

Celem projektu jest otrzymanie mieszanin g β boko eutektycznych, głównie na bazie surowców pochodzenia naturalnego i badanie ich jako nowych rozpuszczalników i/lub plastyfikatorów skrobi.

Materiały polimerowe z surowców petrochemicznych (np. poliolefiny takie jak polietylen - PE, polipropylen - PP) po przedostaniu się do środowiska stanowią poważny balast, ponieważ są odporne na biodegradację. Patrząc na przykładzie wysypiska, ledwie doniesienia dotyczące wiata przyrody, pokazują, że unoszą się w morskiej toni „foliówki”, u wiadamy sobie, ich ciężkość jak jest np. odporność na warunki środowiska zapewniająca „długowieczność”, staje się wadą.

Jednym z rozwiązań tego problemu jest zastąpienie ich polimerami biodegradowalnymi, zwłaszcza do celów agrotechnicznych lub sportowych gdzie nie jest wymagany długi „czas życia” materiału. Alternatywą dla poliolefin mogą być polimery pochodzenia naturalnego, np. polisacharydy, syntezowane z surowców pochodzenia naturalnego poliestry (przykładem jest polilaktyd otrzymywany z kwasu mlekowego) czy powstające na drodze fermentacji w komórkach niektórych bakterii polihydroksyalikany (np. PHB) [1].

Jednym z polisacharydów jest skrobia, która poza celulozą i chityn jest najpowszechniej występującym biopolimerem w przyrodzie. Skrobia i jej pochodne wykorzystuje się na szeroką skalę nie tylko w przemyśle sportowym, ale także w papierniczym, farmaceutycznym, włókienniczym, hutniczym, w odlewnictwie i rolnictwie.

Natywna skrobia nie może być bezpośrednio przetwarzana na wyroby „plastikowe”. Występuje ona w postaci granul, w których oddziałują ze sobą wiązania wodorowe (pomiędzy grupami hydroksylowymi) łańcuchy amylozy i amylopektyny tworzą sieć krystaliczną, co znacznie utrudnia jej przetworstwo. Sposób organizacji granul uniemożliwia płynięcie skrobi przez co nie da się jej przepuścić przez wyciarkę czy inną maszynę formującą. Jednym ze sposobów modyfikacji skrobi, ułatwiających jej przetwarzanie, opierającym się na przeprowadzeniu jej z postaci krystalicznej w amorficzną (beżpostaciową), jest termoplastyfikacja, czyli destrukuryzacja.

Do przeprowadzenia tego procesu potrzebny jest plastyfikator oraz podwyższona temperatura i siła ciśnienia. Plastyfikatory to związki polarne, które oddziałują ze skrobią poprzez wiązania wodorowe między grupami OH skrobi a cząsteczkami plastyfikatora. W kontakcie z plastyfikatorem tworzą się nowe wiązania wodorowe kosztem wiązania łańcuchami polisacharydu. Materiały ze skrobi termoplastycznej, są biodegradowalne i bezpieczne dla środowiska. Nadają się także do bezpośredniego kontaktu z żywnością. Termoplastyczna skrobia – TPS oraz jej blendy wykorzystywane są do produkcji jednorazowych sztućców, płaszczy przeciwdeszczowych, opakowań, worków, mulczów (ciółek do przykrywania drzew i krzewów na zimę).

Modyfikatorami do termoplastyfikacji skrobi są m.in. gliceryna, etanoloamina, formamid, glikole lub ciecze jonowe [2]. Każde z wymienionych plastyfikatorów wykazuje niestety pewne wady. Gliceryna mocno oddziałuje z wilgocią oraz prowadzi do retrogradacji plastycznej skrobi („odbudowanie” struktury krystalicznej, prowadzi do kruchości materiału, to samo zjawisko odpowiada np. za czerstwienie pieczywa) formamid jest toksyczny, a ciecze jonowe są wciąż zbyt drogie. Ciecze jonowe molekularne np. imidazoliowe mogą być zastąpione przez mieszaniny g β boko eutektyczne o cechach zbliżonych do konwencjonalnych cieczy jonowych. Eutektykami nazywamy mieszaniny białostopy, których temperatura topnienia jest niższa od temperatur topnienia poszczególnych składników. Przykładem eutektyku dobrze znanym z życia, jest lód eutektyczny czyli nasycony roztwór soli kuchennej z wodą, który ma temperaturę zamrażania -21°C . Nawet nie zdajemy sobie sprawy, że to właśnie eutektyki przeklinamy zimą gdy przez warstwę soli mamy zniszczone nowe buty. Dzięki eutektykom, które obniżają temperaturę zamrażania krwi ryby przez wyjącie w zimnej wodzie pod taflą lodu.

Mieszaniny g β boko eutektyczne (DES – Deep Eutectic Solvent) to pojawiły się do nowości. DES na bazie surowców organicznych po raz pierwszy pojawiły się w literaturze naukowej w 2003 roku, w pracy A.P. Abbotta i współpracowników, w której opisano właśnie ciwości mieszaniny chlorku choliny i mocznika w stosunku molowym 1:2 [3]. Mieszanina tych dwóch związków jest ciekłą w temperaturze pokojowej, podczas gdy temperatura topnienia (T_m) chlorku choliny wynosi 302°C , a mocznika 133°C . Od tego momentu badano wiele układów na bazie chlorku choliny jako akceptora protonu (biał innej soli amoniowej) i związków białych donorami protonu tj. polioli, amin czy kwasów polikarboksylowych. DES są tania, proste w przygotowaniu (wystarczy wymieszać składniki w odpowiednich proporcjach w podwyższonej temperaturze) i nietoksyczne, co umożliwia na otrzymanie ze związków pochodzenia naturalnego. DES są także dobrymi rozpuszczalnikami dla związków metali, polisacharydów oraz białek. Mogą także stanowić środowisko reakcji enzymatycznych, bez dezaktywacji enzymów. Y. H. Choi [4] wraz ze współpracownikami przedstawił teorię, w której naturalnie występujące DES w roślinach biorą udział w biosyntezie, tworząc w komórkach środowisko rozpuszczające związki trudno lub nierozpuszczalne w wodzie (np. niektóre flawonoidy).

Zagadnieniem nowym, proponowanym w projekcie jest otrzymywanie biokompozytów termoplastycznej skrobi plastyfikowanej DES z dodatkiem (nano)napełniaczy pochodzenia naturalnego takich jak celuloza czy montmorylonit. Nawet niewielki dodatek (ok. 5% wag.) dobrze zdyspergowanego (nano)napełniacza w matrycy związku wytrzymało kompozytu skrobiowego. Poza wiązki ciami mechanicznymi, dodatek napełniacza wpływa także na poprawę wiązki białych barierowych (np. mniejsza przepuszczalność wilgoci) [5]. Do tej pory jednak nie sprawdzono jak dodatek nowych plastyfikatorów wpływa na wiązki kompozytu.

Najczęściej w kontekście przetworstwa polisacharydów badane są układy chlorku choliny : mocznik, chlorku choliny : glicerol, jednak wiele możliwych kombinacji eutektyków nie było jeszcze przebadanych w tej dziedzinie. Ciwo stosowanych komponentów do plastyfikacji skrobi jest w postaci stałej, co utrudnia przetwarzanie np. na drodze wyciarkania, natomiast dzięki wprowadzaniu ich w postaci eutektyku w formie ciekłej może związać skrobię, ułatwi wzajemne mieszanie, a także działa jako smar podczas wyciarkania.

Stosowane mieszaniny eutektyczne wykazują nie tylko wiązki białych plastyfikująco wobec polisacharydów ale także mają zdolność ich rozpuszczania. Generalnie skrobia jest nierozpuszczalna w wodzie i w wiązki białych rozpuszczalników organicznych. To co widzimy po podgrzaniu maki ziemniaczanej w wodzie, to kleik czyli skrobia z elowana, w której poszczególne granule uległy nawet 1000-krotnemu spęcznieniu. Stosowana w projekcie różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) pozwala na rozróżnienie zachodzących w skrobi procesów elowania i rozpuszczania w kontakcie z medium w podwyższonej temperaturze.

Otrzymane materiały skrobiowe modyfikowane nowymi plastyfikatorami białych poddane badaniom wiązki białych mechanicznych (takich jak wytrzymałość na zerwanie, wydłużenie przy zerwaniu), optycznych (pomiar transparentności), barierowych (przepuszczalność pary wodnej), sorpcyjnych (np. spęcznienie w wodzie), podatności na rekrytalizację po dłuższym czasie

przechowywania. Dodatkowo poprzez pomiar tzw. rezystywności ocenione zostaną właściwości antystatyczne lub elektroprzewodności. Wszystkie te właściwości przekładają się następnie na właściwości użytkowe końcowych produktów. Dotychczas w Polsce nikt nie prowadził badań nad wykorzystaniem DES do przetworstwa czy modyfikacji polisacharydów, mimo że są to surowce tanie i łatwo dostępne.

Literatura:

- [1] Pilla S. (ed), Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications, Wiley-Scrivener, 2011, rozdział: Starch based composites for packaging applications, 189.
- [2] Nafchi A. M., Moradpour M., Saeidi M., Alias K., Thermoplastic starches: Properties, challenges and prospects Starch, 2013, 65, 61.
- [3] Abbott A.P., Capper G., Davies D. L., Rasheed R. K. Tambyrayah V., Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, Chem. Commun., 2003, 70.
- [4] Choi J. H., van Spronsen J., Dai Y., Verberne M., Hollmann F., Arends I. W. C. E., Witkamp G. J., Verpoorte R., Plant Phys., Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology?, Am. Soc. Plant Biol., 2011, 156, 1701.
- [5] Averous L., Boquillon N., Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours, Carboh. Polym., 2004, 56, 111.