

Polihydroksyalkaniiany – zastosowanie i recykling^{*}

Piotr Kurcok^{1, 2), **)}, Michał Kawalec¹⁾, Michał Sobota¹⁾, Michał Michalak¹⁾, Michał Kwiecień¹⁾, Sebastian Jurczyk³⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.364

Streszczenie: Problem wszechobecných odpadów z niebiodegradowalnych tworzyw polimerowych generuje konieczność poszukiwania materiałów alternatywných, utylizowanych po użyciu na drodze biodegradacji w wyniku kompostowania. Takimi tworzywami są biotworzywa zawierające polihydroksyalkaniiany – biodegradowalne biopoliestry – otrzymywane metodą fermentacji substratów pochodzących ze źródeł odnawialnych. Mogą one stanowić cenny surowiec do wytwarzania substancji pochodzenia naturalnego lub oligomerycznych produktów o zróżnicowanej strukturze łańcucha i różnych grupach końcowych, przydatnych np. jako nośniki leków.

Słowa kluczowe: polihydroksyalkaniiany, poli(3-hydroksyasmałan), recykling.

Polyhydroxyalkanoates – applications and recycling

Abstract: The rising amount of plastic waste derived from non-biodegradable polymeric materials generate the need to find alternative materials which could be biodegraded *via* composting. One of possible solutions are polyhydroxyalkanoates, biodegradable polyesters obtained by fermentation from renewable resources. They can also serve as valuable raw material for the production of bio-based chemicals as well as oligomeric products with different chain structure and end groups applicable as drug carriers.

Keywords: polyhydroxyalkanoates, poly(3-hydroxybutyrate), recycling.

Tworzywa polimerowe znajdują zastosowanie niemal we wszystkich dziedzinach codziennego życia. Wykorzystuje się je w przemyśle opakowaniowym, w produkcji elementów do aplikacji medycznych, a także w produkcji części samochodowych lub zabawek.

Korzyściom wynikającym ze stosowania tworzyw polimerowych towarzyszą też negatywne aspekty związane z generowaniem znacznej ilości nie zawsze obojętnych dla środowiska naturalnego odpadów polimerowych, stwarzających problem ich utylizacji. Przykładem mogą tu być wielkie skupiska odpadów poużytkowych występujące na składowiskach. Dlatego obecnie jednym z ważniejszych aspektów związanych z upowszechnianiem nowych tworzyw polimerowych jest spełnienie wymagań użytkowych potencjalnych odbiorców, a jednocze-

śnie ograniczenie do minimum stopnia zagrożenia zarówno zdrowia człowieka, jak i środowiska naturalnego.

Do tworzyw przyjaznych dla środowiska naturalnego zalicza się biotworzywa, wg *European Bioplastics Association* obejmujące rodzinę materiałów zarówno wytwarzanych ze źródeł odnawialnych, jak i materiałów biodegradowalnych [1]. Biotworzywa na bazie źródeł odnawialnych są otrzymywane w całości lub w części z biomasy pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego.

Termin biodegradowalność określa zdolność do ulegania procesowi, w którym mikroorganizmy przekształcają materiał w substancje, takie jak: woda, ditlenek węgla oraz kompost (w warunkach tlenowych) lub metan (w warunkach beztlenowych). Proces biodegradacji nie wymaga stosowania żadnych dodatków, a jego szybkość zależy od warunków otaczającego środowiska (np. temperatury i wilgotności) [2].

W zależności od pochodzenia biotworzywa można podzielić na pochodzące ze źródeł odnawialnych i petrochemicznych, a w zależności od biodegradowalności na biodegradowalne i niebiodegradowalne. Do grupy biotworzyw biodegradowalnych pochodzących ze źródeł petrochemicznych zalicza się materiały polimerowe zawierające polimery, takie jak: poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), poli(alkohol winylowy) (PVA), poli(bursztynian butylenu) (PBS, produkowany również z kwasu bursztynowego otrzymywanego ze źródeł odnawialnych [3]) oraz poli(adypinian butylenu-*co*-tereftalan butylenu) (PBAT)

¹⁾ Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-119 Zabrze.

²⁾ Akademia Jana Długosza, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa.

³⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Farb i Tworzyw, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice.

^{*} Materiał zawarty w artykule prezentowano podczas Konferencji Pomerania-Plast 2016, która odbyła się w Międzyzdrojach w dniach 7–10 czerwca 2016 r.

^{**)} Autor do korespondencji; e-mail: piotr.kurcok@cmpw-pan.edu.pl

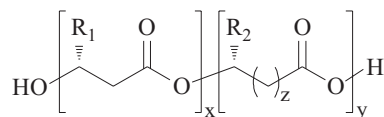
– stosowane często w kompozycjach ze skrobią lub innymi polimerami biodegradowalnymi w celu poprawy właściwości mechanicznych końcowego wyrobu. Drugą grupę biotworzyw stanowią tworzywa całkowicie bądź częściowo pochodzące ze źródeł odnawialnych, ale niebiodegradowalne. W tej grupie znajdują się biotworzywa zawierające klasyczne polimery, takie jak: (1) tzw. zielony polietylen, polimeryzowany z etylenu wytworzonego z etanolu otrzymanego w procesie fermentacji surowców roślinnych, np. trzciny cukrowej, (2) poli(tereftalan etylenu) (PET) używany do produkcji butelek PlantBottle, otrzymywany z glikolu etylenowego wytworzonego z bioetanolu oraz kwasu tereftalowego pochodzenia petrochemicznego (uruchomiono już produkcję kwasu tereftalowego ze źródeł odnawialnych [4, 5] i w 2015 r. zaprezentowano butelkę PlantBottle wytworzoną w 100 % ze źródeł odnawialnych [6]), (3) poli(furanian etylenu) (PEF) stanowiący alternatywę dla PET, tworzywo otrzymane w całości z surowców roślinnych, wykazujące większą barierowość względem CO₂ i O₂ niż PET. Trzecia grupa biotworzyw obejmuje tworzywa biodegradowalne pochodzące ze źródeł odnawialnych, zawierające polimery wytworzone przez bakterie, a także polimery otrzymane z monomerów syntetyzowanych metodami biotechnologicznymi. Tego typu biotworzywa to głównie tworzywa na bazie poli(kwasu mlekowego) (PLA), estrów celulozy, skrobi termoplastycznej (TPS), jak również polihydroksyalkanianów (PHA) – (ko)poliesterów alifatycznych pochodzenia bakteryjnego. Tworzywa te są szczególnie atrakcyjne do zastosowań w przemyśle opakowaniowym, ponieważ ulegają recyklingowi organicznemu w kompostownikach zarówno przemysłowych, jak i w wielu wypadkach w kompostownikach przydomowych, dzięki czemu jest możliwa istotna redukcja wymagających zagospodarowania odpadów opakowaniowych [7].

Artykuł niniejszy jest poświęcony metodom otrzymywania, zastosowaniom oraz sposobom recyklingu polihydroksyalkanianów służących do wytwarzania biotworzyw.

BUDOWA, OTRZYMYWANIE I ZASTOSOWANIE

Polihydroksyalkaniany (PHA) to rodzina naturalnych, biodegradowalnych, izotaktycznych poliesterów. Najlepiej poznanym jej przedstawicielem jest poli([R]-3-hydroksymaślan) (PHB). Szczegółowe badania właściwości PHB, prowadzone od drugiej połowy XX w. [8], wykazały powszechność występowania PHB w środowisku bytowania bakterii zarówno gram-ujemnych, jak i gram-dodatnich. Później stwierdzono, że PHA pochodzenia bakteryjnego to nie tylko PHB, ale również szeroka gama kopolimerów zawierających w swojej strukturze jednostki konstytucyjne pochodzące od innych 3-hydroksy- a nawet 4-hydroksykwasów (schemat A) [9].

Polihydroksyalkaniany są syntetyzowane przez szeroką gamę mikroorganizmów jako materiał zapasowy wówczas, gdy środowisko jest bogate w liczne źródła



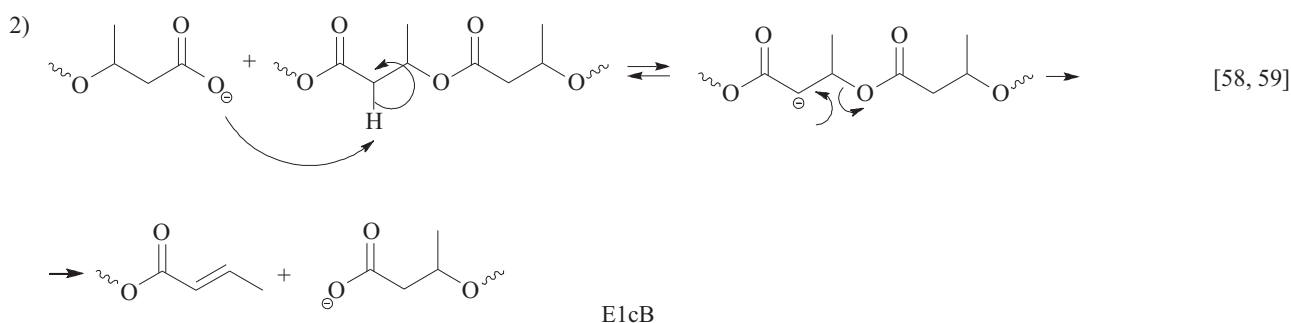
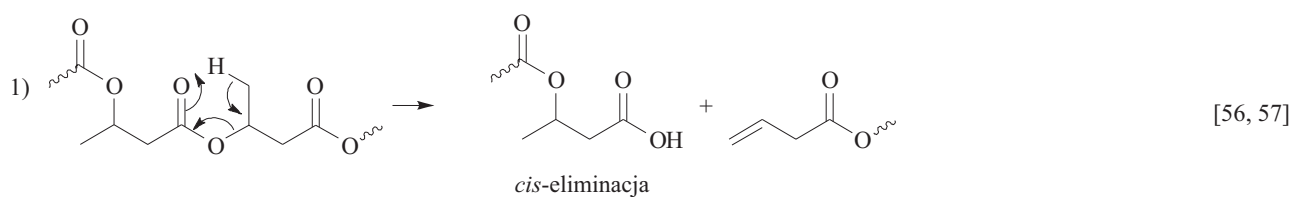
z = 1: R₁ i R₂ = alkil, R₁ = lub ≠ R₂

z = 2: R₁ = alkil, R₂ = H

Schemat A

węgla, a równocześnie występuje niedobór magnezu, siarki, azotu i fosforu [10, 11]. PHA to materiał zapasowy mikroorganizmów, zużywany w okresie niedoboru węgla i energii. Od początku działań zmierzających do komercjalizacji PHA podstawową metodą produkcji tego polimeru stanowi fermentacja bakteryjna. Bazą są zwykle substraty cukrowe, takie jak: sacharoza [12], kukurydza [12, 13], melasa buraczana [14], cukier trzcinowy [15], a także inne, np. olej roślinny [12]. Przemiany różnych substratów węglowodanowych, tłuszczowych oraz węglowodorowych prowadzące do PHA szczegółowo omówiono w pracy Jianga i współpr. [16]. W literaturze opisano również otrzymywanie PHA z roślin transgenicznych, z wydajnością sięgającą ok. 20 % suchej masy w wypadku lnicznika siewnego (*Camelina sativa L.*) [17]. PHA może być również syntetyzowane na drodze chemicznej, metodami polikondensacji [18] i polimeryzacji z otwarciem pierścienia monomerów β-laktonowych [19–27]. Warto zauważyć, że synteza chemiczna umożliwia otrzymanie polihydroksyalkanianów o różnej mikrostrukturze, zależnej od użytego monomeru oraz sposobu prowadzenia reakcji [28].

Polihydroksyalkaniany bakteryjne, po odpowiednim oczyszczeniu, są polimerami nietoksycznymi, biogodnymi z tkankami organizmu człowieka [29–31]. Oligomery 3-hydroksyalkanianowe również są biokompatybilne [32]: oligo(3-hydroksymaślan) występują w organizmach ssaków, gdzie razem z polifosforanami wapnia tworzą kanaliki transportujące jony przez membrany komórkowe [33, 34], natomiast kwas 3-hydroksymaślowy stanowi jedno z obecnych we krwi ciał ketonowych [35]. Biodegradowalność PHA, łącznie z jego biokompatybilnością, powoduje, że poliestry są atrakcyjnym materiałem do zastosowań biomedycznych jako podłoża do hodowli komórkowych [38, 39] oraz w medycynie regeneracyjnej, np. w przeszczepach naczyń i nerwowych lub jako zastawki serca [38, 39]. Mogą też być wykorzystywane w systemach dostarczania leków: zarówno wielkocząsteczkowe polimery w postaci mikro- i nanocząstek zawierających lek rozproszony w matrycy polimerowej [40, 41], jak i małowcząsteczkowe, użyte jako nośniki w koniugatach lek-oligohydroksyalkanian, gdzie oligomer istotnie zwiększa np. antynowotworowe działanie leku oraz wpływa na transport leku przez membranę komórkową [32, 34, 42]. Opisano również koniugaty substancji biologicznie aktywnych do aplikacji w rolnictwie lub kosmetologii [43, 44], wykazano przy tym, że skoniugowanie substancji aktywnej pozwala na jej penetrację poprzez warstwy skóry.



Schemat B

Coraz większa dostępność (ko)polimerów hydroksyalkanianowych produkowanych przez firmy: MetaboliX – Mirel®, Procter & Gamble – Nodax®, PHB Industries S.A. – Biocycle®, Tianan Biologic Material Co. (współpracująca z DSM Venturing), Tianjin Green Bio-Science Co. – Sogreen (wykorzystujące instalacje o zdolności produkcyjnej 1000–50 000 t/r. [16]), a także zmniejszenie cen rynkowych (do ok. 3 €/kg) sprawiają, że te biodegradowalne poliestry są w centrum zainteresowania przetwórców tworzyw, zwłaszcza przeznaczonych do produkcji biodegradowalnych opakowań [45, 46]. Dzięki odpowiednim właściwościom mechanicznym i termicznym poliestrów oraz możliwości wytwarzania z nich folii lub włókien [47], niektóre polihydroksyalkaniany mogą z powodzeniem zastępować polietylen i polipropylen [13]. Należy przypuszczać, że w warunkach odpowiednio niskiej ceny takich tworzyw, lub znacznych kosztów utylizacji materiałów niekompostowalnych, PHA będą stanowiły alternatywę dla niedegradowalnych tworzyw pochodzenia petrochemicznego. To z kolei spowoduje ich rozpowszechnienie, a w konsekwencji wygenerowanie dużej ilości opakowaniowych odpadów użytkowych.

DEGRADACJA PHA

Poli(3-hydroksyalkaniany) to poliestry ulegające degradacji zarówno hydrolitycznej, jak i enzymatycznej [48, 49]. Degradacja enzymatyczna PHA prowadzi głównie do powstania oligomerów z hydroksylowymi i karboksylowymi grupami końcowymi oraz kwasów 3-hydroksyalkanowych, a w warunkach kompostowania przemysłowego, prowadzonego zgodnie z normą PN-EN 13432:2002 [50], ostatecznym produktem degradacji jest ditlenek węgla i woda [51–54]. W reakcji hydrolizy biopoliestrów tworzą się małowymiarowe produkty, odpowiednio, z hydroksylowymi i karboksylowymi grupami końcowymi w środowisku kwaśnym oraz alkenianowymi

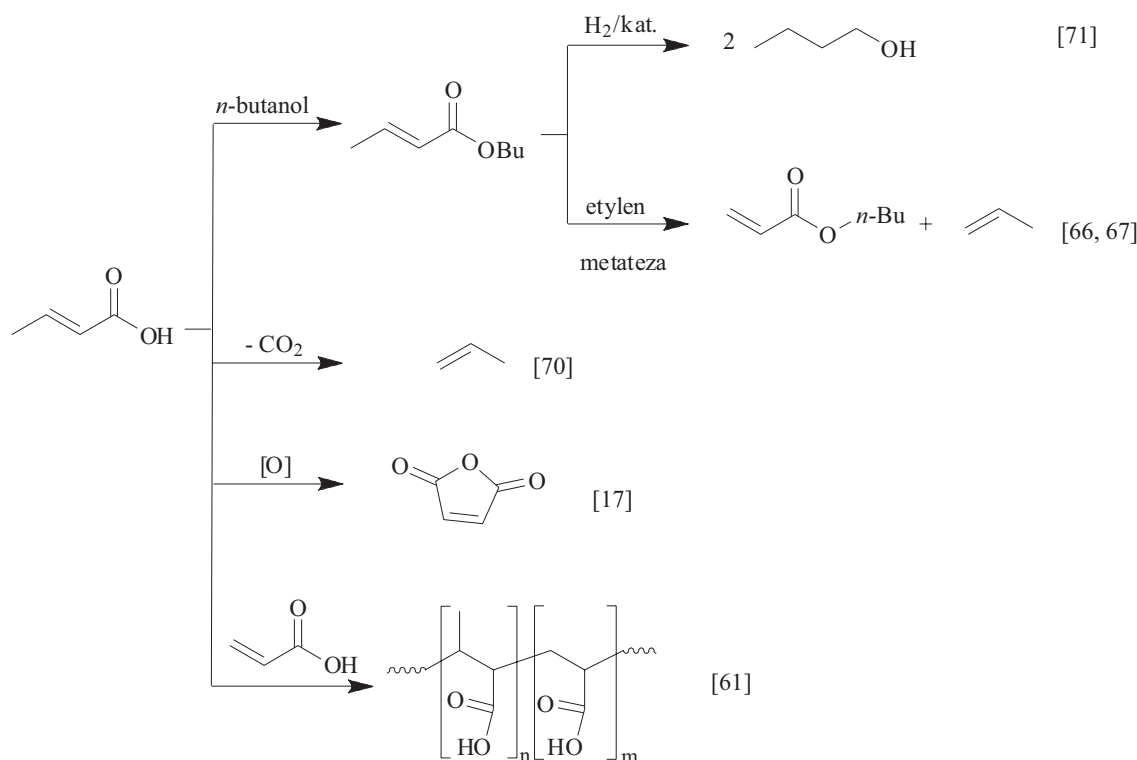
mi i karboksylanowymi grupami końcowymi w środowisku zasadowym. Wykazano, że mikrostruktura PHA nie ma istotnego wpływu na mechanizm jego degradacji hydrolitycznej [55].

Oczywiście PHA ulega także degradacji termicznej, która przebiega zgodnie z mechanizmem *cis*-eliminacji, a produktami są oligomery zawierające alkenianowe i karboksylowe grupy końcowe (schemat B1) [56, 57]. Użycie zasady jako katalizatora w procesie degradacji termicznej PHA pozwala na syntezę oligomerów polihydroksyalkanianowych o pożądanych parametrach cząsteczkowych [58, 59], a reakcja rozpadu łańcucha głównego makrocząsteczki przebiega zgodnie z mechanizmem eliminacji jednocząsteczkowej ze skoniungowaną zasadą (E1cB) (schemat B2).

Pirolityczny rozkład PHB prowadzi do kwasu krotonowego (ok. 90 %) [60–62], który następnie w wyniku transestryfikacji z metanolem lub butanolem tworzy odpowiednie krotoniany [63]. Opisano również metody bezpośredniej (bez wyodrębniania z komórek) termolizy/alkoholizy PHB do krotonianu metylu (200 °C, 1,8 MPa, czas reakcji 6 h, selektywność 70 %) [64, 65]. Tak wytworzone krotoniany mogą być użyte w reakcji metatezy jako surowce do otrzymywania akrylanów oraz propylenu [66, 67]. W pracy [68] przedyskutowano też ekonomiczne aspekty zastosowania PHB jako surowca w syntezie kwasu krotonowego, krotonianów oraz monomerów akrylanowych.

Wykazano, że produktami degradacji PHB, prowadzonej w warunkach zasadowych wobec promieniowania mikrofalowego, są kwasy: krotonowy, 3-hydroksymasłowy oraz 3-metoksymasłowy [69].

Kwas krotonowy może być wykorzystany jako surowiec w wielu innych syntezach substancji pochodzących ze źródeł odnawialnych, np. propylenu [70], bezwodnika maleinowego [17] czy butanolu [71], oraz jako monomer w syntezie kopolimerów z kwasem akrylowym [61] (schemat C).



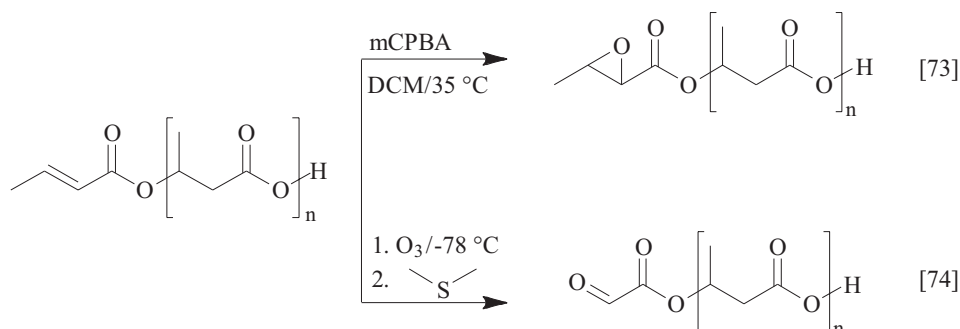
Schemat C

Oligomery PHB zawierające krotonianowe grupy końcowe, ze względu na małą reaktywność krotonianów, mają ograniczone zastosowanie w chemii polimerów (jak dotąd wykorzystano je jedynie jako makroinicjator w syntezie kopolimerów stereoblokowych [72]). Ostatnio jednak wykazano, że grupa krotonianowa może ulegać transformacji do ugrupowania epoksydowego (w procesie utleniania nadtlenokwasami) [73] lub do grupy aldehydowej (po utlenianiu ozonem) wykorzystanej następnie do otrzymywania koniugatów oligohydroksymaślanowych z biologicznie aktywnymi substancjami zawierającymi pierwszorzędowe grupy aminowe [74] (schemat D).

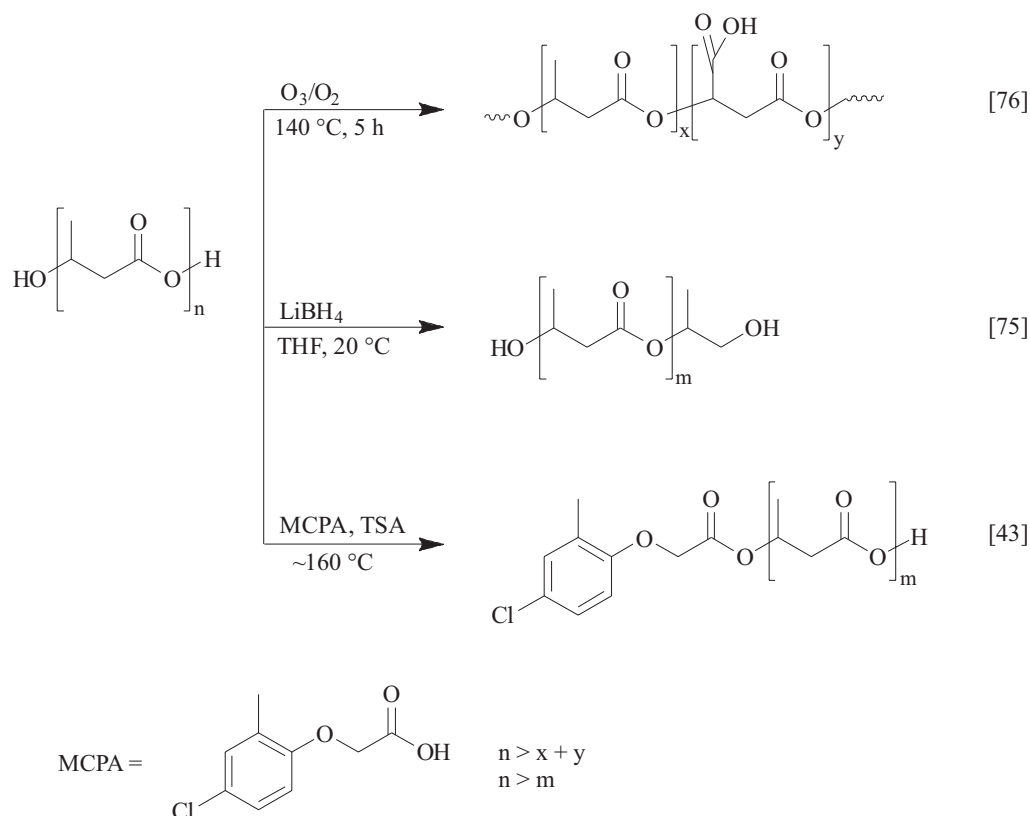
PHA mogą też ulegać degradacji redukcijnej, utleniającej i, wspomianej już wcześniej, degradacji na drodze transestryfikacji. W procesach tych można otrzymać, odpowiednio, oligoestrodiole [75], oligo(3-hydroksymaślan-co-3-jabłczan) [76] oraz bioaktywne koniugaty PHB z peptycydem [43] (schemat E).

PODSUMOWANIE

Ważną kwestią związaną z wprowadzaniem biotworzyw zawierających PHA do szerokiego użytku jest społeczna ich akceptacja. Są one wprawdzie bardziej przyjazne dla środowiska, ale ich obecna cena jest znacznie wyższa niż cena tworzyw konwencjonalnych. Innym problemem jest użycie – jako źródła węgla w procesach fermentacyjnych – produktów, które mogą stanowić żywność. Szeroko prowadzone badania, mające na celu opracowanie technologii wytwarzania PHA z produktów odpadowych (serwatka [77], odpady przemysłu mięsnego [78], zużyte oleje spożywcze lub odpady pochodzące z przetwórstwa owoców i warzyw [16], a nawet woski poliolefinowe [79, 80]) nie tylko powinny wpłynąć korzystnie na społeczne postrzeganie technologii otrzymywania PHA, ale również na obniżenie kosztu wytwarzania biotworzyw na podstawie PHA oraz po-



Schemat D



Schemat E

zwolnić na zagospodarowanie odpadów, często bardzo uciążliwych dla środowiska. Potencjalne zastosowania medyczne PHA oczywiście nie generują odpadów. Natomiast w wypadku wykorzystania tych biopolimerów w charakterze opakowań i produktów jednorazowego użytku planowany jest recykling organiczny powstających odpadów. Opisany sposób otrzymywania substancji PHA można zaadaptować jako metodę recyklingu surowcowego lub materiałowego biopoliestrów użytkowych, co oczywiście wiąże się z selektywną zbiórką odpadów bądź opracowaniem skutecznego sposobu segregacji odpowiednio znakowanych odpadów z PHA ze strumienia użytkowych tworzyw polimerowych. Wszystkie te działania będą miały sens wtedy, gdy ceny polihydroksyalkanianów pochodzenia bakteryjnego osiągną poziom pozwalający na ich bardziej powszechne zastosowanie.

Praca częściowo finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu nr 2015/17/B/ST5/01086.

LITERATURA

- [1] http://docs.europeanbioplastics.org/2016/publications/fs/EUBP_fs_what_are_bioplastics.pdf (data dostępu 3.08.2016).
- [2] Penczek S., Pretula J., Lewiński P.: *Polimery* **2013**, 58, 835. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.835>
- [3] Carlson A., Coggio B., Lau K. i in.: "Industrial Production of Succinic Acid" w "Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks" (red. Cavani F., Albonetti S., Basile F., Gandini A.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany 2016. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527698202.ch7>
- [4] Cheng Y.-T., Wang Z., Gilbert C.J. i in.: *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 11 097. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201205230>
- [5] Tachibana Y., Kimura S., Kasuya K.: *Scientific Reports* **2015**, 5, ID 8249. <http://dx.doi.org/10.1038/srep08249>
- [6] <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2014/06/02/all-renewable-plastic-bottles-creep-closer-gevo-shipping-renewable-px-to-toray/> (data dostępu 26.10.2016).
- [7] http://www.cobro.org.pl/nip/images/stories/PORADNIK/bioplastics%20pl_internet.pdf (data dostępu 3.08.2016).
- [8] Ellar D., Lundgren D.G., Okamura K.: *Journal of Molecular Biology* **1968**, 35, 489. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2836\(68\)80009-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2836(68)80009-9)
- [9] Chen G.-Q.: *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 2434. <http://dx.doi.org/10.1039/b812677>
- [10] Ward A.C., Rowley B.I., Dawes E.A.: *Journal of General Microbiology* **1977**, 102, 61. <http://dx.doi.org/10.1099/00221287-102-1-61>
- [11] Jendrossek D., Pfeiffer D.: *Environmental Microbiology* **2014**, 16, 2357. <http://dx.doi.org/10.1111/1462-2920.12356>

- [12] <http://bioplasticsinfo.com/polyhydroxy-alkonates/companies-concerned/> (data dostępu 3.08.2016).
- [13] Chanprateep S.: *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2010**, 110, 621.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiosc.2010.07.014>
- [14] <http://www.bio-on.it/what.php> (data dostępu 3.08.2016).
- [15] <http://www.biocycle.com.br/site.htm> (data dostępu 3.08.2016).
- [16] Jiang G., Hill D.J., Kowalczyk M. i in.: *International Journal of Molecular Sciences* **2016**, 17, 1157.
<http://dx.doi.org/10.3390/ijms17071157>
- [17] Somleva M.N., Peoples O.P., Snell K.D.: *Plant Biotechnology Journal* **2013**, 11, 233.
<http://dx.doi.org/10.1111/pbi.12039>
- [18] Lengweiler U.D., Fritz M.G., Seebach D.: *Helvetica Chimica Acta* **1996**, 79, 670.
<http://dx.doi.org/10.1002/hlca.19960790311>
- [19] Jedliński Z., Kowalczyk M., Kurcok P.: *Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposia* **1986**, 3, 277.
<http://dx.doi.org/10.1002/masy.19860030121>
- [20] Jedliński Z., Kowalczyk M., Kurcok P. i in.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **1987**, 188, 1575.
<http://dx.doi.org/10.1002/macp.1987.021880704>
- [21] Kurcok P., Jedliński Z., Kowalczyk M.: *Journal of Organic Chemistry* **1993**, 58 (16), 4219.
<http://dx.doi.org/10.1021/jo00068a015>
- [22] Kawalec M., Coulembier O., Gerbaux P. i in.: *Reactive & Functional Polymers* **2012**, 72, 509.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.04.013>
- [23] Duda A.: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1992**, 30, 21.
<http://dx.doi.org/10.1002/pola.1992.080300103>
- [24] Kurcok P., Dubois Ph., Jérôme R.: *Polymer International* **1996**, 41, 479.
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199612\)41:4<479::AID-PI652>3.0.CO;2-W](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199612)41:4<479::AID-PI652>3.0.CO;2-W)
- [25] Kobayashi T., Yamaguchi A., Hagiwara T., Hori Y.: *Polymer* **1995**, 36, 4707.
[http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)96839-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(95)96839-Z)
- [26] Rieth L.R., Moore D.R., Lobkovsky E.B., Coates G.W.: *Journal of American Chemical Society* **2002**, 124, 15 239.
<http://dx.doi.org/10.1021/ja020978r>
- [27] Basko M., Duda A., Kazmierski S., Kubisa P.: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, 51, 4873.
<http://dx.doi.org/10.1002/pola.26916>
- [28] Carpentier J.-F.: *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, 31, 1696.
<http://dx.doi.org/10.1002/marc.201000114>
- [29] Gogolewski S., Jovanovic M., Perren S.M. i in.: *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **1993**, 27, 1135.
<http://dx.doi.org/10.1002/jbm.820270904>
- [30] Shishatskaya E.I.: *Macromolecular Symposia* **2008**, 269, 65. <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200850909>
- [31] Peng S.W., Guo X.Y., Shang G.G. i in.: *Biomaterials* **2011**, 32, 2546.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.12.051>
- [32] Piddubnyak V., Kurcok P., Matuszowicz A. i in.: *Biomaterials* **2004**, 25, 5271.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.12.029>
- [33] Reusch R.N., Sadoff H.L.: *PNAS* **1988**, 85, 4176.
- [34] Elustondo P.A., Angelova P.R., Kawalec M. i in.: *PLOS ONE* **2013**, 8, e75812.
<http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0075812>
- [35] Dedkova E.N., Blatter L.A.: *Frontiers in Physiology* **2014**, 5, ID 260.
<http://dx.doi.org/10.3389/fphys.2014.00260>
- [36] Zinn M., Witholt B., Egli T.: *Advanced Drug Delivery Reviews* **2001**, 53, 5.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00218-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00218-6)
- [37] Kawalec M., Sitkowska A., Sobota M. i in.: *Biomedical Materials* **2014**, 9, ID 065005.
<http://dx.doi.org/10.1088/1748-6041/9/6/065005>
- [38] Masood F., Yasin T., Hameed A.: *Critical Reviews in Biotechnology* **2015**, 35, 514.
<http://dx.doi.org/10.3109/07388551.2014.913548>
- [39] Jirage A.S., Baravkar V.S., Kate V.K. i in.: *International Journal of Pharmaceutical and Biological Archive* **2013**, 4, 1107.
<http://www.ijpba.info/ijpba/index.php/ijpba/article/view/1184/842>
- [40] Dinjaski N., Prieto M.A.: *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2015**, 11, 885.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nano.2015.01.018>
- [41] Masood F.: *Materials Science and Engineering: C* **2016**, 60, 569.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.067>
- [42] Zawidlak-Węgrzyńska B., Kawalec M., Bosek I. i in.: *European Journal of Medicinal Chemistry* **2010**, 45, 1833.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.01.020>
- [43] Kwiecień I., Radecka I., Kowalczyk M., Adamus G.: *PLOS ONE* **2015**, 10, e0120149.
<http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0120149>
- [44] Maksymiak M., Debowska R., Bazela K. i in.: *Biomacromolecules* **2015**, 16, 3603.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01065>
- [45] https://www.researchgate.net/publication/237313047_Lightweight_Compostable_Packaging_Literature_Review (data dostępu 3.08.2016).
- [46] Bucci D.Z., Tavares L.B.B., Sell I.: *Polymer Testing* **2015**, 24, 564.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.02.008>
- [47] Karpova S.G., Iordanskii A.L., Motyakin M.V. i in.: *Polymer Science Series A* **2015**, 57, 131.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0965545X15020042>
- [48] Doi Y., Kanesawa Y., Kawaguchi Y. i in.: *Macromolecular Rapid Communications* **1989**, 10, 227.
<http://dx.doi.org/10.1002/marc.1989.030100506>
- [49] Jendrossek D., Handrick R.: *Annual Review of Microbiology* **2002**, 56, 403.

- <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.micro.56.012302.160838>
- [50] PN-EN 13432:2002 „Opakowania – Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację – Program badań i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań”.
- [51] Weng Y.-X., Wang X.-L., Wang Y.-Z.: *Polymer Testing* **2011**, 30, 372.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.02.001>
- [52] Gutierrez-Wing M.T., Stevens B.E., Theegala C.S. i in.: *Environmental Engineering Science* **2011**, 28, 477.
<http://dx.doi.org/10.1089/ees.2010.0208>
- [53] Arrieta M.P., López J., Rayón E. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2014**, 108, 3017.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2014.01.034>
- [54] Musioł M., Sikorska W., Adamus G. i in.: *European Food Research and Technology* **2016**, 242, 815.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00217-015-2611-y>
- [55] Kurcok P., Kowalczyk M., Adamus G. i in.: *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **1995**, A32, 875.
<http://dx.doi.org/10.1080/10601329508010300>
- [56] Grassie N., Murray E.J., Holmes P.A.: *Polymer Degradation and Stability* **1984**, 6, 47.
[http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(84\)90016-8](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(84)90016-8)
- [57] Kopinke F.-D., Remmler M., Mackenzie K.: *Polymer Degradation and Stability* **1996**, 52, 25.
[http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00221-9](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(95)00221-9)
- [58] Kawalec M., Sobota M., Scandola M. i in.: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, 5490. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.24357>
- [59] Kawalec M., Adamus G., Kurcok P. i in.: *Biomacromolecules* **2007**, 8, 1053.
<http://dx.doi.org/10.1021/bm061155n>
- [60] Chen L.X.L., Yu J.: *Macromolecular Symposia* **2005**, 224, 35. <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200550604>
- [61] Ariffin H., Nishida H., Hassan M.A. i in.: *Biotechnology Journal* **2010**, 5, 484.
<http://dx.doi.org/10.1002/biot.200900293>
- [62] Mamat M.R.Z., Hidayah Ariffin H., Hassan M.A. i in.: *Journal of Cleaner Production* **2014**, 83, 463.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.07.064>
- [63] Hesselmann R.P., Fleischmann T., Hany R. i in.: *Journal of Microbiological Methods* **1999**, 35, 111.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-7012\(98\)00107-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-7012(98)00107-9)
- [64] Spekreijse J., Le Notre J., Sanders J.P.M., Scott E.L.: *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132, 42 462.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.42462>
- [65] Spekreijse J., Holgueras Ortega J., Sanders J.P.M. i in.: *Bioresource Technology* **2016**, 211, 267.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.106>
- [66] Schweitzer D., Snell K.D.: *Organic Process Research and Development* **2015**, 19, 715.
<http://dx.doi.org/10.1021/op5003006>
- [67] Bailey G.A., Fogg D.E.: *Journal of American Chemical Society* **2015**, 137, 7318.
<http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b04524>
- [68] Fernández-Dacosta C., Posada J.A., Ramirez A.: *Journal of Cleaner Production* **2016**, 137, 942.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.152>
- [69] Yang X., Odelius K., Hakkarainen M.: *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2014**, 2, 2198.
<http://dx.doi.org/10.1021/sc500397h>
- [70] *US Pat.* 8 546 625 (2013).
- [71] Schweitzer D., Mullen C.A., Boateng A.A. i in.: *Organic Process Research & Development* **2015**, 19, 710.
<http://dx.doi.org/10.1021/op500156b>
- [72] Adamus G., Sikorska W., Janeczek H. i in.: *European Polymer Journal* **2012**, 48, 621.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.12.017>
- [73] Michalak M., Kawalec M., Kurcok P.: *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 1861.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2012.05.007>
- [74] Michalak M., Marek A.A., Zawadiak J. i in.: *European Polymer Journal* **2013**, 49, 4149.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.09.021>
- [75] Kwiecień M., Adamus G., Kowalczyk M.: *Biomacromolecules* **2013**, 14, 1181.
<http://dx.doi.org/10.1021/bm400141s>
- [76] Michalak M., Kwiecień M., Kawalec M. i in.: *RCS Advances* **2016**, 6, 12 809.
<http://dx.doi.org/10.1039/c5ra27041c>
- [77] Koller M., Atlić A., Gonzalez-Garcia Y. i in.: *Macromolecular Symposia* **2008**, 272, 87.
<http://dx.doi.org/10.1002/masy.200851212>
- [78] Muhr A., Rechberger E.M., Salerno A. i in.: *Reactive and Functional Polymers* **2013**, 73, 1391.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.12.009>
- [79] Guzik M., Kenny S., Duane G. i in.: *Applied Microbiology and Biotechnology* **2014**, 98, 4223.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00253-013-5489-2>
- [80] Radecka I., Irorere V., Jiang G. i in.: *Materials* **2016**, 9, 367. <http://dx.doi.org/10.3390/ma9050367>