

DANUTA ŻUCHOWSKA, RYSZARD STELLER, WANDA MEISSNER

Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów
ul. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail: Danuta.Zuchowska@pwr.wroc.pl

Kompozyty polimerowe podatne na (bio)degradację

Streszczenie — Na podstawie przeglądu literatury (obejmującej publikacje aż do roku 2007 włącznie) scharakteryzowano metody wytwarzania i niektóre właściwości użytkowe mieszanin polimer syntetyczny/skrobia ze szczególnym uwzględnieniem możliwości zwiększenia podatności na biodegradację tego rodzaju układów na podstawie polietylenu. W ramach badań własnych określono wpływ wprowadzenia 10 % samego epoksydowanego kauczuku naturalnego (ENR) lub mieszaniny ENR z nadtlenkiem dikumylu (DCP) na biodegradację otrzymywanych metodą reaktywnego wytlączania kompozytów polietylenu lub polipropylenu zawierających 60 % skrobi plastyfikowanej gliceryną (SG). Stwierdzono, że po 36 miesiącach przebywania próbek w glebie ubytek masy wynosi 30—35 % w zależności od składu kompozytu, przy czym ubytek ten związany jest głównie z degradacją fazy skrobiowej. Zmiany właściwości mechanicznych podczas rozciągania w toku trwającego do 36 miesięcy testu glebowego sugerują także istotne zmiany struktury matrycy poliolefinowej, zwłaszcza sieciowanie PE i degradację PP. Na zaobserwowane zmiany istotny wpływ wywiera obecność dodatków (ENR, DCP), czas degradacji oraz odczyn gleby.

Słowa kluczowe: biodegradacja w glebie, polietylen, polipropylen, plastyfikowana skrobia, kompozyt, właściwości mechaniczne.

POLYMER COMPOSITES SUSCEPTIBLE TO BIODEGRADATION

Summary — On the basis of the literature data (review covering publications up to 2007) the methods of preparation and some useful properties of the systems synthetic polymer/starch were characterized. Especially the possibility to increase the susceptibility to degradation of the systems based on polyethylene/starch with compatibilizers or polyesters (polycaprolactone)/starch made by reactive extrusion has been discussed. The results of own research concerned the effect of the introduction of 10 % of epoxidized natural rubber (ENR) or the mixture of ENR with dicumyl peroxide (DCP) into the composites of polyethylene or polypropylene (produced by reactive extrusion), containing 60 % of starch plastified with glycerol (SG), on their biodegradation (Table 1). It was found that after 36-month hold time of the samples in the soil, the weight loss was in the range 30—35 % dependently on the composition (Fig. 1) but of course the weight loss concerned mainly the starch phase (Table 1). Changes of tensile properties during 36-month soil test (Fig. 2 and 3) suggest also significant changes in the structure of polyolefin matrix, especially PE crosslinking and PP degradation. These observed changes are strongly dependent on the presence of additives (ENR, DCP), degradation time and soil reaction.

Key words: biodegradation in the soil, polyethylene, polypropylene, plastified starch, additives, mechanical properties.

POLIMERY NATURALNE — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA I MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA W MIESZANINACH Z POLIMERAMI NATURALNYMI

Kompozyty polimerowe przyjazne dla środowiska, czyli tzw. „zielone” polimery, są nowymi materiałami otrzymywanymi najczęściej z surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych [1]. Ich użytkowanie jest korzystne z co najmniej dwóch względów. Po pierwsze, wraz z wyczerpywaniem się zasobów ropy naftowej coraz bardziej konieczne stanie się zastępowanie polimerów syntetycznych bądź polimerami naturalnymi, bądź

właśnie uzyskanymi z naturalnych surowców odnawialnych. Po drugie, polimery pochodzenia naturalnego mogą ulegać biodegradacji w znacznie krótszym czasie niż polimery w pełni syntetyczne.

Wszystkie materiały polimerowe — niezależnie od pochodzenia i budowy chemicznej — ulegają degradacji starzejąc się pod wpływem czynników atmosferycznych, obciążeń mechanicznych lub w toku eksploatacji, zwłaszcza w obecności różnych związków chemicznych (korozja naprężeniowa), organizmów żywych a także cyklicznych zmian temperatury (np. cykle dobowe lub roczne).

W środowisku naturalnym polimery syntetyczne oraz naturalne ulegają destrukcji i degradacji pod wpływem takich czynników jak światło (fotodegradacja), wilgoć i powietrze (chemodegradacja), wiatr oraz zmiany temperatury (mechanodegradacja) lub makro- i mikroorganizmy (biodegradacja). Procesy te przebiegają jednocześnie i wzajemnie się uzupełniają. Najczęściej biodegradację poprzedzają procesy foto- i chemodegradacji [2—4]. Polimery węglowodorowe (np. poliolefiny, polimery winylowe) są biostabilne. Niektóre polimery syntetyczne zawierające grupy estrowe, np. polikaprolakton (PCL) (por. [5]), polilaktidy (PLA), poli(bursztynian butylenu) (PBs), poli(adypinian-*co*-tereftalan tetrametylenowy) (PAT), albo poli(walerianian-*co*-hydroksymaślan) (PHBV) są biodegradowalne. Polimery naturalne w znaczeniu technicznym to np. celuloza, modyfikowana celuloza, skrobia, chitozan lub włókna naturalne (len, konopie, szał, itp.).

Mieszanie polimerów syntetycznych z naturalnymi znajdują różnorodne zastosowania ze względu na zarówno zwiększoną podatność na biodegradację [6], jak i unikatowe cechy. Świadczy o tym chociażby porównanie właściwości kompozytów zawierających włókna szklane lub naturalne.

Spośród polimerów naturalnych, oprócz celulozy i białek (głównie w postaci włókien naturalnych), najczęściej używany materiał do modyfikacji polimerów syntetycznych stanowi skrobia. Jej wprowadzenie do polimerów syntetycznych wpływa na zwiększenie podatności na biodegradację, poprawia niektóre właściwości mechaniczne (zwłaszcza moduł sprężystości) oraz prowadzi do obniżenia ceny uzyskiwanego kompozytu w porównaniu z wyjściowym polimerem.

W dalszym tekście przedstawiamy niektóre aspekty otrzymywania i przetwarzania oraz właściwości kompozytów polimerowych zawierających skrobię w charakterze polimeru naturalnego.

UKŁADY POLIMER SYNTETYCZNY/SKROBIA

Mimo to, że skrobia od wielu już lat jest używana do modyfikacji polimerów stosowanych zwłaszcza w przemyśle opakowaniowym [2, 3, 7], to nadal obserwuje się znaczne zainteresowanie tym polimerem pochodzenia naturalnego [8—10]. Świadczy o tym duża liczba publikacji, jakie ukazały się w ostatnich latach, dotyczących właściwości mieszanin skrobi z polietylenem [4, 11—24], poliestrami [25—30] bądź elastomerami [31—33].

Skrobia stanowi produkt łatwo dostępny i tani, a ze względu na swoje właściwości jest powszechnie stosowana w medycynie, w przemyśle spożywczym, papierniczym i chemicznym, w tym — jako napelniacz biodegradowalny — w przemyśle tworzyw wielkocząsteczkowych [2, 3]. Skrobię można przetwarzać typowymi metodami używanymi w technologii polimerów, takimi jak wytłaczanie (również reaktywne), wtryskiwanie, prasowanie, kalandrowanie lub walcowanie.

Otrzymywanie i struktura skrobi termoplastycznej są opisane w artykułach przeglądowych (por. np. [8—10]). W podwyższonej temperaturze oraz pod wpływem sił ścinających a także w obecności wody lub glikoli w skrobi zachodzą zmiany na poziomie zarówno cząsteczkowym, jak i nadcząsteczkowym. Struktura skrobi pierwotnej, np. wymiar ziaren, zależy od wielu czynników związanych z rodzajem roślin stanowiących jej źródło i z warunkami uprawy. Skrobia zawiera przeciętnie ok. 30 % amylozy i 70 % amylopektyny. Ciężar cząsteczkowy amylozy przekracza 10^5 , a amylopektyny $5 \cdot 10^6$. Właściwości skrobi zależą od zawartości wilgoci; tak więc np. temperatura zeszklenia może wynosić ok. 25 °C lub 62 °C, gdy, odpowiednio, wilgotność powietrza przekracza 20 % lub jest równa 15 %. Te specyficzne cechy stwarzają oczywiste trudności w procesie przetwarzania skrobi z polimerami, zwłaszcza węglowodorowymi. Oprócz braku adhezji na granicy matryca polimerowa/ziarna skrobi istotne znaczenie ma też mała odporność termiczna skrobi, co powoduje, że liczba polimerów syntetycznych, które można modyfikować skrobią jest ograniczona. Temperatura długotrwałej odporności termicznej skrobi termoplastycznej to 150 °C, krótkotrwałej zaś (ok. 11 min) 200 °C [22].

Mieszalność skrobi z polimerami syntetycznymi można polepszyć różnymi metodami powodującymi jej hydrofobizację, bądź też na drodze dodatku kompatybilizatora. Hydrofobizacja skrobi, zmniejszająca podatność na biodegradację, polega zwykle na modyfikacji chemicznej metodą estryfikacji, eteryfikacji lub szczepienia monomerami winylowymi (np. akryloamidem, kwasem akrylowym albo akrylonitrylem [8]). Plastyfikacja za pomocą wody, gliceryny lub sorbitolu prowadzi do uzyskania skrobi termoplastycznej (TPS) [9, 10]. TPS jest krucha i ulega degradacji w podwyższonej temperaturze, a jej właściwości są niestabilne, gdyż plastyfikator migruje na powierzchnię. Kompatybilizatorami, czyli polimerami ułatwiającymi mieszalność np. poliolefin ze skrobią, są przede wszystkim kopolimery etylen/octan winylu (EVA), etylen/kwas akrylowy (EAA) i poli(octan winylu) (PVAc) [16, 23].

Do przetwarzania mieszanin polimerów syntetycznych ze skrobią modyfikowaną lub z TPS wykorzystuje się metodę reaktywnego wytłaczania [34]. Poniżej podajemy przykład uzyskiwania takich kompozycji:

Nanokompozyt na podstawie poli(ϵ -kapolaktonu) (PCL), skrobi i montmorylonitu (MMT) modyfikowanego czwartorzędowymi solami oktanodecyloamoniowymi, otrzymany metodą reaktywnego wytłaczania [27], charakteryzuje się występowaniem dwóch wartości temperatury zeszklenia odpowiadających PCL i skrobi. Potwierdza to termodynamiczna niemieszalność tego układu. Podczas wytłaczania i wtryskiwania w temp. 120 °C skrobia utlenia się i ulega sieciowaniu PCL. Utlenianie jest katalizowane solami żelaza(II). Obecność skrobi i MMT wpływa na polepszenie sztywności (zwiększenie modułu Younga) kompozytu lecz jedno-

częściej przyspiesza jego biodegradację gdy zawartość MMT nie przekracza 3 %. Wprowadzenie MMT obniża koszty wytwarzania materiału. Kompozyty PCL/skrobia są produktami handlowymi (np. „Mater-Bi”, „Bioplast”). Reaktywne wytłaczanie może też być użyte w przypadku innych biodegradowalnych polimerów, np. poli(alkoholu winylowego), poli(kwasu β -hydroksymasłowego), kopolimeru kwas β -hydroksymasłowy/kwas walerianowy.

UKŁADY POLIETYLEN/SKROBIA

Podczas prowadzonej metodą reaktywnego wytłaczania homogenizacji mieszanki PE/skrobia z dodatkiem polietylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym (PE-g-MA), zawierającego 0,3 % grup bezwodnikowych i użytego w charakterze reaktywnego kompatybilizatora, następuje hydroliza grup bezwodnikowych do karboksylowych [16]. Te ostatnie reagują następnie z grupami wodorotlenowymi skrobi. Taką międzyfazową reakcję zbadano w zakresie temp. 30—160 °C w czasie do 60 min. Metodą spektroskopii FTIR (pasma 1710 i 1780 cm^{-1}) stwierdzono, że stopień przereagowania zwiększa się ze wzrostem temperatury i przedłużaniem czasu reakcji.

Kompozycje PE ze skrobią niemodyfikowaną lub termoplastyczną homogenizowano za pomocą urządzenia złożonego z wytłaczarki jednoślakowej podłączonej do współbieżnej wytłaczarki dwuślakowej [13]. Skrobię po procesie żelatynizacji w wytłaczarce jednoślakowej (48 % skrobi, 33 % gliceryny i 19 % wody) wprowadza się do polietylenu stopionego w układzie uplastyczniającym wytłaczarki dwuślakowej, gdzie ulega dyspergowaniu w matrycy PE. Wymiar skupisk skrobi zależy od jej udziału w mieszaninie. Tak więc, gdy zawartość skrobi wynosi 8 %, to skupiska mają wymiar 4 μm , a w przypadku 36 % jej skupiska osiągają 18 μm .

Właściwości mechaniczne mieszanin polietylenu ze skrobią, podobnie jak w odniesieniu do większości kompozytów, zależą od udziału objętościowego napelnacza [12, 18, 19]. Na przykład, wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu zmniejsza się wraz ze zwiększaniem zawartości skrobi w mieszaninie. Zgodnie z teorią kompozytów, odkształcalność układów o dobrej adhezji napelnacza sferycznego do matrycy polimerowej opisuje równanie Nielsena. W przypadku np. wydłużenia przy zerwaniu ma ono postać:

$$\epsilon_c = \epsilon_0(1 - \Phi^{1/3}) \quad (1)$$

gdzie: ϵ_c — wydłużenie przy zerwaniu kompozytu, ϵ_0 — wydłużenie przy zerwaniu polimeru bez napelnacza, Φ — ułamek objętościowy napelnacza.

Podobna zależność opisuje także naprężenie na granicy plastyczności.

Zgodnie z wynikami badań podanymi w pracach [18, 19] zależność ta jest słuszna w obszarze zawartości skrobi w mieszaninie z polietylenem wynoszącym

< 15 %, niezależnie od udziału kompatybilizatora. Ze zwiększaniem zawartości skrobi odchylenie od teoretycznej zależności rośnie, co świadczy o małej adhezji na granicy polimer syntetyczny/skrobia.

Mała zawartość napelnacza biodegradowalnego nie gwarantuje jednak skutecznej biodegradowalności kompozytu. Kompozycja na podstawie syntetycznego polimeru staje się podatna na biodegradację, wówczas gdy zawartość skrobi przekracza 40 % mas., tzn. powyżej tzw. progu perkolacji, kiedy to skrobia tworzy fazę ciągłą [35]. Wytrzymałość mechaniczna takich kompozytów nie jest jednak oczywiście zbyt duża.

BIODEGRADOWALNOŚĆ POLIMERÓW

W omówieniu zagadnienia biodegradowalności polimerów posłużymy się przykładem poliolefin — tworzyw produkowanych masowo i stosowanych przede wszystkim w przemyśle opakowaniowym. Modyfikacja poliolefin skrobią może przyczynić się do zwiększenia podatności tych polimerów, w tym również ich odpadów na biodegradację [24]. Podatność materiału na atak mikroorganizmów zależy w dużym stopniu od ciężaru cząsteczkowego i stopnia rozgałęzienia. Na przykład, biodegradacji ulegają *n*-parafiny o ciężarze cząsteczkowym do 450, w przeciwieństwie do węglowodórów rozgałęzionych lub o większym ciężarze cząsteczkowym.

Powszechnie przyjmuje się, że polietylen jest rozkładany w sposób podobny jak kwasy tłuszczowe — degradowuje się stopniowo jedynie na końcach łańcucha [3].

Polietylen jest podatny na proces utleniania pod wpływem promieniowania UV (zwłaszcza w obecności fotosensybilizatorów). W tych warunkach powstają ugrupowania polarne ulegające biodegradacji.

W kompozycjach PE/skrobia mikroorganizmy atakują i stopniowo przyswajają tę ostatnią. Dzięki usuwaniu skrobi, w materiale powstają pory, co zwiększa powierzchnię polimeru podatnego na (bio)degradację i utlenianie (powstawanie ugrupowań C-O, C-O-C, C-OH).

Degradacja polimerów pod wpływem mikro- lub makroorganizmów stanowi złożony proces wieloetapowy. Polimery biodegradowalne łatwo ulegają reakcjom hydrolizy i/lub utleniania katalizowanym enzymami w środowisku wodnym. Enzymatyczna degradacja polimerów w wyniku hydrolizy przebiega dwuetapowo. Enzymy najpierw przyłączają się do makrocząsteczki i dopiero następnie katalizują jej hydrolityczny rozpad. Atak na makrocząsteczkę może być skierowany na koniec lub każde inne miejsce łańcucha. Występuje przy tym prawdopodobieństwo zaatakowania bardziej ruchliwego końca łańcucha, np. zakończonego grupą hydroksylową. W wyniku tego procesu powstają metaboliczne produkty małych cząsteczek (monomery, dimery). Jak już wspomniano, atak ten może zachodzić również w dowolnym innym miejscu makrocząsteczki, powodując pęknięcie łańcucha głównego prowadzące do zmniejszenia

szania się ciężaru cząsteczkowego. Oba sposoby ataku są synergiczne.

Biodegradowalność można oceniać różnymi metodami [36, 37], najczęściej na podstawie ocen zmiany właściwości mechanicznych i ciężaru cząsteczkowego a także ubytku masy po działaniu mikroorganizmów lub różnego rodzaju czynników wynikających z oddziaływania środowiska naturalnego (gleby, wody morskiej, wysypiska śmieci, itp.).

Celem badań własnych, których wyniki przedstawiamy poniżej, jest określenie wpływu epoksydowanego kauczuku naturalnego (ENR) jako kompatybilizatora (składnika o działaniu fizycznym) i nadtlenu dikumylu jako inicjatora reakcji rodnikowych (składnika o działaniu chemicznym) na biodegradowalność oraz właściwości mechaniczne kompozytów polietylen/skrobia i polipropylen/skrobia w zależności od czasu ich przebywania w glebie o różnym pH.

W naszych wcześniejszych pracach [38—42] zbadaliśmy strukturę mieszanin PE/PP-skrobia plastyfikowana gliceryną (SG) z dodatkiem ENR po krótkotrwałej (4 miesiące) biodegradacji w glebie w warunkach laboratoryjnych lub po działaniu grzybów typu *Phanerochaete chrysosporium*. Heterogeniczną strukturę PE i PP badaliśmy wówczas metodami SAXS i WAXS, natomiast budowę chemiczną określaliśmy metodą IR. W widmie IR zidentyfikowaliśmy pasma w zakresie 1100 i 1715 cm^{-1} wskazujące na obecność ugrupowań polarnych w cząsteczkach PE i PP. Stosując metodę chromatografii żelowej (GPC) zaobserwowaliśmy zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego, co świadczy o procesach utleniania i degradacji. Stwierdziliśmy też, że epoksydowany kauczuk naturalny jest dobrym kompatybilizatorem mieszaniny PP-skrobia plastyfikowana gliceryną. Ponadto, metodą DMTA oceniliśmy przemiany relaksacyjne mieszanin PE/SG i PP/SG po (bio)starzeniu.

W obecnych badaniach skoncentrowaliśmy się natomiast na ocenie długotrwałego (do 3 lat) wpływu przebywania w glebie takich kompozycji o podobnym składzie na zmiany ich właściwości mechanicznych przy rozciąganiu oraz na ubytek masy.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Polietylen małej gęstości „Malen PFS 4020” (PE), produkcji Orlen Płock;
- polipropylen izotaktyczny „Malen J-400” (PP), producent Orlen Płock;
- skrobia ziemniaczana (spożywcza) plastyfikowana w wprowadzeniem 30 % gliceryny (SG);
- epoksydowany kauczuk naturalny (ENR), zawartość grup epoksydowych 25 %, produkcji firmy Tun Abdul Razak Laboratory (Malezja);
- nadtlenek dikumylu (DCP) produkcji firmy Schuchard SA.

Przygotowanie próbek do badań

Na granulowany polietylen lub polipropylen nanoszono nadtlenek dikumylu z roztworu z metanolu, odparowywano rozpuszczalnik, po czym — bez dodatku albo z dodatkiem 10 % ENR — poddawano obróbce w dwuwalcarce w temp. 150 °C (PE) bądź 170—180 °C (PP). Następnie do uplastycznionego polimeru dodawano skrobię plastyfikowaną wprowadzeniem 30 % gliceryny. Szczegółowy opis procedury plastyfikacji skrobi oraz mieszania składników zawierają nasze prace [38, 41, 42]. Po rozdrobnieniu, próbki do badań w postaci wiosełek formowano metodą wtryskową w temp. 150—185 °C.

Metody badań

Próbki poddawano degradacji zakopując je w glebie ogrodowej o pH = 6,09 lub 7,52 i wyjmowano po upływie 3, 12, 24 lub 36 miesięcy. Następnie przemywano je kolejno wodą wodociągową, wodą destylowaną oraz acetonem i suszono w temp. 30 °C w ciągu 24 h oraz w 50 °C przez 24 h. Po takiej klimatyzacji oznaczano ubytek masy metodą wagową oraz wytrzymałość na rozciąganie i względne wydłużenie przy zerwaniu wg normy PE-EN ISO 527-2. Wszystkie wyniki dotyczą wartości średniej z badania 10 próbek każdego rodzaju kompozycji.

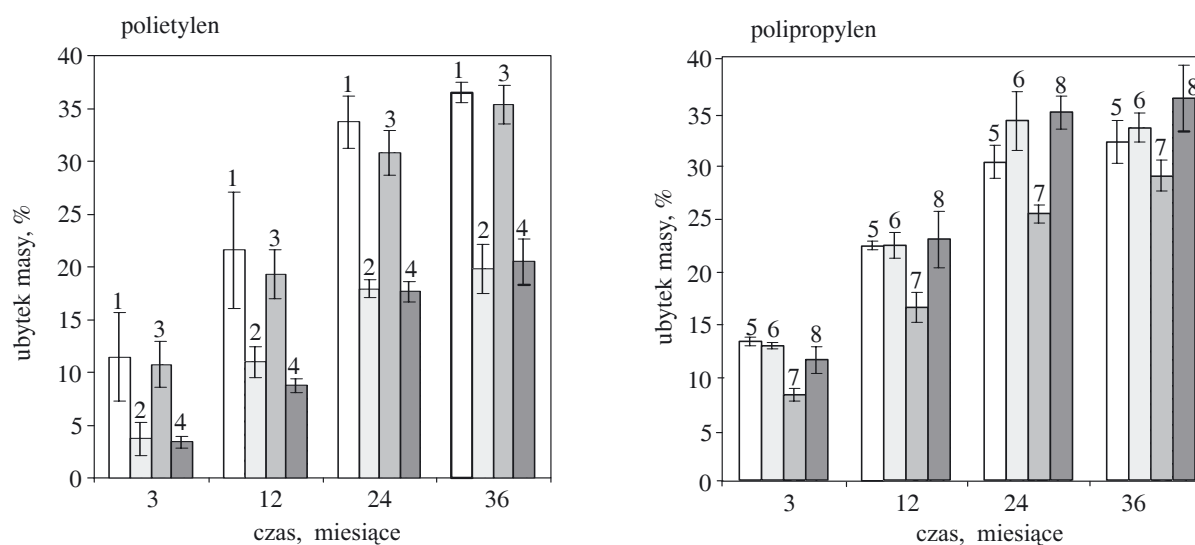
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Tabela 1 przedstawia wyjściowe składy badanych mieszanin oraz ubytki zawartości w nich plastyfikowanej skrobi w toku leżakowania w glebie. Odpowiednie ubytki masy oraz zmiany właściwości przy rozciąganiu ilustrują rysunki 1—3. Tak więc na rys. 1 przedstawiono ubytki masy mieszanin PE i PP ze skrobią w toku składowania w glebie o odczynie słabo kwaśnym (pH=6,09) w czasie do 36 miesięcy. Wraz z przedłużaniem tego czasu zwiększa się ubytek masy wszystkich rodzajów próbek. W przypadku kompozytów z polietylenem największy ubytek masy obserwuje się w odniesieniu do próbek 1 i 3 otrzymanych bez nadtlenu dikumylu, niezależnie od obecności epoksydowanego kauczuku. Odwrotny wpływ DCP obserwuje się w kompozycjach z PP, m.in. w obecności kauczuku ENR (próbka 8), którego korzystny wpływ na zdolność do degradowania się takich kompozycji (wyrażający się zmniejszeniem ciężaru cząsteczkowego) obserwowaliśmy już poprzednio [42]. Przeciwny wpływ nadtlenu dikumylu na degradowalność kompozycji z PE i z PP należy prawdopodobnie przypisać odmiennemu zachowaniu obu polimerów podczas reakcji z nadtlenkami, kiedy to PE ulega sieciowaniu natomiast PP degradacji [43]. Zachowanie to widoczne jest także w przypadku innych właściwości, które omawiamy poniżej. Jest ono prawdopodobnie spowodowane zmniejszoną dostępnością skrobi dla mikro-

T a b e l a 1. Stopień biodegradacji skrobi plastyfikowanej gliceryną (SG) w mieszaninach z polietylenem (PE) lub polipropylenem (PP) bez dodatku bądź z dodatkiem epoksydowanego kauczuku naturalnego (ENR) i nadtlenu dikumylu (DCP) po przebywaniu w ciągu rozmaitego czasu w glebie o różnej wartości pH

T a b l e 1. Biodegradation degree of glycerol plastified starch (SG) in the blends with polyethylene or polypropylene, without or with addition of epoxidized natural rubber (ENR) and dicumyl peroxide (DCP) after different hold time in the soil of various pH value

Liczba porządkowa mieszaniny na rys. 1—3	Symbol	Skład, %			Ubytek SG w mieszaninie (%) po czasie przebywania w glebie o			
		PE	SG	ENR	pH = 6,09		pH = 7,52	
					12 mies.	36 mies.	12 mies.	36 mies.
1	PE-SG	40	60	—	35,9	60,7	30,4	59,0
2	PE-SG/DCP	40	60	—	18,3	33,0	12,3	32,7
3	PE-SG/ENR	30	60	10	32,2	58,0	30,1	54,6
4	PE-SG/ENR/DCP	30	60	10	14,6	34,1	11,7	30,8
5	PP-SG	40	60	—	37,2	53,7	30,8	55,5
6	PP-SG/DCP	40	60	—	37,2	55,9	30,2	58,0
7	PP-SG/ENR	30	60	10	27,5	48,3	26,4	47,4
8	PP-SG/ENR/DCP	30	60	10	38,2	60,5	46,0	56,8



Rys. 1. Wpływ czasu przebywania mieszanin polietylen/skrobia i polipropylen/skrobia w glebie o pH = 6,09 na ubytki ich masy (liczby porządkowe oraz odpowiednie składy mieszanin podano w tabeli 1)

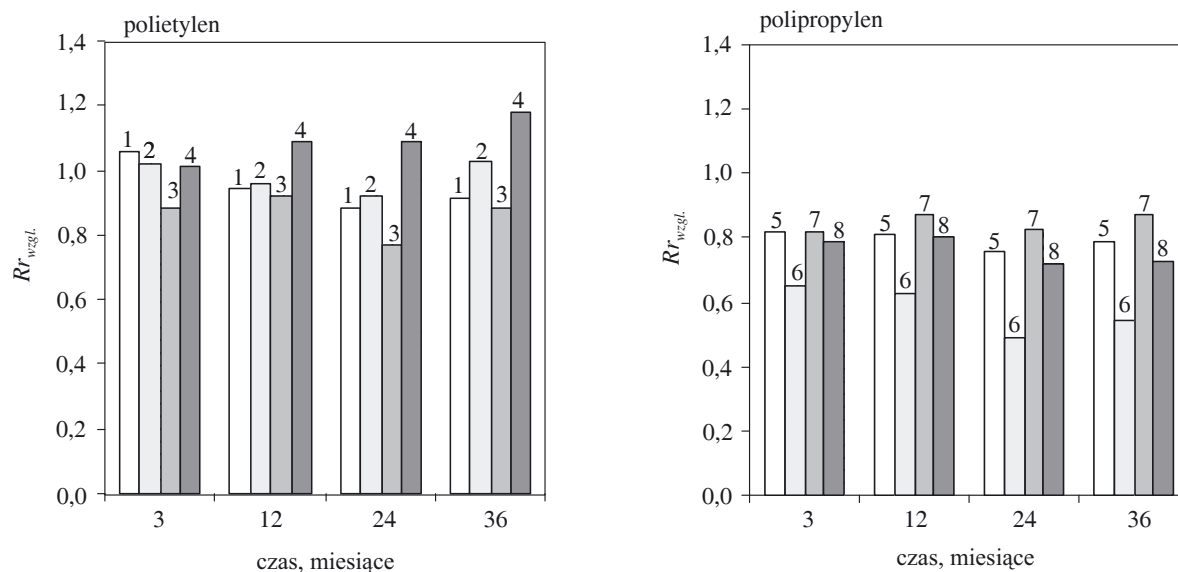
Fig. 1. Effect of hold time in the soil of pH = 6.09 on weight loss of the blends polyethylene/starch or polypropylene/starch (ordinal numbers and respective blends compositions given in Table 1)

organizmów w usieciowanym PE lub mieszaninie PE/ENR. Częściowo zdegradowana matryca PP stwarza natomiast mniejsze trudności w dostępie mikroorganizmów do fazy skrobi, a ponadto sama jest bardziej podatna na biodegradację, zwłaszcza w obecności polarnego ENR. Tym niemniej, ubytek masy mieszanin PE lub PP z plastyfikowaną skrobią jest wynikiem działania mikroorganizmów przede wszystkim na skrobię.

Dodatek kauczuku ENR zmniejsza na ogół stopień ubytku masy. Dotyczy to zwłaszcza układów z PE oraz kompozycji otrzymywanych bez nadtlenu. Jak wskazują wyniki z tabeli 1, przedstawione powyżej tendencje są praktycznie biorąc, niezależne od pH gleby. Tym niemniej, wzrost zasadowości gleby (większe pH) zmniejsza nieco wartość ubytku masy próbek o takim samym składzie i po takim samym czasie przebywania w glebie.

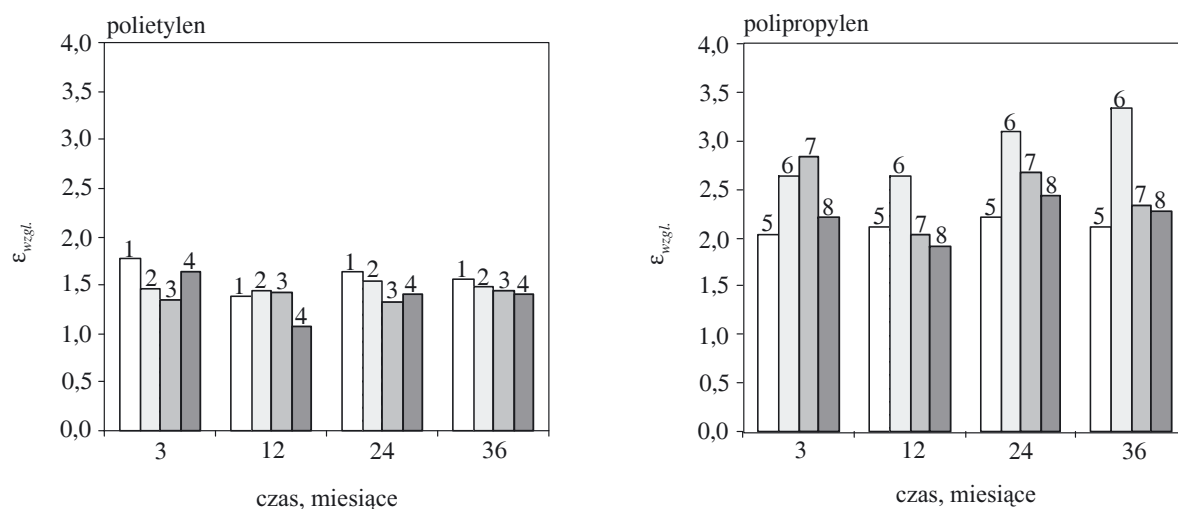
Różnice te uwydatniają się w przypadku krótszych czasów degradacji w glebie.

Na rysunku 2 przedstawiono zmiany względnej wytrzymałości (w stosunku do próbek wyjściowych) wytrzymałości na rozciąganie omawianych kompozycji w zależności od czasu biodegradacji w glebie. Wartości $Rr_{wzgl.}$ mieszanin PE z SG w trakcie przebywania w glebie są z reguły większe niż mieszanin PP z SG. Wyraźny jest przy tym wpływ nadtlenu, którego obecność zwiększa tę wytrzymałość (kompozycje 2 i 4). Zaskakujący jest zwłaszcza fakt, że wytrzymałość na ogół rośnie z czasem przebywania w glebie, przekraczając wytrzymałość kompozycji wyjściowych. Dotyczy to zwłaszcza kompozycji 4 zawierającej ENR i może wskazywać na zachodzenie reakcji rodnikowych prowadzących do dalszego usieciowania fazy polimerowej w trakcie przebywania w gle-



Rys. 2. Wpływ czasu przebywania w glebie o $pH = 6,09$ na względną wytrzymałość na rozciąganie ($Rr_{wzgl.}$) mieszanin polietylen/skrobia i polipropylen/skrobia (liczby porządkowe oraz odpowiednie składki mieszanin podano w tabeli 1)

Fig. 2. Effect of hold time in the soil of $pH = 6.09$ on relative tensile strength ($Rr_{wzgl.}$) of the blends polyethylene/starch or polypropylene/starch (ordinal numbers and respective blends compositions given in Table 1)



Rys. 3. Wpływ czasu przebywania w glebie o $pH = 6,09$ na względne wydłużenie przy zerwaniu ($\epsilon_{wzgl.}$) mieszanin polietylen/skrobia i polipropylen/skrobia (liczby porządkowe oraz odpowiednie składki mieszanin podano w tabeli 1)

Fig. 3. Effect of hold time in the soil of $pH = 6.09$ on relative elongation at break ($\epsilon_{wzgl.}$) of the blends polyethylene/starch or polypropylene/starch (ordinal numbers and respective blends compositions given in Table 1)

bie. Kompozycje PE homogenizowane bez nadtlenu (1 i 3) wykazują zmniejszenie lub stałość wartości $Rr_{wzgl.}$ w toku przebywania w glebie.

Odwrotna sytuacja ma miejsce w odniesieniu do odpowiednich kompozycji PP — tu obecność DCP zmniejsza wytrzymałość (próbki 6 i 8), która zwykle maleje wraz z przedłużaniem czasu oddziaływania gleby, co świadczy o postępującej degradacji. Układy z udziałem PP lecz homogenizowane bez nadtlenu są natomiast pod tym względem dość stabilne w czasie. Uwzględniając omówione już dane związane z ubytkiem masy można stwierdzić, że istnieją wyraźne korelacje pomiędzy

różnymi tendencjami określającymi zmienność ubytku masy i zmienność względnej wytrzymałości na rozciąganie kompozycji opartych na PE i PP. Wskazuje to na ścisłą współzależność procesów degradacji w fazie polimerowej i skrobiowej, na które można wpływać dzięki zastosowaniu różnych modyfikatorów.

O takich współzależnościach świadczą też wyniki pomiarów względnego wydłużenia przy zerwaniu badanych kompozycji (rys. 3). Wynika z nich, że wartości $\epsilon_{wzgl.}$ wszystkich badanych układów poddanych testom glebowym są wyraźnie większe z próbek wyjściowych. Znacznie, bo średnio prawie dwukrotnie więk-

szą odkształcalność mają układy na podstawie PP w porównaniu z układami z matrycą PE. Jest to prawdopodobnie wywołane sieciowaniem PE i degradacją PP podczas przebywania w glebie, na co wskazywały także wyniki pomiarów wytrzymałości. Świadczyć o tym może też fakt, że w odniesieniu do większości kompozytów na podstawie PE obserwuje się raczej zmniejszanie się wydłużenia z przedłużaniem czasu przebywania w glebie podczas gdy przeciwnie, kompozycje z PP często wykazują wzrost $\epsilon_{wzgl.}$. Na zmiany w fazie zarówno skrobiowej, jak i polimeru syntetycznego następujące podczas degradacji w różnych warunkach wskazywały także wyniki naszych poprzednich badań [41, 42].

PODSUMOWANIE

Przegląd literatury (do roku 2007 włącznie) dotyczącej kompozytów na podstawie polimerów syntetycznych, wsparty wynikami własnych badań układów poliolefiny/skrobia wykazujących zwiększoną podatność na biodegradację w warunkach naturalnych, pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

— Mieszanki polimerów — w szczególności poliolefin — ze skrobią są trudno przetwarzalne przede wszystkim na skutek braku kompatybilności składników i ograniczonej cieplnej odporności skrobi.

— Właściwości mechaniczne kompozytów ulegają pogorszeniu wraz ze zwiększaniem zawartości skrobi, polepsza się natomiast ich podatność na biodegradację, zwłaszcza po przekroczeniu progu perkolacji, czyli po utworzeniu ciągłej fazy skrobiowej, co odpowiada większemu niż 30—40 % udziałowi skrobi.

— Degradacja kompozycji w glebie bądź pod działaniem mikroorganizmów wiąże się głównie z rozkładem i usuwaniem skrobi, chociaż po dłuższym czasie (kilku miesiącach) obserwuje się wyraźne zmiany świadczące o naruszeniu struktury fizycznej oraz chemicznej także i matrycy polimerowej; zmiany takie mogą również być funkcją pH środowiska.

— Charakter zmian strukturalnych w istotnym stopniu zależy od rodzaju polimeru oraz od obecności różnych dodatków, w tym zmiękczaczy (np. gliceryny), kompatybilizatorów (np. epoksydowanych elastomerów) i inicjatorów nadtlenkowych.

— Zmiany właściwości kompozytów poliolefinowych w okresie kilku lat sugerują, że biodegradacji towarzyszy prawdopodobnie sieciowanie matrycy poliolefinowej bądź degradacja matrycy polipropylenowej. Na procesy te wyraźnie wpływa rodzaj a także ilość wprowadzanych dodatków.

W konkluzji należy też podkreślić, że kompozyty polimerów syntetycznych z naturalnymi stanowią interesujące obiekty badawcze, które mają potencjalnie duże znaczenie użytkowe oraz ekonomiczne. Tym niemniej biodegradacja takich kompozytów budzi też pewne zastrzeżenia ekologów, gdyż ich kompostowanie może

spowodować zmianę struktury gleby w sposób trudny do przewidzenia, a wydzielające się gazy (np. ditlenek węgla i metan) stanowią potencjalne zagrożenie dla biosfery powodując efekt cieplarniany.

LITERATURA

1. Pińkowska H.: *Polimery* 2006, **51**, 836.
2. „Biodegradable polymers and packaging” (red. Ching Ch., Kaplan D. L., Thomas E. L.), Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc. 1993.
3. Alberstson A-Ch.: *JMS Pure Appl. Chem.* 1993, **A30**, nr 9/10, 757.
4. Abd El-Rehim H. A., Hegazy El-S. S., Ali A. M., Rabie A. M.: *J. Photochem. Photobiol. A.: Chemistry* 2004, **163**, 547.
5. Krasowska K., Hejmowska A., Rutkowska M.: *Polimery* 2006, **51**, 21.
6. Spasówka E., Rudnik E., Kijeński J.: *Polimery* 2006, **51**, 615.
7. Chandra R., Rustgi R.: *Prog. Polym. Sci.* 1998, **23**, 1273.
8. Tomasik P., Fiedorowicz M., Para A.: w pracy zbiorowej „Starch: Progress in Structural Studies, Modifications and Applications” (red. Tomasik P., Yuryev V. P., Bertoft E.), wyd. Polish Society of Food Technologist' Małopolska Branch 2004, str. 301—356.
9. Wilpiszewska K., Spychaj T.: *Polimery* 2006, **51**, 325.
10. Xie F., Yu L., Liu H., Chen L.: *Starch/Stärke* 2006, **58**, 131.
11. Shujun W., Jiugao Yu, Jinglin Yu.: *J. Polym. Environm.* 2006, **14**, nr 1, 65.
12. Ray B., Annadurai V., Somashekar R., Raj M., Siddaramaiah S.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 943.
13. St-Pierre N., Favis B. D., Ramsay B. A., Ramsay J. A., Verhoogt H.: *Polymer* 1997, **38**, 647.
14. Pinchuk L. S., Makarevich A. V., Vlasova G. M., Kravtsov A. G., Shapovalov V. A.: *Internat. Biodeteriorat. Biodegradat.* 2004, **54**, 13.
15. Sastry P. K., Satyanarayana D., Rao D. V. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **70**, 2251.
16. Yoo S. I., Lee T. Y., Yoon J-S., Lee I-M., Kim M-N., Lee H. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **83**, 767.
17. Lluch A. V., Felipe M., Greus A. R., Cadenato A., Ramis X., Salla J. M., Morancho J. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **15**, 2004.
18. Nawang R., Danjaji I. D., Ishiaku U. S., Ismail H., Mohd Ishak Z. A.: *Polym. Test.* 2001, **20**, 167.
19. Willett J. L.: *J. Appl. Polymer Sci.* 1994, **54**, 1685.
20. Łobużek S., Groborz P., Wasielewski M.: Gliwickie Seminarium Polimerowe 1997, Materiały, str. 175—178.
21. Bhattacharaya M.: *J. Mater. Sci.* 1998, **33**, nr 16, 4131.
22. Rodrigues-Gonzalez F. J., Ramsay B. A., Favis B. D.: *Carbohydrate Polym.* 2004, **58**, 139.
23. Bikiaris D., Prinios J., Koutsopoulos K., Vouroutzis N., Pavlidou E., Frangis N., Panayiotou C.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **59**, 287.

24. Pedros A. G., Rosa D. S.: *Carbohydrate Polym.* 2005, **59**, 1.
25. Matzinos P., Tserki V., Kontoyiannis A., Panayiotou C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **77**, 17.
26. Willett J. L., Shougren R. L.: *Polymer* 2002, **43**, 5935.
27. Kalambur S., Rizvi S. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **96**, 1072.
28. Dean K., Yu L., Bateman S., Wu D.Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **103**, 802.
29. Yu L., Dean K., Yuan Q., Chen L., Zhang X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **103**, 812.
30. Willett J. L., Finkenstadt V. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **99**, 52.
31. Pyskło L., Bieliński D., Potocki K., Ślusarski L., Lewandowicz G.: *Elastomery* 2003, **7**, nr 3, 23.
32. Pyskło L., Dul J., Potocki K., Bieliński D., Ślusarki L.: *Elastomery* 2004, **8**, nr 1, 3.
33. Bieliński D., Głab P., Pyskło L., Dul J.: *Elastomery* 2005, **9**, nr 2, 11.
34. Jeziórska R.: *Polimery* 2006, **51**, 351.
35. Peanasky J. S., Long J. M., Wool R. P.: *J. Polym. Sci., Part B., Polym. Phys.* 1991, **29**, 565.
36. Kikolski P., Dłuska-Smolik E., Bolińska A.: *Polimery* 2005, **50**, 208.
37. Kaczmarek H., Bajer K.: *Polimery* 2006, **51**, 716.
38. Żuchowska D., Steller R.: „Biodegradowalne tworzywa poliolefinowe”, w „Modyfikacja Polimerów”, materiały XI konferencji naukowej, Inst. Technol. Org. i Tw. Szt. Politechniki Wrocławskiej, Duszniki Zdrój 26—30.09.1993, RS-8, str. 54—56.
39. Steller R., Żuchowska D., Meissner W.: w pracy zbiorowej „Stosowanie i przetwórstwo materiałów polimerowych” (red. Koszkuł J.), wyd. Politechnika Częstochowska 1998, str. 7—13.
40. Micewicz E., Steller R., Żuchowska D., Meissner W.: Konferencja „Polymerwerkstoffe '98, Verarbeitung — Anwendung — Recycling”. Martin — Luter — Universität Halle — Wittenberg, Merserburg, 23—25.08.1998. Tagungsband 2, str. 69—72.
41. Żuchowska D., Steller R., Meissner W.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **60**, 471.
42. Żuchowska D., Hlavata D., Steller R., Adamiak W., Meissner W.: *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, **64**, 339.
43. Rado R.: „Reakcje polimerów inicjowane przez nad-tlenki”, WNT, Warszawa 1974.