KRZYSZTOF WIENSKOWSKI

FOTODEGRADACJA FOLII POLIETYLENOWYCH

Dynamiczny wzrost ilości produkowanych tworzyw sztucznych przeznaczonych na opakowania przyczynia się do ich proporcjonalnego zwiększania w odpadach poużytkowych. Odpady te nie ulegają zniszczeniu pod wpływem czynników atmosferycznych, a ponieważ porzucane są masowo, zaśmiecają naturalne środowisko człowieka. Powoduje to poszukiwanie nowych rozwiązań ich likwidacji oraz doskonalenie metod utylizacji – jak recykling energetyczny, materiałowy czy chemiczny. Jedno z rozwiązań polega na wytwarzaniu polimerów degradowalnych, czyli o takim składzie lub budowie, które ulegałyby po ich wykorzystaniu samozniszczeniu w naturalnym środowisku na drodze fotodegradacji lub biodegradacji. Metody fotodegradacji i biodegradacji prowadzą do tego samego celu, a nawet wzajemnie się uzupełniają, natomiast proces niszczenia zależy od budowy polimeru lub od wprowadzonych dodatków modyfikujących [8].

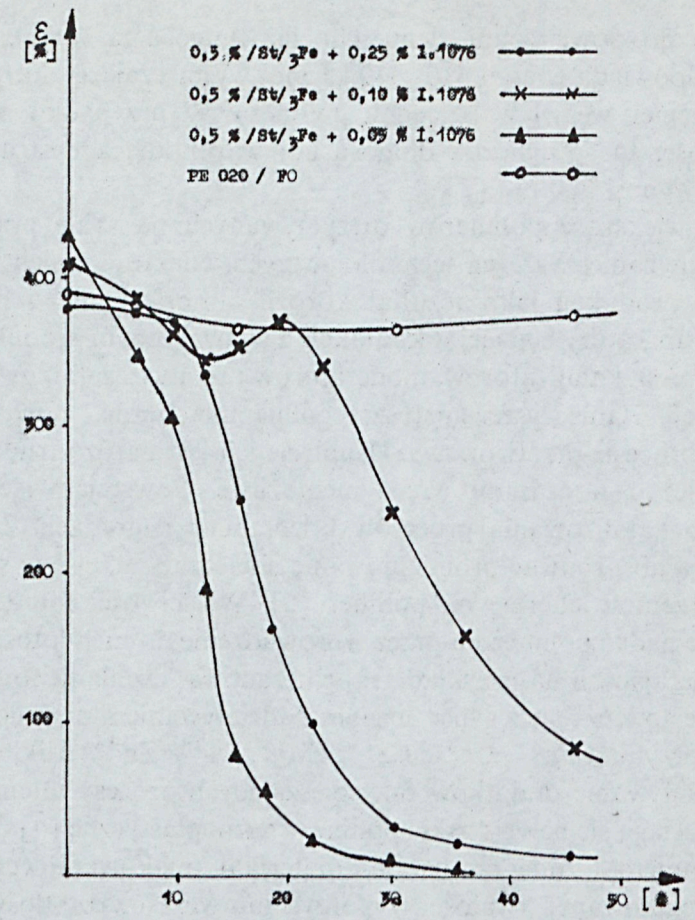
Przeprowadzane są badania polietylenu, gdyż jest on masowo stosowany jako materiał opakowaniowy, szczególnie do opakowań jednorazowego użytku. Jego udział w odpadach komunalnych dochodzi do 50% w grupie odpadów z tworzyw sztucznych [2]. Należy podkreślić, iż w przypadku zastosowania polietylenu nie ma możliwości biologicznego zagrożenia środowiska naturalnego produktami częściowego rozkładu tego polimeru, ponieważ produktami ostatecznego rozkładu są dwutlenek węgla i woda [1].

Koncepcja otrzymania polietylenu fotodegradującego wiąże się z dużą trwałością na działanie czynników atmosferycznych. Odporność czystego polietylenu na działanie promieniowania słonecznego wynika z tego, że nie absorbuje wysokoenergetycznego promieniowania UV, które dociera

szczątkowo do powierzchni ziemi, chociaż długość ta w zakresie 290--350 nm odpowiada energii 410-340 kJ/mol wystarczającej do rozerwania wiązania węgiel–węgiel w łańcuchu polimeru. W przypadku polietylenu małej gęstości ta specyficzna długość fali warunkująca destrukcję fotochemiczną wynosi 300 nm [3].

Jednak większość polimerów otrzymywanych na skalę przemysłową zawiera wiele zanieczyszczeń technologicznych. Niektóre z nich tworzą się w procesie produkcji jako rezultat korozji atmosferycznej i chemicznej stosowanej aparatury będącej w kontakcie z wytwarzanym produktem. Inne są pozostałością katalizatorów, moderatorów i rozpuszczalników z procesu polimeryzacji. Zanieczyszczenia, szczególnie metaliczne, mogą się także tworzyć w procesie przetwórstwa. Usunięcie ich jest bardzo trudne, zawsze nieekonomiczne, a czasami wręcz niemożliwe. Powstają więc dogodne warunki do katalizowania procesów utleniania i degradacji. Zanieczyszczenia mogą absorbować promieniowanie słoneczne, przejść w stan wzbudzenia i przenieść energię na polimer [5]. Właściwości fotodegradujące można więc nadać polimerom przez wprowadzenie do nich fotosensybilizatorów zawierających na przykład grupę ketonową. Działanie fotosensybilizatorów często łączy się z synergicznym oddziaływaniem organicznych soli metali, na przykład Fe^{3+}, Ce^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}. Takie dwufunkcyjne oddziaływanie dodatków przyspieszających procesy utleniania i degradacji rozciąga się na wszystkie polimery termoplastyczne [4]. W pracach nad uzyskaniem fotodegradującego materiału opakowaniowego z polietylenu o regulowanej trwałości wykorzystano wcześniejsze doświadczenia i zastosowano stearynian żelazowy jako środek przyspieszający jego fotodegradację [7].

Do badań wybrano polietyleny produkcji krajowej PE 020/FO oraz PE 020/F 125. Polietylen PE 020/FO jest czystym polimerem, natomiast PE 020/F 125 jako produkt handlowy zawiera dodatki stabilizujące. W celu dodatkowej stabilizacji polietylenu zastosowano typowy antyutleniacz do poliolefin Irganox 1076 – ester oktadecylowy kwasu β(3,5-di-t-butylo-4--hydroksyfenylo) propionowego (Ciba Geigy). Dodatkowa stabilizacja była konieczna wobec obniżenia termostabilności sporządzonych w ten sposób kompozycji [6]. Zebranie doświadczeń i otrzymanie dobrych wyników badań laboratoryjnych o dostatecznej termostabilności doprowadziły do otrzymania próbnych partii kilku typów folii polietylenowych modyfikowanych stearynianem żelazowym w warunkach technicznych. Wytworzone folie fotodegradujące polietylenu charakteryzowały się początkowo podwyższonymi parametrami mechanicznymi w stosunku do folii kontrolnych



Zależność wydłużenia względnego przy zerwaniu od czasu naturalnego starzenia

z czystego polietylenu. Proces regulacji trwałości fotodegradujących folii polietylenowych można sterować przez zmianę stężenia środka modyfikującego lub stabilizatora polimeru.

Przeprowadzono badania odporności na starzenie w warunkach środowiska naturalnego. Ocenę trwałości zarówno modyfikowanych, jak i czystych folii polietylenowych w procesie starzenia dokonano na podstawie zmian sensorycznych i charakterystycznych cech wytrzymałościowych. Jako wyróżnik zmian degradacyjnych w procesie starzenia przyjęto prostą zależność zmian wydłużenia względnego przy zerwaniu. Wykazano, że dodatek stearynianu żelazowego w ilości 0,5% powoduje największe przyspieszenie procesu degradacji polietylenu w warunkach starzenia naturalnego. Natomiast do regulacji trwałości może służyć stabilizator Irganox 1076, dodawany w granicach 0,05 - 0,25%.

Badanie trwałości folii fotodegradującego polietylenu wykazało, że dla najkorzystniejszego składu środków modyfikujących czterotygodniowa ekspozycja w warunkach środowiska naturalnego prowadzi do jej samozniszczenia (przechodzenia w stan kruchości).

Uzyskano w krótkim czasie dobre wyniki postępu fotodegradacji charakteryzującej się rozkruszaniem otrzymanych folii pod wpływem niewielkich sił mechanicznych (wiatr, deszcz). Jednakże kompozycje te mają pewne wady. Zarówno bowiem stabilizator fenolowy, jak i sole kwasów tłuszczowych – z uwagi na zawartość jonów metali – należą do związków nieobojętnych fizjologicznie. Z tego powodu znacznie zmniejsza się zakres zastosowań takich kompozycji fotodegradujących. Folie degradowalne znalazły dotychczas zastosowania jako folie opakowaniowe (reklamówki, worki na odpady) lub jako folie agrotechniczne. Nadal jednak jest zapotrzebowanie na fotodegradujące materiały opakowaniowe w przemyśle spożywczym. Metoda fotodegradacji może się przyczynić do zmniejszenia lub częściowej likwidacji uciążliwych dla środowiska odpadów opakowań z tworzyw sztucznych.

Literatura

[1] **Albertsson A.C.**: Mechanisms of Degradation and Stabilization of Hydrocarbon Polymers, JUPAC Sympozjum, Praga 1979

[2] **Błędzki A.K., Gorący K.**: Recykling tworzyw sztucznych w Europie, Polimery 37, 1992, nr 6

[3] **Hallas R.S.**: Additives for plastics – UV stabilizers. Plastics Engineering 1976, nr 5

[4] **Kapko J.**: N, N′, N″ – Triphenylguanidyne Sensitized Photodegradation of Polyethylene, Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1983, 21

[5] **Ranby B., Rabek J.F.**: Fotodegradacja, fotoutlenianie, fotostabilizacja polimerów, Mir, Moskwa 1978

[6] **Wienskowski K.**: Ocena termostabilności polietylenu modyfikowanego stearynianem żelazowym. Zeszyty Naukowe AE w Poznaniu 1993, z. 202

[7] **Wienskowski K., Kwiatkowski J.**: Zmiany właściwości mechanicznych polietylenu modyfikowanego stearynianami metali w warunkach naturalnego starzenia. Zeszyty Naukowe AE w Poznaniu 1984, z. 112

[8] **Wogrolly E.**: Verwitterung von Kunststoffabfällen durch fotochemischen und biologischen Abbau von Zusatstoffen. Österreichische Kunststoff – Zeitschrift 10, 1979, nr 9/10

Photodegradation of polyethylene foils

Summary

The aim of the author's research was to obtain a photodegrading polyethylene packaging material. Positive results were obtained with the use of ferric stearate as a means accellerating photodegradability of PE foil and stabilizator Irganox 1076 which played the role of regulator of photodegrading durability. The author determined the relation between relative lengthening during rupture and the natural process of ageing of polyethylene foils.

