

BARBARA PILCH-PITERA, JOANNA WOJTURSKA^{*)}

Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza
Al. Powstańców W-wy 6, 35-959 Rzeszów

Biodegradacja poli(estrourethanów) w symulowanych warunkach kompostowania

Streszczenie — Poliuretany syntezowane w dwuetapowym procesie poliaddycji diizocyjanianu trimetyloheksametylenu (TMDI), poli(ϵ -kaprolaktono)diolu o różnym ciężarze cząsteczkowym (PCL 750, PCL 1250) i glicerolu (GLI), poddano biodegradacji w symulowanych warunkach kompostowania z wykorzystaniem wermikulitu jako inertnego medium stałego. Proces biodegradacji realizowano w ciągu 42–106 dni. Stopień biodegradacji określano na podstawie wyznaczonego ubytku masy próbek, zmian parametrów chropowatości i zmian składowych swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Określano również właściwości mechaniczne próbek przed i po degradacji. Za pomocą mikroskopii optycznej i konfokalnej udokumentowano zmiany wyglądu powierzchni próbek po okresie kompostowania w symulowanych warunkach. Stwierdzono, że już po 6 tygodniach biodegradacji następuje znaczna deterioracja próbek.

Słowa kluczowe: poliuretany, biodegradacja, kompost, swobodna energia powierzchniowa, parametry chropowatości, właściwości mechaniczne.

BIODEGRADATION OF POLY(ESTER URETHANES) UNDER SIMULATED COMPOSTING CONDITIONS

Summary — Polyurethanes synthesized in a two-step polyaddition process of trimethylhexamethylene diisocyanate (TMDI), poly(ϵ -caprolactone) diols with different molecular weights (PCL 750, PCL 1250) and glycerol (GLI) were biodegraded under simulated composting conditions with the use of vermiculite as an inert solid medium. Biodegradation process was carried out over a period of 42–106 days. The degree of biodegradation was determined on the basis of weight loss of the samples as well as the changes in the roughness parameters and surface free energy components (SEP). The mechanical properties of the samples before and after degradation were also determined. Additionally, changes in the surface appearance of the samples after composting at simulated conditions were documented using both optical and confocal microscopy. It was found that even after six weeks of biodegradation a significant deterioration of the samples took place.

Keywords: polyurethanes, biodegradation, compost, surface free energy, roughness parameters, mechanical properties.

WPROWADZENIE

Wytwarzanie wytrzymałych, lekkich, odpornych na warunki atmosferyczne, a przy tym tanich polimerów skutkuje powstawaniem coraz większych ilości produkcyjnych i użytkowych odpadów. Na świecie rocznie produkuje się kilka milionów ton poliuretanów (PUR). W związku z tym, bardzo ważnym problemem staje się opracowanie skutecznych i bezpiecznych metod ich utylizacji. Wśród nich kluczową rolę odgrywają procesy biodegradacji, polegające na rozpadzie tworzywa w środowisku pod wpływem działania mikroorganizmów, takich jak: bakterie, grzyby, drożdże bądź glony, w warunkach sprzyjających ich rozwojowi, tzn. w obec-

ności tlenu, wilgoci i odżywek mineralnych, w odpowiedniej temperaturze (20–60 °C) i przy odpowiednim pH [1]. Badania koncentrują się na określeniu rodzaju mikroorganizmów inicjujących procesy biodegradacji, rozpoznaniu szlaku degradacyjnego i rodzaju enzymów uczestniczących w tym procesie. Wyniki wskazują, że poliuretany ulegają degradacji pod wpływem zarówno grzybów, jak i bakterii. Obecność wiązań estrowych i uretanowych w łańcuchu głównym poliuretanów sprawia, że są one podatne na hydrolizę katalizowaną przez enzymy wydzielane przez wspomniane drobnoustroje [2, 3].

Jako pierwsi, mikrobiologiczną degradację poliuretanów (wobec grzybów *Aspergillus niger*, *A. flavus*, *A. versicolor*, *Penicillium funiculosum*, *Aureobasidium pullulans*, *Trichoderma sp.*, i *Chaetomium globosum*) badali Darby i Kaplan w 1968 r. [4]. Stwierdzili, że degradacja mikrobiolo-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: nogaj@prz.edu.pl

giczna poliesteruuretanów polega głównie na hydrolizie wiązania estrowego katalizowanej przez esterazy i lipazy. Od tego czasu ukazało się szereg artykułów dotyczących tej tematyki. Przykładowe, poznane rodzaje grzybów, dla których poliuretany stanowią jedyne źródło węgla i energii to: *Chaetomium globosum*, *Aspergillus terreus*, *Curvularia senegalensis*, *Fusarium solani*, *Aureobasidium pullulans*, *Cladosporium sp.* Szczególnie dużą aktywność w degradacji PUR wykazał szczep grzyba *Curvularia senegalensis*, wydzielającego zewnątrzkomórkową poliuretanazę (28 kDa, stabilną w 100 °C przez 10 min). Szybka biodegradacja w tym przypadku jest wynikiem synergicznego działania egzopoliuretanazy (hydrolizującej makrocząsteczkę PUR w przypadkowych miejscach na całej długości łańcucha, co prowadzi do spadku wytrzymałości na rozciąganie) i endopoliuretanazy (usuwiającej kolejne części monomeru z końca łańcucha) [5].

Poliuretany ulegają również degradacji bakteryjnej, zwłaszcza wobec mikroorganizmów należących do rodzajów *Bacillus* i *Pseudomonas* (*Pseudomonas chloraphis*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Pseudomonas putida*). Badania wykazały, że komórki *Bacillus* tworzą kompleks z makrocząsteczką poliuretanu, przy czym obserwuje się wzrost dwóch rodzajów populacji kultur bakteryjnych. Pierwszej, zdolnej do metabolizowania poliuretanu do małych cząsteczkowych, rozpuszczalnych metabolitów uwalnianych do środowiska i drugiej – wykorzystującej produkty metabolizmu PUR do własnego wzrostu. Na podstawie oceny przebiegu biodegradacji wobec różnych bakterii z rodzaju *Pseudomonas* stwierdzono, że każdy ze szczepów wytwarza swoistą poliuretanazę. Wskazuje to, że zarówno esterazy, jak i proteazy mogą być wykorzystane do degradacji poliesteruuretanów [2, 5].

Liczne badania potwierdziły, że makrocząsteczki PUR ulegają rozkładowi hydrolitycznemu również w obecności izolowanych enzymów. Degradację enzymatyczną realizowano stosując przede wszystkim lipazy (z rodzaju *Candida antarctica*, *R. delemar* [6, 7], *Candida rugosa* [8]) ale także proteazy (papainę, bromelinę, α -chymotrypsynę) [9] lub esterażę cholesterolową [10, 11]. Stwierdzono, że enzymy utleniające, np. peroksydaza chrzanowa bądź oksydaza ksantynowa, nie inicjują rozpadu ani polietero- ani poliesteruuretanów [12].

Mimo różnorodności ścieżek degradacyjnych uzyskane wyniki prowadzą do podobnych wniosków, mianowicie: szybkość i stopień degradacji poliuretanów zależą przede wszystkim od ich budowy chemicznej (struktury i zawartości segmentów sztywnych/elastycznych oraz oddziaływań w obrębie tych segmentów), stopnia krystaliczności, separacji fazowej a także gęstości usieciowania [13, 14].

Doniesienia wskazują, że biodegradacji ulegają przede wszystkim segmenty elastyczne. Zastosowanie w syntezie PUR poliesteroli [poli(adypinianu heksametyleny) lub poli(ϵ -kaprolaktono)diolu] skutkuje znacznym przyspieszeniem procesów biodegradacyjnych, degra-

dacji ulegają bowiem przede wszystkim, szczególnie podatne na hydrolizę, wiązania estrowe. Obecność wiązań eterowych w łańcuchu PUR zdecydowanie zmniejsza szybkość biodegradacji [15]. Hydroliza segmentów elastycznych przebiega o rząd wielkości szybciej niż hydroliza wiązań uretanowych, stanowiących część domeny sztywnej [8]. Stopień degradacji segmentów sztywnych jest funkcją ich wielkości i struktury. Zdolność PUR do tworzenia mikrodomen może skutkować tym, że miejsca potencjalnie podatne na atak hydrolityczny (wiązania uretanowe, mocznikowe) są osłaniane lub maskowane, a to w konsekwencji opóźnia proces degradacji [16]. Poliuretany syntetyzowane z alifatycznych diizocyjanianów biodegradują z większą szybkością niż otrzymane przy użyciu aromatycznych diizocyjanianów. Wzrost zawartości segmentów sztywnych w strukturze PUR spowalnia procesy biorozkładu [13].

Materiały poliuretanowe poddawano biodegradacji w różnych środowiskach, tj: w glebie [17–19], kompostie [20] i wodzie morskiej [21]. Kompostowanie okazało się najszybszym i najbardziej efektywnym sposobem określenia podatności na biodegradację. Kompost jednak to złożony materiał heterogeniczny, a to utrudnia ilościowe oznaczenie pozostałego w podłożu materiału polimerowego a także ocenę biomasy. Dojrzały kompost można zastąpić stałym materiałem mineralnym (wermikulitem), który po odpowiednim przygotowaniu będzie stanowić podłoże kompostujące (umożliwiające przetrwanie i pełną aktywność mikroorganizmów ciepłolubnych) [22–25]. Wermikulit jest minerałem zbliżonym pod względem właściwości do minerałów ilastych. Cechuje go zdolność do przyjmowania i oddawania wody, wyjątkowa lekkość, zdolność do wymiany kationów. O przewadze glinokrzemianu nad dojrzałym kompostem decyduje fakt, że z minerału symulującego warunki kompostowania z łatwością można wyekstrahować produkty wydzielające się podczas procesów biodegradacji i poddać je szczegółowej analizie [24].

Celem pracy była ocena wybranych właściwości poli(esteruuretanów) poddawanych biodegradacji w warunkach symulowanego kompostowania, określenie wpływu czasu trwania procesu na zachodzące zmiany strukturalne a także skorelowanie budowy chemicznej otrzymanych poliuretanów z ich podatnością na biodegradację we wspomnianych warunkach.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Diizocyjanian trimetylo-1,6-heksametyleny (TMDI, Evonik Degussa) oraz poli(ϵ -kaprolaktono)diolu ($M_n = 750$ lub 1250) (PCL, Perstorp) wykorzystano w syntezie bez dodatkowego oczyszczania. Glicerol (GLI, POCh) osuszano przy użyciu sit molekularnych A4.

Wermikulit ekspandowany (Mg, Fe, Al)₃(Al, Si)₄O₁₀(OH)₂·4H₂O (rozmiar cząstek

3–6 mm, gęstość 80 kg/m³, ROMINCO) stosowano w charakterze stałego medium tworzącego środowisko biodegradacyjne. Glinokrzemian aktywowano za pomocą inokulum złożonego z pożywki organicznej (Waltham), mocznika (POCh), celulozy mikrokryształicznej (POCh) i soli nieorganicznych [KH₂PO₄, MgSO₄, CaCl₂, NaCl, H₃BO₃, KJ, FeCl₃, MnSO₄, (NH₄)₆Mo₇O₂₄, FeSO₄ – odczynniki firmy POCh] oraz ekstraktu kompostu, otrzymanego z dojrzałego „kompostu zielonego”, wytworzonego z odpadów ogrodniczych.

Synteza poliuretanów

Poliuretany otrzymywano w konwencjonalnym, dwuetapowym procesie poliaddycji diizocyjanianu TMDI, poli(ε-kaprolaktono)diolu i glicerolu jako środka sieciującego. Reakcję poliaddycji prowadzono w temp. 80 °C, w atmosferze gazu obojętnego, zabezpieczającego mieszaninę reakcyjną przed kontaktem z wilgocią z powietrza. Stosunek molowy grup –NCO do –OH na pierwszym etapie procesu poliaddycji wynosił 2:1. Prawidłowość przebiegu procesu kontrolowano metodą acydymetryczną, oznaczając zawartość wolnych grup izocyjanianowych w mieszaninach reakcyjnych. Otrzymany prepolimer izocyjanianowy sieciowano glicerolem. Stosunek grup –NCO do –OH, na drugim etapie reakcji był równomolowy. Kompozycję wylewano na folię teflonową z przekładką zawierającą otwory do formowania znormalizowanych kształtek i utwardzano w temp. 80 °C w ciągu 72 h w suszarce obiegowej.

Biodegradacja w symulowanym środowisku kompostu

Proces biodegradacji w symulowanych warunkach kompostowania realizowano zgodnie z normą PN-EN ISO 14855-1:2009. Zastosowany minerał to uwodniony glinokrzemian niezawierający organizmów żywych oraz soli mineralnych, konieczna była zatem suplementacja solami nieorganicznymi i zaszczepienie drobnoustrojami. Wermikulit aktywowano inokulum bogatym w mikroorganizmy termofilne i niezbędne im składniki odżywcze, w ilościach zalecanych przez normę przedmiotową. Aktywację prowadzono przez 5 dni w temp. 50 °C. Po okresie inkubacji aktywowany wermikulit przeniesiono do bioreaktorów, w których następnie umieszczano próbki poliuretanów. Proces degradacji realizowano w temp. 58 °C, w ciągu 45–106 dni, w warunkach ciągłego napowietrzania układu. Bioreaktory z zawartością regularnie ważono i doprowadzano ich masę do masy początkowej, dodając do układu wody destylowanej.

Metody badań

– Badania mikroskopowe prowadzono wykorzystując mikroskop polaryzacyjny Nikon Eclipse LV100 POL, z przystawką fluorescencyjną (palnik rtęciowy 100 W),

wyposażony w kamerę cyfrową DS5Mc-L1 o rozdzielczości 5 mln pikseli. Powierzchnie próbek obserwowano w świetle odbitym.

– Do obserwacji użyto również mikroskopu konfokalnego „*µsurf explorer*” NanoFocus AG (światło o długości fali $\lambda = 505$ nm, powiększenie 10-krotne, wielkość obszaru pomiarowego 1600×1600 μm^2). Na podstawie analizy profilu geometrycznego powierzchni wyznaczono parametry jej chropowatości: średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości (R_a), wysokość chropowatości według dziesięciu punktów profilu (R_z), maksymalną wysokość wzniesienia profilu chropowatości (R_t), średnie kwadratowe odchylenie profilu chropowatości (R_q), maksymalną wysokość chropowatości ($R_{maks.}$).

– Badania spektroskopowe powierzchni próbek wykonano techniką ATR, za pomocą spektrofotometru FT-IR typ Nicolet 6700 firmy Thermo Scientific, w zakresie liczby falowej od 4000 cm^{-1} do 550 cm^{-1} .

– Ubytek masy Δm (%) określono wg wzoru:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie: m_0 , m_1 – masy próbek, odpowiednio, przed i po biodegradacji.

– Swobodną energię powierzchniową [SEP, γ_s (mJ/m²)] wyznaczano na podstawie pomiarów kąta zwilżania. Do tego celu zastosowano goniometr Cobra-bid-Optica. W charakterze cieczy immersyjnych użyto dijudometanu i wodę o specjalnej czystości (podwójnie destylowaną). Na powierzchni próbek osadzano krople o obj. 10⁻³ cm³. Pomiaru wykonywano w temp. 20 ± 1 °C. Parametry SEP obliczono metodą Owens-Wendta [26].

– Właściwości termiczne próbek PUR oceniano wg EN ISO 11357-1:1999, za pomocą kalorymetru różnicowego DSC firmy Mettler Toledo typu 822, w temperaturze z zakresu od -60–100 °C, w atmosferze azotu. Szybkość przepływu gazu 30 cm³/min, szybkość ogrzewania i chłodzenia 10 °C/min.

– Analizę termogravimetryczną wykonano za pomocą termowagi firmy Mettler Toledo TGA/DSC1. Pomiar wykonano w zakresie temperatury od 25–600 °C, ogrzewając próbkę z szybkością 20 °C/min w atmosferze azotu, szybkość przepływu gazu – 50 cm³/min. Równocześnie wykonywano termiczną analizę różnicową DTA.

– Statyczne właściwości mechaniczne wyznaczano wg PN-EN ISO 527 wykorzystując maszynę wytrzymałościową Heckert FZ 100 (prędkość odkształcania 50 mm/min, typ próbki 5). Oceniano naprężenie przy zerwaniu (σ_B , MPa), wydłużenie względne przy zerwaniu (σ_B , %), naprężenie rozciągające przy 0,2 % odkształcania ($\sigma_{0,2}$, MPa).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Kształtki wytworzone z zsyntezowanych poliuretanów odznaczały się połyskiem. W przypadku użycia do syntezy PCL 750, ich powierzchnie były transparentne, natomiast gdy użyto poli(kaprolaktono)diolu o więk-

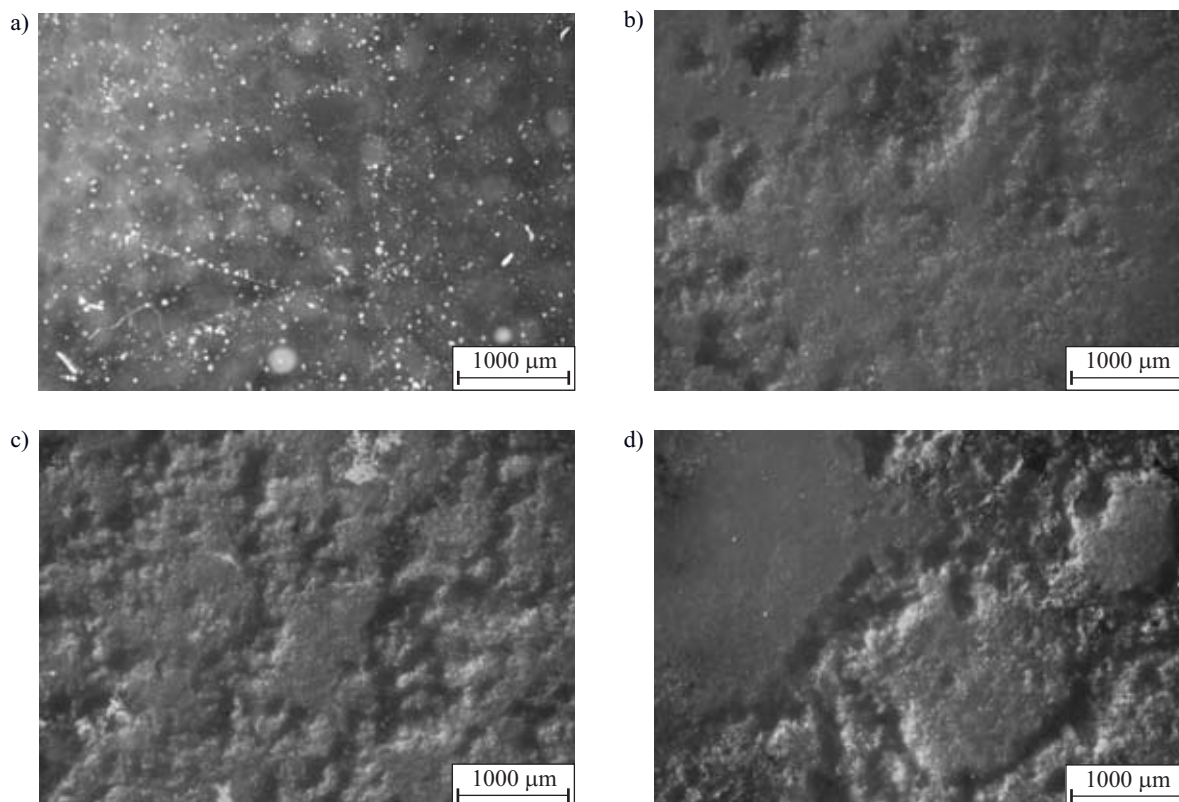


Rys. 1. Wygląd próbek PUR syntezowanych z TMDI, PCL 750 i GLI, przed (lewa) i po (prawa) biodegradacji

Fig. 1. The appearance of PUR samples synthesized from TMDI, PCL 750 and glycerol before (left) and after (right) biodegradation

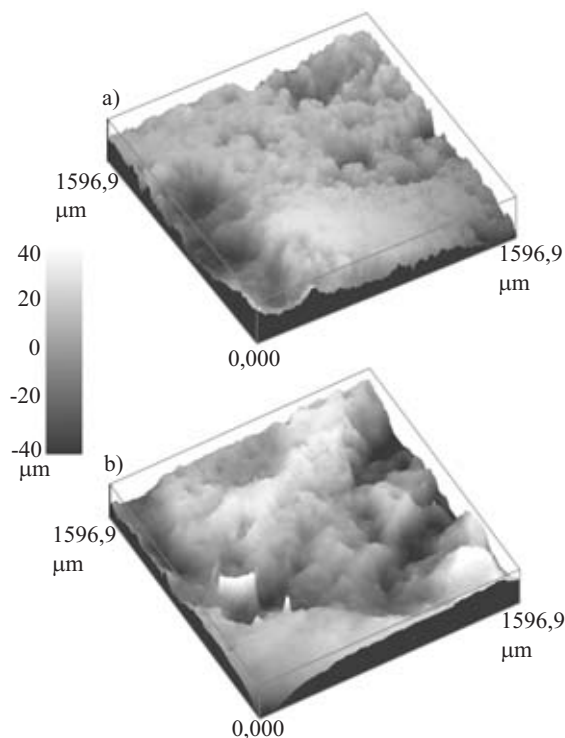
szym ciężarze cząsteczkowym, próbki otrzymanego PUR charakteryzowała nieznaczna opalescencja. Po biodegradacji w warunkach symulowanego kompostowania wygląd badanych materiałów wyraźnie się zmienił — ztraciły one przezroczystość i uległy żółknięciu. Makroskopowy obraz wybranych próbek po degradacji przedstawia rys. 1, a mikroskopowy obraz powierzchni rys. 2. Gładka, jednorodna powierzchnia wyjściowych próbek w wyniku kompostowania stawała się porowata, pojawiały się liczne wydrążenia, których liczba i głębokość rosła wraz z wydłużającym się czasem biodegradacji. Zastosowanie do syntezy diolu o większym ciężarze cząsteczkowym (PCL 1250) skutkowało znacznie większym stopieniem zmian na powierzchni (wydrążenia były bardziej liczne i głębsze, rys. 3) niż w przypadku użycia poli(ϵ -kapolaktonodiolu) PCL 750, co prawdopodobnie wynika z większej liczby podatnych na biodegradację wiązań estrowych w strukturze polimeru.

Strukturalne zmiany biodegradowanych próbek można określić ilościowo, wyznaczając parametry chropowatości, na podstawie analizy profili powierzchni, zarejestrowanych z wykorzystaniem mikroskopu konfokalnego (rys. 4). Zgodnie z oczekiwaniem mikronierówność powierzchni zwiększa się, liczba i wielkość drobnych wzniesień i wgłębień rośnie. Parametry chropowatości powierzchni próbek PUR, przed i po kompostowa-



Rys. 2. Mikroskopowy obraz powierzchni próbek otrzymanych z TMDI, PCL 750 i GLI: a) próbka wyjściowa; próbka poddana biodegradacji trwającej b) 45 dni, c) 75 dni, d) 106 dni

Fig. 2. Microscopic images of the surface of the samples obtained from TMDI, PCL 750 and glycerol: a) initial sample; samples subjected to biodegradation for b) 45 days, c) 75 days, d) 106 days



Rys. 3. Konfokalna projekcja powierzchni po 45 dniach biodegradacji próbek zsyntezowanych z TMDI, GLI i polioliu: a) PCL 750, b) PCL 1250

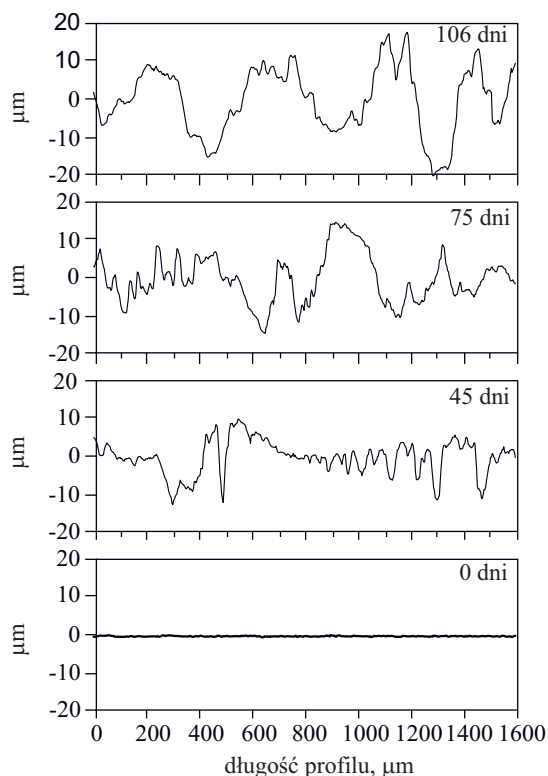
Fig. 3. Confocal projection of the surface of the samples synthesized from TMDI, glycerol and polyols: a) PCL 750, b) PCL 1250, after 45 days of biodegradation

niu w symulowanych warunkach zestawiono w tabeli 1. Im dłuższy jest czas degradacji tym chropowatość powierzchni, wyrażona zarówno jako średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości od linii średniej (R_a), jak i wysokość chropowatości według dziesięciu punktów profilu (R_z), zwiększa się. Świadczy to o postępujących procesach degradacyjnych, osłabiających strukturę powierzchni. Zastosowanie polioliu o większym ciężarze cząsteczkowym (PCL 1250) skutkuje znaczącymi zmianami chropowatości powierzchni próbek po degradacji, w warunkach symulowanego kompostowania, w analogicznym czasie (rys. 5).

T a b e l a 1. Parametry chropowatości powierzchni próbek PUR, przed i po kompostowaniu w symulowanych warunkach

T a b l e 1. Parameters of the surface roughness of PUR samples before and after composting in simulated conditions

Rodzaj polioliu	Czas degradacji, dni	R_a μm	R_z μm	R_t μm	R_q μm	$R_{maks.}$ μm
PCL 750	0	0,092	0,847	0,847	0,124	0,847
	45	4,157	27,574	27,574	5,533	27,574
	75	6,690	24,665	24,665	7,828	24,665
	106	8,284	41,694	47,566	10,376	47,566
PCL 1250	0	0,107	1,086	1,086	0,141	1,086
	45	5,456	25,869	25,869	6,447	25,869



Rys. 4. Profile chropowatości powierzchni poliuretanowych próbek otrzymanych z TMDI, PCL 750 i GLI, poddanych kompostowaniu w symulowanych warunkach, w różnym czasie
Fig. 4. Surface roughness profiles of PUR samples obtained from TMDI, PCL 750 and glycerol subjected to simulated composting conditions for different periods of time

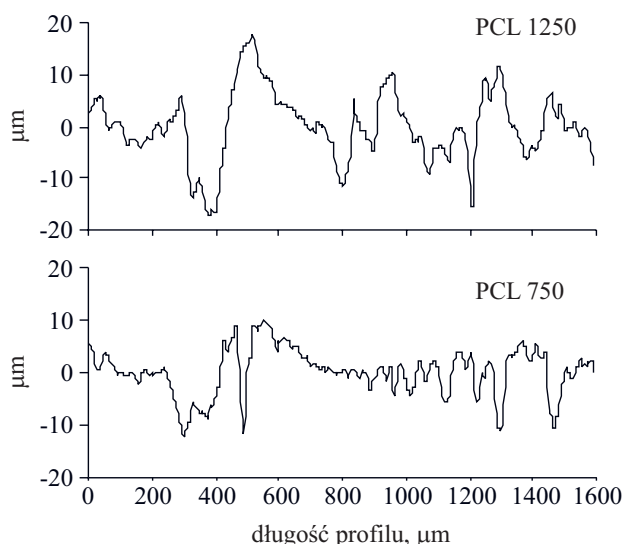
T a b e l a 2. Ubytek masy próbek PUR poddanych kompostowaniu w symulowanych warunkach

T a b l e 2. Weight loss of PUR samples subjected to simulated composting conditions

Rodzaj polioliu	Czas degradacji, dni	Ubytek masy, %
PCL 750	45	11,7
	75	9,7
	106	6,7
PCL 1250	45	7,3

Fizyczne zmiany struktury powierzchni zachodzące podczas procesu biodegradacji znajdują odzwierciedlenie w ubytku masy próbek. Analizowano wpływ czasu biodegradacji na wielkość ubytku masy kształtek (tabela 2). Proces ubytku masy przebiega najefektywniej w pierwszych 45 dniach biodegradacji. Wraz z upływem czasu dynamika ubytku masy się zmniejsza. Taki charakter zmian prawdopodobnie jest efektem stopniowego zasiedlenia biodegradowanego materiału przez bakterie, co skutkuje „pozornym wzrostem” masy związanym z kolonizacją mikroorganizmami.

W celu zobrazowania zmian na poziomie molekularnym, zarejestrowano widma FT-IR badanych poliuretanów (rys. 6). Zaobserwowano charakterystyczne dla PUR pasma absorpcji, odpowiadające drganiom elementów



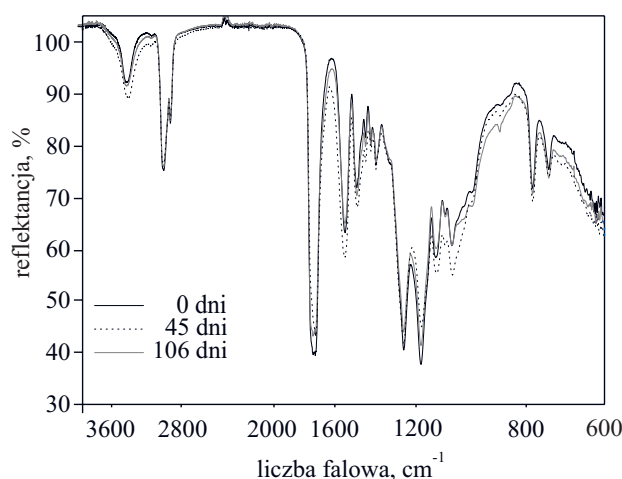
Rys. 5. Profile chropowatości powierzchni PUR otrzymanych z TMDI, GLI i polioli o różnym ciężarze cząsteczkowym, po 45 dniach biodegradacji

Fig. 5. Surface roughness profiles of PUR obtained from TMDI, glycerol and polyols with different molecular weights, after 45 days of biodegradation

strukturalnych tworzących ugrupowanie uretanowe: pasma drgań rozciągających drugorzędowej grupy aminowej N–H przy ok. 3300 cm^{-1} ; pasma drgań rozciągających C=O grupy karbonylowej (tzw. I pasmo amidowe) przy 1710 cm^{-1} ; pasma drgań kombinacyjnych grupy uretanowej (*trans*: 1530 cm^{-1} i *cis*: 1415 cm^{-1}); pasma przy 1163 cm^{-1} , odpowiadające drganiom rozciągającym C–O; pasma drgań rozciągających przy C–N 1234 cm^{-1} ; pasma drgań deformacyjnych N–H przy 700 cm^{-1} .

Po procesie degradacji nastąpiła zmiana intensywności pasm odpowiadających drganiom wiązań NH (rozciągającym i deformacyjnym) oraz C=O i CO, wchodzących w skład wiązania uretanowego i estrowego. Można zauważyć zwiększenie intensywności oraz nieznaczne poszerzenie pasma przy ok. 3300 cm^{-1} , a równocześnie wzrost intensywności pików przy 1527 cm^{-1} , pochodzącego od drgań grupy NH (II pasmo amidowe). Obserwacje te potwierdzają, że biodegradacji ulega wiązanie uretanowe i powstają ugrupowania NH_2 , które mogą tworzyć wiązania wodorowe z grupami karbonylowymi [27]. Wraz z wydłużaniem czasu degradacji nieznacznie ubywa grup aminowych, co można tłumaczyć tym, że obecne w kompozycie mikroorganizmy, po zużyciu łatwo przyswajalnych substancji organicznych pochodzących z pożywki, wykorzystują wytworzone w wyniku biodegradacji wolne grupy NH_2 do zwielokrotnienia ilości swojej biomasy [grupa NH jest jednym z podstawowych składników budulcowych aminokwasów, służących do syntezy enzymów (białek)].

Obserwuje się również zmniejszenie intensywności pasma przy 1163 cm^{-1} , odpowiadającego drganiom rozciągającym C–O grup uretanowych, co potwierdza degradację segmentów sztywnych poliuretanu.

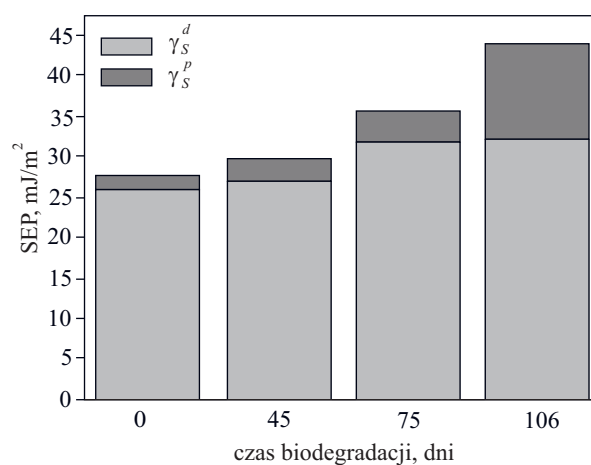


Rys. 6. Widma FT-IR powierzchni kształtek poliuretanowych otrzymanych z TMDI, PCL 750 i GLI, w funkcji czasu biodegradacji

Fig. 6. FT-IR spectra of the surface of polyurethane specimens obtained from TMDI, PCL 750 and glycerol as a function of biodegradation time

Biodegradacja zachodzi równocześnie w obrębie segmentów elastycznych. Rozpad wiązań estrowych znajduje potwierdzenie w zmniejszeniu intensywności pasma drgań przy 1163 cm^{-1} , odpowiadającego drganiom rozciągającym C–O grupy estrowej oraz C=O przy 1710 cm^{-1} . Tworzenie się grup hydroksylowych odzwierciedla natomiast wzrost intensywności przy 1415 cm^{-1} (drgania grupy C–O–H w płaszczyźnie) i 967 cm^{-1} (OH rozciągające poza płaszczyznę) oraz nieznaczne poszerzenie pasma przy ok. 3300 cm^{-1} w obszarze większej liczby falowej.

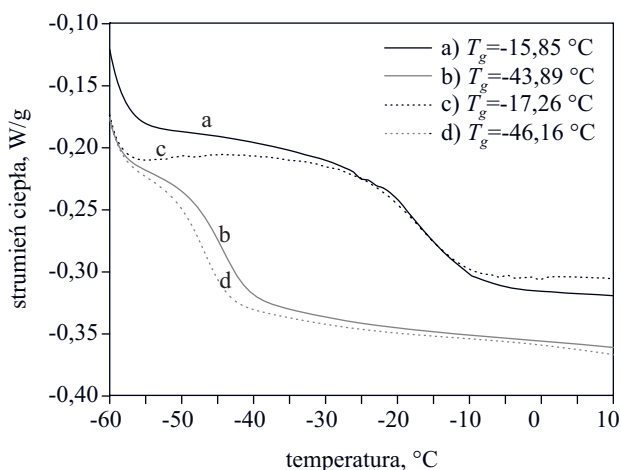
Na podstawie oznaczonych kątów zwilżania obliczono parametry swobodnej energii powierzchniowej (rys. 7).



Rys. 7. Zmiana swobodnej energii powierzchniowej i jej parametrów składowych, w funkcji czasu kompostowania, próbek PUR otrzymanych z TMDI, PCL 750 i GLI

Fig. 7. Changes in the surface free energy and its component parameters as a function of composting time of PUR samples obtained from TMDI, PCL 750 and glycerol

Zasadniczy wpływ na wartość SEP mają oddziaływania dyspersyjne (γ^d_s), składowa polarna (γ^p_s) stanowi jedynie kilka procent całkowitej wartości SEP (5,7 % w przypadku zastosowania PCL 750; 5,1 % w przypadku użycia PCL 1250). Podczas kompostowania, wraz z wydłużającym się czasem degradacji obserwuje się zwiększenie całkowitej wartości swobodnej energii powierzchniowej. Po 45 dniach kompostowania próbek syntezowanych z PCL 750, SEP zwiększyła się o 7 %, natomiast SEP próbek otrzymanych z PCL 1250 wzrosła z 38,25 do 41,51 mJ/m², tj. o 8,5 %. Dalsze kompostowanie nadal prowadzi do wzrostu składowych SEP. Po 106 dniach składowa dyspersyjna zwiększyła się o ok. 20 % natomiast składowa polarna wzrosła aż 10-krotnie. Przyczyną tak dużego wzrostu γ^p_s jest powstawanie na powierzchni próbek dodatkowych polarnych grup funkcyjnych (aminowych, hydroksylowych), co potwierdziły widma FT-IR.

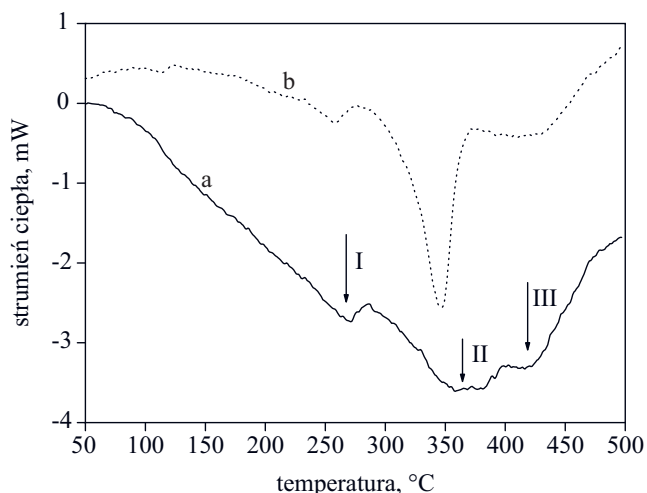


Rys. 8. Termogramy DSC poliuretanów przed degradacją (a – PCL 750, b – PCL 1250) oraz po poddaniu ich kompostowaniu przez 45 dni (c – PCL 750, d – PCL 1250)

Fig. 8. DSC thermograms of polyurethanes before degradation (a – PCL 750, b – PCL 1250) and after composting for 45 days (c – PCL 750, d – PCL 1250)

Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej zarejestrowano temperaturę zeszklenia elastycznych segmentów poliuretanu. Rysunek 8 przedstawia termogramy próbek syntezowanych PUR przed degradacją i po procesie kompostowania w symulowanych warunkach. Położenie pików temperatury zeszklenia segmentów elastycznych zależy od długości łańcucha zastosowanego polioli. Im większy ciężar cząsteczkowy PCL, tym temperatura zeszklenia segmentów elastycznych jest niższa. Po procesie degradacji obserwuje się jedynie nieznaczną zmianę temperatury przemiany szklistej, obserwowaną w przypadku próbek PUR otrzymanych z PCL 1250, co można tłumaczyć zmniejszeniem ciężaru cząsteczkowego tej próbki w wyniku biodegradacji.

Stabilność termiczną próbek przed i po degradacji oznaczano za pomocą analizy termogravimetrycznej. Na



Rys. 9. Termogramy DTA próbek otrzymanych z TMDI, PCL 1250, GLI: przed degradacją (a) oraz po poddaniu ich kompostowaniu przez 45 dni (b)

Fig. 9. DTA thermograms of the samples obtained from TMDI, PCL 1250 and glycerol: before degradation (a) and after composting for 45 days (b)

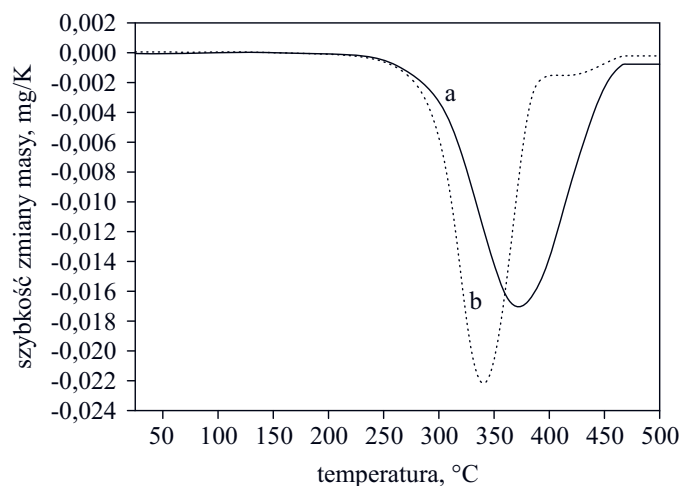
krzywych termogravimetrycznych (rys. 9) zaobserwowano trzy piki endotermiczne: pierwsze minimum (I) przy temp. powyżej 270 °C odpowiada rozkładowi wiązań uretanowych, pik endotermiczny II jest związany z rozpadem wiązań estrowych w poli(kaprolaktono)diolach (temp. powyżej 350 °C), a przemiana III (temp. powyżej 400 °C) jest efektem rozkładu pozostałych wiązań polimeru. Po biodegradacji obserwuje się przesunięcie w stronę niższych wartości temperatury odpowiadającej maksymalnej szybkości ubytku masy oraz temperatury rozkładu wiązań zarówno uretanowych, jak i estrowych, wchodzących w skład segmentów elastycznych (tabela 3, rys. 10). Charakter obserwowanych zmian wynika najprawdopodobniej ze zmniejszania się ciężaru cząsteczkowego badanych próbek i jest niezależny od ciężaru cząsteczkowego polioliu zastosowanego do syntezy.

T a b e l a 3. Temperatura rozkładu wiązań estrowych i uretanowych próbki o składzie TMDI/PCL 1250/GLI, przed i po degradacji

T a b l e 3. Temperature of breakdown of ester and urethane bonds of the PUR sample with composition TMDI/PCL 1250/GLI before and after biodegradation

	Pik DTG	Temperatura rozkładu wiązań, °C	
		-NHC(O)O-	-C(O)O-
Przed degradacją	370,4	274,1	369,1
Po degradacji	339,4	259,0	346,6

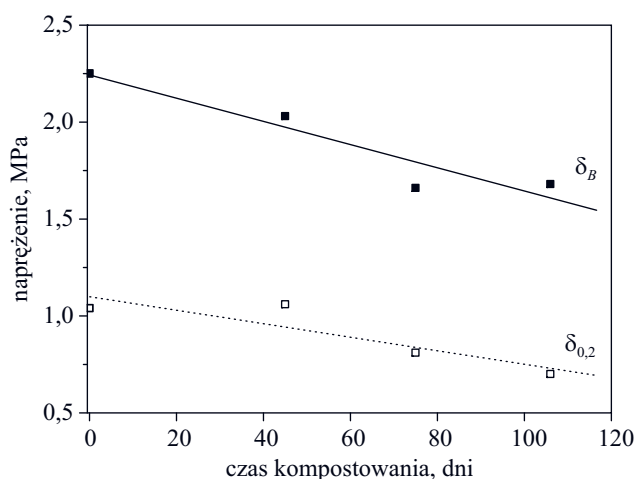
Oceniono również zmiany właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu próbek, zarejestrowane w toku ich kompostowania. Zsyntezowane poliureta-



Rys. 10. Termogramy DTG próbek otrzymanych z TMDI, PCL 1250, GLI przed degradacją (a) oraz po kompostowaniu przez 45 dni (b)

Fig. 10. DTG thermograms of the samples obtained from TMDI, PCL 1250 and glycerol before degradation (a) and after composting during 45 days (b)

ny przed degradacją charakteryzowały się dużą elastycznością, jednak ich wytrzymałość na rozciąganie była niewielka [naprężenie zrywające (σ_B) PUR otrzymanego z PCL 750 wynosiło ok. 2,5 MPa, wydłużenie względne przy zerwaniu (ε_B) ponad 120 %, PUR otrzymanego z PCL 1250 — σ_B 8,1MPa, ε_B ponad 450 %]. Zależność naprężenia w funkcji odkształcenia, próbek poddanych kompostowaniu, ma przebieg typowy dla elastomerów, bez granicy plastyczności z zerwaniem, następującym



Rys. 11. Zmiana parametrów wytrzymałościowych w funkcji czasu biodegradacji próbek poliuretanów otrzymanych z TMDI, PCL 750 i GLI: a) naprężenie przy zerwaniu, b) naprężenie rozciągające przy 0,2 % odkształcenia

Fig. 11. Changes in the strength parameters of polyurethanes obtained from TMDI, PCL 750 and glycerol as a function of biodegradation time: a) fracture strength, b) tensile stress at 0,2 % offset strain

przy maksymalnym obciążeniu próbek. Wraz z wydłużaniem czasu degradacji obserwuje się zmniejszenie szybkości narastania krzywych rozciągania. Naprężenia przenoszone przez próbki po degradacji są coraz mniejsze, maleje zarówno naprężenie zrywające (σ_B), jak i naprężenie rozciągające przy 0,2 % odkształcenia ($\sigma_{0,2}$) (rys. 11). Spadek ten jest spowodowany stopniowym osłabianiem struktury tworzywa w wyniku postępującego procesu biodegradacji, skutkującym utratą elastyczności, mniejszą zwartością struktury i ograniczeniem zdolności do przenoszenia naprężeń.

PODSUMOWANIE

Mikrobiologiczna degradacja poli(estrouretanów), realizowana w warunkach symulowanego kompostowania w wermikulicie — sterylnym, bezzapachowym, nietoksycznym i trwałym inertnym medium nośnym zapewniającym doskonałe rozprowadzanie substancji odżywczych dla mikroorganizmów, zachodzi w wyniku hydrolyzy wiązań zarówno uretanowych, jak i estrowych. Czynniki determinujące stopień biodegradacji są: czas prowadzenia procesu oraz zawartość segmentów elastycznych w strukturze poliuretanu. Badania potwierdzają, że biodegradacja w warunkach symulowanego kompostowania przebiega szybciej wówczas, gdy udział segmentów elastycznych w łańcuchu PUR jest większy. Zastosowanie do syntezy poliuretanu polioliu o odpowiednio długim łańcuchu alifatycznym może jednak prowadzić do tworzenia w makrocząsteczce obszarów częściowo krystalicznych, co w konsekwencji może wpływać na spowolnienie procesów degradacyjnych, które generalnie zachodzą w bezpostaciowych obszarach polimerów.

Podziękowania dla NANOFOCUS AG i Pana mgr. Ireneusza Niemca (NANOFOCUS Polska) za wykonanie obserwacji za pomocą mikroskopu konfokalnego oraz dla Pana mgr. Ryszarda Stagraczyńskiego za obserwacje z wykorzystaniem mikroskopu optycznego, wykonane w Laboratorium Biofizyki PRz, wyposażonym w ramach Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego (ZPORR). Podziękowania również dla firm Perstorp i Evonik Degussa G.m.b.H. za udostępnienie bezpłatnych próbek surowców.

LITERATURA

1. Kijeński J., Polaczek J.: *Polimery* 2004, **49**, 669.
2. Nakajima-Kambe T., Shigeno-Akutsu Y., Nomura N., Onuma F., Nkahara T.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999, **51**, 134.
3. Loredó-Treviño A., Gutierrez-Sanchez G., Rodríguez-Herrera R., Aguilar C. N.: *J. Polym. Environ.* 2012, **20**, 258.
4. Darby R. T., Kaplan A. M.: *Appl. Microbiol.* 1968, **16**, 900.
5. Howard G. T.: „Microbiol Degradation of Xenobiotics”, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2012, str. 371–394.
6. Duguay D. G., Labow R. S., Santerre J. P., McLean D. D.: *Polym. Degrad. Stab.* 1995, **47**, 229.

7. Ciardelli G., Rechichi A., Cerrai P., Tricoli M., Barbani N., Giust P.: *Macromol. Symp.* 2004, **218**, 261.
8. Gautam R., Bassi A. S., Yanful E. K.: *Biotechnol. Lett.* 2007, **29**, 1081.
9. Shi R., Chen D., Liu Q., Wu Y., Xu X., Zhang L., Tian W.: *Int. J. Mol. Sci.* 2009, **10**, 4223.
10. Santerre J. P., Labow R. S., Adams G. A.: *J. Biomed. Mater. Res.* 1993, **27**, 97.
11. Labow R. S., Meek E., Santerre P.: *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1999, **10**, 699.
12. Tang Y. W., Labow R. S., Santerre J. P.: *J. Biomed. Mater. Res.* 2001, **56**, 516.
13. Howard G. T.: *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2002, **49**, 245.
14. Wang S. W., Silva L. F., Kloss J., Munaro M., Souza G. O., Wada M. A., Gomez J. G. C., Zawadzki S., Akcelrud L.: *Macromol. Symp.* 2003, **197**, 255.
15. Tokiwa Y.: „Biopolymers“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim Germany 2003, str. 323–328.
16. Wojturska J.: *Polimery* 2011, **56**, 175.
17. Umare S., Chandure A.: *Chem. Eng. J.* 2008, **142**, 77.
18. Cosgrove L., McGeechan P. L., Handley P. S., Robson G. D.: *Appl. Environ. Microbiol.* 2010, **76**, 810.
19. Shah A., Hasan F., Akhter J., Hameed A., Ahmed S.: *Ann. Microbiol.* 2008, **58**, 381.
20. Kim Y. D., Kim S. C.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **62**, 342.
21. Rutkowska M., Krasowska K., Heimowska A., Steinka I., Janik H.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **76**, 233.
22. Longieras A., Copinet A., Bureau G., Tighzert L.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **83**, 187.
23. Degli-Innocenti F., Bellia G., Tosin M., Kapanen A., Itavaara M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **73**, 101.
24. Bellia G., Tosin M., Floridi G., Degli-Innocenti F.: *Polym. Degrad. Stab.* 1999, **66**, 65.
25. Aranguren M. I., González J. F., Mosiewicki M. A.: *Polym. Test.* 2012, **31**, 7.
26. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikacja warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych“, WNT, Warszawa 2000, str. 108–109.
27. Opera S.: *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 2396.

Otrzymano 24 I 2012 r.

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW
ZAKŁAD TWORZYW SZTUCZNYCH
i Sekcja Tworzyw Sztucznych OW SIMP w Poznaniu
zapraszają na

XII MIĘDZYNARODOWĄ KONFERENCJĘ NAUKOWO-TECHNICZNĄ „Kierunki Modyfikacji i Zastosowań Tworzyw Polimerowych”

Rydzyna, 13–15 maja 2013 r.

Przewodniczący Konferencji: prof. dr hab. inż. Tomasz Sterzyński

Z-ca przewodniczącego: dr hab. Krystyna Kelar, prof. nadzw.

Przewodniczący Komitetu Naukowego: prof. dr hab. inż. Marian Żenkiewicz

Program naukowy Konferencji obejmuje następujące problemy:

- Chemiczna i fizyczna modyfikacja polimerów
- Nanokompozyty polimerowe
- Nowe technologie i urządzenia do przetwórstwa
- Właściwości i zastosowanie modyfikowanych polimerów
- Recykling tworzyw polimerowych
- Polimery i technologie ekologiczne

Forma obrad: referaty plenarne, komunikaty, sesja plakatowa.

Oplata konferencyjna: 1100,00 zł + VAT (do 15 kwietnia 2013 r.).

Oplata obejmuje: materiały konferencyjne, wyżywienie, zakwaterowanie, imprezy towarzyszące.

Terminy: zgłoszenie udziału w konferencji — **15 stycznia 2013 r.**, termin nadsyłania tekstów wystąpień do publikacji — **28 lutego 2013 r.**

Zapraszamy do aktywnego uczestnictwa w konferencji firmy zainteresowane promocją swoich wyrobów i usług oraz poszukujące nowych rozwiązań.

Informacje: dr inż. Monika Knitter, tel. (61) 665-2894, fax. (61) 647-5814,

e-mail: Monika.Knitter@put.poznan.pl, Politechnika Poznańska,

Instytut Technologii Materiałów, Piotrowo 3, 61-138 Poznań

<http://plastics.put.poznan.pl/>