

awariami związanymi z substancjami niebezpiecznymi, zmieniająca, a następnie uchylająca Dyrektywę Rady 96/82/WE, Dz. Urz. UE L 2012, nr 197, 37.

[16] GIOŚ, Departament Przeciwdziałania Poważnym Awariom, 2005-2007, Raporty roczne o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w latach 2004-2006, Warszawa; także na <http://www.gios.gov.pl>

[17] Ludwiczak J. (kier.), Gromek A., Dadasiewicz P., Glienke A., 2008-2010: Oddzielne Raporty roczne: o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2007 roku, (także w 2008 i 2009) z Załącznikami nr 1 pt. Rejestr poważnych awarii i zdarzeń o znamionach poważnej awarii w (2007, 2008 i 2009 r.), GIOŚ, Warszawa.

[18] Dadasiewicz P., Skąpska A., Bronisz B., Piekutowska J. (kier.), Jastrzębska H. (kier.), 2011, Raport o występowaniu zdarzeń o zna-

mionach poważnej awarii w 2010 r. z Załącznikiem nr 1 pt. Rejestr zdarzeń o znamionach poważnej awarii i poważnych awarii w 2010 r., GIOŚ, Departament Inspekcji i Orzecznictwa, Warszawa.

[19] Bronisz B., Dadasiewicz P. (kier.), Jastrzębska H. (kier.), 2013 i 2014, Oddzielne raporty o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2012 i 2013 r. z Załącznikami nr 1 pt. Rejestr zdarzeń o znamionach poważnej awarii i poważnych awarii w 2012 i 2013 r., GIOŚ, Departament Inspekcji i Orzecznictwa, Warszawa.

[20] Piotrowski T., Świetlik R., 2009, Metody analiz zagrożeń i ryzyka awarii groźnych dla środowiska. Cz. I. Metody jakościowe i ilościowe, Ekol. Technika, 17, 286-293.

[21] E-mail z dn. 5 stycznia 2015 r. od P. M. Farkowskiej (GIOŚ) do A. Żarczyńskiego (IChOIe, PŁ) z zestawieniem wybranych materiałów nt. zdarzeń w 2011 r. ●

Ewelina Niedzielska, Anna Masek

anna.masek@p.lodz.pl

*Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny,
Politechnika Łódzka*

Biodegradowalne polimery w materiałach opakowaniowych

Obecnie, na każdej sklepowej półce możemy znaleźć produkty opakowane w najrozmaitszej formie. Naszą uwagę przyciąga głównie wygląd opakowania. Często też właśnie z tego powodu wybieramy daną rzecz. Dzisiaj praktycznie wszystko może być zapakowane, od produktów, które tego wymagają np. mąka, po takie, które go zupełnie niepotrzebują. Opakowanie dla nas klientów jest dosyć istotne, a przecież tak naprawdę tylko przez chwilę je wykorzystujemy. Niestety, nie zastanawiamy się nad tym, że większość zużytych opakowań z konwencjonalnych tworzyw sztucznych nie trafia do sortowni czy utylizacji, lecz na wysypiska i przebywa w środowisku naturalnym przez setki lat wpływając na nasze otoczenie i zdrowie.

Na szczęście, coraz częściej w tej dziedzinie wykorzystuje się polimery biodegradowalne, pochodzące ze źródeł naturalnych i ulegające rozkładowi w odpowiednich warunkach temperatury, wilgotności czy obecności mikroorganizmów, po przeznaczonym okresie użytkowania. Wiele badań potwierdza, że właśnie te tworzywa z powodzeniem mogą być stosowane w przemyśle opakowaniowym.

Jednym z najczęściej wykorzystywanych i badanych jest **polilaktyd** (PLA), alifatyczny poliester termoplastyczny. Otrzymywany może być dwoma sposobami – przez

polikondensację kwasu mlekowego, otrzymywanego podczas fermentacji skrobi pochodzącej z kukurydzy (działanie bakterii *Lactobacillus*) lub w procesie polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklicznego laktydu, gdzie powstaje cykliczny dimer kwasu mlekowego [1]. Polilaktyd cechuje biokompatybilność, całkowitą biodegradowalność oraz dobre właściwości mechaniczne, dlatego może być alternatywą dla obecnie stosowanych opakowań z polietylenu, polipropylenu czy polistyrenu [2]. Wyróżnia się doskonałą przezroczystością, połyskiem, sztywnością i co ważne, jest łatwy w przetwórstwie [3]. Głównym producentem PLA na świecie jest Firma Nature Works LLC wytwarzająca jego liczne odmiany, między innymi do produkcji folii, laminowania papieru czy wtryskiwania [4]. PLA stanowi około 40% wszystkich tworzyw biodegradowalnych wytwarzanych z surowców odnawialnych [5]. Opakowania żywności powinny charakteryzować barierowość względem gazów i wilgoci, które mogą źle wpływać na świeżość i jakość produktu. W celu zmniejszenia przepuszczalności tlenu przez polilaktyd A. Svagan zastosowała dodatek montmorillonitu i chitozanu. Wytworzona została folia złożona z wielu powłok składających się z podwójnej warstwy: montmorillonitu i chitozanu.

Charakteryzowała się ona zmniejszoną przenikalnością nawet o dwa rzędy wielkości w porównaniu do PLA niezawierającego dodatków. Badania mikroskopowe wykazały dobrze uporządkowaną strukturę laminarną oraz wysoką przepuszczalność światła [6].

Inną ciekawą grupą zielonych polimerów są **polihydroksyalkaniany** (PHA), należące do grupy termoplastycznych biopoliestrów. Są one w całości syntezowane przez mikroorganizmy (bakterie *Ralstonia eutropha* H16) w roślinach jako materiał zapasowy, co powoduje że są one w całości biodegradowalne [7]. Wyróżnia się ponad 150 różnych typów polihydroksyalkanianów prezentujących różne struktury i właściwości. Są to m. in. homopolimery, kopolimery czy związki produkowane przez rozmaite gatunki bakterii [8]. PHA są bioodnawialne i zgodne biologicznie, dlatego też wykorzystuje się je w inżynierii tkankowej oraz do produkcji artykułów medycznych, tj. szwy, opatrunki. Wykazują zwiększoną w porównaniu do PLA odporność na promieniowanie ultrafioletowe. Są także odporne na wilgoć. Najbardziej znane są polihydroksymaślan (PHB) oraz poli(3-hydroksymaślan-ko-3-hydroksywalerian) (PHBV). Ten pierwszy charakteryzuje się sztywnością, kruchością oraz wysokim stopniem krystaliczności [11]. Drugi, PHBV wykazuje mniejszą sztywność i kruchość od PHB i z powodzeniem może być stosowany jako materiał opakowaniowy [9-10]. Zróżnicowane właściwości PHA oraz tworzone kompozycje z innymi polimerami pozwalają na wykorzystanie ich w szerokim zakresie. Można uzyskać materiał o korzystnych właściwościach mechanicznych i o określonym czasie biodegradacji, w zależności od zastosowanych warunków. Aby rozszerzyć zastosowanie PHA w przemyśle stosuje się jego mieszanki z polikaprolaktonem, polilaktydem czy skrobią [12-14].

Chityna to najbardziej rozpowszechniony, po celulozie biopolimer naturalny [3]. Polisacharyd ten buduje pancerze oraz elementy szkieletów skorupiaków i owadów, występuje także w ścianach komórkowych grzybów [16]. Pochodną chityny o znacznie korzystniejszych właściwościach jest **chitozan**, jeden z atrakcyjniejszych polimerów pochodzących ze źródeł odnawialnych, nie tylko ze względu na swoją powszechność, ale także nietoksyczność i bioaktywność [15-16]. Odporny na ogrzewanie, wykazuje także dobre właściwości mechaniczne. Zdolny jest do tworzenia błon (bez stosowania dodatków), które stosuje się do powlekania świeżych owoców, by można było je dłużej przechowywać (opakowania jadalne) [17]. Wykazuje znaczną przepuszczalność O_2 i CO_2 , jednak należy

zaznaczyć, że jest ona mniejsza niż dla folii polietylenowych. Problem stanowić może niska odporność chitozanu na działanie wody. W tym celu, Suyatma i zespół [18] by obniżyć przenikalność wilgoci przez folię chitozanową zastosowali dodatek polilaktydu (do 30%) i zanotowali znaczną poprawę barierowości z rosnącą zawartością PLA w kompozycie.



Źródło: [19]

Dla nas, konsumentów ważne jest by opakowania były wykonane z naturalnych tworzyw – nieszkodliwych i biozgodnych, bo wtedy mamy pewność, że żadne niekorzystne substancje nie przenikają do znajdującej się w nich żywności.

Chcemy by w Polsce polimery biodegradowalne były produkowane i przetwarzane, co doskonale widać po osiągnięciach projektu Biomasa. W ramach badań zostały zaprojektowane doniczki wytwarzane z włókniny *spun – bonded* formowanej z aromatycznych poliestrów biodegradowalnych, następnie, w celu ochrony roślin przed mikrobami, modyfikowane proekologicznymi środkami bioaktywnymi, które mają być uwalniane podczas degradacji doniczki. Taka metoda produkcji charakteryzuje się wysoką wydajnością, szybkością formowania oraz praktycznie brakiem odpadów [21].

Biomasa głównie kojarzy się z wykorzystaniem jej w produkcji energii, jednak surowce z niej pochodzące można także z powodzeniem wykorzystywać do otrzymywania nowych materiałów polimerowych i kompozytowych, stosując preparaty enzymatyczne czy hodowle drobnoustrojów [22]. Także do tworzenia nowych technologii przetwarzania biomasy i pozyskiwania z niej cennych produktów dla przemysłu i konsumentów, między innymi opakowań [23].

W mojej pracy inżynierskiej także badałam biodegradowalne kompozyty na bazie, wymienionych już w artykule: polilaktydu i polihydroksyalkanianów oraz epoksydowanego kauczuku naturalnego (ENR). Stworzone przeze mnie kompozycje mogłyby z powodzeniem zostać wykorzystane jako materiały opakowaniowe do żywności czy produktów jednorazowego użytku. Dzięki proekologicznemu składowi



i odpowiednich warunkach kompostu mogą ulec biodegradacji.

Z racji coraz większego zainteresowania tworzywami ekologicznymi ich ceny spadają, a właśnie do tej pory aspekt ekonomiczny był jedną z przeszkód w stosowaniu polimerów biodegradowalnych. Dlatego też przemysł chętniej decyduje się na opakowania ulegające biodegradacji. Dobrym przykładem jest firma Danon, jeden z największych producentów przetworów mlecznych. W Niemczech, wprowadziła ona kubki do jogurtów wykonane z polilaktydu. We Włoszech firma Fonti Di Vinadio wprowadziła do sprzedaży wodę mineralną w butelkach z polilaktydu (PLA). Takie opakowania, po zużyciu potrzebują około 3 miesięcy (w warunkach kompostu), by ulec całkowitej biodegradacji. Porównując, standardowa butelka wykonana z politereftalanu etylenu (PET) potrzebuje ponad stulecie by ulec rozkładowi w ziemi. Kobiety może zainteresować oprawka do szminki i puderniczka wytworzona z PHA przez firmę RPC Cresstato [20]. Co prawda była to produkcja próbna, ale jak widać są szanse, że biodegradowalne opakowania kosmetyków wkrótce mogą zaistnieć na rynku.



Źródło: [24]

Należy szukać nieustannie innych i nowych pomysłów, by móc wykorzystać w pełni potencjał tych niezwykłych tworzyw. Ważne jest również uświadamianie ludzi i pokazywanie im lepszych rozwiązań, które pozwolą jak najdłużej cieszyć się nam zdrowiem i niezmiennym środowiskiem.

Literatura:

- [1] Murali M. Reddy, 2013, SingaraveluVivekanandhan, Bio-based plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities, *Progress in Polymer Science* 38, 1653–1689.
 [2] Raquez J.M., 2013, Polylactide (PLA)-based nanocomposites, *Progress in Polymer Science* 38, 1504–1542.

- [3] Rabek J. F., Współczesna wiedza o polimerach, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013.
 [4] <http://www.natureworksllc.com>
 [5] Foltynowicz Z., Jakubiak P., 2002, Poli(kwas mlekowy) – biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych, *Polimery*, 47, 769.
 [6] Svagan A.J., Lkesson A., 2012, Transparent films based on PLA and montmorillonite with tunable oxygen barrier properties. *Biomacromolecules*;13, 397–405.
 [7] Stachurek I., 2012, Problemy z biodegradacją tworzyw sztucznych w środowisku, *Zeszyty Naukowe WZOP w Katowicach*, 1(8), 74-108.
 [8] Somleva M., Snell K., 2008, Production of polyhydroxybutyrate in switchgrass, a value-added co-product in an important lignocellulosic biomass crop. *Plant Biotechnology Journal*, 6, 663–78.
 [9] Guo-QiangChen, Qiong Wu, 2005, The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials, *Biomaterials*, 26- 33, 6565–6578.
 [10] Amass W., Amass A., 1998, A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*, 47, 89–144.
 [11] Kozłowska A., 2004, Kopoliestry alifatyczne podatne na biodegradację, *Tworzywa sztuczne i chemia*, 3, 85.
 [12] Chun Y., Kim W., 2000, Thermal properties of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (ε-caprolactone) blends. *Polymer*, 41, 2305–8.
 [13] Nanda M.R., Misra M., 2011, The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296, 719–28.
 [14] Avella M., Errico M., 2000, Preparation of PHBV/starch blends by reactive blending and their characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 232.
 [15] Szlezzyngier W., *Tworzywa Sztuczne*, t.3, Wydawnictwo Fosze, Rzeszów1999.
 [16] Belgacem M.N., Gandini A., *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Elsevier 2008.
 [17] Pajak P., Fortuna T., 2013, Opakowania jadalne na bazie białek i polisacharydów – charakterystyka i zastosowanie, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2 (87), 5–18.
 [18] Suyatma N.E., Copinet A., 2004, Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) blends, *J. Polym. Environ.*,12 (1), 1-6.
 [19] <http://rosliny-i-zwierzeta.pl/bezkregowce/skorupiaki.html>
 [20] <http://www.rpc-group.com>
 [21] Strona projektu Biogratex, www.biogratex.pl
 [22] Konferencja pt. „Biomasa, biodegradowalne polimery, kompozyty i materiały włókniste”, www.biomasaipoig.pl
 [23] Kazimierczak J., Antczak T., 2014, Cellulose nanofibres produced from vegetal biomass, *Chemik*, 68, 9, 755–760.
 [24] <http://opakowania.com.pl/Wiadomo%C5%9B-ci/PHA-nowy-polimer-biodegradowalny-w-opakowaniach-kosmetyk%C3%B3w-26008.html>