

Iwona Stachurek

Wyższa Szkoła Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach

PROBLEMY Z BIODEGRADACJĄ TWORZYW SZTUCZNYCH W ŚRODOWISKU

PROBLEMS WITH THE BIODEGRADATION OF PLASTICS IN THE ENVIRONMENT

Streszczenie

W artykule przedstawiono zagadnienia dotyczące produkcji, zastosowania oraz metod recyklingu tworzyw sztucznych. Dużą uwagę poświęcono procesom (bio)degradacji materiałów polimerowych oraz czynnikom warunkującym zajście tego procesu. W pracy przedstawiono opis procesów degradacji wybranych polimerów niebiodegradowalnych i biodegradowalnych. Na podstawie przeglądu literaturowego opisano również techniki eksperymentalne stosowane obecnie w laboratoriach przy określaniu stopnia biodegradacji polimerów i ich kompozytów oraz metody pomiaru stopnia degradacji biologicznej w środowisku naturalnym.

Słowa kluczowe: *tworzywa sztuczne, recycling, (bio)degradacja*

Abstract

In the article information concerning the production, application and recycling methods of plastics were discussed. Much attention was paid to the processes of (bio)degradation of polymeric materials and the factors affecting the occurrence of this process. The paper presents a description of the degradation of selected polymers, both biodegradable and non biodegradable. Additionally, the article reviewed the experimental techniques used currently in laboratory investigations of biodegradation of polymers and their

compositions, and methods for measuring the degree of biodegradation in the environment.

Key words: *plastics, recycling, (bio)degradation*

1. Wprowadzenie

Tworzywa sztuczne stanowią grupę materiałów, które otrzymywane są w wyniku połączenia polimerów ze związkami pomocniczymi takimi jak wypełniacze, stabilizatory, plastyfikatory, barwniki i pigmenty, antystatyki, antyutleniające, środki zmniejszające palność i inne. Dodawane w procesie przetwórstwa nie wpływają na zmianę struktury polimeru, a jedynie powodują zmianę właściwości fizykochemicznych materiału nadając produktom pożądane właściwości użytkowe.

Polimery stanowią podstawowy składnik tworzywa sztucznego i są otrzymywane w reakcji polimeryzacji monomerów czyli związków posiadających minimum dwie grupy funkcyjne. Polimery są połączeniami wielkocząsteczkowymi, o makrocząsteczkach zbudowanych z powtarzających się elementów, zwanych merami i zazwyczaj są mieszaniną związków (homologów) o różnej długości łańcucha, a zatem związków różniących się ciężarem cząsteczkowym. W przypadku polimerów syntetycznych podaje się średnie ciężary cząsteczkowe, które są średnią liczbową lub średnią wagową masą cząsteczkową. Z ciężarem cząsteczkowym polimeru bezpośrednio związane jest pojęcie stopnia polimeryzacji, tj. niemianowanej liczby wskazującej ile razy dany element podstawowy (mer) powtarza się w ugrupowaniu związku wielkocząsteczkowego. Ciężar cząsteczkowy polimeru wpływa na jego właściwości, a tym samym wymaga stosowania odrębnych metod przetwórczych [1, 2].

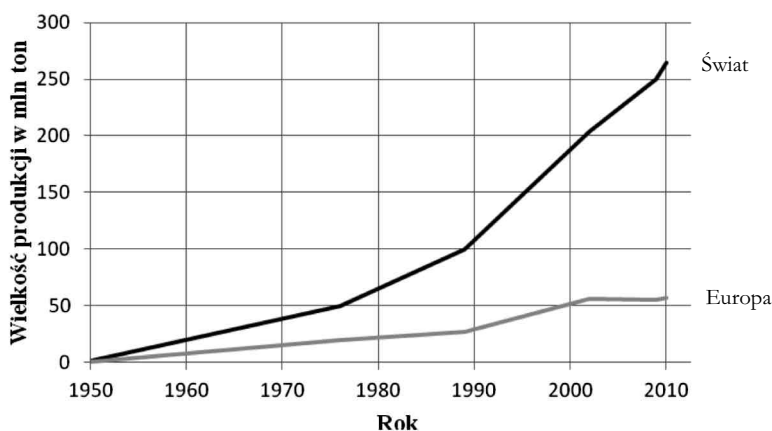
Od momentu otrzymania pierwszych polimerów syntetycznych rozwój technologii koncentrował się na doskonaleniu metod syntezy pod kątem produkcji tworzyw sztucznych odznaczających się wysoką trwałością, dobrymi właściwościami użytkowymi oraz odpornością na działanie czynników chemicznych i fizycznych oraz dużą wrażliwością na warunki środowiskowe [3]. W ostatnich latach ze względu na zwiększającą się liczbę polimerowych odpadów zalegających na wysypiskach śmieci, a tym samym narastającym problemem z zagospodarowaniem odpadów z tworzyw sztucznych rozpoczęto prace nad otrzymaniem nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych. Materiały takie powinny wykazywać właściwości użytkowe tworzyw sztucznych otrzymanych metodami konwencjonalnymi, a równocześnie ulegać

utylicacji na przykład w wyniku kompostowania. Obecnie na świecie dokonał się postęp w dziedzinie produkcji tego typu materiałów, które określa się mianem materiałów biodegradowalnych nowej generacji. Są one otrzymywane na skalę przemysłową zarówno z surowców odnawialnych jak i petrochemicznych [4, 5].

W pracy przedstawiono zagadnienia dotyczące odpadów z tworzyw sztucznych oraz metody ich zagospodarowania. Dużo miejsca poświęcono procesom (bio)degradacji materiałów polimerowych oraz metodom służącym do określenia stopnia degradacji biologicznej.

2. Produkcja tworzyw sztucznych

W ostatnim dwudziestoleciu wzrost produkcji tworzyw sztucznych kształtuje się średnio na poziomie około 5% rocznie – Rys. 1. W roku 2010 światowa produkcja tworzyw sztucznych osiągnęła wielkość 265 mln ton i wzrosła w stosunku do roku 2009 o 15 mln ton czyli o 6% w stosunku do roku poprzedniego. Obecnie największym producentem tworzyw są Chiny - 24% światowej produkcji. W 2010 roku produkcja tworzyw sztucznych w Europie osiągnęła 57 mln ton i stanowiła 22% światowej produkcji. Tworzywa sztuczne opanowały niemal wszystkie dziedziny gospodarki i życia codziennego i można się spodziewać, że ich popularność jako materiału będzie wzrastać [6].



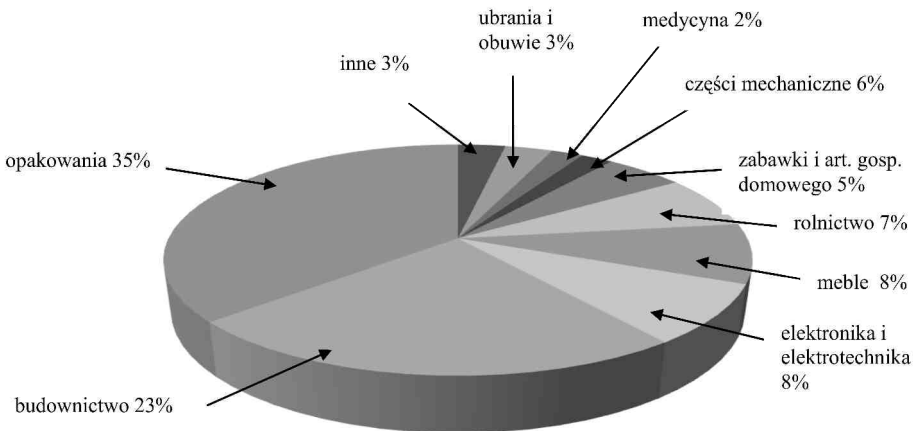
Rys. 1. Produkcja tworzyw sztucznych na świecie i w Europie [6]

Fig. 1. Manufacture of plastics in the world and Europe [6]

Popularność tworzyw sztucznych wynika z ich właściwości takich jak: mały ciężar właściwy, lekkość materiału, wysoka odporność na działanie czynników chemicznych i fizycznych, łatwość przetwórstwa i barwienia oraz estetyczny wygląd. Ponadto otrzymywanie materiałów z syntetycznych polimerów pozwala na ograniczenie wykorzystania surowców kopalnych takich jak: węgiel kamienny i brunatny, torf, ropa naftowa, gaz ziemny, drewno oraz surowców naturalnych m.in. celulozy, kwasów nukleinowych czy białek, z których otrzymywane są polimery naturalne czyli polimery wytwarzane w 100% przez organizmy żywe [6, 7].

Tworzywa sztuczne są szeroko stosowane w takich gałęziach przemysłu jak: budowa maszyn, budownictwo, medycyna, transport, elektronika i elektrotechnika, opakowalnictwo, meblarstwo, zabawkarstwo, artykuły gospodarstwa domowego czy drobna galanteria użytkowa i ozdobna [2, 6, 7, 8]. Na Rys. 2 przedstawiono zastosowanie tworzyw sztucznych na świecie w roku 2010 w zależności od sektora gospodarki.

W 2010 roku, podobnie jak w latach wcześniejszych największym segmentem zastosowań tworzyw sztucznych było opakowalnictwo z udziałem 35%. Za branżą opakowaniową znalazły się kolejno: budownictwo z udziałem na poziomie 23%, przemysł elektryczny i elektroniczny oraz meblarstwo (8%). Pozostałe segmenty zastosowań to rolnictwo, części maszyn, zabawki i artykuły gospodarstwa domowego, ubrania i obuwie, medycyna i inne [6, 7].



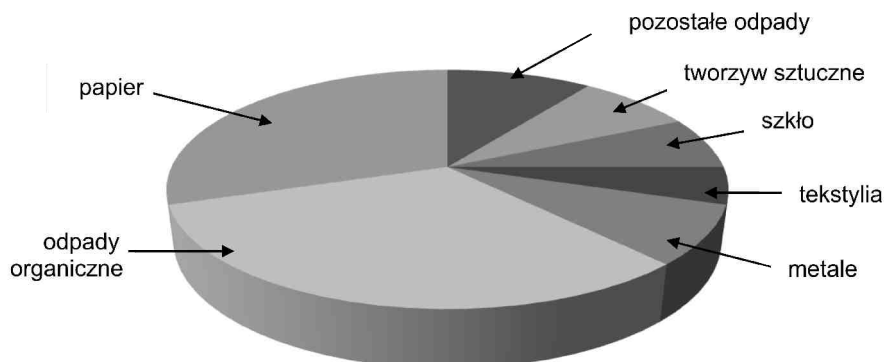
Rys. 2. Zastosowanie tworzyw sztucznych na świecie w roku 2010 [6]

Fig. 2. The use of plastics in the world in 2010 [6]

Zapotrzebowanie na materiały i produkty z tworzyw sztucznych kształtuje się na poziomie około 40 kg/osobę na świecie, około 120 kg/osobę w Europie Zachodniej i około 30 kg/osobę w Europie Wschodniej. Natomiast w Polsce kształtuje się na poziomie około 50 kg/osobę. W kolejnych latach prognozowany jest ciągły wzrost zapotrzebowania na poziomie około 2 kg/osobę na każdy rok [7].

3. Odpady z tworzyw sztucznych

Wzrastające zapotrzebowanie na wyroby z tworzyw sztucznych przyczyniło się do gwałtownego wzrostu odpadów polimerowych składowanych na wysypiskach śmieci. Obecnie największym problemem są opakowania jednorazowe, które mimo iż stanowią około 8% masy wszystkich śmieci to ze względu na mały ciężar właściwy zajmują znaczną objętość, niemal 30% objętości wszystkich odpadów [3, 7]. Do tych odpadów należą przede wszystkim butelki wykonane z poli(tereftalanu etylenu) (PET) oraz torby na zakupy, torebki śniadaniowe czy folie do pakowania przedmiotów i żywności wykonane z polietylenu (PE) lub polipropylenu (PP). Największym odbiorcą opakowań jest przemysł spożywczy, który zużywa około 60% wszystkich opakowań. W ostatnich latach opakowania z tworzyw sztucznych spełniają coraz wyższe wymagania pod względem ich przydatności do recyklingu i nieszkodliwości dla środowiska. Na przykład w ostatnich 15 latach obniżono masę kubka do jogurtu z 12,5 do 4,5 g, reklamówki jednorazowego użytku z 20 do 6,5 g, a 4-litrowej butelki do detergentów - z 300 do 105 g [7]. Na Rys. 4 oraz w Tabeli 1 przedstawiono udział poszczególnych odpadów składowanych na wysypiskach śmieci [7].



Rys. 4. Udział poszczególnych odpadów składowanych na wysypiskach śmieci [7]

Fig. 4. The part of each waste deposited in landfills [7]

Tab. 1. Udział poszczególnych odpadów składowanych na wysypiskach śmieci [7]

Tab. 2. Percentage of waste deposited in landfills [7]

Rodzaj odpadu	Papier	odpady organiczne	tworzywa sztuczne	szkło	tekstyli	metale	pozostałe odpady
% udział odpadów	30	32	8	7	5	8	10

Udział poszczególnych tworzyw sztucznych składowanych na wysypiskach śmieci przedstawiono w Tabeli 2.

Tab. 2. Procentowy udział różnych rodzajów tworzyw sztucznych składowanych na wysypiskach śmieci [7]

Tab. 2. Percentage of plastics deposited in landfills [7]

Lp.	Nazwa tworzywa	Symbol	% udział	
1.	Polietylen	małej gęstości	LPDE	22
		dużej gęstości	HDPE	17
2.	Polipropylen	PP	23	
3.	Poli(chlorek winylu)	PVC	18	
4.	Poli(tereftalan etylenu)	PET	7	
5.	Polistyren	PS	7	
6.	Kopolimer akrylonitryl-butadien-styren	ABS	4	
7.	Poliwęglan	PC	2	

W Tabeli 3 przedstawiono zestawienie najczęściej występujących odpadów z tworzyw sztucznych.

Tab. 3. Rodzaje odpadów z tworzyw sztucznych [8,9,16]

Tab. 3. The types of waste plastics [8,9,16]

Lp.	Nazwa tworzywa	Symbol	Rodzaj odpadu
1.	małej gęstości (wysoko ciśnieniowy)	LDPE	torby na zakupy, folia do opakowań spożywczych i przedmiotów codziennego użytku, opakowania (np. pojemniki na jogurty), worki na odpady, zabawki, butelki, nakrętki do butelek, pojemniki, kanistry, artykuły gospodarstwa domowego, folie ogrodnicze, worki na nawozy sztuczne, folie izolacyjne, folie wykładzinowe, rury do transportu wody pitnej i gazu ziemnego
	średniej gęstości (średnio-ciśnieniowy)	HDPE	
	dużej gęstości (niskociśnieniowy) ciśnieniowy)	HDPE	
2.	Polipropylen	PP	butelki, zabawki, opakowania (np. torebki na chipsy, pojemniki na jogurty), artykuły gospodarstwa domowego (np. kosze na śmieci, doniczki), rury, w tym rury do transportu wody pitnej, ścieków, gazów, cieczy agresywnych, izolacje przewodów, profile, włókna do produkcji sznurów, sieci rybackich, wyroby spienione do izolacji
3.	Poli(tereftalan etylenu)	PET	butelki, wypełnienia poduszek, folie, włókna, przezroczyste płyty do wyrobu osłon, elementy maszyn, formy w przemyśle spożywczym, elementy dla medycyny, butelki na napoje
4.	Polistyren	PS	materiał termoizolacyjny dla budownictwa, chłodnictwa, materiały konstrukcyjne w motoryzacji, lotnictwie, korpusy urządzeń elektrycznych, telewizorów, radioodbiorników, części maszyn biurowych, mebli, tacki do pakowania mięsa, kubki do gorących napojów, opakowania
5.	Poli(chlorek winylu)	PVC	rury wodociągowe, wykładziny, okna, parapety, ceraty, folie twarde i miękkie, wykładziny podłogowe, płytki, płyty, rury, węże, profile, powłoki ochronne i izolacyjne, sztuczna skóra, rękawice, fartuchy ochronne, wyroby wewnątrz puste (lalki, piłki)
6.	Poli(tetrafluoro etylen)	PTFE	płyty, rury, taśmy, naczynia laboratoryjne, wykładziny aparatury chemicznej i przemysłowej, tkaniny filtracyjne
7.	Poli(metakrylan metylu)	PMMA	elementy aparatury elektrycznej, lotniczej, motoryzacyjnej (klosze świateł sygnalizujących, urządzenia odbłaskowe), pryzmaty, soczewki, szkła do zegarków, szyby okienne, osłony świetlówek, żyrandoli, naczynia stołowe, pióra, guziki, pudełka
8.	Poliuretan	PUR	pianki PUR sztywne do ociepleń budynków, pianki umocnień konstrukcji podłóg, sufitów, elementy ram okiennych i drzwi, izolacji akustycznej, elastyczne pianki PUR (tapicerki samochodowe, odzież), zabawki, opakowania, wykładziny, elastomery PUR (kauczuki), włókna PUR (skarpety, kostiumy kąpielowe, pończochy), sztuczna skóra PUR (wypełnienie obuwia)
9.	Poliamid	PA	włókna PA (ręczniki, dywany, dzianiny, ubrania), wyroby powszechnego użytku, elementy maszyn (koła, wirniki pomp, sitka, lejki, pudełka), elementy o dużej elastyczności, spody do obuwia, żyłki wędkarskie, szczeciny syntetyczne, izolacje przewodów elektrycznych, kształtki, folie opakowaniowe, rury, pręty, profile, pasy napędowe, do wzmacniania papieru
10.	Poliwęglan	PC	płyty CD, elementy sprzętu elektrycznego, elektronicznego i maszyn (wentylatory), części aparatów telefonicznych, pompy, szpule do błon filmowych, obudowy lornetek, artykuły gospodarstwa domowego, butelki na odczynniki, szyby, folie opakowaniowe, osłony do lamp, hełmów ochronnych

4. Metody postępowania z odpadami z tworzyw sztucznych

Na świecie funkcjonują cztery główne metody postępowania z odpadami z tworzyw sztucznych:

Składowanie odpadów z tworzyw sztucznych

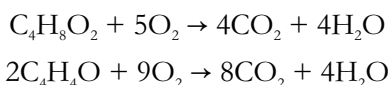
Metoda pierwsza postępowania z odpadami polimerowymi polega na gromadzeniu odpadów z tworzyw sztucznych na specjalnie przygotowanych i przystosowanych do tego celu składowiskach. Rozróżnia się składowiska tradycyjne, na których nie dokonuje się ubijania odpadów, składowiska sprasowane oraz składowiska z uprzednio rozdrobnionymi odpadami, na których sypcharki dokonują zagęszczania zgromadzonych odpadów. Na świecie funkcjonują również nowoczesne składowiska przeznaczone do odpadów z tworzyw sztucznych, gdzie zużyte materiały polimerowe gromadzone są na specjalnie przygotowanym, nieprzepuszczalnym podłożu posiadającym sieć urządzeń odwadniających. Dodatkowo z takich składowisk pozyskiwany jest gaz, który jest wykorzystywany do produkcji energii elektrycznej lub ciepłej. Po całkowitym zapełnieniu, składowiska zostają zasypane ziemią i obsadzone roślinnością [9,10].

Spalanie odpadów z tworzyw sztucznych – recykling energetyczny

Spalanie odpadów z tworzyw sztucznych przeprowadza się w spalarniach odpadów. Metoda ta jest bardzo popularna w Szwajcarii, gdzie około 90% odpadów ulega spalaniu. Podczas tego procesu pozostaje około 10% objętości początkowej odpadów, której nie da się już przetworzyć. Natomiast masa odpadów maleje o około 40 do 60% w stosunku do masy wyjściowej odpadów. Sam proces przebiega w temperaturze do 1000°C i trwa od jednej do dwóch godzin, a ciepło uzyskiwane w czasie spalania może być wykorzystane do produkcji energii elektrycznej lub ciepłej. Obecnie na świecie z odzyskiem energii spala się około 16% odpadów z tworzyw sztucznych, natomiast bez odzysku energii tylko niewiele ponad 4% [11].

Wadą tej metody są powstające w trakcie spalania gazy odlotowe zawierające wiele toksycznych i szkodliwych substancji. W spalinach znajdują się bardzo toksyczne tlenki węglowodorów, które dostają się do atmosfery i stanowią poważne zagrożenie dla środowiska oraz dla zdrowia ludzi. Szczególnie niebezpieczne są powstające w procesie dioksany ($C_4H_8O_2$) i furany (C_4H_4O). Obecnie przepisy prawne wymagają, aby instalacje przeznaczone do spalania odpadów wyposażone były w tzw. komory dopalania, w których spala się

produkty powstające w trakcie procesu [9]. W specjalnych komorach w temperaturze powyżej 1200°C oraz przy nadmiarze powietrza zachodzą reakcje utleniania tlenków węglowodorów do dwutlenku węgla i wody:



W Europie Zachodniej w latach 80-tych przeprowadzono badania dotyczące ilościowego i jakościowego oznaczenia produktów powstałych w procesie spalania odpadów w piecu obrotowym w temperaturze 1000°C. Równocześnie powstający w trakcie procesu olej odpadowy wykorzystywany był jako dodatkowe źródło paliwa, a ilość energii uzyskiwana podczas jego spalania była rzędu 10 MJ/kg. Badania gazów odlotowych wykazały brak zawartości związków szkodliwych [11].

Budowa nowoczesnych spalarni śmieci jest bardzo kosztowna i wymaga ogromnych nakładów finansowych. Ponadto duży udział w odpadach materiałów z poli(chlorku winylu), a tym samym znaczna zawartość toksycznych produktów termicznego rozkładu PVC w gazach spalinowych znacznie obniża efektywność energetyczną procesu i podnosi koszty związane z oczyszczaniem spalin [9]. Najnowsze technologie pozwalają na oczyszczanie spalin, w których stężenie substancji toksycznych jest niższe od zawartości regulowanych przez wymagania prawne [11].

Koksowanie odpadów z tworzyw sztucznych

Koksowanie odpadów z tworzyw sztucznych jest kolejną metodą postępowania z odpadami polimerowymi, która nie wymaga wstępnego selekcionowania ani oczyszczania materiałów. Metodą tą przerabiane są głównie duroplasty czyli żywice utwardzalne pochodzące m.in. ze złomowanych samochodów oraz rozdrobnione w młynach przemysłowych mieszane odpady. Metoda ta polega na dodawaniu do węgla w procesie koksowania (ogrzewanie węgla w temperaturze 1000°C bez dostępu powietrza) rozdrobnionego tworzywa sztucznego. W procesie otrzymuje się gaz koksowniczy i koks, a dodatek odpadów z tworzyw sztucznych jak pokazały badania nie wpływa na jakość koksu [8].

Recykling odpadów z tworzyw sztucznych – recykling materiałowy

Powtórne wykorzystanie odpadów z tworzyw sztucznych jest najlepszą metodą usuwania ich ze środowiska. Jak wcześniej zaznaczono przepisy obowiązujące w Unii Europejskiej zobowiązały Polskę do osiągnięcia min. 50% poziomu odzysku, w tym do roku 2020 50% poziomu odzysku tworzyw

sztucznych z odpadów. Konsekwencją nie spełnienia wymagań UE będą nakładane wysokie kary finansowe [11].

Recykling materiałowy polega na odzyskiwaniu tworzywa ze zużytych wyrobów i ponownym jego wykorzystaniu przy produkcji nowych wyrobów. Recyklingiem tym objęte są odpady z termoplastycznych tworzyw sztucznych takich jak PE, PP, PS, PET, PVC oraz ich różne kompozycje. Podstawowym problemem jest sposób zbierania i gromadzenia odpadów [8, 9-11]. Dużą rolę odgrywa tu świadomość społeczeństwa oraz wytwórców wyrobów z tworzyw sztucznych.

Do najważniejszych systemów zbierania odpadów można zaliczyć [2]:

- gromadzenie odpadów bezpośrednio u producenta lub u przetwórcy tworzyw sztucznych,
- gromadzenie odpadów bezpośrednio z przemysłu, handlu czy rolnictwa,
- zbieranie odpadów bezpośrednio z gospodarstw domowych,
- zbieranie odpadów bezpośrednio u użytkownika, np. w szpitalach,
- odzyskiwanie tworzyw sztucznych z odpadów komunalnych.








W celu uproszczenia recyklingu wprowadzone są kody oznaczenia różnych materiałów. Wewnątrz trójkąta uformowanego z trzech strzałek z grotami skierowanymi zgodnie z ruchem wskazówek zegara znajduje się liczba oznaczająca kod polimeru użytego do produkcji, a pod trójkątem umieszczany jest jego skrót literowy [11]. W Tabeli 4 przedstawiono kody podstawowych polimerów syntetycznych stosowanych do produkcji tworzyw sztucznych.

Ponowne przetwórstwo tworzyw sztucznych wymaga wykonania szeregu następujących po sobie czynności takich jak: sortowanie wstępne, sortowanie tworzyw według rodzaju, oddzielanie ciał obcych, rozdrabnianie, mielenie, suszenie oraz wytwarzanie półwyrobów z odzyskanego z surowca [2].

Największym problemem ze względu na ilość oraz zajmowaną objętość stanowią odpady z poli(tereftalanu etylenu), polietylenu, polipropylenu, poli(chloroku winylu) i polistyrenu [6]. Poniżej przedstawiono wybrane przykłady ponownego wykorzystania wybranych materiałów polimerowych.

Tab. 4. Oznaczenia wybranych tworzyw sztucznych [11]

Tab. 4. Notations of selected plastics [11]

Znak	Symbol	Nazwa	Znak	Symbol	Nazwa
	PET	Poli(tereftalan etylenu)		PP	Polipropylen
	HDPE	Polietylen wysokiej gęstości		PS	Polistyren
	PVC	Poli(chlorek winylu)		OTHER	Poliamid (PA), poliwęglan (PC), ABS (kopolimer akrylonitryl-butadien-styren)
	LDPE	Poli(chlorek winylu)			

Poli(tereftalan etylenu)

Z przeprowadzonych przez Anglików obliczeń wynika, że butelki PET wyrzucone tylko w ciągu jednego roku, ustawione jedna na drugą utworzyłyby wieżę o wysokości 28 mln km, co stanowi 73-krotną odległość między Ziemią a Księżycem. Fakt ten wskazuje jak dużym problem są butelki PET, których produkcja, a tym samym zużycie z roku na rok wzrasta. Równocześnie prowadzone są intensywne prace nad ponownym wykorzystaniem odzyskanego poli(tereftalanu etylenu). Na przykład z 35 zużytych butelek PET można wyprodukować polar na jedną bluzę, a na Zachodzie można już kupić skarpety, piżamy i bieliznę wykonane z przetworzonych butelek po napojach [11]. W Polsce od 2001 r. w Zakładach ELANA PET w Toruniu działa linia technologiczna przetwarzająca w ciągu roku 300 ton butelek z poli(tereftalanu etylenu), a otrzymany w procesie regranulat ponownie wykorzystany jest do produkcji butelek nie używanych do celów spożywczych. Natomiast włókna PET stosowane są jako wypełnienia poduszek, materacy oraz do produkcji odzieży, dywanów, szczotek, sznurków czy folii [12].

Etapy recyklingu butelek PET [9,12]:

1. Pierwotne sortowanie odpadów – etap 1 odbywa się na poziomie gmin, przedsiębiorstw komunalnych. Sortowaniem odpadów zajmuje się również wiele firm prywatnych. W celu oddzielenia PET od innych polimerów wykorzystuje się różnice gęstości.

2. Prasowanie butelek PET – sprasowane butelki w postaci bel dostarczane są do zakładu przetwórczego.
3. Oczyszczanie – proces ma na celu usunięcie nakrętek, metali, tworzyw innych niż PET oraz różnego rodzaju dużych zanieczyszczeń.
4. Ponowne sortowanie – etap ten polega na rozdzieleniu butelek według koloru.
5. Oddzielanie naklejek.
6. Mycie.
7. Suszenie.
8. Mielenie tworzywa na drobne płatki.
9. Regranulacja – polega na stopieniu polimeru w wylączarce, następnie stopiony polimer wylacza się w postaci nitek, które kroi się na drobne granulki zwane regranulatem.
10. Ponowne wykorzystanie regranulatu w procesach przetwórczych.

Polietylen i polipropylen

Odpady z polietylenu i polipropylenu, a w szczególności opakowania z tych tworzyw stanowią obok butelek PET duży problem w gospodarce odpadami, ale mogą być z powodzeniem poddawane recyklingowi materiałowemu i ponownie wykorzystywane, np. do produkcji opakowań, pojemników na detergenty, oleje samochodowe, wiadra, kontenery na odpady, worki na śmieci, taśmy i inne. Wyroby z PE lub PP najczęściej są różnokolorowe. Ze względów ekonomicznych najczęściej pomija się etap sortowania i różnokolorowe materiały są przetwarzane razem. Obecnie w Polsce funkcjonuje kilkadziesiąt firm zajmujących się recyklingiem poliolefin oraz ponownym ich wykorzystaniem w procesach przetwórczych [8, 9].

Polistyren

Ciekawą metodą jest odzyskiwanie polistyrenu, materiału polimerowego powszechnie stosowanego do produkcji kubeczków, tacek i pojemników jednorazowych czy opakowań sprzętu elektronicznego. Zużyte opakowania rozpuszcza się w limonie (rozpuszczalnik, który można otrzymać ze skórek cytrusów) tworząc skondensowany roztwór polistyrenu. Następnie rozpuszczalnik odparowuje się, a otrzymany w ten sposób polistyren można ponownie użyć do produkcji opakowań. W Niemczech odzyskany polistyren wykorzystywany jest jako materiał spulchniający do ulepszania gleby i kompostu. PS stosowany jest również w budownictwie jako dodatek do betonu zmniejszający jego ciężar oraz poprawiający właściwości termoizolacyjne i dźwiękochłonne [8, 11].

Poliamidy

W przypadku recyklingu poliamidów podstawową trudnością jest identyfikacja PA 6 i PA 6.6, ich rozdzielanie oraz oddzielenie poliamidów od innych tworzyw. Natomiast dużą zaletą poliamidów jest to, że po recyklingu praktycznie nie zmieniają swoich właściwości. Dlatego też mogą być ponownie wykorzystywane do produkcji tych samych wyrobów, na przykład do otrzymywania dywanów może być stosowany regranulat PA uzyskany z recyklingu starego dywanu. Możliwe jest również uzyskanie poprawy właściwości mechanicznych regranulatu przez poddawanie go dalszej polikondensacji [2, 10].

Poliwęglan

Poliwęglan (PC) jest tworzywem, które wyjątkowo dobrze znosi wielokrotne przetwórstwo. Ciekawym wykorzystaniem polimeru odzyskanego w procesie recyklingu materiałowego jest produkcja poliwęglanowych butelek na mleko, które są bardziej wytrzymałe, lżejsze i łatwiejsze do czyszczenia niż szklane. Ponadto przemysł samochodowy wykorzystuje regranulat PC i ich mieszaniny z PET przy produkcji zderzaków samochodowych [2].

5. (Bio)degradacja materiałów polimerowych

Większość powszechnie stosowanych polimerów syntetycznych nie ulega rozkładowi pod wpływem czynników środowiskowych takich jak woda, powietrze, światło słoneczne czy w wyniku działania drobnoustrojów. Dlatego procentowy udział tych materiałów w odpadach stale rośnie. Z tej przyczyny w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie materiałami fotodegradowalnymi oraz biodegradowalnymi z kontrolowaną długością życia, gdzie degradacja tworzywa powinna rozpocząć się dopiero po spełnieniu przez niego swojego zadania.

Proces degradacji jest procesem nieodwracalnym, często wieloetapowym prowadzącym do wyraźnych zmian w strukturze chemicznej. Podczas degradacji pękają wiązania kowalencyjne w łańcuchu głównym polimeru, czego efektem jest utrata właściwości użytkowych materiału. Zmianie ulegają właściwości chemiczne i fizyczne takie jak: ciężar cząsteczkowy, struktura chemiczna, rośnie kruchość, pogarszają się właściwości mechaniczne, przezroczystość, połysk, powstają odbarwienia czy zachodzą zmiany w strukturze powierzchni. W zależności od czynników powodujących degradację wyróżniamy [3, 5]:

- Degradację abiotyczną – procesy degradacji zachodzą pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego, sił mechanicznych, ciepła, aktywnych

związków chemicznych. Polimer albo tworzywo sztuczne ulegające w tych warunkach degradacji nosi nazwę polimeru degradowanego lub tworzywa degradowanego,

- Degradację biotyczną - proces degradacji wywołany jest działaniem czynników biologicznych (organizmów żywych), głównie enzymów produkowanych przez różnorodne mikroorganizmy, tj. bakterie czy grzyby. Degradację biotyczną często określa się mianem degradacji biologicznej, mikrobiologicznej lub biodegradacji. Natomiast polimery ulegające degradacji biotycznej nazywane są polimerami biodegradowanymi, polimerami „zielonymi” lub polimerami przyjaznymi dla środowiska.

Z procesem biodegradacji wiąże się pojęcie biodegradowalności właściwej i całkowitej [3,5]:

- Biodegradowalność właściwa - potencjalna zdolność materiału do degradacji biologicznej, która została ustalona bądź jest przewidywana na podstawie odpowiednich testów laboratoryjnych w ściśle określonych, kontrolowanych warunkach,
- Biodegradowalność całkowita (ostateczna) - to całkowity rozkład materiału pod wpływem oddziaływania mikroorganizmów. Biodegradowalność całkowita zachodzi w obecności tlenu (biodegradacja aerobowa) do CO_2 , H_2O , soli mineralnych z wytworzeniem nowej biomasy lub w warunkach beztlenowych (biodegradacja anaerobowa, biometanizacja) do CO_2 , CH_4 , soli nieorganicznych i biomasy.

W ochronie środowiska bardzo istotny jest również proces bioasymilacji polimerów, w którym produkt degradacji polimeru zostaje przyswojony (zasymilowany) przez środowisko [3, 5, 13].

W przypadku tworzyw sztucznych termin tworzywa biodegradowalne dotyczy również mieszanin polimerów naturalnych z takimi polimerami syntetycznymi, które same nie ulegają degradacji biologicznej lub ulegają tylko częściowej biodegradacji. W przypadku takich układów degradacji pod wpływem czynników biologicznych ulegają tylko niektóre składniki, natomiast pozostałe zostają rozproszone w środowisku. Dla takiej grupy tworzyw wprowadzono termin biorozkładalne lub biorozpraszalne [3].

W zależności od metody otrzymywania materiały biodegradowalne dzieli się na [14]:

1. Materiały ulegające częściowej biodegradacji:
 - mieszaniny polimerów naturalnych z polimerami syntetycznymi,
 - kopolimery szczepione

2. Materiały całkowicie biodegradowalne:

- modyfikowane polimery naturalne,
- polimery syntetyczne,
 - polimery otrzymywane z naturalnych monomerów,
 - polimery otrzymywane z monomerów syntetycznych i naturalnych,
- polimery mikrobiologiczne,
- polimery naturalne.

Otrzymanie tworzyw biodegradowalnych wymaga rozwiązania wielu problemów takich jak [14]:

- zmiany w technologiach procesów produkcyjnych – przy otrzymywaniu tworzyw biodegradowalnych zużycie energii jest co najmniej o 10% większe niż przy otrzymywaniu tworzyw konwencjonalnych,
- zakres użycia biodegradowalnych materiałów polimerowych – na ogół tworzywa biodegradowlane odznaczają się gorszymi właściwościami mechanicznymi,
- problem zbierania i segregacji odpadów oraz recykling - nie wszystkie tworzywa biodegradowalne mogą być poddawane recyklingowi materiałowemu lub energetycznemu, ponadto użycie mieszanek polimerów syntetycznych i naturalnych może zakłócić istniejący już system recyklingu.

6. Czynniki (bio)degradacji

Czynniki chemiczne i fizyczne

Wyróżnia się trzy główne czynniki powodujące degradację chemiczną i fizyczną, są to:

- promieniowanie słoneczne (fotodegradacja) – rozpad makrocząsteczek pod wpływem promieniowania. Dla polimerów najbardziej niebezpieczny jest zakres światła ultrafioletowego od 290 do 400 nm. Natomiast światło widzialne o zakresie 400-800 nm oraz podczerwone, którego zakres mieści się powyżej 800 nm z reguły nie są szkodliwe dla materiałów polimerowych. Fotodegradacja jest procesem poprzedzającym degradację mikrobiologiczną, gdzie na skutek aktywacji makrocząsteczek polimeru przez energię świetlną następuje rozerwanie wiązań chemicznych. Istnieje grupa polimerów nie wykazująca zdolności do absorbowania promieni ultrafioletowych. Zaliczamy do niej związki nie posiadające grup funkcyjnych i w takim

przypadku inicjatorami procesu rozkładu są chromofory (np. zanieczyszczenia surowca lub zanieczyszczenia produkcyjne, pozostałości katalizatorów czy rozpuszczalników, śladowe ilości metali, zanieczyszczenia atmosferyczne, smog). Chromoforami mogą być również nieprawidłowe jednostki strukturalne, na przykład rozgałęzienia łańcucha,

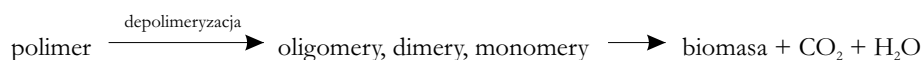
- utlenianie (degradacja utleniająca) - rozpad makrocząsteczek pod wpływem tlenu. Proces utleniania zależy od struktury chemicznej, stopnia krystaliczności oraz od morfologii polimeru. Czynnikiem decydującym o szybkości procesu utleniania jest ilość wiązań podwójnych występujących w makrocząsteczce, stąd większość polimerów reaguje z tlenem bardzo wolno. Przykładem mogą być poliolefiny, w których niewielka ilość wiązań podwójnych powoduje wzrost ich stabilności. W przypadku polietylenu, polipropylenu czy polistyrenu utlenianie zawsze zachodzi wcześniej niż proces biodegradacji. Utlenianie tworzyw sztucznych zachodzi zarówno w czasie wytwarzania oraz podczas użytkowania materiału, a szczególnie podczas ekspozycji w środowisku zewnętrznym, gdzie dodatkowo tworzywo wystawione jest na działanie promieniowania ultrafioletowego,
- temperatura – tworzywa sztuczne w zależności od czynników klimatycznych, takich jak intensywność promieniowania, szybkość wiatru, wilgotność, częstotliwość występowania opadów atmosferycznych oraz od rodzaju materiału, jego wykończenia, koloru i kształtu, mogą osiągać różną temperaturę. Jak pokazały wyniki badań, nawet reaktywnie wysoka temperatura nie powoduje rozerwania wiązań chemicznych w makrocząsteczkach, natomiast wpływa na przyspieszenie takich procesów jak hydroliza, wtórne reakcje fotochemiczne czy utlenianie zanieczyszczeń śladowych.

Bardzo dużą rolę w procesie degradacji środowiskowej odgrywa woda, a jej wpływ zależy od właściwości fizycznych i chemicznych materiału polimerowego oraz od jego reaktywności. Obecność wody powoduje hydrolizę nietrwałych wiązań w przypadku poliestrów czy poliamidów, zniszczenie wiązania pomiędzy polimerem a substancją wypełniającą oraz sprzyja wytwarzaniu rodników hydroksylowych lub innych reaktywnych grup, które mogą inicjować reakcje wolnorodnikowe. Z drugiej strony obecność wody sprzyja rozwojowi mikroorganizmów oraz reakcjom enzymatycznym powodującym degradację mikrobiologiczną [2, 3, 5, 8, 13].

Czynniki biologiczne

Podstawowymi czynnikami biologicznymi, dzięki którym zachodzi proces biodegradacji, są mikroorganizmy. Ich działanie prowadzi do rozkładu złożonych związków organicznych do prostych cząsteczek na drodze enzymatycznej. W przypadku biodegradacji całkowitej końcowymi produktami są związki nieorganiczne. Poszczególne grupy enzymów uczestniczą w różnych reakcjach biochemicznych. Przykładem może być biologiczne utlenianie zachodzące dzięki enzymom, które mogą reagować z tlenem, pełniącym ważną rolę w metabolizmie organizmów tlenowych. Kolejną zachodzącą reakcją jest hydroliza enzymatyczna. Obecność drobnoustrojów, a w szczególności grzybów strzępkowych, powoduje oprócz działania enzymów również wzrost grzybni i jej penetrację w materiale, która może prowadzić do biodeterioracji [3, 15].

Rozkład polimerów w warunkach tlenowych przebiega według schematu:



Na wielu wysypiskach śmieci, szczególnie na głębokości 1-2 metrów, a także głęboko w glebie oraz w miejscach zatopionych występują warunki beztlenowe. Wówczas biodegradacja zachodzi według schematu:



Materiały polimerowe mogą ulegać degradacji biologicznej w wyniku [3]:

- zachodzących procesów mechanicznych będących efektem aktywności owadów i gryzoni przy czym tworzywo sztuczne samo w sobie nie jest źródłem pożywienia dla zwierząt,
- porastaniu tworzyw sztucznych przez mikroorganizmy – powierzchnia materiału polimerowego jest wykorzystywana przez mikroorganizmy jako podłoże,
- aktywności chemicznej, w której składniki tworzywa służą jako źródło pokarmu dla mikroorganizmów – materiały polimerowe mogą być źródłem węgla lub azotu dla mikroorganizmów,
- zachodzących procesach dysymilacji, w wyniku których tworzywo sztuczne zostaje chemicznie zniszczone przez substancje produkowane i wydzielane przez organizm, proces ten nosi nazwę korozji mikrobiologicznej.

Proces biodegradacji tworzyw sztucznych zachodzi w następujących etapach [3, 4]:

1. Bezpośrednie enzymatyczne rozszczepianie makrocząsteczek wraz z metabolizmem produktów rozpadu bądź sukcesywna asymilacja enzymatyczna makrocząsteczki zaczynająca się od końców łańcucha.
2. Oksydacyjny rozpad makrocząsteczki wraz z metabolizmem fragmentów – biodegradacja pośrednia.

Szybkość biodegradacji zależy od właściwości polimeru takich jak ciężar cząsteczkowy, zawartość fazy krystalicznej i amorficznej, stopień rozwinięcia powierzchni właściwej i stopnia porowatości oraz od warunków otoczenia czyli od pH, temperatury, wilgotności. Znanych jest kilka zależności warunkujących proces biodegradacji:

- polimery hetero-łańcuchowe są bardziej podatne na działanie drobnoustrojów niż polimery zawierające wyłącznie wiązania C-C,
- polimery o rozgałęzionych łańcuchach są odporniejsze na działanie drobnoustrojów,
- stopień rozkładu mikrobiologicznego zależy od:
 - rodzaju występujących grup funkcyjnych: estrowe > eterowe > amidowe > uretanowe,
 - ciężaru cząsteczkowego – im mniejszy ciężar cząsteczkowy tym wyższy stopień rozkładu,
 - budowy morfologicznej – podatniejsze na rozkład są polimery o budowie amorficznej niż krystalicznej,
 - stopnia twardości,
 - hydrofobowości – bardziej podatne na biodegradację są polimery hydrofilowe niż hydrofobowe,
- podatność tworzyw sztucznych na mikrobiologiczny rozkład można zwiększyć przez:
 - wprowadzenie dodatkowych grup funkcyjnych, wrażliwych na hydrolytyczny lub fotochemiczny rozkład (estry, ketony),
 - dodatek substancji biorozkładalnych – na przykład skrobi, celulozy,
 - dodatek substancji inicjujących procesy utleniające,
- obecność mikroorganizmów w środowisku oraz odpowiednie warunki do ich wzrostu i rozwoju.

7. Polimery niebiodegradowalne

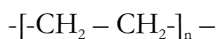
Większość tworzyw sztucznych nie ulega biodegradacji albo rozkłada się bardzo wolno. Przedmioty wykonane z materiałów polimerowych potrzebują na swój rozkład od 100 do 1000 lat. Dla porównania czas rozkładu jaki potrzebują przedmioty wykonane z aluminium, np. puszki to ponad 400 lat, natomiast butelki wykonane ze szkła potrzebują aż 1000000 lat, aby uległy rozkładowi [11]. Warto podkreślić, że podczas procesu rozkładu tych materiałów powstaje wiele szkodliwych i toksycznych substancji.

Biodegradacja materiałów polimerowych rzadko spowodowana jest pojedynczym czynnikiem. Z reguły proces ten zachodzi w wyniku równocześnie działających kilku czynników takich jak temperatura, woda czy promienie słoneczne. W przypadku tworzyw sztucznych znaczenie mają również zachodzące samoczynnie procesy starzenia materiału, które mimo, iż przebiegają bardzo powoli to jednak prowadzą do nieodwracalnych zmian strukturalnych w makrocząsteczkach związków, zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego oraz zmian w składzie chemicznym [3, 4]. Polimery ulegają degradacji termicznej, utleniającej, chemicznej, radiacyjnej, mechanicznej i biologicznej [2].

Jednym z najczęściej stosowanych polimerów jest polietylen (PE), którego budowa zależy od metody otrzymywania i sposobu prowadzenia polimeryzacji co z kolei wpływa na właściwości polimeru i jego zastosowanie. W zależności od metody prowadzenia procesu polimeryzacji etylenu otrzymujemy [2, 16]:

- LDPE wysokociśnieniowy – polietylen wysokociśnieniowy o małej gęstości rzędu 0,920-0,930 g/cm³,
- HDPE średniociśnieniowy – polietylen średniociśnieniowy o dużej gęstości rzędu 0,960-0,970 g/cm³,
- HDPE niskociśnieniowy – polietylen niskociśnieniowy o średniej gęstości rzędu 0,945-0,955 g/cm³.

Wzór chemiczny polietylenu przedstawiono na Rys. 5.



Rys. 5. *Wzór chemiczny polietylenu [1]*

Fig. 5. *Chemical formula of polyethylene [1]*

Na właściwości polietylenu wpływają również stosowane podczas procesów otrzymywania środki pomocnicze, jego ciężar cząsteczkowy, budowa chemiczna i stopień rozgałęzienia makrocząsteczek, właściwości fizyczne, zawartość fazy krystalicznej i amorficznej oraz gęstość polimeru. Metodą wysokociśnieniową otrzymuje się LDPE - polietylen przezroczysty, elastyczny, o małej gęstości i małym stopniu krystaliczności ok. 60%. Ponadto polimer ten charakteryzuje się dużym stopniem rozgałęzień makrocząsteczek oraz mniejszą wytrzymałością na zrywanie. Średnio- i niskociśnieniowe metody polimeryzacji etylenu prowadzą do otrzymania polimeru o większej gęstości i wyższym stopniu krystaliczności rzędu 80-90%. Ze względu na duży udział fazy krystalicznej HDPE jest mniej przezroczysty, sztywny i posiada dużą wytrzymałość na zrywanie. W odróżnieniu od polietylenu wysokociśnieniowego PE średnio- i niskociśnieniowy ma budowę liniową. Polietylen ze względu na swoje właściwości takie jak nierozpuszczalność w wodzie, duże wymiary makrocząsteczek oraz z uwagi na mocno ograniczoną możliwość ulegania działaniu enzymów, które swą aktywność ujawniają tylko na końcach makrocząsteczek, należy do grupy związków trudno rozkładalnych oraz obojętnych na działanie czynników środowiskowych. W celu poprawy jego właściwości do polimeru wprowadzane są – na przykład w procesie domieszkowania – grupy karboksylowe, karbonylowo-ketonowe i nadtlenkowe[2, 8, 16].

Badania prowadzone nad stopniem mikrobiologicznego rozkładu polietylenu wykazały, że polimery o dużym ciężarze cząsteczkowym powyżej 1000 Da nie ulegają bezpośrednio degradacji biologicznej. Procesem umożliwiającym zajście biodegradacji może być fotodegradacja. Z przeprowadzonych przez Albertssona i wsp. badań wynika, że biodegradacja polietylenu zależy również od obecności związków aktywujących fotodegradację, wcześniejszego naświetlania materiału promieniami UV, rodzaju dodatków i antyutleniaaczy oraz od ciężaru cząsteczkowego polimeru i morfologii makrocząsteczek. Jak wykazały badania dodanie do materiału przed wystawieniem go na działanie promieniowania UV związków aktywujących proces fotodegradacji powoduje w ciągu około 600 dni wzrost stopnia rozkładu początkowej masy z 1% do 2,6%. Z kolei badania prowadzone przez Hueck, Potts i wsp. dowiodły, że polietylen liniowy o ciężarze poniżej 500 Da był wykorzystywany przez drobnoustroje jako pożywka do swojego wzrostu. Zachodzący proces biodegradacji był wynikiem katalitycznego działania enzymów, które powodowały rozkład poprzez β -oksydację, a następnie przyłączały się do końców łańcucha polimeru. Z danych literaturowych wiadomo również, że możliwość porostania

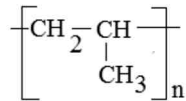
drobnoustrojami polimerów, w tym PE wzrasta wraz z dodatkiem substancji pomocniczych, które mogą być inicjatorami wzrostu bakterii lub grzybów. Przedstawione wyniki badań zostały potwierdzone w kilku laboratoriach badawczych i są przedmiotem licznych publikacji z tego zakresu. Z danych literaturowych wiadomo, że polietylen jest bardziej podatny na rozkład mikrobiologiczny po naświetleniu promieniami UV za co odpowiedzialna jest frakcja oligomeru powstała wskutek fotooksydacji. Pierwszym etapem rozkładu polietyleny jest pękanie wiązań chemicznych pod wpływem światła prowadzące do powstania związków o niskim ciężarze cząsteczkowym, które następnie są utylizowane przez drobnoustroje [3].

W celu przyspieszenia procesu biodegradacji polietyleny miesza się go z polimerami naturalnymi np. ze skrobią, żelatyną lub celulozą, a także z polimerami syntetycznymi takimi jak poliestry alifatyczne i aromatyczne. Odpowiednio zmodyfikowany polietylen ulega szybszej biodegradacji w środowisku naturalnym, np. w glebie, której właściwości mogą w istotny sposób wpływać na przebieg tego procesu. Od lat 70-tych ubiegłego wieku prowadzone są prace nad otrzymaniem folii polietylenowej z dodatkiem skrobi. Przeprowadzone przez Griffina badania wykazały, że dodatek skrobi zwiększa hydrofilowość materiału polimerowego oraz ułatwia proces utleniania, a tym samym zwiększa podatność materiału na biodegradację. Ponieważ dodatek skrobi powodował obniżenie właściwości wytrzymałościowe materiału zaczęto powierzchniowo pokrywać skrobią warstwą krzemowodoru. Zastosowanie silanu powodowało jednak wzrost hydrofobowości materiału. W latach 90-tych Griffin udoskonalił ten proces otrzymując kompozyt zawierający niemodyfikowaną skrobię i nienasycony polietylen. Obecnie znane są procesy technologiczne pozwalające na wprowadzenie od 20 do 80% wag. skrobi [3].

Ciekawym rozwiązaniem są folie polietylenowe modyfikowane poliestrem o nazwie handlowej „Bionolle®”, otrzymywane w procesie polikondensacji glikoli z kwasami dikarboksyłowymi. Jak pokazały badania wzrost grzybów na foliach polietylen/poliester po 84 dniach inkubacji w glebie zwiększa się wraz zawartością poliestru w folii i zależy od rodzaju szczepu grzyba. W wyniku działania mikroorganizmów następuje ubytek masy materiału oraz zachodzą zmiany w strukturze powierzchni. Analiza widm FTIR wykazała, że dla folii z dodatkiem „Bionolle®” na poziomie 10-20% proces biodegradacji zachodzi w wyniku usuwania poliestru z materiału. Natomiast nie zachodzą istotne zmiany w budowie chemicznej polietyleny. Zwiększenie zawartości poliestru do 30% spowodowało zajście przemian chemicznych zarówno w poliestrze jak

i w polietylenie. Analiza widm FTIR wykazała pojawienie się nowych pasm pochodzących od grup ketonowych, estrowych, eterowych, kwasowych, aldehydowych i hydroksylowych, których obecność potwierdzała, że procesowi biodegradacji ulegał polietylen i poliester [15, 17].

Polipropylen (PP) podobnie jak polietylen należy do materiałów trudno degradowanych. Wzór chemiczny PP przedstawiono na Rys. 6.

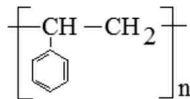


Rys. 6. Wzór chemiczny polipropylenu [1]

Fig. 6. Chemical formula of polypropylene [1]

Budowa chemiczna polipropylenu powoduje, że w porównaniu z PE jest on mniej odporny na utlenianie w podwyższonej temperaturze, a pod wpływem tlenu ulega tylko częściowemu rozkładowi co wynika z obecności trzeciorzędowych atomów węgla w cząsteczce polipropylenu. Działanie promieni UV na polipropylen powoduje, że polimer po kilku dniach oddziaływania promieniowania staje się kruchy. Pogorszenie właściwości wytrzymałościowych jest efektem tworzenia się grup nadtlenkowych i wolnych rodników w wyniku czego następuje przerywanie wiązań i pękanie łańcucha polimeru. Równocześnie tworzą się grupy hydroksylowe i karbonyłowe. Utworzone w ten sposób oligomery polipropylenu stają się źródłem węgla dla mikroorganizmów. Badania prowadzone przez Cornell i wsp. wykazały, że niskocząsteczkowe oligomery polipropylenu podczas 70-dniowej inkubacji po wcześniejszym intensywnym naświetlaniu promieniami UV obficie porastały grzybnia [2, 3, 8, 11].

Jednym z najstarszych tworzyw termoplastycznych obok polietylenu i polipropylenu jest polistyren (PS), którego produkcja wciąż wzrasta [8]. Wzór chemiczny PS przedstawiono na Rys. 7.

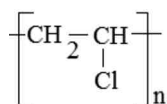


Rys. 7. Wzór chemiczny polistyrenu [1]

Fig. 7. Chemical formula of polystyrene [1]

Polistyren posiada podstawniki pierścienia aromatycznego na różnych atomach węgla w łańcuch, stąd oprócz końców łańcucha istnieje wiele miejsc podatnych na oddziaływanie mikroorganizmów. Badania prowadzone nad dimerami metylstyrenu wykazały, że dimery, trimery i tetramery ulegały całkowitemu mikrobiologicznemu rozkładowi. Obecnie trwają intensywne prace nad znalezieniem odpowiedniego szczepu mikroorganizmów, które byłyby zdolne do rozkładu polistyrenu lub jego oligomerów [2, 3, 8, 11].

Kolejnym wytwarzanym masowo na skalę przemysłowo polimerem syntetycznym należącym do grupy tworzyw termoplastycznych jest poli(chlorek winylu) (PVC) (Rys.8).



Rys. 8. Wzór chemiczny poli(chlorku winylu) [1]

Fig. 8. Chemical formula of polyvinyl chloride [1]

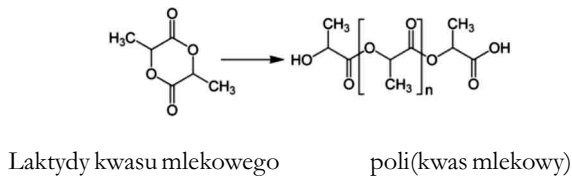
W literaturze nie ma żadnej potwierdzonej doświadczalnie informacji na temat biodegradacji poli(chlorku winylu) lub jego oligomerów. Pod wpływem czynników środowiskowych PVC ulega degradacji, w wyniku której pogarsza się jego wytrzymałość i staje się bardziej kruchy. Dodawane w procesach przetwórczych substancje pomocnicze takie jak plastyfikatory (stanowiące nawet do 40% jego masy), stabilizatory, barwniki czy utleniacze przyspieszają zajście w warunkach środowiskowych procesu degradacji PVC. Związki te podatne są na działanie mikroorganizmów i ulegają rozkładowi pod wpływem ich oddziaływania [3, 8, 11, 16, 18].

8. Polimery ulegające biodegradacji

Zdolność do ulegania procesom biodegradacji jest obecnie pożądaną cechą produkowanych wyrobów z tworzyw sztucznych, dzięki której odpady nie muszą być składowane przez wiele lat, a tym samym zanieczyszczać środowiska naturalnego.

Do grupy polimerów biodegradowalnych należy poli(kwas mlekowy) (PLA), który na skalę przemysłową otrzymuje się głównie metodą polikondensacji kwasu mlekowego (α -hydroksypropionowego) lub metodą polimeryzacji

z otwarciem pierścienia cyklicznego laktydu (Rys. 9). PLA jest również otrzymywany z odnawialnych surowców naturalnych takich jak np: mączka kukurydziana. Do produkcji poli(kwasu mlekowego) wykorzystywane są również procesy mikrobiologiczne, gdzie PLA wytwarzany jest przez bakterie *Lactobacillus* w procesie fermentacji cukrów. Skrobię poddaje się fermentacji mlekowej, otrzymany kwas mlekowy przekształca się w laktyd, z którego w procesie polimeryzacji bezrozpuszczalnikowej otrzymywany jest poli(kwas mlekowy) [5].



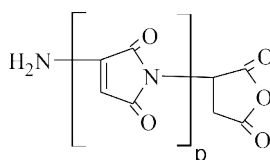
Rys. 9. Reakcja polimeryzacji laktydy [5]

Fig. 9. Lactide polymerization reaction [5]

Z danych literaturowych wynika, że proces degradacji poli(kwasu mlekowego) przebiega w początkowych etapach na drodze hydrolizy i nie jest katalizowany enzymatycznie. W pierwszym etapie degradacji hydrolitycznej następuje przenikanie wody w głąb struktury amorficznej PLA. Następnie ulega rozpadowi wiązanie estrowe, w wyniku czego powstają rozpuszczalne w wodzie oligomery i kwas mlekowy. W końcowym etapie na skutek działania mikroorganizmów związki te ulegają przekształceniu do związków prostych takich jak woda, dwutlenek węgla oraz do biomasy. Na podstawie badań prowadzonych przez Bero i wsp. wykazano, że w ciągu 60 dób kontrolowanego kompostowania poli(kwas mlekowy) wykazuje 100% degradowalność.

Z powodu wysokich kosztów produkcji zastosowanie poli(kwasu mlekowego) jest ograniczone, używany jest on głównie do produkcji resorbowalnych nici chirurgicznych i implantów dentystycznych. Z PLA otrzymywane są również butelki i naczynia jednorazowe, które rozkładają się w ciągu 75-80 dni. Ponieważ poli(kwas mlekowy) posiada właściwości przetwórcze podobne do właściwości polistyrenu, podejmowane są próby stosowania PLA jako zamiennika dla poliolefin i innych polimerów syntetycznych. Oprócz czystego poli(kwasu mlekowego) otrzymywane są jego kopolimery z glikolem etylenowym czy kaprolaktonem oraz kompozyty z skrobią lub celulozą [5, 14, 19].

Kolejnym polimerem biodegradowalnym jest poli(kwas asparaginowy) (PKA). PKA należy do grupy poliaminokwasów i występuje w dwóch formach: cyklicznej i liniowej. W czasie syntezy otrzymuje się bezwodną formę cykliczną, tzw. polisukcynimid (poliimid kwasu aminobursztynowego, PSI) (Rys. 10).



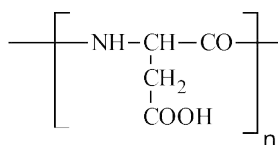
Rys. 10. Struktura poliimidu kwasu amino bursztynowego [20]

Fig. 10. Chemical structure of polysuccinimide [20]

W wyniku hydrolizy formy bezwodnej powstaje liniowy poli(kwas asparaginowy). Znanе są trzy odmiany strukturalne liniowego PKA:

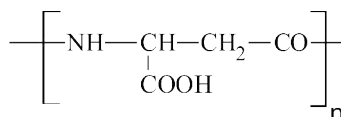
- α - kwas poli(α -asparaginowy) – 2–karboksymetyloacetamid,
- β - kwas poli(β -asparaginowy) – 3 – karboksypropionoamid,
- α,β - kwas poli(α,β -asparaginowy).

Poszczególne odmiany strukturalne cechują się odmiennymi właściwościami. Na ogół udział struktury β w produktach polimeryzacji jest większy niż struktury α i stosunek $\beta:\alpha$ wynosi wówczas 70:30. Izomer α otrzymywany jest głównie poprzez kwasową hydrolizę PSI, natomiast izomer β przez hydrolizę PSI w środowisku zasadowym [20, 21]. Na Rys. 11-13 przedstawiono strukturę poszczególnych form poli(kwasu asparaginowego).



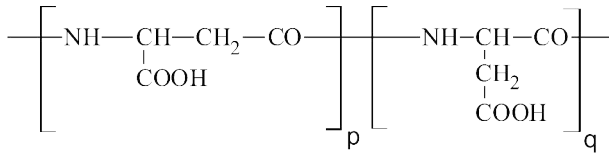
Rys. 11. Struktura kwasu poli(α -asparaginowego) [20]

Fig. 11. Chemical structure of poly(α -aspartic acid) [20]



Rys. 12. Struktura kwasu poli(β -asparaginowego) [20]

Fig. 12. Chemical structure of poly(β -aspartic acid) [20]

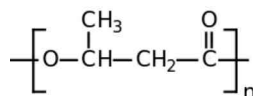
Rys. 13. Struktura kwasu poli(α,β -asparaginowego) [20]Fig. 13. Chemical structure of poly(α,β -aspartic acid) [20]

Znanych jest kilka metod otrzymywania poli(kwasu asparaginowego). Do najważniejszych należy synteza PKA z N-karboksybezwodników α -amino-kwasów (metoda NCA), termiczna polimeryzacja kwasu asparaginowego, polimeryzacja kwasu aminomaleinowego, otrzymywanie poli(kwasu asparaginowego) w polu promieniowania mikrofalowego oraz metoda biologiczna polegająca na fermentacji cyjanobakterii *Bacillus Subtilis* w temperaturze 30°C.

Poli(kwas asparaginowy) zaliczany jest do grupy polimerów biodegradowalnych. Jednak tylko polimer otrzymany w wyniku polimeryzacji termicznej kwasu asparaginowego w obecności katalizatora takiego jak kwas fosforowy (V) czy kwas metanosulfonowy w pełni ulega degradacji biologicznej. PKA otrzymany innymi metodami degraduje w warunkach środowiskowych tylko w 60-70%, co jest związane z budową makrocząsteczki. Proces degradacji PKA prowadzi do powstania aminokwasów, dwutlenku węgla i wody, a więc związków niegroźnych dla środowiska i organizmu człowieka [20-22].

Ze względu na swoje właściwości poli(kwas asparaginowy) oraz jego kopolimery znalazły szerokie zastosowanie w medycynie i farmacji do otrzymywania implantów, nici chirurgicznych, śrub i klejów medycznych. Ciekawym zastosowaniem PKA jest wykorzystanie tego polimeru przy leczeniu oparzeń jako czasowych zamienników sztucznej skóry oraz jako czasowe osłony przeciw przyleganiu tkanek czy jako podłoża do hodowli tkanek. W ostatnim czasie poli(kwas asparaginowy) oraz jego kopolimery odgrywają dużą rolę jako nośniki w systemach kontrolowanego uwalniania leków. Poli(kwas asparaginowy) znalazł również zastosowanie w rolnictwie jako dodatek do nawozów mineralnych [19-23].

Pierwszym polimerem posiadającym właściwości typowe dla termoplastów i otrzymanym w procesach biosyntezy przez bakterie *Ralstonia entrophpha H16* był polihydroksymaślan (PHB) (Rys. 14).



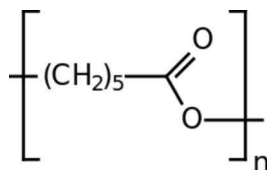
Rys. 14. Wzór chemiczny PHB [8]

Fig. 14. Chemical structure of PHB [8]

PHB należy do grupy poliestrów alifatycznych. Jest polimerem biodegradowalnym, który pod wpływem bakterii obecnych w glebie, ściekach czy wodach powierzchniowych ulega powolnemu rozkładowi na wodę i dwutlenek węgla. Proces biodegradacji polihydroksymasłanu można przyspieszyć umieszczając go w warunkach beztlenowych. Obecnie wykorzystanie polihydroksymasłanu nie jest duże, jest on stosowany głównie jako wypełniacz innych tworzyw sztucznych. Ograniczone zastosowanie PHB wynika z wysokiego stopnia krystaliczności polimeru (rzędu 80%) powodującego dużą kruchość i sztywność materiału oraz z wartości temperatury topnienia zbliżonej do temperatury rozkładu (temperatura topnienia PHB jest około 10°C niższa od temperatury rozkładu). Właściwości te znacznie utrudniają przetwórstwo tego polimeru [8, 14].

Ciekawym związkiem o nazwie handlowej *Biopol* jest kopolimer PHB V – kopolimer kwasu poli(3-hydroksymasłowego) i kwasu poli(3-hydroksymasłowego) (PHV) wytwarzany przez bakterie *Alcaligenes eutropus* w procesie fermentacji sacharydów uzyskanych z buraka cukrowego. W trakcie tego procesu mikroorganizmy, rozmnażając się, wykorzystują glukozę jako materiał budulcowy i energetyczny. Poli(3-hydroksymasłan-ko-3-hydroksywalerian) charakteryzuje się niższym stopniem krystaliczności (rzędu 40%) oraz większą różnicą między temperaturą topnienia i temperaturą rozkładu niż homopolimer PHB. PHB V należy do grupy termoplastów, stąd można go przetwarzać metodami właściwymi dla polimerów termoplastycznych. Najczęściej z kopolimeru PHB V metodą wytlaczania otrzymuje się folie oraz pojemniki metodą wtryskiwania i wytłaczania z rozdmuchem [3, 14].

Polikaprolakton (PCL) jest kolejny biodegradowalnym polimerem należącym do grupy poliestrów alifatycznych (Rys. 15). PCL jest polimerem elastycznym o niskiej temperaturze zeszklenia i bardzo niskiej (rzędu 60°C) temperaturze topnienia.

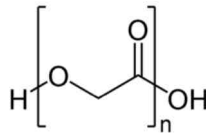


Rys. 15. Wzór chemiczny PCL [8]

Fig. 15. Chemical structure of PCL [8]

Podstawową metodą otrzymywania PCL jest polimeryzacja z otwarciem pierścienia kaprolatonu. W organizmie człowieka polikaprolakton ulega powolnej, trwającej około 2 lat biodegradacji, która zachodzi na skutek hydrolizy wiązań estrowych, stąd najczęściej stosowany jest do produkcji implantów oraz nici chirurgicznych [29]. Powszechnie PCL stosowany jest jako plastyfikator innych tworzyw sztucznych zwiększając ich elastyczność oraz podatność na biodegradację. W ostatnim czasie polikaprolaktonu w połączeniu ze skrobią jest stosowany do otrzymywania naczyń jednorazowego użytku, które można utylizować przez kompostowanie [11].

Poliglikolid (PGA, poli(kwas glikolowy)) podobnie jak polihydroksymaślan i polikaprolakton należy do grupy biodegradowalnych poliestrów alifatycznych. Wzór chemiczny PGA przedstawiono na Rys. 16.



Rys. 16. Wzór chemiczny PGA [8]

Fig. 16. Chemical structure of PGA [8]

PGA jest otrzymywany w procesie polimeryzacji z otwarciem pierścienia glikolidu, który z kolei jest otrzymywany w procesie dimeryzacji kwasu glikolowego. Ze względu na wysoki stopień krystaliczności (45-55%) poliglikolid jest materiałem sztywnym oraz nierozpuszczalnym w większości rozpuszczalników organicznych [8]. Ze względu na dobre właściwości wytrzymałościowe PGA jest głównie wykorzystywany do otrzymywania nici chirurgicznych, które tracą 50% wytrzymałości po 2 tygodniach i są całkowicie zresorbowane po 4-6 miesiącach [19].

9. Metody badań procesu biodegradacji materiałów polimerowych

Istnieje szereg metod służących do określenia stopnia biodegradacji tworzyw sztucznych, które polegają głównie na określeniu czasu, po którym materiały polimerowe ulegają rozkładowi oraz na określeniu rodzaju i ilości produktów powstających podczas tego procesu.

Badanie stopnia degradacji biologicznej przeprowadza się w warunkach laboratoryjnych lub w odpowiednim środowisku (inokulum), np. w glebie lub kompoście, w środowisku wodnym czy na podłożu mineralnym. Znane są również metody pomiaru degradacji mikrobiologicznej w obecności izolowanych mikroorganizmów lub enzymów. Przebieg biodegradacji zależy od wielu czynników, takich jak wilgotność, temperatura, pH oraz od ilości i rodzaju obecnych mikroorganizmów. Czynniki te w różny sposób oddziałują na różne polimery, a intensywność ich oddziaływania na dany materiał może być różna podczas całego procesu. Dlatego też metody laboratoryjne badania procesu degradacji i biodegradacji polimeru dają tylko przybliżone wyniki przebiegu tego procesu.

Pomiar stopnia biodegradacji w środowisku naturalnym

Najbardziej wiarygodne wyniki pochodzą z badań prowadzonych w odpowiednim środowisku. Ocena stopnia biodegradacji polega tu na ocenie zmian danego otoczenia oraz zmian właściwości badanego materiału zachodzących pod wpływem oddziaływania środowiska na materiał. Czas przechowywania próbek podczas trwania badania może wynosić od kilkudziesięciu dni do kilku miesięcy, a nawet lat. Kolejnym bardzo istotnym czynnikiem jest wielkość próbki badanego materiału. Przyjmuje się, że wielkość powierzchni próbki powinna być maksymalnie duża w stosunku do jej objętości. Jest to bardzo istotne, ponieważ im bardziej rozwinięta jest powierzchnia właściwa próbki, tym materiał szybciej ulega rozpadowi. W przypadku badań prowadzonych w glebie istotną rolę odgrywa jej jakość, rodzaj oraz warunki przechowywania badanego materiału. Dobór podłoża odbywa się indywidualnie dla każdego materiału polimerowego. Wielkość ziaren podłoża powinna wynosić około 2 mm, a ziarna powinny charakteryzować się odpowiednią strukturą umożliwiającą swobodne rozmieszczenie badanego materiału oraz równomierny dostęp do niego tlenu i wody. Istotnym czynnikiem jest również temperatura oraz pH procesu biodegradacji, których wielkości zależą od rodzaju badanego polimeru oraz planowanego okresu trwania doświadczenia. Z danych literaturowych wiadomo, że prowadzenie procesu degradacji biologicznej w wyższej temperaturze sprzyja szybszemu rozpadowi, ale jak pokazały badania, uzyskane wyniki mogą odbiegać od rzeczywistych. Wynika to z faktu, iż sztuczne zwiększanie temperatury powoduje wytworzenie warunków odbiegających od warunków jakie panują w środowisku naturalnym. W przypadku badań procesu biodegradacji w glebie najbardziej korzystny zakres temperatur to 10-27°C [17, 24].

Powszechnie stosowanym środowiskiem do oceny stopnia biodegradacji materiałów polimerowych jest kompost, czyli mineralna odżywka glebowa uzyskiwana w procesie biologicznego rozkładu mieszanin różnorodnych pozostałości roślinnych, zawierająca dodatkowe substancje organiczne oraz określoną ilość składników mineralnych. Podobnie jak w przypadku badań prowadzonych w glebie rodzaj kompostu dobiera się indywidualnie dla danego materiału uwzględniając jego skład, pH, wielkość ziaren, porowatość oraz rodzaj i aktywność obecnych w nim mikroorganizmów. Proces degradacji biologicznej w kompoście przebiega w wyższej temperaturze niż proces prowadzony w glebie przy czym najbardziej optymalny przedział temperatur to 56-65°C. Prowadzenie procesu w wyższej temperaturze sprzyja reakcjom hydrolizy kwasowej badanych substancji, a nie jej biodegradacji. Ważną kwestią jest właściwy pomiar stężenia uwalnianego CO₂, gdyż wydzielana z kompostu jego całkowita ilość jest stosunkowo duża i częściowo maskuje efekt rozkładu materiału polimerowego. Kolejnym bardzo istotnym czynnikiem oceny stopnia biodegradacji jest pomiar pH, ilości zużytego O₂ oraz pomiar wilgotności środowiska degradacyjnego. Najczęściej pomiar wilgotności odbywa się dwoma sposobami albo przez kontrolę względnej wilgotności powietrza nad środowiskiem degradacyjnym (optymalna jej wartość to 60-70%), albo mierzy się zawartość wody w inokulum. Pomiar wilgotności jest istotnym elementem badań, ponieważ woda stanowi podstawowe medium przenoszące mikroorganizmy i odżywki mineralne, a niedostateczna jej ilość może spowodować zahamowanie metabolizmu drobnoustrojów.

Znane są również metody badania przebiegu procesu rozkładu polimerów w roztworach wodnych, np. w wodzie jezior, rzek lub w roztworach zawierających określone związki chemiczne czy też mikroorganizmy. Podczas procesu dokonuje się pomiaru ilości zużytego tlenu lub wydzielonego CO₂ oraz metodami laboratoryjnymi analizuje się skład chemiczny degradującego materiału i procentowy ubytek masy. Metodę tą stosuje się zarówno do polimerów rozpuszczalnych w wodzie, jak i do polimerów nierozpuszczalnych w wodzie.

Powszechnie stosowaną metodą oceny stopnia biodegradacji jest pomiar procesu w osadzie czynnym jaki stosowany jest w oczyszczalniach ścieków. Próbkę materiałów polimerowych umieszcza się w biologicznym medium wodnym bogatym w mikroorganizmy, takie jak bakterie właściwe, organizmy nitkowate, pierwotniaki oraz zwierzęta wielokomórkowe. Różnorodność organizmów sprawia, że równocześnie mogą zachodzić procesy fizyczne, np. adsorpcja badanego polimeru na kłaczkach osadu oraz procesy chemiczne, w tym

biochemiczny rozkład związków wielkocząsteczkowych katalizowany przez enzymy. Przebieg procesu jest uzależniony od ilości żywych kultur bakteryjnych i można go regulować odpowiednim napowietrzaniem mieszaniny reakcyjnej. Równocześnie dokonuje się analizy mikroskopowej badanego materiału oraz osadu czynnego [24].

Metody laboratoryjne

Metody laboratoryjne stosowane do badania przebiegu biodegradacji materiałów polimerowych polegają głównie na oznaczeniu ubytku masy próbki i analizie zmian w strukturze chemicznej i morfologii oraz określeniu zachodzących w badanym materiale zmian właściwości mechanicznych i fizykochemicznych. Jedną z najczęściej stosowanych metod jest pomiar ubytku masy po określonym czasie. Ubytek masy spowodowany jest tym, że w trakcie procesu część materiału ulega przekształceniu w CO_2 i inne produkty, np. CH_4 powodując równocześnie zmniejszenie masy badanej próbki. Ponieważ rozpad materiału na małe fragmenty często uniemożliwia wyodrębnienie i dokładne zważenie zdegradowanego polimeru (np. z gleby), dlatego w ostatnich latach uznana metodą określającą stopień biodegradacji stał się respirometryczny pomiar ilości wydzielonego CO_2 lub CH_4 . Istnieje kilka sposobów prowadzenia procesu biodegradacji, podczas którego dokonuje się pomiaru wydzielonego CO_2 i każdą z tych metod opisują odpowiednie normy. Jedną z nich jest prowadzenie procesu w reaktorze w odpowiednim środowisku (np. gleba, kompost, woda). Podczas procesu mierzy się ilość wydzielonego CO_2 za pomocą analizy miareczkowej, spektroskopii w podczerwieni lub chromatografii gazowej, jak również monitoruje się wilgotność, temperaturę oraz stopień natlenienia w reaktorach. W przypadku polimerów biodegradowalnych test trwa 28 dni, natomiast dla materiałów wymagających dłuższego czasu stosuje się najczęściej tzw. „metodę butelkową”, gdzie reaktory zastąpione są 1-2 litrowymi butelkami [15, 24].

Dokładniejszą metodą analizy ubytku masy spowodowanej wydzielaniem się podczas biodegradacji substancji lotnych jest chromatografia gazowa, gdzie na podstawie odpowiednich wzorców można określić rodzaj wydzielanych związków chemicznych [4, 25].

Dużo informacji o przebiegu degradacji daje analiza zmian, jakie zachodzą w czasie trwania procesu w strukturze i morfologii polimeru. Zmiany ilościowe i jakościowe w składzie chemicznym badanego związku określa się wykorzystując metody analizy elementarnej. Informacje o udziale poszczególnych

pierwiastków takich jak C, H, N czy O na poszczególnych etapach procesu dostarczają wiadomości o tworzeniu się w wyniku degradacji nowych grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu lub azotu, a które z kolei stanowią pożywkę dla drobnoustrojów. W przypadku polimerów zawierających grupy funkcyjne, charakteryzujące się absorpcją w określonym zakresie to wykorzystując metodę spektroskopii w podczerwieni można określić stopień degradacji polimeru przez analizę zmian poszczególnych pasm. W tym celu wyznacza się indeks danej grupy, czyli stosunek intensywności (lub intensywności integralnej – pola powierzchni) danego pasma, które ulega zmianie, do intensywności pasma grupy nieulegającej zmianie podczas trwania biodegradacji [26, 25].

Cały szereg informacji na temat przebiegu procesu biodegradacji dostarczą metody mikroskopowe. Umożliwiają one śledzenie na bieżąco zmian w morfologii materiałów pod kątem oszacowania niejednorodności, porowatości powierzchni czy też obecności tworzących się defektów w strukturze polimerów. W badaniach wykorzystuje się mikroskopię optyczną, skaningową mikroskopię elektronową (SEM) oraz mikroskopię sił atomowych (AFM) [25].

Kolejną grupą metod laboratoryjnych służących do określania przebiegu degradacji biologicznej polimerów są metody oznaczania średnich ciężarów cząsteczkowych. W czasie zachodzącej degradacji następuje pękanie łańcuchów polimeru, co prowadzi do zmniejszania jego średnich ciężarów cząsteczkowych. Gdy polimer rozpuszcza się w określonym rozpuszczalniku, wówczas można ocenić zmiany ciężaru cząsteczkowego metodą lepkościową lub metodą chromatografii żelowej. W procesie degradacji oprócz pękania wiązań chemicznych może zachodzić także proces sieciowania, a oznaczanie stopnia usieciowania prowadzi się metodą wagową [25].

Powszechnie stosowanymi metodami do oceny stopnia biodegradacji są metody analizy termicznej umożliwiające określenie stopnia ubytku masy oraz zawartości w kompozycji polimerowej środków pomocniczych takich jak napełniacze, plastyfikatory, barwniki i inne. W przypadku polimerów semikrystalicznych ważna jest ocena zmian w uporządkowaniu makrocząsteczek zachodząca podczas procesu biodegradacji. Zmianę stopnia krystaliczności wyznacza się metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) lub przy użyciu mało- lub wielokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (SAXS, WAXS). Pomiar stopnia krystaliczności jest bardzo istotny, ponieważ degradacja rozpoczyna się w fazie amorficznej polimeru, gdzie penetracja tlenu czy inokulum jest łatwiejsza niż w uporządkowanej strukturze krystalicznej. W początkowym etapie zdegradowane łańcuchy utrzymywane są przez niezniszczone domeny

krystaliczne. Jednak wskutek intensywnego ataku czynnika reaktywnego rozkładają się również końce łańcuchów fazy uporządkowanej [25, 27, 28].

Prowadzone są również badania oceny stopnia degradacji biologicznej z zastosowaniem czystych kultur drobnoustrojów bądź enzymów. W metodzie tej stopień biodegradacji wyznacza się na podstawie zmian liczby lub masy komórek oraz wielkości powierzchni rosnącej na próbce kolonii. W tym celu badany materiał umieszcza się na odpowiednio przygotowanej pożywce, a następnie szczepi wybranymi mikroorganizmami. W określonych odstępach czasu dokonuje się wizualnej oraz mikroskopowej oceny wzrostu kolonii oraz przy użyciu analizy mikrobiologicznej wyznacza się liczbę lub masę komórek [25].

10. Podsumowanie

Wszechstronne stosowanie tworzyw sztucznych wynikające z właściwości chemicznych i fizycznych materiałów polimerowych oraz możliwości przetwórczych przyczyniają się do wciąż wzrastającego zapotrzebowania na te materiały, a tym samym do wzrostu ilości odpadów składowanych na wysypiskach śmieci. Podczas usuwania odpadów z tworzyw największym problemem jest nie masa odpadów, ale ich objętość oraz długi czas rozkładu materiałów polimerowych trwający nawet kilkaset lat. Ponieważ większość powszechnie stosowanych polimerów syntetycznych jest odporna na liczne czynniki środowiska, a większość z nich nie ulega zniszczeniu pod wpływem wody, powietrza, światła słonecznego czy działania drobnoustrojów to prognozuje się, że procentowy udział tych materiałów w odpadach będzie stale rósł. W artykule przedstawiono główne metody postępowania z odpadami z tworzyw sztucznych umożliwiające zagospodarowanie zużytych wyrobów. Jednak największe nadzieje wiąże się z produkcją materiałów z polimerów biodegradowalnych, które po okresie użytkowania ulegałyby biologicznemu rozkładowi do związków przyjaznych dla środowiska. Obecnie wysokie koszty produkcji tworzyw biodegradowalnych ograniczają ich otrzymywanie w skali wielkotonażowej. Dodatkowym problemem jest brak szybkich metod pomiarowych do oceny stopnia degradacji biologicznej, które mogłyby być stosowane np. w małych zakładach przemysłowych produkujących opakowania z tworzyw sztucznych. Do wyjaśnienia mechanizmów procesów degradacji zachodzących w tworzywach sztucznych korzystne jest przeprowadzenie kilku badań, a przedstawione w artykule metody badawcze wymagają niestety stosowania drogiej aparatury pomiarowej.

Literatura

- [1] Pielichowski J. Puszyński A.: *Chemia polimerów*, WNT TEZA, Kraków 2004.
- [2] Pielichowski J. Puszyński A.: *Technologia tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 2003, Wyd. VI.
- [3] Szostak-Kotowa J.: *Biodegradacja termoplastycznych tworzyw sztucznych stosowanych w opakownictwie*, Zeszyty Naukowe AE, Nr 487, Kraków 1997.
- [4] Kaczmarek H., Bajer K.: *Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych. Część I. Podstawowe definicje i metody oceny biodegradacji polimerów w różnych środowiskach*, Polimery, 51, nr 10, 2006.
- [5] Foltynowicz Z., Jakubiak P.: *Poli(kwas mlekowy) – biodegradowalny polimer otrzymany z surowców roślinnych*, Polimery, 47, nr 11-12, 2002.
- [6] *Tworzywa sztuczne – fakty 2011. Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie w roku 2010*. Raport Europejskich Producentów tworzyw sztucznych i ich partnerów PlasticsEurope, Wydanie 20, 2010.
- [7] Mroziński A.: *Recykulacja tworzyw sztucznych w Polsce i Europie*, 2009.
- [8] Seachtling H.: *Tworzywa sztuczne. Poradnik*, WNT, 2007.
- [9] Kozłowski M. (red.): *Recykling tworzyw sztucznych w Europie*, OW PWŕ 2006.
- [10] Kijeński J., Błędzki A.K., Jeziórska R.: *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*, PWN 2011.
- [11] www.plasticseurope.pl.
- [12] Materiały informacyjne firmy ELANA PET sp. z o.o. ul. M. Skłodowskiej-Curie 73; 87-100 Toruń.
- [13] Szlezynghier W., *Tworzywa sztuczne, tom 2*, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2000.
- [14] Spasówka E., Rudnik E.: *Możliwości wykorzystania węglowodanów w produkcji biodegradowalnych tworzyw sztucznych*, Przemysł chemiczny, nr. 9, 1999.
- [15] Łabużek S., Pająk J., Nowak B., *Biodegradacja modyfikowanego polietylenu w glebie w warunkach laboratoryjnych*, Polimery, 2005, 50, 675-681.
- [16] Szlezynghier W., *Tworzywa sztuczne, tom 1*, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2000.
- [17] Łabużek S., Pająk J., Nowak B., Majdiuk E., Karcz J., *Biodegradacja polietylenu modyfikowanego poliestrem „Bionolle®”*, Polimery, 2002, 47, 256-261.
- [18] Kaczmarek H., Bajer K., *Badanie przebiegu biodegradacji kompozytów poli(chlorek winylu)/celuloza*, Polimery, 2008, 53, 631-638.
- [19] Stachurek I., Pielichowski K., *Ethylene oxide-containing (co)polymers in controlled drug delivery*, Arch. Mat. Sci., 2005, 26, 303-327.
- [20] Polaczek J., Dziki E., Pielichowski J.: *Właściwości i synteza poli(kwasu asparaginowego oraz jego pochodnych)*, Polimery, 2003, 48, 61-23.

- [21] Nakato T., Yoshitake M., Matsubara K., Tomida M., Kakuchi T.: *Relationships between Structure and Properties of Poly(aspartic acid)s*, *Macromolecules*, 1998, 31, 2107.
- [22] Schwamborn M.: *Chemical synthesis of polyaspartates: a biodegradable alternative to currently used polycarboxylate homo- and copolymers*, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59, 39-45.
- [23] Stachurek I., Pieliuchowski K.: *Synthesis and characterization of (PEO/PAA) Fluorouracil blends*. 3rd International Seminar: Modern Polymeric Materials for Environmental Applications, Kraków, 14-16 May 2008.
- [24] Kikolski P., Dłuska-Smolik E., Bolińska A.: *Metodyka oceny biodegradowalności polimerów opakowaniowych w badaniu ich przydatności do odzysku organicznego w wyniku kompostowania*, *Polimery*, 2005, 50, 208-212.
- [25] Kaczmarek H., Bajer. K.: *Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych. Część I. Techniki eksperymentalne*, *Polimery*, 52, nr 1, 2007.
- [26] Zieliński W., Rajca A.: *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*. WNT Warszawa 2000.
- [27] Balcerowiak W.: *DSC– charakteryzowanie przemian fazowych*, III Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane 2002, 49-66.
- [28] Przygocki W., *Metody fizyczne badań polimerów*. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 1990.