

Agnieszka RICHERT\*, Maciej WALCZAK\*\*, Wojciech NAPIERALSKI\*\*\*

\* Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń; tel.: (56) 650 00 44, fax: (56) 650 03-03, e-mail: a.richert@impib.pl

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

\*\*\* Zakład produkcyjny „PTS Ryszard Awłasewicz”, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń

## Wpływ pochodnych PHMG na przenikalność pary wodnej i tlenu folii z PHB

**Streszczenie:** Jednym badań dotyczących rozwoju materiałów polimerowych jest ich modyfikowanie za pomocą substancji o charakterze bioaktywnym. Otrzymywane materiały powinny się charakteryzować lepszymi właściwościami użytkowymi, a po zakończonym czasie użytkowania ulegać biodegradacji w jak największym zakresie. W niniejszym artykule uwaga będzie skupiona na wpływie trzech pochodnych PHMG (zawartość 0.2-1.0% mas.) na właściwości użytkowe kompozytów z PHB. Właściwości te określano za pomocą pomiarów przenikalności pary wodnej i przenikalności tlenu.

THE INFLUENCE OF PHMG DERIVATIVES ON WATER VAPOR AND OXYGEN PERMEABILITY OF PHMG FILMS

**Abstract:** One of the objectives of research concerning the development of polymeric materials is their modification by a substance of bioactive character. The resulting materials should be characterized by better functional properties, and after EOL they should entirely degrade. In this article the attention has been focused on the impact of the three PHMG derivatives (content ranging from 0,2 to 1,0 wt.% in polymer matrix) on properties of composites made of PHB. These properties were determined by measuring the water vapour and oxygen permeability.

### 1. WSTĘP

Polimery biodegradowalne stanowią interesujący materiał zarówno badawczy jak i produkcyjny. Coraz chętniej i częściej w artykułach naukowych opisuje się polilaktyd (PLA), poli( $\epsilon$ -kaprolakton), czy poli(hydroksymaślan) (PHB). Materiały te stanowią doskonałą podstawę polimerową do otrzymywania kompozytów [1÷7]. Do produkcji opakowań kompozytowych, w tym folii, coraz częściej używa się różnych dodatków, które mają wpływ na zmianę wybranych właściwości fizyko-chemicznych i biologicznych takich jak: wytrzymałość, biostatyczność, bakteriobójczość, przenikalność pary wodnej i gazów. Jedną z takich substancji chemicznych jest PHMG i jej pochodne. Pochodne PHMG zarówno te rozpuszczalne

w wodzie jak i nierozpuszczalne znalazły w ostatnich latach zastosowanie jako środki odkażające, antyseptyczne i nadające właściwości bakteriobójcze materiałom polimerowym. Jednak z powodu bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie aplikacja tych związków jest ograniczona w zakresie przetwórstwa polimerowego. Z tego powodu naukowcy podjęli próbę dalszej modyfikacji polimeru zawierającego grupy guanidynowe by nadać bardziej przemysłową wartość i szerszą aplikację. Znaleziono możliwość otrzymywania pochodnych PHMG w postaci proszku [8,9].

Celem pracy przedstawionej w niniejszym artykule było zbadanie wpływu różnej zawartości (od 0,2 do 1% mas.) trzech różnych pochodnych poliheksametylenoguanidyny na przenikalność pary wodnej i tlenu

zawierającego te pochodne w PHB stanowiącego osnowę polimerową. W dostępnej literaturze nie znaleziono wyników tego rodzaju badań, co pozwala sądzić, że prezentowane wyniki są oryginalne i będą mogły być wykorzystane do oceny możliwości stosowania pochodnych poliheksametylenoguanidyny w mieszaninach polimerów biodegradowalnych.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. Materiały

Do wytwarzania badanych kompozytów zastosowano:

- Poli(hydroksymaślan) (PHB), typ Resin 2001 (So Green), o masowym wskaźniku szybkości płynięcia (MFR: 2,16kg; 170°C) wynoszącym 10,3/10min, stanowiący osnowę polimerową badanych materiałów.
- Odpowiednio trzy pochodne poliheksametylenoguanidyny (PHMG) stanowiące substancje dodatkowe: stearynian PHMG (oznaczony symbolem S), sól kwasu sulfanilowego PHMG (oznaczony symbolem K), granulatu wosku polietylenowego PHMG (oznaczony symbolem W) [8,9].

### 2.2. Aparatura

W badaniach korzystano z następującej aparatury:

- Wytlaczarka 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.
- Wytlaczarka jednoślimakowa typu Plasti-Corder PLV 151 (Brabender, Niemcy), wyposażona w ślimak o średnicy 19,5 mm i  $L/D = 25$ , przeznaczona do wytwarzania folii płaskiej.
- Aparat typu L80-5000 (PBI-Dansensor, Niemcy), przeznaczony do badań przenikalności pary wodnej.

- Aparat typ L100-5000 (PBI-Dansensor, Niemcy), przeznaczony do oznaczania przenikalności tlenu.

### 2.3. Oznaczanie próbek

Przygotowano próbki granulatu, a następnie folii, których oznaczenia podano w nawiasach, zawierające tylko PHB (H), PHB 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 PHMG: HW, dla soli kwasu sulfanilowego PHMG: HK, a dla stearynianu PHMG: HS. Zatem w skład badanych materiałów wchodziły: polimer bez składników dodatkowych (H) i mieszaniny: dla granulatu wosku polietylenowego PHMG (HW2, HW4, HW6, HW8, HW10), dla soli kwasu sulfanilowego PHMG (HK2, HK4, HK6, HK8, HK10), a dla stearynianu PHMG (HS2, HS4, HS6, HS8, HS10).

### 2.4. Metodyka badań

Badania przeprowadzono w następujący sposób:

- Do przygotowania mieszaniny PHB i składników dodatkowych tj. pochodnych PHMG, służącej do wytworzenia granulatu zastosowano wytlaczarkę dwuślimakową współbieżną. Granulowanie wykonywano na zimno, z chłodzeniem wytloczyny w powietrzu o temperaturze  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ . Z przygotowanego granulatu wytloczono folię płaską.
- Oznaczenie przenikalności pary wodnej ( $P_V$ ) przeprowadzono według PN-EN ISO 15106-1:2007. Dla każdej próbki wykonano po pięć pomiarów, a za wynik badania przyjmowano średnią arytmetyczną z tych pięciu pomiarów. Średnia grubość wytłoczonej folii wynosiła 65  $\mu\text{m}$ .
- Oznaczenie przenikalności tlenu ( $P_O$ ) przeprowadzono według PN-EN ISO 2556:2002. Dla każdej próbki wykonano po pięć

pomiarów, a za wynik badania przyjmowano średnią arytmetyczną z tych pięciu pomiarów. Średnia grubość wytłoczonej folii wynosiła 65  $\mu\text{m}$ .

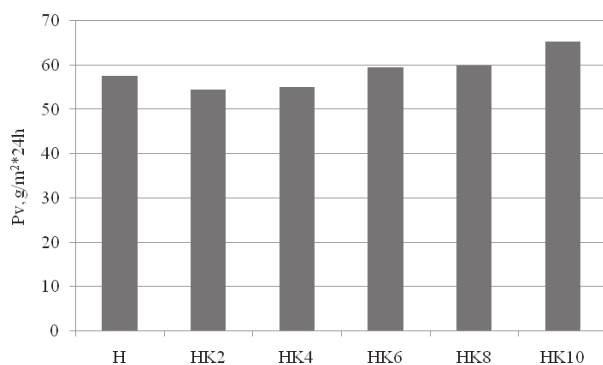
- Przeprowadzono ocenę statystyczną uzyskanych wyników, aby rozstrzygnąć czy różnią się one istotnie od siebie.

### 3. WYNIKI

#### 3.1. Przenikalność pary wodnej

W celu przewidzianej analizy wyników badań przenikalności pary wodnej i tlenu przeprowadzono ocenę statystyczną uzyskanych wyników, aby rozstrzygnąć, czy różnią się one istotnie od przenikalności próbek bazowych. Ze względu na małe odchylenia standardowe od wartości średnich przenikalności poszczególnych próbek i dostatecznie duże różnice między tymi średnimi, nie było konieczności wykonywania testów istotności. Zatem na podstawie analizy odchylenia standardowego i wartości  $P_v$  i  $P_O$  badanych folii można przyjąć hipotezę o istotnym wpływie składników dodatkowych na przenikalność pary wodnej i tlenu przez te folie

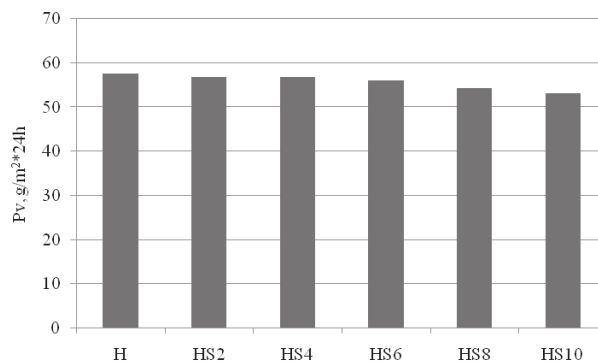
Zależność wartości przenikalności pary wodnej poszczególnych próbek od zawartości soli kwasu sulfanilowego PHMG przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Wpływ soli kwasu sulfanilowego PHMG na przenikalność pary wodnej próbek HK

Fig. 1. Influence of PHMG sulfanilic salt on water vapor permeability of samples HK

Z rys. 1 wynika, że wraz ze wzrostem zawartości soli kwasu sulfanilowego PHMG wartość przenikalności pary wodnej rośnie od próbki HK6 do HK10 osiągając wzrost odpowiednio o: 3,5% i 13,7%.

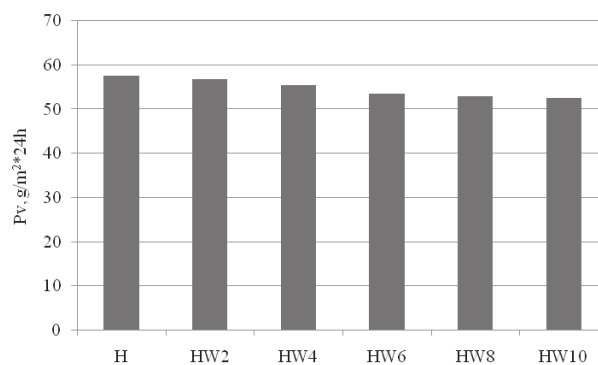


Rys. 2. Wpływ stearynianu PHMG na przenikalność pary wodnej próbek HS

Fig. 2. Influence of PHMG stearate on water vapor permeability of samples HS

Na rysunku 2 przedstawiono wpływ stearynianu PHMG na przenikalność pary wodnej próbek z PHB.

Wraz ze wzrostem zawartości stearynianu PHMG przenikalność pary wodnej maleje, osiągając w próbce HS2 wartość niższą o ok. 1,1% wartości  $P_v$  charakterystycznej dla próbki odniesienia (H). Próbką HS10 zawie-



Rys. 3. Wpływ granulatu wosku polietylenowego PHMG na przenikalność pary wodnej próbek HW

Fig. 3. Influence of PHMG granular polyethylene wax on water vapor permeability of samples HW

rająca największą zawartość stearynianu PHMG tj. 1% (mas.) osiągnęła wartość przenikalności pary wodnej niższą o ok. 7,5% względem wartości H.

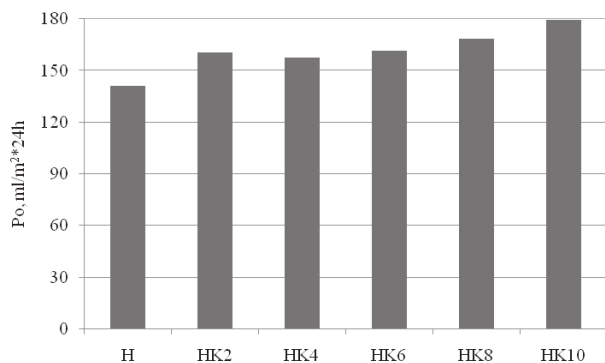
Wpływ granulatu wosku polietylenowego PHMG na przenikalność pary wodnej próbek HW przedstawiono na rys. 3.

Wraz ze wzrostem zawartości granulatu wosku polietylenowego PHMG przenikalność pary wodnej maleje, osiągając dla próbki HW10 wartość ok. 8,8% wartości  $P_v$  charakterystycznej dla H. Dla próbek HS przenikalność pary wodnej była niższa o ok. 1,1% od wartości  $P_v$  próbki kontrolnej.

### 3.2. Przenikalność tlenu

Analizę wyników badań przenikalności tlenu przeprowadzono w taki sam sposób jak dla przenikalności pary wodnej.

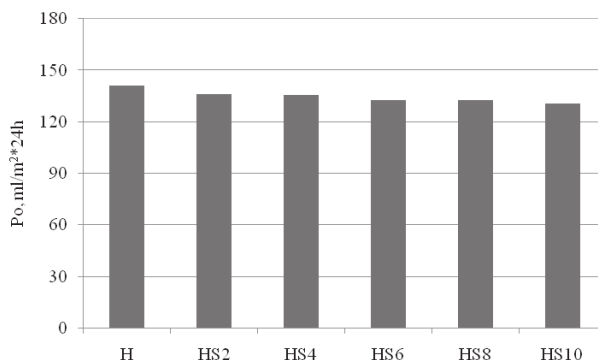
Zależność wartości przenikalności tlenu poszczególnych folii z PHB od zawartości soli kwasu sulfanilowego PHMG przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Wpływ soli kwasu sulfanilowego PHMG na przenikalność tlenu próbek HK

Fig. 4. Influence of PHMG sulfanilic salt on oxygen permeability of samples HK

Wraz ze wzrostem zawartości soli kwasu sulfanilowego PHMG, przenikalność tlenu rośnie osiągając dla próbki HK10 (przy największym stężeniu 1% mas.) poziom ok. 26,8% wartości  $P_v$  charakterystycznej dla H.



Rys. 5. Wpływ stearynianu PHMG na przenikalność tlenu próbek HS

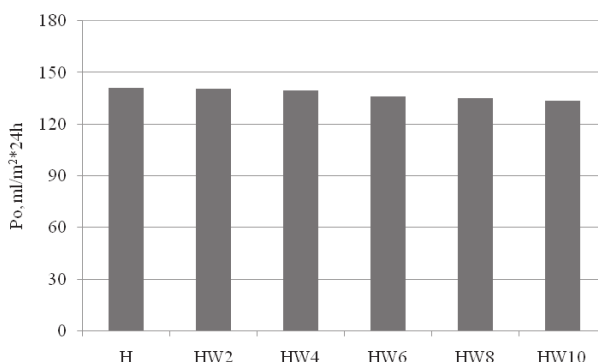
Fig. 5. Influence of PHMG stearate on oxygen permeability of samples HS

Na rysunku 5 przedstawiono wpływ stearynianu PHMG na przenikalność tlenu folii z PHB.

Przenikalność tlenu maleje w przypadku folii HS, wraz ze wzrostem zawartości stearynianu PHMG, osiągając (przy największym stężeniu 1% mas.) poziom niższy o ok. 7,6% wartości  $P_o$  charakterystycznej dla H.

Wpływ granulatu wosku polietylenowego PHMG na przenikalność tlenu próbek HW przedstawiono na rys. 6.

Wynika z niego, że wraz ze wzrostem zawartości granulatu wosku polietylenowego PHMG, przenikalność tlenu maleje dla każdej badanej próbki. Dla próbek od HW2 do HW10



Rys. 6. Wpływ granulatu wosku polietylenowego PHMG na przenikalność tlenu próbek HW

Fig. 6. Influence of PHMG granular polyethylene wax on oxygen permeability of samples HW

wartość  $P_o$  maleje odpowiednio w zakresie 0,6-5,5% względem próbki H.

Można przypuszczać, że zmniejszenie przenikalności pary wodnej i tlenu spowodowane było bardziej równomiernym rozprowadzeniem pochodnych PHMG takich jak: stearynian PHMG oraz granulatu wosku polietylenowego PHMG w osnowie PHB, którego cząstki napełniacza wydłużyły drogę dyfuzji przenikalności pary wodnej i tlenu w badanych próbkach.

#### 4. WNIOSKI

Przedstawione wyniki badań folii z poli(hydroksymaślanu) i PHMG dotyczące przenikalności pary wodnej i tlenu są podstawą do sformułowania następujących wniosków:

Wraz ze wzrostem zawartości pochodnych PHMG w badanych próbkach można zaobserwować, że przenikalność pary wodnej, przenikalność tlenu ulegają zmianie. Przenikalność pary wodnej maleje liniowo wraz ze wzrostem zawartości pochodnych PHMG (stearynianu PHMG i granulatu wosku polietylenowego PHMG). W przypadku soli kwasu sulfanilowego, a konkretnie 0,6% (mas.) zauważa się wzrost  $P_v$ , co powoduje spadek barierowości danego materiału.

Przenikalność tlenu dla próbek HS, HW spada, przy czym najwyższy spadek zauważa się dla tych zawierających stearynian PHMG i granulatu wosku polietylenowego PHMG w najwyższym stężeniu. W przypadku próbek zawierających sól kwasu sulfanilowego PHMG zauważono wzrost przenikalności tlenu, co oznacza spadek barierowości danej próbki folii.

#### Bibliografia

1. Rhim J.-W., Lee J.H., Ng P.K.W., *Mechanical and barrier properties of biodegradable soy protein isolate-based films coated with polylactic acid*, LWT 2007, nr 40, s. 232-238.
2. Rhim J.W., Hong S.-I., Ha Ch.-S., *Synthesis and characterisation of poly (lactic acid)/halloysite bionanocomposite films*, LWT – Food Science and Technology 2009, nr 42, s. 612-617.
3. Żenkiewicz M., Richert J., *Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide*, Polymer Testing 2008, nr 27, s. 835-840.
4. Modi S., Koelling K., Vodovotz Y., *Assessment of PHB with varying hydroxyvalerate content for potential packaging applications*, European Polymer Journal 2011, nr 47, s. 179-186.
5. Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S., *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*, Biotechnology Advances 2008, nr 26, s. 246-265.
6. 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.
7. Richert A., Walczak M., *Wpływ chitozanu na wybrane właściwości kompozytów polilaktydowych*, Przetwórstwo Tworzyw, 2012, nr 4/148, s. 348-351.
8. Wyrębska, Ł., Sobolewski, W., Szuster, L., Królikowski, B.: Patent, *Sposób otrzymywania preparatu bioaktywnego*, Polska, 211371, 2012.
9. Królikowski, B., Wyrębska, Ł., Szuster, L., Sobolewski, W.: Zgłoszenie patentowe, *Sposób wytwarzania kompozytów polimerowych*, P.389369, 2009.