

Małgorzata LATOS<sup>a)</sup>, Anna MASEK<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

e-mail: małgorzata.latos@dokt.p.lodz.pl

## Biodegradowalne poliestry

**Streszczenie:** Tworzywa polimerowe są powszechnie stosowane w życiu codziennym. Ze względu na niską cenę i specyficzne właściwości, zastępują tradycyjne materiały, jak np. szkło, drewno czy papier. Jednakże użytkowanie materiałów polimerowych generuje powstawanie trudnych do utylizacji odpadów. Przepisy prawne oraz naciski na stosowanie proekologicznych materiałów spowodowały wzrost zainteresowania tworzywami o właściwościach biodegradowalnych. Ważną grupą polimerów biodegradowalnych są poliestry alifatyczne.

**Słowa kluczowe:** polimery biodegradowalne, poli(hydroksyalkanoiany)

### BIODEGRADABLE POLYESTERS

**Abstract:** Polymers are common used in everyday life. Due to their low price and specific properties, they replace traditional materials such as glass, wood or paper. However, the use of polymeric materials generates waste, which disposal is difficult. Legislation and pressures on the use of pro-ecological materials have increased interest in biodegradable polymers. An important group of biodegradable polymers are aliphatic polyesters.

**Keywords:** Biodegradable polymers, poly(hydroxyalkanoates)

### 1. WPROWADZENIE

Tworzywa polimerowe są materiałami powszechnie spotykanymi w życiu codziennym. Ze względu na specyficzne właściwości zastępują tradycyjne materiały, takie jak papier, szkło, drewno oraz metal. Wyroby z nich produkowane są korzystne ekonomicznie. Coraz większa produkcja tworzyw sztucznych wiąże się z coraz większą ilością ich odpadów. Problem składowania i utylizacji odpadów polimerowych, naciski na zastępowanie tradycyjnych tworzyw sztucznych materiałami przyjaznymi dla środowiska oraz przepisy prawne, spowodowały konieczność poszukiwania materiałów o właściwościach biodegradowalnych.

Polimery biodegradowalne są termoplastami, które można przetwarzać takimi samymi metodami jak polimery syntetyczne. Cechują się dobrymi właściwościami fizykomechanicznymi oraz fizykochemicznymi. Czas życia tych materiałów może być sterowany poprzez modyfikację struktury łańcucha polimerowego i może wynosić od kilku tygodni do kilku lat.

Poza strukturą polimeru, na czas biodegradacji wpływają inne czynniki, takie jak: średni ciężar cząsteczkowy polimeru, obecność wiązań nienasyconych, kształt gotowego wyrobu, warunki środowiskowe, rodzaj czynnych mikroorganizmów i inne [1 – 2].

Polimery biodegradowalne znalazły szerokie zastosowanie w obszarze medycyny i inżynierii tkankowej (m.in. bioresorbowalne nici chirurgiczne, opatrunki, nośniki leków) oraz w przemyśle opakowaniowym. Z materiałów biodegradowalnych wytwarza się folie do termoformowania, folie ogrodnicze, opakowania, torby na odpady oraz produkty jednorazowego użytku [3].

Ze względu na pochodzenie, polimery biodegradowalne dzieli się na dwie grupy: otrzymywane z surowców petrochemicznych oraz otrzymywane z surowców odnawialnych. Druga grupa jest często nazywana polimerami podwójnie zielonymi, ponieważ są zarówno biodegradowalne jak i otrzymywane z surowców odnawialnych [4]. W tabeli 1 przedstawiono przykłady polimerów biodegradowalnych [5].

Tab1. Przykłady polimerów biodegradowalnych

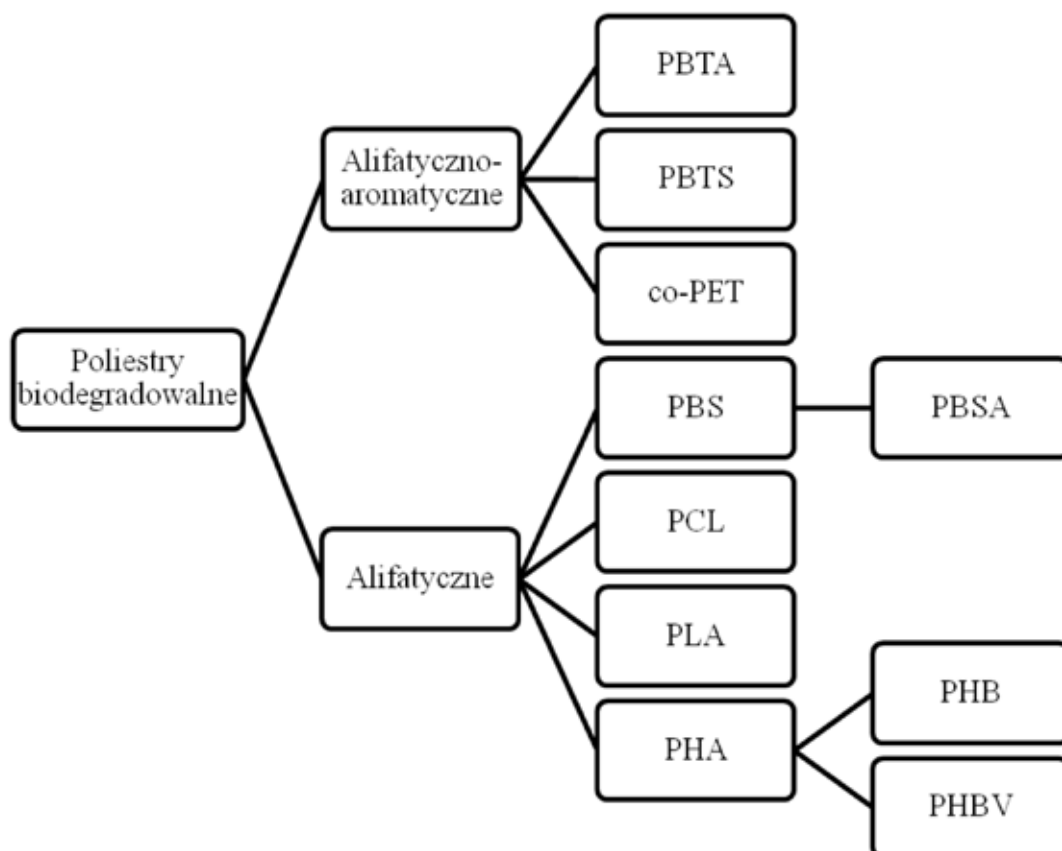
Tab1. Examples of biodegradable polymers

POLIMERY BIODEGRADOWALNE	
Z SUROWCÓW PETROCHEMICZNYCH	Z SUROWCÓW ODNAWIALNYCH
PCL – poli(ε-kaprolakton)	PLA – polilaktyd
BAK – poliesteroamid	PHB – poli(kwas hydroksymasłowy)
PVOH – polialkohol winylowy	PHV – poli(kwas 3-hydroksywalerianowy)
PKA – poli(kwas asparginowy)	PHBV – poli(kwas hydroksymasłowy-co-hydroksywalerianowy)

### Biopoliestry

Poliestry są najlepiej biodegradowalne, spośród polimerów, ponieważ w ich łańcuchu głównym obecne są wiązania podatne na atak enzymów hydrolitycznych, głównie esteraz, lipaz i kutynaz [6]. Poliestry biodegradowalne, obok polisacharydów, stanowią naczelną grupę polimerów biodegradowalnych. Dzieli

się je na dwa rodzaje: poliestry alifatyczno-aromatyczne oraz poliestry alifatyczne (Rys. 1.). Do poliestrów alifatyczno-aromatycznych zaliczane są kopolimery PBTA i PBTS. Kopolimery PBTA są oparte na kwasie tereftalowym, kwasie adypinowym i 1,4-butanodiolu, zaś kopolimery PBTS to kopolimery na bazie kwasu tereftalowego, kwasu bursztynowego



Rys. 1. Podział poliestrów biodegradowalnych [9]

Fig. 1. The division of biodegradable polyesters [9]

i 1,4-butanodiolu. Do tej grupy należą także kopolimery poli(tereftalanu etylenowego) (co-PET). Do poliestrów alifatycznych zalicza się poli(alkilenobursztynian)y, reprezentowane przez poli(bursztynian butylenowy) (PBS) i jego kopolimery z kwasem adypinowym (PBSA), poli(kwas mlekowy) (PLA), poli(kaprolakton) (PCL) oraz poliestry kwasu masłowego (PHB) [7 – 8].

### **Poli(hidroksyalkaniany)**

Ważną grupą biodegradowalnych materiałów polimerowych są poli(hidroksyalkaniany) PHA. Cechują się one doskonałymi właściwościami aplikacyjnymi, ponieważ są biokompatybilne, nietoksyczne, oraz ulegają degradacji enzymatycznej [4]. Poli(hidroksymasłanian) (PHB) to przedstawiciel tej grupy. PHB jest naturalnym poliestrem alifatycznym pochodzenia mikrobiologicznego. Polimer jest wytwarzany wewnątrz różnych mikroorganizmów: *Bacillus*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Rhizobium* [9].

W grupie poli(hidroksyalkanian)ów różni się dwie podgrupy. Do pierwszej zaliczane są poliestry krótkołańcuchowe – PHA<sub>SCL</sub> (ang. short chain lenght), których monomery zawierają w budowie od 4 do 5 atomów węgla. Drugą podgrupę stanowią PHA średniołańcuchowe – PHA<sub>MCL</sub> (ang. medium chain lenght), których monomery zawierają 6 – 16 atomów węgla. Z odmiennej budowy poliestrów PHA<sub>SCL</sub> i PHA<sub>MCL</sub> wynikają różne właściwości fizyczne [9].

Poli(hidroksymasłanian) (PHB), ze względu na podobne właściwości mechaniczne, jest porównywany z polipropylenem. Polimer ten jest jednak bardziej krystaliczny i w konsekwencji tego wykazuje większą sztywność i łamliwość. Zmniejszenie stopnia krystaliczności PHB oraz poprawę właściwości fizycznych osiąga się otrzymując kopolimery hydroksymasłanianu i hydroksywalerianianu [9].

### **Polilaktyd**

Polilaktyd PLA cieszy się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem, a badania i opracowania technologiczne dotyczą-

ce tego polimeru są bardzo zaawansowane. Poliester ten stanowi około 40% wszystkich tworzyw biodegradowalnych wytwarzanych z surowców odnawialnych [4].

PLA jest termoplastycznym, całkowicie biodegradowalnym oraz biogodnym alifatycznym poliestrem liniowym, o dobrych właściwościach mechanicznych [10]. Kwas mlekowy (2-hydroksy propanowy) jest podstawową jednostką budującą PLA [10]. Kwas ten można otrzymać zarówno na drodze syntezy biologicznej jak i chemicznej. Synteza biologiczna jest preferowaną metodą jego pozyskiwania, gdyż w jej wyniku otrzymuje się dwie czynniki optycznie odmienne – enancjomer L(+) lub D(-). Taka synteza jest prowadzona w oparciu o bakteryjną fermentację skrobi i innych węglowodanów pochodzących z kukurydzy, trzciny cukrowej, buraków cukrowych, ziemniaków. W wyniku syntezy chemicznej z półproduktów odnawialnych (aldehid octowy, etanol) lub półproduktów uzyskiwanych z węgla (acetylen) bądź ropy naftowej otrzymuje się mieszaninę racemiczną L- i D-izomerów [10 – 11] (Rys. 2).

Właściwości charakterystyczne dla PLA są zależne od składu stereochemicznego jednostek powtarzalnych i ich rozkładu wzdłuż łańcucha poliestru. Materiały wykonane z polilaktydu charakteryzują się szerokim zakresem właściwości mechanicznych. W zależności od składu i masy molowej polimeru występują od miękkich, elastycznych plastików do sztywnych i wytrzymałych produktów [10].

## **2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA**

### **2.1. OBIEKT BADAŃ**

Do badań wykorzystano biodegradowalny poliester – poli(hidroksymasłanian) PHB (Simagchem, Chiny). Jako antyoksydanty zastosowano kwercetynę (Sigma Aldrich, Chiny) – przeciwutleniacz pochodzenia naturalnego, oraz Chimassorb 944 (Ciba, Włochy) – komercyjnie stosowany stabilizator UV. Skład próbek zestawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Skład próbek

Tab. 2. Composition of samples

Składniki	1	2	3
	[cz.wag.]		
PHB	100	100	100
Kwercetyna	-	1	-
Chimassorb 944	-	-	1

Wysuszony granulát zmieszano z przeciwutleniaczami i wytłoczono, za pomocą wytlaczarki laboratoryjnej. Temperatura komory roboczej wytłaczarki wyniosła 160°C.

## 2.2. METODYKA BADAŃ

### Badanie spektroskopowe metodą FTIR

Do pomiarów użyto spektrofotometru FT-IR 175C firmy BIO-RAD. Próbkę umieszczano na wyjściu wiązek promieniowania podczerwonego. Jako wynik badania otrzymano widma oscylacyjne, których analiza pozwala określić grupy funkcyjne, z którymi oddziaływało promieniowanie.

### Oznaczenie temperatury mięknięcia według metody Vicat'a

Badanie wykonano za pomocą aparatu D-Vicat.HDT/3/400FA z trzema głowicami pomiarowymi typu SYL 25-02 (SYLVAC), według normy PN-EN ISO 306. Temperatura mięknięcia Vicat'a oznacza temperaturę przy której igła z hartowanej stali o kołowym przekroju poprzecznym równym 1 mm<sup>2</sup> zagłębi się w badaną próbkę, przy normowanym obciążeniu 10 N na głębokość 1 mm. Szybkość wzrostu temperatury podczas badania wynosiła 120°C/h.

### Wyznaczenie zakresów temperatur przemian fazowych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC)

Przy użyciu analizatora DSC firmy Mettler Toledo wyznaczono zakresy temperatur przemian fazowych próbek, tj. temperaturę zeszklenia, krystalizacji, topnienia fazy krystalicznej i utlenienia. Badane próbki o masie 6 - 8 µg umieszczono

w otwartych, aluminiowych tyglach, a następnie poddano ogrzewaniu w określonym zakresie temperatury. Przed pomiarem aparat skalibrowano w oparciu o następujące wzorce: skalę temperatury w oparciu o n - oktan i ind, wymienione ciepło według ciepła topnienia indu 28,45 J/mg.

### Mikroskopia optyczna

Zdjęcia wykonano za pomocą kamery przyłączonej do mikroskopu stereoskopowego marki Leica. Próbkę oświetlano pierścieniem doświetlającym. Do analizy i obróbki zdjęć wykorzystano oprogramowanie Optaview.

## 2.3. WYNIKI BADAŃ

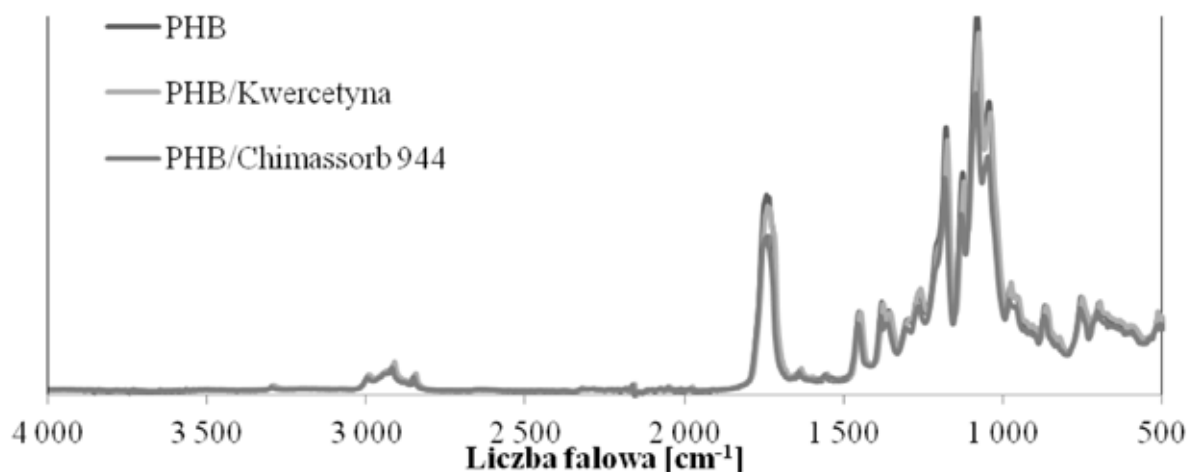
Na widmach FTIR (Rys. 2) widoczne są pasma absorpcji charakterystyczne dla poli(hydroksymaślanu). Główne pasma absorpcji dla PHB pochodzą od drgań rozciągających wiązania C - H (2916 cm<sup>-1</sup>), grupy karbonylowej C = O (1749 cm<sup>-1</sup>) oraz wiązania C - O - C (1180 cm<sup>-1</sup>). Ponadto na widmach obecne są pasma odpowiadające grupom funkcyjnym przeciwutleniaczy. W obszarze ok. 850 cm<sup>-1</sup> widoczne są pasma absorpcji od wiązania RNHR<sub>1</sub> w Chimassorbie, a przy 822 cm<sup>-1</sup> od związków cyklicznych w kwercetynie.

Temperatura mięknięcia wyznaczana według metody Vicat'a (Rys. 3), wzrasta o około 20°C, gdy do poli(hydroksymaślanu) zostaną dodane substancje przeciwutleniające. Obecność antyoksydantów wpływa więc na właściwości przetwórcze badanych materiałów.

W tabeli 3 pokazano temperatury przemian fazowych próbek. Temperatury zeszklenia (T<sub>g</sub>), krystalizacji (T<sub>c</sub>) oraz topnienia (T<sub>m</sub>) przedsta-

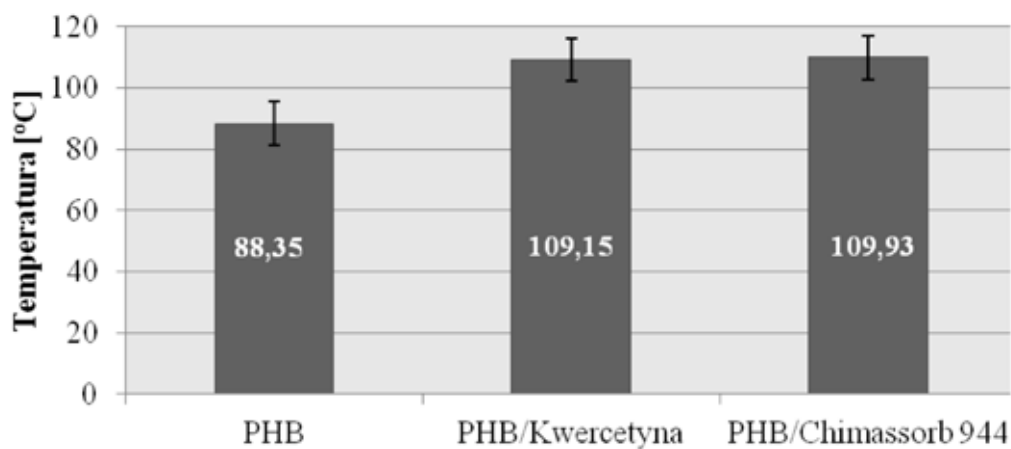
wionych materiałów, ulegają niewielkim zmianom w zakresie  $\pm 7^{\circ}\text{C}$ . Temperatury utleniania ( $T_o$ ) próbek PHB/Kwercetyna oraz PHB/Chimas-

sorb 944 są wyższe o około  $30^{\circ}\text{C}$  w stosunku do wzorcowego PHB, co świadczy o efektywnym działaniu przeciwutleniaczy.



Rys. 2. Widma FTIR

Fig. 2. The FTIR spectra



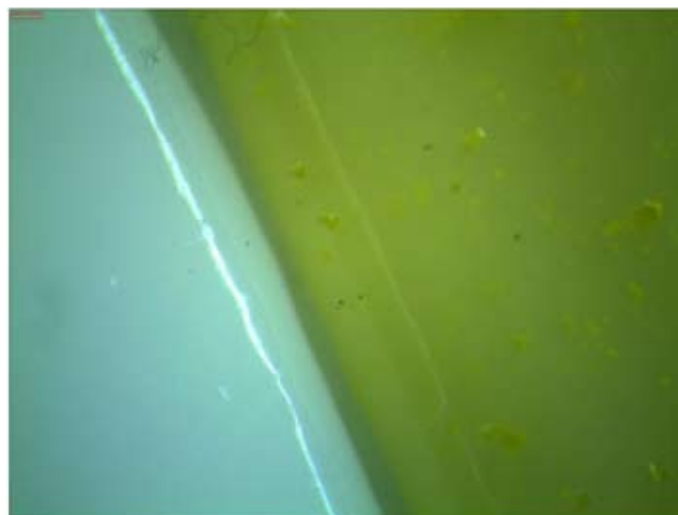
Rys 3. Temperatura mięknięcia według metody Vicat'a

Fig 3. The Vicat softening temperature

Tab. 3. Analiza DSC

Tab. 3. DSC analysis of samples

Próbka	$T_g$ [°C]	$T_c$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_o$ [°C]
PHB	36,79	76,75	1) 127,85 2) 156, 67	199,27
PHB/Kwercetyna	42,17	81,71	1) 128,13 2) 156,19	236,97
PHB/Chimassorb 944	37,37	78,47	1) 131,50 2) 156, 49	229,18



*PHB oraz PHB/Kwercetyna*



*PHB oraz PHB/Chimassorb 944*

*Rys. 4. Zdjęcia mikroskopowe próbek, wykonane z 20-krotnym powiększeniem  
Fig. 4. Microscope photographs of samples made with 20 – times magnification*

Analiza zdjęć mikroskopowych (Rys. 4) pozwala określić homogeniczność wykonanych materiałów. Naturalny antyoksydant – kwercetyna, powodująca żółte zabarwienie próbek, ma tendencję do tworzenia aglomeratów w masie polimeru. Próbką PHB/Chimassorb 944 cechuje się jednorodnością oraz dobrą dyspersją przeciwutleniacza. Dodatek syntetycznego stabilizatora UV, zmienia zabarwienie materiału na słomkowe.

### 3. Podsumowanie

Korzystne i specyficzne właściwości biodegradowalnych poliestrów z grupy poli(hydroksyalkanianów), w tym poli(hydroksymaślanu), pozwalają na wykorzystanie tych polimerów jako łatwiejszych do utylizacji materiałów opakowaniowych. Dodatek przeciwutleniaczy, zarówno naturalnego jak i syntetycznego, modyfikuje właściwości przetwórcze PHB oraz

wpływa na aspekt wizualny próbek. Obydwa antyoksydanty zwiększają temperaturę utleniania poli(hydroksymaślanu), poprawiając tym samym odporność polimeru na utlenianie.

Praca została wykonana w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) projekt: LIDER/32/0139/L-7/15/NCBR/2016

## BIBLIOGRAFIA

1. Florjańczyk Z., Dębski M., Chwojnowska E., Łokaj K., Ostrowska J.: *Polimery syntetyczne i naturalne w nowoczesnych materiałach polimerowych*. Polimery 2009, 10, s. 609-694.
2. Malinowski R.: *Polimery biodegradowalne*. Teka Kom. Bud. Ekspł. Masz. Elektrotech. Bud. – OL PAN 2008, s. 103–106.
3. Błędzki A., Fabrycy E.: *Polimery degradowalne - stan techniki*. Polimery 1992, 37, 343-350.
4. Gołębiowski J., Gibas E., Malinowski R.: *Wybrane polimery biodegradowalne – otrzymywanie, właściwości*. Polimery 2008, 53(11-12), 799-807.
5. Environment Australia: *Biodegradable Plastics – Developments and Environmental Impacts*. NOLAN-ITU Pty Ltd, 2002, 10.
6. Nowak B., Pajżak J., Płociniczak T., Łabużek S.: *Enzymy uczestniczące w biodegradacji polimerów*. Biotechnologia 2008, 1(80), 45–52.
7. Bordes P., Pollet E., Avérous L.: *Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems*. Progress in Polymer Science 2009, 34, 125–155.
8. Rabek J.F.: *Współczesna wiedza o polimerach*. PWN, Warszawa 2008.
9. Smith R.: *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*. Woodhead Publishing Limited 2005.
10. Nowak B., Pajak J.: *Biodegradacja polilaktydu (PLA)*. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska 2010, 12(2), 1-10.
11. Szlezyngier W., Brzozowski Z.K.: *Tworzywa sztuczne. Tom 2. Polimery specjalne i inżynierijne*. Fosze, Rzeszów 2012, 84-86.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 05-07-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 24-07-2017