ALEKSANDER WALKOWSKI,
GRAŻYNA LEWANDOWICZ

TWORZYWA EKOLOGICZNE NA BAZIE SUROWCÓW SKROBIOWYCH

Rozwój produkcji tworzyw sztucznych i ich szerokie zastosowanie wykazują tendencję wzrostową. W roku 1989 zużyto na świecie około 64 mln ton tworzyw sztucznych, z czego na Europę Zachodnią przypadło 26 mln. Głównym konsumentem tworzyw sztucznych na naszym kontynencie są kraje Wspólnoty Europejskiej, na które przypada ponad 80% zużycia globalnej europejskiej produkcji [5]. W związku ze wzrostem produkcji tworzyw sztucznych powstał – groźny z ekologicznego i ekonomicznego punktu widzenia – problem ich odpadów. Należy zwrócić uwagę na to, że odpady z tworzyw sztucznych w danym roku stanowią sumę ilości takich odpadów wyprodukowanych również w poprzednich latach. Ta kumulacja odpadów, z których każdy ma inny okres użytkowania, narasta z każdym rokiem, a stan aktualny jest wynikiem wielkości produkcji, technologii przetwórstwa oraz polityki proekologicznej lat ubiegłych. W odniesieniu do Europy Zachodniej w roku 1989 ogólna ilość odpadów powstałych w 20 minionych latach – to 11,433 tys. ton, z czego tylko 36,6% powstało z tworzyw przetworzonych w ostatnich 2 latach. Najwięcej odpadów z tworzyw sztucznych występuje w odpadach komunalnych. Mimo że udział odpadów z tworzyw sztucznych w globalnej masie odpadów komunalnych jest stosunkowo nieduży (około 7%), to jednak są one bardzo groźne dla środowiska, gdyż dominują wśród nich bardzo trudno rozkładalne poliolefiny – 65%, pozostała część przypada na PVC – 10%, PS – 15%, PET – 5% i inne – 5% [3] [2].

Przedstawiona wyżej dalece niepełna analiza ekologicznego zagrożenia powodowanego przez rosnące zużycie tworzyw sztucznych unaocznia ko-

nieczność podjęcia energicznych działań zmierzających do minimalizacji negatywnych skutków wynikających z zanieczyszczania środowiska odpadami z nich powstającymi. Całościowa strategia w dziedzinie racjonalnej produkcji, użytkowania i unieszkodliwiania tworzyw sztucznych powinna obejmować działania zmierzające w kierunku:

1) zapobiegania zagrożeniom poprzez udoskonalanie procesu produkcyjnego oraz wprowadzanie do wielokrotnego użycia niektórych opakowań, na przykład butelek,

2) recyklingu materiałowego z pełną świadomością faktu, że z uwagi na wielość materiałów homo- i kopolimerowych jest to proces trudny i kosztowny, a w wielu wypadkach niemożliwy do przeprowadzenia,

3) recyklingu energetycznego – odzyskania ciepła, które zostało zużyte do wyprodukowania tworzywa,

4) recyklingu chemicznego poprzez hydrokraking, hydrolizę i pirolizę,

5) racjonalnego składowania na wysypiskach (kompostowania) tworzyw, które podczas składowania nie wydzielają palnych i wybuchowych gazów i substancji toksycznych,

6) wprowadzania do produkcji i użytkowania nowych polimerów degradowalnych [9].

Ocenia się, że produkcja i użytkowanie polimerów zdolnych do biodegradacji może być najbardziej skuteczne dla ochrony środowiska, a jednocześnie konkurencyjne od strony nakładów koniecznych do poniesienia. Aktualny stan wiedzy i techniki pozwala na co najmniej 10% udział tworzyw bio- i fotodegradowalnych w ogólnej produkcji tworzyw sztucznych co powoduje w tej samej skali odciążenie środowiska naturalnego od nierozkładalnych tworzyw sztucznych.

Niewielki procent polimerów syntetycznych takich, jak niektóre poliamidy, polibezwodniki, poliuretany i poliwęglany, czyli zawierające w łańcuchu głównym podatne na hydrolizę grupy polarne wykazują pewną zdolność do degradacji w środowisku naturalnym, jednak skala produkcji i zastosowań tej grupy tworzyw nie rozwiązuje problemu odpadów. Podstawową trudność stanowi bowiem to, iż synteza polimeru o dobrych właściwościach użytkowych, jednocześnie wykazującego zdolność do biodegradacji, jest kosztowna i w zasadzie wyklucza masowe zastosowanie jako materiału opakowaniowego. Niska cena tworzyw poliolefinowych, skala ich produkcji zastosowań spowodowały, że spośród polimerów ulegających całkowitej bądź częściowej degradacji na szczególną uwagę zasługują polimery fortyfikowane skrobią modyfikowaną. Fizyczne wprowadzenie granul skrobiowych lub skrobi modyfikowanych, jako dodatku funkcyjnego

lub napełniacza do poliolefin, może być wykonane poprzez klasyczne metody obróbki takie, jak: spienianie, ekstruzja, wtrysk, wytłaczanie i wydmuchiwanie. Są to procesy znane i rutynowo stosowane od wielu lat. Drogą tą w przypadku polietylenu można wprowadzić od 6 do 20% skrobi. Granule skrobiowe w większym lub mniejszym stopniu jednolicie dysperguja się z matrycą polietylenu bez chemicznej interakcji z matrycą. Materiał syntetyczno-skrobiowy uzyskuje tym sposobem większą porowatość i jest w następstwie tego bardziej podatny na degradację oksydatywną. To trudne z fizykochemicznego punktu widzenia połączenie składników hydrofobowego z hydrofilowym było przedmiotem wielu prac, między innymi Griffina [4]. Wprowadzenie wysuszonej do poziomu 2% wilgotności skrobi do matrycy poliolefinowej (6-20% udział skrobi) dało możliwość uzyskania folii czy kształtek biodegradowalnych. Niestety wprowadzenie materiału skrobiowego w takiej postaci bardzo niekorzystnie wpływa na właściwości mechaniczne produktu finalnego i tak na przykład polietylenowe o zawartości 8% i więcej skrobi stają się papieropodobne. Z drugiej strony dodatek skrobi do polietylenu nadaje mu nowe, ciekawe właściwości użytkowe (poprawia drukowalność i przepuszczalność pary wodnej).

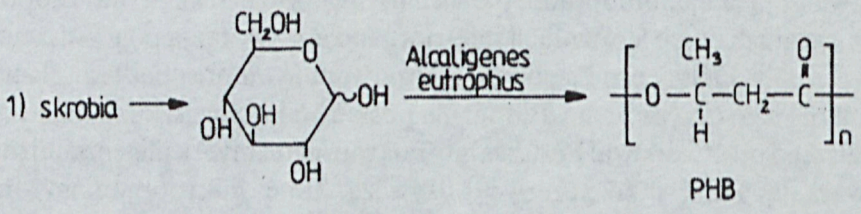
Polepszenie wzajemnej relacji fizycznej między polietylenem (hydrofobowy) a skrobią (hydrofilowa), a także efektywności degradacji, można uzyskać poprzez modyfikację skrobi silanami oraz wprowadzenie autooksydantów i nienasyconych kwasów tłuszczowych jako inicjatorów fotodegradacji oksydatywnej [2].

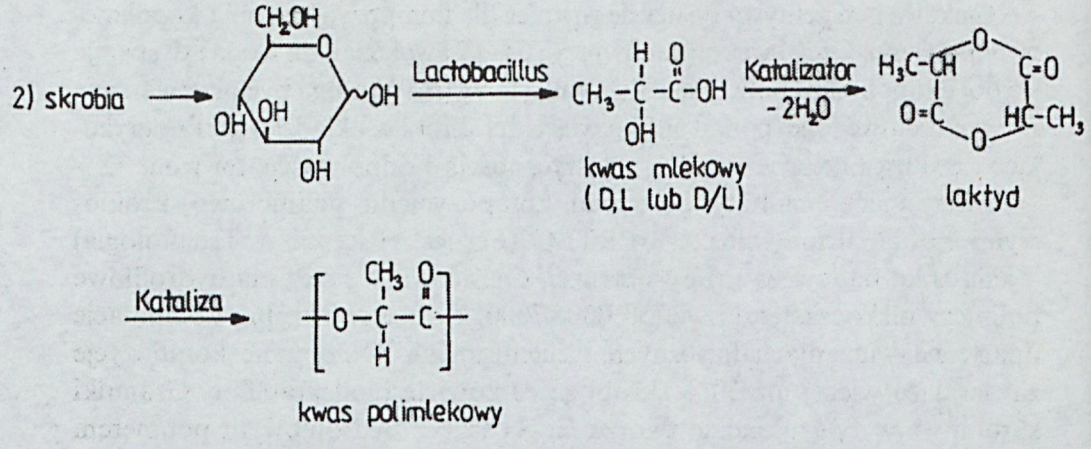
Ciekawym problemem z punktu widzenia nadania skrobi cech termoplastyczności jest realna możliwość wykorzystania przemian fizycznych skrobi tak, by w konsekwencji zachowywała się ona w czasie przeróbki podobnie jak polimery poliolefinowe. Wykorzystuje się tu zjawisko wzajemnego oddziaływania takich parametrów, jak: temperatura, ciśnienie, zawartość wody, poziom zawartości kationów metali jedno- i dwuwartościowych w skrobi. Klasyczny sposób otrzymywania skrobi termoplastycznej zwanej skrobią destrukturyzowaną oparty na patentach Warner-Lamberta [11]-[15] obejmuje etap demineralizacji skrobi oraz ekstruzję materiału w temperaturze 160-175°C. Poprawnie przeprowadzony proces przejścia skrobi w stan termoplastyczny umożliwia otrzymanie produktów finalnych (tacki, kubki, inne wyroby spienione styropianopodbne) w 100% składających się ze skrobi. W tym miejscu należy jednak zaznaczyć, że problemem w technologii uplastyczniania skrobi jest użycie plastyfikatorów i środków smarujących, wykazujących silną tendencję do migrowania na powierzchnię produktu finalnego.

Ciekawe perspektywy rysują się również dla kompozycji skrobia-kopolimery polietylenu. Otey i współpracownicy [5] - [7] wykazali, że wodne dyspersje skrobi i kopolimeru polietylen–kwas akrylowy (EAA) mogą być przetwarzane na wartościowe folie (ponad 50% zawartości skrobi w układzie) charakteryzujące się dużą przezroczystością, elastycznością i odpornością na wodę.

Interesujące rezultaty prac nad kompozycjami polimerowo-skrobiowymi notuje firma włoska FERTEC (Ferucci, Ricerca a Technologia) – jednostka badawcza grupy Ferruzzi. Opracowane przez nią hydrofilowe polimery niskocząsteczkowe (50 000 - 7000) tworzą ze skrobią kombinacje oparte na wiązaniach fizycznych i chemicznych. Otrzymane kompozycje zawierające więcej niż 50% skrobi są całkowicie biodegradalne. Granulki skrobiowe w tym układzie tworzą ciągłą fazę z hydrofilowym polimerem syntetycznym, skrobia w tym przypadku nie pełni więc roli wypełniacza, lecz jest immanentnym składnikiem układu polimerowego. Płynność i właściwości reologiczne tego tworzywa zbliżone są do polietylenu niskiej gęstości. Z kolei właściwości mechaniczne tworzywa a także parametry, takie jak: moduł elastyczności, ścinania i wydłużenie przy zerwaniu lokują je między polietylenem niskiej i wysokiej gęstości.

Niezwykle ciekawe, z punktu widzenia technicznego, wyniki uzyskano na drodze procesów fermentacyjnych przy użyciu skrobi jako surowca podstawowego. Skrobia w tym wypadku nie jest składnikiem kompozytowego tworzywa poliolefinowo-polisacharydowego, ale stanowi surowiec do produkcji tworzywa podobnie jak ropa naftowa, która jest surowcem do produkcji tworzyw poliolefinowych. Na bazie procesów fermentacyjnych można otrzymać dwa biopolimery najnowszej generacji, o naturalnej strukturze poliesterowej, degradujące się podobnie jak skrobia do dwutlenku węgla i wody (mikroorganizmy). Polimerami tymi są kwas polihydroksymasłowy (PHB) i kwas polimlekowy. O ile PHB tworzy się bezpośrednio w procesie polimeryzacyjnej fermentacji glukozy, o tyle fermentacyjnie otrzymany kwas mlekowy musi być katalitycznie spolimeryzowany do kwasu polimlekowego. Reakcje otrzymywania kwasu polihydroksymasłowego i kwasu polimlekowego przebiegają według następujących schematów:





Reakcje otrzymywania kwasu polihydroksymasłowego i kwasu polimlekowego

Kwas polihydroksymasłowy został wprowadzony na rynek przez koncern angielski ICI pod nazwą handlową Biopol [8], [16]. Mikroorganizmy Alcaligenes eutrophus hoduje się w medium glukoza/sól – co daje możliwość uzyskania PHB w stężeniu do 75% biomasy (s.s.). Otrzymany poliester biodegradalny może być przerabiany za pomocą standardowych sposobów używanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych: wtryskiwania, spieniania, ekstrudowania, kalandrowania, wydmuchiwania. Właściwości fizyczne, takie jak: temperatura topnienia, krystaliczność, temperatura zeszklenia wskazują, że jest to polimer porównywalny z polipropylenem, aczkolwiek PHB jest nieco sztywniejszy i kruchy. W 1981 r. udało się pracownikom koncernu ICI zmodyfikować PHB przez kopolimeryzację z kwasem walerianowym. Wprowadzenie do PHB 20% kwasu hydroksywalerianowego wpływa na zmniejszenie stopnia krystaliczności, obniżenie temperatury topnienia oraz sztywności polimeru, wzrasta jednocześnie odporność na rozpuszczlniki. Jak już wpomniano zarówno polimer, jak i kopolimer otrzymuje się stosując bakterie Alcaligenes eutrophus w procesie fermentacji cukrów otrzymanych z buraka cukrowego. Pierwszą fazę produkcji stanowi rozmnożenie bakterii z użyciem glukozy i odżywek. Mikroorganizmy rozmnażając się zużywają glukozę jako budulec i źródło energii. W warunkach medium glukozy bakterie Alcaligenes eutrophus przetwarzają ją na homopolimer kwasu hydroksymasłowego tzw. Biopol. Po zakończeniu procesu fermentacji mikroorganizmy zawierają po wysuszeniu do 80% Biopolu. Dalszy proces polega na rozerwaniu komórek bakterii, ekstrakcji polimeru i jego oczyszczeniu. Biopol ma postać białego proszku nadającego się do dalszego przetwórstwa. Podczas gdy mikroorganizmy Alcaligenes eutrophus wytwarzają PHB jako rezerwę odżywczą, inne mikroorganizmy mogą

wykorzystywać polimer jako źródło pożywienia, powodując całkowitą biodegradację polimeru także w warunkach anaerobowych. Biopol można poddawać recyklingowi energetycznemu (podczas spalania wydziela się dokładnie taka sama ilość dwutlenku węgla jaka została pobrana w toku fotosyntezy cukru w burakach cukrowych). Produkt finalny jest bardzo drogi, a jego cena kształtuje się na poziomie 40 - 50 DM/kg.

Produkcję kwasu polimlekowego na skalę techniczną umożliwiła z jednej strony wysoka skala produkcji kwasu mlekowego w Europie (15 - 20 tys. ton) w drodze fermentacji cukrów i hydrolizatów skrobiowych, a z drugiej strony opracowanie na skalę laboratoryjną i semitechniczną polimeryzacji tego surowca poprzez cykliczny dimer do produktu o wysokiej masie cząsteczkowej. Kwas poli-D,L mlekowy w celu modyfikacji jego właściwości można kopolimeryzować z glikolidami lub ε-kaprolaktonem. Kwas polimlekowy jest tworzywem termoplastycznym i może być przetwarzany na przezroczyste folie o różnym stopniu biodegradowalności. Kwasy poli-L,L masłowy i poli-D,D masłowy są krystaliczne i sztywne, mogą znaleźć zastosowanie między innymi w chirurgii. Implanty z tego tworzywa są biokompatybilne i biodegradalne i resorbują się w tkance w stopniu całkowitym. Podobnie jak PHB są to tworzywa bardzo drogie i z tego głównie względu przynajmniej na razie z trudem znajdują zastosowanie jako materiały opakowaniowe.

Dane dotyczące dostępnych na rynku biodegradalnych materiałów opakowaniowych i ich producentów zebrano w tabeli 1 [1].

Podjęte w Centralnym Laboratorium Przemysłu Ziemniaczanego w Poznaniu prace badawczo-wdrożeniowe nad opracowaniem własnej technologii modyfikacji skrobi przydatnej w przetwórstwie tworzyw sztucznych doprowadziły do otrzymania preparatu skrobiowego opartego na skrobi ziemniaczanej, charakteryzującego się wysoką kompatybilnością z polietylenem przetwarzanym na 50% koncentrat polietylenowo-skrobiowy. Przy współudziale Instytutu Przemysłu Tworzyw i Farb w Gliwicach oraz Zakładów Chemicznych „Blachownia" w Kędzierzynie Koźlu udało się opanować proces technologiczny produkcji koncentratu polietylenowo-skrobiowego, na którego bazie Zakłady Chemiczne „Blachownia" wyprodukowały partię pilotażową polietylenowych worków na śmieci z udziałem 6% preparatu skrobiowego. W chwili obecnej prowadzi się intensywne prace badawcze nad wykorzystaniem innych surowców skrobiowych, a uzyskane wyniki laboratoryjne sugerują możliwość zwiększenia udziału składnika skrobiowego w układzie polimeryczno-skrobiowym do 20% w przypadku folii i 40 - 50% w przypadku form ukształtowanych (butelki, pojemniki).

Tabela 1

Dostępne biodegradalne materiały opakowaniowe na bazie skrobi i biopolimerów

Surowiec	Producent	Właściwości przetwórcze	Aktualne i przewidywane zastosowanie oraz planowane zastosowanie	Odbudowa	Cena
1	2	3	4	5	6
Skrobia z EAA (polimer szczepiony)	USDA/Agritech	ekstrudowalna czuła na wilgoć	planowana do celów rolniczych	biologiczno-chemiczna	skrobia około 0,75-0,95 DM/kg EAA – 4 DM/kg
Polimery szczepione skrobi i celulozy	Purdue University (USA) MBI (USA)	mało poznane	stadium badań	biologiczno-chemiczna	–
Ekstrudowalna skrobia ziemniaczana, kukurydziana i ryżowa	Südstärke (D) Storopack Heinz Reichenecker GmbH (D)	wodorozpuszczalne	zamiennik styropianu	biologiczna	98 DM/m³
Ekstrudowalna skrobia hydroksypropylowa (70% amylozy)	National Starch (USA)	wodorozpuszczalna	zamiast styropianu	biologiczna	44-60 USD/m³
Skrobia, włókna roślinne i dodatki	Biopack (A)	wodoropuszczalne	naczynia, talerze, podstawki, pojemniki na jajka – stadium prób i aplikacji	biologiczna	1,50 DM/kg
Dioctan celulozy	Tublze Plastics (Rhone-Poulenc)	ekstrudowalny	tworzywa opakowaniowe, powlekane	biologiczna	15 DM/kg
Żelatyna i mieszaniny skrobiowe polipetydowe	Deutsche Gelatine. Fabriken Stoess	ekstrudowalne zawierające zmiękczacze	w fazie badań	biologiczna	około 8 DM/kg
PHB/PHBV	MBL/ICI (GB) oraz wiele instytutów badawczych	ekstrudowalny, folie wymagają dopracowania	butelki, opakowania	biologiczna	obecnie około 40 DM/kg, docelowo 7 DM/kg
Kopolimery PHB	Tokyo Inst. of Technology (J)	w fazie badań			
Poli ε-kaprolakton i mieszaniny z polimerami niesyntetycznymi (PLC)	Union Carbide (USA) Interox (GB)	bardzo dobrze ekstrudowalne, niski punkt topnienia	materiały opakowaniowe	biologiczna	12 DM/kg
Mieszanina PHB/PLC	The Fermentation Institute (J)	ekstrudowalna	materiały opakowaniowe	biologiczna	–
Polilaktydy i kopolimery	Boehringer (D) BPJ (USA) Du Pont (USA) Davis&Geck (GB) Ethicon (GB)	ekstrudowalne	opakowania w medycynie	biologiczna	1000 DM/kg

cd. tab. 1

1	2	3	4	5	6
Skrobia w polietylenie	St. Lawcrence Starch Co (C, CH) Epron Ind (GB) Amylum (B)	ekstrudalna	torby, worki, opakowania do mięsa	biologiczno-chemiczna	10-30% więcej niż cena PE
Skrobia termoplastyczna (Amyloza)	EMS Chemie – Battele (D, CH)	mało poznana, czuła na wilgoć	materiały opakowaniowe	biologiczna	prognoza: 2,50-5,0 DM/kg
Skrobia termoplastyczna	Warner-Lambert (USA) Fluntera AG (CH)	ekstrudowalna, wrażliwa na wilgoć	materiały opakowaniowe	biologiczna	–
Mieszaniny skrobi i naturalnych dodatków poniżej 60% polimerów syntetycznych	Novamont/Fertec	bardzo dobrze ekstrudowalne	materiały opakowaniowe dla środków sopżywczych	biologiczno-chemiczna	dotychczas: 8 DM/kg, po 2-3 latach około 3,50 DM/kg

Literatura

[1] **Ahlhaus O.:** Forumware 21, 1993, 1 - 4
[2] **Błędzki A.K., Fabrycy E.:** Polimery tworzywa wielkocząsteczkowe XXXVII 1992, 8
[3] **Błędzki A.K., Gorący K.:** Polimery tworzywa wielkocząsteczkowe XXXVII, 1992, 8
[4] **Griffin G.J.L.:** US Patent 4016117, 1977
[5] **Otey F.H., Mehltretter Ch.L., Russel, Ch.R.:** Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Der. 1974, 13
[6] **Otey F.H., Westhoff, R.P., Doane W.M.:** Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980, 19
[7] **Otey F.H., Westhoff, R.P., Russel Ch. R.:** Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1977, 16
[8] **Reymann W., Koch M., Albrecht P.:** Tech. Mitt. 1990 2
[9] Röper H., Koch H.: US Patent 4016117, 1977
[10] **Sacheto J.P.:** Eur. Patent 0298920, 1988
[11] Warner-Lambert Co. Patent Polski 116368, 1988
[12] – –, zgł. pat. P. 285673, PL 90.06.18
[13] – –, zgł. pat. P. 285924, PL z 90.07.04
[14] – –, zgł. pat. p. 286006, Pl z 90.07.11
[15] – –, zgł. pat. P. 286501, Pl z 90.07.13
[16] **Yashiu M., Holland S.J., Tighe B.J.:** Biomaterials 1990 11

Application of starch preparations in the production of packaging materials

Summary

The authors present the current situation on the market of biodegradable materials and the current trends in technology and use of these materials for packaging. They discuss the basic ways of modifying these materials as regards their complete and partial biodegradation. Wider prospects for implementing the Polish technology of the production of olefins biodegradable materials are presented.