

**WPŁYW MONTMORYLONITU NA WŁAŚCIWOŚCI
REOLOGICZNE WODNYCH DYSPEKSI
KARBOKSYMETYLOSKROBI**

**INFLUENCE OF MONTMORILLONITE ON THE
RHEOLOGICAL PROPERTIES OF WATER DISPERSIONS
OF CARBOXYMETHYL STARCH**

Adrian Krzysztof Antosik

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin
e-mail: adriankrzysztofantosik@gmail.com*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wstęp

1. Skrobia

2. Karboksymetyloskrobia (CMS)

3. Montmorylonit (MMT)

4. Właściwości reologiczne wodnych dyspersji CMS

5. Wpływ MMT na właściwości reologiczne wodnych dyspersji CMS

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Mgr inż. Adrian Krzysztof Antosik w roku 2012 ukończył studia inżynierskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, specjalność polimery, w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie, w 2013 ukończył studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki, specjalność Przetwórstwo Tworzyw Sztucznych w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Jest doktorantem w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie.



<https://orcid.org/0000-0002-3954-6612>

ABSTRACT

Water dispersions are usually a colloidal system in which one of the phases is highly dispersed in a second of a continuous nature, called a dispersion medium (in this case it is water). Dispersal is also called the process of distraction and self-disperse as such. Water dispersions of carboxymethyl starch are the basis for the preparation of many products that, due to their initial dispersion form, can be modified, e.g. by adding fillers such as biodegradable films that affect the rheological properties of the dispersion [1].

The carboxymethyl derivative of starch was synthesized for the first time in 1924. The carboxymethylation reaction has become one of the most important starch modifications used in the industry on a large scale. Carboxymethyl starch (CMS) is characterized by a good solubility in cold water and higher resistance to bacteria than unmodified starch [7–9]. The carboxymethyl starch is obtained by the reaction of carboxymethylation (etherification) of the alkaline starch consisting in the introduction of the substituents into the structure of the starch, by reaction with monochloroacetic acid sodium salt. This process is called Williamson's synthesis and CMS with different degree of substitution can be obtained by means of the mentioned process [10, 11]. The degree of substitution of carboxymethyl starch has a significant influence on its rheological properties, water dispersion of CMS with DS = 0.87 showed five times higher viscosity than CMS with lower value of this parameter, i.e. 0.15. Water dispersions with an increase in the montmorillonite content showed a high viscosity increase (about twice the increase in viscosity with the addition of 3% by weight). In both cases, aqueous dispersions stored above one month may be subject to the environmental degradation. In addition, in cases of compositions containing MMT, a rapid drop in viscosity due to the montmorillonite sedimentation is observed [17].

Rheological research of water carboxymethyl starch dispersions has great importance for science and for the subsequent application possibilities of products obtained on their basis. The effect of fillers on viscosity, and thus on the possibility of mixing them with aqueous CMS dispersions, affects, for example, the production of biodegradable films based on CMS with MMT, where the film is obtained from an aqueous dispersion of CMS with MMT with the addition of glycerine and citric acid [22]. Moreover, water dispersion of carboxymethyl starch with the addition of montmorillonite can be used as an additive to drilling fluids, electro-reed liquids or foundry adhesives [17].

Keywords: carboxymethyl starch, montmorillonite, water dispersions

Słowa kluczowe: karboksymetyloskrobia, montmorylonit, wodne dyspersje

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

CMS	- karboksymetyloskrobia (ang. <i>carboxymethyl starch</i>)
MMT	- montmorylonit
Ca	- MMT – montmorylonit wapniowy
Na	- MMT – montmorylonit sodowy
DS	- stopień podstawienia (ang. <i>degree of substitution</i>)
Ca ²⁺	- kation wapnia
Na ⁺	- kation sodu
PA 6	- poliamid 6

WSTĘP

Wodne dyspersje to zwykle układ koloidalny, w którym jedna z faz jest silnie rozdrobniona/rozproszona w drugiej, o charakterze ciągłym, zwanym ośrodkiem dyspersyjnym (w tym przypadku jest to woda). Dyspersją nazywa się również proces rozproszenia oraz samo rozproszenie jako takie. Wodne dyspersje karboksymetylo-skrobi są podstawą do otrzymywania wielu produktów, które dzięki początkowej formie dyspersji mogą być modyfikowane np. poprzez dodawanie napelniaczy jak w przypadku biodegradowalnych folii, które wpływają na właściwości reologiczne dyspersji [1].

1. SKROBIA

Skrobia jest polimerem naturalnym zaliczanym do grupy węglowodanów (cukrów) zbudowanym z merów glukozy połączonych wiązaniami α -1,4-glikozydowymi. Polimer ten stanowi materiał zapasowy roślin, wytwarzany jako efekt końcowy w procesie asymilacji dwutlenku węgla z powietrza (proces fotosyntezy) przy udziale chlorofilu z otrzymanej w ten sposób glukozy. Szczególnie bogate w skrobię są ziarna zbóż, kukurydzy i bulwy ziemniaka. Polimer ten może zawierać niewielkie ilości domieszek glikolipidów i fosforanów. Jest głównym węglowodanem diety człowieka [2, 3]. Skrobia była pierwszym polimerem naturalnym wykorzystanym na skalę przemysłową (w 1939 roku węglowodan ten znalazł zastosowanie przy regulowaniu filtracji płuczek wiertniczych o znacznej zawartości soli) [4].

Otrzymuje się ją z nasion, bulw lub owoców roślin takich jak ziemniaki, kukurydza, zboża (ryż, pszenica, jęczmień – używany zwłaszcza w Skandynawii), rośliny strączkowe, tapioka, amarant, mango czy banany. W zależności od źródła pozyskiwania skrobi zmienia się kształt i wielkość jej granул, np. granule skrobi wyizolowanej z ryżu są małe i sferyczne, natomiast te pochodzące ze skrobi zbożowej i tapioki mają większą średnicę [3, 5]. Czysta skrobia jest białą, bezpostaciową (amorficzną) substancją bez smaku i zapachu. Pod wpływem jodu skrobia przyjmuje niebiesko-fioletowe zabarwienie, co umożliwia wykrywanie jej za pomocą jodiny lub płynu Lugola. Składa się z dwóch polimerów: w 75–80% z amylopektyny (nierozpuszczalnej w wodzie), oraz w 20–25% z amylozy (biopolimer liniowy, tworzący w wodzie roztwór koloidalny). Stosunek tych dwóch polimerów zmienia się w zależności od pochodzenia skrobi [2, 6]. Średnica ziaren skrobi mieści się pomiędzy 1–100 μm , najmniejszą średnicę mają ziarna skrobi pozyskiwanej z ryżu, a największą z ziemniaków [6, 7]. Skrobia natywna jest nierozpuszczalna w zimnej wodzie oraz niestabilna w wysokich temperaturach [7]. Ponadto, jest całkowicie bezpieczna dla środowiska [2]. Skrobię poddaje się modyfikacjom fizycznym, chemicznym oraz enzymatycznym, dzięki którym otrzymuje się produkty o innych właściwościach, jednak zmiany te są wprowadzane tylko w takim zakresie by uzyskane produkty

zachowały jeszcze cechy skrobi natywnej (np. biodegradowalność). Do modyfikacji skrobi zalicza się utlenianie, hydrolizowanie, estryfikację czy eteryfikację [4].

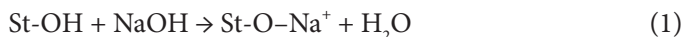
Skrobia jest szeroko stosowana jako dodatek w produkcji żywności. W wielu recepturach wykorzystuje się jej zdolność do żelowania oraz do modyfikowania tekstury produktów [4, 7]. Ze względu na swoją obojętność biologiczną, biokompatybilność, biodegradowalność i nietoksyczność skrobia znalazła zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym jako substancja pomocnicza, np. przy produkcji tabletek - jako wypełniacz, spoiwo czy matryca leku. Omawiany polimer jest również używany przy produkcji wkładek laktacyjnych [5–7]. Ponadto, jest uniwersalnym koloidem ochronnym stosowanym w różnego rodzaju płuczkach wiertniczych [2, 6, 7]. W ostatnich latach ze skrobi otrzymuje się opakowania, również takie dopuszczone do kontaktu z żywnością [2, 6].

2. KARBOKSYMETYLOSKROBIA (CMS)

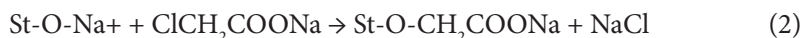
Pochodną karboksymetylową skrobi zsyntezowano po raz pierwszy w 1924 roku. Reakcja karboksymetylowania stała się jedną z najważniejszych modyfikacji skrobi stosowanych w przemyśle na szeroką skalę. Karboksymetyloskrobia (CMS) charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w zimnej wodzie oraz większą odpornością na działanie bakterii niż skrobia niemodyfikowana [7–9].

Karboksymetyloskrobia otrzymywana jest w wyniku reakcji karboksymetylowania (eteryfikacji) skrobi alkalicznej polegającej na wprowadzeniu do struktury skrobi jonowych podstawników poprzez reakcję z solą sodową kwasu monochlorooctowego. Proces ten nazywa się syntezą Williamsona. Po zobojętnieniu alkalicznej zawiesiny, karboksymetyloskrobia jest odsączana i suszona. Tak otrzymana karboksymetyloskrobia rozpuszcza się w środowisku wodnym [10, 11].

W praktyce reakcja ta przebiega dwuetapowo, najpierw następuje alkalizacja skrobi (1):



po czym w drugim etapie alkalizowana skrobia zostaje poddana eteryfikacji (2):



Dodatkowo zachodzić mogą reakcje uboczne (3), np.:



Reakcja otrzymywania CMS przeprowadzana jest w temperaturze 40–70°C w czasie dwóch godzin [9–11].

Karboksymetyloskrobia jest polisacharydem biodegradowalnym wykorzystywanym m.in.: w przemyśle spożywczym, chemicznym, włókienniczym, farmaceutycznym oraz kosmetycznym, jako rozdrabniacz, spoiwo, adsorbent, zagęstnik czy pochłaniacz cieczy. Duże znaczenie ma stosunkowo niski koszt produkcji karboksymetyloskrobi. W odróżnieniu od skrobi niemodyfikowanej jej omawiana pochodna rozpuszcza się w zimnej wodzie i wykazuje niewielką tendencję do retrogradacji. W medycynie CMS wykorzystuje się jako dodatek do hydrożeli wykorzystywanych m.in. do badań ultrasonograficznych. Z mikrobiologicznego punktu widzenia karboksymetyloskrobia jest jałową substancją nietoksyczną, w pełni kompatybilną z żywym organizmem (ludzkim bądź zwierzęcym) ulegającą fermentacji. W przemyśle włókienniczym CMS jest stosowana do osnów tkackich. CMS pełni także funkcję koloidu ochronnego. W porównaniu z innymi koloidami CMS odznacza się znacznie niższą odpornością termiczną. Powoduje zagęszczenie płynu regulującego i stabilizującego filtrację oraz w niewielkim stopniu powoduje wzrost jego lepkości (właściwości te są wykorzystywane w wiertnictwie – CMS wykorzystuje się przy produkcji płuczek wiertniczych). Karboksymetyloskrobia jest szeroko stosowana w przemyśle papierniczym oraz do produkcji klejów do tapet. Ponadto, ten polisacharyd jest świetnym lepiszczem [2, 4, 8–13].

3. MONTMORYLONIT

Montmorylonit (MMT) to naturalny materiał ilasty będący jednym z głównych składników skał o nazwie bentonity, występujących również w Polsce. Mineral ten został odkryty w połowie XIX w. w miejscowości Montmorillon we Francji. Jest kopaliną pochodzenia wulkanicznego o gęstości wahającej się między 1,9–2,7 g/cm³. Montmorylonit jest jednym z najczęściej stosowanych nanonapełniaczy, wykorzystywanych do produkcji nanokompozytów polimerowych (materiałów dwufazowych, w których w polimerowej osnowie są równomiernie rozmieszczone cząstki napełniacza). Jest krzemianem warstwowym o strukturze płytkowej składającej się z trzech warstw: dwóch zewnętrznych tetraedrycznych (czworościan krzemowo-tlenowy) zawierających między sobą jedną warstwę oktaedryczną (ośmiościan powstający w wyniku otoczenia jonów glinu, żelaza czy magnezu atomami tlenu i grupami hydroksylowymi), przy czym warstwy te są ze sobą połączone poprzez uwspólnione atomy tlenu. Pomiędzy warstwami znajdują się kationy metali (głównie sodu (Na⁺) lub wapnia (Ca²⁺)) oraz cząsteczki wody. Ze względu na kationy międzywarstwowe mające „luźny” charakter wyróżnia się montmorylonity sodowe (Na – MMT) oraz wapniowe (Ca – MMT). Ogólny wzór chemiczny MMT można zapisać w następującej postaci:



gdzie: M symbolizuje kation; x wynosi 0,5÷1,3.

Grubość płytki montmorylonitu wynosi 0,96 nm, pozostałe jej wymiary mieszczą się w granicach od 200 do 1000 nm. Są one połączone siłami Van der Waalsa zachowując między sobą (kolejnymi płytkami) odległości około 0,3 nm. Pięć do dziewięciu równoległych płytek wzajemnie połączonych siłami Van der Waalsa tworzy cząstkę pierwotną montmorylonitu o grubości 7–12 nm [14, 15].

Metody otrzymywania nanokompozytów montmorylonitowych można podzielić na dwie grupy [15, 16]:

- spęcznianie materiału ciekłymi monomerami w zawiesinie w temperaturze pokojowej lub podwyższonej. Po wnikięciu cząsteczek monomeru w przestrzenie międzypakietowe minerału przeprowadza się proces jego polimeryzacji (tak zwana metoda polimeryzacji *in situ*).
- wprowadzenie polimeru w przestrzenie międzypakietowe minerału: w zawiesinie (w metodzie tej w pierwszym etapie przygotowuje się zawiesinę modyfikowanego powierzchniowo MMT w polarnym rozpuszczalniku, wnikający rozpuszczalnik oddziałuje na jony modyfikatora powodując zwiększenie odległości międzywarstwowych. W drugim etapie wprowadza się polimer rozpuszczony w tym samym rozpuszczalniku i miesza się go, po czym odparowuje rozpuszczalnik lub w stanie stopionym (metoda ta polega na zmieszaniu organicznie zmodyfikowanego glinokrzemianu warstwowego z polimerem i ogrzewaniu tak przygotowanej mieszaniny powyżej temperatury topnienia polimeru, łańcuchy polimeru dyfundują wtedy do przestrzeni pomiędzy warstwami glinokrzemianu. Zaletą tej metody jest brak rozpuszczalnika, którego cząsteczki mogą w pewnym sensie „konkurować” z łańcuchami polimeru w procesie penetracji do przestrzeni międzywarstwowych MMT).

Ze względu na dostępność i niską cenę montmorylonit ma bardzo duże znaczenie przemysłowe. Używany jest jako nanonapełniacz (wprowadzany do matrycy polimerowej w ilości ok. 5% wag.). W literaturze szeroko przedstawione są badania nad właściwościami nanokompozytów zawierających montmorylonit. Niewielka ilość glinokrzemianu wprowadzonego do polimeru powoduje wzrost modułu Younga i polepszenie właściwości mechanicznych, poprawę odporności termicznej, zmniejszenie przepuszczalności gazów (polepszenie właściwości barierowych), a także zmniejszenie palności. Ponadto, poprawie ulega biodegradowalność nanokompozytów uzyskanych na bazie polimerów biodegradowalnych. Dla przykładu kompozyt poliamid 6 (PA6)/MMT charakteryzuje się znacznym wzrostem modułu sprężystości (4700 MPa) i zwiększoną wartością naprężenia zrywającego (98 MPa) w stosunku do PA6 niezawierającego MMT (odpowiednio 1200 MPa i 40 MPa). Montmorylonit jest minerałem silnie hydrofilowym (łatwo absorbuje wodę), dlatego w celu użycia go jako nanonapełniacza poddaje się go modyfikacji mającej na celu nadanie temu minerałowi właściwości hydrofobowych. Kompozyty z udziałem MMT są stosowane do tworzenia materiałów, z których wyrabia się butelki, opakowania, wielowarstwowe folie barierowe czy płyty do termoformowania. W przemyśle

spożywczym MMT jest stosowany między innymi do klarowania napojów. Stanowi ponadto ważny surowiec przemysłu ceramicznego, gumowego, papierniczego, farmaceutycznego, chemicznego oraz metalurgicznego. Jest stosowany jako zagęstnik w emulsjach, a także wykorzystywany do produkcji nawozów mineralnych, płuczek wiertniczych oraz przy rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi [14–16].

4. WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE WODNYCH DYSPERSJI CMS

Wiele właściwości karboksymetyloskrobi ma wpływ na reologię jej wodnych dyspersji. Jako główne wymienia się stopień podstawienia (DS) oraz ciężar cząsteczkowy. Dla wodnych dyspersji karboksymetyloskrobi (2% wag. roztwory wodne) w większości przypadków odnotowuje się wzrost lepkości wraz ze wzrostem stopnia podstawienia, co przekłada się na lepkość 9000 mPas i 2000 mPas przy 1 rpm odpowiednio dla CMS o podstawieniu 0,87 i 0,15. Dla analogicznych układów przy prędkości 100 rpm uzyskuje się wartości odpowiednio 700 i 200 mPas. CMS posiadające ten sam stopień podstawienia a różniące się ciężarem cząsteczkowym wykazują istotne różnice w lepkości. Odnotowano, iż próbki o wyższym ciężarze cząsteczkowym i niższym stopniu podstawienia mogą wykazywać wyższą lepkość od próbek posiadających wyższy stopień podstawienia i niższy ciężar cząsteczkowy. Badania literaturowe wykazały początkowo brak istotnego wpływu czasu na lepkość wodnych dyspersji, jednak z czasem ze względu na degradację środowiskową podczas przechowywania (powyżej miesiąca) odnotowano spadek lepkości niemieszanych dyspersji, co jest związane z biodegradowalnością CMS [17–19].

5. WPŁYW MMT NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE WODNYCH DYSPERSJI CMS

Dodatek montmorylonitu do wodnych dyspersji karboksymetyloskrobi zwiększa ich lepkość. Już niewielki dodatek napełniacza w postaci MMT powoduje znaczący wzrost lepkości wodnych dyspersji CMS. Przykładowo, dla CMS o niskim stopniu podstawienia ($DS = 0,15$) wzrost ten następuje od 2000 do 5500 mPas przy dodatku 3% wag. montmorylonitu, natomiast w przypadku karboksymetyloskrobi o wysokim stopniu podstawienia ($DS = 0,87$) wzrost następuje z 9000 (układ czysty) do 17500 mPas dla analogicznego napełnienia (Tab. 1). W obydwu przypadkach jest to około dwukrotny wzrost lepkości. Wpływ większych ilości montmorylonitu na lepkość jest większy dla CMS o wysokim DS (przy 7% wag. 22500 dla CMS o DS 0,87). Ponadto, zauważalny jest spadek lepkości po czasie (Tab. 2) o wiele bardziej widoczny dla CMS o wyższym DS spowodowany przez sedimentację napełniacza w wodnej dyspersji, do której po dłuższym czasie dochodzi degradacja środowiskowa biopolimeru, jakim jest karboksymetyloskrobia. W literaturze odnotowano gwałtowny spadek lepkości w czasie trzech miesięcy, tj. o około 30%, natomiast

próbki przechowywane półtora roku miały lepkość o 40% mniejszą w porównaniu do wartości początkowej [17, 20, 21].

Tabela 1. Charakterystyka reowiskozymetryczna wodnej dyspersji karboksymetyloskrobi o różnym stopniu podstawienia z montmorylonitem

Table 1. Rheoviscometric characteristics of the water dispersion of carboxymethyl starch with various degrees of substitution with montmorillonite

Stopień podstawienia [DS]	Zawartość MMT [% wag.]	Lepkość [mPAs]				
		1 rpm	10 rpm	20 rpm	50 rpm	100 rpm
0,15	3	5500	1000	650	380	270
	5	6250	1225	750	430	300
	7	6500	1250	775	440	350
0,87	3	17500	3075	1900	1120	755
	5	20000	3375	2100	1200	745
	7	22500	3675	2300	1220	850

Tabela 2. Charakterystyka reowiskozymetryczna wodnej dyspersji karboksymetyloskrobi o różnym stopniu podstawienia z montmorylonitem po tygodniu

Table 2. Rheoviscometric characteristics of the water dispersion of carboxymethyl starch with various degrees of substitution with montmorillonite after 7 days

Stopień podstawienia [DS]	Zawartość MMT [% wag.]	Lepkość [mPAs]				
		1 rpm	10 rpm	20 rpm	50 rpm	100 rpm
0,15	3	5000	950	550	310	200
	5	5500	1000	675	360	230
	7	5750	1050	675	380	270
0,87	3	16500	2900	1900	900	650
	5	17000	3000	2000	1000	700
	7	18500	3400	2150	1100	750

PODSUMOWANIE

Istotny wpływ na właściwości reowiskozymetryczne karboksymetyloskrobi ma jej stopień podstawienia, tj. wraz z jego wzrostem wzrasta lepkość wodnych dyspersji tego polisacharydu (wodne dyspersje CMS o DS 0,87 wykazały pięć razy wyższą lepkość od wodnych dyspersji CMS o niskim DS (0,15)). Dyspersje wodne wraz ze wzrostem zawartości montmorylonitu wykazywały wysoki wzrost lepkości (około dwukrotny wzrost lepkości przy dodatku 3% wag.). Dyspersje wodne przechowywane powyżej miesiąca mogą ulegać degradacji środowiskowej. Ponadto, w przypadkach kompozycji zawierających MMT odnotowuje się gwałtowny spadek lepkości spowodowany sedymentacją montmorylonitu [17].

Badania reologiczne wodnych dyspersji karboksymetyloskrobi mają istotne znaczenie dla nauki oraz późniejszych możliwości aplikacyjnych produktów otrzy-

mywanych na ich bazie. Wpływ napelniaczy na lepkość, a tym samym na możliwości mieszania ich z wodnymi dyspersjami CMS wpływają na wiele procesów, w tym np. na proces otrzymywania folii biodegradowalnych na bazie CMS z MMT, gdzie pierwszym etapem do otrzymania folii jest otrzymanie wodnej dyspersji CMS z MMT przy dodatku gliceryny oraz kwasu cytrynowego [22].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Wilpiszewska, A.K. Antosik, T. Sychaj, *Carbohydr. Polym.*, 2015, **128**, 82.
- [2] M.M. Zgoda, M.K. Kołodziejczyk, M.J. Nachajski *Polim. Med.*, 2009, **1**, 1.
- [3] M. Sikora, *Przem. Kosm.*, 2010, **1**, 26.
- [4] E. Assaad, M.A. Mateescu *Int. J. Pharm.*, 2010, **394**, 75.
- [5] H. Almasi, B. Ghanbarzadeh, A.A. Entezami, *J. Bioorg. Macromol.*, 2010, **40**, 1.
- [6] C.A. Romero-Bastida, L.A. Bello-Perez, M.A. Garcia, M.N. Martino, J. Solorza-Feria, N.E. Zaritzky, *Carbohydr. Polym.*, 2005, **60**, 235.
- [7] H.S. Lim, J.N. BeMiller, S.T. Lim, *Cereal Chem.*, 2003, **80**, 198.
- [8] M.A. El-Sheikh, *Carbohydr. Polym.*, 2010, **79**, 875.
- [9] K. Pfeiffer, T.H. Heinze, W. Lazik, *Chem. Pap.*, 2002, **56**, 261.
- [10] N.W. Taylor, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, **24**, 2031.
- [11] K. Sangseethong, S. Ketsilp, K. Sriroth, *Starch*, 2005, **57**, 84.
- [12] X. Li, W. Gao, L. Huang, Y. Wang, L. Hyabg, C. Liu, *Carbohydr. Polym.*, 2010, **80**, 768.
- [13] J. Tatongjai, N. Lurndubwong, *Carbohydr. Polym.*, 2010, **81**, 377.
- [14] W. Królikowski, Z. Roslaniec, *Kompozyty*, 2004, **4**, 3.
- [15] J. Gołębiewski, *Przem. Chem.*, 2004, **83**, 15.
- [16] M. Kacperski, *Kompozyty*, 2003, **3**, 225.
- [17] Z.P. Stojanovic, K. Durfee, S. Ekeland, W. McVie, M.D. Schalaus, *Starch*, 2009, **61**, 199.
- [18] K. Wilpiszewska, M. Zdanowicz, T. Sychaj, *Adv. Polym. Tech.*, 2013, **32**, 21353.
- [19] P.N. Bhandari, M.A. Hanna, *Starch*, 2011, **63**, 771.
- [20] H. Almasi, B. Ghanbarzadeh, A.A. Entezami, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2010, **46**, 1.
- [21] S. Wang, L. Chen, Y. Tong, *J. Polym. Sci., Part A*. 2006, **44**, 686.
- [22] K. Wilpiszewska, A.K. Antosik, T. Sychaj, *Carbohydr. Polym.*, 2015, **18**, 82.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 sierpnia 2018