

### **Sposób wytwarzania skrobi termoplastycznej**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania skrobi termoplastycznej.

Skrobia termoplastyczna oraz jej kompozycje z innymi polimerami naturalnymi lub otrzymanymi w procesie biotechnologicznym z surowców odnawialnych stanowią nową grupę biodegradowalnych materiałów polimerowych budzących duże zainteresowanie zarówno z punktu widzenia technologii tworzyw sztucznych jak również ochrony środowiska.

Recykling organiczny, polegający na kompostowaniu biodegradowalnych materiałów polimerowych jest metodą znacznie tańszą od recyklingu surowcowego oraz materiałowego tworzyw sztucznych. Jest on akceptowany ekologicznie, gdyż opiera się na naturalnych procesach biochemicznych, zintensyfikowanych w sztucznie wytworzonych warunkach dzięki zapewnieniu optymalnych warunków przebiegu procesów oraz możliwości sterowania tymi procesami.

Kompostowanie w warunkach tlenowych prowadzi do uzyskania kompostu używanego w ogrodnictwie lub rolnictwie, podczas gdy kompostowanie w warunkach beztlenowych (biometanizacja lub biogazyfikacja) do otrzymania metanu wykorzystywanego w energetyce.

W ostatnich latach dokonał się zdecydowany postęp w dziedzinie produkcji biodegradowalnych materiałów w szczególności przeznaczonych na jednorazowe opakowania, których odpady stanowią największy udział w globalnej masie odpadów komunalnych. Szybko wzrasta rynek surowców do ich wytwarzania, w tym głównie skrobi, taniego i łatwo dostępnego surowca odnawialnego przydatnego do termoplastycznego przetwórstwa.

Skrobia, z natury swej hydrofilowa, jest polisacharydem zawierającym makrocząsteczki amylozy – o budowie liniowej (15-30%) i amylopektynę, której makrocząsteczki są rozgałęzione (70–85%). Udział amylopektyny zależy od źródła pochodzenia skrobi i ma istotny wpływ na stopień krystaliczności i jej strukturę nadcząsteczkową.

Kluczowym zagadnieniem i punktem wyjścia przy wytwarzaniu materiałów polimerowych opartych na skrobi jest jej modyfikacja – skonwertowanie do amorficznego materiału, o homogenicznej strukturze, dzięki czemu uzyskuje się polimer o pożądanym cechach fizykochemicznych, zdolny do termoplastycznego przetwórstwa. Jest to niezbędne, gdyż temperatura zeszklenia i topnienia natywnej skrobi (230-240°C) jest wyższa od temperatury, w której następuje jej dekompozycja (220°C). Cząsteczki amylopektyny mają niższą temperaturę zeszklenia niż cząsteczki amylozy, jednak to właśnie amyloza ma korzystny wpływ na właściwości mechaniczne termoplastycznej skrobi jako materiału polimerowego otrzymanego w wyniku modyfikacji skrobi natywnej. Zakłócenie krystalicznej struktury skrobi (przez rozerwanie wiązań wodorowych) pozwala na przeprowadzenie jej w formę termoplastyczną, co przejawia się obniżeniem temperatury topnienia i zeszklenia. Efekt ten można osiągnąć w wyniku wytlączania skrobi z plastyfikatorami. W procesie wytlączania skrobi w obecności plastyfikatora pod wpływem podwyższonej temperatury i dużych sił ścinających zachodzą w skrobi zmiany na poziomie cząsteczkowym i nadcząsteczkowym. Zmienia się polidispersyjność, następuje degradacja łańcuchów polisacharydowych, prowadząca między innymi do zmiany właściwości reologicznych w fazie stopionej. Pojedyncza granulka skrobi podlega przy tym zmianom obejmującym żelowanie, topnienie, destrukuryzację.

Jak dotąd, za najbardziej efektywny plastyfikator skrobi, oprócz wody, uważana jest gliceryna, chociaż jest ona tylko częściowo mieszalna z amylozą. Innymi plastyfikatorami są: sorbitol, glikol etylenowy, mocznik. Nowością jest zastosowanie jako plastyfikatorów lub środków spęczniających skrobię biodegradowalnych syntetycznych polimerów hydrofobowych takich jak poliestry i amidy poliestrowe. Proces termoplastyfikacji skrobi wymaga praktycznie środowiska bezwodnego i ściśle określonych parametrów zapewniających przemianę struktury cząsteczkowej skrobi w produkt homogeniczny zawierający mniej niż 5% frakcji krystalicznej. Jeżeli zawartość wody w plastyfikowanej skrobi

przekracza 5% efektem modyfikacji jest skrobia destrukuryzowana, ulegająca rekrytalizacji podczas składowania.

Właściwości termoplastyczne i różnice w reologicznej i finalnej charakterystyce polimeru zależą od rodzaju skrobi, źródła jej pochodzenia, zawartości amylopektyny i amylozy, rodzaju i ilości plastyfikatora zastosowanego do konwertowania natywnej skrobi w formę amorficzną.

Według opisu patentowego US 6136097 proces wytwarzania skrobi termoplastycznej o polepszonych właściwościach, polega na modyfikacji skrobi w obecności plastyfikatora – gliceryny z dodatkiem emulgatora - monostearynianu gliceryny, w warunkach wysokich sił ścinających i temperatury w wytlaczarce.

W opisie patentowym WO 0248198 przedstawiono sposób wytwarzania skrobi termoplastycznej zachowującej stabilność kształtu, przeznaczonej do wytwarzania detali metodą wtryskiwania i formowania z rozdmuchem. Polega on na wytłaczaniu w temperaturze 65-120°C skrobi natywnej w obecności środka o właściwościach destrukuryzujących, korzystnie wody, i/lub takich substancji jak: polifunkcyjne alkohole, glikol etylenowy lub propylenowy czy dwumetyloformamid.

Zgodnie z opisem patentowym WO 9005161 proces wytwarzania skrobi termoplastycznej polega na wytłaczaniu natywnej skrobi z dodatkiem substancji obniżającej temperaturę topnienia skrobi, stosowanej w ilości powyżej 5% i wybranej z grupy takich związków jak: dwumetylosufotlenek, 1,3 butandiol, formamid, gliceryna, glikol etylenowy lub propylenowy, dwumetyloacetamid.

Według opisu patentowego US 6472497 proces wytwarzania termoplastycznej skrobi polega na destrukuryzacji skrobi wobec hydrofobowego biodegradowalnego polimeru, pełniącego rolę plastyfikatora, użytego w ilości 10-40%, korzystnie wybranego z grupy poliestrów alifatycznych, kopoliestrów z alifatycznymi lub aromatycznymi blokami, poliestrouretanów, poliestroamidów lub ich mieszaniny.

Opisane sposoby wytwarzania skrobi termoplastycznej wykazują wiele niedogodności. Zastosowanie wody jako plastyfikatora w procesie termoplastyfikacji skrobi niesie ryzyko uzyskania skrobi destrukuryzowanej jednakże ulegającej szybko procesowi rekrytalizacji. Zastosowanie takich środków jak emulgatory czy inne środki pomocnicze w procesie termoplastyfikacji skrobi powoduje zmianę jej struktury i wpływa niekorzystnie na

jej właściwości mechaniczne. Z kolei destruktywizacja skrobi wobec hydrofobowego biodegradowalnego polimeru pełniącego rolę plastyfikatora, prowadzi de facto do otrzymania kompozycji polimerowej o niekorzystnych właściwościach ze względu na różnice w polarności i niemieszalność hydrofilowej skrobi i hydrofobowego polimeru. Zachodzi wówczas konieczność zastosowania kompatybilizatorów zmniejszających napięcie na granicy faz.

Termoplastyczną skrobię charakteryzującą się wysokim stopniem homogeniczności, brakiem frakcji krystalicznej, korzystnym zespołem właściwości wytrzymałościowych, stabilnością kształtu zarówno w warunkach aplikacji, jak również w warunkach wysokiej wilgotności, można otrzymać sposobem według wynalazku. Polega on na otrzymaniu w etapie pierwszym suchej mieszanki z mieszaniny skrobi i plastyfikatora w określonych warunkach dynamiczno-termicznych. W etapie drugim suchą mieszankę poddaje się działaniu sił ścinających, ciśnienia i temperatury, przeprowadza w stan uplastyczniony i wytłacza w warunkach zapewniających otrzymanie jednorodnego homogenicznego polimeru.

Sposób wytwarzania termoplastycznej skrobi, przez zmieszanie skrobi natywnej z plastyfikatorom i wytłoczenie, według wynalazku polega na tym, że w pierwszym etapie skrobię natywną w ilości 50-80 części wagowych miesza się w temperaturze 60-100°C z 20-50 częściami wagowymi gliceryny i przeprowadza w suchą mieszankę z jednoczesnym odprowadzeniem wody, a w drugim etapie kondycjonowaną suchą mieszankę przeprowadza się w stan uplastyczniony i wytłacza z równoczesnym odgazowaniem części lotnych a następnie granuluje.

W sposobie plastyfikowania skrobi według wynalazku korzystnie stosuje się natywną skrobię kukurydzianą lub natywną skrobię ziemniaczaną.

Jako plastyfikator skrobi w sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się glicerynę stanowiącą produkt uboczny w procesie transestryfikacji olejów roślinnych.

Korzystnie kondycjonowaną suchą mieszankę przeprowadza się w stan uplastyczniony poddając go działaniu sił ścinających w temperaturze 130-150 °C.

Korzystnie po stopieniu suchą mieszankę wytłacza się w temperaturze 150-180 °C..

Sposób według wynalazku korzystnie realizuje się stosując znaną aparaturę: suchą mieszankę wytwarza się w mieszalniku szybkoobrotowym ogrzewając

mieszanie skrobi i gliceryny do temperatury 60-100°C i całkowitego wchłonięcia plastifikatora z jednoczesnym odprowadzeniem znacznej ilości wody. Kondycjonowaną, korzystnie przez 24 godziny w zamkniętych pojemnikach, suchą mieszankę wprowadza się do wycłaczarki ślimakowej i poddaje działaniu sił ścinających, w temperaturze 130-150°C stref grzejnych układu uplastyczniającego wycłaczarki i, po przeprowadzeniu w stop, wytłacza się w temperaturze 150-180 °C, przy szybkości obrotowej ślimaka 80 - 150 min<sup>-1</sup>, z równoczesnym odgazowaniem części lotnych, a następnie granuluje.

Proces wytłaczania suchej mieszanki skrobi prowadzi się najkorzystniej w wycłaczarce dwuślimakowej współbieżnej, wyposażonej w czujniki pomiarowe i regulatory niezbędne do prowadzenia i monitorowania procesu technologicznego. Dodatkowa instalacja próżniowa pozwala na usuwanie zbędnych produktów gazowych, wydzielających się podczas procesu przetwórstwa.

Otrzymaną w wyniku procesu granulowaną skrobię termoplastyczną umieszcza się w szczelnych pojemnikach metalowych w celu zabezpieczenia jej przed wilgocią.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się mikroskopowo homogeniczną skrobię termoplastyczną, co obrazują załączone zdjęcia wykonane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej, dobrze przetwarzalną i odporną na odkształcenia zarówno w warunkach dużej wilgotności jak również w podwyższonej temperaturze. Termoplastyczna skrobia kukurydziana lub ziemniaczana, otrzymana sposobem według wynalazku charakteryzuje się dobrymi właściwościami fizyko-mechanicznymi. Wytrzymałość mechaniczna termoplastycznej skrobi zawierającej 60-75 % mas. skrobi natywnej leży w zakresie 3-13 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 1,5-17%. Wysoki moduł sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu, odpowiednio w przedziale 200 -1500 MPa i 85 - 620 MPa, świadczy o wystarczającej sztywności skrobi termoplastycznej dla zachowania stabilności kształtu detali w warunkach ich aplikacji i przechowywania, przy jednocześnie znacznej udarności 4 - 9 kJ/m<sup>2</sup>.

Termoplastyczna skrobia, otrzymana sposobem według wynalazku może być przetwarzana metodami stosowanymi dla konwencjonalnych tworzyw polimerowych i może być wykorzystana do produkcji opakowań jednorazowego

użytku, takich jak np. folie, wyposażenie cateringu lub jako składnik kompozycji polimerowo-skrobiowych. Elementy wytworzone metodą prasowania z termoplastycznej skrobi kukurydzianej i ziemniaczanej, wykonanej sposobem według wynalazku, zdeponowane w aktywnej mikrobiologicznie glebie kompostowej w temperaturze 28°C uległy całkowitej biodegradacji w czasie jednego miesiąca trwania testu.

Przykład I.

Etap I - otrzymywanie suchej mieszanki

75 cz. wag. natywnej skrobi kukurydzianej, o zawartości 30% amyłazy i 70 % amylopektyny i wilgotności 13,2%, podgrzewano w mieszalniku szybkoobrotowym do temperatury 60°C i przy szybkości obrotowej 1800 /min<sup>-1</sup> dozowano 25 cz. wag. gliceryny i podgrzewano do temperatury 100 °C, z równoczesną ewakuacją znacznej ilości pary wodnej. Otrzymaną suchą mieszankę po całkowitym wchłonięciu plastyfikatora schłodzono do temperatury pokojowej i kondycjonowano 24 h w zamkniętych pojemnikach.

Etap II - wytłaczanie suchej mieszanki

Kondycjonowaną suchą mieszankę skrobi i gliceryny dozowano do leja zasypowego i poddano termoplastyfikacji, homogenizacji i działaniu sił ścinających w wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej utrzymując stałą temperaturę głowicy 152 °C i stref grzejnych układu uplastyczniającego 20/127/151/126/120/133/131/136/130°C przy szybkości obrotowej ślimaka 150 min<sup>-1</sup>, oraz odgazowaniu części lotnych na szóstej strefie układu uplastyczniającego. Termoplastyczny produkt opuszczający głowicę chłodzono powietrzem i granulowano.

W tabeli 1 przedstawiono skład, warunki wytwarzania oraz właściwości termoplastycznej skrobi kukurydzianej (otrzymanej z natywnej skrobi kukurydzianej o zawartości 23 % amyłazy i o wilgotności 13,5%, jak w przykładzie I) i ziemniaczanej (otrzymanej z natywnej skrobi ziemniaczanej o zawartości 25% amyłazy i 75 % amylopektyny i o wilgotności 18,5%).

W tabeli 2 przedstawiono porównawczą ocenę skrobi termoplastycznej otrzymanej sposobem według wynalazku (a) i sposobem znanym ze stanu techniki (b) o zbliżonym składzie.

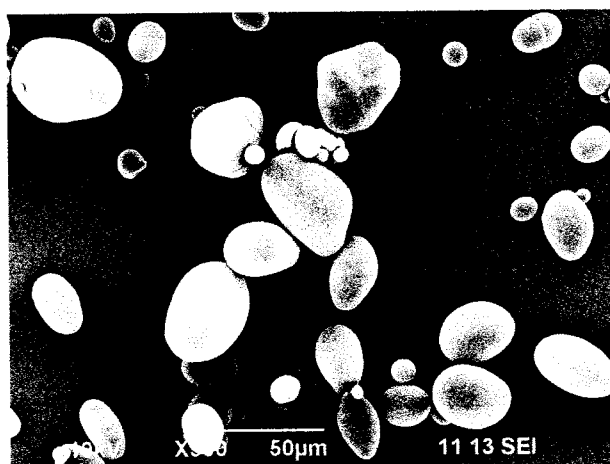
Tabela 1.

| Przykład                            | Jednostka         | I                                  | II                                 | III                                 | IV                                   | V                                   |
|-------------------------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Skład</b>                        |                   |                                    |                                    |                                     |                                      |                                     |
| Skrobia kukurydziana                | Cz .wag           | 75                                 | 70                                 | 65                                  | 60                                   | -                                   |
| Skrobia ziemniaczana                | Cz .wag           |                                    |                                    |                                     |                                      | 70                                  |
| Gliceryna                           | Cz .wag           | 25                                 | 30                                 | 35                                  | 40                                   | 30                                  |
|                                     |                   |                                    |                                    |                                     |                                      |                                     |
| <b>Warunki termoplastyfikacji</b>   |                   |                                    |                                    |                                     |                                      |                                     |
| Temperatura głowicy                 | °C                | 152                                | 160                                | 142                                 | 140                                  | 180                                 |
| Temperatura stref grzejnych         | °C                | 127/151/126/120<br>133/131/136/130 | 139/164/140/130<br>136/136/138/134 | 130/147/125/118/<br>127/127/131/130 | 128/148/125/116/<br>127/127/130/129/ | 137/155/156/160/<br>166/176/176/171 |
| Szybkość obrotowa ślimaka           | min <sup>-1</sup> | 150                                | 150                                | 100                                 | 100                                  | 80                                  |
|                                     |                   |                                    |                                    |                                     |                                      |                                     |
| <b>Właściwości</b>                  |                   |                                    |                                    |                                     |                                      |                                     |
| Wytrzymałość na rozciąganie         | MPa               | 7                                  | 12                                 | 4                                   | 3                                    | 13                                  |
| Wydłużenie względne przy zerwaniu   | %                 | 1,5                                | 3                                  | 15                                  | 17                                   | 2                                   |
| Moduł sprężystości przy rozciąganiu | MPa               | 1944                               | 921                                | 339                                 | 200                                  | 1370                                |
| Wytrzymałość na zginanie            | MPa               | 9                                  | 10                                 | 2                                   | -                                    | 14                                  |
| Moduł sprężystości przy zginaniu    | MPa               | 620                                | 366                                | 85                                  | -                                    | 595                                 |
| Charpy udarność bez karbu           | kJ/m <sup>2</sup> | 4                                  | 6                                  | 9                                   | 5                                    | 4                                   |

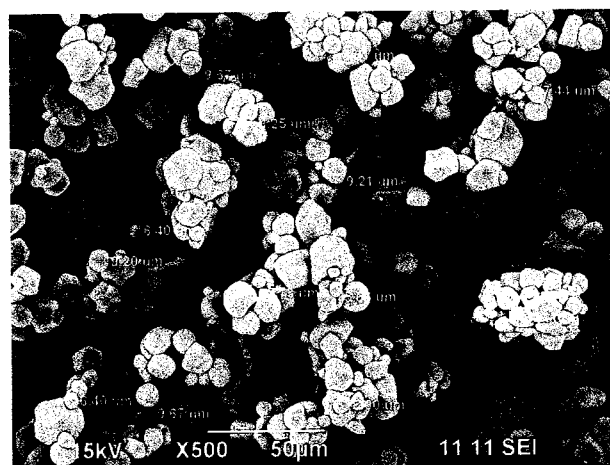
Tabela 2.

| Skład                                   | a  | b    |
|---|----|------|
| Skrobia natywna kukurydziana, %mas      | 65 | 62,4 |
| Plastyfikator, gliceryna, % mas         | 35 | 22,8 |
| Sorbitol, %mas                          | -  | 14,8 |
| <b>Właściwości</b>                      |    |      |
| Wytrzymałość na rozciąganie, MPa        | 4  | 1,8  |
| Wydłużenie względne przy rozciąganiu, % | 15 | 8,2  |

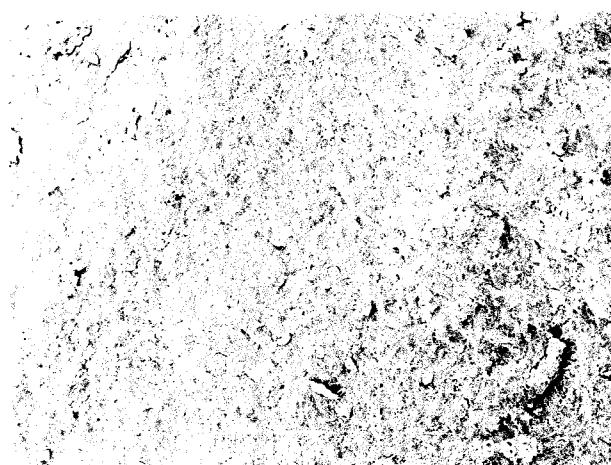
A



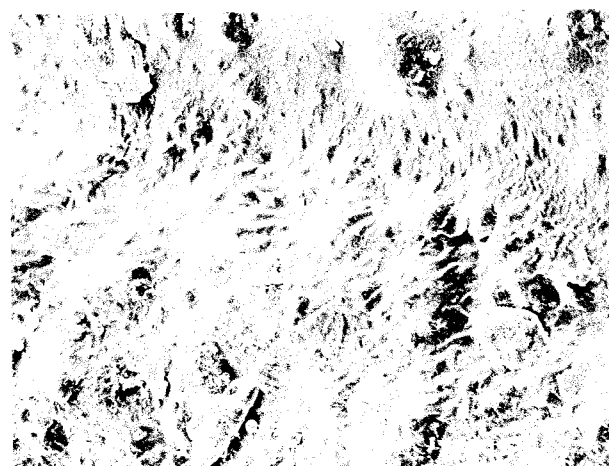
B



C



D



Mikrofotografie SEM: (A) skrobia ziemniaczana natywna, (B) skrobia kukurydziana natywna, (C) termoplastyczna skrobia ziemniaczana, (D) termoplastyczna skrobia kukurydziana

ŻENOMOCNIK INSTYTUTU  
Chemii Przemysłowej  
RZECZNIK PATENTOWY  
*Anna Królikowska*  
mar Anna Królikowska