

Rafał MALINOWSKI

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń
e-mail: r.malinowski@impib.pl

Biotworzywa jako nowe materiały przyjazne środowisku naturalnemu

Problemy zanieczyszczenia środowiska naturalnego odpadami z tworzyw polimerowych, wyczerpujące się zasoby surowców kopalnych, nowe regulacje prawne dotyczące m.in. odzysku odpadów tworzywowych, a także protesty ekologów ukierunkowane na wprowadzanie na rynek materiałów ekologicznych były głównymi powodami, dla których w wielu placówkach naukowo-badawczych podjęto prace badawcze w zakresie inżynierii materiałowej, recyklingu oraz technologii wytwarzania nowych materiałów użytkowych, przyjaznych dla środowiska naturalnego, a jednocześnie zachowujących właściwości klasycznych polimerów. W artykule omówiono wybrane zagadnienia w zakresie biotworzyw, tj. tworzyw biodegradowalnych i/lub wytwarzanych z surowców odnawialnych. Przedstawiono trzy główne grupy biotworzyw obejmujące tworzywa: (a) wytwarzane z surowców petrochemicznych i ulegające biodegradacji, (b) nieulegające biodegradacji oraz wytwarzane z surowców odnawialnych oraz (c) wytwarzane z surowców odnawialnych i ulegające biodegradacji. Scharakteryzowano właściwości wybranych tworzyw biodegradowalnych, a także procesy biodegradacji oraz kompostowania. Ze względu na niektóre wady tych tworzyw lub możliwość ich częściowej degradacji już na etapie przetwórstwa omówiono również wybrane metody modyfikowania ich niektórych właściwości.

Słowa kluczowe: polimery biodegradowalne, polilaktyd, surowce odnawialne, biodegradacja, kompostowanie

Wstęp

Szybko rosnąca wielkość produkcji tworzyw polimerowych, która w 2012 roku wynosiła około 288 mln ton [1], spowodowana zwiększaniem zakresu ich zastosowań, jest związana ze znaczącym wzrostem ilości odpadów tworzywowych. Powoduje to coraz większe obciążenie środowiska naturalnego materiałami nieulegającymi (bio)degradacji, a także pośrednio wydobywaniem i przetwórstwem surowców kopalnych przeznaczonych do wytwarzania tworzyw. Problemy ochrony środowiska naturalnego, wyczerpujących się surowców kopalnych (głównie ropy naftowej) oraz zrównoważonego rozwoju w aspekcie środowiskowym stanowiły istotne powody, dla których w wielu placówkach naukowo-badawczych podjęto intensywne prace badawcze w zakresie inżynierii materiałowej, recyklingu oraz technologii wytwarzania nowych, polimerowych materiałów użytkowych, przyjaznych dla środowiska naturalnego.

Materiały te można wytwarzać z polimerów pochodzących ze źródeł kopalnych, jak też ze źródeł odnawialnych. Polimery otrzymywane z obu tych źródeł mogą ulegać całkowitej biodegradacji lub być na nią odporne. Ilość nowych i ekologicznych materiałów polimerowych, które pojawiają się na rynku, jest jednak zdecydowanie mniejsza niż klasycznych polimerów niebiodegradowalnych typu polietylen (PE), polipropylen (PP), poli(chlorek winylu) (PVC), poli(tereftalan etylenu) (PET) lub polistyren (PS), które stanowią około 99% całkowitej światowej produkcji. Pomimo tego światowa produkcja biotworzyw, tj. tworzyw wytwarzanych z surowców odnawialnych i/lub ulegających biodegradacji, na poziomie 1% jest ważna, a dynamika jej wzrostu jest większa niż w przypadku polimerów klasycznych. Znaczący w ostatnich latach wzrost ich produkcji (tab. 1) świadczy o tym, iż tworzywa te mają zastosowanie już nie tylko w medycynie i inżynierii tkankowej (jak miało to miejsce w latach 60.-70. XX wieku), ale również w produkcji wielkotonażowej, związanej np. z wytwarzaniem opakowań.

Tabela 1. Światowa produkcja biotworzyw [2]

Table 1. Global production capacity of bioplastics [2]

Rok	Polimery biodegradowalne	Polimery niebiodegradowalne wytwarzane z surowców odnawialnych	Razem
2010	342 000 t	674 000 t	1 016 000 t
2011	486 000 t	675 000 t	1 161 000 t
2012	604 000 t	791 000 t	1 395 000 t
2017 (prognoza)	1 000 000 t	5 185 000 t	6 185 000 t

Ponadto coraz większa dostępność oraz coraz niższe ceny, jak również zachęcające właściwości nowych materiałów polimerowych, których większość można przetwarzać za pomocą znanych urządzeń i technologii, włącznie z termoformowaniem, wylączaniem, formowaniem wtryskowym i rozdmuchowym, spowodowały, że w wielu placówkach badawczych prowadzi się liczne badania nad ich otrzymywaniem lub modyfikowaniem, co z kolei może przyczynić się do dalszego obniżenia ich ceny oraz kosztów ochrony środowiska naturalnego. Stymulatorem rozwoju tego obszaru badań są również nowe przepisy prawne [3-6], nakładające obowiązek dostosowania gospodarki odpadami z tworzyw polimerowych do zaleceń Unii Europejskiej (w tym Dyrektywy 94/62/WE z późniejszymi jej zmianami), protesty ekologów ukierunkowane na zastępowanie niebiodegradowalnych materiałów polimerowych ich biodegradowalnymi odpowiednikami oraz wzrost cen ropy naftowej i innych surowców na świecie. Barrierami szybszego rozwoju biotworzyw są natomiast wysokie koszty badań tych materiałów, niedostateczna ich promocja, a także obawy producentów przed nowymi, alternatywnymi wyrobami z materiałów o ustalonym z góry czasie życia.

Istotne są również ustalenia Komisji Europejskiej (KE) z lat 2001 i 2005, dotyczące zrównoważonego rozwoju w aspekcie ekonomicznym, społecznym i środowiskowym. Jednym z celów przyjętej przez KE strategii jest integracja zasad ochrony środowiska z polityką Unii Europejskiej, mającą istotny wpływ na to środowisko. W aspekcie tworzyw polimerowych zrównoważony rozwój wiąże się z odpowiedzialnością za wprowadzanie na rynek nowych wyrobów. Oznacza to, że nowy wyrób należy ocenić poprzez jego wpływ m.in. na środowisko. Ocena ta powinna być kompleksowa, tzn. obejmować proces produkcji, dostaw surowców, metody przetwórstwa, pakowanie, dystrybucję, użytkowanie i gospodarkę odpadami. W tym ujęciu biotworzywa mają szansę być konkurencyjne w stosunku do klasycznych tworzyw, ale również w stosunku do niektórych produktów wytwarzanych ze szkła, papieru lub metalu.

Celem pracy była analiza literatury i stanu techniki w zakresie wytwarzania, przetwarzania oraz modyfikowania niektórych rodzajów biotworzyw. Zakres pracy obejmował charakterystykę podstawowych grup biotworzyw, w tym dotyczył źródeł surowców do ich wytwarzania, podatności na procesy biodegradacji, wielkości produkcji oraz analizy właściwości wybranych polimerów biodegradowalnych. Celem dodatkowym pracy było określenie kierunków modyfikacji tych polimerów, szczególnie w aspekcie wykorzystania procesów obróbki radiacyjnej.

1. Rodzaje biotworzyw

Istnieje wiele różnych sposobów podziału i klasyfikacji tworzyw. Kryteriami tego podziału mogą być: (a) sposoby ich otrzymywania, a głównie metody syntezy (np. synteza rodnikowa, polikondensacja, poliaddycja), (b) budowa łańcucha polimerowego (np. polimery statystyczne, blokowe, szczepione, usieciowane, homopolimery lub kopolimery), (c) właściwości fizykochemiczne i technologie zastosowania (np. elastomery, plastomery, w tym termoplasty i duroplasty) lub (d) pochodzenie (np. syntetyczne, naturalne). W ostatnich latach można zaobserwować pojawianie się dodatkowych kryteriów ich klasyfikacji, dotyczących: (a) podatności na procesy biodegradacji (biodegradowalne, niebiodegradowalne) oraz (b) źródeł pozyskiwania surowców do ich wytwarzania (surowce odnawialne, surowce kopalne). Podział ten dotyczy głównie polimerów termoplastycznych i często nie obejmuje niektórych polimerów naturalnych, takich jak celuloza lub chitozan. Według powyższych kryteriów tworzywa polimerowe można podzielić na cztery grupy:

- a) niebiodegradowalne otrzymywane z surowców kopalnych,
- b) niebiodegradowalne otrzymywane z surowców odnawialnych,
- c) biodegradowalne otrzymywane z surowców kopalnych,
- d) biodegradowalne otrzymywane z surowców odnawialnych.

Poza pierwszą grupą polimerów, trzy pozostałe określane są jako biotworzywa, czyli takie tworzywa, które są biodegradowalne i/lub wytwarzane z surowców odnawialnych [2]. Podział polimerów ze względu na podatność na procesy biodegra-

dacji oraz ze względu na źródła pozyskiwania surowców można przedstawić graficznie, co pokazano na rysunku 1. Podział ten został wprowadzony przez European Bioplastics Association.

Polimery biodegradowalne i wytwarzane z surowców odnawialnych (tzw. „podwójnie zielone”), takie jak: PLA, PHA, TPS	Polimery niebiodegradowalne i wytwarzane z surowców odnawialnych, takie jak: Bio-PE, Bio-PP, Bio-PET
Polimery biodegradowalne i wytwarzane z surowców petrochemicznych, takie jak: PBAT, PCL, PBS	Polimery niebiodegradowalne i wytwarzane z surowców petrochemicznych, takie jak konwencjonalne polimery (PE, PP, PET, PS, PVC)

Rys. 1. Podział polimerów ze względu na podatność na biodegradację oraz źródła otrzymywania (oznaczenia symboli podano w tekście)

Fig. 1. Types of polymers in terms of biodegradation and the sources of their obtain (the symbol names are shown in the text)

Poza grupą klasycznych polimerów niebiodegradowalnych pochodzenia petrochemicznego, która stanowi główny udział ilościowy wśród wszystkich polimerów produkowanych na świecie i której polimery są powszechnie używane w skali masowej od wielu lat, to trzy pozostałe grupy dopiero od kilkunastu lat są stosowane na większą skalę. Jest to spowodowane stosunkowo nowymi technologiami ich wytwarzania, według których produkcja powinna być powtarzalna, a produkty powinny mieć ściśle określone właściwości. Niemniej, niektóre polimery biodegradowalne były znane już na początku XX wieku, jednak brak odpowiednio opracowanych technologii ich wytwarzania w skali masowej uniemożliwił ich szerokie zastosowanie.

Polimery niebiodegradowalne otrzymywane z surowców odnawialnych pojawiły się stosunkowo niedawno na światowych rynkach. Zyskują one coraz większe zainteresowanie zarówno wśród odbiorców bezpośrednich (przedsiębiorców), jak i naukowców. Głównym powodem rozpoczęcia ich produkcji były wyczerpujące się zasoby surowców kopalnych, a tym samym poszukiwanie alternatywnych źródeł surowców do produkcji klasycznych polimerów termoplastycznych. Technologie wytwarzania polimerów niebiodegradowalnych z surowców odnawialnych (głównie pochodzenia roślinnego) opracowało już kilka firm światowych. Najbardziej zaawansowane prace w tym zakresie prowadzi firma Braskem w Brazylii, która obecnie produkuje m.in. PE i PP z surowców odnawialnych. Według technologii tej firmy, etanol pozyskiwany z trzciny cukrowej poddaje się odwodnieniu, a uzyskany w ten sposób etylen poddaje procesom polimeryzacji. Otrzymane polimery mają takie same właściwości jak ich odpowiedniki wytwarzane z surowców petrochemicznych. Obecnie masowa produkcja PE z etanolu jest konkurencyjna

dla klasycznych technologii wytwarzania tego polimeru ze względu na udoskonaloną technologię produkcji, a także z uwagi na światowe ilości produkowanego etalonu w stosunku do PE, które wynoszą odpowiednio około 70 i 110 mln ton. Ponadto szacuje się, że rocznie natura wytwarza około 170 mld ton biomasy. Z tej ogromnej ilości biomasy ludzkość wykorzystuje około 3,5% (6 mld ton), z czego około 62% przeznaczony jest do produkcji żywności, 33% - do produkcji energii i papieru, a 5% przetwarzana jest na związki chemiczne [7]. Dane te wskazują na duże możliwości rozwoju nowych biotworzyw, a pośrednio również rolnictwa i innych sektorów gospodarki. Klasyczne polimery z surowców odnawialnych produkują również takie firmy, jak DuPont (produkcja polidioksanonu - PDO), Coca-Cola (produkcja PET, którego substraty w 30% pochodzą ze źródeł odnawialnych), SolVin (produkcja PVC) lub BASF (produkcja niektórych rodzajów poliamidów - PA). Symbole nazw polimerów niebiodegradowalnych wytwarzanych z surowców odnawialnych mają często przedrostek Eco lub Bio, np. Eco-PE, Eco-PP, Bio-PET.

Ta nowa grupa polimerów dynamicznie się rozwija, szczególnie w Ameryce Południowej, bogatej w zasoby odnawialne, takie jak trzcina cukrowa, a obecne ilości polimerów niebiodegradowalnych produkowanych z surowców odnawialnych są większe niż ilości polimerów biodegradowalnych otrzymywanych z tych samych surowców i wynoszą one odpowiednio 58 i 42%. Przewiduje się również, iż proporcje te ulegną większym zmianom i w 2016 roku stosunek ten będzie wynosił odpowiednio 86,6 i 13,4% (tab. 2). Wzrośnie także ogólna ilość produkowanych tworzyw z surowców odnawialnych (około pięciokrotnie).

Tabela 2. Światowa wielkość produkcji niektórych rodzajów biotworzyw [2]

Table 2. Global production of some type of bioplastics [2]

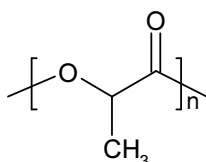
	Polimer	Rok 2012		Rok 2016 (prognoza)	
		Udział, %	Razem, %	Udział, %	Razem, %
Polimery biodegradowalne	PLA	16,1	41,9	5,1	13,4
	Inne biopoliestry	10,0		2,7	
	Mieszanki z TPS	11,3		2,5	
	Regenerowana celuloza	2,4		-	
	PHA	1,6		2,5	
	Inne	0,5		0,6	
Polimery niebiodegradowalne wytwarzane z surowców odnawialnych	Eco-PA	1,6	58,1	1,2	86,6
	Eco-PE	17,2		4,3	
	Eco-PET 30	38,9		80,1	
	Inne	0,4		1,0	

Kolejną grupą polimerów, nad którymi prowadzone są ważne prace technologiczne, są polimery biodegradowalne pozyskiwane z surowców petrochemicznych. Do najważniejszych z nich zalicza się polikaprolakton (PCL), poli(bursztynian bu-

tylenowy) (PBS) oraz poliestry alifatyczno-aromatyczne (AAC). Są one sprzedawane głównie przez firmy szwedzką (Perstop) lub niemiecką (BASF), jednak ich światowa produkcja jest niewielka i wynosi poniżej 0,1% wszystkich produkowanych polimerów na świecie [8-11]. Inną ważną grupą materiałów, która szczególnie może przyczynić się do wzrostu stopnia ochrony środowiska naturalnego, są polimery biodegradowalne otrzymywane z surowców odnawialnych, często nazywane „podwójnie zielonymi”. Nie stanowią one zagrożenia dla środowiska naturalnego, ponieważ całkowicie ulegają procesowi biodegradacji i jednocześnie nie są one bezpośrednio uzależnione od surowców kopalnych [12-16]. Najbardziej znanymi przedstawicielami tej grupy polimerów są polilaktyd (PLA) i polihydroksyalkaniany (PHA), które opisano dalej. Ich produkcję w niewielkiej skali datuje się od 1995 roku.

1.2. Charakterystyka wybranych polimerów biodegradowalnych

Wśród „polimerów podwójnie zielonych” największe zainteresowanie wzbudza PLA (rys. 2), który ma zastosowanie już nie tylko w medycynie i inżynierii tkanekowej, ale także w produkcji wytworów codziennego użytku, np. opakowań produktów spożywczych [17-19].



Rys. 2. Wzór strukturalny PLA

Fig. 2. Structural formula of PLA

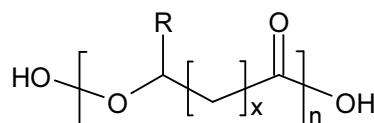
Polimer ten przypomina swoimi właściwościami mechanicznymi PS. Może być przetwarzany za pomocą znanych maszyn, urządzeń i technologii. Jednakże z powodu jego wrażliwości na zmienne warunki przetwórcze może łatwo ulegać degradacji mechaniczno-termicznej. Z uwagi na to, a także ze względu na niekorzystne niektóre właściwości użytkowe musi być modyfikowany. Jest to szczególnie istotne w opakowalnictwie, np. ze względu na niekorzystną przenikalność niektórych gazów przez folie z PLA lub małą odporność na odkształcenie w podwyższonej temperaturze.

PLA jest polimerem, który otrzymuje się metodami syntezy chemicznej monomeru (kwasu mlekowego lub polilaktydu), wytwarzanego z surowców odnawialnych. W związku z tym nie jest on bezpośrednio wytwarzany z tych surowców. Synteza PLA może być prowadzona dwoma metodami, przy czym w zależności od wyboru metody otrzymane produkty będą się różniły właściwościami i budową. Pierwsza metoda polega na bezpośredniej polikondensacji kwasu mlekowego [20, 21], a druga - dwuetapowa - na otrzymaniu z kwasu mlekowego laktydu i następnie jego polimeryzacji. Ze względu na obecne w kwasie mlekowym centrum chiralności jego polikondensacja może prowadzić do otrzymania poli(kwasu mlekowego)

o różnych właściwościach w zależności od tego czy produktem będzie L-, D- lub D,L-polikwas bądź też mieszanina L- i D-polikwasów [20]. PLA przetwarza się w temperaturze w zakresie od 180 do 200°C [22], jednak już w tych warunkach może on ulegać częściowej degradacji zarówno hydrolitycznej, jak i oksydacyjnej bądź depolimeryzacji.

PLA oraz inne polimery biodegradowalne mają dwa główne obszary zastosowań. Pierwszy wiąże się z polimerami biodegradowalnymi produkowanymi w skali wielkotonażowej, a drugi z polimerami przeznaczonymi do zastosowań specjalistycznych, głównie w medycynie i inżynierii tkankowej. Masowo produkowane polimery biodegradowalne mają zastosowanie jako materiały opakowaniowe, folie orientowane, folie ogrodnicze, folie do termoformowania, torby na odpady, tacki, kubki, butelki, sztucce, produkty jednorazowego użytku, materiał do powlekania papieru, do drukowania czy w rolnictwie. Odmiany specjalistyczne mają zastosowanie jako bioresorbowalne implanty i nici chirurgiczne, klamry, klipsy, kapsułki do kontrolowanego dozowania leków, nośniki leków, maski chirurgiczne, opatrunki, kompresy, odzież dla personelu medycznego, pieluchy, chusteczki higieniczne lub waciki kosmetyczne.

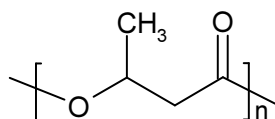
Spośród biodegradowalnych materiałów polimerowych bardzo ważną grupę stanowią także naturalne poliestry, tzw. polihydroksyalkaniany o ogólnym symbolu PHA. Są to pochodne β -hydroksykwasów, które charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami aplikacyjnymi, gdyż są nietoksyczne, biokompatybilne oraz ulegają degradacji enzymatycznej. Strukturę PHA przedstawiono na rysunku 3, gdzie R może stanowić boczny łańcuch alifatyczny o różnej strukturze, a indeks x może być od 1 do 3.



Rys. 3. Wzór strukturalny PHA

Fig. 3. Structural formula of PHA

Do głównych PHA należy poli[kwas (R,S)-3-hydroksymasłowy] (PHB) (rys. 4). Należy on do grupy alifatycznych poliestrów i jest gromadzony w komórkach bakterii (np. takich jak: *Ralstonia eutropha* H16, *Rhodobacter* lub *Azospirillum*) jako materiał zapasowy (rys. 5).



Rys. 4. Wzór strukturalny PHB

Fig. 4. Structural formula of PHB

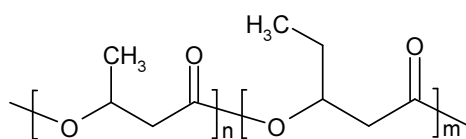


Rys. 5. Zdjęcie bakterii *Rhodospirillum rubrum* z widocznym materiałem zapasowym [23]

Fig. 5. Image of *Rhodospirillum rubrum* bacteria with visible spare material [23]

PHB otrzymywany jest w skomplikowanym procesie biotechnologicznym. Gdy jego zawartość osiągnie około 80% suchej masy bakterii, to jest on wyodrębniany przez ekstrakcję z komórek i oczyszczany. Szczególnie istotny jest etap jego oczyszczania, gdyż wszelkie pozostałości organiczne w materiale polimerowym są niepożądane, przede wszystkim na etapie przetwórstwa, który może być utrudniony, a wyrób może zawierać wady. PHB łatwo ulega procesowi biodegradacji, gdyż jest bardzo dobrą pożywką dla bakterii [24-26]. Polimer ten, o regularnej budowie jest sztywny i kruchy oraz może osiągać wysoki stopień krystaliczności (do 80%). Jego temperatura zeszklenia wynosi około 3°C, a temperatura topnienia około 170°C i jest tylko o 10°C niższa od temperatury termicznego rozkładu, co utrudnia jego przetwórstwo. Znane są również syntetyczne metody otrzymywania tego polimeru (o strukturze izotaktycznej, syndiotaktycznej i ataktycznej) w wyniku polimeryzacji β -butyrolaktonu wobec aktywowanych inicjatorów anionowych (supramolekularnych) [27-29].

W celu poprawy niektórych właściwości PHB otrzymuje się jego kopolimer z PHV [poli(kwasem 3-hydroksywalerianowym)] poprzez kopolimeryzację ich monomerów najczęściej w ilości (masowo) odpowiednio 80% HB i 20% HV. Otrzymany kopolimer [poli(kwas 3-hydroksymasłowy-co-3-hydroksywalerianowy)] (PHBV) (rys. 6) ma znacznie lepsze właściwości przetwórcze.



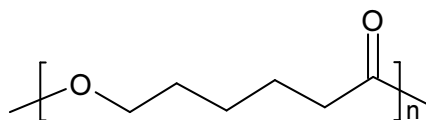
Rys. 6. Wzór strukturalny PHBV

Fig. 6. Structural formula of PHBV

PHBV ma o połowę niższy stopień krystaliczności, tę samą temperaturę zeszklenia co PHB, ale niższą temperaturę topnienia (140°C). Niższa temperatura topnienia i wyższa temperatura termicznego rozkładu (210°C) znacznie poprawiają

warunki przetwórstwa tego tworzywa. Stosuje się go do produkcji folii giętkich lub sztywnych, a także do wytwarzania butelek, kubków lub tacek. Papier i tektura powlekane tym polimerem mają zastosowanie do produkcji toreb handlowych i worków na odpady biodegradowalne.

Jednym z głównych polimerów biodegradowalnych wytwarzanych z surowców petrochemicznych jest PCL (rys. 7). Obecnie firma Perstop sprzedaje różne jego rodzaje pod handlową nazwą CAPA.

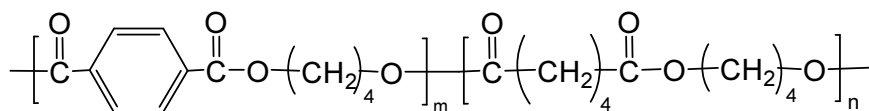


Rys. 7. Wzór strukturalny PCL

Fig. 7. Structural formula of PCL

Polimer ten ma właściwości zbliżone do polietylenu małej gęstości. Ma bardzo małe wartości temperatury zeszklenia, która wynosi około -60°C , oraz temperatury topnienia, która wynosi $59\div 64^{\circ}\text{C}$. W znacznie wyższych temperaturach (powyżej temperatury 250°C) zaczynają zachodzić procesy jego depolimeryzacji. PCL jest elastycznym materiałem, którego wydłużenie względne przy zerwaniu wynosi ponad 1000%, a wytrzymałość na rozciąganie wynosi $28\div 33$ MPa w zależności od rodzaju [30]. Ma on zastosowanie do wytwarzania folii i powłok, do kontrolowanego uwalniania pestycydów i herbicydów, a także jako warstwa klejąca. Polimer ten często stanowi również podstawę polimerową dla mieszanin i kompozytów zawierających głównie skrobię termoplastyczną (TPS). Mieszaniny takie są produkowane przez włoską firmę Novamont i sprzedawane pod handlową nazwą Mater-Bi.

Podczas gdy poliestry aromatyczne, takie jak PET, mają dobre właściwości mechaniczne i są odporne na działanie mikroorganizmów, tak poliestry alifatyczne są z kolei bardziej podatne na rozkład, ale mają gorsze właściwości mechaniczne w stosunku do ich aromatycznych odpowiedników (np. naprężenie na granicy plastyczności niektórych odmian PET wynosi 80 MPa, a niektórych rodzajów PCL zaledwie 18 MPa). Aby poprawić właściwości fizykochemiczne biodegradowalnych poliestrów alifatycznych, wbudowuje się czasem w ich łańcuchy cząsteczkowe inne monomery - alifatyczne lub aromatyczne. Takim polimerem otrzymanym z różnych monomerów jest poli(adypinian 1,4-butylenu-co-tereftalan 1,4-butylenu) - PBAT (rys. 8).



Rys. 8. Wzór strukturalny PBAT

Fig. 8. Structural formula of PBAT

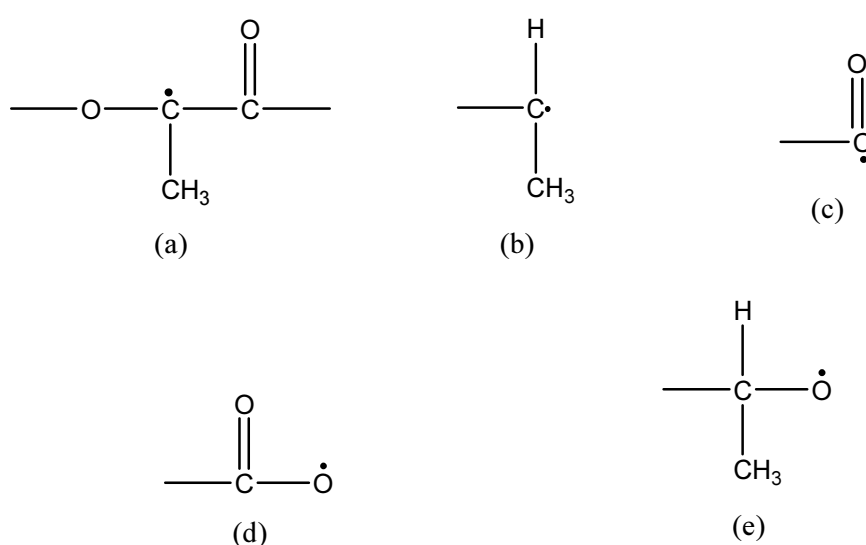
Jest to terpolimer składający się z trzech komonomerów ułożonych w łańcuchu w sposób statystyczny. Produkowany jest pod handlową nazwą Ecoflex przez firmę BASF. Polimer ten otrzymuje się z kwasu adypinowego, kwasu tereftalowego i 1,4-butanodiolu, a swymi właściwościami mechanicznymi przypomina polietylen małej gęstości (LDPE) oraz PCL. Przetwarza się go w temperaturze od 110 do 130°C [31] metodami wytłaczania lub wtryskiwania. Należy podkreślić, że PBAT (w przeciwieństwie do niektórych poliestrów) nie wymaga suszenia przed przetwórstwem. Wykazuje on niską temperaturę zeszklenia wynoszącą -22°C [32]. Bardzo łatwo ulega biodegradacji i w ciągu kilku tygodni rozkłada się na CO_2 , H_2O i biomasę. Stosuje się go do produkcji folii opakowaniowych, rolniczych, higienicznych, do powlekania papieru oraz do wyrobu opakowań jednorazowych.

2. Kierunki modyfikacji polimerów biodegradowalnych

Biodegradowalne materiały polimerowe poza cennymi zaletami mają także wady. Przede wszystkim mają ograniczone możliwości aplikacyjne, przez co ustępują one w wielu zastosowaniach ich odpowiednikom niebiodegradowalnym. Są to również materiały droższe od obecnie występujących na rynku, aczkolwiek ich cena stale maleje i przewiduje się, że w najbliższych latach może zrównać się z ceną klasycznych tworzyw polimerowych pochodzenia petrochemicznego. Wiele z nich ma także niekorzystne właściwości mechaniczne, tj. są zbyt kruche lub sztywne albo mają za małą wytrzymałość na rozciąganie. Z uwagi na częste wykorzystywanie materiałów na opakowania produktów spożywczych wymaga się od nich również korzystnych właściwości barierowych ze względu na przenikalność tlenu, dwutlenku węgla i pary wodnej, które mogą niekorzystnie wpływać na zapakowany produkt. Ponadto z uwagi na wrażliwość polimerów biodegradowalnych na ciepło, wilgotność i naprężenia ścinające są one trudniejsze w procesie przetwórczym niż ich niebiodegradowalne odpowiedniki. Z tych względów mogą one ulegać częściowej degradacji już na etapie procesu przetwórczego.

Wymienione wyżej główne wady biodegradowalnych materiałów polimerowych stanowią podstawę prowadzenia prac badawczych w zakresie poprawy ich właściwości lub ograniczenia występujących wad. Właściwości mechaniczne, cieplne, a także przetwórcze materiałów mogą być modyfikowane różnymi metodami. Do głównych zalicza się wytwarzanie kompozytów lub nanokompozytów ze składnikami dodatkowymi, np. napełniaczami, nukleantami, nanozwiązkami lub włóknami. Znane są również mieszaniny polimerowe dwóch lub większej liczby składników, które mają różne korzystne właściwości, a których składniki z osobna nie mogą sprostać pewnym wymogom użytkowym. W celu polepszenia właściwości materiałów mogą być także stosowane procesy ich szczepienia lub kopolimeryzacji. Są to znane metody modyfikowania właściwości tych polimerów [33-38]. Ciekawe i mało poznane są natomiast radiacyjne metody modyfikowania niektórych właściwości polimerów biodegradowalnych, głównie PLA.

Procesy obróbki radiacyjnej, a przede wszystkim sieciowania PLA oraz innych polimerów biodegradowalnych nie są powszechnie stosowane w praktyce. W porównaniu do poliolefin, niewiele jest doniesień literaturowych i opracowań technologicznych sieciowania tych polimerów [39-53]. Nieliczne wzmianki literaturowe dotyczące różnych sposobów sieciowania PLA nie wyjaśniają w sposób pełny tych procesów. Sieciowanie radiacyjne polimerów biodegradowalnych można przeprowadzać z wykorzystaniem promieniowania gamma (γ) lub promieniowania elektronowego (β). Jednakże zastosowanie wyłącznie promieniowania może prowadzić do powstawania różnych efektów, np. degradacji w przypadku PLA lub wzrostu średniego ciężaru cząsteczkowego w przypadku PCL. Degradacja PLA może przebiegać według różnych mechanizmów, w wyniku których mogą się tworzyć odmienne struktury rodnikowe (rys. 9).



Rys. 9. Różne struktury rodnikowe PLA utworzone w wyniku działania promieniowania β lub γ

Fig. 9. The various radical structures of PLA, obtained by the action of β or γ radiation

W celu ograniczenia degradacji PLA i jednocześnie poprawy niektórych jego właściwości wprowadza się do osnowy tego polimeru składniki dodatkowe - najczęściej małowczątkowe związki wielofunkcyjne. Należą do nich m.in.: trialliloizocyjanuran (TAIC), trimetyloalliloizocyjanuran (TMAIC), triakrylan trimetylopropanu (TMPTA), trimetyloakrylan trimetylopropanu (TMPTMA), diakrylan 1,6-heksanodiolu (HDDA) lub eter bis[pentakis (alliloglicydowy)] glikolu etylenowego, zakończony grupami hydroksylowymi (EG). Z ich udziałem PLA pod wpływem promieniowania β lub γ może tworzyć strukturę usieciowaną. Efektywność sieciowania PLA zależy głównie od wielkości dawki i rodzaju promieniowania, a także od rodzaju i ilości małowczątkowych związków wielofunkcyjnych. Na ogół lepsze efekty sieciowania PLA można uzyskać, wykorzystując promie-

niowanie β niż promieniowanie γ . Ponadto przy zachowaniu odpowiednich warunków radiacyjnego sieciowania PLA nie następuje zahamowanie jego podatności na proces biodegradacji w warunkach kompostowania przemysłowego [54]. Procesy radiacyjne stosowane w obróbce polimerów biodegradowalnych są istotne także ze względu na ich medyczne zastosowanie (np. w inżynierii tkankowej). W tym przypadku wyroby z biotworzyw są poddawane sterylizacji radiacyjnej. Ponadto wytwarzane są również kompozyty ze składnikami dodatkowymi, np. z hydroksyapatytem (HAp), stosowane w medycynie, które napromienia się elektronami lub promieniowaniem γ o dawkach od 10 do 300 kGy.

Przedstawiony wyżej jeden ze sposobów modyfikowania tworzyw biodegradowalnych może mieć duże znaczenie praktyczne. Jednakże ze względu na to, że jest to zagadnienie nowe, o czym świadczy bardzo mała liczba publikacji na ten temat, to konieczny jest jeszcze duży nakład prac badawczych i technologicznych w tym zakresie.

3. Biodegradacja materiałów polimerowych

Biodegradacja (degradacja biotyczna) jest specyficzną właściwością polimerów biodegradowalnych. Jest to wieloetapowy proces z ciągiem reakcji chemiczno-biologicznych, w którym polimer rozkłada się pod wpływem tzw. czynników biotycznych (żywych mikroorganizmów). Mikroorganizmy, takie jak: bakterie, grzyby lub glony, rozpoznają polimery jako źródło związków organicznych (np. prostych monosacharydów lub aminokwasów), które przetwarzają na energię potrzebną do życia. Pod wpływem enzymów wewnątrz- i zewnątrzkomórkowych polimer ulega różnym reakcjom chemicznym, których pierwszym etapem często jest hydroliza lub utlenianie, a następnie degraduje. W wyniku tego procesu, na który może mieć wpływ szereg różnych czynników, powstają coraz mniejsze cząsteczki, będące substratami wchodzącymi w cykle metaboliczne wielu procesów komórkowych, w których wytwarzana jest energia, woda, dwutlenek węgla, biomasa i wiele innych podstawowych produktów rozkładu.

Procesy biodegradacji mogą przebiegać w różnych okresach czasowych. Często materiał użytkowy może ulegać procesowi biodegradacji od kilku miesięcy do kilku lat. Polimery ulegające biodegradacji szybko i w kontrolowanych warunkach (zwykle w warunkach kompostowania przemysłowego) określane są często jako polimery kompostowalne. Czas jest więc głównym kryterium tego, czy określony polimer biodegradowalny jest też kompostowalny. Wynika z tego, że każdy polimer kompostowalny jest również biodegradowalny, ponieważ ulega rozkładowi biologicznemu w warunkach kompostowania w stosunkowo krótkim okresie czasu. Natomiast nie każdy polimer biodegradowalny jest kompostowalny [55].

Zgodnie z normą EN 13432, biodegradowalność określa się, dokonując pomiaru faktycznej przemiany metabolicznej materiału kompostowalnego w wodę, dwutlenek węgla i komórki biomasy. Badania prowadzone według tej normy wymagają, aby materiał spełniał następujące kryteria:

- a) w warunkach kontrolowanego kompostowania 90% materiału powinno ulec przemianie do CO₂ i H₂O w czasie krótszym niż 6 miesięcy,
- b) poziom zawartości metali ciężkich i innych pierwiastków powinien zawierać się poniżej limitów określonych w załączniku A niniejszej normy,
- c) ulegał rozpadowi w czasie 3-miesięcznej obróbki biologicznej,
- d) wykazywał pozytywny wynik analiz ekotoksyczności.

Biodegradacji najłatwiej ulegają polimery odznaczające się brakiem bocznych odgałęzień i możliwie jak największą liniowością, które zwiększają podatność makrocząsteczek na działanie enzymów. Poza tym podatność ta jest tym większa, im więcej w makrocząsteczce jest grup chemicznych wrażliwych na ich działanie (np. grupy estrowe, hydroksylowe, karboksylowe, eterowe). Na proces ten wpływają również: stopień krystaliczności, ciężar cząsteczkowy i brak wiązań sieciujących. Poza tym degradacja zależy także od takich czynników, jak rodzaj czynnych mikroorganizmów, warunki środowiskowe oraz kształt gotowego wyrobu.

Podsumowanie

Z analizy literatury i stanu techniki wynika, że biotworzywa mają szansę stać się tworzywami XXI wieku, na co wskazuje ich dynamiczna produkcja, konkurencyjne właściwości użytkowe i rozwój zastosowań już nie tylko w zakresie medycyny i inżynierii tkankowej, ale również w szerszym obszarze, związanym z produkcją wyrobów codziennego użytku. Systematycznie zwiększają się zdolności produkcyjne producentów tych tworzyw, szczególnie w Ameryce Północnej, Ameryce Południowej i Azji. Niektóre z nich są już dostępne komercyjnie, a ich ceny zbliżają się do cen niektórych klasycznych tworzyw petrochemicznych. W Polsce dotychczas nie produkuje się biotworzyw w skali masowej. Prowadzonych jest natomiast dużo prac naukowych oraz rozwojowych w różnych jednostkach naukowo-badawczych oraz w przedsiębiorstwach przemysłowych, ukierunkowanych na opracowanie oryginalnej technologii wytwarzania i przetwarzania tych tworzyw.

Z pracy wynika także, że najważniejszą grupą biotworzyw są polimery biodegradowalne otrzymywane z surowców odnawialnych. Wśród nich dominującą rolę odgrywa polilaktyd, który jest dostępny komercyjnie oraz jest jednym z tańszych biotworzyw. Jednakże polimer ten, a także inne biotworzywa w niektórych zastosowaniach muszą być modyfikowane. Spośród wielu metod modyfikowania biotworzyw interesująca jest obróbka radiacyjna, która jest mało poznana oraz nie jest stosowana powszechnie w praktyce. Może ona korzystnie wpływać na niektóre właściwości polimerów przy zachowaniu ich podatności na proces biodegradacji w warunkach kompostowania przemysłowego.

Efekty prowadzonych obecnie prac badawczych umożliwiają rozwój produkcji biotworzyw pierwotnych oraz zmodyfikowanych, co pośrednio wpływa korzystnie na ochronę środowiska naturalnego. Ważne są także oczekiwania konsumentów, dotyczące głównie ceny, właściwości użytkowych i podatność na biodegradację

nowych produktów. Zgodnie z niektórymi celami strategii przyjętej przez Komisję Europejską w obszarze zrównoważonego rozwoju, nowe produkty powinny również przejść pozytywną ocenę w zakresie ich użytkowania i gospodarki odpadami. W znacznym stopniu będzie to zależec od społeczeństwa i jego świadomości na temat nowych materiałów przyjaznych dla środowiska naturalnego.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/07/D/ST8/02773.

Literatura

- [1] Tworzywa sztuczne - Fakty 2012, Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie w roku 2011, PlasticsEurope, Stowarzyszenie Producentów Tworzyw Sztucznych, 2012.
- [2] <http://en.european-bioplastics.org/>
- [3] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach, DzU 2001, Nr 62, poz. 628 z późniejszymi zmianami.
- [4] Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o opakowaniach i odpadach opakowaniowych, DzU 2001, Nr 63, poz. 638 z późniejszymi zmianami.
- [5] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 czerwca 2001 r. w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i poużytkowych, DzU 2001, Nr 69, poz. 719.
- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 czerwca 2007 r. w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i poużytkowych, DzU 2007, Nr 109, poz. 752.
- [7] Shen L., Hauße J., Patel M.K., Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, Raport, 2009.
- [8] Matzinos P., Tserki V., Kontoyiannis A., Panayiotou C., Processing and characterization of starch/polycaprolactone products, Polym. Degrad. Stab. 2002, 77, 17-24.
- [9] Middleton J.C., Tipton A.J., Synthetic biodegradable polymers as *medical* devices, Med. Plast. Biomat. 1998, 30, 31-38.
- [10] Doi Y., Steinbuechel A. (eds), Biopolymers, Vol. 4, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002.
- [11] Herrera R., Franco L., Rodríguez-Galan A., Puiggali J., Characterization and degradation behaviour of poly(butylenes adipate-co-terephthalate)s, J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2002, 40, 4141-4157.
- [12] Błędzki A., Fabrycy E., Polimery degradowalne - stan techniki, Polimery 1992, 37, 343-350.
- [13] Trznadel M., Biorozkładalne materiały polimerowe, Polimery 1995, 15, 485-492.
- [14] Penczek S., Pretula J., Lewiński P., Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne, Polimery 2013, 58, 833-958.
- [15] Penczek S., Słomkowski S., (Bio)degradable Polymers from Renewable Resources, Macromol. Symp., Vol. 272, Wiley-VCH, Weinheim 2008.
- [16] Kaplan D.L. (ed.), Biopolymers from Renewable Resources, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1998.
- [17] Auras R.A. (ed), Lim L.T., Selke S.E.M., Tsuji H., Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, Wiley, 2010.
- [18] Martin O., Averous L., Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multi-phase systems, Polymer 2001, 42, 6209-6219.

- [19] Garlotta D., A literature review of poly(lactic acid), *J. Polym. Environ.* 2001, 2, 63-84.
- [20] Duda A., Penczek S., Polilaktyd [poli(kwas mlekowy)]: synteza, właściwości i zastosowanie, *Polimery* 2003, 48, 16-27.
- [21] Bastioli C., Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials, *Polym. Degrad. Stabil.* 1998, 59, 263-272.
- [22] Spinu M., Jackson C., Keating M.Y., Material Design in Poly(Lactic Acid) Systems: block copolymers, star homo- and copolymers, and stereocomplexes, *J. Macromol. Sci. Pure.* 1996, 33, 1497-1530.
- [23] <http://www.biotechnologyforums.com/thread-2280.html>
- [24] Chen Y., Yang H., Zhou Q., Chen J., Gu G., Cleaner recovery of poly(3-hydroxybutyric acid) synthesized in *Alcaligenes eutrophus*, *Process Biochem.* 2001, 36, 501-506.
- [25] Yoshie N., Nagasato K., Fujiwara M., Kasuya K., Abe H., Doi Y., Inoue Y., Effect of low molecular weight additives on enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate), *Polymer* 2000, 41, 3227-3234.
- [26] Lee K.M., Gimore D.F., Huss M.J., Fungal degradation of the bioplastic PHB (poly-3-hydroxybutyric acid), *J. Polym. Environ.* 2005, 13, 213-219.
- [27] Jedliński Z., Kowalczyk M., Kurcok P., Adamus G., Matuszowicz A., Sikorska W., Gross R.A., Xu J., Lenz R.W., Stereochemical control in the anionic polymerization of β -butyrolactone initiated with alkali-metal alkoxides, *Macromolecules* 1996, 29, 3773-3777.
- [28] Jedliński Z., Ring-opening reactions of beta-lactones with activated anions, *Acta Chem. Scand.* 1999, 53, 157-162.
- [29] Jedliński Z., Kowalczyk M., Adamus G., Sikorska W., Rydz J., Novel synthesis of functionalized poly(3-hydroxybutanoic acid) and its copolymers, *Int. J. Biol. Macromol.* 1999, 25, 247-253.
- [30] Matzinos P., Tserki V., Kontoyiannis A., Panayiotou C., Processing and characterization of starch/polycaprolactone products, *Polym. Degrad. Stabil.* 2002, 77, 17-24.
- [31] Yamamoto M., Witt U., Skupin G., Beimborn D., Muller R., Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters: „Ecoflex”, *Biopolymers*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany 2003.
- [32] Dacko P., Sobota M., Kowalczyk M., Materiały XVII Konferencji Modyfikacja Polimerów, Kudowa-Zdrój 2005, 476-480.
- [33] Bajer K., Malinowski R., Bajer D., Richert S., Properties of poly(lactic acid)/Ecoflex rigid foil sheets applied in thermoforming process, *Polimery* 2010, 55, 591-593.
- [34] Najafi N., Heuzey M.C., Carreau P.J., Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender, *Comp. Sci. Tech.* 2012, 72, 608-615.
- [35] Żenkiewicz M., Richert J., Różański A., Effect of blow moulding ratio on barrier properties of polylactide nanocomposite films, *Polym. Test.* 2010, 29, 251-257.
- [36] Takamura M., Nakamura T., Takahashi T., Koyama K., Effect of type of peroxide on crosslinking of poly(L-lactide), *Polym. Degrad. Stab.* 2008, 93, 1909-1916.
- [37] Błędzki A., Urbaniak M., Jaskiewicz A., Feldmann M., Włókna celulozowe jako alternatywa dla włókien szklanych w kompozytach polimerowych, *Polimery* 2014, 59, 372-382.
- [38] Rytlewski P., Żenkiewicz M., Malinowski R., Influence of dicumyl peroxide content on thermal and mechanical properties of polylactide, *Int. Polym. Proc.* 2011, 26, 580-586.
- [39] Hwang I.T., Jung C.H., Kuk I.S., Choi J.H., Nho J.C., Electron beam-induced crosslinking of poly(butylene adipate-co-terephthalate), *Nucl. Instrum. Meth. B.* 2010, 268, 3386-3389.
- [40] Han C., Ran X., Zhang K., Zhuang Y., Dong L., Thermal and mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) crosslinked with γ radiation in the presence of triallyl isocyanurate, *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 103, 2676-2681.

- [41] Cottam E., Hukins D.W.L., Lee K., Hewitt C., Jenkins M.J., Effect of sterilisation by gamma irradiation on the ability of polycaprolactone (PCL) to act as a scaffold material, *Med. Eng. Phys.* 2009, 31, 221-226.
- [42] Abd El-Mohdy H.L., Synthesis of starch-based plastic films by electron beam irradiation, *J. App. Polym. Sci.* 2007, 104, 504-513.
- [43] Yoshii F., Darwis D., Mitomo H., Makuuchi K., Crosslinking of poly(ϵ -caprolactone) by radiation technique and its biodegradability, *Rad. Phys. Chem.* 2000, 57, 417-420.
- [44] Santos R.F., Araujo E.S., Ferreira C.R.C., Ribeiro A.S., Radiolytic stabilization of poly(hydroxybutyrate), *Rad. Phys. Chem.* 2009, 78, 85-91.
- [45] Suhartini M., Mitomo H., Nagasawa N., Yoshii F., Kume T., Radiation crosslinking of poly(butylene succinate) in the presence of low concentrations of trimethylalyl isocyanurate and its properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 2238-2246.
- [46] Bassas M., Marqu'es A.M., Manresa M., Study of the crosslinking reaction (natural and UV induced) in polyunsaturated PHA from linseed oil, *Biochem. Eng. J.* 2008, 40, 275-283.
- [47] Zhou J., Ma Y., Ren L., Tong J., Liu Z., Xie L., Preparation and characterization of surface crosslinked TPS/PVA blend films, *Carbohydr. Polym.* 2009, 76, 632-638.
- [48] Kim J.K., Jo C., Park H.J., Byun M.W., Effect of gamma irradiation on the physicochemical properties of a starch-based film, *Food Hydrocoll.* 2008, 22, 248-254.
- [49] Rytlewski P., Malinowski R., Moraczewski K., Żenkiewicz M., Influence of some crosslinking agents on thermal and mechanical properties of elektron beam irradiated polylactide, *Rad. Phys. Chem.* 2010, 79, 1052-1057.
- [50] Quynh T.M., Mitomo H., Nagasawa N., Wada Y., Yoshii F., Tamada M., Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability, *Eur. Polym. J.* 2007, 43, 1779-1785.
- [51] Mitomo H., Kaneda A., Quynh T.M., Nagasawa N., Yoshii F., Improvement of heat stability of poly(L-lactic acid) by radiation-induced crosslinking, *Polymer* 2005, 46, 4695-4703.
- [52] Malinowski R., Żenkiewicz M., Richert A., Wpływ wybranych czynników sieciujących na stopnie zżelowania i spęcznienia polilaktydu, *Przem. Chem.* 2012, 91, 1596-1599.
- [53] Żenkiewicz M., Malinowski R., Rytlewski P., Richert A., Sikorska W., Krasowska K., Some composting and biodegradation effects of physically or chemically crosslinked poly(lactic acid), *Polym. Test.* 2012, 31, 83-92.
- [54] Żenkiewicz M., Richert A., Malinowski R., Moraczewski K., A comparative analysis of mass losses of some aliphatic polyesters upon enzymatic degradation, *Polym. Test.* 2013, 32, 209-214.
- [55] Krzan A., Biodegradowalne polimery i tworzywa, Dokument projektu PLASTICE, 2012.

Bioplastics as a New Environmentally Friendly Materials

Rapidly growing annual production of polymers which attained 288 Mt in 2012 causes the enhancement of range of their applications as well as problems with management of their wastes arising. The environment becomes more and more burdened by non-biodegradable plastics and also processing raw materials for producing plastics. The problems of environmental protection, new legal regulations, protests of ecologists are main reasons to take the new initiatives in material engineering, manufacturing new functional renewable and biodegradable materials for packaging purposes as well as their recycling technologies not affecting their basic properties. From the environmental point of view the greatest meaning have, so called, bio-plastics i.e. manufactured from renewable and/or biodegradable raw materials. In spite of still poor application compared to other plastics (only 1% of the total polymer production) they begin to be more and more competitive compared to classic polymers of petroleum origin. They may be divided into three main groups: (a) biodegradable plastics

made of petrochemical raw materials, e.g. polycaprolactone (PCL), aliphatic - aromatic co-polyesters (AAC), (b) plastics manufactured from renewable raw materials, non biodegradable, often provided with the prefix "Eco" or "Bio" like e.g. polyethylene (Eco-PE), polypropylene (Eco-PP), poly(ethylene terephthalate) (Eco-PET), and (c) plastics manufactured from renewable and biodegradable raw materials like polylactide (PLA). At present the most advanced research tasks are conducted in renewable plastics. The problem concerns biodegradables (often called "double green") like PLA as well as non-biodegradable plastics like Eco-PE. The greatest expectations concern application of "double green" because of their total bio-decomposition, renewability, and their ease in processability using classic processing machines. In spite of many valuable features some bio-plastics need to be modified regarding certain disadvantageous properties concerning their usefulness. To do it following modification, i.e. physical as well as chemical may be undertaken, e.g. by blending with other polymers, preparing composites with different fillers or copolymerization, grafting or cross-linking. Biopolymers in primary or modified form may be applied not only in medicine for tissue rebuild engineering but also in mass application because of their easier and easier availability and ever decreasing prices.

Keywords: biodegradable polymers, polylactide, renewable raw materials, biodegradation, composting