

PROCESY CIŚNIENIOWO-TERMICZNE W PRZETWÓRSTWIE SKROBI TERMOPLASTYCZNEJ

*Leszek Mościcki¹, L.P.B.M. Janssen², Marcin Mitrus¹, Tomasz Oniszczyk¹,
Andrzej Rejak¹, Stanisław Juško¹*

¹Katedra Inżynierii Procesowej, Akademia Rolnicza, ul. Doświadczalna 44, 20-236 Lublin
e-mail: leszek.moscicki@ar.lublin.pl

²Department of Chemical Engineering, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, the Netherlands

Streszczenie. W ostatnich latach w wielu ośrodkach naukowych podjęto prace nad wytwarzaniem biodegradowalnych materiałów opakowaniowych z surowców roślinnych, często określanymi mianem biopolimerów. Bardzo przydatną w tym przypadku okazała się technika ekstruzji, której geneza wywodzi się z wytłaczania tworzyw sztucznych. Tzw. skrobia termoplastyczna (TPS) jest materiałem wyjściowym do produkcji wyrobów, które w swoim składzie posiadają naturalne plastyfikatory i hydrofilowe substancje biodegradowalne otrzymywane z syntetycznych polimerów. Materiał ten ulega rozkładowi zarówno w obecności tlenu jak i w warunkach beztlenowych. Ekstrudowana mieszanka skrobi ziemniaczanej lub kukurydzianej, gliceryny technicznej oraz niewielkiej ilości włókien pochodzenia naturalnego może być wykorzystywana do wytłaczania folii metodą rozdmuchu lub służyć jako materiał wyjściowy do produkcji form sztywnych opakowań otrzymywanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego, jak np. pojemniki i naczynia różnego kształtu i wielkości. W Katedrze Inżynierii Procesowej AR w Lublinie od wielu lat zajmujemy się badaniami nad wykorzystaniem obróbki ciśnieniowo-termicznej do przetwórstwa skrobi termoplastycznej na cele opakowaniowe. W niniejszej pracy przedstawiamy główne uwarunkowania techniczno-technologiczne, których rozwiązanie ułatwi realizację tego typu badań. Końcowy fragment opracowania dotyczy badań biodegradowalności materiałów opakowaniowych. Całość oparta jest na wynikach badań empirycznych.

Słowa kluczowe: materiały opakowaniowe, ekstruzja, skrobia termoplastyczna, biodegradacja, technika wtrysku wysokociśnieniowego

WSTĘP

Konieczność odpowiedniego doboru materiałów na opakowania jest obecnie rozważana w dwu płaszczyznach: z jednej strony chodzi o zabezpieczenie żywności, z drugiej zaś dobierać je musimy mając na uwadze obciążenia środowiska naturalnego. Zdaniem naukowców spór między zwolennikami materiałów kla-

sycznych a propagatorami tworzyw sztucznych mogą rozstrzygnąć tylko tzw. ekobilanse, które dzięki zastosowaniu jednolitych kryteriów obliczania obciążeń środowiska związanych z wytwarzaniem, stosowaniem i utylizacją poszczególnych materiałów są obiektywnym instrumentem ich oceny ekologicznej (Czer-niawski i Michniewicz 1998, Lisińska-Kuśnierz i Ucherek 2003).

W celu zaspokojenia potrzeb w zakresie zmniejszenia obciążeń środowiska naturalnego producenci opakowań zmuszani są do poszukiwań różnych form ich produkcji i obrotu. Do najefektywniejszych należą:

- dobór struktury materiałów stosowanych do wytwarzania opakowań,
- minimalizacja odpadów opakowaniowych już w fazie projektowania przez redukcję zużycia materiałowego lub stosowania ulepszonych lub nowych materiałów,
- wielokrotne użycie opakowań w uzasadnionych przypadkach,
- recykling: materiałowy, surowcowy i termiczny,
- produkcja opakowań z materiałów biodegradowalnych.

Coraz większa troska o środowisko naturalne stała się powodem zainteresowania nowymi tworzywami, które po krótkim okresie eksploatacji ulegają rozkładowi, tzn. fotodegradacji, degradacji chemicznej lub degradacji mikrobiologicznej.

Mechanizm degradacji polimeru w znacznej mierze jest uzależniony od środowiska w jakim się on znajduje i od specjalnie wprowadzonych dodatków, wbudowanych w makrocząsteczkę, od których rozpoczyna się proces degradacji. Do polimerów biodegradowalnych zalicza się dwa rodzaje polimerów: polimery otrzymywane z odtwarzalnych surowców roślinnych, które na ogół nie wykazują tendencji do szybkiego rozkładu oraz polimery otrzymywane różnymi metodami syntezy chemicznej, które ulegają szybkiemu rozkładowi i mineralizacji pod wpływem mikroorganizmów.

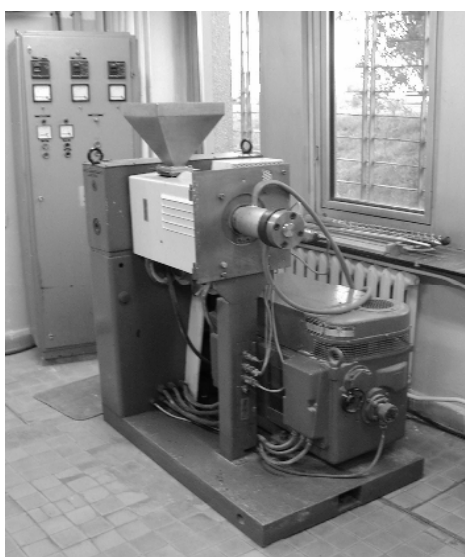
Od kilku lat produkowane są polimery częściowo biodegradowalne, otrzymywane z mieszaniny polimerów syntetycznych z dodatkiem skrobi. W produktach tych tylko niektóre składniki ulegają biodegradacji, pozostałe zostają niestety rozproszone w środowisku.

Ostatnio w wielu ośrodkach naukowych podjęto prace nad wytwarzaniem całkowicie biodegradowalnych materiałów opakowaniowych z surowców roślinnych, często określanymi mianem biopolimerów. Bardzo przydatną w tym wypadku okazała się technika ekstruzji, której geneza wywodzi się z wyłaczania tworzyw sztucznych. To właśnie ekstrudery jedno lub dwuślimakowe, a nie popularne wyłaczarki są wykorzystywane do otrzymywania nowego typu polimerów. Tzw. skrobia termoplastyczna (TPS) jest materiałem wyjściowym do produkcji wyrobów, które w swoim składzie posiadają naturalne plastyfikatory i hydrofilowe substancje biodegradowalne otrzymywane z syntetycznych polimerów. Materiał ten ulega rozkładowi zarówno w obecności tlenu, jak i w warunkach beztleno-

wych. Ekstrudowana skrobia ziemniaczana lub kukurydziana, z dodatkiem niewielkiej ilości włókien pochodzenia naturalnego może służyć do wytwarzania pojemników różnego kształtu i wielkości oraz naczyń dla barów szybkiej obsługi. Po użyciu można te wyroby zlikwidować przez spalanie, kompostowanie lub wywiezienie na wysypisko, gdzie ulegną rozkładowi. TPS wytłaczana na wytłaczarkach wyposażonych w głowice rozdmuchowe może służyć do produkcji biodegradowalnej folii opakowaniowej (Van Soest 1996).

METODYKA BADAŃ

Badania możliwości zastosowania obróbki ciśnieniowo-termicznej do wytwarzania skrobi termoplastycznej oraz materiałów opakowaniowych prowadzono w ramach tematu badawczego BIOPACK Nr G5ST-CT2001-501210 RP UE realizowanego w latach 2001-2005 we współpracy międzynarodowej. Dzięki temu mieliśmy dostęp do unikatowej aparatury.



Fot. 1. Zmodyfikowany ekstruder jednoślismakowy TS-45 (ZMCh Metalchem w Gliwicach)

Photo 1. Modified single screw extrusion-cooker TS-45 (ZMCh Metalchem in Gliwice)

Podstawowymi surowcami użytymi w czasie badań była popularna, dostępna na rynku skrobia ziemniaczana produkowana przez Zakłady Przemysłu Ziemniaczanego w Łomży oraz gliceryna techniczna zakupiona w przedsiębiorstwie Odczynniki Chemiczne w Lublinie. Plastyfikator dodawano w ilości od 10 do 30% s.s. TPS w postaci granulatu otrzymywano stosując technikę ekstruzji. Stosowano dwa różne ekstrudery: zmodyfikowaną wersję ekstrudera TS-45 (fot. 1), wyposażonego w nowy układ plastyfikujący o $L/D = 16/1$ z dodatkową instalacją chłodzącą końcową część cylindra oraz ekstruder dwuślismakowy współbieżny firmy PASQUETTI o $L/D = 5/1$.

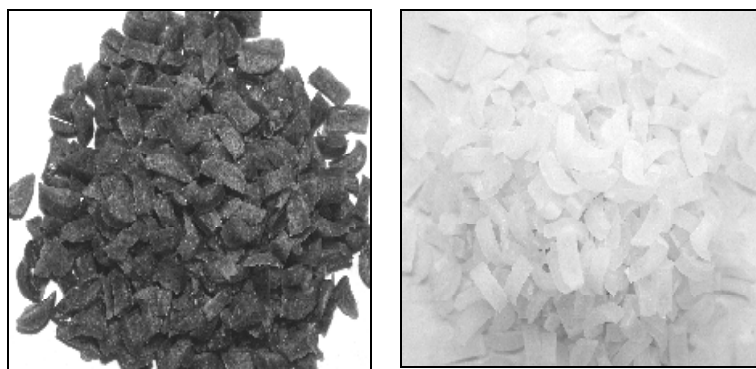
W celu poprawienia właściwości mechanicznych granulatu TPS stosowano dodatki w postaci włókien celulozy, włókien lnianych oraz konopnych. Dotyczyło to granulatu wykorzystywanego do produkcji form sztywnych opakowań (fot. 2).

Wytwarzając granulaty do produkcji folii stosowano także dodatek emulgatorów w ilości od 1 do 3%. Były to monostearynian glicerolu, Tween 20 oraz eter mono-laurynowy glikolu polioksyetylenowego (BRIJ35).

W dalszym etapie badań granulaty TPS przetwarzano w dwojaki sposób: poddając go wyłaczaniu metodą rozdmuchu w odpowiednio przystosowanej wyłaczarce tworzyw sztucznych (fot. 3) oraz stosując obróbkę wtrysku wysokociśnieniowego w wtryskarce tłokowo-ślismakowej (fot. 4). W pierwszym przypadku wytwarzano rękaw foliowy w drugim zaś produkowano wypraski w postaci tzw. „łyżeczek”, przeznaczone do badania właściwości fizycznych form sztywnych materiałów opakowaniowych.

Uzyskane materiały opakowaniowe poddawano standardowym badaniom właściwości fizycznych stosując m. in.:

- analizę warunków kleikowania skrobi w trakcie procesu (Griffin 1994);
- obserwując zmiany struktury TPS przy pomocy mikroskopu skaningowego (Mitrus 2004);
- określając temperatury przejścia szklanego T_g metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (Mitrus 2004, Yu i Christie 2001);
- badając podstawowe cechy produktów jak gęstość, gramatura, wytrzymałość i elastyczność, stosując m. in. maszynę wytrzymałościową Zwick typ MPM DO-FB05TH (Broniewski i in. 2000, Janssen i in. 2003, Mitrus 2004, Oniszczyk 2006, Sikora 1993);
- oceniając skurcz pierwotny wyprasek (Oniszczyk 2006);
- badając podatność materiałów na warunki zewnętrzne, w tym biodegradowalność w czasie przechowywania w glebie w ciągu 14 tygodni (Oniszczyk 2006, Serghat-Derradji i in. 1999).



Fot. 2. Granulaty z dodatkiem włókien lnianych i celulozowych

Photo 2. Granulated products with addition of flax and cellulose fibres



Fot. 3. Wyłaczanie folii biodegradowalnej
Photo 3. Extrusion of biodegradable film

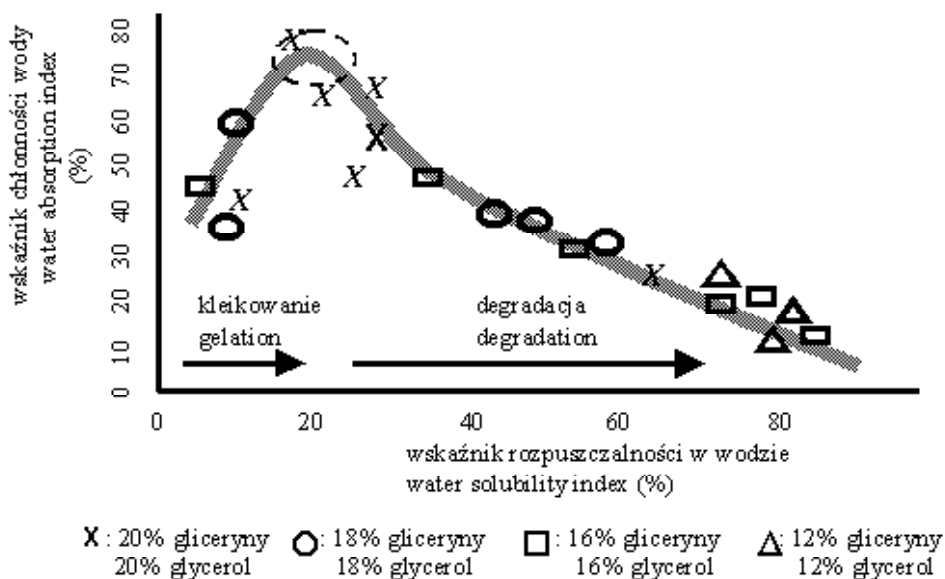


Fot. 4. Wtryskarka ARBURG 220H90-350
Photo 4. Injection moulding machine ARBURG 220H90-350

WYNIKI BADAŃ

Realizacja wieloletnich badań pozwoliła nam na zgromadzenie pokaźnego materiału, który nie sposób szczegółowo przedstawić w niniejszym opracowaniu. Ograniczymy się jedynie do prezentacji najistotniejszych kwestii, które naszym zdaniem mają kluczowe znaczenie w tego typu badaniach.

Na rysunku 1 przedstawiono wpływ wilgotności mieszanki na przebieg kleikowania skrobi i jej degradację. Znajomość tych zjawisk ma ogromny wpływ na proces przetwórczy TPS i jej podatność na obróbkę ciśnieniowo-termiczną.



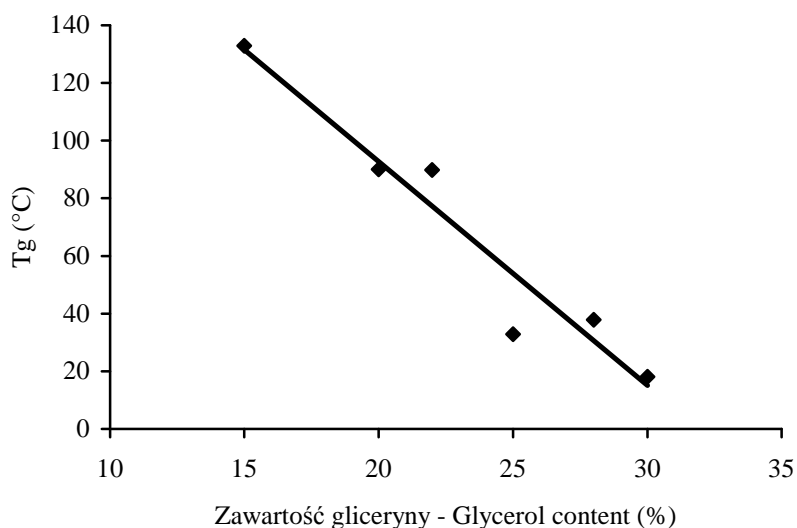
Rys. 1. Zmiany wskaźnika absorpcji wody oraz wskaźnika rozpuszczalności w wodzie dla skrobi termoplastycznej z różnym udziałem gliceryny

Fig. 1. Water absorption index versus water solubility index for thermoplastic starch with different glycerol content

Odpowiednia wilgotność przetwarzanej mieszaniny ułatwia jej ekstruzję oraz zmniejsza degradację cząsteczek skrobi podczas trwania procesu, zbyt duża wilgotność obniża lepkość mieszaniny i zapobiega całkowitemu kleikowaniu skrobi. Jakość TPS może być w prosty sposób oceniona poprzez pomiar wskaźnika absorpcji wody oraz wskaźnika rozpuszczalności w wodzie. Wskaźnik rozpuszczalności w wodzie pokazuje ilość skrobi, która w rzeczywistości rozpuszcza się w wodzie i jest miarą degradacji cząsteczek skrobi. Wskaźnik absorpcji wody jest miarą pochłaniania wody i jest związany z kleikowaniem skrobi oraz jej degradacją (w znacznie mniejszym stopniu). Ogólnie można stwierdzić, że dobrej jakości skrobia termoplastyczna powinna charakteryzować się małą wartością wskaźnika rozpuszczalności w wodzie oraz dużą wartością wskaźnika absorpcji wody (De Graaf i in. 2003, Hulleman i in. 1998, Lourdin i in. 1997).

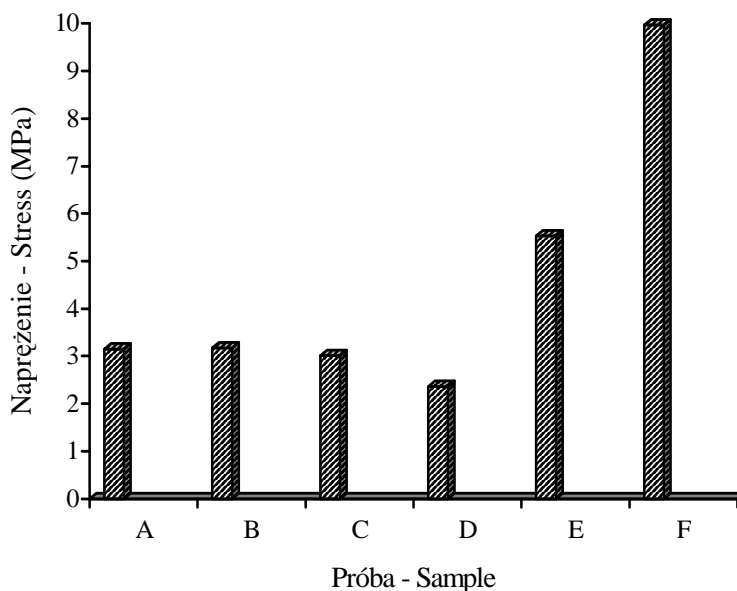
Równie istotne znaczenie ma znajomość temperatury przejścia szklistego T_g biopolimeru (rys. 2), co decyduje o zachowaniu się TPS w czasie wytłaczania

a tym samym o właściwościach fizycznych uzyskanego materiału. W trakcie badań stwierdzono, że wzrost udziału procentowego plastyfikatora w przetwarzanych mieszankach wyraźnie wpływał na obniżenie wartości T_g granulatu TPS.



Rys. 2. Wpływ zawartości gliceryny na T_g skrobi termoplastycznej
Fig. 2. Influence of glycerol content on the T_g of thermoplastic starch

Skład surowcowy granulatu miał wpływ na właściwości fizyczne produkowanej zeń folii (rys. 3). Dodatek gliceryny w znaczącym stopniu wpływał na wytrzymałość i elastyczność uzyskiwanej folii. Najkorzystniejsze pod tym względem parametry posiadała folia produkowana z mieszanki zawierającej 20 i 22% gliceryny. W czasie testu na rozciąganie maksymalne naprężenia w jej przypadku wynosiły od 5,85 do 9,97 MPa. Pozostałe próbki folii miały znacznie gorsze wyniki, tzn. niższą wytrzymałość i elastyczność. Porównanie tych danych z właściwościami mechanicznymi, np. folii polietylenowej (Broniewski i in. 2000, Park i in. 2002), świadczy o wyraźnej przewadze tworzyw sztucznych. Mało tego, folia z TPS ma też i inne wady. Największą wydaje się być jej higroskopijność. Absorbowana z powietrza woda w znaczący sposób może zmienić właściwości mechaniczne folii powodując jej zbyt dużą rozciągliwość oraz niską wytrzymałość mechaniczną. Z kolei zbyt wysoka temperatura przechowywania może spowodować spadek elastyczności folii, a nawet jej kruchość. Rozwiązanie powyższych problemów wymaga dalszych badań związanych z zastosowaniem odpowiedniego powlekania, np. woskowanie oraz użycia specjalnych emulgatorów.

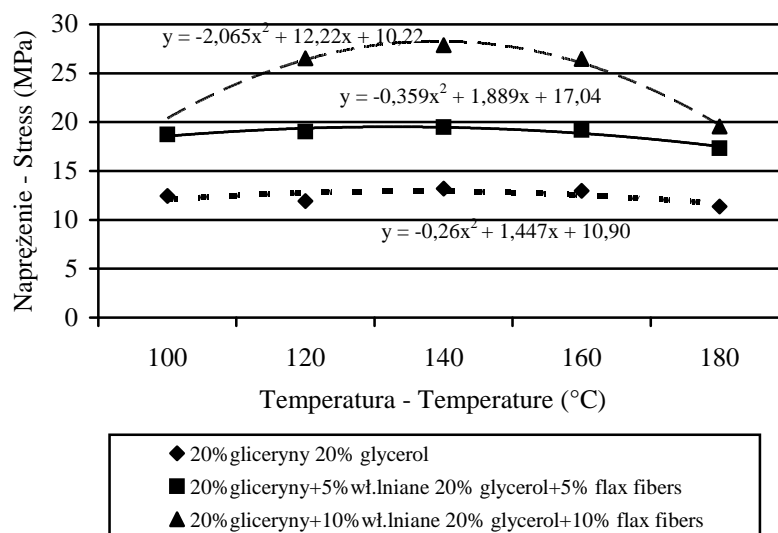


Rys. 3. Wytrzymałość mechaniczna wybranych folii biopolimerowych; oznaczenia: A – skrobia (s) 77%, gliceryna (g) 22%, Tween 20 (t) 1%; B – s 76%, g 22%, t 2%; C – s 75%, g 22%, t 3%; D – s 77%, g 22%, monostearynian glicerolu 1%; E – s 80%, g 20%; F – s 76%, g 22%, BRIJ35 2%

Fig. 3. Mechanical strength of selected biopolymer films; notation: A – starch (s) 77%, glycerol (g) 22%, Tween 20 (t) 1%; B – s 76%, g 22%, t 2%; C – s 75%, g 22%, t 3%; D – s 77%, g 22%, glycerol monostearate 1%; E – s 80%, g 20%; F – s 76%, g 22%, BRIJ35 2%

Znacznie korzystniejsze wyniki uzyskano w trakcie obróbki TPS metodą wtrysku wysokociśnieniowego. Stwierdzono, że w całym zakresie temperatur produkcji wyprasek i przy wszystkich zastosowanych do produkcji rodzajach granulatów, wzrost temperatury wtrysku powodował spadek wytrzymałości mechanicznej wyprasek. Najniższą wytrzymałość mechaniczną obserwowano przy temperaturze wtrysku tworzywa 180°C. Najprawdopodobniej było to rezultatem gwałtownej degradacji skrobi. Podobnie jak w przypadku folii wypraski wyprodukowane z granulatów z 22% zawartością gliceryny w całym zakresie temperatur produkcji charakteryzowały się najwyższym maksymalnym naprężeniem. Test na rozciąganie wykazał zbliżone wyniki do pomiarów wyprasek polistyrenowych (Oniszczuk 2006, Wollerdorfer i Bader 1998).

Na podstawie analizy wyników stwierdzono korzystny wpływ dodatku włókien roślinnych na cechy wytrzymałościowe biopolimerów (rys. 4). Wypraski wytworzone bez dodatku włókien charakteryzowały się mniejszą wytrzymałością mechaniczną. Najlepsze efekty uzyskano w przypadku dodatku włókien lnianych.



Rys. 4. Zmiany wartości maksymalnego naprężenia powodującego przerwanie wyprasek z różnym udziałem włókien lnianych

Fig. 4. Changes of strain needed to break strips with different flax fibre content



Fot. 5. Wypraski po 4 tygodniach przechowywania w glebie

Photo. 5. Strips after 4 weeks of storage in soil

podczas przechowywania próbek w glebie przez okres 4 tygodni (fot. 5) nastąpił wyraźny ubytek ich masy (ok. 50%). Najwyższy ubytek masy, dochodzący do 23% odnotowywano w pierwszych dwóch tygodniach przechowywania. Jednocześnie stwierdzono zależność ubytku masy od zawartości gliceryny w prób-

Skurcz pierwotny wyprasek (cecha bardzo ważna w produkcji sztywnych form opakowań) wzrastał w miarę zwiększonego udziału plastyfikatora w TPS. Najniższy skurcz dla obydwu pomiarów, tj. po 30 min. i 24 godzinach, odnotowano w przypadku produkcji wyprasek w 180°C, wytworzonych z granulatów zawierających 20, 22, 25% gliceryny.

Badając biodegradowalność wyprasek zaobserwowano, że

kach. Im była ona wyższa tym szybciej następował rozkład wyprasek. Dodatek włókien wyraźnie spowalniał proces biodegradacji. W pierwszych dwóch tygodniach ubytek sięgał 13%, pod koniec okresu przechowywania – 6%. Wszystkie próbki po 4 tygodniach nie nadawały się do badań wytrzymałościowych z powodu znacznego rozkładu (Oniszczyk 2006).

WNIOSKI

Wyniki badań prowadzonych w Katedrze Inżynierii Procesowej AR w Lublinie dotyczące technologii produkcji biodegradowalnych materiałów opakowaniowych są zachęcające, aczkolwiek nie przesądzają jeszcze o pełnym powodzeniu ich wdrożenia. Decydującą rolę odgrywają dwa czynniki: ekonomiczny związany z relatywnie wysokimi kosztami surowców oraz niedostateczną jakością wyrobów w wielu wypadkach. Niektóre cechy fizyczne produktów TPS, jak np. przezroczystość czy elastyczność, budzą jeszcze zastrzeżenia, co świadczy o ich niepełnej przydatności technicznej i użytkowej. Prowadzimy intensywne badania naukowe nad ich udoskonaleniem. Opakowania biodegradowalne są bezsprzecznie wyzwaniem naszych czasów, jesteśmy przekonani o ich przyszłości i rychłym zastosowaniu.

Obecnie możemy stwierdzić jednoznacznie, że użycie techniki ekstruzji umożliwia wytworzenie granulatu skrobi termoplastycznej o dobrych cechach użytkowych. Półprodukt ten może być wykorzystywany do produkcji w pełni biodegradowalnych materiałów opakowaniowych z zastosowaniem techniki wtrysku wysokociśnieniowego, jak też wytlaczania z rozdmuchem. Mogą one być stosowane do opakowań wybranych produktów i wykorzystywane w rolnictwie, przemyśle spożywczym oraz przemyśle elektrotechnicznym. Warunkiem jest zachowanie odpowiednich kryteriów ich doboru oraz prowadzenie dalszych intensywnych prac nad ich udoskonalaniem.

Ekstruzja TPS związana jest z relatywnie niskimi nakładami energetycznymi. Zapotrzebowanie mocy urządzeń podczas procesu obróbki ciśnieniowo-termicznej zależy od składu surowcowego przetwarzanych mieszanek: wraz ze wzrostem udziału procentowego plastyfikatorów w mieszance energochłonność procesu maleje.

Prowadząc dalsze badania należy skupić się na:

- weryfikacji otrzymanych wyników w warunkach przemysłowych przy użyciu urządzeń o dużej wydajności,
- poszerzeniu asortymentu stosowanych surowców i dodatków funkcjonalnych,
- poszerzeniu zakresu obserwacji wpływu warunków wtrysku lub wytlaczania, z uwzględnieniem bardziej zróżnicowanych parametrów produkcyjnych.

PIŚMIENNICTWO

- Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J., 2000. Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Czerniawski B., Michniewicz J., 1998. Opakowania Żywności. Agro Food Technology, Czeladź.
- 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.
- Griffin G.J.L., 1994. Chemistry and technology of biodegradable polymers. Chapman and Hall, Glasgow.
- Hulleman S.H.D., Janssen F.H.P., Feil H., 1998. The role of water during plasticization of native starches. *Polymer*, 39, 2043.
- Janssen L.P.B.M., Mościcki L., Mitrus M., Oniszczyk T., 2003. Biodegradable products from thermoplastic starches, 4th European Congress of Chemical Engineering, Abstracts, Granada, Spain, 21-25 September 2003, O-13-001.
- Lisińska-Kuśnierz M., Ucherek M., 2003. Postęp techniczny w opakownictwie. Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Kraków.
- Lourdin D., Coignard L., Bizot H., Colonna P., 1997. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, 38, 5401.
- Mitrus M., 2004. Wpływ obróbki barotermicznej na zmiany właściwości fizycznych biodegradowalnych biopolimerów skrobiowych. Rozprawa doktorska, AR w Lublinie.
- Oniszczyk T., 2006. Wpływ parametrów procesu wtryskiwania na właściwości fizyczne skrobiowych materiałów opakowaniowych. Rozprawa doktorska, AR w Lublinie.
- Park H.M., Lee S.R., Chowdhury S.R., Kang T.K., Kim H.K., Park S.H., Ha C.S., 2002. Tensile properties, morphology and biodegradability of blends of starch with various thermoplastics. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2907.
- Serghat-Derradji H., Copinet A., Bureau G., Couturier Y., 1999. Aerobic biodegradation of extruded polymer blends with native starch as major component. *Starch*, 51, 369.
- Sikora R., 1993. Przetwórstwo tworzyw wielocząsteczkowych, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej.
- Van Soest J.J.G., 1996. Starch plastics: structure – property relationships, Rozprawa doktorska, Utrecht University, Utrecht.
- Wollerdorfer M., Bader H., 1998. Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers, *Industrial Crops and Products*, 8, 105-112.
- Yu L., Christie G., 2001. Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 46, 179.

BARO-THERMAL TECHNIQUES IN PROCESSING
OF THERMOPLASTIC STARCH

*Leszek Mościcki¹, L.P.B.M. Janssen², Marcin Mitrus¹, Tomasz Oniszczyk¹,
Andrzej Rejak¹, Stanisław Juśko¹*

¹Department of Food Process Engineering, Agricultural University
ul. Doświadczalna 44, 20-236 Lublin
e-mail: leszek.moscicki@ar.lublin.pl

²Department of Chemical Engineering, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, the Netherlands

Abstract. In recent years researches on biodegradable packaging materials of vegetable origin have been started in many R&D centres. The extrusion-cooking technique has been found to be a very useful one. So called thermoplastic starch (TPS) is used to produce biodegradable films and stiff forms of packaging. Extrusion-cooked mixture of potato starch, glycerol and additional functional components, such as fibres and emulgators, can be successfully processed in plastic extruders and popular injection moulding machines. For years we have been involved with the application of baro-thermal techniques in processing of TPS at the Department of Food Process Engineering, Lublin University of Agriculture. In the paper the main engineering and technological aspects are presented, which can be helpful in such investigations. Final part of the paper relates to results of biodegradability tests. The whole presentation is based on results of experiments made.

Keywords: packaging materials, extrusion-cooking, thermoplastic starch (TPS), biodegradability, baro-thermal techniques