

POLITECHNIKA ŁÓDZKA

Maria Mucha

POLIMERY A EKOLOGIA

ŁÓDŹ 2002



POLITECHNIKA ŁÓDZKA

PODRĘCZNIKI AKADEMICKIE

Recenzenci: **prof. dr hab. Ludomir Ślusarski**
prof. dr hab. Józef Garbarczyk



87655/s

KOMITET REDAKCYJNY
WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

Przewodniczący: **prof. dr hab. Michał Tadeusiewicz**
Redaktor Naukowy Wydziału: **prof. dr hab. Piotr Wodziński**

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
93-005 Łódź, ul. Wólczńska 223

ISBN 83-7283-058-4

Nakład 700 egz. Ark. wyd. 19,25. Ark druk. 21,0. Papier offset. 80 g 70 x 100
Druk ukończono w marcu 2002 r.

Zamówienie 47/2002

Wykonano w ACGM S.A. LODART 93-005 Łódź, ul. Wólczńska 223
Nr 1039

OK1-001 | 361 | 2002



Ze zbiorów Biblioteki Politechniki Łódzkiej

Motto

„Ekologia jest postawą wobec świata”.

„Era ekologiczna to nowy światopogląd, nowa strategia życia, nowe wartości, nowa świadomość, nowa radość życia”.

Prof. Henryk Skolimowski

z „Wizje Nowego Millenium”, Kraków 1999.





SPIS TREŚCI

Od autora	9
1. Wprowadzenie i cel opracowania	11
1.1. Produkcja polimerów	11
1.2. Podstawowe zastosowania tworzyw sztucznych	12
1.3. Koszty ekologiczne	14
1.4. Alternatywa dla tworzyw sztucznych	16
2. Zarys metod syntezy polimerów	17
2.1. Polimeryzacja	18
2.1.1. Polimeryzacja wolnorodnikowa	18
2.1.2. Polimeryzacja katalityczna	21
2.2. Kopolimeryzacja	22
2.2.1. Kopolimer przypadkowy	22
2.2.2. Kopolimer blokowy	22
2.2.3. Kopolimer szczepiony	23
2.3. Polimeryzacja stopniowa	24
2.4. Usieczowanie polimerów	25
2.5. Polimeryzacja koordynacyjna, stereoregularność polimerów	27
3. Ciężar cząsteczkowy polimerów i podstawowe metody jego oznaczania	30
3.1. Różne definicje średnich ciężarów cząsteczkowych	31
3.2. Podstawowe metody oznaczania średnich ciężarów cząsteczkowych	32
3.2.1. Metoda chemiczna	32
3.2.2. Metody oparte na koligatywnych właściwościach roztworu	33
3.2.3. Metoda rozpraszania światła	36
3.2.4. Metoda lepkościowa wiskozymetryczna	41
3.2.5. Metoda chromatografii żelowej	43
3.2.6. Metody sedymentacyjne	43
4. Skład i budowa makrocząsteczek	45
4.1. Klasyfikacja polimerów	45
4.2. Budowa cząsteczek polimerów	47
4.3. Ukształtowanie łańcucha polimerowego	48
5. Makrocząsteczki w roztworach i fazie skondensowanej	51
5.1. Makrocząsteczki w rozcieńczonych roztworach	51
5.2. Układy skondensowane polimerów	54
5.2.1. Żele	54
5.2.2. Polimer w stanie stopionym	55
5.2.3. Polimer w stanie stałym	55
6. Przejście polimerów do stanu szklistego – temperatura T_g	58
6.1. Charakterystyka T_g	58



6.2. Korelacje termodynamiczne Tg	60
6.3. Wpływ parametrów energetycznych na Tg.....	65
6.4. Tg kopolimerów	74
6.4.1. Tg kopolimerów chlorku winylidenu	82
6.5. Wpływ usieciowania na temperaturę Tg polimerów	86
6.5.1. Wpływ promieniowania UV na Tg kopolimerów chlorku winylidenu z chlorkiem winylu (wyniki własne)	89
6.6. Temperatura zeszklenia jako kryterium mieszalności polimerów	91
6.7. Metody oznaczania temperatury zeszklenia Tg	100
6.8. Zastosowanie DSC do badań przejścia szklistego w polimerach	109
7. Polimery krystalizujące	114
7.1. Podstawy teorii nukleacji (Hoffmana) - nukleacja jako proces termodynamiczny	114
7.2. Proces wzrostu fazy krystalicznej, kinetyka krystalizacji, równanie Avramiego	121
8. Metody oznaczania stopnia krystaliczności polimerów	131
8.1. Metoda densytometryczna	131
8.2. Metoda kalorymetryczna.....	132
8.3. Metoda spektroskopii w podczerwieni.....	133
8.4. Metody oparte na analizie dyfrakcji promieni Roentgena	136
9. Degradacja polimerów	143
9.1. Różne aspekty degradacji polimerów i jej rodzaje.....	143
9.1.1. Chemiczne aspekty degradacji.....	143
9.1.2. Fizyczne aspekty degradacji polimerów	145
9.2. Degradacja termoutleniająca polimerów.....	146
9.2.1. Ogólny mechanizm procesu termoutleniania.....	146
9.2.2. Wpływ stopnia krystaliczności i struktury morfologicznej polimeru ..	149
9.2.2.1. Reakcja termoutleniania kontrolowana dyfuzją tlenu.....	150
9.2.2.2. Model Jellinka procesu termoutleniania częściowo krystalicznych polimerów [Mucha]	154
9.2.2.3. Zmodyfikowany model procesu termoutleniania częściowo krystalicznych polimerów	157
9.2.2.4. Zastosowanie modelu do procesu termoutleniania iPP o różnym stopniu krystaliczności i strukturze morfologicznej [Mucha]	164
9.3. Fotodegradacja polimerów.....	175
9.3.1. Absorpcja promieniowania przez polimery	175
9.3.2. Fotoinicjowanie procesu degradacji polimeru	178
9.3.3. Fotoutlenianie polimerów	178
9.3.4. Wydajność kwantowa procesów fotodegradacji	181
9.3.5. Kinetyka fotodegradacji.....	185



9.3.6. Wpływ niektórych parametrów fizycznych polimerów na jego fotodegradację [Rabek]	186
9.3.7. Problemy ekologiczne fotodegradacji polimerów [Rabek].....	188
9.4. Biodegradacja polimerów	193
9.4.1. Czynniki decydujące o przebiegu i szybkości biodegradacji.....	194
9.4.2. Podstawy metabolizmu mikroorganizmów.....	197
9.4.3. Metody badania biodegradacji.....	202
9.5. Termograwimetryczne badania degradacji termicznej.....	206
9.5.1. Metody różniczkowe	210
9.5.2. Metody całkowite.....	213
9.5.3. Metody dwupunktowe	214
9.5.4. Metody jednopunktowe	215
9.5.5. Metoda izotermiczna.....	216
9.5.6. Ocena czasu życia (długotrwałej pracy) polimeru [Frazer, Gessner, Gardner, Rudnik]	217
10. Polimery degradowalne i biodegradowalne.....	220
10.1. Skrobia jako biodegradowalny napelniacz.....	221
10.1.1. Materiały o małej zawartości skrobi.....	222
10.1.2. Materiały o dużej zawartości skrobi.....	223
10.2. Naturalne poliestry (syntezowane mikrobiologicznie).....	225
10.3. Fotodegradowalne polimery.....	227
10.4. Degradowalne naturalne polimery	228
10.4.1. Polikwas mlekowy (PLA)	229
10.4.2. Polikaprolakton (PCL).....	230
10.4.3. Chityna i chitozan	231
10.4.4. Celuloza	234
10.5. Inne degradowalne polimery	236
10.6. Emisja lotnych produktów z degradowalnych polimerów	236
11. Polimery rozpuszczalne w wodzie.....	244
12. Kompozyty zawierające włókna naturalne i biokompozyty.....	248
12.1. Kompozyty zawierające włókna naturalne.....	248
12.2. Biokompozyty	251
13. Ekobilans tworzyw sztucznych	254
14. Sposoby zagospodarowania odpadów polimerowych	258
14.1. Poliolefiny - recykling	267
14.1.1. Proces recyklingu butelek z polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE)	267
14.1.1.1. Zastosowanie recyklatu z HDPE	269
14.1.1.2. Reszkowe zanieczyszczenia recyklatu z HDPE	269
14.1.2. Recykling polietylenu o niskiej gęstości (LDPE).....	271
14.1.3. Recykling polipropylenu	272

14.1.4. Zalecenia w recyklingu poliolefin	272
14.2. Politeraftalan etylenu (PET).....	273
14.2.1. Odpady PET w Polsce.....	274
14.2.2. Właściwości PET	275
14.2.3. Recykling PET	276
14.2.3.1. Pozyskiwanie odpadów PET	278
14.2.3.2. Sortowanie odpadów PET	278
14.2.4. Procesy zachodzące w PET podczas przetwórstwa i użytkowania ..	280
14.2.5. Przykłady projektów recyklingu realizowanych w Polsce.....	282
14.3. Polichlorek winylu (PCV).....	284
14.3.1. Właściwości PCV.....	285
14.3.2. Recykling i ekobilans PCV	286
14.3.3. Wyroby z PCV - profile okienne.....	288
14.3.4. Ogólny mechanizm fotodegradacji PCV	290
14.4. Źródło i rola zanieczyszczeń i niehomogeniczności strukturalnych w recyklatach	294
14.4.1. Strukturalne niehomogeniczności polimerowe.....	294
14.4.2. Zanieczyszczenia niepolimerowe.....	295
14.4.3. Możliwość poprawy właściwości recyklatów	296
14.5. Gospodarka odpadami z tworzyw sztucznych na podstawie doświadczeń niemieckich.....	298
14.5.1. Zagadnienia ustawodawcze	298
14.5.2. Stan obecny	300
14.5.3. Wnioski wpływające z niemieckich doświadczeń.....	302
15. Polskie uwarunkowania prawne dotyczące odpadów (także z tworzyw sztucznych)	303
15.1. Wybrane fragmenty ustawy o odpadach (nowelizowanej w 2000 r.)	303
15.1.1. Komentarz autora do niektórych artykułów ustawy o odpadach.....	306
15.2. Wybrane fragmenty projektu ustawy o opakowaniach i odpadach opakowaniowych z 23 marca 2000 r.	307
15.2.1. Uzasadnienie do projektu ustawy (skrót)	312
16. Zarządzanie odpadami z „plastików” z uwzględnieniem polimerów degradowalnych w środowisku	316
16.1. Program Organizacji ICS-UNIDO w zakresie chemii	316
16.2. Problemy w zarządzaniu odpadami z „plastików”	318
16.3. Standaryzacja biodegradowalności „plastików”	319
Skorowidz	325
Wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń.....	331

OD AUTORA

27 lat temu odbyło się w Nowym Jorku Sympozjum Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego na temat „Polimery i problemy ekologiczne”, którego owocem jest książka pod tym samym tytułem, wydana pod redakcją J. Guillet’a w 1973 roku¹. Mimo że w tamtych latach odpady polimerowe stanowiły wagowo 1% odpadów komunalnych (dzisiaj około 7-10%), debatowano wówczas na tematy aktualne do chwili obecnej:

- pojęcie biodegradowalności polimerów,
- wytwarzanie polimerów o określonym czasie życia,
- fotoaktywowane polimery,
- recykling polimerów,
- technologiczne problemy gospodarki odpadami,
- ekonomiczne i prawne aspekty powtórnego zastosowania tworzyw sztucznych.

Tacy badacze jak prof. James Guillet z Kanady czy prof. Gerard Scott z Anglii są aktywnymi naukowo do chwili obecnej w dziedzinie badań nad polimerami w aspekcie ekologicznym. Sprawy ekologiczne są obecnie coraz intensywniej eksponowane, a w każdym roku na świecie odbywa się więcej niż jedna konferencja naukowa podejmująca tematykę polimerową w aspekcie ochrony środowiska. W związku z tym, że problemy ekologii w dziedzinie polimerów wchodzą w zakres moich zainteresowań, często jestem uczestnikiem tych konferencji.

Na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej prowadzę wykład „Polimery a środowisko” przeznaczony dla studentów 5 roku, którzy wykonują prace dyplomowe z dziedziny polimerów. Podręcznik jest rozszerzoną wersją wykładów traktujących o wybranych zagadnieniach związanych z polimerami w aspekcie ekologicznym i został opracowany z uwzględnieniem najnowszej literatury.

Takie tematy jak degradacja, fotodegradacja polimerów, recykling, ekobilans, polimery degradowalne i biodegradowalne, zagospodarowanie odpadów polimerowych są związane właśnie z ekologią polimerów (tzw. plastików) i wchodzą w zakres II części opracowania (rozdziały 9–15). By powyższe zagadnienia były wystarczająco dobrze zrozumiane, studiujący

¹ Polymers and Ecological Problems, Ed. J. Guillet, Plenum Press, New York, London 1973, Polymer Science and Technology vol. 3.



winni poznać zasady fizykochemii polimerów, które stanowią I część opracowania (rozdziały 1– 8).

Ostatnie międzynarodowe sympozjum (Workshop) na temat problemu odpadów z plastiku i środowiskowo degradablealnych polimerów odbyło się w Pabianicach (czerwiec 2001) tuż przed oddaniem tej książki do druku.

Ze względu na ważność i aktualność diskutowanych problemów w zakresie ekologii polimerów wydało się celowe uzupełnienie książki o rozdział 16 opracowany na podstawie materiałów sympozjum.

Podręcznik zawiera elementy monograficzne i tak w I części rozdział omawiający temperaturę zeszklenia polimerów przedstawia część wyników mojej pracy doktorskiej na temat: „Wpływ składu i promieniowania UV na temperaturę przejścia do stanu szklistego kopolimerów chlorku winylidenu”. Natomiast w II części rozwinęłam szerzej temat „Termoutlenianie częściowo krystalicznych polimerów. Wpływ struktury morfologicznej”, który był przedmiotem mojej pracy habilitacyjnej.

Zarówno temperatura przejścia do stanu szklistego w polimerach amorficznych, jak i stopień krystaliczności oraz struktura morfologiczna polimerów częściowo krystalicznych są parametrami, które mają istotny wpływ na podatność polimerów na degradację w warunkach środowiskowych, np. termo i fotoutlenianie.

Jednocześnie zdaję sobie sprawę, że ze względu na obszerność tematyki oraz pewne ograniczenia objętościowe, wiadomości zawarte w książce nie wyczerpują poruszanych zagadnień. Zadaniem opracowania było zwrócenie uwagi na szereg problemów ekologicznych, występujących w tematyce badań nad polimerami. Podanie szeregu odnośników literaturowych (książkowych i monograficznych) pozwala na rozszerzenie wiedzy w zakresie określonej tematyki.

Składam serdeczne podziękowanie następującym wydawnictwom za wyrażenie zgody na reprodukcję niektórych rysunków i fotografii:

1. Academic Press, (New York)
2. Springer-Verlag (Berlin)
3. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne (Warszawa)
4. Redakcja Miesięcznika „Polimery” (Warszawa)
5. User Com. (Mettler-Toledo)

Dedykuję tę książkę moim doktorantom i dyplomantom

Autorka



1. WPROWADZENIE I CEL OPRACOWANIA

Polimery, inaczej związki wielkocząsteczkowe, są to materiały zbudowane z dużych cząsteczek zwanych makrocząsteczkami. Występują one zarówno w przyrodzie, wówczas nazywamy je polimerami naturalnymi lub biopolimerami oraz mogą być wytworzone przez człowieka na drodze syntezy chemicznej, wtedy nazywają się polimerami syntetycznymi (plastomery, elastomery).

Do polimerów naturalnych należą między innymi celuloza, jedwab, bursztyn, kauczuk, proteiny, kwasy nukleinowe, chityna. Najbardziej znane polimery powszechnego użytku wytwarzane na drodze syntetycznej to polietylen, polipropylen, poliwęglan, polichlorek winylu, politereftalan etylenu, poliamidy, kauczuki syntetyczne. Rozwój produkcji polimerów na skalę przemysłową został zapoczątkowany w XIX wieku. W 1850 roku otrzymano gumę wulkanizowaną oraz celuloid. W 1910 r. otrzymano żywicę formaldehydową, która po utwardzeniu tworzy bakelit (Leo Baekeland). Jednakże początek wielkiego rozwoju przemysłu tworzyw sztucznych to lata 20-te i 30-te (otrzymanie poliuretanu przez Otto Bayera). W 1929 r. powstaje w USA Du Pont Company, które w czasie II wojny światowej wytwarza poliamidy (nylon do spadochronów) i poliestry.

Początek rozwoju nauki o polimerach to lata 50-te XX w. Wtedy to powstało szereg prac naukowych o podstawowym znaczeniu w dziedzinie poznania struktury i właściwości polimerów (prace Flory'ego, Stuarta, Tobolskiego, Staudingera). Za udoskonalenie technologii produkcji najpopularniejszego polimeru – polietylenu (który zsyntetyzowano w 1948 r.) dwóch chemików Karl Ziegler i Giulio Natta otrzymało w 1963 r. Nagrodę Nobla.

W 1938 r. w Du Pont Company otrzymano teflon, którego zastosowanie techniczne okazało się ogromne (niski współczynnik tarcia, wysoka odporność termiczna oraz na korozję).

1. 1. Produkcja polimerów

Tabela 1.1 pokazuje wielkość produkcji tworzyw sztucznych w różnych krajach świata w 1990 r.



Tabela. 1.1. Roczna produkcja tworzyw sztucznych w wybranych krajach

Kraj	Globalnie w tys. ton	Na 1 mieszk. w kg	
		1)	2)
Austria	919	119.5	108
Belgia	3980	402.0	144
Japonia	11085	90.1	89
Niemcy	10004	160.0	131
Polska	627	16.5	-
Rosja	4634	16.1	-
Węgry	615	58.0	-
Włochy	3239	56.3	70
USA	16085	90.1	108

¹⁾ wg danych Etochemu (Rozdz. z kraju, ze świata, Polimery 1990-2000),

²⁾ wg Europ. Plastics News nr 10, 89 (1990).

Polska z 16.5 kg na jednego mieszkańca sytuuje się bardzo nisko wśród krajów wysoko rozwiniętych. Przez ostatnie 10 lat nastąpił znaczny wzrost produkcji tworzyw sztucznych, także w Polsce. Rozwój technologii i produkcji tworzyw sztucznych wiąże się z coraz powszechniejszym ich zastosowaniem.

1.2. Podstawowe zastosowania tworzyw sztucznych

a) opakowania (PE, PP, PET, poliuretany):

- folie do owijania,
- materiały stosowane w transporcie (np. kurczliwe skorupy piankowe z poliuretanu, PS),
- inne opakowania zewnętrzne (np. butelki z PE, PET, PP, PS),

b) tworzywa konstrukcyjne tzw. technotworzywa stosowane w budownictwie i motoryzacji (z PCV, POM, PP i innych polimerów),

c) włókna sztuczne (poliamidy, poliestry, włókna akrylowe i inne) stanowią 85% produkcji wszystkich włókien.

Udział procentowy zużycia tworzyw sztucznych w różnych dziedzinach gospodarki pokazuje tabela 1.2:

Tabela. 1.2. Główne kierunki zużycia tworzyw sztucznych w Europie Zachodniej

Wg danych 1) – 3) (1990) w %			
	1)	2)	3)
1. opakowania	37	30,0	33
2. budownictwo	31	20,1	20
3. przemysł maszynowy	14	5,3	-
4. elektrotechnika i elektronika	7	6,0	10
5. meblarstwo i zabawki	5	4,1	-
6. inne	6	34,5	25
7. transport		-	7
8. rolnictwo		2,4	5
Wg innych autorów (*) (1994) w %			
1. gospodarstwo domowe	45,3		
2. dystrybucja	12,0		
3. samochody	7,1		
4. elektrotechnika i elektronika	5,2		
5. wielki przemysł	4,8		
6. rolnictwo	3,7		
7. inne	11,9		

¹⁾ wg danych Etochemu (rozdz. z kraju, ze świata, Polimery 1990-2000),

²⁾ wg Europ. Plastics News nr 10, 89 (1990),

³⁾ wg Plastics Recovery in Perspective „Raport Plastic Waste Management Institute”, Bruksela (1991),

* C. Klasan, H. Bertilsson, Liu Xiaodong, Macromol. Symp.135, 183 (1998).

Ze względu na zalety tworzyw sztucznych, takie jak lekkość i odporność na korozję, łatwość formowania, dobre właściwości izolacyjne, stosuje się je w coraz większym udziale w przemyśle samochodowym. Stanowią one ok. 8% wagowych i 21% objętościowych całego samochodu (co stanowi 50-150 kg). Zastosowanie tworzyw sztucznych prowadzi do zwiększenia bezpieczeństwa jazdy, ograniczenia hałasu, zmniejszenia ciężaru, oszczędności paliwa i zwiększenia wygody jazdy.

Zużycie i udział % różnych tworzyw sztucznych w przemyśle samochodowym w Europie przedstawia tabela 1.3.



Tabela. 1.3. Zastosowanie tworzyw sztucznych w europejskim przemyśle samochodowym w 1990 r. *)

Polimer	Ogólne zużycie w tys. ton	Udział %
Polipropylen	359	32
Poluretany	270	24
Polichlorek winylu	170	15
Polistyren	120	11
Poliamidy	70	6
Polietylen	60	5
Poliwęglan	40	3,5
Polimetakrylan metylu	30	2,5
Politlenek fenylu	13	1

*) wg Ufficio Studi Feruzzi Himont, Advanced Materials, Polimery, **36**, 38 (1991)

1. 3. Koszty ekologiczne

Wzrost zużycia tworzyw sztucznych w gospodarce krajów uprzemysłowionych wiąże się automatycznie ze wzrostem ilości odpadów z tworzyw sztucznych nierozkładalnych w środowisku. Obserwuje się odpady plastikowe pływające po wodach rzek, jezior czy mórz. Porzucone na plażach, w parkach, górach, stały się problemem ekologicznym naszych czasów. Zagospodarowanie dużych ilości zużytych plastików to także wielki problem techniczny i ekonomiczny. Ilość plastikowych odpadów np. w środowisku oceanicznym wzrasta z roku na rok, powodując groźne zanieczyszczenie środowiska. Plastikowe opakowania, pojemniki, resztki sieci rybackich zanieczyszczają środowisko, ale także stają się niebezpieczne dla życia zwierząt morskich.

Syntetyczne polimery, odporne na działanie wody, powietrza i światła słonecznego, a także mikroorganizmów są poważnym zagrożeniem dla ekosystemu. Także spalanie zużytych plastików stwarza pewne problemy ze względu na toksyczność gazów wydzielających się często podczas procesu spalania.



Jakie są zatem pozytywne i negatywne aspekty stosowania tworzyw sztucznych. Tą problematyką zajmują się ośrodki naukowo-badawcze krajów tworzące tzw. ekobilanse pozwalające ocenić uciążliwości dla środowiska naturalnego spowodowane wytwarzaniem i praktycznym zastosowaniem danego materiału polimerowego oraz sposobami zagospodarowania i unieszkodliwienia ich odpadów.

Zbilansowanie kosztów ekologicznych dla danego materiału obejmuje następujące zagadnienia:

- a) całkowity nakład energii (wraz z zapotrzebowaniem na ropę i węgiel),
- b) całkowita emisja do atmosfery substancji szkodliwych dla zdrowia,
- c) obciążenie chemiczne ścieków,
- d) ilość odpadów stałych,
- e) zużycie surowców,
- f) zużycie czystej wody.

Porównanie ekobilansu różnych materiałów (przykłady będą dyskutowane w oddzielnym rozdziale) jest jednakże korzystne dla tworzyw sztucznych, np. wyprodukowanie takiej samej ilości toreb papierowych wymaga 1.5 razy większych nakładów energii niż toreb polietylenowych. Ilość ścieków oraz gazów jest wielokrotnie większa, np. SO_2 - 3 razy większa, a CO - 4 razy większa. Podobnie wypada porównanie ekobilansu butelek po napojach czy ram okiennych. Na podstawie danych można zatem stwierdzić, że w porównaniu z innymi materiałami procesy produkcji i przetwórstwa tworzyw sztucznych:

- a) wymagają mniejszego zużycia energii, co prowadzi do oszczędności zasobów ropy,
- b) powodują mniejsze zanieczyszczenia powietrza i wody.

Ponadto:

- możliwość recyklingu poprawia korzystny ekobilans tworzyw sztucznych,
- istnieje możliwość odzysku energii ze względu na wysoką wartość opałową tworzyw sztucznych,
- zastosowanie tworzyw sztucznych (np. w gospodarstwie domowym, w samochodach, w przemyśle opakowaniowym) łączy się z nowoczesnością i wygodą.

Zarówno ekobilanse, jak i możliwości powtórnego wykorzystania odpadów polimerowych są omówione w odrębnych rozdziałach tej książki.



1. 4. Alternatywa dla tworzyw sztucznych

W ostatnich latach zwrócono uwagę na przyjazne dla środowiska polimery naturalne, degradowalne i biodegradowalne i ich mieszaniny jako pewną alternatywę dla tworzyw sztucznych. Mimo ujemnego bilansu techniczno-ekonomicznego dla polimerów biodegradowalnych, ze względu na:

- a) wyższą cenę produkcji,
- b) większe zużycie energii,
- c) konieczność specjalnego kompostowania po zużyciu,
- d) wystąpienie możliwości naruszenia ekosystemu ze względu na zwiększone wydzielanie dwutlenku węgla i metanu,

pojawiają się nowe opracowania i udoskonalenia technologiczne, które przyczyniają się do poprawy ekobilansu tych polimerów.

Nowe propozycje ekologicznych rozwiązań problemu „plastików” są oparte na następujących wymaganiach:

- a) poparcie technologii prowadzących do udoskonalania degradowalnych polimerów lub polimerów o kontrolowanym czasie życia,
- b) wprowadzanie nowych przepisów obciążających przemysł nie tylko odpowiedzialnością za technologię i produkcję polimerów, ale także ich magazynowanie i dalsze przetwarzanie po okresie użytkowania,
- c) rozwoju recyklingu materiałów polimerowych.

Celem niniejszego opracowania jest zwrócenie uwagi na szereg problemów ekologicznych w zakresie badań nad polimerami oraz ich omówienie.



2. ZARYS METOD SYNTEZY POLIMERÓW

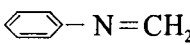
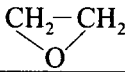
Związkami wielkocząsteczkowymi nazywa się związki o masie cząsteczkowej większej od 10 000 daltonów. Składają się one z dużej liczby jednostek zwanych merami, które mają najczęściej budowę chemiczną monomeru, z którego powstał dany polimer. Stopniem polimeryzacji DP nazywa się stosunek średniej masy cząsteczkowej polimeru $\overline{M}$ do masy cząsteczkowej meru m (monomeru).

$$DP = \frac{\overline{M}}{m}$$

Związki, których masa cząsteczkowa mieści się w granicach od 1000 do 10000 nazywamy oligomerami.

Związki wielkocząsteczkowe otrzymuje się na drodze polimeryzacji. Polimeryzacja jest to proces przemiany monomeru lub mieszaniny monomerów w polimer. Warunkiem reakcji polimeryzacji jest użycie monomerów zawierających w cząsteczce co najmniej dwie zdolne do reakcji grupy funkcyjne, wiązania wielokrotne lub pierścieni. Niektóre grupy i związki zdolne do polireakcji przedstawia tabela 2.1.

Tabela. 2.1. Grupy chemiczne zdolne do polimeryzacji

Grupy i wiązania		Przykład
$>C=C<$	wiązania podwójne	etylen $CH_2=CH_2$
$>C=C-C=C<$ 	grupa dienowa	butadien $CH_2=CH-CH=CH_2$
$>C=C=C<$	grupa allenowa	allan $CH_2=C=CH_2$
$-C\equiv C-$	wiązania acetylenowe	acetylen $CH\equiv CH$
$>C=O$	grupa karbonylowa	formaldehyd $CH_2=O$
$>C=N-$	grupa oksymowa	N-metylenoanilina 
$>C-C<$ O	grupa oksydowa	tlenek etylenu 
oraz niektóre związki heterocykliczne		

Na skłonność do polimeryzacji mają duży wpływ podstawniki, z uwagi na wielkość i polaryzację cząsteczek.

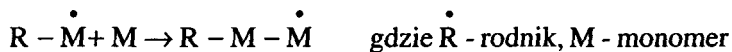
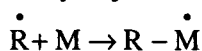
Procesy polimeryzacji dzielą się na procesy polimeryzacji addycyjnej, tzn. polimeryzacji polegającej na powtarzającej się addycji, odbywającej się wg mechanizmu łańcuchowego oraz procesy polimeryzacji kondensacyjnej, polegające na powtarzającej się kondensacji wg mechanizmu stopniowego, połączone z jednoczesnym wydzieleniem się małowcząsteczkowego produktu ubocznego.

2.1. Polimeryzacja

Jest to polireakcja łańcuchowa, która zachodzi w wyniku elementarnych reakcji przyłączania się cząsteczek monomeru do aktywnego centrum, którym jest najczęściej rodnik, kation, anion lub silnie spolaryzowane wiązanie kowalencyjne. Monomerami są najczęściej związki zawierające wiązanie nienasycone i związki heterocykliczne. W każdej polireakcji łańcuchowej wyróżnia się kolejne reakcje następujące po sobie. Pierwszą reakcją jest inicjacja związana z powstaniem aktywnych centrów. Kolejną reakcją jest reakcja propagacji, czyli wzrostu łańcucha, przebiegająca z udziałem aktywnych centrów poprzez wielokrotne akty przyłączania cząsteczek monomeru. Wzrost łańcucha może być przerwany w wyniku dezaktywowania aktywnych centrów (czyli zakończenia wzrostu łańcucha).

2.1.1. Polimeryzacja wolnorodnikowa

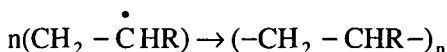
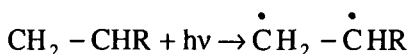
Polimeryzacja wolnorodnikowa przebiega według ogólnego schematu:



W zależności od sposobu zainicjowania (wprowadzenia rodników) polimeryzacja dzieli się na:

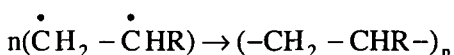
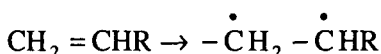
- a) fotopolimeryzację,
 - b) polimeryzację termiczną,
 - c) polimeryzację radiacyjną,
 - d) polimeryzację inicjowaną chemicznie.
- Fotopolimeryzacja następuje pod wpływem promieniowania nadfioletowego o długości fali $\lambda \leq 3000 \text{ \AA}$. Przyjęty schemat fotopolimeryzacji:





Fotopolimeryzację stosuje się dość często z uwagi na łatwość dozowania światła. Stwierdzono, że szybkość polimeryzacji jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z natężenia światła.

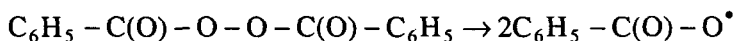
- Polimeryzacja termiczna zachodzi pod wpływem ogrzania monomeru. Przebiega ona według schematu:



Termicznie polimeryzują między innymi butadien, metakrylan metylu i styren. Ma ona duże znaczenie praktyczne.

- Polimeryzacja radiacyjna jest inicjowana radiacyjnie. Pierwotne wolne rodniki tworzą się przez oddziaływanie promieni α , β , γ lub innych cząstek elementarnych z cząsteczkami monomeru. Polimeryzacja może być także wywołana cichym wyładowaniem elektrycznym lub falami elektromagnetycznymi decymetrowymi (np. acetylen polimeryzuje przechodząc w kupren).
- Polimeryzacja inicjowana chemicznie zachodzi pod wpływem wprowadzonych do monomeru inicjatorów, łatwo rozpadających się z wytworzeniem wolnych rodników. Inicjatorami mogą być np. sześciofenyloetan, dwuazozwiązki, nadtlenki.

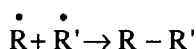
Rozpad nadtlenku benzoilu prowadzi do powstania rodników inicjujących proces polimeryzacji.



Okres wzrostu łańcucha jest krótki (dla styrenu jest rzędu 1 minuty). Dalszym procesem jest zakończenie wzrostu łańcucha.

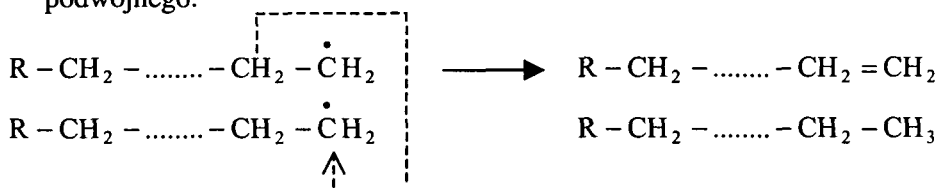
Zakończenie wzrostu łańcucha może nastąpić m.in. poprzez następujące reakcje wg schematów:

- spotkanie dwóch rodników wg schematu:



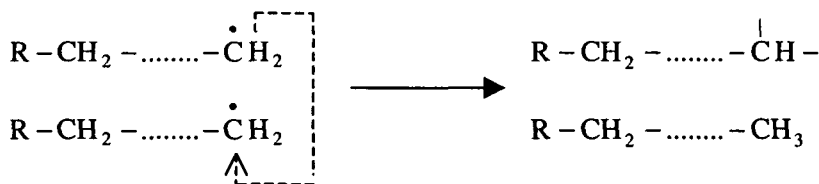
Jeśli $\dot{R}$ i R' są makrorodnikami albo choć jeden z nich jest makrorodnikiem – następuje przerwanie wzrostu łańcucha. Niektórzy autorzy uważają ten proces za bardzo mało prawdopodobny, jednak jest on wykorzystany do syntezy kopolimerów blokowych.

- Dysproporcjonowanie polega na wymianie atomu wodoru między dwoma aktywnymi końcami łańcuchów z wytworzeniem w jednym z nich wiązania podwójnego.

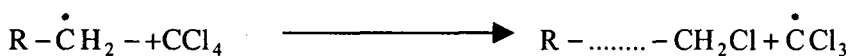


- Przeniesienie łańcucha powoduje zakończenie wzrostu łańcucha, lecz nie przerywa kinetycznego łańcucha reakcji. Może być ono przyczyną usieciowania polimeru. Przeniesienie łańcucha może nastąpić przez:

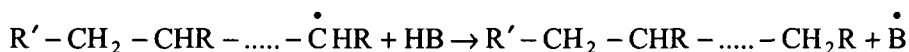
a. wymianę atomu wodoru między łańcuchami



b. przez cząsteczki rozpuszczalnika



- Inhibitory powodują zakończenie wzrostu łańcucha wg następującego schematu:



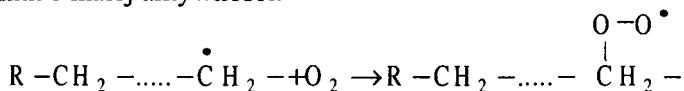
Rodnik $\dot{B}$ jest mało aktywny i nie może zapoczątkować reakcji polimeryzacji. Może natomiast reagować z rodnikiem aktywnym lub makrorodnikiem, neutralizując ich aktywność. Stosowanie inhibitorów może zmniejszać stopień polimeryzacji lub w ogóle ją uniemożliwiać.

- Działanie tlenu odgrywa dużą rolę w procesie polimeryzacji. Tlen w pewnych warunkach spełnia rolę inicjatora, a w innych inhibitora.



Tlen jako inicjator wchodzi w reakcję z monomerem, tworząc ugrupowania nadtlenkowe zdolne do rozpadu z wytworzeniem wolnych rodników.

Tlen, w przypadku gdy tworzy z monomerami nadtlenki trwałe, w warunkach polimeryzacji działa jak inhibitor. Tlen może reagować z makrorodnikiem dając rodnik o małej aktywności.



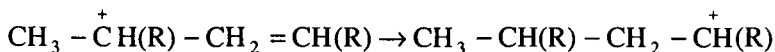
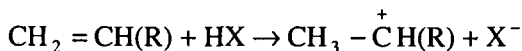
2.1.2. Polimeryzacja katalityczna

Polimeryzacja katalityczna albo jonowa różni się tym od polimeryzacji wolnorodnikowej, że w procesie polimeryzacji wzdłuż tworzonego łańcucha przemieszcza się ładunek elektryczny, a nie niesparowany elektron. Polimeryzacja katalityczna przebiega pod wpływem katalizatorów, które nie wchodzi w skład łańcucha polimeru.

Ze względu na znak przenoszony w procesie ładunku dzieli się ona na kationową i anionową.

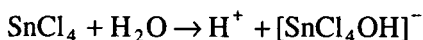
Polimeryzacja kationowa może przebiegać w obecności silnych kwasów protonowych lub halogenków metali amfoterycznych (kwasów Lewisa), jak np. BF_3 , $AlBr_3$, BBr_3 , $SnCl_4$ (elektronoakceptory).

Przykłady:

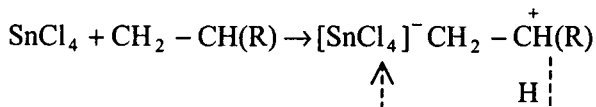


Zakończenie wzrostu może nastąpić przez spotkanie (koligację) końca łańcucha z jonem X^- lub inne zobojętnienie (z wytworzeniem podwójnego wiązania).

Podobnie może przebiegać proces w obecności $SnCl_4$ oraz wody jako kokatalizatora:

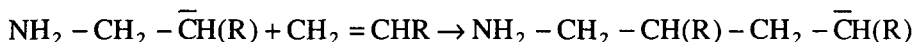
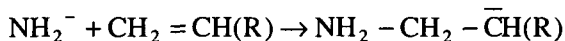


Przebieg polimeryzacji w obecności $SnCl_4$ w środowisku bezwodnym:

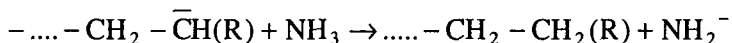


Zakończenie wzrostu może nastąpić w tym przypadku przez przeniesienie protonu z końca łańcucha do jonu $[\text{SnCl}_4]^-$.

Polimeryzacja anionowa przebiega podobnie. Przykładem może być polimeryzacja monomeru winylowego w ciekłym amoniaku w obecności amidku potasu KNH_2 :



Zakończenie wzrostu łańcucha następuje wg schematu:



Katalizatorami są zazwyczaj metale alkaliczne lub związki metaloorganiczne.

2.2. Kopolimeryzacja

Jest to wspólna polimeryzacja dwóch lub większej liczby monomerów. Prowadzi ona do powstania różnych polimerów typu:

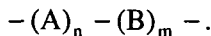
2.2.1. Kopolimer statystyczny (przypadkowy)

Kopolimer statystyczny jest to produkt, w którym mery A i B powtarzają się nieregularnie wzdłuż łańcucha:



2.2.2. Kopolimer blokowy

Kopolimer blokowy jest to produkt, w którym mery jednego rodzaju zgrupowane są w większych blokach:



Sposoby otrzymywania kopolimerów blokowych

1. Przez przetworzenie mieszaniny makrocząsteczek w makrorodniki i ich połączenie. Można to uzyskać przez ogrzewanie, napromieniowanie, nadźwiękowanie, działanie mechaniczne (walcowanie, rozciąganie, ścieranie). Procesy te muszą być prowadzone w atmosferze gazów obojętnych.
2. Przez przetworzenie makrocząsteczek w makrorodniki i polimeryzację innego monomeru na tych makrorodnikach.



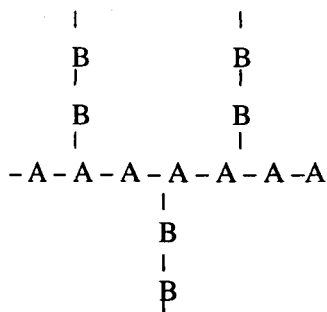
3. Przez łączenie makrocząsteczek posiadających na końcach odpowiednie grupy funkcyjne. Makrocząsteczki takie otrzymuje się przeważnie przez polikondensację lub polimeryzację stopniową.

Na przebieg kopolimeryzacji rodnikowej oprócz budowy komonomerów, ich reaktywności (współczynniki reaktywności poszczególnych par komonomerów można znaleźć w literaturze), rodzaju podstawników i stabilności rodników, istotny wpływ mają także oddziaływania steryczne i polarne, a także metody prowadzenia reakcji. W przypadku kopolimeryzacji w masie i emulsji współczynniki reaktywności przybierają różne wartości. W kopolimeryzacji jonowej występuje znacznie większa różnica w reaktywności komonomerów w porównaniu z kopolimeryzacją rodnikową, z czego wynika wyraźna tendencja do tworzenia kopolimerów blokowych.

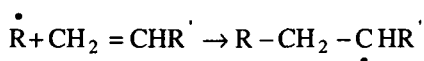
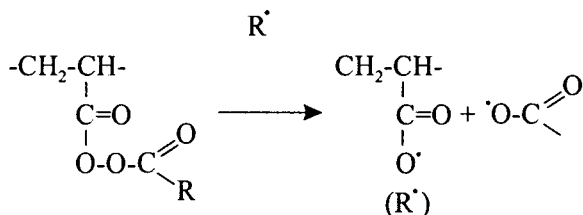
Duże znaczenie w syntezie kopolimerów blokowych ma tzw. „polimeryzacja żyjąca”. Polega ona na tym, że centra aktywne wzrostu łańcucha zachowują swą aktywność po wyczerpaniu monomeru. Mogą one reagować z nowym monomerem, tworząc kopolimery blokowe.

2.2.3. Kopolimer szczepiony

Jest to produkt, w którym bloki polimeru B przyłączone są w różnych miejscach łańcucha polimeru A:



Polimeryzację szczepioną prowadzi się przez tworzenie makrorodników (poprzez rozkład odpowiednich grup funkcyjnych) i polimeryzację w innym monomerze. Przykładowo, do polimeru zawierającego grupę nadtlennkową poprzez wytworzenie makrorodnika $R^\bullet$ może zostać przyłączony inny makrorodnik:



Duże zmiany właściwości polimerów mogą być wywołane ich usieciowaniem.

2.3. Polimeryzacja stopniowa

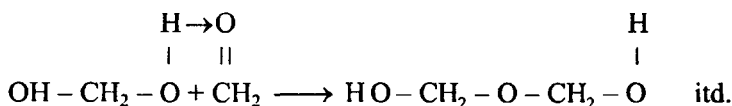
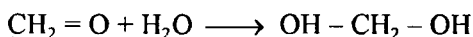
(poliaddycja, polimeryzacja kondensacyjna)

W polimeryzacji stopniowej łańcuch narasta stopniowo, a produkty pośrednie są trwałe.

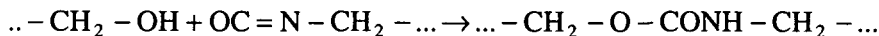
Przykłady

- polimeryzacja poliformaldehydu

addycja z wędrówką H:



- polimeryzacja poliuretanów (poliaddycja)



glikol

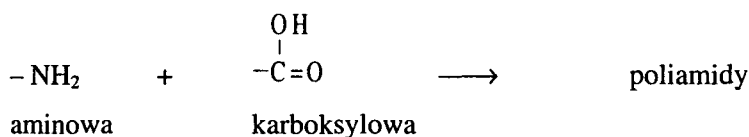
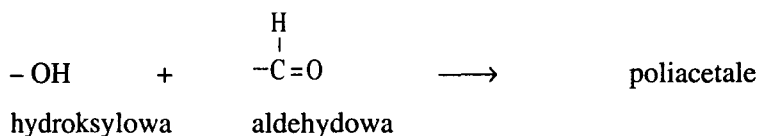
dwuizocyjanian

poliuretan

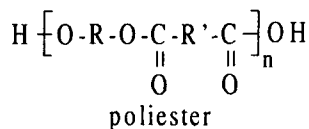
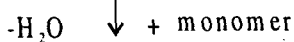
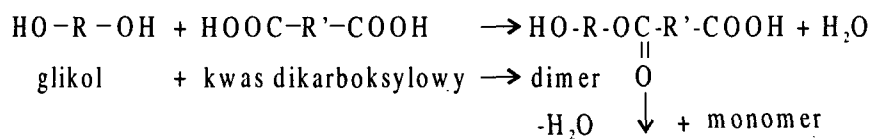
Polikondensacja jest to tworzenie się związków wielkocząsteczkowych przez kondensację związków niskocząsteczkowych z wydzieleniem wody, wodoru, amoniaku, chlorowców lub innych substancji niskocząsteczkowych.



- Grupy zdolne do kondensacji (przykłady):



Przykład polikondensacji



Usieciowanie polikondensatów zależy od ilości grup funkcyjnych stosowanych związków.

2.4. Usieciowanie polimerów

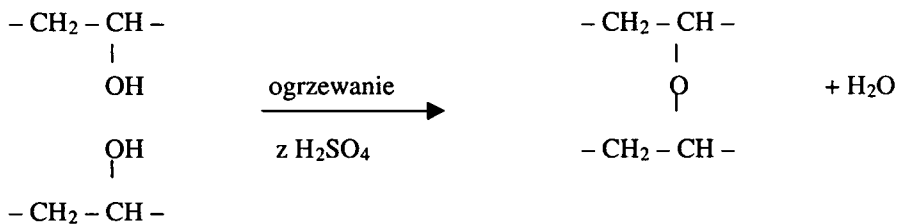
Usieciowanie polimerów polega na poprzecznym powiązaniu łańcuchów polimerów. Usieciowanie może być zrealizowane przez:

- dehydratację alkoholi,
- napromieniowanie,
- oddziaływanie ze związkami niskocząsteczkowymi,
- reakcje innych grup funkcyjnych.

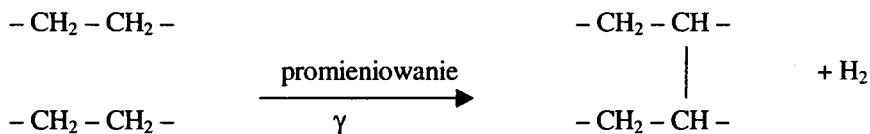


Przykłady

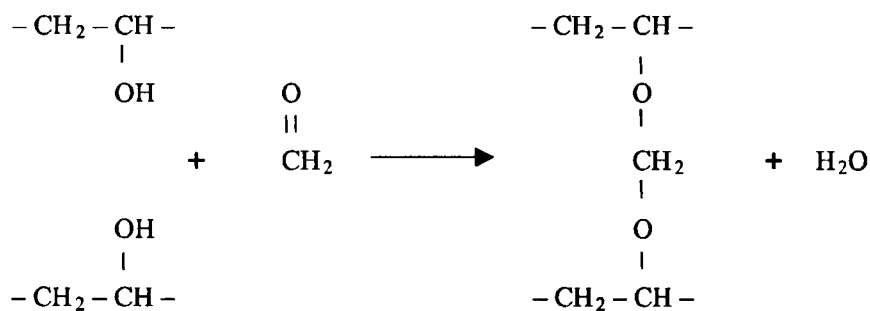
a)



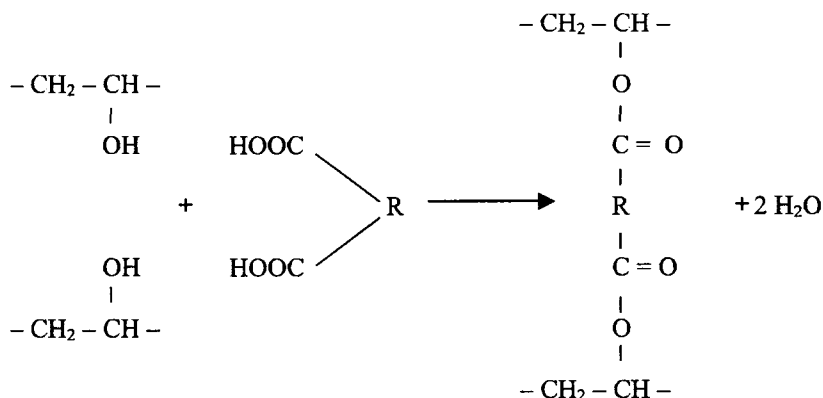
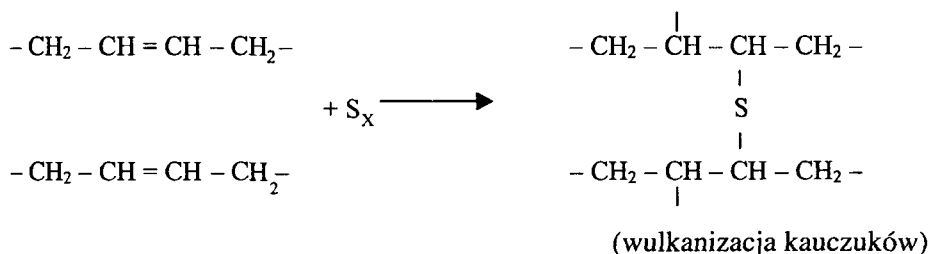
b)



c) polialkohole + formaldehyd



d) polialkohole + kwas dikarboksylowy

e) polimery nienasycone + siarka S_x 

2.5. Polimeryzacja koordynacyjna, stereoregularność polimerów

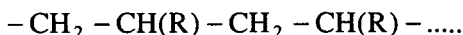
Niesymetryczne cząsteczki monomeru typu $\overset{\alpha}{\text{CH}_2} = \overset{\beta}{\text{CHR}}$ mogą łączyć się w czasie polimeryzacji w następujący sposób:

- α, α – typ głowa do głowy,
- β, β – typ ogon do ogona,
- α, β – typ głowa do ogona.

Jeśli polimer ma uszeregowanie typu α, β i jeśli rozmieszczenie w przestrzeni grup R jest regularne – polimer nazywa się stereoregularnym.



Jeśli kolejne niesymetryczne atomy węgla mają konfigurację L (lub D), polimer nazywa się izotaktycznym:



Natomiast jeśli kolejne niesymetryczne atomy węgla mają konfigurację przemianą (LDLD...) – polimer nazywa się syndiotaktycznym:



Polimery stereoregularne wykazują inne właściwości fizyczne i chemiczne w odniesieniu do ataktycznych. m.in. są krystaliczne i mają większą gęstość. Otrzymuje się je najczęściej w polimeryzacji koordynacyjnej. Produkty rozkładu termicznego zachowują stereoregularność.

Polimeryzację koordynacyjną prowadzi się w obecności katalizatorów (Zieglera – Natty), których centrum aktywne stanowi atom metalu w otoczeniu odpowiednich ligandów, z których jeden tworzy kowalencyjne wiązanie aktywne z atomem metalu. Charakterystyczną cechą takiej polimeryzacji jest powstanie kompleksu między monomerem i katalizatorem, które poprzedza stadium rozerwania wiązania ze skoordynowanym monomerem i wiązania aktywnego metal – ligand w katalizatorze koordynującym ten monomer. Polimeryzacji koordynacyjnej ulegają monomery węglowodorowe (koordynacja następuje w wyniku oddziaływania wiązania π monomeru z metalem przejściowym w katalizatorze) jak etylen, styren, acetylen, dieny, cykloolefiny i inne oraz monomery heterocykliczne i heteronienasycone jak tlenki, siarczki olefin, aldehydy, laktony (koordynacja następuje w wyniku oddziaływania wolnej pary elektronowej heteroatomu w monomerze z atomem metalu katalizatora i utworzeniem wiązania σ).

Po etapie inicjacji polimeryzacji w każdym kolejnym etapie cząsteczka monomeru ulega koordynacji na atomie metalu, a następnie wbudowuje się do wiązania aktywnego metal – węgiel. Katalizatory Zieglera – Natty (generacji I, II i III) są to produkty reakcji metalu przejściowego (z grup od IV do VII) ze związkiem metaloorganicznym lub wodorkiem metalu z grup I – III.

Procesy polimeryzacji prowadzi się najczęściej metodami: w masie (bloku), w rozpuszczalniku i dyspersji (suspensji, emulsji) w fazie gazowej oraz gazowo – ciekłej. W procesie otrzymywania polimerów oprócz jakości produktu istotny jest koszt jego wytworzenia z uwzględnieniem kosztu zużycia surowców, aparatury, energii i robocizny, a także kosztów związanych z utylizacją ubocznych produktów jak odpady i ścieki. W ostatnich latach istnieje ogólna tendencja do opracowywania nowych ekologicznych technologii wytwarzania polimerów.



Przedstawiony tutaj w skrócie zarys podstaw syntezy polimerów ma za zadanie dać ogólny obraz tego procesu i nie jest celem książki. Zainteresowany czytelnik może pogłębić wiedzę z tej dziedziny zawartą w szeregu interesujących podręcznikach z zakresu Chemii i Fizykochemii Polimerów.

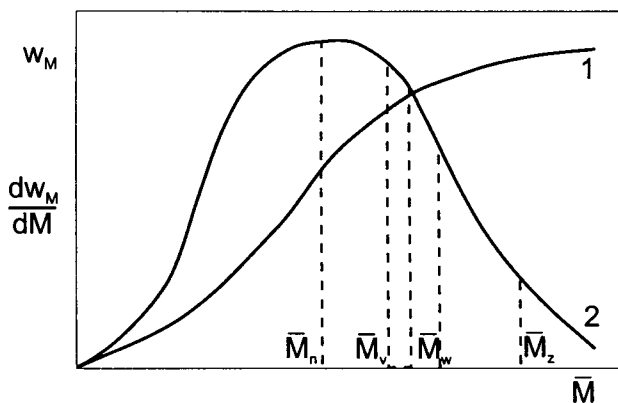
Literatura uzupełniająca

1. Allen P.E.M.: Patrick C.R.: „*Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions*”, Ellis Horwood Ltd, John Wiley and Sons, New York (1974).
2. Galina H.: „*Fizykochemia polimerów*”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów (1998).
3. Mark H., Tobolsky A. V.: „*Chemia fizyczna polimerów*”, PWN, Warszawa (1957).
4. Pielichowski J., Puszyński A.: „*Technologia tworzyw sztucznych*”, WNT, Warszawa (1998).
5. Red. zbiorowa Floriańczyk Z., Penczek S.: „*Chemia polimerów*”, t. 1–3, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (1995–2000).
6. Saunders K.J.: „*Organic Polymer Chemistry*” Chapman and Hall, London (1973).
7. Sikorski R.: „*Podstawy chemii i technologii polimerów*”, PWN, Warszawa (1985).
8. Szlezinger W.: „*Tworzywa sztuczne*”, t. 1 i 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów (1996).



3. CIĘŻAR CZĄSTECZKOWY POLIMERU I PODSTAWOWE METODY JEGO OZNACZANIA

Próbka polimeru to mieszanina makrocząsteczek o różnym ciężarze cząsteczkowym i różnej długości łańcucha składającego się z różnej liczby merów. Zjawisko to nazywamy polidispersją, a taki polimer polidispersyjnym w odróżnieniu od polimeru o bardzo wąskim rozrzucie ciężaru cząsteczkowego, który nazywamy monodispersyjnym. Wprowadza się zatem pojęcie średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru. Różne definicje średnich ciężarów cząsteczkowych wynikają z rozważań statystycznych. Krzywe rozrzutu ciężarów cząsteczkowych przedstawione schematycznie na rys. 3.1. mogą być opisane za pomocą różnych funkcji rozkładu.



Rys. 3.1. Krzywe całkowa (1) i różniczkowa (2) $W_M = \int_0^M W(M)dM$, $\frac{dW_M}{dM}$

rozrzutu ciężarów cząsteczkowych,

gdzie: W_M – ułamek wagowy obecnych w próbce makrocząsteczek o ciężarze cząsteczkowym od 0 do M ,

M – ciężar cząsteczkowy.

Zaznaczono $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$, $\bar{M}_v$ i $\bar{M}_z$ (definicje 1–4)

3.1. Różne definicje średnich ciężarów cząsteczkowych

1. Liczbowo średni ($\overline{M}_n$) ciężar cząsteczkowy:

$$\overline{M}_n = \frac{N_1}{\sum_i N_i} \cdot M_1 + \dots + \frac{N_n}{\sum_i N_i} \cdot M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (3.1)$$

N_i – liczba cząsteczek o ciężarze cząsteczkowym M_i

2. Wagowo średni ($\overline{M}_w$) ciężar cząsteczkowy:

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} \quad (3.2)$$

w_i – udział wagowy cząsteczek o ciężarze cząsteczkowym M_i

3. Z – średni ($\overline{M}_z$) ciężar cząsteczkowy:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (3.3)$$

4. Lepkościowo średni ($\overline{M}_v$) ciężar cząsteczkowy:

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/\alpha}, \text{ gdzie } 0.5 < \alpha < 1.0 \quad (3.4)$$

α – parametr równania Marka-Houwinka (3.24)

dla $\alpha = 1$ $\overline{M}_v = \overline{M}_w$

Stopniem polidispersji p nazywamy stosunek $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$. Gdy polimer jest polidispersyjny $p > 1$, dla polimeru monodispersyjnego $p = 1$ ($\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_z$). Położenie średnich ciężarów cząsteczkowych na krzywej rozrzutu ciężarów cząsteczkowych przedstawia rys. 3.1.



3.2. Podstawowe metody oznaczania średnich ciężarów cząsteczkowych

Pomiary ciężarów cząsteczkowych są prowadzone w rozcieńczonych roztworach polimerów w zakresie stężeń od 0,5–5,0 g/dm³. Metody pomiarów wraz z zakresem ich stosowalności przedstawiono w tabeli 3.1.

Tabela. 3.1. Metody pomiaru $\overline{M}$ i zakres ich stosowalności

Lp.	Nazwa metody	Sposób oznaczania	Rodzaj $\overline{M}$	Zakres stosowalności
1	oznaczanie grup końcowych	chemiczny	$\overline{M}_n$	$\overline{M} < 10^4$
2	ebuliometryczna	koligatywne właściwości roztworów	$\overline{M}_n$	$\overline{M} < 5 \cdot 10^4$
3	kriometryczna			$\overline{M} < 5 \cdot 10^4$
4	osmometryczna			$10^4 < \overline{M} < 10^6$
5	rozpraszanie światła	optyczny	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n > 10^4$
6	lepkościowa	zjawiska transportu	$\overline{M}_v$	bez ograniczeń
7	chromatografia żelowa		$\overline{M}_w$	bez ograniczeń
8	równowaga sedymentacji		$\overline{M}_z$	$10^4 < \overline{M} < 5 \cdot 10^5$
9	szybkość sedymentacji			$\overline{M} > 10^4$

3.2.1. Metoda chemiczna

Metoda chemiczna (1) polega na oznaczeniu stężenia aktywnych chemicznie grup końcowych (np. hydroksylowych, karbonylowych), gdy takie występują. Stosowana jest głównie do polimerów otrzymywanych metodą polikondensacji.



3.2.2. Metody oparte na koligatywnych właściwościach roztworu

Do właściwości koligatywnych roztworów zalicza się:

- obniżenie prężności pary nad roztworem,
- podwyższenie temperatury wrzenia roztworu ΔT_w ,
- obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu ΔT_k w stosunku do czystego rozpuszczalnika,
- zależność ciśnienia osmotycznego od stężenia roztworu.

Przykłady oznaczenia $\overline{M}$

Metoda ebulliometryczna

Podwyższenie temperatury wrzenia roztworu ΔT_w zależy od stężenia roztworu c:

$$\frac{\Delta T_w}{c} = A'_1 + A'_2 \cdot c \quad (3.5)$$

$$A'_1 = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_w}{c} = \frac{RT_w^2 M_1}{d_1 \cdot \Delta H_p} \cdot \frac{1}{\overline{M}_n}$$

$$A'_1 = K_e \cdot \frac{1}{\overline{M}_n} \quad (3.6)$$

Metoda kriometryczna

Obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu ΔT_k zależy od stężenia roztworu c:

$$\frac{\Delta T_k}{c} = A''_1 + A''_2 \cdot c \quad (3.7)$$

$$A''_1 = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_k}{c} = \frac{RT_k^2 \cdot M_1}{d_1 \cdot \Delta H_t} \cdot \frac{1}{\overline{M}_n}$$

$$A''_1 = K_k \cdot \frac{1}{\overline{M}_n} \quad (3.8)$$



gdzie:

$\overline{M}_n$ – liczbowo średni ciężar cząsteczkowy,

R – stała gazowa.

Parametry rozpuszczalnika wchodzące w skład stałych K_e i K_k (stabelaryzowane):

d_l – gęstość rozpuszczalnika,

M_l – ciężar cząsteczkowy rozpuszczalnika,

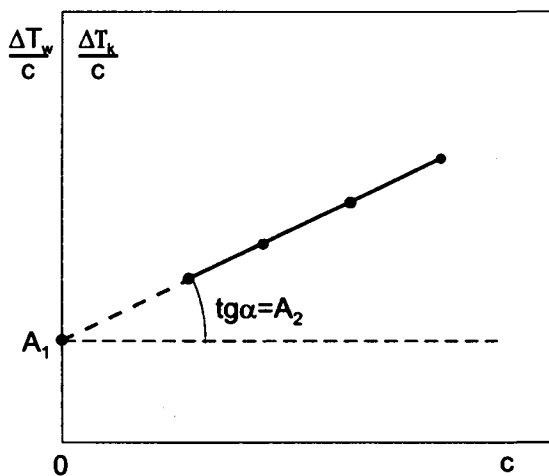
T_w, T_k – temperatura wrzenia i krzepnięcia rozpuszczalnika,

$\Delta H_p, \Delta H_t$ – molowe ciepła parowania i topnienia rozpuszczalnika.

Wykonując pomiary ΔT_w lub ΔT_k (z bardzo dużą dokładnością, rzędu $10^{-3} - 10^{-4}$ K) dla różnych stężeń roztworu c , otrzymuje się liniową zależność

$$\frac{\Delta T}{c} = f(c).$$

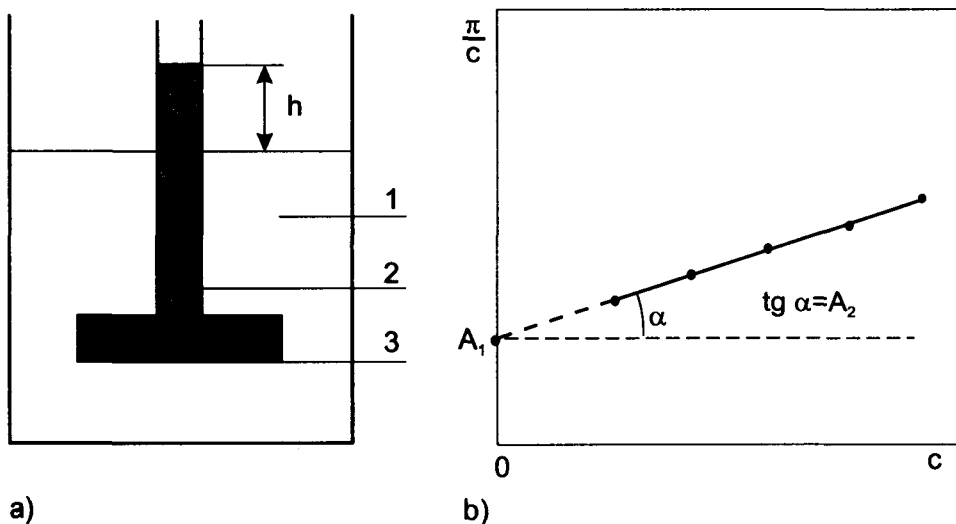
Z wykresu (rys. 3.2) można wyznaczyć stałe A_1 i A_2 , a następnie obliczyć $\overline{M}_n$.



Rys. 3.2. Wykres zależności $\frac{\Delta T_w}{c}$ lub $\frac{\Delta T_k}{c}$ od stężenia roztworu c

Metoda osmotryczna

Roztwór polimeru jest oddzielony od czystego rozpuszczalnika błoną półprzepuszczalną (membraną) tak, jak to wskazuje schematycznie rys. 3.3a).



Rys. 3.3. Schemat osmometru, a) 1 – rozpuszczalnik, 2 – roztwór, 3 – membrana,

b) zależność ciśnienia osmotycznego $\frac{\pi}{c}$ od stężenia roztworu

W skutek różnicy ciśnień par nad czystym rozpuszczalnikiem i roztworem, rozpuszczalnik przenika przez błonę w kierunku do roztworu (osmoza). Wartość ciśnienia hydrostatycznego mierzona wysokością słupa h równa jest ciśnieniu osmotycznemu. Wartość tego ciśnienia π zależy od stężenia roztworu c w następujący sposób:

$$\frac{\pi}{c} = A_1 + A_2 \cdot c \quad (3.9)$$

gdzie A_1 i A_2 – współczynniki wirialne:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{c} \right) = \frac{RT}{M_n} = A_1 \quad (3.10)$$

$$A_2 = \frac{RT}{M_1} \cdot \frac{d_1}{d_2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \quad (3.11)$$

gdzie:

d_1 – gęstość rozpuszczalnika,

d_2 – gęstość polimeru,

M_1 – ciężar cząsteczkowy rozpuszczalnika,

χ – parametr oddziaływania polimer – rozpuszczalnik.

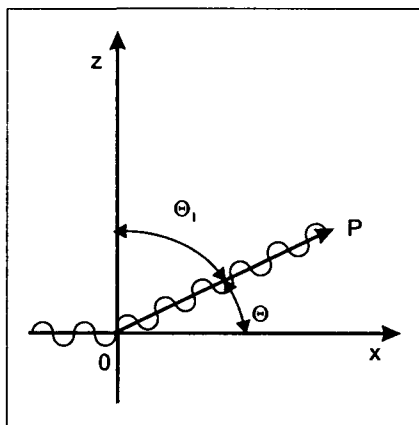
Dla dobrego rozpuszczalnika χ jest małe, a A_2 duże.

Wykonując pomiary ciśnienia osmotycznego dla różnych stężeń roztworu, otrzymuje się liniową zależność $\frac{\pi}{c} = f(c)$. Z wykresu 3.3b wyznacza się stałe A_1 i A_2 , a następnie oblicza $\overline{M}_n$ według wzoru 3.10.

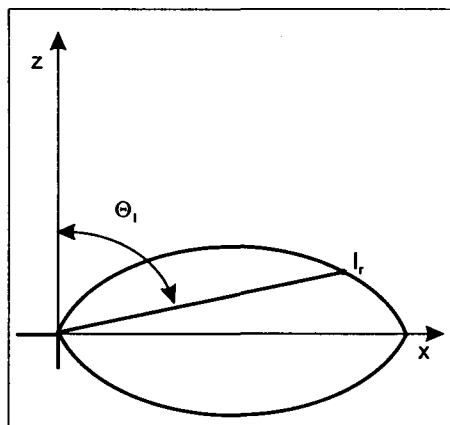
3.2.3. Metoda rozpraszania światła

Metoda ta, prowadząc do wyznaczenia wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego $\overline{M}_w$, pozwala także określić wymiary i kształt makrocząsteczki w roztworze. Stosowana w procesie polimeryzacji w roztworze pozwala śledzić wzrost makrocząsteczki.

Zasada metody polega na tym, że fala świetlna, padając na cząsteczki polimeru w roztworze, ulega na nich rozproszeniu, tzn. powoduje ich polaryzację elektronową, czyli powstanie oscylujących dipoli. Dipole te stają się źródłem promieniowania wtórnego rozproszonego, np. pod kątem Θ o częstotliwości równej częstotliwości promieniowania padającego (rys. 3.4 a, b).



a)



b)

Rys. 3.4. a) Schemat rozpraszania fali świetlnej na cząsteczce 0 pod kątem Θ w stosunku do kierunku pierwotnego fali,
b) krzywa rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego I_r

- Gdy wymiary cząsteczki są mniejsze niż $\lambda/20$ i światło padające jest spolaryzowane, wówczas stosunek natężenia światła rozproszonego w kierunku OP, I_r do natężenia światła padającego I_0 wyraża się według Rayleigh'a:

dla gazu

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \theta_1}{\lambda^4 r^2} \quad (3.12)$$

gdzie:

- λ – długość fali,
- r – odległość dipola od miejsca obserwacji,
- $\alpha = M \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right) \frac{1}{2\pi N_A}$ – polaryzowalność cząsteczki,
- $\frac{\partial n}{\partial c}$ – inkrement współczynnika załamania,
- M – ciężar cząsteczkowy,
- N_A – liczba Avogadro.

dla polimeru (1cm^3 roztworu)

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{16\pi^4 (\overline{d\alpha})^2 \sin^2 \theta_1}{\lambda^4 r^2} \quad (3.13)$$

gdzie:

$\overline{d\alpha}$ – średnia polaryzowalność cząsteczki polimeru.

Według Debye'a:

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{4\pi^2 c n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \sin^2 \theta_1}{N_A \lambda^4 r^2 \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \right)} \quad (3.14)$$

gdzie:

- n – współczynnik załamania światła roztworu,
- n_0 – współczynnik załamania światła rozpuszczalnika,



c – stężenie roztworu,

$\overline{M}_w$ – ciężar cząsteczkowy polimeru.

Wprowadzając stałą optyczną:

$$K = 2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \frac{1}{N_A \lambda^4} \quad (3.15)$$

oraz iloraz Rayleigh'a:

$$R_\theta = \frac{r^2 I_r}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)} \quad (3.16)$$

gdzie:

$$1 + \cos^2 \theta = \sin^2 \theta_1$$

można otrzymać następujące wyrażenie:

$$R_\theta = \frac{Kc}{\frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2 c + \dots} \quad (3.17)$$

Można także wyprowadzić wzór równoważny:

$$\frac{\kappa c}{\tau} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2 c + \dots \quad (3.18)$$

gdzie:

$$\tau = \frac{I_r}{I_0} - \text{zmętnienie roztworu (r=1cm),}$$

$$\kappa = \frac{16\pi K}{3}.$$

Wykres wartości Kc/R_θ od stężenia c (dla niskich stężeń) jest linią prostą, która przez ekstrapolację do stężenia zerowego pozwala wyznaczyć $\overline{M}_w$.

- Gdy wymiary cząsteczek polimerów w roztworze są równe lub większe od długości fali λ , wtedy makrocząsteczka jest zbiorem punktów rozpraszania,



a interferencja światła rozproszonego przez tę cząsteczkę, będąc funkcją odległości między centrami rozpraszającymi, zależy od rozmiarów i kształtu makrocząsteczki.

Dla wyznaczenia rozmiarów $\overline{h^2}$ (kwadrat średniej odległości końców łańcucha w kłębku) i ciężaru cząsteczkowego $\overline{M}_w$ makrocząsteczki stosuje się metodę podwójnej ekstrapolacji Zimma. Równanie:

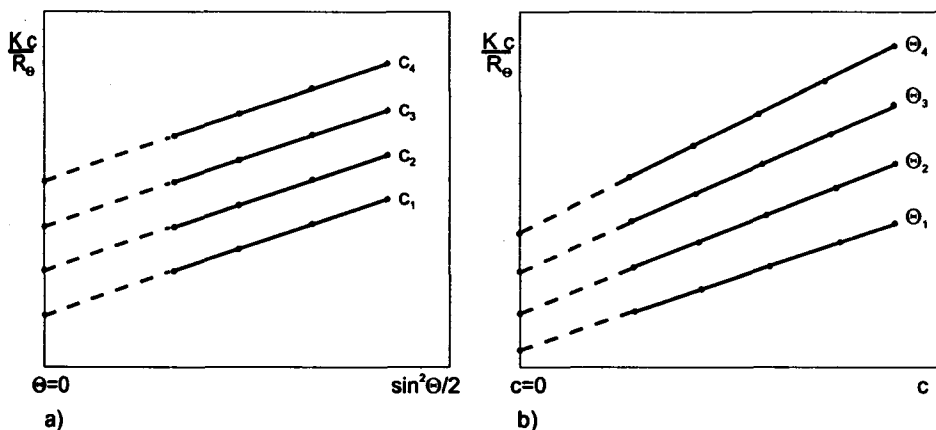
$$\frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w} + \frac{1}{\overline{M}_w} \cdot \frac{8\pi^2 \sqrt{\overline{h^2}}}{9\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{2A_2 c}{RT} \quad (3.19)$$

można zapisać w postaci:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = f\left(\sin^2 \frac{\theta}{2}, c\right) \quad (3.20)$$

Metoda prowadzenia pomiarów:

- Przeprowadza się pomiary I_r dla roztworów o różnym stężeniu c i pod różnymi kątami θ , a następnie wykonuje się wykresy, jak przedstawiono na rys. 3.5.



Rys. 3.5. Wykresy $\frac{Kc}{R_\theta}$ wykonane dla: a) stałych stężeń c w funkcji $\sin^2 \frac{\theta}{2}$,

b) stałych kątów rozpraszania θ w funkcji stężenia roztworu c

- Prowadzi się ekstrapolację $\frac{Kc}{R_\theta}$ do $c=0$ dla każdego kąta Θ lub do $\Theta = 0$ dla różnych stężeń c .

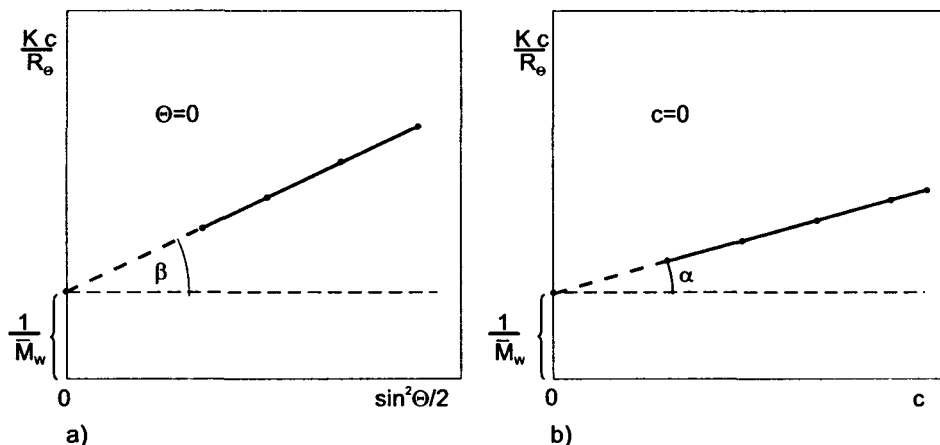
Dla $c \rightarrow 0$ równanie (3.19.) przyjmuje postać:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + S \sin^2 \frac{\Theta}{2} \quad (3.21)$$

Dla $\Theta \rightarrow 0$ równanie (3.19.) może być zapisane w sposób następujący:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + \frac{2A_2c}{RT} \quad (3.22)$$

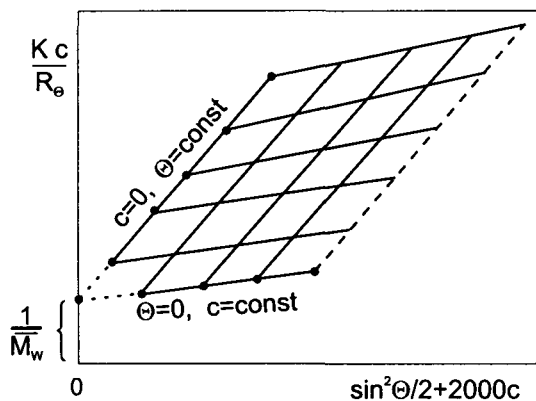
Wykresy według tych równań przedstawiono na rys. 3.6.



Rys. 3.6. Wykresy wartości funkcji $\frac{Kc}{R_\theta}$ wyznaczone z ekstrapolacji do $\theta = 0$

i $c = 0$ (rys. 3.5) według równań 3.21 i 3.22. $\tan \beta = \frac{2A_2}{RT}$, $\tan \alpha = S$

Schemat wykresu Zimma ilustruje rys. 3.7.



Rys. 3.7. Schemat wykresu Zimma

Wagowo średni ciężar cząsteczkowy polimeru wyznacza się z ekstrapolacji wykresu Zimma zgodnie z rys. 3.7.

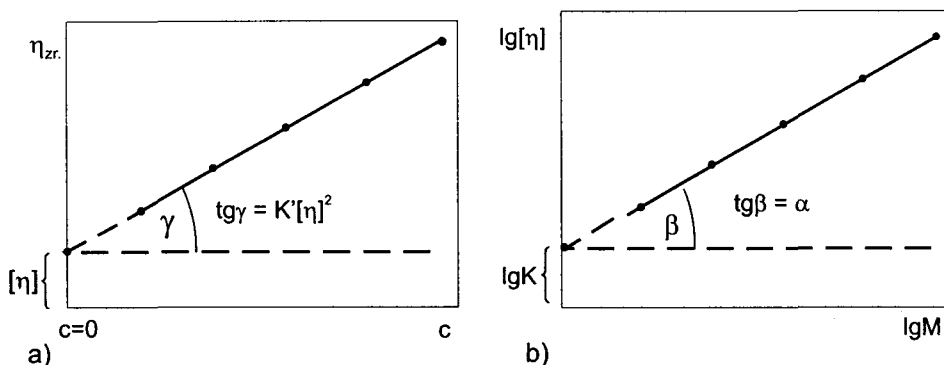
3.2.4. Metoda lepkościowa wiskozymetryczna

Pomiary lepkości rozcieńczonych roztworów polimerów dokonuje się za pomocą wiskozymetrów (najczęściej Ubbelohda), zakładając, że przepływ odbywa się w wyniku gradientu ścinającego zgodnie z prawem Newtona.

Tabela. 3.2. Różne oznaczenia lepkości

Oznaczenie lepkości	Nazwa lepkości	Zależności
η	Lepkość roztworu	–
η_0	Lepkość rozpuszczalnika	–
η_w	Lepkość względna	$\eta_w = \frac{\eta}{\eta_0}$
η_{wl}	Lepkość właściwa	$\eta_{wl} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_w - 1$
η_{zr}	Lepkość zredukowana	$\eta_{zr} = \frac{\eta_{wl}}{c}$
$[\eta]$	Graniczna liczba lepkościowa	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{zr}$

Wykonując pomiary lepkości względnej $\eta_w = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}$ dla różnych stężeń roztworu, gdzie t i t_0 są równe czasom przepływu roztworu i rozpuszczalnika (zakładamy, że dla niskich stężeń roztworów gęstości roztworu i rozpuszczalnika niewiele się różnią) oraz obliczając lepkości zredukowane η_{zr} , wykreślamy ich wartości w funkcji stężenia roztworu (rys. 3.8a).



Rys. 3.8. a) Wykres zależności lepkości zredukowanej η_{zr} od stężenia roztworu c pozwalający wyznaczyć graniczną liczbę lepkościową $[\eta]$,
b) Metoda wyznaczania stałych α i K na podstawie danych lepkościowych różnych frakcji polimeru (których ciężary cząsteczkowe wyznaczono uprzednio np. metodą osmometryczną)

Z równania (3.23):

$$\eta_{zr} = [\eta] + K'[\eta]^2 c \quad (3.23)$$

wynika, że po ekstrapolacji do stężenia zerowego otrzymamy wartość granicznej liczby lepkościowej $[\eta]$. Na podstawie wartości $[\eta]$ można wyznaczyć lepkościowo średni ciężar cząsteczkowy M_v według równania Marka Houwinka:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha \quad (3.24)$$

gdzie:

K' – stała Huggins'a,

K, α – stałe określone dla danego układu polimer – rozpuszczalnik, w stałej temperaturze T (rys. 3.8b).



3.2.5. Metoda chromatografii żelowej

Chromatografia żelowa (G.P.C. – gel permeation chromatography), to technika, w której do rozdzielania cząsteczek wykorzystuje się efekty wykluczenia, wynikające np. z różnic w ich wielkościach. Do tego celu stosuje się kolumny wypełnione żelem (faza nieruchoma). Mogą to być np. żele dekstranowe, pęczniejące w środowisku wodnym. Proces ten prowadzi do wytworzenia zwartej sieci oczek (porów). Rozdział cząsteczek fazy ruchomej, którą stanowi roztwór substancji badanej (polimeru), wynika z różnic w ich ciężarach cząsteczkowych. Zachowanie się substancji w czasie przechodzenia przez żel określa tzw. objętość elucji, czyli objętość cieczy wypływającej z kolumny w okresie pomiędzy wprowadzeniem roztworu a momentem pojawienia się wypływu. Im wolniej wędrują cząsteczki, tym większa jest objętość elucji.

Chromatogram to zapis zmian stężenia roztworu na wylocie kolumny od czasu lub objętości elucji. Maksimum krzywej określa objętość retencji V_R . Dla danego układu: polimer/rozpuszczalnik – kolumna jest określona zależność między ciężarem cząsteczkowym M frakcji polimeru a objętością retencji V_R :

$$\log M = A - BV_R,$$

gdzie:

stałe A i B oznacza się przez kalibrację,

V_R jest to objętość cieczy przepływająca przez kolumnę, potrzebna do wydzielenia danej frakcji.

Stosując kolumny o dobrej zdolności rozdzielczej można określić rozkład ciężarów cząsteczkowych polimeru, oznaczając M frakcji oraz jej udział wagowy [Połowiński].

3.2.6. Metody sedymentacyjne

Metody sedymentacyjne oparte są na zjawiskach transportu cząsteczek polimeru względem rozpuszczalnika w silnych polach grawitacyjnych (np. ultrawirówkach). Metody te nie będą tutaj szerzej omawiane.

Ciężar cząsteczkowy polimeru jest parametrem decydującym o wielu właściwościach fizyko-chemicznych i mechanicznych polimeru, takich jak:

- temperatura topnienia,
- temperatura zeszklenia,
- rozpuszczalność,
- odporność chemiczna i termiczna,
- zdolność do krystalizacji,



- zdolność do formowania błon i włókien,
- wytrzymałość na rozciąganie i deformację,
- moduł elastyczności.

Niektóre z tych zależności zostały omówione w innych rozdziałach niniejszej książki. Można tutaj ogólnie stwierdzić, że nie zawsze wzrost ciężaru cząsteczkowego polimeru jest jego korzystną cechą, np. rozpuszczalność polimeru o wysokim $\overline{M}$ jest bardzo utrudniona.

Literatura uzupełniająca

1. Berek D., Dressler M., Kubicz M., Marcinka K., „*Chromatografia żelowa*”, PWN Warszawa (1989).
2. Cwietkow W.N., Eskin W. Je., Frenkel S. Ja.: „*Struktura makrocząsteczek w roztworach*”, WNT, Warszawa (1968).
3. Flory P. J., „*Principles of Polymer Chemistry*”, Cornell University Press, Ithaca, (1953).
4. Galina H., „*Fizykochemia polimerów*”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów (1998).
5. Mark H., Tobolsky A. V.: „*Chemia fizyczna polimerów*”, PWN, Warszawa (1957).
6. Połowiński S., „*Chemia fizyczna polimerów*”, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź, (2001).
7. Red. zbiorowa Floriańczyk Z., Penczek S., „*Chemia polimerów*”, t. 1, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (1995).
8. Strobl G., „*The Physics of Polymers*”, Springer, Berlin (1996).
9. Szlezyngier W., „*Tworzywa sztuczne*”, t. 1 i 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów (1996).
10. Wignall G. D. „*Scattering Techniques*” w „*Physical Properties of Polymers* (red. J. E. Mark) ACS Series, Washington (1992).
11. Wunderlich B., „*Macromolecular Physics*”, t. 1., Academic Press, New York, London (1973).



4. SKŁAD I BUDOWA MAKROCZĄSTECZEK

4.1. Klasyfikacja polimerów

Polimery możemy klasyfikować w różny sposób:

a) ze względu na źródło pochodzenia:

- polimery naturalne (występujące w przyrodzie): kauczuk, celuloza, kwasy nukleinowe, proteiny, kazeina, chityna, jedwab,
- polimery syntetyczne (otrzymywane na drodze syntezy chemicznej)
 - homoleńcuchowe, w których łańcuch główny jest zbudowany wyłącznie z atomów węgla: PE, PP, PCV,
 - heteroleńcuchowe, w których w łańcuchu głównym występują heteroatomy, takie jak tlen, azot czy siarka: poliwęglany, poliestry, poliamidy, polisiloksany, żywice; polimery te wykazują dużą trwałość chemiczną, termiczną i mechaniczną;

b) ze względu na budowę łańcucha makrocząsteczki:

- polimery liniowe,
- polimery rozgałęzione,
- polimery usieciowane,
- polimery typu skóry, przestrzenne;

c) ze względu na liczbę komonomerów wchodzących w skład makrocząsteczki.

Kopolimery, które powstają w procesie polimeryzacji z więcej niż jednego komonomeru, dzielimy na:

- kopolimery statystyczne, gdy mery obu komonomerów są rozłożone przypadkowo w łańcuchu makrocząsteczki,
- kopolimery blokowe, gdy występują w postaci bloków łańcuchów komonomerów,
- kopolimery szczepione, gdy drugi komonomer jest zaszczipiony na istniejącej już makrocząsteczce powstałej z jednego komonomeru.

Przykłady wzorów strukturalnych makrocząsteczek liniowych podaje tabela 4.1.



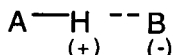
Tabela 4.1. Wzory strukturalne niektórych makrocząsteczek

L p.	Wzór strukturalny	Nazwa	Skrót
1	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n$	polietylen	(PE)
2	$\text{[-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}]_n$	polipropylen	(PP)
3	$\text{[-CH}_2\text{-CH(OH)}]_n$	polialkohol winylowy	(PVAL)
4	$\text{[-CH}_2\text{-CH(Cl)}]_n$	polichlorek winylu	(PCV)
5	$\text{[-CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)}]_n$	polistyren	(PS)
6	$\text{[-NH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO]}_n$	poliamid 6	(PA-6)
7	$\text{[-CH}_2\text{-O]}_n$	poliformaldehyd – polioksymetylen	(POM)
8	$\text{[-CH}_2\text{-CH(CN)}]_n$	poliakrylonitryl	(PAN)
9	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-OOC-C}_6\text{H}_4\text{-CO]}_n$	politereftalan etylenu	(PET)
10	$\text{[-O-C(=O)-O-C}_6\text{H}_4\text{-]}_n$	poliwęglan	(PC)
11	$\text{[-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{)}]_n$	polimetakrylan metylu	(PMMA)
12	$\text{[-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{]}_n$	poliizobutylen	(PIB)
13	$\text{[-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(OCOCH}_3\text{)}]_n$	polioctan winylu	(PVAC)

4.2. Budowa cząsteczek polimerowych

Budowa cząsteczek polimerowych jest opisana przez:

- a) budowę meru (elementarny składnik łańcucha polimerowego), którego właściwości zależą od:
 - elementarnego składu chemicznego,
 - rodzaju wiązań między atomami,
 - rodzaju i długości podstawników,
 - obecności pierścieni w łańcuchu i w grupach bocznych.
- b) odległości atomowe związane z efektywnymi promieniami atomów i kątami walencyjnymi; wynikają one z obecności wiązań kowalencyjnych (o energii dysocjacji od 50–140 kcal/mol) wiążących poszczególne atomy w łańcuchu polimerowym. Są to tzw. oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe,
- c) rodzaj i charakter grup końcowych,
- d) charakterystykę rozgałęzień łańcucha,
- e) ciężar cząsteczkowy i polimolekularność polimeru,
- f) oddziaływania międzycząsteczkowe do których należą:
 - siły van der Waalsa, powstające w wyniku:
 - orientacji trwałych dipoli (zależne od temperatury),
 - efektu indukcyjnego – powstawanie dipoli w wyniku polaryzacji dielektrycznej,
 - efektu dyspersyjnego – powstawanie, tzw. chwilowych dipoli, wynikające z zaburzeń gęstości ładunku elektrycznego w cząsteczce.
 - oddziaływania donorowo-akceptorowe prowadzące do tworzenia kompleksów donorowo-akceptorowych (charge transfer),
 - oddziaływania rezonansowe polegające na przekazywaniu energii ze stanu wzbudzonego jednej cząsteczki do drugiej będącej w stanie podstawowym,
 - wiązania wodorowe, elektrostatyczne $H \cdots B$:



A – atom silnie elektroujemny (np. tlen, azot),

H – atom wodoru,

B – atom z wolną parą elektronową.

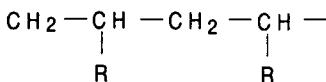
Wiązania wodorowe należą do oddziaływań słabych, mogą jednakże prowadzić do wzrostu uporządkowania łańcucha (np. polialkohol winylowy, celuloza).



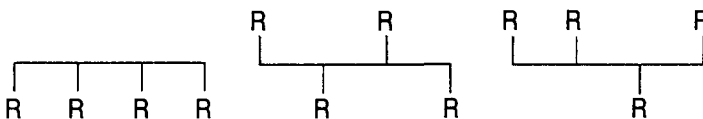
4.3. Ukształtowanie łańcucha polimerowego

Struktura I rzędowa jest związana z podstawową budową łańcucha i wynika:

- z następstwa merów, np. głowa do ogona (początek do końca):



- konfiguracji łańcucha, która określa przestrzenne ułożenie atomów i grup atomów w makrocząsteczce wynikające z energii i długości wiązań i kątów walencyjnych, np. konfiguracja podstawnika R wokół asymetrycznego atomu węgla prowadzi do różnej taktyczności polimeru:



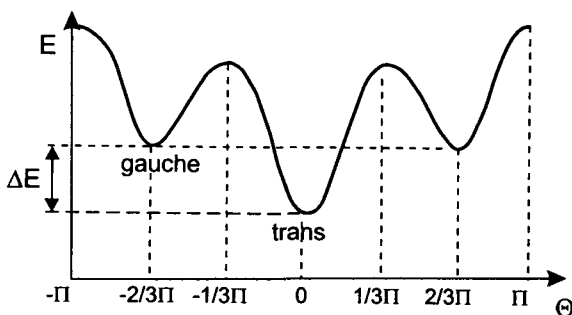
Struktura izotaktyczna

Struktura syndiotaktyczna

Struktura ataktyczna

- konformacji łańcucha

Konformacja jest to jedno z nieidentycznych położenia w przestrzeni atomów danej cząsteczki, tworzące się podczas rotacji wokół wiązania pojedynczego. Pełna rotacja jest ograniczona występowaniem bariery energetycznej swobodnej rotacji. Uprzywilejowane położenia atomów, spełniające warunek minimum energii potencjalnej prowadzą do powstania rotacyjnych izomerów. W przypadku parafin i PE jest uprzywilejowana konformacja trans (rys. 4.1.)

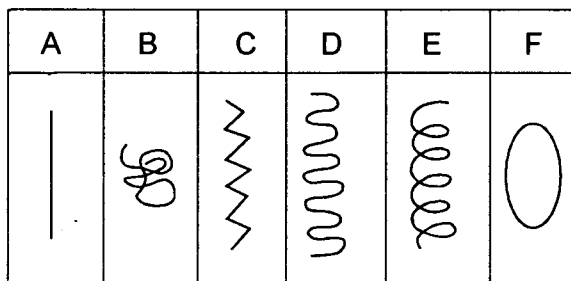


Rys. 4.1. Zależność energii potencjalnej etylenu (parafin) od kąta obrotu wokół wiązania C-C (dla izomerii gauche-trans) $\Delta E = 3.3 \text{ kJ/mol}$

W przypadku polimerów o asymetrycznej budowie typu $\text{CH}_2\text{—CHR}$ konformacją preferowaną jest trans-gauche. Konformery rotacyjne w położeniu

cis-trans powstają w cząsteczkach posiadających wiązanie podwójne. Izomery cis i trans różnią się temperaturą topnienia, rozpuszczalnością, reaktywnością, widmem IR, stopniem krystaliczności.

Struktury II rzędowe to różne ukształtowania łańcucha głównego. Makrocząsteczki mogą występować w różnych postaciach konformacyjnych (rys. 4.2.)



Rys. 4.2. Różne postacie konformacyjne – struktury II rzędowe (A – F):

A – Struktura o łańcuchu całkowicie wyprostowanym. Taka struktura łańcucha występuje dość rzadko, spotyka się ją w takich materiałach, jak:

- włókna sztuczne,
- polimery naturalne,
- polimery krystalizowane pod wysokim ciśnieniem;

B – Struktura globularna (klębek) występuje w:

- obszarach amorficznych,
- w rozcieńczonych roztworach;

C – Struktura rektałna (linia zygzakowata) występuje w polimerach taktycznych;

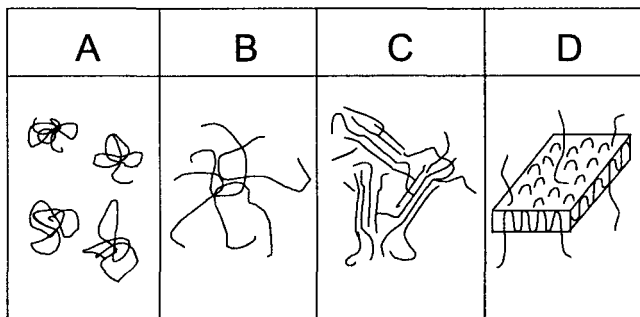
D – Struktura lamelarna (sfałdowana) powstaje w procesie krystalizacji ze stopu;

E – Struktura helikoidalna (spiralna o spirali prawo lub lewoskrętnej) występuje w:

- polimerach naturalnych,
- izotaktycznych;

F – Struktura cykliczna występuje niezwykle rzadko, natomiast dość często jest spotykana w silikonach.

Struktury III-rzędowe są związane z tworzeniem agregatów łańcuchów polimerowych. Przykłady takich struktur przedstawiono na rys. 4.3.



Rys. 4.3. Różne struktury III rzędowe:

- A. postać globularna,
- B. struktura spaghetti,
- C. miclele frędzlowate,
- D. płytkowe struktury lamelarne

We wszystkich strukturach ukształtowania łańcucha makrocząsteczki są zachowane odległości atomowe i kąty walencyjne.

Literatura uzupełniająca

1. Galina H., „Fizykochemia polimerów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów (1998).
2. Przygocki W., Włochowicz A., „Fizyka polimerów”, PWN, Warszawa (2001).
3. Wunderlich B., „Macromolecular Physics”, t. 1, Academic Press, New York, London (1973).

5. MAKROZĄSTECZKI W ROZTWORACH I W FAZIE SKONDENSOWANEJ

5.1. Makrocząsteczki w rozcieńczonych roztworach

Rola rozpuszczalnika w procesie rozpuszczania polega na przewyżczeniu oddziaływań (np. sił van der Waalsa) między makrocząsteczkami polimeru. Informacje o oddziaływaniach międzycząsteczkowych uzyskuje się zatem z badań rozpuszczalności polimeru w danym rozpuszczalniku. Mówi się o roztworze rozcieńczonym, gdy stężenie roztworu nie przekracza 1%. Kłębki polimeru są izolowane i nie występują zderzenia makrocząsteczek. Termodynamiczny warunek rozpuszczalności to ujemna wartość swobodnej entalpii rozcieńczania:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0 \quad (5.1)$$

W procesie rozcieńczania zmiana entropii $\Delta S > 0$, w przypadku polimerów ΔS jest małe ($S = k \ln W$; W – liczba mikroskopowych konfiguracyjnych stanów układu izolowanego, odpowiadających danemu stanowi makroskopowemu, k – stała Boltzmanna).

ΔH - zmiana entalpii – entalpia rozcieńczania (wyrażenie 2) winna mieć małą wartość, by $\Delta G < 0$.

$$\Delta H = \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 v_1 v_2 \quad (5.2)$$

gdzie:

$\Delta E_1, \Delta E_2$ – ciepło parowania (kohezji) rozpuszczalnika i polimeru,

V_1, V_2 – objętości molowe rozpuszczalnika i polimeru,

v_1, v_2 – ułamki objętościowe rozpuszczalnika i polimeru,

$\Delta E/V$ – gęstość energii kohezji (CED),

$(\Delta E/V)^{1/2} = \delta$ – parametr rozpuszczalności (kcal/cm^3)^{1/2}.

Zatem

$$\Delta H = (\delta_1 - \delta_2)^2 v_1 v_2 \quad (5.3)$$

By ΔH było minimalne, parametry rozpuszczalności polimeru i rozpuszczalnika winny posiadać zbliżone wartości $\delta_1 \approx \delta_2$ (tabela 5.1).



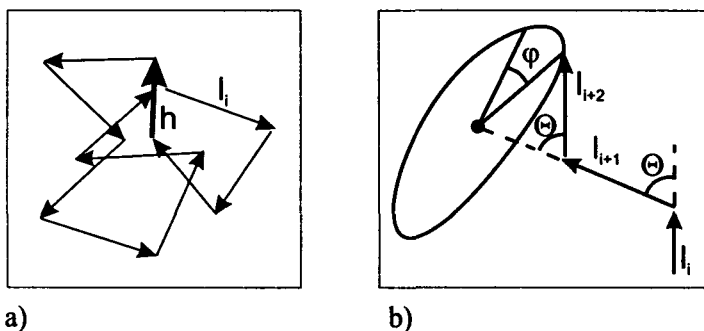
Tabela 5.1. Przykładowe wartości δ rozpuszczalników i polimerów

Rozpuszczalnik	δ_1	Polimer	δ_2
Heksan	7,3	PE	7,9
Ksilen	8,8	PP	8,1
Benzen	9,2	PS	9,1
Aceton	10,0	PCW	9,7
Etanol	12,7	PW	9,8
Woda	23,4	Poliamid-6	13,6

Najbardziej prawdopodobnym kształtem makrocząsteczek w roztworze są statystyczne zbiory kłębków polimerowych. Można określić ich:

- średnie wymiary (h), odległość między końcami skłębionego łańcucha lub pierwiastek ze średniego kwadratu odległości między końcami łańcucha nie skłębionego,
- kształt,
- stopień skłębienia.

Na rys. 5.1. przedstawiono strukturę kłębka polimerowego w roztworze w przypadku łańcucha swobodnie związanego (a) i łańcucha o ograniczonej giętkości (b).



Rys. 5.1. Struktura kłębka w roztworze: a) łańcucha swobodnie związanego, b) łańcucha o ograniczonej giętkości

l_i – średnia długość wiązania, h – średnia wielkość kłębka, odległość między końcami łańcucha, Θ , φ – kąty: walencyjne, rotacji

- Łańcuch swobodnie związany (giętki). $\Delta E < kT$ (energia potencjalna rotacji mniejsza od energii cieplnej),

$$h = (\overline{h^2})^{1/2} \quad (5.4)$$

$$\overline{h^2} = nl^2$$

gdzie:

l – średnia długość wiązania,

n – liczba wiązań.

b) Łańcuch o ograniczonej giętkości ($\Delta E/kT > 1$). Zakłada się, że kąty Θ i φ (rys. 5.1) spełniają następujące założenia:

- gdy Θ stałe, φ dowolne, wtedy:

$$\overline{h^2} = nl^2 \frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta} \quad (5.5)$$

np. dla PE $\Theta = 109^\circ 28'$ $\overline{h^2} = 2nl^2$

- gdy Θ stałe, φ stałe lub przyjmuje określone wartości

$$\overline{h^2} = n\beta^2$$

$$\beta^2 = l^2 \frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta} \cdot \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} \quad (5.6)$$

$$(\overline{h^2})^{1/2} = \sqrt{6R_G}$$

gdzie $R_G = \left(\frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i} \right)^{1/2}$ średni promień bezwładności, który określa się metodą rozpraszania światła.

Zatem średnie wymiary kłęбка $\overline{h^2}$ zależą od masy cząsteczkowej M :

$$\overline{h^2} = \text{const } M^{1/2} \text{ (dla rozpuszczalnika teta),} \quad (5.7)$$

$$\overline{h^2} = \text{const } M^{3/5} \text{ (dla dobrego rozpuszczalnika),}$$

a średnia gęstość kłęбка wynosi:

$$\rho = \text{const} \frac{1}{\sqrt{M}}$$

Przyjmuje się, że dobry rozpuszczalnik to taki, w którym:

- oddziaływania polimer-rozpuszczalnik są większe niż polimer-polimer,
- skłębiona cząsteczka ulega rozwinięciu (następuje spęczniecie kłęбка).

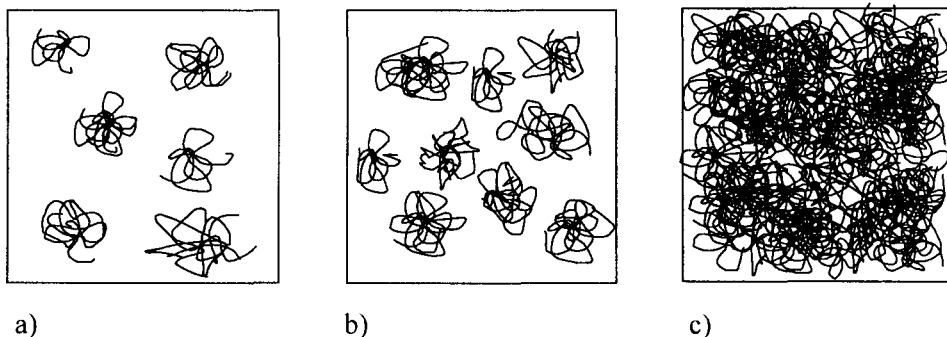
Temperatura θ (teta), to taka temperatura, w której oba oddziaływania polimer-polimer i polimer-rozpuszczalnik są równe.

5.2. Układy skondensowane polimerów

Polimery mogą występować w trzech różnych stanach skondensowanych w postaci żelu, stopu i ciała stałego.

5.2.1. Żele

Jest to stan, w którym stężenie polimeru w roztworze jest tak duże, że makrocząsteczki nie mogą poruszać się swobodnie. Odbywają się ruchy segmentalne w przestrzeniach wypełnionych rozpuszczalnikiem.



Rys. 5.2. Schemat procesu powstawania żelu

Na rys. 5.2 pokazano schematyczny proces powstawania żelu wraz ze wzrostem zagęszczania roztworu. Mówiąc najogólniej, są dwa sposoby otrzymania żelu:

- wzajemne przenikanie i splątanie kłębków polimerowych,
- kontrakcja kłębków i powstanie struktury komórkowej poprzez usieciowanie żelu (żel makroskopowy).

Jeśli występują:

- siły van der Waalsa – żele nietrwałe,
- wiązania chemiczne (kowalentne) – żele trwałe (np. PS usieciowany dwuwinylobenzenem).

Charakterystykę żelu określa się w procesie rozpuszczania lub pęcznienia

$$\text{Frakcja żelu} = \frac{\text{masa nierozpuszczona}}{\text{masa próbki}}$$

$$\text{Współczynnik pęcznienia } \theta = \frac{\text{objętość spęcznionej próbki}}{\text{objętość wysuszonej próbki}}$$

Pęcznienie usieciowanego polimeru jest związane z liczbowo średnią masą cząsteczkową fragmentu łańcucha polimeru zawartego między dwoma sieciującymi wiązaniami.

5.2.2. Polimer w stanie stopionym

Posiada strukturę bezpostaciową. Łańcuchy polimeru wykazują liczne splątania i zetknięcia, tworząc tzw. sieci nieskończone. Węzły tych sieci dzielimy na:

- energetyczne, w których wiązania są trwałe i zlokalizowane,
- typu splątanego o wiązaniach nie zlokalizowanych,
- kontaktowe.

5.2.3. Polimer w stanie stałym

Występuje w dwóch postaciach jako:

- polimer amorficzny o strukturze bezpostaciowej, nieuporządkowanej, występuje w trzech stanach:
 - a) szklistym, w którym zamrożone są ruchy segmentalne (segment kinetyczny jest elementem łańcucha o pewnej liczbie merów, zdolnym do wykonywania niezależnych ruchów kinetycznych powyżej T_g), a współczynnik lepkości

$$\eta > 10^{11} \text{ [N s/m}^2\text{]} \text{ i współczynnik sprężystości } E \text{ jest rzędu } 10^{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$



- b) wysokoelastycznym, kauczukopodobnym, o współczynniku lepkości $10^7 < \eta < 10^{11}$ [N s/m²], $E = 10^6 - 10^7 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
- c) lepkopłynnym, ciekłym, gdy $\eta < 10^7$ [N s/m²], w którym polimer posiada właściwości podobne do lepkiej cieczy.

Temperatura przejścia (tzw. przejście szkliste) ze stanu a) do b) nazywa się temperaturą zeszklenia polimeru T_g , a temperatura przejścia ze stanu b) do c) – temperaturą płynięcia T_p . Temperatury te zależą od gęstości, składu i budowy łańcucha polimeru, czyli oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, oraz energii kohezji związanej z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Mimo że przejście szkliste nie jest przejściem równowagowym, definiuje się je często jako przejście II rzędu, w którym drugie pochodne potencjału termodynamicznego Gibbsa (takie jak współczynnik rozszerzalności, współczynnik ściśliwości, ciepło właściwe) wykazują nieciągłość. Ze względu na to, że temperatura przejścia szklistego T_g jest ważną cechą polimeru, poświęcono jej osobny rozdział książki.

- polimer krystaliczny (częściowo krystaliczny) o strukturze uporządkowanej występuje w dwóch stanach: stałym i lepkopłynnym.

Badania związane z polimerami krystalicznymi obejmują szereg zagadnień:

- a) charakterystykę struktury krystalicznej poprzez określenie:
- budowy sieci przestrzennej kryształitów, rodzaju i wielkości komórki elementarnej kryształu,
 - wymiarów kryształitów i innych form morfologicznych (sferolitów, fibryl), które składają się z kryształitów,
 - orientacji przestrzennej kryształitów,
 - stopnia krystaliczności polimeru (ułamka wagowego lub objętościowego fazy krystalicznej);
- b) ocenę zdolności polimeru do krystalizacji, która jest związana z:
- regularnością budowy łańcucha polimeru, symetrycznością podstawników i ich polarnością,
 - obecnością rozgałęzień, które obniżają zdolności do krystalizacji, np. PE rozgałęziony (wysokociśnieniowy) ma niższy stopień krystaliczności niż PE liniowy (niskociśnieniowy),
 - usieciowaniem (polimery wysokousieciowane nie krystalizują),

- wystąpieniem orientujących sił zewnętrznych (np. w procesie formowania włókien),
 - istnieniem wiązań wodorowych;
- c) opis procesów nukleacji (powstania zarodników krystalicznych) i krystalizacji (wzrostu kryształów polimerów) zarówno ze stopu, jak i z roztworu.

Polimery krystaliczne ulegają stopieniu (przechodzą ze stanu stałego w stan lepkopłynny) w temperaturze topnienia T_m . Topnienie jest przejściem termodynamicznym I rzędu, w którym występują nieciągłości I pochodnych termodynamicznych Gibbsa (takich jak entropia czy objętość).

Zarówno temperatura, T_g jak i T_m zależą od szeregu cech łańcucha polimeru:

- masy cząsteczkowej,
- sztywności łańcucha,
- występowania grup polarnych i dużych podstawników oraz jego modyfikacji poprzez:
 - usieciowanie,
 - kopolimeryzację,
 - zastosowanie plastyfikatorów.

Zagadnienia powyższe będą szerzej omawiane w następnych rozdziałach.

Literatura uzupełniająca

1. Cwietkow W.N., Eskin W.Je., Frenkel S.Ja., „*Struktura makrocząsteczek w roztworach*”, WNT, Warszawa (1968).
2. Graessley W. W., „*Entanglements Effects in Polymer Solutions*” w „*Polymers in Solutions. Theoretical Considerations and Newer Methods of Characterization*” (red. W. C. Forsman), Plenum Press, New York (1986).
3. Kamide K., „*Thermodynamics of Polymer Solutions, Phase Equilibria and Critical Phenomena*”, Elsevier, Amsterdam (1990).
4. Mark J. E., „*Physical Properties of Polymers*”, ACS, Washington, (1993).
5. Mears P., „*Polymers, Structure and Bulk Properties*”, Van Nostrand, New York (1965).
6. Morawetz H., „*Fizykochemia roztworów makrocząsteczek*”, PWN, Warszawa (1970).



6. PRZEJŚCIE POLIMERÓW DO STANU SZKLISTEGO - TEMPERATURA T_g

6.1. Charakterystyka T_g

Badania wielu własności fizycznych liniowych polimerów wykazały, że te substancje wielkocząsteczkowe w określonej temperaturze i przy określonym ciśnieniu występują w jednym z trzech stanów: ciekłym (lepkopłynnym), kauczukopodobnym (elastycznym) lub stałym zależnie od budowy chemicznej, stopnia polimeryzacji i ewentualnej obecności innych substancji o małym ciężarze cząsteczkowym (monomer, woda, rozpuszczalnik).

Polimery ciekłokrystaliczne charakteryzują się także stanem uporządkowania ciekłokrystalicznego tzw. mezomorficznym, do którego przechodzą ze stanu szklistego (lub krystalicznego) przed osiągnięciem całkowitej izotropizacji w temperaturze izotropizacji.

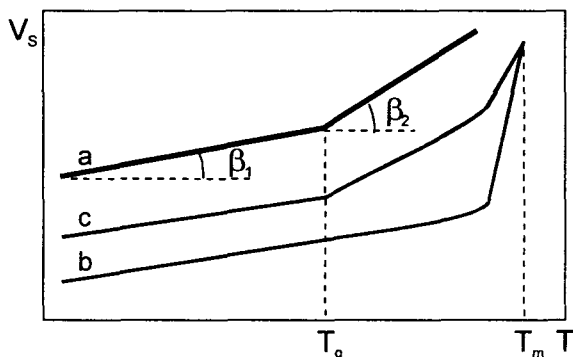
Jedną z cech charakterystycznych polimerów jest zależność stanu, w którym występują od czasu działania określonych czynników zewnętrznych, tj. od częstotliwości przyłożonych sił mechanicznych, elektrycznych itp. Np. kauczuk może wykazywać moduł sprężystości większy od 10^{10} N/m² po przyłożeniu sił deformujących o częstości ultradźwiękowej, zaś wobec długotrwałego naprężenia może zachowywać się jak ciecz lepka nieelastyczna. Wskutek tego stan fizyczny polimerów nie jest określony w sposób jednoznaczny przez zwykle stosowane parametry, jak temperatura i ciśnienie. Rozróżnienie poszczególnych stanów nie ma sensu, jeśli nie zostanie określona natura i czas trwania doświadczenia służącego do określenia danego stanu fizycznego polimeru.

Jedną z najbardziej znanych metod badań zmiany stanu fizycznego polimerów jest pomiar objętości właściwej V_s w funkcji temperatury T . Rys. 1 przedstawia schematycznie zależność objętości właściwej V_s od temperatury T dla trzech różnych typów polimerów.

Krzywa α charakteryzuje wielkocząsteczkowe polimery amorficzne, dla których nie istnieje nieciągłość objętości w żadnej temperaturze, lecz współczynnik rozszerzalności objętościowej zmienia się nagle w sąsiedztwie temperatury T_g - temperatury przejścia do stanu szklistego, którą niekiedy utożsamia się z temperaturą przemiany II-go rzędu. Taki polimer zachowuje się w każdej temperaturze jak ciało amorficzne, temperatura T_g oddziela natomiast stan



szklisty od stanu elastycznego. Przedział temperatury, w którym wielkocząsteczkowy polimer zachowuje się jak ciało elastyczne, jest rzędu kilkudziesięciu stopni Kelvina zależnie od budowy monomeru. Przejście ze stanu ciekłego do stanu elastycznego jest ciągłe - stan elastyczny (kaucukopodobny) jest szczególną postacią stanu ciekłego.



Rys. 6.1. Schemat zależności objętości właściwej V_s od temperatury T dla trzech rodzajów polimerów: a) polimer amorficzny, b) polimer krystaliczny, c) polimer częściowo krystaliczny.

Krzywa b charakteryzuje polimery krystaliczne i wykazuje nieciągłość objętości w pobliżu temperatury T_m , odpowiadającej temperaturze topnienia; polimery poniżej temperatury T_m wykazują strukturę krystaliczną, a powyżej T_m strukturę amorficzną.

Krzywa c charakteryzuje polimery wykazujące strukturę częściowo krystaliczną i dla nich można zaobserwować szczególne punkty odpowiadające zarówno temperaturze T_g , jak i T_m ; wynikają one z istnienia obu faz: amorficznej i krystalicznej; dla wielu polimerów stosunek T_g/T_m jest zawarty między 0.5–0.7.

Zastosowanie metod doświadczalnych, takich jak: spektroskopia mechaniczna i dielektryczna, różnicowa analiza termooptyczna, magnetyczny rezonans jądrowy i inne pozwoliło stwierdzić występowanie większej liczby przejść fazowych w niektórych polimerach. Boyer sugerował dla tych przejść następującą klasyfikację:

- I. przejście faza krystaliczna $\Rightarrow$ faza amorficzna, oznaczone często jako przejście α jest związane z topnieniem i odbywa się w temperaturze topnienia T_m ,

II. przejście faza amorficzna 1 $\Rightarrow$ faza amorficzna 2 jest związane z kooperatywną rotacją całego łańcucha polimeru; oznaczane jest jako przejście β i odbywa się w temperaturze T_{11} zawartej w przedziale temperatur $T_g < T_{11} < T_m$; dla polimerów częściowo krystalicznych przejście to obejmuje również krystaliczno - amorficzne oddziaływania obu faz,

przejście faza szklista 1 $\Rightarrow$ faza szklista 2 odbywa się w temperaturach $T < T_g$ i jest oznaczone jako przejście δ .

Można także wyróżnić dwa inne przejścia w fazie szklistej:

- a) przejście związane z ruchem rotacyjnym wokół osi łańcucha fragmentów łańcucha obejmujących cztery kolejne atomy łańcucha głównego (T_{gg}^c),
- b) przejście związane z ruchem bocznych grup wokół osi łańcucha (T_{gg}^s),

Obecnie stosowana jest inna nomenklatura dla przejść fazowych poza T_g i T_m , np. przejście T_g oznacza się jako α , zaś przejście β leży poniżej T_g i związane jest z ruchliwością grup bocznych łańcucha. Przejścia δ i γ obserwuje się dla polimerów ciekłokrystalicznych.

Zjawisko przejścia polimerów do stanu szklistego (określone przez temperaturę T_g) może być interpretowane z punktu widzenia rozważań kinetycznych i termodynamicznych.

Teorie kinetyczne przejścia T_g (prace Volkensteina, Adama, Brunta) wyjaśniają procesy relaksacyjne w polimerach przejściem jednostek kinetycznych z jednego stanu energetycznego w drugi. Prawdopodobieństwo takiego przejścia jest zależne od temperatury. Podczas obniżania temperatury polimer osiąga stan szklisty wtedy, gdy czas relaksacji, związany z powyższym prawdopodobieństwem przejścia, równy jest czasowi przebywania próbki polimeru w określonej temperaturze, tj. gdy szybkość obniżania temperatury jest tego samego rzędu co szybkość relaksacyjnego osiągnięcia równowagi.

6.2. Korelacje termodynamiczne T_g

Z punktu widzenia termodynamicznego, przejście polimeru do stanu szklistego jest często określane w literaturze jako przejście II-go rzędu, a przejście polimeru do stanu ciekłego jako przejście termodynamiczne I-go rzędu. Definicja przejścia termodynamicznego II-go rzędu podana przez Ehrenfesta mówi, że w punkcie przejścia swobodne entalpie Gibbsa obu faz są równe (podobnie jak dla przejścia I-go rzędu)



$$G_1 = G_2$$

oraz ich pochodne względem temperatury i ciśnienia: tj. entropie i objętości są także równe.

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p = -S_1 \quad \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p = -S_2 \quad S_1 = S_2$$

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial p}\right)_T = V_1 \quad \left(\frac{\partial G_2}{\partial p}\right)_T = V_2 \quad V_1 = V_2$$

Natomiast pochodna entropii i objętości wykazują nieciągłość (ciepło właściwe C_p , współczynnik rozszerzalności objętościowej α , współczynnik ściśliwości χ)

$$\begin{aligned} -\frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2} &= \frac{\partial S_1}{\partial T} = \frac{C_{p1}}{T} & -\frac{\partial^2 G_2}{\partial T^2} &= \frac{\partial S_2}{\partial T} = \frac{C_{p2}}{T} \\ C_{p1} &\neq C_{p2} \\ \frac{\partial^2 G_1}{\partial p^2} &= \frac{\partial V_1}{\partial p} = -\chi_1 V_1 & \frac{\partial^2 G_2}{\partial p^2} &= \frac{\partial V_2}{\partial p} = -\chi_2 V_2 \\ \chi_1 &\neq \chi_2 \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G_1}{\partial p \partial T} &= \frac{\partial V_1}{\partial T} = -\frac{\partial S_1}{\partial p} = \alpha_1 V_1 & \frac{\partial^2 G_2}{\partial p \partial T} &= \frac{\partial V_2}{\partial T} = -\frac{\partial S_2}{\partial p} = \alpha_2 V_2 \\ \alpha_1 &\neq \alpha_2 \end{aligned}$$

Występowanie nieciągłości funkcji przedstawiających zależność C_p , α , χ od temperatury zostało potwierdzone w badaniach przejścia polimerów do stanu szklanego.

Dla przejścia II-go rzędu można, zgodnie z definicją Ehrenfesta, wyprowadzić następujące wyrażenie wiążące ΔC_p , $\Delta\alpha$ i $\Delta\chi$:



$$A = \frac{\Delta C_p \Delta \chi}{TV(\Delta \alpha)^2} = 1 \quad (6.2)$$

gdzie:

ΔC_p – zmiana ciepła właściwego,

$\Delta \chi$ – zmiana współczynnika ściśliwości,

$\Delta \alpha$ – zmiana współczynnika rozszerzalności objętościowej w temperaturze przejścia T ,

V – objętość,

T – temperatura.

Wartość A obliczona dla przejścia szklistego polimerów mieści się w granicach 3.7–16. Równanie powyższe nie jest zatem spełnione, a przejście polimerów do stanu szklistego nie jest prawdziwym przejściem II-go rzędu, stan szklisty nie jest stanem równowagi, a raczej stanem zamrożenia ruchu. Termodynamiczna teoria Gibbsa i DiMarzio (w dalszym tekście oznaczona jako teoria G.D.) zakłada, że w pewnej temperaturze T_2 , w układzie wielkocząsteczkowym, odbywa się przejście II-go rzędu, w którym ruch cząsteczek i grup atomowych jest silnie zredukowany i układ przechodzi do stanu prawdziwej równowagi, w którym znika konfiguracyjna entropia. Jednak temperatura T_2 nie jest obserwowana eksperymentalnie i można ją tylko w przybliżeniu porównywać z temperaturą T_g lub też podawać pewne korelacje między T_2 a T_g .

Istnieje szereg teorii, które wprawdzie nie traktują przejścia do stanu szklistego jako przejścia II-go rzędu, ale przedstawione w nich zależności są wyprowadzone na podstawie rozważań termodynamicznych (np. teoria Kaniga).

Ponieważ przejścia fazowe wyższych rzędów są obserwowalne tylko w niektórych polimerach przy zastosowaniu specjalnej techniki pomiarowej, większość prac eksperymentalnych zajmuje się przejściami T_m i T_g , ich wzajemnymi zależnościami oraz korelacjami z chemiczną budową polimerów. Głównymi czynnikami wpływającymi na T_m i T_g są: siły międzycząsteczkowe, sztywność łańcucha i geometria łańcucha.

W podstawowym równaniu termodynamicznym opisującym zjawisko topnienia wielkość T_m określona jest następująco:



$$T_m = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f} \quad (6.3)$$

gdzie:

ΔH_f – ciepło topnienia,

ΔS_f – entropia topnienia.

Zarówno ciepło topnienia ΔH_f , jak i entropia topnienia ΔS_f zależą od struktury badanej substancji. Według niektórych autorów [Dole] ciepło topnienia można zapisać w następującej formie:

$$\Delta H_f = \Delta H^l + \Delta H_h$$

gdzie:

ΔH^l – wartość stała,

ΔH_h – ciepło topnienia związane z energią potrzebną do rozsunienia łańcuchów, a więc do wytworzenia niezajętej przestrzeni zwanej dziurami; wielkość ΔH_h jest proporcjonalna do gęstości energii kohezji (CED), zatem:

$$\Delta H_f = \Delta H^l + k_1 (\text{CED}) \quad (6.4)$$

gdzie:

k_1 – stała.

Starkweather i Boyd wykazali, że na entropię topnienia ΔS_f składa się kilka czynników:

- entropia topnienia ΔS_v związana ze wzrostem objętości w procesie topnienia, którą można wyznaczyć doświadczalnie,
- entropia topnienia ΔS_D związana z powstaniem układu nieuporządkowanego,
- entropia izomerii rotacyjnej ΔS_R , która jest związana ze zdolnością cząsteczki polimeru do przyjmowania wielu konformacji podczas topnienia w wyniku rotacji wokół wiązań łańcucha głównego tzw. wiązań szkieletowych; entropia ta jest określana wg modelu siatki w następujący sposób:

$$\Delta S_R = R \left(\ln \lambda - f \frac{\epsilon}{kT} \right) - 0.86R \quad (6.5)$$



gdzie:

$\frac{\varepsilon}{kT}$ – sztywność łańcucha,

ε – różnica energii między konformacją trans i gauche (dodatnia),

$f = \frac{d \ln \lambda}{d \log g}$ – jest ułamkiem wiązań konformacji gauche,

$\lambda = \frac{g+1}{2} \left[1 + \sqrt{4g(g+1)^2} \right]$ – jest stałą modelu siatki,

$g = \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$.

Całkowita zmiana entropii przy topnieniu jest równa:

$$\Delta S_f = \Delta S_v + \Delta S_R + \Delta S_D = \Delta S_0 - k_2 \frac{\varepsilon}{kT} \quad (6.6)$$

gdzie:

ΔS_0 – stanowi sumę wartości zmian entropii niezależnych od sztywności łańcucha,

k_2 – wartość stała.

Stąd:

$$T_m = \frac{\Delta H^l + k_1 (CED)}{\Delta S_0 - k_2 \frac{\varepsilon}{kT}} \quad (6.7)$$

Z powyższego równania wynika że wartości T_m będą tym większe, im wyższa będzie gęstość energii kohezji CED i większa sztywność łańcucha $\frac{\varepsilon}{kT}$.

Boyer i Beaman, a ostatnio Okui wykazali liniową korelację między T_m a T_g . Można więc napisać:

$$T_g = aT_m + b \quad (6.8)$$

i na podstawie równania (6.7):

$$T_g = a \frac{\Delta H^1 + k_1 (CED)}{\Delta S_0 - k_2 \frac{\epsilon}{kT}} \quad (6.9)$$

co wskazuje, że T_g powinno wzrastać ze wzrostem gęstości energii kohezji CED i sztywności łańcucha $\frac{\epsilon}{kT}$.

Przejście T_g w odróżnieniu od innych przejść fazowych poniżej i powyżej T_g jest związane z ruchem segmentów wokół osi łańcucha, w których skład wchodzi $n = 10$ do 20 merów. Ruch segmentów zostaje zamrożony w temperaturze T_g podczas obniżania temperatury polimeru od temperatury wyższej niż T_g . Ruch ten jest wyzwalany w temperaturze T_g podczas ogrzewania od temperatury niższej od T_g . Ze względu na to rozmiary bocznych grup oraz czynnik symetrii łańcucha będą mieć również wpływ na temperaturę T_g . Wzrost symetrii łańcucha powoduje obniżenie temperatury T_g , a wzrost rozmiarów bocznych grup łańcucha polimeru powoduje wzrost temperatury T_g .

6.3. Wpływ parametrów energetycznych na T_g

Wiele prac teoretycznych i doświadczalnych jest poświęconych poznaniu wpływu poszczególnych czynników strukturalnych i związanych z nimi parametrów energetycznych (przede wszystkim CED i ϵ) na temperaturę T_g .

Marei badał wpływ budowy i symetrii łańcucha na T_g . Podał on zależność T_g od liczby grup funkcyjnych podstawionych do głównego łańcucha i podał następujące ogólne równanie:

$$T_g [^{\circ}\text{C}] = AK - 105 \quad (6.10)$$

gdzie:

- A – współczynnik, którego wartość jest określona naturą grup funkcyjnych podstawionych do głównego łańcucha np. fenylowej lub ($C \equiv N$) w kopolimerze butadienu ze styrenem lub akrylonitrylem,
- K – liczba grup funkcyjnych przypadających na cztery atomy węgla,
- 105°C – ekstrapolowana wartość T_g liniowego łańcucha węglowodorowego.



Podstawiając znane wartości molowej energii kohezji H_c do równania (6.10), Marei otrzymał następującą zależność:

$$T_g [^\circ \text{C}] = 0.02H_c K - 105 \quad (6.11)$$

Równanie (6.11) jest spełnione w odniesieniu do dużej liczby polimerów. Symetrycznie zbudowane polimery mają jednak dużo niższe wartości T_g od obliczonych wg równania (6.11).

Hayes także podał półempiryczne równanie uzależniające T_g od molowej energii kohezji i struktury polimerów:

$$H_c = 0.5nRT_g - 25n \quad (6.12)$$

gdzie:

H_c – molowa energia kohezji,

n – liczba mająca podobne znaczenie do liczby stopni swobody w teorii kinetyczno-molekularnej gazów; czynniki określające wartości n związane są ze zdolnością atomów lub grup atomów do rotacji.

Podobnie jak Marei, Hayes pominął wpływ sztywności łańcucha na T_g .

Według Hayesa, wykreślając zależność T_g od gęstości energii kohezji ($CED = H_c/V_m$, V_m – objętość molowa), powinno się uzyskać prostoliniową zależność. Tymczasem punkty eksperymentalne układają się wokół dwóch prostych o różnym nachyleniu. Sugeruje to podział polimerów na dwie grupy:

- a) polimery symetryczne o giętkim łańcuchu i niższych temperaturach T_g
- b) polimery asymetryczne o wyższych temperaturach T_g .

Można więc stwierdzić, że pominięcie w rozważaniach Hayesa i Marei wpływu sztywności łańcucha jest przyczyną stwierdzonych rozbieżności. Przeciwnie w wielu przypadkach wpływ sztywności łańcucha wydaje się być decydującym.

W teorii Gibbsa, DiMarzio zasadniczym czynnikiem decydującym o wzroście lub obniżeniu temperatury T_2 (odpowiednik T_g) jest energia sztywności łańcucha. Teoria G.D. opiera się na modelu quasi siatki, w którym segmenty polimeru zajmują węzły sieci. Założono w niej, że układ składa się z n_x liniowych cząsteczek (za cząsteczkę uważa się segment łańcucha o długości x). W określonej temperaturze każda cząsteczka jest zdolna do zajęcia skończonej liczby konformacji. Rotacja wokół pojedynczego wiązania łańcucha głównego jest zahamowana, a kształt krzywej potencjału dla każdego pojedynczego wiązania jest uzależniony od sąsiednich wiązań i oddziaływań niezwiązanych grup. To wzajemne oddziaływanie zmusza do posługiwania się



energiami E_i różnych konformacji „i” każdej cząsteczki. Autorzy używają wyrażenia konfiguracja dla opisu stanu całego układu, który obejmuje położenie, orientację i konformacje n_x cząsteczek i znajdują konfiguracyjną energię swobodną układu

$$F = kT \ln Q(T) \quad (6.13)$$

gdzie:

$Q(T)$ – konfiguracyjna funkcja podziału; można ją znaleźć grupując cząsteczki wg stanów konfiguracyjnych w taki sposób, że każda grupa jest układem cząsteczek ($f_1 n_x \dots f_i n_x$) i liczby n_0 ; wielkość $f_i n_x$ jest liczbą cząsteczek typu konformacji „i”, natomiast n_0 liczbą „dziur”; jeśli założymy, że całkowita energia układu w danym stanie jest sumą indywidualnych energii cząsteczek (energii wewnątrzcząsteczkowych) i energii „dziur” (energii międzycząsteczkowych), to funkcję podziału można napisać w ogólnej postaci:

$$Q = \sum P_k [(f_1 n_x \dots f_i n_x), n_0] \exp \left\{ -E \frac{[(f_1 n_x \dots f_i n_x), n_0]}{kT} \right\} (f_1 n_x \dots f_i n_x, n_0) \quad (6.14)$$

gdzie:

P_k – całkowita liczba stanów konfiguracyjnych,

$E [(f_1 n_x \dots f_i n_x), n_0]$ – całkowita energia układu, która składa się z sumy wewnątrzcząsteczkowych energii $\sum f_i n_x E_i$ i międzycząsteczkowej energii proporcjonalnej do liczby dziur, tj. $n_0 E_0$.

Całkowitą liczbę stanów konfiguracyjnych P_k można znaleźć, określając liczbę sposobów ułożenia n_0 dziur i $f_i n_x$ cząsteczek o konformacji „i” w sumarycznej objętości cząsteczek i dziur. Obie te wartości są zależne od temperatury. W celu obniżenia wartości P_k należy posłużyć się modelem siatkowym. Gdy temperatura zostaje obniżona, w pewnej temperaturze T_2 stan układu zamraża się - niemożliwa jest dalsza zmiana konformacji poszczególnych cząsteczek w wyniku rotacji, zatem liczba stanów konfiguracyjnych układu jest ustalona i wynosi $P_k = 1$. Układ osiąga stan podstawowy maksymalnego amorficznego upakowania.

Analityczne równania opisujące Q i wynikające z nich równania dotyczące termodynamicznych funkcji F (energii swobodnej) są różne powyżej T_2 i poniżej T_2 . W temperaturze T_2 muszą być spełnione zależności:



$$F_{<T_2}(T_2) = F_{>T_2}(T_2) \quad (6.15)$$

$$i \quad S_{<T_2}(T_2) = S_{>T_2}(T_2) = 0 \quad (6.16)$$

ponieważ konfiguracyjna entropia:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{lub} \quad S = k \ln P_k$$

Powyższe funkcje termodynamiczne nie wykazują nieciągłości w temperaturze T_2 , czyli T_2 nie jest związane z przejściem termodynamicznym I-go rzędu. Jednak ich pochodne (ciepło właściwe, współczynnik rozszerzalności objętościowej, współczynnik ściśliwości) zmieniają się nagle w temperaturze T_2 , co wskazuje, że w tej temperaturze odbywa się przejście termodynamiczne II-go rzędu. Temperaturę T_2 można porównać z eksperymentalnie oznaczoną temperaturą T_g , mimo że T_g leży zawsze powyżej T_2 . Różnica między temperaturą T_2 a eksperymentalnie wyznaczoną wartością T_g zależy od szybkości prowadzenia eksperymentu (ogrzewania lub chłodzenia).

Teorię podaną przez G.D. dość trudno porównać z wynikami doświadczalnymi, z powodu braku numerycznych wartości sztywności łańcucha, mimo że autorzy próbowali obliczyć sztywność łańcucha dla polimerów o znanej temperaturze T_g , pomijając oddziaływania międzycząsteczkowe. Natomiast eksperymentalna zależność T_g od stopnia polimeryzacji wykazuje dobrą zgodność z teorią G.D., przy odpowiednim wyborze energii sztywności łańcucha, zakładając że wpływ energii oddziaływań jest nieznaczny.

W rozważaniach Simhy i Boyera temperatura T_g odpowiada stanowi osiągnięcia stałej wolnej objętości.

Wielkości:

$$[\alpha_L] = \left| \frac{\Delta V_s}{\Delta T} \right|_{T > T_g} \quad i \quad [\alpha_g] = \left| \frac{\Delta V_s}{\Delta T} \right|_{T < T_g}$$

są współczynnikami rozszerzalności objętościowej polimerów odpowiednio powyżej i poniżej T_g dla amorficznych polimerów. W przypadku polimerów częściowo krystalicznych należy wartości α_L i α_g ekstrapolować do stopnia krystaliczności równego zero. Jeżeli przez $[\Delta\alpha]$ oznaczmy różnicę:

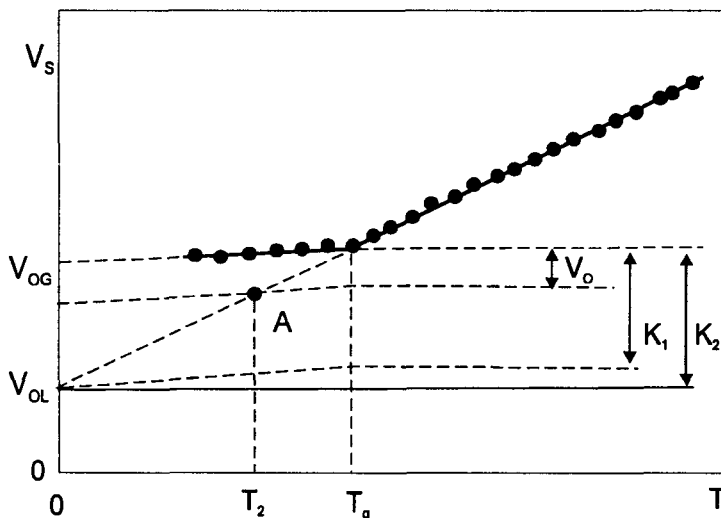
$$[\Delta\alpha] = [\alpha_L] - [\alpha_g] \quad (6.17)$$



$$\text{to } [\Delta\alpha]T_g = \text{const.} = K_1 \quad (6.18)$$

$$[\Delta\alpha]T_g = \text{const.} = K_2$$

K_1 i K_2 przedstawiają wolną objętość w T_g zgodnie z dwoma różnymi jej definicjami przedstawionymi na rys. 6.2. Dla polimerów o ciężarze cząsteczkowym powyżej 10000, dla których nie występują przejścia fazowe poniżej T_g , $K_1 = 0.113$, a $K_2 = 0.164$.



Rys. 6.2. Wykres zależności objętości właściwej V_s od temperatury T ilustrujący różne definicje wolnej objętości w T_g

$$[\Delta\alpha] \cdot T_g = K_1 = V_{OG} - V_{OL},$$

$$[\alpha_L] \cdot T_g = K_2 - \text{wolne objętości zdefiniowane przez Simhę, Boyera,}$$

$$V_0 = 0.025 - \text{wolna objętość WLF [William-Landel-Ferry],}$$

Punkt A i odpowiadająca mu temperatura T_2 wynika z teorii G.D.,

V_{OG} i V_{OL} – objętości właściwe w 0°K wynikające z ekstrapolacji prostoliniowych zależności objętości właściwości od temperatury, odpowiednio poniżej T_g (współczynnik rozszerzalności objętościowej $[\alpha_g]$) i powyżej T_g (współczynnik rozszerzalności objętościowej $[\alpha_L]$)

Moacanin, Simha, korzystając z teorii G.D., wyprowadzili równanie wiążące wartość $[\Delta\alpha] = [\alpha_L] - [\alpha_g]$ z wielkościami charakteryzującymi układ wielkocząsteczkowy:

$$[\alpha_L] - [\alpha_g] = \frac{\frac{zE_0}{2kT_2^2} V_0 S_x^2}{\frac{1}{2} z S_x - \frac{zE_0 S_x^2}{kT_2} - \left(\frac{1}{2} z - 1\right) V_x} \quad (6.19)$$

gdzie:

E_0 – odpowiada energii oddziaływania pary najbliższych sąsiednich segmentów,

$V_0 = \frac{V_w}{V_z + V_w}$ – odpowiada stosunkowi wolnej objętości V_w do całkowitej objętości $V_z + V_w$, przy czym V_z oznacza objętość zajętą,

z – odpowiada liczbie koordynacyjnej siatki,

$$S_0 = \frac{V_0}{1 - \frac{V_x}{\frac{1}{2}z} \left(1 - \frac{2}{P}\right)}, \text{ gdzie } P - \text{stopień polimeryzacji}$$

$$S_x = 1 - S_0$$

$$V_x = 1 - V_0$$

Wartość $\frac{zE_0}{2kT_2}$ można obliczyć z równania (6.20), które wynika z teorii G. B.:

$$\ln \frac{V_0^{\left(\frac{z}{2}-1\right)}}{S_0^{\left(\frac{z}{2}\right)}} = \frac{2E_0 S_x^2}{2kT_2} \quad (6.20)$$

Mnożąc obie strony równania (6.19) przez T_2 i podstawiając wyrażenie (6.20), otrzymuje się następujące równanie na $[\Delta\alpha]T_2$:



$$\{[\alpha_L] - [\alpha_g]\}_{T_2} = \frac{V_0 \ln \frac{V_0^{\left(\frac{z-1}{2}\right)}}{S_0^{\left(\frac{z}{2}\right)}}}{\frac{1}{2} z S_x - 2 S_0 \ln \frac{V_0^{\left(\frac{z-1}{2}\right)}}{S_0^{\left(\frac{z}{2}\right)}} - \left(\frac{1}{2} z - 1\right) V_x} \quad (6.21)$$

$T_2 \approx 4/5 T_g$ (T_2 leży poniżej T_g od 30÷50K). Znajdując eksperymentalne wartości $[\Delta\alpha]$ i T_g , można obliczyć ułamek wolnej objętości V_0 w temperaturze T_g przy założeniu modelu siatki (określona wartość z) i znajomości wartości P . Znając wartość V_0 , można obliczyć z równania (6.20) wartość E_0/kT_g , a następnie energię E_0 w temperaturze T_g . Wydaje się, że energię E_0 można porównać z gęstością energii kohezji, gdyż obie te energie wynikają z oddziaływań międzycząsteczkowych.

Z teorii G.D. wynika również, że w temperaturze T_2 znika konfiguracyjna entropia, tj.: $\frac{S_{\text{konf.}}(T_2)}{n_x k T_2} = 0$. Z drugiej strony entropia konfiguracyjna jest funkcją energii E_0 , energii sztywności łańcucha ϵ , stopnia polimeryzacji P i stałej koordynacyjnej siatki z . Zgodnie z tymi założeniami uzyskano następujące równania:

$$\Phi\left(\frac{E_0}{kT_2}\right) + \lambda\left(\frac{\epsilon}{kT_2}\right) + P^{-1} \ln\left\{[(z-2)P+2]\frac{1}{2}(z-1)\right\} = 0 \quad (6.22)$$

gdzie:

$$\Phi\left(\frac{E_0}{kT_2}\right) = \ln\left(\frac{E_0}{S_0}\right)^{\left(\frac{z-1}{2}\right)} + \frac{V_0}{V_x} \ln\left(\frac{V_0}{V_x}\right)$$

$$\lambda\left(\frac{\epsilon}{kT_2}\right) = \frac{P-3}{P} \ln\left[1 + (z-2)\exp\left(-\frac{\epsilon}{kT_2}\right)\right] + \frac{\epsilon}{kT_2} \frac{(z-2)\exp\left(\frac{-\epsilon}{kT_2}\right)}{1 + (z-2)\exp\left(\frac{-\epsilon}{kT_2}\right)} \quad (6.23)$$

Równanie (6.23) wskazuje na zależność temperatury T_2 (także T_g) od parametru ϵ (energii sztywności łańcucha). Znajdując wcześniej wartość E_0 , można z równania (6.22) wyznaczyć parametr sztywności łańcucha ϵ/kT_2 i następnie

wartość energii ϵ w temperaturze T_g . Stwierdzono liniową zależność temperatury zeszklenia T_g od energii sztywności łańcucha ϵ (rozdział 6.4.1).

Niezależne wyrażenie na wolną objętość równą $[\Delta\alpha]T_g$ wyprowadzili teoretycznie Hirai i Eyring:

$$[\Delta\alpha]T_g = \frac{E_h}{kT_g} \exp\left(-\frac{E_h}{kT_g}\right) \quad (6.24)$$

uzależniając ją od energii wymaganej do wytworzenia dziury E_h . Wartość E_h można łatwo wyznaczyć, znając wartość $\Delta\alpha$ i T_g .

Inną koncepcję przejścia T_g przedstawił Kanig, który obliczył molową entalpię mieszania cząsteczek polimeru i dziur. Entalpia ta w temperaturze T_g równa się zero, ponieważ temperatura T_g jest stanem osiągania pewnego nasycenia dziurami, a ich liczba przy dalszym obniżaniu temperatury nie zmienia się. Jedynym parametrem charakteryzującym polimer jest energia potrzebna do wytworzenia 1 mola dziur A_{MM}^* równoważna pracy rozcieńczenia układu dziurami w temperaturze T_g . Kanig definiuje T_g jako stan, w którym parametr ϕ_{fl}^* osiąga wartość stałą, ϕ_{fl}^* oznacza stosunek pustej objętości $\Delta\alpha \cdot T_g$ (objętości dziur) do wolnej objętości $\alpha_L \cdot T_g$ (objętość dziur plus objętość zajmowaną przez drgania. Objętość drgań jest określona przez amplitudę drgań cząsteczek wokół położenia równowagi). Kanig otrzymuje równania opisujące zależności T_g od masy cząsteczkowej polimeru, udziału molowego rozpuszczalnika i składu kopolimeru. Dla polimerów o wysokim ciężarze cząsteczkowym podaje on proste wyrażenie na A_{MM}^* :

$$A_{MM}^* = 0.664RT_g \quad (6.25)$$

które wskazuje, że wartość T_g jest uzależniona tylko od sił międzycząsteczkowych. Wniosek jest zgodny z zależnościami wynikającymi z równania (6.12) i (6.24), ale jest w sprzeczności z teorią G.D., w której parametr sztywności łańcucha związany z oddziaływaniem wewnątrzcząsteczkowym jest czynnikiem decydującym o wartości temperatury T_g .

Temperatura T_g zależy od częstości zmian wielkości mierzonej w danej metodzie. Np. w metodzie mechaniczno-dynamicznej, w której stosuje się zmienne w czasie naprężenie (często sinusoidalne), zmiana częstości przykładanych sił powodujących odkształcenie prowadzi do uzyskania różnych wartości T_g dla tej samej próbki polimeru. Wynika to z charakteru zjawiska przejścia do stanu szklistego, w którym czas relaksacji próbki (czas potrzebny do ustalenia się równowagi termodynamicznej zależnej od temperatury) jest porównywalny z okresem zmian przyłożonego naprężenia.



Znajdując zależność temperatury T_g od częstości zmian wielkości fizycznej mierzonej w danej metodzie i wykreślając krzywą Arrheniusa, tj. $\log v = f(1/T_g)$, można z nachylenia krzywej określić energię aktywacji przejścia do stanu szklanego ΔH_a . Zagadnieniem tym zajmował się Lewis, który podał dwa niezależne równania opisujące zależności energii aktywacji ΔH_a od temperatury T_g :

$$\Delta H_a = \frac{46.4T_g - 955}{1.048 - 2.35 \cdot 10^{-3} T_g} \quad (6.26)$$

dla polimerów o dużych grupach bocznych albo sztywnym łańcuchu
oraz:

$$\Delta H_a = \frac{77.6T_g - 3030}{0.94 - 1.55 \cdot 10^{-3} T_g} \quad (6.27)$$

dla polimerów o małych grupach bocznych i giętkim łańcuchu.

Podobnym zagadnieniem zależności procesów relaksacji od temperatury zajmowali się Williams, Landel, Ferry, którzy wprowadzili równanie (zw. WLF) opisujące zależność energii aktywacji przejścia do stanu szklanego od temperatury T_g , definiując energię aktywacji jako pochodną wielkości $\ln a_T$ względem temperatury

$$\Delta H_a = R \frac{d(\ln a_T)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (6.28)$$

gdzie:

a_T – stosunek czasów relaksacji τ i τ_s w dwóch temperaturach T i T_s ,

T_s jest nazwana standartową temperaturą równą $T_s = T_g + 50^\circ\text{C}$.

Według WLF:

$$\ln a_T = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (6.29)$$

a energia aktywacji wyraża się równaniem:



$$\Delta H_a = \frac{2.303 RC_1 C_2 T^2}{(C_2 + T - T_g)^2} \quad (6.30)$$

gdzie:

C_1, C_2 – stałe dla danego polimeru.

Równania WLF są słuszne przy założeniu stałości wartości ułamka wolnej objętości $V_0 = \frac{V_w}{V_z + V_w} = 0.025$ dla wszystkich polimerów w temperaturze T_g .

Według Boyera i Floryego energia aktywacji przejścia do stanu szklanego polimerów obejmuje wszystkie czynniki mające wpływ na temperaturę T_g , takie jak: parametr sztywności łańcucha, gęstość energii kohezji oraz czynniki geometryczne (konformacje łańcucha oraz rozmiar, kształt i sztywność bocznych grup łańcucha). Jeżeli jednoczesny ruch kilku merów polimeru w temperaturze T_g pociąga za sobą sąsiednie łańcuchy, to energia aktywacji przejścia do stanu szklanego takiego polimeru będzie wysoka. Dla liniowych łańcuchów ruch będzie łatwy i wartości ΔH_a będą niskie.

Można zatem stwierdzić, że energia aktywacji ΔH_a jest miarą trudności kooperatywnego ruchu cząsteczek polimeru w temperaturze T_g .

Z analizy przedstawionych teorii przejścia polimerów do stanu szklanego wynika, że na podstawie znajomości wartości T_g i współczynników rozszerzalności objętościowej $[\alpha_g]$, $[\alpha_L]$ i $[\Delta\alpha]$ można wnioskować o ważnych parametrach molekularnych: energii oddziaływań międzycząsteczkowych (energia kohezji H_c , energia związana z wytworzeniem dziur E_h i A_{MM}^* , energia Gibbsa E_o) oraz energii oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych (energia sztywności łańcucha ϵ).

6.4. T_g kopolimerów

Wobec coraz szerszego i ważnego zastosowania kopolimerów i mieszanin, których własności mogą być optymalnie modyfikowane przez odpowiednią kopolimeryzację lub wymieszanie polimerów, stało się ważne określenie zależności T_g od budowy kopolimeru oraz udziału wagowego (lub molowego) komonomerów w kopolimerze lub polimerów w mieszaninie.

Pierwszą zależność teoretyczną między T_g i składem kopolimerów podał w 1942 roku Tuckett, rozpatrując wpływ długości sekwencji określonych merów (polimery blokowe) na T_g . Równanie opisujące zależność temperatury T_g od



składu kopolimeru dość szeroko stosowane przez wielu badaczy, zostało podane w 1952 roku przez Gordona, Taylora:

$$A_1 C_1 (T_g - T_{g1}) + A_2 C_2 (T_g - T_{g2}) = 0 \quad (6.31)$$

gdzie:

T_g – temperatura zeszklenia kopolimeru,

T_{g1} – temperatura zeszklenia homopolimeru o ułamku wagowym C_1 w kopolimerze,

T_{g2} – temperatura zeszklenia homopolimeru o udziale wagowym C_2 w kopolimerze,

$C_1 + C_2 = 1$,

A_1 i A_2 – stałe dla danego kopolimeru, przy czym: $A_1 = \Delta\alpha_1$ i $A_2 = \Delta\alpha_2$ są różnicami współczynników rozszerzalności objętościowej powyżej i poniżej T_g obu homopolimerów.

Podstawiając $A_1/A_2 = k$ i $C_1 = 1 - C_2$ oraz wyznaczając T_g kopolimeru, równanie (6.31) uzyskuje następującą postać:

$$T_g = \frac{T_{g1} + (kT_{g2} - T_{g1})C_2}{1 - (1 - k)C_2} \quad (6.32)$$

Gdy $A_1 = A_2$ (czyli $k = 1$), to T_g jest liniową funkcją udziału wagowego C_2 .

Autorzy wyprowadzili równanie (6.31) w oparciu o następujące założenia:

- w idealnym kopolimerze (analogicznie jak w idealnym roztworze) objętości właściwe składników są stałe i równe objętościom właściwym obu homopolimerów (objętości właściwe homopolimerów są addytywne),
- współczynniki rozszerzalności objętościowej α_g i α_L obu składników homopolimerów pozostają takie same w kopolimerze i nie są funkcją temperatury,
- w temperaturze T_g objętości właściwe kopolimeru w stanie szklistym i ciekłym (kauczukopodobnym) są sobie równe.

Mandelkern i współpracownicy próbowali uzupełnić równanie Gordona-Taylora, zastępując objętość właściwą sumą wolnej objętości V_w i zajętej objętości V_z , które charakteryzują się odpowiednimi współczynnikami rozszerzalności objętościowej. Przyjęli, że objętości właściwe komonomerów są stałe i addytywne w kopolimerze. Wychodząc z teorii Foxa i Flory'ego zakładającej stałą wolną objętość w T_g i wprowadzając ułamkową wolną



objętość WLF w T_g , $V_0 = 0.025$, podali oni następujące wzory na stałe A_1 i A_2 w równaniu Gordona-Taylora:

$$A_1 = \alpha_{1L} - V_0 \alpha_{1L} - \alpha_1^*$$

$$A_2 = \alpha_{2L} - V_0 \alpha_{2L} - \alpha_2^*$$

gdzie:

α_1^* i α_2^* – współczynniki rozszerzalności objętości zajętej homopolimerów,

α_{1L} i α_{2L} – współczynniki rozszerzalności objętościowej homopolimerów powyżej T_g (w stanie ciekłym, kauczukopodobnym).

Równanie Mandelkerna wyrażające zależność temperatury T_g od składu kopolimeru zostało podane w następującej postaci:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{C_1 + RC_2} \left(\frac{C_1}{T_{g1}} + \frac{RC_2}{T_{g2}} \right) \quad (6.33)$$

gdzie:

$$R = \frac{T_{g2} A_2}{T_{g1} A_1}$$

Równanie to przechodzi w równanie podane przez Foxa, gdy $R = 1$ lub $k = \frac{T_{g1}}{T_{g2}}$:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{C_1}{T_{g1}} + \frac{C_2}{T_{g2}} \quad (6.34)$$

Równanie (6.33) można przedstawić w postaci dwu równoważnych równań zwanych równaniami Wooda:

$$T_g = k(T_{g2} - T_g) \frac{C_2}{1 - C_2} + T_{g1}$$

$$T_g = -\frac{1}{k}(T_g - T_{g1}) \frac{1 - C_2}{C_2} + T_{g2} \quad (6.35)$$

Równania powyższe pozwalają wyznaczyć k , gdy znane są wartości T_{g1} i T_{g2} z nachylenia prostych przedstawiających zależności $T_g = f(X)$



gdzie:

$$X = (T_g - T_{g1}) \frac{1 - C_2}{C_2} \quad (6.36)$$

lub

$$X = (T_{g2} - T_g) \frac{1 - C_2}{C_2}$$

Obliczona wartość k podstawiona do równania (6.35) wyznacza zależność T_g od udziału wagowego C_1 lub C_2 jednego z komonomerów w kopolimerze. Jeżeli zależności $T_g = f(X)$ nie są prostoliniowe, to równania (6.35) nie są spełnione.

Zagadnieniem zależności temperatury T_g od składu kopolimeru zajmował się również Kanig, którego zasadnicze założenia teorii przejścia do stanu szklanego polimerów zostały już poprzednio omówione. Kanig traktuje kopolimer jako statystyczną mieszaninę merów typu A i B oraz dziur i wyprowadza dla tej mieszaniny molową entalpię mieszania, która w temperaturze T_g (w stanie nasycenia dziurami) jest równa zero. Równanie opisujące zależność T_g od zmodyfikowanego składu Φ_{fB} komonomeru B ma następującą postać:

$$\frac{T_{gA} - T_g}{\Phi_{fB}} = - \frac{\varphi_{f2}^* (2A_{AB}^* - A_{AA}^* - A_{BB}^*)}{R(\ln \varphi_{f1}^* + \varphi_{f2}^*)} \Phi_{fB} - \frac{\varphi_{f2}^* 2(A_{AA}^* - A_{AB}^*)}{R(\ln \varphi_{f1}^* + \varphi_{f2}^*)} \quad (6.37)$$

gdzie:

$$\Phi_{fB} = \frac{C_B}{C_B + C_A \frac{[\Delta\alpha_A]}{[\Delta\alpha_B]}}$$

C_A i C_B – ułamki wagowe składnika A i B w kopolimerze,

$\Delta\alpha_A$ i $\Delta\alpha_B$ – różnice współczynników rozszerzalności objętościowej powyżej i poniżej T_g homopolimerów A i B.

Charakterystyczne parametry φ_{f1}^* i φ_{f2}^* – stałe dla wszystkich polimerów – są zdefiniowane następująco:

$$\varphi_{f1}^* = \frac{\text{obj. "dziur"}}{\text{wolna obj.}} = \frac{[\Delta\alpha_L] T_g}{[\alpha_L] T_g} = \frac{[\Delta\alpha]}{[\alpha_L]} = 0.64$$

$$\varphi_{f2}^* = \frac{\text{obj. "drgań"}}{\text{wolna obj.}} = \frac{[\alpha_g] T_g}{[\alpha_L] T_g} = \frac{[\alpha_g]}{[\alpha_L]} = 0.36$$

Wolna objętość polimeru jest zdefiniowana jako różnica objętości obserwowanej w danej temperaturze oraz objętości cząsteczek w temperaturze zera bezwzględnego (podobnie jak w cieczy czy realnym kryształ) i składa się z dwu części: części ciągłej związanej z drganiami cząsteczek, określonej przez amplitudę drgań i zwanej objętością drgań oraz części nieciągłej, której odpowiadają puste miejsca zwane dziurami (tzw. objętości dziur). W temperaturze T_g następuje zamrożenie stanu uporządkowania z pewnym stopniem nasycenia dziurami. Liczba dziur osiąga wartość, która praktycznie uniemożliwia dalszy ruch segmentów polimerów (nie jest możliwa translacja i rotacja). Dalsze zmniejszenie objętości spowodowane obniżeniem temperatury polimeru, poniżej temperatury T_g , odbywa się przez zmniejszenie objętości drgań. Parametry A_{AA}^* i A_{BB}^* można obliczyć z równania (6.25). Są one zdefiniowane jako prace potrzebne do wytworzenia 1 mola dziur w wolnym od dziur stopie polimeru składającego się z czystych składników odpowiednio A lub B. Parametr A_{AB}^* natomiast jest związany z pracą konieczną do uzyskania 1 mola dziur przy rozdzieleniu elementów strukturalnych składnika A i B. Parametr A_{AB}^* można wyznaczyć, wykreślając zależność:

$$\frac{T_{gA} - T_g}{\Phi_{fB}} = f(\Phi_{fB}) \quad \text{według równania (6.37).}$$

Gdy zależność ta jest prostoliniowa, ze znajomości nachylenia prostej lub rzędnej, odpowiadającej $\Phi_{fB} = 0$, można obliczyć A_{AB}^* , znając wszystkie pozostałe parametry φ_{f1}^* , φ_{f2}^* , A_{AA}^* , A_{BB}^* . Wielkości A_{AA}^* , A_{BB}^* i A_{AB}^* , jako parametry związane z energią oddziaływań międzycząsteczkowych polimeru, można porównać z energią kohezji. Wzory określające A_{MM}^* są analogiczne do wzorów Hayesa opisujących molową energię kohezji przypadającą na jeden stopień swobody.

Równanie (6.37) przechodzi łatwo w równanie Gordona-Taylora (6.31), przy założeniu, że:

$$A_{AB}^* = \frac{A_{AA}^* + A_{BB}^*}{2}.$$

Teoria Gibbsa i DiMarzio przewiduje także określoną zależność temperatury T_g (T_2) od składu kopolimeru. Ponieważ kryterium przejścia II-go rzędu jest zerowanie entropii konfiguracyjnej S w temperaturze T_2 (liczba konfiguracji



$W=1$), zatem dla poszczególnych homopolimerów A i B można napisać następujące równania:

$$\begin{aligned} S(\epsilon_A, E_{0A}, P_A, T_{2A}) &= 0 \\ S(\Delta\epsilon_B, E_{0B}, P_B, T_{2B}) &= 0 \end{aligned} \quad (6.38)$$

gdzie:

ϵ – różnica energii konformacji gauche i trans określająca sztywność łańcucha,

E_0 – energia oddziaływań międzycząsteczkowych,

P – stopień polimeryzacji.

W przypadku zastosowania powyższych równań do opisu polimerów o wysokim stopniu polimeryzacji P zależność entropii S od P można opuścić, z uwagi na to, że dla takich polimerów temperatura T_g nie zależy od stopnia polimeryzacji (np. prace Pezzina). Zakładając dalej, że $E_{0A} = E_{0B} = E_0$, można przyjąć, że entropia S jest funkcją tylko ϵ i T_2 . Ponieważ w wyrażeniu na entropię konfiguracyjną sztywność łańcucha występuje zawsze w postaci czynnika ϵ/kT , zatem można napisać dla obu homopolimerów następujące równania:

$$S\left(\frac{\epsilon_A}{kT_{2A}}\right) = 0, \quad S\left(\frac{\epsilon_B}{kT_{2B}}\right) = 0 \quad (6.39)$$

W przypadku kopolimerów Gibbs, DiMarzio czynią założenia, że energia sztywności ϵ łańcucha jest uśrednioną energią sztywności łańcucha merów A i B.

$$\begin{aligned} \epsilon &= B_A \epsilon_A + B_B \epsilon_B \\ B_A + B_B &= 1 \end{aligned} \quad (6.40)$$

gdzie:

B_A i B_B – ułamek liczby wiązań, wokół których odbywa się rotacja odpowiednio w merach A i B występujących w kopolimerze.

Z powyższego równania wynika, że dla kopolimeru można napisać następujące równanie:



$$S \left(\frac{B_A \epsilon_A + B_B \epsilon_B}{kT_2} \right) = 0 \quad (6.41)$$

Ponieważ entropia jest monotoniczną funkcją temperatury, można porównać argumenty równań (6.40) i (6.41).

$$\frac{\epsilon_A}{kT_{2A}} = \frac{\epsilon_B}{kT_{2B}} = \frac{B_A \epsilon_A + B_B \epsilon_B}{kT_2} \quad (6.42)$$

Po przekształceniu i wyeliminowaniu wielkości ϵ_A i ϵ_B otrzymuje się prostą zależność temperatury T_2 kopolimeru od parametrów B_A i B_B .

$$B_A (T_2 - T_{2A}) + B_B (T_2 - T_{2B}) = 0 \quad (6.43)$$

Równanie to jest równoważne równaniu Gordona-Taylor, z tym, że współczynniki w obu równaniach są inaczej interpretowane. Równanie (6.43) może być przedstawione w innej postaci zawierającej ułamki wagowe komonomerów A i B w kopolimerze:

$$\frac{\alpha_A}{M_A} C_A (T_2 - T_{2A}) + \frac{\alpha_B}{M_B} C_B (T_2 - T_{2B}) = 0 \quad (6.44)$$

gdzie:

C_A – ułamek wagowy składnika A w kopolimerze,

α_A – liczba giętkich wiązań wokół których może odbywać się rotacja w merze A,

M_A – ciężar cząsteczkowy meru A,

wielkości C_B , M_B , α_B mają to samo znaczenie, co podane powyżej dla składnika A w kopolimerze.

Ellerstein podaje następujący wzór na temperaturę T_g kopolimerów o budowie statystycznej:

$$T_g = X_A^2 T_A + X_B^2 T_B + 2X_A X_B T_{AB} \quad (6.45)$$

gdzie:

X_A i X_B – ułamki molowe składników A i B w kopolimerze,

T_A i T_B – temperatura T_g homopolimerów,

T_{AB} – temperatura T_g kopolimeru o składzie $X_A = 0.5$ i $X_B = 0.5$, gdy wartość jest znana lub $T_{AB} = (T_A \cdot T_B)^{1/2}$.



Wyman zakłada, że istnieją dwa czynniki szczególnie ważne w decydowaniu o możliwości ruchów segmentów polimeru, a tym samym o wartości temperatury T_g . Tymi czynnikami są:

- energia powodująca nagłą zmianę albo przynajmniej obniżenie oddziaływań międzycząsteczkowych,
- energia, która wyzwala rotację wokół pojedynczego wiązania segmentów polimeru.

Fakt występowania asymptotycznej zależności temperatury T_g od stopnia polimeryzacji potwierdza występowanie rotacji segmentów łańcuchów. W oparciu o powyższe założenia oraz poprzez analogię do kinetycznego równania Hametta, w którym wpływ struktury na energię aktywacji procesu (albo logarytm stałej szybkości rotacji) może być wyrażony liniową kombinacją czynników przestrzennych i polarnych, Wyman podał następujące równanie opisujące zależność temperatury T_g homopolimerów (i kopolimerów) od energii oddziaływań między i wewnątrzcząsteczkowych:

$$\log T_g = b \sum X_i E_0 + \sum X_i E_{si}^* + C \quad (6.46)$$

gdzie:

- b – stała = 10^{-5} (określona poprzez dopasowanie do wyników doświadczalnych),
- X_i – ułamek molowy składnika „i”,
- E_i – parametr międzycząsteczkowego oddziaływania składnika „i”,
- E_{si}^* – parametr wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania składnika „i”,
- C – stała = $\log T_{g0} = 2.394$, $T_{g0} = 248^\circ\text{K}$ – temperatura T_g polietylenu.

Ponieważ w równaniu (6.46) założono, że energie E i E_s^* kopolimerów zmieniają się liniowo ze zmianą składu, obliczenie wartości tych energii jest proste. Dla dwuskładnikowego kopolimeru, gdy X_1 jest ułamkiem molowym składnika 1, $E_2 < E_1$ i $E_{s2}^* < E_{s1}^*$, otrzymuje się następujące wyrażenia na energie E i E_s^* :

$$\begin{aligned} E &= (E_1 - E_2)X_1 + E_2 \\ E_s^* &= (E_{s1}^* - E_{s2}^*)X_1 + E_{s2}^* \end{aligned} \quad (6.47)$$

Parametr E związany z międzycząsteczkowym oddziaływaniem obejmuje zarówno oddziaływania van der Waalsa, jak i oddziaływania polarne. Można go porównać z molową energią kohezji (energiją potrzebną do rozerwania wiązań międzycząsteczkowych) zdefiniowaną i obliczoną przez Smalla. Parametr E_s^*



jest miarą bliskich oddziaływań, które hamują rotację wokół głównego łańcucha polimeru. Można go obliczyć z równania (6.46), znając energie E i temperatury T_g homopolimerów, a także skład kopolimeru określony przez ułamek molowy jednego ze składników w kopolimerze. Energia E^* , odpowiada maksimum rotacyjnej bariery potencjalnej i zależy od natury podstawnika w merze polimeru.

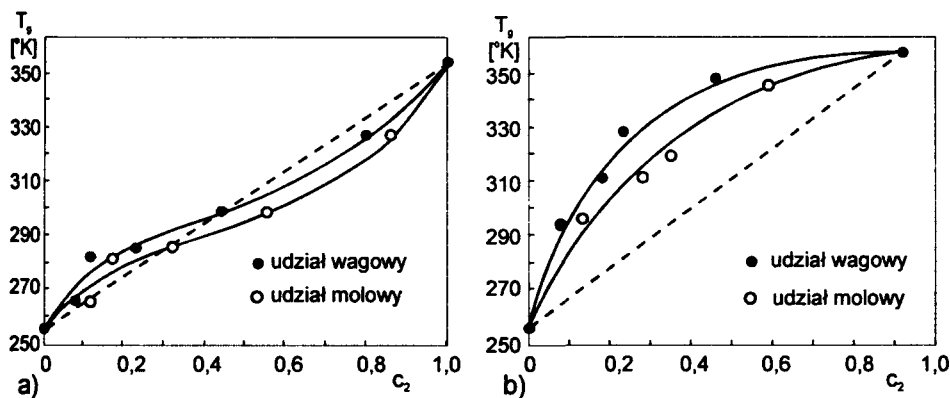
Podany przegląd zależności temperatury T_g od udziału wagowego jednego z komonomerów wskazuje, że T_g jest funkcją składu kopolimeru. Znalezione na drodze doświadczalnej wartości temperatur T_g kopolimerów o różnym (znanym) składzie pozwalają sprawdzić możliwość zastosowania omówionych zależności. Znajomość wartości temperatury T_g , współczynników rozszerzalności objętościowej $[\Delta\alpha_L]$, $[\alpha_g]$, $[\Delta\alpha]$ oraz składu kopolimeru pozwala także na wyznaczenie parametrów molekularnych charakteryzujących układ wielkocząsteczkowy. Parametry te mają istotny wpływ na wiele własności fizycznych kopolimerów.

Wiele teorii opisujących zależności temperatury T_g od struktury i składu kopolimerów znalazło potwierdzenie doświadczalne. Np. Beevers i White wyprowadzili, wykorzystując wyniki doświadczeń, równania opisujące zależności temperatury T_g od składu kopolimerów metakrylanu z akrylonitylem oraz kopolimerów styrenu z akrylonitrylem. Parker i współpracownicy określili wpływ składu na temperaturę T_g kopolimerów metakrylanu metylu ze styrenem. Przeglądowe artykuły obejmujące wyniki badań temperatur T_g i współczynników $[\alpha_L]$, $[\alpha_g]$ i $[\Delta\alpha]$ oraz innych parametrów wielu kopolimerów opublikował Illers a ostatnio Utracki. Podali oni krzywe opisujące zależności tych wielkości od składu kopolimeru. Stwierdzili, że kopolimery nieczęsto spełniają równanie Gordona-Taylora. W badanych zależnościach temperatury T_g od składu kopolimeru występują odchylenia dodatnie lub ujemne od linii prostej oraz odchylenia w postaci minimów lub maximów. Iloczyn $[\Delta\alpha]T_g$ i $[\alpha_L]T_g$ (stałe Boyera) nie są zwykle wielkościami stałymi dla kopolimerów.

6.4.1. T_g kopolimerów chlorku winylidenu

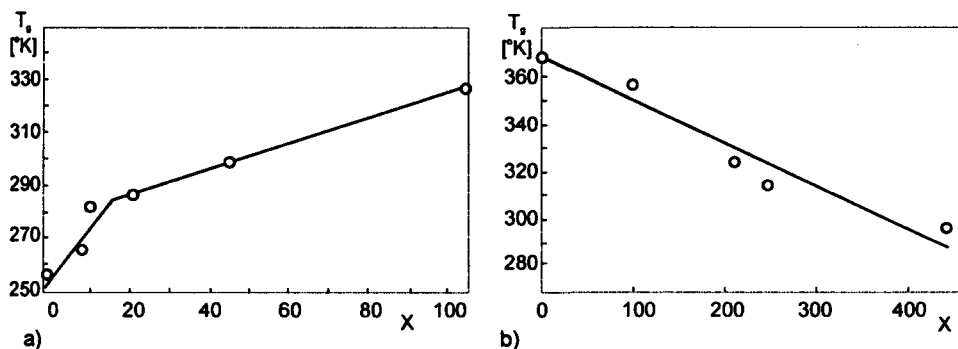
Ilustracją do dyskutowanych teorii T_g i zależności energetycznych związanych z T_g są wyniki badań własnych dotyczących przejścia do stanu szklistego kopolimerów chlorku winylidenu. Na rys. 6.3a,b przedstawiono zależność temperatury T_g kopolimerów (wyznaczonej metodą dylatometryczną) od udziału wagowego komonomerów odpowiednio chlorku winylu i akrylonitrylu. Zależności te nie są prostoliniowe, nie są też zgodne z równaniem Gordona-Taylora (6.31).





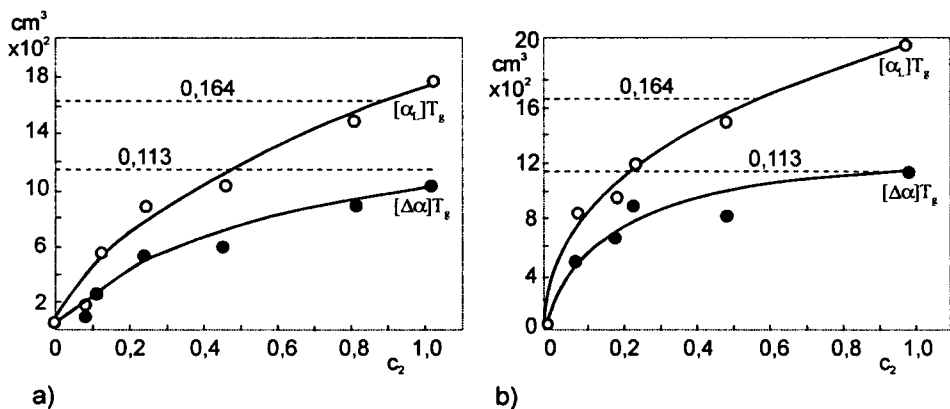
Rys. 6.3. Zależność temperatury T_g od udziału wagowego c_2 (●) i molowego x_2 (○): a) chlorku winylu, b) akrylonitrylu, w kopolimerze chlorku winylidenu [Mucha]

Natomiast temperatura T_g wykreślona w funkcji X na rys. 6.4 a,b wykazuje zależność prostoliniową. Z nachylenia prostych wyznaczono współczynniki k równania Wooda (6.35).



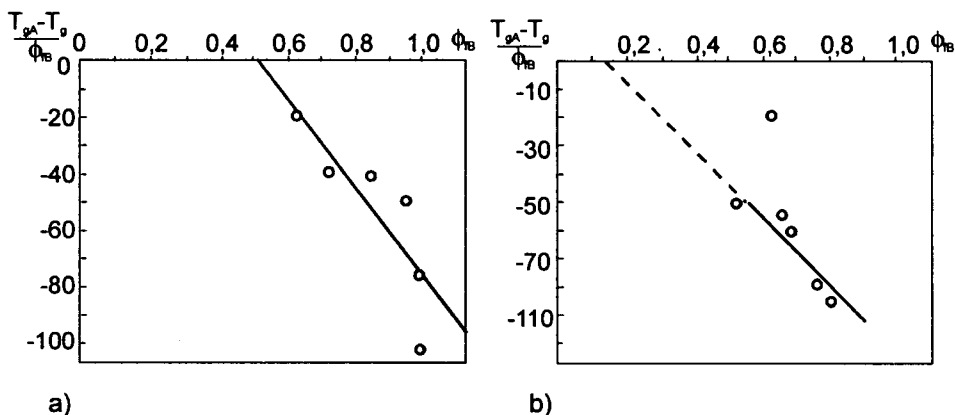
Rys. 6.4. Zależność temperatury T_g od X wynikająca z równania Wooda: otrzymana dla kopolimerów chlorku winylidenu: a) z chlorkiem winylu $k_1 = 1,93$, $k_2 = 0,48$, b) z akrylonitrylem $k = 5,88$

Rys. 6.5a,b przedstawia obliczone wartości wolnych objętości $\Delta\alpha T_g$ oraz $[\alpha_L]T_g$, które wg Simhy-Boyera winny wynosić odpowiednio 0.113 i $0.164 \text{ cm}^3/\text{g}$, wykreślone w funkcji składu kopolimerów chlorku winylidenu.



Rys. 6.5. Wolne objętości (wg Simhy Boyera) $[\Delta\alpha] T_g$ (●) i $[\alpha_L] T_g$ (○) w funkcji udziału wagowego c_2 : a) chlorku winylu, b) akrylonitrylu w kopolimerach chlorku winylidenu

Zgodnie z teorią Kaniga (równanie 6.37), zależność T_g homopolimerów od zmodyfikowanego udziału wagowego Φ winna być liniowa. Na rys. 6.6a,b przedstawiono tę zależność dla badanych kopolimerów chlorku winylidenu.



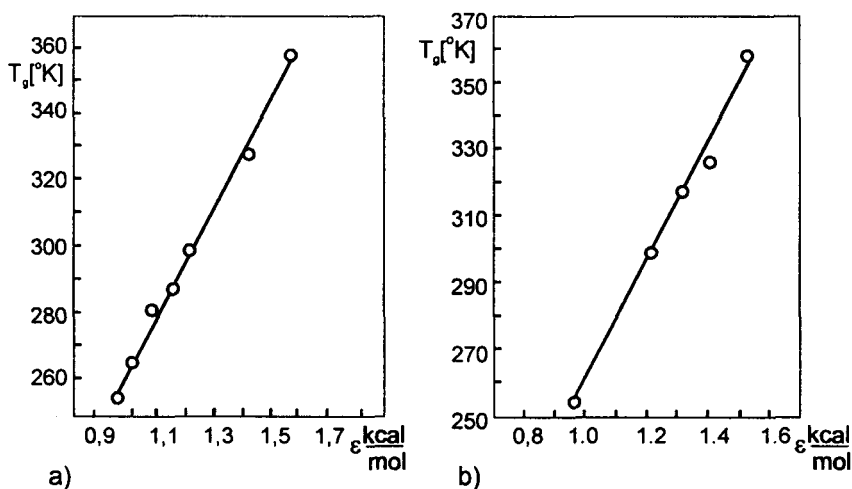
Rys. 6.6. Zależność temperatury $(T_{gA} - T_g)/\Phi_B$ od zmodyfikowanego udziału wagowego Φ_B : a) chlorku winylu, b) akrylonitrylu w kopolimerach chlorku winylidenu

Wyznaczono parametry energetyczne (energie potrzebne do wytworzenia dziur), które wyniosły odpowiednio dla homopolimerów: $A_{AA}^* = 81 \text{ J/mol}$ dla polichlorku winylidenu, $A_{BB}^* = 112 \text{ J/mol}$ dla polichlorku winylu, $A_{BB}^* = 118 \text{ J/mol}$ dla akrylonitrylu. Z nachylenia prostych wykresów 6.6a,b

obliczono te energie dla kopolimerów chlorku winylidenu z chlorkiem winylu $A_{AB}^* = 53 \text{ J/mol}$ i z akrylonitrylem $A_{AB}^* = 74 \text{ J/mol}$.

Wyznaczono także wartości energii sztywności łańcucha polimeru ϵ według teorii G.D. z równania 6.23. Zależność T_g kopolimerów od energii ϵ jest prostoliniowa – rys. 6.7a,b.

Proporcjonalność T_g i ϵ świadczy o tym, że w przypadku badanych kopolimerów sztywność łańcucha jest decydującym parametrem wpływającym na ruchliwość segmentów, a zatem na temperaturę T_g .



Rys. 6.7. Wykres zależności temp. T_g od parametru sztywności łańcucha ϵ dla kopolimerów chlorku winylidenu z: a) chlorkiem winylu, b) akrylonitrylem

6.5. Wpływ usieciowania na temperaturę T_g polimerów

Usieciowanie polimerów może być spowodowane przez reakcje chemiczne lub wpływ zewnętrznych czynników, takich jak wysoka temperatura, promieniowanie jonizujące i elektromagnetyczne o odpowiedniej długości fali. Po usieciowaniu polimeru obserwuje się zmianę jego własności fizycznych między innymi wzrost temperatury T_g .

Fox i Loshaek wyprowadzili równania opisujące zależności temperatury T_g , objętości właściwej i współczynników rozszerzalności objętościowej α od stopnia usieciowania polimeru lub kopolimeru. Rozpatrzmy usieciowany polimer wytworzony z liniowego polimeru przez wprowadzenie ρ punktów usieciowania na gram polimeru. Załóżmy, że każde usieciowanie zostało wytworzone w polimerze przez wyeliminowanie dwu atomów o masie m_x należących do dwóch głównych łańcuchów, tj. w wyniku połączenia dwóch wolnych wartościowości oraz że skurcz objętości wynikający z wprowadzenia każdego usieciowania jest równy V_x . Objętość molowa tak usieciowanych łańcuchów o liczbie punktów usieciowania ρ i ciężarze cząsteczkowym M jest dana przez wyrażenie:

$$V_m(\rho M) = PV_m + V_e - M_x \rho V_x \quad (6.48)$$

gdzie:

P – stopień polimeryzacji,

V_m – objętość mola jednostek x środka łańcucha,

V_e – objętość mola końców łańcucha,

V_x – spadek objętości molowej w wyniku usieciowania,

M_x – masa mola łańcuchów po wyeliminowaniu 2ρ atomów łańcucha na gram polimeru.

$$M_x = \frac{mP}{1 + \rho m_x} \quad (6.49)$$

gdzie:

m – masa mola jednostek x . Jednostek x w łańcuchu jest P .

m_x – masa atomów ulegających zszyciu.

Dzieląc równanie (6.48) przez (6.49), otrzymuje się po przekształceniu wyrażenie na objętość właściwą $V(\rho, M)$ usieciowanego polimeru:

$$V(\rho, M) = V(\infty) + \frac{V_e}{M_x} - [V(x) - V(\infty)]m_x \quad (6.50)$$

gdzie:

$V(\infty) = V_m/m$ – jest graniczną objętością właściwą nie usieciowanego polimeru, o nieskończenie długim łańcuchu, który składa się z samych jednostek x ,

$V(x) = V_x/m_x$.



Zakładając, że $M_x = M$, wyrażenie (6.50) przechodzi w (6.51):

$$V(\rho, M) = V(P) - [V(x) - V(\infty)]m_x \quad (6.51)$$

gdzie:

$V(P)$ – objętość właściwa nieusieciowanego polimeru o liczbie P jednostek x w łańcuchu.

Zakładając liniową zależność wszystkich wymienionych objętości od temperatury, można wyprowadzić następujące wyrażenie na zależność objętości właściwej usieciowanego polimeru od temperatury:

$$V(\rho, M) = V_0(\infty) + [\alpha_\infty]T + \frac{m([\Delta\alpha]T + \Delta V_0)}{M} + \{[\Delta\alpha_x]T + \Delta V_0(x)\}m_x\rho \quad (6.52)$$

gdzie:

$V_0(\infty)$ – objętość właściwa nie usieciowanego polimeru o nieskończonej długości łańcucha w zerze absolutnym,

$$[\alpha_x] = \frac{dV_x}{dT},$$

$$[\Delta\alpha_x] = [\alpha_x] - [\alpha_\infty],$$

$$\Delta V_0(x) = V_0(x) - V_0(\infty),$$

$$\Delta V_0 = V_0(1) - V_0(\infty),$$

$$[\Delta\alpha] = [\alpha_1] - [\alpha_\infty],$$

$V_0(1)$ – objętość właściwa monomeru,

$[\alpha_1]$ – współczynnik rozszerzalności objętościowej monomeru,

$[\alpha_\infty]$ – współczynnik rozszerzalności objętościowej polimeru o nieskończonej długości łańcucha.

Różniczkując równanie (6.52) względem temperatury, otrzymuje się równanie opisujące zależność współczynnika rozszerzalności objętościowej usieciowanego polimeru o ciężarze cząsteczkowym M od stopnia usieciowania ρ :

$$[\alpha_{\rho, M}] = [\alpha_\infty] + \frac{m}{M}[\Delta\alpha] - m_x[\Delta\alpha_x]\rho \quad (6.53)$$



Na podstawie podobnych rozważań można znaleźć wyrażenie opisujące zależność temperatury T_g polimeru od jego ciężaru cząsteczkowego M oraz liczby punktów usieciowań ρ wytworzonych w polimerze:

$$T_g = T_g(\infty) - \left| \frac{m[\Delta\alpha]T_g(\infty) + \Delta V_0}{[\alpha_\infty] - B + \frac{m[\Delta\alpha]}{M} - m_x[\Delta\alpha_\infty]} \right| \frac{1}{M} + \left| \frac{[\Delta\alpha_x]T_g(\infty) + \Delta V_0(x)}{[\alpha_\infty] - B + \frac{m[\Delta\alpha]}{M} - m_x[\Delta\alpha_x]} \right| m_x \rho \quad (6.54)$$

gdzie:

$T_g(\infty)$ – temperatura T_g nieusieciowanego polimeru o nieskończonej długości łańcucha,

B – stała,

inne wartości występujące we wzorze (6.54) zostały zdefiniowane uprzednio.

W przypadku wysokiego M i niskiego ρ wyrażenie (6.54) można przedstawić w następującej uproszczonej postaci:

$$T_g = T_g(\infty) - \frac{K}{M} + K_x \rho \quad (6.55)$$

gdzie:

K i K_x – odpowiednie stałe.

Z równania (6.55) wynika, że wpływ ciężaru cząsteczkowego M i liczby punktów usieciowania na temperaturę T_g polimeru jest podobny – powodują wzrost temperatury T_g . Przy stałym M , zależność T_g od ρ powinna być liniowa. Przy wysokim stopniu usieciowania, prowadzącym do powstania bardziej złożonej struktury (np. sieciowanie przestrzenne), proste założenia przyjęte przy wyprowadzeniu równania (6.55) przestają obowiązywać.

W przypadku polimeru o stałym ciężarze cząsteczkowym M można napisać następujące równanie opisujące zależności współczynnika rozszerzalności objętościowej powyżej T_g – $[\alpha_L(\rho)]$ i temperatury $T_g(\rho)$ od stopnia usieciowania ρ .

$$[\alpha_L(\rho)] = [\alpha_L(\infty)] - K_L \rho$$

$$T_g(\rho) = T_g(\infty) + K_T \rho \quad (6.56)$$

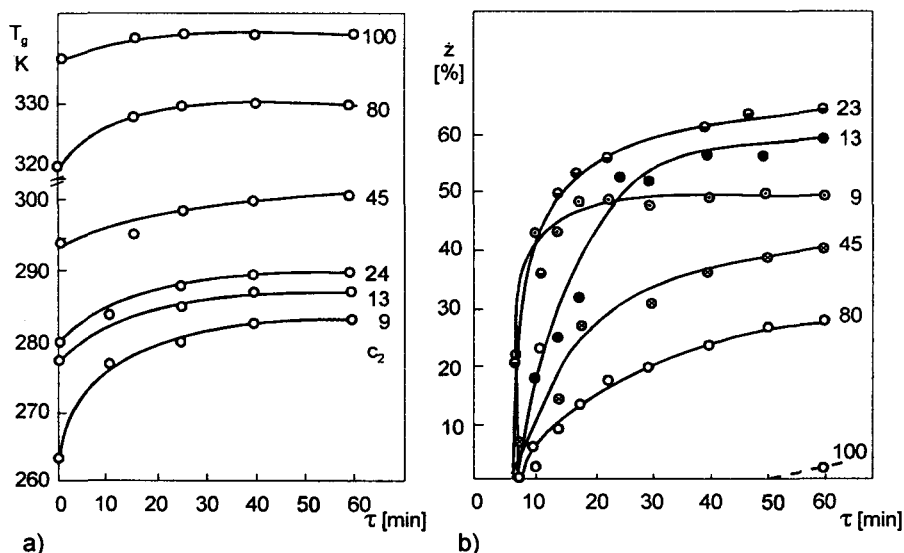


6.5.1. Wpływ promieniowania UV na T_g kopolimerów chlorku winylidenu z chlorkiem winylu (wyniki własne)

Dyskutowane w rozdziale 6.4.1 kopolimery chlorku winylidenu z chlorkiem winylu zostały poddane procesowi fotodegradacji z zastosowaniem promieniowania UV (lampy niskociśnieniowej o 90% udziale promieniowania o długości fali $\lambda = 254$ nm). Określono wpływ promieniowania UV na temperaturę zeszklenia kopolimerów wynikający ze zmiany struktury polimerów, w wyniku degradacji i usieciowania makrocząsteczek.

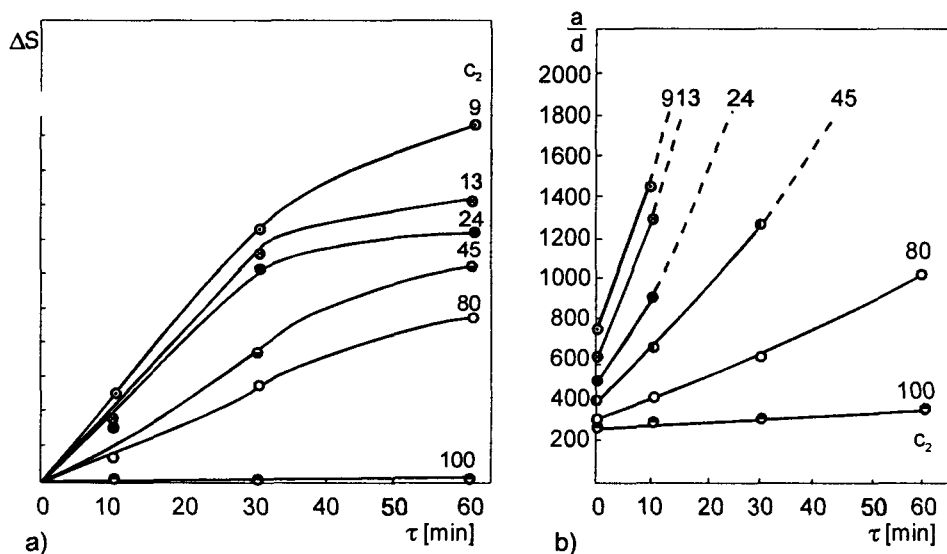
Na kolejnych rysunkach 6.8–6.9 przedstawiono dla kopolimerów chlorku winylidenu z chlorkiem winylu o różnym składzie następujące zależności:

- T_g od dawki napromieniowania UV (rys. 6.8a),
- frakcję żelu w funkcji dawki napromieniowania (rys. 6.8b) (wzrost usieciowania),



Rys. 6.8. a) Zależność temperatury zeszklenia kopolimerów chlorku winylidenu z chlorkiem winylu o różnym składzie od dawki promieniowania, b) Zależność frakcji żelu z od dawki napromieniowania w/w kopolimerów, c_2 – udział wagowy chlorku winylu (w %), τ – czas naświetlania UV

- widma w zakresie UV–VIS będące odbiciem zmiany barwy próbek w procesie degradacji UV (powstawanie podwójnych wiązań sprzężonych (rys. 6.9a),
- absorpcję UV o $\lambda = 254$ nm przez kopolimery o różnym składzie (rys. 6.9b).



Rys. 6.9. a) Zależność stężenia podwójnych wiązań sprzężonych (zmiana pola powierzchni ΔS pod krzywymi widm (UV – VIS) powstałych w wyniku napromieniowania dla kopolimerów chlorku winylidenu o różnym składzie, b) zmiana współczynnika absorpcji a/d z czasem τ naświetlania UV, o $\lambda = 254$ nm
 d – grubość filmu,
 c_2 – udział wagowy chlorku winylu (w %),
 τ – czas naświetlania UV

Największe zmiany T_g i frakcji żelu z obserwuje się we wczesnym stadium napromieniowania. Osiągnięcie plateau na krzywych $T_g = f(\tau)$ i $\xi(\tau)$ wynika z jednoczesnego występowania w kopolimerach procesów degradacji (obniżenie masy cząsteczkowej M) i sieciowania (wzrost stopnia usieciowania ρ). Oba te parametry M i ρ wpływają na zmiany temperatury T_g (równania 6.54, 6.55). Po dłuższym okresie napromieniowania proces degradacji zaczyna odgrywać dominującą rolę, a jego wpływ na T_g znosi się z wpływem wzrostu usieciowania, T_g ustala się. Jednocześnie procesy fizykochemiczne zachodzą w decydującym stopniu na naświetlanej powierzchni filmu i po dłuższym naświetlaniu następuje zabarwienie próbki, które prowadzi do wzrostu absorpcji promieniowania o $\lambda = 254$ nm przez warstwę powierzchniową, działającą jak filtr. Efektywność procesów wewnątrz próbki maleje. Powyższe zmiany właściwości fizycznych zależą od składu kopolimeru i wzrastają wraz ze wzrostem chlorku winylidenu, co jest zgodne z mechanizmem procesu fotodegradacji.

Mechanizm procesu fotodegradacji PCV został przedstawiony w rozdziale 14.3.4. W procesie degradacji w obecności powietrza obserwuje się m.in. powstawanie grup nadtlenkowych i wodorotlenowych. W przypadku kopolimerów chlorku winylu z chlorkiem winylidenu struktura z obecnością grup wodorotlenowych jest mniej prawdopodobna niż struktura usieciowana.

Ponieważ energia dysocjacji wiązania C–Cl jest o około 20 kcal/mol niższa od energii wiązania C–H, szybkość reakcji odszczepiania chlorowodoru wzrasta wraz ze wzrostem zawartości chlorku winylidenu w kopolimerze.

Powstawanie wody wpływa na zmniejszenie ilości wolnych rodników wodoru. Wodór może reagować z rodnikiem nadtlenkowym, prowadząc do powstania rodnika wodoronadtlenkowego.

Struktury powstające w wyniku napromieniowania kopolimeru chlorku winylidenu z chlorkiem winylu to przede wszystkim układy sprzężonych wiązań podwójnych powstające w wyniku odszczepiania wewnątrzcząsteczkowego HCl i układy usieciowane powstające w wyniku reakcji makrorodników sąsiednich cząsteczek lub poprzez mostek tlenowy w obecności tlenu z powietrza (wzrost frakcji żelu – rys. 6.8b). Powstające układy wiązań sprzężonych, które powodują obserwowane zmiany widma UV–VIS, mają pewien rozkład. Wynika to z większego prawdopodobieństwa odszczepiania HCl w pobliżu już powstałego podwójnego wiązania. Obserwowana barwa polimeru nie może być wyjaśniona istnieniem jedynie przypadkowego rozkładu nienasyconych podwójnych wiązań i może wynikać z ich grupowania.

Kopolimery o wzrastającej zawartości chlorku winylidenu degradują się łatwiej, następuje szybki wzrost liczby podwójnych wiązań i największa zmiana widma (rys. 6.9a), co może być spowodowane większą absorpcją promieniowania o 254 nm (rys. 6.9b).

Powstające w wyniku tworzenia się układu wiązań sprzężonych zabarwienie filmów przesuwają się w kierunku długofalowym widma wraz ze wzrostem zawartości chlorku winylidenu w kopolimerze.

6.6. Temperatura zeszklenia jako kryterium mieszalności polimerów

Od lat siedemdziesiątych aż do chwili obecnej dużym zainteresowaniem cieszą się mieszaniny polimerowe jako nowa grupa materiałów polimerowych o interesujących, niekiedy bardzo specyficznych właściwościach. Mieszanie polimerów jest formą fizycznej modyfikacji polimerów. Wyjaśnienie zależności



między strukturą a właściwościami mieszanin polimerowych jest istotne z naukowego punktu widzenia, ale ma również duże znaczenie technologiczne.

Właściwości mechaniczne w fazie skondensowanej i właściwości termiczne mieszanin polimerów zależą od ich struktury fazowej, która z kolei określana jest przez termodynamikę układu.

Kompozycje polimerowe można podzielić ze względu na ich stan fazowy na mieszalne (jednofazowe, homogeniczne) i niemieszalne (wielofazowe, heterogeniczne) na poziomie cząsteczkowym. Mieszanie dwóch dowolnych składników w stałych warunkach ciśnienia i temperatury można opisać za pomocą entalpii swobodnej mieszania (ΔG^M):

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \quad (6.57)$$

gdzie:

ΔH^M – entalpia mieszania [kJ/kg],

ΔS^M – entropia mieszania [kJ/kgK],

T – temperatura [K].

Warunkiem koniecznym do wystąpienia mieszalności jest ujemna wartość ΔG^M :

$$\Delta G^M < 0 \quad (6.58)$$

Jednakże nie jest to warunek wystarczający. Rozważania stabilności układu wymagają ponadto, by spełniona była nierówność:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^M}{\partial x_i^2} \right)_{p,T} > 0 \quad (6.59)$$

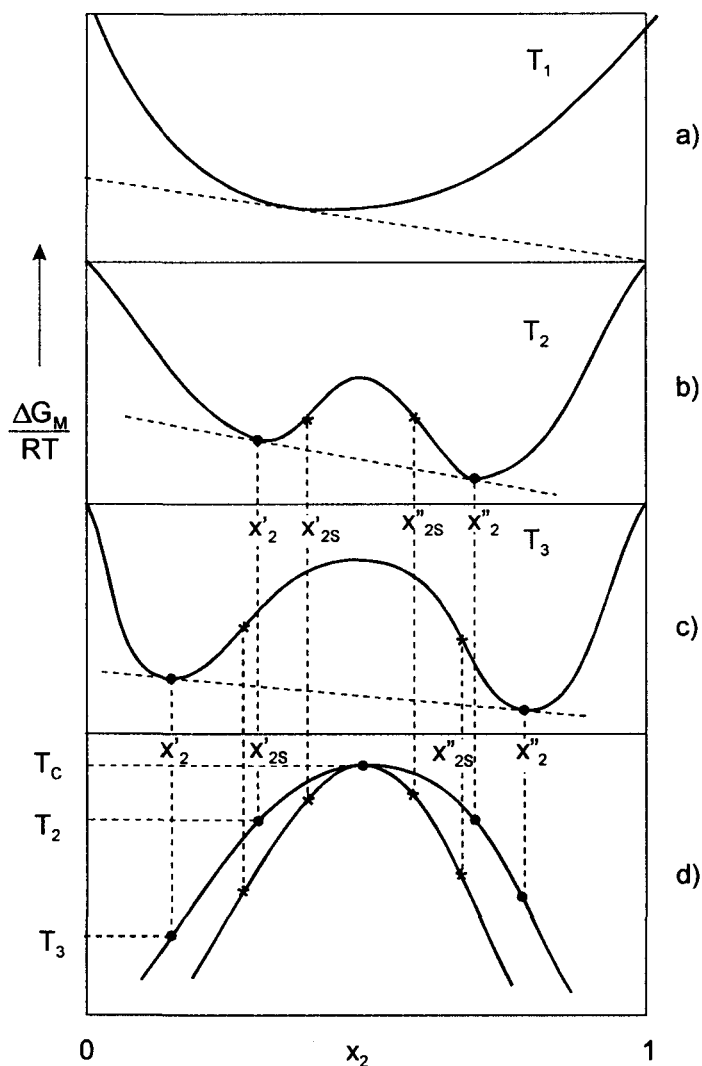
gdzie

x_i – ułamek objętościowy lub wagowy i-tego składnika.

Nierówność (6.59) jest warunkiem koniecznym i wystarczającym, by dwuskładnikowa mieszanina tworzyła stabilny, homogeniczny i jednofazowy układ w całym zakresie składu. Matematycznie oznacza to, że ΔG^M ze względu na stężenie jest funkcją wypukłą w dół w całym zakresie składu (rys. 6.10).

Na rysunku 6.10 przedstawiono przebieg zmian entalpii swobodnej mieszania i odpowiadający temu wykres fazowy dla mieszaniny dwóch składników wykazujących górną krytyczną temperaturę rozpuszczania.





Rys. 6.10. Zmiana entalpii swobodnej mieszania w funkcji stężenia dla dwuskładnikowego układu

Zmiana funkcji ΔG^M przedstawiona na rys. 6.10a zgodnie z kryterium (6.59) odpowiada układowi całkowicie mieszalnemu. W tym przypadku rozseparowanie układu na dwie fazy wymaga wzrostu entalpii swobodnej mieszania, co jest niekorzystne termodynamicznie. Odmierna sytuacja występuje, gdy funkcja $\Delta G^M(x)$ nie jest wypukła w dół w całym zakresie składu (rys. 10b. w T_1 i 10c. w T_2 , $T_2 < T_1$). Dla stężeń składnika 2 zawartych między 0 a

x'_2 oraz x''_2 a 1 tworzą się stabilne mieszaniny homogeniczne (mieszalne). Pomiędzy x'_2 a $x''_{2,s}$ a także między $x''_{2,s}$ a x''_2 możliwe jest powstanie mieszanin homogenicznych metastabilnych. Punkty przegięcia, dla których $(\partial^2 \Delta G^M / \partial x_i^2)_{p,T} = 0$ stanowią stężenia określające linie spinodalu. Pomiędzy $x'_{2,s}$ a $x''_{2,s}$ mogą powstać tylko niestabilne mieszaniny. Zarówno mieszaniny metastabilne, jak i niestabilne dość łatwo rozdzielają się na dwie fazy o składach odpowiadających punktom x'_2 i x''_2 . Proces ten jest uprzywilejowany termodynamicznie ze względu na towarzyszące mu zmniejszenie entalpii swobodnej mieszania.

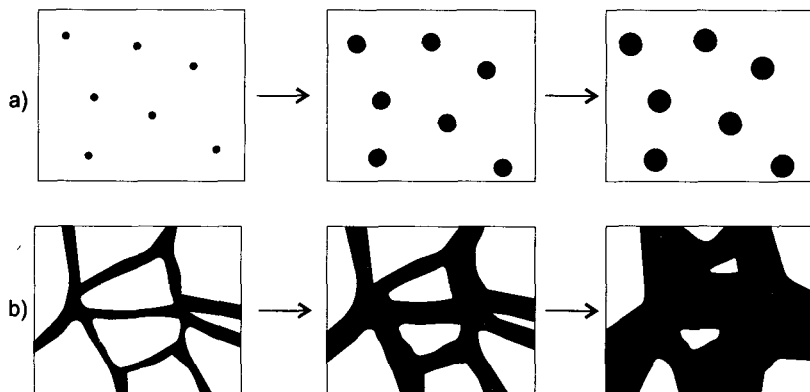
Rysunek 6.10d pokazuje schematycznie sposób sporządzania wykresu fazowego w oparciu o znajomość przebiegu funkcji termodynamicznych. Linia ciągła, zwana linią binodalu, oddziela obszar występowania mieszaniny w postaci jednofazowej od obszaru dwufazowego. Linia spinodalu tworzy granicę między mieszaninami w stanie meta- i niestabilnym. Separacja faz ma różny charakter w zależności od stanu, w jakim znajduje się mieszanina. Pomiędzy linią binodalu a spinodalu separacja faz generowana jest mechanizmem nukleacji i wzrostu. Nukleacja jest procesem powstawania początkowych fragmentów nowej i bardziej stabilnej fazy wewnątrz metastabilnej fazy macierzystej.

Do utworzenia zarodka nowej fazy wymagany jest wzrost entalpii swobodnej, co ilustruje rysunek 6.10. Zarodek ten różni się od otaczających go cząsteczek nadmiarem energii powierzchniowej, odpowiedzialnej za dalszy jego wzrost i tworzenie nowej fazy. Z powodu aktywacyjnego charakteru nukleacji, cząsteczki tworzące zarodek są silnie powiązane między sobą i niezdolne do dyfuzji. Cząsteczki fazy macierzystej dyfundują natomiast do fazy o mniejszym stężeniu. Tworzący się gradient potencjału chemicznego wspiera rozwój powstałych zarodków.

Zazwyczaj szybkość dyfuzji maleje ze spadkiem temperatury, podczas gdy szybkość wzrostu zarodków rośnie. Wyrównanie tych szybkości daje maksymalną szybkość wzrostu, zazwyczaj kilka stopni poniżej linii binodalu. W obszarze ograniczonym linią spinodalu zachodzi separacja faz kontrolowana dyfuzyjnie, zwana rozpadem spinodalnym. Proces ten ma charakter kinetyczny i polega na tworzeniu w sposób spontaniczny i ciągły nowej fazy wewnątrz niestabilnej fazy macierzystej.

W odróżnieniu od mechanizmu nukleacji rozpad spinodalny tworzy strukturę dwufazową, która jest w sposób charakterystyczny jednakowa i zawiera szereg połączeń międzyfazowych. Schematycznie przedstawienie struktur wynikających z rozdziału fazowego według obydwu mechanizmów przedstawia rysunek 6.11.





Rys. 6.11. Struktura fazowa powstająca w wyniku procesu: a) nukleacji, b) rozpadu spinodalnego

Efektom mieszania związków wielkocząsteczkowych są zazwyczaj układy wielofazowe, co spowodowane jest niewielkimi przyrostami entropii mieszania przy często spotykanej dodatniej wartości entalpii mieszania.

Przyczyny braku mieszalności wśród polimerów daje się wyjaśnić w oparciu o teorię Flory'ego–Hugginsa. Najprostszy model sieciowy mieszaniny dwóch polimerów stanowi rozwinięcie teorii roztworów polimerów i zakłada, że entropia mieszania składa się jedynie z entropii kombinatoryjnej:

$$\Delta S^M = -k(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (6.60)$$

gdzie:

k – stała Boltzmann'a,

n – liczba cząsteczek,

a entalpia mieszania równa się:

$$\Delta H^M = \frac{Vz\epsilon x_1 x_2}{V_s} \quad (6.61)$$

gdzie:

V – objętość mieszaniny,

x_1, x_2 – ułamki objętościowe składników mieszaniny,

z – liczba koordynacyjna sieci,

ϵ – energia oddziaływań,

V_s – objętość segmentu makrocząsteczki.

Kombinacja równań (6.60) i (6.61) daje następującą zależność entalpii swobodnej mieszania odniesionej do jednostki objętości:

$$\frac{\Delta G^M}{V} = \frac{z\varepsilon}{V_s} x_1 x_2 + kT \left(\frac{x_1}{V_1} \ln x_1 + \frac{x_2}{V_2} \ln x_2 \right) \quad (6.62)$$

V_1, V_2 – objętość molowa składnika 1 i 2, wielkość $z\varepsilon/kT$ nazywa się parametrem oddziaływań χ ; jego wartość ma decydujący wpływ na stan fazowy mieszaniny; rolę parametru oddziaływań χ łatwo zrozumieć, przyjmując zaproponowany przez Kammera sposób analizy równania (6.62); uwzględniając tylko oddziaływania między sąsiadującymi segmentami makrocząsteczki, można w pewnym przybliżeniu napisać wyrażenie na entalpię mieszania:

$$\Delta H^M = \chi kT N x_1 x_2 \quad (6.63)$$

i parametr oddziaływań:

$$\chi = \frac{V_1}{kT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6.64)$$

gdzie:

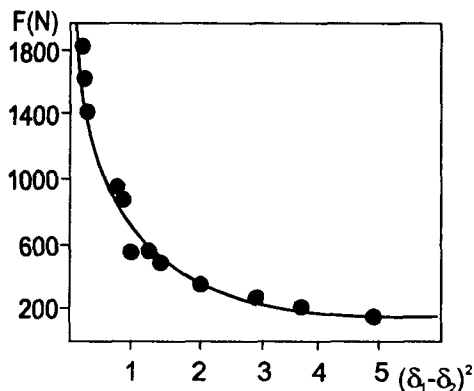
- δ_1, δ_2 – parametry rozpuszczalności,
 - V_1 – objętość molowa składnika 1,
 - χ – parametr oddziaływań Flory'ego, Hugginsa opisujący różnice energii oddziaływań przypadających na 1 cząsteczkę
- $$\chi = \frac{1}{kT} \left[\varepsilon_{12} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) \right]; \quad \varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{12} - \text{energije oddziaływań międzycząsteczkowych składników 1 i 2 mieszaniny.}$$

Parametr $(\delta_1 - \delta_2)^2$ może być obliczany dla danej pary polimerowej, a jego związek z siłami kohezji przedstawiony jest na rys. 6.12.

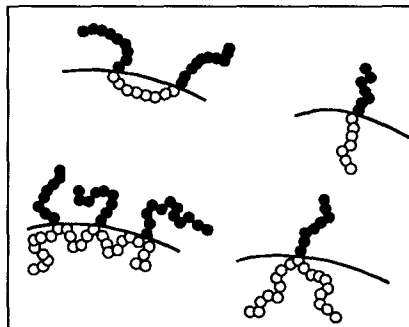
Niskie wartości $(\delta_1 - \delta_2)^2$ są wynikiem dużych wartości sił adhezji na granicy fazy obu polimerów, które są związane z:

- międzyfazowymi wiązaniami chemicznymi zależnymi od rodzaju i ilości reaktywnych grup funkcyjnych,
- dyfuzją łańcuchów poprzez obszar międzyfazowy zależną od czasu, metody mieszania oraz masy cząsteczkowej składników,
- oddziaływaniami elektrostatycznymi prowadzącymi do przesunięcia ładunku elektrycznego i utworzenia warstwy naładowanej.





Rys. 6.12. Zależność między siłą kohezji a różnicą parametrów rozpuszczalności



Rys. 6.13. Różne typy kopolimerów działające jako czynniki międzyfazowe

W celu poprawy mieszalności układów polimerowych stosuje się substancje międzyfazowe poprawiające adhezję, a z tym związane właściwości mechaniczne mieszanin. Często do substancji międzyfazowych (zwanymi kompatibilizatorami) należą nisko lub wysokocząsteczkowe kopolimery blokowe lub szczepione obu składników mieszaniny, np. rys. 6.13.

Wiele mieszanin organicznych związków małowcząsteczkowych charakteryzuje dodatnia wartość entalpii mieszania. Wynika stąd, że parametr χ jest także większy od zera. Ponieważ jednak związki te są mieszalne, czyli spełniona jest nierówność (6.59), oznacza to, że człon entropowy $T\Delta S^M$ przewyższa co do wartości bezwzględnej wartość ΔH^M .

W przypadku niskich wartości ΔS^M mieszalność jest uwarunkowana spełnieniem nierówności $\chi < 0$ i cechuje pary polimerowe charakteryzujące się egzotermicznym ciepłem mieszania, a więc zdolne do oddziaływań specyficznych, w wyniku tworzenia wiązań wodorowych, kompleksów z przeniesieniem ładunku lub tworzenia dipoli (np. liniowe poliestry z polichlorkiem winylu). W przypadku wystąpienia mieszalności polimerów, a nie jest to zjawisko tak rzadkie jak początkowo przypuszczano, występuje zazwyczaj dolna krytyczna temperatura rozpuszczania. W odróżnieniu więc od większości organicznych związków małowcząsteczkowych mieszalne polimery tworzą homogeniczne jednofazowe kompozycje w niskich temperaturach, podczas gdy w wyższych temperaturach następuje separacja faz.

Układy mieszalne na poziomie cząsteczkowym tworzą układy homogeniczne charakteryzujące się, podobnie jak kopolimery, pojedynczą temperaturą zeszklenia, której wartości leżą najczęściej między wartościami czystych

składników mieszaniny. Układy heterofazowe polimerów niemieszalnych lub częściowo mieszalnych posiadają dwie temperatury zeszklenia charakterystyczne dla polimerów wchodzących w skład mieszaniny. W przypadku całkowitej niemieszalności polimerów ich temperatury zeszklenia pozostają niezmienione.

Dla mieszanin homogenicznych dwóch polimerów lub polimeru i plastifikatora stosuje się podobne równania półempiryczne jak w przypadku kopolimerów statystycznych, opisujące zależności temperatury zeszklenia T_g mieszaniny od składu np.:

Równanie Foxa:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{C_1}{T_{g1}} + \frac{C_2}{T_{g2}} \quad (6.65)$$

Równanie Couchmana:

$$\ln T_g = \frac{C_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + C_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{C_1 \Delta C_{p1} + C_2 \Delta C_{p2}} \quad (6.66)$$

Równanie Pochana:

$$\ln T_g = C_1 \ln T_{g1} + C_2 \ln T_{g2} \quad (6.67)$$

gdzie:

C_1, C_2 – udziały wagowe składników mieszaniny,

T_{g1}, T_{g2} – temperatury zeszklenia polimerów,

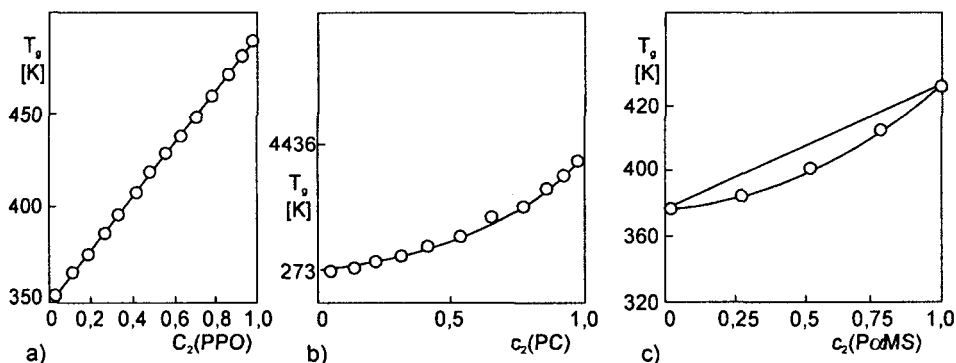
$\Delta C_{p1}, \Delta C_{p2}$ – zmiany ciepła właściwego w stałym ciśnieniu w temp. T_{g1}, T_{g2} .

Różne metody badania mieszalności polimerów oparte są na niejednakowych obserwowalnych krytycznych rozmiarach fazy zdyspergowanej, np. w przypadku temperatury zeszklenia jest ona proporcjonalna do długości segmentu równej kilkadziesiąt Å. Dla porównania krytyczne rozmiary obserwowane w różnych metodach są następujące:

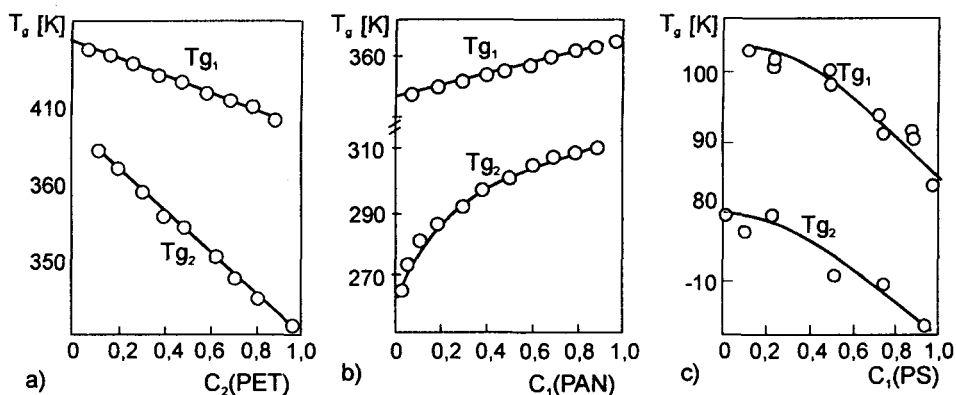
1. separacja faz w roztworze	$\Rightarrow 1\mu\text{m},$
2. lepkość roztworów	$\Rightarrow 1\mu\text{m},$
3. przepuszczalność gazów	$\Rightarrow 1\mu\text{m},$
4. mikroskopia optyczna	$\Rightarrow 0,1\mu\text{m},$
5. mikroskopia elektronowa	$\Rightarrow 2\text{ Å},$
6. przezroczystość filmów	$\Rightarrow \text{kilkaset Å},$
7. rozpraszanie światła	$\Rightarrow 1\mu\text{m},$
8. temperatura zeszklenia	$\Rightarrow \text{kilkadziesiąt Å}.$



Na podstawie analizy wielu prac eksperymentalnych można stwierdzić, że większość mieszanin polimerowych jest heterogeniczna. Do tej grupy należą polimery częściowo krystaliczne, chociaż mogą tworzyć układy homogeniczne przy niskim udziale wagowym polimeru krystalicznego (np. PEO z chitozanem), jeżeli oddziaływania składników mieszaniny są znaczne. Na kolejnych rysunkach (6.14, 6.15) przedstawiono przykładowe zależności temperatury zeszklenia od składu mieszaniny dla układów homogenicznych i heterogenicznych.



Rys. 6.14. Zależność T_g od składu mieszaniny dla homogenicznych mieszanin polimerowych: a) PS/PPO (metoda dylatometryczna) [Mucha], b) PC/kopolimer PCV/PCVD (stratność mechaniczna), c) PS/Pα Metylostyren (metoda DSC) [Wunderlich]



Rys. 6.15. Zależność T_g od składu mieszaniny dla heterogenicznych mieszanin polimerowych. Temperatura T_g oznaczona metodą dylatometryczną: a) PET/PC, b) PAN/PCVD, c) PS/iPP [Mucha]

Mieszalność polimerów zależy zatem od:

- budowy chemicznej składników,
- oddziaływań specyficznych grup funkcyjnych, sił kohezji,
- różnicy parametrów rozpuszczalności,
- składu mieszaniny,
- masy cząsteczkowej składników,
- metody otrzymywania,
- substancji międzyfazowych.

Temperatura zeszklenia jest jednym z kryteriów mieszalności, a przez to oddziaływań polimerowej mieszaniny.

6.7. Metody oznaczania temperatury zeszklenia T_g

Metoda dylatometryczna

Jest to jedna z najważniejszych metod prowadzących do wyznaczenia temperatury zeszklenia polimerów T_g , niestety coraz rzadziej stosowana ze względu na dużą pracochłonność oraz rozwój wielu innych szybkich metod badawczych, np. skaningowej kalorymetrii różnicowej. W metodzie dylatometrycznej stosuje się najczęściej dylatometr szklany typu Bekedahl'a o kalibrowanej kapilarze o długości około 0.30÷0.50 m i zbiorniczku o pojemności do 10 cm³. Po wypełnieniu zbiorniczka dylatometr próbką, a następnie nalaną pod próżnią rtęcią, prowadzi się badania zmiany położenia słupa rtęci w dylatometrycznej kapilarze, obniżając stopniowo temperaturę w termostacie co 5°C, rozpoczynając od temperatury około 50°C wyższej od przewidywalnej temperatury zeszklenia. Do wyznaczenia objętości właściwej próbki w określonej temperaturze konieczna jest znajomość innych parametrów, takich jak objętość właściwa próbki w temperaturze 20 lub 25°C, ($V_{s25} = 1/\rho_{25}$, ρ_{25} – gęstość próbki w temperaturze 25°C), masa rtęci wypełniającej dylatometr, przekrój kapilary, które muszą być wyznaczone niezależnie. Objętość właściwą V_s w danej temperaturze T oblicza się wg wzoru:

$$V_s = V_{s25} + [\alpha] \Delta T \quad (6.68)$$

$$[\alpha] = \frac{\Delta V_s}{\Delta T} = \alpha_s V_{s25} + \frac{S}{m} \frac{\Delta h}{\Delta T} - \frac{V_{Hg}}{m} (\alpha_{Hg} - \alpha_s)$$

gdzie:

ΔT – przyrost temperatury $T-25^\circ\text{C}$,



V_{Hg}, m – objętość w temperaturze $25^{\circ}C$ i masa rtęci,

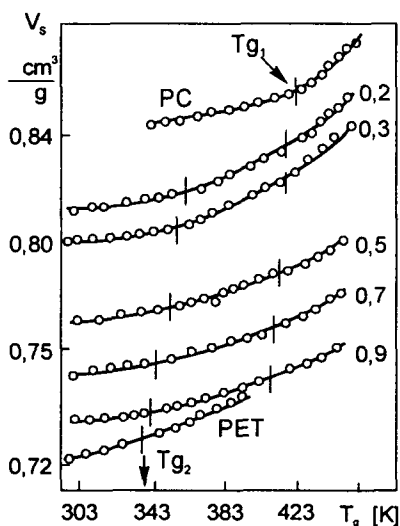
S – przekrój kapilary,

Δh – zmiana wysokości słupa rtęci przy zmianie temperatury o ΔT ,

α_{Hg}, α_s – współczynniki rozszerzalności objętościowej rtęci
($\alpha_{Hg} = 18.2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/deg}$) i szkła ($\alpha_s = 14.2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/deg}$).

Równanie (6.68) zostało wyprowadzone w oparciu o podstawowe równanie dylatometryczne z uwzględnieniem rozszerzalności rtęci i szkła. Wykreślając zależność objętości właściwej V_s od temperatury T , można określić temperaturę zeszklenia T_g z punktu przecięcia prostych.

Na rysunku 6.16 przedstawiono wykres zależności objętości właściwej od temperatury otrzymany dla mieszaniny polimerowej PET z PC.



Rys. 6.16. Zależność V_s od temperatury T_g otrzymana dla mieszaniny PET z PC o różnym udziale wagowym PET

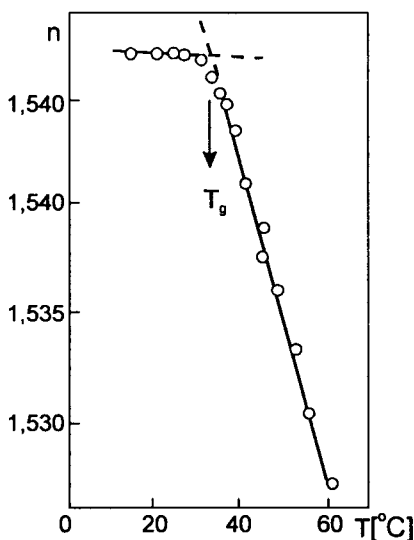
Nachylenia prostych opisanych poniżej i powyżej temperatury T_g określają współczynniki rozszerzalności objętościowej polimeru (rys. 6.1):

$$\text{tg } \beta_l = \left(\frac{\Delta V_s}{\Delta T} \right)_{T < T_g} = [\alpha_g], \quad \alpha_g = \frac{[\alpha_g]}{V_{sT_g}} = \frac{1}{V_{sT_g}} \left(\frac{\Delta V_s}{\Delta T} \right)_{T < T_g}$$

$$\operatorname{tg} \beta_2 = \left(\frac{\Delta V_s}{\Delta T} \right)_{T > T_g} = [\alpha_L], \quad \alpha_L = \frac{[\alpha_L]}{V_{sT_g}} = \frac{1}{V_{sT_g}} \left(\frac{\Delta V_s}{\Delta T} \right)_{T > T_g}.$$

Metoda refraktometryczna

W metodzie tej stosuje się refraktometr, np. Abbe'go, za pomocą którego wyznacza się współczynnik załamania światła n polimeru, podobnie jak dla cieczy. Trudności tej metody to: 1. właściwe dobranie pryzmatu Abbe'go (dla określonego zakresu n), 2. ograniczony zakres temperatury, 3. osiągnięcie właściwego przylegania próbki w postaci folii do pryzmatu wymagane dla zniwelowania rozpraszania światła na granicy folii i otrzymania obrazu o kontrastowej granicy. Zastosowanie olejku imersyjnego o odpowiednim współczynniku załamania poprawia kontrast, ale ogranicza prawidłowy odczyt n polimeru. Najczęściej stosuje się naciskowe przylepianie polimeru do pryzmatu w podwyższonej temperaturze. Po odczycie współczynnika załamania n w temperaturze powyżej T_g następuje powolne chłodzenie próbki z szybkością około $2^\circ/\text{min}$. Kolejne odczyty n pozwalają na wykreślenie zależności $n = f(T)$ przedstawionej na rysunku 6.17. Punkt przecięcia prostoliniowych zależności odpowiada temperaturze zeszklenia.



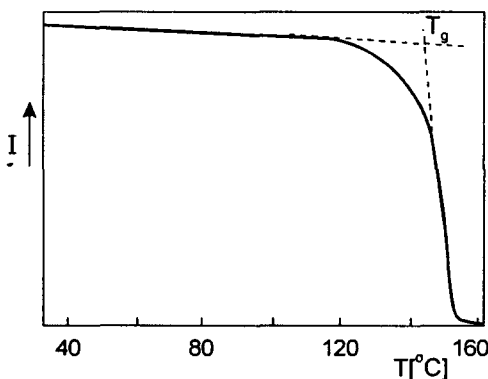
Rys. 6.17. Wykres współczynnika załamania światła n od temperatury T (przykład dla żywicy poliestrowej) [Mucha]

Metoda termooptyczna

Technika oparta na badaniach przepuszczalności światła przez film polimerowy może być stosowana do badań procesów kinetyki krystalizacji, kinetyki tworzenia mezofazy oraz przejść fazowych, takich jak topnienie czy krystalizacja, związanych ze zmianą dwójłomności próbki w w/w procesach. Oczywiście wymagane jest, by dwójłomne anizotropowe obszary (np. krystaliczne) miały dość duże rozmiary w porównaniu z długością fali padającego światła. Przepuszczalność światła spolaryzowanego zależy nie tylko od rozmiaru, kształtu i uporządkowania, lecz także od anizotropii orientacji obszarów polimeru. W polimerach amorficznych, pozbawionych anizotropii, należy wymusić anizotropię orientacji łańcucha, np. poprzez zarysowanie filmu igłą.

W skład urządzenia pomiarowego wchodzi mikroskop polaryzacyjny (o skrzyżowanych polaroidach) z nałożoną na okular komórką termooptyczną (np. firmy Mettler) służącą do pomiaru natężenia światła przepuszczanego przez próbkę. W polu widzenia mikroskopu obserwuje się świecące rysy dwójłomne otrzymane w wyniku mechanicznej deformacji filmu. Do kontrolowanego wzrostu temperatury stosuje się piec grzejny (np. firmy Mettler), w którym umieszczamy próbkę między szklanymi płytkami. Po osiągnięciu temperatury zeszklenia wymuszona anizotropia filmu zanika skutkiem wzrostu ruchliwości łańcuchów polimerowych. Obraz w mikroskopie ciemnieje, a natężenie światła transmitowanego przez próbkę spada prawie do zera.

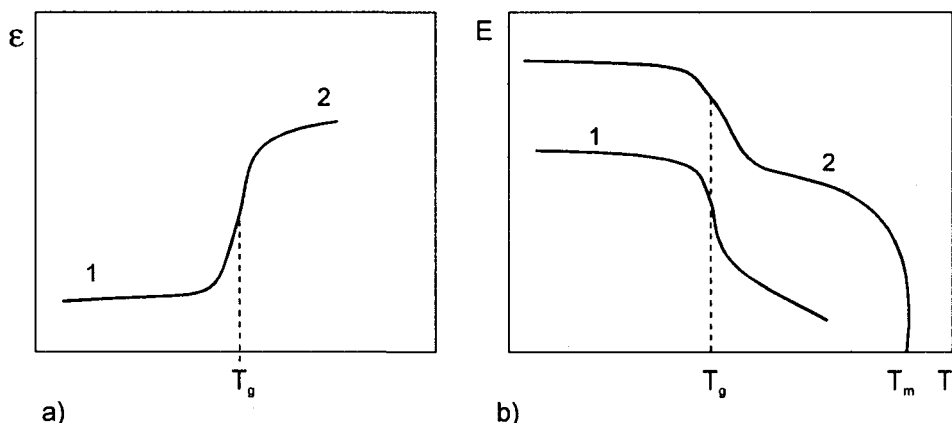
Typowy przebieg zależności natężenia światła transmitowanego przez próbkę przy skrzyżowanych polaroidach mikroskopu w funkcji temperatury jest przedstawiony na rysunku 6.18, gdzie zaznaczono temperaturę zeszklenia polimeru.



Rys. 6.18. Zależność natężenia światła przez próbkę o wymuszonej anizotropii od temperatury T (dla poliwęglanu Makrolon 3200) [Mucha]

Statyczna metoda termomechaniczna

Metoda ta polega na pomiarach wydłużenia próbki w funkcji temperatury przy zastosowaniu stałego obciążenia. Przy przejściu do stanu wysokoelastycznego wydłużenie próbki skokowo wzrasta. Próbkę należy umieścić w komorze termostатовanej z okienkiem z zaprogramowaną szybkością ogrzewania i zawiesić odpowiednio dobrane obciążenie. Za pomocą katetometru obserwuje się z zewnątrz przez okienko długość paska polimeru między zaznaczonymi liniami w funkcji wzrostu temperatury w komorze. Handlowe aparaty do analizy termomechanicznej są bardziej precyzyjne i skomputeryzowane. Typowe wykresy wydłużenia i modułu Younga w zależności od temperatury są przedstawione na rysunku 6.19a i b.

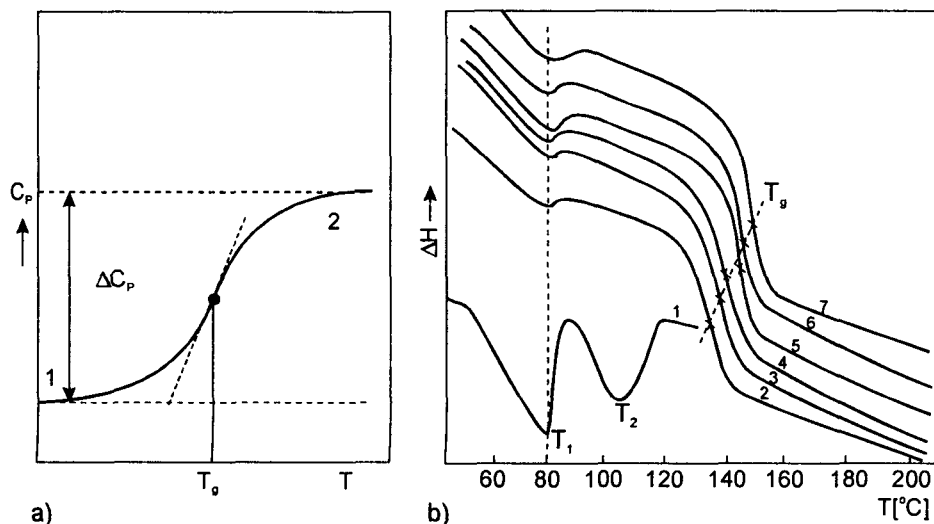


Rys. 6.19. a) Schematyczny wykres zależności wydłużenia względnego $\epsilon = \Delta l/l_0$ od temperatury T : 1 – stan szklisty, 2 – stan elastyczny,

b) Zależność modułu Younga E od temperatury T , krzywe: 1 – polimer amorficzny, 2 – polimer częściowo krystaliczny

Metody kalorymetryczne

W obszarze przejścia szklanego (o szerokości od 5 do 20°C) obserwuje się skok wartości molowego ciepła właściwego ΔC_p najczęściej o wartości około 11 J/Kmol segmentów, co w przypadku polietylenu oznacza na mol grup CH_2 łańcucha $-(\text{CH}_2-)_x$. Rysunek 6.20 przedstawia schemat takiego przejścia z zaznaczeniem temperatury T_g . Nie obserwuje się natomiast zmian entalpii oraz entropii w obszarze tego przejścia.

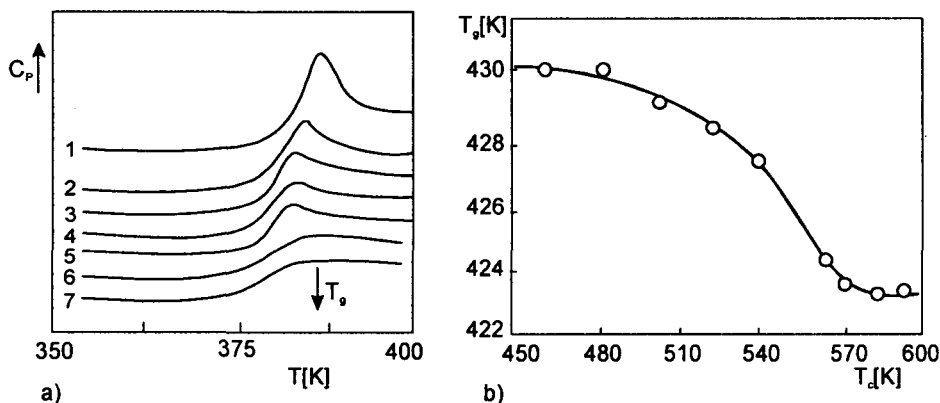


Rys. 6.20. a) Schematyczny wykres zależności ciepła właściwego od temperatury T w obszarze T_g ,

b) Krzywe DSC otrzymano dla: 1. ciekłokrystalicznego polimeru (LCP) oraz 2–7 – jego mieszanin z poliwęglanem o udziale wagowym LCP od 0.01 do 0.10,

T_1 , T_2 , T_g – temperatury: topnienia LCP, izotropizacji LCP oraz przejścia do stanu szklistego poliwęglanu [Mucha]

Molekularnie T_g jest temperaturą, w której zostają zamrożone ruchy segmentalne polimeru. Gdy czas związany z szybkością chłodzenia staje się za krótki dla osiągnięcia właściwej zmiany, układ osiąga stan zeszklenia. W procesie wytwarzania próbek w warunkach różnych szybkości chłodzenia można otrzymać polimery w różnych stanach szklistych charakteryzujących się różną temperaturą T_g . Historia termiczna próbki otrzymanej np. w czasie chłodzenia z fazy ciekłej z różnymi prędkościami, a następnie wygrzewanej lub krystalizowanej w różnych temperaturach może mieć zasadniczy wpływ na wartości T_g oraz charakter krzywych przejścia fazowego. Na rysunku 6.21a przedstawiono krzywe eksperymentalne otrzymane w procesie ogrzewania dla PS chłodzonego uprzednio z różnymi prędkościami (krzywe 1–7). Przy prędkości ogrzewania równej prędkości chłodzenia nie obserwuje się efektu histerezy. Wyjaśnienie tego zjawiska jest oparte na teorii dziur. Więcej na ten temat można znaleźć w literaturze przedmiotu. Na rysunku 6.21b pokazano zależność temperatury T_g od temperatury krystalizacji próbki. Wzrost sztywności fazy amorficznej prowadzi do zmian temperatury zeszklenia tej fazy. Udział sztywnej fazy amorficznej na granicy kryształu rośnie wraz z szybkością chłodzenia oraz w wyniku izotermicznej krystalizacji w niższych temperaturach (Wunderlich).



Rys. 6.21. a) Termogramy różnych próbek polistyrenu (patrz tekst),
b) Zależność temperatury zeszklenia T_g fazy amorficznej od temperatury krystalizacji T_c fazy krystalicznej

Metody dynamiczne: mechaniczna i dielektryczna

Metody dynamiczne pozwalają ocenić ruchliwość molekularną łańcuchów polimeru. Są to metody nowoczesne z zastosowaniem precyzyjnej aparatury opartej o technikę komputerową.

Dynamiczna analiza termomechaniczna jest rozwinięciem metody statycznej, ale naprężenia przykładane są do próbki w sposób periodyczny. Periodyczność eksperymentu jest wyrażona poprzez częstotliwość kątową Ω . Napięcie ε i naprężenie σ zmieniają się w sposób periodyczny sinusoidalnie $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$, $\sigma = \sigma_0 (\sin \omega t + \delta)$ i są przesunięte w fazie o δ . Stosunek napięcia do naprężenia wyraża moduł sztywności G , którego wielkość w postaci zespolonej można zapisać:

$$G^* = G' + iG''$$

gdzie:

G' – wartość rzeczywista modułu (w fazie naprężenia – moduł zachowawczy),

G'' – wartość urojona modułu (moduł stratności),

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (6.69)$$

$$\sigma = \varepsilon_0 G' \sin \omega t + \varepsilon_0 G'' \cos \omega t$$

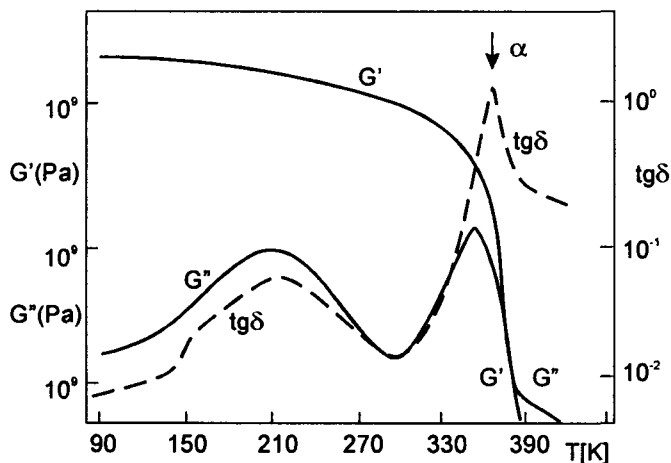
$$G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad - \text{ tangens kąta stratności mechanicznej}$$

$$E'' = \pi \varepsilon_0^2 G'' - \text{energia dysypacji (na 1 cykl, na jednostkę objętości).}$$

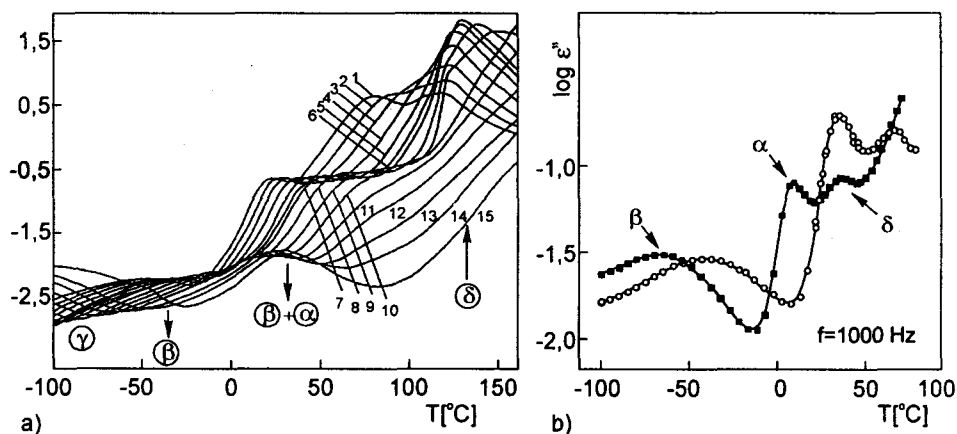
Te podstawowe równania pozwalają ocenić czasową zależność modułów i oszacować procesy stratności mechanicznej. Dane są dalej analizowane matematycznie. Dynamiczna analiza termomechaniczna (DMA) może być zastosowana do badań przejść fazowych w polimerach, także temperatury T_g , zwanej w tej metodzie przejściem α . Krzywe termomechaniczne G' i G'' otrzymane dla częstotliwości w zakresie 1 Hz w obszarze T_g są przedstawione na rysunku 6.22.



Rys. 6.22. Krzywe DMA (zależność G' , G'' i $\operatorname{tg} \delta$ od temperatury) otrzymane dla PCV ($T_g = 354$ K)

Metoda dielektrycznej spektroskopii oparta jest na właściwościach dielektrycznych materiału, w którym w sposób periodyczny przykładane jest

pole elektryczne. Zamiast modułów sztywności wprowadza się odpowiednio przenikalności dielektryczne ϵ^* , ϵ' i ϵ'' oraz $\text{tg}\delta$. Typowy przebieg krzywych dynamicznej, dielektrycznej spektroskopii jest przedstawiony na rys. 6.23a,b. Badania zostały wykonane dla poliestrów ciekłokrystalicznych zawierających grupy mezogeniczne w łańcuchu głównym (rys. 6.23a) oraz polikarbosilanów z grupami mezogenicznymi w łańcuchu bocznym (rys. 6.23b). Oprócz przejścia $\alpha(T_g)$, związanego z ruchliwością segmentów łańcucha polimeru można obserwować przejścia wyższych rzędów zwane β , γ , δ odpowiedzialne za ruchliwość molekularne grup bocznych i całych łańcuchów.



Rys. 6.23 Krzywe spektroskopii dielektrycznej:

- Zależność $\lg(\text{tg}\delta)$ ciekłokrystalicznego poliestru zawierającego grupy mezogeniczne w łańcuchu głównym od temperatury. Oznaczono przejścia α , β , δ , γ oraz $\alpha + \beta$. Krzywe 1-15 otrzymano dla różnych częstości od 0,03 do 10^5 Hz [Mucha],
- Zależność $\log \epsilon''$ od temperatury otrzymana dla ciekłokrystalicznych polikarbosilanów zawierających grupy mezogeniczne w łańcuchu bocznym (krzywe dla różnej długości „spacera”). Oznaczono przejścia relaksacyjne α , β i δ [Mucha]

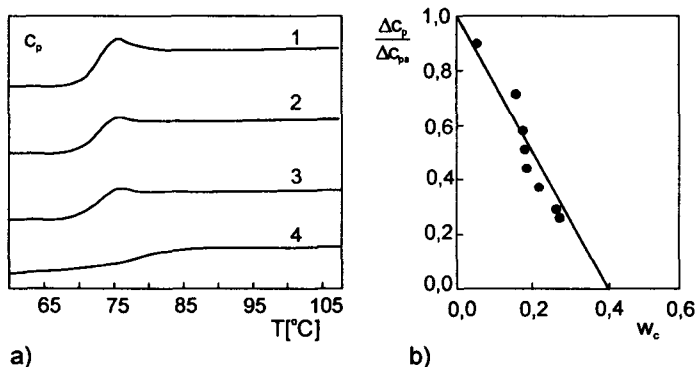
Więcej na temat metod dynamicznych w badaniach polimerów znajdzie czytelnik w literaturze przedmiotu (Jonsher, Donth).

6.8. Zastosowanie DSC do badań przejścia szklistego w polimerach

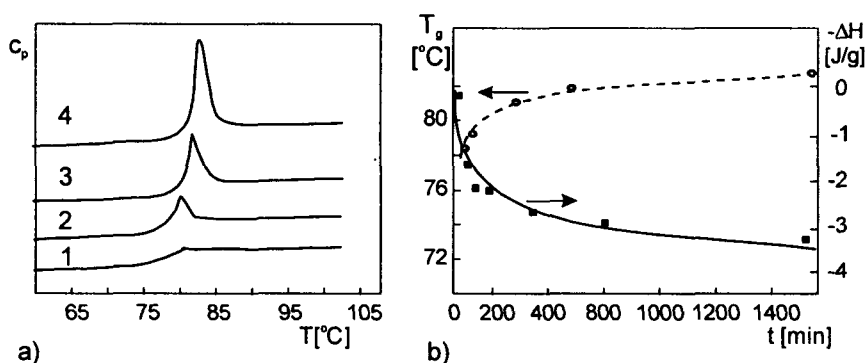
(za zgodą Information for Users of Mettler Toledo)

Na kolejnych rysunkach 6.24.–6.27. przedstawiono różne możliwości zastosowania kalorymetru DSC do badań zjawiska przejścia do stanu szklistego polimerów. Pokazano zależności T_g od stopnia krystaliczności i czasu wygrzewania próbek, masy cząsteczkowej polimeru M oraz stopnia usieciowania.

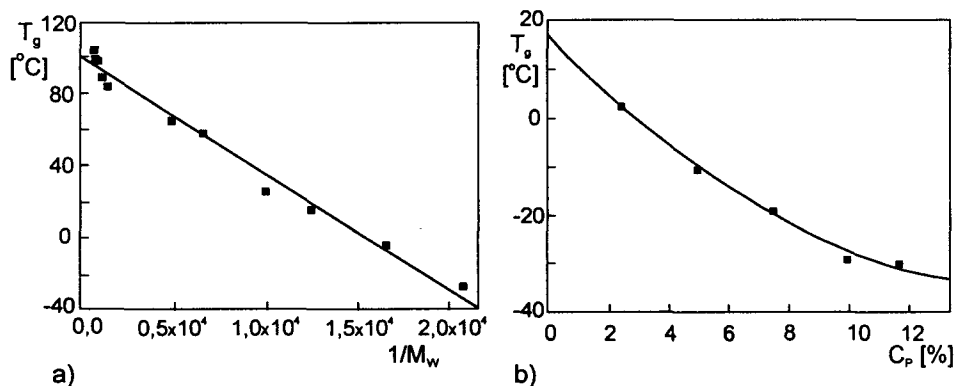
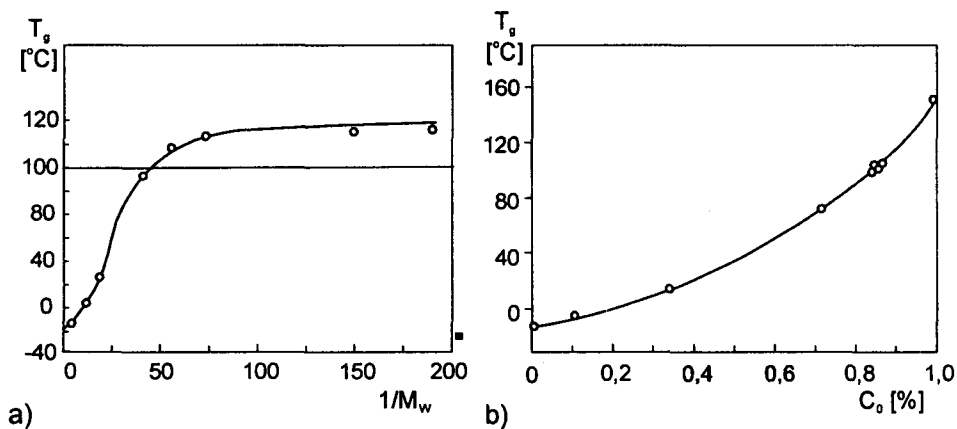
Zależność T_g oraz c_p od stopnia krystaliczności i wygrzania polimeru



Rys. 6. 24. a) Krzywe DSC w obszarze T_g ,
b) Zależność $\Delta c_p/\Delta c_{pa}$ (skok c_p) od stopnia krystaliczności w_c , PET krystalizowanego izotermicznie w 120°C przez różny okres czasu (w minutach): 1. (2), 2. (15), 3. (20), 4. (40)



Rys. 6.25. a) Krzywe DSC w regionie T_g ,
b) Zależność ΔH (entalpii relaksacji) w T_g oraz T_g od czasu wygrzewania PET w temp. 65°C przez różny okres czasu (w minutach): 1. (0), 2. (60), 3. (300), 4. (1440)

Zależność T_g od masy cząsteczkowej i ilości plastyfikatoraRys. 6.26. a) Zależność T_g od odwrotności M_w dla polistyrenu,b) T_g poliocetanu winylu w funkcji ilości dodanego plastyfikatora**Zależność T_g od stopnia usieciowania**Rys. 27. a) Zmiana T_g wraz z czasem izotermicznego sieciowania żywicy epoksydowej w temp $T_c = 100^\circ\text{C}$,b) Zależność T_g od stopnia usieciowania tej żywicy, c_o – stopień konwersji

Literatura cytowana i uzupełniająca

1. Adam G., *Kolloid Z.*, **180**, 11 (1962), **195**, 1 (1964).
2. Beamam R. G., *J. Polymer Sci*, **9**, 472 (1953).
3. Beevers R.B., White E.F.T., *J. Polymer Sci*, **B1**, 171, (1963).
4. Boyer R.F., *J. Polymer Sci C* **14**, 267 (1996) *Rubber Reviews* **36**, 1303 (1963).
5. Brunt N.A., *Kolloid Z.* **209**, 5 (1966).
6. Bueche F., „*Physical Properties of Polymers*” Interscience Publishers, New York (1962).
7. Chu J.H., Paul D.R., *Polymer*, **40**, 2687, (1999).
8. Couchman P.R., *Macromolecules*, **11**, 1156, (1978).
9. Dole M., „*Fortschritte der Hochpolymeren Forschung*“, **2**, 221, (1960).
10. Donth E., „*Relaxation and Thermodynamics in Polymer, Glass Transition*”, Academic Verlag, Berlin, (1992).
11. Ehrenfest P., „*Proc Kon. Akad., Amsterdam*” **36**, 153 (1993).
12. Ellerstein S.M., *J. Appl Polymer Sci*, **2**, 111, (1966).
13. Ferry J.D., „*Viscoelastic Properties of Polymers*”, New York (1961).
14. Flory P. J., *Proc. Roy. Soc.*, **A2**, **234**, 60, (1956), *J. Chem. Phys.*, **10**, 51, (1942).
15. Fox T.G., Loshaek S.J., *Polymer Sci*, **15**, 371, (1955).
16. Fox T.G., *Bull Am. Phys. Soc*, **1**, 123 (1956).
17. Fox T.G., Flory P.J., *J. Appl. Phys.*, **21**, 581, (1950).
18. Galina H. „*Fizykochemia polimerów*”, Oficyna Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów (1998).
19. Gibbs J. A., Dimarzio E.A., *J. Chem Phys.*, **28**, 373, 807, 1246 (1958), *J. Polymer Sci.* **15**, 121 (1959), **A1**, 1417 (1963).
20. Gordon M i Taylor J.S., *J. Appl. Chem.*, **2**, 493, (1952).
21. Hayes R. A., *J. Appl. Polymer Sci*, **5**, 318 (1961).
22. Hirai N., Eyring H., *J. Polymer Sci.*, **37**, 51, (1959).
23. Huggins M.L., *J. Chem Phys.*, **9**, 440, (1941).
24. Hun W., Karasz F.E., McKnight, *Macromolecules*, **16**, 1827, (1983).
25. Illers K.H., *Kolloid Z.*, **190**, 16, (1963).
26. Jonscher K., „*Dielectric Relaxation in Solids*”, Chelsea Dielectrics, London (1983).



27. Kammer H.W., *Polymer*, **40**, 5793, (1999), **30**, 888, (1989).
28. Kanig G., *Kolloid Z.*, **190**, 1, (1963).
29. Kobeco P., "*Ciała bezpostaciowe*", PWN, Warszawa (1965).
30. Kovacs A. J. "*Fortschritte der Hochpolymeren Forschung*", Springer Verlag, Berlin **3**, (1964), *Rheologica Acta*, **5**, 262, (1966).
31. Lewis A. F., *J. Polymer Sci.*, **B1**, 649, (1963).
32. Mandelkern L., Martin G.M., Quinn F. A., *J. Res. Natl. Bur Std*, **58**, 137, (1957).
33. Marei A. J. *Kauczuk i Rezina*, **19**, 2 (1960).
34. Moacanin J., Simha R., *J. Chem Phys.*, **3**, 964, (1966).
35. Okui N., *Polymer* **31**, 92, (1990).
36. Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T., "*Polymer-Polymer Miscibility*", Academic Press, New York (1979).
37. Parker M.S., Krasnansky V.J., Achhammer B.G., *J. Appl. Polymer Sci*, **8**, 1825, (1964).
38. Pezzin G., Zilio Grandi, Sanmartin P., *Europ. Polymer J.*, **6**, 1053, (1970).
39. Proceedings of NRCC/IMRI, Symp. "*Polyblends*", (1981).
40. Simha R., Boyer R.F., *J Chem Phys.*, **37**, 1003, (1962).
41. Small P.A., *J. Appl. Chem.*, **3**, 71, (1953).
42. Solc K., Ed "*Polymer Compatibility and Incompatibility*", Harwood Academic, New York (1982).
43. Sperling L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, J. Wiley, New York (1962).
44. Starkweather H. W. JR., Boyd R. H.J. *Phys Chem*, **64**, 410, (1960).
45. Strobl G., *The Physics of Polymers*, Springer Ver., Berlin (1996).
46. User Com **11**, 1 (2000), Information for Users of Mettler Toledo Thermal Analysis System „The Glass Transition from Point of View of DSC Measurements” and „Information for the Characterisation of Materials”.
47. Utracki L. A., "*Polymer Alloys and Blends*", Hauser, Munich (1989).
48. Utracki L.A., *Advances in Polymer Technology*, **5**, 33, (1985).
49. Van Krevelen D.M., "*Properties of Polymers*", Elsevier, New York, Amsterdam, 3 ed., (1997).
50. Volkenstein, Ptacin O.B., *Žurnal Teoret Fiz.* 2205, (1956).
51. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D., *J. Am. Phys. Soc.*, **77**, 3701, (1955).



52. Wood L.A., *J. Polymer Sci*, **28**, 318, (1956).
53. Wunderlich B., *"Thermal Analysis"*, Academic Press, New York (1990).
54. Wunderlich B., Bodily P.M., *„J. Polymer Sci, C 6*, 137, (1965).

Prace własne

1. Kryszewski M., Mucha M.: *„Influence of UV Radiation on the Glass Transition Temperature of the Vinyl Chloride Copolymer (Saron B)“*, Bulletin l'Academie Polonaise des Sciences, ser. Chim. **13**, 53, (1965).
2. Kryszewski M., Mucha M.: *On the effect of UV Irradiation on the Glass Transition Temperature of Modified PVC*", *Polymers Letters* **5**, 1095, (1967).
3. Mucha M., Kryszewski M.: *„Glasumwandlungerscheinungen von Vinylidenchlorid-Vinylchlorid-Kopolymeren“*, *Plaste und Kautschuk*, **18**, 100, (1971).
4. Mucha M.: *„Wpływ składu i promieniowania UV na temperaturę przejścia do stanu szklanego kopolimerów chlorku winylidenu“*, praca doktorska, Politechnika Łódzka (1970).
5. Kryszewski M., Mucha M.: *„Glass Transition Phenomenon in Vinylidene Chloride-Acrylonitrile-Copolymers“*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2687, (1971).
6. Kryszewski M., Mucha M.: *„Einfluss der UV – Bestrahlung auf einige physikalische Eigenschaften von Vinylidenchloridkopolymeren“*, *Plaste und Kautschuk* **21**, 172, (1974).
7. Kryszewski M., Mucha M., Dolińska J.: *„Einige Eigenschaften von Mischungen aus Polyamid and Poly-äthylenterephthalat“*, *Plaste und Kautschuk* **25**, 216, (1978).
8. Mucha M., Jachowicz J., Kryszewski M.: *Dilatometric Examination of Phase Transition in Blends and Graft Copolymers of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) and Polystyrene*", *Acta Polymerica* **32**, 156 (1981).
9. Mucha M.: *„Przemiana zeszklenia i stabilność termiczna mieszanin poliwęglanu z poli(tereftalanem etylenu)“*, *Polimery, Tworzywa Wielkocząsteczkowe* **27**, 153 (1982).
10. Mucha M., Kryszewski M., Stodolny A.: *„Einfluss von Dimethylformamid auf Glasumwandlungstemperaturen von Copolymeren aus Vinylidenchlorid und Akrylnitril“*, *Plaste und Kautschuk* **30**, 144, (1983).
11. Mucha M.: *„Miscibility of Isotactic Polypropylene with Atactic Polystyrene“*, *Colloid and Polymer Sci.* **264**, 859 (1986).



7. POLIMERY KRYSTALIZUJĄCE

7.1. Podstawy teorii nukleacji (Hoffmana) – nukleacja jako proces termodynamiczny

Proces krystalizacji polimerów dzieli się na dwa zasadnicze etapy obejmujące:

- proces nukleacji prowadzący do powstania termodynamicznie stabilnych zarodków,
- proces wzrostu fazy krystalicznej.

Możemy mówić o różnych typach nukleacji.

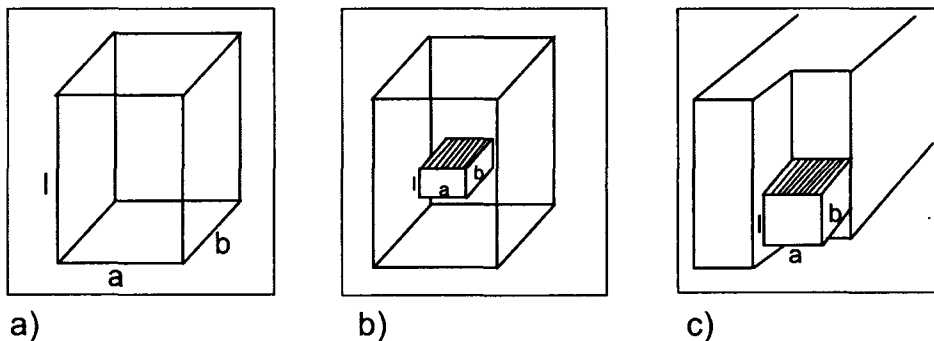
Pierwszy podział to:

- nukleacja homogeniczna (jednorodna), kiedy powstają własne zarodki polimerowe,
- nukleacja heterogeniczna (niejednorodna), która odbywa się na obcych domieszkach, niejednorodnościach struktury.

Drugi podział to:

- nukleacja pierwotna,
- nukleacja wtórna,
- nukleacja trzeciorzędowa.

Rys. 7.1 pokazuje przykłady różnej rzędowości nukleacji.



Rys. 7.1. Różne typy nukleacji: a) – pierwotna, b) – wtórna, c) – trzeciorzędowa

Trzeci podział to:

- nukleacja termiczna, która zachodzi w skończonym czasie w sposób ciągły,
- nukleacja atermiczna, gdy wszystkie zarodki powstają natychmiast (najczęściej heterogenicznie).

W temperaturze topnienia T_m , w warunkach przejścia fazowego nie zachodzi zmiana entalpii swobodnej Gibbsa $\Delta G = 0$. Proces nukleacji odbywa się w temperaturze poniżej T_m . Warunkiem zachodzenia procesu termodynamicznego przy $p, T = \text{const.}$ jest spadek entalpii swobodnej $\Delta G < 0$. Rozpatrując krystalizację ze stopu, zmiana entalpii swobodnej wyraża się różnicą między entalpią powstającego kryształu G_{kr} i stopu G_{st} :

$$\Delta G = G_{kr} - G_{st} = \Delta G_v + \Sigma \sigma A \quad (7.1)$$

gdzie:

ΔG_v – zmiana objętościowej entalpii swobodnej związana z różnicą objętości kryształu i stopu,

$\Sigma \sigma A$ – zmiana entalpii związana z powstaniem zarodka, sumowana po wszystkich powierzchniach zarodka,

σ – właściwa energia powierzchniowa,

A – powierzchnia kryształu.

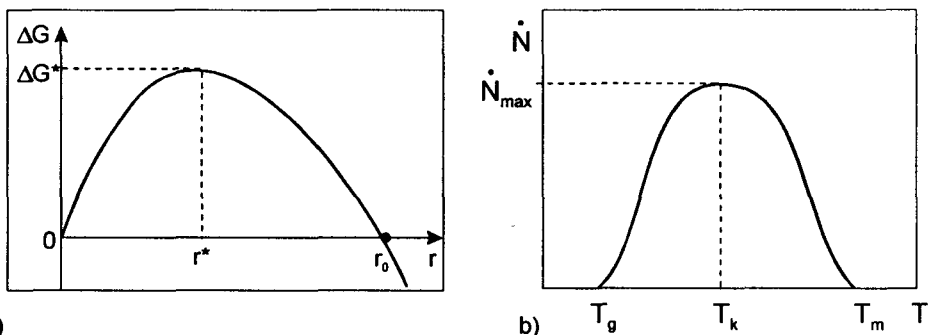
Na rys. 7.2a przedstawiono przebieg zmian entalpii swobodnej w procesie wzrostu zarodka aż do powstania zarodka o rozmiarze krytycznym r^* i zarodka stabilnego, gdy $\Delta G < 0$. Na rys. 7.2b przedstawiono zależność szybkości nukleacji od temperatury.

Przyczyną powstania zarodków są termiczne fluktuacje konformacyjne łańcuchów w stopie lub roztworze prowadzące do ciągłego tworzenia się i rozpadania uporządkowanych ugrupowań cząsteczek.

Można rozważać różne kształty zarodków:

- kulisty,
- prostopadłościenny,
- cylindryczny.

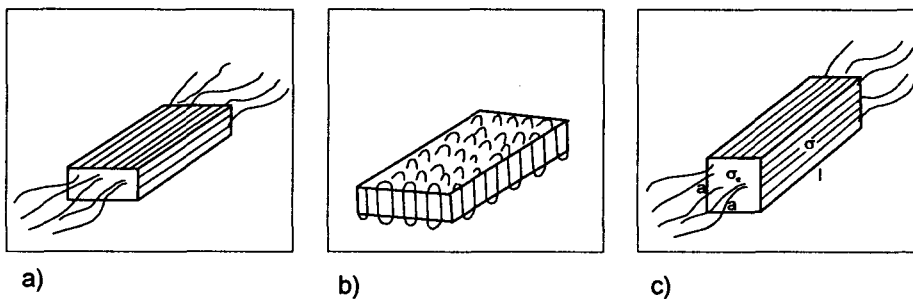




Rys. 7.2. a) Zmiana ΔG wraz ze wzrostem rozmiaru zarodka r , r^* – rozmiar krytyczny zarodka (gdy ΔG^* przyjmuje maksimum). Dla: $0 < r < r^*$ – zarodki niestabilne (podkrytyczne), $r^* < r < r_0$ – zarodki pierwotne (nadkrytyczne), $r > r_0$ – zarodki stabilne ($\Delta G < 0$),

b) Charakter zależności szybkości nukleacji $\dot{N}$ od temperatury T , w przedziale temperatury T_g i T_m , $\dot{N}_{\max}$ dla $T_k = 0.83T_m$. Dla $T_g < T < T_k$ występuje przewaga czynnika ΔG_d (maleje dyfuzja – wzrasta ΔG_d). Dla $T_k < T < T_m$ występuje przewaga czynnika ΔG^*

W polimerach zarodek prostopadłościenny to najczęściej zarodek lamelarny lub micelarny (frędzlowaty) (rys. 7.3).



Rys. 7.3. Kształty zarodków w polimerach: a) micelarny (frędzlowaty), b) lamelarny, c) schemat zarodka prostopadłościennego z oznaczeniami rozmiarów a i l oraz σ , σ_e

Podamy teraz przykład obliczenia rozmiarów krytycznych zarodka prostopadłościennego w przypadku najprostszego typu nukleacji:

homogenicznej, pierwotnej. Zmiana entalpii swobodnej powstająca w tym procesie wynosi:

$$\Delta G = -a^2 l \Delta g_v + 4a l \sigma + 2a^2 \sigma_e \quad (7.2)$$

gdzie:

- Δg_v – zmiana entalpii swobodnej na jednostkę objętości,
- σ – właściwa energia powierzchniowa ścian bocznych,
- σ_e – właściwa energia powierzchniowa związana z końcami łańcucha.

W momencie osiągnięcia rozmiaru krytycznego zarodka o rozmiarach a^* i l^* występuje ekstremum funkcji $\Delta G = \Delta G^*$ (rys. 7.2a).

Zatem:

$$\frac{d(\Delta G)}{dl} = 0 \quad (7.3)$$

$$\frac{d(\Delta G)}{da} = -2a * l * \Delta g_v + 4l * \sigma + 4a * \sigma_e = 0 \quad (7.4)$$

$$\frac{d(\Delta G)}{dl} = -a^2 * \Delta g_v + 4a * \sigma = 0$$

Z równań (7.4) wyznacza się parametry a^* i l^* , które wynoszą odpowiednio:

$$a^* = \frac{4\sigma}{\Delta g_v} \quad \text{ i } \quad l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g_v} \quad (7.5)$$

Podstawiając a^* i l^* do równania (7.2), otrzymuje się wyrażenie na entalpię swobodną Gibbsa dla zarodka o rozmiarach krytycznych:

$$\Delta G^* = \frac{32\sigma^2 \sigma_e}{(\Delta g_v)^2} \quad (7.6)$$

Zależność pomiędzy zmianą entalpii swobodnej Δg_v i zmianą entalpii Δh_v przedstawia następujące wyrażenie:

$$\Delta g_v = \Delta h_v - T \Delta S_v$$



gdzie:

ΔS_v – zmiana entropii,

T – temperatura.

W temperaturze topnienia: $\Delta S_v = \frac{\Delta h_v}{T_{m_0}}$, bo $\Delta g_v = 0$

Wtedy

$$\Delta g_v = \Delta h_v - \frac{T \Delta h_v}{T_{m_0}} = \Delta h_v \frac{T_{m_0} - T_v}{T_{m_0}} = \Delta h_v \frac{\Delta T}{T_{m_0}} \quad (7.7)$$

gdzie:

T_{m_0} – równowagowa (termodynamiczna) temperatura topnienia,

ΔT – przechłodzenie, różnica pomiędzy temperaturą topnienia, a temperaturą np. krystalizacji,

Δh_v – zmiana entalpii równa ciepłu topnienia (pod stałym ciśnieniem).

W procesie topnienia, gdy $\Delta G = 0$, dla kryształu o wymiarach prostopadłościanu:

$$-a^2 l \Delta g_v + 4a l \sigma + 2a^2 \sigma_e = 0 \quad \text{ i } \quad -l \Delta g_v + 4l \sigma / a + 2\sigma_e = 0$$

Zakładając, że $a \gg l$, $\frac{4l\sigma}{a} \rightarrow 0$, wtedy

$$l \Delta g_v = 2\sigma_e \quad (7.8)$$

Podstawiając wyrażenie (7.7) do (7.8) otrzymuje się następującą zależność:

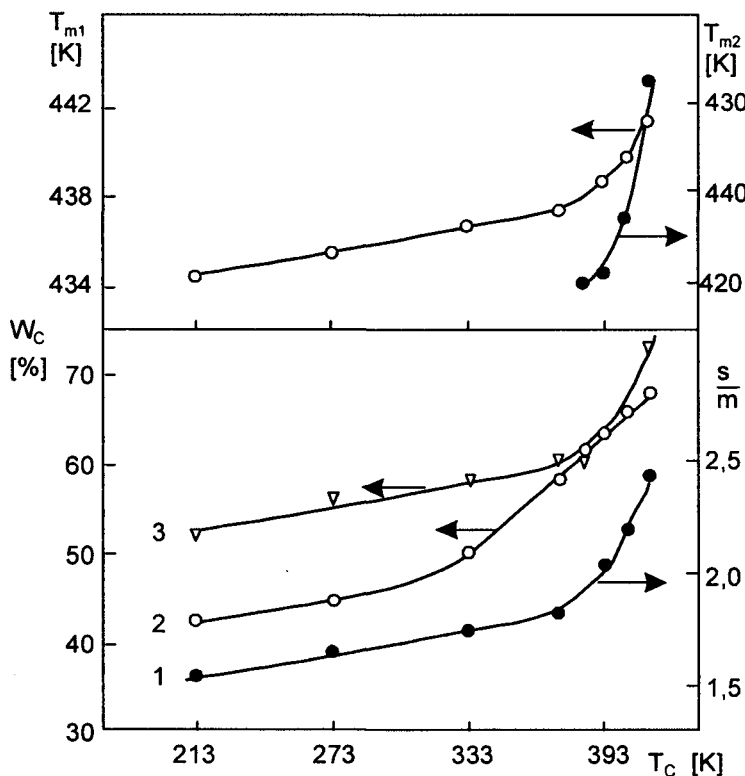
$$T_m = T_{m_0} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l \Delta h_v} \right) \quad (7.9)$$

Z równania (7.9) wynika ważna zależność temperatury topnienia polimeru T_m od grubości kryształu, np. lameli.

$$T_m = T_{m_0} \quad \text{ dla } \quad l \rightarrow \infty.$$

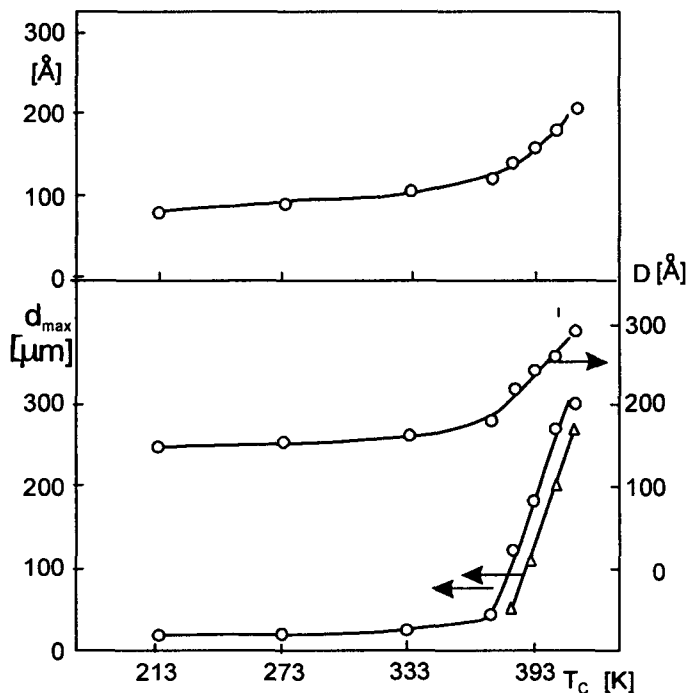


Na rys. 7.4. przedstawiono wykresy zależności temperatur topnienia iPP (dwu form krystalicznych α i β) oraz stopnia krystaliczności W_c (obliczonego różnymi metodami) od temperatury krystalizacji T_c .



Rys. 7.4. Zależność T_{m1} i T_{m2} (forma α i β iPP) oraz W_c od temperatury krystalizacji T_c . Różne metody wyznaczania W_c : 1 – SAXS, 2 – gęstość, 3 – DSC – pole powierzchni [Mucha]

Rys. 7.5 pokazuje, jak grubość lameli l , długi okres D (SAXS) oraz maksymalny rozmiar sferolitów d_{max} (badania mikroskopowe) zależą od temperatury krystalizacji T_c iPP.



Rys. 7.5. Zależność grubości lamel l , długiego okresu D (SAXS) oraz maksymalnego rozmiaru sferolitów (α i β) od temperatury krystalizacji T_c , otrzymane dla iPP, [Mucha]

Prawdopodobieństwo P powstania zarodka o danym rozmiarze w stałej objętości i energii jest zgodnie z prawem Boltzmanna proporcjonalne do zmiany entropii ΔS :

$$P \approx \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \approx \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

Upraszczając, można założyć, że szybkość nukleacji jest funkcją tego prawdopodobieństwa (Turnbull, Fischer):

$$\dot{N} = n \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left[-\frac{(\Delta G^* + \Delta G_d)}{kT} \right] \quad (7.10)$$

gdzie:

$\dot{N}$ – liczba zarodków powstających w jednostce objętości i czasu,

n – liczba segmentów (merów) biorących udział w nukleacji,

T – temperatura krystalizacji,

k – stałe Boltzmana i Plancka,

$\left(\frac{kT}{h}\right)$ – temperatura zredukowana,

h – molekularne ciepło parowania,

ΔG^* – zmiana entalpii swobodnej dla powstania krytycznych rozmiarów zarodka,

ΔG_d – zmiana entalpii związana ze swobodną energią aktywacji w procesie dyfuzji krystalizującego elementu przez powierzchnię granic fazowych ciecz – kryształ.

Po podstawieniu równań (7.6) i (7.7) do równania (7.10) otrzymuje się następujące wyrażenie na szybkość nukleacji:

$$\dot{N} = n \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(- \frac{\Delta G_d}{kT} - \frac{32\sigma^2 \sigma_e T_m^2}{kT \Delta h_v (\Delta T)^2} \right) \quad (7.11)$$

7.2. Proces wzrostu fazy krystalicznej, kinetyka krystalizacji, równanie Avramiego

Analiza wzrostu kryształów polimerowych może być traktowana w aspekcie różnej wymiarowości:

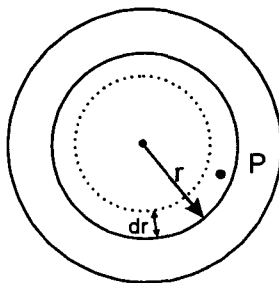
- wzrost w dwóch wymiarach (płaski) dla zarodków typu płaskiego,
- wzrost w trzech wymiarach (przestrzenny) dla zarodków kulistych.

Atermiczny proces nukleacji

▪ zarodek płaski

Dla czasu $t = 0$ obserwuje się ω zarodków, których liczba nie zmienia się w czasie. Promień kryształitu r rośnie proporcjonalnie do czasu: $r = v \cdot t$, v – szybkość wzrostu.





Wzrastający krystalit (z zarodka) osiąga punkt P w czasie $t+dt$, a jego promień wyniesie $r+dr$, czyli $r+dr = v(t+dt)$, gdy punkt P znajduje się w pierścieniu o promieniu $r+dr$ i powierzchni $2\pi r dr$.

Przyrost powierzchni objętej przez krystality powstałe z ω zarodków wynosi $dS = 2\pi\omega r dr$.

Stąd po scałkowaniu:

$$S(t) = 2\pi\omega \int_{r=0}^{r=vt} r dr = \pi\omega v^2 t^2$$

Jeżeli udział powierzchni nie zajętej przez krystality (udział fazy amorficznej) jest $1-X$, to prawdopodobieństwo, że punkt P jest w fazie amorficznej, dostępnej do dalszej krystalizacji, wynika z rozkładu Poissona:

$$1-X = \exp(-E) = \exp(-\pi^2 \omega v^2 t^2)$$

$$E \cong S(t) \text{ dla płaskiego wzrostu}$$

Udział fazy krystalicznej X zmienia się z czasem w następujący sposób:

$$X = 1 - \exp(-\pi\omega v^2 t^2) \quad (7.12a)$$

▪ zarodek kulisty

Punkt P dowolnie położony znajdzie się w warstwie kulistej w czasie $t+dt$, gdy promień tej warstwy wyniesie $r+dr$.

Przyrost objętości objętej przez krystality powstałej z ω zarodków wynosi $dV = 4\pi r^2 \omega dr$.

Stąd po scałkowaniu

$$V(t) = 4\pi\omega v^3 t^3/3$$

gdy $E \cong V(t)$ dla przestrzennego wzrostu

$$1-X = \exp(-4\pi \omega v^3 t^3/3)$$

Objętościowy udział fazy krystalicznej zmienia się z czasem w następujący sposób:

$$X = 1 - \exp(-4\pi \omega v^3 t^3/3) \quad (7.12b)$$

Termiczny proces nukleacji

▪ zarodek płaski

Liczba zarodków, które powstają w czasie dt wynosi Ωdt

$$dS = \Omega dt 2\pi r dr$$

Analogicznie jak poprzednio po scałkowaniu po dwu zmiennych

$$S(t) = 2\pi\Omega \int_0^t \left[\int_{vt}^0 r dr \right] dt = 2\pi\Omega \int_0^t \left[r^2/2 \right]_0^{vt} dt = \pi\Omega \int_0^t v^2 t^2 dt = \pi\Omega v^2 t^3/3$$

Stąd udział fazy krystalicznej zmienia się z czasem:

$$X = 1 - \exp(-\pi\Omega v^2 t^3/3) \quad (7.12c)$$

▪ zarodek kulisty

$$dV = \Omega dt 4\pi r^2 dr$$

Analogicznie jak poprzednio po scałkowaniu po dwu zmiennych

$$V(t) = \pi\Omega v^3 t^4/3$$

Stąd objętościowy udział fazy krystalicznej zmienia się z czasem

$$X = 1 - \exp(-\pi\Omega v^3 t^4/3) \quad (7.12d)$$

Ogólna postać równania 7.12 nazywa się równaniem Avramiego

$$X = 1 - \exp(-K t^n) \quad (7.13)$$

w którym parametry K i n zależą od rodzaju zarodkowania i geometrii wzrostu struktur krystalicznych.



Stała K może być także zapisana w postaci:

$$K = k a \dot{N}/n \quad (7.14)$$

gdzie:

k – stała szybkości wzrostu,

a – czynnik kształtu,

n – wykładnik czasowy,

$\dot{N}$ – szybkość nukleacji.

Stałą K można wyznaczyć ze wzoru 7.13 na podstawie pomiaru połowkowego czasu krystalizacji $t_{1/2}$ (jest to czas, po którym połowa materiału zdolnego do krystalizacji ulega przemianie) po założeniu wartości wykładnika n:

$$\frac{1}{2} = \exp\left(-K t_{1/2}^n\right)$$

stąd
$$K = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n}$$

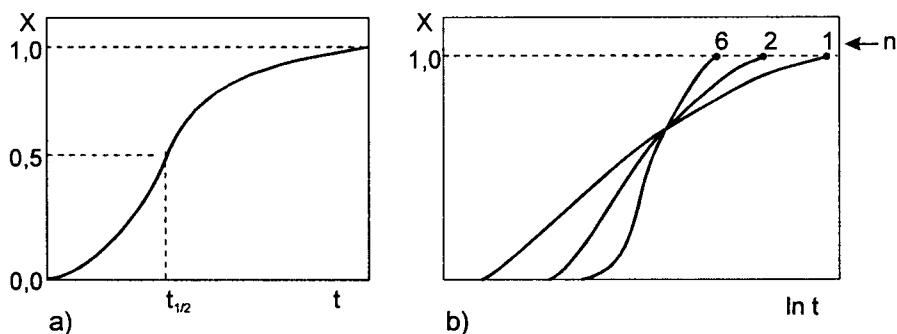
Równanie (7.13) zwane równaniem Avramiego jest spełnione dla następujących założeń:

- proces nukleacji jest I-go rzędu,
- szybkość wzrostu jest stała,
- gęstość krystalitów jest stała,
- zarodki są rozmieszczone statystycznie,
- brak nukleacji wtórnej.

Warunki te są spełnione najczęściej jedynie na początku procesu krystalizacji. Równanie Avramiego było wielokrotnie modyfikowane przez wielu badaczy zajmujących się procesem krystalizacji polimerów (literatura uzupełniająca). Tutaj zostało przedstawione w niezmienionej postaci dla celów poglądowych.

Na wykresie 7.6. podano schematycznie przebieg zależności wzrostu udziału fazy krystalicznej od czasu i parametru n.





Rys. 7.6. a) Zależność stopnia krystaliczności X od czasu krystalizacji t , $t_{1/2}$ – połówkowy czas krystalizacji (schemat),
b) Zależność stopnia krystaliczności X od $\ln t$ dla różnych wartości parametru n (ilustracja)

Przewidywane wartości parametru n dla różnych typów nukleacji i wzrostu podaje tabela 7.1.

Tabela 7.1. Wartość parametru czasowego n dla różnych typów nukleacji i wzrostu (wg Wunderlicha)

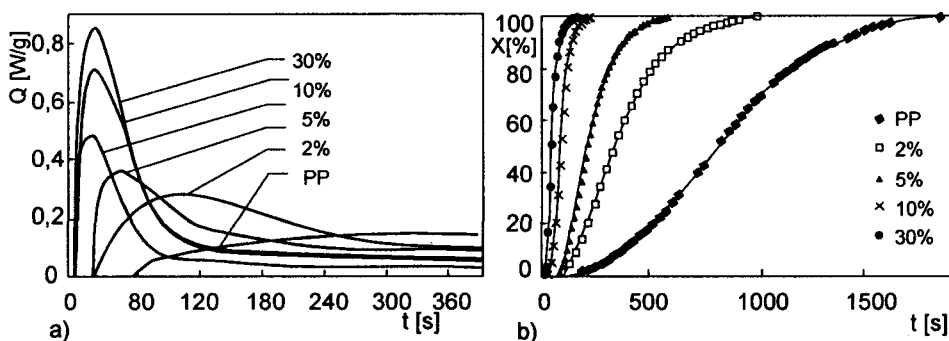
Wymiarowość wzrostu kryształów	Nukleacja			Wzrost kontrolowany dyfuzją
	homogeniczna termiczna	heterogeniczna	atermiczna	
3	4	$3 < n < 4$	3	$5/2$
2	3	$2 < n < 3$	2	2
1	2	$1 < n < 2$	1	$3/2$

Dwie najczęściej stosowane techniki prowadzące do opisu kinetyki krystalizacji polimerów to:

- metoda dylatometryczna oparta na badaniach zmian objętości próbki w procesie krystalizacji,
- metoda DSC, w której określa się efekty cieplne towarzyszące procesowi krystalizacji.

Przykład eksperymentalnego wyznaczenia parametrów krystalizacji K i n.

Na rys. 7.7. przedstawiono krzywe różniczkowe i całkowite procesu krystalizacji izotaktycznego polipropylenu zawierającego domieszkę sadzy w różnych ilościach [%].



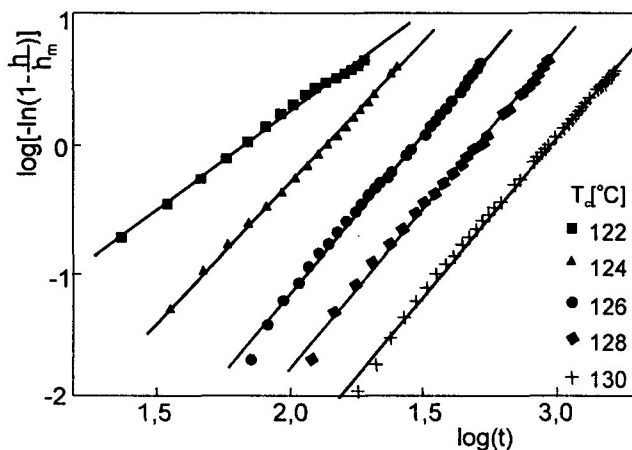
Rys. 7.7. Krzywe krystalizacji polipropylenu domieszkowanego sadzą (0 – 30% wag.) [Mucha]: a) krzywe różniczkowe, Q – ciepło krystalizacji ($T_c=128^{\circ}\text{C}$), b) znormalizowane krzywe całkowite ($T_c=130^{\circ}\text{C}$)

Na podstawie krzywych całkowitych określono wartości h i h_m (proporcjonalne do X). Gdy $X(t) \approx h/h_m$ równanie Avramiego w postaci podwójnie logarytmicznej przyjmuje postać:

$$\log \left[-\ln \left(1 - \frac{h}{h_m} \right) \right] = \log K + n \log t \quad (7.15)$$

Z wykresu zależności $\log \left[-\ln \left(1 - \frac{h}{h_m} \right) \right]$ od $\log t$ przedstawionego na

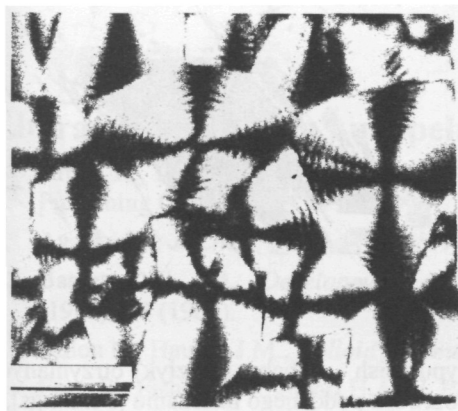
rys. 7.8 wyznaczono parametry K i n. K spada wraz ze wzrostem T_c , ale wzrasta wraz z zawartością sadzy. Wartość n wynosiła od 2 do 3.



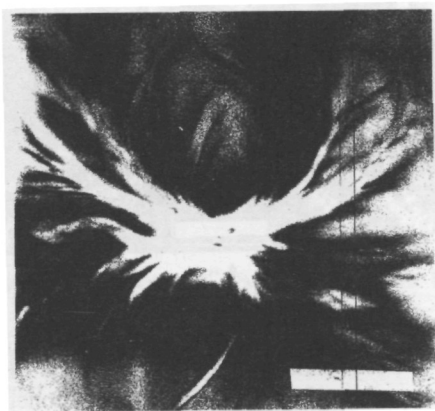
Rys. 7.8. Zależność $\log\left[-\ln\left(1-\frac{h}{h_m}\right)\right]$ od $\log t$ (dane dla iPP)

Proces krystalizacji tego samego polimeru w różnych warunkach prowadzi nie tylko do różnego stopnia krystaliczności polimeru, ale także do powstania różnorodnych morfologicznych struktur krystalicznych.

Na rys. 7.9 przedstawiono dla ilustracji mikrofotografie struktur morfologicznych polietylenu krystalizowanego ze stopu, z roztworu (w warunkach statycznych i dynamicznych) oraz pod wysokim ciśnieniem.

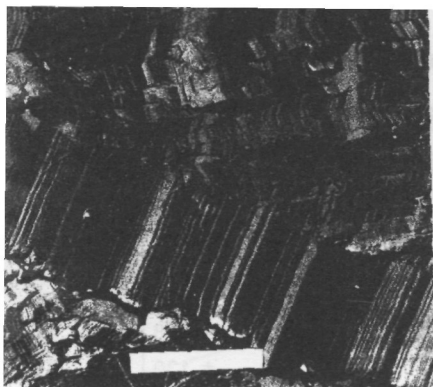


a)
10 μm

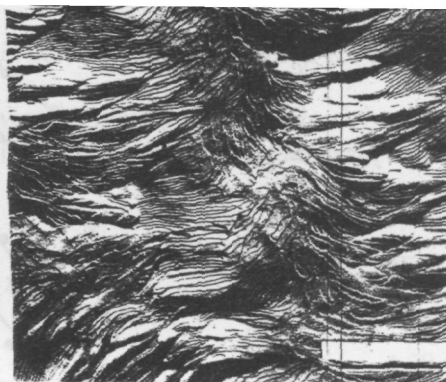


b)
10 μm

- a) Obraz mikroskopowy struktury sferolitycznej otrzymanej przez chłodzenie ze stopu [Wunderlich],
b) Dendryty PE otrzymane z roztworu [Wunderlich, Sullivan],

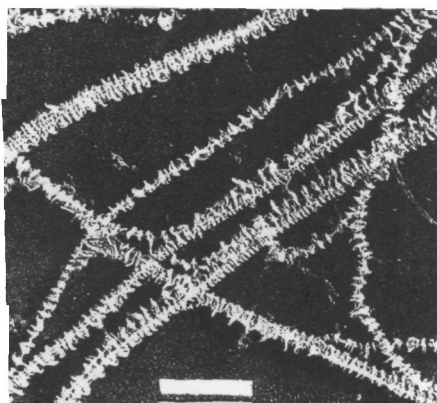


c) $2\ \mu\text{m}$

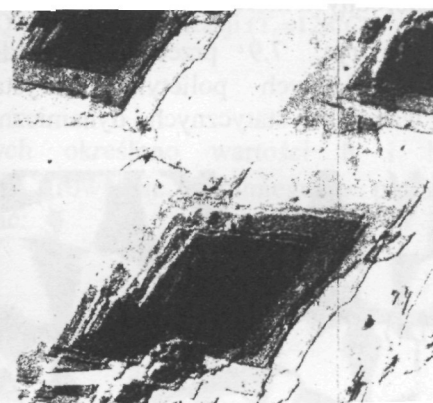


d) $1\ \mu\text{m}$

- c) Struktura krystaliczna PE otrzymana pod wysokim ciśnieniem [Prime, Wunderlich], widoczne lamele (rozciągnięte łańcuchy),
- d) Obraz z mikroskopu elektronowego struktury sferolitycznej PE [Eppe, Fisher, Stuart],

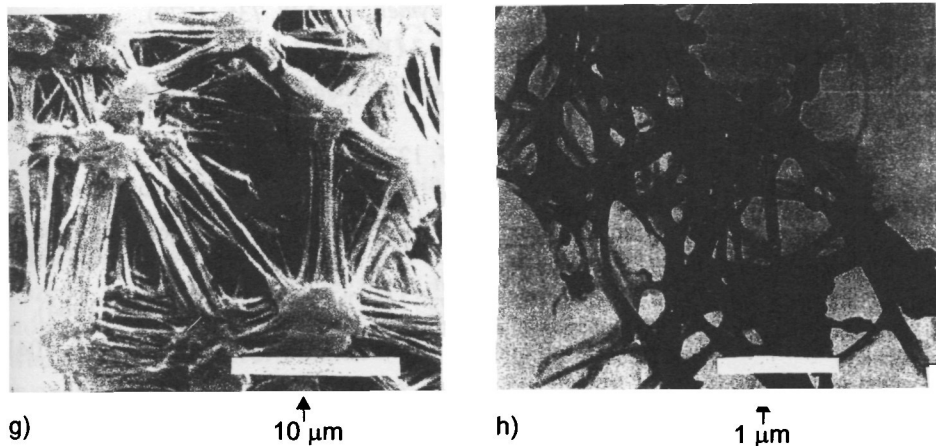


e) $1\ \mu\text{m}$



f) $1\ \mu\text{m}$

- e) Obraz mikroskopowy krystalitów PE (typu shish – kebabs, szaszłyk) otrzymanych podczas krystalizacji z rozcieńczonego roztworu poddanego mieszaniu [Pennings],
- f) Mikroskopowy obraz monokryształów PE otrzymanych z rozcieńczonego roztworu w warunkach statycznych. Widoczne lamele [Keller],



- g) Struktura PE typu pajęczyny otrzymana w procesie krystalizacji podczas polimeryzacji [Graff],
 h) Struktury krystaliczne PE otrzymane podczas procesu polimeryzacji [Mucha]

Rys. 7.9. Struktury nadcząsteczkowe PE otrzymane za pomocą mikroskopu optycznego i elektronowego [Wunderlich]
 (repr. za zgodą Academic Press)

Literatura cytowana i uzupełniająca

1. Arend H., Hulliger J., Ed's. „*Crystal Growth in Science and Technology*”, Plenum Publishing Co (1989).
2. Avrami M., *J. Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941).
3. Bassett D.C., Ed. „*Developments in Crystalline Polymers*” Applied Science t-1 (1982), t-2 (1988).
4. Billon N., Haudin J.M., *Colloid Polymer Sci.*, **271**, 343 (1993).
5. Eppe R., Fisher E.W., Stuart H.A., *J. Polymer Sci.*, **34**, 721 (1959).
6. Evans U.R., *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 365 (1945).
7. Gałęski A., Piórkowska E., *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **19**, 721 (1981), **21**, 1299, 1313 (1983), **23**, 1723 (1985).
8. Geil P.H., „*Polymer Single Crystals*” New York Wiley/Interscience (1963).
9. Geil P.H., *Polymer*, **41**, 8983 (2000).

10. Graff R.J.L., Kortleve G., Vonk C.G., *J. Polymer Sci.*, **138**, 735 (1970).
11. Hoffman J.D., *Polymer*, **23**, 656 (1982), **24**, 3 (1984).
12. Karger-Kocsis J., Ed. „*Polypropylene: Structure, blends and composites*”, Chapman and Hall, London (1995).
13. Keith H.D., Padden F.J., *J. Appl. Phys.*, **35**, 1270 (1964).
14. Keller A., *Kolloid Z.*, **231**, 386 (1969).
15. Kellert W., „*Growth and Perfection of Crystals*“ Doremus Ed., **5**, 498, Wiley, New York (1958).
16. Mandelkern L., „*Crystallization of Polymers*“ Mc Graw – Hill, New York (1964).
17. Martuscelli E., Pracella M., Volpe G.D., Greco P., *Makromol. Chem.*, **185**, 1041 (1984).
18. Miller R.L., Ed. „*Flow Induced Crystallization in Polymer Systems*”, Gordon and Breach (1979).
19. Okui N., *J. Materials Sci.*, **25**, 1623 (1990).
20. Pearce R., Vansco G.J., *Macromolecules*, **30**, 5843 (1997).
21. Pennings A.J., Van der Mark J.H.A.A., Kieli A.M., *Kolloid Z*, **237**, 336 (1970).
22. Philips R., Manson Jan-Andreas E., *Polymer*, **38**, 875 (1997).
23. Prime R.B., Wunderlich B., *J. Polymer Sci.*, A-2, **7**, 2061 (1969).
24. Rastogi S., Kurelec L., *Materials Sci.*, **35**, 5121 (2000).
25. Turnbull D., Fisher J.C., *J. Chem. Phys.* **17**, 71, (1949).
26. Varda J., *J. Mater Sci*, **27**, 2557 (1992), *J. Thermal Anal.*, **35**, 1891 (1989).
27. Wunderlich B., „*Macromolecular Physics*” tom 1-3 Academic Press (1973-1980).
28. Wunderlich B., *J. Polymer Sci. C*, **1**, 41 (1963).
29. Wunderlich B., Sullivan P., *J. Polymer Sci*, **61**, 195 (1962).
30. Ziabicki A., *Polimery*, **45**, 520, 581 (2000).

Prace własne

1. Mucha M., „*Some Observation an the Melting Behaviour of Isotactic Polypropylene Crystals*”, *J. Polymer. Sci. Polymer Symp.* **69**, 79, (1981).
2. Mucha M., Marszałek J., Fidrych A., „*Crystallization of Isotactic Polypropylene Containing Carbon Black as a Filler*” *Polymer*, **41**, 4137 (2000).
3. Mucha M., Wunderlich B., „*Crystallization during Polymerization of Diazomethane I. The Boron Trifluoride Catalyzed Reaction*”, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **12**, 1993 (1974).
4. Mucha M.: „*Thermal Analysis of the Morphology of Polymethylene Crystallized during Polimerization of Diazomethane*”, *Thermal Analysis, Proceedings Fourth ICTA, Budapest 1974, Akademiai Kiado, Budapest (1975).*



8. METODY OZNACZANIA STOPNIA KRYSTALICZNOŚCI POLIMERÓW

Wprowadzenie pojęcia stopnia krystaliczności wynika z faktu, że makrocząsteczki krystalizują jedynie częściowo. Częściowo krystaliczna próbka składa się z dwóch obszarów: części krystalicznej opisanej strukturą kryształu i części amorficznej opisanej przez idealną ciecz. Udział krystaliczności zwany stopniem krystaliczności jest bardzo ważnym parametrem opisującym właściwości polimeru. Parametr ten może być wyznaczany różnymi metodami w oparciu o ten prosty dwufazowy model struktury.

8.1. Metoda densytometryczna

Na podstawie następujących danych:

- pomiaru gęstości próbki ρ
- znanych wartości gęstości fazy krystalicznej ρ_c i amorficznej ρ_a oraz zakładając addytywność objętości i masy:

$$V = V_a + V_c \rightarrow \frac{m}{\rho} = \frac{m_a}{\rho_a} + \frac{m_c}{\rho_c}$$

$$m = m_a + m_c$$

można wyznaczyć wagowy stopień krystaliczności W_c

$$W_c = \frac{m_c}{m} = \frac{m_c}{m_a + m_c} = \frac{\rho_c}{\rho} \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (8.1)$$

oraz objętościowy stopień krystaliczności

$$X = \frac{V_c}{V} \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} = \frac{\rho}{\rho_c} W_c \quad (8.2)$$

Gęstość próbki ρ najlepiej wyznaczyć metodą flotacji w rurach z gradientem gęstości cieczy. Gęstość ρ_c wyznacza się na podstawie rozmiarów komórki elementarnej kryształu, ρ_a z gęstości stopu polimeru, ekstrapolując jej wartość do temperatury pokojowej. W tabeli 8.1 przedstawiono ρ_a i ρ_c dla niektórych polimerów w temperaturze pokojowej [Miller].

Tabela 8.1. Wartości ρ_a i ρ_c , temperatury topnienia T_m i zeszklenia T_g (przybliżone wartości) oraz ciepła topnienia ΔH_f^c dla $W_c=1$ niektórych polimerów

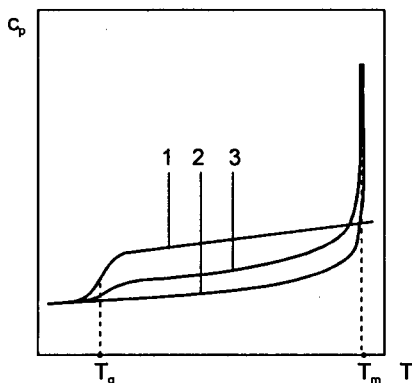
Nazwa polimeru	ρ_a	ρ_c	T_m	T_g^*	ΔH_f^c
	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[°C]	[°C]	kcal/kg
PE – polietylen	0,854	0,997	141,4	-120	70
PP – polipropylen izotaktyczny	0,854	0,946	186	0 – 5	50
PS – polistyren izotaktyczny	1,052	1,127	240	100	21
PVAL – polialkohol winylowy	1,291	1,350	265	80	39
PTE – politlenek etylenu	1,124	1,239	72	-60	53
POM – polioxymetylen	1,215	1,491	183	-	59
PET – politereftalan etylenu	1,336	1,457	270	69	30
NYLON 6 – poliamid	1,084	1,235	232	-	45
PMMA – polimetakrylan metylu	amorficzny			105	-
PCV – polichlorek winylu	amorficzny			90	-

*) dane z innych źródeł

8.2. Metoda kalorymetryczna

Stosując różnicową kalorymetrię skaningową, udział fazy krystalicznej można wyznaczyć dwoma sposobami [Wunderlich].

1. Polimery częściowo krystaliczne wykazują podwyższoną wartość pojemności cieplnej C_p w porównaniu z krystalicznymi. Schemat przebiegu krzywej DSC w zakresie temperatur od T_g do T_m jest pokazany na rysunku 8.1.



Rys. 8.1. Pojemność cieplna C_p w funkcji temperatury próbki polimeru całkowicie amorficznej C_{pa} (1), całkowicie krystalicznej C_{pc} (2) i częściowo krystalicznej C_p (3) w obszarze od T_g do T_m

Równanie opisujące wartości C_p częściowo krystalicznego polimeru z uwzględnieniem obszaru w pobliżu T_m podaje wzór 8.3.

$$C_p = W_c C_{pc} + (1 - W_c) C_{pa} + \left(\frac{dW_c}{dT} \right) \Delta H_f \quad (8.3)$$

gdzie:

W_c – stopień krystaliczności,

C_{pa} , C_{pc} , C_p – pojemności cieplne próbki amorficznej, krystalicznej i częściowo krystalicznej,

$\frac{dW_c}{dT}$ – zmiana W_c w obszarze topnienia,

ΔH_f – ciepło topnienia.

Jednakże poza T_m istnieje liniowa zależność pojemności cieplnej C_p od stopnia krystaliczności W_c :

$$C_p = W_c C_{pc} + (1 - W_c) C_{pa} \quad (8.4)$$

Wykonując pomiary C_p , C_{pc} i C_{pa} , można obliczyć W_c z równania 8.4.

- Polimery częściowo krystaliczne topią się w temperaturze topnienia, wykazując efekt endotermiczny. Ciepło topnienia ΔH_f (proporcjonalne do powierzchni pod pikiem topnienia) wyznaczone po uwzględnieniu prawidłowej linii podstawowej jest porównywane z ciepłem topnienia całkowicie krystalicznej próbki ΔH_f^c . Wtedy stopień krystaliczności W_c można obliczyć ze wzoru:

$$W_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^c} \quad (8.5)$$

znając wartości ΔH_f^c (ΔH_f^c niektórych polimerów podano we tabeli 8.1.).

8.3. Metoda spektroskopii w podczerwieni

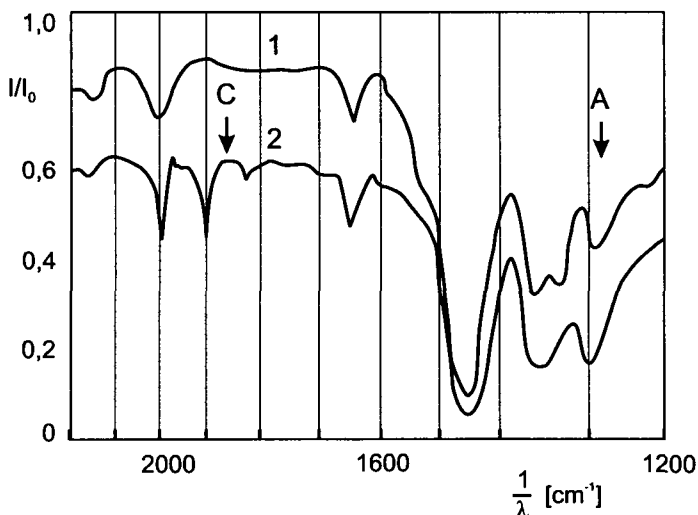
Cząsteczka absorbuje promieniowanie IR o częstościach równych jej ruchom oscylacyjnym (rozumianych jako suma periodycznych ruchów drgań normalnych), wpływając na zmianę momentów dipolowych oscylujących grup atomowych.

Badania w zakresie spektroskopii w podczerwieni obejmują:



- możliwości identyfikacyjne makrocząsteczek,
- określenie ich struktury,
- identyfikację wiązań wodorowych i niektórych oddziaływań specyficznych,
- charakterystykę procesów polimeryzacji, degradacji, utleniania, które prowadzą do zmiany struktury cząsteczek,
- oznaczanie stopnia krystaliczności polimeru na podstawie porównania widm polimeru amorficznego i krystalicznego.

Na rys. 8.2. przedstawiono widma w obszarze podczerwieni PE. Widmo amorficznego PE wykonano w stanie stopionym w temperaturze 150°C. W 1899 cm⁻¹ obserwuje się pasmo charakterystyczne dla fazy krystalicznej. Natomiast pasmo w 1300 cm⁻¹, zwane amorficznym, występuje w obu widmach, świadcząc o istnieniu fazy amorficznej także w częściowo krystalicznym PE.



Rys. 8.2. Widmo w zakresie podczerwieni PE: a) amorficznego (T=150°C), b) częściowo krystalicznego (T=25°C). A, C – pasma amorficzne i krystaliczne
[Wunderlich] (repr. za zgodą Academic Press)

Fracja polimeru, która jest odpowiedzialna za absorpcję w stanie krystalicznym, może być wyznaczona z równania 8.6. przy założeniu stosowalności prawa Lamberta - Beera.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon_c W_c \rho d \quad (8.6)$$

gdzie:

I_0, I – natężenia światła padającego i przepuszczonego dla pasma krystalicznego,

ϵ_c – współczynnik absorpcji materiału krystalicznego,

ρ – gęstość próbki,

d – grubość próbki,

W_c – stopień krystaliczności.

Aby wyznaczyć W_c , trzeba jednak znać ϵ_c . Jeśli nie można otrzymać całkowicie krystalicznego polimeru, wartość ϵ_c można wyznaczyć z równania 8.6. metodą kalibracyjną, wyznaczając W_c i ρ inną metodą (np. densytometryczną). Obserwuje się liniową zależność współczynnika

ekstynkcji $\frac{\log \frac{I_0}{I}}{d}$ od gęstości PE dla pasma krystalicznego i amorficznego.

Częstości pików absorpcji pasma krystalicznego i amorficznego dla niektórych polimerów podaje tabela 8.2.

Pomiar transmitancji I_0/I wymaga korekty uwzględniającej odbicie od powierzchni, rozpraszanie i inne nieprzewidziane efekty, a także prawidłowe oznaczenie linii podstawowej.

Tabela. 8.2. Częstości widm absorpcji w podczerwieni pasma krystalicznego i amorficznego niektórych polimerów

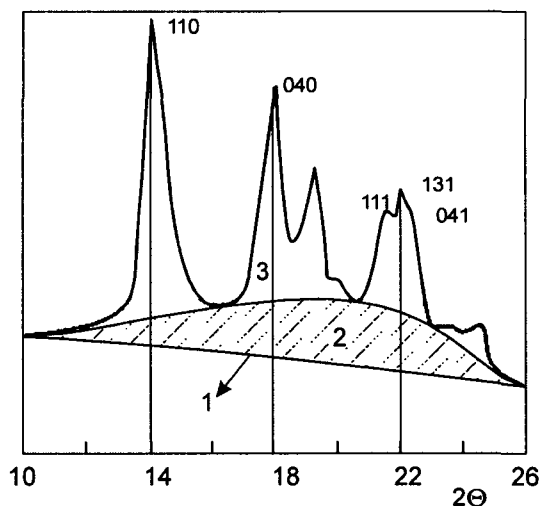
Nazwa polimeru	Krystaliczne (cm ⁻¹)	Amorficzne (cm ⁻¹)
Polietylen	730, 1050, 1178, 1889	1300, 1352, 1268
Politetrafluoroetylen	–	770
Izotaktyczny polipropylen	809, 842, 894, 997	790, 1158
Polialkohol winylowy	1146	–
Polichlorek winylu	955, 1226, 1254, 1373, 1428	2920
Politereftalan etylenu	972, 848	790, 898, 1042
Poliamid 6,6	936	1139
Celuloza	1372	2900

Inne techniki oparte na informacjach w zakresie ruchów oscylacyjnych makrocząsteczek to: spektroskopia ramanowska i rozpraszanie neutronowe. Metody badawcze, które pozwalają określić zależność specyficznych efektów molekularnych od udziału fazy krystalicznej w polimerze, a nie służą bezpośrednio do wyznaczenia W_c to:

- magnetyczny rezonans jądrowy,
- dwójłomność optyczna,
- rozpraszanie światła,
- dyfuzja związków niskocząsteczkowych.

8.4. Metody oparte na analizie dyfrakcji promieni Roentgena

Typowy diagram szerokokątowego rozproszenia promieni Roentgena częściowo krystalicznego izotaktycznego PP pokazano na rysunku 8.3.



Rys. 8.3. Krzywa rozpraszania promieni Roentgena izotaktycznego polipropylenu [Wunderlich] (repr. za zgodą Academic Press)

- ostre piki dyfrakcyjne – struktura uporządkowana (3) (rozpraszanie od różnych płaszczyzn),
- obszary zakreśwane – rozproszenie dyfrakcyjne od części amorficznej i tła (powietrze i efekt Comptona) (2),
- linia podstawowa (bazowa) tła (1)

Wagowy stopień krystaliczności można określić przez porównanie natężenia promieniowania ugiętego na obszarze krystalicznym $I_c(s)$ (ostre piki dyfrakcyjne) z całkowitym natężeniem promieniowania ugiętego na próbce $I(s)$.

Stopień krystaliczności W_c jest stosunkiem całek po powierzchni $I_c(s)$ i $I(s)$.

$$W_c = \frac{F_c}{F} \quad (8.7)$$

gdzie:

$$F_c = 4\pi \int_0^\infty s^2 I_c(s) ds$$

$$F = 4\pi \int_0^\infty s^2 I(s) ds$$

$s = 2\sin\theta/\lambda$ – wektor sieci odwrotnej,

θ – kąt dyfrakcji,

λ – długość fali promieni Roentgena.

Metoda prowadząca do separowania rozproszenia dyfrakcyjnego przez wprowadzenie funkcji nieuporządkowania D nosi nazwę **metody Rulanda**.

Wtedy:

$$W_c = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s) ds \int_0^\infty s^2 f^{-2} ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds \int_0^\infty s^2 f^{-2} D ds} \quad (8.8)$$

gdzie:

D – funkcja nieuporządkowania,

$\overline{f^2}$ – średni kwadratowy czynnik rozproszenia atomowego,

$$\overline{f^2} = \frac{\sum N_i f_i^2}{\sum N_i},$$

N_i – liczbą atomów typu „i”.



Istnieje szereg praktycznych metod przybliżonych, które pozwalają ominąć niektóre trudności związane z szacowaniem parametrów D i $\overline{f^2}$. Należą do nich metoda korekcyjna, integracyjna i Hermansa:

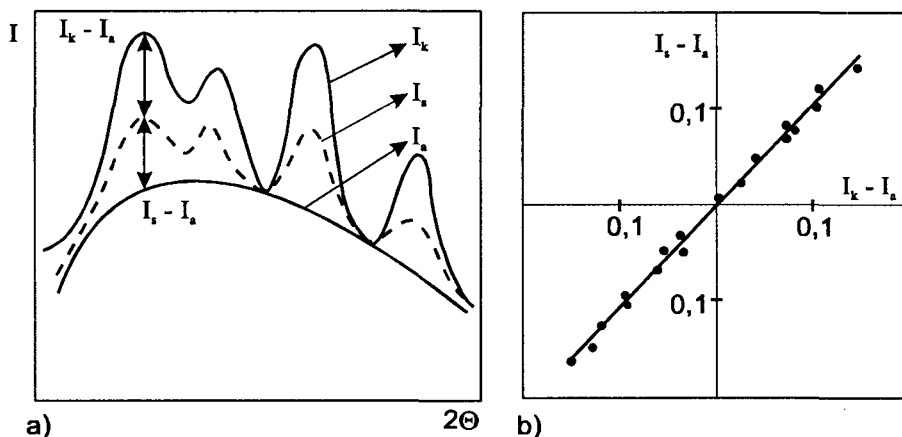
Metoda korekcyjna – wymaga posiadania wzorca amorficznego i krystalicznego. Wtedy stopień krystaliczności można wyznaczyć z następującej zależności:

$$W_c = \frac{I_s(2\theta) - I_a(2\theta)}{I_c(2\theta) - I_a(2\theta)} \quad (8.9)$$

gdzie:

$I_a(2\theta)$, $I_c(2\theta)$, $I_s(2\theta)$ oznaczają natężenia (amplitudy) promieniowania ugiętego pod kątem 2θ odpowiednio przez próbkę (s), wzorec amorficzny próbki (a) i wzorec krystaliczny (c).

Na rys. 8.4a pokazano schemat przebiegu krzywych dyfrakcyjnych dla próbki krystalicznej, amorficznej i częściowo krystalicznej o mierzonym W_c oraz przedstawiono sposób pomiaru $(I_s - I_a)$ oraz $(I_c - I_a)$ dla danego kąta θ . Zależności obu wielkości dla różnych kątów θ przedstawia rys. 8.4b. Współczynnik kierunkowy prostej pozwala wyznaczyć stopień krystaliczności.



Rys. 8.4. a) Natężenie promieniowania Roentgena ugiętego pod różnymi kątami dla różnych próbek: wzorca amorficznego I_a , krystalicznego I_c oraz próbki częściowo krystalicznej I_s (schemat krzywych),

b) $(I_s - I_a) = f(I_c - I_a)$ według rys. 8.4a, dla różnych kątów 2θ

Błędy pomiarowe tak prostego oznaczenia W_c mogą wynikać z nieuwzględnienia:

- absorpcji promieniowania przez próbkę,
- efektu zmian gęstości wraz z temperaturą (próbkę amorficzną badamy w stanie stopionym),
- możliwości wystąpienia rozproszenia Comptona.

Metoda integracyjna – wymaga posiadania wzorca amorficznego (może to być próbka w stanie stopionym). Zakłada się, że I_a jest proporcjonalne do udziału fazy amorficznej.

Wtedy udział fazy amorficznej można wyznaczyć według wzoru:

$$1 - W_c = \frac{I_s - I_o(a) d_a}{I_a - I_o(s) d_s} \quad (8.10)$$

gdzie:

$I_o(s), I_o(a)$ – całkowite natężenie promieniowania ugiętego po przejściu przez próbkę (s) i wzorzec (a),

I_a, I_s – natężenie promieniowania w obszarze amorficznym (pola powierzchni) dla wzorca (a) i dla próbki (s),

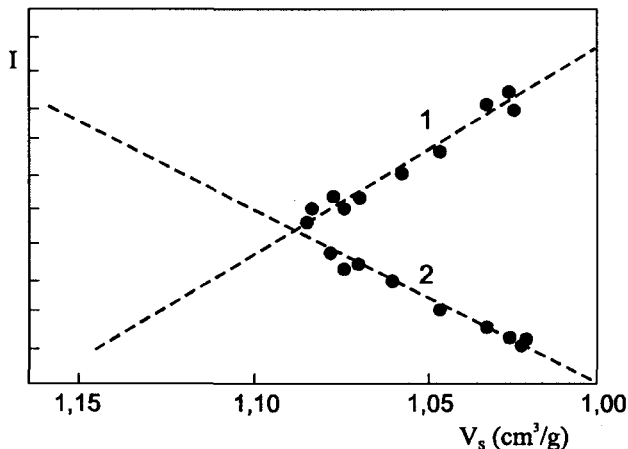
d_a, d_s – grubość wzorca i próbki.

Metoda Hermansa – może być stosowana, gdy nie jest możliwe posiadanie całkowicie amorficznego wzorca. Wtedy można porównać dwie próbki o różnym stopniu krystaliczności. Metoda postuluje proporcjonalność amplitud natężenia dla obszaru krystalicznego i halo amorficznego dla dwu próbek o różnym stopniu krystalizacji W_{c1} i W_{c2} .

$$\frac{W_{c1}}{W_{c2}} = \frac{I_{c1}}{I_{c2}} \quad \text{oraz} \quad \frac{1 - W_{c1}}{1 - W_{c2}} = \frac{I_{a1}}{I_{a2}} \quad (8.11)$$

Na rys. 8.5 przedstawiono zależności pola powierzchni pod amorficznym halo i pola powierzchni pod ostrymi pikami fazy krystalicznej od odwrotności gęstości próbki (objętości właściwej V_s).





Rys. 8.5. Zależność natężenia promieniowania rozproszonego (pola powierzchni) dla fazy krystalicznej 1. i amorficznej 2. od objętości właściwej PE, [Wunderlich] (repr. za zgodą Academic Press)

Poza informacją związaną z udziałem fazy krystalicznej w próbce, analiza krzywych dyfrakcji promieniowania Roentgena pozwala wyznaczyć średnie rozmiary kryształitów tworzących fazę krystaliczną polimeru. Szerokość pików dyfrakcyjnego rośnie wraz z obniżeniem rozmiaru kryształitu i wzrastającą niedoskonałością struktury kryształu. Średni rozmiar kryształitu można ocenić (metodą Scherrera) według uproszczonego wzoru:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (8.12)$$

gdzie:

D – średni rozmiar kryształitu,

λ – długość fali,

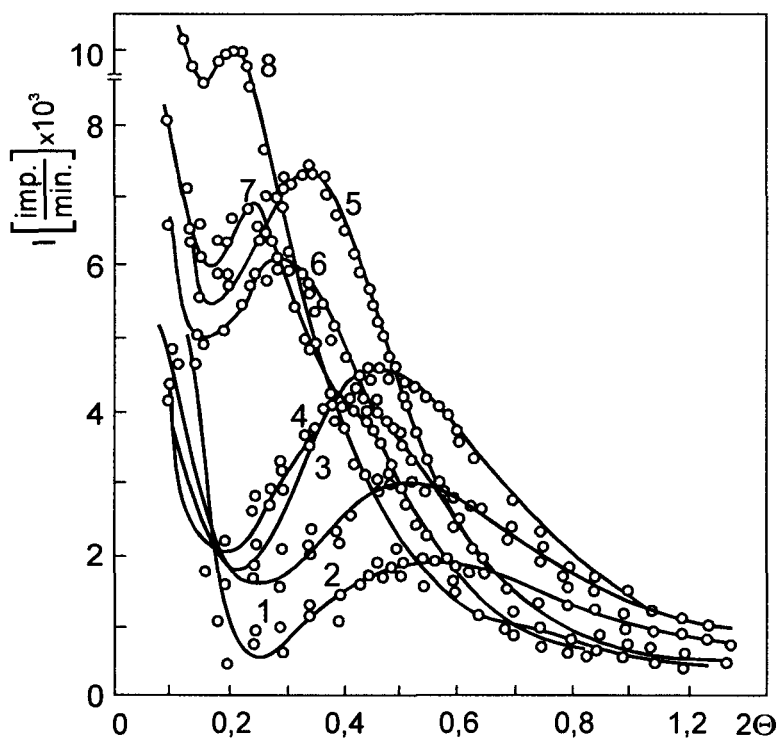
Θ – kąt rozproszenia w maksimum pików rozproszenia,

B – szerokość połówkowa pików rozproszenia,

K – stała Scherrera (≈ 1).

Z powodu małych rozmiarów większości kryształów polimerowych bezpośrednią informację o periodyczności fazy krystalicznej można otrzymać z niskokątowego rozpraszania promieni Roentgena w zakresie kątów 2Θ od $0,05^\circ$ do 2° . Zastosowanie równania Bragga pozwala wyznaczyć, z położenia maksimów krzywych, rozmiary kryształitów (lamel).

Na rys. 8.6 pokazano dla ilustracji przebieg krzywych niskokątowego rozproszenia promieni Roentgena otrzymanych dla izotaktycznego PP. Obserwuje się wyraźną zależność piku rozproszenia i kąta rozproszenia od sposobu przygotowania próbek, prowadzącego do różnych rozmiarów lamel w sferolitach polimeru krystalizowanego ze stopu.



Rys. 8.6. Niskokątowe rozproszenie promieniowania Roentgena przez próbki 1–8 (tabela 9.1) izotaktycznego polipropylenu o różnych rozmiarach lamel [Mucha]

Szersze omówienie problematyki zastosowania metody rozproszenia promieni Roentgena znajdzie czytelnik w pracach monograficznych.

Literatura cytowana i uzupełniająca

1. Alexander L.E., „*X ray Diffraction Method: Polymer Science*”, Wiley Int., New York (1969).
2. Dole M., *J. Polymer Sci.*, p C **18**, 57 (1967).
3. Hendus H., Schnell G., *Kunststoffe*, **51**, 69 (1961).
4. Hermans P.H., Weidinger A., *Makromol. Chem.*, **44-46**, 50, 98 (1961).
5. Hummel i Scholl, „*Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives*”, Atlas vol. 1-7, Sadler Res. Lab. Philadelphia (1966).
6. Miller R.L., „*Crystallographic Data for Various Polymers*”, „*Polymer Handbook*”, J. Brandrup and E.H. Immergut, ed's J.Wiley and Sons, New York (1989).
7. Ruland W., *Acta Cryst.*, **14**, 1180 (1961), *Polymer*, **5**, 89 (1964).
8. Weissberger A., Rossiter B.W., „*Physical Methods of Chemistry*”, J.Wiley, New York (1971).
9. Wignall G.D., „*Scattering Techniques*”, „*Physical Properties of Polymers*” (red. J.E. Mark) ACS Series, Washington (1992).
10. Wunderlich B., „*Macromolecular Physics*” vol. 1, Academic Press, New York (1973).
11. Wunderlich B., „*Thermal Analysis*”, Academic Press, New York (1990).

Prace własne

1. Mucha M., Kryszewski M., „*Some Observations on the Melting Behaviour of Isotactic Polypropylene Crystals*”, *J. Polymer Sci., Polymer Symp.*, **69**, 79 (1981).

9. DEGRADACJA POLIMERÓW

9.1. Różne aspekty degradacji polimerów i jej rodzaje

Degradacja polimerów polega przede wszystkim na rozpadzie łańcuchów makrocząsteczek na mniejsze fragmenty, co niekiedy wiąże się z odszczepieniem wodoru, grup bocznych, wydzielaniem lotnych produktów, a w przypadku niektórych polimerów wydzielaniem monomeru. Ten ostatni proces nazywa się depolimeryzacją.

Degradacja może przebiegać w wyniku działania różnych czynników fizycznych, takich jak:

- podwyższona temperatura (degradacja termiczna),
- światło (fotodegradacja),
- promieniowanie radiacyjne γ lub X (degradacja radiacyjna),
- ultradźwięki (degradacja ultradźwiękowa),
- siły mechaniczne,

oraz czynników chemicznych, takich jak:

- tlen atomowy, cząsteczkowy i singletowy (degradacja utleniająca),
- woda, kwasy i zasady (degradacja hydrolityczna),
- czynniki atmosferyczne,
- różne związki chemiczne.

Degradację wywołowaną czynnikami fizycznymi nazywamy często starzeniem lub destrukcją, czynnikami chemicznymi korozją, a czynnikami atmosferycznymi starzeniem atmosferycznym. Rozpad makrocząsteczek pod wpływem enzymów wydzielanych przez mikroorganizmy nazywamy biodegradacją.

9.1.1. Chemiczne aspekty degradacji

Siły wewnątrzcząsteczkowe

Ponieważ procesy pęknięcia łańcucha polimeru podczas degradacji, a także odszczepienie grup bocznych są związane z przerwaniem międzyatomowych wiązań kowalencyjnych, można oczekiwać, że stabilność polimerów jest silnie zależna od siły tych wiązań.



Dla przykładu:

- energia wiązania C–F w politerafluoroetylenie $-(CF_2-CF_2)-$ wynosi 116 kcal/mol, natomiast energia wiązania C–H w polietylenie przyjmuje wartość 97 kcal/mol; politetrafluoroetylen jest bardziej stabilny termicznie niż polietylen,
- energia wiązania Si–O (w polisiloksanach) wynosi 106 kcal/mol, natomiast energia wiązania C–C ma wartość 83 kcal/mol,
- wiązanie C–C w pierścieniu aromatycznym jest bardziej stabilne niż C–C alifatyczne.

Rodzaj i energia wiązań (energia dysocjacji do rodników) wywierają wpływ na mechanizm procesu degradacji poprzez transfer lub reakcję propagacji. O szybkości procesu degradacji decyduje budowa chemiczna i natura łańcucha głównego, grup bocznych i grup końcowych, od których często rozpoczyna się ten proces oraz ich reaktywność (obecność reaktywnych grup NH, OH, Cl często przyspiesza proces degradacji).

Siły międzycząsteczkowe i sztywność łańcucha polimeru

Silne wiązania międzycząsteczkowe związane np. z obecnością grup polarnych, wodorowych poprawiają stabilność polimeru poprzez zwiększenie energii kohezji. Gęstość energii kohezji (CED) wynosi dla elastomerów $CED < 2$ kcal/mol, a dla plastomerów $2 < CED < 5$ kcal/mol.

Podobnie wzrost sztywności łańcucha polimeru powoduje poprawę stabilności termicznej.

Siły międzycząsteczkowe i sztywność łańcucha polimeru mają zasadniczy wpływ na temperaturę zeszklenia T_g i topnienia polimerów T_m . Problem ten został omówiony szerzej w rozdziale 6. Zatem:

- im większe siły wiązań kowalencyjnych oraz siły międzycząsteczkowe i sztywność łańcucha polimeru, tym wyższa stabilność termiczna polimeru (a także wyższe jego temperatury T_g i T_m),
- usieciowanie i kopolimeryzacja mogą prowadzić do wzrostu stabilności poprzez wzrost sił wewnątrz- czy międzycząsteczkowych (także wzrost T_g i T_m),
- obecność rozgałęzienia lub grup bocznych w łańcuchu polimeru pogarsza najczęściej jego stabilność, która zależy od rodzaju, ilości i długości rozgałęzień czy grup, np. temperatura T_b , w której ubywa 50% masy polimeru, wynosi dla:



polimetylenu	$T_b = 415^{\circ}\text{C}$
polietylenu	$T_b = 406^{\circ}\text{C}$
polipropylenu	$T_b = 387^{\circ}\text{C}$
poliizobutylenu	$T_b = 348^{\circ}\text{C}$

- uporządkowanie struktury łańcucha, jego stereospecyficzna orientacja ma także wpływ na stabilność termiczną polimeru i tak np. polimery izotaktyczne są bardziej stabilne od ataktycznych głównie ze względu na ich większą zdolność do krystalizacji. Faza krystaliczna w polimerze jest oporna na proces utleniania ze względu na niską stałą dyfuzji tlenu. Także w przypadku amorficznego polimeru, jakim jest PCV, stwierdzono, że polimer o strukturze głowa do głowy jest mniej odporny termicznie niż ten o strukturze głowa do ogona.

9.1.2. Fizyczne aspekty degradacji polimerów

Do fizycznych parametrów, które mogą wpływać na proces degradacji polimerów możemy zaliczyć:

- udział fazy krystalicznej (stopień krystaliczności),
- morfologia fazy krystalicznej,
- masa cząsteczkowa i jej rozrzut,
- grubość filmu.

Parametry fizyczne stają się szczególnie istotne w procesie degradacji z udziałem tlenu (procesie termoutlenienia polimerów) i będą omówione w rozdziale 9.2.

Badania kinetyki procesu degradacji sprowadzają się do:

- analizy jakościowej i ilościowej produktów degradacji,
- wyznaczenia średniej liczby pęknięć S i stopnia degradacji $\alpha = \frac{S}{[P]_0} = k_s t$,

gdzie: $[P]_0$ – początkowy stopień polimeryzacji,
 k_s – stała szybkości procesu,
 t – czas.

- oznaczenia krzywej rozrzutu masy cząsteczkowej,
- oznaczenia zawartości żelu i gęstości usieciowania.

Ze względu na obszerność tematyki związanej z degradacją polimerów ograniczono się do szerszego omówienia trzech procesów: termoutleniania, fotodegradacji i biodegradacji, najważniejszych w środowisku naturalnym.



9.2. Degradacja termoutleniająca polimerów

9.2.1. Ogólny mechanizm procesu termoutleniania

W atmosferze zawierającej tlen polimery ulegają utlenieniu. W procesie tym powstają małowartościowe produkty rozpadu w wyniku pęknięć łańcucha głównego oraz są wytwarzane wzdłuż łańcucha makrocząsteczki lub na jej końcu różne grupy zawierające tlen (np. grupy hydroksylowe czy karbonylowe). Takie reakcje prowadzą do zasadniczych zmian własności fizycznych polimeru (np. własności mechaniczne i wartość użytkowa polimeru ulegają znacznemu pogorszeniu nawet przy niewielkiej liczbie pęknięć łańcucha).

Do badań zjawiska utleniania polimerów najczęściej stosuje się próbki w stanie stałym w postaci filmu (w temperaturach, w których polimer jest użytkowany oraz w wysokich temperaturach zarówno poniżej, jak i powyżej temperatury topnienia polimeru) oraz próbki w ciekłych roztworach.

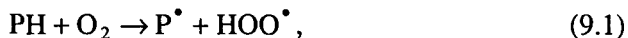
Czynnikami, które powodują utlenianie polimerów, są: tlen molekularny, tlen singletowy, tlen atomowy i ozon. Szybkości termoutleniania zależą od stężenia tlenu, ciśnienia tlenu, grubości filmu i struktury polimeru.

Zanieczyszczenia, które zwykle w polimerach występują w małym stężeniu, np. resztki katalizatorów, rozpuszczalników itp., mają zasadniczy wpływ na szybkość procesu utleniania.

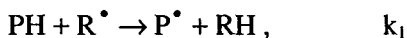
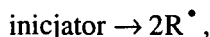
Ogólny mechanizm procesu termoutleniania poliolefin (najprostszych polimerów) składa się z trzech zasadniczych etapów: inicjowania, propagacji, zakończenia, których przebiegi przedstawiają się następująco:

- proces inicjowania

- a) bezpośrednia reakcja tlenu molekularnego z polimerem,



- b) inicjowanie przez czynniki zewnętrzne (np. wysoka temperatura, zanieczyszczenia),

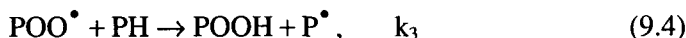


▪ proces propagacji

a) tworzenie nadtlenkowych rodników polimerowych,



b) tworzenie wodoronadtlenków polimerowych,



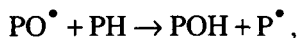
c) wewnątrzcząsteczkowa propagacja z udziałem rodników nadtlenkowych,

d) rozkład wodoronadtlenków,



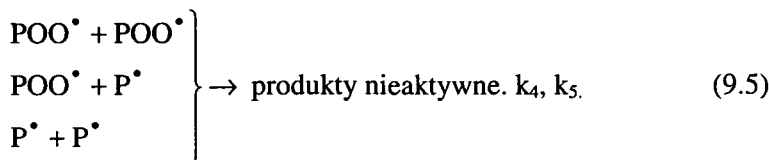
e) tworzenie grup aldehydowych i proces pękania łańcucha,

f) tworzenie grup hydroksylowych,



g) tworzenie grup karbonylowych, np. z równoczesnym pękanem łańcucha

▪ proces zakończenia



Zakończenie procesu, w którym są tworzone produkty nieaktywne, jest spowodowane reakcjami wzajemnymi wolnych rodników (9.5).

Kinetyka reakcji termoutlenienia (podobnie jak fotoutleniania) może być opisana przy następujących założeniach:

a) $k_2/k_3 \gg 10^6$ zakłada się, że reakcja przyłączania tlenu jest b. szybka,

b) w warunkach ustalonych szybkość inicjowania r_i , propagacji r_p i zakończenia r_k są równe

$$r_i = r_p = r_k$$

c) $r_i = k_1 R$

$$r_p = k_2 [P^\bullet][O_2] + k_3 [POO^\bullet][PH], \quad (9.6)$$



$r_t = k_4 [P^\bullet]^2$ przy niskim stężeniu tlenu,

$r_t = k_5 [POO^\bullet]^2$ przy wysokim stężeniu tlenu,

R – energia absorbowania w procesie inicjowania,

k_n – stałe szybkości procesów ($n = 1$ do 5).

W przypadku niskiego stężenia tlenu szybkość jego absorpcji opisuje równanie:

$$\frac{-d[O_2]}{dt} = \frac{d[POOH]}{dt} = k_2 [P^\bullet] [O_2] \quad (9.7)$$

przypisując:

$$r_t = k_4 [P^\bullet]^2 \rightarrow [P^\bullet] = \left(\frac{r_t}{k_4} \right)^{1/2}$$

gdy: $r_t = r_i$, otrzymuje się równanie:

$$\frac{-d[O_2]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1 R}{k_4} \right)^{1/2} [O_2], \quad (9.8)$$

które oznacza, że w warunkach niskiego stężenia tlenu szybkość jego absorpcji przez polimer zależy od stężenia tlenu dostępnego w danym czasie.

W przypadku wysokiego stężenia tlenu, w którym:

$$[P^\bullet] \ll [POO^\bullet] \text{ i } r_t = k_5 [POO^\bullet]^2 \rightarrow [POO^\bullet] = \left(\frac{r_t}{k_5} \right)^{1/2} \quad (9.9)$$

szybkość absorpcji tlenu opisuje równanie:

$$\frac{-d[O_2]}{dt} = \frac{d[POOH]}{dt} = k_3 [PH] [POOH]. \quad (9.10)$$

W warunkach ustalonych, gdy $r_t = r_i = k_1 R$, otrzymuje się równanie:

$$\frac{-d[O_2]}{dt} = k_3 [PH] \left(\frac{k_1 R}{k_5} \right)^{1/2} \quad (9.11)$$

Równanie to wskazuje, że przy wysokim stężeniu tlenu szybkość jego absorpcji jest proporcjonalna do stężenia polimeru $[PH]$, a zatem liczby



rodników [$P^\bullet$] zdolnych do utleniania, a nie zależy od stężenia tlenu. Powyższe równania kinetyczne są słuszne w przypadku bardzo cienkich filmów polimerowych. W przypadku grubych filmów dyfuzja tlenu do próbki odgrywa ważną rolę, gdyż reakcja może zachodzić wtedy, gdy tlen osiągnie określone miejsce w próbce. Początkowo badania degradacji termoutleniającej polimerów były ograniczone do poznania procesów chemicznych. Opisywano mechanizm i kinetykę procesu degradacji oraz analizowano produkty degradacji. Wczesne monografie (lata 60) wskazują, że w pierwszym okresie zajmowano się głównie roztworami, w których analiza procesów kinetycznych jest prostsza. Jednakże ze względów zarówno poznawczych, jak i praktycznych ważniejsze są badania degradacji utleniającej polimerów w stanie skondensowanym, tj. w stanie stałym lub w stopie, w obecności powietrza.

Próbka polimeru umieszczona w atmosferze zawierającej tlen absorbuje ten gaz z otoczenia. Szybkość absorpcji tlenu wzrasta z temperaturą i obniża się wraz ze wzrostem grubości filmu. W przypadku bardzo cienkich próbek szybkość utleniania staje się niezależna od grubości i przestaje być kontrolowana przez dyfuzję tlenu do próbki. Energia aktywacji procesu termoutleniania wynosi 16–35 kcal/mol, podczas gdy energia aktywacji procesu dyfuzji gazów do filmów polimerowych jest dużo niższa i wynosi ok. 10 kcal/mol. Kontrolowanie procesu termoutleniania przez dyfuzję tlenu jest łatwiejsze w wyższych temperaturach, w których rozpuszczalność tlenu w filmie jest niższa. Szybkość procesu utleniania zależy także od natury polimeru, liczby i rozmiaru rozgałęzień łańcucha oraz od jego taktyczności. Stereoregularne polimery występujące w stanie stałym są zwykle krystaliczne i przez to bardziej odporne na utlenianie.

9.2.2. Wpływ stopnia krystaliczności i struktury morfologicznej polimeru

Częściowo krystaliczny polimer jest układem dwufazowym, złożonym z fazy nieuporządkowanej, amorficznej oraz fazy uporządkowanej, krystalicznej. Próbkę polimeru częściowo krystalicznego zawierają struktury morfologiczne, których rozmiary i doskonałość zależą od warunków otrzymywania próbek, np. ze stopu. Sferolity o rozmiarach mikronowych nie są elementami struktury o 100% stopniu krystaliczności. Składają się one z lamel o rozmiarach rzędu kilkaset Å, zawierających krystality oraz elementy fazy amorficznej, rozmieszczonej w obszarach międzylamelarnych. W skład fazy amorficznej międzylamelarnej wchodzi dłuższe fałdy łańcucha, luźne ich końce oraz elementy łańcuchów łączących lamele. W przypadku krystalizacji próbek



w warunkach niestacjonarnych faza amorficzna może występować również poza obszarem sferolitów – na granicy sferolitów.

Degradacja termoutleniająca jest inicjowana przez tlen dyfundujący do próbki. Stała dyfuzji gazów do fazy amorficznej i krystalicznej polimeru różnią się znacznie, głównie ze względu na różnice gęstości i uporządkowania obu faz. Stała dyfuzji tlenu do fazy krystalicznej jest mniejsza o kilka rzędów wielkości od stałej dyfuzji tlenu do fazy amorficznej. W związku z tym, dyfuzję tlenu do próbki polimeru możemy rozumieć przede wszystkim jako dyfuzję do jego fazy amorficznej. Stąd też wynika wpływ udziału fazy amorficznej w próbce na szybkość termoutleniania polimeru. Hawkins i współpracownicy już w 1959 r. zauważyli, że szybkość utleniania polietylenu jest odwrotnie proporcjonalna do udziału fazy krystalicznej. Pewien wyjątek stanowi poli(4-metylopenten), w którym krystaliczne obszary są silniej atakowane przez tlen niż obszary amorficzne. Stivala i współpracownicy, badając kinetykę termoutleniania izotaktycznego i ataktycznego poli(4-metylopentenu), stwierdzili także, że izotaktyczny polimer (częściowo krystaliczny) utlenia się szybciej niż ataktyczny (amorficzny). Obserwacje te wyjaśnili obecnością sfałdowań łańcuchów w krystalicznym poli(4-metylopentenie) i preferencyjnym atakiem tlenu na te sfałdowania.

Powstanie nadcząsteczkowej struktury morfologicznej jest zjawiskiem typowym dla polimerów krystalizujących i wynika z nierównowagowego wzrostu krystalitów w matrycy o dużej lepkości. Zarówno rozmiary struktur morfologicznych (np. sferolitów), jak i uporządkowanie fazy krystalicznej wewnątrz krystalitów zależy od warunków otrzymywania próbek ze stopu, np. od temperatury krystalizacji, szybkości chłodzenia itp. Szybkość dyfuzji tlenu w różnie rozmieszczone obszary amorficzne, w próbkach o tym samym stopniu krystaliczności, może zależeć od rozmiarów sferolitów i krystalitów. Poznanie struktury morfologicznej polimeru ma także duże znaczenie praktyczne ze względu na poznanie możliwości rozmieszczenia w fazie amorficznej stabilizatorów na utleniane.

9.2.2.1. Reakcja termoutleniania kontrolowana dyfuzją tlenu

Degradacja termoutleniająca filmów polimerowych jest reakcją kontrolowaną przez dyfuzję tlenu. Tlen może dyfundować do filmu, ale część jego jest jednocześnie przyłączana w reakcji utleniania i wiąże się z łańcuchami polimeru. Szybkość degradacji staje się wolniejsza wraz ze wzrostem grubości filmu, ponieważ stężenie tlenu maleje wraz z odległością od powierzchni filmu. Wpływ dyfuzji jest szczególnie wyraźny, gdy szybkość dyfuzji jest dużo mniejsza od szybkości utleniania. Jest to przypadek degradacji w wysokich temperaturach, ponieważ energia aktywacji utleniania jest większa niż dyfuzji. Badając kinetykę



absorpcji tlenu w filmach polimerowych o różnej grubości, stwierdzono [Boss, Ono, Billingham, Abu-Isa], że szybkość tego procesu nie zależy od grubości filmu, gdy jest ona mniejsza od wartości krytycznej. Dla polipropylenu wartość grubości krytycznej wynosi 20 μm .

Jeśli dyfuzja tlenu do filmu odbywa się z równoczesnym przyłączeniem tlenu w nieodwracalnej reakcji chemicznej pierwszego rzędu, wtedy jednokierunkowe równanie dyfuzji może być przedstawione w następującej postaci [Crank]:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} - kC \quad (9.12)$$

gdzie:

C – stężenie tlenu,

D – stała dyfuzji,

k – stała szybkości przyłączania tlenu,

x – odległość od powierzchni,

t – czas.

Matematyczny problem i jego rozwiązanie są tutaj identyczne jak w przypadku przewodnictwa ciepła wzdłuż cienkiego pręta, który traci ciepło z szybkością proporcjonalną do jego temperatury. Dla stałego stężenia tlenu na powierzchni filmu C_0 , tzn. przy następujących warunkach brzegowych:

$$C = C_0, \quad x = 0, \quad t > 0,$$

$$C = 0, \quad x > 0, \quad t = 0,$$

$$C = 0, \quad x = \infty, \quad t > 0,$$

wyrażenie na stężenie C przyjmuje po rozwiązaniu następującą postać:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \exp\left(-x\sqrt{\frac{k}{D}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{kt}\right) + \frac{1}{2} \exp\left(x\sqrt{\frac{k}{D}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{kt}\right) \quad (9.13)$$

Przez zróżniczkowanie C względem x na powierzchni filmu ($x = 0$):

$$\left(\frac{dC}{dx}\right) = -C_0 \sqrt{\frac{k}{D}} \left(\operatorname{erf} \sqrt{kt} + \frac{e^{-kt}}{\sqrt{\pi kt}} \right)$$



otrzymuje się wzór na szybkość utleniania, proporcjonalną do szybkości absorpcji tlenu na jednostkę objętości próbki, obliczoną według prawa Fick'a:

$$F = \frac{-D}{l} \left(\frac{dC}{dx} \right) = \frac{C_0}{l} \sqrt{kD} \left(\operatorname{erf} \sqrt{kt} + \frac{e^{-kt}}{\sqrt{\pi kt}} \right) \quad (9.14)$$

gdzie

l – grubość filmu.

Gdy k i t są duże i dodatnie, wartości $\operatorname{erf} \sqrt{kt} \rightarrow 1$, wtedy

$$F = \frac{C_0}{l} \sqrt{kD} \quad (9.15)$$

Zależność ta wskazuje, że szybkość utleniania jest proporcjonalna do stężenia tlenu i odwrotnie proporcjonalna do grubości filmu. Jest ona potwierdzona eksperymentalnie w stałej temperaturze i w przypadku filmów o grubościach większych od wartości krytycznej.

W stanie ustalonym równanie (9.12) można rozwiązać przy następujących założeniach i warunkach brzegowych:

$$\frac{dC}{dt} = 0 \quad C = SC_0 \quad \text{dla } x = \pm l \quad (\text{na powierzchni filmu}),$$

$$\frac{dC}{dx} = 0 \quad \text{dla } x = 0 \quad (\text{w środku filmu}),$$

gdzie:

S – współczynnik rozpuszczalności gazu w polimerze,

C_0 – stężenie tlenu w fazie gazowej,

$2l$ – grubość filmu,

wtedy równanie

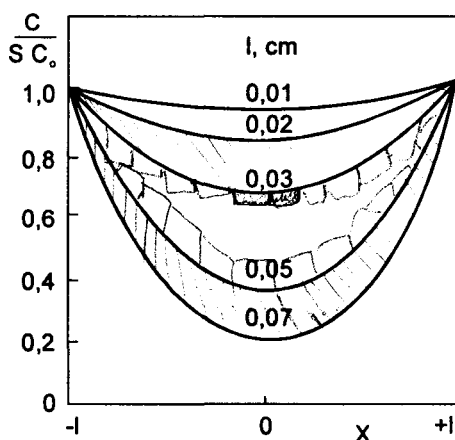
$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = kC \quad (9.16)$$

ma następujące rozwiązanie:



$$C = SC_0 \frac{\cosh \left(x \sqrt{\frac{k}{D}} \right)}{\cosh \left(l \sqrt{\frac{k}{D}} \right)} \quad (9.17)$$

Wykres C/SC_0 w funkcji grubości filmu jest przedstawiony na rysunku 9.1 dla wartości $\sqrt{k/D} = 33.6$ (przyjęto, że stała szybkości utleniania jest większa 3 rzędy wielkości od stałej dyfuzji).



Rys. 9.1. Zależność stężenia tlenu C ($SC_0 = \text{const}$) wewnątrz filmu od odległości x od środka filmu dla różnych grubości filmu l

Szybkość absorpcji tlenu na jednostkę objętości filmu opisuje następujące wyrażenie:

$$F = -\frac{2D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=l}}{2l} = \frac{SC_0 \sqrt{Dk}}{2l} \tanh \left(l \sqrt{\frac{k}{D}} \right) \quad (9.18)$$

Dla dużych wartości $l \sqrt{\frac{k}{D}}$, $\tanh l \sqrt{\frac{k}{D}} \rightarrow 1$ (jeden) i równanie (9.18) przyjmuje analogiczną postać jak równanie (9.15), uwzględniając także rozpuszczalność tlenu w polimerze

$$F = \frac{SC_0 \sqrt{Dk}}{l} \quad (9.19)$$

Wyrażenia (9.15), (9.19) wskazują na zależność szybkości absorpcji tlenu od grubości filmu i stężenia tlenu w fazie gazowej.

Wyniki badań własnych nad szybkością pękania łańcucha izotaktycznego polipropylenu w funkcji czasu termoutleniania, stopnia krystaliczności i struktury morfologicznej wykazały, że istnieje nieliniowa zależność szybkości procesu pękania od stopnia krystaliczności polimeru, co wskazuje na związek parametrów S , D , k występujących w równaniu (9.19) ze strukturą morfologiczną próbek.

Równanie (9.19) opisuje jedynie w sposób uproszczony zjawisko dyfuzji i absorpcji tlenu, z uwzględnieniem jego przyłączania w reakcji chemicznej, w złożonym układzie dwufazowym, jakim jest częściowo krystaliczny polimer. Znany jest fakt, że termoutlenianie polimeru zachodzi z różnymi szybkościami w części amorficznej i krystalicznej próbki polimeru, przeto zależy od jego stopnia krystaliczności. W częściowo krystalicznym polimerze istnieją dodatkowo specjalne warunki dla procesu termoutleniania na granicy fazy amorficznej i krystalicznej w regionie fałd lub też w fazie amorficznej międzylaamelarnej ze względu na występujące naprężenia łańcuchów. Także tworzone na defektach kryształów lub ich krawędziach rodniki nadtlenkowe, z powodu ich wysokiej koncentracji i mniejszej ruchliwości, mają większe możliwości dla reakcji rekombinacji niż propagacji [Decker].

9.2.2.2. Model Jellinka procesu termoutleniania częściowo krystalicznych polimerów

Jellinek podaje ogólną teorię przypadkowego pękania łańcucha w wyniku termoutleniania uwzględniając morfologię częściowo krystalicznych polimerów. Autor rozważa dwie możliwe sytuacje:

- proces pękania łańcucha w fazie amorficznej nie jest kontrolowany przez dyfuzję tlenu, a gaz nie może penetrować obszarów krystalicznych; przy wyprowadzeniu równania uwzględniono specjalne warunki panujące na granicy faza krystaliczna - faza amorficzna,
- pękanie łańcuchów w fazie amorficznej nie jest kontrolowane przez dyfuzję tlenu, ale w fazie krystalicznej jest zależne od dyfuzji tlenu do tej fazy; próbka polimeru w formie filmu składa się z łańcuchów o jednakowej długości; film posiada ciągłą fazę amorficzną i zdyspergowaną fazę krystaliczną składającą się ze sferolitów.

W pierwszym przypadku Jellinek przyjmuje następujące założenia:

- a) pękanie łańcucha jest wywołane przez gaz (tlen),



- b) pękanie łańcucha w fazie amorficznej nie jest kontrolowane przez dyfuzję tlenu,
- c) gaz nie może penetrować fazy krystalicznej,
- d) wiązania główne łańcucha w regionie fałd, na powierzchni sferolitów, z powodu dodatkowej energii naprężenia, pękają szybciej niż wiązania w regionach amorficznych lub w regionach międzyfazowych o wyprostowanych łańcuchach.

Początkowa szybkość pękania łańcucha głównego na jednostkę masy polimeru jest opisana następującym równaniem:

$$\frac{dn_0(1-\alpha)}{dt} = \frac{dn}{dt} = k_a n_{a,0}(1-W_c)C_1 + k_i n_{i,0} A_i C_1 \quad (9.20)$$

gdzie:

- n_0 i n_t – liczba wiązań głównego łańcucha w t i $t = 0$,
- k_a i k_i – złożone stałe szybkości przypadkowego pękania, normalnych wiązań i wiązań w regionach międzyfazowych,
- $n_{a,0}$ i $n_{i,0}$ – liczba wiązań łańcucha głównego na jednostkę masy w fazie amorficznej oraz liczba wiązań łańcucha w regionie fałd na jednostkę powierzchni międzyfazowej w $t = 0$,
- W_c – stopień krystaliczności,
- $1 - W_c$ – stopień amorficzności,
- A_i – powierzchnia międzyfazowa na jednostkę masy polimeru,
- C_1 – stężenie degradującego gazu w fazie amorficznej,
- α – stopień degradacji,
- t – czas.

Stopień degradacji jest wyrażony następującym równaniem:

$$\alpha = \left(\frac{1}{P_{n,t}} - \frac{1}{P_{n,0}} \right) = k_a \left(\frac{n_{a,0}}{n_0} \right) (1 - W_c) C_1 t + k_i \left(n_{i,0} \frac{A_i}{n_0} \right) C_1 t \quad (9.21)$$

gdzie:

- n_0 – całkowita liczba wiązań głównego łańcucha na jednostkę masy w czasie $t = 0$,
- $P_{n,0}, P_{n,t}$ – stopnie polimeryzacji w $t = 0$ i t .



Eksperymentalna stała szybkości ($\alpha = k_{\text{exp}} t$) ma przeto następującą postać:

$$k_{\text{exp}} = k_a \left(\frac{n_{a,0}}{n_0} \right) \left((1 - W_c) C_1 + k_i \left(\frac{n_{i,0} A_i}{n_0} \right) C_1 \right) \quad (9.22)$$

Powierzchnię międzyfazową A_i wyraża się wzorem:

$$A_i = 4\pi r_0^2 n_{r,0} \quad (9.23)$$

gdzie:

r_0 – średni promień sferolitu (kulistego),

$n_{r,0}$ – liczba sferolitów o promieniu r_0 na jednostkę masy filmu.

Zakładając, że sferolity stanowią fazę krystaliczną (o 100% stopniu krystaliczności), objętość sferolitów na jednostkę masy wynosi:

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 n_{r,0} = \frac{W_c}{d_c} \quad (9.24)$$

to

$$A_i = \frac{3W_c}{d_c r_0} \quad (9.25)$$

gdzie

d_c – gęstość polimeru krystalicznego.

Wprowadzając równanie (9.25) do (9.22), otrzymuje się następujące równanie:

$$k_{\text{exp}} = k_a \left(\frac{n_{a,0}}{n_0} \right) \left((1 - W_c) C_1 + k_i \left(\frac{C_1 3W_c}{n_0 d_c r_0} \right) C_1 \right) \quad (9.26)$$

Równanie (9.26) może być zapisane w następującej postaci:

$$k_{\text{exp}} = K_a (1 - W_c) + \frac{K_i W_c}{r_0}$$

lub

$$k_{\text{exp}} = K_a + W_c \left(\frac{K_i}{r_0} - K_a \right) \quad (9.27)$$

W przypadku gdy $K_i/r_0 > K_a$, otrzymamy liniową zależność k_{exp} , od W_c przy stałym r_0 , (nachylenie dodatnie), natomiast zależność k_{exp} od $1/r_0$, dla stałego W_c , jest także linią prostą.



W drugim przypadku Jellinek przyjmuje następujące założenia:

- a) pękanie łańcucha jest wywołane utleniającym gazem,
- b) pękanie nie jest kontrolowane dyfuzją tlenu w fazie amorficznej, ale jest kontrolowane w fazie krystalicznej,
- c) wiązania głównego łańcucha w regionie fałd fazy krystalicznej pękają szybciej niż wiązania łańcucha głównego w fazie amorficznej i w części wyprostowanego łańcucha fazy krystalicznej.

W tym przypadku otrzymuje się na stopień degradacji α dość skomplikowane wyrażenie dyskutowane jedynie z dalekim uproszczeniem ($k = 0$). Jellinek zwrócił uwagę po raz pierwszy na fakt, że szybkość termoutleniania może zależeć od rozmiaru sferolitu.

9.2.2.3. Zmodyfikowany model procesu termoutleniania częściowo krystalicznych polimerów [Mucha]

Na podstawie analizy wyników prac własnych oraz innych autorów zmodyfikowano model Jellinka opisu wpływu struktury morfologicznej częściowo krystalicznych polimerów na szybkość procesu ich termoutleniania.

Zaproponowano, by opis reakcji termoutleniania częściowo krystalicznych polimerów podzielić na dwa równoległe odbywające się procesy zachodzące z różnymi prędkościami. Pierwszy proces szybkiego termoutleniania jest związany z absorpcją tlenu w obszary amorficzne najłatwiej dostępne dla tlenu, znajdujące się poza obszarem sferolitów. Obszary te mają niewielką grubość na granicy sferolitów, dlatego w przypadku cienkich filmów proces absorpcji tlenu i utleniania polimeru nie musi być kontrolowany dyfuzją tlenu (grubość jest zbliżona do grubości krytycznej). Oczywiście najłatwiej dostępne są obszary znajdujące się blisko powierzchni filmu. Drugi proces termoutleniania jest kontrolowany dyfuzją tlenu do wnętrza sferolitu, ściślej do jego fazy amorficznej, międzylamelarnej. Proces utleniania fazy amorficznej wewnątrz sferolitu uwidacznia się po dłuższym czasie i może być rozpatrywany w stanie stacjonarnym.

Propozycja podzielenia fazy amorficznej na dwa obszary: fazę poza sferolityczną i międzylamelarną wynika z analizy obserwowanego faktu (tabela oraz dane innych autorów – Hert, Bhateja), że masowy stopień krystaliczności (wyznaczony z gęstości) oraz liniowy (oznaczony na podstawie niskokątowego rozproszenia promieniowania X) przyjmują różne wartości liczbowe. Wartości liniowego stopnia krystaliczności są zwykle wyższe, ponieważ periodyczność struktury, na podstawie której jest on obliczony, nie uwzględnia fazy



amorficznej pozasferolitycznej. Obliczając masowy stopień krystaliczności, bierze się pod uwagę zarówno defekty w fazie krystalicznej (w lameli), jak i obecność fazy amorficznej na granicy faz (między lamelami) i poza obszarem sferolitów. Liniowy stopień krystaliczności byłby równy masowemu jedynie w przypadku doskonałego układu periodycznego lamel o nieskończonej szerokości, bez defektów. Należy zauważyć, że w przypadku izotaktycznego polipropylenu oba stopnie krystaliczności mają zbliżone wartości dla próbek krystalizowanych w wysokich temperaturach, wtedy po długim czasie krystalizacji otrzymuje się struktury krystaliczne zbliżone do doskonałych. Obszary amorficzne poza sferolityczne są wówczas znikomo małe.

Proponując model termoutleniania częściowo krystalicznych polimerów (głównie na przykładzie izotaktycznego polipropylenu), przyjęto następujące założenia:

- pękanie łańcucha jest wywołane procesem utleniania inicjowanym przez gaz - tlen,
- pękanie łańcucha nie jest kontrolowane dyfuzją tlenu do fazy amorficznej poza sferolitycznej; ważne jest jedynie stężenie pierwotnie rozpuszczonego tlenu w tej fazie,
- pękanie łańcucha jest kontrolowane dyfuzją tlenu do fazy amorficznej wewnątrzsferolitycznej – międzylamelarnej,
- tlen nie penetruje fazy krystalicznej (lameli),
- szybkość utleniania jest niższa na granicy międzyfazowej oraz powierzchni lamel, w wyniku mniejszej ruchliwości rodników i większego prawdopodobieństwa ich rekombinacji,
- naprężenia łańcuchów w fazie amorficznej, spowodowane np. szybkim przechłodzeniem ze stopu, mogą mieć wpływ na szybkość ich pękania jedynie w bardzo krótkim początkowym okresie degradacji; wygrzewanie występujące w procesie degradacji powoduje szybką relaksację naprężeń; wpływ naprężeń jest zatem pomijany.

Równanie opisujące szybkość procesu pękania łańcucha polimeru na jednostkę masy, otrzymane na podstawie powyższych założeń, równoważne równaniu (9.20), lecz o zupełnie nowych parametrach, ma następującą postać:

$$-\frac{dn_i}{dt} = (k_a n_{a,0} W_{a1} + k_i n_{i,0} A_i) C_1 + (\Phi_{sa} n_{a,0} W_{a,2} + \Phi_{si} n_{i,0} A_i) F n_r \quad (9.28)$$

gdzie:



- n_o, n_t – liczba wiązań głównych łańcucha w czasie $t = 0$ i t ,
 $n_{a,o}, n_{i,o}$ – liczba wiązań łańcucha głównego na jednostkę masy fazy amorficznej i na jednostkę powierzchni międzyfazowych,
 k_a, k_i – stałe szybkości pękania wiązań w fazie amorficznej i na granicy faz,
 C_1 – stężenie degradującego gazu w fazie amorficznej (poza sferolitycznej),
 F – szybkość absorpcji gazu w stanie ustalonym, w kulistym sferolicie,
 n_r – liczba sferolitów na jednostkę masy polimeru,
 W_{a1} – udział wagowy fazy amorficznej pozasferolitycznej,
 W_{a2} – udział wagowy fazy amorficznej wewnątrzferolitycznej, międzylamelarnej;

$$W_{a1} + W_{a2} = 1 - W_c$$

- W_c – stopień krystaliczności polimeru,
 A_i, A_i' – powierzchnie międzyfazowe w fazie amorficznej pozasferolitycznej i międzylamelarnej na jednostkę masy polimeru,
 Φ_{sa}, Φ_{si} – wydajności pękania łańcuchów w fazie amorficznej międzylamelarnej oraz na powierzchni lamel.

Pierwszy proces termoutleniania

Początkowy etap procesu termoutleniania jest uwarunkowany przede wszystkim zaabsorbowanym tlenem w łatwo dostępnej fazie amorficznej (poza obszarem sferolitów). Szybkość pękania łańcuchów w tym etapie może być opisana następującym równaniem:

$$k_{exp1} = k_a \left(\frac{n_{a,0}}{n_0} \right) W_{a1} + k_i \left(\frac{n_{i,0}}{n_0} \right) A_i C_1 \quad (9.29)$$

Udział fazy amorficznej W_{a1} może być wyznaczony w oparciu o wartości W_c oraz W_{a2} :

$$W_{a1} = (1 - W_c) - W_{a2}$$



Na podstawie badań niskokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich na filmach polimerów można wyznaczyć długi okres periodyczności λ oraz grubości lameli l_c . Grubość warstwy amorficznej międzylamelarnej wynosi $l_a = \lambda - l_c$, a stąd udział fazy amorficznej międzylamelarnej (wewnątrz sferolitu) można opisać następującym wzorem:

$$W_{a2} = \frac{n(\lambda - l_c)S\rho_a}{m_c + m_a} \quad (9.30)$$

gdzie:

n – średnia liczba lamel na jednostkę masy,

S – średnia powierzchnia lameli (fałd),

ρ_a – gęstość fazy amorficznej,

m_c i m_a – masa na jednostkę objętości fazy krystalicznej i amorficznej.

Ponieważ masowy stopień krystaliczności polimeru wyraża się wzorem:

$$W_c = \frac{m_c}{m_c + m_a} = \frac{\rho_c n l_c S}{m_c + m_a} \quad (9.31)$$

gdzie

ρ_c – gęstość fazy krystalicznej (obejmującej lamele),

zatem W_{a1} i W_{a2} są równe:

$$W_{a2} = \left(\frac{\lambda}{l_c} - 1 \right) \frac{\rho_a}{\rho_c} W_c \quad (9.32)$$

$$W_{a1} = 1 - W_c - W_{a2} = 1 - W_c - K_1 W_c = 1 - (K_1 + 1) W_c$$

gdzie:

$$K_1 = \left(\frac{\lambda}{l_c} - 1 \right) \frac{\rho_a}{\rho_c} = f(W_c), \quad \text{gdyż} \quad \frac{\lambda}{l_c} = f(W_c)$$

Powierzchnia międzyfazowa na jednostkę masy polimeru wynosi:

$$A_i = 4\pi r_0^2 n_r \quad (9.33)$$

gdzie:

n_r – liczba sferolitów na jednostkę masy (przy założeniu, że sferolity wypełniają całkowicie próbkę),

r_0 – średni promień sferolitu,



wtedy

$$A_i = \frac{K_2}{r_0}$$

gdzie:

K_2 – stała,

$K_2 = 3/\rho$,

ρ – gęstość próbki.

Ostatecznie wyrażenie na stałą szybkości pękania łańcucha przyjmuje postać:

$$k_{\text{expl}} = \left\{ \frac{k_a n_{a,0}}{n_0} [1 - (K_1 + 1) W_c] + \frac{k_i n_{i,0}}{n_0} \frac{K_2}{r_0} \right\} C_1 \quad (9.34)$$

lub

$$k_{\text{expl}} = R_1 - R_1 R_3 W_c + \frac{R_2}{r_0} \quad (9.35)$$

gdzie:

$$R_1 = \frac{k_a n_{a,0} C_1}{n_0}$$

$$R_2 = \frac{k_i n_{i,0} K_2 C_1}{n_0}$$

$R_3 = K_1 + 1$ zależy od stopnia krystaliczności polimeru W_c . Z równania (9.35) wynika, że szybkość pękania łańcucha polimeru w początkowym okresie degradacji termoutleniającej winna maleć nieliniowo wraz ze wzrostem stopnia krystaliczności polimeru przy stałym r_0 .

Natomiast gdy W_c jest stałe, wartość k_{expl} również powinna maleć wraz ze wzrostem średniego promienia sferolitu r_0 . Dla wartości $W_c = \frac{1}{K_1 + 1}$ cały

proces degradacji w pierwszym procesie termoutleniania zachodzi na granicy międzyfazowej, ale szybkość tego procesu jest niższa niż w fazie amorficznej (pozasferolitycznej), ze względu na niższą szybkość inicjowania oraz większe prawdopodobieństwo rekombinacji mniej ruchliwych rodników ($k_i < k_a$).



Drugi proces termoutleniania

Drugi proces termoutleniania jest związany z penetracją tlenu do wnętrza sferolitu, do fazy amorficznej międzylamelarnej (wewnątrzsferolitycznej) jest rozpatrywany w stanie ustalonym, wtedy:

$$k_{\text{exp } 2} = \left(\frac{\Phi_{\text{sa}} n_{\text{a},0} W_{\text{a}2}}{n_0} + \frac{\Phi_{\text{si}} n_{\text{i},0} A'_i}{n_0} \right) F n_r \quad (9.36)$$

Wszystkie wielkości występujące w równaniu (9.36) były opisane poprzednio. Gdy do równania (9.36) podstawimy następujące wyrażenia:

$$W_{\text{a}2} = K_1 W_c$$

gdzie:

$$K_1 = \left(\frac{\lambda}{l_c} - 1 \right) \frac{\rho_a}{\rho_c}$$

$$A'_i = \frac{nS}{m_a + m_c} = \frac{W_c}{\rho_c l_c} = K_3 W_c$$

$$K_1 \text{ i } K_3 = f(W_c) \quad \text{bo} \quad l_c = f(W_c) \quad \text{i} \quad \frac{\lambda}{l_c} = f(W_c)$$

wtedy otrzymamy równanie:

$$k_{\text{exp } 2} = R W_c F_c \quad (9.37)$$

gdzie:

$$R = \frac{(\Phi_{\text{sa}} n_{\text{a},0} K_1 + \Phi_{\text{si}} n_{\text{i},0} K_3)}{n_0},$$

$$F_c = F n_r.$$

Wielkości $(1/l_c)$ i (λ/l_c) wchodzące w skład stałych K_1 i K_3 maleją wraz ze wzrostem W_c (tabela 9.1). Z tego powodu zależność $k_{\text{exp } 2}$ od W_c może nie być obserwowana eksperymentalnie. Zagadnienie sprowadza się do wyznaczenia wielkości F oznaczającej szybkość absorpcji tlenu przez próbkę składającą się z kulistych sferolitów oraz określenie jej zależności od morfologii próbki, czyli średniego rozmiaru sferolitu r_0 .

Równanie dyfuzji tlenu do wnętrza kulistego sferolitu, z uwzględnieniem jego przyłączenia w reakcji pierwszego rzędu ma następującą postać w stanie ustalonym (tzn. $\frac{dC}{dt} = 0$):

$$\frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} - \beta^2 C = 0 \quad (9.38)$$



gdzie:

$$\beta^2 = \frac{k}{D},$$

r – promień sferolitu,

C – stężenie tlenu,

D – stała dyfuzji,

k – stała szybkości utleniania.

Rozwiązanie tego równania prowadzi do następującego wyrażenia opisującego zależność stężenia tlenu C od odległości od środka sferolitu r :

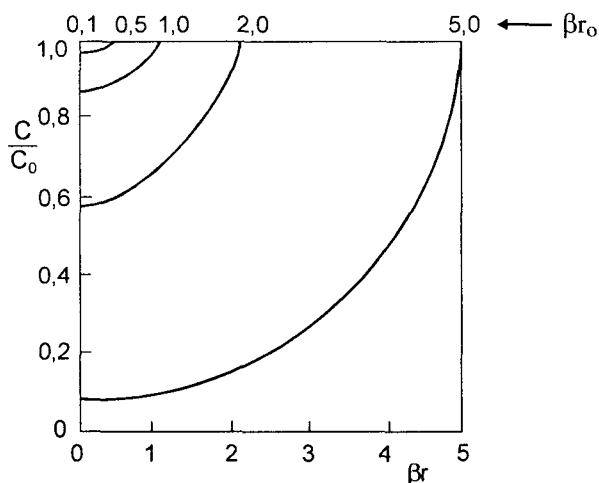
$$C = \frac{C_0 r_0 \sinh \beta r}{r \sinh \beta r_0} \quad (9.39)$$

gdzie:

$C = C_0$ dla $r = r_0$ (na powierzchni sferolitu),

$dC = 0$ dla $r = 0$ (nie występuje gradient stężenia tlenu w centrum sferolitu).

Wykresy zależności $\frac{C}{C_0} = f(\beta r)$ są przedstawione na rysunku 9.2 dla różnych wartości βr_0 .



Rys. 9.2. Zależność C/C_0 od βr wg równania (9.39) dla różnych wartości parametru βr_0

Wielkość F (równanie 9.36) może być wyznaczona z następującej zależności:

$$F = 4\pi r_0^2 D \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r=r_0} = 4\pi r_0 C_0 D (\beta r_0 \operatorname{ctgh} \beta r_0 - 1) \quad (9.40)$$

Szybkość absorpcji tlenu $F_c = n_r F$ przez sferolityczną próbkę o liczbie sferolitów $n_r \left(n_r \approx \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_0^3} \right)$ na jednostkę masy próbki jest opisana wyrażeniem:

$$F_c = \frac{4\pi D C_0}{r_0^2} (\beta r_0 \operatorname{ctgh} \beta r_0 - 1) \quad (9.41)$$

9.2.2.4. Zastosowanie modelu do procesu termoutleniania iPP o różnym stopniu krystaliczności i strukturze morfologicznej [Mucha]

Próbki iPP o różnej strukturze morfologicznej w postaci filmów o grubości około 100 μm otrzymywano przez krystalizację polimeru ze stanu stopionego w temperaturze od -75 do 140°C . W tabeli 9.1 przedstawiono charakterystykę próbek.

Tabela. 9.1. Charakterystyka próbek izotaktycznego polipropylenu

Nr	T_c	W_c	W_{ck}	$r_0 10^4$	$\left(\frac{dS}{dt} \right)_p$ $\times 10^4$	$\left(\frac{dS}{dt} \right)_k$ $\times 10^6$	W_{a1}	W_{a2}	$\left(\frac{\lambda}{l_c} \right)_p$	$\left(\frac{\lambda}{l_c} \right)_k$
	$[^\circ\text{C}]$			$[\text{cm}]$	$[\text{l/s}]$	$[\text{l/s}]$				
1	-75	0.42	0.63	2.5	13.50	12.06	0.35	0.23	1.61	1.42
2	0	0.45	0.64	5	9.41	6.64	0.31	0.24	1.59	1.48
3	60	0.50	0.65	7.5	5.86	2.81	0.29	0.21	1.46	1.46
4	100	0.58	0.66	15	4.61	2.42	0.17	0.25	1.48	1.42
5	110	0.60	0.67	40	–	–	0.12	0.28	1.52	1.44
6	120	0.62	0.675	70	–	–	0.09	0.29	1.51	1.47
7	130	0.65	0.68	95	3.58	0.78	0.09	0.26	1.44	1.43
8	140	0.67	0.685	115	3.41	0.72	0.10	0.23	1.36	1.44

gdzie:

- T_c – temperatura krystalizacji próbki,
 W_c – początkowy stopień krystaliczności,
 W_{ck} – końcowy stopień krystaliczności (po wygrzaniu w czasie 1 h w 145°C),
 r_0 – średni promień sferolitu,
 W_{a1}, W_{a2} – początkowe udziały fazy amorficznej poza sferolitycznej i wewnątrz sferolitycznej (międyzlamelarniej),

$\left(\frac{\lambda}{l_c} \right)_p$ – początkowe wartości,

$\left(\frac{\lambda}{l_c} \right)_k$ – wartości po wygrzaniu w czasie 0.25 h w 130°C,

λ – długi okres periodyczności,

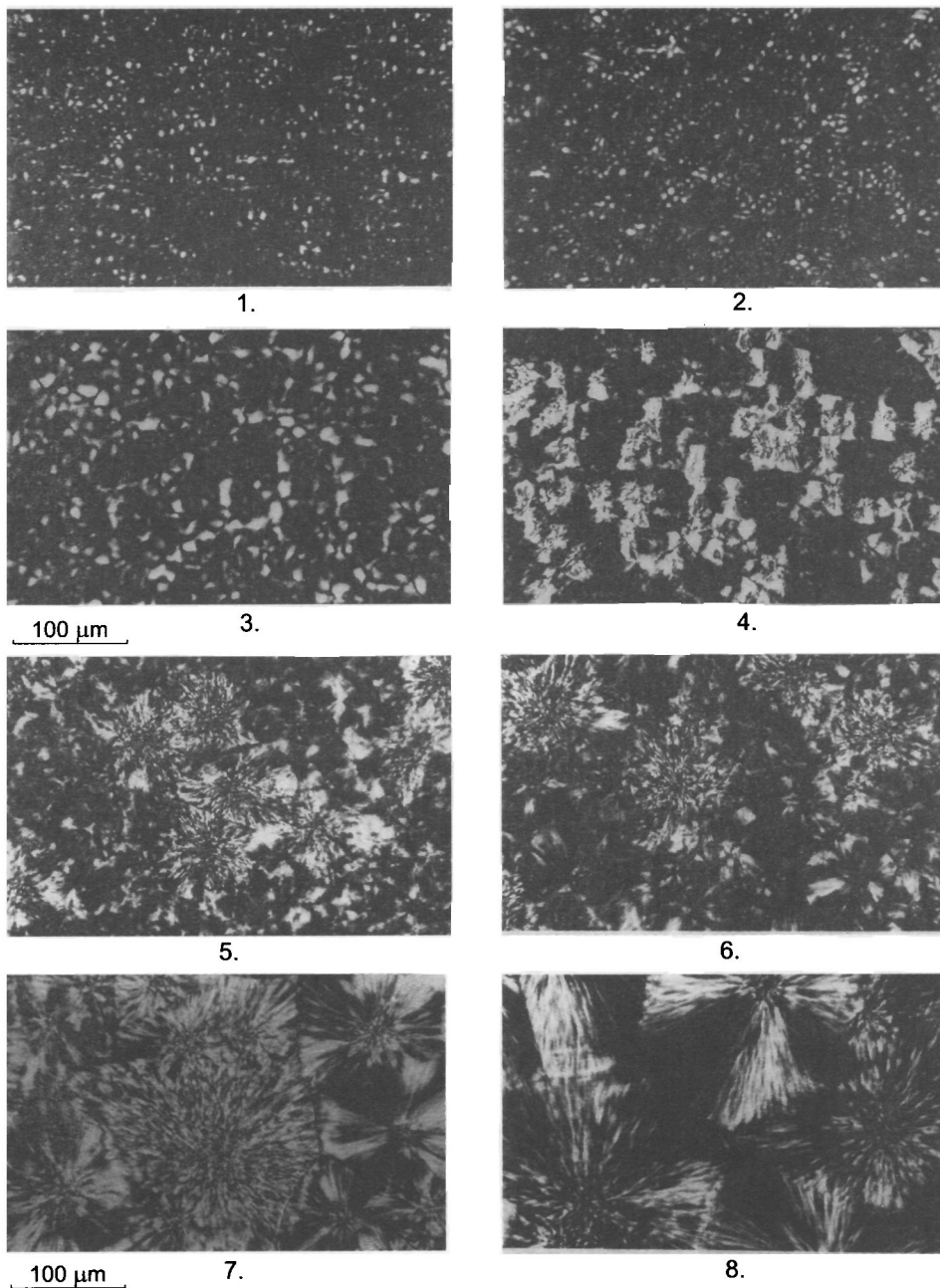
l_c – grubość warstwy krystalicznej (lameli),

$\left(\frac{dS}{dt} \right)_p$ – początkowa szybkość pękania łańcuchów,

$\left(\frac{dS}{dt} \right)_k$ – końcowa szybkość pękania łańcuchów (w stanie ustalonym)

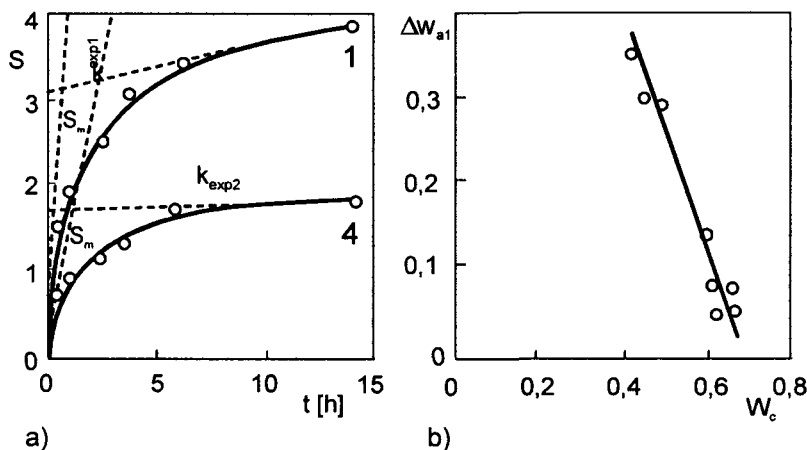
powyżej 5 h degradacji.

Na rys. 9.3 przedstawiono mikrofotografie struktury morfologicznej próbek iPP. Próbki poddano degradacji termoutleniającej w zakresie temperatury od 80 do 145°C. Wyznaczona energia aktywacji procesu termoutleniania wynosiła $E_0 = 22,6$ kcal/mol. W celu potwierdzenia słuszności zaproponowanego modelu przyjęto wyniki otrzymane z badań procesu degradacji termoutleniającej w powietrzu w temperaturze 145°C. Charakter zależności otrzymanych w innych temperaturach degradacji przedstawia się analogicznie.



Rys. 9.3. Mikrofotografie 1–8 próbek iPP (numer wg tabeli 9.1) krystalizowanych ze stopu w różnych temperaturach T_c

Typowy wykres przedstawiający liczbę pęknięć S w funkcji czasu termoutleniania t w temperaturze 145°C jest przedstawiony na rysunku 9.4a dla próbek 1 i 4.



Rys. 9.4. a) Zależność liczby pęknięć łańcucha S od czasu termoutleniania (próbki 1 i 4). Stałe szybkości w początkowym - k_{exp1} i końcowym - k_{exp2} stadium termoutleniania, S_m – liczba pęknięć po pierwszym procesie termoutleniania, b) Spadek udziału fazy amorficznej W_{a1} po wygrzaniu w procesie degradacji termicznej w funkcji początkowego stopnia krystaliczności W_c

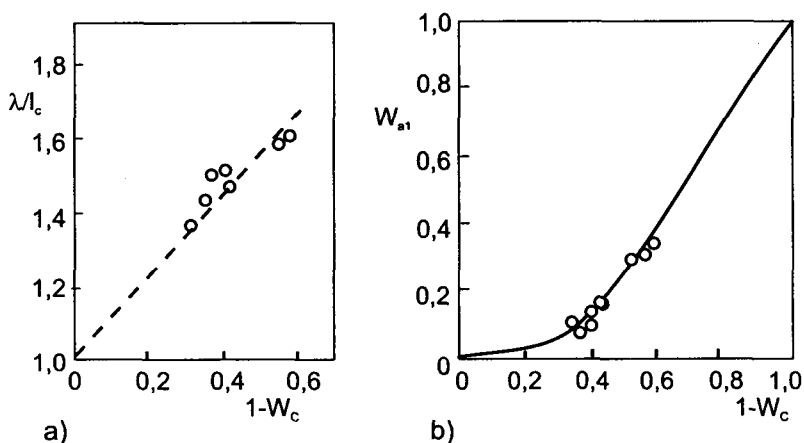
Z rysunku 9.4a wynika, że liczba pęknięć łańcucha polimeru w procesie termoutleniania rośnie najszybciej na początku procesu i zależy od rodzaju próbki, jej stopnia krystaliczności i struktury morfologicznej. Z tabeli 9.1 wynika, że masowy stopień krystaliczności W_{ck} i liniowy $W_{clk} = \left(\frac{l_c}{\lambda} \right)_k$ przyjmują zbliżone wartości po wygrzaniu próbek w procesie degradacji termicznej. Udział fazy amorficznej pozasferolitycznej W_{a1} wyraźnie spada w wyniku tego procesu, przy prawie nie zmienionej wartości udziału fazy amorficznej międzylamelarnej W_{a2} . Zjawisko reorganizacji i rekrytalizacji struktury krystalicznej w wyniku wypychania defektów do fazy amorficznej międzylamelarnej prowadzi do wzrostu doskonałości fazy krystalicznej.

W wyniku tego procesu może wystąpić jedynie niewielka zmiana udziału fazy amorficznej międzylamelarnej. W przypadku izotaktycznego polipropylenu obserwuje się niewielki wzrost udziału fazy amorficznej międzylamelarnej. Obserwowany wzrost stopnia krystaliczności W_c w procesie termoutleniania odbywa się zatem w wyniku krystalizacji łańcuchów pękających w procesie degradacji, głównie w fazie amorficznej pozasferolitycznej. Prowadzi to do

powstawania niedoskonałych struktur krystalicznych i przyczynia się do poszerzenia piku topnienia na termogramach DSC w zakresie niskich temperatur. Wykres zmian W_{a1} po degradacji w ciągu 0.25 h w 130°C w funkcji W_c jest przedstawiony na rysunku 9.4b.

Pierwszy proces termoutleniania izotaktycznego polipropylenu

Na podstawie danych zawartych w tabeli 9.1 można stwierdzić, że w granicach błędu eksperymentalnego wielkość $(\lambda/l_c)_k$ przyjmuje wartość stałą dla wszystkich badanych próbek. Proces reorganizacji struktury krystalicznej prowadzący do pogrubienia lamel jest najszybszy na początku procesu wygrzewania. Mimo wzrostu l_c ogólny udział fazy amorficznej W_{a2} wydaje się pozostawać niezmienny, prawdopodobnie w wyniku wypychania defektów z fazy krystalicznej. Obserwuje się wzrost ostrości piku topnienia i wartości temperatury topnienia, co jest odbiciem wzrostu doskonałości fazy krystalicznej.



Rys. 9.5. a) Zależność λ/l_c od udziału fazy amorficznej $(1-W_c)$, λ – długi okres, l_c – grubość warstwy krystalicznej (lameli),

b) Zależność W_{a1} od $(1-W_c)$, punkty – dane eksperymentalne obliczone według wzoru (9.32), krzywa ciągła – według wzoru (9.44)

Natomiast wielkość (λ/l_c) rośnie wraz z udziałem stopnia amorficzności $(1-W_c)$ w sposób przedstawiony na rysunku 9.5a. Można przyjąć, że w badanym zakresie ogólnego udziału stopnia amorficzności iPP od 0.3 do 0.6, zależność ta jest liniowa i może być opisana następującym równaniem prostej:

$$\frac{\lambda}{l_c} = 1 + 1.1(1 - W_c) \quad (9.42)$$

Wtedy

$$W_{a2} = \left(\frac{\lambda}{l_c} - 1 \right) 0.903 W_c = W_c - W_c^2 = W_c(1 - W_c) \quad (9.43)$$

gdzie:

$$\rho_a/\rho_c = 0.903.$$

Udział fazy amorficznej pozasferolitycznej W_{a1} można obliczyć z następującej zależności:

$$W_{a1} = (1 - W_c) - W_{a2} = (1 - W_c)^2 \quad (9.44)$$

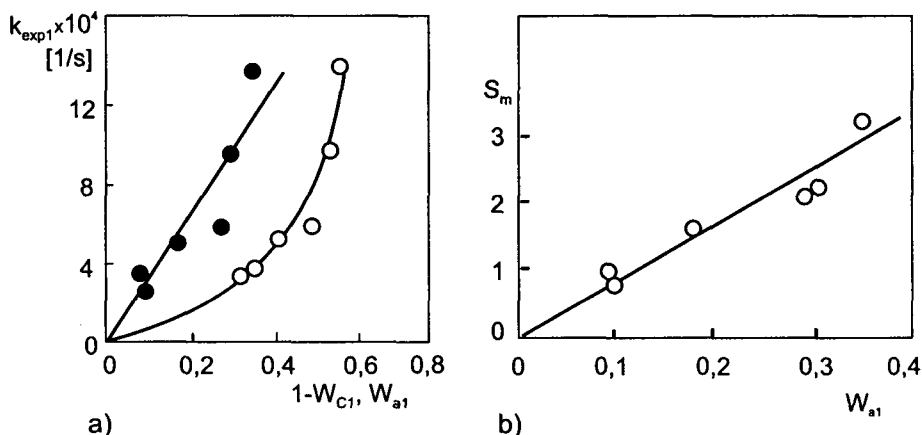
Wykres W_{a1} w funkcji $(1 - W_c)$ jest przedstawiony na rysunku 9.5b. Punkty eksperymentalne leżą w dość wąskim zakresie wartości $(1 - W_c)$, a dalszy przebieg funkcji W_{a1} może być jedynie ekstrapolowany do wartości $(1 - W_c) = 0$ i 1.

Początkowy etap procesu termoutleniania, inicjowany przez tlen rozpuszczony w próbce w temperaturze pokojowej jest szybki. Zależność k_{exp1} od $(1 - W_c)$ i $W_{a1} = (1 - W_c)^2$ przedstawiono na rysunku 9.6a. Wykresy te przechodzą przez 0 dla $(1 - W_c) = 0$ zgodnie z założeniem, że faza krystaliczna nie bierze udziału w reakcji termoutleniania.

Czas t_d osiągania maksymalnej liczby pęknięć S_m po pierwszym procesie termoutleniania jest jednakowy dla wszystkich próbek i zależy jedynie od temperatury degradacji: gdy $T_d = 145^\circ$, to $t_d = 1h$; gdy $T_d = 100^\circ C$, to $t_d = 2h$.

Fakt ten potwierdza wniosek, że ten etap procesu degradacji termoutleniającej nie jest kontrolowany dyfuzją tlenu do próbki. Wartość S_m zależy oczywiście od udziału fazy amorficznej pozasferolitycznej W_{a1} , a wykres tej zależności jest przedstawiany na rysunku 9.6b.





Rys. 9.6 a) Zależność początkowej szybkości pękania łańcuchów k_{exp1} od $(1-W_{c1})$ (o) i W_{a1} (•),
 b) Zależność maksymalnej liczby pęknięć po pierwszym etapie procesu termoutleniania S_m od udziału fazy amorficznej pozasferolitycznej W_{a1}

Drugi proces termoutleniania izotaktycznego polipropylenu

Drugi proces termoutleniania polimeru częściowo krystalicznego jest związany z dyfuzją tlenu do fazy amorficznej znajdującą się w obszarach międzylamelarnych wewnątrz sferolitów. Szybkość pękania łańcuchów k_{exp2} wg równania (9.36) – zależy w następujący sposób od W_c i F_c :

$$k_{exp2} = RW_c F_c$$

gdzie:

$$R = \frac{\Phi_{sa} n_{a,0}}{n_0} K_1 + \frac{\Phi_{si} n_{i,0}}{n_0} K_3$$

Stałe K_1 i K_3 w przypadku izotaktycznego polipropylenu wynoszą:

$$K_1 = \left[\left(\frac{\lambda}{l_c} \right)_k - 1 \right] \frac{\rho_a}{\rho_c} = (1.44 - 1) 0.903 = 0.40 = \text{const.}$$

ponieważ $\left(\frac{\lambda}{l_c} \right)_k = \text{const.} = 1.44$.

Drugi proces jest rozpatrywany w stanie ustalonym po dość długim czasie wygrzewania w procesie degradacji, stąd $\left(\frac{\lambda}{l_c}\right)_k = \text{const.}$

$$K_3 = \frac{1}{\rho_c l_{ck}} = f(W_c)$$

ponieważ l_{ck} (grubość lameli po wygrzaniu) jest funkcją W_c , to $K_3 W_c$ może nie być zależne od W_c .

Zależność $k_{\text{exp}2}$ od W_c jest bardzo słaba, gdyż wartości $(W_c)_k$ różnią się nieznacznie dla wszystkich próbek. Z faktu tego wynika, że wielkość $k_{\text{exp}2}$ powinna być jedynie funkcją wielkości F_c , która według równania (9.40) maleje wraz ze wzrostem promienia sferolitu r_0 . Eksperymentalne wartości $k_{\text{exp}2}$ w funkcji $1/r_0$ i r_0 przedstawiono na rysunku 9.7a. Zależność $k_{\text{exp}2}$ od r_0 jest zgodna z wynikami proponowanego modelu, w którym szybkość absorpcji tlenu w sferolitycznej próbce, w warunkach ustalonych zależy od promienia sferolitu.

Dla wysokich wartości parametru βr_0 , gdy $\beta r_0 \rightarrow 1$, można zapisać:

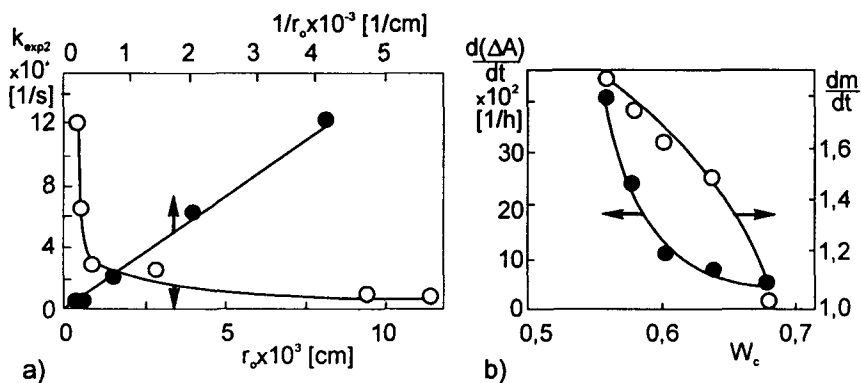
$$F_c = \frac{4\pi C_0 \sqrt{Dk}}{r_0}$$

$$k_{\text{exp}2} = \text{const} \frac{4\pi C_0 \sqrt{Dk}}{r_0} \quad (9.45)$$

Prostoliniowa zależność $k_{\text{exp}2} = f(1/r_0)$ wskazuje na wartość parametru $\beta r_0 > 0.5$. Z faktu tego wynika, że wartość stałej przyłączania k jest dużo większa niż wartość stałej dyfuzji D tlenu do sferolitu. Dla małych wartości $\beta r_0 < 0.5$ F_c nie zależy od r_0 .

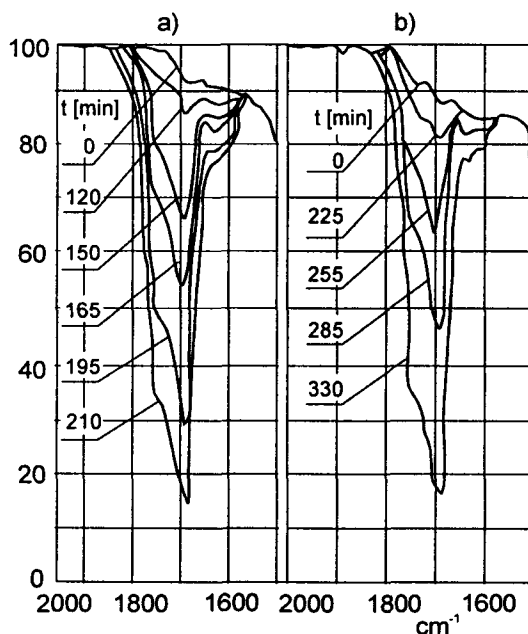
Badając degradację termoutleniającą ($T = 145\text{--}160^\circ\text{C}$) politlenku metylenu [Mucha] o różnym stopniu krystaliczności i rozmiarach sferolitów, stwierdzono nieliniową zależność szybkości tworzenia grup karbonylowych (badania IR) oraz ubytku masy od stopnia krystaliczności polimeru (rys. 9.7b), ale także od W_{a1} .





Rys. 9.7. a) Szybkość pękania w drugim procesie termoutleniania w funkcji promienia sferolitu r_0 i $1/r_0$,

b) Zależność szybkości wzrostu absorpcji grupy karbonylowej $\frac{d(\Delta A)}{dt}$ oraz ubytku masy $\frac{dm}{dt}$ od stopnia krystaliczności W_c politlenku metyleny



Rys. 9.8. Widma IR w obszarze absorpcyjności grupy karbonylowej iPP, t – czas degradacji, temperatura degradacji $T=145^{\circ}C$

a) próbka 2, b) próbka 7

Na rys. 9.8 pokazano widma IR obu próbek iPP o różnych W_c w obszarze absorpcji grupy karbonylowej powstającej w procesie termoutleniania polimeru.

Różnice w strukturze morfologicznej próbek polimerów częściowo krystalicznych, wynikające z różnej doskonałości i rozmiarów obszarów krystalicznych odgrywają ważną rolę w ocenie stabilności termoutleniającej tych polimerów. Degradacja termoutleniająca jest inicjowana przez tlen dyfundujący do próbki. Szybkość procesu dyfuzji tlenu głównie do fazy amorficznej polimeru zależy od rozmieszczenia tej fazy, od jej upakowania oraz naprężeń łańcuchów wewnątrz niej. W procesie krystalizacji polimerów w warunkach niestacjonarnych, np. przez szybkie chłodzenie ze stopu otrzymuje się struktury krystaliczne nie tylko drobne, ale i mocno zdefektowane. Obszar fazy amorficznej pozasferolitycznej jest w tym przypadku znacznie większy i łatwiej dostępny dla tlenu. Takie próbki ulegają destrukcji szybciej, niż wynikałoby to z ogólnego udziału fazy amorficznej. Termoutlenianie fazy pozasferolitycznej, prowadzące do jej zniszczenia w pierwszym procesie termoutleniania, znajduje odbicie w wyostreniu granic sferolitów.

Faza amorficzna wewnątrzsferolityczna jest trudniej dostępna dla tlenu i jej udział pozostaje praktycznie stały podczas termoutleniania (dane dla izotaktycznego polipropylenu). Szybkość termoutleniania tej fazy zależy przede wszystkim od szybkości absorpcji tlenu w obszar sferolitu i w stanie stacjonarnym jest odwrotnie proporcjonalna do promienia sferolitu, co jest zgodne z proponowanym modelem uzględniającym kontrolowaną dyfuzję tlenu do wnętrza sferolitu.

Literatura cytowana i uzupełniająca

1. Abu-Isa J., *J. Polymer Sci. A1*, **8**, 961 (1970).
2. Bhateja S.K., Youngs R.J., *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **21**, 523 (1983).
3. Billingham N.O., Walker T.Y., *J. Polymer Sci. A1*, **13**, 1209 (1975).
4. Boss C.R., Chien J.C.W., *J. Polymer Sci. A1*, **4**, 1543 (1966).
5. Chien J.C.W., Wang D.S.T., *Macromolecules*, **8**, 92 (1975).
6. Crank J., „*The Mathematics of Diffusion*” Clarendon Press, Oxford (1975).
7. Decker C., Mayo F.R., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **11**, 2847 (1973).



8. Hawkins W.L., Matreyek M., Winslow F.H., *J.Polymer Sci.*, **41**, 17 (1959).
9. Hert H., Rault J., Robelin E., *Makromolekulare Chemie*, **184**, 225 (1983).
10. Iring M., Kelen T., Tudos F., *Europ. J. Polymer*, **11**, 631 (1975).
11. Jellinek H.H., „*Degradation of Vinyl Polymers*” Academic Press, New York (1955).
12. Jellinek H.H.G., *J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **14**, 1249 (1975).
13. Kamiya Yoshio, Etsuo Niki, „*Oxidative Degradation*”, **80** (1975).
14. Ono K., Kaeriyama A., Murakami K. „*Rubber Chem. And Technology*, **50**, 43 (1977).
15. Stivala S.S., Gabbay S.M., *Polymer*, **18**, 807 (1977).
16. Stivala S.S., Reich Leo, *Polymer Eng. Sci.*, **20**, 654 (1978).

Prace własne

1. Mucha M.: „*Degradacja termoutleniająca częściowo krystalicznych polimerów, wpływ struktury morfologicznej*”, Praca habilitacyjna, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Rozprawy Naukowe Nr 85 (1986).
2. Mucha M.: *Dilatometric Studies of Isotactic Polypropylene with Different Morphology before and after Thermal Degradation in Air*, *Colloid and Polymer Science* **259**, 984, (1981).
3. Mucha M.: Kryszewski M.: *Thermooxidative Stability of Oriented Polypropylene Films*, *Acta Polymerica*, **36**, 648, (1985).
4. Mucha M.: *Rate of Thermooxidation and Polymer Morphology*, *Colloid and Polymer Science* **264**, 1, (1986).
5. Mucha M.: *Some Observations on the Melting Behaviour of Isotactic Polypropylene Crystals*, *Journal Polymer Science, Polymer Symp.* **69**, 79, (1981).
6. Mucha M.: *Thermooxidation Rate of Diacetate Terminated Poly-oxymethylene with Various Morphological Structure*, *Colloid and Polymer Science* **262**, 841, (1984).
7. Mucha M.: „*Effect of Morphology on Thermooxidation Process of Semicrystalline polymers*”, 563, w „*Morphology of Polymers*”, B, Sedlaček ed. Walter de Gruyter and Co., Berlin, New York (1986).



9.3. Fotodegradacja polimerów

Reakcje fotochemiczne zachodzące w polimerach prowadzą do zmiany ich struktury chemicznej i mogą być podzielone na trzy podstawowe etapy.

1. Proces absorpcji fotonu przez cząsteczkę, w której wytwarzane są elektronowe stany wzbudzone, zarówno stan singletowy, jak i tripletowy.
2. Pierwotny proces fotochemiczny związany ze stanami wzbudzonymi, prowadzący do powstania rodników.
3. Wtórny lub ciemny proces reakcji rodników, jonów i elektronów wytworzonych w pierwotnym procesie fotochemicznym.

Proces fotochemiczny, który powoduje degradację polimeru, jest związany z dysocjacją wiązań i prowadzi do pękania lub usieciowania łańcuchów polimeru oraz innych efektów fotoutleniania. Żaden z wymienionych procesów nie jest równomiernie rozłożony w łańcuchu polimeru. Zarówno degradacja, jak i usieciowanie łańcucha odbywa się przede wszystkim w fazie amorficznej materiału, w której także znajduje się większość grup chromoforowych. Procesy fotoutleniania są inicjowane przede wszystkim na powierzchni próbki.

9.3.1. Absorpcja promieniowania przez polimery

Natężenie światła absorbowanego przez cząsteczkę dI jest proporcjonalne do liczby zderzeń foton – cząsteczka.

$$-dI = \sigma_a INdl \quad (9.46)$$

gdzie:

σ_a – właściwa powierzchnia przekroju, oznaczająca prawdopodobieństwo absorpcji fotonu przez cząsteczkę,

N – liczba absorbujących cząsteczek na cm^3 ,

l – grubość próbki,

I – natężenie światła – liczba fotonów padająca na daną powierzchnię w jednostce czasu.

Po scałkowaniu równania 9.46. otrzymuje się:

$$I_a = I_0 \exp(-\sigma_a Nl) \quad (9.47)$$

Równanie 9.47 przechodzi w równanie Lamberta – Beera wyprowadzone dla światła monochromatycznego:



$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon l c_M} \quad \text{lub} \quad \log_{10} (I_0/I_t) = \epsilon l c_M = A \quad (9.48)$$

gdzie:

c_M – stężenie molowe absorbujących cząsteczek,

ϵ – współczynnik ekstynkcji definiowany następująco:

$$\epsilon = \frac{N_A \sigma_a}{2.303 c_M} \quad (9.49)$$

N_a – liczba Avogadra = $6.02217 \cdot 10^{23}$ cząsteczek/mol,

A – absorbancja (równoważna gęstości optycznej D lub ekstynkcji E),

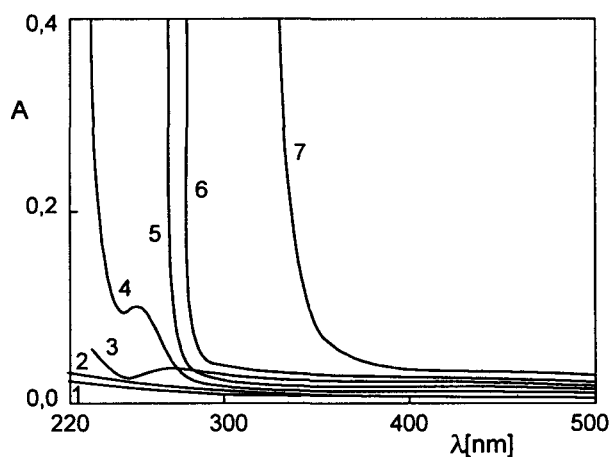
I_0 – natężenie światła padającego,

I_a – natężenie światła zaabsorbowanego,

I_t – natężenie światła transmitowanego,

$I_0 = I_t + I_a$.

Na rys. 9.9. przedstawiono widma absorpcyjne niektórych polimerów:



Rys. 9.9. Widma absorpcyjne różnych polimerów. 1 – PP, 2 – PE, 3 – PCV, 4 – PMMA, 5 – PS, 6 – PW, 7 – Polisulfon [Rabek]

(repr. za zgodą Springer-Verlag)

Większość polimerów, zawierających tylko wiązania: C–C, C–H, C–O i C–Cl nie absorbuje promieniowania o długości fali większej niż 190 nm. Fakt, że polimery absorbują promieniowanie, wynika z obecności chromoforów. Wyrażenie „chromofor” odpowiada grupie, która jest odpowiedzialna za dane pasmo absorpcyjne. Oto przykłady grup chromoforowych:

Tabela 9.2. Przykłady chromoforów w niektórych związkach [Rabek]

Chromofor	Związek
$C = O$	Aceton
$C = C - C = C$	Butadien
	Benzen
	Naftalen
	Dwufenyl

Chromofory zawierają elektrony π i n . Absorbcja promieniowania powoduje przejście tych elektronów ze stanu podstawowego S_0 do stanu singletowego ^1S lub tripletowego ^3T . Przejście ze stanów wzbudzonych prowadzi do różnego typu reakcji: np. do odszczepienia wodoru, przegrupowania rodników czy pęknięcia łańcuchów.

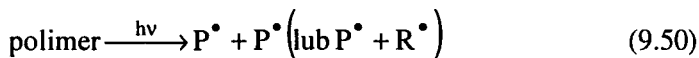
Rodzaje chromoforów występujące w polimerach

1. Chromofory rozmieszczone w wewnętrznej części łańcucha lub na końcu łańcucha, zwane wewnętrznymi zanieczyszczeniami, są wytwarzane w polimerach podczas procesu polimeryzacji lub dalszej jego obróbki. Tworzą je np. wodoronadtlenki, grupy karbonylowe, nienasycone wiązania, anomalie strukturalne, takie jak rozgałęzienia, resztki katalizatorów przyłączonych do końców łańcucha.
2. Chromofory zewnętrzne to małowartościowe zanieczyszczenia, które tworzą resztki katalizatorów, dodatki, takie jak antyutleniacze czy stabilizatory, pigmenty, barwniki, plastyfikatory, ślady metali i ich sole i inne.
3. Chromofory, które są częścią struktury cząsteczkowej polimeru (np. grupy aromatyczne w polistyrenie).

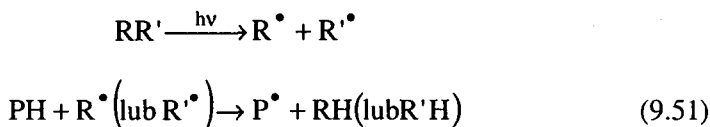
9.3.2. Fotoinicjowanie procesu degradacji polimeru

Fotoinicjowanie degradacji polimeru może być powodowane przez:

1. chromofory rozmieszczone w łańcuchu, które absorbują światło, co prowadzi do wytworzenia polimerowych rodników alkilowych $P^\bullet$ i rodników małowartościowych fragmentów $R^\bullet$ (np. metylenowych $CH_2^\bullet$):



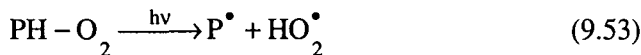
2. chromofory zewnętrzne, małowartościowe zanieczyszczenia, które absorbując światło, wytwarzają małowartościowe rodniki $R^\bullet$ i $R'^\bullet$, które następnie reagują z polimerem PH, prowadząc do powstania polimerowych rodników alkilowych $P^\bullet$ w reakcji odszczepienia atomu wodoru:



3. bezpośrednią dysocjację danego wiązania chemicznego, które może zostać wzbudzone do stanu singletowego lub tripletowego:



4. kompleksy z przeniesieniem ładunku (charge transfer), tworzone między polimerem a tlenem:



9.3.3. Fotoutlenianie polimeru

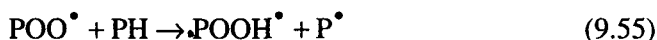
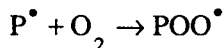
Proces degradacji polimeru w obecności tlenu, zwany termo lub fotoutlenianiem, odbywa się według ogólnego mechanizmu wolnorodnikowego, w skład którego wchodzi następujące etapy:

1. inicjowanie prowadzące do wytworzenia rodników polimerowych $P^\bullet$ oraz $H^\bullet$





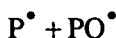
2. propagację łańcucha z wytworzeniem nadtlenków $\text{POO}^\bullet$ i wodoronadtlenków POOH



3. rozkład wodoronadtlenków prowadzi do rozgałęzień łańcucha lub jego pękania, a także tworzenia grup karbonylowych lub hydroksylowych poprzez rodnik $\text{PO}^\bullet$

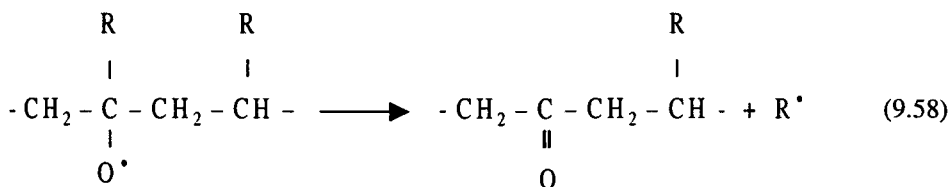


4. zakończenie reakcji poprzez reakcje dwurodnikowe:

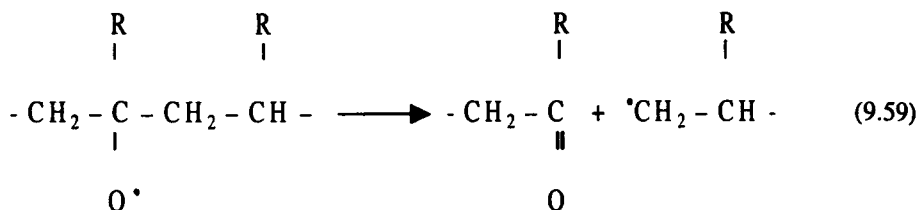


prowadzące do powstania nieaktywnych produktów.

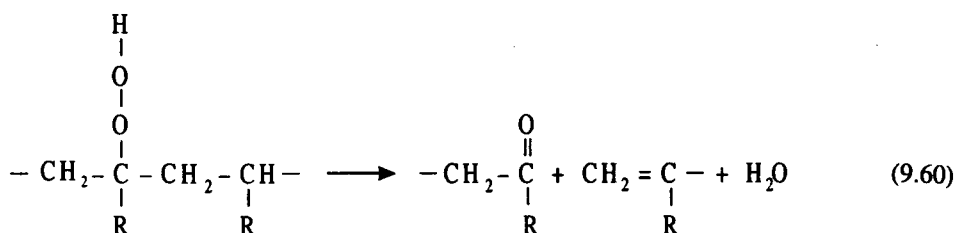
Polimerowe rodniki tlenowe $\text{PO}^\bullet$ mogą być źródłem tworzenia grup ketonowych w łańcuchu polimeru, np.



Jednakże najważniejszą reakcją tych rodników jest reakcja β pękania łańcucha głównego (main chain scission), np.

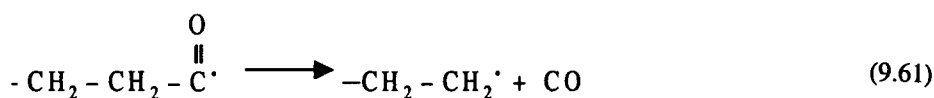
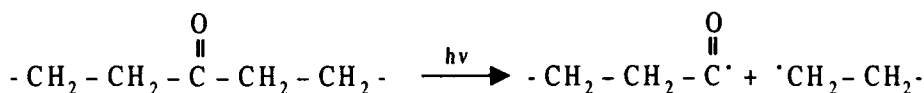


Reakcja pęknięcia łańcucha może wynikać także z rozkładu wodoronadtlenków:

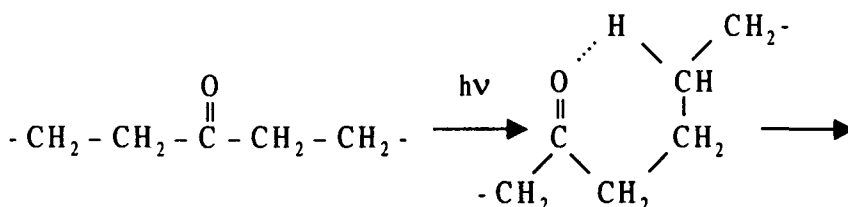


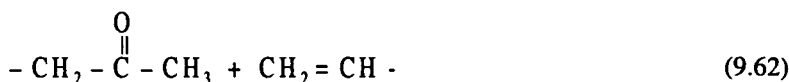
W polimerach zawierających grupy ketonowe mogą zachodzić dwie reakcje fotochemiczne, co zależy od struktury polimeru:

- reakcja rodnikowa typu Norrish I (zwana α -pękaniem).



- reakcja nierodnikowa typu Norrish II, która poprzez etap tworzenia pierścienia prowadzi do ketonu i olefin.





9.3.4. Wydajność kwantowa procesów fotodegradacji

Procesy fotodegradacji prowadzą w wyniku różnych reakcji chemicznych do pękania łańcuchów lub usieciowania polimeru wraz z wydzieleniem pewnych produktów gazowych. Pomiar zasięgu takich reakcji oraz liczbę kwantów promieniowania zaabsorbowanego w takiej reakcji można opisać poprzez wielkość zwaną wydajność kwantowa procesu pękania i usieciowania.

Wydajność kwantowa procesu pękania

Wydajność kwantowa procesu pękania łańcucha wyraża się wzorem:

$$\Phi_S = \frac{n_S}{n_A} \quad (9.63)$$

gdzie:

n_S – liczba pękniętych makrocząsteczek,

n_A – liczba zaabsorbowanych przez polimer kwantów promieniowania.

Wielkość Φ_S można zapisać także w następującej postaci:

$$\Phi_S = \frac{S}{\overline{M}_{n0} E_S} \quad (9.64)$$

gdzie:

E_S – energia promieniowania absorbowana na jedno pęknięcie łańcucha,

$E_S = I_a t$,

I_a – ilość zaabsorbowanego promieniowania,

t – czas napromieniowania,

S – liczba pęknięć łańcucha głównego na jedną cząsteczkę:

$$S = \frac{\overline{DP}_0}{\overline{DP}_t} - 1 = \frac{\overline{M}_{n0}}{\overline{M}_{nt}} - 1 \quad (9.65)$$

$\overline{DP}_0$ – średni stopień polimeryzacji oraz

$\overline{M}_{n0}$ – liczbowo średnia masa cząsteczkowa polimeru przed degradacją,



$\overline{DP}_t$ – średni stopień polimeryzacji oraz

$(M_n)_t$ – liczbowa średnia masa cząsteczkowa polimeru po czasie degradacji t , m_p – masa polimeru.

Dla przypadkowego pęknięcia łańcucha polimeru i przy niewielkim zasięgu degradacji można założyć, że nie zmieni się stopień polidispersji.

Wtedy: $\frac{(\overline{M}_{n0})}{(\overline{M}_{nt})} = \frac{(\overline{M}_{w0})}{(\overline{M}_{wt})} \approx \frac{(\overline{M}_{v0})}{(\overline{M}_{vt})}$, a równanie (9.65) przechodzi w równanie.

$$S = \left(\frac{\overline{M}_{v,0}}{\overline{M}_{v,t}} - 1 \right) \quad (9.66)$$

M_v – lepkościowo średnia masa cząsteczkowa opisana równaniem Marka Houwinka:

$$[\eta] = K \overline{M}_v^\alpha \quad (9.67)$$

gdzie:

$[\eta]$ – graniczna liczba lepkościowa,

K, α – stałe.

Zatem liczba pęknięć łańcucha polimeru może być łatwo określona (z pewnym przybliżeniem) z pomiarów wiskozymetrycznych zgodnie z następującym równaniem:

$$S = \left(\frac{[\eta_0]}{[\eta_t]} \right)^{1/\alpha} - 1 \quad (9.68)$$

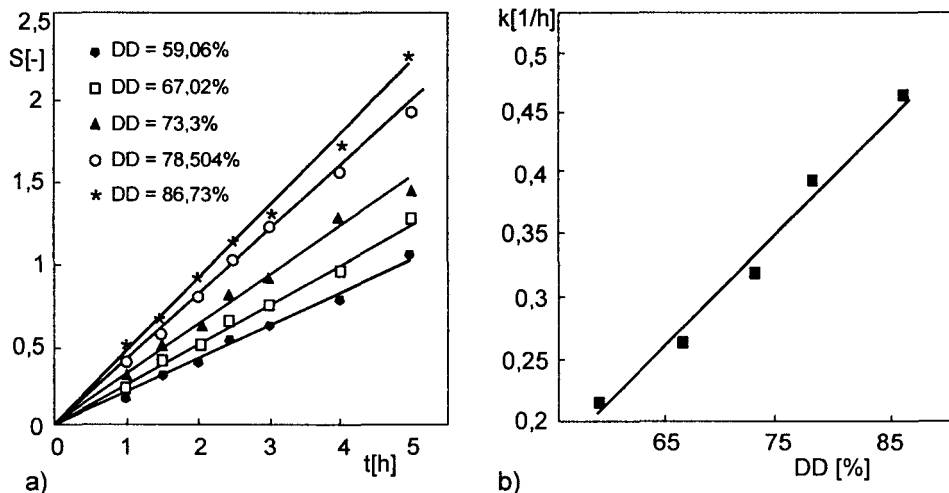
Liczba pęknięć S wyznaczona z równania (9.64) może być następującą funkcją czasu:

$$S = \frac{\Phi_S (\overline{M}_n)_0 I_a t}{m} \quad (9.69)$$

Liniowa zależność S od czasu wskazuje, że pęknięcie zachodzi przypadkowo i pozwala na wyznaczenie wydajności kwantowej tego procesu dla polimeru.

Na rysunku 9.10 przedstawiono eksperymentalną zależność S w funkcji czasu otrzymaną dla filmu chitozanowego naświetlanego promieniowaniem o długości fali $\lambda = 253.7$ nm oraz wykres zależności stałej szybkości k od stopnia deacetylacji chitozanu.





Rys. 9.10. a) Zależność liczby pęknięć od czasu napromieniowania filmów chitozanowych o różnym stopniu deacetylacji DD [Mucha],

b) stała szybkości k w funkcji DD chitozanu

Największą wydajnością kwantową w przypadku promieniowania o długości fali $\lambda = 253,7$ nm charakteryzują się polimery zawierające grupy ketonowe (tabela 9.3.).

Tabela. 9.3. Wydajność kwantowa na pękanie Φ_s dla $\lambda=253.7$ nm [Rabek]

Polimer	Wydajność kwantowa Φ_s
Polimetylowinyloketon	$2.5 \cdot 10^{-2}$
Polifenyloizopropenyloketon	$1.7 \cdot 10^{-1}$
Polistyren	$5.5 \cdot 10^{-4}$
Poliakrylonitryl	$2.0\text{--}7.7 \cdot 10^{-4}$
Politereftalan etylenu	$1.6 \cdot 10^{-3}$
Polimetakrylan metylu	$1.7\text{--}3.0 \cdot 10^{-2}$

Na wydajność kwantową pękania łańcucha ma wpływ wiele czynników, jak:

- efekt siatki, który zachodzi głównie w stanie stałym i wynika z tego, że dyfuzja prowadząca do separacji dwóch fragmentów łańcucha jest

utrudniona; istnieje zatem prawdopodobieństwo, że odszczepiony w procesie fotodegradacji atom wodorowy będzie znajdować się blisko rodnika alkoksy; występuje zatem konkurencja między reakcją odszczepienia wodoru a degradacją prowadzącą do pęknięcia łańcucha;

- efekt usieciowania konkurujący z pękaniem łańcucha;
- rozkład wodoronadtlenków z tworzeniem grup karbonylowych.

Wydajność kwantowa procesu usieciowania

Usieciowanie jest tworzeniem nowych chemicznych wiązań między-cząsteczkowych w wyniku połączenia łańcuchów makrocząsteczek. Wraz ze wzrostem stopnia usieciowania masa cząsteczkowa polimeru stale wzrasta aż do utworzenia nierozpuszczalnego żelu. Niezależnie od masy cząsteczkowej polimeru zaczyna tworzyć się sieć przestrzenna, gdy powstaje jedno usieciowanie na wagowo średnią cząsteczkę. Kwantowa wydajność usieciowania wyrażona wzorem:

$$\Phi_C = \frac{n_C}{n_A} \quad (9.70)$$

gdzie:

n_C – liczba usieciowanych makrocząsteczek,

n_A – liczba kwantów zaabsorbowanych przez polimer, która jest proporcjonalna do zaabsorbowanej energii promieniowania (dawki) na jeden węzeł sieci E_c .

Zakładając, że dwie jednostki (mery) biorą udział w tworzeniu jednego wiązania poprzecznego, wydajność Φ_c jest wyrażona poprzez następujące równanie:

$$\Phi_C = \frac{1}{2 E_c} = \frac{1}{2} \overline{DP} q_0 \quad (9.71)$$

$$\text{ponieważ } E_c = \frac{m}{M_w q_0} = \frac{1}{\overline{DP} q_0}$$

gdzie:

q_0 – liczba usieciowanych merów w łańcuchu na jednostkę zaabsorbowanego promieniowania,



$\overline{DP}$ – średni stopień polimeryzacji,

$\overline{M}_w$ – wagowo średnia masa cząsteczkowa,

m – masa meru.

Podczas procesu fotodegradacji procesowi usieciowania najczęściej towarzyszy proces pęknięcia łańcucha polimeru. W takim przypadku określenie wydajności kwantowych wymaga pomiarów frakcji rozpuszczalnej (zolu) s w funkcji zaabsorbowanej energii $E = E_C + E_S$:

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{2 E_C}{E_S} \quad (9.72)$$

gdzie:

p_0 – liczba pęknięć łańcucha na jednostkę zaabsorbowanej energii,

p_0/q_0 – stosunek stopni degradacji i usieciowania,

E_S, E_C – wartości energii promieniowania zaabsorbowane odpowiednio na pęknięcie i usieciowanie,

$$p_0/q_0 = \Phi_s/2\Phi_c.$$

Jeżeli $p_0/q_0 = 2$, wtedy prawdopodobieństwo utworzenia węzła sieci jest równe prawdopodobieństwu pęknięcia łańcucha i średnia masa cząsteczkowa polimeru nie ulega zmianie wraz z zaabsorbowaną energią.

9.3.5. Kinetyka fotodegradacji

Szybkość fotodegradacji może być wyrażona przez szybkość fotolizy danej grupy chromoforowej odpowiedzialnej za powstanie wolnych rodników:

$$-\frac{d[c]}{dt} = \Phi I_0 (1 - e^{\epsilon l[c]}) \quad (9.73)$$

gdzie:

$[c]$ – stężenie określonej grupy chromoforowej,

I_0 – natężenie padającego promieniowania,

ϵ – współczynnik ekstynkcji,

l – grubość filmu,

Φ – wydajność kwantowa fotolizy danej grupy chromoforowej.



Jeżeli stężenie $[c]$ jest małe (ślady zanieczyszczeń), $[c]_0 < 1$ na łańcuch i $[c] = [c]_0$, równanie (9.73) upraszcza się do następującej postaci:

$$-\frac{d[c]}{dt} = \Phi I_0 \varepsilon l [c]_0 \quad (9.74)$$

Po scałkowaniu od $[c]_0$ do $[c]_t$ otrzymuje się:

$$[c]_0 - [c]_t = \Phi I_0 \varepsilon l [c]_0 t \quad (9.75)$$

Liczba pęknięć przypadająca na cząsteczkę wynosi:

$$S = \frac{[c]_0 - [c]_t}{[X]_0} = \frac{\Phi I_0 \varepsilon l [c]_0 t}{[X]_0} \quad (9.76)$$

gdzie:

$[X]_0$ – początkowe stężenie łańcuchów polimeru

Dla przypadkowego statystycznie pęknięcia łańcuchów stopień degradacji α jest zdefiniowany następująco:

$$\alpha = \frac{1}{\overline{D} P_t} - \frac{1}{\overline{D} P_0} \quad (9.77)$$

gdzie:

$\overline{D} P, \overline{D} P_t$ – stopnie polimeryzacji polimeru, początkowy i po czasie degradacji t .

Zatem:

$$\alpha = \frac{S}{\overline{D} P_0} = \frac{\Phi I_0 \varepsilon l [c]_0 t}{[X]_0 \overline{D} P_0} \quad (9.78)$$

Z ostatniego równania wynika, że stopień degradacji α , podobnie jak liczba pęknięć S są liniowymi funkcjami czasu degradacji fotolitycznej.

9.3.6. Wpływ niektórych parametrów fizycznych polimeru na jego fotodegradację [Rabek]

- Ciężar cząsteczkowy polimeru

Ciężar cząsteczkowy polimeru może być czynnikiem wpływającym na jego fotoutlenianie w stanie stałym. Fotoreakcje zachodzące w ciałach stałych są



kontrolowane dyfuzyjnie. Wiązanie chemiczne, które pękło w czasie fotodegradacji, nie będzie rekombinować, jeśli dwa rodniki podczas ich czasu życia wydyfundują na pewną odległość. Małe rodniki poruszają się według prawa dyfuzji Ficka, podczas gdy rodniki polimerowe przesuwały się w procesie tzw. „reptation” (skokowo). Ten ruch jest znacznie wolniejszy, przeto wiązaniu w bocznych grupach jest łatwiej pęknąć niż takiemu samemu wiązaniu w łańcuchu głównym. Dłuższe łańcuchy są zatem bardziej podatne na atak tlenu i na pękanie niż krótsze. Statystycznie bardziej prawdopodobne pęknięcie dłuższych łańcuchów ma większy wpływ na wagowo średni $\overline{M}_w$ niż na liczbowo średni $\overline{M}_n$ ciężar cząsteczkowy polimeru. Aby ciężar cząsteczkowy polimeru uległ obniżeniu o tą samą wartość, liczba pęknięć w próbce o wysokim $\overline{M}_w$ będzie wyższa niż w próbce o niskim $\overline{M}_w$.

- Temperatura zeszklenia polimeru

Temperatura zeszklenia polimeru (T_g) jest jednym z ważniejszych parametrów określających jego właściwości fizyczne, dzieląc stan szklisty polimeru od jego stanu wiskoelastycznego. Poniżej T_g ruchy segmentów łańcucha są zamrożone w określonym położeniu, a pewne ruchy cząsteczkowe odbywają się w formie drgań wokół tego położenia. Jakiegokolwiek dyfuzyjne przeorganizowanie położenia segmentów jest mało prawdopodobne. Powyżej T_g wzrasta swobodna objętość oraz ruch segmentów łańcucha, stopień splątania maleje, a konformacyjna swoboda łańcucha polimeru staje się porównywalna z jego swobodą w roztworze. Fotoreakcje, które wymagają małej zmiany geometrii stanów wzbudzonych i reaktantów mogą zachodzić całkiem efektywnie także w stanie szklistym polimeru. Dwucząsteczkowe reakcje, które wymagają większej ruchliwości cząsteczek i rodników oraz dyfuzji, np. małych cząsteczek tlenu, będą zależeć zarówno od stałej dyfuzji jak i rozpuszczalności tlenu w materiale; wielkości te są wyższe w temperaturach powyżej T_g polimeru.

Jednakże wpływ T_g na szybkość fotoutleniania zależy przede wszystkim od rodzaju materiału, jego struktury i swobodnej objętości oraz odpowiadającym mu reakcjom procesu degradacji.

- Krystaliczność i struktura morfologiczna

Obecność krystalicznych obszarów w polimerze wpływa na jego właściwości fizyczne, a także staje się pewną przeszkodą w procesie fotoutleniania i termoutleniania materiału. Ta przeszkoda nie wynika z ograniczeń w absorpcji promieniowania UV oraz tworzenia stanów singletowych czy tripletowych, ale raczej wpływa na stabilność rodników, dyfuzję tlenu do tych rodników i inne



procesy. Rodniki wytwarzane wewnątrz obszarów krystalicznych mogą zostać uwięzione, a ich czas życia może stać się bardzo długi. Obszary krystaliczne ograniczają także ruchliwość segmentów łańcuchów polimerowych w obszarach amorficznych. Im większa gęstość krystalitów, tym mniejsza ruchliwość łańcuchów w fazie amorficznej, co może wpływać na proces rekombinacji rodników. Większość zatem reakcji fotochemicznych nie może zachodzić w fazie krystalicznej z powodu:

- delokalizacji stanów wzbudzonych w kryształach,
- sztywności sieci krystalicznej,
- wysokiej symetrii, dużego upakowania, małej swobodnej objętości fazy krystalicznej, co w konsekwencji prowadzi do ograniczenia chemicznej reaktywności,
- braku tlenu, ze względu na jego niską stałą dyfuzji do fazy krystalicznej.

Zarówno utlenianie termiczne, jak i fotoutlenianie częściowo krystalicznych polimerów odbywa się w fazie amorficznej polimerów. Cząsteczki, które łączą krystality poprzez obszary amorficzne, ulegają pękaniu w procesie utleniania, co prowadzi w rezultacie do zmiany właściwości mechanicznych materiału. W dalszym stadium utleniania, kiedy zostaje zniszczona faza amorficzna, próbka ulega rozpadowi.

Wpływ stopnia krystaliczności oraz struktury morfologicznej polimeru na szybkość procesu termoutleniania jest opisany bardziej szczegółowo w oddzielnym rozdziale książki (9.2.2).

9.3.7. Problemy ekologiczne fotodegradacji polimerów [Rabek]

W warunkach naturalnych, w procesie fotodegradacji polimerów odgrywają rolę różne pogodowe czynniki fizyczne, tj. światło słoneczne, temperatura, wilgotność, atmosfera, zmieniające się w zależności od pory roku, szerokości geograficznej, rodzaju zanieczyszczeń. Dla wielu polimerów pierwszy etap procesu degradacji rozpoczyna się na powierzchni próbki ze względu na bardziej intensywne napromieniowanie i większą dostępność tlenu. Prowadzi to do powstania mikropęknięć powierzchni, których obecność ułatwia dalsze utlenianie wnętrza tworzywa, prowadząc do obniżenia jego właściwości mechanicznych. Wody deszczowe zawierają często kwasy, tj. siarkowy i azotowy nie obojętne dla polimerów. Fotoliza związków azotowych zawartych w naturalnej wodzie może stać się źródłem tworzenia rodników wodoru-



tlenowych ($\text{HO}^\bullet$), które mogą być odpowiedzialne za niebiologiczną degradację związków organicznych w wodzie. Materiały polimerowe poddane działaniu wody morskiej ulegają uszkodzeniu. Początkowy jego etap prowadzi do tworzenia biofilmu na powierzchni plastiku, na którym zaczynają rosnąć glony. Biofilm staje się matowy i dalszy wpływ światła słonecznego na proces fotodegradacji znacznie się osłabia. Przeto szybkość fotodegradacji w wodzie morskiej jest określona przez szybkość uszkodzenia powierzchni. W zaawansowanym etapie tego procesu, na powierzchni plastiku następuje kolonizacja makroorganizmów, które dalej obniżają absorpcję UV. Jednakże bogaty w mikro i makroorganizmy film wykazuje tendencje do zapoczątkowania procesu biodegradacji tworzywa.

Obecność wody może spowodować także reakcje hydrolizy niektórych polimerów (np. poliestrów), który to proces odgrywa ważną rolę w środowiskowym starzeniu się materiałów polimerowych. Hydroliza jest ważnym procesem degradacji w niskich temperaturach, zwykle powyżej T_g polimeru. W tych warunkach wilgoć może łatwiej penetrować amorficzne regiony polimeru i wywoływać hydrolityczne pękanie łańcucha. Przypadkowa hydroliza jest dominującym mechanizmem w warunkach wysokiej wilgotności. Podczas wczesnego etapu starzenia hydrolitycznego polimeru plastyfikujący wpływ wody powoduje krystalizację łańcuchów polimeru, które uległy uprzednio pękaniu w procesie hydrolizy.

Jedną z możliwości rozwiązania ekologicznego problemu „plastików” jest rozwój technologii prowadzących do otrzymania fotodegradowalnych (i biodegradowalnych) polimerów o określonym czasie życia. Fotodegradowalne polimery zawierające grupy absorbujące światło (chromofory) w łańcuchu lub w grupach bocznych lub też dodatki (fotoinicjatory) odgrywają ważną rolę, np. w przemyśle opakowaniowym i zastosowaniach rolniczych (folie ogrodnicze). Polimerowe materiały do opakowań powinny być nie tylko zdolne do biodegradacji, ale winny degradować z kontrolowaną i przewidzianą szybkością. Proces degradacji powinien prowadzić do wytwarzania akceptowalnych ekologicznie produktów. Wprowadzając grupy absorbujące światło do struktury polimeru lub dodatki, proces fotoutleniania powoduje pękanie łańcuchów do mniejszych fragmentów, co zmienia przede wszystkim mechaniczne właściwości polimeru. Dalszy etap, np. biodegradacji przez mikroorganizmy, które atakują końce makrocząsteczek, zależy od wielkości powstałych kawałków „plastiku” i rozwinięcia ich powierzchni, czyli od ciężaru cząsteczkowego polimeru. Do chwili obecnej istnieje szereg problemów związanych z otrzymaniem fotodegradowalnych polimerów:



- jak otrzymać polimery o kontrolowanym czasie życia odpowiednie dla różnych warunków klimatycznych, ich użytkowania oraz różnej aktywności mikroorganizmów,
- jak otrzymać te polimery, aby koszt ich wytworzenia był konkurencyjny,
- jak przekonać producentów obecnych na rynku produktów do nowych technologii,
- czy produkty degradacji będą przyjazne dla środowiska,
- czy drobne kawałki materiałów opakowaniowych łatwo przenoszone przez wiatr nie będą zanieczyszczać powietrza i wody,
- czy polimery zawierające chromofory nie będą bardziej toksyczne.

Przemysł wytwarzający fotodegradowalne polimery powinien podać szczegółowe dane określone dla nowego produktu, tj.:

- szybkość degradacji w różnych warunkach środowiska,
- identyfikacja fizyczna i chemiczna produktów degradacji,
- lotność dodatków z produktów podczas degradacji,
- test toksykologiczny,
- możliwość recyklingu.

Przykłady fotodegradowalnych plastików

„Plastiki” „Ecolyte” – są to polimery zawierające grupy karbonyłowe, które absorbują jedynie światło UV z widma słonecznego, nie powodując zmiany barwy próbki. Wydajność procesu degradacji jest zależna od stężenia grup karbonyłowych i ich lokalizacji wzdłuż łańcucha polimeru. W przypadku polistyrenu „Ecotyle S” optymalne stężenie grup karbonyłowych w cząsteczce polimeru wynosi 1%. Proces fotodegradacji różnych polimerów winylowych, tj. „Ecolyte E” (polietylen), „Ecolyte P” (polipropylen), „Ecolyte S” (polistyren), polimetakrylan metylu, poliakrylonitryl, odbywa się poprzez mechanizmy Norrish typ I i typ II. W każdym przypadku wyraźny efekt degradacji jest osiągany poprzez obecność niewielkiej ilości grup ketonowych. Grupy ketonowe są wprowadzane do polimeru podczas przetwórstwa, zwykle jednak w procesie kopolimeryzacji z monomerem ketonem winylowym. W innych przypadkach grupy ketonowe mogą być wprowadzane w wyniku dodatkowej chemicznej



obróbki. Produkty fotodegradowalne znajdują się już na rynku zachodnim i są wytwarzane przez różne przedsiębiorstwa np. Eco-plastics Ltd. (Kanada), Dow Chemical, Du Pont Co., Union Carbide (USA), Royal Packaging Industry, Van Leer (Holandia).

Inne polimery stosowane do wytwarzania folii ochronnych, np. w rolnictwie, zawierają fotoinicjatory, które przyspieszają fotodegradację i są szeroko stosowane w krajach o dużym nasłonecznieniu. Handlowe folie o kontrolowanym czasie życia stosowane ostatnio są oparte na fotoinicjatorze Iron III dialkylidithiocarbamate, którego nawet niskie stężenie powoduje katastrofalną fotodegradację. Ten fotoinicjator wprowadzony do polietylenu pozwala otrzymać krótkożyjące materiały stosowane do opakowań oraz jako folie ochronne dla roślin i drzew. Handlowe folie tego typu są produkowane przez Enichem Agricoltura (Włochy), Plastopil (Izrael), Polydress (Niemcy), Plastigone Technologies Inc. (USA) i Amerplast (Finlandia).

Pewne negatywne skutki ekologiczne stosowania fotodegradowalnych folii polimerowych to:

- wzrastająca ilość odpadów (także unoszone przez wiatr części niezdegradowanych kawałków folii), prowadząca do zanieczyszczenia środowiska; byłoby korzystne, by mikroorganizmy obecne w glebie atakowały te rozdrobnione części folii;
- możliwa akumulacja w glebie metaloorganicznych fotoinicjatorów, produktów fotolizy, które mogą okazać się toksyczne, mutagenne i alergenne.

Literatura cytowana i uzupełniająca

1. Charlesby A., „*Chemia radiacyjna polimerów*”, WNT Warszawa (1958).
2. Davis A., Sims D., „*Weathering of Polymers*”, Applied Science Publ. New York (1983).
3. Decker C., Zahonily K., *Polymer Degradation and Stability*, **64**, 293 (1999).
4. Guillet J.E., „*Polymer Photophysics and Photochemistry*”, Cambridge University Press, Cambridge (1985).
5. Guillet J.E., „*Polymer Science and Technology*”, Plenum Press, New York (1973).



6. Osawa Z., „*Photodegradation and stabilization of Polymers: Fundamentals and Practice of Photostabilization Techniques.*”, CMC Co Japan (1986).
7. Rabek J.F., „*Photochemistry and Photophysics*”, CRS Press, Boca Raton vol. IV (1991).
8. Rabek J.F., „*Photodegradation of Polymers Physical Characteristics and Applications*”, Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg (1996).
9. Rabek J.F., „*Photodegradation of Polymers*“, Mechanisms and Experimental Methods“, Chapman and Hall, London (1995).
10. Rabello M.S., White J.R., *Polymer Degradation and Stability*, **56**, 55 (1997).
11. Shlyapintokh V.Ya., „*Photochemical Conversions and Polymer Stabilization*”, Hauser, München (1985).
12. Shultz Allan R., „*Polymer Film Photodegradation Optical Density Effects*“, **29**, ACS Symposium No 95 „*Durability of Macromolecular Materials*” (1979).
13. Witt E., *J. Polymer Sci*, **41**, 507 (1959).

Prace własne

1. Kryszewski M., Mucha M., „*Einfluss der UV - Bestrahlung auf einige physikalische Eigenschaften von Vinylidenchloridkopolymeren*”, *Plaste und Kautschuk* **21**, 172, (1974).
2. Mucha M., „*Morphological Aspects in Photooxidation of Isotactic Polypropylene*”, *Acta Polymerica* **40**, 1 (1989).
3. Mucha M., Marszałek J., Bratkowska M., Woszczalski D., „*Photo- and thermodegradation of chitosan*“, Monograph vol. V „*Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*”, edited by H. Struszczyk, Łódź, Poland, **157**, (1999).



9.4. Biodegradacja polimerów

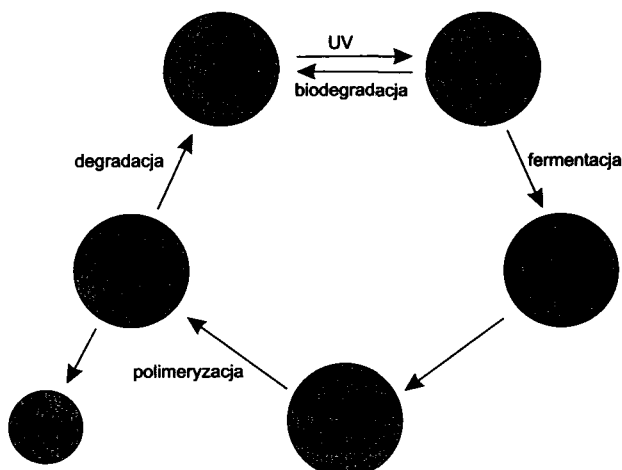
Proces biodegradacji polimerów polega na rozpadzie tworzywa w środowisku, po określonym czasie od zakończenia jego użytkowania, pod wpływem działania mikroorganizmów, takich jak bakterie, grzyby, drożdże czy glony w warunkach sprzyjających ich rozwojowi, tzn. w obecności tlenu, wilgoci, odżywek mineralnych, w odpowiedniej temperaturze (20–60°C) i pH. Proces biorozpadu przebiega w dwóch etapach:

1. rozdrobnienie materiału i osłabienie jego spójności, głównie w wyniku działań mechanicznych wywołanych przez makroorganizmy,
2. biodegradacja
 - a) odbywająca się na zewnątrz komórek mikroorganizmów pod wpływem ich enzymów, naprężeń wywieranych przez te mikroorganizmy i powodująca częściową depolimeryzację;
 - b) odbywająca się wewnątrz komórek pod wpływem enzymów komórkowych i polegająca na włączeniu rozłożonego materiału do metabolizmu mikroorganizmów → mineralizacja.

Produktami końcowymi procesu biodegradacji jest powstanie biomasy (masy materii organicznej) z wydzieleniem wody i gazów, takich jak: dwutlenek węgla, metan, amoniak. Nie zawsze jednak dochodzi do ostatniej fazy, a proces biodegradacji często kończy się na zewnątrz komórek mikroorganizmów.

Na rysunku 9.11. został przedstawiony schematyczny cykl obiegu węgla w przyrodzie z uwzględnieniem polimerów [Scott]. Mikroorganizmy żyjące w środowisku (w glebie, w naturalnych zbiornikach wodnych lub ściekach) wydzielają enzymy rozkładające podłoże, czerpiąc energię. W wyniku tego rozkładu uwalniane są różnorodne pierwiastki, które zostają ponownie włączone do cyklu biogeochemicznego. Węglowodany powstające z CO_2 i H_2O podczas fotosyntezy ulegają fermentacji alkoholowej. Tworzące się w wyniku fermentacji produkty są surowcem do powstawania monomerów i polimerów. Polimery, ulegając w dalszym etapie degradacji, wydzielają ponownie CO_2 i H_2O oraz energię.

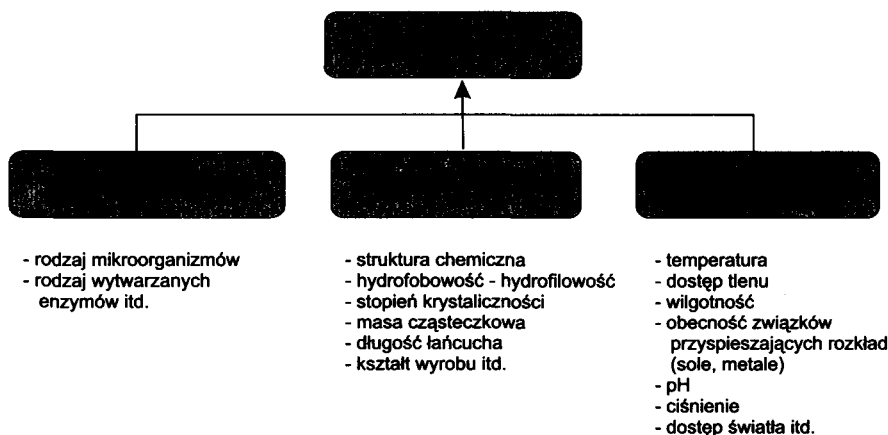




Rys. 9.11. Cykl obiegu węgla w środowisku z udziałem polimerów

9.4.1. Czynniki decydujące o przebiegu i szybkości biodegradacji

Większość polimerów syntetycznych nie jest biodegradowalna. Wynika to prawdopodobnie z ich struktury fizycznej i chemicznej hydrofobowości, a być może ze zbyt szybkiego rozwoju chemii polimerów w stosunku do procesów ewolucyjnych przyrody. Dlatego prace nad materiałami biodegradowalnymi prowadzone są w dwóch kierunkach: otrzymania polimerów, które mogą być degradowane przez już istniejące enzymy oraz wyhodowania nowych mikroorganizmów zdolnych do degradacji już istniejących polimerów. Obie drogi są niezwykle trudne i wymagają ogromnej interdyscyplinarnej wiedzy.



Rys. 9.12. Czynniki decydujące o przebiegu i szybkości biodegradacji

Istnieje szereg czynników decydujących o przebiegu i szybkości biodegradacji. Zostały one schematycznie przedstawione na rysunku 9.12. [Ching].

Rodzaj występujących w środowisku mikroorganizmów, tj. bakterie, grzyby, drożdże, glony oraz makroorganizmów, tj. gryzonie, insekty, skorupiaki, w znaczący sposób wpływa na degradację i rozkład materiału polimerowego. Skład mikroflory zmienia się bowiem w zależności od rodzaju środowiska naturalnego, jedne organizmy występują w glebie, inne można spotkać w wodzie czy ściekach różnego pochodzenia. Z mikroorganizmami związane są wytwarzane przez nie enzymy specyficzne dla określonych grup chemicznych, z których złożony jest materiał powodujący jego rozkład. Zadaniem makroorganizmów jest natomiast rozdrobnienie materiału i osłabienie jego spójności głównie w wyniku działań mechanicznych.

Na przykład *Pseudomonas* są bakteriami o małych wymaganiach pokarmowych, zdolnymi do wykorzystywania jako źródła pokarmu zarówno łatwo jak i trudno przyswajalne związki chemiczne (aromatyczne, heterocykliczne) [Chmiel]. Dlatego też *Pseudomonas* są aktywne w zakresie biotransformacji i biodegradacji różnorodnych związków organicznych – tzw. ksenobiotyków – obcych dla metabolizmu drobnoustrojów. Promieniowce, natomiast, zdolne są do wykorzystywania trudno rozkładalnych związków organicznych, np. celulozy, ligniny, parafiny, sterydów, heterocyklicznych związków azotowych, fenoli, kauczuku. Rosną wolno, a więc do degradacji związku w środowisku włączają się w ostatniej fazie przemian metabolicznych (po bakteriach, które rozkładają związki o prostej budowie chemicznej). Aktywność biotransformacyjną lub biodegradacyjną w stosunku do różnych związków alifatycznych, acyklicznych, aromatycznych wykazują następujące rodzaje promieniowców: *Arthrobacter*, *Corynebacterium*, *Nocardia*, *Streptomyces*.

Rodzaj tworzywa ma ogromne znaczenie w procesie biologicznego rozpadu polimeru. Główną rolę odgrywa struktura chemiczna. Na działanie mikroorganizmów podatne są polimery zawierające istotne ilości grup chemicznych właściwych dla danych enzymów występujących w środowisku (są to grupy hydroksylowe, karboksylowe, estrowe, eterowe, amidowe i uretanowe) lub mieszaniny polimerów syntetycznych z dodatkami, przyswajalnymi przez mikroorganizmy [Błędzki, Spencer, Otake]. Przykładami polimerów zawierających wyżej wymienione grupy chemiczne są: poli(alkohol winylowy), poli(tlenek etylenu), polikaprolakton, poli(kwas hydroksymasłowy), poli(kwas hydroksy walerianowy), poliamidy, poliuretany. Tabela 9.4. przedstawia przeglądowe zestawienie materiałów polimerowych o określonych strukturach chemicznych pod kątem ich zdolności do biodegradacji [Trznadel].



Tabela 9.4. Zdolność do biodegradacji niektórych polimerów

Polimer	Zdolność do biodegradacji
naturalne, np. - skrobia, - celuloza	biodegradowalne w wyniku hydrolizy enzymatycznej i utleniania
poliolefiny	oporne (przy $M_{cz} < 4000$ mogą ulegać biodegradacji po przeniknięciu błon komórkowych mikroorganizmów)
polimery winylowe - polialkohol winylowy - kopolimer etylen-octan winylu - polichlorek winylu	zdolny do biodegradacji słaba zdolność do biodegradacji oporny
poliamidy, np. - nylon 6,6 - oligoamidy	oporne (dodawanie bocznych grup metylowych, hydroksylowych lub benzytowych powoduje nieznaczną podatność na mikroorganizmy) podatne na biodegradację
polistyren poliakrylan metylu	oporne
poliuretany - zawierające w łańcuchu sekwencje oligoestrowe występujące naprzemiennie - zawierające sekwencje oligoeterowe	podatne na biodegradację oporne
poliestry - alifatyczne - aromatyczne	biodegradowalne oporne

Z przykładów podanych w powyższej tabeli wynika, że materiały polimerowe w różnym stopniu są podatne na działanie mikroorganizmów. Związane jest to przede wszystkim z ich budową chemiczną, jak również długością łańcucha polimerowego. W wielu bowiem przypadkach łańcuchy oligomerowe w przeciwieństwie do polimerowych łatwiej ulegają biodegradacji.

Zasadniczą rolę w procesie biologicznego rozpadu polimeru odgrywają warunki środowiska, czyli otoczenie umożliwiające rozwój mikroorganizmów, tzn. zawierające odpowiednie pożywki oraz związki przyspieszające rozpad (metale, sole), mające właściwą temperaturę, pH, wilgotność, dostęp tlenu i światła itp. Dzięki niemu rozwijające się wokół materiału organizmy wydzielają odpowiednią ilość enzymów powodujących biodegradację materiału. Szerzej zagadnienie to zostało omówione w następnym podrozdziale.

Proces biodegradacji obok biosyntezy, biotransformacji, biohydrolizy, fermentacji i bioługowania należy do bioprocessów przemysłowych. Większość bioprocessów wymaga użycia czystych kultur drobnoustrojów lub konkretnych enzymów, a także zapewnienia warunków aseptycznych, czyli ochrony przed zakażeniami niepożądaną mikroflorą. Prowadzone są jednak również procesy biotechnologiczne nie wymagające warunków aseptycznych, przebiegające z udziałem mieszanej populacji organizmów selekcionujących się spontanicznie w czasie trwania procesu. Przykładem może być biologiczne oczyszczanie ścieków prowadzone przez drobnoustroje zaliczane do procesu biodegradacji [Chmiel].

9.4.2. Podstawy metabolizmu mikroorganizmów

W ciągu całego swojego życia drobnoustroje pobierają ze środowiska substancje odżywcze, które są przetwarzane w szeregu specyficznych reakcjach enzymatycznych do składników budulcowych komórki oraz energii niezbędnej do przebiegu procesów metabolicznych (ruchu, rozmnażania, tworzenia struktur komórkowych). Na metabolizm komórkowy drobnoustrojów składają się dwa odrębne typy przemian chemicznych: kataboliczne – prowadzące do rozkładu związków organicznych i nieorganicznych, a także dostarczające energię oraz anaboliczne – prowadzące do wytwarzania prostych związków organicznych, jak aminokwasy, kwasy tłuszczowe, zasady azotowe, cukry i reakcje prowadzące do ich polimeryzacji. Na podstawie sposobów wykorzystywania energii oraz źródeł węgla drobnoustroje dzielą się na autotrofy, dla których źródłem węgla jest CO_2 , a energii promieniowanie słoneczne (fotoautotrofy) lub utlenianie substancji nieorganicznych (chemoautotrofy) oraz heterotrofy, które czerpią substancje odżywcze z martwych organizmów.

Rozkład określonych związków chemicznych w procesach katabolicznych w zależności od wyposażenia enzymatycznego komórki może przebiegać na drodze fermentacji lub oddychania. Beztlenowy rozkład związków organicznych do organicznych produktów, które są akceptorami wodoru, nazywany jest fermentacją. Proces przebiega w trzech etapach, od wstępnej degradacji wielocukrów do cukrów prostych przy udziale enzymów hydrolitycznych,



poprzez przetworzenie ich do kwasu pirogronowego (w szlakach EMP - glikolizy, HMP - pentozowym lub ED), a następnie przekształcenie kwasu pirogronowego do końcowego produktu typowego dla fermentacji alkoholowej, mlekowej lub masłowej. W przypadku rozkładu związków chemicznych na drodze oddychania tlenowego końcowym akceptorem wodoru jest tlen, a kwas pirogronowy poprzez postać acetylo-CoA i cykl Krebsa (cykl kwasu cytrynowego lub inaczej kwasów trójkarboksylowych) ulega całkowitej przemianie do CO_2 i H_2O . Natomiast dla oddychania beztlenowego końcowymi akceptorami wodoru mogą być poza związkami organicznymi i tlenem również utlenione związki nieorganiczne, np. azotu czy siarki.

Do wzrostu drobnoustroje muszą pobrać ze środowiska składniki budulcowe, tj. węgiel, tlen, azot, wodór, fosfor, siarkę. Wymagania pokarmowe drobnoustrojów są zróżnicowane, od skrajnie wysokich do bardzo niskich i stanowią ścisły związek z ich wyposażeniem enzymatycznym. Do komórki poprzez błonę cytoplazmatyczną mogą wnikać jedynie składniki niskocząsteczkowe, większe fragmenty rozkładane są poza komórką poprzez wydzielanie enzymów. I tak najbogatsze w enzymy są drobnoustroje autotroficzne, najuboższe – chorobotwórcze.

Szybkość wzrostu mierzy się zmianami liczby komórek lub ich masy w jednostce czasu. W przypadku organizmów jednokomórkowych wzrost polega przede wszystkim na zwiększaniu liczby komórek. Ponieważ komórki bakteryjne rozmnażają się przez podział, ich typ wzrostu jest logarytmiczny. Czas niezbędny do podwojenia liczby komórek nazywa się czasem generacji, a jego wartość odwrotna określana jest szybkością wzrostu (v) i ma wymiar h^{-1} . W badaniach kinetyki wzrostu bakterii nie rozpatruje się indywidualnych komórek, lecz całą rosnącą populację traktowaną jest jako autokatalitycznie namnażający się system i obliczenia opiera się na masie bakterii (x). Szybkość zmian x podlega zasadom kinetyki reakcji pierwszego rzędu. Tak więc dla wzrostu logarytmicznego [Hans, Kotełko]:

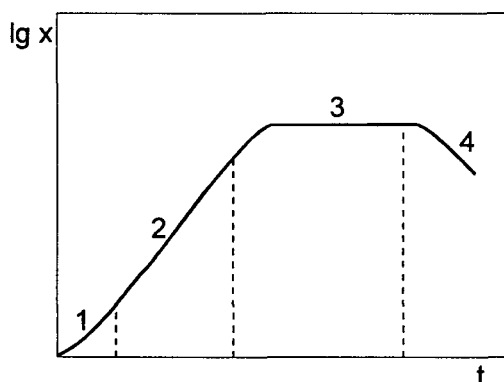
$$\frac{dx}{dt} = \mu x \quad (9.79)$$

gdzie μ jest swoistą szybkością wzrostu.

Wzrost drobnoustrojów w hodowli okresowej charakteryzuje się szeregiem faz rozwojowych, w których komórki wykazują różnice chemiczne. Skład podłoża podlega stopniowym i ciągłym zmianom, a mianowicie ubożeje ono w substancje pokarmowe, natomiast wzbogaca się w produkty metabolizmu,



wykazujące często działanie toksyczne. Wzrost hodowli bakteryjnej obrazuje graficznie rysunek 9.13.



Rys. 9.13. Schemat krzywej wzrostu hodowli bakterii. Fazy 1–4 opisano w tekście

Tego rodzaju typowa krzywa wzrostu ma kształt sigmoidalny i dzieli się na charakterystyczne fazy:

1. fazę zastoju (faza lag) – od momentu zaszczepienia do ustalenia maksymalnej szybkości podziałów, kiedy to komórki wykazują intensywny metabolizm wyrażający się pobieraniem tlenu oraz wydzielaniem CO_2 i ciepła,
2. fazę logarytmiczną charakteryzującą się stałym minimalnym czasem generacji (synteza wszystkich składników komórkowych jest uporządkowana i dokonuje się ze stałą szybkością),
3. fazę stacjonarną, którą cechuje mniej więcej stała liczba żywych komórek i największa w całym cyklu ilość biomasy; czas fazy zależy od charakteru czynnika, który ograniczał wzrost,
4. fazę zamierania, kiedy wzrasta liczba martwych komórek i ujawniają się procesy autolizy.

Wzrost i rozwój komórek drobnoustrojów zależy od dwóch grup czynników określanych jako biotyczne – związane z budową organizmu oraz abiotyczne związane z warunkami otaczającego środowiska, do których należą temperatura, pH, ciśnienie hydrostatyczne, potencjał oksydoredukcyjny, dostępność wody, stężenie tlenu, obecność substancji toksycznych. Ponieważ drobnoustroje wykazują olbrzymią zdolność przystosowawczą do warunków środowiska, mogą występować w środowiskach skrajnych.

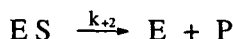
Modele kinetyki wzrostu drobnoustrojów uwzględniają wpływ czynników środowiska [Kafarow]. Zależność (9.80) przedstawia równanie kinetycznego nagromadzania biomasy, w którym x oznacza stężenie biomasy, R_i – ilość i -tego składnika, Z - wpływ oddziaływań zewnętrznych (stężenie substratu, składników mineralnych pożywki, stężenie produktów metabolizmu, temperatura, pH środowiska i inne), Θ jest wektorem parametrów modelu.

$$\frac{dx}{dt} = \sum_{i=1}^n R_i(x, Z, \Theta) \quad (9.80)$$

Opracowanie modelu kinetyki wymaga opisu kinetyki zużycia substratu przez drobnoustroje, wzrostu komórek, tworzenia produktu w oparciu o schematy uogólnionych reakcji enzymatycznych i z uwzględnieniem niejednorodności wiekowej populacji komórek i jej struktury fizjologiczno-biochemicznej.

Ogromna większość reakcji przebiegających w żywej komórce należy do procesów katalizowanych przez enzymy, które są szczególnego rodzaju białkami. Każdy efektywnie działający katalizator, a więc także enzym, ma za zadanie zwiększać prawdopodobieństwo zderzeń cząsteczek wchodzących w reakcję, zmniejszać barierę energetyczną oraz ukierunkowywać cząsteczki względem siebie w taki sposób, aby grupy funkcyjne mające wejść ze sobą w reakcję znalazły się w bezpośredniej bliskości.

Kataliza enzymatyczna, zgodnie z teorią Michaelisa-Menten, polega na tworzeniu przez enzym i substrat międzycząsteczkowego połączenia enzym-substrat (ES), w którym cząsteczka substratu ulega aktywacji. Powstały zespół aktywny przekształca się w połączenie międzycząsteczkowe enzym-produkt (EP), które łatwo ulega następnie rozpadowi na wolny enzym i produkt reakcji. Towarzyszy temu znaczny spadek entalpii swobodnej w reagującym układzie [Kączkowski].



Szybkość tworzenia produktu w reakcji enzymatycznej wyrażana jest zależnością noszącą nazwę równania Michaelisa-Menten:



$$v = \frac{V[S]}{K_m + [S]} \quad (9.82)$$

gdzie:

V – maksymalna szybkość reakcji (cały enzym tworzy kompleks z substratem),

$[S]$ – stężenie substratu,

$$K_m = K_s + \frac{K_{+2}}{K_{+1}} \quad (9.83)$$

K_m – stała Michaelisa,

K_s – stała dysocjacji kompleksu enzymu z substratem.

Kinetyka reakcji enzymatycznych, a więc szybkość, z jaką dany substrat pod wpływem enzymu ulega przemianie w produkt, uzależniona jest od wielu czynników, z których do najważniejszych należą stężenie enzymu i substratu, pH, temperatura, aktywatory i inhibitory. Szybkość reakcji enzymatycznej jest wprost proporcjonalna do stężenia enzymów. Przy stałym stężeniu enzymu szybkość reakcji jest zależna od stężenia substratu.

Możliwość wiązania enzymu z substratem zależy od pH środowiska. Ponieważ enzym jest białkiem, zbyt kwaśne jak i zbyt alkaliczne środowisko może je denaturować. Wzrost temperatury zwiększa szybkość reakcji enzymatycznej z uwagi na wzrost energii kinetycznej substancji reagujących, jednak podwyższona jej wartość prowadzi do denaturacji białka enzymatycznego. Natomiast w zależności od czasu działania mówi się o termostabilności enzymu, a więc najwyższej temperaturze, przy której nie dochodzi do termicznej inaktywacji enzymu w określonym czasie. Do aktywatorów przyspieszających działanie enzymów zaliczane są jony niektórych metali, substancje białkowe i niektóre związki organiczne. Inhibitory natomiast mogą mieć charakter specyficzny i działać na ściśle określone enzymy lub niespecyficzny, do których między innymi należą jony metali ciężkich.

Enzymy, obok wysokiej aktywności katalitycznej, posiadają także dużą specyficzność rozumianą jako swoistość kierunku działania i specyficzność substratową. Pierwsza właściwość polega na fakcie, że dany enzym jest zdolny do katalizowania tylko jednej z termodynamicznie możliwych reakcji, jakim może podlegać substrat wchodzący z nim w kompleks i dotyczy miejsca działania enzymu na substrat. Na jej podstawie wszystkie enzymy zostały podzielone na sześć klas:



1. oksydoreduktazy – katalizują reakcje utleniania i redukcji,
2. transferazy – przenoszą grupy,
3. hydrolazy – katalizują rozkład hydrolityczny,
4. liazy – katalizują reakcje eliminacji oraz przyłączania,
5. izomerazy – katalizują przekształcenia wewnątrz cząsteczki,
6. ligazy – tworzą wiązania kowalencyjne.

W odróżnieniu od swoistości kierunku działania, specyficzność w stosunku do substratu jest to zdolność do wyboru przez enzym jednego związku lub grupy strukturalnie podobnych substancji, z którymi będzie on tworzył kompleks zdolny do dalszej reakcji.

Mikroorganizmy zdolne do biodegradacji związków chemicznych, obcych dla ich metabolizmu selekcjonuje się, stosując te związki jako jedyne źródło węgla, azotu lub fosforu. Obecność ksenobiotyku umożliwia wyodrębnienie szczepów wyróżniających się zdolnością do syntezy niezbędnych enzymów, uczestniczących w jego degradacji lub przekształceniu. Po długim czasie oddziaływania może dochodzić do selekcji mutantów bardziej przystosowanych do nowego substratu, dysponujących kompleksem zmienionych enzymów.

9.4.3. Metody badania biodegradacji

Ze względu na wpływ wymienionych wcześniej czynników decydujących o przebiegu biorozpadu, testowanie materiałów pod kątem ich biodegradowalności jest niezwykle trudne. Wielu uczonych bada szybkość procesu w określonych warunkach laboratoryjnych, działając na testowany materiał wyizolowanymi enzymami w wytypowanych warunkach otoczenia, które zasadniczo odbiegają od warunków naturalnych. Obecnie brak jeszcze jednoznacznych testów oceniających stopień degradacji tworzywa, dlatego też zdarza się, że publikowane wyniki dotyczące tego samego materiału znacznie się różnią. Biodegradacja jest bowiem procesem niezwykle złożonym.

Ostatnio dostępne metody testowania oceniające degradowalność polimerów są metodami laboratoryjnymi naśladującymi środowisko naturalne. Wstępny test biodegradowalności zgodny z normą ASTM polega na szczepieniu mikroorganizmów na polimerze wylanym na odpowiednich płytkach. Rodzaj mikroorganizmów dobiera się w zależności od rodzaju badanego materiału. Po określonym czasie bada się optycznie powierzchnię polimeru pod kątem wzrostu mikroorganizmów. Dokładne pomiary mogą być wykonywane przez umieszczenie materiału bezpośrednio w ziemi, w wodzie, w kompoście lub



w środowisku konkretnych, wyselekcjonowanych mikroorganizmów. Korzystniej jest poddać polimer działaniu kultury złożonej z kilku rodzajów mikroorganizmów, gdyż przybliża to warunki testu do warunków realnego środowiska. W przypadku testów bezpośrednio w środowisku, należy pamiętać, że każde ma swoją specyfikę i konieczne jest dokładne sprecyzowanie, skąd pochodzą ziemia lub woda użyte do badań.

W celu określenia stopnia biodegradacji stosowane testy badawcze biozopadu uwzględniają rodzaj materiału oraz warunki procesu. Biodegradację materiału można charakteryzować pośrednio poprzez analizę zmian struktury molekularnej czy właściwości fizycznych albo bezpośrednio poprzez pomiar zmiany ciężaru cząsteczkowego. W praktyce testy dotyczą utraty masy, zmian właściwości mechanicznych oraz zmian ciężaru cząsteczkowego materiału [Hocking, Maeda, Reis]. Otoczenie najczęściej bada się pod kątem aktywności metabolizmu mikroorganizmów poprzez pomiar ubytku tlenu lub emisji dwutlenku węgla [Boryniec, Chielini]. Są to istotne pomiary, lecz trudne do wykonania, np. w przypadku emisji CO₂ wymagane jest, aby badany polimer był jedynym źródłem węgla w otoczeniu i dodatkowo do jego łańcucha został wprowadzony izotop węgla ¹⁴C [Guillet].

Z uwagi na brak standardów, podczas testów ważną rolę odgrywają takie parametry jak kształt próbek, zapewnienie dobrego kontaktu polimeru z mikroorganizmami (przez modyfikację powierzchni lub czasami nawet użycie środków powierzchniowo-czynnych), wybór rodzaju testu (stosuje się testy statyczne lub dynamiczne polegające, np. na intensywnym mieszaniu w wodzie). Wszystkie wymienione tu parametry powinny być dokładnie opisane przed pomiarem, ponieważ w dużym stopniu wpływają na powtarzalność i porównywalność wyników.

Obecnie Europejski Komitet Normalizacyjny (CEN) jest w trakcie opracowywania standardowych testów, które umożliwiłyby porównywanie wyników uzyskanych przez różnych badaczy i dawałyby obraz rzeczywistego rozkładu w różnych warunkach środowiska. Zdajemy sobie jednak sprawę z trudności, jakie występują przy opracowywaniu tego rodzaju testów, z uwagi na całą złożoność procesu biodegradacji. Do czasu opracowania takich znormalizowanych warunków, badania biodegradacji muszą być planowane indywidualnie pod kątem konkretnego zastosowania badanego materiału.

Obecnie dostępne są standardy i definicje ASTM, CEN i ISO, które zajmują się przedmiotem biodegradacji i kompostowania, a także spalaniem oraz recyklingiem materiałowym i energetycznym. Komisja D-20-96 zajmująca się polimerami ulegającymi degradacji w środowisku (Environmentally Degradable Plastics) działająca w ramach ASTM ciągle udoskonala standardy dla degradable polimerów. Składa się z sześciu sekcji pracujących w zakresie



biodegradowalnych (D-20.96.01), fotodegradowalnych (D-20.96.02) i chemo-degradowalnych polimerów (D-20.96.03) oraz terminologii (D-20.96.05), klasyfikacji i oznaczania (D-20.96.06).

Bardzo istotnym problemem związanym z procesem biodegradacji jest zagadnienie szkodliwości dla środowiska materiału wyjściowego oraz produktów i pozostałości rozkładu. W trakcie procesu należałoby oszacować pozostałe po degradacji fragmenty poprzez pomiar stężenia produktów biodegradacji EC (environmental concentration), co jest kluczowym czynnikiem oceny bezpieczeństwa środowiskowego ESA (environmental safety assessment). Ważnym jest, aby stężenie pozostałości po procesie znajdowało się poniżej poziomu stężenia, który jest toksyczny dla życia roślin i zwierząt NOEC [Swift]. Warunek zaakceptowania takiego materiału w środowisku może więc być wyrażony:

$$EC < NOEC$$

gdzie EC jest funkcją szybkości i zakresu biodegradacji polimeru (BD):

$$EC = f(BD)$$

Określając zatem szybkość i zakres biodegradowalności polimeru, identyfikując mechanizm biodegradacji i wytwarzane metabolity można przewidzieć poziom bezpieczeństwa środowiskowego ESA.

Literatura cytowana i uzupełniająca

1. Błędzki A., „*Polimery degradowalne – stan techniki*”, Polimery, **37**, 8, (1992).
2. Boryniec S., Ratajska M., Strobin G., „*Biodegradation of Chitosan*”, Polimery, **41**, 10, (1996).
3. Chiellini E., Corti A., Solaro R., „*Biodegradation of Poly(vinyl alcohol) Based Blown Films under Different Environmental Conditions*”, *Polymer Degradation and Stability* **64**, 305, (1999).
4. Ching C., D. Kaplan, E. Thomas, „*Biodegradable Polymers and Packaging*”, Technomic Publishing Co. INC Lancaster Basel (1993).
5. Chmiel A., „*Biotechnologia – podstawy mikrobiologiczne i biochemiczne*”, PWN, Warszawa (1994).



6. Guillet J. E., "Degradable Materials" (red. S. A. Barenberg, J. L. Brash, R. Narayan, A. E. Redpath), CRC Press, Boca Raton, **55**, Floryda (1990).
7. Hocking P.J., Marchessault R.H., "Enzymatic Degradability of Isotactic Versus Syndiotactic Poly(β -hydroxybutyrate)", *Macromol. Rapid Commun.* **15**, 447, (1994).
8. Kafarow W., Winarow A., Gordiejew L., "Modelowanie reaktorów biochemicznych", WNT, Warszawa (1983).
9. Kączkowski J., "Podstawy biochemii", WNT, Warszawa (1976).
10. Kotelko K., Sedlaczek L., Lachowicz T. M., "Biologia bakterii", PWN Warszawa (1977).
11. Maeda Y., Nakayama A., Kawasaki N., Hayashi K., Aiba S., Yamamoto N., "The Morphology and Enzymatic Degradation of Chain-Extended Copoly(succinic anhydride/ethylene oxide) Films", *Polymer Journal*, **29**, 836, (1997).
12. Niekraszewicz A., "Degradowalne kopolimery tereftalanu etylenu", *Polimery*, **38**, 399, 1993.
13. Reis R.L., Mendes S.C., Cunha A.M., Bevis M.J., "Processing and in vitro Degradation of Starch/EVOH Thermoplastic Blends", *Polymer International* **43**, 347, (1997).
14. Schlegel Hans G., "Mikrobiologia ogólna", PWN, Warszawa (1996).
15. Scott G., "Resource Recovery Conser.", **1**, 381, (1976).
16. Spencer L. R., Heskins M., Guillet J., Proceedings of 3rd International Biodegradation Symposium (red. J. M. Sharpley, A. M. Kaplan) Applied Science, 753, Londyn (1976).
17. Swift G., Proc. Of 3rd Int. Sci. Workshop on "Biodegradable Plastics and Polymers", Osaka, Japan (1993).
18. Trznadel M., "Biorozkładalne materiały polimerowe", *Polimery*, **40**, 486, (1995).

Prace własne

1. Marszałek J., Mucha M., Pawlak A.: „Biodegradation of Chitosan Films with Different Deacetylation Degrees in Bio Activ CL Preparation”, Monograph vol. VI 105, „Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives” red. Struszczyk H., Łódź, (2000).



9.5. Termograwimetryczne badania degradacji termicznej

Badanie procesów degradacji polimerów z zastosowaniem metod analizy termicznej stanowi przedmiot zainteresowania wielu badaczy od z górá 30 lat. Świadczy o tym także duża liczba poświęconych temu zagadnieniu prac badawczych i monografii [Jellinek, Wendland, Brow]. W latach ubiegłych wiązało się to głównie z poszukiwaniem nowych odpornych termicznie polimerów, obecnie dotyczy problemów związanych z ochroną środowiska, tzn. poszukiwaniem materiałów polimerowych o określonym czasie życia. Degradacja termiczna polimerów prowadzi do uszkodzenia łańcuchów na drodze ich pękania, odszczepiania fragmentów łańcucha głównego lub podstawników bocznych oraz wydzielania produktów lotnych. Na podstawie danych o energii wiązań oraz oddziaływań wewnątrz – i międzycząsteczkowych można przewidzieć prawdopodobny mechanizm procesu degradacji, a następnie szukać jego potwierdzenia za pomocą metod analitycznych.

Metody analizy termicznej, w tym najczęściej termograwimetria (TG) oraz różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), służą także do zarejestrowania przebiegu procesu degradacji polimerów. Zwłaszcza użyteczne okazały się metody wykorzystujące połączenie technik analizy termicznej z innymi, jak np. analiza w podczerwieni i spektroskopia masowa produktów degradacji.

Istotnymi elementami modelu procesu degradacji jest opis kinetyczny, na który składa się określenie rzędu, energii aktywacji i stałych szybkości reakcji. Wyznaczone parametry mają znaczenie teoretyczne, ale także praktyczne, muszą jednak być poparte zrozumieniem mechanizmu reakcji chemicznych zachodzących w procesie destrukcji polimeru.

Opis reakcji chemicznej jest oparty na mikroskopowym modelu, w którym cząsteczka X zderza się z cząsteczką Y i reaguje, tworząc cząsteczki Z i W



Szybkość postępu reakcji może być zapisana następującym równaniem

$$\frac{-d[X]}{dt} = \frac{-d[Y]}{dt} = \frac{d[Z]}{dt} = \frac{d[W]}{dt} = k[X][Y] \quad (9.85)$$

gdzie: [X], [Y], [Z], [W] – stężenia X, Y, Z, W,

k – stała szybkości reakcji.



Jeżeli stężenie $[Y]$ jest duże, $k[Y]=k'$ pozostaje stałe podczas całej reakcji, równanie (9.85) przechodzi w proste równanie (9.86).

$$\frac{-d[X]}{dt} = k'[X] \quad (9.86)$$

Jeżeli początkowe stężenie reagujących cząsteczek przyjąć za jednakowe $[X]_0 = [Y]_0$, wtedy równanie (9.85) prowadzi do równania (9.87):

$$\frac{-d[X]}{dt} = k[X]^2 \quad (9.87)$$

Ogólne wyrażenie dla prostych reakcji może być zapisane:

$$\frac{-d[X]}{dt} = k[X]^n \quad (9.88)$$

gdzie n – rząd reakcji.

Równanie (9.88) może być całkowane dla różnych wartości n ,

gdy $n = 1$

$$[X] = [X]_0 e^{-kt}$$

gdy $n = 2$

$$\frac{1}{[X]} = \frac{1}{[X]_0} + kt \quad (9.89)$$

gdy $n = 3$

$$\frac{1}{[X]^2} = \frac{1}{[X]_0^2} + 2kt$$

Równania (9.89) opisują różne przebiegi reakcji w warunkach izotermicznych.

Wykonując badania metodą skaningową w warunkach zmieniającej się temperatury, należy przyjąć, że stała k jest zależna od temperatury, np. wg równania Arrheniusa:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$



gdzie:

E_a – energia aktywacji procesu (nadmiarowa energia zderzenia potrzebna do zerwania wiązań, wystarczająca do wytworzenia nowych wiązań);

A – czynnik przedeksponencjalny (numeryczna wartość A określa prawdopodobieństwo, że zderzenie między cząsteczkami X i Y odbywa się z właściwą konfiguracją potrzebną do zajścia reakcji; makroskopowo A jest proporcjonalne do zmiany entropii potrzebnej dla reakcji poprzez zderzenia do stanu aktywowanego, który prowadzi do produktów reakcji;

$R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$ – stała gazowa.

Szczegóły dotyczące mikroskopowej teorii zderzeń i stanów aktywowanych można znaleźć w literaturze [Gardiner, Banford].

W warunkach nieizotermicznych równanie (9.88) może być zapisane w postaci:

$$-\frac{d[X]}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) [X]^n \quad (9.90)$$

Znając E_a , A , n dla danej reakcji w interesującym przedziale temperatur, można opisać kinetykę tej reakcji w warunkach nieizotermicznych. Najpierw jednak trzeba te parametry obliczyć, np. można równanie (9.90) zlogarytmować (znika eksponencjalna funkcja), a następnie zróżniczkować względem $\ln[X]$ żeby otrzymać równanie (9.91) przydatne do wyznaczenia n i E_a . Eksperymentalne wartości $[X]$, $-d[X]/dt$, T i t powinny być znane.

$$\frac{d \ln\left(\frac{-d[X]}{dt}\right)}{d \ln[X]} = \frac{E_a}{R} \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{d \ln[X]} + n \quad (9.91)$$

Wykres lewej strony równania (9.91) od $d(1/T)/d \ln[X]$ pozwala wyznaczyć n i E_a/R odpowiednio z rzędnej i nachylenia prostej.

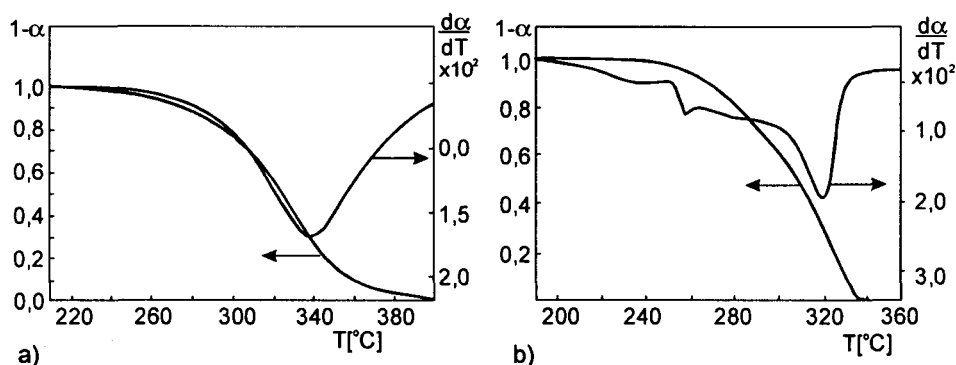
Rozkład termiczny polimerów składa się z szeregu reakcji elementarnych, których opis kinetyczny pozwala wnioskować o mechanizmie tego procesu. Na opis kinetyczny składa się określenie rzędu reakcji, energii aktywacji i stałych szybkości reakcji degradacji danego polimeru. Jednakże podane w literaturze [Mac Callum] wartości parametrów kinetycznych dla tych samych polimerów znacznie się różnią, co wynika nie tylko z pewnych cech samego polimeru (sposób syntezy, ilość zanieczyszczenia, masa cząsteczkowa), ale z różnic:



1. w prowadzeniu pomiaru, na które składają się szybkość ogrzewania, natężenie przepływu gazu i jego rodzaj, masa próbki, geometria naczynka,
2. w metodzie analizy danych pomiarowych.

Metoda termograwimetryczna polega na pomiarze ubytku masy próbki polimeru podczas procesu ogrzewania w granicach temperatur jego termicznego rozkładu w atmosferze obojętnej lub atmosferze tlenu. Pomiary wykonuje się w funkcji czasu lub temperatury.

Podstawy analizy termograwimetrycznej oraz opis różnorodnej aparatury do analizy termograwimetrycznej można znaleźć w pracy Wunderlicha. Przykładowe krzywe termograwimetryczne (TG) i różnicowe krzywe termograwimetryczne (DTG) otrzymane dla POM są przedstawione na rys. 9.14.



Rys. 9.14. Krzywe termograwimetryczne polioksymetylenu w atmosferze: a) azotu i b) w powietrze [Mucha]
 α – stopień konwersji

W ostatnich trzydziestu latach zostało przedstawione bardzo wiele metod analizy danych termograwimetrycznych, które pozwalają wyznaczyć parametry kinetyczne procesu degradacji polimeru. Najważniejsze z nich zostaną tutaj omówione.

Równanie kinetyczne procesów nieizotermicznych (9.90) może być przedstawione w następującej postaci:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (9.92)$$

gdzie:

α – stopień konwersji w stałej temperaturze, obliczony na podstawie ubytku masy z krzywej termograwimetrycznej

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0},$$

gdzie:

m_0 i m_t – masa próbki początkowa i po upływie czasu t (w danej temperaturze).

Wprowadzając stałą szybkość ogrzewania $\beta = dT/dt$ otrzymuje się inne równanie:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (9.93)$$

Rozdzielenie zmiennych prowadzi do następującego wyrażenia:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (9.94)$$

Równania (9.93) i (9.94) stanowią podstawę do obliczania parametrów kinetycznych procesu termicznego rozkładu polimerów. Obliczenia można prowadzić w dwojaki sposób:

- korzystając bezpośrednio z podanych równań (można je też zlogarytmować – równanie 9.91, a następnie zróżniczkować i wstawić dane w postaci różniczkowej),
- całkując te równania różniczkowe.

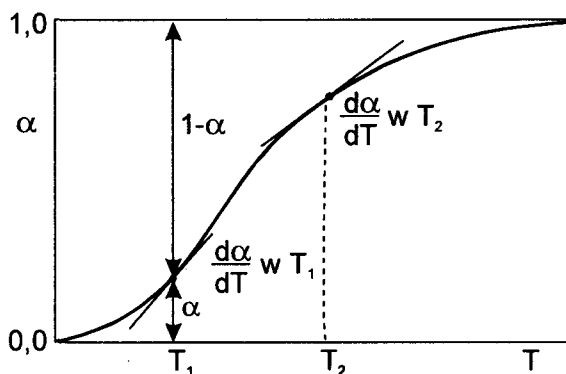
9.5.1. Metody różniczkowe

- Metoda Freemana-Carrolla jest jedną z częściej stosowanych metod analizy termograwimetrycznej. Oznaczając logarytmiczne zmiany wartości $d\alpha/dT$ i $(1-\alpha)$ z krzywych kinetycznych (rys. 9.15), otrzymuje się następujące równanie:



$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = \frac{E_a}{R} \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} + n \quad (9.95)$$

Z wykresu zależności (linia prosta) lewej strony równania (9.95) od $\Delta(1/T)$ / $\Delta \ln(1-\alpha)$ można wyznaczyć E_a i n odpowiednio z nachylenia i wartości rzędnej.

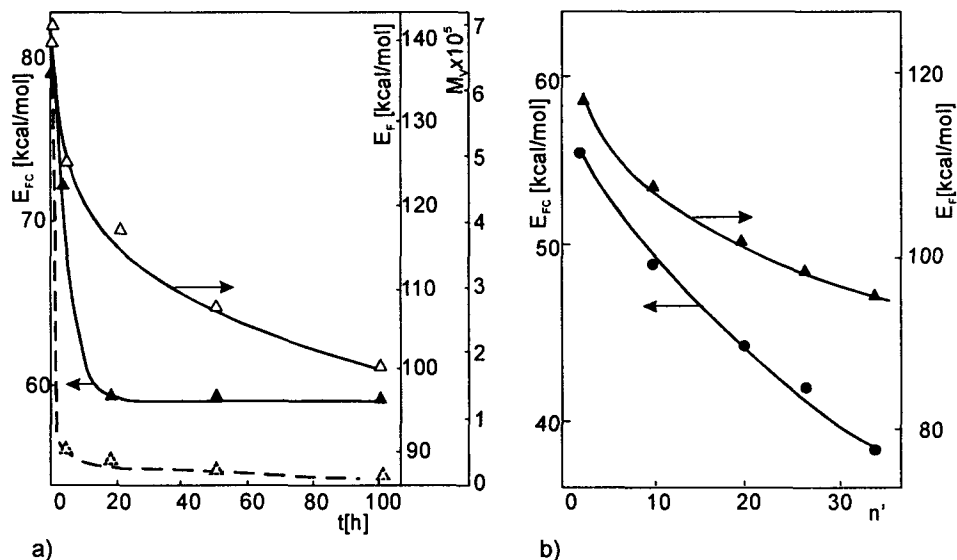


Rys. 9.15. Schemat krzywej termograwimetrycznej

Metoda Freemana – Carrola nie daje precyzyjnych wyników w etapach inicjowania i zakończenia reakcji, gdy stopień konwersji $\alpha < 0.2$ i $\alpha > 0.8$.

Energie aktywacji wyznaczone metodą Freemana–Carrola (E_{FC}) oraz Fuossa (E_F) dla wytrawionych kwasem azotowym (obniżenie $\bar{M}_v$ następuje poprzez zniszczenie fazy amorficznej polimeru) próbek polimetylenu oraz polietylenu o różnej ilości rozgałęzień przedstawione na rys. 9.16 dobrze opisują stabilność termiczną tych polimerów.

Krytyczną analizę metody Freemana – Carrola przeprowadzili liczni autorzy [Jerez, Carrol, Sestak, Griado, Pielichowski], proponując często jej rozszerzenie umożliwiające bardziej szczegółowy opis mechanizmu zachodzących reakcji. Zastosowanie techniki komputerowej pozwala na zwiększenie szybkości i dokładności obliczeń oraz często uwzględnienie parametrów dodatkowych, np. dyfuzji.



Rys. 9.16

- a) Energia aktywacji E_{FC} i E_F oraz ciężar cząsteczkowy M_v (Δ) polimetylenu w zależności od czasu wytrawiania w kwasie azotowym [Mucha]
- b) Energia aktywacji E_{FC} i E_F polietylenu w funkcji liczby rozgałęzień n' -grup CH_3 na 1000 atomów węgla [Mucha]

- W innej metodzie [Vachulski i Voborila], w celu wyznaczenia E_a i n , oblicza się pierwszą i drugą pochodną $d\alpha/dT$ i $d^2\alpha/dT^2$ i wykorzystuje zależność:

$$\frac{T^2 \left(\frac{d^2 \alpha}{dT^2} \right)}{\frac{d\alpha}{dT}} = \frac{E_a}{R} - n \frac{T^2 \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{1 - \alpha} \quad (9.96)$$

Wykres zależności $\frac{T^2 \left(\frac{d^2 \alpha}{dT^2} \right)}{\frac{d\alpha}{dT}}$ od $\frac{T^2 \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{1 - \alpha}$ pozwala wyznaczyć n z nachylenia prostej (gdy zależność ta jest prostoliniowa) oraz E_a/R z wartości rzędnej otrzymanej przez ekstrapolację prostej do 0.

9.5.2. Metody całkowe

- W metodzie zaproponowanej przez Ozawę funkcja $F(\alpha)$ w następującym równaniu:

$$\log F(\alpha) = \log \left(A \frac{E_a}{R} \right) - \log \beta - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (9.97)$$

jest postacią całkową funkcji określonej równaniem $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ gdzie

β – szybkość procesu ogrzewania = dT/dt .

Zastosowano przybliżenie Doyle'a dla całki:

$$\frac{AE_a}{\beta R} \left[\frac{-e^x}{x} + \int_{\infty}^x \frac{e^x}{x} dx \right] = \frac{AE_a}{\beta R} p(x)$$

gdzie $x = -\frac{E_a}{RT}$

$$\log p(x) = -2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad \text{dla} \quad x \geq 20$$

W przypadku procesu opisywanego przez reakcję jednorzędową ($n = 1$) lub pseudojednorzędową

$$F(\alpha) = \ln \frac{1}{1-\alpha}$$

Wyrażenie (9.97) może być zapisane w postaci:

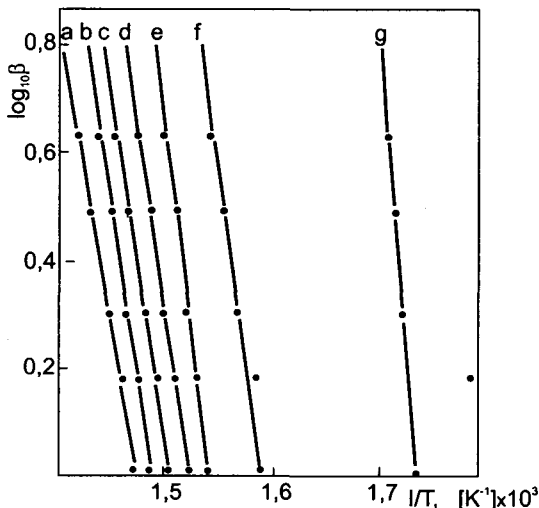
$$\log \beta = \left[\log \left(A \frac{E_a}{R} \right) - 2.315 - \log F(\alpha) \right] - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (9.98)$$

Na wykresie zależność $\log \beta$ od $1/T$ uzyskuje się linie proste (rys. 9.16) dla danego stopnia konwersji, na podstawie których można obliczyć energię aktywacji E_a oraz parametr przedeksponencjalny A ze wzoru:



$$\log A = \log \beta - \log \left(\frac{E_a}{R} \right) + 2.315 + \log F(\alpha) \quad (9.99)$$

Często dla niskich stopni konwersji zależności $\log \beta$ od $1/T$ nie są prostoliniowe.



Rys. 9.17. Schemat wykresu Ozawy: logarytm szybkości ogrzewania od $1/T$ dla różnych stopni konwersji $\alpha = 0.9 - 0.2$ (proste g-a) [Mac Callum]

9.5.3. Metody dwupunktowe

Wyznaczanie parametrów kinetycznych opiera się tutaj na wykorzystaniu punktów charakterystycznych.

- W metodzie Friedmana wybiera się dwa punkty, z których jeden odpowiada maksymalnej szybkości rozkładu T_m , α_m i $d\alpha/dT_m$. Najpierw wyznacza się rząd reakcji n , a następnie energię aktywacji E_a oraz parametr A wg następujących równań:

$$n = \frac{\ln \frac{(d\alpha/dT)_m}{(d\alpha/dT)}}{\frac{T_m(T_m - T)(d\alpha/dT)_m}{T(1 - \alpha_m)} - \ln \left(\frac{1 - \alpha}{1 - \alpha_m} \right)} \quad (9.100)$$

$$E_a = \frac{RnT_m^2 (d\alpha/dT)_m}{1 - \alpha_m} \quad (9.101)$$

$$A = \frac{\beta(d\alpha/dT)_m}{(1 - \alpha_m)^n} \exp(E_a / RT_m) \quad (9.102)$$

- Reich zaproponował metodę obliczania energii aktywacji na podstawie dwóch punktów z krzywych TG uzyskanych w warunkach różnych szybkości ogrzewania β_1 i β_2 . Wartości T_1 i T_2 określa się w odniesieniu do takiego samego stopnia konwersji.

Energię aktywacji oblicza się z równania 9.103:

$$E_a = \frac{R \ln \frac{\beta_1}{\beta_2} \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (9.103)$$

Do wyznaczenia E_a nie jest potrzebna znajomość rzędu reakcji n . Opis innych metod dwupunktowych można znaleźć w literaturze [Flynn, Popescu, Reich].

9.5.4. Metody jednopunktowe

- Metoda Kissingera jest oparta na oznaczaniu maksymalnej szybkości rozkładu na podstawie krzywych TG lub DTG. Stosuje się zależność uzyskaną przez zróżniczkowanie równania 9.92 przy uwzględnieniu, że $d\alpha/dt$ przyjmuje wartość maksymalną dla $d^2\alpha/dt^2 = 0$:

$$\frac{E_a \beta}{RT_m^2} = An(1 - \alpha)_m^{n-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad (9.104)$$

gdzie: β – szybkość ogrzewania,

T_m i $(1 - \alpha)_m$ – wartości w punkcie maksymalnej szybkości rozkładu.



Autor zakłada, że wyrażenie $n(1-\alpha)_m^{n-1}$ jest niezależne od szybkości ogrzewania β . Na podstawie liniowej zależności $\ln \frac{\beta}{T_m^2}$ od $1/T_m$ można z nachylenia prostej obliczyć energię aktywacji procesu rozkładu wg równania:

$$\frac{d \ln(\beta / T_m^2)}{d(1/T)} = -\frac{E}{R} \quad (9.105)$$

- Metoda Fuossa umożliwia obliczenie energii aktywacji tylko z jednego termogramu na podstawie następującego równania:

$$E = nRT_m^2 \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_m \frac{1}{(1-\alpha)_m} \quad (9.106)$$

Ponieważ maksimum i wartości $\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_m$ zmieniają się wraz z szybkością ogrzewania β , zatem dla danej wartości β można określić z termogramu $\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_m$ – szybkość konwersji dla punktu o maksymalnym ubytku masy oraz $(1-\alpha)_m$ i temperaturę T_m w tym punkcie. Oczywiście, że musi być znany rząd reakcji n lub też przyjmuje się $n = 1$.

9.5.5. Metoda izotermiczna

Równanie (9.92) może być zapisane w formie logarytmicznej w następującej postaci:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln A + n \ln(1-\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (9.107)$$

Wykreślając zależność $\ln(d\alpha/dt)$ w funkcji $\ln(1-\alpha)$, można z nachylenia prostych wyznaczyć rząd reakcji n . Następnie wartości rzędnej dla $\ln(1-\alpha) = 0$ wykreślone w funkcji $1/T$ pozwalają obliczyć parametr przedeksponencjalny oraz energię aktywacji początkowego etapu degradacji.

Powyższy przegląd różnych metod analizy krzywych termogravimetrycznych wskazuje, że istnieje wiele sposobów obliczania parametrów kinetycznych procesu rozkładu polimerów przy zaprogramowanej zmianie



temperatury (lub czasu). Nasuwa się pytanie, który z nich jest najlepszy, gdy np. wartości energii aktywacji obliczone różnymi metodami różnią się między sobą i zależą od stopnia przereagowania, szybkości ogrzewania i innych czynników. Wydaje się, że najlepszymi metodami analizy danych termograwimetrycznych są te, które pozwalają obliczyć parametry kinetyczne w szerokim zakresie przereagowania, w których stosuje się różne szybkości ogrzewania polimeru w termowadze (np. metoda Ozawy). Zarówno w przypadku metod różnicowych, jak i całkowych dokładność obliczeń dla małych i wysokich stopni przereagowania jest najmniejsza. Więcej danych na ten temat czytelnik może znaleźć w pracach monograficznych [Wunderlich, Mac Callum, Schultze].

9.5.6. Ocena czasu życia (długotrwałej pracy) polimeru [Frazer, Gessner, Gardner, Rudnik]

Czas długotrwałej pracy tworzywa w określonych warunkach stosowania przewiduje się zazwyczaj na podstawie zmiany jego charakterystycznych właściwości, które najczęściej zależą od czasu i temperatury. Zmianę właściwości P polimeru w czasie t_d warunkuje stała szybkości procesu k określona równaniem Arrheniusa. Można więc zapisać, że:

$$f(P) = kt_d = t_d A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (9.108)$$

gdzie: $f(P)$ – funkcja zmiany właściwości polimeru

t_d – czas długotrwałej pracy, tj. czas, podczas którego następuje zmiana właściwości P w wyniku destrukcji polimeru.

Jeśli za charakterystyczną właściwość polimeru przyjmuje się ubytek masy, tj. $f(P) = f(\alpha)$, to początek rozkładu w temperaturze T_p występuje jeszcze dla stopnia konwersji $\alpha \approx 0$. Zatem spełnione jest założenie Kissingera, że $d^2\alpha/dt^2 = 0$ i $n(1 - \alpha)^{n-1} = 1$. Tak więc zależność (9.104) może być stosowana do obliczeń parametrów kinetycznych początku rozkładu:

$$\frac{\beta}{T_p^2} = \frac{A_p R}{E_{ap}} \exp\left(-\frac{E_{ap}}{RT_p}\right) \quad (9.109)$$

Gdy $\alpha = 0$ i $f(\alpha) = 1$, równanie (9.108) można napisać w postaci:



$$t_d = \frac{1}{A_p} \exp\left(\frac{-E_{ap}}{RT_p}\right) \quad (9.110)$$

Wartości E_{ap} i A_p można uzyskać przez ekstrapolację zależności $E_a = f(\alpha)$ do zerowego stopnia konwersji. Następnie wyznacza się czas t_d – czas życia (długotrwałej pracy) w określonej temperaturze $T < T_p$.

Literatura cytowana i uzupełniająca

1. Bamford C. H., Tipper C. F., „*Compressive Chemical Kinetics*”, (t. 1–26), Elsevier, Amsterdam (1969-1986).
2. Brow M. E., „*Introduction to Thermal Analysis*”, Chapman nad Hall Ltd., New York (1988).
3. Budrugaec P., Segal E., *J. Thermal Analysis*, **49**, 183 (1997).
4. Carrol B., Manche E. P., *Thermodynamica Acta*, **25**, 77 (1978).
5. Conley R. T., „*Thermal Stability of Polymers*”, ed. Dekker, New York (1979).
6. Flynn J. H., Wall L. A., *J. Polym Sci. Polym. Lett.*, **4**, 323 (1966).
7. Frazer A. H., „*High Temperature Rersistent Polymers*”, Interscience, New York (1968).
8. Freeman E. S., Carrol B., *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).
9. Fridman H. L., *J. Polym Sci. Polym. Lett.*, **7**, 41 (1969).
10. Fuoss R. M., Salyer I. O., Wilson H. S., *J. Polym. Sci.*, **2A**, 3147 (1964).
11. Gardiner W. C., „*Rates and Mechanics of Chemical Reactions*”, Benjamin, New York (1969).
12. Gardner R. J., Martin J. R., *J. Appl. Polymer Sci.*, **24**, 1269 (1979).
13. Gessner B. D., Kelleher P. G., *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 2183 (1969).
14. Grassie N., Scott G., „*Polymer Degradation and Stabilization*”, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985).
15. Griado J. M., Dollimore D., Heal G. R., *Thermodynamica Acta*, **54**, 159 (1982).
16. Jellinek H. H. G., „*Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*”, Elsevier, Amsterdam (1979).
17. Jellinek H. H. G., „*Degradation and Stabilization of Polymers*”, t.2 Elsevier, Amsterdam (1988).
18. Jerez A. J., *Thermal Analysis*, **26**, 315 (1983).



19. Kissinger H. E., *Anal. Chem.*, **21**, 1702 (1957).
20. Mac Callum J. R., „*Thermogravimetric Analysis*”, Comprehensive Polymer Science, Eds. Allen G., Bevington J. C., Pergamon, t.1, 903, Oxford (1989).
21. Mac Callum J. R., Tanner J., *Eur. Polym. J.*, **6**, 907 (1970).
22. Ozawa T., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**, 1881 (1965).
23. Patsis A. D., „*Advances in Stabilization and Controlled Degradation of Polymers*”, Technomic, Lancaster (1989).
24. Pielichowski J., Trębacz E., Wolff A., *Thermodynamica Acta*, **42**, 35 (1980).
25. Popescu C., Segal E., *Thermodynamica Acta*, **70**, 359 (1983).
26. Reich L., Stivala S. S., *Thermodynamica Acta*, **24**, 9 (1978).
27. Rudnik E., Dobkowski Z., Myśliński P., *Polimery. Tworzywa wielkocząsteczkowe*, **37**, 212 (1992).
28. Schultze D., „*Termodynamiczna analiza różnicowa*”, PWN, Warszawa (1974).
29. Sestak J., Satava V., Wendlandt W. W., *Thermodynamica Acta*, **7**, 447 (1973) i **13**, 333 (1973).
30. Vachulski J., Voboril M., *Thermodynamica Acta*, **2**, 379 (1971).
31. Van Dooren A., Muller B. W., *Thermodynamica Acta*, **65**, 269 (1983).
32. Wendlandt W. W., „*Thermal Analysis*”, Wiley Interscience, New York (1986).
33. Wunderlich B., „*The Basis of Thermal Analysis*”, Ed. Turi E. A., „Thermal Characterization of Polymeric Materials”, Academic Press, New York, 92 (1981).
34. Wunderlich B., „*Thermal Analysis*”, Academic Press, New York (1990).

Prace własne:

1. Mucha M., „*Isothermal Thermogravimetric Studies of Molten Diacetate Terminated Polyoxymethylene in Nitrogen and Air*”, Colloid and Polymer Sci. **262**, 851 (1984).
2. Mucha M., „*Thermogravimetric Studies of Polymethylenes and Polyethylenes*”, J. Polym.Sci., Polymer Symposia **57**, 25 (1976).
3. Mucha M., „*Przemiana zeszklenia i stabilność termiczna mieszanin poliweglanu z poli(tereftalanem etylenu)*”, Polimery, Tworzywa Wielkocząsteczkowe **27**, 153 (1982).
4. Kryszewski M., Mucha M., Dolińska J., „*Einige Eigenschaften von Mischungen aus Polyamid and Poly-äthylenterephthalat*”, Plaste und Kautschuk **25**, 216 (1978).
5. Mucha M., Pawlak A., „*Complex study of chitosan degradability*”, Polimery, (2001) w druku.



10. POLIMERY DEGRADOWALNE I BIODEGRADOWALNE

Nowe trendy ekologiczne wymusiły zapotrzebowanie na materiały polimerowe o ograniczonym „czasie życia”. To spowodowało wzrost zainteresowania nowymi technologiami prowadzącymi do otrzymania degradowalnych polimerów „przyjaznych” dla środowiska, które po zużyciu ulegałyby rozkładowi [Albertson, Błędzki, Scott, Singh, Trznadel].

Degradowalne polimery są materiałami czułymi na różne czynniki fizyczne, chemiczne, mechaniczne czy biologiczne powodujące ich degradację.

Plastomery („plastiki”) są materiałami lekkimi, niedrogimi, łatwo przetwarzalnymi, posiadającymi dobre właściwości mechaniczne. Większość plastomerów jest źle degradowalna w środowisku naturalnym przede wszystkim ze względu na ich właściwości hydrofobowe. Istnieje wiele sposobów prowadzących do zwiększenia degradowalności łańcucha polimeru, który może ulegać hydrolizie, utlenianiu, termo- lub fotodegradacji. Niektóre polimery są podatne na biodegradację w wyniku działania enzymów czy mikroorganizmów, podczas gdy inne dopiero w zaawansowanych stadiach rozpadu mogą stać się biodegradowalne. Stosowanie biopolimerów jako napełniaczy syntetycznych polimerów powoduje zwiększenie czułości materiału na autoutlenianie. Po usunięciu części biodegradowalnej polimer staje się porowatą matrycą podatną na biodegradację. Polimery degradowalne można podzielić w zależności od sposobu ich degradacji na następujące grupy:

- polimery ulegające fotoutlenianiu,
- polimery biodegradowalne bezpośrednio,
- polimery ulegające utlenianiu, a następnie biodegradacji,
- polimery rozpuszczalne w wodzie,
- nowe formy naturalnych polimerów.

Ostatnio wysunięto koncepcję, że zastosowanie jednocześnie kilku sposobów degradacji może stać się właściwą drogą prowadzącą do degradacji „plastików”. Np. materiały polimerowe stosowane w opakowaniach czułe na fotoutlenianie, a następnie biodegradację będą łatwo asymilowane przez środowisko jako część odpadów organicznych tworzących kompost.

Niektóre degradowalne polimery mogą być wytwarzane ze źródeł odnawialnych w przeciwieństwie do polimerów produkowanych w oparciu o surowce z ropy naftowej, takich jak polietylen czy polipropylen. Możliwa jest także produkcja polietylenu z etanolu otrzymanego z produktów rolniczych.

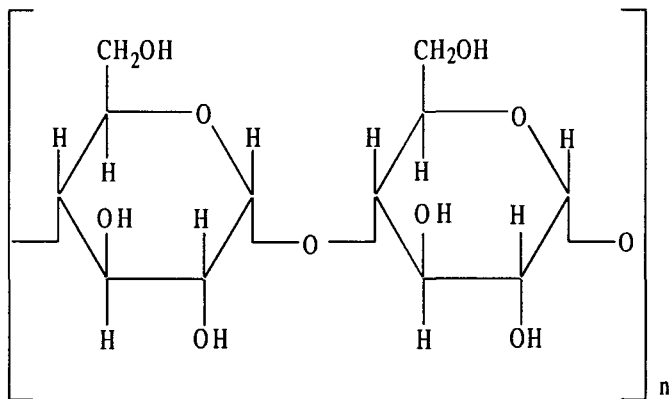


Fotoutlenialne polimery mogą znaleźć szerokie zastosowanie w rolnictwie. Biodegradowalne polimery mają jak dotąd ograniczone zastosowanie ze względu na koszty ekonomiczne. Ich wysokie koszty produkcji czynią je akceptowalnymi dla wytworzenia opakowań do specjalnych celów, np. na produkty medyczne.

Zwróćmy teraz uwagę na stan wiedzy oraz perspektywy strategii w dziedzinie polimerów degradowalnych.

10.1. Skrobia jako biodegradowalny napelniacz

Biopolimery, takie jak celuloza, skrobia, lignina, chityna, stanowią znaczną część żyjącej materii. Skrobia ($C_6H_{10}O_5$)_n jest przykładem polisacharydu otrzymywanego z wielu źródeł, takich jak kukurydza, ziemniaki, ryż, pszenica, soja i inne. Dwa główne składniki skrobi to amyloza i amylopektyna, które składają się z jednostek glukozy połączonych przez wiązania glikozydowe. Amyloza jest polimerem liniowym, podczas gdy amylopektyna posiada rozgałęzienia.



Wzór 1. Fragment łańcucha skrobi (amylozy)

Zwierzęta, rośliny i mikroorganizmy są zdolne wykorzystywać skrobię jako źródło energii. Mikroorganizmy wytwarzają różne enzymy (np. amylazę), które hydrolizują skrobię i powodują jej biodegradację. Dostępność i niska cena oraz biodegradowalność skrobi spowodowały jej szerokie zastosowanie jako napelniacza do biologicznie nieaktywnych polimerów. Badania nad kompozytami polimerowymi zawierającymi skrobię rozpoczęły się w latach siedemdziesiątych. Skrobia jest często stosowana jako biodegradowalny napelniacz w swojej naturalnej formie ziaren oraz w formie żelowanej lub destrukuryzowanej. Może być ona także zastosowana w formie

zmodyfikowanej chemicznie w postaci szczepionych kopolimerów z innymi polimerami, np. szczepione kopolimery skrobi z akrylanem metylu lub polistyrenem.

10.1.1. Materiały o małej zawartości skrobi

Głównym problemem związanym z zastosowaniem skrobi jako napelniacza jest jej zła mieszalność z polimerami syntetycznymi wynikająca z natury hydrofilowej, przy generalnie hydrofobowej naturze matrycy polimerowej. Poza tym cząstki skrobi pochodzące z różnych roślin mają różne rozmiary i kształty. Rozmiary tych cząstek ograniczają ilość skrobi, która może być wprowadzona do polimeru, jeśli mieszanina będzie stosowana do otrzymywania cienkiego filmu, ale nie ma tych ograniczeń przy wytłaczaniu płyt oraz produktów otrzymywanych metodą wtrysku. Dla bardzo cienkich filmów potrzebne są małe cząstki skrobi, np. pochodzącej z ryżu, natomiast zastosowanie skrobi pochodzącej z pszenicy czy kukurydzy daje dobre rezultaty w przypadku większości filmów otrzymywanych przez wydmuchiwanie.

Griffin otrzymał mieszaniny oparte na skrobi granulowanej zawierające 6-12% wagowych skrobi. Powierzchnia granulek skrobi była modyfikowana w celu poprawy mieszalności skrobi z matrycą z syntetycznego polimeru. Pierwszym produktem na rynku były torby na zakupy wykonane z polietylenu, do którego zostało wprowadzone 7% skrobi w formie przedmieszki („masterbatch”). W 1988 roku Griffin opatentował udoskonalony sposób otrzymywania mieszanin, w których skrobia została użyta razem z termoplastycznym elastomerem. Jego zadaniem była zarówno poprawa mieszalności z polimerem, jak też działanie proutleniające. Licencja została zakupiona przez amerykańską firmę Archer Daniels Midland Co, a produkt ukazał się na rynku pod nazwą „Polyclean”.

Inny patent w tej dziedzinie [Willett] dotyczył kompozytów ze skrobią granulowaną wprowadzoną do żywicy. Biodegradacja skrobi w kompozycie prowadząca do jej usunięcia z matrycy polimerowej, powoduje obniżenie własności mechanicznych, wzrost przepuszczalności gazów oraz powiększenie stosunku powierzchnia/objętość matrycy polimerowej, co ułatwia proces jego dalszej „abiotycznej” degradacji. Jeśli degradacja ma miejsce w środowisku wodnym, cząstki skrobi ulegają pęcznieniu i powodują pęknięcia powierzchni polimeru. Dalsza enzymatyczna destrukcja skrobi powoduje, że powierzchnia polimeru zostaje pokryta filmem z produktów tej degradacji, który staje się źródłem pożywienia dla mikroorganizmów, obniżając jednocześnie hydrofobowość powierzchni polimeru. Jeśli ilość skrobi przekracza 41% wagowych, degradacja odbywa się w sposób ciągły, prowadząc do rozpadu



matrycy polimerowej. Wool i współpracownicy zastosowali tzw. teorię perkolacji do badań degradacji, uwzględniając w przypadku różnych zawartości skrobi różne połączenia cząstek skrobi rozmieszczonej w matrycy polimerowej.

Specjalnie trawiona powierzchniowo skrobia [Griffin] była dodawana oprócz polietylenu do polipropylenu, polistyrenu, poliuretanu, polichlorku winylu i innych polimerów. Skrobia była także wprowadzana do polimerów, które są z natury biodegradowalne. Dodanie 5-10% skrobi do kopolimerów kwasu hydroksymasłowego i hydroksywalerianowego przyspiesza degradację matrycy w warunkach napowietrzanego kompostowania o około 15% [Tanna, Yasin].

Wprowadzenie dodatkowo do kompozytów ze skrobią składnika prodegradacyjnego może być czynnikiem ułatwiającym degradację w wyniku zainicjowania niebiologicznego w procesach foto- czy termoutleniania. Badaniami degradacji polietylenu napelnianego skrobią z udziałem i bez udziału proutleniaczy zajmowała się Albertson i współpracownicy oraz inni autorzy [Żuchowska].

Mieszaniny polietylenu ze skrobią mogą podlegać także tzw. makrobiorozpadowi, tj. degradacji powodowanej przez organizmy większe niż bakterie, np. owady.

10.1.2. Materiały o dużej zawartości skrobi

Skrobia stosowana w takich materiałach występuje najczęściej w formie żelatynowanej oraz destrukuryzowanej. Wynikiem żelatynizacji oraz destrukuryzacji skrobi jest zniszczenie granularnej struktury skrobi, któremu towarzyszy oddzielenie amylozy i amylopektyny. Pierwsze badania były skierowane na otrzymanie mieszanin skrobi z polialkoholem winylowym (PVAL) w formie filmów wylewanych z roztworów wodnych i następnie suszonych. Filmy te jednak za bardzo chłoneły wodę, by mogły być zastosowane w rolnictwie, dlatego stosowano ich laminowanie polichlorkiem winylu. Wiele technik produkcji takich materiałów zostało opatentowanych, począwszy od lat siedemdziesiątych [Otey]. Stosując czynnik kompleksujący (poprawiający mieszalność) – kopolimer kwasu akrylowego z etylenem (EAA) i amoniak, możliwe było wprowadzenie aż 60% żelatynowanej skrobi. W tych mieszaninach skrobia tworzy nierozpuszczalne kompleksy z kopolimerem, co wyjaśnia częściową mieszalność między tymi dwoma polimerami. Zwykle jednak jest dodawany roztwór wodny mocznika i wodorotlenku amonowego. Typowy skład takiego materiału, który może być następnie wydmuchiowany w formie filmu lub wytłaczany, jest następujący: 40% skrobi, 25% EAA, 10% PE, 10% mocznika. Wodorotlenek amonowy jest dodawany jako plastifikator, ponieważ film skrobiowy jest kruchy.



Bastoli i współpracownicy opatentowali szereg technologii opartych na skrobi destrukuryzowanej, wprowadzając do mieszanin więcej niż 60% skrobi wraz z syntetycznymi kopolimerami etylenu z kwasem akrylowym (EAA). Dodawano też mocznik oraz amoniak. Ten produkt otrzymał nazwę **Mater Bi** i jest wytwarzany przez włoską firmę Novamont, głównego obecnie producenta materiałów zawierających skrobię. Mater-Bi znalazł zastosowanie do otrzymania filmów niskomodułowych, jak i pojemników wysokomodułowych. **Materiały „Novon”** zawierają 60-98% skrobi i często modyfikowane policukry lub ich pochodne [Sachetto]. Występuje kilka typów materiałów „Novon” na rynku, np. Mater B class Z to mieszaniny skrobi z polikaprolaktamem, które odznaczają się wysoką biodegradowalnością przy jednocześnie dobrej stabilności termicznej i odpornością na promieniowanie UV. Mają one własności mechaniczne zbliżone do polietylenu. Inny kompozyt z tej serii to Bater Bi – class Y składający się ze skrobi i octanu celulozy. Inni autorzy [Reis] podjęli badania mechanicznych własności i degradacji in vivo trzech materiałów Mater-Bi potencjalnych kandydatów do zastosowań klinicznych zawierających skrobię kukurydzianą w mieszaninie z kopolimerami etylenu z alkoholem winylowym o składzie molowym 40/60 różniącymi się ciężarem cząsteczkowym i wskaźnikiem płynięcia. Stwierdzono, że właściwości mechaniczne zależą od rodzaju materiału i czasu degradacji. Szybkość degradacji silnie zależy od dodatku skrobi.

Inne sposoby otrzymywania materiałów z wysoką zawartością skrobi (10-60%) przedstawił Suominen i współpracownicy w swoich patentach. Vanderbilt i Neeley otrzymali mieszaniny oparte na kopolimerach etylenu z tlenkiem węgla zawierające policukry (głównie skrobię kukurydzianą) oraz opcjonalnie olej nienasycony. Mieszaniny były zarówno foto, jak i biodegradowalne. Toms opatentował układ oparty na destrukuryzowanej skrobi, EAA lub kopolimerach etylenu z alkoholem winylowym i alifatycznych poliestrach, takich jak polikaprolakton.

Powyższe przykłady wskazują na duże możliwości wykorzystania skrobi do otrzymania materiałów posiadających wymaganą degradowalność. Jednakże biodegradacja każdego polimeru zawierającego skrobię w środowisku zależy od wielu zmiennych czynników środowiska. Zatem prawidłowa ocena jakości nie jest możliwa bez opracowania standardowej procedury testów procesu biodegradacji.

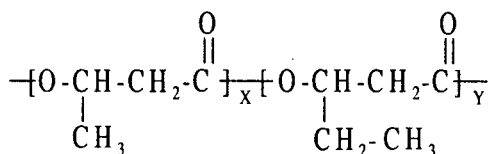
Materiały zawierające skrobię nie mogą zastąpić w najbliższej przyszłości w dużym zakresie konwencjonalnych plastików, jednakże mogą być używane do specjalnych zastosowań.



10.2. Naturalne poliestry (syntetyzowane mikrobiologicznie)

Z powodu rosnącej produkcji i zużycia materiałów polimerowych odkrycie „plastików”, które by nie zanieczyszczały środowiska Ziemi, stało się wyjątkowo ważnym problemem. Biodegradowalne polimery, a wśród nich naturalne poliestry stały się kluczem do rozwiązania problemu odpadów.

Polikwas hydroksymasłowy jest jednym z naturalnie występujących poliestrów produkowanych przez mikroorganizmy. Do produkcji polimeru mikroorganizmy zużywają odnawialne źródła, takie jak glukoza. Prokariotyczne organizmy, takie jak bakterie i cjanobakterie akumulują poly(3-hydroksymaślan) P(3HB) w formie wtrąceń w cytoplazmie w ilości 30-80% suchej masy komórkowej, kiedy ich wzrost jest ograniczony przez wyczerpanie niezbędnego pokarmu, takiego jak azot, tlen, fosfor, siarka czy magnez. Zadaniem syntetyzowanego poliestru jest gromadzenie zarówno węgla, jak i rezerw energii dla mikroorganizmów. Zeneca Inc. opracowało kontrolowany proces fermentacji, w których mogą być wytwarzane kopolimery polihydroksyalkanów (PHA) poprzez zaopatrywanie monokultur bakteryjnych w różnorodne substraty węglowe. W takim procesie jest wytwarzany komercyjnie kopolimer 3-hydroksykwasu masłowego z 3-hydroksykwasem walerianowym P(3HB co 3HV) przez *Alcaligenes Eutrophus* z kwasu propionowego i glukozy [Doi].



Wzór 2. Kopolimer kwasu 3-hydroksy masłowego (x) z kwasem 3-hydroksy walerianowym (y)

Ten kopolimer, który zawiera od 0 do 30% kwasu hydroksywalerianowego, jest znany pod nazwą **Biopol**. Homopolimer P(3HB) względnie sztywny i kruchy staje się bardziej elastyczny i mocny wraz ze wzrastającą zawartością składnika walerianowego. Naturalne poliestry, podobnie jak białka i polisacharydy, są termoplastami posiadającymi temperaturę topnienia około 180°C. Kopolimer krystalizuje, tworząc różne struktury nadcząsteczkowe, zależnie od udziału składnika walerianowego. Stopień krystaliczności zależy od warunków i metody otrzymania filmów [Renstadt].

Mikrobiologiczne poliestry, degradowalne w środowisku mogą znaleźć zastosowanie w rolnictwie i medycynie. Produkty wykonane z tych poliestrów

w postaci filmów czy włókien mogą być degradowane w glebie, ściekach lub morskiej wodzie. W optymalnych warunkach szybkość degradacji staje się wysoka. Pewne mikroorganizmy, takie jak bakterie i grzyby wytwarzają depolimerazę P(3HB), która w pobliżu ścian komórek hydrolizuje polimer i jego kopolimery do postaci dimerów i monomerów, a powstające produkty są absorbowane i utylizowane jako źródło pożywienia. Bez udziału enzymów łańcuchy polimerowe tych poliestrów są hydrolizowane bardzo powoli, co może być ważne przy ich zastosowaniu jako materiałów do implantów. Szybkość hydrolizy można podwyższyć przez wzrost temperatury oraz zastosowanie środowiska bardziej alkalicznego. Podczas hydrolizy alkalicznej P(3HB) i kopolimeru P(3HB) z P(3HV) wytwarzane są przede wszystkim kwas 3-hydrosymasłowy oraz kwas hydroksywalerianowy. Szczególnie ważny jest wpływ pH, gdy materiał jest stosowany wewnątrz ciała, gdzie pH ulega dużym zmianom. Obserwuje się wzrost rozpuszczalności produktów degradacji przy wyższym pH [Holland].

Przykłady medycznych zastosowań naturalnych poliestrów to np. powłoki pastylek do kontrolowanego uwalniania leków, implanty kości. Te potencjalne zastosowania wynikają z biomieszalności i biogodności oraz powolnej resorpcji poliestrów w środowisku biologicznym (*in vivo*). D-3-hydroksykwas masłowy jest normalnym metabolitem w ludzkiej krwi, ale P(3HB) wykazuje potencjalną toksyczność. Ponieważ ludzkie ciało nie zawiera bakterii degradujących P(3HB), degradacja hydrolityczna jest ważnym procesem biodegradacji P(3HP) [Saito]. Inne zastosowania dla biodegradowalnych poliestrów to rolnicze folie, sieci rybackie, folie do opakowań, butelki czy pojemniki. Istnieje możliwość ich zastosowania jako „zaporowych” powłok materiałów, takich jak papier lub włókna, przy zachowaniu odpowiednich warunków procesowych. Poliestry naturalne są niestabilne w stanie stopionym.

Wielkocząsteczkowe homopolimery PHB i kopolimery PHB z PHV można także otrzymać na drodze syntezy z racemicznego β -butyrolaktonu i β -walerolaktonu z zastosowaniem katalizatora. W wyniku różnic strukturalnych syntetyczne poliestry są mniej podatne na enzymatyczną degradację niż wytwarzane bakteryjne. W przeciwieństwie do izotaktycznych kopoliestrów bakteryjnych syntetyczne poliestry są blokowe i tylko częściowo stereoregularne. Ostatnio [Jedliński] na drodze polimeryzacji anionowej β -butyrolaktonu udało się zsyntetyzować P(3HB) o podobnej strukturze do naturalnego PHB wytwarzanego przez enzymy eukariotycznych i prokariotycznych żyjących komórek.

Własności fizyczne i biodegradowalność bakteryjnych poliestrów może być regulowana przez mieszanie z syntetycznymi lub naturalnymi polimerami. Naturalny P(3HB) jest dobrze mieszalny z ataktycznym syntetycznym P(3HP)



[Scandola] i ograniczenie mieszalności z wieloma funkcjonalnymi polimerami (posiadającymi aktywne grupy), jak poliamid-6, politlenek etylenu, polioctan winylu, polichlorek winylu, z którymi, podobnie jak z policukrami, np. pochodnymi celulozy [Avela, Zhang], oddziałuje poprzez wiązania wodorowe. Szybkość hydrolitycznej degradacji mieszanin P(3HB)/policukier zależy silnie od udziału policukru. Na fizyczne właściwości P(3HB) mają zasadniczy wpływ zastosowane plastyfikatory.

10.3. Fotodegradowalne polimery

Podstawową drogą prowadzącą do otrzymania polimerów fotodegradowalnych jest synteza fotoczułych kopolimerów lub zastosowanie dodatków fotouczulających istniejące polimery. Przykładem otrzymania nowych kopolimerów posiadających w łańcuchu głównym grupy ketonowe jest biodegradowalny kopolimer etylenu ze styrenem, znany pod nazwą handlową **Ecolyte**.

Innym sposobem otrzymywania biodegradowalnych polimerów jest wprowadzenie do nieaktywnych polimerów związków zawierających np. grupy karbonylowe [Gillet], które absorbują światło ultrafioletowe, inicjując wolnorodnikowy proces utleniania polimeru. Proces ten może odbywać się w sposób kontrolowany dwiema drogami poprzez: cząsteczki, których stany wzbudzone zachowują się jak inicjujące rodniki (związki karbonylowe) oraz cząsteczki, które dysocjują do wolnych rodników (nadtlenki, sole metali przejściowych). Wprowadzenie dodatków, które działają jak fotoinicjatory utleniania, jest interesującym rozwiązaniem problemu wytwarzania degradowalnych polimerów [Scott]. Takie materiały znajdują już zastosowanie jako produkty stosowane w rolnictwie oraz przemyśle opakowaniowym.

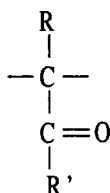
Ditiokarbaminiany są efektywnymi stabilizatorami cieplnymi stosowanymi w przemyśle przetwarzania poliolefin. Ich aktywność jako fotoautoutleniaczy zależy od jonu metalu. Kompleksy żelaza i magnezu są dość stabilne, wykazują okres indukcyjny, który wzrasta wraz z ich stężeniem w polimerze [Gilead]. Kompleksy ligandu siarki z żelazem wykazują wysoki poziom aktywności jako antyutleniaczy podczas wytwarzania i przechowywania produktu, a także we wczesnym etapie napromieniowania UV. Następnie proces fotoutleniania zachodzi bardzo szybko. W przeciwieństwie do kompleksu żelaza z manganem, kompleksy niklu dają efekt stabilizujący, a kombinacja obu tych kompleksów daje możliwość otrzymania materiałów o określonym „czasie życia”.



Wpływ promieniowania UV na polimer może być modyfikowany przez użycie dodatków ochraniających lub uczulających. Obserwowano wzrost degradacji filmów z polietylenu zawierających uczulacz UV. Tabela 10.1. przedstawia szereg fotodegradowalnych polimerów spotykanych na rynku jako materiały do opakowań i filmy rolnicze.

Tabela 10.1. Handlowe fotodegradowalne polimery i dodatki oraz patenty

Degradowalne polimery lub uczulające dodatki	Patent nr i rok	Nazwisko lub firma
Kopolimery etylen – CO	Ger 863 711, 1941	Bayer
Kopolimery etylen – CO	US 2 495 286, 1950	Du Pont
Kopolimery winylowo-ketonowe	US 3 853 814, 1974	J. Guillet
Fotodegradowalne dodatki (masterbatch)	US 3 860 538, 1975	J. Guillet
Dodatki z aromatycznymi ketonami	US 3 888 804, 1975	Bio-degradable Plastics, Inc.
Uczulacze z kompleksami metali	US 4 121 025, 1978	G. Scott
Kompleks Ti/Zr + podstawione benzo- fenony	US 4 495 311, 1985	Princeton Polymer Laboratories, Inc.
Kompleks Ni – Fe jako stabilizator	US 4 519 161, 1985	Scott-Gilead



Wzór 3. Grupa ketonowa w „Ecolyte” masterbatch (przedmieszka)

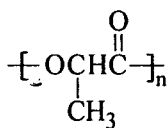
10.4. Degradowalne naturalne polimery

Do produkcji polimerów na świecie zużywa się rocznie 270 mln ton ropy naftowej i gazu ziemnego. Według znanych prognoz zasoby ropy naftowej wystarczą na blisko 80 lat, gazu ziemnego na 70 lat, a węgla na 700 lat. Wzrosło przeto zainteresowanie polimerami naturalnymi otrzymywanymi na bazie

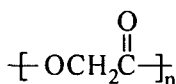
odnawialnych surowców i źródeł energii. Do takich polimerów należą tzw. „zielone polimery” (green polymers), które są produktami pochodzenia roślinnego. Specjaliści z dziedziny biotechnologii i rolnictwa koncentrują się obecnie na trzech zagadnieniach: przetwarzaniu cukrów roślinnych w polimery, wytwarzaniu polimerów przez mikroorganizmy oraz wyhodowaniu roślin uprawnych syntezujących polimery.

10.4.1. Polikwas mlekowy (PLA)

Polimery z grupą estrową w łańcuchu głównym są podatne na atak właściwej estrazy wytworzonej przez mikroorganizmy. Ulegają także procesowi hydrolizy. Polikwas mlekowy (PLA) i polikwas glikolowy (PGA) i ich kopolimery są najprostszymi hydroksykwasami. Będąc bardziej hydrofilowy, PGA jest łatwiej hydrolizowany niż PLA. Ponieważ krystaliczność kopolimerów jest niższa niż ich homopolimerów, ulegają one zatem szybszej degradacji. Poprzez zmianę udziałów obu homopolimerów można osiągnąć szeroki zakres szybkości degradacji. Wysoki koszt tych polimerów ogranicza ich stosowanie jedynie do celów medycznych, jako materiałów kontrolowanego uwalniania leków, wytwarzania implantów czy części kości.



a)



b)

Wzór 4. a) Polikwas mlekowy i b) polikwas glikolowy

Dużą zaletą polikwasu mlekowego i jego kopolimerów wynika głównie z faktu, że produkty jego degradacji są naturalnymi metabolitami. Mechanizm ich degradacji jest procesem statystycznym [Mc Neil, Wachsen, Södergard] i odbywa się na drodze pękania łańcucha w miejscu wiązania estrowego, prowadząc do wytworzenia monomerycznych hydroksykwasów. Jak dotąd produkcja polikwasu mlekowego jest raczej kosztowna dla zastosowań w przemyśle opakowaniowym. W stadium badawczym są obecnie nowe tańsze procesy produkcji, np. w procesie fermentacji odpadów ziemniaczanych otrzymuje się kwas mlekowy, który jest następnie polimeryzowany do niskocząsteczkowego polikwasu mlekowego. Po dalszym przetworzeniu otrzymuje się wysokocząsteczkowy polikwas mlekowy (Argonne's Poly(lactic acid), USA).



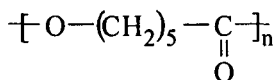
Inny proces otrzymywania polikwasu mlekowego z dobrymi właściwościami mechanicznymi odbywa się na drodze dwustopniowej reakcji przetwarzania kwasu mlekowego do jego nieuwodnionego dimeru, a następnie przez reakcję otwarcia pierścienia do polimeru. Podobnie prowadzona kopolimeryzacja kwasów mlekowego i glikolowego może prowadzić do otrzymania tanich materiałów stosowanych do opakowań.

Koncern Cargill (produkty roślinne) oraz Dow Chemical (firma chemiczna) opracowały metodę przekształcenia cukru uzyskiwanego z kukurydzy i innych roślin w polimer zw. Polilaktydem (PLA) lub polikwasem mlekowym. W 2000 r. Cargill Dow przeznaczyła kwotę 300 mln dolarów na uruchomienie w 2001 r. nowego polimeru zw. **Natures Works™ PLA**. Polimer ten dzięki swoim cechom, jak przezroczystość, dobre właściwości mechaniczne nadaje się do wielu zastosowań, np. w przemyśle opakowaniowym. PLA można wykorzystać do wyrobu włókien naturalnych konkurencyjnych dla nylonu. Ponieważ do wytwarzania PLA stosuje się głównie cukier roślinny, a nie paliwa kopalne, używa się ich o około 20-50 % mniej. PLA ulega biorozkładowi w środowisku do substancji wyjściowych, można go też poddawać recyklingowi [Tillman].

10.4.2. Polikaprolakton (PCL)

Od lat 70-tych wiadomo, na podstawie testów glebowych jak i mikrobiologicznych, że polikaprolakton jest polimerem biodegradowalnym przez różne typy bakterii. Proponowany mechanizm jest hydrolizą polimeru, która prowadzi do kwasu 6-hydroksykapronowego, następnie poprzez α - i β -utlenianie do acetylo S-koenzymu, który następnie ulega dalszej degradacji.

Polikaprolakton jest polimerem alifatycznym o niskiej temperaturze zeszklenia ($T_g = -60^\circ\text{C}$), który może być wytwarzany na drodze polimeryzacji monomeru kaprolaktonu. Kontrolując warunki polimeryzacji, można otrzymać polimery o wymaganym ciężarze cząsteczkowym.



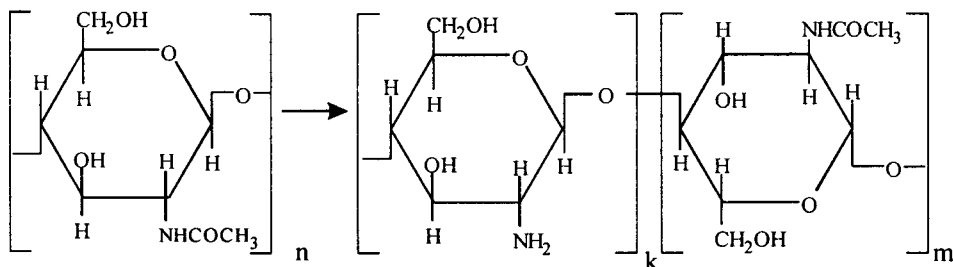
Wzór 5. Poli (ϵ -kaprolakton)



Polikaprolakton znajduje zastosowanie w medycynie jako matryca dla kontrolowanego uwalniania leków. Ponieważ PCL degraduje wolniej niż PGA lub PLA, jest zatem najczęściej stosowany, gdy wymagany jest dłuższy czas użytkowania. Dla celów rolniczych do otrzymania pojemników PCL jest mieszany z poliestrami. Wielu badaczy [Kalfoglon, Olabisi, Tokiwa] wskazywało na dobrą mechaniczną mieszalność PCL z różnymi polimerami. Mieszaniny PCL z PE, Poliamidem-6, PS i PBHP wykazywały dobrą enzymatyczną biodegradowalność. Jednakże zdyspergowana faza PCL w mieszaninach z PE nie była biodegradowalna.

10.4.3. Chityna i chitozan

Chityna jest liniowym policukrem N-acetylglukozyminy obecnym w skorupach krabów, krewetek, homarów, owadów i innych skorupiaków, a także w tkankach grzybów i w ściankach komórek drobnoustrojów. Chityna z uwagi na nierozpuszczalność i nietopliwość z powodu dużej gęstości wiązań wodorowych, w swej czystej postaci naturalnego polimeru nie znalazła szerokiego zastosowania. Poddana procesowi chemicznej deacetylacji przechodzi w chitozan, który jest zasadniczo kopolimerem glukozyminy i N-acetylglukozyminy, zawierając w zależności od stopnia deacetylacji różny udział niepodstawionych merów chityny. Proces deacetylacji chityny przebiega w wysokiej temperaturze (powyżej 100°C, wymaga wysokiego ciśnienia oraz dużego stężenia silnego czynnika alkalizującego, zwykle NaOH) i polega na usunięciu części grup acetylowych z chityny i podstawieniem ich grupami aminowymi NH₂. Stopień deacetylacji (DD) definiuje się jako stosunek liczby grup NH₂ do początkowej liczby grup NHCOCH₃ obecnych w chitynie.



Wzór 6. Chityna przechodzi w chitozan, który jest kopolimerem

Stopień deacetylacji określa się najczęściej metodami spektroskopii w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego. Właściwości fizykochemiczne chitozanu zależą od jego stanu fizycznego (płatki, proszek,

zawiesina) i wynikającej z niego różnej powierzchni reagowania oraz zmiennych warunków deacetylacji [Domard] prowadzących do różnego stopnia deacetylacji produktu, który np. wpływa zasadniczo na rozpuszczalność chitozanu w wodzie (zakwaszonej) i jego właściwości reologiczne w roztworze słabego kwasu octowego [Mucha].

Chitozan o różnej masie cząsteczkowej może być także wytwarzany mikrobiologicznie przez *Absidia* fungi [Jaworska]. Zainteresowanie chityną i chitozanem jest ogromne, czego dowodem są organizowane co 2 lata międzynarodowe konferencje naukowe poświęcone chitynie i jej pochodnym. Siódma odbyła się w Lyonie w 1997 roku, ósma w Poczdamie w 1999 r., a dziewiąta w Anconie w 2001 r. W Polsce także w ramach Polskiego Towarzystwa Chitynowego organizowane są corocznie seminaria poświęcone zagadnieniom nowych osiągnięć w zakresie badań i zastosowań chityny i jej pochodnych.

Chitozan charakteryzuje się szeregiem cennych właściwości, które zasługują na szczególną uwagę:

- bioaktywność, czyli działanie na organizmy żywe przez inhibicję lub aktywację ich procesów życiowych,
- biodegradowalność, czyli zdolność do rozkładu pod wpływem naturalnych czynników środowiska,
- biogodność i biomieszalność,
- błono i włóknotwórczość,
- unikalne własności sorpcyjne i chelatujące w stosunku do szeregu jonów metali (także ciężkich).

Chitozan posiada także wiele istotnych właściwości biologicznych, fizycznych i chemicznych, co powoduje, że znajduje zastosowanie w różnych dziedzinach od medycyny poprzez weterynarię [Muzzarelli], przemysł kosmetyczny [Hörner], spożywczy, rolnictwo do biotechnologii. Najcenniejsze z wymienionych zastosowań, zastosowanie w medycynie i weterynarii związane jest z jego aktywnością biologiczną, taką jak:

- a) wiązanie bakterii chorobotwórczych lub substancji niezbędnych do wzrostu bakterii,
- b) biokompatybilność z komórkami żywymi,
- c) obniżenie zawartości cholesterolu w surowicy,
- d) aglutynacja czerwonych ciałek krwi.



Chitozan bezpośrednio hamuje infekcje wirusowe i wzrost niektórych grzybów oraz indukuje syntezę enzymów w roślinie.

W przemyśle spożywczym chitozan stosuje się do przygotowania niektórych artykułów typu: majonezy, kremy, budynie i jogurty. W kombinacji z serwatką daje on znakomite wyniki jako pasza dla bydła. W stomatologii stosowany do poprawy biogodności „primerów” w wypełnieniach dentystycznych. W chirurgii przy naprawie pękniętych kości.

Ze względu na jego właściwości pochłaniania i zatrzymywania wody chitozan znalazł zastosowanie w preparatach nawilżających przemysłu kosmetycznego, a także w produktach odżywkowych i odchudzających.

Ponadto chitozan stosowany jest do oczyszczania wód ściekowych, np. w 1992 roku ponad 50% produkcji chitozanu (około 3 tys. ton) przeznaczono na ten cel, a przodującym w tym zakresie krajem jest Japonia.

Modyfikowany chitozan o różnej chemicznej i biologicznej aktywności, jak N-karboksymetylochitozan i N-karboksybutylochitozan był wytwarzany do celów kosmetycznych i medycznych [Muzzarelli]. Inne pochodne chityny mogą być stosowane jako nośniki leków [Tokura]. Takie pochodne chityny, jak dibutyrylochityna [Szosland] czy trifenylochityna [Vincendou] są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Także szczepione kopolimery chityny [Sato] i chitozanu [Mo] wykazują szereg interesujących właściwości.

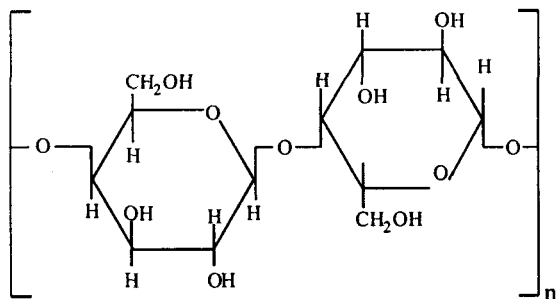
Chitozan jest często składnikiem biodegradowalnym w mieszaninach z innymi syntetycznymi polimerami, tworząc homogeniczne układy zarówno w roztworze, jak i stanie stałym. Mieszaniny chitozanu z politlenkiem etylenu i polialkoholem winylowym były przedmiotem badań szeregu autorów ze względu na dobrą mieszalność chitozanu z innymi polimerami rozpuszczalnymi w wodzie [Mucha, Wang, Wrzeszczyński]. Chitozan oraz jego mieszaniny mogą być stosowane między innymi jako membrany oraz biodegradowalne powłoki i napełniacze papieru [Mucha, Blair, Patel, Zhao].

Chityna i chitozan oraz ich mieszaniny z innymi włóknotwórczymi polimerami mogą być łatwo przetwarzane do postaci włókien [Hudson] i stosowane do celów medycznych. Zastosowane jako powłoki powierzchni włókien celulozowych wełny i bawełny zmieniają niektóre cechy tych włókien, jak zdolność absorpcji wody, farbowalność i inne.



10.4.4. Celuloza

Celuloza jest jednym z polisacharydów wytwarzanych przez rośliny. Jej bardzo długi łańcuch (stopień polimeryzacji ~ 2000) składa się z pojedynczych powtarzających się jednostek glukozy połączonych wiązaniami - 1,4 glikozydowymi.



Wzór 7. Fragment cząsteczki celulozy

Makrocząsteczki są ułożone w równoległe wiązki zw. mikrofibrylami, w których można wyróżnić obszary krystaliczne i amorficzne. Mikrofibryle, w liczbie ok. 400 łączą się w struktury zwane makrofibrylami. Celuloza jest izolowana ze ścian komórkowych w wyniku chemicznej ekstrakcji w formie mikrofibryli. Po wytrawieniu celulozy kwasem siarkowym i uzyskaniu pH=3 mikrofibryle pękają, tworząc krótkie fibryle ciągle wykazujące strukturę krystaliczną w diagramie promieniowania X.

Biodegradacja celulozy jest skomplikowana głównie z tego powodu, że celuloza występuje razem z ligniną, np. w ścianach komórek drewna. Białe gnilne grzyby (atakujące preferencyjnie ligniny) i czerwone gnilne grzyby (spożywające celulozę) są dobrze znanymi mikroorganizmami odpowiedzialnymi za rozpad drewna. Szybkość degradacji celulozy zależy od jej struktury i składu chemicznego. Biodegradacja modyfikowanej celulozy zależy zarówno od typu podstawnika, jak i stopnia podstawienia. Trójoctan celulozy jest odporny na działanie mikroorganizmów, podczas gdy celuloza z niskim stopniem acetylacji ulega wyraźnie degradacji.

Szczepione kopolimery celuloza/skrobia mogą być stosowane jako modyfikatory i kompatybilizatory dla celulozy i skrobi z innymi syntetycznymi polimerami. Kombinacja celulozy z chitozanem [Hosokawa] prowadzi do otrzymania kompozytów w postaci silnych filmów odpornych na wodę tworzących membrany do selektywnej przepuszczalności gazów.

Celulozę o wysokim stopniu czystości syntezują niektóre rodzaje mikroorganizmów, szczególnie bakterie *Acetobacter xylinum*, które należą do

grupy bakterii fermentacji octowej, złożonej z 27 gatunków zaliczanych do grupy *Acetobacteria ceeae*. Bakterie rosną na powierzchni pożywki, tworzą galaretowatą błonę, która po wysuszeniu przypomina papier pergaminowy, będący prawie czystą celulozą.

Pojedyncza komórka *Acetobacter xylinum* może wyprodukować do 200 tys. makrocząsteczek celulozy w ciągu 1 sek. Jest to wysokie tempo syntezy. Liczba i stopień polimeryzacji syntezowanych łańcuchów glukozowych pochodzących z jednego miejsca wydzielania warunkują kompleksy enzymatyczne, ułożone liniowo w komórce, które są uważane za właściwą syntezę celulozową, tj. enzym, który katalizuje syntezę łańcuchów polimerów. Enzym to biokatalizator – białko proste lub złożone produkowane w żywych organizmach katalizujące przebieg reakcji metabolicznych, obniżając ich energię aktywacji. W mechanizmie działania enzymu istotny moment stanowi utworzenie przejściowego połączenia substratu z enzymem, następnie aktywacja substratu i jego zdolność wejścia w reakcję. Wytwarzanie celulozy bakteryjnej odbywa się aktualnie w niewielkiej skali, co wynika z trudności związanych z wyselekcjonowaniem właściwego szczepu i kosztami składników podłoża. Wytwarzanie celulozy bakteryjnej na skalę przemysłową jest mało opłacalne. Szacuje się, że koszt 1 kg mikrobiologicznej celulozy przy rocznej produkcji do 10 tys. ton kosztowałoby 11-22 USD.

Celulozę pochodzenia mikrobiologicznego cechuje wysoki poziom czystości, wysoki stopień krystaliczności (ok. 60%) i wysoki stopień polimeryzacji.

Celuloza bakteryjna o nazwie handlowej Cellulon została wprowadzona do produkcji przez firmy amerykańskie Weyerhaeuser Com. (Washington St.) i Cetus Corporation (California St.). Polimer jest produktem o dużych perspektywach aplikacyjnych. Cellulon charakteryzuje się włóknistą strukturą o rozwiniętej powierzchni, 200 razy większej od włókien celulozy drzewnej i dzięki temu jest wykorzystywana do produkcji materiałów wysoko-adsorpcyjnych (adsorpcja wody 100-krotna w stosunku do suchej masy papieru).

Dzięki zdolności wiązania wody i tworzenia wiązań z włóknami celulozy innego pochodzenia można stosować ją do powlekania papieru, np. do konserwacji dokumentów i dzieł sztuki. Obiekt zanurza się w zawiesinie celulozy, która po wysuszeniu tworzy na powierzchni warstwę ochronną.

Wysoka zdolność adsorpcji roztworów wodnych jest bardzo użyteczna do wytwarzania opatrunków celulozowych, np. na oparzenia. Bardzo ważną właściwością celulozy bakteryjnej jest jej biogodność. Z tego względu polimer może być wykorzystany do wytwarzania naczyń i innych organów wewnętrznych. Włóknisty charakter oraz wysoka higroskopijność polimeru warunkują jego zastosowanie do produkcji wypełniaczy spożywczych.



Celuloza bakteryjna jest stosowana na szeroką skalę do sporządzania membran głośnikowych, które oznaczają się wysokim modułem sprężystości, dużą wytrzymałością na rozzerwanie, gęstością i prędkością rozchodzenia się dźwięku (3580 m/s). Parametry te są korzystniejsze w porównaniu ze wskaźnikami diafragm papierowych. W Japonii celulozowe membrany wytwarza firma Sony.

10.5. Inne degradowalne polimery

Polialkohol winylowy jest polimerem rozpuszczalnym w wodzie stosowanym jako zagęszczacz emulsji i zawieszin oraz jako film do opakowań (gdy nie przeszkadza jego rozpuszczalność w wodzie). W wyniku odpowiednich reakcji można otrzymać także polimer nierozpuszczalny. Poliglikol etylenowy i polialkohol winylowy są łatwo degradowalne przez mikroorganizmy.

Polikarboksylany zawierające bloki polisacharydów i polialkohol winylowy wykazują lepszą biodegradowalność.

Pośród takich polimerów, jak kwasy polikarboksyłanowe, poliwęglowodorkarboksylowe, kwas poliakrylowy tylko łańcuch polialkoholu winylowego jest biodegradowalny. W przypadku rozpuszczalnych w wodzie polimerów rozgałęzienia w łańcuchu polimeru raczej utrudniają proces degradacji, ale wprowadzenie heteroatomu do łańcucha głównego (np. C-O-C) powoduje wzrost biodegradowalności. Polimerom rozpuszczalnym w wodzie poświęcono oddzielny rozdział.

10.6. Emisja lotnych produktów z degradowalnych polimerów

Podczas degradacji degradowalnych polimerów są uwalniane związki niskocząsteczkowe. Niektóre z nich są obecne w materiałach polimerowych od samego początku powstania polimeru, jak np. ślady monomeru, inicjatora, katalizatora, rozpuszczalniki i inne dodatki, np. plastyfikatory. Mogą one migrować i dyfundować w polimerze podczas jego stosowania i być uwalniane z powierzchni tworzywa do środowiska. Niektóre z nich, np. związki nieorganiczne są uwalniane w czasie degradacji i dodają się do produktów degradacji.

Liczba produktów degradacji polimerów waha się od jednego lub dwu w przypadku, np. PLA, PGA do kilkuset w przypadku, np. PE lub PP. Kombinacja syntetycznych polimerów z naturalnymi prowadzi do jeszcze bardziej skomplikowanych związków.



Chromatografia gazowa i cieczowa w połączeniu ze spektrometrią masową są najczęstszymi metodami stosowanymi w detekcji niskocząsteczkowych związków wydzielanych z polimerów.

Produkty degradacji niskocząsteczkowego PE zawierającego związki żelaza (ditiokarbaminian dwumetylo żelazowy) i sadzę (przyspieszające degradację w stosowanych w rolnictwie foliach) to metanol, aceton, butanol, aldehyd octowy i inne. Produkty biodegradacji (biotic) napełnionego skrobią PE różnią się od produktów degradacji niebiologicznej (abiotic), np. w produktach niebiologicznej degradacji można znaleźć krótkie łańcuchy kwasów węglowych, gdy tymczasem kwasy te są nieobecne w produktach degradacji PE napełnianego skrobią degradowanego przez mikroorganizmy. W przypadku PE proces zainicjowania fotodegradacji może odbywać się przez wprowadzenie regularnie wzdłuż łańcucha głównego polimeru związków zawierających grupy karbonylowe. Te właśnie związki mogą dalej przereagowywać do kwasu węglowego, który w procesie utleniania prowadzi do pęknięcia łańcucha polimeru. Podczas degradacji naturalnych polimerów wytwarzane są bardziej skomplikowane produkty degradacji, np. z kazeiny atakowanej przez mikroorganizmy wydzielane są różne kwasy organiczne i aminy, pochodzące z różnego typu aminokwasów obecnych w kazeinie [Karlsson].

Aby określić użyteczność degradowalnego polimeru w czasie jego użytkowania oraz następnie składowania, trzeba ocenić jego oddziaływanie ze środowiskiem, co można osiągnąć, poddając ostrożnej analizie produkty uwalniane w czasie degradacji. Są stosowane trzy różne typy monitoringu niskocząsteczkowych związków zawartych w polimerze i wydzielanych w procesie jego degradacji:

- identyfikacja i rodzaje produktów,
- ilość wytwarzanych produktów,
- szkodliwość produktów.

Jest oczywiste, że zarówno z naturalnych jak i syntetycznych polimerów mogą być wydzielane produkty szkodliwe dla środowiska. Przeto niezwykle ważną sprawą jest ich identyfikacja ilościowa i jakościowa oraz ich oddziaływanie ze środowiskiem naturalnym.

Obecnie zwraca się dużą uwagę na:

- możliwość transformacji niedegradowalnych polimerów w biodegradowalne, fotodegradowalne lub ulegające hydrolizie na drodze ich chemicznej



modyfikacji lub przez wprowadzenie dodatków, takich jak uczulacze czy biopolimery,

- udoskonalenie metod otrzymywania biodegradowalnych polimerów, takich jak np. PHB umożliwiających ich powszechne stosowanie.

Powracające zainteresowanie hydrolizującymi polimerami, takimi jak poliestry, poliwęglany wynika z ich możliwych zastosowań dla celów medycznych. W przyszłości nowe degradowane polimery będą w stanie brać udział w naturze metabolizmu, tj. degradować się przez biokonwersję. Zainteresowanie skupi się prawdopodobnie na bezpośrednio biodegradowalnych polimerach (PLA, PCL, PGA i inne) oraz na biodegradowalnych mieszaninach (np. skrobia i polietylen). Zwraça uwagę opinia niektórych badaczy, że właściwą drogą prowadzącą do otrzymania degradowalnych polimerów jest modyfikacja chemiczna czy fizyczna wysokotonazowych powszechnie stosowanych i tanich syntetycznych polimerów, prowadząca do ich bezpośredniej degradowalności, a nawet biodegradowalności. Dwa procesy niebiologicznej degradacji – hydroliza i proutlenianie – powinny poprzedzać atak mikrobiologiczny, który ostatecznie doprowadzi do bioasymilacji syntetycznych polimerów w naturalnym środowisku.

Chemiczna modyfikacja polimeru polegać może na wprowadzeniu do struktury łańcucha grup hydroksylowych, octowych, karbonylowych czy estrowych na drodze syntezy lub procesu fotoutleniania. Szybkość proutleniania węglowych polimerów zależy od ich chemicznego składu struktury i morfologii, ale także od wprowadzonych dodatków, np. antyutleniacze poliolefin czy gumy przedłużają znacznie „czas życia” tych polimerów, ale stają się problemem gospodarki odpadami. Gdyby zastąpić antyutleniacze przez proutleniacze, jakimi są jony metali przejściowych, problem mógłby zostać w pewnym stopniu rozwiązany.

Dla zastosowania degradowalnych polimerów konieczna jest wiedza dotycząca oddziaływań tych polimerów ze środowiskiem. To oddziaływanie jest uzależnione od typu i ilości małocząsteczkowych produktów uwalniających się z materiału drogą dyfuzji.

Wiele biodegradowalnych polimerów jest jak dotąd za drogie dla stosowania ich jako opakowania czy folie rolnicze, ale w przypadku zastosowań medycznych koszt jest mniej istotny. Na obecnym etapie nowe materiały okazują się także za drogie, ale przy produkcji na dużą skalę staną się dostępne do celów powszechnego użytku (Tabela 10.2).



Tabela 10.2. Przykłady stosowanych degradable polimerów

Polimer	Firma	Typ produktu	Koszt za 1 kg w \$ (1995)
z dużą zawartością skrobi	Uni-Star Ind. Ltd, Star Core, USA	granulat	1-2.5
	Biopac, Lyckeby AB, Szwecja	plates	0.35
	Novanont, Feruzzi- Monterdison (Mater- Bi), Włochy	produkty do konsumpcji produkty medyczne	3-5
ze skrobią jako napelniaczem	Ecostar International (ECOSTARplus z PE, PP lub PS) USA	Filmy ogrodnicze, butelki, torby i folie	2.5
Naturalne Poliestry (PHB, PHB/HV)	ICI, Inc. ZENECA Bio ProductsUK	butelki do szamponów i olejów silnikowych	7
Polikwas mlekowy (PLA)	Cargill, USA Mitsui, Japonia Neste Chemicals (Borealis), Finlandia	produkty medyczne	2-6
Polikaprolakton (PCL)	Union Carbide Corp., USA	biodegradowalne folie	5
Polialkohol winyłowy (PVAL)	Air Products and Chemicals Inc. USA	torby opakowania na chemikalia rolnicze, barwniki i pigmenty	3-5

Sytuacja w kraju w zakresie degradable materiałów opakowaniowych jest przedstawiona w opracowaniu Centralnego Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Opakowań [Żakowska].

Literatura cytowana i uzupełniająca

1. „*Biodegradable Plastics and Polymers*”, Eds. Doi Y., Fukuda K., Elsevier Science BV (1994).
2. „*Biodegradable Polymers in North America and Europe*” (P081), Mar. Tech., New York (1998).
3. „*Biodegradable Polymers*”, Encyclopedia of Advanced Materials vol.1, Eds. Bloor D., Mc Flemings R., Brook J., Mahajan S., Pergamon, 238 (1994).



4. „*Biopolymers from Renewable Resources*”, Macromolecular Systems – Materials Approach, Ed. Kaplan D. L., Springer Kerlag, Berlin, Heidelberg (1998).
5. „*Degradable Materials*”, Eds. Barenberg S. A., Brask J. L., Narayan R., Redpath A. E., CRC Press, Boca Daton (1990).
6. „*Degradable Polymers Principles and Applications*”, Eds. Scott G. and Gilead D., Chapman and Hall (1994).
7. „*Polymers and Ecological Problems*”, Ed. Guillet J. E., Plenum Press, New York (1973).
8. „*Starch: Chemistry and Technology*”, Eds. Whistler R. L., Paschall E. F., Academic Press, New York (1965).
9. Albertson A. C., Barenstedt C., Karlsson S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1097 (1994).
10. Albertson A. C., Karlsson S., *Acta Polymerica*, **46**, 144 (1995).
11. ASTM Headquarters, 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103-1187, USA.
12. ASTM Headquarters, PA 19103-1187, 1916 Race Street, Philadelphia, USA.
13. Avella Martuscelli E. M., Raimo M., *Polymer*, **34**, 3234 (1993).
14. Bastioli C., Bellotti V., Del Fredici G., Lombi R., Montino A., Ponti R., *Int. Patent WO 92 / 19680* (1992).
15. Bastioli C., Degli Iunocenti F., „*5-th International Scientific Worksop on „Biodegradable Plastics and Polymers*”, Stokholm (1998).
16. *Biobased Packaging Materials for the Food Industry, status and perspectives*; ed. Claus J. Weber, A European Concerted Action, Denmark (2000).
17. Blair H. S., Guthrie J., Law T., Turkington P., *J. Appl. Polymer Sci*, **33**, 641, (1987).
18. Błędzki A. K., Fabrycy E., „*Polimery. Tworzywa wielkocząsteczkowe*”, **37**, 343 (1992).
19. Doi Y., „*Microbial Polyesters*”, VCH, New York (1990).
20. Domard A., Roberts G. A. F., „*Advances in Chitin Sciences*”, 7 ICCS, **2**, 410 (1997).
21. Gilead D., Scott G., „*Development in Polymer Stabilization*”, vol. 5, Ed. Scott G., Applied Science, London (1982).
22. Gillet J. E., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **63**, 946 (1990).
23. Goheen S. M., Wool R. P., *J. Polym. Sci.*, **42**, 2691 (1991).
24. Griffin G. J. L., Hashemi S. A., *Iran J. Polym. Sci. Technol.*, **1**, 45 (1992).
25. Griffin G. J. L., *Int. Patent W O 88 / 9354* (1988).
26. Holland S. J., Jolly A. M., Yasin M., Tighe B. J., *Biomaterials*, **8**, 289 (1987).



27. Hörner V., Pittermann W., Wachter R., „*Advances in Chitin Sciences*”, 7 ICCS, 2, 671 (1997).
28. Hosokawa J., Nishiyanma M., International Symposium on Biodegradable Polymers, Tokyo, Japan (1990).
29. Hudson S. M., „*Advances in Chitin Sciences*”, 7 ICCS, 2, 590 (1997).
30. International Environmental Conference and Exhibition on „*The Role of Biodegradable Materials in Waste Management*”, Tokyo, Japan (1995).
31. International Workshop on „*Biodegradable Polymers*”, Seoul, Korea (1995).
32. Jaworska M., Szewczyk K. W., „*Advances in Chitin Sciences*”, 7 ICCS, 2, 48 (1997).
33. Kalfoglou N. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2541 (1983).
34. Karlsson S., Albertson A. C., *Mater Structure*, **23**, 352 (1990).
35. Kennedy J. F., Phillips G. O., Willims P. A., „*Cellulosics, Chemical, Biochemical and Material Aspects*”, Eds. Ellis Horwood, Chichester (1993).
36. Klewicka E., „*Biosynteza bakteryjnej celulozy*”, praca doktorska, Politechnika Łódzka (1998).
37. Marchessault R. H., Monasterios C. J., Lepoutre P., „*Novel Biodegradable Microbial Polymers*”, Eds. Dawes E. A., Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands (1999).
38. Mc Neill I. C., Leiper H. A., *Polymer Degradation and Stability*, **11**, 267 (1985).
39. Moharty A. K., Misra M., Hiurichsen G., „*Biofibres, Biodegradable Polymers and Biocomposites. An Overview*”, *Macromol. Mat. Eng.*, **276 / 277**, 1 2000.
40. Muzzarelli R. A., Mattioli-Belmonte M., Muzzarelli B., Mattei G., Fini M., Biagini G., „*Advances in Chitin Sciences*”, 7 ICCS, 2, 580 (1997).
41. Nishioka N., Tabata M., Saito M., Kishigami N., Iwamoto M., Uno M., *Polymer J.*, **29**, 508 (1997).
42. Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T., „*Polymer – Polymer Miscibility*”, Academic Press, New York (1979).
43. Otey F. H., Westhoff R. P., *US Patent 4 337 181* (1982).
44. Patel V. R., Amiji M. M., ACS Symp. Ser., 627, *Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications*, p. 209 (1996).
45. Peanasky J. D., Long J. M., Wool R. P., *J. Polymer Sci. - Polymer Physics*, **29**, 565, (1991).
46. Piechota M., Goncalves, Łaskiewicz B., „*Celuloza bakteryjna – biosynteza, właściwości i zastosowanie*”, *Przegląd papierniczy*, **55**, 657 (1999).
47. Ramkumar D. H. S., Bhattacharya M., Vaidya U. R., *Eur. Polym. J.*, **33**, 729 (1997).



48. Reis R. L., Cunha A. M., Allan P. S., Bevis M. J., *Polym. Advances Techniques*, **7**, 784 (1996).
49. Reis R. L., Mendes S. C., Cunha A. M., Bevis M. J., *Polymer International*, **43**, 347 (1997).
50. Renstad R., Karlsson S., Albertsson A. C., Werner P. E., Westdahl M., *Polymer International*, **43**, 210 (1997).
51. Roberts A. F., „*Chitin Chemistry*”, The Macmillan Press Ltd, London (1986).
52. Sachetto J. P., Silbiger J., Lentz D. J., *Eur. Pat. Appl. 0 409783 A2* (1991).
53. Saito T., Tomita K., Juni K., Ooba K., *Biomaterials*, **12**, 309 (1991).
54. Scandola M., Focarete M. L., Adamus G., Sikorska W., Baranowska I., Świerczak S., Gnatowski M., Kowalczuk M., Jedliński Z., *Macromolecules*, **30**, 2568 (1997).
55. Scott G., *Polym. Age*, **6**, 54 (1975).
56. Selke S. E. M., „*Packaging and the Environmental Alternatives, Trends and Solution*”, Techromic Publication, Lancaster (1990).
57. Sen A., Bhattacharya M., *Polymer*, **41**, 9177 (2000).
58. Sęk D., Włochowicz A., „*Chemia polimerów i polimery biodegradowalne*”, PWN, Warszawa (1996).
59. Singh R. P., 5-th Inter. Scientific Workshop on „*Biodegradable Plastics and Polymers*”, Stockholm (1998).
60. Södergard A., Näsmann J. H., *Polymer Degradation and Stability*, **46**, 25, (1994).
61. Suominen H. L., *US Patent 5 133 909*, (1991).
62. Swift G., 3rd Int. Sci. Workshop on „*Biodegradable Plastics and Polymers*”, Osaka, Japan (1993).
63. Szosland L., G.C. Eart, *J.Appl. Polymer Sci.*, **58**, 2459 (1995).
64. Tanna S. T., Gross R., Mc Carthy S. P., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **67**, 294 (1992).
65. Tillman U., Slater S. C., „*Świat Nauki*”, **11**, 57 (2000).
66. Tokiwa Y., Ando T., Taked K., Iwamoto A., Koyama M., International Symp. On Biodegradable Polymers, Tokyo, Japan (1990).
67. Tokura S., Miura Y., Uraki Y., Watanage K., Saiki I., Azuma I., *Polym. Repr. (Am. Chem. Sci.)*, **31**, 627 (1990).
68. Toms D., *Int. Pat. WO 93 / 00399* (1993).
69. Trznadel, „*Polimery, tworzywa wielkocząsteczkowe*”, **40**, 486, (1995).
70. Wachsen O., Platkowski K., K. H. Reichert, *Polymer Degradation and Stability*, **57**, 87 (1997).
71. Wang W., Roberts G. A. F., „*Advances in Chitin Sciences*”, 7 ICCS, **2**, 561 (1997).



72. Willet J. L., *US Patent 5 087 650* (1992).
73. Wrzyszczyński A., Qu Xia, Szosland L., Adamczak E., Linden L. A., Rabek J. F., *Polymer Bulletin*, **34**, 493, (1995).
74. Yasin M., Holland S. J., Jolly A. M., Tighe B. J., *Biomaterials*, **10**, 400 (1989).
75. Zhang L., X. Deng, S. Zhao, Z. Huang, *Polymer*, **38**, 5379 (1997).
76. Zhang L., X. Deng, S. Zhao, Z. Huang, *Polymer*, **38**, 6001 (1997).
77. Zhao W., Yu L., Zhong X., Zhang Y., Sun J., *J. Macromol. Sci-Phys. B*, **34**, 231 (1995).
78. Żakowska H., opr. Centralny Ośrodek Badawczo Rozwojowy Opakowań, Polska (1997).
79. Żuchowska D., *Polymer Degradation and Stability*, **60**, 471, (1998).

Prace własne

1. Mucha M., „*Rheological Characteristic of Semi - Dilute Chitosan Solutions*”, *Macromolecular Chem. and Phys.*, **198**, 471, (1997).
2. Mucha M., „*Rheological Properties of Chitosan and Chitosan Blends Solutions*”, *Advances in Chitin Sciences*, 7 ICCS, **2**, 470 (1997).
3. Piekłna J., Mucha M., Szwarz M., „*Morphology and Physical Properties of Biodegradable Chitosan Blends Containing PVA and PEO*”, *Advances in Chitin Sciences*, 7 ICCS, **2**, 537 (1997).
4. Piekłna J., Mucha M., „*Miscibility and Crystallization Processes in Polymer Blends Containing Chitosan*”, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, **19**, 145 (1998).
5. Piekłna J., Wiczeorek A., Mucha M., „*Characterization and Morphology of Biodegradable Chitosan / Synthetic Polymer Blends*”, *Macromolecular Symposia*, **144**, 391 (1999).
6. Mucha M., Marszałek J., Bratkowska M., Woszczalski D., „*Photo- and thermodegradation of chitosan*”, *Monograph vol. V „Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives”*, red. H. Struszczyk, Łódź, 157 (1999).
7. Marszałek J., Mucha M., Pietrasik K., Miśkiewicz D., „*New Applications of Chitosan*”, *Monograph vol. V „Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives”*, red. H. Struszczyk, Łódź, 147 (1999).

11. POLIMERY ROZPUSZCZALNE W WODZIE

Polimery rozpuszczalne w wodzie to dość szeroka grupa polimerów, która obejmuje zarówno całkowicie rozpuszczalne polimery i hydrożele, wysoko pęczniejące w wodzie i słabo usieciowione polimery oraz rozpuszczalne w wodzie plastomery, takie jak polialkohol winylowy. Mogą one być wytwarzane zarówno na drodze syntetycznej z produktów ropopochodnych, jak i materiałów odpadowych o naturalnym pochodzeniu.

Rozpuszczalne w wodzie polimery w zależności od ich struktury, składu cząsteczkowego, grup funkcyjnych i masy cząsteczkowej znajdują wielorakie zastosowania, które obejmują:

- rozpuszczalne polimery: polimerowe zmiękczacze, dyspergant pigmentów, odporne na korozję detergenty, modyfikatory płynięcia i zagęszczacze,
- hydrożele: superabsorbujące polimery, układy o kontrolowanym uwalnianiu (leki, nawozy sztuczne), zagęszczacze lub czynniki żelujące,
- plastyki: folie rolnicze, superabsorbenty w pieluszkach i produkty sanitarne.

Rozpuszczalne w wodzie polimery mogą być klasyfikowane na wiele sposobów, ze względu na masę cząsteczkową, hydrolityczno/hydrofobowy skład, grupy funkcyjne (anionowa, kationowa i nieanionowa), strukturę (liniową, rozgałęzioną, usieciowioną oraz syntetyczne lub naturalne źródło ich pochodzenia np. polimery kwasów karboksylowych mogą być stosowane jako dyspersanty, w zależności od masy cząsteczkowej (dla $M_w < 10000$), modyfikatory płynięcia ($10000 < M_w < 100000$), zagęszczacze i flokulanty ($M_w > 100000$), absorbery, kontrolowane uwalniacze substancji, (M_w b. duże). Takie naturalne polimery mogą być stosowane samodzielnie lub w formie zmodyfikowanej przez podstawienie innych grup funkcyjnych np.

- skrobia (grupa hydroksylowa) → skrobia modyfikowana (grupy aldehydowa i karboksylowa),
- celuloza (grupa hydroksylowa) → celuloza alkoksylowana (grupa ydrooksyalkilowa) → celuloza karboksyalkilowana (grupa karboksyalkilowa),
- chityna (grupa amidowa) → chitozan (grupa aminowa).

Syntetyczne rozpuszczalne w wodzie polimery (z surowców przemysłu petrochemicznego) można syntezować w oparciu o różne technologie, np. na drodze polikondensacji otrzymuje się poliestry, poliamidy, poliacetale

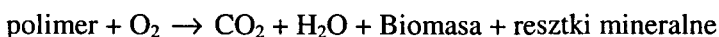


i polieter, w procesie polimeryzacji addycyjnej: polikwas akrylowy i metakrylowy, polialkohol winylowy, poliwinylpyrrolidon i polimeryzacji z otwarciem pierścienia, np. poliwęglany. W ostatnich latach rozwinęły się badania nad ich stabilnością w środowisku, rzeczywistą biodegradowalnością. Degradacja polimerów w środowisku może odbywać się na kilka sposobów, które zwane są potocznie biodegradacją. Jednakowe sposoby mogą prowadzić do różnych mechanizmów procesu rozkładu. Zatem konieczne stają się w tej dziedzinie uregulowania prawne (Swift) i normy, np. ASTM:

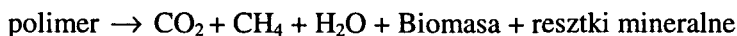
- degradowany polimer, to taki, którego struktura chemiczna ulega zasadniczym zmianom w warunkach specyficznych środowiska, co prowadzi do utraty jego właściwości; winny one być mierzone metodami standardowymi właściwymi dla polimeru i jego zastosowania;
- biodegradowalny polimer to ten, którego degradacja wynika z działania naturalnych mikroorganizmów, takich jak bakterie, grzyby i algi;
- hydrolitycznie degradowalny polimer to taki, który ulega degradacji się w wyniku hydrolizy;
- fotodegradowalny polimer ulega degradacji w wyniku działania światła słonecznego;
- oksydacyjnie degradowalny polimer ulega degradacji w wyniku utleniania.

Wszystkie opisane procesy degradacji polimeru mogą zachodzić w środowisku naturalnym i wszystkie one na początku prowadzą do fragmentacji (cięcia) łańcucha polimerowego czy depolimeryzacji. Jednakże są one zasadniczo różne i tylko biodegradacja prowadzi do całkowitego wyeliminowania polimeru ze środowiska. Mówi się o całkowitej biodegradacji, gdy materiał organiczny, jakim jest polimer, jest przekształcony w dwutlenek węgla wodę i biomasę. Proces mineralizacji ogranicza całkowite przekształcenie organicznej substancji w produkty przyswajalne przez środowisko prowadząc do powstawania np. soli. Analityczne oznaczenia stopnia biodegradacji są oparte na chemii biodegradacji zarówno w środowiskowych warunkach aerobowych, jak i anaerobowych:

- degradacja aerobowa:



- degradacja anaerobowa:



Stopień biodegradacji może być oceniany na podstawie zmian zachodzących w polimerze: pomiar lotnych produktów jak CO_2 i CH_4 , ubytek masy polimeru i koncentracja oraz ilość reszkowych produktów rozpadu. Gdy stopień degradacji polimeru osiąga właściwy poziom, wymagane są ponadto kompletne wyniki, które pozwolą ocenić, czy produkty degradacji tego materiału są łatwo usuwalne ze środowiska. W przypadku rozpuszczalnych w wodzie polimerów istnieje szereg dróg prowadzących do unieszkodliwiania odpadów po ich czasie życia (zużycia). Polimery te mogą trafić na wysypisko, do ścieków lub bezpośrednio do środowiska wodnego. Materiały opakowaniowe czy hydrogele mogą być składowane w ziemi lub specjalnie kompostowane. Rozpuszczalne w wodzie polimery mogą pozostawać w roztworze lub częściowo są absorbowane na odpadach lub biomasie. Razem z odpadami mogą być przenoszone na wysypiska czy kompostowane i następnie ulegać adsorbowaniu i biodegradacji. Czas ich biodegradacji w ściekach komunalnych może wynosić ok. 2 tygodni, natomiast w kompoście biodegradacja zachodzi wolniej. Nawet w przypadku niekompletnej biodegradacji, gdy istnieje ryzyko nie całkowitej przyswajalności przez środowisko, istniejące rozpuszczalne w wodzie polimery (także w mieszaninach z naturalnymi polimerami) powinny być akceptowane, dopóki nie zastąpią ich równie dobre polimery biodegradowalne. Należy jednak:

- preferować polimery biodegradowalne, całkowicie usuwalne ze środowiska po ich zużyciu,
- jeśli nie są całkowicie usuwalne, należy zwracać uwagę, czy produkty rozkładu nie są toksyczne i szkodliwe dla środowiska,
- zwrócić uwagę na stosunek kosztów wytwarzania do przetworzenia odpadów, uwzględniając możliwości ekonomiczne w przyszłości.

Pomimo wielu informacji w literaturze na temat biodegradowalności rozpuszczalnych w wodzie polimerów, problem ten nie wydaje się być oczywisty. Zaledwie kilka z nich ulega degradacji w skończonym, akceptowalnym czasie. Można zatem stwierdzić, że:

- polimery o łańcuchu węglowym generalnie nie ulegają biodegradacji (wyjątek stanowi polialkohol winylowy),
- polimery kondensacyjne z odpowiednią funkcjonalnością (są łatwo syntezowane przez kondensację monomerów) są zwykle biodegradowalne, ale ekonomicznie nieopłacalne,
- modyfikacja naturalnych materiałów przez utlenienie, estryfikację, szczepienie może prowadzić do biodegradowalnych rozpuszczalnych w wodzie polimerów (np. skrobia modyfikowana chitozanem),
- rozpuszczalność w wodzie nie jest wskaźnikiem biodegradowalności.



Literatura cytowana

1. *ASTM Standards on Environmentally Degradable Plastics*, ASTM Publication Number (PCN): 03-420093-19,
2. Bikales N. M., Red., "*Water Soluble Polymers*", Plenum Press, New York (1973).
3. Kaczmarek H., Kamińska A., Świstek M., Rabek J. F., "*Photo – Oxidation of Some Water – Soluble Polymers in the Presence of Accelerating Agents*", *Die Angewandte Makromol. Chem.*, **261/262**, 109, (1998).
4. Swift G., "*Water – Soluble Biodegradable Polymers, Synthetic or Natural Based Raw Materials*", *Macromolecular Symp.*, **130**, 379, (1998).

Prace własne

1. Mucha M., *Rheological Properties of Chitosan Blends with Poly(ethylene oxide) and Poly(vinyl alcohol) in Solution*", *Reactive and Functional Polymers* **38**, 19, (1998).
2. Mucha M., Piekłna J., Wiczorek A., "*Characterization and Morphology of Biodegradable Chitosan/Synthetic Polymers Blends*", *Macromolecular Symp.* **144**, 391, (1999).



12. KOMPOZYTY ZAWIERAJĄCE WŁÓKNA NATURALNE I BIOKOMPOZYTY

Napełniacze wzmacniające są to materiały, które wprowadzone do polimerów tworzą tzw. kompozyty o lepszych właściwościach mechanicznych. Napełniacze mogą występować w różnej postaci, najczęściej jednak w postaci proszków lub włókien. W zależności od źródła pochodzenia napełniacze dzielimy na naturalne (np. mączka drzewna, włókna celulozowe, lniane), nieorganiczne (np. kreda, talk, kwarc, kaolin, sadza) oraz syntetyczne (najczęściej stosowane to włókna szklane, węglowe i organiczne włókna sztuczne). Włókna szklane w różnej postaci i z różnych rodzajów szkła stosuje się najczęściej do wzmacniania nienasyconych żywic poliestrowych i epoksydowych. Można nimi modyfikować także termoplastyczne polimery konstrukcyjne, takie jak poliamidy, poliwęglany, polioksymetylen, politereftalan etylenu i inne. Polimery termoplastyczne wzmacniane włóknem szklanym wykazują większą sztywność, twardość i wytrzymałość mechaniczną, mniejszą rozszerzalność i większą stabilność termiczną. Włókna węglowe i grafitowe o dobrych właściwościach wytrzymałościowych stosuje się także do wzmocnienia tworzyw termoplastycznych. Do wzmacniania tworzyw sztucznych i gumy stosowane są także włókna z termoplastycznych polimerów: poliamidów (włókna aramidowe), poliestrów i polialkoholu winylowego.

12.1. Kompozyty zawierające włókna naturalne

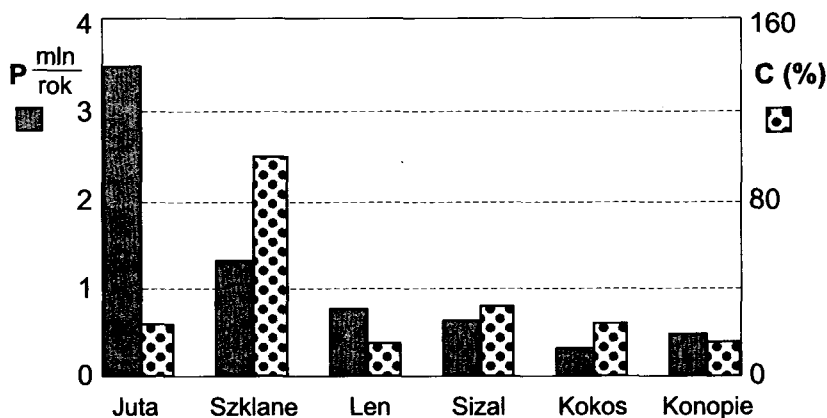
W nowoczesnej technologii polimerów zwraca się szczególną uwagę na to, by każdy materiał był właściwie przystosowany do środowiska. Ze względu na wzrastające wymagania związane z ochroną środowiska krytykuje się stosowanie tradycyjnych materiałów kompozytowych, zawierających włókna szklane, węglowe czy aramidowe w żywicach poliestrowych, epoksydowych i poliuretanach. Naturalne włókna roślinne z takich roślin, jak bawełna, len, konopie, juta, sisal, kokos i inne w zależności od warunków naturalnych ich upraw, a także włókna pochodzące z drzew, jak lignina, celuloza są zatem coraz częściej stosowane do wzmacniania zarówno polimerów termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych.

Włókna roślinne dzieli się często na trzy grupy w zależności od źródła ich otrzymywania z łądy, liści i owoców. Na świecie stosuje się ok. 15 różnych włókien roślinnych z dostępnych na danym obszarze surowców. Ich odnawialność, biodegradowalność, a także niska cena i niezłe właściwości



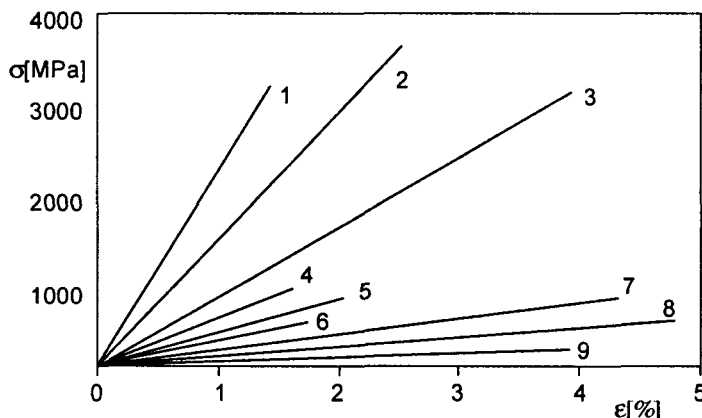
mechaniczne stanowią alternatywę ekologiczną dla włókien szklanych i sztucznych przy wytwarzaniu tworzyw wzmacnianych.

Na rys. 12.1 przedstawiono wielkość światowej produkcji włókien roślinnych P oraz ich ceny C - w stosunku do włókna szklanego.



Rys. 12.1. Wielkość produkcji P i ceny C w stosunku do włókna szklanego różnych włókien naturalnych (roślinnych) wg [Izbicka]

Z punktu widzenia aspektów ekologicznych byłoby bardzo wskazane, aby włókna szklane, stosowane często jako wzmocnienia, zostały zastąpione włóknami naturalnymi. Włókna szklane mogą powodować problemy zdrowotne ludzi. Są także trudne w recyklingu, gdyż kompozyty z dużą zawartością szkła wykazują w procesie spalania niską wartość energetyczną i wysoką ilość popiołu po spalaniu. Z drugiej jednak strony kompozyty zawierające wzmocnienia w postaci naturalnych włókien wykazują pewne cechy negatywne, do których należą: duża absorbowalność wody (a z tym związany możliwy rozwój bakterii i grzybów), duże różnice jakościowe poszczególnych włókien i niska stabilność termiczna. Naturalne włókna stosowane do celów technicznych są to zwykle resztkowe, krótsze włókna z przemysłu włókienniczego, posiadające gorsze właściwości mechaniczne. Publikowane dane o mechanicznych właściwościach włókien naturalnych są zróżnicowane zarówno co do sztywności, jak i wytrzymałości tego samego typu włókna. Na rys. 12.2 przedstawiono dla porównania właściwości mechaniczne ($\sigma = f(\epsilon)$) różnych włókien wzmacniających.

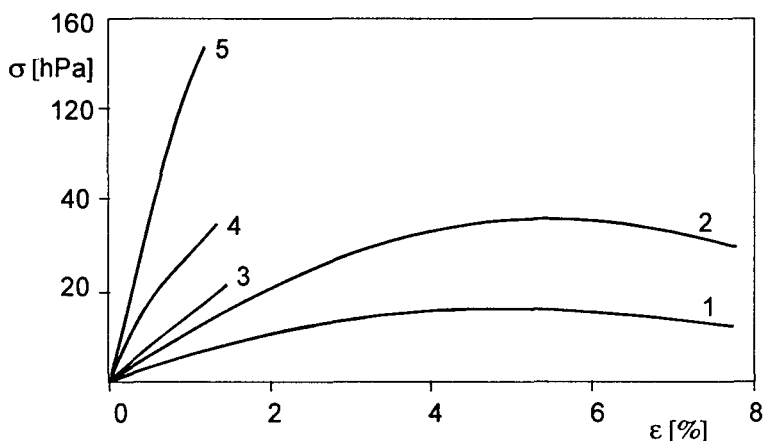


Rys. 12.2. Właściwości mechaniczne (zależność naprężenia σ od wydłużenia ϵ) różnych włókien wzmacniających: 1 – węglowe, 2 – aramidowe, 3 – szklane, 4 – ramia, 5 – len, 6 – juta, 7 – szał, 8 – kokos, 9 – żywica poliestrowa [Izbicka] (repr. za zgodą WNT)

Włókna naturalne są ekstrahowane z roślin w formie wiązek włóknistych, składających się z 10–50 włókienek, które mają najczęściej lepsze właściwości mechaniczne niż cała wiązka. Stąd także mogą wynikać różnice właściwości danego typu włókna.

Od wielu lat wytwarza się materiały kompozytowe z termoplastów (głównie PE i PP), napełniane materiałami organicznymi, np. mączką drzewną lub włóknami lignino-celulozowymi. Najczęściej jednak stosuje się włókna naturalne w celu wzmocnienia polimerów termoutwardzalnych z żywic poliestrowych, epoksydowych, fenolowych i melaminowo-fenolowych. Przykładowo w Indiach i USA wiele laminatów otrzymywanych jest z żywic poliestrowych i epoksydowych zawierających włókna juty (rury nawijane, części samochodowe, materiały budowlane). Wyroby z włóknami juty i szału są dziesięciokrotnie tańsze niż te wzmacniane włóknem szklanym.

Najczęściej stosowanym sposobem otrzymywania tego typu kompozytów jest ciekłe wytłaczanie. Jest to ogólna nazwa podobnych procesów, w których ciekłe żywice są tłoczone do zamkniętej przestrzeni, która jest wypełniona suchym wzmacniaczem, najczęściej w postaci różnych mat. Po napełnieniu żywicą laminat jest utwardzany aż do otrzymania stałego tworzywa o optymalnych właściwościach. Na rys. 12.3 przedstawiono właściwości mechaniczne ($\sigma = f(\epsilon)$) kompozytów polimerowych zawierających włókna naturalne. Więcej szczegółów o wytwarzaniu kompozytów znajdzie czytelnik w cytowanych publikacjach.



Rys. 12.3. Zależność naprężenia σ od wydłużenia ϵ kompozytów z niektórymi roślinnymi włóknami naturalnymi: 1 – PP bez włókna, 2 – żywica epoksydowa bez włókna, 3 – PP + len, 4 – żywica poliestrowa + juta, 5 – żywica epoksydowa + len (55% obj.) wg [Izbicka]

12.2. Biokompozyty

Przez dodanie naturalnych, wzmacniających włókien do matrycy biopolimerowej wytworzonej np. z pochodnych celulozy, skrobi czy kwasu mlekowego otrzymuje się nowe, wzmocnione materiały zwane biokompozytami. Nowe trendy w zarządzaniu odpadami stałymi i duże zmiany w prawie środowiskowym spowodowały dużą aktywność naukową [Błędzki, Burger, Mohanty] na polu projektowania nowych materiałów, które łatwo ulegają degradacji w warunkach środowiskowych. Biokompozyty poza możliwościami ich powtórnego zużycia mogą zostać całkowicie usunięte ze środowiska po ich czasie użytkowania (czasie życia) poprzez kompostowanie (biodegradacja) lub spalanie (recykling energetyczny).

Główne ograniczenia szerszego stosowania biodegradowalnych polimerów wynikają z różnic w ich cenie, w porównaniu z produkowanymi na szeroką skalę polimerami z ropy naftowej. Według niektórych autorów koszt produkcji biodegradowalnych polimerów (w \$/kg) wynosi ok. 0.3–1.6 – skrobi, 3.4 – octanu celulozy, 12–16 – Biopolu, 3–5 – polialkoholu winylowego, 5.4 – polikaprolaktanu i 2–6 – polikwasu mlekowego. Natomiast średni koszt produkcji polipropylenu czy polietylenu to jedynie 0.7–0.8. Realna szansa na obniżkę cen leży w znalezieniu szerszych zastosowań biopolimerów, a wtedy koszty produkcji mogą ulec zmniejszeniu.

Naturalne polimery są generalnie biodegradowalne, lecz nie mają wystarczających termicznych i mechanicznych właściwości jako tworzywa konstrukcyjne. Biokompozyty jako tworzywa bionaturalne wzmocnione naturalnymi włóknami mogą zapewnić poprawę właściwości mechanicznych biopolimerów. Pozostaje jednak, podobnie jak w przypadku kompozytów z tworzyw sztucznych, problem mieszalności i oddziaływań na granicy faz: włókno wzmacniające – polimer. Niektórzy badacze [Prasad, Satyanavayana] zastosowali chemiczne modyfikowanie włókien poprzez alkaliczne wytrawianie, odłuszczenie czy szczepienie akrylonitrylem włókien juty mieszanej z Biopolem (kopoliestrem 3 – hydroksy kwasu masłowego i 3 – hydroksy kwasu walerianowego).

Literatura cytowana i uzupełniająca

1. „*Natural Polymers and Agrofibers based Composites*”, ed's: Frollini E., Leao A. L., Mattoso Luiz H. C., Brazylia, Emprapa Instrumentacao Agropecuaria, (2000).
2. Astrom, B. T., „*Manufacturing of Polymer Composites*”, Chapman & Hall, London, UK, (2000).
3. Błędzki A. K., J. Gassan, M. Łucka, „*Renesans tworzyw sztucznych wzmacnianych włóknami naturalnymi*”, *Polimery*, **45**, 98, (2000).
4. Błędzki A. K., Reihmane S., Gassan J., „*Properties and Modification Methods for Vegetable Fibres for Natural Fiber Composites*”, *Journal of Applied Polymer Science*, **59**, 1329, (1996).
5. Burger H., Koine A., Maron R., Mieck K. P., „*Use of Natural Fibers and Environmental Aspects*”, *International Polymer Science and Technology*, **22**, 25, (1995).
6. Izbicka J., „*Tworzywa wzmacniane włóknami naturalnymi*” w „*Recykling Polimerów*”, ed. Błędzki A., WNT Warszawa, 211, (1997).
7. Mayer J. M., Kaplan D. L., *TRIP*, **7**, 227, (1994).
8. Mieck K. P., Nechwatal A., Knobelsdorf C., „*Potential Applications of natural Fibers in Composite Materials*”, *Melliand Textilberichte*, **11**, 892, (1994).
9. Mohanty A. K., Misra M., Hinrichsen G., *Macromolecular Mat. Eng.*, **276/277**, 1, (2000).
10. Prasad S. V., Pavithran C., Rohatgi P. K., „*Alkali Treatment of Coir Fibers for Coir-Polyester Composites*”, *Journal Material Science*, **18**, 1443, (1983).
11. Rudd, C. D., Long, A. C., Kendall K. N., Mangin C. G. E., „*Liquid Moulding Technologies*”, Woodhead Publishing Ltd., (1997).

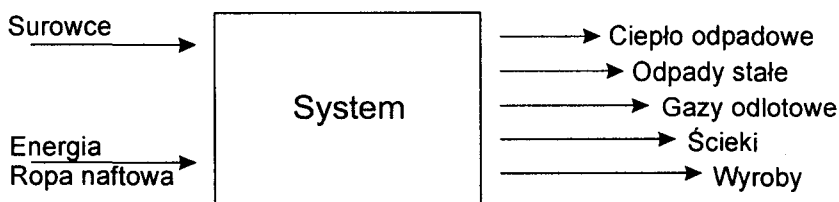


12. Sanadi A. R., Rowell R. M., Cauldfield D. F., „*Agro-Based Fiber/Polymer Composites, Blends and Alloys*”, *Polymer News*, **20**, 7, (1996).
13. Satyanavayana K. G., Sukumaran K., Kulkarni A. G., Pillai S. G. K., Rohatgi P. K., „*Fabrication and Properties of Natural Fiber-Reinforced Polyester Composites*”, *Composites*, **17**, 329, (1986).



13. EKOBILANS TWORZYW SZTUCZNYCH

Spór między zwolennikami i przeciwnikami tworzyw sztucznych mogą rozstrzygnąć tzw. ekobilanse, które podają jednolite kryteria obliczania obciążeń środowiska, związanych z wytwarzaniem, stosowaniem i utylizacją poszczególnych materiałów polimerowych. Ekobilanse w aktualnym pojęciu powstały w wyniku wytycznych Unii Europejskiej z 1985 r. nakazujących powtórne wykorzystanie opakowań po napojach. Obecnie ekobilans dotyczy już nie pojedynczego produktu, ale całego systemu obejmującego wiele procesów, opisanych przez dane ilościowe. Schemat ekobilansu podany przez Brandrupa przedstawiono na rys. 13.1.



Rys. 13.1. Ogólny schemat ekobilansu

Składnikami bilansu ekologicznego są zatem:

- nakłady energii (z uwzględnieniem zapotrzebowania na ropę),
- emisja substancji szkodliwych dla atmosfery, wody i gleby (CO_2 , SO_2 , efekt cieplarniany, kwaśne deszcze),
- ilość odpadów stałych nie nadających się do utylizacji,
- zużycie surowców (bez ropy),
- zużycie wody (bez wody do chłodzenia).

Najważniejszym składnikiem ekobilansu jest bilans energetyczny. Wytwarzanie, przetwarzanie, transport, dystrybucja produktu są związane z obciążeniem środowiska. Całkowite zużycie energii w poszczególnych etapach „drogi życia” materiału składa się z energii elektrycznej i cieplnej. Skażenie powietrza i wody podaje się w wartościach krytycznych, czyli najmniejszych objętościach wody i powietrza na 1 kg produktu, w których ilość substancji szkodliwych nie przekracza wartości dopuszczalnych. Ujednoliceniu i standaryzacji metod obliczania ekobilansu służą prace takich organizacji Unii Europejskiej, jak:



- Towarzystwo Toksykologii i Chemii Środowiska (SETAC),
- Międzynarodowa Organizacja Normalizacji (ISO),
- Europejski Komitet Normalizacji (CEN).

Główne cele ekobilansu to:

- a) znalezienie związku między potencjalnymi obciążeniami środowiska naturalnego a produktami lub procesami będącymi wynikiem działalności człowieka,
- b) przejście od szczegółowego do kompleksowego spojrzenia na problemy związane z zanieczyszczeniem i ochroną środowiska,
- c) wskazanie słabych punktów badanych systemów oraz możliwości ich wyeliminowania,
- d) rozwój nowych produktów i procesów przyjaznych dla środowiska,
- e) motywowanie do działań proekologicznych i kontrola uzyskiwanych wyników.

Ekobilanse stanowią podstawę do oceny ekologicznej wybranego wyrobu, procesu technologicznego czy systemu transportu i mogą spełniać funkcję optymalizacyjną lub porównawczą. Mogą służyć np. do wyboru najkorzystniejszych z ekologicznego punktu widzenia możliwości materiałowych bądź porównaniu opakowań, np. jedno lub wielorazowego użytku. Ekobilanse służą też podejmowaniu decyzji administracyjnych o znaczeniu makroekonomicznym, np. preferowanie materiałów opakowaniowych lub ograniczenie stosowania opakowań szczególnie uciążliwych dla środowiska.

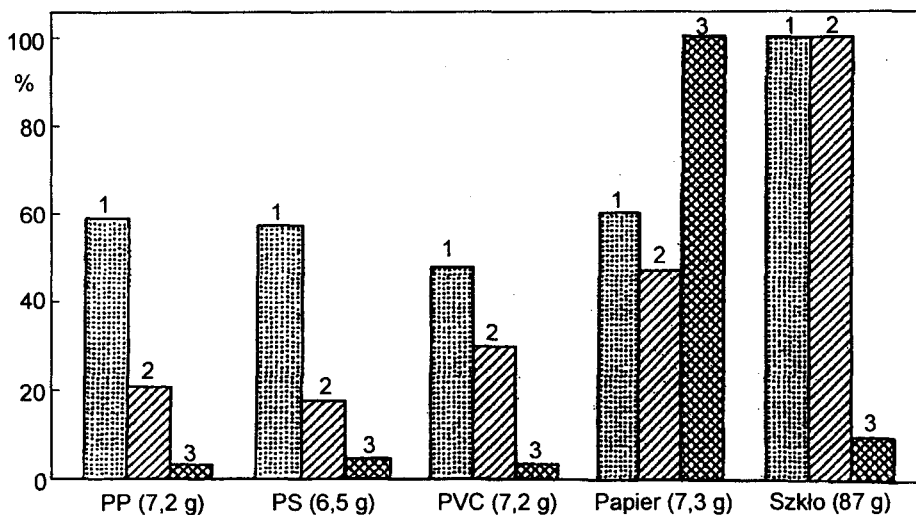
Efektywność procesów przemysłowych oceniano dawniej prawie wyłącznie z punktu widzenia ich wskaźników ekonomicznych, jednakże najbardziej korzystny ekonomicznie proces nie musi być jednocześnie przyjazny środowisku. Rozwój ekobilansów spowodował generalną zmianę poglądu na procesy przemysłowe.

W różnych dziedzinach gospodarki coraz częściej stosuje się ekobilanse. Największe zapotrzebowanie na ich sporządzanie występuje w przemyśle opakowaniowym. Przyczyną tego jest większe w ostatnich latach zużycie opakowań z różnych tworzyw, zwłaszcza opakowania produktów spożywczych oraz związane z nimi zanieczyszczenie środowiska naturalnego, szczególnie poprzez większą ilość odpadów stałych.



Przykłady ekobilansów

- **Ekobilanse opakowań na mleko.** W wyniku sporządzanych ekobilansów okazało się, że najkorzystniejsze pod względem ekologicznym jest pakowanie mleka w worki z folii PE, następnie zaś kolejno w butelki szklane z założoną 40-krotną rotacją. Korzystniejsze ekologicznie opakowania foliowe z PE w większości zostały wyparte przez łatwiejsze w użyciu opakowania kartonowe, mimo że bilans ekologiczny dla tych opakowań jest niekorzystny. O popularności kartonów zdecydował więc nie bilans ekologiczny, a wygoda producentów i konsumentów. W związku z tym opakowania kartonowe do mleka mają pozycję dominującą na rynkach większości krajów europejskich (np. w Szwecji i Norwegii – 100%, w Niemczech – 70%).
- **Ekobilanse kubków na przetwory mleczne.** Jako materiały do wytwarzania rozpatrywano trzy rodzaje polimerów: PP, PS, PVC oraz materiały klasyczne: szkło i papier. Aby cechy użytkowe opakowań z tych tworzyw mogły być porównywalne, konieczne było skorygowanie grubości ich ścianek. Zastosowane bowiem polimery różnią się sztywnością i gęstością.



Rys. 13.2. Ekobilans opakowań na jogurty z różnych materiałów polimerowych i klasycznych [wg Jenne]

- 1 – zużycie energii,
 2 – obciążenie powietrza,
 3 – obciążenie ścieków.

Z danych wynika, że obciążenie środowiska spowodowane użyciem opakowań z poszczególnych polimerów jest niewielkie i nie ma między nimi istotnych różnic. Natomiast wyraźnie wyższe są koszty ekologiczne zastosowania kubków ze szkła lub papieru (nawet 100%).

Na rys. 13.2. porównano wyniki ekobilansu opakowań na jogurty otrzymane dla różnych materiałów polimerowych i klasycznych.

- **Ekobilanse butelek do napojów.** Obliczenie ekobilansu wykazało, że stosowanie do napojów butelek ze szkła nie jest ekonomicznie uzasadnione. Produkcja opakowań szklanych przyczynia się do największego spośród badanych materiałów (butelka z PET jednokrotnego lub wielokrotnego użytku, butelka z PE) zużycia energii, jak też dużego udziału w odpadach stałych. Większe są również obciążenia dla powietrza i wody. Ujemny bilans wynika głównie ze stosunku masy opakowań z tworzyw do masy opakowań szklanych (1:16). Nie bez znaczenia jest także zwiększone obciążenie dróg i większe zużycie paliwa spowodowane transportem produktów w cięższych opakowaniach szklanych.
- **Ekobilansom wyrobów z PVC poświęcono oddzielny rozdział.**

Analizy wielu ekobilansów dowodzą, że produkcja tworzyw sztucznych wymaga mniejszego nakładu energii w porównaniu z materiałami klasycznymi, co w istotny sposób wiąże się zarówno z oszczędnością zasobów ropy, zmniejszonym wydzielaniem CO₂ i innych gazów. Poza tym tworzywa w mniejszym stopniu zanieczyszczają powietrze i wodę niż materiały klasyczne.

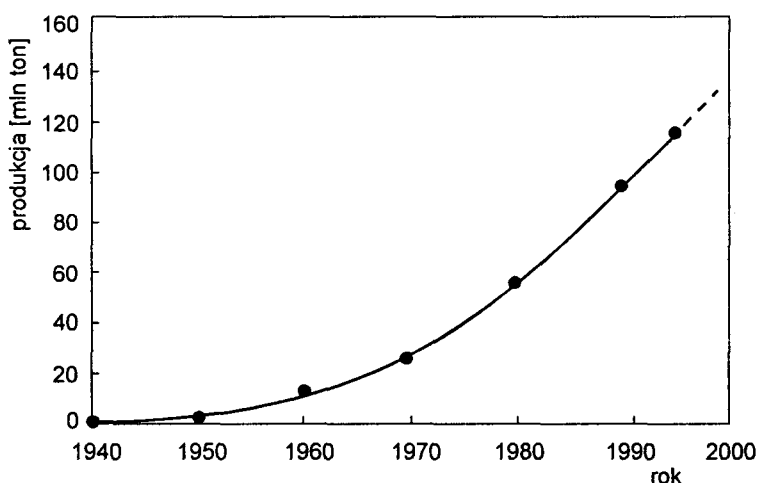
Literatura uzupełniająca

1. Błędzki A. K., Nowaczek W., „*Polimery, Tworzywa Wielkocząsteczkowe*”, **38**, 297, (1993).
2. Brandrup J., „*Die Wiederverwertung von Kunststoffen*”, Monachium, Wiedeń, Carl Hauser Verlag (1995).
3. Kohlert Ch., Thalmann W. R., „*Plaste und Kauschuk*”, **39**, 169, (1992).
4. Nowaczek W., „Ogólne wiadomości o recyklingu materiałów polimerowych”, w „*Recykling Materiałów Polimerowych*”, red. A. K. Błędzki, Wyd. WNT, Warszawa (1997).
5. Jenne H., „*Oekobilanzen vor Verpackungswerkstoffen im Verleich Plastverarbeiter*”, **42**, Nr 9, 100 (1991).



14. SPOSOBY ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW POLIMEROWYCH

Ważnym powodem intensywnego rozwoju polimerów syntetycznych jest dostępność i cena surowców potrzebnych do ich wytwarzania (surowce petrochemiczne), stosunkowo niska pracochłonność i energochłonność procesu technologicznego wytwarzania i przetwarzania w gotowe wyroby. Światowa produkcja tworzyw sztucznych, która w 1940 r. wynosiła milion ton, w ciągu 50 lat powiększyła się stukrotnie (rys. 14.1).



Rys. 14.1. Światowa produkcja tworzyw sztucznych 1940–2000

Największy udział w światowej produkcji i zużyciu tworzyw sztucznych mają 3 najbardziej uprzemysłowione kraje: USA (20 milionów ton), Niemcy i Japonia (11 milionów ton). Zużycie tworzyw sztucznych na jednego mieszkańca/na rok jest bardzo zróżnicowane od 144 kg w Belgii, ponad 100 w Niemczech i USA do 1 kg w Indiach. Według najnowszych prognoz, w roku 2050 światowy rynek tworzyw sztucznych ma osiągnąć stan nasycenia 200 mln ton.

Dane (w tys. ton) o wielkości produkcji podstawowych tworzyw w Polsce w 1995 roku są następujące: PE – 151,1, PP – 74,8, PS – 90,1. Produkcja najważniejszych polimerów w kraju w czerwcu 2000 r. wg GUS (1 miesiąc) wyniosła w tonach: PE – 10561, Polimery styrenowe (w tym PS spieniony – 5491) – 10031, PCV – 23581, Polistry – 9330, PP – 10375, Aminoplasty – żywice – 14447, Żywice epoksydowe – 645, Poliuretany – 353, Kauczuk syntetyczny – 7893, Żywice fenolowe – 3069.



Więcej danych dotyczących wyrobów z tworzyw sztucznych w kraju i zagranicą znajdzie czytelnik w czasopiśmie Polimery (2000).

Główne kierunki stosowania tworzyw sztucznych to opakowania i budownictwo (przeszło 60%). Procentowy udział różnych tworzyw sztucznych w przemyśle opakowaniowym (1995) wynosi:

- folie PE – 25%,
- butelki PE – 10%,
- kubki PP, PS – 4%,
- tworzywa mieszane i inne – 60%.

Tworzywa sztuczne uznaje się dzisiaj nierzadko za jedną z głównych przyczyn zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Przeciwnicy tworzyw sztucznych uważają, że:

- a) ponieważ główną bazą surowcową polimerów jest ropa naftowa, jej skąpe zasoby są marnotrawione (do produkcji tworzyw sztucznych zużywa się najwyżej 5% ogólnego jej zużycia),
- b) tworzywa sztuczne powodują znaczny wzrost ilości odpadów (a jest to zaledwie 7% masowych),
- c) tworzywa sztuczne jako materiały nierozkładalne nie biorą udziału w obiegu materiałowym w przyrodzie (rozwój polimerów biodegradowalnych).

Zwiększająca się konsumpcja dóbr prowadzi do zwiększenia ilości odpadów, w których część stanowią odpady z tworzyw sztucznych.

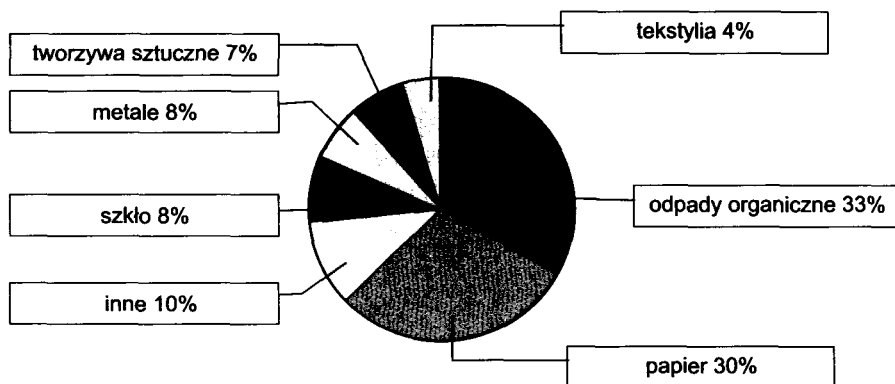
Tendencja światowa w kierunku racjonalnego gospodarowania zasobami surowców do produkcji polimerów oraz narastające zanieczyszczenie środowiska naturalnego odpadami z tworzyw sztucznych zmuszają społeczeństwa do badań nad możliwościami utylizacji polimerów odpadowych i użytkowych.

Odpady tworzyw sztucznych powstają :

- a) podczas syntezy oraz przetwórstwa i pochodzą z wadliwych produktów z okresu rozruchu i ustalenia optymalnych parametrów polimeryzacji i przetwórstwa,
- b) to użytkowe wyroby z tworzyw sztucznych, jak folie, opakowania, butelki i inne.

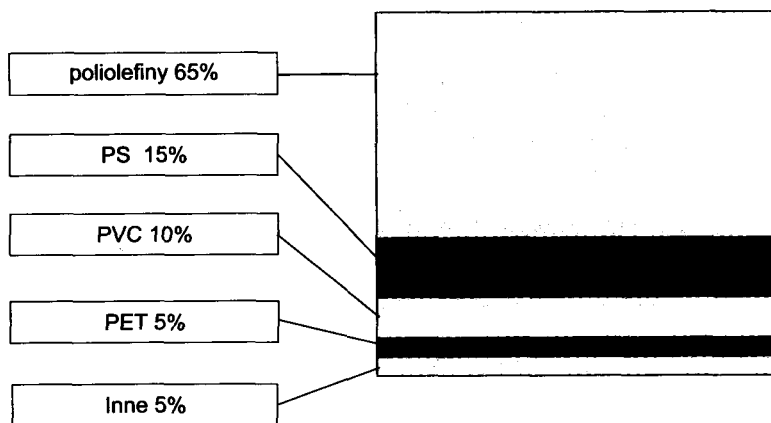
Struktura odpadów komunalnych jest przedstawiona na rys. 14.2.





Rys. 14.2. Udział odpadów z tworzyw sztucznych w odpadach komunalnych UE, wg [Błędzki]

Udział różnych polimerów w odpadach z tworzyw sztucznych pokazuje schemat na rys. 14.3.



Rys. 14.3. Udział podstawowych polimerów w odpadach z tworzyw sztucznych wg [Błędzki]

Mimo niewielkiego udziału tworzyw sztucznych (około 7%) w ogólnej masie odpadów są one najbardziej wyekspozowane z powodu ich małej gęstości (stanowią objętościowo 30%) i dużej trwałości. Największą grupę odpadów stanowią odpady przemysłu budowlanego (około 60%) oraz opakowania (także

dla przemysłu budowlanego – około 40%). Przeciwdziałanie nadmiernej kumulacji tworzyw sztucznych może być realizowane przede wszystkim przez różne metody zagospodarowania odpadów z tworzyw sztucznych, takie jak:

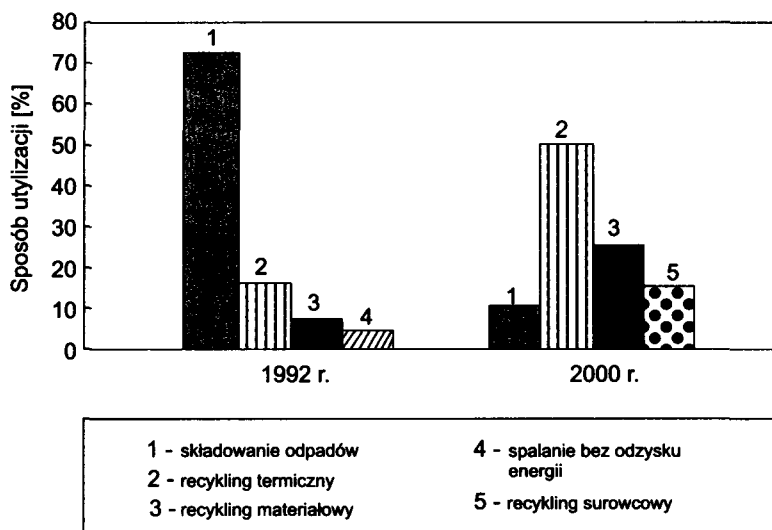
- a) **ograniczenie stosowania** tworzyw sztucznych przede wszystkim w dziedzinie opakowań,
- b) **składowanie** – około 70% zużytych tworzyw sztucznych trafia na wysypiska; taki sposób utylizacji odpadów jest zarówno nieekonomiczny, jak i nieekologiczny i wiąże się z przygotowaniem odpowiedniego terenu i wyłączeniem go z normalnego użytkowania,
- c) **spalanie** – wymaga zabezpieczenia zanieczyszczenia środowiska przez gazy odlotowe; do tego celu potrzebne są specjalne instalacje; zastosowanie konwencjonalnych pieców do spalania śmieci nie jest korzystne ze względu na możliwą emisję toksycznych gazów (np. dioksyn) szkodliwych dla środowiska,
- d) **recykling** – poddanie zużytych tworzyw powtórny procesom technologicznym; można wyróżnić trzy możliwości powtórnego wykorzystania odpadów tworzyw sztucznych umożliwiające odzyskanie wartościowych surowców:
 - recykling materiałowy, tj. ponowne bezpośrednie przetwarzanie odpadów bez stosowania procesów chemicznych (materiał do powtórnego przetwarzania),
 - recykling surowcowy (lub chemiczny), tj. prowadzenie takiego procesu chemicznego (np. hydrolizy, pirolizy), który prowadzi do degradacji łańcuchów polimerowych i otrzymania produktów niskocząsteczkowych, które stają się surowcem do wytworzenia innych produktów,
 - recykling termiczny (lub energetyczny), tj. spalanie odpadów tworzyw sztucznych w celu uzyskiwania energii.

Należy jednak stwierdzić, że po wielokrotnym recyklingu jakość odzyskanego tworzywa jest na tyle niska, że nie nadaje się do dalszego przerobu i jego przeznaczeniem jest ostateczne spalanie lub składowanie.

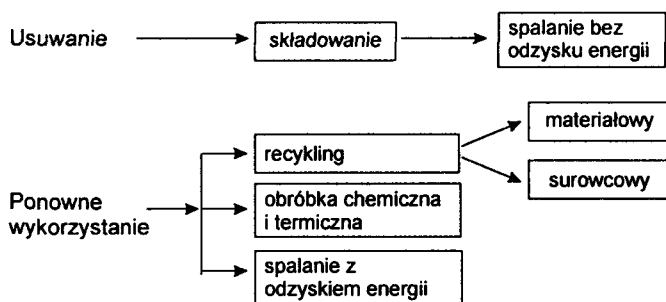
Na rys. 14.4 przedstawiono udziały różnych sposobów utylizacji odpadów tworzyw sztucznych w Europie Zachodniej w 1992 i planowane w 2000 roku. Widoczne jest duże ograniczenie ilości odpadów składowanych na wysypiskach. Przewiduje się rozwój recyklingu materiałowego, termicznego i surowcowego.

Schemat zintegrowanego systemu zagospodarowania odpadów tworzyw sztucznych przedstawiono na rys. 14.5





Rys. 14.4. Utylizacja odpadów tworzyw sztucznych w Europie Zachodniej wg [Błędzki]



Rys. 14.5. System zagospodarowania odpadów tworzyw sztucznych

W Polsce zużycie tworzyw sztucznych jest dużo mniejsze niż w krajach Europy Zachodniej. Podobnie ilość odpadów z tworzyw sztucznych powstających w kraju i wymagających utylizacji jest mniejsza i wynosi do 600 tys. ton/rok (w tym 130 tys. ton nadających się do recyklingu). Do roku 1998 około 10% całkowitej masy opakowań tworzyw sztucznych nadających się do recyklingu była poddawana temu procesowi.

Odpady tworzyw sztucznych są skupowane przez zakłady je przetwarzające, nie skupuje się natomiast opakowań z tworzyw sztucznych w sposób systemowy. Do 2000 r. brak było uregulowań prawnych sprzyjających podejmowaniu działań minimalizujących wytwarzanie odpadów i maksymalizujących odzyskiwanie surowców wtórnych. Jednakże w 2001 roku Sejm uchwalił znaczące prawa w zakresie Ochrony Środowiska (Rozdział 15).

Odpady tworzyw sztucznych zanim będą mogły być powtórnie przetworzone muszą być zebrane i posortowane. Szczególnie uciążliwe i kosztowne jest odzyskiwanie tworzyw sztucznych z odpadów komunalnych, gdyż wymaga to ich oczyszczenia. Znacznym utrudnieniem w procesach recyklingu odpadów z materiałów polimerowych jest ogromna ich różnorodność. Dlatego też każdy rodzaj odpadu z materiału polimerowego musi być rozpatrywany indywidualnie, w celu znalezienia optymalnego sposobu jego utylizacji. Przede wszystkim należy rozdzielić mieszaniny odpadów tworzyw sztucznych. Podstawą rozdzielania jest identyfikacja poszczególnych składników. Do tego celu wykorzystywane są metody spektroskopii: laserowej, rentgenowskiej, w podczerwieni, neutronowej, metody optyczne, kalorymetryczne.

W procesach identyfikacji i sortowania materiałów polimerowych, wykorzystuje się różnice we właściwościach fizycznych i chemicznych różnych tworzyw, takich jak: gęstość, rozpuszczalność, stała dielektryczna, zwilżalność, przewodnictwo cieplne i elektryczne, temperatura topnienia. Najbardziej rozpowszechnione metody rozdziału oparte są na różnicy gęstości, są to: flotacja statyczna, hydrocyklony, klasyfikatory pneumatyczne i wirówki sortujące.

Recykling materiałowy musi być oddzielnie rozpatrywany dla termoplastów (poliolefiny, poliamidy, polistyren, poliwęglany, polimetakrylan, poliestry i inne), duroplastów (żywice: poliestrowa, epoksydowa i inne) oraz wyrobów gumowych.

Recykling surowcowy dotyczy przede wszystkim takich polimerów, jak PET oraz poliuretany. Z ekonomicznego punktu widzenia najkorzystniejszym sposobem utylizacji odpadów PET jest oczyszczenie i ponowne przetwórstwo otrzymanego recyklatu w celu uzyskania wyrobów użytkowych (recykling materiałowy). Z powtórным przetwórstwem odpadów PET współzawodniczą chemiczne procesy utylizacji tych odpadów. W procesach chemicznych (chemoliza) wykorzystuje się reaktywność wiązania estrowego, które można rozszczepić przez działanie związkami zawierającymi aktywne atomy wodoru. Procesy te to hydroliza, alkoholiza, acydoliza, aminoliza czy glikoliza. Produkty tych procesów to małowartościowe oligomery oraz kwas tereftalowy. Mogą być one stosowane do produkcji oligoestrowych żywic nienasyconych oraz jako półprodukty poliolowe do wyrobu poliuretanów. Podobnie recykling chemiczny poliuretanów opiera się na reakcjach chemicznych, które powodują rozerwanie



wiązań uretanowych i mocznikowych. Na przykład glikoliza odpadów poliuretanowych jest dogodniejszym sposobem przerobu niż hydroliza. W wyniku tego procesu uzyskuje się mieszaniny składające się z poliolu, diaminy i oligomerów uretanowych.

Recykling termiczny odpadów tworzyw sztucznych polega na konwersji polimerów do związków małocząsteczkowych i ich użyciu jako surowców chemicznych lub paliw. Wyróżnia się cztery podstawowe procesy różne pod względem reakcji chemicznych oraz składu i właściwości produktu końcowego: piroliza, hydrokraking, zgazowanie oraz spalanie.

Piroliza jest wysokotemperaturowym procesem termicznej degradacji polimerów. Pod wpływem ogrzewania w cząsteczce polimeru następuje termiczne rozerwanie wiązań chemicznych z wytworzeniem rodników. W wyniku ich wzajemnej rekombinacji powstają produkty gazowe i ciekłe oraz koks. Proporcje powstających produktów lotnych do koksu zależą od właściwości surowca poddawanego pirolizie oraz od warunków jej prowadzenia. Niektóre polimery, takie jak np. polimetakrylan metylu lub polistyren ulegają w procesie ogrzewania depolimeryzacji, która może prowadzić do częściowego odzyskania monomeru. Jednakże większość związków wielkocząsteczkowych ulega destrukcji z wydzieleniem lotnych cząsteczek, jak węglowodory alifatyczne, aromatyczne, tlenki węgla, chlorowodór, woda, wodór. W przypadku odpadów tworzyw sztucznych i ich mieszanin przebieg pirolizy jest bardziej skomplikowany przez istniejące dodatki do polimerów, takie jak napelniacze, plastyfikatory, stabilizatory, barwniki, środki przeciwpalne. Budowa instalacji do pirolizy odpadów tworzyw sztucznych wymaga znacznych nakładów inwestycyjnych wynikających nie tylko ze skomplikowanej konstrukcji reaktora ale także układu do odbioru, oczyszczania i kondensacji produktów lotnych. Układ ten jest bowiem narażony na działanie czynników korozyjnych (chlorowodór, woda) i wymaga dokładnej hermetyzacji ze względu na toksyczność niektórych produktów gazowych (tlenek węgla, siarkowodór, chlorowodór, dioksyny).

Hydrokraking makrocząsteczek do małocząsteczkowych węglowodorów jest zbliżony pod względem chemicznym do procesu uwodornienia węgla. Reakcja przebiega w temperaturze 440–480°C pod ciśnieniem wodoru 15–30 MPa w reaktorze trójfazowym. Hydrokraking odpadów polimerowych jest znacznie ekonomiczniejszy od spalania. W przypadku wytwarzania energii elektrycznej w wyniku bezpośredniego spalania 1 t odpadów można uzyskać 1,7 MWh, natomiast przez spalanie produktów otrzymanych z tej samej ilości odpadów uzyskuje się 6,8 MWh.

Zgazowanie odpadów z tworzyw sztucznych polega na częściowym utlenieniu (najczęściej stosuje się tlen w mieszaninie z parą wodną)



w temperaturze 1350–1600°C pod ciśnieniem 15 MPa. Powstający gaz składa się w przeważającej części z tlenku węgla i wodoru (po usunięciu wody), natomiast całą resztę stanowi węgiel pierwiastkowy oraz pozostałości nieorganiczne.

W procesie nie tworzą się produkty ciekłe. Zgazowaniu mogą być poddawane wszelkiego rodzaju odpady z tworzyw sztucznych. Korzystny efekt zgazowania otrzymuje się po wprowadzeniu do reaktora mieszaniny uplastycznionych tworzyw (ciekłych) z ciężkimi pozostałościami ropy lub smoły węglowej.

Spalenie z odzyskaniem ciepła. Odpady tworzyw sztucznych charakteryzują się wysoką wartością opałową równą 35 MJ/kg. Spalenie odpadów komunalnych zawierających tworzywa sztuczne może być przeprowadzone w specjalnych piecach (np. rurowych obrotowych) lub w złożu pyłowym po ich uprzednim rozdrobnieniu.

Recykling materiałów polimerowych należy prowadzić indywidualnie dla różnych gałęzi przemysłu stosujących tworzywa sztuczne, np. w przemyśle opakowaniowym, motoryzacyjnym, budownictwie czy elektrotechnice. Odpady tworzyw sztucznych w tych gałęziach przemysłu są różne ze względu na rodzaj tworzywa i ilość otrzymanych odpadów. Więcej o recyklingu materiałów polimerowych oraz uwarunkowań prawnych z tym związanych znajdzie zainteresowany czytelnik w pracy zbiorowej pod redakcją A. Błędzkiego „Recykling materiałów polimerowych”, w II tomie książki W. Szlezzyngiera „Tworzywa Sztuczne”.

Mimo dostępności wyżej wymienionych monografii w języku polskim, recyklingowi trzech materiałów polimerowych: poliolefin (folie opakowaniowe), PET (butelki do napojów) oraz PVC (profile okienne) stosowanych ostatnio w dużym tonażu na naszym rynku pragnę poświęcić więcej uwagi.

Autorka zdaje sobie sprawę, że pominęła omówienie problemów związanych z odpadami szeregu ważnych stosowanych polimerów, jak: polistyren, poliamidy, poliuretany [Pawlaczyk], elastomery [Ślusarski], duroplasty [Gorący]. Zużyte wyroby gumowe stanowią uciążliwe zanieczyszczenia środowiska i tak np. opona samochodowa ulega rozkładowi w warunkach naturalnych środowiska po upływie około 100 lat. Obecnie w krajach europejskich, a także w Polsce są wdrażane systemy zbiórki i recyklingu zużytych wyrobów gumowych [Ślusarski].

Zagadnienia recyklingu materiałów gumowych, podobnie jak problemy związane ze spalaniem i palnością polimerów, to wiodące tematy badawcze w Instytucie Polimerów Politechniki Łódzkiej [Janowska, Ślusarski].

Włókiennictwo, podobnie jak papiernictwo, to oddzielne szerokie działy nauki i technologii związane z polimerami (syntetycznymi i naturalnymi),



w których problemy ekologii są także silnie eksponowane. Ze względu na indywidualność i obszerność tematyki nie będą tutaj szerzej omawiane. Wspomnę, że w zakresie „ekologizacji włókiennictwa organizowane są konferencje naukowe „Ekotextil” przez Instytut Inżynierii Materiałów Włókienniczych w Łodzi na tematy związane z ekologią wyrobów włókienniczych. Zakres tematyczny konferencji jest uniwersalny i dotyczy: ekologiczności wyrobów w stosunku do użytkownika, ekologiczności produkcji (Ekotechnologie produkcji, wykończenia), ekologiczności utylizacji (recykling), systemów certyfikacji i oznakowania.

Literatura uzupełniająca

1. Bisio A.L., Xanthos M., „*How to Manage Plastics Waste*”, Hanser, New York (1995).
2. Błędzki A.K., „*Prawne i organizacyjne uwarunkowania recykliczacji odpadów tworzyw sztucznych*”, Opakowania, Zeszyt specjalny III, 14-18.
3. Błędzki A.K., red. „*Recykling materiałów polimerowych*”, WNT, (1997).
4. Brandrup J., *Polymer Recycl.*, 2, 95, (1996).
5. Brzeziński S., *Problemy ochrony i zagrożenia środowiska związane z przemysłem włókienniczym i jego wyrobami*”, Polimery, 39, 667. (1994).
6. Gorący K. „*Recykling duroplastów*”, s. 82 w „*Recykling materiałów polimerowych*”, red. A. K. Błędzki, WNT, Warszawa (1997).
7. Janowska G. „*Stabilność termiczna i palność elastomerów*”, rozprawa naukowa, z.251., Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Nr 801, Łódź (1998).
8. Kaczmarek H., „*Polimery a środowisko*”, Polimery, 41, 521, (1997).
9. Klason C.H., Birtlsson, Liu Xiaodong, „*Quality Assurance of Recycled Engineering Plastics, Using Blend Technology*”, Macromol. Symp. 135, 183, (1998).
10. Materiały konferencyjne z konferencji naukowych „Ekotextil”, „*Problemy ekologii wyrobów włókienniczych*” (1994), „*Problemy ekologiczności i certyfikacji wyrobów włókienniczych*” (1995).
11. Materiały Krajowej Konferencji „*Polimery – Środowisko – Recykling*”, Szczecin-Międzyzdroje (1995).
12. Pawlaczyk K. „*Recykling termoplastów i poliuretanów*” s. 44 i s. 99 w „*Recykling materiałów polimerowych*”, red. A. K. Błędzki, WNT, Warszawa (1997).
13. Polimery 46, 69 (2000).
14. Szlezyngier W., „*Tworzywa sztuczne*”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, (1996).
15. Ślusarski L. „*Recykling wyrobów gumowych*” s.106 w „*Recykling materiałów polimerowych*”, red. A. K. Błędzki, WNT, (1997).
16. Ślusarski L. „*Utylizacja odpadów gumowych, stan obecny i perspektywy postępu*”, Konferencja EKO-GUMA (1995).



14.1. Poliolefiny – recykling

Poliolefiny to polimery, których udział w odpadach komunalnych jest największy, np. w Niemczech więcej niż 60% odpadów z opakowań gospodarstw domowych to poliolefiny. Są to najczęściej butelki (na mleko, soki) z polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE) oraz folie z polietylenu o niskiej gęstości (LDPE). Poza butelkami z PET, butelki z PE są największym źródłem recyklowanych plastików. Poza tym recyklat z PE jest wysokiej jakości, ponieważ nie jest zabarwiany. W USA i Australii większość butelek na mleko i soki jest wykonana z HDPE. W Europie mleko jest najczęściej pakowane w kartony lub szkło. HDPE jest szeroko stosowany do produkcji butelek na detergenty, szampony, oleje.

14.1.1. Proces recyklingu butelek z polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE)

Poużytkowe butelki na mleko trafiają do recyklingu w formie ściśniętych bali po przesortowaniu i oddzieleniu innych polimerów, np. PET i materiałów nie polietylenowych. Większość butelek posiada korki zrobione wprawdzie z PE, ale najczęściej kolorowe. Butelki do detergentów wykonane z polietylenu barwionego lub kopolimerów PE muszą być oddzielnie recyklowane. Proces prowadzący do otrzymania czystego recyklatu odbywa się wieloetapowo. Bele z PE są następnie gniecione i granulowane w formie drobnych kawałków, które następnie są myte z resztek mleka, nalepek i klejów. Umyty recyklat PE jest wprowadzany do specjalnego urządzenia, gdzie na drodze flotacyjnej oddzielane są resztki PET czy PCV. Dalej recyklat jest suszony, kolorowe części są oddzielane, a strumień czystego recyklatu przechodzi do wylączarki, z której mogą wychodzić odpowiednie kształtki czystego recyklatu.

Mimo że recyklat PE posiada zbliżone właściwości reologiczne do pierwotnego PE (nie zachodzi degradacja termiczna podczas recyklingu), właściwości mechaniczne są jednak inne ze względu na zawartość drobnych zanieczyszczeń. Dlatego też recyklat w ilości 25–28% jest dodawany do czystego oryginalnego PE. Ponadto cena oryginalnego PE jest stosunkowo niska, co nie faworyzuje z punktu widzenia ekonomicznego wielu recyklatów PE. Np. w 1992 r. czysty, naturalny recyklat HDPE otrzymany z butelek na mleko miał cenę o 33% wyższą od oryginalnego. Na rynku są 100% recyklaty HDPE, np. Firma Lyondell Polymer, Oxychem (Houston, TX) produkuje 2 recyklaty zwane:

- R 1000 (z niebarwnego HDPE z butelek na mleko, soki, wodę),
- R 2000 (z mieszanego, barwionego HDPE z innych butelek gospodarstwa domowego).

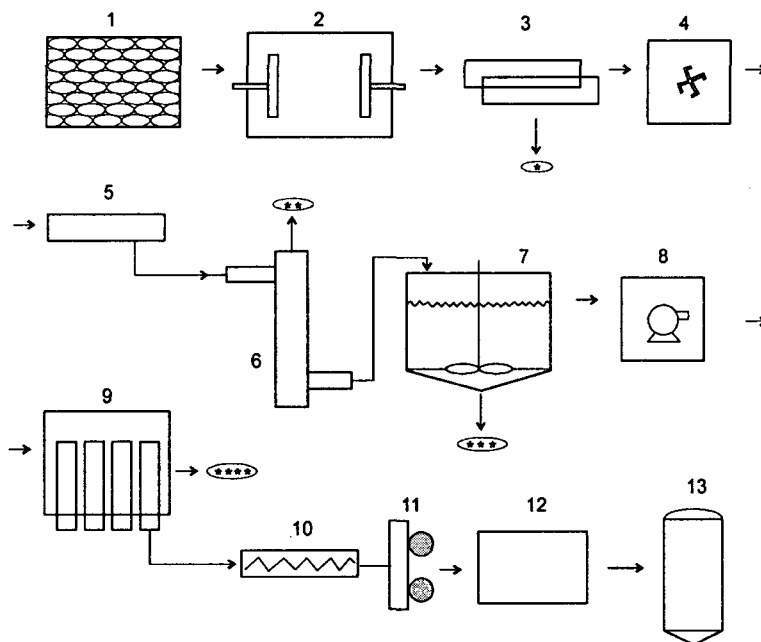


Firma Millenium Chemical Co. (Cincinnati, OH):

- Ecothene EC 101 (100% homopolimer HDPE),
- Ecothene EC 102 (100% kopolimer HDPE),
- Ecothene EB 1101-00 (mieszanina 28% recyklowanego homopolimeru HDPE i 72% oryginalnego kopolimeru HDPE).

W przypadku USA, gdzie zalegalizowano 25% udział recyklatu do produkcji butelek na detergenty i pojemniki, planuje się zwiększenie udziału recyklatu do 35–50%.

Na rys. 14.5 przedstawiono schematyczny cykl procesu recyklingu.



Rys. 14.5. Schemat recyklingu butelek z HDPE. 1 – bela plastiku, 2 – zgniatacz, 3 – transporter oscylacyjny, 4 – urządzenie do usuwania nakrętek, 5 – granulator, 6 – filtr powietrzny, 7 – zbiornik wodny (separator flotacyjny), 8 – suszarka, 9 – sortownik koloru, 10 – wytłaczarka, 11 – filtr stopu, 12 – urządzenie do wytwarzania ziaren polimeru, 13 – pojemnik do przechowywania., * – usuwanie kurzu i innych zanieczyszczeń, ** – usuwanie filmów, proszków, np. PS, korka, *** – usuwanie cięższych plastików, np. PET, PCV i nalepek papierowych, **** – strumień zabarwionego plastiku

14.1.1.1. Zastosowanie recyklatu z HDPE

Rynki dla recyklatów z HDPE pochodzących z poużytkowych butelek na mleko czy soki są w zasadzie ograniczone do produktów otrzymanych przez wytłaczanie lub wydmuchiwanie. Chociaż recyklowany HDPE może być stosowany do wytłaczania wtryskowego, jednak jego wysoka masa cząsteczkowa wymaga bardzo wysokich ciśnień. Produkty recyklowane HDPE znajdują bardzo różnorodne zastosowania jako: butelki na olej silnikowy, butelki na detergenty, szampony, torby na zakupy, pojemniki w gospodarstwie domowym, rury kanalizacyjne, pojemniki na śmieci, folie do opakowań i owijania (najczęściej w mieszaniu z LDPE) i inne.

14.1.1.2. Reszkowe zanieczyszczenia recyklatu HDPE

Zanieczyszczenia recyklatu HDPE mogą pochodzić z szeregu źródeł. Wprowadzone są one w różnych stadiach cyklu życia produktu:

- podczas procesu wytwarzania produktu możliwe są dodatki polimerów, takich jak PP, kopolimer HDPE, pigmenty koloryzujące, a także resztki kleju z nalepek papierowych,
- podczas użytkowania – resztki produktów z opakowań (spożywczych i chemikali),
- podczas zbierania i sortowania – pomyłki w typach plastików (np. PET, PP),
- resztki kurzu czy produktów rolnych występujących w środowisku,
- podczas powtórnego przerobu.

W tabeli 14.1. zestawiono różne typy zanieczyszczeń wprowadzone do PE i ich wpływ poprzez różne procesy na jakość recyklatu. Z danych zawartych w tabeli wynika, jak ważną sprawą staje się prawidłowe oczyszczenie recyklatu z wszystkich zanieczyszczeń.

Tabela 14.1. Różne zanieczyszczenia w recyklatach PE

Zanieczyszczenia	Wpływ na recyklat
1. Polipropylen	PP jest niemieszalny z PE i topi się w temperaturze 40°C wyższej niż PE, następuje jego segregacja w procesie krystalizacji. Prowadzi to do powstawania oddzielnych niestopionych lub wyseparowanych obszarów, co przyczynia się do obniżenia właściwości mechanicznych produktu. Według niektórych autorów udział PP do 10% wagowych może być tolerowany.



2. PET	PET jest dużo łatwiej oddzielany od PE metodą flotacyjną ze względu na znaczne różnice gęstości. Pozostałości PET mogą tworzyć nie stopione wtrącenia lub kanaliki obniżające właściwości mechaniczne HDPE. PET jest niemieszalny z PE. By wymieszać oba polimery, należy zastosować kompatybilizatory poprawiające właściwości mechaniczne recyklatu. Kopolimer etylenu z octanem winylu (EVA) jest dobrym kompatybilizatorem PE i PET. Także niskie stężenie bezwodnika maleinowego znacznie poprawia mieszalność.
3. Nalepki – papier + klej	Wysokotopliwe kleje mogą mieszać się z HDPE, pogarszając jego właściwości mechaniczne. Także resztki papieru w formie włókien celulozowych prowadzą do powstawania dziur lub defektów powierzchniowych w procesie powtórnego przerobu recyklatu.
4. Resztki zawartości opakowań	Niektóre produkty (np. chlor z wybielaczy) są absorbowane na ściankach pojemników, przeto są łatwo usuwane poprzez mycie. Inny produkt to olej silnikowy, który jest trudno usuwalny. Nawet w cyklu gorącego mycia (80°C) pozostaje około 1–1,5% oleju, który wydziela silny zapach. Olej jest plastyfikatorem, który zmienia właściwości mechaniczne PE. Recyklat HDPE pochodzący z butelek na mleko wydziela silny odór związany z obecnością około 3% wagowych kwasu masłowego. Kwas masłowy jest produktem lipolizy tłuszczu i może być absorbowany przez HDPE, powodując obniżenie właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie poprzez efekt wewnętrznej plastyfikacji. Odór z degradowanego mleka może być usunięty przez mycie w gorącej sódzie kaustycznej. Należy zwrócić szczególną uwagę na pojemniki HDPE zawierające resztki pestycydów czy herbicydów. Różne związki zawierające chlor, jak dichlorofenol czy tróchlorofenol (z herbicydów), mają zdolność do destrukcji HDPE nawet przy bardzo niskiej ich zawartości.

5. Pigmenty, resztki metali wodoronadtlenki	Zanieczyszczenie pigmentami to jeden z głównych problemów HDPE, który prowadzi do zmiany koloru recyklatu. Pigmenty są oparte na tlenkach metali (żelaza, chromu), które katalizują degradację termoutleniającą HDPE nawet w śladowych ilościach. Dlatego do recyklatu należy stosować dodatki antyutleniaczy. Wodoronadtlenki w strukturze polimeru powodują zainicjowanie procesu degradacji foto i termoutleniającej.
6. Zanieczyszczenia wprowadzone w procesie powtórnego przetwarzania	W procesie wytłaczania w wysokiej temperaturze może nastąpić efekt usieciowania z powodu nie wystarczającej ilości antyutleniaczy dodawanych do oryginalnego polimeru. Elementy usieciowane polimeru mogą wywoływać naprężenia w filmie i powodować powstawanie pęknięć i pęcherzy. Inny problem to małe obszary wysoko zdegradowanego polimeru w postaci czarnych wtrąceń, których obecność wywołuje pogorszenie właściwości mechanicznych.

14.1.2. Recykling polietylenu o niskiej gęstości (LDPE)

oraz LLDPE zawierającego komonomer octanu winylu

Produkty z niskogęstościowego PE to przede wszystkim:

- folie rozciągliwe do opakowań;
- folie ogrodnicze;
- taśmy i folie do owijania na paletach.

Możliwe zanieczyszczenie to:

poliizobutylen lub klej akrylowy, środki zwiększające lepkość, kurz, papier.

Po oczyszczeniu z dodatków i wysuszeniu recyklat stosuje się do wytwarzania folii na śmieci, które muszą być dość grube (70 μm), ze względu na niższe właściwości mechaniczne recyklatu powodowane obecnością reszkowych dodatków. W przypadku folii ogrodniczych zanieczyszczenie ziemią jest dość znaczne. Resztki żelaza, chlorowców, pestycydów katalizują degradację PE. Następuje obniżenie M_w w wyniku miejscowego pęknięcia łańcucha polimeru. Produkty degradacji i grupy nadtlenkowe są uczulaczami i chloromoforami dalszej termo i fotodestrukcji polimeru.



14.1.3. Recykling polipropylenu

Główna część recyklowanego polipropylenu pochodzi z zastosowań w przemyśle samochodowym, takich jak: obudowa akumulatorów, zderzaki, tablice rozdzielcze. Inne źródło PP to worki, butelki, filmy z dwuosiowo orientowanego PP. Główne zastosowanie recyklatu PP znajduje także w przemyśle samochodowym. Wytwarza się z niego zderzaki samochodowe, części klimatyzacji, panele tablic rozdzielczych, zawory, osłony, akcesoria mocujące i inne.

Dąży się do zastąpienia oryginalnego PP częściowo recyklatem PP, np. w produkcji tekstyliów stosowanych w budownictwie. Powtórna stabilizacja i dodanie antyutleniaczy jest ważnym elementem poprawy indeksu płynięcia recyklatu PP.

14.1.4. Zalecenia w recyklingu poliolefin

- a) Zapobiegać stosowaniu niemieszalnych polimerów przy wytwarzaniu produktów – stosować nakrętki z PE, a nie z PP lub PCV, żywic lub metali;
- b) Wykluczyć drukowanie atramentem zawierającym ciężkie metale i stosować bezpośrednie drukowanie na produkcie lub oznaczenie światłem laserowym;
- c) Minimalizować lub eliminować dekoracyjne druki lub wykończenia;
- d) Stosować nalepki z LDPE lub orientowanego PP zamiast PCV, PET lub papierowych. Jeśli konieczne są nalepki papierowe, stosować kleje rozpuszczalne w wodzie do łatwego usuwania w stadium mycia;
- e) Unikać laminowania folią aluminiową czy papierem;
- f) Unikać stosowania metali do stosowania np. wzmocnień, które potem są trudno usuwalne;
- g) Ustalić system identyfikacji plastików ułatwiający ich sortowanie, np. zunifikować kształt butelek dla każdego typu plastików, wprowadzić kod identyfikacyjny;
- h) Jeśli zastosowanie wymaga więcej niż jednego materiału czy polimeru, ustalić sposób oznaczenia, dla łatwego rozdzielenia obu komponentów.

Odpady poliolefin i folii polietylenowej zakupują w celu przerobu w Polsce m. in. Przedsiębiorstwo PW. Foliarex Sp. z o. o. (Poznań) oraz AgRob (Zabrze) – oferty kupna Instytutu Gospodarki Odpadami w Katowicach (dane z internetu).



Literatura uzupełniająca

1. Błędzki A., red., „*Recykling polimerów*”, WNT Warszawa (1997).
2. Patrz literatura do rozdziału 9 – „*Degradacja Polimerów*”.
3. Scheirs John Series Ed., „*Polymer Recykling, Science, Technology and Applications*”, „*Recykling of Polyolefines*”, rozdz. V, str. 183, J.Wiley and Sons, New York (1998).

14.2. Politereftalan etylenu (PET)

Ze względu na stały wzrost zainteresowania zastosowaniem tworzyw sztucznych do opakowań, w krajach wysoko rozwiniętych przywiązuje się coraz większą wagę do skutków ekologicznych i ekonomicznych związanych z powstającymi odpadami. Na przykład powszechne stosowanie politereftalanu etylenu (PET) na jednorazowe pojemniki do płynów spożywczych i napojów gazowanych stwarza poważne problemy z wtórnym zagospodarowaniem zużytych pojemników. Dlatego w trosce o ochronę środowiska naturalnego rządy krajów wysoko uprzemysłowionych zachęcają poprzez decyzje ustawodawcze do podejmowania wtórnego przetwórstwa takich materiałów.

Przy powszechnym obowiązku segregacji odpadów i skupu zużytych pojemników powstaje źródło wysokogatunkowego materiału wtórnego, którego jednak nie można używać ponownie do celów spożywczych z przyczyn sanitarnych, ale jednocześnie jest to tanie źródło materiałów nadających się do zastosowania na inne cele.

O wadze tego problemu dostrzeżonego między innymi w USA i Europie Zachodniej świadczy powstanie w 1993 r. szeregu nowych fundacji finansujących rozwój badań i wspierających zakłady produkcyjne zajmujące się przetwarzaniem odpadów plastikowych, szczególnie butelek po napojach, kontenerów itp. W skład tych fundacji wchodzi największe firmy zainteresowane przetwarzaniem tych tworzyw; Coca-Cola Co., PepsiCo Inc., Procter & Gamble Co., i Hunt Wesson Foods Inc. Firmy te szczególnie wyczulone są na przetwarzanie odpadów z PET i przetwarzanie opakowań w postaci butelek na inne formy niż butelki.

Skala i wielkość produkcji opakowań z PET wymusza potrzebę rozwoju technologii wytwarzania nowych materiałów na bazie PET z odzysku dla innych celów niż opakowania do kontaktu z żywnością.



14.2.1. Odpady PET w Polsce

Również w Polsce problem odpadów z tworzyw sztucznych z roku na rok nabiera istotnego znaczenia tak z punktu widzenia ochrony środowiska, jak i ekonomicznych aspektów wykorzystania materiałów. Materiały takie, pochodzące z produkcji krajowej i importu, stanowią pokaźne źródło wysokogatunkowego tworzywa o stosunkowo dużej czystości chemicznej. Koszty ich pozyskania na drodze segregowanego skupu bądź zbierania mogłyby być zdecydowanie mniejsze w porównaniu z kosztami ich wytwarzania w procesie chemicznym. Odpady polimerowe w Polsce stanowią w przeważającej mierze zużyte opakowania, których jednym z głównych tworzyw jest PET w formie butelek po napojach. Do tej pory nie zorganizowano w Polsce zbiórki zużytych butelek PET na większą skalę. Nielicznym wyjątkiem jest m. in. firma Hellen, która odkupuje własne butelki PET na terenie Kalisza. W pozostałych częściach kraju zużyte butelki PET są traktowane jako śmieci i składowane wraz z odpadami komunalnymi. Dotychczasowe próby wykorzystania wtórnego PET kończyły się zwykle niepowodzeniem w związku z brakiem systemu zbierania zużytych opakowań. Inicjatywa Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej (dane 1996 r.) wydaje się również skazana na niepowodzenie, gdyż:

- po pierwsze, zakłada opłacalność przedsięwzięcia dopiero przy zebraniu 20 tys. ton wtórnego PET i dostarczeniu całej partii do miejsca przerobu (Zakłady Chemiczne Blachownia), co jest nierealne organizacyjnie i ekonomicznie, bowiem wymaga zebrania około 400 mln butelek PET w ciągu roku w całej Polsce i przetransportowania do Blachowni,
- po drugie, nie wskazuje sposobu pozyskania tak wielkiej liczby butelek,
- po trzecie, nie ma kto pokryć kosztów posegregowania surowca.

Inna inicjatywa Miejskiego Przedsiębiorstwa Sanitarnego w Tychach dotyczyła wykorzystania PET z butelek odzyskanych ze śmieci. Zakładała ona, że większość opakowań PET znajdzie się w śmieciach komunalnych i ich wydobywanie odbywać się będzie na drodze segregacji śmieci. Otóż proste przeliczenie całkowitej masy odpadów komunalnych na wagę zużytych butelek PET daje wartość poniżej 0.1%, co oznacza, że aby uzyskać 1 tonę wtórnego PET, należy przesegregować ponad 1000 ton śmieci komunalnych. Bardzo niska jakość uzyskanego w ten sposób PET dyskwalifikuje go do dalszego konwencjonalnego przetwórstwa tworzyw sztucznych. Oczywiście, narzucające się zastosowanie o takiej niskiej jakości wtórnego PET jako wypełniacza do mas bitumicznych, asfaltu lub betonów ustala możliwą do uzyskania cenę w granicach ceny wypełniacza wapiennego. Czyni to cały proces odzysku wysoce nieopłacalny dla Przedsiębiorstwa Sanitarnego, jak i dla zarządu miasta.



Dotychczasowe doświadczenia skłaniają do sformułowania następujących wniosków:

- na sukces można liczyć przy inicjatywach regionalnych skupu butelek PET i skali ograniczonej tak, aby zapewnić minimalne koszty transportu i realne liczby zebranych butelek (realnie 200 do 500 ton wtórnego PET rocznie, tzn. od 15 do 40 tys. butelek dziennie na danym obszarze),
- wydajność linii przetwarzających powinna być dostosowana odpowiednio do wielkości skupu zużytych butelek, przedsięwzięcie powinno być samofinansujące się po uruchomieniu, a wymagać jedynie dofinansowania np. KBN w postaci projektu celowego, w wykonaniu którego powinny uczestniczyć:
 - przedsiębiorstwo surowców wtórnych,
 - przedsiębiorstwo produkujące wyroby z wtórnego PET,
 - przedsiębiorstwo projektujące i wykonujące oprzyrządowanie do przetwórstwa oraz instytut badawczy.

Wyroby z wtórnego PET powinny być na tyle technologicznie zaawansowane, aby uzyskana za nie cena pokryła wszystkie koszty związane ze skupem zużytych butelek, segregacją i przygotowaniem surowca wtórnego, a także zapewniła odpowiedni zysk przedsiębiorstwu surowców wtórnych i przedsiębiorstwu produkującemu wyroby z wtórnego PET.

14.2.2. Właściwości PET

Politereftalan etylenu (PET) należy do grupy nasyconych poliestrów liniowych. Poliestry te otrzymywane są najczęściej na drodze reakcji polikondensacji, których charakterystyczną cechą jest stopniowy wzrost makrocząsteczki i wydzielanie się związku małowcząsteczkowego – np. wody. PET powstaje z kwasu tereftalowego bądź tereftalanu dimetylu i glikolu etylenowego z zastosowaniem katalizatora amonowego. Udział glikolu dwuetylenowego obniża temperaturę T_m , dzięki czemu przetwórstwo można prowadzić w niższych temperaturach. Zbyt duży udział dwumetyloizoftalanu etylenu w polimerze wywołuje zabarwienie PET, zmniejsza stopień polimeryzacji i prowadzi do utraty dobrych właściwości mechanicznych. Otrzymane na tej drodze polimery liniowe wykazują wszelkie cechy produktów termoplastycznych. Co prawda, żaden z polimerów w/w grupy - w tym również PET, nie dorównuje pod względem wielkości produkcji podstawowym, masowym polimerom termoplastycznym, jak PCV czy PE, ale wszystkie



charakteryzują się bardzo dynamicznym wzrostem zużycia. W latach 1982–1992 wzrost zużycia wyniósł dla kilku wybranych polimerów:

- polichlorek winylu (PCV) – 42%,
- polietylen – niskiej gęstości (PE-LD) – 54%,
- polietylen – wysokiej gęstości (PE-HD) – 121%,
- politereftalan etylenu (PET) – 353%.

PET jest polimerem częściowo krystalicznym, o stopniu krystaliczności ok. 25%. Temperatura topnienia T_m wynosi ok. 240°C .

Jako surowiec włóknotwórczy PET jest znany od 1941 r. W latach 50-tych i 60-tych został zastosowany do produkcji folii, a w końcu lat 60-tych także do przetwórstwa wtryskowego. Od połowy lat 70-tych coraz więcej PET, najpierw w USA i Kanadzie, a następnie w Europie Zachodniej, zużywa się do wytwarzania butelek do napojów gazowanych i przewiduje się dalszy wzrost zużycia w tym sektorze.

W zależności od wartości średniej masy cząsteczkowej istnieje szereg różnych zastosowań PET do wytwarzania różnych produktów:

- $M_n=13000$ – folii (Mylar, Melinex), taśm audio-video, taśm fotograficznych, opakowań na żywność, materiałów izolacyjnych kondensatorów,
- $M_n=17000$ – włókien syntetycznych (Dacron, Terylen, Trevira),
- $M_n=20000$ – butelek na napoje,
- $M_n>25000$ – przewodów o dużej wytrzymałości mechanicznej.

Ogólnoświatowe zużycie PET wynosi obecnie ok. 15 mln. ton, z czego 10.5 mln. ton przetwarzane jest przez przemysł włókienniczy, 2 mln. ton na taśmy audio-wideo, a 2.5 mln. ton na różnego rodzaju opakowania. Prognozy światowe przewidywały, że do 2000 roku wzrost zużycia PET na opakowania wzrośnie znów o 100%.

14.2.3. Recykling PET

W ostatnich latach nastąpił dynamiczny wzrost światowej i krajowej produkcji butelek z PET. Szacuje się ich produkcję w kraju na ok. 480 mln sztuk rocznie oraz import 85 mln sztuk. PET nie stanowi bezpośredniego zagrożenia dla środowiska, jednakże ze względu na znaczny udział objętościowy w odpadach oraz wysoką odporność na czynniki chemiczne i biologiczne uznawany jest jako materiał uciążliwy. Względy ekologiczne i ekonomiczne



(wysoki koszt pozyskiwania składowisk odpadów) przemawiają za wprowadzeniem szerokiego recyklingu PET, podobnie jak odbywa się to w przypadku tradycyjnych materiałów jak szkło i papier.

Ze względu na równowagowy charakter syntezy i stopniowy wzrost makrocząsteczek, możliwy jest dla PET obok bezpośredniego recyklingu materiałowego, również recykling chemiczny zwany recyklingiem surowcowym.

- Recykling surowcowy polega on na rozkładzie makrocząsteczki na drodze reakcji degradacji i depolimeryzacji z przejściem do surowców wyjściowych lub tylko do oligomerów. Otrzymywane produkty można zużytkować jako samodzielny surowiec lub jako domieszkę do świeżych surowców potrzebnych do syntezy nowego poliestru. W przypadku PET recykling surowcowy polega na zastosowaniu procesu hydrolizy, alkoholizy/glikolizy do otrzymywania niskocząsteczkowych związków wyjściowych, które mogą być użyte ponownie do syntezy PET. Na skalę przemysłową dotychczas stosowana jest praktycznie tylko alkoholiza i glikoliza. Proces metanolizy można prowadzić przy udziale katalizatorów alkalicznych, np. octanu sodu. Reakcja przebiega z dobrą wydajnością w temperaturze 150°C–250°C w czasie ok. 4 godzin. Stosowanie katalizatorów kwaśnych powoduje, że reakcja w temperaturze 60°C–95°C jest już zakończona po 10–35 min. Prowadzenie reakcji pod ciśnieniem ma mniejszy wpływ niż rodzaj katalizatora. Dla osiągnięcia wydajności monomerów ok. 99% należy stosować ciśnienie 20–70 atm. i temperaturę 160°C–240°C. Badania kinetyki depolimeryzacji PET wskazują, że niezależnie od tego, czy degradację prowadzi się za pomocą glikolu etylenowego bądź propylenowego z użyciem tego samego katalizatora (octanu manganu) reakcja przebiega w podobny sposób, proces degradacji obserwowany metodą DSC przejawia się w występowaniu piku endotermicznego w temp. 220°C–240°C. Również dla wszystkich glikoli reakcja prowadzona w temp. 220°C kończy się w czasie 30 min.

▪ **Recykling materiałowy PET obejmuje kilka etapów:**

- zbiórka, pozyskiwanie odpadów PET,
- sortowanie,
- rozdrabnianie,
- mycie,
- rozdzielanie zanieczyszczeń (np. w postaci innych polimerów),



- powtórne przetworzenie materiału.

Recyklowane materiały nie powinny być ponownie wykorzystane do kontaktu z żywnością.

14.2.3.1. Pozyskiwanie odpadów PET

Aby zawrócić zużyte wyroby z PET do powtórnego przetwarzania, konieczne jest przejście szeregu etapów. Największe problemy organizacyjne stwarza, podobnie jak i przy innych polimerach, zbieranie odpadów. W przypadku PET są to przede wszystkim butelki po napojach i folie opakowaniowe. Ilość zbieranych opakowań ma duży, wpływ na opłacalność recyklingu. Przykładowo w USA zbiera się obecnie ok. 150 tys. ton rocznie. W Europie wiele krajów (np. Holandia, Niemcy, Szwajcaria i ostatnio Francja) wykazuje dużą aktywność w zbieraniu zużytych opakowań PET. Dopiero w roku 1993 we Francji, Szwajcarii, Niemczech i Holandii zaczęto wprowadzać zorganizowane systemy pozyskiwania odpadów z PET. Stosowano różne metody, jednakże najlepsze rezultaty przyniosło wprowadzenie zwrotnych kaucji za opakowania.

Obecnie w całej Zachodniej Europie wprowadzono tzw. „System Dualny” pozyskiwania odpadów z PET. W tym celu są tworzone narodowe i ponadnarodowe konsorcja, w skład których wchodzi różnego rodzaju organizacje gospodarcze, od producentów opakowań poprzez handlowców, konsumentów, małe firmy prowadzące pozyskiwanie odpadów aż do dużych przetwórców odpadów PET. Nie bez znaczenia jest w tym wszystkim udział organizacji ekologicznych i administracji państwowej.

Przeprowadzone próby skupu butelek po napojach PET wskazują, że jest to źródło tworzywa o wysokiej jakości.

Koszt pozyskiwania odpadów PET (segregacja, wstępne cięcie, mycie, transport, rozdrabnianie, pakowanie i zysk przedsiębiorstwa) wynosi ok. 2 zł za kilogram przemiału, co w porównaniu z ceną zbytu pierwotnego PET jest konkurencyjne.

14.2.3.2. Sortowanie odpadów PET

Ze względu na różnice parametrów przetwórstwa, wynikające chociażby ze znacznie wyższej temperatury topnienia PET niż większości innych termoplastów, zagadnienie sortowania odpadów jest bardzo istotne dla procesu recyklingu. Szczególnie ważne jest oddzielenie poliolefin i PCV. Poliolefiny powodują zmniejszenie wytrzymałości i odporności na zginanie, a PCV jako mniej odporny termicznie rozkłada się z wydzieleniem HCl, który stanowi



przyczynę hydrolitycznego rozpadu PET, jak też i innych reakcji powodujących zabarwienie polimeru. Z tego względu, idealną sytuacją byłoby zgromadzenie wyłącznie odpadów PET. Poniżej przedstawiono podstawowe metody sortowania i oczyszczania odpadów PET.

▪ **Metoda selektywnego rozpuszczania**

Metoda ta wykorzystuje możliwość selektywnego rozpuszczania tworzyw w jednym rozpuszczalniku w różnych warunkach. W tetrahydrofuranie (THF) w temp. 25°C rozpuszcza się PCV, w temp. 70°C rozpuszcza się LD – PE, w temp. 160°C HD – PE, a w 190°C i przy ciśnieniu 17 atm. rozpuszcza się PET. Tworzywa odzyskuje się przez obniżenie temperatury roztworu. Rozpuszczalnik może być używany wielokrotnie. Metoda jest trudna do technicznego zastosowania ze względu na łatwopalność THF oraz na zdolność THF do tworzenia wybuchowych nadtlenków.

▪ **Metoda elektrostatycznego rozdziału mieszaniny tworzyw**

Metoda ta oparta jest na różnicy ładunku tryboelektrycznego polimerów, których cząstki zostają naładowane elektrycznie w wyniku specjalnej procedury. Metoda ta może być z powodzeniem stosowana do odzyskiwania tworzyw z odpadów składających się z butelek po napojach wykonanych z PCV/PET oraz z PE (zakrętki).

Zabrudzone butelki są rozdrabniane na mokro i po usunięciu zanieczyszczeń, mieszanina tworzyw jest suszona i powlekana specjalnym środkiem kondycjonującym, po czym poddawana jest naładowaniu tryboelektrycznemu, a następnie właściwemu rozdziałowi. Rozdział prowadzi się dwuetapowo, w pierwszym uzyskuje się PET o czystości powyżej 99,5% oraz mieszaninę 70% PCV i 30% PET, którą poddaje się ponownemu rozdziałowi. W jego wyniku odzyskuje się PCV o czystości powyżej 99,5%, a gromadzący się przy elektrodzie ujemnej PET jest zwracany do procesu. Proces ten jest techniką suchej separacji tworzyw o dużej wydajności i niewielkim zużyciu energii. Materiał rozdzielany powinien być jednak stosunkowo czysty, suchy oraz homogeniczny pod względem dodatków (plastyfikatorów itp.).

W przypadku materiałów mocno zabrudzonych i wieloskładnikowych konieczne są dodatkowe etapy mycia i suszenia, a czasem nieodzowne jest nawet wspomaganie tej metody inną techniką rozdziału.



▪ Inne sposoby oczyszczania PET

Etap mechanicznego oczyszczania odpadów nie stanowi już dzisiaj problemów organizacyjnych ani technicznych, w przypadku gdy producenci napojów stosują wodorozpuszczalne kleje i samokurczliwe etykiety. Przy stosowaniu klejów termotopliwych konieczne jest rozpuszczenie ich w gorących, wodnych kąpielach alkalicznych.

Konieczne jest również oddzielenie metali, z uwagi na to iż są one często katalizatorami powodującymi destrukcję oraz zabarwienie polimeru. Duże części metalowe oddziela się za pomocą detektorów elektromagnetycznych, a mniejsze przez odfiltrowanie.

W celu zneutralizowania zanieczyszczeń niewiadomego pochodzenia stosuje się mycie 4% roztworem pentachlorofenolu w nafcie, przy czym PET przeznaczony do recyklingu materiałowego lub depolimeryzacji powinien przebywać w kontakcie z tym rozpuszczalnikiem przez co najmniej 2 tygodnie w temp. 40°C. Po tym procesie PET jest myty i suszony w sposób konwencjonalny. Przy kontroli czystości prowadzonej metodą chromatografii gazowej stwierdza się tylko 0.5 ppm pentachlorofenolu w recyklicie PET.

14.2.4. Procesy zachodzące w PET podczas przetwórstwa i użytkowania

Podczas przetwórstwa PET mogą zachodzić procesy:

- depolimeryzacja związana z hydrolityczną degradacją tworzywa w stanie stopionym jest szybkim procesem zrywania wiązań estrowych, akcelero-
wanym obecnością wilgoci;
- degradacja termiczna tworzywa, w wyniku termicznego rozpadu łańcucha polimeru; w procesie tym uwalnia się aldehyd octowy i formaldehyd.

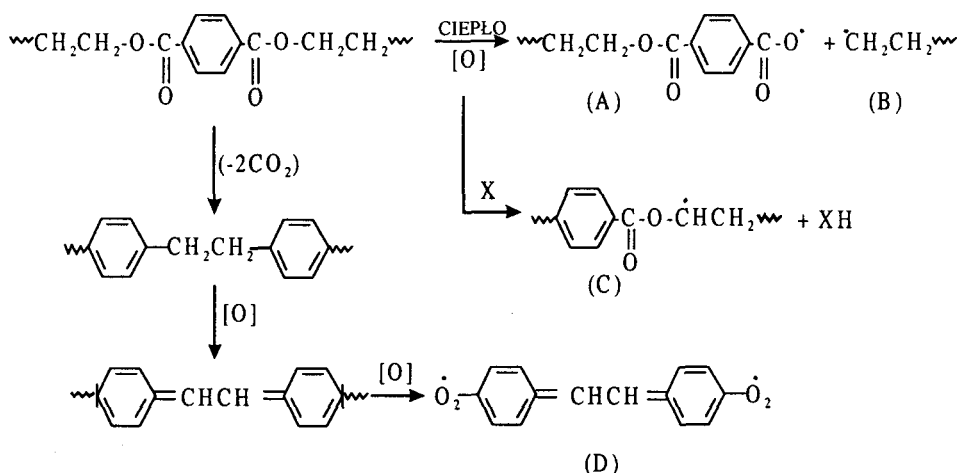
PET należy do polimerów trudnych w przetwarzaniu i wymagających szczególnych warunków ze względu na jego własności higroskopijne.

Osiągnięcie wysokiej jakości wyrobów wytłaczanych bądź wtryskiwanych wymaga intensywnego suszenia granulatu. Suszenie prowadzi się zwykle za pomocą suszarek pracujących w obiegu zamkniętym z silnymi sorbentami pochłaniającymi wodę. Jakość suszenia zależy w pierwszym rzędzie od punktu rosy powietrza przepływającego nad granulatem, jego objętości, temperatury i czasu suszenia. Czas suszenia jest istotny ze względu na dyfuzję wilgoci z wnętrza granulatu. Zbyt wysoka temperatura suszenia wilgotnego granulatu może prowadzić do jego hydrolizy. Wyższa temperatura suszenia i dłuższy czas przebywania powoduje degradację termiczną. Niższe temperatury i krótsze



czasy suszenia wywołują niedosuszenie tworzywa i w efekcie jego hydrolizę podczas przetwórstwa. Przyjmuje się, że wilgotność dobrze wysuszonego tworzywa powinna wynosić 0.006%.

W wyniku degradacji termicznej dochodzi do zażółcenia tworzywa. Zażółcenie ma istotny wpływ na wygląd wyrobów z wtórnego PET. Stopień zażółcenia świadczy o intensywności zaistniałej degradacji termicznej i termoutleniającej wskutek nieprawidłowego suszenia lub zbyt wysokiej temperatury przetwarzania lub "zmęczenia termicznego" tworzywa (wielokrotne przetwarzanie lub zastoiny tworzywa w urządzeniu przetwarzającym). Na rys. 14.6 podano schemat procesu degradacji PET.



Rys. 14.6. Schemat procesu degradacji PET

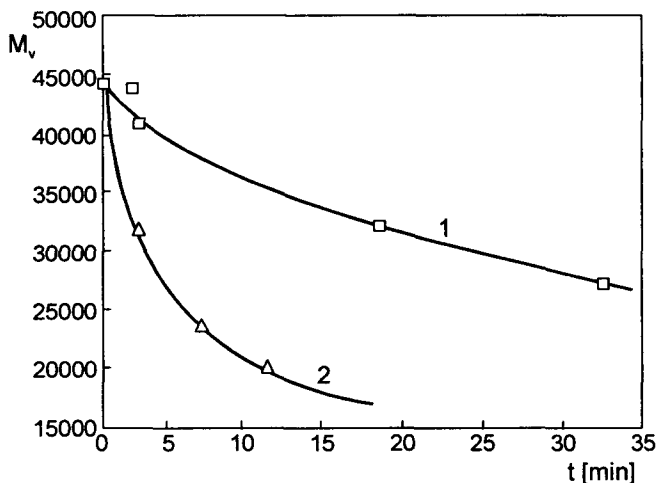
Proces degradacji PET następuje poprzez (rys 14.6):

- zerwanie łańcucha w miejscu wiązania etoxy powodujące utworzenie zakończeń w postaci rodnika karboksylowego (A) i rodnika alkilowego (B),
- oderwanie atomu wodoru, co powoduje utworzenie rodnika alkilowego (C),
- bezpośrednią dekarboksylację z następującą rekombinacją rodników prowadzącą do 1,2-podstawionego dwufenylu; po oderwaniu wodoru powstaje stilben (D).

Zachodzą również inne reakcje, np. stilben jest dalej utleniany do stilbenochinonu. Związki chinonowe są odpowiedzialne za zmianę zabarwienia tworzywa.

Fotochemiczną degradacją PET zajmowali się np. [Day i Wiles].

Degradacyjny wpływ czasu przebywania tworzywa w wylączarce zależy również od obecności innych tworzyw, w tym przede wszystkim PCV. Zależności te ilustruje wykres na rys. 14.7.



Rys. 14.7. Zmiana masy cząsteczkowej w funkcji czasu przetworstwa czystego PET(1) oraz PET zanieczyszczonego PCV (2) [Morawiec]

Z rys. 14.7 wynika, że obecność zanieczyszczeń z PCV przyspiesza degradację PET podczas przetworstwa. Również czas przebywania tworzywa powinien być skrócony do 1–3 min. w temp. 280°C. Podobny efekt jak PCV mogą wywierać pozostałości klejów do etykiet. Inne zanieczyszczenia w postaci papieru, celulozy, piasku stanowią wtrącenia nie powodujące degradacji. Jednakże mają one wpływ na wygląd i właściwości wyrobu końcowego, np. niedomyty przemiał pochodzący z butelek po napojach powoduje zmianę barwy tworzywa na skutek obecności sacharozy.

14.2.5. Przykłady projektów recyklingu realizowanych w Polsce

Projekt realizowany w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi w 1996 r.: „Technologia produkcji wyrobów foliowych z politereftalanu etylenu pozyskanego z wtórnego obiegu

surowca”. Wykonawcą projektu celowego był Zakład Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych „TERPLAST” sp. z o. o. w Sieradzu. W zakładzie tym wytwarzane są takie produkty, jak sznurek rolniczy, tasiemki dekoracyjne, liny z tworzyw sztucznych, oprócz tego świadczy usługi regranulacji odpadów z tworzyw sztucznych. Realizatorem było Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi. Z wykonawcą i realizatorem współpracowały zakłady:

- Zakład Usług Projektowo–Wdrożeniowych „PROMA” z siedzibą w Toruniu,
- Okręgowe Przedsiębiorstwo Surowców Wtórnych w Bydgoszczy, zajmujące się pozyskiwaniem surowca PET z butelek, myciem oraz właściwym rozdrobnieniem do wymaganej wielkości ziaren.

Projekt obejmował następujące cele do realizacji:

- organizacja skupu wtórnego PET,
- stymulowanie powstawania nowych regionów skupu,
- ustalenie warunków technicznych (rozmiary ziaren krajanki ze ścianek i szyjek butelek, wilgotność, czystość) dla surowca wtórnego,
- opracowanie skutecznych sposobów rozdrabniania tworzywa wtórnego PET z butelek,
- opracowanie procesu technologicznego produkcji wyrobów foliowych,
- przeprowadzenie prób technicznych produkcji wyrobów foliowych,
- opracowanie procesu technologicznego wytwarzania wyrobów foliowych,
- uruchomienie produkcji.

Projekt realizowany obecnie (rok 2000) w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN polega na rozszerzeniu możliwości recyklingu PET poprzez wytwarzanie reaktywnych mieszanin PET z innymi polimerami w wylączarce z zastosowaniem inicjatorów i kompatybilizatorów. Reaktywne mieszanie polimerów jest nowym trendem w dziedzinie mieszanin z udziałem recyklatów.

Recyklingiem odpadów PET (oraz poliolefin) zajmuje się w Polsce szereg zakładów między innymi Przedsiębiorstwo PolyEkoPlast w Pabianicach oraz Elana PET Sp. z o. o. (dane z internetu).



Rozdział ten (PET) został opracowany na podstawie wyników czterech prac dyplomowych magisterskich studentów Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska wykonanych pod moim i prof. A. Gałęskiego kierownictwem w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi (w latach 1997–2000).

Literatura uzupełniająca

1. Błędzki A.K., red. „*Recykling materiałów polimerowych*”, WNT, Warszawa (1997).
2. Day M., Wiles D. M., J. Applied Polymer Sci, **16**, 175, 191, 203, (1972).
3. Gałęski A., Bartczak Z., „*W kierunku opłacalności recyklingu materiałowego*”, Konferencja „Recykulacja tworzyw sztucznych”, s. 49, Gliwice (1997).
4. Giannotta G., „*Processing Effects on Poly(ethylene terephthalate) from Bottle Scaps*”, Polymer Eng. Science, **34**, (1994).
5. Kamal M. R., Lai-Fook R. A., Yalcinyuva T., „*Reactive Extrusion for the Hydrolitic Depolymerization of PET*”, Proc. ANTEC'94, 2896, (1994).
6. Kozłowski M. (red.) „*Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych*”, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (1998).
7. Morawiec J., „*Wtórne zastosowanie polimerów*”, referat w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Łódź (1996).
8. Schiers J. Series Ed., „*Polymer Recycling, Science, Technology and Applications*”, J.Wiley and Sons, New York (1998).
9. Szlezzyngier W., „*Tworzywa sztuczne*”, t.1 i 2, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów (1996).
10. West S. M., World Patent WO 93/23465, (1993).
11. Widong Z., „*The Effect of Thermal Histories on Crystallization of Poly(ethylene terephthalate)*”, Polymers J., **30**, 311, (1998).

14.3. Polichlorek winylu (PCV)

W krajach Unii Europejskiej dyskutuje się na temat PCV z różną intensywnością, np. w Niemczech, Austrii, Belgii oraz krajach skandynawskich PCV jest od dawna przedmiotem gwałtownych sporów i jednostronnych opinii, które doprowadziły do znacznych ograniczeń zastosowania tego tworzywa.



W Szwecji powołana przez rząd komisja do spraw recyklingu PCV przedłożyła pracę, która proponuje konieczność wyeliminowania do 2000 roku tzw. niebezpiecznych dodatków do PCV. Także Holandia uchwaliła w 1991 roku rezygnację przemysłu opakowaniowego z PCV. Dyskusja na temat PCV w Austrii doprowadziła do ograniczenia zastosowań PCV w budownictwie. Natomiast w Belgii ma być nałożony na butelki z PCV podatek ekologiczny.

Ostatnio pojawiły się na temat PCV nowe pozytywne opinie w związku z możliwością recyklingu PCV i całkowitej oceny jego wartości jako tworzywa, poczynwszy od etapu produkcji, a skończywszy na etapie wykorzystania.

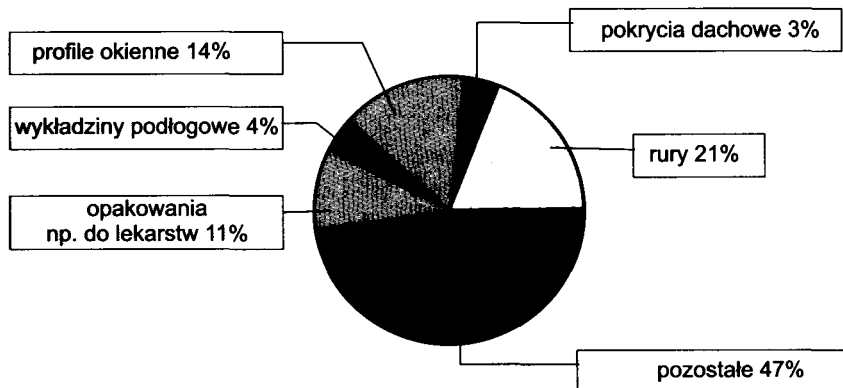
14.3.1. Właściwości PCV

Polichlorek winylu (PCV) jest wytwarzany przemysłowo od blisko 80 lat. Właściwości tego materiału były badane bardzo szeroko, a jego zakres zastosowań ulega ciągle rozszerzeniu, szczególnie w kierunku tworzywa konstrukcyjnego. Materiały potrzebne do produkcji PCV to: sole, ropa, węgiel i gaz naturalny. W procesie produkcji PCV otrzymuje się najpierw chlorek winylu przez chlorowanie etylenu, a następnie w procesie polimeryzacji rodnikowej polimer w postaci białego proszku. Polimeryzację chlorku winylu prowadzi się zwykle metodami suspensji (w ośrodku wodnym), emulsji oraz w masie. W Polsce PCV produkują trzy zakłady przemysłowe. Zdolność produkcyjna wszystkich polskich instalacji (315 tys. ton rocznie) stanowi 1.45% światowej produkcji PCV.

Właściwości PCV zależą od metod i warunków jego otrzymywania oraz masy cząsteczkowej i zastosowanych dodatków (np. plastyfikatorów). Przyjmuje się, że jest to polimer amorficzny (bardzo niski stopień krystaliczności) o temperaturze zeszklenia ok. 80°C. Polimer charakteryzuje się dużą sztywnością i dobrymi właściwościami mechanicznymi, co wynika z silnych oddziaływań polarnych węgiel – chlor w makrocząsteczce polimeru. Jednakże w temperaturze 130–170°C zaczyna się powolny rozkład PCV z wydzielaniem chlorowodoru i zmianą barwy (tworzenie sprzężonych wiązań polienowych). Aby zapobiec destrukcji w czasie przetwórstwa i użytkowania wyrobów z PCV, dodaje się do niego różne stabilizatory, które wiążą chlorowódor oraz spełniają rolę antyutleniaczy i absorberów promieniowania UV. Są to najczęściej związki cynoorganiczne oraz sole wyższych kwasów tłuszczowych.

Na rys. 14.8 przedstawiono możliwości zastosowań PCV jako tworzywa konstrukcyjnego.





Rys. 14.8. PCV jako tworzywo do różnych wyrobów użytkowych [wg Preusker]

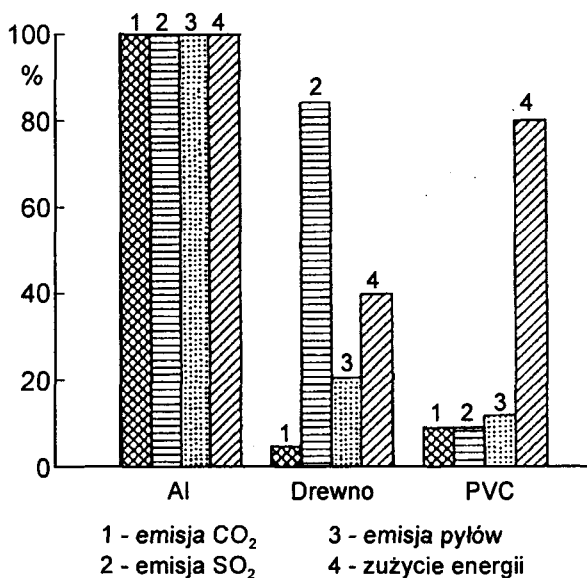
Nieplastyfikowany PCV jest w temperaturze pokojowej tworzywem sztywnym i dość kruchym (znajduje się w stanie szklistym poniżej T_g). W celu polepszenia właściwości plastycznych poprzez zmniejszenie oddziaływań międzycząsteczkowych prowadzące do obniżenia temperatury zeszklenia, polimer należy zmodyfikować:

- fizycznie – poprzez dodanie plastyfikatorów, zmiękczaczy (np. estrów kwasu ftalowego),
- chemicznie – poprzez kopolimeryzację z innymi komonomerami (np. octanem winylu, chlorkiem winylidenu, akrylonitrylem, estrami kwasu akrylowego i metakrylowego, a także z etylenem i propylenem).

Także mieszaniny PCV z chlorowanym polietylenem charakteryzują się dobrą odpornością na działanie czynników atmosferycznych, starzenie cieplne oraz dobrą udułnością mechaniczną.

14.3.2. Recykling i ekobilans PCV

Z licznych ekobilansów PCV wynika, że recykling może znacznie poprawić ekologiczną pozycję produktu z PCV. Na rys. 14.9 przedstawiono graficzne porównanie wyników ekobilansu dla profili okiennych, wykonanych z drewna, aluminium i PCV.



Rys. 14.9. Ekobilans dla profili okiennych wykonanych z różnych materiałów wg Gummi [Preusker] (repr. za zgodą red. „Polimery”)

Intensyfikację recyklingu PCV zalecił np. parlament berliński w 1995 roku, znosząc ograniczenia odnośnie stosowania PCV w elewacjach budowlanych. Raport komisji dotyczący zastosowania PCV do wyrobu profili okiennych, rur, wykładzin podłogowych oraz opakowań z punktu widzenia recyklingu można podsumować następująco:

1. wykorzystywanie oraz unieszkodliwianie PCV jest ekologicznie akceptowalne,
2. w podstawowych kierunkach zastosowania nie należy zalecać jego zastępowania.

Obecnie w Niemczech pracują już instalacje do recyklingu wszystkich ważniejszych wyrobów z PCV. Na ponad 50% opartych na PCV produktów są składane oferty recyklingowe. Recykling produktów z PCV został opisany w licznych publikacjach [Scheirs].

Opakowania z PCV, które stanowią 65% odpadów z PCV, są zbierane w Niemczech poprzez system dualny, a następnie przerabiane. Udział PCV w odpadach z tworzyw sztucznych objętych systemem dualnym stanowi ok. 5% ich całkowitej ilości. Masa opakowań z PCV, które w ten sposób były poddane recyklingowi, wynosiła w 1996 roku ok. 30 tys. ton.

Ze względu na przewidywany wzrost ilości odpadów z PCV, zwłaszcza takich jak trudne do recyklingu materiałowego kompozyty lub odpady mieszane

(np. izolacje przewodów elektrycznych), konieczne jest stosowanie obok recyklingu materiałowego recykling surowcowy. W procesie spalania PCV w piecu obrotowym otrzymuje się inne produkty surowcowe, do których należy także HCl. Obok materiałowego i surowcowego recyklingu PCV istnieje możliwość recyklingu termicznego z wykorzystaniem chlorków tworzących się w spalarniach odpadów.

Istnieje koncepcja włączenia kosztów utylizacji PCV w cenę produktów. Taka gwarancja recyklingu PCV wywołała duże zainteresowanie przedsiębiorstw. W Niemczech w 1995 roku powstała spółka Deutsche PCV Recykling GmbH, której założycielami było 20 przedsiębiorstw wytwarzających, importujących i przerabiających PCV. Celem spółki jest objęcie recyklingiem możliwie jak największej ilości zużytego PCV. Może ona stosować wszystkie rodzaje recyklingu lub też popierać odpowiednie działania recyklingowe. Działania te rozciągają się na stare produkty z PCV, jak również na pozostałości soli pochodzących z PCV przekazywanego do spalarni śmieci. Współpraca z różnymi branżami ma na celu zainicjowanie nowych kierunków recyklingu i ma optymalizować metody recyklingu. Zadaniem spółki jest finansowanie systemu zbierania, zagospodarowania i transportu między innymi poprzez odpłatne udzielanie licencji na stosowanie znaku użytkowego, w celu zachęcenia użytkowników do zwrotu produktów z PCV. Wytwórcy tych produktów uzyskują możliwość wliczenia do ceny produktu kosztów związanych z unieszkodliwianiem i przerobem odpadów.

14.3.3. Wyroby z PCV – profile okienne

Pierwsze okna z PCV były instalowane z górą 30 lat temu. Obecnie znajduje się w użytkowaniu ok. 12 mln. okien z PCV. W najbliższych jednak latach przewiduje się, że ok. 1.5 mln. okien z PCV będzie usunięta przez co powiększy liczbę odpadów z PCV.

Profile okienne są wykonywane z PCV niemodyfikowanego (bez plastifikatorów, które w procesie użytkowania mogłyby przechodzić do środowiska) zawierającego stabilizatory i inne dodatki poprawiające stabilność PCV na ciepło i światło.

Zalety profili okiennych z PCV:

- a) stosowanie ich jest ekologicznie i ekonomicznie uzasadnione,
- b) wykazują dobrą wytrzymałość mechaniczną i długi czas życia,
- c) nie wymagają zabiegów pielęgnacyjnych, takich jak malowanie czy zabezpieczanie przed korozją,



- d) absorbują hałas,
- e) słabo przewodzą ciepło, tworzą zatem dobrą izolację cieplną (powodując oszczędności w ogrzewaniu i przez to pośrednio zmniejszają emisję CO₂ do atmosfery),
- f) są recyklowalne we wszystkich stadiach ich wytwarzania, przetwarzania (resztkowe produkty) i użytkowania; nawet okna stare mimo zmiany barwy (zażółcenie) przydatne są do recyklingu,
- g) ich ekobilans jest porównywalny (a nawet nieco lepszy) od okien drewnianych, jednakże możliwość ich recyklingu bilans ten poprawia.

Około 50% rynku okien dotyczy okien z PCV. Średnie okno zawiera ok. 18 kg PCV, co stanowi 38% całego ciężaru (34% szkło, 24% metale i 4% inne materiały). Recykling całych starych okien obejmuje trzy główne składniki, które należy oddzielić. Zgnieciona mieszanina PCV, metalu, szkła, gumy i być może drewna przechodzi najpierw przez rotujący magnetyczny bęben, w którym usuwane są żelazne części mieszaniny. Następnie materiał przepuszczany jest przez sita i rozdzielany na frakcje zależne od rozmiaru cząstek. W dalszej części procesu usuwane są części metali nieżelaznych i gumy (w separatorze gumy). Drewno i szkło usuwane są na stołach wibracyjnych. W strumieniu powietrza lżejsze cząstki PCV oddzielają się od szkła. Tylko PCV, które jest całkowicie wolne od resztek metali, może być dalej przetwarzane (metale mogą przyspieszać degradację PCV). Cząstki PCV są łamane i cięte na mniejsze o rozmiarach 2–8 mm. Następnie materiał jest myty wodą i suszony w gorącym powietrzu. Granulki PCV są przesiewane na cztery frakcje o różnych rozmiarach, z których ewentualnie oddzielane są resztkowe zawartości np. gumy. Po tym procesie następuje oddzielenie kolorowych lekko zdegradowanych ziaren PCV od białych ziaren.

Więcej o metodach separacji w recyklingu PCV dowie się czytelnik z literatury uzupełniającej.

Otrzymane granulki PCV są przygotowane do produkcji nowych profili okiennych, w których materiał z recyklingu stanowi wewnętrzną część (do 80%), zewnętrzną część okien tworzy świeży materiał. W tabeli 1 podano procentowy udział okien z PCV w porównaniu z oknami drewnianymi w kilku krajach europejskich.



Tabela 14.2. Udział procentowy profili okiennych wykonanych z różnych materiałów (dane z 1995 roku wg Roder)

Kraj	Drewno [%]	PCV [%]	Aluminium [%]
Polska	68.4	28.1	3.5
Niemcy	29.0	47.5	23.4
Szwecja	49.5	7.8	42.7
Włochy	51.3	12.5	36.2
Francja	39.6	33.8	26.5

Wnioski są następujące:

- profile okienne z PCV nie wykazują zagrożenia dla zdrowia,
- zużycie energii i wymagania dotyczące materiałów potrzebnych do produkcji okien z PCV są relatywnie niskie,
- okna z PCV są całkowicie recyklowalne,
- badania ekonomiczne i ekobilanse jednoznacznie wskazują na korzyści związane z wyborem PCV do produkcji profili okiennych.

14.3.4. Ogólny mechanizm fotodegradacji PCV

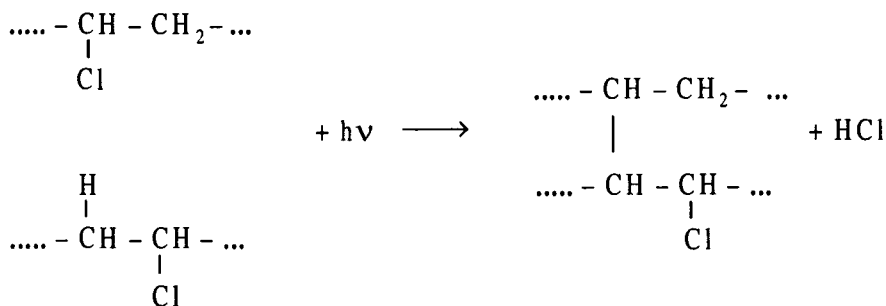
Polichlorek winylu w warunkach jego użytkowania jest poddany działaniu podwyższonej temperatury oraz promieniowania UV (np. profile okienne), które prowadzą do degradacji polimeru.

Procesy fizykochemiczne zachodzące w polimerach podczas napromieniania światłem ultrafioletowym odbywają się poprzez wzbudzenie cząsteczek po pochłonięciu kwantu energii, a następnie utworzenie wolnych rodników. Wolne rodniki mogą reagować z łańcuchem polimeru lub ze sobą, prowadząc do wydzielania wodoru, powstawania wiązań podwójnych, pękania łańcuchów na drodze reakcji wymiany czy przesunięcia wartościowości. Rekombinacja rodników może prowadzić do usieciowania polimeru (rozdz. 9.3).

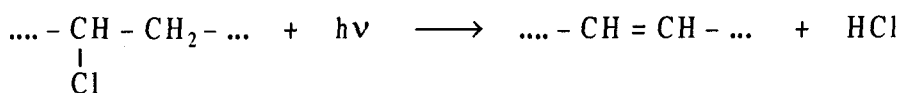
W przypadku PCV można zaproponować następujący mechanizm tworzenia wiązań podwójnych i poprzecznych (usieciowanie):



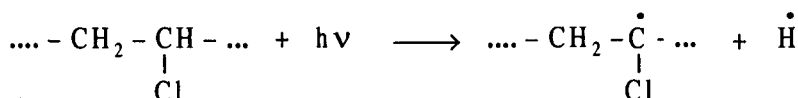
1. międzycząsteczkowe odszczepienie HCl:



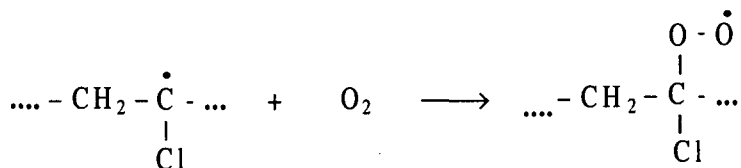
2. wewnątrzcząsteczkowe odszczepienie HCl:



W obecności tlenu, np. z powietrza, reakcje fotochemiczne będą zachodzić w sposób o wiele bardziej skomplikowany. Według Chapiro, który badał procesy zachodzące w polichloroku winylu pod wpływem promieniowania γ , w wyniku naświetlania powstaje makrorodnik

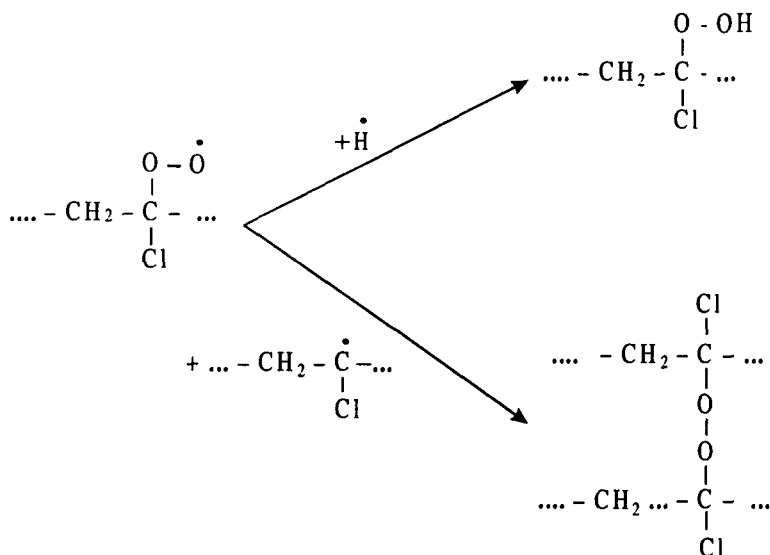


który, reagując z tlenem z powietrza, daje rodnik nadtlenny:



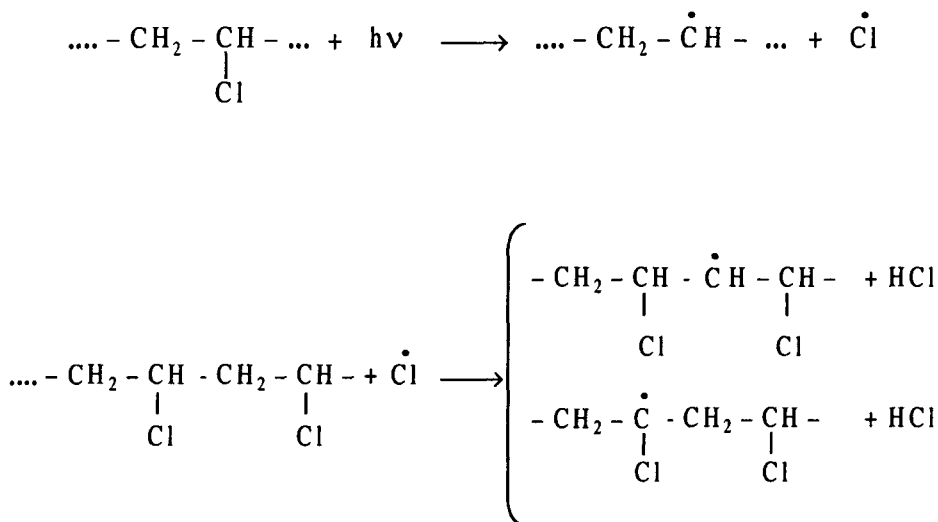
Wolny rodnik nadtlenny stabilizuje się przez wytworzenie wodoronadtlenku lub przez reakcję z makrorodnikiem, dając strukturę usieciowaną:





Za powstawaniem struktur nadtlenkowych w napromieniowanym PCV opowiada się Loy w oparciu o wyniki badań metodą rezonansu paramagnetycznego oraz Ulińska, która potwierdziła stabilizację wodoronadtlenkową rodników nadtlenkowych.

W procesie fotodegradacji PCV obserwuje się znaczne ilości wydzielanego HCl i wodę. Ponieważ energia dysocjacji C – Cl jest mniejsza od C – H (o 20 kcal/mol), oderwany najpierw od łańcucha polimeru chlor może reagować z wodorem łańcucha w następującej reakcji:



Obecność HCl przyspiesza reakcję odszczepienia chloru, prowadząc do dalszej degradacji polimeru według mechanizmu rodnikowego prowadzącego do powstania wiązań podwójnych lub usieciowania.

W procesie degradacji i fotodegradacji PCV mogą powstawać (oprócz HCl) związki bardziej złożone (np. dioksyny), szkodliwe dla organizmów żywych.

Procesem degradacji PCV zajmowało się od z górną 30 lat wielu badaczy, np. [Hay, Cox, Geddes, Kamal].

Literatura cytowana i uzupełniająca

1. „*Degradation and Stabilization of Poly(vinyl chloride)*”, Elsevier Pub., London (1984).
2. Błedzki A.K., ed. „*Recykling polimerów*”, PWN, Warszawa (1997).
3. Chapiro A., „*J. Chem. Phys.*”, **53**, 895, (1956) i „*Radiation Chemistry of Polymeric Syst.*”, Int. Pub., London (1962).
4. Cox W.C., Crowford D.J., Peill P.L.D., *J. Appl. Polymer Sci.* **16**, 83 (1972).
5. Geddes W.C., „*Rubber Reviews*”, (1967), Technical Reviews, No 31, „*Mechanism of PVC Degradation*”, (1969).
6. Gummi H., Fasern, *Kunststoffe*, **4**, (1992).
7. Hay J.N., *J. of Polymer Sci.*, A-1, **8**, 1201, (1970).
8. Kamal M.R., Kaissy M.M. El., Avedesian M.M., *J. Appl. Polymer Sci.*, **16**, 83 (1972).
9. Koleska J.T., Wartman L.H., „*Poly (vinyl chloride)*”, Macdonald Polymer Monographs (1978).
10. Loy B.L.R., *J. Phys. Chem.* **65**, 58, (1961).
11. Obłój-Muzaj M., Świerż Motynia B., Szablowska B., „*Polichlorek winylu*”, WNT, Warszawa (1997).
12. Preusker W., „*Polimery*”, **41**, 613, (1996).
13. Roder H., „*Polimery*”, **41**, 663, (1996).
14. Ulińska A., „*Polimery. Tworzywa wielkocząsteczkowe*”, **11**, 522 (1966).
15. Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne*”, WNT, Warszawa (2000).
16. Zeszyt poświęcony tematyce poli(chloru winylu), *Polimery*, **41**, Nr 11-12, (1996).



14.4. Źródło i rola zanieczyszczeń i niehomogeniczności strukturalnych w recyklatach

Sukces w procesie recyklingu zależy od czystości i homogeniczności odpadów plastikowych. W porównaniu z polimerem oryginalnym (przetwarzanym po raz pierwszy) materiał recyklowany różni się właściwościami mechanicznymi i odpornością na degradację. Spowodowane jest to zarówno zmianami na poziomie cząsteczkowym (strukturalne nieregularności polimeru, wynikające z postępu degradacji), jak i udziałem innych polimerów, obecnością różnych związków organicznych i nieorganicznych, tj. tzw. niepolimerowymi zanieczyszczeniami.

14.4.1. Strukturalne niehomogeniczności polimerowe

Strukturalne nieregularności w łańcuchu polimerowym tworzą się podczas jego przetwarzania w wysokich temperaturach oraz w czasie długiego procesu użytkowania. Badania PE, PP, PS i PVC dostarczają wystarczającej informacji o chemicznym charakterze powstających nowych grup funkcyjnych i mechanizmach ich tworzenia się w procesie degradacji czy utleniania. Nienasycone wiązania winylenowe, winylidowe czy winylowe powstają podczas przetwarzania PE. Izolowane i sprzężone grupy winylenowe ($-\text{CH}=\text{CH}-$, $(-\text{CH}_2=\text{CH}_2-)_n$) są charakterystyczne dla przetwarzanego PVC i PS. Proces tworzenia wiązań sprzężonych w procesie utleniania prowadzi do zmiany masy cząsteczkowej polimeru i właściwości materiału. Podstawowe grupy w łańcuchu polimeru powstające w procesie utleniania to:

- wodoronadtlenki,
- alifatyczne grupy karbonylowe,
- nienasycone grupy karbonylowe,
- fenyłowe, sprzężone grupy karbonylowe,
- alifatyczne grupy hydroksylowe,
- grupy karboksylowe,
- grupy estrowe.

Spektroskopowe badania w zakresie podczerwieni służą do identyfikacji tych indywidualnych grup funkcyjnych. Struktury te są chromoforami uczulającymi fotodegradację recyklatów (patrz rozdział o fotodegradacji polimerów). Recyklaty z różnych źródeł mogą zawierać różne stężenia w/w grup i przeto

mogą różnić się stabilnością. Chemiczne zmiany powstające w wyniku degradacji polimerów są nieodwracalne. Szybkość ich tworzenia się jest większa w recyklatkach niż w materiale oryginalnym.

14.4.2. Niepolimerowe zanieczyszczenia

- Fragmenty cząsteczkowe tworzone podczas fotoutleniania czy fotolizy wyjściowych polimerów np. acetofenon z PS, które mogą być uczulaczami i potencjalnymi truciznami.
- Resztki katalizatorów polimeryzacji, które wpływają nie tylko na morfologię, ale także na odporność starzeniową polimerów szczególnie recyklatów. W recyklatkach z różnych źródeł mogą znajdować się różne resztkowe katalizatory w zależności od technologii produkcji polimeru. W przypadku nowoczesnych produktów poliolefinowych stężenie resztkowych katalizatorów metali przejściowych jest zwykle bardzo niskie. Katalizatory te różnią się ich pro-utleniającą aktywnością np. Ti i Al z katalizatorów Zieglera – Natty są słabymi proutleniaczami w porównaniu z resztkowym chromem z katalizatorów opartych na krzemionce (silica). Powodują one wzrost stężenia końcowych grup winylowych w PE, co czyni materiał podatnym na utlenianie i usieciowanie.
- Różne tlenki lub jony metali wprowadzone podczas przetwarzania (np. z maszyn i urządzeń lub napełniaczy). Najpospolitsze i najbardziej niebezpieczne metaliczne zanieczyszczenia wprowadzone w ten sposób do polimerów to jony miedzi i żelaza. Metale te przyspieszają degradację utleniającą polimerów.
- Resztki barwników (rozpuszczalne), pigmentów (nierozpuszczalne), farby drukarskiej. Niektóre z w/w produktów mogą ulegać fotolizie i tym samym aktywować degradację polimeru.
- Resztki tłuszczów i materiałów oleistych.
- Resztki klejów.
- Stabilizatory. Resztkowe stężenie aktywnych stabilizatorów (z oryginalnych polimerów) może zostać zredukowane poniżej minimum, które nie wystarcza do ochrony polimeru przed powstałymi nowymi nadtlennkami.



14.4.3. Możliwość poprawy własności recyklatów

Aktualnie istnieją dwie podstawowe koncepcje zmierzające do poprawy właściwości recyklatów:

- restabilizacja recyklatów,
- reaktywne mieszaniny recyklatów.

Zarówno oryginalne polimery, jak i recyklaty wymagają stabilizatorów przeciwko degradacji. Proces restabilizacji zaproponowany przez niektórych autorów polega na powtórным dodaniu do recyklatów nowych aktywnych stabilizatorów zapewniających optymalną ochronę tworzywa przed zniszczeniem powodowanym np. przez światło czy ciepło, co prowadzi do osiągnięcia dobrych właściwości mechanicznych powtórnie przetworzonego tworzywa. Stwierdzono, że po podaniu stabilizatora Recyklostab 451 (zawierającego antyutleniacze i kostabilizatory) do recyklowanego PP otrzymuje się materiał o dobrych właściwościach fizycznych. Ten stabilizator jest znacznie bardziej efektywny niż normalnie stosowany Irganox B215.

W przypadku niektórych recyklatów poprawa ich właściwości może być osiągnięta przez dodanie związków reaktywnych. Dodatki te mogą działać bezpośrednio z zanieczyszczeniami w wyniku reakcji chemicznych lub tworzenia kompleksów, co prowadzi do zapobiegania dalszej destrukcji materiału.

Druga koncepcja poprawy właściwości mechanicznych recyklatów polega na możliwości tworzenia reaktywnych mieszanin recyklatów, stosując kompatybilizatory, stabilizatory oraz związki reaktywne w procesie przetwórstwa (w wylączarce). Otrzymuje się reaktywne mieszaniny o optymalnych właściwościach mechanicznych.

Różnorodne utlenione struktury powstałe w zdegradowanym polimerze podczas starzenia czy recyklingu nie są z polimeru ekstrahowalne i nie są przeto groźne dla środowiska. Jednakże pewne niskocząsteczkowe produkty degradacji, łatwo dyfundujące mogą stanowić zagrożenie dla organizmów. Wszystkie polimery objęte recyklingiem (stosowane szczególnie w kontakcie z produktami żywnościowymi) muszą posiadać uregulowania prawne dotyczące ich stosowania. Pomimo problemów ekonomicznych (cena produktów oryginalnych waha się, co stwarza trudności w obliczeniach opłacalności recyklingu), problemów technicznych i pewnych ograniczeń w zastosowaniach recyklatów, rynek recyklatów rośnie, zastępując w części materiały oryginalne. Ekologiczne perspektywy na koniec milenium to dążenie, by co najmniej 25% całkowitej produkcji plastików było zastąpionych ich recyklatami.



Literatura uzupełniająca

1. Andreas H., „*PVC Stabilizers*” w „*Plastics Additives Handbook*” (Gachter R., Muller H., Eds.), 3rd Edition, Hanser Publishers, 271, Munich (1990).
2. Chan M. G., „*Metal Deactivators*” w „*Oxidation Inhibition in Organic Materials*” (Pospisil J., Klemchuk P.P., Eds.), Vol. 1, 225, CRC Press, Boca Raton (1990).
3. Ennis R. S., „*Controlled Degradation of Plastics: Environmental Toxicity*” w „*Handbook of Polymer Degradation*” (Hamid S.H., Amin M.B., Maadhah A. G., Eds.), M. Dekker Inc., 383, New York (1992).
4. Ogando J., „*Plast. Technol.*”, (7), 56, (1993).
5. Pfaendner R., Herbst H., Hoffmann K., „*Innovative Concept for the Upgrading of Recyclates by Restabilization and Repair Molecules*”, Marcomol. Symp., **135**, s. 97, (1998).
6. Pospisil J., Horak Z., Krulis Z., Nespurek S., „*The Origin and Role of Structural Inhomogeneities and Impurities in Material Recycling of Plastics*”, Marcomol. Symp., **135**, 247, (1998).
7. Pospisil J., Nespurek S., „Marcomol. Symp.”, **115**, 143, (1997).
8. Pospisil J., Sitek F., Pfaendner R., „*Polym. Degrad. Stab.*”, **48**, 351, (1995).
9. Scheirs J., Bigger S.W., Billingham N.C., „*Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*”, 1873, (1992).
10. Swift G., „*Polymer News*”, **19**, 102, (1994).

14.5. Ekonomiczne i ekologiczne aspekty gospodarki odpadami z tworzyw sztucznych na przykładzie doświadczeń niemieckich¹⁾

14.5.1. Zagadnienia ustawodawcze

Obecny system wykorzystania poużytkowych odpadów z tworzyw sztucznych w Niemczech opiera się na obowiązującym tam ustawodawstwie, na które składają się następujące dokumenty:

- Ustawa o recyklingu, zalecająca w pierwszej kolejności unikanie powstawania odpadów, wykorzystywanie ich, jeśli już powstaną, a dopiero w ostateczności składowanie na wysypiskach, po uprzednim uzasadnieniu niemożliwości ich utylizacji.
- Wymagania techniczne (TA) dotyczące odpadów komunalnych, dopuszczające w ciągu najbliższych dziesięciu lat składowanie wyłącznie takich substancji, w przypadku których straty w wyniku prażenia wynoszą mniej niż 5% masowych.
- Rozporządzenie w sprawie opakowań, nakładające obowiązek ich odbioru na sprzedawców wprowadzających je do obrotu; dopuszczona jest przy tym możliwość zaangażowania prywatnych instytucji zajmujących się usuwaniem odpadów.

Gospodarce odpadami komunalnymi dodatkowo narzucono warunek, aby w ciągu najbliższych pięciu lat ilość opakowań objętych recyklingiem wzrosła do 80% wszystkich zużywanych opakowań, przy czym 80% tej ilości musi być wykorzystane jako surowce wtórne; zatem ostatecznie 64% zużywanych opakowań winno być powtórnie wykorzystane materiałowo.

Dlatego też handel, przetwórcy i producenci tworzyw sztucznych w Niemczech utworzyli tzw. Niemiecki System Dualny (Duales System Deutschland, DSD), obejmujący odpady z gospodarstw domowych. W przypadku opakowań z tworzyw sztucznych wykorzystywanych w przemyśle zostały utworzone odrębne instytucje mianowicie:

¹⁾ Opracowanie na podstawie referatu wygłoszonego na Seminarium „Gospodarka odpadami z tworzyw sztucznych na przykładzie doświadczeń niemieckich”, Jachranka k/Warszawy 1996 r. przez Johannes Brandrup z Verband der Kunststoffherzeugenden Industrie (VKE), Frankfurt (Niemcy) oraz artykułu autora w „Polimery”, 42, s. 655 (1997) pod tytułem „Gospodarcze i ekologiczne aspekty przerobu odpadów z tworzyw sztucznych”.



- Spółka RIGK (Ruckführung industrieller und gewerblicher Kunststoffverpackungen GmbH) zajmująca się utylizacją przemysłowych opakowań z tworzyw sztucznych (gromadzenie i wykorzystanie wypełnień z tworzyw spienionych i folii);
- Spółka FAF (Folierverwertungsgesellschaft mbH) zajmująca się utylizacją folii (gromadzenie i wykorzystywanie folii kurczliwych);
- Spółka EPSY GmbH (gromadzenie i wykorzystanie wyrobów ze spienionego polistyrenu).

Ustanowienie przedstawionego powyżej pakietu przepisów prawnych zostało uznane za konieczne i zaakceptowane również przez niemiecki przemysł tworzyw sztucznych. Celem ich jest dokonanie przemian gospodarczych obejmujących oszczędne gospodarowanie zasobami surowcowymi, minimalizacja emisji szkodliwych substancji i zachowanie środowiska naturalnego dla przyszłych pokoleń, także zmniejszenie powierzchni składowisk odpadów.

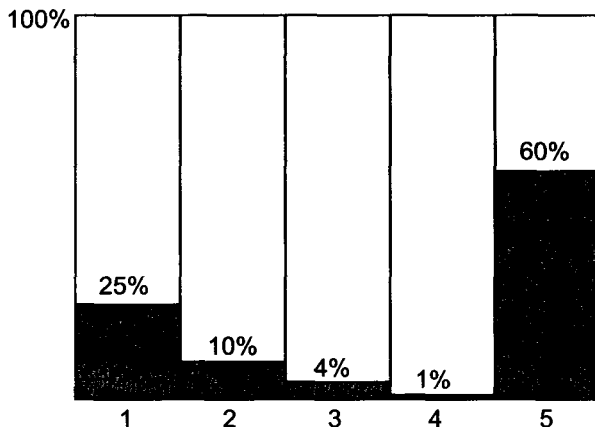
Przemysł tworzyw sztucznych już w bardzo wczesnej fazie dyskusji dotyczącej rozporządzenia o opakowaniach z tworzyw sztucznych zwrócił uwagę na następujące sprawy:

- Pojedyncze opakowania z tworzyw sztucznych mają bardzo małą masę; 63% opakowań waży mniej niż 10 g i z tego powodu są one bardzo wydajnymi materiałami opakowaniowymi. Ich udział masowy we wszystkich opakowaniach wynosi wprawdzie tylko 10%, ale służą one do opakowania ponad 42% wszystkich towarów sprzedawanych detalicznie. Wyeliminowanie tworzyw sztucznych z dziedziny opakowań spowodowałoby pogorszenie, a nie polepszenie sytuacji dotyczącej odpadów.
- Małe wymiary i zabrudzenie opakowań powodują, że zbieranie i przygotowanie odpadów z tworzyw sztucznych do ich ponownego wykorzystania jest drogie. Początkowo uważano, że odpady z tworzyw sztucznych powinny pozostać w odpadach i ze względu na dużą wartość opałową (tzw. zamrożona ropa naftowa) powinny być wykorzystywane do podtrzymywania palenia śmieci. Jednak spotkało się to z ostrą krytyką ze strony obrońców środowiska, którzy uzyskali aprobatę ministerstwa ochrony środowiska; ostatecznie ustalono, że odpady z tworzyw sztucznych będą wykorzystywane materiałowo.
- Również bez echa pozostały uwagi dotyczące terminów wprowadzenia w życie rozporządzenia. Stwierdzono, że 5 lat to zbyt krótki okres na to, aby 64% odpadów mogło zostać zagospodarowane jako pełnowartościowy surowiec.



14.5.2. Stan obecny

Z ogólnego obrotu DSD, wynoszącego ok. 4 mld DEM, ok. 1,5 mld DEM wydawane jest na zbieranie, sortowanie i wykorzystanie tworzyw sztucznych. W 1994 r. zebrano 546.500 t odpadów tworzyw sztucznych; wykorzystano z nich 461 100 t, w tym surowcowo 52.000 t, a udział eksportu wynosił 256.000 t. Rysunek 14.10 przedstawia procentowy udział różnych odpadów z tworzyw sztucznych przerobionych w 1995 r.



Rys. 14.10. Procentowy udział różnych odpadów z tworzyw sztucznych przerobionych w 1995 r. (repr. za zgodą red. „Polimery”)

- 1 – folie PE,
- 2 – butelki PE,
- 3 – kubki PS, PP,
- 4 – styropian,
- 5 – tworzywa sztuczne mieszane PE, PP, PS (przeważnie eksport)

Obawy przemysłu tworzyw sztucznych dotyczące możliwości wykorzystania w przetwórstwie materiałowym aż 64% znajdujących się w obrocie opakowań z tworzyw sztucznych potwierdziły się w praktyce. Tylko 1/3 tej ilości odpadów (tzn. 21% łącznej ich ilości w przeliczeniu na zużyte opakowania z tworzyw sztucznych) mogło zostać zużytkowane jako surowce wtórne. Były to przede wszystkim butelki, duże kawałki folii, częściowo pojemniki, jak również spieniony polistyren. W związku z rozporządzeniem o opakowaniach, wymagającym aż 64-proc. ich wykorzystania materiałowego, konieczny stał się eksport zużytych opakowań do innych krajów. Zostały wdrożone procesy wtórnego surowcowego wykorzystania odpadów, w których obok pirolizy wykorzystano także procesy uwodornienia, zgazowania i termolizy; odpady tworzyw wykorzystano również jako środek redukcyjny w wielkich piecach. Ponieważ wszystkie te sposoby są deficytowe i nie zapewniają zysków z ich stosowania, wymagają więc dofinansowania w postaci opłat środowiskowych.

Zbieranie, sortowanie i przerób różnorodnych odpadów pochodzących z gospodarstw domowych wymaga od gospodarki narodowej nakładów wynoszących ok. 3000 DM/t (rys. 4), z czego tylko 500–800 DEM/t związane jest z właściwym przerobem. Ponad 1500 DM/t to koszt zbierania i sortowania odpadów.

W obszernej, specjalistycznej ekspertyzie wykonanej przez trzy renomowane placówki naukowe (Uniwersytet w Kaiserslautern, Politechnika w Berlinie i Instytut Fraunhofera w Monachium), dotyczącej bilansu ekologicznego różnych kierunków wykorzystania odpadów z tworzyw sztucznych (materiałowego, surowcowego i energetycznego), dokonano interesującej, szczegółowej oceny wpływu podstawowych kierunków (a nie tylko poszczególnych procesów) wykorzystania odpadów na środowisko naturalne.

Oceniono także określone w ustawie o recyklingu cele i działania: oszczędzanie zasobów naturalnych, zmniejszenie ilości odpadów oraz minimalizacja emisji. W oddziaływaniu emisji na środowisko naturalne uwzględniono przy tym zwłaszcza udziały w efekcie cieplarnianym, eutrofizacji (przenawożeniu) wód i zakwaszeniu gleby.

Wyniki ekspertyzy

- Istnieją uniwersalne procesy surowcowego i energetycznego wykorzystania odpadów, które po ewentualnym sortowaniu pozwalają na przetwarzanie wszystkich rodzajów odpadów z tworzyw sztucznych. Procesy te mają stanowić miernik poziomu korzyści ekologicznych i mają pod tym względem przewagę nad tradycyjnymi sposobami gospodarowania, tzn. wytwarzania produktów z surowców pierwotnych i składowania ich po zużyciu.
- Wykorzystanie materiałowe możliwe jest jedynie do przetwarzania niektórych rodzajów odpadów (np. butelki lub duże torby), jak również do wytwarzania tylko pewnego rodzaju produktów, takich jak grube folie i grubościennie produkty z mieszanych tworzyw sztucznych, co stanowi ok. 25% mas. sumarycznej ilości odpadów.
- Procesy recyklingu materiałowego nie są w żadnym przypadku lepsze pod względem ekologicznym od procesów uniwersalnych; np. w odniesieniu do utylizacji odpadów folii recykling materiałowy jest ekologicznie bardziej uciążliwy niż recykling surowcowy lub energetyczny.
- Pod względem ograniczenia ilości odpadów, procesy recyklingu materiałowego są w każdym analizowanym przypadku gorsze niż procesy uniwersalne.



- Jako kryterium oceny korzyści poszczególnych procesów na rzecz środowiska i miarę ich skuteczności należy przyjąć wartość nakładów niezbędnych do wstępnego przygotowania odpadów do przerobu oraz stopień, w jakim te procesy przyczyniają się do zaoszczędzenia surowców naturalnych.

14.5.3. Wnioski wpływające z niemieckich doświadczeń

- Nakazana przez niemieckie ustawodawstwo ilość odpadów do obowiązkowego wykorzystania wymaga ponoszenia dużych kosztów. Bardziej realistyczne jest ograniczenie przerobu i kierowanie się względami pragmatycznymi, bez ustawowego precyzowania ilości odpadów przewidzianych do przerobu. Pozwoliłoby to na ograniczenie recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych wyłącznie do większych przedmiotów, takich jak butelki i folie. Pojemniki (kubki) o masie 6 g stanowiłyby przypadek graniczny. Zastosowany system zbierania odpadów ograniczyłby wprowadzie ilość odpadów (3–4 kg na osobę), ale ich odbiór wykonywany pod nadzorem punktów odbioru zapewniłby właściwą jakość tych odpadów. Tworzenie kosztownego terytorialnego systemu odbioru odpadów stałoby się zbyteczne. Ten pomysł wykorzystała zresztą większość krajów europejskich, w których dyskusje nad problemem utylizacji odpadów prowadzi się z punktu widzenia praktycznego.

- Czas realizacji musi być dopasowany do możliwości wykonawczych.

Nikt nie jest np. w stanie wyciągnąć odpowiednich wniosków z wykazywanych nieznacznych różnic pomiędzy poszczególnymi metodami recyklingu materiałowego, surowcowego i energetycznego. Odnosi się to zwłaszcza do powszechnie nieakceptowanego recyklingu energetycznego.

- Gdyby można było uwolnić się od tych ograniczeń, łatwe byłoby wskazanie korzystniejszych ekonomicznie sposobów wykorzystania odpadów, takich jak np.:

- gromadzenie dużych odpadów w systemie dostarczycielskim z pozostawieniem drobnych odpadów (ok. 60%) w śmieciach;
- gromadzenie oddzielnie śmieci mokrych (zdatnych do kompostowania) i suchych;

wykorzystanie suchej frakcji, składającej się z papieru, tworzyw sztucznych itp., jako paliwa wtórnego lub normalnego.



15. POLSKIE UWARUNKOWANIA PRAWNE DOTYCZĄCE ODPADÓW (także z tworzyw sztucznych)

15.1. Wybrane fragmenty ustawy o odpadach (nowelizowanej w 2000 roku)

USTAWA z dnia 27 czerwca 1997 r. O odpadach (Dz. U. Nr 96, poz. 592) (Zmiany: Dz. U. Nr 88, poz. 554; z 1998 r. Nr 106, poz. 668; z 2000 r. Nr 12, poz. 136, Nr 22, poz. 272).

Rozdział 1 - Przepisy ogólne

Art. 1

Ustawa określa zasady postępowania z odpadami, a w szczególności zasady zapobiegania powstawaniu odpadów lub minimalizacji ich ilości, usuwania odpadów z miejsc powstawania, a także wykorzystywania lub unieszkodliwiania odpadów w sposób zapewniający ochronę życia i zdrowia ludzi oraz ochronę środowiska.

Art. 2

Przepisy ustawy stosuje się także do postępowania ze zużytymi opakowaniami.

Art. 4.

1. Powstawanie odpadów powinno być eliminowane lub ograniczane przez wytwarzających odpady i odbiorców odpadów niezależnie od stopnia uciążliwości, bądź zagrożeń dla życia lub zdrowia ludzi oraz dla środowiska, a także niezależnie od ich ilości lub miejsca powstania.
2. Działania powodujące lub mogące powodować powstawanie odpadów powinny być planowane, projektowane i prowadzone tak, aby:
 - zapobiegały powstawaniu odpadów,
 - zapewniały bezpieczne dla środowiska wykorzystywanie odpadów, jeżeli nie udało się zapobiec ich powstaniu,



- zapewniały zgodny z zasadami ochrony środowiska sposób postępowania z odpadami, których powstaniu nie udało się zapobiec lub których nie udało się wykorzystać.

Art. 5

1. Wykorzystywanie odpadów polega na ich użyciu w celach:

- przemysłowych, w tym energetycznych, a także budowlanych, jako surowców wtórnych w całości lub w części, bezpośrednio lub przez przetwarzanie,
- nieprzemysłowych, a w szczególności do kształtowania powierzchni gruntów lub ich dostosowywania do określonych potrzeb, a także do nawożenia lub ulepszania gleby.

2. Unieszkodliwianie odpadów polega na poddaniu ich procesom przekształcenia biologicznego, fizycznego lub chemicznego w celu doprowadzenia ich do stanu, który nie stwarza zagrożeń dla życia lub zdrowia ludzi oraz dla środowiska.

3. Unieszkodliwianiem odpadów w rozumieniu niniejszej ustawy jest także składowanie odpadów.

Art. 6

Odpady klasyfikuje się w zależności od źródeł powstawania, stopnia uciążliwości bądź stwarzania zagrożeń dla życia lub ludzi oraz dla środowiska.

Rozdział 2 - Zasady postępowania z odpadami

Art. 7

Wytwarzający odpady jest zobowiązany do stosowania takich sposobów produkcji i form usług lub wykorzystywania surowców i materiałów, które zapobiegają powstawaniu odpadów albo pozwalają utrzymać na możliwie najniższym poziomie ich ilość, a także zmniejszają uciążliwość bądź zagrożenie ze strony odpadów dla życia lub zdrowia ludzi oraz dla środowiska.

Art. 11

Obowiązek zapobiegania powstawaniu lub minimalizacji ilości odpadów, ich wykorzystywania, usuwania lub unieszkodliwiania spoczywa na wytwarzającym odpady.



Art. 13

1. Wytwarzający odpady i odbiorca odpadów są obowiązani do prowadzenia ich ilościowej i jakościowej ewidencji, zgodnie z przyjętą klasyfikacją odpadów oraz listą odpadów niebezpiecznych.
2. Ewidencja, o której mowa w ust. 1, powinna zapewnić ilościową i jakościową kontrolę:
 - wytwarzanych odpadów,
 - obrotu i przekształcania odpadów w trakcie ich usuwania do miejsc wykorzystywania lub unieszkodliwiania.

Art. 17

Producenci i importerzy opakowań lub importerzy produktów opakowanych za granicą są zobowiązani do umieszczania na opakowaniach informacji i oznaczeń ułatwiających ich dalsze wykorzystywanie zgodnie z wymaganiami ochrony środowiska.

Art. 20

Kompostowaniu bądź termicznemu przekształcaniu, w tym także na cele energetyczne, poddaje się te odpady, z których uprzednio wyselekcjonowano odpady nadające się do wykorzystania.

Rozdział 3 - Opłaty i kary pieniężne**Art. 37**

Za składowanie odpadów w miejscu na ten cel nie wyznaczonym lub niezgodnie z wymaganiami określonymi decyzją właściwego organu administracji architektoniczno-budowlanej o pozwoleniu na budowę składowiska odpadów, wojewódzki inspektor ochrony środowiska wymierza karę pieniężną wytwarzającemu odpady, odbiorcy odpadów lub innej jednostce organizacyjnej w rozumieniu przepisów ustawy o ochronie i kształtowaniu środowiska.

Rozdział 4 - Międzynarodowy obrót odpadami**Art. 42**

Międzynarodowy obrót odpadami polega na przywozie odpadów z zagranicy na terytorium państwa polskiego, przewozie odpadów pochodzących z zagranicy przez terytorium państwa polskiego oraz wywozie odpadów za granicę z terytorium państwa polskiego.



Rozdział 5 - Przepisy karne

Art. 46

1. Kto, wbrew ciążącemu na nim obowiązkowi, nie usuwa odpadów z miejsc ich powstawania, nie unieszkodliwia tych odpadów bądź też usuwa, wykorzystuje lub unieszkodliwia je, miesza lub transportuje albo dopuszcza do usuwania, wykorzystywania bądź unieszkodliwiania, mieszania lub transportowania w warunkach narażenia na niebezpieczeństwo życia lub zdrowia ludzi albo zagrożenia zniszczeniem środowiska w znacznych rozmiarach, podlega karze pozbawieniu wolności do lat 3.
2. Jeżeli następstwem czynu określonego w ust. 1 jest zniszczenie środowiska w znacznych rozmiarach, sprawca podlega karze pozbawienia wolności do lat 5.

Art. 52

Kto, będąc obowiązany, nie umieszcza na opakowaniach informacji i oznaczeń ułatwiających ich dalsze wykorzystywanie zgodnie z wymaganiami ochrony środowiska, podlega karze grzywny.

Art. 53

Kto, będąc obowiązany do prowadzenia ewidencji wytwarzanych odpadów lub przekazywania wymaganych informacji, zawiadomień, nie wykonuje tego obowiązku albo wykonuje go nierzetelnie, podlega karze grzywny.

Rozdział 6 - Przepisy przejściowe i końcowe

15.1.1. Komentarz autora do niektórych artykułów ustawy o odpadach

Ustawa obejmuje 6 rozdziałów i 68 artykułów. Większość artykułów dotyczy odpadów niebezpiecznych, do których tworzywa sztuczne nie należą. Najważniejsze fragmenty, które mogą dotyczyć tworzyw sztucznych zostały zacytowane powyżej.

Podstawowe ważne ustalenia dotyczą:

- a) zobowiązania wytwórców tworzyw sztucznych do podjęcia działań, które prowadziłyby do ograniczenia ilości odpadów przez odpowiednie projektowane technologie (Art. 4 i 7),



- b) wprowadzenia odpowiedzialności za ilość wytwarzanych odpadów (Art. 11),
- c) wprowadzenia obowiązku ilościowej i jakościowej ewidencji odpadów zgodnie z przyjętą klasyfikacją (Art. 13),
- d) wprowadzenia obowiązku umieszczania na opakowaniach informacji i oznaczeń produktów (Art. 17) umożliwiających ich dalsze wykorzystanie zgodnie z wymaganiami ochrony środowiska; brak takich oznaczeń jest karalny (Art. 52),
- e) zastosowania obowiązku selekcjonowania odpadów w celu ich dalszego przetwarzania (recykling), kompostowania lub odzysku energii (Art. 20).

Szczegółowe przepisy dotyczące odpadów (z tworzyw sztucznych), ich minimalizacji, wykorzystania, utylizacji (np. przez spalanie) będą zapewne regulowane na drodze specjalnych rozporządzeń Ministerstwa Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa.

15.2. Wybrane fragmenty projektu ustawy o opakowaniach i odpadach opakowaniowych z 23 marca 2000 r.

Rozdział 1 - Przepisy ogólne

Art. 1

Ustawa określa wymagania, jakim muszą odpowiadać opakowania ze względu na zasady ochrony środowiska, zasady postępowania z odpadami opakowaniowymi w sposób zapewniający ochronę życia i zdrowia ludzi oraz ochronę środowiska, a także obowiązki producentów, importerów i eksporterów opakowań oraz sprzedawców w zakresie odpadów opakowaniowych.

Art. 2

Przepisy ustawy stosuje się do wszystkich opakowań wprowadzanych do obrotu na obszarze kraju.

Art. 3

1. Opakowanie oznacza wszystkie wyroby wykonane z jakichkolwiek materiałów, przeznaczone do przechowywania, ochrony, przewozu, dostarczania lub prezentacji produktu, przekazywane od producenta do użytkownika lub konsumenta, poczynając od opakowań surowców do opakowań produktów.



Rozdział 2 - Obowiązki producenta, importera i eksportera opakowań

Art. 5

Producent i importer opakowań powinni zapobiegać powstawaniu odpadów opakowaniowych poprzez zapewnienie, aby:

- objętość i masa opakowań była ograniczona do niezbędnego minimum wymaganego dla spełnienia ich funkcji,
- opakowania były wykonane w sposób umożliwiający ich wielokrotny użytek i późniejszy odzysk, a jeśli nie jest możliwe spełnienie obu wymagań, to przynajmniej odzysk zgodnie z zasadą zawartą w pkt 3,
- opakowania były wykonane w sposób umożliwiający recykling, a jeśli nie jest to możliwe, inne metody odzysku,
- opakowania zawierały możliwie najmniejszą ilość substancji i materiałów stwarzających zagrożenie dla życia, zdrowia ludzi lub środowiska,
- maksymalna suma zawartości czterech metali ciężkich: ołowiu, kadmu, rtęci i chromu sześciowartościowego w opakowaniu nie przekraczała 100 ppm, z zastrzeżeniem ust. 2.

Art. 6

1. Producent i importer opakowań mają obowiązek ich oznakowania.
2. Oznakowanie powinno określać:
 - rodzaj materiałów wykorzystanych do produkcji opakowania,
 - możliwość wielokrotnego użytku,
 - zalecaną metodę odzysku.
3. Oznakowanie umieszcza się na opakowaniu.

Art. 7

Producent, importer i eksporter opakowań są obowiązani do składania właściwemu marszałkowi województwa rocznego sprawozdania o ilości wytworzonych, przywiezionych z zagranicy i wywiezionych za granicę opakowań, według rodzaju materiału, z jakich zostały wykonane, z wyszczególnieniem opakowań wielokrotnego użytku, w terminie do 31 stycznia następnego roku za poprzedni rok kalendarzowy.

Rozdział 3 - Obowiązki producenta, importera i eksportera produktu w opakowaniu

Art. 8

Producent i importer produktu w opakowaniu są obowiązani umieścić na opakowaniu dodatkową informację o sposobie finansowania odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych.

Art. 9

Obowiązki producenta i importera produktu w opakowaniu w zakresie osiągania poziomów odzysku i recyklingu określają przepisy o opłacie produktowej i opłacie depozytowej.

Obowiązki producenta, importera i eksportera produktu w opakowaniu w zakresie sprawozdawczości o ilości i rodzajach opakowań stosowanych do opakowania wytworzonego, importowanego lub eksportowanego produktu określają przepisy o opłacie produktowej i opłacie depozytowej.

Rozdział 4 - Obowiązki sprzedawcy i użytkownika produktu w opakowaniu

Art. 12

Sprzedawca produktów w opakowaniach jest obowiązany do przekazywania konsumentom informacji o opakowaniach i odpadach opakowaniowych w zakresie:

- 1) dostępnych systemów zwrotu, zbiórki i odzysku, w tym recyklingu,
- 2) właściwego postępowania z odpadami opakowaniowymi,
- 3) znaczenia oznaczeń stosowanych na opakowaniach.

Art. 13

Jednostki handlu detalicznego o powierzchni handlowej powyżej 300 m² są zobowiązane do skupu opakowań wielokrotnego użytku. Skupowi podlegają rodzaje opakowań stosowane do opakowania produktów branży, którą reprezentuje dana jednostka.

Jednostki handlu detalicznego o powierzchni handlowej do 300 m² są zobowiązane do przyjmowania na wymianę opakowań wielokrotnego użytku po produktach, które znajdują się w ich ofercie handlowej.

Art. 14

Jednostki handlu detalicznego o powierzchni handlowej powyżej 300 m² są zobowiązane do prowadzenia selektywnej zbiórki odpadów opakowaniowych.



Rozdział 5 - Obowiązki organów administracji publicznej

Art. 18

Organy administracji publicznej są obowiązane do uwzględniania problematyki opakowań oraz właściwego postępowania z odpadami opakowaniowymi w ramach prowadzonych przez siebie działań edukacyjnych w zakresie ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju.

Art. 19

Organy administracji rządowej mają obowiązek, przy realizacji zakupów, wyboru produktów w opakowaniach wielokrotnego użytku, o ile są one dostępne na rynku krajowym.

Art. 20

Plany gospodarki odpadami, o których mowa w przepisach ustawy o odpadach, powinny uwzględniać problematykę odpadów opakowaniowych.

Rozdział 6 - Przepisy karne

Art. 23

Kto wbrew obowiązkowi:

- nie ogranicza do niezbędnego minimum objętości i masy opakowań (art. 5 ust. 1 pkt 1),
- nie wykonuje opakowania w sposób umożliwiający jego wielokrotny użytek i późniejszy odzysk, a jeśli nie jest możliwe spełnienie obu wymagań, to przynajmniej odzysk zgodnie z zasadą zawartą w art. 5 ust. 1 pkt 3 (art. 5 ust. 1 pkt 2),
- nie wykonuje opakowania w sposób umożliwiający recykling, a jeśli nie jest to możliwe, inne metody odzysku (art. 5 ust. 1 pkt 3),
- nie zapewnia, aby opakowanie zawierało możliwie najmniejszą ilość substancji i materiałów stwarzających zagrożenie dla życia, zdrowia ludzi lub środowiska (art. 5 ust. 1 pkt 4),
- nie zapewnia, aby maksymalna suma zawartości czterech metali ciężkich: ołowiu, kadmu, rtęci i chromu sześciowartościowego w opakowaniu nie przekraczała maksymalnej wartości dopuszczalnej (art. 5 ust. 1 pkt), podlega grzywnie.

Art. 24

Kto wprowadza do obrotu opakowania bez wymaganego oznakowania lub znakuje je niezgodnie z wymaganiami, określonymi w art. 6 ust. 2, 3 i 4 oraz art. 8 ust. 2, podlega grzywnie.

Art. 25

Kto wbrew obowiązкови:

- nie ustala wysokości kaucji, o której mowa w art. 10 ust. 1 lub ustala jej wysokość niezgodnie z art. 10 ust. 2,
- pobiera kaucję w wysokości niezgodnej z art. 10 ust. 2 lub nie zwraca już pobranej kaucji (art. 15 ust. 1 i 2),
- nie odbiera na własny koszt opakowań po substancjach chemicznych, o których mowa w art. 11 ust. 1,
- nie przyjmuje od użytkowników opakowań po substancjach chemicznych, o których mowa w art. 11 ust. 1, w celu ich przekazania producentowi lub importerowi (art. 15 ust. 2),

podlega grzywnie.

Art. 26

Kto wbrew obowiązкови:

- nie przekazuje konsumentom informacji, o których mowa w art. 12,
- nie skupuje opakowań wielokrotnego użytku (art. 13 ust. 1),
- nie przyjmuje na wymianę opakowań wielokrotnego użytku (art. 13 ust. 2),

podlega grzywnie.

Art. 27

Kto wbrew obowiązкови nie prowadzi selektywnej zbiórki odpadów opakowaniowych (art. 14) podlega grzywnie.

Rozdział 7 - Przepisy przejściowe i końcowe**Art. 30**

W sprawach dotyczących postępowania z odpadami opakowaniowymi w zakresie nie uregulowanym w ustawie stosuje się przepisy o odpadach.

Art. 33

Ustawa wchodzi w życie z dniem 1 stycznia 2001 r.



15.2.1. Uzasadnienie do projektu ustawy (skrót)

Celem ustawy o opakowaniach i odpadach opakowaniowych jest stworzenie mechanizmów, które wspólnie z rozwiązaniami zawartymi w innych ustawach (projekty ustaw: o odpadach, o opłacie produktowej i depozytowej oraz o ochronie środowiska), zapewnią ochronę środowiska przed zanieczyszczeniami pochodzącymi z odpadów opakowaniowych.

Jednocześnie ustawa ta przeniesie do prawa polskiego następujące przepisy UE:

- Dyrektywę Rady i Parlamentu Europejskiego 94/62/EC z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych (OJ L 365 31.12.94 p.10), zwaną dalej dyrektywą opakowaniową,
- Decyzję Komisji 97/129/EC z dnia 28 stycznia 1997 r. ustanawiającą system identyfikacji materiałów opakowaniowych podjętą stosownie do Dyrektywy Rady i Parlamentu Europejskiego 94/62/EC dotyczącej opakowań i odpadów opakowaniowych (OJ L 050 20.02.97 p.28),
- Decyzję Komisji 97/138/EC z dnia 3 lutego 1997 r. ustanawiającą wzory formularzy bazy danych podjętą stosownie do Dyrektywy Rady i Parlamentu Europejskiego 94/62/EC dotyczącą opakowań i odpadów opakowaniowych (OJ L 052 22.02.97 p.22),
- Decyzję Komisji 1999/177/EC z dnia 8 lutego 1999 r. ustanawiającą warunki naruszenia dla skrzynek i palet wykonanych z tworzyw sztucznych w odniesieniu do poziomów stężenia metali ciężkich ustanowionych Dyrektywą Parlamentu i Rady Europejskiego 94/62/EC (OJ L 056 04.03.99 p.47).

Rozdział 1 – podaje przepisy ogólne

Art. 1 definiuje cel ustawy, jakim jest minimalizacja wpływu opakowań i odpadów opakowaniowych na środowisko poprzez określenie wymagań stawianych opakowaniom, a następnie zasad postępowania z opakowaniami oraz odpadami opakowaniowymi.

Art. 2 określa zasięg terytorialny stosowania ustawy, zwalniając z wymogów ustawy opakowania eksportowane.

Art. 3 zawiera definicje pojęć stosowanych w ustawie. Znacząca większość z nich jest przeniesieniem odpowiednich definicji z dyrektywy 94/62/EC, tzw. opakowaniowej. Należy pamiętać, że niektóre pojęcia definiowane są we wspomnianych wcześniej projektach ustaw o ochronie środowiska oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej, a w szczególności pojęcia z zakresu



gospodarowania odpadami zawarte są w projekcie ustawy o odpadach. Uznano, że opakowania po niebezpiecznych substancjach chemicznych (definiowanych obecnie w rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 21 sierpnia 1997 r. o substancjach szkodliwych dla życia i zdrowia (Dz. U. Nr 105, poz. 671), a w przyszłości przez ustawę o substancjach i preparatach chemicznych) są odpadami niebezpiecznymi.

Art. 4 precyzuje, że nie ulegają zmianie wymagania stawiane opakowaniom w odrębnych przepisach. Dotyczy to przede wszystkim przepisów o żywności i żywieniu - ustawa z dnia 25 listopada 1970 r. o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia (Dz.U. Nr 29, poz. 245) oraz przepisów o środkach farmaceutycznych - ustawa z dnia 10 października 1991 r. o środkach farmaceutycznych, materiałach medycznych, aptekach, hurtowniach i Inspekcji Farmaceutycznej (Dz.U. Nr 105, poz. 452).

Rozdział 2 – (art. 5-7) określa obowiązki producentów, importerów i eksporterów opakowań

Producentów i importerów obowiązują wymagania mające na celu minimalizację wpływu na środowisko opakowań i powstałych z nich odpadów (ograniczanie masy, przydatność do recyklingu itp.). Szczegółowe wymagania dotyczą ograniczenia sumy zawartości kadmu, ołowiu, rtęci i chromu w opakowaniu do 100 ppm, przy czym minister właściwy do spraw środowiska określi w drodze rozporządzenia rodzaje opakowań zwolnionych z tego obowiązku (np. szkło kryształowe) oraz harmonogram osiągnięcia wymaganego poziomu stężeń metali ciężkich.

Art. 6 precyzuje obowiązki producentów i importerów odnośnie oznaczania opakowań.

Art. 7 nakłada na producentów, eksporterów i importerów opakowań obowiązek składania rocznych sprawozdań o ilości wytworzonych, eksportowanych i importowanych opakowań, jak również określa opłaty stosowane w przypadku niedopełnienia tego obowiązku, sposób ich obliczania i przeznaczenie. Przyjęto tu system zbierania i egzekwowania informacji analogiczny do proponowanego w projekcie ustawy o odpadach.

Warto podkreślić, że jedynym obowiązkiem eksportera jest składanie corocznej informacji o ilości wyeksportowanych opakowań.



Rozdział 3 - (art. 8-11) zawiera obowiązki dotyczące producentów i importerów produktów w opakowaniach.

Jakkolwiek większość obowiązków dotyczących tych przedsiębiorców znajduje się w projekcie ustawy o opłacie produktowej i opłacie depozytowej, jednak są oni zobowiązani do uwzględnienia wymagań dotyczących opakowań i ich oznakowania zawartych w art. 5 i 6. Art. 9 zawiera odesłanie do przepisów o opłacie produktowej i depozytowej, w których określono m.in. zasady finansowania zbiórki i odzysku odpadów opakowaniowych oraz sprawozdawczości.

Rozdział 4 - określa obowiązki sprzedawcy i użytkownika opakowanych produktów

Są to przede wszystkim obowiązki w zakresie udostępniania konsumentom informacji, a także prowadzenia skupu opakowań wielokrotnego użytku.

Na jednostki handlu detalicznego o powierzchni handlowej powyżej 300 m² nałożono obowiązek prowadzenia skupu opakowań wielokrotnego użytku stosowanych do opakowania produktów branży, którą reprezentuje dana jednostka. Natomiast jednostki handlu detalicznego o powierzchni handlowej poniżej 300 m² mają obowiązek przyjmować opakowania wielokrotnego użytku na wymianę.

Obowiązki te nie ograniczają praw placówek handlowych do rozszerzenia zakresu skupu opakowań wielokrotnego użytku.

Na placówki handlowe dysponujące odpowiednimi warunkami lokalowymi (o powierzchni handlowej powyżej 300 m²) nałożono dodatkowo obowiązek prowadzenia selektywnej zbiórki odpadów opakowaniowych. Obowiązek ten dotyczy wszystkich opakowań powstających na terenie danej placówki.

Należy zaznaczyć, że producenci, importerzy i sprzedawcy prowadzący zbiórkę odpadów opakowaniowych, nie będących odpadami komunalnymi (w tym odpadów niebezpiecznych) muszą uzyskać odpowiednie zezwolenia, określone w przepisach o odpadach. Przedsiębiorcy mogą również zlecić prowadzenie tej działalności innym podmiotom posiadającym odpowiednie zezwolenia.

Jedynym obowiązkiem użytkownika produktu w opakowaniu jest, opisany powyżej (art. 16), obowiązek zwrotu do sprzedawcy opakowań po substancjach chemicznych bardzo toksycznych, toksycznych, rakotwórczych, mutagennych lub niebezpiecznych.



Rozdział 5 - omawia obowiązki organów administracji publicznej

Ogólnym obowiązkiem organów administracji jest uwzględnianie problematyki opakowań oraz postępowania z odpadami opakowaniowymi w prowadzonych działaniach edukacyjnych w zakresie ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju. Problematyka odpadów opakowaniowych powinna zostać uwzględniona również w planach gospodarki odpadami. Wprowadzono także obowiązek wyboru produktów w opakowaniach wielokrotnego użytku, przy realizacji zakupów przez organy administracji rządowej.

Na niektóre organy nałożono dodatkowe obowiązki: marszałek województwa ma obowiązek przygotowania raportu dotyczącego produkcji, eksportu i importu opakowań (na podstawie sprawozdań otrzymanych od przedsiębiorców) i przekazania go ministrowi właściwemu do spraw środowiska, który z kolei na podstawie otrzymanych raportów (a także sprawozdań i deklaracji, o których mowa w przepisach o opłacie produktowej i opłacie depozytowej) sporządza informację dotyczącą gospodarki opakowaniami i odpadami opakowaniowymi.

Przewiduje się nałożenie pewnych dodatkowych obciążeń biurokratycznych na producentów, importerów i eksporterów opakowań. Będą oni obowiązani do składania właściwemu marszałkowi województwa rocznego sprawozdania o ilości wytworzonych, przywiezionych z zagranicy i wywiezionych za granicę opakowań, według rodzaju materiału, z jakich zostały wykonane, z wyszczególnieniem opakowań wielokrotnego użytku, w terminie do 31 stycznia następnego roku za poprzedni rok kalendarzowy. Dane te, wraz z informacjami, o których mowa w przepisach ustawy o opłacie produktowej i opłacie depozytowej, są niezbędne do planowania gospodarki opakowaniami i odpadami opakowaniowymi w kraju, jak również do sporządzania raportów dla potrzeb Unii Europejskiej zgodnie z Dyrektywą Rady i Parlamentu Europejskiego 94/62/EC dotyczącą opakowań i odpadów opakowaniowych i Decyzją Komisji 97/138/EC z dnia 3 lutego 1997 r. ustanawiającą wzory formularzy bazy danych.

Skutki finansowe dla budżetu państwa

Łączny koszt wejścia w życie ustawy opakowaniach i odpadach opakowaniowych dla budżetu państwa oraz jednostek samorządu terytorialnego w pierwszym roku ocenia się na ok. 1 mln zł, zaś w latach kolejnych - ok. 0.9 mln zł.



16. ZARZĄDZANIE ODPADAMI Z „PLASTIKÓW”* Z UWZGLĘDNIENIEM POLIMERÓW DEGRADOWALNYCH W ŚRODOWISKU**

16.1. Program Organizacji ICS-UNIDO w zakresie chemii

Problemy związane z wzrastającą ilością odpadów z plastiku wyzwoliły na całym świecie wiele działań, które mają na celu odpowiedzieć na pytania, w jaki sposób zminimalizować negatywny aspekt wzrastającej produkcji i konsumpcji materiałów z plastiku. Wiele przedsiębiorstw w krajach uprzemysłowionych pracuje nad rozwojem nowych materiałów opakowaniowych życzliwych dla środowiska. Z tego punktu widzenia produkcja degradable polymerów staje się pewną opcją w zakresie zarządzania odpadami z plastiku. Współdziałanie wielu innowacji, takich jak specjalne kompostownie na wysypiskach, odzysk energii, mechaniczny i chemiczny recykling winno doprowadzić do obniżenia ilości odpadów z plastików znajdujących się bezpośrednio na wysypiskach.

Nowe degradable plastikowe powinny zastąpić w części konwencjonalne polimery, których recykling jest trudny i ekonomicznie niekorzystny. Wszystkie te problemy są szczególnie ważne dla krajów rozwijających się (takich jak Polska), w których obie sprawy zarządzania odpadami oraz racjonalizowanie produkcji plastików winny być zharmonizowane.

* Pod pojęciem „plastiki” uważa się zarówno materiały polimerowe jak i różne formy produktów polimerowych. Światowa produkcja plastików wynosi 150 Mton (1996 r.). Zużycie materiałów plastikowych na osobę w krajach rozwiniętych to 80-100 kg/osobę, a w krajach rozwijających się 1-10 kg/osobę. Około 4/5 obecnej produkcji plastików oparta jest o źródła petrochemiczne. Cena różnych materiałów polimerowych waha się od 1-2 \$/kg (powszechne polimery), poprzez 5-50\$/kg (mniej powszechne polimery) do 50-5000 \$/kg (specjalne polimery).

** Opracowane na podstawie materiałów ICS-UNIDO International Workshops on Environmentally Degradable Plastics:

1. “Industrial Development and Application” (Seoul, Korea, 19-11 wrzesień 2000),
2. “Position of EDP’S in Plastic Waste Management”, (Łódź-Pabianice 4-8 wrzesień 2001).



Działania Międzynarodowego Centrum Nauki i Zaawansowanej Technologii (International Centre for Science and High Technology – ISC), która jest instytucją w obrębie organizacji UNIDO (United Nations Industrial Development Organization) z siedzibą w Treście (Włochy) skupia się na transferze „know-how” oraz technologii z krajów wysoko uprzemysłowionych do krajów rozwijających się. W zakresie chemii (Pure and Applied Chemistry) są obecnie rozwijane następujące programy:

- **„Catalysis”**, który jest ważnym naukowo i technologicznie obszarem rozwoju środowiskowego przyjmowanych procesów chemicznych, będących podstawą dla czystych technologii przemysłowych i kluczem dla zapobiegania zanieczyszczeniom środowiska. Nowe, „przyjazne” procesy zależą w dużej mierze od udoskonalenia działania katalizatorów w liniach produkcyjnych z uwzględnieniem jakości i ilości otrzymanych produktów oraz odpadów.
- **„Remediation Technologies”** staje się ekonomicznym sposobem rozwiązywania problemów zanieczyszczeń środowiska głównie w krajach rozwijających się gdzie sprawy ekologii były dotychczas pomijane głównie ze względów ekonomicznych.
- **„Combinatorial Chemistry and Combinatorial Technologies”** jest skierowany na rozwój nowych chemikaliów dla farmacji, rolnictwa, otrzymywanie nowych materiałów oraz rozwój przemysłu z uwzględnieniem ochrony środowiska. Optymalizacja procesów przemysłowych i produkcji prowadzi do obniżenia kosztów, a także ilości odpadów.
- **„Environmentally Degradable Plastics”** (EDP's) to ważny problem ograniczania odpadów z plastiku wytwarzanych w coraz większych ilościach przez różne sektory ludzkiej aktywności. Rozwój nowych technologii w dziedzinie rozwoju środowiskowo degradowalnych plastików współdziała z wymaganiami społeczeństw w zakresie ochrony środowiska. Koszty tych polimerów obecnych na rynku zmieniają się w zależności od natury materiału, jego zużycia oraz wydajności produkcji, np. ostatnio otrzymany biopolimer – polilaktyd na poziomie 120 kton/rok osiągnął koszt równy około 1\$/kg, porównywalny z kosztem produkcji powszechnie stosowanych polimerów.

ICS-UNIDO skupia swoją uwagę m. in. na zagadnieniu związanym z rozwojem badań nad biodegradowalnymi polimerami, stymulując decyzję w tym zakresie krajów rozwijających się. W latach 1997-2001 aktywność organizacji w podprogramie EDP'S obejmowała prowadzenie kursów i konferencji, których rezultatem były wspólne projekty i badania:



- Scientific Planning and Coordination meeting (SPCM) on „Polymeric Materials and Environmentally Degradable Plastics”, Trieste, Italy December 1996,
- Training Course on “Environmentally Degradable Plastics”, Alexandria, Egypt, July, 1997,
- Workshop on “Environmentally Degradable Polymers”, Pune, India, November 1997,
- Expert Group meeting-EGM – on “Environmentally Degradable Plastics”, Trieste, Italy April 1998,
- Workshop on “EDPs: “Environmental and Biomedical Aspects”, Antalya, Turkey, September 1998,
- Workshop on “Environmentally Degradable Polymers: Polymers and the Environment”, Qatar, Doha, 1999,
- Workshop on “Environmentally Degradable Polymers: Materials Based on Natural Resources”, Shanghai, China, August, 1999,
- Workshop on “Environmentally Degradable Plastics”, Smolenice, Slovakia, October, 1999,
- Workshop on “Polymeric Materials and the Environment”, Sharjah, UAE, March, 2000,
- Workshop on “Environmentally Degradable Plastics: Industrial Development and Application”, Hanyang Univ., Seoul, Korea, September, 2000,
- Workshop on “Environmentally Degradable Plastics”, Position of EDP’s in Plastic Waste Management, Łódź-Pabianice, June, 2001.

16.2. Problemy w zarządzaniu odpadami z „plastików”

Na obu sympozjach przedstawiciele nauki zarówno z krajów azjatyckich, jak Korea, Chiny, Japonia i inne (Korea Workshop) oraz z krajów europejskich (Austria, Włochy, Polska i inne) przedstawiły w formie referatów problemy w zakresie zarządzania odpadami z plastików w ich krajach z uwzględnieniem rozwoju wiedzy w zakresie środowiskowo degradowalnych plastików (EDP’s).

Poruszano w nich następujące tematy (podając szczegółowe dane liczbowe):



1. Regulacje prawne dotyczące opakowań i odpadów z plastików.
2. Możliwości różnych form recyklingu.
3. Systemy zbierania i sortowania odpadów polimerowych.
4. Oznakowanie materiałów polimerowych, a także (Logo) biodegradowalnych materiałów.
5. Rozwój materiałów biodegradowalnych.
6. Standaryzacja testów biodegradowalności.

16.3. Standaryzacja biodegradowalności „plastików”

W 1993 r. została powołana przez Techniczny Komitet Badań Plastików (TC 61) Międzynarodowej Organizacji Standaryzacji (ISO) robocza grupa (W6 22) podkomitetu (SC 5), która opracowała testy biodegradowalności plastików.

W 1999 r. ISO opublikowała trzy metody dla testów aerobowych:

1. Test aerobowy w warunkach uwodnienia oparty na konsumpcji tlenu (ISO 14851).
2. Test aerobowy w warunkach uwodnienia oparty na pomiarze ilości wydzielanego CO₂ (ISO 14852).
3. Test aerobowy w warunkach kontrolowanego kompostowania oparty na pomiarze ilości wydzielanego CO₂ (ISO 14855).

W finalnym etapie przygotowań (FDIS – Final Draft of International Standards) znajdują się następujące dwie metody badawcze biodegradowalności w warunkach anaerobowych:

1. biodegradowalność w warunkach uwodnionych oparta na pomiarze wytworzonego biogazu (FDIS 14853),
2. biodegradowalność w cieple stałym oparta na analizie wydzielającego się gazu (FDIS 15985).

Metody testowania zawarte są w tabeli 16.1.



Tabela 16.1. Metody testowania biodegradowalności plastików

Parametry	ISO 14851	14852	ISO 14855
Inoculum	Aktywowany osad ściekowy Gleba i/lub kompost		Dojrzały kompost (wiek kompostu powinien wynosić od 2-4 miesięcy)
Monitoring	O ₂	CO ₂	CO ₂
Okres	Maksymalnie 6 miesięcy		45 dni
Temperatura	20-25 ⁰ +/- 1 ⁰		58 ⁰ +/- 2 ⁰ dla przypadku temperatur topnienia testowanego materiału jest niska, można wybrać inną temperaturę
Testowany materiał	Proszek, filmy oraz fragmenty przedmiotów		
Wzorzec	Anilina Dobrze zdefiniowany biodegradowalny polimer (mikrokrystaliczna celuloza, PHB)		Ziarna celulozy do cienkowarstwowej chromatografii (rozmiar mniejszy niż 20 µm)
Ważność testu	Wzorzec, strata co najmniej 60% swojej masy		Dla ważnego testu co najmniej 70% materiału pozostaje po 45 dniach
Negatywny wzorzec	Np. PE w tej samej formie jak testowany materiał		

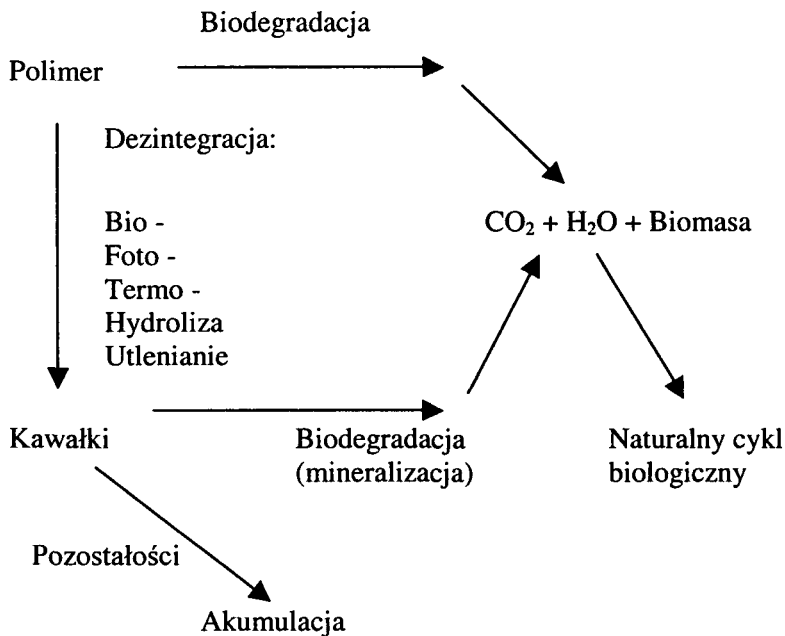
W tabeli 16.2 zamieszczono podstawy testów biodegradowalności w warunkach anaerobowych.

Tabela 16.2. Testy biodegradowalności w warunkach anaerobowych

Parametry	ISO/FDIS 14853	ISO/FDIS 15985
Inoculum	Miejski osad ściekowy Całkowita ilość stałego osadu 1-3 g/l	Osad stały Całkowita ilość stałego składnika przynajmniej 20%
Materiał testowany	Proszek, filmy oraz fragmenty przedmiotów	Filmy, granulki, proszki, drobne przedmioty
Okres	60 dni nie przekraczać 90 dni	15 dni
Temperatura	35+/-2 ⁰ C	52+/-2 ⁰ C
Monitoring	CO ₂ CH ₄ i	
Wzorzec	Dobrze zdefiniowane anaerobowo degradable polimery jak PHB, celuloza, PEG 400	Celuloza dla cienkowarstwowej chromatografii w formie cząstek o rozmiarach do 20 μm
Ważność testu	Wzorcowej substancji jest więcej niż 70%	Wzorcowej substancji jest więcej niż 70% po 15 dniach

Oddzielnym problemem jest określenie poziomu dezintegracji materiałów plastikowych w warunkach aerobowych w naturalnej glebie i kompoście roślinnym. W tym zakresie przygotowywane przez ISO testy znajdują się w stadium badawczym (Draft of International Standards - DIS 16929, 17556) przed ostateczną akceptacją.

Na rys. 16.1 przedstawiono charakter procesów prowadzących poprzez poziom dezintegracji oraz bezpośrednio do rozpadu materiału polimerowego, a następnie włączeniu produktów rozpadu do naturalnego obiegu w przyrodzie.



Rys. 16.1. Procesy prowadzące do destrukcji polimeru

Znaczny wzrost produkcji materiałów środowiskowo degradable (biodegradable) obserwowany na świecie to realna korzyść dla środowiska naturalnego.

Literatura uzupełniająca

1. Miertus S., „ICS – Unido Programmes and Activities with the Focus on the Subprogramme of Environmentally Degradable Plastics”
Materiały ICS – Unido International Workshops:
 - “Industrial Development and Application” (Seoul, Korea, 19-11 wrzesień 2000),
 - “Position of EDP’S in Plastic Waste Management”, (Łódź-Pabianice 4-8 wrzesień 2001).
2. Chiellini, E., “Environmentally Degradable Polymers and Plastics (EDP’s) – An Overview”
Materiały ICS – Unido International Workshops:
 - “Industrial Development and Application” (Seoul, Korea, 19-11 wrzesień 2000)
 - “Position of EDP’S in Plastic Waste Management”, (Łódź-Pabianice 4-8 wrzesień 2001).

3. Sawada H., *"Recent Status of ISO Standard Activities in Standardization of Biodegradability of Plastics"*
Materiały ICS – Unido International Workshop:
- *"Industrial Development and Application"* (Seoul, Korea, 19-11 wrzesień 2000).
4. PR Gruber *"Nature Works™ PLA – Functional and Environmental Performance"*
Materiały ICS – Unido International Workshop:
- *"Industrial Development and Application"* Seoul, Korea, 19-11 wrzesień (2000).
5. *"Biodegradable Plastics and Polymers"* (Y. Doi and F. Fukuda EDS.), Elsevier, Amsterdam (1994).
6. *"Biodegradable Plastics and Polymers"* (M. Vert, J. Feijen, A. Albertsson, G. Scott and E. Chiellini EDS), Royal Society of Chemistry, Wiltshire (U.K.) (1992).
7. *"Degradable Polymers"* (G. Scott & D. Gilead EDS.) Chapman & Hall, London (U.K.) (1995).





SKOROWIDZ

A

- absorbancja grupy karbonylowej 172, 173, 176
- absorpcja fotonu 175
- absorpcja tlenu 148, 149, 152, 153, 154, 157, 162, 164, 171, 173
- analiza kalorymetryczna 103
 - termiczna 105
 - termomechaniczna 104, 106, 107
 - termooptyczna 59, 103

B

- bezpieczeństwo środowiska 204, 305
- bilans energetyczny 254
- biodegradacja 220, 221, 222, 224, 226, 234, 320
- biodegradowalne polimery 210, 221, 223, 225, 227, 230, 237, 238, 242
- biodegradowalność 221, 224, 226, 231, 232, 236, 238
- biokompozyty 7, 248, 249, 250, 252,
- budowa cząsteczek polimerowych 47

C

- celuloza 221, 234, 241, 248, 251, 318
- chitozan 7, 99, 182-3, 231-4, 244, 246
- chityna 7, 44, 221, 231-4, 244
- chromofory 175, 177-8, 185, 189, 190, 294
- ciężar cząsteczkowy
 - definicje 31
 - metody wyznaczania 30, 32
 - chemiczny 32
 - ebuliometryczny 33
 - krioskopowy 33
 - lepkościowa 42
 - osmometryczny 33, 42
 - rozpraszanie światła 36
- cykl obiegu węgla 193-4
- czas życia 189, 206, 217, 220, 238, 288

D

- degradacja aerobowa 245
 - anaerobowa 245
 - PCV 288-9, 292
 - PE 25, 236, 266, 271
 - PET 273, 275, 279, 280-1
 - polimerów 88, 175, 178, 220, 245-6, 264, 289, 292, 294
 - – chemiczne aspekty 143
 - – fizyczne aspekty 145
 - termoutleniająca 146, 276
 - – efekty morfologiczne 149
 - – kontrolowana dyfuzja tlenu 150
 - – stała szybkości 155, 158, 182
 - – stopień degradacji 155
- degradowalne polimery 204
- długi okres 160, 165, 168

E

- ekobilans 254
 - PCV 256, 285-6
 - PE 256
- emisja lotnych produktów 261, 254, 288-90
- energia aktywacji 72-3, 80, 120, 235
 - powierzchniowa – właściwa 114, 116
- entalpia mieszania 71, 76, 91, 94-5
 - swobodna 50, 53, 91-3, 95

F

- faza
 - międzylamelarna 149, 154, 157-9, 161, 165, 167, 169-70, 173
 - pozasferolityczna 157-8, 167, 173
 - skondensowana 51, 92
- fazy wzrostu mikroorganizmów 198, 202
- fotodegradacja 175, 181, 185, 188-192, 220, 237, 270, 290-2
- fotodegradowalne polimery 227
- fotoinicjator 227
- fotoinicjowanie 178, 227



G

gęstość polimeru 131, 136

H

hydrokraking 264

I

inicjowanie reakcji 178

ISO 317-21

izotaktyczny polipropylen 154, 158,
164, 167-8, 170-3

K

kinetyka fotodegradacji 44, 185

klasyfikacja polimerów 45

konfiguracja łańcucha 45, 48

konformacja łańcucha 48

kompozyty 248-9, 251-2

kopolimer blokowy 22

– statystyczny 22

– szczepiony 23

kopolimery chlorku winylidenu 82-91,
286

kopolimeryzacja 74

korelacja Boyera 59, 64, 68, 82,

– Hayesa 66, 78

– Marei 65-6

krystaliczność 66, 107, 131

krystalizacja 113

– kinetyka, parametry 121

– równanie Avramiego 121

– połówkowy czas 124

L

lamela 48-9, 116, 118, 128, 142, 149,
158, 165, 168, 171

Ł

łańcuch o ograniczonej giętkości

– swobodnie związany 50

M

małokątowe rozpraszanie promieni X
143, 157, 159-160

materiały opakowaniowe 6, 190, 227,
229, 230, 246, 255, 265, 277, 298,
306, 315

metoda dylatometryczna 82, 99-100

– refraktometryczna 102

– termomechaniczna 104, 106

– kalorymetryczna 104

– termooptyczna 103

– dynamiczna 106

mieszalność 222, 231-3

mieszaniny 17, 22, 30, 71-3, 76, 91-
104, 222-4, 231-3, 238, 227, 246,
263-8, 278-9, 282-3, 285, 288, 295

mikroorganizmy 143, 189-91, 193-7,
202-3, 220-2, 225, 229, 234, 236-7,
245

model utleniania 154, 157-8, 164

N

napełniacz biodegradowalny 221, 240

natężenie światła padającego 37, 135,
176

– – rozproszonego 36-7

nukleacja 113, 124

– heterogeniczna 114

– homogeniczna 114

– termiczna 115, 122

– atermiczna 115, 120

– pierwotna 114

– wtórna 114, 123

nukleacji szybkość 115, 120, 123

O

objętość właściwa 58, 61, 68, 86, 100,
139

obrazy mikroskopowe 126

– i PP 119, 127

– PE 128

odpady polimerowe 303-14

opakowania z tworzyw 220, 227, 238-
9, 255, 259, 299

P

parametr oddziaływań 72, 81

– rozpuszczalności 34



- sztywności łańcucha 56, 62-7, 72, 78, 84
- piroliza 261, 264, 300
- plastiki 267, 271, 315
- polimery 48, 284
 - amorficzne 48, 284
 - krystalizujące 114-120
 - naturalne i biodegradowalne 220, 223-7, 237-8
 - – celuloza 222, 234, 244, 248, 251, 282
 - – chitozan 7, 99, 182-3, 231-4, 244, 246
 - – chityna 7, 44, 221, 231-4, 244
 - – polikaprolakton 230, 234, 239
 - – polikwas glikolowy 229, 230, 239
 - – polikwas hydroksymaślowy 223, 225-6
 - – polikwas hydroksy walerianowy 223, 226
 - – polikwas mlekowy (polilaktyd) 229, 230, 239
 - – skrobia 221, 224, 237, 239
- rozpuszczalne w wodzie 220, 226, 232-3, 236
- syntetyczne 44, 220, 222, 224, 226, 233-4, 237-8
 - – nylon6 45, 132, 196, 231
 - – polialkohol winylowy 223, 233, 236, 239
 - – poliakrylonitryl 45, 183
 - – poliamidy 25, 44, 51, 132, 190, 195, 244, 148, 263
 - – polichlorek winylu 45, 196
 - – polietylen 45, 190
 - – poliizobutylen 45, 145, 270
 - – polimetakrylan metylu 45, 183, 190
 - – polioctan winylu 45, 109, 227
 - – polipropylen 45, 190
 - – polistyren 45, 183, 190
 - – politlenek etylenu 132, 227, 233
 - – politereftalan etylenu 45, 183, 248

- – poliwęglan 44-5, 102, 104, 112, 238, 245, 248, 263
- polimeryzacja 17-28
 - wolnorodnikowa 18
 - katalityczna 21
 - stopniowa 23-4
 - koordynacyjna 27-8
- poliolefiny 146, 196, 227, 238, 265-6, 278
- powierzchnie międzyfazowe 155, 158-161
- produkcja polimerów 221, 223, 225, 229, 230, 251, 258-9, 273, 275-6, 282, 284, 289, 294-5
- promień sferolitu 146
- propagacja 18, 144, 146-7, 154
- przejścia fazowe 57-9

R

- reakcja enzymatyczna
 - nierodnikowa Norisk II 180
 - rodnikowa Norisk I 180
- recykling 261
 - materiałowy 261, 263, 300
 - PCW 284-8
 - PET 273, 276-8
 - poliolefiny 266, 271
 - surowcowy 261, 263
 - termiczny 261, 263
- rozpad spinodalny 94
- rozpraszanie X 137
- światła 136
- rozpuszczalne w wodzie polimery 220, 232-3, 236
- roztwory polimerowe 36-9, 41-3, 223, 232-3, 246,
- równanie
 - Avramiego 121
 - Gordona – Taylora 76, 79, 81, 110
 - Hirai – Eyringa 71
 - Loshaka
 - Mandelkerna 74-5
 - Simhy – Boyera 67, 82-3
 - WLF 72-3, 75



– Wooda 75, 82
rząd reakcji 150, 162, 206, 208, 213,
215

S

segment 53-4, 65, 69, 77, 80, 84
sferolity 56, 119, 126, 157-9
siły międzycząsteczkowe 46, 50, 55,
61, 67, 71, 73, 77-8, 80
– wewnątrzcząsteczkowe 144
składowanie odpadów 261, 297, 300
spalanie odpadów 261, 264, 287
stała szybkości reakcji 206
stan kauczukowaty 57-8, 103
– lepkościowy 57
– szklisty 57-61, 71-4, 76, 107, 112
standardy biodegradowalności 318-20
stężenie tlenu w polimerze 147-8
stopień amorficzności 155, 168
– biodegradacji 246
– krystaliczności 55
– skłębienia 51
struktura kłębka 51
– morfologiczna 55
– I rzędowa 47
– II rzędowa 48
– III rzędowa 49
synteza polimerów 17, 29, 44,
system Dualny 277, 279
sztywność łańcucha 56, 61, 63-7, 72-3,
78, 84, 105
szybkość absorpcji tlenu 148-51, 153-4,
157, 164, 171, 173

Ś

środowisko degradowalne polimery
145, 190, 193-5, 197, 203-4, 315

T

temperatura topnienia T_m 59, 225, 319,
– zeszklenia T_g 58-9, 61, 64-104, 225,
319,
– – definicje
– – korelacje termodynamiczne 59, 63
– – parametry energetyczne 64, 84

– – wolna objętość 67-71, 73-4, 77,
82-3
– – kopolimery i mieszaniny 73-4, 79,
80-4, 88-9
– – wpływ usieciowania 85-7, 89, 109
– – kryterium mieszalności 91, 99
– – metody badań 98-106
teoria Gibbsa i di Marzio 61, 65, 78
– Kaniga 61, 76, 83
– Jellinka 154-7
terminacja – zakończenie
termogravimetria 206
– metody różniczkowe 210
– – całkowite 213
– – dwupunktowe 214
– – izotermiczne 216
– – jednopunktowe 215
termoutlenianie 145-161, 164-5, 167-
173, 270, 280
testy biodegradowalności 202-3
tworzywa sztuczne 248, 252, 254-65,
282-3, 286, 297, 301

U

ubytek masy 171-2, 246
ukształtowanie łańcucha 47-8
Unido 315-6
usieciowanie polimerów 22-3, 25, 85,
89
ustawa o odpadach 302-5, 311-4
– o opakowaniach 306, 311-4

W

wiązanie łańcucha głównego 17-8, 21,
47
widma absorpcyjne w podczerwieni
134-6
włókna naturalne 248, 250-2
– sztuczne 248-9, 252
współczynnik absorpcji 152
– ekstynkcji 176, 185
wydajność pękania 181
– sieciowania 184



- Z
- zagospodarowanie odpadów 258
 - zakres biodegradowalności 202-4
 - zanieczyszczenia resztkowe recyklatów 268, 270, 288
 - zarodek krystalizacji
 - stabilny 113-5
 - krytyczny 114-6, 120
 - płaski 120-2
 - kulisty 114, 120-2
 - frędzlowaty 115
 - lamelarny 115
 - zastosowanie tworzyw sztucznych 12-15
 - zarządzanie odpadami 257, 271, 315-7
 - zdolność do biodegradacji 195-6, 232
 - zgazowanie odpadów 264
 - zol 185
 - frakcja 185
- Ż
- żele 53
 - frakcja 54
 - współczynnik spęczenia 54





Wykaz ważniejszych symboli i oznaczeń

DP, P	stopień polimeryzacji
M	średni ciężar cząsteczkowy meru lub związku niskocząsteczkowego
$\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_v, \overline{M}_z$	liczbowo, wagowo, lepkościowo i z - średni ciężar cząsteczkowy
p	stopień polidispersji = $\overline{M}_w / \overline{M}_n$
R	stała gazowa
$\Delta T_K, \Delta T_w$	obniżenie i podwyższenie temperatury krzepnięcia lub wrzenia roztworu
c	stężenie roztworu
$\Delta H_p, \Delta H_i$	molowe ciepła parowania i topnienia rozpuszczalnika
d_1	gęstość rozpuszczalnika
d_2	gęstość polimeru
M_1	ciężar cząsteczkowy rozpuszczalnika
A_1, A_1', A_1'' i A_2, A_2', A_2''	współczynniki wirialne
Π	ciśnienie osmotyczne
I_r	natężenie światła rozproszonego
I_o	natężenie światła padającego
$\alpha, \overline{d\alpha}$	polaryzowalność i średnia polaryzowalność
n, n_o	współczynnik załamania światła roztworu i rozpuszczalnika
n	wykładnik czasowy równania Avramiego
λ	długość fali światła
$\sqrt{\overline{h}^2}$	średnia odległość końców łańcucha
R_Θ	iloraz Rayleigh'a
K	stała optyczna, stała w równaniu Avramiego
$\eta, \eta_o, \eta_w, \eta_{wl}, \eta_{zr}$	lepkość: roztworu, rozpuszczalnika, względna, właściwa, zredukowana
$[\eta]$	graniczna liczba lepkościowa
K'	stała Huggins'a
ΔG	swobodna entalpia rozpuszczania lub mieszania
ΔH	entalpia rozcieńczania lub mieszania



ΔS	zmiana entropii
$\Delta E_1, \Delta E_2$	ciepło parowania
V_1, V_2	objętości molowe
v_1, v_2	ułamki objętościowe
δ	parametr rozpuszczalności
R_G	średni promień bezwładności
l	średnia długość wiązania
T_g	temperatura zeszklenia
T_m, T_{m_0}	temperatura topnienia, równowagowa
$\Delta \alpha$	zmiana współczynnika rozszerzalności objętościowej w T_g
ΔC_p	zmiana ciepła właściwego w stałej objętości w T_g
$\Delta \chi$	zmiana współczynnika ściśliwości w T_g
ΔH_f	ciepło (entalpia) topnienia
ΔS_f	zmiana entropii w procesie topnienia
CDE	gęstość energii kohezji
ε / kT	parametr sztywności łańcucha
ε	energia sztywności łańcucha
F	konfiguracyjna energia swobodna
$K_1 = [\Delta \alpha] \cdot T_g, K_2 = [\alpha_L] \cdot T_g$	- wolne objętości w T_g
α_g, α_L	współczynnik rozszerzalności objętościowej poniżej i powyżej T_g
t_d	czas życia polimeru
E_o	międzycząsteczkowa energia oddziaływania sąsiednich segmentów
E_n	energia potrzebna do wytworzenia „dziury”
z	liczba koordynacyjna siatki
a_T	parametr WLF (stosunek czasów relaksacji w dwu temperaturach)
V_o	ułamek wolnej objętości
Φ_f	parametr składu kopolimeru z równania Kaniga
$\varphi_{f_1}^*, \varphi_{f_2}^*$	stosunek objętości „dziur” lub „drgań” do wolnej objętości

$A_{AA}^*, A_{BB}^*, A_{AB}^*$	parametry równania Kaniga związane z energią oddziaływań międzycząsteczkowych
C_A, C_B	ułamki wagowe składnika A i B
X_A, X_B	ułamki molowe
ρ	stopień usieciowania – liczba punktów usieciowania
ρ_c, ρ_a	gęstość polimeru fazy krystalicznej i amorficznej
m	masa
χ	parametr oddziaływań Flory'ego, Hugginsa
σ, σ_e	właściwa energia powierzchniowa kryształu: ścian bocznych oraz ścian zawierających końce łańcucha
a, l	rozmiary kryształu
h	stała Plancka
k	stała Boltzmanna, stała termoutleniania
N	szybkość nukleacji
X	objętościowy stopień krystaliczności
$t_{1/2}$	połowkowy czas krystalizacji
W_c	wagowy stopień krystaliczności
ε_c	współczynnik absorpcji fazy krystalicznej
$\log \frac{I_o}{I}$	absorbancja
d, l	grubość
D	średni rozmiar kryształitu
r_i, r_p, r_t	szybkości: inicjowania, propagacji i zakończenia procesu fotoutleniania
$k_1 - k_5$	stałe szybkości w procesie fotoutleniania
$[O_2]$ oraz C	stężenie tlenu
D	stała dyfuzji
$erf, erfc$	funkcje błędów
k_{exp}	eksperymentalna stała szybkości termoutleniania
α	stopień degradacji, stopień konwersji (ubytku masy)
k_a, k_t	stałe szybkości przypadkowego pękania w obszarach amorficznych oraz międzyfazowych
F	szybkość absorpcji gazu (tlenu)



A_i, A_i'	powierzchnie międzyfazowe w fazie amorficznej (poza sferolitycznej i międzylamelarnej)
Φ_s, Φ_c	wydajności kwantowe procesów pękania i sieciowania łańcuchów
N_A	liczba Avogadro
S	liczba pęknięć
E_a	energia aktywacji
β	szybkość ogrzewania



87655/s





