

Wanda SIKORSKA<sup>a)</sup>, Marta MUSIOŁ<sup>a)</sup>, Joanna RYDZ<sup>a)</sup>, Grażyna ADAMUS<sup>a)</sup>, Piotr Rychter<sup>b)</sup>, Alena ŠÍŠKOVA<sup>c)</sup>, Marek KOWALCZUK<sup>a,d)</sup>

<sup>a)</sup>Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze

e-mail: wsikorska@cmpw-pan.edu.pl

<sup>b)</sup>Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

<sup>c)</sup>Polymer Institute, Slovak Academy of Science, Dubravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovakia

<sup>d)</sup>School of Biology, Chemistry and Forensic Science, Faculty of Science and Engineering, University of Wolverhampton, Wolverhampton WV1 1SB, UK

## Charakterystyka poliestrów i ich produktów degradacji

**Streszczenie:** Aktualnie obserwowane tendencje w badaniach nad wytwarzaniem polimerów z surowców odnawialnych, a także w zakresie ich analizy wskazują na systematyczny wzrost zainteresowania tego rodzaju materiałami polimerowymi. Zastosowanie wyrobów wykonanych z polimerów biodegradowalnych, które po okresie użytkowania podlegają recyklingowi organicznemu znacznie obniża obciążenie środowiska zużytymi opakowaniami i pozwala na ich racjonalną utylizację w wyniku kompostowania przemysłowego. Zasadniczą rolę podczas doboru polimeru do konkretnych zastosowań odgrywa precyzyjna charakterystyka materiału. Techniki analityczne stosowane w tym obszarze to między innymi różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), chromatografia żelowa (GPC), wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), dynamiczna analiza właściwości mechanicznych (DMA), spektrometria mas (np. ESI-MSn, MALDI-MS, APCI-MS), spektroskopia NMR oraz spektroskopia absorpcyjna (IR, UV-VIS), a także techniki mikroskopowe (np. mikroskopia sił atomowych, AFM). W artykule omówiono wybrane polimery biodegradowalne i techniki analityczne związane z prowadzonymi badaniami własnymi.

**Słowa kluczowe:** polimery biodegradowalne, recykling organiczny, techniki analityczne, opakowania

### CHARACTERISTIC OF POLYESTERS AND THEIR DEGRADATION PRODUCTS

**Abstract:** Current trends in research on the production of polymers from renewable resources as well as in the field of their analysis indicate a systematic increase in interest in such polymeric materials. The use of products made from biodegradable polymers, which after usage are subjected to organic recycling, significantly reduce the environmental burden of the used packaging and allows for their rational disposal by industrial composting. The precise characteristic of the material plays a crucial role in the selection of polymer for the specific applications. The analytical techniques applied in this area include differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC), high performance liquid chromatography (HPLC), dynamic mechanical analysis (DMA), mass spectrometry (ESI-MSn, MALDI-MS, APCI-MS), nuclear magnetic resonance (NMR) and absorption spectroscopy (IR, UV-VIS) as well microscopic techniques (e.g. atomic force microscopy, AFM). The article discusses selected biodegradable polymers and analytical techniques related to own research.

**Keywords:** biodegradable polymers, organic recycling, analytic techniques, packages

## 1. WPROWADZENIE

Postęp technologiczny w połączeniu z oczekiwaniami konsumentów na przyjazne środowisku polimery spowodowały rozwój strategicz-

nych działań, zmierzających do stopniowego zastępowania petrochemicznej bazy surowcowej przez inne źródła. Polimery produkowane z surowców odnawialnych stanowią obecnie coraz bardziej znaczący rynek wśród wszyst-

kich polimerów produkowanych w Unii Europejskiej. Opakowania kosmetyków wytwarzane z konwencjonalnych materiałów polimerowych są odporne na działanie wody, gazów, temperatury i detergentów. Charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną, przezroczystością, łatwością barwienia, są lekkie i stosunkowo tanie. Jednakże opakowania wykonane z klasycznych tworzyw sztucznych nie ulegają biodegradacji co uniemożliwia utylizację odpadów opakowaniowych z takich tworzyw na drodze recyklingu organicznego. [1-4] Konieczne, zatem wydaje się zastosowanie w produkcji opakowań kosmetyków nowych materiałów polimerowych zachowujących właściwości użytkowe tradycyjnych tworzyw sztucznych, ale podatnych na degradację przy udziale mikroorganizmów. Wśród (bio)degradowalnych materiałów polimerowych dominującą rolę odgrywają poliestry, zarówno alifatyczne jak i alifatyczno-aromatyczne w tym polihydroksyalkaniany, PHA, polilaktyd, PLA czy poli(adypinian-co-tereftalan butylenu), PBAT [5-7]. Artykuł przedstawia badania własne dotyczące charakterystyki produktów degradacji technikami ESI-MS<sup>n</sup> i HPLC oraz kompatybilności układów opakowanie/kosmetyk.

## 2. TECHNIKI ANALITYCZNE STOSOWANE DO CHARAKTERYSTYKI POLIESTRÓW I PRODUKTÓW ICH DEGRADACJI

Postęp procesu biodegradacji materiałów polimerowych w warunkach kompostowania jak i degradacji hydrolitycznej określa się poprzez zmiany makro- i mikroskopowe powierzchni, zmiany mas molowych oraz ubytki masy i zmiany w mikrostrukturze. Pomiary wykonywane są przy zastosowaniu odpowiednich technik analitycznych. Obok standardowych metod analizy stosowanych w badaniach procesów degradacji takich jak obserwacja zmian poddanego degradacji materiału polimerowego techniką DSC, AFM oraz DMA czy GPC wykorzystuje się także metody spektrometrii mas czy HPLC w analizie niskocząsteczkowych produktów powstających

w trakcie procesu degradacji próbki. Śledzenie zmian w mikrostrukturze łańcuchów polimerowych, jakie zachodzą w wyniku degradacji umożliwia analiza z wykorzystaniem NMR czy spektroskopii absorpcyjnej. Wszystkie te techniki nawzajem się uzupełniają, a stosowane jednostkowo nie dają pełnego obrazu zmian zachodzących w materiale w trakcie degradacji. [8, 9]

### *Charakterystyka produktów degradacji poliestrów techniką spektrometrii mas*

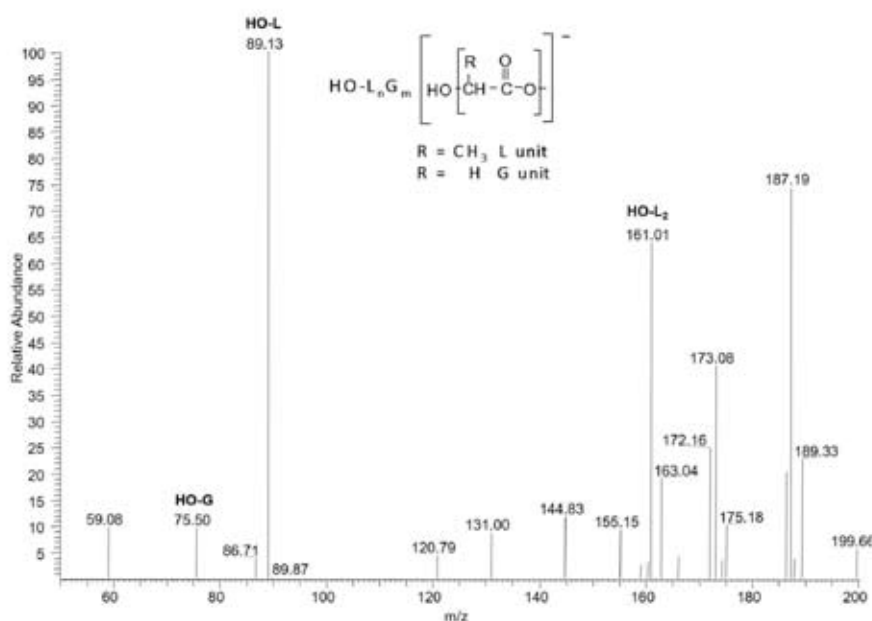
Wśród technik analitycznych stosowanych obecnie do charakterystyki polimerów szczególnego znaczenia nabiera spektrometria mas. Technika ta dostarcza cennych informacji o strukturze molekularnej makrocząstek i stanowi idealne uzupełnienie klasycznych metod spektroskopowych, takich jak NMR i IR. Techniki spektrometrii mas pozwalają na określenie mas indywidualnych makrocząsteczek wchodzących w skład badanego polimeru i ich rozdział ze względu na stopień polimeryzacji. Stało się to podstawą wykorzystania spektrometrii mas do badania struktury polimerów, w tym określenia struktury chemicznej grup końcowych oraz pozwala na identyfikację obecności w badanym polimerze cyklicznych makrocząsteczek. Uzyskane za pomocą technik spektrometrii mas informacje posiadają istotne znaczenie w poznaniu mechanizmów polireakcji, w których obok liniowych makrocząsteczek mogą się tworzyć cykliczne oligomery np. na drodze wewnątrzcząsteczkowej transestryfikacji. Istotnym elementem rozwoju technik spektrometrii mas było skonstruowanie spektrometrów masowych, w których połączono „miękkie” metody jonizacji z możliwością wielokrotnej fragmentacji jonów molekularnych. W aparatach tej konstrukcji wyselekcjonowane jony molekularne tworzące się w wyniku jonizacji próbki np. metodą elektrorozpylania, ESI mogą być poddawane dalszej fragmentacji, a tworzące się jony fragmentacyjne dostarczają szeregu dodatkowych cennych informacji o budowie makrocząsteczek. Zastosowanie nowoczesnych „miękkich” metod jonizacji w połączeniu z wielostopniową spektrometrią mas wniosło i nadal

wnosi olbrzymi wkład w rozwój badań z zakresu chemii, farmacji i biologii. Badania procesów biodegradacji polimerów prowadzone z zastosowaniem techniki ESI-MS<sup>n</sup> umożliwiły określenie budowy chemicznej produktów degradacji oraz przebiegu ich bioasymilacji i w konsekwencji pozwoliły na ustalenie zależności pomiędzy strukturą makrocząsteczek a ich zachowaniem w procesie biodegradacji. Szczegółowa analiza widma masowego i jego przekształcenie do postaci „mapowej”, w której dobrze jest widoczna obecność frakcji oligomerycznych o różnych strukturach, wraz z oceną ilościową pozwalają na obserwację zmian w dystrybucji tych oligomerów podczas degradacji oraz dostarczają danych do oceny mechanizmu całego procesu. Badania prowadzono dla polimerowych systemów bioaktywnych, a ostatnio opracowano charakterystykę produktów degradacji gotowych materiałów opakowaniowych w postaci tacek z PLA. [10-14]

*Charakterystyka produktów degradacji poliestrów techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej*

Dostępne dane literaturowe wskazują, że zastosowanie HPLC w analizie produktów degradacji pozwala nie tylko na określenie struk-

tury rozdzielanych związków, ale również daje możliwość określenia ich ilościowego udziału [15-17]. Bachmann i Seebach opracowali metodę separacji i wykrywania oligomerów kwasu 3-hydroksymasłowego w postaci odpowiednich pochodnych metylowych otrzymywanych po derywatywacji diazometanem [18]. Natomiast proces derywatywacji kwasów tłuszczowych bromkiem bromofenacylu a następnie analiza tak modyfikowanych produktów zostały opisane przez Gebauer i Jendrossek [19]. Li i współpracownicy oraz Feng i współpracownicy w trakcie badań dotyczących enzymatycznej degradacji PHB, PHBV i PHBHHx potwierdzili przydatność techniki HPLC do analizy rozpuszczalnych w wodzie produktów degradacji badanych poliestrów [16, 20]. Celem badań własnych przeprowadzonych przy współpracy z Politechniką Łódzką było określenie wpływu metody formowania na szybkość uwalniania kwasów mlekowego i glikolowego z kopolimerów PLGA w postaci gotowych wyrobów – niedzianych mat [15]. Strukturę rozpuszczalnych w wodzie produktów degradacji ustalono na poziomie molekularnym na drodze analiz ESI-MS<sup>n</sup> i HPLC, wyniki których przedstawiono na Rysunku 1 i w Tabeli 1.



Rys. 1 Wyniki analizy ESI-MS<sup>n</sup> dla niedzianych mat z PLGA [15]

Fig. 1 ESI-MS<sup>n</sup> results for PLGA nonwovens [15]

Tab. 1. Wyniki analizy HPLC dla niedzianych mat z PLGA [15]

Tab. 1. HPLC results for PLGA nonwovens [15]

Czas [dni]	Nazwa próbki				
	1	2	3	4	5
<i>ilość powstałego kwasu mlekowego (HO-L) [mg]</i>					
90	3.80	6.50	7.50	6.40	3.10
180	14.60	67.70	51.00	34.00	15.90
<i>ilość powstałego kwasu glikolowego (HO-G) [mg]</i>					
90	0.76	1.70	2.20	1.60	0.60
180	4.70	21.10	16.40	11.50	5.20
<i>ilość powstałych oligomerów [mg]</i>					
90	4.77	4.46	6.31	4.68	3.35
180	2.17	1.50	1.65	2.93	2.98

Otrzymane wyniki wykazały, że rozpuszczalnymi w wodzie produktami degradacji są kwas mlekowy (HO-L), kwas glikolowy (OH-G) i ich oligomery z hydroksylowymi i karboksylowymi grupami końcowymi (HO-L<sub>n</sub>G<sub>m</sub>). Przeprowadzone kompleksowe badania dowiodły, że metoda tworzenia maty wpływa zarówno na szybkość uwalniania kwasów z badanych próbek jak i zachowanie się włókien podczas procesu degradacji. Prasowanie próbek w trakcie procesu ich formowania może powodować spękania powierzchni, co z kolei zwiększa chłonność wody przez tak otrzymaną matę.

### 3. BADANIA WŁASNE KOMPATYBILNOŚCI UKŁADÓW OPAKOWANIE/KOSMETYK

Określenie migracji substancji chemicznych z opakowania do masy kosmetycznej jest podstawowym kryterium oceny bezpieczeństwa materiału opakowaniowego i zgodnie z regulacją unijną nr 1223/2009, powinno być szczegółowo badane [21]. W wyniku takich

oddziaływań opakowanie może stracić właściwości użytkowe [22]. Kompatybilność masy kosmetycznej z materiałem opakowaniowym badano dla jonowego środka powierzchniowo czynnego i pasków folii PBAT z PLA w temperaturach 20 °C oraz w 35 °C i 45 °C [23]. Folia PBAT z PLA o grubości 80 µm została wykonana przez firmę BIOERG z Dąbrowy Górniczej na linii do produkcji folii metodą wytłaczania z rozdmuchem firmy Luigi Bandera SpA (Rysunek 2) posiadającej grawimetryczny system podawania surowca, z odpowiednio długim i stabilnym temperaturowo układem plastyfikującym oraz automatycznym systemem sterowania prędkością podawania surowca do układu. Test kompatybilności prowadzono bez dostępu światła przez okres 12 tygodni. Kryteria oceny obejmowały zmiany masy kosmetycznej (kontrola wyglądu masy – kolor, konsystencja) oraz materiału polimerowego (kontrola wyglądu – kolor, uszkodzenia i deformacje tworzywa).

W wyniku przeprowadzonych analiz, w tym makroskopowych obserwacji po-



Rys. 2. Linia do produkcji folii firmy Luigi Bandera SpA

Fig. 2. Line for film production (Luigi Bandera SpA company)

Czas inkubacji [tyg.]	Temperatura testu		
	20°C	35°C	45°C
2			
12			

Rys. 3. Zmiany makroskopowe badanych próbek

Fig. 3. Macroscopic changes of samples studied

wierzchni folii PBAT z PLA (Rysunek 3) nie stwierdzono zachodzenia procesu degradacji w czasie 12 tygodni inkubacji w gotowej masie kosmetycznej. Ponadto, po przeprowadzeniu testu kompatybilności zarówno masa kosmetyczna, jak i ma-

teriał opakowaniowy pozytywnie przeszedł test wyglądu oraz kontrolę koloru. Nie stwierdzono zatem zmian ani w masie kosmetycznej, ani w badanej folii. Folia PBAT z PLA była kompatybilna z wybraną masą kosmetyczną.

#### 4. PODSUMOWANIE

Metody analizy takie jak DSC, GPC czy HPLC, DMA, metody spektrometrii mas, NMR oraz IR, a także badania ubytku masy oraz techniki mikroskopowe są niezbędne do śledzenia zmian, jakie zachodzą w trakcie procesu (bio)degradacji. Istotne jest również to, że dane uzyskiwane metodami analitycznymi dają pełną charakterystykę materiałów polimerowych i tym samym pozwalają „żyć na miarę” ich właściwości, co stwarza możliwość sterowania procesem degradacji otrzymywanych z nich gotowych wyrobów, w tym szybkością i czasem procesu. Ponadto, dokładne poznanie nie tylko zmian zachodzących w materiałach ulegających degradacji, ale również struktury produktów powstających w trakcie tego procesu umożliwi bardziej racjonalną i ukierunkowaną gospodarkę zużytymi opakowaniami z polimerów (bio)degradowalnych.

#### 5. PODZIĘKOWANIA

Badania zostały wykonane w ramach Polsko-Słowackiego Wspólnego Projektu Badawczego „Charakterystyka bio-polimerów i ich produktów degradacji z zastosowaniem MD-LC-MS” oraz były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki: projekt nr 2016/21/D/ST8/01993 „Kompleksowe badania (bio)degradacji kompozytów wybranych polimerów biodegradowalnych z napełniaczami naturalnymi i bakteriocynami”

#### BIBLIOGRAFIA

1. Foltynowicz Z., Jakubiak P.: Poli(kwas mlekowy) - biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych. *Polimery* 2002, vol. 47, nr 11-12, s. 769-774.
2. Castro-Aguirre E., Auras R., Selke S. i inni: *Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions*. *Polym. Degrad. Stab.* 2017, vol. 137, s. 251-271.
3. Gałęski A., Piórkowska E., Pluta M. i inni: *Modyfikacja fizycznych właściwości polilaktydu*. *Polimery* 2005, vol. 50, nr 7-8, s. 562-569.
4. Rydz J., Sikorska W., Wolna K. i inni: *Biopolimery jako opakowania kosmetyków*. *Czasopismo Techniczne. Mechanika* 2009, vol. 106 (1-M).
5. Rydz J., Sikorska W., Kyulavska M. i inni: *Polyester-based (bio)degradable polymers as environmentally friendly materials for sustainable development*. *Int. J. Mol. Sci.* 2015, vol. 16, nr 1, s. 564-596.
6. Sikorska W., Musioł M., Nowak B. i inni: *Degradability of polylactide and its blend with poly-[(R,S)-3-hydroxybutyrate] in industrial composting and compost extract*. *Int. Biodeter. Biodegr.* 2015, vol. 101, s. 32-41.
7. Ukielski R., Kondratowicz F., Kotowski D.: *Produkcja, właściwości i kierunki rozwoju biodegradowalnych poliestrów ze szczególnym uwzględnieniem kopolimerów alifatyczno-aromatycznych*. *Polimery* 2013, vol. 58, nr 3, s. 167-176.
8. Sikorska W., Janeczek H.: *Techniques in biodegradable polymers and plastics characterization*. [http://issuu.com/plasticeproject/docs/en\\_analyses](http://issuu.com/plasticeproject/docs/en_analyses) (dostęp 22.05.2017).
9. Rydz J., Wolna-Stypka K., Adamus G. i inni: *Forensic engineering of advanced polymeric materials. Part 1 - degradation studies of polylactide blends with atactic poly-[(R,S)-3-hydroxybutyrate] in paraffin*. *Chem. Biochem. Eng. Quart.* 2015, vol. 29, s. 247-259.
10. Maksymiak M., Balakier T., Jurczak J. i inni: *Bioactive (co)oligoesters with antioxidant properties - synthesis and structural characterization at the molecular level*. *RSC Advances* 2016, vol. 6, s. 7751-7761.
11. Kwiecień I., Radecka I., Kwiecień M. i inni: *Synthesis and structural characterization of bioactive PHA and  $\gamma$ -PGA oligomers for potential applications as a delivery system*. *Materials* 2016, vol. 9, Article number: 307.
12. Kowalczyk M., Adamus G.: *Mass spectrometry for the elucidation of the subtle molecular structure of biodegradable polymers and their degradation products*. *Mass Spectrom. Rev.* 2016, vol. 35, s. 188-198.

13. Musioł M., Sikorska W., Adamus G. i inni: *(Bio)degradable polymers as a potential material for food packaging: studies on the (bio)degradation process of PLA/(R,S)-PHB rigid foils under industrial composting conditions*. Eur. Food Res. Technol. 2016, vol. 242, s. 815-823.
14. Musioł M., Sikorska W., Adamus G. i inni: *Forensic engineering of advanced polymeric materials. Part III - Biodegradation of thermoformed rigid PLA packaging under industrial composting conditions*. Waste Manage. 2016, vol. 52, s. 69-76.
15. Sikorska W., Adamus G., Dobrzynski P. i inni: *Forensic engineering of advanced polymeric materials - Part II: The effect of the solvent-free non-woven fabrics formation method on the release rate of lactic and glycolic acids from the tin-free poly(lactide-co-glycolide) nonwovens*. Polym. Degrad. Stab. 2014, vol. 110, s. 518-528.
16. Li Z., Lin H., Ishii N. i inni: *Study of enzymatic degradation of microbial copolyesters consisting of 3-hydroxybutyrate and medium-chain-length 3-hydroxyalkanoates*. Polym. Degrad. Stab. 2007, vol. 92, s. 1708-1714.
17. Watanabe Y., Ichinomiya Y., Shimada D. i inni: *Development and validation of an HPLC-based screening method to acquire polyhydroxyalkanoate synthase mutants with altered substrate specificity*. J. Biosci. Bioeng. 2012, vol. 113, nr 3, s. 286-292.
18. Bachmann B., Seebach D.: *Investigation of the enzymatic cleavage of diastereomeric oligo(3-hydroxybutanoates) containing two to eight HB units. A model for the stereoselectivity of PHB depolymerase from Alcaligenes faecalis T1*. Macromolecules 1999, vol. 32, s. 1777-1784.
19. Gebauer B., Jendrossek D.: *Assay of poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase activity and product determination*. Appl. Environ. Microbiol. 2006, vol. 72, s. 6094-6100.
20. Feng L.D., Wang Y., Inagawa Y. i inni: *Enzymatic degradation behavior of comonomer compositionally fractionated bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)s by poly(3-hydroxyalkanoate) depolymerases isolated from Ralstonia pickettii T1 and Acidovorax sp. TP4*. Polym. Degrad. Stab. 2004, vol. 84, s. 95-104.
21. Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products. [http://ec.europa.eu/health/sites/health/files/endocrine\\_disruptors/docs/cosmetic\\_1223\\_2009\\_regulation\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/health/sites/health/files/endocrine_disruptors/docs/cosmetic_1223_2009_regulation_en.pdf) (dostęp 22.05.2017).
22. Capra P., Briasco B., Sorrenti M. i inni: *Preliminary Evaluation of Packaging-Content Interactions: Mechanical and physicochemical characterization of polylactide bottles*. J. Applied Polym. Sci. 2014, vol. 131, s. 40067 (10 stron).
23. Jakubowska-Stokowska J.: *Rola testów kompatybilności opakowań podczas wdrażania kosmetyków*. file:///C:/Users/User/Downloads/j\_jakubowska\_art\_2012\_1\_spk1%20(9).pdf (dostęp 22.05.2017).

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 10-07-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 24-07-2017