

KATARZYNA WILPISZEWSKA, TADEUSZ SPYCHAJ<sup>\*)</sup>

Politechnika Szczecińska

Instytut Polimerów

ul. Pułaskiego 10

70-322 Szczecin

<sup>\*)</sup> e-mail: Tadeusz.Spychaj@ps.pl

## Chemiczna modyfikacja skrobi na drodze reaktywnego wytłaczania

**Streszczenie** — Artykuł stanowi przegląd literaturowy, w którym opisano otrzymywanie na drodze reaktywnego wytłaczania estrowych, eterowych bądź uretanowych (karbaminianowych) pochodnych skrobi oraz kopolimerów szczepionych a także skrobi utlenionej i skrobi kationowych; skoncentrowano się przy tym na podstawowych parametrach procesowych (profil temperaturowy, szybkość obrotowa,  $L/D$ ). Przedstawiono zalety i ograniczenia metody reaktywnego wytłaczania w porównaniu z konwencjonalnymi procesami chemicznej modyfikacji skrobi metodami okresowymi oraz scharakteryzowano właściwości uzyskiwanych produktów.

**Słowa kluczowe:** skrobia, reaktywne wytłaczanie, chemiczna modyfikacja skrobi.

### CHEMICAL MODIFICATION OF STARCH BY REACTIVE EXTRUSION

**Summary** — A review describes the preparation of various starch derivatives [ester, ether or urethane (carbamate) ones], graft copolymers, oxidized or cationic starch by reactive extrusion. Authors focused on the basic process parameters (temperature profile, rotational speed,  $L/D$  ratio). The advantages and limitations of reactive extrusion method in comparison with conventional processes of starch modification were presented. The properties of products obtained were characterized.

**Key words:** starch, reactive extrusion, chemical modification of starch.

Chemiczna modyfikacja skrobi pozwala na rozszerzenie jej możliwości aplikacyjnych [1]. Typowe procesy modyfikacji skrobi przeprowadza się w reaktorach pracujących w sposób okresowy. Z ekonomicznego i technologicznego punktu widzenia jest jednak najbardziej uzasadnione wykorzystywanie metod ciągłych, takich jak reaktywne wytłaczanie, które w jednej ciągłej operacji łączy kilka odrębnych procesów jednostkowych, np. plastyfikację z chemiczną przemianą skrobi [2].

W porównaniu z metodami konwencjonalnymi (prowadzonymi np. w reaktorze zbiornikowym) — proces reaktywnego wytłaczania skrobi charakteryzuje się mniejszym udziałem plastyfikatora [3] oraz krótszym czasem reakcji [4]. Dzięki efektywnemu mieszaniu w całym przekroju korpusu wytłaczarki, modyfikowany materiał polimerowy staje się bardziej homogeniczny, a wzrost lepkości układu będący wynikiem żelowania skrobi nie stwarza problemów technologicznych.

Do zalet reaktywnego wytłaczania należy zaliczyć: ciągłość procesu, możliwość operowania bardzo lepkiemi układami, efektywne mieszanie oraz ograniczenie, a czasem nawet wyeliminowanie konieczności stosowania rozpuszczalnika. Ta ostatnia zaleta, oprócz zmniejszenia kosztów (brak etapu separacji kosztownego zazwyczaj rozpuszczalnika), czyni proces przyjaznym dla środowiska [5].

Wykorzystanie wytłaczarki jako reaktora wiąże się jednakże z licznymi niedogodnościami:

— Ograniczony czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w cylindrze wytłaczarki, uprzywilejowuje reakcje zachodzące odpowiednio szybko.

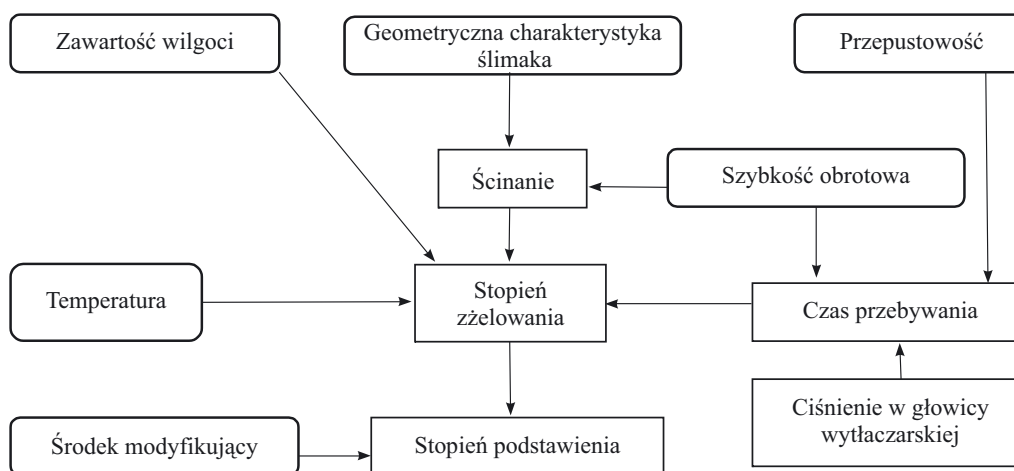
— W przypadku prowadzenia reakcji silnie egzotermicznych pojawia się trudność kontrolowania temperatury w cylindrze wytłaczarki.

— Efektywny transport mieszaniny reakcyjnej wzdłuż wytłaczarki staje się możliwy jedynie wówczas, gdy lepkość materiału jest odpowiednio duża.

— Wytłaczarki przemysłowe, w porównaniu z laboratoryjnymi, odznaczają się mniejszym stosunkiem powierzchni do objętości, co ogranicza odbiór ciepła komplikując przenoszenie wyników uzyskiwanych w skali doświadczalnej.

— Zmiana lepkości mieszaniny reakcyjnej w trakcie procesu może powodować niestabilność układu [5].

De Graaf i współpr. [6] podali ogólny schemat wpływu podstawowych parametrów reaktywnego wytłaczania na przebieg modyfikacji skrobi (rys. 1). Podstawowe zmienne związane z pracą wytłaczarki to szybkość obrotowa i charakterystyka geometryczna ślimaka, temperatura oraz przepustowość, związane zaś z reakcją są zawartość wilgoci oraz ilość środka modyfikującego. Na pozostałe czynniki wpływać można jedynie pośrednio,



Rys. 1. Wpływ parametrów wylączania na przebieg procesu modyfikacji skrobi  
 Fig. 1. Effects of extrusion parameters on the course of the process of starch modification

zmieniając parametry główne [6]. Żelowanie skrobi w istotnym stopniu zależy od czasu przebywania materiału w wylączarce oraz zawartości wilgoci.

Do wylączania skrobi stosuje się wylączarki zarówno jedno- [7], jak i dwuślimakowe [8]. Te ostatnie — bardziej złożone i kosztowniejsze od jednoślimakowych — są jednak częściej używane ze względu na swe zalety eksploatacyjne, mianowicie efektywny zarówno transport, jak i mieszanie wylączanego materiału [8].

W dalszej części artykułu dokonano zwięzłego przeglądu procesów chemicznej modyfikacji skrobi metodami reaktywnego wylączania, przyjmując jako kryterium rodzaj przebiegającej reakcji chemicznej: kondensacji (pochodne estrowe [9] i eterowe [10]), addycji (pochodne uretanowe [11]) lub rodnikowych (kopolimery szczepione skrobi [12] oraz produkty utleniania [13]). Skrobie jonowe [14] można natomiast otrzymywać bądź w reakcjach typu rodnikowego, bądź też w wyniku dehydratyzacji grup hydroksylowych.

Materiały skrobiowe przeznaczone do zastosowań technicznych, np. do produkcji opakowań biodegradowalnych, powinny wykazywać odporność na działanie wody. Jednym z rozwiązań pozwalających na uzyskanie takich materiałów jest chemiczna modyfikacja skrobi za pomocą związków zawierających alkilowe łańcuchy o znacznej hydrofobowości oraz grupy reagujące z grupami hydroksylowymi polisacharydu. Z technologicznego punktu widzenia uprzywilejowana byłaby tu reakcja addycji, gdyż nie towarzyszy jej powstawanie małych cząsteczkowych produktów ubocznych [11].

### ESTRY SKROBI

Estrowe pochodne skrobi otrzymuje się w reakcji tego polisacharydu z kwasami nieorganicznymi (np. azotowym) lub ich solami (np. fosforanami sodu [15]) albo z kwasami organicznymi (np. octowym) a także ich bezwodnikami (np. octowym [16], bursztynowym [17], propionowym, palmitynowym [16]) bądź chlorkami

kwasowymi (np. chlorkiem kwasu heksanowego [18] i dodekanowego [19]). Większość handlowych estrów skrobi cechuje się niskim stopniem podstawienia ( $SP$ ) mieszczącym się w przedziale 0,01—0,2 [20].

Do najczęściej stosowanych środków fosforylujących skrobię zalicza się trifosforan sodu ( $Na_5P_3O_{10}$ ) i tri(metafosforan sodu) ( $Na_3P_3O_9$ ) [21]. Rozpuszczalność i pęcznienie w wodzie produktu zależą m.in. od zawartości w nim fosforu (wartości  $SP$ ) [15], ta natomiast rośnie wraz z temperaturą procesu. Skrobie fosforanowe charakteryzują się zwiększoną odpornością na retrogradację [22].

Organiczne estry skrobiowe odznaczające się najkorzystniejszymi właściwościami fizykochemicznymi otrzymuje się przy użyciu skrobi wysokoamylozowej [18]. Estrowe pochodne amylozy, w porównaniu z estrami amylopektyny, wykazują lepsze cechy termoplastyczne [18], a ich hydrofobowość zwiększa się wraz z długością przyłączonego łańcucha alkilowego oraz stopniem podstawienia [19].

Reaktywne wylączanie stanowi także efektywną metodę alternatywną dla konwencjonalnych sposobów otrzymywania bursztynianowych pochodnych skrobi (w zawiesinach: wodnej lub rozpuszczalnika organicznego, w obecności  $NaOH$  lub  $NaHCO_3$  jako katalizatora) o  $SP > 0,6$  z wydajnością przekraczającą 80 % [17].

Reakcji acetylowania skrobi za pomocą octanu winylu towarzyszy niepożądana hydroliza tego związku oraz powstającego octanu skrobi [6]. W przypadku takiej modyfikacji (katalizowanej  $NaOH$ ), przeprowadzanej na drodze reaktywnego wylączania, najistotniejszym parametrem okazał się stopień zżelowania skrobi [6], wraz z jego wzrostem rośnie bowiem selektywność procesu.

W wyniku reaktywnego wylączania otrzymano również estry skrobi w reakcji z bezwodnikiem kwasu palmitynowego [9]. Reakcję katalizowano wodorotlenkiem sodu, który ponadto zobojętnia kwas organiczny tworzący się podczas estryfikacji. Zaobserwowano, że wzrost stężenia bezwodnika użytego w procesie wpły-

wa na zmniejszenie wartości specyficznej energii mechanicznej, która zależy m.in. od lepkości wytłaczanego materiału [23]. Długie hydrofobowe łańcuchy alkilowe w kwasie palmitynowym mogą spełniać rolę środka smarującego pomiędzy cylindrem wyciarki a lepłą mieszaniną rozklejonej skrobi. Jednocześnie obecność takich łańcuchów przyłączonych do skrobi w wyniku efektów sterycznych wpływa na ograniczenie wzajemnych oddziaływań pomiędzy fragmentami polisacharydu, zmniejszając lepkość wytłaczanego produktu [9].

### ETERY SKROBI

Skutecznym sposobem nadania skrobi charakteru hydrofobowego jest wprowadzenie do łańcuchów polisacharydowych fragmentów hydroksyalkilenowych. Handlowe etery skrobiowe zawierają zazwyczaj krótkie fragmenty alkilowe ( $SP < 0,2$ ) [24]. Ze wzrostem stopnia podstawienia oraz długości łańcucha hydroksyalkilenowego maleje rozpuszczalność w wodzie eterów skrobiowych, zmianie ulega również wartość temperatury zeszklenia tych eterowych pochodnych (tabela 1) [24].

Zauważono, że hydroksypropylenowa pochodna skrobi wykazuje niewielką podatność na retrogradację [25]. Wynika to z przeszkód przestrzennych powstają-

cych w efekcie wprowadzenia do skrobi w procesie eteryfikacji rozgałęzień w postaci jednostek hydroksypropylenowych przeciwdziałających agregacji łańcuchów polisacharydowych i krystalizacji.

**T a b e l a 1.** Wpływ długości łańcucha hydroksyalkilenowego na wartość temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) eterów skrobi [24]

**T a b l e 1.** Effect of hydroxyalkylene chain length on glass transition temperature ( $T_g$ ) values of starch ethers [24]

Liczba atomów C w łańcuchu (SP)	$T_g$
6 (1,8)	180
12 (0,7)	150
16 (0,3)	130

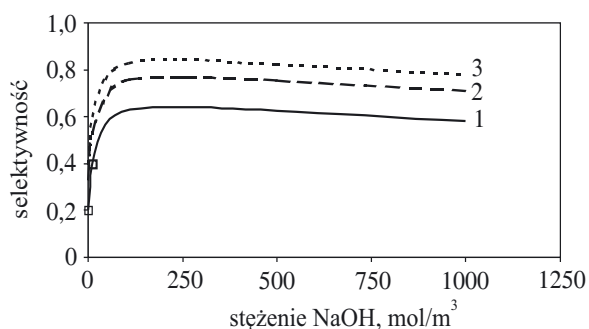
Pomimo istotnych niedogodności procesowych [mała szybkość prowadzonej w 40 °C reakcji gazowego w tej temperaturze tlenku propylenu (POX) ze skrobią] w wyniku reaktywnego wytłaczania otrzymywano jednak hydroksypropylenowe pochodne skrobi [10]. Odpowiedni dobór parametrów geometrycznych ślimaków, rodzaju wyciarki, warunków wytłaczania oraz stężeń reagentów pozwala na osiągnięcie dużej selektywności reakcji i konwersji monomeru (por. tabela 2). Uzyskano

**T a b e l a 2.** Charakterystyka i podstawowe parametry wybranych procesów chemicznej modyfikacji skrobi metodą reaktywnego wytłaczania

**T a b l e 2.** Characteristics and basic parameters of selected processes of chemical modification of starch by reactive extrusion

Produkty modyfikacji	$L/D$	Szybkość obrotowa, obr./min	Profil temperaturowy wyciarki, °C
Estry skrobi			
bursztyniany [17]	25 <sup>1)</sup>	70	60/80/80/80/85
fosforany [15]	30 <sup>1)</sup>	250	120/140/160/180
[22]	* <sup>1)</sup>	50/200	70/96/130/135 80/100/135/140 90/102/140/145
Etery skrobi [10]	24 <sup>1)</sup>	210—400	80/90/70/80/70
Uretanowe pochodne skrobi [11]	* <sup>1)</sup>	50	60/100/120/130/140
Kopolimery szczepione			
skrobia/PAAm [3]	44 <sup>1)</sup>	150	80/90/110/100/80
skrobia/PMA [43]	20 <sup>2)</sup>	*	130/140 140/170
skrobia/PAN [12]	* <sup>2)</sup>	400	50—70
skrobia/PS [44]	6 <sup>1)</sup>	13—50	80/100/130 80/110/150 80/120/135 80/130/145
Skrobia utleniona [13]	45 <sup>1)</sup>	110	88/115/77/71/65/54/48
Skrobia kationowa [14]	36 <sup>1)</sup>	100—600	60/80/80/80/80/80/80/80
[51]	43 <sup>1)</sup>	100—400	70/70/70/70/70/70/70/70 70/80/80/80/80/80/80/80 70/90/90/90/90/90/90/90

<sup>1)</sup> Wyciarka dwuślimakowa. <sup>2)</sup> Wyciarka jednoślimakowa. \*) Nie podano.



Rys. 2. Zależność selektywności reakcji skrobi z POX w kierunku tworzenia pochodnej hydroksypropylenowej od stężenia katalizatora (NaOH) w temperaturze: 30 °C (1), 60 °C (2) i 90 °C (3) [10]

Fig. 2. Dependence of reaction selectivity of starch with POX towards hydroxypropylene derivative on catalyst (NaOH) concentration at temperature: 30 °C (1), 60 °C (2) or 90 °C (3) [10]

m.in. pochodne o  $SP$  0,06—0,26, z wydajnością i selektywnością reakcji do 95 % oraz konwersją do 91 % [10]. Reakcję katalizowano NaOH (zwiększaniu stężenia wodorotlenku towarzyszył wzrost szybkości reakcji i konwersji, podczas gdy selektywność malała tylko nieznacznie). Podwyższenie temperatury skutkuje zwiększeniem konwersji tlenu propylenu a także selektywności reakcji w kierunku tworzenia hydroksypropylenowej pochodnej skrobi (rys. 2). Nieprzereagowana część POX zużywa się w ubocznej reakcji syntezy glikolu propylenowego. Według de Graafa i Janssen [10] można uzyskać całkowitą konwersję POX, co jest istotne zwłaszcza ze względów ekonomicznych a także z powodu toksycznego charakteru tego reagenta.

#### POCHODNE URETANOWE

Skrobiowe pochodne uretanowe (karbaminianowe) można otrzymać w reakcji skrobi z izocyjanianami [11], mocznikiem [26] lub jego pochodnymi, np. allilomocznikiem [27].

Reakcja skrobi z izocyjanianem zachodzi już w temperaturze pokojowej [28]. Proces należy prowadzić w środowisku bezwodnym ponieważ pod wpływem wody następuje przekształcenie izocyjanianu w odpowiedni związek mocznikowy. Pierwsze doniesienia literaturowe [28—31] dotyczą uzyskiwania pochodnych uretanowych skrobi w reakcji z izocyjanianami aromatycznymi (np. z 2,4-diizocyjanianem toluilenu (TDI) [29] lub izocyjanianem fenylu (PI) [28]); później stosowano także izocyjaniany alifatyczne (zawierające od 4 [32] do 18 atomów węgla w łańcuchu [11, 33]) oraz cykloalifatyczne (izocyjanian cykloheksylu [32]). Jeżeli w procesie użyty zostanie diizocyjanian, np. diizocyjanian heksametylenu (HMDI), istnieje możliwość sieciowania łańcuchów skrobi. W takim przypadku wprowadzona do skrobi stosunkowo niewielka ilość grup uretanowych

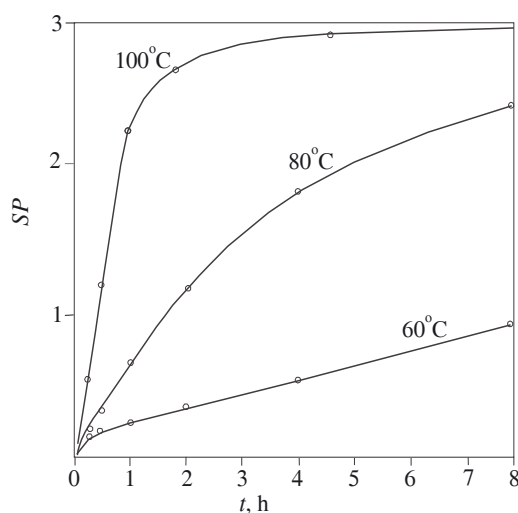
w sposób istotny ogranicza rozpuszczalność produktu w wodzie [28].

Sieciowania skrobi można uniknąć blokując jedną grupę NCO diizocyjanianu w uprzedniej reakcji z grupą hydroksylową, aminową lub karboksylową [34]. W reakcjach takich korzystne są izocyjaniany niesymetryczne, w których różnie usytuowane grupy NCO różnią się reaktywnością; np. w toluilenodiizocyjanianach grupa w pozycji 4 jest ok. dziesięć razy bardziej reaktywna od grupy w pozycji 2 [29].

Rozpuszczalniki organiczne wykorzystywane w procesie modyfikacji skrobi izocyjanianami powinny spełniać dwa warunki, mianowicie nie mogą zawierać aktywnego atomu wodoru oraz powinny powodować żelowanie/plastyfikowanie skrobi [29]. Najczęściej stosuje się pirydynę, sulfotlenek dimetylowy (DMSO), *N*-metylopirolidon, dimetyloformamid i dimetyloacetamid.

Powszechnie wykorzystywany katalizator reakcji skrobi z izocyjanianem stanowi dilaurynian dibutylocyny (DBTL) [33, 35, 36]; inne często używane katalizatory to np. 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO) oraz 4-(dimetyloamino)pirydyna (DMAP) [32].

Jak już wspomniano, reakcja skrobi z izocyjanianami zachodzi nawet w temperaturze pokojowej, jednak jej szybkość znacznie rośnie w temperaturze podwyższonej. Stopień podstawienia skrobi izocyjanianem fenylu w funkcji czasu w warunkach różnej temperatury przedstawia rys. 3 [30].



Rys. 3. Zależność stopnia podstawienia ( $SP$ ) skrobi kukurydzianej od czasu reakcji ( $t$ ) z izocyjanianem fenylu w warunkach różnej temperatury [30]

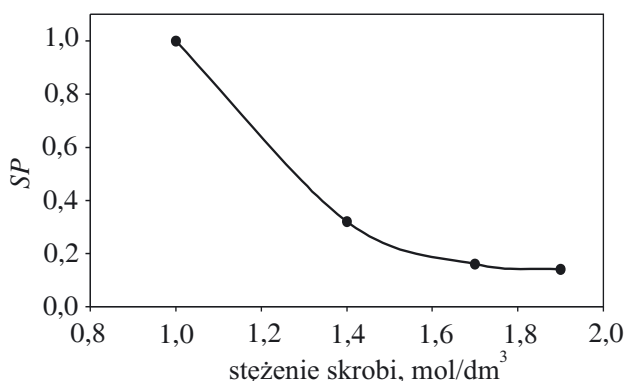
Fig. 3. Dependence of substitution degree ( $SP$ ) of corn starch on reaction with phenyl isocyanate time ( $t$ ) at various temperatures [30]

Właściwości fizykochemiczne alkilowych pochodnych uretanowych zależą od stopnia podstawienia oraz od rodzaju podstawnika (długości łańcucha węglowodorowego bądź rodzaju specyficznych ugrupowań

w łańcuchu, np. estrowych, eterowych, uretanowych, mocznikowych) [37]. Dane literaturowe prowadzą do wniosku, że im dłuższy jest łańcuch alifatyczny wprowadzony do pochodnej skrobi oraz im wyższy jest stopień podstawienia, tym cechy hydrofobowe zmodyfikowanej skrobi są wyraźniej zaznaczone.

Uretanowe pochodne skrobi na ogół nie rozpuszczają się w wodzie (niektóre z nich jedynie w pewnym stopniu pęczniają) [11, 28, 31]. Wykazują one także ograniczoną rozpuszczalność w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych [11].

Zespół Engelmana i współpracownicy [11] podjął próby otrzymania uretanowych pochodnych skrobi grochowej (zawartość amylozy ok. 70 % mas. [38]) na drodze reaktywnego wytłaczania. Izocyjaniany używane do modyfikacji uzyskiwano z odpowiednich chlorków kwasowych. Wykorzystywana do tego celu wytłaczarka była wyposażona w siedem stref grzejnych o profilu temperaturowym (od podajnika do dyszy wytłaczającej): 60/100/120/120/130/140/140 °C. Istotny parametr w takich układach stanowi zawartość skrobi w mieszaninie reakcyjnej. Rysunek 4 przedstawia zależność stopnia



Rys. 4. Wpływ stężenia skrobi plastyfikowanej w układzie z DMSO na jej stopień podstawienia (SP) w reakcji z izocyjanianami; czas reakcji 4 min, teoretyczna wartość SP = 2 [11]

Fig. 4. Effect of concentration of plastified starch in DMSO system on its substitution degree (SP) in the reaction with isocyanates; reaction time 4 min, theoretical value of SP = 2 [11]

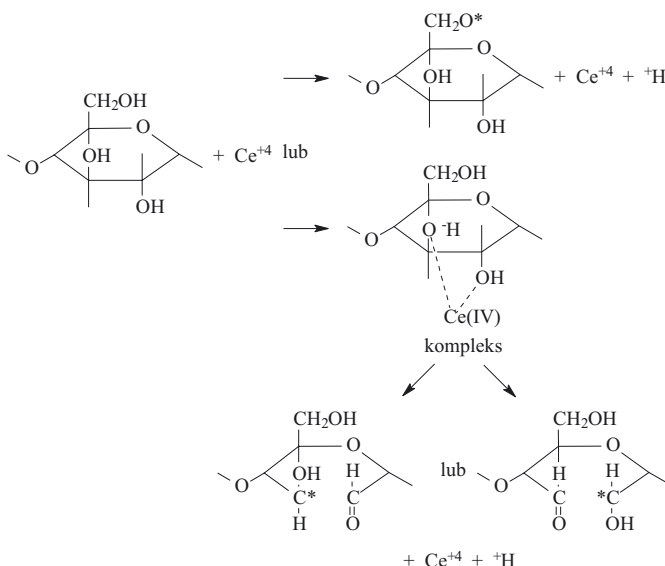
podstawienia pochodnej uretanowej od stężenia skrobi w plastyfikatorze (DMSO) [11]. Jak widać, wzrost stężenia skrobi w układzie reakcyjnym powoduje spadek wydajności reakcji. Fakt ten można tłumaczyć zmniejszeniem udziału reaktywnych solwatowanych grup hydroksylowych wchodzących w reakcję addycji z grupami izocyjanianowymi. Ze względu na problemy technologiczne (mała lepkość monoizocyjanianów oraz nieefektywne mieszanie) na drodze reaktywnego wytłaczania otrzymano polimery skrobiowo-uretanowe o niskim stopniu podstawienia (0,02, teoretyczna wartość SP = 0,5) [11].

## KOPOLIMERY SZCZEPIONE

Szczepione kopolimery skrobi otrzymuje się konwencjonalnie metodą okresową w zawieszinie. Wymagana przy tym względnie mała zawartość w niej części stałych (<25 % mas.) i długi wynoszący kilka godzin czas reakcji [39], utrudniają prowadzenie procesu ze względu na możliwość powstania lepkiego żelu.

Do uzyskania kopolimerów szczepionych skrobi jest niezbędne wytworzenie wolnych rodników na łańcuchach polisacharydowych, które można wtedy traktować jako makroinicjatory [40]. Powstające kopolimery mają na ogół nieliczne rozgałęzienia boczne o dużym ciężarze cząsteczkowym. Istnieją trzy sposoby inicjowania kopolimeryzacji szczepionej skrobi: chemiczny, radiacyjny oraz na drodze mastykacji. Wybór sposobu zależy od rodzaju monomeru (szczepionego polimeru) oraz oczekiwanych właściwości produktu końcowego [40].

Typ inicjatora wpływa na parametry procesu wytłaczania [4]. Inicjatorem chemicznym, często stosowanym podczas kopolimeryzacji szczepionej skrobi w skali laboratoryjnej, jest azotan cerowo-amonowy [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, CAN]. Tworzy on kompleksy z grupami hydroksylowymi jednostki glikozydowej, a w wyniku ich dysproporcjonowania powstają wolne rodniki zdolne do inicjowania reakcji polimeryzacji [4, 41] (schemat A). Inne używane inicjatory to m.in. nadsiarczan



Schemat A. Inicjowanie reakcji kopolimeryzacji szczepionej skrobi jonami ceru(IV) [40]

Scheme A. Initiation of starch graft copolymerization with cerium (IV) ions [40]

[potasu K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> lub amonu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] [3], układ redoks Fentona [siarczan żelazowo(II)-amonowy/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (FAS)] [4] oraz KMnO<sub>4</sub> w obecności kwasu cytrynowego [42].

Do najczęściej otrzymywanych na drodze reaktywnego wytłaczania kopolimerów szczepionych skrobi zalicza się układy z poliakryloamidem (PAAm) [3, 4, 39], poliakrylonitrylem (PAN) [11], poli(akrylanem metylu) (PMA) [43] i polistyrenem (PS) [40]. W procesie syntezy kopolimerów skrobia/PAAm dużo efektywniejszymi inicjatorami od CAN — konwersja ok. 15 %, wydajność szczepienia ok. 25 % [4] — okazały się:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (odpowiednia wartość ok. 85 % i ok. 60 %) [2] oraz FAS (ok. 80 % i ok. 50 % [4]). Porównując wyniki po inicjacji wspomnianym układem redoks z wynikami procesu inicjowanego nadsiarczaniem amonu stwierdzono, że ten ostatni pozwala na otrzymanie kopolimerów o mniejszej wprawdzie liczbie szczepionych łańcuchów, lecz charakteryzujących się większym ciężarem cząsteczkowym [4]. Może to być skutkiem nieobecności jonów  $\text{Fe}^{3+}$ , efektywnie powodujących terminację polimeryzacji rodnikowej.

Na właściwości kopolimerów skrobia/PAAm uzyskiwanych na drodze reaktywnego wytłaczania istotny wpływ wywiera stosunek masowy składników monomer/skrobia oraz zawartość wilgoci. Zwiększanie wartości tego stosunku powoduje wzrost udziału szczepionego PAAm o większym ciężarze cząsteczkowym, rosnąca zaś zawartość wilgoci skutkuje większą liczbą rozgałęzień o mniejszym ciężarze cząsteczkowym oraz malejącymi: konwersją i wydajnością szczepienia [3].

Konwersja monomeru zwiększa się ze wzrostem szybkości zasilania wytłaczarki dwuślimakowej (w warunkach stosunku masowego skrobia/akryloamid 5:1) [2]. Parametry procesu reaktywnego wytłaczania w tym układzie oraz w przypadku innych układów omawianych w dalszym tekście przedstawiono w tabeli 2.

Inny przykład kopolimeru szczepionego wytwarzanego w wyniku reaktywnego wytłaczania stanowi układ skrobia/poli(akrylan metylu) [43]. Właściwości uzyskanych produktów zależą od zawartości łańcuchów PMA w kopolimerze i wilgoci oraz od temperatury procesu. Największymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu charakteryzował się kopolimer o największym (58 % mas.) udziale PMA (wytłaczany w temp. 180 °C). Elektronowa mikroskopia skaningowa wykazała, że w produkcie pozostały widoczne granule skrobiowe. Większy stopień rozklejenia skrobi zaobserwowano w odniesieniu do produktu o 46-proc. udziale PMA; ze wzrostem zawartości wilgoci z 10 do 30 % mas. ilość nierozklejonych ziaren skrobiowych znacznie maleje [43].

Yoon i współpr. [12] opisali kopolimery skrobia/PAN otrzymane bądź na drodze reaktywnego wytłaczania, bądź też metodą okresową w zawiesinie wodnej. Po 7 minutach przebywania mieszaniny w cylindrze wytłaczarki dwuślimakowej zawartość PAN w produkcie wynosiła 42 % mas. (w odniesieniu do początkowego równowagowego stosunku skrobia/akrylonitryl). Dla porównania, po 2 h prowadzenia procesu okresowego udział szczepionego PAN w mieszaninie był równy

49 % mas. Kopolimer uzyskany w wyniku wytłaczania charakteryzował się wyższym stopniem szczepienia oraz mniejszym ciężarem cząsteczkowym szczepionych rozgałęzień PAN [12].

W procesie reaktywnego wytłaczania jest możliwe także wytwarzanie bardziej hydrofobowych kopolimerów szczepionych, np. skrobia/polistyren. Zauważono, że zwiększenie szybkości obrotowej ślimaków nie powoduje istotnej zmiany konwersji monomeru [44]. Fakt ten zaskakuje, gdyż skrócenie czasu przebywania mieszaniny reaktywnej w wytłaczarce powinno raczej wywołać spadek stopnia przereagowania monomeru. Obserwowaną sprzeczność autorzy tłumaczą równowagą pomiędzy dwoma przeciwstawnymi zjawiskami będącymi konsekwencją zwiększenia szybkości obrotowej ślimaków, mianowicie skróceniem czasu reakcji (krótszy czas przebywania) oraz zwiększeniem efektywności mieszania, a tym samym rozwinięciem powierzchni zetknięcia między fazą wodną (zawierającą zdyspergowaną skrobię oraz rozpuszczony inicjator —  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) a fazą styrenową [44]. Większa liczba wolnych rodników jest wówczas zdolna do inicjowania polimeryzacji, co prowadzi do większej konwersji. Górny zakres temperatury wytłaczarki wynosi 130 °C, ponieważ temperatura ta odpowiada całkowitemu już rozkładowi źródła rodników — inicjatora.

#### SKROBIA UTLENIONA

Utlenianie skrobi ma na celu zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego, co w efekcie ułatwia rozpuszczalność produktu w wodzie [13]. W wyniku utleniania w jednostkach glikozydowych skrobi powstają grupy karbonylowe i karboksylowe w ilości zależnej od rodzaju i stężenia środka utleniającego, warunków procesu oraz pochodzenia botanicznego skrobi [45]. Utlenianiu towarzyszy depolimeryzacja polisacharydu, a także zmiana struktury powierzchni granul skrobiowych [46].

Skrobia utleniona ma szerokie zastosowanie w przemyśle papierniczym (do zaklejania porów papieru, zwiększania wytrzymałości na rozerwanie), spożywczym, do sorpcji kationów metali oraz w produkcji środków adhezyjnych [47].

Najczęściej wykorzystywanymi i zarazem najstarszymi środkami utleniającymi skrobię są tlenowe związki chloru; używa się także nadtlenu wodoru, nadsiarczanów oraz dichromianów [13, 15]. Tradycyjnie skrobię utlenia się metodą okresową w temperaturze pokojowej, w warunkach małego stężenia środka utleniającego (<3 % mas.). W toku wydzielania produktu z układu poreakcyjnego (na drodze filtracji i przemywania wodą) jego część rozpuszcza się w wodzie zwiększając straty produkcyjne. Istotnym parametrem procesu jest wartość pH układu: znaczną degradację polisacharydu obserwowano wówczas, gdy  $\text{pH} > 7$ , a w środowisku o  $\text{pH} < 5$  proces przebiega z niewielką wydajnością.

W porównaniu z konwencjonalnym utlenianiem skrobi reaktywne wytłaczanie jest metodą szybszą oraz wielokrotnie tańszą (0,43 USD/kg i 4,5 USD/kg metodą okresową) [13].

Wing i Willett [13] do utleniania skrobi na drodze reaktywnego wytłaczania użyli korotacyjnej wytłaczarki dwuślimakowej. Zawartość wilgoci podczas wytłaczania wynosiła ok. 40 % mas., katalizatorami były nadtlenek wodoru, siarczan miedzi oraz siarczan żelaza a czas przebywania wynosił 80–90 s. Parametry wytłaczania przedstawiono w tabeli 2. Zwiększanie ilości stosowanego  $H_2O_2$  powodowało wzrost zawartości grup karbonylowych i karboksylowych w produkcie, podczas gdy zwiększeniu udziału amylozy w skrobi towarzyszyła mniejsza jego rozpuszczalność w wodzie. Zauważono, że w warunkach podobnej ilości wykorzystywanego  $H_2O_2$  zawartość utlenionych grup w wytłaczanym produkcie była większa niż w przypadku procesu okresowego, w którym zachowana została ziarnista struktura skrobi [13]. Lepkość wodnych roztworów skrobi utlenionej wskazuje tu na znaczną degradację łańcuchów skrobi wyjściowej.

#### SKROBIE KATIONOWE

Skrobie kationowe znajdują zastosowanie m.in. w przemyśle włókienniczym (zwłaszcza ze względu na specyficzne oddziaływanie z włóknami celulozowymi), papierniczym, klejowym oraz jako flokulanty zawiesin organicznych i nieorganicznych [48, 49]. Otrzymuje się je w reakcji skrobi ze związkami kationogennymi lub kationowymi, tj. zawierającymi grupy aminowe, amoniowe, sulfoniowe lub fosfoniowe.

Procesowi modyfikacji również w tym przypadku towarzyszy degradacja skrobi [50]. Stopień podstawienia kationowych skrobi przemysłowych mieści się zazwyczaj w przedziale 0,01–0,15 [48]. Wadą metod konwencjonalnych (okresowych) wykorzystywanych do otrzymywania skrobi kationowych jest niewielka wydajność procesu i związana z tym konieczność usuwania nieprzereagowanych reagentów [14]. Wytłaczanie reaktywne pozwala na uzyskiwanie skrobi kationowej w sposób ciągły, eliminujący część wspomnianych powyżej wad.

Berzin i Tighzert ze współpr. [48] opracowali model, który pozwala na przewidywanie z dużą dokładnością przebiegu reakcji skrobi ze związkiem epoksydowym (wobec NaOH jako katalizatora) wzdłuż cylindra wytłaczarki. Stwierdzono, że istotny wpływ na proces wywierają następujące czynniki: miejsce dozowania reagentów (reakcja rozpoczyna się zaraz po umieszczeniu reagentów w wytłaczarce), szybkość obrotowa ślimaków (największa wydajność odpowiada 400 obr./min), czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w wytłaczarce (stopień podstawienia  $SP$  rośnie z czasem przebywania), szybkość zasilania ( $SP$  zmniejsza się ze wzrostem tej zmiennej, co można tłumaczyć krótszym czasem przebywania materiału w wytłaczarce) oraz temperatura

(wydajność reakcji rośnie ze wzrostem temperatury w badanym zakresie 100–140 °C) [14, 51, 52]. W optymalnych warunkach procesu wytłaczania (por. tabela 2) uzyskano skrobię kationową z wydajnością 90 % z założoną wartością  $SP = 0,01$ .

#### WNIOSKI

Wytłaczanie reaktywne stanowi korzystną technologicznie alternatywę dla wielu stosowanych dotychczas okresowych, tradycyjnych metod otrzymywania chemicznie modyfikowanej skrobi. Aby jednak w pełni wykorzystać możliwości tej techniki należy poznać wpływ rodzaju i udziału czynników modyfikujących określających kinetykę reakcji oraz mechanizmu mieszania jak również parametrów omawianego procesu wytłaczania na jego przebieg. Odpowiedni dobór warunków modyfikacji umożliwiłby wtedy realizację stabilnego procesu wytłaczania reaktywnego oraz uzyskiwanie produktów o optymalnych cechach użytkowych, ekonomicznie bardziej opłacalnych niż produkty wytwarzane w konwencjonalnych procesach szarżowych.

#### LITERATURA

- [1] Fiedorowicz M., Kapuśniak J., Karolczyk-Kostuch S., Khachatrym G., Kowalski S., Para A., Sikora M., Staroszczyk H., Szymańska J., Tomasik P.: *Polimery* 2006, **51**, 517. [2] Willett J. L., Finkenstadt V. L.: *Polym. Eng. Sci.* 2003, **43**, 1666. [3] Willett J. L., Finkenstadt V. L.: *Macromol. Chem. Phys.* 2005, **206**, 1648. [4] Willett J. L., Finkenstadt V. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 52. [5] Janssen L. P. B. M.: „Reactive extrusion systems”, Marcel Dekker, New York 2004. [6] de Graaf R. A., Broekroelofs A., Janssen L. P. B. M.: *Starch* 1998, **50**, 198. [7] Chuang G. Ch., Yeh A.-I.: *J. Food Eng.* 2004, **63**, 21. [8] Akdogan H.: *Food Res. Int.* 1996, **29**, 423. [9] Miladinov V. D., Hanna M. A.: *Ind. Crops Prod.* 2000, **11**, 51. [10] de Graaf R. A., Janssen L. P. B. M.: *Adv. Polym. Technol.* 2003, **22**, 56. [11] Engelmann G., Bonatz E., Bechthold I., Rafler G.: *Starch* 2001, **53**, 560. [12] Yoon K. J., Carr M. E., Bagley E. B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, **45**, 1093. [13] Wing R. E., Willett J. L.: *Ind. Crops Prod.* 1997, **7**, 45. [14] Tara A., Berzin F., Tighzert L., Vergnes B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **93**, 201. [15] Kim Ch.-T., Shih F. F., Daigle K.: *Starch* 1999, **51**, 280. [16] Miladinov V. D., Hanna M. A.: *Ind. Crops Prod.* 2000, **11**, 51. [17] Rudnik E., Żukowska E.: *Polimery* 2004, **49**, 132. [18] Sagar A. D., Merrill E. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **58**, 1647. [19] Aburto J., Alric I., Thiebaud S., Borredon E., Bikiaris D., Prinos J., Panayiotou C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 1440. [20] Heinze T., Talaba P., Heinze U.: *Carboh. Polym.* 2000, **42**, 411. [21] Seker M., Sadikoglu H., Ozdemir M., Hanna M. A.: *J. Food Eng.* 2003, **59**, 355. [22] Landerito N. A., Wang Y. J.: *Cereal Chem.* 2005, **82**, 271. [23] Wilpiszewska K., Spychaj T.: *Polimery* 2006, **51**, 325. [24] Funke U., Lindhauer M. G.: *Starch* 2001, **53**, 547. [25] Perera C., Hoover

- R.: *Food Chem.* 1999, **64**, 361. [26] Khalil M. I., Farag S., Aly A. A., Hebeish A.: *Carboh. Polym.* 2002, **48**, 255. [27] Olivier A., Cazaux F., Coqueret X.: *Biomacromolecules* 2001, **2**, 1260. [28] *Pat. USA* 2 562 978 (1951). [29] *Pat. USA* 3 065 223 (1962). [30] Wolff I. A., Watson P. R., Rist C. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 1951, **74**, 3061.
- [31] Wolff I.A., Watson P. R., Rist C. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 1953, **76**, 757. [32] *Zgłosz. Pat. RFN* 10 129 312 (2002). [33] *Zgłosz. Pat. RFN* 4 338 152 (1995). [34] Spsychaj T., Wilpiszewska K., Spsychaj S.: w pracy zbiorowej: „Engineering biopolymers: homopolymers, blends and composites” (red. Fakirov S.), Hanser Publ., Munich 2007, pp. 155–191. [35] Ha S., Broecker H. C.: *Polymer* 2002, **43**, 5227. [36] Carvalho A. J. F., Curvelo A. A. S., Gandini A.: *Ind. Crops Prod.* 2005, **21**, 331. [37] Wilpiszewska K., Spsychaj T.: *Carboh. Polym.* 2007, **70**, 334. [38] Gerard C., Barron C., Colonna P., Planchot V.: *Carboh. Polym.* 2001, **44**, 19. [39] Willett J. L., Finkenstadt V. L.: „ANTEC” 2004, mat. konf. str. 336. [40] Chinnaswamy R., Hanna M. A.: *Starch* 1991, **43**, 396.
- [41] Brzozowski Z. K., Noniewicz K.: *Polimery* 1993, **38**, 8. [42] Mostafa K. M.: *Polym. Degrad. Stab.* 1995, **50**, 189. [43] Trimnell D., Swanson C. L., Shogren R. L., Fanta G. F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **48**, 1665. [44] de Graaf R. A., Janssen L. P. B. M.: *Polym. Eng. Sci.* 2000, **40**, 2086. [45] Pietrzyk S.: *Electr. J. Pol. Agr. Universities* 2005, **8**, art. 23 [www.ejpau.media.pl/volume8/issue2/art-23.html](http://www.ejpau.media.pl/volume8/issue2/art-23.html). [46] Zhu Q., Sjöholm R., Nurmi K., Bertoft E.: *Carboh. Res.* 1998, **309**, 213. [47] Kweon D. K., Choi J. K., Kim E. K., Lim S. T.: *Carboh. Polym.* 2001, **46**, 171. [48] Tara A., Berzin F., Tighzert L., Vergnes B.: „40th World Polymer Congress IUPAC Macro2004”, Paryż, mat. konf. str. 58. [49] Haack V., Heinze T., Oelmeyer G., Kulicke W. M.: *Macromol. Mater. Eng.* 2002, **287**, 495. [50] Radosta S., Vorwerg W., Ebert A., Begli A. H., Grulc D., Wastyn M.: *Starch* 2004, **56**, 277.
- [51] Carr M. E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **54**, 1855. [52] Ayoub A., Berzin F., Tighzert L., Bilard C.: *Starch* 2004, **56**, 513.

Otrzymano 7 II 2007 r.

### W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Długołańcuchowe rozgałęzione polipropyleny otrzymane w wyniku kopolimeryzacji wobec katalizatorów metallocenowych (*j. ang.*)
- Funkcjonalizacja poliolefin w wyniku kopolimeryzacji etylenu (propylenu) z podstawionym norbornenem (*j. ang.*)
- Tytanowo-magnezowe katalizatory w polimeryzacji olefin — wpływ stopnia utleniania atomu tytanu na właściwości katalityczne (*j. ang.*)
- Badanie polimeryzacji propylenu wobec cyrkonocenów  $\text{Ph}_2\text{CCpFluZrCl}_2$  i  $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me},4\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$  aktywowanych układem kokatalizatorów MAO/TIBA (*j. ang.*)
- Salenowe kompleksy metali jako katalizatory polimeryzacji etylenu — wpływ składu katalizatora na jego aktywność i na właściwości produktów polimeryzacji (*j. ang.*)
- Chloroglinianowe ciecze jonowe jako środowisko polimeryzacji etylenu prowadzonej wobec katalizatora tytanocenowego aktywowanego związkami glinoorganicznymi (*j. ang.*)
- Kationowa oligomeryzacja  $\alpha$ -hydroksy- $\gamma$ -butyrolaktonu
- Badania toksyczności produktów degradacji poliestru „Bionolle®”
- Konstrukcja osiowo-symetrycznych wytworów polimerowych o kształtach złożonych