

JADWIGA SZOSTAK-KOTOWA, JADWIGA WITALIS

WPLYW PROCESÓW FOTODEGRADACJI I BIODEGRADACJI NA WŁAŚCIWOŚCI OPAKOWANIOWEJ FOLII Z POLIETYLENU

Streszczenie

Folię opakowaniową z polietylenu poddano działaniu promieniowania UV oraz połączonemu wpływowi promieni UV i mikroflory glebowej. Stopień degradacji folii określano na podstawie zmian naprężenia maksymalnego przy zerwaniu. Otrzymane wyniki poddano analizie wariancji. Z przeprowadzonych badań wynika, że: 1) mikroflora gleby wpływa w sposób statystycznie istotny na degradację folii PE, naświetlanej uprzednio UV; 2) naprężenie maksymalne przy zerwaniu jest dobrą miarą zmian właściwości mechanicznych folii PE; 3) model regresyjny, w którym czas naświetlania występuje w postaci wielomianu stopnia trzeciego, najlepiej opisuje trójfazowe zmiany właściwości badanej folii pod wpływem promieni UV.

Wstęp

Przemysł spożywczy w coraz większym stopniu wykorzystuje do pakowania żywności tworzywa sztuczne, które po zużyciu trafiają w większości do odpadów komunalnych [8]. W Polsce rocznie na wysypiska śmieci wyrzuca się ok. 500–800 tys. ton różnych odpadów z tworzyw sztucznych, z czego znaczną część stanowią opakowania z polietylenu [5]. Polimer ten jest często stosowany w opakowalnictwie żywności z powodu korzystnych cech, tzn. dobrej wytrzymałości mechanicznej, odporności na działanie wody i obojętności fizjologicznej [7, 11]. Stały wzrost ilości odpadów z tworzyw sztucznych stanowi poważny problem ekologiczny, stąd zrozumiała jest konieczność badania procesów, powodujących rozkład tych polimerów [1, 2, 4, 6, 9, 16].

Przedstawiona praca jest kontynuacją wcześniejszych badań, które pokazały, że celowym jest zbadanie skojarzonego wpływu procesów fotodegradacji i biodegradacji na rozkład polietylenu [14, 15]. Oba te procesy bowiem działają na odpady z tworzyw sztucznych w warunkach naturalnych na wysypiskach śmieci.

Celem niniejszych badań było wykazanie, że promienie UV oraz mikroorganizmy glebowe zmieniają właściwości wytrzymałościowe folii opakowaniowej z polietylenu.

Material i metody badań

Material. Badaniom poddano cienką folię opakowaniową polietylenową (PELD) o nazwie handlowej MALEN E FABS 23DO22, produkcji Przedsiębiorstwa Tworzyw Sztucznych ERG w Kłobucku. Polskie władze sanitarne dopuszczają MALEN E FABS 23DO22 do produkcji opakowań środków spożywczych nie zawierających tłuszczu. Średnia grubość badanej folii wynosiła 0,04 mm.

Naświetlanie UV. Oparto się na normie ASTM D 5208-91 [1]. Do naświetlania folii PE użyto superaktywnych niskoprężnych lamp rtęciowych Philips UV-A TL/05 (moc 15 W, moc UV-A 2,1 W, zakres widma 300 - 500 nm, max. emisji 365 nm). Czas naświetlania poszczególnych folii wynosił kolejno: 60 h, 120 h, 180 h, 240 h, 300 h i 800 h. Naświetlone folie cięto wzdłuż wstęgi na paski o wymiarach 150 mm × 15 mm (w ilości 5 sztuk dla każdego pomiaru).

Test glebowy. Folie naświetlone uprzednio lampą UV inkubowano w temp. 28°–30°C w pojemnikach z aktywną mikrobiologicznie glebą o wilgotności 20–30 % i pH 6,0–7,0 [7]. Inkubację folii w glebie prowadzono przez okres 24 tygodni. Kontrolami dla folii poddanych połączoneму wpływowi UV i czynników glebowych były: 1) folie naświetlane odpowiednio długo UV, ale nie poddane testowi glebowemu, 2) folie fabrycznie nowe (nie poddane ani naświetlaniu, ani testowi glebowemu).

Oznaczanie cech wytrzymałościowych PE. W celu oceny degradacji folii PE poddanej połączoneму wpływowi UV i inkubacji w glebie zmierzono naprężenie maksymalne badanych próbek przy zerwaniu (σ_r) [4]. Pomiarów dokonano na urządzeniu Zwick 1445.

Wyniki badań i ich analiza

W tabeli 1 przedstawiono zmiany naprężenia maksymalnego przy zerwaniu (σ_r) dla folii poddanej naświetlaniu promieniami UV (A) i folii poddanej połączoneму wpływowi naświetlania promieniami UV i inkubacji w glebie (B). Oprócz wartości średnich, wyliczono również odchylenie standardowe (s) i współczynnik zmienności (V).

Z powyższej tabeli wynika, że ze zwiększeniem czasu naświetlania od 60 do 300 godzin, naprężenie maksymalne folii A początkowo zmniejsza się, a następnie rośnie. Dla maksymalnego czasu naświetlania, tj. 800 godzin, naprężenie ponownie maleje. Należy jednak zaznaczyć, iż początkowe zmiany naprężenia zachodziły dla sukcesywnego zwiększania czasu naświetlania o stałą wartość 60 godzin. Ostatnią wartość naprężenia zarejestrowano dla czasu naświetlania równego 800 godzin, co oznacza przy-

rost o 500 godzin w stosunku do przedostatniej wartości czasu naświetlania równej 300 godzin. Można zatem przypuszczać, że w przedziale od 300 do 800 godzin naprężenie maksymalne albo pozostawało stałe, albo też dalej wzrastało, by po osiągnięciu maksimum ponownie zmniejszyć się do poziomu około 26 N/mm². Przeciętne wartości naprężenia folii B wykazują podobny charakter zmian.

Tabela 1

Zmiana naprężenia maksymalnego folii PE: A – po naświetleniu promieniami UV; B – po naświetleniu promieniami UV i inkubacji w glebie.

The change of the tensile strength of PE film: A – after UV radiation only; B – after UV radiation and soil incubation.

Czas naświetlania UV[h]	A			B		
	Średnia δ_r [N/mm ²]	s	V [%]	Średnia δ_r [N/mm ²]	s	V [%]
0	27,2467	1,2384	4,545137	27,9480	2,5600	9,15987
60	25,6560	0,7570	2,950577	24,0040	4,0037	16,67930
120	24,2680	1,7208	7,090819	24,5060	3,7776	15,41500
180	26,1340	0,9758	3,733833	19,7060	2,3428	11,88876
240	25,8120	1,7143	6,641485	22,1860	2,5932	11,68840
300	27,2520	2,6338	9,664612	25,8325	1,4265	5,52211
800	25,8920	1,0716	4,138730	26,7000	1,3271	4,97041

Źródło: Opracowanie własne.

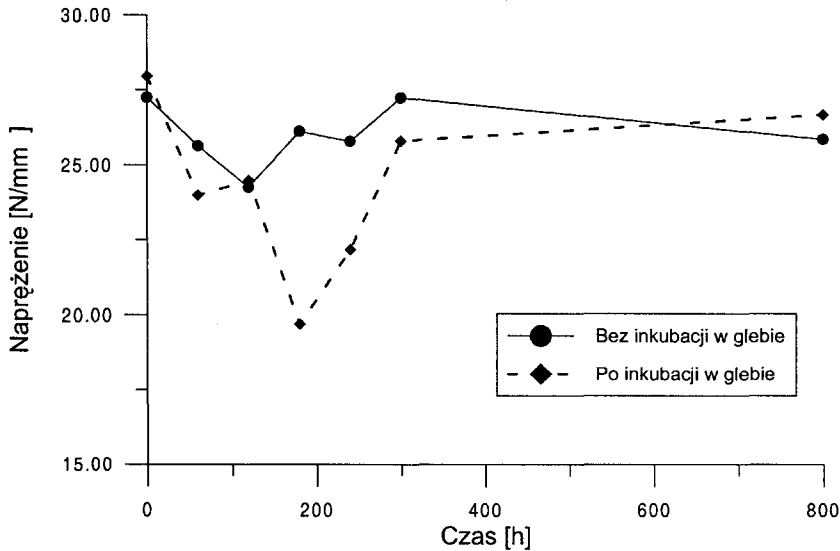
Zmiany naprężenia folii polietylenowej poddanej działaniu promieni UV bez inkubacji i po inkubacji w glebie przedstawiono na rysunku 1.

Na podstawie powyższych wyników wysunięto następujące hipotezy:

- 1) zależność pomiędzy naprężeniem maksymalnym folii PE, a czasem naświetlania promieniami UV ma charakter nieliniowy,
- 2) mikroflora gleby ma wpływ na wytrzymałość folii polietylenowej, co oznacza, iż w trakcie 24-tygodniowej inkubacji w glebie zachodził proces biodegradacji.

Weryfikacji powyższych hipotez dokonano posługując się stosownymi testami statystycznymi [13]. Rozważono trzy układy danych.

- Układ I odnosi się do próbek naświetlanych promieniami UV i nie poddanych inkubacji w glebie.
- Układ II obejmuje próbki naświetlane i następnie inkubowane w glebie.
- Układ III obejmuje wszystkie naświetlane próbki: inkubowane i nie inkubowane w glebie.



Rys. 1. Napężenie jako funkcja czasu naświetlania promieniami UV (wartości uśrednione).

Fig. 1. Tensile strength as the function of the duration of the UV radiation (the average values).

W układach I i II czynnikiem różnicującym jest czas naświetlania. W układzie III czynnikami różnicującymi są: czas naświetlania i obecność mikroflory gleby lub jej brak.

Obserwacje zmian napężenia maksymalnego aproksymowano wielomianami, w których zmienna „Czas naświetlania” wystąpi w stopniu co najwyżej trzecim. Ostateczny rząd tego wielomianu ustalony będzie na podstawie kryterium statystycznego. Jako zmienną zależną modelu przyjęto napężenie maksymalne. Za miarę dobroci dopasowania modelu przyjęto współczynnik determinacji R^2 oraz statystykę F analizy wariancji. Wyniki estymacji parametrów modelu regresyjnego dla I układu danych zawiera tabela 2.

Z tabeli 2 wynika, że zmiany napężenia maksymalnego dobrze opisuje model, w którym czas naświetlania występuje w postaci wielomianu stopnia trzeciego. Warto nadmienić, że zarówno wielomian stopnia pierwszego, jak i drugiego, okazał się statystycznie nieistotny. Na rysunku 2 przedstawiono wartości empiryczne i teoretyczne (obliczone na podstawie modelu z tabeli 2) napężenia maksymalnego jako funkcji czasu naświetlania.

Tabela 2

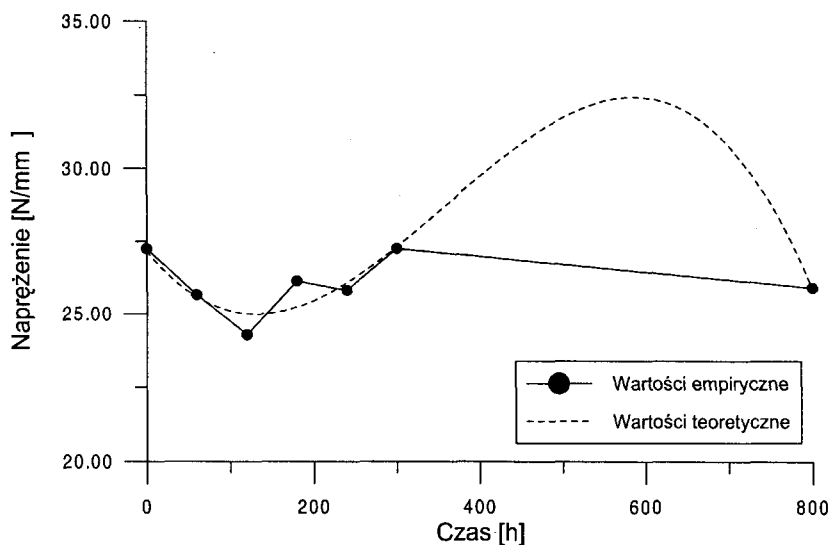
Oceny parametrów modelu dla naprężenia folii PE (bez inkubacji w glebie).

The estimates of the parameters of the model for the tensile strength of the PE film (without soil incubation).

Zmienna	Ocena parametru	Błąd standardowy	t-Studenta	Poziom istotności
Czas	-,035581	,013976	-2,546	,0165
Czas ²	$1,673518 \cdot 10^{-4}$	$5,9344 \cdot 10^{-5}$	2,820	,0086
Czas ³	$-1,56021 \cdot 10^{-7}$	$5,4327 \cdot 10^{-8}$	-2,872	,0076
Wyraz wolny	27,132534	,810441	33,479	,0000

$R^2 = 0,22715$; $F = 2,84122$; poziom istotności: 0,0551.

Źródło: Obliczenia własne.



Rys. 2. Naprężenie jako funkcja czasu naświetlania promieniami UV (Układ I).

Fig. 2. Tensile strength as the function of the duration of the UV radiation (1st Variant).

Na powyższym rysunku widoczne jest, że krzywa obrazująca kształtowanie się naprężenia maksymalnego posiada dwa ekstrema: minimum w punkcie, który można oznaczyć przez t_{\min} oraz maksimum w punkcie t_{\max} . Przebieg zmian naprężenia jako funkcji czasu naświetlania okazał się zgodny z modelem teoretycznym procesu fotodegradacji [10]. W przedziale czasu od zera do punktu t_{\min} wytrzymałość mechaniczna PE maleje w wyniku odrywania atomów wodoru od łańcucha polimeru (faza *destrukcji*). Przedział od t_{\min} do t_{\max} wyznacza fazę *siaciowania*, podczas której tworzą się wią-

zania poprzeczne, co prowadzi do polepszenia własności mechanicznych polimeru w stanie wymuszonej elastyczności. Natomiast w fazie trzeciej, nazywanej *degradacją*, zachodzącej w czasie większym od t_{\max} , następuje pękanie głównych łańcuchów, co pogarsza własności mechaniczne polimeru. Jeśli model teoretyczny zapisać w postaci wielomianu trzeciego stopnia:

$$y = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot x + \alpha_2 \cdot x^2 + \alpha_3 \cdot x^3$$

to wartości czasów odpowiadającym minimum i maksimum powyższego wielomianu obliczyć można z następującego wzoru:

$$t_{1,2} = \frac{-\alpha_2 \pm \sqrt{\alpha_2^2 - 3\alpha_1 \cdot \alpha_3}}{3\alpha_3}$$

Korzystając z powyższego wzoru, obliczono czas t_{\min} jako równy 129,91 [h], natomiast czas t_{\max} jako równy 585,18 [h]. W przedziale od 0 do 129,91 godzin zachodziła faza destrukcji. W przedziale od 129,91 do 585,18 godzin wystąpiła faza sieciowania. Po naświetlaniu dłuższym od 585,18 godzin rozpoczęła się faza degradacji. Dla pełnego potwierdzenia powyższego wniosku należałoby przeprowadzić dodatkowe pomiary w przedziale od 300 do 800 godzin naświetlania folii promieniami UV (co będzie przedmiotem dalszych badań).

Kolejna tabela 3 zawiera wyniki estymacji parametrów modeli regresyjnych dla II układu danych, tzn. gdy próbki naświetlane promieniami UV zostały następnie poddane działaniu mikroflory gleby.

Tabela 3

Oceny parametrów modelu dla naprężenia folii PE (inkubowanej w glebie).

The estimates of the parameters of the model for the tensile strength of the PE film (after soil incubation).

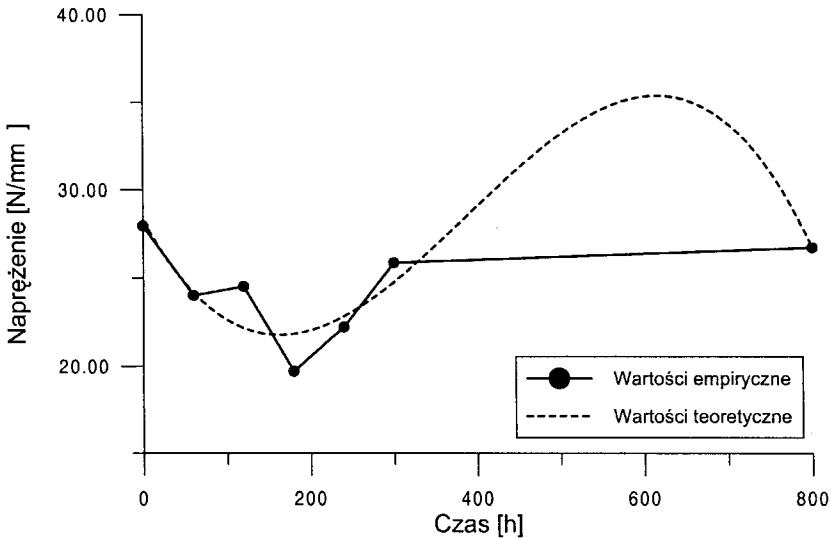
Zmienna	Ocena parametru	Błąd standardowy	t-Studenta	Poziom istotności
Czas	-,088282	,023884	-3,696	,0009
Czas ²	3,42931·10 ⁻⁴	1,0766·10 ⁻⁴	3,185	,0034
Czas ³	-2,93810·10 ⁻⁷	1,0048·10 ⁻⁷	-2,924	,0066
Wyraz wolny	28,297307	1,258380	22,487	,0000

$R^2 = 0,39060$; $F = 6,19589$; poziom istotności: 0,0022.

Źródło: Obliczenia własne.

Wszystkie parametry modelu w postaci wielomianu stopnia trzeciego są statystycznie istotne, a test analizy wariancji wykazał, iż model dobrze opisuje zmiany naprężenia maksymalnego. Rysunek 3 ilustruje kształtowanie się teoretycznych wartości

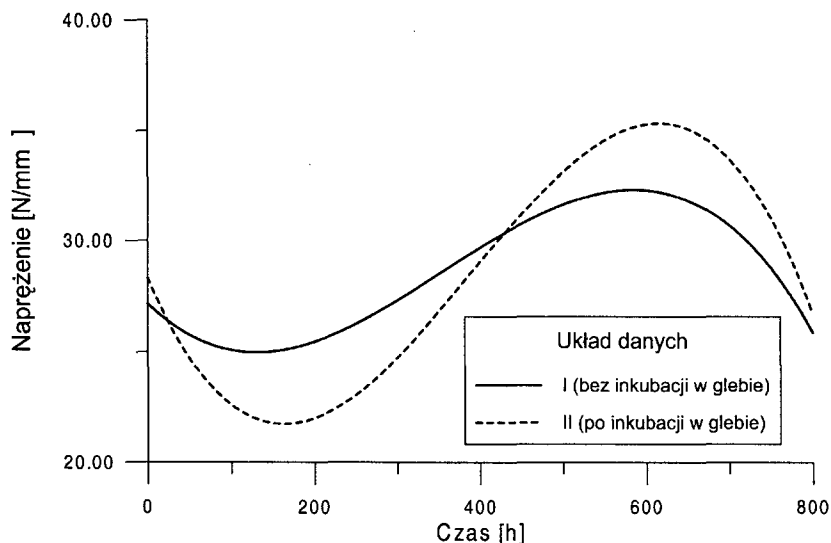
naprężenia maksymalnego, obliczonych na podstawie modelu z tabeli 3. Po teście glebowym punkty t_{\min} i t_{\max} , określające przedziały występowania poszczególnych faz fotodegradacji, były odpowiednio równe 162,76 i 615,36 godzin. W porównaniu do analogicznych momentów obliczonych uprzednio dla naprężenia w I układzie danych (bez inkubacji w glebie) można zauważyć przesunięcie tych ekstremów w prawo o ok. 30 godzin. Efekt ten można wytłumaczyć działaniem mikroflory gleby. Z powyższego rysunku wynika, że sześciomiesięczne działanie mikroorganizmów glebowych nie zakłóciło w sposób zasadniczy trójfazowego charakteru przemian fizycznych folii polietylenowej, które zostały wywołane procesem fotodegradacji.



Rys. 3. Napężenie jako funkcja czasu naświetlania promieniami UV dla folii inkubowanej w glebie.
 Fig. 3. Tensile strength as the function of the duration of the UV radiation of the film after soil incubation.

Dla zilustrowania wpływu mikroflory gleby, na rysunku 4 wykreślono teoretyczne wartości naprężenia maksymalnego obliczone na podstawie tabel 2 i 3, tzn. dla I i II układu danych.

Rysunek 4 pokazuje, że w czasie inkubacji w glebie miał miejsce proces biodegradacji folii PE. Jak już wspomniano uprzednio, biodegradacja wpłynęła tylko nieznacznie na momenty czasu oddzielające poszczególne fazy fotodegradacji. Zmieniła się natomiast amplituda wahań naprężenia maksymalnego. Nie ulega zatem wątpliwości fakt rozkładu mikrobiologicznego folii polietylenowej naświetlanej uprzednio promieniami UV.



Rys. 4. Teoretyczne wartości napężenia jako funkcja czasu naświetlania promieniami UV dla dwóch układów danych.

Fig. 4. The theoretical values of the tensile strength as the function of duration UV radiation for two data variants.

Dla III układu danych, tj. połączonych wyników przed i po inkubacji w glebie, uczyniono próbę zbudowania modelu, w którym oprócz dotychczas stosowanej zmiennej – czasu naświetlania promieniami UV – wprowadzono zero-jedynkową zmienną „Gleba”, przyjmującą wartość 0 dla próbek nie poddanych inkubacji oraz 1 dla próbek inkubowanych w glebie. Wyniki estymacji parametrów modelu liniowego zawiera tabela 4.

Tabela 4

Oceny parametrów modelu dla napężenia folii PE (III układ danych).

The estimates of the parameters of the model for the tensile strength of the PE film (for the 3rd data values).

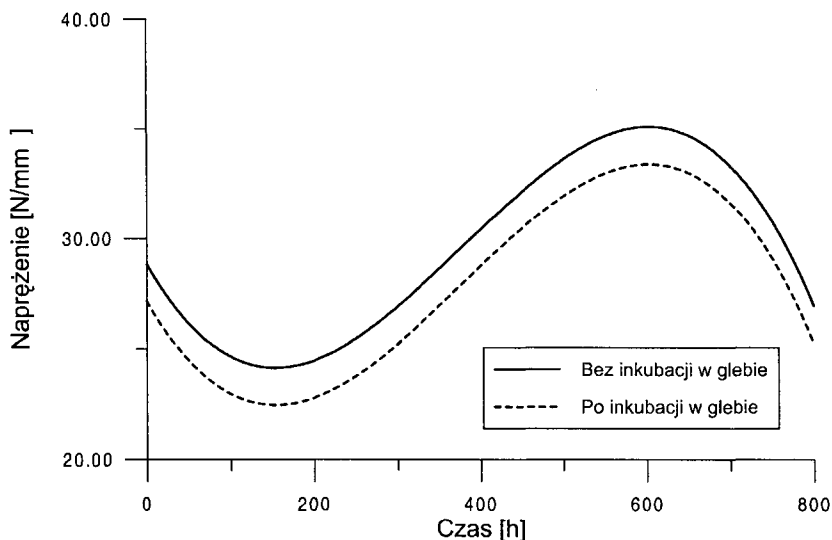
Zmienna	Ocena parametru	Błąd standardowy	t-Studenta	Poziom istotności
Czas	-,066582	,014744	-4,516	,0000
Czas ²	2,72619·10 ⁻⁴	6,4558·10 ⁻⁵	4,223	,0001
Czas ³	-2,40393·10 ⁻⁷	5,9709·10 ⁻⁸	-4,026	,0002
Gleba	-1,779707	,621975	-2,861	,0058
Wyraz wolny	28,918373	,894188	32,340	,0000

$R^2 = 0,32779$; $F = 7,43634$; poziom istotności: 0,0001.

Źródło: Obliczenia własne.

Z tabeli 4 wynika, że wszystkie parametry modelu są statystycznie istotne, a test analizy wariancji wskazuje na dobre dopasowanie modelu do danych empirycznych.

Ujemna wartość parametru stojącego przy zmiennej „Gleba” świadczy o tym, iż biodegradacja zmniejszyła naprężenie średnio o około $1,78 \text{ N/mm}^2$, ceteris paribus. Ustalając tę zmienną na poziomie 0 i 1 można odzwierciedlić kształtowanie się teoretycznych wartości naprężenia w zależności od czasu naświetlania, odpowiednio dla folii nie inkubowanej i inkubowanej w glebie. Ilustruje to rysunek 5.



Rys. 5. Teoretyczne wartości naprężenia maksymalnego obliczone na podstawie modelu dla III układu danych.

Fig. 5. The theoretical values of the tensile strength calculated from the model for the 3rd data variant.

Rysunek 5 potwierdza jednoznacznie wniosek, że inkubacja w glebie miała statystycznie istotny wpływ na zmniejszenie wytrzymałości folii polietylenowej. Model regresyjny dla III układu danych odzwierciedla wpływ biodegradacji na charakterystykę wytrzymałościową badanej folii w ten sposób, że wyraźnie przesuwa krzywą naprężenia w dół, nie zmieniając przy tym jej kształtu; przebieg zmian naprężenia jako funkcji czasu jest trójfazowy.

Wnioski

Przeprowadzona analiza wyników potwierdza obie wysunięte hipotezy i pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Folia polietylenowa poddana działaniu promieni UV ulega fotodegradacji zgodnie z teorią fotodegradacji polimerów.

2. Mikroflora gleby wpływa w sposób statystycznie istotny na degradację folii polietylenowej, naświetlanej uprzednio promieniami UV.
3. Naprężenie maksymalne jest dobrą miarą zmian właściwości mechanicznych folii PE.
4. Model regresyjny, w którym czas naświetlania folii PE występuje w postaci wielomianu stopnia trzeciego, dobrze opisuje trójfazowe zmiany właściwości mechanicznych badanej folii pod wpływem promieni UV.

LITERATURA

- [1] Albertsson A., Andersson S., Karlsson S.: The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, **18**, 1987, 73-87.
- [2] Arevalo-Nino K., Sandoval C.F., Galan L.J., Imam S.H., Gordon S.H., Greene R.V.: Starch-based extruded plastic films and evaluation of their biodegradable properties. *Biodegradation*, **7**, 1996, 231-237.
- [3] ASTM D 5208-91 Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) and Condensation Apparatus for Exposure of Photodegradable Plastics.
- [4] Barenstedt C.: Environmental Degradation of Starch-modified Polyethylene: Degradation Products and Long-term Properties. Department of Polymer Technology. Royal Institute of Technology, Stockholm, 1944.
- [5] Błędzki, A.: Recykling materiałów polimerowych, WNT, 1997, s. 15.
- [6] Cain R.B.: Microbial Degradation of Synthetic Polymers, w: *Microbial Control of Pollution*, Fry J.C., Gadd G. M., Herbert R.A., Jones C.W., Watson-Craik J.A., Cambridge University Press, 1992.
- [7] Czerniawski B., Nassalski A.: Folie opakowaniowe, WNT, Warszawa, 1970, 53-75.
- [8] Kim M., Pometto III A.L.: Food Packaging Potential of Some Novel Degradable Starch-Polyethylene Plastics. *Journal of Food Protection*, **57**, 11, 1994, 1007-1012.
- [9] Lopez-Llorca L.V.: Study of Biodegradation of Starch-Plastic Films in Soil using Scanning Electron Microscopy. *Micron*, **24**, 5, 1993, 457-463.
- [10] Łaczyński B.: Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje i własności. WNT, Warszawa, 1982, 308.
- [11] Pielichowski J., Puszyński A.: Technologia tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa, 1992, 62-63.
- [12] PN-68/C-89034: Tworzywa sztuczne. Oznaczanie cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu.
- [13] Stanisz, A.: Przystępny kurs statystyki. StatSoft Polska, Kraków, 1998.
- [14] Szostak-Kotowa, J.: Biodegradacja folii opakowaniowych z polietylenu. Raport z badań statutowych. Umowa nr 109/KMT/1/96/S.
- [15] Szostak-Kotowa J., Woźniakiewicz T.: Wpływ mikroflory glebowej na rozkład folii opakowaniowych z tworzyw sztucznych, *Zesz. Nauk. AE, Kraków*, **510**, 1998, 47-56.
- [16] Volterra L., Musmeci L., Gucci P.M. B., Coccia A. M., Esposito S.: Behaviour in soil polyethylene film and polyethylene film additiveted with starch. *Water, Air and Soil Pollution*, **88**, 1996, 109-117.

**EFFECT OF PHOTODEGRADATION AND BIODEGRADATION ON THE PROPERTIES
OF PACKAGING POLYETHYLENE FILM****S u m m a r y**

The polyethylene packaging film was exposed to UV-radiation combined with or without soil microflora. Tensile strength was used as a measure of the film degradation. The results were analysed by means of the regression models. From the obtained results it follows that: 1) the soil microflora has statistically significant impact on the degradation of polyethylene film subjected to UV; 2) the tensile strength is a useful measure of the mechanical changes in the polyethylene film; 3) the 3rd order polynomial seems to be adequate model for describing the three-phase changes of the tensile strength of polyethylene film subjected to UV radiation. ☒

KOMUNIKAT**Komitet Organizacyjny Konferencji Naukowej
„ŻYWNOŚĆ FUNKCJONALNA”**

informuje, że Konferencja odbędzie się w terminie 22–23 czerwca 1999 r.
w Krakowie.

Przepraszamy za zmianę terminu.

Informacje:

Dr inż. Monika Wszółek:

tel. (012) 411 91 44 w. 450; fax (012) 411 77 53;

e-mail: rtwszole@cyf-kr.edu.pl