

P O L I M E R Y

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

RYSZARD UKIELSKI^{*)}, FILIP KONDRATOWICZ, DOMINIK KOTOWSKI

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Instytut Polimerów

ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Produkcja, właściwości i kierunki rozwoju biodegradowalnych poliestrów ze szczególnym uwzględnieniem kopolimerów alifatyczno-aromatycznych

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący produkowanych przemysłowo kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych (AAC) i poliestrów alifatycznych zdolnych do degradacji. Szczególną uwagę poświęcono światowym pracom badawczym nad nowymi typami kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych.

Słowa kluczowe: poliestry, kopoliestry, poliestry alifatyczne, kopoliestry alifatyczno-aromatyczne, biodegradacja.

PRODUCTION, PROPERTIES AND TRENDS IN DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE POLYESTERS WITH PARTICULAR RESPECT TO ALIPHATIC-AROMATIC COPOLYMERS

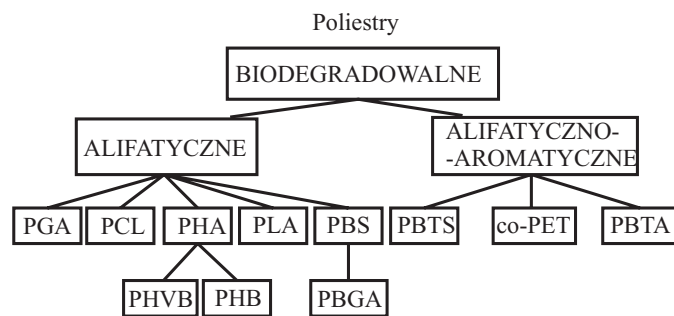
Summary — The paper is a literature review concerning the industrially produced aliphatic-aromatic copolyesters (AAC) and aliphatic polyesters capable of degradation. Particular attention was given to worldwide studies on new types of aliphatic-aromatic copolymers.

Keywords: polyesters, copolyesters, aliphatic polyesters, aliphatic-aromatic copolyesters, biodegradation.

Dzieje ludzkości, w zależności od stosowanych materiałów, można podzielić na kilka zasadniczych epok, tj.: epokę kamienia, brązu, stali oraz najmłodszą — tworzyw polimerowych. Początek tej ostatniej datuje się na wiek XX, w którym materiały polimerowe zaczęły odgrywać istotną rolę. Jedną z głównych grup polimerów wykorzystywanych przez człowieka stanowi grupa poliestrów. Zalicza się do nich wszystkie polimery zawierające w łańcuchu głównym wiązania estrowe (-O-CO-). W najprostszy sposób poliestry otrzymuje się w wyniku poli-

kondensacji alkoholi dihydroksylowych (HO-R-OH) z kwasami dikarboksyłowymi (HOOC-R-COOH) lub ich diestrami, oraz na drodze poliestryfikacji ω -hydroksykwasów (HO-R-COOH) [1, 2]. Syntetyczne poliestry po raz pierwszy uzyskali w 1833 r. Gay-Lussac oraz Pelouze, ogrzewając kwas mlekowy. Pod koniec XIX w. Bishoff i Walden otrzymali poliglikolid ogrzewając glikolid w obecności chlorku cyny. Syntezę poliestrów z wykorzystaniem kwasów wielofunkcyjnych oraz polioli przeprowadził w 1847 r. Berzelius, który w wyniku ogrzewania mieszaniny kwasu winowego i glicerolu uzyskał niekryształującą plastyczną masę. Milowym krokiem

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: ryszard.ukielski@zut.edu.pl



Rys. 1. Poliestry biodegradowalne: PGA – poli(kwas glikolowy), PCL – poli(ϵ -kaprolakton), PHA – poli(hydroksyalkanian), PHB – poli(hydroksymaślan), PHBV – poli(3-hydroksymaślan-co-3-hydroksywalerianian), PLA – poli(kwas mlekowy), PBS – poli(bursztynian butylenu), PBSA – poli(bursztynian-co-adiypinian butylenu), PBT – poli(bursztynian-co-tereftalan butylenu), co-PET – kopolimery poli(tereftalanu etylenu), PBTA – poli(adiypinian-co-tereftalan butylenu)

Fig. 1. Biodegradable polyesters: PGA – poly(glycolic acid), PCL – poly(ϵ -caprolacton), PHA – polyhydroxyalkanoate, PHB – polyhydroxybutyrate, PHBV – poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), PLA – poly(lactid acid), PBS – poly(butylene succinate), PBSA – poly(butylene succinate-co-adipate), PBT – poly(butylene succinate-co-terephthalate), co-PET – poly(ethylene terephthalate) copolymers, PBTA – poly(butylene adipate-co-terephthalate)

w dziejach nauki o materiałach polimerowych było wytworzenie przez Carothersa alifatycznego poliestru. Odkryciem zaś o największym znaczeniu była synteza poliestrów, takich jak: poli(tereftalan etylenu) (PET) oraz poli(tereftalan butylenu) (PBT) przeprowadzona przez Whinfielda oraz Dicksona w roku 1940 [3].

Wraz ze wzrostem obszaru zastosowań polimerów znacznie zwiększyła się także ilość odpadów z tworzyw polimerowych (10 % mas. odpadów komunalnych). Działania proekologiczne wielu państw na świecie doprowadziły do zainteresowania się ośrodków naukowych materiałami ulegającymi rozkładowi w warunkach środowiska naturalnego. Do grupy takich materiałów, ze względu na hydrolizujące wiązanie estrowe, zalicza się poliestry alifatyczne oraz kopoliestry alifatyczno-aromatyczne (rys. 1) [4].

Pierwszym biodegradowalnym syntetycznym polimerem był otrzymany w 1954 r. z glikolidu poli(kwas glikolowy) PGA [5, 6]. Polimer ten w 1962 r. znalazł zastosowanie do produkcji resorbowlanych nici chirurgicznych [7–9] (obecnie DexonTM, Surgicryl®).

POLIESTRY ALIFATYCZNO-AROMATYCZNE

W ciągu ostatnich 30 lat wielu badaczy skupiło się na możliwości połączenia zdolności do degradacji poliestrów alifatycznych z dobrymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi poliestrów alifatyczno-roma-

tycznych, produkowanych wyłącznie z dikarboksylo- wych kwasów aromatycznych. Efektem tych prac było wytworzenie szeregu kopoliestrów alifatyczno-roma- tycznych (AAC) z dikarboksylo- wych kwasów zarówno aromatycznych jak i alifatycznych. Materiały takie wyka- zują podatność na rozkład hydrolityczny, a jednocześnie zachowują pożądane właściwości mechaniczne. Spośród licznych otrzymanych kopoliestrów tylko niektóre do- czekały się szerszego zastosowania. Rodzi się bowiem podstawowe pytanie dotyczące takich materiałów, mianowicie, czy mimo występowania w strukturze ugrupowa- ń aromatycznych, ulegają one całkowitej mineraliza- cji, i czy nie powstają przy tym szkodliwe dla środowiska produkty uboczne.

Pierwsze prace zmierzające do otrzymania, ulega- jących hydrolizie oraz wrażliwych na atak mikrobiolo- giczny AAC, dotyczyły poli(tereftalanu etylenu) (PET). Kopolimery uzyskiwano metodą polikondensacji w stopie w układzie dwureaktorowym, wprowadzając do struktury poli(tlenek etylenu) (PEG) o średnich masach molowych 600 i 1500 g/mol, w ilości 50–70 % mas. Uzyskane materiały poddano degradacji w buforze cytrynia- nowo-fosforanowym o pH 7 w ciągu 8 tygodni. Czas hydrolizy okazał się jednak za krótki aby określić całos- ciowo przebieg procesu [10, 11]. Kolejne prace, również nie dające jednoznacznych wyników dotyczących zdol- ności AAC do biodegradacji, wykorzystywały otrzyma- ne PET lub PBT, modyfikowane alifatycznymi kwasami dikarboksylo- wymi [12–18]. Badania degradacji w obec- ności enzymów kopoliestrów alifatyczno-aromatycz- nych modyfikowanych za pomocą PCL przedstawili Tokiwa i Suzuki w 1981 r. Taką samą metodą wykorzystał Jun ze współpr. prowadząc degradację PET-co-PCL w obecności lipaz *Pseudomonas Sp.*, w środowisku wodnym, w temp. 37 °C. Prace miały na celu określenie zdolności AAC do ulegania degradacji enzymatycznej w środowi- sku naturalnym. Stopień degradacji oceniano na podsta- wie ubytku masy polimeru oraz zawartości węgla orga- nicznego (TOC – ang. *Total Organic Carbon*) rozpuszczo- nego w roztworze. Wyniki wykazały brak degradacji fragmentów pochodzących od CL, w obecności zastoso- wanych lipaz, dobrze znanego rodzaju enzymu degradu- jącego PCL [16]. Ubytek masy folii wykonanej z poli(se- bacynianu-co-tereftalanu trimetyleny), po 4-tygodniowej degradacji stwierdził w 1994 r. Witt ze współpr. Kopolim- er zawierał 50 % mol. kwasu tereftalowego (TPA) w stosunku do pozostałych kwasowych składników kom- pozycji. Testy degradacji przeprowadzono w odcieku kompostu oraz w osadzie czynnym [19]. Rok później ci sami autorzy opublikowali wyniki badań degradacji sta- tystycznych kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych. AAC otrzymali stosując kwas tereftalowy, 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, kwas adypinowy lub kwas sebacynowy. Polimery wytworzono metodą poli- kondensacji w stopie. Charakteryzowały się one śred- nimi masami molowymi w przedziale 30 000– 53 000 g/mol oraz zmienną zawartością kwasu tereftalo-

wego 38–56 % mol. [20]. Testy degradacji tych materiałów prowadzono w wodnym roztworze fosforanowym o temp. 25 °C oraz w ziemi gruntowej o wilgotności 60 %, przez 8 tygodni. Dodatkowo realizowano proces kompostowania w temp. 60 °C, wykorzystując czteromiesięczny kompost przemysłowy. Stopień degradacji określano na podstawie ubytku masy kopolimerów. Autorzy dowiedli, że podatność kopoliestrów na degradację zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału fragmentów aromatycznych. Całkowitej degradacji po upływie 12 tygodni uległy kopoliestry poli(adypinianu-*co*-tereftalanu tetrametylenu) (BTA) zawierające 34 % lub 42 % mol. sekwencji aromatycznych [21]. W publikacji Witt'a, Müller'a i Deckwer'a z 1997 r. wykazano zależność między składem chemicznym kopolimeru BTA a jego stopniem degradacji [20]. Z opublikowanych danych wynika, że można otrzymać materiały, z udziałem 40–50 % mol. sekwencji aromatycznych wykazujące oczekiwaną zdolność do biodegradacji oraz korzystne właściwości mechaniczne. W wybranych zastosowaniach jest wymagana większa wytrzymałość materiałów, z tego względu kopoliestry BTA, o zawartości 39 % mol. kwasu adypinowego i 61 % mol. kwasu tereftalowego poddano reakcji sprzęgania heksametylenodiizocyjanianem, użytym w ilości 1–2 % mas. Analiza degradacji tego materiału w kompoście (warunki laboratoryjne) nie wykazała istotnego wpływu wiązań uretanowych na przebieg tego procesu [20]. Witt ze współpr. przeprowadził ponadto badania biodegradacji aromatycznych oligomerów, otrzymanych w wyniku transestryfikacji tereftalanu dimetylowego diolami. Założone, średnie masy molowe oligomerów uzyskano stosując odpowiedni nadmiar diolu. Degradację oligomerów prowadzono: przez 8 tygodni w glebie gruntowej o wilgotności 60 %, przez 4 lub 12 tygodni w kompoście (warunki laboratoryjne, 60 °C) oraz przez 6 tygodni w temp. 25 °C w pożywce z solami mineralnymi (pożywka syntetyczna), zaszczerpionej mikroorganizmami z czteromiesięcznego kompostu. W toku procesu mierzono poziom absorpcji CO₂ w NaOH. Dodatkowo oligomery poddano degradacji hydrolytycznej w środowisku o pH 7, w temp. 60 °C i w temperaturze pokojowej w ciągu 8 lub 12 tygodni [20]. Badania wykazały, że materiały zawierające w łańcuchu makrocząsteczki więcej niż trzy powtarzalne jednostki aromatyczne nie ulegają atakowi mikrobiologicznemu. Podczas biodegradacji prowadzonej w pożywce syntetycznej zaobserwowano natomiast całkowitą biodegradację oligomerów o zawartości kwasu tereftalowego do 55 % mol. [22]. Wyniki prac zespołów Witt'a i Müller'a poszerzyły wiedzę o syntezie i biodegradacji kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych, w szczególności poli(adypinianów-*co*-tereftalanów tetrametylenu) i doprowadziły do wdrożenia przemysłowej produkcji tworzywa Ecoflex [23]. Analizę porównawczą biodegradacji szeregu poliestrów alifatycznych i kopolimerów BTA prowadzili Abu-Zeid, Müller i Deckwer w 2004 r. Wykorzystali poli(hydroksymaślan) (PHB), poli(ε-kaprolakton) (PCL), poli(adypinian tetrametylu)

(PBA), poli(adypinian trimetylu) (PPA) oraz kopolimery BTA z zawartością fragmentów tereftalowych 10, 20, 40 lub 45 % mol. Badania prowadzono w: osadzie ściekowym, osadzie bakterii beztlenowych wytwarzających metan, w środowisku bioodpadów degradowanych beztlenowo oraz w osadzie bakterii beztlenowych z rzeki (Elba). Testy wykazały znikomą zdolność poliestrów syntetycznych (zwłaszcza PBA, PPA, BTA) do degradacji w warunkach beztlenowych oraz niewielką podatność na atak mikrobiologiczny [24]. Rok później ta sama grupa naukowców podjęła badania procesu enzymatycznej hydrolizy kopoliestrów BTA oraz kompozycji AAC opartych na składnikach alifatycznych, takich jak: kwas adypinowy, kwas sebacynowy i kwas dodekanodikarboksylowy. Zbadano wpływ architektury makrocząsteczki polimeru na zdolność do degradacji hydrolytycznej. Wykazano, że selektywne działanie lipazy z rodzaju *Pseudomonas Sp.* w pobliżu wiązań estrowych, nie jest czynnikiem decydującym o zdolności do biodegradacji AAC. Udowodniono, że biodegradacją alifatycznych homopoliestrów można sterować modyfikując długość łańcuchów metylenowych między wiązaniami estrowymi. Stwierdzono, że występowanie długich alifatycznych łańcuchów w cząsteczkach kopolimerów nie ułatwia hydrolytycznej degradacji inicjowanej przez enzym lipazę. Obecność w makrołańcuchu długich fragmentów tereftalanowych również obniża stopień degradacji. Jednoznacznie potwierdzono, że ruchliwość łańcuchów (lub ich fragmentów) jest najbardziej uniwersalną cechą, na podstawie której można opisać i przewidzieć stopień biodegradacji łańcuchów poliestrów syntetycznych, niezależnie od ich architektury i mikrostruktury [25].

W dotychczasowych pracach nad ulegającymi biodegradacji AAC o polepszonych właściwościach mechanicznych, Witt i inni badacze wykorzystywali kwas adypinowy, sebacynowy, tereftalowy, izoftalowy, glikol, 1,3-propanodiol oraz 1,4-butanodiol. Na przełomie XIX i XX wieku podjęto próby zastosowania kwasu bursztynowego jako komonomera w syntezach AAC [26–30]. Kim wraz ze swoim zespołem badawczym, jako jedni z pierwszych, otrzymali kopoliestry na bazie kwasu bursztynowego. Stosując proces wymiany estrowej (240 °C, 60 min) między poli(bursztynianem tetrametylenu) a poli(tereftalanem etylenu) i poli(tereftalanem tetrametylenu) uzyskali szereg kopolimerów z zawartością 5–40 % mol. fragmentów tereftalowych. Wytworzone materiały charakteryzowały się zadowalającymi właściwościami mechanicznymi, nie przebadano jednak ich zdolności do degradacji hydrolytycznej oraz biodegradacji [26].

W 1997 r. zespół badawczy Maedy podjął próby zsyntezowania biodegradowalnych kopoliestrów poli(bursztynianu etylenu) (PES) oraz poli(tereftalanu etylenu). Na pierwszym etapie w wyniku polimeryzacji bezwodnika bursztynowego z tlenkiem etylenu otrzymano PES o średniej masie molowej 6500 g/mol. Powstały produkt poddano transestryfikacji z PET, w warunkach obniżonego ciśnienia i temperatury 200–290 °C, trwającej 60 min.

Hydroлизę enzymatyczną kopoliestrów prowadzono w obecności lipaz *Rhizopus arrhizus*, lub bez enzymu w buforze fosforanowym o pH 7. Degradację realizowano w temp. 37 °C w ciągu 12 h. Określano stężenie produktów degradacji stwierdzając, że rośnie wraz ze wzrostem udziału w makrołańcuchu fragmentów tereftalowych. W przypadku kompozycji zawierających powyżej 47 % mol. sekwencji aromatycznych, wyniki wskazały na brak podatności na działanie enzymów. Biodegradację kompozycji oceniano wykorzystując metodę respirometryczną; zgodnie z ASTM D5209-92 analizowano ilość CO₂ wydzielonego do 0,5 proc. wodnego roztworu NaOH podczas biodegradacji próbek w osadzie czynnym o temp. 30 °C. Najlepsze efekty uzyskano w przypadku kopolimeru zawierającego 16 % mol. PET. W ciągu 25 dni odnotowano stopień biodegradacji równy 25 %, brak produktów degradacji hydrolitycznej w przefiltrowanym roztworze środowiska rozkładu świadczący o ich całkowitej mineralizacji do CO₂ i H₂O [27].

Pierwsze kopoliestry kwasu tereftalowego, kwasu bursztynowego oraz 1,4-butanodiolu, otrzymano metodą polikondensacji w stopie, w 2000 r., w zespole badawczym Nagaty [28, 29]. Zawartość fragmentów tereftalowych w uzyskanych kopolimerach wynosiła 5–73 % mol. Zsyntezowane polimery charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi, a ich termiczna wytrzymałość pozwalała na przetwarzanie metodami typowymi dla termoplastów. Przeprowadzono degradację folii wytworzonej z tych kopolimerów, w buforze fosforanowym w obecności lipazy *Rh. Delemar*. Ubytek masy degradowanych próbek materiałów o udziale fragmentów tereftalowych 10–35 % mol. wynosił 5–13 g/m² [28, 29].

Biodegradacją mieszanek poliestrowych PBS/PBT w 1999 r. zajęli się Kim i Park. Materiały do badań otrzymali na drodze przeestryfikowania prowadzonego w temp. 260 °C w ciągu 20, 40 lub 60 min. Najwyższy stopień kopolikondensacji uzyskali prowadząc reakcję przez 60 min. Proces biodegradacji śledzono stosując zmodyfikowaną metodę określania stopnia biodegradacji polimerów w warunkach tlenowych, wg normy ASTM D5338-92. Test przeprowadzono w termostatowanej komorze, gdzie umieszczono bioreaktory wypełnione specjalnie sporządzonym kompostem. Szczelnie zamknięte bioreaktory, z umieszczonymi w nich próbkami polimerów, połączono przy użyciu przepływomierzy gazowych z wypełnionymi częściowo wodą destylowaną kolbami Erlenmeyera. Przepływ powietrza przez bioreaktory ustalono na poziomie 30 cm³/min. Stopień biodegradacji mierzono ubytkiem masy próbki (μg/mm²). Autorzy zanotowali znaczny ubytek masy mieszanek PBS/PBT, zawierających fragmenty aromatyczne w ilości, odpowiednio, 30 i 50 % mol. [30].

Od początku XXI wieku, prace nad otrzymaniem nowych AAC prowadzili Ki i Park, modyfikując kopolimer poli(tereftalanu tetrametyleno-*co*-cykloheksanodimetyleno) (PBTG) kwasem bursztynowym. Stosując polikondensację w stopie uzyskali szereg kopolimerów

o statystycznej budowie łańcucha i zawartości 70 lub 50 % mol. fragmentów bursztynianowych, przy zmiennej zawartości fragmentów 1,4-cykloheksanodimetylenowych 10–40 % mol. Testy degradacji wykazały hydrofobowy charakter powierzchni kopolimerów, determinujący stopień degradacji hydrolitycznej. Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego zaobserwowano narastające kolonie mikroorganizmów na powierzchniach próbek, poddanych kompostowaniu w warunkach laboratoryjnych, zgodnie z ASTM D6003-96 [31].

Zespół Zhanga otrzymał szereg kopolimerów PBT, modyfikowanych kwasem bursztynowym oraz oli-go(oksyetyleno)diolami PEG, o średnich masach molowych 600, 1000 lub 2000 g/mol. Udział kwasu bursztynowego wynosił 10–30 % mas. lub 10–80 % mas., w zależności od zastosowanego PEG. Degradację materiałów prowadzono w buforze fosforanowym o pH 7 w temp. 37 °C. Zaobserwowano, że degradowane kopolimery wykazują zdolność do wiązania wody i do hydrolizy. W przypadku kopoliestru zawierającego 30 % mas. fragmentów PBS i PEG 2000 odnotowano 25-proc. ubytek masy [32].

Syntezę kopolimerów poli(bursztynianu tetrametyleno-*co*-bursztynianu etylenu-*co*-tereftalanu etylenu) zaproponował w 2004 r. Deng wraz ze współpr. Otrzymane kopoliestry wykazywały zmienny udział składników: bursztynianu tetrametyleno (BS) 10–60 % mol., bursztynianu etylenu (ES) 31–78 % mol., tereftalanu etylenu (ET) 9–22 % mol. Zbadano podatność tych kompozycji na degradację metodą kompostowania w warunkach laboratoryjnych, w obecności mikroorganizmów tlenowych (norma ASTM D5338), określając stopień degradacji na podstawie ubytku masy oraz zmiany lepkości istotnej [23]. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano w przypadku kompozycji amorficznych o zawartości fragmentów: BS – 30 % mol., ES – 54 % mol. i ET – 16 % mol. oraz o zawartości fragmentów: BS – 10 % mol., ES – 7 % mol. i ET – 20 % mol. Po 11 tygodniach prowadzenia procesu degradacji uzyskano spadek lepkości istotnej, odpowiednio, o 67 i 91 % [33]. Potwierdził się zatem wpływ stopnia krystaliczności, ruchliwości łańcuchów oraz podatności długich fragmentów ES na wywołaną enzymami hydroлизę kopoliestrów.

Modyfikacją PET kwasem szczawiowym i kwasem sebacynowym, zajął się zespół badawczy Zhao w 2006 r. Otrzymali oni poliestry o zawartości 40 lub 60 % mol. fragmentów ET. Degradację kopolimerów prowadzono w 3n wodnym roztworze NaOH, w temp. pokojowej w ciągu 6 tygodni, po upływie których odnotowano 60-proc. ubytek masy próbki (kompozycja o zawartości 40 % fragmentów szczawianu etylenu). Badania te potwierdziły bezpośredni wpływ zawartości fragmentów alifatycznych oraz fazy krystalicznej na stopień hydrolizy kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych [34].

Opierając się na pracach Witta z roku 1994 oraz Martana i Müllera z 2005, zespół badawczy Bertiego otrzymał szereg kopolimerów PBT modyfikowanych kwasem

dodekanodikarboksylowym. Wykorzystując metodę polikondensacji w stopie wytworzono trzy kopoliestry zawierające 39, 50 lub 70 % mol. fragmentów PBT oraz, odpowiednio, 61, 50 i 30 % poli(dodekanianu tetrametyleny). Degradację homopolimeru oraz kompozycji zawierającej 70 % mol. PBT prowadzono przez 25 dni w kompoście, w obecności celulozy. Wyniki prac Beritego dotyczące uzyskanych AAC o długich łańcuchach alifatycznych między ugrupowaniami estrowymi o obniżonej zdolności do biodegradacji, potwierdziły już wcześniej wysnute przez Witta i Nagatę wnioski. Zadowolający wynik uzyskano w przypadku homopolimeru, odnotowując 20-proc. stopień mineralizacji [35].

Kondratowicz i Ukielski otrzymali szereg poli(bursztynianów-*co*-tereftalanów) etylenu PETS, o zawartości składnika aromatycznego od 5 do 80 % mol. [36]. Kopolimery zsyntetyzowano stosując metodę polikondensacji blokowej w stopie α,ω -bis-hydroksyestrów tereftalanowych i kwasu bursztynowego, wobec nadmiaru 1,2-etanodiolu i katalizatora C-94 lub katalitycznej odmiany ditlenku germanu. Kwas bursztynowy oraz 1,2-etanodiol są obecnie produkowane z biomasy roślinnej. Wykazano korzystny wpływ katalizatora C-94 na efektywność i przebieg poszczególnych etapów syntezy w układzie ze stabilizatorem termicznym – trietylofosforanem. Lepsze właściwości fizykochemiczne kopolimerów uzyskano wykorzystując fenolowe i fenolowo-fosforynowe stabilizatory termooksydacyjne: Irganox 1010 i Irgafos 126. Zdolność uzyskiwanych kopolimerów do biodegradacji oceniano na podstawie ich podatności na rozkład hydrolytyczny w roztworach wodnych o odczynie pH 4 i pH 13, oraz na degradację w glebie gruntowej i kompoście. Wybrane próbki poddano procesowi kompostowania przemysłowego w otwartej przyźmie lub zamkniętym kontenerze. Wysoki stopień degradacji stwierdzono we wszystkich badanych środowiskach, jednak największe zmiany struktury chemicznej i średniej masy molowej oraz zmiany makroskopowe próbek miały miejsce w warunkach kompostowania przemysłowego. Wykazano, że zawartość w makrołańcuchu 40–60 % mol. fragmentów aromatycznych ma niewielki wpływ na stopień hydrolytyczny kopolimerów PETS [36].

POLIMERY AAC PRODUKOWANE PRZEMYSŁOWO

Poli(adypinian-*co*-tereftalan tetrametyleny-*b*-oksyetylen), BTA-*b*-PEG

Połączenie zdolności do biodegradacji typowej dla poliesterów alifatycznych z dobrymi właściwościami mechanicznymi przypisywanymi poliesterom PET, PTT, PBT uzyskano w kopoliestrach typu BTA-*b*-PEG. Polimery takie są otrzymywane z kwasu tereftalowego lub jego diestru metylowego, kwasu adypinowego, glikolu 1,4-butylenowego oraz oligo(oksyetyleno)diolu (PEG). Na pierwszym etapie syntezy przebiega estryfikacja kwasu adypinowego glikolem 1,4-butylenowym. Kolejny etap to

transestryfikacja tereftalanu dimetylowego, glikolu 1,4-butylenowego, PEG 600 i bezwodnika kwasu piromelitowego. Na ostatnim etapie następuje polikondensacja wcześniej otrzymanych związków [37]. Materiałami reprezentującymi grupę w taki sposób otrzymanych polimerów są tworzywa Eastar Bio (Eastman Chemicals) [38] oraz Ecoflex (BASF). W Ecoflexie zawartość fragmentów tereftalowych wynosi 42–45 % mol. w stosunku do pozostałych sekwencji dikarboksylowych [39]. Oznacza to, że stopień polimeryzacji fragmentów tereftalowych nie przekracza wartości trzech merów. Roczna produkcja tego polimeru wynosi 14 tysięcy ton. W celu nadania materiałowi właściwości mechanicznych zbliżonych do właściwości polipropylenu są tworzone mieszanki z PLA: Ecovio (BASF), Bio-Flex (FKuR) oraz skrobią termoplastyczną (TPS): BIOPAR (BIOP AG), MaterBi (Novamont). Wysokie ceny tych materiałów, na poziomie 4–5 EUR/kg [23, 40–45], są spowodowane dużym kosztem surowców potrzebnych do syntezy BTA-*b*-PEG (tabela 1, 2).

T a b e l a 1. Właściwości tworzywa Eastar Bio [38]

T a b l e 1. Properties of Eastar Bio plastic [38]

Właściwość	Eastar Bio 14766
Gęstość, g/cm ³	1,21
Temperatura topnienia, °C	110–115
Temperatura zeszklenia, °C	-30
Stopień krystaliczności, %	20–35
Moduł Younga, MPa	52
Wydłużenie przy zerwaniu, %	>500
Wytrzymałość przy zerwaniu, MPa	9

T a b e l a 2. Właściwości tworzywa Ecoflex [46, 47]

T a b l e 2. Properties of Ecoflex plastic [46, 47]

Właściwość	Metoda badawcza	Ecoflex F BX 7011	PE-LD
MFR (190 °C; 2,16 kg), g/10 min	ISO 1133	2,7–4,9	
Gęstość, g/cm ³	ISO 1183	1,25–1,27	0,91–0,94
Temperatura topnienia, °C	ISO 3146	110–120	111
Temperatura zeszklenia, °C	ISO 3146	-45	-125
Twardość, Shore D	ISO 868	32	48
Wydłużenie przy zerwaniu (folia 50 μ m), %	ISO 527	560–710	300–600

Poli(bursztynian-*co*-tereftalan tetrametyleny)

Do produkcji kopoliesterów typu BTS wykorzystuje się technologię otrzymywania poli(bursztynianu tetrametyleny), opracowaną przez firmę Ire Chemicals. Tworzywa takie są oznaczone serią G8000, spełniają szereg norm dopuszczających je do kontaktu z żywnością (FDA) oraz do produkcji artykułów medycznych (USP). Zdolność BTS do biodegradacji potwierdzono w procesie

laboratoryjnego, kontrolowanego kompostowania (ISO 14855). Kopoliestry BTS są stosowane do produkcji toreb foliowych, folii bąbelkowych i termokurczliwych oraz folii ściółkowych [39, 48] (tabela 3).

T a b e l a 3. Właściwości tworzywa EnPol G8000 [48]

T a b l e 3. Properties of EnPol G8000 plastic [48]

Właściwość	Metoda badawcza	EnPol G seria 8000	
		G8060	G8060F
MFR (190 °C; 2,16 kg), g/10 min	D1238	2	2
Gęstość, g/cm ³	D792	1,25	1,25
Temperatura topnienia, °C	D2117	125	
Wytrzymałość na rozdarcie, kg/cm	D1004	145	120
Wytrzymałość przy zerwaniu, MPa	D638	45	37
Wydłużenie przy zerwaniu (folia 50 µm), %	D638	670–750	620–430

Kopolimery poli(tereftalanu etylenu) i poli(tereftalanu trimetylenu)

Kopolimery PET i PTT są otrzymywane w wyniku modyfikacji chemicznej łańcucha polimeru, do którego wbudowuje się fragmenty alifatyczne wykazujące wrażliwość na hydrolizę w warunkach degradacji (zawierające wiązania eterowe, estrowe lub amidowe). Dobierając odpowiednie komonomery i ich udział można wpływać na przebieg degradacji. Przedstawicielem tej grupy materiałów jest tworzywo Biomax (serii #1000 i #6900) opracowane i produkowane przez firmę DuPont (5 tys. t/r). Biomax ulega degradacji w środowisku wodnym, a pozostałości po hydrolizie są asymilowane i metabolizowane przez mikroorganizmy żywe [49]. Tworzywa Biomax znalazły zastosowanie do produkcji sztućców jednorazowych, folii i do powlekania papieru [39] (tabela 4).

T a b e l a 4. Właściwości tworzywa Biomax [50]

T a b l e 4. Properties of Biomax plastic [50]

Właściwość	Biomax	
	Strong 120	PTT 1002
Gęstość, g/cm ³	0,94	1,30
MFR, g/10 min	12,0 (190 °C; 2,16 kg)	19,3 (255 °C; 1,16 kg)
Temp. topnienia, °C	72	228

W kraju, w latach 2005–2008, Ukielski i Kondratowicz opracowali technologię poli(bursztynianu-*co*-tereftalanu etylenu) (PETS), o zawartości 40 % mol. sekwencji bursztynianowych, o handlowej nazwie Biofol B. Polimer wykazuje świetne parametry barwy, właściwości wytrzymałościowe, dobre właściwości termiczne i prze-

twórcze oraz dobrą podatność na degradację, a także łatwość mieszania z poliestrami alifatycznymi i skrobią [51, 52].

BIODEGRADOWALNE POLIESTRY ALIFATYCZNE PRODUKOWANE PRZEMYSŁOWO

Poliestry zawierające w swojej makrocząsteczce pierścień benzenowy krystalizują i wykazują znaczną odporność na hydrolityczne działanie wody. Poliestry alifatyczne o względnie krótkich łańcuchach metylenowych oddzielonych wiązaniem estrowym ulegają samoczynnie hydrolizie pod wpływem wilgoci [2, 53]. Poliestry te ulegają rozpadowi również w obecności enzymów. Dzięki unikatowym właściwościom, alifatyczne poliestry odgrywają istotną rolę jako materiały, które można poddawać recyklingowi zarówno chemicznemu, jak i biologicznemu bez wpływu na środowisko naturalne [2]. Zastosowanie do produkcji materiałów opakowaniowych i konstrukcyjnych biodegradowalnych poliesterów, poddawanych po zużyciu obróbce biologicznej w procesie kompostowania, stanowi poważną alternatywę dla tradycyjnych termoplastów opakowaniowych [54].

Do biodegradowalnych poliesterów alifatycznych zalicza się materiały, takie jak: polialkilenobursztyniany, poli(hydroksyalkaniany), poli(kwas mlekowy) oraz poli(ϵ -kaprolakton). Te ostatnie zostały szeroko opisane w artykułach przeglądowych Dudy i wspólr. [55, 56].

Przedstawicielem biodegradowalnych tworzyw opartych na kwasie bursztynowym są materiały o nazwie handlowej Bionolle (Showa Highpolymer Co. Ltd.). Polimery te są produkowane od 1990 roku metodą polikondensacji oligomerów z dioli i kwasów dikarboksylowych i następnego sprzęgania tych oligomerów w obecności związków rozgałęziających. Stosowane są jako modyfikatory poli(tereftalanu etylenu) (PET) [57]. Do grupy tych materiałów należy zaliczyć poli(bursztynian tetrametylenu) (PBSU, seria #1000) oraz poli(bursztynian-*co*-adypinian tetrametylenu) (Co-PBSAU-AD, seria #3000), charakteryzujące się średnią masą molową od kilku do kilkuset tysięcy g/mol. Bionolle są termoplastami barwy białej, krystalizującymi, o temperaturze topnienia w przedziale 90–120 °C i temperaturze zeszklenia w zakresie -45–-10 °C. Wykazują gęstość zbliżoną do gęstości poli(tereftalanu etylenu), wytrzymałość na rozciąganie oraz sztywność z zakresu wartości odpowiadających PE oraz PP. Ciepło spalania tych materiałów wynosi poniżej 25,12 kJ/g, co stanowi połowę wartości charakterystycznej dla poliolefin [58] (tabela 5).

W ostatnim dziesięcioleciu na rynku tworzyw polimerowych pojawiły się poliestry o nazwie handlowej EnPol (IreChemicals), otrzymane z kwasu bursztynowego, kwasu adypinowego, glikolu etylenowego oraz glikolu 1,4-butylenowego. W zależności od składu chemicznego mogą być stosowane jako materiały opakowaniowe, włókna, opakowania sztywne, a także do produkcji

T a b e l a 5. Porównanie właściwości tworzyw Bionolle i poliolefin [59]**T a b l e 5. Properties of Bionolle plastics in comparison to polyolefins [59]**

Właściwość	Bionolle					Poliolefiny		
	PBSU ¹⁾			Co-PBSAU·AD		PP	PE-HD	PE-LD
Gęstość, g/cm ³	1,26			1,23		0,90	0,95	0,92
Ciepło spalania, kJ/g	23,6			23,9		43,9	46,0	46,0
HDT (przy 0,45 MPa) ²⁾ , °C	97			69		145	110	88
Stopień krystaliczności, %	35–45			20–35		56	69	49
Temperatura topnienia, °C	114–115			93–95		164	130	108
Temperatura zeszklenia, °C	-32			-45		5	-120	-120
Seria	#1001	#1020	#1903	#3001	#3020			
MFR (190 °C), g/10 min	1,5	25,0	4,5	1,4	25,0	4,0 (230 °C) ³⁾	2,0	2,0
Temperatura krystalizacji, °C	75	76	88	50	53	120	104	80
Moduł Younga, MPa	656	580	690	323	340	1370	1070	176
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	32	34	39	19	19	31	27	12
Wytrzymałość na zerwanie, MPa	57	21	35	47	34	44	39	35
Wydłużenie przy zerwaniu, %	700	320	50	900	400	800	650	400
Struktura makrocząsteczki	liniowa	liniowa	LCB ⁴⁾	liniowa	liniowa	liniowa	liniowa	LCB

¹⁾ – Poli(bursztynian butylenu) / Poly(butylene succinate), U – wiązanie uretanowe / urethane bond.

²⁾ – Temperatura ugięcia pod obciążeniem / Heat deflection temperature.

³⁾ – Masowy wskaźnik szybkości płynięcia / Mass flow index rate.

⁴⁾ – Makrocząsteczki posiadające długołańcuchowe rozgałęzienia boczne / Macromolecules with long side chain branches.

artykułów medycznych oraz opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością [48, 60] (tabela 6).

tworzywa różniące się właściwościami termicznymi oraz mechanicznymi [61] (tabela 7).

T a b e l a 6. Właściwości tworzyw EnPol [48]**T a b l e 6. Properties of EnPol plastics [48]**

Właściwość	EnPol			
	G4260	G4460	G4560	G450J
Temperatura topnienia, °C	60	95	115	115
MFR (190 °C / 2,16 kg), g/10 min	5,0	1,8	1,4	20,0
Gęstość, g/cm ³	1,20	1,23	1,26	1,26
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	60	50	40	35
Wytrzymałość na rozdarcie, kg/cm	200	220	200	180
Wydłużenie przy zerwaniu, %	450–725	600	150	150

T a b e l a 7. Właściwości tworzyw GS Pla [61]**T a b l e 7. Properties of GS Pla plastics [61]**

Właściwość	GS Pla			
	FZ91P	AZ91T	AD92W	GZ95T
Gęstość, g/cm ³	1,26	1,26	1,24	1,51
Temperatura zeszklenia, °C	-22	-32	-45	-32
Temperatura topnienia, °C	115	110	88	110
Wytrzymałość na zerwanie, MPa	40	55	50	33
Wydłużenie przy zerwaniu, %	250	450	800	5
Moduł Younga, MPa	650	550	300	1800
Udarność (Izod), J/m ²	9	10	35	5

Kolejnymi poliestrami bazującymi na poli(bursztynianie tetrametyleny) są materiały o nazwie handlowej GS Pla (*Green Sustainable Plastic*) wytwarzane przez koncern Mitsubishi Chemical. Polimer jest produkowany z kwasu bursztynowego otrzymywanego z glukozy, glikol 1,4-butylenu zaś jest uzyskiwany na drodze hydrogenizacji kwasu w fazie gazowej. Polimery te, po dodaniu do nich odpowiednich napełniaczy, cechują właściwości zbliżone do właściwości podstawowych poliolefin. Obecnie Mitsubishi Chemical oferuje cztery rodzaje tego

Poli(hydroksyalkaniany) dzieli się na dwie zasadnicze grupy w zależności od liczby atomów węgla w monomerze. Do pierwszej grupy zalicza się te poliestry, których monomery zawierają w swojej cząsteczce 4–5 atomów węgla. Takie materiały określa się mianem krótkołańcuchowych – PHA_{SCL} (ang. *short chain length*). W drugiej grupie, tzw. średniołańcuchowej – PHA_{MCL} (ang. *medium chain length*) cząsteczki monomerów zawierają od 6 do 16 atomów węgla. Materiały z obu grup różnią się między sobą właściwościami fizycznymi.

T a b e l a 8. Porównanie właściwości poliestrów PHA oraz tradycyjnych poliolefin i polistyrenu [66, 68]**T a b l e 8. Properties of PHA polyesters in comparison to traditional polyolefins and polystyrene [66, 68]**

Właściwość	P(3HB)	P(HB-co-10HV)	P(HB-co-20HV)	P(HB-co-71HV)	P(HB-co-10HHx)	P(HB-co-17HHx)	P(4HB)	P(3HB) _{UHMW}	PP	PS	PE-LD
Temperatura topnienia, °C	177	150	145	83	127	120	53	190	176	110	110
Temperatura zeszklenia, °C	4		-1	-13	-1	-2	-48		-10	95	-125
Moduł Younga, MPa	3,5		0,8					1,1			
Wytrzymałość na zerwanie, MPa	43	25	20		21	20		62	34	50	29
Wydłużenie przy zerwaniu, %	5	20	100		400	850		58	400	4	

HV: 3-hydroksywalerianian / 3-hydroxyvalerate, HHx: 3-hydroksyheksanian / 3-hydroxyhexanoate, P(3HB)_{UHMW} – PHB o ultra dużym średnim ciężarze cząsteczkowym / PHB with ultra-high molecular weight.

Przedstawicielem grupy poli(hydroksyalkanianów) jest polihydroksymaślan – PHB. Ten alifatyczny poliester jest wytwarzany wewnątrz komórek mikroorganizmów, takich jak: *Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Bacillus*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, zwłaszcza zaś z rodzaju *Alcaligenes eutrophus*. Z lat 50. XX wieku pochodzą pierwsze doniesienia o właściwościach niektórych bakterii do wewnętrznego magazynowania węgla i energii w postaci PHB. Produkcją tego tworzywa, pod nazwą handlową BIOPOL zajmowała się, w latach 90. ubiegłego wieku, firma ICI. Wykonywano z niego produkty, takie jak: butelki na szampony, butle na olej oraz uchwyty jednorazowych maszynek do golenia [62]. Zaprzeszanie produkcji było spowodowane wysokimi kosztami technologicznymi, małą odpornością termiczną tworzywa oraz problemami z jego przetwórstwem. Obecnie w największej skali produkcją PHB pod nazwą handlową Mirel zajmuje się firma Telles [63–65].

PHB, pod względem właściwości mechanicznych jest porównywalny z polipropylenem. PHB jest jednak materiałem wykazującym większą krystaliczność, a co za tym idzie większą sztywność oraz łamliwość. Zmniejszenie krystaliczności oraz poprawę właściwości fizycznych

uzyskano w przypadku wytworzonego kopolimeru hydroksymaślanu (HB) oraz hydroksywalerianianu (HV). Dodatek 20 % mol. komonomera obniża temperaturę zeszklenia i moduł Younga PHB, przez co poszerza zakres temperaturowy przetwórstwa [66]. Produkcją takiego kopoliestru pod nazwą ENMAT w skali półtechnicznej zajęła się firma Tianan [67] (tabela 8).

Głównym przedstawicielem poli(α -hydroksykwasów) jest poli(kwas mlekowy) (PLA) [55, 69]. To krystaliczne ciało stałe charakteryzuje się relatywnie wysoką temperaturą topnienia, zależną zarówno od budowy chemicznej, jak i od mikrostruktury. PLA w temp. pokojowej wykazuje odporność hydrolityczną, poddany działaniu podwyższonej temperatury oraz wilgoci podczas kompostowania, ulega degradacji do łatwo przyswajalnych związków małowcząsteczkowych: CO₂, H₂O i CH₄. Właściwości mechaniczne PLA oraz możliwość formowania metodą wtryskiwania oraz wtryskiwania z rozdmuchiowaniem sprawiają, że materiał ten może być stosowany jako zamiennik poli(tereftalanu etylenu) oraz polistyrenu. Na skalę przemysłową produkcją PLA pod nazwą Ingeo zajmuje się firma NatureWorks (140 tys. t/r). Do syntezy jest wykorzystywany kwas mlekowy, otrzy-

T a b e l a 9. Właściwości tworzyw Ingeo [75]**T a b l e 9. Properties of Ingeo plastic [75]**

Właściwość	Metoda badawcza	Ingeo				
		2003D ¹⁾	3801X ²⁾	5051X ³⁾	701D ⁴⁾	4032D ⁵⁾
Gęstość, g/cm ³	D792	1,24	1,33	1,24	1,24	1,24
MFR (2,16 kg), g/10 min.	D1238	5–7 (210 °C)	8 (190 °C)		5–15 (210 °C)	
Temperatura topnienia, °C	D3418	210	165	150	150	160
Temperatura zeszklenia, °C	D3417		45	60	55	
Wytrzymałość przy zerwaniu, MPa	D882	60	26			103–145
Moduł Younga, MPa	D882	3500	2980			3440–3784
Wydłużenie przy zerwaniu, %	D882	6	8			100–180

¹⁾ – Opakowania do żywności i sztuczne jednorazowego stosowania / Food packagings and disposable cutlery.

²⁾ – Zastosowania wtryskowe / Injection applications; ³⁾ – Formowanie włókien ze stopu / Melt spinning.

⁴⁾ – Produkcja butelek typu PET / PET-type bottles manufacturing; ⁵⁾ – Folie orientowane dwuosiowo / Biaxially oriented films.

T a b e l a 10. Właściwości tworzywa CAPA [81]

T a b l e 10. Properties of CAPA plastic [81]

Właściwość	CAPA								
	6100	6250	6400	6430	6500	6800	6500C	FB100	FB540
MFR (2,16 kg), g/10 min	–	9 (80 °C)	40 (160 °C)	13 (160 °C)	7 (160 °C)	3 (160 °C)	7 (160 °C)	4 (190 °C)	4 (190 °C)
Liczbowa średnia masa molowa, g/mol	10 000	25 000	37 000	43 000	50 000	80 000	50 000	100 000	>100 000
Wydłużenie przy zerwaniu, %	–	660	660	660	800	800	800	–	–
Charakterystyka	białe ciało stałe						transparentny w stanie sto- pionym (60 °C)	nienapełniony, do produkcji folii	napełniony wę- glanem wapnia (40 %), do produkcji folii

mywany z produktów roślinnych w procesie fermentacji glukozy [70, 71]. Inną metodą uzyskiwania poli(kwasu mlekowego) jest polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ROP – ang. *ring opening polymerization*) laktydu – cyklicznego dimeru kwasu mlekowego [72–74] (tabela 9).

Od lat 70. ubiegłego wieku jest produkowany poli(ϵ -kapolakton) (PCL) – semikrystaliczny poliester o liniowej budowie makrocząsteczki [56, 76]. Polimer ten wykazuje zdolność do hydrolizy łańcucha w sposób statystyczny, w niektórych przypadkach wywołanej przez enzymy. Degradacja PCL rozpoczyna się hydrolizą łańcucha poliestrowego do kwasu 6-hydroksoheksanowego, następnie do produktów przejściowych będących wynikiem ω -utleniania i, kolejno, β -utleniania do cząsteczki koenzymu A związanej z resztą acetylową, tzw. acetylokoenzymu A (acetyl-CoA). Acetyl-CoA ulega dalszej degradacji w procesie przemiany tlenowej (cyklu Krebsa) do ditlenku węgla i wody [77]. Zdecydowaną wadą PCL, w porównaniu z poliolefinami, jest jego niska temperatura topnienia (58–60 °C) stanowiąca barierę stosowalności. Początkowo, dzięki niskiej temperaturze zeszklenia oraz zdolności do biodegradacji i bioresorpcji, PCL znalazł zastosowanie do produkcji mieszanek poliestrowo-skrobiowych, obecnie jest wykorzystywany w medycynie i farmacji [72, 74, 78–80]. Głównym producentem PCL, pod nazwą handlową CAPA, jest firma Perstorp [81–82] (tabela 10).

LITERATURA

[1] Florjańczyk Z., Penczek S.: „Chemia Polimerów Tom II”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002, str. 232. [2] Edlund U., Albertsson A.-C.: *Adv. Drug Delivery Rev.* 2003, **55**, 586. [3] Korshak V. V., Vinogradova S. V.: „Polyesters”, Pergamon Press, 1965, rozdz. 1, str. 1–2. [4] <http://www.europeanplasticfilms.eu/docs/AustralianReportonBiodegradablePlastics.pdf>. [5] *Pat. USA* 2 668 162 (1954). [6] *Pat. Bryt.* 755 447 (1954). [7] *Pat. USA* 2 703 316 (1967). [8] *Pat. Fran.* 1 512 182 (1967). [9] Niekraszewicz A.: *Polimery* 1993, **38**, 399. [10] Gilding D. K., Reed A. M.: *Polymer* 1979, **20**, 1454.

[11] Reed A. M., Gilding D. K.: *Polymer* 1981, **22**, 499. [12] Tokiwa Y., Suzuki T. J.: *Appl. Polym. Sci.* 1981, **26**, 441. [13] Sharma P. P., Gordon B.: *Polym. Prepr.* 1989, **30**, 197. [14] Gordon B., Sharma P. P., Hansen S. L.: *Polym. Prepr.* 1990, **31**, 507. [15] Heidary S., Gordon B.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1992, **67**, 190. [16] Jun H. S., Kim B. O., Kim Y. C., Chang H. N., Woo S. I.: *J. Environ. Polym. Degrad.* 1994, **1**, 9. [17] Heidary S., Gordon B.: *J. Environ. Polym. Degrad.* 1994, **2**, 19. [18] Kiyotsukuri T., Masuda T., Tsutsumi N., Sakai W., Nagata M.: *Polymer* 1995, **36**, 2629. [19] Witt U., Müller R.-J., Augusta J., Widdecke H., Deckwer W.-D.: *Macromol. Chem. Phys.* 1994, **195**, 793. [20] Witt U., Müller R.-J., Deckwer W.-D.: *J. Environ. Polym. Degrad.* 1997, **5**, 81. [21] Witt U., Müller R.-J., Deckwer W.-D.: *J. Environ. Polym. Degrad.* 1995, **4**, 215. [22] www.dia-chem.co.jp. [23] Witt U., Einig T., Yamamoto M., Kleeberg I., Deckwer W.-D., Müller R.-J.: *Chemosphere* 2001, **44**, 289. [24] Abou-Zeid D.-M., Müller R.-J., Deckwer W.-D.: *Biomacromolecules* 2004, **5**, 1687. [25] Marten E., Müller R.-J., Deckwer W.-D.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **88**, 371. [26] Kim D.-K., Shin Y.-S., Im S.-S., Yoo Y.-T., Huh J.-R.: *Polymer (Korea)* 1996, **20**, 431. [27] Maeda Y., Maeda T., Yamaguchi K., Kubota S., Nakayama A., Kawasaki N., Yamamoto N., Aiba S.: *J. Polym. Sci., Part A* 2000, **38**, 4478. [28] Nagata M., Goto H., Sakai W., Tsutsumi N.: *Polymer* 2000, **41**, 4373. [29] Nagata M., Goto H., Sakai W., Tsutsumi N., Yamane H.: *Sen'i Gakkaishi* 2001, **57**, 178. [30] Kim Y., Park O. O.: *J. Environ. Polym. Degrad.* 1999, **7**, 53. [31] Ki K. C., Park O. O.: *Polymer* 2001, **42**, 1849. [32] Zhang Y., Feng Z., Feng Q., Cui F.: *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 1297. [33] Deng L.-M., Wang Y.-Z., Yang K.-K., Wang X.-L., Zhou Q., Ding S.-D.: *Acta Mater.* 2004, **52**, 5871. [34] Zhao Y. H., Xu G. H., Yuan X.-B., Sheng J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 101. [35] Berti C., Celli A., Marchese P., Barbiroli G., Credito F. D., Verney V., Commereuc S.: *Eur. Polym. J.* 2008, **44**, 3650. [36] Kondratowicz F. Ł., Ukielski R.: *Polym. Degrad. Stab.* 2009, **94**, 375. [37] *Pat. Euro.* EP0 809 666B1 (1996). [38] <http://www.biodeg.net>. [39] Bastioli C.: „Handbook of Biodegradable Polymers”, Rapra Technology Limited, Shawbury 2005, rozdz. X. [40] Kosior E., Braganca R. M., Fowler P.: „Lightweight Compostable

Packaging: Literature Review. The Waste & Resources Action Programme", 2006.

[41] www.wiley-vch.de/books/biopoly/pdf_v04/bpol4011_299_305.pdf. [42] Bastioli C.: *Polym. Degrad. Stab.* 1997, **59**, 263. [43] <http://www.plasticsportal.net>. [44] <http://www.fkur.com>. [45] <http://www.biop.eu>. [46] Broszura: Ecoflex — Biodegradable Plastic: Applications, Range, Properties, Processing. BASF. [47] Product information: Ecoflex F BX 7011. BASF. 2010. [48] <http://www.irechem.co.kr>. [49] Shah A. A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S.: *Biotechnol. Adv.* 2008, **26**, 246. [50] <http://www.dupont.com>.

[51] *Pat. PL 212 329* (2012). [52] Kondratowicz F. Ł., Ukielski R.: „Technologia syntezy biodegradowalnego poliestru BIOFOL B na instalacji przemysłowej, na Oddziale Polimeryzacji III w firmie Boryszew S.A., Oddział ELANA w Toruniu”, 2007. [53] Chandra R., Rustgi R.: *Prog. Polym. Sci.* 1998, **23**, 1286. [54] Okada M.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 88. [55] Duda A., Penczek S.: *Polimery* 2003, **48**, 16. [56] Duda A., Kowalski A.: *Polimery* 2007, **52**, 487. [57] Nowak B., Pająk J., Łabużek S., Talik E.: *Polimery* 2011, **56**, 35. [58] Fujimaki T.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **59**, 209. [59] <http://www.shp.co.jp>. [60] *Pat. Kan. WO 00/11063* (2000).

[61] <http://www.dia-chem.co.jp>. [62] Carnival A.-M., Halleux J.: „Biodegradable polymers for industrial applications”, Woodhead 2005, str. 3–56. [63] Sudesh K., Abe H., Doi Y.: *Prog. Polym. Sci.* 2000, **25**, 1503. [64] Brandl H., Püchner P.: *Biodegradation* 1992, **2**, 237. [65] www.docstoc.com/docs/71156475/PHA-Nodax30ppt--P_Gs-Nodax. [66] Smith R.: „Biodegradable polymers for industrial applications”. Woodhead 2005, rozdz. II. [67] <http://www.tianan-enmat.com>. [68] Shen L., Haufe J., Patel M. K.: „Product Overview And Market Projection of Emerging Bio-Based Plastics. PRO-BIP Final Report”, Universiteit Utrecht, 2009. [69] Foltynowicz Z., Jakubiak P.: *Polimery* 2002, **47**, 769. [70] <http://www.nature-worksllc.com>.

[71] Drumright R. E., Gruber P. R., Henton D. E.: *Adv. Mater.* 2000, **12**, 1844. [72] Internet: Henton D. E., Gruber P., Lunt J., Randall J.: „Polylactic Acid Technology”, 2005. [73] Kowalski A., Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* 2000, **33**, 7359. [74] Słomkowski S., Sosnowski S., Gadziński M.: *Polimery* 2002, **47**, 485. [75] Technical Data Sheet: Ingeo Biopolymer — 2003D, 3801X, 5051X, 7001D, 4032D. NatureWorks LLC. [76] Rysz J., Kowalczyk M.: *Wiadomości chemiczne* 2003, **57**, 10. [77] Smith R.: „Biodegradable Polymers for Industrial Applications”. Woodhead 2005, Rozdział XIV. [78] Albertson A.-Ch., Varma I. K.: *Biomacromolecules* 2003, **4**, 1466. [79] Sinha V. R., Bansal K., Kaushik R., Kumria R., Trehan A.: *Int. J. Pharm.* 2004, **278**, 1. [80] Goldberg D.: *J. Environ. Polym. Degrad.* 1995, **2**, 61.

[81] <http://www.perstorpacaprolactones.com>. [82] Product Data Sheet: CAPA — 6100, 6250, 6400, 6430, 6500, 6800, 6500C, FB100, FB540. Perstorp.

Otrzymano 9 III 2012 r.

Nanocomposites

We would like to cordially invite you to the MoDeSt Workshop “Nanocomposites” which will be organized by the Industrial Chemistry Research Institute (ICRI) in Warsaw, Poland.

Topics

Nanostructures, Nanocomposites, Bionanocomposites:

- Properties, Processing, Applications
- Ageing, Degradation, Biodegradation
- Stabilization
- Recycling & Reuse

www.ichp.pl/MoDeSt2013

MoDeSt Workshop 2013

Warsaw, Poland • September 8–10, 2013



We look forward to seeing you in Warsaw!