

HALINA KACZMAREK<sup>1)\*</sup>, KRZYSZTOF BAJER<sup>2)</sup>

## Badanie przebiegu biodegradacji kompozytów poli(chlorek winylu)/celuloza

**Streszczenie** — Na podstawie literatury omówiono wpływ czynników zewnętrznych (obecności tlenu, pH środowiska, temperatury) oraz wewnętrznych (budowy chemicznej makrocząsteczek, stopnia krystaliczności, stanu fizycznego materiału) na przebieg procesów biodegradacji polimerów w warunkach naturalnych. Metodą wylewania z roztworów otrzymano kompozyty poli(chlorek winylu)/celuloza z udziałem celulozy 25 %, 50 % lub 75 % mas. Uzyskane próbki przechowywano przez okres 6 miesięcy w glebie leśnej. W toku trwania biodegradacji mierzono pH gleby, oceniano (na podstawie analizy respirometrycznej) stopień biodegradacji próbek (*B*). Metodą termogravimetryczną określano też — wywołaną biodegradacją — zmianę termostabilności. Strukturę wewnętrzną próbek obserwowano mikroskopem optycznym i za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM. Stwierdzono, że biodegradacja kompozytów PVC/celuloza zależy od zawartości polisacharydu i przebiega wydajniej niż samego poli(chloroku winylu), natomiast charakterystyczny dla PVC proces dehydrochlorowania jest hamowany obecnością w kompozycie polimeru naturalnego. Prawdopodobne współsięciowanie międzycząsteczkowe obu składników polimerowych w omawianych kompozytach powoduje wzrost stabilności termicznej degradowanych próbek.

**Słowa kluczowe:** biodegradacja, poli(chlorek winylu), celuloza, kompozyty polimerowe.

### STUDY ON THE COURSE OF BIODEGRADATION OF PVC/CELLULOSE COMPOSITES

**Summary** — On the basis of literature data the effects of external factors (oxygen presence, pH of environment, temperature) and internal ones (chemical structures of macromolecules, crystallization degree, physical state of material) on the course of biodegradation process of polymer in natural conditions were discussed. Poly(vinyl chloride)/cellulose composites, with cellulose part 25, 50 or 75 wt. % (Table 1), were obtained by pouring out from solutions. The samples obtained were stored in forest soil for 6 months. During biodegradation, pH of soil was measured (Table 2) and samples' biodegradation degree (*B*) was evaluated (Fig. 4) on the basis of respiration analysis. Thermal stability change (Fig. 3, 6—8, Table 3) caused by biodegradation was studied by thermogravimetric method. The sample structures were observed using optical microscopy (Fig. 1 and 2) and by atomic force microscopy (AFM) (Fig. 5). It was found that biodegradation of PVC/cellulose composites depended on polysaccharide content and was more effective than PVC itself while dehydrochlorination, characteristic for PVC, was inhibited in the presence of natural polymer. Probable crosslinking among the molecules of both polymeric components in the composites improved thermal stability of the samples degraded.

**Key words:** biodegradation, poly(vinyl chloride), cellulose, polymer composites.

### BIODEGRADACJA POLIMERÓW — WPŁYW CZYNNIKÓW ZEWNĘTRZNYCH I WEWNĘTRZNYCH

Zainteresowanie polimerami biodegradowalnymi nie słabnie od wielu lat, o czym świadczy wzrastająca liczba publikacji na ten temat [1—12]. Podstawowe definicje, metody badań biodegradacji i przegląd odpowiednich norm można znaleźć m.in. w pracach [13—16].

Na przebieg biodegradacji polimerów w środowisku naturalnym wpływ wywiera szereg czynników zarówno

wewnętrznych, jak i zewnętrznych [7—13], mianowicie:

#### *Czynniki wewnętrzne:*

— budowa chemiczna makrocząsteczek (obecność grup hydrofilowych wewnątrz i na końcach łańcuchów, a także występowanie rozgałęzień, struktur usieciowanych, bądź defektów strukturalnych);

— wyjściowy średni ciężar cząsteczkowy i polidispersyjność;

— stopień krystaliczności i taktyczność (próbki o strukturze nieuporządkowanej, o małym stopniu krystaliczności charakteryzują się większą podatnością na degradację);

— udział w kompozycji polimerowej substancji pomocniczych (plastyfikatorów, smarów, stabilizatorów,

<sup>1)</sup> Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

<sup>2)</sup> Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: halina@chem.uni.torun.pl

pigmentów, modyfikatorów, środków antystatycznych itp.);

— stan fizyczny i właściwości próbki (wymiar, np. grubość folii, porowatość i chropowatość powierzchni, chłonność wody);

— obecność promotorów degradacji lub utleniania (*prodegradants, prooxidants*), do których można zaliczyć np. związki metali przejściowych, takie jak stearyniany kobaltu, miedzi bądź żelaza albo ditiokarboaminiany cynku, żelaza lub niklu.

*Czynniki zewnętrzne:*

— skład otoczenia degradującego (inokulum), mianowicie rodzaj i ilość mikroorganizmów lub enzymów;

— pH i temperatura w środowisku degradacyjnym, wilgotność gleby i atmosfery;

— oddziaływanie promieniowania nadfioletowego;

— obecność w otoczeniu tlenu i różnych związków chemicznych (często stanowiących zanieczyszczenia) zdolnych do katalizowania lub inhibitowania badanych procesów.

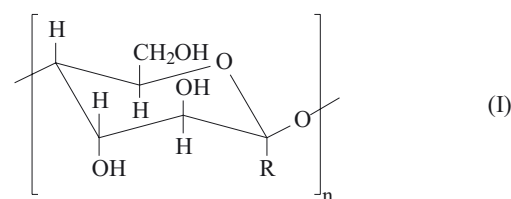
Niektóre z wymienionych czynników mogą działać synergicznie, przyspieszając bądź hamując proces rozkładu polimeru. Przykładem może tu być nieodpowiednia do prawidłowego rozwoju drobnoustrojów za wysoka lub za niska temperatura oraz niekorzystne pH środowiska. Inny przykład to promieniowanie UV — może ono wspomagać rozkład polimerów, powoduje bowiem zarówno pęknięcie łańcuchów, jak i powstawanie w makrocząsteczkach grup hydroksylowych oraz karbonylowych różnego typu, ułatwiając tym samym atak mikroorganizmów; jednocześnie jednak promieniowanie UV jest czynnikiem sterylizującym, a więc w wyniku jego działania podczas procesu biodegradacji następuje zanik kolonii bakterii i zahamowanie biodegradacji.

Głównym czynnikiem wewnętrznym określającym przebieg biodegradacji polimerów jest budowa chemiczna makrocząsteczek. Aczkolwiek polimery to źródło węgla, jednak nie zawsze stanowią one pożywkę dla mikroorganizmów. Wielkość cząsteczkowa związków biodegradowalnych zawiera w swojej strukturze grupy funkcyjne, np. hydroksylowe, karboksylowe, estrowe, eterowe bądź amidowe. Grupy, w skład których wchodzi heteroatom powinny znajdować się w łańcuchu głównym, gdyż ich obecność w podstawnikach (łańcuchach bocznych) nie gwarantuje wydajnej biodegradacji — destrukcja w takim przypadku nie prowadzi do odpowiedniego zmniejszenia średnich ciężarów cząsteczkowych. Często też atak mikroorganizmów jest skierowany na grupy końcowe a zatem im więcej takich grup (niższy stopień polimeryzacji) tym proces rozkładu staje się szybszy. Jest to wówczas typowa biodepolimeryzacja. Ograniczenie długości łańcuchów w polimerach biodegradowalnych do pewnej wartości krytycznej umożliwia ich rozkład biologiczny. Na przykład w poliolefinach biodegradacja przebiega wówczas, gdy średni ciężar cząsteczkowy jest mniejszy od 500 [17].

Również znajdujące się w makrocząsteczkach wiązania podwójne, podatne na proces utleniania, szybko przekształcają się w obecności tlenu w grupy funkcyjne (np. OH lub COOH) i — o ile nie uczestniczyły wcześniej w sieciowaniu — stanowią źródło pożywienia mikrobów.

Do grupy polimerów biodegradowalnych zalicza się m.in. poli(alkohol winylowy), poli(kwas mlekowy), poli(kwas walerianowy), poli(kwas glikolowy), polikaprolakton, poliestry alifatyczne, poli(tlenek etylenu), glikol polioksyetylenowy, poliamidy, poliuretany oraz biopolimery pochodzenia zarówno zwierzęcego (białka oraz kauczuki naturalne), jak i roślinnego (polisacharydy, skrobia, celuloza, chityna, chitozan).

W naturalnych polisacharydach o wzorze ogólnym:



gdz: R = H - celuloza,

R = NH-CO-CH<sub>3</sub> - chityna,

R = NH<sub>2</sub> - chitozan

najbardziej podatne na pęknięcie jest wiązanie glikozydowe, czyli mostek tlenowy łączący pierścienie glukozowe. Skrobia — o analogicznej jak celuloza jednostce powtarzalnej — jest mieszaniną poliglukanu liniowego (amylozy) i rozgałęzionego (amylopektyny). Dzięki temu stopień uporządkowania skrobi jest mniejszy niż celulozy o budowie liniowej i wysokim stopniu krystaliczności, zatem większa jest jej podatność na biodegradację.

Niektóre z polimerów zawierających grupy wrażliwe na działanie drobnoustrojów nie ulegają jednak szybkiemu rozkładowi w środowisku naturalnym jeżeli przeciwdziałają temu procesowi inne niesprzyjające czynniki strukturalne, np. wysoki stopień krystaliczności (w poliamidach) lub usieciowania (w tworzywach usieciowanych termicznie w toku przetworstwa).

Duże znaczenie dla przebiegu biodegradacji, oprócz obecności atomów węgla, tlenu, azotu, siarki i fosforu niezbędnych w procesach metabolizmu drobnoustrojów, ma też hydrofilowość degradowanych makrocząsteczek. Zdolność polimerów do absorbowania wody jest bowiem czynnikiem sprzyjającym biodegradacji ponieważ woda uczestniczy w transporcie do wewnętrznych warstw tworzywa enzymów wywołujących reakcje biochemicznego rozkładu. Biodegradowalne są zatem polimery hydrofilowe, które pochłaniając wodę ulegają hydrolizie.

Biodegradację zdecydowanie utrudnia obecność w łańcuchu głównym, oprócz grup umożliwiających rozkład biologiczny, pierścieni aromatycznych [np. w poli(tereftalanie etylenu)].

Większość wytwarzanych na dużą skalę polimerów syntetycznych to produkty bardzo odporne na działanie mikroorganizmów; stanowią je m.in. poliolefiny (polietylen, polipropylen) i polimery winylowe [poli(chlorek winylu), politetrafluoroetylen].

Znane są bakterie, np. z grupy *Pseudomonas*, mające bardzo małe wymagania pokarmowe i zdolne do wykorzystywania jako źródła pożywienia związków wielocząsteczkowych zarówno łatwo-, jak i trudnoprzyswajalnych. Uważa się, że aczkolwiek wszystkie polimery ulegają biodegradacji, to w przypadku, gdy proces ten jest bardzo powolny i długotrwały, produkty w nim uczestniczące nie mogą być zaliczone do materiałów biodegradowalnych.

Celem przedstawionej w niniejszej publikacji pracy było zbadanie przebiegu biodegradacji kompozytów poli(chlorek winylu)/celuloza otrzymanych metodą wylewania z roztworów. Wcześniejsze nasze badania bio- i fotodegradacji dotyczyły kompozytów PVC/celuloza uzyskiwanych metodą wytlaczania [18, 19]. Kompozyty o wspomnianym składzie są już produkowane i stosowane, ale wiedza dotycząca ich podatności na degradację w środowisku [20–22] jest niekompletna.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Do badań stosowano handlowy suspensyjny poli(chlorek winylu) PVC S70 o liczbie K = 70 (Anwil SA Włocławek) oraz celulozę w postaci proszku (z firmy Sigma). Jako kompatybilizatora użyto 3-aminopropylotrimetoksylsilanu [ $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ] o symbolu AM (firmy Sigma).

### Otrzymywanie kompozytów

Sporządzano odrębne 6-proc. roztwory PVC oraz celulozy w *N,N*-dimetyloacetamidzie (DMAc). W przypadku celulozy konieczne było dodanie LiCl, gdyż proces rozpuszczania w DMAc zachodzi dopiero w wyniku jej oddziaływania z kompleksem DMAc-LiCl [23, 24]. Roztwory mieszało następnie w temperaturze pokojowej w ciągu 10 min i wylewano na płytki szklane w celu odparowania rozpuszczalnika. Suszenie odbywało się w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza w temp. ok. 60 °C. Wysuszone próbki przepłukiwano wodą destylowaną w celu usunięcia wykrystalizowane-

go LiCl i ponownie suszono. Otrzymywano folie polimerowe grubości 50–70 µm. Skład tak otrzymanych poszczególnych kompozytów przedstawia tabela 1. Przygotowano także próbki obu indywidualnych polimerów. W celu określenia wpływu dodatku kompatybilizatora na PVC i celulozę badano próbki zarówno bez, jak i z jego udziałem (2/100 cz. mas.).

### Biodegradacja próbek

Oceniane próbki polimerów zakopywano w glebie leśnej (bez zanieczyszczeń i cząstek o wymiarach większych niż 2 cm) na głębokości ok. 5 cm. Biodegradację prowadzono w temperaturze pokojowej i w warunkach średniej wilgotności gleby wynoszącej 25 %. Maksymalny czas biodegradacji nie przekraczał 6 miesięcy. Próbki do analizy pobierano systematycznie co 4 tygodnie, dokładnie płukano je wodą destylowaną a następnie suszono i ważono (w celu określenia ubytku masy). Każdorazowo analizowano 3 identyczne próbki danego rodzaju (tzn. folie tej samej grubości i powierzchni).

### Metodyka badań

— Skład stosowanej gleby i zawartość w niej mikroorganizmów oznaczono w Zakładzie Mikrobiologii Wydziału BiNoZ UMK w Toruniu [25]. Zawartość węgla, azotu i fosforu organicznego w glebie wynosiła: C = 1,67 %, N = 0,078 % i P = 0,0243 %. Sumaryczna liczebność bakterii wynosiła  $25 \cdot 10^6$ /g suchej masy gleby. Analiza mikrobiologiczna [26, 27] wykazała dominującą obecność grzybów celulolitycznych: *Trichocladium* sp. i *Chaetomium* sp. a także bakterii zdolnych do rozkładu skrobi oraz karboksymetylocelulozy ( $1,16\text{--}1,48 \cdot 10^6$ /g masy suchej gleby), natomiast bakterie rozkładające błonnik obecne były w niewielkiej ilości (100,3/g masy suchej gleby). Zidentyfikowano 5 szczepów bakterii z rodzaju *Micrococcus* i 4 szczepy z rodzaju *Arthrobacter*.

— Wartość pH i wilgotność gleby, w której przechowywano próbki, kontrolowano systematycznie używając pH-metru typu Soil pH & Moisture Tester (Takamura Electric Works, Ltd, Tokio).

— Stopień biodegradacji (*B*) oceniano metodą respirometryczną [8, 9, 15], zgodnie z obowiązującymi normami (ASTM Standard: D6002-96, 2002 i ASTM Standard: D6400-99, 2002). Próbki z glebą (w stosunku masowym 1:6) umieszczano w kolbach, przez które przepuszczano strumień powietrza niezawierającego CO<sub>2</sub> [uprzednio przechodzącego przez system płuczek z roztworami NaOH i Ba(OH)<sub>2</sub>]. Wydzielany w toku przebiegających procesów biologicznych CO<sub>2</sub> absorbowano w mianowanym roztworze Ba(OH)<sub>2</sub>, który codziennie w ciągu 1 miesiąca miareczkowano roztworem HCl w obecności fenoloftaleiny. Masę powstałego podczas biodegradacji CO<sub>2</sub> [*m* CO<sub>2</sub> (test)] wyznaczano na podstawie różnicy stężenia Ba(OH)<sub>2</sub> na początku testu i po określonym czasie jego trwania (por. [15]).

T a b e l a 1. Skład badanych kompozytów PVC/celuloza  
T a b l e 1. Compositions of studied PVC/cellulose composites

Składnik kompozycji wyjściowej	Części masowe						
	100	100	75	50	25	0	0
PVC	100	100	75	50	25	0	0
Celuloza	0	0	25	50	75	100	100
Aminosilan Am	0			2			0



— Analizę termogravimetryczną wykonywano przy użyciu aparatu firmy Thermal Analysis SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA. Próbkę o masie ok. 5 mg umieszczano w tygielku korundowym i ogrzewano do temp. 600 °C z szybkością 5°/min. Z uzyskanych termogramów wyznaczano temperaturę początku procesu rozkładu ( $T_0$ ) oraz temperaturę w chwili jego maksymalnej szybkości ( $T_{maks.}$ ). Obliczano także ubytki masy na każdym etapie degradacji termicznej oraz sumaryczny ubytek masy w temp. 550 °C ( $\Delta m$ ). Wyniki opracowywano za pomocą programu TA Universal Analysis.

— Strukturę wewnętrzną próbek obserwowano z zastosowaniem mikroskopu optycznego z kontrastem fazowym, firmy Motic.

— W metodzie mikroskopii sił atomowych (AFM) stosowano tryb oscylacyjny (*tapping mode*), wykorzystując przy tym mikroskop ze skanującą sondą SPM produkcji Veeco (Digital Instrument); skład zestawu obejmował urządzenie kontrolujące NanoScope IIIa i Quadrex, mikroskop MultiMode oraz skaner typu E z maksymalnym obszarem skanowania  $10 \times 10 \times 2,5 \mu\text{m}$ .

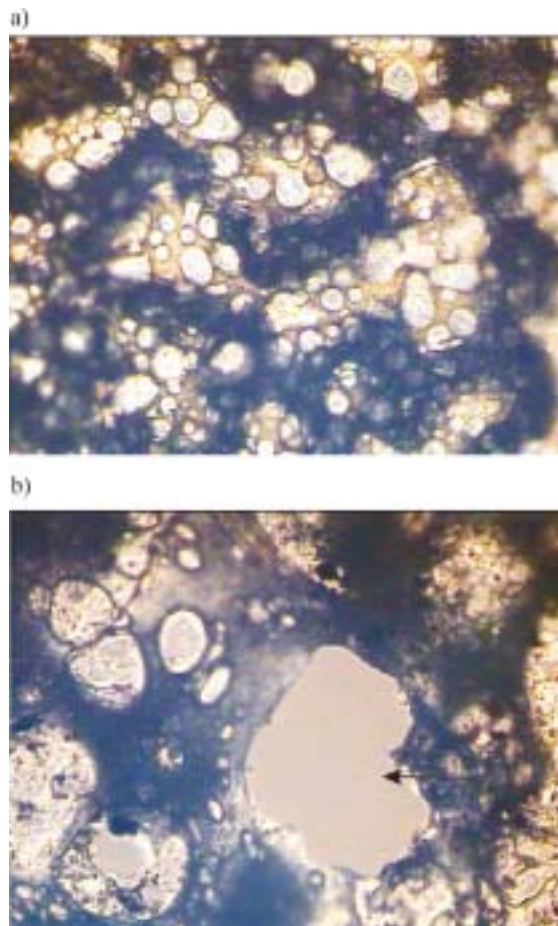
## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Zmiana morfologii

Folie sporządzone z indywidualnych składników kompozytów (PVC oraz celulozy) odznaczały się dużą przezroczystością, natomiast w wyniku ich zmieszania otrzymywano folie mętne pomimo zastosowania kompatybilizatora. Strukturę wewnętrzną kompozytu i wymiary domen przed i po okresie biodegradacji można łatwo ocenić na podstawie zdjęć mikroskopowych (rys. 1). Jak widać (rys. 1b), zawarta w kompozycie celuloza ulega całkowitej biodegradacji (puste miejsca oznaczone strzałką).

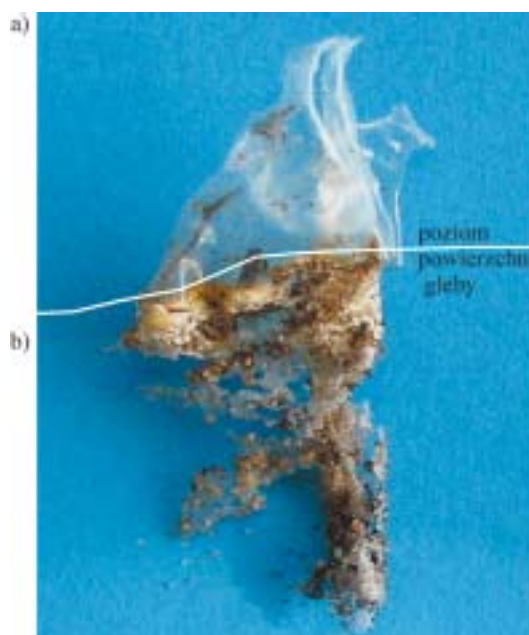
Próbki zarówno samej celulozy (rys. 2), jak i kompozytów PVC/celuloza (por. rys. 2 [14]) poddane biodegradacji w glebie ulegały wyraźnej widocznej nieuzbrojonym okiem destrukcji — mechanizm biodegradacji celulozy opisano już w literaturze [28—30]. Stwierdziliśmy również, że przechowywana w glebie w takich samych warunkach próbka PVC bez dodatku celulozy nie wykazywała wyraźnych zmian morfologii powierzchni.

Szybki rozkład celulozy w kompozytach z PVC już po 1 miesiącu przechowywania w glebie uniemożliwił pomiar ich właściwości mechanicznych — próbki stawa-



Rys. 1. Zdjęcie mikroskopowe próbki kompozytu PVC/25 % mas. celulozy przed (a) i po 6 miesiącach (b) biodegradacji w glebie leśnej (powiększenie 10×); strzałka wskazuje puste miejsce po zdegradowanej celulozie

Fig. 1. Microphotographs of PVC/cellulose (25 wt. %) composite sample before (a) and after (b) 6 month biodegradation in a forest soil (magnification 10 times); arrow shows the empty space with missing degraded cellulose



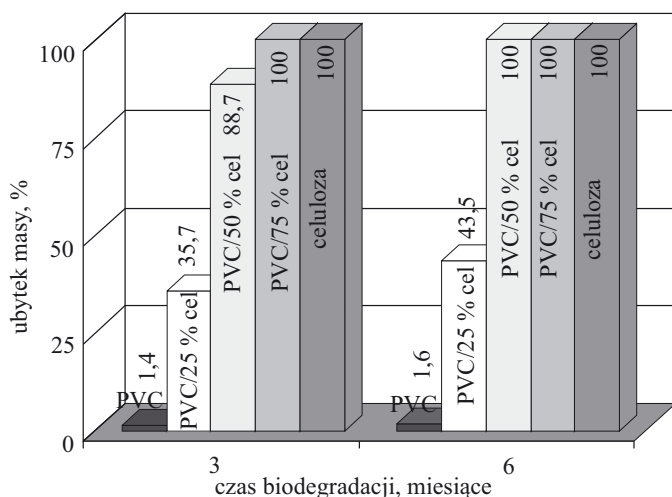
Rys. 2. Zdjęcie mikroskopowe folii celulozowej po 20 dniach biodegradacji w glebie leśnej: niedegradowana część folii — (a), biodegradowana część błony — (b); zaznaczono poziom powierzchni gleby

Fig. 2. Microphotographs of cellulose film after 20 day biodegradation in a forest soil: non-degraded film part — (a), biodegraded part — (b); soil surface is marked

ły się zbyt kruche. Naprężenie zrywające folii wykonanej z PVC bez dodatku celulozy — w przypadku próbki zawierającej silanowy kompatybilizator Am, jak i bez jego udziału — po 6 miesiącach zmniejszyło się natomiast zaledwie o ok. 5–10 % (błąd pomiaru  $\pm 1$ –2 %).

### Ubytek masy

Biodegradacja celulozy a także kompozytów PVC/celuloza w glebie leśnej powodowała duże ubytki masy próbek dochodzące nawet do 100 %. Folie z PVC (z dodatkiem lub bez kompatybilizatora), praktycznie biorąc, nie ulegały biodegradacji w ciągu 6 miesięcy przechowywania w glebie (ubytek masy 1,6 % mieści się w granicach błęd pomiaru) (rys. 3).



Rys. 3. Ubytek masy PVC, celulozy i kompozytów PVC/celuloza po różnych okresach biodegradacji w glebie leśnej  
Fig. 3. Weight loss of PVC, cellulose and their composites after various periods of biodegradation in forest soil

Próbki czystej celulozy oraz kompozyty PVC/75 % mas. celulozy rozkładały się w glebie całkowicie już po 3 miesiącach biodegradacji, a próbka zawierająca 50 % mas. biopolimeru — dopiero po 6 miesiącach. Dodatek celulozy w ilości 25 % mas. powodował rozpad kompozytu w ok. 43 % po 6-miesięcznej degradacji w glebie, co stanowi wielokrotne zintensyfikowanie tego procesu w porównaniu z degradacją czystego PVC.

Jak widać, ubytek masy próbek kompozytu PVC/celuloza był większy niż wyjściowa masa tego polisacharydu w mieszaninie. Wynika to głównie z fragmentacji próbki, która staje się tak krucha, że nie można jej odzyskać z gleby całkowicie. Uzyskiwane wyniki nie mogą więc być w pełni miarodajne.

Wspomniane już niewielkie pogorszenie wytrzymałości mechanicznej samego PVC przechowywanego w glebie sugeruje, że w tym polimerze również zachodzą procesy degradacyjne. W przypadku kompozytu

PVC/celuloza, po degradacji i ubytku z niego celulozy tworzą się w matrycy liczne dziury ułatwiające dostęp wody, tlenu i mikroorganizmów do wnętrza próbki, co zwiększa jednocześnie prawdopodobieństwo reakcji chemicznych (również z udziałem czynników biologicznych).

### Zmiany pH gleby w toku biodegradacji kompozytów

Przechowywanie folii z PVC w glebie w ciągu 6 miesięcy doprowadziło do niewielkiego zmniejszenia jej pH (o ok. 0,5), co może sugerować dehydrochlorowanie polimeru (tabela 2). Proces ten zachodzi w przypadku PVC nawet podczas jego starzenia bez udziału agresywnych czynników degradujących (takich jak promieniowanie UV lub wysoka temperatura). Należy dodać, że pH gleby niezawierającej próbek folii w praktyce nie zmieniało się z upływem czasu pomiaru. Nie zaobserwowano też wpływu udziału kompatybilizatora w biodegradowanych próbkach na zmiany pH gleby.

T a b e l a 2. Zmiana pH gleby w toku biodegradacji PVC oraz kompozytów PVC/celuloza

T a b l e 2. Changes of pH of soil during biodegradation of PVC and PVC/cellulose composites

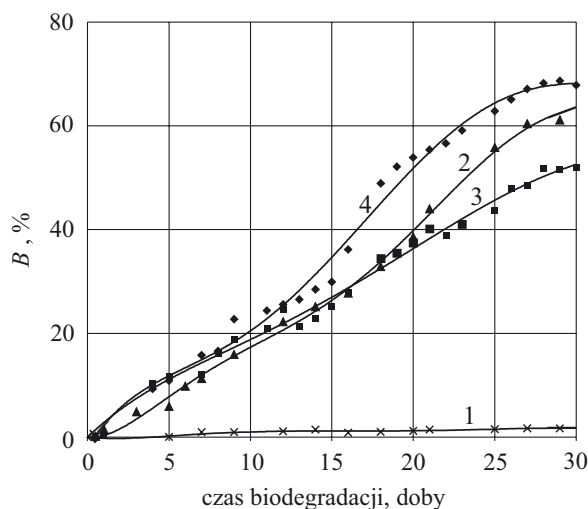
Czas biodegradacji	Próbka	pH
0 miesięcy	gleba wyjściowa <sup>*)</sup>	6,4–6,5
3 miesiące	PVC, PVC + Am kompozyty PVC/celuloza	6,3–6,4 6,4–6,5
6 miesięcy	PVC, PVC + Am kompozyty PVC/celuloza	5,9–6,1 6,3–6,4

<sup>\*)</sup> Zmiana pH gleby wyjściowej (bez próbek polimerowych) po 6 miesiącach mieściła się w granicach błęd doświadczalnego ( $\pm 0,1$  jednostki pH, tj. ok. 1,6 %).

Znacznie mniejsza niż w przypadku czystego PVC (mieszcząca się w granicach błęd pomiaru) zmiana pH w toku biodegradacji kompozytów PVC/celuloza wskazuje na stabilizujący wpływ polimeru naturalnego na procesy biologicznego dehydrochlorowania PVC. Podobną tendencję zaobserwowaliśmy w odniesieniu do biodegradowanych próbek kompozytu plastyfikowany PVC/celuloza otrzymanych metodą wytlaczenia [19].

### Stopień biodegradacji

Zmiany stopnia biodegradacji (*B*) próbek przechowywanych w glebie leśnej, oceniane w toku procesu metodą respirometryczną, przedstawia rys. 4. Według publikacji [16], polimer jest uznawany za biodegradowalny, gdy jego stopień biodegradacji po 28 dobach wynosi co najmniej 60 %. Zaledwie dwie próbki spośród badanych przez nas spełniały ten warunek, mianowicie celuloza (*B* = 61 %) oraz kompozyt PVC/75 % mas. celulozy (*B* = 68 %). Aczkolwiek wartości te są obarczone dużym błędem



Rys. 4. Zmiana stopnia biodegradacji ( $B$ ) w toku procesu: PVC — 1, celulozy — 2 oraz kompozytów PVC/50 % mas. celulozy — 3, PVC/75 % mas. celulozy — 4

Fig. 4. Change of biodegradation degree ( $B$ ) during the process: PVC — 1, cellulose — 2 and their composites: PVC/cellulose (50 wt. %) — 3, PVC/cellulose (75 wt. %) — 4

dem pomiaru, sięgającym w niektórych przypadkach 10 %, to jednak na ich podstawie można wnioskować — zgodnie z przewidywaniami — że wzrost zawartości w kompozycie celulozy sprzyja wydajniejszej biodegradacji próbek. PVC bez dodatku celulozy, praktycznie biorąc, nie ulega biodegradacji (rys. 4, krzywa 1) (po 30 dobach wartość  $B$  wynosi ok. 2 %).

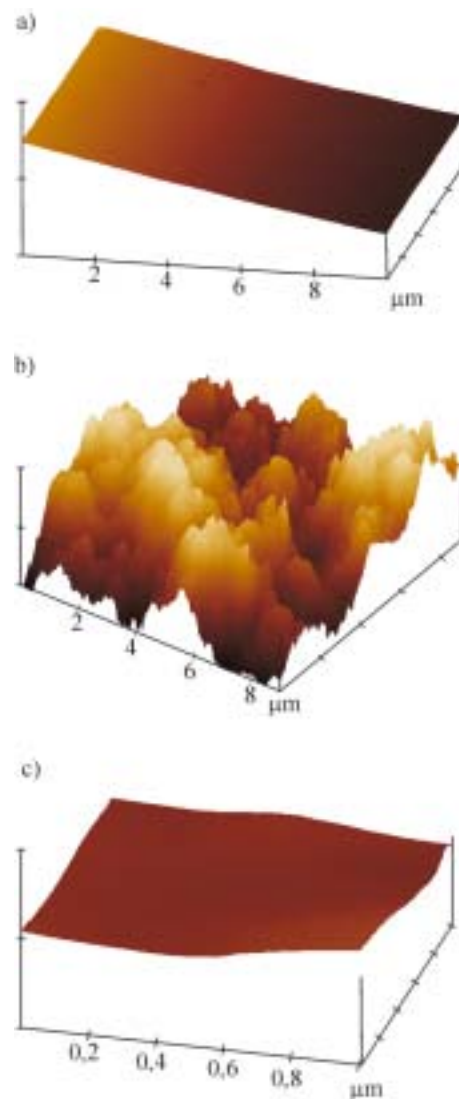
Interesującym zjawiskiem jest wyraźnie większy stopień biodegradacji kompozytu PVC/75 % mas. celulozy niż samej celulozy degradowanych w ciągu 30 dób.

Biorąc pod uwagę wyniki ubytku masy można zatem stwierdzić, że PVC ulega nie tylko fizycznej fragmentacji spowodowanej usuwaniem celulozy z matrycy ale również częściowej biodegradacji wskutek działania mikroorganizmów.

Przyczyną wydajnej biodegradacji próbek kompozytu PVC/celuloza może być stanowiąca efekt heterogeniczności układu znaczna chropowatość powierzchni widoczna na zdjęciach AFM (rys. 5). Tak silnie rozwinięta powierzchnia próbki (rys. 5b) ułatwia adsorpcję wody z enzymami dostarczonymi przez mikroorganizmy. Charakteryzuje się też ona dużo większą liczbą miejsc aktywnych niż płaskie powierzchnie obserwowane w przypadku próbek czystego PVC (rys. 5a) bądź czystej celulozy (rys. 5c).

### Stabilność termiczna

Analizie derywatograficznej poddano próbki, które po 6 miesiącach przechowywania w glebie leśnej nie uległy całkowitej degradacji (PVC oraz PVC/25 % mas. celulozy) oraz próbki niedegradowane. Stwierdzono, że przechowywanie kompozytów w glebie wpływa na zmianę ich stabilności termicznej.



Rys. 5. Obrazy AFM niedegradowanych próbek: PVC — (a), kompozytu PVC/75 % mas. celulozy — (b) i samej celulozy — (c)

Fig. 5. AFM images of the samples of non-degraded PVC — (a), PVC/cellulose (75 wt. %) — (b) and cellulose itself — (c)

Poli(chlorek winylu) ulega rozkładowi termicznemu dwuetapowo w zakresach wartości temperatury ok. 200—350 °C i 350—500 °C przypisywanych, odpowiednio, dehydrochlorowaniu i następnemu pękaniu makrocząsteczek [31]. Główny etap degradacji termicznej celulozy (ok. 250—300 °C) jest poprzedzony procesem odwodnienia w temperaturze <250 °C. Kompatybilizator (Am) nieco poprawia stabilność termiczną zarówno PVC (wzrost  $T_0$  o 4 °C), jak i celulozy (wzrost  $T_0$  do wartości 200 °C, tj. o 22 °C, tabela 3).

Na termogramach kompozytów PVC/celuloza (rys. 6) można wyróżnić trzy etapy rozkładu termicznego. Na pierwszym etapie przebiegającym w przedziale temp. 230—250 °C zachodzi dehydrochlorowanie PVC, na drugim zaś (263—332 °C) degradacji ulega celuloza. Odpowiednie wartości  $T_{maks.1}$  i  $T_{maks.2}$  maleją ze wzrostem zawartości celulozy w kompozycie. Trzeci etap degradacji,



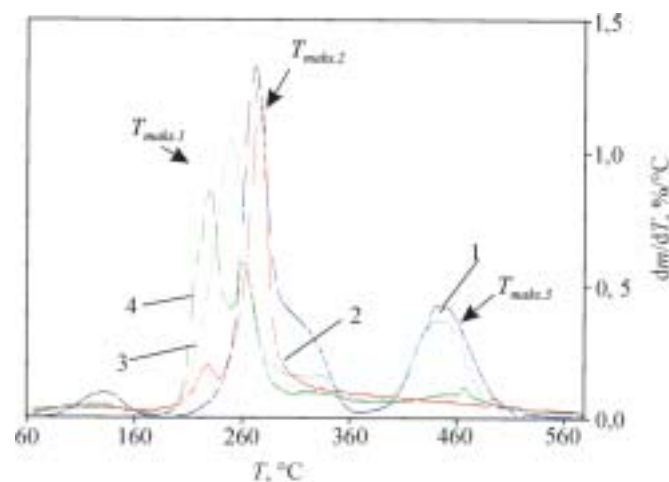
czyli rozkład PVC, jest mało istotny dla naszych rozważań i nie będzie tu omawiany.

**Tabela 3.** Zmiana parametrów termicznych PVC oraz kompozytu PVC/25 % mas. celulozy po 6 miesiącach biodegradacji w glebie (dla porównania podano też charakterystykę termiczną niedegradowanej celulozy zawierającej Am)

**Tabela 3.** Changes of thermal parameters of PVC and PVC/cellulose (25 wt. %) composite after 6 month biodegradation in the soil. Thermal characteristics of non-degraded cellulose containing Am is given for comparison

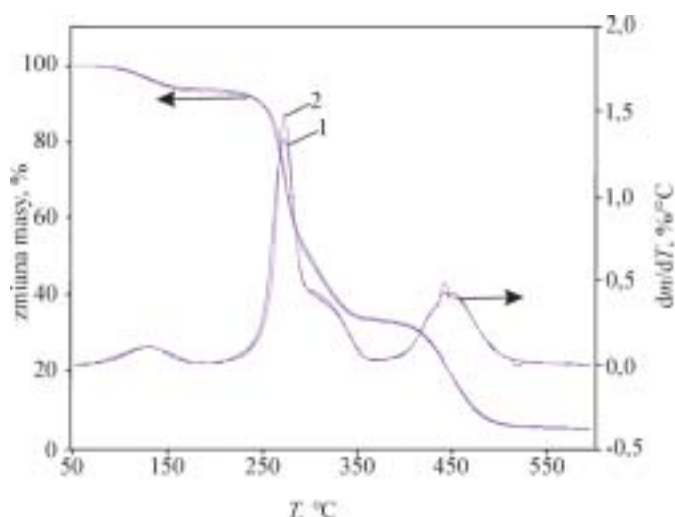
Próbka	Czas biodegradacji	$\Delta m$ %	$T_0$ °C	$T_{maks.1}$ °C	$T_{maks.2}$ °C
PVC + Am	0	95	204	273	—
	6 miesięcy	95	214	273	—
PVC + 25 % celulozy + Am	0	92	177	250	332
	6 miesięcy	83	189	272	—
Celuloza + Am	0	66	200	—	267

Krzywe TG i DTG próbek poddanych półrocznej biodegradacji (rys. 7 i 8, tabela 3) różnią się od termogramów próbek niedegradowanych, zwłaszcza wyraźnie w odniesieniu do kompozytu. W przypadku PVC obserwuje się wzrost (ok. 10 °C) temperatury początku degradacji  $T_0$ , podczas gdy inne parametry termiczne, praktycznie biorąc, nie zmieniają się (tabela 3). Kilkuprocentowy ubytek masy w zakresie 70–160 °C (rys. 7) świadczy o wydzielaniu z polimeru pozostałości rozpuszczalnika, który nie uległ podczas przechowywania w glebie wyekstrahowaniu wodą i nadal był związany z polime-

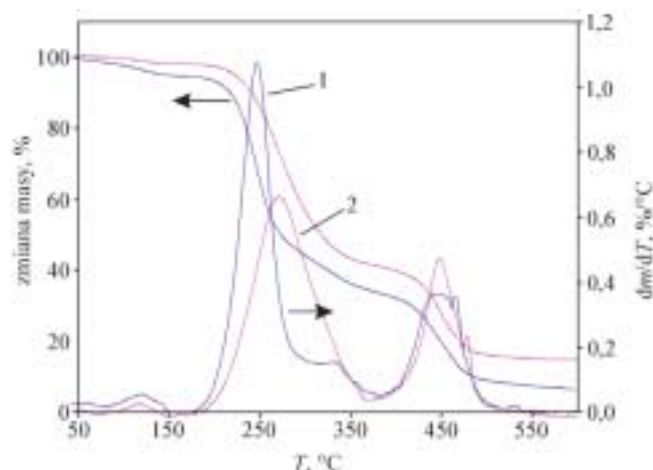


**Rys. 6.** Krzywe DTG: PVC — 1, celulozy — 2 i kompozytów (z dodatkiem Am) PVC/25 % mas. celulozy — 3, PVC/75 % mas. celulozy — 4

**Fig. 6.** DTG curves of: PVC — 1, cellulose — 2 and their composites (with Am addition): PVC/cellulose (25 wt. %) — 3, PVC/cellulose (75 wt. %) — 4



**Rys. 7.** Krzywe TG i DTG PVC: niedegradowany — 1, po 6 miesiącach przechowywania w glebie leśnej — 2  
**Fig. 7.** TG and DTG curves of PVC: 1 — non-degraded sample, 2 — after 6 month storage in a forest soil



**Rys. 8.** Krzywe TG i DTG kompozytu PVC/25 % mas. celulozy: niedegradowany — 1, po 6 miesiącach przechowywania w glebie leśnej — 2

**Fig. 8.** TG and DTG curves of PVC/cellulose (25 wt. %) composite PVC: 1 — non-degraded sample, 2 — after 6 month storage in a forest soil

rem. Na krzywej DTG kompozytu PVC/25 % mas. celulozy po 6 miesiącach przechowywania w glebie jest widoczne intensywne maksimum w temp. 272 °C (rys. 8). Przesunięcie maksimum szybkości dehydrochlorowania PVC w kierunku wyższej temperatury może wskazywać na powstawanie wiązań kowalencyjnych pomiędzy PVC a degradowaną celulozą i tworzenie się usieciowanego układu o większej stabilności termicznej. Również temperatura  $T_0$  biodegradowanej kompozycji jest wyższa o ok. 12 °C od  $T_0$  próbki niedegradowanej. Jednocześnie zanik pikę pochodzącego od celulozy niezwiązanej z matrycą (por. rys. 6) świadczy o jej całkowitej, wcześniejszej biodegradacji.

Na podstawie analizy termogravimetrycznej stwierdzono, że odporność termiczna kompozytów PVC/celuloza jest mniejsza niż PVC, ale po biodegradacji następuje wzrost ich termostabilności. Prawdopodobnie jest to spowodowane wspomnianym współściowaniem makrocząsteczek PVC i celulozy nie tylko w warunkach podwyższonej temperatury (w toku analizy termicznej), ale już podczas długotrwałego przechowywania w glebie. Niewielki lecz powtarzalny wzrost wartości  $T_0$  (o 10 °C) czystego PVC (zarówno bez, jak i z dodatkiem Am) po przechowywaniu w glebie potwierdza zmiany w strukturze chemicznej makrocząsteczek zachodzące w tym okresie.

#### WNIOSKI

Kompozyty PVC/celuloza ulegają wydajnej biodegradacji podczas przechowywania w glebie leśnej, zwłaszcza w przypadku dużego udziału ( $\geq 50$  % mas.) polimeru naturalnego. Dominująca w procesie jest biodegradacja celulozy i fragmentacja matrycy PVC. Obecność celulozy nieznacznie hamuje proces dehydrochlorowania PVC, charakterystyczny dla niestabilizowanego poli(chloroku winylu); jest to prawdopodobnie związane z powstawaniem wiązań kowalencyjnych między PVC a degradowaną celulozą.

Wyniki pomiarów respirometrycznych oraz niewielkie zmiany pH gleby sugerują, że pod wpływem mikroorganizmów zawartych w glebie również PVC, a nie tylko celuloza, ulega częściowej biodegradacji. Potwierdzeniem tego przypuszczenia jest pogorszenie właściwości mechanicznych (zmniejszenie naprężenia zrywającego) próbek samego PVC przechowywanych w glebie.

Stabilność termiczna biodegradowanych kompozytów nieco wzrasta w porównaniu ze stabilnością próbek niedegradowanych, co potwierdza sugerowane uprzednio powstawanie wiązań kowalencyjnych pomiędzy częściowo zdegradowanymi łańcuchami obydwu składników. Proces ten może przebiegać już w glebie, wyjaśnienie mechanizmu bioreakcji zachodzących w kompozytach PVC/celuloza wymaga jednak dalszych szczegółowych badań.

*Pani prof. dr hab. Hannie Dahm i Jej Współpracownikom z Zakładu Mikrobiologii Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu dziękujemy za wykonanie analiz mikrobiologicznych gleby.*

#### LITERATURA

1. Łabuźek S., Nowak B., Pająk J.: *Polimery* 2006, **52**, 27.
2. Cofta G., Borysiak S., Doczekalska B., Garbarczyk J.: *Polimery* 2006, **52**, 276.
3. Tudorachi N., Lipsa R.: *Polimery* 2006, **52**, 425.
4. Zaborski M., Piotrowska M., Żakowska Z.: *Polimery* 2006, **52**, 534.
5. Adamus G., Dacko P., Musioł M., Sikorska W., Sobota M., Biczak R., Herman B., Rychter P., Krasowska K., Rutkowska M., Kowalczyk M.: *Polimery* 2006, **52**, 539.
6. Liber-Kneć A., Kuciel S., Dziadur W.: *Polimery* 2006, **52**, 571.
7. Domb A. J., Kost J., Wiseman D. M.: „Handbook of Biodegradable Polymers”, Harwood Academic Publishers, Singapore 1997.
8. Hamilton J. D., Sutcliffe R.: „Ecological Assessment of Polymers”, Van Nostrand Reinhold, USA 1997.
9. Halim Hamid S.: „Handbook of Polymer Degradation”, Sec. Edition, Marcel Dekker Inc. New York 2000.
10. Mucha M.: „Polimery a ekologia”, Politechnika Łódzka, Łódź 2002.
11. Żakowska H.: „Opakowania biodegradowalne”, Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Opakowań, Warszawa 2003.
12. Praca zbiorowa: „Handbook of Biodegradable Polymers” (red. Bastioli C.), Rapra Technology Limited, Novamont 2005.
13. Chandra R., Rustgi R.: *Prog. Polym. Sci.* 1998, **23**, 1273.
14. Kaczmarek H., Bajer K.: *Polimery* 2006, **51**, 716.
15. Bajer K., Kaczmarek H.: *Polimery* 2007, **52**, 13.
16. Krzan A., Hemjinda S., Miertues S., Corti A., Chiellini E.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 2819.
17. Praca zbiorowa: „Degradable Polymers. Principles and Applications” (red. Scott G., Gilead D.), Chapman & Hall, London 1995.
18. Kaczmarek H., Bajer K., Podgórski P.: *Polymer J.* 2005, **37**, 340.
19. Kaczmarek H., Bajer K.: *J. Polym. Sci., Part B* 2007, **45**, 903.
20. Anonim: *Polimery* 2004, **49**, 64 (wg Eur. Plast. News, 2003, **30**, nr 5, 20).
21. Kaczmar J. W., Pach J., Kozłowski R.: *Polimery* 2006, **51**, 722.
22. Rudawska A., Zajchowski S.: *Polimery* 2007, **52**, 453.
23. Cao Y., Tan H.: *Carbohydrate Res.* 2002, **337**, 1291.
24. Bocek A. M.: *Russ. J. Appl. Chem.* 2003, **76**, 1711.
25. Wyniki nieopublikowane: Smykowska D.: „Badania nad mikrobiologicznym rozkładem polimerów typu polipropylen i polichlorek winylu”, praca magisterska, UMK, Toruń 2004.
26. Allen O. N.: „Experiments in Soil Bacteriology”, Burgess Publ. Co., Minneapolis 1951.
27. Paul E. A., Clark F. E.: „Mikrobiologia i biochemia gleb”, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2000.
28. Jonas R., Farah L. F.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **59**, 101.
29. Lynd L. R., Weimer P. J., van Zyl W. H., Pretorius I. S.: *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 2002, **66**, 506.
30. Cao Y., Tan H.: *Carbohydrate Res.* 2002, **337**, 1291.
31. Troitskii B. B., Troitskaya L. S.: *Eur. Polym. J.* 1999, **35**, 2215.

Otrzymano 26 XI 2007 r.