

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY

WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

INSTYTUT POLIMERÓW

**ZAKŁAD TECHNOLOGII ELASTOMERÓW, WŁÓKIEN CHEMICZNYCH
I CHEMII FIZYCZNEJ POLIMERÓW**

ROZPRAWA DOKTORSKA PT.

**SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI BIODEGRADOWALNYCH
KOPOLIESTRÓW ALIFATYCZNO-AROMATYCZNYCH**

mgr inż. FILIP ŁUKASZ KONDRATOWICZ

Promotor pracy:

dr hab. inż. RYSZARD UKIELSKI, prof. nzw. ZUT

SZCZECIN 2010

PODZIĘKOWANIA

*„Pragnę w szczególny sposób podziękować wszystkim, którzy przyczynili się do powstania tej pracy.
Panu prof. Źkielskiemu za umoŹliwienie mi podjęcia samodzielnej pracy badawczo-rozwojowej.
Pracownikom ELAN Y za wsparcie techniczne i mentalne, za moŹliwość przeŹywania wspólnych pasji.
MałŹonce za wyrozumiałość i cierpliwość.*

*Pracownikom zaprzyjaźnionych instytutów, uczelni oraz firm za pomoc w wykonaniu badań
i wsparcie naukowe.*

W szczególności pracownikom z Zakładu Opakowalnictwa i Biopolimerów ZUT.

Panu mgr Januszowi Dzwonkowskiemu z Instytutu InŹynierii Materiałów Polimerowych i Barwników.

Pracownikom Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze.

Szczególnie panu prof. Kowalcukowi, pani dr Joannie Rydz i pani dr Wandzie Sikorskiej.

Panu Frits de Jong i pani dr Katerinie Morawietz z firmy BIOP AG.

Serdeczne podziękowania dla druŹyny badawczej: Ryszarda Źkielskiego, Zdzisława Maćków i Pawła Sobckiego”

SPIS TREŚCI

SKRÓTY I OZNACZENIA	7
STRESZCZENIE	9
1. WPROWADZENIE	11
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	13
2.1. Poliestry	13
2.2. Monomery z surowców odnawialnych	14
2.2.1. Kwas bursztynowy	15
2.2.2. Glikol 1,3-propylenowy	17
2.2.3. Glikol monoetylenowy	18
2.3. Poliestry biodegradowalne	20
2.3.1. Poliestry alifatyczne	24
2.3.1.1. Poli(alkileno bursztynian)y	24
2.3.1.2. Poli(hidroksyalkanian)y	25
2.3.1.3. Poli(kwas mlekowy)	26
2.3.1.4. Poli(ϵ -kaprolakton)	28
2.3.2. Poliestry alifatyczno-aromatyczne	29
2.3.2.1. Poli(adypinian-co-tereftalan butylenowy)	39
2.3.2.2. Poli(bursztynian-co-tereftalan butylenowy)	40
2.3.2.3. Kopolimery poli(tereftalanu etylenowego)	41
2.4. Biodegradacja polimerów	42
2.5. Zastosowanie poliestrów biodegradowalnych	48
2.6. Podsumowanie	51
3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	53
3.1. Cel i koncepcja pracy	53
3.2. Materiały	54
3.3. Katalizatory	55
3.4. Stabilizatory termiczne i termo-oksydacyjne	56
3.5. Synteza	57
3.5.1. Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (2GTS)	58
3.5.2. Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (R-2GTS)	59
3.5.3. Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (PTA-2GTS)	60
3.5.4. Poli(bursztynian etylenowy) (PES)	61
3.5.5. Poli(bursztynian-co-tereftalan propylenowy) (3GTS)	61
3.6. Synteza przemysłowa poli(bursztynianu-co-tereftalanu etylenowego – BIOFOL B (2GT60))	62
3.6.1. Opis instalacji przemysłowej	63
3.6.2. Procedura wykonania syntezy przemysłowej	64
3.7. Przetwórstwo polimeru BIOFOL B	67
3.7.1. Formowanie folii metodą z rozdmuchem	68
3.7.2. Preparatyka mieszanek polimerowych BIOFOL B/PLA	68
3.7.3. Preparatyka mieszanek polimerowych ECOFLEX/TPS/BIOFOL B	70
3.8. Metody pomiarowe	71
3.8.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa	71
3.8.2. Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna	72
3.8.3. Statyczne badania mechaniczne	72
3.8.4. Spektroskopia w podczerwieni	72
3.8.5. Spektrometria protonowego nuklearnego rezonansu magnetycznego	72
3.8.6. Żelowa chromatografia permeacyjna	73
3.8.7. Stężenie aldehydu octowego	73
3.8.8. Lepkość istotna	73
3.8.9. Stężenie grup karboksylowych	74
3.8.10. Liczba hydroksylowa	74
3.8.11. Stężenie fosforu	75
3.8.12. Zawartość glikolu dietylenowego	75
3.8.13. Barwa	75
3.8.14. Stężenie antymonu	76
3.8.15. Spektroskopia Ramana	76
3.8.16. Permeacja tlenu	76
3.8.17. Przenikalność pary wodnej	77
3.8.18. Masowy i objętościowy współczynnik płynięcia	77
3.8.19. Wilgotność względna	77
3.9. Degradacja	77
3.9.1. Degradacja hydrolityczna w roztworach wodnych	77
3.9.2. Degradacja w glebie gruntowej	78
3.9.3. Degradacja w kompoście	79
3.10. Kompostowanie przemysłowe	79

4.	WYNIKI I DYSKUSJA	81
4.1.	Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (2GTS)	81
4.1.1.	Synteza	81
4.1.1.1.	Wpływ rodzaju katalizatora na przebieg transestryfikacji	83
4.1.1.2.	Wpływ rodzaju katalizatora na przebieg estryfikacji	83
4.1.1.3.	Wpływ temperatury w procesie polikondensacji na właściwości 2GTS	84
4.1.1.4.	Wpływ rodzaju katalizatora na polikondensację i właściwości 2GTS	85
4.1.1.5.	Wpływ stężenia katalizatora C-94 na przebieg transestryfikacji	86
4.1.1.6.	Wpływ stężenia katalizatorów tytanowych na przebieg estryfikacji	86
4.1.1.7.	Wpływ wieloskładnikowych układów katalitycznych na polikondensację i właściwości 2GTS	88
4.1.1.8.	Wpływ stężenia pentaerytrytu na właściwości 2GTS	90
4.1.1.9.	Wpływ dodatku stabilizatorów termo-oksydacyjnych na właściwości 2GTS	91
4.1.1.10.	Wpływ dodatku katalizatora germanowego na polikondensację oraz właściwości 2GTS	92
4.1.2.	Charakterystyka właściwości otrzymanych polimerów	93
4.1.2.1.	Właściwości podstawowe	94
4.1.2.2.	Właściwości termiczne	96
4.1.2.3.	Statyczne właściwości mechaniczne	103
4.1.2.4.	¹ H NMR	104
4.1.3.	Degradacja hydrolityczna	107
4.1.4.	Kompostowanie przemysłowe	113
4.1.5.	Synteza przemysłowa	115
4.1.5.1.	Podstawowe właściwości polimeru BIOFOL B	116
4.1.5.2.	¹ H NMR	117
4.1.5.3.	Kompostowanie przemysłowe	118
4.1.6.	Przetwórstwo polimeru BIOFOL B	119
4.1.6.1.	Barierowość folii wykonanych z mieszanek BIOFOL B/PLA	121
4.1.6.2.	Jednorodność fazowa folii wykonanych z mieszanek BIOFOL B/PLA	123
4.1.6.2.1.	Parametr rozpuszczalności Hildebrandta	123
4.1.6.2.2.	Widma Ramana	125
4.1.6.3.	Właściwości mechaniczne folii wykonanych z mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B	128
4.2.	Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (R-2GTS)	129
4.2.1.	Synteza	129
4.2.2.	Właściwości podstawowe	130
4.3.	Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (PTA-2GTS)	131
4.3.1.	Synteza	131
4.3.2.	Właściwości podstawowe	131
4.3.3.	Kompostowanie przemysłowe	132
4.4.	Poli(bursztynian etylenowy) (PES)	134
4.4.1.	Synteza	134
4.4.2.	Właściwości podstawowe	134
4.5.	Poli(bursztynian-co-tereftalan propylenowy) (3GTS)	135
4.5.1.	Synteza	135
4.5.2.	Wpływ stężenia katalizatora na przebieg transestryfikacji i estryfikacji	135
4.5.3.	Wpływ stężenia katalizatora na polikondensację i właściwości 3GTS	136
4.5.4.	Charakterystyka właściwości	137
4.5.4.1.	Właściwości podstawowe	137
4.5.4.2.	Właściwości termiczne	138
4.5.4.3.	Statyczne właściwości mechaniczne	142
4.5.5.	Degradacja hydrolityczna	143
5.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	147
	SPIS LITERATURY	153
	PUBLIKACJE WŁASNE	157
	SPIS TABEL	159
	SPIS RYSUNKÓW	161
	ZAŁĄCZNIKI	165
1.	Podział polimerów biodegradowalnych	165
2.	Właściwości poliestrów biodegradowalnych i tradycyjnych termoplastów	166
3.	Właściwości produkowanych poli(hydroksyalkanian)ów (PHA)	167
4.	Aparatura badawcza do laboratoryjnej syntezy poliestrów	168
5.	Schemat instalacji przemysłowej obrazujący przebieg próby przemysłowej syntezy polimeru BIOFOL B	169
	ABSTRACT	173

SKRÓTY I OZNACZENIA

[η]	– lepkość istotna
^1H NMR	– protonowo jądrowy rezonans magnetyczny (ang. proton nuclear magnetic resonance)
2G, MEG	– 1,2-etanodiol (glikol monoetylenowy)
2GS, ES, S	– sekwencje bursztynianowo-etylenowe
2GT, ET, T	– sekwencje tereftalanowo-etylenowe
2GTS	– poli(tereftalan-co-bursztynian etylenowy)
3G	– 1,3-propanodiol
3GS	– sekwencje bursztynianowo-propylenowe
3GT	– sekwencje tereftalanowo-propylenowe
3GTS	– poli(tereftalan-co-bursztynian propylenowy)
3HB	– 3-hidroksymaślanian
3HHx	– 3-hidroksyheksanian
3HV	– 3-hidroksywalerianian
4G	– 1,4-butanodiol
4HB	– 4-hidroksymaślanian
AA	– aldehyd octowy (ang. acetaldehyde)
AAC	– kopoliestry alifatyczno-aromatyczne
ABS	– poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren)
AP	– poliestry alifatyczne
BHET	– bis- β -hydroksyetylenotereftalan
BHPT	– bis- β -hydroksypropylenotereftalan
BS	– sekwencje bursztynianowo-butylenowe
BTA	– adypinian-tereftalan butylenowy
C_{COOH}	– stężenie grup karboksylowych
CED	– gęstość energii kohezji
DEG	– glikol dietylenowy
D_{H}	– stopień hydrolizy
D_{M}	– ubytek masy próbki
DMT	– dimetylotereftalan
DMTA	– dynamiczna mechaniczna analiza termiczna (ang. dynamical mechanical thermal analysis)
DP	– stopień polimeryzacji
DSC	– różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. differential scanning calorimetry)
E&E	– przemysł elektryczny i elektroniczny (ang. Electrical & Electronic)
EOX	– segmenty szczawianiowo-etylenowe
ESA	– segmenty sebacynianowo-etylenowe
E_{Y}	– moduł Younga
FDA	– Amerykańska Agencja ds. Żywności i Leków (ang. Food and Drug Administration)
f_{SS}	– udział segmentów bursztynianowo-bursztynianowych
f_{ST}	– udział segmentów bursztynianowo-tereftalanowych
FTIR	– spektroskopia w podczerwieni (ang. fourier transform infrared spectroscopy)
f_{TS}	– udział segmentów tereftalanowo-bursztynianowych
f_{TT}	– udział segmentów tereftalanowo-tereftalanowych
GC	– chromatografia gazowa (ang. gas chromatography)
GPC	– permeacyjna chromatografia żelowa (ang. gel permeation chromatography)
HDPE	– polietylen wysokiej gęstości (ang. high-density polyethylene)
HMDI	– dwuizocyjanian sześciometylenowy
LCB	– makrocząsteczki o długołańcuchowych rozgałęzieniach bocznych (ang. long chain branched)
LDPE	– polietylen niskiej gęstości (ang. low-density polyethylene)
L_{n}	– średnia długość sekwencji 2GT i 2GS

LOH	– liczba hydroksylowa
MFR	– masowy współczynnik płynięcia stopu (ang. mass flow rate)
M_n	– liczbowo średni ciężar cząsteczkowy
MVF	– objętościowy współczynnik płynięcia stopu (ang. melt volume flow)
M_w	– wagowo średni ciężar cząsteczkowy
PBA	– poli(adypinian butylenowy)
PBS	– poli(bursztynian butylenowy)
PBSU	– kopolimery uretanowe poli(bursztynianu butylenowego)
PBT	– poli(tereftalan butylenowy)
PBTA	– poli(adypinian-co-tereftalan butylenowy)
PBTS	– poli(bursztynian-co-tereftalan butylenowy)
PCL	– poli(ϵ -kaprolakton)
PE	– polietylen
PEG	– poli(glikol etylenowy)
PEN	– pentaerytryt
PES	– poli(bursztynian etylenowy)
PET	– poli(tereftalan etylenowy)
PHB	– poli(hydroksymaślanian)
PHBHx	– poli(3-hydroksymaślanian-co-3-hydroksyheksanian)
PHBV	– poli(3-hydroksymaślanian-co-3-hydroksywalerianian)
PLA	– poli(kwas mlekowy)
PP	– polipropylen
PPA	– poli(adypinian propylenowy)
PPS	– poli(bursztynian propylenowy)
PPT, PTT	– poli(tereftalan propylenowy)
PS	– polistyren
PTA	– oczyszczony kwas tereftalowy
PTA-2GTS	– poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) otrzymany z PTA
PVC	– poli(chlorek winylu)
R	– stopień statystyczności
R-2GTS	– poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) otrzymany z glikolizatu PET
RH	– wilgotność
ROP	– polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ang. ring opening polymerization)
R-PET	– wtórny poli(tereftalan etylenowy)
SA	– kwas bursztynowy
t	– czas
T_d , HDT	– temperatura ugięcia pod obciążeniem
T_g	– temperatura zeszklenia
T_m	– temperatura topnienia
TOC	– całkowita zawartość węgla organicznego (ang. total organic carbon)
TTBT	– tetramer tetrabutanolanu tytanu
USP	– Farmakopea Amerykańska (US Pharmacopeia)
WVTR	– stopień przenikania pary wodnej (ang. water vapor transmission rate)
X	– stopień przereagowania
x_K	– zawartość fazy krystalicznej
ΔH_m	– entalpia topnienia
δ	– parametr rozpuszczalności Hildebrandta
ϵ	– wydłużenie do zerwania
ϵ -CL	– ϵ -kaprolakton
σ_r	– wytrzymałość na zerwanie
σ_s	– wytrzymałość na rozciąganie

STRESZCZENIE

Otrzymano nowe kopoliestry alifatyczno-aromatyczne o zmiennej zawartości składnika aromatycznego od 5 do 80 %mol. Charakteryzują się one dużym średnim ciężarem cząsteczkowym, dobrymi parametrami barwy oraz zdolnością do hydrolitycznego rozkładu w warunkach sprzyjających degradacji biologicznej. Kopolimery zsyntetyzowano stosując metodę polikondensacji blokowej w stopie α,ω -bis-hydroksyestrów tereftalanowych i kwasu bursztynowego wobec nadmiaru glikoli: 1,2-etanodiolu i 1,3-propanodiolu, stosując katalizator C-94 i katalityczną odmianę dwutlenku germanu. Kwas bursztynowy, 1,2-etanodiol i 1,3-propanodiol 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 fizyko-chemiczne kopoliimerów uzyskano stosując fenolowe i fenolowo-fosforynowe stabilizatory termo-oksydacyjne: Irganox 1010 i Irgafos 126. Udowodniono możliwość syntezy poli(bursztynianu-co-55 %mol tereftalanu etylenowego) (R-2GT55) z wtórnego poli(tereftalanu etylenowego) (R-PET). Poliester ten zsyntetyzowano wykorzystując zarówno metodę trójetapową jak i dwuetapową. W procesie trójetapowym, etapem I była glikoliza R-PET przeprowadzona wobec nadmiaru 1,2-etanodiolu. W procesie dwuetapowym, etapem I były glikoliza i estryfikacja kwasu bursztynowego przeprowadzone równocześnie w jednym autoklawie. Ponadto uniwersalność opracowanego sposobu syntezy potwierdzono w klasycznym procesie dwuetapowym – estryfikacji i polikondensacji. Proces ten zastosowano w syntezie poli(bursztynianu-co-5 %mol tereftalanu etylenowego) (PTA-2GT5) z oczyszczonego kwasu tereftalowego oraz w syntezie poli(bursztynianu etylenowego) (PES).

Otrzymane polimery mogą znaleźć zastosowanie jako przyjazne dla środowiska tworzywa opakowaniowe i włóknotwórcze, stosowane w produkcji folii giętkich i opakowań sztywnych oraz do wyrobu włókien higienicznych. Inne zastosowania to wieloskładnikowe mieszanki poliestrowo-skrobiowe oraz kompozyty włókien naturalnych. Kompozyty te mogą znaleźć zastosowanie w produkcji elementów konstrukcyjnych w przemyśle samochodowym, szczególnie jako części wewnętrzne samochodów.

Budowę chemiczną kopolimerów poddano analizie ^1H NMR. Potwierdzono bezładny rozkład sekwencji w makrocząsteczkach oraz założony skład chemiczny kopolimerów. Ponadto obliczono średnią długość blokową fragmentów tereftalanowych i bursztynianowych, która zależy od składu chemicznego kopoliestrów. Określono właściwości podstawowe, takie jak lepkość istotna, czy stężenie grup karboksylowych. Wykorzystując metodę spektrofotometrii odbiciowej odczytano parametry składowe barwy w systemie CIE Lab. Analiza tych właściwości pozwoliła na bezpośrednią ocenę jakościową otrzymanych polimerów. Średni ciężar cząsteczkowy wybranych próbek oznaczono metodą GPC. Charakterystyka właściwości termo-mechanicznych wykazała istotny wpływ zawartości fragmentów aromatycznych na przemianę szklistą, odporność na naprężenia mechaniczne i temperaturę. Wzrost zawartości fragmentów bursztynianowych wpływa na obniżenie temperatury topnienia i zeszklenia otrzymanych kopoliestrów. Termogramy DSC ujawniają występowanie dwóch przemian topnienia – nisko- i wysoko-temperaturowej. Sugeruje to dimorfizm fazy krystalicznej oraz możliwość powstawania fazy kokrystalicznej zbudowanej z sekwencji tereftalanowych i bursztynianowych. Właściwości mechaniczne określono techniką rozciągania statycznego. Zarówno wytrzymałość na rozciąganie, naprężenie zrywające i moduł Younga wzrastają, gdy rośnie w kopolimerze udział składnika aromatycznego.

Zdolność kopolimerów do biodegradacji potwierdzono badając ich podatność na rozkład hydrolityczny 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 i zamkniętym kontenerze. Wysoki stopień degradacji stwierdzono we wszystkich badanych środowiskach, jednak największe zmiany struktury chemicznej, średniego ciężaru cząsteczkowego oraz zmiany makroskopowe próbek miały miejsce w warunkach kompostowania przemysłowego. Wykazano, że w przedziale 40-60 %mol fragmentów aromatycznych, ich zawartość ma niewielki wpływ na stopień hydrolizy kopolimerów 2GTS. Natomiast kopolimery 3GTS ze względu na dużą zawartość fazy krystalicznej odznaczają się słabą zdolnością do hydrolizy w badanych środowiskach. Ponadto stopień hydrolizy tych polimerów maleje wyraźnie wraz ze wzrostem udziału składnika 3GT. W przypadku kopoliestru PTA-2GT5 nastąpiła całkowita dezintegracja próbek po sześciu tygodniach kompostowania.

Zasadność opracowanej technologii syntezy potwierdzono skutecznie w procesie przemysłowym. Na instalacji przemysłowej wyprodukowano 500 kg poli(bursztynianu-co-60 %mol tereftalanu etylenowego) (2GT60). Następnie tworzywo to poddano przetwórstwu w skali laboratoryjnej i półtechnicznej. W procesie wytłaczania z rozdmuchem uformowano folie o średniej grubości 0,035 mm. Ponadto udowodniono możliwość otrzymywania homogenicznych mieszanek polimerowych z „amorficznym” poli(kwasem mlekowym). Jednorodność fazową folii wykonanych z tych mieszanek potwierdzono metodą spektroskopii Ramana. Dowiedziono również możliwość stosowania kopolimeru 2GT60 w produkcji mieszanek poliestrowo-skrobiowych przy zawartości kopoliestru w zakresie 5-40 %wag.

Słowa kluczowe: Kopoliestry alifatyczno-aromatyczne, Polimery biodegradowalne, Polikondensacja, Kwas bursztynowy, 1,3-Propanodiol, Poli(bursztynian etylenowy), Poli(tereftalan etylenowy), Degradacja hydrolityczna, Kompostowanie, Katalizator C-94, stabilizacja termiczna, stabilizacja termo-oksydacyjna

1. WPROWADZENIE

Tworzywa biodegradowalne stanowią nową generację materiałów na rynku tworzywowym i podobnie jak tradycyjne polimery mogą być stosowane w różnych aplikacjach, w zależności od wymagań rynku. Zastępowanie tworzyw sztucznych polimerami biodegradowalnymi jest odpowiedzią na rosnący problem związany z zanieczyszczeniem środowiska odpadami użytkowymi, brakiem miejsca na ich składowanie oraz długim okresem ich rozkładu. Dochodzą do tego problemy dotyczące procesów recyklingu mechanicznego i chemicznego, związane z segregacją i oczyszczaniem odpadów. Dodatkowo procesy te wymagają znacznych ilości energii cieplnej. Ponadto polimery mogą być poddawane recyklingowi fizycznemu tylko ograniczoną liczbę razy. Idealnym rozwiązaniem nie jest również unieszkodliwienie odpadów polimerowych poprzez odzysk energii w procesie spalania, ponieważ nie wszystkie materiały mogą być spalane z pominięciem negatywnego wpływu na środowisko naturalne.

Dzięki swoim unikalnym właściwościom tworzywa biodegradowalne mogą być kompostowane. Ten naturalny proces recyklingu organicznego charakteryzuje się znikomym zużyciem energii i nie generuje szkodliwych dla środowiska zanieczyszczeń. W procesie obróbki biologicznej polimery biodegradowalne ulegają dezintegracji i mineralizacji pod wpływem działania czynników środowiskowych (takich jak temperatura, wilgoć) oraz mikroorganizmów (bakterii, grzybów). Produktami degradacji są dwutlenek węgla, metan, woda oraz biomasa. Produkcja tworzyw łączących w sobie właściwości tradycyjnych termoplastów i zdolność do biodegradacji doskonale wpisuje się w znaczenie pojęcia zrównoważonego rozwoju. Ponadto stosowanie do produkcji tych polimerów surowców odnawialnych pochodzenia roślinnego wywiera korzystny wpływ na redukcję emisji gazów cieplarnianych oraz szkodliwych zanieczyszczeń, które powstają podczas przetwarzania surowców kopalnych.

Pomimo wdrażania do produkcji nowych tworzyw biodegradowalnych, na rynku wciąż brakuje materiałów, które mogłyby zastępować konwencjonalne tworzywa sztuczne w szerokim spektrum ich stosowalności. Obecnie wyróżnia się ponad siedemdziesiąt rodzajów polimerów biodegradowalnych, z czego przeważającą część stanowią tworzywa oparte na surowcach roślinnych. Głównymi barierami dla rozwoju rynku tych materiałów pozostają: wysoka cena, niedostateczne właściwości użytkowe oraz problemy dotyczące selektywnej zbiórki i segregacji odpadów. Polimery te skierowane są raczej do zastosowań niewyrafinowanych, np. worki na odpady i folie opakowaniowe. Brak produktów bardziej uniwersalnych skłania do poszukiwania lepszych rozwiązań technicznych, które umożliwią ich szersze stosowanie.

Rozwój technologii produkcji polimerów biodegradowalnych skupia się obecnie na udoskonalaniu polimerizacji z otwarciem pierścienia, metod polikondensacji, procesów mieszania i reaktywnego wytłaczania oraz syntezy biochemicznej. Wymienione sposoby otrzymywania stosuje się w produkcji następujących tworzyw: poli(laktyd)ów i poli(lakton)ów, poliestrów kondensacyjnych, mieszanek poliestrowych i skrobiowych oraz poli(hydroksyalkanian)ów. Stosunkowo najtańszą metodą z punktu widzenia energochłonności jest mieszanie reaktywne w ekstruderze. Metoda ta stosowana jest w produkcji mieszanek poliester-poliester oraz szczególnie poliester-skrobia i umożliwia łatwą modyfikację oraz zmianę parametrów tworzywa w zależności od wymagań. Głównym składnikiem, który ma wpływ na właściwości oraz cenę takich mieszanek, jest poliester biodegradowalny. Natomiast na cenę i właściwości poliestrów ma wpływ sposób ich syntezy oraz skład chemiczny. Procesy otrzymywania poliestrów aromatycznych nie do końca sprawdzają się w przypadku syntezy

poliestrów alifatycznych i alifatyczno-aromatycznych. Wymagają one właściwej modyfikacji w zależności od surowców. Modyfikacje te polegają w znacznej mierze na sposobie prowadzenia reakcji, doborze właściwego układu katalitycznego oraz dodatków i na niekonwencjonalnych rozwiązaniach inżynierskich. Dostępne poliestry biodegradowalne produkowane tymi metodami są wciąż zbyt drogie, a produkcja ich zbyt mała, aby pokryć rosnące zapotrzebowanie na te tworzywa. Dlatego prowadzi się obecnie badania nad syntezą poliestrów opartych na tanich monomerach odnawialnych oraz wtórnych, które ponadto będą posiadać bardziej uniwersalne właściwości fizyko-chemiczne. Jednocześnie poszukuje się zunifikowanej metody syntezy tych polimerów, dzięki której będzie można otrzymywać poliestry z różnych surowców oraz przy wykorzystaniu standardowych instalacji do produkcji poli(tereftalanu etylenowego). Rozwiązanie tych problemów technologicznych będzie wiązało się ze znacznym obniżeniem kosztów produkcji i możliwością szerszej ekspansji rynkowej.

Niniejsza rozprawa doktorska prezentuje wyniki badań nad syntezą i możliwością zastosowania nowych poliestrowych tworzyw biodegradowalnych, które otrzymano stosując tanie i powszechnie dostępne surowce petrochemiczne i odpadowe oraz monomery odnawialne o rozpoznawalnym dużym potencjale zastosowań. Celem badań było dobranie optymalnych warunków syntezy i znalezienie nietoksycznego katalizatora, czy też układów katalitycznych. Następnie określenie optymalnych właściwości otrzymanych materiałów w zależności od ich składu chemicznego. W dalszej kolejności sprawdzenie słuszności założeń laboratoryjnych w syntezie na skalę wielkotechniczną oraz w syntezie innych poliestrów pokrewnych chemicznie. Ostatecznie wykonanie przetwórstwa polimeru wyprodukowanego w szarży przemysłowej, w celu określenia jego właściwości przetwórczych oraz potencjalnych zastosowań i wskazanie dalszych kierunków badawczych.

W literaturowej części rozprawy przedstawiono pokrótce definicję grupy materiałów poliestrowych oraz ich charakterystykę, ze wskazaniem na poliestry kwasu bursztynowego. Dodatkowo przeanalizowano rozwój nauki w stosunkowo nowej dziedzinie wiedzy o polimerach, jaką jest synteza i właściwości biodegradowalnych kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych. Ponadto scharakteryzowano pojęcie oraz zjawisko degradacji i biodegradacji polimerów oraz wyjaśniono znaczenie środowiskowe i przemysłowe zastosowanych w pracy surowców odnawialnych. Część opisową zakończono krótkim podsumowaniem.

Część doświadczalna zawiera cel i koncepcję rozprawy doktorskiej, zestawienie wszystkich surowców zastosowanych w pracy badawczej, opis metod syntezy poszczególnych polimerów, przebieg i wykonanie syntezy przemysłowej, skrócone opisy metod badawczych wykorzystanych do charakterystyki otrzymanych materiałów, również opisy metod przetwórstwa. Wyniki badań omówiono w rozdziale wyniki i dyskusja.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Poliestry

Poliestry są obecnie jedną z najważniejszych grup tworzyw [1]. Do rodziny poliestrów zaliczamy wszystkie polimery zawierające w łańcuchu głównym wiązania estrowe (-O-CO-). W najprostszej formie poliestry otrzymuje się w wyniku polikondensacji alkoholi dihydroksylowych (HO-R-OH) z difunkcyjnymi kwasami karboksylowymi (HOOC-R-COOH) lub na drodze poliestryfikacji ω -hydroksykwasów (HO-R-COOH). Chemia jednostek strukturalnych połączonych ugrupowaniami estrowymi daje szeroki przedział możliwości syntezy, dzięki czemu poliestry są materiałami o mocno zróżnicowanych właściwościach [2,3].

Rasa ludzka wykorzystywała naturalne poliestry już w starożytności. Istnieją świadectwa stosowania szelaku (naturalnego poliestru wydzielanego przez insekty) przez Egipcjan w procesie balsamowania mumii. We wczesnych latach ostatniego stulecia, szelak był wciąż stosowany jako tworzywo formierskie do wyrobu płyt gramofonowych [1].

Syntetyczne poliestry reprezentują grupę substancji wielkocząsteczkowych, które po raz pierwszy zostały otrzymane w 1833 roku. Pierwsze wskazówki odnośnie sposobów syntezy poliestrów z ω -hydroksykwasów należą do Gay-Lussaca i Pelouze'a, którzy otrzymali polimer w formie stałej ogrzewając kwas mlekowy. Natomiast w roku 1861, Heintz otrzymał polimer z kwasu glikolowego, ogrzewając go w temperaturze 240 °C [4].

Pierwsze doniesienia o syntezie poliestrów metodą polimeryzacji cyklicznych estrów pochodzą od Bishoffa i Waldena, którzy zaobserwowali w roku 1893, że cykliczny ester – glikolid, uległ konwersji do poli(glikolidu) pod wpływem ogrzewania w obecności chlorku cynku [4].

Poliestry kwasów wielofunkcyjnych i polioli po raz pierwszy zostały zsyntetyzowane przez Berzeliusa w 1847 roku. Ogrzewając mieszaninę glicerolu i kwasu winowego Berzelius otrzymał niekryształującą plastyczną masę, z której można było formować długie monofilamenty. Podobne reakcje glicerolu przeprowadził Berthelot, zastępując kwas winowy kwasem sebacynowym i kwasem kamforowym, jak również van Bemmel, który przeprowadził reakcje glicerolu z kwasem bursztynowym i kwasem cytrynowym [4].

Menshutkin był pierwszym, który w roku 1881 zastosował metody kinetyczne do zbadania przebiegu poliestryfikacji. Badał on estryfikację kwasu bursztynowego glikolem monoetylenowym i wyznaczył jej stałą szybkości, dając solidne podstawy badawcze, umożliwiające poznanie kinetyki i mechanizmu polikondensacji [4]. Ponieważ estryfikacja jest reakcją termodynamicznie odwracalną, wszystkie poliestry są polimerami potencjalnie ulegającymi degradacji pod wpływem wody, która powoduje rozerwanie wiązania estrowego [3].

Klasyczną syntezę poliestrów alifatycznych jako pierwszy przeprowadził H. W. Carothers w latach 30-tych XX wieku, pracując w firmie DuPont (USA). Jego prace dały fundamentalne podstawy dla poznania kinetyki polimeryzacji stopniowej opisanej równaniem Carothersa (1), uzależniającym liczbowo średni stopień polimeryzacji ($\bar{P}_n$) od stopnia przereagowania (X) [3].

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-X} \quad (1)$$

Z równania wynika, że uzyskanie polimeru o dużym średnim ciężarze cząsteczkowym metodą polikondensacji jest uwarunkowane osiągnięciem dużego stopnia konwersji grup funkcyjnych [4-5].

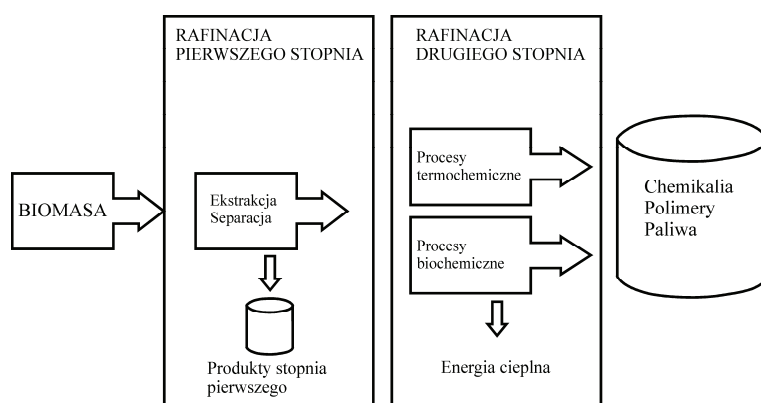
Jeszcze bardziej doniosłe było odkrycie poliestrów aromatycznych w roku 1940 przez Whinfielda i Dickisona, pracujących w Calico Printers Association (UK) [1]. Poliestry aromatyczne są odporne na hydrolizę w warunkach normalnych, charakteryzują się wysokimi temperaturami topnienia (210-290 °C) oraz wykazują dobre właściwości włóknotwórcze [2-4].

Poliestry są powszechnie stosowane w życiu codziennym, począwszy od butelek do gazowanych napojów i wody pitnej, poprzez otrzymywane metodą termoformingu opakowania sztywne do żywności, kończąc na włóknach ciągłych i ciętych stosowanych w przemyśle tekstylnym, włókninowym i zastosowaniach technicznych. Najbardziej rozpowszechnionym obecnie poliestrem jest poli(tereftalan etylenowy) (PET), który stosowany jest w produkcji opakowań, wyrobów technicznych, konstrukcyjnych i włókien. Poliester ten, był również do niedawna surowcem w produkcji filmów fotograficznych oraz taśm magnetofonowych. Nazwy handlowe takie jak Dacron, Fortrel, Terylene, Mylar, Elana, Torlen, Trevira, Diolen demonstrują unikatowe właściwości PET [1]. Natomiast w ostatnim ćwierćwieczu dużym zainteresowaniem cieszą się termoplastyczne elastomery poliestrowe [6-15].

2.2. Monomery z surowców odnawialnych

Duże znaczenie dla produkcji współczesnych materiałów poliestrowych, w tym tworzyw biodegradowalnych, ma stosowanie monomerów wytwarzanych z biomasy. Związane jest to koniecznością redukcji emisji dwutlenku węgla, który stanowi realne zagrożenie dla ocieplania się klimatu Ziemi. Wykorzystanie biomasy w produkcji polimerów to również sposób na dywersyfikację surowcową i dzięki temu ograniczenie wydobycia cennych surowców kopalnych.

Koncepcja wytwarzania produktów z surowców rolniczych nie jest niczym nowym. Jednak stosowanie biomasy jako surowca do produkcji substancji chemicznych, przy podejściu zbliżonym jak w przypadku petrochemicznych procesów rafineryjnych, jest czymś zupełnie nowym. Obecnie powstają projekty budowy zakładów (biorafinerii), których zadaniem jest konwersja biomasy do związków chemicznych (rys. 1.1).



Rys. 1.1. Schemat obrazujący funkcjonowanie biorafinerii [16-17]

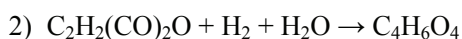
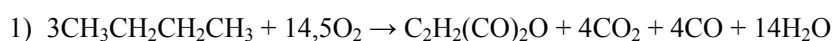
Stosuje się różne rodzaje technologii rafinacji biomasy w zależności od rodzaju surowców. I tak np. surowce ligninocelulozowe są separowane na celulozę, hemicelulozę i ligninę. W dalszej kolejności celuloza i hemiceluloza może być poddana hydrolizie do cukrów prostych jako surowców w procesach mikrobiologicznej konwersji. Lignina może być przetwarzana chemicznie lub poddana spalaniu z odzyskiem energii cieplnej. Dodatkowo można stosować konwersję biologiczną ligniny, przy pomocy genetycznie modyfikowanych mikroorganizmów. Obróbka klasycznych płodów rolnych, takich jak kukurydza, jest kolejnym przykładem waż-

nego procesu biorafinacji. W pierwszej kolejności zmielona na mokro w młynach kukurydza poddawana jest procesowi separacji na olej kukurydziany oraz frakcję włóknistą sprzedawaną jako pożywienie dla zwierząt. Natomiast frakcja glutenowa jest sprzedawana jako suplement proteinowy do produkcji żywności. Ostatecznie właściwa frakcja skrobiowa przetwarzana jest na wysokogatunkowe produkty. W przypadku konwersji do produktów chemicznych, skrobię przeprowadza się w stan ciekły i wprowadza do środowiska procesu biochemicznego, w którym poddaje się ją hydrolizie i fermentacji np. do kwasów organicznych lub dioli [16-17].

2.2.1. Kwas bursztynowy

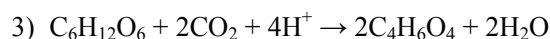
Kwas bursztynowy (SA) jest kwasem dikarboksylowym ($C_4H_6O_4$). Po raz pierwszy został otrzymany przez niemieckiego minerologa – Georgiusa Agricolę w roku 1546, w wyniku odparowania podestylacyjnego ekstraktu z bursztynu [18]. Według raportu o stanie i sposobach wykorzystania biomasy, który został opracowany przez rządowe amerykańskie instytucje badawcze dla Amerykańskiego Departamentu Energii, wytypowano dwanaście istotnych przemysłowo związków chemicznych, które można otrzymywać z węglowodanów. Wśród tych związków szczególne miejsce zajmuje kwas bursztynowy [19].

Kwas bursztynowy produkowany jest obecnie metodą chemiczną w wyniku uwodornienia bezwodnika maleinowego (2), który otrzymuje się w reakcji utleniania n-butanu wytwarzanego z gazu syntezowego lub ropopochodnej frakcji C4 (1) [20-21].

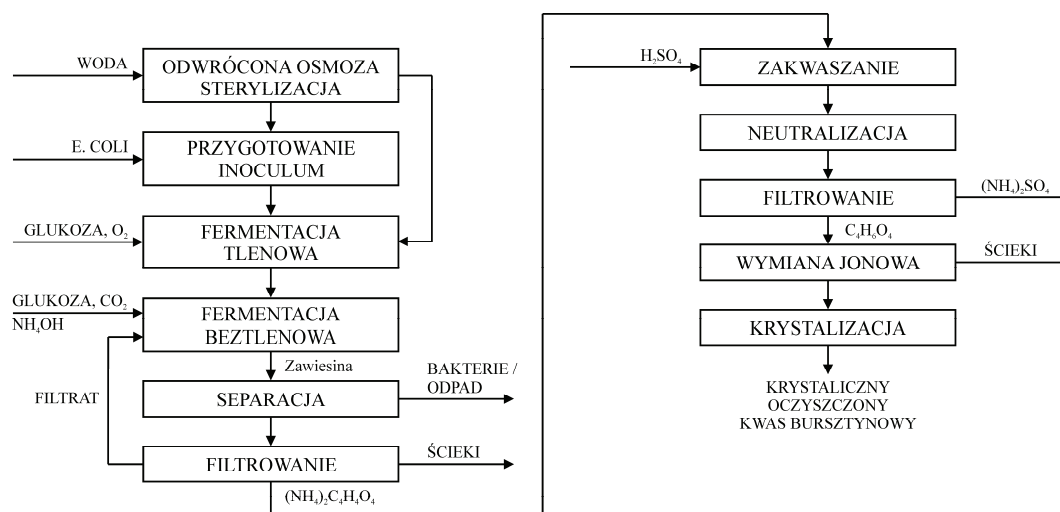


Według Frost & Sullivan globalna produkcja kwasu bursztynowego wynosi obecnie ok. 30 000 ton. Cena kwasu zależy ściśle od jego czystości, kraju pochodzenia oraz cen surowców i kształtuje się w przedziale 6-9 \$/kg [22]. Do roku 2015 przewidywany jest dwunastokrotny wzrost mocy produkcyjnych do 360 000 ton [23].

Ponieważ czynnikiem warunkującym cenę kwasu bursztynowego jest wysoki koszt bezwodnika maleinowego, rozpoczęto poszukiwania nowych, tańszych źródeł surowcowych [24]. Kwas bursztynowy jest naturalnym składnikiem powstającym w wyniku fermentacji tlenowej glukozy. Produkowany jest również przez organizm ludzki i organizmy zwierzęce jako produkt przejściowy w cyklu Krebsa [25]. Wykazano możliwość otrzymywania kwasu bursztynowego metodą biotechnologiczną przy wykorzystaniu różnych mikroorganizmów, w tym *Bacteroides ruminicola* i *Bacteroides amylophilus*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Actinobacillus succinogenes*, *Mannheimia succiniciproducens*, *Corynebacterium glutamicum* i *Escherichia coli* [22,24,26-30]. Metoda, która zyskała znaczenie przemysłowe to fermentacja bakteryjna glukozy prowadzona w obecności szczepu bakterii *Escherichia coli*, w procesie tlenowym i beztlenowym (rys. 1.2) [22,24,26-34]. W warunkach naturalnych (nieprzemysłowych), bakterie *E. coli* na drodze fermentacji tlenowej metabolizują cukry, wytwarzając mieszaninę kwasów organicznych i etanolu: 0,8 mol etanolu, 1,2 mol kwasu fumarowego, 0,1-0,2 mol kwasu mlekowego i 0,3-0,4 mol kwasu bursztynowego na 1 mol glukozy. Dlatego bakterie poddano modyfikacji genetycznej, usuwając geny odpowiedzialne za produkcję kwasu mlekowego, kwasu fumarowego, etanolu, a pozostawiono jedynie gen (dodatkowo intensyfikując jego działanie) odpowiedzialny za produkcję kwasu bursztynowego [34]. Proces biotechnologiczny przebiega według ogólnego równania reakcji (3) [22,24].



Istotną cechą metody biotechnologicznej jest niski ślad węglowy, gdyż w procesie produkcyjnym stosuje się dwutlenek węgla, którego źródłem może być produkcja bio-etanolu lub produkcja chemiczna. Redukcja emisji dwutlenku węgla w produkcji biotechnologicznej może wynieść do 5 ton CO₂ na tonę kwasu [35]. Dodatkowym atrybutem jest ponad 40 % oszczędność energii w porównaniu z procesem chemicznym [21,36].



Rys. 1.2. Proces biotechnologicznej produkcji kwasu bursztynowego metodą dwuetapowej fermentacji *E. Coli* i precypitacji [21,26]

Kwas bursztynowy może być stosowany w produkcji związków chemicznych o dużym znaczeniu przemysłowym. Substancje te dzielimy na cztery grupy [27]:

1. Zw. acykliczne zawierające O: 1,4-butanodiol, estry kwasu bursztynowego
2. Zw. acykliczne zawierające O,N: 1,4-diaminobutan, bursztynoamid, bursztynonitryl
3. Zw. cykliczne zawierające O: tetrahydrofuran, bezwodnik bursztynowy, γ -butyrolakton
4. Zw. cykliczne zawierające O,N: 2-pirolidon i jego pochodne, bursztynoimid

Projekty inwestycyjne na dużą skalę, mające za cel rozpoczęcie produkcji kwasu bursztynowego metodą biotechnologiczną realizują, m.in. firmy: BioAmber Inc. (Francja), DSM (Holandia) i BASF (Niemcy) oraz Myriant Technologies (USA) i Mitsubishi Chemical (Japonia).

Firma BioAmber Inc., mająca siedzibę we Francji zakończyła w styczniu 2010 roku budowę instalacji demo-produkcyjnej o wydajności 2000 ton/rok. Zadaniem spółki jest rozwijanie i licencjonowanie biotechnologii produkcji kwasu bursztynowego z biomasy roślinnej [26].

DSM swój projekt realizuje wspólnie z francuskim potentatem produkującym skrobię i pochodne skrobi, firmą Roquette Frères. Celem inwestycji jest budowa instalacji pilotażowej we Francji, w miejscowości Lestrem. Uruchomienie dużej produkcji przemysłowej (10 000-20 000 ton/rok) planowane jest na przełom lat 2011/2012. DSM wspólnie z Roquette potwierdziło oficjalne rozpoczęcie inwestycji na międzynarodowym forum BioVision w 2008 roku [36].

BASF, wspólnie z największym producentem kwasu mlekowego i jego pochodnych, holenderską grupą CSM, będącą właścicielem firmy PURAC, ogłosił we wrześniu 2009 roku rozpoczęcie projektu rozwojowego, którego celem jest uruchomienie przemysłowej produkcji kwasu bursztynowego metodą fermentacji przy wykorzystaniu mikroorganizmów o nazwie *Basfia succiniciproducens* [37].

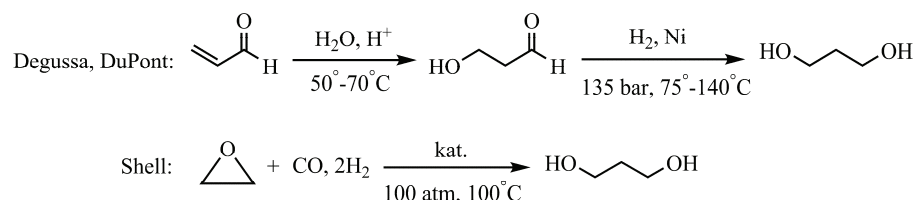
Kwas bursztynowy, wytwarzany z biomasy, znajduje m.in. zastosowanie w produkcji następujących produktów chemicznych:

- polimerów biodegradowalnych
- substancji konserwujących
- surfaktantów i detergentów
- związków zapachowych
- polioli
- substancji odmrażających i przeciwołdzeniowych
- plastyfikatorów
- oksygenatów paliw

Inne zastosowania to przemysł kosmetyczny i farmaceutyczny. Głównym przeznaczeniem kwasu jest produkcja glikolu 1,4-butylenowego (m.in. stosowany do otrzymywania tetrahydrofuranu, PBT i kwasu adypinowego), bezwodnika maleinowego (lakiery, nienasycone żywice poliestrowe), diaminobutanu (poliamidy konstrukcyjne 4.x), γ -butyrolaktonu oraz 2-pirolidonu (poliamid 4, rozpuszczalniki) [21-37].

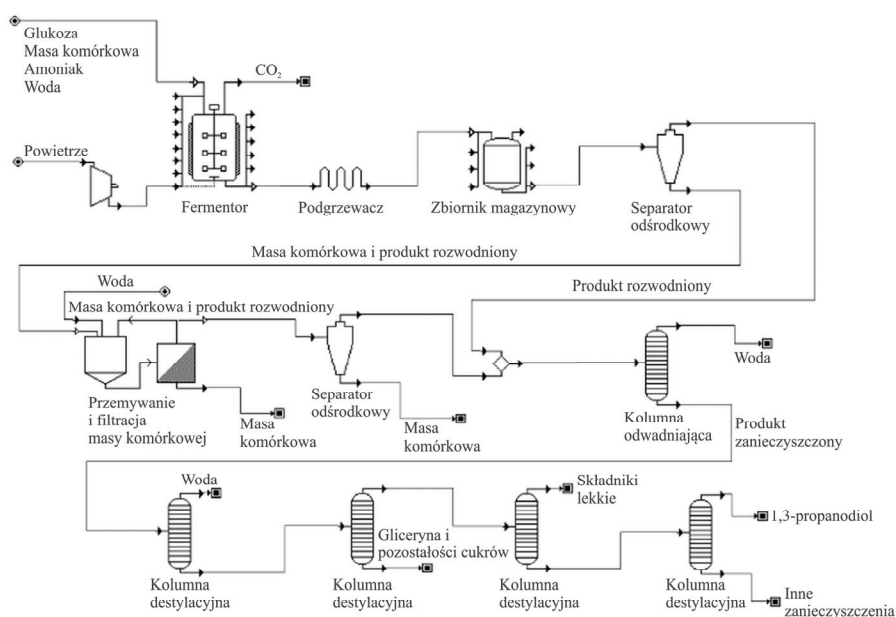
2.2.2. Glikol 1,3-propylenowy

Glikol 1,3-propylenowy (3G) razem z oczyszczonym kwasem tereftalowym stosowany jest do produkcji poli(tereftalanu trimetylenowego) (PTT), poliestru aromatycznego wykazującego duże powroty elastyczne. Glikol ten stosowany jest również, jako dodatek niskokrzepnący, rozpuszczalnik oraz w formie poli(glikolu propylenowego) jako lubrykant [38]. Obecnie produkowany jest następującymi metodami chemicznymi: przez hydratację akroleiny (Degussa, DuPont) oraz przez hydrotreformowanie tlenku etylenu (Shell) (rys. 1.3.) [39-40].



Rys. 1.3. Metody chemiczne otrzymywania 1,3-propanodiolu [40]

Metodami biotechnologicznymi glikol ten może być otrzymywany przez obróbkę bakteryjną gliceryny w obecności *Clostridia* i *Enterobacteria*, bezpośrednią fermentację cukrów przez genetycznie modyfikowane szczepy bakteryjne lub w wyniku przerobu cukrów i gliceryny jako kosubstratów przez szczep bakteryjny *Clostridium* [41].



Rys. 1.4. Schemat produkcji biotechnologicznej 1,3-propanodiolu metodą bezpośredniej fermentacji glukozy [42]

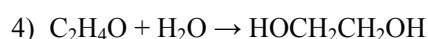
Glikol 1,3-propylenowy jest jednym z najstarszych produktów chemicznych otrzymywanych z biomasy. Pierwszy znany proces biotechnologiczny polegał na fermentacji gliceryny przez mieszaninę szczepów bakteryjnych, w tym szczepu *Clostridium pasteurianum* został opracowany w 1881 roku przez Augusta Freunda [43]. Gliceryna jest naturalnym i najtańszym substratem w mikrobiologicznej produkcji 1,3-propanodiolu. Średnia cena gliceryny plasuje się na poziomie 1 \$/kg i w procesie biotechnologicznej konwersji do glikolu stanowi ponad 2/3 kosztu wytworzenia [44].

W wyniku współpracy, firmy DuPont i Genencor (oddział Danisco) opracowały biotechnologiczną metodę produkcji glikolu 1,3-propylenowego, opartą na procesie bezpośredniej fermentacji glukozy przez genetycznie zmodyfikowany szczep *E. Coli* (rys. 1.4.) [45]. Ostatecznie DuPont i Tate & Lyle rozpoczęły w 2006 roku produkcję 1,3-propanodiolu z glukozy przy wykorzystaniu opracowanego przez Genencor biokatalizatora. Instalacja produkcyjna o wydajności 45 tys. ton/rok zlokalizowana jest w Loudon, w stanie Tennessee (USA) [46].

Ocenia się, że globalna ilość stosowanego 1,3-propanodiolu przekracza 200 tys. ton/rok, przy cenie technicznej wynoszącej ok. 1,8 EUR/kg [47].

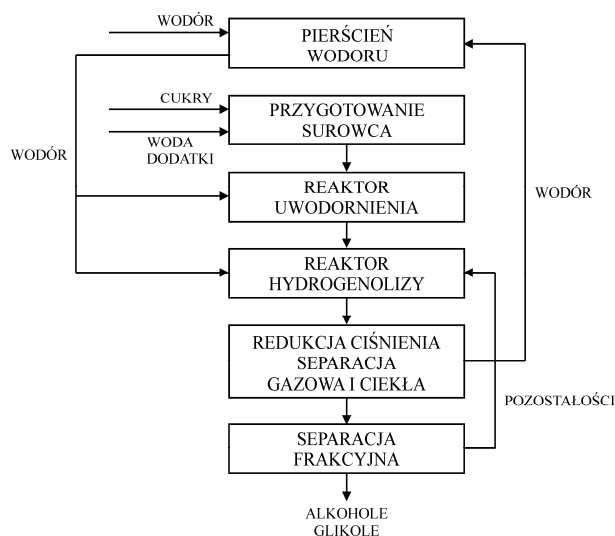
2.2.3. Glikol monoetylenowy

Glikol monoetylenowy (MEG) jest diolem stosowanym w produkcji chłodziw, płynów niezamarzających oraz polimerów, głównie poli(tereftalanu etylenowego) (PET). Produkowany jest z tlenku etylenu, który podlega reakcji z wodą według równania:



Reakcję prowadzi się wobec dużego nadmiaru wody (zwykle stosuje się ponad dziesięciokrotny nadmiar molowy) i katalizatorów kwasowych (np. 0,5-1,0 %wag. H_2SO_4) w warunkach normalnego ciśnienia i temperatury, w zakresie 50-70 °C. Pomimo dużego nadmiaru wody wydajność reakcji wynosi 90 %. Proces ten, można prowadzić również bez stosowania katalizatorów w warunkach wysokiego ciśnienia (20-40 bar) i temperatury, w zakresie 140-230 °C. Niekatalityczna, wysokociśnieniowa metoda produkcji została opracowana

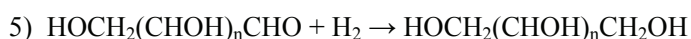
przez firmy Shell i Scientific Design. W roku 1999 proces ten, zastosowano w ponad 50 wytwórniach glikolu [48].



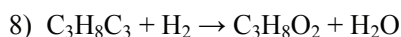
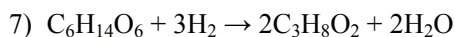
Rys. 1.5. Chemiczny proces otrzymywania glikoli, w tym glikolu monoetylenowego z cukrów [49]

Inna chemiczna metoda produkcji opiera się na wykorzystaniu biomasy. Metoda ta polega na uwodornieniu i hydrogenolizie cukrów w procesie ciągłym do polioli (rys. 1.5). Metoda została opracowana przez firmę International Polyol Chemicals Inc. (IPCI) i jest obecnie stosowana na skalę przemysłową przez Global Bio-Chem (Chiny) [49-50].

Technologia opiera się na reakcji katalitycznego uwodornienia cukrów do alkoholi cukrowych (tzw. polioli wielowodorotlenowych) według ogólnego równania reakcji:

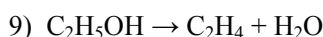


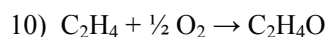
Jednym z głównych produktów otrzymywanych tą metodą jest sorbitol. W reakcji stosuje się najczęściej katalizatory niklowe Raneya osiągając typową konwersję glukozy do alkoholów cukrowych wynoszącą 98,5 %. Drugim członem technologii jest wodoroliza alkoholów cukrowych do glikoli. Reakcję prowadzi się w zakresie wysokich temperatur 100-300 °C oraz ciśnień 70-300 atm. W zależności od surowca oraz warunków prowadzenia reakcji otrzymuje się frakcję glikolową, w której przeważa ilościowo glikol 1,2-propylenowy. Konwersja sorbitolu do glikolu propylenowego zachodzi według równań reakcji:



Niższe frakcje glikolowe, takie jak glikol monoetylenowy, alkohole 1-3 węglowe powstają w wyniku uwodornienia destrukcyjnego gliceryny [50]. Typowy skład frakcji produktowej zestawiono w tabeli 1.1.

Dostępna jest również inna metoda produkcji glikolu monoetylenowego oparta na wykorzystaniu biomasy. India Glycols Limited od roku 1989 produkuje MEG z bio-etanolu, który poddawany jest konwersji do tlenku etylenu przez etylen według ogólnych równań reakcji (9-10) [51]. Natomiast firma inżynierska Chemtex jest znanym dostawcą takiej technologii [52].





Światowa produkcja glikolu monoetylenowego wynosi ok. 23 mln ton, z czego ponad 80 % wykorzystywane jest w syntezie PET. Ponad połowa produkcji skupiona jest w Azji (14 mln ton), z czego ok. 1,9 mln ton w Chinach. Średnia cena glikolu produkowanego w Azji wynosi ok. 600 \$/tonę (wrzesień 2009) [53].

Tabela 1.1. Skład frakcji produktowej otrzymywanej w wyniku ciągłej hydrogenolizy alkoholi cukrowych [50]

Produkt	Wzór chemiczny	M g/mol	Temperatura wrzenia °C	Udział %wag.
Glikol monoetylenowy (MEG)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	197	10-30
Glikol propylenowy (PG)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	76,09	189	20-40
Gliceryna (GLY)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,09	290	8-30
1,2-Butanodiol (1,2-BDO)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	90,12	192	<1-6
1,3-Butanodiol (1,3-BDO)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	90,12	204	<1-3
1,4-Butanodiol (1,4-BDO)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	90,12	230	<1-6
2,3-Butanodiol (2,3-BDO)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	90,12	184	<1-3
Metanol (MeOH)	CH_4O	32,04	65	<1-3
Etanol (EtOH)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,07	79	<1-7
Alkohole izo- i n-propylowy (PA)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,09	82	<1-5
Tetrahydrofuran dimetanol (THFDM)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$	132,20	265	<1-7
Izosorbid	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	92,09		<1-6

2.3. Poliestry biodegradowalne

Poliestry aromatyczne posiadające w budowie merów silnie hydrofobowe pierścienie benzenowe są odporne na hydrolityczne działanie wody, podczas gdy poliestry alifatyczne o umiarkowanie krótkich łańcuchach metylenowych, które rozdzielają wiązania estrowe, ulegają samoczynnej degradacji hydrolitycznej w warunkach normalnych pod wpływem działania wilgoci [3,54]. Poliestry takie degradują również w obecności enzymów, natomiast w środowisku biologicznym, zwykle oba procesy mają wpływ na przebieg procesu degradacji [54-60]. Dzięki swoim unikalnym właściwościom poliestry alifatyczne zaczęły odgrywać istotną rolę jako materiały, które można poddawać recyklingowi chemicznemu i organicznemu bez negatywnego wpływu na środowisko naturalne [3]. Obecnie większość poliestrów alifatycznych zalicza się do grupy tworzyw biodegradowalnych, które ulegają degradacji i katabolizacji pod wpływem działania mikroorganizmów (bakterii, grzybów), z wydzielaniem dwutlenku węgla, metanu, wody oraz powstaniem biomasy w procesie rozkładu biologicznego w środowisku naturalnym [61]. Zastosowanie poliestrów biodegradowalnych do produkcji materiałów opakowaniowych i konstrukcyjnych, które po zużyciu będą poddawane obróbce biologicznej w procesie kompostowania, stanowi poważną alternatywę dla tradycyjnych termoplastów opakowaniowych [62].

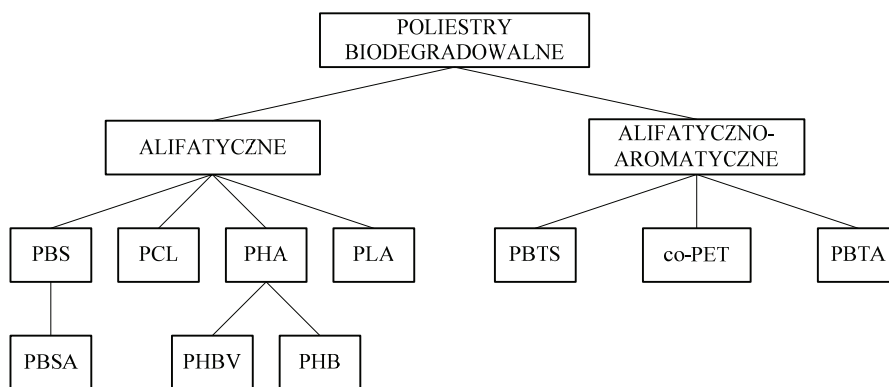
Dodatkową zaletą poliestrów stała się możliwość otrzymywania monomerów do ich syntezy z surowców odnawialnych. Monomery, które zyskują największe znaczenie w syntezie poliestrów biodegradowalnych to glikol 1,3-propylenowy, kwas bursztynowy i kwas mlekowy [31,63-66]. Stosowanie surowców odnawialnych w syntezie polimerów wywiera pozytywny wpływ na redukcję dwutlenku węgla wydzielanego do atmosfery. Z punktu widzenia oceny cyklu życia – LCA (ang. Life Cycle Assessment) polimeru biodegradowalnego, którego przykładem jest poli(kwas mlekowy) (PLA), jego produkcja w dłuższej perspektywie nie będzie wykazywała emisji CO_2 do atmosfery. Wynika to z faktu, że cały węgiel zgromadzony w skrobi, wytwarzanej i magazynowanej przez zielone rośliny uprawne w wyniku pochłaniania go z atmosfery w proce-

się fotosyntezy i węgiel w makrocząsteczce PLA, ma swój początek w dwutlenku węgla uwolnionym do środowiska w procesie biologicznego rozkładu poliestru. W tym przypadku mamy do czynienia z obiegiem zamkniętym, w którym emisja CO₂ powiązana jest jedynie z czynnikami energetycznymi [67].

Tradycyjne tworzywa sztuczne wykazują odporność na działanie czynników zewnętrznych, takich jak wilgotność, czy aktywność mikrobiologiczna. Dotyczy to w szczególności polimerów, takich jak polietylen (PE), polipropylen (PP), poli(chlorek winylu) (PVC) i polistyren (PS), których łańcuchy polimerowe zbudowane są wyłącznie z atomów węgla. Podczas gdy polimery zawierające heteroatomy (ugrupowania estrowe, amidowe) w łańcuchu głównym są potencjalnie podatne na hydrolityczne rozerwanie wiązania. Problemy związane z rosnącą ilością odpadów z tworzyw sztucznych przyczyniły się do intensywnego rozwoju badań nad materiałami, które określa się mianem polimerów biodegradowalnych. Obecnie na rynku istnieje kilka rodzajów tych tworzyw, które różnią się między sobą budową chemiczną i właściwościami oraz bazą surowcową i sposobem produkcji [68-71].¹

Ze względu na rodzaj stosowanych surowców i sposób produkcji, rozróżnia się cztery podstawowe grupy polimerów biodegradowalnych:

1. Skrobie termoplastyczne, tworzywa oparte na skrobi – blendy skrobiowo-poliestrowe oraz mieszanki skrobi i poli(alkoholu winylowego) (PVA).
2. Poliestry i kopoliestry produkowane z surowców odnawialnych metodą biotechnologiczną – poli(hydroksyalkanian)y (PHA): poli(hydroksymaślanian) (PHB) oraz poli(3-hydroksymaślanian-co-3-hydroksywalerianian) (PHBV).
3. Poliestry produkowane metodą syntezy chemicznej z surowców odnawialnych, których jedynym przykładem jest poli(kwas mlekowy) (PLA).
4. Poliestry alifatyczne (PBS, PCL) i alifatyczno-aromatyczne (np. PBTS) otrzymywane metodą syntezy chemicznej z surowców ropopochodnych oraz od niedawna również z surowców odnawialnych, takich jak kwas bursztynowy i kwas sebacynowy.



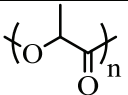
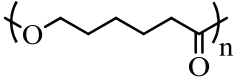
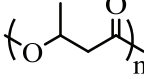
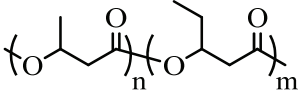
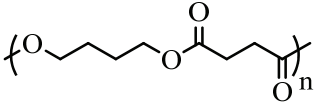
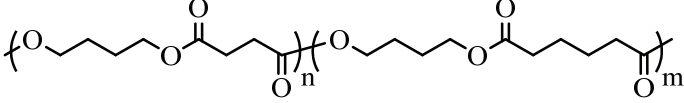
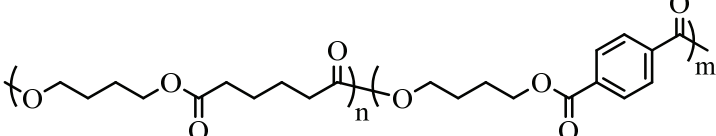
Rys. 1.6. Podział znanych poliestrów biodegradowalnych [68]

Obok polisacharydów naczelną grupę tworzyw biodegradowalnych stanowią poliestry. W ostatnich latach otrzymano wiele rodzajów poliestrów biodegradowalnych, a ich właściwości zostały szeroko scharakteryzowane w literaturze naukowej (tabela 1.2) [62,72-73]. Dzielimy je na dwa rodzaje: poliestry alifatyczne (AP) oraz poliestry alifatyczno-aromatyczne (AAC) (rys. 1.6). Do poliestrów alifatycznych zaliczamy poli(alkileno

¹ZAŁĄCZNIK 1 – Podział polimerów biodegradowalnych

bursztynian)y, których przedstawicielem jest poli(bursztynian butylenowy) (PBS) oraz jego kopolimery z kwasem adypinowym (PBSA), poli(kaprolakton) (PCL), poli(kwas mlekowy) (PLA) oraz poliestry kwasu masłowego (PHB). Do poliestrów alifatyczno-aromatycznych zaliczamy kopolimery, które oparte są na kwasie tereftalowym, kwasie adypinowym i 1,4-butanodiolu – kopoliestry PBTA oraz kopolimery oparte na kwasie tereftalowym, kwasie bursztynowym i 1,4-butanodiolu – kopoliestry PBTS. Do grupy tej należą również kopolimery poli(tereftalanu etylenowego) (co-PET), jednak nie są one syntetyzowane na skalę przemysłową. Obecnie produkowane poliestry biodegradowalne zestawiono w tabeli 1.3.

Tabela 1.2. Budowa chemiczna komercyjnie dostępnych poliestrów biodegradowalnych [72-73]

Rodzaj tworzywa	Budowa chemiczna
PLA	
PCL	
PHB	
PHBV	
PBS	
PBSA	
PBTA	

Problemy techniczne związane z przetwórstwem polimerów biodegradowalnych oraz ich wysoka cena, skłaniają badaczy i koncerny chemiczne do poszukania produktów tanich, całkowicie przyjaznych dla środowiska i bardziej uniwersalnych z punktu widzenia zastosowań.

Dostępne są publikacje naukowe opisujące syntezę i degradację poli(bursztynianu etylenowego) (PES) i jego kopolimerów z PBT oraz poli(bursztynianu butylenowego) i jego kopolimerów z PBT i PET, jak również kopoliestrów zawierających glikol dietylenowy (DEG), poli(glikol etylenowy) (PEG) i ϵ -kaprolakton (ϵ -CL). Zaproponowane sposoby syntezy tych poliestrów są nieefektywne i trudne do zastosowania w warunkach przemysłowych, ze względu na parametry techniczne i duży koszt produkcji. Materiały te odznaczają się niskimi ciężarami cząsteczkowymi oraz posiadają nieakceptowalną barwę i odporność termiczną wymaganą w przetwórstwie [74-83]. Wskazuje to na konieczność kontynuacji badań nad tymi tworzywami i poszukiwania optymalnych rozwiązań odnośnie sposobu ich otrzymywania, efektywności procesów produkcyjnych oraz optymalizacji właściwości. Z pośród wymienionych polimerów, poliestry biodegradowalne oparte na kwasie bursztynowym, najlepiej naśladują właściwości tradycyjnych termoplastów poliolefinowych, a ich

modyfikacje monomerami z grupy związków aromatycznych pozwalają otrzymywać materiały o polepszonych właściwościach mechanicznych i temperaturowych [84].

W załączniku nr 2 zestawiono właściwości istotnych rynkowo poliestrów biodegradowalnych oraz niektórych znanych polimerów termoplastycznych [84].²

Tabela 1.3. Produkowane poliestry biodegradowalne o dużym znaczeniu rynkowym [85-86]

Nazwa Handlowa	Wielkość produkcji tys. ton	Rodzaj tworzywa	Producent / Kraj	Lit.
Poliestry i kopoliestry alifatyczne (AP)				
Bionolle	6	Poli(bursztynian-co-adypinian butylenowy) Poli(bursztynian butylenowy)	Showa Highpolymer / Japonia	[87]
EnPol	8	Poli(bursztynian-co-adypinian butylenowy)	IreChemical / Korea Płd.	[88]
GS Pla	3	Poli(bursztynian butylenowy)	Mitsubishi Chemical / Japonia	[89]
Biocosafe	3	Poli(bursztynian butylenowy)	Zhejiang Hangzhou XinFu Pharmaceutical / Chiny	[90]
PBS	5	Poli(bursztynian butylenowy)	Anqing Hexing Chemical / Chiny	[91]
Kopoliestry alifatyczno-aromatyczne (AAC)				
Ecoflex	14	Poli(tereftalan-co-adypinian butylenowy)	BASF / Niemcy	[92-93]
Origo-Bi ¹			Novamont / Włochy	[94]
Biocosafe		Poli(tereftalan-co-adypinian butylenowy)	Zhejiang Hangzhou XinFu Pharmaceutical / Chiny	[95]
EnPol		Poli(tereftalan-co-bursztynian butylenowy)	IreChemical / Korea Płd.	[88]
Poli(ε-kaprolakton) (PCL)				
PLACCEL	1	Oligomery poly(ε-kaprolakton)u	Daicel Chemical / Japonia	[96]
CAPA		Poly(ε-kaprolakton)	Perstorp / UK	[97]
Poli(hydroksyalkanian)y (PHA)				
Mirel	50	Poli(hidroksymaślanian)	Telles / USA	[98]
EnMat	2	Poli(3-hidroksymaślanian-co-3-hidroksywalerianian)	Tianan / Chiny	[99]
BIOGREEN	0,01	Poli(hidroksymaślanian)	Mitsubishi Gas Chemical Company, INC. / Japonia	[100]
BIOMER	0,05	Poli(hidroksymaślanian)	Biomer / Niemcy	[101]
SOGREEN	10	Poli(3-hidroksymaślanian-co-4-hidroksymaślanian)	Tianjin GreenBio Materials Co., Ltd / Chiny	[102]
PHBHx	0,1	Poli(3-hidroksymaślanian-co-3-hidroksyheksanian)	Kaneka / Japonia	[87]
BIOCYCLE	10	Poli(hidroksymaślanian)	PHB Industrial S/A / Brazylia	[103]
Poli(kwas mlekowy) (PLA)				
INGEO	140	Poli(kwas mlekowy)	NatureWorks LLC / USA	[104]
Lacea	0,5	Poli(kwas mlekowy)	Mitsui Chemicals, Inc. / Japonia	[105]
Vyloecol	0,2	Amorficzny poli(kwas mlekowy) o średnim ciężarze cząsteczkowym 25 000÷43 000 g/mol	Toyobo / Japonia	[106]
PLA	5	Poli(kwas mlekowy)	PURAC, Synbra / Holandia	[107]
PLA	1	Poli(kwas mlekowy)	Tate & Lyle, Hycail / UK	[86,108]
RECODE	5	Poli(kwas mlekowy)	Zhejiang Hisun Biomaterials Co., Ltd / Chiny	[109]
PLA	1,5	Poli(kwas mlekowy)	Futero (Total & Galactic) / Belgia	[110]
PLA	0,1	Poli(kwas mlekowy)	Shanghai Tong-Jie-Liang Biomaterials Co., Ltd / Chiny	[111]

¹Origo-Bi jest kopoliestrem alifatyczno-aromatycznych produkowanym przez firmę Novamont przy wykorzystaniu technologii syntezy kopoliestrów PBTA (Eastar Bio) firmy Eastman Chemical oraz monomerów otrzymywanych z olejów roślinnych

²ZALĄCZNIK 2 - Właściwości poliestrów biodegradowalnych i tradycyjnych termoplastów

2.3.1. Poliestry alifatyczne

2.3.1.1. Poli(alkileno bursztynian)y

Przedstawicielem tworzyw opartych na kwasie bursztynowym są biodegradowalne poliestry alifatyczne, znane pod handlową nazwą Bionolle (Showa Highpolymer Co. Ltd.). Należą do nich: poli(bursztynian butylenowy) (PBSU, seria #1000) i poli(bursztynian-co-adypinian butylenowy) (Co-PBSAU·AD, seria #3000) o średnim ciężarze cząsteczkowym od kilku tysięcy do kilkuset tysięcy g/mol. Poliestry te zostały wdrożone do produkcji w roku 1990 i otrzymywane są metodą polikondensacji dioli i kwasów dikarboksylowych, a następnie poddawane reakcji sprzęgania oligocząsteczek w obecności związków rozgałęziających, głównie diizocyjanianów. W 1991 roku, w Takasaki wybudowano instalację półtechniczną o wydajności 10 ton/rok, a w roku 1993 instalację pilotażową o wydajności 3000 ton/rok oraz moduł testowy instalacji wielkotonażowej w roku 1995 (Tatsuno) [112].

Tabela 1.4. Właściwości tworzyw Bionolle na tle właściwości poliolefin [87]

Właściwość	Jednostka	PBSU ¹			Co-PBSAU·AD		PP	HDPE	LDPE
Gęstość	g/cm ³	1,260			1,230		0,900	0,950	0,920
Ciepło spalania	kJ/g	23,6			23,9		43,9	46	46
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
Rodzaj		#1001	#1020	#1903 ⁴	#3001	#3020			
MFR (w 190 °C) ³	g/10 min.	1,5	25	4,5	1,4	25	4 (230 °C) ³	2	2
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 do zerwania	%	700	320	50	900	400	800	650	400
Struktura makrocząsteczkowa		Liniowa			Liniowa		Liniowa		LCB

¹Poli(bursztynian butylenowy), U – oznacza wiązania uretanowe

²Heat Distortion Temperature (temperatura ugięcia pod obciążeniem)

³Mass Flow Rate (masowy współczynnik płynięcia)

⁴Long Chain Branched (oznacza makrocząsteczki mające długołańcuchowe rozgałęzienia boczne, rodzaj #1903 o budowie LCB posiada wyższą lepkość stopową oraz wyższą temperaturę krystalizacji w porównaniu do poli(bursztynianu butylenowego) o liniowej budowie makrocząsteczek)

Tworzywa takie jak poli(bursztynian etylenowy) (PESU, seria #6000) i poli(bursztynian-co-adypinian etylenowy) (Co-PESAU·AD, seria #7000) wykazują dłuższy czas krystalizacji i pozostają w fazie badań przemysłowych. W tabeli 1.4 zamieszczono podstawowe właściwości poliestrów Bionolle, porównując je z właściwościami polietylenu o niskiej gęstości (LDPE), polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE) i polipropylenu (PP). Bionolle są krystalicznymi termoplastami o białej barwie, temperaturze topnienia w zakresie 90-120 °C (podobnie jak LDPE) i temperaturze zeszklenia w przedziale -45÷-10 °C (między PE, a PP). Ponadto posiadają gęstość zbliżoną do poli(tereftalanu etylenowego) (1,25 g/m³), wytrzymałość na rozciąganie między PE, a PP oraz sztywność między LDPE, a HDPE. Ciepło spalania Bionolle wynosi poniżej 6000 cal/g (połowę wartości charakterystycznej dla poliolefin) [112].

W ostatniej dekadzie pojawiły się na rynku tworzywa EnPol (IreChemical) (tabela 1.5). Poliestry te otrzymywane są z monomerów: kwasu bursztynowego, kwasu adypinowego, glikolu monoetylenowego oraz glikolu 1,4-butylenowego. W zależności od składu chemicznego EnPol stosowane są w produkcji folii opako-

waniowych, ściółkowych, włókien i opakowań sztywnych, znajdują również zastosowanie w produkcji artykułów medycznych i opakowań żywności [88,113].

Tabela 1.5. Właściwości tworzyw EnPol [88]

Właściwości	T _m	MFR (190 °C / 2,16 kg)	Gęstość	σ _s	Wytrzymałość na rozdarcie	ε
Metoda (ASTM)	D2117	D1238	D792	D638	D1004	D638
Jednostka	°C	g/10 min.	g/cm ³	MPa	kg/cm	%
Rodzaj						
G4260	60	5	1,20	60	200	450-725
G4460	95	1,8	1,23	50	220	600
G4560	115	1,4	1,26	40	200	150
G4560J	115	20	1,26	35	180	150

Poliestrem o obiecujących właściwościach jest poli(bursztynian butylenowy) otrzymywany z kwasu bursztynowego i 1,4-butanodiolu, którego produkcję pilotażową rozpoczął w 2006 roku japoński koncern Mitsubishi Chemical pod handlową nazwą GS Pla. Celem firmy jest stworzenie produktów przyjaznych dla środowiska naturalnego – GS Pla (ang. Green Sustainable Plastic) produkowanych w oparciu o kwas bursztynowy wytwarzany z glukozy. Natomiast glikol 1,4-butylenowy otrzymywany będzie w wyniku hydrogenizacji kwasu w fazie gazowej. GS Pla charakteryzuje się giętkością zbliżoną do polietylenu i może mieć takie same właściwości jak polipropylen po dodaniu odpowiednich napelnaczy. Koncern oferuje obecnie cztery rodzaje tego tworzywa, które różną się głównie właściwościami mechanicznymi i termicznymi (tabela 1.6) [114].

Tabela 1.6. Właściwości tworzyw GS Pla [114]

Właściwość	Jednostka	Rodzaj			
		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 do zerwania	%	250	450	800	5
Moduł Younga	MPa	650	550	300	1800
Udarność (Izod)	J/m ²	9	10	35	5

2.3.1.2. Poli(hidroksyalkanian)y

Począwszy od lat 70-tych rozwinięto produkcję i przetwórstwo poli(hidroksyalkanian)ów (PHA). Przedstawicielem tej grupy jest poli(hidroksymaślanian) (PHB). PHB jest naturalnym poliestrem alifatycznym pochodzenia mikrobiologicznego wytwarzanym wewnątrz różnych mikroorganizmów: *Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Bacillus*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, szczególnie z rodzaju *Alcaligenes eutrophus*. Pierwsze publikacje dotyczące odkryć raportujących o zdolności różnych bakterii do wewnętrznego magazynowania węgla i energii w postaci PHB pojawiły się już w latach 50-tych. W latach 90-tych PHB był produkowany przez firmę ICI pod nazwą BIOPOL, lecz jego produkcja została zaprzestana, głównie ze względu na wysoki techniczny koszt wytworzenia oraz trudności w przetwórstwie, związane z niską odpornością termiczną tego tworzywa. Z podobnych względów, również firma P&G zaprzestała produkcji PHB o nazwie handlowej NODAX. Poliester ten charakteryzuje się właściwościami zbliżonymi do polipropylenu izotaktycznego i posiada temperaturę topnienia w przedziale 170-185 °C. Obecnie na największą skalę wytwarzany jest przez firmę Telles

(USA) pod nazwą Mirel (tabela 1.3) [115-117]. W tabeli 1.7 zestawiono właściwości poliestrów PHA i porównano z podstawowymi właściwościami tradycyjnych polimerów.

Tabela 1.7. Właściwości poliestrów PHA oraz tradycyjnych polimerów [86,118]

Polimery	T _m °C	T _g °C	E _Y GPa	σ _s MPa	ε %
P(3HB)	177	4	3,5	43	5
P(HB-co-10 % HV)	150			25	20
P(HB-co-20 % HV)	145	-1	0,8	20	100
P(HB-co-71% HV)	83	-13			
P(HB-co-10 % HHx)	127	-1		21	400
P(HB-co-17 % HHx)	120	-2		20	850
P(4HB)	53	-48			
P(3HB) _{UHMW}	190		1,1	62	58
PP	176	-10		34	400
PS	110	95		50	4
PET	262	75		60	7300
LDPE	110	-125		29	

HV: 3-hydroksywalerianian, HHx: 3-hydroksyheksanian,
P(3HB)_{UHMW} – PHB o ultra wysokim średnim ciężarze cząsteczkowym

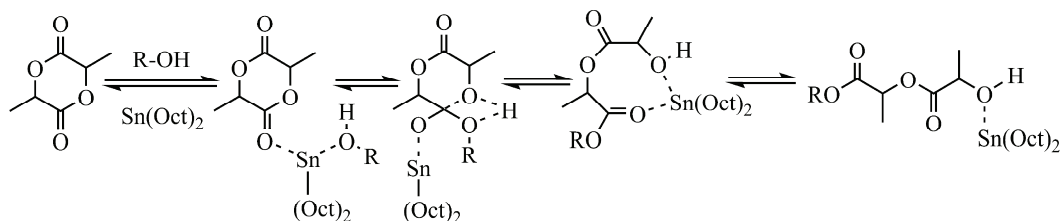
W grupie poli(hydroksyalkanian)ów rozróżniamy dwie podgrupy. Do pierwszej podgrupy należą poliestry określane mianem krótkołańcuchowych – PHA_{SCL} (ang. short chain lenght), których monomery zawierają w budowie 4-5 atomów węgla. Drugą podgrupą są PHA, których monomery zawierają od 6 do 16 atomów węgla, określane jako średniołańcuchowe – PHA_{MCL} (ang. medium chain lenght). Typowym przedstawicielem PHA_{MCL} jest poli(hydroksyoktanian-co-hydroksykaprynian) P(HO-co-HD). Poliestry PHA_{SCL} i PHA_{MCL} różnią się między sobą właściwościami fizycznymi. Ze względu na podobne właściwości mechaniczne, PHB porównywany jest z polipropylenem, jednak tworzywo to jest bardziej krystaliczne i w konsekwencji tego wykazuje większą sztywność i łamliwość. Poprawę właściwości fizycznych i zmniejszenie krystaliczności PHB osiąga się otrzymując kopolimery hydroksymaślanianu (3HB) i hydroksywalerianianu (3HV), który należy do podgrupy PHA_{MCL}. Dodatek 20 %mol monomeru 3HV obniża temperaturę zeszklenia i moduł Younga PHB, poszerzając margines temperatur przetwórstwa, dzięki czemu kopolimery te mogą być przetwarzane w temperaturach niższych, aniżeli temperatura ich rozkładu [118]. Na skalę demonstracyjną P(3HB-co-3HV) produkowane są przez firmę Tianan (Chiny) pod nazwą ENMAT [99]. Parametry techniczne obecnie produkowanych poliestrów PHA zamieszczono w załączniku nr 3³ [86,102,119-121].

2.3.1.3. Poli(kwas mlekowy)

Poli(kwas mlekowy) (PLA) należy do grupy poli(α-hydroksykwasów) i jest polimerem krystalicznym o relatywnie wysokiej temperaturze topnienia od 130 do 210 °C w zależności od budowy chemicznej i budowy mikrostruktury. Dzięki obecności bocznych ugrupowań -CH₃ w łańcuchu, PLA wykazuje dobrą odporność hydrolityczną w temperaturze normalnej. Wystawiony na działanie podwyższonej temperatury i wilgoci w warunkach kompostowania hydrolizuje, a powstałe półprodukty degradacji z łatwością ulegają mineralizacji w wyniku działania mikroorganizmów do metabolitów: CO₂, H₂O i CH₄. PLA może być przetwarzany technikami wtrysku oraz wtrysku z rozdmuchem, a jego właściwości mechaniczne plasują go jako zamiennik dla

³ZAŁĄCZNIK 3 – Parametry techniczne obecnie produkowanych poliestrów PHA

poli(tereftalanu etylenowego) oraz polistyrenu (PS). PLA jest obecnie produkowane na skalę przemysłową przez firmę NatureWorks pod nazwą Ingeo z kwasu mlekowego, który otrzymuje się z surowców roślinnych w procesie fermentacji glukozy [104,122]. W przeciwieństwie do PHB, poli(kwas mlekowy) otrzymuje się metodą syntetyczną w wyniku polimeryzacji z otwarciem pierścienia – ROP (ang. ring opening polymerization) laktydu – cyklicznego dimeru kwasu mlekowego [123].



Rys. 1.7. Ogólny mechanizm koordynacji-podstawienia laktydu, zgodnie z którym, zachodzi wzrost łańcucha PLA: R – oznacza wzrastający łańcuch polimeru [123]

W procesie polimeryzacji laktydu stosuje się takie katalizatory jak kompleksy aluminium, cynku, cyny i lantanowców. Związki cyny, a w szczególności kaprylan cyny jest przeważnie stosowany w procesie polimeryzacji stopowej ze względu na dobrą rozpuszczalność w ciekłym laktydzie, wysoką aktywność katalityczną i niski stopień racemizacji polimeru. W wyniku zastosowania kaprylanu cyny osiąga się wydajność reakcji > 90 % i 1 % stopień racemizacji. Polimeryzacja przebiega zgodnie z mechanizmem koordynacji-podstawienia – otwarcia pierścienia laktydu i przyłączenia dwóch jednostek laktylowych do wzrastającego końca łańcucha polimeru (rys. 1.7). Katalizator ułatwia polimeryzację, jednak inicjatorem otwarcia pierścienia są związki nukleofilowe. Często stosowanym inicjatorem i regulatorem średniego ciężaru cząsteczkowego jest alkohol oktylowy. Typowymi warunkami prowadzenia polimeryzacji jest zakres temperatury wynoszący 180-210 °C, stężenie katalizatora w przedziale 100-1000 ppm i czas prowadzenia reakcji ok. 2-5 h [123]. Właściwości fizyczne tworzyw Ingeo do różnych zastosowań zestawiono w tabeli 1.8.

Tabela 1.8. Podstawowe właściwości fizyczne tworzyw Ingeo [124]

Właściwość	Jednostka	Metoda badawcza	2003D ¹	3801X ²	5051X ³	7001D 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)	8,0 (190 °C)		5-15 (210 °C)	
Gęstość stopu (230 °C)	g/cm ³				1,08		
Przezroczysty			Tak	Nie	Nie	Tak	
T _m	°C	D3418	210	165	150	150	160
T _g	°C	D3417		45	60	55	
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	D882	60	26			103-145
Moduł Younga	MPa	D882	3500	2980			3440-3784
Wydłużenie do zerwania	%	D882	6	8			100-180
Udarność (Izod)	J/m ²	D256	13	144			
Wytrzymałość na zginanie	MPa	D790		44			
HDT (0,46 MPa)	°C	E2092		65			
HDT (0,11 MPa)	°C	E2092		140			

¹Opakowania do żywności i sztuczne jednorazowego stosowania

²Zastosowania wtryskowe

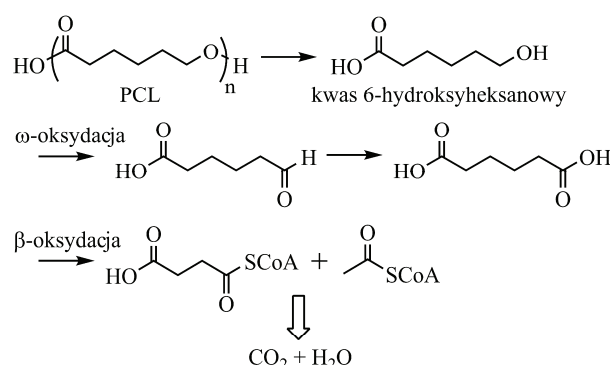
³Formowanie włókien ze stopu

⁴Produkcja butelek typu PET

⁵Folie orientowane dwuosiowo

2.3.1.4. Poli(ϵ -kaprolakton)

Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) jest semikrystalicznym liniowym poliestrem alifatycznym produkowanym od lat 70-tych metodą polimeryzacji z otwarciem pierścienia, z ϵ -kaprolaktonu. PCL wykazuje zdolność do statystycznej hydrolizy łańcucha, wywołanej w niektórych przypadkach przez enzymy obecne w biologicznym środowisku degradacji. Ujemną cechą tego poliestru jest jego niska temperatura topnienia 58-60 °C, która stanowi barierę dla wymagań użytkowych stawianych termoplastom olefinom. Ze względu na niską temperaturę zeszklenia (-60 °C) oraz dobrą zdolność do biodegradacji i bioresorpcji, tworzywo to znalazło początkowo zastosowanie w produkcji mieszanek poliestrowo-skrobiowych, a obecnie stosowane jest głównie w medycynie i farmacji [125-126].



Rys. 1.8. Mechanizm degradacji PCL [127]

Degradacja PCL rozpoczyna się hydrolizą łańcucha poliestrowego do kwasu 6-hydroksoheksanowego i następnie produktów przejściowych będących wynikiem ω -utleniania i kolejno β -utleniania do utworzenia cząsteczki koenzymu A, związanej z resztą acylową, tzw. acylokoenzymu A (acetyl-CoA). Acetyl-CoA ulega w dalszej kolejności degradacji, w procesie przemiany tlenowej sacharydów (cyklu Krebsa) do dwutlenku węgla i wody (rys. 1.8) [127].

Tabela 1.9. Właściwości tworzyw CAPA [128]

Rodzaj CAPA	MFR (2,16 kg) g/10min.	M _n g/mol	ϵ %	Charakterystyka
6100		10 000		
6250	9,0 (80 °C)	25 000	660	
6400	40,0 (160 °C)	37 000	660	
6430	13 (160 °C)	43 000	660	Białe ciało stałe
6500	7 (160 °C)	50 000	800	
6800	3 (160 °C)	80 000	800	
6500C	7 (160 °C)	50 000	800	Transparentny w stopie, w temp. 60 °C
FB100	4 (190 °C)	100 000		Nienapełniony do produkcji folii o grubości 25 μ m
FB540	4 (190 °C)	>100 000		Napełniony węglanem wapniowym w ilości 40 % do produkcji folii o grubości 25 μ m

Głównym producentem PCL o właściwościach termoplastycznych jest firma Perstorp, produkująca poli(kaprolakton)y pod nazwą CAPA (tabela 1.9). Ponadto firma oferuje PCL w formie poliestroli z przeznaczeniem do syntezy poliuretanów. Poliestry o dużym średnim ciężarze cząsteczkowym (rodzaj

CAPA 6000) dostępne są w formie granulatu oraz proszku. Rodzaj CAPA 6000 sprzedawany jest również, w formie napełnionej z przeznaczeniem do rozdmuchu folii o grubości 25 µm (FB540) [97,128].

2.3.2. Poliestry alifatyczno-aromatyczne

Od lat intencją badaczy było uczynienie poliestrów aromatycznych wrażliwymi na degradację biologiczną. Zestawienie zdolności poliestrów alifatycznych do biodegradacji, z dobrymi właściwościami mechanicznymi i odpornością na degradację termiczną poliestrów aromatycznych, przyczyniło się w ciągu ostatnich 30 lat do rozwoju grupy kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych (AAC) wrażliwych na degradację hydrolityczną w warunkach fizjologicznych oraz na atak mikrobiologiczny w środowisku naturalnym. W tym czasie opracowano wiele kompozycji alifatyczno-aromatycznych, lecz tylko niektóre z nich doczekały się komercjalizacji. Relatywnie niska cena tych produktów w porównaniu do PHA i PCL oraz dobre własności użytkowe i przetwórcze zapowiadają intensywny rozwój tej grupy tworzyw. Jednak ze względu na skomplikowaną strukturę AAC, w której skład wchodzi elementy, które mogą wykazywać bardzo słabą zdolność do degradacji, konieczne jest prowadzenie intensywnych badań nad mechanizmami biodegradacji tych polimerów. Przede wszystkim ze względu na obecność struktur aromatycznych, co wzbudza wiele pytań, czy materiały te rzeczywiście mogą ulegać całkowitej mineralizacji, nie wywołując przy tym szkodliwych efektów w środowisku naturalnym, np. poprzez trwałe zanieczyszczenie toksycznymi półproduktami rozkładu. Przegląd literaturowy dotyczący kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych otrzymanych w ostatnich latach, jako materiały degradable zestawiono w tabeli 1.10 [129].

Tabela 1.10. Rozwój badań nad kopoliestrami alifatyczno-aromatycznymi [129]

Poliester aromatyczny	Monomer alifatyczny	Sposób przeprowadzonej degradacji	Rok	Literatura
PET	Poli(glikole etylenowe)	Hydroliza w buforze pH 7 (37 °C)	1979, 1981	Gilding i Reed [130-131]
PET, PBT	ε-Kaprolakton	Hydroliza w obecności lipazy z <i>Rhizopus arrhizus</i> oraz w buforze (37 °C)	1981	Tokiwa i Suzuki [132]
PBT	Kwas glikolowy	Hydroliza w wodzie (60 °C)	1989	Sharma i Gordon [133]
PBT	Kwas szczawiowy	Hydroliza w wodzie (33 °C i 50 °C)	1990	Gordon i inni [134]
PET	Kwas adypinowy	Hydroliza w wodzie (25 i 80 °C)	1992	Heidary i Gordon [135]
PET	L-kwas mlekowy, poli(glikole etylenowe)	Hydroliza w buforze (60 °C)	1993	Niekraszewicz [136]
PET	ε-Kaprolakton	Hydroliza w obecności lipazy z <i>Pseudomonas sp.</i> , w buforze (37 °C)	1994	Jun i inni [137]
PET	Kwas adypinowy	Hydroliza w wodzie (25 °C i 90 °C)	1994	Heidary i Gordon [138]
PPT	Kwas adypinowy, kwas sebacynowy, kwas dilaurynowy	Degradacja w ciekłym środowisku sztucznym, w obecności mikroorganizmów	1994	Witt i inni [139]
PET, PPT, PBT	Kwas adypinowy, kwas sebacynowy	Degradacja w ciekłym środowisku sztucznym, w obecności mikroorganizmów, w glebie oraz w warunkach kompostowania (60 °C)	1995	Witt i inni [140]
PET	Poli(glikole etylenowe), Poli(glikole butylenowe)	Hydroliza w 10 % wodnym roztworze NaOH (70 °C)	1995	Kiyotsukuri, Nagata i inni [141]
PET, PBT	Poli(bursztynian butylenowy)	Brak danych o degradacji	1996	Kim i inni [142]
PBT	Kwas adypinowy	Degradacja w warunkach kompostowania oraz test płytki agarowej w obecności znaczących mikroorganizmów	1997	Witt i inni [143]
PET	Kwas adypinowy, kwas sebacynowy, poli(glikol etylenowy) (1000 g/mol)	Hydroliza w obecności lipazy z <i>Rhizopus delemar</i> w buforze fosforanowym (37 °C)	1997	Nagata i inni [145]

PPT	Kwas fumarowy	Hydroliza w obecności lipazy z <i>Chromobacterium viscosum</i> w buforze fosforanu potasu (40 °C)	1998	Valiente i inni [146]
PET	Kwas dilaurynowy, kwas bursztynowy, kwas sebacynowy, glicerol	Hydroliza w obecności lipazy z <i>Rhizopus arrhizus</i> w buforze fosforanowym (37 °C)	1999	Nagata i inni [147-148]
PBT	Poli(bursztynian butylenowy)	Degradacja w warunkach kompostowania	1999	Kim i Park [149]
PET	Poli(bursztynian etylenowy)	Hydroliza w obecności lipazy z <i>Rhizopus arrhizus</i> (37 °C) oraz w ożywionym osadzie bakteryjnym metodą respirometryczną	2000	Maeda i inni [150]
PBT	Kwas bursztynowy	Hydroliza w obecności lipazy z <i>Rhizopus delemar</i> w buforze fosforanowym (37 °C)	2000	Nagata i inni [75]
PBTG	Kwas bursztynowy	Hydroliza w buforze pH 4, pH 7 i pH 10 oraz degradacja w warunkach kompostowania	2001	Ki i Park [151]
PBT	Kwas adypinowy	Degradacja w ciekłym środowisku sztucznym, w obecności mikroorganizmów <i>T. fusa</i> oraz w zamkniętym respirometrze, w obecności inokulum mikroorganizmów wyekstrahowanych z kompostu	2001	Witt i inni [93]
PET	Poli(bursztynian butylenowy)	Hydroliza w wodzie destylowanej (37 °C)	2003	Kint i inni [74]
PBT	Kwas adypinowy	Degradacja w osadzie ściekowym zawierającym mikroorganizmy beztlenowe, w osadzie bakterii beztlenowych wytwarzających metan, w środowisku bioodpadów degradowanych beztlenowo, w osadzie bakterii beztlenowych z rzeki Elbe	2004	Ablu-Zeid, Müller i Deckwer [152]
PBT	Kwas bursztynowy, poli(glikole etylenowe) (600, 1000, 2000 g/mol)	Hydroliza w buforowym roztworze soli (37 °C, pH 7,4)	2004	Zhang i inni [80]
PET	Poli(bursztynian butylenowy), Poli(bursztynian etylenowy)	Degradacja w laboratoryjnych (bioreaktor) warunkach kompostowania	2004	Deng i inni [82]
PBT	Kwas adypinowy, kwas bursztynowy, kwas sebacynowy, kwas dikaprynowy, kwas dilaurynowy	Hydroliza w obecności lipazy z <i>Pseudomonas sp.</i> , w buforze (37 °C i 50 °C), w glebie i w laboratoryjnych warunkach kompostowania	2005	Marten, Müller i Deckwer [153]
PET	Kwas szczawiowy, kwas sebacynowy	Hydroliza w 3 mol roztworze NaOH (25 °C)	2006	Zhao i inni [155]
PBT	Kwas dilaurynowy	Degradacja w ciekłym środowisku, w obecności posiewu bakteryjnego z osadu ściekowego, przy zastosowaniu metody respirometrycznej	2008	Berti i inni [156]
PET	Kwas bursztynowy	Hydroliza w roztworach wodnych (pH 4 i pH 13, 37 °C), degradacja hydrolityczna w glebie ogrodowej (25 °C), degradacja hydrolityczna w standaryzowanym kompoście, w warunkach naturalnych	2009	Kondratowicz i Ukielski [157-158]

Pierwsze prace dotyczące syntezy wrażliwych na hydrolizę i atak mikrobiologiczny kopoliestrów AAC dotyczyły modyfikacji poli(tereftalanu etylenowego) (PET), poli(tlenkami etylenowymi) (PEG) o średnich ciężarach cząsteczkowych 600 i 1500 g/mol w ilości 50-70 %wag. Podobnie jak inne AAC, polimery te zsyntetyzowano metodą polikondensacji w stopie stosując układ dwureaktorowy w obecności katalizatora trójtlenku antymonu. Autorzy Gilding i Reed prowadzili degradację hydrolityczną w buforze cytrynianowo-fosforanowym (pH 7) przez okres 8 tyg. Głównym zastosowaniem tych materiałów miały być wyroby stosowane w chirurgii (nici chirurgiczne). Przeprowadzone testy degradacji hydrolitycznej nie były jednak w stanie stwierdzić, czy materiały te ulegają całkowitej biodegradacji, jak również czas hydrolizy był zbyt krótki, aby ocenić całościowo przebieg tego procesu [130-131]. Podobnie prace innych autorów, którzy otrzymali kopoliestry PET lub PBT i dikwasów alifatycznych: kwasu szczawiowego, kwasu adypinowego oraz hydrokys kwasów: kwasu glikolowego i mlekowego, opierały się na analizie procesu hydrolizy w roztworach wod-

nych lub w wodzie destylowanej, w określonych warunkach temperatury i założonym czasie. Prace te nie dały jednoznacznych wyników potwierdzających zdolność tych materiałów do biodegradacji [132-138,141].

Pierwsze badania degradacji enzymatycznej ACC modyfikowanych poliestrem PCL, w obecności enzymu lipazy z rodzaju *Rhizopus arrhizus* przeprowadzili w roku 1981 Tokiwa i Suzuki. Sposób degradacji przedstawiony przez tych autorów, wykorzystali następnie Jun i współpracownicy, badając degradację kopolimerów PET-co-PCL w obecności lipazy z rodzaju *Pseudomonas Sp.* Inkubację prowadzono w kolbie umieszczonej na wytrząsarce rotacyjnej, w środowisku wodnym (bufor fosforanowy, temp. 37 °C). Stopień degradacji określono ubytkiem masy polimeru oraz zawartością węgla organicznego (TOC) rozpuszczonego w roztworze. Zadaniem tych prac było stwierdzenie, czy otrzymane ACC mogą ulegać degradacji enzymatycznej wywołanej atakiem mikroorganizmów w środowisku naturalnym. Wyniki nie były obiecujące i wykazały brak degradacji fragmentów CL w obecności enzymu lipazy z rodzaju *Pseudomonas Sp.*, który jest dobrze znanym rodzajem endoenzymu degradującego PCL z dużą aktywnością [137].

Tabela 1.11. Skład oraz charakterystyka właściwości kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych [140]

Kopolimer	Zawartość kwasu tereftalowego	Zawartość kwasu alifatycznego	M _w	M _w /M _n	T _m
	%mol	%mol	g/mol		°C
¹ ETA 38/62	38	62	30 000	1,8	87
ETA 44/56	44	56	39 000	1,8	135
² PTA 39/61	39	61	51 000	1,2	96
PTA 43/57	43	57	40 000	1,3	119
³ BTA 34/66	34	66	47 000	1,2	88
BTA 42/58	42	58	46 000	1,2	117
BTA 51/49	51	49	50 000	1,3	142
⁴ PTS 41/59	41	59	53 000	1,3	95
PTS 56/44	56	44	49 000	1,2	139

¹Poli(adypinian-co-tereftalan etylenowy)

²Poli(adypinian-co-tereftalan propylenowy)

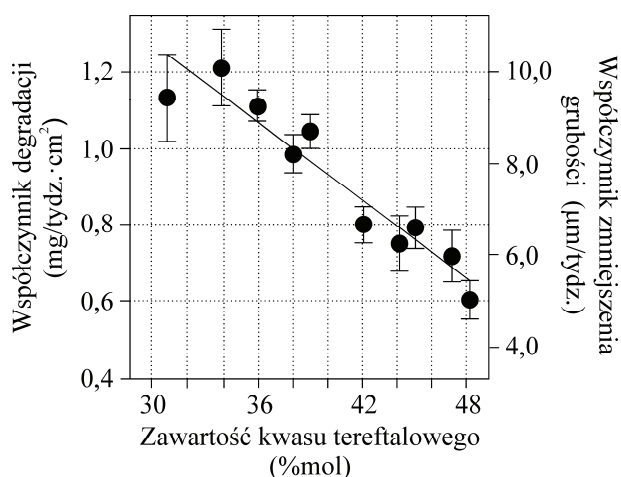
³Poli(adypinian-co-tereftalan butylenowy)

⁴Poli(sebacynian-co-tereftalan butylenowy)

Dopiero w roku 1994 Witt i jego współpracownicy donieśli o przeprowadzeniu testów degradacji w obecności mikroorganizmów. Odnotowano 3,6 i 8,5 % ubytek masy folii wykonanych z blokowego kopolimeru: poli(dikaprynianu-b-tereftalanu propylenowego) o zawartości 50 %mol kwasu tereftalowego w stosunku do składników kwasowych kompozycji. Pomiar przeprowadzono w czasie czterech tygodni, odpowiednio w odcieku kompostu oraz w szlamie ściekowym [139]. W roku 1995, Witt i jego współpracownicy opublikowali dane dotyczące degradacji statystycznych ACC, które zsyntezowali stosując monomery: kwas tereftalowy, 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, kwas adypinowy lub kwas sebacynowy. Otrzymali oni szereg kopolimerów o zmiennej zawartości kwasu tereftalowego w przedziale 38-56 %mol. Polimery o średnich ciężarach wagowych 30 000-53 000 g/mol otrzymano wykorzystując metodę polikondensacji w stopie, w obecności katalizatora: dihydratu octanu cynku (tabela 1.11) [140].

Testy degradacji przeprowadzono w wodnym roztworze fosforanowym zawierającym szczepy mikroorganizmów glebowych, w temp. 25 °C zgodnie z normą DIN 53739 oraz w ziemi gruntowej o wilgotności 60 %, zgonie z normą DIN 53739 przez 8 tyg. Proces kompostowania prowadzono w 3 l reaktorach termostatowanych w temp. 60 °C i wypełnionych 2 l czteromiesięcznego kompostu przemysłowego. Stopień degradacji określono ubytkiem masy kopolimerów. Uzyskane ACC posiadają temperatury topnienia w przedziale 90-140 °C w zależności od składu chemicznego, przy zawartości fragmentów tereftalanowych powyżej 40 %mol.

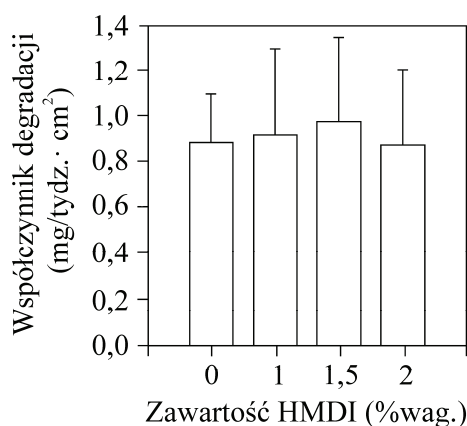
Autorzy wykazali, że wraz ze wzrostem udziału frakcji aromatycznej, zdolność tych kopolimerów do degradacji ulega pogorszeniu [140]. Tendencja ta została również skorelowana ze wzrostem temperatury topnienia, co zostało udowodnione wcześniej przez autorów Tokiwa i Suzuki [138]. Kopoliestry te, szczególnie kompozycje BTA 34/66 oraz BTA 42/58 uległy całkowitej degradacji w czasie 12 tyg., zarówno w ziemi gruntowej oraz w warunkach kompostowania [140]. Najwięcej uwagi autorzy Witt, Müller i Deckwer poświęcili kopoliestrom BTA dwa lata później w publikacji z 1997 roku. Skupili się na syntezie kopolimerów o średnich ciężarach cząsteczkowych 43 000-54 000 g/mol, zawierających w składzie od 30 do 50 %mol kwasu tereftalowego oraz wyznaczyli korelację między stopniem biodegradacji, a składem chemicznym kompozycji (rys. 1.9) [143].



Rys. 1.9. Zależność współczynnika degradacji statystycznych kopoliestrów BTA od zawartości kwasu tereftalowego; degradacja poliestrów w postaci folii na agarze mineralnym zaszczipionym populacją mikroorganizmów kompostowych, w temperaturze 60 °C. Degradację oznaczono, jako ubytek masy powierzchni folii (mg/tydz·cm²) lub jako erozję powierzchni folii (µm/tydz.), którą obliczono na podstawie ubytku masy i gęstości materiału [143]

Udowodniono, że dla zawartości kwasu tereftalowego 40-50 %mol możliwe jest otrzymanie materiałów o wymaganej zdolności do biodegradacji oraz obiecujących właściwościach fizycznych. W porównaniu do LDPE, kopoliester zawierający 40 %mol kwasu posiada zbliżoną wytrzymałość mechaniczną, ale znacznie wyższą elastyczność (wydłużenie do zerwania). Ponieważ niektóre zastosowania wymagają materiałów o większej wytrzymałości, kompozycję BTA 39/61 poddano reakcji sprzęgania makrocząsteczek (poliaddycji), stosując dwuizocyjanian sześciometylenowy (HMDI) w ilości 1-2 %wag. Degradację uzyskanych estro-uretanów badano w kompoście (warunki laboratoryjne) dowodząc braku istotnego wpływu wiązań uretanowych na proces biodegradacji (rys. 1.10) [143].

Witt i współpracownicy dużo uwagi poświęcili również badaniu potencjalnej biodegradacji oligomerów aromatycznych, która może mieć miejsce podczas pierwotnej degradacji łańcucha polimerowego. Oligomery otrzymano metodą transestryfikacji dimetylotereftalanu i dioli (tabela 1.12). Średnie masy cząsteczkowe oligomerów założono stosując odpowiednie nadmiary dioli [143].



Rys. 1.10. Współczynnik biodegradacji (ubytek masy w czasie z centymetra kwadratowego powierzchni próbki) rozgałęzionych BTA 39/61 w kompoście (warunki laboratoryjne) [143]

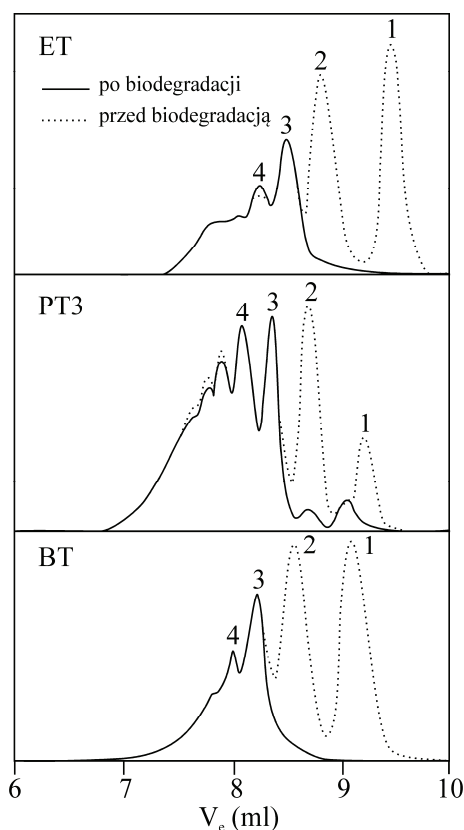
Oligomery degradowano w glebie gruntowej o wilgotności 60 % zgodnie z normą DIN 53739 przez 8 tyg. W kompoście przez 4 i 12 tyg. (warunki laboratoryjne, temp. 60 °C) oraz w medium syntetycznym z posiewem mikroorganizmów z czteromiesięcznego kompostu, mierząc poziom (metoda respirometryczna) absorpcji CO₂ w NaOH przez okres 5 tyg. w temp. 25 °C, ponadto w wodzie destylowanej, w temp. 60 °C i temperaturze pokojowej przez 8 i 12 tyg. [143].

Tabela 1.12. Właściwości oligomerów otrzymanych z kwasu tereftalowego i dioli [143]

Oligomer	Diol	M _w g/mol	T _m °C
ET	1,2-etanodiol	684	191
PT	1,3-propanodiol	1210	168
PT1	1,3-propanodiol	2630	194
PT2	1,3-propanodiol	2010	184
PT3	1,3-propanodiol	1680	176
BT	1,4-butanodiol	868	154

Oligomery zawierające w łańcuchu więcej niż trzy powtarzalne estrowe jednostki aromatyczne, nie są atakowane przez mikroorganizmy. Prawdopodobnie ze względu na swoją ograniczoną rozpuszczalność w roztworach wodnych. Dla kompozycji o zawartości kwasu tereftalowego w przedziale 35-55 %mol, frakcja fragmentów aromatycznych o stopniu polimeryzacji $DP \leq 2$ zawsze wynosi ok. 90 % i jest wynikiem ustatystycznienia łańcucha kopolimeru. W warunkach biodegradacji, w medium syntetycznym z posiewem mikroorganizmów kompostowych, zaobserwowano całkowitą biodegradację dla tej frakcji oligomerów (rys. 1.11) [144].

Parce autorów Witt i Müller oraz ich współpracowników przyczyniły się do znacznego rozwoju wiedzy o otrzymywaniu i biodegradacji ACC, w szczególności kopoliestrów BTA, które zakończyły się wdrożeniem do produkcji przemysłowej kompostowalnego tworzywa Ecoflex [93].



Rys. 1.11. Profile chromatografii żelowo-permeacyjnej/wymiarowo-ekskluzyjnej (GPC/SEC) oligomerów aromatycznych ET, PT3 i BT przed i po biodegradacji metodą respirometryczną, po okresie 5 tyg. w temp. 25 °C [144]

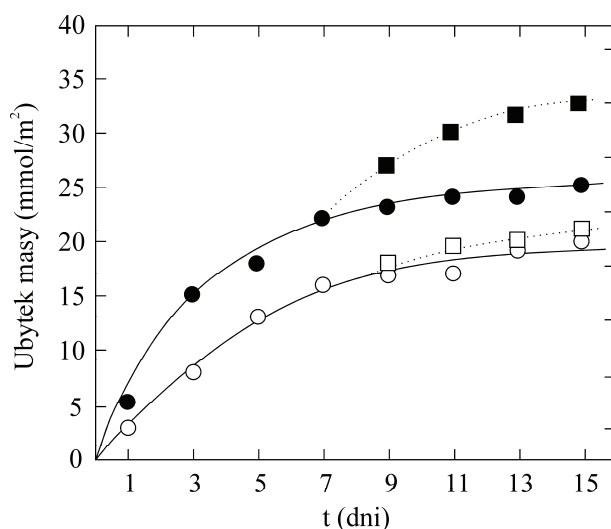
Witt i współpracownicy (2001 r.) potwierdzili zdolność tworzywa Ecoflex do całkowitej biodegradacji badając zachowanie się tego materiału w warunkach biologicznych, w odniesieniu do stopnia rozkładu oraz produktów tworzących się podczas procesu degradacji. Wykonując test w zoptymalizowanym sztucznym środowisku soli mineralnej i szczepu bakterii *Thermomonospora fusca*, który wyizolowano z dojrzałego kompostu przemysłowego (z odpadów zielonych), prowadząc proces w temp. 55 °C potwierdzono 99,9 % depolimeryzację kopolimeru po 22 dniach z wytworzeniem monomerów: 1,4-butanodiolu, kwasu tereftalowego i adypinowego. W trakcie degradacji wykryto jedynie obecność monoestrów diolu i kwasów. Ponadto wykonano testy ekotoksyczności wykorzystując do tego celu *Daphnia magna* i *Photobacterium phosphoreum*. Nie stwierdzono toksycznego wpływu produktów degradacji kopoliestru (monomerów i oligomerów) na żywotność wybranych populacji organizmów [93].

W 2004 r. Abou-Zeid, Müller i Deckwer porównali biodegradację szeregu poliestrów alifatycznych: PHB, PCL, PHBV, poli(adypinianu butylenowego) (PBA), poli(adypinianu propylenowego) (PPA) z kopolimerami BTA o zawartości fragmentów tereftalanowych odpowiednio 10, 20, 40 i 45 %mol. Badanie przeprowadzili w różnych środowiskach: w osadzie ściekowym zawierającym mikroorganizmy beztlenowe, w osadzie bakterii beztlenowych wytwarzających metan, w środowisku bioodpadów degradowanych beztlenowo oraz w osadzie bakterii beztlenowych z rzeki Elbe. Wykazano niską zdolność poliestrów syntetycznych, szczególnie PBA, PPA oraz BTA do degradacji w warunkach beztlenowych oraz znikomą podatność na atak mikrobiologiczny [152]. Autorzy kontynuowali badania studiując proces enzymatycznej hydrolizy kopoliestrów BTA oraz kompozycji AAC opartych na takich składnikach alifatycznych jak kwas dioktanowy, kwas sebacynowy, czy kwas didodekanowy. Zbadano wpływ budowy struktury chemicznej tych polimerów (kompozycje bezładne, blokowe i alternatywne) na ich zdolność do degradacji hydrolitycznej. W syntezach zastosowano katalizatory: kwas

p-toluenosulfonowy, tetraizopropanolan tytanu oraz fosforan trifenylu. Wykazano, że selektywne działanie lipazy z rodzaju *Pseudomonas sp.* w pobliżu wiązań estrowych, nie jest decydującym czynnikiem regulującym biodegradowalność AAC. Udowodniono, że biodegradację alifatycznych homopoliestrów można kontrolować długością łańcuchów metylenowych, uzależniając ten proces od różnicy między temperaturą topnienia poliestru, a temperaturą jego degradacji. Obecność długich alifatycznych łańcuchów w kopolimerach blokowych nie ułatwia hydrolitycznej degradacji wywołanej przez enzym lipazy. Z kolei obecność długich fragmentów tereftalanowych, których stopień polimeryzacji wpływa na temperaturę topnienia obszarów krystalicznych w mikrostrukturze AAC, obniża stopień degradacji. Ostatecznie udowodniono tezę, że ruchliwość łańcuchów jest najbardziej uniwersalnym czynnikiem, który pozwala opisać i przewidzieć stopień biodegradacji poliestrów syntetycznych, niezależnie od budowy ich struktury chemicznej oraz mikrostruktury [153].

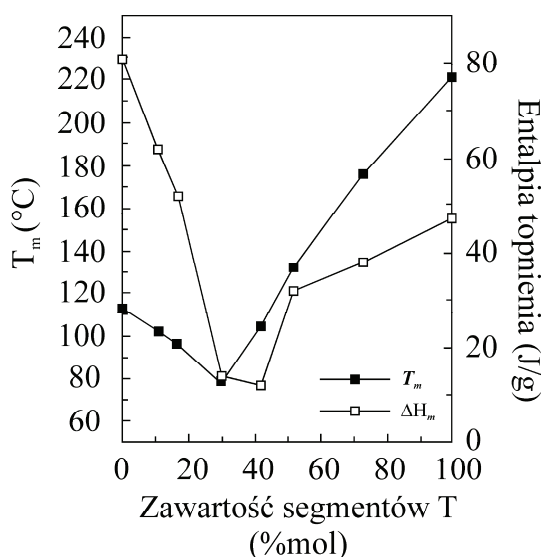
Obok zaawansowanych prac Witta, inni również poszukiwali optymalnych rozwiązań pozwalających otrzymywać biodegradowalne ACC o polepszonych właściwościach przetwórczych i użytkowych. W swoich pracach Witt i współpracownicy skupili się na kopoliestrach opartych na kwasie adypinowym, kwasie tereftalowym i 1,4-butanodiolu. Podczas gdy Kim i jego współpracownicy postanowili jako pierwsi, wykorzystać poliestry oparte na kwasie bursztynowym. Stosując transestryfikację (temp. 240 °C, czas procesu 60 min.) między poli(bursztynianem butylenowym), a poli(tereftalanem etylenowym) i poli(tereftalanem butylenowym) otrzymano szereg kopolimerów o zawartości fragmentów tereftalanowych 5-40 %mol. Uzyskano materiały o dobrych właściwościach mechanicznych, jednak nie zbadano zdolności tych kompozycji do degradacji hydrolitycznej, czy też biodegradacji [142].

Nagata i współpracownicy donieśli o otrzymaniu kopolimerów PET, zsyntetyzowanych metodą polikondensacji monomerów: glikolu monoetylenowego, kwasu adypinowego w ilości 10-50 %mol lub kwasów alifatycznych zawierających w łańcuchu od 4 do 10 grup metylenowych, poli(glikolu etylenowego) o ciężarze cząsteczkowym 1000 g/mol w ilości 30 %mol lub bez stosowania tego komonomeru oraz dimetylotereftalanu. W syntezie zastosowano katalizatory: octan cynku i trójtlenek antymonu. Prowadząc degradację hydrolityczną w buforze fosforanowym (pH 7,2) oraz w obecności enzymu lipazy z rodzaju *Rhizopus delemar* odnotowano większy ubytek masy kopolimerów wystawionych na działanie enzymu, szczególnie opartych na kwasie adypinowym. Dodatek PEG podwyższając hydrofilowość poliestrów znacznie przyspieszył proces hydrolizy (rys. 1.12) [145]. Badania kontynuowano otrzymując rozgałęzione kopolimery kwasu tereftalowego (10-50 %mol), kwasów dikarboksylowych (od 6 do 20 grup metylenowych) oraz glicerolu (10 %mol). Celem badań była synteza biodegradowalnych kopoliestrów o polepszonych właściwościach fizycznych i chemicznych, takich jak lepsza odporność na działanie chemikaliów, czy większa stabilność wymiarów w temperaturze użytkowania. Stosując metodę degradacji w obecności lipazy autorzy wykazali podatność uzyskanych kompozycji na degradację w wyniku działania tego enzymu [147].



Rys. 1.12. Ubytek masy folii wykonanej z kopolimeru PET, zawierającego 30 %mol PEG 1000 i 30 %mol kwasu adypinowego, w buforze fosforanowym, w obecności lipazy (czarne okrągłe znaczniki) lub bez lipazy (białe okrągłe znaczniki), w temp. 37 °C. Po siedmiu dniach inkubacji folie umieszczono w roztworze buforowym, w obecności lipazy (kwadratowe czarne znaczniki) i bez lipazy (kwadratowe białe znaczniki) [145]

Ostatecznie Nagata i współpracownicy (2000 r.) jako pierwsi otrzymali metodą polikondensacji w stopie szereg kopolimerów opartych na kwasie tereftalowym, kwasie bursztynowym i 1,4-butanodiolu (BTS) o zawartości fragmentów tereftalanowych 5-73 %mol. Stosując katalizator – tetraizopropanolan tytanu zsyntetyzowano polimery charakteryzujące się dobrymi właściwościami mechanicznymi: wytrzymałość na rozciąganie – 20 MPa, wydłużenie do zerwania – 400 % oraz w porównaniu do tworzywa Ecoflex (65 MPa) względnie wysoki moduł – 200 MPa. Właściwości termiczne (podobne do kopoliestrów BTA) umożliwiają ich przetworstwo znanymi metodami, które są stosowane w przypadku termoplastów poliolefinowych (rys. 1.13) [150-151]. Test degradacji w buforze fosforanowym, w obecności lipazy *Rh. delemar* pokazał ubytek masy folii (5-13 g/m²) dla kompozycji o zawartości fragmentów aromatycznych 10-35 %mol [75,148].



Rys. 1.13. Krzywe temperatury topnienia (T_m) oraz ciepła topnienia (ΔH_m) kopolimerów BTS wyznaczone metodą DSC w funkcji zawartości segmentów tereftalanowych (T) [75]

Kim i Park (1999 r.) jako pierwsi poddali biodegradacji mieszanki poliestrowe PBS/PBT. Reakcję transestryfikacji przeprowadzono w grzanym olejowo, szklanym reaktorze, w obecności katalizatora: dilaurynianu-di-n-butylu cyny, w temperaturze 260 °C przez 20, 40 i 60 min. Najwyższy stopień kopolikondensacji uzyska-

no prowadząc reakcję przez 60 min. Biodegradację wykonano stosując zmodyfikowaną metodę określania stopnia biodegradacji polimerów w warunkach tlenowych, wg normy ASTM D5338-92. Test przeprowadzono w termostатовanej komorze, w której umieszczono bioreaktory wypełnione specjalnie sporządzonym kompostem. Szczelnie zamknięte bioreaktory, w których umieszczono próbki polimerów, połączono przez przepływomierze gazowe z 500 ml kolbami Erlenmeyera wypełnionymi 350 ml wody destylowanej. Przepływ powietrza przez bioreaktory kontrolowano na poziomie 30 ml/min. Stopień biodegradacji mierzono ubytkiem masy próbki ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$). Zanotowano znaczny ubytek masy dla mieszanek PBS/PBT zawierających fragmenty aromatyczne odpowiednio w ilości 30 i 50 %mol (tabela 1.13) [149].

Tabela 1.13. Zmiany masy transestryfikowanych mieszanek PBS/PBT, które poddano kompostowaniu [149]

PBS/PBT %mol	Czas reakcji min.	Ubytek masy próbki $\mu\text{g}/\text{mm}^2$		
		14 dni	28 dni	45 dni
100/0		26,9	35,9	53,6
	20	10,5	12,7	23,6
70/30	40	13,7	15,9	27,6
	60	24,8	29,6	30,2
	20	7,5	9,1	10,0
50/50	40	9,5	10,7	15,5
	60	24,6	20,1	22,0
	20	2,2	3,5	3,7
30/70	40	9,5	12,0	17,8
	60	11,6	17,0	19,9
0/100		0,3	0,3	0,4

Maeda oraz współpracownicy (1997 r.) pierwsi podjęli próbę syntezy biodegradowalnych kopolimerów 2GTS: poli(bursztynianu etylenowego) (PES) oraz poli(tereftalanu etylenowego). Zsyntetyzowany wcześniej PES o średnim ciężarze cząsteczkowym 6500 g/mol, który otrzymano w reakcji polimeryzacji bezwodnika bursztynowego oraz tlenku etylenowego (w obecności inicjatora: dietanolanu magnezu), poddali reakcji transestryfikacji z PET ($[\eta] = 0,7 \text{ dl/g}$). Reakcję prowadzono w obecności katalizatora: tetrameru tetrabutanolanu tytanu, w warunkach obniżonego ciśnienia (0,13 hPa) i temperatury w przedziale 200-290 °C przez 60 min. [154]. Otrzymano polimery o średnim liczbowo ciężarze cząsteczkowym od 5000 do 38 000 g/mol. Obecność charakterystycznych protonów ugrupowań etylenowych między fragmentami PET i PES potwierdzono w wyniku analizy ^1H NMR. Hydrolizę enzymatyczną 2GTS prowadzono w obecności lipazy z rodzaju *Rhizopus arrhizus* oraz bez dodatku tej lipazy w buforze fosforanowym (pH 7), w temp. 37 °C przez 12 h mierząc całkowitą zawartość węgla pochodzenia organicznego. Wykazano znacząco podatność tych polimerów na atak enzymatyczny. Wartość TOC rośnie wraz ze wzrostem udziału fragmentów tereftalanowych do 47 %mol, następnie maleje znacząco powyżej tej zawartości. W przypadku kopolimerów zawierających powyżej 47 %mol fragmentów PET wyniki sugerują brak aktywności lipazy w pobliżu fragmentów alifatycznych o DP < 2. Ponadto wykazano, że „amorficzne” 2GTS o zawartości 5-47 %mol fragmentów PET są bardziej podatne na hydrolityczne działanie lipazy. Biodegradację wykonano metodą respirometryczną zgodnie z normą ASTM D5209-92, analizując ilość wydzielonego CO₂ do 0,5 % wodnego roztworu NaOH. Próbki umieszczono w osadzie czynnym, w temp. 30 °C. Najlepsze wyniki uzyskano dla kopolimeru zawierającego 16 %mol PET. W ciągu 25 dni odnotowano 25 % stopień biodegradacji, wykazując brak produktów degradacji hydroli-

tycznej w przefiltrowanym roztworze ze środowiska rozkładu (metodą analizy TOC), co świadczy o ich całkowitej mineralizacji do CO₂ i H₂O [150].

W czasie ostatnich 8 lat prace nad syntezą nowych AAC prowadzili jeszcze Ki i Park (2001 r.) modyfikując kopolimery poli(tereftalanu butylenowego-co-cykloheksanodimetylenowego) (PBTG) kwasem bursztynowym. Stosując metodę polikondensacji w stopie zsyntetyzowano poliestry o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowych w zakresie 17 000-34 000 g/mol. Otrzymano dwie grupy kopolimerów o statystycznej budowie łańcucha, zawierających odpowiednio 70 i 50 %mol fragmentów bursztynianowych, zmieniając jednocześnie zawartość fragmentów 1,4-cykloheksanodimetylenowych w przedziale 10-40 %mol. Polimery charakteryzują się wytrzymałością na zerwanie 20 MPa oraz słabą zdolnością do biodegradacji. Autorzy wskazali hydrofobowość powierzchni kopolimerów, jako istotny czynnik determinujący stopień degradacji hydrolitycznej. Przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego zaobserwowano kolonie mikroorganizmów narastających na powierzchni próbek, które poddano kompostowaniu (warunki laboratoryjne) zgodnie z normą ASTM D6003-96 [151].

Kint (2003 r.) kontynuował prace autorów Kim i Maeda syntetyzując szereg kopolimerów PET-co-PBS metodą transreakcji. Reakcję prowadzono przez 60 min. Najwyższy stopień hydrolizy (woda destylowana) uzyskano dla kompozycji amorficznych zawierających 50 %mol fragmentów PET [74].

Obiecujące wyniki zaprezentowali Zhang i współpracownicy. Metodą polikondensacji w stopie otrzymano AAC o średnich liczbowo ciężarach cząsteczkowych 40 000-56 000 g/mol modyfikując PBT kwasem bursztynowym i PEG o ciężarach cząsteczkowych 600, 1000 i 2000 g/mol. Udział fragmentów bursztynianowych zmieniano w przedziałach 10-30 %wag, 10-80 %wag i 10-30 %wag. Jako katalizator procesu zastosowano tetrabutanolan tytanu i octan magnezu, jako synergiczny układ stabilizatorów chroniących PEG przed degradacją termo-oksydacyjną zastosowano Irganox 1010 i Irgafos 168. Wykazano istotny wpływ zdolności tych kopoliestrów do wiązania wody na stopień hydrolizy. Degradację prowadzono w buforze fosforanowym (pH 7, temp. 37 °C). Odnotowano 35 % ubytek masy kopolimeru zawierającego 30 %wag. fragmentów PBS i PEG (2000 g/mol) [80].

Inną metodę syntezy AAC zastosował Deng i współpracownicy (2004 r.). Otrzymano kopolimery poli(bursztynianu butylenowego-co-bursztynianu etylenowego-co-tereftalanu etylenowego) o zmiennych udziałach składników kopolimeru: bursztynianowo butylenowych (BS) 10-60 %mol, bursztynianowo etylenowych (ES) 31-78 %mol i tereftalanowo etylenowych (ET) 9-22 %mol. W pierwszym etapie, w wyniku poliestryfikacji (3-5 h), otrzymano prepolimery PET, PES i PBS stosując niewielki nadmiar diolów w stosunku do kwasów. Następnie prepolimery poddano reakcji kopolikondensacji (3-9 h). Jako katalizator zastosowano tetrabutanolan tytanu. Biodegradowalność tak uzyskanych kompozycji zbadano metodą kompostowania (warunki laboratoryjne) w obecności mikroorganizmów tlenowych, wg normy ASTM D5338 określając stopień degradacji ubytkiem masy oraz zmianą lepkości istotnej [82].

Najlepsze wyniki uzyskano dla kopolimerów amorficznych o zawartości fragmentów: BS – 30 %mol, ES – 54 %mol i ET – 16 %mol oraz o zawartości fragmentów: BS – 10 %mol, ES – 70 %mol i ET – 20 %mol. Po 11 tyg. inkubacji odnotowano 67 i 91 % spadek lepkości istotnej [73]. Wyniki te potwierdzają doniesienia innych autorów (Tokiwa, Witt, Maeda) o wpływie stopnia krystaliczności, ruchliwości łańcuchów poliestrowych oraz podatności długich fragmentów ES na hydrolizę enzymatyczną.

Nową koncepcję modyfikacji poliestrów aromatycznych przyjął Zhao i współpracownicy (2006 r.) modyfikując PET kwasem szczawiowym i sebacynowym. W pierwszym etapie, w wyniku transestryfikacji, otrzymano prepolimer z monomerów: dimetylotereftalanu, dietyloszczawianianu, dietylosebacynianu i glikolu monoetylenowego. Jako katalizatorów użyto: octan manganu i magnezu. Następnie w wyniku reakcji polikondensacji prepolimeru, w obecności katalizatora tytanowego otrzymano dwie grupy poliestrów o zawartości fragmentów ET: 40 i 60 %mol. Kopolimery te modyfikowano zmieniając zawartość fragmentów szczawianiowoetylenowych (EOX) w przedziale 36-60 %mol i 24-40 %mol oraz fragmentów sebacynianowo-etylenowych (ESA) w przedziale 0-24 %mol i 0-16 %mol. Kopoliestry PETOXS o zawartości 40 %mol fragmentów EOX charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia 180 °C, wytrzymałością na zerwanie – 35 MPa i małym wydłużeniem do zerwania (2,5 %). Degradację otrzymanych kompozycji prowadzono w 3 n wodnym roztworze NaOH, w temperaturze pokojowej przez 6 tyg. Uzyskano obiecujące wyniki odnotowując ponad 60 % ubytek masy próbek. Potwierdzono tym samym bezpośredni wpływ zawartości fragmentów alifatycznych oraz fazy krystalicznej na stopień hydrolizy AAC [155].

Ostatnie doniesienia o syntezie AAC pochodzą od Bertiego oraz współpracowników. Wzorując się na pracach Witta z roku 1994 oraz Martena i Müllera z roku 2005, metodą polikondensacji w stopie poddali modyfikacji PBT kwasem dilaurynowym (10 grup metylenowych), stosując katalizator: tetrabutanolan tytanu. Otrzymano trzy kopolimery zawierające 30 %, 50 % i 70 %mol fragmentów PBT oraz poli(dilaurynian butylenowy) o wagowo średnim ciężarze cząsteczkowym 78 000 g/mol i temperaturze topnienia 74 °C. Kompostowanie przeprowadzono w obecności standardu: celulozy przez 25 dni. Badaniu poddano alifatyczny homopolimer i kompozycję zawierającą 70 %mol fragmentów tereftalanowo butylenowych, potwierdzając wyniki przedstawione w pracach Witta i Nagaty o obniżonej zdolności tych ACC do biodegradacji. Dobry wynik uzyskano jedynie dla homopoliestru, odnotowując 20 % stopień mineralizacji [156].

2.3.2.1. Poli(adypinian-co-tereftalan butylenowy)

Kopoliestry alifatyczno-aromatyczne typu BTA łączą w sobie biodegradowalność poliestrów alifatycznych z dobrymi własnościami fizyko-chemicznymi poliestrów aromatycznych. PBTA otrzymywane są z kwasu tereftalowego lub dimetylotereftalanu, kwasu adypinowego, glikolu 1,4-butylenowego i poli(glikolu etylenowego). W pierwszym etapie procesu otrzymywania prowadzi się estryfikację kwasu adypinowego glikolem 1,4-butylenowym. Katalizatorem estryfikacji jest dikaprylan cyny. Następnie w etapie drugim do reaktora wprowadza się dimetylotereftalan, glikol 1,4-butylenowy, bezwodnik kwasu piromelitowego oraz PEG 600 i prowadzi się transestryfikację. Jako katalizator reakcji stosuje się tetrabutoksytytan. W etapie trzecim otrzymaną mieszaninę oligomerów i monomerów poddaje się polikondensacji. Jako stabilizator termiczny polimeru stosowany jest kwas polifosforowy w formie roztworu wodnego [159]. Przedstawicielem tej grupy poliestrów jest Ecoflex produkowany opisaną metodą lub metodą pokrewną na skalę przemysłową przez koncern BASF. Zawartość kwasu tereftalowego w kopolimerze wynosi ok. 42-45 %mol, w stosunku do pozostałych monomerów dikarboksylowych [129]. Tworzywo to wykazuje dobre właściwości użytkowe oraz stabilność mikrostruktury w warunkach normalnych, w aplikacjach charakterystycznych dla LDPE. Kluczem do biodegradacji tych kopoliestrów jest stopień polimeryzacji fragmentów tereftalanowych, który nie powinien przekraczać wartości trzech merów ($DP \leq 3$) [93]. Ponieważ Ecoflex jest tworzywem elastycznym i posiada niskie moduły Younga, dlatego właściwości zbliżone do polipropylenu (PP) uzyskuje się otrzymując mieszan-

ki z PLA oraz skrobią termoplastyczną (TPS). Cena polimeru Ecoflex oraz jego mieszanek z PLA – Ecovio (BASF), Bio-Flex (FKuR) i TPS – BIOPAR (BIOP AG), MaterBi (Novamont) jest wysoka ze względu na wysokie ceny surowców stosowanych w produkcji PBTA i plasuje się na poziomie 4-5 EUR/kg [93,160-165]. Kopoliestry o zbliżonej budowie chemicznej do niedawna produkowane były również przez firmę Eastman Chemical pod nazwą Eastar Bio oraz firmę SK Chemicals pod nazwą SKY GREEN, rodzaj SG300 [129,166]. Firma Eastman Chemical, technologię produkcji kopolimeru Eastar Bio sprzedała firmie Novamont (tabela 1.3). Podstawowe właściwości fizyczne tworzywa Ecoflex F BX 7011 i porównawczo LDPE zestawiono w tabeli 1.14.

Tabela 1.14. Podstawowe właściwości fizyczne tworzywa Ecoflex F BX 7011 i LDPE oraz folii wykonanej z tych polimerów o grubości 50 µm [167-168]

Właściwość	Jednostka	Metoda badawcza	Ecoflex F BX 7011	LDPE
Granulat				
Gęstość	g/cm ³	ISO 1183	1,25-1,27	0,91-0,94
MFR (190 °C / 2,16 kg)	g/10 min.	ISO 1133	2,7-4,9	
MVR (190 °C / 2,16 kg)	ml/10 min.	ISO 1133	2,5-4,5	0,8-1,2
T _m	°C	ISO 3146	110-120	111
T _g	°C	ISO 3146	-45	-125
Twardość (Shore D)		ISO 868	32	48
Vicat VST A/50	°C	ISO 306	80	96
Folia o grubości 50 µm				
Przepuszczalność światła	%	D-1003	82	89
σ _s	MPa	ISO 527	35-44	20-26
σ _r	MPa	ISO 527	36-45	
ε	%	ISO 527	560-710	300-600
Energia pękania (Dyna-Test)	J/mm	DIN 53373	24	5,5
WVTR	g/m ² · 24 h	DIN 53122	170	1,7
O2TR	cm ³ /m ² · 24 h · bar	DIN 53380	1400	2900

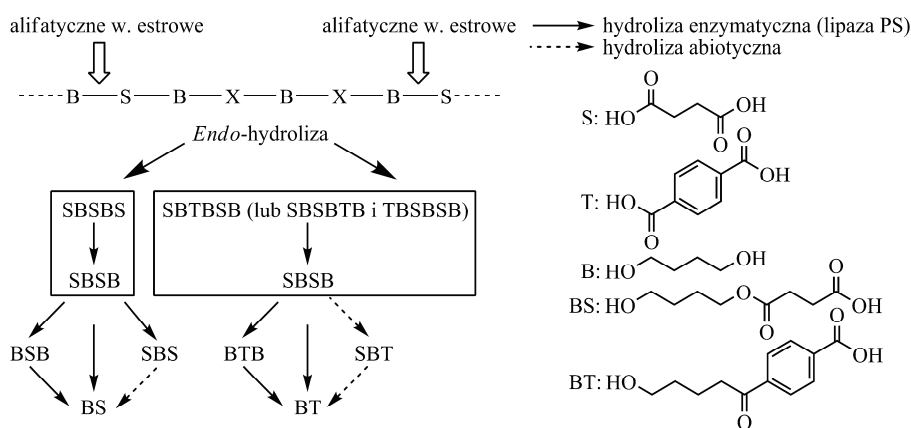
2.3.2.2. Poli(bursztynian-co-tereftalan butylenowy)

Technologia otrzymywania poli(bursztynianu butylenowego) stosowana przez firmę Ire Chemical jest także wykorzystywana do produkcji kopoliestrów typu BTS. Część kwasu bursztynowego zastępowana jest kwasem tereftalowym. Tworzywa te oznaczone są serią G8000 i spełniają wymagania norm dopuszczających ich stosowanie do kontaktu z żywnością (FDA) oraz do produkcji przyrządów medycznych (USP). Zdolność kopolimerów G8000 do biodegradacji została potwierdzona w laboratoryjnej metodzie kontrolowanego kompostowania (zgodnie z normą ISO 14855). W czasie 45 dni, mierząc ilość wydzielonego dwutlenku węgla, odnotowano 90 % stopień biodegradacji. Kopolimery te stosowane są do produkcji folii ściółkowych, termokurczliwych, toreb foliowych i folii bąbelkowych [88,129]. Podstawowe właściwości rodzaju G8000 zestawiono w tabeli 1.15. Do niedawna podobne kopoliestry produkowane były przez firmę SK Chemicals pod nazwą SKY GREEN, rodzaj SG100 [166].

Tabela 1.15. Właściwości tworzyw EnPol G8000 [88]

Właściwości	T _m	MFR (190 °C / 2,16 kg)	Gęstość	σ _s	Wytrzymałość na rozdarcie	ε
Metoda ASTM	D2117	D1238	D792	D638	D1004	D638
Jednostka	°C	g/10 min.	g/cm ³	MPa	kg/cm	%
Rodzaj						
G8060	125	2	1,25	45	145	670-750
G8060F		2	1,25	37	120	620-430

Na rys. 1.14 przedstawiono prawdopodobny mechanizm degradacji enzymatycznej PBTS, wywołanej działaniem enzymu lipazy z rodzaju *Pseudomonas sp.* Produktami endo-hydrolizy według mechanizmu są dwa mery: heksamer zawierający jedną jednostkę tereftalanową oraz pentamer zawierający tylko jednostki bursztynianowe. W drugim stopniu hydrolizy enzymatycznej pentamery ulegają degradacji do 4-hydroksybutylenobursztynianu (BS), a heksamery do 4-hydroksybutylenotereftalanu (BT). Natomiast powstające trimery SBS i SBT degradują w wyniku hydrolizy abiotycznej [127].



Rys. 1.14. Prawdopodobny mechanizm hydrolizy enzymatycznej kopoliestrów BTS wywołany działaniem lipazy *Pseudomonas sp.* (lipaza PS) [127]

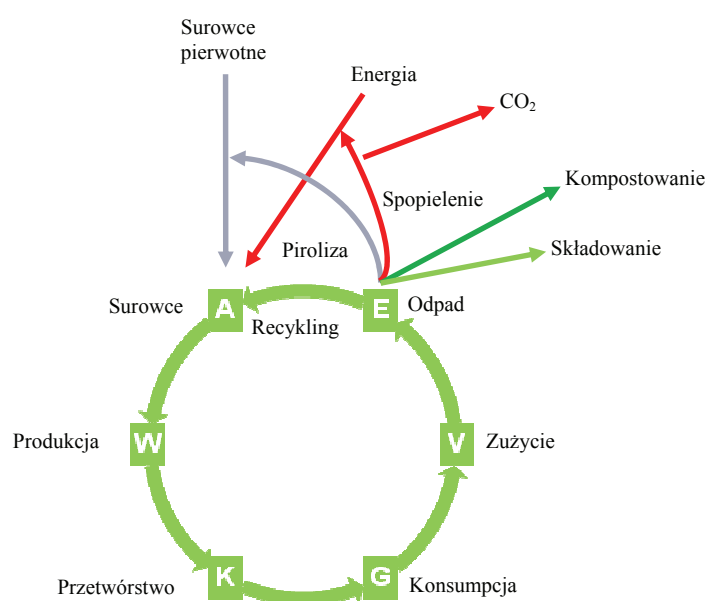
2.3.2.3. Kopolimery poli(tereftalanu etylenowego)

Kopolimery poli(tereftalanu etylenowego) otrzymuje się w wyniku modyfikacji chemicznej, wbudowując w łańcuch PET monomery alifatyczne posiadające wiązania eterowe, estrowe i amidowe – wrażliwe na hydrolizę w warunkach biodegradacji. Właściwy dobór monomerów pozwala na regulowanie stopnia degradacji tych tworzyw. Przykładem takich kopolimerów było tworzywo Biomax, opracowane i produkowane do niedawna przez firmę DuPont. W zależności od zastosowania, DuPont do modyfikacji PET stosował trzy monomery alifatyczne.

W środowisku naturalnym, w wyniku działania wody, Biomax ulega hydro-biodegradacji. Oligomery i monomery powstałe w wyniku hydrolizy abiotycznej są następnie asymilowane i metabolizowane przez mikroorganizmy żywe. Niektóre rodzaje tworzyw Biomax zawierały w formie dodatku tzw. promotory degradacji. Miało to na celu zapewnienie balansu między dobrymi właściwościami fizycznymi, a zdolnością do biodegradacji [169]. Biomax był stosowany do produkcji sztuców jednorazowego użytku, folii i powlekania papieru [129].

2.4. Biodegradacja polimerów

Przemysł polimerów syntetycznych przyniósł współczesnemu społeczeństwu wiele korzyści. Szczególnie w pakowaniu artykułów spożywczych i innych nietrwałych produktów pierwszej potrzeby. Dzięki temu, że tradycyjne polimery termoplastyczne są hydrofobowe i biologicznie obojętne, więc spełniają zasadniczy warunek trwałości, który jest wymagany w nowożytnym handlu. W latach 70-tych XX wieku stało się faktem, że nowe udoskonalenia właściwości fizycznych, które czynią polimery tak użytecznymi są wadą w przypadku, gdy produkty wykonane z tych polimerów w końcowej fazie swojego użytkowania stają się odpadami. W efekcie niektóre zanieczyszczenia opakowaniowe zaczęły być szczególnie niebezpieczne dla środowiska naturalnego, co wywołało nawrót w kierunku stosowania „zielonych” polimerów pochodzenia biologicznego, ulegających całkowitej biodegradacji. W rzeczywistości tylko niewielka część wytwarzanej masy odpadów polimerowych trafia do środowiska w postaci odpadu. Praktycznie odpady polimerowe są usuwane poprzez składowanie na wysypiskach i następnie lub bezpośrednio z selektywnej zbiórki poddawane recyklingowi mechanicznemu lub spalane. Ponieważ spalanie nie jest powszechnie akceptowaną metodą utylizacji odpadów, to w połączeniu z odzyskiem energii, wydaje się ekologicznie uzasadnioną dla polimerów bazujących na węglu, ze względu na ich dużą wartość kaloryczną. Jednak duże prawdopodobieństwo emisji toksycznych związków podczas spalania takich tworzyw jak PVC, nie budzi pełnego zaufania do tej metody. Z drugiej strony odpady plastikowe są kojarzone jako zasoby do ponownego użycia. Recykling mechaniczny tworzyw polega na ponownym wytworzeniu podobnych, jednak częściowo zdegradowanych produktów, a mieszanki polimerowe nie nadają się na zastosowania wysokojakościowe. Jakkolwiek wszystkie polimery mogą być poddane pirolizie z otrzymaniem paliw, surowców petrochemicznych, w wybranych przypadkach nawet monomerów. Z powodu rosnącego znaczenia metody kompostowania przemysłowego, intensywnie rośnie zainteresowanie polimerami, które mogą być przetwarzane biologicznie z uzyskaniem biomasy. Polimery nadające się do przetwórstwa metodą biologiczną, mogą być otrzymywane zarówno z surowców odnawialnych i petrochemicznych [170]. Na rys. 1.15 przedstawiono sposoby recyklingu i utylizacji odpadów polimerowych.



Rys. 1.15. Sposoby wykorzystania i utylizacji odpadów polimerowych [171]

Utylizacja metodą kompostowania zarezerwowana jest wyłącznie dla tworzyw odpowiednio certyfikowanych. Warunkiem uzyskania certyfikatu jest potwierdzenie zgodności materiału z wymaganiami normy obowiązującej na poziomie Wspólnoty Europejskiej, która dotyczy oceny opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie. Norma ta zgodnie z decyzją Komisji Europejskiej 2001/524/EC została uznana za zharmonizowaną z Dyrektywą 94/62/EC określającą jednolite założenia gospodarki odpadami opakowaniowymi, obowiązujące we wszystkich krajach członkowskich Unii [172]. Według normy EN 13432 materiał podlega ocenie pod kątem [173]:

1. Charakterystyki materiału

Informacja o składnikach materiału opakowaniowego i ich identyfikacja; wskazanie obecności niebezpiecznych substancji, np. metali ciężkich; oznaczenie zawartości węgla organicznego, suchej masy i składników lotnych w materiałach opakowaniowych użytych do badań biodegradowalności i rozdrobnienia.

2. Biodegradowalności

Biodegradowalność oznaczona metodą dostosowaną do typu i właściwości badanego materiału, a technicznie zgodną z normą ISO 14855, która dotyczy oznaczenia całkowitej tlenowej biodegradacji materiałów polimerowych w warunkach kontrolowanego kompostowania metodą oznaczenia wytworzonego ditlenku węgla [174]. Dopuszcza się stopień biodegradacji wyrażony w procentach, wynoszący co najmniej 90 % całości lub 90 % maksymalnej degradacji odpowiedniej substancji wzorcowej po osiągnięciu optymalnego poziomu dla badanego materiału i substancji referencyjnej. Dodatkowo dopuszcza się 5 % całkowity udział składników organicznych, bez oznaczenia ich biodegradowalności.

3. Rozdrobnienia

Aby materiał mógł być zakwalifikowany, jako przydatny do odzysku organicznego powinien ulegać podczas procesu obróbki biologicznej rozdrobnieniu. Dla procesu kompostowania trwającego maksymalnie 12 tyg. wymaga się, aby nie więcej jak 10 % suchej masy badanego materiału pozostało na sicie o wymiarach oczek 2 mm.

4. Jakości kompostu

Do odzysku organicznego nie może być zakwalifikowany żaden materiał wpływający negatywnie, na jakość uzyskanego kompostu.

5. Identyfikacji

Opakowania lub elementy opakowań, które przeznaczone są do zbiórki w ramach strumienia bioodpadów, powinny być przez końcowych użytkowników w odpowiedni sposób rozpoznawane jako kompostowane.

Podstawowym warunkiem uzyskania certyfikatu jest zdolność materiału polimerowego, z którego wykonano opakowanie, do biodegradacji. Terminem biodegradowalności tworzyw określa się często różne mechanizmy charakterystyczne dla zjawiska degradacji. W przypadku tworzyw wyróżniamy trzy rodzaje biodegradacji [175]:

1. Korozja biologiczna (biokorozja)

Korozja biologiczna zachodzi w wyniku kontaktu tworzywa z mikroorganizmami, co może powodować zmiany w jego właściwościach. Typowe właściwości, które mogą ulec zmianie w wyniku aktyw-

ności mikroorganizmów, to własności mechaniczne oraz barwa tworzywa. Biokorozja jest zwykle niechcianym procesem, któremu zapobiega się poprzez dodatek do tworzywa biocydów. Mechanizm biokorozji polega zazwyczaj na selektywnej degradacji jednego z komponentów tworzywa, np. plastyfikatora i towarzyszą mu w wielu przypadkach mechanizmy degradacji wywołanej czynnikami abiotycznymi, takie jak hydroliza lub utlenianie. Proces biokorozji może w efekcie prowadzić do całkowitego zniszczenia materiału do postaci niewidocznych cząstek.

2. Degradacja w żywym ustroju (łac. *in vivo*)

Tworzywa do zastosowań medycznych, które podlegają degradacji w tkankach ożywionych lub w środowisku żyjącego organizmu, są kwalifikowane jako materiały biodegradowalne, ponieważ degradacja przebiega w środowisku biologicznie czynnym. Mechanizmami degradacji są wyłącznie procesy abiotyczne (hydrolizy niekatalizowanej enzymatycznie). Inne nazewnictwo stosowane dla tych tworzyw to materiały bioresorbowalne lub biokompatybilne.

3. Biodegradacja w środowisku naturalnym

Terminem tworzywa biodegradowalne określa się materiały polimerowe stosowane do wyrobu artykułów mających zastosowania środowiskowe, tj. opakowania, worki na odpady lub folie do ściółkowania upraw rolnych. Degradacja tworzyw biodegradowalnych przeważnie zachodzi pod wpływem mikroorganizmów obecnych w środowisku naturalnym.

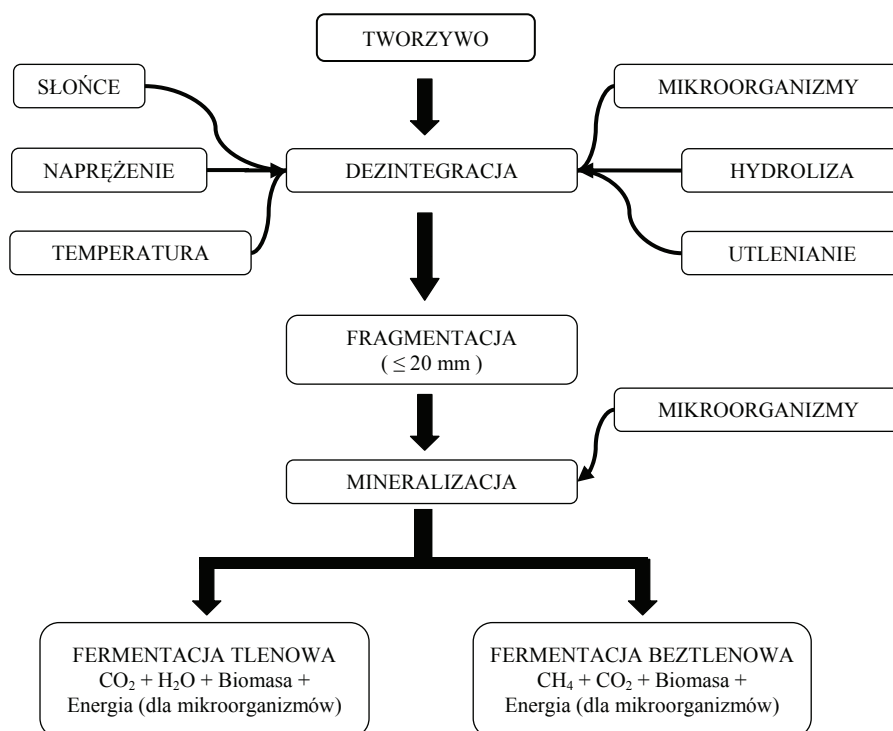
Dla ogólnego zrozumienia pojęcia biodegradacji w odniesieniu do tworzyw polimerowych przyjęto, że proces ten wzbudzany jest atakiem mikrobiologicznym (oznaczanym stopniem rozkładu lub ubytkiem masy). Taka charakterystyka procesu biodegradacji jest niewystarczająca, ale w zupełny sposób określa przekształcenie komponentów tworzywa w materiały obecne naturalnie w środowisku. Mimo, że mikroorganizmy zawsze biorą udział w procesie degradacji tworzywa, części całego mechanizmu degradacji mogą mieć naturę abiotyczną. Dobrym tego przykładem jest degradacja alifatycznego poliestru: poli(kwasu mlekowego), który w pierwszej kolejności podlega nieenzymatycznym procesom hydrolizy z wytworzeniem krótkołańcuchowych oligomerów oraz monomerów. Powstałe na drodze chemicznego rozpadu półprodukty są następnie metabolizowane przez mikroorganizmy do związków chemicznych, które stają się częścią naturalnych cykli zachodzących w środowisku. Zatem z ogólnego punktu widzenia nie jest możliwe przyjęcie stwierdzenia, że tworzywa będą ulegać biodegradacji we wszystkich możliwych warunkach. Środowisko biologiczne, jak również czas deklarowanej biodegradacji, musi zostać określony, szczególnie odkąd wiadomo, że warunki środowiskowe w procesie kompostowania różnią się od tych obecnych w glebie [129].

Podstawowe wymagania, jakie muszą być spełnione dla tworzyw biodegradowalnych oraz w przypadku biodegradowalnych kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych są następujące [129]:

1. Materiał musi zachować swoje właściwości użytkowe w okresie stosowania,
2. Materiał musi ulegać dezintegracji w określonym środowisku, w czasie określonym przez proces,
3. Cały materiał musi ulec transformacji do postaci naturalnie występujących metabolitów; szybkość degradacji w określonym środowisku nie powinna powodować żadnej akumulacji komponentów lub półproduktów degradacji,
4. Żaden z etapów degradacji nie może wywoływać toksycznego wpływu na środowisko.

Podsumowując, na proces degradacji tworzyw składają się dwie fazy: dezintegracja i mineralizacja (rys. 1.16). Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów (ASTM) oraz Międzynarodowa Organizacja

Standaryzacji (ISO) definiują proces degradacji jako „nieodwracalny proces prowadzący do istotnej zmiany w strukturze materiału, odznaczający się utratą parametrów (np. integralności, ciężaru cząsteczkowego, struktury, wytrzymałości mechanicznej) i/lub fragmentacji. Degradacja jest wywoływana przez czynniki środowiskowe i zachodzi w czasie, obejmując jeden lub więcej etapów” [175].

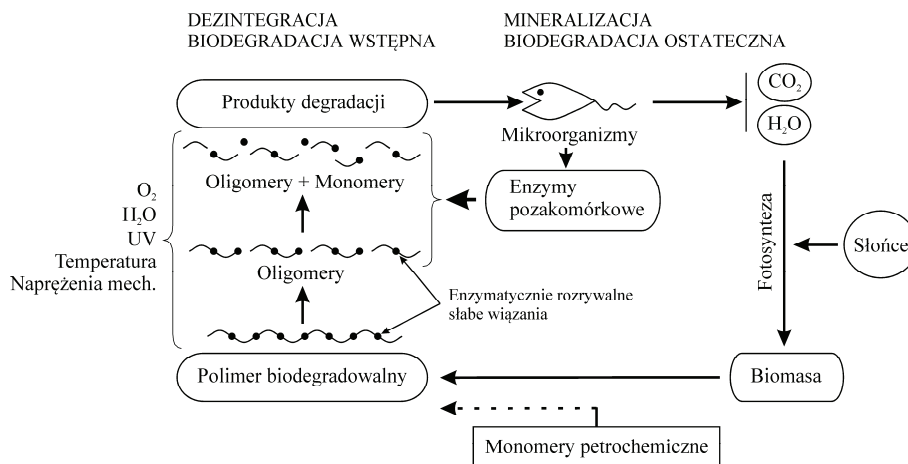


Rys. 1.16. Schemat procesu degradacji tworzyw w środowisku naturalnym [175]

Faza pierwsza: dezintegracja jest istotnie powiązana z pogorszeniem własności fizycznych, odbarwieniem, wzrostem kruchości i fragmentacją. Zniszczenie makromolekularnej budowy polimerów, dostrzegalnej jako fragmentacja, następuje w wyniku działania środowiska charakteryzującego się pewnym ładunkiem energii, porównywalnym do wartości energii wiązań chemicznych utrzymujących w stabilności atomy struktury łańcucha polimerowego. Odpowiada to zapoczątkowaniu degradacji. W środowisku proces polega na wpływie kombinacji różnych procesów oraz czynników. W większości przypadków procesy te określamy jako: degradacja termiczna (wywołana wpływem temperatury), fotodegradacja (wywołana wpływem energii słonecznej), oksodegradacja (wywołana wpływem oksydacyjnego działania tlenu), degradacja hydrolityczna (wywołana wpływem hydrolitycznego działania wody), degradacja mechaniczna (wywołana wpływem przyłożonych naprężeń) oraz biodegradacja (wywołana działaniem mikroorganizmów) [175].

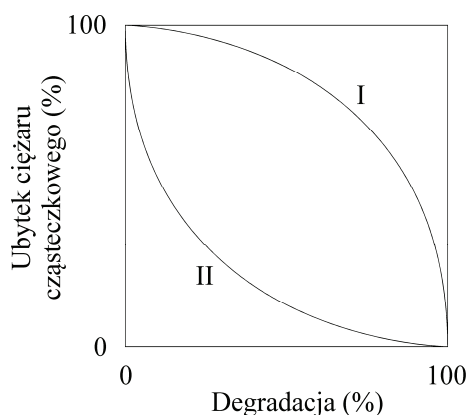
Faza druga: mineralizacja jest końcową przemianą fragmentów polimeru o molekularnych rozmiarach, do CO₂, wody i komórkowej biomasy (warunki tlenowe) oraz CH₄, CO₂ i komórkowej biomasy w przypadku warunków beztlenowych. Mineralizacja ma miejsce, gdy żywe organizmy (powszechnie zwane mikroorganizmami) przyswajają produkty organiczne degradacji polimeru w warunkach tlenowych i beztlenowych, i przetwarzają je na naturalne produkty fermentacji. Proces ten stanowi podstawowy test oceny mineralizacji substancji organicznych we wszystkich standardach dla biodegradacji, w którym wartością mierzoną jest ilość powstałego CO₂ (lub CH₄ w warunkach beztlenowych procesu). Pomiar ilości uwolnionego dwutlenku węgla i porównanie go z teoretyczną ilością obliczoną na podstawie zawartości węgla w badanej próbce tworzywa, stanowi bezpośredni dowód zakresu oraz stopnia degradacji. Fakt powstania CO₂ dowodzi, że materiał wziął

udział w naturalnym cyklu węglowym, nie ulegając jedynie rozkładowi do stabilnych biologicznie mikroskopijnych cząstek, które są trudne do wykrycia i mogą pozostawać w środowisku (lub żywym organizmie) przez nieprzewidywalnie długi okres czasu [175].



Rys. 1.17. Schemat obrazujący proces biodegradacji polimerów biodegradowalnych [127]

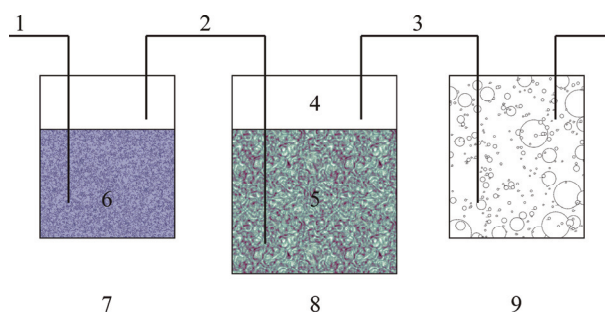
Polimery biodegradowalne zazwyczaj degradują dwuetapowo, przechodząc przez etap degradacji wstępnej i następnie etap biodegradacji ostatecznej (końcowej) (rys. 1.17). Degradacja wstępna jest procesem rozerwania głównych wiązań w łańcuchu polimerowym, prowadzącym do uformowania małych cząstek (oligomerów), które mogą zostać przyswojone przez mikroorganizmy. Redukcja ciężaru cząsteczkowego jest głównie powodowana przez proces hydrolitycznego lub utleniającego rozerwania łańcucha. Hydroliza zachodzi w środowisku wodnym z pomocą enzymów lub bez ich udziału, w warunkach abiotycznych. W drugim przypadku za hydrolizę odpowiadają głównie autokataliza wywołana obecnością wody, temperatura oraz katalityczne działanie metali. Rozerwanie łańcucha wywołane procesem utleniania zachodzi głównie pod wpływem tlenu, katalitycznej aktywności metali, promieniowania UV oraz/lub enzymów. Należy zaznaczyć, że rozerwanie łańcucha może być również wywołane naprężeniem mechanicznym takim jak zginanie, ściskanie lub rozciąganie. Powstałe fragmenty polimeru o niskim ciężarze ulegają asymilacji we wnętrzu komórek mikroorganizmów z wytworzeniem dwutlenku węgla, wody oraz produktów metabolicznych wydanych przez mikroorganizmy w warunkach tlenowych. Zaś w warunkach beztlenowych, metan jest głównym produktem fermentacji w miejsce dwutlenku węgla i wody [127].



Rys. 1.18. Wykres przedstawiający zależność stopnia degradacji od procentowego ubytku ciężaru cząsteczkowego polimeru w zależności od mechanizmu, według jakiego przebiega proces degradacji: I – depolimeryzacja (proces egzogenny), II – fragmentacja łańcuchowa (proces endogenny) [127]

Fragmentacja łańcucha polimerowego występuje w dwóch przypadkach: depolimeryzacji (zwanej fragmentacją egzogenną) oraz fragmentacji statystycznej (zwanej endogenną). W pierwszym przypadku, polimer jest rozszczepiany na końcach łańcucha, a rozpuszczalny w wodzie monomer/oligomer zostaje uwolniony do środowiska procesu. Degradacja zachodząca w wyniku depolimeryzacji łańcucha jest procesem, w którym redukcja ciężaru cząsteczkowego polimeru zachodzi relatywnie wolno. Bardziej pożądanym procesem jest degradacja zachodząca w wyniku fragmentacji statystycznej, dzięki której mamy do czynienia z przyspieszoną redukcją ciężaru cząsteczkowego (rys. 1.18) [127].

Istnieje wiele standaryzowanych metod umożliwiających ocenę procesu biodegradacji poprzez analizę ubytku masy całkowitej polimeru, analizę zmiany posiewu mikroorganizmów oraz analizę ilości wydzielonego dwutlenku węgla, czy ilości konsumpcji tlenu. Stosowanie polimerów biodegradowalnych do produkcji opakowań i elementów konstrukcyjnych wymaga zunifikowanej metody oceny ich zdolności do biodegradacji. Konieczność ustalenia jednolitych kryteriów dla określania zdolności materiałów biodegradowalnych do rozkładu biologicznego wynika przede wszystkim z szybkiego rozwoju rynku tych polimerów oraz dużej ich różnorodności. Ponieważ, w przeciwieństwie do środowiska wodnego, środowisko kompostu wykazuje większą aktywność mikrobiologiczną szczególnie, jeżeli chodzi o takie organizmy jak grzyby i promieniowce, opracowano nową w stosunku do innych, metodę pomiaru stopnia biodegradacji, poprzez degradację polimerów w warunkach kontrolowanego kompostowania i pomiaru wydzielającego się z procesu CO_2 (rys. 1.19) [129].



Rys. 1.19. Schemat układu pomiarowego do prowadzenia kontrolowanego procesu biodegradacji metodą kompostowania z pomiarem wydzielonego dwutlenku węgla: 1 – strumień powietrza, 2 – powietrze pozbawione CO_2 , 3 – wylot gazów, 4 – faza gazowa nad środowiskiem w którym zachodzi proces biodegradacji, 5 – środowisko w którym zachodzi proces biodegradacji, 6 – roztwór NaOH , 7 – układ usuwania CO_2 z powietrza, 8 – naczynie z kompostem, 9 – układ oznaczania ilości wydzielonego CO_2 [174]

Na standaryzację tej metody, miał wpływ również fakt, że od wieków kompostowanie jest powszechnie wykorzystywane do unieszkodliwiania i obróbki odpadów organicznych. Ponadto z punktu widzenia energochłonności tego procesu na tle innych metod recyklingu, kompostowanie charakteryzuje się najwyższym poziomem entropii, gdyż praktycznie nie wymaga stosowania stałego strumienia dodatkowej energii cieplnej. Po raz pierwszy metoda ta była standaryzowana na poziomie ASTM, jako ASTM D5338-92. Następnie po kilku modyfikacjach została przyjęta na poziomie ISO w roku 1999, jako ISO 14855. W Polsce przyjęta jest pod numerem PN-EN ISO 14855: „Tworzywa sztuczne – Oznaczanie całkowitej tlenowej biodegradacji materiałów polimerowych w warunkach kontrolowanego kompostowania – Metoda wyznaczania wytworzonego ditlenku węgla” [174-175].

2.5. Zastosowanie poliestrów biodegradowalnych

Poliestry biodegradowalne stanowią rynek niszowy oparty na nisko-tonażowej produkcji będącej w przeważającej części, w fazie demonstracyjnej. Obecnie stosowane są przede wszystkim do produkcji opakowań, toreb, worków oraz folii ściółkowych w rolnictwie. Ważnymi zastosowaniami są również produkcja włókien oraz tzw. luźnych wypełnień, które wykorzystuje się do zabezpieczania transportowanych wyrobów. Oprócz zastosowań opakowaniowych, obserwuje się również wzrost zainteresowania wykorzystaniem poliestrów biodegradowalnych w przemyśle motoryzacyjnym oraz w segmencie elektrycznym i elektronicznym (E&E) [86].

Tabela 1.16. Wielkość produkcji poliestrów opartych na kwasie bursztynowym i kopoliestru Ecoflex [86]

PRODUCENCI / PRODUKT	Rodzaj tworzywa	2008 r	2010-2020 r
		tys. ton	tys. ton
BASF / Ecoflex	PBTA	14	60
Mitsubishi Chemical / GS Pla	PBS	3	10
IreChemical / EnPol	PBS, PBSA	8	Planowany wzrost produkcji
Showa Highpolymer / Bionolle	PBS, PBSA	6	Planowany wzrost produkcji
XinFu Pharmaceutikal / Biocosafe	PBS	3	20
Hexing Chemical / PBS	PBS	5	100

Ze względu na duże możliwości aplikacyjne jedną z najbardziej obiecujących grup są obecnie poliestry oparte na kwasie bursztynowym. Wielkość produkcji tych tworzyw kształtuje się na poziomie 25 000 ton/rok. Porównawczo produkcja tworzywa Ecoflex wynosi 14 000 ton/rok. Producenci planują rozbudowę swoich mocy produkcyjnych. Szacuje się, że po roku 2010 może ona wynieść wg najnowszych prognoz ponad 150 000 ton, podczas gdy tworzywa Ecoflex ok. 74 000 ton (tabela 1.16) [86].

Poli(alkileno bursztynian)y oraz kopolimery alifatyczno-aromatyczne tych poliestrów doskonale naśladują właściwości tradycyjnych termoplastów poliolefinowych. Mogą one być przetwarzane metodami stosowanymi do polistyrenu (PS), polietylenu (PE) i polipropylenu (PP). Z poliestrów tych można otrzymywać następujące wyroby [87-91]:

- Folie formowane metodą wytłaczania płaskoszczelinowego i kalandrowania
- Folie formowane metodą wytłaczania z rozdmuchem
- Folie formowane metodą wylewania
- Opakowania sztywne termoformowane
- Opakowania formowane metodą wtrysku z rozdmuchem
- Opakowania formowane metodą wtrysku
- Przedmioty formowane metodą wtrysku
- Elementy konstrukcyjne formowane metodą wtrysku
- Włókna formowane ze stopu metodą wytłaczania
- Monofilamenty formowane metodą wytłaczania

Tabela 1.17. Zastosowanie tworzyw Bionolle wg firmy Showa HighPolymer [86]

Zastosowanie	Rok 2003	Rok 2020
	%	%
Opakowania	25	55
Budownictwo	5	5
Rolnictwo	50	15
Transport	10	10
Przemysł meblowy	4	5
Urządzenia elektryczne i elektroniczne	2	5
Sprzęt gospodarstwa domowego	4	5
Łącznie	100	100

Według firmy Mitsubishi Chemical poli(bursztynian butylenowy) (PBS) może z łatwością zastąpić PE, PP i PS w niektórych aplikacjach podstawowych. Również doskonale nadaje się jako substytut poli(kwasu mlekowego) (PLA) w zastosowaniach opakowaniowych i konstrukcyjnych. Z kolei firma Showa HighPolymer dostrzega najwyższy potencjał tego tworzywa w tych samych zastosowaniach, co LDPE, HDPE i PP (tabela 1.17). Obecnie z PBS produkuje się folie ściółkowe, torby, worki na odpady, wyroby higieniczne oraz niemigrujące plastyfikatory poli(chloru winylu) (PVC). Obiecującą aplikacją jest produkcja wyrobów spienianych służących jako zabezpieczenie przeciwwstrząsowe w transporcie. Dzięki niższej temperaturze topnienia (90-120 °C) i zeszklenia (-45 °C) w porównaniu do PLA i PHBV oraz wysokim parametrom mechanicznym i lepszej odporności termicznej, PBS wykazuje doskonałe właściwości przetwórcze. Rozgałęziony stosowany jest z powodzeniem do produkcji opakowań kosmetyków (kremy, szampony) i folii elastycznych typu „stertch”. Oprócz znanych zastosowań w sektorach opakowaniowym i rolniczym, atrakcyjne staje się wykorzystanie PBS w przemyśle motoryzacyjnym [86]. Przykładem tego jest tworzywo kompozytowe PBS i włókien bambusowych – Green Plastic, stosowane przez firmę Mitsubishi Motors do produkcji części wewnętrznych samochodów [176]. Od niedawna poli(alkileno bursztynian)y znajdują również wykorzystanie w produkcji mieszanek skrobiowo-poliestrowych i dodatków do wszelkiego rodzaju polimerów biodegradowalnych. Przykładami mieszanek PBS/skrobia są m.in. tworzywa Biolice (Limagrain), BIOPAR (Biop) i Cereplast [86,165,177-178]. Firma XinFu stosuje PBS do produkcji takich wyrobów jak szczotki do obuwia, włosów i ubrań, słomki, wymienne obudowy telefonów komórkowych, zamykanych torebek typu „ziplock” oraz wszelkiego rodzaju tubek do past [90].

W przeciwieństwie do poli(alkileno bursztynian)ów, tworzywo Ecoflex wykorzystywane jest głównie do produkcji tych samych wyrobów, co LDPE. Aplikacjami tymi są laminaty papierowe, worki na odpady oraz folie rozciągliwe [179]. Kopolimery PBTA stosowane są także od dawna w produkcji mieszanek poliestrowych i skrobiowo-poliestrowych. Przykładami blend skrobiowych są tworzywa BIOPAR i Mater-Bi (Novamont) [94,165]. Natomiast do znanych mieszanek z PLA należą produkty Ecovio (BASF) i BIO-FLEX (FKuR) [163-164]. Pod względem właściwości mechanicznych kompozycje Ecoflex/PLA zbliżone są do polimerów HDPE i PP. Również powszechnie Ecoflex służy do produkcji przedmieszek jako dodatków do polimerów biodegradowalnych. Dodatki takie otrzymują firmy PolyOne i Sukano. Należą do nich przede wszystkim pigmenty, napelniacze mineralne (węglan wapniowy, krzemionka, dwutlenek tytanu, mika) oraz dodatki poślizgowe i anypoślizgowe [180-181].

Poli(kwas mlekowy) stosowany jest w produkcji folii opakowaniowych metodą wytłaczania płaskoszczelinowego oraz wszelkiego rodzaju tacek, kupków, sztućców jednokrotnego stosowania metodą wtrysku. Głównym przeznaczeniem PLA jest produkcja butelek i pojemników typu PET oraz włókien

do celów tekstylnych. Według firmy NatureWorks ok. 70 % produkowanego PLA wykorzystywane jest w produkcji opakowań, a 28 % w produkcji włókien ciągłych i ciętych formowanych ze stopu. Jedynie ok. 2 % to niszowe zastosowanie PLA do produkcji tworzyw technicznych dla przemysłu samochodowego i E&E [86]. Przykładem tych aplikacji jest tworzywo Eco-Plastic opracowane i wykorzystywane przez firmę Toyota do produkcji takich elementów w samochodach jak kołpaki i ścianki boczne drzwi. Eco-Plastic jest wytrzymałym kompozytem PLA i włókien kenaf [182]. Podobny kompozyt opracowali wspólnie NEC i UNITIKA. Stosowany jest on przez firmę NTT jako zamiennik polipropylenu i tworzywa ABS do produkcji obudów telefonów komórkowych i komputerów [183]. NatureWorks prognozuje, że do roku 2020 udział PLA w rynku takich zastosowań wzrośnie do 10 % [86]. Innym przykładem zastosowań technicznych PLA jest tworzywo BIOFRONT opracowane wspólnie przez firmy Teijin i Musashino Chemical Laboratory. Stosowane jest ono przez firmę MAZDA do produkcji tkanin obiciowych w samochodach Premacy Hydrogen RE Hybrid. BIOFRONT jest krystalizującym stereokompleksem L-PLA i D-PLA o temperaturze topnienia powyżej 210 °C [184]. Udział PLA w produkcji włókien ma wzrosnąć do 50 %, kosztem spadku zastosowań opakowaniowych do 20 % (rok 2020) [86]. Natomiast za sprawą holenderskiej firmy Synbra wzrasta zużycie PLA w produkcji wyrobów spienionych stosowanych w transporcie (do 20 % w roku 2020) [185].

Zastosowanie poli(hydroksyalkanian)ów uzależnione jest od ich średniego ciężaru cząsteczkowego (M_n) oraz zawartości molowej komonomerów (4HB, 3HV, 3HHx) w kopoliestrach typu PHBV i PHBHx. PHA o niskiej zawartości komonomerów (do 5 %) i względnie niskim M_n (do 500 000 g/mol) są stosowane do produkcji wyrobów wtryskowych. Natomiast PHA o $M_n = 600\,000$ g/mol mogą być wykorzystane do produkcji włókien metodą formowania ze stopu. Większa zawartość komonomerów (ok. 10 %) sprzyja takim zastosowaniom jak laminaty papierowe i folie oddychające formowane metodą wylewania. Poliestry o M_n w zakresie 600 000-700 000 g/mol są stosowane w produkcji opakowań sztywnych metodą wtrysku z rozdmuchem i termoformowania oraz worków na odpady metodą wytłaczania z rozdmuchem. Powyżej 15 %mol zawartości komonomerów, kopolimery PHB są na tyle miękkie i elastyczne, że mogą być wykorzystywane jako kleje i stosowane do produkcji folii elastycznych. Firmy Telles i Kaneka upatrują duży potencjał PHB jako zamiennik tworzyw PVC, HDPE, LDPE i PP. Obecnie 80 % produkowanych PHB i PHBHx stosowane jest w produkcji opakowań, natomiast 20 % to folie ściółkowe. Do roku 2020 firmy przewidują zmianę tego trendu i wzrost zainteresowania zastosowaniami technicznymi – E&E (ok. 20 %), tekstylia (10 %) i budownictwo (20 %) [86].

2.6. Podsumowanie

Przedstawiona literatura naukowa z ostatnich 30 lat nie wyczerpuje problematyki otrzymywania tanich w produkcji, charakteryzujących się szeroką paletą użytecznych właściwości, kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych (AAC), o czym świadczy tylko jedno znaczące wdrożenie do produkcji poliestrów BTA (Ecoflex) przeprowadzone przez Witta i jego współpracowników w firmie BASF [93]. Wiele zagadnień omawiających sposób syntezy i wpływ budowy chemicznej i mikrostruktury kopoliestrów poli(bursztynianu etylenowego) i poli(tereftalanu etylenowego) oraz poli(tereftalanu trimetylenowego) (PTT) na degradację nie było dotychczas badanych. Po przeprowadzeniu studiów nad dostępną literaturą naukową oraz szczegółowej analizy publikacji patentowych stwierdziłem między innymi, że brak jest danych literaturowych na temat:

- zastosowania nowych wydajnych katalizatorów (C-94, VERTEC, HOMBIFAST PC, TYZOR TE, TYZOR LA) w syntezie AAC, jak również wpływu tych katalizatorów na przebieg poszczególnych etapów syntezy,
- zastosowania katalizatora C-94 oraz trietylofosforanu w syntezie AAC,
- zastosowania wtórnego PET w syntezie AAC,
- otrzymywania AAC trójetapową metodą syntezy, gdzie trzecim etapem jest polikondensacja,
- zdolności poli(bursztynianu-co-tereftalanu etylenowego) (2GTS) i poli(bursztynianu-co-tereftalanu propylenowego) (3GTS) do degradacji w warunkach glebowych, kompostu oraz w procesie kompostowania przemysłowego.

Wymienione zagadnienia są przedmiotem badań przeprowadzonych po raz pierwszy w ramach niniejszej pracy. Ich celem jest wskazanie nowych metod syntezy AAC i poliestrów opartych na kwasie bursztynowym oraz udowodnienie zdolności tych tworzyw do degradacji w różnych środowiskach.

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3.1. Cel i koncepcja pracy

Celem przedstawionej pracy było otrzymanie serii zdolnych do biodegradacji i tanich w produkcji materiałów kopoliestrowych o zróżnicowanych właściwościach i zastosowaniach. Cel ten zrealizowałem stosując w preparatyce tych materiałów następujące komonomery: kwas bursztynowy i glikol 1,3-propylenowy. Związki te są obecnie wytwarzane z surowców odnawialnych metodami fermentacji bakteryjnej z glukozy. Tanie monomery podstawowe, które zastosowałem, to produkowane metodami chemicznymi na dużą skalę i powszechnie stosowane w syntezie poliestrów aromatycznych: dimetylotereftalan, kwas tereftalowy i glikol monoetylenowy. Ponadto dimetylotereftalan zastąpiłem glikolizatem wtórnego poli(tereftalanu etylenowego).

Poliestry stanowią obiecującą aplikacyjnie grupę polimerów biodegradowalnych. Znajdują zastosowanie w sektorze opakowaniowym do produkcji folii, opakowań sztywnych, włókien oraz wyrobów spienionych, jak również w przemyśle motoryzacyjnym i budowlanym. W medycynie stosowane są od dawna do wyrobu przyrządów medycznych i w inżynierii tkankowej.

Zdolność poliestrów alifatycznych i alifatyczno-aromatycznych do łatwej hydrolizy w warunkach podwyższonej wilgotności i temperatury z utworzeniem produktów degradacji, które nie wywierają toksycznego wpływu na ekosystem i są przyswajalne przez mikroorganizmy, czyni je materiałami przyjaznymi dla środowiska naturalnego i ludzi. Natomiast zastosowanie w syntezie surowców pochodzenia naturalnego, czy też wtórnych, nadaje tym materiałom dodatkowe znaczenie środowiskowe, szczególnie w redukcji emisji dwutlenku węgla do atmosfery oraz ilości odpadów opakowaniowych.

Zadaniem pracy eksperymentalnej było opracowanie technologii syntezy kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych o statystycznej budowie makrocząsteczek. W dalszej kolejności przeprowadzenie optymalizacji składu chemicznego tych materiałów dla uzyskania optymalnych właściwości termicznych i mechanicznych oraz zdolności do łatwej degradacji w wybranych środowiskach. Ponadto ustalenie warunków syntezy w taki sposób, by możliwe było przeprowadzenie próby technologicznej w skali wielkotonażowej. Następnie określenie właściwości przetwórczych otrzymanego tworzywa.

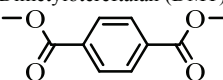
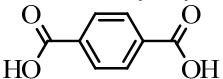
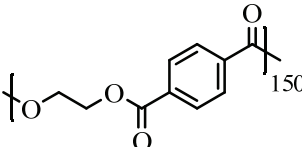
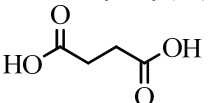
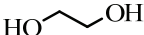
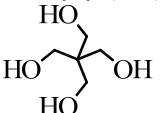
Na podstawie gruntownej analizy dostępnej literatury naukowej dotyczącej przedmiotu rozprawy doktorskiej, opracowałem program pracy badawczej, który wytycza następujące zadania eksperymentalne:

1. Opracowanie uniwersalnej i wydajnej metody syntezy poliestrów opartych na kwasie bursztynowym, stosując układ katalityczny bazujący na pierwiastkach, substancjach chemicznych wywierających istotny wpływ na środowisko naturalne, w oparciu o poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (2GTS) zawierający w budowie chemicznej 60 %mol fragmentów aromatycznych (2GT60).
2. Zbadanie wpływu dodatku rozgałęziającego liniową budowę chemiczną 2GT60 oraz wpływu stabilizatorów termicznych i termo-oksydacyjnych na efektywność polikondensacji i podstawowe właściwości fizyko-chemiczne tego tworzywa.
3. Optymalizację składu chemicznego 2GTS dla uzyskania jak najlepszych właściwości fizyko-chemicznych oraz zdolności do degradacji w różnych środowiskach.
4. Syntezę poli(bursztynianu-co-tereftalanu etylenowego) (R-2GTS) w oparciu o glikolizat wtórnego poli(tereftalanu etylenowego) (R-PET).

- Syntezę poli(bursztynianu-co-tereftalanu etylenowego) (PTA-2GTS) z udziałem oczyszczonego kwasu tereftalowego (PTA).
- Syntezę poli(bursztynianu etylenowego) (PES).
- Syntezę poli(bursztynianu-co-tereftalanu propylenowego) (3GTS) i optymalizację składu chemicznego tego kopoliestru dla uzyskania jak najlepszych właściwości fizyko-chemicznych oraz zdolności do degradacji hydrolitycznej.
- Przeprowadzenie syntezy przemysłowej poli(bursztynianu-co-tereftalanu etylenowego) o zawartości 60 %mol frakcji tereftalanowej.
- Przetwórstwo 2GT60 otrzymanego w syntezie przemysłowej na laboratoryjnych i półtechnicznych urządzeniach do formowania folii metodą wytłaczania z rozdmuchem. Ponadto wykonanie mieszanek polimerowych ze skrobią ziemniaczaną oraz dostępnymi poliestrami biodegradowalnymi (PLA, Ecoflex).

3.2. Materiały

Tabela 2.1. Związki chemiczne zastosowane w syntezie poliestrów

Związek chemiczny	Producent	Masa cząsteczkowa g/mol	Temp. topnienia °C	Temp. wrzenia °C	Stan skupienia	Uwagi
Dimetylotereftalan (DMT) 	Boryszew S.A. Oddział ELANA w Toruniu	194	140-143	288	Biały krystaliczny proszek	Zadawany w postaci stałej
Kwas tereftalowy oczyszczony (PTA) 	bp	166	427		Biały proszek	Zadawany w postaci zawiesiny w diolu
Odpadowy PET butelkowy (R-PET) 	Boryszew S.A. Oddział ELANA w Toruniu	28 000	245		W formie płatków	Zadawany w postaci stałej
Kwas bursztynowy (SA) 	Anhui Sunsing Chemicals Co., Ltd.	118	187-189	235	Biały krystaliczny proszek	Zadawany w postaci zawiesiny w diolu
Glikol monoetylenowy (2G) 	Orlen	62	-13	197-198	Bezbarwna oleista ciecz	Zadawany w postaci ciekłej
Glikol propylenowy (3G) 	Shell Chemicals	76	-27	210	Bezbarwna oleista ciecz	Zadawany w postaci ciekłej
Pentaerytryt (PEN) 	Brenntag Polska Sp. Z o.o.	136	255-259	276 (40 hPa)	Białe ziarniste ciało stałe	Zadawany w postaci stałej

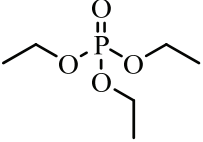
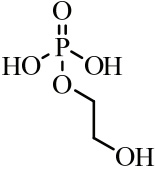
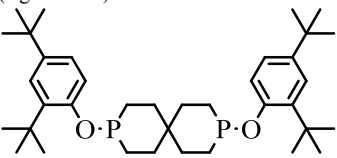
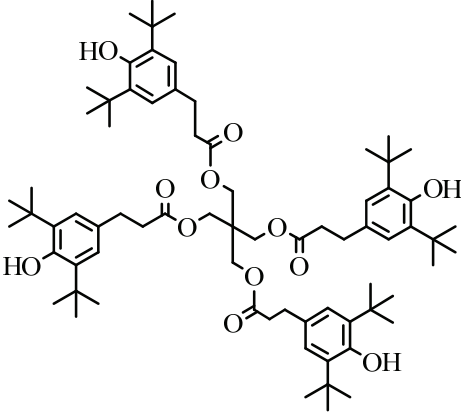
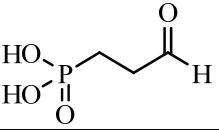
3.3. Katalizatory

Tabela 2.2. Katalizatory zastosowane w syntezie poliestrów

Związek chemiczny	Wzór chemiczny	Skład	Nazwa handlowa	Producent	Stan skupienia	Uwagi
Ti / Si	TiO ₂ / SiO ₂	70-80 % TiO ₂ , 5-15% SiO ₂	C-94	Sachtleben Chemie GmbH	Biały proszek	Zadawany w postaci stałej
Pertytanian sodu, glikol etylenowy	Na ₂ O ₃ Ti, C ₂ H ₆ O ₂	20-60 % Na ₂ O ₃ Ti, 40-80% C ₂ H ₆ O ₂	HOMBIFAST PC	Sachtleben Chemie GmbH	Biały proszek	Zadawany w postaci stałej
Bis[(2,2',2''-nitrylotri[etanolato]](1-)-N,O]bis(propan-2-olato)ytan – roztwór propan-2-olu	N(C ₂ H ₄ O) ₃ TiOC ₃ H ₇ , C ₃ H ₈ O	80 %, 20%	TYZOR TE	DuPont	Bezbarwna ciecz	Zadawany w postaci ciekłej, rozcieńczany 2-propanolem i glikolem monoetylenowym
Diamonu dihydroksybis[mleczano(2-)-01,02]ytanian(2-) – roztwór wodny	[NH ₄ ⁺ C ₃ H ₄ O ₂ O ⁻] ₂ Ti(OR) ₂ , H ₂ O	50 %, 50 %	TYZOR LA	DuPont	Lekko żółta oleista ciecz	Zadawany w postaci ciekłej, rozcieńczany wodą i glikolem monoetylenowym
Tetraizopropanolan tytanu	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	99-100 %, 0-1 % 2-propanolu	TYZOR TPT	DuPont	Bezbarwna ciecz	Zadawany w postaci ciekłej, rozcieńczany 2-propanolem i glikolem monoetylenowym
Tetrapropanolan cyrkonu	Zr(OC ₃ H ₇) ₄	99-100 %, 0-1 % n-propanolu	TYZOR NPZ	DuPont	Bezbarwna ciecz	Zadawany w postaci ciekłej jako roztwór 1 mol z TYZOR TE, rozcieńczany 2-propanolem
Manganu (II) octan 4-hydrat	Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	96,0-98,5 %	Octan manganu	Centrum Metal Odczynniki Chemiczne	Krystaliczny proszek o różnorodnym zabarwieniu	Zadawany w postaci stałej
Germanu dwutlenek (IV)	GeO ₂	99,999 %	Germanu dwutlenek GeO ₂	Teck Cominco Metals Ltd.,	Biały proszek: struktura kryształu heksagonalna (rozpuszczalna)	Zadawany w postaci stałej
Trójtlenek antymonu (III)	Sb ₂ O ₃	99,7 %	PATOX-C	Nihon Seiko Co., Ltd.	Biały proszek	Zadawany w postaci niskostężonego roztworu w glikolu monoetylenowym
Trójtlenek bizmutu (III)	Bi ₂ O ₃	99,9 %	Trójtlenek bizmutu	Sigma-Aldrich	Krystaliczny nanoproszek o jasnożółtej barwie	Zadawany w postaci stałej
p-Toluenosulfonowy kwas, monohydrat	CH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H·H ₂ O	98,5 %	TsOH·H ₂ O	Sigma-Aldrich	Białe kryształy	Zadawany w postaci stałej
Sodu 2-hydroksypropionian cyrkonu (+4) kation – roztwór wodny chlorku sodowego (sodu cyrkonu mleczan)	C ₁₅ H ₂₅ NaO ₁₅ Zr, NaCl, H ₂ O	15-25 % C ₁₅ H ₂₅ NaO ₁₅ Zr, 5-10% NaCl, 80-65 H ₂ O	TYZOR 217	DuPont	Bezbarwna ciecz	Zadawany w postaci ciekłej, rozcieńczany wodą
Organiczny związek chylatowy tytanu			VERTEC AC450	Johnson Matthey Catalysts	Bezbarwna oleista ciecz	Zadawany w postaci ciekłej, rozcieńczany 1,2-etanodiolem
Cynku (II) octan 2-hydrat	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	97,0 %	Octan cynku	Brenntag Polska Sp. z o.o.	Biały krystaliczny proszek	Zadawany w postaci stałej

3.4. Stabilizatory termiczne i termo-oksydacyjne

Tabela 2.3. Stabilizatory termiczne i termo-oksydacyjne zastosowane w syntezie poliestrów

Związek chemiczny	Producent	Masa cząsteczkowa g/mol	Temp. topnienia °C	Stan skupienia	Uwagi
Trietylofosforan (TEP) 	Rhodia	182	-56	Bezbarwna ciecz	Zadawany w postaci 30 % roztworu glikolu monoetylenowego
Monoortofosforan glikolu etylenowego (EGKF) 	BORYSZEW S.A.	142		Bezbarwna ciecz	Zadawany w postaci 60 % roztworu glikolu monoetylenowego
Bis(2,4-di-<i>tert</i>-butylfenyl)pentaerytrytu difosforyn (Irgafos 126) 	Ciba Geigy	604	160-178	Biały proszek	Zadawany w postaci stałej
Pentaerytryt tetrakis(3-(3,5-di-<i>tert</i>-butylhydroksyfenyl)propionian) (Irganox 1010) 	Ciba Geigy	1177	115-118	Biały proszek	Zadawany w postaci stałej
2-karboksyetyl kwas fosforawy (ALBRITECT PM2) 	Rhodia	138	165-167	Białe kryształy	Zadawany w postaci stałej

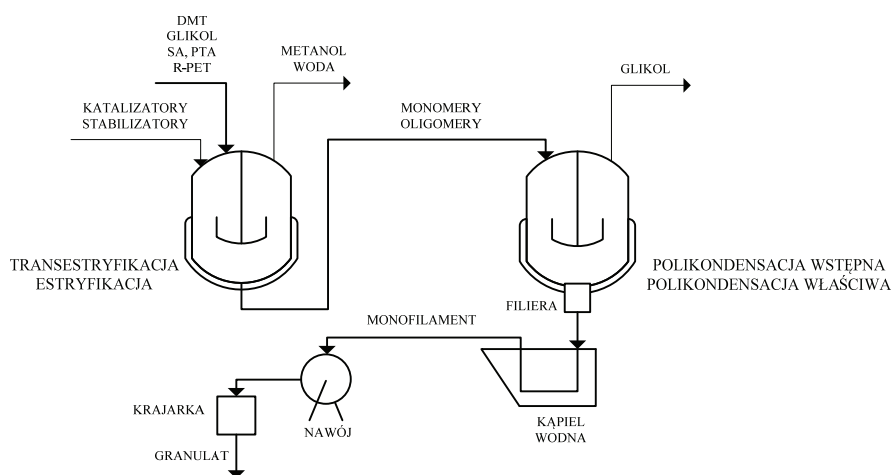
3.5. Synteza

Otrzymałem następujące grupy polimerów, stosując wcześniej dopracowane procedury postępowania umożliwiające syntezę tych tworzyw o zadawalających właściwościach fizyko-chemicznych (tabela 2.4).

Tabela 2.4. Poliestry otrzymane w pracy badawczej

Poliester	Diol	Dikwas alifatyczny	Monomer aromatyczny	Zawartość fragmentów tereftalanowych %mol	Procedura
Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (2GTS)	1,2-etanodiol	Kwas bursztynowy	Dimetylotereftalan	20-80	1-4
Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (R-2GTS)	1,2-etanodiol	Kwas bursztynowy	Wtórny PET	45	5-6
Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (PTA-2GTS)	1,2-etanodiol	Kwas bursztynowy	Oczyszczony kwas tereftalowy	5	7
Poli(bursztynian etylenowy) (PES)	1,2-etanodiol	Kwas bursztynowy		0	8
Poli(bursztynian-co-tereftalan propylenowy) (3GTS)	1,3-propanodiol	Kwas bursztynowy	Dimetylotereftalan	20-80	9-10

Syntezy prowadziłem wykorzystując do tego celu aparaturę badawczo-pomiarową składającą się z górnego 2,5 l reaktora, który wykonany jest ze stali kwasoodpornej i wyposażony w chłodzony wykrapacz oraz kolumnę zwrotną. Reaktor górny połączony jest grzanym przewodem rurowym z dolnym 2,5 l reaktorem ciśnieniowym, wykonanym ze stali kwasoodpornej, który wyposażony jest w chłodzony wykrapacz oraz odbieralnik destylatu. Reaktor dolny współpracuje z olejową pompą próżniową typu łopatkowego, pozwalającą osiągnąć maksymalne ciśnienie w warunkach testu maszynowego o wartości 0,07 hPa. Syntezy prowadziłem wg ogólnego schematu procesowego w Instytucie Polimerów ZUT⁴ (rys. 2.1) [6-15].



Rys. 2.1. Schemat laboratoryjnego procesu otrzymywania kopolimerów GTS i poliestru PES

⁴ ZAŁĄCZNIK 4 - Aparatura badawczo-pomiarowa do laboratoryjnej syntezy poliestrów

3.5.1. Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (2GTS)

Kopolimery 2GTS otrzymałem z surowców: kwas bursztynowy (SA), dimetylotereftalan (DMT) i 1,2-etanodiol (2G), stosując następujące procedury postępowania:

Procedura 1

Do 2,5 l reaktora, wykonanego ze stali kwasoodpornej, wyposażonego w chłodzony wykrapacz i kolumnę zwrotną, wprowadza się 537,9 g (2,77 mol) DMT, 343,9 g (5,54 mol) 2G oraz 0,02 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora tytanowego C-94 i prowadzi się transestryfikację w zakresie temperatur 150-200 °C przez ok. 2 h do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonego metanolu. Po zakończeniu transestryfikacji zadaje się 219,6 g (1,85 mol) SA oraz nadmiar 229,3 g (3,69 mol) 2G i prowadzi się estryfikację w zakresie temperatur 170-190 °C do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonej wody. Po zakończeniu estryfikacji dodaje się 8,00 g (44 mmol) trietylofosforanu (TEP) (w postaci 30 % roztworu w 2G) i intensywnie miesza się masę w zakresie temperatur 185-195 °C przez ok. 30 min. Tak przygotowaną masę reakcyjną przenosi się do 2,5 l reaktora ciśnieniowego, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz oraz odbieralnik destylatu i obniża się ciśnienie do ok. 2 hPa w temperaturze 180 °C, następnie powoli podnosi się temperaturę do 265 °C obniżając jednocześnie ciśnienie do 0,4 hPa, po czym prowadzi się polikondensację przez 4 h osiągając końcowe ciśnienie 0,1-0,2 hPa.

Procedura 2

Do 2,5 l reaktora, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz i kolumnę zwrotną wprowadza się 537,9 g (2,77 mol) DMT, 343,9 g (5,54 mol) 2G, 1,85 g (13,7 mmol) pentaerytrytu (PEN) oraz 0,02 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora C-94 i prowadzi się transestryfikację w zakresie temperatur 150-200 °C przez ok. 2 h do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonego metanolu. Dalej postępuje się zgodnie z procedurą 1.

Procedura 3

Do 2,5 l reaktora, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz i kolumnę zwrotną wprowadza się 537,9 g (2,77 mol) DMT, 343,9 g (5,54 mol) 2G, 1,85 g (13,7 mmol) PEN oraz 0,02 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora C-94 i prowadzi się transestryfikację w zakresie temperatur 150-200 °C przez ok. 2 h do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonego metanolu. Po zakończeniu transestryfikacji zadaje się 219,6 g (1,85 mol) SA oraz nadmiar 229,3 g (3,69 mol) 2G i prowadzi się proces estryfikacji w zakresie temperatur 170-190 °C do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonej wody. Po zakończeniu estryfikacji dodaje się 8,00 g (44 mmol) TEP (w postaci 30 % roztworu w 2G) i intensywnie miesza się masę utrzymując temperaturę w zakresie 185-195 °C przez ok. 30 min. Następnie do mieszaniny wprowadza się 0,8 g (0,68 mmol) Irganoxu 1010 oraz 2,4 g (3,97 mmol) Irgafosu 126 i ponownie intensywnie miesza się masę w temperaturze 195 °C przez ok. 15 min. Tak przygotowaną masę reakcyjną przenosi się do 2,5 l reaktora ciśnieniowego, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz oraz odbie-

ralnik destylatu i obniża się ciśnienie do ok. 2 hPa w temperaturze 180 °C, następnie powoli podnosi się temperaturę do 265 °C obniżając jednocześnie ciśnienie do 0,4 hPa, po czym prowadzi się polikondensację przez 4 h osiągając końcowe ciśnienie 0,1-0,2 hPa.

Procedura 4

Do 2,5 l reaktora ,wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz i kolumnę zwrotną wprowadza się 499,9 g (2,57 mol) DMT, 319,6 g (5,15 mol) 2G, 1,85 g (13,7 mmol) PEN oraz 0,02 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora C-94 i prowadzi się proces transestryfikacji w zakresie temperatur 150-200 °C przez ok. 2 h do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonego metanolu. Po zakończeniu transestryfikacji zadaje się 250,4 g (2,11 mol) SA, nadmiar 261,5 g (4,21 mol) 2G oraz 0,02 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora ditlenku germanu (GeO₂) i prowadzi się estryfikację w zakresie temperatur 170-190 °C do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonej wody. Po zakończeniu estryfikacji dodaje się 9,12 g (50,1 mmol) TEP (w postaci 30 % roztworu w 2G) i intensywnie miesza się masę w zakresie temperatur 185-195 °C przez ok. 30 min. Następnie do mieszaniny wprowadza się 0,79 g (0,67 mmol) Irganoxu 1010 oraz 2,38 g (3,94 mmol) Irgafosu 126 i ponownie intensywnie miesza się masę w temperaturze 195 °C przez ok. 15 min. Tak przygotowaną masę reakcyjną przenosi się do 2,5 l reaktora ciśnieniowego, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz oraz odbieralnik destylatu i obniża się ciśnienie do ok. 2 hPa w stałej temperaturze 180 °C, następnie powoli podnosi się temperaturę do 265 °C obniżając jednocześnie ciśnienie do 0,4 hPa, po czym prowadzi się polikondensację przez 4 h, osiągając końcowe ciśnienie na 0,1-0,2 hPa.

3.5.2. Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (R-2GTS)

Kopolimery R-2GTS otrzymałem z surowców: kwas bursztynowy, odpadowy poli(tereftalan etylenowy) (R-PET) w postaci płatków butelkowych, 1,2-etanodiol, stosując następujące procedury postępowania:

Procedura 5

Do 2,5 l reaktora, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz i kolumnę zwrotną wprowadza się 494,7 g R-PET, 479,4 g (7,72 mol) 2G i prowadzi się glikolizę w zakresie temperatur 205-230 °C przez ok. 2 h. Po zakończeniu glikolizy zadaje się 250,5 g (2,11 mol) SA oraz nadmiar 261,5 g (4,21 mol) 2G, 1,85 g (13,7 mmol) PEN oraz 0,02 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora C-94 i prowadzi się estryfikację w zakresie temperatur 170-190 °C do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonej wody. Po zakończeniu estryfikacji dodaje się 9,12 g (50,1 mmol) TEP (w postaci 30 % roztworu w 2G) i intensywnie miesza się masę w zakresie temperatur 185-195 °C przez ok. 30 min. Następnie do mieszaniny wprowadza się 0,79 g (0,67 mmol) Irganoxu 1010 oraz 2,38 g (3,94 mmol) Irgafosu 126 i ponownie intensywnie miesza się masę w temperaturze 195 °C przez ok. 15 min. Tak przygotowaną masę reakcyjną przenosi się do 2,5 l reaktora ciśnieniowego, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz oraz odbieralnik destylatu i obniża się ciśnienie do ok. 2 hPa w stałej temperaturze 180 °C, następnie powoli podnosi się temperaturę do 265 °C obniża-

jąc jednocześnie ciśnienie do 0,4 hPa, po czym prowadzi się polikondensację przez 2 h osiągając końcowe ciśnienie na poziomie 0,1-0,2 hPa.

Procedura 6

Do 2,5 l reaktora, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz i kolumnę zwrotną, wprowadza się 494,7 g R-PET, 421,3 g (6,79 mol) 2G, 250,5 g (2,11 mol) SA, 1,85 g (13,7 mmol) PEN oraz 0,02 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora C-94 i prowadzi się glikolizę wstępną i estryfikację w zakresie temperatur 170-190 °C do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonej wody. Po zakończeniu glikolizy wstępnej i estryfikacji dodaje się 9,12 g (50,1 mmol) TEP (w postaci 30 % roztworu w 2G) i intensywnie miesza się masę w zakresie temperatur 185-195 °C przez ok. 30 min. Następnie do mieszaniny wprowadza się 0,79 g (0,67 mmol) Irganoxu 1010 oraz 2,38 g (3,94 mmol) Irgafosu 126 i ponownie intensywnie miesza się masę w temperaturze 195 °C przez ok. 15 min. Po zakończeniu procesu mieszania podnosi się temperaturę do 210 °C i prowadzi glikolizę właściwą przez ok. 1 h. Dalej postępuje się zgodnie z procedurą nr 7.

3.5.3. Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (PTA-2GTS)

Kopolimer PTA-2GTS otrzymałem z surowców: kwas bursztynowy, oczyszczony kwas tereftalowy (PTA), 1,2-etanodiol, stosując następującą procedurę postępowania:

Procedura 7

Do 2,5 l reaktora wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz i kolumnę zwrotną wprowadza się 45,1 g (0,27 mol) PTA, 613,5 g (5,16 mol) SA, 994,5 g (16,0 mol) 2G, 1,7 g (12,5 mmol) PEN oraz 0,02 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora C-94 oraz 0,02 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora GeO_2 i prowadzi się estryfikację w zakresie temperatur 170-190 °C do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonej wody. Po zakończeniu estryfikacji dodaje się 22,35 g (122,8 mmol) TEP (w postaci 30 % roztworu w 2G) i intensywnie miesza się masę w zakresie temperatur 185-195 °C przez ok. 30 min. Następnie do mieszaniny wprowadza się 0,70 g (0,59 mmol) Irganoxu 1010 oraz 2,09 g (3,46 mmol) Irgafosu 126 i ponownie intensywnie miesza się masę w temperaturze 195 °C przez ok. 15 min. Tak przygotowaną masę reakcyjną przenosi się do 2,5 l reaktora ciśnieniowego, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz oraz odbieralnik destylatu i obniża się ciśnienie do ok. 2 hPa w stałej temperaturze 180 °C, następnie powoli podnosi się temperaturę do 260 °C obniżając jednocześnie ciśnienie do 0,4 hPa, po czym prowadzi się polikondensację przez 3 h osiągając końcowe ciśnienie 0,1-0,2 hPa.

3.5.4. Poli(bursztynian etylenowy) (PES)

Poli(bursztynian etylenowy) otrzymałem z surowców: kwas bursztynowy, 1,2-etanodiol, stosując następującą procedurę postępowania:

Procedura 8

Do 2,5 l wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz i kolumnę zwrotną wprowadza się 656,3 g (5,52 mol) SA, 1027,8 g (16,56 mol) 2G, 1,71 g (12,6 mmol) PEN oraz 0,02 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora C-94 oraz 0,02 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora GeO_2 i prowadzi się estryfikację w zakresie temperatur 170-190 °C do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonej wody. Po zakończeniu estryfikacji dodaje się 23,91 g (131,4 mmol) TEP (w postaci 30 % roztworu w 2G) i intensywnie miesza się masę w zakresie temperatur 185-195 °C przez ok. 30 minut. Następnie do mieszaniny wprowadza się 0,69 g (0,59 mmol) Irganoxu 1010 oraz 2,08 g (3,44 mmol) Irgafosu 126 i ponownie intensywnie miesza się masę w temperaturze 195 °C przez ok. 15 min. Tak przygotowaną masę reakcyjną przenosi się do 2,5 l reaktora ciśnieniowego, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz oraz odbieralnik destylatu i obniża się ciśnienie do ok. 2 hPa w stałej temperaturze 180 °C, następnie powoli podnosi się temperaturę do 260 °C obniżając jednocześnie ciśnienie do 0,4 hPa, po czym prowadzi się polikondensację przez 3 h osiągając końcowe ciśnienie 0,1-0,2 hPa.

3.5.5. Poli(bursztynian-co-tereftalan propylenowy) (3GTS)

Kopolimery 3GTS otrzymałem z surowców: kwas bursztynowy, dimetylotereftalan i 1,3-propanodiol (3G), stosując następujące procedury postępowania:

Procedura 9

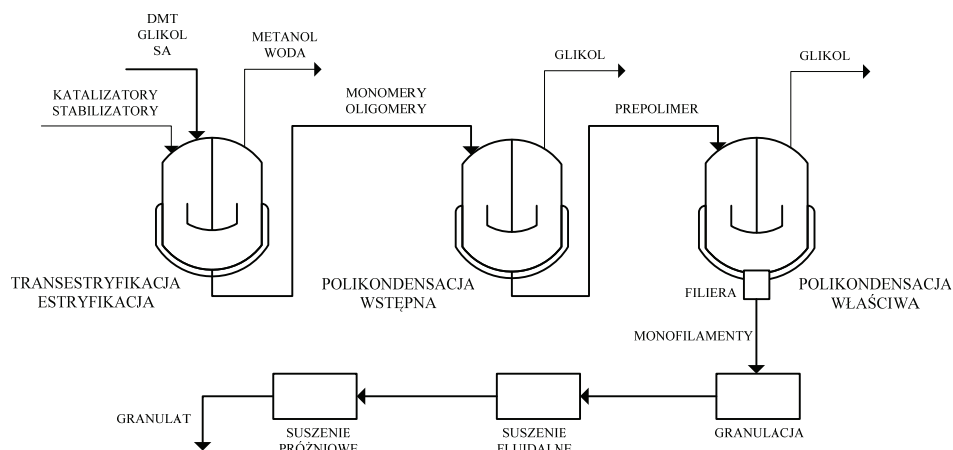
Do 2,5 l reaktora, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz i kolumnę zwrotną wprowadza się 497,6 g (2,56 mol) DMT, 390,0 g (5,12 mol) 3G oraz 0,03 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora C-94 i prowadzi się transestryfikację w zakresie temperatur 150-210 °C przez ok. 90 min. do momentu osiągnięcia min. 95% stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonego metanolu. Po zakończeniu transestryfikacji zadaje się 203,1 g (1,71 mol) SA oraz nadmiar 260,0 g (3,42 mol) 3G i prowadzi się estryfikację w zakresie temperatur 170-190 °C do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonej wody. Po zakończeniu estryfikacji dodaje się 7,4 g (40,7 mmol) TEP (w postaci 30 % roztworu w 3G) i intensywnie miesza się masę w zakresie temperatur 185-195 °C przez ok. 30 min. Tak przygotowaną masę reakcyjną przenosi się do 2,5 l reaktora ciśnieniowego, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz oraz odbieralnik destylatu i obniża się ciśnienie do ok. 2 hPa w stałej temperaturze 180 °C, następnie powoli podnosi się temperaturę do 255 °C obniżając jednocześnie ciśnienie do 0,4 hPa, po czym prowadzi się polikondensację przez 3 h osiągając końcowe ciśnienie 0,1-0,2 hPa.

Procedura 10

Do 2,5 l reaktora, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz i kolumnę zwrotną, wprowadza się 497,6 g (2,56 mol) DMT, 390,0 g (5,12 mol) 3G, 1,91 g (14 mmol) PEN oraz 0,03 %wag. (w przeliczeniu na masę monomerów kwasowych) katalizatora C-94 i prowadzi się transestryfikację w zakresie temperatur 150-210 °C przez ok. 90 min. do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielonego metanolu. Po zakończeniu transestryfikacji zadaje się 203,1 g (1,71 mol) SA oraz nadmiar 260,0 g (3,42 mol) 3G i prowadzi się estryfikację w zakresie temperatur 170-190 °C do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania mierzonego ilością wydzielonej wody. Po zakończeniu procesu estryfikacji dodaje się 7,4 g (40,7 mmol) TEP (w postaci 30 % roztworu w 3G) i intensywnie miesza się masę w zakresie temperatur 185-195 °C przez ok. 30 min. Następnie do mieszaniny wprowadza się 0,8 g (0,68 mmol) Irganoxu 1010 oraz 2,4 g (3,97 mmol) Irgafosu 126 i ponownie intensywnie miesza się masę w temperaturze 195 °C przez ok. 15 min. Tak przygotowaną masę reakcyjną przenosi się do 2,5 l reaktora ciśnieniowego, wykonanego ze stali kwasoodpornej i wyposażonego w chłodzony wykrapacz oraz odbieralnik destylatu i obniża się ciśnienie do ok. 2 hPa w temperaturze 180 °C, następnie powoli podnosi się temperaturę do 255 °C obniżając jednocześnie ciśnienie do 0,4 hPa, po czym prowadzi się polikondensację przez 3 h osiągając końcowe ciśnienie na poziomie 0,1-0,2 hPa.

3.6. Synteza przemysłowa poli(bursztynianu-co-tereftalanu etylenowego – BIOFOL B (2GT60))

Syntezę przemysłową przeprowadzono w firmie BORYSZEW S.A. Oddział ELANA w Toruniu, w Zakładzie Polimeryzacji III, który został wybudowany na licencji japońskiej firmy Toyobo z lat 70-tych. Schemat instalacji produkcyjnej obrazujący poszczególne etapy próby przemysłowej zawiera załącznik 5⁵. Syntezę prowadzono według ogólnego schematu procesowego (rys. 2.2.).



Rys. 2.2. Schemat przemysłowego procesu otrzymywania kopolimerów 2GTS

⁵ ZAŁĄCZNIK 5 – Schemat instalacji przemysłowej obrazujący przebieg próby przemysłowej syntezy polimeru BIOFOL B.

3.6.1. Opis instalacji przemysłowej

W Zakładzie Polimeryzacji III zainstalowano osiem identycznych pod względem konstrukcyjnym linii produkcyjnych o łącznej zdolności 30 600 ton/rok (1A-1B, 2A-2B, 3A-3B, 4A-4B). Linie te posiadają wspólne urządzenia dozujące surowce podstawowe i katalizatory oraz urządzenia służące do cięcia i odbioru polimeru. W skład jednej linii wchodzi następujące aparaty podstawowe:

- Reaktor transestryfikacji
- Reaktor polikondensacji wstępnej
- Reaktor polikondensacji właściwej
- Ssawka reaktora polikondensacji wstępnej
- Ssawka reaktora polikondensacji właściwej

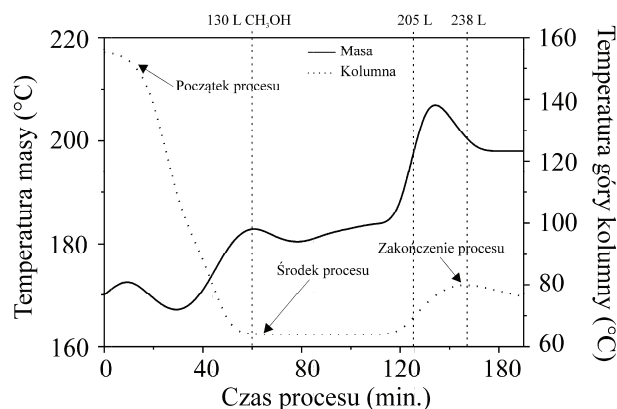
Ładunek surowców: dimetylotereftalanu oraz glikolu monoetylenowego, odbywa się przez liczniki owalnokołowe. Ciekły dimetylotereftalan z Zakładu Polimeryzacji II, transportowany jest do dwóch zbiorników o pojemności 60 m³ każdy i pompą podawany do pierścienia DMT. W Zakładzie Polimeryzacji III istnieje możliwość zmagazynowania około 100 ton DMT. Układ grzany jest parą 0,6 MPa, a pompy DMT parą 1,0 MPa. Glikol monoetylenowy transportowany jest do zbiornika pośredniego o pojemności 4 700 l, skąd przy pomocy pompy podawany jest przez podgrzewacz do pierścienia 2G. Podstawowym medium grzewczym w Zakładzie Polimeryzacji III jest marlotherm (olej grzewczy), którym ogrzewane są wszystkie reaktory i przewody przesyłowe. Marlotherm krąży w obiegu zamkniętym (tzw. pierścieniu marlothermowym), z którego pobierany jest na poszczególne reaktory. Układ zaworów pozwala na dowolne sterowanie i odcinanie poszczególnych przesyłów. Olej grzewczy podgrzewany jest do temperatury 290 °C w trzech piecach opalanych mazutem, z których jeden jest rezerwowy. Temperatury w reaktorach reguluje się sterując przepływem marlothermu. Reaktor polikondensacji właściwej, odmiennie od reaktorów transestryfikacji i polikondensacji wstępnej, posiada dwie płaszczowe sekcje grzejne. Dolna ogrzewana jest za pomocą regulowanego przepływu, natomiast sekcja środkowa posiada układ sterowany automatycznie do chłodzenia marlothermu w zależności od temperatury masy. Oddzielne układy grzewcze posiadają obrotowe, bębnowe suszarki próżniowe polimeru o maksymalnym wypełnieniu roboczym 10 ton. W układzie grzejnym każdej suszarki jest chłodnica marlothermu i w zależności od fazy procesu suszenia marlotherm jest schładzany do odpowiedniej temperatury.

Syntezę przemysłową poli(bursztynianu-co-tereftalanu etylenowego) (2GT60) o zawartości 60 %mol fragmentów tereftalanowych przeprowadzono na linii 515/4B, wyposażonej w wertykalny układ granulacji polimeru typu USG firmy Automatic Plastic Machinery (Rieter). Przed przystąpieniem do wykonania próby przemysłowej, reaktory, zbiorniki załadownicze monomerów, katalizatorów i dodatków, trasy spustowe, układ próżniowy poddano trzykrotnemu myciu wrzącym glikolem monoetylenowym, w tym jednemu myciu tylko reaktory. Oczyszczono również układ krojenia i transportu polimeru, przygotowując się do odbioru wilgotnego, amorficznego granulatu do opakowań typu big-bag. Zainstalowano dodatkowo nowy, siatkowy filtr monomeru oraz nóż krajarki o skoku pozwalającym otrzymać granulaty o średnicy ok. 2,5 mm.

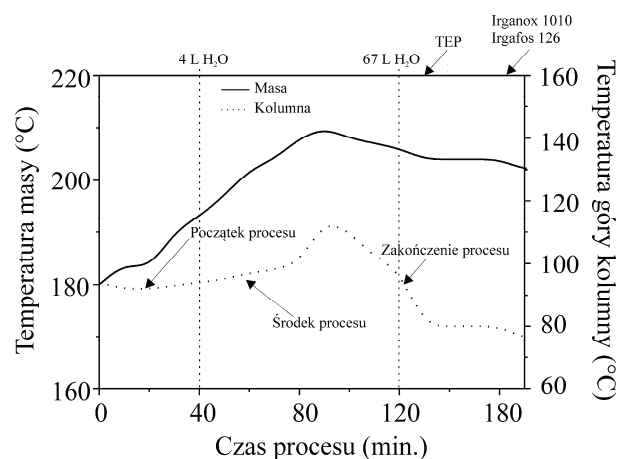
3.6.2. Procedura wykonania syntezy przemysłowej

ETAP I i II – procesy transestryfikacji i estryfikacji (reaktor RA-1): synteza bis- β -hydroksyestrów kwasów tereftalowego, bursztynowego oraz glikolu monoetylenowego

Do reaktora transestryfikacji (RA-1) załadowano z pierścieni obiegowych 344 kg glikolu monoetylenowego i 538 kg dimetylotereftalanu. Następnie przez zbiornik dozowania katalizatorów załadowano pentaerytryt w ilości 1,845 kg oraz katalizator C-94 w ilości 0,161 kg, w postaci zawiesiny w glikolu monoetylenowym i prowadzono reakcję transestryfikacji w przedziale temperatur 170-210 °C do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielającego się metanolu. Proces trwał 2 h i 50 min. Temperaturę masy podnoszono początkowo z prędkością 0,3 °C/min., następnie 1-2 °C/min. Dodatkowym parametrem obrazującym przebieg procesu destylacji metanolu z masy reakcyjnej jest rozkład temperatur w kolumnie destylacyjnej, a w szczególności temperatura góry kolumny, toteż zakończenie procesu uzależniono m.in. od końcowej, maksymalnej wartości temperatury góry kolumny, która wyniosła 80 °C, przy temperaturze masy 198 °C (rys. 2.3).



Rys. 2.3. Przebieg procesu transestryfikacji w reaktorze RA-1

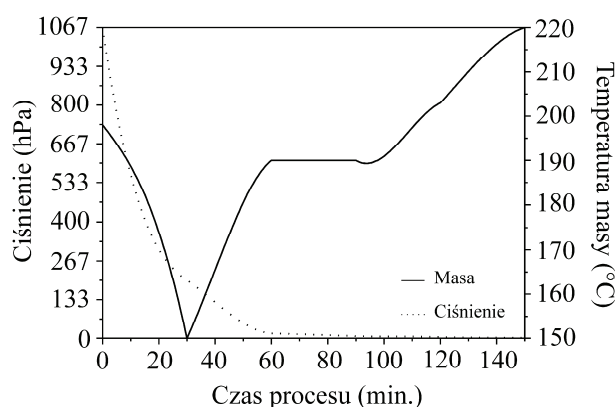


Rys. 2.4. Przebieg procesu estryfikacji w reaktorze RA-1

Po zakończeniu transestryfikacji załadowano do reaktora 221,6 kg kwasu bursztynowego w postaci zawiesiny w 230 kg glikolu monoetylenowego i prowadzono estryfikację w przedziale temperatur 180-210 °C do momentu osiągnięcia min. 95 % stopnia przereagowania – mierzonego ilością wydzielającej się wody. Czas trwania procesu wyniósł 110 min. Podczas załadunku surowców (ok. 60 min.), masę reakcyjną otrzymanego

bis- β -hydroksyetylenotereftalanu zabezpieczono przed degradacją termo-oksydacyjną ustalając przepływ azotu przez reaktor z szybkością $V = 2 \text{ m}^3/\text{min}$. Zawiesinę kwasu bursztynowego w glikolu sporządzano w szybkoobrotowym mieszalniku o pojemności roboczej 50 l, który połączony jest bezpośrednio króćcem spustowym z reaktorem transestryfikacji. Zawiesinę załadowano w ośmiu partiach po 25 kg kwasu bursztynowego i 26 kg glikolu monoetylenowego oraz dziewiętej partii uzupełniającej w ilości 21,6 kg kwasu bursztynowego i 22 kg glikolu. W trakcie procesu estryfikacji ustalono stały przepływ azotu $V = 2,5 \text{ m}^3/\text{min}$ dla ochrony masy przed degradacją termo-oksydacyjną oraz wydajniejszego usuwania wody ze środowiska reakcji. Proces estryfikacji zakończono, gdy temperatura góry kolumny wyniosła 114°C , przy temperaturze masy 210°C . Po zakończeniu procesu estryfikacji załadowano do reaktora 8 kg trietylofosforanu (30 % roztwór w glikolu monoetylenowym) i intensywnie mieszano masę w zakresie temperatur $204\text{--}206^\circ\text{C}$ przez 40 min. Roztwór trietylofosforanu sporządzono w szybkoobrotowym mieszalniku o pojemności roboczej 50 l, który połączony jest bezpośrednio króćcem spustowym z reaktorem RA-1. W dalszej kolejności załadowano 0,8 kg Irganoxu 1010 oraz 2,4 kg Irgafosu 126 w postaci ręcznie sporządzonej zawiesiny w glikolu i mieszano masę reakcyjną w temperaturze 204°C przez 10 min. Zawiesinę załadowano wykorzystując do tego celu zbiornik dozowania katalizatorów, zainstalowany nad reaktorem. Po tej operacji masę reakcyjną przesłano do reaktora polikondensacji wstępnej (RA-2), rozgrzanego wcześniej do temperatury 180°C . Przebieg procesu zobrazowano na rys. 2.4.

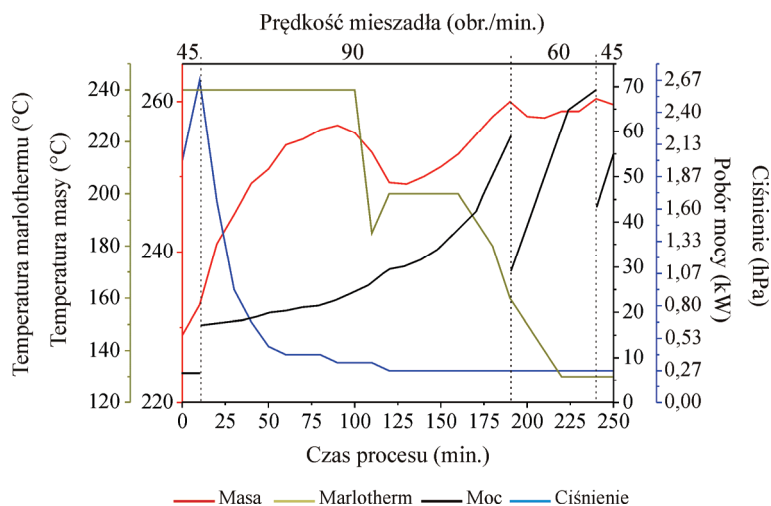
ETAP III – proces polikondensacji wstępnej (reaktor RA-2): synteza prepolimeru 2GT60



Rys. 2.5. Przebieg procesu polikondensacji wstępnej w RA-2

Po operacji przetłoczenia masy rozpoczęto procedurę obniżania ciśnienia w reaktorze z szybkością $47 \text{ hPa}/\text{min}$. początkowo do momentu osiągnięcia ciśnienia w reaktorze 173 hPa i temperatury masy 150°C , następnie z prędkością $67 \text{ hPa}/\text{min}$ do momentu osiągnięcia ciśnienia w reaktorze $4,7 \text{ hPa}$, jednocześnie podnosząc temperaturę masy do wartości 185°C z prędkością $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Następnie rozpoczęto dalsze podnoszenie temperatury ze zmienną prędkością od $0,2$ do $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ do momentu osiągnięcia temperatury masy 220°C i końcowego ciśnienia w reaktorze $1,1 \text{ hPa}$. Przed przesłaniem masy do RA-3, ciśnienie w reaktorze ustalono na poziomie 2 hPa . Proces obniżania ciśnienia trwał 150 min. Po zakończeniu etapu III masę reakcyjną przesłano do reaktora polikondensacji właściwej (RA-3). Przebieg procesu zobrazowano na rys. 2.5.

ETAP IV – proces polikondensacji właściwej (reaktor RA-3): synteza kopolimeru 2GT60



Rys. 2.6. Przebieg procesu polikondensacji kopolimeru 2GT60 w RA-3

Przed przesłaniem masy do reaktora polikondensacji właściwej (RA-3) ustalono w nim temperaturę 240 °C i ciśnienie 0,3 hPa. W trakcie przesyłania masy ustalono obroty mieszadła na 45 obr./min., przy tych obrotach wartość poboru mocy przez silnik mieszadła wyniosła 6,2 kW. Ciśnienie w reaktorze po przesłaniu wyniosło 2 hPa. Następnie zwiększono obroty mieszadła do 90 obr./min. co spowodowało wzrost poboru mocy przez silnik mieszadła do wartości 17,1 kW i prowadzono polikondensację w przedziale temperatur 229-260,4 °C przez 250 min. Zmiana obrotów mieszadła spowodowała spadek ciśnienia do wartości 2,9 hPa. Po 60 min. polikondensacji wartość ciśnienia w reaktorze wyniosła 0,4 hPa, pobór mocy przez silnik mieszadła 20,4 kW, natomiast temperatura masy 254,2 °C. W tym momencie rozpoczęto powolne obniżanie temperatury oleju grzewczego w płaszczu reaktora z 240 do 180 °C. Temperaturę obniżano początkowo z prędkością 0,05 °C/min., następnie z prędkością 0,1 do 1,0 °C/min. w ciągu dalszych 60 min. prowadzenia procesu, ustalając temperaturę masy na poziomie 249,0 °C i zatrzymując chłodzenie marlothermu. Po 120 min. procesu pobór mocy wyniósł 29,6 kW. W 140 min. procesu rozpoczęto dalsze schładzanie oleju grzewczego w płaszczu reaktora z 180 do 160 °C z prędkością początkową 0,5 °C/min, następnie 1 °C/min. w ciągu dalszych 50 min. procesu, odnotowując powolny wzrost temperatury masy wynikający z ciepła mieszania. W 190 min. procesu odnotowano pobór mocy 58,5 kW i temperaturę masy 260 °C. Ze względu na ograniczone możliwości układu napędowego i układu chłodzenia marlothermu, obniżono obroty mieszadła z 90 do 60 obr./min., odnotowując przy tej wartości obrotów pobór mocy 29,1 kW. Następnie kontynuowano schładzanie marlothermu do temperatury 140 °C z prędkością 1 °C/min. odnotowując w 210 min. procesu temperaturę masy 257,8 °C, wartość ciśnienia 0,3 hPa i pobór 46,7 kW. W dalszej kolejności program chłodzenia ustawiono tak, aby temperatura masy nie przekroczyła 260 °C. W 240 min. procesu temperatura płaszcza wyniosła 130 °C, temperatura masy 260,4 °C, ciśnienie 0,27 hPa, pobór mocy 69,0 kW. Ze względu na górną wytrzymałość układu napędowego, wynoszącą 70 kW poboru mocy, zmniejszono szybkość obrotów do 45 obr./min. Przy tej szybkości (pobór mocy wyniósł 55,0 kW) nastąpiło wyraźne spowolnienie, a następnie zatrzymanie reakcji polikondensacji w 250 min. procesu. W dalszej kolejności rozpoczęto spust polimeru i granulację. Przed przystąpieniem do tego etapu temperaturę filii reaktora RA-3 nastawiono na 260 °C. Przebieg procesu zobrazowano na rys. 2.6.

ETAP V – spust i granulacja kopolimeru 2GT60

Podczas spustu polimeru ciśnienie azotu w reaktorze wyniosło 3040 hPa, zapewniało to umiarkowany, równomierny wypływ strugi polimerowej i jej optymalne wychłodzenie. W celu szybszego wychłodzenia tworzywa temperaturę wody chłodzącej ustalono na poziomie 10 °C. Proces spustu trwał ok. 120 min. Aby zapobiec degradacji hydrolitycznej kopolimeru, mogącej zachodzić w trakcie wstępnego osuszania, w suszarce systemu granulacji podwodnej zastosowano nawiew chłodnego powietrza. Nie wykrystalizowany i wilgotny granulat transportowano bezpośrednio do siedmiu opakowań typu big-bag, bez foliowej wkładki polietylenowej, po ok. 70 kg i odstawiono na noc w celu przeprowadzenia suszenia wstępnego i wykrystalizowania polimeru.

ETAP VI – suszenie wstępne i krystalizacja kopolimeru 2GT60

Suszenie wstępne wykonano wykorzystując do tego celu zabudowaną suszarkę fluidalną, w której jako medium suszące stosuje się osuszone powietrze o maksymalnej temperaturze 80 °C. Suszenie i krystalizację granulatu wykonano w siedmiu partiach po ok. 70 kg każda, przetrzymując polimer w zamkniętej suszarce przez ok. 15-20 min. Po tej operacji polimer odsiewano na sicie wibracyjnym oddzielając niekształtne granule oraz niedocinki, natomiast przesianą właściwą frakcję granulatu o średnicy ok. 2,5 mm przesyłano bezpośrednio do zbiornika tymczasowego BC. Podsuszony i wykrystalizowany granulat przesłano następnie do wagiowego zbiornika WTK, oznaczając wagę granulatu na 500 kg.

ETAP VII – suszenie właściwe kopolimeru 2GT60

Ze zbiornika wagowego WTK granulat przesłano do obrotowej suszarki próżniowej typu bębnowego o pojemności roboczej 10 ton. Suszenie przeprowadzono pod obniżonym ciśnieniem (0,27-0,4 hPa) w temperaturze 70-80 °C. Proces suszenia był wieloetapowy, rozpoczęto go od uzyskania ciśnienia w suszarce 1,1 hPa, następnie wykonano dogrzewanie wsadu, osiągając po 60 min. temperaturę 79 °C. Po 180 min. ciśnienie wyniosło 0,4 hPa, a temperatura 78 °C; po 300 min. procesu 0,27 hPa, a temperatura granulatu 73 °C. W dalszej kolejności wychłodzono polimer do temperatury 30 °C, zaazotowano wewnątrz suszarki, a granulat rozładowano do opakowań 20 kg i szczelnie zamknięto umieszczając w opakowaniu typu big-bag z wkładką foliową z polipropylenu na palecie euro.

3.7. Przetwórstwo polimeru BIOFOL B

W celu sprawdzenia zdolności przetwórczych otrzymanego w próbnej syntezie przemysłowej kopolimeru 2GT60 o nazwie handlowej BIOFOL B, materiał poddano przetwórstwu na folie jednowarstwowe, które uformowano metodą wytłaczania z jednoczesnym rozdmuchem. Zdolność tworzywa do formowania homogenicznych mieszanek polimerowych sprawdzono wykonując mieszanki ze skrobią ziemniaczaną i innymi poliestrami biodegradowalnymi, tj. poli(kwasem mlekowym) oraz kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym typu BTA (Ecoflex), wykorzystując do tego celu wytłaczarkę dwuślimakową o współbieżnej charakterystyce pracy.

Badania przetwórstwa zostały zlecone i sfinansowane przez firmę Boryszew S.A. Oddział ELANA w Toruniu. Badania wykonano w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu.

3.7.1. Formowanie folii metodą z rozdmuchem

Formowanie folii metodą z rozdmuchem wykonano w dwóch etapach. W etapie I przeprowadzono wstępną próbę wytłaczania i rozdmuchu folii w celu określenia parametrów technologicznych procesu. Próbę prowadzono na stanowisku badawczym Plasti Corder PLV 151 wyposażonym w ekstruder jednoślimakowy o następującej charakterystyce technicznej (tabela 2.5):

Tabela 2.5. Charakterystyka techniczna urządzenia Plasti Corder PLV 151

Parametr	Wartość
Średnica ślimaka	19,5 mm
Długość L	25 D
Obroty maksymalne	150 rpm
Moment obrotowy napędu	max. 100 Nm
Ogrzewanie cylindra	elektryczne
Maksymalna temperatura stref	350 °C
Strefy grzejne cylindra	3 strefy
Strefy grzejne głowicy formującej	1 strefa

W etapie II proces formowania folii z rozdmuchem przeprowadzono na półtechnicznym urządzeniu badawczym 3WH 25/45 wyposażonym w ekstruder jednoślimakowy o następującej charakterystyce technicznej (tabela 2.6):

Tabela 2.6. Charakterystyka techniczna urządzenia 3WH 25/45

Parametr	Wartość
Średnica ślimaka (z końcówką mieszającą)	25 mm
Długość L	30 D
Strefy grzejne cylindra	3 strefy
Strefy grzejne głowicy formującej	5 stref
Średnica ustnika głowicy	50 mm
Chłodzenie cylindra	wodne
Obroty maksymalne	205 rpm
Max. Prąd silnika	10,5 A
Max. Temperatura stref	350 °C
Ogrzewanie cylindra	elektryczne

3.7.2. Preparatyka mieszanek polimerowych BIOFOL B/PLA

Preparatykę mieszanek kopolimeru BIOFOL B (2GT60) z poliestrem biodegradowalnym: poli(kwasem mlekowym) (PLA) przeprowadzono w dwóch etapach. W etapie I otrzymano po 3 kg każdego rodzaju mieszanki BIOFOL B/PLA w formie granulatu o zmiennym udziale wagowym PLA w stosunku do 2GT60 w przedziale 5-40 %wag. W etapie II otrzymane kompozycje polimerowe poddano przetwórstwu w procesie wytłaczania folii metodą z rozdmuchem na stanowisku badawczym 3WH 25/45. Przed przystąpieniem do wykonania badań przetwórstwa, granulaty poddano suszeniu w atmosferze suchego powietrza w temperaturze 70 °C, w czasie 24 h, do uzyskania zawartości wilgoci w tworzywach mniejszej jak 150 ppm. W tym celu zastosowano pionową suszarkę ćwierćtechniczną firmy Piovan.

Poli(kwas mlekowy) (PLA) wyprodukowany przez firmę NatureWorks LLC (USA) został udostępniony do badań przez Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu. Do otrzymania miesza-

nek polimerowych BIOFOL B/PLA użyto wylączarki dwuślimakowej współbieżnej BTSK 20/40D firmy Bühler o następującej charakterystyce technicznej (tabela 2.7):

Tabela 2.7. Charakterystyka techniczna urządzenia BTSK 20/40D

Parametr	Wartość
Średnica ślimaka	20 mm
Długość L	20 D
Głębokość kanału	3,75 mm
Długość cylindra	800 mm
Strefy grzejne cylindra	4 strefy
Moment obrotowy	32 Nm
Chłodzenie cylindra	wodne
Głowica	2 otwory

W procesie wytwarzania mieszanek zachowano stałe parametry technologiczne wylączania na urządzeniu BTSK 20/40D (tabela 2.8):

Tabela 2.8. Parametry technologiczne wylączania na urządzeniu BTSK 20/40D

Parametr	Wartość
Temperatury stref cylindra	I: 160 °C, II: 170 °C, III: 175 °C, IV: 170 °C
Temperatura głowicy	170 °C
Obroty ślimaka	250 obr./min
Moment obrotowy	63 % momentu znamionowego (32 Nm)
Temperatura wody chłodzącej żyłki polimeru	20 °C
Ciśnienie tworzywa w głowicy	18 bar

W procesie formowania folii zachowano stałe parametry technologiczne (tabela 2.9):

Tabela 2.9. Parametry technologiczne procesu formowania folii z rozdmuchu

Parametr	Wartość
Temperatury stref cylindra	I: 160 °C, II: 170 °C, III: 170 °C
Temperatury stref głowicy	I: 170 °C, II: 170 °C, III: 165 °C, IV: 160 °C, V: 160 °C
Obroty ślimaka	52 obr./min
Średnia szerokość folii	220 mm
Grubość wylączanej folii	0,025-0,100 mm

Próbki otrzymanych folii poddano następującym badaniom:

1. lepkości istotnej
2. stężeniu grup karboksylowych
3. jednorodności fazowej folii metodą spektroskopii Ramana
4. oznaczaniu permeacji tlenu
5. oznaczaniu przenikalności pary wodnej

3.7.3. Preparatyka mieszanek polimerowych ECOFLEX/TPS/BIOFOL B

Preparatykę mieszanek BIOFOL B z uplastycznioną skrobią ziemniaczaną (TPS) oraz biodegradowalnym kopoliestrem Ecoflex F BX 7011 (BASF) wykonano w firmie BIOP Biopolymer Technologies AG, w oparciu o opatentowaną technologię produkcji tworzywa biodegradowalnego BIOPAR.

BIOPAR jest tworzywem biodegradowalnym, składającym się w przeważającej części z surowców odnawialnych, szczególnie skrobi oraz kwasów tłuszczowych i poliolu. Stosowaną skrobią jest odmiana ziemniaczana, która charakteryzuje się mniejszą zawartością amylozy (21 %) oraz większą zawartością wilgoci (ok. 19 %) w porównaniu do odmiany kukurydzianej i pszenicznej. W obróbce termo-mechanicznej skrobi, woda odgrywa istotną rolę jako plastyfikator, ponieważ wpływa na uplastycznienie fazy amorficznej granulek skrobi podczas obróbki cieplnej i w efekcie przemianę ze stanu zeszklenia do stanu kauczukowego, co poprzedza etap topienia się krystalitów skrobi.

Produkcja tworzywa BIOPAR polega na procesie reaktywnego wytłaczania dwóch lub większej liczby komponentów, z których jednym składnikiem jest zawsze polimer biodegradowalny o charakterze hydrofilowym, a drugim polimer o charakterze hydrofobowym. Technologia umożliwia produkcję termoplastycznych mieszanek polimerowych odznaczających się dwufazową, ciągłą budową mikrostruktury (tzw. faza dwuciągła), składających się ze skrobi termoplastycznej, co najmniej jednego rodzaju poliestru biodegradowalnego, amfifilowego prepolimeru i plastyfikatora. Proces reaktywnego wytłaczania zachodzi w wytłaczarce dwuślimakowej.

W warunkach temperatury i ciśnienia, w obecności prepolimeru opartego na poli(octanie winylu) (PVAc), małowczątkowych poliolu (głównie gliceryny), dodatków specjalnych i katalizatora, homogenizacji poddawana jest mieszanka natywnej skrobi oraz poliestru. W dalszej kolejności tworzywo jest granulowane w urządzeniu do podwodnej peletyzacji polimerów, a powstały granulat suszony i klasyfikowany.

Preparatykę mieszanek BIOPAR przeprowadzono w dwóch etapach. W etapie I wykonano kompozyty Ecoflex/TPS/BIOFOL B o zmiennym udziale składników.

Zachowano przy tym stałą zawartość plastyfikatora, dodatków oraz prepolimeru. Mieszanki w ilości 1 kg, wykonano na urządzeniu Haake/Berstorff ZE 25 stosując następujące parametry technologiczne (tabela 2.10):

Tabela 2.10. Parametry technologiczne wytłaczania mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B na urządzeniu Haake/Berstorff ZE 25

Parametr	Wartość
L/D	32
Wydajność	5 kg/h
Obroty ślimaka	160 rpm
Strefy grzejne cylindra	8 stref
Chłodzenie cylindra	powietrzne

W etapie II otrzymane kompozycje poddano przetwórstwu w procesie wytłaczania folii metodą z rozdmuchem na stanowisku badawczym Collin Teachline E20T, wyposażonym w ekstruder jednoślimakowy o następującej charakterystyce (tabela 2.11):

Tabela 2.11. Parametry technologiczne formowania folii z mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B na urządzeniu Collin Teachline E20T

Parametr	Wartość
Wydajność	1 kg/h
Strefy grzejne cylindra	6 stref
Strefy grzejne głowicy	1 strefa

Próbki otrzymanych granulatów oraz folii poddano następującym badaniom:

1. mechanicznym,
2. objętościowemu współczynnikowi płynięcia,
3. masowemu współczynnikowi płynięcia.

3.8. Metody pomiarowe

Otrzymane kopoliestry poddałem badaniom podstawowym, określającym ich właściwości fizykochemiczne, tj. badaniom termicznym i termo-mechanicznym (różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz dynamiczno-mechanicznej analizie termicznej), statycznym badaniom mechanicznym, badaniu lepkości istotnej. Metodą chromatografii gazowej oznaczyłem zawartość glikolu dietylenowego oraz stężenie aldehydu octowego. Metodą spektrofotometryczną UV/VIS oznaczyłem stężenie fosforu. Parametry barwy kopolimerów określiłem techniką spektrofotometrii odbiciowej w systemie CIE Lab. Barwa pozostaje w bezpośredniej relacji ze stopniem degradacji termicznej i termo-oksydacyjnej otrzymanych kopolimerów. Tworzywa o ciemnej brązowej lub intensywnej żółtej barwie charakteryzują się wysoką zawartością ubocznych produktów degradacji. Budowę chemiczną kopoliestrów potwierdziłem stosując spektrometrię protonowego nuklearnego rezonansu magnetycznego oraz spektroskopię w podczerwieni. Średni ciężar cząsteczkowy tworzyw wyznaczyłem metodą chromatografii żelowej. W kopolimerach, które otrzymałem z R-PET, oznaczyłem stężenie antymonu wykorzystując do tego celu technikę płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Zdolność polimerów do biodegradacji zbadałem w procesie hydrolitycznego rozkładu w warunkach laboratoryjnych (roztwory buforowe pH 4 i pH 13), w procesie degradacji w glebie gruntowej oraz w kompoście sporządzonym z odpadów zielonych. Ponadto wybrane próby poddałem procesowi kompostowania przemysłowego w zamkniętym konterze oraz w przyźmie kompostowej.

3.8.1. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Temperaturę topnienia oraz inne parametry związane z przemianami fazowymi, którym podlegają tworzywa w procesie ogrzewania do temperatury wyższej, aniżeli temperatura topnienia danego polimeru, wyznaczono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej – DSC (ang. differential scanning calorimetry). Technika ta polega na pomiarze energii cieplnej, a dokładniej na pomiarze zmiany różnicy dynamicznego strumienia cieplnego powstającego między próbką badaną i referencyjną w trakcie przemiany termicznej.

Badanie DSC wykonano w firmie BORYSZEWSKI S. A. Oddział ELANA w Toruniu. Pomiary przeprowadzono na urządzeniu DSC 200 ASC firmy Netzsch przy szybkości ogrzewania krystalicznej próbki polimeru 20 K/min. w przedziale temperatur 25-300 °C. Preparatykę wykonano zgodnie z normą ISO 11357. Amorficzne próbki kopolimerów przed przystąpieniem do wykonania pomiaru wykryształizowano w warunkach obniżonego ciśnienia (1 hPa) i w temperaturze 80 °C przez 1 h.

3.8.2. Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna

Dynamiczno-mechaniczną analizę termiczną (DMTA) zastosowano do wyznaczenia temperatury zeszklenia (T_g) oraz temperatury ugięcia pod obciążeniem (T_d). Analiza krzywych modułu zachowawczego (E'), modułu stratności (E'') oraz współczynnika tłumienia ($\tan \delta$) umożliwiła szczegółowe zbadanie lepkosprężystych właściwości polimerów w funkcji temperatury oraz w funkcji stosowanych przyłożonych naprężeń, jak również potwierdzenie charakterystycznych dla tych materiałów (zależnych od ich budowy chemicznej i składu) przemian termodynamicznych odczytanych z termogramów DSC.

Badanie wykonano w Instytucie Polimerów ZUT zgodnie z normą DIN 53513 oraz DIN 53440 w zakresie temperatur 50-200 °C, z szybkością ogrzewania 1 °C/min. Badanie przeprowadzono na urządzeniu DMA model MK II firmy Polymer Laboratories (USA). Wartości mierzone wyznaczono jako średnią arytmetyczną dziesięciu pomiarów dla każdej próby. Próbki „amorficznych” polimerów w postaci prostokątnych kształtek o znormalizowanych wymiarach wykonano metodą wtrysku.

3.8.3. Statyczne badania mechaniczne

Badanie mechaniczne wykonano na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 4026 w Instytucie Polimerów ZUT. Podstawowe parametry wytrzymałościowe, tj. wytrzymałość na rozciąganie – σ_s (naprężenie odpowiadające największej sile rozciągającej w trakcie rozciągania próbki, w maksimum krzywej naprężenie-wydłużenie), wytrzymałość na zerwanie – σ_r (naprężenie odpowiadające sile w momencie zerwania próbki), wydłużenie do zerwania - ϵ oraz moduł Younga – E_Y oznaczono przy statycznym rozciąganiu próbek z prędkością 200 mm/m przy obciążeniu 10 kN. Zastosowane parametry pomiaru są znormalizowane dla tworzyw termoplastycznych zgodnie z normą PN ISO 37.

Badanie przeprowadzono na próbkach znormalizowanych według PN-81/C-890341 w formie wiosełek wykonanych metodą wtrysku. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej.

3.8.4. Spektroskopia w podczerwieni

Analizę struktury chemicznej wybranych kopolimerów oznaczono metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Pomiary wykonano na spektrometrze firmy Nicolet w Instytucie Polimerów ZUT. Do pomiaru zastosowano próbki polimerów w postaci błony. Każdą próbkę skanowano 32 razy z rozdzielczością 2 cm^{-1} w zakresie liczby falowej od 400 do 4000 cm^{-1} , w temperaturze 25 °C.

3.8.5. Spektrometria protonowego nuklearnego rezonansu magnetycznego

Widma ^1H NMR wyznaczono za pomocą spektrometru nuklearnego rezonansu magnetycznego firmy Bruker Advance DPX-400 pracującego z częstotliwością 400 MHz. Jako rozpuszczalnik zastosowano deuterowany chloroform (CDCl_3). Za standard wewnętrzny posłużył tetrametylokrzemian (TMS). Badanie ^1H NMR wykonano w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN (Zabrze).

3.8.6. Żelowa chromatografia permeacyjna

Liczbowo-średni ciężar cząsteczkowy (M_n) oraz rozkład ciężarów cząsteczkowych (M_w/M_n) kopolimerów oznaczono techniką żelowej chromatografii permeacyjnej (GPC). Pomiary wykonano na urządzeniu zbudowanym z pompy rozpuszczalnika Spectra-Physics 8800 oraz detektora refraktometrycznego Shodex SE-61, stosując jako rozpuszczalnik tetrahydrofuran, przy temperaturze pomiaru 35 °C, dla natężenia przepływu 1 ml/min. W analizie zastosowano zestaw dwóch kolumn PLgel 5 μ m MIXED-C o wysokiej sprawności (300×7,5 mm) i kalibracji liniowej do 2 milionów M_w . Jako standard odniesienia zastosowano polistyren o niskiej polidispersyjności. Jednorazowy pomiar wykonywano podając 10 μ l zastrzyk roztworu polimeru o stężeniu 1 %. Badanie wykonano w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN (Zabrze).

3.8.7. Stężenie aldehydu octowego

Metoda oznaczania stężenia aldehydu octowego (AA) w kopolimerze polega na analizie fazy gazowej z przygotowanej i umieszczonej w główicy „head-space” próbki metodą chromatograficzną. Do oznaczenia stężenia aldehydu octowego zastosowano metodę wzorca wewnętrznego z wykorzystaniem 2-propanolu. Wzorcem odniesienia był roztwór zawierający 10 000-15 000 ppm aldehydu octowego o czystości 99,5 % oraz 2-propanolu (10 000-15 000 ppm). Przygotowanie próbki polegało na zamrożeniu 30 g polimeru w ciekłym azocie i zmieleniu. Odważono od 1 do 2 g zmielonego polimeru do fiolek i dodano 10 μ l wzorca wewnętrznego. Fiolki szczelnie zakapsułowano i umieszczono w główicy „head-space”. Obliczono średnią arytmetyczną z trzech naważek polimeru o rozrzucie nie większym niż ± 5 %. Metoda pozwala oznaczyć zawartość aldehydu octowego w polimerze do 300 ppm. Pomiar wykonano w oparciu o normę PN-ISO 13741-2 przy zastosowaniu chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. W analizie zastosowano kolumnę Rt-QPLOT-30 m, 0,53 mm ID, 1 μ m. Badanie wykonano w firmie BORYSZEWSKI S. A. Oddział ELANA w Toruniu.

3.8.8. Lepkość istotna

Lepkość istotną $[\eta]$ zbadano zgodnie z normami ISO 1628-1, ISO 1628-5. Metoda polega na pomiarze lepkości roztworu kopolimeru w kwasie dichlorooctowym. Rozpuszczanie kopolimerów w kwasie prowadzono w temp. 72 °C. Pomiary wykonano w temp. 25 °C na aparacie AVS360 firmy Schott wyposażonym w wiskozymetr Ubbelohdea (kapilara nr 1c o stałej 0,03 mm²/s²) w firmie BORYSZEWSKI S. A. Oddział ELANA w Toruniu. W analizie zastosowano roztwór kopolimeru w kwasie dichlorooctowym o stężeniu 1 %.

Pomiar granicznej liczby lepkościowej polega na mierzeniu czasu przepływu roztworu polimeru przez kapilarę wiskozymetru. Wartość lepkości istotnej dla mierzonych roztworów kopolimerów obliczono z równania Salomona-Ciuty:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2 \cdot (\eta_w - 1 - \ln \eta_w)}}{c} \quad (2)$$

$$\eta_w = \frac{t}{t_0} - \text{lepkość względna}$$

t – czas przepływu roztworu polimeru przez wiskozymetr

t₀ – czas przepływu czystego rozpuszczalnika przez wiskozymetr

c – stężenie roztworu polimeru

3.8.9. Stężenie grup karboksylowych

Badanie wykonano w firmie BORYSZEW S. A. Oddział ELANA w Toruniu. Metoda oznaczania stężenia grup karboksylowych polega na miareczkowaniu roztworu kopolimeru rozpuszczonego na gorąco w alkoholu benzylovym 0,03 n roztworem alkoholowym KOH wobec czerwieni fenolowej. Stężenie grup karboksylowych wyrażono w mval/kg (mol/tonę). Ilość grup karboksylowych obliczono z równania.

$$\text{COOH} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot n \cdot 1000}{m} - C \quad (3)$$

V_1 – objętość roztworu KOH zużyta na miareczkowanie badanej próby (ml)

V_2 – objętość roztworu KOH zużyta na miareczkowanie ślepej próby (ml)

n – miano KOH (mol/l)

m – masa próbki (g)

C – ilość grup karboksylowych utworzonych w procesie rozpuszczania, w czasie 3 min.

3.8.10. Liczba hydroksylowa

Badanie wykonano w firmie BORYSZEW S. A. Oddział ELANA w Toruniu. Metoda oznaczania liczby hydroksylowej polega na acetylowaniu grup hydroksylowych bezwodnikiem kwasu octowego w środowisku octanu etylowego i w obecności kwasu tolueno-4-sulfonowego jako katalizatora, hydrolizy nadmiaru bezwodnika kwasu octowego za pomocą mieszaniny pirydyny z wodą, a następnie miareczkowaniu otrzymanego kwasu octowego 0,2 n alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego i obliczeniu liczby hydroksylowej z równania:

$$\text{LOH} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot n \cdot 56,1}{m} + \text{LK} \quad (4)$$

V_1 – objętość roztworu KOH zużyta na miareczkowanie ślepej próby (ml)

V_2 – objętość roztworu KOH zużyta na miareczkowanie badanej próby (ml)

n – miano KOH (mol/l)

m – masa próbki (g)

56,1 – masa molowa KOH (g/mol)

LK – liczba kwasowa

Liczbę kwasową (LK) oznaczono miareczkując roztwór badanej próbki kopolimeru rozpuszczonego w mieszaninie toluenu i bezwodnego alkoholu etylowego 0,2 n alkoholowym roztworem KOH wobec roztworu błękitu bromotymolowego. LK obliczono z równania:

$$\text{LK} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot n \cdot 56,1}{m} \quad (5)$$

V_1 – objętość roztworu KOH zużyta na miareczkowanie badanej próby (ml)

V_2 – objętość roztworu KOH zużyta na miareczkowanie ślepej próby (ml)

3.8.11. Stężenie fosforu

Oznaczenie stężenia fosforu polega na mineralizacji polimeru w obecności stężonych kwasów siarkowego i azotowego, wytworzeniu żółtego kompleksu soli amonowej kwasu molibdenowofosforowego, zredukowaniu go mieszaniną redukującą i pomiarze absorbancji otrzymanego roztworu błękitnego kompleksu fosforomolibdenowego. Absorbancję zmierzono za pomocą spektrofotometru UV/VIS dostępnego w firmie BORYSZEW S. A. Oddział ELANA w Toruniu. Stężenie fosforu obliczono z równania:

$$P = \frac{A}{m \cdot 10\,000} \quad (6)$$

P – stężenie fosforu (ppm)

A – zmierzona absorbancja

m – masa próbki (g)

3.8.12. Zawartość glikolu dietylenowego

Metoda polega na depolimeryzacji poliestru w metanолоwym roztworze octanu cynku i oznaczeniu zawartości glikolu dietylenowego (DEG) za pomocą chromatografii gazowej przy wykorzystaniu metody wzorca wewnętrznego. Analizę przeprowadzono stosując normę PN-79/C-04960. Pomiar wykonano przy pomocy chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Zastosowano kolumnę chromatograficzną Stabilwax 30 m, 0,53 mm ID, 1 µm (Crossbond Carbowax PEG). Badanie polegało na nastrzyknięciu za pomocą mikrostrzykawki, 0,5 µl roztworu i wykonaniu analizy chromatograficznej. Próbkę nastrzykiwano cztery razy, przepłukując układ pomiarowy po każdej analizie czystym metanolem. Wynik podawano jako średnią arytmetyczną z czterech pomiarów. Próbkę przygotowano z 1 g naważki kopolimeru i 30 ml metanолоwego roztworu octanu cynku z wzorcem wewnętrznym. Depolimeryzację prowadzono w szczelnie zamkniętym pojemniku umieszczonym w łaźni olejowej, w temp. 210-220 °C przez 2,5 h. Jako wzorzec wewnętrzny zastosowano alkohol benzylowy. Badanie wykonano w firmie BORYSZEW S. A. Oddział ELANA w Toruniu.

3.8.13. Barwa

Metoda pomiaru barwy polega na wyznaczeniu zgodnie z międzynarodowym systemem CIE Lab trzech wartości: jaskrawości L^* w zakresie czerń-biel, odcienia zielono-czerwonego a^* i odcienia niebiesko-żółtego b^* przy pomocy Komputerowego Systemu do Oznaczania Barwy. Do pomiaru barwy zastosowano spektrofotometr Macbeth Color Eye 3100 wyposażony w lampę ksenonową D-65, dostępny w firmie BORYSZEW S. A. Oddział ELANA w Toruniu. Zakres spektralny wynosił 360-740 nm. Dla każdej próby kopolimeru wykonano 10 pomiarów i obliczono średnią arytmetyczną. Pomiaru wykonano zgodnie z normą ASTM D 2244.

Kryterium oceny barwy żółtej polimerów jest parametr b^* . Kiedy parametr b^* przyjmuje wartości dodatnie zabarwienie polimeru przyjmuje odcień żółty. Im wyższa wartość tego parametru tym intensywniejsze żółte zabarwienie. Przyjmuje się dopuszczalne zażółcenie polimeru, gdy parametr b^* nie przekracza wartości 10, ponieważ powyżej tej wartości zażółcenie staje się na tyle intensywne, że zaczyna być zauważalne w produktach cienkościennych. Parametr a^* jest istotny z punktu widzenia odcienia zielonego. Zakłada się, że polimer posiada najlepszą barwę, gdy wartość tego parametru oscyluje blisko zera lub przybiera wartości ujemne, nie mniejsze od -5. Jasność, czy też białność polimeru zwana jaskrawością określana jest przez parametr L^* . Im wyższy parametr L^* , tym wyższa jaskrawość (białość) polimeru.

3.8.14. Stężenie antymonu

Metoda polega na mineralizacji kopolimeru przy pomocy Systemu Roztwarzania Mikrofalowego z zastosowaniem technologii MDR (Rotora Roztwarzania Mikrofalowego) i pomiarze absorbancji antymonu metodą Płomieniowej Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej przy długości fali 217,6 nm, emitowanej przez lampę z antymonową katodą wnątkową. Metodą tą można wyznaczyć zawartość antymonu w polimerze, w zakresie 120-360 ppm. Pomiar wykonano stosując normę PN-92/C-80000. Do analizy zastosowano Spektrometr Absorpcji Atomowej firmy Perkin-Elmer 1100B, dostępny w firmie BORYSZEW S. A. Oddział ELANA w Toruniu. Do mikrofalowego roztwarzania polimeru zastosowano Mineralizator Mikrofalowy MLS-1200 MEGA. Roztwarzanie prowadzono w obecności mieszaniny: 4 cm³ stężonego kwasu siarkowego, 2 cm³ stężonego kwasu azotowego i 2 cm³ 30 % nadtlenu wodoru, na 0,4 g kopolimeru. Za wynik końcowy przyjmowano średnią arytmetyczną wyników, z co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica wartości nie przekraczała 10 %. Stężenie antymonu w kopolimerze obliczono ze wzoru:

$$Sb = \frac{(A - A_0)}{m} \cdot 25 \quad (7)$$

Sb – stężenie antymonu (ppm)

A – absorbancja próby badanej (mg/l)

A₀ – absorbancja próby ślepej (mg/l)

m – naważka polimeru (g)

3.8.15. Spektroskopia Ramana

Blony wykonane z mieszanek polimerowych BIOFOL B/PLA przebadano pod kątem jednorodności fazowej metodą spektroskopii Ramana. Pomiary wykonano na aparacie Raman Station 400F firmy Perkin Elmer w Zakładzie Opakowalnictwa i Biopolimerów ZUT. Mapy Ramana średniej intensywności były wykonywane przy rozdzielczości 1 μm.

Spektroskopia Ramana jest techniką spektroskopową polegającą na pomiarze promieniowania rozproszenia Ramana, tj. nieelastycznego rozpraszania fotonów. Metoda ta umożliwia analizę struktury chemicznej oraz wzajemnych oddziaływań międzycząsteczkowych na poziomie grup funkcyjnych. Spektroskopia Ramana, staje się obecnie popularną techniką wykorzystywaną do analizy budowy fazowej mieszanek polimerowych oraz szczególnie badania charakterystycznych interakcji grupowych między składnikami mieszanin.

3.8.16. Permeacja tlenu

Badania przeprowadzono za pomocą urządzenia OX-TRAN 2/20 ML firmy Mocon (USA) w Zakładzie Opakowalnictwa i Biopolimerów ZUT. Badanie szybkości przenikania tlenu wykonano w oparciu o normę ASTM F 1927-07. Gazem testowym był tlen 3,5 (Linde Gaz Polska). Gazem nośnikowym była mieszanina 96 % azotu i 4 % wodoru (Linde Gaz Polska). Próbkę przed rozpoczęciem badania kondycjonowano minimum 3 h w komorze pomiarowej urządzenia OX-TRAN. Badania kończył automatycznie program urządzenia, warunkiem było uzyskanie w ciągu ostatnich 10 godzin stabilnych wyników. Oznaczono szybkość przenikania tlenu: O₂TR (mm·cm³/m²·24h) – ilości tlenu przenikającego przez jednostkę powierzchni badanej próbki o zmierzonej grubości w jednostce czasu, w określonych warunkach temperatury i wilgotności względnej

(RH). Badanie przeprowadzono w następujących warunkach: temperatura 23 °C i RH = 50±3 %. Powierzchnia próbki wynosiła 50 cm².

3.8.17. Przenikalność pary wodnej

Badanie wykonano w Zakładzie Opakowalnictwa i Biopolimerów ZUT. Pomiary przeprowadzono stosując normy ISO 2528:1995 oraz DIN 53122-1. Oznaczenie szybkości przenikania pary wodnej polegało na umieszczeniu badanej próbki folii o wymiarach 60x60 mm na przystosowanym do tego celu naczynku wykonanym z poli(metakrylanu metylu). Wewnątrz naczynka znajdował się bezwodny chlorek wapnia (9 g). Naczynko uszczelniono mechanicznie za pomocą zacisków. Podczas testu badana powierzchnia (kontaktująca się z otoczeniem oraz adsorbentem) wynosiła 0,00101736 m². Zasada pomiaru polegała na kontrolowaniu wagi naczynek (waga WXD 200/2000 firmy Radwag) po umieszczeniu ich w zadanych warunkach klimatycznych (23±1 °C i RH = 85 %), w komorze klimatycznej firmy Binder przez 7 dni. Przyrost masy naczynka określał ilość zaadsorbowanej przez chlorek wapnia wody. Szybkość przenikania pary wodnej wyrażano w g/(m²·24h) prowadząc obliczenia wg równania:

$$WVTR = \frac{m_k - m_p}{A \cdot t} \quad (8)$$

m_k – masa końcowa naczynka (z umieszczoną próbką i adsorbentem) (g)

m_p – masa początkowa naczynka (z umieszczoną próbką i adsorbentem) (g)

A – powierzchnia badana, standaryzowana (0,00101736 m²)

t – czas badania (24 h)

3.8.18. Masowy i objętościowy współczynnik płynięcia

Badania wykonano w firmie BIOP AG (Niemcy). Oznaczenie masowego (MFR) i objętościowego (MVR) współczynnika płynięcia mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B wykonano stosując normę ISO 1133 dla tworzyw termoplastycznych. Pomiar przeprowadzono na urządzeniu Thermo Scientific HAAKE MeltFlow MT. Pomiary wykonano w temp. 130 °C przy obciążeniu 10 kg.

3.8.19. Wilgotność względna

Metoda oznaczenia wilgotności względnej polimeru (RH) polega na wolumetrycznym odmiareczkowaniu śladowych ilości wody powierzchniowej zawartej w polimerze metodą Karla-Fischera. Oznaczenie wykonano na przyrządzie do miareczkowania Karla-Fischera DL35. Zastosowanym odczynnikiem Karla-Fischera był typ Hydranal-Composite 5. Badanie wykonano w firmie BORYSZEW S. A. Oddział ELANA w Toruniu.

3.9. Degradacja

3.9.1. Degradacja hydrolityczna w roztworach wodnych

Badanie wykonano w Instytucie Polimerów ZUT. Badaniu hydrolizy poddano okrągłe próbki folii (średnica 8 mm, grubość 300 µm) wycięte z przygotowanych wcześniej błon, które umieszczono w otworach płytki mikrotestowej. Następnie otwory napełniono roztworem pH 4 sporządzonym z wody destylowanej, wodoroftalanu potasu i wodorotlenku sodu o stężeniu 0,085 mol/dm³. Degradację hydrolityczną zasadową przeprowa-

dzono w roztworze pH 13 sporządzonym z wody destylowanej, chlorku potasu i wodorotlenku sodu o stężeniu $0,085 \text{ mol/dm}^3$. Następnie płytki mikrotestowe umieszczono w inkubatorze na wytrząsarce rotacyjnej zachowując stałe warunki temperatury (37°C) i szybkości wytrząsania (60 rpm). Proces hydrolizy przerywano po tygodniu przez okres sześciu tygodni, następnie po dwóch i odpowiednio po czterech tygodniach. Raz dziennie kontrolowano odczyn pH roztworu przy pomocy pehametru uzupełniając jego nieomiar. Po każdym tygodniu inkubacji roztwory wymieniano na nowe. Próbkę po inkubacji przemywano wodą destylowaną i następnie suszono przez 24 h w warunkach obniżonego ciśnienia (1 hPa), w temp. 25°C . Tak przygotowane próbki wazono i poddawano badaniom lepkości istotnej oraz oznaczano stężenie grup kwasowych.

Krystaliczne błony przygotowano rozpuszczając kopolimery w chlorku metylenu i pozostawiając roztwór polimeru rozlany na szalce Petriego do swobodnego odparowania rozpuszczalnika i uformowania się błony polimerowej. Uzyskane wyniki dla każdego kopolimeru są średnią arytmetyczną z pomiarów wykonanych na czterech próbkach. Zmianę masy próbek obliczono z równania:

$$D_M = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \% \quad (9)$$

D_M – zmiana masy próbki poddanej degradacji (%)

m_0 – masa próbki przed procesem degradacji

m_1 – masa próbki po procesie degradacji

Procentowy ubytek masy próbek przedstawiono na wykresach jako $100 - D_M$

Stopień hydrolizy obliczono z równania:

$$D_H = \frac{[\eta_0] - [\eta_1]}{[\eta_0]} \cdot 100 \% \quad (10)$$

D_H – stopień hydrolizy (%)

$[\eta_0]$ – lepkość istotna kopolimeru przed procesem hydrolizy

$[\eta_1]$ – lepkość istotna kopolimeru po procesie hydrolizy

Procentowy spadek lepkości istotnej przedstawiono na wykresach jako $100 - D_H$

3.9.2. Degradacja w glebie gruntowej

Badanie wykonano w Instytucie Polimerów ZUT. Degradacja hydrolityczna w glebie gruntowej została przeprowadzona w warunkach odczynu naturalnego gleby (pH 5-7,5) i temperaturze pokojowej. Próbkę sporządzono zgodnie z tą samą procedurą, jak w badaniu hydrolizy roztworowej. Odczyn pH określono mierząc siłę elektromotoryczną ogniwa składającego się z dwóch elektrod i elektrolitu w postaci zawiesiny gleby w wodzie destylowanej o stężeniu 2,5 części wody na 1 część gleby. Zawartość wody w glebie utrzymywano na poziomie 30 %. Proces hydrolizy przerywano po tygodniu przez okres sześciu tygodni, następnie po dwóch i odpowiednio po czterech tygodniach. Po procesie, próbki przemywano wodą destylowaną z pozostałości gleby i następnie suszono przez 24 h w warunkach obniżonego ciśnienia (1 hPa), w temp. 25°C . Zmianę masy próbek obliczono z równania (9), a stopień hydrolizy z równania (10). Uzyskane wyniki dla każdego kopolimeru stanowią średnią arytmetyczną z pomiarów wykonanych na czterech próbkach.

3.9.3. Degradacja w kompoście

Degradację w kompoście przeprowadzono w warunkach naturalnych. W metodzie zastosowano kompost sporządzony z odpadów zielonych (trawa, liście drzew itp.) oraz ten sam kompost z dodatkiem kultur mikroorganizmów kompostowych. Średnia temperatura otoczenia wyniosła 25 °C. Kompostowanie prowadzono na przełomie lata i jesieni, przy znacznych spadkach temperatury otoczenia. Próbkę o wymiarach 100×20 mm i grubości 200 µm sporządzono z błon otrzymanych metodą rozpuszczalnikową, jak dla hydrolizy w roztworach wodnych i degradacji w glebie. W kompoście próbki umieszczono między dwiema siatkami wykonanymi z polipropylenu, aby zapobiec mechanicznym uszkodzeniom próbek oraz dla ich lepszej identyfikacji. Kompost przykryto czarną folią propylenową celem ochrony przed deszczem oraz promieniowaniem słonecznym. Próbkę z kompostu wyciągnięto po trzech miesiącach, następnie dokładnie przepłukano wodą destylowaną oraz etanolem. W dalszej kolejności próbki suszono przez 24 h w warunkach obniżonego ciśnienia (1 hPa), w temperaturze 25 °C. Stopień hydrolizy obliczono z równania (10). Uzyskane wyniki dla każdego kopolimeru stanowią średnią arytmetyczną z pomiarów wykonanych na czterech próbkach. Badanie wykonano w Zakładzie Opakowalnictwa i Biopolimerów ZUT.

3.10. Kompostowanie przemysłowe

Proces kompostowania przemysłowego prowadzono w kontenerze przez 6 tyg. dla wszystkich próbek. Kopolimer BIOFOL B otrzymany w syntezie przemysłowej, degradowano również w kontenerze przez 4 tyg. W przyzmy przez 6 tyg. kompostowaniu poddano próbki: BIOFOL B, PTA-2GT5, 2GT60. Kompostowanie prowadzono na terenie Stacji Segregacji Surowców Wtórnych i Kompostowni Odpadów Organicznych w Zabrze, przy współpracy z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN. Próbkę zabezpieczono w koszach ze stali nierdzewnej o wymiarach 68×20×21 cm i umieszczono w przyzmy kompostu przemysłowego oraz w zamkniętym kontenerze na głębokości jednego metra. Próbkę przygotowano metodą rozpuszczalnikową. Grubość otrzymanych błon mieściła się w przedziale 23-90 µm. Skład kompostu był następujący:

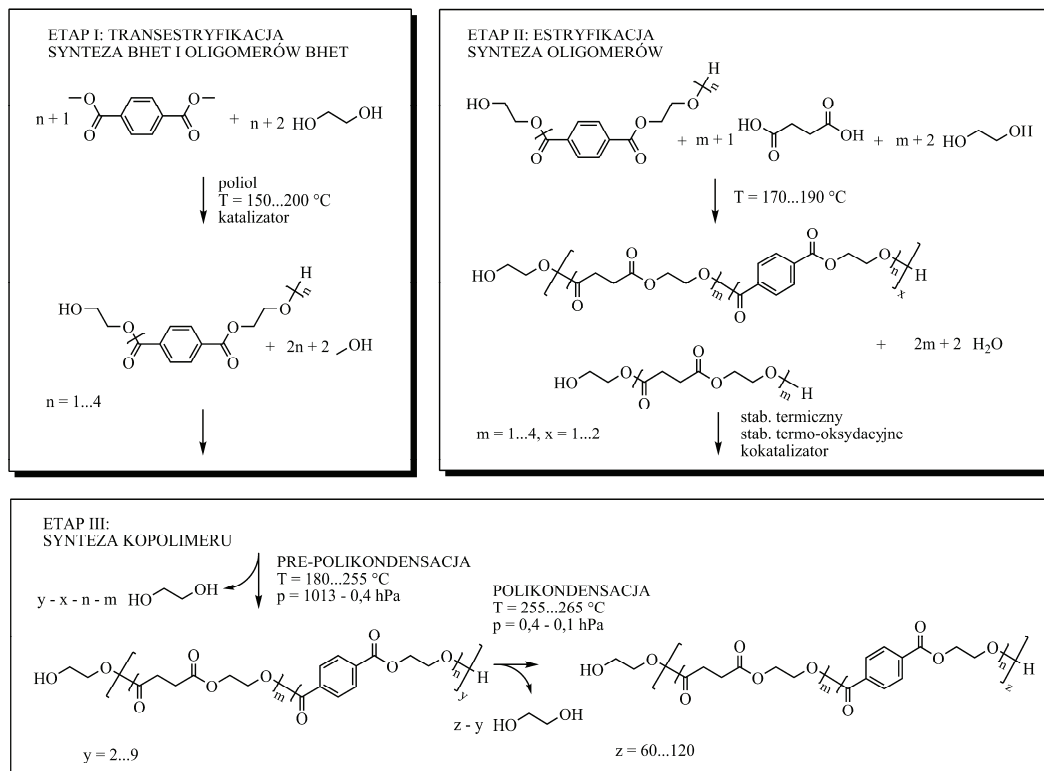
- skład przyzmy kompostowej – 40 % liści, 30 % zrębków drzewnych i 30 % trawy,
- skład kompostu w kontenerze – 23 % trawy, 22 % zrębków drzewnych, 18 % liści oraz pochodzące z selektywnej zbiórki (z zastosowaniem biodegradowalnych worków z dodatkiem skrobi) organiczne odpady kuchenne (37 %).

W czasie prowadzenia procesu dokonywano pomiaru temperatury i odczynu pH. Średnia temperatura w kontenerze wyniosła 63 °C (pomiar dokonywany był automatycznie). Temperatura zmierzona przy rozpoczęciu badania wyniosła 69 °C, przy pH 7, natomiast po 6 tyg. 58 °C, przy pH 6,9. Dla przyzmy średnia temperatura wyniosła 54 °C przy pH 7,4.

4. WYNIKI I DYSKUSJA

4.1. Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (2GTS)

4.1.1. Synteza



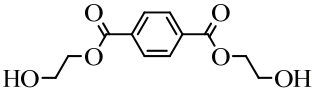
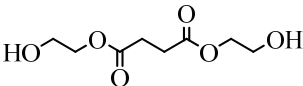
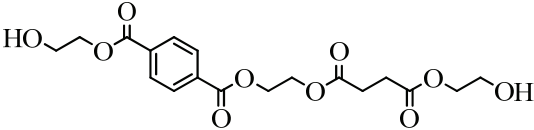
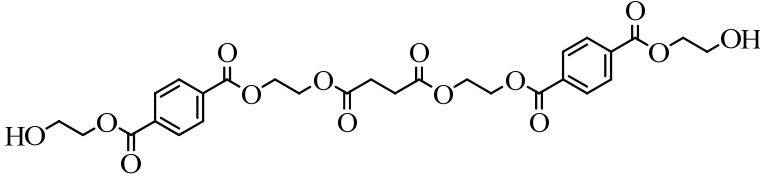
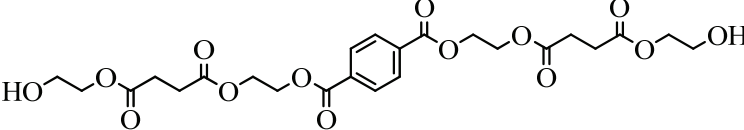
Rys. 3.1. Reakcje chemiczne syntezy kopolimerów 2GTS

Kopolimery poli(bursztynianu-co-tereftalanu etylenowego) (2GTS) otrzymałem metodą polikondensacji w fazie stopionej. Na metodę syntezy składają się trzy główne etapy procesowe (rys. 3.1). W pierwszym etapie prowadziłem syntezę bis- β -hydroksyetylenotereftalanu. Proces ten polega na wymianie estrowej zachodzącej między dimetylotereftalanem i glikolem monoetylenowym z wydzieleniem stechiometrycznej ilości metanolu, jako ubocznego produktu reakcji. Reakcja ta silnie zależy od rodzaju zastosowanego katalizatora, jego stężenia oraz temperatury. W swoim doświadczeniu postanowiłem zastąpić octany metali, jak również toksyczne związki antymonu powszechnie wykorzystywane w syntezie poliestrów aromatycznych, katalizatorem tytanowym o dużej aktywności. Dodatkowo podczas transestryfikacji wprowadzałem pentaerytryt. Pentaerytryt jest tetrafunkcyjnym poliolem stosowanym w celu rozgałęzienia struktury chemicznej poliestru i dzięki temu zwiększenia jego lepkości stopowej i zmniejszenia współczynnika płynięcia.

W etapie II estryfikowałem kwas bursztynowy nadmiarem glikolu i otrzymanym w wymianie estrowej bis- β -hydroksyetylenotereftalanem. Reakcję prowadziłem w wąskim zakresie temperatur ($170\text{--}190\text{ }^{\circ}\text{C}$), przepłukując środowisko reakcji azotem, celem ochrony kwasu bursztynowego i powstających estrów przed degradacją termo-oksydacyjną. W etapie tym otrzymywałem mieszaninę monomerów i oligomerów. Prawdopodobną budowę chemiczną powstających związków w wyniku estryfikacji kwasu bursztynowego glikolem monoetylenowym i bis- β -hydroksyetylenotereftalanem przedstawiono w tabeli 3.1.

W procesach transestryfikacji oraz estryfikacji średni stopień przereagowania był zależny od rodzaju zastosowanego katalizatora i wyniósł 0,85-1,00. Po zakończeniu II etapu masę reakcyjną stabilizowałem termicznie wprowadzając trietylofosforan (TEP). W celu zapobieżenia degradacji termo-oksydacyjnej zastosowałem synergiczny układ składający się ze sterycznego stabilizatora fenolowego (Irganox 1010) oraz sterycznego fenolo-fosforanu (Irgafosu 126).

Tabela 3.1. Struktury chemiczne najprostszych estrów otrzymywanych w etapie II syntezy kopolimerów 2GTS

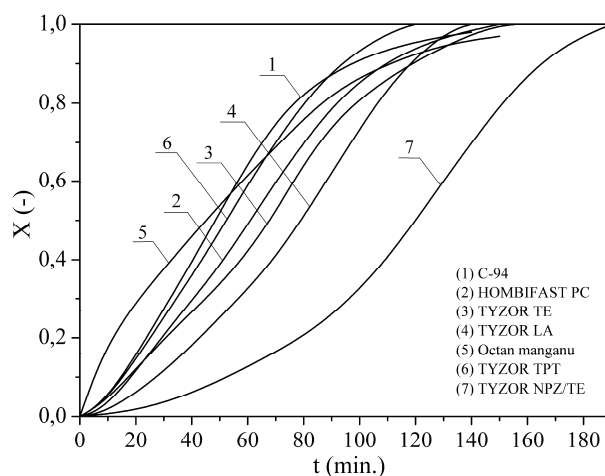
Typ	Bis-β-hidroksyester
A	
B	
AB	
ABA	
BAB	

W etapie III mieszaninę reakcyjną poddawałem polikondensacji. Proces ten prowadzi się stopniowo. W etapie początkowym tzw. pre-polikondensacji obniża się ciśnienie w reaktorze od ciśnienia atmosferycznego do 0,4-0,6 hPa. Początkowo pre-polikondensację prowadzi się w stałej temperaturze ok. 180 °C celem przeciwdziałania reakcjom utleniania, gdyż „programowanie próżni” odbywało przy udziale tzw. fałszywego powietrza, a nie gazu obojętnego. Po osiągnięciu założonych warunków procesu podnosiłem temperaturę do 265 °C. Za początek właściwej polikondensacji uznawałem moment osiągnięcia przez masę przyjętej temperatury procesowej. Za koniec procesu przyjąłem moment osiągnięcia maksymalnego poboru mocy przez układ napędowy mieszadła i ciśnienie 0,4-0,6 hPa. W zaplanowanym doświadczeniu sprawdziłem szereg układów katalitycznych, a ich wpływ na jakość otrzymanych kopolimerów oceniałem badając lepkość istotną, barwę, stężenie grup karboksylowych, stężenie aldehydu octowego i zawartość glikolu dietylenowego. Wpływ temperatury na przebieg polikondensacji oraz właściwości kopolimerów zbadałem syntetyzując kopolimer zawierający 70 %mol segmentów aromatycznych, przy zmiennej temperaturze procesu.

4.1.1.1. Wpływ rodzaju katalizatora na przebieg transestryfikacji

Ten etap pracy polegał na dobraniu układu katalitycznego opartego na nietoksycznych substancjach z grupy organicznych związków tytanu, krzemu, germanu i fosforu oraz cyrkonu, bizmutu, manganu i cynku. Podstawowym założeniem było dobranie takiego układu, który spełniałby następujące warunki:

1. Wydajnie katalizował proces syntezy przy minimalnym stężeniu,
2. Powodował jak najmniej reakcji ubocznych,
3. Katalizował transestryfikację, estryfikację, glikolizę i polikondensację,
4. Sprzyjał redystrybucji merów w kopolimerze,
5. Wykazywał synergizm z wybranymi związkami fosforowymi,
6. Sprzyjał syntezie polimerów o optymalnych właściwościach.

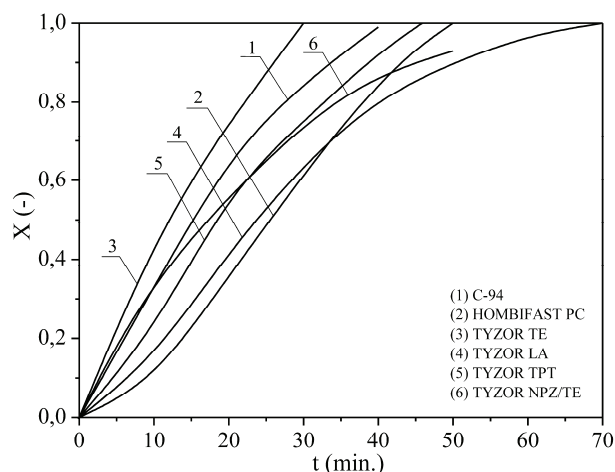


Rys. 3.2. Wpływ rodzaju katalizatora na stopień przereagowania w transestryfikacji DMT glikolem monoetylenowym

Wybrane katalizatory stosowałem o stężeniu 0,2 %wag./DMT zachowując stały początkowy stosunek molowy substratów 2G/DMT wynoszący 2. Reakcję prowadziłem w zakresie temperatur 150-200 °C. Wyniki badań przedstawiono graficznie na rys. 3.2. Na podstawie uzyskanych wyników dla przebiegu transestryfikacji, maksymalne przemiany reakcji uzyskuje się w obecności katalizatorów: TYZOR TPT, HOMBIFAST PC, TYZOR LA, TYZOR TE oraz układu TYZOR NPZ i TYZOR TE. Mniejszy stopień przemiany (0,98), ale większą szybkość reakcji uzyskuje się stosując C-94 oraz octan manganu.

4.1.1.2. Wpływ rodzaju katalizatora na przebieg estryfikacji

Wyniki badań przebiegu estryfikacji kwasu bursztynowego glikolem monoetylenowym przedstawiono na rys. 3.3. W estryfikacji stosowałem stałe stężenie katalizatorów wynoszące 0,2 %wag./SA. Wprowadzałem dwukrotny molowo nadmiar glikolu w stosunku do kwasu. Proces prowadziłem w atmosferze azotu.



Rys. 3.3. Wpływ rodzaju katalizatora na stopień przereagowania w estryfikacji kwasu bursztynowego glikolem monoetylenowym

Prowadząc estryfikację w zakresie temperatur 170-190 °C maksymalne stopnie przemiany reakcji uzyskuje się dla katalizatorów: TYZOR TE, C-94, TYZOR TPT, HOMBIFAST PC, TYZOR LA. W przypadku katalizatorów: TYZOR TE, C-94, TYZOR TPT końcowy stopień przereagowania uzyskuje się odpowiednio po 30, 40 i 45 min. prowadzenia procesu. Za najbardziej wydajny uznałem katalizator TYZOR TE, który wykazuje wyższą stabilność hydrolityczną aniżeli TYZOR TPT.

4.1.1.3. Wpływ temperatury w procesie polikondensacji na właściwości 2GTS

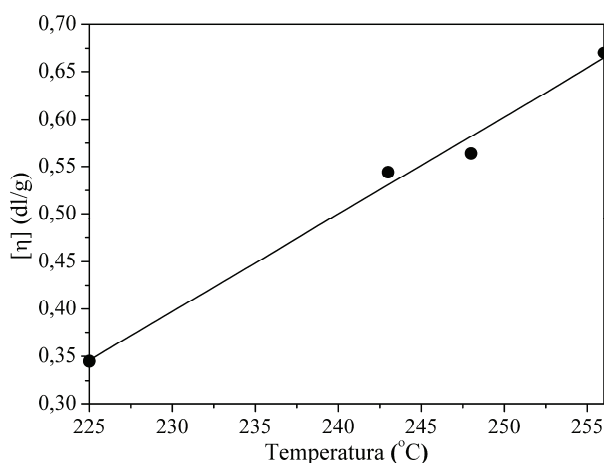
W doświadczeniu tym postanowiłem zbadać jak temperatura w procesie polikondensacji właściwej wpływa na parametry otrzymanego tworzywa, głównie na barwę oraz lepkość istotną (tabela 3.2). W tym celu przeprowadziłem cztery syntezy kopolimeru o zawartości 70 %mol fragmentów aromatycznych, prowadząc proces polikondensacji odpowiednio w temperaturach 225, 243, 248 i 256 °C. Jako katalizator zastosowałem TYZOR TPT o stężeniu 0,2 %wag./DMT w procesie transestryfikacji, 0,2 %wag./SA w procesie estryfikacji i 0,026 %wag./DMT,SA w procesie polikondensacji. Polikondensację prowadziłem w tych samych warunkach przez 70 min.

Tabela 3.2. Właściwości kopolimeru 2GT70 otrzymanego przy zmiennej temperaturze polikondensacji: temperatura w procesie polikondensacji (T), stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG)

T	C_{COOH}	LOH	C_{AA}	DEG
°C	mval/kg	mgKOH/g	ppm	%wag.
225	23,3	15,8	75	9,9
243	11,3	4,8	11	3,5
248	12,6	4,8	7	1,5
256	15,4	4,8	11	2,9

Z przeprowadzonego doświadczenia wynika, że nieznaczne zabarwienie kopolimeru uzyskamy prowadząc proces polikondensacji w temperaturze 225 °C. Polimer posiada wówczas barwę jasnożółto-pomarańczową w trójwymiarowej barwnej skali Lab. Zabarwienie polimeru może być powodowane zarówno degradacją termiczną i degradacją oksydacyjną. Degradację oksydacyjną można minimalizować przez prowadzenie procesu w atmosferze gazu obojętnego, natomiast degradację termiczną przez obniżenie temperatury polikondensacji – powoduje to otrzymanie polimeru o niższym ciężarze cząsteczkowym.

Wysoka wartość liczby hydroksylowej dla kopolimeru otrzymanego w niskiej temperaturze polikondensacji świadczy o niedostatecznym przereagowaniu hydroksylowych grup funkcyjnych i obecności w masie frakcji małych cząsteczek. Wysokie stężenie aldehydu octowego ma związek z degradacją grup karboksylowych. Kopolimery otrzymane w temp. 243, 248, 256 °C charakteryzują się większym ciężarem cząsteczkowym – większą lepkością istotną (0,550-0,660 dl/g) (rys. 3.4). Mniejsze stężenie aldehydu octowego w kopolimerach uzyskanych w wyższych temperaturach wynika z tworzenia się związków winylowych, które wbudowują się w łańcuch polimeru. Dodatkowo wyższa temperatura sprzyja odparowaniu aldehydu ze środowiska procesu.



Rys. 3.4. Wpływ temperatury w procesie polikondensacji na lepkość istotną kopolimeru 2GT70

Duża zawartość glikolu dietylenowego w kopolimerze otrzymanym w temp. 225 °C jest wynikiem reakcji eteryfikacji, która zachodzi między cząsteczkami glikolu. Reakcji eteryfikacji sprzyja środowisko kwasowe procesu. Uzyskane wyniki potwierdzają regułę: wysokiemu stężeniu grup kwasowych towarzyszy duża zawartość DEG. W wyższych temperaturach powstający DEG podlega dehydratacji z wydzieleniem dioksanu, który jako związek lotny oddestylowuje ze środowiska procesu. Sprzyja to zmniejszeniu zawartości DEG.

4.1.1.4. Wpływ rodzaju katalizatora na polikondensację i właściwości 2GTS

W polikondensacji stosowałem katalizatory o stałym stężeniu wynoszącym 0,066 %wag./DMT,SA. Reakcję prowadziłem do uzyskania stałego, maksymalnego poboru mocy przez układ napędowy mieszadła. Temperaturę reakcji utrzymywałem na poziomie 265 °C. Wyniki podstawowych badań otrzymanych kopolimerów przedstawiono w tabeli 3.3.

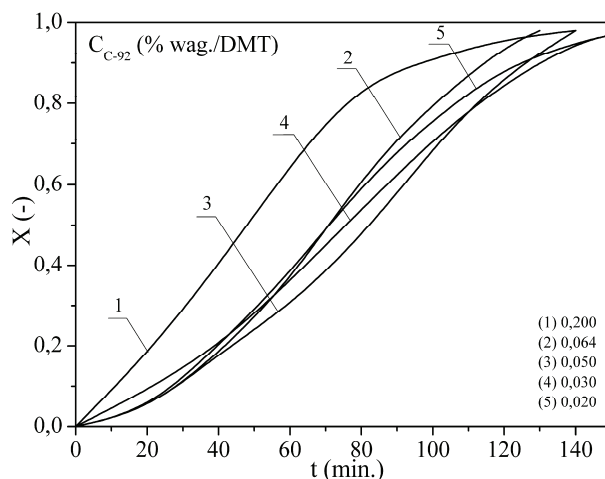
Dobrą wydajność reakcji mierzoną parametrem lepkości istotnej $[\eta]$ uzyskujemy stosując katalizatory: C-94, HOMBIFAST PC, TYZOR TE oraz TYZOR TPT. Najszybciej (20 min.) i najwydajniej ($[\eta] = 0,849$ dl/g) przebiega polikondensacja z udziałem katalizatora C-94. Jednak duża aktywność tego katalizatora, nie idzie w parze, z jakością uzyskanego kopolimeru.

Tabela 3.3. Właściwości kopolimeru 2GT60 otrzymanego przy zastosowaniu różnych katalizatorów tytanowych: czas polikondensacji (t), lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$)

Katalizator	t min.	$[\eta]$ dl/g	C_{COOH} mval/kg	LOH mgKOH/g	C_{AA} ppm	DEG %wag.	L^*	a^*	b^*
C-94	20	0,849	25,9	10,4	6	1,4	40	5	5
HOMBIFAST PC	30	0,823	17,6	7,8	5	1,2	38	1	3
TYZOR TE	40	0,778	14,5	5,2	4	0,9	41	6	7
TYZOR LA	60	0,684	14,4	5,2	5	0,5	42	6	9
TYZOR TPT	40	0,759	14,7	5,2	2	0,6	40	4	5
TYZOR NPZ / TE	60	0,694	15,7	7	2	0,8	40	3	4

Dużo lepszymi wynikami w tym zakresie charakteryzują się chelatowe oraz alkoksylowe związki tytanu: TYZOR TE, TYZOR LA oraz TYZOR TPT. Dotyczy to szczególnie niskiej zawartości glikolu dietylenowego oraz niższego stężenia aldehydu octowego i grup kwasowych. Wskazuje to na mniejszą aktywność tych katalizatorów w procesach degradacji. Bezpośrednio świadczy o tym jaśniejsza barwa kopoliestrów otrzymanych z udziałem tych katalizatorów.

4.1.1.5. Wpływ stężenia katalizatora C-94 na przebieg transestryfikacji



Rys. 3.5. Wpływ stężenia katalizatora C-94 na stopień przereagowania w transestryfikacji DMT glikolem monoetylenowym

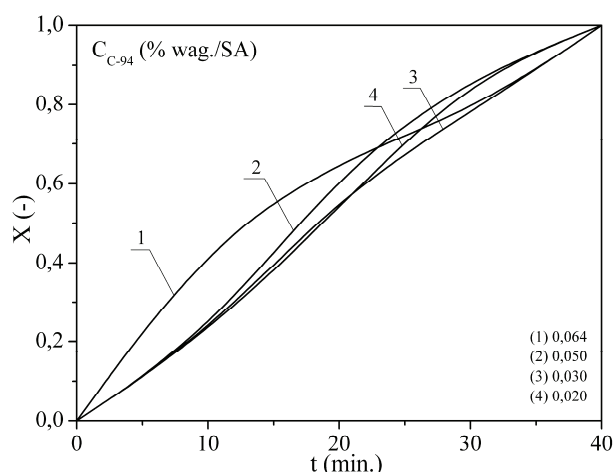
Ten punkt pracy badawczej zrealizowałem analizując wpływ stężenia katalizatora C-94 na przebieg transestryfikacji. Stosowałem stężenie C-94 w zakresie 0,020-0,200 %wag./DMT. Transestryfikację prowadziłem zmieniając temperaturę ze stałą szybkością w przedziale 150-200 °C. Wpływ C-94 na stopień przereagowania dimetylotereftalanu przedstawiono graficznie na rys. 3.5.

Z uzyskanych danych wynika, że stężenie katalizatora wpływa na szybkość transestryfikacji i nieznacznie na zmianę stopnia przereagowania. Zarówno szybkość procesu jak i stopień przereagowania nawet dla najniższych stężeń są zadowalające.

4.1.1.6. Wpływ stężenia katalizatorów tytanowych na przebieg estryfikacji

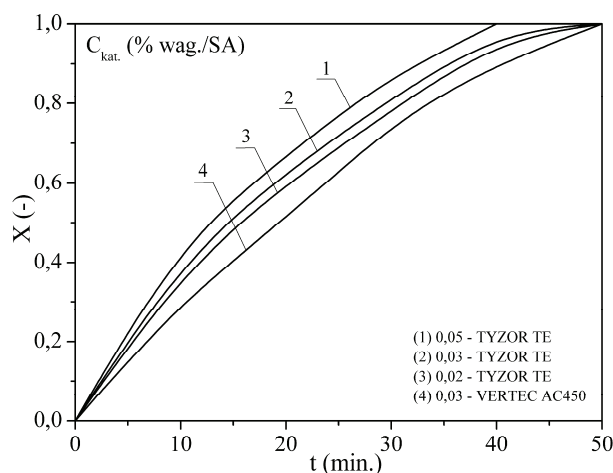
Za najlepsze katalizatory estryfikacji kwasu bursztynowego glikolem monoetylenowym na podstawie przeprowadzonych doświadczeń uznałem TYZOR TE oraz C-94. Na tym etapie prac badawczych przeanalizowałem wpływ stężenia tych katalizatorów na przebieg estryfikacji. Dodatkowo aktywność tych katalizatorów porównałem z nowym, będącym w fazie testów katalizatorem tytanowym poliestryfikacji: VERTEC AC450

(Johnson Matthey), który przekazano mi do testów próbnych. Estryfikację prowadziłem zmieniając temperaturę w przedziale 170-190 °C.



Rys. 3.6. Wpływ stężenia katalizatora C-94 na stopień przereagowania w estryfikacji kwasu bursztynowego glikolem monoetylenowym i bis- β -hydroksyetylenotereftalanem

Wpływ stężenia katalizatora C-94 na stopień przereagowania (X) w procesie estryfikacji kwasu bursztynowego przedstawiono na rys. 3.6. Wyniki badań wskazują na brak istotnego wpływu katalizatora C-94 stosowanego do transestryfikacji w zakresie stężeń 0,020-0,064 % na stopień przereagowania w estryfikacji. Przy badanych stężeniach osiągamy maksymalny stopień przemiany (1,0) w czasie 40 min. prowadzenia procesu.



Rys. 3.7. Wpływ stężenia katalizatora TYZOR TE oraz VERTEC AC450 na stopień przereagowania w estryfikacji kwasu bursztynowego glikolem monoetylenowym i bis- β -hydroksyetylenotereftalanem

Wpływ stężenia katalizatora TYZOR TE oraz VERTEC AC450 na stopień przereagowania podczas estryfikacji kwasu bursztynowego przedstawiono na rys. 3.7. Uzyskane dane potwierdzają nieznaczny wpływ katalizatora TYZOR TE na przebieg estryfikacji i wykazują brak znaczącego wpływu na poprawę szybkości reakcji w końcowej fazie prowadzenia procesu.

Cały przeprowadzony eksperyment potwierdził znikomy wpływ stężeń katalizatora C-94 większych jak 0,020 %wag./DMT na zmianę parametrów estryfikacji, jak również nie potwierdził zasadności stosowania dodatkowego katalizatora tego procesu.

4.1.1.7. Wpływ wieloskładnikowych układów katalitycznych na polikondensację i właściwości 2GTS

Z dotychczas przeprowadzonych badań wynika, że stosowanie katalizatorów tytanowych nie pozwala uzyskać poliestrów opartych na kwasie bursztynowym o jasnożółtej lub białej barwie. Postanowiłem, więc zbadać czy istnieje możliwość poprawienia właściwości kopolimerów przez użycie wieloskładnikowych układów katalitycznych. W tym celu wykonałem 21 syntez polimerów stosując układy katalizatorów dwu-, trój- i czteroskładnikowe (tabela 3.5). Wybrane katalizatory i związki fosforowe stosowałem zachowując stałe warunki syntezy kopolimeru 2GT60 dla wszystkich etapów procesu. Zmieniałem jedynie skład i stężenie katalizatorów w transestryfikacji, estryfikacji i polikondensacji. Wyniki barwy i innych podstawowych właściwości przedstawiono w tabeli 3.4.

Tabela 3.4. Właściwości kopolimeru 2GT60 otrzymanego w oparciu o wieloskładnikowe układy katalityczne: lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$)

Próba	$[\eta]$ dl/g	C_{COOH} mval/kg	LOH mgKOH/g	C_{AA} ppm	DEG %wag.	L^*	a^*	b^*
P-1	0,587	9,1	4,3	12	0,4	61	0	10
P-2	0,686	10,3	5,6	7	0,4	63	2	32
P-3	0,661	11,8	6,1	5	0,5	65	-3	17
P-4	0,664	13,3	5,2	7	0,6	61	1	15
P-5	0,764	15,5	6,9	5	0,9	50	20	22
P-6	0,742	26,6	8,7	13	1,4	63	8	24
P-7	0,730	12,1	4,3	9	0,6	64	4	27
P-8	0,692	15,7	5,2	11	0,7	68	-2	14
P-9	0,753	15,5	5,2	10	0,5	63	-2	27
P-10	0,627	17,7	6,9	11	0,8	68	-1	13
P-11	0,735	18,1	7,8	12	0,9	67	1	20
P-12	0,653	20,6	9,6	12	0,8	62	-1	13
P-13	0,726	18,2	7,8	11	0,7	62	0	20
P-14	0,729	15,7	5,2	11	0,8	59	1	19
P-15	0,646	15,6	6,1	8	0,1	65	4	8

Analiza danych eksperymentalnych pozwoliła wysnuć następujące wnioski:

1. Najlepszy wynik dla barwy kopolimeru oraz korzystne parametry podstawowe uzyskałem stosując układy katalityczne w próbach P-1, P-3, P-8, P-12 oraz szczególnie w próbie P-15 stosując układ C-94/TEP.
2. Największy wpływ na efektywność polikondensacji oraz barwę kopolimeru ma stężenie katalizatora tytanowego stosowanego w transestryfikacji.
3. Dodatek katalizatora tytanowego do estryfikacji korzystnie wpływa na wydajność i szybkość polikondensacji, jednak niekorzystnie na barwę polimeru.

Tabela 3.5. Syntezy kopolimeru 2GT60 otrzymanego w oparciu o wieloskładnikowe układy katalityczne: stężenie katalizatora (C_{kat}), stężenie alkilofosoranu (C_p), czas polikondensacji (t)

Próba	Transestryfikacja		Estryfikacja			Polikondensacja			
	Katalizator	C _{kat.} %wag./DMT	Katalizator	C _{kat.} %wag./SA	Alkilofosoran	C _p %wag./DMT,SA	Katalizator	C _{kat.} %wag./DMT,SA	t min.
P-1	(CH ₃ COO) ₂ Mn	0,2	TYZOR LA	0,2	EGKF	0,25	Sb ₂ O ₃	0,066	90
P-2	(CH ₃ COO) ₂ Mn	0,2	TYZOR LA	0,2	TEP	0,32	TYZOR LA	0,066	110
P-3	(CH ₃ COO) ₂ Mn	0,2	TYZOR LA	0,2	TEP	0,64	TYZOR LA	0,066	180
P-4	TYZOR LA	0,2	TYZOR LA	0,2	TEP	0,70	TYZOR LA	0,066	200
P-5	C-94	0,2	C-94	0,2	TEP	0,70	C-94	0,066	25
P-6	C-94	0,2	C-94	0,2	TEP	1,40	C-94	0,066	55
P-7	C-94	0,05	TYZOR TE	0,05	TEP	1,06	C-94	0,026	140
P-8	C-94	0,02	TYZOR TE	0,02	TEP	1,06	C-94	0,026	240
P-9	C-94	0,02	TYZOR TE	0,02	ALBRITECT PM2	1,06	C-94	0,026	150
P-10	C-94/(CH ₃ COO) ₂ Zn	0,02/0,02	TYZOR TE	0,02	TEP	1,06	C-94	0,026	320
P-11	C-94	0,05	TYZOR TE	0,05	TEP	1,06	C-94	0,013	160
P-12	C-94	0,05	TEP	TEP	TEP	1,06	C-94	0,013	210
P-13	C-94	0,05	TEP	TEP	TEP	1,06			240
P-14	C-94	0,064	TEP	TEP	TEP	1,06			190
P-15	C-94	0,03	TEP	TEP	TEP	1,06			240
P-16	(CH ₃ COO) ₂ Mn	0,2	TYZOR LA	0,2	EGKF	0,25	TYZOR LA	0,066	Oligomery
P-17	C-94	0,02	TYZOR TE	0,02	TEP/ALBRITECT PM2	1,06/0,21	C-94	0,026	Oligomery
P-18	C-94	0,03			TEP	1,06	Bi ₂ O ₃	0,013	Oligomery
P-19	C-94	0,03			TEP	1,06	TsOH+H ₂ O	0,013	240
P-20	C-94	0,03			TEP	1,06	TYZOR 217	0,013	Oligomery
P-21	C-94	0,03			TEP	1,06	TYZOR TPT	0,013	Oligomery

4.1.1.8. Wpływ stężenia pentaerytrytu na właściwości 2GTS

Zbadano wpływ dodatku pentaerytrytu w zakresie stężeń 0,231-0,678 %wag./polimer, na efektywność polikondensacji oraz właściwości kopoliestru 2GT60 (tabela 3.6). Pentaerytryt jest tanim i powszechnie stosowanym w syntezie poliestrów alkoholem tetrahydroksylowym (tetraolem) [186]. Dzięki równoważnym grupom hydroksylowym, stosowany do syntezy liniowych poliestrów, tworzy krzyżowe rozgałęzienia makrocząsteczek, zmieniając przestrzenną strukturę chemiczną poliestru z liniowej w rozgałęzioną.

Polimery oraz kopolimery rozgałęzione poliolami w stosunku do swojej formy liniowej wykazują ograniczoną zdolność do krystalizacji oraz rozpuszczalności. Ponadto wzrostowi ulegają stopień polidispersyjności oraz średni wagowy ciężar cząsteczkowy, jak również zmianie podlegają właściwości mechaniczne. Poliestry charakteryzujące się dużym stopniem usieciowania nabierają lepszych właściwości sprężystych. W przypadku liniowych poliestrów aromatycznych, takich jak poli(tereftalan etylenowy), pentaerytryt często stosuje się w celu zwiększenia lepkości stopowej oraz poprawienia właściwości przetwórczych np. podczas produkcji folii. Dodatek pentaerytrytu, szczególnie w przypadku poliestrów aromatycznych, charakteryzujących się stosunkowo niewielkimi ciężarami cząsteczkowymi w porównaniu do poliestrów alifatycznych, wpływa również na zwiększenie szybkości reakcji polikondensacji, dzięki obecności w końcowym etapie tego procesu makrocząsteczek zawierających w budowie więcej niż dwie grupy hydroksylowe.

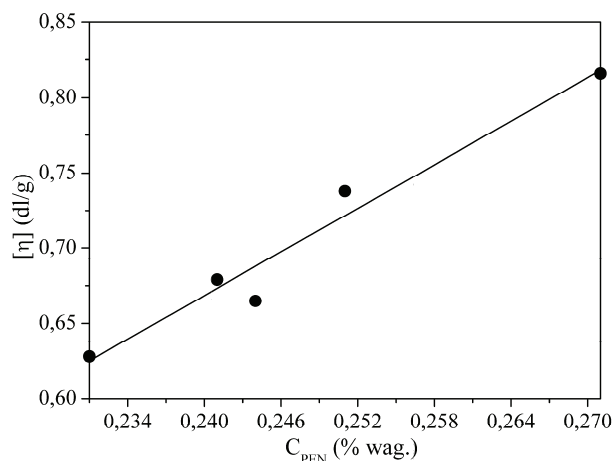
Chociaż szybkość reakcji grup funkcyjnych z biegiem polikondensacji nie podlega dużej zmianie, to w przypadku dużych stężeń monomerów o funkcyjności $f > 2$, powoduje formowanie makrocząsteczek o dużej liczbie grup reaktywnych. Im więcej jest wielofunkcyjnych jednostek w cząsteczce, tym bardziej cząsteczka staje się reaktywna i łatwiej przyłącza inne jednostki wielofunkcyjne. W przypadku skrajnych stężeń polioli, z postępowaniem reakcji polikondensacji, rozgałęzione łańcuchy łączą się między sobą tworząc olbrzymie makrocząsteczki, z dziesiątkami, a nawet setkami grup funkcyjnych. W końcowym etapie polikondensacji szybkość reakcji gwałtownie wzrasta, w wyniku czego powstaje makrocząsteczka o nieskończenie wielkim ciężarze cząsteczkowym. Taką formę polimeru określa się mianem żelu [2].

Klasycznym przykładem formy żelu jest kopolimer P-15/6, który uzyskałem w syntezie z dodatkiem pentaerytrytu o stężeniu 0,678 %wag./polimer. Czas polikondensacji do uzyskania maksymalnego poboru mocy przez układ napędowy mieszadła wyniósł dla tej syntezy 45 min. Przy tym stężeniu, średnio na jedną makrocząsteczkę o $M_n = 20\,000$ g/mol przypada jedna cząsteczka pentaerytrytu.

W celu uzyskania lepszego przereagowania pentaerytryt wprowadzałem na etapie transestryfikacji, powielając syntezę P-15 przy zachowaniu tych samych parametrów procesowych.

Tabela 3.6. Właściwości kopolimeru 2GT60 otrzymanego przy zmiennym stężeniu pentaerytrytu: stężenie pentaerytrytu (C_{PEN}), stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$)

Próba	C_{PEN} %wag./polimer	C_{COOH} mval/kg	LOH mgKOH/g	C_{AA} ppm	DEG %wag.	L^*	a^*	b^*
P-15/1	0,231	10,2	6,5	6	0,4	63	2	7
P-15/2	0,241	12	5,2	5	0,4	62	-1	8
P-15/3	0,244	11,1	7,3	7	0,4	61	-3	9
P-15/4	0,251	15,9	6,1	12	0,4	67	-3	10
P-15/5	0,271	13,6	5,6	6	0,4	67	-1	8
P-15/6	0,678	10,4	4,8	34	0,3	70	0	30



Rys. 3.8. Wpływ stężenia pentaerytrytu na zmianę lepkości istotnej kopoliestru 2GT60

Wyniki przedstawiono w tab. 3.6. Celem badań było dobranie takiego stężenia alkoholu wielofunkcyjnego, aby nie spowodować zbyt mocnego rozgałęzienia wpływającego na przyrost średniego ciężaru cząsteczkowego (wzrost lepkości istotnej). Może to powodować niekorzystne formowanie żelów w produktach cienkościenych, takich jak folie opakowaniowe. Zmieniając początkowo stężenie pentaerytrytu w wąskim zakresie 0,231-0,244 %wag./polimer, uzyskałem tylko niewielki wzrost lepkości istotnej. Dopiero stężenie pentaerytrytu w wyższym zakresie 0,251-0,271 %wag./polimer, powoduje zauważalny przyrost lepkości (rys. 3.8). Ponadto dodatek tetraolu wpływa w niewielkim stopniu na zmianę barwy kopolimeru, głównie parametru a^* . Przesuwa jego wartość dodatnią od odcienia czerwonego do wartości ujemnej (odcienia zielonego). Może to wynikać, że zmiany gęstości tworzywa oraz w pewnym stopniu kinetyki reakcji ubocznych. Za właściwą ilość pentaerytrytu uznałem stężenie 0,231 %wag./polimer, gdyż nie spowodowało ono istotnych zmian w parametrach polimeru w stosunku do syntezy P-15. Przy tym stężeniu pentaerytrytu, średnio rozgałęzieniu może ulec, co trzecia makrocząsteczka kopoliestru o $M_n = 20\ 000$ g/mol.

4.1.1.9. Wpływ dodatku stabilizatorów termo-oksydacyjnych na właściwości 2GTS

Z dotychczasowych doświadczeń wynika, że degradacja termiczna oraz termo-oksydacyjna podczas syntezy ma podstawowy wpływ na właściwości otrzymywanych kopolimerów. W celu redukcji niepożądanych procesów degradacji wywołanych połączonym działaniem temperatury oraz reakcji wolnorodnikowych, postanowiłem zastosować synergiczny układ stabilizatorów termo-oksydacyjnych.

Powszechnie stosowanymi układami stabilizującymi termo-oksydacyjnie są kompozycje składające się z aromatycznego związku fosforynowego oraz sterycznego związku fenolowego. W konsultacji z firmą Ciba-Geigy oraz z wcześniejszych doświadczeń Instytutu Polimerów ZUT, zastosowałem układ składający się z fosforynu (Irgafos 126) oraz związku fenolowego (Irganox 1010), przy stosunku wagowym Irgafosu do Irganoxu wynoszącym 3/1. Irganox 1010 aplikowałem o stężeniu 0,106 %wag./DMT,SA, natomiast Irgafos 126 o stężeniu 0,317 %wag./DMT,SA [187]. Stabilizatory wprowadzałem pod koniec etapu estryfikacji. Wpływ dodatku stabilizatorów na właściwości kopolimeru 2GT60 sprawdziłem wykonując syntezę P-15/1.

W porównaniu do syntezy P-15/1 otrzymany kopolimer posiada wyższą lepkość istotną (0,726 dl/g). Parametry podstawowe, tj. stężenie aldehydu (9 ppm), stężenie grup kwasowych (16,1 mval/kg), zawartość glikolu dietylenowego (0,5 %wag.) i liczba hydroksylowa (6,1 mgKOH/g) nie uległy istotnym zmianom. Po-

limer posiada dobrą barwę – wysoką jak na polimer „amorficzny” jaskrawość (66), parametr a^* przesunięty w kierunku odcienia zielonego (-1) oraz niski parametr $b^* = 8$.

4.1.1.10. Wpływ dodatku katalizatora germanowego na polikondensację oraz właściwości 2GTS

W ostatnich pracach doświadczalnych podjąłem próbę poprawy szybkości oraz wydajności polikondensacji przez dodatek do syntezy dwutlenku germanu. GeO_2 jest uznanym katalizatorem polikondensacji o dużej aktywności, stosowanym głównie przez japońskich producentów poliestrów. Ze względu na małe stężenie pierwiastka germanu w skorupie ziemskiej (1,6 ppm) oraz zastosowanie germanu w elektronice, ceny GeO_2 bywają bardzo wysokie (ok. 950 \$/kg w 2009 r.) [188]. Ogranicza to jego stosowanie w syntezie poliestrów, mimo iż wykazuje on dużo lepsze właściwości katalityczne aniżeli trójtlenek antymonu oraz większość katalizatorów tytanowych. GeO_2 wpływa na poprawę barwy oraz termicznych właściwości poliestrów. Odmiana katalityczna dwutlenku germanu posiada heksagonalną budowę krystaliczną i wykazuje ograniczoną odporność na starzenie. Jednak tylko taka forma krystaliczna jest rozpuszczalna w diolach. Utrudnia to preparatykę oraz stosowanie GeO_2 . W przypadku syntezy kopolimerów 2GTS, koszt zastosowania dwutlenku germanu przy odpowiednim skróceniu czasu polikondensacji może mieć pomijalny wpływ na cenę tych tworzyw.

Tabela 3.7. Właściwości kopolimeru 2GT55 otrzymanego przy zastosowaniu dwutlenku germanu: czas polikondensacji (t), lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$); K – oznacza polimer krystaliczny

Próba	t	$[\eta]$	C_{COOH}	LOH	C_{AA}	DEG	L^*	a^*	b^*
	min.	dl/g	mval/kg	mgKOH/g	ppm	%wag.			
P-22	180	0,755	10,5	14	10	0,5	64	1	10
P-23	150	0,732	12,4	7,5	12	0,5	61	-1	7
P-23/K							75	-2	6
PET/K							81	-4	6

Próbkę katalizatora uzyskałem dzięki współpracy z kanadyjską firmą Teck Cominco Metals Ltd. W pierwszej syntezie P-22 wprowadziłem GeO_2 do polikondensacji o stężeniu 0,0192 %wag./DMT,SA (100 ppm Ge). Do prób wybrałem kopolimer zawierający 55 %mol fragmentów tereftalanowych (2GT55). Ze względu na większą zawartość kwasu bursztynowego (45 %mol) w porównaniu do syntezy P-15 proporcjonalnie przeliczyłem ilości katalizatorów, stabilizatorów oraz dodatków. Polikondensację prowadziłem do uzyskania maksymalnego poboru mocy przez układ napędowy mieszadła. Otrzymałem kopolimer o zadowalających parametrach podstawowych. Najistotniejszym wynikiem syntezy było wyraźne zwiększenie szybkości polikondensacji (180 min.) bez utraty jej wydajności i postępu ($[\eta] = 0,755$ dl/g). Barwa kopolimeru przesunęła się nieznacznie w kierunku odcienia jasnoczerwono-jasnożółtego. Warto zaznaczyć, że stabilizujące działanie trójetylofosforanu nie wpłynęło inhibitująco na działanie katalityczne dwutlenku germanu. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.7.

Wykorzystując zdobyte wcześniej doświadczenie przy badaniu wpływu różnych katalizatorów na parametry procesu i tworzywa, w syntezie P-23 zastosowałem GeO_2 do estryfikacji. Wpłynęło to na poprawę szybkości reakcji (150 min.) w porównaniu do syntezy P-22. Przyspieszenie polikondensacji jest prawdopodobnie

wynikiem lepszego rozpuszczenia i rozproszenia GeO_2 w masie reakcyjnej ze względu na dłuższy czas przebywania w reaktorze od momentu zadania. Ponadto poprawie uległa barwa polimeru przybierając intensywniejszy odcień jasnozielony (parametr $a^* = -1$) oraz niebieski (parametr $b^* = 7$). Lepsze wyniki barwy uzyskujemy dla formy krystalicznej polimeru (P-23/K), aniżeli dla amorficznej. Kryształy odbijają światło dla długości fal w zakresie widzialnym dając wrażenie większej jaskrawości ($L^* = 75$). Poprawie ulegają również parametry $a^* = -2$ i $b^* = 6$. Barwę próbki P-23/K porównałem z barwą krystalicznego poli(tereftalanu etylenowego), który stosowany był w produkcji włókien ciągłych Torlen. Barwy tych polimerów różnią się istotnie jedynie jaskrawością (L^*), która dla PET wynosi 81, a dla kopolimeru 75. Przedstawiony wynik potwierdza uzyskanie akceptowalnej barwy i dzięki temu możliwość zastosowania kopolimerów 2GTS w wyrobach cienkościennych.

Podsumowując badania dotyczące wpływu stabilizatorów termo-oksydacyjnych oraz dwutlenku germanu na polikondensację i właściwości kopolimerów 2GTS należy przywołać następujące wnioski:

1. Zastosowanie w syntezie stabilizatorów termo-oksydacyjnych wywiera dodatni wpływ na zwiększenie wydajności polikondensacji.
2. Zastosowanie do estryfikacji dwutlenku germanu jako kokatalizatora procesu wpływa na skrócenie czasu polikondensacji przy zachowaniu jej postępu oraz na poprawę barwy kopolimerów.

4.1.2. Charakterystyka właściwości otrzymanych polimerów

Właściwości polimerów zależą przede wszystkim od ich budowy chemicznej oraz stopnia polimeryzacji, z którego wynika średni ciężar cząsteczkowy polimeru. Polimery składają się z makrocząsteczek zbudowanych, z dużej liczby atomów lub grup atomowych i w związku z tym posiadają dużą masę cząsteczkową, nie mniejszą niż 10 000 g/mol. Pod względem właściwości fizyko-chemicznych odróżniają się od związków małych cząsteczkowych, których masa cząsteczkowa nie przekracza 1000 g/mol oraz od oligomerów o masie pośredniej, a więc 1000-10 000 g/mol. W przypadku kopolimerów na ich budowę chemiczną ma wpływ nie tylko rodzaj monomerów użytych do syntezy, ale również ich wzajemne uporządkowanie w łańcuchu polimerowym. Warto przypomnieć, że z kopolimerem mamy do czynienia wówczas, gdy w skład makrocząsteczek wchodzi więcej niż jeden rodzaj meru (np. A, B, C itd.). W przypadku poliesterów kondensacyjnych najprostszym kopolimerem jest układ zawierający oprócz monomerów A i B, trzeci monomer C. W zależności od sposobu rozmieszczenia merów w łańcuchu liniowym rozróżniamy kopolimery statystyczne, naprzemienne, blokowe i szczepione [2]. Otrzymane w pracy doświadczalnej kopoliestry należą do pierwszej wymienionej grupy kopolimerów statystycznych typu trójskładnikowego $-(AB)_n\text{-co-}(AC)_m-$.

Makrocząsteczki kopolimerów 2GTS zbudowane są ze statystycznie rozmieszczonych w łańcuchu fragmentów aromatycznych (etylenowo tereftalanowych – 2GT) i alifatycznych (etylenowo bursztynianowych – 2GS). Z wyników badań budowy chemicznej przy pomocy analizy $^1\text{H NMR}$ wynika, że stopień ustatystycznienia segmentów aromatycznych i alifatycznych nie zależy od ich zmiennego stosunku ilościowego.

Celem pracy badawczej przedstawionej w tym rozdziale było ustalenie optymalnej zależności między zawartością fragmentów aromatycznych w kopolimerze, a jego właściwościami. W tym celu wykonałem szereg syntez kopolimerów o zmiennej zawartości fragmentów aromatycznych. Eksperyment zaplanowałem dla wąskiego zakresu zawartości 40-60 %mol fragmentów 2GT. Natomiast dla nakreślenia szerszej tendencji zmian właściwości, wykonałem syntez kopolimerów o zawartości segmentów 2GT, odpowiednio 20 i 80 %mol.

Powodem doboru wąskiego przedziału zmian składu chemicznego kopolimerów 2GTS było założenie otrzymania statystycznych kompozycji o relatywnie niskim technicznym koszcie wytworzenia, w porównaniu do kopolimerów PBTA oraz PBTS, które oparte są na glikolu 1,4-butylenowym. Należy zaznaczyć, że wraz ze wzrostem udziału monomerów aromatycznych maleje koszt surowcowy. Ponadto dane literaturowe wskazują na uzasadnione stosowanie zawartości fragmentów aromatycznych w przedziale 40-60 %mol ze względu na możliwość uzyskania optymalnych właściwości tworzywa oraz wymaganej zdolności do hydrolizy.

Syntezy przeprowadziłem zachowując stałe parametry procesu. Za standardowe przyjąłem warunki osiągnięte w syntezie P-15 z dodatkiem pentaerytrytu i stabilizatorów termo-oksydacyjnych. Polikondensację prowadziłem przez 240 min. utrzymując temperaturę w zakresie 260-265 °C.

4.1.2.1. Właściwości podstawowe

Zestawienie syntez i wpływ zmiennej zawartości fragmentów tereftalanowych na podstawowe właściwości kopolimerów 2GTS przedstawiono w tabelach 3.8 i 3.9. Otrzymane kopolimery posiadają lepkość istotną w przedziale od 0,639 dl/g (2GT80) do 0,899 dl/g (2GT20). Parametry podstawowe kopolimerów porównałem z właściwościami homopolimerów: poli(bursztynianem etylenowym) oraz poli(tereftalanem etylenowym). Średnie ciężary cząsteczkowe wybranych kopolimerów przedstawiono w tabeli 3.10.

Lepkość istotna $[\eta]$ otrzymanych kopolimerów jest parametrem, który zmienia się wraz ze wzrostem zawartości fragmentów 2GT. Poliestry alifatyczne, takie jak PES, charakteryzują się wyższą lepkością w porównaniu do PET, zwykle na poziomie 1,0 dl/g lub wyższą. W przypadku kopolimerów 2GT20 i 2GT40 nie występuje istotna różnica w wartości $[\eta]$. Lepkość istotna przybiera wyraźnie niższe wartości dla kopolimeru 2GT45 i znajduje się w przedziale 0,82-0,84 dl/g dla zawartości segmentów 2GT 45-55 %mol. Dla zwiększonego udziału 2GT z 55 % na 60 %mol występuje odpowiednio spadek $[\eta]$ z 0,820 do 0,726 dl/g. Dodatek 20 %mol kwasu bursztynowego (80 %mol 2GT) wywiera natomiast nieznaczny wpływ na zmianę ciężaru cząsteczkowego kopolimeru, który odpowiada lepkości charakterystycznej dla PET ($[\eta] = 0,639$ dl/g).

Analizując zmianę wartości liczby hydroksylowej mamy do czynienia z odbiciem lustrzanym zmian lepkości istotnej. Wraz ze wzrostem lepkości, maleje liczba hydroksylowa. LOH zmienia się w analizowanym przedziale nieznacznie od 5 mgKOH/g (2GT20) do 6 mgKOH/g (2GT80). W przypadku homopolimerów PES i PET liczba hydroksylowa przyjmuje skrajne wartości odpowiednio 0,8 i 7 mgKOH/g. Wynika to z zależności LOH od stopnia przereagowania hydroksylowych grup funkcyjnych w polikondensacji. Dla wyższych ciężarów cząsteczkowych LOH przyjmuje niskie wartości. Niższy stopień przemiany polikondensacji wiąże się z większą zawartością wolnych grup hydroksylowych w poliestrach. Wielkość ta jest również charakterystyczna dla rodzaju poliestru i właściwości kinetycznych danego układu reakcyjnego, na które wpływ ma sposób prowadzenia polikondensacji, wzajemny stosunek molowy reagentów kwasowych i hydroksylowych oraz rodzaj zastosowanych monomerów.

Tabela 3.8. Zestawienie syntez kopolimerów 2GTS: skład chemiczny kopolimerów (2GT/2GS), stężenie katalizatora (C_{kat}), stężenie alkilofosforanu (C_P), czas polikondensacji (t)

Próba	2GT/2GS %mol	Katalizator	C_{kat} %wag/DMT,SA	Alkilofosforan	C_P %wag/DMT,SA	t min.
¹ 2GT0 (PES)	0/100	C-94/ ² GeO ₂	0,021/0,019	TEP	³ 3,64	180
2GT20	20/80	⁴ C-94	0,021	TEP	⁵ 1,06	240
2GT40	40/60	C-94	0,021	TEP	1,06	240
2GT45	45/55	C-94	0,021	TEP	1,06	240
2GT50	50/50	C-94	0,021	TEP	1,06	240
2GT55	55/45	C-94	0,021	TEP	1,06	240
2GT60	60/40	C-94	0,021	TEP	1,06	240
2GT80	80/20	C-94	0,021	TEP	1,06	240
⁶ 2GT100 (PET)	100/0	⁷ Octan manganu/ ⁸ Sb ₂ O ₃	0,032/0,036	EGKF	0,032	90

¹poli(bursztynian etylenowy)

²wprowadzany do estryfikacji

³stężenie odpowiadające stosunkowi SA/TEP = 27,4481

⁴wprowadzany do transestryfikacji

⁵stężenie odpowiadające stałemu stosunkowi C-94/TEP = 0,02

⁶włóknotwórczy poli(tereftalan etylenowy) (BORYSZEW S.A. Oddział ELANA w Toruniu)

⁷wprowadzany do wymiany estrowej

⁸wprowadzany do polikondensacji wstępnej

Tabela 3.9. Właściwości kopolimerów 2GTS: ułamek molowy zawartości składnika 2GT (n_{2GT}), ułamek wagowy zawartości składnika 2GT (w_{2GT}), lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$)

Próba	n_{2GT}	w_{2GT}	$[\eta]$ dl/g	C_{COOH} mval/kg	LOH mgKOH/g	C_{AA} ppm	DEG %wag.	L^*	a^*	b^*
2GT0	0	0	0,990	33,7	13,0	11	0,5	82	-2	7
2GT20	0,20	0,29	0,899	8,2	4,6	5	0,4	62	-2	16
2GT40	0,40	0,52	0,910	8,0	4,3	5	0,3	63	-2	14
2GT45	0,45	0,57	0,816	10,5	4,8	5	0,3	64	-2	13
2GT50	0,50	0,62	0,839	9,7	4,3	8	0,3	64	-2	12
2GT55	0,55	0,67	0,820	11,0	5,2	8	0,4	67	-2	11
2GT60	0,60	0,71	0,726	16,1	6,1	9	0,5	66	-1	8
2GT80	0,80	0,87	0,639	13,8	5,6	7	0,6	74	-1	8
2GT100	1	1	0,640	30,0	7	102	0,5	81	-4	6

Stężenie grup karboksylowych w otrzymanych kopoliestrach zależy od ich składu chemicznego oraz zmian wartości parametrów w poszczególnych etapach procesu, tj. temperatury, ciśnienia, szybkości mieszania, czasu reakcji. Stężenie grup COOH jest większe w kopolimerach zawierających fragmenty 2GT powyżej 50 %mol i zmienia się w przedziale 10-16 mval/kg, natomiast poniżej tej zawartości w przedziale 8-10 mval/kg. Wskazuje to na zależność stężenia grup kwasowych od wzajemnego stosunku ilościowego monomerów tereftalanych i bursztynianowych. Zawartość grup COOH jest wyraźnie wyższa w przypadku homopolimerów PES i PET.

Podobną zależność jak dla stężenia grup kwasowych obserwujemy dla zawartości glikolu dietylenowego (DEG). Kinetyka polikondensacji ma wpływ na intensywność eteryfikacji glikolu monoetylenowego i powstawanie DEG. Zawartość tego diolu jest najniższa dla układów o zawartości fragmentów 2GT w przedziale

40-50 %mol i wynosi 0,3 %wag/polimer. Poniżej oraz powyżej tego przedziału zawartość DEG wzrasta nieznacznie do 0,5 %wag. (próba 2GT20) oraz do 0,6 %wag. (próba 2GT80).

Tabela 3.10. Wartości M_n i M_w oraz M_w/M_n wybranych kopolimerów 2GTS

Próba	2GT/2GS	M_n	M_w	M_w/M_n
	%mol	g/mol	g/mol	
2GT50	50/50	45 800	106 900	2,33
2GT55	55/45	49 400	99 300	2,01
2GT60	60/40	33 600	80 500	2,40

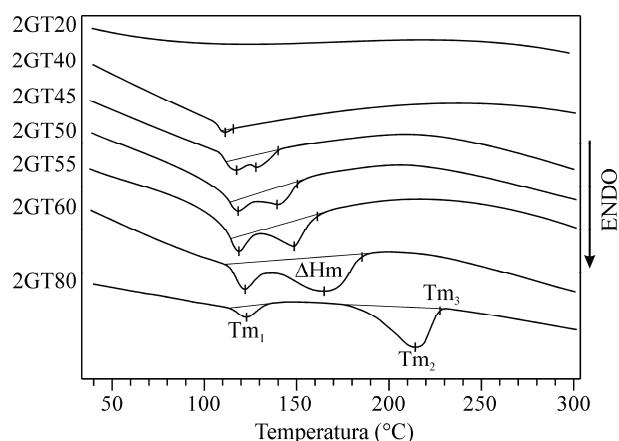
Stężenie aldehydu octowego (AA) zależy m.in. od zastosowanego składu oraz katalizatora. Widać to wyraźnie, gdy porównamy stężenie aldehydu w polimerach 2GTS i PES ze stężeniem AA w tworzywie PET. W tym polimerze jest ono kilkadziesiąt razy wyższe. Ponadto na stężenie aldehydu ma wpływ rodzaj wykorzystanej do syntezy aparatury oraz czas przebywania masy w reaktorze. W przypadku niektórych układów reakcyjnych, dłuższy czas polikondensacji wywiera korzystny wpływ na obniżenie stężenia AA ze względu na jego odparowanie.

Barwa kopolimerów 2GTS ulega pogorszeniu wraz ze zwiększeniem udziału kwasu bursztynowego. Prawdopodobnie jest to wynikiem degradacji termicznej fragmentów bursztynianowych. Obniżeniu ulega jaskrawość w przedziale od $L^* = 74$ (próba 2GT80) do $L^* = 62$ (próba 2GT20). Ponieważ 2GT80 jest tworzywem krystalicznym, zatem za punkt odniesienia należy uznać amorficzny kopolimer 2GT60, w porównaniu do którego, jaskrawość próby 2GT20 zmienia się nieznacznie o 4 jednostki. Wyraźnie większym zmianom podlega odcień barwy żółtej, który zmienia się od $b^* = 8$ (próby 2GT80 oraz 2GT60) do $b^* = 16$ (próba 2GT20). Barwę kopolimerów porównano z wzorcowymi barwami homopolimerów krystalicznych o zbliżonych parametrach $L^* \cdot a^* \cdot b^*$. Reasumując, należy stwierdzić, że otrzymane polimery dla wąskiego przedziału zawartości fragmentów tereftalanowych (40-60 %mol) odznaczają się dobrymi parametrami barwy.

4.1.2.2. Właściwości termiczne

Stosując znane techniki analityczne (DSC, DMTA) dokonałem oceny właściwości termicznych i lepko-sprężystych kopolimerów 2GTS w funkcji temperatury. Analizie DMTA poddałem wszystkie polimery z wyjątkiem próby 2GT20, której lepko-sprężyste właściwości nie pozwoliły na uformowanie kształtki pomiarowej metodą wtrysku. W wyniku tych badań uzyskałem zależności dla zmian podstawowych parametrów termicznych w funkcji zawartości segmentów aromatycznych (2GT) (tabela 3.11). Na rys. 3.9 przedstawiono termogramy DSC kopolimerów 2GTS. Za ciepło topnienia fazy krystalicznej kopolimeru 2GT80 przyjąłem sumę entalpii topnienia nisko- (6 J/g) i wysoko-temperaturowej (26 J/g). Entalpie topnienia pozostałych kopolimerów zostały wyznaczone z endoterm topnienia fazy krystalicznej. Za temperaturę topnienia kopolimerów uznałem końcową graniczną temperaturę (T_{m3}) powiązaną z endotermą wysokotemperaturową.

W pracy doświadczalnej nie analizowałem przemian związanych z przebiegiem chłodzenia, głównie z powodu długich czasów krystalizacji otrzymanych kopolimerów (kilkadziesiąt min. w temp. 80 °C). Zastosowanie standardowej procedury wykonania pomiaru DSC dla przebiegu chłodzenia, nie pozwoliło na wychwylenie egzotermicznej przemiany, jaką jest efekt krystalizacji i związane z nim ciepło krystalizacji. W przyszłych badaniach należałoby zastosować szybkości chłodzenia 0,5 K/min.



Rys. 3.9. Termogramy DSC kopolimerów 2GTS

Tabela 3.11. Właściwości termiczne kopolimerów 2GTS: temperatura topnienia (T_{m1} i T_{m2}) oraz końcowa graniczna temperatura topnienia (T_{m3}), całkowita entalpia topnienia kopolimeru (ΔH_m), zawartość fazy krystalicznej (x_k), temperatura zeszklenia (T_g), temperatura ugięcia pod obciążeniem (T_d)

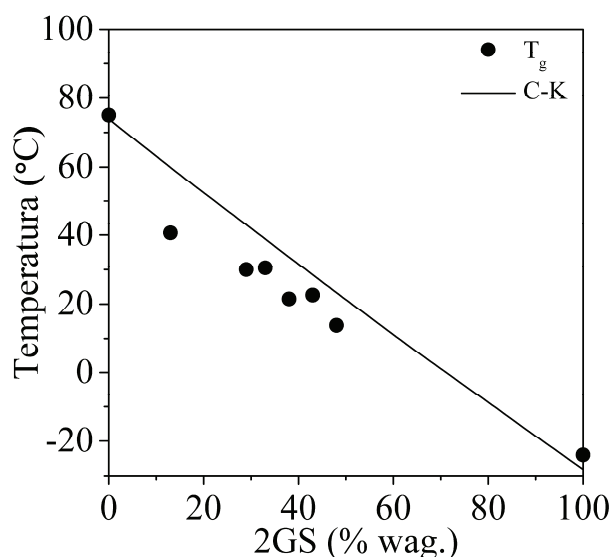
Próba	T_{m1} °C	T_{m2} °C	T_{m3} °C	ΔH_m J/g	2x_k %	T_g °C	T_d °C
2GT0		102		45	59	-24 ¹	
2GT20							
2GT40		109	115	2	2	14	21
2GT45	115	126	140	9	8	23	30
2GT50	117	139	150	15	14	22	29
2GT55	114	145	160	17	15	31	36
2GT60	116	160	190	29	25	30	37
2GT80	123	214	230	32	26	41	49
2GT100		260		45	35	75	

¹dane literaturowe [150]

²procentowy udział fazy krystalicznej wyznaczyłem stosując równanie: $x_k = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} = \frac{\Delta H_m}{(w_{2GT} \cdot \Delta H_{m(2GT)}^0) + (w_{2GS} \cdot \Delta H_{m(2GS)}^0)} \cdot 100\%$, gdzie $\Delta H_{m(2GT)}^0 = 130,2$ J/g – to obliczona entalpia topnienia homopolimeru PET przy 100% udziale fazy krystalicznej w polimerze, $\Delta H_{m(2GS)}^0 = 76,4$ J/g – to obliczona entalpia topnienia homopolimeru PES przy 100% udziale fazy krystalicznej w polimerze.

Temperatura topnienia oraz entalpia topnienia 2GTS rosną liniowo wraz ze wzrostem w poliestrze udziału fragmentów tereftalanowych. Pośrednio potwierdza to statystyczną budowę otrzymanych kopolimerów. Odnosi się to także do temperatury zeszklenia, która rośnie, gdy zwiększamy w kopolimerze udział fragmentów aromatycznych.

Budowa chemiczna kopolimerów ma związek ze stosunkiem temperatury zeszklenia do temperatury topnienia T_g/T_m . Wykazano, że w przypadku kopolimerów statystycznych, które odznaczają się obniżoną zdolnością do krystalizacji, stosunek T_g/T_m przybiera wysokie wartości. Przeciwnie, w przypadku kopolimerów blokowych zbudowanych z długich fragmentów (bloków) tego samego meru, które mogą krystalizować podobnie jak makrocząsteczki homopolimerów, stosunek T_g/T_m przybiera niskie wartości. Dla T_g wyznaczonej metodą DMTA oraz T_{m3} wyznaczonej metodą DSC średni stosunek T_g/T_m kopolimerów 2GTS wynosi 0,69 i przyjmuje wartość maksymalną dla 2GT40 (0,74) oraz minimalną dla 2GT80 (0,62). Wysokie wartości T_g/T_m wskazują na statystyczną budowę łańcucha kopolimerów 2GTS.



Rys. 3.10. Temperatura zeszklenia wyznaczona metodą DMTA (T_g) oraz obliczona temperatura zeszklenia (Couchman-Karasza) w funkcji wagowej zawartości komonomeru alifatycznego (2GS)

W wyniku trudności z uzyskaniem pomiaru przemiany zeszklenia kopolimerów 2GTS metodą DSC, temperaturę tą wyznaczyłem na drodze rozważań teoretycznych stosując równanie Couchmana-Karasza (C-K):

$$\ln T_g = \frac{w_{2GT} \cdot \Delta C_{p(2GT)} \cdot \ln T_{g(2GT)} + w_{2GS} \cdot \Delta C_{p(2GS)} \cdot \ln T_{g(2GS)}}{w_{2GT} \cdot \Delta C_{p(2GT)} + w_{2GS} \cdot \Delta C_{p(2GS)}} \quad (11)$$

W równaniu C-K parametry zmienne w_{2GT} i w_{2GS} oznaczają ułamki wagowe zawartości komonomerów tereftalanowych i bursztynianowych; parametry stałe $\Delta C_{p(2GT)} = 1,42 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ oraz $\Delta C_{p(2GS)} = 1,51 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ to obliczone zmiany wartości ciepła właściwego homopolimerów PET i PES; parametry stałe $T_{g(2GT)} = 73,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ oraz $T_{g(2GS)} = -28,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ stanowią obliczone temperatury zeszklenia homopolimerów PET i PES. Ciepła właściwe homopolimerów obliczyłem stosując wartości grupowe molowej pojemności cieplnej dla temperatury 289,15 K, natomiast temperatury zeszklenia homopolimerów obliczyłem stosując wartości grupowe molowej funkcji zeszklenia [189].

Przyjmując za Couchmanem i Schneiderem definicję współczynnika k (stosunek zmian pojemności cieplnej homopolimerów w temperaturze zeszklenia $k = \Delta C_{p(2GS)}/\Delta C_{p(2GT)}$, który w tym przypadku wynosi 1,06), równanie C-K przedstawiamy w uproszczonej formie [8]:

$$T_g = \frac{w_{2GT} \cdot T_{g(2GT)} + k \cdot w_{2GS} \cdot T_{g(2GS)}}{w_{2GT} + k \cdot w_{2GS}} \quad (12)$$

Obliczone wartości temperatury zeszklenia z równania C-K porównałem z wartościami wyznaczonymi doświadczalnie przy pomocy metody DMTA i przedstawiłem na rys. 3.10. Uzyskane wyniki teoretyczne są zbliżone wartościami do wyników doświadczalnych.

Z analizy termogramów DSC wynika, że kopolimer 2GT20 nie wykazuje zdolności do krystalizacji. Dużą zawartość fazy krystalicznej mają jedynie homopolimery PES i PET. Otrzymane polimery należy uznać za tworzywa charakteryzujące się niską zawartością fazy krystalicznej, które krystalizują powoli oraz posiadają relatywnie niskie temperatury zeszklenia i ugięcia pod obciążeniem (tab. 4.6). Zbyt niskie wartości T_g i T_d powodują, że tworzywa pod wpływem ciepła łatwo przechodzą w stan lepko-sprężysty i nabierają skłonności do sklejan. Zjawisku temu można jednak zapobiegać przez stosowanie specjalnych dodatków poślizgowych (ang. slip agent).

Przebiegi termogramów DSC ujawniają obecność dwóch charakterystycznych punktów topnienia, co sugeruje dimorfizm fazy krystalicznej, wynikający z niezależnie krystalizujących fragmentów alifatycznych (2GS) i aromatycznych (2GT). Przyczyną tego jest występująca różnica w budowie chemicznej sztywnych jednostek 2GT i giętkich jednostek 2GS. Endoterma niskotemperaturowa odpowiada topnieniu fazy krystalicznej zbudowanej z ugrupowań bursztynianowych, natomiast endoterma wysokotemperaturowa związana jest z topnieniem fazy krystalicznej o większej energii kohezji, zbudowanej z fragmentów tereftalanowych. Zjawisko tzw. izodymorfizmu jest powszechne w przypadku kopolimerów, których segmenty powtarzalne różnią się budową chemiczną (energiami kohezji). Wprowadzanie nieobjętościowych monomerów alifatycznych w łańcuchowe, powtarzalne struktury aromatyczne skutkuje obniżaniem temperatury topnienia i zdolności do krystalizacji składnika aromatycznego, co wpływa na pseudo-eutektyczne zachowanie takich układów. Potwierdza to temperatura topnienia T_{m1} , która pozostaje względnie taka sama, niezależnie od zawartości segmentów aromatycznych w kopolimerze. W polimerach 2GTS może występować częściowa separacja faz krystalicznych, szczególnie w przypadku kopolimerów zawierających w budowie dłuższe powtarzalne fragmenty aromatyczne (2GT50÷2GT80).

Obecność wielu endoterm topnienia może być związana również z przestrukturowaniem i z obecnością nieperfekcyjnej fazy krystalicznej, która może mylnie sugerować rozdzielność fazową. Wniosek taki nasuwa się, gdy analizujemy termogram kopolimeru 2GT55, a w szczególności kopolimerów 2GT50 i 2GT45. W tych przypadkach dochodzi do schodzenia się ekstremów nisko- oraz wysokotemperaturowych i formowania szerokiej przemiany topnienia.

Obecność dwóch temperatur topnienia nie wyklucza jednak istnienia w kopolimerach 2GTS fazy kokrystalicznej, której występowanie charakterystyczne jest dla rzadkich układów izomorficznych. Zjawisko izomorficznej kokrystalizacji w kopolimerach 3GTS, które również otrzymałem w swojej pracy doświadczalnej, potwierdzili niedawno Papageorgiou i współpracownicy [190]. Polimery 3GTS są bardzo zbliżone budową chemiczną do układów 2GTS, co może sugerować występowanie podobieństw w budowie mikrostruktury obu tworzyw.

Zjawisko obecności dwóch ekstremów topnienia, w którym ekstremum wysokotemperaturowe odpowiadające za topnienie fazy krystalicznej, uformowanej przez przestrzenne sekwencje aromatyczne, zbliża się do przemiany niskotemperaturowej wraz ze wzrostem udziału czynnika zakłócającego krystalizację fragmentów 2GT, którym jest monomer alifatyczny, nosi miano efektu depresji temperatury topnienia. Depresję temperatury topnienia można poddać analizie stosując równanie Floryego [8]:

$$\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T_{m3}} = \frac{R}{\Delta H_{m(2GT)}} \cdot \ln(1 - n_{2GS}) \quad (13)$$

W uproszczonej formie:

$$(T_{m2} - T_{m3}) \cdot \Delta H_{m(2GT)} = F \cdot R \cdot T_{m3} \cdot T_{m2} \quad (14)$$

Gdzie:

$\Delta H_{m(2GT)}$ – oznacza ciepło topnienia fazy krystalicznej zbudowanej z fragmentów tereftalanowych (2GT),

$F = -\ln(1 - n_{2GS})$ – jest współczynnikiem związanym z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, fizycznie powiązany ze współczynnikiem Floryego-Hugginsa (χ),

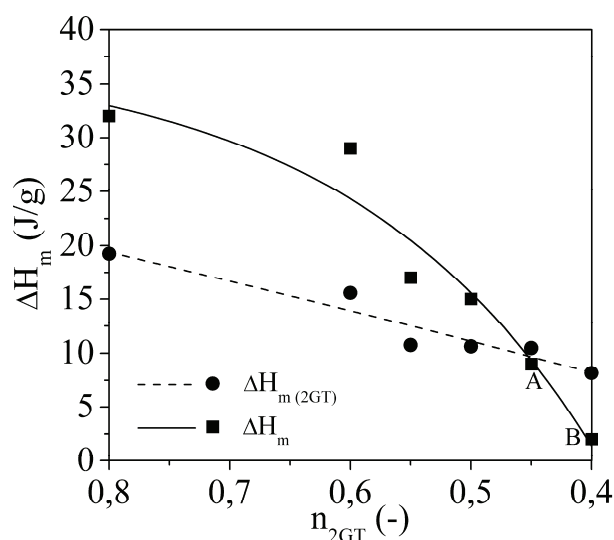
n_{2GS} – ułamek molowy zawartości fragmentów bursztynianowych (2GS),

R – stała gazowa,

T_{m2} – temperatura topnienia fazy krystalicznej zbudowanej z fragmentów 2GT,

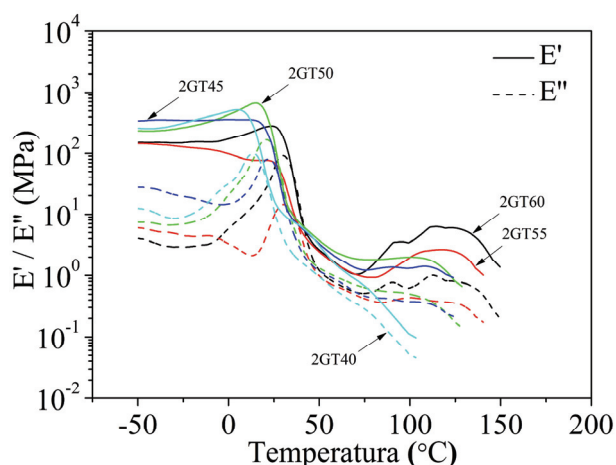
T_{m3} – końcowa graniczna temperatura topnienia 2GTS.

Z równania Floryego można wyznaczyć ciepło topnienia fazy krystalicznej zbudowanej z fragmentów tereftalanowych ($\Delta H_{m(2GT)}$). Ciepło to może być rozpatrywane jako miara energii zakłóceń w strukturze fazy krystalicznej kopolimerów 2GTS, wywołanych obecnością fragmentów bursztynianowych. Zmianę entalpii $\Delta H_{m(2GT)}$ kopolimerów 2GTS, w których przypadku zachodzi zjawisko depresji temperatury topnienia, porównałem z entalpią topnienia fazy krystalicznej tych kopolimerów (ΔH_m) (rys. 3.11).

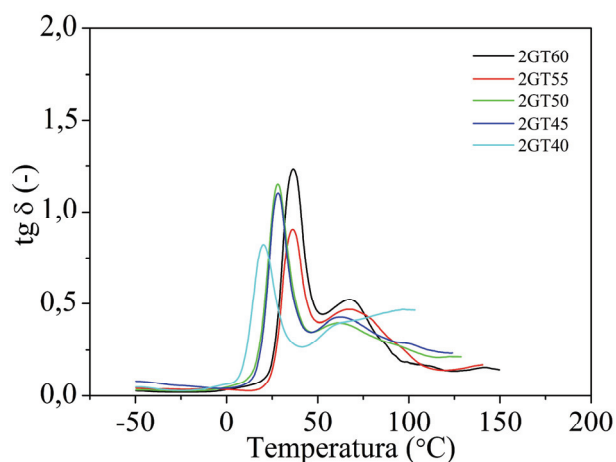


Rys. 3.11. Entalpia topnienia - $\Delta H_{m(2GT)}$ fazy krystalicznej zbudowanej z sekwencji 2GT (obliczono z równania Floryego – linia kreskowana) oraz entalpia topnienia fazy krystalicznej kopolimerów 2GTS (ΔH_m) zbudowanej z sekwencji 2GT i 2GS (zmierzono metodą DSC – linia ciągła) w funkcji ułamka molowego zawartości fragmentów 2GT

Z obliczeń wynika, że entalpia topnienia fazy krystalicznej uformowanej przez fragmenty aromatyczne jest niższa aniżeli entalpia topnienia fazy krystalicznej kopolimerów. Jedynie w przypadku kopolimerów 2GT45 i 2GT40 (punkty A i B) zmierzone ciepło topnienia 2GTS jest niższe odpowiednio o 1,5 i 6,2 J/g od entalpii topnienia składnika 2GT. Wartość ciepła topnienia składnika krystalizującego 2GT stanowi od 54 % dla kopolimeru 2GT60 do 70 % dla 2GT50 wartości ciepła zmierzonego kopolimerów. Oznacza to, że fragmenty aromatyczne są przeważającym budulcem fazy krystalicznej, natomiast fragmenty alifatyczne krystalizują w niewielkim stopniu. Zdolność do krystalizacji fragmentów 2GT maleje wraz ze wzrostem udziału składnika alifatycznego. W przypadku kopolimerów 2GT80÷2GT50 mamy do czynienia z obecnością nieznacznie tylko zdefektowanej fazy krystalicznej fragmentów aromatycznych. Faza ta ulega zdefektowaniu, gdy zawartość fragmentów 2GS przekracza 55 %mol (punkty A i B). Rozważania prowadzą do wniosku, że przestrzenne segmenty aromatyczne mocno zaburzają krystalizację segmentów bursztynianowych. Odbywa się to nie tylko poprzez zmniejszenie liczby oddziaływań kohezyjnych między powtarzalnymi jednostkami alifatycznymi, ale głównie poprzez czynnik steryczny, wywołany obecnością pierścieni benzenowych. W układach alifatyczno-aromatycznych z krótkimi fragmentami alifatycznymi (kopolimery 2GTS należą do takich), prawdopodobieństwo zetknięcia się segmentów aromatycznych jest dużo większe aniżeli w przypadku kopolimerów z długimi fragmentami alifatycznymi. Dodatkowo wniosek ten potwierdza brak zdolności do krystalizacji kopolimeru 2GT20.



Rys. 3.12. Analiza DMTA kopolimerów 2GTS o zawartości fragmentów tereftalanowych w przedziale 2GT40÷2GT60



Rys. 3.13. Tangens kąta stratności ($\text{tg } \delta$) (współczynnik rozpraszania) w funkcji temperatury kopolimerów 2GTS o zawartości fragmentów tereftalanowych w przedziale 2GT40÷2GT60

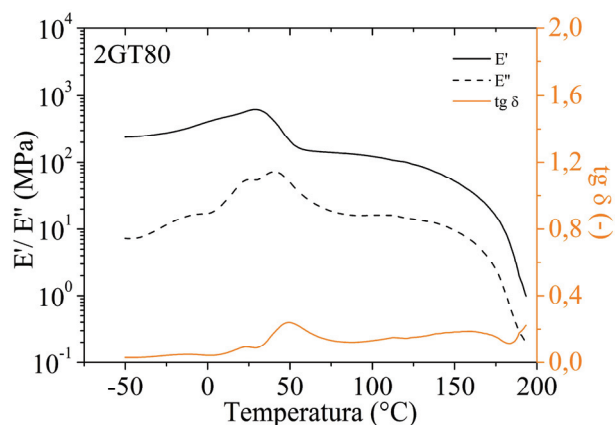
Temperaturowe widma modułów zachowawczego (E') i stratności (E'') oraz tangensa kąta stratności ($\text{tg } \delta$) dla amorficznych kopolimerów 2GTS (2GT40÷2GT60) przedstawiono na rys. 3.12 i 3.13. Ze względu na największy stopień krystaliczności kopolimeru 2GT80, przebieg zmiany modułów E' i E'' oraz $\text{tg } \delta$ w funkcji temperatury tego polimeru przedstawiono na osobnym diagramie (rys. 3.14).

Analizując spektra temperaturowe modułu zachowawczego (E') kopolimerów 2GT40÷2GT60 w przedziale od -50 do 20 °C obserwujemy stały liniowy przebieg E' , co świadczy o stanie szklistym 2GTS w tym zakresie temperaturowym. W przedziale od 20 do 50 °C widoczny jest gwałtowny spadek E' . Jest on związany z przejściem kopolimerów ze stanu szklistego do stanu lepko-sprężystego. W tym zakresie temperatury obserwujemy nakładanie się wartości modułu zachowawczego i modułu stratności. Taki przebieg modułów E' i E'' jest charakterystyczny dla polimerów amorficznych, których sztywność jest uzależniona od wartości temperatury zeszklenia. Związane jest to także z tym, że całkowita wartość energii kinetycznej zużytej do deformacji próbki materiału i zmagazynowanej w formie energii potencjalnej uległa rozproszeniu w postaci ciepła.

W przedziale temperatur od 20 do 45 °C występuje maksimum tłumienia ($\text{max tg } \delta$). Pík ten można odnieść do temperatury ugięcia (T_d), w której kopolimer traci swoją stabilność wymiarową (rys. 4.21). Trzeci przedział temperaturowy to stan wysokiej elastyczności kopolimerów 2GTS, występujący w wąskim zakresie od 50 do 80 °C. Analizując przebieg $\text{tg } \delta$ w tym przedziale, obserwujemy drugi charakterystyczny pik. Prawdopodobnie jest on powiązany ze słabym przejściem lepko-sprężystym, zachodzącym w wyniku ruchów dyfu-

zyjnych fragmentów 2GT łańcucha rozproszonych w fazie amorficznej zbudowanej z fragmentów 2GS. Potwierdza to separację fazową i utworzenie mikrostruktury kopolimerów 2GTS.

W dalszym przedziale temperaturowym przebiegu modułów, w przypadku kopolimerów 2GT50÷2GT60, napotykamy na szerokie przejście stanu plastycznego. Podobnie jak na termogramach DSC, obecny jest podwójny pik relaksacji naprężeń w zakresie od 80 do 130 °C. Pik ten odnosi się do przemiany topnienia słabo wykształconej i nieperfekcyjnej fazy krystalicznej zbudowanej z fragmentów 2GS w temperaturze ok. 100 °C oraz topnienia krystalitów uformowanych przez struktury aromatyczne w maksimum tego piku. Szerokie ekstremum omawianej przemiany widoczne w postaci dwóch maksimów może świadczyć o obecności dwóch struktur krystalicznych 2GT i 2GS.



Rys. 3.14. Analiza DMTA kopolimeru 2GTS o zawartości 80 %mol fragmentów 2GT

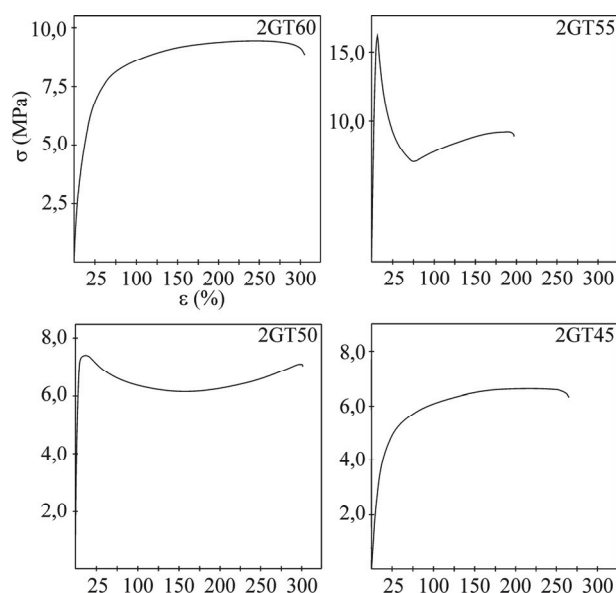
Rys. 3.14 przedstawia temperaturowe widma DMTA kopolimeru zawierającego 80 %mol fragmentów aromatycznych w budowie łańcucha. W przeciwieństwie do kopolimerów o mniejszych udziałach fragmentów tereftalanowych, 2GT80 jest polimerem krystalicznym o względnie dużym udziale fazy krystalicznej (ok. 30 %). Potwierdza to odmienny od polimerów „amorficznych” przebieg modułów E' i E''. W polimerach krystalizujących przemiana dynamicznego przejścia ze stanu zeszklenia do stanu lepko-sprężystego objawia się łagodnym i niskim spadkiem modułu. Świadczy to o zachowaniu przez polimer swojej względnej sztywności, aż do momentu topnienia. Na taki przebieg E' i E'' ma bezpośredni wpływ faza krystaliczna, która tłumí przyłożone naprężenia mechaniczne. O ile w przypadku kopolimerów „amorficznych” o zawartości fragmentów 2GS większej niż 40 %mol mamy do czynienia z gwałtownym i stromym spadkiem modułów dla przemiany plastycznej (ang. leathery transition), o tyle dla kopolimeru 2GT80 przejście to ma charakter łagodnego spadku w stosunkowo szerokim spektrum temperatury (25-60 °C) i wąską zmianą modułu w zakresie 10³÷10² MPa. Potwierdza to również bardzo niska wartość tg δ, która wynosi 0,2. Gwałtowność przejścia ze stanu szklistego do stanu lepko-sprężystego można rozpatrywać również z punktu widzenia różnicy temperatur ugięcia i zeszklenia ($T_d - T_g = \Delta T$), która dla kopolimeru 2GT80 wynosi 8,6 °C. Wskazuje to na wyższą odporność tego polimeru na deformacje w stosunku do układów 2GT40÷2GT60, których ΔT waha się w przedziale 5,5-7,7 °C.

Obecność fazy krystalicznej wpływa na zachowanie stabilności wymiarów w charakterystycznym dla każdego tworzywa krystalizującego przedziale temperatur. Stabilność ta występuje w przedziale, w którym przebieg modułów w funkcji rosnącej temperatury przybiera względnie stałą wartość. Dla kopolimeru 2GT80 jest to przedział od 60 do 100 °C. W dalszej kolejności mamy do czynienia z regionem elasto-plastycznym,

w przedziale temperatur od ok. 100 do 170 °C. W regionie tym następuje nieznaczny spadek modułów i obniżanie zdolności materiału do tłumienia naprężeń. Gwałtowny spadek $\tan \delta$ oraz modułów w zakresie temperatur 170-185 °C powiązany jest z przejściem polimeru w stan plastyczno-płynny.

4.1.2.3. Statyczne właściwości mechaniczne

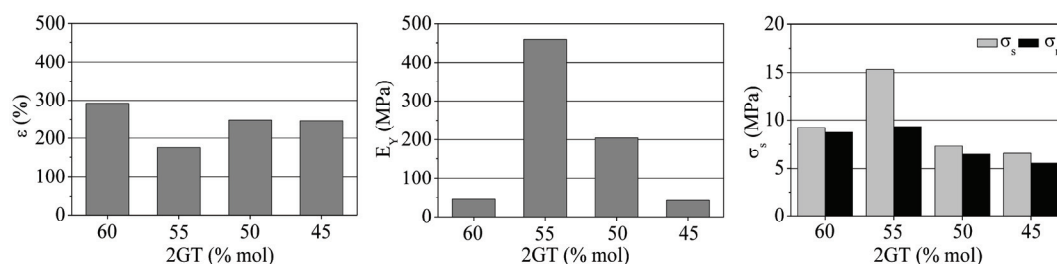
Właściwości mechaniczne oceniałem przy pomocy techniki statycznego rozciągania. Wyzaczyłem wytrzymałość na rozciąganie (σ_S), wytrzymałość na zerwanie (σ_r), wydłużenie do zerwania (ϵ) oraz moduł Younga (E_Y). Zmianę powyższych parametrów uzależniłem od zmiany składu badanych kopolimerów. Z siedmiu próbek tylko w przypadku czterech otrzymałem wymiarowe i homogeniczne kształtki, pozbawione wad powierzchniowych. Dało to wstępny pogląd, co do możliwości przetwórstwa uzyskanych polimerów metodą wtrysku. Kopolimer 2GT80 charakteryzuje się dużą kruchością i pękał po przyłożeniu siły rozciągającej. Przeciwnie kopolimery 2GT20 i 2GT40, są amorficzne i plastyczne. Nie pozwoliło to uformować właściwych kształtek. Na rys. 3.15 przedstawiono diagramy naprężenie – wydłużenie wybranych kopolimerów z badanego wąskiego przedziału zawartości fragmentów aromatycznych 2GT.



Rys. 3.15. Krzywe naprężenie (σ) – wydłużenie (ϵ) wybranych kopolimerów 2GTS

Podczas rozciągania statycznego występuje stan naprężenia jednoosiowego, czy też deformacja jednoosiowa. W trakcie odkształcania osiowego polimeru wraz z naprężeniem rośnie stopień deformacji. Zjawisko to określamy mianem pracy zmęczeniowej. Krzywe naprężenie-wydłużenie wskazują, że otrzymane polimery są względnie wytrzymałe i ciągliwe. W przypadku kopolimerów 2GT45 i 2GT60 przebieg deformacji odpowiada typowym krzywom charakterystycznym dla elastomerów. Krzywe te nie mają zarysowanej wyraźnej granicy plastyczności, charakterystycznej dla homopolimeru PET. Wyraźna granica plastyczności związana jest z tzw. zjawiskiem „szyjkowania”, w którego trakcie zachodzi proces krystalizacji splątanych i pozbawionych możliwości ruchu względem siebie makrocząsteczek. Krystalizacja ta jest wywołana wymuszoną przez statyczne naprężenie orientacją makrocząsteczek, która prowadzi do trwałej zmiany położenia i kształtu łańcuchów, w efekcie do obniżenia entropii swobodnej układu. Wiąże się to z trwałym i nieodwracalnym odkształceniem polimeru. Taki charakterystyczny przebieg krzywych naprężenie-wydłużenie posiadają kopolimery 2GT50 i 2GT55. O ile w przypadku próby 2GT55 mamy do czynienia z gwałtownym odkształceniem i wyso-

ko postawioną granicą plastyczności, powyżej 15 MPa, odkształcenie próby 2GT50 przebiega łagodnie wskazując na słabą odporność na deformację.

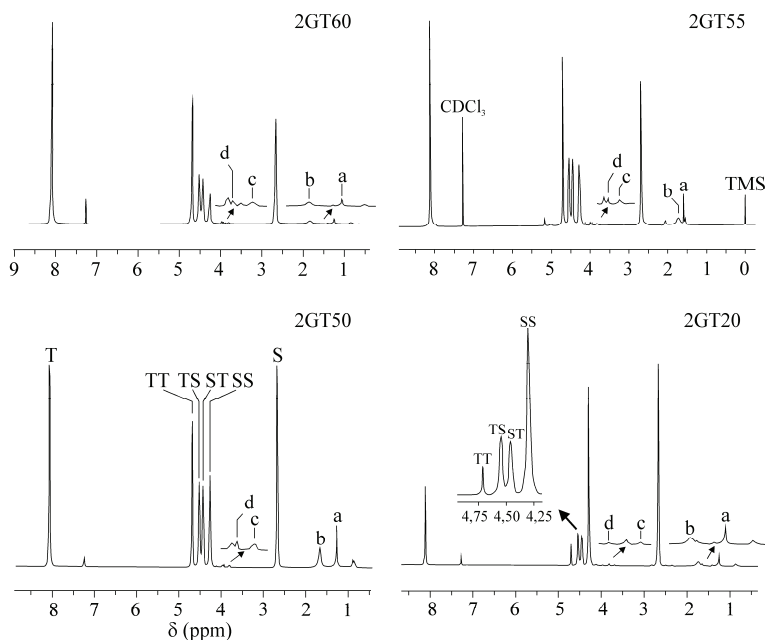


Rys. 3.16. Zmiana właściwości wytrzymałościowych w funkcji zawartości fragmentów 2GT: wydłużenie do zerwania (ϵ), moduł Younga (E_Y), wytrzymałość na rozciąganie (σ_s), wytrzymałość na zerwanie (σ_r) kopolimerów 2GTS

W parze ze zdolnością materiału do trwałego odkształcenia idą wysokie wartości modułu odkształcalności liniowej, zwanego modułem Younga (E_Y), czy też sprężystości. Zależność ta sprawdza się w przypadku układów 2GT50 i 2GT55, których wartości E_Y wynoszą odpowiednio powyżej 450 i 250 MPa. Próby 2GT60 oraz 2GT45 wykazują niskie moduły Younga na poziomie 45 MPa, co wskazuje, że polimery te mają charakter materiałów miękkich i ciągliwych z umiarkowanymi wydłużeniami na poziomie 250-300 % (rys. 3.16).

4.1.2.4. ^1H NMR

Skład chemiczny kopolimerów 2GTS określiłem stosując metodę protonowego nuklearnego rezonansu magnetycznego (^1H NMR). Badaniu poddałem cztery wybrane kopoliestry w celu analizy zmian strukturalnych w budowie makrocząsteczek 2GTS.



Rys. 3.17. Widma ^1H NMR 400 MHz wybranych kopolimerów 2GTS

Widoczne na rys. 3.17 spektra ^1H NMR są właściwe dla kopolimerów statystycznych o budowie alifatyczno-aromatycznej [149-150,190-191]. Widma składają się z sygnałów protonowych, które odpowiadają jednostkom etylenowym świadczącym o obecności charakterystycznych podwójnych sekwencji w budowie chemicznej 2GTS (tabela 3.12). Sygnał TT odpowiada protonom jednostki etylenowej właściwej dla fragmentów aromatyczno-aromatycznych. Sygnały TS i ST reprezentują protony grup metylenowych w jednostce etyleno-

wej fragmentów alifatyczno-aromatycznych. Grupy te występują odpowiednio przy wiązaniach estrowych aromatycznych i alifatycznych. Zaś sygnał SS odpowiada protonom jednostki etylenowej fragmentów alifatyczno-alifatycznych. Rozkład sekwencji w kopolimerze wyznaczyłem stosując udziały fragmentów f_{TT} , f_{TS} , f_{ST} i f_{SS} . Udziały te obliczyłem wykorzystując powierzchnie całkowite pików (A) odpowiadające sygnałom rezonansowym TT, TS, ST, SS.

$$f_{TT} = \frac{A_{TT}}{A_{TT}+A_{TS}+A_{TS}+A_{SS}} \quad (15)$$

$$f_{TS} = \frac{A_{TS}}{A_{TT}+A_{TS}+A_{TS}+A_{SS}} \quad (16)$$

$$f_{ST} = \frac{A_{ST}}{A_{TT}+A_{TS}+A_{TS}+A_{SS}} \quad (17)$$

$$f_{SS} = \frac{A_{SS}}{A_{TT}+A_{TS}+A_{TS}+A_{SS}} \quad (18)$$

Zawartość molową fragmentów aromatycznych obliczyłem stosując powierzchnie całkowite pików odpowiadające sygnałom protonowym pierścienia benzenowego (T), które zlokalizowane są w merach tereftalanowych (8,11 ppm) oraz sygnałom protonowym grup metylenowych kwasu bursztynowego (S), które znajdują się w merach bursztynianowych (2,69 ppm).

$$n_T = \frac{A_T}{A_T + A_S} \quad (19)$$

Stopień statystyczności (R) jest wynikiem sumy dwóch prawdopodobieństw P_{TS} i P_{ST} i określa rozkład sekwencji w makrocząsteczce kopolimeru. Rozkład ten jest istotnym czynnikiem warunkującym właściwości otrzymanych polimerów.

$$R = P_{TS} + P_{ST} \quad (20)$$

Prawdopodobieństwo znalezienia jednostki tereftalanowej T przy jednostce bursztynianowej S (P_{TS}) oraz prawdopodobieństwo znalezienia jednostki bursztynianowej S przy jednostce tereftalanowej T (P_{ST}) obliczyłem stosując równania:

$$P_{TS} = \frac{\frac{f_{TS} + f_{ST}}{2}}{\frac{f_{TS} + f_{ST}}{2} + f_{TT}} \quad (21)$$

$$P_{ST} = \frac{\frac{f_{TS} + f_{ST}}{2}}{\frac{f_{TS} + f_{ST}}{2} + f_{SS}} \quad (22)$$

Średnią długość sekwencji tereftalanowych (L_{nT}) i bursztynianowych (L_{nS}), zwaną średnią długością blokową obliczyłem stosując znaną zależność zaproponowaną przez Yamadera i Murano [192]:

$$P_{TS} = \frac{1}{L_{nT}} \quad (23)$$

$$P_{ST} = \frac{1}{L_{nS}} \quad (24)$$

Tabela 3.12. Przyporządkowanie sygnałów protonowych i ich przesunięcia chemicznego w widmach ^1H NMR kopolimerów 2GTS

Rodzaj sekwencji	Struktura chemiczna	Protony	Przesunięcie chemiczne δ
			ppm
T		4H	8,11
TT		4H	4,71
TS		2H	4,54-4,56
ST		2H	4,44-4,46
SS		4H	4,27
S		4H	2,69

Tabela 3.13. Rozkład sekwencji i stopień statystyczności wybranych kopolimerów 2GTS; zawartość molowa fragmentów aromatycznych 2GT, ułamki molowe merów tereftalanowych i bursztynianowych (n_T , n_S)

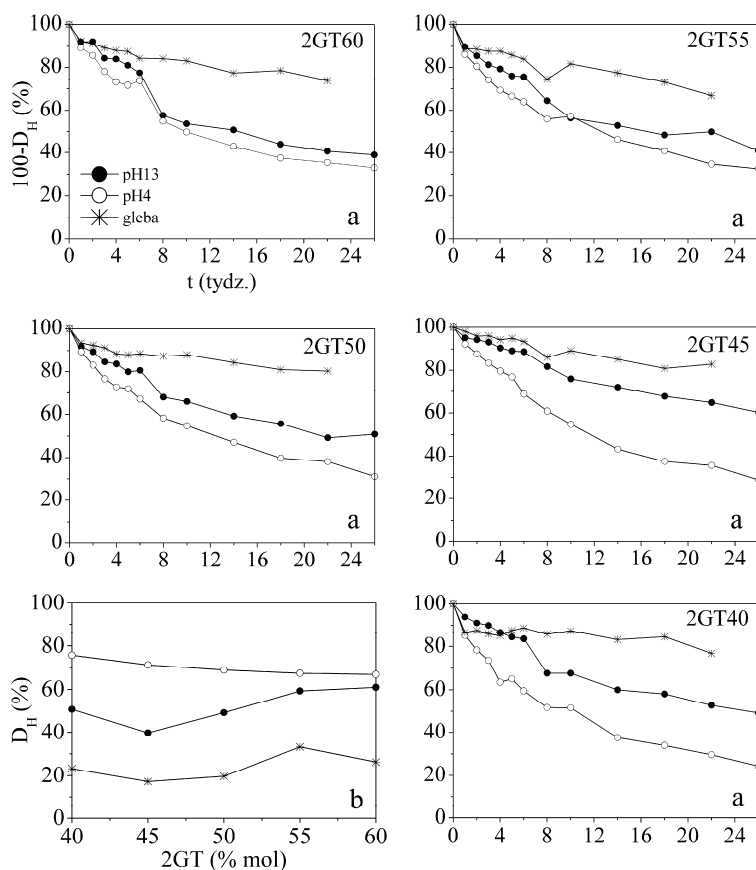
Próba	2GT %mol	2GT ^1H NMR %mol	n_T	n_S	f_{TT}	$f_{TS} + f_{ST}$	f_{SS}	P_{TS}	P_{ST}	Ln_T	Ln_S	R
2GT60	60	62,5	0,625	0,375	0,37	0,49	0,14	0,40	0,63	2,53	1,58	1,03
2GT55	55	57,1	0,571	0,429	0,30	0,49	0,21	0,45	0,54	2,24	1,87	0,98
2GT50	50	52,1	0,521	0,479	0,26	0,51	0,23	0,50	0,52	2,01	1,91	1,02
2GT20	20	21,6	0,216	0,784	0,05	0,34	0,61	0,79	0,22	1,27	4,61	1,01

Wraz ze wzrostem zawartości merów bursztynianowych w kopolimerze maleją udziały sekwencji tereftalanowo-tereftalanowych (TT) oraz tereftalanowo-bursztynianowych (TS i ST), jak również średnia blokowa długość fragmentów aromatycznych. Maleje wówczas prawdopodobieństwo znalezienia jednostki bursztynianowej przy jednostce tereftalanowej. Natomiast stopień statystyczności (R) kopolimerów 2GTS pozostaje równy jedności, niezależnie od składu kompozycji (tabela 3.13). Gdy $R = 1$ mamy do czynienia z kopolimerami statystycznymi (ang. random copolymers). W przypadku kopolimerów alternatywnych (naprzemiennych) $R = 2$, natomiast R kopolimerów blokowych dąży do zera. Badanie ^1H NMR potwierdza zasadność wniosku wyciągniętego na podstawie analizy właściwości termicznych, że otrzymane kopolimery posiadają budowę bezładną. Wyniki pokazują, że faktyczny skład chemiczny kopolimerów 2GTS jest zbliżony do składu przyjętego w syntezie. Budowa chemiczna otrzymanych polimerów wskazuje na poprawne i powtarzalne przeprowadzenie wszystkich syntez doświadczalnych.

Widma ^1H NMR zawierają również pomniejsze sygnały rezonansowe. Sygnał protonowy a ($-\text{CH}_3$) przy przesunięciu 1,3 ppm można przypisać grupie metylowej alkilofosforanu. Sygnał d (HOH) obecny w szerokim zakresie przesunięcia chemicznego (1,5-1,9 ppm) odpowiada zasocjowanej przez rozpuszczalnik CDCl_3 wodzie w postaci HOH. Dzieje się tak, ponieważ chloroform posiada niezerowy moment dipolowy i stąd oddziałuje z cząsteczkami wody tworząc asocjaty. Charakterystyczne dla otrzymanych kopolimerów sygnały c ($-\text{CH}_2-$) i d ($-\text{CH}_2-$) przy $\delta = 3,85-3,90$ i $\delta = 3,95-4,00$ można przypisać protonom grup metylenowych obecnych przy końcowych grupach hydroksylowych odpowiednio fragmentów S i T.

4.1.3. Degradacja hydrolityczna

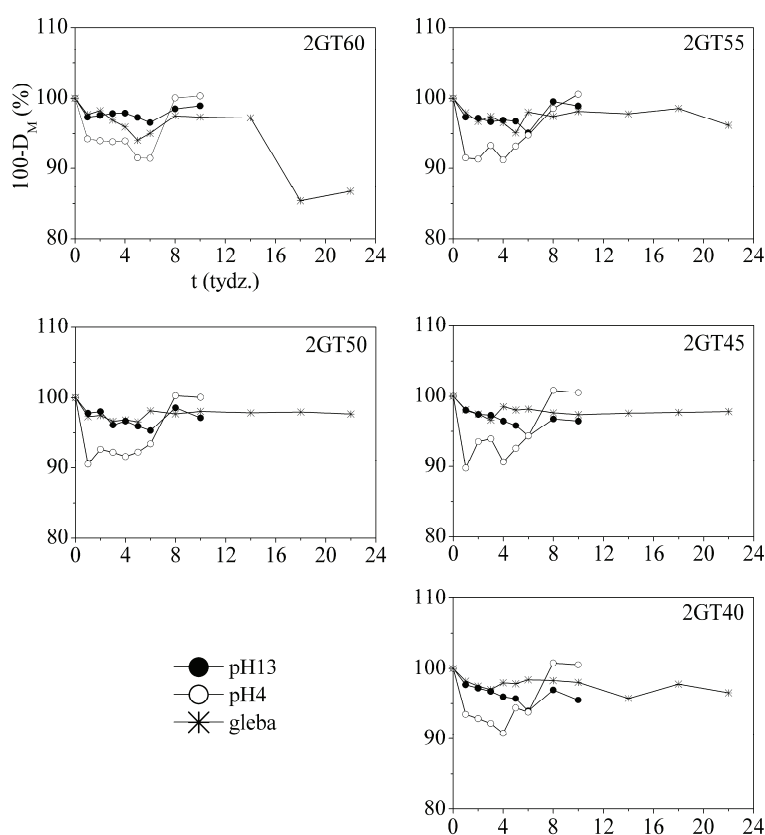
Proces hydrolizy jest wstępnym etapem degradacji poliestrów alifatycznych i alifatyczno-aromatycznych, a więc doskonałym wskaźnikiem ich zdolności do biodegradacji. W przypadku poliestrów biodegradowalnych, obok hydrolizy enzymatycznej, to właśnie proces hydrolizy wywołanej czynnikami abiotycznymi odgrywa najistotniejszą rolę w procesie rozkładu makrocząsteczki poliestru na związki rozpuszczalne w wodzie i metabolizowane przez mikroorganizmy.



Rys. 3.18. Wykresy a – procentowy spadek lepkości istotnej ($100-D_H$) wybranych kopolimerów 2GTS w funkcji czasu; wykres b – zmiana maksymalnego stopnia hydrolizy (D_H) w funkcji zawartości fragmentów 2GT

Z dotychczasowych badań dotyczących syntezy i właściwości kopolimerów alifatyczno-aromatycznych wynika, że poliestry zawierające w budowie do 60 %mol fragmentów aromatycznych ulegają biodegradacji w różnych warunkach środowiskowych. Fakt ten zawęził moje badania degradacji hydrolitycznej do kopolimerów o zawartości fragmentów tereftalanowych od 40 do 60 %mol. Hydrolizę prowadziłem w środowiskach, różniących się składem i rodzajem materii żywej i nieżywej oraz parametrami: odczynem

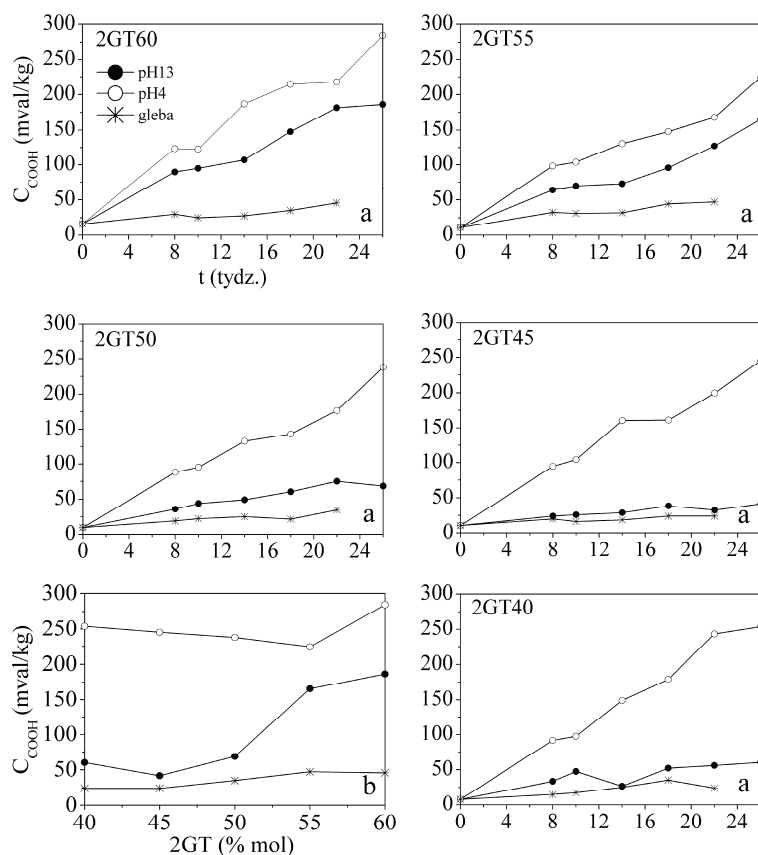
pH, temperaturą i stopniem zawilgocenia. Proces prowadziłem w roztworach wodnych o odczynie pH 4 i pH 13 przez 26 tyg., a także w glebie gruntowej przez 22 tyg. i kompoście o odczynie obojętnym lub zbliżonym do obojętnego przez 12 tyg. Postęp reakcji analizowałem badając procentowy spadek lepkości istotnej polimerów ($100-D_H$), procentową zmianę masy próbek ($100-D_M$) oraz zmianę stężenia grup karboksylowych (C_{COOH}). Zmianę lepkości istotnej, masy próbek i stężenia grup COOH przedstawiono odpowiednio na rys. 3.18, 3.19 i 3.20. Dodatkowo zbadałem średni ciężar cząsteczkowy kopolimeru 2GT55 stosując metodę GPC. Wyniki porównałem ze zmianą średniego ciężaru cząsteczkowego analogicznego kopolimeru (2GT55/1), otrzymanego w oparciu o układ katalityczny C-94/GeO₂/TEP (synteza P-23). Próbkę 2GT55/1 poddałem degradacji w środowisku kompostu. Ponieważ wraz ze zmianą średniego ciężaru cząsteczkowego, w wyniku hydrolizy zmienia się również struktura chemiczna kopoliestrów, próbki 2GT55 i 2GT55/1 po degradacji poddałem analizie ¹H NMR. Analizie FTIR poddałem kopolimer 2GT60 odznaczający się większą zawartością fazy krystalicznej, który będzie podlegał bardziej złożonym procesom hydrolizy.



Rys. 3.19. Procentowa zmiana masy ($100-D_M$) próbek wybranych kopolimerów 2GTS w funkcji czasu

Przebieg hydrolizy badanych kopolimerów 2GTS w funkcji czasu, zmienia się w sposób wykładniczy. Najwyższy stopień hydrolizy (70-75 %) osiągają kopolimery degradowane w roztworze wodnym pH 4. Stopień ten maleje wraz ze wzrostem udziału segmentów 2GT w polimerze. Najwyższe stężenie grup COOH w kopolimerach poddanych hydrolizie w roztworze pH 4 jest wynikiem procesu autokatalitycznej hydrolizy kwaśnej. Kopolimer 2GT60 ma najwyższe stężenie grup karboksylowych, podczas gdy C_{COOH} w kopolimerach 2GT40÷2GT55 jest dużo niższe i wzrasta liniowo w zakresie 100-250 mval/kg. Podobną zależność obserwujemy również w procesie hydrolizy zasadowej. Stężenie grup COOH jest wyraźnie większe w kopolimerach 2GT55 i 2GT60, co może zależeć od ich wyższej krystaliczności. Częściowo zdefektowana faza krystaliczna zaburza równowagę dyfuzyjną między wnikaniem wody i składników jonowych do wnętrza próbki, a migracją

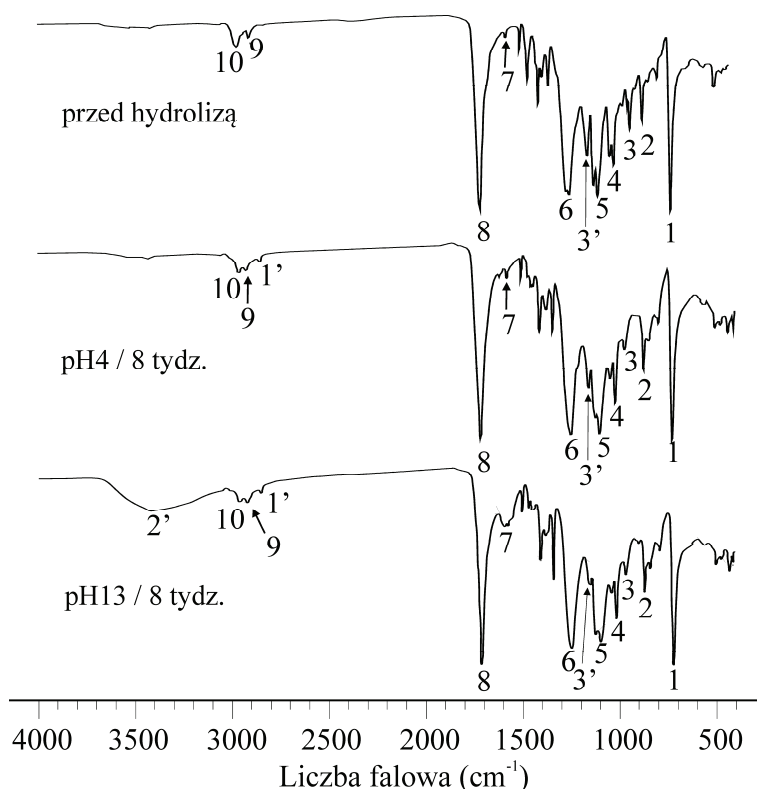
produktów degradacji do roztworu, powodując wzrost stężenia grup karboksylowych. Zaobserwowana tendencja, występuje również w przypadku kopolimerów degradowanych w ziemi gruntowej i kompoście. W glebie, ze względu na obojętne pH i niską temperaturę procesu, reakcja hydrolizy zachodzi najwolniej.



Rys. 3.20. Wykresy a – zmiana stężenia grup karboksylowych (C_{COOH}) wybranych kopolimerów 2GTS w funkcji czasu; wykres b – zmiana maksymalnego stężenia grup karboksylowych (C_{COOH}) w funkcji zawartości fragmentów 2GT

Analizując przebieg hydrolizy w badanych środowiskach obserwujemy gwałtowne przyspieszenie tego procesu po pierwszym tygodniu degradacji. Związane jest to z zachodzeniem hydrolizy w powierzchniowych warstwach próbki, a następnie stopniową degradacją w amorficznych obszarach podpowierzchniowych. Proces ten trwa ok. 8 tyg. Taki przebieg hydrolizy objętościowej określa się mianem makroskopowo homogenicznej, ze względu na jednorodny skład matrycy polimerowej ulegającej hydrolizie i posiadającej zbliżony wagowo średni ciężar cząsteczkowy. W trakcie początkowego procesu degradacji występuje widoczna redukcja masy próbek niezależnie od środowiska, w którym zachodzi hydroliza. Zjawisko to jest wynikiem statystycznego zrywania wiązań estrowych i ułatwionej migracji niskocząsteczkowych fragmentów łańcucha z fazy amorficznej do roztworu. W roztworze o odczynie kwaśnym, zjawisko to zachodzi najintensywniej. Ubytek masy wynosi ok. 10 %. Powstające w wyniku hydrolizy grupy COOH wywołują wspomniany efekt autokatalityczny, który przyspiesza zrywanie wiązań estrowych. Następnie wzrasta krystaliczność próbki w wyniku ubytku fazy amorficznej i występuje wyraźne spowolnienie degradacji. Związane jest to z zachodzeniem hydrolizy w obszarach międzyfazowych oraz na powierzchni form krystalicznych. W tym przypadku wnikanie cząsteczek wody pomiędzy domeny krystaliczne jest utrudnione ze względu na efekty steryczne. Wówczas mamy do czynienia z hydrolizą heterogeniczną. Zjawisku temu towarzyszy wolniejszy spadek średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru. Ponadto zachodzi wzrost masy badanych próbek i wzrost stężenia grup kwasowych. Świadczy to o utrudnionej dyfuzji produktów hydrolizy z matrycy polimerowej do roztworu.

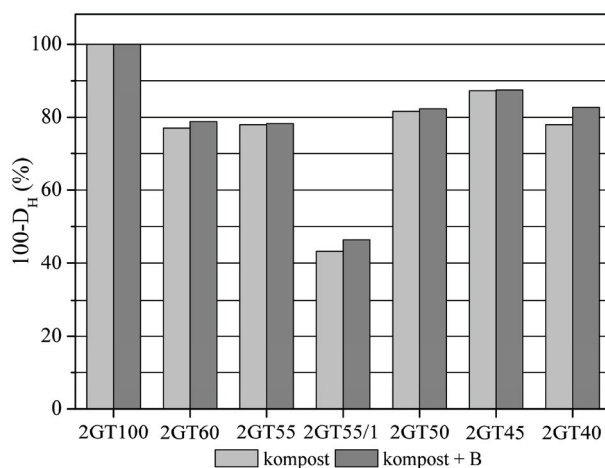
Powszechnie stosowaną metodą identyfikacji zmian strukturalnych w polimerach poddanych degradacji, które to zmiany związane są z formowaniem ugrupowań końcowych, jest analiza FTIR. Kopolimery 2GTS zawierają w budowie chemicznej łańcucha charakterystyczne sekwencje ugrupowań -ArCOO-AlCOO- (rys. 3.21). Obecność wiązań estrowych w budowie chemicznej kopolimeru 2GT60 potwierdza widmo FTIR. Wiązania te są obserwowane przy wartości liczby falowej 1710 cm^{-1} (8), odpowiadającej drganiom rozciągającym wiązania podwójnego C=O w grupach estrowych, podczas gdy widmo obecne przy wartości 1245 cm^{-1} (6) oraz widmo 1100 cm^{-1} (5) odpowiadają oscylacjom rozciągającym wiązania C-O, odpowiednio w aromatycznej (Ar) i alifatycznej (Al) grupie estrowej. Pasma absorpcyjne w regionie liczby falowej $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ (1) jest powiązane z drganiami deformującymi za płaszczyznę wiązania C_{Ar}-H w pierścieniu aromatycznym, podczas gdy pik nr 2 (871 cm^{-1}) świadczy o obecności pierścienia benzenowego.



Rys. 3.21. Widma FTIR kopolimeru 2GT60 przed i po 8 tyg. degradacji hydrolitycznej

Analizując widma FTIR kopolimeru 2GT60 po ósmym tygodniu hydrolizy w roztworach pH 4 i pH 13, obserwujemy powstawanie nowych i zanikanie istniejących ugrupowań chemicznych. Hydrolityczne działanie roztworu powoduje uwalnianie z matrycy polimerowej stabilizatora termicznego – trietylofosforanu (TEP): $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$. Dowodem na to jest zanikanie pików nr 3, który odpowiada drganiom rozciągającym pojedynczego wiązania -O-P- ($970\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$). W odniesieniu do pomiarów stężenia grup COOH wykonanych metodą chemiczną, analiza widma FTIR również wykazuje obecność ugrupowań, które są wynikiem procesu hydrolizy kwaśnej. Słabe widmo absorpcyjne (1') w regionie $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ odpowiada drganiom rozciągającym wiązania O-H grupy karboksylowej. W przypadku hydrolizy zasadowej obecność grup OH potwierdza widmo absorpcyjne (2') w szerokim zakresie liczby falowej $3230\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$. Pik ten świadczy o obecności reszt chemicznych zakończonych grupami hydroksylowymi, które powiązane są między sobą wiązaniami wodorowymi. Intensywność tego spektrum absorpcyjnego, pozostaje silnie uzależniona od stężenia wspomnianych reszt chemicznych. Piki 1' i 2' zawsze występują obok widma absorpcyjnego nr 9, które odpowiada bezpośrednio

grupom końcowym COOH w poliestrze, podobnie zresztą jak pik 10 odpowiadający grupom OH. Wynikiem zajścia procesu hydrolizy jest obecność słabego, ale niezwykle istotnego widma absorpcyjnego w zakresie $1560\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ (7). Intensywność tego widma jest wyższa dla kopolimeru 2GT60 po procesie hydrolizy alkalicznej. Spektrum to odpowiada za obecność ugrupowań ArCOO^- , ale również ugrupowań AlCOO^- zobojętnionych przez zasadowe składniki roztworu. Ponadto charakterystyczne widmo absorpcyjne, przy liczbie falowej 1154 cm^{-1} (3'), odpowiadającej za drgania rozciągające w wiązaniu C-O alifatycznych grup estrowych, zanika. Natomiast pik 5 ulega spłaszczeniu. Zmiany te stanowią bezpośredni dowód hydrolizy alifatycznych wiązań estrowych.

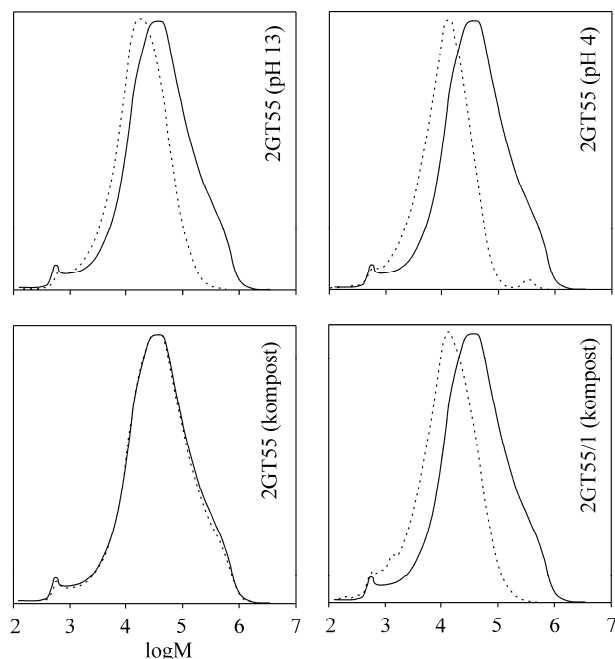


Rys. 3.22. Spadek lepkości istotnej kopolimerów 2GT40÷2GT60 oraz 2GT55/1 (synteza P-23) po 12 tyg. w kompoście sporządzonym z odpadów zielonych oraz kompoście z dodatkiem mikroorganizmów kompostowych (+B)

Próbki kopolimerów, które poddano degradacji w kompoście wykazują podobny stopień hydrolizy do próbek degradowanych w glebie. Stopień ten został jednak osiągnięty w czasie o połowę krótszym, mimo zbliżonej temperatury procesu (rys. 3.22). W przypadku kopolimerów 2GT60 i 2GT55 odnotowałem ponad 22 % spadek lepkości istotnej. Gorszy wynik otrzymujemy dla kopolimerów z mniejszym udziałem fragmentów 2GT, których stopień hydrolizy wyniósł ok. 20 %. Prowadzi to do wniosku, że erozja kopolimerów uległa przyspieszeniu dzięki enzymatycznej aktywności mikroorganizmów. Zaskakująco wysoki stopień hydrolizy uzyskujemy dla próbki 2GT55/1 (ok. 55 %) w porównaniu do 2GT55. Sugeruje to, że katalizator GeO_2 może wpływać na zdolność kopoliestrów do hydrolizy, sprzyjając degradacji w środowiskach o podwyższonej wilgotności i temperaturze. Duże znaczenie ma również sposób, w jaki katalizator wpływa na zarodkowanie powstawania struktur krystalicznych i poprzez to na budowę mikrostruktury polimeru.

Hydrolizie wiązań estrowych towarzyszy spadek średniego ciężaru cząsteczkowego kopoliestru. Pośrednio wykazała to analiza stopnia hydrolizy. Bezpośrednio spadek średniego ciężaru cząsteczkowego potwierdziłem stosując metodę GPC. Uzyskane krzywe elucji kopolimeru 2GT55 przedstawiono na rys. 3.23. Analiza potwierdza dotychczasowe wyniki badań, pokazując najdalej posuniętą degradację kopolimeru 2GT55 w roztworze pH 4 (tabela 3.14). Znaczny spadek wartości M_w i M_w/M_n względem próbek przed degradacją wskazuje, że dominującym procesem jest hydroliza homogeniczna zachodząca w całej objętości próbki. Reakcja rozrywania wiązań estrowych zachodziła w sposób statystyczny, niezależnie od długości łańcuchów kopoliestrowych, a mechanizm reakcji uzależniony był ściśle od bezładnej budowy makrocząsteczek. Świadczą o tym strome przebiegi krzywych elucji. Redukcja średniego ciężaru cząsteczkowego kopolimeru 2GT50 wyniosła po hydrolizie w roztworze pH 4 ponad 70 %, w roztworze pH 13 ok. 65 %, natomiast próbki 2GT55/1 po de-

gradacji w kompoście ok. 68 %. W przypadku 2GT55 po degradacji w kompoście, spadek liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego wyniósł 28 %. Niewielka zmiana w rozkładzie średnich ciężarów cząsteczkowych tego polimeru wskazuje na hydrolizę w obszarach powierzchniowych próbki.



Rys. 3.23. Krzywe elucji GPC kopolimeru 2GT55 oraz próbki 2GT55/1 przed degradacją (linia ciągła) i po degradacji (linia kropkowana)

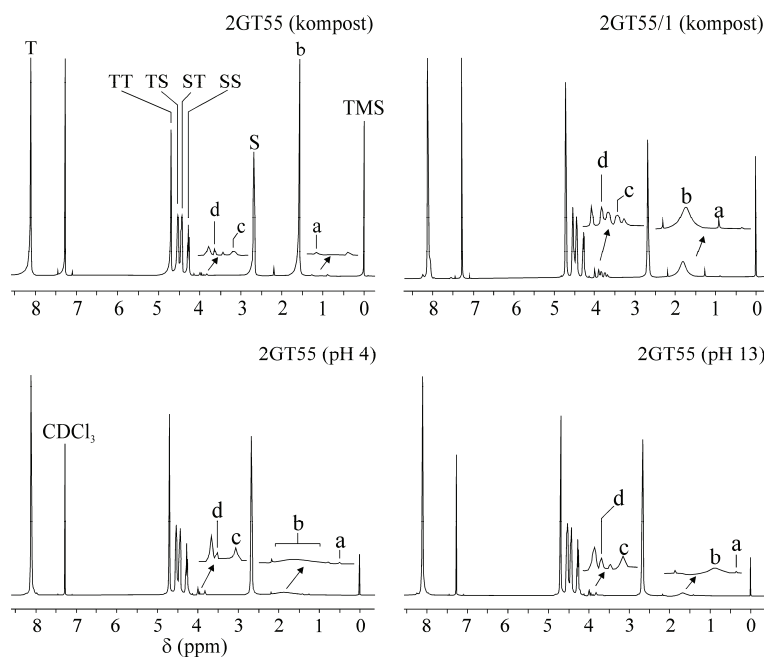
Tabela 3.14. Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy (M_n), wagowo średni ciężar cząsteczkowy (M_w), stopień polidispersyjności (M_w/M_n) kopolimeru 2GT55 przed i po degradacji w kompoście i roztworach pH 4 i 13

Próbka	2GT/2GS %mol	Przed degradacją			Środowisko degradacji	Po degradacji		
		M_n g/mol	M_w g/mol	M_w/M_n		M_n g/mol	M_w g/mol	M_w/M_n
¹ 2GT55	55/45	49 400	99 300	2,01	pH 13	17 100	32 200	1,88
					pH 4	13 400	21 200	1,58
					kompost	35 700	94 300	2,64
² 2GT55/1	55/45	45 000	94 000	2,35	kompost	14 600	25 000	1,71

¹ układ katalityczny: C-94/TEP

² układ katalityczny: C-94/GeO₂/TEP

Analiza widma ¹H NMR kopolimeru 2GT55 po degradacji ujawnia zmiany, jakie zaszły w budowie makrocząsteczek tego polimeru (rys. 3.24). Pomniejszone udziały podwójnych segmentów SS wskazują na mniejszą zawartość alifatyczno-alifatycznych wiązań estrowych, a więc hydrolizę tych wiązań (tabela 3.15). Jednocześnie widma nie wykazują widocznej zmiany udziałów TS i ST. W wyniku tych zmian strukturalnych, zmniejszeniu uległa średnia długość fragmentów bursztynianowych (L_n). Wzrost zawartości fragmentów 2GT w próbce 2GT55/1 świadczy o migracji reszt kwasu bursztynowego do środowiska degradacji. Natomiast zmianę intensywności sygnałów rezonansowych (c i d) należy powiązać z obecnością produktów małowcząsteczkowych, które powstały w wyniku hydrolizy.



Rys. 3.24. Widma ^1H NMR kopolimeru 2GT55 oraz próbki 2GT55/1 (synteza P-23) po degradacji

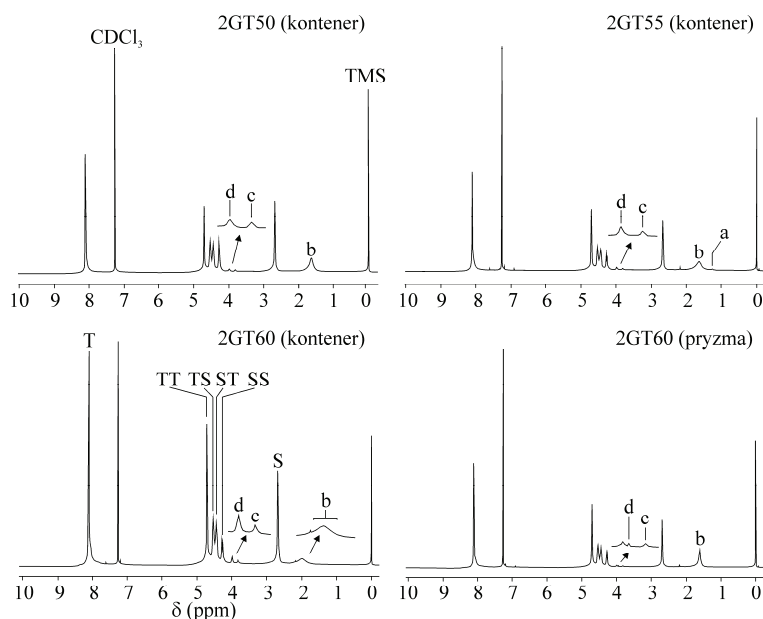
Tabela 3.15. Rozkład sekwencji i stopień statystyczności kopolimeru 2GT55; zawartość molowa fragmentów aromatycznych 2GT, ułamki molowe merów tereftalanowych i bursztynianowych (n_T , n_S)

Próbka	2GT ^1H NMR %mol	n_T	n_S	f_{TT}	$f_{TS} + f_{ST}$	f_{SS}	P_{TS}	P_{ST}	Ln_T	Ln_S	R
2GT55 (synteza)	57,1	0,57	0,43	0,30	0,49	0,21	0,45	0,54	2,24	1,87	0,98
2GT55 (pH 4)	57,1	0,57	0,43	0,33	0,50	0,17	0,43	0,59	2,31	1,69	1,02
2GT55 (pH 13)	57,1	0,57	0,43	0,31	0,51	0,18	0,45	0,58	2,24	1,71	1,03
2GT55 (kompost)	57,1	0,57	0,43	0,33	0,50	0,17	0,43	0,59	2,33	1,69	1,02
2GT55/1 (kompost)	61,7	0,62	0,38	0,37	0,48	0,15	0,40	0,62	2,53	1,63	1,01

4.1.4. Kompostowanie przemysłowe

Kompostowanie przemysłowe to bezpośredni sposób sprawdzenia, czy tworzywa będą ulegać degradacji pod wpływem naturalnych czynników środowiskowych. Badaniu poddałem próbki kopolimerów 2GT50, 2GT55 i 2GT60.

Widma ^1H NMR kopolimerów po procesie kompostowania ujawniają zmiany, które zaszły w ich strukturze chemicznej (rys. 3.25). O ile po degradacji 2GT55 w roztworach wodnych, glebie i kompoście nie wystąpiła wyraźna zmiana w udziale fragmentów 2GT, o tyle w warunkach kompostowania przemysłowego, gdzie mamy do czynienia z wyższą temperaturą i aktywnością mikroorganizmów, nastąpił wzrost tego udziału. Zawartość fragmentów aromatycznych w badanych polimerach zwiększyła się o 2-4 % (tabela 3.16). W środowisku kompostu przemysłowego rozrywaniu ulegają nie tylko wiązania estrowe segmentów SS, ale również wiązania alifatyczno-aromatyczne. Wynikiem tego jest daleko idąca zmiana w rozkładzie sekwencji makrocząsteczek. Maleje wówczas udział segmentów TS, ST i wzrasta średnia długość blokowa, zarówno fragmentów tereftalanowych, jak i bursztynianowych. Szczególnie widoczne jest to w przypadku kopolimeru 2GT60. W kopolimerach 2GT50 i 2GT55 przeważa jednak hydroliza wiązań alifatyczno-alifatycznych.

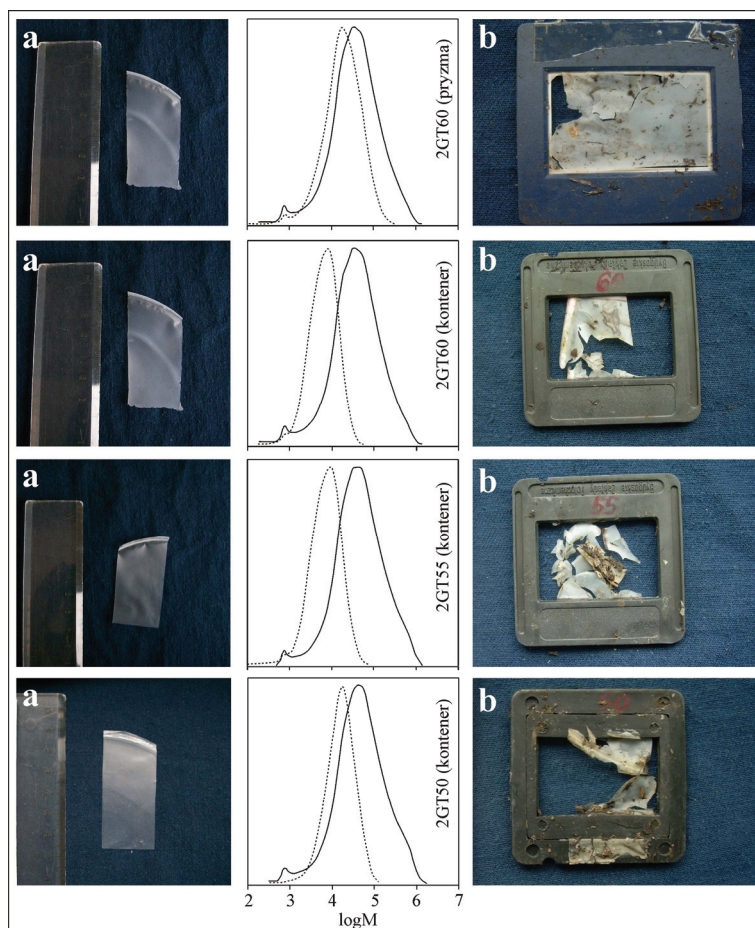


Rys. 3.25. Widma ^1H NMR kopolimerów 2GT50, 2GT55 i 2GT60 po 6 tyg. degradacji w kompoście przemysłowym

Tabela 3.16. Rozkład sekwencji i stopień statystyczności kopolimerów 2GT50÷2GT60 przed i po kompostowaniu przemysłowym; zawartość molowa fragmentów aromatycznych 2GT, ułamki molowe merów tereftalanowych i bursztynianowych (n_T , n_S)

Próbka	2GT ^1H NMR %mol	n_T	n_S	f_{TT}	$f_{TS} + f_{ST}$	f_{SS}	P_{TS}	P_{ST}	Ln_T	Ln_S	R
2GT60 (synteza)	62,5	0,63	0,38	0,37	0,49	0,14	0,40	0,63	2,53	1,58	1,03
2GT60 (pryzma)	64,1	0,64	0,36	0,38	0,46	0,16	0,38	0,60	2,64	1,68	0,98
2GT60 (kontener)	65,0	0,65	0,35	0,42	0,44	0,14	0,34	0,61	2,91	1,63	0,96
2GT55 (synteza)	57,1	0,57	0,43	0,30	0,49	0,21	0,45	0,54	2,24	1,87	0,98
2GT55 (kontener)	60,9	0,61	0,39	0,36	0,48	0,16	0,40	0,60	2,48	1,66	1,00
2GT50 (synteza)	52,1	0,52	0,48	0,26	0,51	0,23	0,50	0,52	2,01	1,91	1,02
2GT50 (kontener)	53,9	0,54	0,46	0,28	0,50	0,21	0,47	0,54	2,12	1,84	1,01

Na rys. 3.26 przedstawiono przebieg krzywych elucji oraz makroskopowe zmiany próbek poddanych procesowi kompostowania przemysłowego. Najdalej posuniętej degradacji uległy kopolimery umieszczone w zamkniętym kontenerze, gdzie panowała wyższa temperatura. Spadek liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego polimerów wyniósł od 70 do 80 %. Spadek M_w był większy i wyniósł ok. 90 %. Temperatura degradacji wyższa od temperatury zeszklenia polimeru sprzyja hydrolizie heterogenicznej. Wynikiem tego jest znaczne obniżenie stopnia polidispersyjności (tabela 3.17). Widoczne zmiany makroskopowe próbek potwierdzają wyniki analizy GPC. Zmiany są jednak wyraźnie większe w przypadku folii poddanych degradacji w kontenerze. Zmniejszeniu średniego ciężaru cząsteczkowego kopolimerów towarzyszy spadek wytrzymałości i w konsekwencji wzrost kruchości. Kruchość próbek uległa spękaniu, następnie fragmentacji i częściowemu rozproszeniu w kompoście. Pierwszym wizualnym dowodem zachodzącej degradacji jest zmiana barwy kopolimerów z jasnej na mlecznobiałą i utrata połysku, co świadczy o wzroście krystaliczności próbki w wyniku hydrolizy zachodzącej w fazie amorficznej. Fragmentacja próbek jest natomiast dowodem na to, że matryca polimerowa uległa dezintegracji do postaci oligomerów. Natomiast zmiana barwy z mlecznobiałej na ciemnobrązową sugeruje aktywność mikrobiologiczną na powierzchni próbek.



Rys. 3.26. Krzywe elucji GPC kopolimerów 2GT50, 2GT55 i 2GT60 przed kompostowaniem przemysłowym (linia ciągła) i po kompostowaniu przemysłowym (linia kropkowana); obrazy makroskopowe próbek kopolimerów w postaci folii przed umieszczeniem w kompoście (a) i po 6 tyg. procesie kompostowania (b)

Tabela 3.17. Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy (M_n), wagowo średni ciężar cząsteczkowy (M_w), stopień polidispersyjności (M_w/M_n) kopolimerów 2GT50÷2GT60 przed i po kompostowaniu przemysłowym

Próbki	2GT/2GS %mol	Przed kompostowaniem			Środowisko degradacji	Po kompostowaniu		
		M_n g/mol	M_w g/mol	M_w/M_n		M_n g/mol	M_w g/mol	M_w/M_n
2GT60	60/40	33 600	80 500	2,40	Pryzma	18 500	29 400	1,59
					Kontener	9600	10 300	1,07
2GT55	55/45	49 400	99 300	2,01	Kontener	10 500	10 800	1,03
2GT50	50/50	45 800	106 900	2,33	Kontener	14 300	17 500	1,22

4.1.5. Synteza przemysłowa

Celem syntezy przemysłowej było udowodnienie zasadności, opracowanej w skali doświadczalnej technologii. Wyprodukowanym tworzywem był kopolimer 2GT60. Polimer ten wytypowano ze względu na najlepsze właściwości termiczne oraz mechaniczne, co gwarantowało prawidłowe wytłoczenie, zestalenie i pokrojenie uformowanych strug polimeru. Dla lepszej identyfikacji w systemie zarządzania produktami oraz przetwarzania danych produkcyjnych, otrzymany granulat 2GT60 oznaczono nazwą BIOFOL B. W jednej szarży przemysłowej uzyskano 500 kg tworzywa. W dalszej kolejności kopolimer poddano przetwórstwu oraz kompostowaniu przemysłowemu.

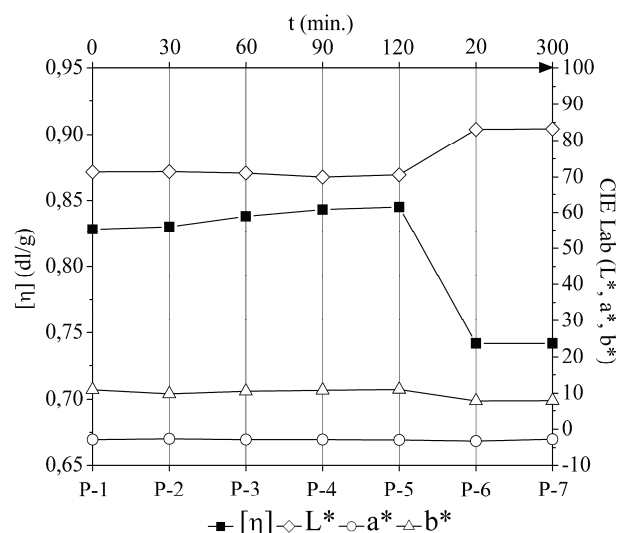
4.1.5.1. Podstawowe właściwości polimeru BIOFOL B

W wyniku poprawnie przeprowadzonej syntezy w skali wielkotonażowej otrzymano kopolimer 2GT60 o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym 26 400 g/mol oraz jasnej barwie (tabela 3.18). Podczas długotrwałego procesu spustowego nie wystąpiła zmiana podstawowych właściwości takich jak lepkość istotna i parametry barwy. Przeciwnie, odnotowano niewielki liniowy wzrost lepkości w przedziale 0,820-0,850 dl/g (rys. 3.27). Przedłużony proces wytlaczania z reaktora tradycyjnych poliestrów powoduje spadek ich średniego ciężaru cząsteczkowego oraz pogorszenie barwy. W przypadku kopolimerów 2GTS zastosowany układu stabilizatorów termo-oksydacyjnych znacznie podnosi ich odporność na degradację termiczną i oksydacyjną.

Tabela 3.18. Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy (M_n), wagowo średni ciężar cząsteczkowy (M_w), stopień polidispersyjności (M_w/M_n) polimeru BIOFOL B

Próba	2GT/2GS %mol	M_n g/mol	M_w g/mol	M_w/M_n
¹ BIOFOL B	60/40	26 400	52 500	1,99
² 2GT60	60/40	33 600	80 500	2,40

¹ synteza przemysłowa
² synteza laboratoryjna



Rys. 3.27. Zmiana podstawowych właściwości polimeru BIOFOL B podczas procesu spustowego (próby P-1 ÷ P-5), po procesie suszenia fluidalnego (próba P-6), po procesie suszenia pod obniżonym ciśnieniem (próba P-7)

Tabela 3.19. Właściwości polimeru BIOFOL B (2GT60): stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), stężenie fosforu (C_P), liczba karboksylowa (LCOOH), wilgotność względna (RH)

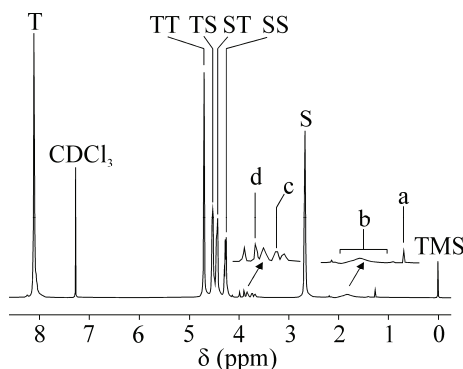
Próba	C_{COOH} mval/kg	C_{AA} ppm	DEG %wag.	C_P ppm	LCOOH mgKOH/g	LOH mgKOH/g	RH %
P-1	36,4	110	0,9	1100	0,8	8,6	3,5
P-6	47,1	69	0,8	1100	0,4	9,2	0,08
P-7	47,3	48	0,8	1100	0,4	9,2	0,02

Spadek średniego ciężaru cząsteczkowego w wyniku degradacji hydrolytycznej polimeru nastąpił w procesie suszenia wstępnego, gdzie granulaty o wilgotności 3,5 % suszono w poziomej suszarce fluidalnej, w atmosferze suchego powietrza. Hydrolizę potwierdza wyższa liczba hydroksylowa (LOH) próbki P-6 w stosunku do P-1 (tabela 3.19). Suszenie polimeru pod obniżonym ciśnieniem, nie wpłynęło na zmianę jego podstawowych właściwości. Po procesie suszenia właściwego otrzymano granulaty o wilgotności 0,02 %. Duża objętość

stopu w reaktorze oraz utrudniona dyfuzja do fazy gazowej lotnych produktów degradacji wpłynęła na większe stężenie aldehydu octowego (C_{AA}) w stosunku do polimeru otrzymanego w syntezie laboratoryjnej. Aldehyd octowy może zostać odparowany w procesie suszenia lub dopolikondensowania w fazie stałej pod obniżonym ciśnieniem. Tym sposobem usuwa się go w produkcji butelkowego granulatu PET.

Właściwości polimeru BIOFOL B są zbliżone wartościami do danych uzyskanych w syntezach laboratoryjnych. Potwierdzono tym samym zasadność technologii syntezy opracowanej w skali laboratoryjnej oraz możliwość zastosowania tego procesu w produkcji przemysłowej (brak problemów z przeniesieniem skali).

4.1.5.2. ^1H NMR



Rys. 3.28. Widno ^1H NMR polimeru BIOFOL B (2GT60)

Tabela 3.20. Rozkład sekwencji i stopień statystyczności polimeru BIOFOL B; zawartość molowa fragmentów aromatycznych 2GT, ułamki molowe merów tereftalanowych i bursztynianowych (n_T , n_S)

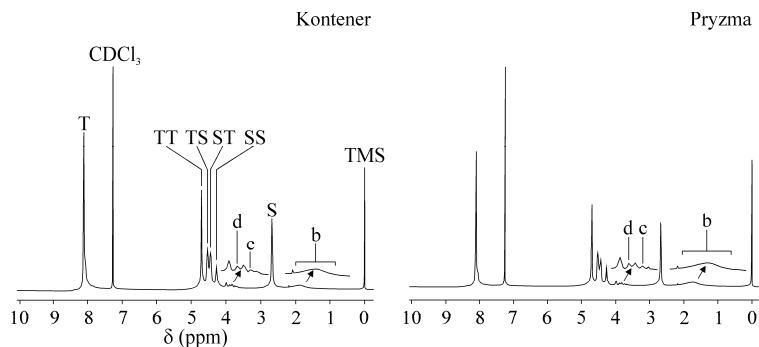
Próbka	2GT ^1H NMR %mol	n_T	n_S	f_{TT}	$f_{TS} + f_{ST}$	f_{SS}	P_{TS}	P_{ST}	Ln_T	Ln_S	R
¹ 2GT60	62,5	0,63	0,38	0,37	0,49	0,14	0,40	0,63	2,53	1,58	1,03
² BIOFOL B (2GT60)	60,2	0,60	0,40	0,33	0,50	0,16	0,43	0,61	2,33	1,65	1,04

¹synteza laboratoryjna

²synteza przemysłowa

Widmo ^1H NMR polimeru BIOFOL B pokrywa się z widmem kopoliestru 2GT60 (rys. 3.28). Zawartość fragmentów aromatycznych, wynosząca 60,2 %mol odpowiada udziałowi tych segmentów, przyjętemu w syntezie (tabela 3.20). Kopolimer otrzymany w syntezie przemysłowej posiada krótsze sekwencje aromatyczne (2,33) i dłuższe fragmenty bursztynianowe (1,65). Podobny rozkład sekwencji obu kopolimerów potwierdzają zbliżone udziały segmentów TS i ST oraz stopień statystyczności.

4.1.5.3. Kompostowanie przemysłowe



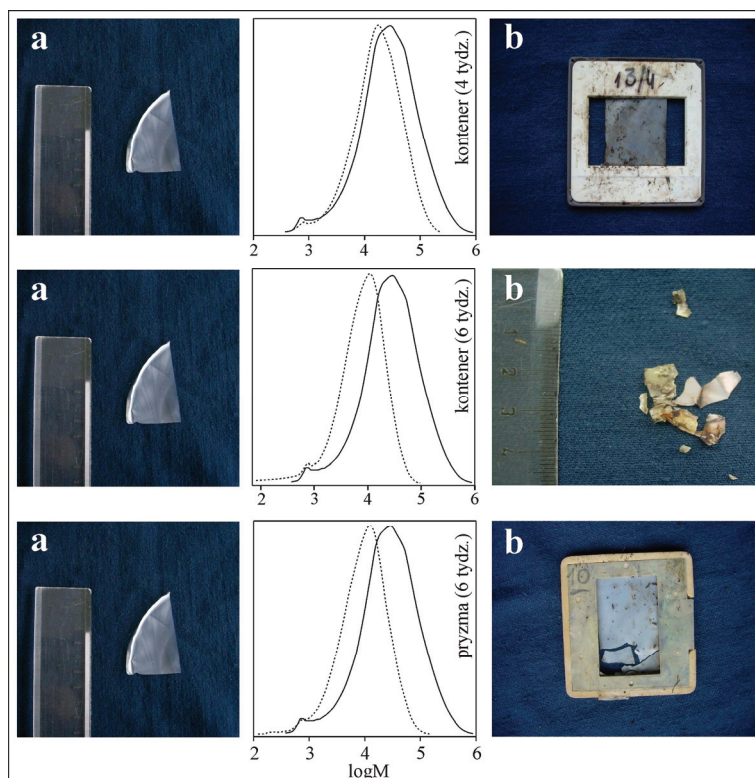
Rys. 3.29. Widma ^1H NMR polimeru BIOFOL B po 6 tyg. degradacji w kompoście przemysłowym

Tabela 3.21. Rozkład sekwencji i stopień statystyczności polimeru BIOFOL B po procesie kompostowania przemysłowego; zawartość molowa fragmentów aromatycznych 2GT, ułamki molowe merów tereftalanowych i bursztynianowych (n_T , n_S)

Próbka	Czas degradacji tyg.	2GT ^1H NMR %mol	n_T	n_S	f_{TT}	$f_{TS} + f_{ST}$	f_{SS}	P_{TS}	P_{ST}	Ln_T	Ln_S	R
BIOFOL B (synteza)		60,2	0,60	0,40	0,33	0,50	0,16	0,43	0,61	2,33	1,65	1,04
BIOFOL B (kontener)	4	61,3	0,61	0,39	0,37	0,48	0,15	0,39	0,61	2,57	1,63	1,00
BIOFOL B (kontener)	6	65,0	0,65	0,35	0,36	0,49	0,15	0,41	0,62	2,45	1,61	1,03
BIOFOL B (pryzma)	6	63,4	0,63	0,37	0,38	0,47	0,15	0,39	0,61	2,59	1,65	0,99

Kompostowanie przemysłowe folii kopolimeru BIOFOL B wykonano w zamkniętym kontenerze i w otwartej przyźmie. Degradację prowadzono przez okres 4 i 6 tyg. Widma ^1H NMR próbek po degradacji uwidaczniają zmianę składu oraz statystyczności makrocząsteczek (rys. 3.29). Zawartość fragmentów tereftalanowych uległa zwiększeniu. Po czterech tygodniach kompostowania w kontenerze, udział jednostek 2GT zwiększył się z 60,2 do 61,3 %mol. Wynikiem dalszej degradacji był wzrost tego parametru do 65 %mol (tabela 3.21). Wzrost udziału struktur aromatycznych wynika z uwalniania się, z łańcucha polimeru fragmentów alifatycznych. Porównując sygnały TT, TS, ST i SS próbek przed i po kompostowaniu nie obserwujemy istotnych zmian w udziałach f_{TS} , f_{ST} i f_{SS} . Wyraźnie natomiast zwiększył się udział segmentów f_{TT} . Wskazuje to na równomierną hydrolizę wiązań alifatyczno-aromatycznych i alifatyczno-alifatycznych. Wynikiem tego jest również brak wyraźnej zmiany w średniej długości blokowej fragmentów bursztynianowych, jak ma to miejsce w przypadku kopolimerów poddanych hydrolizie w roztworach wodnych i glebie.

Jak wykazałem doświadczalnie, hydroliza kopolimerów 2GTS prowadzi do powstania małych cząsteczkowych oraz oligomerycznych produktów degradacji. Po czterotygodniowym okresie kompostowania w zamkniętym kontenerze odnotowano 35 % spadek M_n oraz 52 % spadek M_w . Po sześciu tygodniach kompostowania spadek średniego ciężaru cząsteczkowego M_n i M_w wyniósł odpowiednio 59 i 57 %. Zbliżony wynik otrzymano dla próbki kompostowanej w przyźmie, w której przypadku M_n wyniosło 53 %, natomiast M_w blisko 74 % (tabela 3.22). Próbka poddana degradacji w zamkniętym kontenerze nie uległa dezintegracji. Widoczne są jedynie zmiany powierzchni charakterystyczne dla początkowego etapu hydrolizy: wzrost chropowatości i pojawienie się przebarwień wskazujących na powierzchniową aktywność mikroorganizmów. Po 6 tyg. kompostowania folia uległa fragmentacji i częściowemu rozproszeniu w środowisku kompostu. W przyźmie nastąpiło jedynie częściowe spękanie próbki (rys. 3.30).



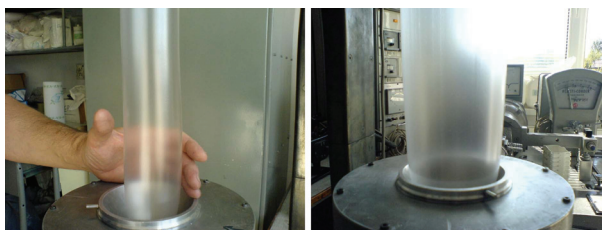
Rys. 3.30. Krzywe elucji GPC kopolimeru BIOFOL B przed kompostowaniem przemysłowym (linia ciągła) i po kompostowaniu przemysłowym (linia kropkowana); obrazy makroskopowe próbek kopolimeru w postaci folii przed umieszczeniem w kompoście (a) i po procesie kompostowania (b)

Tabela 3.22. Wartości M_n i M_w oraz M_w/M_n polimeru BIOFOL B przed i po kompostowaniu przemysłowym

Próbka	2GT/2GS %mol	Przed kompostowaniem			Środowisko degradacji	Czas degradacji tyg.	Po kompostowaniu		
		M_n g/mol	M_w g/mol	M_w/M_n			M_n g/mol	M_w g/mol	M_w/M_n
BIOFOL B	60/40	26 400	52 500	1,99	pryzma	6	12 300	13 900	1,13
					kontener	4	17 200	25 300	1,47
					kontener	6	10 900	11 400	1,05

4.1.6. Przetwórstwo polimeru BIOFOL B

Zdolności przetwórcze polimeru BIOFOL B oceniono metodami wytłaczania i rozdmuchu folii ustalając optymalne parametry prowadzenia tych procesów. Następnie wykonano mieszanki kopoliestru z poli(kwasem mlekowym) oraz skrobią ziemniaczaną i tworzywem Ecoflex. W dalszej kolejności przeprowadzono próby rozdmuchu folii z otrzymanych mieszanek polimerowych.



Rys. 3.31. Zdjęcie przedstawiające rękaw folii otrzymany w procesie rozdmuchu w skali laboratoryjnej

Tabela 3.23. Parametry technologiczne laboratoryjnego procesu wytłaczania i rozdmuchu folii

Parametr	Wartość
Obroty ślimaka	45 1/min
Konfiguracja ślimaka	sprężanie 3/1
Temperatury stref i głowicy	cylinder: I strefa – 160 °C, II strefa – 160 °C, III strefa – 160 °C; głowica – 160 °C
Moment obrotowy	13 Nm
Średnica ustnika	14 mm

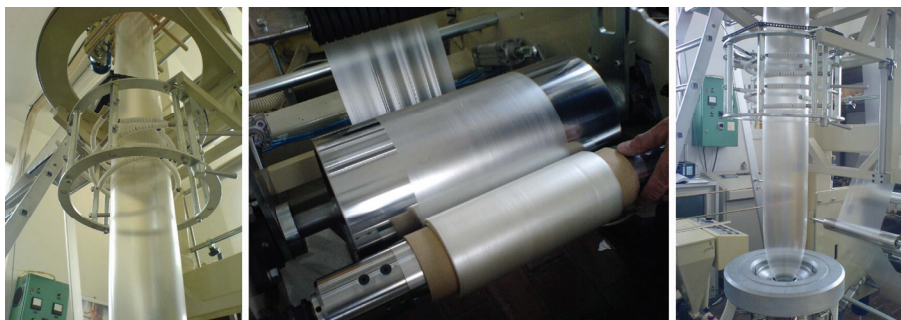
Ustalono, że optymalną temperaturą stref cylindra i głowicy, która gwarantuje poprawny rozdmuch folii, jest 160 °C. W tej temperaturze proces wytłaczania przebiegał poprawnie, a moment obrotowy na czopie ślimaka kształtował się na poziomie 13 Nm. W wyniku prób otrzymano rękaw folii o szerokości ok. 110 mm oraz grubości ok. 0,040 mm (rys. 3.31). Powyżej zestawiono parametry technologiczne laboratoryjnego procesu wytłaczania i rozdmuchu folii (tabela 3.23).

Następnie przeprowadzono próbę wytłaczania i rozdmuchu folii w skali półtechnicznej. Dla 49 obrotów ślimaka na minutę proces wytłaczania przebiegał poprawnie, a zabieranie tworzywa przez ślimak odbywało się bez zakłóceń. Natężenie prądu silnika kształtowało się na poziomie 3,8 A. W trakcie procesu zebrano osiem próbek przy zmiennych parametrach technologicznych. Podstawowe właściwości procesu wraz z uwagami zestawiono w tabeli 3.24.

Tabela 3.24. Właściwości procesu wytłaczania i rozdmuchu folii w skali półtechnicznej

Próba I	
Temperatury stref	cylinder: I strefa – 150 °C, II strefa – 150 °C, III strefa – 150 °C; głowica: I strefa – 160 °C, II strefa – 160 °C, III strefa – 160 °C, IV strefa – 150 °C, V strefa – 150 °C
Grubość wytłaczanej folii	0,036-0,050 mm
Szerokość wytłaczanej folii	220 mm
Uwagi	W folii zaobserwowano białe cząstki nieprzetopionego polimeru, który przebija rękaw; folia lekko szorstka na powierzchni; folia w nawoju ma tendencję do sklejaną się
Próba II	
Temperatury stref	cylinder: I strefa – 150 °C, II strefa – 160 °C, III strefa – 160 °C; głowica: I strefa – 160 °C, II strefa – 160 °C, III strefa – 160 °C, IV strefa – 150 °C, V strefa – 150 °C
Grubość wytłaczanej folii	0,036-0,050 mm
Szerokość wytłaczanej folii	220 mm
Uwagi	W folii pojawia się mniej białych cząstek nieprzetopionego polimeru, które przebijają rękaw; folia lekko szorstka na powierzchni; folia w nawoju ma tendencję do sklejaną się
Próba III, IV, V, VI	
Temperatury stref	cylinder: I strefa – 150 °C, II strefa – 167 °C, III strefa – 169 °C; głowica: I strefa – 163 °C, II strefa – 160 °C, III strefa – 160 °C, IV strefa – 150 °C, V strefa – 150 °C
Grubość wytłaczanej folii	0,025-0,028 mm
Szerokość wytłaczanej folii	220 mm
Uwagi	W folii pojawiają się sporadycznie białe cząstki nieprzetopionego polimeru, które przebijają rękaw; folia lekko szorstka na powierzchni; folia w nawoju ma tendencję do sklejaną się
Próba VII, VIII	
Temperatury stref	cylinder: I strefa – 150 °C, II strefa – 167 °C, III strefa – 169 °C; głowica: I strefa – 163 °C, II strefa – 162 °C, III strefa – 162 °C, IV strefa – 160 °C, V strefa – 155 °C
Grubość wytłaczanej folii	0,015-0,028 mm
Szerokość wytłaczanej folii	270 mm
Uwagi	Wprowadzono przesiewanie surowca przez sito 2,5 mm, które oddzieliło cząstki odbiegające wymiarami od właściwej frakcji granulatu, dzięki czemu w folii pojawiają się bardzo sporadycznie białe cząstki nieprzetopionego polimeru; poprawiła się gładkość folii, ale pozostała lekka szorstkość powierzchni; odnotowano możliwość tworzenia cienkiej folii o grubości ok. 0,015 mm; folia w nawoju ma tendencję do sklejaną się

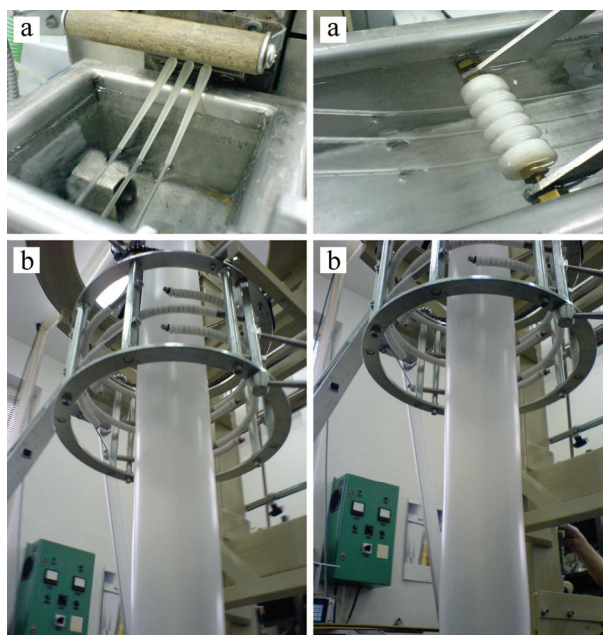
W wyniku przeprowadzonej próby półtechnicznej otrzymano poprawne nawoje folii o grubości w zakresie 0,015-0,030 mm (rys. 3.32). Problemem technologicznym pozostającym do rozwiązania jest tendencja folii do sklejania się w nawoju, co jest wynikiem braku jej krystalizacji podczas formowania rękawa.



Rys. 3.32. Zdjęcia przedstawiające folię otrzymaną w procesie wytłaczania i formowania metodą z rozdmuchem, w skali półtechnicznej

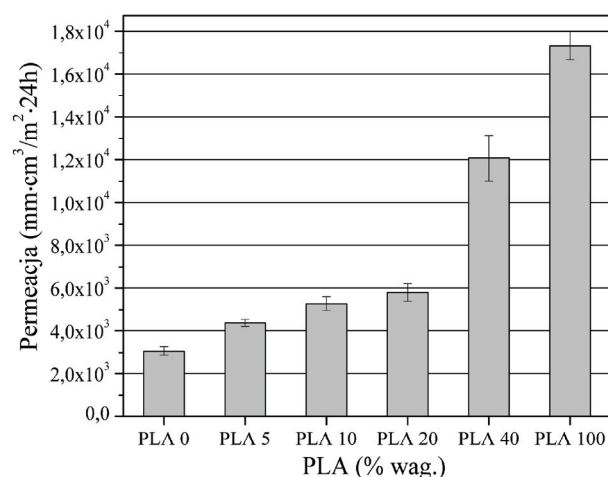
4.1.6.1. Barrierowość folii wykonanych z mieszanek BIOFOL B/PLA

W wyniku zmieszania kopoliestru BIOFOL B oraz poli(kwasu mlekowego) (PLA) otrzymano kompozycje polimerowe o zmiennej zawartości PLA. Procesy mieszania składników w wytłaczarce dwu-ślimakowej, wytłaczania, schładzania strugi polimerowej i granulacji przebiegały bez zakłóceń. Mieszanki poddano przetwórstwu metodą wytłaczania folii z rozdmuchem. Uzyskano nawoje poprawnie uformowanej folii, nie sklejającej się w warstwie wewnętrznej (rys. 3.33).

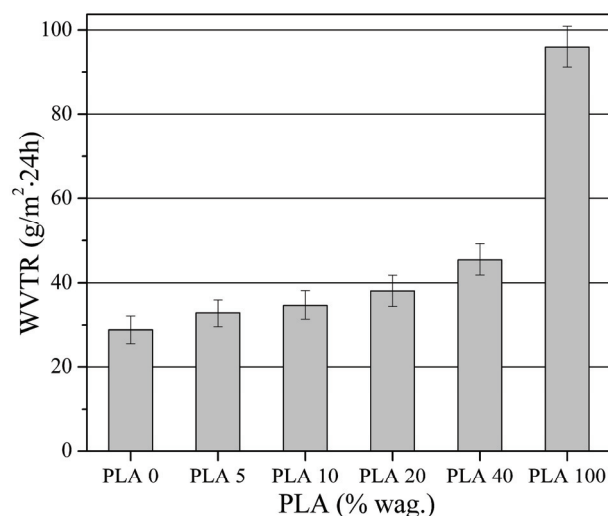


Rys. 3.33. Zdjęcia przedstawiające monofilamety mieszanki BIOFOL B/PLA formowane techniką wytłaczania (a) oraz rękawy folii formowane z tych mieszanek w procesie rozdmuchu w skali półtechnicznej (b)

Proces formowania folii z wykonanych mieszanek polimerowych przebiegał stabilnie, bez większych zakłóceń. Próbki folii o zbliżonej grubości (średnia grubość ok. 0,035 mm) poddano badaniom przenikalności tlenu i pary wodnej w warunkach znormalizowanych. Dodatkowo zbadano lepkość istotną oraz oznaczono stężenie grup karboksylowych.



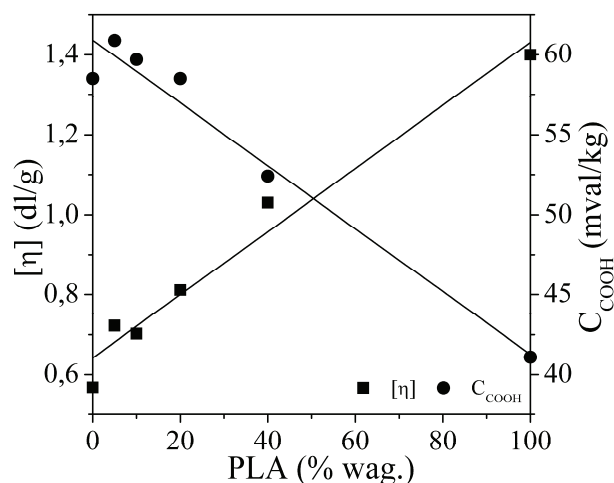
Rys. 3.34. Szybkość przenikania tlenu przez błony polimerowe wykonane z mieszanek BIOFOL B/PLA



Rys. 3.35. Szybkość przenikania pary wodnej przez błony polimerowe wykonane z mieszanek BIOFOL B/PLA

Barierowość folii jest ważnym parametrem rozpatrywanym szczególnie w przypadku folii, które znajdują zastosowanie w pakowaniu żywności, ale również wszędzie tam, gdzie wymagana jest określona odporność na przenikanie gazów i wilgoci. Badanie zdolności barierowych może również służyć do wstępnej oceny jednorodności dwu- lub wieloskładnikowych mieszanek polimerowych.

Przepuszczalność folii wykonanych z mieszanek BIOFOL B/PLA rośnie wraz ze wzrostem udziału poli(kwasu mlekowego) (rys. 3.34 i 3.35). PLA jest sztywnym i kruchym tworzywem o poznanej zdolności do biodegradacji w warunkach kompostowania przemysłowego. Alifatyczna budowa makrocząsteczek PLA, nie sprzyja jego dobrym właściwościom barierowym. BIOFOL B w stosunku do PLA posiada wysokie wydłużenia rzędu 300-900 MPa, niski moduł sprężystości (25 MPa) oraz temperaturę zeszklenia ok. 40 °C, która zbliżona jest do temperatury mięknienia PLA. Struktura chemiczna oraz mikro- i makrostruktura mają zasadniczy wpływ na barierowość polimerów w wyrobach cienkościennych. Dzięki krótkim sekwencjom alifatycznym oraz obecności w łańcuchu sterycznych ugrupowań tereftalanowych, BIOFOL B posiada stosunkowo dobrą barierowość – przenikalność tlenu ok. $3,0 \times 10^3 \text{ mm} \cdot \text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ oraz pary wodnej ok. $30 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$. Nawet w przypadku dużego udziału PLA (40 %wag.) w mieszanke, permeacja tlenu wynosi ok. $1,2 \times 10^4 \text{ mm} \cdot \text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$, natomiast przenikalność pary wodnej ok. $45 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$.



Rys. 3.36. Lepkość istotna oraz stężenie grup COOH w funkcji zawartości wagowej PLA

Wyniki badań lepkości istotnej i stężenia grup karboksylowych otrzymanych folii przedstawiono na rys. 3.36. Lepkość rośnie liniowo wraz ze wzrostem udziału wagowego PLA. Również liniowo zmienia się stężenie grup COOH, które maleje wraz ze wzrostem udziału PLA. Wynika to z mniejszej zawartości tych grup w tworzywie PLA, w stosunku do tworzywa BIOFOL B.

4.1.6.2. Jednorodność fazowa folii wykonanych z mieszanek BIOFOL B/PLA

W celu zbadania jednorodności fazowej folii, wykonanych z mieszanek BIOFOL B/PLA, w pierwszej kolejności stosując addytywne funkcje molowe: energię kohezji (E_i), właściwą objętość molową polimerów amorficznych (V_{gi}) oraz stałą molową (F_i), obliczyłem parametr Hildebrandta polimeru BIOFOL B (2GT60) i poli(kwasu mlekowego) (PLA). W dalszym etapie analizie poddałem widma Ramana folii uformowanych z mieszanek BIOFOL B/PLA celem potwierdzenia budowy ich struktury fazowej.

4.1.6.2.1. Parametr rozpuszczalności Hildebrandta

Wyróżnia się wiele czynników decydujących o mieszalności polimerów, z których podstawowym jest bliskość temperatur topnienia oraz zeszklenia składników. Równie ważne są czynniki natury fizykochemicznej, do których należą energia kohezji jednostek powtarzalnych oraz polarność wiązań w łańcuchu polimerowym. Wszystkie te czynniki sprowadzają się do termodynamicznej mieszalności (zgodności) składników, które mogą utworzyć układ fazowo jednorodny spełniający równanie Gibbsa ($\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$) dla wieloskładnikowych układów homogenicznych. Oznacza to, że z wymieszaniem składników mamy do czynienia, gdy energia swobodna mieszania (ΔG_M) przyjmuje małe wartości. Ze stabilną mieszaniną jednofazową mamy do czynienia, gdy $\Delta G_M < 0$. Wyznaczenie energii swobodnej jest niezwykle trudne, ze względu na ilość czynników decydujących o jej wartości. Przyjęto, że parametrem powiązany ze zmianą energii swobodnej mieszania jest parametr rozpuszczalności δ (zwany parametrem Hildebrandta), rozumiany jako pierwiastek kwadratowy z gęstości energii kohezji (CED) [189,193]:

$$\delta = \sqrt{CED} = \left(\frac{\Delta H - RT}{v} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta E}{v} \right)^{1/2} \quad (25)$$

Gęstość energii kohezji odpowiada ilości energii potrzebnej do zerwania międzycząsteczkowych oddziaływań w celu wydzielenia składnika z układu, która równa jest energii odparowania (zwanej energią kohezji)

składnika (ΔE) do stanu gazowego, przy zerowym ciśnieniu (w nieskończonym rozcieńczeniu), podzielonej przez objętość molową składnika (v) [189,193].

Zgodnie z równaniem Scatcharda-Hildebrandta, endotermiczne ciepło mieszania jest proporcjonalne do kwadratu różnicy parametrów rozpuszczalności składników ($\delta_1 - \delta_2$)² [193]:

$$\Delta H_M = \phi_1 \phi_2 V \left[\left(\frac{\Delta E_1}{v_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{v_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (26)$$

$$\Delta H_M = \phi_1 \phi_2 V (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (27)$$

Gdzie ΔH_M jest ciepłem mieszania na jednostkę objętości, ϕ jest ułamkiem objętościowym składników mieszaniny pierwszej i drugiej, a V stanowi objętość układu. Aby spełniony był warunek mieszalności składników ΔH_M musi mieć małą wartość. Warunek ten może być spełniony dla małej wartości kwadratu różnicy parametrów rozpuszczalności składników $\Delta \delta^2 = (\delta_1 - \delta_2)^2$. Mieszalność składników będzie możliwa, gdy δ_1 i δ_2 będą do siebie zbliżone lub sobie równe spełniając warunek $\Delta \delta^2 \leq 0$ (w myśl zasady: podobne rozpuszcza podobne). Roztwór metastabilny powstanie, gdy spełniony będzie warunek $1 < \Delta \delta^2 < 3$. Natomiast składniki będą niemieszalne, gdy $\Delta \delta^2 \geq 3$. Rozpatrywanie równania na ΔH_M w zależności od parametru δ jest właściwe dla polimerów amorficznych. Wyznaczenie δ_1 i δ_2 amorficznych składników mieszaniny polimerowej pozwala ocenić ich zdolność do wzajemnego rozpuszczania i utworzenia układu fazowo jednorodnego [8,189,193].

Stosując wartości grupowe obliczyłem parametry rozpuszczalności oraz energię kohezji kopoliestru 2GT60 i poliestru PLA. Do obliczeń zastosowałem stałe molowe (F) wyznaczone przez Smalla, które pozwalają na obliczenie parametru δ na podstawie budowy chemicznej jednostki powtarzalnej polimeru oraz jego gęstości. Stałe molowe powiązane są z parametrem rozpuszczalności następującym równaniem [189]:

$$\sum_i F_i = \delta \cdot \frac{M}{\rho} \quad (28)$$

Gdzie M to masa molowa jednostki powtarzalnej polimeru, a ρ gęstość polimeru. Po uproszczeniu równanie przedstawia się następująco:

$$\delta = \frac{F_i}{V} \quad (29)$$

Gdzie V_i jest objętością molową polimeru. Do obliczeń przyjąłem molowe objętości grupowe podane dla polimerów amorficznych (V_g). Parametr rozpuszczalności kopolimeru 2GT60 obliczyłem stosując równanie:

$$\delta_{2GTS} = (n_{2GT} \cdot \delta_{2GT}) + [(1 - n_{2GT}) \cdot \delta_{2GS}] \quad (30)$$

Gdzie n jest ułamkiem molowym fragmentów 2GT w kopolimerze. Energię kohezji (E) kopolimeru obliczyłem stosując tę samą powyższą regułę.

Tabela 3.25. Wartości grupowe molowych funkcji addytywnych F_i , V_g i E oraz wartości parametru rozpuszczalności Hildebrandta (δ) i energii kohezji (E) polimerów BIOFOL B i PLA

Polimer	Grupa chemiczna	Liczba grup	F_i (Small) $(\text{cal}\cdot\text{cm}^3)^{1/2}/\text{mol}$	V_{g_i} cm^3/mol	E_i^1 cal/mol	E (Hildebrandt) ² cal/mol	E (Small) ³ cal/mol	δ^4 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	$\text{MPa}^{1/2}$
PET (2GT)	-COO-	2	2×310	2×23	2×3200	16703	16648	10,8	22,1
	-Ar-	1	1×658	1×65,5	1×6000				
	-CH ₂ -	2	2×133	2×15,85	2×1000				
	Σ	5	1544	143,2	14400				
PES (2GS)	-COO-	2	2×310	2×23	2×3200	12061	12131	10,5	21,5
	-CH ₂ -	4	4×133	4×15,85	4×1000				
	Σ	6	1152	109,4	10400				
BIOFOL B (2GT60)					12800	14846	14841	10,7	21,9
PLA	-COO-	1	1×310	1×23	1×3200	5412	5427	9,8	20,1
	-CH(CH ₃)-	1	1×214	1×23,9	1×2400				
	Σ	2	553	56,35	5600				

¹według metody bezpośredniej obliczono z wartości grupowych E_i

²według równania Hildebrandta $E = \delta^2 \cdot V_g$

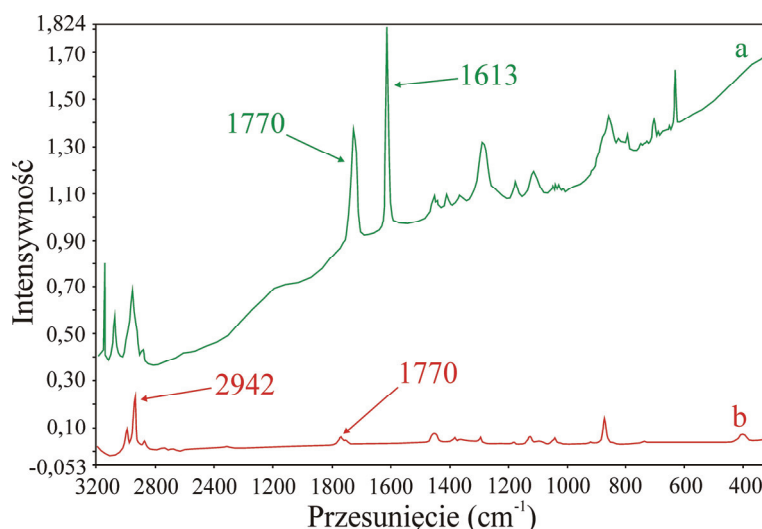
³według metody Smalla $E = F^2/V_g$

⁴ $\delta [\text{MPa}^{1/2}] = 2,0455 \cdot \delta [(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$

Z powyższych obliczeń wynika, że parametry Hildebrandta polimerów BIOFOL B i PLA są do siebie zbliżone. Różnica kwadratu parametrów rozpuszczalności faz 2GS i PLA wynosi 1,96. Oznacza to, że fazy te mogą tworzyć roztwór metastabilny. Natomiast fazy BIOFOL B i PLA będą mieszalne na granicy metastabilności-niestabilności roztworu, gdyż $(\delta_1 - \delta_2)^2 = 3,24$. Wskazuje to na prawdopodobną wzajemną mieszalność tych tworzyw i możliwość tworzenia homogenicznych mieszanek polimerowych.

4.1.6.2.2. Widma Ramana

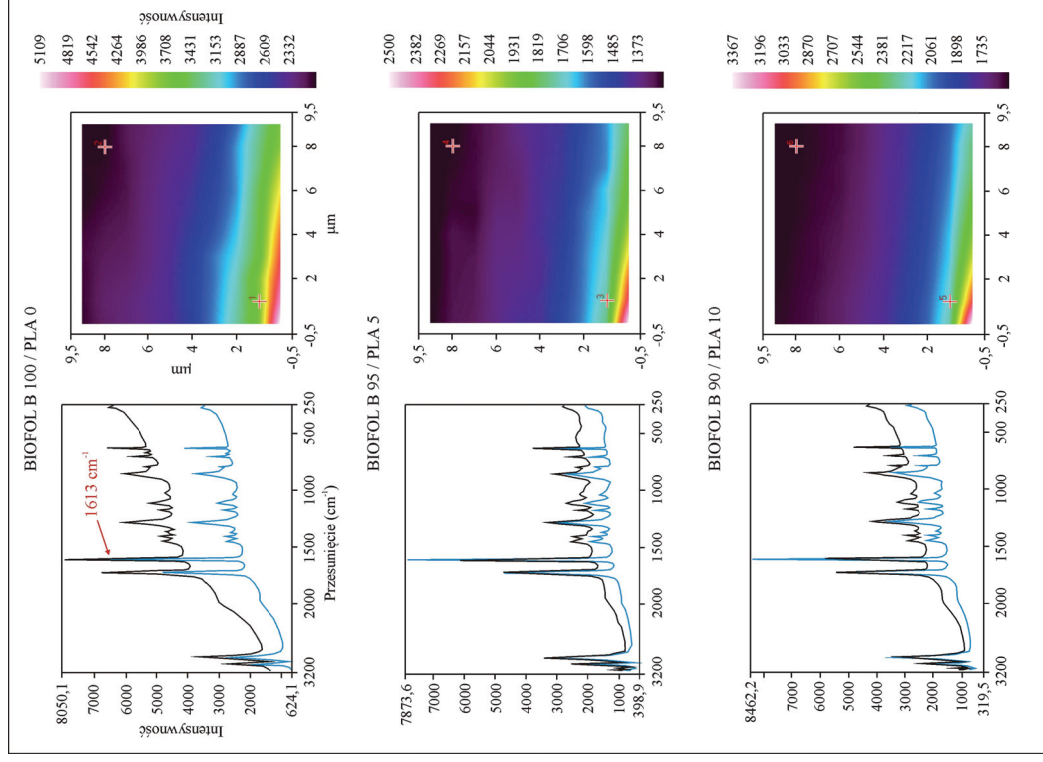
Jakość materiałów polimerowych oraz ich przydatność mogą być określone przy pomocy badań mechanicznych. Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna jest powszechnie stosowaną metodą, służącą do określenia jednorodności mieszanek polimerowych. Obecność jednego maksimum tłumienia w przypadku polimerowych układów wieloskładnikowych, to jeden z dowodów dobrego wymieszania składników kompozycji. Jednak dane uzyskane w wyniku badań termo-mechanicznych są natury makroskopowej. Analiza jednorodności fazowej mieszanek może odbywać się również przy wykorzystaniu skaningowej mikroskopii elektro-nowej. Jednak metody te nie pozwalają zbadać właściwości na poziomie molekularnym i wskazać na interakcje między składnikami mieszaniny. Mikroskopia ramanowska pozwala uzyskać mikrospektroskopowe mapy powierzchni próbek, na których podstawie możliwe jest wskazanie różnic w budowie chemicznej i zdefiniowanie oddziaływań między składnikami kompozycji na poziomie ugrupowań chemicznych [194].



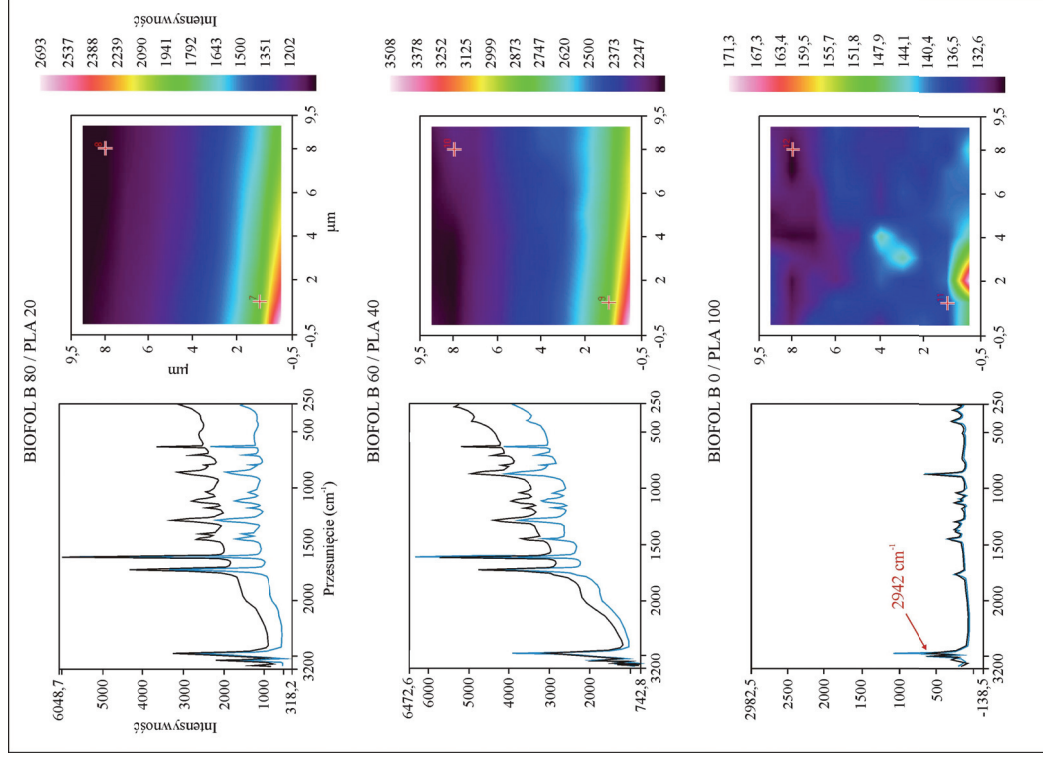
Rys. 3.37. Widma Ramana polimeru BIOFOL B (a) oraz poliestru PLA (b) uzyskane dla zakresu przesunięcia 3200-300 cm^{-1}

Na rys. 3.37 przedstawiono widma Ramana kopoliestru BIOFOL B (2GT60) oraz poliestru PLA. Widma uwiadcniają charakterystyczne różnice w chemicznej budowie kopoliestru, które są obserwowane w zakresie 1660-1580 cm^{-1} , natomiast w przypadku PLA w zakresie 2960-2850 cm^{-1} . BIOFOL B posiada pasmo Ramana przy 1613 cm^{-1} , które odpowiada silnym drganiom rozciągającym wiązania podwójnego C=C, jak również słabym drganiom deformacyjnym wiązania C-H w pierścieniu aromatycznym. PLA posiada pasmo przy przesunięciu 2942 cm^{-1} , które odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C-H w symetrycznej grupie metylowej. To samo pasmo odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C-H grupy metylenowej w kopolimerze. Pasma te uwzględniono przy mapowaniu powierzchni próbek folii wykonanych z mieszanek BIOFOL B/PLA.

Widma Ramana folii wykonanych z mieszanek BIOFOL B/PLA o zmiennym składzie, wykazują obecność pasm 2942 cm^{-1} i 1613 cm^{-1} (rys. 3.38a i 3.38b). Przesuwanie się bazowej linii widma, świadczy o silnych własnościach autofluorescencyjnych kopolimeru. Jest to charakterystyczne dla układów alifatyczno-aromatycznych, ze względu na obecność w ich budowie chemicznej ugrupowań *para* fenylowych. Funkcją składu otrzymanych mieszanek jest intensywność pasm przy przesunięciu 2942 cm^{-1} i 1613 cm^{-1} , widoczna na obrazach mikrospektroskopowych. Zmiany w intensywności widma, mają odzwierciedlenie w zmianie kompozycji mieszanki polimerowej. Intensywność w przypadku badanych kompozycji maleje wyraźnie, wraz ze wzrostem udziału PLA w mieszance. Ponadto zanika efekt autofluorescencji, którego nie obserwujemy w przypadku czystego PLA. Podobny przebieg linii widma ramanowskiego mieszanek i kopolimeru oraz obecność wyszczególnionych pasm przy zmiennej intensywności wskazują, że otrzymano kompozycje homogeniczne. Co ciekawe w przypadku PLA, obraz przedstawia jasnoniebieskie profile, które świadczą o miejscowej niejednorodności. Może to być związane z defektami powierzchniowymi lub zmiennym stopniem krystaliczności w różnych miejscach tej próbki.



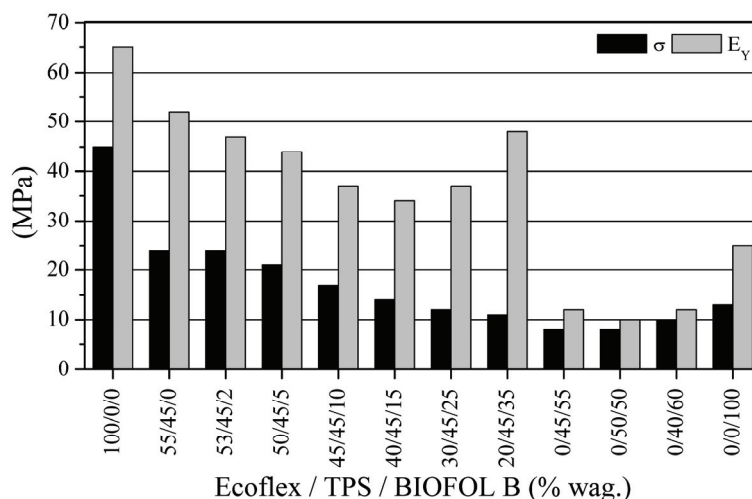
Rys. 3.38a. Widma Ramana (linia bazowa – kolor czarny, przesunięcie linii bazowej w wyniku autofluorescencji – linia niebieska) mieszanek BIOFOL B/PLA o składzie 100/0, 95/5 i 90/10 oraz obrazy mikrospektroskopowe (po prawej stronie) przedstawiające zmianę intensywności widna dla pasm pochodzących od drgań C=C (Ar) oraz C-H (-CH₃)



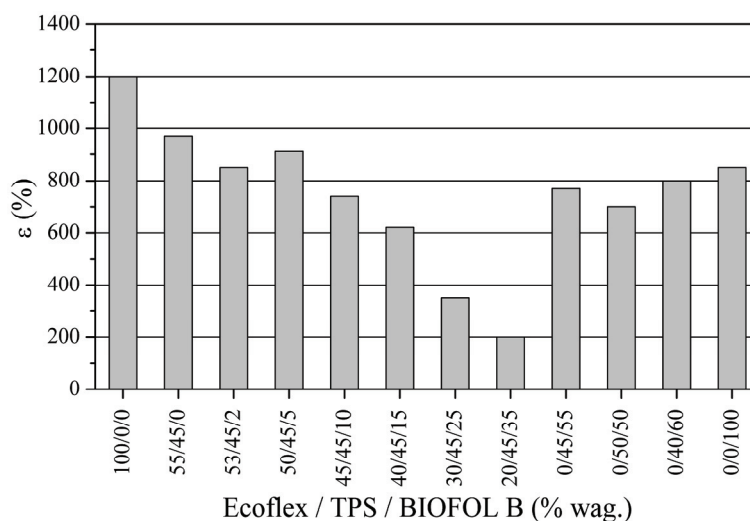
Rys. 3.38b. Widma Ramana (linia bazowa – kolor czarny, przesunięcie linii bazowej w wyniku autofluorescencji – linia niebieska) mieszanek BIOFOL B/PLA o składzie 80/20, 60/40 i 0/100 oraz obrazy mikrospektroskopowe (po prawej stronie) przedstawiające zmianę intensywności widna dla pasm pochodzących od drgań C=C (Ar) oraz C-H (-CH₃)

4.1.6.3. Właściwości mechaniczne folii wykonanych z mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B

Mieszanki kopoliester Ecoflex (PBTA) / skrobia termoplastyczna (TPS) / kopoliester BIOFOL B (2GT60) otrzymano zgodnie z procedurą przedstawioną w podrozdziale 3.7.3. Uzyskane termoplastyczne mieszanki skrobiowo-poliestrowe o zmiennej zawartości składników, poddano w dalszej kolejności przetwórstwu metodą formowania folii z rozdmuchem. Folie poddano badaniom mechanicznym oraz oznaczono współczynniki płynięcia mieszanek. Wyniki przedstawiono na wykresach (rys. 3.39, 3.40 i 3.41).



Rys. 3.39. Wytrzymałości na rozciąganie (σ) oraz modułu Younga (E_Y) folii wykonanych z mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B w funkcji zmiennej zawartości składników

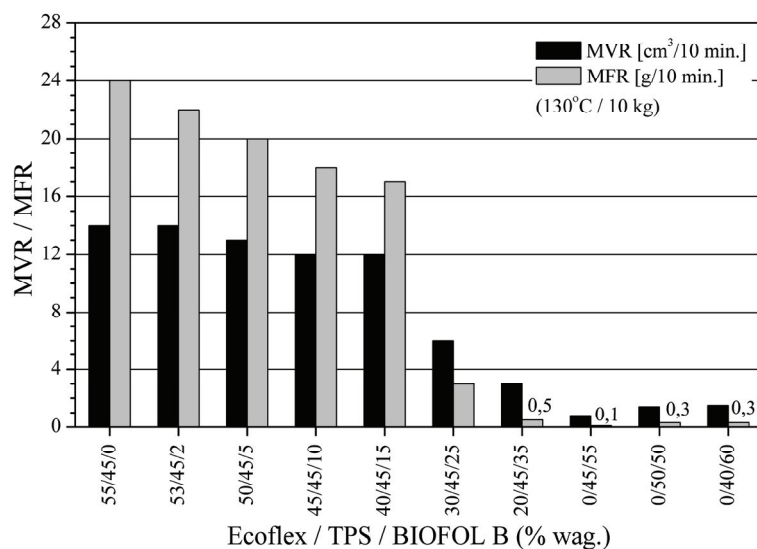


Rys. 3.40. Wydłużenie przy zerwaniu (ε) folii wykonanych z mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B w funkcji zmiennej zawartości składników

Wytrzymałość na rozciąganie (σ), moduł Younga (E_Y) oraz wydłużenie do zerwania (ε) maleją wraz ze wzrostem udziału kopolimeru BIOFOL B w mieszance. Wynika to z dużych różnic we właściwościach tworzywa Ecoflex oraz BIOFOL B. Ecoflex jest polimerem o małym, lecz wyższym module (65 MPa) i ujemnej temperaturze zeszklenia, natomiast BIOFOL B jest względnie sztywnym tworzywem w warunkach użytkowania i posiada moduł o wartości 25 MPa.

W przypadku folii wykonanych z mieszanek o zawartości kopolimeru BIOFOL B większej niż 35 %wag., pojawiły się trudności w formowaniu rękawa o stabilnych wymiarach. Mieszanki o zawartości powyżej

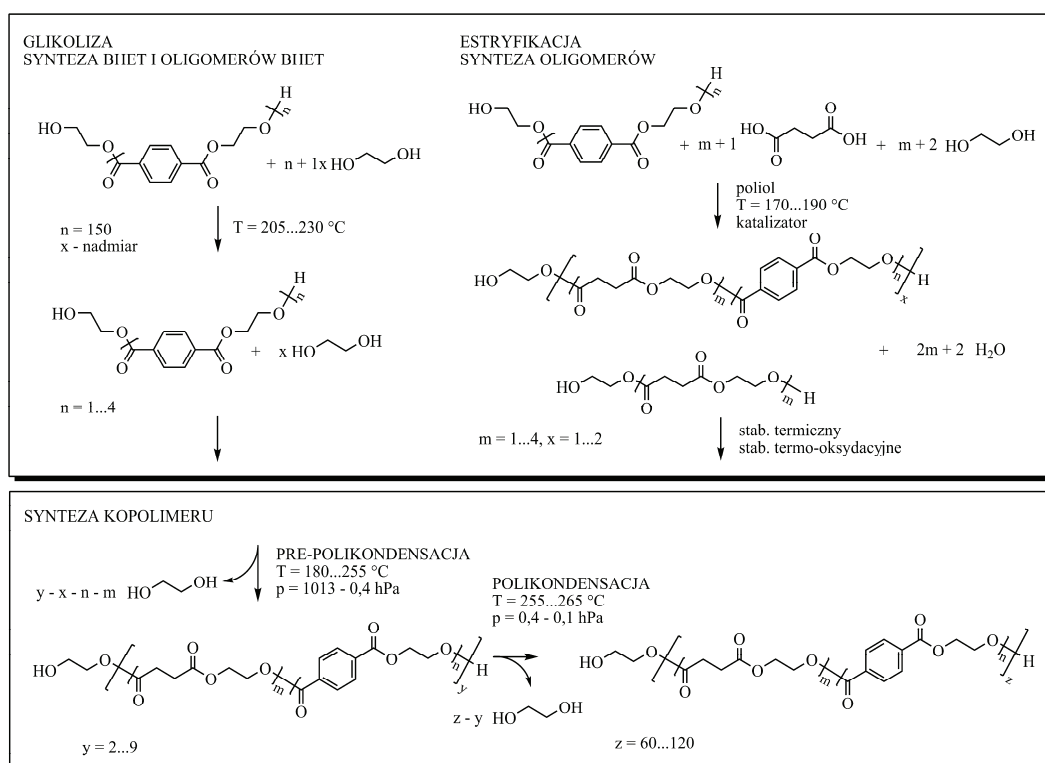
15 %wag. BIOFOL B, posiadają dużą lepkość stopową w stosunku do pozostałych kompozycji. Mieszanki oparte jedynie na polimerze Ecoflex odznaczają się wyższymi współczynnikami płynięcia.



Rys. 3.41. Objętościowy (MVR) i masowy (MFR) współczynnik płynięcia mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B w funkcji zmiennej zawartości składników

4.2. Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (R-2GTS)

4.2.1. Synteza



Rys. 3.42. Reakcje chemiczne syntezy kopolimeru R-2GTS

Kopolimer R-2GTS o zawartości 55 %mol fragmentów 2GT otrzymałem stosując wtórny poli(tereftalan etylenowy) (PET) w formie płatków butelkowych (rys. 3.42). W pierwszym etapie syntezy prowadziłem glikolizę PET w obecności nadmiaru glikolu monoetylenowego. Następnie prowadziłem estryfikację kwasu

bursztynowego wobec bis- β -hydroksyetylenotereftalanu i nadmiaru glikolu (kopolimer R-2GT55-1). Innym sposobem syntezy R-2GTS otrzymałem prowadząc w pierwszym etapie glikolizę PET i estryfikację kwasu bursztynowego jednocześnie w jednym autoklawie (kopolimer R-2GT55-2). W obu przypadkach uzyskaną w ten sposób mieszaninę monomerów i oligomerów poddawałem polikondensacji wstępnej, następnie polikondensacji właściwej.

4.2.2. Właściwości podstawowe

Kopolimery posiadają dużą lepkość istotną w przedziale 0,8-0,9 dl/g (tabela 3.27). Skrócenie czasu syntezy w wyniku prowadzenia glikolizy PET w obecności kwasu bursztynowego wpłynęło na poprawę parametrów barwy. Zmniejszeniu uległa jednak lepkość istotna (0,816 dl/g). Wysokie stężenie aldehydu octowego (34 ppm) oraz grup karboksylowych (56,0 mval/kg) wskazuje, że taki sposób syntezy sprzyja reakcjom degradacji. Korzystny wpływ na kinetykę polikondensacji miały pozostałości katalizatora: Sb_2O_3 . Skróciło to czas polikondensacji z 240 do 150 min. w stosunku do syntezy kopolimerów 2GTS (tabela 3.26). W kopolimerze R-2GT55-2 oznaczono ponad pięciokrotnie wyższe stężenie fosforu. Wskazuje to na lepsze wbudowanie w matrycę polimeru zastosowanych stabilizatorów fosforowych.

Tabela 3.26. Syntezy kopolimerów R-2GT55: stężenie katalizatora ($C_{kat.}$), stężenie alkilofosforanu (C_P), czas polikondensacji (t)

Próba	Katalizator	$C_{kat.}$ %wag./DMT,SA	Alkilofosforan	C_P %wag./DMT,SA	t min.	Charakterystyka procesu
R-2GT55-1	C-94	0,021	TEP	1,06	150	Glikoliza i estryfikacja prowadzona osobno
R-2GT55-2	C-94	0,021	TEP	1,06	160	Glikoliza i estryfikacja prowadzona równocześnie

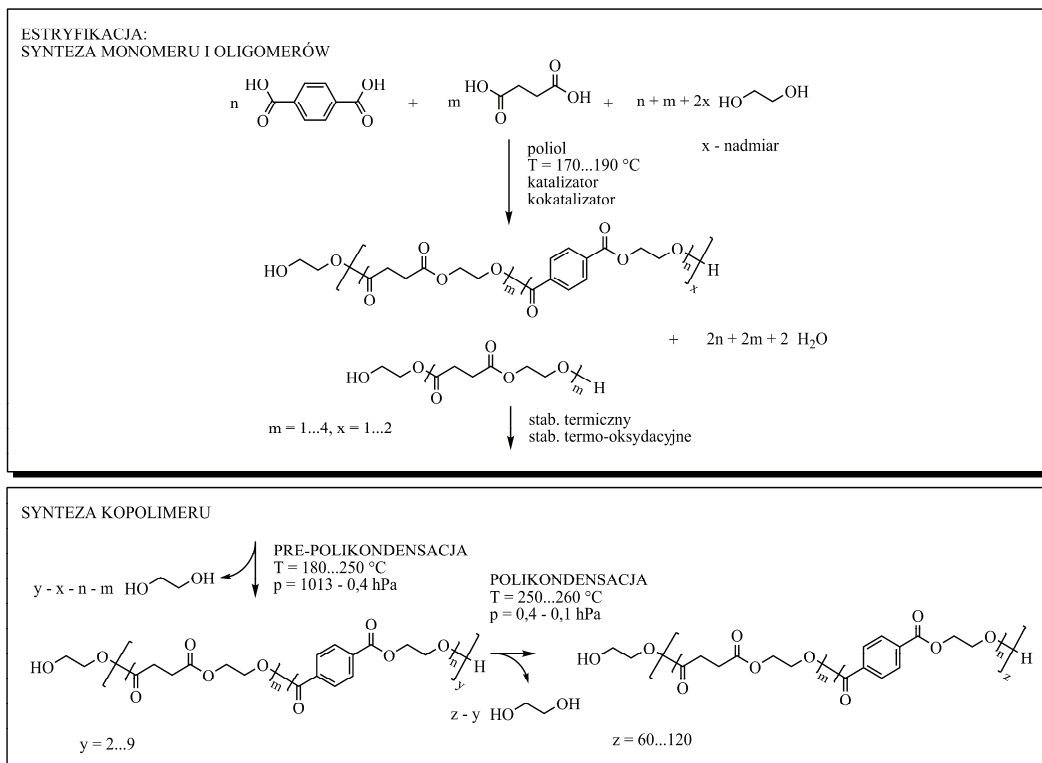
Tabela 3.27. Właściwości kopolimerów R-2GT55: lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), stężenie antymonu (C_{Sb}), stężenie fosforu (C_P), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$)

Próba	$[\eta]$ dl/g	C_{COOH} mval/kg	LOH mgKOH/g	C_{AA} ppm	DEG %wag.	C_{Sb} ppm	C_P ppm	L^*	a^*	b^*
R-2GT55-1	0,895	18	7	18	0,6	136	429	60	-1	11
R-2GT55-2	0,816	56	10	34	0,6	143	2100	67	-1	9
¹ R-2GT55-1/K								63	-2	10
¹ R-2GT55-2/K								75	-2	9

¹ polimer kondycjonowany – krystaliczny

4.3. Poli(bursztynian-co-tereftalan etylenowy) (PTA-2GTS)

4.3.1. Synteza



Rys. 3.43. Reakcje chemiczne syntezy kopolimeru PTA-2GTS

Kopolimer PTA-2GTS o zawartości 5 %mol fragmentów 2GT otrzymałem stosując oczyszczony kwas tereftalowy (PTA) (rys. 3.43). Syntezę przeprowadziłem dwuetapowo. W etapie pierwszym wykonałem estryfikację PTA i kwasu bursztynowego wobec nadmiaru glikolu monoetylenowego. W etapie drugim otrzymaną mieszaninę monomerów i oligomerów poddałem polikondensacji wstępnej, następnie polikondensacji właściwej. Polikondensację wstępną zakończyłem w momencie ustabilizowania się parametrów procesu – temperatury 250 °C oraz ciśnienia 0,4 hPa. Warunkami fizycznymi polikondensacji właściwej było ciśnienie wynoszące ok. 0,2 hPa oraz temperatura utrzymywana w zakresie 255-260 °C.

4.3.2. Właściwości podstawowe

W syntezie zastosowałem układ katalityczny C-94/GeO₂. Czas polikondensacji wyniósł 180 min. (tabela 3.28).

Tabela 3.28. Synteza kopolimeru PTA-2GT5: stężenie katalizatora ($C_{kat.}$), stężenie alkilofosforanu (C_p), czas polikondensacji (t)

Próba	Katalizator	$C_{kat.}$ %wag./DMT,SA	Alkilofosforan	C_p %wag./DMT,SA	t min.
PTA-2GT5	C-94/GeO ₂	0,02/0,02	TEP	3,40	180

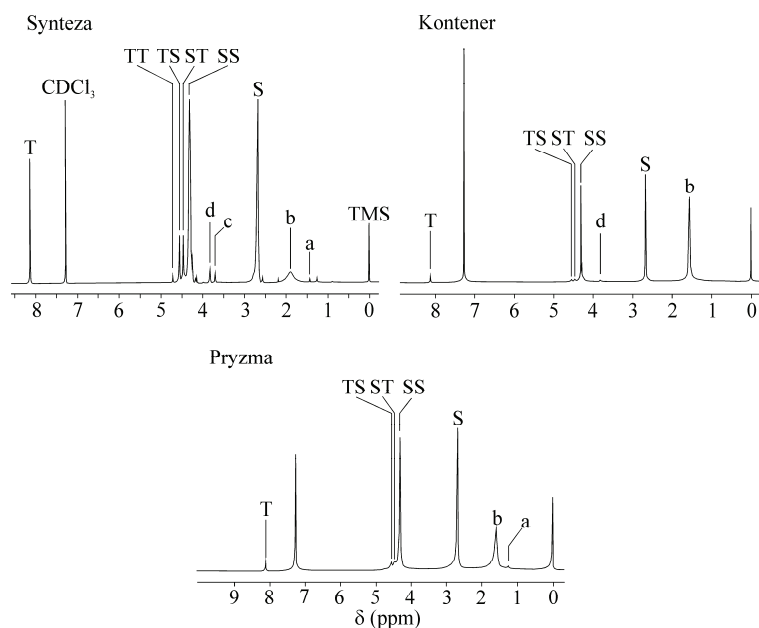
Otrzymany kopolimer PTA-2GT5 posiada dużą lepkość istotną (1,1 dl/g), której odpowiada liczbowo średni ciężar cząsteczkowy – 46 600 g/mol. Ponadto polimer odznacza się wysoką jaskrawością i stosunkowo

niskim parametrem barwy żółtej. Stężenia grup karboksylowych i aldehydu octowego oraz zawartość DEG przyjmują małe wartości (tabela 3.29).

Tabela 3.29. Właściwości kopolimeru PTA-2GT5: lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), liczba karboksylowa (LCOOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$)

Próba	$[\eta]$ dl/g	C_{COOH} mval/kg	LOH mgKOH/g	LCOOH mgKOH/g	C_{AA} ppm	DEG %wag.	L^*	a^*	b^*
PTA-2GT5	1,095	23,9	9,5	0,8	10	0,5	76	-2	10

4.3.3. Kompostowanie przemysłowe



Rys. 3.44. Widma 1H NMR kopolimeru PTA-2GT5 przed i po 6 tyg. kompostowania przemysłowego

Próbki kopolimeru PTA-2GT5 przed i po kompostowaniu poddałem badaniu 1H NMR oraz GPC. Widma 1H NMR potwierdzają założoną budowę chemiczną kopolimeru (rys. 3.44). Zawartość fragmentów tereftalanowych (5,3 %mol) jest zbliżona do wartości przyjętej w syntezie (5 %mol) (tabela 3.30).

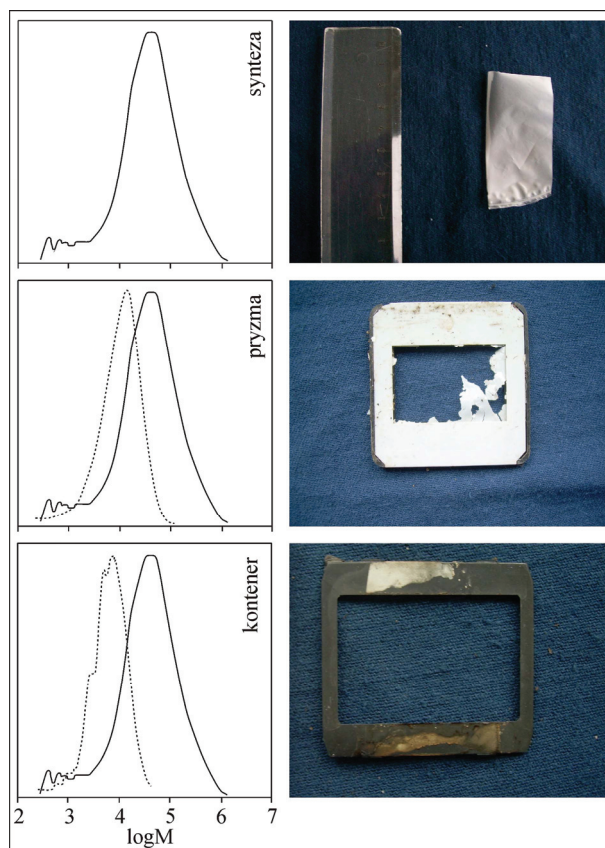
Tabela 3.30. Zawartość molowa fragmentów aromatycznych 2GT, ułamki molowe merów tereftalanowych i bursztynianowych (n_T , n_S) w kopolimerze PTA-2GT5 przed i po procesie kompostowania przemysłowego

Próbka	2GT 1H NMR %mol	n_T	n_S
PTA-2GT5 (synteza)	5,3	0,05	0,95
PTA-2GT5 (kontener)	3,8	0,04	0,96
PTA-2GT5 (pryzma)	2,6	0,03	0,97

Widma przed degradacją zawierają sygnały protonowe TT, TS, ST i SS w zakresie 5-4 ppm. Mała intensywność sygnału TT uniemożliwiła analizę rozkładu sekwencji w łańcuchu polimerowym. Widma próbek po degradacji uwiadcniają daleko posunięte zmiany w budowie chemicznej kopolimeru. Wyraźnie zmalała intensywność sygnałów T i S. Zmniejszyła się zawartość ugrupowań aromatycznych po kompostowaniu w kontenerze do 3,8 %mol i w pryzmie do 2,6 %mol. W wyniku hydrolizy wiązań estrowych alifatyczno-aromatycznych i alifatycznych niemal całkowicie zanikły sygnały TT, TS i ST. Mniejsza intensywność sygna-

łu S w widmie próbki kompostowanej w kontenerze, w stosunku do próbki kompostowanej w pryzmie wskazuje na wyższy stopień degradacji tej pierwszej.

Na rys. 3.45 przedstawiono krzywe elucji GPC oraz obrazy makroskopowe próbek folii PTA-2GT5 przed i po kompostowaniu. W wyniku degradacji średni ciężar cząsteczkowy kopolimeru uległ zmniejszeniu. Najlepsze wyniki uzyskano w przypadku folii kompostowanej w kontenerze. Spadek M_n tej próbki wyniósł ponad 85 %. Natomiast spadek M_n polimeru po kompostowaniu w pryzmie wyniósł blisko 74 % (tabela 3.31).



Rys. 3.45. Krzywe elucji GPC kopolimeru PTA-2GT5; linia ciągła – przed kompostowaniem, linia kreskowana – po kompostowaniu; obrazy makroskopowe folii przed i po 6 tyg. kompostowania przemysłowego

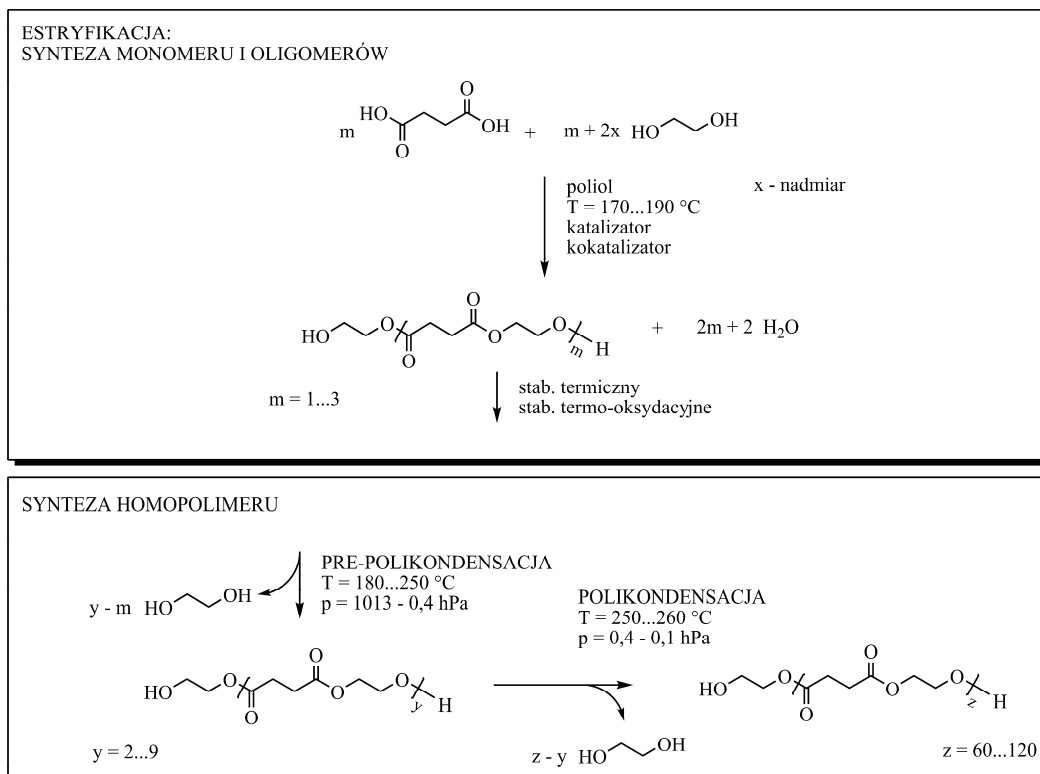
Tabela 3.31. Wartości M_n i M_w oraz M_w/M_n kopolimeru PTA-2GT5 przed i po procesie kompostowania przemysłowego

Próbki	M_n g/mol	M_w g/mol	M_w/M_n
PTA-2GT5 (synteza)	46 600	80 700	1,73
PTA-2GT5 (kontener)	6600	8000	1,21
PTA-2GT5 (pryzma)	12 200	13 600	1,11

Na skutek daleko posuniętej hydrolizy kopoliestru PTA-2GT5, nastąpiła niemal całkowita dezintegracja badanych próbek folii. Powstałe fragmenty oligomerów uległy rozproszeniu w środowisku degradacji. W przypadku folii umieszczonej w kontenerze, odnalezione pozostałości posiadały na tyle małe rozmiary i masę, że nie udało się wykonać zdjęć tej próbki. Posłużyły one w całości do przeprowadzenia badań ^1H NMR i GPC.

4.4. Poli(bursztynian etylenowy) (PES)

4.4.1. Synteza



Rys. 3.46. Reakcje chemiczne syntezy poli(bursztynianu etylenowego)

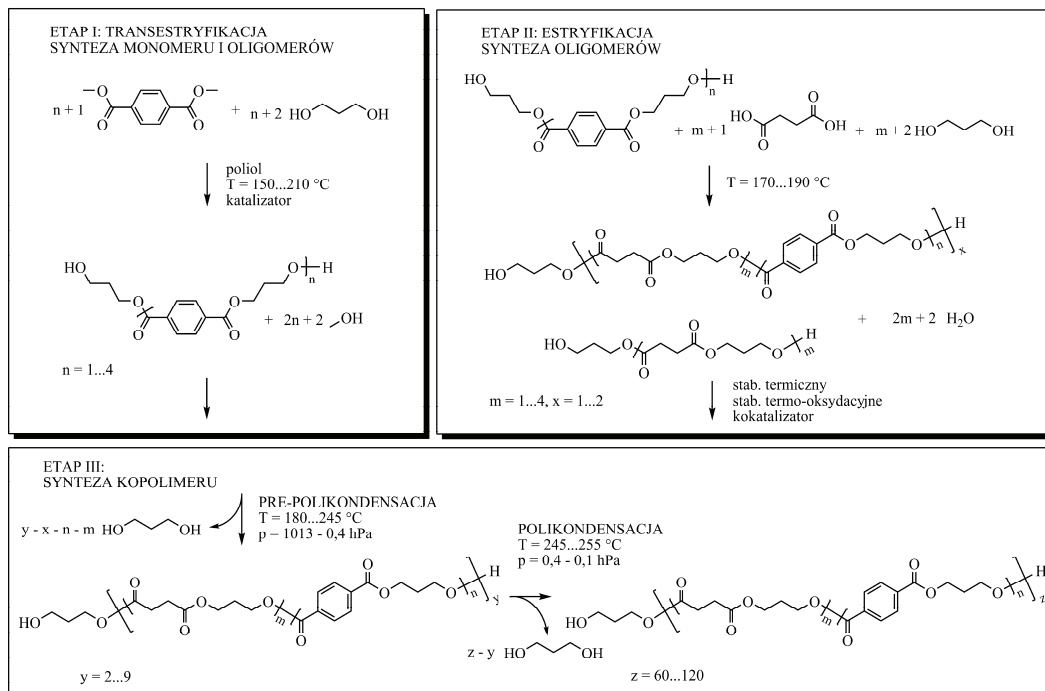
Metodę otrzymywania kopolimeru PTA-2GT5 zastosowałem w syntezie poli(bursztynianu etylenowego) (PES) (rys. 3.46). W pierwszym etapie prowadziłem estryfikację kwasu bursztynowego wobec nadmiaru glikolu monoetylenowego. W etapie drugim otrzymany monomer i oligomery poddałem polikondensacji wstępnej, następnie właściwej.

4.4.2. Właściwości podstawowe

Estryfikację i polikondensację prowadziłem w obecności katalizatorów C-94 i GeO₂. Czas polikondensacji wyniósł 180 min. (patrz tabela 3.8 w podrozdziale 4.1.2.1). Otrzymany poliestr posiada dobre właściwości podstawowe (patrz tabela 3.9 w podrozdziale 4.1.2.1). Lepkość istotna (0,990 dl/g) odpowiada liczbowo średniemu ciężarowi cząsteczkowemu, który wynosi ok. 40 000 g/mol. Wysoka jaskrawość L* (82) oraz niewielki gołym okiem odcień barwy żółtej b* (7) polimeru, pozwalają na jego zastosowanie w produkcji wyrobów biodegradowalnych. Małe stężenie grup karboksylowych (33,7 mval/kg) i aldehydu octowego (11 ppm) oraz mała zawartość DEG (0,5 %wag.) świadczą o dobrej odporności termicznej tego tworzywa.

4.5. Poli(bursztynian-co-tereftalan propylenowy) (3GTS)

4.5.1. Synteza



Rys. 3.47. Reakcje chemiczne syntezy kopolimerów 3GTS

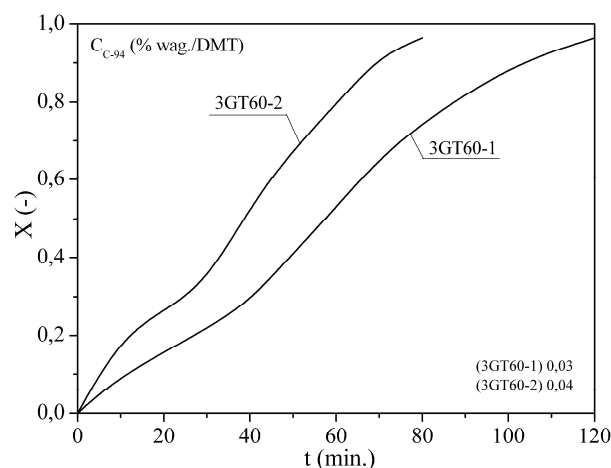
Kopolimery poli(bursztynianu propylenowego) i poli(tereftalanu propylenowego) (3GTS) otrzymałem stosując opracowaną metodę syntezy kopoliestrów 2GTS (rys. 3.47). Etap pierwszy syntezy to wymiana estrowa dimetylotereftalanu glikolem propylenowym. Produktem reakcji jest bis-β-hydroksypropylenotereftalan (BHPT) oraz jego oligomery. Etap drugi to estryfikacja kwasu bursztynowego w obecności BHPT i nadmiaru glikolu propylenowego. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę monomerów i oligomerów poddaje się wstępnej polikondensacji, w warunkach obniżonego ciśnienia, usuwając nadmiar glikolu, a następnie polikondensacji właściwej, którą prowadzi się do momentu osiągnięcia maksymalnego poboru mocy przez układ napędowy mieszadła. Otrzymany tym sposobem polimer wytłacza się z reaktora w postaci schłodzonej w wodzie strugi i pozostawia do wykrystalizowania, po czym poddaje się granulacji.

Różnicę w technologii otrzymywania kopolimerów 3GTS w stosunku do kopolimerów 2GTS stanowi lepsza reaktywność glikolu 1,3-propylenowego. Dzięki temu możliwe jest prowadzenie syntezy w temperaturze o ponad $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ niższej w stosunku do 2GTS.

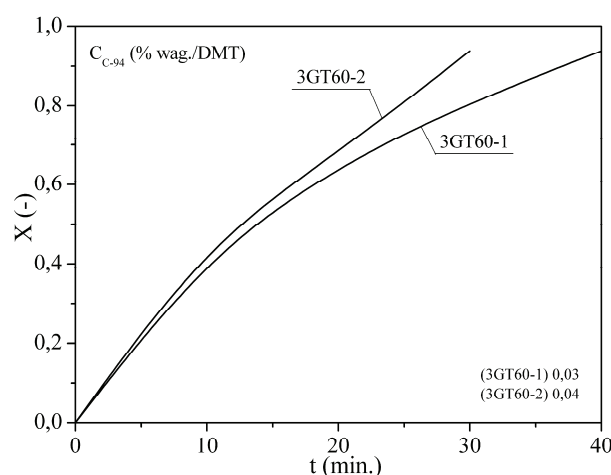
4.5.2. Wpływ stężenia katalizatora na przebieg transestryfikacji i estryfikacji

Stosując układ katalityczny C-94/TEP przeprowadziłem próbne syntezy kopolimeru 3GT60, badając wpływ katalizatora na przebieg transestryfikacji DMT oraz estryfikacji kwasu bursztynowego. Wpływ stężenia katalizatora C-94 na przebieg wymiany estrowej i estryfikacji przedstawiono na rys. 3.48 i 3.49.

W syntezie 3GT60-1 zastosowałem stężenie katalizatora $0,03\text{ \%wag./DMT}$. W syntezie 3GT60-2 zwiększyłem stężenie katalizatora do ok. $0,04\text{ \%wag./DMT}$. Większe stężenie C-94 wpłynęło na skrócenie czasu reakcji ze 120 do 80 min. oraz estryfikacji z 40 do 30 min. Stopień przereagowania w obu przypadkach wyniósł $0,94$.



Rys. 3.48. Wpływ stężenia katalizatora C-94 na stopień przereagowania w transestryfikacji DMT glikolem 1,3-propylenowym – synteza kopolimeru 3GT60



Rys. 3.49. Wpływ stężenia katalizatora C-94 na stopień przereagowania w estryfikacji kwasu bursztynowego glikolem 1,3-propylenowym i BHPT (katalizator wprowadzany był do transestryfikacji) – synteza kopolimeru 3GT60

4.5.3. Wpływ stężenia katalizatora na polikondensację i właściwości 3GTS

Wpływ stężenia katalizatora C-94 na podstawowe właściwości kopolimeru 3GT60 zestawiono w tabelach 3.32 i 3.33.

Tabela 3.32. Syntezy kopolimeru 3GT60 przy zmiennym stężeniu katalizatora C-94; zawartość molowa fragmentów 3GT, stężenie katalizatora ($C_{kat.}$), stężenie alkilofosforanu (C_p), czas polikondensacji (t)

Próba	3GT %mol	Katalizator	$C_{kat.}$ %wag./DMT,SA	Alkilofosforan	C_p %wag./DMT,SA	t min.
3GT60-1	60	C-94	0,021	TEP	1,06	240
3GT60-2	60	C-94	0,028	TEP	1,06	240

Tabela 3.33. Właściwości kopolimeru 3GT60: lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$)

Próba	$[\eta]$ dl/g	C_{COOH} mval/kg	LOH mgKOH/g	L^*	a^*	b^*
3GT60-1	0,636	23,5	10,5	82	-3	5
3GT60-2	0,639	24,6	10,1	82	-3	5

Większe stężenie C-94 (synteza 3GT60-2) nie wpłynęło na zmianę parametrów barwy oraz lepkości istotnej w stosunku do syntezy 3GT60-1. Czas polikondensacji również nie uległ zmianie. Tworzywo posiada białą barwę – wysoką jaskrawość oraz niski parametr barwy żółtej.

4.5.4. Charakterystyka właściwości

Kopolimery 3GTS zbudowane są ze statystycznie rozmieszczonych w makrocząsteczce fragmentów aromatycznych (propylenowo tereftalanowych – 3GT) i alifatycznych (propylenowo bursztynianowych – 3GS).

Celem pracy doświadczalnej przedstawionej w tym rozdziale było zbadanie wpływu zawartości fragmentów aromatycznych na właściwości kopolimeru 3GTS. Koncepcja pracy zakładała syntezy kopolimerów 3GTS o zmiennej zawartości fragmentów 3GT w przedziale od 20 do 80 %mol, takim samym jak w przypadku kopolimerów 2GTS. Umożliwiło to dokonanie porównawczej analizy właściwości obu tych grup kopoliestrów. Syntezy prowadziłem zachowując stałe parametry syntezy. Za wzorcowe przyjąłem warunki procesu zastosowane w syntezie kopolimeru 3GT60-2. Ponadto zachowałem ustalone w przypadku kopolimerów 2GTS stężenie pentaerytrytu (0,231 %wag./polimer) oraz stężenia stabilizatorów termo-oksydacyjnych – Irganoxu 1010 (0,106 %wag./DMT,SA) i Irgafosu 126 (0,317 %wag./DMT,SA). Dodatek pentaerytrytu oraz stabilizatorów w syntezie kopolimeru 3GT60 wpłynął na skrócenie czasu polikondensacji z 240 do 140 min.

4.5.4.1. Właściwości podstawowe

Otrzymałem serię kopolimerów 3GTS o zmiennym składzie chemicznym (tabela 3.34). Lepkość istotna 3GTS rośnie w przedziale 0,455-0,963 dl/g wraz ze wzrostem zawartości składnika aromatycznego (tabela 3.35). W stosunku do kopoliestrów 2GTS, polimery te odznaczają się wyższą jaskrawością i bardzo niskim parametrem odcienia żółtego. Parametry te polepszają się wraz ze wzrostem udziału fragmentów 3GT. Stężenie grup karboksylowych oraz liczba hydroksylowa zmieniają się w wąskim zakresie wartości – C_{COOH} (8,0-16 mval/kg), LOH (4,5-7,5 mgKOH/g).

Tabela 3.34. Zestawienie syntez kopolimerów 3GTS: skład chemiczny kopolimerów (3GT/3GS), stężenie katalizatora ($C_{kat.}$), stężenie alkilofosforanu (C_P), czas polikondensacji (t)

Próba	3GT/3GS %mol	Katalizator	$C_{kat.}$ %wag/DMT,SA	Alkilofosforan	C_P %wag/DMT,SA	t min.
3GT20	20/80	C-94	0,028	TEP	1,06	140
3GT40	40/60	C-94	0,028	TEP	1,06	140
3GT45	45/55	C-94	0,028	TEP	1,06	140
3GT50	50/50	C-94	0,028	TEP	1,06	140
3GT55	55/45	C-94	0,028	TEP	1,06	140
3GT60	60/40	C-94	0,028	TEP	1,06	140
3GT80	80/20	C-94	0,028	TEP	1,06	140

Tabela 3.35. Właściwości kopolimerów 3GTS: ułamek molowy zawartości składnika 3GT (n_{3GT}), ułamek wagowy zawartości składnika 3GT (w_{3GT}), lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$)

Próba	n_{3GT}	w_{3GT}	$[\eta]$ dl/g	C_{COOH} mval/kg	LOH mgKOH/g	L^*	a^*	b^*
3GT20	0,20	0,29	0,455	15,7	7,4			
3GT40	0,40	0,52	0,718	10,6	5,1			
3GT45	0,45	0,57	0,963	9,5	5,1	79	-3	6
3GT50	0,50	0,62	0,854	14,5	6,0	82	-3	6
3GT55	0,55	0,67	0,890	9,5	4,5	81	-3	4
3GT60	0,60	0,71	0,875	13,2	6,5	80	-2	3
3GT80	0,80	0,87	0,826	10,7	7,4	76	-2	3

4.5.4.2. Właściwości termiczne

Na rys. 3.50 przedstawiono termogramy DSC kopolimerów 3GTS. Temperatura topnienia oraz entalpia topnienia maleją wraz ze spadkiem udziału fragmentów tereftalanowych. Wyjątek stanowi kopolimer 3GT60, który ma wyższą entalpię topnienia w stosunku do 3GT80. W przeciwieństwie do kopolimerów opartych na glikolu monoetylenowym, 3GTS wykazują lepszą zdolność do krystalizacji. Potwierdza to większa zawartość fazy krystalicznej wynosząca od 20 % dla 3GT40 do 50 % w przypadku 3GT60 (tabela 3.36). Większy stopień krystaliczności wynika, z większej ruchliwości makrocząsteczek tych polimerów i lepszej separacji fazowej.

Tabela 3.36. Właściwości termiczne kopolimerów 3GTS: temperatura topnienia (T_{m1} i T_{m2}) oraz końcowa graniczna temperatura topnienia polimeru (T_{m3}), całkowita entalpia topnienia kopolimeru (ΔH_m), zawartość fazy krystalicznej (x_k), temperatura zeszklenia (T_g), temperatura ugięcia pod obciążeniem (T_d)

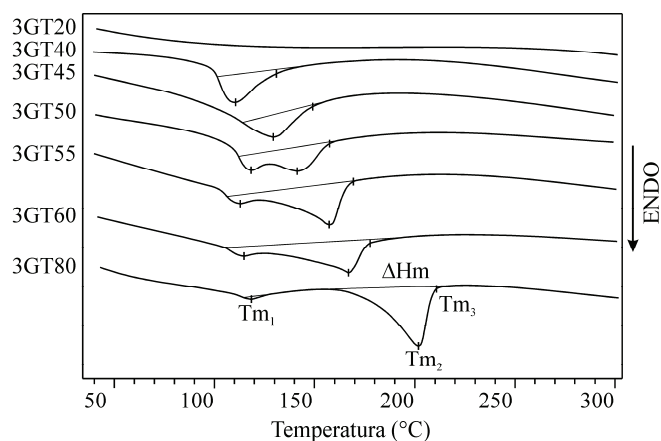
Próba	T_{m1} °C	T_{m2} °C	T_{m3} °C	ΔH_m J/g	2x_k %	T_g °C	T_d °C
¹ 3GT0		47		42	44	-33	
3GT20							
3GT40		110	130	23	19	-5	-1
3GT45		129	150	22	18	1	5
3GT50	116	140	160	37	30	4	10
3GT55	112	157	170	47	37	11	17
3GT60	112	165	180	62	49	15	22
3GT80	118	201	210	47	35	40	46
¹ 3GT100		229		57	40	47	

¹dane literaturowe [190]

²procentowy udział fazy krystalicznej wyznaczyłem stosując równanie: $x_k = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} = \frac{\Delta H_m}{(w_{3GT} \cdot \Delta H_{m(3GT)}^0) + (w_{3GS} \cdot \Delta H_{m(3GS)}^0)} \cdot 100\%$, gdzie

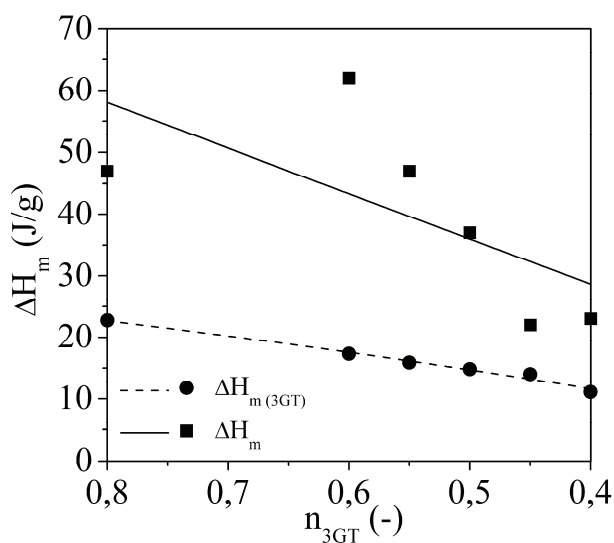
$\Delta H_{m(3GT)}^0 = 140,8$ J/g – to obliczona entalpia topnienia homopolimeru PPT przy 100% udziale fazy krystalicznej w polimerze,

$\Delta H_{m(3GS)}^0 = 94,9$ J/g – to obliczona entalpia topnienia homopolimeru PPS przy 100% udziale fazy krystalicznej w polimerze.

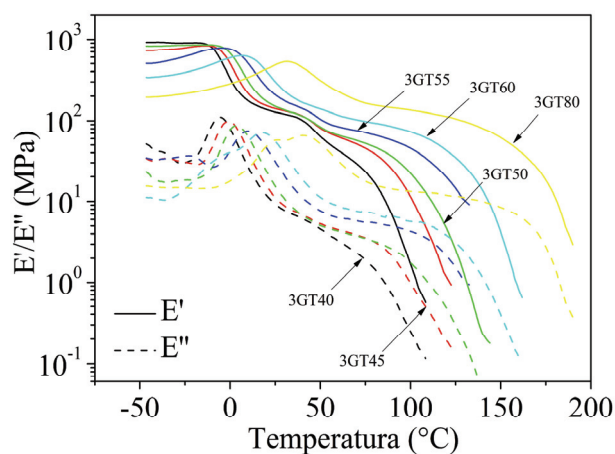


Rys. 3.50. Termogramy DSC kopolimerów 3GTS

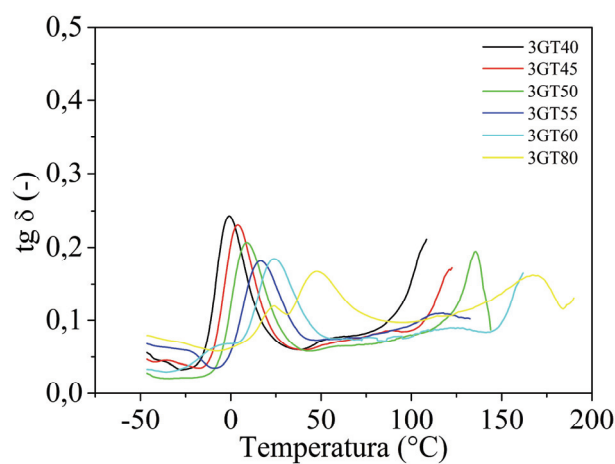
Cechą wspólną obu grup kopolimerów pozostaje występowanie dwóch przemian topnienia. Schodzenie się endoterm nisko- i wysokotemperaturowej (kopolimery 3GT40÷3GT50) sugeruje powstanie mieszaniny eutektycznej zbudowanej z dwóch faz krystalicznych, przechodzącej w kokrystalizację. Analiza porównawcza ΔH_m kopolimerów i entalpii topnienia fazy krystalicznej uformowanej z fragmentów 3GT wskazuje, że blisko 50 % ciepła topnienia przypada na fazę krystaliczną zbudowaną z fragmentów alifatycznych oraz prawdopodobnie fazę kokrystaliczną (rys. 3.51).



Rys. 3.51. Entalpia topnienia - $\Delta H_{m(3GT)}$ fazy krystalicznej zbudowanej z sekwencji 3GT (obliczona z równania Floryego – linia kreskowana) oraz entalpia topnienia fazy krystalicznej kopolimerów 3GTS (ΔH_m) zbudowanej z sekwencji 3GT i 3GS (zmierzona metodą DSC – linia ciągła) w funkcji ułamka molowego zawartości fragmentów 3GT



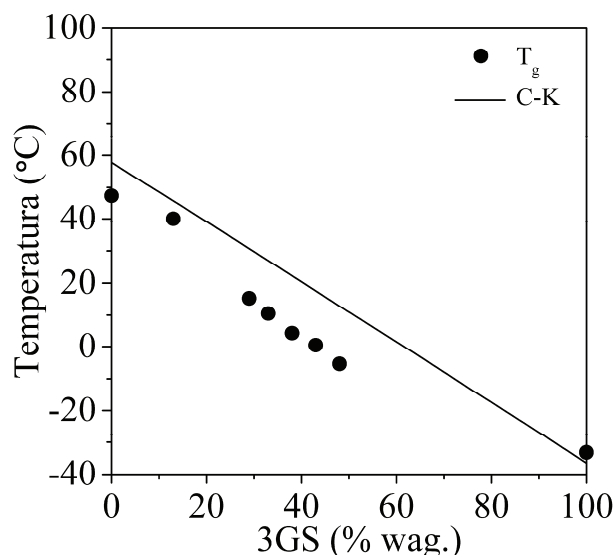
Rys. 3.52. Analiza DMTA kopolimerów 3GTS o zawartości fragmentów tereftalanowych w przedziale 3GT40÷3GT80



Rys. 3.53. Tangens kąta stratności ($\text{tg } \delta$) kopolimerów 3GTS w funkcji temperatury

Widma temperaturowe modułów zachowawczego (E') i stratności (E'') oraz tangensa kąta stratności ($\text{tg } \delta$) wybranych kopolimerów 3GTS przedstawiono na rys. 3.52 i 3.53. Rozdzielone przebiegi E' i E'' są charakterystyczne dla polimerów krystalizujących. Faza krystaliczna zwiększa stabilność wymiarową 3GTS powyżej ich temperatury zeszklenia. Analizując zmianę modułów, ze wzrostem temperatury obserwujemy ich stały liniowy przebieg (stan szklisty) w zakresie temperatur $-50-0^\circ\text{C}$. W stan lekko sprężysty 3GTS przechodzą poniżej temperatury 25°C . Dotyczy to kopolimerów zawierających do 60 %mol fragmentów 3GT. Przemianie szklistej towarzyszy maksimum współczynnika tłumienia (rys. 4.61). Wartości $\text{tg } \delta$ kopolimerów opartych na glikolu 1,3-propylenowym są ponad sześciokrotnie mniejsze od kopolimerów 2GTS. Oznacza to wyższą zdolność 3GTS do tłumienia naprężeń. Współczynnik tłumienia wzrasta wraz ze wzrostem zawartości fragmentów tereftalanowych. Ponadto kopolimery te wykazują cechę pełzania. Wzrost wartości $\text{tg } \delta$ przed charakterystycznym pikiem temperatury ugięcia (T_d), szczególnie widoczny w przypadku prób 3GT80 i 3GT60 wskazuje na relaksację naprężeń w mikrostrukturze próbek. Funkcje $\text{tg } \delta = f(T)$ kopolimerów 3GT55÷3GT40 mają charakterystyczne maksima w zakresie temperatur $30-60^\circ\text{C}$, przypisywane procesom relaksacyjnym. Prawdopodobnie są one związane z ruchami sztywniejszych fragmentów 3GT, rozproszonych częściowo w fazie amorficznej utworzonej przez fragmenty alifatyczne. Kopolimery zawierające ponad 50 %mol przestrzennych fragmentów 3GT wykazują wąskie *plateau* elastyczności w zakresie temperatur $75-100^\circ\text{C}$. Powyżej tego przedziału kopolimery przechodzą powoli w stan plastyczny. Wyjątek stanowi próba 3GT80. Przejściu plastycznemu towarzyszy wzrost wartości $\text{tg } \delta$ wskazujący na przemianę topnienia fazy krystalicznej.

Nagły spadek wartości modułów w przedziale niskotemperaturowym umożliwia wyznaczenie temperatury zeszklenia (T_g). Natomiast związany z dalszym spadkiem modułów wzrost wartości $\tan \delta$ odpowiada wspomnianej temperaturze T_d . Zarówno temperatury T_g i T_d wzrastają wraz ze wzrostem w kopolimerze udziału fragmentów aromatycznych. Temperatura zeszklenia obliczona z równania Couchmana-Karasa jest zbliżona do T_g wyznaczonej metodą DMTA (rys. 3.54). Potwierdza to poprawność przeprowadzonych analiz oraz budowę chemiczną otrzymanych kopolimerów 3GTS.

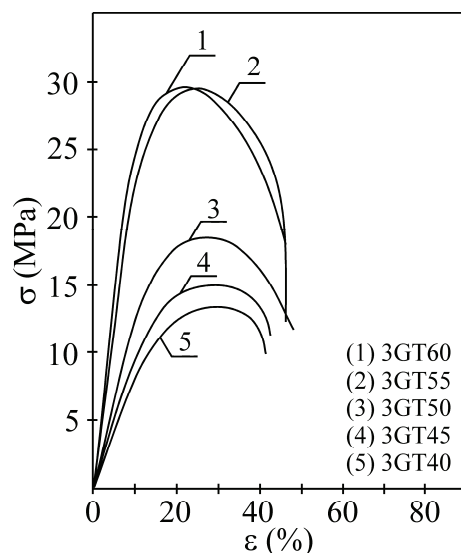


Rys. 3.54. Temperatura zeszklenia wyznaczona metodą DMTA (T_g) oraz obliczona temperatura zeszklenia (Couchman-Karas) w funkcji wagowej zawartości komonomeru alifatycznego (3GS)

W równaniu C-K uwzględniono następujące parametry stałe: obliczone zmiany wartości ciepła właściwego homopolimerów PPT i PPS ($\Delta C_{p(3GT)} = 1,45 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ oraz $\Delta C_{p(3GS)} = 1,43 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$; obliczone temperatury zeszklenia homopolimerów PPT i PPS ($T_{g(3GT)} = 57,8 \text{ }^\circ\text{C}$ oraz $T_{g(3GS)} = -36,5 \text{ }^\circ\text{C}$); $k = \Delta C_{p(3GS)} / \Delta C_{p(3GT)} = 0,99$. ΔC_p i T_g homopolimerów obliczyłem stosując wartości grupowe molowej pojemności cieplnej i molowej funkcji zeszklenia (patrz str. 98) [189].

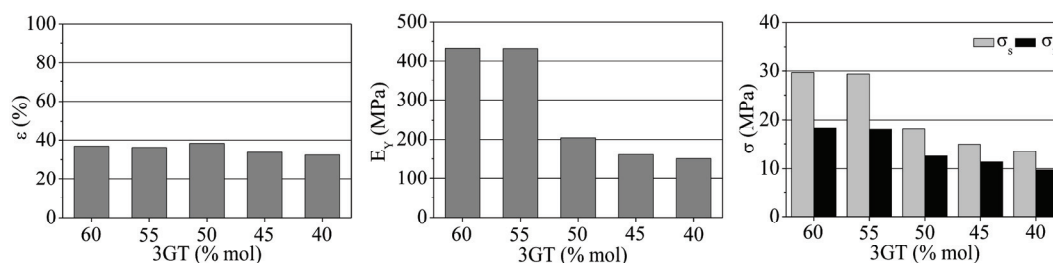
4.5.4.3. Statyczne właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne określono stosując metodę statycznego rozciągania próbek o znormalizowanym kształcie i wymiarach. Z siedmiu kopolimerów, tylko dla pięciu próbek uzyskano wymiarowe kształtki, pozabawione wad powierzchniowych. Na rys. 3.55 przedstawiono krzywe naprężenie-wydłużenie kopolimerów 3GT40÷3GT60.



Rys. 3.55. Krzywe naprężenie (σ) – wydłużenie (ϵ) kopolimerów 3GTS

Przebieg krzywych naprężenie-wydłużenie jest charakterystyczny dla termoplastów z zaznaczoną granicą plastyczności. Kopolimery 3GTS posiadają małe wydłużenia ze względu na krystaliczną budowę mikrostruktury. W przeciwieństwie do polimerów 2GTS wytrzymałość mechaniczna 3GTS maleje wraz ze wzrostem w ich budowie zawartości segmentów alifatycznych. Próby 3GT50÷3GT60 wykazują znaczną odpornością na deformację (18-30 MPa). Czyni to je materiałami wytrzymalszymi od 2GTS. Wyższy spadek wytrzymałości na rozciąganie (13-15 MPa) ma miejsce w przypadku prób 3GT40 i 3GT45. Duża zawartość fazy krystalicznej w tych polimerach sprawia, że są one odporne na orientację. Po przekroczeniu szerokiego maksimum granicy plastyczności dochodzi do powolnego zniszczenia mikrostruktury i rozerwania badanych kształtek. Spadek wydłużenia do zerwania wraz ze wzrostem udziału segmentów alifatycznych jest nieznaczny. Średnie wydłużenie 3GTS wynosi ok. 38 %.



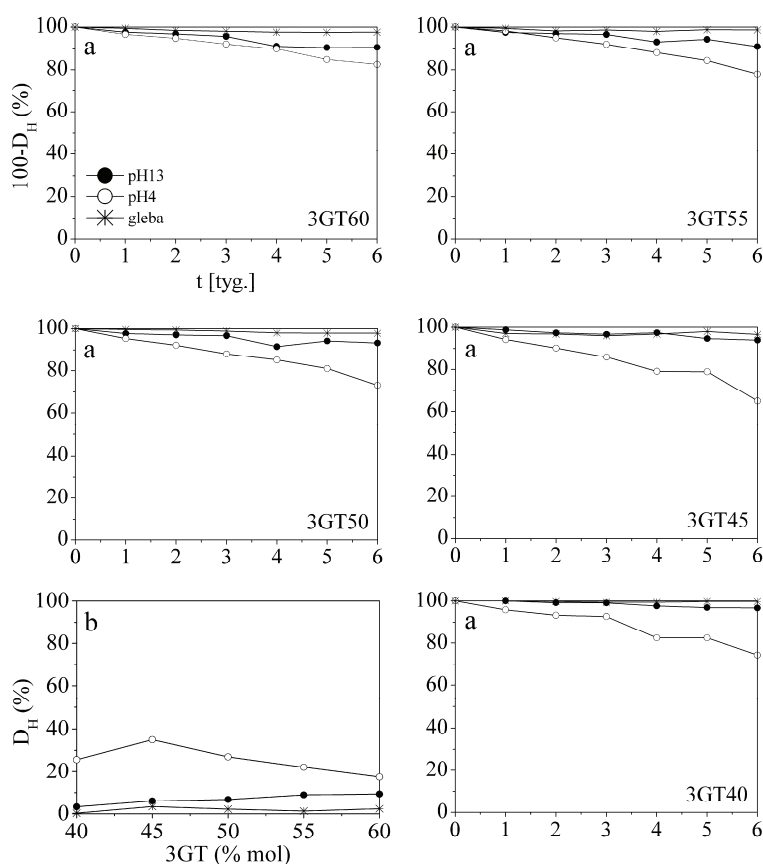
Rys. 3.56. Właściwości wytrzymałościowe: wydłużenie do zerwania (ϵ), modułu Younga (E_Y), wytrzymałość na rozciąganie (σ_S), wytrzymałość na zerwanie (σ_r) w funkcji zawartości fragmentów 3GT

Natomiast wzrost udziału fragmentów bursztynianowych wpływa na obniżenie modułu Younga (rys. 3.56). Polimery te stają się bardziej elastyczne i miękkie. Kopolimery 3GT55÷3GT60 są tworzywami o dużych modułach sprężystości (powyżej 400 MPa), co sugeruje ich znaczną odporność na odkształcenia oraz zdolność

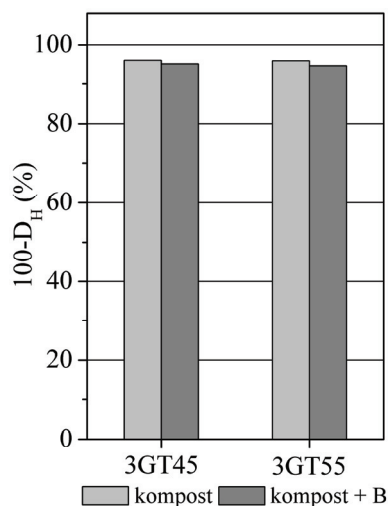
do znoszenia długotrwałego obciążenia bez deformacji materiału. W porównaniu do 2GTS nawet kopolimery o mniejszym udziale fragmentów aromatycznych (3GT40÷3GT50) mają stosunkowo duże moduły w zakresie 150-200 MPa.

4.5.5. Degradacja hydrolityczna

Degradacji w roztworach o odczynie kwaśnym i zasadowym oraz w glebie gruntowej poddałem kopolimery 3GTS z wąskiego przedziału zawartości fragmentów aromatycznych (3GT40÷3GT60). W stosunku do kopolimerów 2GTS, ze względu na większą zawartość fazy krystalicznej, 3GTS są bardziej odporne na degradację. Testy prowadzono przez okres 6 tyg. w celu zbadania przebiegu pierwszego etapu hydrolizy. Degradacji w kompoście poddałem wybrane kopolimery 3GT45 i 3GT55. Na rys. 3.57 przedstawiono procentową zmianę lepkości istotnej w czasie ($100-D_H$). Najwyższy stopień hydrolizy uzyskały kopolimery poddane degradacji w roztworze pH 4. Związane jest to z zajściem procesu autokatalizy kwasowej. Maksymalny spadek lepkości istotnej wyniósł ok. 35 % (próba 3GT45). W przeciwieństwie do kopolimerów 2GTS zachodzi wyraźne spowolnienie hydrolizy wraz ze wzrostem udziału segmentów aromatycznych w budowie 3GTS. Odwrotna tendencja występuje w procesie hydrolizy zasadowej. Najwyższy stopień degradacji uzyskała próba 3GT60 (ok. 10 %). Tendencja ta jest zgodna z przebiegiem hydrolizy zasadowej kopolimerów 2GTS. Najwyraźniej wewnątrz próbek 3GTS, mimo dużej zawartości fazy krystalicznej zachodzi hydroliza autokatalityczna. Reakcje te powodowane są przez niezobojętnione kwasowe produkty degradacji, zakleszczone w mikrostrukturze polimeru.

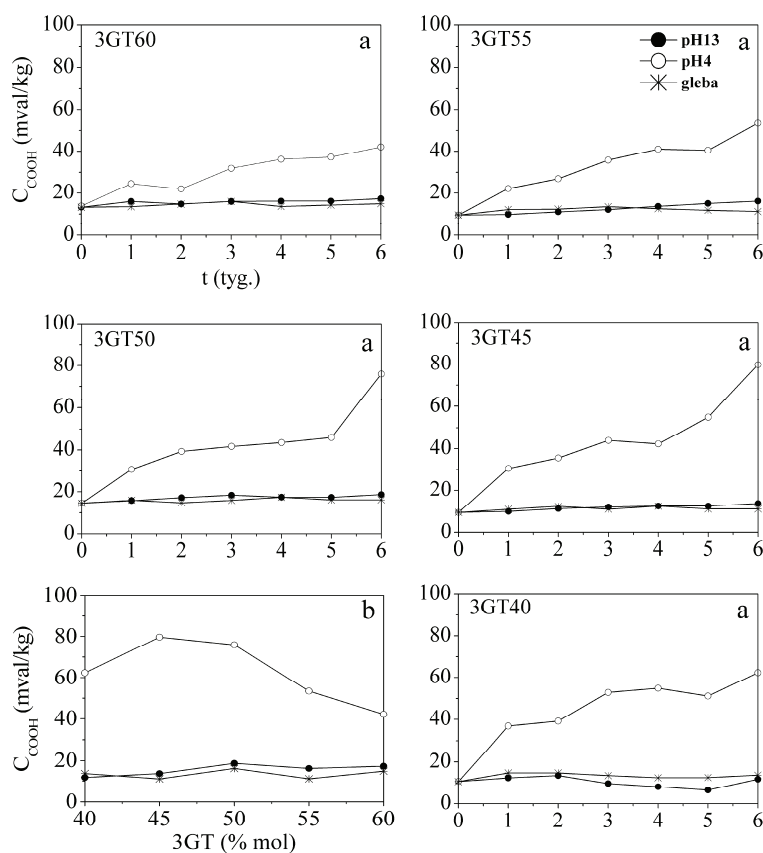


Rys. 3.57. Wykresy a – procentowa zmiana lepkości istotnej ($100-D_H$) wybranych kopolimerów 3GTS w funkcji czasu; wykres b – zmiana maksymalnego stopnia hydrolizy (D_H) w funkcji zawartości fragmentów 3GT



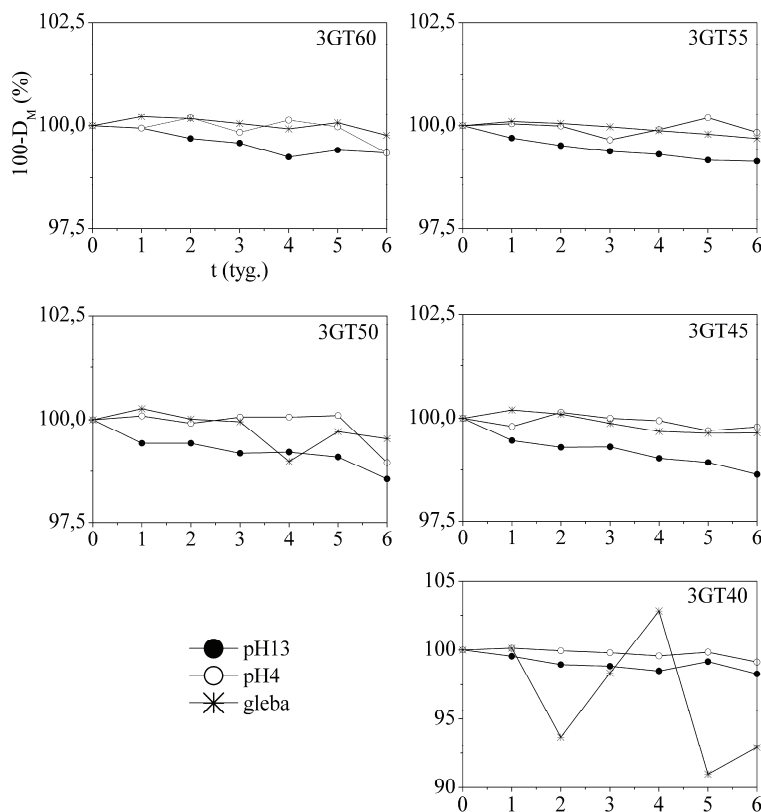
Rys. 3.58. Zmiana lepkości istotnej ($100-D_H$) kopolimerów 3GT45 i 3GT55 po 12 tyg. degradacji w kompoście sporządzonym z odpadów zielonych oraz tym samym kompoście z dodatkiem mikroorganizmów kompostowych (+B)

Podobnie jak w glebie gruntowej, w kompoście sporządzonym z odpadów zielonych oraz w tym samym środowisku z dodatkiem mikroorganizmów kompostowych, występuje niewielki spadek lepkości istotnej. Jest on minimalnie wyższy w przypadku próbek 2GT45 i 2GT55 degradowanych w kompoście z dodatkiem mikroorganizmów. Wskazuje to na ich aktywność w procesie degradacji. Natomiast nie stwierdzono różnicy w stopniu hydrolizy, między kopolimerem z mniejszą, a kopolimerem z większą zawartością fragmentów 3GT (rys. 3.58).



Rys. 3.59. Wykresy a – zmiana stężenia grup karboksylowych (C_{COOH}) wybranych kopolimerów 3GTS w funkcji czasu; wykres b – zmiana maksymalnego stężenia grup karboksylowych (C_{COOH}) w funkcji zawartości fragmentów 3GT

Hydrolizie kwasowej towarzyszy wzrost stężenia grup karboksylowych (rys. 3.59). W roztworze o odczynie zasadowym, oraz w glebie gruntowej nie odnotowano zmian w stężeniu grup COOH. Wynika to z niskiego stopnia hydrolizy w tych środowiskach i aktywności związków zobojętniających grupy kwasowe. Największe stężenie grup karboksylowych po degradacji mają kopolimery o mniejszym udziale fragmentów tereftalanych i mniejszej zawartości fazy krystalicznej.



Rys. 3.60. Procentowa zmiana masy ($100-D_M$) próbek wybranych kopolimerów 3GTS w funkcji czasu

Hydrolizie towarzyszy zmiana masy próbek (rys. 3.60). Największy ubytek masy odnotowano w przypadku kopolimerów poddanych degradacji w roztworze zasadowym. Wynika to z hydrolizy w warstwie powierzchniowej próbek. Wahania masy charakterystyczne dla kopolimerów poddanych degradacji w roztworze pH 4, świadczą o zmianach zachodzących wewnątrz matrycy polimerowej. Zmiany masy próbek umieszczonych w glebie są wynikiem nasiąkania polimeru wodą. Duże ubytki masy kopolimeru 3GT40 są dowodem postępującej dezintegracji próbek.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Współczesne polimery biodegradowalne to tworzywa wykorzystywane jedynie w produkcji wąskiej grupy wyrobów. Wciąż przeważają zastosowania opakowaniowe, takie jak produkcja worków na odpady, toreb, opakowań foliowych i produktów jednokrotnego użycia. Wyróżniającą się na rynku grupą tworzyw są mieszanki polimerowe oraz kompozyty. Mieszanie dwóch lub większej liczby polimerów biodegradowalnych umożliwia otrzymanie materiałów o optymalnych właściwościach, w zależności od zastosowania. Obecnie duży nacisk kładzie się na produkcję polimerów z surowców odnawialnych. Wykorzystanie biomasy roślinnej w produkcji monomerów gwarantuje zachowanie zamkniętego cyklu życia wyrobu. Niewątpliwymi zaletami takich technologii są redukcja emisji dwutlenku węgla oraz małe zapotrzebowanie na energię. Projekty takie są realizowane przez duże koncerny chemiczne, takie jak BASF, czy DSM. Ogromne zainteresowanie budzą prace badawczo-wdrożeniowe dotyczące biotechnologicznej metody produkcji kwasu bursztynowego oraz możliwość zastosowania tego monomeru w syntezie poliestrów.

Według stanu wiedzy przedstawionego w części literaturowej poliestry oraz kopoliestry oparte na kwasie bursztynowym to grupa polimerów biodegradowalnych, które wykazują obiecujące właściwości mechaniczne, przetwórcze oraz zdolność do biodegradacji w różnych warunkach środowiskowych. Nowym atrybutem tych polimerów jest możliwość ich produkcji z wykorzystaniem tanich monomerów odnawialnych, które dotychczas były nieosiągalne. Przewiduje się, że tworzywa te zastąpią poliolefiny stosowane obecnie na szeroką skalę do produkcji różnego rodzaju wyrobów. W perspektywie najbliższych 30 lat polietylen oraz polipropylen mogą zostać w znacznej części wyparte przez poli(alkileno bursztynian)y z zastosowań opakowaniowych, włókienniczych i technicznych.

Celem pracy było otrzymanie możliwych do zastosowania kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych charakteryzujących się zdolnością do biodegradacji i dobrymi właściwościami fizyko-chemicznymi. Jednocześnie opracowanie nowej metody syntezy tych kopoliestrów przy wykorzystaniu surowców odnawialnych i wtórnych oraz nietoksycznych katalizatorów. Następnie bezpośrednie przeniesienie skali technologii z laboratorium na instalację przemysłową oraz sprawdzenie zdolności przetwórczych otrzymanego tworzywa w skali laboratoryjnej i półtechnicznej.

Cel pracy osiągnięto w wyniku zrealizowania następujących głównych zadań eksperymentalnych:

1. Opracowano technologię syntezy kopolimerów poli(bursztynianu-co-tereftalanu etylenowego) (2GTS) oraz poli(bursztynianu-co-tereftalanu propylenowego) (3GTS).
2. Opracowano technologię syntezy poli(bursztynianu-co-tereftalanu etylenowego) (R-2GTS) stosując w syntezie glikolizat odpadowego poli(tereftalanu etylenowego).
3. Opracowano technologię syntezy poli(bursztynianu-co-tereftalanu etylenowego) (PTA-2GTS) stosując w syntezie oczyszczony kwas tereftalowy (PTA).
4. Opracowano technologię syntezy poli(bursztynianu etylenowego) (PES).
5. Przeniesiono skalę technologii wykonując syntezę poli(bursztynianu-co-tereftalanu etylenowego o zawartości 60 %mol sekwencji tereftalanowych (2GT60, BIOFOL B) na instalacji przemysłowej.
6. Wykonano przetwórstwo polimeru BIOFOL B wyprodukowanego w syntezie przemysłowej. Próby przeprowadzono w skali laboratoryjnej i półtechnicznej na urządzeniach do formowania folii metodą wytłaczania z rozdmuchem.

7. Uzyskano mieszanki polimerowe z termoplastyczną skrobią ziemniaczaną (TPS) oraz poliestrami biodegradowalnymi (PLA, Ecoflex).

Otrzymane dane badawcze na temat syntezy kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych opartych na kwasie bursztynowym umożliwiły ustalenie wpływu różnych katalizatorów oraz ich kombinacji na parametry syntezy oraz właściwości fizyko-chemiczne polimerów. Pozwoliło to na ustalenie najlepszych warunków fizycznych prowadzenia procesu syntezy. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń wywnioskowano, że syntezę można prowadzić zarówno metodą trój-, jak i dwuetapową w zależności od zastosowanych surowców. Metodę trójetapową można stosować, gdy do syntezy wprowadzamy tereftalany w postaci diestrów metylenowych, natomiast dwuetapową, gdy surowcem są wtórne poli(alkileno tereftalan)y lub oczyszczony kwas tereftalowy. Zastosowanie dobranych układów katalitycznych – C-94/TEP oraz C-94/GeO₂/TEP pozwala również na syntezę poli(alkileno bursztynian)ów charakteryzujących się dużym średnim ciężarem cząsteczkowym oraz białą barwą. Uniwersalność opracowanej technologii syntezy i trafność dobranych rozwiązań technologicznych potwierdzono z sukcesem w skali przemysłowej. Zebrane wyniki badań dotyczące syntezy prowadzą do następujących wniosków szczegółowych:

1. Kopoliestry 2GTS i 3GTS można otrzymywać stosując trójetapową metodę syntezy. Optymalnymi warunkami fizycznymi prowadzenia tego procesu są:
 - etap transestryfikacji dimetylotereftalanu (DMT) – temperatura w zakresie 150-200 °C, ciśnienie normalne,
 - etap estryfikacji kwasu bursztynowego (SA) – temperatura w zakresie 170-190 °C, atmosfera azotu,
 - etap polikondensacji monomerów i oligomerów – temperatura w zakresie 255-265 °C, ciśnienie 0,1-0,4 hPa.
2. Średni stopień polimeryzacji sekwencji tereftalanowych kopolimerów 2GT20÷2GT60 zmienia się w przedziale 1,27-2,53 mera.
3. W syntezie kopolimerów opartych na kwasie bursztynowym najlepiej stosować katalizator tytanowo-krzemowy (C-94). Optymalny efekt katalityczny występuje gdy C-94 o stężeniu 0,02 %wag/DMT,SA wprowadzany jest do transestryfikacji. Zastosowanie dodatkowo w polikondensacji innych katalizatorów takich jak alkoksylowe i chelatowe zw. tytanu pogarsza właściwości kopoliestrów.
4. Istotny wpływ na właściwości 2GTS ma zastosowanie w syntezie właściwego stabilizatora termicznego. Najlepszy efekt stabilizacji termicznej zapewnia dodatek trójetylofosforanu (TEP) przy stosunku masowym do kwasu bursztynowego wynoszącym 1/28.
5. Zastosowanie w syntezie kopoliestrów 2GTS i 3GTS stabilizatorów termo-oksydacyjnych z grupy sterycznych związków fenolowych i fenolowo-fosforynowych sprzyja otrzymaniu polimerów o dobrych właściwościach fizyko-chemicznych.
6. Dodatek do estryfikacji katalizatora – dwutlenku germanu, zwiększa szybkość polikondensacji (czas reakcji – 150 min.) bez utraty wydajności i postępu tej reakcji ($[\eta] = 0,755$ dl/g) w stosunku do syntezy, w której katalizator ten wprowadzono do polikondensacji ($t = 180$ min.).
7. W syntezie kopolimerów 3GTS najlepiej jest stosować stężenie katalizatora C-94 wynoszące $C_k = 0,04$ %wag./DMT. Przy tym stężeniu katalizatora skróceniu ulega czas transestryfikacji DMT

glikolem 1,3-propylenowym z 120 do 80 min., jednocześnie nie ulegają zmianie właściwości fizyko-chemiczne polimeru.

8. Prowadzenie glikolizy i estryfikacji równocześnie w jednym autoklawie pozwala otrzymywać kopolimery R-2GTS o lepszej barwie. Ponadto umożliwia to skrócenie czasu syntezy o ok. 2 h w stosunku do procesu, w którym reakcje te prowadzi się oddzielnie.
9. Zastosowanie układu katalitycznego – C-94/GeO₂/TEP pozwala otrzymywać dwuetapową metodą syntezy (estryfikacja i polikondensacja) kopolimery PTA-2GTS oraz poli(alkileno bursztynian)y o liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym większym niż 40 000 g/mol.
10. Opracowana technologia syntezy kopolimerów 2GTS może być zastosowana w skali przemysłowej. W procesie przemysłowym otrzymano 500 kg kopoliestru 2GT60 (BIOFOL B) o jasnej barwie i $M_n = 26\,400$ g/mol. Zbadana zawartość sekwencji tereftalanowych w kopolimerze odpowiada stechiometrycznej ilości tereftalanu wprowadzonego do syntezy i wynosi 60,2 %mol.

Zsyntetyzowane na podstawie powyższych założeń technologicznych kopoliestry alifatyczno-aromatyczne posiadają najlepsze właściwości fizyko-chemiczne, gdy zawartość fragmentów tereftalanowych mieści się w zakresie od 45 do 60 %mol. W tym przedziale uzyskuje się optymalną zależność między temperaturą topnienia, właściwościami mechanicznymi i zdolnością do degradacji hydrolitycznej. Powyżej 60 %mol tereftalanu relatywnie większa zawartość fazy krystalicznej nie pozwala na szybką hydrolizę kopoliestrów w środowisku naturalnym. Bezpośrednio wiąże się to ze wzrostem średniego stopnia polimeryzacji fragmentów aromatycznych powyżej wartości trzech merów. Natomiast poniżej zakresu zawartości sekwencji tereftalanowych (45 %mol) otrzymane kopoliestry są „zbyt amorficzne”, ciągliwe i ze względu na małą odporność na odkształcenia mechaniczne i niestabilność wymiarów nie nadają się do produkcji wyrobów opakowaniowych. Opracowane wyniki m.in. badań termicznych, mechanicznych, spektroskopowych i degradacji w środowiskach sztucznych i naturalnych umożliwiły powiązanie budowy chemicznej i mikrostruktury otrzymanych polimerów z ich podatnością na biodegradację. Wyniki te prowadzą do następujących wniosków szczegółowych:

1. Temperatura i entalpia topnienia kopolimerów 2GTS rośnie wraz ze wzrostem udziału sekwencji tereftalanowych w zakresie 110 °C (2GT40) ÷ 215 °C (2GT80). Termogramy DSC ujawniły obecność dwóch przemian topnienia.
2. Faza krystaliczna kopolimerów 2GTS i 3GTS posiada budowę dimorficzną. Wynika to z niezależnej krystalizacji sekwencji bursztynianowych i tereftalanowych.
3. Entalpia topnienia fazy krystalicznej zbudowanej z aromatycznych fragmentów 2GT stanowi od 54 % (2GT60) do 70 % (2GT50) wartości ciepła topnienia kopolimerów 2GTS. Oznacza to, że sekwencje aromatyczne są podstawowym budulcem fazy krystalicznej.
4. W przypadku kopolimerów 3GTS blisko połowa ciepła topnienia przypada na fazę krystaliczną uformowaną z fragmentów bursztynianowych. W przeciwieństwie do 2GTS, kopolimery 3GTS krystalizują w temperaturze normalnej i posiadają relatywnie dużą zawartość fazy krystalicznej od 20 % (3GT40) do ponad 50 % (3GT60).
5. Otrzymane kopoliestry 2GTS i 3GTS ulegają hydrolizie w wodnych roztworach buforowych o odczynie pH 4 i pH13.
6. Zawartość sekwencji 2GT w badanym przedziale (40-60 %mol), ma niewielki wpływ na stopień hydrolizy otrzymanych kopolimerów 2GTS.

7. Kopoliestry 2GTS i 3GTS lepiej degradują w środowisku kwaśnym. Spadek lepkości istotnej kopolimerów, które poddano hydrolizie w wodnym roztworze o odczynie pH 4 wyniósł ok. 70-75 %. Zadowalające wyniki stopnia hydrolizy uzyskano również prowadząc degradację w roztworze wodnym o pH 13 (40-60 %) oraz w glebie gruntowej (ok. 20-35 %).
8. Zbliżony stopień degradacji do próbek degradowanych w glebie gruntowej, wykazują próbki umieszczone w kompoście sporządzonym z odpadów zielonych (ok. 15-20 %). W tym przypadku czas degradacji był o połowę krótszy (12 tyg.) od degradacji prowadzonej w glebie (23 tyg.).
9. Rodzaj zastosowanego układu katalitycznego ma wpływ na stopień hydrolizy kopolimerów 2GTS. Spadek lepkości istotnej kopolimeru 2GT55 otrzymanego przy zastosowaniu układu C-94/GeO₂/TEP wyniósł ok. 55 %, podczas gdy tego samego polimeru otrzymanego przy pomocy układu C-94/TEP wyniósł jedynie ok. 20 %.
10. Otrzymane kopoliestry 2GTS ulegają degradacji w procesie kompostowania przemysłowego. Najlepsze wyniki uzyskano w przypadku próbek umieszczonych w zamkniętym kontenerze, gdzie panowała wyższa temperatura procesu. Spadek liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego po 6 tyg. kompostowania wyniósł ok. 70 % (2GT50 i 2GT60) oraz blisko 80 % (2GT55). Zmiany makroskopowe próbek potwierdzają daleko posuniętą degradację. Większość badanych próbek uległa spękaniu i pokruszeniu. W przypadku kopoliestru PTA-2GTS o zawartości 5 %mol fragmentów 2GT nastąpiła całkowita dezintegracja folii i rozproszenie powstałych oligomerów w środowisku kompostu.
11. W przeciwieństwie do kopoliestrów 2GTS stopień hydrolizy kopoliestrów 3GTS maleje wraz ze wzrostem udziału fragmentów tereftalanowych (w badanym przedziale zawartości tych fragmentów).
12. Zawartość fazy krystalicznej ma wpływ na stopień hydrolizy otrzymanych kopolimerów 3GTS. Średni spadek lepkości polimerów 3GTS degradowanych w roztworze o pH 4 wyniósł ok. 35 %. W przypadku hydrolizy zasadowej spadek lepkości wyniósł maksymalnie ok. 10 %. W glebie oraz w kompoście sporządzonym z odpadów zielonych i w tym samym kompoście z dodatkiem mikroorganizmów kompostowych odnotowano niewielki spadek lepkości istotnej od 1 do 3 %. Minimalnie lepszy wynik uzyskały próbki kopolimerów 3GT45 i 3GT55 umieszczone w kompoście z dodatkiem mikroorganizmów kompostowych.

Wnioski z przeprowadzonych testów przetwórstwa otrzymanego w syntezie przemysłowej polimeru BIOFOL B (2GT60) są następujące:

1. Kopoliester BIOFOL B może być przetwarzany metodami formowania folii w procesie z rozdmuchem. Istnieje możliwość otrzymywania folii o grubości w zakresie 0,015-0,030 mm.
2. Kopoliester BIOFOL B może być stosowany w produkcji jednorodnych mieszanek poliestrowych z poli(kwasem mlekowym) (PLA).
3. Kopolimer BIOFOL B może być stosowany w produkcji mieszanek poliestrowo-skrobiowych w zakresie zawartości od 5 do 40 %wag.

Przedstawione wyniki badań wnoszą do wiedzy o biodegradowalnych kopoliestrach alifatyczno-aromatycznych wiele nowych informacji o sposobie ich otrzymywania oraz właściwościach fizykochemicznych. Za duże osiągnięcie uważa się wyznaczenie optymalnego składu chemicznego i składu układu katalityczno-stabilizującego otrzymanych polimerów, od których zależą m.in. ich dobre właściwości mechaniczne, termiczne, barwa i zdolność do degradacji. Synteza poliestrów i kopoliestrów opartych na kwasie

bursztynowym o dobrych właściwościach nie byłaby możliwa bez opracowania uniwersalnej metody ich otrzymywania. Znaczącym osiągnięciem w skali kraju jest wykonanie syntezy przemysłowej kopolimeru 2GT60 i określenie jego właściwości przetwórczych w procesie mieszania z innymi polimerami biodegradowalnymi oraz w procesie formowania folii z rozdmuchem w skali laboratoryjnej i półtechnicznej.

Wyniki prac badawczych i stosowanych uzasadniają konieczność prowadzenia dalszych badań nad syntezą i właściwościami polimerów biodegradowalnych opartych na kwasie bursztynowym. Badania te należy poświęcić modyfikacji otrzymanych polimerów pod wybrane zastosowania. Następnym krokiem powinno być uruchomienie produkcji pilotażowej i przygotowanie projektu wdrożeniowego.

SPIS LITERATURY

1. J. Scheirs, T. E. Long, Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, *John Wiley & Sons, Ltd.* United Kingdom. **2003** (Przedmowa).
2. Z. Florjańczyk, S. Penczek, Chemia Polimerów Tom II, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej*. **2002**; 232.
3. U. Edlund, A.-C. Albertsson. *Advanced Drug Delivery Reviews*. **2003**; 55: 586.
4. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Polyesters. *Pergamon Press*. **1965** (Rozdział 1); 1-2.
5. Z. Florjańczyk, S. Penczek, Chemia Polimerów Tom I, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej*. **1995**; 298.
6. R. Ukielski. Terpoly(Ester-b-Ether-b-Amide) Thermoplastic Elastomers: Synthesis, Structure and Properties. Handbook of Condensation Thermoplastics Elastomers. Edited by Stoyko Fakirov, Weinheim. *Wiley-VCH*. **2005**; 117-139.
7. R. Ukielski. New Multiblock Terpoly(Ester-Ether-Amide) with Various Chemically Constitutive Amide Blocks. Block Copolymers: Properties, Processing and Applications. Edited by Marcel Dekker. *Inc. New York*. **2000**; 65-91.
8. R. Ukielski. Elastomery multiblokowe terpoli(estro-b-etero-b-amidy): synteza, struktura, właściwości. *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej*. **2000**; nr 556 (monografia habilitacyjna).
9. R. Ukielski, M. Piątek. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2004**; 77: 259-267.
10. F. Lembicz, R. Ukielski, D. Podgórska, M. Piątek. *European Polymer Journal*. **2004**; 40: 1217-1221.
11. F. Lembicz, R. Ukielski. *Polimery*. **2003**; 48: 296-299.
12. R. Ukielski. *Polymer*. **2000**; 41 (5): 1893-1904.
13. R. Ukielski, F. Lembicz. *Die Makromolecular Chemie*. **1985**; 186: 1679-1683.
14. R. Ukielski, H. Wójcikiewicz, J. Słonecki. Patent PL129249. **24.05.1982**.
15. R. Ukielski. Patent PL136744. **08.10.1984**.
16. S. Fernando, S. Adhikari, C. Chandrapal, N. Murali. *Energy & Fuels*. **2006**; 20: 1727.
17. M. Sauer, D. Porro, D. Mattanovich, P. Branduardi. *Trends in Biotechnology*. **2008**; 26.
18. A. Georgius. De Natura Fossilium (Textbook of Mineralogy). *The Geological Society of America*. (1546). **1955**.
19. Biomass: Top Value Added Chemicals from Biomass. *United States Department of Energy*. **2004**.
20. Internet: www.ineostechnologies.com.
21. A. Cukalovic, Ch. V. Stevens. *Biofuels Bioproducts & Biorefining*. **2008**; 2: 506.
22. H. Song, S. Y. Lee. *Enzyme and Microbial Technology*. **2006**; 39: 352-361.
23. P. Taylor. Biosuccinic acid ready for take off? *Royal Society of Chemistry*. **2010**.
24. B. James, C. McKinlay, C. Vieille, J. G. Zeikus. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **2007**; 76: 727-740.
25. R. K. Murray, D. K. Granner, V. W. Rodwell, F. Kokot, Z. Aleksandrowicz. Biochemia Harpera ilustrowana. *PZWL*. **2008**.
26. Internet: www.bio-amber.com.
27. I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky, A. Springer. *Chemical Engineering & Technology*. **2008**; 31: 647-654.
28. T. Kurzrock, D. Weuster-Botz. *Biotechnol Lett*. **2010**; 32: 331-339.
29. G. Chotani, T. Dodge, A. Hsu, M. Kumar, R. LaDuca, D. Trimbura, W. Weyler, K. Sanford. *Biochimica et Biophysica Acta*. **2000**; 1543: 434-455.
30. S. Y. Lee, J. M. Kim, H. Song, J. W. Lee, T. Y. Kim, Y.-S. Jang. *Appl. Microbiol. Biotechnol*. **2008**; 79: 11-22.
31. Biobased Products Market Potential and Projections Through 2025. *USDA. U.S.* **2008**.
32. J. Ebert. The Quest to Commercialize Biobased Succinic Acid. *BIOMASS Magazine*. **2007**.
33. T. M. Carole, J. Pellegrino, M. D. Paster. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **2004**; 113-114.
34. C. Andersson. Succinic acid production using metabolically engineered E. Coli. *Luleå University of Technology*. **2007**.
35. B. G. Hermann, K. Blok, A. K. Patel. *Environmental Science & Technology*. **2007**; 41: 7915-7921.
36. Internet: www.dsm.com – Press Release. *DSM*. **09.03.2009**.
37. Internet: www.basf.com – Press Release. *BASF*. **30.09.2009**.
38. F. Barbirato, E. H. Himmi, T. Conte, A. Bories. *Industrial Crops And Products*. **1998**; 7: 281-289.
39. R. K. Saxena, P. Anand, S. Saran, J. Isar. *Biotechnology Advances*. **2009**; 27: 895-913.
40. T. Haas, B. Jaeger, R. Weber, S. F. Mitchell, C. F. King. *Applied Catalysis A. General*. **2005**; 280: 83-88.
41. S. Papanikolaou, P. Ruiz-Sanchez, B. Pariset, F. Blanchard, M. Fick. *Journal of Biotechnology*. **2000**; 77: 191-208.
42. R. A. Urban, B. R. Bakshi. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2009**; 48: 8068-8082.
43. A. Freund. *Monatsh. Chem*. **1881**; 2: 636.
44. H. Biebl, K. Menzel, A. P. Zeng, W.-D. Deckwer. *Appl. Microbiol. Biotechnol*. **1999**; 52: 289-297.
45. Internet: www.tateandlyle.com
46. Internet: www.tateandlyle.com – Press release. *T&L*. **2007**.
47. Prezentacja: Biotechnologiczna metoda produkcji 1,3-propanodiolu z glicerolu odpadowego. *Biolab Sp. z o.o.* **2008**.
48. K. Weissermel, H.-J. Arpe. Industrial Organic Chemistry. *Wiley-VCH*. **2003**; Edycja IV: 152-153.
49. Internet: www.polyolchem.com.
50. Internet: www.globalbiochem.com.
51. Internet: www.indiaglycols.com.
52. Internet: www.chemtex.com.
53. Understanding MEG and PET Price Trends in Asia. *ICIS pricing*. **2009**.

54. R. Chandra, R. Rustgi. *Prog. Polym. Sci.* **1998**; 23: 1286.
55. Y. Tokiwa, B. P. Calabia. *J. Polym. Environ.* **2007**; 15: 259-267.
56. M. Mochizuki, K. Mukai, K. Yamada, N. Ichise, S. Murase, Y. Iwaya. *Macromolecules.* **1997**; 30: 7403-7407.
57. Z. Gan, H. Abe, Y. Doi. *Biomacromolecules.* **2001**; 2: 313-321.
58. N. Ishii, Y. Inoue, K. Shimada, Y. Tezuka, H. Mitomo, K. Kasuya. *Polymer Degradation and Stability.* **2007**; 92: 44-52.
59. G. Adamus, P. Dacko, M. Musioł, W. Sikorska, M. Sobota, R. Biczak, B. Herman, P. Rychter, K. Krasowska, M. Rutkowska, M. Kowalczyk. *Polimery.* **2006**; 51: 539-545.
60. D. Y. Kim, Y. H. Rhee. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2003**; 61: 300-308.
61. C. Bastioli. *Handbook of Biodegradable Polymers. Rapra Technology Limited.* **2005**; Rozdział I.
62. M. Okada. *Progress in Polymer Science*; **2002**; 27: 88-89.
63. M. S. Lindblab, Y. Liu, A.-Ch. Albertsson, E. Ranucci, S. Karlsson. *Advances in Polymer Science.* **2002**; 157.
64. A. P. Gupta, V. Kumar. *European Polymer Journal.* **2007**; 43: 4054.
65. M. Sauer, D. Porro, D. Mattanovich, P. Branduardi. *Trends in Biotechnology.* **2008**; 26.
66. D. S. Ogunniyi. *Bioresource Technology.* **2006**; 97: 1086-1091.
67. E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, P. R. Gruber. *Polymer Degradation and Stability.* **2003**; 80: 403-419.
68. Environment Australia: Biodegradable Plastics – Developments and Environmental Impacts. *NOLAN-ITU Pty Ltd.* **10.2002**.
69. R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton. *Advanced Materials.* **2000**; 12 (23): 1844.
70. R. Leaversuch. Biodegradable Polyesters: Packaging Goes Green. *Plastics Technology.* **2002**; 9.
71. P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous. *Progress in Polymer Science.* **2009**; 34: 126-127.
72. R. A. Gross, B. Kalra. *Green Chemistry.* **2002**; 297: 803-807.
73. A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmad. *Biotechnology Advances.* **2007**; 26: 246-265.
74. D. P. R. Kint, A. Alla, E. Deloret, J. L. Campos, S. Muñoz-Guerra. *Polymer.* **2003**; 44: 1321-1330.
75. M. Nagata, H. Goto, W. Sakai, N. Tsutsumi. *Polymer.* **2000**; 41: 4373-4376.
76. A. Cao, T. Okamura, Ch. Ishiguro, K. Nakayama, Y. Inoue, T. Masuda. *Polymer.* **2002**; 43: 671-679.
77. A. Cao, T. Okamura, K. Nakayama, Y. Inoue, T. Masuda. *Polymer Degradation and Stability.* **2002**; 78: 107-117.
78. M. Mochizuki, K. Mukai, K. Yamada, N. Ichise, S. Murase, Y. Iwaya. *Macromolecules.* **1997**; 30: 7403-7407.
79. D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou, D. S. Achilias. *Polymer Degradation and Stability.* **2006**; 91: 31-43.
80. Y. Zhang, Z. Feng, Q. Feng, F. Cui. *European Polymer Journal.* **2004**; 40: 1297-1308.
81. R.-J. Müller, U. Witt, E. Rantze, W.-D. Deckwer. *Polymer Degradation and Stability.* **1998**; 59: 203-208.
82. L.-M. Deng, Y.-Z. Wang, K.-K. Yang, X.-L. Wang, Q. Zhou, S.-D. Ding. *Acta Materialia.* **2004**; 52: 5871-5878.
83. K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, D. N. Bikiaris. *Thermochimica Acta.* **2006**; 440: 168-169.
84. R. Smith. Biodegradable Polymers for Industrial Applications. *Woodhead Publishing Limited.* **2005**; 350.
85. I. Inomata. The Recent Market Development of Biodegradable and Biomass-Based Plastics in Japan. Japan Bioplastics Association. *3rd Bioplastics Conference.* **2008**.
86. L. Shen, J. Haufe, M. K. Patel. Product Overview And Market Projection of Emerging Bio-Based Plastics. PRO-BIP Final Report. *Universiteit Utrecht.* **Czerwiec 2009**.
87. Internet: www.shp.co.jp.
88. Internet: www.irechem.co.kr.
89. T. Mori. The Era of New Bioplastics: Bio-PBS and Bio-based Engineering Plastic. Mitsubishi Chemical Corporation. *4th Bioplastics Conference.* **2009**.
90. Internet: www.xinfuchina.com.
91. Internet: www.hexinggroup.com.
92. Internet: www.basf.com.
93. U. Witt, T. Einig, M. Yamamoto, I. Kleeberg, W.-D. Deckwer, R.-J. Müller. *Chemosphere.* **2001**; 44: 289-299.
94. Internet: www.novamont.com.
95. J. Leung. Zhejiang Hangzhou XinFu Pharmaceutical (Chiny). *5th Bioplastics Conference.* **2010**.
96. Internet: www.daicel.co.jp.
97. Internet: www.perstopcaprolactones.com.
98. Internet: www.metabolix.com.
99. Internet: www.tianan-enmat.com.
100. Internet: www.mgc.co.jp.
101. Internet: www.biomer.de.
102. Internet: www.tjgreenbio.com.
103. Internet: www.biocycle.com.br.
104. Internet: www.natureworksllc.com.
105. Internet: www.mitsuichem.com.
106. Internet: www.toyobo.co.jp.
107. Internet: www.purac.com.
108. Internet: www.hycail.com.
109. Internet: www.hisunpla.com.

110. Internet: www.futerro.com.
111. Internet: www.tjlpla.com.
112. T. Fujimaki. *Polymer Degradation and Stability*. **1998**; 59: 209.
113. Patent WO00/11063. *Ire Chemical Ltd.* **02.03.2000**.
114. Internet: www.dia-chem.co.jp.
115. K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi. *Progress In Polymer Science*. **2000**; 25: 1503-1555.
116. H. Brandl, P. Püchner. *Biodegradation*. **1992**; 2: 237-243.
117. Internet: Prezentacja – Nodax.
118. R. Smith. Biodegradable Polymers for Industrial Applications. *Woodhead Publishing Limited*. **2005**; Rozdział II.
119. Provisional Product Data Sheet: Mirel – P1003, P1004, P3001, P4001, A5004. *Telles*.
120. Product Data Sheet: BIOMER – P209, P226. *Biomex*.
121. Product Data Sheet: BIOCYLE – 1000, 189D-1, 18BC-1. *PHB Industrial S/A*.
122. R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton. *Advanced Materials*. **2000**; 12 (23): 1844.
123. Internet: D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall. Polylactic Acid Technology. **2005**.
124. Technical Data Sheet: Ingeo Biopolymer – 2003D, 3801X, 5051X, 7001D, 4032D. *NatureWorks LLC*.
125. V. R. Sinha, K. Bansal, R. Kaushik, R. Kumria, A. Trehan. *International Journal of Pharmaceutics*. **2004**; 278: 1-23.
126. D. Goldberg. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. **1995**; 2: 61-67.
127. R. Smith. Biodegradable Polymers for Industrial Applications. *Woodhead Publishing Limited*. **2005**; Rozdział XIV.
128. Product Data Sheet: CAPA – 6100, 6250, 6400, 6430, 6500, 6800, 6500C, FB100, FB540. *Perstorp*.
129. C. Bastioli. Handbook of Biodegradable Polymers. *Rapra Technology Limited*. **2005**; Rozdział X.
130. D. K. Gilding, A. M. Reed. *Polymer*. **1979**; 20: 1454-1457.
131. A. M. Reed, D. K. Gilding. *Polymer*. **1981**; 22: 499-504.
132. Y. Tokiwa, T. Suzuki. *Journal of Applied Polymer Science*. **1981**; 26: 441.
133. P. P. Sharma, B. Gordon. *Polymer Preprints*. **1989**; 30: 197.
134. B. Gordon, P. P. Sharma, S. L. Hansen. *Polymer Preprints*. **1990**; 31: 507.
135. S. Heidary, B. Gordon. *Polymer Materials Engineering and Science*. **1992**; 67: 190.
136. A. Niekraszewicz. *Polimery*. **1993**; 38: 399.
137. H. S. Jun, B. O. Kim, Y. C. Kim, H. N. Chang, S. I. Woo. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. **1994**; 1: 9-18.
138. S. Heidary, B. Gordon. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. **1994**; 2: 19.
139. U. Witt, R.-J. Müller, J. Augusta, H. Widdecke, W.-D. Deckwer. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **1994**; 195: 793-802.
140. U. Witt, R.-J. Müller, W.-D. Deckwer. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. **1995**; 4: 215-223.
141. T. Kiyotsukuri, T. Masuda, N. Tsutsumi, W. Sakai, M. Nagata. *Polymer*. **1995**; 36: 2629-2635.
142. D.-K. Kim, Y.-S. Shin, S.-S. Im, Y.-T. Yoo, J.-R. Huh. *Polymer (Korea)*. **1996**; 20: 431-438.
143. U. Witt, R.-J. Müller, W.-D. Deckwer. *Journal of Environmental Degradation*. **1997**; 5: 81-89.
144. U. Witt, R.-J. Müller, W.-D. Deckwer. *Journal of Environmental Degradation*. **1996**; 4: 9-20.
145. M. Nagata, T. Kiyotsukuri, S. Minami, N. Tsutsumi, W. Sakai. *European Polymer Journal*. **1997**; 33: 1701-1705.
146. N. Valiente, T. Lalaot, M. Brigodiot, E. Marechel. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. **1997**; 35: 27-34.
147. M. Nagata, T. Machida, W. Sakai, N. Tsutsumi. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. **1999**; 37: 2005-2011.
148. M. Nagata, H. Goto, W. Sakai, N. Tsutsumi, H. Yamane. *Sen'i Gakkaishi*. **2001**; 57: 178-183.
149. Y. Kim, O. O. Park. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. **1999**; 7: 53-65.
150. Y. Maeda, T. Maeda, K. Yamaguchi, S. Kubota, A. Nakayama, N. Kawasaki, N. Yamamoto, S. Aiba. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. **2000**; 38: 4478-4489.
151. K. C. Ki, O. O. Park. *Polymer*. **2001**; 42: 1849-1861.
152. D.-M. Abou-Zeid, R.-J. Müller, W.-D. Deckwer. *Biomacromolecules*. **2004**; 5: 1687-1697.
153. E. Marten, R.-J. Müller, W.-D. Deckwer. *Polymer Degradation and Stability*. **2005**; 88: 371-381.
154. Y. Maeda, A. Nakayama, N. Kawasaki, K. Hayashi, S. Aiba, N. Yamamoto. *Polymer*. **1997**; 38: 4719-4725.
155. Y. H. Zhao, G. H. Xu, X.-B. Yuan, J. Sheng. *Polymer Degradation and Stability*. **2006**; 91: 101-107.
156. C. Berti, A. Celli, P. Marchese, G. Barbiroli, F. D. Credito, V. Verney, S. Commereuc. *European Polymer Journal*. **2008**; 44: 3650-3661.
157. F. Ł. Kondratowicz, R. Ukielski. *Polymer Degradation and Stability*. **2009**; 94: 375-382.
158. F. Ł. Kondratowicz, R. Ukielski, Z. Maćków, P. P. Sobiecki. Zgłoszenie pat. PL383645. *Boryszew S.A. / Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny*. **2008**.
159. V. Warzelhan, G. Pipper, U. Seeliger, P. Bauer, D. B. Beimbom, M. Yamamoto. Patent EP0809666B1. *BASF*. **03.02.1996**.
160. E. Kosior, R. M. Braganca, P. Fowler. Lightweight Compostable Packaging: Literature Review. *The Waste & Resources Action Programme*. **2006**.
161. Internet: M. Yamamoto, U. Witt, G. Skupin, D. Beimbom, R.-J. Müller. Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters: Ecoflex.
162. C. Bastioli. *Polymer Degradation and Stability*. **1997**; 59: 263-272.

163. Internet: www.plasticsportal.net.
164. Internet: www.fkur.com.
165. Internet: www.biop.eu.
166. Internet: www.skchemicals.com.
167. Broszura: Ecoflex – Biodegradable Plastic: Applications, Range, Properties, Processing. *BASF*.
168. Product information: Ecoflex F BX 7011. *BASF*. **2010**.
169. A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed. *Biotechnology Advances*. **2008**; 26: 259.
170. G. Scott. *Polymer Degradation and Stability*. **2000**; 68: 1-7.
171. H.-J. Endres, A. S. Siebert, A.-S. Kitzler. *Bioplastics Magazine*. **2008**; 3: 22-25.
172. H. Żakowska. Opakowania biodegradowalne. *COBRO*. **2003**.
173. Norma: PN-EN 13432.
174. Norma: PN-EN ISO 14855.
175. A. Krzan, S. Hemjinda, S. Miertus, A. Corti, E. Chiellini. *Polymer Degradation and Stability*. **2006**; 91: 2821.
176. Internet: www.mitsubishi-motors.com.
177. Internet: www.biolice.com.
178. Internet: www.cereplast.com.
179. Internet: Application Brochure – Ecoflex.
180. Internet: www.polyone.com.
181. Internet: www.sukano.com.
182. Internet: www.toyota.co.jp.
183. Internet: www.nec.co.jp.
184. Internet: www.teijin.co.jp.
185. Internet: www.biofoam.nl.
186. R. Ukielski, H. Wójcikiewicz. *Polimery*. **1988**; 33: 9-12.
187. R. Ukielski, H. Wójcikiewicz. *Polimery*. **1978**; 23: 48.
188. Internet: <http://en.wikipedia.org/wiki/Germanium>.
189. D. W. van Krevelen. Properties of Polymers. *Elsevier*. **1972**.
190. G. Z. Papageorgiou, A. A. Vassiliou, V. D. Karavelidis, A. Koumbis, D. N. Bikiaris. *Macromolecules*. **2008**; 41: 1675-1684.
191. W. Piśuła, J. Piękowski, C. Kummerlöwe. *Polimery*. **2006**; 51 (5): 341-350.
192. R. Yamadera, N. Murano. *J Polym Sci*. **1967**; 5: 2259.
193. H. Galina. Fizykochemia Polimerów. *Politechnika Rzeszowska*. **1998**; Rozdział V.
194. L. Moghaddam, L. Rintoul, P. J. Halley, P. M. Fredericks. *Polymer Testing*. **2006**; 25: 16-21.

PUBLIKACJE WŁASNE

Publikacje naukowe

1. F. Ł. Kondratowicz, R. Ukielski. Synthesis and hydrolytic degradation of poly(ethylene succinate) and poly(ethylene terephthalate) copolymers. *Polymer Degradation and Stability*. **2009**; 94: 375-382.
2. R. Ukielski, F. Ł. Kondratowicz. RAPID COMMUNICATION: Fibre-grade copoly(oxyethylene-b-ethylene terephthalate)s with improved optical properties. *Polimery*. **2008**; 53: 224-227.

Zgłoszenia patentowe

1. F. Ł. Kondratowicz, R. Ukielski, Z. Maćków, P. P. Sobecki. Sposób wytwarzania kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych metodą polikondensacji w stanie stopionym. Zgłoszenie Pat. PL383645. *BORYSZEW S.A., Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny*. **2007**.

Wystąpienia konferencyjne

1. F. Ł. Kondratowicz. Badania nad polimerami biodegradowalnymi kwasu bursztynowego. *I Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna: Przyszłość Opakowań Biodegradowalnych*. Warszawa, **30.10.2008**.
2. F. Ł. Kondratowicz. Badania nad polimerami biodegradowalnymi: Polimery z surowców odnawialnych i wtórnych. *II Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna: Przyszłość Opakowań Biodegradowalnych*. Warszawa, **29.10.2009**.
3. F. Ł. Kondratowicz. Rynek Polimerów Biodegradowalnych – Perspektywy Rozwoju. *III Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna: Przyszłość Opakowań Biodegradowalnych*. Warszawa, **28.10.2010**.

Publikacje stosowane

1. F. Ł. Kondratowicz, R. Ukielski. Podstawowe parametry wytwarzania wodochłonnego poliestru PET-HSF (HYDROPET) na instalacji przemysłowej dostępnej na Oddziale Polimeryzacji III w firmie Boryszew S.A. *BORYSZEW S.A. Oddział ELANA w Toruniu*. **2005**.
2. F. Ł. Kondratowicz, R. Ukielski. Podstawowe parametry wytwarzania wodochłonnego poliestru PET-HFY (HYDROPET) na instalacji przemysłowej dostępnej na Oddziale Polimeryzacji III w firmie Boryszew S.A. *BORYSZEW S.A. Oddział ELANA w Toruniu*. **2005**.
3. F. Ł. Kondratowicz, R. Ukielski. Technologia syntezy biodegradowalnego poliestru BIOFOL B na instalacji przemysłowej, na Oddziale Polimeryzacji III w firmie Boryszew S.A. *BORYSZEW S.A. Oddział ELANA w Toruniu*. **2007**.

Sprawozdania z prac badawczych

1. F. Ł. Kondratowicz, R. Ukielski, Z. Maćków, P. P. Sobecki. Sprawozdanie z pracy badawczej pt. „Opracowanie parametrów technologicznych syntezy biodegradowalnych kopoliestrów PET i PTT do produkcji opakowań i folii. Przystosowanie technologii produkcji tych polimerów do możliwości technologicznych instalacji znajdującej się na Oddziale Polimeryzacji III Boryszew Spółka Akcyjna Oddział ELANA w Toruniu – wykonanie szarży pilotowych”. *Politechnika Szczecińska, BORYSZEW S.A. Oddział ELANA w Toruniu*. **30.11.2007**.
2. F. Ł. Kondratowicz, R. Ukielski, Z. Maćków, P. P. Sobecki. Sprawozdanie z pracy badawczej pt. „Opracowanie parametrów technologicznych syntezy wodochłonnych poliestrów PET do zastosowań włóknotwórczych. Przystosowanie technologii produkcji tych polimerów do możliwości technologicznych instalacji znajdującej się na Oddziale Polimeryzacji III BORYSZEW Spółka Akcyjna Oddział ELANA w Toruniu – wykonanie szarży pilotowych”. *Politechnika Szczecińska, BORYSZEW S.A. Oddział ELANA w Toruniu*. **30.12.2005**.

SPIS TABEL

1.	Tabela 1.1. Skład frakcji produktowej otrzymywanej w wyniku ciągłej hydrogenolizy alkoholi cukrowych	20
2.	Tabela 1.2. Budowa chemiczna komercyjnie dostępnych poliestrów biodegradowalnych	22
3.	Tabela 1.3. Produkowane poliestry biodegradowalne o dużym znaczeniu rynkowym	23
4.	Tabela 1.4. Właściwości tworzyw Bionolle na tle właściwości poliolefin	24
5.	Tabela 1.5. Właściwości tworzyw EnPol	25
6.	Tabela 1.6. Właściwości tworzyw GS Pla	25
7.	Tabela 1.7. Właściwości poliestrów PHA oraz tradycyjnych polimerów	26
8.	Tabela 1.8. Podstawowe właściwości fizyczne tworzyw Ingeo	27
9.	Tabela 1.9. Właściwości tworzyw CAPA	28
10.	Tabela 1.10. Rozwój badań nad kopoliestrami alifatyczno-aromatycznymi	29
11.	Tabela 1.11. Skład oraz charakterystyka właściwości kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych	31
12.	Tabela 1.12. Właściwości oligomerów otrzymanych z kwasu tereftalowego i dioli	33
13.	Tabela 1.13. Zmiany masy transestryfikowanych mieszanek PBS/PBT, które poddano kompostowaniu	37
14.	Tabela 1.14. Podstawowe właściwości fizyczne tworzywa Ecoflex F BX 7011 i LDPE oraz folii wykonanej z tych polimerów o grubości 50 μm	40
15.	Tabela 1.15. Właściwości tworzyw EnPol G8000	41
16.	Tabela 1.16. Wielkość produkcji poliestrów opartych na kwasie bursztynowym i kopoliestru Ecoflex	48
17.	Tabela 1.17. Zastosowanie tworzyw Bionolle wg firmy Showa HighPolymer	49
18.	Tabela 2.1. Związki chemiczne zastosowane w syntezie poliestrów	54
19.	Tabela 2.2. Katalizatory zastosowane w syntezie poliestrów	55
20.	Tabela 2.3. Stabilizatory termiczne i termo-oksydacyjne zastosowane w syntezie poliestrów	56
21.	Tabela 2.4. Poliestry otrzymane w pracy badawczej	57
22.	Tabela 2.5. Charakterystyka techniczna urządzenia Plasti Corder PLV 151	68
23.	Tabela 2.6. Charakterystyka techniczna urządzenia 3WH 25/45	68
24.	Tabela 2.7. Charakterystyka techniczna urządzenia BTSK 20/40D	69
25.	Tabela 2.8. Parametry technologiczne wytłaczania na urządzeniu BTSK 20/40D	69
26.	Tabela 2.9. Parametry technologiczne procesu formowania folii z rozdmuchu	69
27.	Tabela 2.10. Parametry technologiczne wytłaczania mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B na urządzeniu Haake/Berstorff ZE 25	70
28.	Tabela 2.11. Parametry technologiczne formowania folii z mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B na urządzeniu Collin Teachline E20T	71
29.	Tabela 3.1. Struktury chemiczne najprostszych estrów otrzymywanych w etapie II syntezy kopolimerów 2GTS	82
30.	Tabela 3.2. Właściwości kopolimeru 2GT70 otrzymanego przy zmiennej temperaturze polikondensacji: temperatura w procesie polikondensacji (T), stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG)	84
31.	Tabela 3.3. Właściwości kopolimeru 2GT60 otrzymanego przy zastosowaniu różnych katalizatorów tytanowych: czas polikondensacji (t), lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$)	86
32.	Tabela 3.4. Właściwości kopolimeru 2GT60 otrzymanego w oparciu o wieloskładnikowe układy katalityczne: lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$)	88
33.	Tabela 3.5. Syntezy kopolimeru 2GT60 otrzymanego w oparciu o wieloskładnikowe układy katalityczne: stężenie katalizatora (C_{kat}), stężenie alkilofosforanu (C_{P}), czas polikondensacji (t)	89
34.	Tabela 3.6. Właściwości kopolimeru 2GT60 otrzymanego przy zmiennym stężeniu pentaerytrytu: stężenie pentaerytrytu (C_{PEN}), stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$)	90
35.	Tabela 3.7. Właściwości kopolimeru 2GT55 otrzymanego przy zastosowaniu dwutlenku germanu: czas polikondensacji (t), lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$); K – oznacza polimer krystaliczny	92
36.	Tabela 3.8. Zestawienie syntez kopolimerów 2GTS: skład chemiczny kopolimerów (2GT/2GS), stężenie katalizatora (C_{kat}), stężenie alkilofosforanu (C_{P}), czas polikondensacji (t)	95
37.	Tabela 3.9. Właściwości kopolimerów 2GTS: ułamek molowy zawartości składnika 2GT ($n_{2\text{GT}}$), ułamek wagowy zawartości składnika 2GT ($w_{2\text{GT}}$), lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$)	95
38.	Tabela 3.10. Wartości M_n i M_w oraz M_w/M_n wybranych kopolimerów 2GTS	96

39.	Tabela 3.11. Właściwości termiczne kopolimerów 2GTS: temperatura topnienia (T_{m1} i T_{m2}) oraz końcowa graniczna temperatura topnienia (T_{m3}), całkowita entalpia topnienia kopolimeru (ΔH_m), zawartość fazy krystalicznej (x_k), temperatura zeszklenia (T_g), temperatura ugięcia pod obciążeniem (T_d).....	97
40.	Tabela 3.12. Przyporządkowanie sygnałów protonowych i ich przesunięcia chemicznego w widmach 1H NMR kopolimerów 2GTS.....	106
41.	Tabela 3.13. Rozkład sekwencji i stopień statystyczności wybranych kopolimerów 2GTS; zawartość molowa fragmentów aromatycznych 2GT, ułamki molowe merów tereftalanowych i bursztynianowych (n_T , n_S).....	106
42.	Tabela 3.14. Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy (M_n), wagowo średni ciężar cząsteczkowy (M_w), stopień polidispersyjności (M_w/M_n) kopolimeru 2GT55 przed i po degradacji w kompoście i roztworach pH 4 i 13.....	112
43.	Tabela 3.15. Rozkład sekwencji i stopień statystyczności kopolimeru 2GT55; zawartość molowa fragmentów aromatycznych 2GT, ułamki molowe merów tereftalanowych i bursztynianowych (n_T , n_S).....	113
44.	Tabela 3.16. Rozkład sekwencji i stopień statystyczności kopolimerów 2GT50÷2GT60 przed i po kompostowaniu przemysłowym; zawartość molowa fragmentów aromatycznych 2GT, ułamki molowe merów tereftalanowych i bursztynianowych (n_T , n_S).....	114
45.	Tabela 3.17. Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy (M_n), wagowo średni ciężar cząsteczkowy (M_w), stopień polidispersyjności (M_w/M_n) kopolimerów 2GT50÷2GT60 przed i po kompostowaniu przemysłowym.....	115
46.	Tabela 3.18. Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy (M_n), wagowo średni ciężar cząsteczkowy (M_w), stopień polidispersyjności (M_w/M_n) polimeru BIOFOL B.....	116
47.	Tabela 3.19. Właściwości polimeru BIOFOL B (2GT60): stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), stężenie fosforu (C_P), liczba karboksylowa (LCOOH), wilgotność względna (RH).....	116
48.	Tabela 3.20. Rozkład sekwencji i stopień statystyczności polimeru BIOFOL B; zawartość molowa fragmentów aromatycznych 2GT, ułamki molowe merów tereftalanowych i bursztynianowych (n_T , n_S).....	117
49.	Tabela 3.21. Rozkład sekwencji i stopień statystyczności polimeru BIOFOL B po procesie kompostowania przemysłowego; zawartość molowa fragmentów aromatycznych 2GT, ułamki molowe merów tereftalanowych i bursztynianowych (n_T , n_S).....	118
50.	Tabela 3.22. Wartości M_n i M_w oraz M_w/M_n polimeru BIOFOL B przed i po kompostowaniu przemysłowym.....	119
51.	Tabela 3.23. Parametry technologiczne laboratoryjnego procesu wytłaczania i rozdmuchu folii.....	120
52.	Tabela 3.24. Właściwości procesu wytłaczania i rozdmuchu folii w skali półtechnicznej.....	120
53.	Tabela 3.25. Wartości grupowe molowych funkcji addytywnych F, Vg i E oraz wartości parametru rozpuszczalności Hildebrandta (δ) i energii kohezji (E) polimerów BIOFOL B i PLA.....	125
54.	Tabela 3.26. Syntezy kopolimerów R-2GT55: stężenie katalizatora ($C_{kat.}$), stężenie alkilofosforanu (C_P), czas polikondensacji (t).....	130
55.	Tabela 3.27. Właściwości kopolimerów R-2GT55: lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), stężenie antymonu (C_{Sb}), stężenie fosforu (C_P), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$).....	130
56.	Tabela 3.28. Synteza kopolimeru PTA-2GT5: stężenie katalizatora ($C_{kat.}$), stężenie alkilofosforanu (C_P), czas polikondensacji (t).....	131
57.	Tabela 3.29. Właściwości kopolimeru PTA-2GT5: lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), liczba karboksylowa (LCOOH), stężenie aldehydu octowego (C_{AA}), zawartość glikolu dietylenowego (DEG), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$).....	132
58.	Tabela 3.30. Zawartość molowa fragmentów aromatycznych 2GT, ułamki molowe merów tereftalanowych i bursztynianowych (n_T , n_S) w kopolimerze PTA-2GT5 przed i po procesie kompostowania przemysłowego.....	132
59.	Tabela 3.31. Wartości M_n i M_w oraz M_w/M_n kopolimeru PTA-2GT5 przed i po procesie kompostowania przemysłowego.....	133
60.	Tabela 3.32. Syntezy kopolimeru 3GT60 przy zmiennym stężeniu katalizatora C-94; zawartość molowa fragmentów 3GT, stężenie katalizatora ($C_{kat.}$), stężenie alkilofosforanu (C_P), czas polikondensacji (t).....	136
61.	Tabela 3.33. Właściwości kopolimeru 3GT60: lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$).....	136
62.	Tabela 3.34. Zestawienie syntez kopolimerów 3GTS: skład chemiczny kopolimerów (3GT/3GS), stężenie katalizatora ($C_{kat.}$), stężenie alkilofosforanu (C_P), czas polikondensacji (t).....	137
63.	Tabela 3.35. Właściwości kopolimerów 3GTS: ułamek molowy zawartości składnika 3GT (n_{3GT}), ułamek wagowy zawartości składnika 3GT (w_{3GT}), lepkość istotna $[\eta]$, stężenie grup karboksylowych (C_{COOH}), liczba hydroksylowa (LOH), parametry barwy Lab ($L^*a^*b^*$).....	138
64.	Tabela 3.36. Właściwości termiczne kopolimerów 3GTS: temperatura topnienia (T_{m1} i T_{m2}) oraz końcowa graniczna temperatura topnienia polimeru (T_{m3}), całkowita entalpia topnienia kopolimeru (ΔH_m), zawartość fazy krystalicznej (x_k), temperatura zeszklenia (T_g), temperatura ugięcia pod obciążeniem (T_d).....	138

SPIS RYSUNKÓW

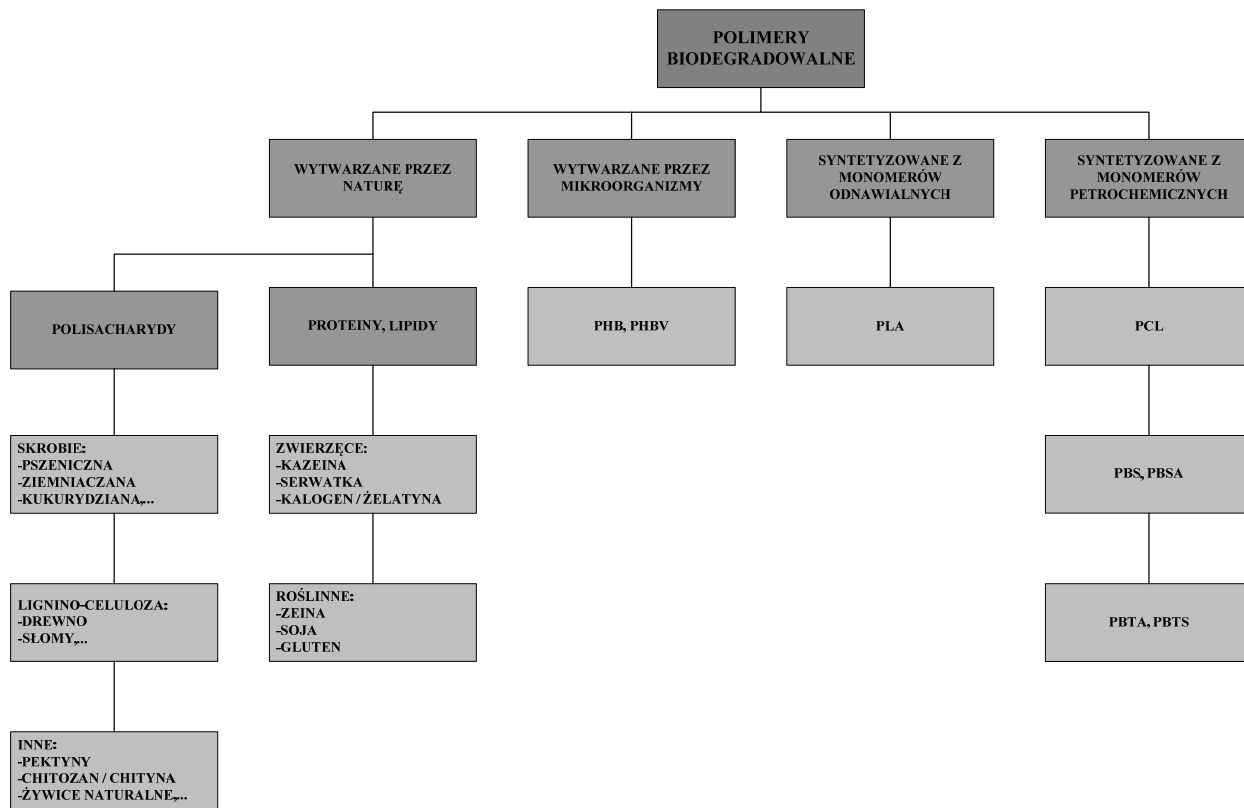
1.	Rys. 1.1. Schemat obrazujący funkcjonowanie biorafinerii	14
2.	Rys. 1.2. Proces biotechnologicznej produkcji kwasu bursztynowego metodą dwuetapowej fermentacji E. Coli i precypitacji	16
3.	Rys. 1.3. Metody chemiczne otrzymywania 1,3-propanodiolu	17
4.	Rys. 1.4. Schemat produkcji biotechnologicznej 1,3-propanodiolu metodą bezpośredniej fermentacji glukozy	18
5.	Rys. 1.5. Chemiczny proces otrzymywania glikoli, w tym glikolu monoetylenowego z cukrów	19
6.	Rys. 1.6. Podział znanych poliestrów biodegradowalnych	21
7.	Rys. 1.7. Ogólny mechanizm koordynacji-podstawienia laktydu, zgodnie z którym, zachodzi wzrost łańcucha PLA: R – oznacza wzrastający łańcuch polimeru	27
8.	Rys. 1.8. Mechanizm degradacji PCL	28
9.	Rys. 1.9. Zależność współczynnika degradacji statystycznych kopoliestrów BTA od zawartości kwasu tereftalowego; degradacja poliestrów w postaci folii na agarze mineralnym zaszczerpionym populacją mikroorganizmów kompostowych, w temperaturze 60 °C. Degradację oznaczono jako ubytek masy powierzchni folii (mg/tydz·cm ²) lub jako erozję powierzchni folii (μm/tydz.), którą obliczono na podstawie ubytku masy i gęstości materiału	32
10.	Rys. 1.10. Współczynnik biodegradacji (ubytek masy w czasie z centymetra kwadratowego powierzchni próbki) rozgałęzionych BTA 39/61 w kompoście (warunki laboratoryjne)	33
11.	Rys. 1.11. Profile chromatografii żelowo-permeacyjnej/wymiarowo-ekskluzyjnej (GPC/SEC) oligomerów aromatycznych ET, PT3 i BT przed i po biodegradacji metodą respirometryczną, po okresie 5 tyg. w temp. 25 °C	34
12.	Rys. 1.12. Ubytek masy folii wykonanej z kopolimeru PET, zawierającego 30 %mol PEG 1000 i 30 %mol kwasu adypinowego, w buforze fosforanowym, w obecności lipazy (czarne okrągłe znaczniki) lub bez lipazy (białe okrągłe znaczniki), w temp. 37 °C. Po siedmiu dniach inkubacji folie umieszczono w roztworze buforowym, w obecności lipazy (kwadratowe czarne znaczniki) i bez lipazy (kwadratowe białe znaczniki)	36
13.	Rys. 1.13. Krzywe temperatury topnienia (T _m) oraz ciepła topnienia (ΔH _m) kopolimerów BTS wyznaczone metodą DSC w funkcji zawartości segmentów tereftalanowych (T)	36
14.	Rys. 1.14. Prawdopodobny mechanizm hydrolizy enzymatycznej kopoliestrów BTS wywołany działaniem lipazy Pseudomonas sp. (lipaza PS)	41
15.	Rys. 1.15. Sposoby wykorzystania i utylizacji odpadów polimerowych	42
16.	Rys. 1.16. Schemat procesu degradacji tworzyw w środowisku naturalnym	45
17.	Rys. 1.17. Schemat obrazujący proces biodegradacji polimerów biodegradowalnych	46
18.	Rys. 1.18. Wykres przedstawiający zależność stopnia degradacji od procentowego ubytku ciężaru cząsteczkowego polimeru w zależności od mechanizmu, według jakiego przebiega proces degradacji: I – depolimeryzacja (proces egzogenny), II – fragmentacja łańcuchowa (proces endogenny)	46
19.	Rys. 1.19. Schemat układu pomiarowego do prowadzenia kontrolowanego procesu biodegradacji metodą kompostowania z pomiarem wydzielonego dwutlenku węgla: 1 – strumień powietrza, 2 – powietrze pozbawione CO ₂ , 3 – wylot gazów, 4 – faza gazowa nad środowiskiem w którym zachodzi proces biodegradacji, 5 – środowisko w którym zachodzi proces biodegradacji, 6 – roztwór NaOH, 7 – układ usuwania CO ₂ z powietrza, 8 – naczynie z kompostem, 9 – układ oznaczania ilości wydzielonego CO ₂	47
20.	Rys. 2.1. Schemat laboratoryjnego procesu otrzymywania kopolimerów GTS i poliestru PES	57
21.	Rys. 2.2. Schemat przemysłowego procesu otrzymywania kopolimerów 2GTS	62
22.	Rys. 2.3. Przebieg procesu transestryfikacji w reaktorze RA-1	64
23.	Rys. 2.4. Przebieg procesu estryfikacji w reaktorze RA-1	64
24.	Rys. 2.5. Przebieg procesu polikondensacji wstępnej w RA-2	65
25.	Rys. 2.6. Przebieg procesu polikondensacji kopolimeru 2GT60 w RA-3	66
26.	Rys. 3.1. Reakcje chemiczne syntezy kopolimerów 2GTS	81
27.	Rys. 3.2. Wpływ rodzaju katalizatora na stopień przereagowania w transestryfikacji DMT glikolem monoetylenowym	83
28.	Rys. 3.3. Wpływ rodzaju katalizatora na stopień przereagowania w estryfikacji kwasu bursztynowego glikolem monoetylenowym	84
29.	Rys. 3.4. Wpływ temperatury w procesie polikondensacji na lepkość istotną kopolimeru 2GT70	85
30.	Rys. 3.5. Wpływ stężenia katalizatora C-94 na stopień przereagowania w transestryfikacji DMT glikolem monoetylenowym	86
31.	Rys. 3.6. Wpływ stężenia katalizatora C-94 na stopień przereagowania w estryfikacji kwasu bursztynowego glikolem monoetylenowym i bis-β-hydroksyetylenotereftalanem	87
32.	Rys. 3.7. Wpływ stężenia katalizatora TYZOR TE oraz VERTEC AC450 na stopień przereagowania w estryfikacji kwasu bursztynowego glikolem monoetylenowym i bis-β-hydroksyetylenotereftalanem	87
33.	Rys. 3.8. Wpływ stężenia pentaerytrytu na zmianę lepkości istotnej kopoliestru 2GT60	91
34.	Rys. 3.9. Termogramy DSC kopolimerów 2GTS	97

35.	Rys. 3.10. Temperatura zeszklenia wyznaczona metodą DMTA (T_g) oraz obliczona temperatura zeszklenia (Couchman-Karas) w funkcji wagowej zawartości komonomeru alifatycznego (2GS).....	98
36.	Rys. 3.11. Entalpia topnienia - $\Delta H_{m(2GT)}$ fazy krystalicznej zbudowanej z sekwencji 2GT (obliczono z równania Floryego – linia kreskowana) oraz entalpia topnienia fazy krystalicznej kopolimerów 2GTS (ΔH_m) zbudowanej z sekwencji 2GT i 2GS (zmierzone metodą DSC – linia ciągła) w funkcji ułamka molowego zawartości fragmentów 2GT.....	100
37.	Rys. 3.12. Analiza DMTA kopolimerów 2GTS o zawartości fragmentów tereftalanowych w przedziale 2GT40÷2GT60.....	101
38.	Rys. 3.13. Tangens kąta stratności ($\tan \delta$) (współczynnik rozpraszania) w funkcji temperatury kopolimerów 2GTS o zawartości fragmentów tereftalanowych w przedziale 2GT40÷2GT60.....	101
39.	Rys. 3.14. Analiza DMTA kopolimeru 2GTS o zawartości 80 %mol fragmentów 2GT.....	102
40.	Rys. 3.15. Krzywe napężenie (σ) – wydłużenie (ϵ) wybranych kopolimerów 2GTS.....	103
41.	Rys. 3.16. Zmiana właściwości wytrzymałościowych w funkcji zawartości fragmentów 2GT: wydłużenie do zerwania (ϵ), moduł Younga (E_Y), wytrzymałość na rozciąganie (σ_s), wytrzymałość na zerwanie (σ_r).....	104
42.	Rys. 3.17. Widma 1H NMR 400 MHz wybranych kopolimerów 2GTS.....	104
43.	Rys. 3.18. Wykresy a – procentowy spadek lepkości istotnej ($100-D_H$) wybranych kopolimerów 2GTS w funkcji czasu; wykres b – zmiana maksymalnego stopnia hydrolizy (D_H) w funkcji zawartości fragmentów 2GT.....	107
44.	Rys. 3.19. Procentowa zmiana masy ($100-D_M$) próbek wybranych kopolimerów 2GTS w funkcji czasu.....	108
45.	Rys. 3.20. Wykresy a – zmiana stężenia grup karboksylowych (C_{COOH}) wybranych kopolimerów 2GTS w funkcji czasu; wykres b – zmiana maksymalnego stężenia grup karboksylowych (C_{COOH}) w funkcji zawartości fragmentów 2GT.....	109
46.	Rys. 3.21. Widma FTIR kopolimeru 2GT60 przed i po 8 tyg. degradacji hydrolitycznej.....	110
47.	Rys. 3.22. Spadek lepkości istotnej kopolimerów 2GT40÷2GT60 oraz 2GT55/1 (synteza P-23) po 12 tyg. w kompoście sporządzonym z odpadów zielonych oraz kompoście z dodatkiem mikroorganizmów kompostowych (+B).....	111
48.	Rys. 3.23. Krzywe elucji GPC kopolimeru 2GT55 oraz próbki 2GT55/1 przed degradacją (linia ciągła) i po degradacji (linia kropkowana).....	112
49.	Rys. 3.24. Widma 1H NMR kopolimeru 2GT55 oraz próbki 2GT55/1 (synteza P-23) po degradacji.....	113
50.	Rys. 3.25. Widma 1H NMR kopolimerów 2GT50, 2GT55 i 2GT60 po 6 tyg. degradacji w kompoście przemysłowym.....	114
51.	Rys. 3.26. Krzywe elucji GPC kopolimerów 2GT50, 2GT55 i 2GT60 przed kompostowaniem przemysłowym (linia ciągła) i po kompostowaniu przemysłowym (linia kropkowana); obrazy makroskopowe próbek kopolimerów w postaci folii przed umieszczeniem w kompoście (a) i po 6 tyg. procesie kompostowania (b).....	115
52.	Rys. 3.27. Zmiana podstawowych właściwości polimeru BIOFOL B podczas procesu spustowego (próby P-1÷P-5), po procesie suszenia fluidalnego (próba P-6), po procesie suszenia pod obniżonym ciśnieniem (próba P-7).....	116
53.	Rys. 3.28. Widno 1H NMR polimeru BIOFOL B (2GT60).....	117
54.	Rys. 3.29. Widma 1H NMR polimeru BIOFOL B po 6 tyg. degradacji w kompoście przemysłowym.....	118
55.	Rys. 3.30. Krzywe elucji GPC kopolimeru BIOFOL B przed kompostowaniem przemysłowym (linia ciągła) i po kompostowaniu przemysłowym (linia kropkowana); obrazy makroskopowe próbek kopolimeru w postaci folii przed umieszczeniem w kompoście (a) i po procesie kompostowania (b).....	119
56.	Rys. 3.31. Zdjęcie przedstawiające rękaw folii otrzymany w procesie rozdmuchu w skali laboratoryjnej.....	119
57.	Rys. 3.32. Zdjęcia przedstawiające folię otrzymaną w procesie wytłaczania i formowania metodą z rozdmuchem, w skali półtechnicznej.....	121
58.	Rys. 3.33. Zdjęcia przedstawiające monofilamety mieszanki BIOFOL B/PLA formowane techniką wytłaczania (a) oraz rękawy folii formowane z tych mieszanek w procesie rozdmuchu w skali półtechnicznej (b).....	121
59.	Rys. 3.34. Szybkość przenikania tlenu przez błony polimerowe wykonane z mieszanek BIOFOL B/PLA.....	122
60.	Rys. 3.35. Szybkość przenikania pary wodnej przez błony polimerowe wykonane z mieszanek BIOFOL B/PLA.....	122
61.	Rys. 3.36. Lepkość istotna oraz stężenie grup COOH w funkcji zawartości wagowej PLA.....	123
62.	Rys. 3.37. Widma Ramana polimeru BIOFOL B (a) oraz poliestru PLA (b) uzyskane dla zakresu przesunięcia $3200-300\text{ cm}^{-1}$	126
63.	Rys. 3.38a. Widma Ramana (linia bazowa – kolor czarny, przesunięcie linii bazowej w wyniku autofluorescencji – linia niebieska) mieszanek BIOFOL B/PLA o składzie 100/0, 95/5 i 90/10 oraz obrazy mikrospektroskopowe (po prawej stronie) przedstawiające zmianę intensywności widma dla pasm pochodzących od drgań C=C (Ar) oraz C-H (-CH ₃).....	127
64.	Rys. 3.38b. Widma Ramana (linia bazowa - kolor czarny, przesunięcie linii bazowej w wyniku autofluorescencji – linia niebieska) mieszanek BIOFOL B/PLA o składzie 80/20, 60/40 i 0/100 oraz obrazy mikrospektroskopowe (po prawej stronie) przedstawiające zmianę intensywności widma dla pasm pochodzących od drgań C=C (Ar) oraz C-H (-CH ₃).....	127
65.	Rys. 3.39. Wytrzymałości na rozciąganie (σ) oraz modułu Younga (E_Y) folii wykonanych z mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B w funkcji zmiennej zawartości składników.....	128
66.	Rys. 3.40. Wydłużenie przy zerwaniu (ϵ) folii wykonanych z mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B w funkcji zmiennej zawartości składników.....	128

67.	Rys. 3.41. Objętościowy (MVR) i masowy (MFR) współczynnik płynięcia mieszanek Ecoflex/TPS/BIOFOL B w funkcji zmiennej zawartości składników	129
68.	Rys. 3.42. Reakcje chemiczne syntezy kopolimeru R-2GTS	129
69.	Rys. 3.43. Reakcje chemiczne syntezy kopolimeru PTA-2GTS	131
70.	Rys. 3.44. Widma ^1H NMR kopolimeru PTA-2GT5 przed i po 6 tyg. kompostowania przemysłowego	132
71.	Rys. 3.45. Krzywe elucji GPC kopolimeru PTA-2GT5; linia ciągła – przed kompostowaniem, linia kreskowana – po kompostowaniu; obrazy makroskopowe folii przed i po 6 tyg. kompostowania przemysłowego	133
72.	Rys. 3.46. Reakcje chemiczne syntezy poli(bursztynianu etylenowego)	134
73.	Rys. 3.47. Reakcje chemiczne syntezy kopolimerów 3GTS	135
74.	Rys. 3.48. Wpływ stężenia katalizatora C-94 na stopień przereagowania w transestryfikacji DMT glikolem 1,3-propylenowym – synteza kopolimeru 3GT60	136
75.	Rys. 3.49. Wpływ stężenia katalizatora C-94 na stopień przereagowania w estryfikacji kwasu bursztynowego glikolem 1,3-propylenowym i BHPT (katalizator wprowadzany był do transestryfikacji) – synteza kopolimeru 3GT60	136
76.	Rys. 3.50. Termogramy DSC kopolimerów 3GTS	139
77.	Rys. 3.51. Entalpia topnienia - $\Delta H_{m(3GT)}$ fazy krystalicznej zbudowanej z sekwencji 3GT (obliczono z równania Floryego – linia kreskowana) oraz entalpia topnienia fazy krystalicznej kopolimerów 3GTS (ΔH_m) zbudowanej z sekwencji 3GT i 3GS (zmierzona metodą DSC – linia ciągła) w funkcji ułamka molowego zawartości fragmentów 3GT	139
78.	Rys. 3.52. Analiza DMTA kopolimerów 3GTS o zawartości fragmentów tereftalanowych w przedziale 3GT40÷3GT80	140
79.	Rys. 3.53. Tangens kąta stratności ($\text{tg } \delta$) kopolimerów 3GTS w funkcji temperatury	140
80.	Rys. 3.54. Temperatura zeszklenia wyznaczona metodą DMTA (T_g) oraz obliczona temperatura zeszklenia (Couchman-Karasz) w funkcji wagowej zawartości komonomeru alifatycznego (3GS)	141
81.	Rys. 3.55. Krzywe naprężenie (σ) – wydłużenie (ϵ) kopolimerów 3GTS	142
82.	Rys. 3.56. Właściwości wytrzymałościowe: wydłużenie do zerwania (ϵ), modułu Younga (E_Y), wytrzymałość na rozciąganie (σ_S), wytrzymałość na zerwanie (σ_r) w funkcji zawartości fragmentów 3GT	142
83.	Rys. 3.57. Wykresy a – procentowa zmiana lepkości istotnej ($100-D_H$) wybranych kopolimerów 3GTS w funkcji czasu; wykres b – zmiana maksymalnego stopnia hydrolizy (D_H) w funkcji zawartości fragmentów 3GT	143
84.	Rys. 3.58. Zmiana lepkości istotnej ($100-D_H$) kopolimerów 3GT45 i 3GT55 po 12 tyg. degradacji w kompoście sporządzonym z odpadów zielonych oraz tym samym kompoście z dodatkiem mikroorganizmów kompostowych (+B)	144
85.	Rys. 3.59. Wykresy a – zmiana stężenia grup karboksylowych (C_{COOH}) wybranych kopolimerów 3GTS w funkcji czasu; wykres b – zmiana maksymalnego stężenia grup karboksylowych (C_{COOH}) w funkcji zawartości fragmentów 3GT	144
86.	Rys. 3.60. Procentowa zmiana masy ($100-D_M$) próbek wybranych kopolimerów 3GTS w funkcji czasu	145

ZAŁĄCZNIKI

1. Podział polimerów biodegradowalnych



Literatura [71]

2. Właściwości poliestrów biodegradowalnych i tradycyjnych termoplastów

MATERIAL	WŁAŚCIWOŚCI					
	Temperatura zeszklenia	Temperatura topnienia	Gęstość	Naprężenie zrywające	Wydłużenie do zerwania	Moduł Younga
	°C	°C	g/cm ³	MPa	%	GPa
Poli(hydroksymasłanian) (PHB)	4	178	1,25	43	5	4
Poli(hydroksymasłanian-co-walerianian) (PHBV)	-4÷-7	130-160	1,25	20-40	8-25	1-2
Poli(kwas mlekowy) (PLA)	55-60	175	1,21	45-60	6-15	2,7-3,0
Poli(ε-kaprolakton) (PCL)	-60	60	1,15	30	600-700	0,38
Poli(kwas glikolowy) (PGA)	35	225	1,25			7,0
Poli(bursztynian butylenowy) (PBS)	-32	114	1,2	40-60	170-250	0,5
Poli(adypinian -co-bursztynian butylenowy) (PBSA)	-45	95	1,2	35-45	350	0,35
Poli(adypinian -co-tereftalan butylenowy) (PBTA)	-33	110	1,25	17-22	600	0,08
Polietylen niskiej gęstości (LDPE)	-110÷-125	108	0,93	4-16	650	0,07-0,28
Linowy polietylen niskiej gęstości (LLDPE)	-70÷-125	105	0,92	13-28	900	0,04-0,08
Polietylen wysokiej gęstości (HDPE)	-110	130	0,94	22-27	1200	0,4-1,3
Polipropylen (PP)	-10	164	0,9	30-40	600	1-2
Polistyren (PS)	100		1,05	30-60	3-5	3,2-5,0
Poli(ortoestry) (POE)	35-95			19-27	7-220	0,82-1,15
Poli(bezwodniki)		46-49		4	85	0,045
Poli(iminowęglany)	55-69	135		40-50	4-7	1,6-2,2

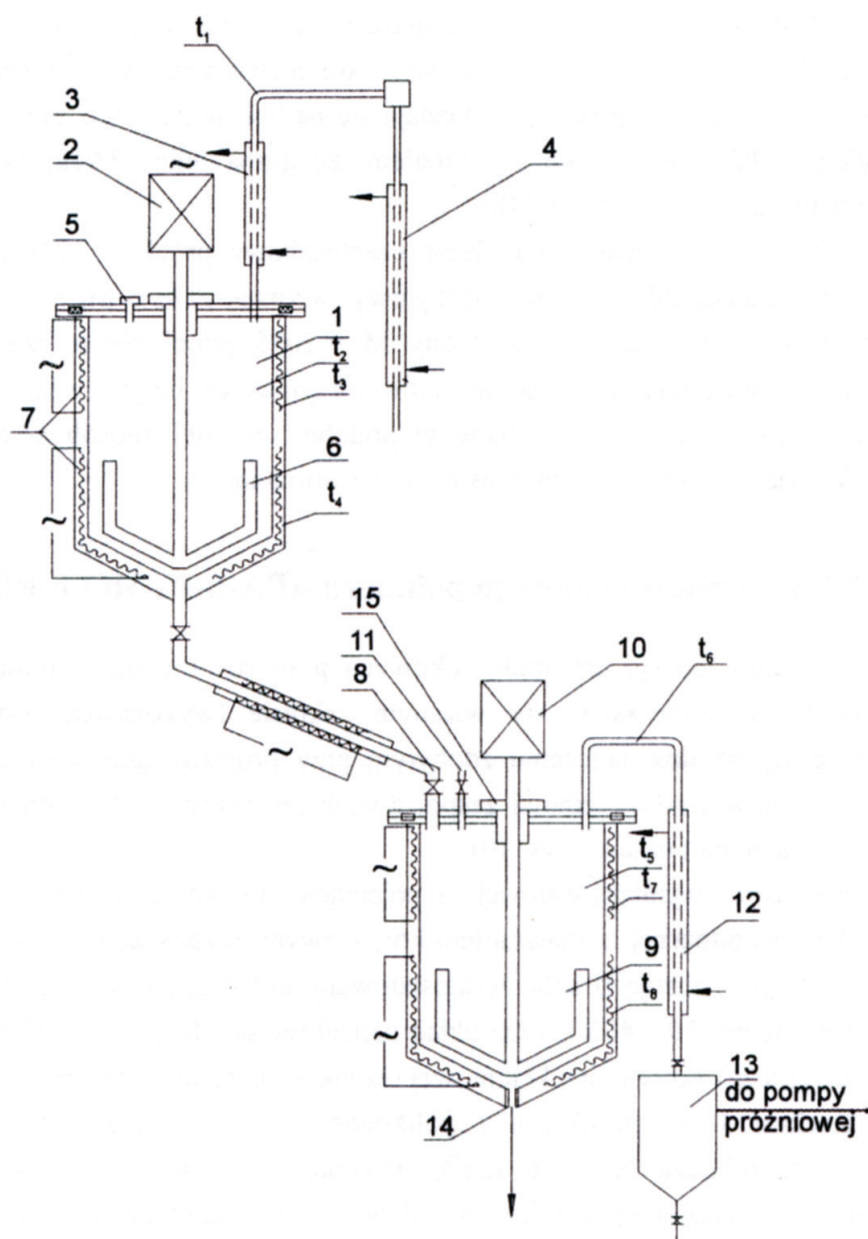
Literatura [84]

3. Właściwości produkowanych poli(hydroksyalkanian)ów (PHA)

PRODUKT	Mirel P1003	Mirel P1004	Mirel P3001	Mirel P4001	Mirel A5004	Biomor P209	Biomor P226	SOGREEN 1023	SOGREEN 2013	Biocycle 1000	Biocycle 189D-1	Biocycle 18BC-1	ENMAT	Kaneka	
RODZAJ	PHB (kopolimery)					P(3HB)		P(3HB-co-4HB)		P(3HB-co-3HV)				P(3HB-co-3HV)	P(3HB-co-3HHx)
ZASTOSOWANIE	Wtrysk		Termoformowanie	Folie wylewane	Folie ściółkowe	Wtrysk		Spienianie	Rozdmuch folii	Wtrysk Rozdmuch	Wtrysk	Termoformowanie	Wtrysk	Spienianie	
WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE															
MFR (g/10 min.)						10 (180 °C / 2,16 kg)	10 (180 °C / 5 kg)	4,3 (170 °C / 2,16 kg)	3 (170 °C / 2,16 kg)	6,5 (190 °C / 2,16 kg)	20 (190 °C / 2,16 kg)	16 (190 °C / 2,16 kg)		5-10 (190 °C / 2,16 kg)	
Lepkość stopowa, 180 °C (Pa·s)			1700	1200											
Gęstość (g/cm³)	1,4	1,3	1,29	1,40	1,30	1,20	1,25	1,25		1,20	1,30		1,25	1,20	
Skurcz (%)	1,25-1,55					1,3									
WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE															
σ _s (MPa)	25	24	19	20	25-30	15-20	24-27	32	41-45	32	38	24	36	10-20	
ε (%)	4	7	13	5	400-500	11-18	6-9	26	174-180	3,5	2,0		5-10	10-100	
E _v (MPa)	3000	1600			25-300	900-1200	1700-2000						1400		
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	40	33				18	35	35					61		
Moduł zginający (MPa)	2000	1300	1480	1900				1200		2250	3850	2450	1400	800-1800	
Udarność IZOD (J/m²)	26	31	37			47	27	18		26	34	19			
WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE															
HDT, 0,45 MPa (°C)	132	123	116	110						115	123	117		100-110	
Punkt mięknięcia VICAT (°C)	124		136	133		134	147	86	90	135	136	135	143	120-125	
T _m (°C)	160-165		165-170		170								147		

Literatura [86,102,119-121]

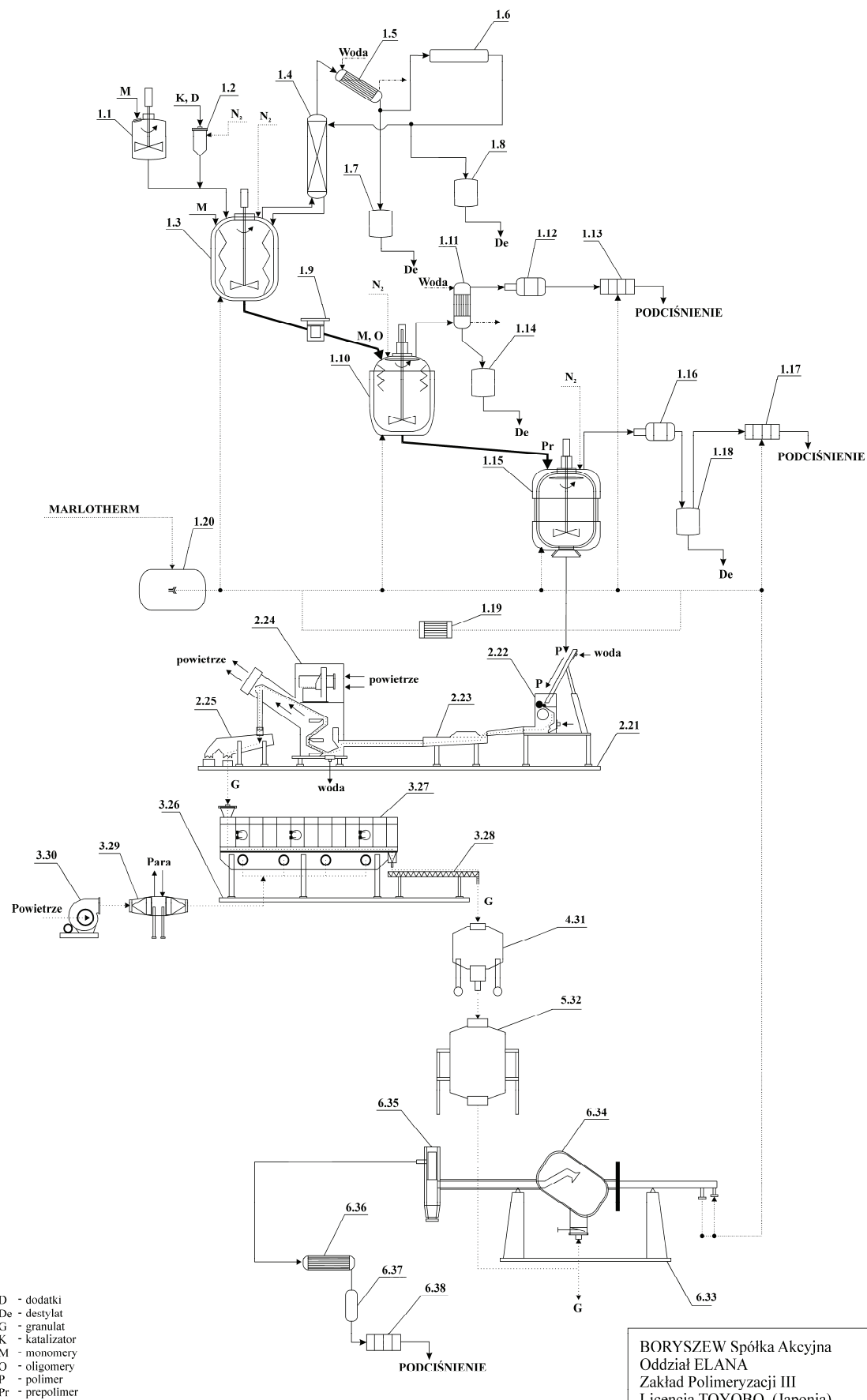
4. Aparatura badawcza do laboratoryjnej syntezy poliestrów



1 – reaktor wymiany estrowej, 2 – silnik prądu zmiennego, 3 – deflegmator, 4 – chłodnica, 5 – wsyp, 6 – mieszadło, 7 – strefy grzejne I i II, 8 – rura przelewowa, 9 – reaktor polikondensacji, 10 – silnik prądu stałego, 11 – zawór azotu, 12 – chłodnica, 13 – odbieralnik, 14 – spust, 15 – uszczelnienie wału mieszadła, t_1 , t_2 , t_5 , t_6 – czujniki pomiaru temperatury, t_3 , t_4 , t_7 , t_8 – czujniki termoregulatorów

Literatura [8]

5. Schemat instalacji przemysłowej obrazujący przebieg próby przemysłowej syntezy polimeru BIOFOL B



1 – instalacja syntezy (1.1 – zbiornik dozowania monomerów z układem mieszania, 1.2 – zbiornik dozowania katalizatorów i dodatków, 1.3 – reaktor wymiany estrowej (RA-1), 1.4 – kolumna destylacyjna reaktora wymiany estrowej, 1.5 – deflegmator reaktora RA-1, 1.6 – pierścień obiegowy destylatu, 1.7 – zbiornik destylatu, 1.8 – zbiornik destylatu, 1.9 – filtr monomeru, 1.10 – reaktor polikondensacji wstępnej (RA-2), 1.11 – deflegmator reaktora RA-2, 1.12 – łapacz oligomerów reaktora RA-2, 1.13 – ssawka parowa reaktora RA-2, 1.14 – zbiornik destylatu, 1.15 – reaktor polikondensacji (RA-3), 1.16 – łapacz oligomerów reaktora RA-3, 1.17 – ssawka parowa reaktora RA-3, 1.18 – zbiornik destylatu, 1.19 – chłodnica marlothermu, 1.20 – układ grzewczy marlothermu), 2 – horyzontalny układ krojenia i osuszania polimeru (2.21 – krajarka, 2.22 – głowica tnąca krajarki, 2.23 – wanna transportująca, 2.24 – dmuchawa powietrza, 2.25 – wytrząsarka, 3 – horyzontalny, fluidalny układ suszenia granulatu (3.26 – suszarka fluidalna, 3.27 – komora suszenia, 3.28 – sito wibracyjne, 3.29 – parowa nagrzewnica powietrza, 3.30 – dmuchawa powietrza), 4 – system nośnych zbiorników BC (4.31 – zbiornik nośny granulatu BC), 5 – system zbiorników wagowych WTK (5.32 – zbiornik wagowy granulatu WTK), 6 – układ suszenia próżniowego granulatu (6.33 – bębnowa, obrotowa suszarka próżniowa granulatu, 6.34 – bęben suszarki, 6.35 – filtr próżniowy, 6.36 – deflegmator, 6.37 – łapacz destylatu, 6.38 – ssawka parowa układu suszenia próżniowego)

ABSTRACT

The new aliphatic-aromatic copolyesters with different aromatic component content in the range between 5 and 80 mol% were obtained. These polymers have high average molecular weight, good colour and good ability to hydrolytic disintegration in conditions which favouring biological degradation. Co-polymers were synthesized by block polycondensation in melt of α,β -dihydroxy terephthalate esters and succinic acid in the excess of glycols: 1,2-ethanediol and 1,3-propanediol, in the presence of C-94 catalyst and catalytic grade of germanium dioxide. Succinic acid, 1,2-ethanediol and 1,3-propanediol are currently produced from plant biomass.

The favourable influence of C-94 catalyst in combination with thermal stabilizer – triethyl phosphate on the effectiveness and course of synthesis stages was demonstrated. Co-polymers with better physical-chemical properties were obtained using phenolic and phenol/phosphite thermo-oxidative stabilizers: Irganox 1010 and Irgafos 126. The possibility of poly(ethylene succinate-co-55 mol% terephthalate) (R-2GT55) synthesis from recycled poly(ethylene terephthalate) (R-PET) was proved. This co-polyester was synthesized utilizing both three and two stages method. In three stages process the first stage was glycolysis of R-PET performed in the excess of glycol. In two stages process the first stage was glycolysis and esterification of succinic acid performed simultaneously in one autoclave. Moreover the universality of developed synthesis method was confirmed in typical two stage process – esterification and polycondensation. This process was used in the synthesis of poly(ethylene succinate-co-5 mol% terephthalate) (PTA-2GT5) from purified terephthalic acid and also in the synthesis of poly(ethylene succinate) (PES).

Obtained polymers can be applied as environmentally friendly packaging and fibre forming plastics used in the production of elastic films and stiff packaging and also for the manufacturing of hygienic nonwoven fabrics. Other applications are multicomponent polyester/starch blends and also natural fibres composites. These composites can be applied in the production of structural elements which are used in automotive industry, especially as car interior parts.

The chemical structure of co-polyesters was analyzed by ^1H NMR method. The statistical distribution of terephthalate and succinate segments in macromolecules and also assumed chemical composition of co-polyesters were confirmed. Moreover an average block length of terephthalate and succinate fragments which depends on co-polyester chemical composition was calculated. Basic properties like intrinsic viscosity or carboxylic end groups concentration were determined. Colour parameters in CIE Lab system were readout using a reflection spectrophotometric method. An analysis of these properties gave the possibility to direct qualitative evaluation of obtained polymers. Average molecular weights of chosen samples were determined by GPC method. The substantial influence of aromatic component content on the glass transition, resistance to mechanical stresses and temperature was exhibited as result of thermo-mechanical properties characterization. The content increase of succinate fragments in obtained co-polymers have an effect on the decrease of their melting and glass points. The DSC thermograms discloses an occurrence of two melting transitions – low- and high-temperature one. This suggests the existence of crystalline phase dimorphism and also possibility of co-crystalline phase formation composed with terephthalate and succinate segments. Mechanical properties were determined by static tension test. Both the tensile strength, tensile strength at break and Young module, increases with increasing content of aromatic constituents in the co-polymer.

Co-polymers ability to biodegradation was confirmed by testing their susceptibility to hydrolytic decomposition in pH 4 and pH 13 water solutions and also to degradation in ground soil and compost. Chosen samples were tested in industrial composting process, in open prism and closed container. High degree of hydrolysis in all measured environments was confirmed; however the biggest changes in the chemical structure, average molecular weight and also macroscopic changes of samples took place in industrial composting conditions. The content of aromatic fragments in the range between 40 and 60 mol% has slight influence on the hydrolysis degree of 2GTS co-polymers. While 3GTS co-polymers are distinguished by weak ability to hydrolysis in measured environments, because of their high crystallinity. Moreover hydrolysis degree of these polymers decreases distinctly with increasing content of 3GT constituents. In case of PTA-2GT5 co-polyester a full disintegration of samples took place after six weeks of composting.

It has been proven that developed technology can be used effectively in industrial process. There were 500 kg of poly(ethylene succinate-co-60 mol% terephthalate) (2GT60) produced in industrial plant. Then this plastic was processed in laboratory and semi-technical scale. Films with 0.035 mm average thickness were moulded in blowing extrusion process. Moreover the possibility of obtaining a homogenous polymer blends with “amorphous” poly(lactic acid) was proved. The phase homogeneity of films which were made from these blends was checked by Raman spectroscopy. As well the possibility of applying the 2GT60 co-polymer in the production of polyester/starch blends at the co-polyester content in the range between 5 and 40 wt% was proved.

Keywords: Aliphatic-aromatic copolyesters, Biodegradable polymers, Polycondensation, Succinic acid, 1,3-propanediol, Poly(ethylene succinate), Poly(ethylene terephthalate), Hydrolytic degradation, Composting, C-94 catalyst, Thermal stabilization, Thermo-oxidative stabilization