

TADEUSZ SPYCHAJ^{*)}, KRZYSZTOF KOWALCZYK, GRZEGORZ KRALA

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Instytut Polimerów

ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Termoplastyczna skrobia modyfikowana montmorylonitem i odpadową pianką poliuretanową

Streszczenie – Metodą współbieżnego dwuślimakowego wytłaczania mieszaniny termoplastycznej skrobi (TPS) {plastyfikowanej glicerolem (G) albo mieszaniną formamidu i mocznika (F+M)}, [TPS(G) i TPS(F+M)] lub TPS modyfikowanej montmorylonitami (MMT) [sodowym (MMT-Na) bądź organofilizowanymi (NanoBent ZS1 lub NanoBent ZS3)] – z dodatkiem lub bez – sproszkowanej, odpadowej pianki poliuretanowej (PUR) otrzymano materiały polimerowe. Poddano je następnie badaniom metodą dyfrakcji rentgenowskiej, a także ocenie właściwości mechanicznych przy rozciąganiu i zginaniu. Stwierdzono, że dwuskładnikowy polarny plastyfikator (F+M) pozwala na uzyskanie materiałów o większej elastyczności i wydłużeniu przy zerwaniu oraz mniejszej wytrzymałości na rozciąganie i zginanie niż przy użyciu glicerolu. Zastosowane glinokrzemianowe nanonapełniacze wykazują mieszane, tj. interkalacyjno-eksfoliacyjne rozproszenie w osnowie polisacharydowej. Dodatek 25 cz. mas. sproszkowanej pianki PUR/100 cz. mas. skrobi do mieszanin TPS(F+M)/MMT powoduje kilkukrotny wzrost modułu Younga oraz znaczny spadek wydłużenia przy zerwaniu wytwarzanych materiałów w stosunku do wartości odpowiednich właściwości układu TPS(F+M).

Słowa kluczowe: skrobia termoplastyczna, odpadowa pianka poliuretanowa, nanonapełniacze montmorylonitowe, właściwości mechaniczne.

THERMOPLASTIC STARCH MODIFIED WITH MONTMORILLONITE AND WASTE POLYURETHANE FOAM

Summary – The properties of thermoplastic starch (TPS) initially plasticized either with glycerol (G) or a mixture of formamide and urea (F+M), modified with sodium montmorillonite (MMT-Na) or the organophilized (NanoBent ZS1 or ZS3) and their mixtures with or without waste polyurethane foam powder have been determined and presented (Tables 3 and 4). The obtained mixtures were investigated with X-Ray diffraction (Figs. 1–3, 5) and the mechanical properties (tensile and flexural strength) also evaluated (Tables 1, 2, 5 and 6). The studies confirmed that the application of the two-component polar plasticizer (F+M) leads to the mixtures with higher elasticity and elongation at break and also lower tensile and flexural strengths than those plasticized with glycerol. It was found that the addition of the layered aluminosilicate nanofillers also led to a mixed intercalated/exfoliated dispersion in the polysaccharide matrix. In the case of the application of a 25 parts per weight of the powdered polyurethane foam/100 parts per weight of starch ratio in the TPS(F+M)/MMT/PUR mixture, an increase of several times in the Young's modulus and a pronounced decrease in elongation at break for these materials is achieved as compared to those obtained for the TPS(F+M) system.

Keywords: thermoplastic starch, waste polyurethane foam, montmorillonite nanofillers, mechanical properties.

Pianki poliuretanowe stanowią najważniejszą grupę asortymentową materiałów poliuretanowych (PUR) pod względem udziału masowego (ok. 80 %) [1], a zwłaszcza objętościowego. Po okresie eksploatacji wyroby pianko-

we, np. materace, wypełnienia siedzisk pojazdów mechanicznych lub mebli, stają się trudnym do zagospodarowania odpadem. Proponowane różne metody recyklingu PUR można podzielić na trzy kategorie [2, 3], mianowicie:

– recykling mechaniczny polegający na rozdrabnianiu odpadów do postaci proszku (*regrinding*) a następnie

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: Tadeusz.Spychaj@zut.edu.pl

jego zagospodarowaniu; wtórnym spajaniu elastycznych pianek (*rebonding*); formowaniu na drodze prasowania tłocznego; przetwórstwie termoplastycznym litych termoplastów poliuretanowych lub pianek elastycznych z dodatkiem środka sieciującego;

– recykling chemiczny (surowcowy) obejmujący reakcje glikolizy, hydrolizy, amonolizy i aminolizy, pirolizy, zgazowania i uwodornienia;

– spalanie z odzyskiem energii.

Ze względu na możliwość regulowania w szerokim zakresie właściwości fizycznych i chemicznych poliuretanów, stanowią one unikatową grupę materiałów polimerowych. PUR są więc wykorzystywane nie tylko do produkcji pianek ale także do wytwarzania materiałów powłokowych, klejów, włókien i elastomerów termoplastycznych. Obserwowany, szczególnie intensywny rozwój w zakresie technologii wodorozcieńczalnych dyspersji poliuretanowych jest spowodowany względami ekonomicznymi oraz środowiskowymi [4]. Wodne dyspersje poliuretanowe stosuje się do wytwarzania najczęściej w procesie wytłaczania, m.in. mieszanin polimerowych typu termoplastyczna skrobia (TPS)/termoplastyczny poliuretan (TPUR).

Seidenstucker i wspólr. [5] otrzymywali folię biodegradowalną z mieszaniny polimerowej uzyskanej z TPS oraz poli(estrouretanu), stosując różne stosunki masowe komponentów od 75:25 do 5:95. TPS miała postać mikrodyspersji o wymiarach cząstek z zakresu 0,05–30 μm . Proces mieszania składników i formowania wyrobów prowadzono w wyciarkarce dwuślimakowej współbieżnej z trzema strefami grzejnymi (100/175/170 $^{\circ}\text{C}$).

Wytwarzanie biodegradowalnego materiału skrobiowo-poliuretanowego w wyniku wytłaczania skrobi z wodną dyspersją poliuretanową, plastyfikatorem zawierającym mocznik i/lub glicerol oraz wodę jest objęte patentem [6]. Stosowano tam poliostrodiol o $M = 1700$ g/mol (na podstawie kwasu adypinowego oraz mieszaniny 1,6-heksanodiolu i glikolu neopentylowego) w postaci dyspersji wodnej. Skrobię ziemniaczaną wraz z mieszaniną glicerolu (57 % mas.) oraz wody (43 % mas.) umieszczano w strefie zasilania wyciarkarki dwuślimakowej. Dyspersję wodną PUR (40 % mas. suchej masy), w ilości 11 % mas. w przeliczeniu na suchą masę skrobi, dodawano stopniowo do jednej z dalszych stref wyciarkarki. Z uzyskanej mieszaniny metodą wtryskiwania formowano pojemniki (doniczki) do kultury roślin.

Tighzert i wspólr. [7, 8] otrzymywali mieszaniny TPS/TPUR ze skrobi plastyfikowanej glicerolem oraz dyspersji wodnej TPUR syntezowanego z polioli na podstawie oleju rycynowego lub rzepakowego. Stwierdzono, że zawartość TPUR w TPS nie przekraczająca 20 % mas., a w przypadku mieszaniny TPUR z poliolem z oleju rycynowego nieprzekraczająca 15 % mas., gwarantuje uzyskanie rozproszenia fazy poliuretanowej w osnowie skrobiowej na poziomie molekularnym. Materiał taki charakteryzuje się większym niż TPS modułem Younga (75 MPa), wytrzymałością na rozciąganie (5,1 MPa) oraz

wydłużeniem przy zerwaniu (176 %) [7]. Odnotowano także większą odporność na wodę materiałów TPS/TPUR w stosunku do odporności czystej skrobi [7, 8].

Wymiary cząstek poliuretanowych dyspersji wodnych na poziomie rzędu mikrometrów oraz użycie wody, która jest dodatkowym plastyfikatorem (najczęściej, poza glicerolem stosowanym do otrzymywania TPS) umożliwia formowanie mieszanin typu TPS/TPUR o dużej homogeniczności, gdzie udział masowy TPUR nie przekracza ok. 15 % mas.

W niniejszej pracy zastosowano odpadową elastyczną piankę poliuretanową w postaci rozdrobnionego proszku o wymiarach cząstek <1000 μm , do sporządzania mieszanin z TPS oraz TPS z nanonapełniaczami warstwowymi (MMT): montmorylonitem sodowym (MMT-Na) lub organofilizowanym (OMMT). Oceniano wpływ dodatku montmorylonitowych nanonapełniaczy oraz odpadowego PUR na właściwości mechaniczne skrobi plastyfikowanej różnymi plastyfikatorami, w warunkach określonej wilgotności sezonowania próbek formowanych metodami wytłaczania lub wtryskiwania.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Skrobię ziemniaczaną (Superior, Nowamyl S.A., Nowogard), przed zastosowaniem suszono do zawartości wody ok. 2 % mas.

– Pianka PUR (producent: Tribo Polyeter AB, Szwecja) pochodziła z odpadów przemysłowych firmy Bossmebel Sp. z o.o. w Szczecinie. Przed użyciem piankę rozdrabniano otrzymując cząstki o wymiarach <1 mm.

– Do plastyfikacji wykorzystano glicerol (G) cz.d.a., o zawartości wody maks. 0,5 % mas. (Chempur, Piekary Śląskie) oraz równowagową mieszaninę formamidu (98 %, Fluka, Niemcy) i mocznika (99 %, POCh, Gliwice) (F+M).

Skrobię modyfikowano glinokrzemianami warstwowymi: niemodyfikowanym bentonitem sodowym (MMT-Na, Bentonit Specjal) oraz organofilizowanymi (NanoBent ZS1 oraz NanoBent ZS3, Z.G.M. Zębica S.A. w Zębca k. Starachowic). Oba rodzaje OMMT zawierają grupy hydroksylowe w cząsteczkach związków amoniowych użytych do modyfikacji i charakteryzują się następującymi parametrami: NanoBent ZS1 – liczba hydroksylowa $L_{OH} = 191$ mg KOH/g, wartość rozsunięcia międzywarstwowego $d_{001} = 3,7$ nm; NanoBent ZS3 – $L_{OH} = 58$ mg KOH/g, $d_{001} = 3,6$ nm.

Otrzymywanie mieszanin i sporządzanie próbek do badań

Wytłaczanie skrobi z plastyfikatorem i, ewentualnie, z montmorylonitem i/lub odpadową pianką PUR prowadzono we współbieżnej wyciarkarce dwuślimakowej (Prism Electron Corp., $D = 16$ mm, $L/D = 40$) wyposażonej

w dziesięć stref grzejnych, utrzymując temperaturę poszczególnych stref grzejnych układu uplastyczniającego w przedziale 100–140 °C. Produkty odbierano w postaci granulatu lub taśmy grubości 2 mm.

Udział plastyfikatora w TPS wynosił 30–33 cz. mas./100 cz. mas. suchej skrobi, a zawartość glinokrzemianowych napełniaczy w mieszaninach z TPS – 2,5 bądź 5 cz. mas./100 cz. mas. skrobi.

Próbki z układów TPS(G), TPS(G)/MMT oraz TPS(G)/MMT/PUR uzyskiwano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki Boy 35A (dr Boy GmbH&Co., Niemcy).

Metody badań

– Oceny reometrycznej wytłoczonych mieszanin TPS(G)/PUR dokonano za pomocą reometru ARES (Rheometric Scientific). Próbki umieszczano między płytkami aluminiowymi (ϕ 25 mm, 5 °C/min, szczelina między płytkami = 1 mm).

– Stopień krystaliczności skrobi po plastyfikacji oraz stopień rozsunęcia międzywarstwowego d_{001} montmorylonitów w osnowie TPS wyznaczano na podstawie dyfraktogramów XRD (X'Pert Pro, PANalytical).

– Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu oraz zginaniu [tylko w odniesieniu do układów TPS(G)] badano stosując uniwersalną maszynę wytrzymałościową Instron 4206-66, w temperaturze pokojowej, wg norm PN-EN ISO 527 i PN-EN ISO 178, po sezonowaniu próbek w warunkach wilgotności względnej równej 40 %.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Skrobia termoplastyczna, w tym napełniona montmorylonitami

Do plastyfikacji skrobi wykorzystano dwa rodzaje plastyfikatorów: najczęściej stosowany glicerol [9–11] oraz równowagową mieszaninę formamidu z mocznikiem. Z literatury wiadomo, że użycie glicerolu jako plastyfikatora skrobi skutkuje jej znaczną tendencją do retrogradacji (wtórnej krystalizacji) w toku magazynowania lub eksploatacji uzyskanych materiałów [11]. W konsekwencji wyroby z TPS(G) stają się kruche i mało odporne na uderzenia, zwłaszcza w warunkach zmiennych wilgotności użytkowania. Użycie w charakterze plastyfikatorów bardziej polarnych substancji, takich jak, np. mocznik powoduje natomiast zbyt dużą sztywność produktów. W związku z tym zaczęto stosować układy plastyfikatorów, np. mieszaniny mocznika z formamidem [12] lub glicerolu, formamidu i mocznika [13]. Właściwości mechaniczne obu rodzajów termoplastycznej skrobi z porównywalnym udziałem plastyfikatorów [glicerol 33 cz. mas./100 cz. mas. skrobi oraz formamid + mocznik (15 + 15) cz. mas./100 cz. mas. skrobi], a także skrobi napełnionej montmorylonitami (MMT-Na, NanoBent ZS1 bądź też NanoBent ZS3) zestawiono w tabelach 1 i 2.

T a b e l a 1. Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu termoplastycznej skrobi plastyfikowanej glicerolem [TPS(G)] bądź mieszaniną formamidu i mocznika [TPS(F+M)], modyfikowanej montmorylonitami

T a b l e 1. Tensile mechanical properties for thermoplastic starch plasticized with glycerol [TPS(G)] or formamide and urea mixture [TPS(F+M)] and modified with montmorillonites

Symbol próbki	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %
TPS(G)*	21,0 ± 2,8	1570 ± 230	1,7 ± 0,3
TPS(G)/NanoBent ZS1(2,5)	20,4 ± 2,1	2000 ± 30	1,4 ± 0,2
TPS(G)/NanoBent ZS1(5)	17,0 ± 1,3	1730 ± 40	1,4 ± 0,1
TPS(G)/NanoBent ZS3(2,5)	17,5 ± 1,6	2100 ± 130	1,2 ± 0,2
TPS(G)/NanoBent ZS3(5)	19,1 ± 1,4	2100 ± 70	1,2 ± 0,1
TPS(F+M)**)	5,1 ± 1,0	191 ± 73	39,0 ± 3,9
TPS(F+M)/MMT-Na(2,5)	4,7 ± 0,2	246 ± 5	33,0 ± 0,2
TPS(F+M)/NanoBent ZS1(2,5)	6,6 ± 0,6	409 ± 24	12,4 ± 1,0
TPS(F+M)/NanoBent ZS1(5)	7,3 ± 1,9	357 ± 90	7,7 ± 0,1
TPS(F+M)/NanoBent ZS3(2,5)	6,9 ± 0,5	424 ± 74	16,8 ± 7,2
TPS(F+M)/NanoBent ZS3(5)	9,5 ± 1,2	473 ± 6	15,3 ± 2,7

*) Kształtki wtryskowe.

***) Kształtki wycięte z wytłoczonej taśmy o $d = 2$ mm.

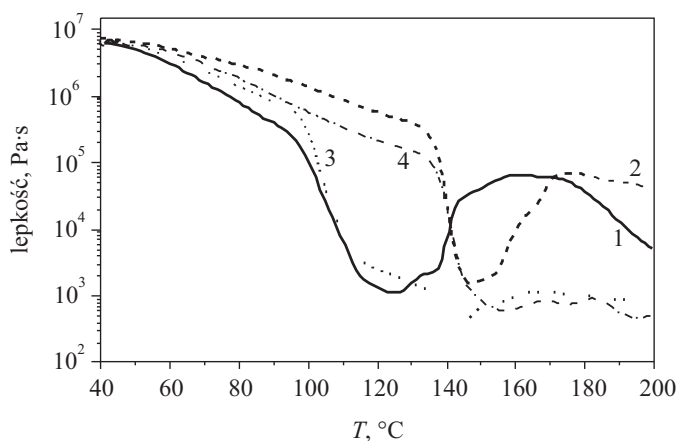
T a b e l a 2. Właściwości mechaniczne przy statycznym zginaniu termoplastycznej skrobi plastyfikowanej glicerolem [TPS(G)] i modyfikowanej montmorylonitami

T a b l e 2. Flexural mechanical properties for thermoplastic starch plasticized with glycerol [TPS(G)] and modified with montmorillonites

Symbol próbki	Wytrzymałość na zginanie MPa	Moduł sprężystości przy zginaniu MPa	Strzałka ugięcia mm
TPS(G)	17,3 ± 0,8	1150 ± 50	2,4 ± 0,0
TPS(G)/NanoBent ZS1(2,5)	35,3 ± 2,0	2170 ± 30	2,6 ± 0,1
TPS(G)/NanoBent ZS1(5)	23,4 ± 1,5	1430 ± 50	2,7 ± 0,1
TPS(G)/NanoBent ZS3(2,5)	34,2 ± 1,9	2570 ± 80	2,0 ± 0,0
TPS(G)/NanoBent ZS3(5)	31,3 ± 2,7	2440 ± 50	2,0 ± 0,1

Jak widać, plastyfikowanie TPS glicerolem pozwala na uzyskanie materiałów skrobiowych o 4-krotnie większej wytrzymałości na rozciąganie (21 MPa), 7-krotnie większym module sprężystości przy rozciąganiu (1570 MPa) i ponad 20-krotnie mniejszym wydłużeniu względnym przy zerwaniu (1,7 %) niż wykazują materiały plastyfikowane mieszaniną formamidu z mocznikiem. Ze względu na bardzo dużą elastyczność układy TPS(F+M) nie były poddane badaniom wytrzymałości przy zginaniu.

Otrzymane wyniki są zgodne z doniesieniami literaturowymi [13], mianowicie kształtki wtryskowe z TPS(G), po okresie sezonowania charakteryzują się dużą wytrzymałością na rozciąganie oraz znacznym modułem sprężystości przy rozciąganiu, a także małym wydłużeniem względnym przy zerwaniu. Właściwości te są konsekwencją wtórnej krystalizacji skrobi, w wyniku odtwarzania wiązań wodorowych między łańcuchami polisacharydowymi w miarę postępującej migracji glicerolu w kierunku powierzchni wyrobów. Układy TPS(F+M) mają natomiast cechy elastomeru wykazując stosunkowo dużą wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu, stwarzają jednak problemy w przetwarzaniu metodą wtryskiwania. Można to tłumaczyć zminimalizowaniem retrogradacji skrobi w obecności bardzo polarnego dwuskładnikowego plastyfikatora formamidowo-mocznikowego. Częsteczki formamidu i mocznika wykazują bowiem większe powinowactwo do skrobi (oraz do siebie nawzajem) niż glicerol, ponadto mocznik w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym i nie migruje z wnętrza TPS(F+M) do powierzchni.



Rys. 1. Krzywe reometryczne mieszanin termoplastycznej skrobi plastyfikowanej glicerolem z udziałem 5 cz. mas. montmorylonitu/100 cz. mas. skrobi: 1 — TPS(G), 2 — TPS(G)/NanoBent ZS1, 3 — TPS(G)/NanoBent ZS3, 4 — TPS(G)/MMT-Na

Fig. 1. Rheometric curves for mixtures of thermoplastic starch plasticized with glycerol (1), and filled with 5 wt. parts of the following montmorillonites: NanoBent ZS1 — (2), NanoBent ZS3 — (3) and MMT-Na — (4)

Wprowadzenie do TPS(G) montmorylonitowego napełniacza spowodowało tak duży wzrost lepkości mieszaniny TPS(G)/MMT-Na, że w wybranych warunkach wtryskiwania (ciśnienie wtrysku 10 MPa, ciśnienie docisku 2 MPa) nie udało się wypełnić gniazda formy i uzyskać kształtek do badań. Za zjawisko to nie jest jednak odpowiedzialny większy stopień zdyspergowania cząstek montmorylonitu w osnowie polisacharydowej, co potwierdzono w dalszej części artykułu krzywymi dyfrak-

cyjnymi XRD. Badane układy TPS z poszczególnymi montmorylonitami wykazują zróżnicowane właściwości reologiczne (rys. 1), mianowicie: lepkość TPS(G) zmniejsza się gwałtownie w zakresie temperatury 95–125 °C z $3 \cdot 10^5$ do 10^3 Pa·s, po czym rośnie do poziomu ok. $6 \cdot 10^4$ Pa·s w temp. ok. 160 °C. Podobnie duży spadek wartości lepkości w przedziale temp. 100–145 °C (z $6 \cdot 10^5$ do $4 \cdot 10^2$ Pa·s) wykazuje mieszanina TPS(G)/NanoBent ZS3, przy czym powyżej 145 °C obserwuje się minimalny wzrost jej lepkości (do ok. 10^3 Pa·s). Zmniejszenie lepkości wraz ze wzrostem temperatury w przypadku dwu pozostałych mieszanin TPS(G) modyfikowanych NanoBentem ZS1 oraz MMT-Na następuje dopiero po przekroczeniu temp. 135 °C (por. rys. 1). Typ krzywej reometrycznej układu TPS(G)/NanoBent ZS1 jest podobny do typu odpowiadającego TPS(G), charakteryzuje go wąskie „okno” spadku lepkości z ok. $4 \cdot 10^5$ do ok. $1,2 \cdot 10^3$ Pa·s w przedziale temp. 135–145 °C, a następnie wzrost do ok. $7 \cdot 10^4$ Pa·s w temp. 170 °C. Mieszanina TPS(G)/MMT-Na pod względem reologicznym zachowuje się podobnie jak układ TPS(G)/NanoBent ZS3 wykazując gwałtowne zmniejszenie lepkości po przekroczeniu temp. 135 °C z ok. 10^5 do ok. $6 \cdot 10^2$ Pa·s, przy czym wartość ta praktycznie biorąc nie zmienia się do temp. ok. 200 °C. Obserwowane „zachowanie” reologiczne układów TPS(G) z napełniaczami glinokrzemianowymi może być spowodowane zróżnicowanym oddziaływaniem fizykochemicznym składników układu, tj. łańcuchami polisacharydowymi skrobi, cząsteczkami plastyfikatora glicerolowego oraz cząstkami (lub taktoidami cząstek) glinokrzemianowymi.

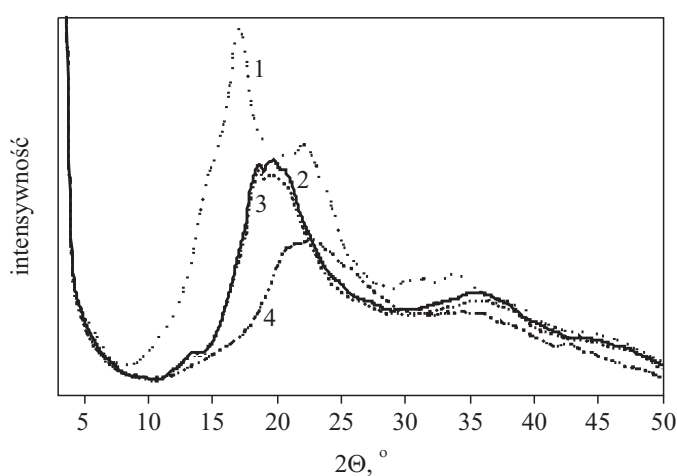
Kształtki wtryskowe wytworzone z mieszaniny TPS(G) zawierającej 2,5 bądź 5 cz. mas. (na 100 cz. mas. skrobi) NanoBentów ZS1 lub ZS3 cechowały się: wartościami wytrzymałości na rozciąganie (17,0–20,4 MPa) zbliżonymi do wartości odpowiadających materiałowi odniesienia (21,0 MPa), wyższymi wartościami modułu (10–34 %), przy czym największy moduł (2100 MPa) miały kształtki z TPS(G)/NanoBent ZS3, a ponadto zdecydowanie mniejszymi wartościami wydłużenia względnego przy zerwaniu (1,2–1,4 %).

Z mieszanin TPS(F+M) z montmorylonitami formowano wstęgi, a następnie wykrojnikami wykrawano z nich próbki do badań mechanicznych (tabela 1). Wyniki wskazują, że udział MMT-Na (2,5 cz. mas.) w mieszaninie z TPS(F+M) wpływa na niewielkie zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie, natomiast wprowadzenie do układu organofilizowanych OMMT zwiększa tę wytrzymałość, przy czym większe wartości (do 9,5 MPa) stwierdzono w przypadku materiałów TPS(F+M)/NanoBent ZS3 [wzrost o ok. 35 % (udział 2,5 cz. mas. OMMT) i o 86 % (udział 5 cz. mas. OMMT)].

Obserwowany był także wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu materiałów zawierających montmorylonity: najmniejszy w przypadku użycia MMT-Na (ok. 29 %), większy w odniesieniu do NanoBentu ZS1 (114 %) oraz największy w przypadku NanoBentu ZS3 (148 %).

Obecność modyfikatorów glinokrzemianowych w mieszaninie z TPS(F+M) skutkuje ponadto ponad 2-krotnym spadkiem wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu (z 39 do kilkunastu %).

Modyfikacja warstwowymi organoglinokrzemianami materiałów z TPS(G) zdecydowanie polepsza ich właściwości mechaniczne przy zginaniu (por. tabela 2). Stwierdzono ok. 2-krotny wzrost wytrzymałości na zginanie dla kompozytowych materiałów skrobiowo-montmorylonitowych, niezależnie od udziału napełniacza. Również znaczny wzrost odnotowano w przypadku modułu sprężystości podczas zginania (nawet o ok. 123 %) dla materiałów z NanoBentem ZS3.

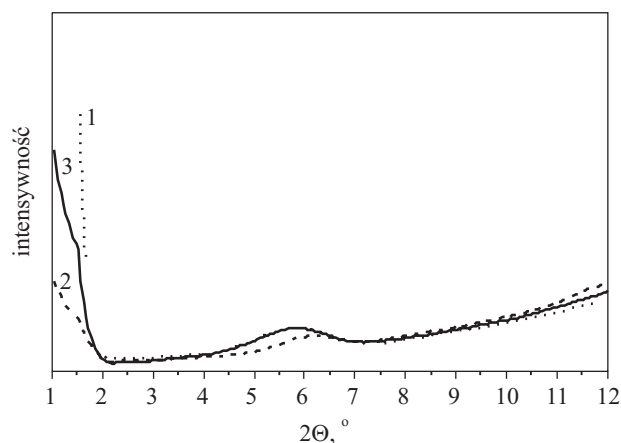


Rys. 2. Dyfraktogramy XRD układów na podstawie skrobi ziemniaczanej: 1 – granulowanej, 2 – plastyfikowanej glicerolem [TPS(G)], 3 – po procesie wtryskiwania granulatu z procesu wytłaczania [TPS(G)], 4 – skrobi plastyfikowanej mieszaniną formamidu i mocznika [TPS(F+M)]

Fig. 2. XRD curves of native starch systems: 1 – granular, 2 – extruded plasticized with glycerol [TPS(G)], 3 – injection-moulded plasticized with glycerol [TPS(G)], 4 – plasticized with mixture of formamide and urea [TPS(F+M)]

Analiza dyfraktogramów XRD skrobi plastyfikowanej glicerolem lub mieszaniną formamidu i mocznika (rys. 2) pozwala na stwierdzenie, że: skrobia natywna wykazuje intensywne maksima dyfrakcyjne przy ok. 15° i $17,2^\circ$ oraz $22,0^\circ$. Na dyfraktogramach TPS(G) (po wytłoczeniu i, ewentualnie następującym po nim, wtryskiwaniu) występują blisko siebie położone piki dyfrakcyjne o znacznie mniejszej intensywności, przy ok. $18,7^\circ$ i $19,6^\circ$; TPS(F+M) poddane procesowi wytłaczania wykazuje najmniej intensywne i przesunięte do większych wartości kątowych, rozmyte pasmo dyfrakcyjne z maksimum przy ok. $22-23^\circ$. Dyfraktogramy XRD dowodzą więc, że zastosowanie zarówno glicerolu, jak i (w jeszcze większym stopniu) mieszaniny formamidu z mocznikiem, w charakterze plastyfikatorów skrobi w procesie wytłaczania, spowodowało

utworzenie wiązań wodorowych między cząsteczkami plastyfikatora a grupami hydroksylowymi łańcuchów polisacharydowych skrobi, minimalizując tym samym udział oddziaływań wodorowych między łańcuchami polisacharydowymi skrobi plastyfikowanej [14]. Tak więc utrudniająca przetwórstwo struktura krystaliczna skrobi ulega zakłóceniu w stopniu zależnym od polarności plastyfikatora.



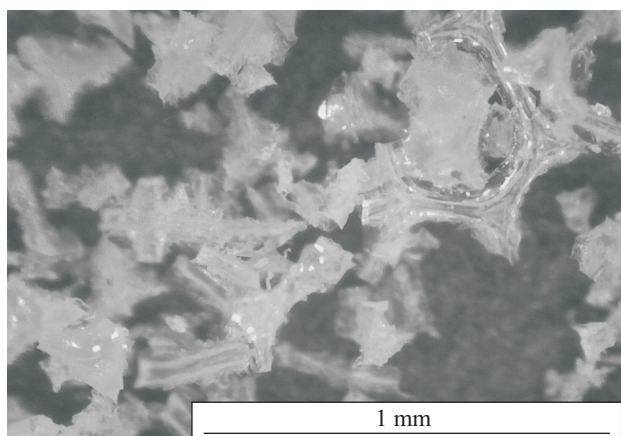
Rys. 3. Dyfraktogramy XRD termoplastycznej skrobi plastyfikowanej mieszaniną formamidu i mocznika [TPS(F+M)] modyfikowanej montmorylonitem: 1 – 2,5 cz. mas. MMT-Na/100 cz. mas. skrobi, 2 – 5 cz. mas. NanoBent ZS1/100 cz. mas. skrobi, 3 – 5 cz. mas. NanoBent ZS3/100 cz. mas. skrobi

Fig. 3. XRD curves obtained after extrusion of thermoplastic starch plasticized with formamide/urea mixture [TPS(F+M)] and modified with the following montmorillonites: (1) – 2.5 wt. parts MMT-Na/100 wt. parts of starch, (2) – 5 wt. parts NanoBent ZS1/100 wt. parts of starch, (3) – 5 wt. parts NanoBent ZS3/100 wt. parts of starch

Na podstawie pików na krzywych dyfrakcyjnych materiałów kompozytowych TPS(F+M) z napełniaczami glinokrzemianowymi (rys. 3) można stwierdzić, iż w zakresie mniejszych kątów 2θ ($4,5-7,0^\circ$) występują maksima dyfrakcyjne odpowiadające odległości międzywarstwowej d_{001} płytek MMT od ok. 1,44 nm [TPS(F+M)/NanoBent ZS1] do ok. 1,55 nm [TPS(F+M)/MMT-Na]. Ponadto na krzywych są widoczne intensywne sygnały dyfrakcyjne w zakresie poniżej wartości kątowej 2° ($\geq 4,0$ nm). Największe przesunięcie w kierunku najmniejszych wartości kątowych, tj. największe odległości międzywarstwowe d_{001} (a jednocześnie najmniejszą intensywność sygnału w zakresie 2θ $4,5-7,0^\circ$) obserwuje się w przypadku materiałów polisacharydowych napełnionych NanoBentem ZS1 (rys. 3). Uzyskane krzywe dyfrakcyjne mogą świadczyć o mieszanym interkalacyjno-eksfoliacyjnym charakterze zdyspergowania cząstek montmorylonitowych napełniaczy w skrobi plastyfikowanej formamidem i mocznikiem.

**Mieszanki polimerowe: termoplastyczna skrobia/
odpadowa pianka poliuretanowa oraz termoplas-
tyczna skrobia modyfikowana montmorylonitami/
odpadowa pianka poliuretanowa**

Skład sporządzanych mieszanin TPS z rozdrobnioną pianką poliuretanową (rys. 4) przedstawia tabela 3. Udział pianki PUR zmienił się w zakresie 15–50 cz.

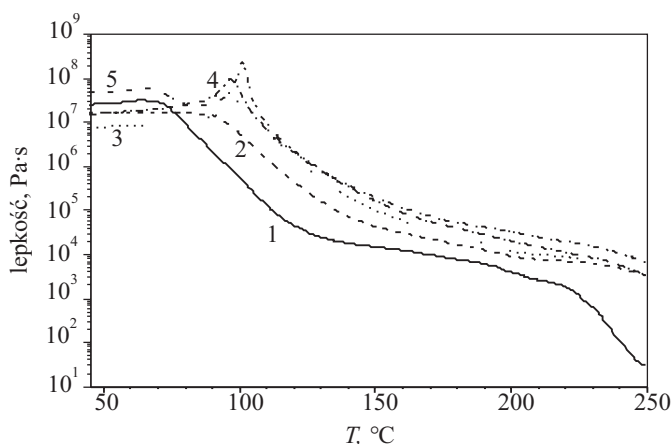


Rys. 4. Mikrofotografia rozdrobnionej odpadowej pianki poliuretanowej

Fig. 4. Light microscopic image of ground waste polyurethane foam particles

mas./100 cz. mas. skrobi, co odpowiadało zawartości poliuretanowego składnika w przedziale do 27–28 % mas.

Z porównania przebiegu krzywych reometrycznych (rys. 5) wynika, że obecność rozdrobnionej pianki PUR w termoplastycznej osnowie TPS(G) powoduje istotny wzrost lepkości uplastycznionego tworzywa. Już 10 % mas. dodatku PUR (15 cz. mas./100 cz. mas. skrobi) do mieszaniny zwiększa jej lepkość w temp. 130 °C o rząd wielkości, tj. z ok. $2 \cdot 10^4$ Pa·s do ok. $1,5 \cdot 10^5$ Pa·s, ale



Rys. 5. Krzywe reometryczne termoplastycznej skrobi plastyfikowanej glicerolem [TPS(G)] – 1 oraz mieszanin z odpadową pianką poliuretanową użytą w ilości: 15 cz. mas./100 cz. mas. skrobi – 2, 25 cz. mas./100 cz. mas. skrobi – 3, 35 cz. mas./100 cz. mas. skrobi – 4, 50 cz. mas./100 cz. mas. skrobi – 5

Fig. 5. Rheometric curves of thermoplastic starch plasticized with glycerol [TPS(G)] – (1) and blends with the following wt. parts of waste polyurethane foam/100 wt. parts of starch: 15 – (2), 25 – (3), 35 – (4), and 50 – (5)

udział 35 cz. mas./100 cz. mas. skrobi nie wywiera już istotnego wpływu. Zmiany właściwości reologicznych układów TPS(G)/PUR ilustrowane na krzywych reometrycznych (por. rys. 5) korelują z wartością ciśnienia niezbędną do formowania wyrobów techniką wtryskiwania (tabela 4). Ze zwiększaniem udziału pianki w termoplastycznej osnowie ciśnienie wtryskiwania wzrasta z ok. 8 MPa [TPS(G)] do ok. 14 MPa w przypadku maksymalnej stosowanej zawartości PUR, z jednoczesnym, ponad dwukrotnym wzrostem ciśnienia docisku (z 4 do 9 MPa).

Badania właściwości mechanicznych przy rozciąganiu przeprowadzone na kształtkach otrzymanych metodą wtryskiwania z mieszanin TPS(G)/PUR wykazały, że wytrzymałość na rozciąganie zmniejszała się, wraz ze

T a b e l a 3. Skład sporządzanych mieszanin skrobia/plastyfikator/PUR

T a b l e 3. Weight percentage distribution of components in starch/plasticizer/PUR mixtures

Symbol próbki	Udział plastyfikatora cz. mas./100 cz. mas. skrobi	Udział PUR, cz. mas./ /100 cz. mas. skrobi	Zawartość skrobi, % mas.	Zawartość plasty- fikatora, % mas.	Zawartość PUR, % mas.
G 32,6	TPS(G)	0	75,4	24,6	0
	TPS(G)/PUR(15)	15	67,8	22,0	10,2
	TPS(G)/PUR(25)	25	63,4	20,7	15,9
	TPS(G)/PUR(35)	35	59,6	19,5	20,9
	TPS(G)/PUR(50)	50	54,8	17,8	27,4
F + M 15 +15	TPS(F+M)	0	76,9	23,1	0
	TPS(F+M)/PUR(15)	15	69,0	20,7	10,3
	TPS(F+M)/PUR(25)	25	64,5	19,4	16,1
	TPS(F+M)/PUR(35)	35	60,6	18,2	21,2
	TPS(F+M)/PUR(50)	50	55,5	16,7	27,8

T a b e l a 4. Parametry procesu wtryskiwania mieszanin TPS(G)/PUR**T a b l e 4. Injection moulding parameters for TPS(G)/PUR mixtures**

Symbol próbki	Temperatura stref grzejnych, °C	Ciśnienie wtrysku/ ciśnienie docisku, MPa	Temperatura formy, °C	Czas chłodzenia, s
TPS(G)	130/160/160/160	8/4	55	60
TPS(G)/PUR(15)	130/160/160/160	10/6	55	60
TPS(G)/PUR(25)	130/160/160/160	11/7	55	60
TPS(G)/PUR(35)	130/160/160/160	12/7	55	60
TPS(G)/PUR(50)	130/160/160/160	14/9	55	60

wzrostem zawartości PUR, maksymalnie o 23 %. Następował również spadek wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu z 1500 do 1060 MPa (ok. 40 %), przy czym maksymalna wartość tego parametru (1640 MPa) odnosiła się do materiału zawierającego 15 cz. mas. PUR/100 cz. mas. skrobi (tabela 5). W przypadku maksymalnego zastosowanego udziału PUR, wynoszącego 50 cz. mas./100 cz. mas. skrobi, mieszaniny TPS(G)/PUR wykazały prawie dwukrotne pogorszenie wytrzymałości na zginanie (z 23,7 do 12,3 MPa) a moduł sprężystości podczas zginania malał z ok. 2410 do 1420 MPa (tabela 6).

T a b e l a 5. Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu próbek mieszanin skrobi plastyfikowanej glicerolem [TPS(G)] z odpadową pianką poliuretanową PUR**T a b l e 5. Tensile mechanical properties for samples of mixtures of thermoplastic starch plasticized with glycerol [TPS(G)] and waste polyurethane (PUR) foam**

Symbol próbki	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %
TPS(G)	11,7 ± 1,7	1500 ± 75	0,9 ± 0,2
TPS(G)/PUR(15)	10,4 ± 0,5	1640 ± 40	0,8 ± 0,1
TPS(G)/PUR(25)	9,6 ± 0,1	1390 ± 20	0,8 ± 0,1
TPS(G)/PUR(35)	9,5 ± 0,1	1245 ± 20	0,9 ± 0,1
TPS(G)/PUR(50)	9,0 ± 0,1	1060 ± 50	1,0 ± 0,1

Uzyskane wyniki świadczą, że względnie duże cząstki odpadowej pianki PUR (<1 mm) fizycznie zdyspergo-

wane w osnowie TPS(G) w procesie wytłaczania, pełniąc rolę nieaktywnego napełniacza, który nie polepsza właściwości mechanicznych osnowy zarówno przy rozciąganiu, jak i zginaniu.

T a b e l a 6. Właściwości mechaniczne przy statycznym zginaniu próbek mieszanin skrobi plastyfikowanej glicerolem [TPS(G)] z odpadową pianką poliuretanową PUR**T a b l e 6. Flexural mechanical properties for samples of mixtures of thermoplastic starch plasticized with glycerol [TPS(G)] and waste polyurethane (PUR) foam**

Symbol próbki	Wytrzymałość na zginanie MPa	Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	Strzałka ugięcia mm
TPS(G)	23,7 ± 3,0	2410 ± 55	1,4 ± 0,2
TPS(G)/PUR(15)	14,6 ± 1,0	2090 ± 60	1,0 ± 0,1
TPS(G)/PUR(35)	12,9 ± 1,0	1480 ± 65	1,3 ± 0,2
TPS(G)/PUR(50)	12,3 ± 1,6	1420 ± 50	1,3 ± 0,1

Z termoplastycznej skrobi plastyfikowanej mieszaniną formamidu i mocznika TPS(F+M) oraz modyfikowanej montmorylonitami również sporządzono mieszaniny polimerowe z udziałem odpadowej pianki PUR, metodą wytłaczania. Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu takich mieszanin, w postaci próbek wyciętych z wytłoczonych taśm zestawiono w tabeli 7.

Dodatek glinokrzemianowych napełniaczy w TPS(F+M) stosowanej do sporządzenia mieszanin z PUR, w niewielkim stopniu wpływa na wytrzymałość na rozciąganie uzyskanych próbek. Następuje natomiast

T a b e l a 7. Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu próbek z mieszanin termoplastycznej skrobi plastyfikowanej mieszaniną formamidu i mocznika [TPS(F+M)] napełnionej montmorylonitami, z odpadową pianką poliuretanową PUR**T a b l e 7. Tensile mechanical properties for samples of mixtures of thermoplastic starch plasticized with formamide and urea mixture [TPS(F+M)] filled with montmorillonites and waste polyurethane (PUR) foam**

Symbol próbki	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %
TPS(F+M)	5,1 ± 1,0	191 ± 73	39,0 ± 3,9
TPS(F+M)/MMT-Na(2,5)/PUR(15)	4,9 ± 0,2	400 ± 20	3,2 ± 0,1
TPS(F+M)/MMT-Na(2,5)/PUR(25)	6,3 ± 2,2	556 ± 141	2,3 ± 0,2
TPS(F+M)/NanoBent ZS3(2,5)/PUR(15)	4,2 ± 1,8	321 ± 113	2,9 ± 0,1
TPS(F+M)/NanoBent ZS3(2,5)/PUR(25)	5,4 ± 0,2	444 ± 36	2,5 ± 0,3

znaczny wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu [nawet o 190 % w przypadku TPS(F+M)/MMT-Na] oraz drastyczny spadek wydłużenia względnego przy zerwaniu (z 39 do 2–3 %).

Obserwowane zmiany, tj. wzrost sztywności oraz pogorszenie elastyczności i wydłużenia względnego przy zerwaniu materiałów wytworzonych z termoplastycznej skrobi modyfikowanej nanonapełniaczami glinokrzemianowymi (wyniki podobne do wyników uzyskanych przez innych autorów [15]) zależą od rodzaju użytego plastyfikatora, rodzaju i udziału montmorylonitu oraz jego zawartości w układzie, a więc są wypadkową oddziaływań skrobi/plastyfikator/nanonapełniacz [13, 15].

WNIOSKI

Właściwości mechaniczne materiałów otrzymanych z termoplastycznej skrobi w istotny sposób zależą od polarności użytego plastyfikatora i tendencji do retrogradacji skrobi w czasie eksploatacji wyrobów. Materiały z TPS plastyfikowanej glicerolem dały się formować metodą wtryskiwania i odznaczały się (przy wilgotności 40 %) względnie dużymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie i zginanie oraz modułu sprężystości przy rozciąganiu oraz zginaniu, minimalną natomiast wartością wydłużenia względnego przy zerwaniu. Z kolei, materiały z TPS plastyfikowanej mieszaniną formamidu i mocznika wykazywały mniejsze wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu sprężystości przy rozciąganiu ale znaczne wydłużenie względne przy zerwaniu. Wprowadzenie do TPS montmorylonitowych napełniaczy skutkuje uzyskaniem materiału o porównywalnych lub nieznacznie gorszych wskaźnikach wytrzymałości na rozciąganie, większego modułu sprężystości przy rozciąganiu [materiały z TPS(G)] lub znacznie korzystniejszych wartości obu analizowanych parametrów [materiały z TPS(F+M)]. Wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu ulegają zmniejszeniu do akceptowalnego poziomu kilkunastu % w przypadku materiałów kompozytowych z TPS(F+M). Ponadto, stwierdzono ok. 2-krotne zwiększenie wartości wytrzymałości na zginanie oraz modułu sprężystości przy zginaniu materiałów TPS(G) z napełniaczami montmorylonitowymi.

Lepkość mieszanin TPS(G) z udziałem do ok. 28 % mas. pianki PUR (o rozdrobnieniu poniżej 1 mm) wzrasta, stwarzając problemy w toku przetwórstwa metodą wtryskiwania.

Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu i zginaniu materiałów TPS(G)/PUR ulegają pogorszeniu wraz ze wzrostem zawartości pianki w układzie.

Próbki uzyskane z TPS(F+M) modyfikowanej montmorylonitami i pianką PUR (do 25 cz. mas./100 cz. mas. skrobi) wykazują wartości wytrzymałości na rozciąganie porównywalne do wytrzymałości TPS(F+M), kilkukrotny wzrost wartości modułu sprężystości przy rozciąganiu oraz znaczny spadek wydłużenia względnego przy zerwaniu. Zdecydowanej poprawy właściwości mechanicznych mieszanin polimerowych TPS/PUR lub TPS/MMT/PUR można oczekiwać stosując piankę PUR o większym rozdrobnieniu niż wykorzystana w naszej pracy oraz dokonując funkcjonalizacji cząstek pianki PUR, prowadzącej do ich związania chemicznego z osnową polisacharydową, z zachowaniem cech termoplastycznych mieszanin.

Praca wykonana w ramach PBZ-MNiSzW-5/3/2006.

LITERATURA

- Wirpsza Z.: „Poliuretany”, rozdz. 19 w pracy zbiorowej: „Chemia polimerów II” (red. Florjańczyk Z, Penczek P.), OWPW, Warszawa 1997, str. 265–275.
- Scheirs J.: „Recycling of polyurethanes”, rozdz. 10 w: „Polymer recycling. Science, technology and applications”, Wiley & Sons, Chichester 1998, pp. 340–377.
- Spychaj T., Kacperski M., Kozłowska A.: „Condensation and addition thermoplastic elastomers: recycling aspects”, rozdz. 19 w pracy zbiorowej: „Handbook of condensation and thermoplastic elastomers” (red. Fakirov S.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2005, pp. 567–596.
- Spychaj T., Wilpiszewska K., Spychaj S.: w „Starch-urethane polymers: physicochemical aspects, properties, applications” (red. Fakirov S.), Hanser Publ., Munich 2007, pp. 155–191.
- Seidenstucker T., Fritz H.-G.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **59**, 279; *zgłosz. pat.* PCT WO 99/61524.
- Pat. USA* 6 008 276 (1999).
- Lu Y., Tighzert L., Dole P., Erre D.: *Polymer* 2005, **46**, 9863.
- Lu Y., Tighzert L., Berzin F., Rondot S.: *Carbohydr. Polym.* 2005, **61**, 174.
- Yu J., Wang J., Wu X., Zhu P.: *Starch* 2009, **60**, 257.
- Zeppa C., Gouanve F., Espuche E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **112**, 2044.
- Wilpiszewska K., Spychaj T.: *Polimery* 2006, **51**, 325.
- Huang M., Yu M., Ma X.: *Carbohydr. Polym.* 2006, **63**, 393.
- Tang X., Alavi S., Herald T. J.: *Carbohydr. Polym.* 2008, **74**, 552.
- Ren P., Shen T., Wang F., Wang X., Zhang Z.: *J. Polym. Environ.* 2009, **17**, 203.
- Magelhaes N. F., Andrade C. T.: *Carbohydr. Polym.* 2009, **75**, 712.