

HANNA PIŃKOWSKA

Akademia Ekonomiczna
Katedra Technologii Chemicznej
ul. Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław
e-mail: hanna.pinkowska@ae.wroc.pl

Zielona chemia polimerów

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd najnowszej literatury (159 pozycji) dotyczącej wykorzystania zasad zielonej i zrównoważonej chemii w chemii polimerów. Omówiono zgodne z tymi zasadami procesy wytwarzania pochodzących z surowców petrochemicznych i ze źródeł odnawialnych półproduktów do syntez polimerów, a także reakcje polimeryzacji prowadzone w obecności katalizatorów metalocenowych i enzymatycznych. Scharakteryzowano alternatywne media polimeryzacji, takie jak nadkrytyczny ditlenek węgla, ciecze jonowe i woda. Szczególną uwagę zwrócono na polimery biodegradowalne oraz na recykling surowcowy i energetyczny zużytych materiałów polimerowych, zwłaszcza w obecności płynów w stanie nadkrytycznym.

Słowa kluczowe: zrównoważona i zielona chemia, polimery, katalizatory metalocenowe, polimeryzacja enzymatyczna, płyny w stanie nadkrytycznym, recykling.

GREEN CHEMISTRY OF POLYMERS

Summary — The article is a review of the newest literature data (159 references) concerning the application of the rules of green and sustainable chemistry in chemistry of polymers. The processes (being in agreement with these rules) of manufacturing of intermediate products for polymers syntheses, coming from oil or renewable resources, as well as the polymerization carried out in the presence of metallocene or enzymatic catalysts were described. Alternate media of polymerization reactions, such as supercritical carbon dioxide, ionic liquids and water, were characterized. Special attention has been paid to biodegradable polymers, feedstock recycling and energy recovery from polymeric materials used, especially in the presence of supercritical liquids.

Key words: sustainable and green chemistry, polymers, metallocene catalysts, enzymatic polymerization, supercritical liquids, recycling.

Bezpośrednią przyczyną powstania i rozwoju zielonej chemii oraz tzw. chemii zrównoważonej były problemy wynikające z wyczerpywania się tradycyjnych źródeł surowcowych i materiałowych a także nadmierne skażenie środowiska naturalnego spowodowane emisją zanieczyszczeń [1—11].

Założenia zielonej i zrównoważonej chemii dotyczą także chemii polimerów. Rozwojowi tej branży towarzyszy bowiem szereg trudnych do rozwiązania zagadnień związanych m.in. z zaspokojeniem potrzeb surowcowych oraz zwiększonym zużyciem substancji pomocniczych (np. katalizatorów polimeryzacji i rozpuszczalników) a także rosnącą wraz ze skalą produkcji ilością odpadów i produktów ubocznych. Systemowa realizacja zasad zielonej i zrównoważonej chemii w chemii polimerów powinna zatem przyczynić się do efektywniejszego wykorzystania surowców petrochemicznych, częstszego stosowania surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych, zastępowania uciążliwych dla środowiska technologii metodami bezpiecznymi i bezodpadowymi, a także do zagospodarowywania zużytych

materiałów polimerowych przy użyciu sposobów przyjaznych środowisku [11].

WYTWARZANIE PÓLPRODUKTÓW DO SYNTAZY POLIMERÓW

Półprodukty pochodzące z surowców petrochemicznych

Przeważającą część (99 %) światowej produkcji materiałów polimerowych otrzymuje się wciąż jeszcze z surowców węglowodorowych uzyskiwanych przede wszystkim na drodze przetwórstwa ropy naftowej [12]. Jednakże zarówno wyczerpywanie się zasobów ropy, jak i nadmierna materiało- i energochłonność oraz negatywny wpływ na środowisko wykorzystywanych obecnie metod syntezy monomerów i substancji pomocniczych skłaniają do podjęcia badań mających na celu wprowadzenie w miejsce tradycyjnych — surowców również wprawdzie pochodzenia petrochemicznego, lecz tych, których synteza i użytkowanie w mniejszym

stopniu szkodzi środowisku. Znanych jest już wiele spektakularnych przykładów syntezy opracowanych zgodnie z zasadami zielonej chemii [12], m.in. otrzymywanie:

- bezwodnika maleinowego wykorzystywanego do syntezy nienasyconych poliestrów,
- kwasu adypinowego i ϵ -kapolaktamu do syntezy poliamidów,
- kwasu tereftalowego do syntezy poli(tereftalanu etylenu),
- metakrylanu metylu do produkcji poli(metakrylanu metylu),
- izocyjanianów (bez użycia fosgeny) do syntezy poliuretanów,
- zastąpienia fosgeny węglanem difenylowym w syntezie poliwęglanów aromatycznych.

Półprodukty otrzymywane z surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych

Zainteresowanie budzi możliwość zastosowania surowców odnawialnych, a zwłaszcza biomasy pochodzenia roślinnego, do otrzymywania półproduktów w syntezie polimerów [12—16]. Półprodukty te pozyskuje się w procesach termochemicznej i biochemicznej konwersji biomasy [17—19], po czym przetwarza metodami chemicznymi. Najważniejsze z nich to — stosowane jako substancje wyjściowe w dalszych przemianach — etanol i metanol. Etanol jest wielkotonażowym związkiem chemicznym otrzymywanym w wyniku fermentacji cukrów prostych, pochodzących z hydrolizy polisacharydów zawartych w surowcach roślinnych [20]. Również w przypadku metanolu pozyskiwanego z gazu syntezowego przewiduje się, że podstawowym źródłem będzie biomasa poddana procesowi zgazowania lub pirolizy [13].

Zrealizowano także liczne udane próby pozyskania — w procesach biotransformacji — półproduktów używanych bezpośrednio do syntezy polimerów, m.in. etylenu, propylenu, kwasu akrylowego, akryloamidu, akrylanu amonu, 1,3-propanodiolu, kwasu adypinowego, kwasu L-mlekowego, kwasu tereftalowego, kwasu bursztynowego [12], a także wielu innych związków, które w przyszłości mogą stanowić bazę surowcową do otrzymywania zarówno monomerów, jak i reagentów pomocniczych w wytwarzaniu polimerów bądź w ich przetwórstwie [15, 21—23].

SYNTEZA POLIMERÓW W OBECNOŚCI KATALIZATORÓW

W myśl zasad zielonej i zrównoważonej chemii, szczególnie istotne stało się opracowanie nowych metod syntezy polimerów przebiegających przy użyciu selektywnych katalizatorów zapewniających wysoki stopień przemiany surowców w produkty o wymaganych właściwościach; dzięki temu możliwe byłoby zmniejszenie

zużycia środków pomocniczych [7]. Do selektywnych katalizatorów polimeryzacji budzących bardzo duże zainteresowanie zalicza się katalizatory metalocenowe [24—34] i enzymatyczne [35—40].

Katalizatory metalocenowe

Zastosowanie katalizatorów metalocenowych umożliwia nie tylko uproszczenie stosowanych dotychczas technologii wytwarzania niektórych polimerów (poliolefin, a wśród nich zwłaszcza polietylenu i polipropylenu), ale także zmniejszenie zużycia surowców i energii oraz — poprzez redukcję ilości emitowanych odpadów — zmniejszenie obciążenia środowiska [29, 30, 41]. Użycie tego typu katalizatorów w chemii polimerów pozwala na otrzymywanie produktów o zaplanowanych różnorodnych właściwościach z jednoczesnym ograniczeniem liczby i rodzajów monomerów, wykorzystywanych do ich uzyskania [7, 30].

Poliolefiny wytwarzane na drodze polimeryzacji metalocenowej mogłyby zastąpić np. poliimidy bądź poliwęglany otrzymywane w tradycyjnych energochłonnych procesach przy użyciu niebezpiecznych surowców generujących znaczne ilości zanieczyszczeń odprowadzanych do środowiska [30, 42]. W sposób szczególnie dotyczy to poli(chloroku winylu) (PVC) uzyskiwanego z wyjątkowo niebezpiecznego, łatwopalnego i wybuchowego oraz kancerogennego monomeru jakim jest chlorek winylu. Produkcja PVC wiąże się z powstaniem toksycznych odpadów, ponadto tworzywo zawiera duże ilości środka pomocniczego jakim jest plastyfikator, a likwidacja poużytkowych pozostałości przysparza wiele trudności [42]. Natomiast poliolefiny, ze względu na swój skład chemiczny, stanowią polimery najmniej zagrażające środowisku [7, 30], a ponadto można je łatwo poddawać recyklingowi surowcowemu lub energetycznemu.

Katalizatory enzymatyczne

Polimeryzacja przebiegająca z udziałem enzymów jest coraz ważniejszą metodą syntezy polimerów [36, 40]. Najistotniejsze jej zalety, również w ocenie perspektywicznej, to:

- możliwość doboru odpowiedniego systemu katalitycznego spośród rozmaitych powszechnie dostępnych naturalnych enzymów [36—38];
- możliwość prowadzenia polimeryzacji w różnorodnych środowiskach, mianowicie: w roztworach wodnych [36, 38, 40, 43, 44], rozpuszczalnikach organicznych [36, 38, 40, 45—47] i cieczach jonowych [48] oraz w płynach w stanie nadkrytycznym [49] bądź w układach bezrozpuszczalnikowych [50—52];
- łagodne warunki przebiegu polimeryzacji [36—38];
- duża aktywność katalityczna i nietoksyczność enzymów [36—38];

— brak niepożądanych reakcji ubocznych a także produktów odpadowych [36—38, 40];

— wysoka stereo-, regio- i chemoselektywność katalizowanych reakcji [36—38, 40];

— możliwość syntezy polimerów biodegradowalnych o kontrolowanym ciężarze cząsteczkowym [37, 38, 53].

Na drodze polimeryzacji z wykorzystaniem katalizatorów enzymatycznych można syntetyzować m.in. polisacharydy [36, 54, 55], poliestry [36, 40, 43, 46, 48, 49, 50—52, 56], polifenole [47, 53, 57], poliwęglany [38, 58, 59] jak również polimery winylowe i akrylanowe [60, 61].

ROZPUSZCZALNIKI POLIMERYZACJI

Zgodnie z regułą zielonej chemii, w chemii i technologii polimerów zastępuje się tradycyjne rozpuszczalniki (lotne związki organiczne — VOCs, *volatile organic compounds*) alternatywnymi mediami, wykorzystując do tego celu zwłaszcza płyny w stanie nadkrytycznym (SCFs — *supercritical fluids*), ciecze jonowe (ILs — *ionic liquids*) oraz wodę.

Ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym

W chemii polimerów najczęściej stosowany płyn w stanie nadkrytycznym stanowi ditlenek węgla (scCO_2) [62—71]. Jego liczne zalety, takie jak nietoksyczność, niepalność, łatwość pozyskiwania z wielu dostępnych i taniach źródeł, obojętność chemiczna w stosunku do wolnych rodników i kationów, brak reakcji przeniesienia aktywności rosnącego łańcucha polimeru na rozpuszczalnik [65], oraz fakt, że jego użycie nie stwarza dodatkowych zagrożeń dla środowiska [7] powodują, że scCO_2 jest korzystnym z punktu widzenia zasad zielonej chemii medium reakcyjnym [7]. Można go zastosować w procesach syntezy polimerów przebiegających wg różnych mechanizmów [64, 65, 67, 68], m.in. w polimeryzacji rodnikowej [64], jonowej [64, 68], enzymatycznej [49], polimeryzacji stopniowej [64, 65, 72], w metodach polimeryzacji homogenicznej [64, 65], strąceniowej [64, 65, 68], w dyspersjach (emulsyjnej [64, 65, 73—75] i suspensyjnej [65]), polikondensacji w fazie stopionej [7, 64, 65, 76] lub w stanie stałym [76], a także w otrzymywaniu mieszanin polimerowych [64—66]. Polimery syntetyzowane w scCO_2 łatwo wyodrębnia się ze środowiska reakcji w wyniku rozprężenia układu reakcyjnego, a zwracany przy tym do obiegu scCO_2 może być używany wielokrotnie. Ponadto, ogranicza się (a nawet eliminuje) kosztowne i zużywające duże ilości energii operacje oddzielania polimeru od nieprzereagowanych resztek monomeru i katalizatorów oraz suszenia — typowe w przypadku polimeryzacji zachodzącej w rozpuszczalniku organicznym. Liczne polimery nie rozpuszczają się w scCO_2 , co ogranicza zakres jego zastosowania jako rozpuszczalnika w reakcjach ich syntezy. Dzięki temu

jednak, że pęczniąc w nadkrytycznym ditlenku węgla polimery ulegają plastyfikacji [65, 66, 77, 78], może być on wykorzystywany także w roli środka pomocniczego w wielu operacjach uzupełniającej obróbki i w procesach przetwórstwa [65, 66, 70, 76, 79—83].

Ciecze jonowe

Zainteresowanie cieczami jonowymi wiąże się z ich niezwykleymi właściwościami, m.in. ze zdolnością do rozpuszczania związków nieorganicznych i organicznych (w tym monomerów oraz niektórych polimerów), stabilnością termiczną i chemiczną, nietożnością, polarnością a także przewodnictwem jonowym [84—91].

Ważnym osiągnięciem w chemii i technologii polimerów, wynikającym z zastosowania ILs jako mediów reakcji, stała się synteza polimerów elektroprzewodzących [92, 93], takich jak poli(*p*-fenylen) [94], polipirol [95, 96], polianilina [96] i politiofen [96].

Ponadto, ciecze jonowe zastosowano w roli rozpuszczalników zarówno w tradycyjnej polimeryzacji rodnikowej [92, 93], koordynacyjnej [92, 93] oraz jonowej [92, 93, 97, 98], jak i w odmianach kontrolowanej polimeryzacji żyjącej [92, 99] a także polimeryzacji enzymatycznej [48, 93]. W cieczach jonowych można syntetyzować również polimery otrzymywane metodą polimeryzacji stopniowej [93].

ILs wykorzystuje się także w roli czynników plastyfikujących polimery [100].

Interesującą, perspektywistyczną dziedziną zastosowania cieczy jonowych jako medium reakcji stanowi kraking katalityczny polimerów, będący rozwiązaniem uzupełniającym w stosunku do konwencjonalnych metod recyklingu [101].

Woda

Kolejnym, atrakcyjnym z punktu widzenia zasad zielonej chemii, obojętnym w stosunku do środowiska rozpuszczalnikiem polimeryzacji jest woda. Wodę wykorzystuje się od dawna w takich technicznych odmianach polimeryzacji, jak polimeryzacja emulsyjna i suspensyjna. Ich prawidłowy przebieg warunkuje jednak zastosowanie wielu czynników pomocniczych, a ponadto po zakończeniu syntezy jest konieczne przeprowadzenie zapewniających wyodrębnienie produktu szeregu operacji dodatkowych, często kosztownych i obciążających środowisko.

Dlatego też na uwagę zasługują prace mające na celu wykorzystanie wody jako medium polimeryzacji z jednoczesnym ograniczeniem udziału substancji pomocniczych. H. Ritter i wsp. przeprowadzili szereg prób rodnikowej i enzymatycznej polimeryzacji oraz kopolimeryzacji w fazie wodnej monomerów tworzących kompleksy typu „gość-gospodarz” z obecną w środowisku reakcji cyklodekstryną [102—107]. Cyklodekstryna, po zakończeniu reakcji i oddzieleniu

polimeru, pozostaje w fazie wodnej i można ją wykorzystać ponownie [102].

Taką właśnie polimeryzację w obecności metylowanej cyklodekstryny zastosowano m.in. do otrzymywania polimerów styrenu [103], metakrylanu metylu [103] i metakrylanu *tert*-butylu [105] oraz szeregu fluorowanych monomerów metakrylowych [106]. Bardzo dobre rezultaty osiągnięto również w wyniku kopolimeryzacji metakrylanu *n*-butylu z metakrylanem cykloheksylu a także styrenu z *N*-izopropylakryloamidem [107]. Przeprowadzono także udaną polimeryzację enzymatyczną pochodnych fenolu, stosując peroksydazę HRP (*horseradish peroxidase*) i H₂O₂ oraz metylowaną cyklodekstrynę [104].

Dodatkową korzyścią wynikającą z użycia w syntezie polimerów cyklodekstryn jest możliwość skrócenia czasu trwania polimeryzacji (początkowa szybkość reakcji rośnie wraz ze wzrostem hydrofobowego charakteru cząsteczki monomeru) oraz otrzymywania produktów o dużych ciężarach cząsteczkowych [102].

POLIMERY BIODEGRADOWALNE

Jako priorytetowe zadanie programów zielonej i zrównoważonej chemii w dziedzinie polimerów można z pewnością wymienić opracowanie przemysłowych rozwiązań dotyczących wytwarzania materiałów o pożądanych właściwościach użytkowych i ulegających degradacji w środowisku (EDP — *environmentally degradable plastics* lub EDPM — *environmentally degradable polymeric materials*) [108, 109].

Atrakcyjnym rodzajem degradacji tworzyw polimerowych jest ich biodegradacja. Podatność materiałów polimerowych na biodegradację zależy od struktury chemicznej polimerów wykorzystanych do ich wytworzenia [110, 111]. Dlatego też procesom tym podlegają polimery naturalne i syntetyczne otrzymywane metodami chemicznymi z półproduktów syntetyzowanych z surowców petrochemicznych, takie jak tzw. termiczny poli(kwas asparaginowy) — TPA [112, 113], a także z monomerów pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych, np. poli(kwas L-mlekowy) — PLA [114—118] i poli(węglany alkilenów) [119] oraz uzyskiwane metodami biologicznymi, na przykład poli(hydroksyalkaniany) — PHA [120—124].

Wiele firm zajmuje się wytwarzaniem polimerów biodegradowalnych [109], a skala ich produkcji rośnie, mimo że nie osiąga poziomu porównywalnego ze skalą produkcji polimerów niebiodegradowalnych. Dominującym na rynku polimerem biodegradowalnym jest poli(kwas L-mlekowy) („NatureWorksTM”) wytwarzany od 2001 r. przez firmę Cargill Dow LLC [117, 118]. PLA stanowi bez wątpienia najważniejszy i najczęściej opisywany tzw. podwójnie zielony polimer — otrzymuje się go bowiem z surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych, a po zużyciu ulega całkowitej degradacji biologicznej [117, 118].

Ważną grupą polimerów biodegradowalnych są polihydroksyalkaniany. W latach 80. ubiegłego wieku w firmie Imperial Chemical Industries Ltd. opracowano metodę produkcji PHA, zgodnie z którą bakterie z gatunku *Ralstonia europha* uczestniczą w syntezie polimeru gromadzącego się wewnątrz komórek tych mikroorganizmów [123, 125, 126].

Podjęto również próby syntezy PHA przez rośliny. Do tego celu wykorzystano zmodyfikowany genetycznie rzodkiewnik (*Arabidopsis thaliana*) [123, 126]. Niestety, konieczność przeprowadzania skomplikowanych materiało- i energochłonnych procesów wyodrębniania polimeru z materiału roślinnego (m.in. ekstrakcji rozpuszczalnikami oraz uciążliwego oczyszczania i zatężania polimeru) powoduje, że całkowite zapotrzebowanie na energię potrzebną do wytworzenia w ten sposób jednostki masy PHA jest większe niż w technologiach tradycyjnych, opartych na surowcach pochodzenia petrochemicznego [126].

Próby wytwarzania PHA (10 tys. t/rok) w systemie zintegrowanym z produkcją cukru i etanolu, z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii — termicznej i elektrycznej — podjęto w Brazylii [20]. Jednakże, ze względu na wysokie koszty produkcji, mimo atrakcyjnych właściwości użytkowych, PHA wciąż jeszcze nie jest wytwarzany według zielonej technologii na skalę przemysłową.

RECYKLING MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

W zgodnym z zasadami zielonej i zrównoważonej chemii procesie recyklingu, priorytetowe znaczenie ma redukcja objętości odpadów a także odzysk surowców oraz zgromadzonej w tworzywach zużytej na ich wytworzenie energii [127].

Ograniczenia technologiczne i ekonomiczne tradycyjnych odmian recyklingu powodują wzrost zainteresowania spełniającym zasady zielonej chemii recyklingiem materiałów polimerowych, przebiegającym w obecności płynów w stanach pod- i nadkrytycznym [128]. Do tego celu najczęściej wykorzystywana jest woda w stanie nadkrytycznym SCW (*supercritical water*) i podkrytycznym oraz metanol w stanie nadkrytycznym (scMeOH) i podkrytycznym.

W procesie depolimeryzacji prowadzonym w warunkach hydrotermalnych woda pełni rolę rozpuszczalnika i reagenta. Zasadniczym etapem procesu, ułatwiającym dalszy jego przebieg w fazie homogenicznej, jest rozpuszczenie polimeru w środowisku reakcji [129, 130]. Depolimeryzacja przebiegająca w podkrytycznej wodzie lub SCW, w zależności od rodzaju polimeru i zastosowanych warunków tej reakcji pozwala na odzyskanie monomerów z wydajnością dochodzącą do 100 %.

Dotychczas w warunkach hydrotermalnych przeprowadzono chemiczny recykling surowcowy następujących polimerów: poliestrów liniowych (PET [129—131] i poli(naftalenodikarboksylian etylenu) [131] oraz po-

li(węglan bisfenolu A) [132]), poliamidów (PA6 [133], PA66 [134, 135] oraz PA12 [133]), poliuretanów [136] a także duroplastów, np. żywic fenolowych [137] bądź epoksydowych [138, 139].

Polimery otrzymywane w wyniku polimeryzacji łańcuchowej ulegają natomiast w warunkach hydrotermalnych recyklingowi termicznemu, m.in. na drodze pirolizy, hydrokrakingu, krakowania termicznego, zgazowania bądź częściowego utlenienia. Zastosowanie w tych procesach wody w stanie pod- i nadkrytycznym zapewnia utrzymanie koniecznej temperatury i ułatwia kontrolę przebiegu procesu. Produktami takiej odmiany recyklingu surowcowego są małowcząsteczkowe substancje ciekłe i gazowe, które mogą zostać wykorzystane jako surowce do otrzymywania innych produktów. W warunkach hydrotermalnych przeprowadzono rozkład poliiolefin (PE [140—143] i PP [143]), polimerów winylowych (PS [144, 145] i PVC [146, 147]) oraz zużytych materiałów gumowych [148—150]. W procesach recyklingu przebiegających w podkrytycznej wodzie bądź w SCW frakcje smoliste i koks nie tworzą się wcale lub powstają tylko w śladowych ilościach.

Recykling surowcowy prowadzony w pod- i nadkrytycznym metanolu jest atrakcyjnym procesem depolimeryzacji polimerów otrzymywanych na drodze polimeryzacji stopniowej. Najlepsze rezultaty odnotowano poddając wysokotemperaturowej metanolizie zarówno modelowe, jak i zużyte wyroby z PET [151—153]. Wykorzystanie scMeOH pozwoliło na wyeliminowanie konieczności stosowania katalizatora oraz wpłynęło na skrócenie czasu trwania reakcji z kilku godzin do kilkunastu minut. Ponadto, depolimeryzacji w scMeOH poddano także poli(tereftalan trimetylenu) [154, 155] oraz poli(tereftalan butylenu) [156], jak również poli(węglan bisfenolu A) [157] i modelowe oraz zużyte wyroby z poliuretanów [158].

PERSPEKTYWY I PODSUMOWANIE

Autorzy opracowania [159] postulują poszukiwanie rozwiązań mających na celu modyfikację istniejących lub opracowanie nowych technologii wytwarzania polimerów w procesach przebiegających w łagodnych warunkach przy użyciu alternatywnych — w stosunku do tradycyjnych — półproduktów, katalizatorów i rozpuszczalników. W perspektywie najbliższych lat (do 2020 r.), w przemyśle tworzyw polimerowych prognozowane jest osiągnięcie m.in.:

- wzrostu efektywności wykorzystania energii oraz redukcji ilości zużywanej wody, dzięki częstszemu niż dotychczas stosowaniu stereospecyficznej polimeryzacji metalocenowej i enzymatycznej, a także polimeryzacji kondensacyjnej w stanie stałym lub stopionym;

- zaspokojenia potrzeb surowcowych poprzez pozyskiwanie 30 % surowców ze źródeł odnawialnych;

- redukcji ilości odpadów pochodzących z syntezy i przetwórstwa polimerów dzięki modyfikacji istnieją-

cych oraz zastosowaniu nowych metod otrzymywania półproduktów;

- wyeliminowania tradycyjnych procesów rozpuszczalnikowych i zastąpienia ich procesami przebiegającymi w obecności płynów w stanie nadkrytycznym, cieczach jonowych lub w wodzie;

- zmniejszenia o połowę ilości tworzyw, które po zużyciu będą podlegały składowaniu;

- wzrostu (do 75 %) ilości materiałów polimerowych, które będą poddawane recyklingowi.

Zasady zielonej i zrównoważonej chemii w ciągu ostatnich lat znalazły swój wyraz w rozwoju chemii związków wielkocząsteczkowych: w syntezie monomerów i polimerów oraz działaniach na rzecz poużytkowego zagospodarowania materiałów polimerowych. Ich przestrzeganie umożliwia redukcję całkowitej ilości toksycznych zanieczyszczeń emitowanych do środowiska. Prace nad zintegrowaniem problematyki technicznych, ekonomicznych oraz ekologicznych aspektów wytwarzania i recyklingu tworzyw, przebiegające zgodnie z zasadami zielonej i zrównoważonej chemii, będą z pewnością w przyszłości kontynuowane.

LITERATURA

- [1] Anastas P. T., Warner J. C.: „Green Chemistry: Theory and Practice”, Oxford University Press, New York 1998. [2] Clark J. H.: *Green Chem.* 1999, 1, 1. [3] Earle M. J., Seddon K. R.: *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, 1391. [4] Tundo P., Anastas P. T., Black D. StC., Breen J., Collins T., Memoli S., Miyamoto J., Poliakoff M., Tumas W.: *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, 1207. [5] Matlack A. S.: „Introduction to Green Chemistry”, Marcel Dekker, Inc. New York 2001. [6] Winterton N.: *Green Chem.* 2001, 3, G73. [7] Burczyk B.: *Wiad. Chem.* 2002, 56, 709. [8] Clark J., Macquarrie D.: „Handbook of Green Chemistry and Technology”, Blackwell Sciences Ltd., Oxford 2002. [9] Bösch S., Lenoir D., Scheringer M.: *Naturwiss.* 2003, 90, 93. [10] Kirchoff M. M.: *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 5349. [11] Burczyk B.: *Przem. Chem.* 2005, 84, 162. [12] Pińkowska H.: *Przem. Chem.* 2006, 85, 242. [13] Okkerse C., Van Bekkum H.: *Green Chem.* 1999, 1, 107. [14] Lynd L. R., Wang M. Q.: *J. Ind. Ecol.* 2003, 7, 17. [15] Lee S. Y., Hong S. H., Lee S. H., Park S. J.: *Macromol. Biosci.* 2004, 4, 157. [16] Kijeński J.: *Przem. Chem.* 2005, 84, 63. [17] Pollard G.: „Catalysis in Renewable Feedstocks. A Technology Roadmap V1a. Report Number CR 7656” 2005, <http://www.bhrgroup.co.uk/extras/renewcatfull.pdf>. [18] Yaman S.: *Energy Convers. Manage.* 2004, 45, 651. [19] Lempert R. J., Norling P., Pernin C., Resetar S., Mahnovski S.: „Next Generation Environmental Technologies. Benefits and Barriers”, Rand Science and Technology Policy Institute 2003, <http://www.rand.org/publications/MR/MR1682/>. [20] Nonato R. N., Mantelatto P. E., Rossell C. E. V.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001, 57, 1. [21] Jenck J. F., Agterberg F., Droscher M. J.: *Green Chem.* 2004, 6, 544. [22] Chilling L. B.: *FEMS Microbiol.*

- Rev. 1995, **16**, 101. [23] Danner H., Braun R.: *Chem. Soc. Rev.* 1999, **28**, 395. [24] Abbenhuis H. C. L.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 1058. [25] Kaminsky W.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, **9**, 1413. [26] Alt H. G.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, **11**, 1703. [27] Britovsek G. J. P., Gibson V. C., Wass D. F.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 428. [28] Bajgur C. S., Sivaram S.: *Curr. Sci.* 2000, **78**, 1325. [29] Romano U., Garbassi F.: *Pure Appl. Chem.* 2000, **72**, 1383. [30] Kaminsky W.: *Chemosphere* 2001, **43**, 33.
- [31] Coates G. W.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, **4**, 467. [32] Evans W. J., Davis B. L.: *Chem. Rev.* 2002, **102**, 2119. [33] Nowakowska M.: *Polimery* 2002, **47**, 157. [34] Makio H., Fujita T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2005, **78**, 52. [35] Kobayashi S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.* 1999, **37**, 3041. [36] Kobayashi S., Uyama H., Ohmae M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2001, **74**, 613. [37] Kobayashi S., Uyama H., Kimura S.: *Chem. Rev.* 2001, **101**, 3793. [38] Gross R. A., Kumar A., Kalra B.: *Chem. Rev.* 2001, **101**, 2097. [39] Matsumura S.: *Macromol. Biosci.* 2002, **2**, 105. [40] Rydz J., Kowalczyk M.: *Wiad. Chem.* 2003, **57**, 1.
- [41] Bukowski A., Osowiecka B.: *Polimery* 1988, **33**, 41. [42] Eissen M., Metzger J. O., Schmidt E., Schneidewind U.: *Angew. Chem.* 2002, **114**, 402. [43] Kobayashi S., Uyama R., Namekawa S.: *Polym. Degrad. Stabil.* 1998, **59**, 195. [44] Kalra B., Gross R. A.: *Green Chem.* 2002, **4**, 174. [45] McCabe R. W., Taylor A.: *Green Chem.* 2004, **6**, 151. [46] Maruyama T., Noda S., Kamiya N., Goto M.: *J. Chem. Eng. Jpn.* 2003, **36**, 307. [47] Mita N., Maruichi N., Tonami H., Nagahata R., Tawaki S. L., Uyama H., Kobayashi S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2003, **76**, 375. [48] Uyama H., Takamoto T., Kobayashi S.: *Polymer J.* 2002, **34**, 94. [49] Takamoto T., Uyama H., Kobayashi S.: *e-Polymers* 2001, **004**, 1, <http://www.e-polymers.org>. [50] Kumar R., Shakil N. A., Chen M. H., Parmar V. S., Samuelson L. A., Kumar J., Watterson A. C.: *J. Macromol. Sci., Part A — Pure Appl. Chem.* 2002, **39**, 1137.
- [51] Kumar R., Tyagi R., Parmar V. S., Samuelson L. A., Watterson A. C., Kumar J.: *J. Macromol. Sci., Part A — Pure Appl. Chem.* 2003, **40**, 1283. [52] Kumar R., Tyagi R., Parmar V. S., Samuelson L. A., Kumar J., Watterson A. C.: *Green Chem.* 2004, **6**, 516. [53] Oguchi T., Tawaki S., Uyama H., Kobayashi S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000, **73**, 1389. [54] Shoda S. I., Izumi R., Fujita M.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2003, **76**, 1. [55] Klemm D., Heublein B., Fink H. P., Bohn A.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 3358. [56] Varma I. K., Albertsson A. C., Rajkhowa R., Srivastava R. K.: *Prog. Polym. Sci.* 2005, **30**, 949. [57] Kumar R., Bruno F., Parmar V. S., Kumar J., Watterson A. C., Chittibabu K. G., Samuelson L. A.: *Chem. Commun.* 2004, **7**, 862. [58] Bisht K. S., Svirkin Y. Y., Henderson L. A., Gross R. A.: „2nd Annual Green Chemistry and Engineering Conference”, Washington D.C. 1998, str. 36. [59] Matsumura S., Tsukada K., Tushima K.: *Int. J. Biol. Macromol.* 1999, **25**, 161. [60] Kalra B., Gross R. A.: *Green Chem.* 2002, **4**, 174.
- [61] Kalra B., Gross R. A.: *Biomacromolecules* 2000, **1**, 501. [62] Cansell F., Rey S., Beslin P.: *Revue De L'Institut Francais Du Petrole* 1998, **53**, 71. [63] Kirby C. F., McHugh M. A.: *Chem. Rev.* 1999, **99**, 565. [64] Kendall J. L., Canelas D. A., Young J. L., DeSimone J. M.: *Chem. Rev.* 1999, **99**, 543. [65] Cooper A. I.: *J. Mater. Chem.* 2000, **10**, 207. [66] Kazarian S. G.: *Polymer Sci., Ser. C* 2000, **42**, 78. [67] Cooper A. I.: *Adv. Mater.* 2001, **13**, 1111. [68] Oakes R. S., Clifford A. A., Rayner C. M.: *J. Chem. Soc., Perkin Transl.* 2001, **9**, 917. [69] Beckman E. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, **42**, 1598. [70] Cooper A. I.: *Adv. Mater.* 2003, **15**, 1049.
- [71] Woods H. M., Silva M. M. C. G., Nouvel C., Shakesheff K. M., Howdle S. M.: *J. Mater. Chem.* 2004, **14**, 1663. [72] Said-Galiyev E. E., Vygodskii Y. S., Nikitin L. N., Vinokur R. A., Gallyamov M. O., Pototskaya I. V., Kireev V. V., Khokhlov A. R., Schaumburg K.: *J. Supercrit. Fluids.* 2003, **26**, 147. [73] Butler R., Davies C. M., Cooper A. I.: *Adv. Mater.* 2001, **13**, 1459. [74] Butler R., Davies C. M., Hopkinson I., Cooper A. I.: *Polym. Prepr.* 2002, **43**, 744. [75] Zhang H., Cooper A. I.: *Chem. Mater.* 2002, **14**, 4017. [76] Wells S. L., DeSimone J. M.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, **40**, 518. [77] Nikitin L. N., Gallyamov M. O., Vinokur R. A., Nikolaev A. Y., Said-Galiyev E. E., Khokhlov A. R., Jespersen H. T., Schaumburg K.: *J. Supercrit. Fluids.* 2003, **26**, 263. [78] Dong Z., Liu Z., Han B., He J., Jiang T., Yang G.: *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 3565. [79] Wang C. T., Lin W. F.: *J. Chem. Eng. Jpn.* 2001, **34**, 244. [80] Joung S. N., Kim H. S., Yoo K. P., Kim S. Y., Yong K. J., Park Y. H.: „The 6th Annual Green Chemistry & Engineering Conference”, Washington D.C. 2002, str. 161.
- [81] Kikic I., Vecchione V.: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2003, **7**, 399. [82] Tomasko D. L., Han X., Liu D., Gao W.: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2003, **7**, 407. [83] Hebb A. K., Senoo K., Bhat R., Cooper A. I.: *Chem. Mater.* 2003, **15**, 2061. [84] Holbrey J. D., Seddon K. R.: *Clean Products Processes* 1999, **1**, 223. [85] Welton T.: *Chem. Rev.* 1999, **99**, 2071. [86] Wasserscheid P., Keim W.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 3772. [87] Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E.: *Catal. Today* 2002, **74**, 157. [88] Anthony J. L., Brennecke J. F., Holbrey J. D., Maginn E. J., Mantz R. A., Rogers R. D., Trulove P. C., Visser A. E., Welton T. w pracy zbiorowej: „Ionic Liquids in Synthesis” (red. Wasserscheid P., Welton T.), Wiley-VCH, Weinheim 2003, str. 41—126. [89] „Technical Summaries on Ionic Liquids in Chemical Processing”. Prepared for the Chemical Industry Vision 2020, Technology Partnership Workshop, Barriers to Ionic Liquids Commercialization 2003, http://www.chemicalvision2020.org/pdfs/tech_summary.pdf. [90] Sheldon R. A.: *Green Chem.* 2005, **7**, 267.
- [91] Earle M., Olivier-Bourbigou H., Forestier A., Wasserscheid P.: w [88], str. 174—288. [92] Carmichael A. J., Haddleton D. M.: w [88], str. 319—335. [93] Kubisa P.: *Prog. Polym. Sci.* 2004, **29**, 3. [94] El Abedin S. Z., Borisenko N., Endres F.: *Electrochem. Commun.* 2004, **6**, 422. [95] Pringle J. M., Efthimiadis J., Howlett P. C., Efthimiadis J., MacFarlane D. R., Chaplin A. B., Hall S. B., Officer D. L., Wallace G. G., Forsyth M.: *Polymer* 2004, **45**, 1447. [96] Sekiguchi K., Atobe M., Fuchigami T.: *J. Electroanal. Chem.* 2003, **557**, 1. [97] Biedroń T., Kubisa P.: *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem.* 2004, **42**, 3230. [98] Biedroń T.,

- Bednarek M., Kubisa P.: *Macromol. Rapid Commun.* 2004, **25**, 878. [99] Carmichael A. J., Haddleton D. M., Bon S. A. F., Seddon K. R.: *Chem. Commun.* 2000, **14**, 1237. [100] Scott M. P., Brazel C. S., Benton M. G., Mays J. W., Holbrey J. D., Rogers R. D.: *Chem. Commun.* 2002, **13**, 1370.
- [101] Adams C. J., Earle M. J., Seddon K. R.: *Green Chem.* 2000, **2**, 21. [102] Ritter H., Tabatabai M.: „Grüne Polymerchemie — Polymerisationsverfahren in Wasser unter Verwendung von Cydodextrinen“, <http://www.uni-duesseldorf.de/HHU/Jahrbuch/2002/PDF/pagesritter.pdf>. [103] Storsberg J., Ritter H.: *Macromol. Rapid Commun.* 2000, **21**, 236. [104] Ritter H., Tabatabai M.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 1713. [105] Schwarz-Barač S., Ritter H.: *J. Macromol. Sci., Part A — Pure Appl. Chem.* 2003, **40**, 437. [106] Storsberg J., Ritter H.: *Macromol. Chem. Phys.* 2002, **203**, 812. [107] Casper P., Glöckner P., Ritter H.: *Macromolecules* 2000, **33**, 4361. [108] Miertus S., Ren X.: *Polimery* 2002, **47**, 545. [109] Chiellini E., Cinelli P., D'antone S., Ilieva V. I.: *Polimery* 2002, **47**, 538. [110] Witt U., Yamamoto M., Seeliger U., Müller R. J., Warzelhan V.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 1438.
- [111] Mecking S.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 1078. [112] Polaczek J., Dziki E., Pielichowski J.: *Polimery* 2003, **48**, 61. [113] Tylek E., Polaczek J., Pielichowski J.: *Polimery* 2005, **50**, 341. [114] Garlotta D.: *J. Polym. Environ.* 2001, **9**, 63. [115] Foltynowicz Z., Jakubiak P.: *Polimery* 2002, **47**, 769. [116] Duda A., Penczek S.: *Polimery* 2003, **48**, 16. [117] Vink E. T. H., Rabago K. R., Glassner D. A., Gruber P. R.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2003, **80**, 403. [118] Gruber P. R.: *J. Ind. Ecol.* 2003, **7**, 209. [119] Coates G. W., Moore D. R.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 6618. [120] Steinbüchel A.: *Macromol. Biosci.* 2001, **1**, 1.
- [121] Braunegg C., Bona R., Schellauf F., Wallner E.: *Polimery* 2002, **47**, 479. [122] Kahar P., Tsuge T., Taguchi K., Doi Y.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2004, **83**, 79. [123] Lenz R. W., Marchessault R. H.: *Biomacromolecules* 2005, **6**, 1. [124] Kahar P., Agus J., Kikkawa Y., Taguchi K., Doi Y., Tsuge T.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2005, **87**, 161. [125] Madison L. L., Huisman G. W.: *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 1999, **63**, 21. [126] Gerngross T. U., Slater S. (tłum. Kaim A.): *Świat Nauki* 2000, **11**, 57. [127] Kijeński J., Polaczek J.: *Polimery* 2004, **49**, 669. [128] Bogoczek R., Pińkowska H.: *Przem. Chem.*, artykuł przyjęty do druku. [129] Fang Z., Smith R. L., Inomata H., Arai K.: *J. Supercrit. Fluids* 1999, **15**, 229. [130] Kazarian S. G., Martirosyan G. G.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, **4**, 3759.
- [131] Sato O., Arai K., Shirai M.: *Fluid Phase Equilib.* 2005, **228—229**, 523. [132] Tagaya H., Katoh K., Kadokawa J. I., Chiba K.: *Polym. Degrad. Stabil.* 1999, **64**, 289.
- [133] Sasaki M., Iwaya T., Genta M., Goto.: *Mat. konf. „Third International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics“* (red. Müller-Hagedorn M., Bockhorn H.), Universitätsverlag, Karlsruhe 2005, str. 263, <http://www.uvka.de/univerlag/volltexte/2005/81/pdf>. [134] Smith R. L., Fang Z., Inomata H., Arai K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **76**, 1062. [135] Meng L., Zhang Y., Huang Y., Shibata M., Yosomiya R.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2004, **83**, 389. [136] Dai Z., Hatano B., Kadokawa J. I., Tagaya H.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2002, **76**, 179. [137] Suzuki Y. I., Tagaya H., Asou T., Kadokawa J. I., Chiba K.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, **38**, 1391. [138] Tagaya H., Shibasaki Y., Kato C., Kadokawa J. I., Hatano B.: *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2004, **6**, 1. [139] Shibasaki Y., Kamimori T., Kadokawa J. I., Hatano B., Tagaya H.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2004, **83**, 481. [140] Fang Z., Smith R. L., Inomata H., Arai K.: *J. Supercrit. Fluids* 2000, **16**, 207.
- [141] Watanabe M., Hirakoso H., Sawamoto S., Adschiri T., Arai K.: *J. Supercrit. Fluids.* 1998, **13**, 247. [142] Su X., Zhao Y., Zhang R., Bi J.: *Fuel Process. Technol.* 2004, **85**, 1249. [143] Park K. C., Tomiyasu H.: *Chem. Commun.* 2003, **6**, 694. [144] Fang Z., Koziński J. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **81**, 3565. [145] Lilac W. D., Lee S.: *Adv. Environ. Res.* 2001, **6**, 9. [146] Kubatova A., Lagadec A. J. M., Hawthorne S. B.: *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 1337. [147] Takeshita Y., Kato K., Takhashi K., Sato Y., Nishi S.: *J. Supercrit. Fluids.* 2004, **31**, 185. [148] Chen D. T., Perman C. A., Reichert M. E., Hoven J.: *J. Hazard. Mater.* 1995, **44**, 53. [149] Park S., Gloyne E. F.: *Fuel* 1997, **76**, 999. [150] Park Y., Hool J. N., Curtis C. W., Roberts C. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, **40**, 756.
- [151] Goto M., Koyamoto H., Kodama A., Hirose T., Nagaoka S., McCoy B. J.: *AIChE J.* 2002, **48**, 136. [152] Genta M., Iwaya T., Sasaki M., Goto M., Hirose T.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, **44**, 3894. [153] Genta M., Yano F., Kondo Y., Matsubara W., Oomoto S.: *Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Rev.* 2003, **40**, 1. [154] Zhang H., Xiang H. W., Yang Y., Xu Y. Y., Li Y. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **92**, 2363. [155] Zhang C., Zhang H., Yang J., Liu Z.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2004, **86**, 461. [156] Shibata M., Masuda T., Yosomiya R., Hui M. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **77**, 3228. [157] Pinero R., Garcia J., Cocero M. J.: *Green Chem.* 2005, **7**, 380. [158] Asahi N., Sakai K., Kumagai N., Nakanishi T., Hata H., Katoh S., Moriyoshi T.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2004, **86**, 147. [159] „The Role of Polymer Research in Green Chemistry and Engineering“, http://www.umass.edu/tei/neti/neti_pdf/Green%20Chemistry%20of%20Polymers.pdf.