

Gabriel WRÓBEL¹⁾, Błażej CHMIELNICKI^{2)*}, Krzysztof BORTEL²⁾

¹⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

²⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Oddział Farb i Tworzyw w Gliwicach

* e-mail: b.chmielnicki@impib.pl

Zmiany wybranych własności mieszanin LD PE z recyklatami degradowanymi po ich kompostowaniu

Streszczenie. W niniejszym artykule przedstawiono charakterystykę tworzyw degradowalnych ze szczególnym uwzględnieniem materiałów biodegradowalnych. Wskazano na obserwowany obecnie dynamiczny rozwój tej grupy tworzyw jako będący odpowiedzią na wzrastającą ilość generowanych odpadów i związaną z nią konieczność ich utylizacji czy też zagospodarowania. Opisano jedną z metod zapobieżenia bezpowrotnej utracie energii włożonej w syntezę, a także przetwórstwo tworzyw degradowalnych, jaka jest ich ponowne wykorzystanie jako modyfikatorów tworzyw stabilnych np. poliolefin. Wybrane właściwości takich mieszanek po ich kompostowaniu zaprezentowano w niniejszym artykule. Kompostowanie prowadzono przez 3 i 18 miesięcy w warunkach poligonowych, a uzyskane wyniki świadczą o przydatności recyklatów okso- i biodegradowalnych jako modyfikatorów LD PE.

CHANGES OF SELECTED PROPERTIES OF LD PE MIXTURES WITH DEGRADABLE RECYCLATES AFTER THEIR COMPOSTING

Summary. This article presents the characteristics of degradable plastics with particular emphasis on biodegradable materials. The currently observed rapid development of this group of materials as a response to the increasing amount of waste generated and the associated need for their disposal or management has been indicated. One method to prevent the irrecoverable loss of energy input into the synthesis and processing of degradable plastics as their re-use as modifiers of stable plastics such as polyolefin's has been described. Selected properties of such mixtures, after their composting, are presented in this article. Composting was carried out for 3 and 18 months in polygon conditions, and the results support the suitability of oxo- and biodegradable recyclates as LD PE modifiers.

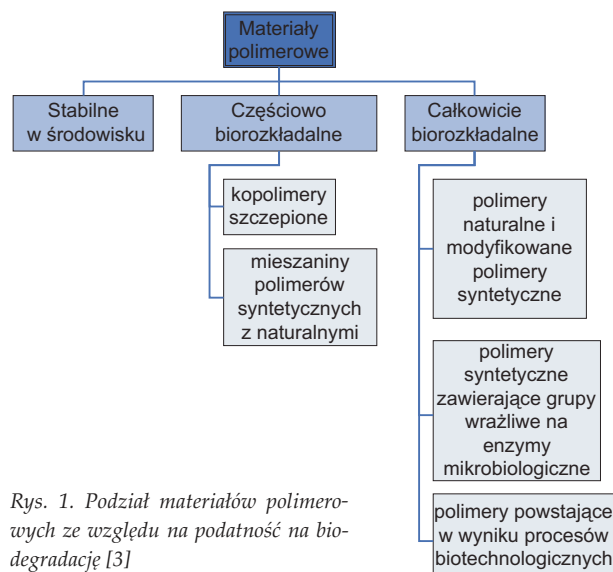
1. WSTĘP

Głównie w przemyśle opakowaniowym alternatywą dla tradycyjnych polimerów stają się biopolimery. Obecnie, wraz z tworzywami oksodegradowalnymi, zajmują one uprzywilejowaną pozycję przy doborze materiału na wytwory o przewidywanym krótkim czasie życia użytkowego. Swoją sukces zawdzięczają przede wszystkim ułatwionej, w stosunku do tradycyjnych tworzyw, możliwości ulegania degradacji po okresie użytkowania. Daje to realne szanse uniknięcia długotrwałego zaśmiecania przez tworzywa polimerowe środowiska naturalnego [1,2].

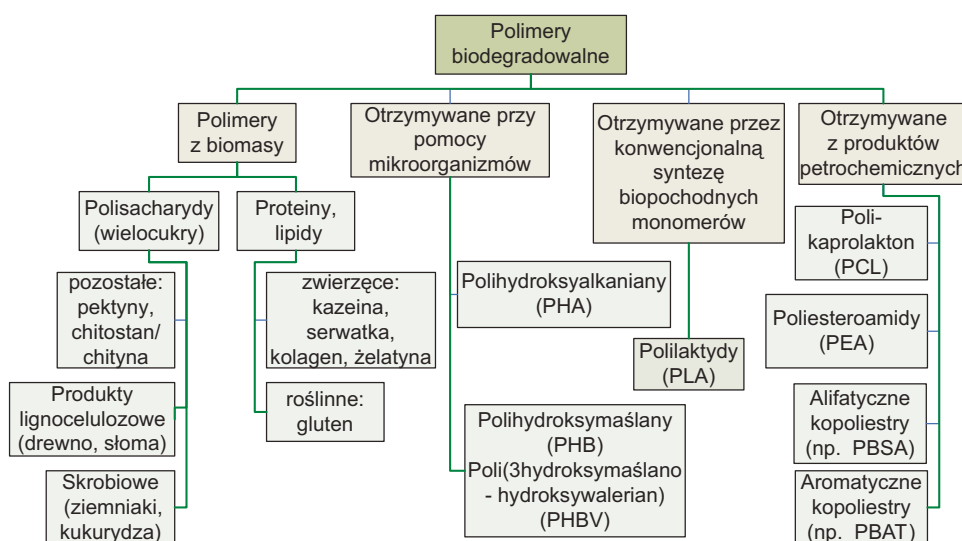
1.1. Tworzywa biodegradowalne

Podstawowym surowcem do produkcji polimerów jest wciąż ropa naftowa. Cechą wyróżniającą większość polimerów otrzymywanych z ropy naftowej jest ich bardzo duża trwałość powodująca gromadzenie się odpadów użytkowych z tych tworzyw. Jedną z prognozowanych metod rozwiązania tego problemu jest wprowadzenie do powszechnego użytku ekonomicznie opłacalnych metod otrzymywania tworzyw wielkocząsteczkowych z odnawialnych surowców biologicznych. Tworzywa takie mogą cechować się stabilnością porównywalną z tradycyjnymi materiałami polimerowymi będącymi wynikiem syntezy surowców petrochemicznych, jak również stosunkowo łatwo mogą ulegać degradacji

w środowisku naturalnym. Prekursorami tworzyw biodegradowalnych pochodzących z surowców odnawialnych są wciąż rozwijane i badane polimery pochodzenia petrochemicznego, zdolne do degradacji pod wpływem działania czynników naturalnych takich jak np. promieniowanie ultrafioletowe, tlen atmosferyczny, woda oraz występujące w środowisku naturalnym mikroorganizmy. Podział materiałów polimerowych ze względu na podat-



Rys. 1. Podział materiałów polimerowych ze względu na podatność na biodegradację [3]



Rys. 2. Podział tworzyw polimerowych podatnych na biodegradację [3]

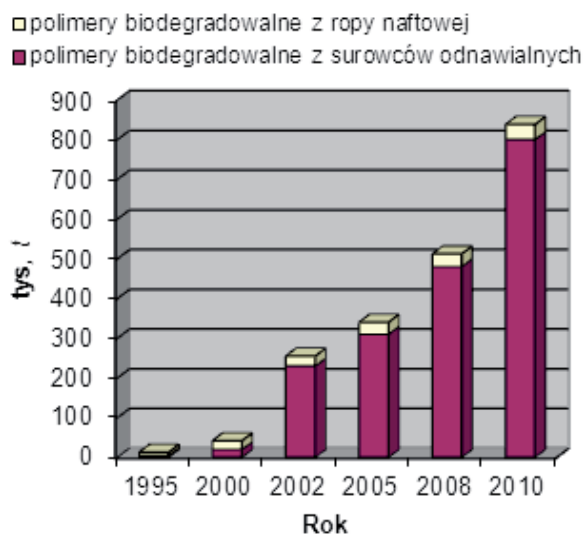
ność na biodegradację przedstawiono na rysunku 1, a podział tworzyw biodegradowalnych na rysunku 2 [3÷8].

Hydrofobowy charakter większości tworzyw polimerowych ogranicza możliwość ich rozkładu przez enzymy mikroorganizmów, a tym samym wydłuża okres ich degradacji w środowisku naturalnym. Szacuje się, że na degradację najpowszechniej obecnie wykorzystywanych tworzyw i asymilację finalnych produktów ich rozkładu potrzeba kilkaset lat. W wyniku degradacji polimerów uwalniane są liczne związki. Wiele z nich nie jest obojętne dla środowiska i może być przyczyną skażenia gruntów oraz wód. Na ogół degradacja biologiczna samego polimeru nie niesie poważniejszego zagrożenia dla środowiska naturalnego, a jej efektem jest wytworzenie biomasy i prostych związków chemicznych, mogących włączyć się w cykl obiegu materii [9÷12]. Problem stanowią jednak wszelkie substancje dodawane do polimerów w celu zmodyfikowania właściwości tworzyw sztucznych. Tym bardziej, że często naturalny rozkład tworzyw dokonuje się w miejscach do tego nie przeznaczonych, takich jak nielegalne wysypiska śmieci, lasy, jeziora czy też akweny morskie i oceaniczne [13÷16].

Wykorzystanie surowców pochodzenia naturalnego, odnawialnych w cyklu rocznym, do wytwarzania polimerów może nie tylko stanowić rozwiązanie konkurencyjne wobec technologii stwarzających potrzebę recyklingu tworzyw niebiodegradowalnych, ale również spowolnić wyczerpywanie się światowych zasobów ropy naftowej i jednocześnie umożliwić zagospodarowanie występujących w wielu krajach nadwyżek produktów rolnych. Światowa produkcja tworzyw sztucznych wynosi ok. $1,5 \cdot 10^8$ t/rok, a na przykład wielkość produkcji kukurydzy lub cukru to odpowiednio $6 \cdot 10^8$ i $1,3 \cdot 10^8$ t/rok. Roczne, światowe wydobycie ropy naftowej w 2012 r. wyniosło ok. $3,6 \cdot 10^9$ t/rok [17], z czego ok. 8% zużył przemysł tworzyw sztucznych. Różne przewidywania dotyczące zapasów ropy naftowej oscylują wokół 2050 r., jako roku całkowitego wyczerpania dostępnych technicznie zasobów

tego surowca. Warto jednak nadmienić, że publikowane od lat przez OPEC według aktualizowanych danych na temat światowych zasobów ropy naftowej ich liczbowe wartości praktycznie nie ulegają zmianie. Sytuacja ta jest wynikiem rozwoju metod wiertniczych, pozwalających eksploatować ropę ze złóż do tej pory niedostępnych. Nie bez znaczenia jest również wpływ prognozowanej utraty dostępu do ropy naftowej na jej wysokie ceny. Dynamikę wzrostu produkcji tworzyw biodegradowalnych na świecie przedstawiono na rysunku 3 [18÷23].

W zakresie syntezy polimerów z surowców odnawialnych najbardziej zaawansowane są opracowania technologiczne produkcji polilaktydu z kwasu mlekowego (LAc) jako substratu. Najkorzystniejszym ekonomicznie procesem otrzymywania LAc jest fermentacja węglowodanów pochodzenia rolniczego. Równie intensywne



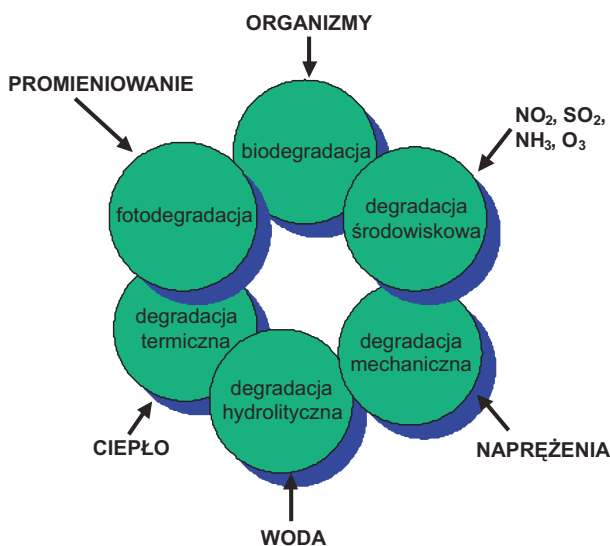
Rys. 3. Dynamika wzrostu produkcji materiałów biodegradowalnych [19,24,25]

są prace prowadzone nad możliwościami zastosowania skrobi i polihydroksymaślanu PHB [6,8,13,26÷30].

1.2. Biodegradacja polimerów

Zmiany strukturalne w polimerze o charakterze biodegradacji, powodujące zmianę właściwości tworzywa, mogą być wynikiem zajścia reakcji chemicznych oraz przemian fizycznych występujących podczas przetworstwa, magazynowania oraz eksploatacji. Jednym z pierwszych objawów degradacji materiału polimerowego są zmiany w wyglądzie wytworu np. żółknięcie, utrata połysku czy też pojawienie się pęknięć na jego powierzchni [31÷34].

Czynnikami zewnętrznymi wpływającymi na starzenie się tworzyw są przede wszystkim ciepło, światło (promieniowanie UV), wilgoć, związki chemiczne znajdujące się w ich otoczeniu, a także mikroorganizmy. Czynniki wpływające na degradację polimerów zestawiono na rysunku 4 [31,34].



Rys. 4. Czynniki wpływające na degradację tworzyw polimerowych [35]

Biodegradowalność, to zdolność materiałów wytworzonych przez człowieka do ulegania procesowi biodegradacji i na ogół jest pożądaną cechą, gdyż dzięki temu materiały te w mniejszym stopniu zanieczyszczają środowisko. Materiały biodegradowalne można zwykle poddawać procesowi przyspieszonej biodegradacji, czyli kompostowaniu. Biodegradacji najłatwiej ulegają polimery odznaczające się brakiem bocznych odgałęzień i możliwie jak największą liniowością łańcucha, które to cechy zwiększają podatność makrocząstek na działanie enzymów. Ponadto podatność ta jest tym większa, im więcej w makrocząsteczce jest grup chemicznych wrażliwych na działanie enzymów (np. grupy estrowe, hydroksylowe, karboksylowe, eterowe). Ważny jest również odpowiedni stopień krystaliczności, ciężar cząsteczkowy i brak

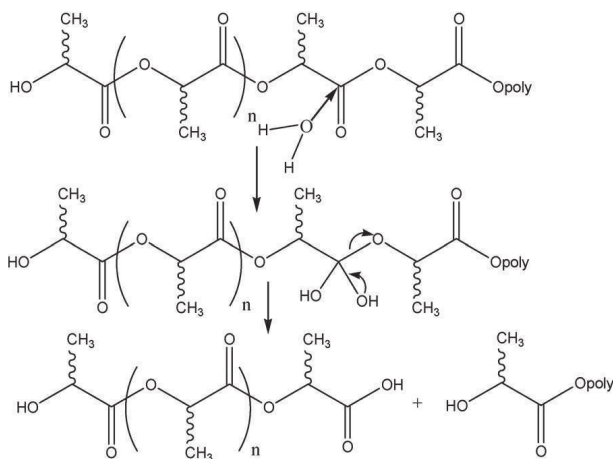
wiązań sieciujących. Przebieg degradacji biologicznej zależy również od takich czynników, jak rodzaj mikroorganizmów, warunki środowiskowe oraz kształt wyrobu [9,10, 36÷38].

Mechanizm degradacji polimerów może mieć charakter fizyczny, chemiczny lub biologiczny. Fizyczna degradacja następuje na przykład na skutek tarcia lub przez ekstrakcję, chemiczna przez fotolizę i hydrolizę lub utlenianie, natomiast biodegradacja jest procesem wywołanym działaniem enzymów wytwarzanych przez mikroorganizmy (bakterie i grzyby). Jej mechanizm ma złożony przebieg i obejmuje wiele reakcji o charakterze chemiczno-biologicznym. Biodegradacja materiału przebiega stopniowo. Jest zapoczątkowana degradacją polimeru, podczas której następuje skrócenie długości łańcucha i eliminowanie jego fragmentów, zmniejszenie stopnia polimeryzacji oraz ciężaru cząsteczkowego itp. Proces ten w sprzyjających warunkach jest zakończony depolimeryzacją i wytworzeniem prostych związków chemicznych, które mogą stanowić materiał odżywczy dla mikroorganizmów [7,39÷44]. Niektóre tworzywa biodegradowalne ulegać mogą również biodegradacji pod wpływem makroorganizmów biologicznych takich jak np. ślimaki i owady, które zdolne są do ich konsumpcji i trawienia [45,46].

1.3. Degradacja polilaktydu

Proces degradacji poli(kwasu mlekowego) odbywa się w wilgotnym otoczeniu jak gleba czy kompost. Pierwszym etapem rozkładu PLA jest degradacja hydrolytyczna, pod wpływem wody obecnej w środowisku reakcji. Woda przenika w głąb struktury polimeru, prowadząc do rozerwania wiązań estrowych łańcucha, w wyniku czego powstają rozpuszczalne w wodzie oligomery PLA i kwas mlekowy. Proces ten powoduje zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego poliestru. Degradację hydrolytyczną PLA ilustruje rysunek 5 [47÷51].

Hydroliza tworzywa może odbywać się trzema metodami, poprzez erozję powierzchniową, erozję w całej ob-



Rys. 5. Degradacja hydrolytyczna PLA [49]

jętości polimeru oraz erozję z przyspieszoną degradacją rdzenia. Gdy szybkość uwalniania oligomerów jest większa niż szybkość dyfuzji wody w głąb polimeru wówczas ma miejsce erozja powierzchniowa. Kiedy szybkość dyfuzji wody przeważa nad uwalnianiem oligomerów następuje erozja w całej objętości polimeru. Natomiast gdy produkty hydrolitycznej degradacji PLA są uwalniane bardzo powoli z głębi materiału i równocześnie autokatalitycznie zwiększają szybkość hydrolizy, wtedy mamy do czynienia z erozją i przyspieszoną degradacją rdzenia [47,52,53].

W wodnym środowisku w sprzyjających warunkach degradacja PLA może trwać kilka tygodni. Należy jednak podkreślić, że jeśli PLA znajdzie się na klasycznym wysypisku śmieci może zalegać na nim równie długo jak tradycyjne tworzywa polimerowe, ulegając bardzo powolnemu rozkładowi, któremu towarzyszy wydzielanie się metanu. Proces taki jest szkodliwy dla środowiska, gdyż metan wielokrotnie bardziej sprzyja powstawaniu efektu cieplarnianego niż dwutlenek węgla [6,27,47,54,55].

Drugim etapem rozkładu PLA jest degradacja biologiczna. Pod wpływem obecnych w środowisku mikroorganizmów, rozpuszczalne w wodzie oligomery i mery PLA są metabolizowane do dwutlenku węgla oraz wody. W podwyższonej temperaturze i stosunkowo dużej wilgotności otoczenia proces ten odbywa się szybko. Zapobiega to gromadzeniu się produktów degradacji polilaktidu w środowisku. Występują również mikroorganizmy, które prowadzą degradację poli(kwasu mlekowego), ale nie asymilują produktów jego rozkładu. Jednak jest ich niewiele w porównaniu z mikroorganizmami asymilującymi produkty rozkładu PLA [47,49,56÷61].

2. CEL BADAŃ

Głównym celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie podatności na biodegradację mieszanin PE LD z recyklatami degradowanymi o różnych udziałach składników, w warunkach środowiska naturalnego – w kompoście. Jako miarę tej podatności przyjęto zmiany wydłużenia przy zerwaniu i wytrzymałości na rozciąganie. Wszystkie testy laboratoryjne wykorzystywane do oceny biodegradowalności pozwalają na sprawdzenie podatności tworzywa na degradację pod wpływem różnych wyselekcjonowanych czynników biologicznych i abiotycznych, jednak nie dają odpowiedzi na pytanie jak zachowa się materiał w środowisku naturalnym. Ze względu na ogromną złożoność i zmienność czynników biologicznych praktycznie niemożliwe jest odwzorowanie ich w warunkach badań laboratoryjnych. Z tego powodu ciekawą i istotną kwestią było sprawdzenie zachowania się omawianych mieszanin polimerowych zdeponowanych w żywym ekosystemie, jaki niewątpliwie stanowi przydomowy kompostownik.

3. MATERIAŁY DO BADAŃ

Badaniom poddano mieszaniny handlowego tworzywa MALENE FABS 23-D022 (polietylen małej gęstości PE

LD), produkowanego przez firmę Lyondell Basell Industries, z recyklatami folii z polilaktidu (PLA) oraz folii z okso-biodegradowalnego PE (PE_{oks}) – typowych materiałów polimerowych stosowanych w przemyśle opakowaniowym.

Tabela 1. Składy mieszanek do badań

Oznaczenie mieszanki	Zawartość tworzywa w mieszance		
	PE LD	PLA	PE _{oks}
1.	100%	0%	0%
2.	95%	5%	0%
3.	90%	10%	0%
4.	80%	20%	0%
5.	50%	50%	0%
6.	95%	0%	5%
7.	90%	0%	10%
8.	80%	0%	20%
9.	50%	0%	50%
10.	0%	100%	0%
11.	0%	0%	100%
12.	90%	5%	5%
13.	80%	10%	10%
14.	50%	25%	25%
15.	33%	33%	33%
16.	0%	50%	50%

Blendy polimerowe wymienionych materiałów przygotowano za pomocą przeciwbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej Góttfert o stosunku L/D 25, wyposażonej w głowicę do wytłaczania pręta o średnicy \varnothing 2 mm. Ich składy recepturowe zestawiono w tabeli 1.

4. PROGRAM I WARUNKI BADAŃ

Próbki badanych materiałów, w postaci znormalizowanych kształtek badawczych, poddano kompostowaniu w warunkach poligonowych. Kompost, w którym umieszczono próbki składał się z resztek roślinnych w postaci trawy, liści i rozdrobnionych gałęzi. W ciągu całego okresu kompostowania monitorowano wskaźnik pH kompostu, którego wartość wynosiła ok. 6,8 oraz wilgotność, której wartość w warstwie bezpośrednio przylegającej do próbek zmieniała się w zakresie 70÷85%. Zaobserwowane zmiany wilgotności spowodowane były najprawdopodobniej zmienną ilością opadów atmosferycznych występujących w czasie 18 miesięcy kompostowania. Temperatura kompostu przez cały okres badania była zbliżona do temperatury powietrza, jednak wykazywała zdecydowanie mniejsze dobowe fluktuacje.

Względnie niska zmierzona temperatura oraz pH zbliżone do obojętnego świadczą, że w opisywanym kompoście nie zachodziły już intensywnie procesy biologiczne, a dostarczone próbki powinny stanowić jedno z głównych źródeł węgla i substancji odżywczych dla mikroorganizmów.



Rys. 6. Kształtki badawcze przed ich umieszczeniem w kompoście

Znormalizowane kształtki badawcze przed umieszczeniem ich w kompoście zostały zaszyte w niedegradowalnej siatce tworzywowej o drobnych oczkach umożliwiającą bezpośredni kontakt tworzywa ze środowiskiem. Każde „wioselko” znajdowało się w osobnej kieszonce, co gwarantowało, że po zakopaniu będzie miało bezpośredni kontakt z materią organiczną (Rys. 6). Przygotowane w ten sposób pasy z próbkami zakopano na głębokości ok. 30-40 cm w materii organicznej dbając o to, by kształtki badawcze nie stykały się z sobą. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Próbki po upływie określonych okresów kompostowania poddano badaniom wytrzymałościowym (wydłużenia przy zerwaniu i wytrzymałości na rozciąganie), zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:1998.

5. WYNIKI BADAŃ

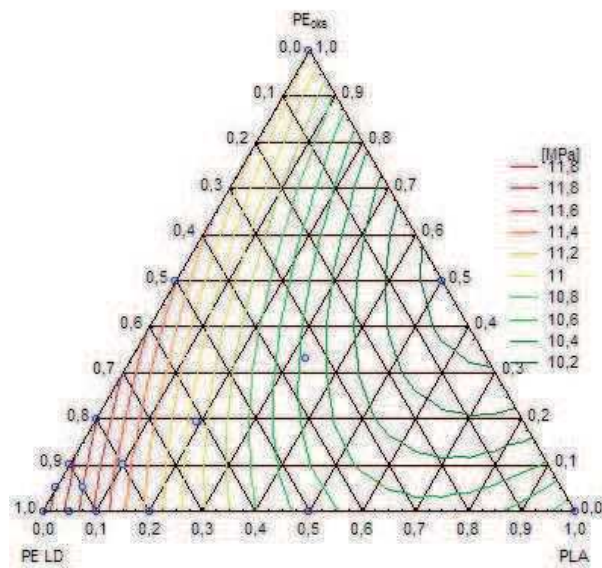
Wyniki badań zestawiono w tabeli 2. Wartości charakterystyk zostały wyliczone jako średnie z uzyskanych w badaniach 5 próbek wykonanych z danej mieszanki.

Tabela 2. Własności mechaniczne próbek po 3 i 18 miesiącach kompostowania

Oznaczenie mieszanki	Czas kompostowania [miesiące]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]	Wydłużenie względne przy zerwaniu [%]
1	0	11,9± 0,1	123,6± 4,6
	3	12,3± 0,2	99,1± 5,8
	18	12,5± 0,1	108,9± 5,1
2	0	11,8± 0,2	127,1± 9,0
	3	11,9± 0,1	102,2± 3,1
	18	12,2± 0,3	105,5± 3,8

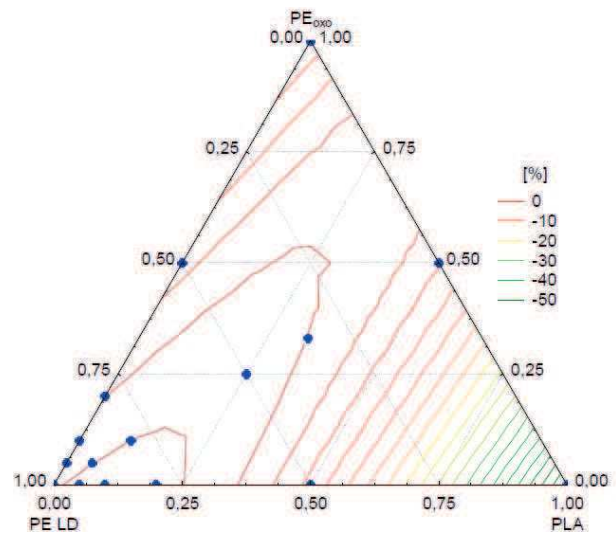
3	0	11,6± 0,1	130,1± 8,3
	3	11,3± 0,1	97,5± 2,5
	18	12,1± 0,2	96,2± 5,2
4	0	11,5± 0,1	130,7± 8,5
	3	11,2± 0,2	88,0± 3,1
	18	11,9± 0,1	92,3± 2,8
5	0	10,5± 0,2	79,8± 11,0
	3	10,1± 0,1	36,5± 1,0
	18	10,1± 0,3	13,6± 0,9
6	0	11,9± 0,1	137,8± 6,2
	3	11,8± 0,1	102,7± 4,7
	18	12,3± 0,1	102,7± 6,1
7	0	11,7± 0,1	126,8± 7,9
	3	11,7± 0,1	102,9± 3,4
	18	12,2± 0,3	109,9± 6,0
8	0	11,7± 0,1	135,2± 6,3
	3	11,5± 0,1	104,6± 2,5
	18	11,9± 0,3	106,8± 4,6
9	0	11,4± 0,1	130,7± 8,4
	3	10,8± 0,2	98,2± 3,3
	18	10,8± 0,2	90,5± 6,7
10	0	10,8± 0,1	462,1± 52,5
	3	5,2± 0,7	6,3± 0,9
	18	4,4± 0,4	2,6± 0,1
11	0	11,1± 0,1	128,5± 9,1
	3	9,8± 0,2	69,5± 4,7
	18	10,7± 0,1	41,6± 2,8
12	0	11,6± 0,1	136,3± 7,6
	3	11,6± 0,1	99,9± 3,1
	18	12,4± 0,1	106,0± 5,5
13	0	11,7± 0,1	121,7± 5,6
	3	11,3± 0,1	99,3± 3,7
	18	11,8± 0,2	98,4± 4,7
14	0	11,0± 0,2	165,8± 8,6
	3	10,8± 0,1	93,1± 5,5
	18	11,4± 0,1	84,0± 3,7
15	0	10,7± 0,1	104,0± 10,4
	3	10,2± 0,1	72,0± 6,9
	18	10,5± 0,1	42,0± 6,7
16	0	10,1± 0,1	96,0± 5,6
	3	9,5± 0,1	37,0± 4,4
	18	9,9± 0,4	16,3± 1,0

Dla lepszego zobrazowania wyników badań wytrzymałościowych przedstawiono je również w formie graficznej na rysunkach 7÷12.



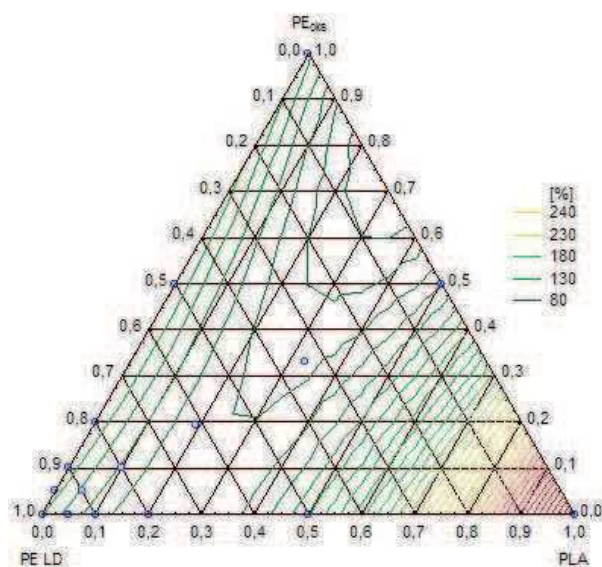
Rys. 7. Wytrzymałość na rozciąganie mieszanek na bazie PE LD przed kompostowaniem

Wyniki aproksymowano funkcją:
 $f(x,y,z) = 11,9531 \cdot x + 10,7625 \cdot y + 11,0994 \cdot z - 2,797 \cdot x \cdot y - 0,491 \cdot x \cdot z - 3,1233 \cdot y \cdot z$
 gdzie: x – zawartość PE LD, y – zawartość PLA,
 z – zawartość PE_{oks}
 uzyskując współczynnik korelacji $r = 0,98$



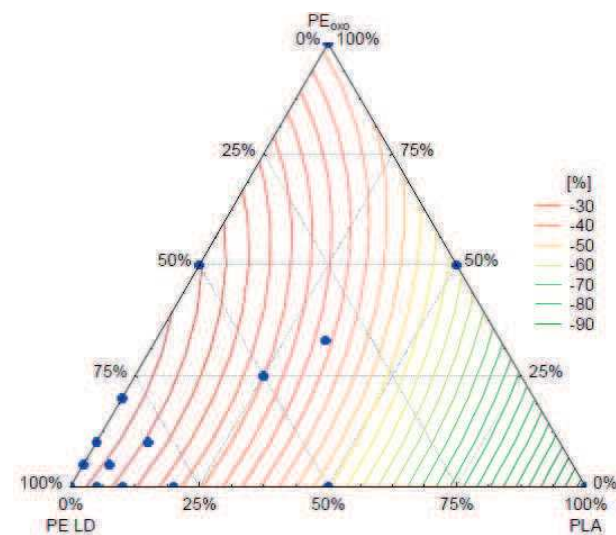
Rys. 9. Względna zmiana wartości wytrzymałości na rozciąganie mieszanek na bazie PE LD po 3 miesiącach kompostowania

Wyniki aproksymowano funkcją:
 $f(x,y,z) = -0,0026 \cdot x - 0,5069 \cdot y - 0,115 \cdot z + 0,6883 \cdot x \cdot y - 0,0012 \cdot x \cdot z + 0,955 \cdot y \cdot z$
 gdzie: x – zawartość PE LD, y – zawartość PLA,
 z – zawartość PE_{oks}
 uzyskując współczynnik korelacji $r = 0,98$



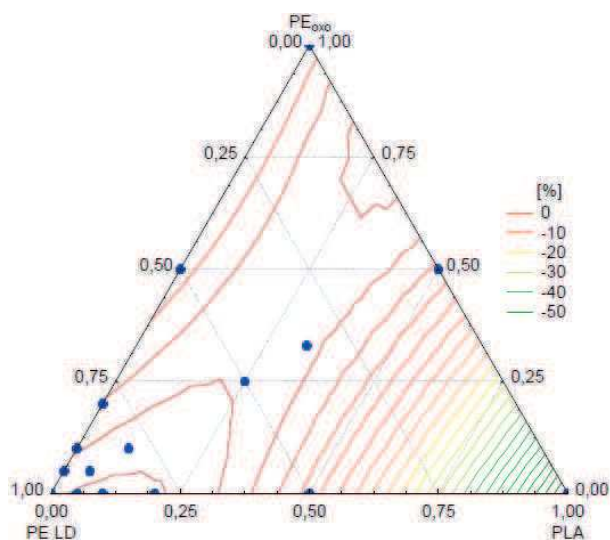
Rys. 8. Wydłużenie względne przy zerwaniu mieszanek na bazie PE LD przed kompostowaniem

Wyniki aproksymowano funkcją:
 $f(x,y,z) = 140,4508 \cdot x + 448,7329 \cdot y + 123,1307 \cdot z - 624,7264 \cdot x \cdot y + 70,5606 \cdot x \cdot z - 710,4702 \cdot y \cdot z$
 gdzie: x – zawartość PE LD, y – zawartość PLA,
 z – zawartość PE_{oks}
 uzyskując współczynnik korelacji $r = 0,95$



Rys. 10. Względna zmiana wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu mieszanek na bazie PE LD po 3 miesiącach kompostowania

Wyniki aproksymowano funkcją:
 $f(x,y,z) = -0,2104 \cdot x - 0,9922 \cdot y - 0,4606 \cdot z + 0,3218 \cdot x \cdot y + 0,353 \cdot x \cdot z + 0,5572 \cdot y \cdot z$
 gdzie: x – zawartość PE LD, y – zawartość PLA,
 z – zawartość PE_{oks}
 uzyskując współczynnik korelacji $r = 0,97$



Rys. 11. Względna zmiana wartości wytrzymałości na rozciąganie mieszanek na bazie PE LD po 18 miesiącach kompostowania

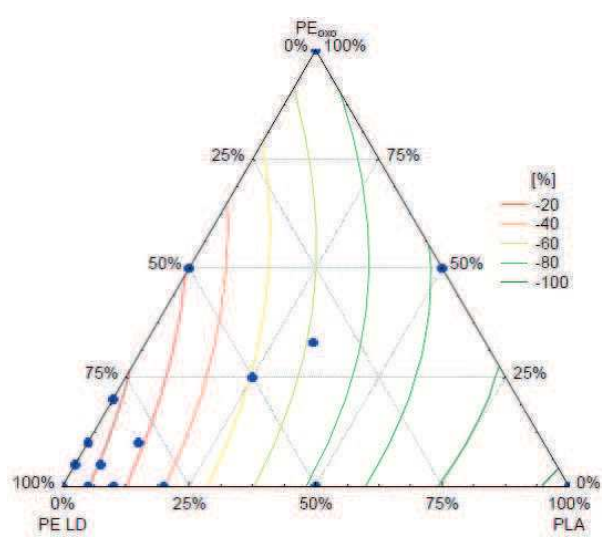
Wyniki aproksymowano funkcją:

$$f(x,y,z) = 0,0443 \cdot x - 0,5863 \cdot y - 0,0386 \cdot z + 0,8463 \cdot x \cdot y - 0,159 \cdot x \cdot z + 1,1262 \cdot y \cdot z$$

gdzie: x – zawartość PE LD, y – zawartość PLA,

z – zawartość PE_{oks}

uzyskując współczynnik korelacji $r = 0,91$



Rys. 12. Względna zmiana wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu mieszanek na bazie PE LD po 18 miesiącach kompostowania

Wyniki aproksymowano funkcją:

$$f(x,y,z) = -0,1238 \cdot x - 1,0182 \cdot y - 0,6779 \cdot z - 0,5851 \cdot x \cdot y + 0,3719 \cdot x \cdot z + 0,1243 \cdot y \cdot z$$

gdzie: x – zawartość PE LD, y – zawartość PLA,

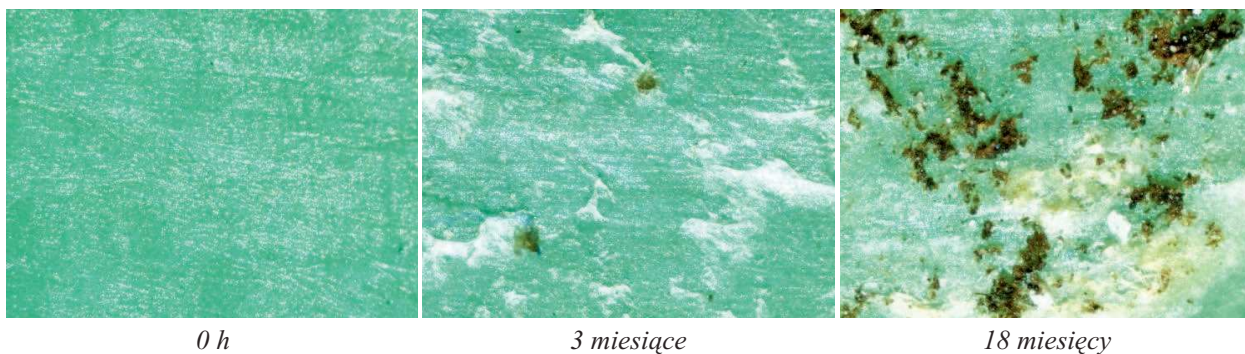
z – zawartość PE_{oks}

uzyskując współczynnik korelacji $r = 0,97$

Dla oceny wpływu kompostowania, z uwagi na różnice w wartościach wytrzymałości na zerwanie i wydłużenia względnego przy zerwaniu dla poszczególnych próbek, przyjęto względne, procentowe zmiany wartości badanych własności. Procentowa zmiana wartości wytrzymałości na zerwanie i wydłużenia względnego przy zerwaniu daje pogląd na wpływ dodatków degradowalnych na zmianę właściwości materiału w czasie jego degradacji w kompoście.

Ponadto dokonano obserwacji mikroskopowych powierzchni próbek za pomocą mikroskopu optycznego BresserBiolux LCD w świetle odbitym, przy powiększeniu 40x. Wybrane zdjęcia, obrazujące zmiany morfologii fragmentów powierzchni próbek, przedstawiono na rysunkach 13÷15.

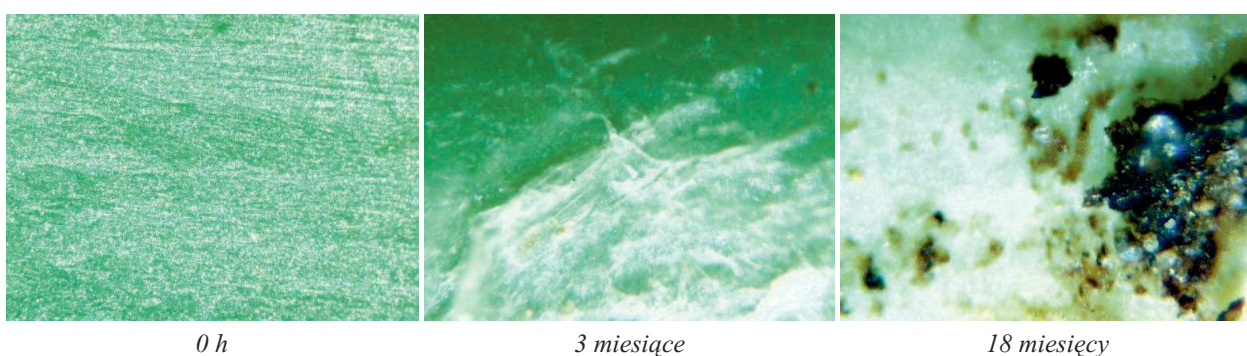
Wprowadzenie do LD PE recyklatów tworzyw degradowalnych, wpłynęło na wartości wszystkich oznaczanych własności. W przypadku badań wytrzymałościowych dla próbek niestarzonych wystąpił spadek wartości wytrzymałości na rozciąganie. Jednak dla małych zawartości recyklatów, nieprzekraczających 10%, zmiana ta nie przekraczała 5% wartości obserwowanej dla niemodyfikowanego tworzywa bazowego. Znaczne różnice w wytrzymałości na rozciąganie występują dla mieszanek o zawartości przekraczającej 10% recyklatów degradowalnych, zwłaszcza PLA, co zobrazowano na rysunku 7. Efekt taki spowodowany jest prawdopodobnie ograniczoną mieszalnością niepolarnych poliolefin z polarnym polilaktydem. Dla dwuskładnikowych mieszanek polietylenu małej gęstości, z oksodegradowalnym polietylenem



Rys. 13. Zmiana wyglądu powierzchni próbki numer 5 (LD PE/PLA 50%/50%) po określonym czasie starzenia w kompoście naturalnym



Rys. 14. Zamiana wyglądu powierzchni próbki numer 10 (PLA 100%) po określonym czasie starzenia w kompoście naturalnym



Rys. 15. Zamiana wyglądu powierzchni próbki numer 16 (PLA/PE_{oxo} 50%/50%) po określonym czasie starzenia w kompoście naturalnym

nem, wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu opisać można z dobrym przybliżeniem funkcją liniową zawartości dodatku degradowalnego. Dzieje się tak ze względu na dobrą wzajemną mieszalność wykorzystanych w pracy polietylenów. W przypadku wydłużenia względnego przy zerwaniu, dodatki recyklatu biodegradowalnego do zawartości ok. 20%, nie powodują spadku wartości tego parametru, natomiast większe, podobnie jak w przypadku wytrzymałości na rozciąganie, działają niekorzystnie i obniżają wartość wydłużenia przy zerwaniu, jak pokazano na rysunku 8. Dla mieszanek dwu- i trójskładnikowych na bazie LD PE dopiero 50% dodatek recyklatu PLA powoduje wyraźny spadek wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu. Poniżej tej zawartości, wartość parametru zbliżona jest do wartości dla materiału bazowego. W przypadku dodatku polietylenu oksodegradowalnego, nie stwierdzono jego wpływu na wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu mieszanek recyklatu PE_{oks} i LD PE.

Zgodnie z przewidywaniami, już po pierwszych 3 miesiącach kompostowania zauważalna była zmiana wartości wytrzymałości na rozciąganie mieszanek na bazie LD PE, której wielkość wyraźnie skorelowana była ze wzrostem zawartości recyklatów degradowalnych, co zobrazowano na rysunku 9. Tworzywo bazowe po 3 miesięcznym kompostowaniu cechowało się nieznacznie większą wytrzymałością na rozciąganie i wyraźnie mniejszą wartością wydłużenia względnego przy zerwaniu. Za

efekt ten, wobec wysokiej stabilności polietylenu, odpowiadać może uporządkowanie struktury łańcuchów polimerowych, czyli krystalizacja. Wraz ze zwiększeniem w mieszance udziału recyklatu biodegradowalnego PLA zwiększała się wartość względnej zmiany wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu. Mieszanka numer 2, która zawierała 5% dodatku recyklatu PLA uległa nieznacznemu wzmocnieniu, jednak mieszanka numer 5, zawierająca 50% recyklatu PLA straciła ponad 3% swojej pierwotnej wytrzymałości. Zgodnie z przewidywaniami, próbka recyklatu PLA (mieszanka numer 10) po pierwszym etapie kompostowania uległa największemu osłabieniu, tracąc ponad 50% wyjściowej wytrzymałości. Z pewnym zaskoczeniem stwierdzono, że po pierwszych 3 miesiącach kompostowania również mieszanki zawierające recyklat oksodegradowalnego polietylenu uległy osłabieniu. Prawdopodobnie ze względu na dość luźną strukturę wykorzystanego materiału biologicznego do próbek dostęp miał tlen, który w warunkach podwyższonej temperatury panującej w kompoście powodował oksodegradację recyklatu. Wyższa, w stosunku do temperatury powietrza atmosferycznego, temperatura panująca w pobliżu zakopanych próbek oraz mniejsze jej dobowe zmiany są najprawdopodobniej odpowiedzialne za wystąpienie krystalizacji bazowego polietylenu i ułatwienie oksodegradacji recyklatu PE_{oxo} oraz wystąpienie częściowej oksodegradacji LD PE spowodowanej przez prodegradanty zawarte w recyklocie PE_{oxo}. Warte podkreślenia jest obserwacja, że po pierwszych 3 mie-

siącach kompostowania ma miejsce większa zmiana wytrzymałości mieszanek zawierających recyklat PE_{oxo} niż recyklat PLA.

Potwierdzeniem przypuszczeń o wystąpieniu procesu krystalizacji są wyniki badań wydłużenia względnego przy zerwaniu zobrazowane wykresem na rysunku 10. Po trzymiesięcznym kompostowaniu wszystkie badane mieszanki na bazie LD PE cechowały się wyraźnie mniejszą, w stosunku do początkowej, wartością wydłużenia względnego przy zerwaniu. Największe zmiany przy tym zaobserwowano dla próbek zawierających w swym składzie recyklat polilaktydu. Świadczy to o możliwości wystąpienia, poza abiotyczną oksodegradacją i krystalizacją, procesu biodegradacji poprzedzonego hydrolizą PLA. Na powierzchni kształtek wykonanych z materiałów zawierających recyklat PLA po ekspozycji w kompoście zauważono pojawienie się pęknięć i pęcherzy. Zdjęcia mikroskopowe morfologii fragmentów powierzchni kształtek poddanych kompostowaniu przedstawione na rysunkach 13+15 ukazały liczne uszkodzenia oraz ciemne plamy stanowiące najprawdopodobniej kolonie grzybów, które zasiedliły i wrosły w głąb próbek w miejscu ich uszkodzenia. Obecność opisywanych defektów powierzchni próbek wpłynęła zapewne na stwierdzone wyraźne obniżenie wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu próbek zawierających PLA, poprzez kumulowanie naprężeń w ich sąsiedztwie. Jednocześnie, ze względu na strukturę badanych próbek, charakteryzującą się rozproszonymi wtrąceniami polilaktydu w polietylenie, jest mało prawdopodobne by w mieszankach o niższej zawartości recyklatu biodegradowalnego doszło do degradacji polimeru w głąbi kształtek badawczych. Do takiego efektu degradacji, ze względu na obserwowaną nieproporcjonalnie dużą jej miarę w odniesieniu do zawartości recyklatu polilaktydu, mogło dojść w przypadku mieszanek zawierających ponad 20% recyklatu. W przypadku mieszanek o zawartości do 20%, ze względu na enkapsulację recyklatu biodegradowalnego w polietylenie, wilgoć miała do niego utrudniony dostęp i degradacja hydrolityczna była ograniczona w porównaniu do procesów powierzchniowych. Wobec powyższego, można przyjąć, że za obniżenie wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu mieszanek o niższych zawartościach PLA odpowiada krystalizacja i częściowa degradacja LD PE, degradacja recyklatu biodegradowalnego na powierzchni próbek, która spowodowała powstanie karbów, a także oksodegradacja PE_{oxo} w mieszankach trójskładnikowych.

Dalsze, trwające 18 miesięcy kompostowanie badanych materiałów na bazie LD PE nie spowodowało tak wyraźnych zmian własności wytrzymałościowych jak pierwszy etap biodegradacji. Wszystkie mieszanki dwuskładnikowe zawierające do 20% i trójskładnikowe zawierające łącznie do 40% recyklatów biodegradowalnych, po drugim etapie ekspozycji w kompoście cechowały się wytrzymałością zbliżoną do wyjściowej, co ukazuje wykres z rysunku 11. Efekt ten wytłumaczyć można jedynie zjawiskiem krystalizacji polietyleny, które równoważyło zmiany zachodzące w recyklatach i przeciw-

działało zmniejszeniu wytrzymałości badanych próbek. Jedynymi mieszankami, dla których wartość wytrzymałości uległa zmniejszeniu były dwuskładnikowe mieszanki zawierające 50% recyklatu PLA i PE_{oxo}, dwuskładnikowa mieszanka recyklatów oraz trójskładnikowa mieszanka zawierająca 67% recyklatów. Część próbek, które po pierwszych 3 miesiącach wykazywały zmniejszenie wartości wytrzymałości na rozciąganie, po kolejnych 15 miesiącach kompostowania cechowała się nieznacznie wyższą wytrzymałością w stosunku do wartości bazowej, co potwierdzają wyniki przedstawione w Tabeli 2. W przypadku mieszanek zawierających recyklat biodegradowalnego PLA, efekt ten tłumaczyć należy wyczerpaniem się zasobów polimeru dostępnego dla wilgoci i mikroorganizmów na powierzchni próbek. W czasie kompostowania degradacji uległa prawdopodobnie całość polimeru PLA na powierzchni próbki, natomiast wtrącenia polilaktydu znajdujące się w głąbi kształtek chronione były przed dostępem czynników środowiskowych przez matrycę polietyleny. W związku z tym, zatrzymany został proces biodegradacji próbek, a wzrost wytrzymałości należy zapewne powiązać z krystalizacją stabilnego LD PE.

W przypadku próbek zawierających w swym składzie recyklat oksodegradowalny należało się spodziewać, bazując na wynikach uzyskanych po pierwszym etapie kompostowania, dalszego osłabienia kształtek badawczych. Przypuszczenie takie opierało się na homogeniczności mieszanek LD PE i recyklatu PE_{oxo} wynikającej z ich wzajemnej, doskonałej mieszalności. Jednorodna struktura mieszanek dwuskładnikowych zawierających recyklat PE_{oxo} pozwala na to, aby prodegragenty odpowiedzialne ze przyspieszenie reakcji degradacji polietyleny rozmieszczone były w całej objętości badanych próbek i w przeciwieństwie do mieszanek z PLA, LD PE „nie chroni” recyklatu przed dostępem tlenu. Jednak uzyskane wyniki stanowią całkowite zaprzeczenie opisanej powyżej supozycji. Wszystkie mieszanki dwuskładnikowe zawierające do 20% PE_{oxo}, po 18 miesiącach kompostowania, cechowały się wytrzymałością na rozzerwanie wyższą w stosunku do wyjściowej. Jedynie próbka numer 9, zawierająca 50% recyklatu oksodegradowalnego, cechowała się zbliżoną wartością wytrzymałości w stosunku do wartości określonej po 3 miesiącach kompostowania. Efekt ten, wytłumaczyć można wzrostem zawartości fazy krystalicznej polietyleny. Za zahamowanie oksodegradacji recyklatu, która powinna doprowadzić do dalszego zmniejszenia wartości wytrzymałości na rozciąganie, odpowiada najprawdopodobniej zmiana struktury kompostu, która zaszła w ciągu okresu ekspozycji próbek. W momencie zakopywania próbek, wykorzystany kompost był stosunkowo świeży i cechował się luźną strukturą. Dodatkowo został on spulchniony i napowietrzony w czasie zakopywania próbek. Wraz z upływem czasu, na skutek panujących zmiennych warunków atmosferycznych, zwłaszcza padającego deszczu, rozkładu biomasy i deponowania nowych warstw odpadów organicznych, materia w sąsiedztwie próbek ulegała zagęszczeniu, co utrudniło dostęp tlenu do tworzywa i zatrzymało proces oksodegradacji. W takim przypadku dominującym zja-

wiskiem, które wpływało na własności materiału było uporządkowanie struktury krystalicznej LD PE.

Względna zmiana wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu próbek LD PE modyfikowanych recyklatami degradowalnymi po ich osiemnastomiesięcznym kompostowaniu, potwierdza przypuszczenia poczynione po analizie wyników zmian wytrzymałości na rozciąganie tychże materiałów. Zmiany wydłużenia względnego obserwowano jedynie dla mieszanek dwuskładnikowych zawierających po 50% recyklatu, trójskładnikowej modyfikowanej łącznym dodatkiem 66% recyklatów, oraz próbek samych recyklatów, co przedstawiono na rysunku 12. Oznacza to, że w mieszankach zawierających do 20% recyklatu PE_{oxo} i PLA dalsza ekspozycja nie prowadziła do pogorszenia ich właściwości mechanicznych. Ze względu na wynikające ze zmiany struktury kompostu ograniczenie dostępu tlenu do próbek, wyniki uzyskane dla mieszanek LD PE/PE_{oxo} nie w pełni odzwierciedlają rzeczywiste zachowanie próbek w warunkach ekspozycji na działanie czynników środowiskowych. Niemniej można stwierdzić, że w przypadku ograniczenia ekspozycji na działanie tlenu atmosferycznego, próbki mające w swym składzie oksodegradowalny recyklat polietylen, zachowują się stabilnie w przypadku długotrwałego przebywania w kompoście. Dla próbek LD PE modyfikowanego znacznymi dodatkami recyklatu biodegradowalnego, za zmniejszenie wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu odpowiada dalsza degradacja PLA.

6. PODSUMOWANIE

Przytoczone w niniejszym artykule wyniki badań świadczą o pozytywnym wpływie dodatku recyklatów degradowalnych na zwiększenie podatności badanych materiałów na biodegradację w warunkach kompostowania. Mieszanki polietylenu małej gęstości i recykulowanego tworzywa oksolub biodegradowalnego są wrażliwe na warunki panujące w rozkładającej się materii organicznej. Badane blendy polimerów mogą być wykorzystane do produkcji wyrobów o niskich wymaganiach wytrzymałościowych. Po okresie użytkowania mogą być one bezpiecznie zdeponowane w kompostowniach, gdyż podlegają degradacji w środowisku naturalnym. Dodatkowym atutem takiego rozwiązania jest możliwość odzyskania części energii włożonej w syntezę tworzyw degradowalnych, która zostaje utracona w przypadku bezpośredniego poddania materiału oksolub biodegradowalnego procesowi degradacji.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Kolarz-Czaplicka, K. Foresight technologiczny materiałów polimerowych w Polsce: analiza stanu zagadnienia. Poznań: Wydawnictwo IWM, 2008.
- [2] Żygadło, M. Strategia gospodarki odpadami komunalnymi. Poznań: Wydawnictwo Polskiego Zrzeszenia Inżynierów i Techników Sanitarnych, 2001.
- [3] Bortel, K. Materiały polimerowe w opakowaniach i ich zagospodarowanie. Opakowania. 2009, 6.
- [4] Figiel, A. Właściwości reologiczne tworzywa biodegradowalnego wyznaczone na podstawie cyklicznego testu relaksacji naprężeń. Inżynieria Rolnicza. 2008, 4.
- [5] Figielek, A. Biodegradowalne tworzywo sztuczne. Recykling. 2001, 10.
- [6] Kaplan, D. Biopolymers from renewable resources. Heidelberg: Wydawnictwo Springer, 1998.
- [7] Kowalczyk, M. Polimery biodegradowalne – recykling organiczny, ale nie tylko. Recykling. 2006, 2.
- [8] Tschan, M., i inni. Synthesis of biodegradable polymers from renewable resources. Polymer Chemistry. 2012, 3.
- [9] Mucha, M. Polimery a ekologia. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2002.
- [10] Szlezzyngier, W. Tworzywa Sztuczne. Tom 3. Rzeszów: Wydawnictwo FOSZE, 1999.
- [11] Tin L., Tiam Ting T. Trends of biodegradable Polymers. JURUTER. 2013, 9.
- [12] Żakowska, H. Opakowania biodegradowalne. Recykling. 2005, 11.
- [13] Rajkiewicz, M. i Mikołajska, A. Biodegradowalne materiały polimerowe. Przemysł Chemiczny. 2009, 1.
- [14] Nowak, B., Łabużek, S. i Pająk, J. The susceptibility of polyethylene modified with Bionolle to biodegradation by filamentous fungi. Polymer Journal Environmental Study. 2004, 1.
- [15] Rychter, P., i inni. Study of aliphatic-aromatic copolyester degradation in sandy soil and its ecotoxicological impact. Biomacromolecules. 2010, 11.
- [16] Tabone, M., i inni. Sustainability metrics: life cycle assessment and green design in polymers. Environmental science & technology. 2010, 11.
- [17] US Energy Information Administration. Global oil production up in 2012 as reserves estimates rise again: US Energy Information Center, 2013.
- [18] Duda, A. Polilaktyd – tworzywo sztuczne XXI wieku. Przemysł Chemiczny. 2003, 7-8.
- [19] Kostecka, A. Biopolimer podbija świat. Recykling. 2007, 5.
- [20] Nigam, P. S. i Singh, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. Progress in Energy and Combustion Science. 2011, 37.
- [21] Shi, B., Bunyard, C. i Palfery, D. Plant polymer biodegradation in relation to global carbon management. Carbohydrate Polymers. 2010, 8.
- [22] Seljom, P. i Rosenberg, E. A study of oil and natural gas resources and production. International Journal of Energy Sector Management. 2011, 5.
- [23] Belgacem, M. i Gandini, A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [24] Lexmana Reddy, R., Sanjeevani Reddy, V. i Anusha Gupta, G. Study of Bio-plastics As Green & Sustainable Alternative to Plastics. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. 3, 2013, 5.
- [25] Packaging-Gateway. Bioplastics: Time to Act. www.packaging-gateway.com. [Online] Sierpień 2007. www.packaging-gateway.com/features/feature1357.
- [26] Czaja, N. Opakowania biodegradowalne szansą dla środowiska. Recykling. 2004, 11.
- [27] Duda, A. i Penczek, S. Polilaktyd [poli(kwas mlekowy)]: synteza, właściwości i zastosowanie. Polimery. 2003, 1.

- [28] Angaji, T., Hagheeghatpadjooh, M. i Reza, H. Preparation of Biodegradable Low Density Polyethylene by Starch – Urea Composition for Agricultural Applications. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2004, 1.
- [29] Liu, D., i inni. Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. *Bioresource technology*. 2010, 101.
- [30] Girones, J. High-performance-tensile-strength alpha-grass reinforced starch-based fully biodegradable composites. *BioResources*. 2013, 8.
- [31] Sikora, R. Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Lublin: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2006.
- [32] Seymour, R. *Engineering Polymer Sourcebook*. McGraw-Hill, Nowy Jork, 1990.
- [33] Thermal oxydation during extrusion of polyolefins. Dubrocq, C., i inni. Yamagata: Proceedings of the 22nd Annual Meeting of the Polymer Processing Society, 2006.
- [34] Chmielnicki, B. Wybrane aspekty starzenia wzmocnionych poliamidów. Cz. 1. podatność poliamidów na proces starzenia. *Przetwórstwo Tworzyw*. 2009, 3.
- [35] Sztark, P. i Mikołajczak, J. Wykorzystanie folii biodegradowalnych przy produkcji kiszzonek. *Wiadomości Zootechniczne*. 2007, 3.
- [36] Jędrzak, A. *Biologiczne przetwarzanie odpadów*. Warszawa: Wydawnictwo PWN, 2007.
- [37] Kozłowska, A. *Opakowania biodegradowalne – zagospodarowanie odpadów*. Recykling. 2004, 11.
- [38] Wypych, G. *Handbook of Material Weathering*. Netanya: Chemtec Publishing, 2007.
- [39] Floriańczyk, Z., i inni. Polimery syntetyczne i naturalne w nowoczesnych materiałach wielkocząsteczkowych. Cz. I. Polimery z surowców odnawialnych i nanokompozyty polimerowe. *Polimery*. 2009, 10.
- [40] Puszyński, A. *Polimery: przełomowe osiągnięcia i oddziaływanie na środowisko naturalne*. *Chemik*. 2009, 10.
- [41] Sivan, A. New perspectives in plastic biodegradation. *Current opinion in biotechnology*. 2011, 22.
- [42] Pillai, C. i Sharma, C. Review paper: absorbable polymeric surgical sutures: chemistry, production, properties, biodegradability, and performance. *Journal of biomaterials applications*. 2010, 25.
- [43] Leja, K. i Lewandowicz, G. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2010, Tom 19, 2.
- [44] Singh, B. i Sharma, N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, Tom 93, 3.
- [45] Peanasky, J., Long, J. i Wool, R. Percolation Effects in Degradable Polyethylene- Starch Blends. *Journal of Polymer Science*. 1991, 29.
- [46] Prachayawarakorn, J. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. *Carbohydrate Polymers*. 2010, Tom 81, 2.
- [47] Auras, R., i inni. *Poly(lactic acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2010.
- [48] Foltynowicz, Z. i Jakubiak, P. Poli(kwas mlekowy) – biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych. *Polimery*. 2002, 11-12.
- [49] Maharanta, T., Mohanty, B. i Negi, Y. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in polymer science*. 2009, Tom 34, 1.
- [50] Garlotta, D. A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*. 2001, 9.
- [51] Ahola, N., i inni. Hydrolytic degradation of composites of poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) 70/30 and β-tricalcium phosphate. *Journal of biomaterials applications*. 2013, Tom 28, 4.
- [52] Gopferich, A. Mechanism of polymer degradation and elimination. [aut. książki] A. Domb, J. Kost i D. Wiseman. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Amsterdam: Harwood Academic Publishers, 1997.
- [53] Tsuji, H. i Ikada, Y. Properties and morphology of poly(L-lactide) 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(L-lactide) in phosphate-buffered solution. *Polymer Degradation and Stability*. 2000, Tom 67, 1.
- [54] Kolstad, J., i inni. Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, Tom 97, 7.
- [55] Major-Gabryś, K., Dobosz, S. i Jakubski, J. The estimation of harmfulness for environment of moulding sand with biopolymer binder based on polylactide. *Archives of Foundry Engineering*. 2011, 11.
- [56] Jarerat, A., Tokiwa, Y. i Tanaka, H. Poly(L-lactide) degradation by *Kibdelosporangium aridum*. *Biotechnology letters*. 2003, Tom 25, 23.
- [57] Tokiwa, Y. i Calabria, B. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Applied microbiology and biotechnology*. 2006, Tom 72, 2.
- [58] Ohkita, T. i Lee, S. Thermal degradation and biodegradability of poly(lactic acid)/corn starch biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, Tom 100, 4.
- [59] Urayama, H., Kanamori, T. i Kimura, Y. Properties and biodegradability of polymer blends of poly(L-lactide) with different optical purity of the lactate units. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2002, Tom 287, 2.
- [60] Pranamuda, H., Tokiwa, Y. i Tanaka, H. Polylactide degradation by an *Amycolatopsis* sp. *Applied and environmental microbiology*. 1997, Tom 63, 4.
- [61] Tansengco, M. L. i Tokiwa, Y. Comparative population study of aliphatic polyesters degrading microorganisms at 50°C. *Chemistry Letters*. 1998, 10.
- [62] Martino, V., Ruseckaite, R. i Jimenez, A., Processing and mechanical characterization of plasticized poly(lactide acid) films for food packaging. *Budapeszt: 8th Polymers for Advanced Technologies International Symposium*, 2005.
- [63] Gołębiowski, J., Gibas, E. i Malinowski, R. Wybrane polimery biodegradowalne – otrzymywanie, właściwości, zastosowanie. *Polimery*. 2008, 53.
- [64] Araújo, A., i inni. Biodegradation assessment of PLA and its nanocomposites. *Environmental Science and Pollution Research*. 2013, Tom 10, 1.