

# Biodegradacja tworzyw polimerowych

B. Grabowska

Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, Wydział Odlewnictwa  
Akademia Górniczo-Hutnicza, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków  
e-mail: beata.grabowska@agh.edu.pl

## Streszczenie

Na podstawie danych literaturowych omówiono wpływ czynników zewnętrznych (naprężenie, promieniowanie, temperatura, ultradźwięki, organizmy biologiczne) na przebieg degradacji tworzyw polimerowych. Powszechne w użyciu tworzywa polimerowe od kilkunastu lat stanowią poważny problem środowiskowy. Dlatego też podejmowane są prace nad ich podatnością na biodegradację. Prace nad polimerami biodegradowalnymi dotyczą modyfikacji ich struktur w celu przybliżenia ich własności fizycznych i chemicznych do użytkowych tworzyw sztucznych lub też wykorzystaniu polimerów biodegradowalnych jako alternatywy dla istniejących konwencjonalnych materiałów. Ponadto w publikacji przedstawiono pierwsze wyniki badań nad biodegradacją polimerowych spoiw odlewniczych.

**Słowa kluczowe:** Degradacja, Biodegradacja, Polimery biodegradowalne, Spoiwa odlewnicze

## 1. Wprowadzenie

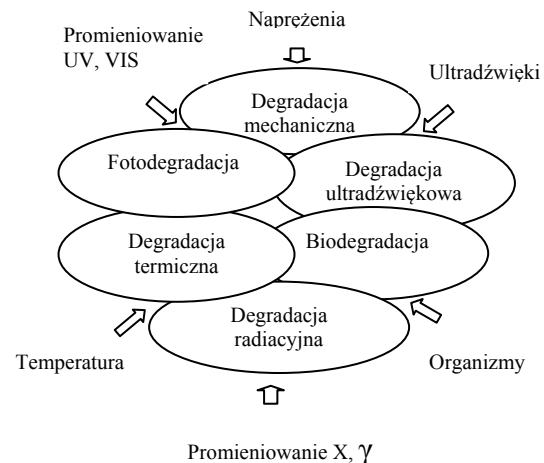
W ostatnich latach tworzywa polimerowe, szczególnie te wykonane z surowców odnawialnych, stały się źródłem zastosowań w przemyśle samochodowym, spożywczym, farmaceutycznym, papierniczym, a także w rozwiązaniach technicznych w budownictwie czy ogrodnictwie.

Setki tysięcy ton odpadów z szeroko wykorzystywanych i przetwarzanych tworzyw polimerowych co roku trafiają na składowiska odpadów, jak też do wód powierzchniowych. Kluczem do rozwiązania problemu zmniejszenia ilości powstałych odpadów z tworzyw polimerowych wydaje się być wykorzystanie tych polimerów, które rozkładają się po zużyciu, w jak największym stopniu i w możliwie najkrótszym czasie. Liczne z podejmowanych od przeszło 30 lat prób takiego działania dotyczą polimerów naturalnych z grupy polisacharydów.

Tworzywa polimerowe zarówno podczas procesu przetworstwa, użytkowania jak i w czasie składowania poddawane są działaniu wielu czynników fizycznych np.: działaniu naprężeń mechanicznych, temperatury, promieniowania słonecznego, ultradźwięków oraz wyładowań elektrycznych (Rys. 1).

W wyniku oddziaływania tych czynników następuje destrukcyjna struktury chemicznej i fizycznej polimerów (degradacja,

sieciowanie) przez rekombinację wolnych rodników, tworzenie się struktur rozgałęzionych, zmianę liczby i położenia wiązań.



Rys. 1. Wpływ czynników fizycznych na tworzywa polimerowe

## 2. Degradacja

Pojęcie degradacji obejmuje zarówno procesy, w wyniku których następuje zmniejszenie się masy molowej, jak i procesy, w wyniku których następuje sieciowanie, bądź tworzenie się struktur rozgałęzionych. Może ona zachodzić pod wpływem wielu czynników: fizycznych (światło słoneczne, promienie jonizujące, ultradźwięki), chemicznych (powietrze, tlen), biologicznych (bakterie, grzyby, enzymy) oraz pod wpływem podwyższonej temperatury [1, 2, 3]:

- Degradacja fotochemiczna

Warunkiem fotodegradacji polimerów jest absorpcja padającego na nie promieniowania świetlnego (VIS) lub nadfioletowego (UV). Do zainicjowania reakcji fotochemicznych konieczna jest obecność w makrocząsteczkach lub w dodatkach do polimeru grup chromoforowych, selektywnie pochłaniających światło. Promieniowanie UV/VIS ma energię rzędu energii rotacji, drgań lub wiązań chemicznych i dlatego też o jego pochłanianiu decyduje budowa chemiczna tworzywa polimerowego.

- Degradacja radiacyjna

Degradacja radiacyjna polimerów zachodzi pod wpływem jonizującego promieniowania rentgenowskiego (X) lub promieniowania gamma ( $\gamma$ ) o dużej energii, którego najczęstszym źródłem jest rozpad pierwiastków promieniotwórczych. Promieniowanie o dużej energii przekracza o rzędy wielkości nie tylko energię wiązań chemicznych, ale również energię jonizacji atomów i cząsteczek, dlatego też o pochłanianiu promieniowania X i  $\gamma$  decyduje liczba atomów, a więc gęstość ośrodka.

- Degradacja ultradźwiękowa

Ultradźwięki są falami mechanicznymi o częstotliwości powyżej 20 kHz. Energia ruchu drgającego wprowadzona do polimeru wywołuje w nim następujące efekty:

- mechaniczne, prowadzące do rozerwania wiązań międzyatomowe,
- cieplne,
- przyspieszenie reakcji chemicznych.

Ultradźwięki powodują nie tylko przemiany chemiczne polimerów, lecz zwiększają również odwracalne zmiany struktury, jak rozpad wtórnych struktur cząsteczkowych, tworzenie i rozpad kryształitów. Na wielkość degradacji makrocząsteczek mają wpływ zarówno częstotliwość jak i natężenie drgań ultradźwiękowych.

- Degradacja mechaniczna

Mechanodegradacja jest to proces rozrywania makrocząsteczek pod wpływem sił ścinających, który zachodzi np. podczas rozdrabniania i mielenia polimerów, wytłaczania polimerów w stan lepkoelastyczny, spęcznienia usieciowanych polimerów, zamrażania i topienia roztworów polimerowych. Podczas działania tych sił mogą powstawać naprężenia zdolne do pokonywania energii wiązań walencyjnych między atomami łańcucha. W miarę wzrostu temperatury maleją siły międzycząsteczkowe, a zatem zmniejsza się również prawdopodobieństwo rozrywania łańcuchów podczas naprężeń ścinających.

- Degradacja termiczna

Podczas ogrzewania polimerów następują zmiany odwracalne i nieodwracalne. Zmiany odwracalne następują wskutek przemian fazowych, dezagregacji struktur nadcząsteczkowych i przejściu polimeru w stan lepko ciekły. Zmiany nieodwracalne zachodzą powyżej temperatury płynięcia, kiedy to następuje rozpad termiczny polimerów, któremu towarzyszy często wydzielanie małych cząsteczkowych substancji lotnych. Temperatura rozkładu polimerów zależy od budowy chemicznej makrocząsteczki, stanu fazowego polimeru, jak też zawartości domieszek.

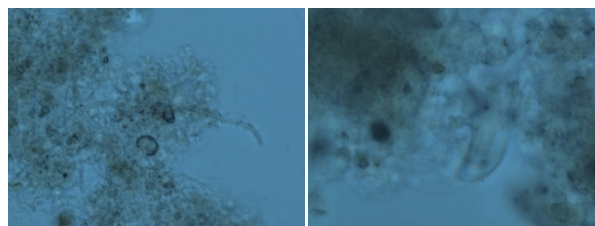
- Biodegradacja

Proces biodegradacji polega na rozpadzie tworzywa w środowisku, po określonym czasie od zakończenia jego użytkowania, pod wpływem działania mikroorganizmów w warunkach sprzyjających ich rozwojowi, tzw. w obecności tlenu, wilgoci, odżywek mineralnych, w odpowiedniej temperaturze ( $20\pm 60^\circ\text{C}$ ) i pH.

Proces biodegradacji tworzyw polimerowych został szerzej omówiony w dalszej części pracy również pod kątem biodegradowalności polimerowych spoiw odlewniczych.

## 3. Biodegradacja

Biodegradacja nie jest procesem ograniczającym się tylko do świata mikrobiologicznego, jednak mikroorganizmy (zwłaszcza bakterie i grzyby) są najważniejszymi czynnikami biodegradacji w przyrodzie. Najczęściej stosowane są bakterie stanowiące najliczniejszą grupę mikroorganizmów (np. w osadzie czynnym  $5,9 \cdot 10^9$  komórek/cm<sup>3</sup>). Dodatkowo znajdują się tam też, w zależności od pochodzenia wody, grzyby, pierwotniaki, wrotki, promieniowce, glony np. sinice (rys. 2).



Rys. 2. Kultura mikroorganizmów

Rozkład związków zawartych w materiałach zachodzi w wyniku procesów metabolicznych - reakcji biochemicznych, katalizowanych przez enzymy wytwarzane przez mikroorganizmy. Produktami końcowymi najczęściej są dwutlenek węgla lub metan. Mikroorganizmy degradują organiczne związki chemiczne, które nie mogą być znacząco zmienione przez organizmy wyższe. W większości przypadków, zwierzęta wydalają substancje, których nie mogą metabolizować, natomiast rośliny dążą do przekształcenia substancji w formy nierozpuszczalne w wodzie, które mogą być łatwo przechowywane.

Zazwyczaj związek organiczny musi najpierw dostać się do wnętrza komórki bakterii przez ścianę komórkową i błony cytoplazmatyczne. Proces ten może zachodzić poprzez dyfuzję bierną lub dzięki obecności specyficznych systemów transportowych - co jest częste w przypadku wodnych i glebowych środowisk. W przypadku niektórych związków (duże substraty polimerowe, białka, polisacharydy) biodegradacja jest inicjowana

przez enzymy pozakomórkowe. Wewnątrz komórki, na reakcje którym podlegają związki chemiczne, wpływa struktura takiego związku.

Końcowymi produktami tego procesu jest powstanie biomasy (materii organicznej) z wydzieleniem wody i gazów, takich jak: dwutlenek węgla, metan, czy też amoniak. Często jednak proces degradacji kończy się jeszcze na zewnątrz komórek mikroorganizmów.

## 4. Biodegradowalne tworzywa polimerowe

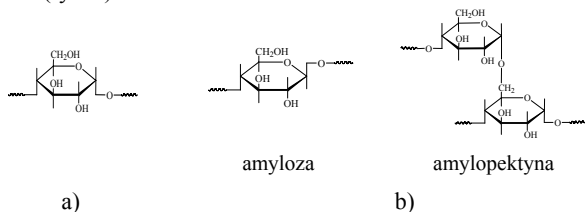
Podstawową zaletą materiałów biodegradowalnych jest ich stosunkowo łatwa degradacja trwająca od kilku miesięcy do kilku lat, natomiast okres biorozkładu klasycznych polimerów petrochemicznych może wynosić nawet 500-1000 lat. Biodegradowalne tworzywa polimerowe można podzielić na dwie główne grupy: naturalne i syntetyczne.

### Naturalne polimery biodegradowalne

Do naturalnych polimerów biodegradowalnych należą polisacharydy oraz polipeptydy [3-5].

Polisacharydy ze względu na łatwą dostępność, odtwarzalność i niewysoką cenę oraz podatność na biodegradację, powszechnie stosuje się jako surowiec do produkcji biodegradowalnych tworzyw polimerowych.

Czynnikiem odróżniającym polisacharydy od innych tworzyw biologicznie czynnych jest ich funkcyjność, która w dużej mierze uzależniona jest od ich struktury cząsteczkowej i konfiguracji. Wszystkie polisacharydy są hydrofilowe, przez co wyraźnie różnią się od zwykle hydrofobowych tworzyw syntetycznych. Najbardziej rozpowszechnionymi polisacharydami są celuloza i skrobia (rys. 3).



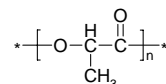
Rys. 3. Struktura: a) celulozy, b) skrobi

### Syntetyczne polimery biodegradowalne

Do syntetycznych polimerów biodegradowalnych zalicza się min. polilaktydy PL oraz poli(kwas mlekowy) PLA [3-5].

Polilaktydy to związki otrzymywane z kukurydzy. Łatwo ulegają biodegradacji po przefermentowaniu. Do ich wytworzenia potrzeba mniej niż połowę paliwa kopalnego, w stosunku do polimerów otrzymywanych z ropy naftowej.

Poli(kwas mlekowy) jest otrzymywany z dimeru kwasu L-mlekowego (rys. 4). To polimer o dużej przezroczystości i połysku. Jest sztywny i łatwy do formowania urządzeniami przetwórczymi. W porównaniu z polisacharydami i poliproteinami posiada dużą gęstość. Wyrabia się z niego opakowania do cukierków, optyczne ulepszone folie i kurczliwe nalepki. Używany jest w technice termoformowania kubków i jednorazowych butelek do napojów.



Rys. 4. Poli(kwas mlekowy) PLA

## 5. Badania biodegradacji tworzyw polimerowych

Badania biodegradacji prowadzone są w celu oceny podatności danego materiału na rozkład mikrobiologiczny. Zdobyte w ten sposób informacje ułatwiają poznanie dróg mikrobiologicznych przemian związków organicznych w środowisku naturalnym oraz prognozowanie możliwości biodegradacji tworzywa. Tego typu badania są również przydatne do wyznaczenia dopuszczalnych stężeń zanieczyszczeń w glebie, ściekach i wodach powierzchniowych oraz przewidywania biodegradowalności związków organicznych w wodach i gruntach [2].

Podstawowe założenie testów biodegradacji polega na ocenie podatności pojedynczych związków organicznych i ich mieszanin na mikrobiologiczny rozkład. Gdy wzrasta biomasa mikroorganizmów, a jednocześnie zmniejsza się zawartość substratów, związki organiczne są wykorzystywane przez organizmy jako pokarm. Jeżeli związki te nie są rozkładane przez mikroorganizmy może to oznaczać albo toksyczność związku poddanego próbie biodegradacji, albo odporność na ten proces. Toksyczny wpływ na drobnoustroje mogą wykazywać także pośrednie produkty metabolizmu mikroorganizmów, zatrzymując tym samym proces.

Określenie stopnia biodegradowalności materiału polimerowego wymaga przeprowadzenia standardowych testów, zatwierdzonych przez odpowiednie jednostki. Do organizacji zajmujących się standardami biodegradowalności należą jednostki tworzące:

- Normy Amerykańskie, tworzone i zalecane przez Komisję Społeczeństwa Amerykańskiego do spraw Testowania i Materiałów (*Committee of the American Society of Testing and Materials-ASTM*). ASTM specjalizuje się w metodach sprawdzających biodegradację polimerów rozpuszczalnych w wodzie,
- Normy Japońskie (JIS), wprowadzane przez Rząd i Ministra do spraw Międzynarodowego Handlu i Gospodarki. Jednostki te koordynują szeroko zakrojone działania na rzecz biodegradacji plastików,
- Normy Europejskie, będące standardami wprowadzanymi przez Europejski Komitet do spraw Normalizacji (*ECN-The European Committee of Normalization*). Główne kierunki badań ECN stanowią metody biodegradacji materiałów opakowaniowych na drodze kompostowania,
- Inne związki i organizacje międzynarodowe, np. Organizacja do spraw Współpracy Ekonomicznej i Rozwoju (*OECD-Organization for Economic Cooperation and Development*). OECD zrzesza 24 rozwinięte kraje. Strategia OECD oparta jest na trzostopniowym podziale biodegradowalnych związków na łatwo biodegradowalne (poziom 1), właściwie biodegradowalne (poziom 2) i na sprawdzeniu biode-

gradacji związków w warunkach naśladujących warunki środowiskowe (poziom 3).

Przy wyborze odpowiedniego testu biodegradacji należy wziąć pod uwagę przede wszystkim budowę i skład tworzywa, poddawanego biodegradacji, jego właściwości fizykochemiczne, jak też jego toksyczność w stosunku do wprowadzanych mikroorganizmów.

## 6. Biodegradowalne spoiwa odlewnicze – badania własne

Naturalne polimery charakteryzują się wieloma pożądanymi właściwościami fizykochemicznymi, dzięki czemu stanowią coraz ciekawszy surowiec przetwórczy skierowany do różnych zastosowań przemysłowych, w tym jako przyjaznych dla środowiska spoiw odlewniczych [6, 7].

W przeprowadzonych badaniach opracowane nowe polimerowe spoiwa odlewnicze [8-10], stanowiące mieszaniny polimerów syntetycznych z naturalnymi (kompozycje biopolimerowe), poddano badaniom biodegradacji. Badania te miały na celu sprawdzenie biodegradacji polimerowych spoiw odlewniczych w warunkach zbliżonych do środowiska (w odniesieniu do składowania mas odlewniczych, kontaktu z glebą, jak też wilgocią).

Biodegradowalność kompozycji biopolimerowych badano w środowisku wodnym i w glebie z zastosowaniem kultury mikroorganizmów w osadach czynnych. Oceniano stopień biodegradacji w funkcji czasu, jak również spowodowane tym procesem zmiany pH, temperatury i stężenia tlenu.

Badania biodegradacji prowadzono zgodnie z obowiązującymi unormowaniami prawnymi dla tego typu materiałów polimerowych. Wyniki pomiarów biodegradacji kompozycji biopolimerowych pozwoliły stwierdzić, że opracowane nowe spoiwa polimerowe można uznać za w pełni biodegradowalne. Ponadto wykazano, że proces biodegradacji może przebiegać zarówno w środowisku wodnym jak i w glebie, jednakże wyjaśnienie mechanizmu bioreakcji zachodzących w kompo-

zycjach biopolimerowych wymaga dalszych szczegółowych opracowań.

**Publikacja finansowana w ramach projektu badawczego N N 507 326 836 (2009-2011)**

## Literatura

- [1] J.F. Rabek, Współczesna wiedza o polimerach, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2008).
- [2] M. Mucha, Polimery a ekologia, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź (2002).
- [3] A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, Natural fibers, biopolymers and biocomposites, Taylor & Francis Group, USA (2005).
- [4] M. Chanda, K. Roy Salil, Industrial Polymers, Specialty Polymers and Their Applications, CRC Press, Taylor&Francis Group (2008).
- [5] M.N. Belgacem, A. Gandini, Monomers, polymers and composites from renewable resources, Elsevier (2008).
- [6] J. Siak, W. Whited, R. Schreck i in., GM Develops a Breakthrough "Green" Binder for Core Sand, Modern Casting, October (1996) 24.
- [7] X. Zhou, J. Yang, G. Qu, Study on synthesis and properties of modified starch binder for foundry, Journal of Materials Processing Technology, **183**, Issues 2-3 (2007) 407.
- [8] B. Grabowska, The cross-linking influence of electromagnetic radiation on water-soluble polyacrylan compositions with biopolymers. Archives of Foundry Engineering (2009) **9**, 41–44.
- [9] B. Grabowska, Microwave crosslinking of polyacrylic compositions containing dextrin and their applications as molding sands binders, Polimery (2009) **54**, 7/8, 507–513.
- [10] B. Grabowska, Termodynamicznie stabilne kompozycje biopolimerowe do zastosowania w odlewnictwie. Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji (2009) **29**, 3, 33–40.

## Polymer material biodegradation

### Abstract

Data from literature was used to discuss the impact of external factors (stress, radiation, temperature, ultrasounds, biological organisms) on the course of polymer material degradation. Polymer materials, in widespread use for over a dozen years, constitute a serious environmental problem. This is why their susceptibility to biodegradation is researched. Work on biodegradable polymers concerns modifying their structure to bring their physical and chemical properties closer to plastics in practical use or using biodegradable polymers as an alternative for the current conventional materials. In addition, the publication also presents the first results of work on the biodegradation of polymer foundry binders.

**Key words:** degradation, biodegradation, biodegradable polymers, foundry binders