

Beata SCHMIDT

Instytut Polimerów, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin  
e-mail: Beata.Schmidt@zut.edu.pl

## Kopolimery akrylowe skrobi otrzymywane metodą reaktywnego wytłaczania

**Streszczenie:** W pracy opisano otrzymanie kopolimerów skrobia-g-poli(akryloamid-co-kwas akrylowy) metodą reaktywnego wytłaczania przy stałej prędkości obrotowej ślimaków – 90 obr./min. Jako inicjator reakcji zastosowano AAPH [dichlorowodorek 2,2'-azodi(2-amidyniopropanu)] oraz trzy środki sieciujące: N,N'-metylenobisakryloamid (MBA), mieszaninę tri- i tetraakrylanu pentaerytrytu (PETIA) oraz akrylowy związek wielofunkcyjny o nazwie handlowej EBECRYL 40. Przedstawiono parametry pracy wytłaczarki oraz wpływ użytych środków sieciujących na wodochłonność wytłoczy i ich wygląd. Charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych kopolimerów szczepionych skrobi przeprowadzono metodą spektroskopii w podczerwieni i skaningowej kalorymetrii różnicowej. Otrzymanie kopolimerów szczepione skrobi posiadają zdolność absorbowania wody; zdolne są do 10-krotnego powiększenia swojej masy w porównaniu do masy wyjściowej absorbenta. Najlepszym środkiem sieciującym dla testowanych akrylowych kopolimerów skrobi okazała się PETIA.

**Słowa kluczowe:** wytłaczanie reaktywne, akryloamid, kwas akrylowy, skrobia ziemniaczana, kopolimery skrobi.

### STARCH GRAFT ACRYLATE COPOLYMERS OBTAINED BY REACTIVE EXTRUSION

**Abstract:** The work describes starch-g-poly(acrylamide-co-acrylic acid) copolymers obtained during the reactive extrusion processes with constant extrusion screw speed rotation – 90 rpm. 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride (AAPH) was used as a reaction initiator and three crosslinking agents were applied: N,N'-methylenebisacrylamide (MBA), mixture of pentaerythritol tetracrylate and pentaerythritol triacrylate (PETIA) and acrylic multifunctional compound trade name EBECRYL 40. The parameters of the extruder during reaction and the impact of used crosslinking agents for water absorption of starch copolymers and their appearance have been shown. Physicochemical characteristics of the starch graft copolymer have been done by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. The starch grafted copolymers have the ability to absorb water; they are capable of a 10-fold increase their weight compared to the initial absorbent mass. The best crosslinking agent for the tested starch graft acrylate copolymers has been proved PETIA.

**Keywords:** reactive extrusion, acrylamide, acrylic acid, potato starch, starch copolymers.

### 1. WSTĘP

Polimerem naturalnym o dużym potencjale aplikacyjnym w dziedzinie tworzyw sztucznych jest skrobia. Skrobia może być stosowana jak wypełniacz, składnik materiałów kompozytowych lub kopolimer. Łatwo ulega modyfikacji chemicznej, fizycznej lub enzymatycznej. Obecność skrobi w kompozycie lub kopolimerze ułatwia jego rozpad w środowisku naturalnym.

Reaktywne wytłaczanie postrzegane jest jako ciągła metoda posiadająca wiele zalet w porównaniu z klasyczną reakcją polimerizacji w reaktorze: mniejsze zużycie surowców, energii i odczynników, mniejsze koszty inwestycyjne, ciągłość procesu, dobre mieszanie substratów i szybkość. Takie ujęcie tematu dotyczy głównie teoretycznego procesu wytłaczania reaktywnego, gdzie występuje wymieszanie tworzyw uplastycznionych w wytła-

czarce. Podczas reaktywnego wytłaczania, gdy dochodzi do procesów chemicznych, na przebieg polimeryzacji w wytłaczarce ma wpływ praktycznie każdy z parametrów: temperatura, czas reakcji, czas wytłaczania, stężenie modyfikatora, ilość inicjatora, wydajność podawania substratów czy szybkość obrotowa ślimaków. Istnieje ścisła współzależność pomiędzy poszczególnymi parametrami i należy wielkości tych czynników traktować łącznie, a zmiana jednego z parametrów nie zapewnia powodzenia w uzyskaniu wytłoczniny o oczekiwanej charakterystyce [1].

Na skrobię w procesie reaktywnego wytłaczania udało się naszczepić: w wytłaczarce dwuślimakowej akrylonitryl [2], na skrobi ziemniaczanej hydrofilowe monomery akryloamid i kwasu akrylowego [3], na skrobi kukurydzianej przeprowadzono modyfikację akryloamidem [4], bezwodnikiem maleinowym [5], estrami kwasów tłuszczowych [6] lub kaprolaktamem [7].

W pracy, kopolimery skrobi otrzymano w wyniku modyfikacji łańcuchów skrobi monomerami akrylowymi: akryloamidem i kwasem akrylowym w proporcjach 1:2 lub 2:1. Inicjatorem reakcji był AAPH [dichlorowodorek 2,2'-azodi(2-amidyniopropanu)] a stosowane środki sieciujące: N,N'-metylenobisakryloamid (MBA), mieszaninę tri- i tetraakrylanu pentaerytrytu (PETIA) oraz akrylowy związek wielofunkcyjny o nazwie handlowej EBECRYL 40; podobnie jak w [3].

W publikacji opisano parametry reaktywnego wytłaczania akrylowych kopolimerów skrobi uwzględniając prędkość podawania skrobi (wydajność podajnika 3% i 4%) dla prędkości obrotowej ślimaków równej 90 obr./min. Przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną na podstawie spektroskopii w podczerwieni FTIR oraz badań różnicowej kalorymetrii skaningowej. Stwierdzono, że na potencjał aplikacyjny otrzymanych kopolimerów skrobi jako super-absorbentów ma wpływ rodzaj użytego środka sieciującego (rekomendowana PETIA) oraz ilość kwasu akrylowego w kopolimerze (AAm/AA 1:2).

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 2.1. MATERIAŁY

W procesie reaktywnego wytłaczania użyto monomerów akrylowych: akryloamid (AAm) (~99%, Fluka) i kwas akrylowy (AA), (~98%, Fluka) oraz skrobi ziemniaczanej (Nowamyl S.A., Polska). Jako inicjator reakcji użyto dichlorowodorek 2,2'-azobis(2-metylopropanoimidyniowy) - AAPH 97%, Aldrich. Do sieciowania kopolimerów skrobiowych zastosowano czterofunkcyjny N,N'-metylenobisakryloamid, mieszaninę sześćofunkcyjnego triakrylanu pentaerytrytu i ośmiofunkcyjnego tetraakrylanu pentaerytrytu (PETIA) oraz środek sieciujący o nazwie handlowej EBECRYL 40.

### 2.2. REAKTYWNE WYTŁACZANIE

Reaktywne wytłaczanie modyfikowanej skrobi prowadzono we współbieżnej wytłaczarce dwuślimakowej Prism Thermo Electron Corp. Wielka Brytania (D=16 mm, L/D=40). Zastosowano monomery akrylowe (AAm i AA) o stosunku masowym 1:2, 2:1 przy stałym stosunku masowym monomerów akrylowych do skrobi 0,3:1. Całkowitą ilość wody destylowanej wprowadzanej do urządzenia utrzymywano w stosunku masowym 1:2 do skrobi. Monomery akrylowe dozowano do drugiej strefy wytłaczarki. Wodny roztwór (1% wag.) AAPH dozowano podajnikiem zewnętrznym do strefy 1 wytłaczarki. Skrobię podawano do wytłaczarki z leja zasypowego przy dwu 3% i 4% ustawionych wydajnościach podajnika. Wytłaczanie reaktywne przeprowadzono przy stałej szybkości obrotowej ślimaków równej 90 obr./min. Środki sieciujące dodano w ilości 0,5% w przeliczeniu na masę zastosowanej skrobi. Profil temperaturowy odpowiadający strefą wytłaczarki podczas reaktywnego wytłaczania akrylowych kopolimerów szczepionych skrobi ustawiono następująco: 50-60/50-60/50-60/50-60/50-60/60/60-80/100/115/80-88; niższe temperatury dla reakcji przy stosunku AAm:AA 1:2. Otrzymane materiały sezonowano przez 12 h a następnie rozdrabniano w kruszarce (Prism Varicut 16).

### 2.3. BADANIA CHŁONNOŚCI WODY

Badania absorpcji wody przeprowadzono na uprzednio rozdrobnionym materiale w młynku nożowym. Kopolimery skrobiowe z wytlaczania reaktywnego przesiewano przez sita o różnej średnicy oczek. Do badań chłonności wody użyto frakcji o średnicy ziaren poniżej 0,30 mm i masie  $0,50 \pm 0,02$ g. Próbkę proszkowego materiału umieszczano w 50 ml wody destylowanej na okres 30 min. Następnie filtrowano i ważono. Wyniki badań chłonności wody podano w procentach.

### 2.4. SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI Z TRANSFORMACJĄ FOURIERA - FTIR

Otrzymane kopolimery szczepione skrobi poddano jakościowej analizie FTIR w aparacie Nexus FTIR firmy Thermo Nicolet Corp. (USA) z przystawką Golden Gate (ATR). Widmo FTIR opracowywano przy użyciu oprogramowania OMNIC.

### 2.5. RÓŻNICOWA KALORYMETRIA SKANINGOWA (DSC)

Badania różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) dla próbek z każdej serii (AAm:AA =1:2 i AAm/AA=2:1) z różnymi środkami sieciującymi wykonano przy użyciu aparatu Q100 firmy TA Instruments (USA). Naważki kopolimerów skrobi mieściły się w granicach ok. 5–6 mg. Pomiaru wykonywano w atmosferze azotu

z szybkością przepływu równą 50 ml/min. Zakres analizowanych temperatur wynosił od -100 do 250°C, a szybkość ogrzewania 10°C/min.

### 3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

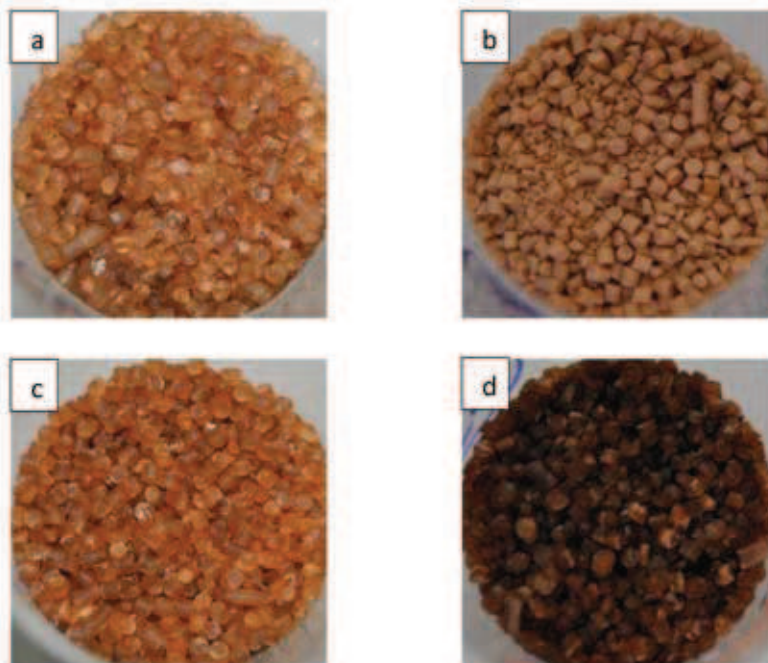
W Tab.1. zestawiono parametry pracy dwuślimakowej wytłaczarki podczas reaktywnego wytłaczania akrylowych kopolimerów skrobi przy szybkości obrotowej ślimaków 90 obr./min. Wyniki zebrano dla dwu wydajności podajnika skrobi: 3% - próba 3/90 i 4% - próba 4/90; dwu różnych stosunków wag. akryloamidu do kwasu akrylowego (AAm/AA 1:2 lub 2:1) oraz wybranych środków sieciujących. Utrzymując wydajność pompy w granicach 16-20%; obciążenie pomiędzy 20–35% i ciśnienie w wytłaczarce rzędu 5–15 bar podczas procesu reaktywnego wytłaczania, z sukcesem udało się otrzymać kopolimery szczepione skrobi o zadawalającym obrazie (Rys. 1.). Wskazania dla obciążenia i ciśnienie w wytłaczarce są większe dla prób 4/90 ze względu na większą ilość podawanej skrobi, jednakże zmiana szybkości podawania skrobi dotyczy 1% a wzrost ciśnienia jest w większości prób dwukrotny. Uwzględniając koszty eksploatacji maszyny, bezpieczeństwo pracy oraz możliwość tworzenia się niepożądanych reakcji przy wyższych ciśnieniach eksploatacyjnych, rekomenduje się w przypadku otrzymywania akrylowych kopolimerów skrobi ustawienie 3% wydajności podajnika skrobi, co odpowiada 5,6 g/min.

Tab. 1. Parametry pracy wytłaczarki dwuślimakowej podczas wytłaczania reaktywnego akrylowych kopolimerów skrobi, prędkość obrotowa ślimaków 90 obr./min

Tab.1. The twin-screw extruder operating parameters during the reactive extrusion of starch graft acrylate copolymers, extrusion screw speed rotation 90 rpm

Próba	Skrobia AAm/AA 1:2 PETIA			Skrobia AAm/AA 1:2 PETIA			Skrobia AAm/AA 1:2 EBECRYL 40			Skrobia AAm/AA 2:1 EBECRYL 40			Skrobia AAm/AA 2:1 MBA			Skrobia AAm/AA 2:1 MBA		
	W [%]	O [%]	C [bar]	W [%]	O [%]	C [bar]	W [%]	O [%]	C [bar]	W [%]	O [%]	C [bar]	W [%]	O [%]	C [bar]	W [%]	O [%]	C [bar]
3/90	17	22–23	5	17	22	6–7	16	19	8	17	24	8	18	22–23	6	20	29	6
4/90		30–32	12		33–34	13		25	15		31	13		33	14		34–35	12

W – Wydajność pompy [%]; O – Obciążenie [%]; C – Ciśnienie [bar]



Rys. 1. Zdjęcia kopolimerów akrylowych skrobi o stosunku monomerów AAm:AA 1:2 otrzymane podczas reaktywnego wytłaczania przy prędkości obrotowej ślimaków 90 obr./min i podawania skrobi 5,6 g/min bez środka sieciującego (a), środek sieciujący-MBA (b), środek sieciujący-PETIA (c), środek sieciujący-EBECRYL 40 (d)

Fig. 1. Photos of starch graft acrylate copolymers with monomers weight ratio AAm/AA 1:2 obtained by reactive extrusion with extrusion screw speed rotation 90 rpm and starch dose 5,6 g/min without crosslinking agent (a), crosslinking agent – MBA (b), crosslinking agent – PETIA (c), crosslinking agent – EBECRYL 40 (d)

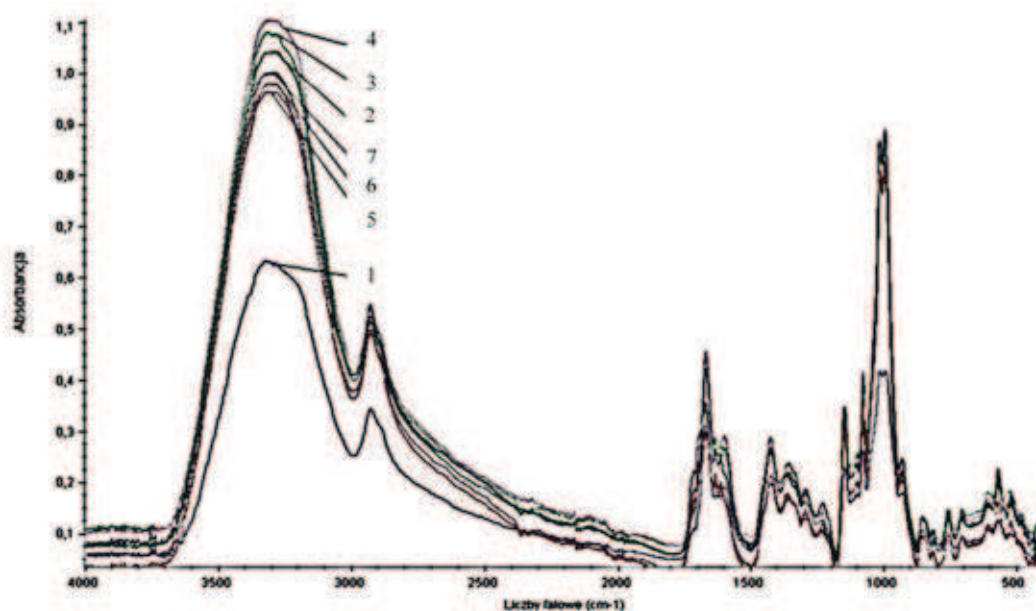
Absorbenty polimerowe, a w szczególności superabsorbenty dedykowane do zastosowań higienicznych lub w medycynie, powinny poza zdolnościami absorpcji dużej ilości wody, charakteryzować się jasną barwą, przezroczystością oraz powinny poddawać się łatwo rozdrobnieniu. Barwa i przezroczystość absorbentów nie jest decydująca w przypadku zastosowań w rolnictwie, leśnictwie czy inżynierii środowiska. Widok otrzymanych kopolimerów szczepionych skrobi przedstawiono na Rys. 1., gdzie porównano je ze zdjęciem Rys.1.a., które obrazuje akrylowy kopolimer skrobi bez środka sieciującego. Najbardziej zbliżony wyglądem produkt do kopolimeru skrobia-g-(akryloamid-co-kwas akrylowy) jest układ sieciowany PETIA, który zachował kolor, połysk i częściową przezroczystość (Rys.1.c). Kopolimery sieciowane MBA (Rys.1.b.) i EBECRYL 40 (Rys.1.d.) są matowe oraz dodatkowo próbka z EBECRYL 40 jest ciemnobrązowa.

Potwierdzenie przeprowadzenia podczas wytłaczania kopolimeryzacji akrylowych monomerów na skrobi dokonano stosując metodę spektroskopii w podczerwieni FTIR (Rys.2.). W celu jakościowego porównania widm FTIR otrzymanych próbek z wytłaczarki zestawiono je z widmem oczyszczonego kopolimeru skrobia-g-AAm/AA otrzymanego metodą wolnorodnikową w reaktorze szklanym (Rys.2.-1-). Analiza widm FTIR (Rys.2.) potwierdza otrzymanie akrylowych kopolimerów skrobi – wszystkie widma są podobne (za wyjątkiem przedziału dla liczb falowych 900–1200  $\text{cm}^{-1}$  pochodzących od środków sieciujących). Na Rys. 2. widać, szerokie pasmo w zakresie długości fali 3650–3200  $\text{cm}^{-1}$ , które wskazuje na obecność grup OH (drżania rozciągające), oraz przy 2900  $\text{cm}^{-1}$  pik odpowiadający drżaniom rozciągającym grupy C-H. Obydwa pasma są pasmami charakterystycznymi dla kopolime-



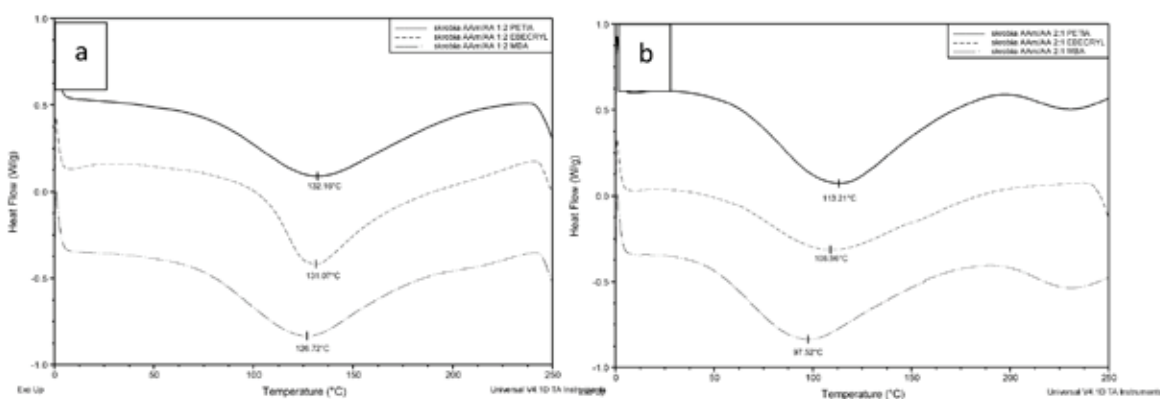
rów skrobiowych z naszczepionym AAm i AA. Intensywność pików w paśmie 3650–3200  $\text{cm}^{-1}$  zależy od stosunku AAm:AA. Intensywność

pików dla serii kopolimerów z większym udziałem akryloamii - AAm/AA=2:1 (widma 2,3,4), jest wyższa niż dla próbek AAm/AA=1:2



Rys. 2. Widma FTIR dla akrylowych kopolimerów skrobi (-1) oraz sieciowanych akrylowych kopolimerów skrobi z wylączania reaktywnego o stosunku AAm/AA 2:1 (2-MBA, 3-EBECRYL 40, 4-PETIA) i o stosunku AAm/AA 1:2 (5-MBA, 6-EBECRYL 40, 7-PETIA)

Fig. 2. FTIR spectra of starch graft acrylate copolymers (-1) and crosslinked starch graft acrylate copolymers obtained by reactive extrusion with monomers weight ratio AAm/AA 2:1 (2-MBA, 3-EBECRYL 40, 4-PETIA) and monomers weight ratio AAm/AA 1:2 (5-MBA, 6-EBECRYL 40, 7-PETIA)



Rys. 3. Termogram DSC dla sieciowanych akrylowych kopolimerów skrobi z wylączania reaktywnego o stosunku AAm/AA 1:2 (a) i o stosunku AAm/AA 2:1 (b) (środki sieciujące: PETIA, EBECRYL 40, MBA)

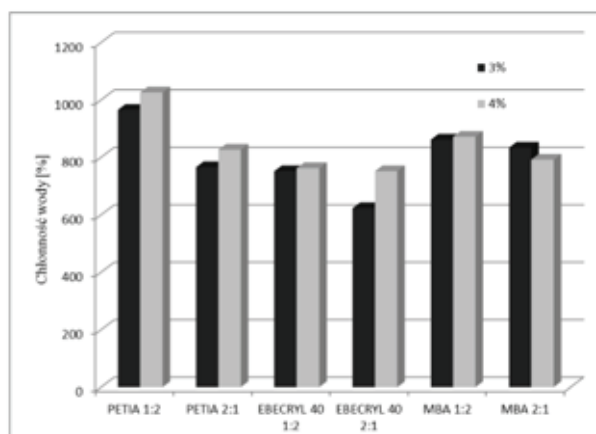
Fig. 3. DSC thermograms for crosslinked starch graft acrylate copolymers obtained by reactive extrusion with monomers weight ratio AAm/AA 1:2 (a) and monomers weight ratio AAm/AA 2:1 (b) (crosslinking agents: PETIA, EBECRYL 40, MBA)

(widma 5,6,7) niezależnie od środka sieciującego. Przy liczbie falowej  $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  pojawiają się charakterystyczne pasma dla skrobi modyfikowanej, które potwierdzają reakcję naszczenia monomeru na skrobi podczas reaktywnego wytłaczania.

Na Rys.3. przedstawiono termogramy DSC dla usieciowanych akrylowych kopolimerów skrobi otrzymanych podczas reaktywnego wytłaczania z 3% wydajnością podajnika skrobiowego i prędkości ślimaków 90 obr./min. Rys.3.a. przedstawia krzywe DSC dla kopolimerów o stosunku wagowym AAm/AA 1:2, a Rys.3.b. dla kopolimerów AAm/AA 2:1. Na obydwu termogramach DSC widoczny jest wpływ rodzaju środka sieciującego na temperaturę charakterystyczną pików w kolejności od najwyższej temperatury: PETIA>EBECRYL 40>MBA odpowiednio  $132^{\circ}\text{C}>131^{\circ}\text{C}>126^{\circ}\text{C}$  (Rys.3.a.) oraz  $113^{\circ}\text{C}>109^{\circ}\text{C}>97^{\circ}\text{C}$  (Rys.3.b.). Wyniki uzyskane przy zastosowaniu PETIA I EBECRYL 40 są do siebie zbliżone. Ponadto, zaobserwowano przesunięcie max. pików

w kierunku niższych temperatur dla kopolimerów z większym udziałem akryloamidu w swoim składzie np. z  $132^{\circ}\text{C}$  na  $113^{\circ}\text{C}$ .

Aplikacyjne testy chłonności wody dla otrzymanych w wyniku reaktywnego wytłaczania kopolimerów akrylowych skrobi, przy dwu wydajnościach podajnika skrobi zestawiono na Rys.4. Podano wyniki zarówno dla układów o stosunku wagowym monomerów akrylowych AAm/AA 1:2, jak i 2:1. Chłonność wody jest nieznacznie lepsza przy 4% wydajności podajnika skrobi (szare słupki na wykresie Rys.4). Jednakże decydujący wpływ na właściwości absorpcyjne wody ma zastosowany środek sieciujący oraz ilość użytego kwasu akrylowego w otrzymywanym kopolimerze. Kopolimery z większą ilością kwasu akrylowego 2:1 wykazują lepsze właściwości absorpcyjne wody niż ich odpowiedniki o stosunku AAm/AA 1:2. Największą chłonność wody (masa próbki zwiększyła się ok. 10-krotnie) uzyskano dla kopolimerów sieciowanych PETIA, aczkolwiek wszystkie próbki mogą być zastosowane jako absorbenty.



Rys. 4. Chłonność wody [% wag.] dla usieciowanych próbek o zmiennym stosunku wagowym monomerów oraz z różnymi środkami sieciującymi otrzymane przy stałych parametrach wytłaczania: szybkość ślimaków 90 obr/min. dla dwu wydajności podajnika skrobi

Fig. 4. Water sorption [% w.] for crosslinking samples with different monomer weight obtained at extrusion screw speed rotation 90 rpm and two starch doses

## PODSUMOWANIE

W wyniku reaktywnego wytłaczania uzyskano akrylowe kopolimery skrobi, które mogą być stosowane jako absorbenty płynów. Największe wartości chłonności wody uzyskano dla środka sieciującego PETIA. Na właściwości absorpcyjne szczepionych kopolimerów skrobi wpływa ilość kwasu akrylowego w kopolimerze; im udział AA jest większy tym zdolność absorpcji wody wzrasta. Ze względu na wygląd wytłocznin rekomenduje się potencjalne zastosowanie w rolnictwie lub leśnictwie. Uwzględniając parametry pracy wytłaczarki dwuślimakowej, przy reaktywnym wytłaczaniu układów wodnych, wskazane jest stosowanie mniejszej prędkości podawania skrobi (5,6 g/min; 3%) jednakże odbywa się to kosztem wodochłonności otrzymanych kopolimerów.

*Podziękowania dla Pani Magdy Zdanowicz i Justyny Malec za pomoc w przygotowaniu próbek.*

## BIBLIOGRAFIA

1. Jeziórska R.: *Analiza procesu wytłaczania reaktywnego*, Teka Kom. Bud. Ekspł. Masz. Elektrotech. Bud. –OL PAN, 2008, s. 55–62
2. Yoon K.J., Carr M.E., Bagley E.B.: *Reactive extrusion vs. batch preparation of starch-g- polyacrylonitrile*, J. Appl. Polym. Sci., 1992, vol 45, s. 1093–1100
3. Zdanowicz M., Schmidt B., Spychaj T.: *Starch graft copolymers as superabsorbents obtained via reactive extrusion processing*, Pol. J. Chem. Tech., 2010, vol 12, nr 2, s. 14–17
4. Finkenstadt V.L., Willet J.L.: *Preparation of starch-g-polyacrylamide copolymers by reactive extrusion*, Polym. Eng. Sci., 2003, vol 43, nr 10, s. 1666–1674
5. Raquez J-M., Nabar Y., Srinivasan M., Shin B-Y., Narayan R., Dubois P.: *Maleated thermo-plastic starch by reactive extrusion*, Carbohydr. Polym., 2008, vol 74, s. 159–169
6. Miladinov V.D., Hanna M.A.: *Starch esterification by reactive extrusion*, Industrial Crops and Products, 2000, vol 11, s. 51–57
7. Raquez J-M., Narayan R., Dubois P.: *Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions*, Macromol. Mat. Eng., 2008, vol293, nr 6, s. 447–470

Publikację przyjęto do druku: 22.02.17