

Agnieszka RICHERT*, Maciej WALCZAK**, Rafał ADAMCZYK***

* Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników;
ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń, e-mail: a.richert@impib.pl

** Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Zakład Mikrobiologii Środowiskowej i Biotechnologii;
ul. Gagarina 9, 87-100 Toruń

*** Zakład Przemysłowy „Tworzywa Sztuczne Rafał Adamczyk” Strucfoń, 86-230 Lisewo

Wpływ biodegradacji na zmianę wybranych właściwości kompozytów PCL z PHMG

Streszczenie: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań wpływu pochodnych poliheksametylenoguanidyny (PHMG), o potencjalnych właściwościach bakteriobójczych (zawartość 0,2-1,0% mas.), na niektóre właściwości przetwórcze i strukturalne kompozytów z poli(ϵ -kapolaktonem). Właściwości przetwórcze określano za pomocą masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR), a badania morfologii powierzchni folii przed i po biodegradacji oznaczano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

THE INFLUENCE ON BIODEGRADATION ON CHANGES OF SELECTED PROPERTIES OF THE PCL/PHMG

Abstract: The effect of biodegradation on the changes of some properties of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with derivatives of PHMG as modifiers of different content in polymer matrix (ranging from 0.2 to 1.0 wt.%) has been presented in this paper. The study of physicochemical properties was performed using a melt flow ratio value (MFR). The morphology of the film fracture surface before and after biodegradation was determined by scanning electron microscopy (SEM).

1. WSTĘP

W ostatniej dekadzie wzrasta zainteresowanie biodegradowanymi materiałami polimerowymi takimi jak: polilaktyd (PLA), poli(ϵ -kapolakton), czy poli(hydroksy maślan) (PHB). Stanowią one bardzo ważną grupę materiałów, ponieważ mogą być wytwarzane w postaci różnorodnych produktów o zróżnicowanych właściwościach i mieć zastosowanie w przemyśle opakowaniowym. Ich spektrum zastosowań rośnie zwłaszcza jeśli zmodyfikuje się je substancjami o charakterze bakteriobójczym, czy biostatycznym. Po procesie uzyskania takich kompozytów zmieniają się ich właściwości fizykochemiczne i tempo procesu biodegradacji [1÷9].

Celem pracy przedstawionej w niniejszym artykule było zbadanie wpływu różnej zawar-

tości (od 0,2 do 1% mas.) trzech różnych pochodnych poliheksametylenoguanidyny na masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) oraz morfologię powierzchni folii przed i po biodegradacji przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Materiały

Do wytwarzania badanych kompozytów zastosowano:

- Poli(ϵ -kapolakton) (PCL), typ CAPA 6800 (Solvay Caprolactones, UK), o masowym wskaźniku szybkości płynięcia (MFR: 2.16kg; 160°C) o wartości 3,025g/10min, stanowiący osnowę polimerową badanych materiałów.

- Pochodne PHMG w postaci proszku (IM-PiB, Polska): stearynian PHMG, sól kwasu sulfanilowego PHMG, granulaty wosku polietylenowego PHMG, stanowiące dodatki w badanych kompozytach [10,11].
- Kompost dojrzały (Toruńskie Wodociągi, Oczyszczalnia Ścieków „Centralna”, Toruń), stanowiący środowisko biodegradacji.

2.2. Aparatura

W badaniach korzystano z następującej aparatury:

- Wytłaczarka dwuślimakowa współbieżna typu BTSK 20 (Bühler, Niemcy), o średnicy ślimaków 20 mm i $L/D = 40$, wyposażona w segmentowy układ uplastyczniający, przeznaczona do wytwarzania granulatu kompozytowego. Wytłaczarka jednoślimakowa typu PlastiCorder PLV 151 (Brabender, Niemcy), wyposażona w ślimak o średnicy 19.5 mm i $L/D = 25$, przeznaczona do wytwarzania folii płaskiej.
- Plastometr kapilarny typ LMI 4003 (Dynisco, Niemcy), przeznaczony do przeprowadzenia badań masowego wskaźnika szybkości płynięcia.
- Skaningowy mikroskop elektronowy (HITACHI SU 8010, Hitachi High-Technologies Co., Japonia, 2011), przeznaczony do badania morfologii powierzchni folii przed i po biodegradacji.

2.3. Oznaczanie próbek

Przygotowano próbki granulatu, a następnie folii, których oznaczenia podano w nawiasach, zawierające tylko PCL (C), PCL z dodatkiem trzech różnych pochodnych PHMG, gdzie ich zawartość wynosiła: 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 lub 1.0 procent masowy. Dla oznaczenia próbek przyjęto odpowiednio symbole: dla granulatu wosku polietylenowego PCL: CW, dla soli kwasu sulfanilowego PHMG: CK, a dla stearynianu PHMG: CS. Zatem w skład badanych materiałów wchodziły: polimer bez składników dodatkowych (C) i mieszaniny:

dla granulatu wosku polietylenowego PHMG (CW2, CW4, CW6, CW8, CW10), dla soli kwasu sulfanilowego PHMG (CK2, CK4, CK6, CK8, CK10), a dla stearynianu PHMG (CS2, CS4, CS6, CS8, CS10).

2.4. Metodyka badań

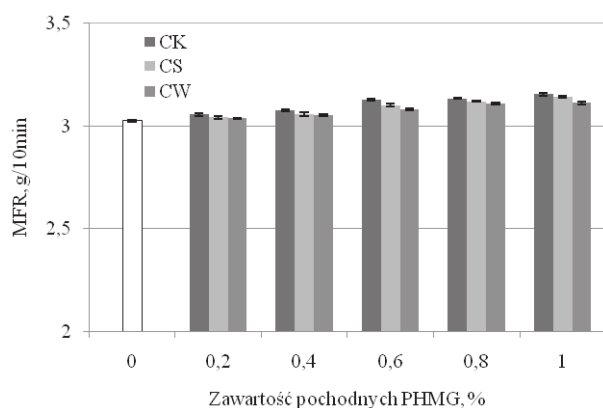
Badania przeprowadzono w następujący sposób:

- Do przygotowania mieszaniny PCL i składników dodatkowych tj. pochodnych PHMG, służącej do wytworzenia granulatu zastosowano wytłaczarkę dwuślimakową współbieżną. Granulowanie wykonywano na zimno, z chłodzeniem wytłoczyny w powietrzu o temperaturze $25 \pm 3^\circ\text{C}$. Z przygotowanego granulatu wytłoczono folię płaską.
- Pomiary masowego wskaźnika szybkości płynięcia przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 1133:2006. Pomiary przeprowadzono w temp. 160°C pod obciążeniem 2,16 kg. Dla każdej próbki wykonano po 5 pomiarów, a za wynik przyjmowano średnią arytmetyczną z tych pomiarów.
- Do analizy SEM wytypowano próbki CK10, CS10, CW10 (w największym stężeniu) oraz próbkę kontrolną C. W celu osiągnięcia jak najlepszej jakości zdjęć próbki folii kompozytowej zostały wcześniej napyłone stopem Au/Pd. Zdjęcia dla każdej próbki wykonano przy 1000-, 3000- i 5000-krotnym powiększeniu. Do analizy zmian powierzchni wybrano zdjęcia w/w próbek przy 1000-krotnym powiększeniu.
- Przeprowadzono ocenę statystyczną uzyskanych wyników, aby rozstrzygnąć czy różnią się one istotnie od siebie.

3. WYNIKI

3.1. Wyniki badań masowego wskaźnika szybkości płynięcia

Na rys. 1. przedstawiono wyniki badań masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR)

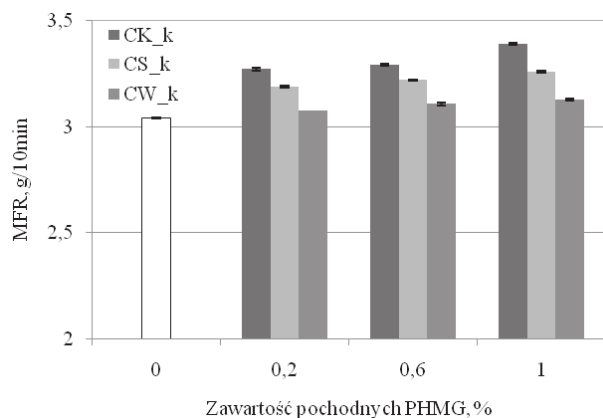


Rys. 1. Wyniki badań MFR przed procesem biodegradacji

kompozytów PCL z PHMG przed procesem biodegradacji.

Wynika z niego, że wraz ze wzrostem zawartości soli kwasu sulfanilowego PHMG, stearynianu PHMG, granulatu wosku polietylenowego PHMG w kompozycie, wartość MFR rośnie w przybliżeniu liniowo w całym badanym zakresie, osiągając w próbce CS10 ok. 3,8%, CK10 4,3%, CW10 2,8% wartości charakterystycznej dla próbki odniesienia (C). Przyczyną tych zmian może być zmniejszenie tarcia wewnętrznego w uplastycznionym materiale, spowodowanym przez cząsteczki składników dodatkowych.

Wyniki badań masowego wskaźnika szybkości płynięcia po 7 dniach biodegradacji w wyciągu z kompostu przedstawiono dla wybranych materiałów na rys. 2.



Rys. 2. Wyniki badań MFR po procesie biodegradacji

Po siedmiu dniach inkubowania próbek w wyciągu z kompostu zauważono wzrost wartości MFR dla próbek CS, CK, CW (przy 1% zawartości pochodnej w osnowie polimerowej) odpowiednio o ok. 7,2%, 11,6%, 2,9% względem próbki kontrolnej (C) po degradacji. Proces degradacji miał wpływ na wzrost wartości MFR każdej badanej próbki.

3.2. Wyniki badań SEM

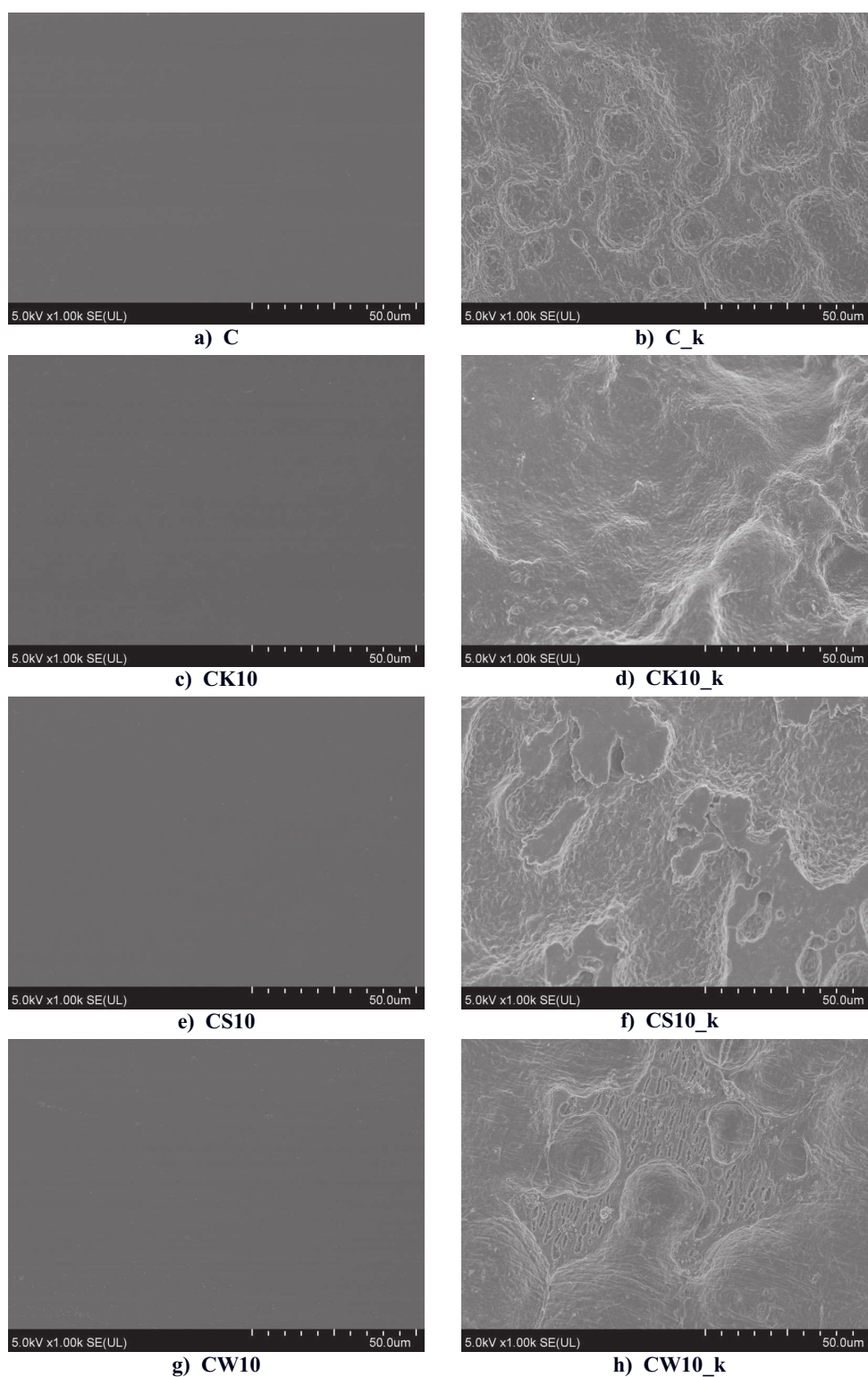
Zdjęcia wykonane metodą SEM przed i po 7 dniach prowadzenia badań dotyczących procesu biodegradacji przedstawiono na rys. 3.

Próbki kontrolne, przed procesem biodegradacji przedstawiono na rys. 6(a,c,e,f,g). Pod względem topograficznym próbki nie wykazują chropowatości powierzchni. Natomiast na rys. 6(b,d,f,h) przedstawiono próbki zawierające 1% mas. pochodnych PHMG po 7 dniach biodegradacji w wyciągu z kompostu. W badanym obszarze topograficznym zaobserwowano jedynie pojedyncze mikroorganizmy na próbkach zawierających stearynian PHMG. Jeszcze mniej obserwuje się na tych z granulatem wosku polietylenowego PHMG. Natomiast po wprowadzeniu soli kwasu sulfanilowego PHMG do osnowy z PCL i poddaniu folii biodegradacji w obecności wyciągu z kompostu można zaobserwować dużą ilość mikroorganizmów, w porównaniu do próbki kontrolnej C, co świadczy o zwiększeniu podatności tej folii na biodegradację. Na każdej próbce poddanej działaniu wyciągu z kompostu zauważa się zmiany powierzchni folii w postaci porów, co świadczy o rozpoczętym procesie biodegradacji.

4. WNIOSKI

Przeprowadzone badania są podstawą do sformułowania następujących wniosków:

- Wraz ze wzrostem zawartości pochodnych PHMG w badanych kompozytach można zaobserwować, że masowy wskaźnik szybkości płynięcia przed biodegradacją ulega nieznacznemu wzrostowi. Nie wpływa to



Rys. 3. Powierzchnia folii przed biodegradacją: a) próbka C, c) próbka CK10, e) próbka CS10, g) próbka CW10. Powierzchnia folii po 7 dniach biodegradacji w wyciągu z kompostu: b) próbka C_k, d) próbka CK10_k, f) próbka CS10_k, h) próbka CW10_k.

Fig. 3. The surface film before biodegradation: a) sample C, c) sample CK10, e) sample CS10, g) sample CW10. The surface of the film after 7 days of biodegradation in the extract of compost: b) sample C_k, d) sample CK10_k, f) sample CS10_k, h) sample CW10_k.

- jednak na pogorszenie właściwości przetwórczych.
- Po siedmiu dniach biodegradacji w wyciągu z kompostu wartość masowego wskaźnika szybkości płynięcia ulega dodatkowemu zwiększeniu, co może świadczyć o rozpoczęciu biodegradacji osnowy PCL. Największe zmiany zaobserwowano przy zastosowaniu soli kwasu sulfanilowego PHMG w osnowie z polikaprolaktonu.
 - Kompozyty z poli(ϵ -kaprolaktonu) zawierające stearynian PHMG oraz granulaty wosku polietylenowego PHMG hamowały osadzanie się mikroorganizmów na folii, świadczą o tym zdjęcia SEM.
 - Na foliach PCL bez składników dodatkowych i tych z solą kwasu sulfanilowego PHMG obecność mikroorganizmów była większa niż w obecności pozostałych pochodnych PHMG. Świadczy to o większej podatności na procesy biodegradacji.

Bibliografia

1. Fukushima K., Abbate C., Tabuani D., Gennari M., Rizzarelli P., Camino G., *Biodegradation trend of poly(ϵ -caprolactone) and nanocomposites*, Materials Science and Engineering C. 2010, nr 30, s. 566-574.
2. Bordes C., Fréville V., Ruffin E., Marote P., Gauvrit J.Y., Briançon S., Lantéri P., *Determination of poly(ϵ -caprolactone) solubility parameters: Application to solvent substitution in a microencapsulation process*, Journal of Pharmaceutics 2010, nr 383, s. 236-243.
3. Ji-Dong Gu., *Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances*, International Biodeterioration and Biodegradation 2003, nr 52, s. 69-91.
4. Chin-San Wu., *A comparison of the structure, thermal properties, and biodegradability of polycaprolactone/chitosan and acrylic acid grafted polycaprolactone/chitosan*, Polymer 2005, nr 46, s. 147-155.
5. Rezgui F., Swistek M., Hiver J.M., G'Sell C., Soudoun T., *Deformation and damage upon stretching of degradable polymers (PLA and PCL)*, Polymer 2005, nr 46, s. 7370-7385.
6. Rutkowska M., Krasowska K., Heimowska A., Adamus G., Sobota M., Musioł M., Janeczek H., Sikorska W., Krzan A., Żagar E., Kowalczyk M., *Environmental degradation of blends of atactic poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] with natural PHBV in Baltic Sea water and compost with activated sludge*, Journal of Polymers and the Environment 2008, nr 16, s.183-191.
7. Krasowska K., Brzeska J., Rutkowska M., Dacko P., Sobota M., Kowalczyk M., *Wpływ modyfikacji poli(D,L-laktydu) dodatkiem poli[(R,S)-3-hydroksymaślanu] na przebieg jego degradacji w środowiskach naturalnych*, Polimery 2008, 53, nr 10 s. 730-736.
8. Żenkiewicz M., Richert A., Malinowski R., Moraczewski K., *A comparative analysis of mass losses of some aliphatic polyesters upon enzymatic degradation*, Polymer Testing 2013 nr 32 s. 209-214.
9. Richert A., Walczak M., Swiontek Brzezińska M., *The influence of modified polyhexamethylene guanidine PHMG on the biodegradation of polylactide*, International Biodeterioration & Biodegradation 2013, nr 84, s. 97-103.
10. Wyrębska, Ł., Sobolewski, W., Szuster, L., Królikowski, B.: Patent, *Sposób otrzymywania preparatu bioaktywnego*, Polska, 211371, 2012.
11. Królikowski, B., Wyrębska, Ł., Szuster, L., Sobolewski, W.: Zgłoszenie patentowe, *Sposób wytwarzania kompozytów polimerowych*, P.389369, 2009.