

INVESTIGATE THE EFFECT OF SOME PLASTICIZERS ON THE MACROSTRUCTURE OF CORN STARCH USED TO OBTAIN BIODEGRADABLE PACKAGING

ANALIZA INFLUENȚEI UNOR PLASTIFIANȚI ASUPRA MACROSTRUCTURII AMIDONULUI DE PORUMB UTILIZAT LA REALIZAREA AMBALAJELOR BIODEGRADABILE

Ph.D. Eng. Cioica N.¹⁾, Assoc. Prof. Ph.D. Fehete R.²⁾, Prof. Ph.D. Cozar O.¹⁾, Ph.D.Stud. Eng. Cota C.¹⁾

¹⁾INMA Bucharest- Cluj Napoca branch / Romania, ²⁾Technical University of Cluj-Napoca / Romania
Tel: 0264.418.162; E-mail: ncioica@yahoo.com

Abstract: Obtaining by thermoplastic extrusion of starch-based biodegradable packaging requires the use of some plasticizers in the formula. Mixing starch with these plasticizers leads to structural and dynamic changes of it. To highlight these changes when using water and glycerol as plasticizers for the cornstarch were performed NMR relaxation measurements. Experimental data were analyzed using inverse Laplace transform.

Keywords: starch, macrostructure, plasticizers, inverse Laplace transform.

INTRODUCTION

Starch is the key component of environmental-friendly biodegradable loose fill packaging

Although the detailed microstructures of different starches are still being elucidated, it has generally been established that starch is a heterogeneous material containing two microstructures, linear (amylose) and branched (amylopectin). Amylose is essentially a linear structure of α -1,4 linked glucose units, and amylopectin is a highly branched structure of short α -1,4 chains linked by α -1,6 bonds. Figure 1 shows the chemical structure and a schematic representation of amylose and amylopectin starches [3].

Rezumat: Realizarea prin extrudare termoplastică a ambalajelor biodegradabile pe bază de amidon impune utilizarea în rețetă a unor plastifianți. Amestecarea amidonului cu acești plastifianți conduce la schimbări structurale și dinamice ale acestuia. Pentru evidențierea acestor transformări în cazul utilizării apei și glicerinei ca plastifianți pentru amidonul de porumb au fost efectuate măsurători de relaxometrie RMN. Datele experimentale au fost analizate folosind transformata Laplace inversă.

Cuvinte cheie: amidon, macrostructură, plastifianți, transformata Laplace inversă.

INTRODUCERE

Amidonul este componenta cheie a ambalajelor antișoc ecologice biodegradabile.

Deși microstructurile detaliate ale diferitelor tipuri de amidon sunt încă în curs de elucidare, în general s-a stabilit că amidonul este un material heterogen care conține două microstructuri, una liniară (amiloza) și una ramificată (amilopectina). În esență, amiloza are o structură liniară formată din unități de glucoză unite prin legături α -1,4, iar amilopectina este o structură puternic ramificată de lanțuri scurte α -1,4 unite prin legături α -1,6. Figura 1 prezintă structura chimică și o reprezentare schematică a amilozei și amilopectinei [3].

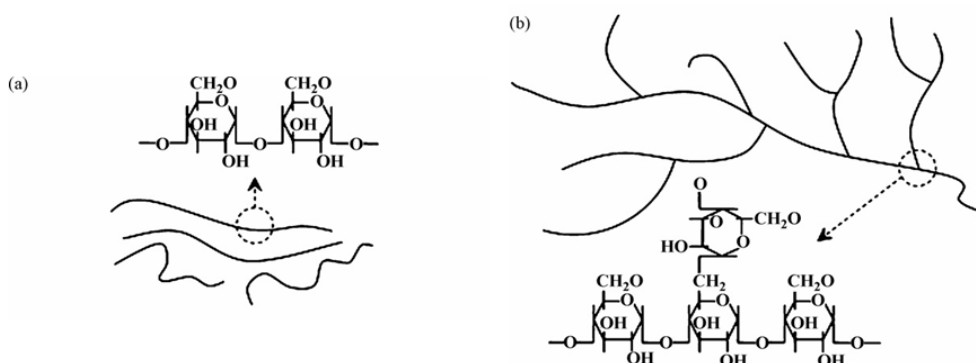


Fig. 1 - Chemical structures and physical schematic representation of (a) amylose starch and (b) amylopectin starch /
Reprezentarea schematică a structurii chimice și fizice a (a) amilozei și (b) amilopectinei

The linear structure of amylose makes its behavior more closely resemble that of conventional synthetic polymers. On the other hand, the high molecular weight and branched structure of amylopectin reduce the mobility of the polymer chains, and interfere with any tendency for them to become oriented closely enough to permit significant levels of hydrogen bonding. Between the linear amylose and short-branched amylopectin, a long-branched structure has been detected.

Physically, most native starches are semi-crystalline, having a crystallinity of about 15–45% [5]. Amylose and the branching points of amylopectin form amorphous regions. The short-branched chains in the amylopectin are the main crystalline component in granular starch.

Crystalline regions are present in the form of double helices with a length of about 5 nm. The amylopectin segments in the crystalline regions are all parallel to the axis of the large helix [1].

Structura liniară a amilozei face ca aceasta să se comporte foarte asemănător cu polimerii sintetici convenționali. Pe de altă parte, greutatea moleculară mare și structura ramificată a amilopectinei reduce mobilitatea lanțurilor de polimeri și interferează cu orice tendință de a deveni suficient de strâns orientate pentru a permite niveluri semnificative de legături de hidrogen. Între amiloza liniară și amilopectina scurt-ramificată, a fost detectată o structură lung-ramificată.

Fizic, majoritatea amidonurilor native sunt semi-cristaline, cu o cristalinitate de aproximativ 15-45% [5]. Amiloza și punctele de ramificare ale amilopectinei formează zone amorf. Lanțurile scurt-ramificate în amilopectină sunt componenta cristalină principală a amidonului granular.

Zonele cristaline sunt prezente în formă de spirală dublă cu o lungime de cca. 5nm. Segmentele de amilopectină în zonele cristaline sunt toate paralele cu axa spiralei mari [1].

Most physicochemical, biological, and mechanical properties of starch are determined by its supramolecular structure, which is due to the mutual arrangement of macromolecular chains and the existence of forces binding them.

Native starches are non-plastic due to their crystallinity. Thermoplastic extrusion used to produce starch-based packing elements is a thermo-mechanical processing used to disrupt and transform the semi-crystalline structure of starch granules to form a homogeneous and amorphous material. This transformation is usually accomplished using small amounts of molecular substances commonly known as gelatinization agents or plasticizers [4]. The most used plasticizers are water, a volatile plasticizer and glycerol, a non-volatile plasticizer.

The NMR relaxation method is widely used to study the structural and dynamic properties of biodegradable polymers [2].

In this paper, we propose to study the effect of water and glycerol on the structure, morphology and dynamics of polymer chains of starch. Thus, changes in the starch segmental dynamics are monitored via the changes in the Laplace distribution of traverse T_2 relaxation times.

MATERIAL AND METHOD

The ^1H NMR data were recorded using the Bruker Minispec spectrometer with the 10 mm probe-head working at 19.688 MHz Larmor frequency. The pulse length was 8.5 μs and 64 scans were recorded for the 1000 CPMG echoes with a recycle delay of 0.5 sec. In all measurements the temperature was set to 35°C. Finally, in order to find the traverse T_2 times distributions, the CPMG decays were analysed using the UPIN algorithm, which perform a Laplace inversion of the measured data [1].

The normal corn starch used in this study was obtained from SC Amylon SA Sibiu, Romania. The initial water content of starch on wet basis (wt.b) was 10.76 %. The glycerol used in formula was purchased from SC Nordic Invest SRL Cluj Napoca. The glycerol has had a concentration of 99.5% and a density of 1.262 g/cm³. The water used was from the water supply system.

Table 1 indicate the ratio of the components in the formulas. For homogenization, the components were thoroughly mixed and stored in sealed containers for 24 hours before performing the tests.

Cele mai multe proprietăți fizico-chimice, biologice și mecanice ale amidonului sunt determinate de structura sa supramoleculară, care se datorează aranjamentului mutual al lanțurilor macromoleculare și existenței forțelor de legătură dintre ele.

Amidonurile native sunt non-plastice datorită cristalinității lor. Extrudarea termoplastică folosită pentru producerea elementelor de protecție pe bază de amidon este o prelucrare termo-mecanică folosită pentru a rupe și transforma structura semi-cristalină a granulelor de amidon în scopul formării unui material omogen și amorf. Această transformare este de obicei realizată folosind cantități mici de substanțe moleculare cunoscute ca și agenți de gelatinizare sau plastifianți [4]. Cei mai utilizați plastifianți sunt apa, un plastifiant volatil, și glicerina, un plastifiant nevolutil.

Relaxometria RMN este utilizată pe scară largă pentru studiul proprietăților structurale și dinamice ale polimerilor biodegradabili [2].

În aceasta lucrare ne propunem să studiem efectul apei și glicerinei asupra structurii, morfologiei și dinamicii lanțurilor polimerice ale amidonului. Astfel, modificările în dinamica segmentală a amidonului sunt urmărite prin intermediul modificărilor în distribuția Laplace a timpului de relaxare transversal T_2 .

MATERIAL ȘI METODĂ

Datele ^1H RMN au fost înregistrate folosind un spectrometru Bruker Minispec cu un cap de probă de 10 mm la o frecvență Larmor de 19,688 MHz. Durata impulsului de excitare a fost de 8,5 μs și au fost înregistrate 64 scanări pentru 1000 ecouri CPMG cu un timp de remagnetizare de 0,5 sec. În toate măsurătorile temperatura a fost fixată la 35 °C. În cele din urmă, pentru obținerea distribuțiilor timpilor de relaxare transversali T_2 , curbele de cădere CPMG au fost analizate folosind algoritmul UPIN, care efectuează o inversiune Laplace a datelor măsurate [1].

Amidonul din porumb utilizat în acest studiu a fost obținut de la SC Amylon SA Sibiu. Conținutul inițial de apă raportat la substanța umedă (u.sum) a fost 10,76%. Glicerina folosită în rețetă a fost achiziționată de la SC Nordic Invest SRL Cluj Napoca. Glicerina a avut o concentrație de 99,5% și o densitate de 1,262 g/cm³. Apa utilizată a fost cea de la rețeaua orasului.

În tabelul 1 sunt indicate proporțiile componentelor în rețete. Pentru omogenizare, componentele au fost bine amestecate și păstrate în recipiente închise timp de 24 de ore înainte de efectuarea probelor.

Table 1 / Tabelul 1

Formula abbreviation / Simbolul rețetei	Starch / Amidon [% wt.b./u.su.]	Water / Apa [% wt.b./u.su.]	Glycerol / Glicerina [% wt.b./u.su.]
St(Am)100%GI(GI) 0%, Wt(Ap) 0%	100	0	0
St(Am)80%GI(GI) 20%, Wt(Ap) 0%	80	20	0
St(Am)85%GI(GI) 0%, Wt(Ap) 15%	85	0	15
St(Am)68%GI(GI) 17%, Wt(Ap) 15%	68	17	15

RESULTS

The series of CPMG curves for the three formulas that contain plasticizers were recorded and presented together with the curve corresponding to pure starch in figure 2a. Small differences can be observed among decays of pure starch and of the mixture of starch with 20% glycerol, the curve for pure starch decay faster. Instead, we observed significant differences between the CPMG curve for pure starch and the formulas in which water is added, whether these have or not have glycerol in composition. For the formula that contains both plasticizers, the CPMG curve (light grey stars) decays slowest. A better analysis of these CPMG curves can be done from the corresponding T_2 distributions, curves that are shown in figures 2b, 2c and 2d.

REZULTATE

Seria de curbe de cădere a ecourilor CPMG pentru cele trei rețete care conțin plastifianți a fost înregistrată și prezentată împreună cu curba corespunzătoare amidonului pur în figura 2a. Se observă o diferență mică între curbele de cădere pentru amidonul pur și amidonul amestecat cu 20% glicerină, curba pentru amidonul pur având totuși cea mai rapidă cădere. În schimb, se observă diferențe semnificative între curbele de cădere pentru amidonul pur și rețetele în care se adaugă apă, indiferent dacă acestea au în componență sau nu glicerină. Pentru rețeta care conține ambii plastifianți, curba CPMG (stelele gri deschis) are cea mai lentă cădere. O analiză mai bună a acestor curbe CPMG se poate face din distribuțiile T_2 corespunzătoare, care sunt prezentate în figurile 2b, 2c și 2d.

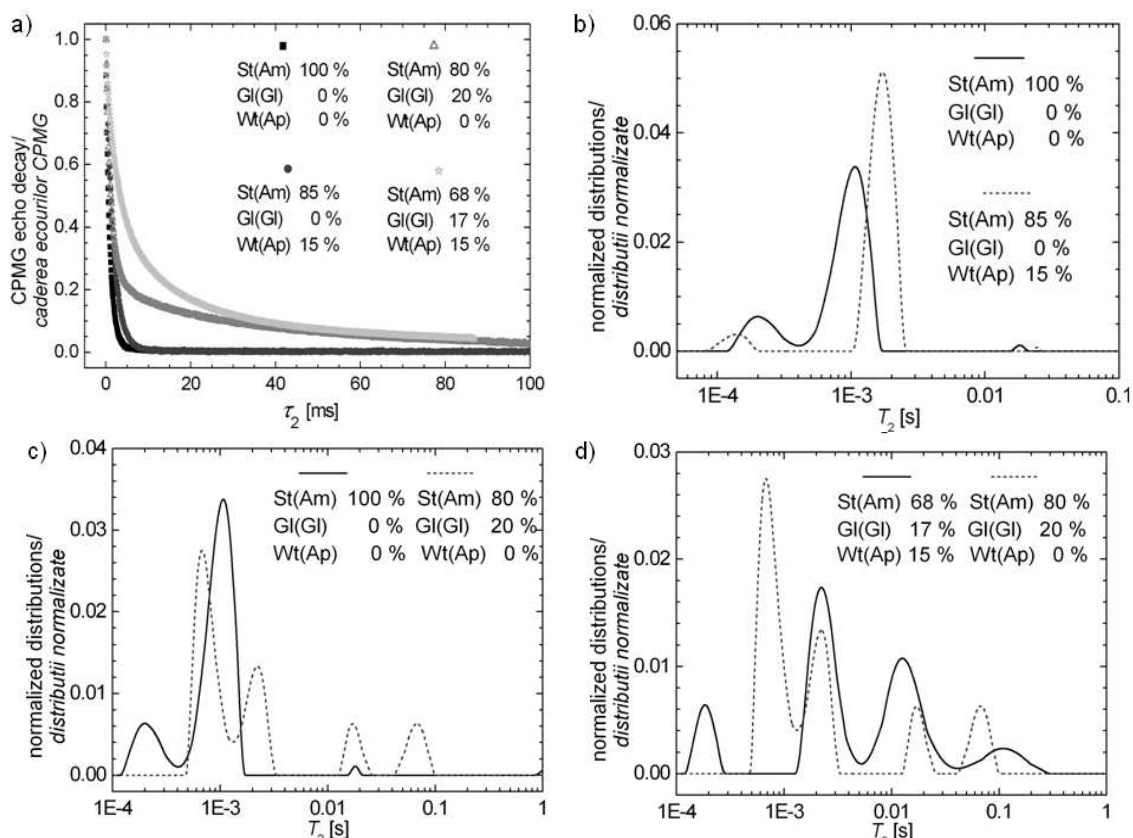


Fig. 2 a) The CPMG echoes decays and the corresponding T_2 distributions for the pure starch and starch (St) with plasticizers: b) water (Wt), c) glycerol (Gl) and d) water (Wt) and glycerol (Gl). a) Curbele de cadere CPMG si distributiile T_2 corespunzatoare, pentru amidonul pur si amidonul (Am) amestecat cu plastifianti: b) apa (Ap), c) glicerina (Gl) si d) apa (Ap) si Glicerina (Gl).

From figure 2.b it is observed that both, for pure starch and for starch mixed with water, the distribution T_2 has three peaks. The pure starch has two dynamic components of the major polymer chains, one in the rigid area and one in the interface area rigid/soft-solid and a minor component in the dynamic liquid-like behavior area.

Thus, the rigid components may be associated with starch polymer chain segments with the lowest mobility and can be found at the junction of the microstructure amylopectin branches. The components with soft-solid behavior may be associated with the polymer chain segments found between microstructure amylopectin branches or long chains with reduced mobility for amylose type microstructure. The dynamic components like liquids can be associated with the free ends of the amylopectin type microstructure or free chains for amylose type microstructure. Adding 15% water leads to displacement of peaks to higher T_2 times, greatly decreasing the rigid component and predominantly the soft solid component.

Combining starch with glycerol (figure 2c) leads to a distribution with four peaks, while remaining a significant part rigid enough (see peak centered at 0.6 ms), the other peaks being in the area with dynamic soft-solid behavior (~2ms) and similar to liquid (~20ms and 70 ms). For the mixture of starch with glycerol and water (figure 2.d) are kept four peaks in the distribution of T_2 but there is a more pronounced shift toward higher T_2 times, the three major components being in the area with soft solid and liquid-like behavior.

This can be interpreted as a shift from amylopectin type microstructure to amylose type structure. It should be noted, however, the maintaining of a rigid dynamic component of the starch polymer chain segments (~ 20 μ s) corresponding to amylopectin.

Din figura 2.b se observă că atât pentru amidon pur cât și pentru amidon amestecat cu apă distribuția T_2 are trei picuri. Amidonul pur are două componente dinamice ale lanțurilor polimerice importante, una în zona rigidă și una în zona de interfață rigid/solid-moale precum și o componentă nesemnificativă în zona cu comportament dinamic asemănător lichidelor.

Astfel, componentele rigide pot să fie asociate cu segmentele lanțurilor polimerice de amidon cu mobilitatea cea mai redusă și care se găsesc la joncțiunea ramificațiilor microstructurii amilopectină. Componentele cu comportare de solide moi pot să fie asociate cu segmentele lanțurilor polimerice care se găsesc între ramificațiile microstructurii amilopectină sau a lanțurilor lungi cu mobilitate redusă pentru microstructura de tip amiloză. Componentele dinamice asemănătoare lichidelor pot fi asociate cu capetele libere ale microstructurii de tip amilopectină sau lanțuri libere pentru microstructura de tip amiloză. Adăugarea a 15% apă conduce la deplasarea picurilor spre timpi T_2 mai mari, scăzând foarte mult componenta rigidă și predominant componenta solidă moale.

Combinarea amidonului cu glicerina (figura 2c) conduce la apariția unei distribuții cu patru picuri, rămânând totuși o parte semnificativă destul de rigidă (vezi picul centrat la 0,6 ms), celelalte picuri fiind în zona cu comportament dinamic de solid moale (~2 ms) și asemănător lichidelor (~20 ms și 70 ms). Pentru amestecul de amidon cu glicerină și apă (figura 2d) se păstrează patru picuri în distribuția T_2 dar are loc o deplasare și mai accentuată spre timpi T_2 mai mari, cele trei componente importante fiind în zona cu comportament de solid moale și asemănător lichidelor.

Acest lucru poate fi interpretat ca o trecere de la microstructura de tip amilopectină către structura de tip amiloză. Trebuie remarcată totuși și menținerea unei componente dinamice rigidă a segmentelor lanțurilor polimerice de amidon (~20 μ s) corespunzătoare amilopectinei.

CONCLUSIONS

^1H NMR T_2 distributions Laplace allow investigation of changes occurring in the supramolecular structure of starch under the influence of plasticiser.

Correlating the results with data relating to microstructure of starch and its behavior under the influence of plasticiser, mentioned in the literature, we conclude that:

- native corn starch, used to make biodegradable packaging has a significant proportion of rigid component, both due to the crystalline structure of short-branched chains of amylopectin and to the interaction between the amylose linear chains and the branched ones of amylopectin;
- adding water in the starch mass leads to the movement of the main peak in the soft solid area, indicating a loss of crystallinity thereof;
- combination of starch with glycerin brings an additional component with liquid-like behaviour, but retains a significant proportion of rigid component, so it has a small influence on the crystalline part of starch;
- in the formula where the starch is combined both with glycerol and water, takes place a widening of range of transverse relaxation times, with the emergence of some extreme components more solid or liquid, but in small proportion, predominantly two components in the area with soft solid and liquid behavior.

Aknowlegement

This work was supported by CNCSIS –UEFISCDI, project number PNII – IDEI code 284/2011 and 307/2011

REFERENCES

- [1]. Borgia, G. C., Brown, R. J. S, Fantazzini P. (1998) - *Uniform-Penalty Inversion of Multiexponential Decay Data*, Journal of Magnetic Resonance, Vol. 132;
- [2]. Kulagina T. P., et al. (2011) – *Determination of Structural and Dynamic Characteristics of Biodegradable Polymers by the NMR Relaxation Method*, Russian Journal of Physical Chemistry, Vol. 5, No. 4;
- [3]. Liu H., et al. (2009) - *Thermal processing of starch-based polymers*, Progress in Polymer Science 34;
- [4]. Ave'rous L. (2004) - *Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review*, Journal of Macromolecular Science, Vol. C44, No. 3;
- [5] Jane J. (2006) – *Current Understanding of Starch Granule Structures*, Journal of Applied Glycoscience 53.

CONCLUZII

Distribuțiile ^1H RMN T_2 Laplace permit investigarea schimbărilor care au loc în structura supramoleculară a amidonului sub influența plastifianților.

Corelând rezultatele obținute cu datele referitoare la microstructura amidonului și comportarea acestuia sub acțiunea plastifianților, menționate în literatura de specialitate, putem concludiona că:

- amidonul de porumb autohton, utilizat la fabricarea ambalajelor biodegradabile, are o proporție importantă de componentă rigidă, atât datorită structurii cristaline a ramificațiilor scurte ale amilopectinei cât și interacțiunii dintre lanțurile liniare de amiloză și cele ramificate de amilopectină;
- adăugarea de apă în masa de amidon conduce la deplasarea picului principal în zona solidului moale, ceea ce indică o pierdere de cristalinitate a acestuia;
- combinarea amidonului cu glicerina aduce o componentă suplimentară cu comportare asemănătoare lichidelor dar păstrează o proporție importantă de componentă rigidă, deci are o mică influență asupra părții cristaline a amidonului;
- în rețeta în care amidonul este combinat atât cu glicerină cât și cu apă are loc o lărgire a gamei timpilor de relaxare transversali, cu apariția unor componente mai solide sau mai lichide extreme, dar în proporție mică, predominând cele două componente aflate în zona cu comportament de solid moale și asemănător lichidelor.

Aknowlegement

Lucrarea este finanțată de către CNCSIS –UEFISCDI, numărul proiectului PNII – IDEI cod 284/2011 și 307/2011.

BIBLIOGRAFIE

- [1]. Borgia, G. C., Brown, R. J. S, Fantazzini P. (1998) - *UPIN pentru analiza caderilor datelor multiexponentiale*, Journal of Magnetic Resonance, Vol. 132
- [2]. Kulagina T.P., ș.a. (2011) – *Determinarea caracteristicilor structurale și dinamice ale polimerilor biodegradabili prin metoda de relaxare RMN*, Russian Journal of Physical Chemistry, Vol. 5, No. 4;
- [3]. Liu H., ș.a. (2009) - *Procesarea termică a polimerilor pe bază de amidon*, Progress in Polymer Science 34;
- [4]. Ave'rous L. (2004) - *Sisteme multifaza biodegradabile bazate pe amidon plasticizat: O trecere in revista*, Journal of Macromolecular Science, Vol. C44, No. 3;
- [5] Jane J. (2006) – *Înțelegerea actuala a structurii granulei de amidon*, Journal of Applied Glycoscience 53.