

Błażej CHMIELNICKI

InstituT Inżynierii MateriałóW PolimerowYch i BarwnikóW w Toruniu
Oddział Farb i Tworzyw w Gliwicach, e-mail: b.chmielnicki@impib.pl

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

***Streszczenie.** W niniejszym artykule przedstawiono charakterystykę tworzyw degradowalnych ze szczególnym uwzględnieniem materiałów biodegradowalnych. Obserwowany obecnie dynamiczny rozwój tej grupy tworzyw stanowi odpowiedź na wzrastającą ilość generowanych odpadów i związaną z nią konieczność ich utylizacji czy też zagospodarowania. Jedną z metod zapobieżenia bezpowrotnej utracie energii włożonej w syntezę, a także przetwórstwo tworzyw degradowalnych 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 PE HD.*

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

***Abstract.** This article presents the characteristics of degradable plastics with particular emphasis on biodegradable materials. The currently observed rapid development of this group of materials is a response to the increasing amount of waste generated and the associated need for their disposal or management. One method to prevent the irrecoverable loss of energy input into the synthesis, and processing of degradable plastics is their re-use as modifiers of stable plastics such as polyolefins. Selected properties of such mixtures after their composting is 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 HD PE modifiers.*

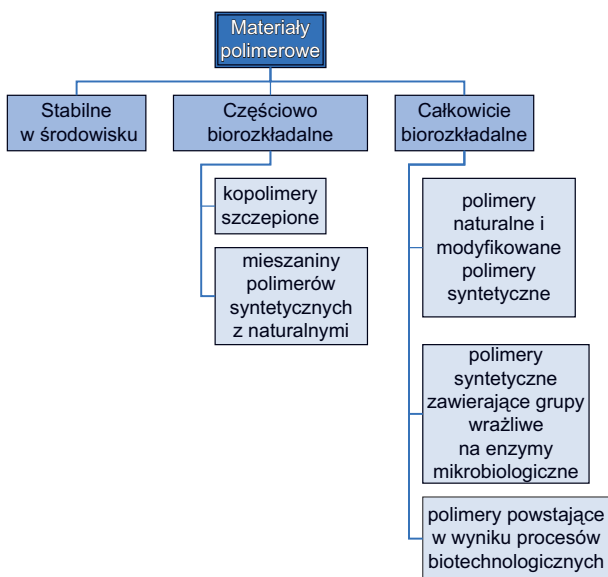
Wstęp

W dobie kurczenia się światowych zasobów ropy naftowej – podstawowego surowca do produkcji tworzyw wielkocząsteczkowych i związanego z tym wzrostu jej ceny, 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. Swój sukces zawdzięczają przede wszystkim ułatwionej, w stosunku do tradycyjnych tworzyw możliwości ulegania degradacji po okresie użytkowania. Daje to realne szanse uniknięcia dłu-

gotrwałego zaśmiecania przez nie środowiska naturalnego [1; 2].

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 poużytkowych 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. Tworzy-

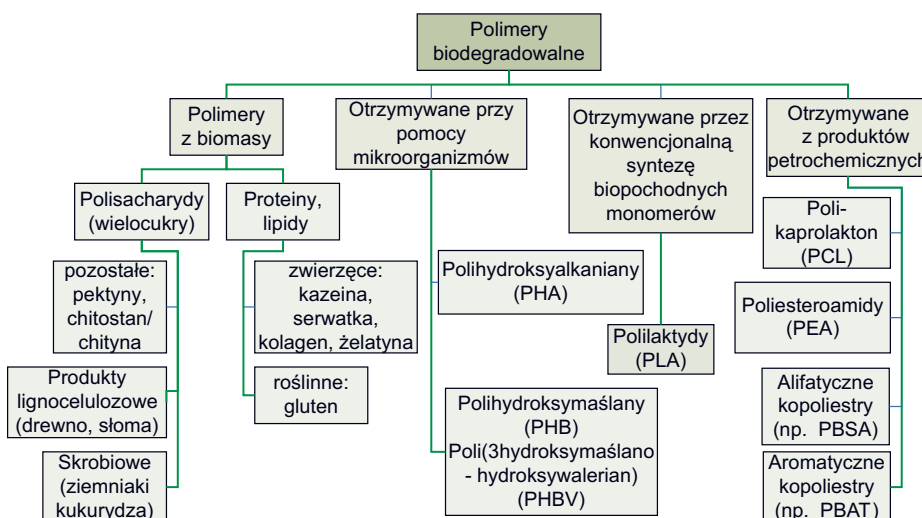


Rys. 1. Podział materiałów polimerowych ze względu na podatność na biodegradację [3].

wa takie mogą cechować się stabilnością porównywalną z tradycyjnymi materiałami polimerowymi będącymi wynikiem syntezy surowców petrochemicznych, jak również stosunkowo łatwo ulegać degradacji w środowisku naturalnym. Do pierwszych tworzyw biodegradowalnych pochodzący z surowców odnawialnych należą, 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 podatność 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, z których wiele 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. Tym bardziej, że często miejscem ich naturalnego rozkładu stają się miejsca do tego nie przeznaczone.



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

czone takie jak nielegalne wysypiska śmieci, lasy, jeziora czy też akwenty morskie i oceaniczne [13÷16].

Wykorzystanie do wytwarzania polimerów surowców pochodzenia naturalnego, odnawialnych w cyklu rocznym, może nie tylko stanowić rozwiązanie konkurencyjne wobec recyklingu tworzyw niedegradowalnych, ale również spowolnić wyczerpywanie się światowych zasobów ropy naftowej i jednocześnie wykorzystać występujące w wielu krajach nadwyżki produktów rolnych. Światowa produkcja tworzyw polimerowych wynosi ok. $1,5 \cdot 10^8$ t/rok, a na przykład produkcja kukurydzy lub cukru stanowi odpowiednio $6 \cdot 10^8$ lub $1,3 \cdot 10^8$ t/rok. Roczne, światowe wydobycie ropy naftowej w 2012 r. wyniosło ok. $3,6 \cdot 10^9$ t [17], z czego ok. 8% zużył przemysł tworzyw polimerowych. 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 dane na temat światowych zasobów ropy naftowej praktycznie nie ulegają zmianie. Sytuacja ta jest wynikiem rozwoju metod wiertniczych, pozwalających eksploato-

wać 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].

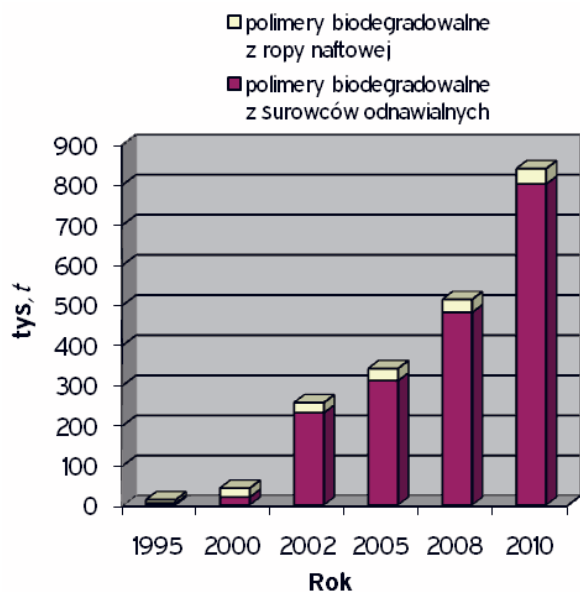
W zakresie syntezy polimerów z surowców odnawialnych najbardziej zaawansowane są opracowania technologiczne produkcji polilaktydu z kwasu mlekowego (LAc) jako wyjściowego substratu. Najkorzystniejszym ekonomicznie procesem otrzymywania LAc jest fermentacja węglowodanów pochodzenia rolniczego. Równie intensywne są prace prowadzone nad możliwościami zastosowania skrobi i polihydroksymaślanu PHB [6; 8; 13; 26÷30].

Biodegradacja polimerów

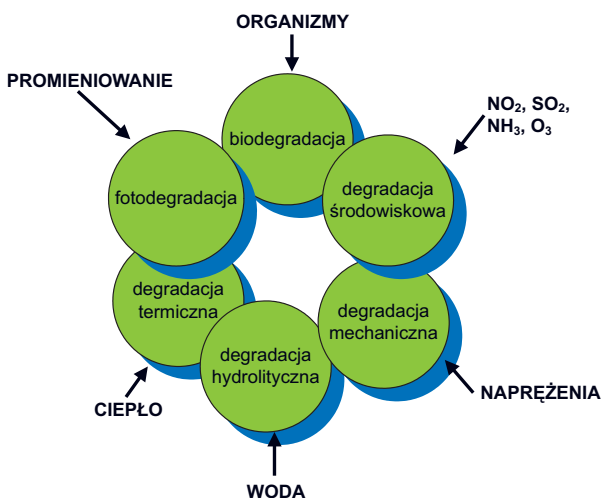
Zmiany strukturalne w polimerze mogą być wynikiem zajścia reakcji chemicznych oraz przemian fizycznych występujących podczas przetwórstwa, magazynowania oraz eksploatacji, powodujących zmianę właściwości. Jednym z pierwszych objawów degradacji materiału polimerowego są zmiany w wyglądzie wytworu np. 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].

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, które zwią-



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



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

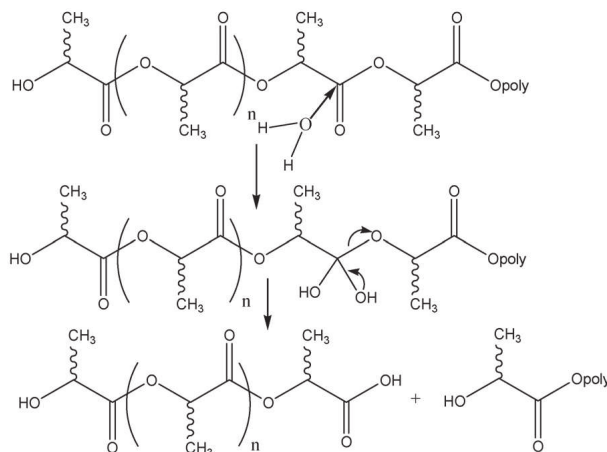
szają podatność makrocząsteczek na działanie enzymów. Poza tym podatność ta jest tym większa, im więcej w makrocząsteczce jest grup chemicznych wrażliwych na ich działanie (np. grupy estrowe, hydroksylowe, karboksylowe, eterowe). Ważny jest również odpowiedni stopień krystaliczności, ciężar cząsteczkowy 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, hydrolizę, lub utlenianie, natomiast biodegradacja jest procesem wywoływanym 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 zdolną są do ich konsumpcji i trawienia [45; 46].

Degradacja polilaktydu

Proces degradacji poli(kwasu mlekowego) odbywa się w wilgotnym otoczeniu jak gleba czy kompost. Pierwszym etapem rozkładu PLA jest degradacja hydrolityczna, 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 hydrolityczną PLA ilustruje rysunek 5 [47÷51].



Rys. 5. Degradacja hydrolityczna PLA [49]

Hydroliza tworzywa może odbywać się trzema metodami, poprzez erozję powierzchniową, erozję w całej objętości 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 z przyspieszoną degradacją rdzenia próbki [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 polilaktydu 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]. [57; 58; 59; 60; 61].

Materiały do badań

Badaniom poddano mieszaniny handlowego PE HD HOSTALEN ACP9240 Plus produkowanego przez firmę Basell Orlen Polyolefins z recyklatami folii z polilaktydu (PLA) oraz folii z okso-biodegradowalnego PE (PE_{oks}) – typowych materiałów polimerowych stosowanych w przemyśle opakowaniowym.

Tabela 1. Składy mieszanek do badań

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

Mieszaniny polimerowe wymienionych materiałów przygotowano za pomocą przeciwbieżnej wyciarki dwuślimakowej Göttert o stosunku L/D 25 wyposażonej w głowicę do wytłaczania pręta o średnicy ϕ 2 mm. Ich składy recepturowe zestawiono w tabeli 1.

Wyniki badań

Na próbkach w postaci znormalizowanych kształtek badawczych przeprowadzono badania wytrzymałościowe (wydłużenia przy zerwaniu i wytrzymałości na rozciąganie) zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:1998. Badaniom poddano próbki po kompostowaniu.

Próbki badanych materiałów 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 jego pH, które wynosiło ok. 6,8 oraz wilgotność, której wartość w warstwie bezpośrednio przylegającej do próbek zmieniała się w zakresie 70÷85%. Zaobserwowane zmiany wilgotności



Rysunek 6. Kształtki badawcze przed ich umieszczeniem w kompoście

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.

Znormalizowane kształtki badawcze przed umieszczeniem ich w kompoście zostały zaszyte w niedegradowalnej siatce tworzywowej o drobnych oczkach umożliwiającym bezpośredni kontakt tworzywa ze środowiskiem. Każde „wioselko” znajdowało się w osobnej kieszonce co gwarantowało, że po zakopaniu

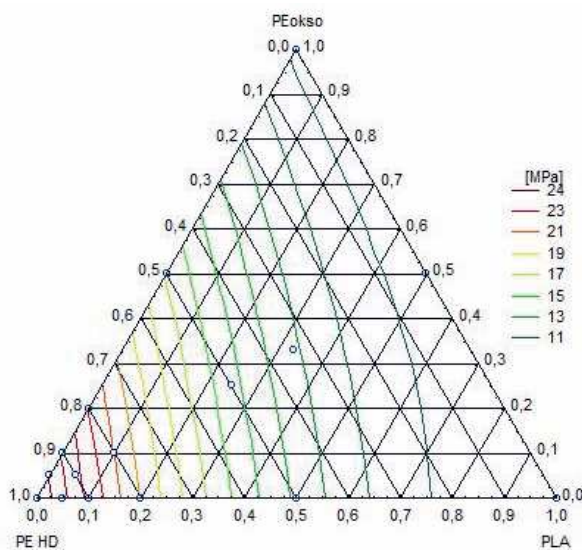
będzie miało bezpośredni kontakt z materia organiczną (Rysunek 6). Przygotowane w ten sposób pasy z próbkami zakopano na głębokości ok. 30-40 cm w materii organicznej dbając by kształtki badawcze nie stykały się z sobą. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki badań własności mechanicznych próbek poddanych kompostowaniu

Numer próbki	Czas kompostowania [miesiące]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
1	0	10,8± 0,1	462,1± 52,4
	3	5,2± 0,7	6,3± 0,9
	18	4,4± 0,4	2,6± 0,1
2	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
3	0	25,2± 0,7	24,3± 1,9
	3	26,5± 0,7	20,8± 1,7
	18	28,1± 0,4	17,6± 0,9
4	0	24,4± 0,4	24,0± 2,5
	3	25,0± 0,6	19,2± 2,8
	18	26,2± 0,7	17,4± 1,2
5	0	22,8± 0,8	20,1± 2,7
	3	23,7± 0,5	18,6± 0,7
	18	24,1± 0,8	15,1± 0,9
6	0	20,4± 0,2	15,8± 0,8
	3	20,7± 0,4	12,7± 0,8
	18	21,5± 0,7	12,6± 1,3
7	0	12,6± 0,6	9,4± 1,5
	3	11,5± 0,2	5,1± 0,3
	18	7,8± 1,4	2,1± 0,6
8	0	24,7± 0,5	26,6± 1,9
	3	27,2± 0,4	20,3± 2,4
	18	27,0± 0,4	22,0± 1,7
9	0	23,9± 0,6	28,9± 2,2
	3	26,5± 0,4	21,3± 1,5
	18	26,0± 0,2	23,5± 1,7
10	0	22,9± 0,4	30,3± 2,1
	3	24,1± 0,4	20,7± 2,4
	18	25,2± 0,5	24,8± 1,4
11	0	15,3± 0,2	105,3± 6,9
	3	16,3± 0,1	70,2± 6,2
	18	17,6± 0,3	74,0± 7,4

12	0	22,8± 0,2	26,8± 3,3
	3	28,1± 0,5	18,6± 1,4
	18	25,6± 0,2	19,3± 1,0
13	0	21,8± 0,2	19,2± 1,4
	3	26,1± 0,6	17,5± 0,6
	18	23,6± 0,8	16,6± 0,7
14	0	16,7± 0,2	21,5± 1,2
	3	19,9± 0,2	18,3± 0,7
	18	18,3± 0,2	15,9± 1,7
15	0	13,4± 0,2	44,8± 5,1
	3	16,9± 0,1	29,0± 2,1
	18	15,1± 0,1	17,2± 1,5
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.



Rysunek 7. Wytrzymałość na rozciąganie mieszanek na bazie PE HD

Wyniki aproksymowano funkcją:

$$f(x,y,z) = 25,8858 \cdot x + 10,5135 \cdot y + 10,7621 \cdot z - 17,632 \cdot x \cdot y - 5,6908 \cdot x \cdot z - 0,3453 \cdot y \cdot z$$

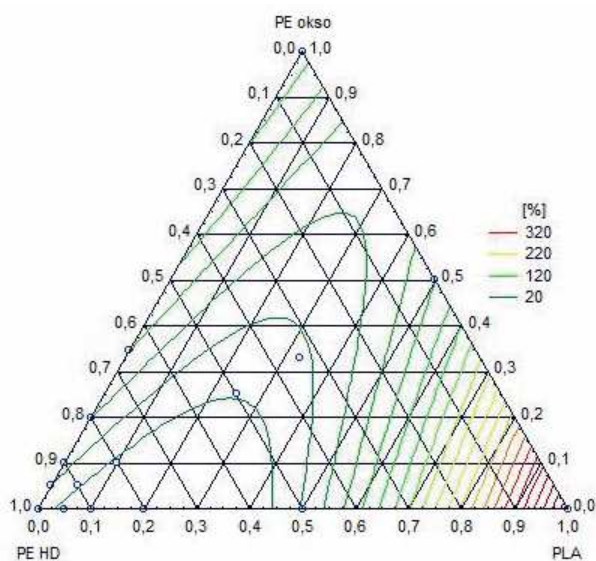
gdzie:

x – zawartość PE HD,

y – zawartość PLA,

z – zawartość PE_{oks}

Uzyskując współczynnik korelacji $r = 0,99$



Rysunek 8. Wydłużenie względne przy zerwaniu mieszanek na bazie PE HD

Wyniki aproksymowano funkcją:

$$f(x,y,z) = 1,0575 \cdot x + 455,2871 \cdot y + 130,1261 \cdot z - 804,5826 \cdot x \cdot y + 64,6389 \cdot x \cdot z - 771,9459 \cdot y \cdot z$$

gdzie:

x – zawartość PE HD,

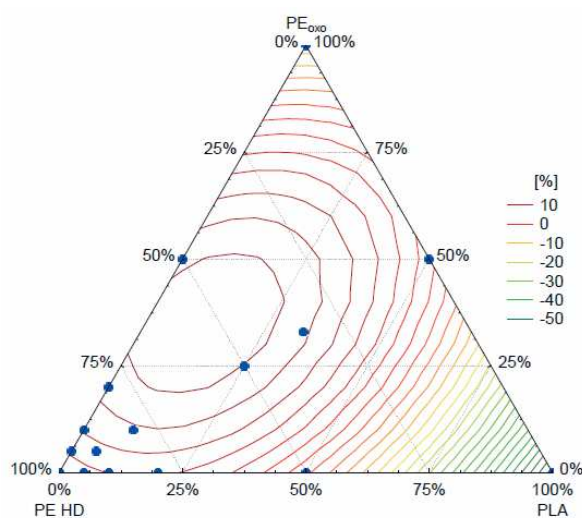
y – zawartość PLA,

z – zawartość PE_{oks}

Uzyskując współczynnik korelacji $r = 0,99$

Dla oceny wpływu kompostowania, ważne jest, z uwagi na różnice w wartościach wytrzymałości na zerwanie i wydłużenia względnego przy zerwaniu dla poszczególnych próbek, określenie procentowej zmiany wartości badanej 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 Bresser Biolux LCD w świetle odbitym, przy powiększeniu 40×. Wybrane zdjęcia obrazujące zmiany morfologii powierzchni próbek przedstawiono na rysunkach 13÷15.



Rysunek 9. Względna zmiana wartości wytrzymałości na rozciąganie mieszanek na bazie PE HD po 3 miesiącach kompostowania

Wyniki aproksymowano funkcją:

$$f(x,y,z) = 0,0555 \cdot x - 0,538 \cdot y - 0,1419 \cdot z + 0,8921 \cdot x \cdot y + 0,751 \cdot x \cdot z + 1,4046 \cdot y \cdot z$$

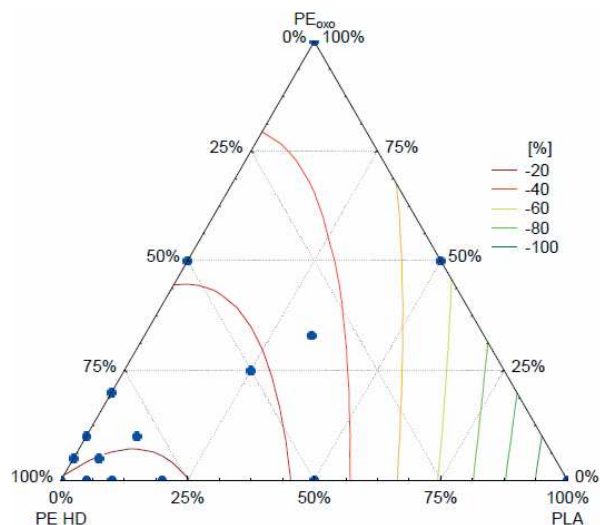
gdzie:

x – zawartość PE HD,

y – zawartość PLA,

z – zawartość PE_{oks}

Uzyskując współczynnik korelacji $r = 0,85$



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

Wyniki aproksymowano funkcją:

$$f(x,y,z) = -0,1977 \cdot x - 1,0153 \cdot y - 0,4676 \cdot z + 1,0833 \cdot x \cdot y + 0,0728 \cdot x \cdot z + 0,6679 \cdot y \cdot z$$

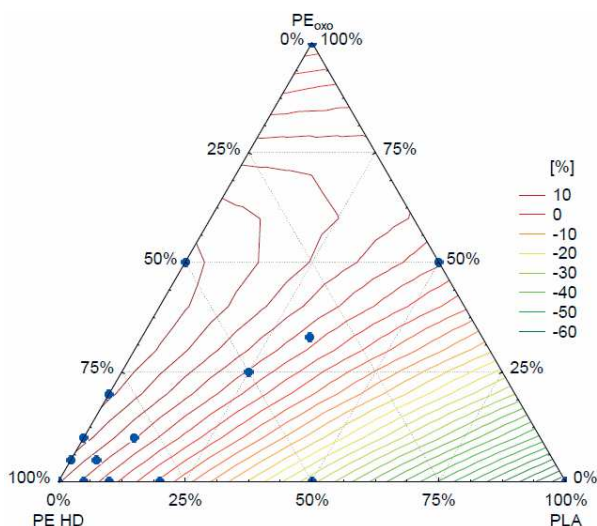
gdzie:

x – zawartość PE HD,

y – zawartość PLA,

z – zawartość PE_{oks}

Uzyskując współczynnik korelacji $r = 0,88$



Wyniki aproksymowano funkcją:

$$f(x,y,z) = 0,1031 \cdot x - 0,6217 \cdot y - 0,0432 \cdot z + 0,0688 \cdot x \cdot y + 0,5149 \cdot x \cdot z + 1,4491 \cdot y \cdot z$$

gdzie:

x – zawartość PE HD,

y – zawartość PLA,

z – zawartość PE_{oks}

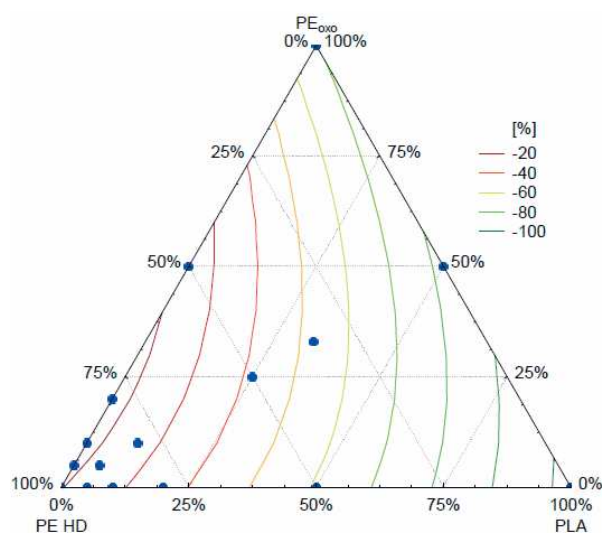
Uzyskując współczynnik korelacji $r = 0,96$

Rysunek 11. Względna zmiana wartości wytrzymałości na rozciąganie mieszanek na bazie PE HD po 18 miesiącach kompostowania

Podsumowanie i wnioski

Wprowadzenie do polietyleny HD recyklatu degradowalnego w istotny sposób wpływa

na zmianę właściwości mechanicznych takiego materiału. W omawianym przypadku zarówno recyklatu oksodegradowalnego polietyleny, jaki i biodegradowalnego polilaktydu po-



Wyniki aproksymowano funkcją:
 $f(x,y,z) = -0,1956 \cdot x - 1,0311 \cdot y - 0,691 \cdot z + 0,0174 \cdot x \cdot y + 0,8023 \cdot x \cdot z + 0,1429 \cdot y \cdot z$

gdzie:

x – zawartość PE HD,

y – zawartość PLA,

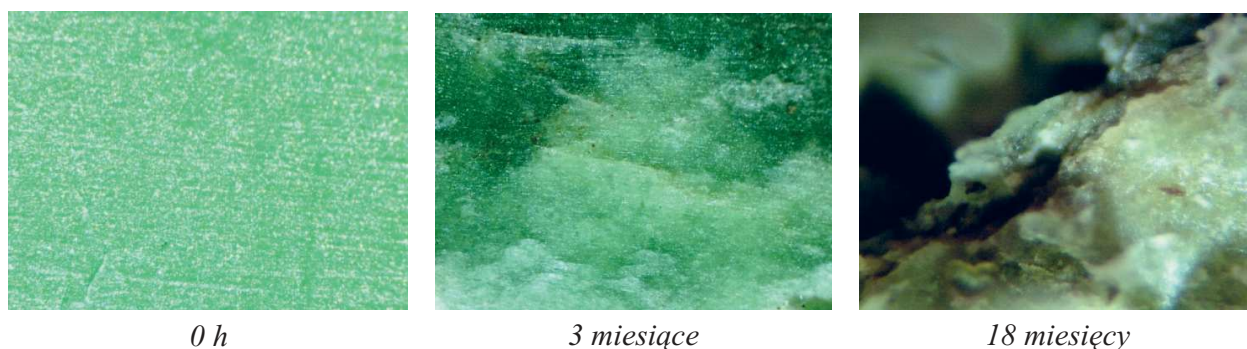
z – zawartość PE_{oks}

Uzyskując współczynnik korelacji $r = 0,95$

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



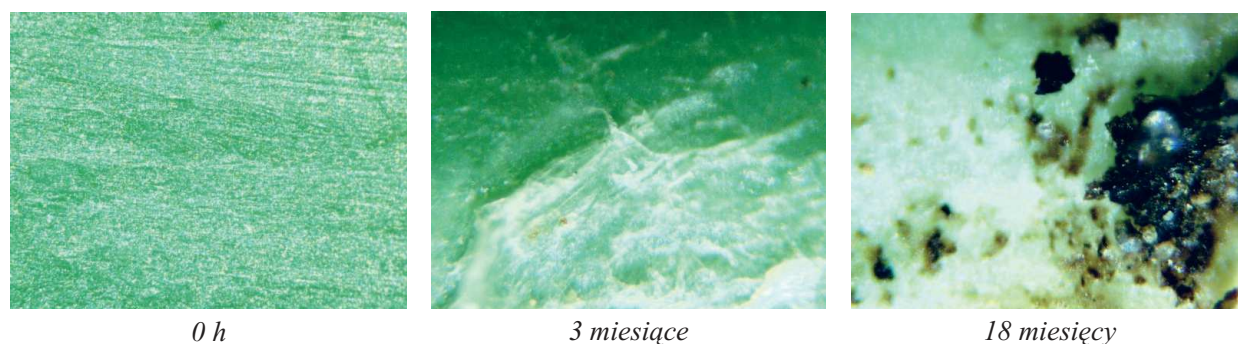
Rys. 13. Zamiana wyglądu próbki numer 1 po określonym czasie starzenia w kompoście naturalnym.



Rys. 14. Zamiana wyglądu próbki numer 7 po określonym czasie starzenia w kompoście naturalnym.

wodował zmniejszenie wartości wytrzymałości na rozciąganie badanej mieszanki. Warto podkreślić jest fakt zwiększania wydłużenia względnego przy zerwaniu badanej mieszanki przez recyklatu PLA. Zaobserwowana różnica

stoi w opozycji do danych literaturowych opisujących PLA jako tworzywo sztywne, ulegające zerwaniu przy niewielkim wydłużeniu. Można ją jednak wytłumaczyć obecnością znacznej ilości plastyfikatorów (jak wykazały



Rys. 15. Zamiana wyglądu próbki numer 16 po określonym czasie starzenia w kompoście naturalnym.

inne badania autora najprawdopodobniej poli(glikolu etylenowego)) w recyklicie biodegradowalny.

Dodatki recyklatów degradowalnych wywierają istotny wpływ na zachowanie się badanych tworzyw po ich zdeponowaniu w kompoście. Mieszanki zawierające jako główny dodatek recyklat oksodegradowalnej folii polietylenowej po kompostowaniu cechowały się wyższą wartością wytrzymałości na rozciąganie i niższą wartością wydłużenia względnego przy zerwaniu w stosunku do własności w stanie wyjściowym. Za efekt ten odpowiedzialność ponosi najprawdopodobniej krystalizacja polietylenu. Na skutek degradacji wywołanej obecnością prodegradantów zawartych w recyklicie folii skróceniu uległy łańcuchy polimerowe co ułatwiło uporządkowanie struktury materiału. Nie bez znaczenia dla szybkości degradacji pozostaje z pewnością fakt, ciągłego dostępu do próbek powietrza – wykorzystany kompost nie miał zwartej postaci.

Zgodnie z przewidywaniami, po kompostowaniu wystąpiło wyraźne pogorszenie właściwości mechanicznych mieszanek zawierających dodatki recyklatu biodegradowalnego polilaktydu. Już po trzech miesiącach biodegradacji dla próbek zawierających co najmniej 20% recyklatu PLA wystąpiło wyraźne zmniejszenie wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu. Efekt ten pogłębił się po 18 miesiącach przebywania próbek w kompoście, co zobrazowano na rysunku 12. Za zmniejszenie elastyczności próbek badanych materiałów

zawierających biodegradowalny recyklat odpowiedzialność ponosi najprawdopodobniej rozkład hydrolytyczny pod wpływem wody zawartej w kompoście oraz degradacja enzymatyczna pod wpływem mikroorganizmów bytujących w rozkładającej się materii organicznej. Ich synergistyczne działanie doprowadziło do skrócenia łańcuchów poli(kwasu mlekowego) i powstania karbów w postaci wżerów i pęknięć widocznych na zdjęciach mikroskopowych (rysunki 13÷15). Wraz ze zmniejszeniem elastyczności badanych mieszanek wywołanej degradacją fazy kompostowalnej wystąpiło obniżenie wartości wytrzymałości na rozciąganie. Jak można zauważyć na rysunkach 9 i 11 gęstość izolinii obrazujących zmianę wytrzymałości na rozciąganie rośnie wraz ze zwiększaniem się w mieszance zawartości recyklatu biodegradowalnego. Po 18 miesiącach kompostowania próbka czystego recyklatu PLA utraciła 60% swojej pierwotnej wytrzymałości. Analizując dane przedstawione na rysunku 11 obrazującym względną zmianę naprężenia niszczącego przy zerwaniu po 18 miesiącach kompostowania, dostrzec można, że wraz ze zwiększeniem w materiale zawartości oksodegradowalnego polietylenu zmniejszeniu ulega wpływ dodatku biodegradowalnego PLA. Degradacja PE_{oks} i związane z nią, opisane powyżej, zmiany struktury częściowo kompensują wpływ degradacji poli(kwasu mlekowego).

Przytoczone w niniejszym artykule wyniki badań świadczą o pozytywnym wpływie dodatku recyklatów degradowalnych na zwiększenie

szenie podatności polietylenu na degradację w warunkach kompostowania. Mieszanka handlowego, stabilnego polietylenu i recyklowanego tworzywa okso- lub biodegradowalnego staje się wrażliwa na warunki panujące w rozkładającej się materii organicznej. Fakt ten stanowić może przesłankę do podjęcia prób wykorzystania opisanych mieszanek do produkcji wyrobów zdolnych do rozkładu po ich zdeponowaniu w środowisku naturalnym. Dodatkowym atutem takiego rozwiązania jest możliwość odzyskania części energii włożonej w syntezę tworzyw degradowalnych. Jest to szczególnie istotne, gdy weźmie się pod uwagę fakt, że energia ta uległaby bezpowrotnej utracie w przypadku bezpośredniego poddaniu materiału okso- lub 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.** *Biopolimers 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. **Szlezynghier, 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*. brak miejsca: 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. <http://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 sourbook*. Nowy Jork: McGraw-Hill, 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. **Szterk, P. i Mikołajczak, J.** Wykorzystanie folii biodegradowalnych przy produkcji kiszzonek. *Wiadomości Zootechniczne*. 2007, 3.
36. **Jędrzcak, 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 Calabia, 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. *Processing and mechanical characterization of plasticized poly(lactide acid) films for food packaging.* **Martino, V., Ruseckaite, R. i Jimenez, A.** Budapeszt: 8th Polymers for Advanced Technologies International Symposium, 2005.
63. **Gołębiewski, 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.