6,2	9,9	17,3	HSD = 3,4

Wytrzymałość na rozciąganie folii sporządzonych z kompozytu skrobi z kopolimerem etylenu i kwasu akrylowego (wariant I i II) wynosiła odpowiednio 9,2 i 11,9 MPa i była zbliżona do wytrzymałości czystego polietylenu (ok. 10,2 MPa). Folie ze skrobi poddanych tylko procesowi ekstruzji (wariant III) charakteryzowały się wytrzymałością około trzykrotnie niższą.

Wydłużenie przy zerwaniu tworzyw sporządzonych z polietylenu i skrobi wg wariantu I wynosiło ok. 6%, wariantu II – ok. 10% i wariantu III – ok. 17%. Wartości te świadczą o małej elastyczności i kruchości tworzywa. W przeprowadzonym doświadczeniu folie otrzymane ze skrobi poddanej procesowi ekstruzji (wariant II i III) wykazywały większe wydłużenie przy zerwaniu niż folie ze skrobi nie ekstrudowanej (wariant I). Dobranie odpowiednich warunków ekstruzji dla skrobi i kompozytów skrobi z kopolimerem etylenu i kwasu akrylowego może wpłynąć na wyraźne polepszenie tej cechy. Właściwości ekstrudowanej skrobi zależą bowiem zarówno od stosowania dodatków uplastyczniających jak i od wielkości temperatury, ciśnienia i działania sił mechanicznych w procesie ekstruzji [6].

Wnioski

1. Właściwości folii sporządzonych z polietylenu i skrobi ziemniaczanej zależały od rodzaju skrobi (skrobia naturalna, acetylowana i utleniona) oraz od sposobu przygotowania skrobi przed połączeniem jej z polietylenem.
2. Rodzaj skrobi wpływał na wielkość ubytku masy folii spowodowanego rozpuszczaniem w wodzie i działaniem α -amylazy.
3. Folie sporządzone z polietylenu i kompozytu skrobi z kopolimerem etylenu i kwasu akrylowego charakteryzowały się wyższą wytrzymałością na rozciąganie, mniejszym wydłużeniem przy zerwaniu oraz mniejszą rozpuszczalnością niż folie sporządzone w analogicznych warunkach z polietylenu i skrobi poddanej tylko procesowi ekstruzji.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego Nr 4S 401 03007

LITERATURA


- [1] Christianson D.D., Fanta G.F., Bagley E.B.: Complexes between starch and poly(ethylene-co-acrylic acid) – viscosity and gel rheology of jet-cooked dispersions. *Carbohydrate Polymers*, **17**, 1992, 221.
- [2] Dąbrowski A., Gnot S., Michalski A., Szrednicka J.: Statystyka. 15 godzin z pakietem Statgraphics. Wydawnictwo Akademii Rolniczej we Wrocławiu, 1993.
- [3] Fanta G.F., Swanson C.L., Doane W.M.: Complexing between starch and poly(ethylene-co-acrylic acid) – a comparison of starch varieties and complexing conditions. *Carbohydrate Polymers*, **17**, 1992, 51.
- [4] Fritz H.-G., Widmann B.: Der Einsatz von Stärke bei der Modifizierung synthetischer Kunststoffe. *Starch/Stärke*, **45**, 1993, 314.
- [5] Golachowski A., Leszczyński W.: Właściwości mokrej skrobi ziemniaczanej poddanej procesom zamrażania i rozmrażania. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu. Technologia Żywności*, **VII**, 1994, 123.
- [6] Lai L.S., Kokini J.L.: Physicochemical Changes and Rheological Properties of Starch during Extrusion (A Review). *Biotechnology Progress*, **7**, 1991, 251.
- [7] Lawton J.W., Fanta G.F.: Glycerol – plasticized films prepared from starch – poly (vinyl alcohol) mixtures: effect of poly (ethylene-co-acrylic acid). *Carbohydrate Polymers*, **23**, 1994, 275.
- [8] Leszczyński W., Golachowski A., Zięba T.: Niektóre właściwości biodegradowalnego tworzywa otrzymanego ze skrobi i polimeru syntetycznego - kopolimer etylen – kwas akrylowy. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Technologia Żywności*, **X**, 1996, 101.
- [9] Lim S.T., Jane J.L., Rajagapalan S., Seib P.A.: Effect of starch granule size on physical properties of starch – filled polyethylene film. *Biotechnology Progress*, **8**, 1992, 51.
- [10] Lourden D., Della Valle G., Colonna P.: Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, **27**, 1995, 261.
- [11] Mercier C.: Effect of Extrusion – Cooking on Potato Starch using a Twin Screw French Extruder. *Starch/Stärke*, **29**, 1977, 48.
- [12] Przybiński J., Urbański M.: Przemysł przetwórczy, opakowania i odpady. *Aura*, **6**, 1992, 25.

- [13] Richter M., Augustat S., Schierbaum F.: Ausgewählte Methoden der Stärkechemie. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1968.
- [14] Schroeter J., Endres H.-J.: Eigenschaften termoplastisch verarbeiteter reiner Kartoffelstärke. Kunststoffe, **82**, 1992, 1086.
- [15] Whistler R.L., BeMiller J.N., Paschall E.F.: Starch: Chemistry and Technology. Academic Press London. 1984.

PROPERTIES OF PLASTICS PREPARED FROM POLYETHYLENE AND MODIFIED STARCH

S u m m a r y

Native, acetylated and oxygenated starch was complexed from poly(ethylene-co-acrylic acid) and extruded at different variants; next they were mixed with the polyethylene to obtain films.

The type of starch used in the experiment influenced the degradation level of film because of the solubility in water and hydrolysis due to α -amylase. The plastic material obtained as the result of complexing between starch and poly(ethylene-co-acrylic acid) exhibited higher ultimate elongation and lower tensile strength than the plastic material obtained when the extruded starch was used. 

W dniach 24-26 lutego 1998 r. Konińska Izba Gospodarcza organizuje I TARGI DODATKÓW DO ŻYWNOŚCI, specjalistyczną imprezę targową gromadzącą producentów i dystrybutorów dodatków do żywności.

Na rynku pojawiają się coraz to nowe typy dodatków, o nowych właściwościach funkcyjnych, o istotnym znaczeniu dla kształtowania jakości produktów żywnościowych. Stawia to przed producentami żywności potrzebę bieżącego rozeznania rynku, a przed użytkownikami jak najlepszego ich wykorzystania w nowych, lepszych jakościowo produktach. Dlatego też targom towarzyszyć będzie sympozjum organizowane przez Polskie Towarzystwo Technologów Żywności na temat: „Postępów w aromatach i barwnikach żywności” oraz prezentacje naukowo-techniczne nowych produktów oferowanych przez wystawców.

Intencją organizatorów jest aby ta specjalistyczna, targowo-naukowa impreza stała się rocznym spotkaniem specjalistów, producentów i użytkowników dodatków do żywności, a towarzyszące im sympozja omawiały kolejno poszczególne związane z nimi problemy.

Celem ułatwienia uczestnictwa w targach, sympozjum i towarzyszącym im spotkaniach Konińska Izba Gospodarcza rozsyła zainteresowanym informacje ze szczegółowym programem, a po potwierdzeniu uczestnictwa plakietki upoważniające do wstępu i udziału w imprezach.

Informacji udziela i zgłoszenia przyjmuje mgr Monika Niewiadomska, Konińska Izba Gospodarcza tel. (0-63) 45 66 65, fax (0-63) 45 66 88.
