

MARIA RUTKOWSKA<sup>\*)</sup>, KATARZYNA KRASOWSKA,  
ALEKSANDRA HEIMOWSKA, IZABELA STEINKA

Wyższa Szkoła Morska  
Katedra Chemii  
ul. Morska 83, 81-225 Gdynia  
e-mail: rutmaria@wsm.gdynia.pl

## Wpływ modyfikacji poli( $\epsilon$ -kapolaktonu) na jego biodegradację w warunkach naturalnych

### EFFECT OF POLY( $\epsilon$ -CAPROLACTONE) MODIFICATION ON ITS BIODEGRADATION IN NATURAL ENVIRONMENTS

**Summary** — Effect of various modifiers and processing additives on poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) biodegradation rate under natural conditions (in compost with activated sludge and in seawater) was investigated. Tests included starch, chalk or processing additives (*i.e.* poly(ethyl-butyl acrylate) with oxidant (EBA), or Master Batch (MB) system consisting of PE-LD and erucic and oleic acid amides) modified PCL. Characteristic parameters of both environments were controlled throughout the biodegradation (Tables 1 and 2). Biodegradation of PCL was assessed based on changes in weight, intrinsic viscosity, tensile strength, surface morphology and crystallinity characteristics (Tables 3—6, Fig. 1). Susceptibility of PCL to biological degradation caused by macro- and micro-organisms present in the natural environment was confirmed. Biodegradation of unmodified PCL lasts 6 weeks in compost and 7 weeks in seawater. Chalk does not affect PCL biodegradability rate, whereas introduction of starch accelerates the process. Modification of PCL using processing additives reduced its susceptibility to attack by microorganisms present in the natural environment, thus, prolonging the biodegradation. Microscopic observations and DSC measurements confirmed two-stage enzymatic degradation of PCL, whereby the amorphous phase is degraded first, with the polymer crystalline phase following.

**Key words:** poly( $\epsilon$ -caprolactone), biodegradation, activated sludge, compost, seawater, modification, two-phase degradation process.

Obserwowany od wielu lat dynamiczny rozwój produkcji i stosowania materiałów polimerowych wiąże się w znacznym stopniu z ich dużą odpornością na działanie czynników zarówno abiotycznych, jak i biotycznych. Te korzystne z punktu widzenia wytwarzania i użytkowania cechy są jednak postrzegane jako wady, gdyż po wykorzystaniu materiały takie stanowią uciążliwy balast dla środowiska; znaczna ich część wcześniej lub później staje się odpadami i trafia na wysypisko śmieci albo jest topiona w morzach i oceanach.

Dlatego też obecnie wiele uwagi skupia się na poszukiwaniu nowych technologii i na wytwarzaniu materiałów, które miałyby cechy jak najbardziej zbliżone do

cech polimerów stosowanych obecnie, ale ulegałyby degradacji pod wpływem makro- i mikroorganizmów — także w środowisku naturalnym.

Degradacja środowiskowa polimeru obejmuje mechanizmy foto-, chemo- i biodegradacji, na które, oprócz czynników klimatycznych (np. wiatr, deszcz, światło słoneczne) wpływają też zwierzęta, mikroorganizmy i enzymy. Często różne czynniki, działając synergicznie, prowadzą do rozkładu materiału polimerowego.

Alifatyczne poliestry stanowią obecnie najbardziej interesującą grupę polimerów, które mogą być degradowane zarówno w kontakcie z żywymi organizmami, jak i w warunkach środowiska naturalnego. Przykładem alifatycznego poliestru, który ulega mikrobiologicznemu rozkładowi, jest poli( $\epsilon$ -kapolakton) (PCL) [1—5].

<sup>\*)</sup> Autor, do którego należy kierować ewentualną korespondencję.

Zgodnie z literaturą, degradacja poliestrów alifatycznych w środowisku naturalnym może być rezultatem ataku enzymatycznego lub zwykłej hydrolizy wiązań estrowych, bądź też obu tych mechanizmów jednocześnie [6–9].

Celem naszej pracy było zbadanie wpływu różnych modyfikujących dodatków na szybkość biodegradacji PCL w warunkach naturalnych.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Badane materiały

Badaniami objęto następujące polimery:

— niemodyfikowany PCL ( $M_w = 80\ 000$ ), o nazwie handlowej „TONE 787”, firmy Union Carbide;

— niemodyfikowany PCL ( $M_w = 80\ 000$ ), o nazwie handlowej „CAPA 680”, firmy Solvay;

— PCL modyfikowany skrobią, o nazwie handlowej „Mater-Bi” klasy Z, pochodzący z firmy Novamont;

— PCL „CAPA 680” modyfikowany węglanem wapnia (kredą) (60% PCL/40%  $\text{CaCO}_3$ ), firmy Solvay;

— PCL „TONE 787” modyfikowany poli(akrylanem etylenowo-butyloowym) — kopolimerem EBA zawierającym 17% akrylanu butylu i przeciwutleniacz (90% PCL/10% EBA), otrzymany z The Royal Institute of Technology w Sztokholmie;

— PCL „TONE 787” modyfikowany układem (Master Batch — MB) składającym się z polietylenu małej gęstości oraz amidów kwasu erukowego i oleinowego (97% PCL/3% MB), otrzymany z The Royal Institute of Technology w Sztokholmie.

### Środowisko biodegradacji

Badania obejmowały biodegradację PCL w dwóch naturalnych środowiskach:

— W przyźnie kompostowej z udziałem osadu czynnego, który jest wyspecjalizowaną biocenozą złożoną z różnych drobnoustrojów (m.in. *Micrococcaceae*, *Enterobacteriaceae*, *Bacteriaceae*, *Pseudomonadaceae*, *Cytophagaceae*, *Thiobacteriaceae*, *Arthrobacteriaceae*, *Propionibacteriaceae* i *Lactobacillaceae*). Odwodniony osad ściekowy bezpośrednio przerobiono na kompost, wykorzystując przy tym metodę wapniową (0,45–0,55 kg CaO na 1 kg suchej masy osadu), dzięki której zniszczono zawarte w osadzie chorobotwórcze bakterie i jaja pasożytów, odkwaszono środowisko oraz nadano osadowej masie ziemi, gruzelkowatą strukturę. Próbki PCL umieszczono w specjalnym koszu w środku przyzmy kompostowej, którą dodatkowo obłożono słomą w celu utrzymania odpowiednich warunków dla rozwoju mikroorganizmów (temperatury, wilgotności). Przyzma kompostowa została utworzona na terenie gdyńskiej oczyszczalni ścieków (PEWIK sp. z o.o.).

— W wodzie morskiej przy Nabrzeżu Norweskim w Gdyni w pobliżu statku Polskiego Ratownictwa Okrę-

towego „Kapitan Poinc”. Próbki PCL umieszczono w koszu o wymiarach 40×40×20 cm, wykonanym z perforowanej blachy ocynkowanej i zawieszonym na linie, na głębokości dwóch metrów pod powierzchnią morza. Perforacja kosza umożliwiała zarówno swobodny przepływ wody morskiej, jak i dostęp do degradowanego materiału mikroorganizmów oraz rozpuszczonych w wodzie enzymów.

Biodegradację niemodyfikowanego PCL „TONE 787” oraz PCL modyfikowanego skrobią, układem Master Batch lub EBA prowadzono w 1999 roku, a przedmiotem badań w 2000 r. był niemodyfikowany PCL „CAPA 680” i PCL modyfikowany kredą.

### Metodyka badań

#### Badania środowiska kompostu

W celu poznania warunków panujących w kompoście prowadzono pomiary następujących charakterystycznych parametrów kompostu:

— temperatury,

— wartości pH (przy użyciu pH-metru „Teleko” model N 5172f),

— procentowej zawartości suchej masy metodą suszenia w temp. 105°C do stałej masy i oznaczania zawartości wilgoci (wg BN-88/91103-07),

— aktywności dehydrogenaz w kompoście, w wyniku pomiaru ilości trifenyloformazanu (TF) wytworzonego z chlorku trifenyloctanowego (TTC) [10] metodą spektrofotometryczną (za pomocą kolorymetru „Spectol”, długość fali 490 nm).

#### Badania próbek PCL

Stopień biodegradacji próbek PCL (w postaci pasków o wymiarach 20×150×0,4 mm) w kompoście i w wodzie morskiej w warunkach naturalnych oceniano badając:

— zmiany masy (w %) próbek z wykorzystaniem wagi „Gibertini E 42s”;

— graniczną liczbę lepkościową próbek (metodą ekstrakcji) przed i w trakcie biodegradacji (wiskozymetr Ostwalda, temp. 25°C, benzen jako rozpuszczalnik) [wg PN-93/C-89430 (ISO 1628/1:1984)];

— zmiany morfologii powierzchni modyfikowanego PCL (mikroskop optyczny „ALPHAPHOT-2YS2-H” wyposażony w aparat fotograficzny „NikonF90X”) — próbki obserwowano w świetle odbitym bez polaryzatora, stosując powiększenie 1:270;

— zmiany krystaliczności próbek metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC, kalorymetr „Perkin Elmer DSC7/Unix”) w przedziale temperatury od -20°C do 160°C, stosując szybkość ogrzewania 20°C/min i chłodzenia 10°C/min;

— naprężenie zrywające próbek polimerowych oznaczane w maszynie wytrzymałościowej do prób statycznych na rozciąganie Fu 1000e (wg PN-81/C-89092).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

## Warunki panujące w środowiskach naturalnych

W tabeli 1 przedstawiono charakterystyczne parametry kompostu, a w tabeli 2 — parametry wody Morza Bałtyckiego otrzymane z Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Gdyni.

Tabela 1. Charakterystyczne parametry kompostu  
Table 1. Characteristics of compost

Rok i miesiąc		Parametry			
		temperatura, °C	pH	wilgotność kompostu %	aktywność dehydrogenaz molTF/(mg.s.m.o.)
1999	sierpień	28,6	7,5	61,7	0,0644
	wrzesień	19,1	7,8	59,7	0,0443
	październik	15,1	7,1	40,5	0,0393
2000	czerwiec	17,6	7,8	42,4	0,0197
	lipiec	18,2	5,8	45,8	0,0568
	sierpień	19,2	6,3	43,5	0,0485

Tabela 2. Charakterystyczne parametry Morza Bałtyckiego  
Table 2. Characteristics of the Baltic Sea water

Rok i miesiąc		Parametry				
		temperatura °C	pH	zawartość Cl <sup>-</sup> g/kg	zawartość O <sub>2</sub> cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	zasolenie ppt
1999	czerwiec	11,4	8,38	3,95	8,75	7,14
	lipiec	19,3	8,11	3,35	7,62	5,93
	sierpień	21,6	8,47	3,24	7,49	5,76
2000	czerwiec	17,6	8,53	2,92	7,55	5,36
	lipiec	20,3	8,17	3,28	7,57	5,58
	sierpień	19,3	8,78	3,21	7,42	6,01

Tabela 3. Ubytki masy (w %) modyfikowanego i niemodyfikowanego PCL podczas degradacji w kompoście i w wodzie morskiej  
Table 3. Weight loss (in %) of modified and unmodified PCL on degradation in compost and in seawater

Typ PCL	Środowisko	Czas degradacji (tygodnie)						
		1	2	3	4	5	6	7
Niemodyfikowany „TONE 787”	kompost	6,7	7,7	30,2	52,9	62,0	rozkład	
	woda morska	5,2	16,8	31,6	41,0	52,7	86,7	rozkład
Modyfikowany skrobią „Mater Bi Z”	kompost	17,0	62,8	72,3	rozkład			
	woda morska	4,0	9,8	20,8	89,6	rozkład		
Modyfikowany dodatkiem 10% EBA	kompost	4,6	6,0	15,7	29,5	51,7	72,6	rozkład
	woda morska	2,4	8,0	20,6	38,9	74,4	89,7	rozkład
Modyfikowany dodatkiem 3% MB	kompost	5,2	7,0	25,1	33,7	58,8	80,7	rozkład
	woda morska	2,5	7,7	21,2	38,7	64,5	74,4	rozkład
Niemodyfikowany „CAPA 680”	kompost	1,3	5,6	77,6	86,3	rozkład		
	woda morska	1,7	3,5	10,7	20,7	33,8	rozkład	
Modyfikowany dodatkiem 40% CaCO <sub>3</sub>	kompost	1,0	5,6	81,9	86,3	rozkład		
	woda morska	2,4	5,5	15,1	34,4	57,3	rozkład	

Porównując charakterystyczne parametry obu tych naturalnych środowisk w 1999 roku można stwierdzić, że średnia temperatura panująca w wodzie wynosiła ok. 18°C, natomiast w kompoście ok. 21°C, czyli była bardziej zbliżona do temperatury korzystnej z punktu widzenia rozkładu biologicznego (20—60°C) [11]; przy czym większe wahania temperatury występowały w kompoście. Widoczne są także różnice w odczynie poszczególnych środowisk. Średnia wartość pH w kompoście wynosiła 7,47 (odczyn obojętny), a w wodzie morskiej 8,32 (odczyn zasadowy), a więc nieznacznie przekraczała wartość pH (5—8) zalecaną do biodegradacji [11].

Wilgotność kompostu wyraźnie zmalała w okresie inkubacji próbek polimerowych. Wraz ze spadkami wilgotności zmniejsza się aktywność dehydrogenaz w kompoście. Temperatura ok. 20°C i obojętny lub zasadowy odczyn środowiska prawdopodobnie sprzyjają rozwojowi bakterii psychrofilnych i niektórych psychrotroficznych [12]. Zasolenie wody morskiej podczas prowadzonego doświadczenia nieznacznie się zmniejszyło. Zawartość tlenu w początkowym okresie sprzyjała rozwojowi epilitycznej mikroflory tlenowej; prawdopodobnie jej metabolizm przyczyniał się do wzrostu stopnia degradacji polimerów.

W 2000 roku temperatura kompostu była niższa niż preferowana dla procesów biodegradacyjnych [11]. Zaobserwowano duże wahania wartości pH; średnia jego wartość wynosiła 6,6, a więc odczyn środowiska był lekko kwaśny. Wilgotność utrzymywała się na dość stałym, niskim poziomie, a mimo to nastąpił wzrost aktywności dehydrogenaz w toku inkubacji próbek. Niska temperatura i lekko kwaśne środowisko z dostępem tlenu sprzyjały prawdopodobnie rozwojowi psychrotroficznych tlenowych grzybów strzępkowych [12].

## Zmiany masy próbek po biodegradacji

Postęp prowadzonej w kompoście z udziałem osadu czynnego oraz w wodzie morskiej biodegradacji modyfikowanego i niemodyfikowanego PCL śledzono na podstawie procentowych zmian masy. Jak wynika z tabeli 3, biodegradacja niemodyfikowanego PCL w obu tych naturalnych środowiskach była bardzo szybka i potwierdziła wrażliwość tego polimeru na atak żywych organizmów. Po 5–6 tygodniach inkubacji polimeru w kompoście następowało rozproszenie próbki, natomiast w wodzie morskiej okres ten wynosił 6–7 tygodni.

Zaobserwowane w pierwszym tygodniu biodegradacji w kompoście bardzo wyraźne różnice w ubytku masy próbek niemodyfikowanego PCL pochodzących z dwóch różnych firm były prawdopodobnie spowodowane różnymi warunkami środowiskowymi podczas tego procesu. Niemodyfikowany PCL „TONE 787” biodegradowano w 1999 roku, kiedy to warunki panujące w kompoście sprzyjały degradacji enzymatycznej [11] i wówczas odnotowano pięciokrotnie większy ubytek masy (6,7%) niż w 2000 roku w przypadku próbek również niemodyfikowanego „CAPA 680” (1,3%).

Dane zamieszczone w tabeli 3 wskazują, że wprowadzenie do PCL dodatków wpłynęło na szybkość biodegradacji zarówno w kompoście, jak i w wodzie morskiej. Już w pierwszym tygodniu inkubacji w kompoście można było zaobserwować największy ubytek masy (17%) PCL modyfikowanego skrobią. Wynikało to prawdopodobnie przede wszystkim z konsumpcji skrobi przez makro- i mikroorganizmy, wiadomo bowiem, że skrobia jest łatwo degradowana przez różnorodne grzyby, drożdże i bakterie.

Dodatek  $\text{CaCO}_3$  nie zmieniał stopnia biodegradacji w pierwszym tygodniu i ubytki masy tak modyfikowanego PCL są zbliżone do wyników dotyczących niemodyfikowanego PCL. Natomiast dodatek EBA lub MB spowodował mniejsze ubytki masy w początkowej fazie inkubacji w kompoście w porównaniu z niemodyfikowanym PCL „TONE 787”.

Wpływ dodatków modyfikujących PCL na szybkość biodegradacji w wodzie morskiej był inny niż w kompoście. Największy ubytek masy podczas pierwszego tygodnia inkubacji wykazał niemodyfikowany PCL (5,2%) — większy niż PCL modyfikowany skrobią (4%). Degradacja skrobi przez makro- i mikroorganizmy bytujące w środowisku wody morskiej była prawdopodobnie powolniejsza od enzymatycznej degradacji PCL. Ubytek masy PCL modyfikowanego węglanem wapnia po pierwszym tygodniu inkubacji w wodzie morskiej był natomiast większy od ubytku w kompoście i od ubytku masy niemodyfikowanego PCL. Mogło to być spowodowane wymywaniem  $\text{CaCO}_3$  z PCL w środowisku wody morskiej. Niewielkie zmiany masy w wodzie morskiej odnotowano w pierwszym tygodniu w przypadku PCL z MB i z EBA.

Podobną tendencję wpływu poszczególnych środków modyfikujących na proces biodegradacji PCL w kompoście i w wodzie morskiej, jaką zaobserwowano w pierwszym tygodniu inkubacji, odnotowano w dalszym przebiegu procesu.

Modyfikacja skrobią wyraźnie przyspieszała biodegradację PCL w obu badanych środowiskach, jednakże szybkość biodegradacji w wodzie morskiej była mniejsza niż w kompoście. Już po 4 tygodniach oddziaływania kompostu zaobserwowano rozproszenie, co nie oznacza jednak zakończenia biodegradacji. Zgodnie z procesem kompostowania, biologiczna degradacja powinna przebiegać w dalszym ciągu aż do chwili, gdy polimer ulegnie rozkładowi do wody i dwutlenku węgla z udziałem mikroorganizmów występujących w środowisku naturalnym [13]. W wodzie morskiej PCL modyfikowany skrobią ulegał rozproszeniu po 5 tygodniach.

Modyfikacja PCL węglanem wapnia nie wpływała w istotnym stopniu na ostateczny czas rozproszenia PCL w obu naturalnych środowiskach. Zgodnie z literaturą, dodatek  $\text{CaCO}_3$  do PCL może z jednej strony katalizować rozrywanie wiązań estrowych i w ten sposób przyspieszać degradację, a z drugiej — zubożać końcowe grupy karboksylowe, spowalniając degradację [6].

Porównując zmiany masy próbek PCL biodegradowanych w wodzie morskiej i w kompoście można stwierdzić, że ostateczne rozproszenie próbek niemodyfikowanego PCL oraz jego mieszanin ze skrobią i węglanem wapnia w środowisku wody morskiej wymaga dłuższego czasu. Obserwowane przy tym dużo mniejsze zmiany masy w wodzie morskiej w porównaniu ze zmianami występującymi w kompoście są prawdopodobnie spowodowane inną mikroflorą obu tych środowisk. Wiadomo bowiem, że w kompoście żyje liczna populacja bakterii termofilnych, promieniowców i grzybów [14], podczas gdy w wodzie morskiej przeważającą mikroflorę stanowią organizmy psychrofilne, wykazujące znacznie mniejszą dynamikę przemian enzymatycznych niż drobnoustroje występujące w kompoście.

Biodegradacja w kompoście PCL modyfikowanego EBA i MB przebiegała z mniejszą szybkością niż niemodyfikowanego PCL.

Modyfikacja za pomocą MB miała na celu poprawienie niektórych właściwości przetwórczych, jak również zapobiegnięcie sklejanu się folii polimerowej podczas produkcji i w toku końcowego zastosowania [15]. Większe ubytki masy PCL z MB po degradacji w kompoście niż odpowiednie ubytki masy PCL z EBA były prawdopodobnie spowodowane tym, że MB zawierający polietylen i związki organiczne (amidy kwasów erukowego i oleinowego) jest łatwiej przyswajalny przez makro- i mikroorganizmy; te ostatnie wykorzystują np. związki azotowe, a więc amidy, do budowy własnych białek. Jednak obecny w układzie PE-LD nie jest podatny na działanie enzymów, wiadomo bowiem, że najważniejszym etapem powolnej degradacji PE jest utlenianie [16].

Ponadto, mniejsze zmiany masy PCL modyfikowanego EBA były prawdopodobnie skutkiem znacznej odporności głównego łańcucha węglowodorowego modyfikatora na atak mikroorganizmów bytujących w kompoście. Większe zmiany masy nastąpiły w tym układzie po biodegradacji w wodzie morskiej, a nie w kompoście. Mogło to być wywołane łatwiejszym dostępem promieniowania słonecznego do powierzchni próbek w środowisku wody morskiej, co prawdopodobnie ułatwiło degradację głównego łańcucha węglowodorowego.

Wprowadzenie do PCL dodatków poślizgowych i zapobiegających sklepaniu się folii ma charakter fizyczny i w związku z tym należy się liczyć z ich migracją na powierzchnię folii polimerowej, co zapewne utrudnia powierzchniową degradację enzymatyczną wiązań estrowych. Dodatki procesowe (EBA, MB) wyraźnie więc zmniejszają szybkość degradacji PCL w kompoście.

### Zmiany granicznej liczby lepkościowej

Określono graniczną liczbę lepkościową wybranych próbek PCL przed i w trakcie biodegradacji. Wyniki zawiera tabela 4.

**Tabela 4.** Wpływ biodegradacji w warunkach naturalnych na graniczną liczbę lepkościową (dl/g) próbek niemodyfikowanego i modyfikowanego PCL

**Tabela 4.** Effect of biodegradation under natural conditions of modified and unmodified PCL samples on intrinsic viscosity (dl/g)

Próbka	Środowisko	Czas biodegradacji (tygodnie)			
		0	2	4	6
Niemodyfikowany PCL	kompost	1,04	0,53	0,36	[-] <sup>1)</sup>
	woda morska		0,25	0,17	[-]
90% PCL/10% EBA	kompost	1,22	1,12	0,8	[-]
	woda morska		0,84	0,64	[-]
97% PCL/3% MB	kompost	1,03	0,77	0,61	[-]
	woda morska		0,87	0,68	

<sup>1)</sup> [-] — Rozproszenie polimeru w środowisku bądź duże zniszczenie próbek.

W miarę upływu czasu biodegradacji następuje spadek granicznej liczby lepkościowej (GLL), na podstawie którego w sposób pośredni można wnioskować o zmniejszaniu się ciężaru cząsteczkowego PCL. Po biodegradacji w obu naturalnych środowiskach największe zmniejszenia wartości GLL wykazał niemodyfikowany PCL.

PCL modyfikowany EBA charakteryzował się większymi spadkami GLL po biodegradacji w wodzie morskiej, co może być związane ze wspomnianym już łatwiejszym dostępem promieniowania słonecznego do powierzchni polimeru lub naprężeniami mechanicznymi związanymi z falowaniem wody w morzu, a to z kolei mogło wpłynąć na degradację głównego łańcucha węglowodorowego EBA. Obserwowane zmiany wartości GLL próbek mogą również wskazywać na udział hyd-

rolizy chemicznej wiązań estrowych w trakcie procesu. Jednak dopiero dokładne oznaczenie ciężarów cząsteczkowych pozwoli na ocenę, jaki jest wzajemny stosunek udziału degradacji enzymatycznej (powierzchniowej) i hydrolitycznej w biodegradacji PCL.

### Właściwości wytrzymałościowe

Wprowadzenie środków modyfikujących do PCL wywiera wpływ na właściwości mechaniczne, o czym świadczą dane zawarte w tabeli 5.

**Tabela 5.** Wpływ biodegradacji w warunkach naturalnych na naprężenie zrywające [MPa] modyfikowanych i niemodyfikowanych próbek PCL

**Tabela 5.** Effect of biodegradation under natural conditions of modified and unmodified PCL samples on tensile strength (MPa)

Próbka	Środowisko	Czas biodegradacji, tygodnie				
		0	1	2	3	4
Niemodyfikowany PCL „TONE 787”	kompost	19,5	4,23	4,15	[-] <sup>1)</sup>	[-]
	woda morska		1,7	1,6	1,5	1,2
„Mater-Bi Z” (PCL + skrobia)	kompost	15,15	5,0	[-]	[-]	[-]
	woda morska		3,3	0,7	0,09	[-]
90% PCL „TONE 787” /10% EBA	kompost	20,2	7,09	3,24	[-]	[-]
	woda morska		14,6	12,1	1,7	1,2
97% PCL „TONE 787” /3% MB	kompost	21,2	9,46	5,22	4,17	[-]
	woda morska		9,4	7,2	4,4	2,2
Niemodyfikowany PCL „CAPA 680”	kompost	19,04	4,08	0,83	[-]	[-]
	woda morska		9,15	5,82	3,21	0,84
60% PCL „CAPA 680” /40% CaCO <sub>3</sub>	kompost	8,44	2,86	1,3	[-]	[-]
	woda morska		3,76	2,56	1,70	0,27

<sup>1)</sup> [-] — Podział próbki na fragmenty.

Próbki niemodyfikowanego PCL, mimo iż pochodziły z dwóch różnych firm, charakteryzowały się bardzo zbliżonymi wyjściowymi wartościami naprężenia zrywającego ( $\sigma_r$ ), natomiast modyfikacja PCL zmieniała te wartości.

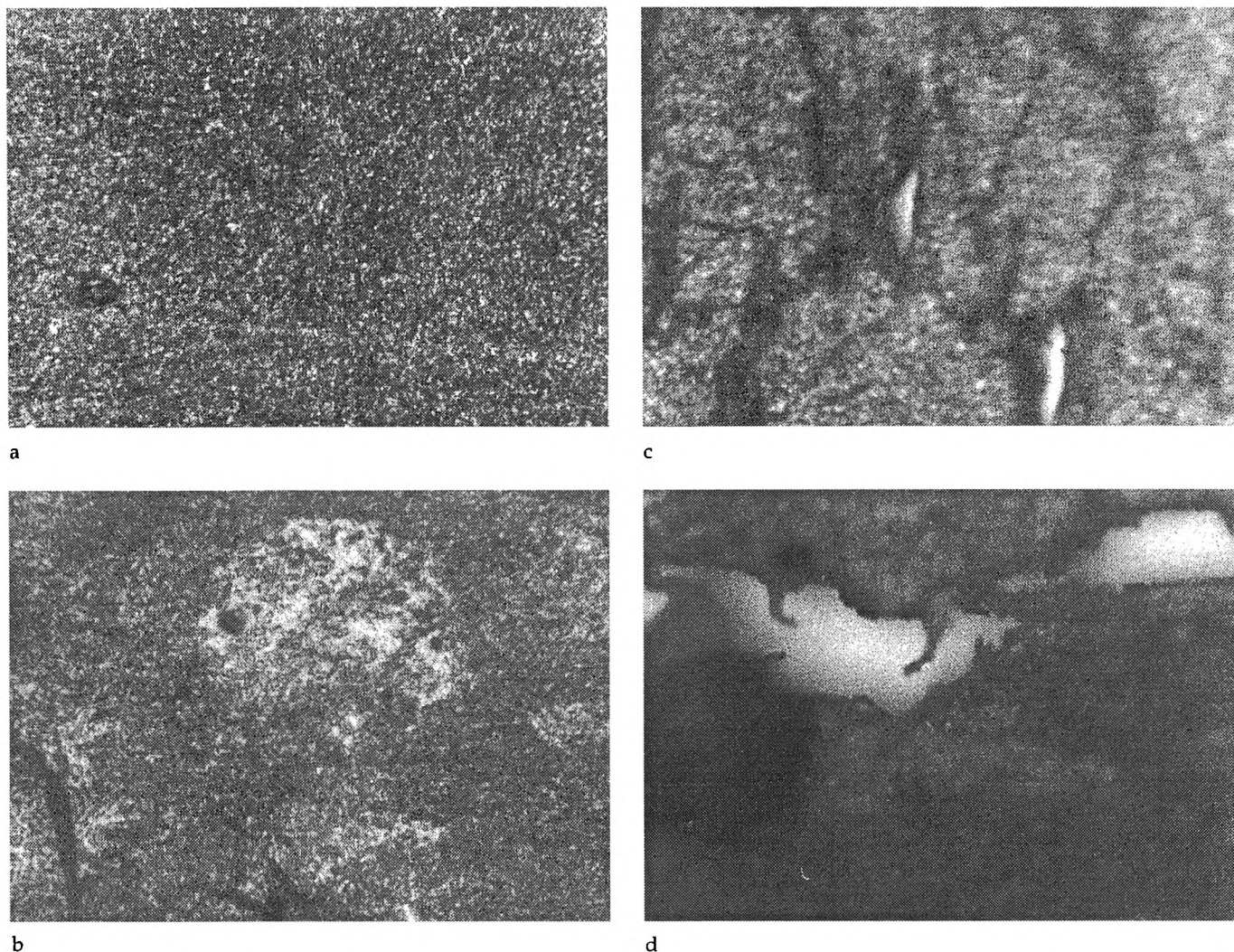
Wprowadzenie EBA lub MB spowodowało mianowicie niewielki wzrost  $\sigma_r$ , podczas gdy modyfikacja skrobią i węglanem wapnia znacznie go zmniejszyła.

Zaobserwowany spadek  $\sigma_r$  modyfikowanego i niemodyfikowanego PCL po biodegradacji w warunkach naturalnych był spowodowany zniszczeniem powierzchni polimeru.

### Morfologia powierzchni próbek

Oceniano także zmiany zachodzące na powierzchni niemodyfikowanego PCL pod wpływem biodegradacji w obu omawianych środowiskach naturalnych.

Z badań mikroskopowych wynikało, że degradacja tego polimeru w warunkach naturalnych nie przebiegała w jednakowy sposób na całej powierzchni próbki, za-



Rys. 1. Wpływ czasu trwania biodegradacji w kompoście na zmiany charakteru powierzchni niemodyfikowanego PCL typu „Tone 787” (mikrofotografia bez użycia polaryzatora, powiększenie 270 $\times$ ): a) przed biodegradacją, b) po 2 tygodniach, c) po 4 tygodniach, d) po 5 tygodniach

Fig. 1. Effect of biodegradation time in compost on surface structure changes of unmodified PCL type „Tone 787” (microphotographs without polarizer, 270 $\times$ ): a) before biodegradation, b) after 2 weeks, c) after 4 weeks, d) after 5 weeks

obserwowano bowiem różne obrazy w różnych jej miejscach. W związku z tym wykonano zdjęcia najczęściej powtarzających się obrazów, które przedstawia rys. 1.

Struktura powierzchni próbki niemodyfikowanego PCL przed degradacją była drobnoziarnista i miała charakter dwufazowy (faza jasna — krystaliczna i ciemna — amorficzna — rys. 1a). Po dwóch tygodniach biodegradacji w kompoście nastąpił wzrost krystaliczności (większy udział jasnych miejsc), co świadczyło o degradacji fazy amorficznej (rys. 1b). Po czterech tygodniach zmniejszył się udział miejsc krystalicznych na powierzchni, zatem degradacji ulegała też faza krystaliczna; zaobserwowano również liczne drobne dziurki i spękania (rys. 1c). Na końcowym etapie procesu biodegradacyjnego (5 tygodni) na powierzchni PCL pojawiły się liczne duże dziury i skupiska mikroorganizmów w postaci ciemnych nalotów, które często zajmowały całą powierzchnię polimeru (rys. 1d).

Te zmiany w obrazach próbek PCL wskazują na przebieg enzymatycznej degradacji, prowadzącej do wyraźnego zniszczenia (erozji) powierzchni folii polimerowych. Enzymatyczna degradacja PCL przebiega dwuetapowo: najpierw ulega jej faza amorficzna, czego rezultatem jest chwilowy wzrost krystaliczności, a następnie rozpoczyna się degradacja fazy krystalicznej [2, 17—19].

#### Analiza kalorymetryczna

Zmiany krystaliczności biodegradowanych próbek PCL zbadano również metodą DSC. W tabeli 6 przedstawiono zmiany entalpii topnienia ( $\Delta H$ ) układu 90% PCL/10% EBA.

Zaobserwowany mikroskopowo wzrost krystaliczności w początkowym okresie biodegradacji został więc potwierdzony zwiększeniem wartości  $\Delta H$  w ciągu 2 ty-



T a b e l a 6. Wpływ czasu biodegradacji na zmiany entalpii topnienia ( $\Delta H$  w J/g) próbki 90% PCL/10% EBA

T a b l e 6. Effect of biodegradation time of 90% PCL/10% EBA sample on changes in melting enthalpy ( $\Delta H$ , J/g)

Środowisko	Czas biodegradacji, tygodnie			
	0	2	4	6
Kompost	37,5	39,4	42,4	40,3
Woda morska		44,4	40,4	38,1

godni biodegradacji w wodzie morskiej i 4 tygodni biodegradacji w kompoście. Natomiast późniejsze zmniejszenie tej wartości świadczy o rozpoczęciu degradacji fazy krystalicznej. Badania DSC, podobnie jak omówione wcześniej wyniki pomiarów ubytków masy (tabela 3), wskazują na powolniejszą biodegradację układu 90% PCL/10% EBA w kompoście niż w wodzie morskiej.

### WNIOSKI

Badania porównawcze biodegradacji w warunkach naturalnych (kompost, woda morska) próbek PCL modyfikowanego skrobią, węglanem wapnia lub dodatkami procesowymi (EBA, MB) pozwalają na stwierdzenie, że:

— w warunkach naturalnych zachodzi enzymatyczna degradacja PCL, której towarzyszy erozja powierzchni i wyraźne zmiany masy oraz pogorszenie wytrzymałości mechanicznej;

— degradacja enzymatyczna PCL jest procesem dwuetapowym — najpierw degradacji ulega faza amorficzna (czemu towarzyszy wzrost krystaliczności), a następnie — faza krystaliczna;

— biodegradacja niemodyfikowanego PCL w środowiskach naturalnych jest bardzo szybka i potwierdza dużą wrażliwość tego polimeru na atak żywych organizmów, przy czym szybkość degradacji zależy od rodzaju środowiska i towarzyszy jej hydroliza chemiczna wiązań estrowych;

— modyfikacja PCL skrobią przyspiesza biodegradację, natomiast modyfikacja węglanem wapnia nie wpływa na ostateczny czas rozproszenia próbki polimeru w środowisku;

— modyfikacja PCL dodatkami procesowymi — poli(akrylanem etylenowo-butylovym) (EBA) z przeciwutleniaczem lub PE-LD z dodatkami amidów kwasowych (MB) — powoduje pewne przedłużenie czasu biodegradacji w warunkach naturalnych.

### LITERATURA

- Doi Y.: „Microbial Polyesters”, VCH Publishers, Nowy Jork 1990.
- Jarrett P., Benedict C. V., Bell J. P., Cameron J. A., Huang S. J.: „Polymers as Biomaterials” (red. Shalaby S. W., Hoffman A. S., Ratner B. D., Horbett T. A.), Plenum Press, Nowy Jork 1991, str. 181—192.
- Rutkowska M., Dereszewska A., Janik H.: *Macromol. Symp.* 1998, 130, 199.
- Rutkowska M., Jastrzębska M., Janik H.: *Reactive&Funct. Polym.* 1998, 38, 27.
- Rutkowska M., Heimowska A., Śmiechowska M., Janik H.: *Iranian Polym. J.* 2000, 9, nr 4, 221.
- Li S., Vert M.: „Biodegradation of Aliphatic Polyesters” w „Degradable Polymers”, Chapman and Hall, Londyn 1995, rozdz. 4., str. 43—87.
- Woodward S. C., Brewer P. S., Moatmed F. i in.: *J. Biomed. Mater. Res.* 1985, 19, 437.
- Pitt C. G., Chasalow F. I., Hibionada Y. M. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, 26, 3779.
- Pitt C. G., Gratzel M. M., Kimmel G. L. i in.: *Biomaterials* 1981, 2, 215.
- Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J.: „Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków”, Arkady, Warszawa 1999, str. 498—499.
- Lenz W. R.: *Adv. Polym. Sci.* 1993, 107, 1.
- „Encyklopedia Biologiczna: Wszystkie dziedziny nauk przyrodniczych”, tom III, Agencja Publicystyczno-Wydawnicza Opres, Kraków 1999, str. 43—45.
- Nayanan R., Mojo S.: „Summary of ASTM D6400-99 Test Methods and Specifications. Correlation of Test Methods to Real World”, International Biodegradable Products Institute 1999, str. 3—9.
- Haug R. T.: „The Practical Handbook of Compost Engineering”, Lewis, Londyn 1993, str. 121.
- Maltby A., Ruxton P.: *Polym.&Polym. Comp.* 1999, 7, nr 8, 537.
- Barenstedt C.: Thesis „Environmental Degradation of Starch-modified Polyethylene: Degradation Products and Long-term Properties”, The Royal Institute of Technology, Sztokholm 1994.
- Carter B. K., Wilkes G. L.: w „Polymers as Biomaterials” (red. Shalaby S. W., Hoffman A. S., Ratner B. D., Horbett T. A.), Plenum Press, Nowy Jork 1984, str. 67—92.
- Fredericks R. J., Melveger A. J., Dolegiewtz L. J.: *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1984, 22, 57.
- Pitt C. G., Gu Z. W.: *J. Control. Rel.* 1987, 4, 283.