



**Wpływ wstępnej degradacji środowiskowej  
oraz promieniowaniem UV/VIS na właściwości  
mechaniczne komercyjnych folii  
oksybiodegradowalnych**

*Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Rozmysłowicz,*

*Ewa Andrzejewska,*

*Politechnika Poznańska*

*Jacek Dach, Krzysztof Pilarski*

*Uniwersytet Przyrodniczy, Poznań*

## **1. Wstęp**

W ostatnich latach obserwuje się ciągły wzrost produkcji wyrobów opakowaniowych z tworzyw sztucznych, głównie poliolefin, co przekłada się na wzrost ilości odpadów. Polimery syntetyczne są odporne chemicznie i biologicznie; stąd pod wpływem czynników atmosferycznych (promieniowanie UV, tlen, temperatura, wilgoć, zanieczyszczenia środowiska, mikroorganizmy) mogą ulegać jedynie bardzo powolnej degradacji. Biodegradacja może nastąpić dopiero po wstępnej degradacji chemicznej prowadzącej do zmniejszenia masy cząsteczkowej i powstania odpowiednich grup funkcyjnych, np. estrowych, kwasowych (degradacja oksydacyjna), co czyni wyroby podatnymi na atak mikroorgani-

zmów (biodegradacja). W przypadku poliolefin degradacja polega przede wszystkim na utlenianiu polimeru, najczęściej inicjowanym promieniowaniem UV [1÷7]. Jednakże szybkość degradacji wyrobów opakowaniowych z poliolefin (toreb, tzw. „foliówek”) jest niezwykle mała. Aby zapoczątkować i przyspieszyć degradację oksydacyjną, opracowano specjalne dodatki przyspieszające, tzw. prodegradanty. Najczęściej spotykane na rynku polskim dodatki, to tzw.  $d^2w$  (Symphony Environmental) oraz *TDPA* (*Totally Degradable Plastic Additives*, EPI Inc.). Warunkiem ich zadziałania jest napromieniowanie wyrobu światłem UV/VIS. Zgodnie z informacją producentów, całkowita degradacja powinna zająć w przeciągu ok. 2 lat.

W pracy niniejszej podjęto próbę zbadania wpływu naświetlania promieniowaniem UV/VIS oraz czynników atmosferycznych na właściwości mechaniczne pochodzących z różnych źródeł folii z polietylenu, zawierających dodatek prodegradanta. Zmiana właściwości będzie odzwierciedleniem pojawienia się, przebiegu i szybkości degradacji.

## 2. Badania

### 2.1. Materiał badawczy

Do badań wytypowano 24 komercyjne folie z polietylenu (tabela 1). Dla porównania zbadano również folie nie zawierające dodatku. Z folii przygotowano paski o wymiarach 2 x 10 cm.

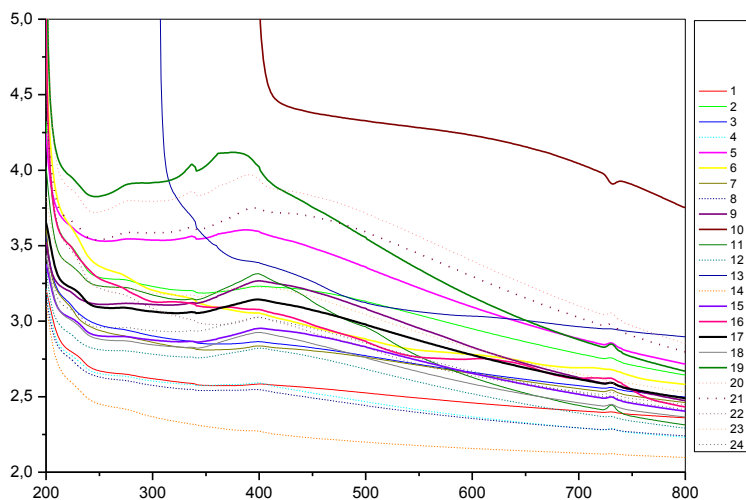
Prooksydanty są związkami absorbującymi światło, co powinno się uwidocznić obecnością pasma absorpcji na widmie UV/VIS.

Na podstawie uzyskanych widm UV/VIS (spektrometr Jasco V-530) badanych folii (rys. 1) wytypowano do dalszych badań takie, które charakteryzowały się najsilniejszą absorpcją w okolicach 400 nm. Były to folie: 1, 3÷5, 9, 11, 12, 14, 15, 17÷21, 24.

**Tabela1.** Materiał badawczy**Table1.** Investigated materials

Lp	Źródło	dodatek			Informacja na torbie
		TDPA	d <sup>2</sup> w	NS	
1	Torebka ekologiczna		+		oksybiodegradowalna
2	Netter		+		rozkład w ciągu 24 m
3	Żabka		+		w pełni degradowana, oksybiodegradowalna
4	Reklamówka biodegradowalna		+		
5	Leroy Merlin	+			100% oksybiodegradacji w 18-24 m, do ponownego przetwarzania
6	Torba w 100% oksybiodegradowalna	+			rozkład do 24 m w T~25°C, do ponownego przetwarzania
7	Torba ekologiczna		+		rozkład w 24 m
8	Thankyou			+	100% recyclable, REDUCE => REUSE => RECYCLE
9	LEWIATAN	+			przyśpieszony rozkład
10	LEWIATAN	+			przyśpieszony rozkład
11	ARHELAN		+		rozkład w 24 m
12	ALOUETTE			+	oksybiodegradacja w 100%
13	CARREFOUR			+	biodegradowalna, kompostowalna
14	RAST			+	torba przyjazna środowisku, ulega degradacji
15	Ekotorba	+			100% biodegradacji w 12 m
16	100% oksybiodegradowalna	+			rozkład do 24 m w T~25°C, do ponownego przetwarzania
17	HDPE	-	-	-	-
18	-		+		degradacja od kilku tygodni do kilku lat
19	Ekotorba	+			100% biodegradacji w 12 m
20	BIEDRONKA			+	torba wielokrotnego użytku
21	AUCHAN	+			rozkład do 24 m w T~25°C, do ponownego przetwarzania
22	NETTO				-
23	PRAKTIKER				-
24	TESCO			+	torba przyjazna środowisku

NS – niesprecyzowany przez producenta, m – miesiące



**Rys. 1.** Widma UV/VIS badanych folii; numery na wykresie odpowiadają numerom folii przedstawionych w tabeli 1

**Fig. 1.** UV/VIS spectra of the foils studied; numbers in the chart correspond to foil numbers shown in Table 1

## 2.2. Czynniki atmosferyczne

Poddanie badanych próbek działaniu czynników atmosferycznych (temperatura, wilgoć, promieniowanie słoneczne, itp.) miało na celu stworzenie warunków najbardziej przypominających warunki naturalne, w których mogą się znaleźć zużyte torebki foliowe. W tym celu paski foliowe wystawiono na działanie czynników atmosferycznych przez okres 41 i 83 dni. Miejsce usytuowania próbek zostało tak dobrane, by promienie słoneczne swobodnie mogły do nich docierać. Po odpowiednim czasie próbki zdjęto i oczyszczono.

## 2.3. Naświetlanie próbek promieniowaniem UV/VIS

Do badań wykorzystano średniociśnieniową lampę rtęciową o mocy 120 W emitującą promieniowanie UV/VIS (cały zakres). Próbki układano pod szkłem w specjalnie przygotowanej komorze. Odległość lampy od próbek wynosiła 60 cm. W komorze utrzymywano stałą temperaturę 25°C przez cały cykl naświetlania. Paski naświetlano z obu stron przez 5 i 20 godzin.

## 2.4. Badania wytrzymałościowe

Badanie wytrzymałości na rozciąganie przygotowanych próbek przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:1998 na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick/Roell typ Z020. Próbki rozciągano z szybkością 100 mm/min. Wyznaczono:  $F_{max}$  (siła przy zerwaniu próbki) oraz  $dL$  (wydłużenie przy zerwaniu). Nie obliczano wytrzymałości na rozciąganie ze względu na małą dokładność wyznaczania powierzchni przekroju paska foliowego.

## 3. Omówienie wyników

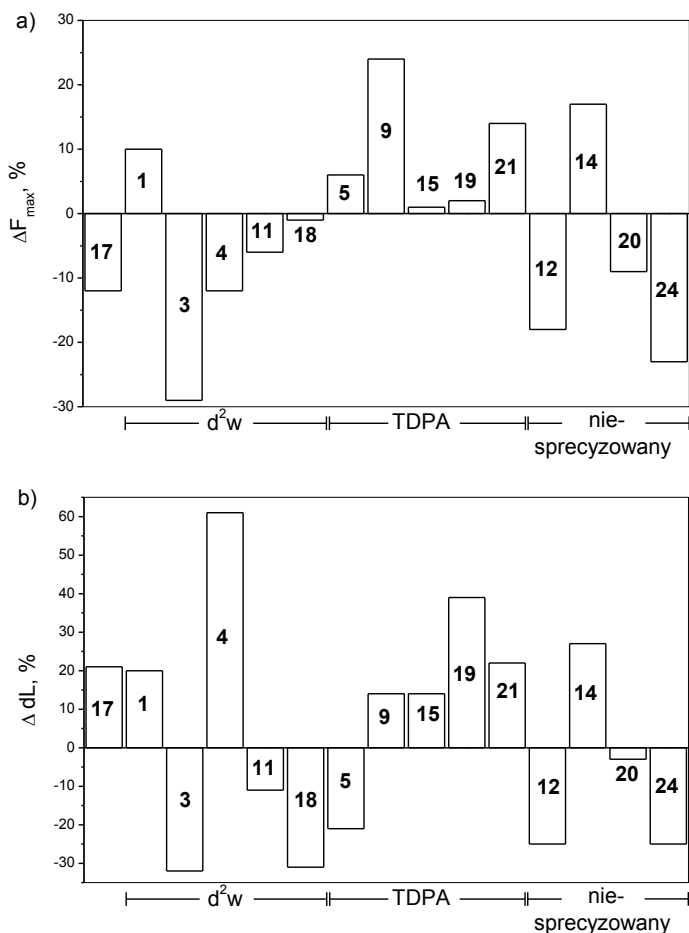
Badania wytrzymałościowe przeprowadzono dla wszystkich wytypowanych do przeprowadzenia prób degradacji folii zarówno przed procesem degradacji, jak i po jego przeprowadzeniu.

Wyniki przedstawiono w formie procentowych zmian parametrów  $F_{max}$  oraz  $dL$  w stosunku do wartości parametru folii niepoddanej starzeniu.

### 3.1. Wpływ czynników atmosferycznych

Na rys. 2 przedstawiono zmiany siły w momencie zerwania próbki oraz wydłużenia przy zerwaniu po 41 dniach ekspozycji na czynniki atmosferyczne.

Próbka oznaczona nr 17 nie zawiera dodatku prodegradanta. Występowanie procesów fotodegradacyjnych w PE pod nieobecność tego czynnika może być inicjowane zanieczyszczeniami polimeru, np. przez resztki katalizatora czy produkty utlenienia powstałe w procesie przetwórstwa [8]. Z wykresu przedstawionego na rys. 2a wynika, że wytrzymałość próbki na rozciąganie wyraźnie maleje po 41 dniach ekspozycji, po czym zaczyna rosnać przy dłuższym czasie. Takie zachowanie może być wynikiem nakładania się efektów różnych procesów starzeniowych, takich jak pękanie łańcuchów (prowadzące do spadku  $F_{max}$ ), czy tworzenie rozgałęzień i sieciowanie (wzrost  $F_{max}$ ). Podczas degradacji często obserwuje się początkowe polepszenie właściwości mechanicznych, a dopiero po odpowiednio długim czasie następuje pogorszenie właściwości folii wskazujące na jej rozkład [9, 10].



**Rys. 2.** Zmiany parametrów wytrzymałościowych po ekspozycji środowiskowej przez 41 dni w stosunku do próbki nie ekspozowanej; a) siła przy zerwaniu  $F_{max}$ . b) wydłużenie przy zerwaniu  $dL$

**Fig. 2.** Changes in the strength parameters after the environmental exposure for 41 days in relation to the sample not exposed; a) the strength at break  $F_{max}$ , b) elongation at break  $dL$

Omawiana tendencja nie powtarza się dla próbek z dodatkiem prooksydanta – obserwuje się zarówno wzrost, jak i spadek wytrzymałości próbek. Zmiany mogą być bardzo małe, ale również znaczące – dochodzące do 30%. Jest to dość nieoczekiwane, ponieważ w każdym

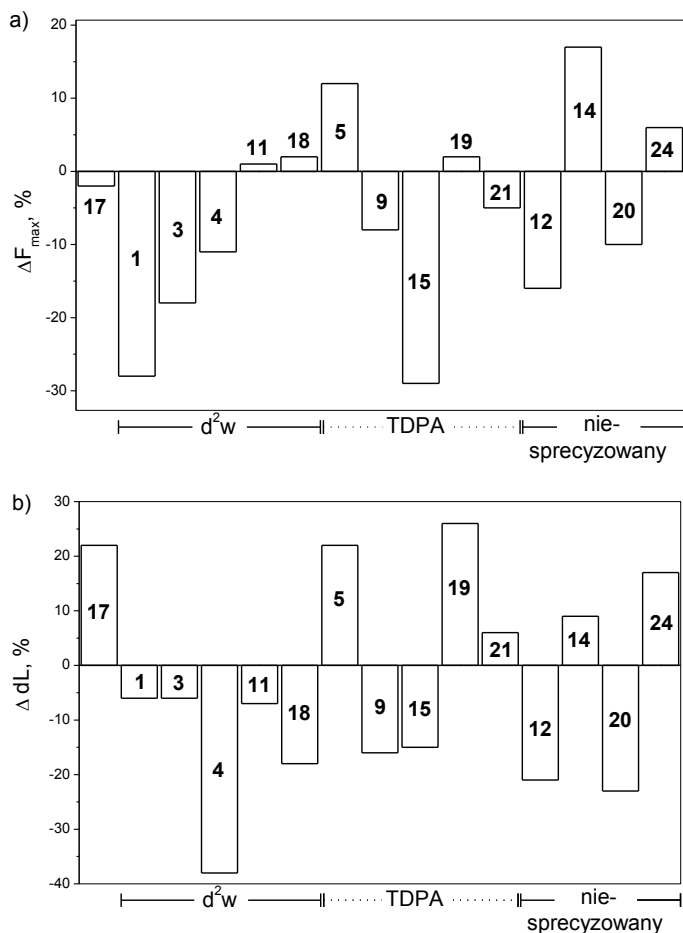
przypadku przedmiotem badań jest folia PE zawierająca dodatek przyspieszający degradację, a obydwa rodzaje dodatków są kompleksami organicznymi metali ciężkich, najczęściej niklu [11]. Rysuje się natomiast inna prawidłowość: na ogół wytrzymałość próbek zawierających  $d^2w$  ulega pogorszeniu, podczas gdy wytrzymałość próbek zawierających *TDPA* przejściowo polepsza się. Sugeruje to, że początkowe etapy degradacji inicjowanej przez różne dodatki przebiegają z przewagą innych mechanizmów.

Również w przypadku wydłużenia przy zerwaniu  $dL$  obserwuje się zarówno jego spadek, jak i wzrost, w zależności od pochodzenia próbki (rys. 2b). Podobnie jak w przypadku zmian wytrzymałości obserwuje się pewną tendencję: w większości przypadków parametr ten maleje dla folii zawierających dodatek  $d^2w$  oraz rośnie w obecności *TDPA*. Oznacza to, że początkowe etapy fotodegradacji oksydatywnej folii zawierającej  $d^2w$  przebiegają z pogorszeniem wytrzymałości próbki i zmniejszeniem jej elastyczności, podczas gdy w obecności *TDPA* wytrzymałość i elastyczność rosną.

Wydłużenie czasu ekspozycji środowiskowej do 83 dni powoduje już w przypadku większości próbek spadek wytrzymałości (rys. 3a) oraz wydłużenia przy zerwaniu (rys. 3b), a więc wyraźnie uwidacznia się wpływ przebiegającej degradacji.

### 3.2. Wpływ promieniowania UV/VIS

Badania prowadzono w celu zbadania wpływu promieniowania UV/VIS na zainicjowanie rozkładu torebek foliowych w czasie krótszym niż w przypadku działania promieniowania słonecznego w warunkach naturalnych. Naświetlanie próbek prowadzono przez okres 5 i 20 godzin. Poddanie próbek działaniu intensywnego promieniowania powinno wywołać wyraźne zmiany chemiczne, głównie tworzenie się grup karbonylowych, które można obserwować w widmie IR [2, 7, 12]. Wykonano widma FTIR badanych folii (spektrometr Nicolet 5700, Thermo Electron Corporation). W widmie próbek bez dodatku zmiany jednak jeszcze nie wystąpiły, natomiast pasma absorpcji karbonylu pojawiły się dla próbek zawierających prodegradanty. Przykładowe widmo takiej próbki pokazano na rys. 4.

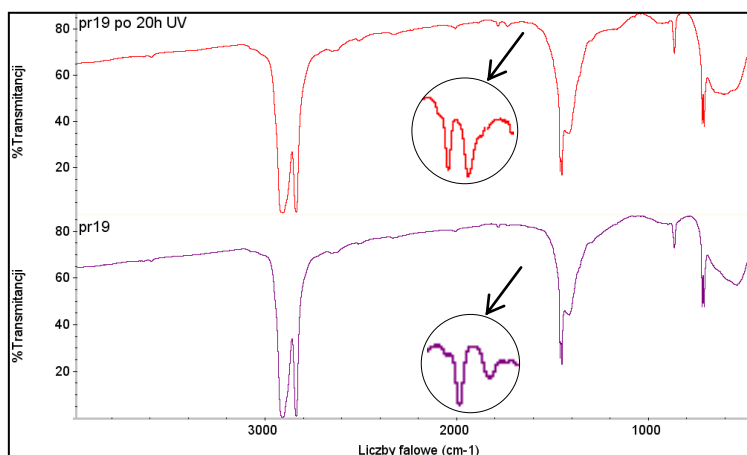


**Rys. 3.** Zmiany parametrów wytrzymałościowych po ekspozycji środowiskowej przez 83 dni w stosunku do próbki nie ekspozowanej; a) siła przy zerwaniu  $F_{max}$ . b) wydłużenie przy zerwaniu  $dL$

**Fig. 3.** Changes in the strength parameters after the environmental exposure for 83 days in relation to the sample not exposed; a) the strength at break  $F_{max}$ , b) elongation at break  $dL$

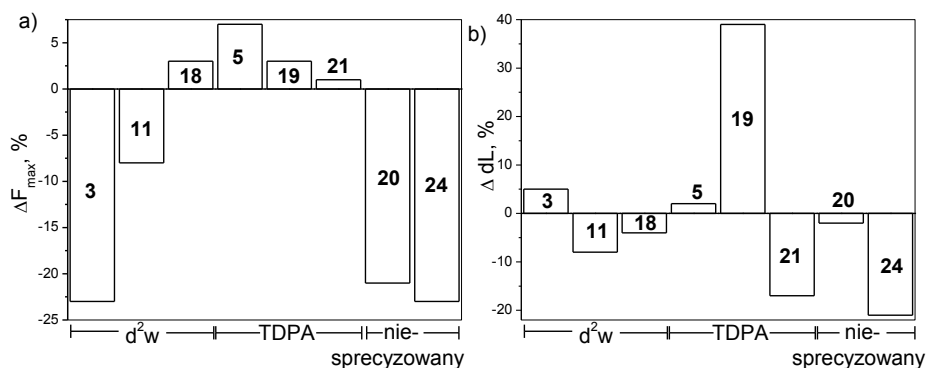
Wyniki badań mechanicznych dla próbek naświetlanych przez okres 5 h i 20 h przedstawiono odpowiednio na rys. 5 i 6.





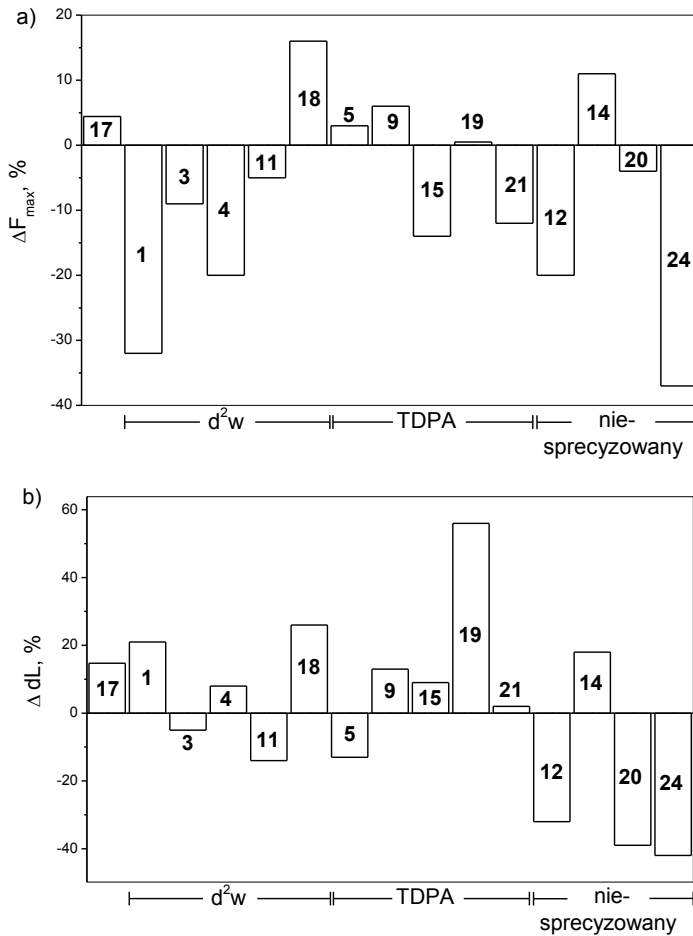
**Rys. 4.** Widmo FTIR próbki 19 a) przed procesem naświetlania, b) po 20 godzinach naświetlania promieniowaniem UV/VIS

**Fig. 4.** FTIR spectrum of the sample no. 19 a) before irradiation, b) after the irradiation with the UV/VIS radiation for 20 hours



**Rys. 5.** Zmiany parametrów wytrzymałościowych po naświetlaniu lampą UV przez 5 godzin w stosunku do próbki nie ekspozowanej; a) siła przy zerwaniu  $F_{max}$ , b) wydłużenie przy zerwaniu  $dL$

**Fig. 5.** Changes in the strength parameters after irradiation with UV light for 5 hours in relation to the sample not irradiated; a) the strength at break  $F_{max}$ , b) elongation at break  $dL$



**Rys. 6.** Zmiany parametrów wytrzymałościowych po naświetlaniu lampą UV przez 20 godzin w stosunku do próbki nie ekspozowanej; a) siła przy zerwaniu  $F_{max}$  b) wydłużenie przy zerwaniu  $dL$

**Fig. 6.** Changes in the strength parameters after UV/VIS irradiation for 20 hours in relation to the sample not irradiated; a) the strength at break  $F_{max}$ , b) elongation at break  $dL$

Zmiany właściwości mechanicznych folii poddanych działaniu promieniowania UV/VIS dały podobne wyniki jak w przypadku działania czynników atmosferycznych. Właściwości mechaniczne folii zawierających prodegradant  $d^2w$  już po 5 h naświetlania uległy pogorszeniu,

a w przypadku *TDPA* poprawie, ponownie wskazując na inny proces zachodzący na początku fotodegradacji folii zawierających te dodatki. Wydłużenie czasu naświetlania do 20h spowodowało pogorszenie właściwości mechanicznych dla folii zawierających  $d^2w$  jak i *TDPA*.

Folia nie zawierająca prodegradanta wykazuje natomiast poprawę obu badanych parametrów po 20 h naświetlania, obserwuje się nieco inne zachowanie niż w przypadku działania czynników atmosferycznych, gdzie już po 41 dniach zmniejszeniu uległa siła potrzebna do zerwania próbki.

#### 4. Podsumowanie

W przypadku folii zawierających dodatek substancji przyspieszającej degradację zauważono skuteczność wpływu naświetlania promieniowaniem UV/VIS jak i czynników atmosferycznych na właściwości mechaniczne, przy czym początkowy wpływ na degradację w przypadku *TDPA* jest inny niż w przypadku  $d^2w$ . W pierwszym przypadku obserwuje się początkowy wzrost, a następnie spadek właściwości mechanicznych, gdy dla drugiego od samego początku obserwuje się pogorszenie parametrów wytrzymałościowych. Dodatkowo zaobserwowano zmiany na widmie FTIR świadczące o wystąpieniu zmian strukturalnych (utlenianiu).

Równolegle prowadzono wpływ kompostowania na właściwości mechaniczne wybranych folii, których wyniki przedstawiono w pracy: „Ocena stopnia rozkładu opakowań jednorazowych oferowanych przez sieci handlowe w procesach kompostowania i fermentacji” w Roczniku Ochrony Środowiska.

#### Literatura

1. **Hasan F., Shah A.A., Hameed A., Ahmed S.:** *Synergistic effect of photo- and chemical treatment on the rate of biodegradation of low density polyethylene by fusarium sp. AF4.* Journal of Applied Polymer Science 105 1466÷1470. 2007.
2. **Bonhomme S., Cuer A., Delort A.-M., Lemiare J., Sancelme M., Scott G.:** *Environmental biodegradation of polyethylene.* Journal of Applied Polymer Science 105 1466÷1470. 2007.
3. **Reddy M.M., Deighton M., Gupta R. K., Bhattacharya S. N., Parthasarathy R.:** *Biodegradation of Oxo-Biodegradable Polyethylene.* Journal of Applied Polymer Science, 111 1426÷1432. 2009.

4. **Scott G., Wiles D.M.:** *Programmed-life plastics from polyolefins: a new look at sustainability.* *Biomacromolecules* 2 615÷622. 2001.
5. **Vogt N.B., Kleppe E.A.:** *Oxo-biodegradable polyolefins show continued and increased thermal oxidative degradation after exposure to light.* *Polymer Degradation and Stability* 94 659÷663. 2009.
6. **Wiles D. M., Scott G.:** *Polyolefins with controlled environmental degradability.* *Polymer Degradation and Stability* 91 1581÷1592. 2006.
7. **Corti A., Muniyasamy S., Vitali M., Imam S.H., Chiellini E.:** *Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation.* *Polymer Degradation and Stability* 95 1106÷1114. 2010.
8. **Rabek J.F.:** *Współczesna wiedza o polimerach.* WN PWN. Warszawa 2008.
9. **Bajer K., Kaczmarek H.:** *Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych.* *Polimery* 52 13÷18. 2007.
10. **Chiellini E., Corti A., Swift G.:** *Biodegradation of Thermally Oxidized, Fragmented Low Density Polyethylenes,* *polymer degradation and Stability* 81 341÷351. 2003.
11. **Thomas N., Clarke J., McLauchlin A., Patrick S.:** *EV0422: Assessing the Environmental Impacts of Oxo-degradable Plastics Across Their Life Cycle.* Department for Environment, Food and Rural Affairs, London 2007.
12. **Khabbaz F., Albertsson A.C., Karlsson S.:** *Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation.* *Polymer Degradation and Stability* 63 127÷138. 1999.

## **The Effect of the Initial Environmental and UV/VIS Degradation on Mechanical Properties of Commercial Oxo-biodegradable Bags**

### **Abstract**

In recent years a continuous increase in the production of plastic packaging, especially polyolefins is observed. This cause an increase in the amount of waste. Synthetic polymers are chemically and biologically resistant, hence under the influence of atmospheric agents (UV radiation, oxygen, temperature, humidity, pollution, microbes) are subject to only very slow degradation. Biodegradation can only occur after the initial chemical degradation leading to a reduction in molecular weight and formation of proper functional groups such as ester, acid (oxidative degradation), which makes plastics susceptible to attack

of microorganisms (biodegradation). In the case of polyolefins the degradation consists primarily of oxidation of the polymer, most often initiated by UV radiation [1 ÷ 7]. However, the rate of degradation of polyolefin packaging (bags) is extremely small. To initiate and accelerate the oxidative degradation, special additives were developed to speed up the process, so called pro-degradants.

In the work the mechanical properties of oxo-biodegradable polyethylene commercial bags containing *TDPA* (from Symphony Environmental) and *d<sup>2</sup>w* (from EPI Inc.) pro-oxidant additives were investigated before and after exposition to environmental degradation and UV/VIS – initiated degradation. For comparison, polyethylene foil without pro-oxidant was also investigated.

It was observed that mechanical strength of the samples can improve or worsen during the initial stages of the degradation. In general, the strength at break  $F_{max}$ , of the samples containing *d<sup>2</sup>w* decreases, whereas  $F_{max}$ , of the samples containing *TDPA* first increases, and then, after a longer exposition time decreases. This suggests that the initial stages of the degradation (induced by UV/VIS irradiation or atmospheric conditions) run for these two additives with a predominance of other mechanisms.

In addition, carbonyl absorption bands in the FTIR spectra appeared only for samples containing pro-oxidants, which may suggest that under the conditions used such foils degraded to higher degree than those without pro-oxidant.

