

JAN GOŁĘBIEWSKI^{1)*}, EDYTA GIBAS²⁾, RAFAŁ MALINOWSKI¹⁾

Wybrane polimery biodegradowalne — otrzymywanie, właściwości, zastosowanie

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczący technologicznych, ekologicznych i ekonomicznych aspektów wytwarzania oraz stosowania polimerowych materiałów biodegradowalnych otrzymywanych z surowców odnawialnych bądź petrochemicznych. Omówiono syntezę wybranych polimerów, ich podatność na degradację (w kontekście problemu ochrony środowiska) a także właściwości mechaniczne, termiczne i przetwórcze.

Słowa kluczowe: polimery biodegradowalne, surowce petrochemiczne, degradacja, surowce ze źródeł odnawialnych.

SELECTED BIODEGRADABLE POLYMERS — PREPARATION, PROPERTIES, APPLICATIONS

Summary — The article is a review concerning technological, ecological and economical aspects of preparation and applications of biodegradable polymer materials obtained from renewable or petrochemical resources. The syntheses of selected polymers, their degradability (in the environment protection context) and their mechanical, thermal and processing properties as well as applications were discussed.

Key words: biodegradable polymers, petrochemical resources, degradation, renewable resources.

POLIMERY BIODEGRADOWALNE — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Polimery biodegradowalne stanowią nową grupę materiałów polimerowych, które w ostatnich latach, ze względu na swoje specyficzne właściwości, wzbudzają duże zainteresowanie — zwłaszcza w medycynie i inżynierii tkankowej, ale także w skali masowej, np. w dziedzinie opakowań [1]. Obecnie obserwuje się dynamiczny wzrost produkcji takich materiałów, przez co stają się one łatwiej osiągalne i poszerza się obszar ich zastosowań. Obowiązujące w Polsce od 1 stycznia 2002 r. przepisy prawne [2—5] nakładają obowiązek dostosowania gospodarki odpadami z tworzyw polimerowych do założeń unijnych, w tym również do Dyrektywy 94/62/EC [6]. Zgodnie z tą Dyrektywą, do 2008 r. poziom recyklingu opakowań z tworzyw polimerowych powinien wynosić 25 %. Osiągnięcie tego celu wiąże się ze znacznymi nakładami zarówno inwestycyjnymi, jak i związanymi z organizacją realizacji nałożonego obowiązku. Warto jednak przy tym zauważyć, iż koszty recyklingu opakowań z tradycyjnych materiałów polimerowych są średnio 6-krotnie większe od kosztów kompostowania odpadów biodegradowalnych na drodze recyklingu organicznego.

Coraz większa dostępność oraz niższe ceny a także obiecujące właściwości polimerów biodegradowalnych

(na ogół można je przetwarzać wykorzystując znane urządzenia i technologie, tj. termoforowanie, wytłaczanie, formowanie wtryskowe i rozdmuchowe) spowodowały, że w wielu placówkach naukowych prowadzi się liczne badania nad otrzymywaniem nowych materiałów ulegających biodegradacji [7]. To z kolei może się przyczynić do dalszego obniżenia ich ceny, jak również zmniejszenia kosztów ochrony środowiska. Pomimo dostępnych obecnie wielu publikacji z tej dziedziny, ilość wdrożonych technologii wytwarzania tworzyw biodegradowalnych i ulegających biodegradacji wyrobów nadal jest niewielka. Ograniczenia liczby wdrożeń wiążą się z wysokimi nakładami finansowymi na prowadzenie badań, niedostateczną promocją produktów oraz obawą producentów dotyczącą nowych alternatywnych wyrobów z materiałów o ustalonym czasie życia [8].

Polimery biodegradowalne można podzielić na dwie główne grupy, mianowicie uzyskiwane z surowców petrochemicznych oraz otrzymywane z surowców odnawialnych. Te ostatnie często nazywa się „podwójnie zielonymi” ze względu na charakter zarówno surowców, jak i produktów [9]. Do pierwszej grupy zalicza się m.in. poli(ϵ -kaprolakton) oraz poli(kwas asparginowy), natomiast w drugiej grupie najważniejsze polimery to polilaktyd, poli(kwas hydroksymasłowy) a także kopolimer kwasu hydroksymasłowego z kwasem hydroksywalerianowym — poli(kwas hydroksymasłowy-co-hydroksywalerianowy).

Znane od wielu lat są również kompozyty polimerów niebiodegradowalnych z biodegradowalnymi wypełniaczami typu skrobi lub celulozy, stanowią one jed-

¹⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

²⁾ Oddział Zamiejskowy Farb i Tworzyw Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: j.golebiewski@impib.pl

nak zupełnie inną grupę materiałów polimerowych [10, 11].

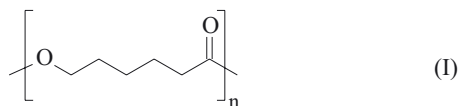
Podstawową zaletą materiałów biodegradowalnych jest ich stosunkowo łatwa degradacja trwająca od kilku miesięcy do kilku lat, natomiast okres biorozkładu klasycznych polimerów petrochemicznych może wynosić nawet 500—1000 lat [12]. Degradacja stanowi wieloetapowy proces składający się z ciągu reakcji chemiczno-biologicznych, a wywołuje ją enzymatyczny atak mikroorganizmów takich jak bakterie lub grzyby.

Zgodnie z normą PN-EN 13432:2002 biodegradowalność ocenia się na podstawie pomiaru faktycznej przemiany metabolicznej materiału kompostowego w wodę, ditlenek węgla i biomase. Standardowy test PN-EN 14046:2005 określa, że w warunkach kontrolowanego kompostowania przemianie musi ulec 90 % materiału w czasie krótszym niż 6 miesięcy. Niektóre źródła podają również, że grupa polimerów biodegradowalnych obejmuje tylko te polimery, których czas degradacji nie przekracza 10 lat [13].

Wśród polimerów biodegradowalnych najłatwiej ulegają degradacji te, które odznaczają się brakiem bocznych odgałęzień (możliwie jak największą linowością łańcucha), co ułatwia działanie enzymów na makrocząsteczki. Podatność na atak mikroorganizmów jest ponadto tym większa, im więcej w łańcuchu polimeru znajduje się grup chemicznych wrażliwych na takie działanie (np. grup estrowych, hydroksylowych, karboksylowych, eterowych) [14]. Ważny jest również stopień krystaliczności, ciężar cząsteczkowy i nieobecność wiązań sieciujących [15]. Przebieg degradacji zależy wreszcie od takich czynników jak rodzaj aktywnych mikroorganizmów, warunki środowiskowe oraz kształt gotowego wyrobu [16, 17].

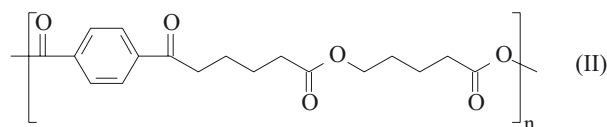
POLIMERY BIODEGRADOWALNE WYTWARZANE Z SUROWCÓW PETROCHEMICZNYCH

Jak już wspomniano, w grupie polimerów biodegradowalnych wytwarzanych z surowców petrochemicznych należy wyróżnić **poli(ε-kaprolakton)** [PCL, wzór (I)] produkowany od 1975 r. przez firmę Union Carbide [17].



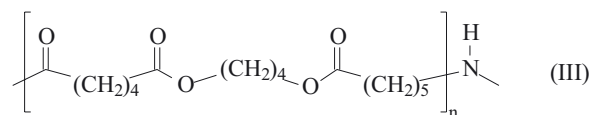
Ten alifatyczny poliester charakteryzuje się właściwościami zbliżonymi do cech polietyleny małej gęstości. Temperatura zeszklenia PCL wynosi ok. -60 °C, a temperatura topnienia 59—64 °C; powyżej temp. 250 °C ulega on depolimeryzacji. PCL jest plastycznym materiałem — jego wydłużenie względne przy zerwaniu wynosi 1100 %, a wytrzymałość na rozciąganie 33 MPa [18]. Produkt ten znajduje zastosowanie np. do wytwarzania powłok oraz w procesie kontrolowanego uwalniania pestycydów i herbicydów.

Poliestry alifatyczne są bardziej podatne na rozkład [19], ale mają gorszą wytrzymałość mechaniczną niż ich aromatyczne odpowiedniki, np. poli(tereftalan etyleny) (PET). W celu poprawy właściwości użytkowych biodegradowalnych poliestrów alifatycznych wbudowuje się w ich łańcuchy inne monomery — alifatyczne albo aromatyczne. Przykładem polimeru zbudowanego z kilku rozmieszczonych statystycznie jednostek strukturalnych jest **poli(adypinian 1,4-butylenu-co-tereftalan 1,4-butylenu)** (PBAT) [wzór (II)]:



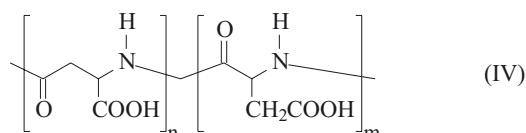
Produkowany jest pod nazwą handlową Ecoflex przez firmę BASF. PBAT otrzymuje się z kwasu adypinowego, kwasu tereftalowego i 1,4-butanodiolu, pod względem zaś właściwości przypomina polietylen dużej gęstości. Temperatura topnienia PBAT wynosi 110—115 °C, a przepuszczalność pary wodnej folii grubości 15 μm przekracza 500 g/(m² · d) [20]. Produkt ten może być przetwarzany metodą wytłaczania ze swobodnym rozdmuchiowaniem i — w przeciwieństwie do PLA — przed przetwórstwem w tej metodzie nie wymaga suszenia. Ze względu na obecność w łańcuchu polimerowym zarówno segmentów sztywnych, jak i giętkich PBAT może wykazywać dwie wartości temperatury zeszklenia (-22 °C w odniesieniu do alifatycznych segmentów giętkich i 61 °C w przypadku aromatycznych segmentów sztywnych [21]). W glebie rozkłada się on w ciągu kilku tygodni na CO₂, H₂O i biomase. PBAT stosuje się do produkcji folii opakowaniowych, rolniczych i higienicznych, do powlekania papieru oraz do wyrobu opakowań jednorazowych.

Kopolimer blokowy BAK [wzór (III)] otrzymywany z ε-kaprolaktamu, kwasu adypinowego i 1,4-butanodiolu został wprowadzony na rynek przez firmę Bayer. Jego



pierwsza wersja — BAK 1095 — to półkryształiczny biopolimer dobrze rozpuszczalny w wodzie, o dużej przezroczystości i gęstości równej 1,15 g/cm³ a także dobrej wytrzymałości przy obciążeniu dynamicznym oraz statycznym rozciąganiu. Pod względem przetwarzalności jest podobny do poliolefin — jego temperatura przetwórstwa mieści się w przedziale 130—250 °C. BAK, po wytworzeniu, nie powinien być długo składowany, a przed przetwórstwem należy go suszyć przez 2 h w temp. 90 °C [17]; może być barwiony, drukowany oraz zgrzewany.

Poli(kwas asparginowy) [PKA, wzór (IV)] jest higroskopijny i nietoksyczny [22].



Produkują go firmy Bayer (Niemcy) i Donlar Corporation (USA); synteza polega na termicznej polimeryzacji kwasu asparginowego oraz *N*-karboksybezwodników α -aminokwasów lub pochodnych aminowych kwasu maleinowego (głównie soli amidowych). Produkt takiej reakcji stanowi poli(kwas asparginowy) o strukturze cyklicznej, który w wyniku hydrolizy daje użytkowy polimer liniowy. Poprawę niektórych właściwości uzyskuje się na drodze kopolimeryzacji kwasu asparginowego z innymi aminokwasami, np. kwasem glutaminowym, cytrynowym lub mlekowym. PKA otrzymany z kwasu asparginowego w polimeryzacji termicznej wobec kwasu fosforowego(V) jako katalizatora, jest w pełni biodegradowalny, w związku z tym znajduje zastosowanie w przemyśle syntetycznych środków piorących (detergentów), w rolnictwie, przemyśle budowlanym, kosmetycznym, farmaceutycznym i medycynie.

Poli(alkohol winylowy) (PVOH) [wzór (V)] jest jednym z nielicznych polimerów rozpuszczalnych w wodzie.

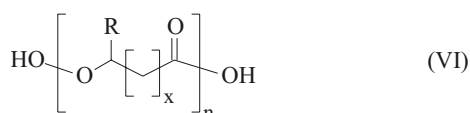
PVOH nie można wytworzyć bezpośrednio — jak wskazuje nazwa meru — z alkoholu winylowego, ponieważ sam alkohol winylowy jest nietrwały i natychmiast izomeryzuje do aldehydu octowego. Poli(alkohol winylowy) uzyskuje się jedynie w wyniku chemicznej



modyfikacji (hydrolizy) poli(octanu winylu). Należy tu zaznaczyć, że podczas tego procesu nie wszystkie grupy octanowe wymieniają się na hydroksylowe, a obecność w łańcuchu PVOH pewnej liczby takich grup wpływa na właściwości fizykochemiczne produktu, w tym także na jego rozpuszczalność.

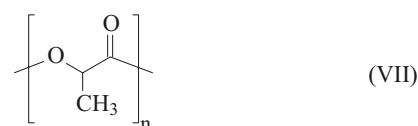
POLIMERY BIODEGRADOWALNE WYTWARZANE Z SUROWCÓW ODNAWIALNYCH

Bardzo ważną grupę biodegradowalnych materiałów polimerowych stanowią naturalne **poliestyry alifatyczne** (biopoliestyry) [PHA, wzór (VI)] będące produktami „autoestryfikacji” β -hydroksykwasów. Charakteryzują się one doskonałymi właściwościami aplikacyjnymi, gdyż są nietoksyczne, biokompatybilne oraz ulegają degradacji enzymatycznej [23].



W ostatnich latach prowadzi się intensywne prace badawcze nad modyfikacją biopoliestrów zmierzającą do uzyskania PHA o właściwościach przetwórczych porównywalnych z właściwościami konwencjonalnych materiałów termoplastycznych, z jednoczesnym zachowaniem ich pełnej biodegradowalności.

Spośród wszystkich biodegradowalnych polimerów najlepiej poznany jest **polilaktyd** [PLA, wzór (VII)] a badania i opracowania technologiczne dotyczące PLA są najbardziej zaawansowane. Stanowi on prawie 40 % wszystkich tworzyw biodegradowalnych wytwarzanych z surowców odnawialnych [24].



Pierwsze informacje o PLA pochodzą z 1932 r., kiedy to naukowcy z firmy DuPont (m.in. Carothers) otrzymali go w wyniku ogrzewania kwasu mlekowego pod bardzo niskim ciśnieniem [25, 26]. W 1954 r. opatentowano proces jego oczyszczania a prace nad rozwojem technologii wytwarzania PLA podjął jako pierwszy w 1987 r. koncern Cargill (USA). Obecnie firma Nature Works LLC produkuje liczne odmiany polilaktydu o handlowej nazwie Nature Works PLA. Występujące na rynku typy to: 4032 D — do wytwarzania folii dwuosiowo orientowanej, 1100 D — do laminowania papieru, 2002 D — do wytłaczania folii termoformowalnej, 3001 D — do wtryskiwania, 4060 D — do wytwarzania warstwy zgrzewalnej w układach wielowarstwowych z PLA [27, 28].

Polilaktyd ulega całkowitej biodegradacji i następnie przyswajaniu przez organizmy żywe (np. bakterie). Podobnie jak polistyren jest sztywny i kruchy, natomiast pod względem odporności na działanie tłuszczów i olejów przypomina PET. W celu poprawy uduroczności i obniżenia temperatury zeszklenia PLA, przeprowadza się jego modyfikację polegającą na wprowadzeniu do układu różnego rodzaju plastyfikatorów, takich jak poli(glikol etylenowy), polioksyetylen, polikaprolakton, oligomery kwasu mlekowego i laktydu, kwas mlekowy, laktyd [29], estry cytrynianowe [30], trójacetyna [31], poli(glikol propylenowy) [29, 32], poli(tlenek propylenu), skrobia termoplastyczna [33] bądź amorficzny PHB. PLA modyfikuje się też na drodze kopolimeryzacji np. kwasu mlekowego z ϵ -kaprolaktonem lub kwasem glikolowym. Inny modyfikator, sprzedawany pod handlową nazwą Biomax Strong, zaproponowała firma DuPont, jednak nie wszystkie jego odmiany nadają się do stosowania do wyrobów mających kontakt z żywnością [34].

PLA wykazuje dobre właściwości barierowe, udoskonalane dodatkiem nanoglinki (montmorylonitu) [35] lub chitozanu [36]. Na przykład, kompozyt PLA napełniony nanoglinką nie krystalizuje podczas przechowywania, w przeciwieństwie do innych układów z PLA,

które w obecności plastyfikatorów wykazują zwiększoną zdolność do ulegania temu procesowi.

PLA charakteryzuje się dużą polarnością, co jest powodem mniejszej jego adhezji np. do poliolefin, najszybciej krystalizuje w temp. ok. 110 °C [37], rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, np. w benzenie, tetrahydrofuranie, dimetylosulfotlenku, acetonitrylu, toluenie, dioksanie, chlorku metylu bądź chlorku metylenu [38]. Wadą polilaktydu jest duża chłonność wody, tym większa im niższy jest stopień krystaliczności, co wiąże się z jego strukturą (w strukturach amorficznych woda ma większą możliwość penetracji międzycząsteczkowej).

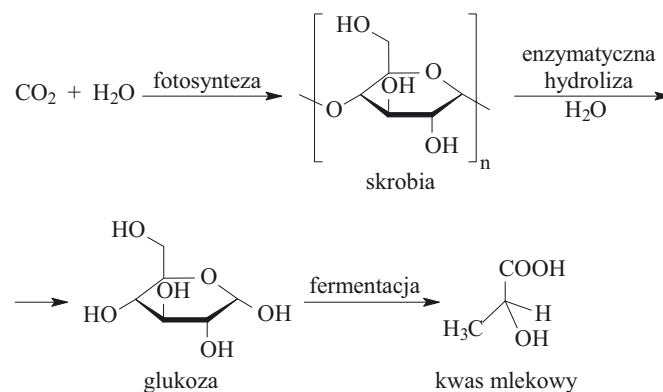
PLA wytwarza się dwoma sposobami (por. schemat B w dalszym tekście), przy czym otrzymane produkty różnią się właściwościami i budową. Pierwsza metoda polega na bezpośredniej polikondensacji kwasu mlekowego [39, 40], druga zaś — dwuetapowa — na otrzymaniu z kwasu mlekowego laktydu i następnie jego polimeryzacji. W wyniku bezpośredniej polikondensacji można otrzymać produkt o dość niewielkim ciężarze cząsteczkowym ($M_n = 10\,000$ — $20\,000$). Polilaktyd uzyskany tą metodą ma gorsze właściwości mechaniczne niż otrzymywany dwuetapowo, ponadto zawarte w nim zanieczyszczenia, w postaci np. nieprzereagowanego monomeru, zdecydowanie pogarszają te właściwości.

Dobre właściwości mechaniczne wykazuje PLA, którego średni ciężar cząsteczkowy wynosi co najmniej 40 000. Znane są sposoby wytwarzania PLA o dużym ciężarze cząsteczkowym (>50 000) w wyniku bezpośredniej polikondensacji, ale są to procesy o dużym stopniu trudności, wymagające specjalnych katalizatorów oraz zachowania ściśle określonych warunków procesowych. Zwiększenie ciężaru cząsteczkowego PLA jest możliwe także dzięki zastosowaniu różnego rodzaju substancji łączących makrocząsteczki oligomerycznego poliestru. Seppala i współpr. sfunkcjonalizowali łańcuchy polilaktydu grupami hydroksylowymi, a następnie dodali do układu równomolową ilość 1,6-diizocyjanianu heksametylenowego otrzymując PLA o $M_n = 3,2 \cdot 10^4$ [41]. Inną metodą przedłużania łańcuchów polimerowych jest dobór odpowiedniego układu katalitycznego do polimeryzacji. Zespół Kimury [42] opracował syntezę PLA o $M_n = 6,7 \cdot 10^4$ stosując układ katalityczny złożony z 0,4 % mas. równomolowej mieszaniny $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i monohydratu kwasu *p*-toluenosulfonowego, dodawany na drugim etapie do wstępnie otrzymanego prepolimeru. Wytwarzanie PLA metodą z otwarciem pierścienia laktydowego umożliwia otrzymanie polimeru o ciężarze cząsteczkowym przekraczającym 50 000 i o dobrych właściwościach mechanicznych, co ma istotne znaczenie dla gotowych wyrobów [33].

Kwas mlekowy po raz pierwszy wyodrębnił w 1780 roku Scheele; jest to słaby kwas organiczny (stała dysocjacji $1,4 \cdot 10^{-4}$), rozpuszczalny w wodzie, o temperaturze topnienia (czystych enancjomerów) równej 16,8 °C i skręcalności właściwej (czystych enancjomerów) rów-

nej $[\alpha]_{578}^{20} = \pm 270^\circ$. W organizmie człowieka występuje tylko w postaci enancjomeru L [43]. Otrzymuje się go kilkoma metodami — zarówno syntetycznie, jak i w wyniku fermentacji mlekowej węglowodanów pochodzenia roślinnego. Fermentację wywołują bakterie *Lactobacillus* [1, 38, 43, 44], których użycie pozwala na uzyskanie największej wydajności i szybkości procesu.

Najkorzystniejszą metodą otrzymywania kwasu mlekowego jest fermentacja cukrów takich jak: glukoza, maltoza, dekstroza (ze skrobi ziemniaczanej lub kukurydzianej), sacharoza (z buraka cukrowego lub trzciny cukrowej), lub laktoza (z serwatki). Proces otrzymywania tego monomeru przebiega trój etapowo, mianowicie etap I to fotosynteza (w wyniku asymilacji wody i dwutlenku węgla), etap II — enzymatyczna hydroliza i etap III — fermentacja [45] (schemat A):



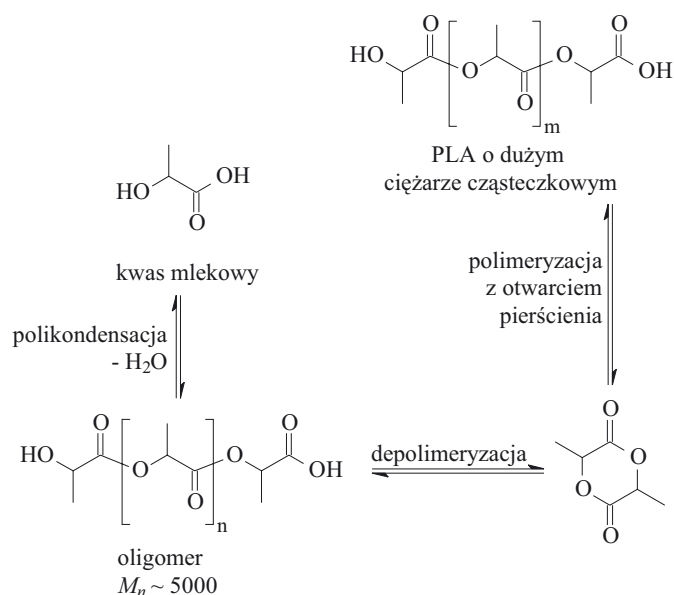
Schemat A. Trój etapowy proces otrzymywania kwasu mlekowego

Scheme A. Three-stage process of lactic acid preparation

Ze względu na obecne w kwasie mlekowym centrum chiralności jego polikondensacja może prowadzić do poli(kwasu mlekowego) o różnych właściwościach w zależności od tego czy produktem będzie L-, D- lub D,L-polikwas bądź też mieszanina L- i D-polikwasów [39, 43] (schemat B).

L(-)PLA oraz D(+)-PLA charakteryzują się dość wysokim stopniem krystaliczności (do 60 %), temperaturą zeszklenia równą 65 °C i temperaturą topnienia w przedziale 170—180 °C. Ich skręcalność właściwa w tetrahydrofuranie wynosi — $[\alpha]_{578}^{20} = \pm 156^\circ$, gęstość zawiera się w granicach 1,2—1,3 g/cm³. Wytrzymałość na rozciąganie tych produktów wynosi 60 MPa, a wydłużenie przy zerwaniu — 3 %.

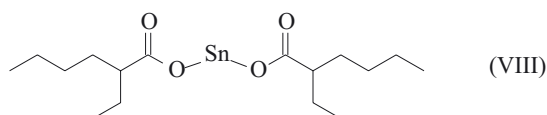
D,L-PLA jest natomiast polimerem amorficznym o temperaturze zeszklenia również 57 °C. Odmiana ta charakteryzuje się gorszymi właściwościami mechanicznymi i szybciej ulega degradacji niż odmiany L(-)PLA bądź D(+)-PLA. O krystaliczności decyduje, w znacznym stopniu, budowa łańcucha polimerowego, ponieważ wprowadzenie fragmentów LA o różnej chiralności zmniejsza zdolność PLA do krystalizacji, a zawartość fazy krystalicznej zależy od udziału poszczególnych izomerów [46].



Schemat B. Otrzymywanie polilaktydu
Scheme B. Polylactide preparation

Mieszanina racemiczna L(-)PLA i D(+)-PLA wykazuje wyższą temperaturę topnienia (230 °C) niż każdy z jej składników, jest krystaliczna i może tworzyć stereokompleksy D-PLA/L-PLA.

Najczęściej stosowanym inicjatorem polimeryzacji z otwarciem pierścienia (por. schemat B) jest oktanian (2-etyloheksanian)cyny(II) [Sn(Oct)₂, wzór (VIII)] [47]



a mechanizm inicjowania przedstawia schemat C [12].

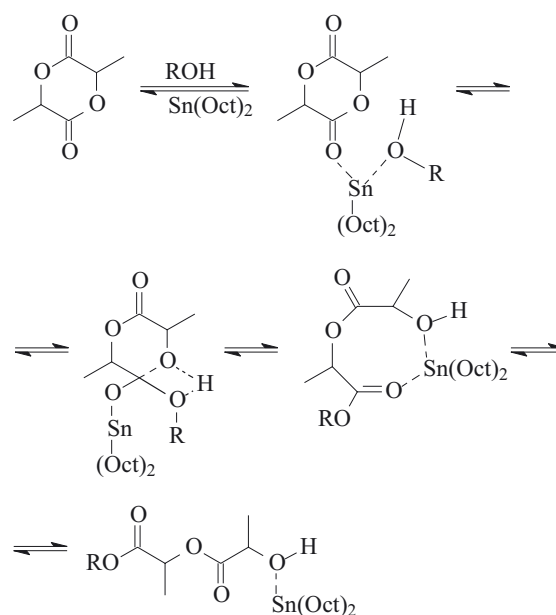
Związki cyny są uznawane za szkodliwe [39], istotne zatem jest, że inicjator Sn(Oct)₂ uzyskał atest *Food and Drug Administration* (FDA) dopuszczający go do użycia w produkcji polimeru do zastosowań biomedycznych lub przeznaczonego do kontaktu z żywnością.

W syntezie wielkocząsteczkowego PLA metodą jonowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktydu musi być użyty monomer o wysokim stopniu czystości. Zgodnie z postępowaniem firmy Nature Works LLC oczyszcza się surowy monomer chemicznie, po czym rektyfikuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Polimeryzacji inicjowanej pochodnymi Sn(II) poddaje się L,L-LA z domieszką 5—10 % izomeru D,L-LA, co zapewnia odpowiednie właściwości termiczne i mechaniczne końcowego produktu. Po zakończeniu polimeryzacji nieprzereagowany monomer oddestylowuje się pod niskim ciśnieniem i zwraca do ponownego przerobu [48].

Należy zauważyć, że substraty używane w tym procesie pochodzą z odnawialnych surowców naturalnych, ale niezbędny jest również pewien wkład energii ze źródeł kopalnych. Na przykład, w fabryce firmy Nature Works w Blair (Nebraska) o zdolności produkcyjnej

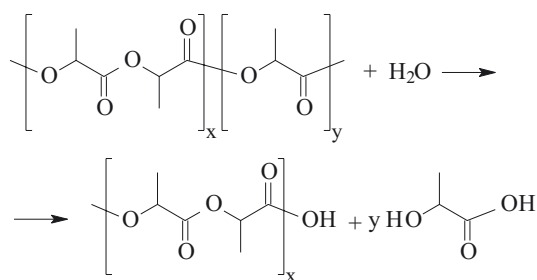
1,4 · 10⁵ ton/rok, zużycie ropy naftowej odpowiada wydatkowaniu energii 57 MJ/1 kg PLA [39].

Polimeryzacja PLA z otwarciem pierścienia laktydu może przebiegać zgodnie z dwoma mechanizmami jonowymi (anionowym bądź kationowym), w zależności od miejsca, w którym pęka wiązanie w pierścieniu. Według tego pierwszego, w którym pęka wiązanie acyl/tlen, rosnący łańcuch ma charakter karboanionu, a inicjatorami są na ogół alkohole metali alkalicznych. Ładunek ujemny ulokowany na atomie tlenu ogranicza zmiany konfiguracji makrocząsteczki z odmiany L na D i odwrotnie. W mechanizmie kationowym zaś rosnący łańcuch ma charakter karbokationu, a inicjatorami reakcji są kwasy Lewisa z tzw. kokatalizatorem. W tym przypadku ładunek dodatni jest ulokowany na chiralnym atomie węgla, dzięki czemu może następować stereochemiczna zmiana położenia podstawnika prowadząca do układu o innej konfiguracji i do wytworzenia racemicznego produktu — L,D PLA. Stopień takiej racemizacji rośnie wraz ze wzrostem temperatury polimeryzacji.



Schemat C. Mechanizm inicjowania polimeryzacji LA z otwarciem pierścienia pod wpływem układu Sn(Oct)₂ + ROH
Scheme C. Mechanism of initiation of LA ring opening polymerization on the presence of Sn(Oct)₂ + ROH system

Polilaktyd przetwarza się w temp. ok. 185—190 °C [49], jednak już w tych warunkach może on ulegać degradacji zarówno hydrolytycznej, jak i oksydacyjnej bądź depolimeryzacji. Podczas przetworstwa należy więc wyeliminować wodę i ograniczyć dostęp tlenu. Graniczna temperatura początkowego rozkładu termicznego (T) mieści się w przedziale 250—330 °C i zależy odwrotnie proporcjonalnie od ciężaru cząsteczkowego PLA. Na rozkład termiczny PLA wpływa także pozostałość nieprzereagowanego inicjatora, który zwykle katalizuje ten



Schemat D. Hydroliza PLA
Scheme D. PLA hydrolysis

proces. Niekorzystna jest również duża liczba grup OH w łańcuchu powodująca obniżanie wartości entalpii aktywacji depolimeryzacji. W celu jej zwiększenia, a tym samym podwyższenia temperatury rozkładu termicznego, blokuje się grupy OH na drodze estyfikacji. Dodatkowy, uboczny proces przebiegający w stopionym polimerze stanowi tzw. wymiana segmentalna (estyfikacja międzycząsteczkowa). Zjawisko to jest niekorzystne, ponieważ w efekcie zwiększa się stopień polidispersyjności.

Pierwszym etapem degradacji PLA jest hydroliza, w wyniku której powstają oligomery i kwas mlekowy (schemat D) a chiralność atomów węgla nie ulega zmianie. Degradacja może trwać od kilku tygodni — racemat L,D PLA — do kilku lat — enancjomer L PLA w temp. 37 °C i pH = 7. Większa podatność na degradację racematu PLA wiąże się z jego mniejszym stopniem krystaliczności.

Na kolejnym etapie degradacji następuje mineralizacja i rozpad na H₂O, CO₂, CH₄ itp.

Jeden z głównych kierunków zastosowań PLA, podobnie jak i innych polimerów biodegradowalnych, wiąże się z ich wykorzystaniem jako tworzyw termoplastycznych, drugi zaś podstawowy kierunek — to medycyna. Masowo produkuje się różne typy PLA w charakterze materiałów opakowaniowych, folii orientowanych (np. folia BOPLA firmy Treofan), folii do termoformowania, toreb na odpady, tacek, kubków, butelek, sztućców, folii ogrodniczych, produktów jednorazowego użytku, elementów wyposażenia wnętrza, materiałów do powlekania papieru, do drukowania jak również w rolnictwie. Głównymi wytwórcami folii z polilaktydu są Treofan (Biophan), Mitsubishi (Ecoloju) oraz Neste Oy (folia PLA/PLLA) [50].

Medyczne typy polilaktydu znajdują zastosowanie jako bioresorbowalne nici chirurgiczne, klamry, klipsy, bioresorbowalne implanty, kapsułki do kontrolowanego dozowania leków [51], nośniki leków, maski chirurgiczne, opatrunki, kompresy, odzież dla personelu medycznego, pieluchy, chusteczki higieniczne i waciki kosmetyczne; wykorzystuje się je również w inżynierii tkankowej. Odmiennym przykładem są, np. opony firmy Goodyear zawierające dodatek biopolimeru Master-Bi, mieszaniny polimerowe (dodatek biopolimerów poprawia lub ułatwia przetwórstwo), rolki z PLA w fotografii

(ograniczają gromadzenie ładunków elektrycznych) oraz podpórki do piłek golfowych [43—52].

Jednym z pierwszych (oprócz PLA) polimerów biodegradowalnych otrzymanym z surowców odnawialnych był **polihidroksymaślan** — polimer kwasu (R,S)-3-hydroksymaślowego [PHB, wzór (IX)], również zaliczany do grupy alifatycznych poliestrów; produkują



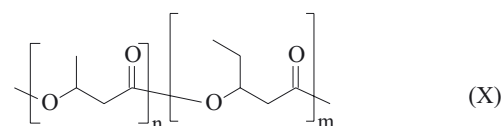
i magazynują go bakterie *Ralstonia eutropha* H16. PHB ulega łatwo biodegradacji, ponieważ stanowi świetną pożywkę dla mikroorganizmów [53—55]. Jego całkowita biodegradacja przebiega jednak wolniej niż PLA. PHB rozpuszcza się w chloroformie, chlorku metylenu, dichlorometanie i tetrahydrofuranie [56], natomiast — w przeciwieństwie do PLA — praktycznie biorąc, nie rozpuszcza się w toluenie. Homopolimer PHB jest sztywny i kruchy oraz charakteryzuje się dużym stopniem krystaliczności (80 %) [15]. Jego temperatura zeszklenia mieści się w przedziale 0—5 °C, a temperatura topnienia wynosi ok. 170 °C i jest tylko o 10 °C niższa od temperatury termicznego rozkładu, co utrudnia przetwórstwo.

Oprócz wspomnianej syntezy pod wpływem bakterii, znane są również, na ogół tańsze [56—58], chemiczne metody otrzymywania tego polimeru (uzyskuje się produkt o strukturze izotaktycznej, syndiotaktycznej lub ataktycznej) na drodze polimeryzacji β-butyrolaktanu wobec aktywowanych inicjatorów anionowych (supramolekularnych) [59].

Oryginalną metodę syntezy ataktycznego poli[(R,S)-3-hydroksymaślanu] opracowano w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze [60—62]. Amorficzny PHB (aPHB) ulega biorozkładowi na oligomery (do heptameru) w ciągu 4—5 tygodni, a mieszaniny zawierające 30—40 % aPHB wykazują korzystne właściwości mechaniczne [63].

W celu poprawy niektórych cech użytkowych wytwarza się również biodegradowalne kompozycje syntetycznego i naturalnego PHB z innymi polimerami, np. poliwęglanem, poli(ε-kaprolaktonem), polistyrenem, poli(metakrylanem metylu) lub polioksymetylenem. Zakres wartości temperatury topnienia i zeszklenia, stopień krystaliczności, właściwości mechaniczne a także słaba odporność na promieniowanie UV czynią PHB polimerem podobnym pod tymi względami do polipropylenu.

Kopolimeryzacja kwasu 3-hydroksymaślowego z kwasem 3-hydroksywalerianowym prowadzi do kopolimeru o wzorze (X):



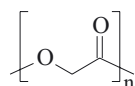
Kopolimer ten to **poli(kwas 3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy)** (PHBV, nazwa handlowa Biopol); ma on o połowę mniejszy niż PHB stopień krystaliczności, taką samą temperaturę zeszklenia, ale niższą temperaturę topnienia (140 °C), co w połączeniu z wyższą temperaturą termicznego rozkładu (210 °C), zgodnie z zamierzeniem, znacznie ułatwia przetwórstwo poszerzając jego „temperaturowe pole manewru”. Gęstość wynosi ok. 1,25 g/cm³, barierowość zaś jest zbliżona do barierowości PET [PHBV wykazuje w szczególności bardzo dobre właściwości barierowe w stosunku do związków zapachowych [17] oraz stosunkowo małą przepuszczalność pary wodnej 11(g/dm² · d)].

PHBV otrzymuje się również w wyniku fermentacji cukrów (z buraków cukrowych) z udziałem bakterii *Alcaligenes eutrophus*. Gdy zawartość Biopolu osiągnie 80 % suchej masy bakterii, produkt wyodrębnia się na drodze ekstrakcji z komórek i oczyszcza [50]. PHBV występuje w postaci białego proszku nadającego się do dalszego przetwórstwa, ulega ponadto całkowitej degradacji, nawet w warunkach anaerobowych (beztlenowych). Jest polimerem dogodnym w przetwórstwie i może być przetwarzany metodą zarówno wytłaczania, jak i wtryskiwania. Istotną wadą przetwórczą jest natomiast częściowa jego degradacja w procesie wytłaczania, przejawiająca się znacznym zmniejszeniem średniego ciężaru cząsteczkowego z ok. 600 000 do 450 000 i zwiększeniem wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia, a w efekcie pogorszeniem właściwości mechanicznych.

Po raz pierwszy PHBV wprowadził na rynek w 1981 roku angielski koncern ICI [14]. Produkt ten stosuje się do wyrobu folii giętkich i sztywnych, butelek, kubków oraz tacek do artykułów spożywczych. Papier i tektura nim powlekane wykorzystuje się do wytwarzania toreb handlowych i worków na odpady biodegradowalne.

Polimerem biodegradowalnym uzyskiwanym z surowców odnawialnych jest także **poli(kwas glikolowy)** [PGA, wzór (XI)].

Jest to produkt wysokokrystaliczny [64] i nierozpuszczalny w większości rozpuszczalników; wyjątkiem są fluorowane rozpuszczalniki organiczne. PGA łatwo ulega degradacji hydrolitycznej, a procesy jego hydrolizy



(XI)

i biorozkładu przebiegają szybciej w temperaturze przekraczającej temperaturę zeszklenia fazy amorficznej (36 °C). Stosunkowo szybka degradacja jest spowodowana jego dużą higroskopijnością (większą niż PLA [64]), zwiększającą sorpcję wody i przyspieszającą pękanie łańcuchów a w efekcie ułatwiającą transport enzymów. Metodą prowadzącą do uzyskania PGA o dużym ciężarze cząsteczkowym jest przede wszystkim synteza z otwarciem pierścienia glikolidu [64].

BIODEGRADOWALNE KOMPOZYCJE POLIMEROWE

Prace dotyczące napełniania poli(ε-kaprolaktonu) skrobią kukurydzianą i ziemniaczaną mają na celu obniżenie ceny czystego PCL [18, 65, 66]. Dodatek 50 % mas. skrobi powoduje niewielkie obniżenie temperatury topnienia (z 64,8 °C do 63,1 °C) i świadczy o separacji faz. Wydłużenie względne przy zerwaniu PCL napełnionych skrobią w ilości 40 % mas. wynosiło 450 %, natomiast dodatek 50 % mas. skrobi zmniejszał wartość wydłużenia względnego do zaledwie 6,3 %. Pogorszenie się właściwości mechanicznych PCL autorzy tłumaczą tworzeniem się aglomeratów cząsteczek skrobi, obserwowanych metodą skaningowej mikroskopii elektronicznej SEM. Ishiaku i współpr. badali biodegradowalność takich kompozycji i stwierdzili, że ulegają one degradacji z wydzieleniem jednostek glukozowych [65].

Powszechny i znany z wielu publikacji, m.in. [37], jest termoplastyczny polimer Mater-Bi produkowany przez włoską firmę Novamont. Jest to kompozycja polimerowo-skrobiowa, w której jako dodatek polimerowy w ilości do 60 % stosuje się np. poli(ε-kaprolakton). Produkt ten rozkłada się jak biomasa w warunkach zarówno aerobowych, jak i anaerobowych. Mater-Bi wykorzystuje się jako materiał opakowaniowy do produkcji folii (również do pakowania suchych produktów spożywczych), termoformowanych tacek i pojemników, do spienionych wyprasek i spienionego materiału wypełniającego wolne przestrzenie w opakowaniach transportowych, a także do produkcji worków na odpady biodegradowalne przeznaczone do kompostowania.

Novon — biodegradowalny materiał polimerowy produkowany przez firmę Ecostar — składa się w 95 % ze skrobi (ziemniaczanej i kukurydzianej) oraz 5 % dodatków podnoszących odporność na działanie wody [67]. W wyniku użycia różnych rodzajów skrobi oraz nietoksycznych biodegradowalnych dodatków, specjalistyczne polimery Novon charakteryzują się szerokim wachlarzem właściwości, pozostając przy tym całkowicie biodegradowalnymi w aktywnych biologicznie środowiskach. Z materiału typu Novon 2020 produkuje się np. biodegradowalne „czipsy” do pakowania (kształtki do wypełniania kartonów).

STAN OBECNY I PERSPEKTYWY ROZWOJU DZIEDZINY POLIMERÓW BIODEGRADOWALNYCH

Z przedstawionego stanu badań i opracowań technologicznych wynika, iż polimery biodegradowalne mają szansę stać się tworzywami XXI w.; należy przy tym przewidywać dynamiczny rozwój ich zastosowań już nie tylko w medycynie i inżynierii tkankowej, ale również w masowej produkcji wyrobów codziennego użytku. Obecnie z surowców odnawialnych produkuje się już ponad 350 000 ton polimerów [13] (co stanowi ok. 1 % wszystkich polimerów dostępnych na rynku). Należy tu podkreślić, że w 1995 r. z surowców odnawialnych

wytwarzano zaledwie ok. 20 000 t biodegradowalnych produktów. Z szybkiego tempa rozwoju rynku tworzyw biodegradowalnych można wnioskować, że w 2010 r. zdolność produkcyjna w tej dziedzinie powinna przekroczyć 1 mln ton, a w roku 2020 — 5 mln ton.

Prognozy te są potwierdzone planami produkcyjnymi wytwórców. Na przykład, firma Nature Works LCC, która uruchomiła w Nebrasce linię produkcyjną o wydajności 140 000 ton, planuje obecnie budowę podobnych linii m.in. w Europie i na Dalekim Wschodzie. Amerykańska firma Metabolix aktualnie rozbudowuje linię technologiczną do docelowej zdolności produkcyjnej 50 000 ton/rok; rozwijają się również inne firmy m.in. chiński Shenzhen Greenplas, niemiecki Treofan, japońska Kaneka Co. i australijski Plantic [68].

W Polsce dotychczas nie produkuje się polimerów biodegradowalnych, a jedynie wytwarza się monomer PLA (firma Akwawit S.A. w Lesznie); prowadzi się natomiast badania ukierunkowane na opracowanie oryginalnej technologii wytwarzania i przetwarzania tego rodzaju produktów (CBMiM PAN w Łodzi, CMPiW w Zabrze, Wydział Chemii PW, IIMPiB w Toruniu).

Nieunikniony wzrost cen ropy naftowej na świecie a także rosnące naciski ekologów dotyczące ograniczenia i zastępowania niedegradowalnych tworzyw polimerowych oraz wprowadzanie innych alternatywnych produktów w pełni kompatybilnych ze środowiskiem sprzyjają rozwojowi tej stosunkowo młodej gałęzi przemysłu. Ciągłe jednak są to nowe zagadnienia wymagające prowadzenia prac badawczych i wdrożeń, często także współpracy wielu instytucji naukowych ze względu na wysokie koszty a także konieczność dysponowania odpowiednim zapleczem techniczno-badawczym i specjalistyczną kadrą naukową.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007—2009 jako projekt badawczo-rozwojowy nr R05 055 02 „Ulegające biodegradacji w warunkach kompostowania przemysłowego tworzywa polimerowe przeznaczone w szczególności na sztywne opakowania produktów spożywczych”.

LITERATURA

[1] „Medium and Long-term Opportunities and Risks of the Biotechnological Production of Bulk Chemicals from Renewable Resources — The Potential of White Biotechnology”, The BREW Project, 2006. [2] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach, Dz.U. 2001, Nr 62, poz. 628; zmiany: Dz.U. 2002, Nr 199, poz. 1671; Dz.U. 2003, Nr 7, poz. 78. [3] Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o opakowaniach i odpadach opakowaniowych, Dz.U. 2001, Nr 63, poz. 638; zmiana Dz.U. 2003, Nr 7, poz. 78. [4] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 czerwca 2001 r. w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i użytkowych, Dz.U. 2001, Nr 69, poz. 719. [5] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 czerwca 2007 r. w spra-

wie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i użytkowych, Dz.U. 2007, Nr 109, poz. 752. [6] Dyrektywa Rady i Parlamentu Europejskiego 94/62/EC z 15 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych [OJ L365 31/12/1994]; zmiana dyrektywa 2004/12/WE [OJ L047, 18/02/2004]; dyrektywa 2005/20/WE [OJ L070, 16/03/2005]. [7] Kaczmarek H., Bajer K.: *Polimery* 2006, 51, 716. [8] Żakowska H.: *Rynek tworzyw* 2003, 2. [9] Pieńkowska E.: *Polimery* 2006, 51, 836. [10] Piekielna J., Mucha M.: *Polimery* 1999, 44, 24.

[11] Żuchowska D., Steller R., Meissner W.: *Polimery* 2007, 52, 524. [12] Doi Y., Steinbüchel A.: „Biopolymers”, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, t. 4, str. 235—250. [13] Kuciel S., Liber-Kneć A.: *Chemik* 2007, 4, 222. [14] Błędzki A., Fabrycy E.: *Polimery* 1992, 8, 343. [15] Kozłowska A.: *Tworzywa sztuczne i chemia* 2004, 3, 85. [16] Żakowska H.: Materiały II Konferencji Naukowo-Szkoleniowej „Opakowania a ochrona środowiska”, Poznań 1998. [17] Żakowska H.: „Odpady opakowaniowe”, COBRO, Warszawa 2003, str. 12. [18] Matzinos P., Tserki V., Kontoyiannis A., Panayiotou C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, 77, 17. [19] Krasowska K., Heimowska A., Rutkowska M.: *Polimery* 2006, 51, 21. [20] Doi Y., Steinbüchel A.: „Biopolymers”, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, t. 4, str. 299—315.

[21] Dacko P., Sobota M., Kowalczyk M.: Materiały XVII Konferencji „Modyfikacja Polimerów”, Kudowa-Zdrój, 12—15 września 2005 r., str. 476. [22] Dzik E., Pielichowski J., Polaczek J.: *Przem. Chem.* 2005, 84, 18. [23] <http://www.metabolix.com>. [24] Foltynowicz Z., Jakubiak P.: *Polimery* 2002, 47, 769. [25] Holten C. H.: „Lactic Acid Properties and Chemistry of Lactic Acid and Derivatives”, Verlag Chemie, 1971. [26] *Pat. USA* 2 668 162 (1954). [27] Żakowska H.: *Chem. Rev.* 2006, 7, 54. [28] <http://www.natureworksllc.com/>. [29] *Zgłosz. pat.* WO 004 906 (2007). [30] Labrecque L. V., Kumar R. A., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 66, 1507.

[31] Ljungberg N., Wesselen B.: *J. Appl. Sci.* 2002, 86, 1227. [32] *Zgł. pat.* PCT/PL 000 045 (2006). [33] Martin O., Averous L.: *Polymer* 2001, 42, 6209. [34] http://www2.dupont.com/Biomax/en_US/. [35] Gałęski A., Piórkowska E., Pluta M., Kuliński Z., Masirek R.: *Polimery* 2005, 50, 562. [36] *Pat. pol.* 371 906 (2004). [37] Garlotta D.: *J. Polym. Environ.* 2001, 9, nr 2. [38] Hartmann M. H., Kaplan D.: „Biopolymers from renewable resources”, Springer, Berlin 1998, str. 367. [39] Duda A., Penczek S.: *Polimery* 2003, 48, 16. [40] Bastioli C.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59, 263.

[41] *Pat. USA* 5 380 813 (1995). [42] Moon S. I., Lee C. W., Miyamoto M., Kimura Y.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 1673. [43] Duda A.: *Przem. Chem.* 2003, 82, 905. [44] Spasówka E., Rudnik E.: *Przem. Chem.* 1999, 78, 243. [45] Vink E. T. H., Rabago K. R., Glassner D. A., Gruber P. R.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 80, 403. [46] Słomkowski S., Gadzinowski M., Sosnowski S., Radomska-

- Galant I.: *Polimery* 2005, **50**, 546. [47] Okada M.: *Progr. Polym. Sci.* 2002, **27**, 87. [48] *Pat. USA* 5 142 023 (1992). [49] Spinu M., Jackson C., Keating M. Y.: *J. Macromol. Sci. Appl. Chem. A* 1996, **33**, nr 10, 1497. [50] Jakucewicz S.: *Opakowanie* 2006, **2**, 36.
- [51] Słomkowski S., Sosnowski S., Gadzinowski M.: *Polimery* 2002, **47**, 485. [52] Kuciel S., Liber-Kneć A.: *Plast. News* 2007, **2**, 25. [53] Chen Y., Yang H., Zhou Q., Chen J., Gu G.: *Proc. Biochem.* 2001, **36**, 501. [54] Yoshie N., Nagasato K., Fujiwara M., Kasuya K., Abe H., Doi Y., Inoue Y.: *Polymer* 2000, **41**, 3227. [55] Lee K. M., Gimore D. F., Huss M. J.: *J. Polym. Environ.* 2005, **13**, nr 3, 213. [56] *Pat. pol.* 324 541 (1998). [57] *Pat. pol.* 339 795 (2000). [58] *Pat. pol.* 172 412 (1993). [59] <http://www.tworzywa.com.pl/>.
- [60] Jedliński Z., Kowalczyk M., Kurcok P., Adamus G., Matuszowicz A., Sikorska W., Gross R. A., Xu J., Lenz R. W.: *Macromolecules* 1996, **29**, 3773.
- [61] Jedliński Z.: *Acta Chem. Scand.* 1999, **53**, 157. [62] Jedliński Z., Kowalczyk M., Adamus G., Sikorska W., Rydz J.: *Int. J. Biol. Macromol.* 1999, **25**, 247. [63] Kowalczyk M.: *Plast. Rev.* 2001, **10**, 33. [64] Gross R. A., Kalra B.: *Science* 2002, **297**, 803. [65] Ishiaku U. S., Pang K. W., Lee W. S., Mohd Ishak Z. A.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 393. [66] Tudorachi N., Lipsa R.: *Polimery* 2006, **51**, 425. [67] *Pat. USA* 5 354 621 (1994). [68] Duda A., Kowalski A.: *Polimery* 2007, **52**, 488.

Otrzymano 7 XI 2007 r.