

# POLIMERY

CZASOPISMO POŚWIĘCONE CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

STANISŁAW PENCZEK<sup>\*)</sup>, JULIA PRETULA, PIOTR LEWIŃSKI

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk  
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.835](http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.835)

## Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne

**Streszczenie** — Artykuł stanowi rozszerzoną wersję wystąpienia otwierającego, w ramach projektu BIOGRATEX, Seminarium na Politechnice Łódzkiej, w kierowanej przez Prof. Izabellę Krucińską, Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej. Celem artykułu nie jest wyczerpujące omówienie zapowiedzianych w tytule problemów. Artykuł zapoznaje natomiast czytelnika z tematyką związaną z polimerami odnawialnymi i biodegradowalnymi wskazując na brak spójności w stosowanej terminologii. Przedstawia perspektywy zużycia surowców kopalnych oraz możliwości wykorzystania w syntezie polimerów surowców pozyskiwanych ze źródeł odnawialnych.

**Słowa kluczowe:** biodegradacja, biodegradowalne polimery, polimery z odnawialnych surowców.

POLYMERS FROM RENEWABLE RESOURCES. BIODEGRADABLE POLYMERS

**Summary** — This paper is an extended version of the presentation at the opening session of the Seminar (BIOGRATEX Project) at the Lodz University of Technology, the Department of Material and Commodity Sciences and Textile Metrology, chaired by Professor Izabella Krucińska. It is not intention of this paper to give an extensive coverage of the subject indicated in the title. Instead, it wishes to present this subject to the more general audience and to show the research opportunities in Poland. Besides, the differences existing in the terminology and nomenclature in the area of bio-based/biodegradable polymers are discussed in detail. The prospect of running out of traditional fossil raw materials is shown and the potential use of the materials from renewable resources for synthesis of polymers is presented.

**Keywords:** biodegradation, biodegradable polymers, biodegradable polymers from renewable resources.

Polimery otrzymywane z odnawialnych surowców, a wśród nich polimery ulegające (bio)degradacji<sup>1)</sup> stano-

wią ważną grupę polimerów które, zdaniem wielu autorów, mogą w przyszłości rozwiązać problemy zarówno surowcowe, jak i związane ze składowaniem odpadów.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [spenczek@cbmm.lodz.pl](mailto:spenczek@cbmm.lodz.pl)

<sup>1)</sup> Termin „(bio)degradacja” jest tutaj użyty w odniesieniu do polimerów na ogół nazywanych „biodegradowalnymi”. Niektóre polimery, a wśród nich polilaktyd, ulegają biodegradacji dopiero po wstępnej degradacji hydrolytycznej, kiedy makrocząsteczki mają wystarczająco małe rozmiary i mogą być rozpoznane przez enzy-

my. Dlatego też przedrostek „bio” użyty jest w nawiasie. W niektórych źródłach termin „biodegradowalny” oznacza zdolność polimeru do rozkładu w komórce. Niekiedy jednak za biodegradowalne są uważane polimery ulegające rozkładowi dopiero w kompozycie.

Międzynarodowe koncerny chemiczne, wybierając określony scenariusz rozwoju, decydują również o odpowiednich kierunkach prowadzonych badań.

## ZAKRESY POJĘCIOWE STOSOWANYCH OKREŚLEŃ

### Surowce odnawialne

W 2011 r. ukazało się obszerne opracowanie Wydziału Polimerów Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), zatytułowane „Terminology for bio-related polymers and applications”, zawierające 156 definicji [1]. Najbliższym terminem odpowiadającym sformułowaniu „Polimery z odnawialnych surowców” jest słowo „Biobased”, zdefiniowane jako „Utworzone lub pochodzące w całości lub części z produktów biologicznych z biomasy” [1] (tłumaczenie autorów).

W materiałach opracowanych przez koncern BASF w Niemczech znajdujemy natomiast określenie następujące: „Pojęcie «Biobased» związane jest z pochodzeniem surowców. Ma tylko znaczenie wówczas, kiedy podana jest zawartość surowca odnawialnego. Odnosi się głównie do takich surowców, jak, na przykład, kukurydza, drewno itp.” [2].

Ważne jest więc określenie zawartości w danym materiale polimerów pochodzących z odnawialnych surowców. Ten z kolei problem rozwiązuje ISO (International Standard Organization), wymagając podania udziału izotopu węgla  $^{14}\text{C}$  w ogólnej zawartości tego pierwiastka (nieomal wyłącznie izotopu  $^{12}\text{C}$ ). Jak wiadomo, w górnych warstwach atmosfery, pod wpływem promieni kosmicznych,  $^{14}\text{N}$  przekształca się (z niewielką wydajnością) w  $^{14}\text{C}$  (utleniany dość szybko do  $^{14}\text{CO}_2$ ). Czas połowicznego rozpadu  $^{14}\text{C}$  wynosi ok. 5000 lat. Węgiel kamienny, ropa naftowa oraz gaz ziemny, które powstawały miliony lat temu, praktycznie biorąc, nie zawierają już  $^{14}\text{C}$ . Istniejące natomiast obecnie rośliny, w procesie fotosyntezy asymilują  $\text{CO}_2$  z powietrza, w którym udział  $^{14}\text{C}$  jest znany. Tak więc, np. w polilaktydzie wytworzonym z kwasu mlekowego, który z kolei jest otrzymywany na drodze przemian biotechnologicznych, np. trzciny cukrowej lub ziemniaków, udział izotopu  $^{14}\text{C}$  odpowiada aktualnemu udziałowi  $^{14}\text{C}$  w atmosferze.

Do produktów określanych mianem „biobased” zostanie zaliczony również tzw. biopolietylen uzyskiwany w łańcuchu przemiany: cukier  $\rightarrow$  (bio)alkohol etylowy  $\rightarrow$  (bio)etylen  $\rightarrow$  (bio)polietylen (BPE).

Niektóre wyroby otrzymywane z materiałów stanowiących mieszaninę polimerów „biobased”, na przykład skrobi ze (zwykłym) polietylenem, mogą być, stosownie do udziału czynnika „biobased”, definiowane jako, np. „50 % biobased” (50 % produktów z odnawialnych surowców).

W przeciwieństwie do materiałów uzyskiwanych z odnawialnych surowców, polimery otrzymywane z kopaliny (surowców kopalnych), w terminologii angielskiej są nazywane „nonrenewable”.

Drugim ważnym terminem jest słowo „biodegradowalny”. W glosariuszu IUPAC [1] znajdujemy: „Biodegradable (polymer)”: „Polimer ulegający degradacji w procesie biologicznym” (tłumaczenie autorów). Należy zauważyć, że zakresy znaczeniowe niektórych określeń różnią się między sobą w sposób istotny.

Dwie skrajne definicje dotyczą na przykład „biopolimerów” rozumianych jako polimery pochodzenia naturalnego (taką definicję przyjął, m.in. Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi) lub też jako polimery biozgodne (wówczas, np. polietylen stosowany w protezach stawu biodrowego staje się „biopolimerem”). W naszym opracowaniu przyjmujemy to pierwsze znaczenie.

### Biodegradacja

Terminy „biodegradowalny” (ang. „biodegradable”) oraz „biodegradacja”, są także różnie rozumiane w różnych źródłach. Dla producentów polimerów jest to sprawa niezwykle istotna, ponieważ wyrób noszący nazwę „biodegradowalny” nie tylko może się lepiej sprzedawać, ale jego wytwórca w niektórych krajach może uzyskać ulgi podatkowe. Potenciacy wśród producentów starają się więc, aby ich wyroby mogły być uznane za „biodegradowalne” w ramach odpowiednich definicji i norm technicznych. Trwają więc skomplikowane procesy legislacyjne oraz związane z nimi działania różnych lobby. W Komisji Nomenklatury IUPAC [1] pojęcia „biodegradable polymer, biodegradation (polymer)” są zdefiniowane, problem jednak jest znacznie bardziej skomplikowany, istnieją bowiem jeszcze inne pojęcia ściśle związane z degradacją. Są to (wg dokumentu IUPAC): „biodisintegration, bioerosion, biofragmentation, bulk degradation, chain cleavage, degradability, ..., degree of biodegradation, ultimate biodegradation” itd. W niniejszym tekście ograniczymy się do omówienia podstawowych sformułowań (tłumaczenia autorów):

– **23\*) biodegradowalny polimer** – to polimer zdolny do degradacji przebiegającej w wyniku procesów biologicznych, degradacji towarzyszy zmniejszenie masy molowej polimeru.

– **24 biodegradacja polimeru** – to degradacja materiału polimerowego wywołana działaniem żywych komórek.

Przypis 2\*): Degradacja *in vivo* zachodząca jedynie na drodze hydrolizy spowodowanej obecnością wody w tkankach i organach nie jest biodegradacją i należy taki proces nazywać degradacją hydrolityczną.

Przypis 4: Całkowita biodegradacja jest terminem stosowanym do określenia końcowej przemiany związków organicznych do w pełni utlenionych lub zredukowanych prostych związków małowcząsteczkowych, takich jak: ditlenek węgla, metan, azotany, sole amoniowe i woda. W razie częściowej biodegradacji końcowe pro-

\*) Numery zgodne z numeracją w odsyłaczu [1].

dukty mogą być bardziej szkodliwe niż substancja pierwotna.

Przypis 5: W sytuacji, gdy biodegradacji towarzyszy inny proces degradacji, można stosować nazwy zawierające przedrostki, np. oksobiodegradacja, taka nazwa wskazuje, że w układzie przebiegają obydwa procesy.

Przypis 6: Termin biodegradacja powinien być używany tylko wówczas, gdy udowodniono mechanizm tego procesu, w przeciwnym wypadku właściwe jest stosowanie terminu degradacja.

Przypis 7: Degradacja enzymatyczna lub rozkład zachodzący abiotycznie *in vitro* nie jest biodegradacją.

Przypis 8: Chemiczna modyfikacja z udziałem żywych komórek, w wyniku której nie następuje cięcie łańcucha polimeru nie jest biodegradacją.

W większości dokumentów opisujących właściwości poliestrów i innych polimerów biodegradowalnych zwraca się uwagę na fakt, że materiały (wyroby) otrzymywane z takich polimerów zostają całkowicie zmetabolizowane przez mikroorganizmy: bakterie, grzyby lub algi. W rozerwaniu odpowiednich wiązań w łańcuchach głównych uczestniczą specyficzne enzymy. Ostatecznie, w wyniku przebiegających procesów, polimery biodegradowalne są całkowicie przekształcane w CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, energię i biomasę. Niektóre polimery ulegają również pełnej asymilacji w kompostach. W poszczególnych krajach warunki zarówno kompostowania, jak i biodegradacji są objęte szczegółowymi przepisami (określającymi warunki technologiczne pod postacią norm technicznych). Normy krajowe obowiązują zarówno wytwórców, jak i użytkowników. Wprowadza się również znaki towarowe, informujące o tym, że dany wyrób jest biodegradowalny i/lub kompostowalny.

W tabeli 1 podano przykładowe wzory oznaczeń polimerów (wyróbów z polimerów) biodegradowalnych, funkcjonujące w różnych krajach [3].

Polimery syntetyczne, niezależnie od zastosowanych surowców (kopalne lub odnawialne) mogą być więc biodegradowalne i/lub kompostowalne, pod warunkiem, że w makrocząsteczkach znajdują się wiązania chemiczne, które mogą ulegać rozerwaniu pod wpływem działania enzymów, a powstające fragmenty mogą być ostatecznie zmetabolizowane przez mikroorganizmy. W niektórych przypadkach, jak wspomniano, etap degradacji enzymatycznej musi być poprzedzony hydrolizą makrocząsteczek prowadzącą do utworzenia mniejszych fragmentów.

Wiązania węgiel–węgiel na ogół (choć jest kilka wyjątków: na przykład polimer 1,1-dicyjanoetyleny) nie ulegają rozerwaniu pod wpływem znanych dotychczas enzymów, niezdolnych do rozpoznania połączeń niewystępujących w biopolimerach. Niektóre polimery mogą również ulegać innemu rodzajowi degradacji – oksodegradacji. Proces dotyczy przede wszystkim poliolefin (polietyleny i polipropyleny) i polega na wprowadzeniu do polimerów katalizatorów procesów utleniania [3].

T a b e l a 1. Światowe organizacje nadające certyfikaty  
T a b l e 1. Certification Organizations worldwide

Organizacja, kraj	Wzorzec	Logo
Biodegradable Products Institute (BPI), USA	ASTM D 6400	
Jätelaitosyhdistys, Finland	DIN EN 13432	
AIB Vincotte, Belgium	DIN EN 13432	
Japan BioPlastics Association (JBPA), Japan	Green Pla Identification System	
Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Opakowań (COBRO), Polska	DIN EN 13432	

Co pewien czas pojawiają się doniesienia prasowe, głównie o charakterze reklamowym, o rozwiązaniu problemu degradacji polimerów. W styczniu 2013 r. np. ukazał się artykuł pod znamionym tytułem „Dawn of environmental Holy Grail as plastics become biodegradable” (Herald Scotland, 06.01.2013), w którym autor utrzymuje, że opakowania polimerowe po raz pierwszy, dzięki nowemu procesowi opracowanemu w Wielkiej Brytanii, rozkładają się w sposób niezatrujący otoczenia, ekologicznie bezpieczny [4], a ponadto, że opracowane ostatnio dodatki (o nieujawnionym składzie) do poliolefin pozwalają na ich rozkład bez udziału powietrza, światła, lub energii. Byłby to więc proces zupełnie nowego rodzaju, ale z entuzjazmem należy raczej poczekać, aż dowiemy się z innych źródeł, jak bez udziału wymienionych czynników, w nieznanym dotychczas sposób, można wywołać degradację polimerów.

#### ŚWIATOWA SYTUACJA SUROWCOWA I ROLA SUROWCÓW ODNAWIALNYCH

Aby lepiej zrozumieć znaczenie w gospodarce materiałowej polimerów otrzymanych z odnawialnych surowców, należy, chociaż pobieżnie, przypomnieć obecną sytuację surowcową.

Światowa produkcja polimerów wynosi ok. 250 Mt/r. Ich zużycie w USA pod koniec lat 90. wynosiło ok. 120 kg/mieszkańca, natomiast stali ok. 720 kg. W 2010 r. w USA z ok. 14 Mt tworzyw wytworzono pojemniki i róż-

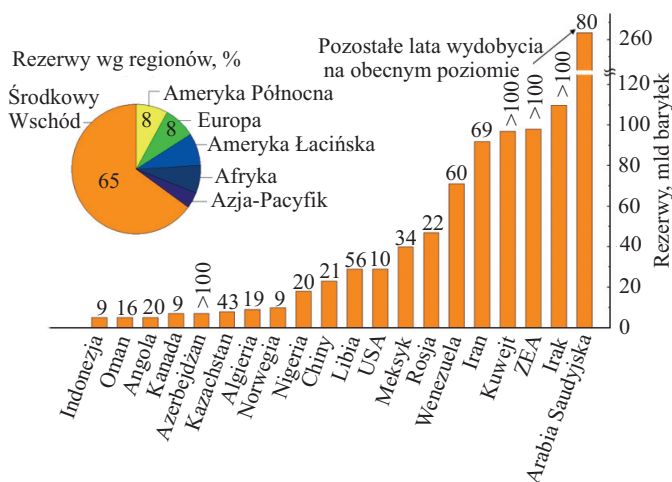
ne opakowania, a tylko 8 % odpadów z tworzyw polimerowych zagospodarowano na drodze recyklingu. Dla porównania, światowa produkcja cukru wynosi ponad 150 Mt/r. (w tym, w samej Brazylii ponad 35 Mt/r.), a z 1,3 kg glukozy można otrzymać 1 kg polilaktydu. Produkcja cukru w Polsce, przy narzuconych przez Unię Europejską ograniczeniach, wynosi ok. 1,5 Mt/r., produkcja zaś tworzyw polimerowych ok. 2,3 Mt/r. Przytoczone wartości wskazują, że wybrane ilości tylko jednego surowca rolniczego (a więc „biobased”) oraz polimerów nie są zbyt odległe, co oczywiście nie oznacza, że całą światową produkcję cukru należy przerobić na polimery.

Nieubłaganie jednak zużywają się surowce nieodnawialne (kopalne). Im mniejsze będą ich zasoby, tym większy i szybszy będzie wzrost cen produktów pochodnych. Doprowadzi to do sytuacji naruszenia równowagi popytu i podaży, skala zaś zużycia surowców kopalnych wygeneruje bardzo wysokie ceny produktów, surowce odnawialne staną się więc, bardziej niż obecnie, konkurencyjne.

Rysunek 1 przedstawia dane dotyczące znanych obecnie (szacowanie z 1997 r.) rezerw ropy naftowej w poszczególnych krajach oraz czas, po którym źródła w danym kraju, przy założeniu obecnego wydobycia, zostaną wyczerpane.

Ceny ropy naftowej podlegają silnym wahaniom, co nie sprzyja utrzymaniu stabilnych cen wyrobów „ropopochodnych”, a w tym również tworzyw polimerowych (tabela 2).

Na potrzeby przemysłu chemicznego zużywa się nie więcej niż 10 % wydobywanej ropy naftowej (głównym odbiorcą jest przemysł paliw), wszelkie wahania jednak wydobycia i cen tego surowca odbijają się również na sytuacji w przemyśle polimerowym, gdzie poszukuje się źródeł surowców alternatywnych.



Rys. 1. Światowe rezerwy ropy naftowej oszacowane w 1997 r. (1 baryłka <bk> = ~160 L) [5]

Fig. 1. Global reserves of crude oil (estimated in 1997, 1 barrel <bk> = ~160 L) [5]

T a b e l a 2. Ceny ropy naftowej w latach 1970–2012

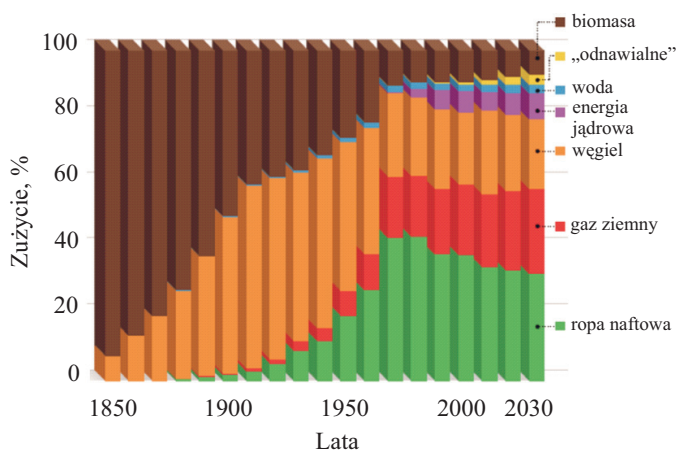
T a b l e 2. Petroleum prices in the years 1970–2012

Rok	Cena (\$/bk)	Wydarzenia polityczne
do 1970	~3	
1973	~12	embargo wprowadzone przez OPEC (wojna Izraela z krajami arabskimi)
1974	~20	inwazja ZSRR w Afganistanie
1979	~24	rewolucja w Iranie
1980	~36	wojna Iranu z Irakiem
1989	~20	odkrycie i początek eksploatacji w Norwegii i Wielkiej Brytanii
~1990	↑↓	
2003	>100	wojna w Iraku
2005/6	~64	ogólna niepewność
2012	↑↓	ogólna niepewność; w pewnych okresach wzrost do 150 \$/bk oraz spadki związane z eksploatacją łupków w USA

Na temat wytwarzania polimerów z surowców odnawialnych, a także polimerów biodegradowalnych ukazało się bardzo wiele publikacji [6–25].

Efektom poszukiwań nowych źródeł surowców są proponowane ostatnio procesy przeróbki biomasy w procesie hydrotermalnym (opracowanym głównie w Niemczech); stanowią one radykalną próbę wykorzystania biomasy do szybkiej „karbonizacji” w nowoczesnym procesie katalitycznym [26]. Proces ten, opisany akronimem KDV (Katalytische Direktverflüssigung, „Alphakat”), pozwala również na bezpośrednie katalityczne przekształcanie biomasy w biodiesel. Nie daje jednak odpowiedzi na pytania dotyczące syntezy polimerów i zagospodarowania zużytych wyrobów [27].

Dostępne surowce są zużywane głównie jako źródła energii, a nie materiałów. Rysunek 2 przedstawia udziały w światowym zużyciu różnych źródeł energii, od XIX w.



Rys. 2. Światowe zużycie energii pochodzącej z różnych źródeł [28]

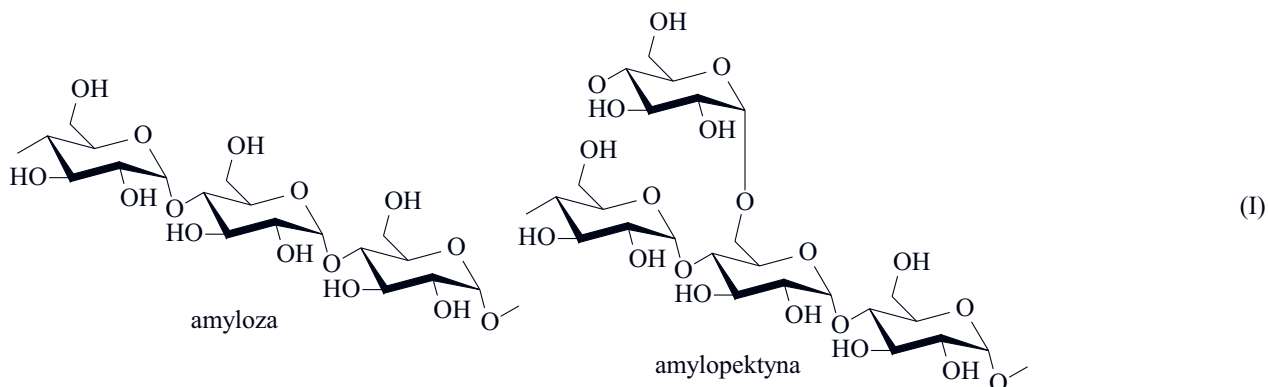
Fig. 2. Global energy consumption from various sources [28]

do 2030 r. (przewidywania), stanowiąc wskazówkę, jakie surowce mogą być wykorzystywane w przyszłości w przemyśle polimerów [28].

Termin „biomasa” obejmuje tu głównie drewno, którego udział w produkcji energii, podobnie jak udział ropy naftowej i węgla, szybko maleje. Przewi-

## Skrobia

Skrobia, składająca się z liniowej amylozy oraz rozgałęzionej (termoplastycznej, rozpuszczalnej w wodzie) amylopektyny [wzór (I)] od dawna już jest wykorzystywana w technologii polimerów. Producenci



duje się natomiast wzrost udziału gazu ziemnego. W Polsce również należałoby rozważyć możliwość wykorzystania gazu ziemnego w większym niż dotychczas stopniu.

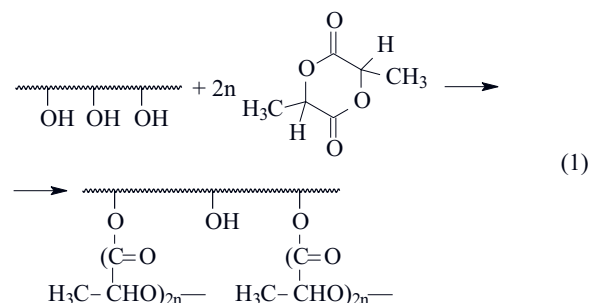
## POLIMERY Z ODNAWIALNYCH SUROWCÓW

### Celuloza

Celuloza stanowi surowiec odnawialny do produkcji polimerów na największą skalę. Drewno jednak zawiera ligninę (polimery związków fenolowych), którą należy oddzielić. Lignina chroni celulozę przed procesami termooksydacyjnymi, po modyfikacji chemicznej jest wykorzystywana w technologii polimerów (np. jako superplastyfikatory cementu), ale nadal w stopniu niewystarczającym. Trwają intensywne badania nad możliwością uzyskiwania materiałów z „drewna do bezpośredniego przetwórstwa”. Jednym z pierwszych tego rodzaju produktów jest „Arboform”, niemieckiego producenta „Technorg” [29]. Innym przykładem bezpośredniego zastosowania surowca w produkcji są włókna: oczywiście bawełna, ale również abaka – włókno pozyskiwane z pewnego gatunku kaczanów – „Abaca Fibers”, zwanego też Manilą. Produkowane przede wszystkim na Filipinach (85 % produkcji światowej), jest stosowane również jako wypełniacz do polipropylenu przetwarzanego metodami wtryskiwania i wytłaczania. Celuloza była i jest nadal podstawowym surowcem do wytwarzania zarówno tracącego na znaczeniu celulozoidu (jednego z pierwszych polimerów częściowo syntetycznych), jak i eterów oraz estrów celulozy, głównie karboksymetylocelulozy i octanów celulozy. Zakres wykorzystania celulozy ogranicza konieczność jej oczyszczania w procesach nieprzyjaznych dla środowiska.

często stosują ją jako dodatek do innych polimerów, nieulegających degradacji. Udział skrobi pozwala wówczas, na przykład w produkcji folii z poliolefin, na destrukcję (rozpad) materiału, nadal jednak pozostają nierozłożone cząstki poliolefin. W wielu krajach (w tym również w Polsce) opracowano tego rodzaju materiały kompozytowe i produkuje się z nich folie do opakowań, mylnie jednak są zachwalane jako ulegające degradacji lub biodegradowalne.

Bardziej wyrafinowanym sposobem wykorzystania skrobi w produkcji użytkowych polimerów jest modyfikacja chemiczna. W procesie są wykorzystywane obecne w skrobi grupy wodorotlenowe, m.in. jako grupy inicjujące polimeryzację w wyniku otwarcia pierścienia. W taki sposób otrzymano, m.in. kopolimery szczepione L-laktydu z poli(tlenkiem etylenu) lub propylenem oraz z homopolimerem  $\epsilon$ -kaprolaktanu, jak np. w równ. (1):



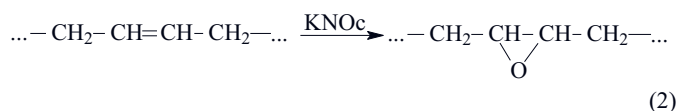
Właściwości takich produktów, podobnie jak estrów celulozy, zależą od stopnia podstawienia i masy molowej szczepionego polimeru. Chociaż otrzymano wiele tego typu pochodnych skrobi, znaczenie praktyczne mogą mieć tylko produkty wytworzone z monomerów produkowanych na skalę przemysłową.

## Oleje roślinne

Oleje roślinne są triglicerydami kwasów tłuszczowych, zawierających od jednego do trzech podwójnych wiązań [30], stosowanymi od dawna w malarstwie, a od pewnego czasu również w produkcji polimerów. Olej lniany, lniankowy, tungowy i rycynowy są wykorzystywane głównie w przemyśle farb i lakierów.

Oleje roślinne zawierają kwasy nasycone i nienasycone. Położenie podwójnych wiązań ma istotne znaczenie dla różnych (w tym także zdrowotnych) właściwości olejów. Jednym z najważniejszych produktów z udziałem olejów roślinnych są, opracowane we Francji (Rilsan firmy Arkema), poliamidy 11 i 12. Surowcem w syntezie jest olej rycynowy pochodzący z rośliny *Ricinus communis*, występującej powszechnie w basenie morza Śródziemnego i wschodniej Afryce. Z oleju rycynowego (ang. *Castor oil*) otrzymuje się również kwas sebacynowy. W wyniku kondensacji z heksametylenodiaminą tworzy się poliamid 6, 10 (Nylon 6, 10).

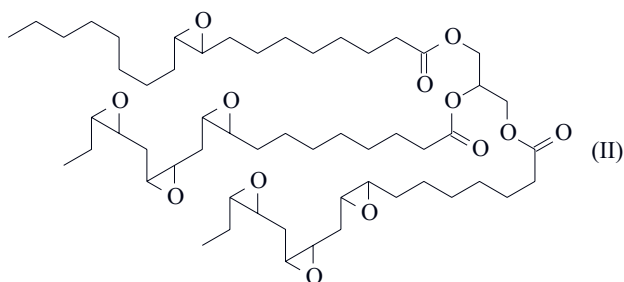
Oleje roślinne, a zwłaszcza olej sojowy (z 20-proc. udziałem kwasów wielonienasyconych) są też poddawane epoksydowaniu w procesie utleniania podwójnych wiązań [równanie (2)].



KNOc (kwas nadoctowy) =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$

W skład oleju sojowego wchodzi głównie: kwas oleinowy (1=), 65 %, linolowy (2=), 20 % oraz linolenowy (3=), 7 %. W idealnym przypadku, w wyniku epoksydowania powstają, odpowiednio, takie same ilości grup epoksydowych.

W Polsce („Boryszew” Zakłady Chemiczne i Tworzyw Sztucznych S.A. w Sochaczewie) produkcję epoksydowanego oleju sojowego [EOS, wzór (II)] uruchomiono na przełomie lat 1960/70 (opracowanie d. Instytutu Tworzyw Sztucznych). W pracy [31] omówiono podstawowe procesy związane z epoksydowaniem oraz wpływ warunków na wydajność epoksydowania i udział reakcji ubocznych. Proces epoksydowania wg tej technologii polega na utlenianiu podwójnych wiązań kwasem nadoctowym, powstającym *in situ* z  $\text{H}_2\text{O}_2$  i kwasu octowego w obecności katalitycznych ilości, np.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



W trakcie epoksydowania oleju część grup epoksydowych ulega jednak zestryfikowaniu i/lub zhydrolizowaniu.

Epoksydowaniu oleju rzepakowego poświęcona jest również rozprawa doktorska [32], gdzie są cytowane oryginalne prace na ten temat.

Głównym zastosowaniem EOS są stabilizujące zmiękczacze do poli(chlorku winylu) [31]. EOS jest wykorzystywany również jako dodatek uszlachetniający w licznych kompozycjach, m.in. do żywic epoksydowych. Obecność grup epoksydowych umożliwia otrzymywanie pochodnych, dzięki zdolności wspomnianych grup do reakcji z kwasami karboksylowymi (np. z kwasem akrylowym lub maleinowym), z kwasami nieorganicznymi, aminami, izocyjanianami. Najlepiej znane są produkty reakcji EOS z kwasem akrylowym.

W Stanach Zjednoczonych opracowano konstrukcję dachów w małych (głównie 1 piętrowych) budynkach, wykonaną z nowego rodzaju kompozytu polimerowego, w którym podstawowy składnik matrycy stanowi usieciowany chemicznie olej sojowy wzmocniony włóknami naturalnymi. Tak skonstruowane dachy mają lepiej znosić, wyrządzające wielomilionowe szkody, częste tornada [33].

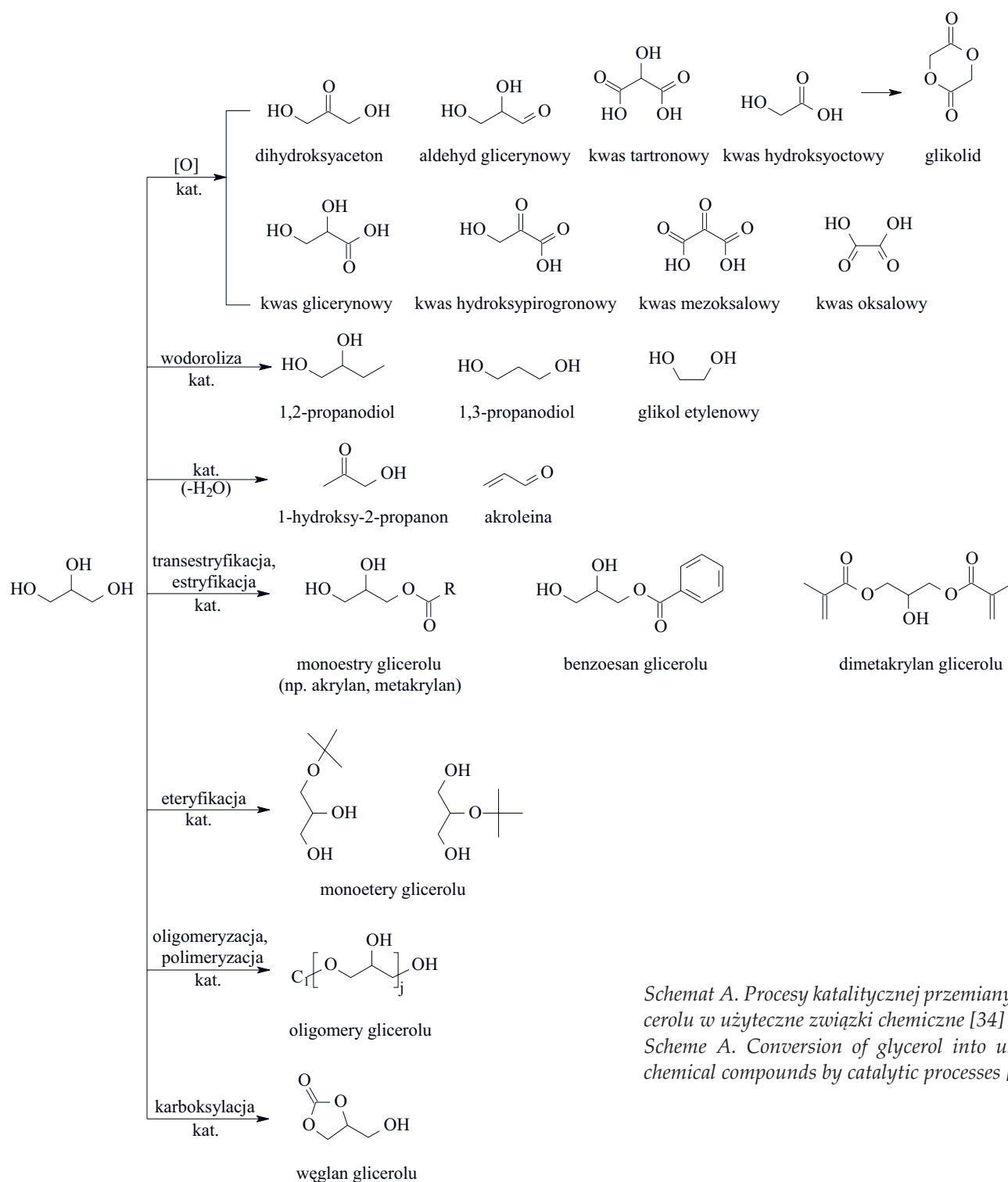
Oprócz wspomnianych pochodnych oraz ich analogów otrzymywanych z nienasyconych kwasów tłuszczowych, oleje są także źródłem estrów metylowych kwasów tłuszczowych, uzyskiwanych w procesie transestryfikacji triglicerydów i stanowiących składnik biodiesla.

Światowa produkcja olejów roślinnych wynosi obecnie ok. 160 Mt/r., jest to wielkość porównywalna z wielkością produkcji polimerów (ok. 250 Mt/r.) oraz, omawianą już wcześniej, wielkością produkcji cukru (ponad 150 Mt/r.). Przewidywana produkcja biodiesla ma dostarczyć ok. 12 % światowej produkcji oleju napędowego i ok. miliona ton glicerolu.

## Glicerol – surowiec do produkcji polimerów

Glicerol (GL) staje się istotnym surowcem wyjściowym w produkcji polimerów, w metodach zarówno syntezy chemicznej, jak i biotechnologicznych. Europejska Dyrektywa zakładała, że już w 2010 r. w olejach napędowych znajdzie się ok. 6 % bioskładników, a planuje się ich udział równy 12 %. Utrzymanie tej tendencji doprowadzi wkrótce do produkcji ponad 1 Mt/r. glicerolu pochodzącego z tego źródła. Jak już wspomniano, biopaliwo składa się głównie z monoestrów kwasów tłuszczowych pochodzących z metanolizy triglicerydów. W związku z rosnącą produkcją, od pewnego czasu ceny glicerolu maleją, rośnie także liczba prac naukowych i technologicznych, poświęconych metodom bezpośredniego wykorzystania nieoczyszczonego GL oraz bardziej efektywnym drogą syntezy jego pochodnych (schemat A) [34].

Wśród otrzymywanych w taki sposób pochodnych należy wyróżnić 1,3-propanodiol (1,3-PD), produkowany już od pewnego czasu z GL metodą biotechnologiczną

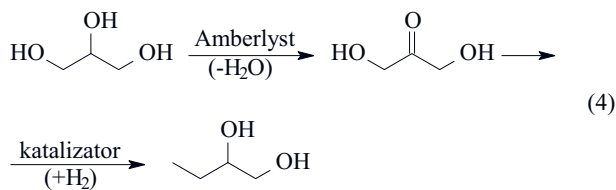


ną, a stosowany do wytwarzania politereftalanu 1,3-PD (DuPont). W przypadku 1,2-propanodiolu nadal przeważają tradycyjne metody otrzymywania, głównie na drodze hydrolizy tlenku propylenu. Interesującym produktem, wytwarzanym metodą elektrochemiczną z GL jest dihydroksyaceton [równ. (3)]:

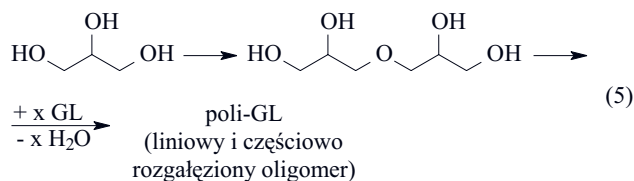


TEMPO = *N*-tlenek 2,2,6,6-tetrametylopiperdyny

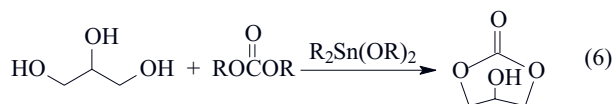
W wyniku dalszych przemian GL można uzyskać glikolid (dimer kwasu hydroksooctowego HOCH<sub>2</sub>COOH), używany w skali przemysłowej do syntezy homopolimeru lub kopolimerów z laktydem, głównie do zastosowań biomedycznych. Opracowano kilka metod otrzymywania propanodiolu z GL. Oprócz metody otrzymywania 1,3-PD, polegającej na katalitycznym rozerwaniu wiązań chemicznych z jednoczesnym przyłączeniem atomu wodoru, opracowano podobną metodę syntezy 1,2-PD, w której produktem przejściowym jest hydroksyaceton [równ. (4)]:



Obecnie, metodą dehydratacji, są produkowane (Solway) oligomery GL, praktycznie biorąc bezbarwne, lepkie ciecze [równ. (5)]:



Innym, mało jeszcze wykorzystanym procesem jest synteza i dalsza polimeryzacja cyklicznego węglanu [35] [równ. (6)]:



Cykliczny węglan glicerolu może być natomiast przekształcony w glicydol, który łącznie z GL tworzy rozgałęzione polimery [36].

Metodami biotechnologicznymi, skutecznie konkurującymi z metodami syntezy organicznej, można otrzymać 1,2- i 1,3-PD. Droga do 1,3-PD prowadzi przez aldehyd 3-hydroksypropionowy, do 1,2-PD natomiast przez hydroksyaceton. Do najbardziej aktywnych w tych procesach szczepów bakteryjnych zalicza się *C. butyricum*. Szybkość przemiany z ich udziałem wynosi ok. 3,0 g/dm<sup>3</sup> · h.

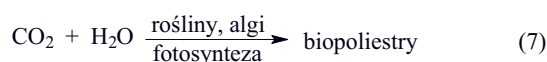
Kwas mlekowy, podstawowy surowiec do syntezy polilaktydu, jest wytwarzany na drodze fermentacji glukozy lub glicerolu, poprzez kwas pirogronowy.

Prowadzone są intensywne prace badawcze nad katalizą enzymatyczną, również w Polsce, m.in. w Międzynarodowym Laboratorium Biotechnologii i Katalizy Enzymatycznej w Krakowie oraz w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi. Metody enzymatycznej polikondensacji i polimeryzacji, opracowane głównie przez S. Kobayashi w Japonii zostały omówione w publikacjach [37, 38].

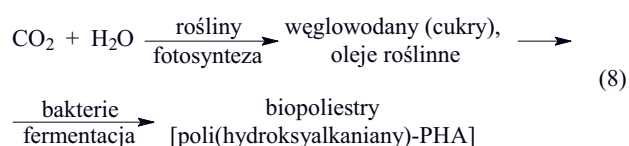
## Biopoliestry

Poliestry z odnawialnych surowców otrzymuje się w procesach jedno- lub wieloetapowych.

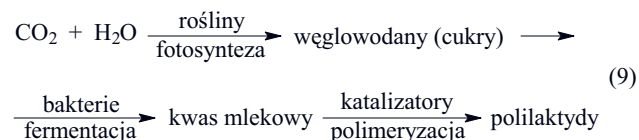
– proces jednoetapowy [równ. (7)]:



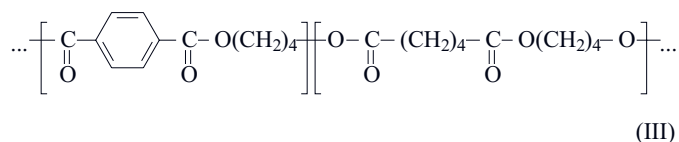
– proces dwuetapowy [równ. (8)]:



– proces trójetapowy [równ. (9)]:



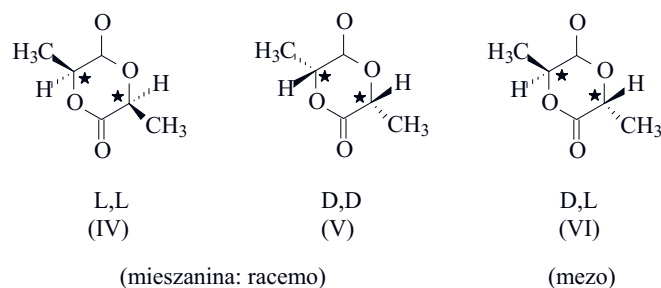
Oprócz wymienionych wyżej produktów, otrzymywane są poliestry, które zawierają fragmenty pochodzące z surowców nie tylko odnawialnych. Są to, np. (bio)degradowalne poliestry całkowicie alifatyczne lub alifatyczno-aromatyczne. Wśród nich najlepiej znane są poliestry produkowane przez BASF, zawierające fragmenty estrów kwasu tereftalowego, adypinowego oraz glikolu tetrametylenowego [1,4-butanodiolu, wzór (III)]:



Mieszanki tych poliestrów (np. Ecoflex produkcji BASF) z polilaktydem (PLA) noszą nazwę Ecovio [39]. Mieszanki Ecovio umożliwiają wytworzenie serii polimerów różniących się sztywnością i temperaturą topnienia.

Temperatura mięknięcia (DSC) Ecoflexu wynosi 110–115 °C, Ecovio – do 155 °C, twardość (Shore D) – 32 dla Ecoflexu i 59 dla jednego z gatunków Ecovio. Firma BASF stopniowo przestawia się na produkcję polimerów „biobased/biodegradable” ze względu na spodziewaną przyszłą dostępność wszystkich składników Ecoflexu produkowanego z odnawialnych surowców [40]. Rozważana też jest możliwość otrzymywania kwasu tereftalowego z odnawialnych surowców *via p*-ksylen. Spośród biopoliestrów, na największą skalę wytwarza się polilaktyd z kwasu mlekowego, nadal jednak jest to zaledwie ułamek procentu światowej produkcji polimerów. Obecnie produkuje się (Cargill, USA) ok. 150 · 10<sup>3</sup> t/r. PLA (światowa produkcja polimerów przekracza 250 Mt/r.). Jednocześnie, w kilku krajach (Holandia, Niemcy, Chiny), są prowadzone prace mające wkrótce doprowadzić do uruchomienia produkcji przemysłowej PLA. Powstają ponadto nowe wytwórnie monomerów polilaktydu. Wyjściowy kwas mlekowy otrzymywany w procesie fermentacji węglowodanów w obecności odpowiednich szczepów bakterii, na ogół jest izomerem *S,S* (wg innej nomenklatury *L,L*), ale dostępny jest również produkt handlowy w postaci izomeru *R,R* [wzory (IV)–(VI)].

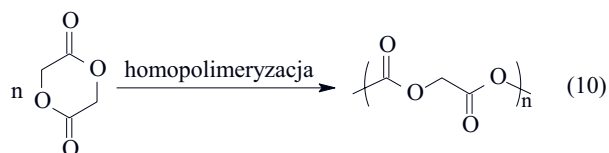




Temperatura zeszklenia ( $T_g$ ) i temperatura mięknięcia ( $T_m$ ) homopolimerów (polimery izotaktyczne, otrzymane z retencją konfiguracji z odpowiednich homochiralnych monomerów) wynosi, odpowiednio, 55 °C i 180 °C. Zmieszanie homopolimerów poli-*R,R* i poli-*S,S* prowadzi do stereokompleksu, którego  $T_m$  wynosi ok. 240 °C.

Mechaniczne właściwości polimerów homochiralnych (homopolimerów), w porównaniu z właściwościami innych termoplastów zestawiono w tabeli 3.

Oprócz polimerów laktydów przeznaczonych do masowych zastosowań, istnieją również homopolimery i kopolimery laktydów do zastosowań biomedycznych. Stanowią one kopolimery bezładne (lub statystyczne) monomerów *R,R* i *S,S*. Naruszona regularna struktura łańcucha uniemożliwia ich krystalizację. Najszerzej wykorzystywane w biomedycynie są kopolimery laktydu z glikolidem. Polimeryzację glikolidu przedstawia równanie (10):



**T a b e l a 3.** Właściwości mechaniczne polilaktydu stanowiącego mieszaninę 95 % L,L-laktydu i 5 % D,D-laktydu oraz wybranych, powszechnie stosowanych polimerów

**T a b l e 3.** Mechanical properties of polylactide containing 95 % L,L-lactide and 5 % D,D-lactide as compared with some commonly used polymers

	PLA	PS	PCV	PP izotaktyczny	PET
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	50–70	50	35	35	55
Wydłużenie przy zerwaniu, %	2,5–4,0	2,5	3,0	10	70
Moduł sprężystości, GP	3,0	3,4	2,6	1,4	2,8
Wytrzymałość na zginanie, MPa	70–100	80	90	49	88

### Poliestry bakteryjne

Bakteryjne poliestry, polihydroksyalkaniany (PHA), mają już dość długą historię w światowym przemyśle. Pierwotnie opracowane w ICI (Imperial Chemical Indus-

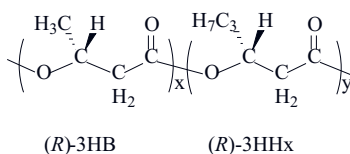
**T a b e l a 4.** Kopolimery poli(3-hydroksymaślanu) wytwarzane przez mikroorganizmy

**T a b l e 4.** Poly(3-hydroxybutyrate) copolymers produced by microorganisms

Mikroorganizm	Syntetyzowany PHA	Struktura chemiczna PHA
<i>Ralstonia eutropha</i>	PHB [poli(3-hydroksymaślan)]	
	PHBV [poli(3-hydroksymaślan-co-3-hydroksywalerianian)]	
	P3HB4HB [poli(3-hydroksymaślan-co-4-hydroksymaślan)]	
<i>Aeromonas hydrophila</i>	PHBHHx [poli(3-hydroksymaślan-co-3-hydroksyheksanian)]	
<i>Pseudomonas putida</i>	PHOHHx [poli(3-hydroksyoktanian-co-3-hydroksyheksanian)]	

T a b e l a 5. Właściwości fizyczne kopolimerów 3HB-co-3HHx

T a b l e 5. Physical properties of 3HB-co-3HHx copolymers



	Udział 3HHx, % mol.						
	0	5	10	15	17	19	25
$T_m$ , °C	174	151	127	115	120	111	52
$T_g$ , °C	4	0	-1	0	-2	-4	-4
Krystaliczność, %	60	42	34	26	26	22	18
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	43		21	23	20		
Wydłużenie przy zerwaniu, %	5		400	760	850		
	szttywny		kowalny	kowalny	kowalny		

tries), produkowane następnie przez jakiś czas w Monsanto, a obecnie w kilku krajach, m.in. w USA, Austrii, Chinach oraz w Japonii. Według szacunkowych danych łączna produkcja światowa PHA wynosiła w 2010 r. ok.  $75 \cdot 10^3$  t. Najbardziej wszechstronne opracowanie dotyczące takich poliestrów pochodzi z, kierowanego przez prof. Y. Doi, Instytutu Fizyki i Chemii (RIKEN) w Wako-shi k/Tokio [41].

PHA są otrzymywane bezpośrednio z bakterii gromadzących polimer (do 80 % masy własnej) jako „pożywienie na okres głodu”. W zależności od użytych mikroorganizmów oraz rodzaju pożywki powstają PHA o różnej strukturze cząsteczkowej (tabela 4) i różnych właściwościach.

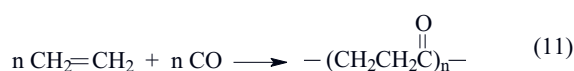
Budową najprostszą — poli(hydroksymaślan) (PHB) — przypomina izotaktyczny polipropylen.

Problem nadmiernej sztywności PHB rozwiązuje się poddając hydroksymaślan kopolimeryzacji (tabela 5).

Trwają prace nad możliwością uzyskiwania poliestrów z roślin transgenicznych, np. PHA jest wytwarzany w liściach tytoniu. Trudno jednak obecnie przewidzieć, które spośród opracowywanych polimerów typu PHA będą wykorzystywane na dużą skalę.

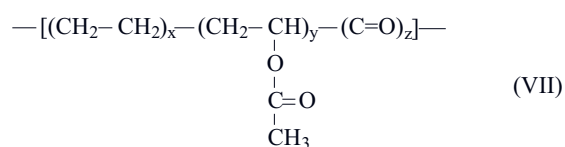
### Polimery otrzymywane z CO i CO<sub>2</sub>

Kopolimeryzacja CO z olefinami, zwłaszcza z etylenem, była szczegółowo badana i technologię odpowiedniego poliketonu wdrożono do produkcji przemysłowej w firmie Shell, zaniechano jednak dalszej produkcji [równ. (11)]:



Produkowany obecnie przez firmę DuPont terpolimer: etylen–octan winylu–tlenek węgla [wzór (VII)], pod nazwą Elvaloy, charakteryzuje się temperaturą zeszklenia  $T_g = -32$  °C i temperaturą mięknienia  $T_m = 66$  °C, pod

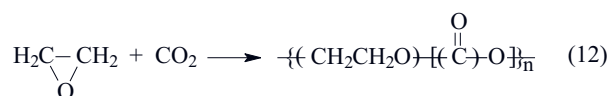
względem właściwości termicznych przypomina znany kopolimer etylenu z octanem winylu (Elvax).



Elvaloy jest produktem elastycznym (wydłużenie do zerwania wynosi 700–900 %) stosowanym, m.in. do produkcji opakowań. Zbliżone właściwości ma terpolimer z udziałem akrylanu butylu.

Prowadzone są również prace nad bezpośrednią syntezą laktonów w reakcji CO z cyklicznymi tlenkami.

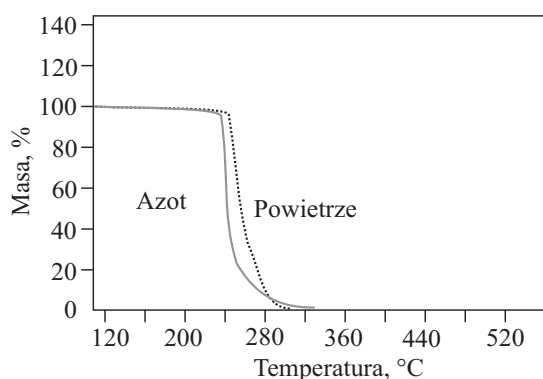
Równie interesujące są wielkocząsteczkowe polimery CO<sub>2</sub> z cyklicznymi tlenkami, tlenkiem etylenu, propylenem, oraz tlenkiem cykloheksenu [równ. (12)].



W kopolimeryzacji, mającej charakter kopolimeryzacji przemiennej, powstają również cykliczne węglany, np. w przypadku kopolimeryzacji tlenku etylenu z CO<sub>2</sub> tworzy się węglan etylenu [wzór (VIII)].

Opracowano układy katalityczne, dzięki którym można wyeliminować powstawanie produktów cyklicznych, można też ukierunkować proces na syntezę produktów cyklicznych, stosowanych następnie w charakterze monomerów.





Rys. 3. Wykres TGA całkowitego rozkładu poli(węglanu propylenu) w atmosferze azotu i/lub w powietrzu [42]

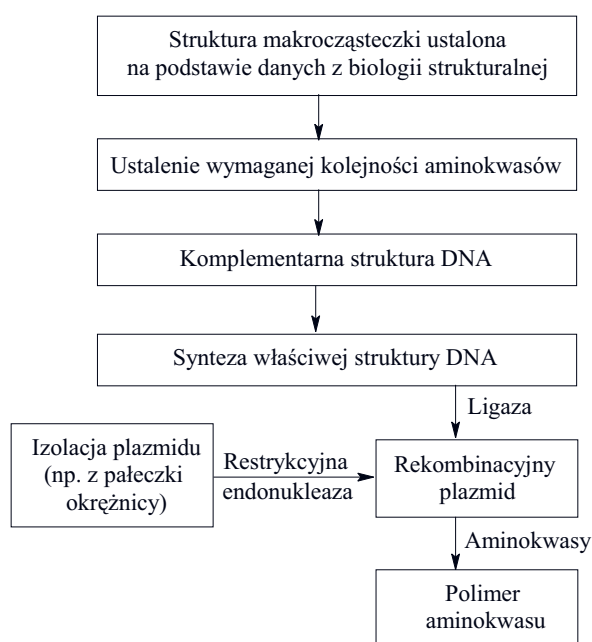
Fig. 3. TGA plot of poly(propylene carbonate) total decomposition in nitrogen and/or air atmosphere [42]

Liczne kopolimery produkuje firma Empower (pod nazwą QPAC). Rysunek 3 przedstawia wykres TG obrazujący właściwości termiczne poli(węglanu propylenu) [42].

Rozkład termiczny kopolimerów przebiega ilościowo z utworzeniem produktów lotnych, dlatego też kopolimery znalazły zastosowanie do otrzymywania spoiw polimerowych do mas formierskich, form i rdzeni. Prowadzone są intensywne prace nad wykorzystaniem CO<sub>2</sub> do syntezy innych monomerów i polimerów.

### Proteiny

Do grupy polimerów naturalnych (biopolimerów) o budowie polipeptydów zalicza się jedwab, wełnę oraz żelatynę. Prowadzone są prace nad syntezą odpowiedników wymienionych polipeptydów, do wykorzystania



Scheme B. Schemat syntezy polipeptydów  
Scheme B. Scheme of polypeptide synthesis

w medycynie. Otrzymano nie tylko syntetyczną elastynę, ale także inne polimery o budowie polipeptydów o sekwencji aminokwasów wymaganej, ale odmiennej niż w polimerach naturalnych. W procesach tych wykorzystuje się metody biotechnologiczne z zastosowaniem odpowiednio zmodyfikowanych kodujących kwasów nukleinowych, w celu uzyskania sekwencji wybranych aminokwasów tworzącej polimery o pożądanych właściwościach. Są to metody mniej znane, ale bardzo ważne w niektórych zastosowaniach biomedycznych, m.in. w syntezie polipeptydów do wytwarzania naczyń krwionośnych o małych przekrojach. Kolejność postępowania przedstawia schemat B.

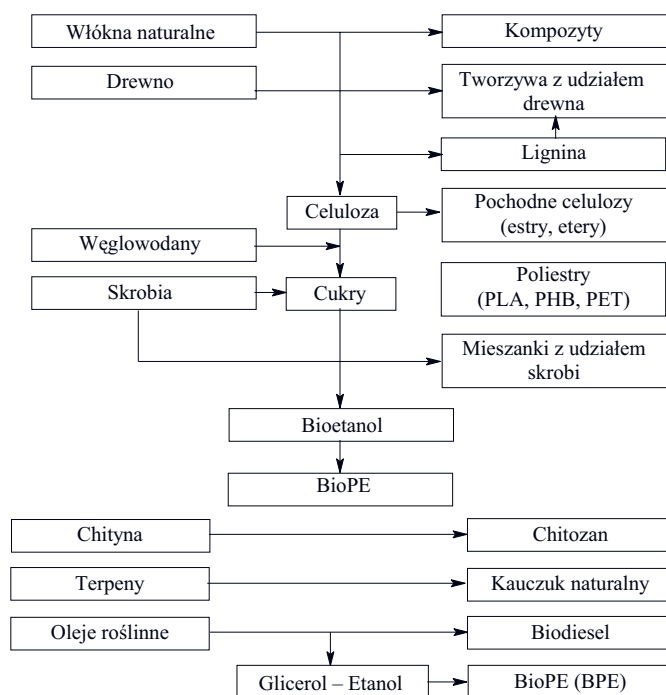
Istota procesu polega na otrzymaniu tak zmodyfikowanego kwasu nukleinowego, aby następnie wytworzony polipeptyd miał wymaganą sekwencję aminokwasów, wcześniej ustaloną, stosownie do oczekiwanych właściwości „materiału”. Badania w tej dziedzinie są szczególnie intensywnie prowadzone przez D. Tirella [43].

### Biopoliolefiny

Światowa produkcja cukru wynosi, jak już wspomniano, ok. 150 Mt/r., w tym w Brazylii ponad 35 Mt/r., z najbardziej wydajnej uprawy trzciny cukrowej. W Brazylii właśnie rozwinęła się produkcja polietylenu z etylenu otrzymywanego z cukru [równ. (13)]:



Wadą tej metody jest zbyt mała wydajność procesu, na 28 jednostki masy etylenu traci się 18 jednostek masy



Schemat C. Surowce i polimery odnawialne  
Scheme C. Renewable resources and polymers

wody. Biopolietylen (BPE) uzyskiwany tą metodą nie różni się od polietylenu z kopalnych surowców.

#### PODSUMOWANIE

Podstawowe surowce odnawialne oraz otrzymywane z nich polimery łączy szereg wzajemnych powiązań (schemat C). Duża różnorodność odnawialnych surowców otwiera szerokie możliwości wytwarzania biopolimerów stosowanych w bardzo różnych dziedzinach przemysłu.

#### LITERATURA

- Vert M., Doi Y., Hellwich K.-H., Hess M., Hodge P., Kubisa P., Rinaudo M., Schué F.: *Pure Appl. Chem.* 2012, **84**, 377.
- www.plasticsportal.eu/ecoflex
- Endres H.-J., Siebert-Raths A.: „Engineering Biopolymers”, Hanser Publishers, Munich 2011, chapter 3.4, p. 65.
- www.heraldscotland.com/news/environment/dawn-of-environmental-holy-grail-as-plastic-bags-become-biodegradable.19837636
- www.bp.com/bodycopyarticle.do?categoryId=1&contentId=7052055
- Letcher T. M., Scott J. L.: „Materials for a Sustainable Future”, RSC Publishing, 2012.
- Tian H., Tang Z., Zhuang X., Chen X., Jing X.: *Prog. Polym. Sci.* 2012, **37**, 237.
- Pilla S.: „Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications”, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, and Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts 2011.
- Kalia S., Avérous L.: „Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications”, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, and Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts 2011.
- Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindstöm T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 5438.
- Ammala A., Bateman S., Dean K., Petinakis E., Sangwan P., Wong S., Yuan Q., Yu L., Patrick C., Leong K. H.: *Prog. Polym. Sci.* 2011, **36**, 1015.
- Chen G.: „Plastics from Bacteria”, Springer, Heidelberg, Dordrecht, London New York 2010.
- Aresta M.: „Carbon Dioxide as Chemical Feedstock”, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany 2010.
- Puppi D., Chiellini F., Piras A. M., Chiellini E.: *Prog. Polym. Sci.* 2010, **35**, 403.
- Rehm B. H. A.: „Microbial Production of Biopolymers and Polymer Precursors: Applications and Perspectives”, Caister Academic Press, Norfolk, UK 2009.
- Bordes P., Pollet E., Avérous L.: *Prog. Polym. Sci.* 2009, **34**, 125.
- Penczek S., Słomkowski S.: „(Bio)degradable Polymers from Renewable Resources”, *Macromol. Symp.* Vol. 272, Wiley-VCH, Weinheim 2008.
- Ashori A.: *Bioresource Technol.* 2008, **99**, 4661.
- Nair L. S., Laurencin C. T.: *Prog. Polym. Sci.* 2007, **32**, 762.
- Vepair C., Kaplan D. L.: *Prog. Polym. Sci.* 2007, **32**, 991.
- Ochiai B., Endo T.: *Prog. Polym. Sci.* 2005, **30**, 183.
- Taguchi S., Doi Y.: *Macromol. Biosci.* 2004, **3**, 146.
- Lee S. Y., Hong S. H., Lee S. H., Park S. J.: *Macromol. Biosci.* 2004, **3**, 157.
- Duda A., Penczek S.: *Polimery* 2003, **48**, 16.
- Duda A., Penczek S.: „Mechanisms of Aliphatic Polyester Formation” w „Biopolymers”, Vol. 3b: Polyesters II – „Properties and Chemical Synthesis” (Ed. Steinbuechel A., Doi Y.), Wiley-VCH, Weinheim 2002, Chapter 12, pp. 371–430.
- Mülhaupt R.: *Macromol. Chem. Phys.* 2012, DOI: 10.1002/macp.201200439.
- Thompson R. C., Moore C. J., Saal F. S. vom, Swan S. H.: *Phil. Trans. R. Soc. B* 2009, **364**, 2153.
- <http://energyforumonline.com/4455/global-energy-demand-percentages-fuel-from18502030/>
- www.tecno.de
- Sharma V., Kundu P. P.: *Progr. Polym. Sci.* 2006, **31**, 983.
- Penczek S.: *Przem. Chem.* 1960, **39**, 232.
- Smagowicz A. D.: „Otrzymywanie epoksydowanego oleju rzepakowego”, praca doktorska, ZUT, Szczecin 2011.
- Wool R. P., Sun X. S.: „Bio-Based Polymers and Composites”, 2005, Elsevier Inc. London, UK.
- Zhou Ch.-H., Beltramini J. N., Fan Y.-X., Lu G. Q.: *Chem. Soc. Rev.* 2008, **37**, 527.
- Rokicki G., Parzuchowski P. G.: *Polym. Sci. Compr. Ref.* 2012, **4**, 247.
- Schüll C., Wilms D., Frey H.: *Polym. Sci. Compr. Ref.* 2012, **4**, 571.
- Kobayashi S.: *J. Polym. Sci. Part A* 1999, **37**, 3041.
- Kobayashi S.: *Polym. Sci. Compr. Ref.* 2012, **5**, 217.
- www.bioplastics.basf.com
- Informacja prywatna, Aachen, 01, 2013.
- Abe H., Doi Y.: *Macromol. Symp.* 2001, **174**, 43.
- www.empowermaterials.com
- Buck M. E., Tirrell D. A.: *Polym. Sci. Compr. Ref.* 2012, **9**, 117.

Praca zrealizowana w ramach projektów: „Technologia otrzymywania biodegradowalnych poliestrów z wykorzystaniem surowców odnawialnych” BIOPOL POIG.01.01.02-10-025/09 oraz „Biodegradowalne wyroby włókniste” BIOGRATEX POIG.01.03.01-00-007-/08-00.

Otrzymano 24 IV 2013 r.