

WPLYW NIEKTÓRYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI TWORZYWA SPORZĄDZONEGO ZE SKROBI I POLIMERÓW SYNTETYCZNYCH

Hanna Boruckowska, Tomasz Zięba, Wacław Leszczyński

Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa, Akademia Rolnicza we Wrocławiu

Wstęp

Szczególne właściwości tworzyw sztucznych, tj. mały ciężar właściwy, dobre parametry mechaniczne i elektryczne, łatwość przetwarzania, odporność na korozję, wodę i ekstremalne warunki środowiska, oraz przezroczystość, nieprzepuszczalność gazów i zapachów [LESZCZYŃSKI 1999] stworzyły ogromne możliwości ich użycia, zastąpiły materiały używane tradycyjnie w przemyśle i umożliwiły nowe zastosowania [CZERNIAWSKI 2001a, 2001b; TARNOWSKI 2000]. Tworzywa syntetyczne stały się niezbędne zwłaszcza w przemyśle opakowaniowym. Światowa produkcja opakowań z tworzyw sztucznych rośnie w tempie powyżej 5% rocznie. Największym ich odbiorcą jest przemysł spożywczy, który zużywa około 60% wszystkich opakowań. Decydują o tym walory jakościowe oraz korzyści ekonomiczne cechujące opakowania syntetyczne zwłaszcza jednorazowego użytku [JANOWSKI 2000; PANFIL-KUNCEWICZ, KUNCEWICZ 2001]. W Polsce przewidyuje się w najbliższych latach wzrost produkcji opakowań z tworzyw syntetycznych na poziomie około 10% rocznie.

Tworzywa syntetyczne są surowcem bardzo łatwym w obróbce. Dzięki zastosowaniu takich metod, jak wytłaczanie czy wtrysk na gorąco możliwe jest uzyskanie z nich praktycznie dowolnych kształtów. Istnieje jednak istotna wada opakowań z tworzyw sztucznych – nie ulegają one rozkładowi w środowisku naturalnym, a powstające z nich odpady stanowią duży problem gospodarczy i ekologiczny. Rozwiązaniem tego problemu mogłoby być stosowanie biodegradowalnych polimerów naturalnych, jednak są one zbyt mało funkcjonalne lub bardzo drogie. Kompromisowym rozwiązaniem jest wytwarzanie materiałów składających się z polimerów syntetycznych i naturalnych, dzięki czemu uzyskane w ten sposób tworzywa mają właściwości funkcjonalne zbliżone do tworzyw sztucznych, są częściowo lub całkowicie biodegradowalne i są tanie. Takim polimerem naturalnym, bardzo często dodawanym do tworzyw sztucznych jest skrobia, ze względu na jej dostępność, niską cenę oraz łatwą modyfikację i przetwarzanie.

O stopniu biodegradowalności tworzywa sporządzonego ze skrobi i tworzyw

syntetycznych decyduje ilość dodanej skrobi. Do produkcji folii polietylenowych skrobia dodawana może być w postaci nieprzetworzonej – jako tzw. wypełniacz w ilości ok. 10%. Stosując skrobię przetworzoną można zwiększyć jej udział do ok. 40% [AREVALO-NINO i in. 1996]. Tak duża zawartość skrobi w tworzywie wpływa na wyraźne pogorszenie jego właściwości [FIGIEL, ZIĘBA 2001b; KIM, POMETTO 1994].

Czysty polietylen (w zależności od rodzaju) charakteryzuje się 200–900% wydłużeniem przy zerwaniu oraz posiada wytrzymałość rzędu 10–35 MPa [PIELICHOWSKI, PUSZYŃSKI 1998]. Wytworzone z kompozytu skrobi i polietylenu tworzywo posiada znacznie mniejszą niż polietylen elastyczność oraz porównywalną wytrzymałość [GOLACHOWSKI i in. 2001; FIGIEL, ZIĘBA 2001a]. Produkty wytworzone z takiego tworzywa podczas przetrzymywania w różnych środowiskach ulegają procesom daleko posuniętej biodegradacji [ZIĘBA i in. 2002] sprawiając, że ilość odpadów zmniejsza się, a przez osłabienie struktury tworzywa następuje znaczna redukcja ich objętości.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu różnych środków chemicznych na własności funkcjonalne tworzyw biodegradowalnych zawierających w swym składzie skrobię oraz polietylen.

Materiały i metody

Do sporządzenia tworzywa użyto skrobi ziemniaczanej, którą łączono z polimerem syntetycznym EAA (kopolimer etylen-kwas akrylowy) Primacor 5980 firmy DOW Europe o zawartości 20% kwasu akrylowego i gliceryny. Tak sporządzony kompozyt skrobi (8 części skrobi, 2 części EAA, 2 części gliceryny) mieszało z polietylenem małej gęstości LDPE Malen E FGBS wyprodukowanym przez Petrochemię Płock S.A. w stosunku 5:5 i formowano folię metodą walcowania i prasowania [ZIĘBA, BEYSKAL 2002].

W pierwszym etapie tego doświadczenia tworzywo (paski o rozmiarach 100 x 10 x 1 mm) przetrzymywano w :

stężonych kwasach:

- siarkowy(VI), (ciężar właściwy 1,84 g·cm⁻³);
- solny (ciężar właściwy 1,19 g·cm⁻³);
- azotowy(V), (ciężar właściwy 1,52 g·cm⁻³);

stężonych zasadach:

- 30% wodny roztwór wodorotlenku sodu;
- 25% wodny roztwór amoniaku;

oraz

- 30 % wodzie utlenionej (perhydrolu);

w temperaturze 20°C i 80°C przez 1 godzinę, po czym określono ubytek masy tworzywa spowodowany działaniem wyżej wymienionych substancji.

W drugim etapie badań w celu określenia przydatności tworzyw jako opakowań środków używanych, np. w gospodarstwie domowym, tworzywo przetrzymywano przez 30 dni w temperaturze pokojowej w wybranych substancjach (tab. 1), po czym oznaczono ubytek masy, wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu.

Tabela 1; Table 1

Zestawienie i charakterystyka użytych środków chemii gospodarczej
Statement and characteristic of the household chemistry substances used

Nr No.	Rodzaj środka Substance	Nazwa Name	Producent Producer	Charakterystyka i informacje producenta Characteristic and producer informations
Rozpuszczalne w wodzie; Water-soluble				
1	Płyn do mycia naczyń Liquid for dish washing	Ludwik	Inco Yeritas S. A. 05-530 Góra Kalwaria	gęsta, zielona ciecz thick, green liquid
2	Wybielacz Bleach	Clorox	The Clorox Company, Oakland, Ca. USA	bezbardwy roztwór; zawiera podchloryn (do 5%) i wodorotlenek sodu; do wybielania tkanin, a także do dezynfekcji colourless solution with hypochlorite (up to 5%) and sodium hydroxide for textile bleaching and disinfection
3	Płyn do czyszczenia srebra i złota Liquid for gold and silver cleaning	KIWI	Sara Lee D. E. Poland Sp. z o. o. Warszawa	różowy, gęsty roztwór, czyści i poleruje srebro i złoto, zawiera do 5%: mydła oraz substancje aktywne pink, thick solution, up to 5%: soap and active substances
Rozpuszczalne w wodzie, zawierające woski; Water-soluble, containing waxes				
4	Emulsja do czyszczenia i pielęgnacji mebli Emulsion for furniture cleaning	Pronto	SC Johnson Sp. z o. o. Poznań	biała, gęsta ciecz; zawiera naturalne woski pszczele, delikatne substancje czyszczące i środki ochronne white, thick liquid with natural beeswaxes, delicate cleaning substances and protective substances
5	Lakier do podłóg Floor varnish	Sidolux	PPW Lakma S. A. 43-400 Cieszyn	kremowa ciecz, wysokowoskowany lakier creamy liquid, high waxed lacquer
6	Pasta do podłóg Floor polish	Pałacowa	Zakład Chemiczny Koczargi Nowe 31 05-082 Babie Stare	kremowa, gęsta ciecz zawiera wosk naturalny i terpentynę; creamy, thick liquid with natural wax and turpentine
7	Woskujący regenerator lakieru samochodowego Wax for automotive lacquer regenerating	T-Cut Color Fast	Tetrosyl (Export) Ltd., Bry, Lancashire, England BL96RE	niebieski, gęsty roztwór; zawiera destylowaną ropę naftową, polimery i wosk, do czyszczenia i regeneracji lakieru samochodowego blue, thick liquid with distilled petroleum, polymers and wax, for automotive lacquer cleaning and regenerating
Proszki; Powders				
8	Proszek do zmywarek Powder for dish-washing machine		J.Z.Ch.G.Pollena w Jaworze S. A. 59-400 Jawor	biały proszek z niebieskimi granulami; zawiera: fosforany, krzemiany uwodnione, siarczany, węglany, związki niejonowe, proszek do mechanicznego mycia naczyń white powder with blue granules, contains: phosphates, hydrated silicates, sulfates, carbonates, unionic compounds, for dish-washing machine

Nr No.	Rodzaj środka Substance	Nazwa Name	Producent Producer	Charakterystyka i informacje producenta Characteristic and producer informations
9	Proszek do prania Powder for laundering	Uniwersalny	J.Z.Ch.G. Pollena w Jaworze S. A. 59-400 Jawor	biały proszek z niebieskimi granulami zawiera: węglany, siarczany, fosforany CMC, mydło, niejonowe związki, związki anionowe, krzemiany, polikarboksyleny, enzym; white powder with blue granules, contains: phosphates CMC, silicates, sulfates, soap, carbonates, unionic compounds, anion compounds, polycarboxylens, enzymes
Farby i rozpuszczalniki; Paints and dissolvents				
10	Farba emulsyjna; Emulsion paint	Cieszyna	Polifarb Cieszyn-Wrocław S. A. Oddział Wrocław	rozpuszczalna w wodzie, biała barwa, gęsta konsystencja; water-soluble, white colour, thick consistence
11	Farba akrylowa; Acrylic paint	Dekorall	Polifarb Cieszyn-Wrocław S. A. Oddział Wrocław	rozpuszczalna w wodzie, barwa biała, gęsta konsystencja, przeznaczona do dekoracyjnego malowania przedmiotów drewnianych, tynków oraz elementów stalowych wewnątrz pomieszczeń water-soluble, white colour, thick consistence, for decorative painting on wood, plaster and steel elements inside compartments
12	Emalia luksusowa do okien i drzwi; Luxury enamel for Windows and doors	Dekorall	Polifarb Cieszyn-Wrocław S. A. Oddział Wrocław	nierozpuszczalna w wodzie, barwa biała, gęsta konsystencja; water-unsoluble, white colour, thick consistence
13	Emalia fталowa Italic enamel	Cieszyna	Polifarb Cieszyn Wrocław S. A. Oddział Wrocław	nierozpuszczalna w wodzie, barwa biała, gęsta ciecz, zawiera benzynę, rozpuszczalna w rozcieńczalnikach do wyrobów fталowych; water-unsoluble, white colour, thick consistence; contains gasoline, soluble in dissolvents for italic products
14	Terpentyna balsamiczna Gum turpentine		Wytwórnia Chemiczna Szczyglice 299 32-083 Balice k/Krakowa	nierozpuszczalny w wodzie bezbarwny roztwór water-unsoluble, colourless solution
15	Rozcieńczalnik do wyrobów olejnych i fталowych Diluent for italic and oleic products		Wytwórnia Chemiczna Szczyglice 299 32-083 Balice k/Krakowa	nierozpuszczalny w wodzie bezbarwny roztwór water-unsoluble, colourless solution

Oznaczenie ubytku masy tworzywa

Ubytek masy tworzywa oznaczono metodą grawimetryczną na podstawie bilansu masy partii (10 pasków) folii przed i po przetrzymywaniu w kwasach i zasadach oraz po trzydziestodniowym przetrzymywaniu w środkach chemii gospodarczej.

Oznaczenie wytrzymałości na rozciąganie (σ_{\max}) i wydłużenia przy zerwaniu (ϵ_{\max})

Właściwości wytrzymałościowe tworzywa oznaczono w maszynie wytrzymałościowej Hackert 10/1. Badania prowadzono przy szybkości rozciągania $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ na próbkach folii w kształcie wioseltek o wymiarach: 40 mm długość, 20 mm szerokość i 0,7–1,1 mm grubość.

Wytrzymałość na rozciąganie σ (Pa) obliczono za pomocą wzoru:

$$\sigma = \frac{F}{g \cdot s}$$

gdzie:

F – maksymalna zmierzona siła (N)

g – grubość „wioselka” (m)

s – szerokość „wioselka” (m)

Wydłużenie przy zerwaniu ϵ (%) obliczono za pomocą wzoru:

$$\epsilon = \frac{(L - L_0)}{L_0} \cdot 100$$

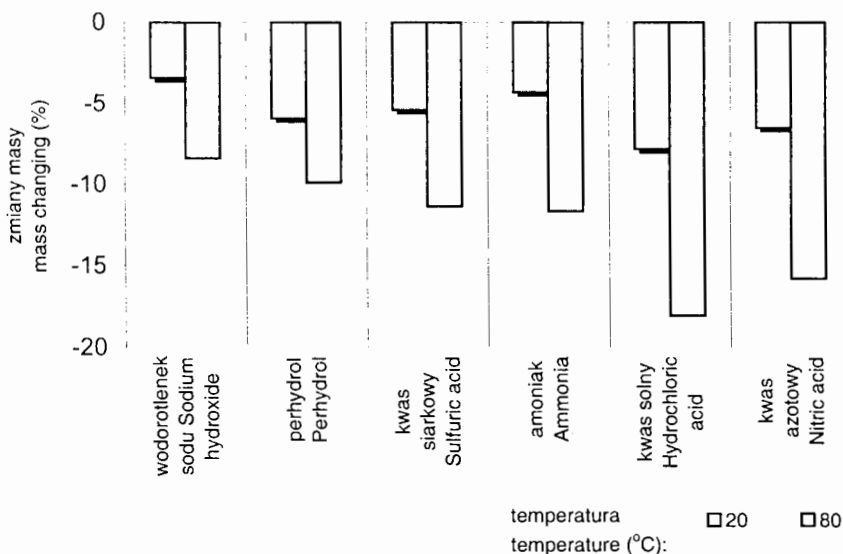
gdzie:

L – długość „wioselka” w momencie zerwania (m)

L_0 – początkowa długość „wioselka” (m)

Wyniki i dyskusja

Doświadczenie przeprowadzono dwuetapowo. W pierwszym etapie sprawdzono, czy uzyskane tworzywo może być zastosowane jako zamiennik tworzyw sztucznych poprzez określenie ubytku jego masy po moczeniu w mocnych kwasach i zasadach. Wyniki tego etapu badań zamieszczono na rysunku 1.

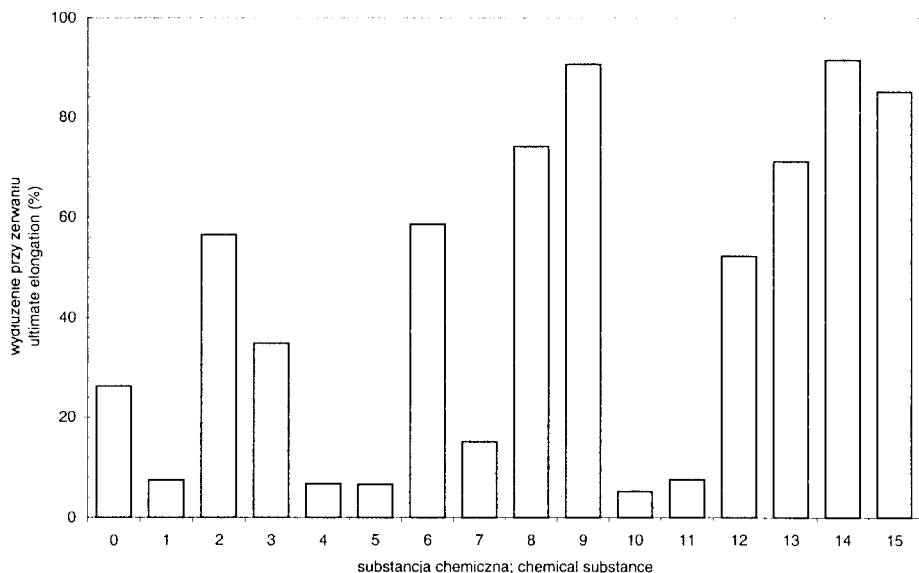


Rys. 1. Zmiany masy tworzywa pod wpływem działania różnych substancji chemicznych

Fig. 1. Changes in prepared material caused by different chemical substances

W wyniku moczenia tworzywa zawierającego 50% kompozytu skrobi w tych substancjach w temperaturze 20°C, następował niewielki ubytek masy rzędu 4–8%, a w temperaturze 80°C – 8–18%, przy czym największy efekt wywoływany był przez działanie stężonego kwasu solnego i azotowego. Badane tworzywo było bardziej odporne na działanie zasad niż kwasów.

Wyniki pierwszego etapu badań wykazały niewielki ubytek masy tworzywa poddanego działaniu mocnych zasad oraz kwasów. Dlatego w drugim etapie postanowiono poddać je działaniu różnych środków chemii gospodarczej i określić ich wpływ na parametry mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu).

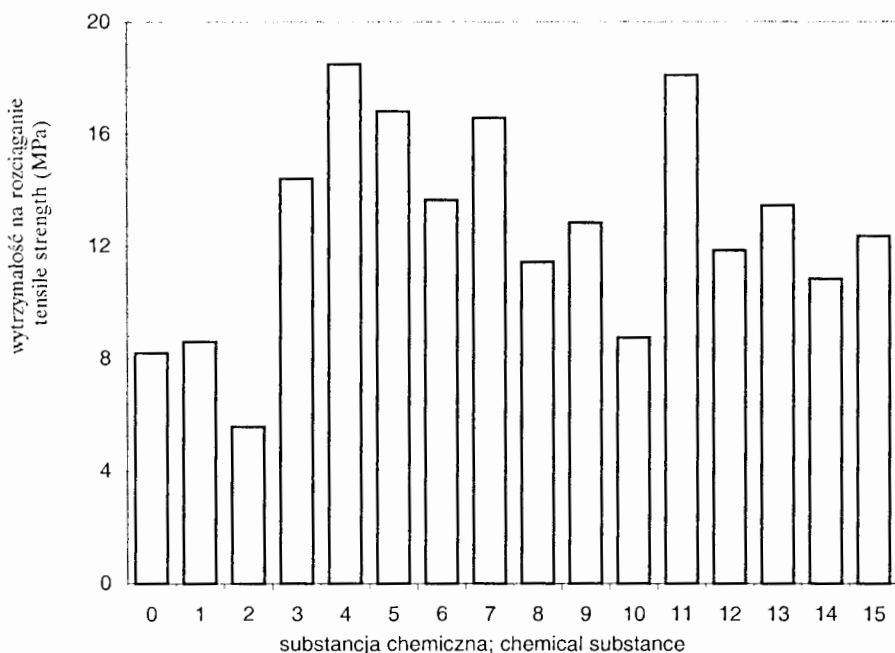


Rys. 2. Wpływ przetrzymywania tworzywa w różnych substancjach chemicznych na jego wydłużenie przy zerwaniu

Fig. 2. Effect of drenching material in different chemical substances on its ultimate elongation

Na rysunku 2 przedstawiono wpływ 30-dniowego przechowywania tworzywa w wybranych środkach chemii gospodarczej na jego wydłużenie przy zerwaniu. W porównaniu do próby kontrolnej nie poddanej działaniu substancji chemicznych większość z nich spowodowała znaczny wzrost wydłużenia przy zerwaniu. Oznacza to, że tworzywo to stało się bardziej elastyczne. Jedynie w przypadku moczenia próbek w farbie emulsyjnej i akrylowej, w Ludwiku oraz preparatach zawierających naturalne woski zaobserwowano znaczne pogorszenie elastyczności.

Na rysunku 3 przedstawiono wpływ przetrzymywania tworzywa w popularnych substancjach stosowanych w gospodarstwie domowym na jego wytrzymałość na rozciąganie. Jedynie silny środek wybielający – Chlorox zawierający podchloryn sodu i zasadę sodową, spowodował nieznaczne obniżenie wytrzymałości na rozciąganie badanego tworzywa. Pozostałe środki wpłynęły na zwiększenie wartości tego parametru.



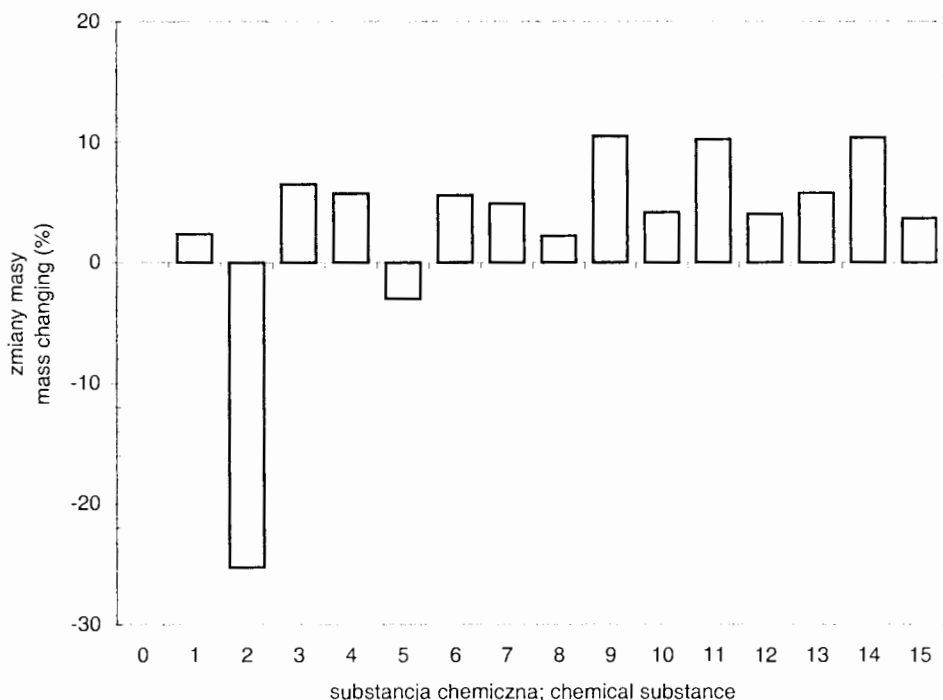
Rys. 3. Wpływ przetrzymywania tworzywa w różnych substancjach chemicznych na jego wytrzymałość na rozciąganie

Fig. 3. Effect of drenching material in different chemical substances on its tensile strength

Zależności te potwierdza rysunek 4, na którym przedstawiono ubytek masy tworzywa przetrzymywanego w opisywanych substancjach chemicznych. Clorox (substancja 2) spowodował ponad 25% ubytek masy, co pociągnęło za sobą znaczne osłabienie badanego tworzywa. Nieznaczny ubytek masy (około 3%) spowodowało również przetrzymywanie tworzywa w lakierze do podłóg – Sidolux. Najprawdopodobniej w jego składzie także znajdowały się jakieś agresywne związki chemiczne powodujące odszczepianie i wypłukiwanie skrobi. Pozostałe substancje spowodowały wzrost masy tworzywa. Związane to jest najprawdopodobniej z ich wnikaniem w porowatą strukturę materiału w przypadku farb czy proszków lub zachodzeniem dodatkowych reakcji chemicznych w przypadku rozpuszczalników.

Folia z czystego polietylenu (sporządzona i badana tak samo jak tworzywo zawierające skrobię) charakteryzowało się około 220% wydłużeniem przy zerwaniu oraz posiadała wytrzymałość rzędu 9 MPa. Wytworzone z kompozytu skrobi i polietylenu tworzywo posiadało znacznie mniejszą niż polietylen elastyczność (około 23%) oraz porównywalną wytrzymałość (około 8 MPa). Tworzywa o stosunkowo niskiej elastyczności nie nadają się do sporządzania cienkich worków czy rękawów foliowych. Z powodzeniem natomiast mogą być wykorzystywane jako surowiec do produkcji kształtek czy opakowań, w których ważniejszą cechą niż elastyczność jest odpowiednia ich wytrzymałość. Przykładowo, wiele środków tzw. chemii gospodarczej czy chemii rolnej, konfekcjonowanych jest w plastiko-

wych pudełkach. Oprócz odpowiednich właściwości mechanicznych tworzywa, dodatkowo ważnym staje się jego odporność na działanie stykających się z nim chemikaliów. W prezentowanej pracy wykazano taką właśnie odporność uzyskanego tworzywa na działanie szerokiej gamy środków chemii gospodarczej.



Rys. 4. Wpływ przetrzymywania tworzywa w różnych substancjach chemicznych na zmiany jego masy

Fig. 4. Effect of drenching material in different chemical substances on its mass changing

Wnioski

1. Działanie na tworzywo substancji chemicznych o silnej reaktywności (stężone: HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, NH₃, H₂O₂) powodowało jego częściowy rozkład, uzewnętrzniony ubytkiem masy w granicach 4–18%, zależny od rodzaju stosowanego czynnika oraz temperatury (20°C lub 80°C) działania.
2. Największe ubytki masy powodowało poddanie tworzywa działaniu stężonego kwasu solnego i azotowego, przy czym działanie tych związków w wyższej temperaturze 2-krotnie zwiększało ich efekt.
3. Trzydziestodniowe przetrzymywanie tworzywa w temperaturze pokojowej w różnych powszechnie stosowanych środkach chemii gospodarczej (płyły do

mycia, proszki, farby, rozpuszczalniki itp.) nie pogorszyło jego właściwości wytrzymałościowych. Jedynie zawierający podchloryn sodu wybielacz Clorox powodował znaczny ubytek masy tworzywa i zmniejszenie jego wytrzymałości na rozciąganie.

4. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że możliwe jest zastosowanie uzyskanego tworzywa jako opakowań wybranych środków chemii gospodarczej.

Literatura

- AREVALO-NINO K., SANDOVAL C.F., GALAN L.J., IMAM S.H., GORDON S.H., GREENE R.V. 1996. *Starch – based extruded plastic films and evaluation of their biodegradate properties*. *Biodegradation*: 7: 231–237.
- CZERNIAWSKI B. 2001a. *Postęp techniczny w dziedzinie opakowań z tworzyw sztucznych*. Cz. I. Opakowanie 1: 26–28.
- CZERNIAWSKI B. 2001b. *Postęp techniczny w dziedzinie opakowań z tworzyw sztucznych*. Cz. II. Opakowanie 2: 32–34.
- FIGIEL A., ZIĘBA T. 2001a. *Właściwości reologiczne tworzywa biodegradowalnego wyznaczone na podstawie testu relaksacji naprężeń*. *Inżynieria Rolnicza* 13(33): 140–144.
- FIGIEL A., ZIĘBA T. 2001b. *Właściwości reologiczne tworzywa opakowaniowego sporządzonego z różnym udziałem skrobi ziemniaczanej*. *Zesz. Nauk. Politech. Warszaw.*, *Inżynieria Systemów Biogrotechnicznych* 8: 71–79.
- GOLACHOWSKI A., LESZCZYŃSKI W., MICHAŁSKI A., NAUMOWICZ H. 2001. *The properties of materiale made from the composite of potato starch and ethylene-co acrylic acid with polyethylene*. *Polish J. of Food and Nutr. Sci.* 2: 49–54.
- JANOWSKI S. 2000. *Preferencje użytkowników oraz wymagania jakie powinno spełniać nowoczesne opakowanie*. *Opakowanie* 9: 12–14.
- KIM M., POMETTO III A.L. 1994. *Food packing potential of some novel degradable starch – polyethylene plastic*. *J. of Food Protection* 57: 1007–1012.
- LESZCZYŃSKI W. 1999. *Biodegradowalne tworzywa opakowaniowe*. *Biotechnologia* 2: 50–64; *Opakowanie* 7: 10–15.
- PANFIL-KUNCEWICZ H., KUNCEWICZ A. 2001. *Opakowania aktywne*. *Przem. Spoż.* 8: 72–76.
- PIELICHOWSKI J., PUSZYŃSKI A. 1998. *Technologia tworzyw sztucznych*. Wydaw. Nauk.-Techn., Warszawa: 81 ss.
- TARNOWSKI W. 2000. *Opakowania papierowe na tle rynku opakowań*. *Opakowanie* 7: 10–15.
- ZIĘBA T., BŁYSKAŁ B. 2002. *Biodegradacja tworzywa sporządzonego z polimerów syntetycznych i skrobi ziemniaczanej*. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość* 3: 123–132.
- ZIĘBA T., LESZCZYŃSKI W., GRYSZKIN A. 2002. *Degradacja w środowiskach naturalnych*

tworzywa sporządzonego ze skrobi ziemniaczanej i tworzyw syntetycznych. Mat. II Sesji Nauk. „Ziemniak spożywczy i przemysłowy oraz jego przetwarzanie”, AR Wrocław, 13–16 V Polanica-Żdrój: 141–142.

Słowa kluczowe: tworzywa biodegradowalne, skrobia ziemniaczana, kopolimer etylen kwas-akrylowy, właściwości folii

Streszczenie

W pracy określono wpływ mocnych kwasów oraz mocnych zasad, a także popularnych środków chemii gospodarczej na niektóre właściwości tworzywa opakowaniowego uzyskanego ze skrobi oraz polimerów syntetycznych.

Tworzywo sporządzono ze skrobi ziemniaczanej, którą łączono z polimerami syntetycznymi kopolimerem etylenu z kwasem akrylowym oraz polietylenem. Z tak uzyskanego tworzywa formowano folię metodą walcowania i prasowania, którą następnie poddano działaniu wybranych substancji chemicznych.

Stwierdzono, że agresywne substancje chemiczne jakimi są stężone kwasy oraz zasady powodują niewielki ubytek masy uzyskanego tworzywa. Poddanie go działaniu środków chemii gospodarczej nie powodowało obniżenia jego masy oraz nie obniżało jego właściwości wytrzymałościowych. Wyjątkiem był wybielacz Clorox, który zarówno zmniejszał wytrzymałość tworzywa, jak i powodował obniżenie jego masy.

EFFECT OF SOME CHEMICAL SUBSTANCES ON CHOSEN MATERIAL PROPERTIES MADE FROM STARCH AND SYNTHETIC POLYMERS

Hanna Boruczowska, Tomasz Zięba, Waclaw Leszczyński
Department of Food Storage and Technology,
Agricultural University, Wrocław

Summary

Key words: biodegradable material, starch, poly(ethylene-co-acrylic) acid, polyethylene, properties of film

Summary

Effect of strong acids and alkalies and also popular household chemical substances on some package material properties made from starch and synthetic polymers was examined in this work.

The material was made from potato starch complexed with synthetic polymers: ethylene-co-acrylic acid and polyethylene. Material prepared in that way was formed into the film by rolling and pressing. Then the film was dip into chosen chemical substances.

Aggressive chemical substances like acids and alkalies caused small decrease of the weight of prepared materials. Also household chemical substances did not make any gross changings and mechanical property deterioration except Clorox bleach.

Dr inż. Hanna **Boruckowska**
Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa
Akademia Rolnicza
ul. C.K. Norwida 25
50-375 WROCLAW
e-mail: naum@wnoz.ar.wroc.pl