

Biodegradowalne folie

Adrian Krzysztof Antosik, Nataniel Adrian Antosik

Eteryfikacja skrobi do pochodnej karboksymetylowej pozwala na otrzymanie polimeru rozpuszczalnego w zimnej wodzie. Właściwości fizykochemiczne karboksymetyloskrobi (CMS), takie jak szybkość rozpuszczania i lepkość roztworów wodnych, warunkują przede wszystkim: stopień podstawienia (DS, średnia liczba podstawionych grup hydroksylowych w jednostce powtarzalnej skrobi) oraz ciężar cząsteczkowy. Wartości wspomnianych parametrów zależą w głównej mierze od rodzaju skrobi oraz metody jej modyfikacji.

Folie z tworzyw sztucznych są szeroko stosowane m.in. w przemyśle opakowaniowym, rolnictwie, medycynie. Biodegradowalne folie na bazie polisacharydów mogą być alternatywą dla powszechnie stosowanych folii z tworzyw polimerowych uzyskiwanych ze źródeł petrochemicznych. Skrobia będąca odnawialnym, stosunkowo tanim i łatwo modyfikowalnym polimerem naturalnym wydaje się obiecującym surowcem do produkcji folii biodegradowalnych. Spośród karboksymetylowych pochodnych polisacharydowych do otrzymywania folii wykorzystuje się przede wszystkim karboksymetylocelulozę (CMC). W literaturze, pomijając publikacje autorów, brak doniesień o otrzymywaniu folii na bazie CMS metodą odlewania. CMS jest pochodną karboksymetylową tańszą niż CMC. Wynika to z konieczności stosowania przy modyfikacji celulozy ekologicznie uciążliwych rozpuszczalników organicznych oraz wyższej ceny surowca. Zastosowanie CMS wydaje się więc bardziej korzystne pod względem środowiskowym.

Celem pracy było otrzymanie biodegradowalnej folii na bazie karboksymetylo pochodnej skrobiowej (CMS). Biodegradowalne folie otrzymane według opisanych w artykułach z 2015 i 2019 zespołów K. Wilpiszewska, A.K. Antosik, T. Spychaj oraz K. Wilpiszewska, A.K. Antosik, M. Zdanowicz poddano badaniom absorpcji wilgoci, rozpuszczalności w wodzie i właściwości mechanicznych w celu potwierdzenia opisanych właściwości.

MATERIAŁY

W badaniach stosowano skrobię ziemniaczaną (Nowamył S.A. Nowogard), wodorotlenek sodu (POCH), kwas chlorooctowy (tech.), 2-propanol, (tech.) kwas cytrynowy (tech.) i glicerynę (tech.) (Chempur).

SYNTEZA KARBOKSYMETYLOSKROBII

Syntezę karboksymetyloskrobi przeprowadzono metodą jednoetapową. W reaktorze szklanym umieszczano kwas monochlorooctowy i izopropanol (środowisko wysycono azotem, po czym kwas zneutralizowano wodnym roztworem wodorotlenku sodu w stosunku molowym 1:1). Po zmianie barwy zawartości reaktora na mlecznobiały układ mieszano przez 10 min (200 obr./min), a następnie dodawano skrobię i obliczoną wcześniej ilość wodorotlenku. Całość mieszano przez 2,5 godziny w temperaturze 50°C. Roztwór zobojętniono do pH 6. Produkt przesączano pod zmniejszonym ciśnieniem i pięciokrotnie przemywano 80% roztworem metanolu. Do ostatniego przemywania stosowano

nierozcieńczony metanol. Otrzymano karboksymetyloskrobię o stopniu podstawienia 0,70.

OTRZYMYWANIE FOLII NA BAZIE KARBOKSYMETYLOSKROBII

Do zlewki z wodą (100 g) wprowadzono kwas cytrynowy (CA) 30% wag. i 2 g gliceryny. Następnie do układu mieszanego mieszadłem mechanicznym wprowadzono 3 g CMS, po czym mieszano całość przez 30 minut aż do uzyskania homogenicznego układu, który wylewano do formy z PTFE. Formę wstawiano do suszarki na 48 h w temperaturze 60°C. Tak otrzymaną folię (grubość 200–300 µm) zdejmowano z formy i wykorzystywano do badań.

METODYKA BADAŃ

Z badanej folii wycinano trzy próbki (1,5 cm x 1,5 cm) i umieszczano je na dwa tygodnie w ekssykatorze w celu usunięcia wilgoci. Następnie próbki były ważone, umieszczane w fiolkach i zalewane 50 ml wody destylowanej. Po 24 godzinach próbki wyjmowano, osuszano i suszono przez kolejne 24 godziny (60°C). Suche próbki ponownie ważono. Tak otrzymane wyniki podstawiano do wzoru:

$$TSM = [(M_1 - M_2)/M_1] \cdot 100\%$$

gdzie: TSM (*Total Soluble Mater*) – rozpuszczalność w wodzie [%]; M_1 – masa suchej próbki [g]; M_2 – masa próbki po osuszeniu [g].

Z badanej folii wycinano trzy próbki (1,5 cm x 1,5 cm) i umieszczano je na dwa tygodnie w ekssykatorze w celu usunięcia wilgoci. Następnie próbki były ważone, i umieszczane w komorze klimatycznej (wilgotność 55±2%, temperatura 25±2°C). Próbki ważono po 3, 5, 7, 24, 48 i 72 godzinach od chwili umieszczenia ich w komorze klimatycznej. Tak otrzymane wyniki podstawiano do wzoru:

$$A_t = [(M_t - M_0)/M_0] \cdot 100\%$$

gdzie: A_t – sorpcja wilgoci po czasie t [%]; M_0 – masa suchej próbki [g]; M_t – masa próbki po czasie t : 3, 5, 7, 24, 48 i 72 h [g].

Wytrzymałość na rozciąganie folii badano na maszynie wytrzymałościowej INSTRON. Długość początkowa próbki wynosiła 50 mm, szerokość 10 mm, a grubość około 0,2 mm. Prędkość ru-

Tabela 1. Podstawowe właściwości otrzymanej folii na bazie CMS

Wytrzymałość na rozciąganie [kPa]	160
Wydłużenie przy rozciąganiu [%]	30
Absorpcja wilgoci po 72 h [%]	19
Moduł Younga [kPa]	700
Rozpuszczalność w wodzie [%]	58

chomego zacisku wynosiła 10 mm/min. Badano siedem próbek materiału jednego rodzaju.

WYNIKI I WNIOSKI

W tabeli 1 przedstawiono zestawienie podstawowych właściwości opracowanej biodegradowalnej folii na bazie karboksymetyloskrobii takie jak rozpuszczalności w wodzie, wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga wydłużenie przy rozciąganiu oraz absorpcję wilgoci (tab. 1). Biodegradowalna folia na bazie kaboksymetyloskrobii charakteryzuje się relatywnie wysokimi wartościami właściwości mechanicznych przy jednocześnie zachowaniu dobrej rozpuszczalności i niskiej absorpcji wilgoci po 72 h jak dla materiałów bio. Dobre właściwości folii są związane bezpośrednio z odpowiednim stopniem usieciowania (brak nadmiaru CA) gotowego produktu.

Przygotowane folie o właściwościach hydrofilowych mają wiele potencjalnych zastosowań w różnych gałęziach przemysłu np. w rolnictwie, farmaceutyce czy w technologii klejenia. Potencjalnie folie te mogą być wykorzystane jako nośniki zapachu (wkłady) do odświeżaczy powietrza, części składowe plastrów samoprzylepnych (nawilżające lub odciągające wysięk), nośniki klejów samoprzylepnych (w tym pułapki na owady), biodegradowalne otoczki do nawozu, biodegradowalne taśmy do nasion umożliwiające przyspieszone kiełkowanie i wzrost, pożywka dla kultur bakterii w glebie. Ponadto biodegradowalne odpady (zużyte folie) nie muszą być kompostowane, mogą być zastosowane jako materiał wyjściowy do otrzymywania węgla aktywnych używanych jako katalizator i związki oczyszczające. Uniwersalność folii na bazie CMS pod względem ich zastosowania sprawia, iż prowadzone nad nimi badania cieszą się dużą popularnością a wyniki są często cytowane w pracach naukowych.

LITERATURA

- [1] H. Almasi, B. Ghanbarzadeh, A.A. Entezami: 2010. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules* 46: 1-5.
- [2] C. Basch, J. Carpenco, R.J. Jagus, S. Flores: 2011. Individual and combined performance of nisin and potassium sorbate in tapioca starch edible films. *Proceedings of the 11th International Congress on Engineering and Food (ICEF 11)* 2: 979-980.
- [3] N. Roy, N. Saha, T. Kitano, P. Saha: 2012. Biodegradation of PVP-CMC hydrogel film: A useful food packaging material. *Carbohydrate Polymers* 89: 346-353.
- [4] T. Szychaj, K. Wilpiszewska, M. Zdanowicz: 2013. Medium and high substitution carboxymethyl starch: Synthesis, characterization and application. *Starch* 65: 22-33.
- [5] T. Szychaj, M. Zdanowicz, J. Kujawa, B. Schmidt: 2013. Carboxymethyl starch with high degree of substitution: synthesis, properties and application. *Polimery* 58: 501-509.
- [6] R.N. Tharanathan: 2013. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Polymers for Advanced Technologies* 19: 1185-1192.



Rys. 1. Biodegradowalne folie na bazie karboksymetyloskrobii

- [7] S.H. Koo, K.Y. Lee, H.G. Lee: 2010. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. *Food Hydrocolloids* 24: 619-625.
- [8] B. Ghanbarzadeh, H. Almasi: 2011. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules* 48: 44-49.
- [9] I. Arcanitoannis, E. Psomiadou, A. Nakayama: 1996. Edible films made from sodium caseinate, starches, sugars or glycerol. Part 1. *Carbohydrate Polymers* 31: 179-192.
- [10] M. Avella, J.J. De Vlieger, M.E. Errico, S. Fischer, P. Vacca, M.G. Volpe: 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry* 93: 467-474.
- [11] I. Arcanitoannis, E. Psomiadou, A. Nakayama: 1996. Edible films made from sodium caseinate, starches, sugars or glycerol. Part 1. *Carbohydrate Polymers* 31: 179-192.
- [12] K. Wilpiszewska, A.K. Antosik, T. Szychaj: 2015. Novel hydrophilic carboxymethyl starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymer* 128:82-89.
- [13] K. Wilpiszewska, A.K. Antosik, M. Zdanowicz: 2019. The effect of citric acid on physicochemical properties of hydrophilic carboxymethyl starch-based films. *Journal of Polymers and the Environment* 27:1379-1387.

mgr inż. Adrian Krzysztof Antosik

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów
Samoprzylepnych
Międzynarodowe Laboratorium Klejów i Materiałów
Samoprzylepnych
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Nataniel Adrian Antosik

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Informatyki
ul. Żołnierska 49, 71-210 Szczecin