

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

KATARZYNA WILPISZEWSKA, TADEUSZ SPYCHAJ^{*)}

Politechnika Szczecińska
Instytut Polimerów
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Termoplastyfikacja skrobi na drodze wytłaczania w obecności plastyfikatorów

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący termoplastyfikacji skrobi naturalnej. Scharakteryzowano jej podstawowe właściwości i strukturę oraz przydatność w postaci biodegradowalnego materiału termoplastycznego otrzymywanego z surowców odnawialnych. Omówiono problematykę wytłaczania skrobi w obecności plastyfikatorów, przede wszystkim gliceryny, wskazując na jednoetapowość i ciągłość tego procesu oraz towarzyszącą mu degradację łańcuchów polisacharydowych. Przedstawiono wpływ wybranych parametrów procesu wytłaczania oraz zawartości plastyfikatora na niektóre właściwości mechaniczne uzyskiwanego materiału skrobiowego.

Słowa kluczowe: skrobia, termoplastyfikacja, wytłaczanie, plastyfikatory, właściwości użytkowe.

HEAT PLASTICIZATION OF STARCH BY EXTRUSION IN THE PRESENCE OF PLASTICIZERS

Summary — The paper is a literature review concerning the heat plasticization of natural starch. Basic properties of starch, its structure and usefulness as a biodegradable thermoplastic material, produced from renewable resources, are characterized. Extrusion of starch in the presence of plasticizers, mainly glycerin, was discussed. This one-stage and continuous process is accompanying with degradation process of the polysaccharide chains. The effects of selected parameters of extrusion and content of plasticizer on some mechanical properties of the final starch material were presented.

Key words: starch, heat plasticization, extrusion, plasticizers, useful properties.

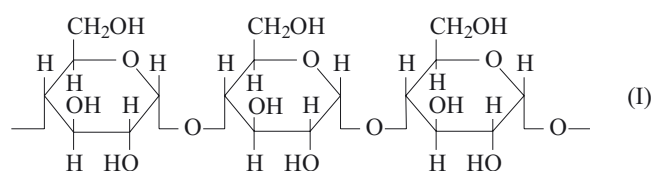
Istotnym wyzwaniem XXI w. stawianym nauce i technice jest stopniowe zastępowanie polimerów otrzymywanych z surowców petrochemicznych biopolimerami pochodzącymi ze źródeł odnawialnych. Polimery takie, odpowiednio zaprojektowane, powinny cechować się pożądanymi właściwościami, w tym mechanicznymi, a po określonym czasie użytkowania ulegać degradacji. Spośród dotychczas badanych pod tym względem polimerów naturalnych, skrobia — ze względu na jej

dostępność, zasoby oraz niską cenę — jest obiektem szczególnie intensywnych prac.

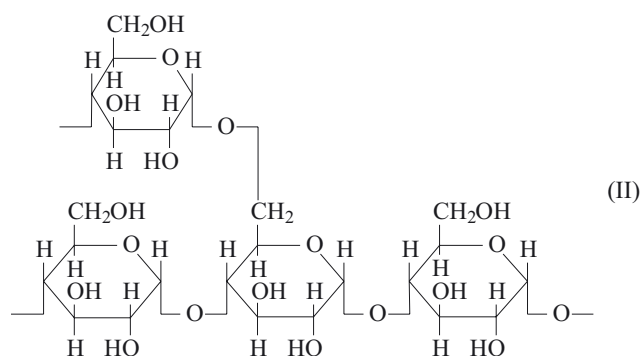
WŁAŚCIWOŚCI I STRUKTURA SKROBI NATURALNEJ

Skrobia, obok celulozy, jest najbardziej rozpowszechnionym polisacharydem w świecie roślin. W jej skład wchodzi liniowe łańcuchy polimerowe amylozy [wzór (I)] i rozgałęzione amylopektyny [wzór (II)]. Udział tych dwóch składników, długość ich łańcuchów oraz kształt i wymiary granul skrobi naturalnej zmieniają się w zależności od jej pochodzenia. Pojedyncza granula skrobi

^{*)} Autor do ewentualnej korespondencji; e-mail: Tadeusz.Spychaj@ps.pl



amyloza



amylopektyna

($\phi \leq 100 \mu\text{m}$ [1]) jest częściowo krystaliczną złożoną strukturą warstwową. Krystaliczność jest konsekwencją występowania wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi łańcuchów polisacharydowych. Na stopień krystaliczności (15–45 % [2]) i strukturę nadcząsteczkową skrobi naturalnej wpływa przede wszystkim jej frakcja amylopektynowa [1].

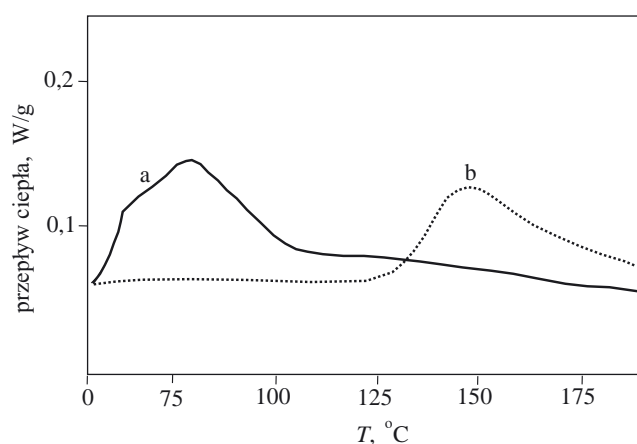
Skrobia naturalna nie rozpuszcza się ani nie pęcznieje w zimnej wodzie, natomiast w wodzie gorącej następuje endotermiczny proces tzw. żelatynizacji [3]. W procesie tym granule absorbując wodę silnie pęcznieją, zanika struktura krystaliczna i dwójłomność optyczna, a cząsteczki liniowej amylozy dyfundują do roztworu [1, 4, 5].

Tabela 1. Ekstrapolowane wartości temperatury zeszklenia (T_g) oraz stosunek masowy amyloza/amylopektyna w różnych rodzajach skrobi [6]

Table 1. Extrapolated values of glass transition temperature (T_g) and weight ratio of amylose and amylopectin in various types of starch [6]

Skrobia	T_g , °C	Stosunek mas. amylozy do amylopektyny
Grochowa	75	2:1
Ziemniaczana	152	1:4
Pszeniczna	143	1:4
Woskowa kukurydziana	158	1:99

Wartości temperatury zeszklenia (T_g) i temperatury topnienia skrobi naturalnej przekraczają temperaturę jej rozkładu [4]. Wartość T_g zależy od pochodzenia skrobi, a zatem od stosunku zawartości amylozy do zawartości amylopektyny [6]. W tabeli 1 zestawiono wartości T_g różnych rodzajów skrobi; skrobia z większym udziałem



Rys. 1. Wpływ wilgotności na przebieg termogramów DSC skrobi ziemniaczanej; zawartość wilgoci (% mas.): a — 42, b — 12 [1]

Fig. 1. Effect of humidity on the course of DSC thermograms of potato starch; moisture content (wt. %): a — 42, b — 12 [1]

amylozy charakteryzuje się niższą temperaturą T_g . Fakt ten tłumaczy się większą mobilnością liniowych łańcuchów amylozy, wynikającą z jej mniejszego ciężaru cząsteczkowego i braku rozgałęzień [6].

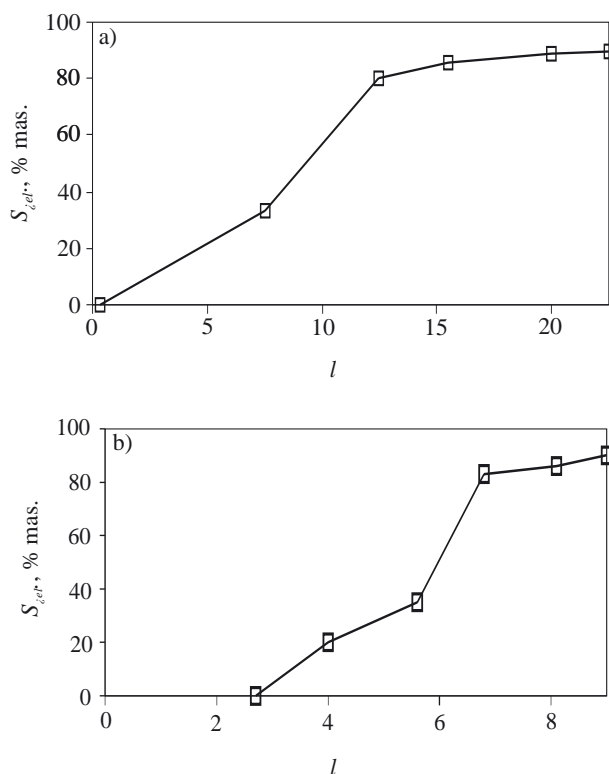
Rysunek 1 przedstawia endotermie DSC skrobi ziemniaczanej z różną zawartością wilgoci (12 i 42 % mas.) [1]. Zakres temperaturowy i kształt termogramu DSC mieszaniny skrobia-woda zależy nie tylko od wilgotności i typu skrobi, ale również od wzajemnego stosunku masowego składników; ponadto, wpływ na temperaturę topnienia, a tym samym na warunki przetwórcze, mogą wywierać śladowe ilości różnych jonów metali występujących w danej próbce skrobi [7, 8].

TERMOPLASTYFIKACJA SKROBI

Zakłócenie krystalicznej struktury skrobi poprzez rozerwanie wiązań wodorowych (proces destruktywizacji) pozwala na przeprowadzenie jej w postać termoplastyczną. Efekt ten można osiągnąć w wyniku m.in. wytłaczania z plastyfikatorami, derywatyzacji grup hydroksylowych lub na drodze kopolimeryzacji szczipionej. Dalsza część niniejszego artykułu została poświęcona omówieniu pierwszego spośród tych trzech sposobów.

Wpływ parametrów wytłaczania na właściwości termoplastyfikowanej skrobi

W procesie wytłaczania — pod wpływem podwyższonej temperatury oraz sił ścinających — w skrobi zachodzą zmiany na poziomie cząsteczkowym i nadcząsteczkowym. Zmienia się polidispersyjność [9], następuje degradacja łańcuchów polisacharydowych [10] prowadząca m.in. do zmiany właściwości reologicznych w fazie stopionej oraz rozpuszczalności w wodzie (lub lepkości dyspersji) [10]. Pojedyncza granula skrobiowa



Rys. 2. Udziół skrobi żelowanej (S_{zel}) w funkcji odległości końca strefy zasilania od ustnika wylączarki (l) wyrażonej wielokrotnością średnicy ślimaka; rodzaj wylączarki: a — jednoślímakowa, b — dwuślímakowa [12]

Fig. 2. Degree of starch gelatinization (S_{zel}) versus the distance from feed end to the die (l), expressed as a screw diameter multiple; extruder type: a — single-screw extruder, b — twin-screw extruder [12]

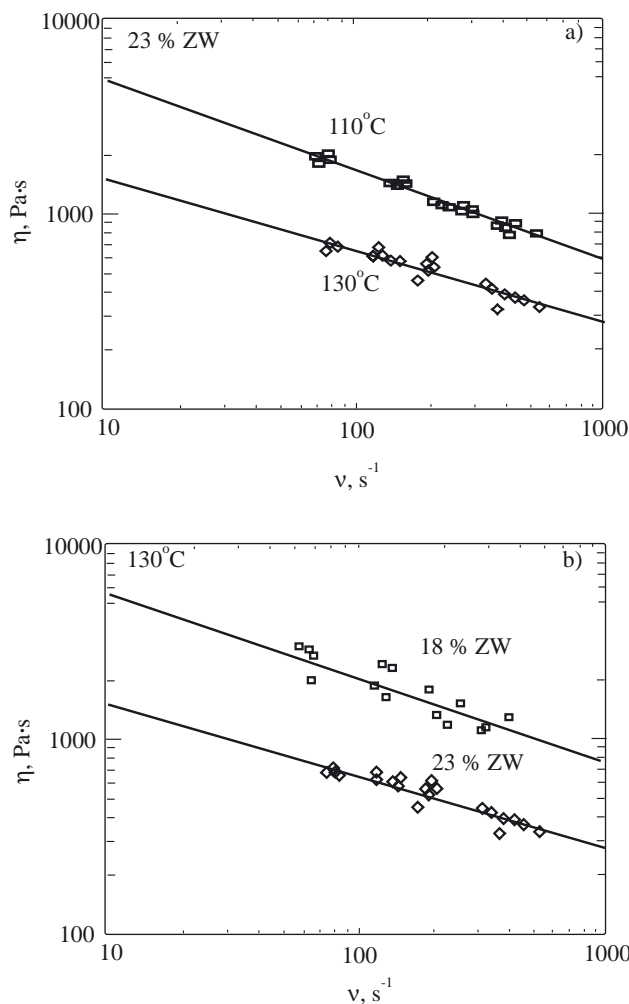
podlega przy tym zmianom obejmującym żelowanie, topienie i frakcjonowanie [11].

Stwierdzono, że stopień żelowania skrobi w wylączarce zwiększa się wraz z odległością od końca strefy zasilania do ustnika [12]. Na rysunku 2 przedstawiono zależność stopnia żelowania (udziału żelowanej skrobi w % mas.) od wspomnianego parametru w odniesieniu do wylączarki jedno- i dwuślímakowej. W obu przypadkach stopień żelowania (oznaczony na podstawie pomiarów DSC) osiąga wartość 90–95 % [12].

Ważnym czynnikiem wpływającym również na żelowanie skrobi jest spęcznienie granułów [10], którego stopień zależy od siły i charakteru wiązań wewnętrznych. Spęczniałe granule są podatniejsze na dezintegrację w wyniku działania sił ścinających. Większa prędkość obrotowa ślimaka zwiększa wprawdzie szybkość ścinania, jednak równocześnie skróceniu ulega czas przebywania materiału w cylindrze wylączarki, a to z kolei ogranicza pęcznienie granułów [10].

Stopień degradacji polisacharydu w istotny sposób zależy od parametrów procesu wylączania, tj. od profilu temperatury (mierzonej wzdłuż cylindra wylączarki), a także od konfiguracji i prędkości obrotowej ślimaka/ślímaków oraz od zawartości wilgoci w przetwarzanym materiale [13]. Okazało się, że w przypadku małej zawartości wilgoci, gdy z tego względu lepkość mieszaniny jest duża [10], wpływ prędkości obrotowej ślimaka/ślímaków, a tym samym naprężeń ścinających, na stopień degradacji skrobi jest bardzo istotny.

Sagar i Merrill [9] metodą chromatografii żelowej (stosując jako eluent 0,5 N NaOH) oszacowali wartość wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego \bar{M}_w skrobi wysokoamylozowej przed i po wylączaniu, uzyskując odpowiednio wartości $3,2 \cdot 10^6$ i $2,4 \cdot 10^6$ g/mol. Stwierdzili także, że podczas wylączania fragmentacji ulegają zarówno rozgałęzienia amylopektynowe, jak i łańcuchy amylozowe. Fakt ten jest istotny w przypadku skrobi termoplastycznej przeznaczonej do celów przemysłowych, ponieważ często niezbędne jest jej kilkukrotne przetwarzanie (np.: wylączanie, a następnie wtryski-



Rys. 3. Lepkość (η) stopionej woskowej skrobi kukurydzianej w funkcji prędkości ścinania (v) podczas jej powtórnego wylączania: a) wpływ temperatury w warunkach stałej wilgotności (23 %); b) wpływ zawartości wilgoci (ZW) w warunkach stałej temperatury (130 °C) [13]

Fig. 3. Viscosity (η) of molten wax maize starch versus shear rate (v) during the repeated extrusion process: a) effect of temperature at constant humidity (23 %), b) effect of moisture content (ZW) at constant temperature (130 °C) [13]

wanie, lub wtórne wytłaczanie folii); można zminimalizować stopień degradacji dobierając najkorzystniejsze (tu łagodnie) warunki wytłaczania [13]. Większa prędkość obrotowa ślimaka skraca, jak już wspomnieliśmy, czas przebywania materiału w wytłaczarce — zatem w stałej temperaturze i wilgotności degradacja skrobi powinna zależeć przede wszystkim od prędkości. Potwierdza to rysunek 3 przedstawiający lepkość stopionej skrobi kukurydzianej w funkcji prędkości ścinania (podczas jej powtórnego wytłaczania) [13], w dwóch wariantach temperatury i zawartości wilgoci.

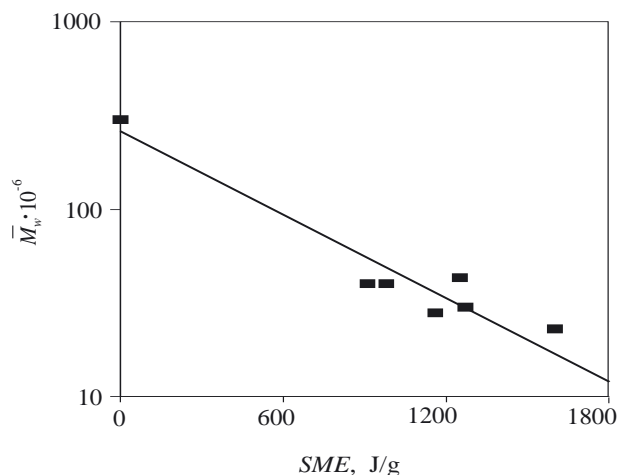
Badając niezwykle istotną relację pomiędzy ciężarem cząsteczkowym skrobi a parametrami procesu wytłaczania, Parker, Ollett i Smith [14] zaproponowali postać empirycznej zależności stopnia degradacji skrobi od tzw. specyficznej energii mechanicznej (*specific mechanical energy, SME*). *SME* jest definiowana jako całkowity nakład energii mechanicznej przypadający na jednostkę masy [15] lub objętości wytłoczonego materiału [16]. Wartość tej energii może być wskaźnikiem służącym do oszacowania względnej łatwości wytłaczania materiału skrobiowego, a w związku z tym i kosztów procesu [17]. Rozproszona energia mechaniczna przekształca się głównie w energię cieplną, a pozostała jej część jest wykorzystywana w procesie tworzenia się nowych wiązań kowalencyjnych lub rozrywania wiązań już istniejących w przetwarzanym materiale. Na ogół zmiana budowy chemicznej zachodząca podczas wytłaczania i prowadząca do zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego polimeru jest zjawiskiem niepożądanym, bowiem pogorszeniu ulegają wówczas wskaźniki wytrzymałościowe polimeru, co ogranicza możliwości aplikacyjne materiału. Zmniejszenie wartości *SME* powoduje więc nie tylko redukcję kosztów procesu, lecz ogranicza również procesy degradacyjne, w wyniku których następuje zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego polimeru [18]. Wartość *SME* oblicza się korzystając ze wzoru (1) [19]:

$$SME = \frac{T\omega}{F_{Rt}} = \frac{2\pi TS}{60 F_{Rt}} \quad (1)$$

gdzie: *SME* — *specyficzna energia mechaniczna (Wh/kg, 1 Wh/kg = 3,6 J/g)*, ω — *prędkość kątowna (rad/s)*, *T* — *moment obrotowy (Nm)*, *S* — *prędkość obrotowa ślimaka (obr./min)*, F_{Rt} — *szybkość zasilania (kg/h)*.

Rysunek 4 przedstawia zależność ciężaru cząsteczkowego skrobi od *SME* podczas jej wytłaczania. Jak widać, pierwsze wytłaczanie skrobi kukurydzianej za pomocą wytłaczarki dwuślimakowej spowodowało zmianę jej ciężaru cząsteczkowego \bar{M}_w z $336 (\pm 31) \cdot 10^6$ na $40 (\pm 4) \cdot 10^6$. Okazało się także, że podczas powtórnego wytłaczania wraz ze wzrostem *SME* nadal postępowała degradacja skrobi [13].

Funke i współpracownicy [20] opracowali profil temperatury cylindra wytłaczarki (40/90/160/160/130/90 °C) w procesie wytłaczania skrobi. Zastosowanie zamiennych elementów ślimaka pozwala na skuteczne regulowanie jakości mieszania i szybkości transportowa-



Rys. 4. Zależność wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego (\bar{M}_w) od specyficznej energii mechanicznej (*SME*) [13]

Fig. 4. Relation between weight average molecular weight (\bar{M}_w) and specific mechanical energy (*SME*) [13]

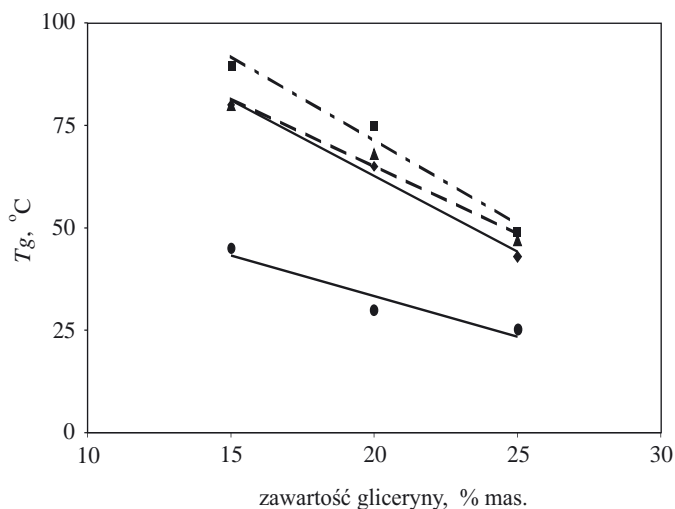
nia. Parametry procesu wytłaczania dobiera się nie tylko w zależności od rodzaju skrobi, typu wytłaczarki lub wilgotności otoczenia, w którym użytkuje się dany wyrób, ale także od planowanej dziedziny jego zastosowania. Na przykład, przetwarzanie skrobi do celów spożywczych prowadzi się w wysokiej temperaturze i w krótkim czasie [13]. Natomiast w przypadku zastosowań przemysłowych minimalizuje się degradację polisacharydu dzięki łagodniejszym warunkom procesu [13].

Wpływ plastyfikatorów na termoplastyfikację skrobi

Stwierdzono, że dodatek plastyfikatora obniża wartość T_g skrobi, zapobiegając jej dekompozycji podczas wytłaczania [21], przy czym wpływ ten nasila się wraz ze wzrostem stężenia plastyfikatora, niezależnie od typu skrobi [6, 22, 23] (rys. 5). Charakter zmian tej zależności jest natomiast uwarunkowany rodzajem użytego plastyfikatora [22]. Najczęściej stosowanym plastyfikatorem skrobi jest woda; wykorzystuje się także glicerynę [24], sorbitol [25], glikol etylenowy [26] i dietylenowy [22], mocznik [2], cukry [27] i inne.

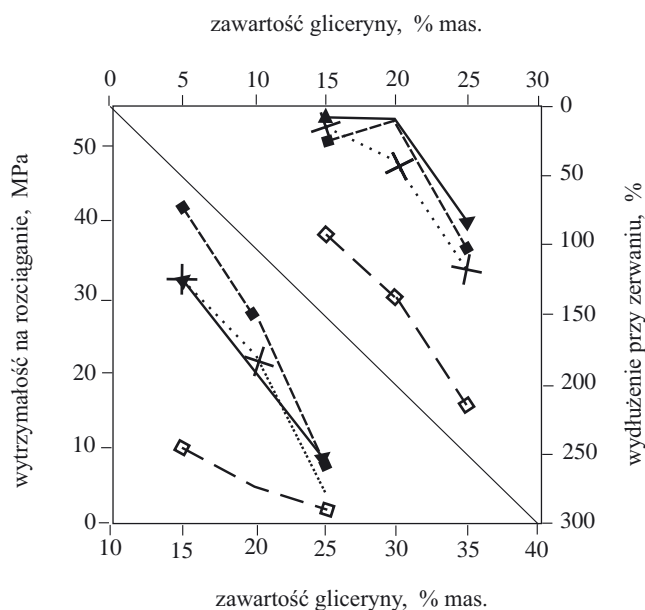
Plastyfikowane skrobie ziemniaczana i pszeniczna są bardzo kruche gdy zawartość w nich gliceryny jest niewielka (15 % mas.), co przejawia się korzystnymi wartościami modułów Younga wynoszącymi 700–900 MPa (porównywalne więc z odpowiednimi wartościami dotyczącymi PE-HD), a także wytrzymałość na rozciąganie równą 35 MPa (podobnie jak w przypadku PS) [6]. Dodatek plastyfikatora polepsza ponadto inne właściwości mechaniczne produktu.

Efektorem większej zawartości amylopektyny w skrobi naturalnej jest mniejsze uporządkowanie łańcuchów (ze względu na rozgałęziony charakter polimeru), a tym samym mniejsza wytrzymałość na rozciąganie (zatem większa kruchość) uzyskanego materiału termoplastycznego [6]. Obecność gliceryny, zmniejszając oddziały-



Rys. 5. Zależność temperatury zeszklenia (T_g) różnych rodzajów skrobi od zawartości gliceryny (% mas.) jako plastyfikatora; rodzaj skrobi: ● grochowa, ◆ ziemniaczana, ▲ pszeniczna, ■ woskowa kukurydziana [6]

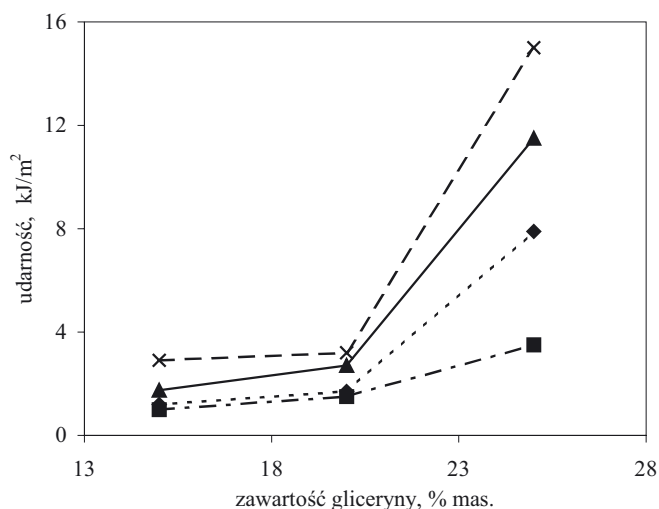
Fig. 5. Dependence of glass transition temperature (T_g) of various types of starch on glycerin content (wt. %) as a plasticizer; type of starch: ● pea, ◆ potato, ▲ wheat, ■ waxy maize one [6]



Rys. 6. Wpływ zawartości gliceryny jako plastyfikatora na wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu różnych rodzajów skrobi: × ziemniaczanej, ■ pszenicznej, ▲ woskowej kukurydzianej, ◆ grochowej [6]

Fig. 6. Effect of glycerin content as a plasticizer on tensile strength and elongation at break of various types of starch: × potato, ■ wheat, ▲ waxy maize, ◆ pea one [6]

wania pomiędzy łańcuchami skrobi nadaje tym łańcuchom większą mobilność. Zatem, większa zawartość gliceryny w tym układzie powoduje wzrost wydłużenia przy zerwaniu, aczkolwiek jednocześnie następuje spadek wartości modułów Younga i wytrzymałości na roz-



Rys. 7. Wpływ zawartości gliceryny jako plastyfikatora na udarność różnych rodzajów skrobi: ◆ ziemniaczanej, ■ pszenicznej, ▲ woskowej kukurydzianej, × grochowej [6]

Fig. 7. Effect of glycerin content as a plasticizer on impact strength of various types of starch: ◆ potato, ■ wheat, ▲ waxy maize, × pea one [6]

ciąganie (rys. 6) [6]. Gliceryna wpływa także na udarność plastyfikowanych materiałów skrobiowych — rośnie ona gwałtownie począwszy od wynoszącej ok. 20 % mas. zawartości tego plastyfikatora (rys. 7).

WŁAŚCIWOŚCI TERMOPLASTYCZNYCH MATERIAŁÓW SKROBIOWYCH

Wady termoplastycznych materiałów skrobiowych, takie jak wrażliwość na wilgoć oraz kruchość [6], ograniczają powszechne ich stosowanie. Kruchość skrobi odpowiada stosunkowo wysokiej wartości jej temperatury zeszklenia. W wyniku retrogradacji skrobi (tj. przede wszystkim uporządkowania łańcuchów amylozowych oraz wytworzenia mostków wodorowych pomiędzy sąsiednimi łańcuchami) z czasem wada ta jeszcze się pogłębia [6].

Właściwości mechaniczne skrobi termoplastycznej zmieniają się nawet podczas przechowywania jej w warunkach stałej wilgotności i temperatury [28]. Mianowicie, w dwuetapowym procesie retrogradacji część skrobi rekrystalizuje: bardzo szybko i nieodwracalnie następuje retrogradacja amylozy, wolniejsza i odwracalna jest retrogradacja amylopektyny [6]. Zmiany te powodują także problem natury technologicznej, jakim jest skurcz przetwórczy; może się on pogłębiać w miarę upływu czasu i po kilku tygodniach osiągnąć nawet wartość >10 % [6].

Zjawisko skurczu ściśle wiąże się ze wspomnianą wcześniej dużą wrażliwością materiałów skrobiowych na działanie wilgoci z otoczenia [29], bowiem stabilność wymiarowa artykułu gotowego w znacznej mierze zależy od stopnia jego zawilgocenia [1]. W razie dużych wymagań dotyczących stabilności wymiarowej produktu

zaleca się przetwarzanie skrobi w warunkach wilgotności równej tej, w której dany produkt będzie użytkowany. W warunkach większej zawartości wilgoci podczas przetwarzania, skurcz i wszelkie zniekształcenia wynikają z ustalania się równowagi zawartości wody w gotowym wyrobie i w otoczeniu. Większa zawartość wilgoci sprzyja ponadto hydrolytycznej degradacji łańcuchów polisacharydowych [1].

Obecnie na rynku światowym oferowanych jest przynajmniej kilka termoplastycznych materiałów skrobiowych modyfikowanych plastyfikatorami. Formowane z nich wyroby — gdy nie zostają narażone na działanie zewnętrznych czynników atmosferycznych — są stabilne mechanicznie i wymiarowo. Ponadto, co stanowi ich podstawową zaletę, charakteryzują się całkowitą biodegradowalnością [1]. W tabeli 2 zestawiono przykłady materiałów handlowych opartych na skrobi termoplastycznej [1].

T a b e l a 2. Wybrane materiały handlowe wytwarzane na podstawie skrobi termoplastycznej [1]

T a b l e 2. Selected commercial products based on thermoplastic starch [1]

Nazwa handlowa	Dziedzina zastosowania	Wytwórca
„CAPILL”	kapsuły farmaceutyczne	Capsugel/Warner Lambert; West Pharmaceutical Services
„ECO-FOAM”	spienione kształtki używane jako wypełnienie transportowanych pakunków	National Starch
„Master-Bi” (skrobia i mieszanka skrobi z polimerem hydrofilowym)	proszki na elastyczne powłoki, opakowania itp.	Novamont

PODSUMOWANIE

Skrobia, ze względu na biodegradowalność, stała się obiektem intensywnych badań zmierzających do jej termoplastyfikacji z wykorzystaniem wycłaczarki. Warto przy tym podkreślić fakt, iż skrobia wycłoczona ulega degradacji szybciej niż naturalna [23]. Istotną zaletą procesu termoplastyfikacji skrobi w wycłaczarce jest jego ciągłość i jednoetapowość, natomiast wadę stanowi fakt, że na właściwości materiału i formowanych z niego wyrobów wpływają warunki otoczenia, przede wszystkim zaś wilgotność.

Należy dodać, że wycłaczarka wykorzystywana jest również do chemicznej modyfikacji skrobi w procesie wycłaczania reaktywnego poprzez kopolimeryzację szczepioną bądź na drodze derywatywacji grup OH. Tematyka związana z chemiczną modyfikacją skrobi zostanie przedstawiona w kolejnej naszej publikacji.

Artykuł opracowany w ramach projektu PBZ-KBN-070/T09/2001/15.

LITERATURA

1. Stepto R. F. T.: *Macromol. Symp.* 2003, **201**, 203.
2. Ma X., Yu J.: *Carbohydr. Polym.* 2004, **57**, 197.
3. Miladinov V. D., Hanna M. A.: *Ind. Crops Prod.* 2001, **13**, 21.
4. Nashed G., Rutgers R. P. G., Sopade P. A.: *Starch/Stärke* 2003, **55**, 131.
5. Jenkins P. J., Donald A. M.: *Carbohydr. Res.* 1998, **308**, 133.
6. de Graaf R. A., Karman A. P., Janssen L. P. B. M.: *Starch/Stärke* 2003, **55**, 80.
7. *Pat. bryt.* 2 206 888 (1989).
8. Ciesielski W., Tomasik P.: *J. Inorg. Biochem.* 2004, **98**, 2039.
9. Sagar A. D., Merrill E. W.: *Polymer* 1995, **36**, 1883.
10. Govindasamy S., Campanella O. H., Oates C. G.: *Carbohydr. Polym.* 1996, **30**, 275.
11. Rodriguez-Gonzales F. J., Ramsay B. A., Favis B. D.: *Carbohydr. Polym.* 2004, **58**, 139.
12. Bhatnagar S., Hanna M. A.: *J. Food Sci.* 1996, **61**, 778.
13. Willett J. L., Millard M. M., Jasberg B. K.: *Polymer* 1997, **38**, 5983.
14. Parker R., Ollett A. L., Smith A. C.: „Processing and quality of foods” (red. Zeuthen P.), Elsevier London 1990, str. 1290—1295.
15. Rudnik E., Żukowska E.: *Polimery* 2004, **49**, 132.
16. van den Eende R. M., Bolsius A., van Soest J. J. G., Janssen L. P. B. M., van der Goot A. J., Boom R. M.: *Carbohydr. Polym.* 2004, **55**, 57.
17. Miladinov V. D., Hanna M. A.: *Ind. Crops Prod.* 2000, **11**, 51.
18. Miladinov V. D., Hanna M. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, **38**, 3892.
19. Govindasamy S., Campanella O. H., Oates C. G.: *Carbohydr. Polym.* 1997, **32**, 267.
20. Funke U., Bergthaller W., Lindhauer M. G.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **59**, 293.
21. Hulleman S. H. D., Janssen F. H. P., Feil H.: *Polymer* 1998, **39**, 2043.
22. Lourdin D., Coignard L., Bizot H., Colonna P.: *Polymer* 1997, **38**, 5401.
23. You X., Li L., Gao J., Yu J., Zhao Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **88**, 627.
24. Liu Z. Q., Yi X. S., Feng Y.: *J. Mater. Sci.* 2001, **36**, 1809.
25. Wang L., Shogren R., Carriere C.: *Polym. Eng. Sci.* 2000, **40**, 499.
26. Smits A. L. M., Kruiskamp P. H., van Soest J. J. G., Vliegthart J. F. G.: *Carbohydr. Polym.* 2003, **53**, 409.
27. Arvanitoyannis I., Biliaderis C. G.: *Carbohydr. Polym.* 1999, **38**, 47.
28. Kuutti L., Peltonen J., Myllärinen P., Teleman O., Forssell P.: *Carbohydr. Polym.* 1998, **37**, 7.
29. Shogren L.: *Carbohydr. Polym.* 1996, **29**, 57.

Otrzymano 24 V 2005 r.