

**Zakład Dydaktyczny Technologii Chemicznej**

**Pracownia Polimery i Biomateriały**

**Wstęp teoretyczny do ćwiczenia:**

**Spalanie i rozkład termiczny polimerów**

Opracowała dr Hanna Wilczura-Wachnik

# Wprowadzenie

## Podstawowe pojęcia i definicje

Polimerem nazywa się wielkocząsteczkowy związek chemiczny powstały z połączenia prostych cząsteczek (tzw. monomerów) o niskim ciężarze cząsteczkowym. Cechą charakterystyczną polimerów jest występowanie powtarzających się fragmentów cząsteczki tzw. merów, segmentów. Reakcja, w której otrzymuje się polimery nazywa się polimeryzacją.

Umownie przyjmuje się, że makromolekułą nazywa się cząsteczkę zawierającą co najmniej 2000 atomów połączonych wiązaniami kowalencyjnymi.

Homopolimer to polimer składający się takich samych cząsteczek wyjściowych, natomiast kopolimer jest polimerem zawierającym różne cząsteczki wyjściowe. Wiązania pomiędzy merami w polimerach mają charakter kowalencyjny.

Ogólnie polimery dzielimy na nieorganiczne i organiczne a dalej na występujące w przyrodzie i wytwarzane syntetycznie. Wśród polimerów nieorganicznych np. polikrzemiany, polifosforany, piasek, diament czy siarka polimeryczna występują w przyrodzie, inne wytwarzane są syntetycznie jak np. porcelana, sita molekularne, szkło. Polimery organiczne są znacznie liczniejsze. Te, które występują naturalnie mają podstawowe znaczenie dla procesów życiowych jak np. kwasy rybonukleinowe, kwasy dezoksyrybonukleinowe, polipeptydy czy policukry. Niektóre spośród naturalnych polimerów organicznych mają znaczenie gospodarcze jak np. skrobia, wełna celuloza, kauczuk naturalny czy gutaperka. Mimo to mówiąc o polimerach mamy zwykle na myśli syntetyczne polimery organiczne będące produktami przemysłu tworzyw sztucznych.

Polimery syntetyczne i chemicznie modyfikowane polimery naturalne nazywa się tworzywami sztucznymi. Można także spotkać się z poglądem, że tworzywa sztuczne to polimery zawierający takie dodatki jak: barwniki, wypełniacze, antyutleniacze, substancje obniżające palność i inne składniki niezbędne w dalszym procesie przetwórczym.

Ogólnie tworzywa sztuczne dzieli się na termoplastyczne, termoutwardzalne, kauczuki (tzw. elastomery) i tworzywa włóknotórcze. Podział ten nie jest precyzyjny ponieważ zdarza się, że polimer może być zakwalifikowany jednocześnie do dwóch grup, np. kopolimer etylenu z propylenem jest jednocześnie typowym termoplastem i elastomerem.

Własności polimerów w znaczącym stopniu zależą od makrostruktury i mikrostruktury tych związków. Stosując jako kryterium podziału makrostrukturę wyróżniamy polimery: liniowe, rozgałęzione, drabiniaste, pół-drabiniaste, warstwowe i trójwymiarowe. I tak np. polimery rozgałęzione są bardziej amorficzne, mają niższą temperaturę mięknięcia i zeszklenia w porównaniu do

polimerów liniowych. Są również bardziej elastyczne. Polimery drabiniaste i pół-drabiniaste są zwykle słabo rozpuszczalne, twarde i bardziej odporne na temperaturę. Z kolei polimery trójwymiarowe są całkowicie nierozpuszczalne a pod wpływem temperatury nie topią się tylko ulegają rozkładowi. Usieciowanie przestrzenne polimerów powoduje znaczne podwyższenie ich wytrzymałości mechanicznej.

Mikrostruktura polimerów podobnie jak makrostruktura ma duży wpływ na własności polimerów. W przypadku gdy łańcuch polimerowy zbudowany jest z merów połączonych ze sobą regularnie "głowa do ogona" i mery te zawierają takie same podstawniki wówczas przestrzenne usytuowanie tychże określa tzw. taktyczność polimeru. Gdy podstawniki merów leżą w jednej płaszczyźnie wówczas taki polimer nazywany jest izotaktycznym. Natomiast gdy podstawniki merów usytuowane są ściśle przemiennie w dwóch płaszczyznach taki polimer nazywany jest syndiotaktycznym.

W przypadku gdy mery zawierają dwa podstawniki wówczas rozważane są różne formy di-taktyczności. Brak jakiegokolwiek regularności w ustawieniu podstawników świadczy o ataktyczności polimeru.

Taktyczność, czyli regularność połączeń "głowa do ogona", oraz występowanie izomerii geometrycznej -cis, -trans wpływa w sposób znaczący na stopień krystaliczności, oraz własności fizykochemiczne polimerów. Ogólnie, wysoka izotaktyczność lub syndiotaktyczność sprzyja większej krystaliczności polimeru co z kolei powoduje zdecydowanie wyższą temperaturę topnienia i lepszą wytrzymałość mechaniczną.

## **Polimeryzacja**

Reakcje chemiczne prowadzące do powstawania polimerów nazywa się reakcjami polimeryzacji. Są to reakcje bardzo zróżnicowane zarówno co do mechanizmu jak i kinetyki.

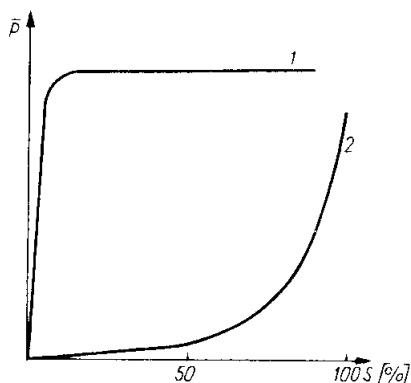
W literaturze fachowej funkcjonują równorzędne podziały i klasyfikacje reakcji polimeryzacji. W ostatnich latach dominującą jest klasyfikacja według mechanizmu wzrostu łańcucha na reakcje łańcuchowe i stopniowe.

Reakcje polimeryzacji łańcuchowej są typowymi reakcjami w sensie kinetycznym tzn. cząsteczka polimeru powstaje w kilku etapach. Pierwszym jest reakcja startu łańcucha kinetycznego, drugim reakcja wzrostu łańcucha i trzecim etapem reakcja zakończenia łańcucha polimerowego i kinetycznego. Po każdej reakcji wzrostu długość zdolnego do reakcji łańcucha polimerowego rośnie o jeden mer. Reakcje startu, wzrostu i zakończenia łańcucha różnią się zarówno mechanizmem jak i szybkością. Nawet przy niewielkim stopniu przereagowania w układzie reakcyjnym oprócz monomeru znajdują się już uformowane łańcuchy polimerowe o wysokim stopniu polimeryzacji.

Z kolei polimeryzacje stopniowe charakteryzują się jednym typem reakcji. Jest to reakcja wzrostu. W tym typie reakcji polimeryzacji nie ma żadnej różnicy

między startem, wzrostem i zakończeniem łańcucha. W porównaniu do reakcji łańcuchowych polimeryzacje stopniowe będą znacznie wolniej. Łańcuchy polimerowe o wysokim stopniu polimeryzacji otrzymuje się dopiero przy bardzo wysokich stopniach konwersji. Wynika to z istoty reakcji polimeryzacji stopniowej, w której wszystkie cząsteczki monomeru łączą się kolejno w dimery następnie trimery dalej tetramery itd., aż do utworzenia wysokocząsteczkowego polimeru.

Porównanie przebiegu polimeryzacji łańcuchowej i stopniowej przedstawia poniższy rysunek:



Zależność stopnia polimeryzacji od stopnia konwersji dla polimeryzacji łańcuchowej (krzywa 1) i stopniowej (krzywa 2)

Ogólnie reakcję polimeryzacji można zapisać następująco:



gdzie: A i B są monomerami,  $\bar{P}$  – stopniem polimeryzacji.

Umownie wzór polimeru zapisuje się w sposób następujący wyszukuje się w polimerze powtarzający się fragment, wpisuje się go wraz z wiązaniami łączącymi ze sobą mery w nawias kwadratowy umieszczając u dołu indeks  $\bar{P}$ , który nazywa się stopniem polimeryzacji.

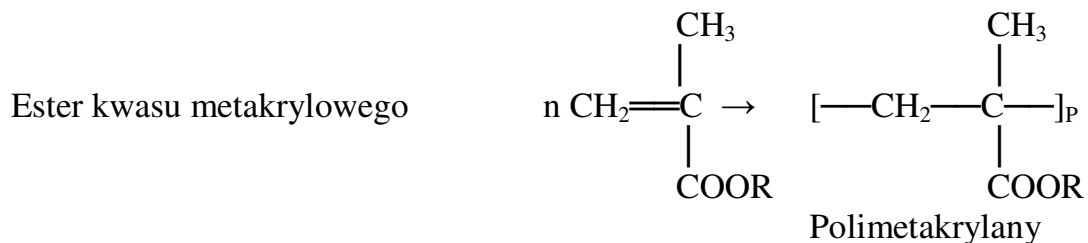
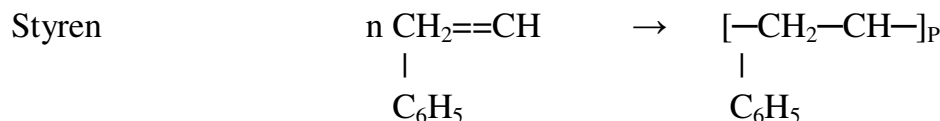
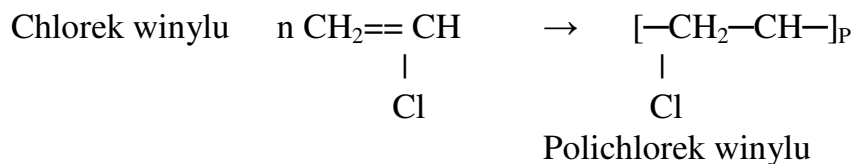
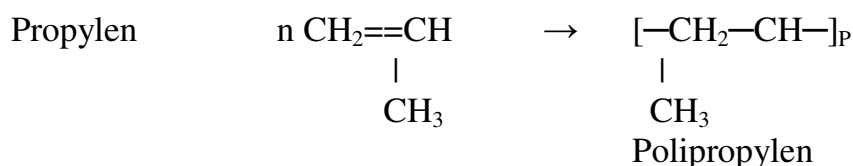
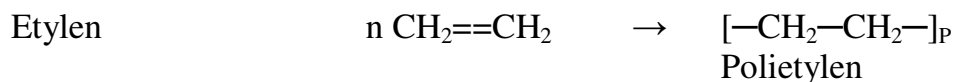
Według definicji stopień polimeryzacji jest liczbą wskazującą liczbę merów znajdujących się w jednej makrocząsteczce. Można go obliczyć znając ciężary cząsteczkowe polimeru  $\bar{M}$  i meru  $M_m$  ze wzoru:

$$\bar{P} = \frac{\bar{M}}{M_m}$$

Stwierdzono eksperymentalnie, że  $\bar{P} = 1000$  jest pewną wartością graniczną zauważalnych zmian temperatury mięknięcia polimeru czy jego wytrzymałości mechanicznej. Poniżej tej granicy mamy do czynienia z tzw. oligomerami a powyżej niej z polimerami.

Monomerem może być właściwie każdy związek chemiczny mający grupy funkcyjne zdolne do reagowania ze sobą. Mogą to być np. wiązania wielokrotne, lub np. grupy hydroksylowa i karboksylowa

Oto przykłady monomerów i odpowiednich reakcji polimeryzacji łańcuchowej:



Reakcje polimeryzacji łańcuchowej mogą przebiegać według mechanizmu rodnikowego, anionowego oraz koordynacyjnego. Rodzaj mechanizmu zależy między innymi od stosowanego inicjatora.

Ogólnie polimeryzacji łańcuchowej ulegają monomery z wiązaniem wielokrotnym (podwójnym, potrójnym) lub reagujące z otwarciem pierścienia.

Do polimeryzacji stopniowych zalicza się polikondensację i poliaddycję. Najczęściej są to kopolimeryzacje ponieważ monomery biorące udział w tych reakcjach zawierają różne grupy funkcyjne. Charakterystycznym jest, że w polikondensacji obok polimeru otrzymuje się małowcząsteczkowe produkty typu:  $H_2O$ ,  $HCl$ . W reakcji poliaddycji takie zjawisko nie występuje.

## **Metody prowadzenia reakcji polimeryzacji**

Sposób prowadzenia reakcji polimeryzacji zależy od mechanizmu reakcji. Rodnikowa polimeryzacja łańcuchowa może być prowadzona w bloku (masie), w roztworze, w wodnej suspensji (perełkowa) i w emulsji. *Polimeryzacja w bloku* może mieć charakter homogeny lub heterogeny. Przebiega ona jedynie przy udziale monomeru oraz inicjatorów i ewentualnie dodatków. W metodzie tej otrzymuje się polimery o wysokich ciężarach cząsteczkowych i dużych stopniach czystości. Pewnym ograniczeniem polimeryzacji w bloku mogą być problemy techniczne z odprowadzaniem ciepła podczas reakcji. Gdy powstający polimer rozpuszcza się w monomerze wówczas polimeryzacja w bloku ma charakter homogeny. Na skalę przemysłową metodą polimeryzacji w bloku otrzymuje się polistyren, polietylen, polioctan winylu, polimetakrylan metylu (przykład polimeryzacji homogennej) i polichlorek winylu (polimeryzacja heterogenna, powstający polimer wypada z monomeru).

*Polimeryzacja w roztworze* może przebiegać w układzie homo- i heterogennym. Polimery rozpuszczalne w rozpuszczalnikach reakcyjnych stosowane są najczęściej jako lakiery, kleje i środki impregnacyjne lub też wytwarzane są z nich włókna (polioctan winylu, poliakrylany, poliakrylonitryl). Ich ciężary cząsteczkowe są niższe niż polimerów otrzymywanych metodą polimeryzacji w bloku. Heterogenna polimeryzacja w roztworze wymaga wprawdzie oddzielenia rozpuszczalnika od polimeru, ale jest to operacja prosta polegająca na filtracji i suszeniu. Przykładem takiej polimeryzacji jest np. kopolimer styrenu i bezwodnika maleinowego w benzenie.

*Polimeryzacja w wodnej suspensji* tzw. polimeryzacja perełkowa polega na tym, że nierozpuszczalny w wodzie monomer jest dyspergowany przez szybkie mieszanie do postaci małych kropelek zawierających rozpuszczony inicjator, który w wodzie nie jest rozpuszczalny. Występuje tutaj podobieństwo do polimeryzacji w bloku, gdyż polimeryzacja perełkowa jest w istocie polimeryzacją w dużej ilości mikrobloków. Aby zapobiec sklejanemu się perełek, których lepkość w miarę postępu reakcji rośnie, stosuje się dodatek tzw. koloidów ochronnych. Jako koloidy ochronne znajdują zastosowanie rozpuszczalne w wodzie związki wielkocząsteczkowe takie jak: żelatyna, aga, pektyny, polialkohol winylowy, oraz nierozpuszczalne w wodzie drobno zmielone minerały: siarczan baru, ziemia krzemkowa, fosforan baru i inne. W

polimeryzacji perełkowej otrzymuje się polichlorek winylu, polistyren, polimetakrylany, teflony a także usieciowane kopolimery styrenu i dwuwinylobenzenu.

*Polimeryzacja emulsyjna* jest najbardziej złożoną metodą przeprowadzania polimeryzacji rodnikowej. Polega ona na emulgowaniu monomeru w wodnej emulsji. Praktycznie przeprowadza się ją w sposób następujący: do wodnego roztworu emulgatora wprowadza się nierozpuszczalny w wodzie monomer. Intensywne mieszanie powoduje powstanie wodnej emulsji monomeru o wyglądzie mleka. Następnie dodaje się rozpuszczalnego w wodzie inicjatora polimeryzacji rodnikowej, oraz związków buforowych. Rozpoczyna się polimeryzacja, której produktem jest polimerowa emulsja wodna. Jako inicjatory stosuje się nadsiarczan sodu, potasu i amonu, nadtlenek wodoru, a także układy typu redox rozpuszczalne w wodzie. Emulgatorami mogą być alkaliczne sole kwasów palmitynowego, stearynowego i oleinowego, oraz kwasów alkilosulfonowych i alkiloarylo-sulfonowych a także alkaliczne sole półestrów kwasów ftalowego i bursztynowego z długimi alkoholami.

W polimeryzacji emulsyjnej otrzymuje się polimerowe emulsje przeznaczone do produkcji klejów, farb emulsyjnych i środków impregnujących.

Opisane wyżej metody polimeryzacji stosowane są również przy reakcjach polimeryzacji przebiegających według mechanizmów nierodnikowych. Łańcuchowe polireakcje anionowe, kationowe i koordynacyjne prowadzone są zwykle w rozpuszczalniku zarówno w układzie homofazowym jak i heterofazowym. Polimeryzacje stopniowe przeprowadza się w rozpuszczalniku (otrzymywanie żywic) jak i w bloku (otrzymywanie włókien, pianek poliuretanowych).

## **Degradacja polimerów**

W odniesieniu do materiałów zbudowanych z syntetycznych makromolekuł, pojęcie degradacja używane jest do określenia zmian właściwości fizycznych spowodowanych reakcjami chemicznymi, w wyniku których zachodzi zerwanie łańcucha makromolekuły. W polimerach liniowych reakcje te powodują skrócenie łańcucha cząsteczki czyli zmniejszenie jej masy molowej.

W odniesieniu do biopolimerów degradacja bywa nazywana denaturacją i obejmuje zmiany ich właściwości fizycznych spowodowane nie tylko reakcjami chemicznymi, ale także procesami fizycznymi.

Zarówno w przypadku syntetycznych polimerów jak i biopolimerów pojęcie degradacja oznacza pogorszenie funkcjonalności materiału polimerowego.

Ze względu na sposób inicjowania procesy degradacji polimerów dzielimy na degradację termiczną, mechaniczną, fotochemiczną, radiacyjną, biologiczną i chemiczną.

*Degradacja chemiczna* oznacza procesy wywoływane czynnikami chemicznymi takimi jak: kwasy, zasady rozpuszczalniki, reaktywne gazy będące w bezpośrednim kontakcie z polimerem.

*Degradacja termiczna* zachodzi wówczas gdy polimer pod wpływem podwyższonej temperatury zmienia swoje właściwości chemiczne. Proces ten zachodzi bez udziału czynników chemicznych. Materiały polimeryczne rzadko są chemicznie czyste, zwykle zawierają dodatkowe składniki takie jak barwniki, wypełniacze, stabilizatory itp. lub zanieczyszczenia. Te dodatkowe komponenty znajdujące się w materiale polimerycznym mogą reagować w podwyższonej temperaturze z polimerem. W efekcie trudno jest rozróżnić degradację termiczną od tzw. termo-chemicznej.

*Degradacja biologiczna* wywołwana jest działaniem enzymów na polimery. Mikroorganizmy produkują wiele różnorodnych enzymów zdolnych do reagowania zarówno z polimerami naturalnymi jak i syntetycznymi.

*Degradacja mechaniczna* dotyczy efektów makroskopowych zachodzących w polimerach pod wpływem działania sił rozciągających.

*Degradacja fotochemiczna* zachodzi pod wpływem światła. Oznacza zmiany fizyczne i chemiczne wywołwane w polimerach pod wpływem światła widzialnego lub nadfioletu. Inicjacja reakcji fotochemicznej uwarunkowana jest obecnością w makrocząsteczce lub komponencie dodatkowym grup chromoforowych czyli absorbujących światło. Większość grup chromoforowych absorbuje promieniowanie w zakresie nadfioletu tzn. poniżej 400nm. Degradacja fotochemiczna jest szczególnie istotna ze względów praktycznych. Wyroby z tworzyw sztucznych znajdując się w powszechnym użyciu narażone są zwykle na działanie światła słonecznego. Światło to zawiera szeroki zakres promieniowania w tym obszar widzialny i nadfiolet, powodujące niekorzystne zmiany we właściwościach polimerów.

W porównaniu z absorpcją UV, promieniowanie wysokoenergetyczne takie jak elektromagnetyczne promienie X, gamma, lub promieniowanie cząsteczkowe jak cząstki alfa, neutrony, szybkie elektrony czy produkty rozszczepienia jąder nie jest specyficzne. Indukcja fotodegradacji promieniowaniem wysokoenergetycznym nie wymaga obecności grup chromoforowych, gdyż każda część molekuly zdolna jest do reakcji z takim promieniowaniem. Szybkość i charakter zmian fizycznych i chemicznych zależy w tym przypadku od składu chemicznego materiału podlegającego działaniu promieniowania i od natury promieniowania.

Pomiędzy poszczególnymi typami degradacji istnieją silne powiązania. Zwykle mamy do czynienia z jednoczesnym zachodzeniem kilku rodzajów degradacji. Typowym przykładem takiej sytuacji może być jednoczesne działanie światła, tlenu i innych czynników atmosferycznych, lub równoczesny wpływ ciepła, sił mechanicznych i tlenu.

Ogólnie reakcje degradacji klasyfikowane są jako jednoetapowe i łańcuchowe. W reakcjach jednoetapowych szybkość jest proporcjonalna do szybkości inicjacji. Typowe przykłady takich reakcji podane są w tabeli 1. Są to

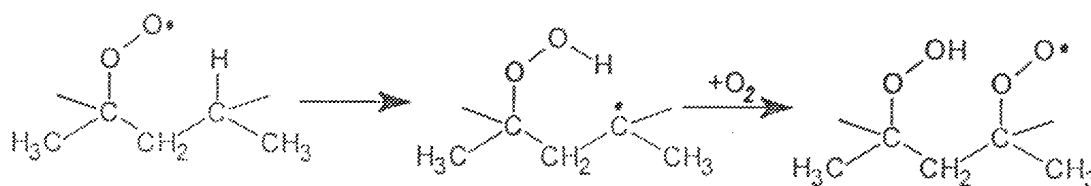


reakcje fotochemiczne, w których wiązanie w głównym łańcuchu rozrywane jest zaabsorbowanym fotonem lub np. reakcje ataku amylazy ze skrobi na wiązania glukozydowe.

Tabela 1

Typ reakcji	Proces	Rodzaj inicjacji
jednoetapowa	solwoliza wiązań estrowych	chemiczna
	atak enzymatyczny na wiązanie peptydowe lub glukozydowe	biologiczna
łańcuchowa	autooksydacja	termiczna, fotochemiczna, mechaniczna, chemiczna
	depolimeryzacja poliolefin	"czysto" termiczna, w wyższych temperaturach także mechaniczna, fotochemiczna itd.
	eliminacja HCl z polichlorku winylu	termiczna

Dla reakcji łańcuchowych charakterystyczny jest samorzutny przebieg zapoczątkowanego wcześniej procesu. Oznacza to, że w wyniku zainicjowania powstają produkty zdolne do samorzutnego reagowania z kolejnymi cząsteczkami substratu. Gdy inicjowanie reakcji zachodzi w sposób ciągły wówczas szybkość całego procesu jest zwiokrotniona. Typowym procesem łańcuchowym jest autooksydacja wolnorodnikowa. Wolne rodniki powstające w reakcji inicjacji reagują szybko z tlenem cząsteczkowym. Grupy wodoronadtlenkowe powstają na etapie propagacji. W polimerach propagacja następuje wewnątrzcząsteczkowo:



Rozkład sąsiadujących ze sobą grup wodoronadtlenkowych w procesie degradacji (termoliza, fotoliza) może mieć mechanizm dwucząsteczkowy.

## Biodegradacja – degradacja naturalna

Organizmy żywe mogą nie tylko syntetyzować biopolimery takie jak np. białko, kwasy nukleinowe, polisacharydy ( w tym także celulozę) ale są także zdolne do ich rozkładu. Wszystkie naturalne produkty wielkocząsteczkowe nawet drewno i kość słoniowa, mogą ulegać degradacji do małych cząsteczek od momentu śmierci wytwarzającego je organizmu. Skład i charakter rozkładanych substancji pozwala na ich zużywanie przez inne organizmy w celu wytworzenia energii lub do syntezy nowych związków, w tym także biopolimerów. W wyjątkowych przypadkach procesy biodegradacji naturalnej prowadzą do powstania takich produktów końcowych jak węgiel, torf, i węglowodory, które mogą być uważane za całkowicie zdegradowane biopolimery.

Żywe organizmy są zdolne do wytworzenia enzymów oddziałujących z substancjami makrocząsteczkowymi. Oddziaływanie to jest specyficzne w odniesieniu do danego układu enzym-biopolimer co powoduje, że produkty dekompozycji są jednoznacznie określone.

Gwałtowny wzrost ilości polimerów syntetycznych skłania do refleksji nad tym w jaki sposób natura zachowuje się w stosunku do polimerów wytwarzanych bez jej udziału. Generalnie polimery syntetyczne są odporne na działanie enzymów. Wzrost produkcji polimerów syntetycznych powoduje wzrost udziału tworzyw sztucznych w ogólnej ilości odpadów. Poważnym problemem ekologicznym w XX wieku stały się plastikowe opakowania towarów. Być może plastikowe folie i butelki będą w przyszłości dla archeologów symbolem naszych czasów. Najnowsze programy badawcze koncentrują się na dwóch zasadniczych zagadnieniach: poszukiwaniu sposobów syntezy nowych, biodegradowalnych polimerów, oraz na lepszym poznawaniu procesu degradacji biologicznej.

Mikroorganizmy biorąc udział w procesach rozkładu materii organicznej rozwijają się. Ich rozwój uzależniony jest od wielu czynników między innymi od pH, temperatury, stężenia tlenu, wilgotności i dostępności składników mineralnych.

Degradowalność syntetycznych polimerów przez mikroorganizmy badana jest poprzez obserwację ich wzrostu na pożywce agarowej zawierającej wszystkie niezbędne składniki do rozwoju mikroorganizmu oprócz węgla, zamiast którego umieszczany jest tam polimer. Stopień pokrycia powierzchni agaru w określonym czasie pozwala wnioskować o szybkości wzrostu kolonii bakterii. Typowe rezultaty degradacji handlowych tworzyw sztucznych przez bakterie *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Chaetomium globosum* i *Penicillium funiculosum* obrazuje poniższa tabela:

Produkt	Szybkość wzrostu bakterii
Poliizobuten	brak wzrostu

poli-4-metylo-1-penten polimetakrylan metylu poliformaldehyd octan celulozy polioctan winylu, kopolimer styrenu i butadienu, politereftalan etylu, polistyren, polipropylen	mniej niż 10% pokrytej powierzchni
polietylen	10-30%
polichlorek winylu z dodatkiem plastyfikatora	30-60%
poliuretan	60-100%

Rozwój mikroorganizmów na podłożu polimerowym często spowodowany jest obecnością dodatków takich jak stabilizatory czy plastyfikatory i nie jest związany z degradowalnością makrocząsteczek. Właściwie tylko alifatyczne poliestry, polietyry, poliuretany i poliamidy wykazują wrażliwość na działanie mikroorganizmów.

Stwierdzono, że w przypadku małego postępu biodegradacji test szybkości wzrostu bakterii nie jest odpowiedni. Stosuje się wtedy inne bardziej wyrafinowane metody np. pomiar wydzielania  $^{14}\text{CO}_2$  z tworzywa znakowanego węglem  $^{14}\text{C}$ .

Mikroorganizmy potrafią przystosowywać się do nowych źródeł pożywienia jakimi potencjalnie są polimery. Na przykład *Pseudomonas aeruginosa* zaczynają się rozmnażać na podłożu polimerowym dopiero po 56 dniach od momentu zaszczepienia. Ponowne przeniesienie tych bakterii na świeży poliamid owocuje natychmiastowym ich wzrostem na nowej porcji substratu. Podobne badania przeprowadzono z użyciem polialkoholu winylowego (PAW), którego biodegradacja stała się efektywna dopiero po 12 dniach od momentu wprowadzenia bakterii *Pseudomonas*, *Xaantomonas* i innych. Po tym czasie atak mikroorganizmów rozpoczynał się niezwłocznie w chwili dodania nowej porcji polimeru. Aktywność bakterii zanikała gdy powstrzymywano dodawanie PAW przez co najmniej 6 dni. Ponowne przystosowanie bakterii było możliwe gdy rozpoczynano dodawanie polialkoholu winylowego.

Problem degradacji PAW za pomocą mikroorganizmów ma np. w przemyśle tekstylnym znaczenie techniczne podczas regeneracji zanieczyszczonej wody. W przemyśle tym bowiem polialkohol winylowy stosowany jest jako klej. W odróżnieniu od innych łatwo biodegradowalnych substancji klejących jak np. skrobia, pochodne celulozy, utylizacja PAW często jest problemem ekologicznym.

Generalnie można stwierdzić, że rozkład polimerów syntetycznych przez mikroorganizmy jest możliwy, poza kilkoma wyjątkami, natomiast nie ma mikroorganizmów natychmiast je degradujących. Jeśli warunki są odpowiednie mikroorganizmy mogą się zaadoptować. Istotną przeszkodą jest tu hydrofobowość wielu polimerów syntetycznych, co sprawia, że wzrost mikroorganizmów bywa ograniczony tylko do cienkiej warstwy

powierzchniowej. Poza tym polimery syntetyczne w odróżnieniu od biopolimerów atakowane są przez bakterie głównie na końcach łańcucha. Powolne tempo biodegradacji wynika z tego, że z kinetycznego punktu widzenia jest to proces jednoetapowy, składający się z wielu następujących po sobie reakcji elementarnych. Na każdym zaś etapie procesu musi dojść do spotkania miejsc aktywnych substratów.

## Degradacja termiczna

Organiczne związki chemiczne w tym również polimery wykazują stabilność przeważnie do temperatury rzędu 200<sup>0</sup>C. W temperaturze około 1000<sup>0</sup>C cząsteczki te rozpadają się na małe fragmenty typu wolne rodniki, wolne jony H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> itd. Wrażliwość termiczna substancji organicznych spowodowana jest obecnością wiązań kowalencyjnych.

Energia dysocjacji pojedynczego wiązania w stanie podstawowym jest rzędu 150÷400kJ/mol ( O-O: 147kJ/mol; C-H: 320÷420kJ/mol; C-C: 260÷400kJ/mol). Zazwyczaj absorpcja energii wystarczającej do dysocjacji wiązania może zachodzić tylko w temperaturze wyższej niż 400<sup>0</sup>C. W niższych temperaturach rozrywanie wiązań jest wolniejsze, jednakże mogą być inicjowane reakcje chemiczne np. utlenianie, które zachodzą szybciej w tym zakresie temperatur. Często znaczna konwersja może być osiągnięta poniżej 400<sup>0</sup>C, szczególnie gdy mechanizm jest łańcuchowy.

Efektom zmian chemicznych zachodzących podczas ogrzewania polimerów są dwa zjawiska: wiązania chemiczne C-C w łańcuchu głównym lub bocznych ulegają rozerwaniu co objawia się obniżeniem masy cząsteczkowej oraz wydzielają się niskocząsteczkowe produkty gazowe. Polimery liniowe typu poliolefin często ulegają dekompozycji z odtworzeniem monomeru. Proces ten przebiegający w wyższych temperaturach nazywany jest depolimeryzacją.

Rozrywanie wiązań na drodze termicznej jest niespecyficzne. Generalnie wraz ze wzrostem temperatury wzrasta prawdopodobieństwo przzerwania wszystkich typów wiązań. Powstające podczas ogrzewania polimerów rodniki rekombinują tworząc produkty ciekłe, gazowe oraz koks. Proporcje powstających produktów gazowych do koksu zależą od właściwości surowca oraz od warunków prowadzenia pirolizy. Stwierdzono, że w przypadku surowców bogatych w wodór podczas pirolizy prowadzonej w umiarkowanej temperaturze wydajność produktów lotnych jest większa. Natomiast surowce o wyższym stopniu uwęglenia poddawane pirolizie w wyższej temperaturze dają więcej koksu a mniej produktów gazowych.

Poniżej przedstawione są krzywe rozpadu termicznego najważniejszych związków wielkocząsteczkowych. Z układu krzywych wynika, że termiczna degradacja większości polimerów rozpoczyna się już w temperaturze 150÷200<sup>0</sup>C i kończy poniżej 400<sup>0</sup>C, z wyjątkiem stabilnych termicznie żywic poliestrowych, fenolowych i mocznikowych. Rozpad tych żywic kończy się

dopiero w temperaturze 600÷800<sup>0</sup>C przy czym charakterystyczna jest tutaj duża zawartość koksu w produktach pirolizy.

Interesujący jest przebieg pirolizy polichloroku winylu. Proces całkowitego odchlorowodorowania PVC przebiega w 100% w temperaturze poniżej 200<sup>0</sup>C, a w przypadku pirolizy mieszanin zawierających PVC proces wydzielania się chlorowodoru może poprzedzać właściwą pirolizę. Wyniki prace badawczych dotyczących termicznego odchlorowodorowania PVC wskazują, że znacznie korzystniejszy jest proces niskotemperaturowy (350<sup>0</sup>C), w którym ze standardowego odpadowego PVC zawierającego 61% polimeru, 20% plastyfikatora, 8.5% barwnika i 1.4% pigmentu (folie, kable, sztuczna skóra, wyroby dla medycyny) odzyskuje się (w reaktorze obrotowym) chlorowódz z wydajnością przekraczającą 97%, a także wytwarza koks o zawartości poniżej 1%, oraz oleje opałowe zawierające 3% chloru.

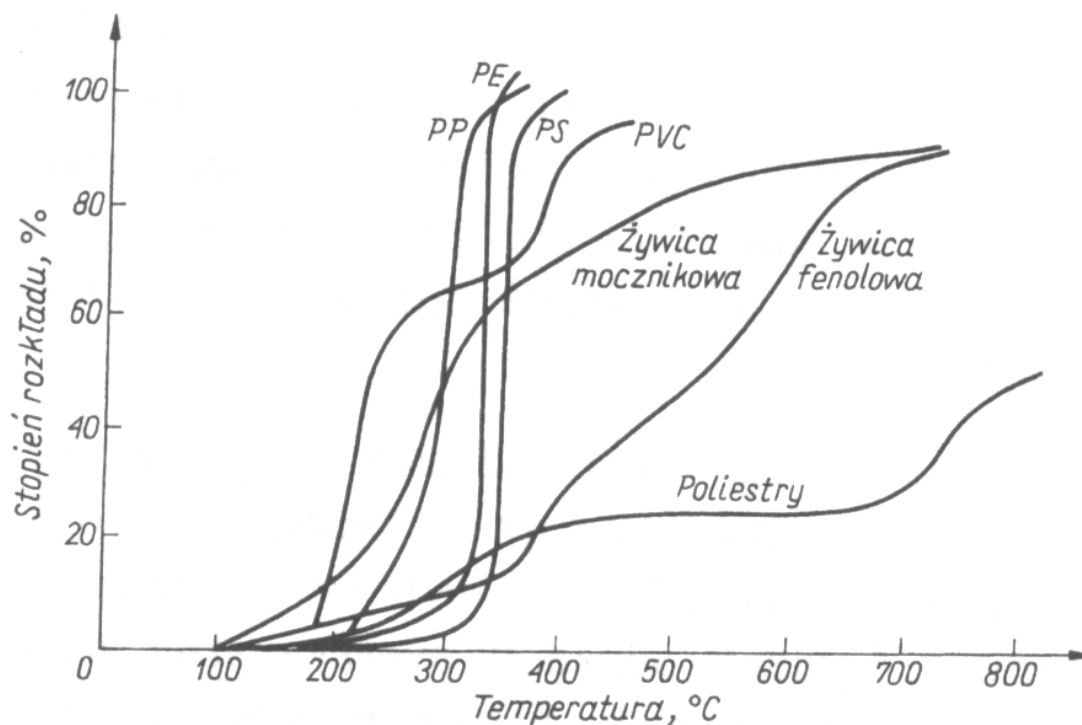
Niektóre polimery jak np. polimetakrylan metylu lub polistyren podczas ogrzewania ulegają depolimeryzacji. Można wówczas przynajmniej częściowo odzyskać monomer.

Charakterystycznym produktem spalania polimerów na bazie organicznych związków aromatycznych, zwłaszcza polistyrenu jest sadza. Stwierdzono, że znaczne ilości sadzy powstające podczas spalania polistyrenu można ograniczyć prowadząc proces w atmosferze lekko utleniającej. W zależności od ilości doprowadzanego tlenu następuje wówczas utlenianie sadzy do CO i CO<sub>2</sub>.

Podczas spalania polimerów zawierających atomy azotu w makrocząsteczkach np. poliamidów, poliuretanów wydzielają się charakterystyczne żółte dymy utworzone przez tlenki azotu tzw. NO<sub>x</sub>.

Poważnym zagrożeniem dla życia może być HCN powstający podczas spalania poliakrylonitry

Typowe krzywe termicznego rozpadu polimerów:



Generalnie zdecydowana większość związków wielkocząsteczkowych podczas pirolizy ulega nieuporządkowanej destrukcji zwykle z wydzieleniem lotnych substancji o małych masach cząsteczkowych takich jak: węglowodory alifatyczne o różnej długości łańcucha, węglowodory aromatyczne, tlenek i dwutlenek węgla, chlorowódz, woda, wodór. W zależności od ilości doprowadzanego tlenu podczas spalania i temperatury procesu otrzymuje się także koks jako stałą pozostałość.

Tekst opracowano na podstawie książek:

1. T. Sikorski, "Podstawy chemii i technologii polimerów", PWN Warszawa, 1985.
2. "Thermal stability of polymers" vol.1, Edited by Robert T. Conley, Marcel Dekker., New York 1970.
3. W. Schnabel, "Polymer degradation", Akademie-Verlag, Berlin 1981.
4. Praca zbiorowa pod red. Z. Florianczyka i S. Penczka, "Chemia polimerów" t.III, Oficyna Wydawnicza, PW. 1997.5.
5. Praca zbiorowa pod red. A.K. Błędzkiego, "Recykling materiałów polimerowych", WNT Warszawa, 1997.

Literatura uzupełniająca:

1. Praca zbiorowa pod red. T. Kasprzyckiej-Guttman, "Podręcznik do ćwiczeń z technologii chemicznej", Wyd. UW, 1996.
2. B. Głowiak, E. Kępa, T. Winnicki, "Podstawy ochrony środowiska"

2. M.Mucha, Polimery a ekologia", Wyd. Politechnika Łódzka, 2002

Wymagania do kolokwium:

1. Polimery - pojęcia podstawowe.
2. Metody otrzymywania polimerów - ogólna charakterystyka.
3. Zastosowania polimerów.
4. Charakterystyka zanieczyszczeń powstających podczas produkcji tworzyw sztucznych.
5. Degradacja materiałów polimerowych.
6. Metody degradacji materiałów polimerowych.